

# Chapitre III: Le corps pur

## 1. Définition de corps purs

**Un corps pur est une substance constituée de molécules identiques.**

on peut distinguer trois catégories :



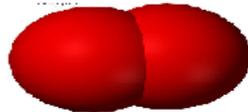
**Un corps pur élémentaire est un corps pur dont les atomes, tous identiques.**

Lorsqu'il s'agit d'un ensemble de mêmes atomes comme dans le cas du fer (Fe) ou du sodium (Na), cela s'appelle un corps pur élémentaire. (un seul atome - un élément).



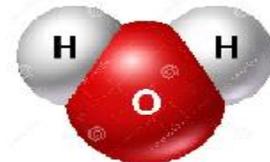
**Un corps pur simple est un corps pur dont les molécules sont composées d'atomes identiques**

dans le cas du dihydrogène ( $H_2$ ) ou du dioxygène ( $O_2$ ), cela s'appelle un corps pur simple. (une seule sorte d'atomes constituant les molécules).



**Un corps pur composé est un corps pur dont les molécules sont composées d'atomes différents**

dans le cas de l'eau ( $H_2O$ ; hydrogène et oxygène)

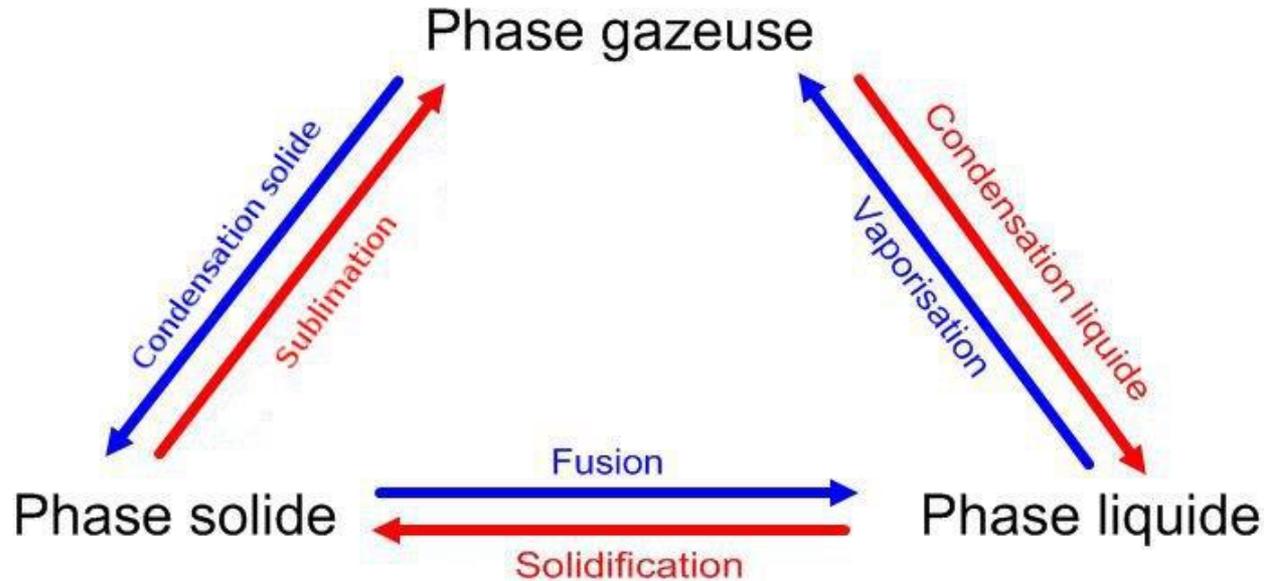


WATER MOLECULE

# Les états du corps pur:

## Changement d'état d'un corps pur

Un composé peut existé sous différents états physiques (solide, liquide, gaz ou vapeur)



### Les six grandes catégories de changements de phase

#### Le diagramme d'état d'un corps pur: $P = (T)$

Il correspond aux courbes de fusion (équilibre solide-liquide), de vaporisation (équilibre liquide-vapeur) et de sublimation (équilibre solide-vapeur) dans un **diagramme** comportant en **abscisse la température T** et en **ordonnée la pression p**

Pour un corps pur quelconque (autre que l'eau), un diagramme d'état a l'allure suivante

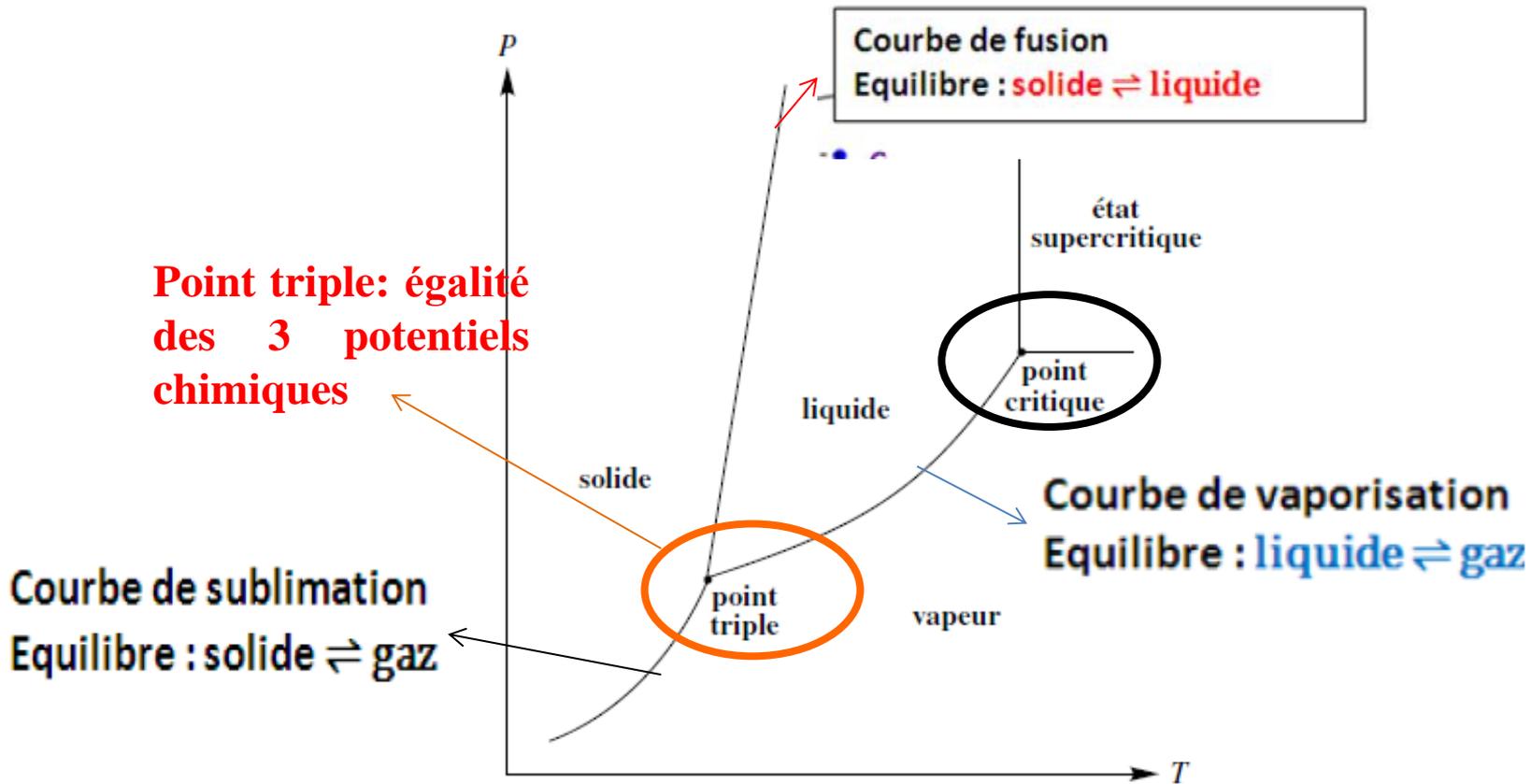


Diagramme d'équilibre de phase en coordonnées  $(T, p)$  pour un corps pur

le **point triple** où coexistent les trois phases du corps pur sont en équilibre. Le **point critique** au-delà duquel il n'est plus possible de distinguer l'état liquide et l'état vapeur.

## Condition d'équilibre du corps pur

Lorsqu'un corps pur est en équilibre à la température  $T$  et à la pression  $p$  dans deux phases différentes, alors son potentiel chimique est le même dans chaque phase.

Par exemple lors d'un équilibre de fusion :

$$\text{B, solide} = \text{B, liquide}, \text{ on a : } \mu(\text{B, s}) = \mu(\text{B, } \ell).$$

De même pour un équilibre de vaporisation :

$$\text{B, liquide} = \text{B, gaz}, \text{ on a : } \mu(\text{B, } \ell) = \mu(\text{B, g}).$$

Lorsque le corps pur est présent sous trois phases dans les conditions expérimentales du point triple, alors :

$$\text{sous } p_{\mathcal{T}}, T_{\mathcal{T}} : \quad \mu(\text{B, s}) = \mu(\text{B, } \ell) = \mu(\text{B, g}).$$

**Les courbes de changement d'état sont croissantes dans le diagramme  $P = f(T)$**

**La pente de cette courbe est donnée par la formule de Clapeyron**

La relation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T(V_{m2} - V_{m1})}$$

$\Delta H$  enthalpie molaire de changement d'état du corps pur B  
de la phase 1 à la phase 2 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$V_m$  volume molaire du corps pur B ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$p$  pression (Pa)

$T$  température (K)

Cette relation donne la pente de la courbe de changement d'état en fonction de la température, de l'enthalpie molaire de changement d'état et de la différence des volumes molaires des deux phases envisagées.

Cas du changement de phase gaz-phase condensée, hypothèses :

- Phase gazeuse = gaz parfait

- **Volume molaire phase liquide négligeable face au volume molaire de la phase gazeuse**

**- Application de la relation de Clapeyron pour la sublimation ou la vaporisation:**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T(V_{m2} - V_{m1})}$$

$\Delta H = L =$  Chaleur latente de changement d'état

- Pour ces deux cas, on a:  $V(\text{phase condensée}) \ll V(\text{vapeur}) = V_2$  :

Or,

$$V_2 = \frac{RT}{P}$$

Gaz parfait)

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{L_{1,2}}{TV_2}$$



$$\frac{dP}{dT} = L_{1,2} \frac{P}{RT^2} \quad \text{et} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{L_{1,2}}{RT^2}$$

· Si on intègre cette équation sur un intervalle suffisamment petit, c'est-à-dire  $L_{1,2}$  est indépendant de  $T$ , on a :

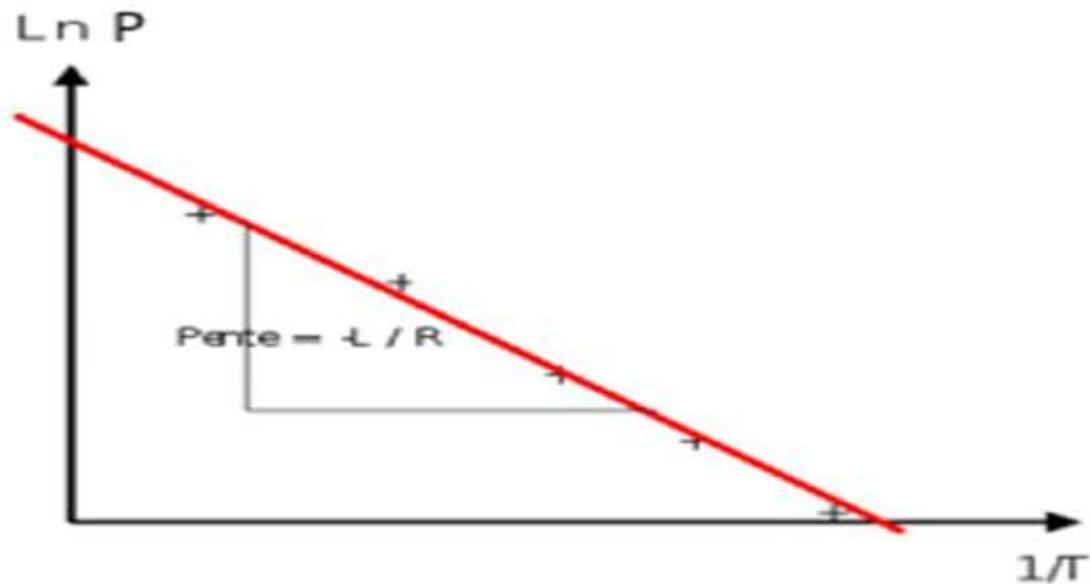
$$\ln P = -\frac{L_{1,2}}{RT} + C$$

**Formule  
d'YOUNG**

$$\ln P = -\frac{L_{1,2}}{RT} + C$$

Formule  
d'YOUNG

N.B.: la pente de cette équation est définie par:  $\text{Pente} = -L_{1,2}/R$ , et permet la détermination graphique de la chaleur latente:  $L_{1,2}$  (voir le tracé ci-après).



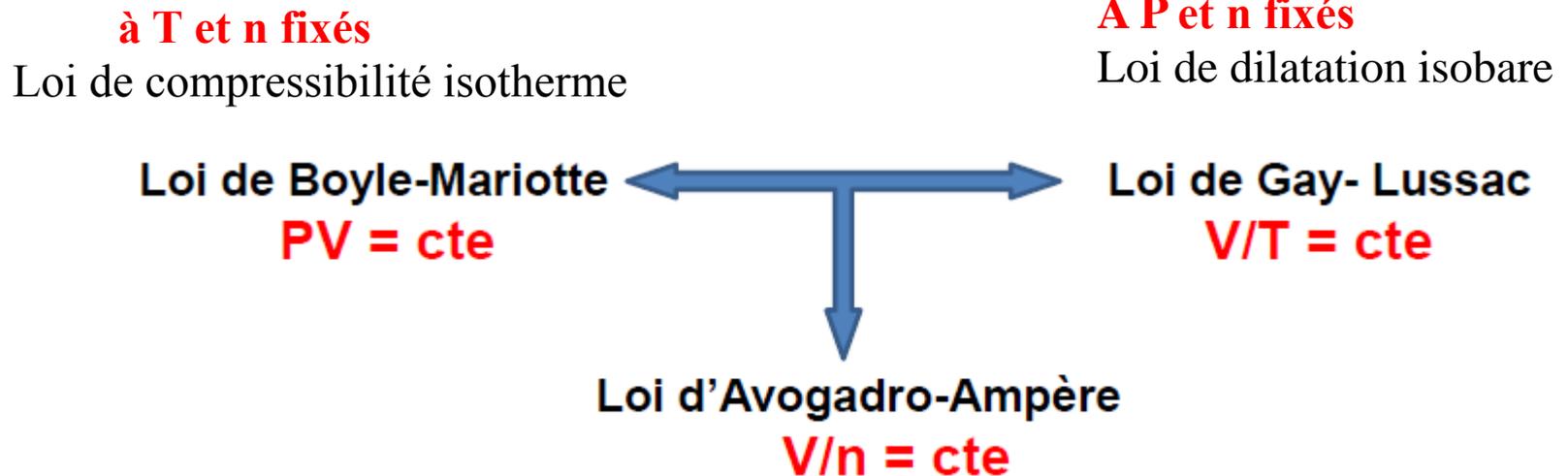
**Variation de  $\ln P = f(1/T)$**

## Définition d'un gaz parfait comme corps pur.

Rappelons la définition d'un **gaz parfait** :

- 1. L'interaction entre les molécules se limite à des chocs élastiques. Il n'existe pas des forces d'attraction et/ou de répulsion entre elles.
- 2. Les molécules n'occupent pas d'espace (volume nul)
- 3. Les molécules se déplacent aléatoirement.

L'équation d'état  **$pV = nRT$**  regroupe trois lois des gaz parfait:



## Gaz Réel

Pour des pressions plus élevées le gaz se comporte comme gaz réel

- \* composé de molécules ayant un certain volume
- \* Interactions existent entre les molécules



Il en résulte, que les forces attractives entre ces molécules vont faire que la pression d'un G.R sera inférieure à la pression d'un G.P, en particulier pour les hautes pressions



L'**équation du Viriel** est une équation d'état pour les gaz réels qui vise à rendre compte de l'écart à l'idéalité d'un gaz réel au gaz parfait. Elle se compose d'un développement en série de puissance  $1/v_m$  :

$$\frac{v_m p}{RT} = 1 + \frac{B}{v_m} + \frac{C}{v_m^2} + \dots$$

$v_m$  Volume molaire du G.R

En remplaçant  $v_m$  par  $V/n$  on obtient l'équation d'état viriel :

$$\frac{Vp}{nRT} = 1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + \dots$$

$$p = \frac{nRT}{V} \left( 1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + \dots \right)$$

Quand le volume moléculaire est très élevé les termes  $\frac{nB}{V}, \frac{n^2C}{V^2}, \dots$  sont petits devant 1 et

l'équation d'état se réduit à

$p = \frac{nRT}{V}$  et l'équation d'état viriel se réduit à l'équation d'état des gaz parfaits.

L'équation d'état de Van der Waals c'est l'équation la plus utilisée.

Van der Waals a introduit des termes correctifs

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2$$

Équation de van der Waals

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$$

Pour n moles de G.R.

$a \left( \frac{n}{V} \right)^2$  Ce terme permet de prendre en compte l'attraction mutuelle des atomes/molécules composant un G.R, appelé aussi Pression de liaison: forces de VdW entre les molécules

La constante de proportionnalité  $a$  est nommée pression de cohésion :

**$b$** : représente le volume propre des atomes

**$a, b$**  sont déterminés expérimentalement

Gaz	$a$ en (kPa·dm <sup>6</sup> )/mol <sup>2</sup>	$b$ en dm <sup>3</sup> /mol
Hélium (He)	3,45	0,0237
Néon (Ne)	21,3	0,0171

# Expressions du potentiel chimique

## Rappel (voir chapitre I)

$\overline{G}_i$  est par définition appelée enthalpie libre molaire partielle du constituant  $i$ .  $\overline{G}_i$ , notée aussi  $\mu_i$ , est appelée par définition **potentiel chimique** du constituant  $i$  dans le système considéré :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$



$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i}}_V dP + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}}_{\mu_i} dn_i$$

$$\mu_i = \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

## Relation entre G total du système et $\mu_i$ :

pour un système maintenu à  $p$  et  $T$  constantes,

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

**Théorème  
d'Euler**

$$G = \sum n_i \overline{G}_i = n_1 \overline{G}_1 + n_2 \overline{G}_2 + \dots + n_i \overline{G}_i$$

## Application de la relation de Gibbs-Duhem au potentiel chimique:

On sait que :  $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

A T et P constantes  $\implies dG = \sum_i \mu_i dn_i$  \*

Or :  $G = \sum n_i \bar{G}_i = \sum n_i \mu_i$  **Théorème d'Euler**

$$\implies dG = \sum n_i d\mu_i + \mu_i dn_i **$$

En comparant \* et \*\*, on déduit que :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

**Relation de Gibbs-Duhem  
appliquée au potentiel chimique**

(5)

- Remarque** : en divisant l'équation 5) par le nombre total de moles du système ( $\sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_i$ ), on obtient :

$$\sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = 0 \quad : x_i : \text{fraction molaire du constituant } i.$$

- Cette expression peut encore s'écrire pour un système binaire,

$$X_1.d\mu_1 + X_2.d\mu_2 = 0$$

L'Equation de Gibbs-Duhem permet de calculer,  $\bar{J}_2$  pour une transformation à température et pression constantes, lorsque l'expression de  $\bar{J}_1(x_1)$  est connue, ou l'inverse, calculer  $\bar{J}_1$  lorsque  $\bar{J}_2(x_2)$  est connue.

$$\bar{J}_1 = \mu_1 \quad \bar{J}_2 = \mu_2$$

### III-7- Propriétés et utilisation du potentiel chimique:

III-7-a- Potentiel chimique et condition de l'équilibre hétérogène-  
Potentiel chimique et le sens spontané des transformations physico-chimiques :

Système d'étude: un constituant **i** réparti entre deux phases **α** et **β**.

Supposons à **T = cte** et à **P = cte**, une quantité **dn<sub>i</sub>** de l'espèce **i** passe de la phase **α** à la phase **β**.

On déduit dans ce cas que :

$$dG^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad \text{Et} \quad dG^{\beta} = \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta}$$

Pour tout le système (phases **α** et **β**) on a:

$$\begin{aligned} dG &= dG^{\alpha} + dG^{\beta} \\ &= \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \end{aligned}$$

Or  $dn_i^{\beta} = -dn_i^{\alpha} (= dn_i)$   $\longrightarrow$   $dG = (\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) dn_i$  (1)

### III-7-a- Potentiel chimique et condition de l'équilibre hétérogène:

D'après l'équation (1), la condition d'équilibre s'écrit:

$$dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i = 0$$

Comme:  $dn_i \neq 0$



$$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$$

Pour le même constituant i

**Enoncé:** pour un constituant i donné, réparti entre deux phases en équilibre, le potentiel chimique de ce constituant est le même dans les deux phases.

### III-7-b- Potentiel chimique et le sens spontané des transformations physico-chimiques :

Condition de spontanéité:

$$dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i < 0$$

Comme:  $dn_i > 0$



$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$$

Pour le même constituant i

**Enoncé:** l'échange de matière se fait des phases aux potentiels chimiques les plus élevés vers les phases aux potentiels chimiques les moins élevés

# Expressions du potentiel chimique

## 1.1 – B est un gaz parfait

*B est seul dans la phase gazeuse*

Le potentiel chimique d'un gaz parfait pur B s'exprime par la relation :

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

• *B appartient à un mélange gazeux*

Le potentiel chimique d'un gaz parfait B à la pression partielle  $p_B$  dans un mélange gazeux s'exprime par la relation :

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

Si  $y_B$  est la fraction molaire de B dans le mélange gazeux, alors :

$$\mu_B(T, p_B) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln \frac{y_B p}{p^0} ;$$

$p$  est la pression totale du mélange gazeux,  $p^0$  est la pression standard ;  
 $p$  et  $p^0$  sont exprimées avec la même unité.

# Expressions du potentiel chimique

## 2. Cas des gaz réels

### a) Notion de fugacité et de coefficient de fugacité

le potentiel chimique d'un gaz réel de la forme :

$$\mu^*(T, p) = \mu^{*,\circ}(T) + RT \cdot \ln \left( \frac{f}{p^\circ} \right)$$

*ai*



***f*** : fugacité d'un gaz réel : ou « pression corrigée »

**Définition:** la fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait.

On introduit éventuellement le coefficient  $\gamma$ , sans dimension, appelé coefficient de fugacité ou coefficient d'activité défini par :

$$\gamma = \frac{f}{p} \rightarrow f = \gamma p$$

la signification physique de  $\gamma$ : il mesure donc, l'écart à la perfection entre G.P et G.R .

$$\mu^*(T, p) = \mu^{*,\circ}(T) + RT \cdot \ln \left( \frac{\gamma p}{p^\circ} \right) \quad p^\circ = 1 \text{ bar}$$

$$\mu^*(T, p) = \mu^*(T, p^\circ) + RT \cdot \ln P + RT \cdot \ln \gamma$$

$RT \cdot \ln \gamma$

Ce coefficient traduit l'écart au comportement de gaz parfait.

## 2) B appartient à une phase condensée liquide ou solide :

### a) B est seul dans sa phase.

Il s'agit du corps pur B dans l'état standard à la température T.

A T = cte:

$$dG = Vdp - SdT$$

$$\mu_B(T, p) - \mu_B^*(T, p^0) = \int_{p^0}^p V_B^* dp$$

Pour une phase condensée,  $V_B^*$  est faible, donc l'influence de  $p$  est faible.

Le potentiel chimique du corps pur B, solide ou liquide, est :

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T).$$

**b) B appartient à un mélange idéal.**

Dans la solution liquide ou solide constituant B, la fraction molaire de B:

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$$

On exprime le potentiel chimique de B dans une solution idéale solide ou liquide:

$$\mu_B(T, x_B) = \mu_B^*(T) + RT \ln x_B$$

$\mu_B$  potentiel chimique de l'espèce B ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\mu_B^*$  potentiel chimique de l'espèce B pure ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$x_B$  fraction molaire

## Exemple 1

Quelle sont les activités des constituants d'un alliage hétérogène Fer - Aluminium à 5% d'Aluminium (% en masse)?

### •Solution

L'activité de chacun de ces constituants vaut 1.

## Exemple 2

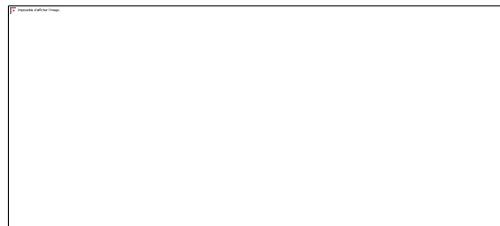
Quelles sont les activités des constituants d'un alliage homogène Etain - Plomb à 20% en masse d'étain ? (masses molaires du plomb = 207 g.mol<sup>-1</sup>, de l'étain = 119 g.mol<sup>-1</sup>)

### Solution détaillée

Un alliage homogène ne constitue qu'une seule phase ; c'est donc une solution solide. Il faut donc calculer les fractions molaires de chaque constituant du mélange puisque l'activité de chaque métal sera égale à la fraction molaire de chaque constituant :

$$a_i = x_i$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$



et

$$x_{\text{Sn}} = 1 - x_{\text{Pb}} = 0,303$$

### 3) B est un soluté dans une solution diluée:

L'état standard de B correspond à la solution de B

1) à la molalité standard:  $m^0 = 1 \text{ mol de B / kg de solvant}$ :

$$\mu_B(T, m_B) = \mu_B^0(T) + RT \ln \frac{m_B}{m^0}$$

2) Ou à une concentration molaire de référence  $c^0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$

$$\mu_B(T, c_B) = \mu_B^{\prime 0}(T) + RT \ln \frac{c_B}{c^0}$$

**Le potentiel chimique d'un soluté ionique ou moléculaire B, en solution aqueuse diluée, s'exprime par la relation :**

$$\mu_B(T, c_B) = \mu_B^0(T) + RT \ln \frac{c_B}{c^0}.$$

## RCAPITULATIF SUR LES DIFFERENTS MELANGES ETUDIES :

L'expression générale "simplifiée" du potentiel chimique, s'écrit:

$$\mu_i (T, P, ) = \mu_j^\circ (T, P^\circ) + RT \text{Log } a_j \quad \text{ou bien} \quad d \mu_i = RT d\text{Log } a_j$$

Le tableau ci-dessous explique comment comment calculer l'activité d'un constituant i suivant sa nature et son état physique.

Nature et état physique du constituant i	Description de l'état standard	Expression de l'activité correspondante.
<u>phase</u> solide : solide pur	solide pur	$a = 1$
phase solide : solution solide d'un constituant i.	solide i pur	$a_i = \text{activité du constituant } i = \text{fraction molaire } \overset{\frown}{\text{ de } i \text{ dans la solution solide.}}$
phase gaz : <u>gaz parfait</u> pur	gaz sous la <u>pression</u> $p^\circ = 1$ bar	$a = p / p^\circ$
phase gaz : gaz parfait i dans un mélange de gaz	gaz i sous la <u>pression partielle</u> $p^\circ = 1$ bar	$a_i = p_i / p^\circ$ où $p_i = \text{pression partielle du gaz } i \text{ dans le mélange gazeux.}$
phase gaz : <u>gaz réel</u> pur	gaz sous la pression $p^\circ = 1$ bar	$a = f / p^\circ$ où $f$ représente la fugacité du gaz réel

phase gaz : gaz réel $i$ dans un mélange de gaz	gaz $i$ sous la pression partielle $p^\circ = 1 \text{ bar}$	$a_i = f_i / p^\circ$ où $f_i$ représente la fugacité du gaz réel $i$ dans le mélange gazeux
phase liquide : liquide pur	liquide pur	$a = 1$
phase liquide : liquide $i$ constituant d'un mélange homogène idéal.	liquide $i$ pur	$a_i = \text{fraction molaire}$ de $i$ dans le mélange liquide.
<u>phase</u> liquide : solution diluée dont le constituant $i$ est le solvant.	liquide $i$ pur	$a_i = 1$
phase liquide : solution diluée idéale dont le constituant $i$ est l'un des solutés.	solution de $i$ à la <u>concentration</u> $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$	$a_i = c_i / c^\circ$ où $c_i$ = concentration de $i$ (en mol/L) dans la solution idéale.
phase liquide : solution diluée réelle dont le constituant $i$ est l'un des solutés.	solution de $i$ à la concentration $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$	$a_i = \text{fonction complexe de la concentration}$ faisant intervenir un coefficient d'activité $\gamma_i$ .

### Exercice N°1: (TD 3)

Un ballon fermé de 1L contient, à la température de 300K,  $10^{-2}$  mole de monoxyde de carbone CO et  $3 \cdot 10^{-2}$  mole de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .

a) Calculer le potentiel chimique de chaque gaz.

b) Quelle est l'enthalpie libre de l'ensemble?

Données: à 300 K sous  $p^\circ$ .  $\mu^\circ(\text{CO}) = -169 \text{ kJ/mol}$  et  $\mu^\circ(\text{CO}_2) = -458 \text{ kJ/mol}$ .

#### **Solution**

a) Pour pouvoir appliquer la formule  $\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ}$ , il est nécessaire de calculer les pressions partielles de chaque gaz.

$$p_{\text{CO}} V = n_{\text{CO}} RT, \text{ d'où } p_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} \frac{RT}{V} = 10^{-2} \times \frac{8,314 \times 300}{10^{-3}} = 2,49 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 0,249 \text{ bar};$$

$$\text{d'où : } p_{\text{CO}_2} = 3p_{\text{CO}} = 0,748 \text{ bar}.$$

$$\mu_{\text{CO}} = \mu_{\text{CO}}^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ} = -169\,000 + 8,314 \times 300 \ln \left( \frac{0,249}{1} \right) = -172,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2}^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} = -458\,000 + 8,314 \times 300 \ln \left( \frac{0,748}{1} \right) = -458,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Par définition :

$$G = \sum_{\text{R}} n_B \mu_B = n_{\text{CO}} \mu_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} \mu_{\text{CO}_2}.$$

*Application numérique :*

$$\mathbf{G = -15,5 \text{ kJ} .}$$