

États standard

par Claude MESNIL,
Lycée Hoche, Versailles.

Cet article propose des informations,

- sur le mot standard dans les textes français,
- sur une **nouvelle définition de la pression de référence**, p^0 (1982),
- sur les définitions d'états standard ou états de référence par l'I.U.P.A.C.

LE MOT « STANDARD ».

Sa signification dans la langue anglaise est clairement précisée dans la référence [3]. La traduction des recommandations de l'I.U.P.A.C. publiée par la Société Chimique de France ([2]) est « normal » et « de référence » pour le mot « standard ». Elle est en accord avec l'A.F.N.O.R. et montre la préférence pour des mots français (et non franglais).

Il est regrettable d'avoir deux expressions pour traduction, ces expressions pouvant prendre par ailleurs des significations différentes. L'emploi du mot standard en français est largement répandu. Le mot standard figure au dictionnaire (Petit Larousse ; Petit Robert). Le maintien du mot standard semble à certains préférable. Il est utilisé dans ce qui suit.

PRESSION DE REFERENCE [3] ou pression standard.

* L'état standard d'une substance se rapporte à un état défini de la substance sous une pression de référence bien définie mais choisie arbitrairement.

Historiquement, cette pression a été l'« atmosphère normale » (traduction de « standard atmosphère ») égale à 101325 Pa.

Pour tenir compte de l'utilisation du Système International pour lequel l'unité de pression est le pascal, (Pa), il a semblé plus logique à l'I.U.P.A.C. de prendre un nombre « rond » pour la **pression de référence qui est maintenant** $p^0 = 10^5$ Pa (exactement), soit 1 bar.

L'I.U.P.A.C. et la législation de plusieurs pays, dont la France, demandent d'abandonner l'unité atmosphère.

* Il est toutefois recommandé que ce changement de pression de référence n'ait pas d'implication dans ce que l'I.U.P.A.C. appelle « Standard pressure » et qu'il faudrait traduire par « pression normale ». C'est cette pression normale qui est prise pour définir les « températures normales d'ébullition », températures d'ébullition sous une pression de 101325 Pa.

* La plupart des données des tables de thermodynamique actuelles sont relatives à la pression de référence (« abandonnée ») de 101325 Pa. Le changement de pression de référence à 1 bar entraînera de petites modifications des valeurs standard des grandeurs thermodynamiques de toutes les substances.

En phases condensées, ces modifications seront presque toujours négligeables, en comparaison avec l'incertitude sur les données courantes.

Mais en phase gaz, ces modifications peuvent ne plus être négligeables. Par exemple (*) :

$$S^0(g, p^0 = 10^5 \text{ Pa}) - S^0(g, p^0 = 101325 \text{ Pa}) = R \ln(101325/10^5) \\ \approx 0,11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Pour la variation d'énergie de Gibbs au cours d'une réaction, $\Delta_r G^0$:

$$\Delta_r G^0(p^0 = 10^5 \text{ Pa}) - \Delta_r G^0(p^0 = 101325 \text{ Pa}) = \dots \\ \dots - RT \{ \ln(101325/10^5) \} \cdot \sum_B \nu_B(g)$$

où $\nu_B(g)$ est le nombre stoechiométrique de la substance B gazeuse.

Par exemple, pour la réaction $\text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g) = 2 \text{NH}_3(g)$, $\sum_B \nu_B(g) = -2$.

L'expression précédente $\Delta_r G^0(p^0 = 10^5 \text{ Pa}) - \Delta_r G^0(p^0 = 101325 \text{ Pa})$ vaut $8,314 \times 298 \times 1,31 \cdot 10^{-2} \times 2 \approx 65 \text{ J mol}^{-1}$ à 298 K et $\approx 160 \text{ J mol}^{-1}$ à 450 K.

(*) Ces relations proviennent de $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V = \frac{RT}{P}$ et

$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{R}{P}$, écrites pour 1 mole de gaz parfait ; elles se déduisent de $dG = Vdp - SdT$.

ETATS STANDARD (états de référence) D'UNE SUBSTANCE ([3] ; [2] p. 30-32).

Des définitions inexactes sont encore données dans des ouvrages, même récents. Elles sont énoncées clairement par l'I.U.P.A.C.

De façon générale, l'état standard d'une substance dans un état physique donné et à une température donnée, T , est l'état de cette substance à la température T , **sous la pression de référence**, dans des conditions particulières qui dépendent de l'état de cette substance. Il y a autant d'états standard que de valeurs de la température T ; l'état standard à 298,15 K est un état standard particulier, mais n'est pas l'état standard.

* Pour une substance B à l'état gaz dont la fraction molaire dans le mélange gazeux est y_B , le potentiel chimique est (voir démonstration en Annexe 1) :

$$\mu_B(T, P, y_B) = \mu_B^0(T) + RT \ln(y_B p/p^0) + \int_0^p (V_B - RT/p) dp$$

le potentiel chimique μ_B est égal au potentiel chimique standard μ_B^0 dans le cas où simultanément :

- B est un gaz pur ($y_B = 1$),
- B est un gaz idéal (ou parfait) ($V_B^{\text{id}} = RT/p$),
- $p = p^0$.

En conséquence, **l'état standard d'une substance gazeuse, pure ou en mélange, est l'état de cette substance pure sous la pression de référence et dans un état (hypothétique) où elle a un comportement de gaz idéal.**

Autrement dit, c'est le gaz parfait de même formule chimique sous la pression de référence (1 bar) ([5], p. 27).

* **L'état standard d'une substance liquide (respectivement solide) pure est (ordinairement) l'état de cette substance pure liquide (respectivement solide) sous la pression de référence (1 bar).**

(*) Les définitions personnelles de ces deux états standard données ici tiennent compte des références [3], [5] et [6]. La traduction des définitions I.U.P.A.C. (référence [3]) est donnée en Annexe 2. Celles-ci nécessitent le rappel des définitions de termes (activité relative, facteur ou coefficient d'activité : voir références [2] et [4] pages 152 à 154) et l'établissement de l'expression du potentiel chimique utilisée.

* Substance dans un mélange (*).

Selon l'I.U.P.A.C. ([2], p. 30), le terme *mélange* est utilisé pour décrire une phase gazeuse, liquide ou solide contenant plus d'une substance quand les substances sont toutes considérées de la même façon (contrairement à l'usage du mot *solution*).

L'état standard d'une substance B dans un mélange liquide ou solide est l'état de cette substance pure dans l'état considéré sous la pression de référence.

* Substance en solution (soluté B).

Selon l'I.U.P.A.C. ([2], p. 31), le mot *solution* est utilisé pour décrire une substance liquide ou solide contenant plus d'une substance, quand, par commodité, une des substances qui est appelée *solvant* est traitée différemment des autres substances, qui sont appelées *solutés*.

Pour un soluté B, **l'état standard usuel est celui d'une solution infiniment diluée, extrapolé à la molalité de référence, m^0 (en général $m^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$), sous la pression de référence (1 bar).**

Il s'agit d'un état hypothétique où pour une molalité $m^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$, il n'y aurait aucune interaction entre particules de soluté, comme en solution infiniment diluée.

Cette dernière définition s'applique aussi aux ions en solution aqueuse.

* Grandeur (thermodynamique) molaire standard (H^0, G^0, \dots):

C'est par définition la grandeur molaire relative à la substance dans son état standard. Pour une grandeur thermodynamique extensive, la grandeur molaire correspondante, relative à une mole de substance, est une grandeur intensive. C'est pourquoi l'enthalpie molaire standard, par exemple, doit s'exprimer, en J. mol^{-1} , et non pas en J.

Ces grandeurs sont donc fonction de la température T et de la température seulement. Elles sont notées avec l'indice **supérieur** (exclusivement)⁰ (ou ⁰).

ETAT STANDARD DE REFERENCE D'UN ELEMENT ([3] p. 1249 ; [5] p. 119).

*** Définition.**

C'est, dans le cas général, l'état standard de la phase thermodynamiquement stable à la température considérée.

Il y a des exceptions ([5], p. 119). En particulier, pour des éléments dont la température d'ébullition est inférieure à 25 °C, l'état de référence est le gaz parfait diatomique sous la pression de référence, dès 0 K.

C'est le cas pour le dihydrogène par exemple. Pour le carbone, l'état de référence est le graphite à toute température...

*** Application :** grandeur standard de formation ($\Delta_f H^0$, $\Delta_f G^0$, ...) d'une substance. C'est la grandeur standard de réaction (ΔH^0 , ΔG^0 , ...) associée à la réaction de formation de la substance à partir de ses éléments dans leur état standard de référence.

Comme toute grandeur de réaction ($\Delta_r H$ par exemple), il est sous-entendu qu'il s'agit d'une grandeur molaire, donc intensive ; le symbole Δ (symbole de Lewis), agissant sur une grandeur extensive, signifiant ici, au départ, $\left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{T, P}$, ξ étant l'avancement de la réaction (de dimension une quantité de matière, donc exprimé, par exemple, en mole).

CONCLUSION. QUESTION.

Il est souhaitable que ce changement de pression de référence soit connu de tous le plus vite possible. Peut-il être suivi d'effet rapidement, alors que, en phase gazeuse en particulier, les tables de données thermodynamiques devront être modifiées ?

Les calculs d'équilibres chimiques en phase gaz feront utiliser le bar comme unité à la place de l'atmosphère. A moins de vouloir rechercher des difficultés inutiles, il faudrait aux examens et concours une adoption rapide de l'unité bar et abandon de l'unité atmosphère (comme c'est recommandé).

Cet article a pour origine des questions posées à MM. CHASTRETTE et ROUQUEROL, responsables I.U.P.A.C. en France, qui ont bien voulu y répondre et que je remercie ici.

REFERENCES

- [1] *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units* : 1979 edn. Pergamon Press, Oxford (1979).
- [2] Traduction française de la référence [1] : *Manuel des symboles et de terminologie des grandeurs et des unités physico-chimiques* (Union internationale de Chimie Pure et Appliquée) publié par la Société Chimique de France, supplément à l'Actualité Chimique 1982, n° 9 (novembre).
- [3] *Notation for states and process, significance of the word standard in chemical thermodynamics, and remarks on commonly tabulated forms of thermodynamic functions* (recommendations 1981, appendix No. IV to Manual of Symbols and Terminology for physicochemical Quantities and Units).
Pure and Applied Chem., vol. 54, n° 6, pp. 1139-1250, 1982.
- [4] *Grandeurs et unités. Le système international d'unités. Les symboles de grandeurs et d'unités*. Recueil de normes A.F.N.O.R., 1979.
- [5] *Thermodynamique chimique*. P. et J.-C. Morlaes (Vuibert).
- [6] Cours photocopiés de recyclage des professeurs de classes préparatoires, D. Balesdent, J. Houriez, J. Dellacherie (E.N.S.I.C.).
-

ANNEXE 1

Potentiel chimique d'un gaz réel B de fraction molaire y_B dans un mélange gazeux.

Pour une petite variation (dT , dp , dn_B) du système, son enthalpie libre varie de : $dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$.

G étant fonction d'état :

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_B} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c \neq B} = v_B,$$

volume molaire partiel du constituant B dans le mélange.

Pour le constituant B réel :

$$\mu_B(T, p, y_B) = \mu_B(T, p_1, y_B) + \int_{p_1}^p v_B dp. \quad (1)$$

Pour un gaz parfait de fraction molaire y_B dans un mélange idéal à la température T sous la pression totale p , le volume est

$$V = \frac{(\sum_B n_B) RT}{p}.$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c \neq B} = \frac{RT}{p}$$

et :

$$\mu_B(T, p, y_B, \text{parfait}) = \mu_B(T, p_1, y_B, \text{parfait}) + \int_{p_1}^p \frac{RT}{p} dp. \quad (2)$$

$\mu_B(T, p, y_B, \text{parfait})$ est le potentiel chimique du gaz parfait B sous la pression partielle $p_B = y_B p$, soit $\mu_B(T, p_B, \text{parfait})$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p_B} \right)_{T, n_B} &= \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_B} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial p_B} \right) = \dots \\ &\dots \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c \neq B} \cdot \frac{1}{y_B} = \frac{RT}{p} \cdot \frac{1}{y_B} = \frac{RT}{p_B}. \end{aligned}$$

D'où :

$$\mu_B(T, p_B, \text{parfait}) = \mu_B(T, p^0, \text{parfait}) + RT \ln \frac{p_B}{p^0}.$$

Soit :

$$\mu_B(T, p, y_B, \text{parfait}) = \dots$$

$$\dots \mu_B(T, p^0, \text{parfait}) + RT \ln \frac{p}{p^0} + RT \ln y_B. \quad (3)$$

Pour $y_B = 1$, $\mu_B(T, p^0, \text{parfait}) + RT \ln \frac{p}{p^0}$ représente le potentiel chimique du gaz B parfait pur sous la pression p .

Par comparaison de (2) et (3), il vient :

$$\begin{aligned} \mu_B(T, p^0, \text{parfait}) + RT \ln \frac{p_B}{p^0} \\ = \mu_B(T, p_1, y_B, \text{parfait}) + \int_{p_1}^p \frac{RT}{p} dp. \quad (4) \end{aligned}$$

Par différence (1) — (4) :

$$\begin{aligned} \mu_B(T, p, y_B, \text{réel}) - \mu_B(T, p^0, \text{parfait}) = \\ \mu_B(T, p_1, y_B, \text{réel}) - \mu_B(T, p_1, y_B, \text{parfait}) + RT \ln \frac{y_B \cdot p}{p^0} \dots \\ \dots + \int_{p_1}^p \left(v_B - \frac{RT}{p} \right) dp. \end{aligned}$$

Soit, lorsque $p_1 \rightarrow 0$ (le gaz réel tend vers le gaz parfait),

$$\mu_B(T, p_1, y_B, \text{réel}) - \mu_B(T, p_1, y_B, \text{parfait}) \rightarrow 0.$$

D'où :

$$\mu_B(T, p, y_B, \text{réel}) - \mu^0(T, p^0) = RT \left(\ln (y_B p / p^0) + \int_0^p \left(v_B - \frac{RT}{p} \right) dp \right)$$

en notant : $\mu^0(T, p^0) = \mu(T, p^0, \text{parfait})$.

ANNEXE 2

Définitions I.U.P.A.C. de l'état standard pour un mélange ou une solution. Référence [3]. Traduction personnelle.

Pour l'application du concept de l'état standard aux substances en solutions et en mélanges, la composition du système aussi bien que la pression doivent être définies.

Par exemple, pour ce qui est des solutions, la molalité de l'état standard, écrite m^0 pour le cas général, doit être définie; habituellement m^0 est prise égale à 1 mol kg⁻¹. L'équation de définition suivante pour le potentiel chimique d'un soluté B non dissocié sous la pression standard est un point de départ convenant à une discussion ultérieure des solutions :

$$\mu_B^0(T) = \{\mu_B - RT \ln(m_B/m^0)\}^\infty + \int_p^{p^0} V^\infty dp$$

où $\mu_B = \mu_B(\text{soluté}, T, p, m)$.

En conséquence, l'état standard usuel pour un soluté B en solution est une solution hypothétique, sous la pression de l'état standard, dans laquelle $m_B = m^0$, et dans laquelle le facteur d'activité γ_B a la même valeur (unité) que γ_B^∞ .

L'état standard usuel pour une substance B dans un mélange est un mélange hypothétique, sous la pression de l'état standard, dans lequel $x_B = 1$ et dans lequel le facteur d'activité f_B et l'activité relative a_B sont unitaires.

Note. — Le terme « facteur » est utilisé ici en traduction de « coefficient » conformément aux recommandations de l'A.F.N.O.R., [4].