Corrigé de la Série 3

Exercice 1 :

Partie I

1-Expressions des pressions P_A et P_B

- Pour l'état A : $P_A = \frac{RT_A}{V_A - b} - \frac{a}{V_A^2} \Rightarrow P_A = \frac{8.314\times300}{2\times10^{-3} - 4.27\times10^{-5}} - \frac{0.364}{(2\times10^{-3})^2}$

  $$\Rightarrow P_A = \frac{2494.2}{0.0019573} - \frac{0.364}{0.000004}\ P_A = 1\,274\,306 - 91\,000 = \mathbf{1\,183\,306}\ \text{Pa}$$

- Pour l'état B : $(V_B = V_A)$: $P_B = \frac{RT_B}{V_A - b} - \frac{a}{V_A^2} \Rightarrow P_B = \frac{8.314\times400}{0.0019573} - 91\,000\ P_B = 1\,699\,075 - 91\,000 = \mathbf{1\,608\,075}\ \text{Pa}$

2-Calculs de W, ΔU, Q et ΔH

1. Transformation A → B (Chauffage Isochore)

$dV = 0.$

- **Travail (W_{AB}) :** $W_{AB} = -\text{PdV} = 0\,J$
- **Variation d'énergie interne (ΔU_{AB}) :** On utilise la formule de l'énoncé ($U_B - U_A$).
  $\Delta U_{AB} = \left(C_v T_B - \frac{a}{V_A}\right) - \left(C_v T_A - \frac{a}{V_A}\right) \Rightarrow \Delta U_{AB} = C_v(T_B - T_A)$
  $$\Delta U_{AB} = 28.5 \times (400 - 300) = +\mathbf{2\,850}\ \text{J}$$
- **Chaleur (Q_{AB}) :** D'après le 1er principe ($Q = \Delta U - W$). $Q_{AB} = C_v(T_B - T_A) = +\mathbf{2\,850}$ J
- **Enthalpie (ΔH_{AB}) :** $\Delta H = \Delta U + (P_B V_B - P_A V_A)$. Et $V_B = V_A$
  $$\Rightarrow \Delta H_{AB} = C_v(T_B - T_A) + V_A(P_B - P_A) = 2\,850 + 849.54 = +\mathbf{3\,699.54}\ \text{J}$$

2. Transformation B → C (Détente Isotherme)

$dT = 0$, donc $T_C = T_B$.

- **Variation d'énergie interne (ΔU_{BC}) :** $\Delta U_{BC} = U_C - U_B = \left(C_v T_B - \frac{a}{V_C}\right) - \left(C_v T_B - \frac{a}{V_A}\right)$
  Donc : $\Delta U_{BC} = a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right) = 0.364 \times \left(\frac{1}{0.002} - \frac{1}{0.00274}\right)$
  $$\Rightarrow \Delta U_{BC} = 0.364 \times (500 - 364.96) = +\mathbf{49.15}\ \text{J}$$
- **Travail (W_{BC}) :** $W_{BC} = -\int_{V_A}^{V_C}\left(\frac{RT_B}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)dV\ W_{BC} = -RT_B \ln\left(\frac{V_C - b}{V_A - b}\right) + a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right)$
  $$\Rightarrow W_{BC} = -3325.6 \times \ln(1.378) + 49.15 = -1066.2 + 49.15 = -\mathbf{1\,017}\ \text{J}$$

- **Chaleur (Q_{BC}) :** $Q = \Delta U - W \Rightarrow Q_{BC} = RT_B \ln\left(\frac{V_C - b}{V_A - b}\right) = \Delta U_{BC} - W_{BC} = 49.15 - (-1017) = +\mathbf{1\,066.15}$ J
- **Enthalpie (ΔH_{BC}) :** $\Delta H = \Delta U + (P_C V_C - P_B V_B)$

$\Rightarrow \Delta H_{BC} = a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right) + (P_A V_C - P_B V_A)$

$\Rightarrow \Delta H_{BC} = 49.15 + 26.11 = +\mathbf{75.26}$ J

3. Transformation C → A (Compression Isobare) dP=0

- **Travail (W_{CA}) :** $W_{CA} = -\int_{V_C}^{V_A} P_A\, dV = -P_A(V_A - V_C)\,) = -1\,183\,306 \times (0.002 - 0.00274) = +\mathbf{875.65}$ J

- **Variation d'énergie interne (ΔU_{CA}) :** $\Delta U_{CA} = U_A - U_C = \left(C_v T_A - \frac{a}{V_A}\right) - \left(C_v T_B - \frac{a}{V_C}\right)$
  $Donc$: $\Delta U_{CA} = C_v(T_A - T_B) - a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right) = 28.5 \times (300 - 400) - 49.15$
  $= -\mathbf{2\,899.15}$ J

- **Chaleur (Q_{CA}) et Enthalpie (ΔH_{CA}) :** Pour une transformation isobare, la chaleur échangée est exactement égale à la variation d'enthalpie ($Q_p = \Delta H$).
- $Q_{CA} = \Delta H_{CA} = \Delta U_{CA} + (P_A V_A - P_A V_C)$ $Q_{CA} = \Delta H_{CA} = C_v(T_A - T_B) - a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right) + P_A(V_A - V_C)\ = -2899.15 - 875.65 = -\mathbf{3\,774.8}$ J

3-Calcul du travail total et de la chaleur totale

Il s'agit de faire la somme algébrique des quantités calculées à la question 2.

- **Travail du cycle (W_{cycle}) :** $W_{cycle} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA}\ \Rightarrow W_{cycle} = 0 - RT_B \ln\left(\frac{V_C - b}{V_A - b}\right) + a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right) - P_A(V_A - V_C) 0 - 1017 + 875.65$ **= -141.35 J**

- **Chaleur du cycle (Q_{cycle}) :** $Q_{cycle} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA}\ \Rightarrow Q_{cycle} = C_v(T_B - T_A) + RT_B \ln\left(\frac{V_C - b}{V_A - b}\right) + C_v(T_A - T_B) - a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right) + P_A(V_A - V_C)$. On a : $C_v(T_B - T_A) + C_v(T_A - T_B) = 0$. Il reste : $Q_{cycle} = RT_B \ln\left(\frac{V_C - b}{V_A - b}\right) - a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right) + P_A(V_A - V_C)$
  $Q_{cycle} = 3916.15 - 3774.8$ Q_{cycle} **= +141.35 J**

$W_{cycle} = -Q_{cycle}$ (Principe d'équivalence)

4 .Vérification de $\boldsymbol{\Delta U_{cycle} = 0}$

$$\Delta U_{cycle} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA}$$

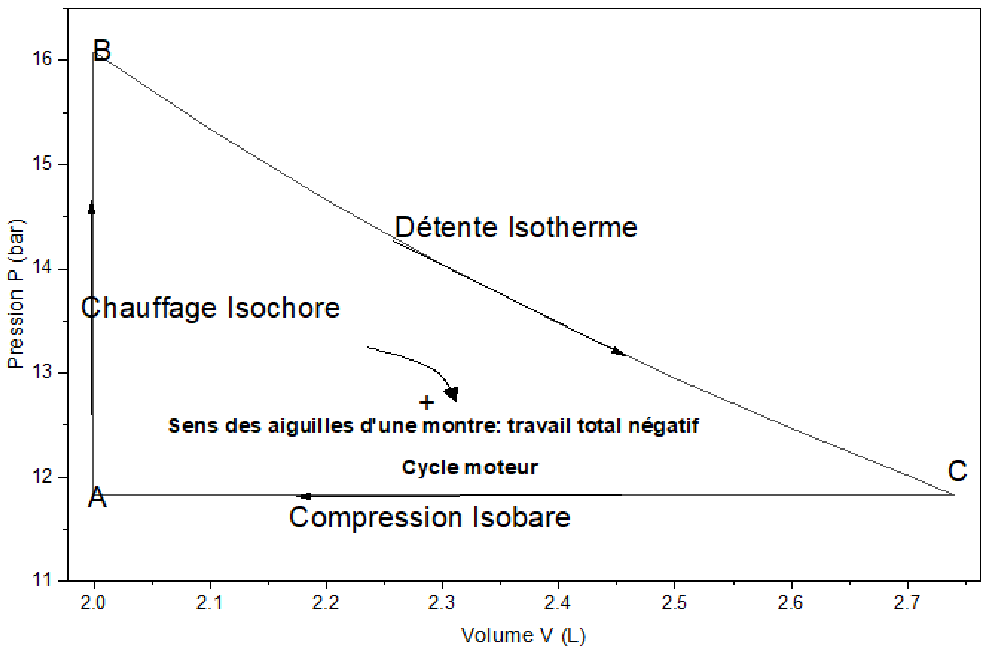
$$\Delta U_{cycle} = [C_v(T_B - T_A)] + \left[a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right)\right] + \left[C_v(T_A - T_B) - a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right)\right]$$

- Termes en C_v : $C_v(T_B - T_A) + C_v(T_A - T_B) = C_v(T_B - T_A - T_B + T_A) = 0$
- Termes en a : $a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right) - a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right) = 0$

Le résultat est donc bien : $\Delta U_{cycle} = 0J$ (U est une Fonction d 'état)

$\Delta H_{cycle} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA}$ $\Delta H_{cycle} = 3\,699.54 + 75.26 - 3\,774.80 = \mathbf{0}$ J (Function d'état)

Le diagramme de Clapeyron



Partie II : Étude du cycle pour un Gaz Parfait (GP)

- $P_A = \frac{RT_A}{V_A} = \frac{8.314 \times 300}{0.002} = \mathbf{1\,247\,100}$ Pa
- $P_B = \frac{8.314 \times 400}{0.002} = \mathbf{1\,662\,800}$ Pa
- $V_C = \frac{RT_C}{P_C} = \frac{8.314 \times 400}{1\,247\,100} = \mathbf{0.002667}$ m^3

1. Recalcule de $W, \Delta U, Q$ et ΔH pour les 3 transformations

A → B : Chauffage Isochore

- **Travail (W_{AB}) :** $dV = 0 \rightarrow W_{AB} = 0$J
- **Énergie interne (ΔU_{AB}) :**$dU = C_v dT \rightarrow \Delta U_{AB} = C_v(T_B - T_A) = 28.5 \times 100 = +\mathbf{2\,850}$ J

- **Chaleur (Q_{AB}) :** ($Q = \Delta U - W$)→ $Q_{AB} = C_v(T_B - T_A)$= $+\mathbf{2\,850}$ J
- **Enthalpie (ΔH_{AB}) :** $dH = C_p dT \rightarrow \Delta H_{AB} = C_v + R(T_B - T_A) = 36.814 \times 100 = +\mathbf{3\,681.4}$ J

B → C : Détente Isotherme

- **Énergie interne (ΔU_{BC}) :** $\Delta U_{BC} = 0$J
- **Enthalpie (ΔH_{BC}) :** $\Delta H_{BC} = 0$J
- **Travail (W_{BC}) :** On intègre $\delta W = -PdV = -\frac{RT_B}{V} dV \rightarrow W_{BC} = -\int_{V_A}^{V_C} \frac{RT_B}{V} dV = -RT_B \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right)$

$\Rightarrow W_{BC} = -8.314 \times 400 \times \ln\left(\frac{2.667}{2.000}\right) = -\mathbf{956.7}$ J

- **Chaleur (Q_{BC}) :** $Q = \Delta U - W = 0 - W_{BC} \rightarrow Q_{BC} = RT_B \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = +\mathbf{956.7}$ J

C → A : Compression Isobare

- **Travail (W_{CA}) :** $W_{CA} = -P_A \int_{V_C}^{V_A} d\,V = -P_A(V_A - V_C) = -1\,247\,100 \times (0.002 - 0.002667)$ $W_{CA} = -1\,247\,100 \times (-0.000667) = +\mathbf{831.4}$ J

- **Enthalpie (ΔH_{CA}) et Chaleur (Q_{CA}) :** À pression constante, $Q_p = \Delta H$. $Q_{CA} = \Delta H_{CA} = C_p(T_A - T_B)$= $36.814 \times (-100) = -\mathbf{3\,681.4}$ J
- **Énergie interne (ΔU_{CA}) :** $\Delta U_{CA} = C_v(T_A - T_B) = 28.5 \times (-100) = -\mathbf{2\,850}$ J

2. Bilan du cycle ($\Delta \mathbf{U_{cycle}}$)

$\Delta U_{cycle} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA}$ $\Delta U_{cycle} = C_v(T_B - T_A) + 0 + C_v(T_A - T_B) \rightarrow \mathbf{\Delta U_{cycle} = 0}$
(Ceci confirme que U est bien une fonction d'état, le modèle du Gaz Parfait est cohérent).

3. Comparaison avec le gaz de Van der Waals

Pour un gaz réel on a :

Chaleur élémentaire : $\delta Q_v = C_v dT + l dV$

$$\delta Qp = C_p\, dT + h\, dP \text{ et } h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Énergie Interne : $dU = C_v dT + (l - P)dV$ et $l = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

L'Enthalpie: $dH = C_p dT + (h + V)dP$ et $h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

<u>Pour le Gaz Parfait</u>

- $l = P$
- $h = -V$

- $(l-P)$ devient $(P-P)=\mathbf{0} \Longrightarrow \mathbf{dU} = \mathbf{C_v dT}$ **(1ere loi de Joule)** $(h+V)$ devient $(-V+V)=\mathbf{0} \Longrightarrow \mathbf{dH} = \mathbf{C_p dT}$ **(2eme loi de Joule)**

Dans un gaz parfait, il n'y a pas d'interactions moléculaire et l'énergie interne ne dépend donc que de l'agitation des molécules (la température T).

<u>Pour le gaz de Van der Waals (réel)</u>

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

L'Énergie Interne (U) : Van der Waals, on démontre que $l \neq P$. Plus précisément, $(l-P)=\frac{a}{V^2}$
$\rightarrow dU = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$

Contrairement au gaz parfait, si on veut dilater un gaz réel ($dV > 0$), il faut éloigner des molécules qui s'attirent . L'énergie interne augmente donc lors d'une détente à cause du terme a.

L'Enthalpie (H) : Pour le gaz de Van der Waals, l'équation est complexe, et la dérivée $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ne donne plus simplement $\frac{V}{T}$. Par conséquent, $h \neq -V$:

$dH = C_p dT +$ fonction$(a,b,P,T)dP =$ dU+d(PV)

L'enthalpie d'un gaz réel change avec la pression en raison des interactions intermoléculaires : l'effet d'attraction (terme de cohésion a) et l'effet de répulsion (terme de covolume b).

<u>Partie III : Calcul de la variation d'entropie ΔS</u>

Rappelons les différentielles de l'entropie exprimées en variables (T,V) pour les deux modèles :

- **Gaz Parfait :** $dS = C_v\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}$
- **Van der Waals :** $dS = C_v\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V-b}$

1. Calculs étape par étape

Transformation	Gaz Parfait (GP)	Gaz de Van der Waals (VdW)
A → B (Isochore)	$\Delta S_{AB} = \int_{T_A}^{T_B} C_v \frac{dT}{T} + 0 \mathbf{\Delta S_{AB}} = \mathbf{C_v ln}\left(\frac{\mathbf{T_B}}{\mathbf{T_A}}\right)$	$\Delta S_{AB} = \int_{T_A}^{T_B} C_v \frac{dT}{T} + 0 \mathbf{\Delta S_{AB}} = \mathbf{C_v ln}\left(\frac{\mathbf{T_B}}{\mathbf{T_A}}\right)$
B → C (Isotherme)	$\Delta S_{BC} = 0 + \int_{V_A}^{V_C} R\frac{dV}{V} \mathbf{\Delta S_{BC}} = \mathbf{R ln}\left(\frac{\mathbf{V_C}}{\mathbf{V_A}}\right)$	$\Delta S_{BC} = 0 + \int_{V_A}^{V_C} R\frac{dV}{V-b} \mathbf{\Delta S_{BC}} = \mathbf{R ln}\left(\frac{\mathbf{V_C - b}}{\mathbf{V_A - b}}\right)$

Transformation	Gaz Parfait (GP)	Gaz de Van der Waals (VdW)
C → A (Isobare)T_B	$\mathbf{\Delta S_{CA} = C_v ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) + Rln\left(\frac{V_A}{V_C}\right)}$	$\mathbf{\Delta S_{CA} = C_v ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) + Rln\left(\frac{V_A - b}{V_C - b}\right)}$

<u>Vérification de $\sum\Delta S = 0$ sur le cycle</u>

L'entropie S étant une fonction d'état, sa variation sur un cycle fermé doit être nulle, quel que soit le modèle (parfait ou réel).

Pour le Gaz Parfait : $\sum\Delta S_{GP} = \left[C_v \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)\right] + \left[R\ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right)\right] + \left[C_v \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) + R\ln\left(\frac{V_A}{V_C}\right)\right]$ On sait que $\ln(\frac{x}{y}) = -\ln(\frac{y}{x})$, donc : $C_v \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + C_v \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) = C_v \ln\left(\frac{T_B}{T_A} \cdot \frac{T_A}{T_B}\right) = C_v \ln(1) = 0$ $R\ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) + R\ln\left(\frac{V_A}{V_C}\right) = R\ln(1) = 0$ $\mathbf{\sum\Delta S_{GP} = 0}$

Pour le Gaz de Van der Waals : $\sum\Delta S_{VdW} = \left[C_v \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)\right] + \left[R\ln\left(\frac{V_C - b}{V_A - b}\right)\right] + \left[C_v \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) + R\ln\left(\frac{V_A - b}{V_C - b}\right)\right]$ ($\ln(T_B/T_A) + \ln(T_A/T_B) = 0$).

($\ln(\frac{V_C - b}{V_A - b}) + \ln(\frac{V_A - b}{V_C - b}) = 0$) → $\mathbf{\sum\Delta S_{VdW} = 0}$

La démonstration est ainsi vérifiée pour les deux modèles.

<u>Exercice 2 :</u>

1-Variation d'entropie du gaz : le récipient étant rigide, la transformation est isochore.

$\Delta S_{gaz} = \int_{T_A}^{T_B} n\, c_v \frac{dT}{T} = C_v \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$ et $Cv = \frac{nR}{\gamma - 1}$ ⇒ $\Delta S_{gaz} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$

$= \frac{P_A V_A}{T_A} \times \frac{1}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$= **0,1092 J·K⁻¹**

2-Variation d'entropie de l'étuve : L'étuve reste à la température $T_B = T_e = 333$ K.

L'étuve cède la chaleur Q au gaz. La formule est : $\Delta S_{etuve} = \frac{-Q_{gaz}}{T_B}$

Calculons Q_{gaz} avec notre astuce : $Q_{gaz} = \Delta U = nc_v(T_B - T_A) = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{P_A V_A}{T_A} (T_B - T_A)$

$$Q_{gaz} = 0{,}853 \times (333 - 293) = 0{,}853 \times 4 = 34{,}13 \text{ J}$$

On remplace dans l'entropie de l'étuve : $\Delta S_{etuve} = \frac{-34{,}13}{333} = \mathbf{-0{,}102}$ J/K

Le bilan global: $S_{créee} = \Delta S_{gaz} + \Delta S_{etuve} \rightarrow S_{cree} = 0{,}109 - 0{,}102$

$= \mathbf{+0{,}007}$ J/K > 0 → La transformation est irréversible

Exercice 3 :

1-La variation du potentiel chimique $\Delta\mu(T, P)$

Pour un corps pur (comme le CO_2 ici), le potentiel chimique μ est défini comme l'enthalpie libre molaire du système.

$$dG = VdP - SdT + \mu dn$$

À température et pression constantes, on a $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$. Pour une mole de substance ($n = 1$), on a simplement : $\mathbf{\mu = G_m}$

Pour étudier l'influence de la pression à température constante ($T = 300$ K, donc $dT = 0$), on utilise la relation différentielle de l'enthalpie libre molaire : $dG_m = V_m dP - \cancel{S_m dT}$ En remplaçant G_m par μ, on obtient la loi de variation fondamentale : $\mathbf{d\mu = V_m dP}$

L'équation d'état fournie est $V_m = \frac{RT}{P} + B$. Remplaçons V_m dans notre loi différentielle :

$$d\mu_{CO2} = \left(\frac{RT}{P} + B\right) dP$$

$$\int_{\mu^\circ}^{\mu_{réel}} d\,\mu_{CO2} = \int_{P^\circ}^{P} \frac{RT}{P} dP + \int_{P^\circ}^{P} B\,dP$$

$$\Rightarrow \quad \mu_{CO2}(T, P) - \mu^\circ(T) = RT\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + B(P - P^\circ) \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

2-Expression en fonction de la Fugacité (ϕ)

On a : $f = \phi \cdot P$, donc :

$$\mu_{CO2} = \mu^\circ + RT\ln\left(\frac{\phi \cdot P}{P^\circ}\right) = \mu^\circ + RT\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + RT\ln(\phi) \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

$(1) = (2) \Longrightarrow RT\ln(\phi) = B(P - P^\circ) \Longrightarrow \mathbf{\ln(\phi)} = \frac{\mathbf{B(P - P^\circ)}}{\mathbf{RT}} = \frac{-15\times10^{-6}\cdot(50\times10^5 - 10^5)}{8{,}314\cdot300}$

$$= \frac{-73{,}5}{2494{,}2} \approx -0{,}02947 \Rightarrow \phi = e^{-0{,}02947} \approx \mathbf{0,971}$$

Donc: $f = 0{,}971 \cdot 50$ bar $= \mathbf{48,55}$ bar

3. Différence d'Enthalpie Libre Molaire (ΔG_m)

$\Delta G_m = \mu_{réel} - \mu_{paefait} = B(P - P^\circ) \Rightarrow \Delta G_m = -15 \times 10^{-6} \cdot 49 \times 10^5 = \mathbf{-73,5}$ J/mol

La différence d'enthalpie libre est négative (-73,5 J/mol). Cela signifie que le CO_2 réel est plus stable énergétiquement que s'il était un gaz parfait. Cette stabilité supplémentaire vient des forces d'attraction entre les molécules (puisque $B < 0$). En conséquence, la fugacité (48,55 bar) est plus faible que la pression mesurée (50 bar).

Exercice 4 :

I. Étude du gaz pur (Gaz Parfait)

1. Expression du potentiel chimique

$d\mu = V_m dP$ (à T constante). En remplaçant V_m par RT/P et en intégrant entre l'état standard ($P°$) et l'état final (P), on obtient : $\mu(T,P) = \mu°(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P°}\right)$ *(Note :* $\mu°(T)$ est le potentiel chimique du gaz parfait à la pression $\mathrm{P}° = 1$ bar).

2. Fugacité f d'un gaz parfait

il n'y a aucune interaction entre les molécules, donc la fugacité est égale à la pression mesurée : $\mathbf{f = P}$

II. Gaz réel (Viriel)

1. Montrer la relation de $\ln(\phi)$ Le coefficient de fugacité ϕ est défini par l'écart d'enthalpie libre résiduelle :

$RT\ln(\phi) = \int_0^P (V_m - V_m^{GP})dP.$

$Z = \frac{PV_m}{RT}$, donc $V_m = \frac{ZRT}{P}$. Pour le gaz parfait, $V_m^{GP} = \frac{RT}{P}$.

En remplaçant dans l'intégrale : $RT\ln(\phi) = \int_0^P \left(\frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P}\right) dP = RT \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP$

En simplifiant par RT, on retrouve bien la formule demandée : $\mathbf{\ln(\phi) = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP}$

2. Expression de ϕ et f en fonction de $B(T)$

L'équation donnée est $Z = 1 + \frac{B(T)P}{RT}$. Donc, le terme $(Z-1)$ devient : $Z - 1 = \frac{B(T)P}{RT}$

Donc : $\ln(\phi) = \int_0^P \frac{B(T)P/RT}{P} dP = \int_0^P \frac{B(T)}{RT} dP \quad \Rightarrow \ln(\phi) = \frac{B(T)}{RT}\int_0^P d\,P = \frac{B(T)P}{RT}$

On obtient :

$$\boldsymbol{\phi} = \mathbf{exp}\left(\frac{\mathbf{B(T)P}}{\mathbf{RT}}\right)$$

$$\mathbf{f} = \boldsymbol{\phi} \cdot \mathbf{P} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{exp}\left(\frac{\mathbf{B(T)P}}{\mathbf{RT}}\right)$$

3. Expression du potentiel chimique $\mu(T,P)$

Pour ce gaz réel

$\mu(T,P) = \mu°(T) + RT\ln\left(\frac{f}{P°}\right)$ En remplaçant f par l'expression trouvée à la question 2 :

$\mu(T,P) = \mu°(T) + RT\ln\left(\frac{P\cdot\exp(\frac{BP}{RT})}{P°}\right)$ En utilisant les propriétés du logarithme

$(\ln(a \cdot e^b) = \ln(a) + b)$: $\mathbf{\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + B(T)P}$

<u>Exercice supplémentaire 1 :</u>

Le CO_2 à 300 K

I- 1. Calcul du facteur de compressibilité Z

La formule du Viriel est $Z = 1 + \frac{BP}{RT}$. $Z = 1 + \frac{(-130\times10^{-6})\times(5\times10^{6})}{8{,}314\times300} = \mathbf{0{,}7394}$

2. Coefficient de fugacité ϕ et Fugacité f

On a démontré que $\ln(\phi) = \frac{BP}{RT}$, ce qui correspond exactement au terme $(Z-1)$. (Partie II de cet exercice)

$$\ln(\phi) = -0{,}2606 \Rightarrow \phi = e^{-0{,}2606} = \mathbf{0{,}7706}$$

$$f = \phi \times P \Rightarrow f = 0{,}7706 \times 50 \text{ bar} = \mathbf{38{,}53} \text{ bar}$$

3. Interprétation physique

Le coefficient ϕ est inférieur à 1 car à 300 K, les forces d'attraction intermoléculaires (forces de Van der Waals) sont dominantes. Cela diminue la pression à 38,53 bar alors que la pression mécanique réelle est de 50 bar.

II. Calculer le coefficient de fugacité ϕ et la fugacité f.

$G_m^{parfait} = G^\circ + RT\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$ et $G_m^{reel} = G^\circ + RT\ln\left(\frac{f}{P^\circ}\right)$

$$\Delta G = G_m^{reel} - G_m^{id}$$

$$\Delta G = \left[G^\circ + RT\ln\left(\frac{f}{P^\circ}\right)\right] - \left[G^\circ + RT\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)\right]$$

$$\Delta G = RT[\ln(f) - \ln(P)]$$

En utilisant la propriété des logarithmes ($\ln A - \ln B = \ln\frac{A}{B}$) : $\Delta G = RT\ln\left(\frac{f}{P}\right)$

$\phi = \frac{f}{P}$, Donc : $\mathbf{\Delta G = RT\ln\phi}$

$$\ln(\phi) = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{-850}{8{,}314\times350} \ln(\phi) = \frac{-850}{2909{,}9} = \mathbf{-0{,}2921} \Rightarrow \phi = e^{-0{,}2921} = \mathbf{0{,}7467}$$

$$\Rightarrow f = \phi \times P = 0{,}7467 \times 20 \text{ bar} = \mathbf{14{,}93} \text{ bar}$$

Si $\phi = 1$, cela signifie que le gaz se comporte exactement comme un gaz parfait (aucune différence entre la pression réelle et la fugacité).

<u>Exercice supplémentaire 2 :</u>

1- Expression de la température finale T_2

On a : $T(V-b)^{R/C_v} =$ constante $\Rightarrow T_1(V_1-b)^{R/C_v} = T_2(V_2-b)^{R/C_v}$

$$\Rightarrow T_2 = T_1 \frac{(V_1-b)^{R/C_v}}{(V_2-b)^{R/C_v}}$$

$$\Rightarrow \mathbf{T_2 = T_1 \left(\frac{V_1-b}{V_2-b}\right)^{R/C_v}}$$

$V_1 > V_2 \rightarrow T_2 > T_1$, le gaz s'échauffe lors d'une compression adiabatique.

2-Expression du travail de compression $W_{1\to2}$

$\Delta U = W + Q$. Et $\mathbf{Q = 0}$. Donc $W_{1\to2} = \Delta U$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

La différentielle de l'énergie interne s'écrit $dU = C_v dT + (l-P)dV$. On sait que $l = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

$l - P = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] - P \Rightarrow l - P = \left[T\left(\frac{R}{V-b}\right)\right] - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)$

$$\Rightarrow l - P = \frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}$$

Il reste bien : $l - P = \frac{a}{V^2}$

$\Rightarrow dU = C_v dT + (l-P)dV$, ce qui donne la bonne différentielle : $dU = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$.

Et donc :

$$\Delta U = C_v(T_2 - T_1) + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

Alors: $\mathbf{W_{1\to2} = C_v(T_2 - T_1) + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)}$

3- Comparaison avec le Gaz Parfait

1. Le Travail pour un Gaz Parfait (GP) : Pour un gaz parfait entre les mêmes températures T_1 et T_2, l'énergie interne ne dépend que de la température (1ère loi de Joule, $a = 0$). Le travail adiabatique serait : $W_{GP} = C_v(T_2 - T_1)$

En observant $\mathbf{W_{1\to 2}\ VdW = C_v(T_2 - T_1) + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)}$, on peut l'écrire sous la forme :

$W_{VdW} = W_{GP} + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$

Puisque c'est une compression ($V_2 < V_1$), alors $\frac{1}{V_2} > \frac{1}{V_1}$. Le terme $\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$ est donc strictement négatif. Conclusion algébrique : $\mathbf{W_{VdW} < W_{GP}}$.