

Les changements de phase

Introduction

On appelle une phase un milieu homogène en propriétés physicochimiques. Les phases de la matière sont : gazeuses (ex. un mélange de gaz constitue une seule phase), liquide miscibles (une seule phase), liquides non miscibles (plusieurs phases), solides (différentes phases solides peuvent être possibles pour un même mélange, si des structures cristallines différentes peuvent exister).

Dans ce chapitre, nous étudierons les conditions dans lesquelles une seule phase est stable et celles dans lesquelles la coexistence de plusieurs phases à l'équilibre est possible. Nous étudierons en détail le changement de phase des substances chimiquement pures. Une substance pure est un regroupement de particules de même type. Comme nous avons vu dans le chapitre 6, une substance pure est constituée d'une multitude d'atomes identiques ou de molécules identiques, qui peuvent être des éléments ou des composés. Un corps pur peut exister sous différentes phases : solide, liquide, gaz, superfluide (liquide sans aucune viscosité obtenu par diminution de la température) et plasma (ionisation d'un gaz par augmentation de la température).

On appelle changement de phase (ou transition de phase) une transformation au cours de laquelle tout le système ou une partie du système passe d'une phase à une autre. Un changement de phase réversible se réalise à pression et à température constantes. La fonction thermodynamique qui nous permet de connaître le sens du changement de phase est alors, comme dans le cas des réactions chimiques à pression constante (chapitre 9), l'enthalpie libre ou fonction de Gibbs, G . Les critères de stabilité du système sont donnés par le signe de l'enthalpie libre de la transformation.

Les objectifs sont :

1. Exprimer le potentiel chimique.
2. Établir la règle des phases et l'équilibre entre deux phases.
3. Établir l'équation de Clapeyron.
4. Introduire les diagrammes de phase.

1- Le potentiel chimique

Un système dans lequel diverses phases coexistent et dans lequel on observe des transformations de phase est un système à composition variable. La notion de potentiel chimique est importante dans l'étude des systèmes à composition variable. Un système à composition variable peut être un système ouvert ou un système siège de réactions chimiques. La composition d'un système formé de c constituants est définie par le nombre de moles n_i de chacun de ces constituants. Dans l'étude de mélange de gaz, nous avons défini la fraction molaire du constituant i par :

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^c n_j}$$

Les nombres de moles n_i forment c variables extensives indépendantes. Les fractions molaires χ_i sont des grandeurs intensives, et on ne peut fixer indépendamment que $c - 1$ d'entre elles, puisque :

$$\sum_{i=1}^c n_i$$

Supposons donc que l'on fait varier la composition d'un système en modifiant les nombres de moles n_i (système ouvert). L'enthalpie libre de ce système doit être fonction de T , de p et des n_i , et on écrit, pour une transformation élémentaire, en généralisant l'expression de la variation de l'enthalpie libre :

$$dG = Vdp - SdT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j,j \neq i}$$

Nous définissons le potentiel chimique μ_i du constituant i dans un mélange comme la dérivée partielle de G par rapport au nombre de moles n_i de ce constituant, à température, à pression et autres nombres de moles constants :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j,j \neq i}$$

Le potentiel chimique est une grandeur relative à un constituant dans un mélange : on ne peut pas définir un potentiel chimique du système.

En reportant la définition de potentiel chimique sur l'équation ci-dessus de dG , on obtient :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

Cette expression nous montre que l'enthalpie libre s'exprime naturellement en fonction de T , p et n_i .

2- L'équilibre entre deux phases et la règle des phases

Des mélanges peuvent, dans des conditions particulières de température et de pression, donner lieu à l'apparition simultanées de plusieurs phases, qui tendent vers un état d'équilibre : les équilibres entre phases sont d'une très grande importance pratique parce les différents constituants se répartissent en général de façon différente entre les phases, ce qui permet de concevoir des procédés de séparation.

Considérons deux phases a et b en présence; soient $\mu_{i,a}$ et $\mu_{i,b}$ les potentiels chimiques d'un constituant i d'une phase dans l'autre. Donc, si dn_i moles de i passent de a en b , l'énergie libre de b s'accroît de $\mu_{i,b}dn_i$ et celle de a varie de $-\mu_{i,a}dn_i$, car les moles que la phase b gagne sont perdues pour la phase a . On a, pour la variation totale d'énergie :

$$\Delta G_{T,p} = [\mu_{i,b} - \mu_{i,a}] dn_i$$

Pour que les deux phases soient en équilibre, la variation de l'enthalpie de Gibbs provoquée par le changement de phase doit être nulle :

$$\Delta G_{T,p} = [\mu_{i,b} - \mu_{i,a}] dn_i = 0 \Rightarrow \mu_{i,b} = \mu_{i,a}$$

Par conséquent, à l'équilibre, le potentiel chimique d'un constituant est le même dans les diverses phases en équilibre. Cette relation est d'un très grand intérêt non seulement pour l'établissement de la règle des phases, mais aussi pour l'évaluation des potentiels chimiques.

L'équilibre métastable entre deux phases

Parfois un système qui n'est pas stable en théorie paraît tel en raison d'une vitesse de transformation très faible. Dans ces conditions, l'une des phases (a) est métastable par rapport à l'autre (b). Dans ces conditions de pression et température seul la transition de phase dans le sens $a \rightarrow b$ est possible, et obéit à la condition des transformations spontanées, $\Delta G_{T,p} < 0$, d'où :

$$\mu_{i,b} < \mu_{i,a}$$

Le potentiel chimique d'un constituant est plus élevé dans sa phase métastable que dans sa phase stable.

Généralités sur les équilibres : la règle de phase

Comme on a vu, les variables indépendantes, c'est-à-dire celles qu'on doit fixer arbitrairement en nombre minimum pour définir l'état d'un système fermé, comprennent entre autre la pression, la température, le volume, la tension superficielle, etc. Dans le cas d'un système ouvert il faut ajouter des variables de concentration, c'est-à-dire des variables exprimant les proportions des constituants. Le nombre des variables de concentration est toujours inférieur au nombre de constituants, car il existe entre les constituants des relations thermodynamiques et arithmétiques. La règle de phase se propose de déterminer le nombre de variables indépendantes, que l'on appelle variance ou degré de liberté.

Phase : une phase est un ensemble homogène séparé des autres parties du système par une surface définie. Deux ou plusieurs gaz ne forment qu'une phase. Deux liquides peuvent former deux phases différentes s'ils sont incomplètement miscibles. Deux solides forment généralement deux phases distinctes même s'il s'agit d'une même substance cristallisant dans deux formes différentes. Il arrive cependant que deux solides ne donnent naissance qu'à une seule espèce de cristaux homogènes (solution solide). Une phase sera considérée encore comme telle si elle est dispersée en un grand nombre de portions (ex. solide pulvérisé, émulsion d'huile dans l'eau, nuage). Cependant, lorsqu'elle est trop dispersée, la surface devient très grande par rapport à la masse (volume); les phénomènes associés aux actions de surface prennent une très grande importance et l'on doit introduire des variables supplémentaires (surface), ainsi que la variable intensive correspondante (la tension superficielle σ).

Constituants : on appelle constituant toute substance chimiquement définie entrant dans la réalisation de l'équilibre sans avoir à connaître la complexité de sa structure : ainsi l'eau forme un constituant unique quoique sa structure à l'état de vapeur soit différente de la structure à l'état liquide. S'il y a possibilité d'une réaction chimique dans le système, tous les constituants ne sont pas indépendants car l'un d'entre eux peut prendre naissance à partir des autres par suite de cette réaction. On appelle **constituants indépendants** les constituants à partir desquels on peut créer toute espèce chimique dans le système envisagé. Si l'équilibre ne fait intervenir aucune réaction chimique (dissolution, équilibre entre liquides non miscibles), leur nombre est égal à celui des constituants; dans le cas contraire, il est égal au nombre de constituants diminué du nombre de réactions chimiques entre eux.

Exemple 1

Considérons la réaction $\text{CO}_3\text{Ca} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CaO}$. Combien de constituants et combien de constituants indépendants y a-t-il?

Trois constituants, mais deux constituants indépendants, que l'on peut choisir arbitrairement, par exemple CO_2 et CaO puisqu'ils forment CO_3Ca .

Fin de l'exemple 1**Règle des phases**

Cette règle donne une relation entre le nombre n de constituants indépendants, le nombre de phases φ , et le nombre minimum de variables (variance) nécessaires pour définir le système complètement.

Si une phase contient n constituants indépendants, nous serons renseigné sur sa composition si nous connaissons $(n-1)$ concentrations : la n ème est connue forcément puisque la somme des fractions molaires est égale à 1 (relation arithmétique). Il nous faut ainsi connaître $\varphi(n-1)$ concentrations, puisque nous sommes en présence de φ phases. En plus de ces variables il nous faut définir p et T (et éventuellement celles correspondant aux forces autres que les forces de pression), ce qui fait $2 + \varphi(n-1)$ variables.

Toutes ces variables ne sont pas indépendantes; si le système est à l'équilibre, il existe des égalités entre les potentiels chimiques μ , eux-mêmes fonctions de ces variables, qui sont autant de relations entre elles. Chaque constituant donne lieu à $(\varphi - 1)$ égalités, soit en tout $n(\varphi - 1)$. Il en résulte que la variance est :

$$2 + \varphi(n-1) - n(\varphi-1) = n + 2 - \varphi$$

Un cas particulier c'est celui du corps pur où $n = 1$. S'il se présente comme une phase unique (gaz, liquide ou solide), les variables indépendantes sont au nombre de deux (en général on choisit p et T) : ainsi, l'indice de réfraction, la viscosité, et la densité, d'un liquide dépendent de T et p . Il de même du volume occupé par une masse gazeuse : on retrouve l'équation d'état $V = f(T, p)$.

3- Étude d'un corps pur et l'équation de Clapeyron

Dans notre étude, puisque notre système est formé d'un corps pur, le système est formé de un seul constituant. Si deux phases sont présentes, le système devient monovariant, et une seule variable, T ou p , suffit pour le définir.

Si une des phases est gazeuse on adopte soit T , soit p . La courbe $p_s = f(T)$ est la courbe de tension de vapeur ou du « point de rosée ». La température à laquelle la vapeur est en équilibre avec la phase condensée se nomme **la température du point de rosée**. La courbe $T = f(p_s)$ indique à quelle température la pression de vapeur devient p_s . Si p_s est égale à la pression extérieure, le liquide se met à bouillir précisément à cette température; pour cette raison, $T = f(p_s)$ est appelée « courbe d'ébullition ». Voir la Figure 1 et consulter le site <http://www.sciences.univ-nantes.fr/> pour plus de détails.

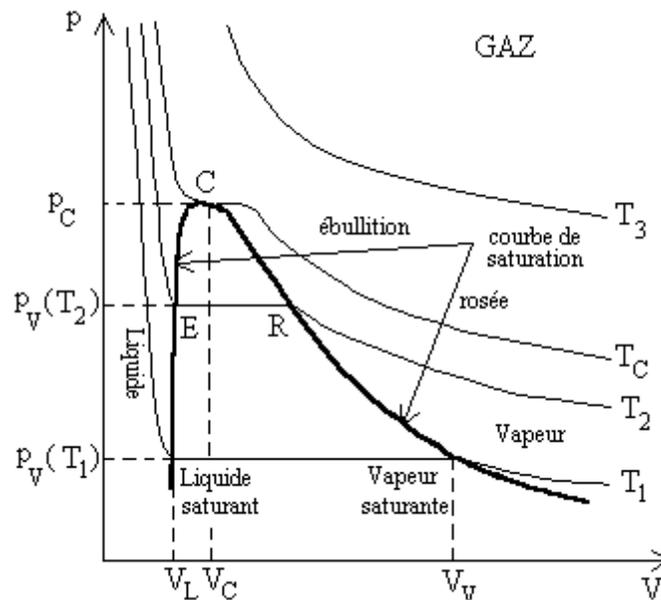


Figure 1 : Diagramme de Clapeyron

Source : http://www.sciences.univ-nantes.fr/sites/claude_saintblanquet/thermo2005/04_structurematiere/04_structurematiere.htm#43

Lorsque les deux phases sont condensées, on adopte de préférence la pression pour variable, car des fortes variations de pression sont nécessaires pour modifier leur état.

Équation de Clapeyron

Soit une substance répartie entre deux phases a et b , en équilibre à la température T . Faisons varier la température de dT et supposons que l'équilibre est également réalisé à $T + dT$. Les variations d'enthalpie libre sont, pour les deux phases :

$$dG_b = V_b dp - S_b dT$$

$$dG_a = V_a dp - S_a dT$$

Au départ, pour un corps pur, puisque les deux phases sont à l'équilibre, $G_b = G_a$. À la température $T + dT$, on a également $G_b + dG_b = G_a + dG_a$; il en résulte que $dG_b = dG_a$ d'où :

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

où p_s est la pression d'équilibre ou saturante, ΔS_m est la variation d'entropie molaire due au changement de phase et ΔV_m la différence des volumes molaires des deux phases. L'équation ci-dessus est **la formule de Clapeyron**, qui donne la variation de la pression d'équilibre p_s avec la température T . On écrit dp_s/dT et non $\partial p_s/\partial T$ puisqu'ici p_s n'est fonction que de T .

De la deuxième loi de la thermodynamique, on sait que la différence d'entropie des deux phases, à pression constante, est $\Delta S = \Delta H/T$, où ΔH est l'enthalpie de changement d'état (chaleur latente de changement d'état) et T la température à laquelle le changement de phase se réalise. L'équation ci-dessus prend alors la forme :

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Nous allons distinguer les cas où l'une des phases est de la vapeur, de ceux où il n'existe aucune phase vapeur, car dans le premier cas ΔV est plus élevée en raison du volume molaire des gaz, ce qui a pour conséquence que la courbe $p = f(T)$ a une pente moins élevée que dans le deuxième cas.

Systemes comportant une phase vapeur

Équilibre liquide-vapeur

Le point d'ébullition d'un liquide est la température à laquelle sa pression de vapeur saturante p_s équilibre la pression extérieure p_{ext} . Par conséquent, sous la forme :

$$\frac{dT}{dp_s} = \frac{T \Delta v_m}{\Delta h_{v,m}} = \frac{T(v_{l,m} - v_{v,m})}{l_{v,m}}$$

la formule de Clapeyron donne la variation du point d'ébullition avec la pression. $\Delta h_{v,m} = l_{v,m}$ est l'enthalpie molaire de vaporisation (ou chaleur latente molaire de vaporisation) et $v_{l,m}$ et $v_{v,m}$ sont les volumes molaires du liquide et de la vapeur, respectivement . Sous la forme :

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta h_{v,m}}{T(v_{v,m} - v_{l,m})} = \frac{l_{v,m}}{T(v_{v,m} - v_{l,m})}$$

La formule de Clapeyron donne la variation de la pression de vapeur d'équilibre avec la température T .

Exemple 2

En supposant la chaleur latente de vaporisation est constante aux environs de 100 °C et égale à 40593 J/mol, quelle est la variation de la température d'ébullition de l'eau par atm, aux alentours de 100 °C?

Volume molaire de l'eau liquide à 100 °C est $v_{l,m} = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$. La vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait.

Solution :

Données : $l_{v,m} (100^\circ\text{C}) = 40593 \text{ J/mol}$; $v_{l,m} = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$. La vapeur se comporte comme un gaz parfait. $T \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_s \sim 1 \text{ atm}$.

Question : dT/dp_s ? °C/atm

Connaissances : De l'équation de Clapeyron on a :

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta h_{v,m}}{T(v_{v,m} - v_{l,m})} = \frac{l_{v,m}}{T(v_{v,m} - v_{l,m})}, \text{ donc } \frac{dT}{dp_s} = \frac{T(v_{v,m} - v_{l,m})}{l_{v,m}}$$

Le volume molaire de la vapeur d'eau est donné par la loi des gaz parfaits :

$$v_{v,m} = \frac{RT}{p_s}$$

et on a alors :

$$\frac{dT}{dp_s} = \frac{T \left(\frac{RT}{p_s} - v_{l,m} \right)}{l_{v,m}}$$

Solution symbolique :

$$\frac{dT}{dp_s} = \frac{T (v_{v,m} - v_{l,m})}{l_{v,m}}, \quad v_{v,m} = RT / p_s$$

Homogénéité dimensionnelle :

$$[K][Pa]^{-1} = [K][m^3 mol^{-1}][J mol^{-1}]^{-1} = [K m^3 J^{-1}] \quad \text{OK}$$

Puisque $[J] = [N m]$ et $[Pa] = [N m^{-2}]$ et $[m^3 J^{-1}] = [N^{-1} m^2] = [Pa]^{-1}$

Cohérence des unités : $T = 100^\circ C = 373 K$

Solution numérique :

$$\frac{dT}{dp_s} = \frac{T (RT / p_s - v_{l,m})}{l_{v,m}} = \frac{373 \times (8,37 \times 373 / 101300 - 10^{-3})}{40593}$$

$$\frac{dT}{dp_s} = 2,83 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ C Pa^{-1} = 28,7 \text{ } ^\circ C atm^{-1}$$

Commentaires : La variation de la température d'ébullition normale, pour des petites variations de pression autour de 1 atmosphère est de $28,7^\circ C/atm$. C'est le principe de l'autocuiseur à pression.

Fin de l'exemple 2

Approximation

Si la température n'est pas trop proche du point critique, $v_{l,m}$ est négligeable devant $v_{v,m}$. De plus, si la vapeur se comporte comme un gaz parfait (pressions assez faibles) elle a comme équation d'état :

$$p_s v_{v,m} = RT$$

et l'équation de Clapeyron devient alors :

$$\frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta h_{v,m}}{RT^2} = \frac{l_{v,m}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\Delta h_{v,m}}{RT^2} = \frac{l_{v,m}}{RT^2}$$

Cette équation est approximative mais se présente sous une forme très simple et facilement intégrable, soit :

$$\ln \frac{p_s}{p_{s0}} = -\frac{\Delta h_{v,m}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

où p_{s0} est la pression d'équilibre à la température T_0 . Cette équation permet aussi le calcul de $\Delta h_{v,m}$, car en portant $\ln p$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite de pente $-\Delta h_{v,m}/R$.

L'intégration ci-dessus suppose que $\Delta h_{v,m}$ est indépendant de T (au moins dans un large intervalle de température); si l'on veut opérer plus rigoureusement, nous pouvons tenir compte de la variation de la chaleur latente avec la température. On retrouve des équations empiriques proposées pour représenter les pressions de vapeur d'équilibre, et qui sont de la forme :

$$\ln p_s = \frac{A}{T} + B \ln T + C$$

où les coefficients A , B et C dépendent de la substance et de l'intervalle de température.

Équilibre solide-vapeur (sublimation)

L'équation d'équilibre entre la phase solide et sa vapeur est :

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta h_{s,m}}{T(v_{v,m} - v_{s,m})} = \frac{l_{s,m}}{T(v_{v,m} - v_{s,m})}$$

Elle a la même forme et est susceptible des mêmes simplifications que lors de l'équilibre liquide-vapeur. Dans cette équation $\Delta h_{s,m}$, $l_{s,m}$ et $v_{s,m}$ sont respectivement l'enthalpie molaire de sublimation, l'enthalpie de sublimation (la chaleur latente molaire de sublimation) et le volume molaire de la phase solide.

Retour sur l'équation de Van der Waals

Isothermes d'Andrews

Comprimons un gaz tel que CO_2 (Figure 2) à température constante, par exemple 10°C , on décrit l'isotherme AGMKmL de la Figure 2, dont la forme est donnée par l'équation d'état, du type Van der Waals :

$$p = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a}{v_m^2}$$

On sait que cette isotherme s'approche de celle d'un gaz parfait d'autant que T est plus élevée et p est plus basse (ex. isotherme 70°C dans la Figure 2).

- Si le gaz est suffisamment comprimé, il commence à se liquéfier en G et, le volume V continuant à décroître, la liquéfaction se poursuit et devient totale en L. La portion GL est horizontale, car l'ensemble gaz-liquide étant monovariant et T étant fixé, p est déterminé.
- La pression p continue de croître, le liquide obtenu en L décrit l'isotherme LB, très escarpée en raison de la faible compressibilité des liquides. L'équation d'état de van der Waals continue à rendre compte de la forme des courbes. C'est l'avantage de l'équation de Van der Waals, elle s'applique aussi bien au liquide qu'au gaz.

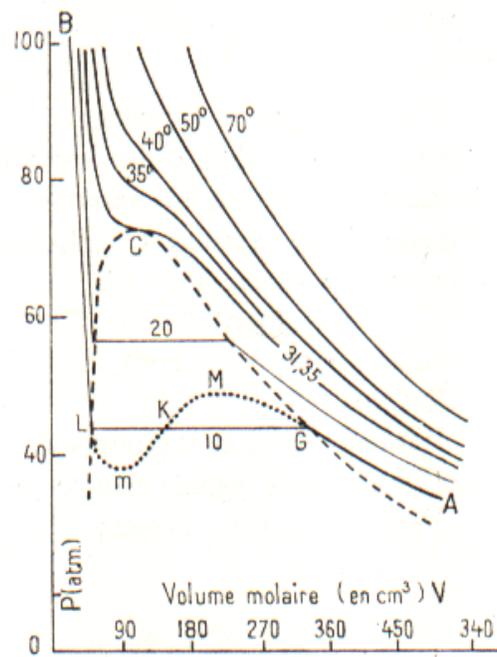


Figure 2 : isothermes d'Andrews

Par contre, elle ne s'applique pas entre L et G : une étude mathématique montre que pour des valeurs convenables de T , la courbe peut être coupée en trois points L, K et G, par une horizontale. Or K n'a pas de signification puisqu'il est situé sur une branche où p croît avec V . Par contre Lm et GM correspondent à des états métastables réalisables. GM correspond à des états de vapeur sursaturée et Lm à du liquide surchauffé.

Point critique

L'observation montre que, lorsque T croît, les propriétés du liquide et de la vapeur en présence tendent l'une vers l'autre. Il est de même pour les enthalpies, si bien que $\Delta h_{v,m} = l_{v,m}$ finit par s'annuler. Il s'ensuit, en se reportant à la Figure 2, que lorsque T augmente, G tend vers L, et qu'au-delà d'une certaine température, dite la température critique T_c , le passage du gaz au liquide se fait sans discontinuité. On ne sait pas si le fluide, dit « hypercritique », est gazeux ou liquide. Les isothermes conservent d'abord une inflexion inclinée, qui va en s'atténuant pour disparaître complètement à une température suffisamment élevée (70 °C, Figure 2). À ce moment, le gaz peut être considéré comme parfait. Les lieux de G et L se rejoignent au point critique C, dont l'ordonnée représente la pression critique p_c .

Systemes ne comportant pas de phase vapeur

Équilibre solide-liquide (fusion)

Si l'on adopte p comme variable, on voit que pour chaque pression, il y a une température de passage entre les deux phases (point de fusion). Dans le passage solide \rightarrow liquide, $\Delta h_{f,m} = l_{f,m}$ chaleur latente de fusion est toujours positive; l'équation de Clapeyron pour ce changement de phase est :

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta h_{fm}}{T(v_{l,m} - v_{s,m})} = \frac{l_{fm}}{T(v_{l,m} - v_{s,m})}$$

Si on écrit cette équation sous la forme :

$$\frac{dT}{dp_s} = \frac{T\Delta V}{\Delta h_{fm}} = T \frac{(v_{l,m} - v_{s,m})}{l_{fm}}$$

on remarque que l'effet de p sur T est faible car Δv_m est faible.

Si $\Delta v_m > 0$ (liquide moins dense que le solide) le point de fusion croît avec p : c'est le cas de la majorité des substances. Le cas contraire est beaucoup plus rare. Exemples : eau (H_2O), bismuth (Bi), antimoine (Sb).

Exemple 3

À $0^\circ C$, le volume molaire de l'eau est $18,002 \text{ cm}^3$ et celui de la glace $19,632 \text{ cm}^3$. La chaleur molaire de fusion de la glace est $1436,4 \text{ cal mol}^{-1}$. Calculez la variation du point de fusion de la glace avec la pression en $^\circ C/atm$.

Solution

Données

$T = 0^\circ C$; $V_{l,m} = 18,002 \text{ cm}^3$; $v_{s,m} = 19,632 \text{ cm}^3$; $l_{f,m} = 1436,4 \text{ cal mol}^{-1}$

Demande

$$\frac{dT}{dp_s} = ? \text{ } ^\circ C / atm$$

Connaissances

L'équation de Clapeyron nous donne la dépendance entre la température d'ébullition et la pression.

Solution symbolique :

$$\frac{dT}{dp_s} = \frac{T \Delta v_m}{\Delta h_{f,m}} = T \frac{(v_{l,m} - v_{s,m})}{l_{f,m}}$$

Cohérence des unités :

$T = 0^\circ C = 273 \text{ K}$; $v_{l,m} = 18,002 \text{ cm}^3 = 18,002 \times 10^{-6} \text{ m}^3$; $v_{s,m} = 19,632 \text{ cm}^3 = 19,632 \times 10^{-6} \text{ m}^3$; $l_{f,m} = 1436,4 \text{ cal mol}^{-1} = 1436,4 [\text{cal}] \times [4,184 \text{ J/cal}] [\text{mol}^{-1}] = 6009,9 \text{ J/mol}$.

Application numérique :

$$\frac{dT}{dp_s} = T \frac{(v_{l,m} - v_{s,m})}{l_{f,m}} = 273 \frac{(18,002 - 19,632) \times 10^{-6}}{6009,9}$$

$$\frac{dT}{dp_s} = -0,074 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C/Pa = -0,074 \times [10^{-6} \text{ } ^\circ C/Pa] \times [1,01325 \times 10^5 \text{ Pa/atm}]$$

$$\frac{dT}{dp_s} = -0,0075 \text{ } ^\circ C/atm$$

Commentaire : La température de fusion de la glace diminue faiblement avec l'augmentation de la pression. Cependant, cette diminution est assez pour expliquer certains phénomènes. L'expérience de Tyndall en est un exemple : <http://www.science.gouv.fr/fr/telesciences/bdd/res/3123/glaciologie-l-experience-de-tyndall/>

Fin de l'exemple 3

Équilibre solide-solide

Un très grand nombre de substances peuvent être obtenues sous différentes formes cristallines dites allotropiques. Entre celles-ci des différences profondes de maille cristalline et de volume molaire rendent impossible la coexistence de la même forme dans le même réseau d'où l'apparition de deux phases distinctes.

L'équilibre étant monovariant, les deux phases solides, sous une pression p donnée, peuvent coexister à une seule température T bien définie dite point e transition. Une seule des phases (α ou β) doit apparaitre suivant que la température se trouve au-dessus ou au-dessous de T . L'équation de Clapeyron s'applique sous la forme :

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta h_{\alpha\beta,m}}{T(v_{\beta,m} - v_{\alpha,m})} = \frac{L_{\alpha\beta,m}}{T(v_{\beta,m} - v_{\alpha,m})}$$

$$\frac{dT}{dp_s} = \frac{T\Delta v_m}{\Delta h_{tm}}$$

où $\Delta h_{\alpha\beta,m} = l_{\alpha\beta,m}$ désigne la chaleur molaire de la transition $\alpha \rightarrow \beta$.

Exemple 4

Le volume molaire du soufre prismatique est supérieur de $0,40 \text{ cm}^3$ à celui du soufre octaédrique. Le point de transition est $95,5 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 1 atm et il varie de $0,040$ par atmosphère. Calculez la chaleur de la transition entre les deux phases.

Solution

Données

$T = 95,5 \text{ }^\circ\text{C}$; $v_{pr,m} - v_{oc,m} = 0,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $dT/dp_s = 0,040 \text{ }^\circ\text{C/atm}$

Demande $\Delta h_{tm} = ? \text{ J/mol}$

Connaissances

L'équation de Clapeyron permet d'isoler la valeur de l'enthalpie de la transition.

Solution symbolique

$$\Delta h_{im} = \frac{T \Delta v_m}{dT/dp_s}$$

Cohérence des unités

$T = 95,5^\circ\text{C} = (273 + 95,5) \text{ K} = 368,5 \text{ K}$; $\Delta v_m = 0,40 \text{ cm}^3 = 0,40 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
 $dT/dp_s = 0,040 \text{ [}^\circ\text{C/atm]} \times [0,986 \times 10^{-5} \text{ atm/Pa}] = 0,040 \text{ }^\circ\text{C/Pa}$

Application numérique

$$\Delta h_{im} = \frac{T \Delta v_m}{dT/dp_s} = \frac{368,5 \times 0,4 \times 10^{-6}}{0,040 \times 10^{-5}} = 368,5 \text{ J / mol}$$

Fin de l'exemple 4

Refroidissons rapidement de l'eau au-dessus de sa température de solidification (0°C sous 1 atm) : on peut dépasser la température de solidification sans que celle-ci se produise parce que les vitesses de la forme attendue sont trop faibles. Inversement si nous réchauffons trop rapidement du soufre octaédrique, il pourrait franchir la température de transition sans se transformer. Par contre, il n'est pas possible de maintenir de la glace au-dessus de son point de fusion, car il n'y a pas de retard à la fusion. Les formes qui existent hors de leurs conditions de stabilité sont **métastables**.

4- Les diagrammes de phase

Les diagrammes de phase permettent de réunir les courbes de coexistences des différentes phases d'une substance dans un graphique de la pression en fonction de la température. Prenons, par exemple le diagramme de phase de l'eau (Figure 3). La courbe OB est la courbe de vaporisation : tous les points situés sur celle-ci correspondent à la coexistence liquide-vapeur; elle se termine au point critique d'abscisse T_c , au-delà duquel le liquide n'est plus susceptible d'existence. Les points au-dessus de OB correspondent au liquide, ceux au-dessous au domaine de la vapeur. La courbe OA est la courbe de sublimation représentant la courbe d'équilibre solide – vapeur. La courbe OC est la courbe de fusion, très escarpée à cause de la faible valeur de ΔV , et de pente négative ou positive suivant que ΔV est négatif (cas de l'eau) ou positif.

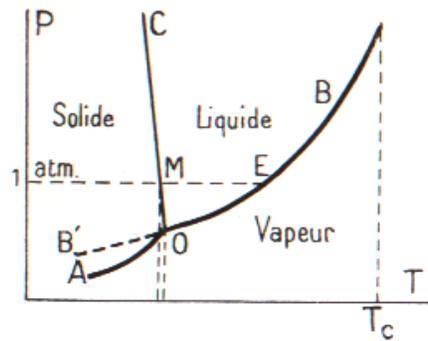


Figure 3 : diagramme de phases de l'eau.

Les trois courbes se rencontrent au point triple O : ce point est parfaitement déterminé car, les trois phases étant en équilibre, la variance est nulle et aucune variable ne peut être choisie arbitrairement. Ces coordonnées sont pour l'eau $T_t = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ et $p_t = 6,11 \text{ hPa}$. On remarque que la température du point triple diffère légèrement de la température normale de l'équilibre eau-glace. Le point de fusion est l'abscisse de l'intersection M à laquelle on soumet le système (à $p = 1 \text{ atm}$) et la température d'ébullition est l'abscisse de l'intersection E à laquelle le système est sous une pression $p = 1 \text{ atm}$. L'abscisse de O (température triple) représente la température de fusion sous la pression d'équilibre, soit $6,11 \text{ hPa}$. Les deux températures sont néanmoins voisines, car la pression de l'air influe peu sur la température de fusion.

Si la pression du point triple est supérieure à la pression totale (atmosphère), le solide, par chauffage, se sublime sans fondre, mais la fusion peut être observée si on élève la pression ambiante : c'est le cas du CO_2 dont les coordonnées du point triple sont $T_t = -56,7 \text{ }^\circ\text{C}$ et $p_t = 5,1 \text{ atm}$.

Comme on a vu, la courbe de vaporisation peut être prolongée au-dessous de la température du point triple : c'est la portion OB', il s'agit de la courbe de vaporisation du liquide surfondu. Par contre on ne peut pas observer d'équilibre

vapeur-solide au-dessus du point triple, car il n'existe pas de « retard » à la fusion. La pression de vapeur d'une phase métastable est toujours supérieure à celle de la phase stable. Soit a la phase métastable et b la phase stable. La phase métastable a un potentiel chimique supérieur à celui de la phase stable : $\mu_a > \mu_b$. Or, par définition de potentiel chimique $\mu = \mu_0 + RT \ln p \Rightarrow p_{sa} > p_{sb}$. Ainsi, la courbe de pression de vapeur de l'eau métastable est constamment au-dessus de celle de la glace stable, et comme elles se rencontrent en O, la courbe de sublimation est supérieure à celle de la courbe de vaporisation en ce point.

Exercices

Exercice 1

La température normale d'ébullition du butane est $-0,5^{\circ}\text{C}$. À la pression de 10 atmosphères, la température d'ébullition est de $79,5^{\circ}\text{C}$.

- Calculez l'enthalpie de vaporisation du butane, supposée constante dans l'intervalle de température de l'exercice.
- Quelle est la pression à l'intérieur d'une bouteille de butane à 25°C ? À -2°C ?
- Est-il possible d'utiliser le butane comme combustible à cette dernière température? Expliquez.

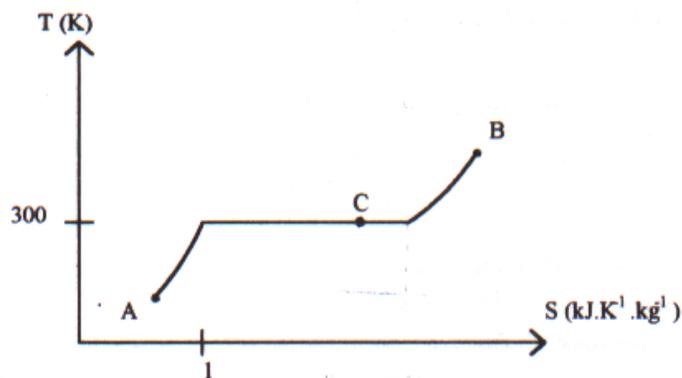
Exercice 2

On propose de suivre la courbe de vaporisation du sodium de sa température de fusion (371 K) jusqu'à son point critique (2509 K). L'enthalpie de vaporisation du sodium liquide à sa température normale d'ébullition (1156 K) est de $89,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- Évaluez la pression de vapeur saturante au-dessus du sodium liquide en mettant en évidence les hypothèses simplificatrices faites.
- Calculez la tension de vapeur du sodium liquide à 700 K, ainsi que sa pression critique. Que devient la courbe lorsqu'on fait croître T indéfiniment?
- On se propose maintenant de tenir compte des capacités calorifiques en les supposant constantes : $C_{p,m}(\text{Na liq}) = 37,47 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $C_{p,m}(\text{Na vap}) = 20,79 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Intégrez l'équation de Clapeyron dans ces conditions.
- Quelles sont alors la tension de vapeur du liquide à 700 K et la pression critique? L'expérience donne respectivement 1 mbar et 256 bars.

Exercice 3

Un kilogramme d'un corps pur liquide subit, de A à B, une transformation isobare dont la représentation dans un diagramme entropique (T,S) est la suivante :



- 1) Précisez sur le diagramme :
 - a. Le point où apparaît la première bulle de gaz;
 - b. Le point où disparaît la dernière goutte de liquide.
- 2) Déterminez graphiquement :
 - a. La chaleur latente de changement d'état à 300 K;
 - b. La fraction massique x du gaz au point C.

Exercice 4

L'eau liquide très pure peut être refroidie à la pression atmosphérique à des températures très inférieures à 0 °C. Supposons qu'une masse d'eau soit restée liquide après le refroidissement à -5 °C. Un petit cristal de glace, de masse négligeable, est alors ajouté pour « ensemercer » le liquide surfondu.

- 1) Si le changement d'état consécutif se produit adiabatiquement et à la pression atmosphérique (constante), quelle fraction du système se solidifie ?
- 2) Quelle est la variation d'entropie du système ?

Nous connaissons les données suivantes :

- l'équilibre entre l'eau liquide et la glace à la pression atmosphérique est observé à la température de 0 °C ;
- chaleur latente de fusion de l'eau à 0 °C : 333,4 kJ/kg ;
capacité calorifique massique de l'eau entre 0 °C et -5 °C : $c_{pw} = 4,22$ kJ/kg.

Exercice 5

On enferme dans un cylindre droit, de section $S = 100 \text{ cm}^2$, un mélange équimolaire d'air et de vapeur d'eau. Ce cylindre est fermé par un piston mobile, sans frottement et de masse négligeable; ses parois étant perméables aux transferts thermiques, il est placé dans un thermostat à la température de 373 K.

Les deux gaz sont considérés comme parfaits. La pression initiale est $2p_0 = 2 \text{ bar}$ et la hauteur initiale du cylindre est $h_0 = 20 \text{ cm}$. On augmente progressivement la pression jusqu'à la valeur finale : $p_1 = 3 p_0 = 3 \text{ bar}$.

- 1) Déterminez les pressions partielles de l'air p_{1a} et p_{1v} .
- 2) Déterminez l'humidité relative de l'air dans le cylindre $(HR(\%))/100 = p_v/p_{v,\text{sat}}$.
- 3) Déterminer la hauteur h_1 du cylindre.
- 4) Par rapport à la masse d'eau initiale (en forme de vapeur), quelle proportion se trouve sous forme de vapeur?
- 5) Quelle aura été la variation d'énergie interne ΔU du contenu du cylindre lors de l'évolution envisagée?

Données :

- Pression de vapeur saturante à 373 K : $p_0 = 1 \text{ bar}$;
- Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 373 K : $\Delta_{\text{vap}}H = 2250 \text{ kJ/kg}$
- Le volume massique de l'eau est négligeable devant celui de la vapeur.

Exercice 6

Au voisinage de 100 °C, la pression saturante de l'eau vaut :

$$p_s = p_0 \left(\frac{t}{100} \right)^4, \quad p_0 = 1 \text{ bar}$$

On considère une cocotte-minute dont la soupape a une masse de 40 g et le tuyau de soupape une section de 4 mm². On met de l'eau dans la cocotte-minute et on ferme hermétiquement le couvercle. L'ensemble est ensuite placé sur un rond de cuisinière. Au bout d'un certain temps, la soupape se met en rotation. Quelle est la température à l'intérieur de la cocotte-minute?