

Potentiel chimique, état standard et modèle de mélange

Vincent Le Chenadec

MFT-3-1-2 2021/2022

Le modèle du gaz parfait

- ▶ Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'interagissent pas entre elles en dehors des chocs supposés élastiques et dont la taille est négligeable par rapport au libre parcours moyen
- ▶ La théorie cinétique permet d'énoncer l'équation d'état

$$pV = RT$$

- ▶ $R = 8.314\,462\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$ dénote la constante universelle des gaz parfaits
- ▶ On a

$$R = N_A k_B$$

où

- ▶ $N_A = 6.022 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$ dénote le nombre d'Avogadro
- ▶ $k_B = 1.38 \times 10^{-23}\,\text{J K}^{-1}$ dénote la constante de Boltzmann

- Pour un gaz parfait

$$U_i = U_i(T) \quad \text{et} \quad H_i = H_i(T)$$

- On déduit de la définition des coefficients calorifiques

$$H_i(T) = H_i(T_0) + \int_{T_0}^T C_{pi}(\theta) d\theta$$

et

$$S_i(p, T) = S_i(p_0, T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_{pi}(\theta)}{\theta} d\theta - R \ln \frac{p}{p_0}$$

Gaz *thermiquement* ou *caloriquement* parfait

- ▶ Un gaz **caloriquement** est un gaz dont les capacités calorifiques sont constantes et données par

$$\begin{cases} C_p - C_V = R, & \text{(relation de Mayer)} \\ C_p = \gamma C_V, & \text{(définition du coefficient adiabatique)} \end{cases}$$

- ▶ Les capacités calorifiques d'un gaz **thermiquement** parfait dépendent de la température

$$C_V = C_V(T) \quad \text{et} \quad C_p = C_p(T)$$

- ▶ Ces coefficients sont alors données par des corrélations empiriques

- Une corrélation souvent utilisées est la suivante

$$\frac{C_{pi}^{\ominus}(T)}{R} = \frac{a_1}{T^2} + \frac{a_2}{T} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4$$

$$\frac{H_i^{\ominus}(T)}{RT} = -\frac{a_1}{T^2} + \frac{a_2 \ln(T)}{T} + a_3 + \frac{a_4 T}{2} + \frac{a_5 T^2}{3} + \frac{a_6 T^3}{4} + \frac{a_7 T^4}{5} + \frac{b_1}{T}$$

et

$$\frac{S_i^{\ominus}(T)}{R} = -\frac{a_1}{2T^2} - \frac{a_2}{T} + a_3 \ln T + a_4 T + \frac{a_5 T^2}{2} + \frac{a_6 T^3}{3} + \frac{a_7 T^4}{4} + b_2$$

- Pour mieux comprendre ces définitions, il convient de définir les propriétés standards

Propriétés standards

- ▶ Les propriétés des substances pures sont le plus souvent exprimées à la **pression standard**

$$p^{\ominus} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- ▶ Les valeurs de la littérature scientifique sont de plus souvent reportées à $25\text{ }^{\circ}\text{C} = 273.15\text{ K}$
- ▶ L'état de référence d'un **élément** à une température donnée est sa forme la plus stable à p^{\ominus}
- ▶ Exemples
 - ▶ L'état standard de l'azote (N) à 298 K est celui de la vapeur de diazote ($\text{N}_2(g)$)

Élément	Symbole	Numéro atomique	État standard
Hydrogène	H	1	H ₂ (g)
Hélium	He	2	He (g)
Carbone	C	6	C (<i>graphite</i>)
Oxygène	O	8	O ₂ (g)

Enthalpies standards

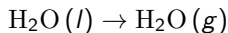
Enthalpies standards de transition

- Le changement d'enthalpie standard (à p^\ominus) qui accompagne un changement d'état est appelé **enthalpie standard de transition** et dénotée

$$\Delta_{\text{trs}} H_i^\ominus (T)$$

► Exemples

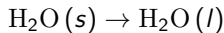
- Pour l'évaporation de l'eau, on considère la réaction



pour laquelle à 25 °C

$$\Delta_{\text{vap}} H_i^{\ominus} (273.15 \text{ K}) = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Pour la fusion de l'eau, on considère cette fois-ci la réaction



pour laquelle à 25 °C

$$\Delta_{\text{fus}} H_i^{\ominus} (273.15 \text{ K}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- S'agissant d'une fonction d'état, on observe

$$\Delta_{\text{sub}} H_i^{\ominus}(T) = \Delta_{\text{fus}} H_i^{\ominus}(T) + \Delta_{\text{vap}} H_i^{\ominus}(T)$$

et

$$\Delta_{\text{liq}} H_i^{\ominus}(T) = -\Delta_{\text{vap}} H_i^{\ominus}(T)$$

$$\Delta_{\text{sol}} H_i^{\ominus}(T) = -\Delta_{\text{fus}} H_i^{\ominus}(T)$$

$$\Delta_{\text{cond}} H_i^{\ominus}(T) = -\Delta_{\text{sub}} H_i^{\ominus}(T)$$

Enthalpies standards de réaction

- Étant donnée une réaction chimique

$$\sum_i \nu_i \chi_i = 0$$

où

- $\nu_i < 0$ caractérise un réactant
- $\nu_i > 0$ caractérise un produit
- Alors l'enthalpie standard de cette réaction est définie par

$$\Delta_r H^{\ominus}(T) = \sum_i \nu_i H_i^{\ominus}(T)$$

La loi de Dalton

- ▶ La loi de Dalton énonce que la pression au sein d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles de ses constituants

$$p = \sum_i p_i$$

- ▶ Comme pour le modèle du gaz parfait, cette loi suppose que chacune des molécules qui constituent le mélange gazeux n'interagit avec les autres molécules du gaz que par des chocs élastiques

- ▶ Si chaque gaz se comporte comme un gaz parfait

$$n_i V_i = \frac{n_i RT}{p_i}$$

- ▶ Or dans un mélange de gaz parfaits, tous les gaz occupent l'intégralité du volume

$$\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket, \quad n_i V_i = nV$$

d'où on déduit

$$p_i = \frac{n_i}{n} \frac{RT}{V}$$

{#eq:partialpressure}

- ▶ D'après la définition de p , on trouve en sommant

$$p = \frac{\overbrace{\sum_i n_i}^{=n}}{n} \frac{RT}{V} = \frac{RT}{V}$$

- ▶ On déduit enfin de @eq:partialpressure

$$p_i = x_i p$$

Mélange idéal de gaz parfaits

- ▶ Dans ce modèle, on suppose que les propriétés partielles molaires (à l'exception du volume) d'un constituant à p et T sont identiques à celles de la substance pure à p_i et T

$$\bar{A}_i(T, p) = A_i(T, p_i)$$

- ▶ L'enthalpie d'un gaz parfait étant indépendante de la pression, on a

$$\bar{H}_i(T) = H_i(T)$$

- ▶ L'entropie d'un gaz parfait cependant dépend de la pression, et en particulier

$$S_i(T, p) - S_i(T, p_i) = -R \ln \frac{p}{p_i} = -R \ln \frac{p}{x_i p} = R \ln x_i$$

- ▶ On déduit donc

$$\bar{S}_i(T, p) = S_i(T, p) - R \ln x_i$$

- Enfin, étant données les relations

$$G_i = H_i - TS_i$$

et

$$\overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i$$

on trouve dans ce modèle

$$\mu_i = \overline{G}_i = H_i - TS_i + RT \ln x_i$$

- Les relations de sommation donnent enfin

$$H = \sum_i x_i H_i,$$

$$S = \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln x_i$$

et

$$G = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i$$

Enthalpie libre d'une substance pure

- La relation de Gibbs-Helmholtz

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_i}{T} \right) \right]_p = - \frac{H_i}{T^2},$$

où G_i et H_i représentent les propriétés molaires de la substance pure i , peut être intégrer entre T_0 et T pour obtenir

$$\frac{G_i(p_0, T)}{T} = \frac{G_i(p_0, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{H_i(p_0, \theta)}{\theta^2} d\theta.$$

- Pour connaître G_i à une pression quelconque, on intègre le volume molaire

$$V_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial p} \right)_T$$

pour obtenir

$$G_i(p, T) = G_i(p_0, T) + \int_{p_0}^p V_i(\phi, T) d\phi.$$

- On déduit de ces deux relations

$$\frac{G_i(p, T)}{T} = \frac{G_i(p_0, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{H_i(p_0, \theta)}{\theta^2} d\theta + \frac{1}{T} \int_{p_0}^p V_i(\phi, T) d\phi.$$