

THERMODYNAMIQUE

PHYS-106 (b)

3. Gaz parfaits

Gaz réels

Gaz de Van der Waals

Structure du cours

1. Introduction à la thermodynamique
2. Théorie cinétique des gaz
3. Gaz parfaits, gaz réels et gaz de Van der Waals
4. Transitions de phase
5. Le premier principe
6. Le second principe
7. Cycles et machines thermiques
8. Diffusion, transfert de chaleur
9. Systèmes ouverts, potentiel chimique
10. Introduction à la relativité restreinte

Structure chapitre 3

3.1. Gaz parfaits

3.1.1. Hypothèses du gaz parfait

3.1.2. Approche historique

3.1.3. Loi de Dalton

3.1.4. Diagramme p - V

3.2. Gaz réels

3.2.1. Diagramme de Clapeyron pour un gaz réel

3.2.2. Point critique

3.2.3. Fluide supercritique

3.3. Gaz de Van der Waals

3.3.1. Corrections du modèle du gaz parfait

3.3.2. Diagramme p - V

3.3.3. Coefficients de Van der Waals (a et b)

3.1. Gaz parfaits

Revenons dans ce chapitre (et pour les suivants)
à une approche macroscopique et phénoménologique.

Les systèmes qu'on considère sont fermés.

3.1.1. Hypothèses du gaz parfait

Rappel du chapitre 2:

- gaz composé de molécules de dimension négligeable en comparaison de la distance qui les sépare.
- les interactions entre molécules sont uniquement de très courte portée, les collisions sont élastiques (conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique).
- à l'équilibre, les composantes des positions \vec{r} et vitesses \vec{v} sont distribuées au hasard (On a vu que les vitesses suivent la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann)

En pratique, on appelle gaz parfait l'état idéal vers lequel tendent tous les gaz lorsque leur densité est faible. On parle de gaz dilué.

Il n'y a pas d'interaction entre molécules dans le gaz.

$$\Rightarrow U = f(T)$$

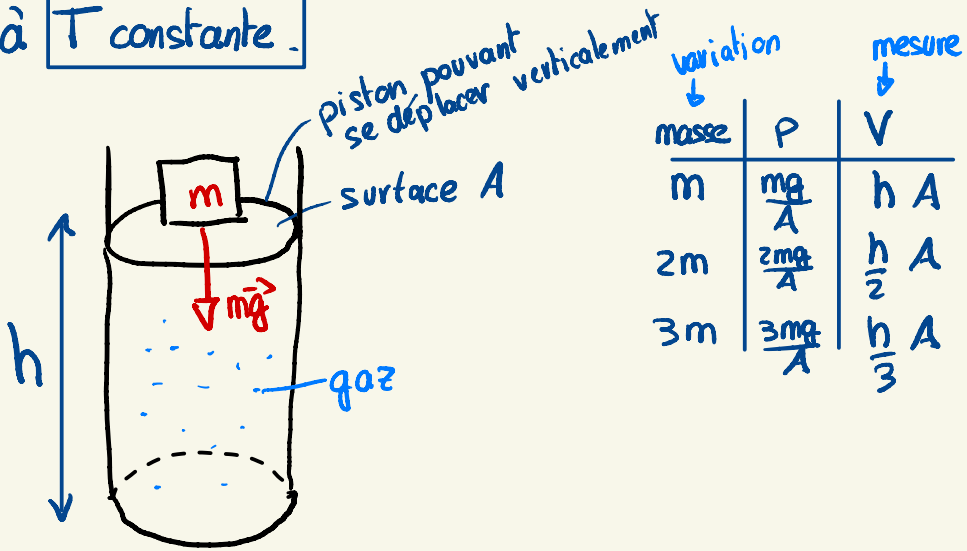
L'énergie interne n'est fonction que de T .

3.1.2. Approche historique

Historiquement, les trois variables d'état P , V et T avaient été identifiées et des expériences ont été faites en gardant un paramètre constant et en mesurant l'évolution relative des deux autres.

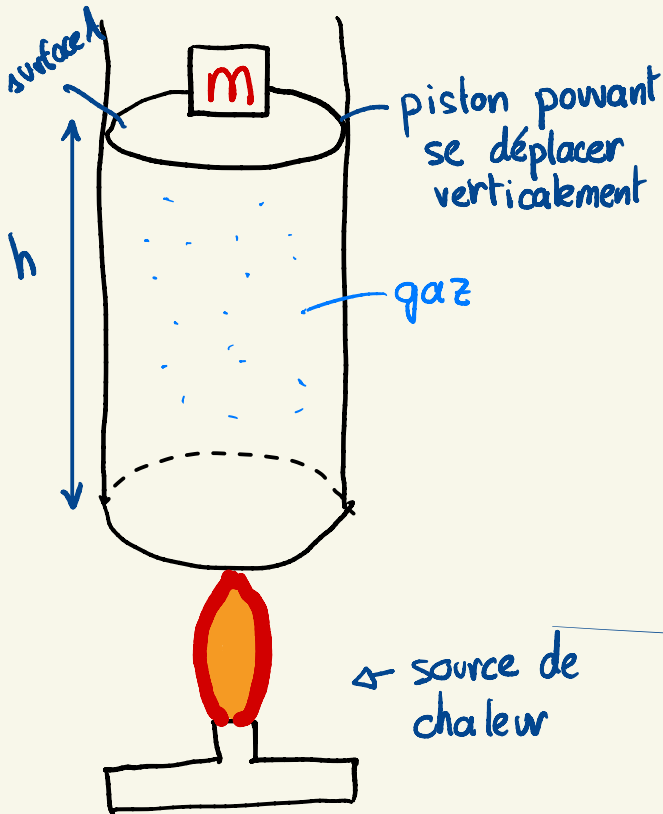
Loi de Boyle et Mariotte (1662/1676)

Expérience dans un cylindre qui contient un gaz
à T constante.



$$pV = \text{cte} \quad \text{à } T = \text{cte}$$

Loi de Charles (1787)



\Rightarrow

$$P = \text{cte}$$

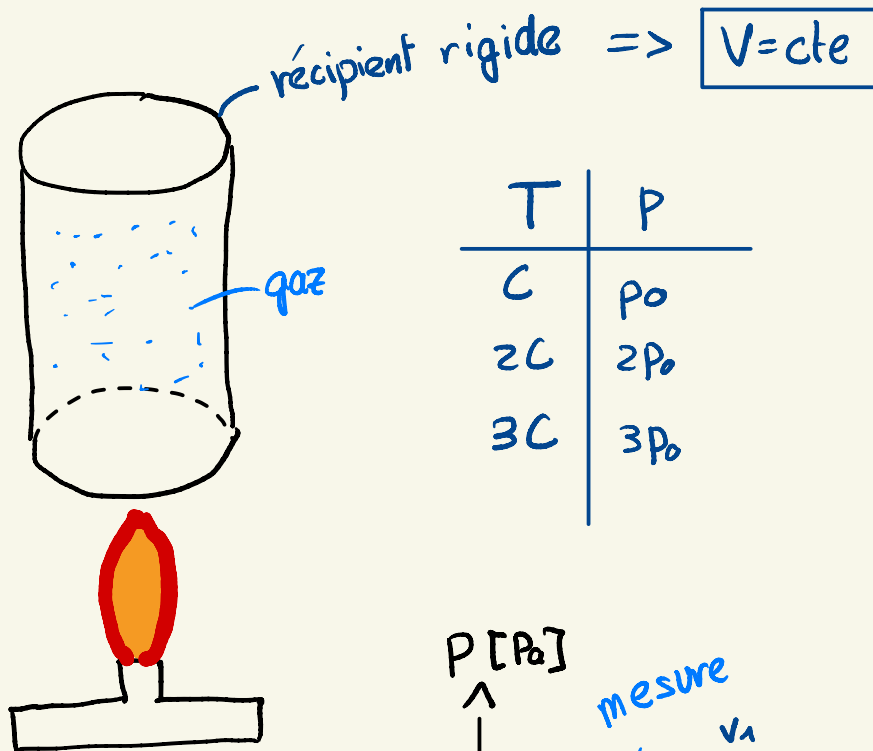
variation ↓ T	mésure ↓ V
C	h A
2C	2h A
3C	3h A

$$V \propto T$$

ou

$$\frac{V}{T} = \text{cte}$$

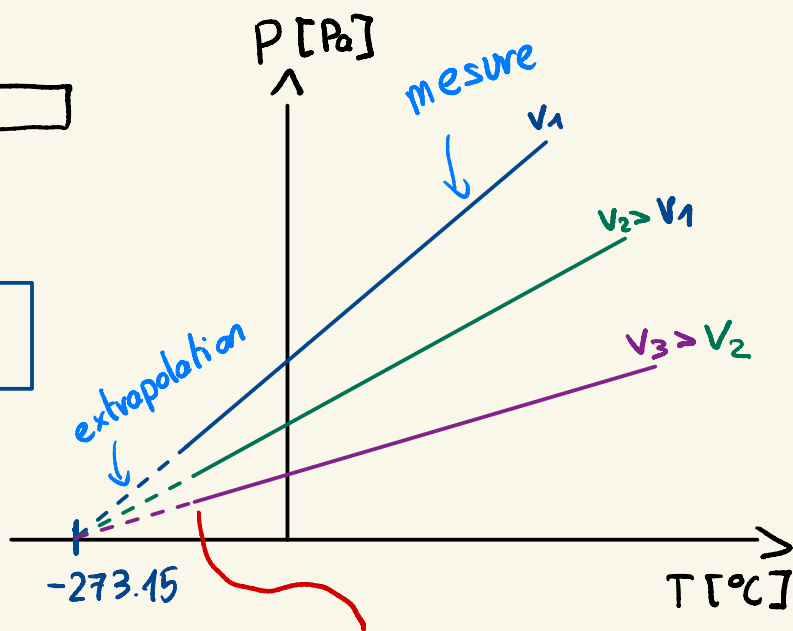
Loi de Gay-Lussac (1802)



$$P \propto T$$

ou

$$\frac{P}{T} = cte$$



liquéfaction !

$T = -273.15^\circ\text{C}$ est le zéro absolu de température.

Cette température correspond à l'absence totale d'énergie thermique.

En prenant cette origine pour la température, on peut définir la température absolue :

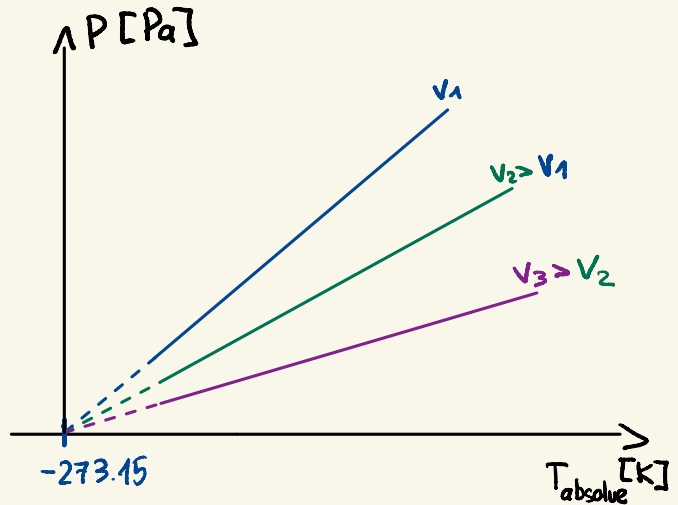
$$T_{\text{absolue}} = T [^\circ\text{C}] + 273.15$$

← linéaire

Avec cette définition :

Pour V constant :

$$P = \underset{\text{constante}}{C} \cdot T_{\text{absolue}}$$



Dans la suite, on notera $T \equiv T_{\text{absolue}}$ et l'unité par défaut de la température est le Kelvin [K].

Loi d'Avogadro (1811)

Si V , p et T sont constants

\Rightarrow n ^{nombre de mole} est constant et indépendant du gaz

Grandeur utile à connaître : A des conditions normales de température et de pression (CNTP : $T = 0^\circ\text{C}$ et $p = 1\text{ atm}$), le volume d'une mole de gaz parfait est indépendant du gaz et

vaut $V_{n=1\text{ mole}} = 22.4\text{ litres}$ ou $2.24 \cdot 10^{-2}\text{ m}^3$

En mettant ensemble les lois :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Loi de Boyle-Mariotte} \\ \text{Loi de Charles} \\ \text{Loi de Gay-Lussac} \end{array} \right\} pV = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{constante}}}{\alpha} \underset{\substack{\downarrow \\ T_{\text{absolue}}}}{T}$$

Combiné avec la loi d'Avogadro :

$$pV = nRT$$

Avec R la constante des gaz parfaits

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

R est indépendante du gaz parfait.

3.1.3. Loi de Dalton (1801)

Définition de la pression partielle :

La pression partielle d'un gaz dans un mélange gazeux est la pression qu'il exercerait s'il occupait seul tout le volume du mélange, à la même température.

Soit un volume V à température constante contenant le mélange de deux gaz parfaits :

$$\text{gaz 1 } (p_1, n_1, V, T) \Rightarrow p_1 V = n_1 RT$$

$$\text{gaz 2 } (p_2, n_2, V, T) \Rightarrow p_2 V = n_2 RT$$

- Le mélange des deux gaz parfaits forme un gaz parfait dans le volume V à température T tel que

$$\begin{aligned} n &= n_1 + n_2 \\ p &= p_1 + p_2 \end{aligned}$$

avec p_1 et p_2 les pressions partielles.

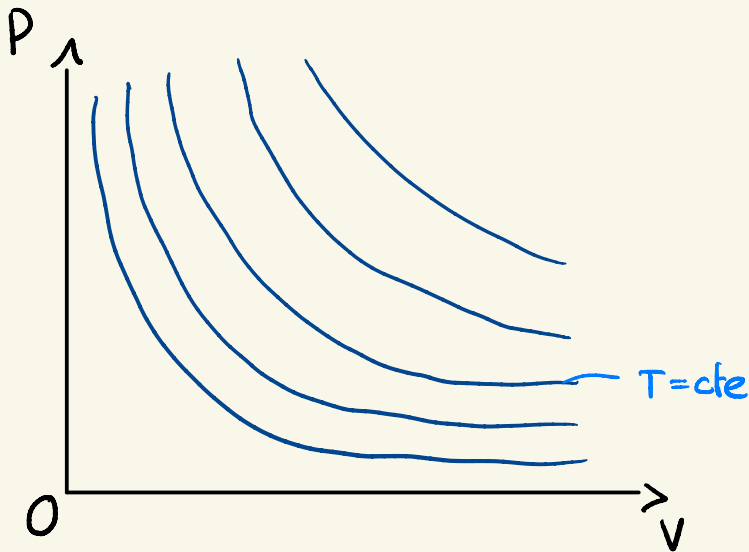
Loi de Dalton

La pression d'un mélange de plusieurs gaz parfaits est la somme des pressions partielles de chacun des gaz.

3.1.4. Diagramme P-V (diagramme de Clapeyron)

Gaz parfait : $pV = nRT$

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

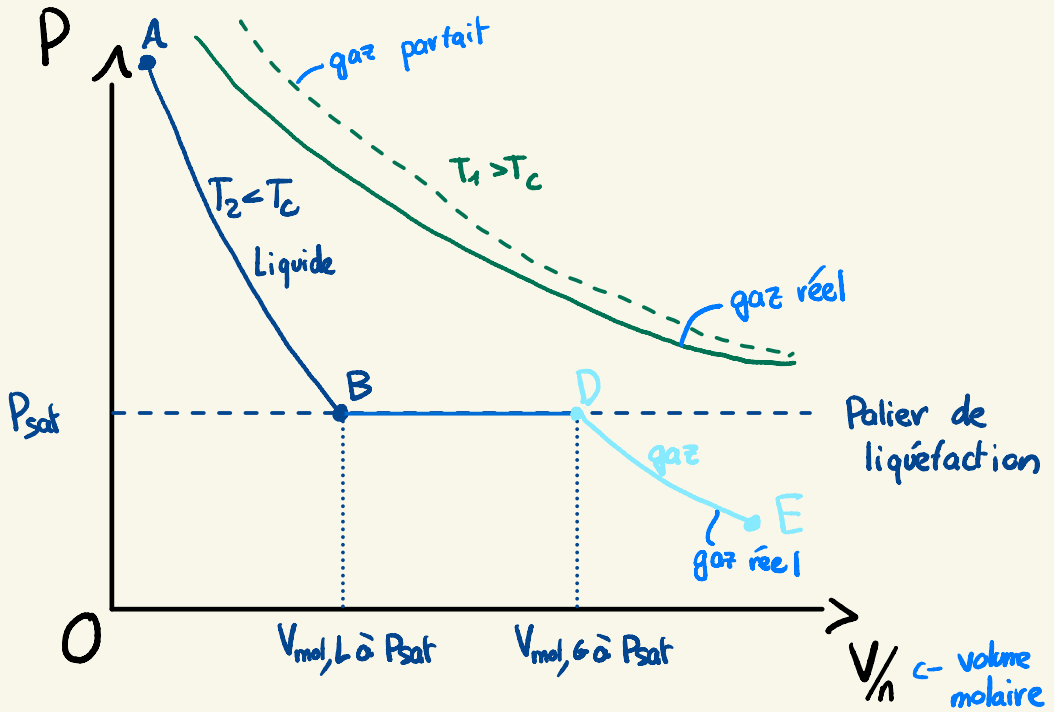


Le diagramme représente la pression du gaz en fonction du volume. Les courbes tracées sont des isothermes ($T = \text{cste}$) à différentes températures.

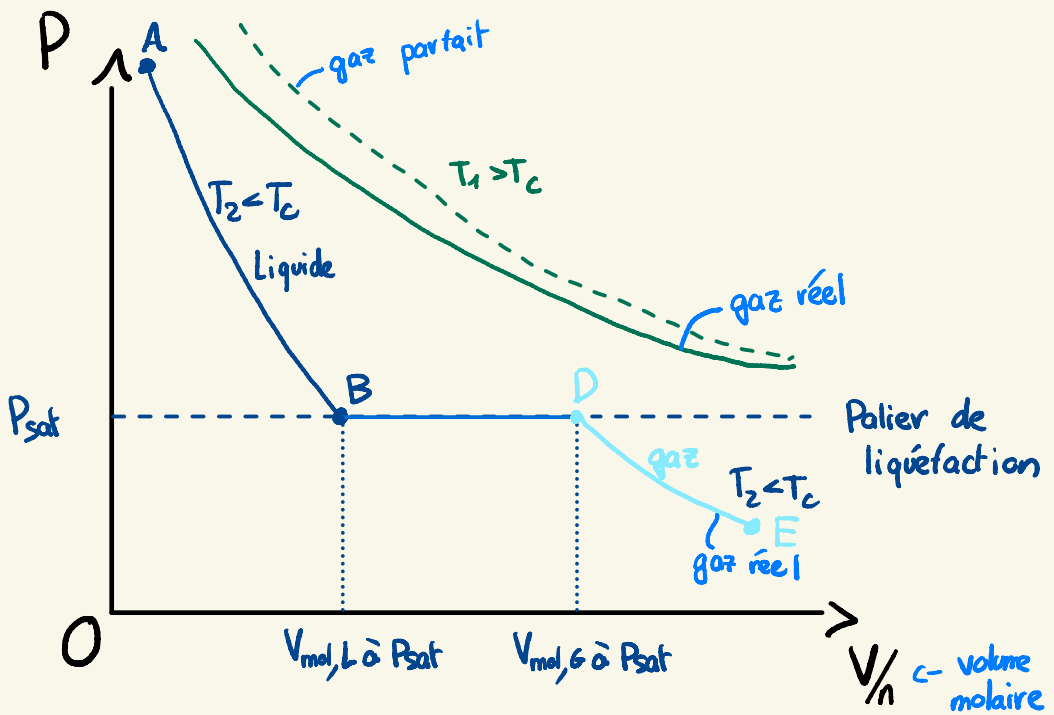
3.2. Gaz réels

3.2.1. Diagramme de Clapeyron pour un gaz réel

Mesure expérimentale:

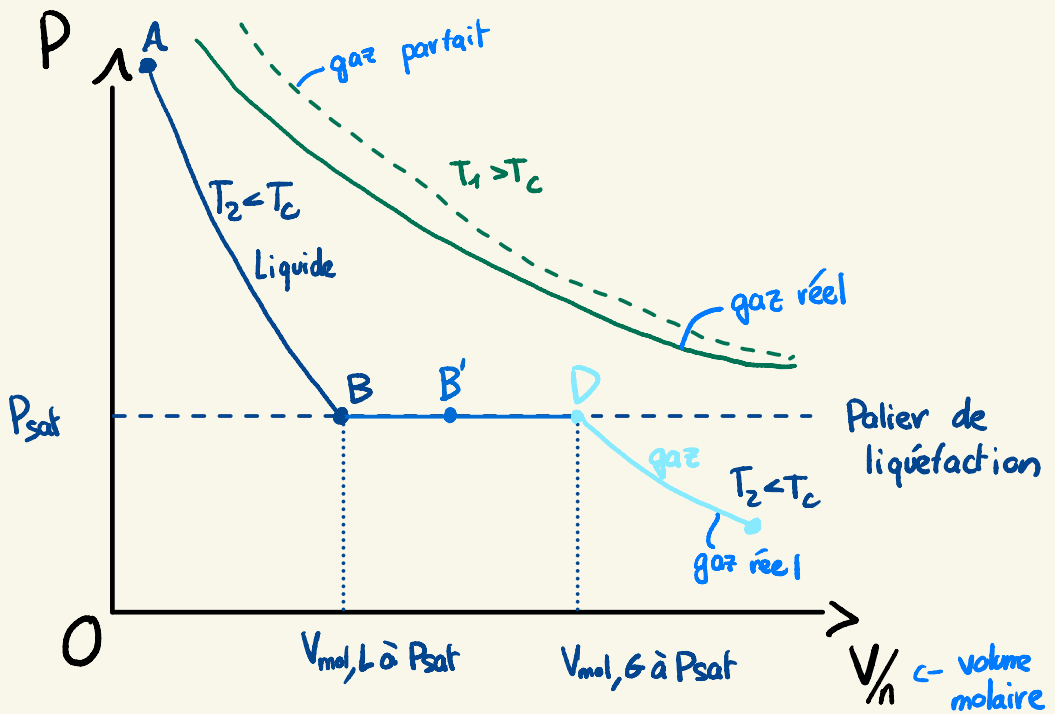


- Pour T élevé ($T > T_c$), la pression suit plus ou moins celle d'un gaz parfait. ^{↙ on le définit plus tard} Il y a des différences qui deviennent plus importantes pour les hautes pressions ou pour les petits volumes.

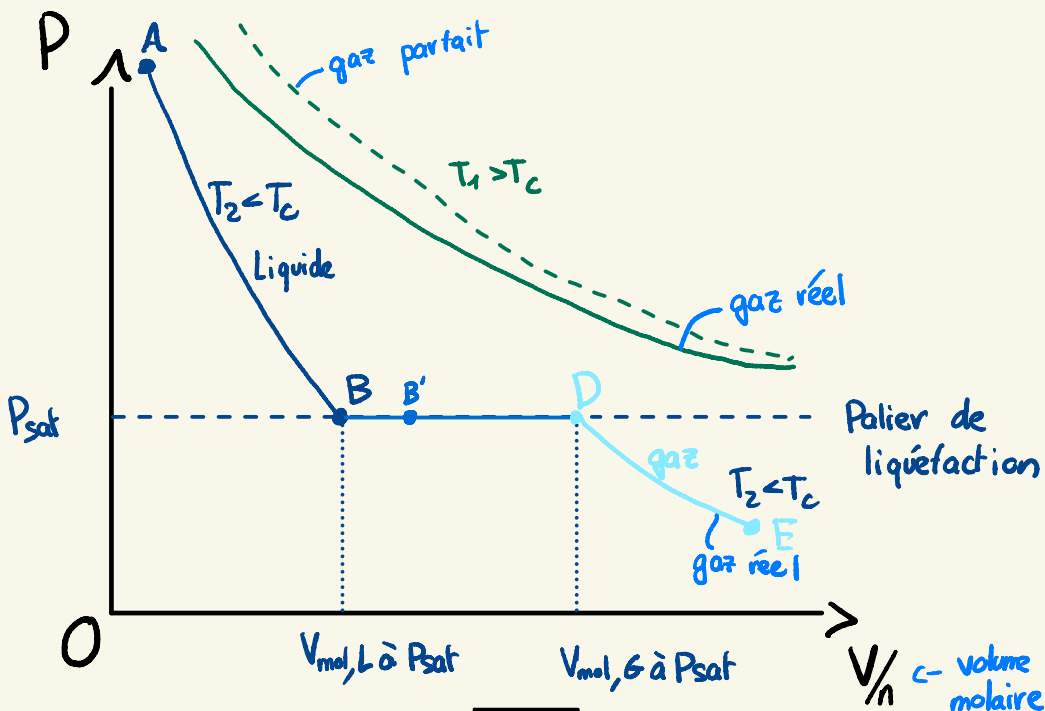


- Pour $T < T_c$, P ne suit plus du tout la courbe d'un gaz parfait. On observe également un changement de phase $\text{gaz} \leftrightarrow \text{liquide}$ en variant P
 - $A \rightarrow B$: liquide
 - $B \rightarrow D$: liquide + gaz
 - $D \rightarrow E$: gaz

On appellera fluide une substance qui peut être soit un gaz, soit un fluide.



- Propriétés du palier de liquéfaction entre B et D:
 - $P = P_{sat}$ est constant, c'est la pression de saturation ou pression de vapeur saturante
 - Pour un point $B' \in]B, D[$:
 - * il y a un mélange des deux phases: liquide et gaz
 - * la fraction de liquide a $\frac{V}{n} = V_{mol,L}$ à P_{sat}
 - la fraction de gaz a $\frac{V}{n} = V_{mol,G}$ à P_{sat}
 - * C'est la fraction de gaz et liquide qui n'est pas constante sur le palier de liquéfaction.



Exemple pour B' :



→

G à T_2

$P = P_{\text{sat}}$

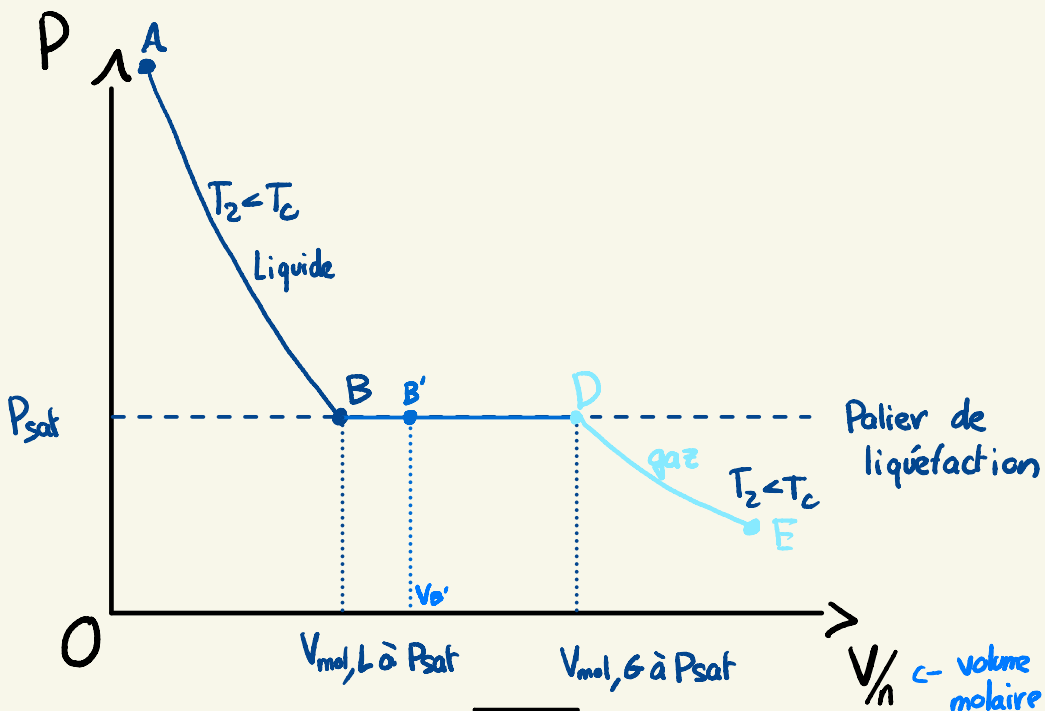
$V_G = n_G V_{\text{mol},G} \text{ à } P_{\text{sat}}$

→

L à T_2

$P = P_{\text{sat}}$

$V_L = n_L V_{\text{mol},L} \text{ à } P_{\text{sat}}$



Exemple pour B' :



Pour un point $B' \in [B, D]$, on veut connaître la proportion de liquide/gaz.

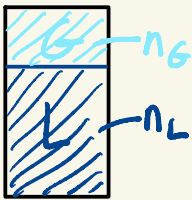
On définit la fraction molaire de gaz ou liquide:

$$x_G = \frac{n_G}{n}$$

$$x_L = \frac{n_L}{n}$$

avec $n = n_G + n_L$

$$x = x_G + x_L = 1 \quad \Rightarrow \quad x_L = 1 - x_G$$

Exemple pour B' : $V_{G,B'}$ 

$$x_G = \frac{n_G}{n} \quad x_L = \frac{n_L}{n}$$

avec $n = n_G + n_L$

$$x = x_G + x_L = 1 \Rightarrow x_L = 1 - x_G$$

Pour simplifier l'écriture écrivons :

$$V_{L,B} \equiv V_L \text{ à } P_{\text{sat}}$$

$$V_{G,D} \equiv V_G \text{ à } P_{\text{sat}}$$

$$V_{L,B'} = V_L \text{ à } B'$$

$$V_{G,B'} = V_G \text{ à } B'$$

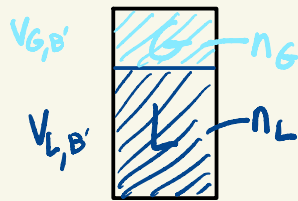
$V_{B'}$: Volume total à B'

On utilise le fait que les volumes molaires des deux phases restent constants sur le palier de liquéfaction :

$$V_{\text{mol},L} = \frac{V_{L,B}}{n} = \frac{V_{L,B'}}{n_L} \quad \text{et} \quad V_{\text{mol},G} = \frac{V_{G,D}}{n} = \frac{V_{G,B'}}{n_G}$$

\swarrow en B
 \swarrow en B'
 \swarrow en D
 \swarrow en B'

$$\Rightarrow V_{L,B'} = n_L \frac{V_{L,B}}{n} \quad \text{et} \quad V_{G,B'} = n_G \frac{V_{G,D}}{n}$$



Pour un point B' sur le palier de liquéfaction, le volume totale $V_{B'}$ est :

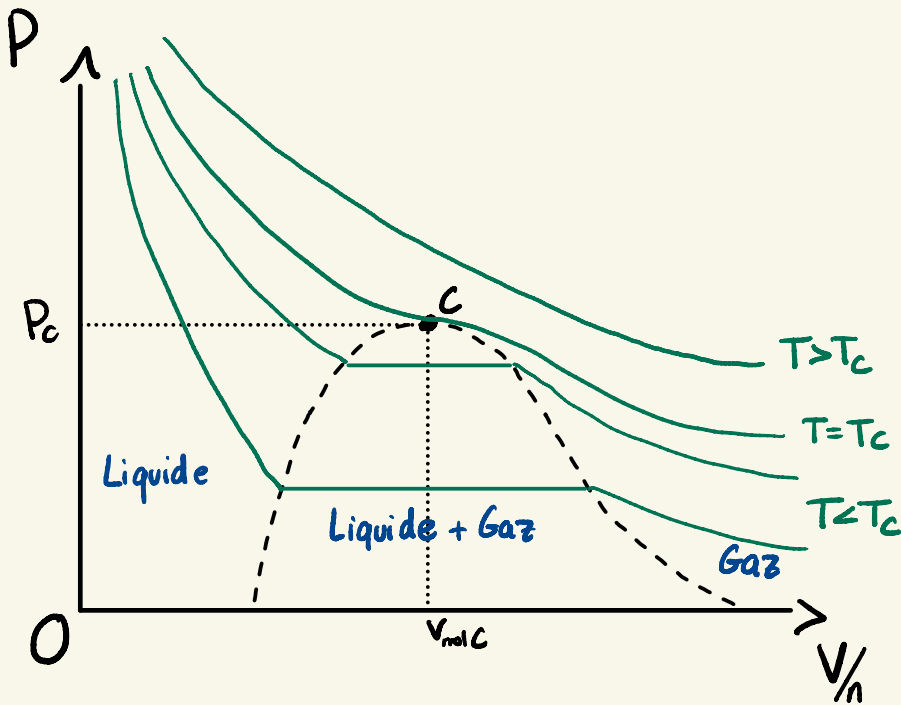
$$\begin{aligned} \text{On a : } V_{B'} &= V_{L,B'} + V_{G,B'} = \frac{n_L}{n} V_{L,B} + \frac{n_G}{n} V_{G,D} \\ &= x_L V_{L,B} + (1 - x_L) V_{G,D} \end{aligned}$$

$$V_{B'} = V_{G,D} + x_L (V_{L,B} - V_{G,D})$$

$$\Rightarrow \boxed{x_L = \frac{V_{B'} - V_{G,D}}{V_{L,B} - V_{G,D}}}$$

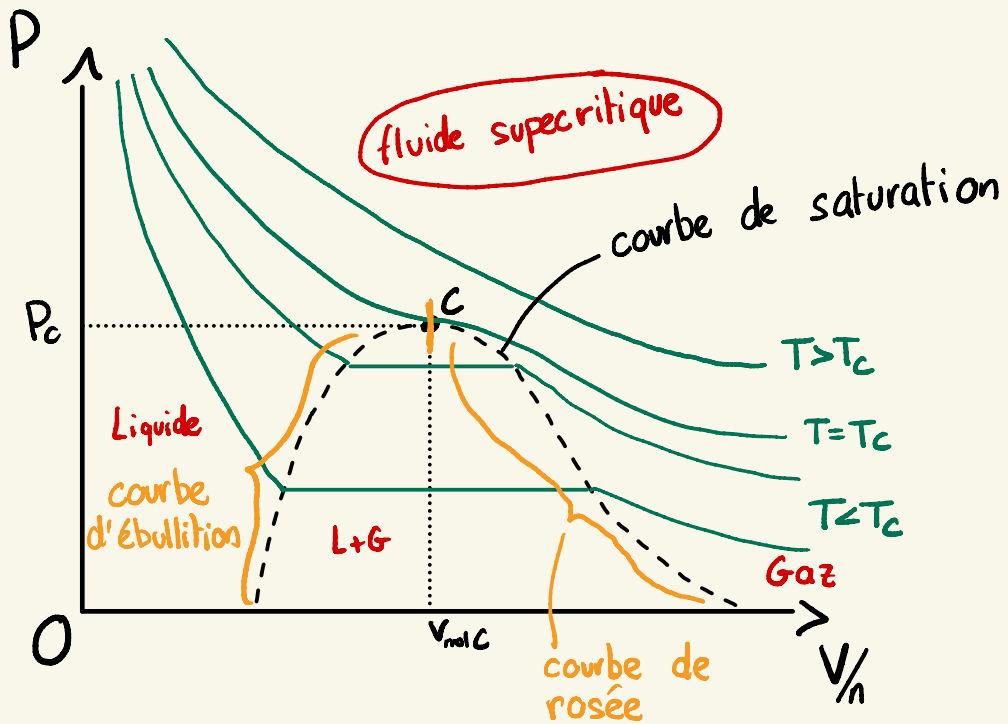
Relation linéaire pour la fraction molaire de liquide ou gaz le long du palier de liquéfaction.

3.2.2. Point critique



- $T > T_c$: Pas de changement de phase, le fluide se comprime régulièrement en diminuant V .
- $T < T_c$: Existence d'un palier de liquéfaction avec coexistence de liquide et gaz.
- $T = T_c$: Le palier de liquéfaction est un point C , le point critique (P_c, V_c, T_c) .
L'isotherme en C possède un point d'inflexion à tangente horizontale.

Nomenclature



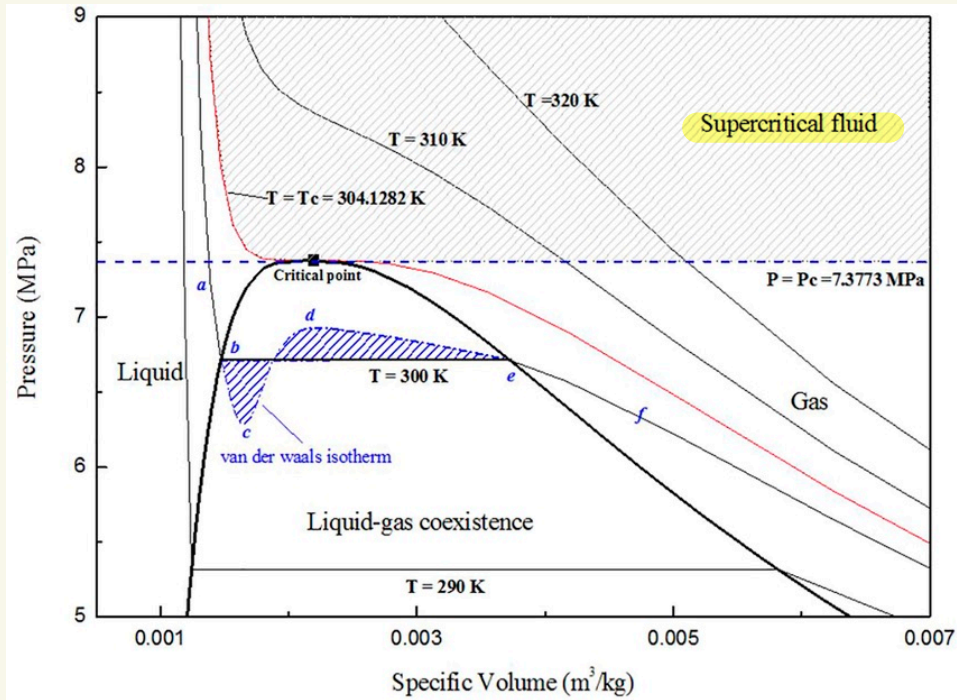
3.2.3. Fluide supercritique

Un fluide pour $T > T_c$ est ce qu'on appelle un fluide supercritique. Le fluide supercritique possède à la fois les propriétés des gaz et des liquides:

- densité élevée (proche des liquides)
- viscosité faible (proche d'un gaz)
- grande diffusivité (mobilité des molécules plus grande que dans un liquide).

Exemples et applications de fluides supercritiques

- CO_2 supercritique : point critique à $T \sim 31^\circ\text{C}$ et $P \sim 74\text{ MPa}$ ($\sim 74 \cdot 10^6\text{ Pa}$)



(Réf : M. Liu, Frontiers in Energy Research 2023)

Propriétés du CO_2 supercritique :

- densité similaire à des liquides (\Rightarrow il peut dissoudre des substances)
- viscosité proche de celle d'un gaz (\Rightarrow facilite la diffusion dans des matériaux poreux)

Exemples d'applications du CO_2 supercritique :

- Décaféination du café ou du thé :

En état supercritique, le CO_2 agit comme un solvant sélectif pour la caféine, tout en épargnant la plupart des arômes. Il a les propriétés d'un gaz et peut pénétrer profondément dans les grains de cafés.



- Fabrication de matériaux poreux et légers

Le CO_2 supercritique agit comme un plastifiant pour réduire la température de fusion ou la viscosité des polymères (exemple PEEK ou PLA).

Cela permet de entre autre de créer des structures imprimées en 3D avec une porosité contrôlée.

Notamment utilisé en biotechnologie et dans l'aéronautique ou le bâtiment (isolation).

- Séchage supercritique

Procédé utilisé pour sécher un échantillon qui repose sur le passage du fluide d'un état liquide à un état supercritique, puis à un état gazeux, sans traverser la phase de vaporisation.

Avantage : - évite les forces capillaires (associées à l'évaporation du liquide) → préserve les structures fines

Applications : - séchage de tissus biologiques
- séchage de structures dans la fabrication de dispositifs micro et nanotechnologiques

- Exemples de fluides supercritiques dans la nature

- CO_2 supercritique dans la croûte terrestre

Ces réservoirs de CO_2 sont un modèle possible pour stocker géologiquement le CO_2 (technologie CCS)

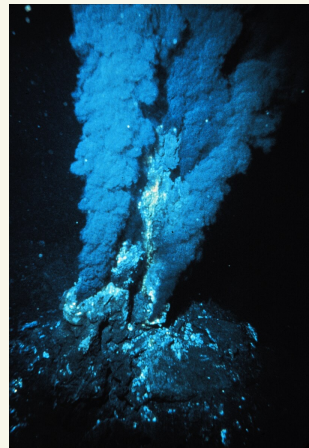
- H_2O supercritique dans des "cheminées hydrothermales"

$P > 250$ bars (\rightarrow profondeur $> 2500\text{m}$)

$T > 400^\circ\text{C}$

(H_2O : $P_c = 220$ bars, $T_c = 374^\circ\text{C}$)

Fumeur noir: H_2O supercritique
mélange minéraux
dissous et gaz volcanique.



(Wikipedia)

- Manip : Voyage autour du point critique du SF_6

Exemple de modèle de fluide non parfait:

3.3. Le gaz de Van der Waals

On a vu que le modèle du gaz parfait ne permet pas d'expliquer le comportement des gaz dans certains cas.

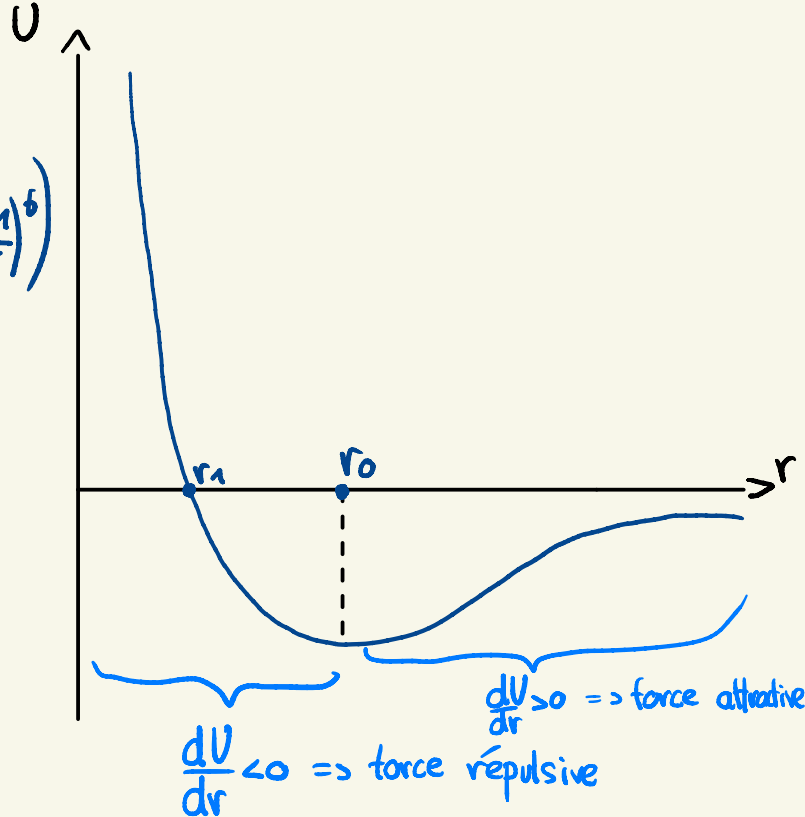
En fait, dans la plupart des cas, il y a des interactions entre molécules, appelées **forces de Van der Waals**.

Ces interactions sont responsables de la liquéfaction à basse température ou à haute pression.

Les forces d'interaction de Van der Waals dérivent d'un potentiel (\Rightarrow conservatives). L'origine de ces forces : interactions électrostatiques entre molécules.

Potentiel de Lennard-Jones

$$U(r) = 4U_0 \left(\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right)$$



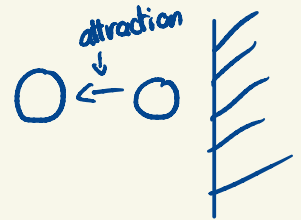
3.3.1. Corrections du modèle du gaz parfait:

gaz parfait: $pV = nRT$

1. Correction du terme de volume: le volume occupé par les molécules mêmes n'est pas disponible pour le mouvement des molécules: $V \rightarrow V - nb$
moles ——— volume occupé par 1 mole

2. Correction du terme de pression: les molécules sont sujettes à des forces d'attractions entre elles.

La pression réelle dans le gaz est plus grande que celle mesurée par la paroi.



$$p \rightarrow p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

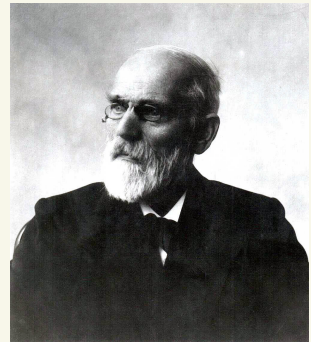
↳ constante qui dépend du gaz

On a donc

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

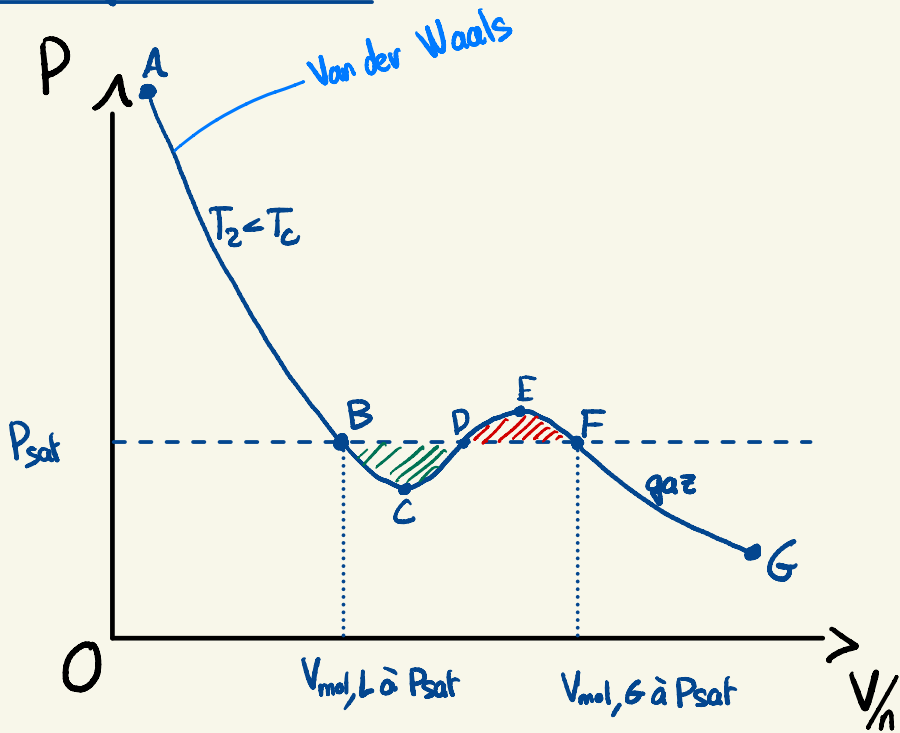
Equation d'état
de Van der Waals
(1873)

A montrer comme exercice: pour des gaz dilués ($\frac{V}{n} \rightarrow \infty$) ou à haute température, haute pression, grand volume, on retrouve la loi des gaz parfaits.



Johannes Diderik
Van der Waals
(1837-1923)

3.3.2. Diagramme P-V

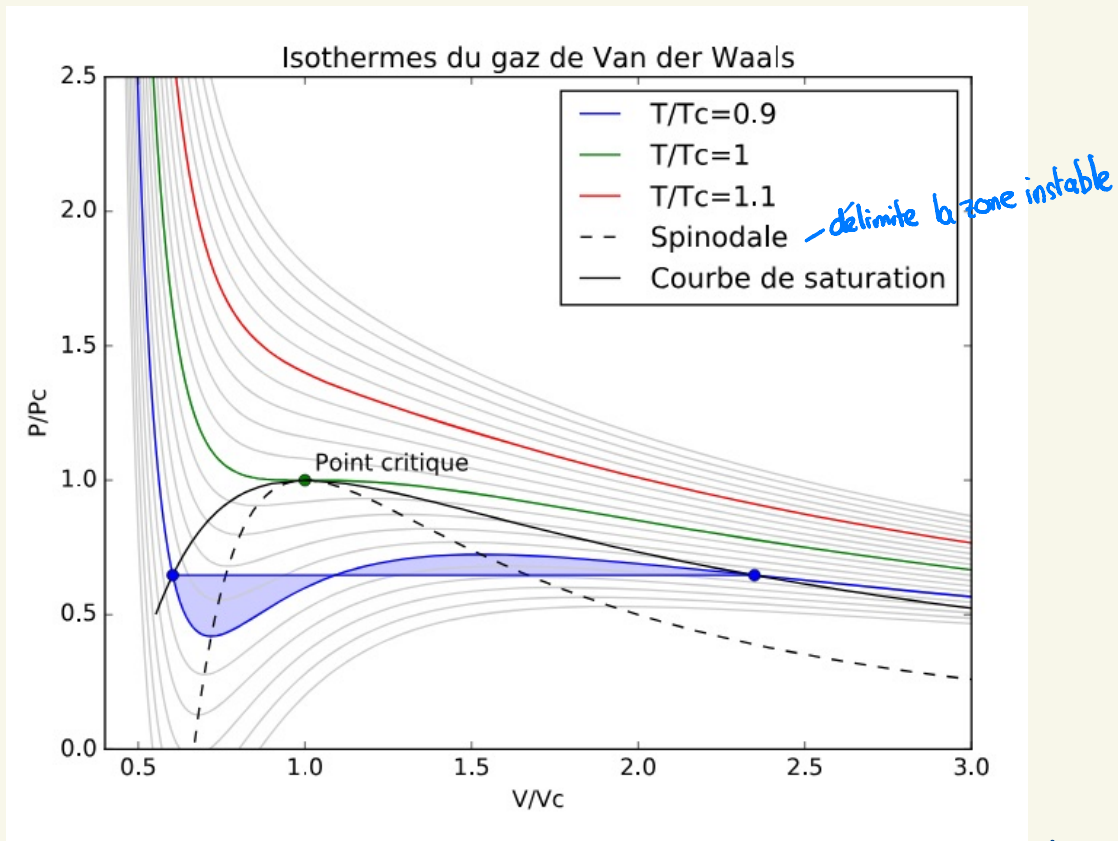


- A-B : liquide
- B-C-D-E-F : liquide + gaz
- F-G : gaz

[Expérimentalement on observe le palier de liquéfaction B-F
avec $P = P_{\text{sat}} = \text{constante!}$]

Pour trouver le palier de liquéfaction à partir de l'isotherme de Van der Waals, on utilise la règle de Maxwell:

Règle de Maxwell: $\text{Aire BCD} = \text{Aire DEF}$



Source : Wikipédia

On peut montrer que pour un fluide de Van der Waals :

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

$$V_c = 3b$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Exemple pour SF_6 : $T_c = 45.6^\circ C$
 $P_c = 3.8 \text{ MPa}$

3.3.3. Coefficients de Van der Waals (a et b)

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

unités (molecule⁻¹)

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

- Le gaz se comporte comme un gaz parfait si a et b $\rightarrow 0$
- H₂ ou H₂O ne suivent que imparfaitement l'équation d'état de Van der Waals

Limites de l'équation d'état de Van der Waals

- Certains fluides, comme l'Hélium, l'hydrogène ou l'eau ne suivent pas l'équation d'état de Van der Waals.

Exp: l'eau bout à -15°C à $p = 1\text{atm}$ selon le modèle de Van der Waals.

- Les propriétés critiques (T_c, p_c, V_c) sont parfois mal estimées

\Rightarrow Il existe des améliorations du modèle, comme l'équation de Peng-Robinson (1977).