

# Chapitre V

## GAZ REELS ET DEFINITION DE LA FUGACITE

## V-1/ DEFINITION D'UN GAZ REEL (G.R.) :

Un gaz réel ne suit ni la loi de Mariotte , ni la loi de joule:

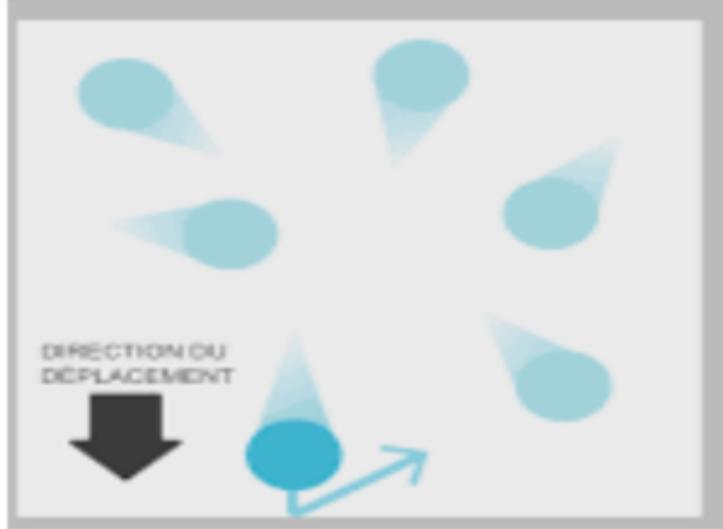
$$(PV \neq nRT)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \neq 0 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \neq 0$$

Afin de décrire correctement le comportement du **G.R.**, il est nécessaire de rajouter des termes correctifs au modèle du gaz parfait, afin de tenir compte par exemple des interactions entre particules ou encore du volume non négligeable des molécules.

### Modèle du gaz réel :

- Existence des forces d'interaction entre les molécules, elles ne sont pas négligeables
- Les molécules ont une taille donc un volume.
- GR possèdent une température critique  $T_C$  caractéristique de chaque gaz réel,
- Ils sont liquéfiables, à une température inférieure à la température critique  $T_C$
- Les gaz réels tendent vers le G.P. à faible pression.



Gaz parfait  
(aucune force intermoléculaire)



Gaz réel  
(forces d'attraction)

- A haute pression, les molécules de gaz sont très proches les unes des autres et l'espace libre entre chaque molécule se réduit. Le volume molaire  $V_m$  d'un gaz réel est supérieur au  $V_m$  d'un gaz parfait, et  $V_m$  du gaz réel augmente avec la pression

- A basses températures, l'effet des forces intermoléculaires est grand puisque les molécules possèdent une énergie cinétique moindre pour contrer les attractions intermoléculaires.

# La compressibilité : Une mesure du comportement idéal

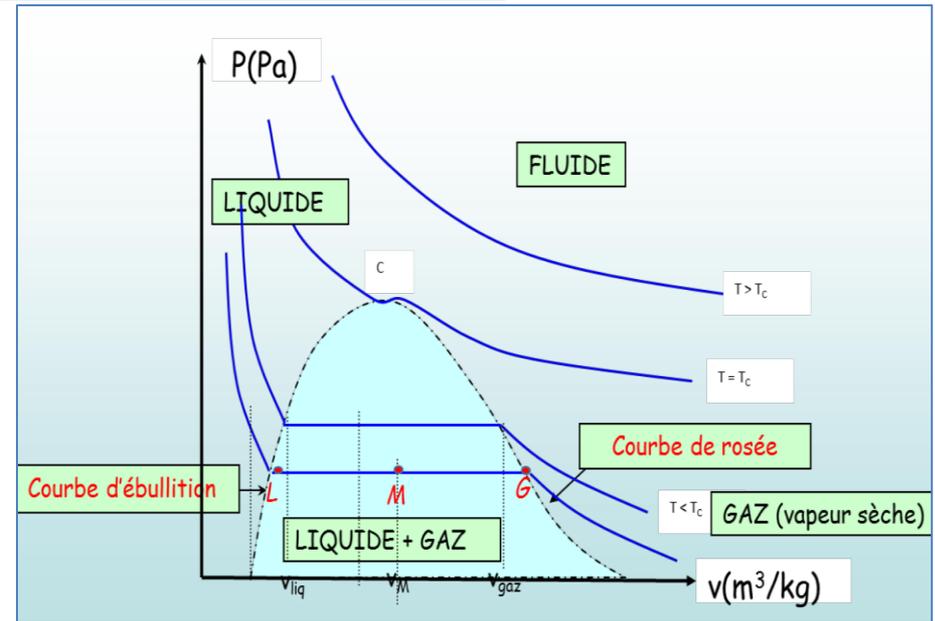
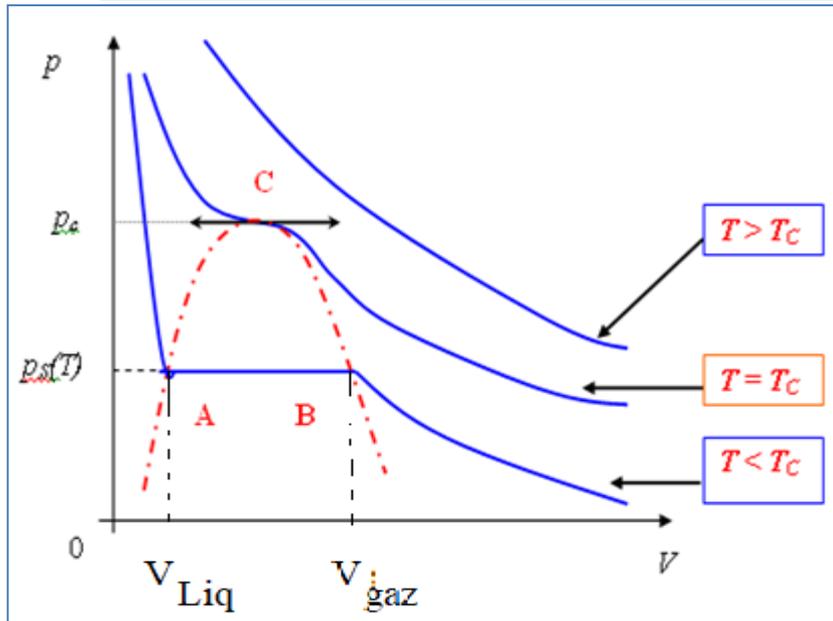
Pour vérifier que la loi des gaz parfaits est adaptée pour décrire avec précision le système étudié, on peut comparer le volume molaire du gaz réel,  $V_m$ , au volume molaire d'un gaz parfait pour une même température et une même pression.

Pour cela, on prend  $n$  moles du gaz on et calcule le volume molaire du gaz parfait à la même température et à la même pression puis faire le rapport des deux volumes. On définit la compressibilité par  $Z$  :

$$Z = \frac{\frac{V}{n}}{\frac{RT}{P}} = \frac{PV}{nRT}$$

- Ce rapport  $Z$  est appelé facteur de compressibilité ou de compression.
- Dans le cas d'un gaz qui se comporte idéalement,  $Z=1$  puisque le volume molaire  $V_m$  du gaz est celui d'un gaz parfait.
- lorsque la pression est constante, le volume du gaz réel diminue . Le volume réduit induit une diminution correspondante de  $V_m = V/n$ , comparativement à un gaz parfait et donc  $Z < 1$ .

# Les isothermes des gaz réels dans un diagramme de Clapeyron



➤ **A faible pression et à grand volume**, les isothermes expérimentales se ressemblent à celles du gaz parfait

D'autre part si on **comprime le gaz**, le comportement va dépendre fortement de la température :

➤ si  **$T > T_c$** , au-dessus d'une certaine température  $T_c$  dite **critique** le fluide se comprime régulièrement en restant à l'état gazeux, mais la loi  $p = f(V)$  s'écarte sensiblement de celle du gaz parfait

➤ si  **$T < T_c$** , au-dessous de la température critique on observe un début de **liquéfaction** du gaz pour  $V = V_G$ . La partie de gaz liquéfié augmente progressivement si le volume diminue. Pour  $V = V_L$ , il n'y a plus que du liquide et la liquéfaction est totale

➤ si  **$T = T_c$** , le palier de liquéfaction horizontale se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale caractérisé par les valeurs  $(p_c, V_c, T_c)$ . La courbe en pointillé est appelée **courbe de saturation**, en-dessous de cette courbe de saturation on a toujours coexistence de l'état liquide (L) et de l'état gazeux (V) : on a alors un mélange (L+V) dit **mélange humide** ou **vapeur saturante**.

## V.2/ NOTION DE FUGACITE :

- L'écart à l'idéalité, par rapport au gaz parfait (G.P.) peut être décrit en introduisant une nouvelle grandeur **f**, nommée la fugacité, fonction de la température T, de la pression P et de la composition.
- 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.

Pour le **G.P.** :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (1)$$

Pour le **G.R.** :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ} \quad (2)$$

Avec: f et f<sup>0</sup> en atm , μ et μ<sup>0</sup> en (J/mole)

**V.2.1/ Définition:** la fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait.

En différentiant par rapport P, l'équation (2) peut s'écrire à T donnée, sous la forme ( $\mu^\circ$  et  $f^\circ$  : indépendants de P):

$$(2) \longrightarrow d\mu = RT d(\ln f) \quad \text{et} \quad RT(d \ln f) = V dP$$
$$\text{or } d\mu = dG \quad \longrightarrow \quad \Delta\mu = \Delta G$$

d'où:

$$\Delta\mu_{1 \rightarrow 2} = \Delta G_{1 \rightarrow 2} = RT \int_{P_1}^{P_2} d \ln f = \int_{P_1}^{P_2} V_{\text{réel}} dP$$

$V_{\text{réel}}$  est tiré de l'équation d'état donnée du gaz réel.  
Il existe plusieurs modèles de gaz réels

## Remarques :

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

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

L'état standard d'un gaz réel est exactement l'état du gaz parfait lorsque la pression  $P = 1 \text{ atm}$  et  $f = 1 \text{ atm}$ .

## V-2.2/ Définition du coefficient de fugacité

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

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

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

: Ce rapport constant est appelé par définition coefficient de fugacité noté  $\gamma$ .

- Lorsque  $\gamma \rightarrow 1$ , le GR tend vers un GP
- $\gamma = 1$  pour un GP

### V-3/ Mélanges gazeux réels

Pour un mélange gazeux parfait (GP) :  $\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln P_i$

Pour un mélange gazeux réel (GR) :  $\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln f_i$

Or  $P_i = x_i \cdot P$

Pour un mélange gazeux réel (G.R) :  $\frac{f_i}{P_i} = \gamma_i$

$$\longrightarrow \mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln P_i + RT \ln \gamma_i$$

La fugacité du constituant, dépend de la température, de la pression et de la composition globale du mélange,

### V-4/ INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA FUGACITE

On applique la Relation de GIBBS-HELMOLTZ :  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right)_{P, n_i \neq j} = - \frac{\bar{H}_i}{T^2}$

avec  $\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln f_i$

On en déduit que :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right)_{P, n_i \neq j} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i^\circ}{T} \right)_{P, n_i \neq j} + R \cdot \left( \frac{\partial \text{Ln} f_i}{\partial T} \right)_{P, n_i \neq j} - \frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

Comme  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i^\circ}{T} \right)_{P, n_i \neq j} = -\frac{\bar{H}_i^\circ}{T^2} \longrightarrow \left( \frac{\partial \text{Ln} f_i}{\partial T} \right)_{P, n_i \neq j} = \frac{\bar{H}_i^\circ - \bar{H}_i}{RT^2}$

or  $f_i = P_i \gamma_i$  avec  $P_i = x_i P \longrightarrow \left( \frac{\partial \text{Ln} f_i}{\partial T} \right)_{P, n_i \neq j} = \left( \frac{\partial \text{Ln} \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, n_i \neq j} = \frac{\bar{H}_i^\circ - \bar{H}_i}{RT^2}$

## V-5/ INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA FUGACITE

En se basant sur :  $\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \bar{V}_i$  Et  $d\mu_i = RT d\text{Ln} f_i \longrightarrow \left( \frac{\partial \text{Ln} f_i}{\partial P} \right)_{T, n_i \neq j} = \frac{\bar{V}_i}{RT}$

Comme :  $f_i = P_i \gamma_i$  avec  $P_i = x_i P \longrightarrow d\text{Ln} f_i = d\text{Ln} P + d\text{Ln} x_i + d\text{Ln} \gamma_i$

Pour  $x_i = \text{cste}$ ,  $d\text{Ln} x_i = 0 \longrightarrow \left( \frac{\partial \text{Ln} \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, n_i \neq j} = \frac{\bar{V}_i}{RT} - \left( \frac{\partial \text{Ln} P}{\partial P} \right)_{T, n_i \neq j} = \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P}$

$$RT d\text{Ln} \gamma_i = \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

Intégration  $\longrightarrow$

$$RT \text{Ln} \gamma_i = \int_{P^\circ}^P \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

Et par suite :

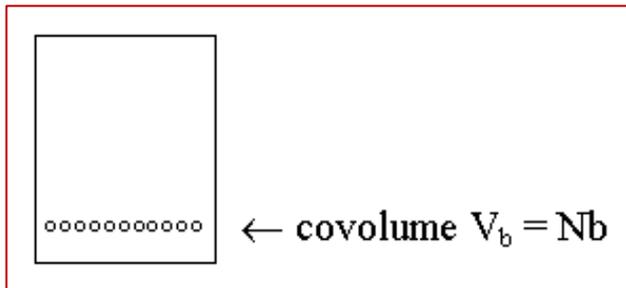
$$RTLnf_i = \int_{P^0}^P \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP + RTLn P$$

$\bar{V}_i$  peut être déterminé à partir l'équation donnée du G.R (cas de l'équation de Van der Waals ou toute autre équation d'un G.R .

### Equations d'état des gaz réels :

#### a/ Modèle de Van der Waals :

Pour ce modèle, les molécules ont une **certaine taille** (soit un volume  $b$ ) et vu leur très grand nombre  $N$ , elles occupent un volume propre :  $V_b = Nb$  : dit **covolume**



$V_b$  est le volume de l'enceinte et  $N_b$  le nombre total de molécules

➤ d'où, une **première modification** de l'équation des gaz parfaits liée au covolume :  $P = nRT / (V - Nb)$

or, l'existence d'**interactions mutuelles** (attraction) entre les molécules a pour effet de diminuer la pression au voisinage des parois d'un facteur proportionnel au carré de la densité des molécules, ce facteur :  $an^2 = a(Nb/V)^2$ .

✓ **a** : Pression de cohésion ( la constante de proportionnalité de la réduction de pression).

✓ Plus **a** est élevée plus les molécules s'attirent fortement dans les gaz formés .

➤ d'où, une **deuxième modification** de la loi des gaz parfaits due à l'attraction des molécules :  $P = [ nRT / (V - Nb) ] - aNb^2/V^2$

On pose  $B = Nb$  et  $A = aNb^2$

l'équation Van der Waals du gaz réel s'écrit comme suit :

$$P = [nRT/(V - B)] - A/V^2 \quad \text{ou} \quad [P + A/V^2](V - B) = nRT$$

C'est une équation capable de décrire le comportement des gaz dans des conditions de température  $T$  et de pression  $P$  plus étendues que celle des gaz parfaits pour un volume  $V$  occupé par  $n$  moles. En particulier, elle prévoit la liquéfaction des gaz. À hautes températures et basses pressions l'équation de Van der Waals doit tendre vers l'équation des gaz parfaits.

- Quand la température est élevée le terme  $[nRT/(V - B)] \gg A/V^2$  donc  $P = nRT/(V - B)$
- Et si  $V \gg B$  et  $V - B = V$  On retrouve l'équation des gaz parfaits :  $P = nRT/V$

\* les constantes  $A$  et  $B$  et sont déterminés expérimentalement.

- Le terme  $A$  permet de prendre en compte l'attraction mutuelle des atomes/molécules composant un gaz réel, on l'appelle également pression de liaison.
- Le terme  $B$  lié au covolume donc proportionnel à la taille des molécules.

L'équation de VAN DER WAALS change avec chaque gaz. En remplaçant les constantes a et b par les valeurs obtenues en fonction des conditions critiques.

Le tableau suivant montre quelques valeurs de a et b pour plusieurs gaz.

Gaz	a (kPa·dm <sup>6</sup> )/mol <sup>2</sup>	b (dm <sup>3</sup> /mol)
Hélium (He)	3,45	0,0237
Néon (Ne)	21,3	0,0171
Argon (Ar)	136,3	0,0322
Dihydrogène (H <sub>2</sub> )	24,7	0,0266
Diazote (N <sub>2</sub> )	140,8	0,0391
Dioxygène (O <sub>2</sub> )	137,8	0,0318
Air (80 % N <sub>2</sub> , 20 % O <sub>2</sub> )	135,8	0,0364
(CO <sub>2</sub> )	363,7	0,0427

## **b/ Gaz de Clausius**

L'équation d'un gaz de Clausius s'écrit :  $P(V - Nb) = RT$  pour une mole de gaz.

Où  $b$  = Volume d'une molécule

Elle rend compte du fait qu'à température fixée, un gaz n'est pas indéfiniment compressible. En d'autres mots, si la pression  $P$  tend vers l'infini, le volume  $V$  tend vers le seuil incompressible  $Nb$ , appelé covolume.

Voir TD