

PHY2001 - cours 2.8

Les diagrammes de phase

Les diagrammes de phase

Table de matière et objectifs

- Interprétation thermodynamique des changements de phase
 - Règle des phases
 - Étude des corps purs
 - Équation de Clapeyron

- Les diagrammes de phase
 - Construire des diagrammes de phase
 - Illustrer les diagrammes de phase et son utilisation

Diagrammes de phase : ils représentent le domaine d'existence des phases stables de la matière en fonction de la température de la pression et du volume. Ils sont la représentation graphique des équations d'état de la substance.

Objectifs

- Construire des diagrammes de phase
- Illustrer les diagrammes de phase et son utilisation

COMMENT LES TRACER?

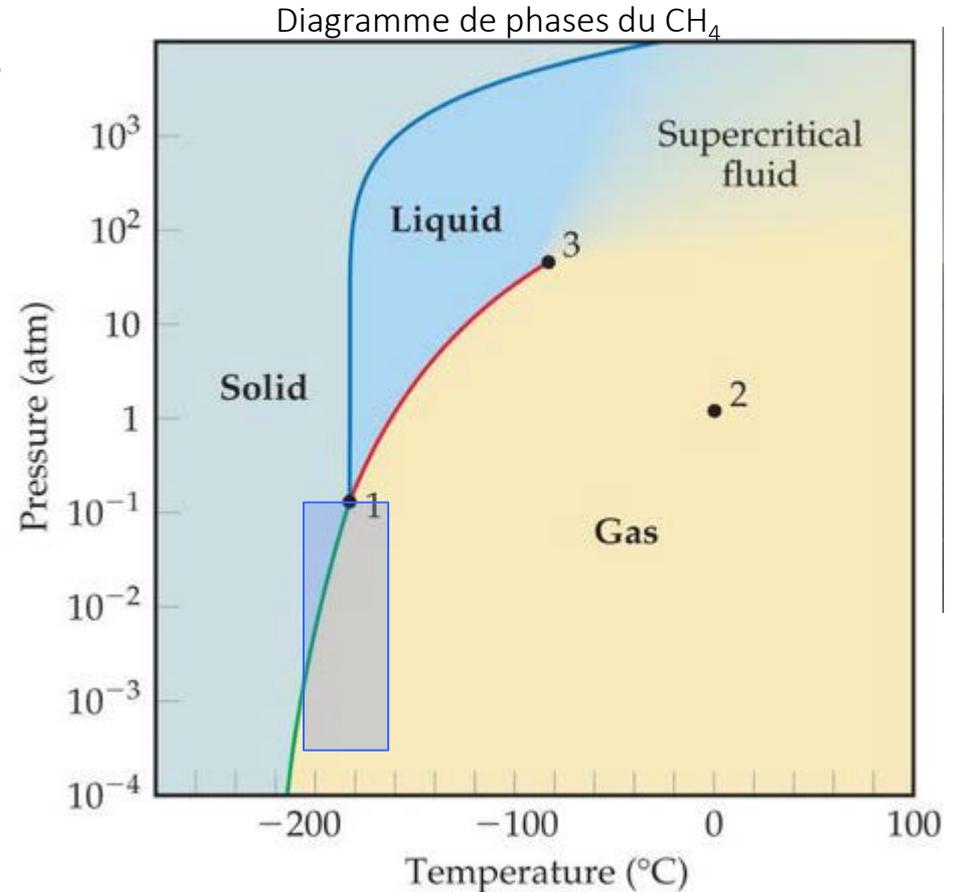
10.3 – Les diagrammes de phases

Les diagrammes thermodynamiques appelés **diagramme de phase (p,T)** permettent d'identifier rapidement les phases stables à des conditions de pression et température données. Elles sont propres à chaque substance. Par exemple elles nous donnent des informations importantes sur la météo d'une planète.

Par exemple : Titan, un des satellites de Saturne, est le seul satellite connu à posséder une atmosphère dense et des paysages pouvant rappeler ceux de la Terre avec des collines, des lacs et des rivières... d'hydrocarbures.

Le diagramme de phases du méthane montre que les conditions de Titan sont propices au changement de phase liquide – vapeur et solide - vapeur.

phase ou à l'équilibre



- Pression atmosphérique : 1,47 bar (surface)
- Température de surface : -179,5 °C
- $T_{\max} = -175^{\circ}\text{C}$ et $T_{\min} = -201^{\circ}\text{C}$
- Atmosphère : 95 à 98,4% de N₂ et 1,6 à 5% de 4 méthane CH₄

10.3 – Les diagrammes de phases

Conditions d'équilibre dans un système à plusieurs phases

On peut déduire la condition d'équilibre des phases (en absence des forces externes) des postulats de la thermodynamique.

Équilibre **thermique** : la même température partout dans le système

Équilibre **mécanique** : égalité de la pression partout dans le système

Équilibre de **masse** ou **chimique** entre les phases : En moyenne la quantité de masse de chaque constituant ne varie pas dans le temps

La thermodynamique permet de prédire la phase stable d'un système à une certaine température et pression.

La phase dans laquelle un corps pur se trouve dépend de la température et de la pression.

10.3 – Les diagrammes de phases

Conditions d'équilibre dans un système à plusieurs phases

Un changement de phase réversible se réalise à pression et température constantes.

Quelle est alors la fonction thermodynamique qui nous permet de déterminer les conditions de stabilité (d'équilibre) du système?

Quels sont les critères de stabilité?

Pour un système fermé, la phase stable du système pour une pression et une température données est la phase qui correspond à **un minimum d'enthalpie libre de la substance.**

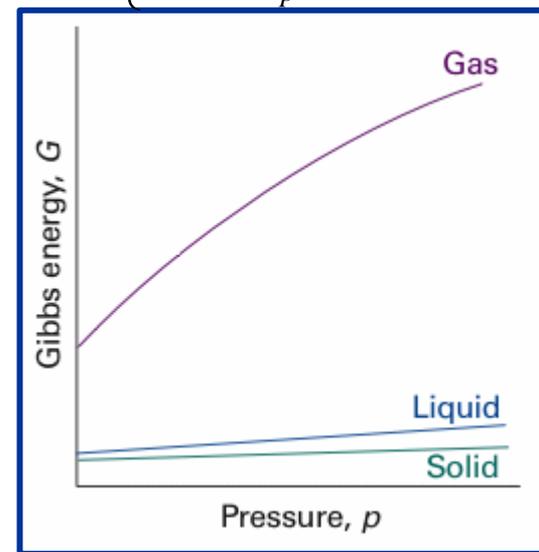
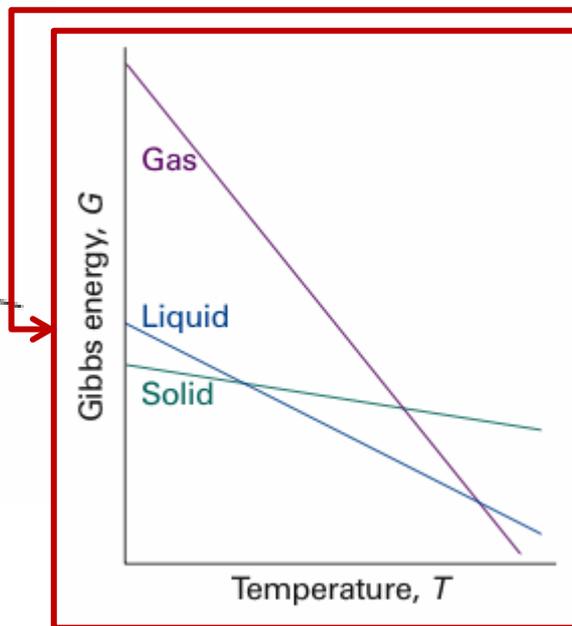
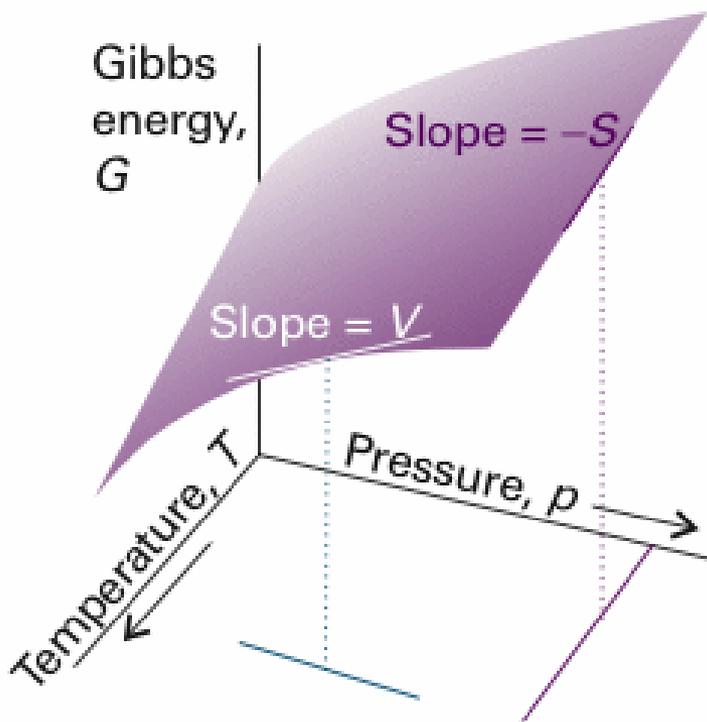
10.3 – Les diagrammes de phases

L'enthalpie libre

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$dG = \underbrace{dU + pdV + Vdp}_{TdS} - TdS - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \end{cases}$$



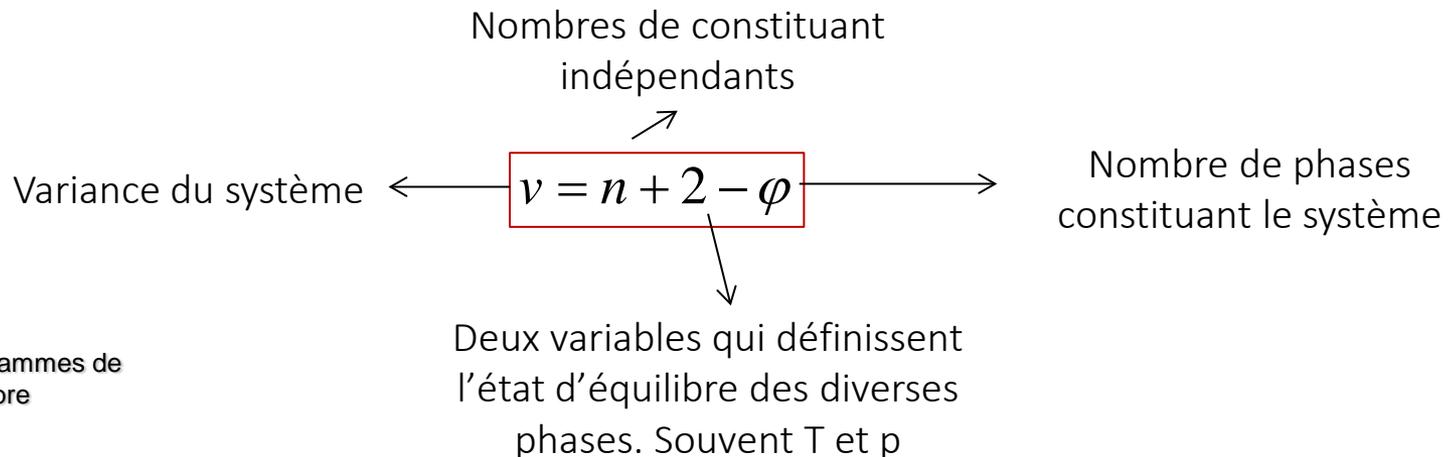
10.3 – Les diagrammes de phases

Variance : règle de phases de Gibbs

Question : Pour définir complètement un système thermodynamique à l'équilibre, homogène ou hétérogène, j'ai besoin de connaître combien de paramètres ou variables indépendantes?

La **variance** (dans sa version appliquée à une substance pure) correspond au nombre de paramètres intensifs indépendants définissant l'état d'un système que l'on peut imposer arbitrairement.

Règle des phases de Gibbs : cette règle donne une relation entre le nombre n de constituants indépendants, le nombre de phases ϕ , et le **nombre minimum de variables v , (variance)**, nécessaires pour définir complètement le système à l'équilibre.



10.3 – Les diagrammes de phases

Variance : règle des phases de Gibbs

Exemple 1 : déterminer la variance d'un système formé d'une substance pure. Pour un corps pur, par exemple l'eau, $n = 1$.

$$\text{Variance} = n + 2 - \varphi$$

$$\text{Variance} = 3 - \varphi$$

$\varphi = 1$: liquide, solide ou gazeux Variance = ?

Variance = 2, on peut choisir librement des valeurs indépendants de p et de T

$\varphi = 2$: liquide + gazeux Variance = ?

Variance = 1, une seule variable libre. Pour une pression donnée l'équilibre entre les deux phases est possible à une seule température et vice-versa.

$\varphi = 3$: liquide, solide ou gazeux Variance = ?

Variance = 0, l'équilibre entre trois phases d'une substance pure est possible à une seule combinaison de valeurs de pression et température. Les coordonnées des points triples sont une caractéristique de la substance pure.

10.3 – Les diagrammes de phases

Équilibre d'un système

Équilibre thermique: température constante

Équilibre mécanique: pression constante

Équilibre chimique : énergie libre de Gibbs constante ($dG=0$)

En présence de plusieurs phases, la phase la plus stable est celle dont l'énergie libre molaire est la plus petite.

On appelle **potentiel chimique, μ_i** , l'enthalpie libre molaire de la substance dans la phase i . Il est le nom donné par le chimistes à l'enthalpie libre molaire. **Le potentiel chimique d'un constituant est le même dans les diverses phases en équilibre.**

Puisque l'enthalpie libre molaire est le potentiel chimique de la composante, les deux notations suivantes sont équivalentes!

$$\mu_i = G_{i,m}$$

10.3 – Les diagrammes de phases

G à température et pression constante

Conditions pour la présence d'une seule phase stable

Vapeur

$$G_{m,v}(p,T) < G_{m,l}(p,T) \text{ et } G_{m,v}(p,T) < G_{m,s}(p,T)$$

$$\mu_v(p,T) < \mu_l(p,T) \text{ et } \mu_v(p,T) < \mu_s(p,T)$$

Liquide

$$G_{m,l}(p,T) < G_{m,v}(p,T) \text{ et } G_{m,l}(p,T) < G_{m,s}(p,T)$$

$$\mu_l(p,T) < \mu_v(p,T) \text{ et } \mu_l(p,T) < \mu_s(p,T)$$

Solide

$$G_{m,s}(p,T) < G_{m,v}(p,T) \text{ et } G_{m,s}(p,T) < G_{m,l}(p,T)$$

$$\mu_s(p,T) < \mu_v(p,T) \text{ et } \mu_s(p,T) < \mu_l(p,T)$$

10.3 – Les diagrammes de phases

Équilibre entre deux phases

Considérons 2 phases a et b en présence; soient $\mu_{i,a}$ et $\mu_{i,b}$ les potentiels chimiques d'un constituant i dans chacune des phases.

Si dn_i moles de i passent de a en b ,

- l'énergie libre de b s'accroît de

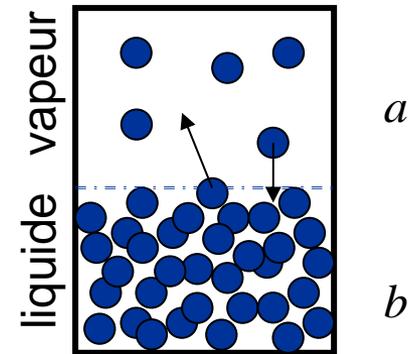
$$\mu_{i,b} dn_i = G_{im,b} dn_i$$

- celle de a varie (diminue) de

$$-\mu_{i,a} dn_i = -G_{im,a} dn_i$$

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

$$dG_{T,p} = [G_{im,b} - G_{im,a}] dn_i$$



$$\text{À l'équilibre : } dG_{T,p} = [G_{im,b} - G_{im,a}] dn_i = 0 \Rightarrow G_{im,b} = G_{im,a}$$

10.3 – Les diagrammes de phases

G à température et pression constante

Une des conditions d'équilibre entre les phases est l'égalité du **POTENTIEL CHIMIQUE**, ou de l'**ENTHALPIE LIBRE MOLAIRES**, des deux phases en présence. Ceci permet de tracer le diagramme de phases:

$$G_{m,v}(p,T) = G_{m,l}(p,T)$$

Vapeur + liquide

$$\mu_v(p,T) = \mu_l(p,T)$$

$$G_{m,l}(p,T) = G_{m,i}(p,T)$$

Solide + liquide

$$\mu_l(p,T) = \mu_i(p,T)$$

$$G_{m,i}(p,T) = G_{m,v}(p,T)$$

Solide + vapeur

$$\mu_i(p,T) = \mu_v(p,T)$$

$$G_{m,i}(p,T) = G_{m,l}(p,T) = G_{m,v}(p,T)$$

Solide + liquide + vapeur

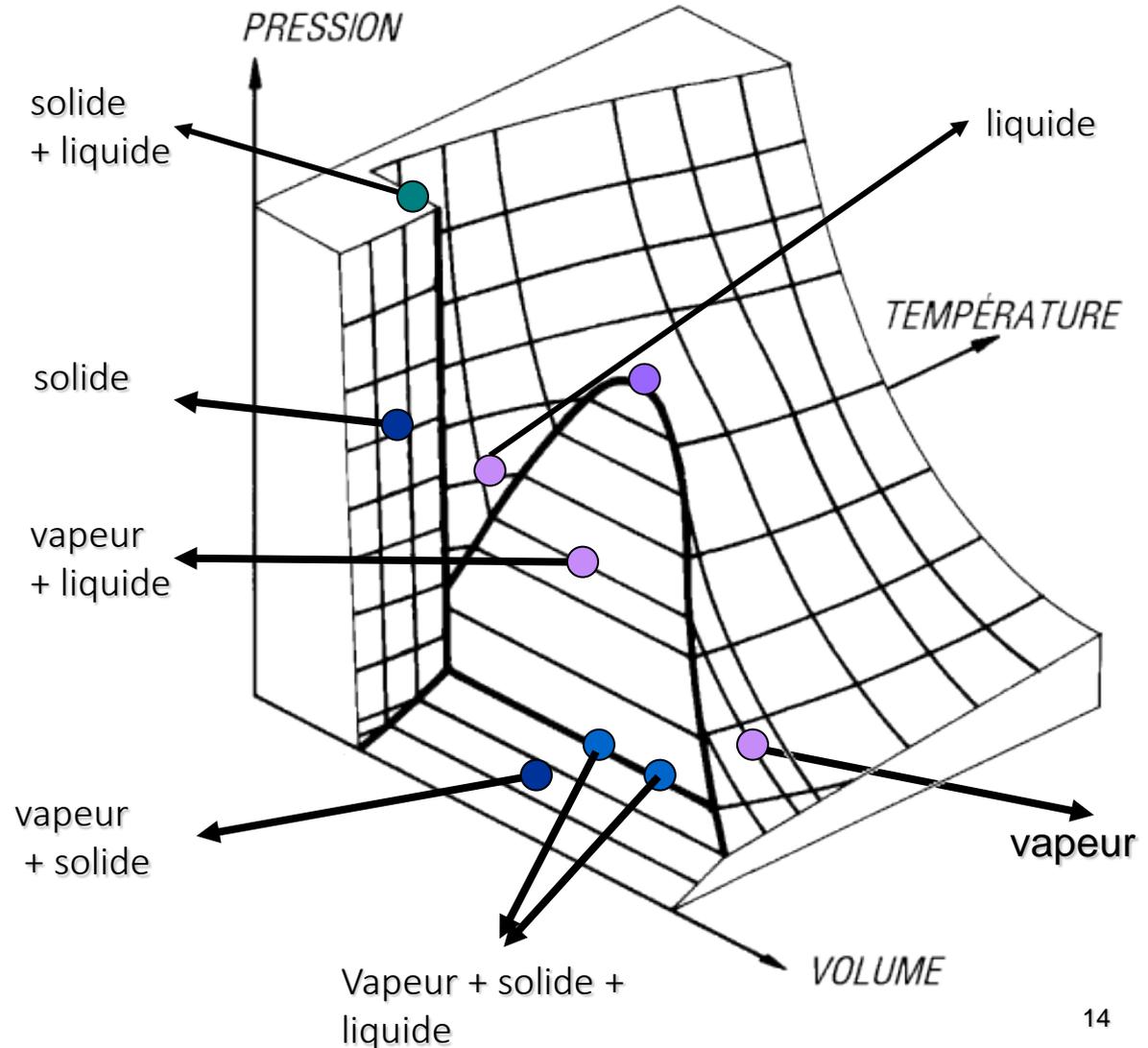
$$\mu_i(p,T) = \mu_l(p,T) = \mu_v(p,T)$$

Nous laissons tomber la notation chimique à partir de maintenant...

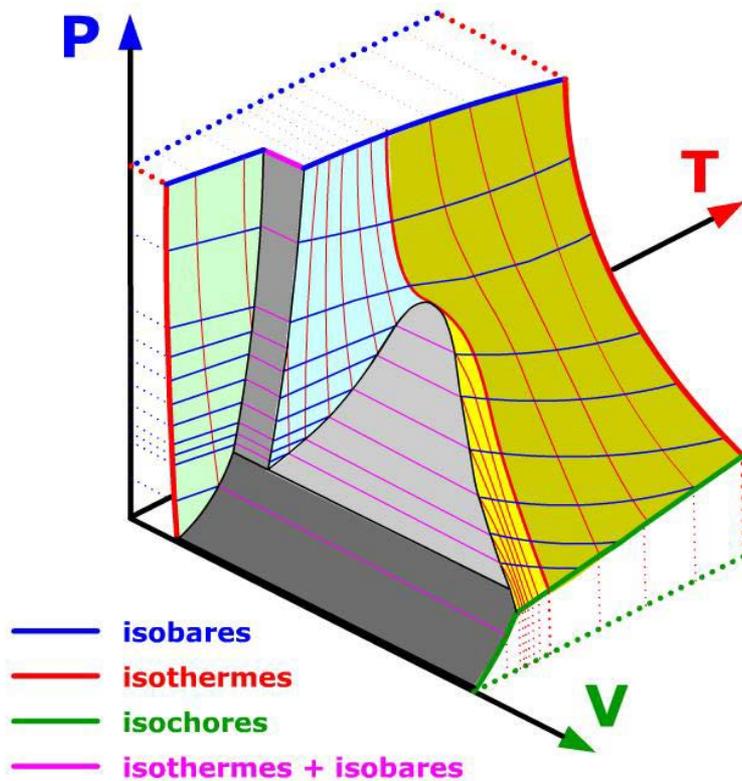
10.3 – Les diagrammes de phases

On représente graphiquement les états stables d'une substance pure sur un diagramme (p,T,V) qui s'appelle **diagramme de phase**.

Ce diagramme est construit **expérimentalement** ou en calculant la variation de G avec la température et la pression.



10.3 – Les diagrammes de phases

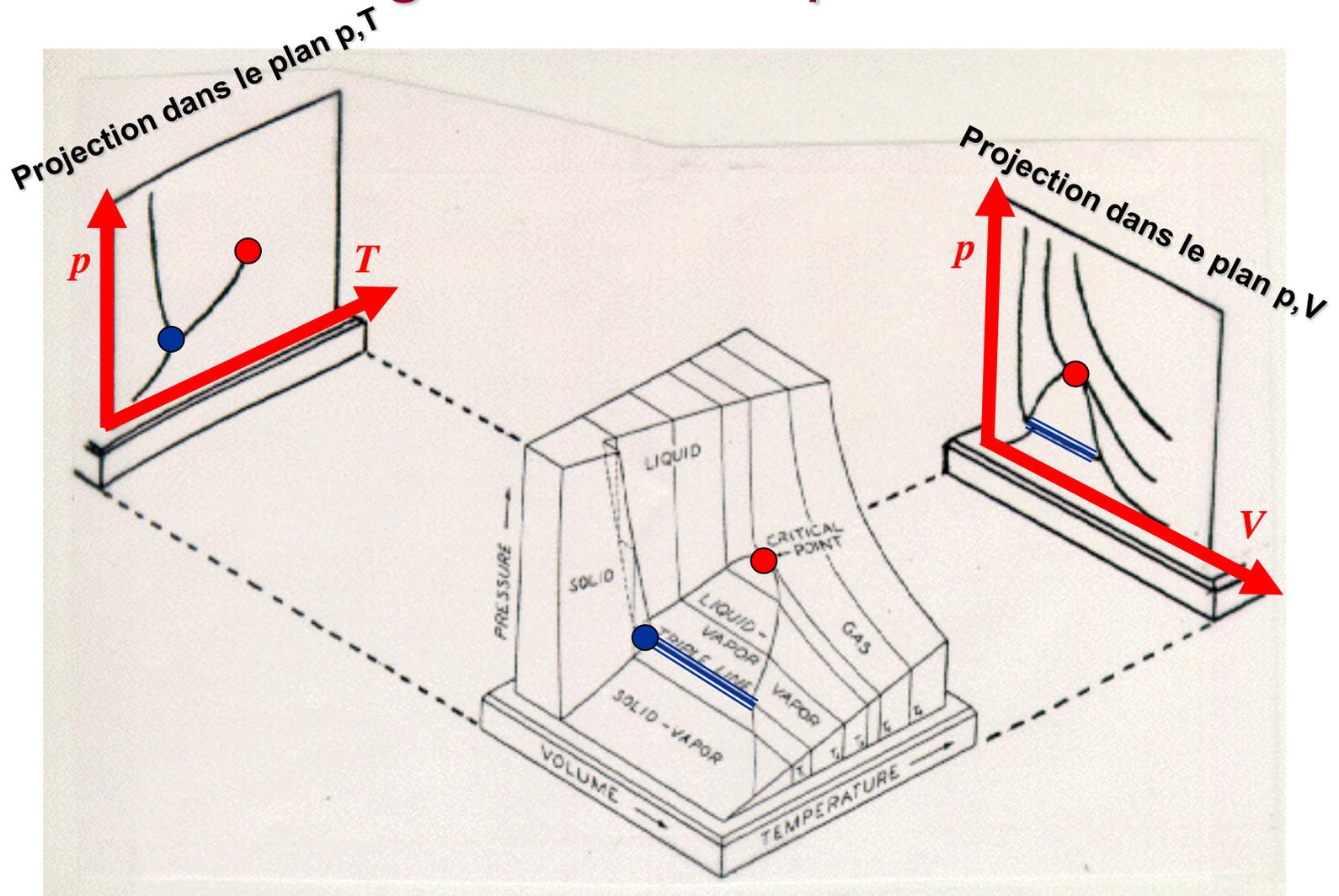


Points importants

- Ce diagramme de phase est relatif à un composé pur dans une enceinte fermée et n'est pas valable pour un système ouvert;
- La connaissance simultanée de T et p détermine complètement l'état du corps pur.

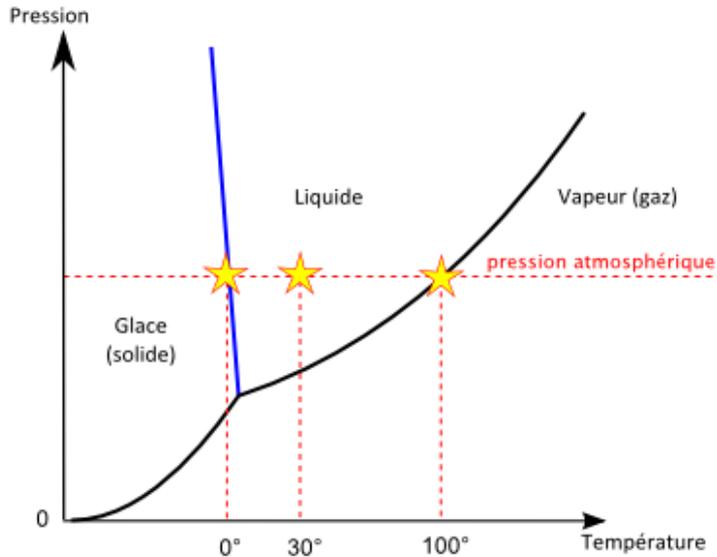
<http://ww2.cnam.fr/physique//DOCUMENTS/LABO/diagphase.htm>

10.3 – Les diagrammes de phases



10.3 – Les diagrammes de phases

Nos diagrammes de phase préférés : p, T



Rappel

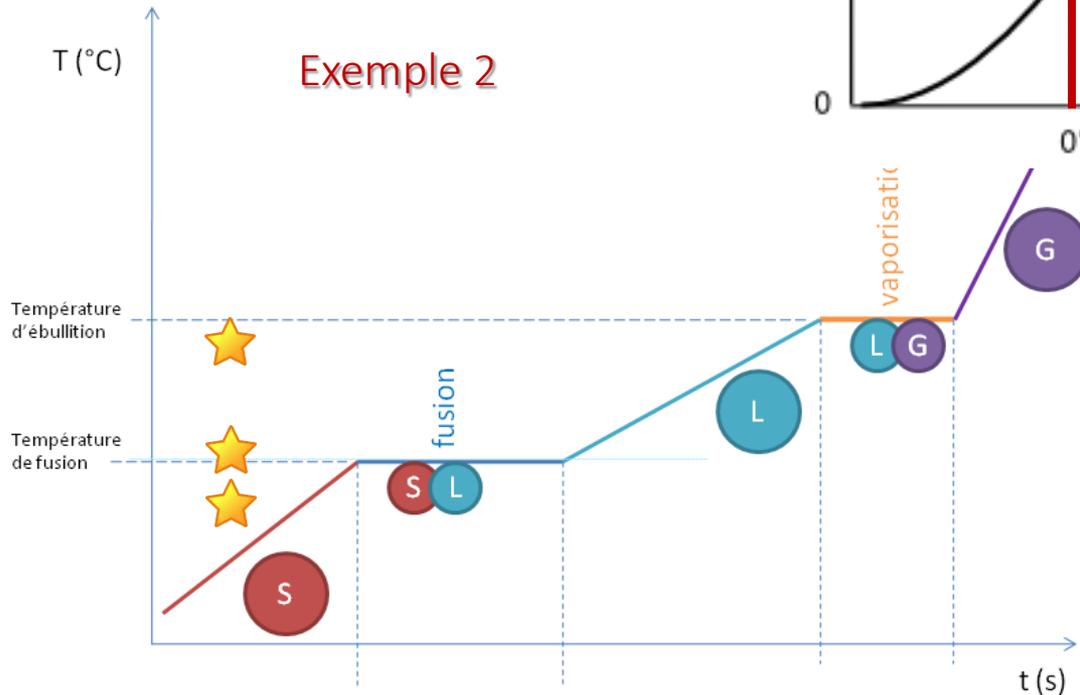
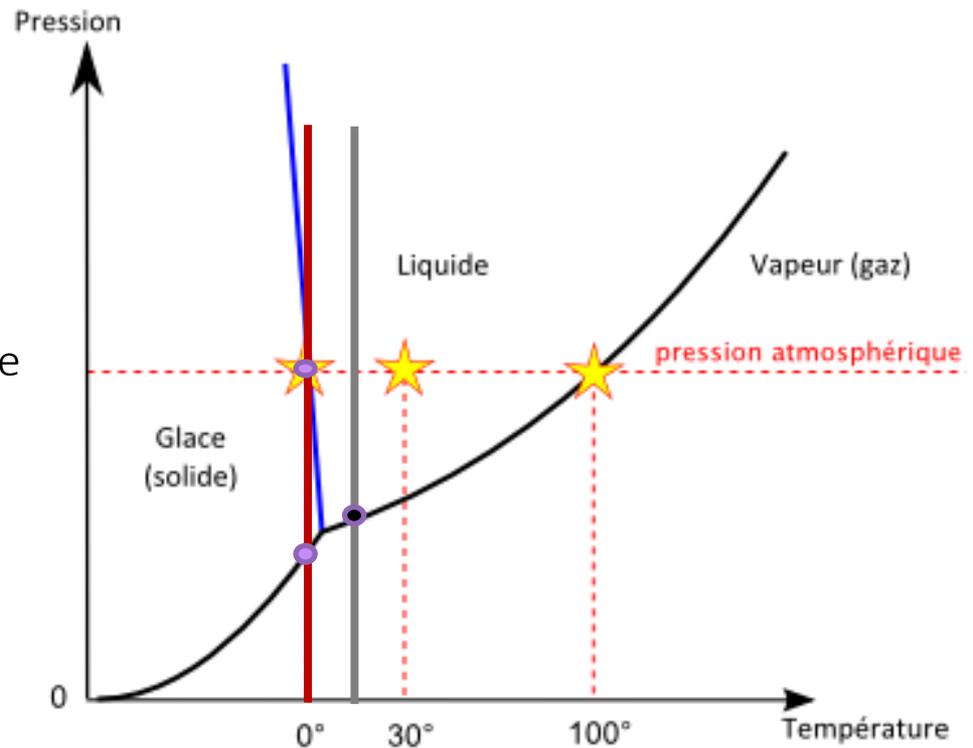
- Ce diagramme de phase est relatif à un composé pur dans une enceinte fermée et n'est pas valable pour un système ouvert;
- La connaissance simultanée de T et p détermine complètement l'état du corps pur.
- Pour tout point extérieur aux courbes, le système à l'état d'équilibre est monophasé. Les paramètres p et T sont indépendants.

- **Ligne de transition d'équilibre** : il y a équilibre de 2 phases en présence. Les variables p et T sont liées. La connaissance simultanée de p et T ne permet pas de décrire complètement le système car on ne sait rien sur les proportions relatives des deux phases;
- La traversée d'une des lignes correspond à une transition.

Interprétation ...

Cas de l'eau :

La réduction de la pression à une température inférieure à la température du point triple (gauche) provoque la solidification du liquide. Si la basse de pression continue, le solide sublime.



Cas de l'eau :

La réduction de la pression à une température supérieure à la température du point triple (droite) provoque vaporisation du liquide.

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V} = \frac{\Delta_{trs} S_m}{\Delta_{trs} V_m} = \frac{\Delta_{trs} H_m}{T \cdot \Delta_{trs} V_m}$$

10.4 - Équation de Clapeyron

Nous allons regarder en détail les conséquences de la relation de Clapeyron sur les différents équilibres

L'ÉQUATION «STAR» DES DIAGRAMMES DE PHASE

10.4 - Équation de Clapeyron

Conditions d'équilibre entre deux phases

Soit une substance répartie entre deux phases a et b , en équilibre à la température T . Si les deux phases sont à l'équilibre leur enthalpie libre est la même.

$$G_b(T, p) = G_a(T, p)$$

Faisons varier la température de dT , et supposons que l'équilibre est également réalisé à $T + dT$. On a alors

$$dG_b = V_b dp - S_b dT$$

$$dG_a = V_a dp - S_a dT$$

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

$$V_a dp_e - S_a dT = V_b dp_e - S_b dT$$
$$(V_b - V_a) dp_e = (S_b - S_a) dT$$

Pression
d'équilibre

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

10.4 - Équation de Clapeyron

Expression de l'équation de Clapeyron

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

De la deuxième loi de la thermodynamique, la différence d'entropie des deux phases est

$$\Delta S_m = \Delta H_{\text{ch-état}}/T,$$

où $\Delta H_{\text{ch-état}}$ est l'enthalpie de changement d'état (aussi connue sous le nom de chaleur latente de changement d'état) et T la température à laquelle le changement de phase se réalise.

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_{\text{ch-phase},m}}{T \Delta V_m}$$

Cette équation s'applique à tous les changements de phase d'ordre 1 à l'équilibre.

10.4 - Équation de Clapeyron

Équilibre liquide - vapeur

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{\Delta S_{vap}}{T \Delta_{vap} V_m} = \frac{\Delta H_{vap}}{T \Delta_{vap} V_m} = \frac{L_{v,m}}{T (V_{v,m} - V_{l,m})}$$

- L'entropie du gaz est supérieure à celle du liquide : $S_{\text{gaz}} > S_{\text{liq}}$
- Le volume massique du gaz est supérieur à celui du liquide : $V_{v,m} > V_{l,m}$
 - $dp_e/dT > 0$
 - La pente de la courbe d'équilibre liquide/vapeur est toujours positive

Le **point d'ébullition** d'un liquide est la température à laquelle sa tension de vapeur, p_e , équilibre la pression extérieure p_{ext} :

$$\frac{dT}{dp_{ext}} = T \frac{\Delta V_m}{\Delta H_{vap}} = \frac{T (V_{v,m} - V_{s,m})}{L_{v,m}}$$

$\Delta H_{vap} = L_{v,m}$ est la **chaleur latente ou enthalpie de vaporisation molaire**: quantité de chaleur absorbée par le liquide par mole de liquide vaporisé.

10.4 - Équation de Clapeyron

Intégration de l'équation de Clapeyron (liquide – vapeur)

- 1) Si T n'est pas trop proche du point critique, $V_{l,m}$ est négligeable devant $V_{v,m}$;
- 2) Si la vapeur se comporte comme un gaz parfait (pressions assez faibles);
- 3) Si l'enthalpie de vaporisation ne change pas beaucoup avec la température.

$$\begin{array}{l}
 p_e V_{v,m} = RT \\
 \\
 \frac{dp_e}{dT} = \frac{L_{v,m}}{T(V_{v,m} - V_{l,m})}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} p_e V_{v,m} = RT \\ \\ \frac{dp_e}{dT} = \frac{L_{v,m}}{T(V_{v,m} - V_{l,m})} \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 \frac{dp_e}{dT} = \frac{L_{v,m}}{T(V_{v,m})} = \frac{L_{v,m}}{T(RT/p_e)} \\
 \\
 \frac{dp_e}{dT} = p_e \frac{L_{v,m}}{RT^2} \\
 \\
 \frac{1}{p_e} \frac{dp_e}{dT} = \frac{L_{v,m}}{RT^2}
 \end{array}$$

$$\int_{p_{s0}}^p \frac{dp_e}{p_e} = \int_{T_0}^T \frac{L_{v,m}}{RT^2} dT$$



$$\ln \frac{p_e}{p_{e0}} = \frac{L_{v,m}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

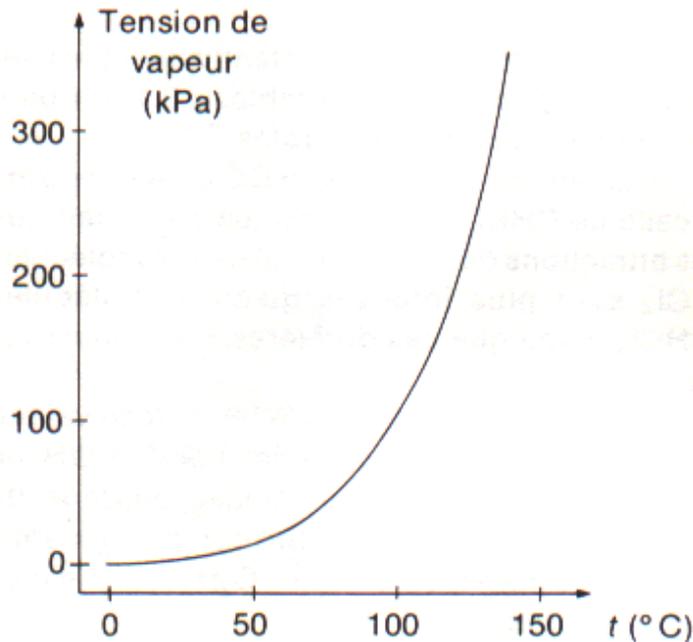
Pression d'équilibre

$$\frac{1}{T_e} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{L_{v,m}} \left(\ln \frac{p}{p_{e0}} \right)$$

Température d'équilibre

10.4 - Équation de Clapeyron

Courbe d'équilibre liquide-vapeur (p_e, T_e)



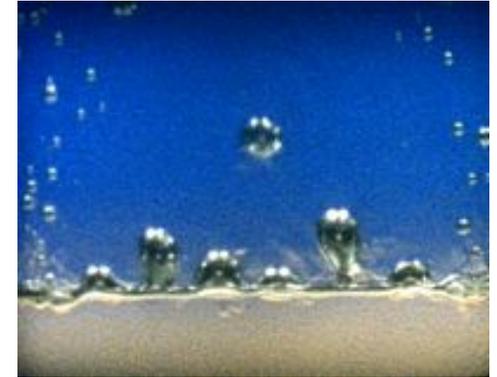
- La courbe d'équilibre liquide-vapeur constitue la frontière entre le domaine liquide et le domaine vapeur
- Elle nous indique
 - la pression de vapeur d'équilibre pour chaque température
 - Les conditions de pression et de température pour lesquelles le liquide et le gaz sont en équilibre
 - La température d'ébullition pour chaque pression extérieure appliquée sur le liquide.

$$\ln \frac{p_e}{p_{e0}} = \frac{L_{v,m}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

10.4 - Équation de Clapeyron

Point d'ébullition

Les bulles de vapeur ne peuvent se former que lorsque la pression de vapeur du liquide est au moins égale à la pression exercée sur le liquide.



La **température d'ébullition**, ou **point d'ébullition**, est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à la pression qui s'exerce sur lui.

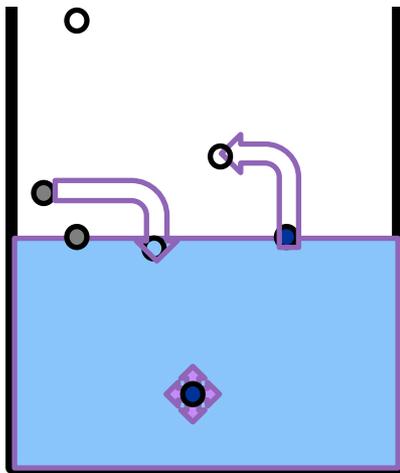
La **température d'ébullition normale** ou standard est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à la pression normale au niveau de la mer, soit 101,325 kPa \sim 1 bar.

10.4 - Équation de Clapeyron

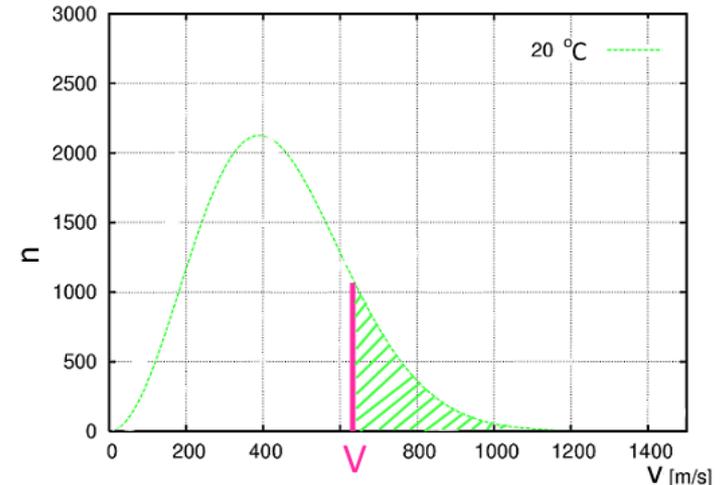
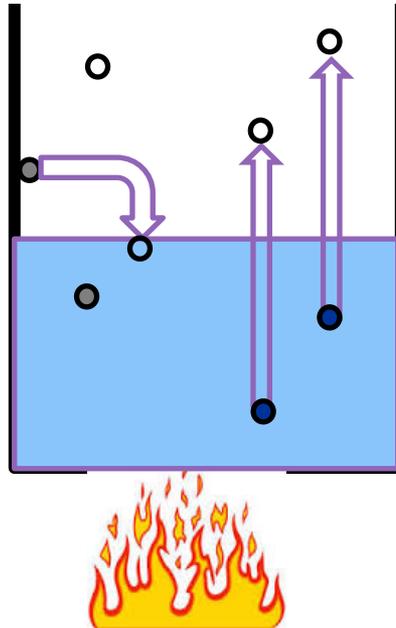
Évaporation versus ébullition

Aucune de ces deux transformations se fait à l'équilibre

Évaporation est un phénomène de surface



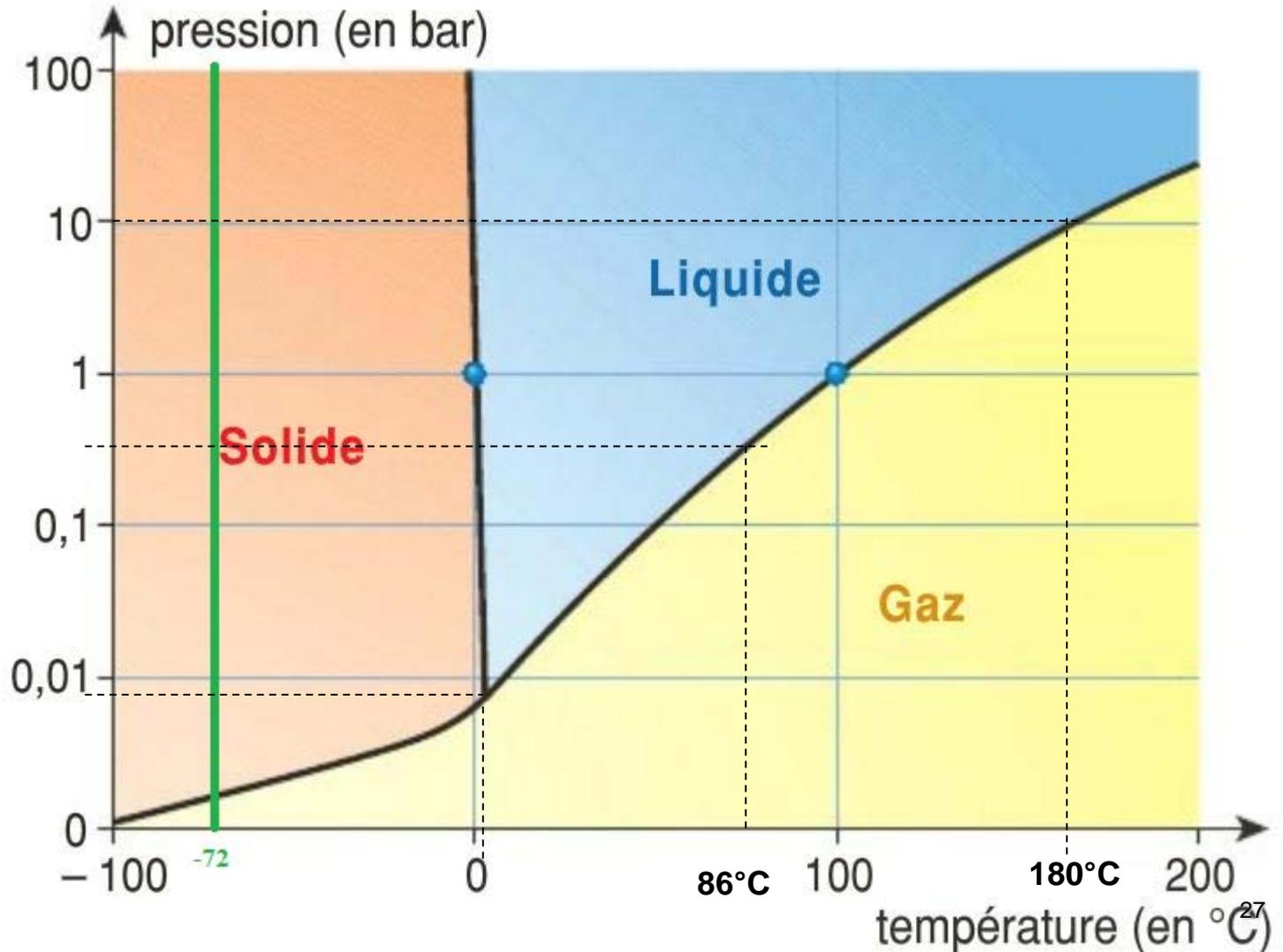
Ébullition est un phénomène de volume



Cette courbe représente la distribution des vitesses d'un échantillon de la substance, et V représente la vitesse à partir de laquelle les molécules peuvent se libérer et que la partie hachurée mesure le nombre de molécules qui ont assez de vitesse pour s'échapper.

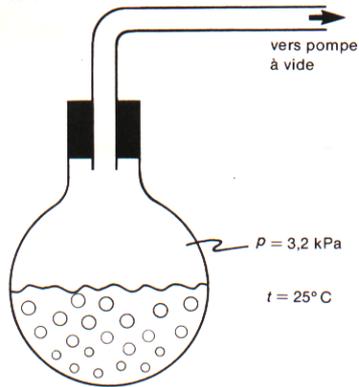
10.4 - Équation de Clapeyron

Point d'ébullition versus pression

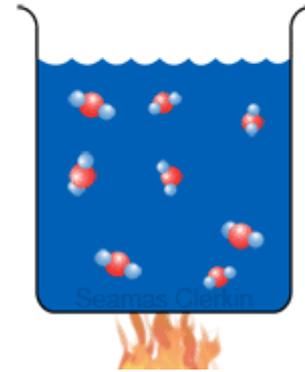


10.4 - Équation de Clapeyron

Pendant l'ébullition, le système n'est pas en équilibre...



L'eau peut bouillir à n'importe quelle température. Il suffit de faire varier la pression au dessus de la surface du liquide et d'avoir une source de chaleur...



L'ébullition est maintenue par l'addition continue d'énergie thermique

Pour qu'un système soit en équilibre, il ne suffit pas que la température et la pression ne changent pas : il faut aussi que le système «liquide-vapeur» n'échange ni de la chaleur, ni du travail avec l'environnement...

Attention : l'équilibre entre le liquide et le gaz ne peut s'établir pendant l'ébullition!

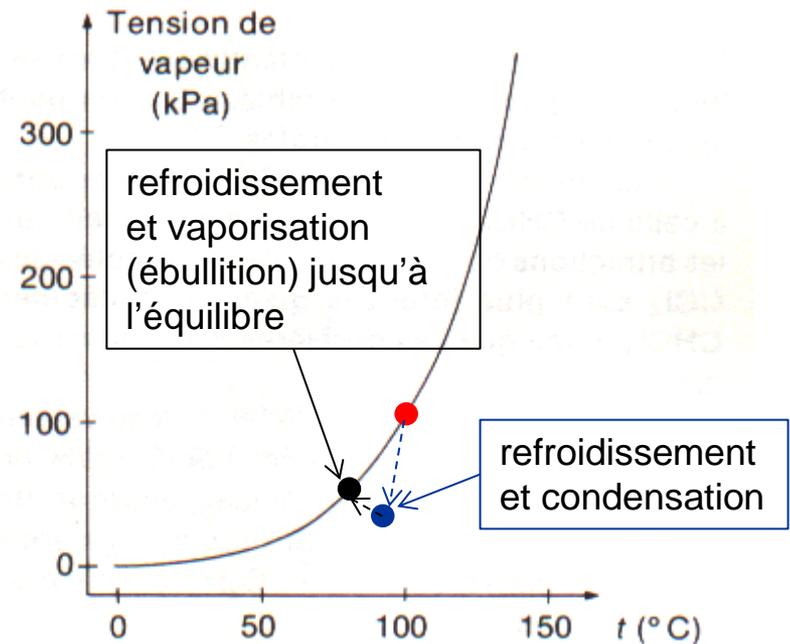
10.4 - Équation de Clapeyron

Bouillir de l'eau en la refroidissant



<https://www.youtube.com/watch?v=5UkQse6tVaQ>

$$\ln \frac{p_e}{p_{e0}} = \frac{L_{v,m}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \ln \frac{e_{sw}}{e_{sw,0}} = \frac{L_{v,m}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$



10.4 - Équation de Clapeyron

Équations empiriques de la pression d'équilibre en fonction de la température

Beaucoup d'équations empiriques sont de la forme

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

où A et B sont des constantes qui dépendent de la nature de la substance.

Pour l'eau, on a, entre autres, la formule de Magnus, valide pour $0\text{ °C} < T < 60\text{ °C}$:

$$\log_{10} p_e = -\frac{2937,4}{T} - 4,9283 \log_{10} T + 23,5470$$

où \log_{10} représente le logarithme de base 10, p est en hPa et T en K

et la formule de Duperray, valide entre 100 et 250°C

$$p_e = p_{e0} \left(\frac{T - 273,15}{100} \right)^4$$

$$p_0 = 0,981 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

p: pression en Pa

T : température en K

10.4 - Équation de Clapeyron

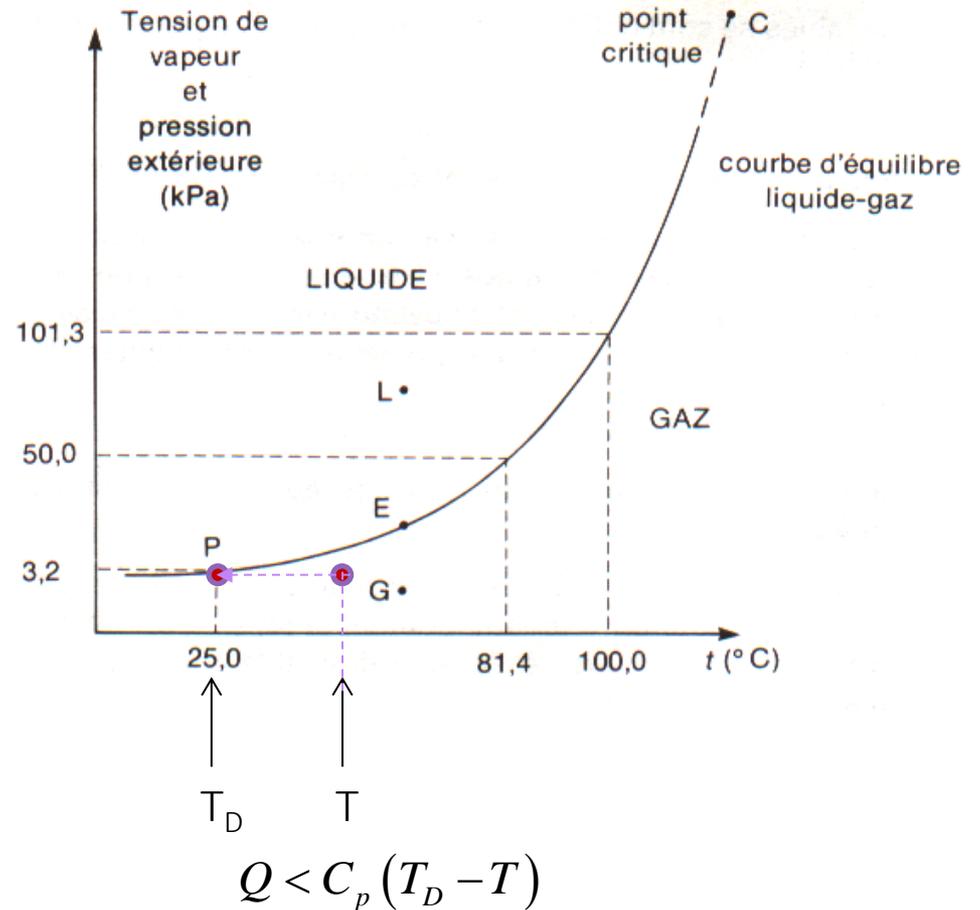
La rosée : pourquoi se forme-t-elle?



T = Température de l'air au début de la nuit

$Q < 0$: Pertes d'énergie thermique pendant la nuit

$p = \text{constante}$: processus isobare



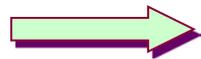
10.4 - Équation de Clapeyron

La thermodynamique de la corde à linge



En absence de pluie, il est toujours possible de sécher nos vêtements dans la corde à linge à condition que $\Delta G < 0$

$$\Delta G < 0$$



L'humidité de l'air est < 100 %

10.4 - Équation de Clapeyron

La thermodynamique de la corde à linge

La vitesse d'évaporation dm/dt , en kg/s, est décrite par la loi suivante :

$$\frac{dm}{dt} = kA(e_{sw} - e) / p$$

k (kg/(m²s⁻¹)) est un coefficient d'échange qui dépend du liquide et du vent

A (m²) est la surface disponible pour l'évaporation

e_{sw} (Pa) est la pression d'équilibre à la température du liquide

e (Pa) est la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air proche de la surface d'eau

p (Pa) est la pression atmosphérique

10.4 - Équation de Clapeyron

Équilibre solide – vapeur (sublimation)



<https://eurekaoxygencompany.com/2017/09/15/what-is-dry-ice/>

La neige carbonique, ou glace sèche, est du dioxyde de carbone (CO_2) sous forme solide. Cette glace carbonique est obtenue par refroidissement du dioxyde de carbone liquéfié, en dessous de $-78,5\text{ }^\circ\text{C}$ (à pression ambiante).

La tension de vapeur des solides se définit exactement comme celle des liquides : c'est la pression de la vapeur au dessus du solide lorsque l'équilibre solide-gaz est réalisé.

La courbe d'équilibre solide gaz est analogue à la courbe d'équilibre liquide-gaz et donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{\Delta H_{sm}}{T(V_{vm} - V_{sm})} = \frac{L_{sm}}{T(V_{vm} - V_{sm})}$$

L_{sm} ($= H_{sm}$) étant la chaleur latente de sublimation molaire (égale à la variation d'enthalpie molaire due au changement de phase)

10.4 - Équation de Clapeyron

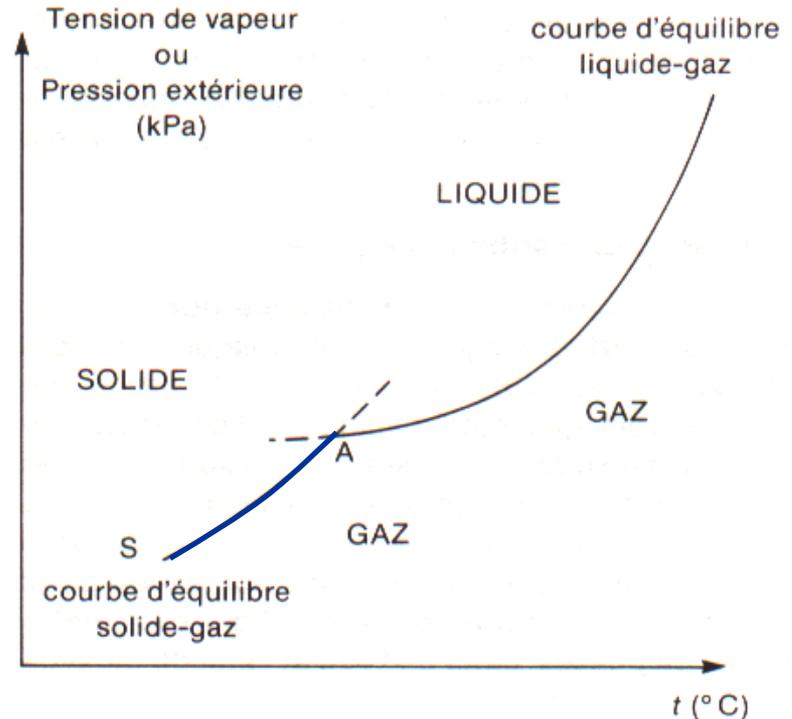
Équilibre solide – vapeur (gaz)

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{\Delta H_{sm}}{T(V_{vm} - V_{sm})} = \frac{L_{sm}}{T(V_{vm} - V_{sm})}$$

- 1) $V_{vm} \gg V_{sm}$
- 2) La vapeur se comporte comme un gaz parfait :

$$V_{vm} = \frac{RT}{p}$$

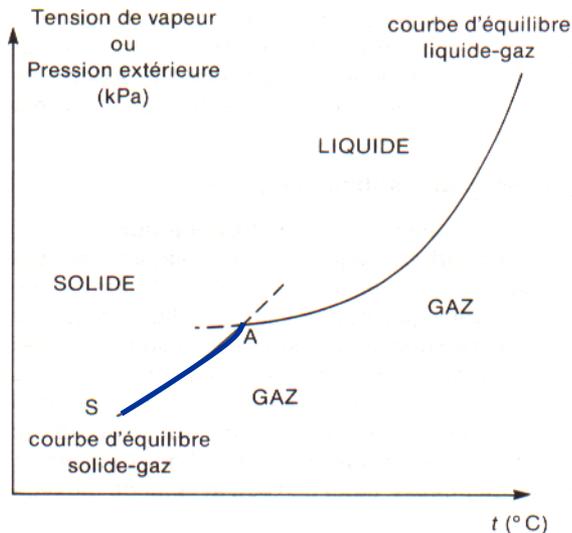
- 3) $L_{s,m}$ approximativement constante



$$\ln \frac{p_e}{p_{e0}} = \frac{L_{s,m}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

10.4 - Équation de Clapeyron

Courbe d'équilibre solide – vapeur (gaz)



La courbe d'équilibre «solide – gaz» donne les informations suivantes :

- Les conditions de pression et de température dans lesquels le solide et sa vapeur sont en équilibre;
- Elle constitue la frontière entre la phase solide et la phase gazeuse de la substance;
- Elle fournit pour chaque valeur de la pression de vapeur, la température à laquelle se produit la sublimation (transition solide-vapeur);

Pour la même substance, la tension de vapeur du solide est toujours plus faible que la tension de vapeur du liquide, parce que le domaine d'existence du solide est à des plus basses températures que le domaine d'existence du liquide.

La pente de la courbe d'équilibre solide-gaz est plus escarpée que la courbe d'équilibre liquide-gaz. Les deux courbes se rencontrent en un point qu'on appelle **le point triple A**.

10.4 - Équation de Clapeyron Équilibre solide-liquide

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T(V_l - V_s)} = \frac{L_f}{T(V_l - V_s)}$$

- 1) $V_{lm} - V_{sm}$ approximativement constante
- 2) $L_{f,m}$ approximativement constante

$$\int_{p_{e,0}}^{p_e} dp_e = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{f,m}}{T(V_{l,m} - V_{s,m})} dT$$

$$p_e - p_{e,0} = \frac{\Delta H_f}{(V_l - V_s)} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$\frac{dT_e}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H_f} = T \frac{(V_l - V_s)}{L_f}$$

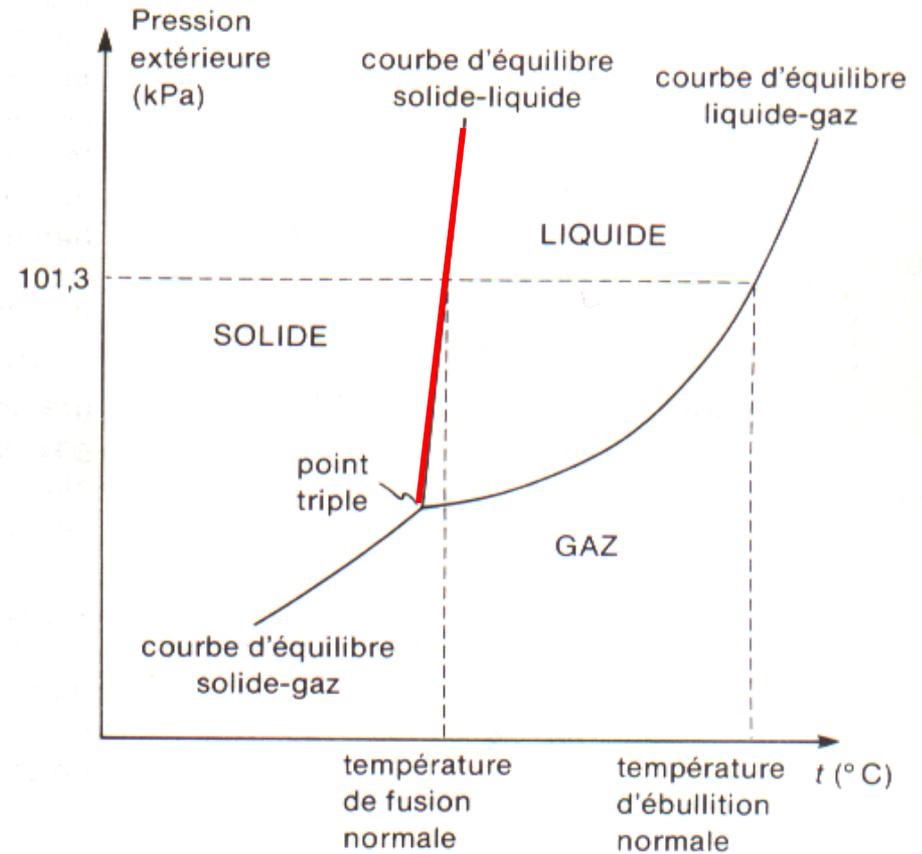


FIGURE 2.8

10.4 - Équation de Clapeyron

Équilibre solide-liquide

La courbe d'équilibre solide-liquide constitue la frontière entre le domaine du solide et le domaine du liquide et rejoint les autres deux courbes au point triple.

La courbe donne les conditions de pression et température dans lesquelles le solide et le liquide peuvent se trouver en équilibre.

Pour une pression donnée la courbe donne le point de fusion de la substance.

La température de fusion varie très peu avec la pression.
Pourquoi?

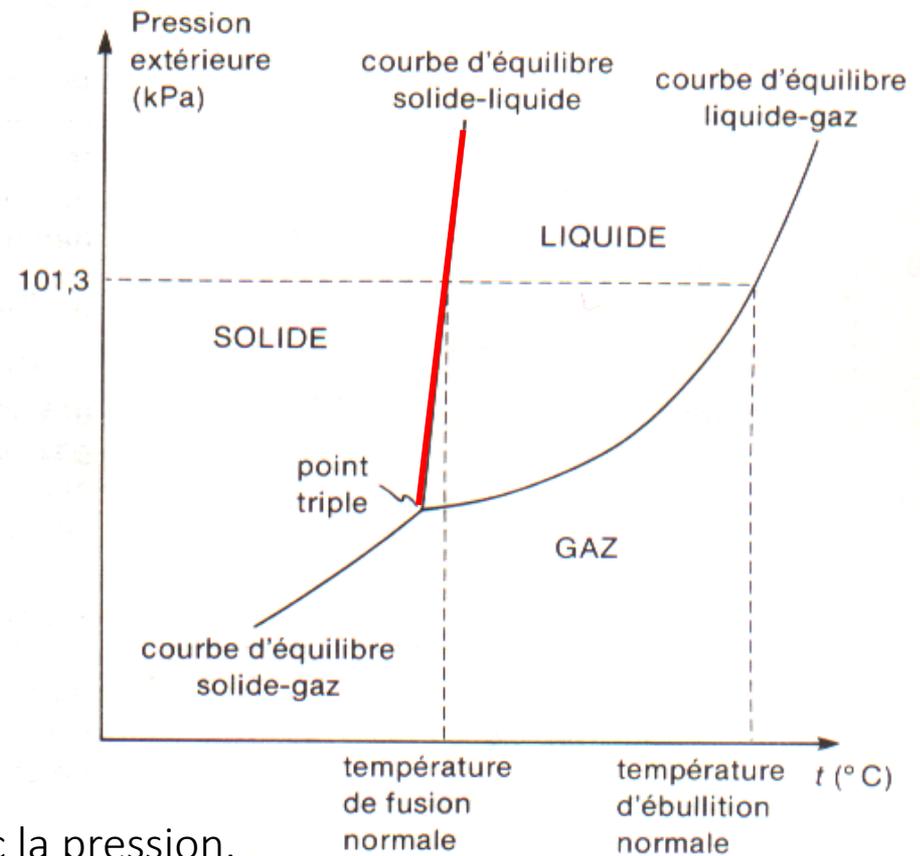


FIGURE 2.8

10.4 - Équation de Clapeyron

Le point triple

Au point triple les trois états coexistent, ainsi :

$$L_{sm} = H_{v,m} - H_{s,m} = (H_{v,m} - H_{l,m}) + (H_{l,m} - H_{s,m}) = L_{vm} + L_{fm}$$

<https://www.youtube.com/watch?v=XEbMHmDhq2I>

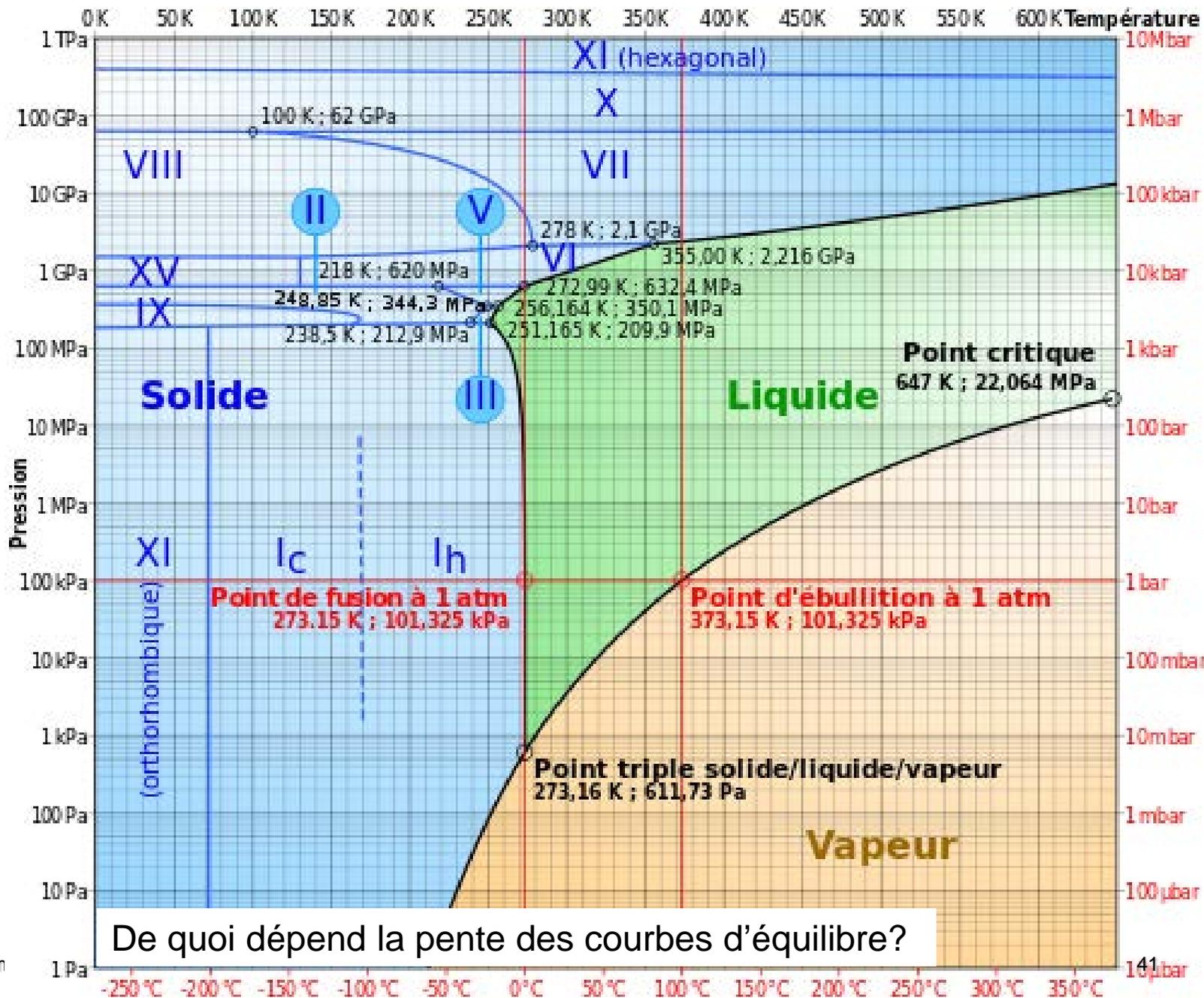
<https://www.youtube.com/watch?v=MP6MVLWuNZQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=BLRqpJN9zeA#t=124.95136>



Combien de points triples existent dans un diagramme de phases de l'eau?

L'EAU



De quoi dépend la pente des courbes d'équilibre?

10.4 - Équation de Clapeyron

Équilibre solide-solide

Un très grand nombre de substances peuvent être obtenues sous différentes formes cristallines dites polymorphes ou 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 en équilibre à une seule température T bien définie dite **point de transition**. Une seule des phases (α ou β) doit apparaître suivant que la température se trouve au-dessus ou au-dessous de T . L'équation de Clapeyron s'applique sous la forme :

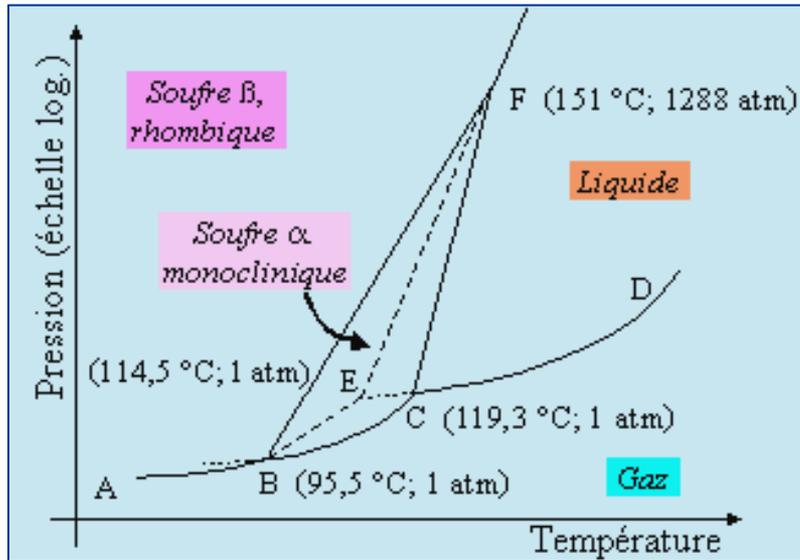
$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{\Delta H_{t,m}}{T(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})} = \frac{L_{t,m}}{T(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})}$$

$$\frac{dT}{dp_e} = \frac{T\Delta V_m}{\Delta H_{t,m}}$$

où $\Delta H_{t,m}$ est l'enthalpie molaire de transition

10.4 - Équation de Clapeyron

Équilibre solide-solide : Le soufre



http://www.ugac.ca/chimie_ens/Chimie_physique/Chapitres/chap_9.htm

$$\int_{p_{e0}}^{p_e} dp_e = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{t,m}}{(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})} \frac{dT}{T}$$

$$p_e - p_0 = \frac{\Delta H_{t,m}}{(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

Cours 2.8 - Diagrammes de phase ou d'équilibre

Le cas du soufre permet de montrer l'existence de deux structures cristallines : le soufre rhombique et le soufre monoclinique.

Le diagramme pression – température montre la présence de 4 régions où l'on peut observer les phases liquides et vapeur de même que les deux phases solides.

- Combien de points triples?

Les divers segments curvilignes de cette figure correspondent à des équilibres diphasiques.

- Le segment AB correspond à quel changement de phase?
- Et le segment BC
- Et le CD

Le diagramme montre également une particularité du soufre. En effet, si on augmente un peu rapidement la température au voisinage de la pression atmosphérique, la transition du soufre rhombique vers le soufre monoclinique à 95,5 °C ne se produit pas. On atteint plutôt la fusion du soufre rhombique vers 114,5 °C. L'équilibre de ce soufre rhombique avec la phase liquide est en fait un équilibre métastable. Les courbes de sublimation AE et de fusion FE du soufre rhombique de même que la courbe de vaporisation ED forment le point triple E qui est bien sûr un point triple métastable. Les segments BE, EC et EF représentent des équilibres diphasiques métastables.

10.4 - Équation de Clapeyron

Exemple 2 - Le volume molaire du soufre prismatique (monoclinique) est supérieur de $0,40 \text{ cm}^3$ à celui du soufre octaédrique (orthorhombique). Le point de transition est $95,5 \text{ °C}$ sous 1 atm et il varie de $0,040 \text{ °C}$ par atmosphère. Calculer la chaleur latente ou enthalpie de transition.

Données :

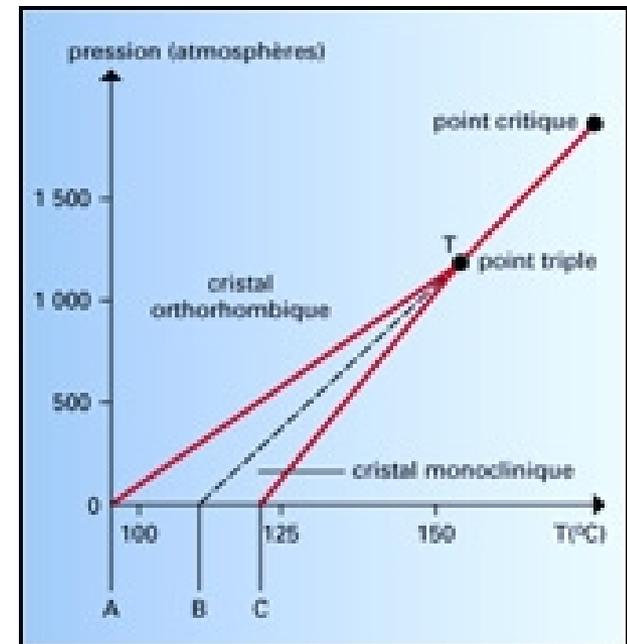
$$V_{\text{mono},m} - V_{\text{ortho},m} = 0,40 \text{ cm}^3 = 0,40 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$T_{\text{transition}} = 95,5 \text{ °C} = 368,65 \text{ K}$$

$$dT_e / dp = 0,040 \text{ °C} / \text{atm}$$

$$\frac{dT_e}{dp} = \frac{T \Delta V_m}{\Delta H_{tm}} \Rightarrow \Delta H_{tm} = \frac{T \Delta V_m}{dT / dp_e}$$

$$\Delta H_{tm} = \frac{368,65 \text{ K} \times 0,40 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{0,04 \text{ K} / 1,0133 \times 10^5 \text{ Pa}} = 372,9 \text{ J mol}^{-1}$$



en mode
revision



Résumé

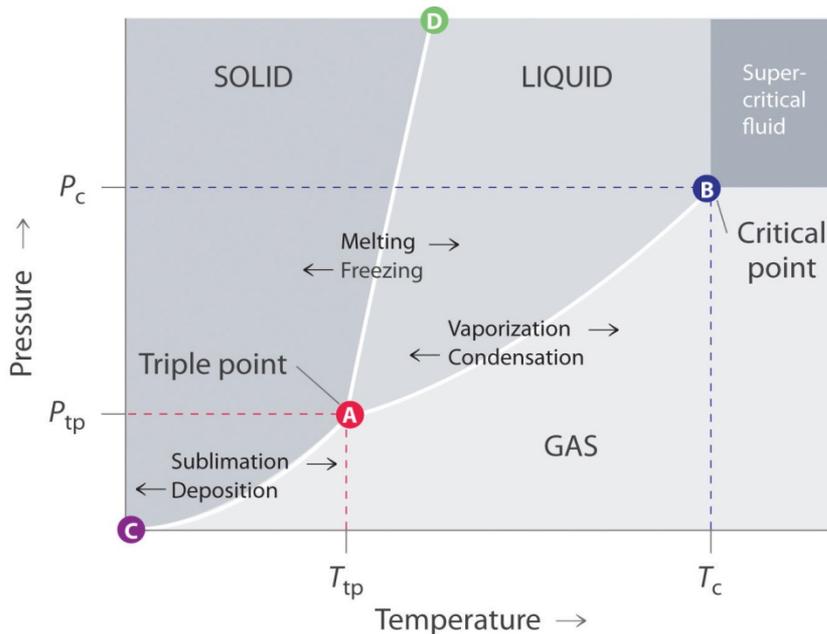
- L'état stable d'une substance pure dépend de la pression et de la température.
- Les changements d'état se réalisent à des conditions bien définies de pression et de température.
- La règle des phases permet de déterminer la variance d'un système.
- Les conditions p , T qui permettent la coexistence de deux phases différentes définissent les courbes d'équilibre $p = f(T)$.
- Dans le cas d'une substance pure ($C = 1$) le nombre maximum de phases qui peuvent coexister à l'équilibre est 3.
- Le diagramme de phase d'une substance pure montre les conditions de pression et de température auxquelles les diverses phases de la substance sont le plus stables (G minimum).
- Une ligne dans un diagramme de phase montre la pression et la température auxquelles deux phases de la substance peuvent coexister à l'équilibre.
- La pente de cette ligne est donnée par l'équation de Clapeyron :

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V} = \frac{\Delta_{trs} S_m}{\Delta_{trs} V_m} = \frac{\Delta_{trs} H_m}{T \cdot \Delta_{trs} V_m}$$

Résumé

- La pression de vapeur d'un liquide est la pression de la vapeur en équilibre avec le liquide. Elle dépend de la température du liquide.
- La température d'ébullition est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à la pression externe exercée sur la surface du liquide.
 - Le point d'ébullition normale est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à une atmosphère.
 - Le point d'ébullition standard est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à un bar (la pression standard).
- La température critique est la température à partir de laquelle il est impossible de liquéfier le gaz.
- Le point triple est la condition de pression et température à laquelle trois phases peuvent exister en équilibre.
- Les changements de phase impliquent une discontinuité dans l'entropie et dans le volume molaire du système.
- Les changements de phase peuvent être le résultat des variations de pression et / ou de température.

Résumé : Les diagrammes (p,T)

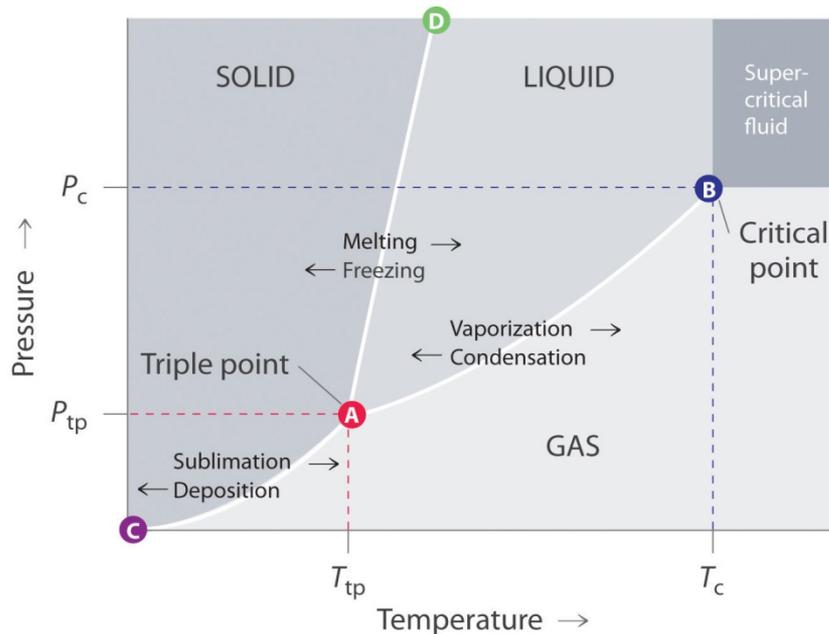


Points importants

- Ce diagramme de phase est relatif à un composé pur dans une enceinte fermée et n'est pas valable pour un système ouvert;
- La connaissance simultanée de T et p détermine complètement l'état du corps pur.
- Pour tout point extérieur aux courbes, le système à l'état d'équilibre est monophasé. Les paramètres p et T sont indépendants.
- Ligne de transition d'équilibre

- Ligne de transition d'équilibre : il y a équilibre de 2 phases en présence. Les variables p et T sont liées. La connaissance simultanée de p et T ne permet pas de décrire complètement le système car on ne sait rien sur les proportions relatives des deux phases;
- La traversée d'une des lignes correspond à une transition. La ligne qui va de A à B sépare les phases liquide et gazeuse et correspond à la ligne de vaporisation. Celle-ci commence au point triple et se termine au point critique au-delà duquel on observe l'état hypercritique.

Résumé : Les diagrammes (p,T)



Points importants

- Les lignes qui vont de C à A et de A à D séparent la phase solide des phases gazeuse et liquide respectivement. Elles expriment également comment la température de sublimation et de fusion varient avec la pression.

- Point triple : coexistence des trois phases. En ce point le corps pur est triphasé : les trois phases, solide, liquide et gazeuse coexistent. Cette coexistence n'est possible que pour une seule valeur du couple (p,T). L'état liquide disparaît pour $p < p_{tp}$ ou $T < T_{tp}$;

<https://youtu.be/BLRqpJN9zeA>

- Point critique : on est dans l'état hypercritique.