

## RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

### I Les concepts de la thermodynamique

#### I.1 Notion de système

##### a) Définitions

Un **système** est un ensemble de corps délimités par une surface fermée ou enveloppe. Ce qui n'appartient pas au système est le milieu extérieur. Dans tous les cas, il est important, avant de faire un raisonnement thermodynamique de définir le système sur lequel il va s'appliquer.

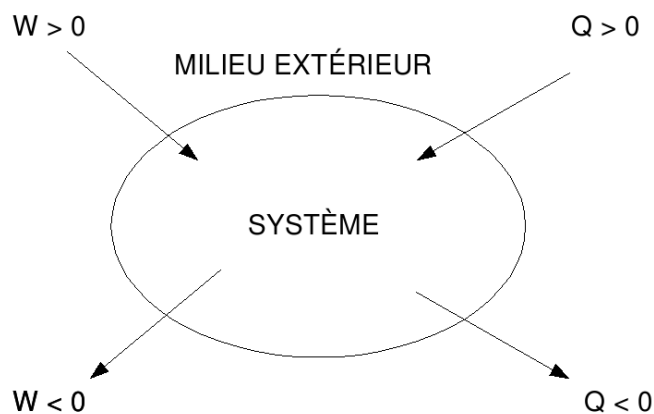
Un système peut réaliser des échanges avec le milieu extérieur, sous la forme de transfert d'énergie thermique ou chaleur ( $Q$ ), de travail ( $W$ ), ou de matière. On distinguera notamment les cas suivants :

- système ouvert : tous les types d'échange sont possibles.
- système fermé : système n'échangeant avec le milieu extérieur que de l'énergie et de la chaleur, mais pas de matière.
- système thermiquement isolé : le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.
- système isolé : il n'y a pas d'échange entre le système et le milieu extérieur. Notamment, on a  $W = Q = 0$ .

##### b) Conventions algébriques

Lors d'un échange avec le milieu extérieur, le système peut soit donner, soit recevoir. Par convention, lorsque le système reçoit, la quantité est comptée positivement pour le système. Ainsi, on a :

- $Q > 0$  : la chaleur pénètre dans le système (processus endothermique).
- $Q < 0$  : le système cède de la chaleur au milieu extérieur (processus exothermique).
- $W > 0$  : le système reçoit un travail (système récepteur).
- $W < 0$  : le système fournit un travail (système moteur).



#### I.2 Variables et fonctions d'état

##### a) Variables d'état

Un système est caractérisé par la donnée de grandeurs qui définissent l'état macroscopique du système. Ces grandeurs sont appelées **variables d'état**. Une relation mathématique qui relie des variables d'état est appelée **équation d'état**.

Le volume  $V$ , la pression  $P$ , la température  $T$  sont des variables d'état. La loi des gaz parfaits ( $PV = nRT$ ) est une équation d'état.

Un système physico-chimique est défini par la connaissance de toutes les variables d'état<sup>1</sup>. Ces variables sont des variables physiques ( $P$ ,  $T$ ,  $V$ ) et des variables chimiques fixant la composition du système (les quantités de matière de chacune des espèces). On distingue deux types de variables :

- **variables extensives** : variables proportionnelles à la quantité de matière, définies pour l'ensemble du système. Le nombre de moles et le volume par exemple sont des variables extensives.
- **variables intensives** : variables indépendantes de la quantité de matière, définies en chaque point du système. La pression et la température sont des variables intensives.

On définit une **phase** (liquide, solide, gaz) lorsque, dans tout ou partie d'un système les grandeurs intensives (température, pression, concentration,...) sont constantes.

## b) Fonctions d'état

Les **fonctions d'état** sont des grandeurs extensives qui ne dépendent que des variables d'état. Leur valeur ne dépend donc pas des transformations antérieures. De même, la variation de ces fonctions d'état lors d'une transformation est indépendante du chemin suivi.

l'énergie interne  $U$ , l'enthalpie  $H$ , l'entropie  $S$ , l'énergie libre  $F$ , l'enthalpie libre  $G$  sont toutes des fonctions d'état.

La variation d'une variable ou d'une fonction d'état  $Z$  au cours d'une transformation est la somme d'un terme d'échange ( $\delta_e Z$ ) avec le milieu extérieur et d'un terme de création interne ( $\delta_i Z$ ) :

$$dZ = \delta_e Z + \delta_i Z$$

$\delta_e Z$  et  $\delta_i Z$  ne sont pas des fonctions d'état et dépendent du chemin suivi, au contraire de  $dZ$ . S'il n'y a pas de création ( $\delta_i Z = 0$ ),  $Z$  est dite conservative.

Les fonctions d'état ont la propriété d'être des différentielles totales exactes. Ceci se traduit mathématiquement, pour une fonction  $f(x, y, z)$  dépendant des variables  $x$ ,  $y$ , et  $z$  par la relation suivante :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

Par exemple, pour l'énergie interne d'un système  $U(S, V, n_i)$  :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S,V,n_i \neq n_j} dn_j$$

## II Les principes de la thermodynamique

Dans ce chapitre, on considère uniquement des systèmes fermés.

### II.1 Le premier principe de la thermodynamique

#### a) Énoncé

Un système thermodynamique est constitué de particules qui interagissent entre elles et sont en mouvement. La somme de l'énergie potentielle résultante et des énergies cinétiques est l'**énergie interne** du système, notée  $U$ . L'énergie interne est une fonction d'état extensive.

Lors de l'évolution du système entre deux états d'équilibre, la variation de l'énergie interne est la somme du travail et du transfert d'énergie thermique reçus du milieu extérieur :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

1. En réalité, un petit nombre de variables suffit, les autres pouvant être déduites par des relations mathématiques. Le nombre de variables minimum dont il faut connaître la valeur pour caractériser le système est appelée la variance.

**b) Remarques**

- Le travail  $W$  et le transfert de chaleur  $Q$  ne sont pas des fonctions d'état (leur valeur dépend du chemin suivi lors de la transformation), mais  $U$  est une fonction d'état.
- L'énergie interne est conservative :  $dU = \delta_e U + \delta_i U$  avec  $\delta_i U = 0$ .
- Pour un système isolé,  $dU = 0$  : l'énergie interne est constante (vrai notamment pour l'univers).

**c) Travail des forces de pression**

Le travail des forces de pressions exercées par le milieu extérieur s'exprime simplement :

$$\delta W = -P_{ext} dV$$

où  $P_{ext}$  est la pression imposée par le milieu extérieur.

Dans le cas d'un système constamment en équilibre mécanique avec le milieu extérieur, il y a égalité de la pression extérieure avec la pression du système ( $P = P_{ext}$ ). On peut donc souvent écrire :

$$\delta W = -PdV$$

**II.2 Le second principe de la thermodynamique**

Contrairement au premier principe de la thermodynamique qui est un principe de conservation, le second principe est un principe d'évolution.

**a) Énoncé**

Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive dite entropie et notée  $S$ . Lors d'une évolution, la variation de l'entropie est donnée par :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

Le terme d'échange est donné par :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Le terme de création interne d'entropie est toujours positif :

$$\delta_i S \geq 0$$

**b) Conséquences**

Pour un système isolé thermiquement ( $\delta Q = 0$ ), l'entropie ne peut qu'augmenter. En effet, le terme d'échange  $\delta_e S$  est alors nul et la variation de l'entropie est uniquement due au terme de création  $\delta_i S$  qui est positif. L'entropie  $S$  n'est donc pas une grandeur conservative.

Une transformation réversible est une transformation au cours de laquelle le système est toujours en équilibre avec le milieu extérieur. Dans ce cas, on a  $\delta_i S = 0$ . La variation d'entropie se réduit donc au terme d'échange. On peut alors écrire :

$$dS = \delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$$

Par ailleurs, on a également équilibre mécanique lors d'une transformation réversible. Le travail des forces de pression peut donc s'écrire :

$$\delta W = -TdV$$

### c) Énergie libre et enthalpie libre

Considérons un système en équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur ( $T = T_{ext}$  et  $P = P_{ext}$ ). Le travail  $\delta W$  peut être décomposé entre le travail des forces pressantes  $\delta W_P = -PdV$  et les autres formes de travail  $\delta W'$ . L'application des deux premiers principes de la thermodynamique donne :

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta W_P + \delta W' + \delta Q \quad (\text{Premier principe})$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta_i S \quad (\text{Second principe})$$

En remplaçant  $\delta Q$  par son expression en fonction de  $dS$ , on obtient :

$$-T\delta_i S = dU - TdS + PdV - \delta W'$$

On va alors distinguer deux cas :

1. Volume constant ( $dV = 0$ ) :

On définit l'énergie libre  $F = U - TS$ , et on a alors :  $dF \leq \delta W'$ .

Pour une évolution spontanée,  $\delta W' \leq 0$ , donc :  $dF \leq 0$

2. Pression constante :

On définit l'enthalpie libre  $G = U - TS + PV = H - TS$ , et on a alors :  $dG \leq \delta W'$ .

Pour une évolution spontanée,  $\delta W' \leq 0$ , donc :  $dG \leq 0$

Ces deux fonctions permettent donc de déterminer l'évolution d'un système soumis à une transformation dans le cas où seules les forces pressantes travaillent :

- à volume et température constants,  $F$  diminue.
- à pression et température constantes,  $G$  diminue.

L'enthalpie libre est donc une fonction d'importance capitale en chimie, puisque la plupart du temps, on se place dans des conditions de pression constante, et que la connaissance de  $G$  nous permet de déterminer l'évolution du système ainsi que les conditions d'équilibre (lorsque  $G$  est constante et minimale).

### d) Différentielles des fonctions d'état

Si seule la pression travaille au cours d'une transformation réversible ( $\delta_i S = 0$ ) sans réaction chimique dans un système fermé, on a :

$$\delta W = -PdV \quad \text{et} \quad \delta Q = TdS$$

L'application du premier principe permet alors de déterminer les différentielles de l'énergie interne, l'enthalpie, l'énergie libre, et l'enthalpie libre :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV & dH &= TdS + VdP \\ dF &= -SdT - PdV & dG &= -SdT + VdP \end{aligned}$$

Toutes ces fonctions étant des fonctions d'état, leur variation ne dépend pas du chemin suivi. Ces expressions restent donc valables même dans le cas de transformations non réversibles.

## III Le potentiel chimique

Dans ce chapitre, on considère que les quantités de matière des constituants chimiques peuvent varier dans chacune des phases du système. Cette variation peut provenir :

- d'une réaction chimique.
- de l'échange de constituants entre les différentes phases du système.

On s'intéresse ici au comportement d'une seule des phases du système, dans laquelle la quantité de matière du composé  $i$  est notée  $n_i$ .

### III.1 Grandeurs molaires partielles

#### a) Grandeur molaire pour un corps pur

Soit un corps pur et  $Z(T, P, n)$  une grandeur extensive qui le caractérise (par exemple le volume  $V$ , ou la quantité de matière  $n$ ). La grandeur molaire  $\bar{Z}$  (ou  $Z_m$ ) associée à  $Z$  représente la valeur prise par  $Z$  pour une mole de corps pur. La traduction mathématique est la suivante :

$$\bar{Z}(T, P) = \left( \frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{P, T}$$

volume molaire d'un gaz parfait.

Il s'obtient à partir de la loi des gaz parfaits :  $\bar{V} = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P, T} = \frac{RT}{P}$

#### b) Grandeur molaire partielle

Dans un mélange, la grandeur  $Z$  dépend non plus d'une seule quantité de matière, mais de plusieurs quantités :  $Z(P, T, n_i)$ . La grandeur molaire partielle associée à  $Z$  par rapport au constituant  $j$  est alors définie par :

$$\bar{Z}_j(T, P, n_i) = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_k \neq n_j}$$

#### c) Expression d'une grandeur extensive

Pour une grandeur extensive  $Z$ , on peut écrire :

$$Z(T, P, \lambda n_i) = \lambda Z(T, P, n_i)$$

Mathématiquement, on dit que  $Z$  est une fonction homogène de degré 1 des quantités de matière  $n_i$ . Le théorème d'Euler<sup>2</sup> implique :

$$Z(T, P, n_i) = \sum_j n_j \bar{Z}_j(T, P, n_i) = \sum_j n_j \left( \frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_k \neq n_j}$$

Le volume  $V$  au sein d'une phase par exemple s'écrit :

$$V(T, P, n_i) = \sum_j n_j \bar{V}_j$$

### III.2 Potentiel chimique

#### a) Définition

Par définition, le potentiel chimique d'un constituant  $j$  est l'enthalpie libre molaire partielle par rapport à  $j$  :

$$\mu_j(T, P, n_i) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_k \neq n_j}$$

On peut donc écrire les relations suivantes :

$$G(T, P, n_i) = \sum_j \mu_j n_j = G(\mu_i, n_i)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_j \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_k \neq n_j} dn_j = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dn_j$$

2. Une fonction mathématique  $f(x_i, y_j)$  est homogène de degré  $p$  par rapport aux variables  $y_j$  si on peut écrire :

$$f(x_i, \lambda y_j) = \lambda^p f(x_i, y_j)$$

Pour toute fonction homogène de degré  $p$ , on a :

$$\sum_k y_k \left( \frac{\partial f}{\partial y_k} \right)_{x_i, y_l \neq y_k} = pf(x_i, y_j)$$

Cette équation est le théorème d'Euler qui s'obtient en calculant la dérivée de  $f(x_i, \lambda y_j)$  par rapport à  $\lambda$ , et en utilisant la définition d'une fonction homogène.

### b) Relation de Gibbs-Duhem

En différenciant l'expression  $G(\mu_i, n_i) = \sum_j \mu_j n_j$ , on obtient :

$$dG = \sum_j \mu_j dn_j + \sum_j n_j d\mu_j$$

En égalant ce résultat obtenu avec la différentielle totale exacte de  $G$  (voir paragraphe précédent), on obtient la relation de Gibbs-Duhem :

$$\sum_j n_j d\mu_j = -SdT + VdP$$

Cette relation permet de déterminer le potentiel chimique d'une espèce dans un mélange, en remarquant que, à pression  $P$  et température  $T$  constantes, elle devient :

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0$$

## III.3 Expressions du potentiel chimique

### a) Principe

L'obtention de l'expression du potentiel chimique d'une espèce se fait traditionnellement en intégrant l'équation :

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \bar{V}_i$$

L'expression du volume molaire  $\bar{V}_i$  dépend de l'état dans lequel se trouve le constituant  $i$  (gaz, solide, pur ou en mélange, etc).

### b) Activité et coefficient d'activité

En première approximation, on peut écrire le potentiel chimique d'un constituant  $i$  sous la forme :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^{ref} + RT \ln(a_i)$$

$\mu_i^{ref}$  est un potentiel chimique de référence, qui correspond au potentiel chimique quand  $i$  est dans son état de référence (à définir selon la nature du constituant).  $a_i$  est l'activité du constituant  $i$ , nombre sans dimension dont l'expression dépend de l'état physico-chimique de  $i$ . Elle s'exprime selon :

$$a_i = \frac{X_i}{X^{ref}}$$

$X_i$  est la variable intensive utilisée pour caractériser la proportion de l'espèce  $i$  (la pression partielle dans le cas de gaz, la concentration ou la molalité pour les solutés,...) et  $X^{ref}$  la valeur de  $X_i$  dans les conditions de référence. Dans le cas de mélanges non idéaux, on introduit un coefficient d'activité  $\gamma_i$  qui mesure l'écart à l'idéalité (comme le coefficient de fugacité dans le cas d'un gaz réel), et on écrit :

$$a_i = \gamma_i \frac{X_i}{X^{ref}}$$

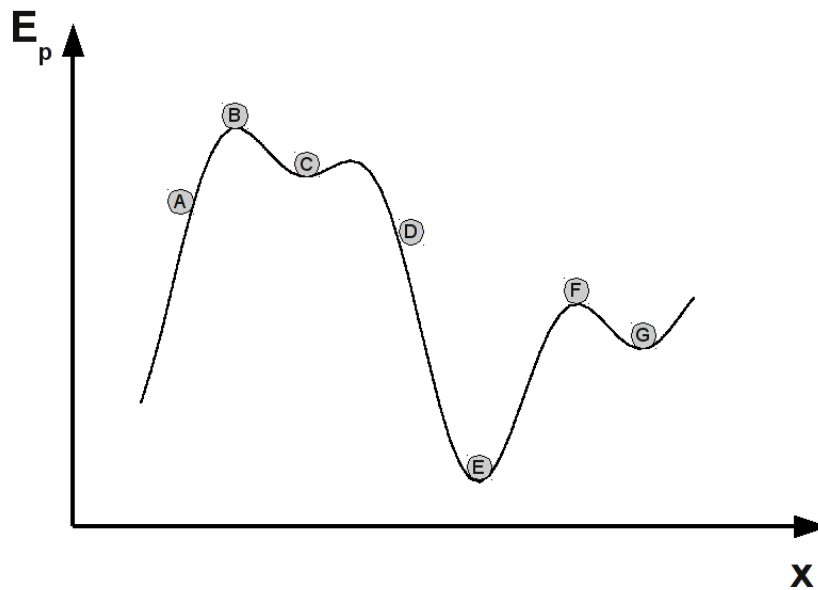
Nature du constituant	Activité	État de référence
Gaz parfait (pur ou en mélange)	$a_i = \frac{P_i}{P^0}$	gaz parfait à $P^0$ et à la température $T$
Liquide ou solide pur	$a_i = 1$	liquide ou solide pur à $P^0$ et à la température $T$
Solvant	$a_i = 1$	constituant liquide pur
Soluté (très dilué)	$a_i = \frac{C_i}{C^0}$	constituant infiniment dilué à $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

## IV Notion d'équilibre thermodynamique

Un système est dans un état d'équilibre quand l'ensemble des variables qui le définissent sont constantes. En d'autres termes, on n'observe aucune évolution spontanée du système.

### IV.1 Approche qualitative

Afin d'aborder qualitativement la notion d'équilibre, on peut se représenter une bille qui se déplace le long d'une coordonnée  $x$  en suivant un relief. Ce relief est repéré par une grandeur nommée  $E_p$ , pour énergie potentielle. On dépose la bille, sans vitesse initiale, en différents points du relief (points A à G), et on observe l'évolution du système.



Deux situations peuvent se produire :

- Le système évolue spontanément : on est dans un **état hors équilibre**. C'est le cas des points A et D : la bille va rouler vers le bas de la pente.
- Le système n'évolue pas : on est dans un **état d'équilibre** (tous les autres points).

Parmi les états d'équilibre, on peut définir encore trois situations différentes. Pour les distinguer, on imagine qu'on perturbe un peu le système (on pousse très légèrement la bille). On a alors deux comportements distincts :

- L'équilibre est **instable** : le système évolue spontanément vers un état d'équilibre qui n'est pas l'état initial. Les équilibres instables correspondent à un maximum du relief (de l'énergie potentielle) : c'est le cas des points B et F.
- L'équilibre est **stable** : le système retourne dans son état initial dès que la perturbation cesse. Les équilibres stables correspondent à un minimum du relief (de l'énergie potentielle) : c'est le cas des points C, E et G. Parmi ces états d'équilibre stables, il y a un état particulier, qui correspond au point le plus bas du relief : c'est l'**état d'équilibre** du système (point E). Tous les autres états d'équilibre sont dits **métastables**. Les systèmes métastables ont tendance à vouloir évoluer vers l'état d'équilibre, mais la vitesse d'évolution dépend de la hauteur des barrières à franchir et peut être infiniment lente.

### IV.2 Les potentiels thermodynamiques

En thermodynamique, certaines fonctions d'état jouent le rôle de l'énergie potentielle mécanique. Ces fonctions s'appellent **potentiels thermodynamiques**. La nature du potentiel thermodynamique d'un système dépend des conditions extérieures. Le potentiel thermodynamique  $\Psi$  d'un système possède les mêmes caractéristiques que l'énergie potentielle mécanique :

- le potentiel est minimum à l'équilibre :  $d\Psi = 0$

- lors d'une transformation **spontanée** du système, le potentiel diminue :  $d\Psi \leq 0$

Le second principe de la thermodynamique nous permet de trouver les potentiels thermodynamiques adaptés aux conditions d'évolution du système. Le tableau ci-dessous regroupe les principaux potentiels thermodynamiques utilisés dans le cas où les quantités de matière des différents constituants sont constantes :

Conditions d'évolution	Potentiel thermodynamique $\Psi$	Différentielle $d\Psi$
système isolé	Opposé de l'entropie $-S$	$dS = \frac{1}{T} (dU + PdV - \sum_i \mu_i dn_i)$
$S$ et $V$ constants	Énergie interne $U$	$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$
$S$ et $P$ constants	Enthalpie $H$	$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$
$T$ et $V$ constants	Énergie libre $F$	$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$
$T$ et $P$ constants	Enthalpie libre $G$	$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

### IV.3 Caractérisation de l'équilibre thermodynamique entre deux systèmes

#### a) Définition générale

Deux systèmes sont à l'équilibre thermodynamique quand il y a à la fois :

- équilibre thermique : les échanges de chaleur sont nuls ( $\delta Q = 0$ ), ce qui implique l'égalité des températures.
- équilibre mécanique : la somme des travaux des forces appliqués à chaque système est nulle ( $\delta W = 0$ ), ce qui implique notamment l'égalité des pressions (lorsqu'on néglige les interfaces).
- équilibre chimique : il n'y a pas de variation de quantité de matière des constituants au sein de chaque système ( $\forall i, dn_i = 0$ ), ce qui implique l'égalité des potentiels chimiques dans le cas d'un système ouvert.

Lorsqu'on parle d'un système à l'équilibre. On exprime implicitement qu'il est à l'équilibre avec le milieu extérieur ou qu'il est isolé. S'il est en équilibre avec le milieu extérieur, alors sa température et sa pression sont les mêmes que celles du milieu extérieur ( $T = T_{ext}$  et  $P = P_{ext}$ ). De plus, cela signifie qu'il n'y a pas de variation des quantités de matière des constituants au sein du système (soit le système est fermé, soit les flux d'entrée et de sortie de matière sont égaux).

#### b) Équilibre au sein d'un système multiphasé

On considère un système constitué de plusieurs phases en équilibre avec le milieu extérieur. Cette condition d'équilibre avec le milieu extérieur permet d'écrire, pour le système complet :

- Le volume est constant :  $dV = 0$
- Il n'y a pas d'échange de chaleur ( $\delta Q = 0$ ) et le travail des forces agissant sur le système est nul ( $\delta W = 0$ ), donc d'après le premier principe :  $dU = 0$
- Il n'y a pas de création d'entropie ni de transfert de chaleur donc d'après le second principe :  $dS = 0$
- La quantité de chacun des constituants est constante :  $\forall i, dn_i = 0$

Pour simplifier, on suppose que le système ne comporte que deux phases (mais la démonstration est généralisable)  $\alpha$  et  $\beta$  et  $N$  constituants. On suppose qu'il n'y a pas de réaction chimique, que les deux phases sont en équilibre, et on néglige l'interface.



L'énergie interne est une grandeur extensive, donc l'énergie interne du système entier s'écrit (en négligeant les interfaces) :

$$U = U^\alpha + U^\beta$$

En différenciant, on obtient :

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta = \left( T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^N \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \right) + \left( T^\beta dS^\beta - P^\beta dV^\beta + \sum_{i=1}^N \mu_i^\beta dn_i^\beta \right)$$

Les conditions de l'équilibre du système entier avec le milieu extérieur s'écrivent :

$$\begin{aligned} dU = dU^\alpha + dU^\beta &= 0 & dS = dS^\alpha + dS^\beta &= 0 \\ dV = dV^\alpha + dV^\beta &= 0 & \forall i, dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta &= 0 \end{aligned}$$

En remplaçant dans l'expression de  $dU$ , on obtient :

$$\left( T^\alpha - T^\beta \right) dS^\alpha - \left( P^\alpha - P^\beta \right) dV^\alpha + \sum_i \left( \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta \right) dn_i^\alpha = 0$$

Les variables  $dS^\alpha$ ,  $dV^\alpha$  et  $dn_i^\alpha$  étant indépendantes, cette égalité est vérifiée si et seulement si on a simultanément :

- $T^\alpha = T^\beta$  : condition d'équilibre thermique
- $P^\alpha = P^\beta$  : condition d'équilibre mécanique
- $\forall i, \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$  : condition d'équilibre chimique

Cette démonstration se généralise et on retient que, dans un système à l'équilibre thermodynamique, lorsqu'on néglige les interfaces :

- la température est homogène (égale dans toutes les phases)
- la pression est homogène (égale dans toutes les phases)
- le potentiel chimique de chaque constituant est le même dans toutes les phases.

#### IV.4 Équilibre de changement d'état - Transition de phase

On considère un système physico-chimique fermé composé de  $N$  constituants répartis dans  $\varphi$  phases. Le système est à l'équilibre, donc la température et la pression sont uniformes dans toutes les phases.

##### a) Variance du système

Pour définir l'état du système, il suffit de connaître l'ensemble des variables intensives : la température  $T$ , la pression  $P$ , et les fractions molaires  $x_i^\alpha$  des constituants dans chaque phase. Le nombre de ces variables est :

$$X = 2 + \varphi \times N$$

Cependant, il existe des relations entre ces grandeurs intensives :

- dans chacune des phases, la somme des fractions molaires vaut 1 :

$$\forall \alpha, \sum_{i=1}^N x_i^\alpha = 1 \quad (\varphi \text{ relations})$$

- l'équilibre chimique impose que le potentiel chimique de chaque constituant est le même dans chaque phase :

$$\forall i \text{ et } \forall (\alpha, \beta), \mu_i^\alpha(T, P, x_i^\alpha) = \mu_i^\beta(T, P, x_i^\beta) \quad (N(\varphi - 1) \text{ relations})$$

Le nombre de relations imposées entre ces variables est donc :

$$Y = (N + 1)\varphi - N$$

Au final, sachant le système en équilibre, le nombre de variables intensives indépendantes est :

$$\mathcal{V} = X - Y = 2 + N - \varphi$$

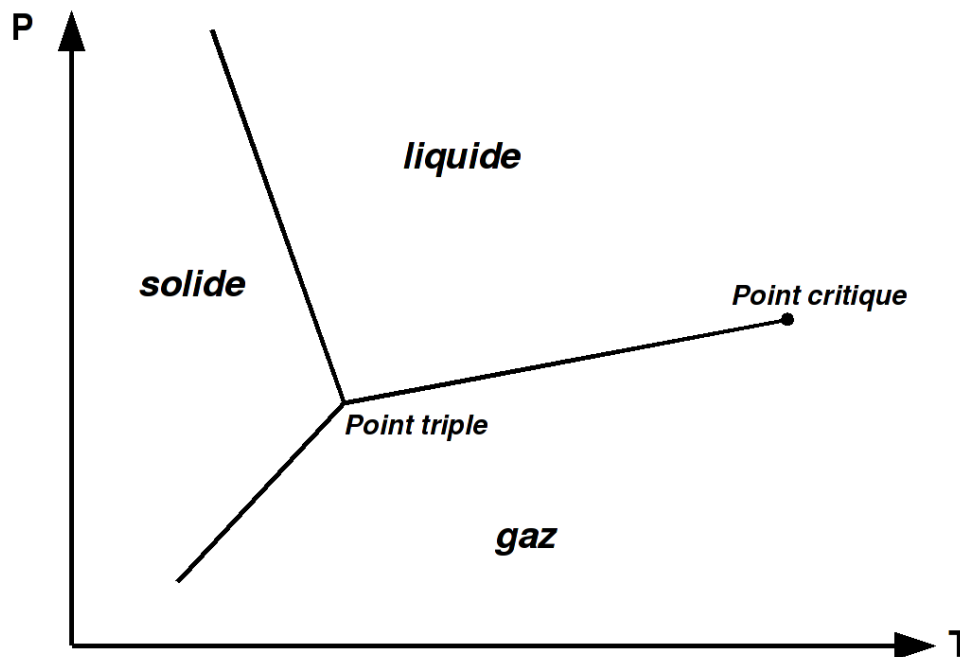
$\mathcal{V}$  est la variance du système. Elle est égale au nombre de variables intensives qui peuvent varier en laissant le système à l'équilibre. L'équation qui permet de calculer  $\mathcal{V}$  est appelée règle des phases de Gibbs.

### b) Changement d'état d'un corps pur

Pour un corps pur, on a  $N = 1$ , donc la variance vaut  $\mathcal{V} = 3 - \varphi$ . Trois cas peuvent alors se présenter :

- Il n'y a qu'une seule phase : le système est alors divariant et on peut fixer arbitrairement  $P$  et  $T$ .
- Il y a deux phases : le système est monovariant. Si on fixe la pression, alors la température est fixée (et inversement).
- Il y a trois phases : la variance est nulle et il ne peut exister qu'un seul jeu de température et de pression autorisé pour l'équilibre.

On peut alors tracer un diagramme des phases d'équilibre du système comme présenté sur la figure ci-dessous dans le cas de l'eau. Il y a équilibre entre deux phases le long de lignes d'équilibre. Il n'existe qu'un point pour lequel il y a équilibre entre les trois phases (point triple).



### c) Pression de vapeur saturante

L'utilisation du diagramme de phase peut être trompeuse lorsqu'on étudie un liquide ou un solide dans une atmosphère à une pression  $P$  et à une température  $T$ . En effet, on aurait tendance à dire que la vapeur ne peut exister que si  $T > T_{eb}(P)$  (cas d'un liquide) ou  $T > T_{sub}(P)$  (cas d'un solide). Or l'expérience courante montre que ce n'est pas le cas : une flaque d'eau s'évapore même si  $T < T_{eb}$  à la pression atmosphérique. L'erreur faite ci-dessus provient du fait que la pression lue sur le diagramme de phase est la pression de la vapeur du constituant, qui n'est égale à la pression totale que dans le cas d'un corps pur.

En réalité, dès qu'il existe un espace libre au-dessus d'un liquide ou d'un solide, cet espace est occupé par une quantité plus ou moins grande de la vapeur correspondante. Cette quantité est telle que la pression partielle de la vapeur du constituant est égale à la pression d'équilibre liquide/vapeur ou solide/vapeur lue sur le diagramme de phase à la température fixée. Cette pression est appelée **pression de vapeur saturante** ou **tension de vapeur**.