

Table des matières

I Potentiels thermodynamiques	3
1. Introduction à la notion de potentiel thermodynamique	3
(a) Énergie potentielle et évolution d'un système mécanique	3
(b) Définition d'un potentiel thermodynamique	3
(c) Néguentropie et évolution d'un système fermé en évolution adiabatique	3
2. Potentiels thermodynamiques des évolutions monothermes	4
(a) Condition d'évolution en évolution monotherme	4
(b) Travail maximum récupérable	5
(c) Cas d'un système évoluant sans travail : potentiel thermodynamique F^*	5
(d) Remarque : entropie créée dans une transformation monotherme isochore	6
(e) Cas particulier d'un système en équilibre thermique avec un thermostat dans les états initial et final - Cas d'un système en évolution isotherme : énergie libre F	6
3. Potentiels thermodynamiques des évolutions monothermes et monobares	7
(a) Condition d'évolution en évolution monotherme et monobare	7
(b) Travail maximum récupérable	8
(c) Cas d'un système évoluant de manière monobare sans travail autre que celui des forces de pression : potentiel thermodynamique G^*	8
(d) Remarque : entropie créée dans une transformation monotherme monobare	8
(e) Cas particulier d'un système en équilibre thermique et mécanique avec un thermostat et une atmosphère extérieure dans les états initial et final - Cas d'un système en évolution isotherme et isobare : enthalpie libre G	9
II Energie et enthalpie libres, deux autres fonctions caractéristiques	9
1. Différentielles de U , H , F et G	9
(a) Identités thermodynamiques	9
(b) Notion de variables conjuguées	10
(c) Grandeurs molaires ou massiques	10
2. Relations de Maxwell	11

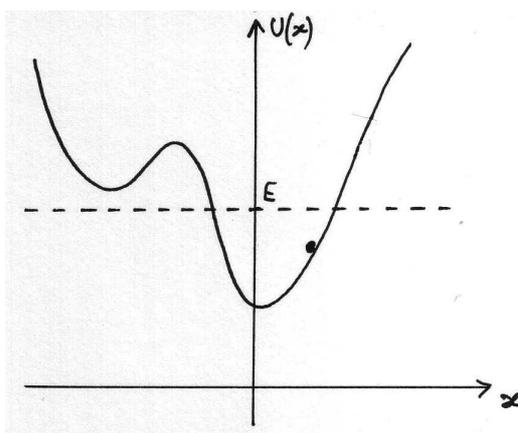
3.	Relations de Gibbs-Helmholtz	12
4.	Expressions de F et G pour un gaz parfait	12
	(a) Expression de $F(T,V)$	12
	(b) Expression de $G(T,P)$	13
III Application aux équilibres diphasés		14
1.	Changements d'état (Rappels)	14
	(a) Nomenclature	14
	(b) Diagrammes de phase	14
	(c) Enthalpie de changement d'état	15
	(d) Entropie de changement d'état	15
	(e) Description d'un système diphasé	16
2.	Condition d'équilibre et d'évolution d'un système diphasé	16
	(a) Condition d'équilibre	16
	(b) Condition d'évolution	18
3.	Formule de Clapeyron	19
	(a) Démonstration	19
	(b) Conséquences	19
	(c) Exemple d'application	20

I. Potentiels thermodynamiques

1. Introduction à la notion de potentiel thermodynamique

(a) Énergie potentielle et évolution d'un système mécanique

Considérons, dans un contexte unidirectionnel, un point matériel de masse m mobile dans un champ de force dérivant de l'énergie potentielle $U(x)$. Le théorème de l'énergie mécanique permet d'affirmer que $(1/2)m\dot{x}^2 + U(x) = E$ où E est l'énergie mécanique constante calculée à partir des conditions initiales. Le tracé sur un même graphe de la fonction U et de la fonction constante E permet de connaître les limitations du mouvement ; en effet l'énergie cinétique est par essence positive donc, dans le cas d'une fonction U à minimum unique (on parle alors de **puits de potentiel**), seuls sont accessibles les points tels que $E > U(x)$. Si de plus, un phénomène dissipatif entraîne une diminution lente de E , la droite représentative descendra progressivement, l'amplitude du mouvement diminuera jusqu'à échouer sur le point le plus bas de la courbe qui est donc une position d'équilibre puisque plus aucun mouvement ne sera possible (figure ci-dessous).



(b) Définition d'un potentiel thermodynamique

On appellera **potentiel thermodynamique** une fonction des paramètres d'état d'un système thermodynamique et éventuellement de paramètres extérieurs, qui se comporte un peu comme un potentiel mécanique, à savoir l'évolution dans le sens d'un potentiel décroissant jusqu'à un minimum qui sera état d'équilibre.

(c) Négentropie et évolution d'un système fermé en évolution adiabatique

Un système évolue de façon adiabatique s'il ne reçoit de l'extérieur aucune chaleur. Le second principe donne alors pour une transformation élémentaire $dS \geq 0$. Pour présenter ce résultat sous le formalisme d'un potentiel décroissant, on introduit le concept de **négentropie** $-S$ et alors $d(-S) \leq 0$. En intégrant entre un état 1 et un état 2, $(-S_2) - (-S_1) \leq 0$ ou $(-S_2) \leq (-S_1)$. Et il faut en conclure clairement que si $(-S)$ est minimum, plus aucune évolution n'est possible.

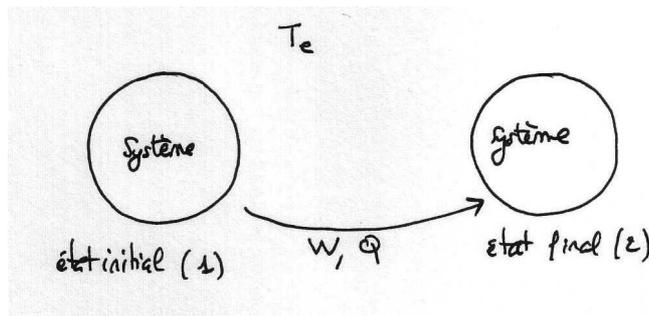
Pour une évolution adiabatique,
la négentropie ($-S$) est un potentiel thermodynamique.
($-S$) ne peut que diminuer.
Un minimum de ($-S$) est un état d'équilibre.

Cela dit, une isolation thermique n'est jamais parfaite ; elle ne fait que ralentir les échanges calorifiques et une évolution n'est en pratique adiabatique que pendant une durée assez longue mais finie, ce qui ôte l'intérêt à long terme de la négentropie.

2. Potentiels thermodynamiques des évolutions monothermes

(a) Condition d'évolution en évolution monotherme

L'évolution est **monotherme** si la température **extérieure** est uniforme et stationnaire, ce qui ne préjuge en rien de la température du système (on veillera bien à ne pas confondre avec **isotherme** qui signifie que la température du **système** est uniforme et stationnaire).



(b) Travail maximum récupérable

W est le travail reçu par le système de l'extérieur; le travail reçu par l'extérieur et qui pourrait être utilisé par l'activité humaine est donc $-W$. De ce qui précède, on voit que ce travail est borné supérieurement par la diminution¹ de F^* :

$$-W \leq F_1^* - F_2^*$$

$F_1^* - F_2^*$ s'appelle donc **travail maximum récupérable** et F^* porte bien son nom d'énergie utilisable ou récupérable.

Ex : Réaction chimique dans un réacteur fermé aux parois indéformables et au contact d'un thermostat.

(c) Cas d'un système évoluant sans travail : potentiel thermodynamique F^*

Envisageons maintenant le cas où l'évolution est **isochore** (c'est-à-dire à volume constant), sans autre échange mécanique que celui des forces de pression, alors $W = 0$ et $F_2^* - F_1^* \leq 0$, soit $F_2^* \leq F_1^*$ donc F^* se comporte en potentiel thermodynamique.

**Pour une évolution isochore monotherme
sans autre travail que celui de la pression,
l'énergie récupérable F^* est un potentiel thermodynamique.**
 $\Delta F^* \leq 0$
 **F^* ne peut que diminuer.
Un minimum de F^* est un état d'équilibre.**

1. Entre un état initial 1 et un état final 2, la variation d'une grandeur X est $X_2 - X_1$ et sa diminution est $X_1 - X_2$

(d) Remarque : entropie créée dans une transformation monotherme isochore

Réécrivons la démonstration, toujours sans autre échange mécanique que celui des forces de pression :

(e) Cas particulier d'un système en équilibre thermique avec un thermostat dans les états initial et final - Cas d'un système en évolution isotherme : énergie libre F

Supposons que le système soit en **équilibre thermique interne** (température uniforme) **et externe** à l'instant initial et à l'instant final (à ces moments-là la température du système et de l'extérieur sont égales : $T_1 = T_2 = T_e$).

Les conclusions précédentes sont également vérifiées pour une transformation **isotherme** où à chaque instant $T = T_e = C^{te}$,

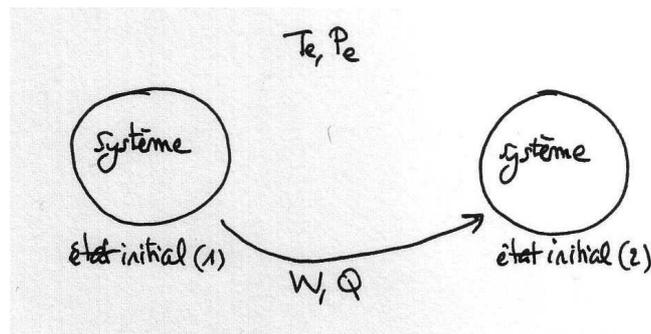
On retiendra, pour une transformation isochore sans autres travaux,

**Pour une évolution isochore, isotherme
sans autre travail que celui de la pression,
l'énergie libre F est un potentiel thermodynamique.**
 $\Delta F \leq 0$
 **F ne peut que diminuer.
Un minimum de F est un état d'équilibre.**

3. Potentiels thermodynamiques des évolutions monothermes et monobares

(a) Condition d'évolution en évolution monotherme et monobare

L'évolution est **monobare** si la pression **extérieure**, notée P_e , est uniforme et stationnaire, ce qui ne préjuge en rien de la pression du système (on veillera bien à ne pas confondre avec **isobare** qui signifie que la pression du **système** est uniforme et stationnaire).



(b) Travail maximum récupérable

W' est le travail (autre que celui des forces de pression) reçu par le système de l'extérieur ; le travail reçu par l'extérieur et qui pourrait être utilisé par l'activité humaine est donc $-W'$. De ce qui précède, on voit que ce travail est borné supérieurement par la diminution de G^* :

$$-W' \leq G_1^* - G_2^*$$

$G_1^* - G_2^*$ s'appelle donc **travail maximum récupérable** et G^* porte bien son nom d'enthalpie utilisable ou récupérable.

Ex : Pour fixer les idées, ce pourrait être l'énergie électrique maximale à état initial et état final donnés que délivre une pile en fonctionnement monotherme monobare, maximum correspondant bien sûr à un fonctionnement réversible, donc à une énergie libérée par un courant très faible pendant un temps très long. Tout développement ultérieur relève du cours de chimie.

On fera bien la distinction entre le cas où l'on cherche à récupérer du travail sous forme mécanique via les forces de pression et où l'on utilisera F^* et celui où l'on cherche à récupérer du travail sous une autre forme, par exemple électrique, et où l'on utilisera G^* .

(c) Cas d'un système évoluant de manière monobare sans travail autre que celui des forces de pression : potentiel thermodynamique G^*

Envisageons maintenant le cas où l'évolution se fait sans autre échange mécanique que celui des forces de pression, alors $W' = 0$ et $G_2^* - G_1^* \leq 0$, soit $G_2^* \leq G_1^*$ donc G^* se comporte en potentiel thermodynamique.

**Pour une évolution monotherme et monobare
sans autre travail que celui de la pression,
l'enthalpie récupérable G^* est un potentiel thermodynamique.**
 $\Delta G^* \leq 0$
 G^* ne peut que diminuer.
Un minimum de G^* est un état d'équilibre.

(d) Remarque : entropie créée dans une transformation monotherme monobare

Réécrivons la démonstration, toujours sans autre échange mécanique que celui des forces de pression :

- (e) Cas particulier d'un système en équilibre thermique et mécanique avec un thermostat et une atmosphère extérieure dans les états initial et final - Cas d'un système en évolution isotherme et isobare : enthalpie libre G

Supposons **en outre** que le système soit en **équilibre mécanique interne** (pression uniforme) **et externe** à l'instant initial et à l'instant final (à ces moments-là, la pression du système et de l'extérieur sont égales : $P_1 = P_2 = P_e$). On a toujours $T_1 = T_2 = T_e$.

Les conclusions précédentes sont également vérifiées pour une transformation **isotherme et isobare** où à chaque instant $T = T_e = C^{te}$ et $P = P_e = C^{te}$.

Et pour une transformation sans autres travaux,

Pour une évolution isobare et isotherme sans autre travail que celui de la pression, l'enthalpie libre G est un potentiel thermodynamique.
 $\Delta G \leq 0$
G ne peut que diminuer.
Un minimum de G est un état d'équilibre.

Remarque : n'oublions pas de voir que $G = U + PV - TS = H - TS = F + PV$

II. Energie et enthalpie libres, deux autres fonctions caractéristiques

1. Différentielles de U, H, F et G

- (a) Identités thermodynamiques

On part de

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev}$$

d'où

$$\boxed{dU = -PdV + TdS}$$

Ainsi U est une fonction des variables d'état S et V, on note $U(S, V)$.

On en déduit les autres expressions de l'identité thermodynamique :

$$dH = dU + d(PV) = -PdV + TdS + PdV + VdP = TdS + VdP \Rightarrow H(S, P)$$

(b) Notion de variables conjuguées

Deux **variables** sont **conjuguées** sur leur produit est une énergie. On parle de couple (X,Y) de variables conjuguées. L'une est **intensive** (X), tandis que l'autre est **extensive** (Y).

Ex : T (intensive) et S (extensive) sont conjuguées, P (intensive) et V (extensive) sont conjuguées.

De manière générale, la différentielle de l'énergie interne U s'écrit :

$$dU = \sum_i \varepsilon_i X_i dY_i$$

où les (X_i, Y_i) sont les couples de variables conjuguées et $\varepsilon = \pm 1$.

Ex : dans le cas où l'on doit tenir compte de la tension superficielle, on a $dU = TdS - PdV + \gamma dA$ avec γ la tension superficielle (force par unité de longueur) entre deux matériaux en contact, A, l'aire de ce contact.

(c) Grandeurs molaires ou massiques

Les identités thermodynamiques précédentes ont été introduites en raisonnant sur des systèmes fermés de taille quelconque, on peut bien entendu les ramener à l'unité de quantité de matière (grandeur molaire notée X_m) ou à l'unité de masse (grandeur massique, notée x).

On a alors pour les grandeurs molaires :

$$dU_m = TdS_m - PdV_m$$

$$dH_m = TdS_m + V_m dP$$

$$dF_m = -S_m dT - PdV_m$$

$$dG_m = -S_m dT + V_m dP$$

et pour les grandeurs massiques :

$$\begin{aligned} du &= Tds - Pdv \\ dh &= Tds + vdP \\ df &= -sdT - Pdv \\ dg &= -sdT + vdP \end{aligned}$$

2. Relations de Maxwell

Par définition, les différentielles de F , considérée comme fonction de V et T , et G , considérée comme fonction de P et T (ce qui suppose qu'on est dans le cas où P , V et T , liés par une équation d'état, suffisent à décrire le système), sont :

$$U(V, S) \Rightarrow dU = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV + \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS$$

$$H(P, S) \Rightarrow dH = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S dP + \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P dS$$

$$F(V, T) \Rightarrow dF = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT$$

$$G(P, T) \Rightarrow dG = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P dT$$

En identifiant avec les quatre identités thermodynamiques précédentes on obtient les relations suivantes :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V =$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P =$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V =$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P =$$

Sur l'exemple de la fonction G , montrons l'intérêt de ces **fonctions dites caractéristiques** : d'une part, pour le peu qu'on connaisse la fonction $G(P, T)$, la relation $\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V$ donne une relation entre P , V et T , donc donne l'**équation d'état**. D'autre part, $\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S$ donne $S(P, T)$.

3. Relations de Gibbs-Helmholtz

Reportons ces derniers résultats dans les définitions de U et H , on en déduit :

$$F = U - TS \Rightarrow U = F + TS = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

$$G = H - TS \Rightarrow H = G + TS = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P$$

ce qui permet de déduire $U(V,T)$ et $H(P,T)$ respectivement de $F(V,T)$ et $G(P,T)$.

On préfère en fait une reformulation plus compacte de ces résultats, en remarquant que :

et par un calcul analogue :

$$H = -T^2 \left. \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right|_P$$

Ces formules sont connues sous le nom de formules de **Gibbs-Helmholtz**.

En conclusion, $F(V,T)$ et $G(P,T)$ permettent de retrouver tout ce qui caractérise le fluide : son équation d'état, son énergie interne et son entropie et toutes les autres fonctions construites à partir de celles-ci. En ce sens, ce sont des **fonctions caractéristiques**.

Les fonctions $U(S,V)$ et $H(S,P)$ le sont aussi mais ces fonctions ont toutefois l'inconvénient d'utiliser l'entropie S plutôt que la température T comme variable.

4. Expressions de F et G pour un gaz parfait

(a) Expression de $F(T,V)$

En combinant l'équation d'état du gaz $P = P(T, V)$ et $\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -P$ et en intégrant par rapport à V à T constant, on obtient l'expression de $F(T,V)$.

Cas des gaz parfaits :

,

(b) Expression de $G(T,P)$

En combinant l'équation d'état du gaz $P = P(T, V)$ et $\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V$ et en intégrant par rapport à P à T constant, on obtient l'expression de $G(T,P)$.

Cas des gaz parfaits :

,

Remarque importante :

On retrouve ici l'expression du **potentiel chimique** d'un corps pur gazeux.

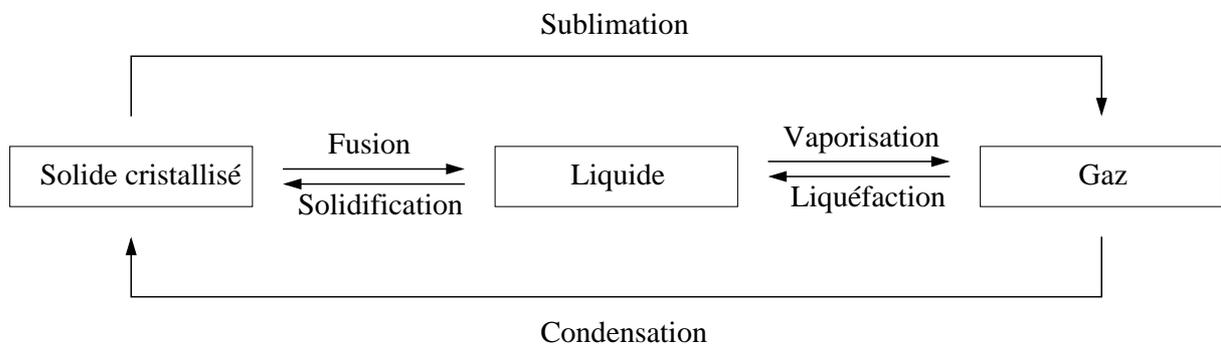
En effet, le potentiel du corps pur est défini par $\mu(T, P) = G_m(T, P)$.

Et pour un gaz parfait pur on a $\mu(T, P) = \mu^0(T) + nRT \ln \frac{P}{P_0}$.

III. Application aux équilibres diphasés

1. Changements d'état (Rappels)

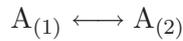
(a) Nomenclature



(b) Diagrammes de phase

(c) Enthalpie de changement d'état

A T fixé on souhaite réaliser le changement d'état d'un corps pur A de la phase 1 à la phase 2.



Ce changement d'état se fera à P constant.

L'échange thermique avec l'extérieur ne modifie ni P, ni T mais permet le passage d'une certaine masse du corps d'une phase à l'autre.

On appelle **enthalpie massique de changement d'état** ou **chaleur latente de changement d'état** d'un corps pur à la température T, $l(T)$, le transfert thermique reçue par unité de masse de corps pur pour passer de la phase 1 à la phase 2, de manière réversible à la température T.

$$l_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{Q_p}{m} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{m} = \Delta h_{1 \rightarrow 2}$$

$$l_{1 \rightarrow 2}(T) = \Delta h_{1 \rightarrow 2} = h_2(T, P) - h_1(T, P)$$

On utilise aussi l'enthalpie molaire de changement d'état :

$$L_{m1 \rightarrow 2}(T) = \Delta H_{m1 \rightarrow 2} = H_{m2}(T, P) - H_{m1}(T, P) = M l_{1 \rightarrow 2}(T)$$

L'usage veut que l'on utilise plutôt le sens endothermique des changements d'état pour les nommer :

changement d'état	sens endothermique	chaleur latente
S \longleftrightarrow L	fusion	$\Delta h_{S \rightarrow L} = l_{fus}$
L \longleftrightarrow V	vaporisation	$\Delta h_{L \rightarrow V} = l_{vap}$
S \longleftrightarrow V	sublimation	$\Delta h_{S \rightarrow V} = l_{sub}$

(d) Entropie de changement d'état

Si le changement de phase est **réversible**, la variation d'entropie de cette transformation rapportée à l'unité de masse, i.e. l'**entropie massique de changement d'état**, est simplement :

$$s_2(P, T) - s_1(P, T) = \Delta s_{1 \rightarrow 2} = s_e = \frac{q}{T} = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

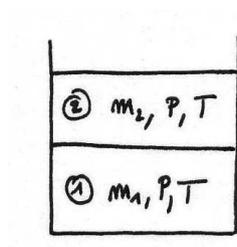
d'où

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2} = \frac{l_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

soit en molaire :

$$\Delta S_{m1 \rightarrow 2} = \frac{L_{m1 \rightarrow 2}}{T}$$

(e) Description d'un système diphasé



Considérons une masse m d'un corps pur en équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur qui fixe sa température et sa pression. Supposons en outre que le système s'est scindé en deux phases, notées 1 et 2.

Désignons par x la fraction massique de phase 2, de sorte que celle-ci ait une masse $m_2 = mx$ et la phase 1 une masse $m_1 = m(1 - x)$. Le volume du système, à P et T fixés, dépend de x de façon purement additive², le volume total est somme des volumes de chaque phase, ceux-ci étant par ailleurs proportionnels à la masse. On a donc, en introduisant les volumes massiques $v_1(P, T)$ et $v_2(P, T)$:

$$V = m_2 v_2(P, T) + m_1 v_1(P, T)$$

$$V = mxv_2(P, T) + m(1 - x)v_1(P, T)$$

On a le même genre de relation pour toutes les fonctions d'état, par exemple :

$$U = mxu_2(P, T) + m(1 - x)u_1(P, T)$$

et ainsi de suite pour H , S , F et G .

Exprimons maintenant la variation d'enthalpie pour ce système diphasé lors de son passage à un état monophasé, où seule la phase 1 est présente. Seule la masse m_2 a changé d'état, ainsi pour cette transformation $\Delta H = m_2 l_{1 \rightarrow 2}$.

2. Condition d'équilibre et d'évolution d'un système diphasé

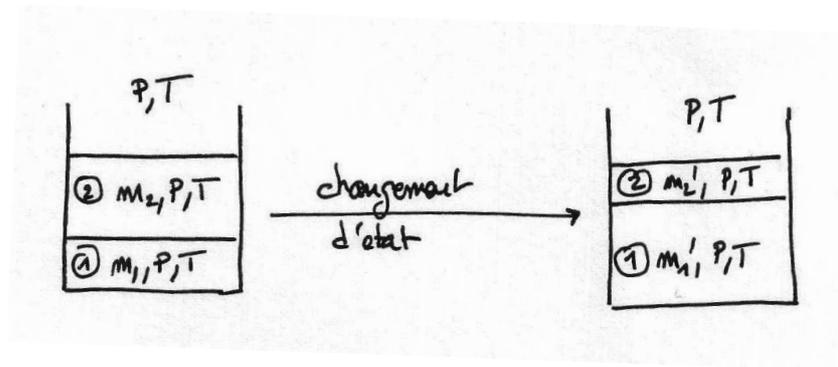
(a) Condition d'équilibre

L'enthalpie libre G est un potentiel thermodynamique pour une transformation isobare et isotherme d'un système fermé. Utilisons ce résultat pour caractériser l'équilibre du changement de phase d'un corps pur à la température T et sous la pression P .

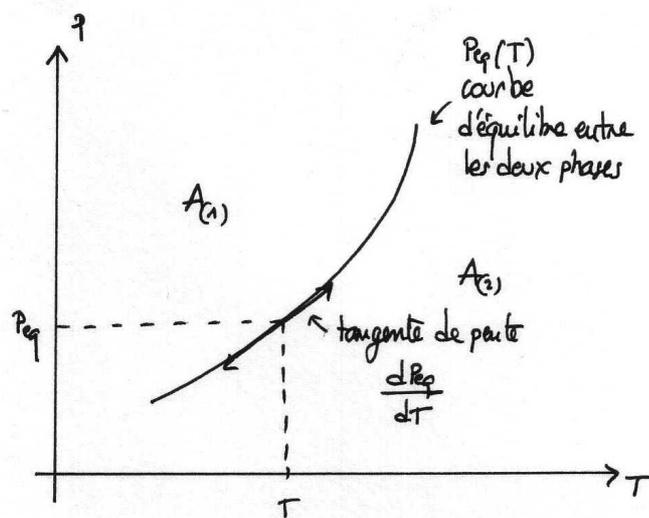
2. L'extensivité du volume et des autres grandeurs suivantes ne sont utilisables que pour deux phases non miscibles. Le lecteur se reportera à son cours de chimie pour étudier le cas des mélanges.

Considérons le système précédent, alors

$$G(T, P) = m_1 g_1(P, T) + m_2 g_2(P, T)$$



La pression P_{eq} dépend de la température comme l'illustre la figure suivante :



Remarque : L'équilibre entre trois phases est de même possible que s'il y a égalité entre les trois enthalpies libres massiques, ce qui donne deux relations indépendantes pour deux paramètres et fixe donc P et T de façon unique, il s'agit du point triple.

(b) Condition d'évolution

Lorsque les deux phases sont en présence pour un couple de valeur de T et de P qui ne vérifient pas la relation précédente, l'équilibre ne peut pas exister sous cette pression et à cette température : *l'une des deux phases disparaît totalement au profit de l'autre.*

Démontrons ce résultat.

3. Formule de Clapeyron

(a) Démonstration

La fonction qui, à la température T , associe la pression d'équilibre $P_{eq}(T)$ est la solution de $g_2(P_{eq}, T) = g_1(P_{eq}, T)$. Dérivons ou plutôt prenons la différentielle de cette relation, valable quelque soit T , on tire :

(b) Conséquences

Courbe de vaporisation :

La pression d'équilibre est appelé **pression de vapeur saturante** à la température T et $P_S(T)$ ou $P^*(T)$. La relation de Clapeyron donne

$$l_{vap} = T(v_v - v_l) \frac{dP_S}{dT}$$

$l_{vap} > 0$ et $v_v > v_l$ imposent que la pression de vapeur saturante soit une fonction croissante de la température.

Courbe de sublimation :

Dans ce cas, la relation de Clapeyron donne

$$l_{sub} = T(v_v - v_s) \frac{dP_{eq}}{dT}$$

De même $l_{sub} > 0$ et $v_v > v_s$ imposent que la pression de vapeur saturante soit une fonction croissante de la température.

Au point triple³ $l_{sub} = l_{fus} + l_{vap}$, or $l_{fus} > 0$ donc $l_{sub} > l_{vap}$, de plus $v_s \simeq v_l \ll v_v$ donc $v_v - v_s \simeq v_v - v_l \simeq v_v$, soit au final

$$\left. \frac{dP_{eq}}{dT} \right|_{sub} > \left. \frac{dP_{eq}}{dT} \right|_{vap} \quad \text{au point triple uniquement.}$$

On retiendra qu'au point triple la pente de la courbe de sublimation est plus élevée que celle de la courbe de vaporisation.

Courbe de fusion :

Dans ce cas, la relation de Clapeyron donne

$$l_{sub} = T(v_l - v_s) \frac{dP_{eq}}{dT}$$

On a bien $l_{sub} > 0$ mais le signe de $v_l - v_s$ dépend des corps purs :

- * en général $v_l > v_s \Rightarrow$ la pression d'équilibre solide-liquide est une fonction croissante de la température ;
- * pour l'eau et le bismuth $v_l < v_s \Rightarrow$ dans ce cas la pression d'équilibre solide-liquide est une fonction croissante de la température.

De plus $v_s \simeq v_l \Rightarrow |v_l - v_s| \ll 1 \Rightarrow \frac{dP_{eq}}{dT} \rightarrow +\infty$, la pente de la courbe de fusion est quasi-verticale.

(c) Exemple d'application

Considérons l'exemple de l'équilibre liquide-gaz ou solide-gaz et essayons d'être un peu plus quantitatif. La phase 2 correspond au gaz, tandis que la phase 1 correspond au liquide ou au solide.

On peut faire les approximations suivantes, valables tant qu'on est pas trop près du point critique :

- * le volume massique de la phase condensée est négligeable devant celui du gaz, donc $v_2 - v_1 \simeq v_2$;
- * le gaz se comporte comme un gaz parfait, donc $P_{eq}V = (m/M)RT$ et $v_2 = V/m = (RT/MP_{eq})$;
- * $l_{1 \rightarrow 2}$ est fonction affine décroissante de T , qu'on note $A - BT$

3. Au point triple de température T_T , les trois phases sont au contact et en changement d'état, écrivons le passage d'une masse m de

$$\begin{array}{ll} \text{V à S} & \Delta h_{V \rightarrow S} = -ml_{sub} \\ \text{S à L} & \Delta h_{S \rightarrow L} = +ml_{fus} \\ \text{L à V} & \Delta h_{L \rightarrow V} = +ml_{vap} \end{array}$$

$$\Delta h_{V \rightarrow S} + \Delta h_{S \rightarrow L} + \Delta h_{L \rightarrow V} = 0 \Rightarrow l_{sub}(T_T) = l_{fus}(T_T) + l_{vap}(T_T)$$

La formule de Clapeyron devient :

$$A - BT = \frac{RT^2}{MP_{eq}} \frac{dP_{eq}}{dT}$$

soit

$$\frac{dP_{eq}}{P_{eq}} = \frac{M}{RT^2} (A - BT) dT$$

et, en intégrant

$$\ln(P_{eq}) = -\frac{MA}{RT} - \frac{MB}{R} \ln(T) + C$$

où C est une constante. Curieusement, cette formule, dite formule de Dupré dont l'établissement repose sur des hypothèses valables loin du point critique, donne un bon accord avec l'expérience du point triple au point critique car les erreurs commises en s'en approchant se compensent.