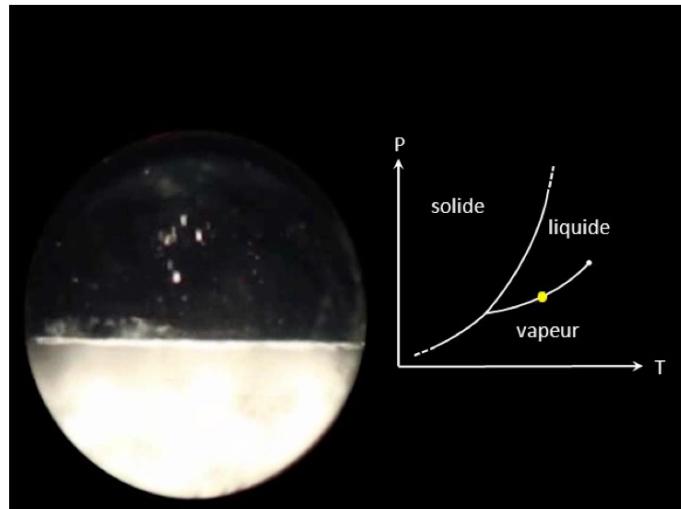


- Fluides réels.
 - Tous les gaz ne sont pas parfaits.
 - Un exemple : le fluide de Van der Waals.

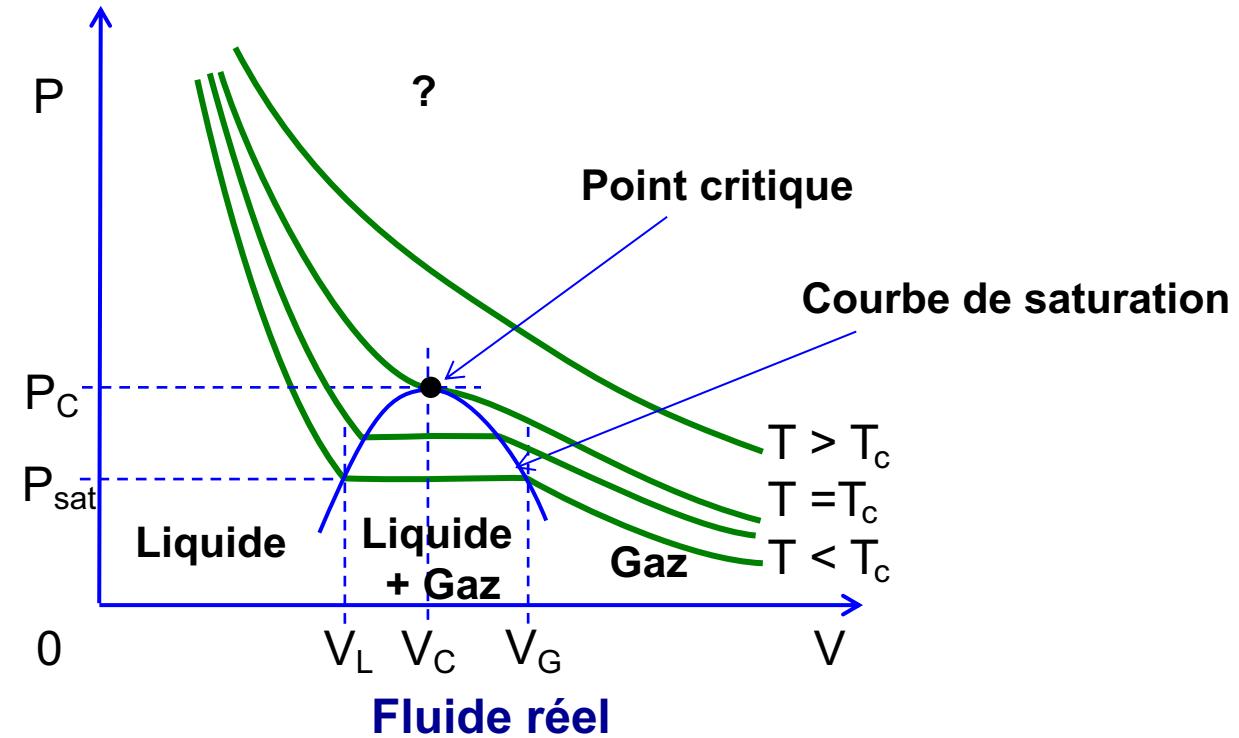
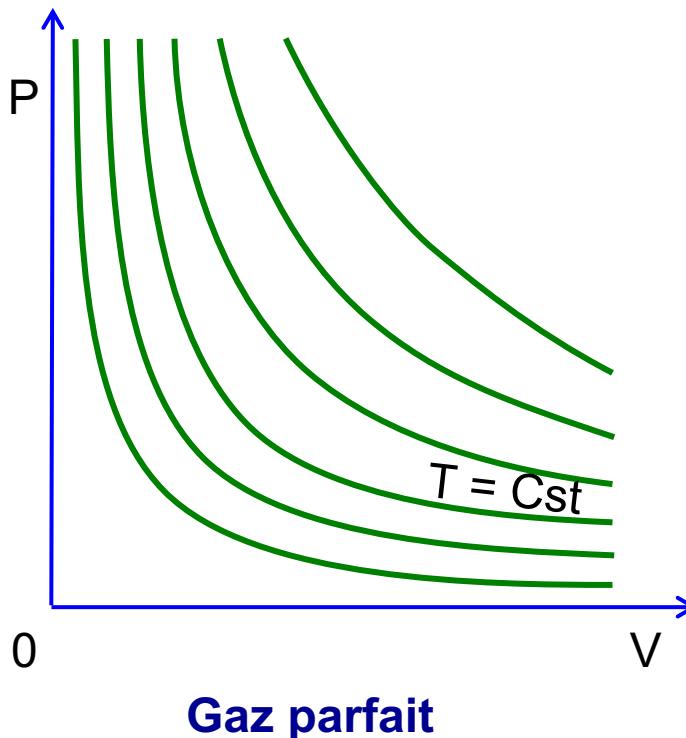


1

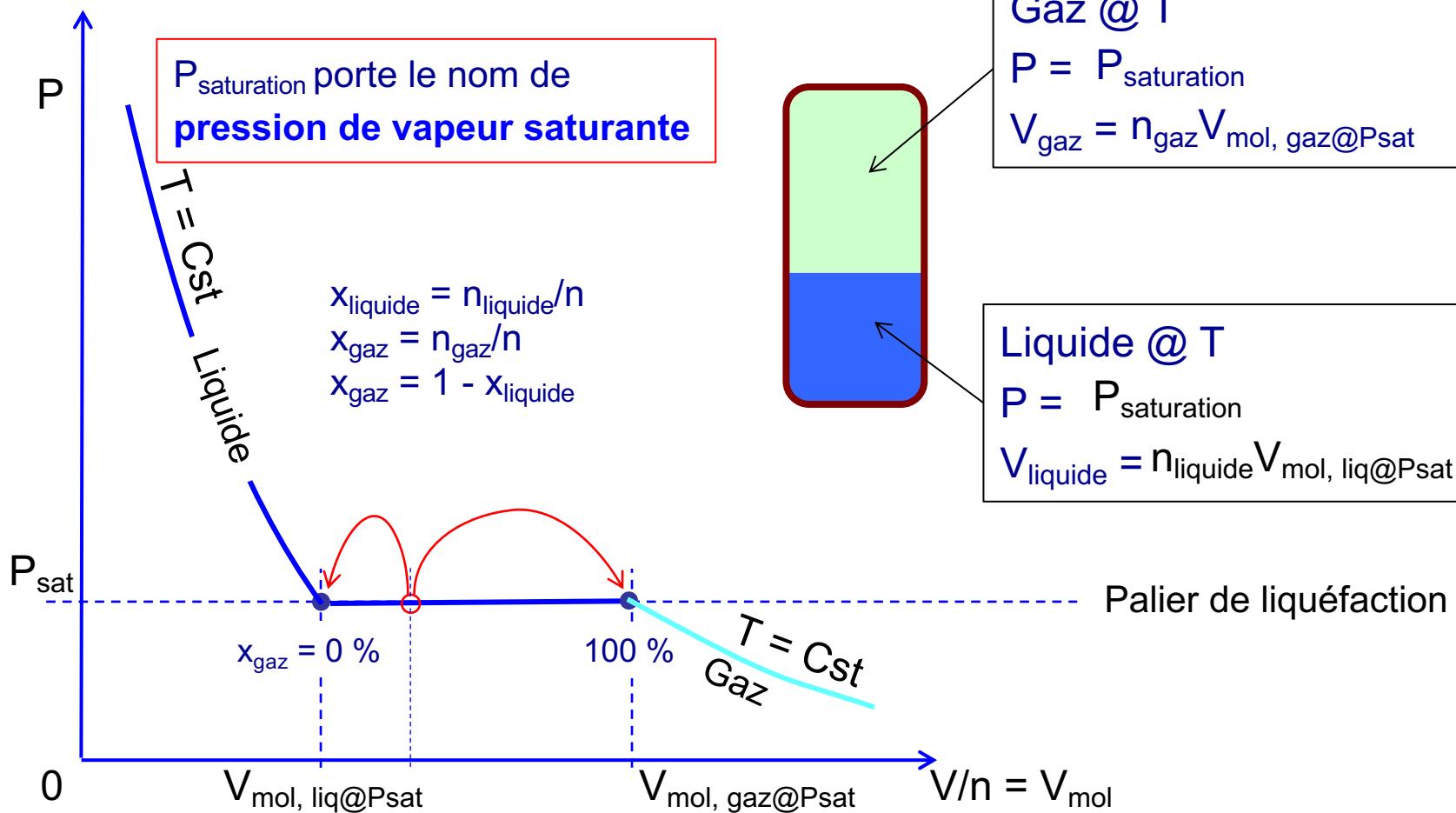
Phénoménologie dans des gaz et fluides réels

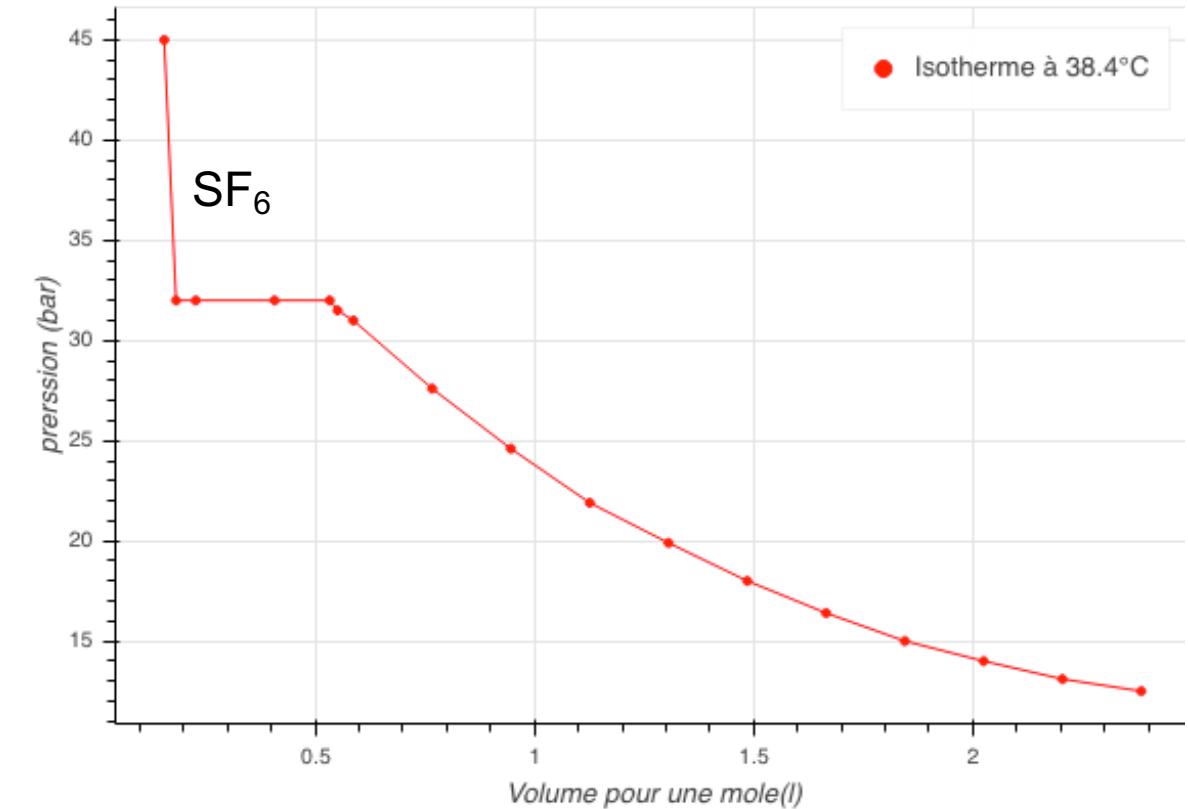
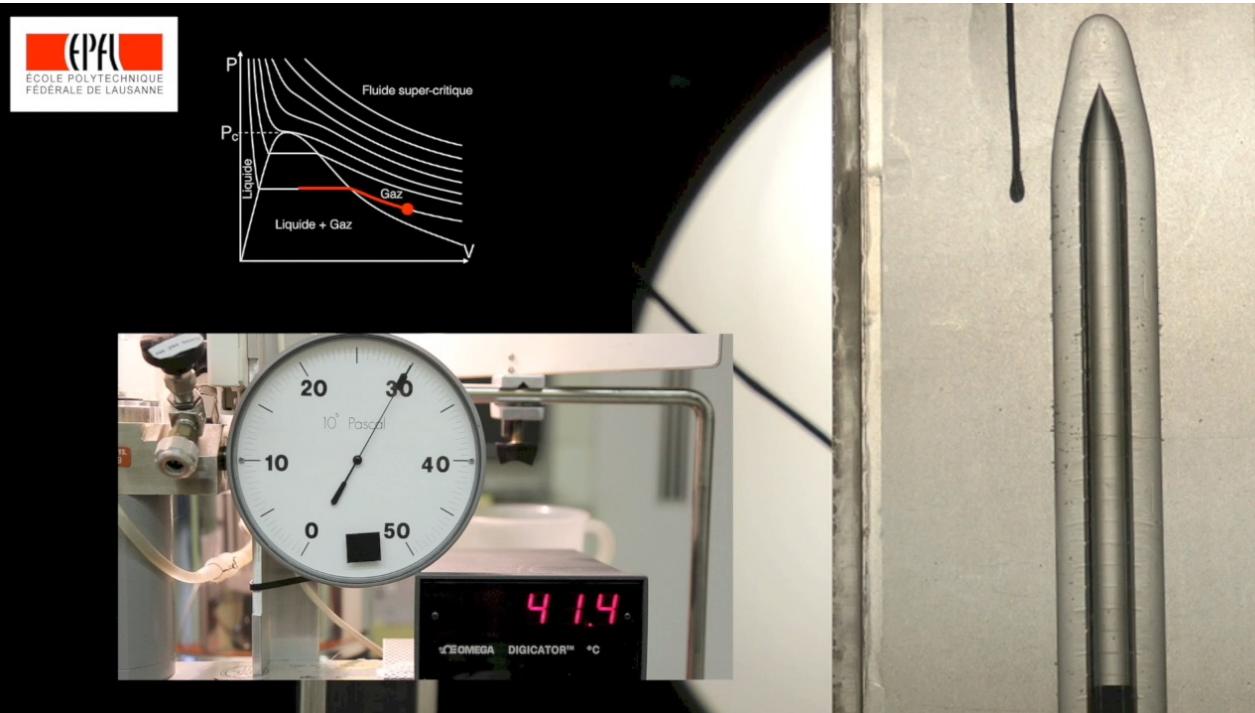
2

*Un exemple d'équation d'état de fluide réel :
Le gaz de Van der Waals*



- Si $T_2 > T_c$, le fluide se comprime régulièrement en restant à l'état gazeux, mais la loi $p = f(V)$ s'écarte sensiblement de celle du gaz parfait.
- Si $T_1 < T_c$, on observe un début de *liquéfaction* du gaz pour $V = V_G$, $P = Cst$. La partie de gaz liquéfiée augmente progressivement si le volume diminue. Pour $V = V_L$, il n'y a plus que du *liquide* et la liquéfaction est totale.
- Si $T_1 = T_c$, le palier de liquéfaction horizontal se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale caractérisé par les valeurs (p_c, V_c, T_c) : le point critique.





1

Phénoménologie dans des gaz et fluides réels

2

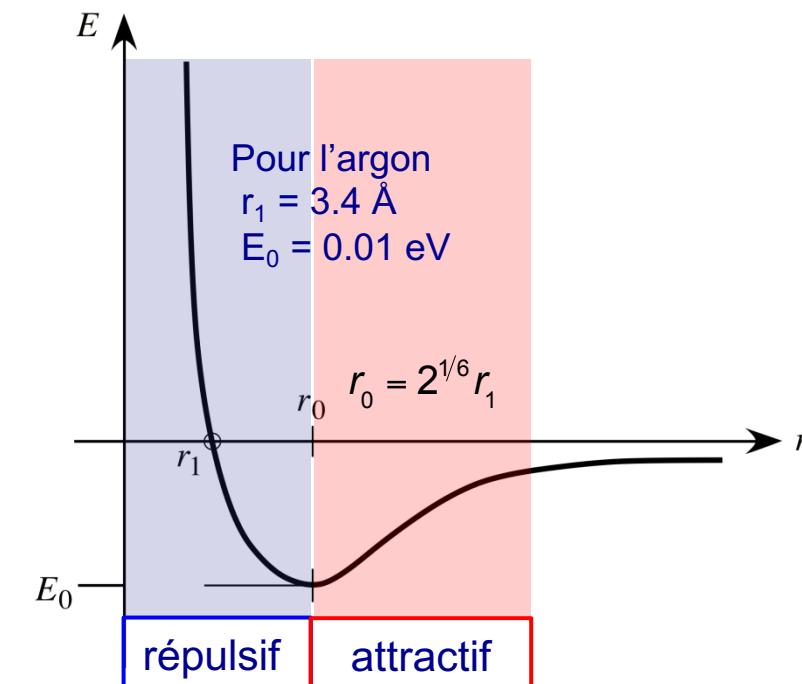
*Un exemple d'équation d'état de fluide réel :
Le gaz de Van der Waals*

- Dans la plupart des cas, il y a des interactions entre molécules, appelées forces de Van der Waals (VdW). Ces interactions sont responsables de la liquéfaction à basse température ou à haute pression
- Les forces d'interaction dérivent d'un potentiel (dit de Lennard-Jones) qui a la forme suivante (r , distance entre deux molécules) :

$$E(r) = 4E_0 \left(\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right)$$



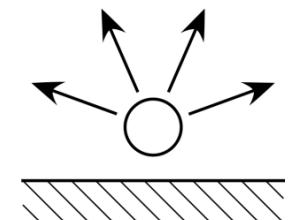
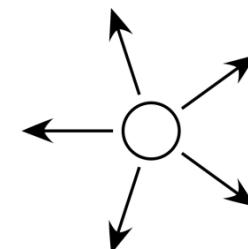
Johannes van der Waals
1837-1923



L'équation d'état décrivant un gaz réel comprend deux termes correctifs :

1. **Un terme de volume** : Pour $r < r_0$, le potentiel de Lennard-Jones est *répulsif* comme si elles avaient un volume fini inaccessible aux autres molécules. Le volume accessible pour l'ensemble des molécules est alors *plus faible* et s'écrit **(V – nb)** avec n le nombre de moles.

2. **Un terme de pression** : $r > r_0$, le potentiel de Lennard-Jones est *attractif*. La pression réelle dans le gaz est *plus grande* que celle mesurée par la paroi. La pression sur la paroi est moindre en raison de l'attraction exercée par les autres molécules du côté de l'enceinte. La pression interne s'écrit **(p+a(n/V)²)**.



3. **Pour un gaz très dilué** : $r \rightarrow \infty$, le potentiel de Lennard-Jones est constant, il n'y a plus d'effet. Le gaz se comporte alors un gaz parfait. L'équation d'état de VdW \rightarrow gaz parfait quand $n/V \rightarrow 0$.

Loi des gaz réels de Van der Waals (équation d'état de VdW)

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{pour } n \text{ moles}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_{mol}^2} \right) (V_{mol} - b) = RT \quad V_{mol} = \frac{V}{n}$$

NB : contrairement à ce que l'on trouve dans beaucoup de livres, il n'y a pas de lien entre les coefficients a et b de l'équation d'état de Van der Waals et les paramètres r_1 et E_0 du potentiel de Lennard-Jones. En fait le potentiel original imaginé par Van der Waals est un simplement un potentiel attractif jusqu'à une distance finie, d , et infini pour $r < d$, donc une boule de diamètre inférieur à d rigidement inaccessible aux autres particules.

Du potentiel attractif on en déduit un terme supplémentaire à l'énergie interne, U , d'un gaz parfait (définie au chapitres 4 et 7) : $U = U_{GP} - an^2/V$

Ce qui permet d'en déduire la nouvelle forme de l'équation d'état (chapitre 14).

Ensuite le terme en b pour le covolume est ajouté de manière phénoménologique.

Le gaz parfait et son équation d'état

$$p = \frac{nRT}{V}$$

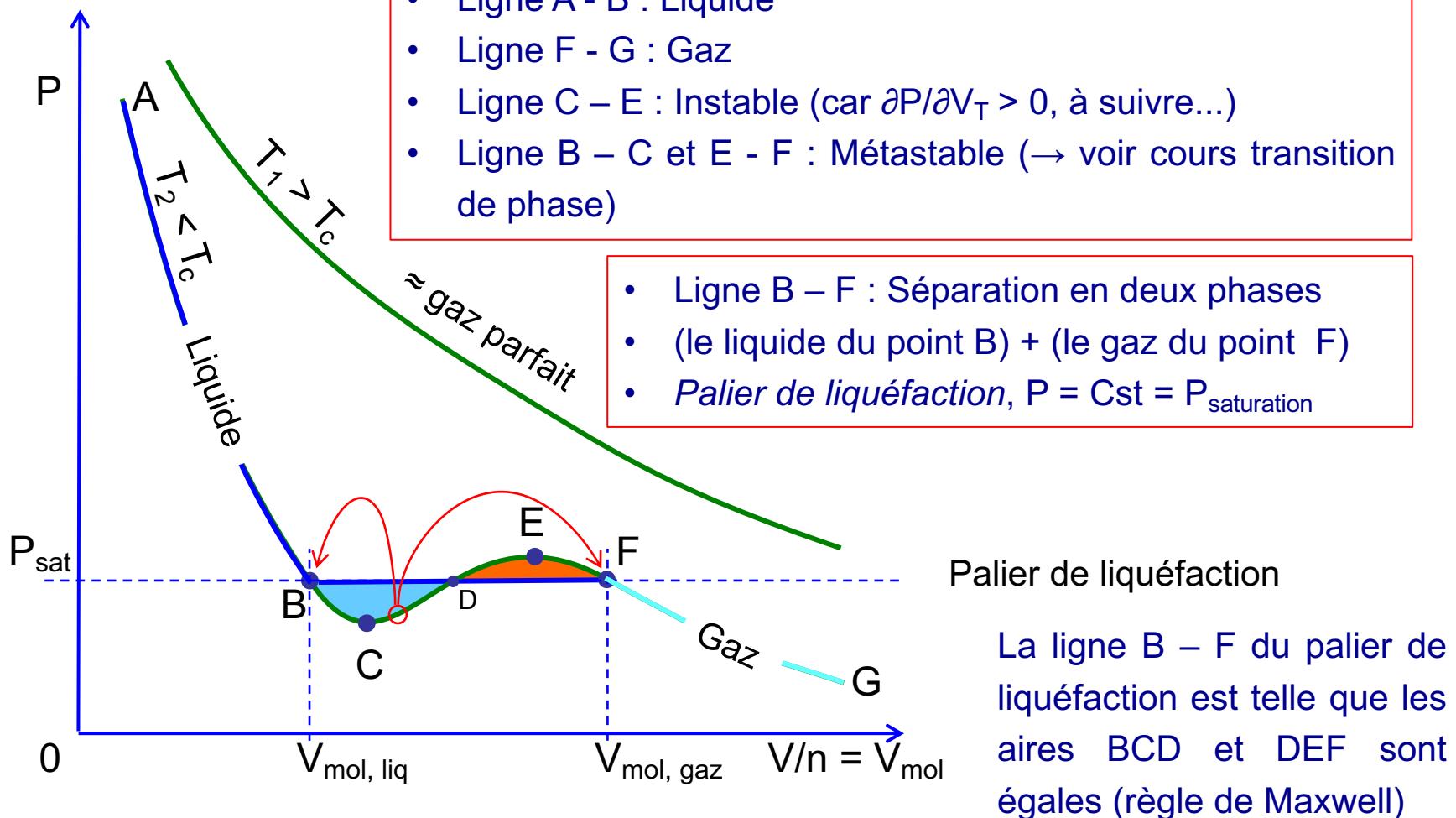
Le fluide de Van der Waals

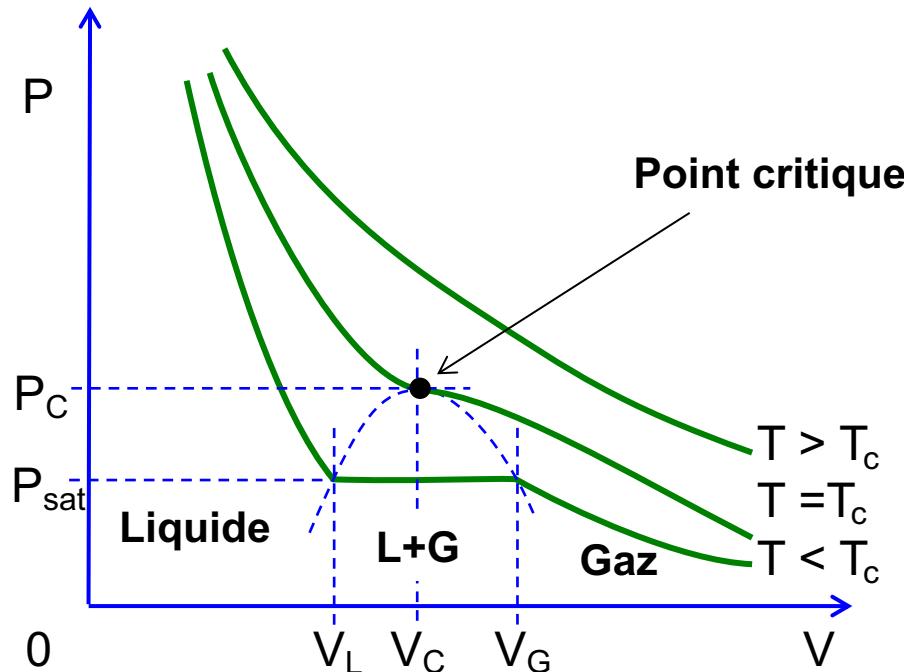
Equation d'état de Van der Waals

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

$$p = \frac{RT}{V_{mol} - b} - \frac{a}{V_{mol}^2}$$

Loi des gaz réels de Van der Waals (équation d'état de VdW)





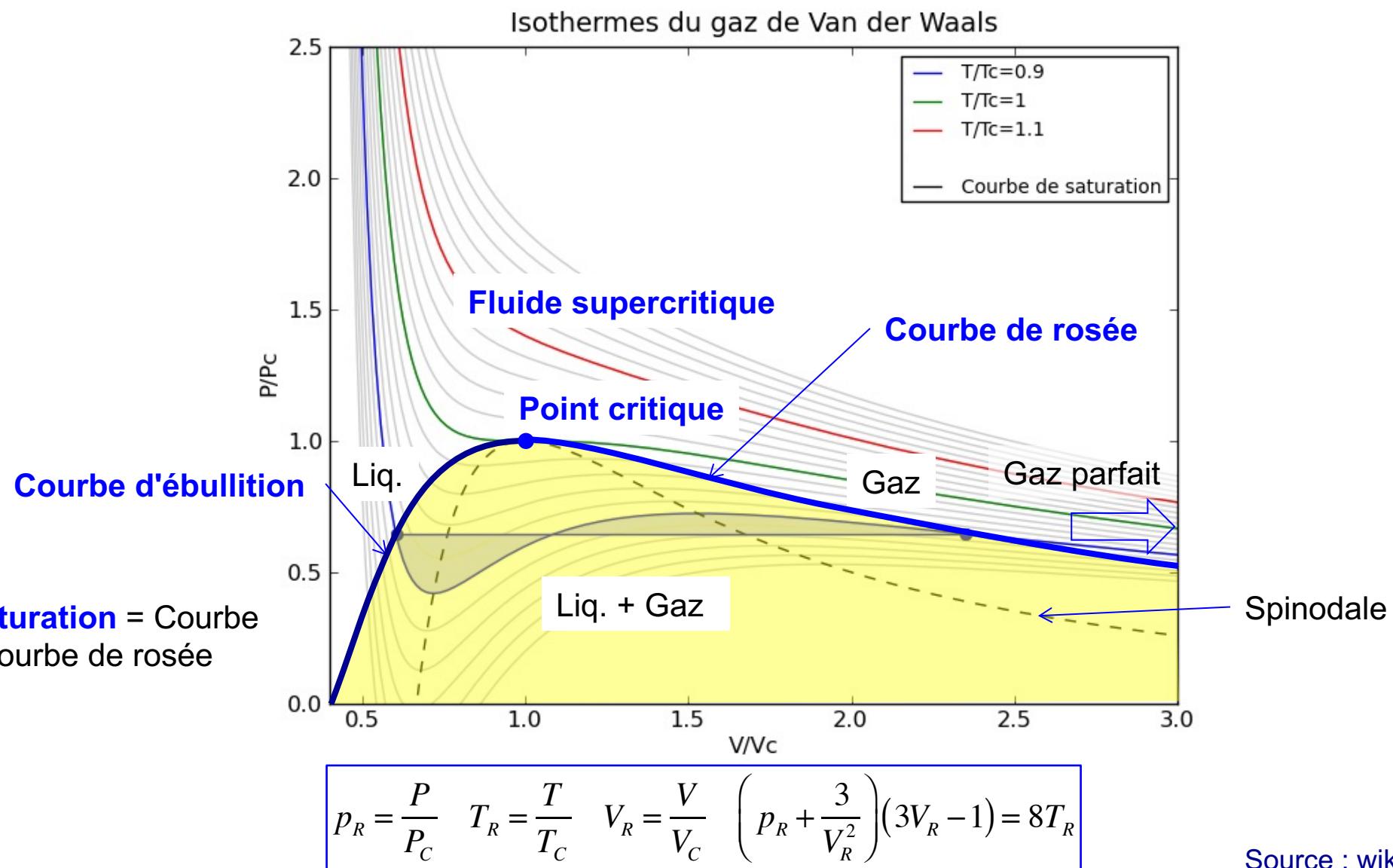
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Suggestion d'exercice : montrer que pour un fluide de VdW :

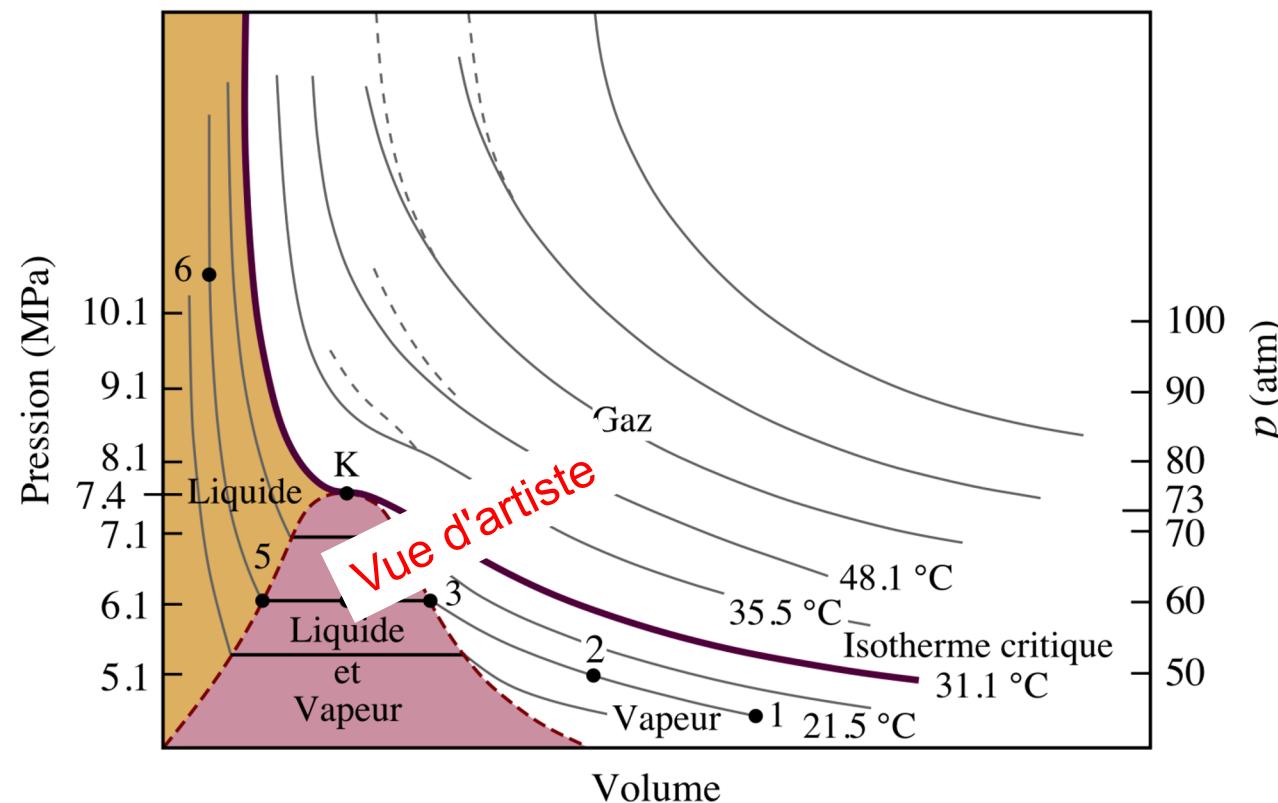
$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad V_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

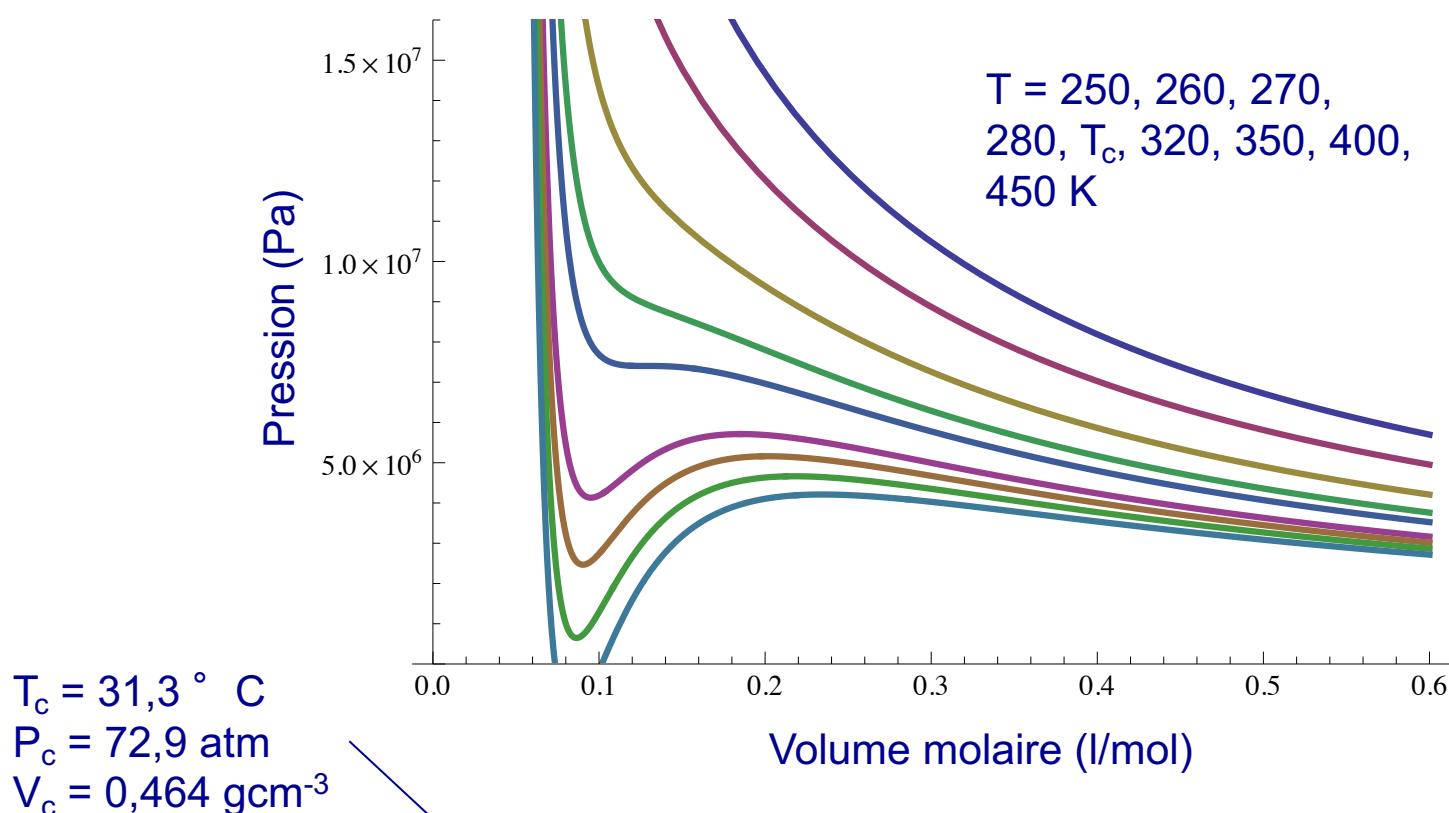
Unités réduites $p_R = \frac{P}{P_c} \quad T_R = \frac{T}{T_c} \quad V_R = \frac{V}{V_c}$ $\left(p_R + \frac{3}{V_R^2} \right) (3V_R - 1) = 8T_R$

Exemple pour SF₆:
 $T_c = 45,57 \text{ } ^\circ \text{C}$
 $P_c = 3,755 \text{ MPa} = 37,55 \text{ bar}$



Source : wikipedia

Equation d'état de VdW dans un diagramme p – V : cas du CO_2 

Equation d'état de VdW dans un diagramme $p - V$: cas du CO_2 

Coefficients de Van der Waals (a et b)

Gaz	$m_{\text{mol.}}$	a $\text{Pa m}^6 \text{ molecule}^{-2}$	b $\text{m}^3 \text{ molecule}^{-1}$
Monatomiques			
He	4	$0,0095 \times 10^{-48}$	$3,936 \times 10^{-29}$
Ar	40	$0,3729 \times 10^{-48}$	$5,345 \times 10^{-29}$
Xe	131	$1,1718 \times 10^{-48}$	$8,477 \times 10^{-29}$
Hg	201	$2,2612 \times 10^{-48}$	$2,816 \times 10^{-29}$
Diatomiques			
H ₂	2	$0,0683 \times 10^{-48}$	$4,419 \times 10^{-29}$
O ₂	32	$0,3800 \times 10^{-48}$	$5,286 \times 10^{-29}$
Cl ₂	70	$1,8142 \times 10^{-48}$	$9,336 \times 10^{-29}$
Triatomiques			
N ₂ O	44	$1,0567 \times 10^{-48}$	$7,331 \times 10^{-29}$
NO ₂	46	$1,4764 \times 10^{-48}$	$7,346 \times 10^{-29}$
H ₂ O	18	$1,5267 \times 10^{-48}$	$5,063 \times 10^{-29}$
Polyatomiques			
CH ₄	16	$0,6295 \times 10^{-48}$	$7,104 \times 10^{-29}$
NH ₃	17	$1,1650 \times 10^{-48}$	$6,156 \times 10^{-29}$
CCl ₄	152	$5,6828 \times 10^{-48}$	$22,966 \times 10^{-29}$

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

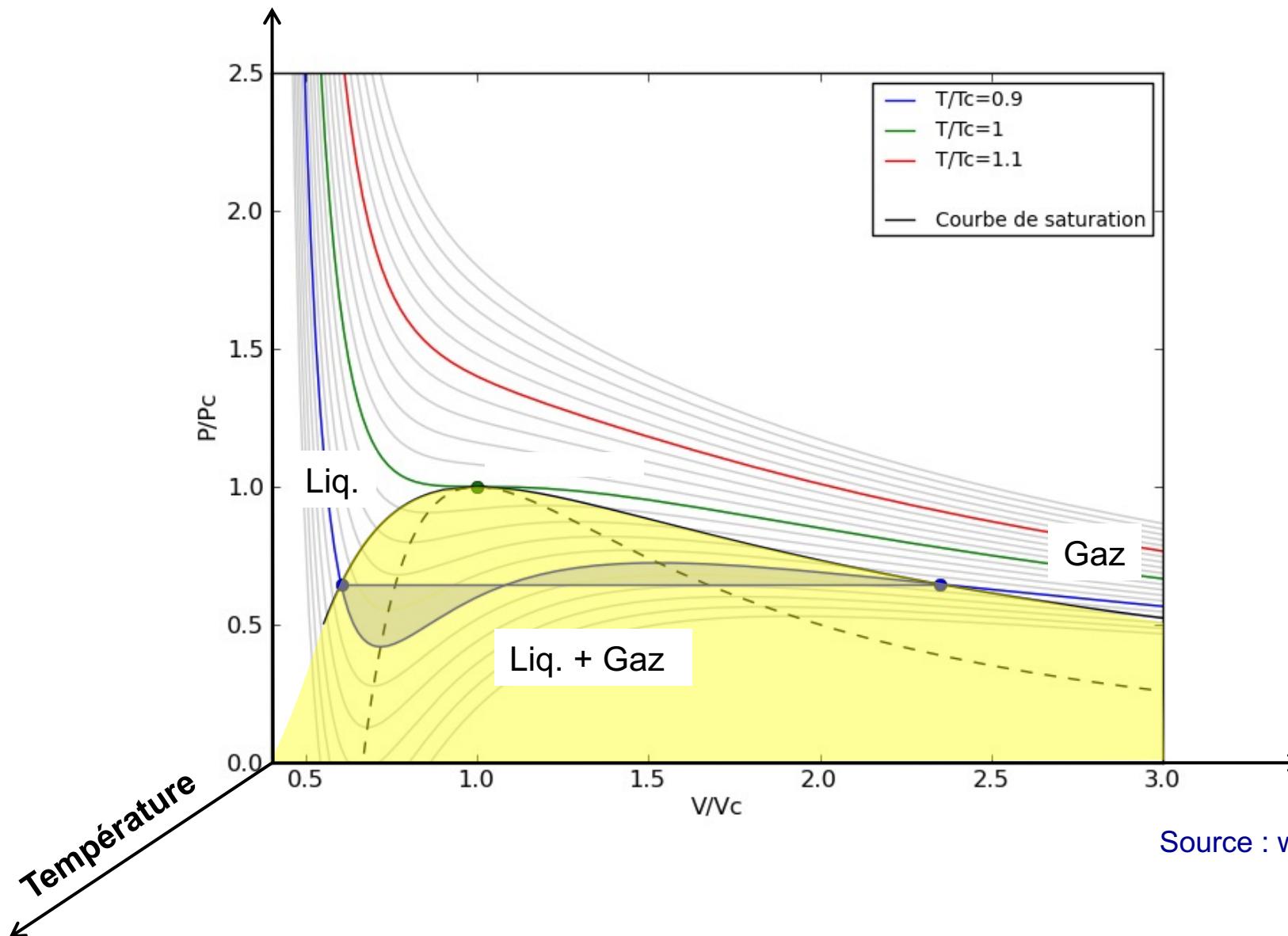
- Attention aux unités de a et b par molécule ou bien par mole
- L'hélium, l'hydrogène ou l'eau ne suivent que imparfaitement l'équation d'état de Van der Waals
- Le gaz se comporte d'autant plus comme un gaz parfait que a et b $\rightarrow 0$
- Le gaz est d'autant plus difficile à liquéfier que a, b, a/b et a/b² sont petits

1

Phénoménologie dans des gaz et fluides réels

2

*Un exemple d'équation d'état de fluide réel :
Le gaz de Van der Waals*



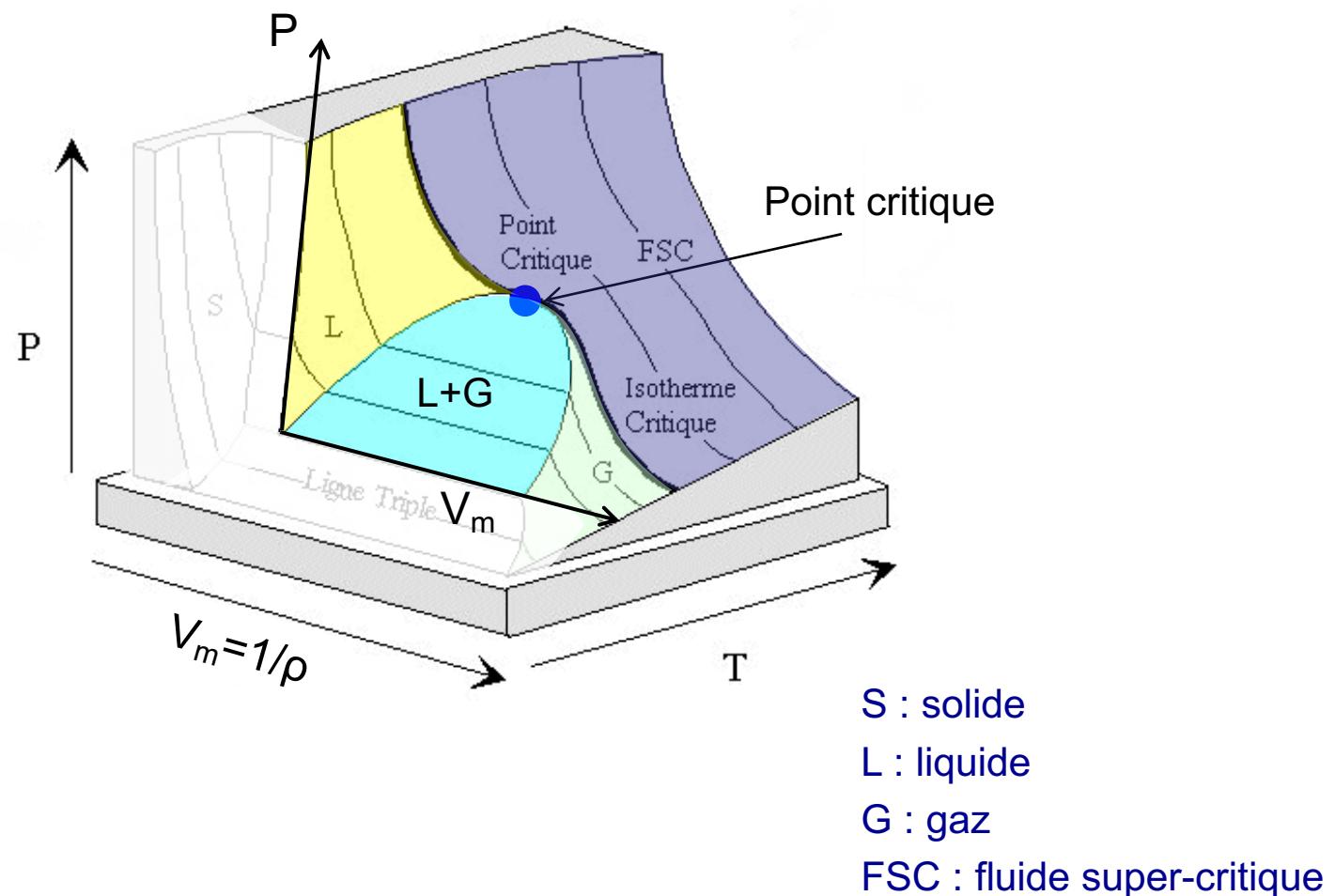


Image : www.imm.jussieu.fr/~carles/Liens/Supercritique/Supercritique.html

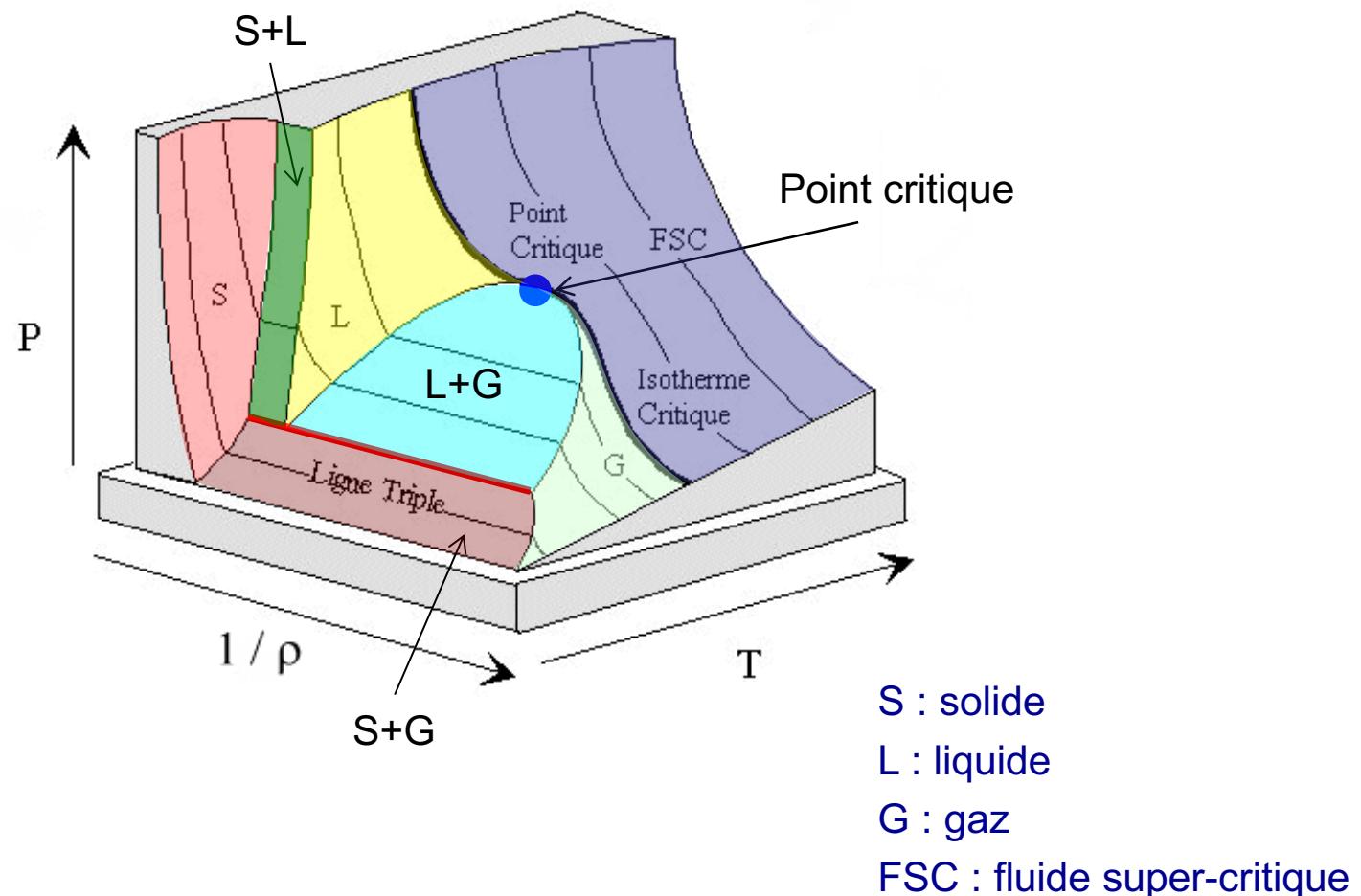
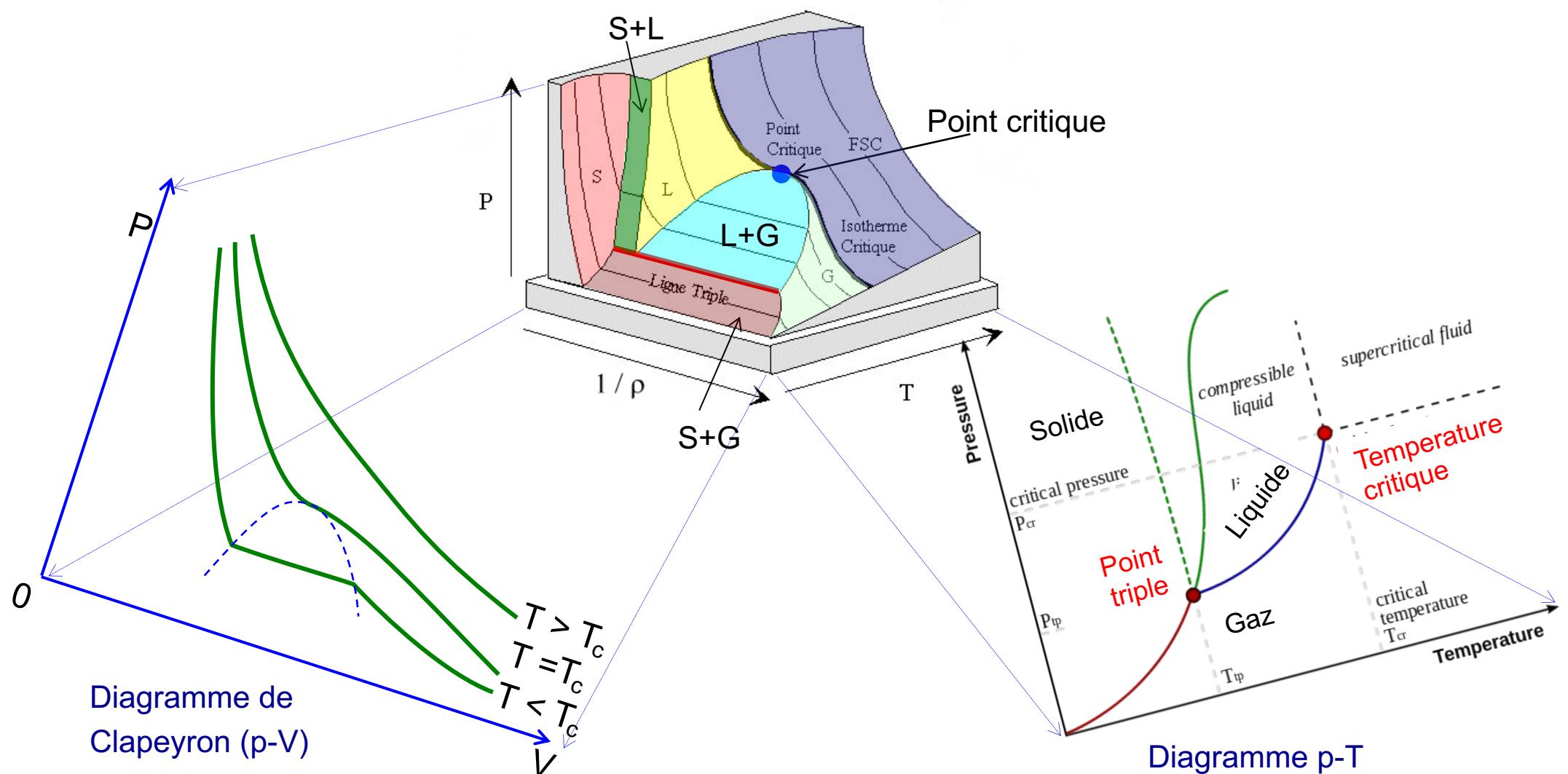
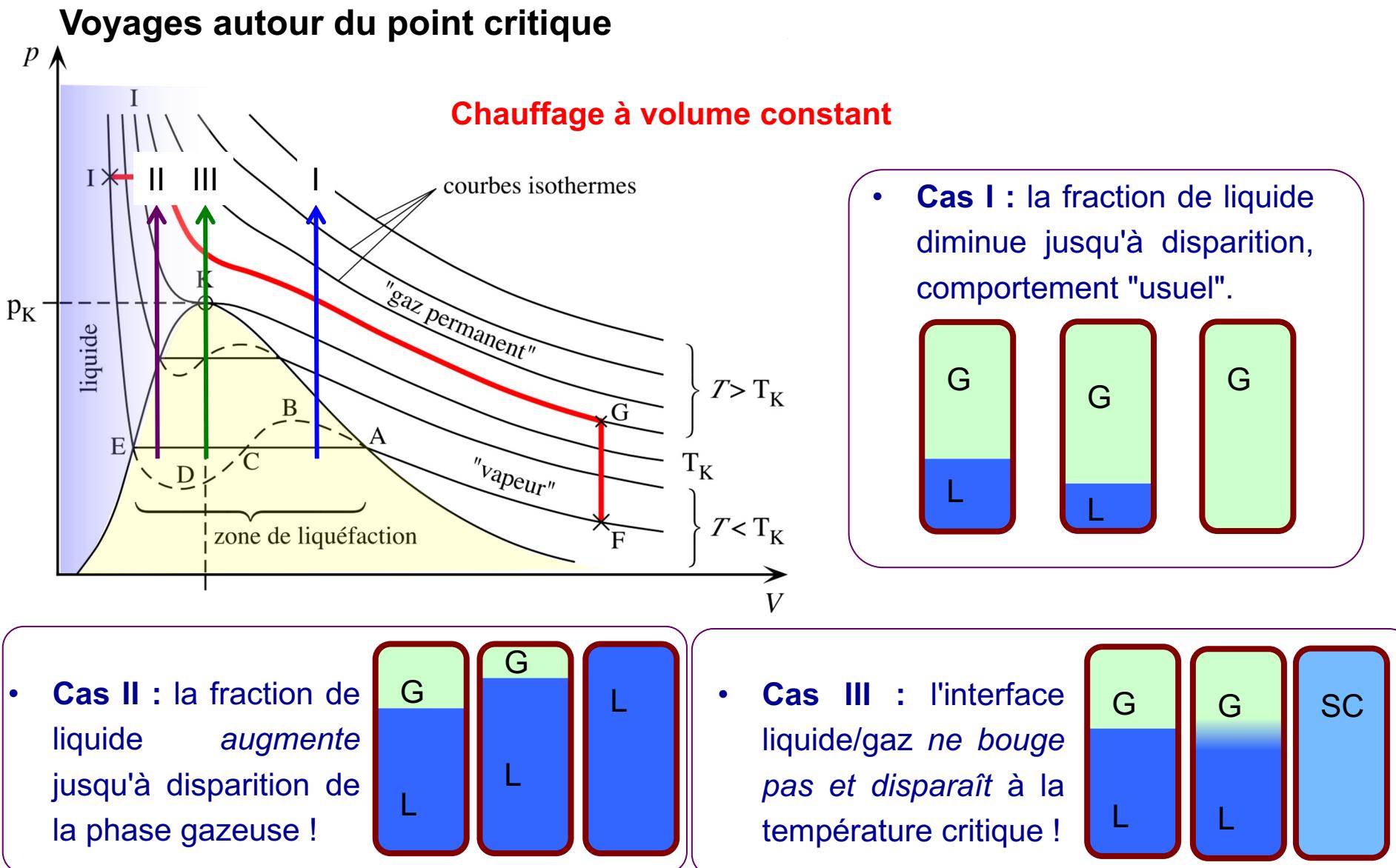


Image : www.imm.jussieu.fr/~carles/Liens/Supercritique/Supercritique.html

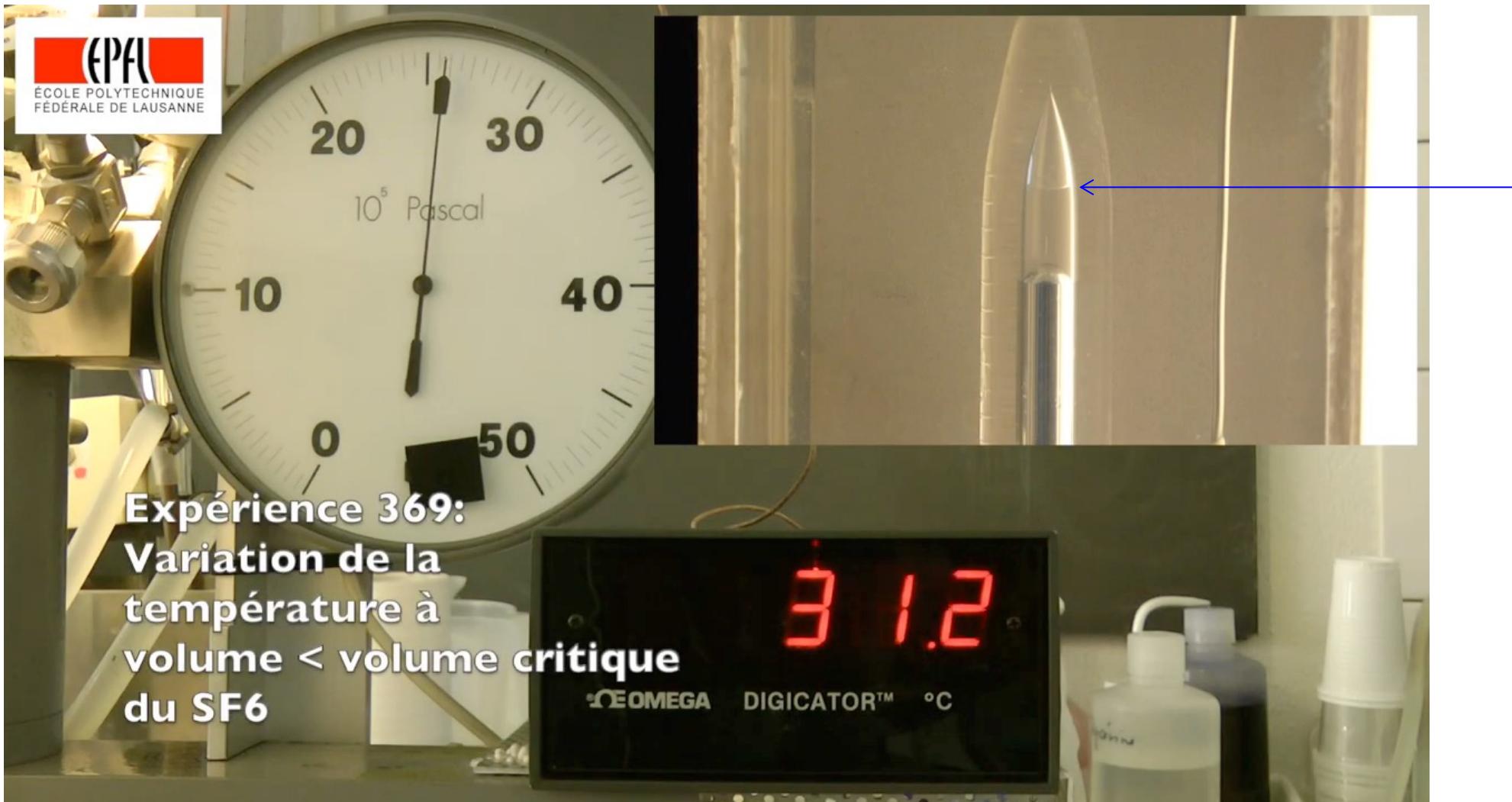




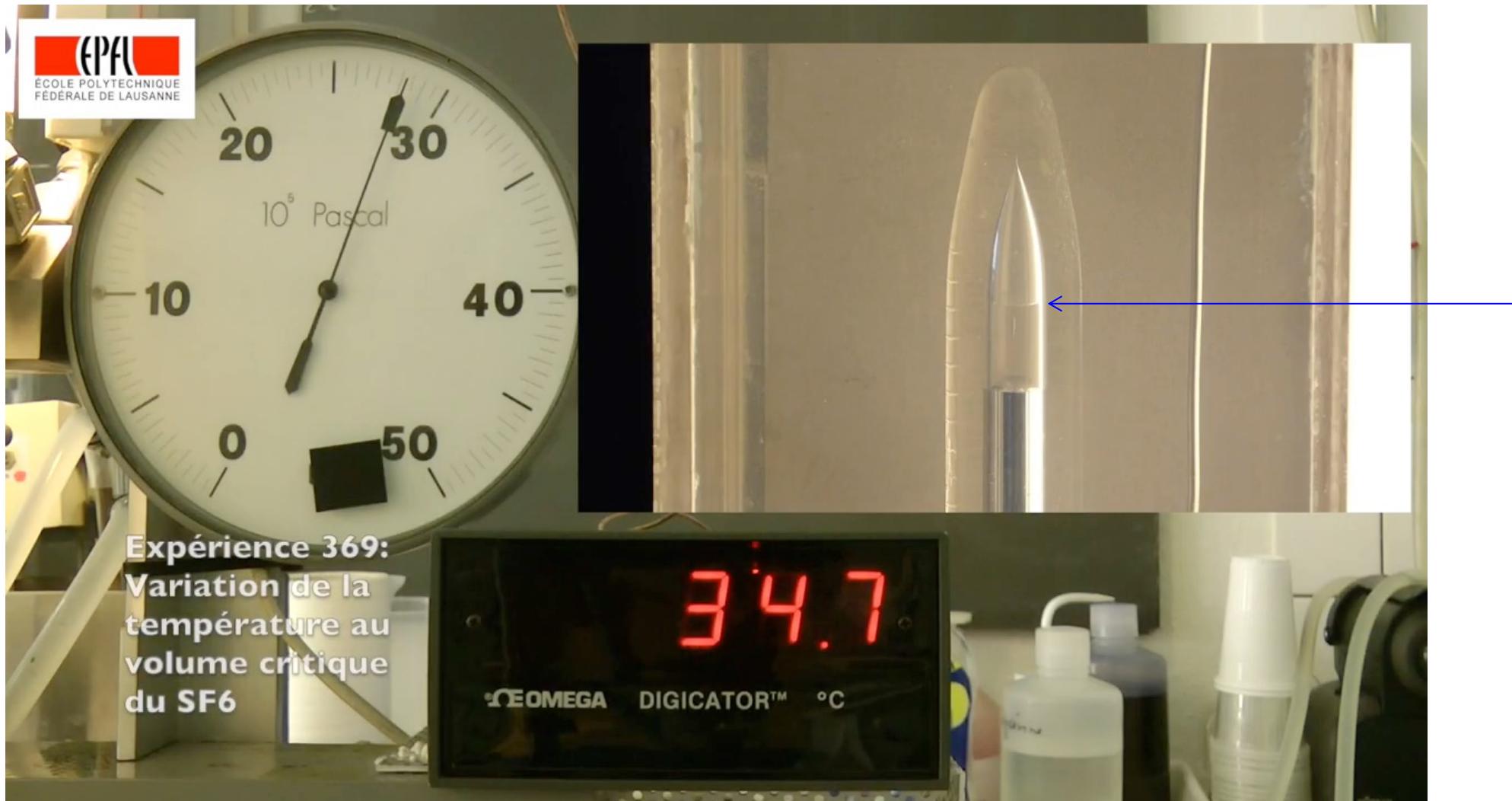
Voyages autour du point critique



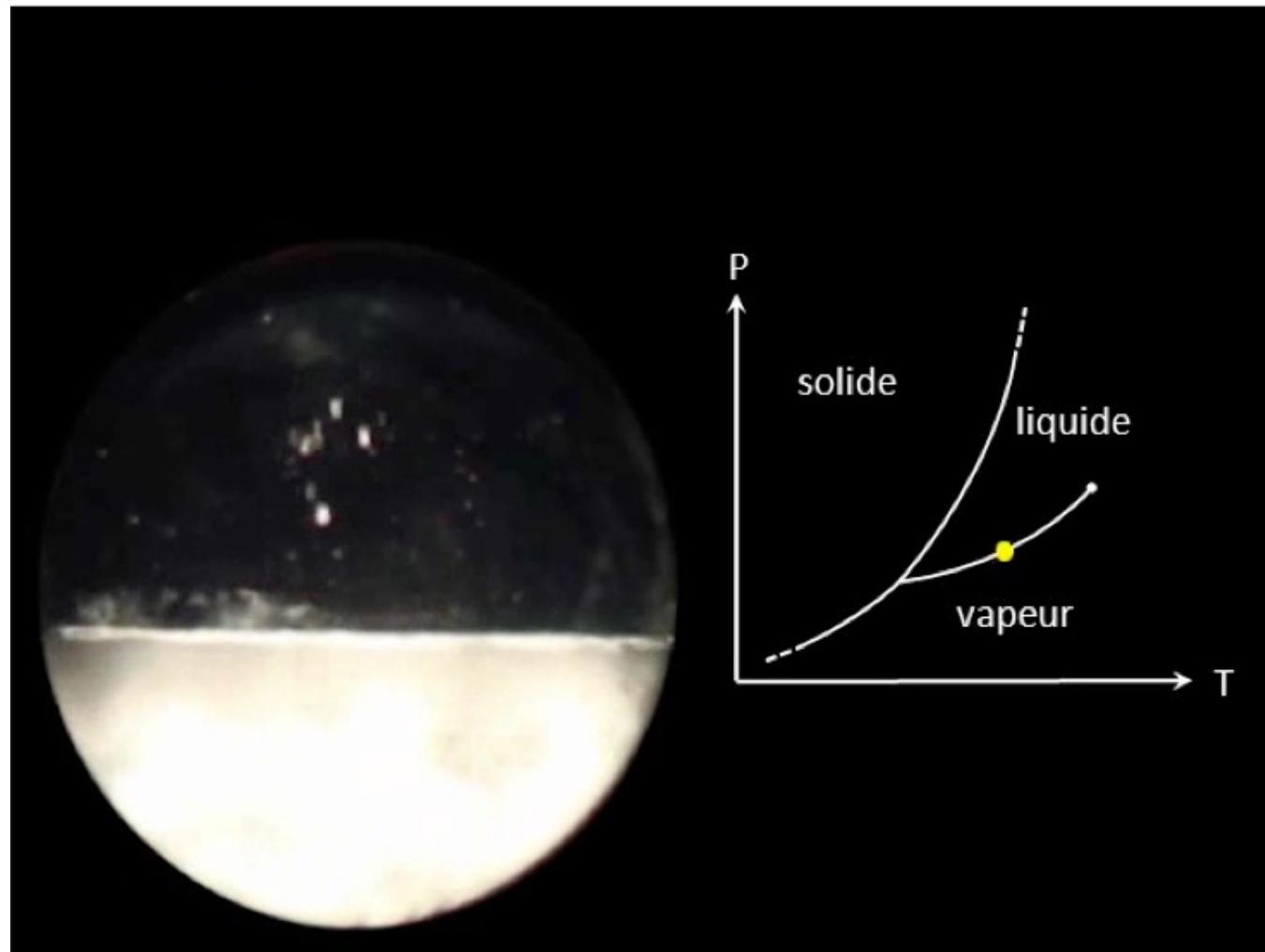
Voyages autour du point critique



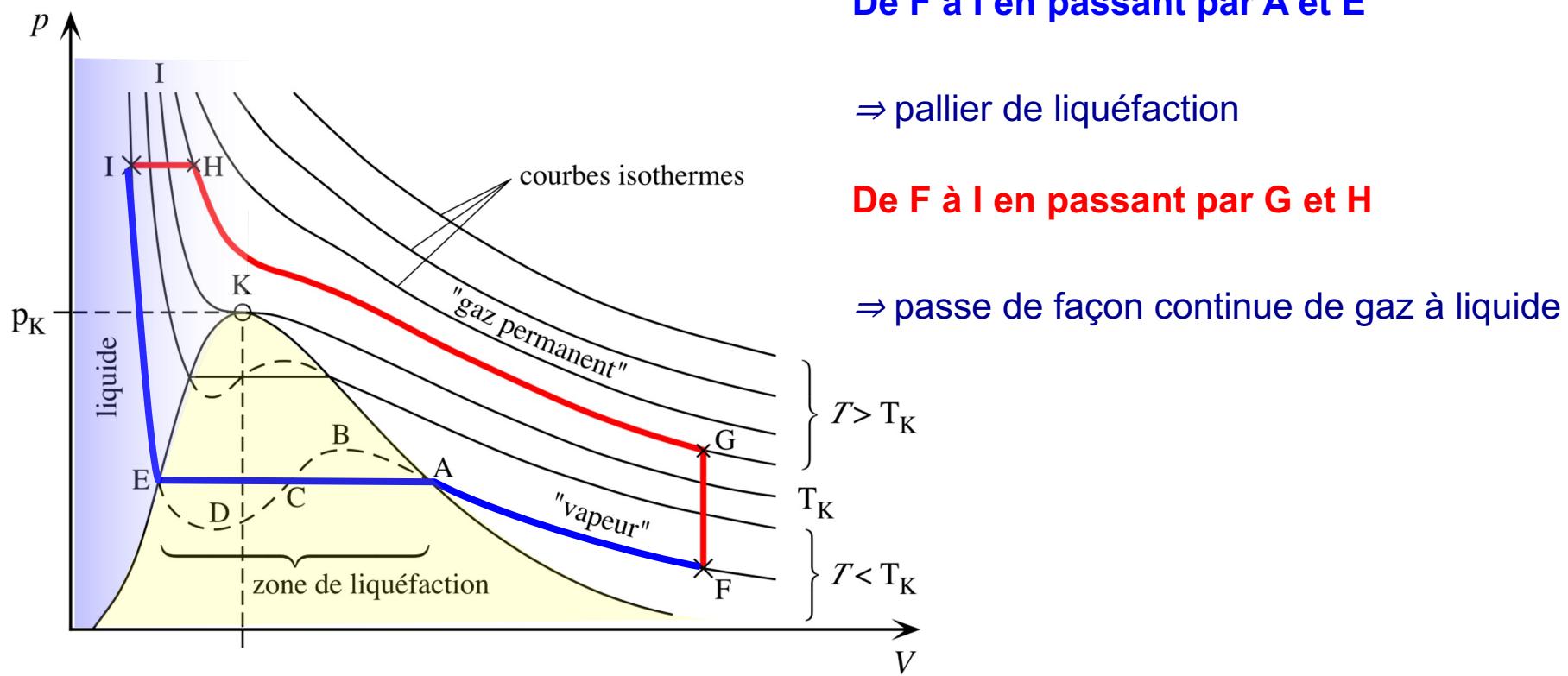
Voyages autour du point critique



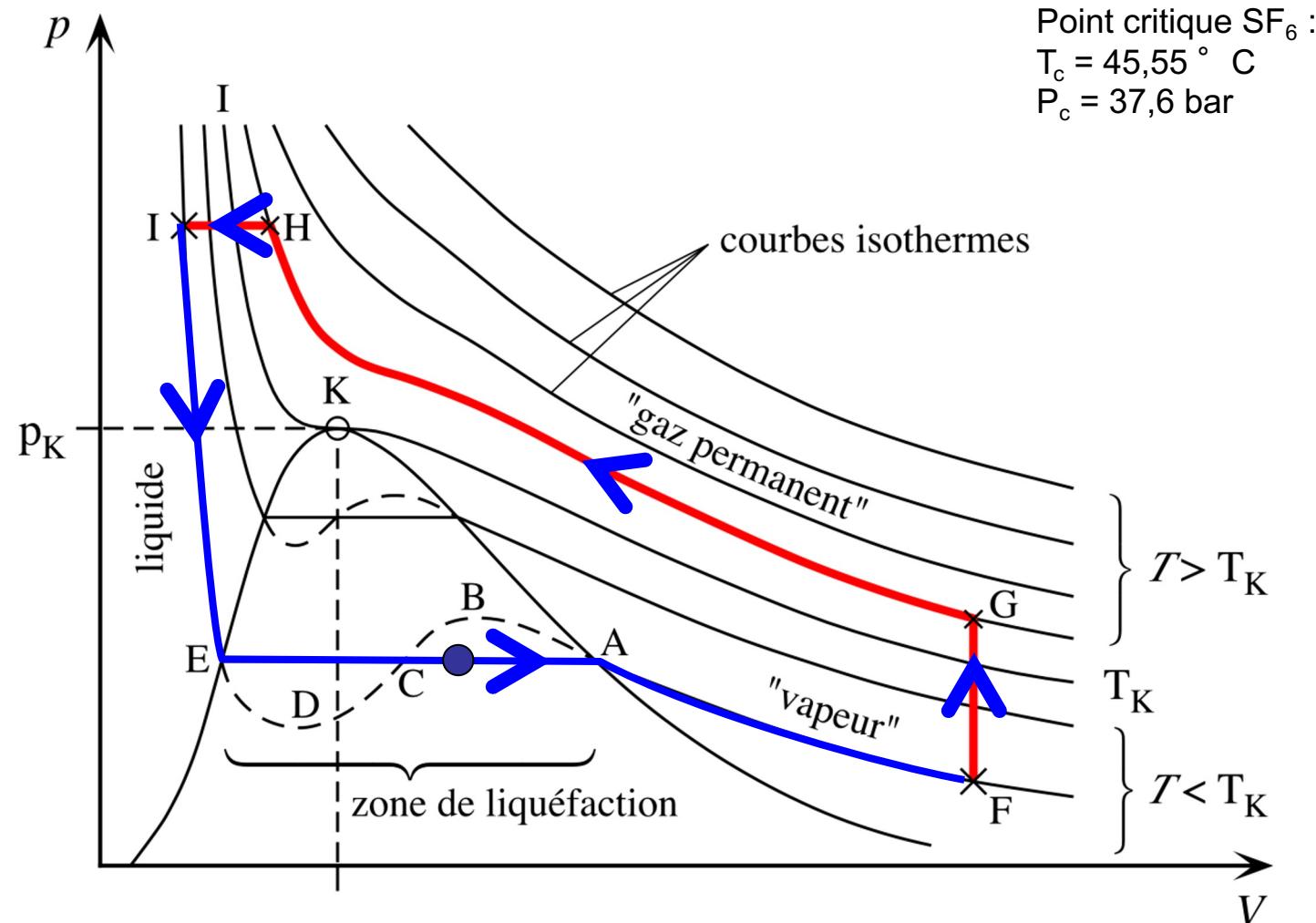
Voyages autour du point critique

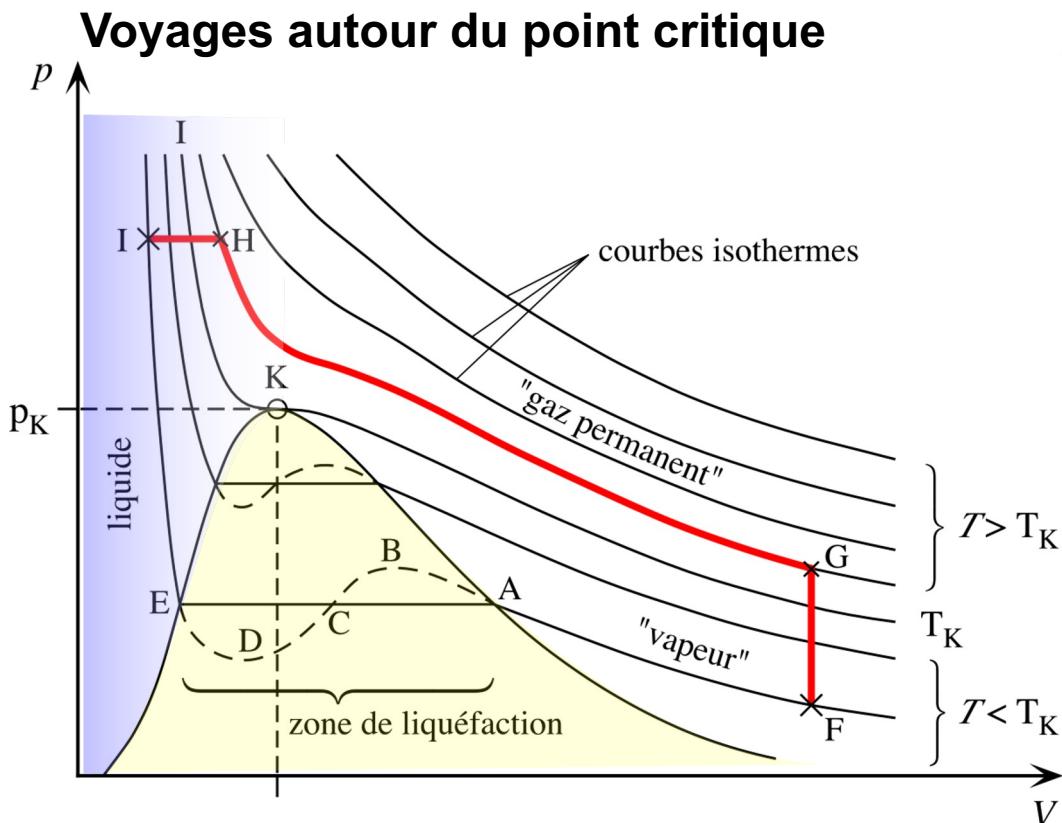


Voyages autour du point critique



Voyages autour du point critique

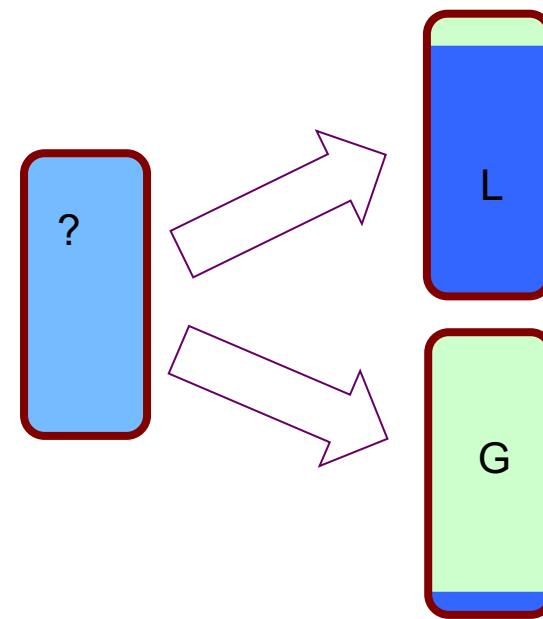




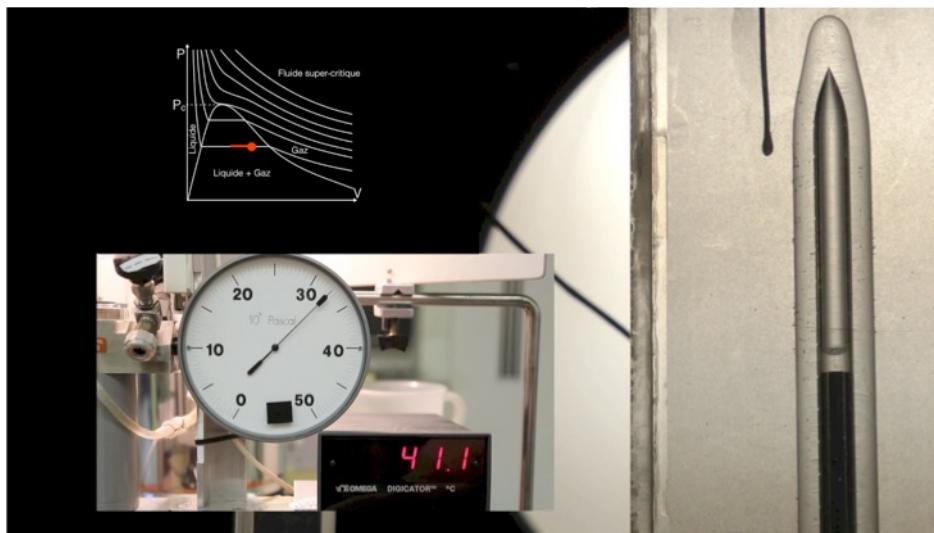
A faisant varier le volume :

- Si une seconde phase apparaît en haut, on avait un liquide, et fluide difficilement compressible.
- Si une seconde phase apparaît en bas, on avait un gaz, et fluide facilement compressible.

Question : à $T < T_c$. Pour un certain volume, on observe une seule phase, comment savoir si c'est un liquide ou un gaz ?

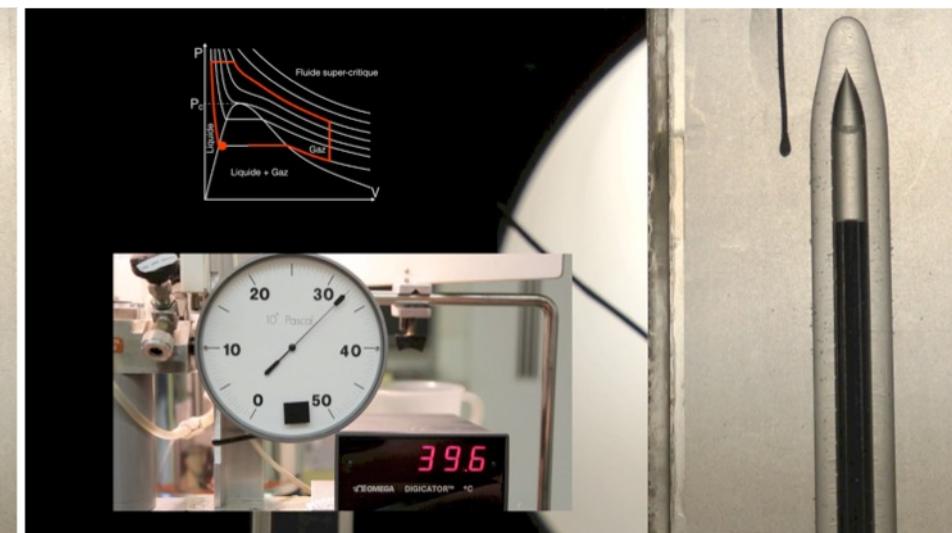


Voyages autour du point critique



Gaz → liquide

www.youtube.com/watch?v=8v0NnmkECBI

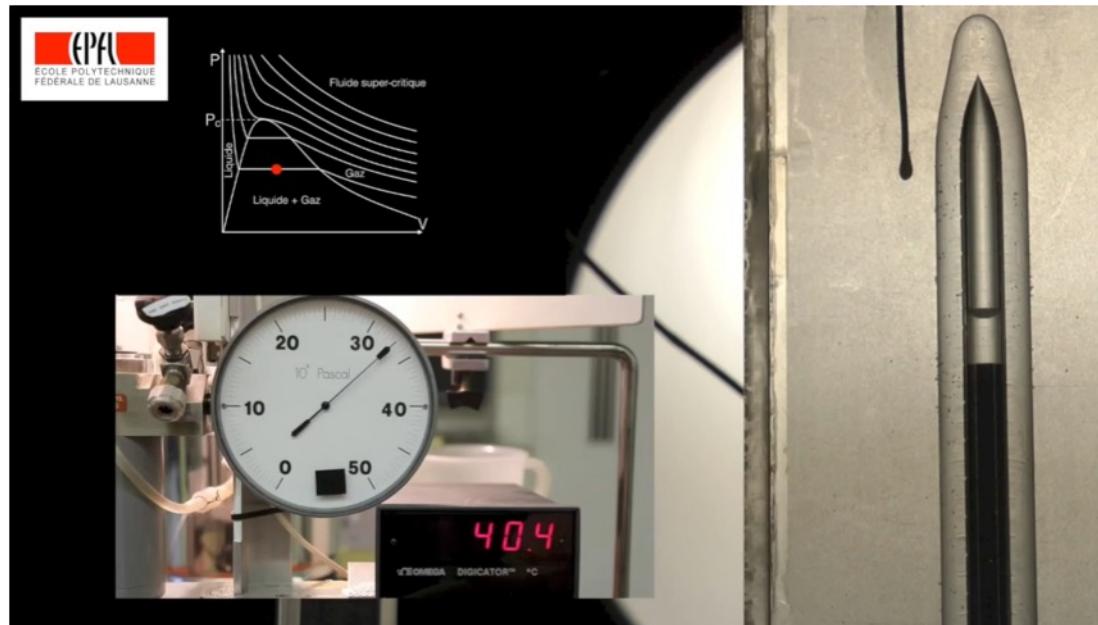


Liquide → gaz

www.youtube.com/watch?v=GSIGTyg4MB4

Canal youtube expériences auditoire EPFL : <http://www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg/feed>

Voyages autour du point critique



www.youtube.com/watch?v=jMfDBOg8ibY

Point critique SF_6 :
 $T_c = 45,55^\circ \text{ C}$
 $P_c = 37,6 \text{ bar}$

Exemples de fluides supercritiques dans la nature et d'utilisations de fluides supercritiques

- **Café décaféiné, extraction de la caféine du café**

- On utilise du dioxyde de carbone supercritique qui est un excellent solvant pour la caféine. Le CO_2 est forcé à passer au travers des grains de café à $T > 31,1^\circ \text{C}$ et $P > 73 \text{ atm}$. Il a les propriétés d'un gaz et peut pénétrer profondément dans les grains de café, mais également celles d'un liquide qui dissout 97-99 % de la caféine.
- Le CO_2 chargé de caféine passe ensuite au travers d'un jet d'eau sous haute pression pour en retirer la caféine qui est ensuite extraite.



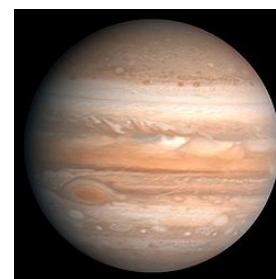
- Le CO_2 supercritique est aussi utilisé dans l'agroalimentaire pour extraire des arômes et des parfums.
- C'est sous sa forme supercritique que l'on envisage le stockage géologique du dioxyde de carbone.



Exemples de fluides supercritiques dans la nature et d'utilisations de fluides supercritiques

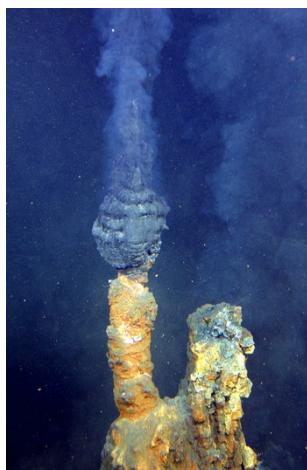
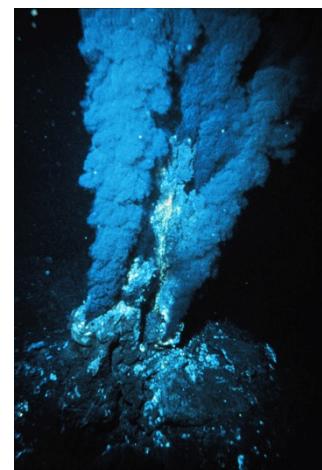
- **Astrophysique**

- L'atmosphère de certaines planètes est probablement dans un état de fluide supercritique. Par exemple Jupiter, Saturne (H_2) ou Vénus (CO_2 , $460^\circ C$, 90 bar).



- **Eau supercritique ($374^\circ C$, 218 bar)**

- Certaines cheminées hydrothermales des dorsales océaniques.
- L'eau supercritique a des propriétés chimiques très particulières :
 - Solvant pour les composés organiques uniquement
 - L' O_2 y est soluble en grande quantité et en fait un puissant oxydant

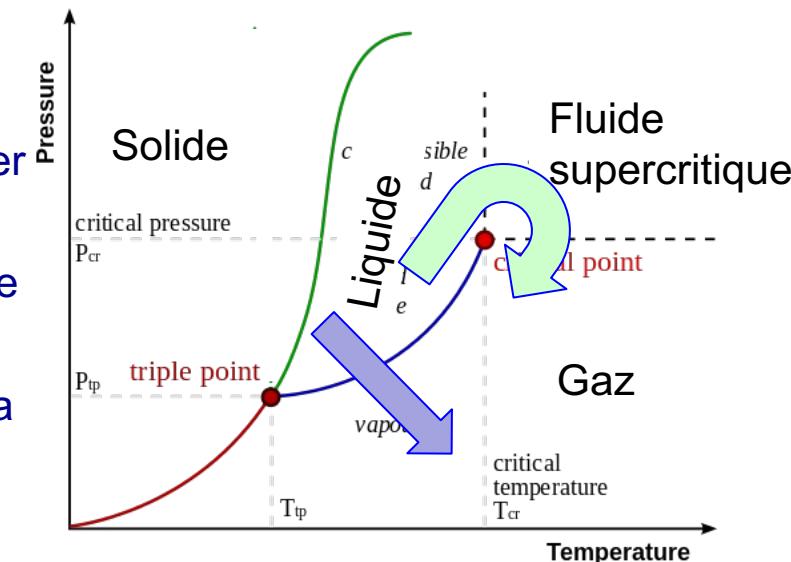
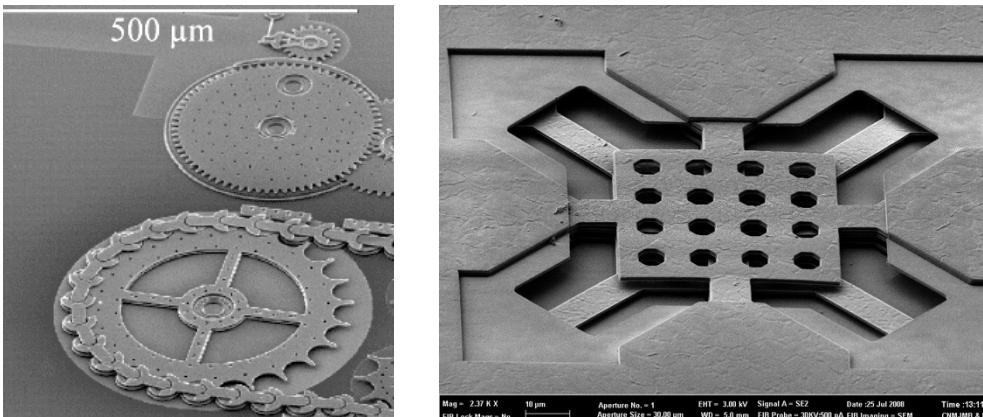


Exemples de fluides supercritiques dans la nature et d'utilisations de fluides supercritiques

- **Séchage supercritique**

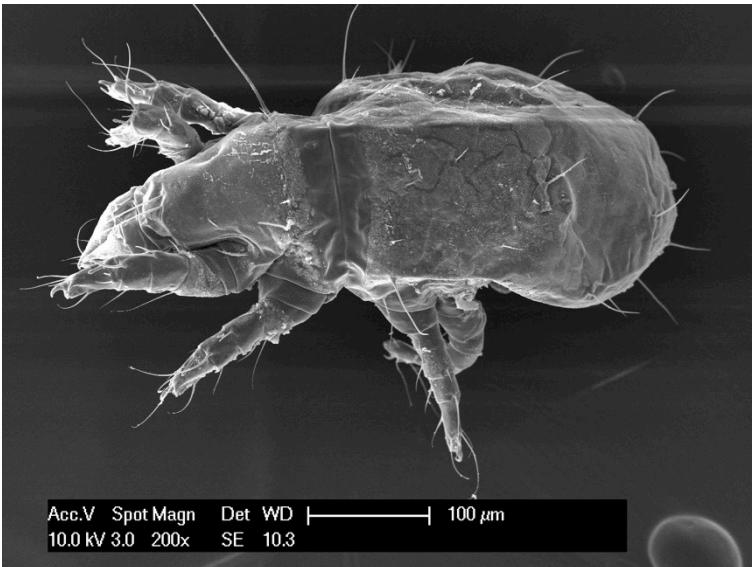
Séchage d'un petit objet sans risque de l'endommager

- Technologie microélectronique, microsystème électromécanique
 - Préparation d'échantillons biologiques pour la microscopie électronique à balayage



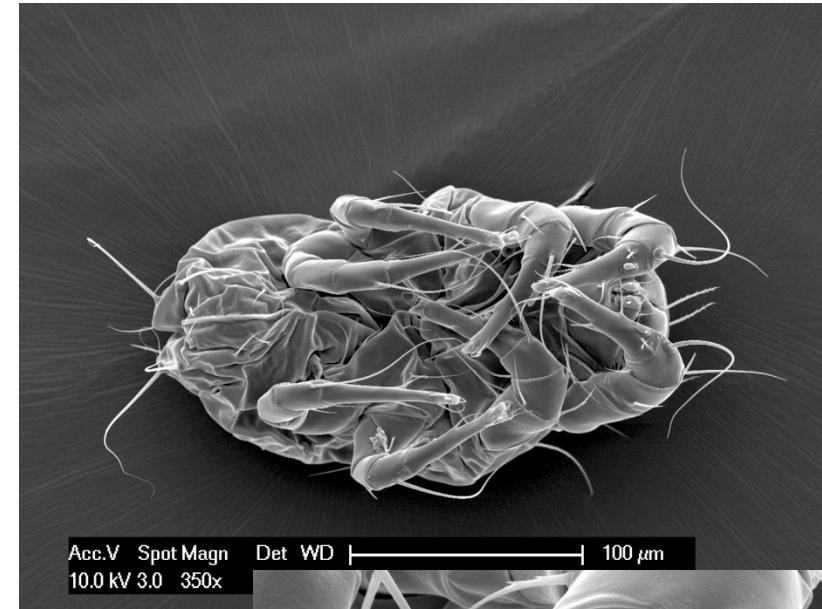
- CO_2 (point critique à 304,25 K (31,1 ° C) et 7,39 Mpa)
 - Certains Fréons (\approx 300 K, 3,5 à 4 MPa)
 - N_2O (protoxyde d'azote) \approx CO_2 et oxydant puissant
 - H_2O peu pratique $T_c = 647$ K (374 ° C)

- Séchage supercritique

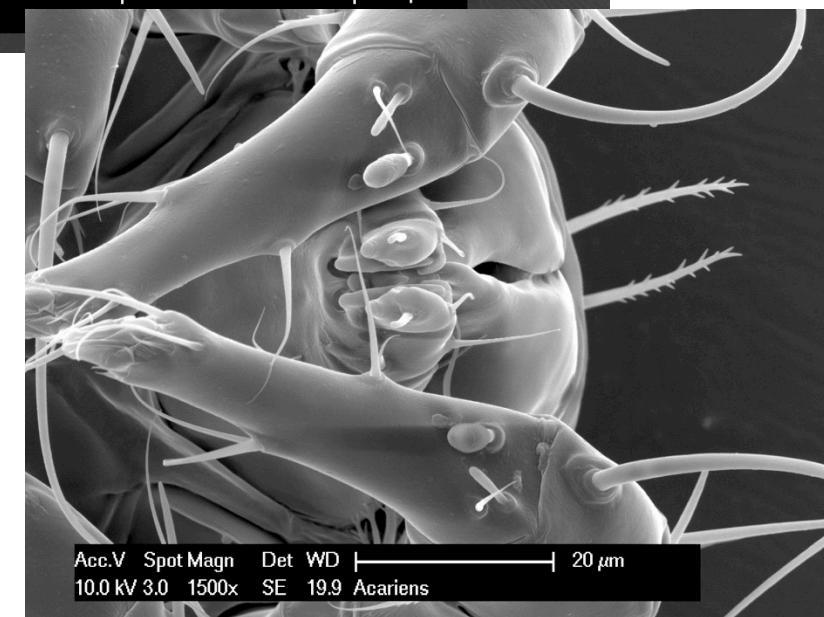


Sans

Acariens du fromage
(*Tyroglyphus siro*)
(images CIME, EPFL, D. Laub, M. Croisier)



Avec

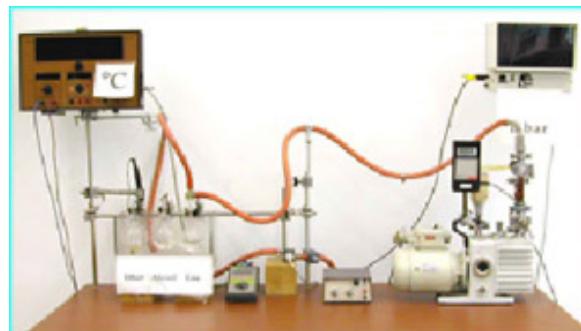


- 1 Fluides réels
- 2 Transition de phase liquide / gaz
- 3 Palier de liquéfaction
- 4 Pression de vapeur saturante
- 5 Fluide supercritique
- 6 Equation d'état du fluide Van der Waals

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Expériences auditoires EPFL : auditoires-physique.epfl.ch

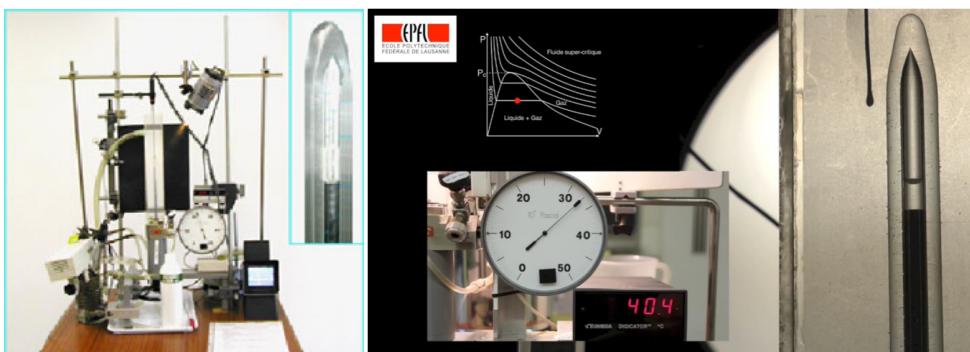
Chaine YouTube : www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg



Pression de vapeur

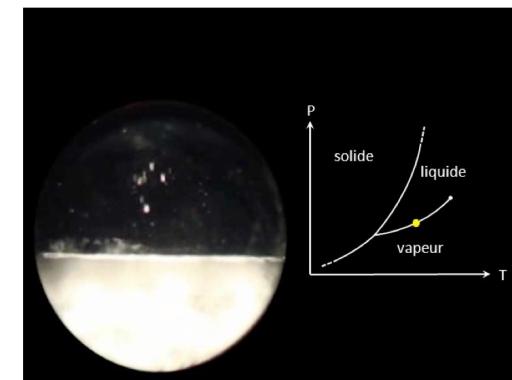


Surfaces P,V,T



Palier de liquéfaction

Tour du point critique



Point critique