

Chapitre VI. Gaz réels. Equation de Van der Waals

Introduction

D'une manière générale le gaz réel a un comportement très différent de celui d'un G.P surtout aux hautes pressions.

L'équation d'état des gaz parfaits est un modèle mathématique très simplifié qui ne peut reproduire le comportement des gaz que dans un domaine de pression et de température très limités. Dans la littérature, plus de 150 équations d'état (de gaz réels) empiriques ont été proposées, sans qu'aucune d'entre elles ne soit à la fois suffisamment précise et suffisamment maniable. La plus connue et la plus simple des équations d'état des gaz réels est celle de Van Der Waals (1873).

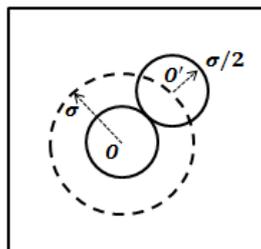
VI.1. Equation des gaz parfaits et l'équation d'état de Van Der Waals

Nous avons considéré pour les gaz parfaits les hypothèses suivantes :

- le volume occupé par les molécules ainsi que les phénomènes d'interactions existants entre elles ont été négligés.
- Les molécules se déplacent aléatoirement. Le gaz parfait est un bon modèle du comportement des gaz uniquement lorsqu'ils se trouvent à des pressions de l'ordre d'une atmosphère et à des températures plus élevées que celle de leur point de condensation. Van der Waals dans son modèle a introduit deux corrections :
- les molécules ont un volume non nul est incompressible (volume exclu) ;
- il existe des forces d'attraction entre ces molécules (pression interne).

VI.1.1. Correction de volume : le covolume ou le volume exclu

Plaçons molécules d'un gaz dans un récipient de volume. Les molécules sont assimilées à des sphères de rayon. Ces molécules ne peuvent pas se déplacer dans tout le volume V . Il y a donc un volume exclu b appelé covolume à retrancher pour chaque molécule.



-Le volume exclu par deux molécules est :

$$\frac{4\pi\sigma^3}{3}$$

-Le volume exclu par une molécule :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{4\pi\sigma^3}{3} \right)$$

-Le volume exclu par 1 mole (Il y a $N_A/2$ par deux molécules) :

$$b = \frac{N_A}{2} \left(\frac{4\pi\sigma^3}{3} \right) = \frac{2\pi N_A}{3} \sigma^3$$

-Le volume exclu par n mole est donc :

$$nb$$

La quantité nb représente alors le volume exclu aux molécules par n mole. Autrement dit, le volume libre (disponible) au déplacement des N molécules n'est plus V mais $(V-nb)$. L'équation d'état devient :

$$P (V - nb) = n R T$$

VI.1.2. Correction de la pression

La figure ci-dessous présente l'effet de l'interaction moléculaire sur la pression du gaz réel. Chaque particule de gaz est attirée par les autres particules qui l'entourent, nous distinguons deux situations : il y a des particules loin et à proximité des parois :

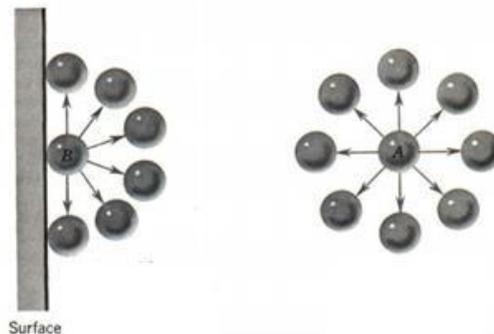


Figure 1. Effet de l'interaction moléculaire sur la pression du gaz réel

- toute particule (A) loin des parois est attirée dans toutes les directions de la même façon (hypothèse d'homogénéité) et la résultante de ces forces d'attraction est nulle.
- par contre, toute particule (B) à proximité des parois subit une attraction dissymétrique (dirigée vers l'intérieur du gaz) qui réduit (par rapport au cas du gaz parfait) la pression contre les parois d'une valeur de : $a (n/V)^2$ (appelée aussi pression interne) :

$$P_{GP} = P_{GR} + a \frac{n^2}{V^2}$$

P_{GP} : la pression de gaz parfait ou la pression idéale

P_{GR} : la pression du gaz réel ou la pression mesurée

Ainsi nous obtenons l'équation dite de Van Der Waals qui s'écrit :

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = n R T$$

$$P = \frac{n R T}{(V - nb)} - a \frac{n^2}{V^2}$$

Avec P la pression absolue du fluide (gaz réel) ; T est la température absolue ;

- Le terme nb est proportionnel au volume occupé physiquement par les molécules microscopiques constituant le gaz et sa présence dans l'équation d'état représente une correction au volume de la cavité réellement accessible aux molécules.
- Le terme $a n^2/V^2$ provient de la considération des forces d'interaction attractives s'exerçant entre les molécules constituant le gaz. Quand n^2/V^2 est petit, les molécules sont rapprochées les unes des autres, ces forces d'attraction mutuelles augmentent, et diminuent par conséquent la pression exercée par les molécules sur les parois.
- a et b sont des constantes positives de l'équation de Van Der Waals qui dépendent de la nature du fluide (et non pas des variables d'état P et V).

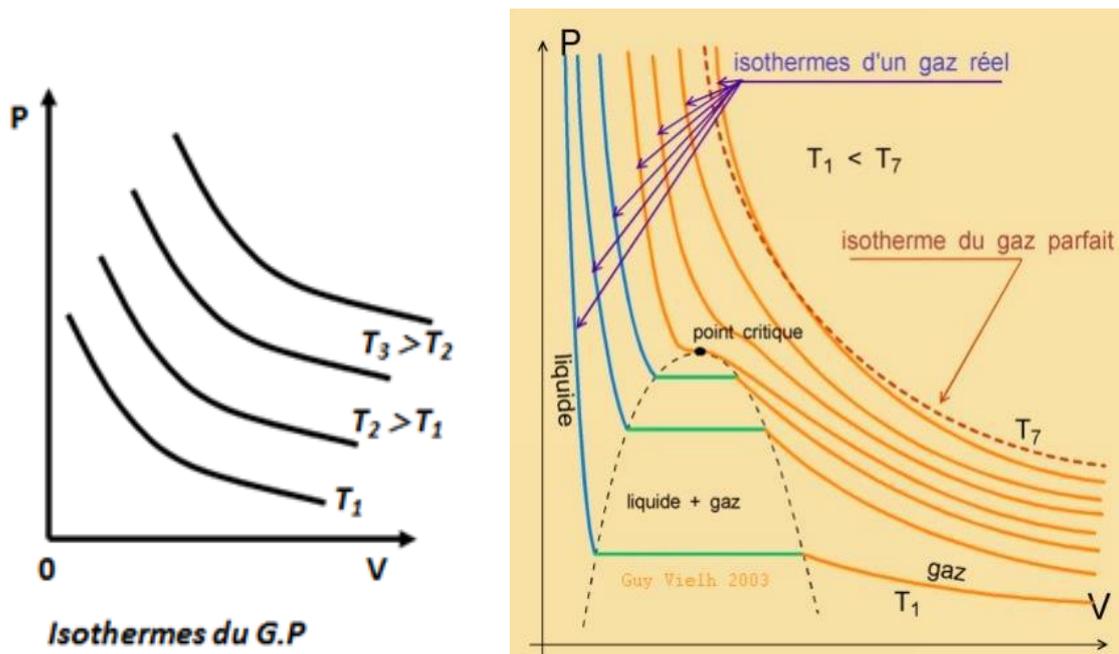
On trouve, dans le tableau suivant, les valeurs de a et b pour quelques fluides :

Tableau 1 : Constantes a et b de l'équation de Van Der Waals

Fluide	$a \times 10 [Pa \cdot m^6/mol^2]$	$b \times 10^5 [m^3/mol]$
H ₂ O	5,536	3,049
O ₂	1,378	3,183
H ₂	0,2476	2,661
N ₂	1,408	3,913

VI.3. Isothermes de Van Der Waals

La représentation des isothermes de Van Der Waals sur le diagramme de Clapeyron (P, V), nous permet de constater les faits suivants (Figure ci-dessous):



Isothermes d'Andrews

Figure 2. Isothermes de Van Der Waals sur le diagramme de Clapeyron

- Le comportement des gaz réels montre qu'ils sont liquéfiables. On parle alors de la température critique T_C caractéristique de chaque gaz.
- Les gaz réels ont un comportement très différent de celui des gaz parfaits. Aux hautes pressions (quelques atmosphères), la loi des gaz parfaits ne permet plus de les décrire. D'où la nécessité d'autres lois plus complexes pour les caractériser. De plus les gaz réels sont liquéfiables à une température inférieure à la température critique T_C (propre au gaz étudié).
- Si $T > T_C$, le fluide se comprime régulièrement en restant à l'état gazeux, s'écarte sensiblement de celle du gaz parfait.
- si $T < T_C$, De G à L palier de liquéfaction, où coexistent les deux états du corps pur: l'état gazeux et l'état liquide. Le milieu est donc hétérogène. La proportion du liquide par rapport à celle du gaz augmente de G à L. : à $V=V_L$, il n'y a plus que du liquide et la liquéfaction est totale

- la courbe en pointillés (gras) est appelée courbe de saturation, en dessous de cette courbe on a toujours un mélange : liquide + gaz, dit mélange humide ou vapeur saturante.
- si $T=T_C$, le palier de liquéfaction horizontal se réduit à un seul point d'inflexion à tangente horizontale (P_C, T_C, V_C), c'est le point critique C.
- Les coordonnées du point critique C sont déterminées par la résolution des trois équations suivantes:

L'équation de V.D.W. au point critique :

$$P_C = \frac{n R T_C}{(V_C - nb)} - a \frac{n^2}{V_C^2} \quad (\text{A})$$

Tangente horizontale :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{V_C, T_C} = 0 \Rightarrow -\frac{n R T_C}{(V_C - nb)^2} + \frac{2an^2}{V_C^3} = 0$$

$$\Rightarrow n R T_C V_C^3 = 2an^2(V_C - nb)^2$$

Point d'inflexion :

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{V_C, T_C} = 0 \Rightarrow \frac{2 n R T_C}{(V_C - nb)^3} - \frac{6an^2}{V_C^4} = 0$$

$$2 n R T_C V_C^4 = 6an^2(V_C - nb)^3 \quad (\text{C})$$

(C)/ (B) donne :

$$2 V_C = 3(V_C - nb) \quad V_C = 3nb \quad (\text{D})$$

La relation (D) dans (B) donne :

$$n R T_C (3nb)^3 = 2an^2(3nb - nb)^2 \quad T_C = \frac{8a}{27bR} \quad (\text{E})$$

En remplaçant (D) et (E) dans (A) on obtient :

$$P_C = \frac{a}{27b^2} \quad (\text{F})$$

On peut calculer a et b :

$$b = \frac{1}{3} \frac{V_C}{n} \quad \text{et} \quad a = 3P_C \left(\frac{V_C}{n}\right)^2$$

Le rayon σ d'une sphère de VDW est donné à partir de la relation :

$$b = \frac{2\pi N_A}{3} \sigma^3 = \frac{1}{3} \frac{V_c}{n}$$

Donc,

$$\sigma = \left(\frac{3b}{2\pi N_A} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{V_c}{2\pi n N_A} \right)^{\frac{1}{3}}$$

On donne, dans le tableau suivant, quelques exemples :

Tableau 2 : Coordonnées critiques et diamètre de Van der Waals pour quelques fluides d'un corps pur

Elément	$T_{éb}$ (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	σ (pm)
H ₂ O	373,15	647,1	220,6	56	229
CH ₃ OH	337,8	512,5	80,8	117	315
CO ₂	194,8	304,1	73,7	94	294
O ₂	90,2	154,6	50,4	73	271
N ₂	77,4	126,2	33,9	90	288
H ₂	20,3	33,0	12,9	65	258
He	4,22	5,19	2,27	57	248