

# Chapitre 11

## Potentiel chimique d'un corps pur

Comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent, le potentiel chimique d'un constituant physico-chimique est une grandeur intensive définie, d'un point de vue pragmatique, comme la dérivée partielle de l'enthalpie libre – exprimée dans ses variables canoniques : température, pression, quantités de matière – par rapport à la quantité de matière du constituant en question. L'objectif des deux chapitres à venir est de préciser au mieux l'expression de cette grandeur en fonction des paramètres de description du système.

Dans ce chapitre, nous étudions le potentiel chimique du corps pur, d'abord dans le cas le plus simple du gaz parfait puis pour le corps pur en phase condensée. La notion d'état standard ou, plus généralement, d'état de référence, est alors introduite.

Ensuite nous revenons sur l'étude thermodynamique du changement d'état d'un corps pur pour énoncer la condition d'équilibre puis la condition d'évolution d'un système polyphasé ne contenant qu'un seul constituant chimique.

Indiquons immédiatement que toutes les grandeurs relatives au corps pur sont, conformément aux recommandations de l'IUPAC, affectées d'un exposant « étoile ». Ainsi, l'enthalpie libre du corps pur  $B_i$  est notée  $G_i^*$ .

### Sommaire

<b>11.1 Potentiel chimique : enthalpie libre molaire d'un corps pur</b> . . . . .	<b>1</b>
11.1.1 Définition opérationnelle . . . . .	1
11.1.2 Usage des autres fonctions d'état . . . . .	1
11.1.3 Variables canoniques du potentiel chimique d'un corps pur . . . . .	2
<b>11.2 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur</b> . . . . .	<b>3</b>
11.2.1 Modèle du gaz parfait . . . . .	3
11.2.2 Expression du potentiel chimique du corps pur gazeux parfait . . . . .	4
11.2.3 État standard du corps pur gazeux parfait . . . . .	4
<b>11.3 Potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée</b> . . . . .	<b>4</b>
11.3.1 Ordres de grandeur . . . . .	4
11.3.2 Modèle des phases condensées de volume nul . . . . .	5
11.3.3 Modèle des phases condensées incompressibles . . . . .	5
11.3.4 État standard pour un corps pur en phase condensée . . . . .	6
<b>11.4 Corps pur polyphasé</b> . . . . .	<b>6</b>
11.4.1 Modélisation du système et de la transformation . . . . .	7
11.4.2 Condition d'équilibre entre phases . . . . .	7
11.4.3 Condition d'évolution . . . . .	8
11.4.4 Grandeurs thermodynamiques de changement d'état . . . . .	8



## 11.1 Potentiel chimique : enthalpie libre molaire d'un corps pur

### 11.1.1 Définition opérationnelle

Comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent, le potentiel chimique  $\mu^*$  d'un corps pur, constituant physico-chimique unique du système étudié, *peut se définir* à partir de la fonction enthalpie libre. Il est alors la dérivée partielle de la fonction enthalpie libre  $G^*$  de ce corps pur, relativement à la quantité de matière  $n$  de celui-ci, quand la fonction  $G^*$  est exprimée dans ses variables naturelles  $(T, p, n)$  :

$$\mu^* = G'_n(T, p, n) = \frac{\partial G^*(T, p, n)}{\partial n} \quad \text{que l'on écrit souvent} \quad \mu^* = \left. \frac{\partial G^*}{\partial n} \right|_{T, p} \quad (11.1)$$

Notons  $G_m^*$  l'enthalpie libre **molaire** du corps pur. Compte tenu du caractère extensif de la fonction  $G^*$ , traduit ici par la relation  $\wp$  :

$$G^*(T, p, n) = n G_m^*(T, p, 1) \quad \text{soit} \quad G^*(T, p, n) = n G_m^*(T, p) \quad (11.2)$$

il apparaît immédiatement que :

#### DÉFINITION

Le potentiel chimique du corps pur n'est autre que l'enthalpie libre molaire de celui-ci.

Il représente donc le taux d'accroissement de l'enthalpie libre avec la quantité de matière.

Bien entendu, le potentiel chimique du corps pur, quotient de deux grandeurs extensives, est une **grandeur intensive**, indépendante de la quantité de matière du système (ce caractère intensif est évidemment conservée dans le cas des mélanges).

$\nabla$  REMARQUE – La relation précédente peut s'écrire pour toute grandeur extensive  $X^*$  du corps pur :  $X^*(T, p, n) = n X_m^*(T, p)$ . Néanmoins, si les variables dans lesquelles est exprimée la grandeur  $X^*$  sont différentes, notamment si elles sont extensives, il faut prendre garde à faire apparaître dans la grandeur molaire les *variables molaires* comme, par exemple, le volume molaire ou l'entropie molaire. Ainsi, l'énergie interne d'une quantité  $n$  de corps pur s'écrit, dans les variables canoniques  $(S, V, n)$  :  $U^*(S^*, V^*, n) = n U_m^*(S_m^*, V_m^*)$

### 11.1.2 Usage des autres fonctions d'état

La définition de l'enthalpie libre  $G^* = H^* - T S^*$  permet d'écrire immédiatement l'expression du potentiel chimique  $\mu^*$  du corps pur sous la forme  $\wp$  :

$$\mu^* = H_m^* - T S_m^* \quad (11.3)$$

L'enthalpie molaire étant définie à une constante additive près, le potentiel chimique l'est aussi. Il n'existe donc pas de tables de valeurs du potentiel chimique d'un corps pur..

Il est possible d'exprimer le potentiel chimique comme une dérivée partielle d'autres fonctions d'état, en utilisant les relations qui lient ces dernières à la fonction  $G$ . Prenons par exemple le cas de la fonction énergie libre  $F^*$  définie par :

$$F^* = U^* - T S^* \quad \text{soit} \quad F^* = G^* - p V^* \quad (11.4)$$

Connaissant l'expression différentielle de l'enthalpie libre du corps pur sous la forme

$$dG^* = -S^* dT + V^* dp + \mu^* dn$$

et sachant que

$$dF^* = dG^* - V^* dp - p dV^*$$

il vient immédiatement :

$$dF^* = -S^* dT - p dV^* + \mu^* dn \quad (11.5)$$

expression différentielle qui définit le potentiel chimique  $\mu^*$  du corps pur comme la dérivée partielle  $\frac{\partial F^*(T, V^*, n)}{\partial n}$  mais aussi, par application du caractère extensif de  $F^*$ , comme l'énergie libre molaire  $F_m^*$  du corps pur.

$\wp$  Ici, « 1 » représente la quantité de matière unitaire et pas un nombre.

De même nous démontrerions les résultats suivants :

$$dH^* = T dS^* + V^* dp + \mu^* dn \quad \text{soit} \quad \mu^* = \frac{\partial H^*(S^*, p, n)}{\partial n} \quad (11.6)$$

$$dU^* = T dS^* - p dV^* + \mu^* dn \quad \text{soit} \quad \mu^* = \frac{\partial U^*(S^*, V^*, n)}{\partial n} \quad (11.7)$$

$$dS^* = \frac{1}{T} dU^* + \frac{p}{T} dV^* - \frac{\mu^*}{T} dn \quad \text{soit} \quad \mu^* = -T \frac{\partial S^*(U^*, V^*, n)}{\partial n} \quad (11.8)$$

NOTE – Dans la formulation axiomatique de la thermodynamique à un seul postulat, c'est cette dernière relation qui définit le potentiel chimique d'un corps pur.

### 11.1.3 Variables canoniques du potentiel chimique d'un corps pur

Comme nous l'avons indiqué, le potentiel chimique d'un corps pur ne dépend pas de la quantité de matière et il s'exprime naturellement en fonction de la température et de la pression. Il est donc raisonnable d'en étudier la dépendance vis-à-vis de ces deux variables.

#### 11.1.3.1 Variation avec la température

Exprimons la dérivée partielle du potentiel chimique du corps pur relativement à la température. Il vient aisément, dans le cas du corps pur :

$$\frac{\partial \mu^*}{\partial T} = \frac{\partial G_m^*}{\partial T} \quad \text{soit} \quad \left. \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right|_p = -S_m^*(T, p) \quad \text{entropie molaire du corps pur.} \quad (11.9)$$

En vertu du troisième principe de la thermodynamique, l'entropie molaire d'un corps pur est une grandeur strictement positive pour une température non nulle. Nous en déduisons le sens de variation du potentiel chimique du corps pur avec la température :

Le potentiel chimique d'un corps pur est une fonction décroissante de la température, la décroissance étant plus marquée, pour un constituant chimique donné, pour l'état gazeux que pour l'état liquide que pour l'état solide.

Par une méthode analogue, nous démontrerions aisément la relation suivante, extension de la seconde relation de GIBBS-HELMHOLTZ que nous avons obtenue pour l'enthalpie libre dans le chapitre précédent :

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu^*}{T} \right) \right|_p = -\frac{H_m^*(T, p)}{T^2} \quad (11.10)$$

☞ REMARQUE – Observons que la connaissance du potentiel chimique et de sa variation avec la température permet l'accès à l'enthalpie et à l'entropie molaires du corps pur, et inversement.

#### 11.1.3.2 Variation avec la pression

Pour accéder à l'influence de la pression sur le potentiel chimique du corps pur, nous procédons exactement de la même manière que dans la sous-section précédente :

$$\frac{\partial \mu^*}{\partial p} = \frac{\partial G_m^*}{\partial p} \quad \text{soit} \quad \left. \frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right|_T = V_m^*(T, p) \quad \text{volume molaire du corps pur.} \quad (11.11)$$

**ATTENTION !** Insistons sur l'importance de cette relation puisque le volume est une grandeur mesurable. Ainsi va-t-il être possible d'accéder facilement à la variation du potentiel chimique entre deux états ne différant que par la valeur de la pression. Ensuite, la mesure de la dépendance à la température nous permettra de connaître précisément la fonction potentiel chimique – dans le cas du corps pur, bien sûr – puis d'accéder à toutes les fonctions thermodynamiques du corps pur mais, bien entendu, à une constante additive près.

Soit  $p_{\text{réf}}$  la pression dans un état particulier, appelé **état de référence**, choisi pour l'instant de manière totalement arbitraire et supposons connu le potentiel chimique dans l'état  $(T, p_{\text{réf}})$ . Nous cherchons à calculer le potentiel chimique du corps pur dans un autre état, caractérisé par la **même température**  $T$  mais par une autre valeur de la pression  $p$ . En particulier, il n'est pas indispensable que le corps soit dans le même état physique aux deux pressions.

La relation différentielle précédente s'intègre formellement en :

$$\mu^*(T, p) = \mu^*(T, p_{\text{réf}}) + \int_{p_{\text{réf}}}^p V_m^*(T, p') dp' \quad (11.12)$$

Toute la difficulté réside dans le calcul de l'intégrale. Dans quelques rares cas, le volume molaire du corps pur est relié aux autres variables par une équation d'état explicite et il est possible de fournir une expression analytique du potentiel chimique. Dans la majorité des situations, seule une intégration numérique permet de résoudre le problème.

#### DÉFINITION

Nous appelons « état de référence » l'état caractérisé, pour le corps pur dans un certain état physique (liquide, solide, gazeux dans un état d'agrégation donné), par la valeur de la pression de référence et celle de la température.

La connaissance du potentiel chimique dans cet état de référence, alliée à la connaissance de la variation du volume molaire avec la température et la pression, permet de calculer la valeur du potentiel chimique, à la température indiquée, pour n'importe quelle valeur de la pression.

✎ REMARQUE – 1) Il existe autant d'états de référence que de valeurs de la température, pour une pression de référence donnée (et un état physique fixé).

2) Rappelons qu'il est possible de référer un constituant dans un état physique donné au même constituant chimique dans un autre état physique, à une autre pression.

Un état de référence particulier, pour le corps pur, est celui pour lequel la pression de référence est choisie égale à la pression standard, notée  $p^\circ$  <sup>‡</sup> et égale strictement à  $10^5$  Pa. Dans cet état, le potentiel chimique ne dépend plus que de la température, une fois identifié le constituant physico-chimique, donc en particulier ***l'état physique de celui-ci***.

Dans la suite de l'étude, nous allons envisager les différents états de la matière, en commençant par l'état gazeux puisque c'est là que les interactions entre particules sont les plus faibles. Nous utilisons dans un premier temps le modèle le plus simple de description d'un gaz, celui du gaz parfait <sup>‡</sup>.

---

<sup>‡</sup> Prononcer « p standard » et non « p zéro »!

---

<sup>‡</sup> Les anglo-saxons préfèrent utiliser l'adjectif « idéal ».

## 11.2 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur

### 11.2.1 Modèle du gaz parfait

#### 11.2.1.1 Préambule

À l'échelle microscopique, un gaz se présente comme un ensemble de molécules dont l'énergie potentielle d'interaction est faible devant l'énergie cinétique microscopique. Le gaz peut être considéré comme parfait si la première est négligeable devant la seconde qui, rappelons-le, est proportionnelle à la température  $T$ . De son côté, l'énergie potentielle d'interaction des molécules est d'autant plus faible que les distances entre molécules sont grandes (devant les dimensions caractéristiques d'icelles) et, par conséquent, que la concentration molaire (ou massique) de ces dernières est faible.

Il s'ensuit que le comportement d'un gaz est d'autant plus proche de l'idéalité que le gaz est formé de petites molécules, exerçant entre elles des interactions faibles et qu'il est dilué. Ainsi, de l'hélium à faible pression satisfait bien aux conditions du modèle puisque le gaz est formé de petits atomes sphériques et très peu polarisables, situés à une assez grande distance les uns des autres.

Rappelons enfin que l'équation d'état d'un gaz parfait prend la forme simple :  $pV = nRT$ ,  $R$  étant la constante des gaz parfaits.

### 11.2.1.2 Comportement limite des gaz réels

Les résultats expérimentaux montrent que, pour des pressions très faibles, tous les corps purs gazeux se comportent comme des gaz parfaits. Pour traduire cette observation, considérons une propriété  $\mathcal{P}_{\text{GR}}(p, T)$  du gaz réel à la température  $T$  et à la pression  $p$  et notons  $\mathcal{P}_{\text{GP}}(p, T)$  la même propriété pour le gaz **totalemment hypothétique** qui aurait la même formule de constitution que le gaz réel tout en ayant un comportement de gaz parfait. Le comportement limite aux pressions évanescences se traduit par les relations :

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\mathcal{P}_{\text{GR}}(p, T)}{\mathcal{P}_{\text{GP}}(p, T)} = 1 \quad \text{ou} \quad \lim_{p \rightarrow 0} [\mathcal{P}_{\text{GR}}(p, T) - \mathcal{P}_{\text{GP}}(p, T)] = 0 \quad (11.13)$$

### 11.2.2 Expression du potentiel chimique du corps pur gazeux parfait

L'équation d'état permet d'exprimer le volume molaire sous la forme :  $V_{\text{m}}^* = \frac{RT}{p}$

L'expression du potentiel chimique s'en déduit en intégrant entre, par exemple, la pression standard et la pression  $p$  :

$$\mu^*(T, p) = \mu^*(T, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p \frac{RT}{p'} dp' \quad \text{soit} \quad \mu^*(T, p) = \mu^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

Le potentiel chimique  $\mu^*(T, p^\circ)$  est alors noté  $\mu^\circ(T)$  ou  $\mu^\ominus(T)$  § :

$$\mu^*(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (11.14)$$

---

§ Prononcer  
« mu standard »  
et non  
« mu zéro »!

---

L'état de référence correspondant : gaz parfait pur sous la pression standard, à la température  $T$ , est appelé **état standard du gaz parfait pur**.

### 11.2.3 État standard du corps pur gazeux parfait

Par définition, l'état de référence particulier caractérisé, à une température  $T$  arbitrairement choisie, par la valeur de la pression de référence  $p^\circ = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,00 \text{ bar}$ , est appelé **état standard du gaz parfait**. Le potentiel chimique correspondant est le **potentiel chimique standard du gaz parfait** et se note  $\mu^\circ(T)$ .

#### ÉTAT STANDARD D'UN CORPS PUR GAZEUX PARFAIT

L'état standard d'un corps pur gazeux parfait à la température  $T$  est le constituant, pris pur à l'état gazeux, à cette température, sous la pression standard  $p^\circ = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,00 \text{ bar}$ .

Le potentiel chimique s'exprime alors par la relation :

$$\mu^*(T, p) = \mu^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (11.15)$$

Rappelons les deux points importants :

- l'état standard ne préjuge pas de la température qui doit par conséquent être définie. Ainsi n'existe-t-il pas de « température standard » ;
- l'état standard n'est qu'un état de référence particulier, pour lequel, en particulier, la pression de référence est égale à la pression standard (mais ce n'est pas aussi simple).

↪ REMARQUE – En annexe, nous reviendrons sur l'expression du potentiel chimique d'un gaz réel non parfait et sur le choix de l'état standard correspondant. Signalons que cette étude n'est pas exigible...

## 11.3 Potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée

### 11.3.1 Ordres de grandeur

Lorsque les interactions entre molécules commencent à devenir importantes, en particulier lorsque leur distance moyenne diminue suffisamment, l'état physique du constituant change et passe de gaz à liquide

puis éventuellement à solide. La masse volumique, notamment, augmente d'environ trois ordres de grandeur, passant de quelques grammes par litre à quelques kilogrammes par litre.

Comme la dépendance du volume molaire par rapport à la pression est souvent complexe pour les phases condensées – quand elle peut être exprimée analytiquement ! – **il n'est pas possible d'obtenir d'expression explicite générale du potentiel chimique en fonction de la pression**. Intéressons-nous alors exclusivement à l'ordre de grandeur de l'influence de la pression sur le potentiel chimique, selon l'état physique du constituant :

- pour un constituant gazeux, le volume molaire est de l'ordre de  $24 \text{ L mol}^{-1}$  dans les conditions ordinaires de température ( $T \approx 300 \text{ K}$ ) et de pression ( $p \approx p^\circ$ ) ;
- pour une phase condensée comme l'eau liquide, le volume molaire est nettement plus faible, de l'ordre de  $18 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$  dans les mêmes conditions de température et de pression. Pour un solide comme la glace, le volume molaire est du même ordre de grandeur (environ  $17 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$ ).

En tout cas, le volume molaire d'un constituant en phase condensée est inférieur d'environ trois ordres de grandeur au volume molaire d'un constituant gazeux. Ainsi, quand la pression varie sans excès, la variation du potentiel chimique est, pour un corps pur en phase condensée, souvent négligeable par rapport à celle d'un corps pur gazeux.

#### Approximation

En première approximation, nous négligeons la dépendance du potentiel chimique par rapport à la pression pour une phase condensée, quand la pression totale reste au voisinage de la pression standard.

### 11.3.2 Modèle des phases condensées de volume nul

En présence d'une phase gazeuse, il est donc souvent légitime de considérer que le volume molaire d'un corps pur en phase condensée est négligeable devant celui de la phase gazeuse. C'est pourquoi nous développons un **modèle de phase condensée sans volume**, pour lequel le potentiel chimique est clairement indépendant de la pression.

Ce modèle sera, sauf avis contraire, systématiquement mis en œuvre dans les études de systèmes en transformation chimique lorsque seront en présence un ou des corps purs en phase condensée et une phase gazeuse.

Il l'a d'ailleurs été, sans que cela soit précisé, dans toutes les études réalisées en PCSI et en terminale !

Dans ce modèle, l'expression du potentiel chimique est particulièrement simple puisque nous avons la relation :

$$\mu^*(T, p) = \mu^*(T, p^\circ) \quad (11.16)$$

⚠ REMARQUE – il est clair que si les variations de pression subies par le système sont très grandes devant la valeur de la pression standard, comme en géochimie où elles peuvent dépasser la dizaine de MPa, une telle approximation ne peut être validée.

Si le système ne comporte que des phases condensées, à condition de rester dans un domaine de pressions raisonnables, ce modèle pourra être encore mis en œuvre.

### 11.3.3 Modèle des phases condensées incompressibles

⚠ Ce qui revient à écrire que le corps pur est incompressible.

Dans le cas de variations gigantesques de pression, comme dans la transformation du graphite en diamant où les pressions mises en jeu sont de plusieurs centaines de milliers de bars, il faut utiliser un meilleur modèle de description. En effet, il est impossible d'expliquer, dans le modèle des phases condensées de volume nul, pourquoi la transformation est « orientée » du graphite vers le diamant sous très haute pression.

En seconde approximation, nous allons alors considérer que le volume molaire est indépendant de la pression ⚠, ce qui permet d'exprimer le potentiel chimique en fonction de la pression sous la forme :

$$\mu^*(T, p) = \mu^*(T, p^\circ) + V_m^*(p - p^\circ) \quad (11.17)$$

Nous pouvons alors revenir sur le calcul des ordres de grandeur. Considérons un gaz parfait, initialement sous la pression standard, qui subit une variation de pression de 1 bar, soit  $10^5$  Pa. La variation correspondante du potentiel chimique est égale à  $RT \ln 2$  soit, à  $T = 298$  K, environ  $1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Considérons maintenant le même constituant chimique – par exemple de l'eau mais à l'état liquide ( $V_m^* \approx 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ), subissant la même transformation. La variation de potentiel chimique est alors égale à  $V_m^* p^\circ$  soit environ  $1,8 \text{ J mol}^{-1}$ , trois ordres de grandeur plus faible que dans le cas du gaz.

Cette observation nous autorise bien à faire l'hypothèse que, sur de petites variations de la pression, le potentiel chimique d'une phase condensée pure peut raisonnablement être considéré comme indépendant de la pression.

### 11.3.4 État standard pour un corps pur en phase condensée

Indépendamment du modèle retenu, l'état standard pour le corps pur en phase condensée apparaît naturellement compte tenu de l'expression générale du potentiel chimique en fonction de la pression, donnée par l'équation (11.18) :

#### État standard pour un corps pur en phase condensée

L'état standard d'un corps pur quelconque en phase condensée, à la température  $T$ , est le constituant pris pur à la pression standard  $p^\circ = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,00 \text{ bar}$ , à la température  $T$ . Son potentiel chimique s'exprime par la relation suivante :

$$\mu^*(T, p) = \mu^*(T, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_m^*(T, p') dp' \quad (11.18)$$

En général, nous négligeons la dépendance du potentiel chimique par rapport à la pression pour une phase condensée, quand la pression totale reste au voisinage de la pression standard.

## 11.4 Corps pur polyphasé

L'étude du changement d'état d'un corps pur a été réalisée dans le cours de physique de PCSI. Plusieurs « transitions de phases » sont envisageables :

- la *vaporisation*, transition liquide-gaz, qui se manifeste selon les cas par une ébullition ou une évaporation ;
- la *liquéfaction* (ou *condensation*), transition inverse ;
- la *fusion*, transition solide-liquide ;
- la *solidification*, transition liquide-solide ;
- la *sublimation*, transition solide-gaz ;
- et enfin la transition inverse gaz-solide qui n'a pas de nom universel mais pour qui on parle souvent aussi de *condensation*.

Ces transitions sont toutes dites « du premier ordre », autrement dit le constituant chimique se présente, lors de la transition, sous la forme d'un ensemble en équilibre de plusieurs (nous nous limiterons souvent à deux) phases homogènes distinctes. Nous savons qu'il existe alors une enthalpie standard de changement d'état, non nulle (les physiciens parlent plutôt de « chaleur latente »), liée à une différence entre les interactions intermoléculaires au sein de chacune de ces phases. La capacité thermique molaire est alors discontinue au changement d'état.

Le système étudié est fermé, restreint dans ce chapitre à un corps pur. La quantité de matière  $n$  de ce constituant est donc constante mais peut se répartir entre une, deux et éventuellement trois phases en coexistence  $\wp$ . La température est notée  $T$ , la pression  $p$  et ces deux grandeurs sont supposées uniformes dans l'ensemble du système, éventuellement polyphasé.

$\Leftarrow$  REMARQUE – Rappelons que toutes les transitions ne sont pas observables dans toutes les conditions de température et de pression. En particulier, au delà du « point critique », il n'y a plus de différence entre l'état gazeux et l'état liquide.

Nous ne revenons pas sur la description des changements de phase, le lecteur est invité à se reporter au cours de physique correspondant. Seule l'étude thermodynamique de la transition va être abordée.

$\wp$  Il sera démontré, plus loin, qu'au maximum trois phases d'une même espèce chimique peuvent coexister à une pression et une température données.

### 11.4.1 Modélisation du système et de la transformation

Considérons un système fermé diphasé, constitué d'un corps pur, en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur caractérisé par une pression et une température extérieures  $p_{\text{ext}}$  et  $T_{\text{ext}}$  supposées constantes. Le constituant B est présent dans les deux phases notées  $\alpha$  et  $\beta$ . Notons  $n^\alpha$  et  $n^\beta$  les quantités de matière de B dans chacune des phases, ainsi que  $\mu^{*\alpha}$  et  $\mu^{*\beta}$  les potentiels chimiques de B dans les phases idoines. La quantité de matière  $n = n^\alpha + n^\beta$  de B est une constante du problème. La transformation est supposée isotherme isobare pour qu'il n'y ait pas de souci dans la définition locale des potentiels chimiques et autres grandeurs thermodynamiques.

L'enthalpie libre  $G$  du système s'exprime aisément, en faisant l'hypothèse que les deux sous-systèmes monophasés sont faiblement couplés, ce qui revient à négliger les effets de surface :

$$G = n^\alpha (\mu^{*\alpha} - \mu^{*\beta}) + n \mu^{*\beta}$$

Au cours de la transformation, les quantités de matière dans chaque phase varient respectivement de  $\delta n^\alpha$  et  $\delta n^\beta$ . Bien entendu, la conservation de la matière entraîne la relation  $\delta n^\alpha = -\delta n^\beta$ .

Bien évidemment, puisque la transformation est isotherme isobare, les potentiels chimiques des deux constituants sont des constantes pendant la transformation. Ce ne serait bien entendu pas le cas dans toute autre situation – par exemple, le changement d'état isotherme isobare d'un mélange, où les potentiels chimiques des constituants dépendraient *a priori* de la composition de chacune des phases, ou le changement d'état en conditions adiabatiques isochores.

**Quoi qu'il en soit**, la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à  $n^\alpha$  a pour expression :

$$\left. \frac{\partial G^*}{\partial n^\alpha} \right|_{p,T} = \mu^{*\alpha} - \mu^{*\beta} \quad (11.19)$$

La variation élémentaire  $\delta G$  de l'enthalpie libre du système au cours de la transformation, identifiée au premier ordre à la « différentielle » de  $G$ , s'écrit alors :

$$\delta G = dG = (\mu^{*\alpha} - \mu^{*\beta}) \cdot \delta n^\alpha \quad (11.20)$$

### 11.4.2 Condition d'équilibre entre phases

#### 11.4.2.1 Relation entre potentiels chimiques

À l'équilibre de phases, l'enthalpie libre est minimale et  $\left. \frac{\partial G^*}{\partial n^\alpha} \right|_{p,T} = 0$ . Nous en déduisons  $\mu^{*\alpha} = \mu^{*\beta}$  pour les valeurs de  $T$  et  $p$  déterminées par les conditions expérimentales (ici, fixées par l'opérateur et les contraintes extérieures, mais la relation est tout à fait générale).

#### Condition d'équilibre pour un corps pur polyphasé

Dans un système polyphasé, l'équilibre de phase est établi lorsque le potentiel chimique du constituant est uniforme dans l'ensemble du système : le constituant chimique a un potentiel chimique indépendant de son état physique.

Nous verrons dans le chapitre suivant que cette condition se généralise aisément au cas d'un mélange homogène de constituants.

✎ REMARQUE – Observons que dans cette situation, l'enthalpie libre du système polyphasé ne dépend plus des proportions relatives des différentes phases puisque nous avons simplement  $G = n \mu^{*\beta}(T, p)$ .

#### 11.4.2.2 Équilibre entre deux phases

Considérons par exemple un système constitué d'un corps pur en équilibre liquide – vapeur. Dans ces conditions, le potentiel chimique est uniforme dans l'ensemble des deux phases et nous écrivons la condition d'équilibre sous la forme :  $\mu^{*L}(T, p) = \mu^{*V}(T, p)$

Cette égalité indique qu'à l'équilibre, la pression est en relation bijective avec la température et que, par conséquent, sous une pression donnée il existe une seule température d'équilibre entre le corps pur liquide et sa vapeur. Nous avons traduit l'existence de cette relation entre les deux paramètres intensifs de description du système (température et pression) en disant que le système était **monovariant**.

↯ REMARQUE – Rappelons que la courbe d'équilibre  $p = f(T)$  est limitée par le point critique, au delà duquel il n'est plus possible de distinguer les deux phases (on parle alors de fluide supercritique).

### 11.4.2.3 Équilibre entre trois phases

Si les trois phases liquide, solide et vapeur sont en équilibre, la double condition d'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu^{*L}(T, p) = \mu^{*V}(T, p) = \mu^{*S}(T, p)$$

fixe les deux valeurs de la température et de la pression au *point triple*, point d'intersection unique des trois courbes d'équilibre liquide – solide, liquide – vapeur et solide – vapeur. Nous traduisons l'unicité de ce point triple en disant que le système est **zérovariant** (il ne possède aucun degré de liberté).

### 11.4.3 Condition d'évolution

Supposons le système hors équilibre (à la température et à la pression fixées, les deux potentiels chimiques sont différents). La condition d'évolution spontanée s'écrit  $dG < 0$

Compte tenu de l'écriture de la différentielle de  $G$ , nous observons que la phase dont la quantité de matière augmente est celle dont le potentiel chimique est le plus faible. Par exemple, si  $\mu^{*\alpha} < \mu^{*\beta}$ , la condition  $dG < 0$  impose  $\delta n^\alpha > 0$ .

Nous retiendrons le résultat sous la forme suivante :

#### Condition d'évolution pour un corps pur polyphasé

Le transfert de matière se fait systématiquement vers la phase où le potentiel chimique est le plus bas, autrement dit dans le sens des potentiels chimiques décroissants.

Il reste à déterminer l'état final du système, caractérisé par le minimum de la fonction potentiel, ici l'enthalpie libre puisque la transformation est supposée isotherme isobare. **Dans le cas le plus général**, deux situations sont envisageables (ce n'est pas le cas ici !) :

- ou bien les potentiels chimiques de chaque constituant physico-chimique sont indépendants des quantités de matière de chacun d'eux et donc, sont fixés – ce qui est le cas dans la transformation isotherme isobare du corps pur étudiée ici. Alors  $G$  varie linéairement avec  $n^\alpha$  et le minimum de  $G$  est atteint quand la phase de plus haut potentiel chimique a totalement disparu. Il en est de même si l'équation  $\mu^{*\alpha} = \mu^{*\beta}$ , pour les valeurs de  $T$  et de  $p$  fixées par l'expérience, n'a pas de solution en  $n^\alpha$  dans l'intervalle  $[0; n]$  ;
- ou bien l'équation  $\mu^{*\alpha} = \mu^{*\beta}$ , pour les valeurs de  $T$  et de  $p$  fixées par l'expérience, a une solution en  $n^\alpha$  dans l'intervalle  $[0; n]$ . Alors l'état final correspond à l'équilibre entre les deux phases, atteint pour la valeur des quantités de matière qui égalise les potentiels chimiques des deux phases.

Bien entendu, dans le cas du corps pur, les potentiels chimiques ne dépendent pas de la quantité de chaque phase, ce qui exclut la seconde possibilité. L'état final du changement d'état isotherme isobare (plus généralement monotherme monobare), dans des conditions qui ne permettent pas l'établissement de l'équilibre, correspond à la disparition totale de la phase où le potentiel chimique est le plus élevé.

### 11.4.4 Grandeurs thermodynamiques de changement d'état

En classe de PCSI ont été définies l'enthalpie molaire de changement d'état (la « chaleur latente » de changement d'état) et l'entropie molaire de changement d'état. Revenons sur la définition de ces grandeurs et la relation qui les lie.

Étudions le cas du changement d'état liquide / solide de l'ammoniac – on généralise aisément à n'importe quel type de transition de phase. La condition d'équilibre entre solide et liquide s'écrit, pour ce composé, à la température de fusion et sous la pression  $p$  qui n'est pas nécessairement égale à la pression standard :

$$\mu_{\text{liq}}^*(T_{\text{fus}}) = \mu_{\text{sol}}^*(T_{\text{fus}}) \quad \text{soit} \quad H_{\text{m,liq}}^*(T_{\text{fus}}) - T_{\text{fus}} \cdot S_{\text{m,liq}}^*(T_{\text{fus}}) = H_{\text{m,sol}}^*(T_{\text{fus}}) - T_{\text{fus}} \cdot S_{\text{m,sol}}^*(T_{\text{fus}})$$

ou encore :

$$H_{\text{m,liq}}^*(T_{\text{fus}}) - H_{\text{m,sol}}^*(T_{\text{fus}}) = T_{\text{fus}} \cdot (S_{\text{m,sol}}^*(T_{\text{fus}}) - S_{\text{m,liq}}^*(T_{\text{fus}}))$$

On reconnaît dans cette dernière égalité, respectivement dans le premier et le second membre, l'enthalpie et l'entropie molaire de fusion de l'ammoniac pur, supposées indépendantes de la température, ce qui nous donne la relation :

$$\Delta_{\text{fus}}S^\circ = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ}{T_{\text{fus}}}$$

Plus généralement, pour une transition de phase entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ , pour laquelle la température d'équilibre vaut  $T_{\alpha\beta}$ , on obtient la relation suivante, entre l'enthalpie molaire de transition  $\Delta_{\alpha\beta}H^*$  et l'entropie molaire de transition  $\Delta_{\alpha\beta}S^*$ , à la température de transition :

$$\Delta_{\alpha\beta}H^* = T_{\alpha\beta} \cdot \Delta_{\alpha\beta}S^*$$

L'enthalpie molaire de transition se mesure par calorimétrie, on en déduit alors l'entropie molaire de transition. Il est aussi possible, si l'on dispose de tables de données, de lire les valeurs tabulées des entropies molaires des corps purs à la pression standard et à la température  $T = 298 \text{ K}$  puis, par des calculs plus ou moins complexes selon la précision requise, d'en déduire l'entropie de changement d'état dans les conditions de travail.

\*  
\* \*



## Complément : potentiel chimique d'un gaz non parfait

Rappelons que cette étude, hors du programme des CPGE, n'est pas exigible aux concours. Mais rien n'empêche de poser un exercice où, dans un document, seraient définies les notions manquantes...

### Préambule

Pour un gaz non parfait, la fonction  $V_m^*(T, p)$  est en général trop complexe pour être intégrable, quand elle possède une expression analytique. En outre, les gaz ont des équations d'état qui dépendent de leur constitution et notamment de la nature des interactions intermoléculaires. Nous cherchons alors une expression du potentiel chimique qui soit à la fois la plus simple possible à manipuler, la plus générale possible et compatible avec la condition sur le comportement limite du gaz aux pressions infiniment faibles  $\wp$  :

$\wp$  GP est le gaz **totale**ment **hypothétique** qui aurait la même formule de constitution que le gaz réel GR tout en ayant un comportement de gaz parfait.

$$\lim_{p \rightarrow 0} [\mu_{GR}^*(p, T) - \mu_{GP}^*(p, T)] = 0$$

C'est pourquoi nous posons :

$$\mu_{GR}^*(p, T) = \mu_{GP}^*(p, T) + RT \ln \varphi(T, p) \quad \text{avec} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \varphi(T, p) = 1$$

Certes nous n'avons absolument pas progressé sur la voie de la connaissance de l'expression explicite du potentiel chimique du gaz réel, mais nous sommes sur la voie de l'obtention d'une formule de forme analogue à celle démontrée pour le gaz parfait.

### Fugacité d'un gaz

Développons l'expression du potentiel chimique du gaz parfait hypothétique. Il vient aisément, en regroupant les termes logarithmiques :

$$\mu_{GR}^*(p, T) = \mu_{GP}^*(p^\circ, T) + RT \ln \left[ \varphi(T, p) \frac{p}{p^\circ} \right] \quad (11.21)$$

Suivant Gilbert Newton LEWIS (1905), définissons la *fugacité* du gaz par la relation  $f(T, p) = p \varphi(T, p)$  et appelons *coefficient de fugacité* la fonction  $\varphi(T, p)$  précédemment introduite. Le potentiel chimique du gaz réel s'exprime alors sous une forme compacte, formellement analogue à l'expression obtenue pour le gaz parfait :

$$\mu_{GR}^*(p, T) = \mu_{GP}^*(p^\circ, T) + RT \ln \frac{f(p, T)}{p^\circ} \quad \text{avec} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \frac{f(p, T)}{p} = 1 \quad (11.22)$$

#### DÉFINITION

La fugacité du gaz apparaît comme une « pression corrigée », qui tient compte des interactions au sein du gaz et dont la valeur représente la pression qui devrait être imposée au gaz parfait (totalement hypothétique, rappelons-le) associé au gaz réel pour que les potentiels chimiques du gaz réel et de son gaz parfait associé prennent la même valeur :

$$\mu_{GR}^*(p, T) = \mu_{GP}^*(f(p, T))$$

Par exemple, pour le diazote, nous représentons figure 11.1 l'évolution du coefficient de fugacité en fonction de la valeur du rapport  $p/p^\circ$  pour des valeurs raisonnables de la pression. Le diazote étant constitué de molécules de petite taille, apolaires et faiblement polarisables, l'écart à l'idéalité reste faible, même aux fortes pressions.

On démontre, comme nous le verrons en exercice que la relation suivante permet d'accéder à la fonction  $f(T, p)$  quand l'équation d'état du gaz est connue, analytiquement ou numériquement ( $Z$  est le « facteur de compressibilité », égal à l'unité pour le gaz parfait) :

$$\ln \Psi = \int_0^p \left( \frac{Z - 1}{p'} \right) dp' \quad \text{avec} \quad Z = \frac{p' V_m}{RT}$$

NOTE – Compte tenu de sa définition, la fugacité d'un corps pur gazeux parfait est égale à sa pression.

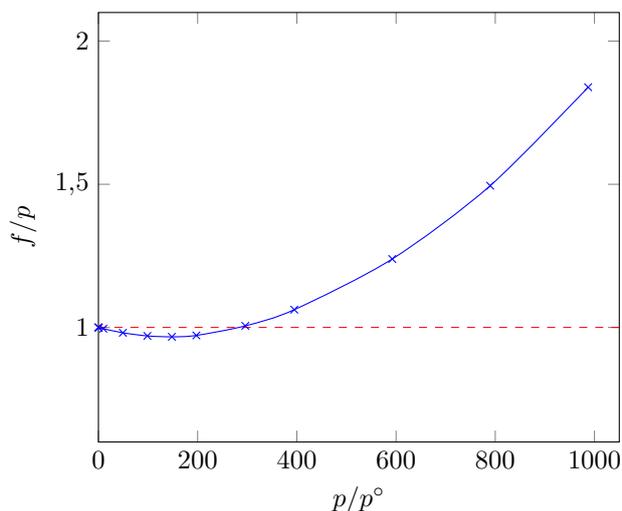


FIGURE 11.1 – Évolution du coefficient de fugacité pour le diazote, à  $T = 298 \text{ K}$ ; en rouge, le comportement idéal ( $f = p$ )

### État standard du corps pur gazeux non parfait

Considérons l'état particulier – **totalemment hypothétique** – pour lequel, la température  $T$  étant fixée, les conditions suivantes sont simultanément réalisées :

- la pression est égale à la pression standard ;
- le corps gazeux réel se comporte comme le gaz parfait associé défini plus haut.

Il s'agit du point S de la figure 11.2 pour lequel, le gaz étant parfait et la pression égale à la pression standard, la fugacité est égale à la pression standard. Le potentiel chimique  $\mu_{\text{GR}}^*(T, p^\circ)$  du gaz réel est alors égal au potentiel chimique standard  $\mu_{\text{GP}}^\circ(T)$  de son gaz parfait associé.

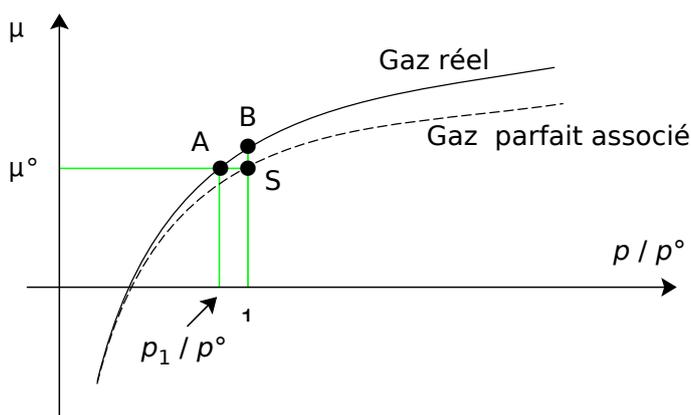


FIGURE 11.2 – État standard du gaz réel

La représentation en échelles semi-logarithmique permet de mieux visualiser les deux comportements [figure 11.3 page suivante]. La grandeur portée en ordonnée est le rapport adimensionné  $(\mu - \mu^\circ)/RT$ , égal au logarithme du coefficient de fugacité. L'état standard (point S) des deux gaz (le gaz étudié, non parfait, et le gaz parfait associé) est situé à l'origine du repère. Pour une pression  $p_1$ , on lit la valeur de la fugacité  $\psi_1$  du gaz non parfait sur la droite caractéristique du gaz parfait associé.

Cet état particulier, **totalemment hypothétique rappelons-le**, est un état de référence commode pour le corps gazeux. Ce sera alors **par convention** son état standard.

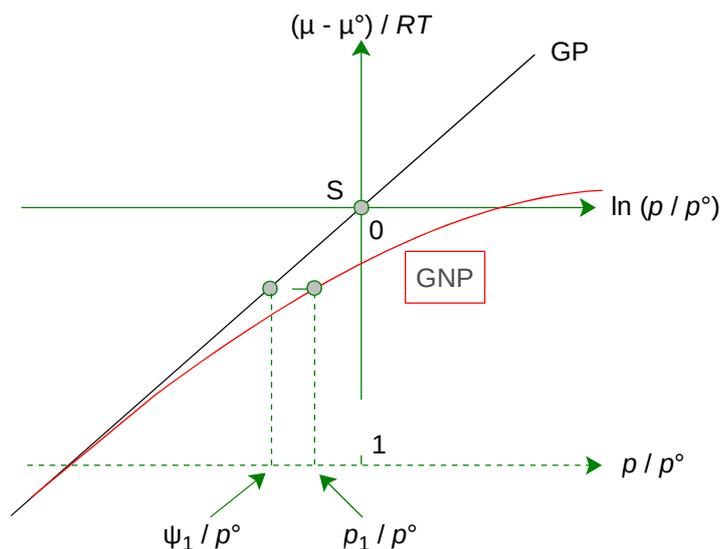


FIGURE 11.3 – État standard du gaz réel, échelle semi-logarithmique

**État standard d'un corps pur gazeux quelconque**

L'état standard d'un corps pur gazeux quelconque GR est le constituant pris pur à l'état gazeux, considéré comme parfait, sous la pression standard, à la température  $T$ . Son potentiel chimique s'exprime par la relation suivante :

$$\mu_{GR}^*(p, T) = \mu_{GP}^*(p^\circ, T) + RT \ln \frac{f(p, T)}{p^\circ} \quad \text{avec} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \frac{f(p, T)}{p} = 1$$

GP désigne le gaz de même constitution chimique, considéré comme parfait.

Cet état standard peut sembler exotique car il est purement théorique et parfaitement inaccessible. Il présente cependant l'intérêt **essentiel d'être de nature indépendante du gaz considéré**.

Ainsi aurait-il été extrêmement maladroit de choisir comme état standard l'état réel du gaz pour lequel la fugacité eût pris la valeur  $p^\circ$ . En effet, puisque la nature et l'intensité des interactions entre les molécules dépendent de l'espèce considérée, la pression pour laquelle la fugacité eût pris la valeur  $p^\circ$  n'eût pas été la même pour tous les gaz.

Considérons ce qui se passe au voisinage de la pression standard [Figure 11.2], afin de positionner l'état standard du gaz (point S) ainsi que les points A et B caractérisant respectivement les états (réels) du gaz :

- Au point A, la pression est égale à  $p^\circ$  mais le gaz n'est pas parfait donc la fugacité de celui-ci est différente de  $p^\circ$  et le potentiel chimique  $\mu_{GR}^*(p^\circ, T)$  n'est pas égal au potentiel chimique standard  $\mu_{GP}^*(p^\circ, T)$  du gaz;
- Au point B, le potentiel chimique du gaz est égal à son potentiel chimique standard mais la pression est différente de la pression standard et dépend du gaz étudié.

En ces deux points, l'écart à l'idéalité n'est pas nul et dépend du gaz choisi. Il est donc totalement exclu de choisir un de ces points comme état standard pour le gaz !

\*  
\* \*