

7. Mélanges (de gaz) parfaits

Soit un GP en mélange parfait r gaz A de 1 à r

$$P = \sum_A P_A = \sum_A \frac{N_A RT}{V}$$



$G(T, P, \{N_A\})$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_A \mu_A dN_A$$

$$dG = -SdT + \sum_A V dp_A + \sum_A \mu_A dN_A$$

Maxwell $\frac{\partial \mu_A}{\partial P_A} = \frac{\partial V}{\partial N_A}$

$$P_A V = N_A RT \Rightarrow V = \frac{N_A RT}{P_A}$$

$$\frac{\partial V}{\partial N_A} = \frac{RT}{P_A} = \frac{\partial \mu_A}{\partial P_A} \quad \int \text{entre } p \text{ et } P_A$$

$$\int_p^{P_A} \frac{RT}{P_A} dP_A = RT \ln \frac{P_A}{P} = \int_p^{P_A} \frac{\partial \mu_A}{\partial P_A} dP_A = \mu_A(P_A, T, \{N_A\}) - \mu_A(P, T, \{N_A\})$$

$$RT \ln \frac{p_A}{p} = \mu_A(p_A, T, \{N_A\}) - \mu_A(p, T, \{N_A\}) \quad \frac{p_A}{p} = x_A$$

N_A dépend des x_A [μ_A intensive indépendant de $N = \sum N_A$]

$$RT \ln x_A = \underbrace{\mu_A(p_A, T, x_A)}_{\mu_A(p, x_A, T)} - \underbrace{\mu_A(p, T, x_A)}_{\mu_A(p, T)}$$

Gas parfait: pas d'interaction
seul x_A influence $\mu_A \Rightarrow \{x_A\} \rightarrow x_A$
 $x_A = 1$ ts les autres 0

$$RT \ln x_A = \mu_A(p, x_A, T) - \mu_A(p, T) \rightarrow \mu_A \text{ de A seule à } p \text{ et } T$$

$$RT \ln x_A = \mu_A(p, T, x_A) - \mu_A(p, T)$$

$$\mu_A(p, T, x_A) = \mu_A(p, T) + RT \ln x_A$$

Par définition

$$\text{Un mélange parfait satisfait } \mu_A(p, T, x_A) = \mu_A(p, T) + RT \ln x_A$$

~~Entropie de mélange~~

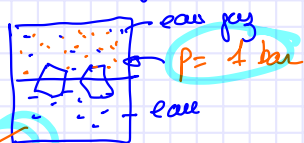
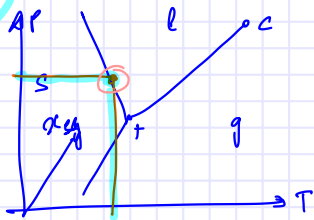
Mélange eau solide (glace) liquide air gazeux ?? eau gazeuse ??

potentiels chimiques eau liquide, solide, gaz sont =

$$\mu_{es}(p, T) = \mu_{el}(p, T) = \mu_{eg}(p, T, x_{eg})$$

$$= \mu_{eg}(p, T) + RT \ln x_{eg}$$

$$RT \ln x_{eg} = \mu_{es}(p, T) - \mu_{eg}(p, T) \quad x_{eg} > 0$$

 $T = 0^\circ\text{C}$ 



$$p_{\text{eq}} = p_{\text{sat}}(T) = p_e^{\circ}(T)$$

Exercice d'identifier loi de Raoult

$$p_A = p_A^{\circ}(T) \cdot x_{A\ell}$$

ici $x_{\ell\ell} = 1 \Rightarrow p_A = p_A^{\circ}(T)$

Entropie de mélange (parfait)



Entropie $\uparrow$

$$S^{H+B} - S^A - S^B = \Delta S_{\text{mélange}}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \{\mu_A dN_A\} \Rightarrow \frac{\partial \mu_A}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial N_A} = -s_A$$

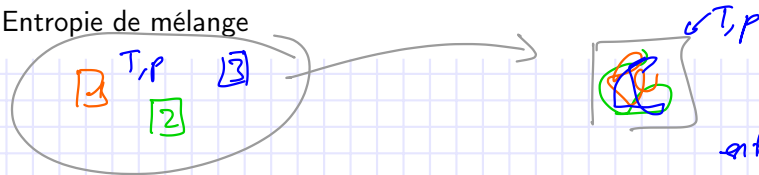
$$\mu_A(T, p, x_A) = \mu_A(T, p) + RT \ln x_A$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{\partial \mu_A(T, p, x_A)}{\partial T} \right\} = \frac{\partial \mu_A(T, p)}{\partial T} + R \ln x_A$$

$$-s_A(T, p, x_A) = -s_A(T, p) + R \ln x_A$$

$$s_A(T, p, x_A) = s_A(T, p) - R \ln x_A$$

Entropie de mélange



$$S = \sum_A S_A N_A$$

entropie du mélange

$$S = \sum_A N_A S_A(T, p, x_A) = \sum_A \left[N_A S_A(T, p) - R \ln x_A \right]$$

$$= \underbrace{\sum_A N_A S_A(T, p)}_{\text{Contribution des éléments avant mélange}} - \underbrace{\sum_A R N_A \ln x_A}_{\text{entropie de mélange}}$$

entropie de mélange
> 0

valeur $\frac{S}{N} = \frac{\sum_A N_A S_A(T, p)}{N} - \underbrace{\frac{\sum_A x_A R \ln x_A}{N}}_{\text{entropie molaire de mélange.}}$

Enthalpie de mélange

$$\mu_A = h_A - TS_A \quad h_A = \mu_A + TS_A$$

$$\begin{aligned} h_A(T, p, x_A) &= \mu_A(T, p, x_A) + TS_A(T, p, x_A) \\ &= \mu_A(T, p) + R\bar{T} \ln x_A + T(S_A(T, p) - R \ln x_A) \end{aligned}$$

$$\mu_A(T, p) + TS_A(T, p) = h_A(T, p)$$

$$h_A(T, p, x_A) = h_A(T, p).$$

Résumé : pour un mélange parfait

$$\mu_A(T, p, x_A) = \mu_A(T, p) + RT \ln(x_A)$$

$$s_A(T, p, x_A) = s_A(T, p) - R \ln(x_A)$$

$$\frac{S}{N} - \sum_A x_A s_A(T, p) = -R \sum_A x_A \ln(x_A)$$

$$h_A(T, p) = h_A(T, p, x_A)$$

8. Loi d'action de masse

caractériser l'équilibre de réaction (a) en fonction des μ_A , x_A et ν_{aA}

$$G(T, p, \{N_A\}) = \sum_A \mu_A N_A = \sum_A N_A (\mu_A(T, p) + RT \ln x_A) \\ = \sum_A N_A \mu_A(T, p) + RT \sum_A N_A \ln x_A$$

équilibre (a) $\frac{\partial G}{\partial \xi_a} = 0$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_a} = \sum_A \underbrace{\frac{\partial N_A}{\partial \xi_a}}_{\nu_{aA}} \mu_A(T, p) + \underbrace{RT \sum_A \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} \ln x_A}_A + \underbrace{RT \sum_A N_A \frac{\partial}{\partial \xi_a} \left[\ln \frac{N_A}{N} \right]}_B = 0$$

A: $RT \sum_A \nu_{aA} \ln x_A = RT \sum_A \ln x_A^{\nu_{aA}} = RT \ln \left[\prod_A x_A^{\nu_{aA}} \right]$

B: $\sum_A N_A \frac{\partial}{\partial \xi_a} [\ln N_A - \ln N] = \sum_A N_A \frac{\frac{\partial N_A}{\partial \xi_a}}{N_A} - \sum_A N_A \frac{\partial N_A}{N}$

VIII - Réactions chimiques 8. Loi d'action de masse

$$\begin{aligned} \text{B: } \sum_A \nu_{aA} - \sum_A N_A \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \xi_a} \left(\underbrace{\sum_B N_B}_N \right) &= \sum_A \nu_{aA} - \sum_A \frac{N_A}{N} \sum_B \frac{\partial N_B}{\partial \xi_a} \\ &= \sum_A \nu_{aA} - \frac{1}{N} \sum_A N_A \sum_B \nu_{Ba} = \sum_A \nu_{aA} - \sum_B \nu_{aB} = 0 \quad \ddot{\downarrow} \nu_{Ba} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_a} = 0 = \sum_A \nu_{aA} \mu_A(T, p) + RT \ln \left[\prod_A x_A^{\nu_{aA}} \right] = 0$$

$$\ln \left[\prod_A x_A^{\nu_{aA}} \right] = - \frac{1}{RT} \sum_A \nu_{aA} \mu_A(T, p) \quad \text{dépend de } (a)$$

$$\prod_A x_A^{\nu_{aA}} = \exp \left[- \frac{1}{RT} \sum_A \nu_{aA} \mu_A(T, p) \right] = K_a \quad \text{constante d'équilibre de } (a)$$

$$\text{équilibre} \quad \prod_A x_A^{\nu_{aA}} = K_a \quad \text{loi d'action de masse}$$

IX - Transport

Prof. Cécile Hébert

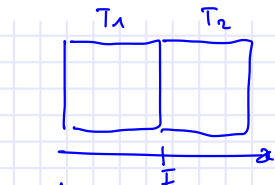
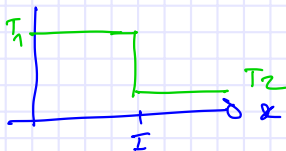
4 mai 2024

Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement d'états
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction
2. Outils mathématiques
3. Equation de continuité
4. Taux de production d'entropie
5. Loi de Fourier
6. Effusivité
7. Loi de Fick
8. Généralisation, formalisme de Onsager

1. Introduction, motivation

→ profil de T → $T(x)$ en vrai $T(x, y, z)$ ↳ + temps $T(x, y, z, t)$

Grandeur intensive inhérente

⇒ induit un transport de grandeur extensive

Intensive

potentiel électrique

température

potentiel chimique

Extensive transport

Charges

I_Q U à $V = cte$

matière

→ phénomènes irréversibles -

9. Osmose

Exercice.