

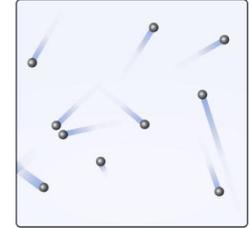
Chapitre II : Propriétés

thermodynamiques des substances pures

- II.1 Le gaz parfait
- II.2 Forces intermoléculaires et comportement réel des gaz
- II.3 Equations d'état des gaz réels
- II.4 Etats correspondants, écarts résiduels et fugacité
- II.5 Propriétés thermodynamiques des états condensés

Gaz Parfait

- Le gaz parfait est le modèle le plus simple que l'on puisse imaginer pour représenter le comportement d'un gaz.



- Un gaz parfait peut être visualisé:
 - comme un ensemble **de boules en mouvement** désordonné. Elles se percutent sans frottement et sans attraction mutuelle. La vitesse de chaque boule change à chaque heurt.
- Hypothèses:
 - 1) Les molécules sont supposées ponctuelles: leurs dimensions sont négligeables devant les distances intermoléculaires.
 - 2) Il n'y a pas d'interaction intermoléculaire entre les molécules.
 - 3) Déplacement aléatoire des molécules
- **Exemple:** Un gaz très dilué peut être considéré comme gaz parfait car la distance moyenne entre les molécules est suffisamment grande pour pouvoir négliger les forces intermoléculaires et les chocs entre les particules sont très rares. Ne sont considérés que les seuls chocs molécule-paroi. Le gaz parfait est un état limite idéal vers lequel tend un gaz réel dont la densité particulaire tend vers zéro (les pressions basses) .

Gaz Parfait

□ **Interprétation cinétique de la température et de la pression:** La T et la P d'un gaz dépendent de l'énergie cinétique de ses molécules.

□ **Température:** La vitesse des particules d'un gaz est due à sa T .

• **Principe d'équipartition de l'énergie :** Pour un système à l'équilibre thermique à la température T , *tous les termes quadratiques* dans l'expression de l'énergie contribuent à l'énergie moyenne par $\frac{1}{2}k_B T$

• **En conséquence :**

$$\langle \mathcal{E}_C \rangle = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

□ **pression:** Si un gaz est enfermé dans une enceinte, ses particules en mouvement heurtent les parois. Ces chocs répétés donnent naissance à la pression.

• P est proportionnelle à la qt de mvt mv , au nbr de chocs/seconde sur la paroi. Ce dernier est proportionne au nbr N des molécules et à leur vitesse v et inversement proportionnel au volume V .

m : masse des N particules

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v^2$$

• Pour un gaz parfait, la P macroscopique est égale à la P cinétique.

Gaz Parfait

- **Énergie interne** : L'énergie interne U d'un fluide à l'équilibre thermodynamique dépend en général de la température T (l'agitation moléculaire) et du volume V (un volume faible réduit les distances intermoléculaires et favorise les interactions).

- **Gaz parfait monoatomique**: l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est donc l'énergie cinétique moyenne associée à chaque atome, multipliée par le nombre N d'atomes présents dans l'enceinte

$$U_{\text{GPM}} = N \langle \mathcal{E}_C \rangle = N \frac{1}{2} m v^*{}^2 = N \frac{3}{2} k_B T$$

- Tel que : k_B est la constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

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

$$\text{Donc: } U = \frac{3}{2} nRT \quad \text{telque } n = \frac{N}{N_A}$$

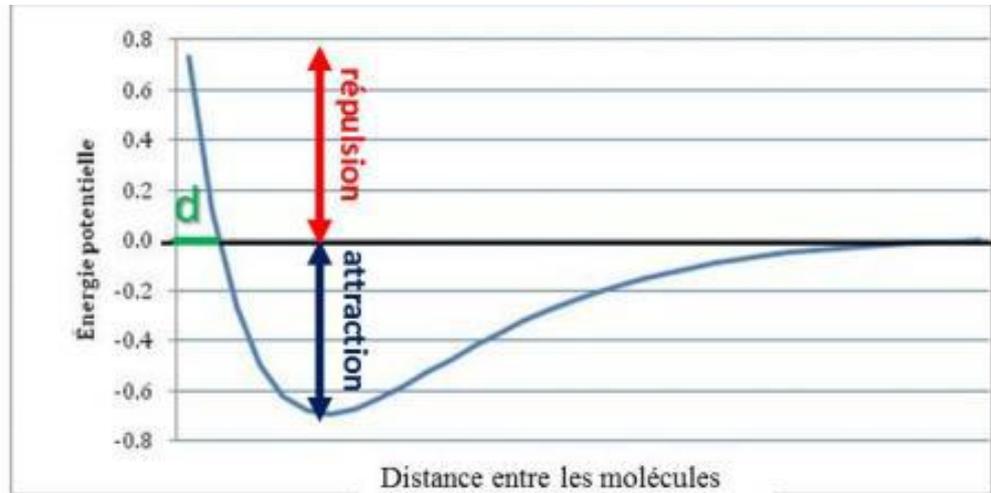
- Pour un gaz parfait :

➤ L'énergie interne ne dépend que de T c.à.d, $U=f(T)$ seulement.

➤ $\Delta U = 0$ pour une transformation isotherme ($T=\text{cte}$).

Forces intermoléculaires

Variation de l'énergie intermoléculaire en fonction de la distance



- À des distances inférieures à d ($r < d$), les forces de répulsion prédominent et l'énergie potentielle est positive (répulsives).
- À des distances supérieures à d ($r > d$), les forces intermoléculaires deviennent négatives (forces d'attraction).
- À des grandes distances l'énergie intermoléculaire tend vers zéro.
- Les interactions moléculaires affectent les propriétés macroscopiques en particulier l'équation d'état qui diffère de celle du gaz parfait.

Les fluides réels

- Du point de vue thermodynamique, un fluide à l'équilibre peut être décrit par les trois variables d'état : P , T et V . Ces paramètres ne sont pas indépendants car ils sont reliés par l'équation d'état.
- Le modèle du gaz parfait ne s'applique aux fluides réels que dans le domaine des faibles concentrations et, en dehors de ce domaine, on ne peut pas donner une expression exacte de l'équation d'état. Une approche expérimentale s'impose.
- **Les Coefficients Thermoélastiques**
- Il est nécessaire de regarder la réponse d'un paramètre d'état à une variation d'un autre en fixant un troisième. Ces coefficients de réponse traduisent les propriétés thermiques et mécaniques des fluides et sont appelés **Coefficients Thermoélastiques**.
- Pour obtenir l'équation d'état il suffit de définir deux seulement.

Les fluides réels

- **Coefficient de dilatation à pression constante**

- Ce coefficient représente la variation du volume du fluide en fonction d'une variation de sa température à pression constante dans un domaine restreint d'évolution.
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

- α : est une grandeur intensive exprimée en K^{-1} et généralement $\alpha > 0$
 - Une **augmentation de T** conduit généralement à une **dilatation**.

- **Coefficient de compressibilité isotherme**: Il représente la variation du volume du fluide en fonction d'une variation de la pression à température constante.

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

- χ_T : grandeur intensive exprimée en Pa^{-1} et généralement $\chi_T > 0$
 - Une **augmentation de P** conduit généralement à une **compression**.

Les fluides réels

- **Coefficient de compression à volume constant**
- Ce coefficient représente la variation de la pression du fluide en fonction d'une variation de sa température à volume constant.

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

□ β : est une grandeur intensive exprimée en k^{-1}

- **Relation entre les coefficients thermoélastiques**

Soit une fonction d'état telle que $f(T,V,P)=0$, sa différentielle exacte est:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,V} dT + \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{P,T} dV + \left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)_{T,V} dP = 0$$

- À $T = \text{cte}$ $\left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)_{T,V} dP = - \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{P,T} dV$ donc $\left(\frac{dP}{dV} \right)_T = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{P,T}}{\left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)_{T,V}}$

on a $dP(T,V) = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow \left(\frac{dP}{dV} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ donc $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{P,T}}{\left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)_{T,V}} = - \frac{1}{V \chi_T}$

Les fluides réels

- À $V = \text{cte}$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{T,V} dP = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,V} dT \text{ donc } \left(\frac{dT}{dP}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,V}}$$

$$\text{on a } dT(P,V) = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \Rightarrow \left(\frac{dT}{dP}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \text{ donc } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,V}} = \frac{1}{P\beta}$$

- À $P = \text{cte}$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,V} dT = -\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{P,T} dV \text{ donc } \left(\frac{dV}{dT}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{P,T}}$$

$$\text{on a } dV(T,P) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ donc } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{P,T}} = \alpha.V$$

Les fluides réels

- S'il on effectue le produit des dérivées partielles des variables d'état, on obtient:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(-\frac{1}{V\chi_T}\right) \cdot \alpha \cdot V \left(\frac{1}{P\beta}\right) = -1$$

$$\alpha = P \cdot \beta \cdot \chi_T$$

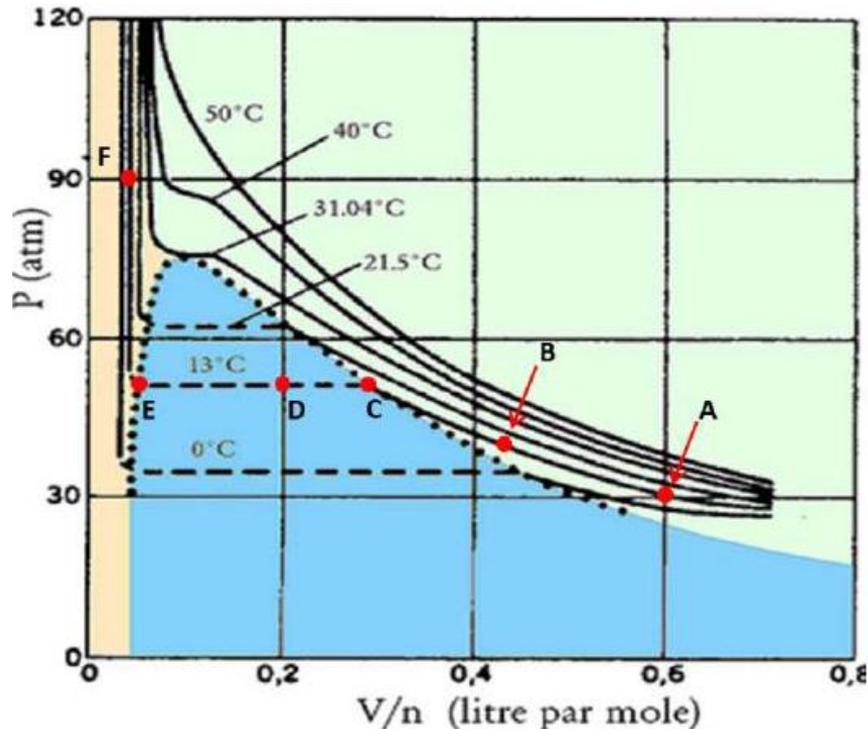
- ❖ Pour une pression donnée, il suffit donc de connaître deux de ces coefficients pour en déduire le troisième.
- Puisque la fonction **V** dépend de la température et de la pression, *on peut écrire* :

$$dV(T, P) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT - \chi_T dP$$

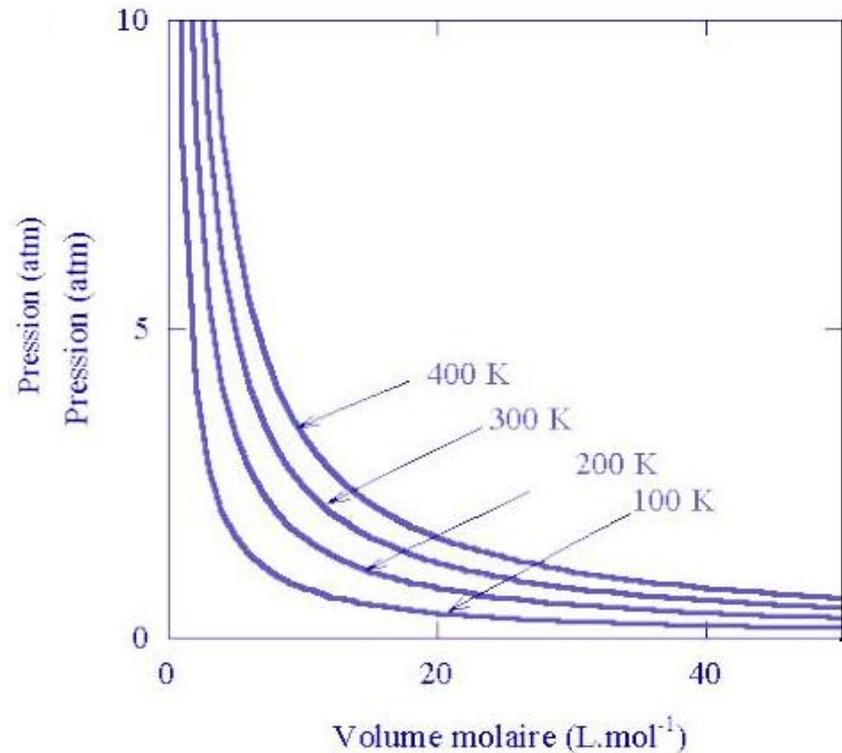
- **P=f(V,T) :** $dP(T, V) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial V / \partial T}_T}{\partial V / \partial P}_T} = \frac{\alpha}{\chi_T}$

Isothermes d'un fluide réel

- **Représentation de Clapeyron** : Cette représentation permet de visualiser l'évolution de la pression P du fluide en fonction de son volume massique v pour une T donnée. Sur le même graphique, les isothermes obtenues correspondant à diverses températures définissent un réseau de courbes.



b) Isothermes du CO₂



a) Isothermes d'un gaz parfait

Les fluides réels

- Les courbes se ressemblent à basse pression et à température élevée
- Les différences sont importantes à des températures inférieures à 50°C et à des pressions supérieures à 1 atm.
- Soit l'isotherme $T=13^{\circ}\text{C}$ de CO_2 :
 - Au point **A** une mole de CO_2 est à l'état gazeux, à un $V=0.6\text{L}$ et $P=30\text{atm}$.
 - La pression augmente au fur et à mesure que le volume diminue jusqu'aux **B** puis **C**.
 - À partir de **C** la diminution du volume n'entraîne pas une augmentation de la pression (une **phase liquide** est apparue dans le système et **coexiste** avec la **phase gazeuse**). La première goutte s'est formée en **C**.
 - La proportion de liquide augmente avec la diminution du volume jusqu'à la **disparition** complète de la **phase gazeuse** en **E**.
 - À partir de **E** la réduction du volume requiert une grande augmentation de la pression.
- De **A** à **C** les forces d'interaction entre les particules sont petites et le gaz se comporte comme un gaz quasi-parfait.
- Entre **C** et **E** les forces d'attraction sont dominantes.
- Entre **E** et **F** les forces de répulsion rendent difficile la diminution du volume et le liquide est pratiquement incompressible.

Les fluides réels

- À D , la phase liquide est séparée de la phase gazeuse par une interface bien définie.
- À des températures plus élevées la condensation commence à des pressions plus élevées. Exemple $T=30^\circ\text{C}$.
- À une température spéciale dite température critique, T_c (pour le CO_2 , $T_c=30.4^\circ\text{C}$), aucune surface n'est observée entre les deux phases et le palier se réduit à un seul point d'inflexion à tangente horizontale:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0$$

- À $T > T_c$ le système est formé par une seule phase à n'importe quelle pression.
- ❖ Pour pouvoir liquéfier un gaz, il faut le comprimer à une température inférieure à sa température critique, T_c .
- La partie bleue du graphe correspond à la zone de coexistence liquide-gaz, elle est délimitée par la **courbe de saturation**.

T_c de quelques gaz

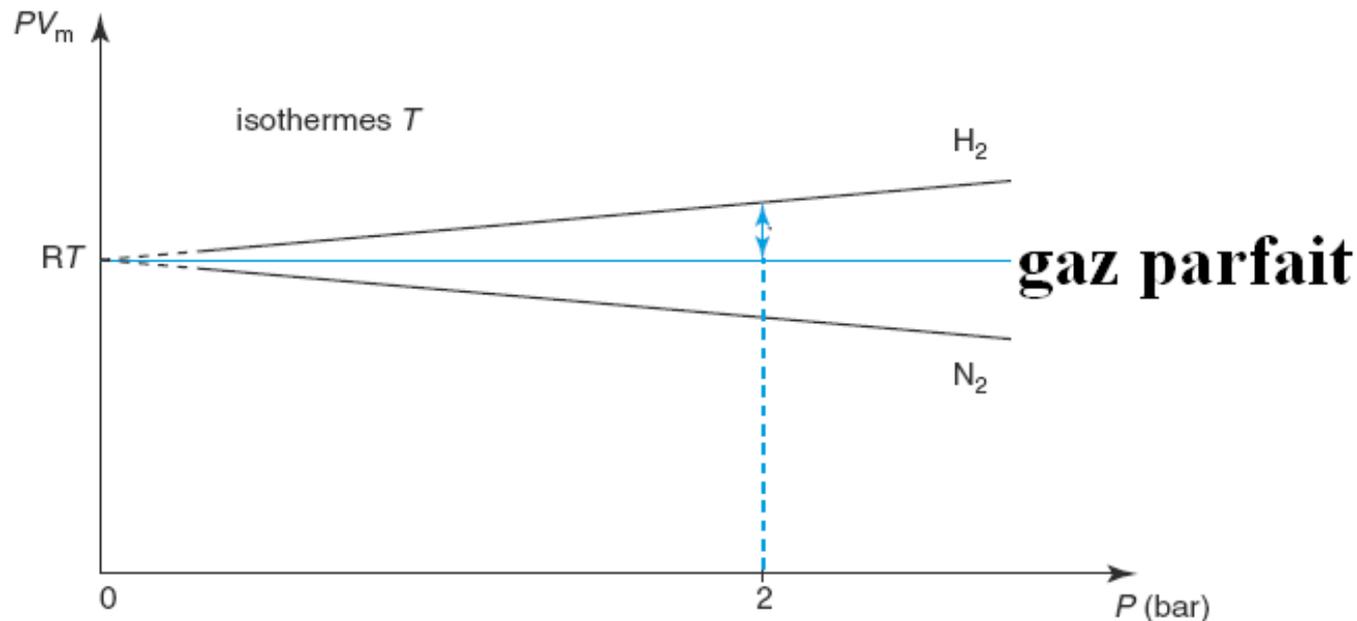
	T_c (°C)
Gaz nobles	
Hélium, He	-268
Néon, Ne	-229
Argon, Ar	-123
Halogènes	
Chlore, Cl ₂	144
Brome, Br ₂	311
Molécules inorganiques	
Ammoniac, NH ₃	132
Dioxyde de carbone, CO ₂	31
Hydrogène, H ₂	-240
Azote, N ₂	-147
Oxygène, O ₂	-118
Eau, H ₂ O	374

Les fluides réels

- La valeur de T_c dépend du gaz considéré. Par exemple, on a $T_c=311^\circ\text{C}$ pour le Brome. Il est donc possible de liquéfier le Brome à température ambiante en le comprimant.
- Par contre, $T_c=-147^\circ\text{C}$ pour l'azote qui ne peut pas être liquéfié à température ambiante. Les bouteilles d'azote comprimé contiennent donc du gaz.
- La T_c est utilisée pour faire la distinction entre **gaz** et **vapeur**.
- **Une vapeur** est la phase gazeuse d'une substance à une température inférieure à sa température critique, c'est-à-dire que la vapeur peut se transformer en liquide par compression ($T < T_c$).
- **Un gaz** est la phase gazeuse d'une substance dont la température est supérieure à sa température critique ($T > T_c$). Le gaz ne peut pas se transformer en liquide par compression.

Les fluides réels

- **Représentation d'Amagat** : Une isotherme d'Amagat représente le produit PV_m en fonction de P pour une température T donnée. Cette représentation permet de visualiser les écarts de comportement d'un gaz réel par rapport au gaz parfait : pour un gaz parfait, à température fixée, le produit est constant et les isothermes sont des droites parallèles à l'axe des pressions.
- **Domaine des très basses pressions**



Les fluides réels

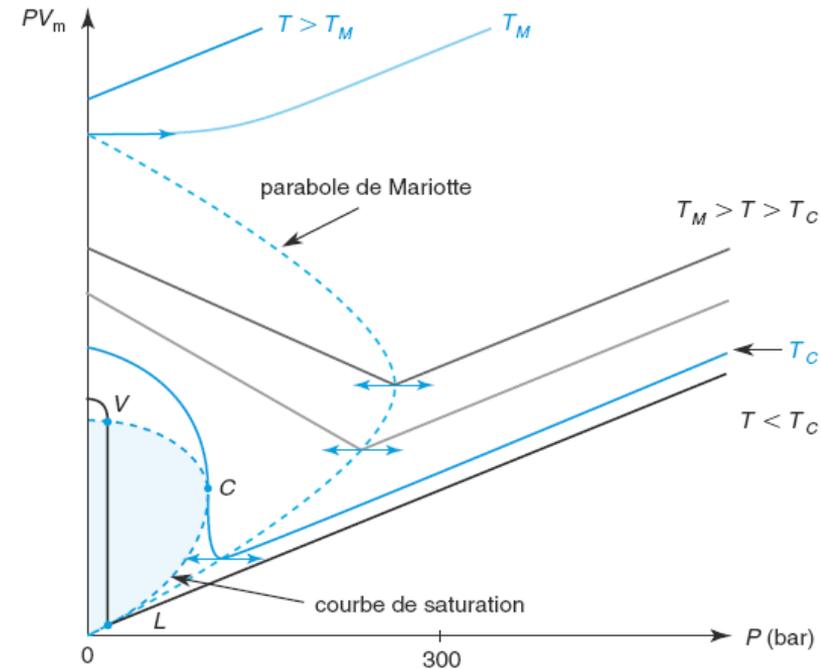
- En coordonnées d'Amagat, le gaz parfait est représenté par des droites de pente nulle.
- Les ordonnées à l'origine des isothermes T coïncident et sont obtenues par extrapolation à : $PV_m = RT$
- Cette représentation a l'avantage de considérer l'écart du comportement de ces gaz aux faibles pressions par rapport au gaz parfait.
- Le gaz parfait est le gaz idéal, limite du gaz réel lorsque la pression tend vers 0.
- L'équation d'état d'un fluide réel, dans ce domaine de pression, peut se mettre sous la forme:

$$PV = nRT + \underbrace{A(T)P}_{\text{écart au gaz parfait}}$$

écart au gaz parfait

Les fluides réels

- **Domaine des pressions élevées**
 - **$T < T_M$** : l'isotherme présente un minimum. Pour différentes T s, l'ensemble de ces minima constitue la **parabole de Mariotte**. Au voisinage de cette parabole, le produit PV_m varie peu : le fluide se comporte comme un gaz parfait.
 - **$T > T_M$** : les isothermes sont des droites parallèles dont la pente positive est pratiquement égale à celles des isothermes de la phase liquide.
 - **$T = T_M$** : à la température de Mariotte l'isotherme présente un minimum à pression nulle.
 - Pour les fluides réels **$PV_m = cte$** à **T_M seulement**.
- ☐ Il n'y a pas de modèle unique, pour interpréter les propriétés de gaz réels obtenues expérimentalement.



Modèle du gaz réel de Van der Waals

- Van der Waals proposa un modèle qui prend en compte de manière simplifiée les interactions intermoléculaires ignorées dans le cas du gaz parfait.
- **Équation d'état de Van der Waals:** L'équation d'état de Van der Waals pour n moles de gaz à l'équilibre thermodynamique:

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

- a, b : des constantes positives qui caractérisent le gaz réel.
- ❑ Pour $a=0$ et $b \neq 0$ l'équation d'état devient $P(V - nb) = nRT$
- Il s'agit de l'équation d'état d'un gaz parfait dont le volume accessible aux molécules serait ($V - nb$).
- Ce modèle prend en compte le caractère non ponctuel des molécules et leur impossibilité à s'interpénétrer à cause du caractère répulsif de la force intermoléculaire à très courte distance. Les molécules se comportent comme des sphères dures de rayon r .
- b représente le covolume, c'est-à-dire le volume propre d'une mole de molécules occupant un espace inaccessible aux autres : $b = N_A \frac{4}{3} \pi r^3$

Modèle du gaz réel de Van der Waals

□ Pour $a \neq 0$ et $b=0$ l'équation d'état devient

$$\underbrace{P}_{\text{pression cinétique du gaz réel}} = \frac{nRT}{V} - \frac{n^2 a}{V^2} = \underbrace{\frac{nRT}{V}}_{P_c \text{ pression cinétique du gaz parfait}} + \underbrace{\left(-\frac{n^2 a}{V^2}\right)}_{P_m < 0 \text{ pression moléculaire}}$$

- Le modèle prend en compte des interactions attractives à grande distance entre les molécules.
- La pression cinétique exercée par le gaz sur les parois est plus faible car les molécules sont retenues par l'attraction des autres molécules à l'intérieur de l'enceinte.
- Tout se passe comme si s'ajoutait à la pression cinétique du gaz supposé parfait un terme de pression négatif, la pression moléculaire:

$$P_m = -\frac{n^2 a}{V^2}.$$

Modèle du gaz réel de Van der Waals

Valeurs de a et b pour quelques gaz

Gaz	a en (kPa·dm ⁶)/mol ²	b en dm ³ /mol
Hélium (He)	3,45	0,0237
Néon (Ne)	21,3	0,0171
Argon (Ar)	136,3	0,0322
Dihydrogène (H ₂)	24,7	0,0266
Diazote (N ₂)	140,8	0,0391
Dioxygène (O ₂)	137,8	0,0318

Modèle du gaz réel de Van der Waals

- Énergie interne: L'énergie interne U d'un gaz de VdW à l'équilibre thermodynamique dépend de la température T , mais aussi du volume V à cause du terme d'interaction qui dépend de V . Son expression est :

$$U_{\text{VDW}}(T, V) = U_{\text{GP}}(T) - \frac{n^2 a}{V}$$

- Donc la différentielle totale de la fonction d'état:

$$dU_{\text{VDW}} = \left(\frac{\partial U_{\text{VDW}}}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U_{\text{VDW}}}{\partial V} \right)_T dV$$
$$dU_{\text{VDW}} = C_V(T) dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

- Exemple: Déterminer les constantes a et b en fonction des coordonnées du point critique .

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

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

□ donc $a = 3P_c V_{m,c}^2$ et $b = \frac{V_{m,c}}{3}$

Autres équations des gaz réels

Il existe plusieurs équations d'états :

✓ *Équations de BERTHELOT* :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{TV^2}\right)(V - nb) = nRT$$
$$\left(P + \frac{a}{TV_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$
$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$$

✓ *Équation d'état de BEATTIE-BRIDGEMAN*

$$P = \frac{RT}{V_m} + \frac{\beta}{V_m^2} + \frac{\gamma}{V_m^3} + \frac{\delta}{V_m^4}$$

✓ Tel que :

$$\beta = RTB_0 - A_0 + \frac{Rc}{T^2}$$

$$\gamma = -RTB_0b + A_0a - \frac{RcB_0}{T^2}$$

$$\delta = \frac{RcbB_0}{T^2}$$

- A_0 , B_0 , a , b et c sont des constantes caractéristiques pour chaque gaz.
- L'équation donne une grande précision pour les gaz dont: ≤ 0.8

Autres équations des gaz réels

✓ Équation de DIETERICI

$$P(V - b) e^{a/RTV} = RT$$

✓ Équation de REDLICH-KWONG

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{TV_m}(V_m + b)}$$

$$a \approx 0.42748 \frac{R^2 T_c^{\frac{5}{2}}}{P_c}$$

$$b \approx 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

✓ Équation d'état du Viriel : L'équation d'état d'une substance peut être exprimée sous forme d'une série :

$$P = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{A}{V_m} + \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3} \right)$$

□ Les coefficients viriels sont déterminés expérimentalement ou théoriquement par l'application des lois de la mécanique statistique. Ils dépendent de la nature des gaz et de la température.

Formes réduites des équations d'états

- **Formes réduites des équations d'états** : c'est une forme des équations d'états indépendante de la nature de gaz. Pour l'obtenir, on utilise des grandeurs adimensionnelles appelées grandeurs réduites

- **Pr**: pression réduite: $P_r = P / P_C$

- **Vr** : volume réduit: $V_r = V / V_C$

- **Tr**: température réduite: $T_r = T / T_C$

- En remplaçant ces grandeurs dans les équations d'états:

- Équations de VAN DER WAALS $(P_r + \frac{3}{V_r^2}) (V_r - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3} T_r$

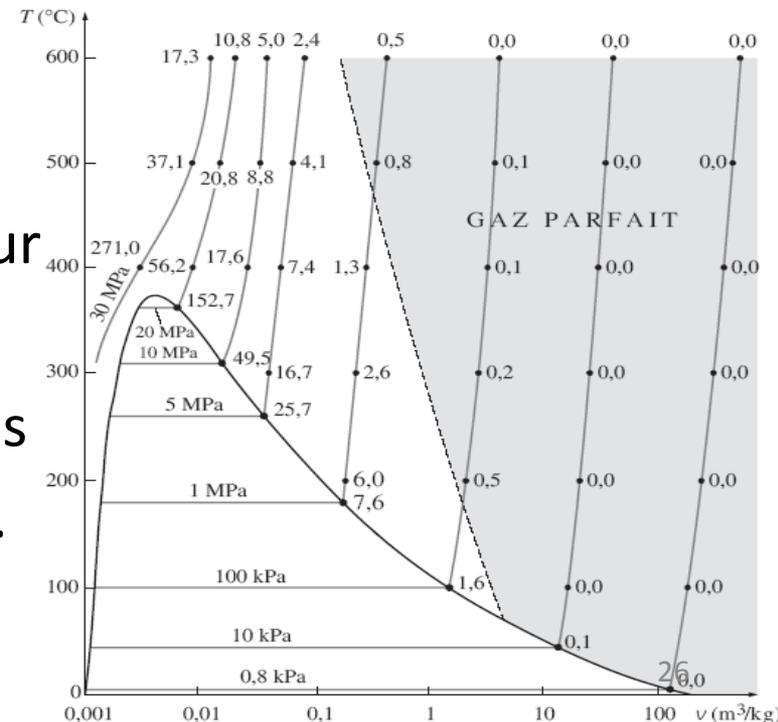
- Équation de DIETERICI $P_r (2V_r - 1) = T_r e^{2(1-\frac{1}{T_r})}$

- Équation de REDLICH-KWONG $\frac{P_r V_r}{RT_r} \cdot \frac{P_C V_C}{T_C} = \frac{V_r}{V_r - \alpha} - \frac{1}{3\alpha T_r^3 (V_r + \alpha)} \quad \alpha = 0.26$

- Équation de VIRIEL $\frac{P_r V_r}{RT_r} \cdot \frac{P_C V_C}{T_C} = 1 + \frac{A P_C}{RT_C} \cdot \frac{P_r}{V_r}$

La vapeur d'eau est-il un gaz parfait

- Sous des $P < 10 \text{ kPa}$, la vapeur d'eau peut être considérée comme un gaz parfait. le pourcentage d'écart est moins de 0,1 %.
- À des pressions plus élevées, l'écart grandit et, au voisinage de la courbe de vapeur saturée ou du point critique, il atteint les 100 %.
- À l'intérieur des dispositifs de chauffage et de climatisation, la vapeur d'eau peut être considérée comme un GP.
- À l'intérieur des systèmes centraux thermiques et nucléaires, les P de vapeur sont élevées. Dans ces cas, les tables thermodynamiques doivent être utilisées et non l'équation d'état des gaz parfaits.



Facteur de compressibilité

- Le facteur de compressibilité , Z :
 - quantité sans dimension utilisée dans la description d'un gaz réel qui tient compte de la déviation de son comportement par rapport à celui d'un gaz parfait.
 - Le rapport entre le volume molaire d'un gaz, v_m , et le volume molaire d'un gaz parfait, $v_{m,GP}$, aux mêmes conditions de pression et de température.

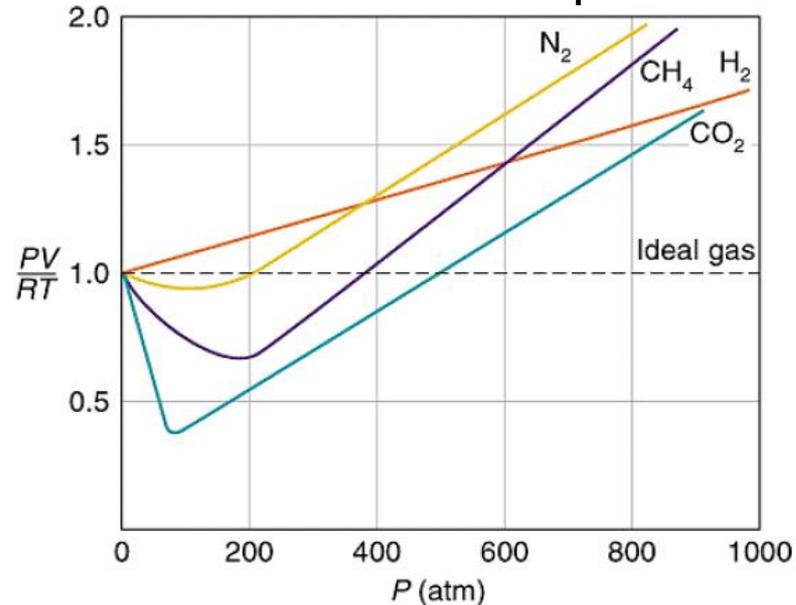
$$Z = \frac{v_m}{v_{m,GP}}$$

- Le volume molaire d'un gaz parfait est donné: $v_{m,GP} = \frac{RT}{P}$

- Nous pouvons réécrire l'expression de Z : $Z = \frac{v_m P}{RT}$
- Pour un gaz parfait $Z = 1$.
- La différence $Z-1$ représente la déviation du comportement du gaz en étude par rapport au comportement idéal

Facteur de compressibilité

Variation de Z en fonction de la pression



- ❑ $Z < 1$ (à des basses pressions pour CH_4 et CO_2) : indique que $v_m < v_{m,GP}$ cela suggère que leurs molécules (à la même P et T) sont plus proches que celles d'un gaz parfait. Nous pouvons conclure que dans ces gaz les forces d'attraction sont dominantes.
- ❑ $Z > 1$: indique que le volume molaire est supérieur à celui attendu pour un gaz parfait (à la même P et T). Dans ce cas, les forces de répulsion sont dominantes pour tous les gaz à des pressions élevées.
- ❑ Pour le H_2 les forces d'attraction sont si faibles que les forces de répulsions sont dominantes à toute pression.

Fugacité et coefficient de fugacité

- l'objectif de la fugacité est de décrire la thermodynamique des gaz réels par rapport au cas idéal (gaz parfait).

□ Cas général :

- L'enthalpie libre est donnée par: $dG = VdP - SdT$
- Donc l'enthalpie libre molaire est : $dG_m = d\mu = V_m dP - S_m dT$
- μ = L'enthalpie libre molaire = l'enthalpie libre d'une mole
- l'enthalpie libre d'une mole $dG = d\mu = VdP - SdT$
- Pour une transformation de la pression P_0 (état de référence) à la

pression P :
$$\int_{P_0}^P d\mu = \int_{T_0}^T SdT + \int_{P_0}^P VdP$$

- Pour une transformation à $T = cte$:
$$\mu - \mu_0 = \int_{P_0}^P VdP \quad ..(1)$$

□ Pour un gaz parfait :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

Fugacité et coefficient de fugacité

□ Gaz réel

- La fugacité est telle que le potentiel chimique du gaz réel (G.R.) s'exprime par la même expression que le gaz parfait en remplaçant simplement la pression par la fugacité.

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ}$$

- f et f° en atm, μ et μ° en (J/mole)
- **Définition:** f , La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était un gaz parfait.
- En différentiant par rapport P, l'équation précédente peut s'écrire à T donnée:

$$d\mu = RT d(\ln f) \quad \text{donc} \quad \Delta\mu_{0 \rightarrow 1} = \Delta G_{0 \rightarrow 1} = RT \int_{P_0}^P d(\ln f)$$

- L'équation (1) : $\Delta\mu_{0 \rightarrow 1} = \Delta G_{0 \rightarrow 1} = \int_{P_0}^P V_{\text{réel}} dp$

Fugacité et coefficient de fugacité

- Donc

$$\Delta\mu_{0\rightarrow 1} = \Delta G_{0\rightarrow 1} = \int_{P_0}^P V_{réel} dp = RT \int_{P_0}^P d(\ln f)$$

- Tout gaz réel tend vers un gaz parfait quand sa pression tend vers 0 :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

- Coefficient de fugacité

- Dans le cas d'un gaz parfait, les deux relations précédentes doivent être équivalentes

$$\mu - \mu^\circ = RT \ln \frac{P}{P_0} = RT \ln \frac{f}{f_0} \rightarrow \frac{f}{P} = \frac{f_0}{P_0} = cst$$

- Ce rapport constant est appelé par définition coefficient de fugacité noté , γ .

$$\gamma = \frac{f}{P}$$

- La **signification physique** de γ : il mesure l'écart entre un GP et un GR

- tout comme Z, le coefficient γ tend vers l'unité lorsque le gaz réel tend vers l'état parfait.

Fugacité et coefficient de fugacité

□ Lorsque la transformation se déroule à température constante $dT=0$

En utilisant les équations d'états des gaz parfaits ou réels et la relation de dG , on trouve :

$$f = P \exp\left[\int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}\right]$$

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

Ou bien :

• Comme, dans une majorité de cas, $Z < 1$, la $f < 1 P$ et le $\gamma < 1$.

□ La fugacité d'un gaz réel dépend de la température et de la pression

□ Quantités résiduelles

• L'écart entre les propriétés molaires du gaz parfait et celles du gaz réel dans les mêmes conditions de T et de P est appelé **quantité résiduelle**.

• Donc : la différence entre les enthalpies molaires du gaz parfait et du gaz réel est appelée enthalpie résiduelle ou configurationnelle.

Quantités résiduelles

• Le volume résiduel est égal à: $V_m^* - V_m = RT^2 \int_0^P \left(\frac{\delta Z}{\delta T}\right)_P \frac{dP}{P}$

• L'entropie résiduelle : $S_m^* - S_m = R \int_0^P \left[Z + T \left(\frac{\delta Z}{\delta T}\right)_P - 1 \right] \frac{dP}{P}$

• L'enthalpie libre résiduelle est donnée par l'équation :

$$G_m^* - G_m = -RT \ln \frac{f}{P} = RT \int_0^P (1 - Z) \frac{dP}{P}$$

• Si la $P > P_s$ de saturation, le fluide serait liquide, les quantités, donc il faut fractionner l'intégration en un domaine gazeux $[0, P_s]$, le point de changement d'état vapeur liquide et un domaine liquide $[P_s, P]$. L'enthalpie résiduelle s'écrirait alors

$$H_m^* - H_m = \int_0^{P_s} \left[T \left(\frac{\delta V_m^{vap}}{\delta T}\right)_P - V_m^{vap} \right] dP + \Delta H_m^{vap} + \int_{P_s}^P \left[T \left(\frac{\delta V_m^l}{\delta T}\right)_P - V_m^l \right] dP$$

• les grandeurs relatives au gaz parfait sont notée (*)

Propriétés thermodynamiques des états condensés

- Pour **les phases condensées**, liquides ou bien solides, la pression a une influence très faible sur le volume et le coefficient de compressibilité est très faible. **Ex** pour le cuivre, $\chi_T = 7.2 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$
- En prenant en compte le caractère quasi constant de la phase condensée, les coefficients thermoélastiques peuvent s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \chi_T = -\frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

- V_0 : le volume dans les conditions usuelles de T et de P
- **Équation d'état** : L'existence de l'équation d'état permet de considérer que le volume V est fonction de T et de P . Sa différentielle s'écrit :

$$dV = \underbrace{\left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P}_{\alpha V_0} dT + \underbrace{\left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T}_{-\chi_T V_0} dP$$

- La phase condensée est faiblement dilatable et peu compressible.

- **Donc** :
$$dV = V_0 \left(\underbrace{\alpha}_{\approx 0} dT - \underbrace{\chi_T}_{\approx 0} dP \right) \approx 0$$

Propriétés thermodynamiques des états condensés

- *L'équation d'état* est : $V = V_0 = \text{const}$
- *L'énergie interne*
- U d'un **fluide réel**, gaz ou liquide ne dépend pas seulement de la **T**. généralement, L'énergie interne est exprimée en fonction de la **T** et du **V**.
- *Pour les phases condensées* les interactions sont très fortes mais le volume est quasi constant, la différentielle de son énergie interne donne :
$$dU = \underbrace{\left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_V}_{C_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_T}_{\neq 0} \underbrace{dV}_{\approx 0} = C_V dT$$
- *Pour une phase condensée* : Il est inutile de préciser l'indice *V* et on parlera de la *capacité thermique* C : $dU(T) \approx C(T) dT$

Résumé

Tableau recapitulative

Modèle	Equation d'état	Energie interne
Gaz parfait monoatomique	$PV=nRT$	$U(t) = \frac{3}{2}nRT$ et $Cv = \frac{3}{2}nR$
Gaz parfait polyatomique	$PV=nRT$	$dU(T) = C(T)dT$
Gaz de Van der walls	$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$	$dU = C_V(T)dT + \frac{n^2 a}{V^2}dV$
Liquid ou solide	$V=\text{const}$	$dU(T) \approx C(T)dT$

Les variations des fonctions $\delta Q, dU, dH, dG$ en fonctions des variables d'état

Fonctions	Variables	Relations	
Quantité de chaleur (Q)	$\delta Q(T, V) = C_V dT + l dV$ $\delta Q(T, P) = C_P dT + h dP$ $\delta Q(P, V) = \lambda dP + \mu dV$	$l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$ $h = (C_V - C_P) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$	$\lambda = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$ $\mu = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$
Energie interne (U)	$dU(S, V) = T dS - P dV$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$
Enthalpie (H)	$dH(S, P) = T dS + V dP$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$
Energie libre (F)	$dF(T, V) = -P dV - S dT$	$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$
Enthalpie libre (G)	$dG(T, P) = V dP - S dT$	$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$