

Chapitre XI : Gaz réels

XI-1 : Introduction :

L'étude de la compressibilité d'un gaz à été faite en premier lieu par **BOYLES** (1622) et **MARIOTTE** (1676) et fut complétée au cours du XIX siècle par de nouveaux expérimentateurs : **REGNAULT** , **NATTERA**, **AMAGA**....

La compressibilité des gaz réels conduit à penser qu'ils sont formés de molécules de petites dimensions séparées par des espaces relativement très grands. Il y a $6,023.10^{23}$ molécules dans 22,4 l à 0° C et 760 mmHg. Le diamètre de ces molécules est de quelques ANGSTROMES ($1\text{Å} = 10^{-10}$ m) (qui représente 10 poissons rouges dans un aquarium de 350 litres).

Dans le domaine de basses pressions et températures, un gaz réel se comporte comme un gaz parfait. La théorie cinétique des gaz nous apprend :

Dans un gaz parfait, il y a moins de molécules par unité de volume que dans un gaz réel. Et on fera l'hypothèse que les molécules d'un gaz parfait sont ponctuelles et les forces d'attraction mutuelles des molécules même très voisines sont faibles, voire même nulles. Alors la pression du gaz (parfait) est uniquement due aux chocs des molécules sur les parois. Cette pression est appelée **pression cinétique**.

Dans le cas d'un gaz parfait, la pression macroscopique est égale à la pression cinétique. Cette pression est donnée par :

$$p = \frac{1}{3} M \frac{U^2}{V} \quad \text{Où} \quad p.v = \frac{1}{3} MU^2$$

Avec : M : la masse molaire du gaz

V : volume molaire.

U : vitesse de molécules.

L'énergie cinétique moyenne de translation des molécules du gaz est :

$$E_c = \frac{1}{2} MU^2 \quad \text{Or} \quad pv = \frac{1}{3} MU^2 \Rightarrow p.v = \frac{2}{3} E_c .$$

En comparant avec l'équation d'état d'un gaz parfait ($P v = RT$) on obtient l'énergie cinétique d'une mole.

$$\left. \begin{array}{l} Pv = RT \\ Pv = \frac{2}{3} E_c \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{E_c = \frac{3}{2} RT}$$

Celle d'une molécule est $e_c = \frac{3}{2} \frac{RT}{A} = \frac{3}{2} K.T$ K: cte de BOLTZMAN $K = \frac{R}{A}$

A : nb d'Avogadro = $6,023.10^{23}$ molécules.

Pour un gaz réel, la pression macroscopique totale est la somme de deux termes :

- La pression cinétique due à l'agitation thermique.
- La pression moléculaires due aux forces intermoléculaires (que l'on note π)

XI-2 : Équations caractéristiques des fluides réels :

XI.2.1 : Equation générale :

La théorie cinétique des gaz amène à remplacer l'équation caractéristique des gaz parfaits $P v = RT$ par une équation générale.

$$(P+\pi) (V-b)=RT \quad (1)$$

Avec :

Π : excès de pression du à l'attraction mutuelle des particules (pression intérieure). La pression au sein de fluide est supérieure à la pression au voisinage de la paroi (tient compte des forces intermoléculaires).

b : le covolume, c'est le volume minimum que peut occuper l'unité de masse du gaz considéré (tient compte du volume propre des molécules ≈ 4 fois)

C.A.D : $b \cong 2 \frac{n\pi.\phi^3}{3} = \frac{16}{3}.n.\pi.r^3$ Avec : n : nombre de molécules.

ϕ : diamètre des molécules $\approx 2 \div 3 \text{ \AA}$

XI.2.2 : Equation de VAN DER WAALS:

A la suite des considérations théoriques VAN DER WAALS à été conduit à poser $\pi = \frac{a}{v^2}$.

Cette pression π est proportionnelle à la masse spécifique (a) des molécules attirantes et celles des molécules attirées. Elle est inversement proportionnelle au carré du volume.

L'équation de VAN DER WAALS devient donc

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2)$$

XI.2.3 : Equation de BERTHELOT.

Elle s'écrit : $\left(P + \frac{\hat{a}}{Tv^2}\right)(v - b) = rT$ avec : $\frac{\hat{a}}{T} = a$ ou $\hat{a} = a T$

XI.2.4 : Autres équations des gaz réels (par ordre de complexité)

a : Equation de CAUSIUS (1880)

S'exprime par : $(v - b) \left[P + \frac{a}{T(v + c)^2} \right] = rT$ Avec :

$$\begin{cases} a = \frac{27r^2T_c^3}{64P_c} \\ b = \frac{3rT_c}{8P_c} - v_c \\ c = v_c - \frac{rT_c}{4P_c} \end{cases}$$

P_c , T_c et v_c sont respectivement pression critique, température critique et volume critique. Voir paragraphe suivant.

Cette équation constitue une amélioration de l'équation de VAN DER WAALS. Elle donne une approximation assez bonne dans le domaine correspondant à :

$$\begin{aligned} v &> 1 v_c \\ P &< 4P_c \\ T &< 2T_c \end{aligned}$$

Mauvaise approximation dans le domaine des gaz à pression et température élevées et dans le domaine des liquides.

b : Equation de REDLICH-KWONG (1949)

$$\boxed{(v-b) \left[P + \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \right] = rT}$$

Avec :

$$a = 0.42748 \frac{r^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{r T_c}{P_c}$$

Basée sur des considérations théoriques et pratiques. Fournit une bonne approximation pour les températures $T > T_c$

Dans les domaines des liquides et du gaz à masse volumique élevée, les résultats quoique moins bons sont satisfaisants.

c : Equation de BERTTIE- BRIDGEMAN (1928).

$$\boxed{P = \frac{rT}{v^2} \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) \left[v - B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{A_0}{v^2} \left(1 - \frac{a}{v} \right)}$$

Les constantes a, b, c, a₀, et B₀ sont déterminées empiriquement à partir des données expérimentales P, v, T

- En général, elle peut être appliquée pour $v > 2v_c$ et $T > 1.5 T_c$
- Elle est meilleure que les équations de VAN DER WAALS et CLAUSIUS.
- Inapplicable dans la région située au voisinage du point critique.

d : Equation de BENIDICT-WEBB-RUBIN (1951).

Equation entièrement empirique qui s'exprime par :

$$\boxed{P = \frac{rT}{V} + \left(B_0 rT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \cdot \frac{1}{V^2} + (brT - a) \cdot \frac{1}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + c \frac{\left(1 + \frac{v}{V^2} \right)}{T^2} \cdot \frac{1}{V^3} \cdot e^{-\frac{v}{V^2}}$$

- Les huit constantes a, b, c, A₀, B₀, C₀, α et γ sont déterminées empiriquement à partir des données expérimentales (P, v, T).
- Destinée à être utilisée pour les hydrocarbures.
- Valable pour les volumes massiques $v > 0.56 v_c$

XI.3 : coordonnées du point critique- équations réduites :

- Pour $T > T_c$, $P \downarrow$ quand $V \uparrow$. Pour une valeur de P, correspond une seule valeur de v qui est le volume réellement occupé par le gaz à cette température et à cette pression.

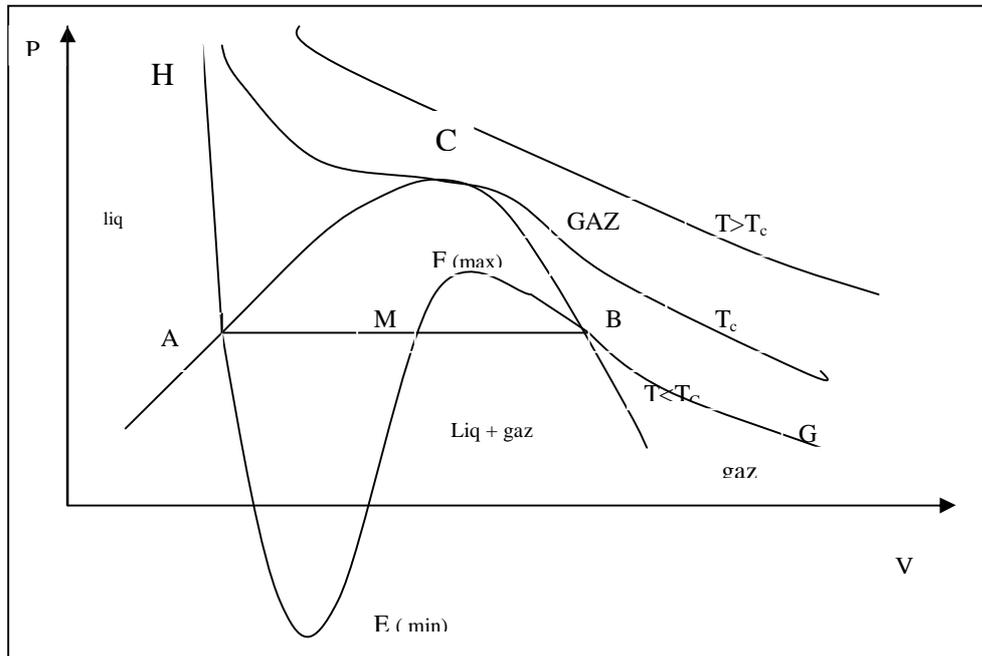
- Pour $T < T_c$, les isothermes présentent un minimum E et un maximum F .

- A une valeur de P, peuvent correspondre 3 valeurs de volumes (3 racines). A mesure de l'accroissement de la température, les 3 racines se confondent fournissant un point d'inflexion sur l'isotherme correspondante où la tangente est parallèle à l'axe des abscisses. Ce point est caractérisé par une pression critique P_C, une température critique T_C et un volume critique V_C.

Physiquement seules les branches BG et AH représentent des états stables du fluide.

BG → état gazeux

AH → état liquide.



- Les états d'équilibre du fluide représentés par des portions AE et BF de l'isotherme sont des états d'équilibre métastables.

AE : correspond au retard de la vaporisation.

BF : correspond au retard de la condensation.

La portion d'isotherme EMF n'est pas observable car elle est relative à des états instables. P et V évoluent dans le même sens.

XI.3.1 : Equation de VAN DER WAALS :

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = rT \quad \text{Équation de VAN DER WAALS.}$$

Calculons les coordonnées du point critique $C(P_c, V_c, T_c)$ en fonction de $(a, b \text{ et } r)$.

- l'équation caractéristique $P = \frac{rT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$
- tangente horizontale en C $\rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0$.
- point d'inflexion en C $\rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0$.

$$\left. \begin{aligned}
 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_c} &= -\frac{r}{(v-b)^2} T_c + \frac{2a}{v^3} = 0 \\
 \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_c} &= \frac{2rT_c}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0
 \end{aligned} \right\} \text{ en C, on a : }$$

$$p_c = \frac{rT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} \dots\dots\dots 1$$

$$\frac{rT_c}{(v_c - b)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \dots\dots\dots 2$$

$$\frac{rT_c}{(v_c - b)^3} = \frac{3a}{V_c^4} \dots\dots\dots 3$$

Divisons (2) par (3) on obtient :

$$v_c - b = \frac{2}{3} v_c \Rightarrow v_c = 3b$$

$$(3) \rightarrow \frac{rT_c}{8b^3} = \frac{3a}{81b^4} \Rightarrow \frac{rT_c}{8b^3} = \frac{a}{27b^4} \Rightarrow T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{rb}$$

$$(1) \rightarrow P_c = \frac{8a}{27rb} \frac{r}{2b} - \frac{a}{9b^2} \Rightarrow P_c = \frac{a}{27b^2}$$

En C, on a :

$$\begin{array}{|l}
 V_c = 3b \\
 T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{rb} \\
 P_c = \frac{a}{27b^2}
 \end{array}
 \Rightarrow
 \begin{array}{|l}
 b = \frac{v_c}{3} \\
 r = \frac{8}{3} \frac{P_c \cdot v_c}{T_c} \\
 a = 3P_c \cdot v_c^2
 \end{array}$$

Les caractéristiques critiques de l'air sont : $T_c=132,6^\circ\text{K}$, $P_c=37,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $V_c=0.0029 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Valeurs des températures et pression critiques de quelques corps :

Corps	Masse molaire	Température (crit)	Pression critique
AIR	28,97	133	37,4
CO ₂	44,01	304,3	73
CO	28,01	133	34,5
H ₂	4,002	5,3	2,26
N ₂	28,02	128,1	33,5
O ₂	32,00	154,4	49,7
H ₂ O	18,016	647,3	218,5
Methane CH ₄	16,04	190,7	40,80
Ethane c ₂ H ₆	30,06	305,4	48,7
Propane c ₃ H ₈	58,12	365	43,3
Butane c ₄ H ₄	58,12	407	38,25

Equation réduite de VANDER WAALS.

Remplaçons dans l'équation de VANDER WAALS, les coefficients a, b et r en fonction des coordonnées critiques P_c , V_c , T_c , nous obtenons :

$$\left(p + 3p_c \frac{V_c^2}{V^2} \right) \left(V - \frac{V_c}{3} \right) = \frac{8}{3} p_c V_c \frac{T}{T_c} ,$$

Divisons les deux membres par $P_c \cdot V_c$

$$\left(\frac{P}{P_c} + 3 \frac{V_c^2}{V^2}\right) \left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8 T}{3 T_c}$$

posons : $\frac{P}{P_c} = \varpi \rightarrow$ *pression – réduite*
 $\frac{V}{V_c} = \varphi \rightarrow$ *volume – réduit*
 $\frac{T}{T_c} = \theta \rightarrow$ *température – réduite*

L'équation réduite de VANDER WALLS devient :

$$\left(\varpi + \frac{3}{\varphi^2}\right) \left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \theta \quad (4)$$

XI.3.2 : Equation de BERTHELOT :

On peut calculer \hat{a} , b et r ; en fonction de (P_c , V_c , T_c) :

$$\begin{aligned} b &= \frac{V_c}{3} \\ \hat{a} &= a T_c = 3 P_c \cdot V_c^2 \cdot T_c \\ r &= \frac{8 P_c V_c}{3 T_c} \end{aligned}$$

En remplaçant dans l'équation de BERTHELOT :

$$\left(P + \frac{\hat{a}}{TV^2}\right)(V - b) = rT, \quad \text{On obtient :} \quad \left(p + \frac{3P_c V_c^2 T_c}{TV^2}\right) \left(V - \frac{V_c}{3}\right) = \frac{8}{3} P_c V_c \frac{T}{T_c}.$$

Divisons par P_c , V_c , ça donne :

$$\left(\frac{P}{P_c} + 3 \frac{V_c^2}{V^2} \cdot \frac{T_c}{T}\right) \left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8 T}{3 T_c},$$

ou $\left(\varpi + 3 \frac{1}{\varphi^2 \theta}\right) \left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \theta \quad (5) \quad \text{Équation réduite de BERTHELOT.}$

Cependant, à la suite d'expériences, BERTHELOT a trouvé une meilleur représentation des résultats expérimentaux pour les gaz réels en dehors du point critique, par l'équation modifiée suivante :

$$\left(\varpi + \frac{16}{3} \frac{1}{\varphi^2 \theta}\right) \left(\varphi - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9} \theta \quad (6) \quad \text{Équation réduite modifiée de BERTHELOT.}$$

Avec cette équation, les constantes \hat{a} , b et r , auront pour valeurs dans l'équation de BERTHELOT.

$$\begin{aligned} \hat{a} &= \frac{16}{3} P_c \cdot V_c^2 \cdot T_c \\ b &= \frac{V_c}{4} \\ r &= \frac{32}{9} P_c \frac{V_c}{T_c} \end{aligned}$$

Il est à rappeler que l'équation réduite modifiée de BERTHELOT, à l'encontre de celle de VAN DER WAALS, n'est pas applicable au point critique et en son voisinage. Par ailleurs, l'équation réduite de BERTHELOT est plus précise que celle de VAN DER WAALS. Elles servira en particulier pour les calculs des correction à apporter aux grandeurs thermodynamiques des gaz parfaits.

XI.4 : Calcul des grandeurs thermodynamiques :

X.4.1 : Expression mathématique des principes.

* La différentielle de l'énergie interne d'un système s'écrit donc sous la forme :

$$\left\{ \begin{aligned} dU = \delta w + \delta Q = \sum_{i=1}^n A_i dx_i = A_1 dx_1 + A_2 dx_2 + \dots \end{aligned} \right. \quad (7)$$

$$\left\{ \begin{aligned} dU = \frac{\partial u}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial u}{\partial x_2} dx_2 + \dots \end{aligned} \right. \quad (8)$$

(7) et (8) donnent : $A_1 = \frac{\partial U}{\partial x_1}$ $A_2 = \frac{\partial U}{\partial x_2}$ De la :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial A_1}{\partial x_2} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial A_2}{\partial x_1} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x_2 \partial x_1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{\partial A_1}{\partial x_2} = \frac{\partial A_2}{\partial x_1} \dots \quad (9)$$

* La différentielle de l'entropie s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \begin{aligned} dS = \frac{\delta Q}{T} = B_1 dx_1 + B_2 dx_2 + \dots \end{aligned} \right. \quad (10)$$

$$\left\{ \begin{aligned} dS = \frac{\partial S}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial S}{\partial x_2} dx_2 + \dots \end{aligned} \right. \quad (11)$$

(10) et (11) donne : $B_1 = \frac{\partial S}{\partial x_1}$ $B_2 = \frac{\partial S}{\partial x_2}$ De la :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial B_1}{\partial x_2} &= \frac{\partial^2 S}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_1} &= \frac{\partial^2 S}{\partial x_2 \partial x_1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial B_1}{\partial x_2} = \frac{\partial B_2}{\partial x_1}} \dots \quad (12)$$

XI.4.2 : Application physique.

$$\left\{ \begin{aligned} \delta W &= -Pdv & dU &= CvdT + (l - P)dv \\ \delta Q &= CvdT + ldv & dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv \\ dU &= \delta W + \delta Q \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (l - P) = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial(l-P)}{\partial T} \right)_v \quad \text{ou} \quad \boxed{\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v} \dots\dots\dots (13)$$

$$\left. \begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v}{T} .dT + \frac{l}{T} .dv \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T dv \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} \frac{C_v}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \\ \frac{l}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left[\frac{\partial \left(\frac{C_v}{T} \right)}{\partial v} \right]_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{l}{T} \right)}{\partial T} \right]_v \Rightarrow$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = \frac{\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v T - l}{T^2} = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v \frac{1}{T} - \frac{l}{T^2} \quad \text{En simplifiant par T, on obtient :}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v - \frac{l}{T}} \dots\dots\dots(14)$$

En comparant (13) et (14), on obtient : $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{l}{T}$ ou $\boxed{l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v}$ (15)

Or comme nous l'avons vu dans le chapitre III, $h = l \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$ ce qui donne :

$$h = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

Or $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P} = -\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ (Formule (5), § II, chap III) ce qui donne :

$$\boxed{h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P} \dots\dots\dots(16)$$

XI.4.3 : Calcul de l'énergie interne massique.

a- Gaz de VAN DER WAALS.

$$\left\{ \begin{aligned} dU &= C_v + (l-P)dv \\ l &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \end{aligned} \right. \Rightarrow dU = C_v .dT + \left[T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

Or d'après VAN DER WAALS, $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{r}{v-b}$

d'où $dU = C_v .dT + \underbrace{\left(\frac{rT}{v-b} - P \right)}_{= \frac{a}{v^2}} .dv = C_v .dT + a \frac{dv}{v^2}$

En supposant $C_v \approx cte$, on a : $\boxed{U = C_v .T - \frac{a}{v} + cte}$ (17) Energie interne pour un gaz de VAN DER WAALS.

Ou,

$$\Delta U = C_v \cdot \Delta T - \frac{a}{\Delta v}$$

B - Gaz de BERTHELOT.

Equation de BERTHELOT : $\left(P + \frac{\dot{a}}{T \cdot v^2}\right)(v - b) = rT \Rightarrow P = \frac{rT}{v - b} - \frac{\dot{a}}{T \cdot v^2}$

La relation de CLAPYRON $l = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$ donne :

$$l = T \left(\frac{r}{v - b} + \frac{\dot{a}}{T^2 \cdot v^2} \right) = \frac{rT}{v - b} + \frac{\dot{a}}{T \cdot v^2} \dots\dots\dots (18)$$

$$dU = C_v \cdot dT + (l - P) \cdot dv \dots\dots\dots (19)$$

Remplaçons (18) dans (19), On obtient : $dU = C_v \cdot dT + \left(\underbrace{\frac{rT}{v - b} - P}_{=\frac{\dot{a}}{T \cdot v^2}} + \frac{\dot{a}}{T \cdot v^2} \right) dv = C_v \cdot dT + \frac{2\dot{a}}{T \cdot v^2} \cdot dv \Rightarrow$

$$U = \int C_v \cdot dT + \int \frac{2\dot{a}}{T \cdot v^2} dv + cte \quad \text{Si } C_v \approx cte, \text{ on obtient : } U = C_v \cdot T - \frac{2\dot{a}}{T \cdot v} + cte \dots\dots\dots (20)$$

XI.4.4 : Calcul de l'entropie massique.

$$\delta Q = C_v \cdot dT + l \cdot dv = C_v + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \cdot dv \quad \text{pour un fluide homogène}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \cdot dv \dots\dots\dots (21)$$

Equation de VAN DER WAALS.

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = rT \Rightarrow P = \frac{rT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = \frac{r}{v - b} \quad \text{d'où (21) donne :}$$

$$dS = C_v \cdot \frac{dT}{T} + \frac{r}{v - b} \cdot dv \quad \text{Si } C_v \approx cte, \text{ on a : } S = C_v \ln T + r \ln(v - b) + cte \dots\dots\dots (22)$$

Evolution isentropique $\Rightarrow S = cte \Rightarrow C_v \ln T + r \ln(v - b) = cte$ ou

$$\ln T^{C_v} + \ln(v - b)^r = \ln T^{C_v} \cdot (v - b)^r = cte \quad \text{ou} \quad T \cdot (v - b)^{\frac{r}{C_v}} = cte \dots\dots\dots (23)$$

Ainsi, toute évolution isentropique satisfera pour un gaz de VAN DER WAALS la relation.

$$T \cdot (v - b)^{\frac{r}{C_v}} = cte$$

XI.4.5 : Calcul de l'enthalpie massique

$$dH = \delta W_T + \delta Q = v dP + C_p dT + h dP = C_p dT + (h + v) dP$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = h + v$$

Or, $h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

L'équation de VAN DER WAALS s'écrit :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = rT \Rightarrow v - b = \frac{rT}{P + \frac{a}{v^2}} \Rightarrow$$

$$v = \frac{rT}{P + \frac{a}{v^2}} + b = \frac{rT}{P \left(1 + \frac{a}{Pv^2}\right)} + b = \frac{rT}{P} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{a}{Pv^2}\right)} + b$$

Or, d'après la relation approchée $\frac{1}{1 + \varepsilon} \approx 1 - \varepsilon$ si ε petit.

D'où : $v = \frac{rT}{P} \left(1 - \frac{a}{Pv^2}\right) + b$ or, $\frac{a}{P.v^2} = \frac{aP}{P^2.v^2}$ et en première approximation, $P^2.v^2 \approx r^2.T^2$

$$\Rightarrow v = \frac{rT}{P} \left(1 - \frac{aP}{r^2.T^2}\right) + b = \frac{rT}{P} - \frac{arTP}{r^2.PT^2} + b \rightarrow v = \frac{rT}{P} - \frac{a}{rT} + b \dots\dots\dots(24)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{r}{P} + \frac{a}{rT^2} \dots\dots\dots(25)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{rT}{P} - \frac{a}{rT} + b - T \cdot \frac{r}{P} - \frac{Ta}{rT^2} \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\frac{a}{rT} - \frac{a}{rT} + b = b - \frac{2a}{rT}$$

$$\Rightarrow dH = C_p \cdot dT + \left(b - \frac{2a}{rT}\right) dP \Rightarrow H = \int dH = \int C_p \cdot dT + \int \left(b - \frac{2a}{rT}\right) dP + Cte$$

$$\Delta H = \int_1^2 dH = \int_1^2 C_p + \int_2^1 \left(b - \frac{2a}{rT}\right) \cdot dP \dots\dots\dots(26)$$

XI.5 : Equations de VIRIEL et facteur de compressibilité.

X.5.1 :Equations de viriel

L'équation d'état relative à une mole de gaz réel peut être représentée par un développement du produit P.V/RT,

- Soit en fonction du volume v du gaz : $\frac{P.v}{RT} = 1 + \frac{A}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \dots\dots\dots$ (27)

- Soit en fonction de la pression P du gaz : $\frac{P.v}{RT} = 1 + \bar{A}P + \bar{B}P^2 + \bar{C}P^3 + \dots(28)$

Ces deux équations $\frac{P.v}{RT} = f\left(\frac{1}{v}\right)$ et $\frac{P.v}{RT} = f(P)$ portent le nom **d'équations de VIRIEL**.

Généralement on se limitera aux trois premiers termes du développement. Il est à noter que les coefficients $A, \bar{A}, B, \bar{B}, C$ et \bar{C} sont fonction de la température.

a : Equation de VAN DER WAALS.

* $\frac{P.v}{RT} = f\left(\frac{1}{v}\right)$

L'équation de VAN DER WAALS s'écrit :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \dots\dots(29)$$

Le développement de l'équation de VAN DER WAALS donne :

$$P.v = RT - \frac{a}{v} + Pb + \frac{a.b}{v^2} \dots\dots(30)$$

Remplaçons (29) dans (30)

$$P.v = RT - \frac{a}{v} + \left(\frac{RTb}{v - b} - \frac{a.b}{v^2}\right) + \frac{a.b}{v^2}$$

$$P.v = RT - \frac{a}{v} + \frac{RT.b}{v - b} = RT \left(1 + \frac{b}{v - b} - \frac{a}{RT.v}\right) \dots\dots\dots(31)$$

$\frac{b}{v - b} = \frac{b}{v \left(1 - \frac{b}{v}\right)}$ or d'après la relation approchée $\frac{1}{1 + \varepsilon} = 1 - \varepsilon$ si ε est petit

$$\Rightarrow \frac{b}{v - b} \approx \frac{b}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right) = \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} \dots\dots\dots(32)$$

Remplaçons (32) dans (31) $\Rightarrow P.v = RT \left(1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} - \frac{a}{RT.v}\right) = RT \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2}\right]$

ou $\boxed{\frac{P.v}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{v} + b^2 \cdot \frac{1}{v^2}} \dots\dots\dots(33)$

Les coefficients de VIRIEL sont donc : $A = b - \frac{a}{RT}$ $B = b^2$ avec : $a = 3P_c.v_c^2$ et $b = \frac{v_c}{3}$

* $\frac{P.v}{RT} = f(P)$

VAN DER WAALS $\rightarrow \left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \Rightarrow v - b = \frac{RT}{P + \frac{a}{v^2}} \Rightarrow$

$$v = \frac{RT}{P + \frac{a}{v^2}} + b = \frac{RT}{P \left(1 + \frac{a}{Pv^2}\right)} + b = \frac{RT}{P} \frac{1}{1 + \frac{a}{Pv^2}} + b = \frac{RT}{P} \left(1 - \frac{a}{Pv^2}\right) + b$$

$$v = \frac{RT}{P} \left(1 - \frac{a}{Pv^2} + \frac{bP}{RT}\right) \quad \text{Or, } \frac{a}{Pv^2} = \frac{a.P}{P^2.v^2}$$

et en première approximation : $P^2.v^2 = r^2.T^2 \Rightarrow$

$$v = \frac{RT}{P} \left(1 - \frac{aP}{R^2T^2} + \frac{bP}{RT}\right) \Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{P}{RT} \left(\frac{1}{1 - \frac{aP}{R^2T^2} + \frac{bP}{RT}}\right) = \frac{P}{RT} \left(1 + \frac{aP}{R^2T^2} - \frac{bP}{RT}\right)$$

Soit :

$$\frac{1}{v} = \frac{p}{RT} \left(1 + \frac{a}{R^2T^2}P - \frac{b}{RT}.P\right) \quad (34)$$

En remplaçant (34) dans (30), on obtient :

$$Pv = RT - \frac{aP}{RT} \left(1 + \frac{a}{R^2T^2}P - \frac{bP}{RT}\right) + Pb + \frac{abP^2}{R^2T^2} \left(1 + \frac{a}{R^2T^2}P - \frac{b}{RT}P\right)^2$$

En se limitant aux termes du second degré en P, on obtient :

$$Pv = RT - \frac{aP}{RT} - \frac{a^2P^2}{R^3T^3} + \frac{abP^2}{R^2T^2} + bP + \frac{ab}{R^2T^2}P^2$$

$$Pv = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P + \frac{2ab}{R^2T^2}P^2 - \frac{a^2}{R^3T^3}P^2$$

$$Pv = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P + \frac{2a}{R^2T^2} \left(b - \frac{a}{2RT}\right)P^2$$

$$Pv = RT \left[1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right)P + \frac{2a}{R^3T^3} \left(b - \frac{a}{2RT}\right)P^2\right]$$

$$\text{Ou : } \boxed{\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{\left(b - \frac{a}{RT}\right)}{RT}.P + \frac{2a}{R^3T^3} \left(b - \frac{a}{2RT}\right).P^2} \quad \dots\dots(35)$$

Les coefficients de VIRIEL sont donc :

$$\bar{A} = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad \bar{B} = \frac{2a}{R^3T^3} \left(b - \frac{a}{2RT}\right)$$

b-.Equation de BERTHELOT.

A partir de l'équation $\left(P + \frac{\dot{a}}{T.v^2}\right)(v-b) = RT$ et en faisant le même raisonnement que pour le cas de l'équation de VAN DER WAALS, on obtient :

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \left(b - \frac{\dot{a}}{RT^2} \right) \cdot \frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2} \quad \dots\dots(36)$$

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{b - \frac{\dot{a}}{RT^2}}{RT} \cdot P + \frac{2\dot{a}}{R^3T^4} \left(b - \frac{\dot{a}}{2RT^2} \right) \cdot P^2 \quad \dots\dots (37)$$

Les coefficients de VIRIEL sont donc :

$$A = b - \frac{\dot{a}}{RT^2} \quad B = b^2 \quad \bar{A} = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{\dot{a}}{RT^2} \right) \quad \bar{B} = \frac{2\dot{a}}{R^3T^4} \left(b - \frac{\dot{a}}{2RT^2} \right)$$

XI.5.2 :Facteur de compressibilité.

L'équation d'état des gaz réels peut également être utilisée sous la forme très générale $P.v = Z.RT$

Z est appelé coefficient ou facteur de compressibilité.

$$\text{Soit : } P_c \cdot v_c \cdot \underbrace{\left(\frac{P}{P_c} \right)}_{\varpi} \cdot \underbrace{\left(\frac{v}{v_c} \right)}_{\varphi} = Z \cdot r \cdot T_c \cdot \underbrace{\left(\frac{T}{T_c} \right)}_{\theta} \Rightarrow \frac{P_c \cdot v_c}{RT_c} = Z \cdot \frac{\theta}{\varpi \cdot \varphi} = Z_c \Rightarrow \boxed{Z = Z_c \cdot \frac{\varpi \cdot \varphi}{\theta}} \quad \dots\dots(38)$$

D'après la loi des états indépendants, la valeur de Zc devrait être la même pour tous les gaz. En réalité, cette propriété, n'est pas rigoureusement vérifiée. Néanmoins, dans la plupart des applications pratiques, l'équation donne une approximation suffisante.

Fin du chapitre