

## SEANCE 6

**Objectifs :** Faire la synthèse des définitions d'un système thermodynamique et d'états d'équilibre, savoir appliquer la règle de phase au diagramme d'état d'un corps pur

**Consignes/Activités d'introduction :** Apprendre et comparer les différents états d'équilibre, expliquer les passages entre les différents états d'équilibre, appliquer la règle de phases.

### Contenu : Chapitre 3

Equilibre thermodynamique. Définition et application de la règle de Gibbs au diagramme d'état d'un corps pur

Activités :

1. Apprendre les définitions d'équilibre,
2. Comparer les notions de substance chimique et de constituant,
3. Déterminer le nombre de constituants du système,
4. Apprendre la règle de phase et faire son application au diagramme d'état d'un corps pur ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 3.1. Définitions

**Système** – portion de l'espace et son contenu limité par une surface réelle ou fictive.

Par rapport au système qu'on étudie on distingue le milieu extérieur.

**Système thermodynamique** – ensemble des corps pouvant entrer en réaction énergétique et échanger de matière entre eux et avec le milieu extérieur.

**Système isolé** - pas d'échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur.

**Système ouvert** – échange de matière et de chaleur ou de travail avec le milieu extérieur.

**Système fermé** – pas d'échange de matière avec le milieu extérieur, seulement de chaleur ou de travail.

**Système homogène** – un système dont la composition chimique et les propriétés physiques sont les mêmes dans toutes les parties ou varient de façon continue d'un point à l'autre.

**Système hétérogène** – un système qui se compose de deux ou plusieurs domaines homogènes.

Les domaines homogènes d'un système hétérogène sont appelés **phases**.

L'état du système définit le système. Cet état est défini par un certain nombre de grandeurs mesurables dites variables d'état :  $T$ ,  $P$ ,  $V$ , la composition du système (concentration, pression partielle, nombre de moles..)

Par **état d'équilibre** on entend un état que le système thermodynamique tend à prendre dans les conditions extérieures données.

Le système est composé de constituants. **Le constituant** du système est une portion du système dont la quantité peut varier indépendamment de la quantité des autres portions.

Dans un système composé de substances qui n'interagissent pas chimiquement, le nombre de constituants est égal au nombre de substances pures formant le système (substance est définie par une formule chimique). Si les substances entrent en réactions chimiques le nombre de constituants est égal à la différence  **$R-r$** .

$R$  – nombre de substances,

$r$  – nombre de réactions indépendantes qui se produisent entre les substances.

Exemples :  $\text{CaCO}_3(\text{sol})$ ,  $\text{CaO}(\text{sol})$ ,  $\text{CO}_2(\text{gaz})$

**Système unitaire** – système à un constituant,

**Système binaire** – système à deux constituants,

**Système ternaire** – système à trois constituants.....

### 3.2. Diagramme d'état des corps purs

#### 3.2.1. Forme générale du diagramme

La figure 3.1 représente l'allure générale du diagramme d'état de la plupart des corps purs. Les coordonnées sont la pression et la température, les variables d'état dont les variations déterminent les changements d'état.

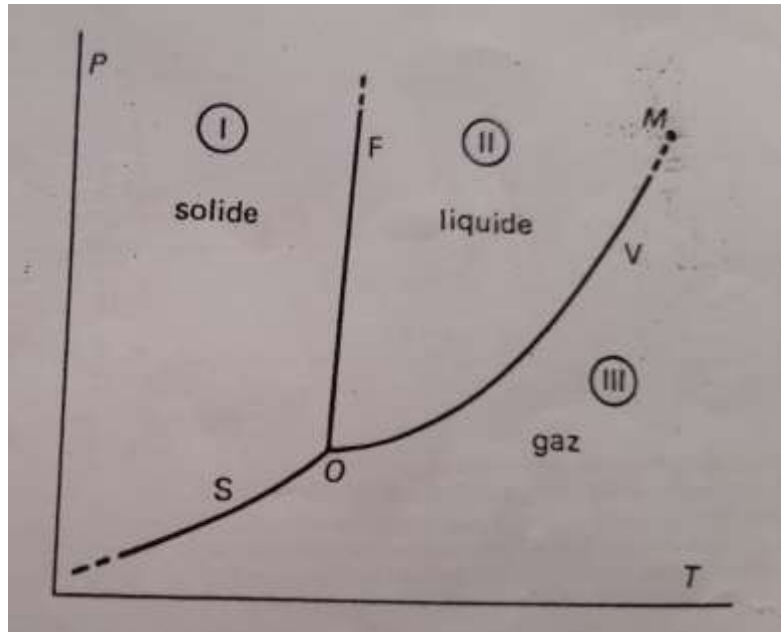


Figure 3.1 : Diagramme d'état d'un corps pur

Le plan y est divisé en trois régions correspondant aux domaines d'existence de chacun des trois états. Le solide ne peut pas exister hors de la zone I, de même que le liquide ou le gaz ne peuvent pas exister hors des zones II et III. Pour tout couple de valeurs de P et T définissant un point situé dans la zone I, le corps est entièrement solide. Il est entièrement liquide ou gazeux, si ce point se situe dans la zone II ou la zone III.

Les courbes S, F et V sont les lieux géométriques des points où existe un équilibre entre deux états. Ces deux états coexistent, avec un échange permanent de matière entre les deux phases, dans les deux sens (équilibre liquide-gaz, équilibre solide-liquide).

La courbe S – courbe de sublimation ; la courbe V – courbe de vaporisation ; la courbe F – courbe de fusion.

Si l'on s'écarte, si peu que ce soit, de l'une de ces courbes, on entre dans le domaine d'existence exclusive de l'un des états, et la phase correspondant à l'autre disparaît totalement.

Ces trois courbes se rencontrent au point O, appelé **point triple**. En ce point le solide, le liquide et le gaz coexistent en équilibre.

#### 3.3. Règle de phase de Gibbs

**Variance du système** est le nombre de paramètres du système se trouvant en équilibre auxquelles on peut attribuer les valeurs arbitraires dans l'intervalle où le nombre de phases ne change pas.

Règle de phase : la variance du système « V » constitué de N constituants et de  $\psi$  phases pour un système se trouvant sous l'influence de température et de pression est égale :

$$V = N - \psi + 2$$

Selon  $v$  on distingue :

$V=0$  - système invariant,

$V=1$  - système monovariant,

$V=2$  - système divariant.....

Lorsque  $V=0$  la conservation d'équilibre exige l'invariabilité de tous les paramètres.

Dans le cas de diagrammes isobare ou isotherme la variance du système est égale :

$$V = N - \psi + 1$$

*Appliquer la règle de phase au diagramme d'état d'un corps pur.*

Les figures 3.2 et 3.3 présentent les diagrammes d'état de  $H_2O$  et de  $CO_2$ . Faire la lecture du diagramme d'eau.

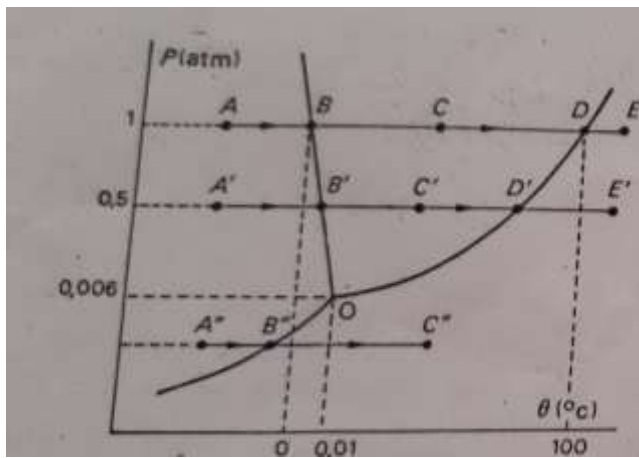


Figure 3.2 : Diagramme d'état de  $H_2O$

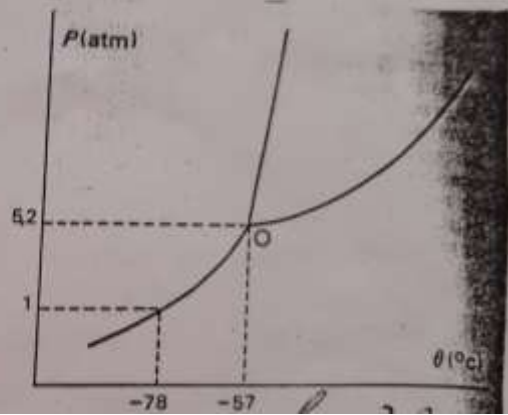


Figure 3.3 : Diagramme d'état de  $CO_2$