

Exercice I-4 :
Potentiel chimique d'un gaz réel

L'équation d'état d'un gaz de Van der Waals est :

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T$$

où V_m est le volume molaire.

- 1- Démontrer l'expression du potentiel chimique du gaz parfait en fonction de la pression p .
Ecrire l'expression du potentiel chimique du gaz réel sous la pression p en fonction du potentiel chimique standard, référence gaz parfait et de la fugacité f .
- 2- Déterminer, en fonction du potentiel chimique standard, de la température T et de la pression p , l'expression du potentiel chimique et celle de la fugacité de ce gaz dans l'hypothèse où $a=0$.
- 3- Mêmes questions en supposant que $b=0$. Utiliser une expression simplifiée du volume molaire en supposant que l'écart à l'idéalité est faible.
Comparer l'influence des deux termes correctifs liés à a et b .
- 4- Déterminer, en fonction du potentiel chimique standard, de la température T et du volume molaire V_m , l'expression du potentiel chimique et, en fonction de la température T et du volume molaire V_m , celle de la fugacité du gaz de Van der Waals à partir de l'équation complète.

Correction :

- 1- De l'expression de la dérivée partielle du potentiel chimique avec la pression, on obtient après intégration entre la pression P et la pression de référence, P° , pression standard :

$$\mu_i(\text{gaz parfait}, T, P) - \mu_i(\text{gaz parfait}, T, P^\circ) = \int_{P^\circ}^P v_i \cdot dP$$

Le volume molaire d'un gaz parfait s'exprime d'après la loi de Joule :

$$v_i = \frac{R \cdot T}{P}$$

On obtient alors :

$$\mu_i(\text{gaz parfait pur}, T, P) = \mu_i(\text{gp}, T, P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

$$\mu_i(\text{gaz parfait pur}, T, P) = \mu_i^\circ(\text{gp}, T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

avec $\mu_i^\circ(\text{gp}, T)$

potentiel chimique standard du gaz parfait i pur sous la pression standard P°

Cas d'un gaz réel :

L'écart à l'idéalité du gaz parfait se traduit pour la gaz réel par l'introduction d'une grandeur, appelée fugacité et notée f qui a la dimension du pression partielle, fonction de la température T et de la pression P . Le potentiel chimique du gaz réel a pour expression par analogie au cas du gaz parfait :

$$\mu(\text{gaz réel}, T, P) = \mu^\circ(\text{gp}, T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f}{P^\circ}\right) \quad (1)$$

- 2- Pour le gaz réel, dans l'hypothèse où $a = 0$, l'équation d'état du gaz est :

$$P \cdot (V_m - b) = R \cdot T$$

soit

$$V_m = \frac{R \cdot T}{P} + b$$

On en déduit par intégration :

$$\mu(\text{gaz réel}, T, P) = \mu(\text{gaz réel}, T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P \left(\frac{R \cdot T}{P} + b \right) dP$$