

## Chapitre 6

# Description des fluides réels

### Sommaire

6.1	Isothermes d'un fluide réel . . . . .	116
6.2	Modèle de van der Waals . . . . .	120
6.3	Autres équations de gaz réels . . . . .	127
6.4	Détentes d'un gaz . . . . .	128

Dans le cas d'un gaz parfait, la pression se réduit à la pression cinétique et les forces entre les molécules sont négligées. La loi des gaz parfaits ne s'applique aux fluides réels que de manière asymptotique, dans le domaine des grandes dilutions.

## 6.1 Isothermes d'un fluide réel

### 6.1.1 Représentation de Clapeyron

La *représentation de Clapeyron* (§ 1.4.2) permet de distinguer plusieurs comportements d'un gaz réel selon la valeur de sa température  $T$  (figure 6.1) :

1. Si la température est supérieure à une température critique  $T_c$ , la pression du gaz croît sans singularité. La courbe s'écarte toutefois de la loi de Boyle-Mariotte (2.12) sauf aux grandes valeurs de  $V$  ou l'on retrouve le comportement d'un gaz parfait
2. Si la température est inférieure à  $T_c$ , on observe le phénomène de *liquéfaction* : en dessous d'une valeur  $V_g$  du volume, le gaz se liquéfie. La proportion de liquide augmente à mesure que le volume se rapproche d'une valeur  $V_\ell$ , en dessous de laquelle il n'y a plus que du liquide. La pression demeure constante de  $V_g$  à  $V_\ell$  sur le *palier de liquéfaction*
3. La *température critique*  $T_c$  constitue un cas limite. Cette isotherme présente sur le diagramme de Clapeyron un point d'inflexion à tangente horizontale : le *point critique*. Les coordonnées  $(V_c, p_c)$  de ce point sont le *volume* et la *pression critiques*

Quand on fait varier la température, les extrémités du palier de liquéfaction décrivent la *courbe de saturation* (figure 6.1) qui délimite le *domaine de coexistence*, les points à l'intérieur de cette courbe représentant les états où coexistent le liquide et le gaz. Toute la partie extérieure à cette courbe est occupée par un état dit *fluide*.

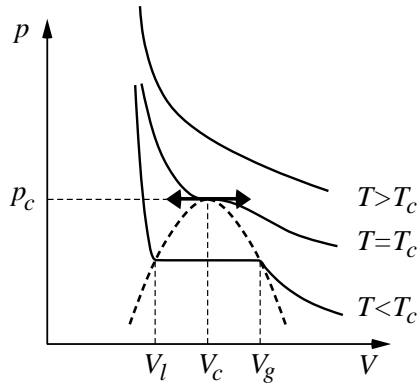


FIGURE 6.1 – Réseau d'isothermes du diagramme de Clapeyron pour un fluide réel. En pointillés, la courbe de saturation

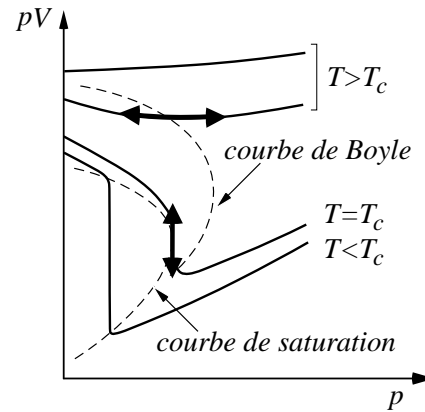


FIGURE 6.2 – Réseau d'isothermes du diagramme d'Amagat pour un fluide réel. En pointillés, la courbe de saturation et la courbe de Boyle

La valeur de  $T_c$  dépend du gaz considéré. Par exemple, on a  $T_c = 152\text{ °C}$  pour le butane. Il est donc possible de liquéfier du butane à température ambiante en le comprimant : le butane en bouteille est liquide. Par contre,  $T_c = -147\text{ °C}$  pour l'azote. Les bouteilles d'azote comprimé contiennent donc du gaz.

### 6.1.2 Représentation d'Amagat

La *représentation d'Amagat* (§ 1.4.2) met particulièrement bien en évidence les écarts à la loi des gaz parfaits pour lesquels les isothermes doivent être des droites horizontales (figure 6.2). Quand la pression tend vers zéro, le gaz tend vers l'état parfait et l'ordonnée  $pV$  à l'origine est proportionnelle à la température absolue  $T$  du fluide. On peut distinguer plusieurs zones par leur température :

- à très haute température,  $pV$  est une fonction monotone croissante de  $p$  : le fluide est moins compressible qu'un gaz parfait
- à des températures plus basses,  $pV$  est une fonction de  $p$  qui présente un minimum. Au voisinage de ce minimum,  $pV$  varie peu et le fluide se comporte comme un gaz parfait. Cette valeur minimale de  $pV$  (à  $T$  constant) est inférieure à  $nRT$ . Le lieu des minima de  $pV$  est une courbe d'allure parabolique, appelée *courbe de Boyle* (figure 6.2)
- à la température critique  $T_c$ , et uniquement à cette température, l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente verticale
- aux températures inférieures à  $T_c$ , les isothermes comprennent un palier de liquéfaction vertical. L'ensemble des extrémités de ces paliers forme la *courbe de saturation*

### 6.1.3 Diagramme de compressibilité - Principe des états correspondants

Pour un gaz, on appelle *facteur de compressibilité* le nombre  $Z$  sans dimension défini par :

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \quad (6.1)$$

où  $V_m = V/n$  représente le *volume molaire*. On a évidemment  $Z = 1$  pour un gaz parfait.

On peut définir pour tout fluide la *pression réduite*  $p_r$ , le *volume réduit*  $V_r$  et la *température réduite*

$T_r$  respectivement par :

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (6.2)$$

Deux fluides ayant les mêmes coordonnées réduites ( $p_r$ ,  $V_r$ ,  $T_r$ ) sont dits dans des *états correspondants*.

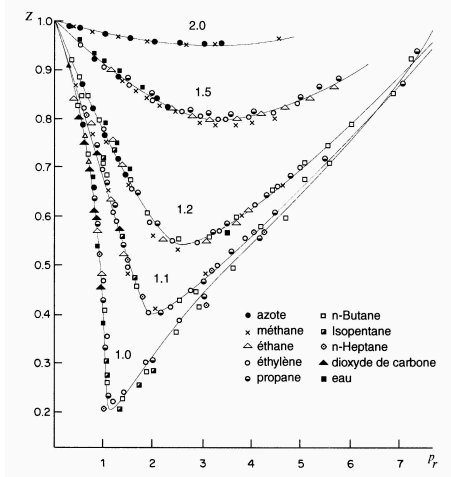


FIGURE 6.3 – Facteur de compressibilité réduite  $Z_r$  de divers fluides en fonction de la pression réduite  $p_r$  pour plusieurs valeurs de la température réduite  $T_r$  (figure extraire de [32])

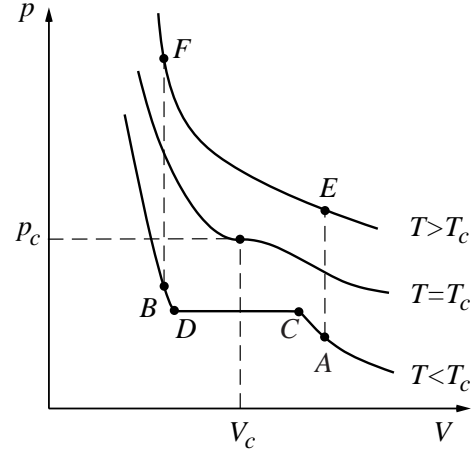


FIGURE 6.4 – Passage continu de A à B de l'état gazeux à l'état liquide illustré dans le diagramme de Clapeyron (voir texte)

Expérimentalement, on a observé que pour de nombreux gaz, le facteur de compressibilité réduite  $Z_r(p_r, T_r)$  est indépendant de la nature du gaz (voir le *diagramme de compressibilité* sur la figure 6.3). C'est ce que l'on appelle le *principe des états correspondants*<sup>1</sup>. Le diagramme de compressibilité est utile pour calculer rapidement les propriétés approchées des gaz réels. Par exemple, on peut l'utiliser pour calculer le volume massique  $v$  du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  à  $T = 37^\circ\text{C}$  sous 55 atm. Pour ce gaz, on a  $p_c = 72,9$  atm et  $T_c = 304,2$  K. On en déduit  $T_r = 1,02$  et  $p_r = 0,755$ . Le diagramme de compressibilité donne  $Z \approx 0,7$  d'où l'on tire :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{Z R T}{p M} = \frac{0,7 \times 8,31 \times 310}{55 \times 10^5 \times 44 \times 10^{-3}} = 7,45 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

d'où une correction de 30% par rapport au modèle du gaz parfait avec lequel on aurait eu  $v = RT/pM = 10,64 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Une bonne utilisation des courbes de la figure 6.3 conduit à des erreurs pouvant être inférieures à 5%.

#### 6.1.4 Continuité entre l'état liquide et l'état gazeux

Comme on le verra au chapitre 7, la structure du réseau des isothermes permet un passage continu entre l'état gazeux et l'état liquide. On considère les deux états A et B de la figure 6.4. On peut passer de A (état gazeux) à B (état liquide) de deux façons différentes :

1. La base théorique de ce principe utilise des potentiels d'interaction de paires pouvant se mettre sous la forme  $\phi(r) = a f(b/r)$  où  $a$  et  $b$  sont deux constantes. La théorie des états correspondants démontre que les corps dont le potentiel de paires peut se mettre sous cette forme ont des équations d'état analogues et peuvent être représentées de manière universelle par la même équation réduite. Le potentiel de Lennard-Jones (2.25) rentre dans cette classe de potentiels de paires.

- en suivant l'isotherme  $ACDB$ , c'est à dire en comprimant à température constante. Le palier de liquéfaction  $CD$  représente un processus discontinu. Les états du palier sont des états à deux phases où coexistent le liquide et le gaz
- en suivant le chemin  $AEFB$  qui contourne le point critique. On va de  $A$  à  $E$  en chauffant à volume constant, de  $E$  à  $F$  en comprimant à température constante et de  $F$  à  $B$  en refroidissant à volume constant. Sur chacune de ces étapes, le fluide est continuellement resté homogène. On se retrouve en  $B$  sans qu'aucune propriété du fluide n'ait subi de discontinuité

Cette possibilité de passage continu de l'état gazeux à l'état liquide rend les termes *gaz* et *liquide* assez imprécis. C'est pour cela que l'on parle de *fluide*.

### 6.1.5 Exemples de gaz réel

La courbe obtenue lors de la compression isotherme d'un gaz réel (par exemple figure 6.5) s'écarte du modèle du gaz parfait. La pression du gaz réel est toujours inférieure à celle du gaz parfait et l'écart avec le modèle du gaz parfait augmente avec la pression. Pour les grandes dilutions, l'écart devient négligeable et le modèle du gaz parfait représente bien la réalité expérimentale<sup>2</sup>. Ceci est également visible sur la figure 6.6 représentant le diagramme d'Amagat du  $\text{CO}_2$ . De manière générale, le comportement d'un gaz s'écarte d'autant plus de celui d'un gaz parfait que sa température diminue et que sa pression augmente.

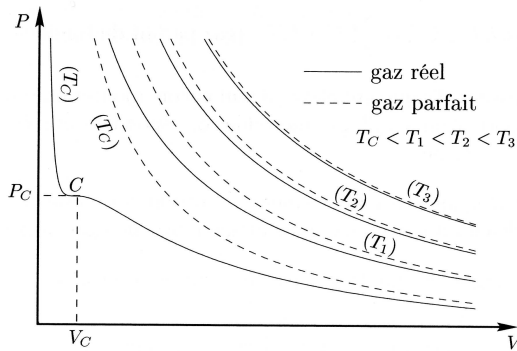


FIGURE 6.5 – Isothermes typiques d'un gaz parfait et d'un gaz réel (figure extraite de [37, page 72])

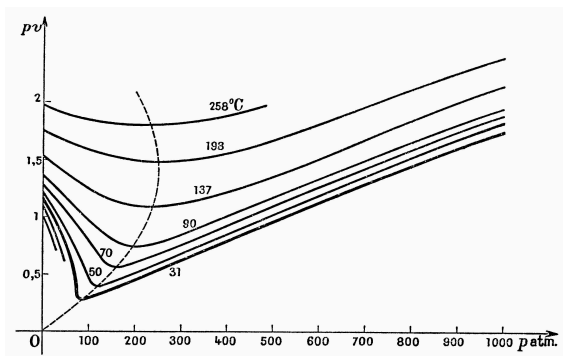


FIGURE 6.6 – Diagramme d'Amagat du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  (d'après les travaux originaux d'Amagat). L'unité choisie pour  $pV$  est la valeur limite obtenue à  $0^\circ\text{C}$  pour une pression nulle. La courbe de Boyle est représentée en pointillés

Ces variations du comportement des gaz par rapport au modèle des gaz parfaits se traduisent par des variations des capacités calorifiques et du coefficient  $\gamma$  des gaz par rapport à leur valeur calculée dans le cadre de ce modèle. La table 6.1 donne des exemples d'écarts mesurés.

<sup>2</sup>. On pourrait également citer le cas de l'azote  $\text{N}_2$  pour lequel l'écart entre  $pV$  et  $nRT$  est voisin de 0.5% pour  $p \approx 1$  atm, et vaut environ 100% pour  $p \approx 1000$  atm.

	T = 92 K	T = 292 K
<b>Azote</b> N <sub>2</sub>	1,419 (+ 1,4%)	1,398 (− 0,14 %)
<b>Oxygène</b> O <sub>2</sub>	1,404 (+ 0,3 %)	1,398 (− 0,14 %)

TABLE 6.1 – Valeur du coefficient  $\gamma$  des gaz et écart par rapport à sa valeur théorique calculée dans le modèle du gaz parfait (1,4 dans cette gamme de température) pour quelques gaz

Un autre exemple de gaz réel est donné sur la figure 6.7 où sont représentées les isothermes de l'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub>. Sa température critique relativement basse en fait un bon candidat pour une étude en salle de TP !

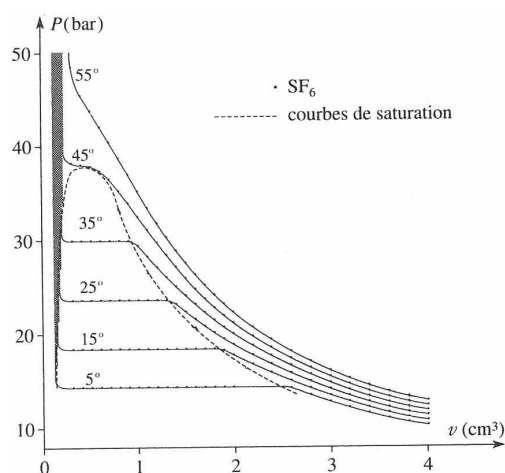


FIGURE 6.7 – Isothermes expérimentales de l'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub> pour lequel la température critique vaut  $T_c = 40,5$  °C et la pression critique  $p_c \approx 37$  bars

### Exercice 6.1 : Gaz suivant les deux lois de Joule

Montrer qu'un gaz qui suit les deux lois de Joule est un gaz parfait

## 6.2 Modèle de van der Waals

On peut essayer de corriger les limites du modèle des gaz parfaits décrites au § 2.4 et au § 6.1.5 en ajoutant à l'équation d'état deux termes correctifs dus à la dimension finie des molécules et à la pression moléculaire. La plus célèbre de ces corrections amène à l'équation de **van der Waals** décrite dans ce chapitre. Dans le cadre de ce modèle, les corrections par rapport à la loi des gaz parfaits sont :

- *dimension finie des molécules* : lorsque la pression devient très grande (ou de manière équivalente lorsque la température tend vers zéro),  $pV = nRT$  fait tendre le volume vers zéro. On peut rendre compte de l'existence d'un volume incompressible minimal en remplaçant  $V$  par  $V - nb$ . La constante  $b$ , appelée *covolume molaire*, dépend du gaz et a la dimension d'un volume molaire. Elle traduit la partie inaccessible du volume réel  $V$  et les interactions répulsives à courte distance décrite au § 2.4.
- *pression moléculaire* : la pression globale  $p$  peut se décomposer en deux termes  $p_c$  et  $p_m$  correspondant respectivement à la pression cinétique  $p_c = nRT/V$  et à un terme dû à la *pression moléculaire*  $p_m$  qui traduit les interactions entre molécules. La pression cinétique  $p_c$  reste donnée par la loi des gaz parfaits. La pression moléculaire  $p_m$  doit être proportionnelle au nombre de paires de molécules  $N(N-1)/2 \approx N^2 = (n\mathcal{N}_A)^2$ . Comme les interactions entre molécules sont attractives, la pression moléculaire doit être négative et diminuer la pression cinétique. On doit donc avoir  $p_m \propto -n^2$ .

### 6.2.1 Equation de van der Waals

En tenant compte à la fois des corrections de covolume et de pression moléculaire, **van der Waals** a proposé en 1873 l'équation d'état suivante relative à  $n$  moles :

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad \text{soit} \quad \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT \quad (6.3)$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes caractéristiques du fluide et  $V_m = V/n$  le volume molaire. Le *covolume molaire*  $b$  correspond au volume d'une mole de sphères dures de rayon  $\sigma$ , soit  $b = \mathcal{N}_A \times 4\pi\sigma^3/3$ . La mesure de  $b$  permet donc d'extraire le rayon  $\sigma$  des molécules du gaz dans un modèle de sphères dures. La table 6.2 donne les valeurs des coefficients  $a$ ,  $b$  et  $\sigma$  pour quelques gaz.

	a	b	$\sigma$
<b>Hydrogène</b> H <sub>2</sub>	2,48 10 <sup>-2</sup>	2,66 10 <sup>-5</sup>	2,76
<b>Hélium</b> He	3,44 10 <sup>-3</sup>	2,37 10 <sup>-5</sup>	2,66
<b>Azote</b> N <sub>2</sub>	1,30 10 <sup>-1</sup>	3,91 10 <sup>-5</sup>	3,14
<b>Oxygène</b> O <sub>2</sub>	1,38 10 <sup>-1</sup>	3,18 10 <sup>-5</sup>	2,93

TABLE 6.2 – Constantes de van der Waals  $a$  (en J m<sup>3</sup> mol<sup>-2</sup>) et  $b$  (en m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) et diamètres  $\sigma$  des molécules (en 10<sup>-10</sup> m) pour quelques gaz

### 6.2.2 Energie interne

On peut réécrire l'équation d'état (6.3) d'un gaz de van der Waals sous la forme :

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (6.4)$$

d'où :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

D'après (5.49), on en déduit l'expression du 1<sup>er</sup> coefficient de Clapeyron :

$$\ell = p + \frac{n^2 a}{V^2} \quad (6.5)$$

La relation (5.50) s'écrit ici :

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (6.6)$$

ce qui montre que  $C_V$  ne dépend que de la température. On supposera dans la suite de ce paragraphe que  $C_V$  reste constant. On déduit de (6.5) l'expression de l'énergie interne à l'aide de  $dU = C_V dT + (\ell - p) dV$  qui s'écrit ici :

$$dU = C_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV \quad \text{soit encore} \quad U_{VdW} = U_{GP} - \frac{n^2 a}{V} \quad (6.7)$$

L'énergie interne d'un gaz de van der Waals comprend, en plus du terme d'énergie cinétique des molécules venant du gaz parfait, un terme correctif dû à l'énergie potentielle des forces d'attraction moléculaires, caractérisé par la constante  $a$  de l'équation d'état. A température constante, l'énergie décroît avec le volume. On peut interpréter ceci en notant que l'énergie interne est la somme de l'énergie cinétique d'agitation et de l'énergie potentielle d'interaction (dont on peut prendre l'origine à l'infini). Les forces d'interaction sont attractives donc l'énergie potentielle doit devenir de plus en plus négative lorsque la distance entre les molécules diminue<sup>3</sup>.

### 6.2.3 Entropie

Le 1<sup>er</sup> coefficient de Clapeyron (6.5) permet d'obtenir l'expression de l'entropie à l'aide de (5.41) :

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{n R}{V - n b} dV \quad (6.8)$$

Si l'on suppose la capacité calorifique  $C_V$  constante, cette relation s'intègre pour donner :

$$\Delta S = C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + n R \ln \left( \frac{V_2 - n b}{V_1 - n b} \right) \quad (6.9)$$

au cours d'une transformation allant d'un état (1) vers un état (2). L'entropie d'un gaz de van der Waals est la même que celle d'un gaz parfait, à condition de considérer le volume  $V - n b$  réellement occupé par le gaz (4.24).

---

3. On peut réécrire la contribution des forces d'attraction moléculaires à l'énergie interne sous la forme :

$$-n^2 \frac{a}{V} = -\frac{N^2}{\mathcal{N}_A^2} \frac{a}{V} = -N \frac{N}{V} \frac{a}{\mathcal{N}_A^2} \quad \text{d'où} \quad e_p = -\frac{N}{V} \frac{a}{\mathcal{N}_A^2}$$

en appelant  $e_p$  l'énergie potentielle moyenne d'interaction par molécule. D'après son expression, c'est une quantité intensive ce qui peut paraître surprenant car en doublant le nombre  $N$  de molécules, on pourrait s'attendre à voir  $e_p$  doubler puisqu'une molécule aurait des interactions avec deux fois plus de molécules.

En réalité, tout se passe comme si une molécule donnée n'interagissait qu'avec les seules molécules situées dans sa *sphère d'influence* de rayon  $\rho$  car l'énergie potentielle d'interaction décroît rapidement avec la distance intermoléculaire  $r$  (§ 2.4). Une molécule n'interagira donc qu'avec  $N/V \times 4\pi\rho^3/3$  molécules, qui est intensif et indépendant de la taille totale du système. Il est donc logique que  $e_p$  soit intensif. On voit sur cet exemple que la notion de sphère d'influence est implicite dans la théorie de van der Waals.

### 6.2.4 Forme des isothermes

La figure 6.8 représente les isothermes de van der Waals calculées à partir de l'équation d'état (6.3) pour diverses températures. On observe trois comportements différents selon la température :

- $T > T_c$  : la pression et le volume sont reliés par une loi monotone qui est qualitativement en accord avec les courbes expérimentales décrites sur la figure 6.1
- $T = T_c$  : cette valeur de température correspond à la seule isotherme pour laquelle il n'y ait qu'un unique point d'inflexion à tangente horizontale
- $T < T_c$  : les isothermes présentent un minimum  $E$  et un maximum  $C$  (figure 6.9) : il existe donc une région où le modèle fournit trois valeurs possibles pour le volume à une pression  $p$  donnée ( $p(E) < p < p(C)$ ).

Les états stables de la transformation isotherme  $A \rightarrow G$  sont  $AB$  pour la phase gazeuse et  $FG$  pour la phase liquide. Le trajet  $BDF$  correspond au palier de liquéfaction décrit au § 6.1.1. Comme on le verra au § 7.2, les transitions  $BC$  et  $FE$  sont des *retards aux transitions de phase* et correspondent à des états *métastables*. Les états situés sur  $EDC$  correspondent à un équilibre instable<sup>4</sup>.

On appelle *spinodale* la limite de stabilité du fluide. Elle correspond pour un fluide de van der Waals à la courbe décrite par les points  $E$  et  $C$  pour toutes les températures.

Le lieu des points  $B$  et  $F$  décrit la courbe d'équilibre liquide - vapeur est parfois appelé *binodale*

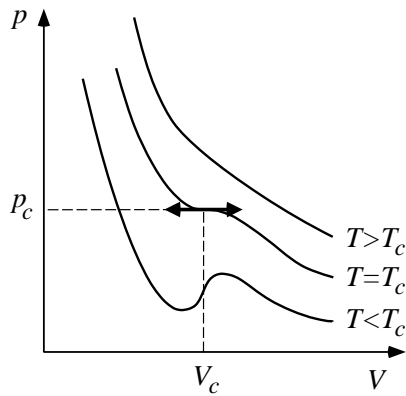


FIGURE 6.8 – Isothermes calculées à l'aide de l'équation de van der Waals

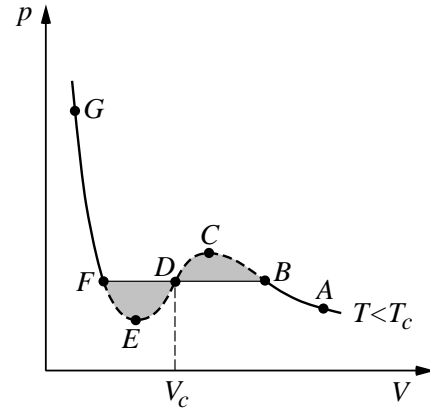


FIGURE 6.9 – Construction de Maxwell pour une isotherme calculée selon l'équation de van der Waals ( $T < T_c$ )

La figure 6.10 représente les isothermes de van der Waals en coordonnées d'Amagat.

### 6.2.5 Détermination de $a$ et $b$ à l'aide des coordonnées du point critique

Au point critique, l'isotherme subit une inflexion à tangente nulle, ce qui se traduit par :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (6.10)$$

4. La condition de stabilité mécanique vue au § 5.6.2 indique que :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

Les états correspondants à  $EDC$  ne sont donc pas associés à un minimum de l'énergie potentielle et ne sont donc pas des états stables !



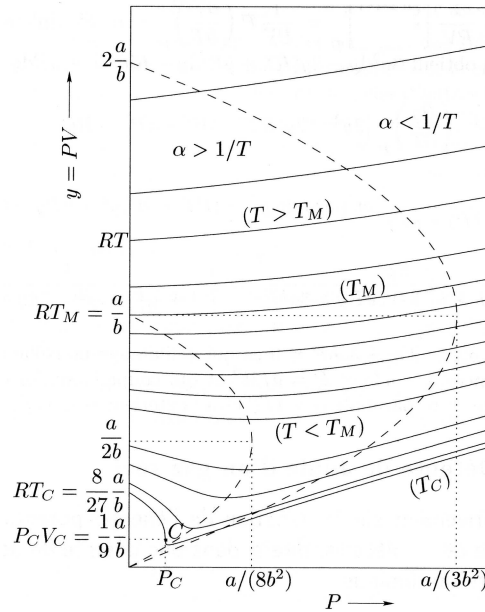


FIGURE 6.10 – Isothermes de van der Waals en coordonnées d'Amagat (figure extraite de [37, page 83])

On déduit de l'équation d'état (6.3) que :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}$$

On déduit donc de (6.10) que :

$$V_{m_c} = 3b \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (6.11)$$

ce qui permet d'obtenir les coefficients  $a$  et  $b$  caractéristiques du fluide en fonction des coordonnées du point critique :

$$a = 3p_c V_{m_c}^2 \quad \text{et} \quad b = \frac{V_{m_c}}{3} \quad (6.12)$$

Les valeurs de  $a$  et  $b$  indiquées dans le tableau 6.2 ont en fait été obtenues de cette façon.

On peut remarquer que pour tous les gaz, le facteur de compressibilité  $Z_c$  évalué au point critique devrait être dans le cadre de ce modèle :

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (6.13)$$

Expérimentalement, la table 6.3 montre que  $Z_c$  est compris entre 0,2 et 0,3, ce qui donne une idée sur la pertinence du modèle de van der Waals pour décrire les fluides réels.

### 6.2.6 Construction de Maxwell

La figure 6.9 représentait une isotherme de van der Waals calculée à partir de l'équation d'état pour  $T < T_c$ . On peut montrer que les aires grisées sur cette figure sont égales. Pour l'établir, on exprime le fait que l'énergie libre est une fonction d'état et que sa variation  $\Delta F$  sera identique le

	He	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
$Z_c$	0,27	0,31	0,28	0,29

 TABLE 6.3 – Valeurs expérimentales de  $Z_c$  pour certains gaz usuels

long des deux chemins  $BDF$  et  $BCDEF$ . Sur ces deux branches d'isotherme, on a  $dF = -p dV$  d'où :

$$\Delta F_{BDF} = -p(V_F - V_B) \quad \text{et} \quad \Delta F_{BCDEF} = - \int_{BCD} p dV - \int_{DEF} p dV$$

En écrivant que  $\Delta F_{BDF} = -p(V_F - V_D + V_D - V_B)$  on en déduit :

$$p(V_F - V_D) - \int_{DEF} p dV = \int_{BCD} p dV - p(V_D - V_B)$$

qui traduit bien l'égalité des aires hachurées sur la figure 6.9. Cette égalité traduit la *construction de Maxwell* qui permet de retrouver la largeur du palier de liquéfaction à une température donnée.

### 6.2.7 Relations diverses

#### Relation de Mayer

On peut montrer que pour un gaz de van der Waals, la relation de Mayer (5.53) s'écrit :

$$C_p - C_V = nR \left[ 1 - \frac{2na}{RTV} \left( 1 - \frac{nb}{V} \right)^2 \right]^{-1} \quad \text{ou encore} \quad C_p - C_V \approx nR + \frac{2n^2a}{VT} \quad (6.14)$$

car  $V \gg b$ .

#### Coefficients thermoélastiques

On peut montrer que pour un gaz de van der Waals, les coefficients thermoélastiques (§ 1.2.3) s'écrivent<sup>5</sup> :

$$\alpha_{VdW} = \frac{1}{V} \frac{nR}{p - \frac{n^2a}{V^2} + \frac{2n^3ab}{V^3}} \quad \beta_{VdW} = \frac{1}{p} \frac{nR}{V - nb} \quad (6.15)$$

et

$$\chi_{TVdW} = \frac{1}{V} \frac{1}{\frac{nRT}{(V - nb)^2} - \frac{2n^2a}{V^3}} \quad (6.16)$$

5. Les expressions des coefficients thermoélastiques pour un gaz de van der Waals ne sont évidemment pas à retenir.

### 6.2.8 Equation réduite

En introduisant les coordonnées réduites définies au § 6.1.3 et en remplaçant  $a$  et  $b$  par leurs valeurs (6.12), on montre facilement que l'équation d'état (6.3) peut se mettre sous la forme, dite *équation réduite* :

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r \quad (6.17)$$

Cette équation ne contient que des coefficients indépendants de la nature du fluide. La figure 6.11 présente les isothermes réduites d'un fluide de van der Waals. On pourrait tenir le même raisonnement sur toute équation d'état d'un fluide autre que l'équation de van der Waals.

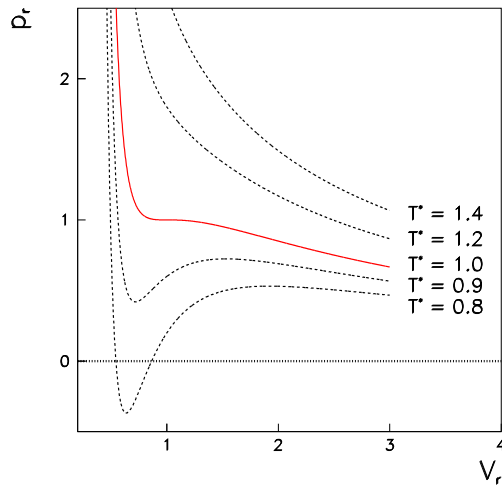


FIGURE 6.11 – Représentation sous forme réduite des isothermes de van der Waals dans le diagramme de Clapeyron

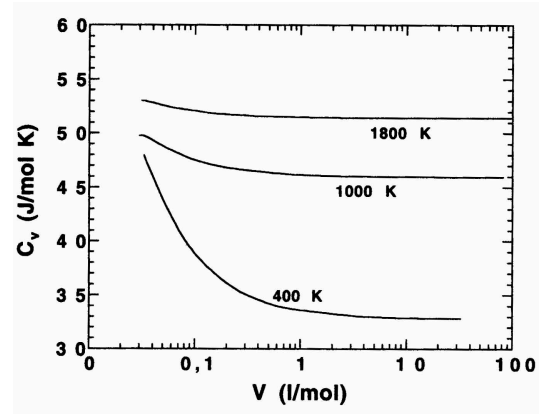


FIGURE 6.12 – Variations expérimentales de  $c_v$  pour le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  (d'après [33, page 126])

On peut remarquer sur la figure (6.11) que la région métastable déborde vers les pressions négatives. Cette partie du domaine a été mise en évidence en 1850 par **Berthelot**<sup>6</sup> qui a obtenu des pressions de - 50 bars. On peut même dans certains cas obtenir des pressions négatives à des températures inférieures à la température de solidification. Le liquide est alors doublement métastable.

### 6.2.9 Limites du modèle de van der Waals

Par construction, le modèle de van der Waals est particulièrement bien adapté pour les pressions élevées. Néanmoins, sa simplicité ainsi que celle des calculs qui en découlent ne doivent pas faire oublier qu'il ne décrit pas complètement la réalité physique, et principalement les variations de  $C_V$  avec le volume observées expérimentalement (figure 6.12), ce qui est en contradiction avec (6.6).

6. On utilise pour cela un liquide scellé dans une ampoule en verre dont le volume est légèrement supérieur à celui du liquide dans les conditions du scellement. Le reste du volume est donc occupé par de la vapeur. En chauffant l'ensemble, la vapeur est absorbée par le liquide qui occupe alors tout le volume. En refroidissant ensuite, on observe que le liquide continue à occuper tout le volume, jusqu'à ce qu'un choc sur le verre de l'ampoule ne détruise en un instant la métastabilité. Ce sont les forces de tension superficielles qui font que l'ampoule exerce sur le liquide une pression négative. Dans certaines conditions expérimentales, l'eau peut être amenée jusqu'à - 800 bars.

### 6.3 Autres équations de gaz réels

Le diagramme de compressibilité généralisé (figure 6.3) montre que  $Z$  tend vers 1 quand  $p$  tend vers 0. On pourra donc écrire le facteur de compressibilité  $Z$  sous forme d'un développement en série au voisinage de  $1/V_m$  ou de  $p$ . Les deux équations obtenues, appelées *équations du viriel*, sont :

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (6.18)$$

où les coefficients  $B, C, \dots, B', C', \dots$  dépendent de la température et du fluide. Les coefficients  $B$  et  $B'$  sont les *1<sup>er</sup> coefficients du viriel*,  $C$  et  $C'$  les *2<sup>ème</sup> coefficients du viriel*, ... Ces coefficients sont évidemment reliés entre eux. On a :

$$B' = \frac{B}{RT} \quad C' = \frac{C - B^2}{R^2 T^2} \quad D' = \frac{D + 2B^2 - 3BC}{R^2 T^2} \quad \dots$$

On a représenté sur la figure 6.13 l'allure du coefficient  $B(T)$  pour différents gaz. On observe qu'à l'exception de l'hélium,  $B(T)$  est une fonction croissante de la température, ce qui confirme qu'aux basses pressions, le gaz réel est plus compressible qu'un gaz parfait.

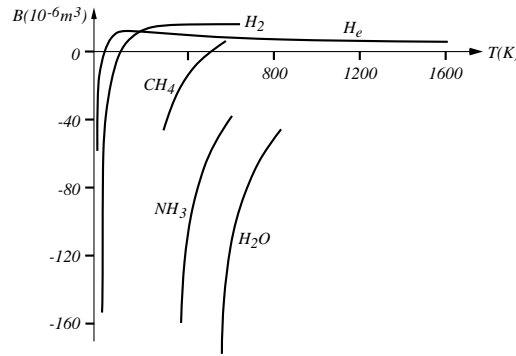


FIGURE 6.13 – Allure du 1<sup>er</sup> coefficient du viriel  $B$  en fonction de la température pour certains gaz (d'après [34, page 154])

Il est évident que sur le domaine des grands volumes ou des faibles pressions, ces équations doivent rejoindre la loi des gaz parfaits. Lorsque la concentration moléculaire augmente (c'est à dire quand  $pV_m$  augmente), on peut interpréter les différents termes de l'équation du viriel comme les contributions successives d'interactions à  $N$  corps :  $B$  et  $B'$  sont dus aux interactions à deux corps,  $C$  et  $C'$  aux interactions à trois corps, ..

Si on se limite à une faible gamme de température, on peut souvent se restreindre aux premiers termes du développement et écrire qu'aux alentours de la température  $T_0$ , on a :

$$\frac{pV_m}{RT_0} = 1 + \frac{B}{V_m} = 1 + B'p \quad (6.19)$$

Cette forme est communément utilisée pour les gaz comme le butane, le propane, etc ...

Il existe une grande quantité d'équations autres que l'équation de van der Waals pour décrire le comportement des fluides réels. Ces équations peuvent être obtenues à partir de considérations microscopiques (comme le modèle de van der Waals) ou par des méthodes combinant modèles et expériences, mais elles ne seront pas étudiées ici<sup>7</sup>. On trouvera de très nombreux exemples dans [19, page 87 et suivantes].

7. On peut citer par exemple :

**Exercice 6.2 : Enthalpie d'un gaz réel**

Un fluide, dont la capacité thermique à pression constante  $c_p$  est indépendante de la température, suit une équation d'état de la forme :

$$V = V_0 (a + bT + cp)$$

1. Montrer que  $c_p$  est une constante
2. Calculer l'enthalpie de ce gaz en fonction des variables  $p$  et  $T$

**6.4 Détentes d'un gaz**

L'étude des détentes d'un gaz permet d'accéder aux différences entre le modèle des gaz parfaits et les modèles de fluides réels, en particulier parce que les fluides réels ne suivent pas (complètement) les deux lois de Joules (§ 2.3.4 et 3.2.3). On peut donc en déduire certains paramètres des modèles de fluides réels.

**6.4.1 Détente de Joule - Gay-Lussac****Description**

On considère le dispositif de la figure 6.14 utilisé au 19<sup>ème</sup> siècle par **Joule**, **Gay-Lussac** et **Hirn** pour étudier les propriétés des gaz réels. Le gaz à étudier est enfermé initialement dans un récipient de volume  $V_1$ . Un robinet  $R$  peut le mettre en communication avec un autre volume  $V_2$  dans lequel on a fait le vide. Toutes les parois sont rigides et calorifugées. L'expérience consiste à ouvrir le robinet et à mesurer la variation de température  $\Delta T$  atteinte lors du retour à l'équilibre. On parle souvent de *détente dans le vide* pour décrire cette expérience.

- *Equation de Benedict - Webb - Rubin* (1940) :

$$p = \frac{nRT}{V} + \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{n^2}{V^2} + (bRT - a) \frac{n^3}{V^3} + \frac{a\alpha n^6}{V^6} + \frac{Cn^3}{T^2 V^3} \left( 1 + \frac{\gamma n^2}{V^2} \right) e^{-\gamma n^2/V^2}$$

Cette équation à huit coefficients ( $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $C$ ) est utilisée en particulier pour les hydrocarbures légers.

- *Equation de Yang et Lee* :

$$p = \frac{RT}{b} \ln \left( 1 - \frac{nb}{V} \right) - \frac{n^2 a}{V^2}$$

- *Equation de Berthelot* (1899) :

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{na}{TV}$$

- *Equation de Dieterici* (1899) :

$$p = \frac{nRT}{V - nb} e^{-\frac{na}{RTV}}$$

La première de ces équations est basée sur un modèle phénoménologique, tandis que les trois suivantes ont été formulées à la suite de considérations théoriques basées sur des théories microscopiques.

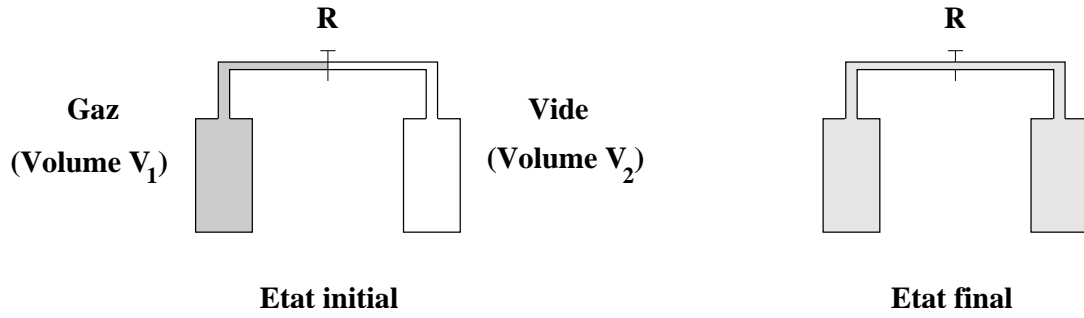


FIGURE 6.14 – Principe de l'expérience de Joule - Gay-Lussac

Dans cette détente, la plupart des gaz se refroidissent légèrement lorsqu'ils sont initialement à pression et températures ordinaires, sauf l'hydrogène et l'hélium qui se réchauffent. L'effet est toujours faible. Par exemple pour une mole de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  à  $20^\circ\text{C}$  à la pression atmosphérique, on trouve  $\Delta T = -0,27^\circ\text{C}$  en doublant le volume.

### Interprétation macroscopique

Les bilans énergétiques et entropiques d'une telle transformation s'écrivent respectivement en considérant le système constitué des deux enceintes et de leurs parois :

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S = S^r + S^c = S^c > 0$$

car  $W = Q = 0$  (parois indéformables et calorifugées). La variation d'entropie se calcule pour un gaz parfait à l'aide de (4.24) et on obtient :

$$\Delta S = S_F - S_I = nR \ln \left( \frac{V_F}{V_I} \right)$$

car un gaz parfait dont l'énergie interne ne varie pas ne subit pas de variation de température (1<sup>ère</sup> loi de Joule). On peut écrire :

$$dU = 0 = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Si l'effet de la détente est nul ( $\Delta T = 0$ ), on en déduit  $(\partial U / \partial V)_T = 0$  qui exprime la 1<sup>ère</sup> loi de Joule. Réciproquement,  $(\partial U / \partial V)_T = 0$  entraîne  $dT = 0$ . Un effet nul dans la détente de Joule - Gay-Lussac est donc une condition nécessaire et suffisante pour qu'un gaz respecte la 1<sup>ère</sup> loi de Joule.

La détente de Joule - Gay-Lussac est également un bon test pour savoir si le modèle du gaz parfait est bien adapté à un fluide réel. Pour un gaz parfait, on a évidemment  $\Delta T = 0$  (puisqu'il suit la 1<sup>ère</sup> loi de Joule).

On peut exprimer la variation de température  $dT$  due à une détente de Joule à l'aide de :

$$dU = 0 = C_V dT + (\ell - p) dV \quad \Rightarrow \quad dT = - \frac{p}{C_V} \left[ \frac{T}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - 1 \right] dV$$

en utilisant (5.49). D'après la définition du coefficient de dilatation isochore  $\beta$  (1.2), on peut finalement écrire :

$$dT = - \frac{p}{C_V} (\beta T - 1) dV \quad (6.20)$$

Cette relation est très générale et ne fait pas d'hypothèse sur le modèle utilisé pour décrire le comportement du gaz. On en déduit en particulier que :

- si  $\beta > 1/T$ , la détente produit un refroidissement. C'est généralement ce qui est observé
- si  $\beta < 1/T$ , la détente produit un échauffement. On n'observe ce cas qu'avec l'hydrogène et l'hélium

### Cas d'un gaz de van der Waals

Dans le cas particulier d'un gaz de van der Waals, on a vu (6.7) que l'énergie interne pouvait se mettre sous la forme :

$$U_{VdW} = U_{GP} - \frac{n^2 a}{V} = \frac{\ell}{2} n R T - \frac{n^2 a}{V}$$

d'après (2.19). On peut facilement en déduire que pour la détente de Joule - Gay-Lussac ( $\Delta U = 0$ ), on a :

$$\Delta T = - \frac{2 n a}{R \ell} \frac{V_2}{V_1 (V_1 + V_2)} \quad (6.21)$$

La température diminue donc puisque  $a > 0$ .

### Interprétation microscopique

On peut facilement donner à cette détente une interprétation microscopique qualitative : après la détente, la distance moyenne entre molécules va augmenter. Or pour éloigner des molécules entre lesquelles s'exerce une force attractive, il faut dépenser de l'énergie. Comme l'énergie interne se conserve, cette énergie nécessaire à éloigner les molécules les unes des autres ne peut être prise qu'à leur énergie cinétique, proportionnelle à la température. D'où la baisse de température mesurée.

La détente de Joule - Gay-Lussac est utilisée pour accéder expérimentalement au facteur  $a$  de la théorie de van der Waals, sauf pour l'hydrogène et l'hélium pour lesquels cette théorie n'est pas adaptée.

---

### **Exercice 6.3 : Refroidissement de Joule - Gay-Lussac sous faible pression**

Pour des faibles pressions, la plupart des gaz sont bien représentés par l'équation d'état pour une mole :

$$pV = RT \left( 1 + \frac{B}{V} \right)$$

1. Calculer le coefficient de dilatation isochore  $\beta$  et en déduire la différence de température  $dT$  lors d'une détente de Joule - Gay-Lussac
2. A l'aide de la figure 6.13, en déduire l'écart en température  $\Delta T$  observé

---

### **Exercice 6.4 : Détente de Joule - Gay-Lussac du CO<sub>2</sub>**

On assimile du CO<sub>2</sub> (de masse molaire  $M = 44$  g/mol) à un gaz parfait à qui l'on fait subir une détente de Joule - Gay-Lussac d'un état initial ( $p_I = 8$  bar,  $T_I = 298$  K et  $V_I = 2$  l) vers un état final ( $p_F$ ,  $T_F$  et  $V_F = 5$  l). On supposera l'enceinte rigide et adiabatique.

1. Quelle est la masse de gaz ?

2. Calculer les variations d'énergie interne et d'enthalpie du gaz au cours de la détente. En déduire la pression finale

### 6.4.2 Détente de Joule - Thomson (ou détente de Joule - Kelvin)

On considère le dispositif de la figure 6.15 utilisé en 1852 par **Joule** et **Thomson** pour étudier les fluides réels. Cette méthode a également été utilisée pour obtenir les premières liquéfactions des gaz<sup>8</sup>. Un réservoir de gaz comprimé débite dans un tube rigide calorifugé par l'intermédiaire d'un détendeur permettant de régler la pression d'entrée  $p_1$ . On oblige le gaz à traverser un milieu poreux constitué de coton ou de verre fritté<sup>9</sup>. Par effet de viscosité, la pression diminue pendant que le gaz se déplace vers le 2<sup>ème</sup> compartiment où règne la pression  $p_2$  (qui peut être la pression atmosphérique si le gaz s'écoule vers l'extérieur). On laisse s'établir un régime d'écoulement permanent (pour avoir  $p_1$  et  $p_2$  bien définis) et on mesure la différence de température  $\Delta T = T_2 - T_1$  entre l'entrée et la sortie. On suppose le débit assez faible pour négliger l'énergie cinétique du gaz.

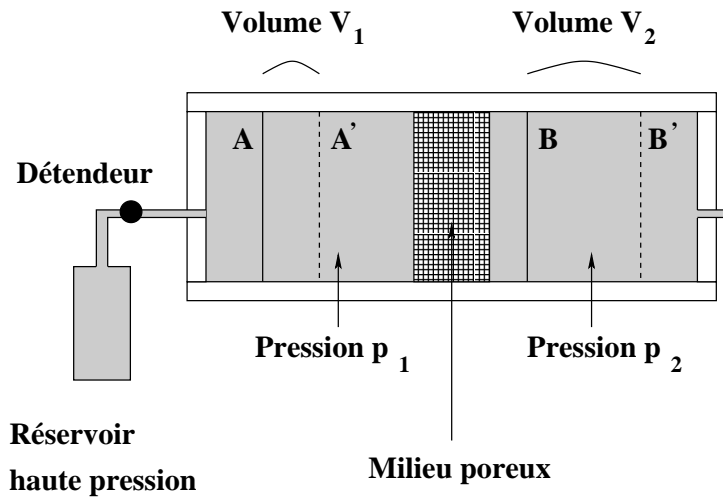


FIGURE 6.15 – Principe de l'expérience de Joule - Thomson

On considère la tranche de gaz qui à l'instant  $t$  est comprise entre deux plans  $A$  et  $B$  (figure 6.15). A l'instant  $t + dt$ ,  $A$  est venu en  $A'$  et  $B$  en  $B'$ . On peut imaginer qu'en  $A$  se trouve un piston qui pousse le gaz en balayant le volume  $V_1$ , fournissant ainsi le travail  $p_1 V_1$ . Pendant le même temps, un piston placé en  $B$  aurait fourni au milieu extérieur le travail  $p_2 V_2$ . En appelant  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U'_1$ ,  $U'_2$  et  $U_0$  les énergies internes respectives des tranches  $AA'$ ,  $BB'$ ,  $AB$ ,  $A'B'$  et  $A'B$ , on a :

$$U_2 - U_1 = (U_2 + U_0) - (U_1 + U_0) = U'_2 - U'_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

puisque'il n'y a pas d'échange thermique avec l'extérieur. D'où :

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \quad \text{soit} \quad H_1 = H_2$$

La détente de Joule - Thomson se fait donc à enthalpie constante.

8.  $N_2$  et  $O_2$  en 1883 par Wroblewski et Olszewski (Pologne) avec  $T = 77,3$  K,  $H_2$  par Dewar (Angleterre) en 1898 avec  $T = 20,4$  K et He par **Kammerlingh-Onnes** en 1908 avec  $T = 4,2$  K.

9. Le milieu poreux peut être remplacé par un étranglement constitué d'une canalisation de très faible diamètre.



L'expérience montre qu'en partant de quelques atmosphères à température ambiante pour des gaz tels que l'oxygène ou l'azote, on obtient un léger refroidissement, tandis qu'au contraire l'hydrogène et l'hélium se réchauffent.

Si la détente de Joule - Thomson ne produit pas d'abaissement de température, le gaz suit la 2<sup>ème</sup> loi de Joule. Réciproquement, pour qu'un gaz suive la 2<sup>ème</sup> loi de Joule, il faut et il suffit que l'abaissement de température soit nul lors de la détente de Joule - Thomson. En effet, la relation :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0 \quad (6.22)$$

montre que pour  $\Delta p$  donné,  $\Delta T = 0 \Leftrightarrow (\partial H / \partial p)_T = 0$ . Pour des détenteurs correspondant à de petites variations de pression, (6.22) permet d'écrire que :

$$\Delta T = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \Delta p \quad (6.23)$$

Or :

$$\left( \frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -1 \quad \Rightarrow \quad \frac{-1}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = \left( \frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Comme :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial H} \right)_T = 1$$

on déduit de (6.23) que :

$$\Delta T = \alpha_{JT} \Delta p \quad \text{en définissant} \quad \alpha_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

où  $\alpha_{JT}$  est appelé *coefficient de Joule - Thomson*. Pour une détente,  $\Delta p = p_2 - p_1$  est négatif donc  $\Delta T$  est de signe opposé à  $\alpha_{JT}$ . On voit donc (cf table 6.4) qu'une détente de Joule - Thomson entraîne soit un échauffement, soit un refroidissement. Le signe de  $\Delta T$  dépend en fait des conditions initiales ( $p_1, T_1$ ) du gaz.

	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
$\alpha_{JT}$ (K atm <sup>-1</sup> )	- 0,062	- 0,019	0,250	0,225
$T_i$ (K)	23,6	195	621	723

TABLE 6.4 – Coefficients de Joule - Thomson  $\alpha_{JT}$  mesurés à 0 °C sous 1 atm et températures d'inversion  $T_i$  pour certains gaz usuels

On peut tracer dans un diagramme ( $T, p$ ) le réseau des courbes  $H(T, p) = cste$  pour un fluide donné (figure 6.16). La *courbe d'inversion* correspond au changement de signe de  $\alpha_{JT}$ . C'est le lieu des points pour lesquels  $(\partial T / \partial p)_H = 0$ . Pour les points à l'intérieur de la courbe,  $\alpha_{JT} > 0$  donc la détente de Joule - Thomson produit un refroidissement par détente : le passage d'un état  $A_1$  à un

état  $A_2$  à enthalpie constante se fait avec  $T_2 < T_1$ . A l'extérieur de la courbe  $\alpha_{JT} < 0$  ; la détente de Joule - Thomson produit donc un réchauffement par détente. Il existe pour chaque fluide une température  $T_i$ , dite *température d'inversion*, au dessus de laquelle il y a toujours réchauffement par détente (puisque  $\alpha_{JT} < 0$ ) quelle que soit la pression (cf table 6.4). Les valeurs de  $T_i$  pour l'hydrogène et l'hélium expliquent leur comportement lors d'une détente à température ambiante. Pour les refroidir par détente, il faut au préalable les amener en dessous de leur température d'inversion, qui est nettement plus faible que la température ambiante. Ceci est vérifié expérimentalement et est utilisé pour liquéfier ces gaz.

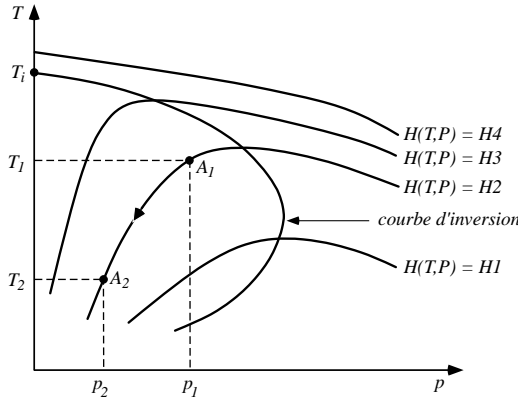


FIGURE 6.16 – Courbe d'inversion de la détente de Joule - Thomson

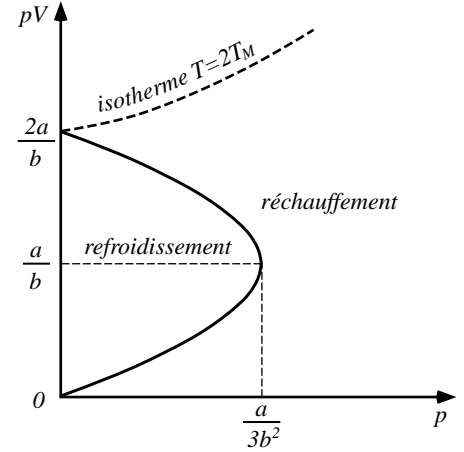


FIGURE 6.17 – Lieu des points où  $\alpha_{JT} = 0$  (courbe continue)

La détente de Joule - Thomson étant isenthalpique, on a  $dH = 0 = C_p dT + (k + V) dp$  où  $k$  est donné par la 2<sup>ème</sup> relation de Clapeyron. On en déduit que :

$$\alpha_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{k + V}{C_p} = - \frac{-T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V}{C_p} \quad (6.24)$$

d'après (5.51). On retrouve bien que pour un gaz parfait, la détente de Joule - Thomson ne provoque pas d'abaissement de la température puisque dans ce cas  $k = -V$ .

### Cas d'un gaz de van der Waals

Dans le cas particulier d'un gaz de van der Waals, on a :

$$\alpha_{JT} = 0 \iff k + V = 0 \iff \frac{T}{V} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

En utilisant l'équation d'état, on montre que ceci est équivalent à :

$$-2apV + bp^2V^2 + 3abp = 0$$

En posant  $x = p$  et  $y = pV$ , cette dernière équation se met sous la forme :

$$by^2 - 2ay + 3abx = 0$$

qui est l'équation d'une parabole. La figure 6.17 représente cette parabole en coordonnées d'Amagat. Pour obtenir un refroidissement par détente de Joule - Thomson, il faut partir d'un état situé à l'intérieur de la courbe en trait plein puisque cette zone correspond à  $(\partial T/\partial p)_H > 0$ . Si l'état initial est situé à l'extérieur de cette courbe, la détente de Joule - Thomson provoquera un échauffement. On retrouve également ceci sur la figure 6.10.

En coordonnées d'Amagat (figure 6.17), l'isotherme qui passe par le point  $(p = 0, pV = 2a/b)$  est l'isotherme  $2a/Rb = 2T_M$  correspondant au double de la *température de Mariotte*  $T_M = a/(Rb)$ . Il est donc impossible de refroidir par détente de Joule - Thomson un gaz dont la température initiale est supérieure à  $T_i = 2T_M$ . De même, si la pression initiale est supérieure à  $a/(3b^2)$ , la détente de Joule - Thomson provoquera toujours un échauffement, quelle que soit la température initiale.

On peut déduire de (6.24) l'expression générale de la variation de température lors d'une détente de Joule - Thomson :

$$dT = \frac{V}{C_p} \left[ \frac{T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - 1 \right] dp$$

D'après la définition du coefficient de dilatation isobare  $\alpha$  (1.1), on peut écrire :

$$dT = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1) dp \quad (6.25)$$

dont on déduit une autre façon de définir la température d'inversion  $T_i$  par  $T_i = 1/\alpha$ .

---

#### **Exercice 6.5 : Refroidissement de Joule - Thomson sous faible pression**

Pour des faibles pressions, la plupart des gaz sont bien représentés par l'équation d'état pour une mole :

$$pV = RT(1 + Bp)$$

Calculer le coefficient de Joule - Thomson pour un tel gaz

---