

# Potentiers thermodynamiques

• Sens d'un potentiel en physique:

Soit un système mécanique, l'énergie mécanique lorsqu'il soumis seulement à des forces qui dérivent d'une énergie potentielle  $E_p$  se conserve, et on écrit  $E_M = E_p + E_c = \text{cste}$ .

Lorsque le système est décrit par une seule variable "x", on sait qu'une position d'équilibre correspond à  $\left(\frac{dE_p}{dx}\right)_{x_{eq}} = 0$  ( $E_p$ : extrême à l' $x_{eq}$ )

Au voisinage de l' $x_{eq}$ , on peut développer la force à laquelle est soumis le système comme suit:  $F(x) = F(x_{eq}) + \left(\frac{dF}{dx}\right)_{x_{eq}}(x - x_{eq}) = -\left(\frac{d^2E_p}{dx^2}\right)_{x_{eq}}(x - x_{eq})$   
(F dérive du potentiel  $E_p$ )

Si cette force correspond à une force de rappel, l' $x_{eq}$  sera stable pour  $\left(\frac{d^2E_p}{dx^2}\right)_{x_{eq}} > 0$  ( $E_p$  minimale)

Rq: Si  $E_p$  est maximale, l' $x_{eq}$  est instable

Donc en physique, le potentiel donne le chemin suivi par un système lors d'une évolution spontanée et donne la position d'équilibre stable représentée par le minimum de ce potentiel.

Cette notion est généralisée en thermodynamique.

En thermodynamique, on appelle "potentiel thermodynamique" d'un système soumis à un certain nombre de contraintes, toute fonction qui décroît au cours d'une évolution spontanée du système considéré et dont l'équilibre thermodynamique correspond au minimum de ce potentiel thermodynamique.

Rques: - Le second principe nous renseigne sur l'évolution du système  $\rightarrow$  le potentiel thermodynamique s'exprime obligatoirement en fonction de l'entropie

- Un potentiel thermodynamique:

a) ne peut que décroître lorsque le système évolue

b) est minimal lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique

Pour un système thermodynamique <sup>fermé</sup> isolé thermiquement, le 2<sup>od</sup> principe nous indique que l'entropie totale est positive  $\Delta S = S_{\text{créée}} > 0$ .

En d'autres termes, l'entropie ne peut qu'augmenter ou (-S, appelée néguentropie) ne peut que décroître. Par analogie avec la mécanique, (-S) représente un potentiel thermodynamique pour un système isolé.

Rq: l'emploi de ce potentiel est rare, car le système réel échange le + souvent de l'énergie et de la matière avec l'extérieur.

En fonction de l'évolution que subit le système, on a les potentiels suivants:

- 1°) système mécanique: Energie potentielle
- 2°) système thermodynamique fermé et isolé: néguentropie (-S)
- 3°) " " " " en évolution isotherme et isochore:  $F^*$
- 4°) " " " " " " " " et isobare:  $G^*$

• Energie libre F:

On appelle énergie libre d'un système thermodynamique dont l'énergie interne est "U", l'entropie est "S" et la température "T", la fonction d'état définie par  $F = U - TS$

• Energie libre: Potentiel thermodynamique (Evolution isotherme et isochore)  
 Dans le cas particulier où W est nul (transformation isochore et W dû uniquement aux forces de pression) on a:

Evolution isotherme, donc  $Q = T \Delta S_{\text{échange}}$  ( $\Delta S_{\text{échange}}$  = entropie échangée par le système avec la source isotherme)

entre l'état initial I et l'état final F, on écrit:

$$\begin{aligned}
 F_F - F_I &= (U_F - TS_F) - (U_I - TS_I) = (U_F - U_I) - T(S_F - S_I) \\
 &= W + Q - T(\Delta S_{\text{échange}} + S_{\text{créée}}) \\
 &= W + T \Delta S_{\text{échange}} - T \Delta S_{\text{échange}} - T S_{\text{créée}} = -T S_{\text{créée}}
 \end{aligned}$$

Comme  $S_{\text{créée}} \geq 0$ , alors  $\Delta F = F_F - F_I = -T S_{\text{créée}} \leq 0$

• L'énergie libre est donc le potentiel thermodynamique d'une évolution isotherme et isochore.



• Fonctions Caractéristiques

$dU = -PdV + Tds \Rightarrow P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$

• Equations d'état  $dF = -PdV - SdT \Rightarrow P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$

• L'énergie interne est obtenue en utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz  $U = -T^2 \left[ \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right]_V$

et on en déduit :  $H = U + PV$ .

$P$  est obtenue en utilisant l'équation d'état

Rq: ces relations peuvent être utilisées pour déterminer l'énergie libre "F".

Exemple : Détermination de l'expression de l'énergie libre d'une mole de gaz parfait monoatomique.

Pour un gaz parfait monoatomique  $U = \frac{3}{2} RT = -T^2 \left[ \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right]_V$

$\Rightarrow \frac{F}{T} = -\frac{3}{2} R \ln(T/T_0) + f(V)$  et  $F = -\frac{3}{2} RT \ln(T/T_0) + T f(V)$

Détermination de  $f(V)$

on a :  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \Rightarrow f'(V) = \frac{df(V)}{dV} = -\frac{P}{T} = -\frac{R}{V}$  pour 1 mole  
 d'où  $f(V) = -R \ln(V/V_0) + C_0$  ( $C_0$  : constante arbitraire)

et finalement :  $F(T, V) = -\frac{3}{2} RT \ln(T/T_0) - RT \ln(V/V_0) + C_0$

• Fonction enthalpie : Correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique

L'enthalpie est un potentiel thermodynamique

Pour 1 système qui échange de la chaleur  $Q_p$  et du travail dû aux forces de pression  $W_{fp}$ , on a : (entre 2 états d'un A et B)

1<sup>er</sup> Principe  $\Delta U = U_B - U_A = Q_p + W_{fp}, W_{fp} = -P(V_B - V_A)$

d'où  $\Delta U = Q_p - PV_B - PV_A \Rightarrow Q_p = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A)$

On définit, ainsi une fct d'état, la fonction enthalpie :

$H(U, P, V) = U + PV. \Rightarrow Q_p = H_B - H_A = \Delta H.$

La différentielle de  $H$  donne:  $dH = du + Pdv + vdp$

1<sup>er</sup> Principe  $du = \delta Q - Pdv + \delta W'$

où  $\delta W' = 0$  (pour un système purement physique: pas de montage électronique induisant un travail électrique)

$$\Rightarrow dH = du + Pdv + vdp = -Pdv + Pdv + vdp + \delta Q = \delta Q + vdp$$

2<sup>nd</sup> Principe:  $\delta Q = Tds$  (si la transformation est réversible)

$$\Rightarrow \boxed{dH = Tds + vdp}$$

• Energie de Gibbs:  $G = U + PV - TS = H - TS$

$$\neq \text{elle } dG = d(U + PV - TS) = du + dPV + Pdv - Tds - SdT$$

$$\text{or } du = -Pdv + Tds$$

$$\text{d'où } \boxed{dG = vdp - SdT}$$

• Energie de Gibbs: potentiel thermodynamique

Evolution isotherme et isobare

- Pas d'échange d'énergie sous forme de travail autre que celui dû aux forces de pression. L'énergie de Gibbs ou encore l'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique de cette évolution: entre l'état initial "I" et l'état final "F"

$$G_F - G_I = (U_F + P_F V_F - T_F S_F) - (U_I + P_I V_I - T_I S_I)$$
$$= \underbrace{(U_F - U_I)}_W + P(V_F - V_I) - T \underbrace{(S_F - S_I)}_{\Delta S} \text{ car } P_F = P_I = P \text{ et } T_F = T_I = T$$

$$= \underbrace{W + Q}_{1^{\text{er}} \text{ Principe}} + P(V_F - V_I) - T(S_{\text{échange}} + S_{\text{créée}})$$

$$= -P(V_F - V_I) + T \cancel{S_{\text{échange}}} + P(V_F - V_I) - T(\cancel{S_{\text{échange}}} + S_{\text{créée}})$$
$$= -T S_{\text{créée}}$$

$$\text{Donc } \Delta G = G_F - G_I = -T S_{\text{créée}} < 0 \text{ car } S_{\text{créée}} > 0$$

Rq: cette propriété est utile pour décrire l'évolution d'un système polyphasé tout en considérant le nombre de moles dans chaque phase. (4)





# Thermodynamique de cette évolution

- L'équilibre "isotherme et isochore" correspond à un minimum de l'énergie libre " $F$ "
  - " " " adiabatique et isobare " " " " de l'enthalpie " $H$ "
  - " " " isotherme et isobare " " " " d'enthalpie libre " $G$ "
  - " " " adiabatique et isochore " " " " d'énergie interne " $U$ "
- Il y a différents quantités d'équilibre, on distingue:
- L'équilibre stable, - L'équilibre instable, L'équilibre métastable.

## a) L'Équilibre stable:

Le système revient à son état de départ après la disparition d'une perturbation, même importante.

- Un système de particules en interaction isolé de toute influences extérieures et en équilibre stable.

b) Équilibre métastable: le potentiel thermodynamique est localement minimum et le système revient à sa position d' $\xi$  après la disparition d'une faible perturbation, mais n'y revient pas si la perturbation est trop importante.

En conclusion, l' $\xi$  quoique stable, il est moins stable qu'en (a).

Un système métastable est un système qui n'est pas stable en théorie, mais qui paraît stable en raison d'une vitesse de transformation très faible

• En chimie, les émulsions constituent généralement des systèmes métastables

exemple: de l'huile dans l'eau. (il ne se mélange que sous l'effet d'une agitation ou de l'ajout de principes actifs)

• En physique le phénomène de surfusion qui correspond à un état métastable de la matière.

(Cas d'un liquide dont la température est sous le point de solidification et qui reste à l'état liquide au lieu de passer à l'état solide)

c) L'Équilibre instable: le système ne revient pas à sa position de départ (ou aux conditions de départ  $T, P, \dots$ ) après la disparition de la perturbation, si légère soit-elle.



Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'équilibre thermodynamique est stable si:  $U$  est minimale pour ( $S$  et  $V$  cts);  $H$  est minimale pour ( $S$  et  $p$  cts);  $F$  est minimale pour ( $T$  et  $V$  cts) et  $G$  est minimale pour ( $T$  et  $p$  cts)

Rq: Les considérations restent valables pour l'équilibre métastable avec la différence que les extrémums, au lieu d'être des extrémums absolus il sont des extrémums locaux.

### • Notion de phase:

Une phase est un milieu (liquide, vapeur ou solide) dont les propriétés varient de façon continue dans l'espace.

Rq: - Une phase peut être constituée d'un seul corps (toutes les molécules constitutives ont la même formule) ou être un mélange homogène de plusieurs corps (plusieurs molécules différentes).

ex:

- Propriétés: signifie les variables d'états intensives habituelles de la thermodynamique, telle que: température, pression, densité, composition.
- le concept de continuité est à prendre à l'échelle de l'observation macroscopique.

Les trois phases les plus courantes de 1 corps pur sont: la phase solide, la phase liquide et la phase gazeuse.

les transitions de phases les plus courantes sont

Solide  $\xrightarrow{\text{fusion}}$  liquide  
 $\xleftarrow{\text{solidification}}$   
liquide  $\xrightarrow{\text{vaporisation}}$  gaz  
 $\xrightarrow{\text{liquéfaction}}$

Solide  $\xrightarrow{\text{sublimation}}$  gaz  
 $\xleftarrow{\text{sublimation inverse ou déposition ou condensation}}$



Une transition de phase est une transformation du système étudié provoquée par la variation d'un paramètre extérieur « température, champ magnétique, ... ».

- En plus des 3 phases citées, on peut citer la phase plasma qui correspond à un gaz de température suffisamment élevée pour qu'au moins une partie de ses composants soit ionisée. La présence d'électrons libres résulte de des ondes électromagnétiques permettant de distinguer un plasma d'un gaz.
- Étant donné que les propriétés du plasma relèvent plus de l'électromagnétisme que de la thermodynamique, cette phase est exclue de l'étude thermodynamique de transition de phase.

Rq: Dans les états gazeux et liquides, un corps pur ne forme qu'une seule phase (excepté He). Au contraire, un corps pur à l'état solide peut se présenter sous 2 phases ou plus. Exemple: le fer  $\alpha$  et le fer  $\beta$  pour le fer, le graphite et le diamant pour le carbone.

## - Potentiel thermodynamiques chimiques

Le potentiel thermodynamique chimique d'un constituant "i" dans une phase est défini comme l'enthalpie libre partielle de ce constituant:

$$dG = v dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\Rightarrow \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} \quad \dots (1)$$

Rq: Il est plus facile de fixer la pression et la température que de fixer l'entropie et le volume, et ce conformément à la relation

$$dU = T ds - p dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Donc } \mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j (j \neq i)} \quad \dots (2)$$

d'où l'utilisation de l'équation (1) pour déterminer le potentiel

Chimique.

Lequel les facteurs d'équilibre sont la température - 1 -

- le potentiel chimique a la dimension d'une énergie molaire [J/mol]
- Plus le potentiel chimique d'une espèce dans une phase sera importante, plus cette espèce aura tendance à quitter cette phase vers une autre phase où son potentiel chimique est plus faible, ou à disparaître par réaction chimique.
- le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange dépend de la composition  $x$ , de la pression  $P$  et de la température  $T$ .
- la dépendance en pression est:  $v_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,x}$  volume molaire partiel.
- la " " en température est  $h_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,x}$  enthalpie molaire partielle.
- Dans un corps pur  $\mu_i$  dépend de  $T$  et de  $P$  uniquement.

$$\mu(T, P) = \mu(T, P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0} \rightarrow \text{Gaz Parfait}$$

• Potentiel chimique standard  $P = P_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ . pression standard

$$\mu(T, P_0) = \mu^\circ(T) \text{ potentiel chimique standard}$$

$$\text{Ainsi } \mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Rq: d'une manière générale,  $P^\circ = P_0$  est aussi appelée pression de référence la valeur choisie par les chimistes et  $P_0 = 1 \text{ bar}$  (pression standard)

### potentiel chimique d'un gaz réel

L'expérience montre que les gaz réels sous faible pression se comportent comme les gaz parfaits (ceci est dû à l'augmentation de la distance moyenne entre  $P \ll P_0$ ).

Par conséquent, le potentiel du gaz réel se rapproche de celui du gaz parfait

$$\text{Ainsi } \mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P_0} + \text{correction}$$

$$= \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{f}{P_0} \text{ ou } f: \text{ est appelée - fugacité}$$

$f$  est fonction de  $T$  et de  $P$  et homogène à une pression

Notons:  $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P_0} = 1$ . Le rapport traduit l'écart au comportement des G.P.

$$\text{On calcule } f \text{ par l'expression } f(T, P) = P \cdot e^{\int_0^P \left(\frac{v_m}{RT} - \frac{1}{P}\right) dp}$$



où  $V_m(P, T)$  est le volume molaire. Sa connaissance à  $T^0$  fixée à partir de valeurs de pression très faibles (Comportement de type G.P. suivi) permet le calcul numérique de  $f(T, P)$ .

Solide ou liquide (incompressible)

$$\begin{aligned} \text{Potentiel standard } \mu(T, P) &= \mu(T, P^0) + \int_{P^0}^P \frac{\partial \mu}{\partial P} dP \\ &= \mu(T, P^0) + \int_{P^0}^P V_m dP \quad \text{car } \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right) = V_m \end{aligned}$$

Sachant que  $V_m = \text{cst} \implies \mu(T, P) = \mu^0(T) + V_m(P - P^0)$

Expression de la règle des phases - variance

Définition:

variance: la variance d'un système est le nombre de paramètres intensifs indépendants qui caractérisent un état d'équilibre.

En d'autres termes, c'est le nombre maximum de paramètres que peut fixer librement l'expérimentateur sans rompre l'équilibre du système.

ex: dans une phase stable, on peut faire varier la température et la pression, et la phase peut continuer d'être stable.

- Dans le cas de deux phases en équilibre, on peut choisir ou la température ou la pression et l'autre paramètre ( $P$  ou  $T$ ) est fixé en même temps.

- Le point triple ne nous laisse le choix d'aucun degré de liberté car il se trouve à une seule température et une seule pression.

La généralisation de ces observations donne la règle des phases de Gibbs ou règle des phases ou encore relation de Gibbs

$$v = N + 2 - \phi$$

Et ce, dans le cas très courant d'un mélange sans contrainte extérieure, dans lequel aucune réaction chimique n'a lieu et pour



Lequel les facteurs d'équilibre sont la température et la pression

Rque: Dans l'expression ci-dessus:

$N$ : est le nombre de corps purs en présence

$\phi$ : est le " " de phases présentes dans le système.

Si  $\nu = 0$  l'équilibre est invariant (domaine triphasés  $\phi=3$ ) (Aucun)

"  $\nu = 1$  l'équilibre est monovariant (" diphasés  $\phi=2$ ) ( $P$  ou  $T$ )

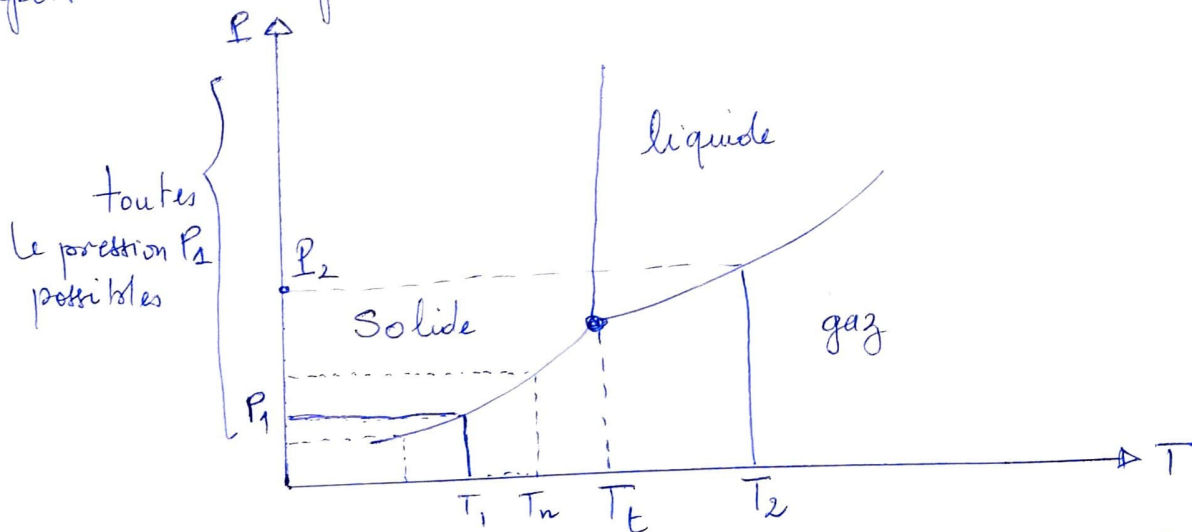
"  $\nu = 2$  l'équilibre est divariant (" monophasés  $\phi=1$ ) ( $P$  et  $T$ )

Rque: Pour un corps pur, les deux paramètres les plus pertinents pour le décrire sont la température et la pression. Ainsi, un corps pur est ~~aff~~ un système divariant. En fonction du nombre de phases présentes dans un système donné, la variance peut être inférieure à 2.

exemple: Cas d'un système à 1 seule phase:

Objet: On cherche le nombre de paramètres nécessaire pour fixer l'état du système

Si on prend le cas d'un système à l'état solide, on peut choisir un nombre important de températures  $T < T_t$  ( $T_t$  est le pt triple) voir courbe ci-dessous



Lorsqu'on choisit  $T_1$ , on a une infinité de pressions  $P_1$  possibles pour être dans le domaine du solide. Ainsi, on choisit 2 paramètres intensifs, par conséquent la variance d'un corps pur monophasique est ~~égale~~ "2".

• Dans le cas où on cherche un système dans lequel le gaz et le liquide sont en équilibre (système biphasique). On peut choisir n'importe quelle température notée  $T_2$  (située entre le pt triple et le point critique)  $T_t < T_2 < T_e$

Dans le cas à température  $T_2$  fixée, la pression  $P_2$  est unique. Ainsi, on peut choisir qu'un seul paramètre intensif; dans la variance du corps pur biphasique est égale à 1.

Ainsi, dans le cas d'un corps pur la variance  $\bar{v}$  pour expression  $V = 3 - \Phi$   
 $\Phi$  est le nombre de phases.

### Loi de déplacement de l'équilibre (Loi de modération)

Soit un système physico-chimique dans état d'équilibre. si on lui impose variation d'un seul paramètre intensif (pression, température, densité de particules),

le dernier va évoluer vers un nouvel état d'équilibre:

- si l'état final est un état d'équilibre du même système physico-chimique que l'état de départ (initial) c-à-d même espèce chimique dans le même état physique ( $T = T_0$  et pression) on parle de déplacement de l'équilibre

- Par contre, si l'état d'équilibre final du système est différente de l'état initial, on parle de rupture d'équilibre.

Requis: Le déplacement de l'équilibre est utilisé dans de nombreuses synthèses chimiques afin d'améliorer le rendement.

### Loi de modération

Cette loi est le résultat d'observations expérimentales. Elle est appelée aussi Loi ou principe de Le Châtelier.

Énoncé: lorsque les modifications extérieures apportées à un système en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qu'elle ont engendrée et en modère l'effet.

Sur la page 13, on présente le sens d'évolution de l'état d'un système suite à une perturbation subie par le système (modification des paramètres intensifs): Température, pression ou variation de la concentration d'un composé

Nature de la perturbation	Conséquences de la perturbation
Augmentation de la température	Déplacement de l'équilibre dans le sens qui fait diminuer la température du système, c'est à dire dans le sens endothermique de la transformation
Diminution de la température	Déplacement de l'équilibre dans le sens qui fait augmenter la température du système, c'est à dire dans le sens exothermique de la transformation
Augmentation de la pression	Déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution de la pression du système, c'est à dire dans le sens d'une diminution du nombre de moles de composés gazeux du système.
Diminution de la pression	Déplacement de l'équilibre dans le sens d'une augmentation de la pression du système, c'est à dire dans le sens d'une augmentation du nombre de moles de composés gazeux du système.
Addition d'un composé Y participant à la réaction chimique	Déplacement de l'équilibre dans le sens d'une disparition du composé Y.
Addition d'un composé gazeux Z inerte, la pression du système restant constante	Le système est alors soumis à une perturbation correspondant à une diminution des pressions partielles de tous les composés gazeux. L'état d'équilibre évolue de la même façon que lorsque la pression totale diminue.
Addition d'un composé gazeux Z inerte, le volume du système restant constant	Il n'y a alors aucune variation des pressions partielles des composés gazeux, ni le quotient réactionnel à l'équilibre, ni la constante d'équilibre ne sont modifiées, l'état d'équilibre est donc inchangé : il ne se passe rien.



## Exercices d'applications

**Exo 1** Un cylindre horizontal est constitué de deux compartiments, le volume total  $V_0$ . L'un contient un gaz (1) occupant le volume  $V_1$ , l'autre contient un gaz (2) occupant le volume  $V_2$ . Les 2 compartiments sont séparés par une paroi se déplaçant sans frottement. Les deux gaz sont constamment en contact avec une source de chaleur à la température  $T$ . Les pressions initiales dans les deux compartiments sont a priori différentes ( $P_1$  et  $P_2$ ).

- 1- Quelle est la nature de l'évolution postérieure
- 2- En déduire que les pressions dans les deux compartiments sont égales à l'équilibre.
- 3- Décrire l'évolution du volume de gaz dans chacun des compartiments.
- 4- Les compressibilités isothermes des deux gaz sont positives. Montrer que l'équilibre mécanique est stable  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0$

~~Solution:~~

**Exo 2** L'expression de l'énergie libre d'une mole d'un gaz de Van der Waals en fonction de la température et du volume est.  $F(T, V) = C_0 T \left( 1 - \ln \frac{T}{T_0} \right) - \frac{a}{V} - RT \ln \left( \frac{V-b}{V_0-b} \right) + \frac{a}{V_0} - C_0 T_0 + U_0 - TS_0$

où  $C_0, T_0, a, b, V_0, U_0, S_0$  sont des constantes

- 1) En déduire l'équation d'état du gaz
- 2) Etablir l'expression de l'entropie du gaz en fonction de son volume et de sa température
- 3) En déduire l'expression de l'énergie interne en fonction de  $T$  et du volume

**Exo 3**

à l'état

Un morceau de glace (d'eau solide), de masse  $m = 20 \text{ g}$ , initialement à  $T_i = -20^\circ \text{C}$ , est placé dans l'air ambiant à la température  $T_0 = 20^\circ \text{C}$  et  $P_0 = 1 \text{ bar}$ .

- a- Montrer que le potentiel thermodynamique  $G^*$  permet de prévoir l'évolution de ce système "morceau de glace". c-à-d montrer que sa température  $\uparrow$ .
- b) Etudier l'évolution de l'eau solide, le changement d'état et l'évolution de l'eau liquide.

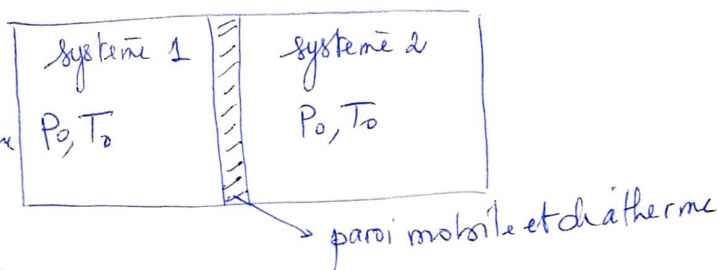
**Exo 4** On considère un système fermé mais de composition variable suite à une réaction chimique à l'intérieur de l'enceinte.

On considère  $n_i^{(1)}$  et  $n_i^{(2)}$  le nombre de moles de l'espèce  $i$  dans les compartiments (1) et (2) de telle sorte que  $n_i^{(1)} + n_i^{(2)} = \text{cte}$ .

Les 2 compartiments sont séparés par une paroi mobile et diatherme (laisse passer la chaleur). Ils sont en équilibre de pression et de température avec l'extérieur ( $T_0$  et  $P_0$ ) et entre eux c-à-d qu'entre les 2 systèmes (1) et (2) on a l'équilibre thermique (même  $T_0$ ) et mécanique (même  $P_0$ )

En rendant la paroi mobile perméable au passage des particules de l'espèce "i" déterminer la condition d'équilibre des deux systèmes.

Rq: dans cet exercice on cherche la condition d'équilibre chimique car  $P_0, T_0$  sont constants



Solutions des exercices (1)-(4)

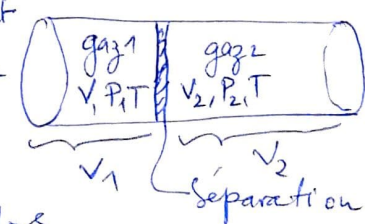
Solution de l'exo 1 1) évolution isotherme et isochore du gaz dans les 2 compartiments. En plus la température initiale et finale du gaz sont égales à  $T \Rightarrow$

Le potentiel de l'évolution est l'énergie libre (évolution à  $T$  et  $V$  cts) (voir le cours)

2) L'énergie libre du système étudié est la somme des énergies libres des gaz dans les deux compartiments.

Le système a un seul degré de liberté qui est le volume d'un des compartiments ( $V_1$  peut varier,  $V_2$  peut varier) donc

que  $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 = \text{cte} \Rightarrow \boxed{V_2 = V - V_1}$



si on considère  $V_1$  comme le degré de liberté  $\Rightarrow F(T, V_1) = F_1(T, V_1) + F_2(T, V_2)$

Cette énergie est minimale à l'équilibre  $\Rightarrow \left. \frac{\partial F}{\partial V_1} \right|_T = \left. \frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right|_T + \left. \frac{\partial F_2}{\partial V_1} \right|_T$  or  $F_2 = f(T, V_2)$

Donc:  $\left. \frac{\partial F}{\partial V_1} \right|_T = \left. \frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right|_T + \left. \frac{\partial F_2}{\partial V_1} \right|_T \times \left. \frac{\partial V_2}{\partial V_1} \right|_T = \left. \frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right|_T + \left. \frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right|_T \times \left. \frac{\partial V_2}{\partial V_1} \right|_T$  or  $\partial V = \partial V_1 + \partial V_2 = 0 \Rightarrow \partial V_1 = -\partial V_2$

et  $P_1 = -\left. \frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right|_T$

$P_2 = -\left. \frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right|_T$

Donc  $\left. \frac{\partial F}{\partial V_1} \right|_T = -P_1 - P_2(-1) = -P_1 + P_2$

$\frac{\partial V_2}{\partial V_1} = -1$



3) L'énergie libre ne peut que diminuer au cours de l'évolution, on en déduit que:  
 $(P_2 - P_1) dV_1 < 0$  c-à-d  $\left( \frac{\partial F}{\partial V_1} = P_2 - P_1 \Rightarrow \partial F = (P_2 - P_1) \partial V \text{ qui doit être } < 0 \right)$  donc

Donc: Si la pression est plus élevée dans le compartiment (2), alors le volume du compartiment (1)  $\rightarrow$  c-à-d que  $V_1 \rightarrow \Delta$  et  $V_2 \nearrow$  telle sorte que  $V = V_1 + V_2 = C^t$

4) Il s'agit de déterminer la dérivée seconde de l'énergie libre: potentiel thermodynamique de l'évolution par rapport au degré de liberté  $V_1$  (qui est le volume occupé par le compartiment 1).

**Rque:** cette technique de dérivée seconde est valable pour n'importe quel problème où nous cherchons la stabilité  $\left[ \frac{\partial^2 F}{\partial X_i^2} > 0 \text{ stable, } \frac{\partial^2 F}{\partial X_i^2} < 0 \text{ équilibre instable} \right)$

Calcul de  $\frac{\partial^2 F}{\partial V_1^2}$ :

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial V_1^2} \right|_T = - \left. \frac{\partial P_1}{\partial V_1} \right|_T + \left. \frac{\partial P_2}{\partial V_1} \right|_T = - \left. \frac{\partial P_1}{\partial V_1} \right|_T + \left. \frac{\partial P_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} \right|_T = - \left[ \left. \frac{\partial P_1}{\partial V_1} \right|_T + \left. \frac{\partial P_2}{\partial V_2} \right|_T \right]$$

or on a  $\chi = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  d'après l'énoncé du Pb, donc:

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial V_1^2} \right|_T = \frac{1}{\chi_{T,V_1}} + \frac{1}{\chi_{T,V_2}} > 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V_1^2} \right|_T > 0 \Rightarrow \text{équilibre stable}$$

**Solution exo 2:** 1) La différentielle de l'énergie libre permet de déterminer la pression en fonction du volume et de la température.

d'après le cours  $P(T, V) = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = - \left[ \frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V-b} \right]$  ou l'éq d'état du gaz:  $P + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-b}$

ou encore:  $\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT$

2)  $S(T, V) = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$  d'après le cours, d'où  $S(T, V) = S_0 + C_0 \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{V-b}{V_0-b} \right)$

3)  $F(T, V) = U - TS \Rightarrow U(T, V) = F + TS$

après calcul (en remplaçant l'expression de F et des) dans l'expression de  $U(T, V)$ ,

on a:  $U(T, V) = \frac{a}{V_0} - \frac{a}{V} + U_0 + C_0 (T - T_0)$

**Solution exo 3** L'expression de l'enthalpie libre  $G$  est de la forme

$$G^* = H - TS = U + P_0 V - T_0 S \text{ où } T_0, P_0 \text{ sont les conditions}$$

dans laquelle se produit l'évolution (contrainte de l'évolution) =  $\underline{cste}$



$$G = \underbrace{U}_{\text{u}} + \underbrace{P_0 V}_{\text{P}_0 V} - \underbrace{T_0 S}_{\text{T}_0 S} = m c_{(s)} (T - T_{\text{réf}}) + P_0 V_{(s)} - m c_{(s)} T_0 \ln \frac{T}{T_{\text{réf}}}$$

$T_{\text{réf}}$  est une température de référence égale à  $T_1$  dans ce cas (car l'évolution se fait de  $T_1 (-20^\circ\text{C})$  à  $T_0 (20^\circ\text{C})$ ).

La différentielle de  $G$  est  $dG = m c_{(s)} dT + 0 - m c_{(s)} T_0 \frac{dT}{T}$   ~~$\frac{dV}{V}$~~   $\frac{dS}{S} = \frac{dq}{T}$

$$dG = m c_{(s)} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT \quad \text{car } T \text{ de départ est } T_1.$$

Comme  $\frac{T_0}{T_1} > 1 \Rightarrow \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) < 0 \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \Rightarrow dT \text{ doit} \\ \text{et } dG \text{ ne peut que décroître (pot. therm)} \end{array} \right\} \text{ qui } > 0$

$\Rightarrow$  La température ne peut qu'augmenter  $\Rightarrow$  l'eau à l'état solide ( $T_1 = -20^\circ\text{C}$ ) va subir une  $\nearrow$  de  $\pm$ .

Par la suite, lorsque la température de l'eau solide atteint ( $T_0 = 0^\circ\text{C}$ ) c-à-d

$273 \text{ K}$  et  $dG = m c_{(s)} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT$  est  $\neq 0$  c-à-d  $dG \neq 0$  (système hors équilibre)  $\Rightarrow$  l'eau solide va passer par un changement d'état

car  $T = 273$  est la  $t^{\text{re}}$  de fusion de l'eau à la pression atmosphérique.

(ce qui comprime le signe de  $dG$  négatif)

- Calcul de  $\Delta G$  par une autre formule:

$$\Delta G = G_{(l)} - G_{(s)} \quad G_{(l)} \text{ à l'état liquide, } G_{(s)} \text{ à l'état solide.}$$

or:  $G_{(l)} = U_{(l)} + P_0 V_{(l)} - T_0 S_{(l)}$  et  $G_{(s)} = U_{(s)} + P_0 V_{(s)} - T_0 S_{(s)}$

$$\Rightarrow \Delta G = \left( \underbrace{U_{(l)} + P_0 V_{(l)}}_{H_{(l)}} - \underbrace{U_{(s)} + P_0 V_{(s)}}_{H_{(s)}} \right) - T_0 (S_{(l)} - S_{(s)})$$

$$= (H_{(l)} - H_{(s)}) - T_0 (S_{(l)} - S_{(s)}) \quad \left. \begin{array}{l} \text{or } H_{(l)} - H_{(s)} = mL_{(f)} \\ S_{(l)} - S_{(s)} = \frac{mL_{(f)}}{273} \end{array} \right\} T_0$$

où  $L_{(f)}$  = la chaleur latente de fusion qui se fait à 273 K

Donc  $\Delta G = mL_{(f)} \frac{T_0}{273} - T_0 \frac{mL_{(f)}}{273} = mL_{(f)} \left(1 - \frac{T_0}{273}\right)$  qui est bien négative car  $T_0 > 273$  Rappelons que  $T_0 = 293 \text{ K}$

L'expression de  $\Delta G$  lorsque le liquide passe de 273 K à 293 K (échauffement du liquide)  $dG = m c_{(l)} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT$  on voit que cette quantité est négative

tant que  $T < T_0$  et le liquide évolue avec l'augmentation de la température "T" jusqu'à  $T_0 = 273 \text{ K}$  Rappelons. Dans  $\int dG = 0 = m c_{(l)} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT$

$\Rightarrow$  Ainsi, le liquide a atteint un état d'équilibre.

## Solution EX04 Etude de l'équilibre chimique de ce système

Rappelons que l'éc. thermodynamique est vérifié si on a à la fois : équilibre thermique, mécanique et chimique.

Dans cet exercice les 2 premiers conditions sont vérifiées ( $P_0, T_0 = \text{cste}$ )

l'expression de l'enthalpie  $G$ .

$$G = f(T, P, n_i) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i$$

où  $\mu_i$  (potentiel chimique du constituant "i") =  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i}$

et ce par analogie avec un corps pur

et  $dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$  (expression vue en cours)

à pression et température constantes :  $dG = \sum_i \mu_i dn_i$ .

$\Rightarrow$  Le nombre de moles de l'espèce "i" est  $n_i$  répartie entre le compartiment

① et ② soit  $n_i^{(1)}$  et  $n_i^{(2)}$ . Il se voit que :  $n_i^{(1)} + n_i^{(2)} = \text{cste}$

quand on élève la contrainte  $\sigma$  - a-d on rendant (vers) la paroi intermédiaire (entre les 2 compartiments) perméable (à  $\sigma$ ) au passage des particules de l'espèce "i" les  $n_i^{(1)}$  et  $n_i^{(2)}$  vont subir une variation  $dn_i^{(1)}$  et  $dn_i^{(2)}$

de telle sorte que  $dn_i^{(1)} + dn_i^{(2)} = 0 \Rightarrow dn_i^{(1)} = -dn_i^{(2)}$  ( $n_i^{(1)} + n_i^{(2)} = \text{cste}$  par dérivation)

$$\Rightarrow dG = dn_i^{(1)} \mu_i^{(1)} + dn_i^{(2)} \mu_i^{(2)} = dn_i^{(1)} (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)})$$

L'évolution du système s'effectue ds le sens  $dG < 0$  ( $G$  ne peut que  $\rightarrow$  vers le cours). Donc si on suppose que  $\mu_i^{(1)} < \mu_i^{(2)} \Rightarrow (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) < 0$ , alors  $dn_i^{(1)} > 0$

Donc : les pcs de l'espèce (i) migrent ( $\rightarrow$ ) du compartiment (2) vers le Compartiment (1). A l'équilibre  $dG = 0 \Rightarrow \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(1)}$  égalité des potentiels chimiques.

## EX05

Soit le diagramme univarié d'un corps pur : (exemple de l'eau) ou le système peut se présenter sous trois phases [liquide - solide - gaz].

Déterminer la variance du système en fonction des nombres de phases présents à chaque fois :

Réponse :  $\nu = N + 2 - \phi$  :  $N = 1$  un seul constituant  $\Rightarrow \nu = 3 - \phi$

•  $\phi = 3$  (gaz - liquide - solide)  $\nu = 0$  système invariant aucune variable ne peut être choisie  $\Rightarrow$  C'est le pt triple sur le diagramme  $P = f(T)$



•  $\phi = 2 \Rightarrow \nu = 3 - 2 = 1$  (cas de deux phases), le système est monovariant.  
 Dans ce cas, une seule variable suffira pour définir le système. Soit  $P$  ou  $T$ .

•  $\phi = 1$  (une seule phase)  $\Rightarrow \nu = 3 - 1 = 2$  système bivariant. Ce système ne peut être défini que si  $T$  et  $P$  sont fixés.

**EX 06** \* Déterminer la variance d'un mélange de deux gaz parfaits à l'équilibre thermodynamique. Quelles sont les variables qu'on peut choisir arbitrairement.  
 Réponse:

Un mélange de deux gaz parfaits à l'équilibre thermodynamique constitue une seule phase  $\Rightarrow \nu = N + 2 - \phi = 2 + 2 - 1 = 3$  variables à choisir arbitrairement pour déterminer l'état du système.

on peut choisir : La pression, la température et la composition molaire de l'un des deux gaz  
 donc  $P, T, x_1$

$x_1$  connue  $\Rightarrow$  comme  $x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow x_2 = 1 - x_1$  et  $M$  (mass molaire)  
 $= x_1 M_1 + x_2 M_2$   
 et par la suite  $P_1 V_1 = n_1 R T_1$  et  $P_2 V_2 = n_2 R T_2$

\* Déterminer la variance de deux phases d'un même corps pur (phase liquide en équilibre avec une phase vapeur par exemple). Quelles sont les variables qu'on peut choisir arbitrairement. Donner un exemple.

Réponse: Dans le cas  $N = 1$  et  $\phi = 2 \Rightarrow \nu = 1 + 2 - 2 = 1$  une seule variable arbitrairement choisie : On peut choisir la pression de vapeur saturante et par la suite  $P_s = P_s(T)$

**EX 07** Calcul du potentiel chimique d'un gaz parfait  
 Soit  $n$  la quantité de matière du constituant  $M$  (considérer comme un corps pur) dans la phase  $\phi$  et  $G$  l'enthalpie libre du système dans cette phase. Donner l'expression du potentiel chimique  $\mu(T, P)$  de  $M$  dans cette phase sous  $P$  et  $T$ . Etablir  $\mu(T, P)$  du gaz parfait pur sous  $P$  et  $T$   
 indication:  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n} = \frac{V}{n} = v$  (volume molaire), pour 1 g.p on  $PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$

Réponse: solution dans les prochains cours

$$\Rightarrow d\mu(T, P) = RT \frac{dP}{P} \text{ par integration entre } P^\circ, \text{ et } P \text{ (} P^\circ \text{ pression de Reference)}$$

$$\Rightarrow \mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \text{ qui est le potentiel chimique d'un gaz pur}$$

**EX08** Calcul de la fugacité  $f$  d'un gaz réel

L'eq d'etat est  $p(V_m - b) = RT$

$V_m$ : Volume molaire fonction de  $T$  et  $P$

$$\Rightarrow V_m = \frac{RT}{P} + b \quad (1)$$

or d'après l'expression de  $f$  donnee (dans cours)

$$f(T, P) = P \exp\left[\int_{P^\circ}^P \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P}\right) dp\right]$$

$$\Rightarrow \ln \frac{f(T, P)}{P} = \int_{P^\circ}^P \frac{b}{RT} dp \text{ car d'après (1) } \frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P} = \frac{b}{RT}$$

$$\Rightarrow f = P \exp\left[\frac{b}{RT}(P - P^\circ)\right] \text{ si } P^\circ = 0 \text{ (cas du gaz parfait } V \rightarrow \infty \Rightarrow P = \frac{RT}{V} \rightarrow 0)$$

$\Rightarrow \frac{f}{P} = \exp\left(\frac{bP}{RT}\right)$  En utilisant l'expression de  $\mu(T, P)$  d'un gaz réel (vue au cours), on a:

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left[\exp\left(\frac{bP}{RT}\right)\right]$$

**EX09**

a) Influence de la pression sur le potentiel chimique de l'eau liquide. pour 1 volume molaire constant on a:  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T, n} = V_m$  par integration

$$\Delta \mu = V_m \cdot \Delta P.$$

donc pour une augmentation de pression de 100 bars (par exemple):

on sait que pour l'eau  $\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$  et  $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$

$\Rightarrow V_m$  de l'eau liquide au voisinage de  $T = 298 \text{ K}$  ( $25^\circ \text{C}$  conditions normales)

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{18 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{1000 \text{ kg m}^{-3}} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad P = 1 \text{ bar}$$

$$\text{donc } \frac{\Delta \mu}{(\Delta P)} = 18 \cdot 10^{-6} \times 100 \times 10^5 \text{ (Pascal} \times \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 180 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ a } T \text{ et } V \neq$$



b) Influence de la température sur le potentiel chimique.

dans le cas où on suppose que l'entropie molaire et la capacité thermique molaire à pression constante sont constantes. La relation entre  $T$  et  $S_m$  est (a)  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m$  à démontrer ??

d'où par intégration ( $S_m = \text{cte}$  dans l'intervalle  $\Delta T$ )  $\Delta \mu = -S_m \Delta T$

Cas particulier où  $S_m$  n'est constante de l'intervalle  $\Delta T$  (mais  $c_{p,m} = \text{cte}$ )

$\Rightarrow \left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_P = \frac{c_{p,m}}{T} \Rightarrow S_m(p, T) = S_m(p, T_0) + c_{p,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$   
à démontrer ??

En revenant à l'équation  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m$  et par intégration, on obtient

$$\Delta \mu = -S_m(p, T_0)(T - T_0) - c_{p,m} \left( T \ln T - T - T_0 \ln T_0 + T_0 \right)$$

qui après simplification, donne pour  $\Delta \mu$ :

$$\Delta \mu = \underbrace{\Delta \mu_0}_{\text{Lorsque } S_m \text{ est indépendante de } \Delta T} - c_{p,m} \left( T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \Delta T \right)$$

pour une variation  $\Delta T = 100 \text{ K}$

Premier cas: en supposant  $S_m$  (entropie molaire) constant de l'intervalle  $\Delta T = 100 \text{ K}$

On sait que:  $\bullet S_m^\circ(\text{l'eau liquide } T = 298 \text{ K}) = 70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\bullet c_{p,m}(\text{ " " " }) = 75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \Delta \mu = -70 \times 100 = -7000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Deuxième cas: on prenant en compte la variation de  $S_m$  de l'intervalle  $\Delta T = 100 \text{ K}$

$$\Delta \mu = \Delta \mu_0 - c_{p,m} \left[ T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \Delta T \right]$$

$$= -7000 - 75,3 \left( 398 \ln\left(\frac{398}{298}\right) - 100 \right) = -8140 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Conclusion: L'influence de la température sur l'entropie molaire est justifiée [car sans l'influence de  $\Delta T$   $\Delta \mu = -7000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  avec " " "  $\Delta \mu = -8140 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

Donc, on voit bien l'influence de la pression et de la température sur le potentiel chimique d'une phase condensée (telle que l'eau). En laboratoire, un AP de 100 bars est difficile à obtenir alors qu'un  $\Delta T$  de 100 K est facilement dépassé dans un laboratoire.

En conclusion, dans le cas d'une phase condensée l'influence de la variation de pression est négligeable alors que celle de la température est ~~très~~ importante. C-à-d qu'on peut supposer que  $\mu$  est indépendant de la pression.

Retour à l'exercice N°8 (complément de questions)

- Calculer la fugacité " $f$ " et le coefficient de fugacité " $\frac{f}{p}$ " pour une température  $T = 120^\circ\text{C}$  et des pressions égales à 1, 5, 50 et 1000 atm. Si le coefficient " $b$ " dans l'expression de l'équation est donnée par l'expression

$$P(V_m - b) = RT \Rightarrow \left[ b = 0,1046 - \frac{5,065}{RT} - \frac{6,6 \cdot 10^5}{T^3} \right]$$

$\hookrightarrow PV_m = RT + bP$  ou le volume  $V_m$  est exprimé en Litre

Réponse: de l'expression  $f = p \exp\left(\frac{bP}{RT}\right)$  obtenue ds l'exercice "8"

Comme le volume est exprimé en L donc:  $\left\{ \begin{array}{l} R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \text{et } T(\text{K}) = 393 \text{ K} (273 + 120) \end{array} \right.$

$$\Rightarrow B = 0,1046 - \frac{5,065}{0,082 \times 393} - \frac{6,60 \times 10^5}{(393)^3}$$

$$= -0,06344 \text{ L}$$

Donc  $f = p \exp\left(\frac{bP}{RT}\right)$

$P = 1 \text{ atm}$   
 $f = 0,998$

$P = 5 \text{ atm}$   
 $f = 4,951$

$P = 50 \text{ atm}$   
 $f = 45,343$

$P = 1000 \text{ atm}$   
 $f = 139,653$

Conclusion: qd  $P \nearrow$

$f \nearrow$ .



### Références

- 1- Chimie tout-en-un (cours et exercices), Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète, Valéry Prévost, Éditions DUNOD (ISBN 978-2-10-053789-1).
- 2- Thermodynamique chapitre 3 : changements d'état du corps pur, BCPST1 – Nicolas Clatin – septembre 2007.
- 3- R. P. Feynman. Le cours de physique de Feynman. Inter Éditions, 1972.

### Sites internet

- 1- Bases de thermodynamique, Université Bordeaux 1 ([http://www.crppbordeaux.cnrs.fr/IMG/pdf/Cours\\_SM3004.pdf](http://www.crppbordeaux.cnrs.fr/IMG/pdf/Cours_SM3004.pdf))  
5. chapitre 12 : Changement d'état du corps pur  
(<https://melusine.eu.org/syracuse/immae/mpsi/physique-chimie/thermodynamique/12.pdf>)
- 2- Potentiels thermodynamiques  
([http://olivier.granier.free.fr/cariboost\\_files/pot-thermo-PC.pdf](http://olivier.granier.free.fr/cariboost_files/pot-thermo-PC.pdf))