

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 :



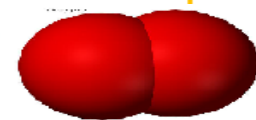
Un corps pur élémentaire est un corps pur dont les atomes, tous identiques.

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).



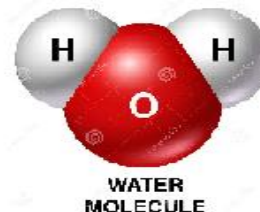
Un corps pur simple est un corps pur dont les molécules sont composées d'atomes identiques

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

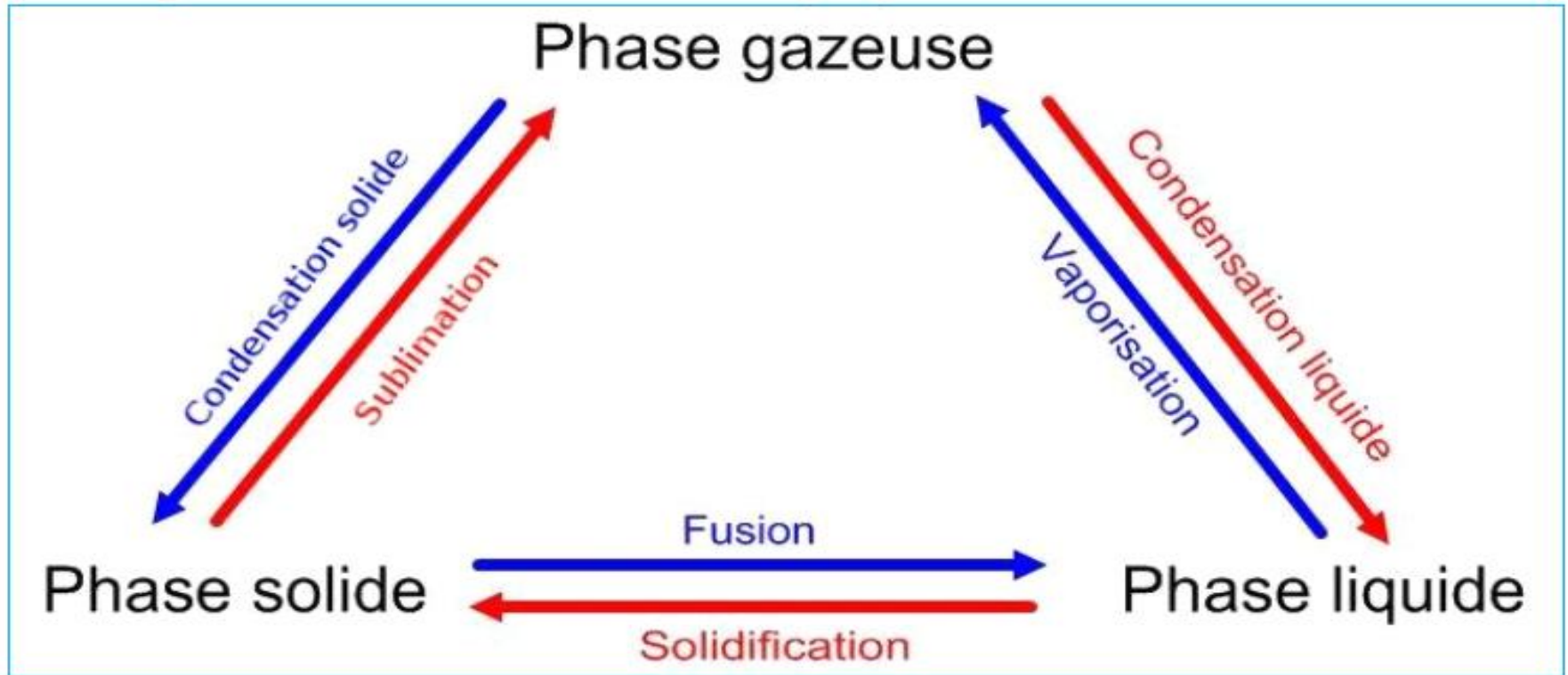
dans le cas de l'eau (H_2O ; hydrogène et oxygène)



Les états du corps pur:

Changement d'état d'un corps pur

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



Les six grandes catégories de changements de phase

Remarque: Les changements d'état sont représentés sur les diagrammes de phases bidimensionnels (P, T) ou (P, V).

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

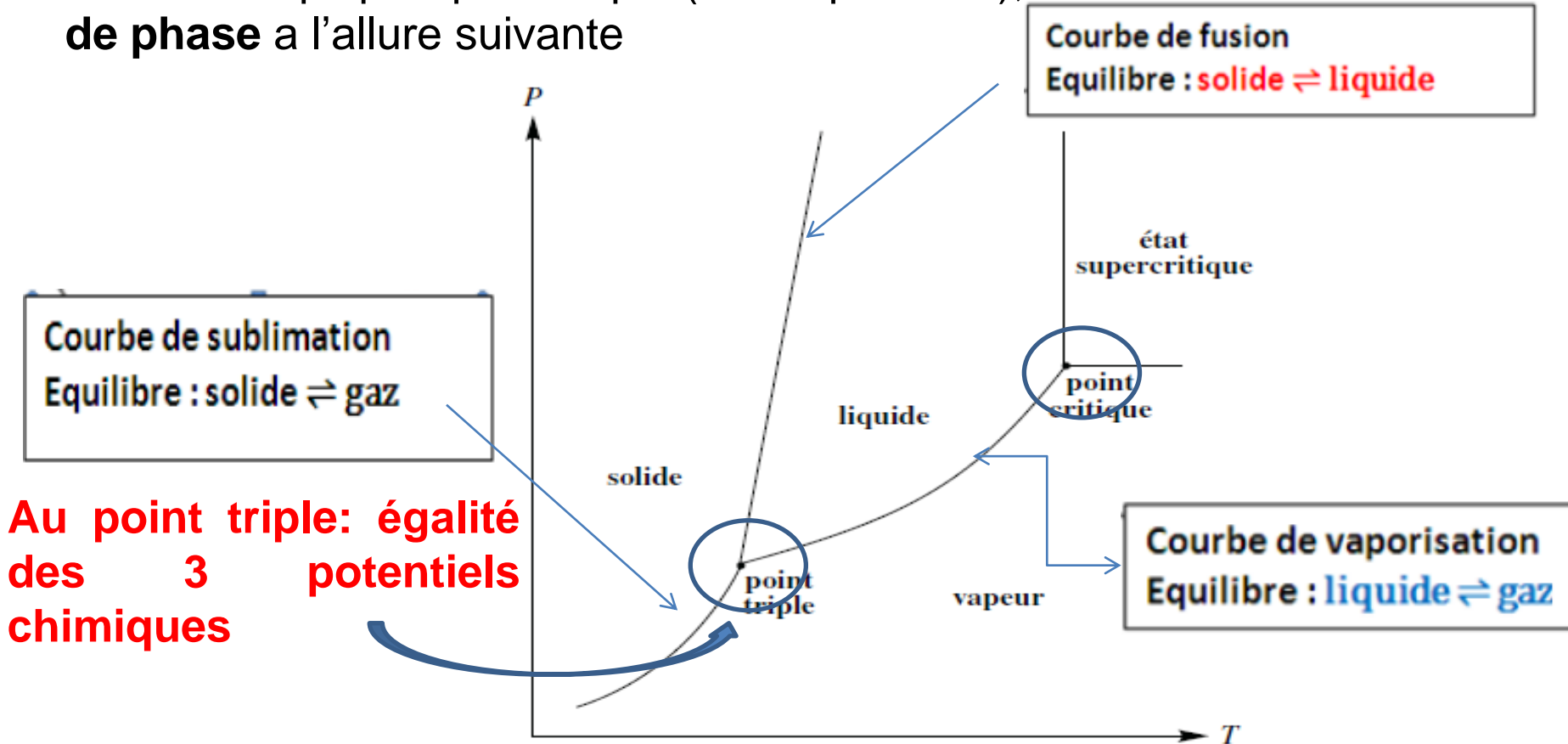


Diagramme d'équilibre de phase en coordonnées (T, p) pour un corps pur

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 :

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

De même pour un équilibre de vaporisation :

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

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

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

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 :

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

ΔH 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.

I-9- 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)

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


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

I-9-i- Si on intègre cette équation sur un intervalle suffisamment petit, c'est -à-dire $L_{1,2}$ est indépendant de T , on a :

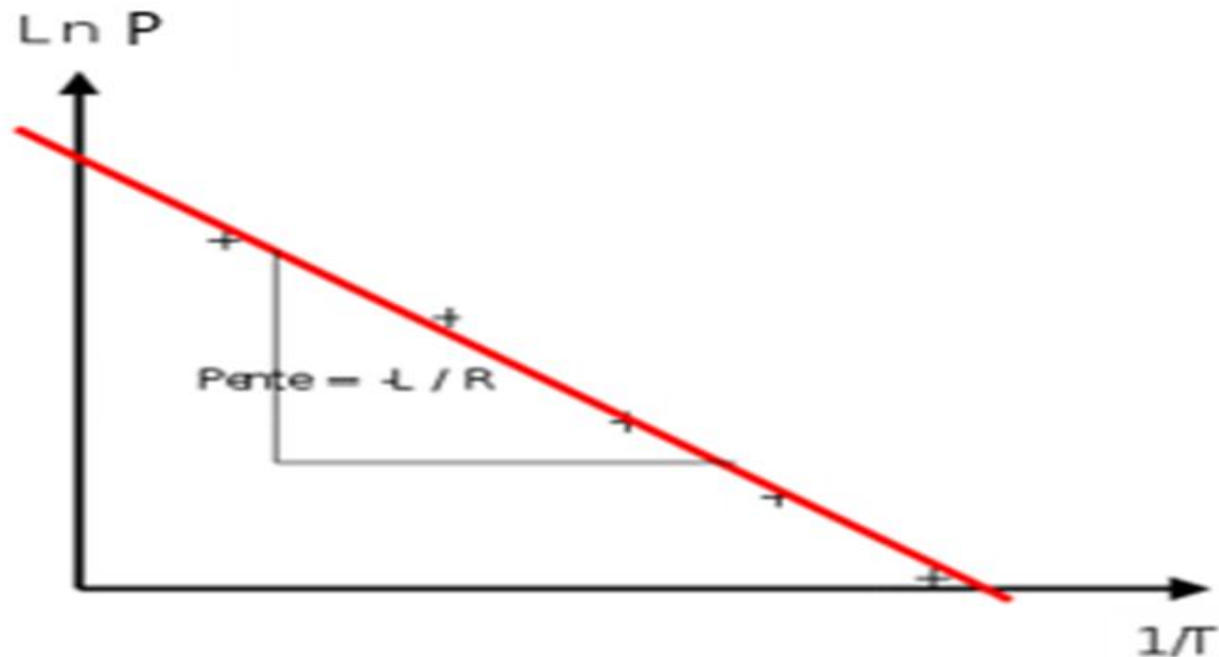
$$\ln P = -\frac{L_{1,2}}{RT} + C$$

**Formule
d'YOUNG**

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

Formule
d'YOUNG

N.B.: la pente de cette équation est définie par: **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.

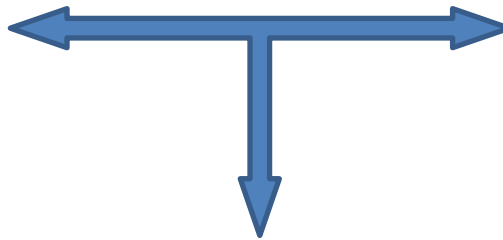
Rappelons la définition d'un **gaz parfait** :

- 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 parfaits

Loi de Boyle-Mariotte

$$PV = \text{cte}$$



Loi de Gay-Lussac

$$V/T = \text{cte}$$

Loi d'Avogadro-Ampère

$$V/n = \text{cte}$$

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 :

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

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

Quand le volume moléculaire est très élevé les termes $\frac{nB}{V}, \frac{n^2 C}{V^2}, \dots$ 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.

L'équation d'état de Van der Waals s'applique aux fluides et tient compte, dans une certaine mesure, des forces d'interaction entre les particules qui les constituent.

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

Expressions du potentiel chimique

Rappel (voir chapitre II)

\overline{G}_i est par définition appelée enthalpie libre molaire partielle du constituant i . \overline{G}_i , notée aussi μ_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 μ_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 : $G = \sum n_i \overline{G}_i = \sum n_i \mu_i$ 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 :

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

- Propriétés et utilisation du potentiel chimique:

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

Supposons à **$T = \text{cte}$** et à **$P = \text{cte}$** , une quantité **dn_i** 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 $dn_i^\beta = -dn_i^\alpha (= dn_i)$  $dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i$ (1)

-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.

-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 – 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 :

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

Pour un système à un seul constituant, le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire

- *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.

1, Quelques expressions du potentiel chimique d'un corps pur

1. Cas des gaz parfaits

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

μ^* : potentiel chimique du corps pur

2. Cas des gaz réels

a) Notion de fugacité et de coefficient de fugacité

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

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

f : fugacité d'un GR : « pression corrigée »

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

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

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

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

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

$RT \cdot \ln \gamma$

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 du 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:

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

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

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

x_B fraction molaire

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 reference $c^0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$

$$\mu_B(T, c_B) = \mu_B'^0(T) + RT \ln \frac{c_B}{c^0}$$

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:

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

- Gaz parfait: $Z_i = P_i$
- Solution idéale: $Z_i = x_i$
- Soluté: $Z_i = c_i$,
- Gaz réel: $Z_i = f_i$
- Solution réelle: $Z_i = a_i$
- Etc.

(avec: $P^\circ = 1 \text{ atm}$),
(avec: $x_i^\circ = 1$)
(avec: $c_i^\circ = 1 \text{ mol/L}$)