Gaz et mélanges de gaz

Cet ensemble de quatre chapitres se propose de préciser la notion de pression dans les gaz. Après un rappel de la notion de pression et du phénomène physique qui en est à l'origine, nous reverrons la loi des gaz parfaits dont la loi de Boyle et Mariotte est un cas particulier. Puis nous examinerons le cas des gaz réels et leur modélisation par l'équation de Van der Waals. Enfin, nous étudierons le cas des mélanges réels de gaz eux-mêmes réels.

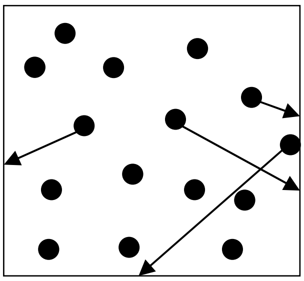
Un programme de mélangeur sur base Excel vous sera enfin proposé. Ce programme n'a d'autre but que pédagogique.

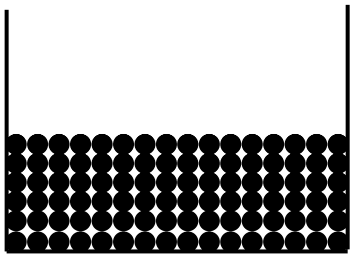
Il est précisé que l'utilisation de tout programme, quel qu'il soit, à des fins de plongée sous-marine, est sous l'entière responsabilité de son utilisateur, et à ses risques et périls. Ni l'auteur, ni le site www.onplonge.com , ni les gestionnaires de ce site, ne sauraient en aucun cas être tenus responsables des incidents ou accidents pouvant survenir suite à l'utilisation de ces programmes.

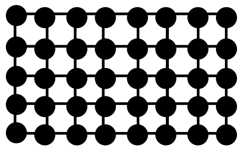
Chapitre 1 Notion de pression

1.1 Structure de l'état gazeux

Contrairement aux états solide et liquide qui sont des états condensés, où les molécules sont tassées les unes contre les autres, l'état gazeux est un état dispersé. Cela signifie simplement que les molécules de l'état gazeux sont éloignées les unes des autres. C'est ce qui permet à l'état gazeux d'être compressible, alors que les états solide et liquide sont pratiquement incompressibles.
On peut schématiser simplement les trois états de la matière comme suit :







Etat gazeux. On a figuré par des flèches les collisions des molécules sur les parois du récipient.

Etat liquide. Les molécules sont indépendantes entre elles et se rassemblent dans la partie basse du récipient sous l'effet de la pesanteur.

Etat solide. Les molécules sont liées entre elles par des forces appelées liaisons chimiques. Plus ces forces sont importantes, plus le solide est dur, par exemple.

1.2 L'agitation thermique

Dans chacun des trois états de la matière, les particules (atomes ou molécules) ne sont pas immobiles. En fait, plus la température est élevée, plus les mouvements sont amples et rapides. En Physique, on appelle « ***température absolue*** » ou « ***température kelvin*** » la mesure de cette agitation permanente de la matière. On parle d'***agitation thermique***. La température absolue est en somme le reflet de cet état d'agitation thermique.

La température absolue se note T et son unité est le kelvin (en abrégé K, du nom de Lord Kelvin).
La température absolue est reliée à la température usuelle notée θ exprimée en degré Celsius (°C) par la relation :

$$\mathbf{T_{(K)} = \theta_{(°C)} + 273{,}15}$$

On remarque que si θ = -273,15°C, T = 0K : c'est le zéro absolu, qui correspond à l'arrêt des mouvements des particules. Il s'agit donc de la plus basse température possible, celle du repos total de la matière.

1.3 Pression dans un gaz

L'agitation thermique est particulièrement importante dans les gaz, puisque les particules ont une grande liberté de mouvement. A température ambiante (25°C par exemple), les molécules atteignent des vitesses de plusieurs centaines de mètres par seconde. Il en résulte de très nombreuses collisions des molécules sur les parois du récipient, et aussi des collisions des molécules entre elles.
Les chocs des molécules sur les parois ont pour conséquence un effet mécanique appelé pression du gaz dans le récipient. Cette pression se mesure au moyen d'un manomètre. Cette pression se note P, son unité légale est le pascal (Pa). Comme le pascal est une unité petite, on utilise couramment son multiple, le bar (b) :

$$\mathbf{1\ b = 100000\ Pa = 1x10^5\ Pa}$$

Les gaz qui composent l'air atmosphérique (dioxygène, diazote, gaz inertes, dioxyde de carbone, vapeur d'eau) exercent une pression qui est la pression atmosphérique, notée P_{atm} dont on retiendra la valeur au niveau de la mer par beau temps :

$$\mathbf{P_{atm} = 101300\ Pa = 1{,}013\ b}\ \textbf{soit en première approximation}\ \mathbf{P_{atm} \approx 100000\ Pa}$$

1.4 Pression au sein d'un liquide

Les molécules d'un liquide n'exercent entre elles que des forces en général négligeables (mais responsables de leur viscosité, par exemple). C'est ce qui entraîne la fluidité (aptitude à couler) des liquides.
Etant soumises à la pesanteur, les molécules liquides vont donc se rassembler en bas du récipient contenant et exercer sur lui une pression. L'important est de comprendre que cette pression va s'exercer dans toutes les directions justement en raison de la fluidité du liquide. Cette pression s'appelle la pression hydrostatique, notée par exemple P_{hydro}.
La statique des fluides montre que cette pression hydrostatique ne dépend que de la masse volumique ρ du liquide (masse par unité de volume), du champ de pesanteur terrestre g, et de la profondeur h du point considéré au sein du liquide :

$$\mathbf{P_{hydro} = \rho.g.h}$$

Par exemple la pression hydrostatique exercée par une hauteur h = 10m d'eau de mer de masse volumique ρ = 1030kg.m^{-3} sachant qu'au niveau de la mer le champ de pesanteur vaut 9,81N.kg^{-1} sera :

$$\mathbf{P_{hydro\ à\ -10m} = 1030x9{,}81x10 = 101043\ Pa}$$

Ce résultat est important car il montre que 10 m d'eau de mer exercent une pression équivalente à celle de l'atmosphère.

1.5 Pression absolue au sein d'un liquide

Tout point d'un liquide est soumis, comme il vient d'être vu, à la pression hydrostatique. Mais sur le liquide lui-même s'exerce aussi la pression atmosphérique, que le liquide va transmettre en tous ses points. On appelle pression absolue en un point d'un liquide la somme pression atmosphérique + pression hydrostatique :

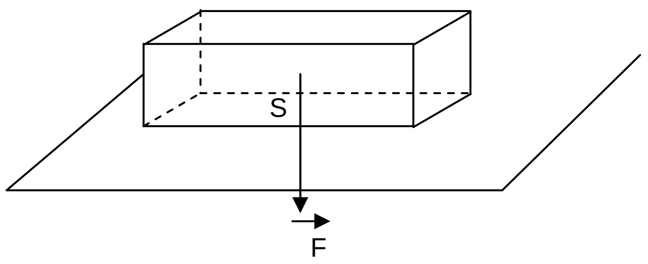
$$\mathbf{P_{abs} = P_{atm} + P_{hydro} = P_{atm} + \rho.g.h}$$

En admettant que la pression atmosphérique vaut 1b et que 10m d'eau de mer équivalent à 1b, il est commode de retenir le tableau suivant :

Prof. (m)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
P_{abs} (bar)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Bien remarquer que le bar n'est qu'un multiple (1 b = 100000 Pa) de l'unité légale de pression, qui est le pascal (Pa).

1.6 Pression exercée par un solide en appui sur une surface



Le poids de la brique (force pressante $\vec{F}$) répartit son action sur la surface d'appui (surface pressée S). A force pressante égale, il est clair que l'effet pression sera d'autant plus important que l'aire S de la surface pressée sera petite.
D'où la définition classique de la pression :

$$\mathbf{p = F/S}$$

Cette relation, souvent présentée comme une définition, se comprend aisément si l'on considère que la pression, quelle que soit son origine (pression exercée par un solide, un liquide ou un gaz), représente en fait une ***aptitude à déformer***.
Un couteau bien affûté coupe mieux qu'une mauvaise lame parce qu'à force d'appui égale, la lame affûtée à un tranchant, donc une surface d'appui, beaucoup plus faible.

Les unités

Les unités légales, celle du Système International (SI), sont respectivement le newton (N) pour la force et le mètre carré (m^2) pour la surface. Le newton représente approximativement le poids d'une masse de 100g, c'est donc une force assez faible.
L'unité de pression légale correspondant à une force de 1 N répartissant son action sur une surface de 1 m^2 (c'est assez grand !) est le pascal (Pa).
Il est clair que l'action déformatrice correspondante sera faible : le pascal est une petite unité de pression, d'où l'emploi fréquent de son multiple le bar : 1 b = 100000 Pa = 1×10^5 Pa.

1.7 Pression partielle d'un gaz dans un mélange

Dans un mélange de plusieurs gaz, chacun de ces gaz contribue à la pression totale, celle que va mesurer le manomètre.
On appelle pression partielle, notée Pp_i, du $i^{ème}$ gaz de ce mélange la contribution apportée par ce gaz à la pression totale P du mélange, qui est la seule grandeur accessible à la mesure.
On aura donc :

$$\mathbf{P = Pp_1 + Pp_2 + Pp_3 + etc..}$$

Ce résultat constitue la loi de Dalton :

La pression totale d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles des constituants.

Le problème est maintenant de savoir exprimer la pression partielle d'un constituant.
Cette expression est simple si chacun des gaz du mélange se comporte comme un gaz « parfait ».

On considère qu'un gaz se comporte comme un gaz parfait si le volume de chacune de ses molécules est négligeable et si les interactions entre ses molécules sont négligeables (sauf à l'instant d'un choc intermoléculaire, lequel sera supposé parfaitement élastique).

Ces conditions sont vérifiées lorsque la pression n'est pas trop élevée, donc le volume de confinement pas trop petit, pour la plupart des gaz.

Alors, la pression partielle d'un constituant est tout simplement le produit de la pression du mélange par la fraction molaire x_i du constituant considéré.

La fraction molaire est le pourcentage exprimé en fraction décimale.

Dès lors : $$\mathbf{Pp_i = P.x_i}$$

Exemple :

L'air se compose principalement de dioxygène O_2 (21%) et de diazote N_2 (79%).

On aura pour l'air à pression atmosphérique P_{atm} = 101300 Pa :

$$\mathbf{PpO_2 = 0{,}21.P_{atm} = 21273\ Pa}$$

$$\mathbf{PpN_2 = 0{,}79.P_{atm} = 80027\ Pa}$$

On vérifie évidemment que la somme des deux pressions partielles redonne bien la pression atmosphérique : c'est la moindre des choses, puisque la somme des pourcentages doit bien faire 100% !!!

1.8 Allons un peu plus loin…

De ce qui précède, il résulte que si un gaz se comporte comme parfait, sa contribution à la pression totale semble ne pas dépendre de sa nature chimique : dioxygène, diazote, hélium, etc.. doivent apporter la même contribution individuelle par particule à la pression.
C'est a priori étonnant : comment une particule (atome) d'hélium peut-elle avoir un même effet de choc sur une paroi qu'une molécule de diazote 7 fois plus lourde ?
En réalité, l'effet du choc dépend de deux facteurs : de la masse de la particule, mais aussi de sa vitesse.
Or il se trouve que l'agitation thermique communique des vitesses plus grandes aux particules légères alors que les particules plus lourdes sont animées de vitesses plus faibles. Il y compensation des deux facteurs masse et vitesse.

On dit en Physique qu'à une température (agitation thermique) donnée, la quantité de mouvement d'une particule a la même valeur quelle que soit sa nature chimique.

0

Quelques questions pour réfléchir…

1- Comment expliquer qu'une boîte en fer blanc hermétiquement fermée gonfle lorsqu'on la jette dans le feu ?
2- On modélise un liquide en représentant de manière simplifiée ses molécules par des billes dures, incompressibles et indépendantes. Comment expliquer les différences de fluidité entre l'huile et l'eau ?
3- Les particules formant un solide sont liées entre elles par des liaisons chimiques. Comment expliquer les différences d'élasticités des solides ?
4- Calculer en Pa (Pascal) et en b (bar) la pression exercée par la pointe d'une punaise d'aire 0,1 mm^2 lorsque la force exercée par le pouce correspond au poids d'une masse de 5 kg, soit 50 N ?
5- Pourquoi la température d'un corps quelconque ne peut-elle être abaissée en dessous de 0 K soit –273,15°C ?

Quelques exercices pour maîtriser la notion de pression partielle…

6- Les premiers signes d'hypercapnie se manifestent lorsque la teneur de l'air en dioxyde de carbone CO_2 atteint 1% à la pression atmosphérique. Quelle est alors la pression partielle de ce gaz ?
7- On sait que la pression partielle de dioxygène maximale à ne pas dépasser est fixée à 1,6 b. A quelle profondeur à l'air (21% O_2, 79% N_2) cette pression partielle est-elle atteinte ?
8- Quelle est la composition de l'air atmosphérique (en pourcentages) à l'altitude 5000 m ? On admettra que la pression atmosphérique est réduite de moitié à cette altitude par rapport au niveau de la mer.
9- Quelles sont les pressions partielles en dioxygène et en diazote à l'altitude de 5000 m ?
10- Un recycleur électronique à circuit fermé maintient une pression partielle de dioxygène (setpoint) de 1,0 b. Le diluant utilisé est de l'air. Quelle est la pression partielle en diazote lorsque la profondeur d'évolution est de 40 m ?
11- Plus compliqué pour conclure…

Le recycleur précédent est employé avec un diluant trimix 10%O_2-50%He-40%N_2.
La profondeur d 'évolution est de 40 m et le setpoint en O_2 de 1,0 b. Quelles sont les pressions partielles ?

Réponses aux exercices comportant un calcul numérique :
4-) 5.10^8 Pa soit 5000 b ; 6-) $PpCO_2$ = 1000 Pa ; 7-) P = PpO_2/0,21 = 1,6/0,21 = 7,62 b soit h = 66,2 m ; 8-) 21% et 79% : l'atmosphère est homogène en composition !; 9-) La moitié de celles au sol ; 10-) A 40 m, la pression est 5,0 b, la PpO2 est fixée à 1,0 b donc il reste 4,0 b pour le diazote.
11-) Cette fois-ci, la pression totale des gaz inertes (4,0 b) se répartit en 5/9 pour l'hélium et 4/9 pour le diazote, soit 2,22 b pour He et 1,7 b pour N_2.

Chapitre 2 La loi des gaz parfaits

Rappelons qu'un gaz parfait est composé de molécules de dimensions négligeables sans interactions entre elles.
Nous verrons ensuite comment se comportent les gaz réels, dont les molécules ont des dimensions non négligeables et interagissent, et comment les modéliser.

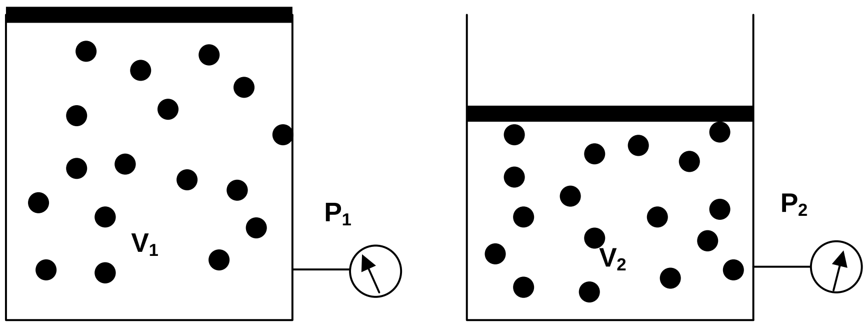
2-1 Approche qualitative du problème

2-1-1 Effet volume

Un même nombre de molécules à la même température est enfermé dans un cylindre muni d'un piston. Lorsque l'on abaisse le piston, le volume initial V_1 diminue et devient $V_2 < V_1$. Il s'ensuit que la densité des chocs thermiques sur les parois augmente puisque la surface offerte diminue. On peut donc s'attendre à ce que $P_2 > P_1$.
C'est ce qu'exprime la loi de Boyle-Mariotte :

A température constante et à nombre de molécules fixé, la pression et le volume d'un gaz sont inversement proportionnels.

Soit : ***A température et nombre de molécules fixés, $P.V = cte$ ou encore $P_1.V_1 = P_2.V_2 = etc..$***



2-1-2 Effet température

Cette fois-ci, le nombre de molécules et le volume sont fixés. Lorsque la température augmente, la vitesse des molécules fait de même. La force des chocs sur les parois est plus importante : la pression augmente.
On montre que :

A volume et nombre de molécules fixés, la pression est proportionnelle à la température absolue

Soit : ***A volume et nombre de molécules fixés, $P_1/T_1 = P_2/T_2 = etc..$***

2-1-3 Effet quantité de particules

On maintient maintenant le volume et la température constants. On rajoute des molécules au moyen d'une pompe par exemple.
Le nombre de chocs va donc augmenter en proportion, la pression fera de même :

A volume et température fixés, la pression est proportionnelle au nombre de molécules

2-2 La loi des gaz parfaits

2-2-1 Notion de mole de particules

Les molécules sont des objets de très petites dimensions, comme les atomes qui les constituent. On imagine aisément que dans un volume à notre échelle et dans les conditions usuelles de température et pression, il y aura un nombre énorme de molécules.

On a donc défini une quantité standardisée de particules : ***la mole*** (***mol*** en abrégé) :

On appelle mole de particules une collection de $6{,}023.10^{23}$ particules.

Sachant que 10^{23} s'écrit en notation conventionnelle avec 1 suivi de 23 zéros, soit cent mille milliards de milliards, une mole de particules représente donc un peu plus de six cent mille milliards de milliards de particules.

On note ***n*** la quantité de matière, c'est à dire le nombre de mole, en particules considérées.

2-2-2 La loi des gaz parfaits

Tout ce qui vient d'être dit est résumé dans la loi des gaz parfaits :

$$P.V = n.R.T$$

Où :
P est exprimée en pascal (Pa) (1 b = 100000 Pa)
V est en m^3 ($1\ m^3 = 1000$ L)
n est en mol
R est la constante des gaz parfaits qui vaut en unités légales 8,314 (u.S.I.) (ou encore $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
T est la température absolue en kelvin (K)

Exemple 1 : Calculons le volume d'une mole d'un gaz parfait à la pression atmosphérique et à 25°C

P = 101300 Pa ; T = 273,15 + 25 = 298,15 K ; n = 1 mol, R = 8,314 u.S.I.
$V = n.R.T/P = 1x8{,}314x298{,}15/101300 = 2{,}45.10^{-2}\ m^3 = 24{,}5$ L.
Ce volume d'une mole de gaz s'appelle le volume molaire souvent noté V_m. Noter qu'il est indépendant de la nature du gaz :

Une mole de n'importe quel gaz parfait occupe un même volume de 24,5 L sous pression atmosphérique et à 25°C.

Exemple 2 : calculons le nombre de moles d'air contenu dans un monobouteille de 12 L à 200 b et 25°C.

$V = 12\ L = 12.10^{-3}\ m^3$;$P = 200\ b = 200x100000 = 2.10^7$ Pa ; R = 8,314 u.S.I. ; T = 298,15 K
$n = P.V/R.T = 2.10^7x12.10^{-3}/(8{,}314x298{,}15) = 96{,}8$ mol

Exemple 3 : Déterminons le volume de dioxygène pur nécessaire pour compléter un bloc utilisé:

1. Les données du problème

    1. P_i = pression résiduelle du bloc en bar (b)
    2. P_f = pression finale de remplissage en bar (b)
    3. F_iO_2 = fraction molaire initiale en O_2 (pourcentage exprimé en fraction décimale : Ex. : 10% = 0,1) du mélange résiduel (pas d'unité)
    4. F_fO_2 = fraction molaire finale d'O_2 du mélange désiré (pas d'unité)
    5. V_{bloc} = volume en eau du bloc en litre (L)

6. V_{O2} = volume de dioxygène à rajouter en normolitres (détendu à pression atmosphérique) : c'est le résultat que l'on cherche

2. Mise en équation

Il suffit d'écrire que la quantité d'oxygène du mélange final, soit :

$$P_f.V_{bloc}.F_f$$

Provient :

1. de l'oxygène résiduel : $P_i.V_{bloc}.F_i$
2. du volume V_{O2} de dioxygène pur que l'on va rajouter, la méthode n'ayant aucune importance (par pression partielle ou par flux continu = stick)
3. de l'air complémentaire soit $(P_f - P_i - V_{O2}/V_{bloc}).V_{bloc}.0{,}209$. Dans cette dernière expression, le rapport V_{O2}/V_{bloc} n'est autre que la pression du dioxygène pur.

Soit :

$$P_i.V_{bloc}.F_i + V_{O2} + (P_f - P_i - V_{O2}/V_{bloc}).V_{bloc}.0{,}209 = P_f.V_{bloc}.F_f$$

3. Résultat

La résolution de cette équation conduit à :

$$\mathbf{V_{O2} = [P_f.F_f - P_i.F_i - (P_f - P_i).0{,}209].V_{bloc}/0{,}791}$$

4. Exemples

Ex1 : P_i = 50 b F_i = 0,209 (air pur) P_f = 200 b F_f = 0,36 V_{bloc} = 12 L Résultat : V_{O2} = 458,15 L

Ex2 : P_i = 50 b F_i = 0,36 P_f = 200 b F_f = 0,36 V_{bloc} = 12 L Résultat : V_{O2} = 343,62 L

Ex3 : P_i = 50 b F_i = 0,32 P_f = 200 b F_f = 0,32 V_{bloc} = 12 L Résultat : V_{O2} = 252,59 L

Ex4 : P_i = 50 b F_i = 0,36 P_f = 200 b F_f = 0,32 V_{bloc} = 12 L Résultat : V_{O2} = 222,25 L

Un calcul similaire peut être entrepris pour un complément d'hélium dans un bloc trimix.

0

Chapitre 3 La loi de Van der Waals

3-1 Après la loi des gaz parfaits, pourquoi une autre loi?

Dans les cours classiques de plongée, il est fait référence à la loi des gaz parfaits:

$$P.V = n.R.T$$

dans laquelle la pression P s'exprime en pascal (Pa), le volume en m^3, le nombre de moles n en mol, la température en kelvin (K), selon $T_{(K)} = \theta_{(°C)} + 273{,}15$

La loi des gaz parfaits contient en elle-même la loi de Boyle-Mariotte lorsque la température est maintenue constante et le système fermé, c'est à dire qu'aucune particule ne peut entrer ou sortir.

Or cette loi des gaz parfaits ne tient pas compte de la nature du gaz. En fait, elle suppose que tous les gaz se comportent de la même manière.

Une B50 de dioxygène et une B50 d'hélium à 200 b devraient donc contenir toutes deux un même volume de gaz détendu à 1 b *(valeur approchée de la pression atmosphérique)*, soit 10000nL *(Rappel : 1 nL = 1 L dans les conditions habituelles de température et de pression)*.
Or il n'en est rien: sur les B50 d'hélium figure parfois le volume d'hélium détendu, voisin de 9 m^3.au lieu des 10 m^3 attendus.
De même sur les B50 de dioxygène à 200 b figure parfois l'indication 10,6 m^3.

En fait, l'hélium est moins compressible et le dioxygène est plus compressible que ne le prévoit la loi des gaz parfaits.

Il a donc fallu trouver une autre loi décrivant le comportement des gaz de manière plus précise, et faisant intervenir la nature chimique du gaz.

En fait, plusieurs lois ont été proposées. La plus utilisée est sans doute celle de Van der Waals ***(Johannes Van der Waals, 1837-1923, prix Nobel de Physique 1910 pour ses travaux sur l'équation d'état des gaz et des liquides).***

3-2 Position du problème

La loi des gaz parfaits (ou *équation d'état des gaz parfaits*) suppose négligeable le volume des molécules. Or ce volume n'étant pas à l'évidence nul, le volume réellement offert au gaz sera celui du récipient, V, diminué du volume propre à l'ensemble des molécules, encore appelé *covolume*.
Pour une mole, le covolume est noté *b*, pour n moles, il sera donc n.*b*, et le volume réellement offert au gaz dans le récipient de volume V sera:

$$V - n.b$$

Un manomètre relié au récipient permet de mesurer la pression exercée sur l'extérieur: P.
Or dans un gaz réel, les molécules exercent entre elles des forces qui vont modifier leurs effets de chocs sur les parois. Il va donc falloir corriger la pression mesurée P pour tenir compte de ces forces intermoléculaires.
Van der Waals a proposé ce facteur correctif sous la forme:

$$n^2.a/V^2$$

3-3 L'équation de Van der Waals

En tenant compte de ce qui vient être dit, on obtient l'équation de Van der Waals:

$$(P + n^2.a/V^2).(V - n.b) = n.R.T$$

Chaque gaz est donc caractérisé par un couple de nombres (*a*, *b*), dont les valeurs, **déterminées par mesures expérimentales**, sont répertoriés dans les tables d'ouvrages spécialisés tels le « Handbook of

Chemistry » par exemple.
Clairement, l'équation de Van der Waals redonne l'équation des gaz parfaits si $a = b = 0$.

Voici quelques valeurs de a et b pour les gaz utilisés en plongée:

	a ($Pa.m^6.mol^{-2}$)	b (m^3/mol)	Masse molaire (*g/mol*)
Dioxygène O_2	$1,382x10^{-1}$	$3,186x10^{-5}$	31,9988
Diazote N_2	$1,370x10^{-1}$	$3,940x10^{-5}$	28,01348
Hélium He	$3,46x10^{-3}$	$2,371x10^{-5}$	4,0020602
Air	$1,3725x10^{-1}$	$3,782x10^{-5}$	28,85
argon Ar	$1,345x10^{-1}$	$3,219x10^{-5}$	39,948
dioxyde de carbone CO_2	$3,592x10^{-1}$	$4,267x10^{-5}$	44,0
néon Ne	2,107x10-2	$1,709x10^{-5}$	20,0

Remarquons que l'équation de Van der Waals est du troisième degré en n: calculer une quantité de gaz en mole revient donc à résoudre une équation de ce type. Cela suppose dans le cas général de faire appel à un ***solveur*** d'équation.

En revanche, il est possible de se faire une idée en utilisant d'abord la loi des gaz parfaits et en affinant ensuite par la loi de Van der Waals.

Exemple 1:

Soit une B50 de dioxygène remplie sous 200 b. Quel est le volume de dioxygène détendu à pression atmosphérique 101300 Pa?

La loi des gaz parfaits nous donne n = P.V/R.T, soit à 15°C (température de référence frappée sur les blocs) correspondant à 288,15 K:

$$n = 200 \times 1.10^5 \times 0,05 / 8,314 \times 288,15$$
$$n = 417,42 \text{ mol}$$

Cela correspond à un volume de gaz parfait détendu à pression atmosphérique 101300 Pa, et pour cette même température (15°C):

$$V = n.R.T/P = 9,872 \text{ m}^3 = 9872 \text{ nL}$$

Qu'en est-il maintenant dans le cas d'un gaz réel obéissant à la loi de Van der Waals? Quelle sera la pression réellement mesurée au manomètre pour 417,42 mol de dioxygène dans cette B50?

$$P = n.R.T/(V - n.b) - n^2.a/V^2 = 1,7615x10^7 Pa = 176 \text{ b}$$

au lieu des 200b prévus dans le cas d'un gaz parfait. En d'autres termes, une quantité donnée de dioxygène demande moins d' « efforts extérieurs », ou encore exerce moins d' « efforts sur l'extérieur » pour remplir la B50 que ce que prédit la loi des gaz parfaits.

Exemple 2:

Soit une B50 d'hélium remplie sous 200 b. Si l'hélium est un gaz parfait, le nombre de moles sera évidemment n = 417,42 mol. *(On se souvient que la loi des gaz parfaits ne dépend pas de la nature du gaz)*.

Quelle sera la pression mesurée au manomètre dans le cas d'un gaz réel selon Van der Waals?

$$P = n.R.T/(V - n.b) - n^2.a/V^2 = 24695x10^7 Pa = 247 \text{ b}$$

Pour un réservoir donné et à la même température, il faut donc exercer une pression supérieure pour faire « entrer » une certaine quantité d'hélium par rapport à la pression nécessaire pour faire entrer une même quantité de dioxygène.
Le tableau ci-après résume la pression au manomètre prévue par Van der Waals pour une B50 à la température 15°C = 288,15 K dans le cas du dioxygène et de l'hélium, et cela pour différentes quantités de matière (rappel : 1 b = 100000 Pa = 1.10^5 Pa).

Hélium										
P en Pa	1,50E+07	1,60E+07	1,80E+07	1,90E+07	**2,00E+07**	2,10E+07	2,20E+07	2,30E+07	2,40E+07	2,50E+07
n en mol	274	290	321	336	**351**	365	380	394	408	421

Dioxygène										
P en Pa	**1,50E+07**	1,60E+07	1,80E+07	1,90E+07	2,00E+07	2,10E+07	2,20E+07	2,30E+07	2,40E+07	2,50E+07
n en mol	**355**	379	426	449	471	493	514	534	553	571

Il se confirme bien qu'à quantités de matière voisines (exemples en **rouge**) contenues dans la B50, la pression exercée (lue) sur le manomètre est nettement supérieure avec l'hélium par rapport au dioxygène.

Exemple 3:

Déterminons le volume de gaz détendu à pression atmosphérique 101300 Pa (qu'on exprimera en normolitre, nL) pour des B50 à 200 b, de dioxygène d'abord, d'hélium ensuite.

A partir du tableau précédent, on prendra pour 200 b 471 mol de dioxygène et 351 mol d'hélium.

Réécrivons l'équation de Van der Waals:

$$\mathbf{(P + n^2.\mathit{a}/V^2).(V - n.\mathit{b}) = n.R.T}$$

de manière à ce que le volume **V** soit l'inconnue du problème. Il vient:

$$\mathbf{P.V^3 - n.(\mathit{b}.P + R.T).V^2 + n^2.\mathit{a}.V - n^3.\mathit{a}.\mathit{b} = 0}$$

Le calcul de V devient compliqué car on a maintenant affaire à une équation du troisième degré en V, pour laquelle il n'y a pas d'algorithme général. On va donc faire appel à un solveur, tel celui fourni par Excel.

On peut aussi utiliser une calculatrice scientifique, même d'un modèle ancien comme la TI85 (fonction « POLY » ou fonction « SOLVER ») de chez Texas par exemple.

Remarquons également que la quantité de matière, n, n'est plus proportionnelle au volume du récipient, V, comme c'était le cas avec les gaz parfaits. Néanmoins, par expérience, on constate que l'influence du volume sur les résultats est faible, c'est la raison pour laquelle les mélangeurs proposés avec GAP ou V-Planner n'en tiennent pas compte.

Les valeurs à saisir sont P = 101300 Pa, T = 288,15 K, R = 8,314 u.S.I., n = 471 mol pour O_2 et n = 351 mol pour He.

Pour O_2: a = $1,382\times10^{-1}$ $Pa.mol^{-2}.m^{+6}$; b = $3,186\times10^{-5}$ $mol^{-1}.m^{+3}$

$$101300V^3 - 1057917V^2 + 26877V - 378 = 0$$

$$\mathbf{V = 10,418\ m^3 = 10418\ nL}$$

Ce résultat est en bon accord avec l'indication figurant sur la B50 de dioxygène médical, en général 10,6 m^3.

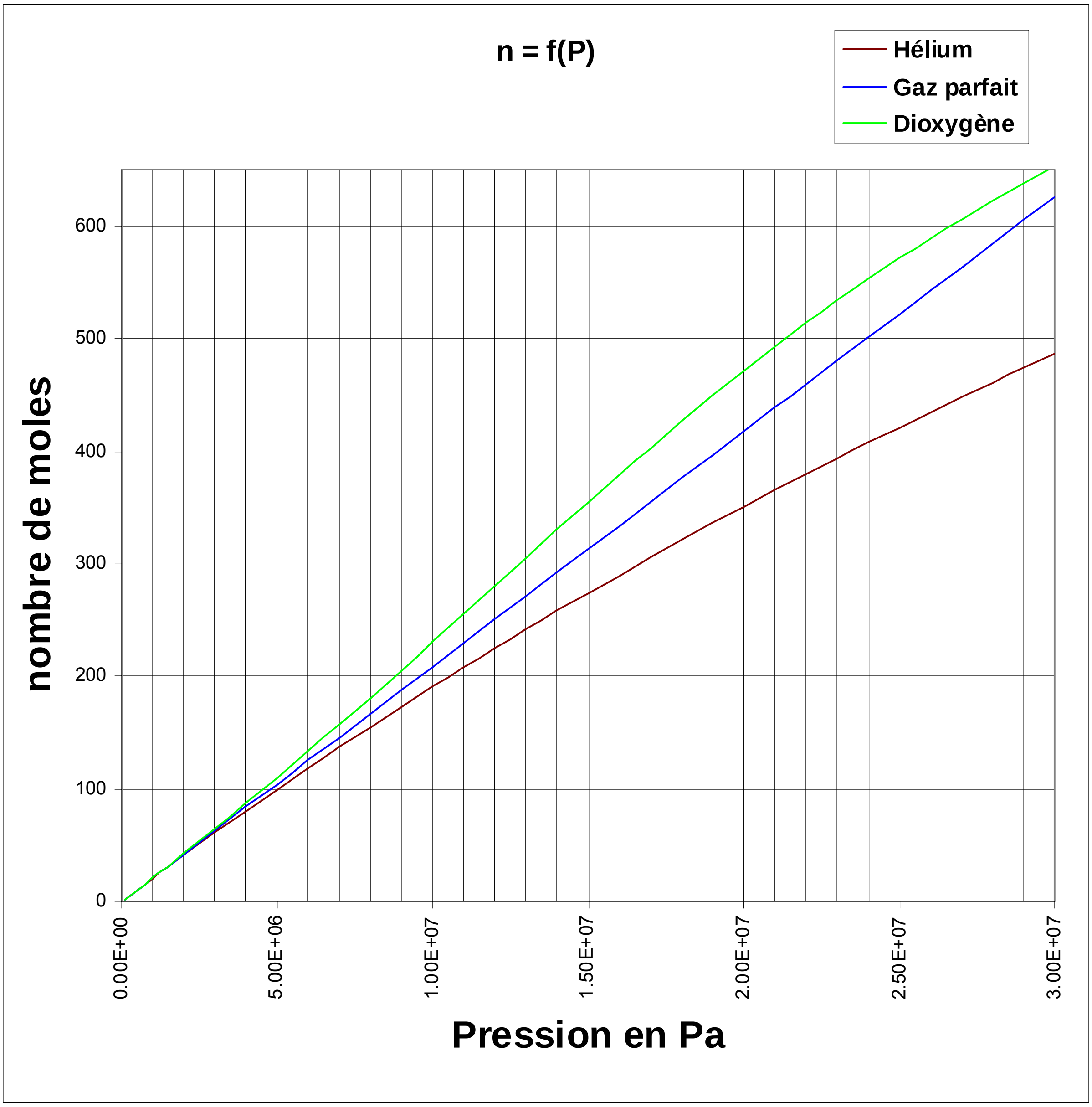
Pour He : a = $3,46\times10^{-3}$ $Pa.mol^{-2}.m^{+6}$; b = $2,380\times10^{-5}$ $mol^{-1}.m^{+3}$

$$101300V^3 - 841726V^2 + 426V - 3,547 = 0$$

V = 8,309 m3 = 8309 nL

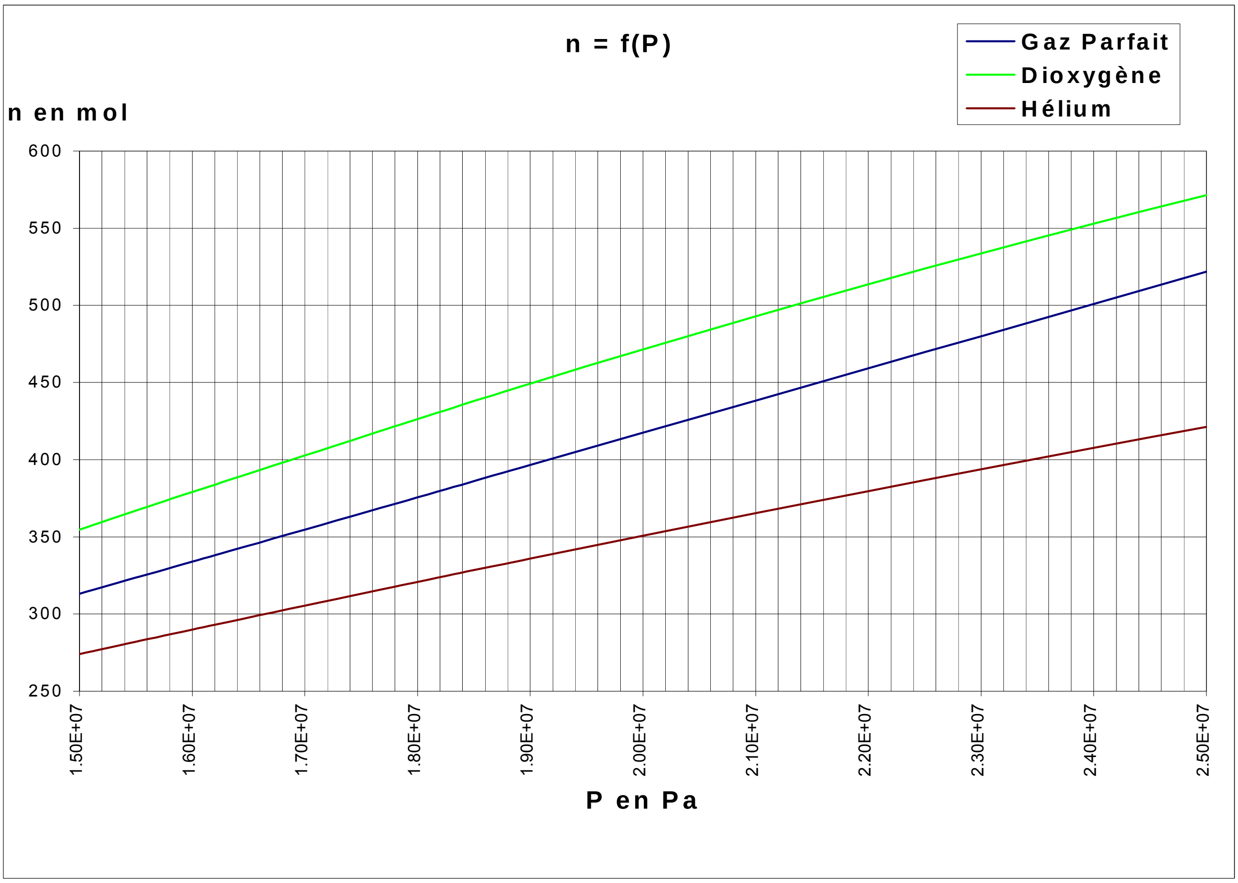
Résultat un peu pessimiste par rapport à l'indication portée sur la B50 d'hélium du commerce. En tout cas, il est faux de croire que la B50 d'hélium fournit 10m^3 d'hélium !

Les courbes suivantes illustrent les comportements respectifs de l'hélium (**en brun**) et du dioxygène (**en vert**) par rapport au comportement d'un gaz idéal (**en bleu**).
On voit que pour une B50, pour des pressions inférieures à 4x10^7 Pa soit 40 b, ce qui pour une B50 correspond à des quantités de gaz inférieures à 80 moles, les gaz se comportent de manière quasi idéale.



En pratique, tant que l'on ne dépasse pas des pressions voisines de 40 b, on peut donc utiliser la loi des gaz parfaits. Par exemple 40 b d'hélium pur à 15°C dans un bloc de 3 L vide représentent une quantité égale à 5 moles d'hélium selon la loi des gaz parfaits et de 4,83 moles selon la loi de Van der Waals, soit un écart de 3,4%.

Les courbes suivantes, toujours tracées pour une B50, sont analogues aux précédentes, mais couvrent une gamme de pressions plus restreinte, entre 150 et 250 bars. On constate que les déviations par rapport à la loi des gaz parfaits augmentent : pour l'hélium à 210 b, l'écart est d'environ 17% :



3-4 Conclusion

De tout cela, il faut retenir que ***la quantité de matière d'un gaz n'est proportionnelle à sa pression que tant que cette dernière n'est pas trop élevée***, disons quelques dizaines de bars. Au delà, les écarts augmentent avec la pression.
On peut donc légitimement penser que la loi de Dalton, qui exprime la proportionnalité de la fraction molaire d'un gaz dans un mélange avec sa pression partielle, n'est qu'une loi approchée.

Il faut désormais ***apprendre à penser en termes de quantités de matière*** et non plus en termes de pressions partielles lorsqu'on confectionne des mélanges.

Dans le prochain chapitre, nous verrons comment appliquer la loi de Van der Waals aux mélanges de gaz.

0

Chapitre 4 Mélanges de gaz

4-1 Position du problème

Dans les cours théoriques classiques de plongée, les gaz sont considérés parfaits et décrits par la loi :

$$\mathbf{P.V = n.R.T}$$

Cette loi est linéaire en fonction du nombre de moles : la pression P, le volume V et donc le produit P.V sont proportionnels à la quantité de matière n.

Dans un mélange, on définit les fractions molaires $\mathbf{x_i}$ des différents constituants. Si $\mathbf{n_i}$ est le nombre de moles (quantité de matière) du $i^{\text{ème}}$ constituant et **n** le nombre total de moles de tous les constituants,

$$\mathbf{x_i = n_i/n}$$

La fraction molaire est simplement le pourcentage du constituant considéré, exprimé sous forme décimale. Elle n'a pas d'unité. La somme des fractions molaires du mélange est égale à 1 (100%).

Clairement, la notion de fraction molaire n'a rien à voir avec la nature, idéale ou non, du mélange. Elle ne sert qu'à exprimer des rapports de populations de molécules.

De la loi des gaz parfaits et de la définition de la fraction molaire découlent la notion de pression partielle et la loi de Dalton :

$$\mathbf{P_i = x_i.P \text{ et } P = P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + etc.. = \Sigma_i P_i}$$

Le symbole Σ_i se lit « somme sur i, ou sigma sur i ». Il indique de faire la somme des termes à sa droite, i variant de 1 au numéro du dernier gaz du mélange (pour un trimix, i varie alors de 1 à 3).

Hélas, dans la réalité, les molécules interagissent : elles exercent entre elles des forces, et leur volume n'est pas nul.

La loi de Van der Waals est une manière de modéliser les gaz réels, comme il a été vu dans le chapitre 3 :

$$\mathbf{(P + n^2.\mathit{a}/V^2).(V - n.\mathit{b}) = n.R.T}$$

Si ce modèle rend mieux compte de la réalité, il n'est cependant plus linéaire en fonction de la quantité de matière n. Il n'y a plus additivité des pressions partielles. La notion de pression partielle n'est plus aussi simple à définir. Cette « contribution d'un gaz du mélange à la pression totale » (la pression partielle) n'est plus égale à la pression qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul le récipient, car cette contribution dépend désormais des interactions intermoléculaires.

Le problème se complique donc :

Seule demeure valable la notion de fraction molaire.

C'est dire l'importance d'une analyse précise des gaz d'un mélange (analyseur oxygène-hélium pour un trimix). Seule une connaissance correcte de la composition (les fractions molaires !) d'un mélange permet de déterminer une décompression rigoureuse.

Dans ce chapitre, nous allons voir comment décrire un mélange réel de gaz eux-mêmes réels par une équation de Van der Waals adaptée.
Cela nous permettra d'avoir un œil plus averti et plus critique sur les différents programmes de mélangeurs (blenders) souvent proposés avec les programmes de décompression.

Une analyse devra dans tous les cas conclure la fabrication des mélanges.

4-2 Coefficients de Van der Waals dans le cas d'un mélange

On montre que les coefficients de Van der Waals dans le cas d'un mélange de plusieurs gaz s'écrivent :

$$a=\sqrt{\left[\sum_i\sum_j(ai.aj).xi.xj\right]} \qquad b=\sqrt{\left[\sum_i\sum_j(bi.bj).xi.xj\right]}$$

Ces doubles sommations sont de, prime abord, rebutantes.

Ecrivons-les dans le cas d'un trimix. Puisqu'il y a trois gaz, les indices *i* et *j* seront égaux à 1, 2 et 3. On fait d'abord *i* = 1, et on fait varier *j* de 1 à 3.
Puis on recommence pour *i* = 2 avec *j* variant de 1 à 3. Et on termine avec *i* = 3 et *j* variant de 1 à 3.

Cela donne, en se souvenant que prendre la racine carrée d'un nombre équivaut à élever ce nombre à la puissance ½ (cela pour faciliter l'écriture des formules) :

$$\boldsymbol{a = (a_1.a_1.x_1.x_1 + a_1.a_2.x_1.x_2 + a_1.a_3.x_1.x_3 + a_2.a_1.x_2.x_1 + a_2.a_2.x_2.x_2 + a_2.a_3.x_2.x_3 + a_3.a_1.x_3.x_1 + a_3.a_2.x_3.x_2 + a_3.a_3.x_3.x_3)^{1/2}}$$

et pour *b*:

$$\boldsymbol{b = (b_1.b_1.x_1.x_1 + b_1.b_2.x_1.x_2 + b_1.b_3.x_1.x_3 + b_2.b_1.x_2.x_1 + b_2.b_2.x_2.x_2 + b_2.b_3.x_2.x_3 + b_3.b_1.x_3.x_1 + b_3.b_2.x_3.x_2 + b_3.b_3.x_3.x_3)^{1/2}}$$

Le tableau Excel ci-dessous permet de calculer les valeurs de *a* et *b* pour différents mélanges trimix. Il suffit de double-cliquer dessus pour l'activer (Uniquement avec la version MS-Word de cet article). On entre ensuite les fractions molaires O_2 et N_2 en validant à chaque fois par « Enter » (La fraction molaire de N2 est calculée comme le complément à 1 des deux autres).

Fraction O2	Fraction He	Fraction N2
0.20	0.52	0.28

a (Pa.mol^{-2}.m$^{+6)}$	***b*** (m^{+3}.mol$^{-1)}$
6.7799E-02	2.7056E-05

4-3 Mode d'emploi

4-1 Déterminer le nombre de moles total du mélange

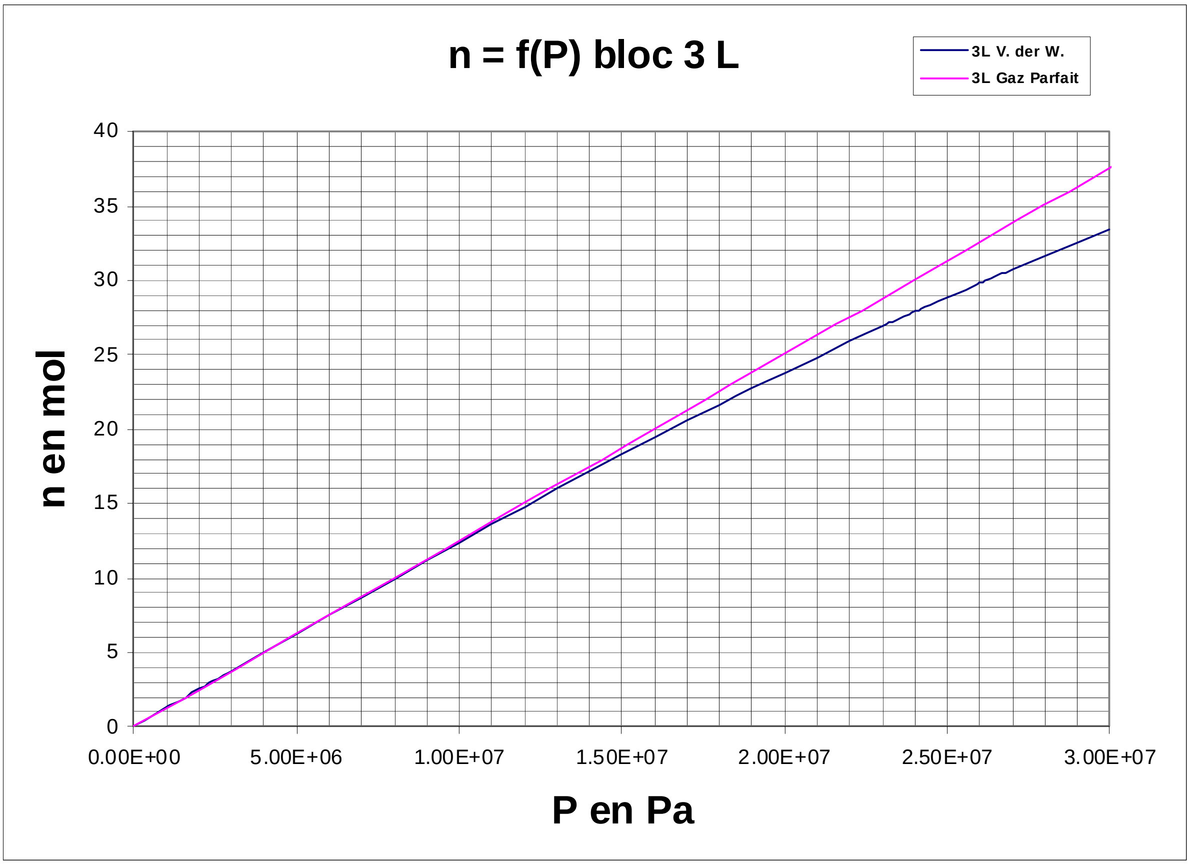
Cette quantité de matière dépend de la capacité en eau du bloc, de sa pression de service, de la température, et de la composition du mélange. On peut employer un tableau ou un graphique :

Pour un bloc de 3 L à 15°C contenant un héliair 10/52/38 :

P (b)	1	20	30	40	50	60	70	80	90	100
n (mol)	1,25E-01	2,51E+00	3,76E+00	5,01E+00	6,25E+00	7,49E+00	8,73E+00	9,96E+00	1,12E+01	1,24E+01

110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
1,36E+01	1,48E+01	1,60E+01	1,71E+01	1,83E+01	1,94E+01	2,05E+01	2,16E+01	2,27E+01	2,38E+01

210	220	230	240	260	270	280	290	300
2,49E+01	2,59E+01	2,69E+01	2,79E+01	2,98E+01	3,08E+01	3,17E+01	3,26E+01	3,35E+01



Sur le graphe ci-dessus figurent la courbe selon Van der Waals (en bleu) et celle selon le Gaz Parfait (en violet) pour indiquer l'écart entre le réel et l'idéal.

4-2 Déterminer les quantités de matière en dioxygène et diazote

On voit que pour un bloc de 3 L à 200 b, la quantité de matière totale est de 23,8 mol.

D'après la composition de l'héliair 10/52/38, on a donc :

- 2,38 mol de dioxygène
- 12,38 mol d'hélium
- 9,04 mol de diazote

Si l'on part d'un bloc vide (« tiré au vide » au moyen d'une pompe à vide ou d'une trompe à eau) et en choisissant de commencer par l'hélium, on va devoir placer 12,38 mol d'hélium. Quelle va être la pression correspondante ?

Pour l'hélium, *a* = 3,46E-3 et *b* = 2,371E-5.
On a $P = n.R.T/(V-n.b) - n^2.a/V^2$
Qui donne: 109 b de pression en fin de remplissage de l'hélium.
Puisqu'il s'agit d'un héliair, on complètera jusquà 200b au compresseur.

0