

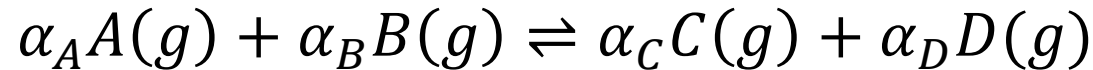
Partie 4

L'approximation du fluide parfait

- I. Approximation du fluide parfait
- II. Fonction de partition canonique du gaz parfait
- III. Application au calcul des constantes d'équilibre en phase gazeuse

III) Application – Calcul d'une constante d'équilibre

- Réaction chimique en phase gazeuse à (V, T) :



- Condition d'équilibre :

$$dF = 0 = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

$$\downarrow N_i = N_i^0 + \nu_i \xi$$

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

$$-\alpha_A \mu_A - \alpha_B \mu_B + \alpha_C \mu_C + \alpha_D \mu_D = 0$$

III) Application – Calcul d'une constante d'équilibre

- Fonction de partition canonique du système :

$$\varepsilon = \sum_{a=1}^{N_A} \varepsilon_A(a) + \sum_{b=1}^{N_B} \varepsilon_B(b) + \sum_{c=1}^{N_C} \varepsilon_C(c) + \sum_{d=1}^{N_D} \varepsilon_D(d)$$



$$Q(N_A, N_B, N_C, N_D, V, T) = \frac{q_A(V, T)^{N_A}}{N_A!} \frac{q_B(V, T)^{N_B}}{N_B!} \frac{q_C(V, T)^{N_C}}{N_C!} \frac{q_D(V, T)^{N_D}}{N_D!}$$

- Potentiel chimique de chaque espèce :

$$\mu_i = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_{j \neq i}} = -k_B T \ln \frac{q_i(V, T)}{N_i}$$

III) Application – Calcul d'une constante d'équilibre

$$-\alpha_A \mu_A - \alpha_B \mu_B + \alpha_C \mu_C + \alpha_D \mu_D = 0$$

$$\downarrow \mu_i = -k_B T \ln \frac{q_i(V, T)}{N_i}$$

$$\ln \left(\frac{q_C(V, T)^{\alpha_C} q_D(V, T)^{\alpha_D}}{q_A(V, T)^{\alpha_A} q_B(V, T)^{\alpha_B}} \times \frac{N_A^{\alpha_A} N_B^{\alpha_B}}{N_C^{\alpha_C} N_D^{\alpha_D}} \right) = 0$$

$$\frac{N_C^{\alpha_C} N_D^{\alpha_D}}{N_A^{\alpha_A} N_B^{\alpha_B}} = \frac{q_C(V, T)^{\alpha_C} q_D(V, T)^{\alpha_D}}{q_A(V, T)^{\alpha_A} q_B(V, T)^{\alpha_B}}$$

$$N_i = C_i V$$

$$K_C = \frac{C_C^{\alpha_C} C_D^{\alpha_D}}{C_A^{\alpha_A} C_B^{\alpha_B}} = \frac{\left(\frac{q_C(V, T)}{V} \right)^{\alpha_C} \left(\frac{q_D(V, T)}{V} \right)^{\alpha_D}}{\left(\frac{q_A(V, T)}{V} \right)^{\alpha_A} \left(\frac{q_B(V, T)}{V} \right)^{\alpha_B}}$$

III) Application – Calcul d'une constante d'équilibre

$$K_C = \frac{C_C^{\alpha_C} C_D^{\alpha_D}}{C_A^{\alpha_A} C_B^{\alpha_B}} = \frac{\left(\frac{q_C(V, T)}{V}\right)^{\alpha_C} \left(\frac{q_D(V, T)}{V}\right)^{\alpha_D}}{\left(\frac{q_A(V, T)}{V}\right)^{\alpha_A} \left(\frac{q_B(V, T)}{V}\right)^{\alpha_B}} = \prod_i \left(\frac{q_i(V, T)}{V}\right)^{\nu_i}$$

- Dépendance en température :

$$q_i(V, T) = q_{i,tr}(V, T) q_{i,rot}(T) q_{i,vib}(T) q_{i,el}(T) \propto V$$

$$\uparrow$$

$$V/\Lambda_i^3$$

$$\Rightarrow K_C(T)$$

- Attention au zéro d'énergie qui doit être le même pour toutes les molécules !
Il faut utiliser pour la fonction de partition électronique : $q_{el} = g_0 \exp(-\varepsilon_0/k_B T)$
- Constante d'équilibre exprimée en pression : $p_i = \frac{N_i k_B T}{V} = C_i k_B T$

$$K_p = K_C(T) \times (k_B T)^{\alpha_C + \alpha_D - \alpha_A - \alpha_B} = K_C(T) \times (k_B T)^{\sum_i \nu_i}$$

- Attention : les constantes définies ici sont dimensionnées.

III) Application – Interprétation microscopique de la constante d'équilibre

- Exemple d'un équilibre unimoléculaire : $R \rightleftharpoons P$

- Isomérisation
- Changement de conformation
- Equilibre de changement de phase
- ...

Les q_{tr} se simplifient car $m_R = m_P$

- Constante d'équilibre :

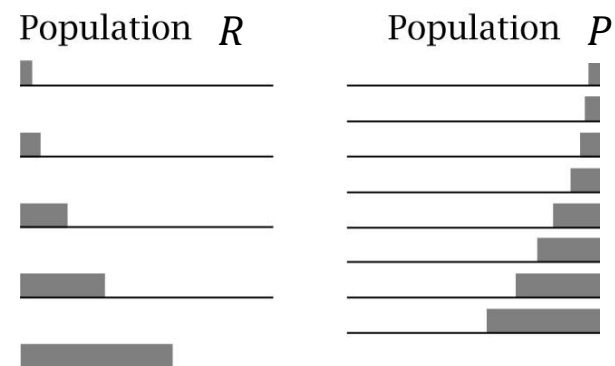
$$K(T) = \frac{C_P}{C_R} = \frac{q_P(V, T)}{q_R(V, T)} = \frac{q_{rot,P}(T) q_{vib,P}(T)}{q_{rot,R}(T) q_{vib,R}(T)} e^{-\frac{\Delta \varepsilon_{el}}{k_B T}}$$

Dépend des énergies et de la densité des états de rotation et vibration de P et R

Stabilité relative des molécules P et R à l'état fondamental

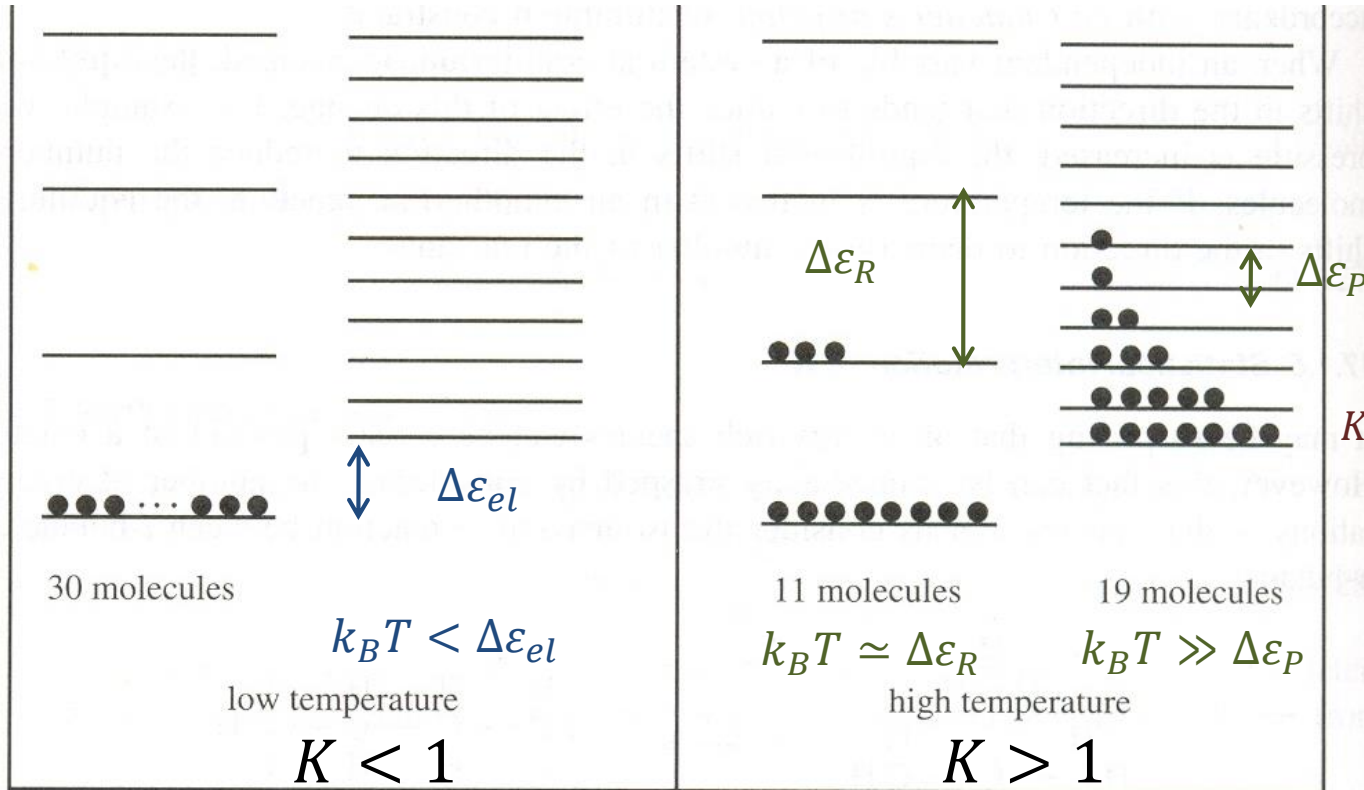
- Vision microscopique : Distribution des molécules dans les niveaux d'énergie (rotationnels ou vibrationnels) de R ou P selon la distribution de Boltzmann

$$\mathcal{P}_i \propto e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$



III) Application – Interprétation microscopique de la constante d'équilibre

- Exemple d'une réaction endothermique : $\Delta\varepsilon_{el} > 0$



- La densité d'états joue un rôle important à « haute » température
- La forme (R ou P) la plus peuplée n'est pas forcément celle qui a l'énergie électronique la plus basse !

Bilan / à retenir

- Approximation du fluide parfait :
 - Notion de fonction de partition particulaire/moléculaire
 - Factorisation de la fonction de partition par degré de liberté

- Calcul des fonctions de partition moléculaire
 - Passage par une intégrale : degré de liberté thermalisé
 - Thermalisation progressive des degrés de liberté : translation/rotation/vibration

- Applications variées :
 - Constante d'équilibre
 - Constantes de vitesse (*cf* cours de cinétique)
 - Analyse de la forme des spectres rotationnels (*cf* poly de cours)