

Enthalpie libre et potentiel chimique

Introduction

Nous avons défini et utilisé en première année, trois fonctions thermodynamiques d'état : l'énergie interne U , l'enthalpie H et l'entropie S . Ces trois fonctions d'état, extensives, permettent de caractériser un système, quelle que soit sa nature, qu'il soit ou non le siège d'une transformation physico-chimique.

Nous allons dans ce chapitre définir une nouvelle fonction thermodynamique d'état : l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs G .

L'influence de la composition du système sur la fonction G nous permettra d'introduire la notion de potentiel chimique dont nous préciserons les expressions pour les différents états du corps pur.

Plan du chapitre 1

A. L'enthalpie libre G	8
1. Définition	8
2. Variation élémentaire de la fonction G	8
3. L'équation de Gibbs-Helmholtz	10
B. Le potentiel chimique μ_B	11
1. Définition	11
2. Expressions du potentiel chimique	12
C. Les états du corps pur	14
1. Le diagramme d'état du corps pur	15
2. Condition d'équilibre du corps pur	15
3. La relation de Clapeyron	18
Méthodes	
L'essentiel ; mise en œuvre	18
Énoncés des exercices	22
Indications	23
Solutions des exercices	24

1. James Prescott Joule : 1818-1889. Physicien anglais, il énonce la loi qui porte son nom sur le dégagement de chaleur dans une résistance, il interprète en 1851 la loi de Mariotte par la théorie cinétique des gaz et calcule la vitesse moyenne des molécules gazeuses.

2. William Thomson (lord Kelvin) : 1824-1907. Ses nombreux travaux en thermodynamique ont permis l'introduction de la température absolue : $T/K = T/^{\circ}\text{C} + 273,15$.

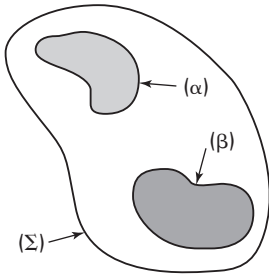


Fig. 1 – Schématisation d'un système et de sous-systèmes.

3. Système fermé : il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur, en revanche il peut y avoir des transferts thermiques et des échanges de travaux.

4. Nous distinguons dans l'écriture des **infinitésimaux**, les grandeurs associées à une différentielle totale exacte et relatives à une fonction d'état du système : dU, dH, dS, dG, dF et celles qui ne sont pas relatives à des fonctions d'état : $\delta Q, \delta W$.

Suite aux notions de Thermodynamique abordées dans le cours de Physique de première année, nous présentons dans ce chapitre une nouvelle fonction thermodynamique, l'enthalpie libre G , le potentiel chimique d'un constituant B et les différentes expressions de ce potentiel chimique selon les différents états physiques de l'espèce B .

Notations utilisées en thermodynamique

Les grandeurs thermodynamiques extensives X associées à un système sont exprimées en joule¹ (J), à l'exception de l'entropie qui est exprimée en joule par kelvin² ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$). La variation $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$ s'exprime en joule.

A. L'enthalpie libre G

Nous avons vu en première année que la quantité $U + pV = H$, enthalpie, apparaissait naturellement lors des mesures calorimétriques à pression constante. En ajoutant les variables température T et entropie S , on peut obtenir d'autres fonctions.

A.1. Définition

Définition 1

L'enthalpie libre d'un système ou énergie de Gibbs, G , est définie par la relation :

$$G = H - TS$$

G enthalpie libre (J)
 H enthalpie (J)
 S entropie ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
 T température (K)

U, H et G sont des grandeurs extensives qui s'expriment en joule (J).

Si un système (Σ) contient plusieurs sous-systèmes (α), (β), etc. (fig. 1), alors :

$$G^{\Sigma} = G^{\alpha} + G^{\beta} + \dots$$

de même :

$$\begin{cases} S^{\Sigma} = S^{\alpha} + S^{\beta} + \dots \\ H^{\Sigma} = H^{\alpha} + H^{\beta} + \dots \\ U^{\Sigma} = U^{\alpha} + U^{\beta} + \dots \end{cases}$$

A.2. Variation élémentaire de la fonction G

A.2.1 – Étude d'un système fermé³ de composition constante

Les fonctions thermodynamiques d'état dépendent des quantités de matières n_B des différents constituants B .

Comme la composition de chaque sous-système reste constante dans le système fermé, $n_B^{\alpha} = \text{cte}$ quel que soit B , $dn_B^{\alpha} = 0$.

La température du système est T , sa pression est p .

• La variation infinitésimale⁴ de l'énergie interne dU s'écrit $dU = \delta Q + \delta W$.

S'il s'agit d'une **transformation réversible** $\delta Q = TdS$, et si le travail mis en jeu n'est qu'un **travail de refoulement de l'atmosphère**, alors $\delta W = -p_e dV = -pdV$, le système étant en équilibre hydrostatique avec le milieu extérieur (pression p_e). On obtient alors :

$$dU = TdS - pdV$$

- Dans ce cas : $dH = d(U + pV) = dU + p dV + V dp$
 $= T dS - p dV + p dV + V dp$
 $dH = T dS + V dp$

- Application à la fonction G : $dG = d(H - TS) = dH - T dS - S dT$
 $= T dS + V dp - T dS - S dT$
 $dG = V dp - S dT$

Cette dernière équation montre que **la variation infinitésimale de l'enthalpie libre d'un système de volume V et d'entropie S dépend des variations des deux paramètres intensifs T et p qui caractérisent l'état du système dont la composition reste constante.**

Si le système est composé de plusieurs sous-systèmes de compositions constantes (fig. 2), nous avons :

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^g ; \quad dV = dV^\alpha + dV^\beta + dV^g = d(V^\alpha + V^\beta + V^g) ;$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^g ; \quad dS = dS^\alpha + dS^\beta + dS^g = d(S^\alpha + S^\beta + S^g) .$$

Chaque sous-système peut être une phase homogène, non miscible aux autres, le système Σ ($\Sigma = \alpha \cup \beta \cup g$) est soumis à la pression p et l'ensemble est à la température T.

On peut appliquer l'équation de variation de G à chaque phase ; c'est-à-dire :

$$dG^\alpha = V^\alpha dp - S^\alpha dT$$

$$dG^\beta = V^\beta dp - S^\beta dT$$

$$dG^g = V^g dp - S^g dT$$

- G étant une fonction d'état des deux paramètres p et T, **dG est une différentielle totale exacte** qui s'écrit :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$$

Par identification :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Cette formulation est valable pour n'importe quelle phase du système Σ , en particulier :

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial p}\right)_T = V^\alpha ; \quad \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T}\right)_p = -S^\alpha .$$

A.2.2 – Étude d'un système fermé en réaction chimique¹ ou siège d'une transformation physique

1. Un système en réaction chimique peut être ouvert ou fermé, adiabatique ou non. Il peut contenir une ou plusieurs phases miscibles ou non, certaines pouvant être partiellement miscibles.

Les fonctions thermodynamiques d'état dépendent, comme dans le cas précédent, des quantités de matière n_B des différentes espèces B, mais en plus il est nécessaire de faire apparaître la variation dn_B de la quantité de matière de chaque espèce.

Si une fonction d'état X dépend des paramètres $u, v^2, n_A, n_B, n_C \dots$, alors :

2. u et v peuvent être S, V, p ou T.

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)_{v, n_B} du + \left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)_{u, n_B} dv + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{u, v, n_{A \neq B}} dn_B .$$

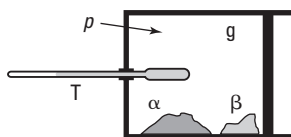


Fig. 2 – Le cylindre contient une phase gazeuse (g) et deux phases solides non miscibles (α) et (β). L'ensemble est à l'équilibre ou en évolution sous la pression p, à la température T.

La dernière sommation est étendue à toutes les espèces B réagissantes. On peut donc écrire pour les fonctions d'état U, H et G :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_{A \neq B}} dn_B ; \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_{A \neq B}} dn_B ; \\ dG &= Vdp - SdT + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}} dn_B . \end{aligned}$$

La dernière relation, relative à G, montre que pour un système maintenu à p et T constantes, la variation de l'enthalpie libre dG est conditionnée par une variation des quantités de matière dn_B .

Dans la suite du cours, nous utilisons essentiellement les deux paramètres intensifs : pression p et température T ; ce sont ceux que l'opérateur peut contrôler le plus facilement et, par la même occasion, fixer.

Lorsque le réacteur dans lequel s'effectue la réaction chimique est placé dans un thermostat maintenu à la température constante T , de telle manière que les transferts thermiques n'aient lieu qu'entre le réacteur et le thermostat, **la réaction est dite monotherme**.

Lorsque le système réactionnel est soumis à une pression extérieure constante, **la réaction est dite monobare**.

1. Josiah Willard Gibbs : 1839-1903. L'un des premiers grands physiciens américains. Ses travaux ont porté essentiellement sur la thermodynamique, la mécanique statistique et la physico-chimie.

2. Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz : 1821-1894. Physicien et physiologiste allemand, véritable touche à tout de génie, il s'intéresse à la thermodynamique, à l'acoustique, à l'optique.

3. Ces quatre expressions de l'équation de Gibbs-Helmholtz sont d'une grande utilité !

On peut en effet les employer avec :

- les grandeurs extensives : H, S, G ;
- leurs variations : $\Delta H, \Delta S, \Delta G$;
- les grandeurs intensives liées aux réactions chimiques : $\Delta_r H, \Delta_r S, \Delta_r G$ (voir chapitre 2) ;
- les grandeurs standard liées aux réactions chimiques : $\Delta_r H^0, \Delta_r S^0, \Delta_r G^0$ (voir chapitre 2).

A.3. L'équation de Gibbs¹-Helmholtz²

À partir de l'équation de définition de G : $G = H - TS$, nous obtenons :

$$H = G + TS ; \text{ or } S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \text{ d'où la relation : } H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p .$$

Propriété 1

L'équation de Gibbs-Helmholtz permet de calculer la variation de l'enthalpie $H(T)$ d'un système à pression constante si l'on connaît son enthalpie libre $G(T)$:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p .$$

Cette équation peut aussi s'écrire :

$$H = G - \left(\frac{\partial G}{\partial \ln T} \right)_p ; \quad H = \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p ; \quad H = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p .$$

Ces quatre expressions³ de l'équation de Gibbs-Helmholtz sont naturellement utilisables pour le sous-système α du système Σ :

$$H^\alpha = G^\alpha - T \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T} \right)_p ; \quad H^\alpha = G^\alpha - \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial \ln T} \right)_p ;$$

$$H^\alpha = \left[\frac{\partial \left(\frac{G^\alpha}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p ; \quad H^\alpha = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G^\alpha}{T} \right)}{\partial T} \right]_p .$$

Il est de même pour les phases β et g .

B. Le potentiel chimique μ_B

B.1. Définition

- À partir des expressions différentielles de U, H et G (voir paragraphe A.2.2), nous pouvons écrire :

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B ;$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B ;$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \mu_B dn_B ;$$

$$\text{avec : } \mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_{A \neq B}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_{A \neq B}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}} .$$

Les paramètres intensifs p et T pouvant être facilement fixés par l'opérateur, seule la relation $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}}$ est utilisée. Il est cependant nécessaire de l'appliquer à un système monophasé (la phase α , par exemple) qui contient

le composé B :

$$\mu_B^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \right)_{p, T, n_{A \neq B}^\alpha} .$$

Définition 2

Le **potentiel chimique μ_B du constituant B** dans une phase déterminée est par définition :

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}}$$

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

G enthalpie libre du système (J)

n_B quantité de matière de l'espèce B (mol)

- La relation : $dG = Vdp - SdT + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}} dn_B$
 $= Vdp - SdT + \sum_B \mu_B dn_B$

montre que pour un système maintenu à p et T constantes, la variation de l'enthalpie libre dG est conditionnée par la modification de la composition du système et la variation des quantités de matière n_B .

Par suite, pour un système quelconque :

$$G = \sum_B n_B \mu_B$$

- Par analogie avec les expressions donnant l'influence de p et T sur G (voir paragraphe A.2.1), on peut écrire les expressions suivantes :

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_p = -S_B : \text{entropie molaire du corps pur B ;}$$
$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T = V_B : \text{volume molaire du corps pur B.}$$

B.2. Expressions du potentiel chimique

1. Rappel des conditions standard :

Phase la plus stable de l'espèce sous la pression standard p^0 , **quelle que soit la température** :

$$p^0 = 0,1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}.$$

Il y a un état standard pour chaque température.

2. V_B^* est le volume molaire du **corps pur B gazeux** sous la pression p à la température T .

Nous allons expliciter le potentiel chimique μ_B de l'espèce B selon son état physique en utilisant un potentiel chimique standard dont la définition dépend de l'état standard¹ de B.

B.2.1 – B est un gaz parfait

• **B est seul dans la phase gazeuse**

Soit p la pression et T la température, à température constante :

$$\frac{d\mu_B}{dp} = V_B^* = \frac{RT}{p} \quad 2.$$

On obtient donc l'équation différentielle : $d\mu_B = RT \frac{dp}{p}$.

Son intégration fournit la différence des potentiels chimiques :

$$\mu_B(T, p_2) - \mu_B(T, p_1) = RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

L'état standard du gaz parfait correspond à l'état du gaz sous la pression standard $p^0 = 0,1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}$. Dans ces conditions (p^0), le potentiel chimique du gaz parfait est appelé **potentiel chimique standard** et noté $\mu^0(T, p^0)$.

Propriété 2

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

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

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

μ_B^0 potentiel chimique standard de l'espèce B ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T température en kelvin (K)

p , pression de la phase gazeuse, et

p_0 , pression standard, sont de la même unité (bar)

• **B appartient à un mélange gazeux**

Sa pression partielle est égale à p_B à la température T .

L'enthalpie libre G du mélange gazeux vaut : $G = \sum_B n_B \mu_B$;

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V = \sum_B n_B \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T.$$

Pour l'espèce B : $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T = V_B$, volume molaire partiel de B.

Or, un mélange de gaz parfaits se comporte comme un gaz parfait et le volume molaire partiel est égal au volume molaire : $V_B^* = \frac{V}{n_B}$.

D'où :

$$p_B V = n_B RT, \text{ soit } \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p_B}.$$

Dans l'intégration, seules les bornes de la pression vont changer entre p^0 et p_B , par suite :

Propriété 3

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.

Application 1 État gazeux

Un ballon fermé de 1 L contient, à la température de 300 K, 10^{-2} mole de monoxyde de carbone CO et $3 \cdot 10^{-2}$ mole de dioxyde de carbone 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^0 , $\mu^0(\text{CO}) = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\mu^0(\text{CO}_2) = -458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

a) Pour pouvoir appliquer la formule $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \frac{p_B}{p^0}$, il est nécessaire de calculer les pressions partielles de chaque gaz.

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

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

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

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

b) Par définition :
$$G = \sum_B n_B \mu_B = n_{\text{CO}} \mu_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} \mu_{\text{CO}_2}.$$

Application numérique :
$$G = -15,5 \text{ kJ}.$$

B.2.2 – B appartient à une phase condensée liquide ou solide

• B est seul dans sa phase

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

$$\text{À T constante : } \mu_B(T, p) - \mu_B^*(T, p^0) = \int_{p^0}^p V_B^* dp.$$

Pour une phase condensée, le volume molaire est faible, par exemple pour l'eau liquide, $V_{\text{H}_2\text{O}}^* \approx 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, l'influence de la pression est donc faible.

Une variation de pression de 100 bar, soit 10^7 Pa, modifie le potentiel chimique de $10^7 \times 18 \cdot 10^{-6} = 180 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, valeur négligeable par rapport au potentiel chimique de l'eau pure $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^* \approx -287\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K sous p^0 .

Propriété 4

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

$$\mu_{\text{B}}(T, p) = \mu_{\text{B}}^*(T).$$

• B appartient à un mélange idéal

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

$$x_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}}.$$

On exprime le potentiel chimique de B dans une solution idéale solide ou liquide par analogie avec le mélange idéal gazeux.

Propriété 5

Le potentiel chimique d'un **constituant B, solide ou liquide, dans une solution idéale solide ou liquide**, s'exprime par la relation :

$$\mu_{\text{B}}(T, x_{\text{B}}) = \mu_{\text{B}}^*(T) + RT \ln x_{\text{B}}$$

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

B.2.3 – B est un soluté dans une solution diluée

Dans ce cas, l'état standard de B correspond à la solution de B à la concentration molaire de référence $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de B par litre de solution.

Propriété 6

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

$$\mu_{\text{B}}(T, c_{\text{B}}) = \mu_{\text{B}}^0(T) + RT \ln \frac{c_{\text{B}}}{c^0}.$$

C. Les états du corps pur

C.1. Le diagramme d'état du corps pur

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)¹, un diagramme d'état a l'allure suivante (fig. 3) :

1. Dans le cas de l'eau, la pente de la courbe de fusion est négative, par suite de la plus faible masse volumique de l'eau solide par rapport à l'eau liquide.

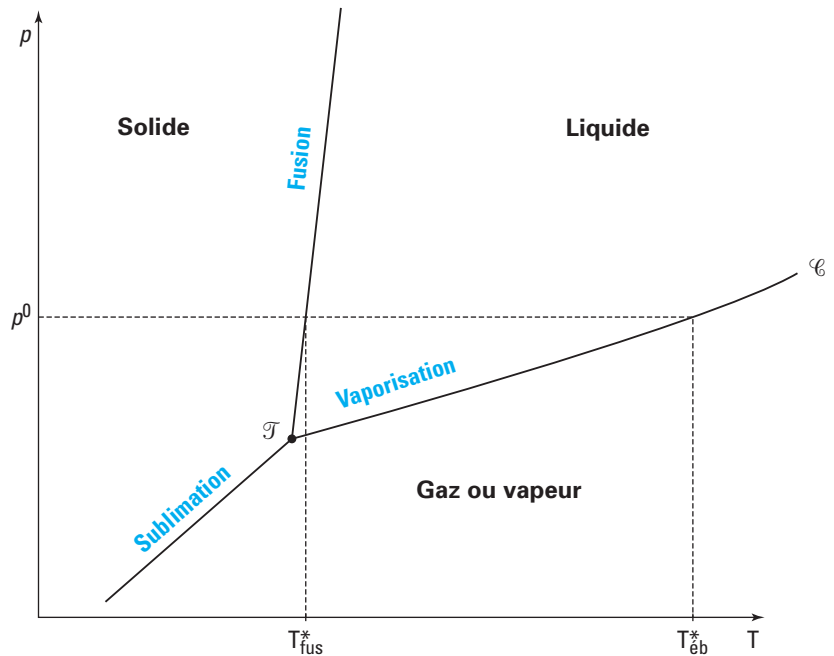


Fig. 3 – Diagramme $p = f(T)$ d'un corps pur.

1. Pour le dioxyde de carbone :
 $T_{\mathcal{T}} = 216,55 \text{ K}$; $p_{\mathcal{T}} = 5,1 \text{ bar}$.

Pour l'eau :
 $T_{\mathcal{T}} = 273,16 \text{ K}$;
 $p_{\mathcal{T}} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$.

2. Pour le dioxyde de carbone :
 $T_{\mathcal{C}} = 304,2 \text{ K}$; $p_{\mathcal{C}} = 218,3 \text{ bar}$.
 Pour l'eau : $T_{\mathcal{C}} = 647,3 \text{ K}$;
 $p_{\mathcal{C}} = 218,3 \text{ bar}$.

\mathcal{T} représente le point triple¹ où coexistent dans les conditions $(p_{\mathcal{T}}, T_{\mathcal{T}})$ les trois phases du corps pur.

\mathcal{C} correspond au point critique² au-delà duquel il n'est plus possible de distinguer l'état liquide et l'état vapeur.

T_{fus}^* et $T_{\text{éb}}^*$ représentent les températures respectives de fusion et d'ébullition (vaporisation) du corps pur sous la pression standard $p^0 = 0,1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}$.

C.2. Condition d'équilibre du corps pur

Propriété 7

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 :

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

De même pour un équilibre de vaporisation :

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

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

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

C.3. La relation de Clapeyron³

Il est possible de relier en un point donné (p, T) d'une courbe du diagramme d'état, la pente $\frac{dp}{dT}$ et le transfert thermique associé au changement d'état.

3. **Émile Clapeyron** : 1799-1864. Ingénieur et physicien français considéré comme l'un des fondateurs de la thermodynamique.

Exemples :

équilibre S = V : $\Delta_{\text{sub}}H$, enthalpie de sublimation ;

équilibre S = L : $\Delta_{\text{fus}}H$, enthalpie de fusion ;

équilibre L = V : $\Delta_{\text{vap}}H$, enthalpie de vaporisation.

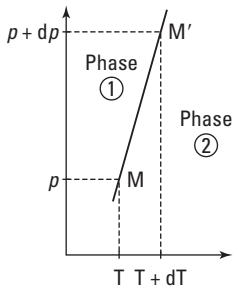


Fig. 4 – Détermination de la pente d'une courbe de changement d'état dans le diagramme (p, T) d'un corps pur.

Dans le diagramme (p, T) envisageons deux points très voisins $M(T, p)$ et $M'(T + dT, p + dp)$ (fig. 4).

Le potentiel chimique μ_B est l'enthalpie libre molaire du corps pur B, donc

$$\mu_B = \frac{G_B}{n}, \text{ de même : } d\mu_B = V_m dp - S_m dT.$$

V_m : volume molaire du corps pur B ;

S_m : entropie molaire du corps pur B.

En M : $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$.

En M' : $\mu_1(T + dT, p + dp) = \mu_2(T + dT, p + dp)$.

En faisant la différence de ces deux égalités, on obtient : $d\mu_1 = d\mu_2$.

Or : $d\mu_1 = V_{m1} dp - S_{m1} dT$

$$d\mu_2 = V_{m2} dp - S_{m2} dT ;$$

d'où : $V_{m1} dp - S_{m1} dT = V_{m2} dp - S_{m2} dT$.

Soit : $dp(V_{m2} - V_{m1}) = dT(S_{m2} - S_{m1})$

$V_{m2} - V_{m1}$ représente la différence des volumes molaires des deux phases 1 et 2 ;

$S_{m2} - S_{m1}$ correspond à la différence des entropies molaires des deux

phases : $S_{m2} - S_{m1} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T}$.

D'où la **relation de Clapeyron**¹ :

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

1. La relation de Clapeyron n'est pas une connaissance exigible aux concours.

Propriété 8

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 ($J \cdot mol^{-1}$)

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

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.