

## ➔ 2) Modèle de représentation des gaz réels

Pour décrire le comportement d'un gaz :

- idéal on utilise l'équation d'état :  $p \times V_m^\# = R \times T$
- non idéal (réel) on utilise une équation d'état similaire à celle du gaz parfait :

$$p \times V_m^* = Z \times R \times T$$

Le facteur de compressibilité  $Z$  définie par la relation :

$$Z = \frac{p \times V_m^*}{R \times T} = \frac{V_m^*}{V_m^\#}$$

La valeur du coefficient de compressibilité d'un fluide peut être développée en série autour du point où fluide réel et gaz parfait se confondent :

$$Z = \underbrace{1}_{\text{gaz parfait}} + B \times \underbrace{\frac{p}{R \times T}}_{\text{corrections}}$$

$B$  est le second coefficient de Viriel

## Second coefficient de Viriel

Si la distance entre les molécules est très grande, si donc le volume molaire tend vers l'infini, alors l'effet des forces de cohésion devient négligeable, et les propriétés du fluide réel tendent vers celles du gaz parfait,

$$\text{Si } V_m^* \rightarrow \infty \text{ alors } p \rightarrow \frac{R \times T}{V_m^*} \text{ ou } \frac{p \times V_m^*}{R \times T} \rightarrow 1$$

$$B = \lim_{V_m^* \rightarrow \infty} \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right)$$

### ➔ 3) Calcul des propriétés thermodynamique

#### a) Propriétés résiduelles

Ce sont des grandeurs qui correspondent aux déviations aux lois des gaz parfaits, Pour évaluer ces propriétés résiduelles, le fluide réel et le gaz parfait peuvent être considérés dans les mêmes conditions de température et de pression,

#### Enthalpie libre résiduelle

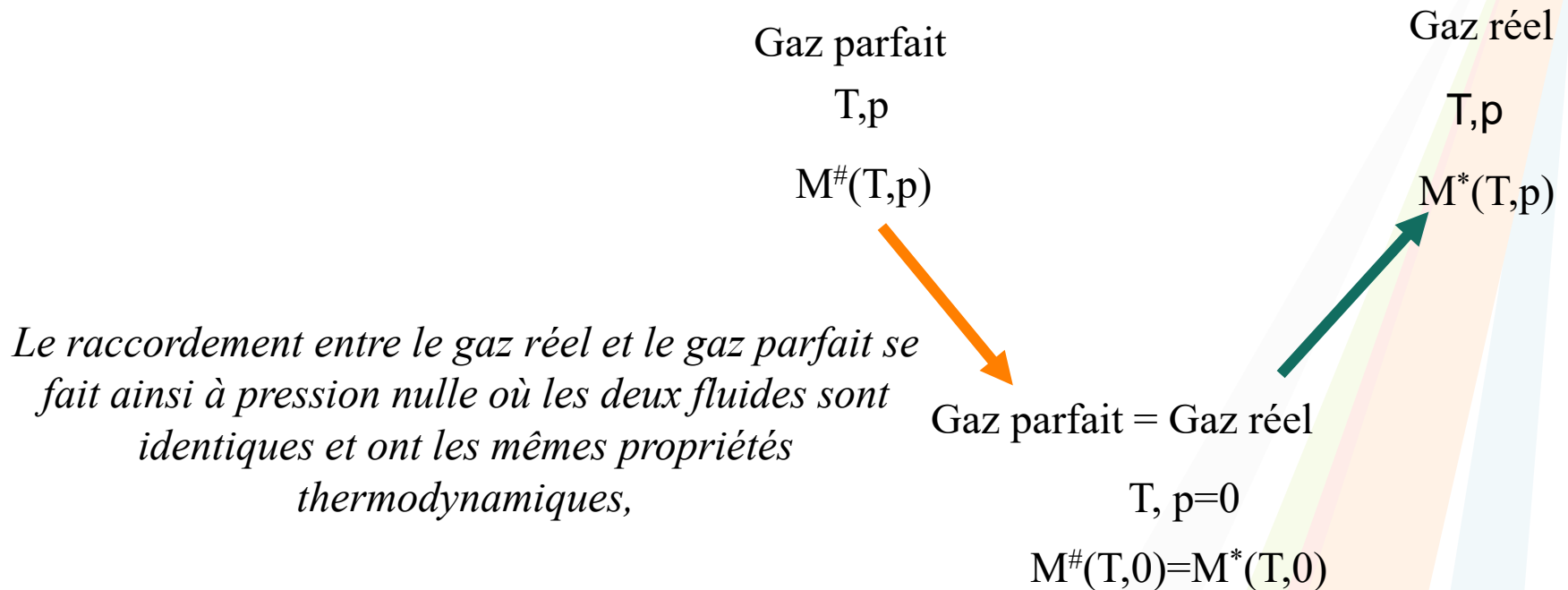
$$G_m^{res}(T, p) = G_m^*(T, p) - G_m^\#(T, p)$$



### 3) Calcul des propriétés thermodynamique

#### a) Propriétés résiduelles

Pour passer du gaz parfait au gaz réel, on considère la transformation isotherme schématisée ci-dessous :





### 3) Calcul des propriétés thermodynamique

#### a) Propriétés résiduelles

**Pour le gaz parfait pur**, il existe une relation simple entre la pression et l'enthalpie libre molaire :

$$dG_m^\# = -S_m^\# \times dT + V_m^\# \times dp$$

$$dG_m^\# = V_m^\# \times dp \quad (\text{constant } T)$$

$$dG_m^\# = \frac{R \times T}{p} \times dp \quad (\text{constant } T)$$

L'expression de l'enthalpie libre molaire d'un gaz parfait pur à **T, p** s'écrit :

$$\int_{G_m^\#(T,p^r)}^{G_m^\#(T,p)} dG_m^\# = \int_{p^r}^p \frac{R \times T}{p} \times dp \quad \text{avec } p^r : \text{pression arbitraire}$$

$$G_m^\#(T,p) - G_m^\#(T,p^r) = \int_{p^r}^p \frac{R \times T}{p} \times dp \quad (1)$$



### 3) Calcul des propriétés thermodynamique

**Pour le gaz réel pur :**  $dG_m^* = -S_m^* \times dT + V_m^* \times dp$

$$dG_m^* = V_m^* \times dp \quad (\text{constant } T)$$

L'expression de l'enthalpie libre molaire d'un gaz réel pur à T, p s'écrit :

$$\int_{G_m^*(T,p^r)}^{G_m^*(T,p)} dG_m^* = \int_{p^r}^p V_m^* \times dp \quad \text{avec } p^r : \text{pression arbitraire}$$

$$G_m^*(T,p) - G_m^*(T,p^r) = \int_{p^r}^p V_m^* \times dp \quad (2)$$

Lorsque  $p^r \rightarrow 0$  les deux gaz ont même comportement :  $G_m^\#(T,0) = G_m^*(T,0)$

$$G_m^\#(T,p) - G_m^\#(T,0) = \int_0^p \frac{R \times T}{p} \times dp$$

$$G_m^*(T,p) - G_m^\#(T,0) = \int_0^p V_m^* \times dp$$

Enthalpie libre résiduelle

$$G_m^{\text{res}} = G_m^*(T,p) - G_m^\#(T,p) = \int_0^p \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp$$

**Généralement,**

Pour calculer les propriétés résiduelles

$$M^{\text{res}}(T,p) = M^*(T,p) - M^\#(T,p) = \int_0^p \left[ \left( \frac{\partial M^*}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial M^\#}{\partial p} \right)_T \right] \times dp$$

### ➔ 3) Calcul des propriétés thermodynamique

#### b) La fugacité

**Pour le gaz parfait**, il existe une relation simple entre la pression et l'enthalpie libre molaire :

$$dG_m^\# = V_m^\# \times dp \quad (\text{constant } T)$$

$$dG_m^\# = \left( \frac{R \times T}{p} \right) \times dp = R \times T \times (d \ln(p))$$

#### **Pour le gaz réel**

Lewis (1923) a proposé de représenter l'enthalpie libre molaire **d'un gaz réel** à l'aide d'une propriété auxiliaire, **fugacité**, dont les variations isothermes sont définies par la relation :

$$dG_m^* = R \times T \times (d \ln(f^*)) \quad (T \text{ constante})$$

Comme on le voit, en ce qui concerne l'enthalpie libre, la fugacité joue pour le fluide réel le rôle que jouait la pression pour le gaz parfait : l'analogie sera précisée en complétant la définition par la condition limite :

$$\varphi^* = \frac{f^*}{p} \rightarrow 1 \quad \text{si } p \rightarrow 0$$

### ➔ 3) Calcul des propriétés thermodynamique

#### b) La fugacité

- Si les propriétés sont rapportées à l'état standard (corps pur, état de gaz parfait, pression 1bar) alors :

**Pour un gaz parfait pur :** 
$$\int_{G_m^\ominus}^{G_m^\#} dG_m^\# = R \times T \times \int_{\ln(p^\ominus)}^{\ln(p)} (d\ln(p))$$

$$G_m^\# - G_m^\ominus = R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$$

**Pour un gaz réel pur :** 
$$\int_{G_m^o}^{G_m^*} dG_m^* = R \times T \times \int_{\ln(p^o)}^{\ln(f^*)} d\ln(f^*)$$

$$G_m^* - G_m^\ominus = R \times T \times \ln\left(\frac{f^*}{p^\ominus}\right)$$

- Si on souhaite comparer le gaz réel pur et le gaz parfait, on écrira :

$$G_m^{res} = G_m^*(T, p) - G_m^\#(T, p) = R \times T \times \ln\left(\frac{f^*}{p}\right)$$

$$\Delta G_m^* = R \times T \times \Delta\left[\ln(f^*)\right]$$





### 3) Calcul des propriétés thermodynamique

#### c) Expression de du coefficient de fugacité d'un corps pur gazeux

$$G_m^{res} = G_m^*(T, p) - G_m^\#(T, p) = R \times T \times \ln\left(\frac{f^*}{p}\right) \quad \text{avec} \quad f^* = \varphi^* \times p$$

$$G_m^{res} = G_m^*(T, p) - G_m^\#(T, p) = R \times T \times \ln(\varphi^*)$$

En plus,

$$G_m^{res} = G_m^*(T, p) - G_m^\#(T, p) = \int_0^p \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp$$

D'où,

$$R \times T \times \ln(\varphi^*) = \int_0^p \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp$$

**Coefficient de fugacité d'un corps pur gazeux**

$$\varphi^* = \exp \left[ \frac{\int_0^p \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp}{R \times T} \right]$$

**Fugacité d'un corps pur gazeux**

$$f^* = \varphi^* \times p$$

$$f^* = \exp \left[ \frac{\int_0^p \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp}{R \times T} \right] \times p$$



### 3) Calcul des propriétés thermodynamique

#### d) Calcul des propriétés thermodynamiques en phase liquide

Si on applique les relations qui permettent le calcul des grandeurs résiduelles à un corps pur dans des conditions qui le caractérisent comme « liquide » alors ces relations incorporent les variations des fonctions thermodynamiques accompagnant le changement de phase,

#### *Calcul de l'enthalpie libre et de la fugacité*

On décompose le calcul, en plusieurs étapes :

1. On évalue d'abord le terme résiduel d'enthalpie libre relatif à la **vapeur saturée** et on en déduit l'enthalpie libre de cette vapeur :

$$G_m^{res}(T, p^\sigma) = G_m^{*,vap}(T, p^\sigma) - G_m^\#(T, p^\sigma)$$

Ou bien, on exprime l'enthalpie libre résiduelle à l'aide du coefficient de fugacité

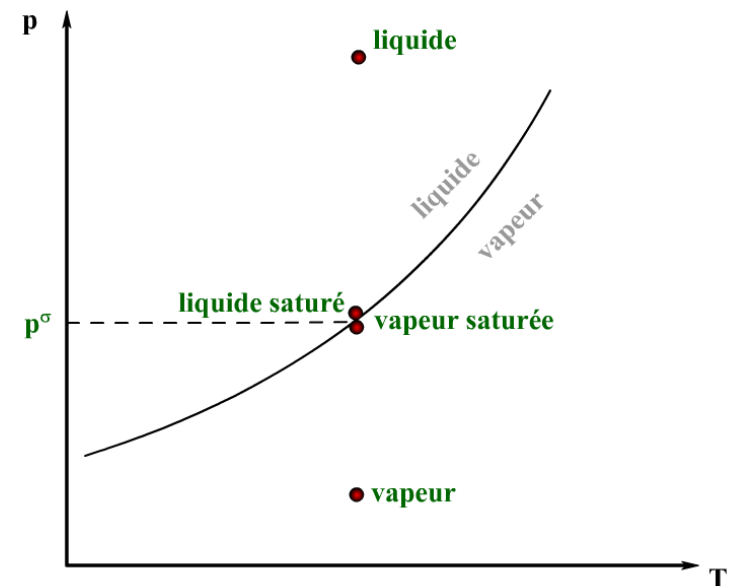
$$R \times T \times \ln(\varphi^\sigma) = G_m^{*,vap}(T, p^\sigma) - G^\#(T, p^\sigma)$$

$$R \times T \times \ln(\varphi^\sigma) = \int_0^{p^\sigma} \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp$$

$$\varphi^\sigma = \exp \left[ \frac{\int_0^{p^\sigma} \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp}{R \times T} \right]$$

#### Courbes de vaporisation d'un corps pur

p-V<sub>m</sub> et p-T





### 3) Calcul des propriétés thermodynamique

#### d) Calcul des propriétés thermodynamiques en phase liquide

##### *Calcul de l'enthalpie libre et de la fugacité*

On décompose le calcul, en plusieurs étapes :

- Notons que la condition d'équilibre impose l'égalité des enthalpies libres molaires :

$$G_m^{vap,\sigma}(T, p^\sigma) = G_m^{liq,\sigma}(T, p^\sigma) = G_m^\sigma$$

avec

$$G_m^{vap,\sigma} = G_m^\ominus + R \times T \times \ln \left( \frac{f^{vap,\sigma}}{p^\ominus} \right)$$


$$G_m^{liq,\sigma} = G_m^\ominus + R \times T \times \ln \left( \frac{f^{liq,\sigma}}{p^\ominus} \right)$$

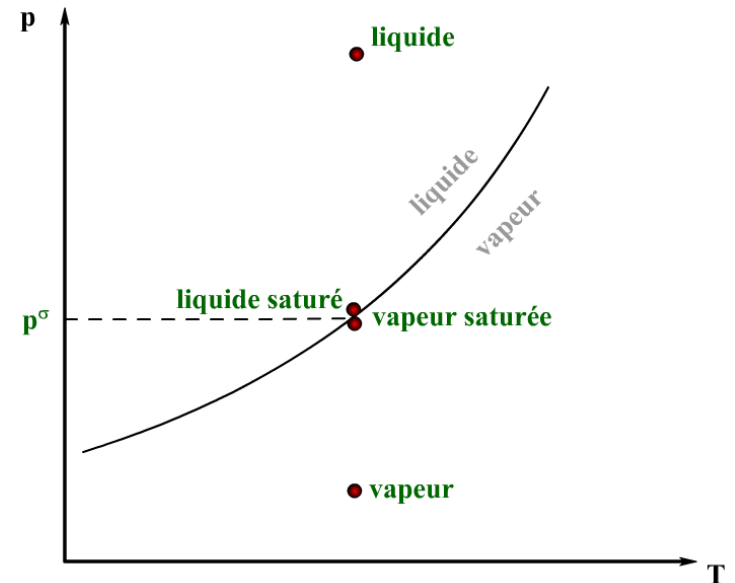
Ce qui impose alors l'égalité des fugacités en phase liquide et vapeur,

$$f^{vap,\sigma}(T, p^\sigma) = f^{liq,\sigma}(T, p^\sigma) = f^\sigma$$

avec

$$f^\sigma = \varphi^\sigma \times p^\sigma = \exp \left( \frac{\int_0^{p^\sigma} \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp}{R \times T} \right) \times p^\sigma$$

  
 définition





### 3) Calcul des propriétés thermodynamique

#### d) Calcul des propriétés thermodynamiques en phase liquide

##### *Calcul de l'enthalpie libre et de la fugacité*

On décompose le calcul, en plusieurs étapes :

- Enfin, pour une phase liquide sous pression, on tiendra compte de la variation de l'enthalpie libre ou de la fugacité avec la pression :

$$\left( \frac{\partial G_m^*}{\partial p} \right) = R \times T \times \left( \frac{\partial \ln(f^*)}{\partial p} \right)$$

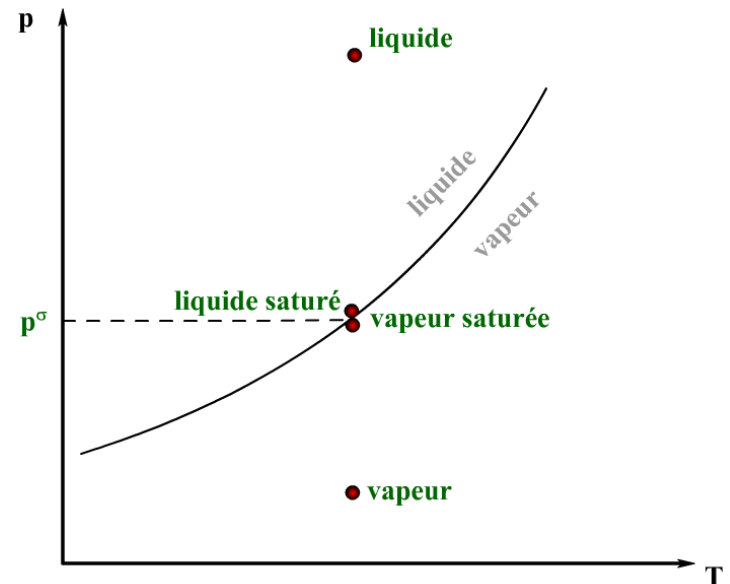
$$V_m^{*,liq} = R \times T \times \left( \frac{\partial \ln(f^{*,liq})}{\partial p} \right)$$

$$\int_{\ln(f^\sigma)}^{\ln(f^{*,liq})} d[\ln(f^{*,liq})] = \int_{p^\sigma}^p \frac{V_m^{*,liq}}{R \times T} \times dp$$

$$\ln\left(\frac{f^{*,liq}}{f^\sigma}\right) = \int_{p^\sigma}^p \left( \frac{V_m^{*,liq}}{R \times T} \right) \times dp$$

$$f^{*,liq} = f^\sigma \times \exp \left[ \int_{p^\sigma}^p \left( \frac{V_m^{*,liq}}{R \times T} \right) \times dp \right]$$

Le quotient  $\frac{V_m^{*,liq}}{R \times T}$  est généralement faible,





### 3) Calcul des propriétés thermodynamique

#### d) Calcul des propriétés thermodynamiques en phase liquide

##### *Calcul de l'enthalpie libre et de la fugacité*

La fugacité de la phase dense varie donc peu de la pression, et le terme

$$PF = \exp \left[ \int_{p^\sigma}^p \left( \frac{V_m^{liq}}{R \times T} \right) \times dp \right] \quad \text{est appelé **correction de Poynting** est égal à l'unité à pression modérée.}$$

Pour le calculer, on peut souvent admettre que la phase liquide **est incompressible**, et on écrit alors :

$$PF = \exp \left[ \frac{V_m^{\sigma, liq} \times (p - p^\sigma)}{R \times T} \right]$$

##### *Volume molaire du liquide saturé : Équation de Rackett*

$$V_m^{liq, \sigma} = \frac{R \times T_c}{p_c} \times Z_{Ra}^{\left[ 1 + (1 - T_r)^{\frac{2}{7}} \right]} \quad \text{avec} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$



## Application : calculs des fugacités de l'éthane à 25°C

### Propriétés du corps pur

T(K)	$p^{\sigma}$ (MPa)	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$Z_{Ra}$	$B$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
298,15	4,1876	305,4	4,88	0,282	-180

### Données expérimentales

p (Mpa)	$V_m^*$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
0,1	24602
0,5	4767
1	2282
1,5	1449
2	1028
2,5	770
3	592,2
3,5	456,5
4	337,4
4,1876	286,85

### Constante des gaz parfaits

R	8,314	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
R	83,145	bar.cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
R	82,058	atm.cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

### Conversions

$$1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$$

$$1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$$

- 1) Calculer les fugacités de l'éthane en phase vapeur à 25°C,
- 2) En déduire les fugacités de l'éthane en phase liquide à 25°C, pour les pressions 5; 5,5; 7,5 et 10 MPa,



## Indices

### Calcul de la fugacité de l'éthane en phase vapeur à 25°C

$$f^{vap}(T, p) = \phi^{vap} \times p \quad \text{avec}$$

$$\phi^{*,vap} = \exp \left[ \frac{\left( \int_0^p \left[ V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right] \times dp \right)}{R \times T} \right]$$

$$Air = \int_0^p \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp = \int_0^p f(p) \times dp \quad \text{avec} \quad B = \lim_{p \rightarrow 0} \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right)$$

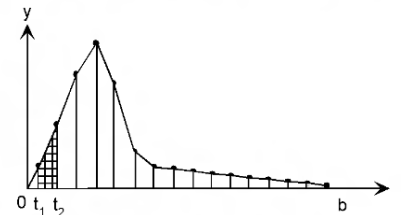
### Calcul numérique d'un intégral par la Méthode des trapèzes

$$Air = \int_0^{p_1} f(p) \times dp + \int_{p_1}^{p_2} f(p) \times dp + \dots + \int_{p_i}^p f(p) \times dp$$

$$Air_1 = (p_1 - 0) \times \left( \frac{f(p_1) + f(0)}{2} \right) = (p_1 - 0) \times \left( \frac{\left( V_m^* - \frac{R \times T}{p_1} \right) + B}{2} \right)$$

$$Air_2 = Air_1 + (p_2 - p_1) \times \left( \frac{f(p_2) + f(p_1)}{2} \right)$$

$$Air_3 = Air_2 + (p_3 - p_2) \times \left( \frac{f(p_3) + f(p_2)}{2} \right)$$



$$Area = \int_0^b f(x) dx$$

$$Area = (t_2 - t_1) \left[ \frac{f(t_1) + f(t_2)}{2} \right]$$



## Calcul de la fugacité liquide de l'éthane

2) En déduire les fugacités de l'éthane en phase liquide à 25°C, pour les pressions 5; 5,5; 7,5 et 10 MPa,

$$f^{*,liq} = f^{\sigma} \times \exp \left[ \int_{p^{\sigma}}^p \left( \frac{V_m^{*,liq}}{R \times T} \right) \times dp \right]$$
$$f^{*,liq} = p^{\sigma} \times \varphi^{\sigma} \times \exp \left( \frac{V_m^{liq,\sigma} \times (p - p^{\sigma})}{R \times T} \right)$$

avec  $PF = \exp \left[ \frac{V_m^{liq,\sigma} \times (p - p^{\sigma})}{R \times T} \right]$

*Volume molaire du liquide saturé : Équation de Rackett*

$$V_m^{liq,\sigma} = \frac{R \times T_c}{p_c} \times Z_{Ra}^{\left[ 1 + (1 - T_r)^{\frac{2}{7}} \right]} \quad \text{avec} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$





## Résumé : Corps purs

### Calcul des propriétés thermodynamique

#### Propriétés résiduelles

$$M^{res}(T, p) = M^*(T, p) - M^\#(T, p) = \int_0^p \left[ \left( \frac{\partial M^*}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial M^\#}{\partial p} \right)_T \right] \times dp$$

#### Enthalpie libre molaire résiduelles

$$G_m^{res}(T, p) = \int_0^p (V_m^* - V_m^\#) \times dp = \int_0^p \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp$$

#### La fugacité en phase vapeur

Pour le gaz parfait :  $dG_m^\# = V_m^\# \times dp$  ( T constante)

$$dG_m^\# = \left( \frac{R \times T}{p} \right) \times dp = R \times T \times (d \ln(p))$$

Pour un gaz réel :  $dG_m^* = R \times T \times (d \ln(f^*))$  ( T constante)

$$\Delta G_m^* = R \times T \times (\Delta \ln(f^*))$$

**Le coefficient de fugacité :**  $\phi^* = \frac{f^*}{p}$



## Résumé : Corps purs

Enthalpie libre molaire résiduelles s'écrit :

$$G_m^{\text{res}} = G_m^* - G_m^\# = R \times T \times \ln \left( \frac{f^*}{p} \right) = R \times T \times \ln(\varphi^*)$$

L'expression du coefficient de fugacité vapeur :

$$R \times T \times \ln(\varphi^*) = \int_0^p \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp$$

Pour un corps pur, sous faible pression, la fugacité est numériquement voisine de **la pression** pour la phase **vapeur**, de la **tension de vapeur** pour la phase **liquide**,

**Pour la phase liquide :**  $G_m^{\text{vap},\sigma}(T, p^\sigma) = G_m^{\text{liq},\sigma}(T, p^\sigma) = G_m^\sigma$

$$G_m^{\text{vap}}(T, p^\sigma) - G_m^\#(T, p^\sigma) = R \times T \times \ln \left( \frac{f^\sigma}{p^\sigma} \right) = R \times T \times \ln(\varphi^\sigma) \quad \text{avec} \quad f^\sigma = \phi^\sigma \times p^\sigma$$

$$R \times T \times \ln(\varphi^\sigma) = \int_0^{p^\sigma} \left( V_m^* - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp$$



## Résumé : Corps purs

Pour la phase liquide sous pression :

$$\left( \frac{\partial G_m^*}{\partial p} \right) = R \times T \times \left( \frac{\partial \ln(f^*)}{\partial p} \right)$$

$$V_m^{*,liq} = R \times T \times \left( \frac{\partial \ln(f^{*,liq})}{\partial p} \right)$$

$$\ln \left( \frac{f^{*,liq}}{f^\sigma} \right) = \int_{p^\sigma}^p \left( \frac{V_m^{*,liq}}{R \times T} \right) \times dp$$

D'où

$$f^{*,liq} = f^\sigma \times \exp \left[ \int_{p^\sigma}^p \left( \frac{V_m^{*,liq}}{R \times T} \right) \times dp \right] = \phi^\sigma \times p^\sigma \times (PF)$$



# Caractérisation des mélanges

**École polytechnique de Tunisie**

© 2018-2019 Cherif Mourad

## Différents échelles Compositions

Parmi les variables décrivant une phase, la composition chimique pour laquelle on dispose du plus grand nombre de modes de représentation,

Fraction molaire en phase liquide :  $x_i = \frac{n_i^L}{n^L} = \frac{n_i^L}{\sum_j n_j^L}$  avec  $\sum_i x_i = 1$

Fraction molaire en phase vapeur :  $y_i = \frac{n_i^{\text{vap}}}{n^{\text{vap}}} = \frac{n_i^{\text{vap}}}{\sum_j n_j^{\text{vap}}}$  avec  $\sum_i y_i = 1$



## 1) Grandeurs molaires partielles en phase homogène

Soit  $M$  est une propriété extensive quelconque **du** mélange d'un système (à plusieurs constituants):

$$M^\varphi(T, p, n_1^\varphi, \dots, n_i^\varphi, \dots, n_N^\varphi)$$

Par définition, On appelle grandeur molaire partielle du constituant «  $i$  », dans le mélange,

$$\overline{M}_i^\varphi = \left( \frac{\partial M^\varphi}{\partial n_i^\varphi} \right)_{T, p, n_{j \neq i}^\varphi} = \left[ \frac{\partial (n^\varphi \times M_m^\varphi)}{\partial n_i^\varphi} \right]_{T, p, n_{j \neq i}^\varphi}$$

**Exemple :** volume molaire partielle du constituant  $i$  dans le mélange dans la phase liquide:

$$\overline{V}_i^{\text{liq}} = \left( \frac{\partial V^{\text{liq}}}{\partial n_i^{\text{liq}}} \right)_{T, p, n_{j \neq i}^{\text{liq}}}$$

L'identité d'Euler, traduisant l'extensivité de  $M$ , s'écrit

$$M^\varphi = \sum_i n_i^\varphi \times \overline{M}_i^\varphi$$

**Exemple :** volume **du mélange liquide** :  $V^{\text{liq}} = \sum_i n_i^{\text{liq}} \times \overline{V}_i^{\text{liq}}$



## 2) Le potentiel chimique

L'enthalpie libre molaire partielle est généralement appelée « potentiel chimique » :

$$\mu_i^\varphi = \overline{G}_i^\varphi = \left( \frac{\partial G^\varphi}{\partial n_i^\varphi} \right)_{T, p, n_{j \neq i}^\varphi} = \left[ \frac{\partial (n^\varphi \times G_m^\varphi)}{\partial n_i^\varphi} \right]_{T, p, n_{j \neq i}^\varphi}$$

La différentielle totale de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$d(n^\varphi \times G_m^\varphi) = (n^\varphi \times V_m^\varphi) \times dp - (n^\varphi \times S_m^\varphi) \times dT + \sum_i \mu_i^\varphi \times dn_i^\varphi$$

Relation fondamentale pour un système contenant plusieurs constituants dans **une seule phase**  $\varphi$  et de composition variable,

### ➔ 3) La fugacité

#### a) Définition

Considérons les variations isothermes des potentiels chimiques :

$$R \times T \times d[\ln(f_i)] = d\mu_i \quad (\text{T Cte})$$

Ainsi entre deux états à la même température, aux différences de potentiels chimiques seront substitués les quotients de fugacités :

$$R \times T \times \Delta[\ln(f_i)] = \Delta\mu_i$$

- Si les propriétés sont rapportées à l'état standard (corps pur, état de gaz parfait, pression 1bar) alors :

$$R \times T \times \ln\left(\frac{f_i}{f_i^\ominus}\right) = \mu_i - \mu_i^\ominus \text{ où la valeur de } f_i^\ominus = 1 \text{ bar}$$

- Si on souhaite comparer le constituant pur et en mélange, on écrira :

$$R \times T \times \ln\left(\frac{f_i}{f_i^*}\right) = \mu_i - \mu_i^*$$





### 3) La fugacité

#### b) Variation de la fugacité avec la pression

De la définition de la fugacité  $R \times T \times d[\ln(f_i)] = d\mu_i$

De la variation du potentiel chimique avec la pression  $\left[ \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right]_{T,n} = \bar{V}_i$

on déduit l'expression :  $\left[ \frac{\partial \ln(f_i)}{\partial p} \right]_{T,n} = \frac{\bar{V}_i}{R \times T}$

## ➔ 4) Fugacité en phase vapeur

Pour déterminer la fugacité d'un constituant en mélange, nous disposons des expressions :

$$R \times T \times d \left[ \ln(f_i) \right] = d\mu_i \quad \text{et} \quad \left[ \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right]_{T,n} = \bar{V}_i$$

Qui expriment toutes les deux, les variations du potentiel chimique avec la pression, Par ailleurs, considérant que les lois du gaz parfait s'appliquent au fluide réel quand la pression tend vers zéro, nous écrivons :  $\lim_{p \rightarrow 0} (f_i) = f_i^\# = y_i \times p$

Le calcul de la fugacité en mélange est donc fondé, à travers ces relations, sur la connaissance des volumes molaires partielles :

$$\mu_i^{\text{res}} = \mu_i - \mu_i^\# = R \times T \times \ln \left( \frac{f_i}{y_i \times p} \right)$$

$$\text{En plus,} \quad \mu_i^{\text{res}} = \mu_i - \mu_i^\# = \int_0^p \left[ \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial \mu_i^\#}{\partial p} \right)_T \right] \times dp$$

$$R \times T \times \ln \left( \frac{f_i}{y_i \times p} \right) = \int_0^p \left( \bar{V}_i - \frac{R \times T}{p} \right) \times dp$$

Le rapport  $\varphi_i = \frac{f_i}{y_i \times p}$  est le coefficient de fugacité du constituant en mélange,

$$f_i^{\text{vap}} = \varphi_i^{\text{vap}} \times y_i \times p$$