

ENTHALPIE LIBRE ET CHANGEMENTS D'ETAT

I. Système évoluant de manière monotherme et monobare

Soit T_0 et P_0 la température et la pression du milieu extérieur.

Si le système est en équilibre thermique et mécanique dans l'état initial et dans l'état final, la fonction $G = U + PV - TS$ ne peut que décroître lors d'une évolution spontanée du système ; elle est minimale à l'équilibre :

$$P_i = P_f = P_0 \text{ et } T_i = T_f = T_0$$

- $\Delta G < 0$ et G minimale à l'équilibre
- $\Delta H = Q_P$

II. Propriétés de la fonction G

$$dG = -SdT + VdP$$

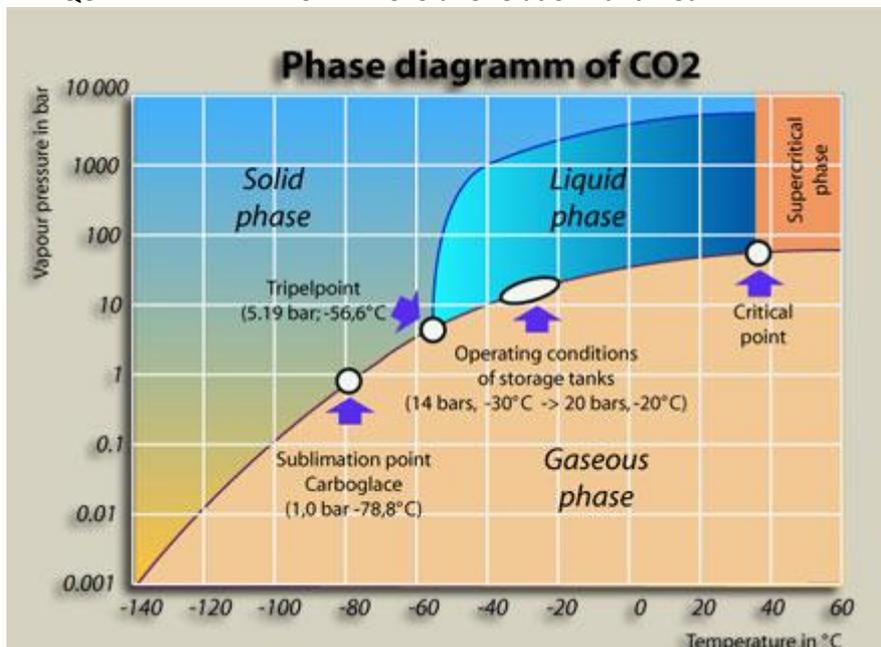
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

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

III. Transition de phase du corps pur

A. Rappels

- Le diagramme expérimental P(T) tracé pour un corps pur illustre le fait qu'il existe A L'EQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES une relation liant P et T :



Sur chaque courbe d'équilibre – états d'équilibre diphasés - la pression est fixée si la température est fixée : La VARIANCE du système vaut 1.

Dans les domaines monophasés pression et température varient indépendamment : la VARIANCE du système vaut 2.

- La chaleur latente de changement d'état ou enthalpie de changement d'état, à T sous P, est, pour la vaporisation par exemple :

$$l_{\text{vap}}(T) = h_{\text{vap}}(T, P) - h_{\text{liq}}(T, P)$$

B. Condition d'équilibre

- Pour un corps pur sous deux phases, la condition d'équilibre s'écrit (pour l'équilibre liq/vap par exemple) : $g_{liq}(T, P) = g_{vap}(T, P)$, où $g(T, P)$ est l'enthalpie libre massique du corps pur considéré à T sous P.
- Cette condition peut s'écrire en utilisant l'enthalpie libre molaire ou POTENTIEL CHIMIQUE du corps pur considéré :

$$\mu_{liq}^*(T, P) = \mu_{vap}^*(T, P)$$

Cette relation impose donc un lien entre la pression et la température qui constitue la justification théorique de l'existence d'une courbe d'équilibre P(T).

R : Au point triple la condition s'écrit : $\mu_{liq}^*(T, P) = \mu_{vap}^*(T, P) = \mu_{sol}^*(T, P)$ et la variance est nulle.

- L'entropie massique de changement d'état à la température T est :

$$\Delta s = \frac{l_v(T)}{T}$$

C. Condition d'évolution

Pour un corps pur sous deux phases hors d'équilibre, la condition d'évolution s'écrit :

- Si $\mu_{liq}^*(T, P) > \mu_{vap}^*(T, P)$ le liquide se transforme en vapeur.
Si $\mu_{liq}^*(T, P) < \mu_{vap}^*(T, P)$ la vapeur se transforme en liquide.
- La transformation se fait toujours de la phase de plus haut potentiel chimique vers la phase de plus bas potentiel chimique :

A T et P fixés, la phase la plus stable est celle de plus bas potentiel chimique