

# Changement de phase

Vincent Le Chenadec

MFT-3-1-2 2021/2022

# Règle de Gibbs

- ▶ Deux propriétés intensives suffisent à caractériser l'état d'une substance pure homogène
- ▶ Cependant, quand deux phases de cette même substance pure sont à l'équilibre (système hétérogène), un seul paramètre suffit
- ▶ Par exemple, l'équilibre d'un système comprenant de l'eau sous ses formes liquide et vapeur à la pression atmosphérique (101 325 Pa) n'est possible que lorsque sa température vaut 100 °C
- ▶ Il n'y a donc dans ce cas qu'une seule variable indépendante

- ▶ Dans un système hétérogène à l'équilibre, le nombre de variables indépendantes nécessaires à la caractérisation de son état **intensif** est appelé la **variance**, notée ici  $\mathcal{V}$
- ▶ La variance est déterminée par la règle des phases de Gibbs

$$\mathcal{V} = N + 2 - \varphi$$

où

- ▶  $N$  dénote le nombre de substances présentes
- ▶  $\varphi$  le nombre de phases

(2 représente l'équilibre mécanique et l'équilibre thermique)

## Applications

Calculer  $\mathcal{V}$

- ▶ Point triple d'une substance pure
- ▶ Courbe de vapeur saturante d'une substance pure
- ▶ Eau liquide à l'équilibre avec un mélange de vapeur d'eau et de diazote

## Démonstration

- La pression, la température et les fractions molaires de chaque phase suffisent caractérisent l'état intensif du système, soit

$$X = 2 + N \times \varphi$$

- L'équilibre chimique quant à lui impose que le potentiel chimique de chaque constituant est le même dans chaque phase

$$\forall \alpha \in \llbracket 2, \varphi \rrbracket, \quad \forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket,$$

$$\mu_i^\alpha(T, P, \mathbf{x}^\alpha) = \mu_i^\beta(T, P, \mathbf{x}^\beta), \quad \beta = \alpha - 1$$

soient  $Y = N \times (\varphi - 1)$  relations supplémentaires

- De plus,

$$\forall \alpha \in \llbracket 1, \varphi \rrbracket, \quad \sum_i x_i^\alpha = 1$$

soient  $Z = \varphi$  relations supplémentaires

► On en déduit

$$\begin{aligned}\mathcal{V} &= X - Y - Z, \\ &= 2 + N - \varphi\end{aligned}$$

## Extension : équilibres chimiques

- ▶ La prise en compte de réactions entre les espèces
  - ▶ D'une même phase (réactions **homogènes**)
  - ▶ De phases différentes (réactions **hétérogènes**)induit des équilibres supplémentaires
- ▶ Ces équilibres se traduisent par l'annulation de l'affinité de la réaction

$$\mathcal{A} = - \sum_{i,\alpha} \nu_i^\alpha \mu_i^\alpha$$

- ▶ Soit  $r$  le nombre d'équilibres chimiques **indépendants**, alors la règle de Gibbs s'écrit

$$\mathcal{V} = N + 2 - \varphi - r$$

# Substances pures

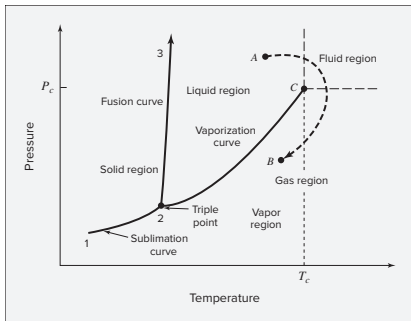
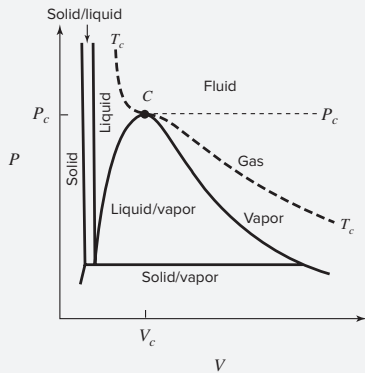


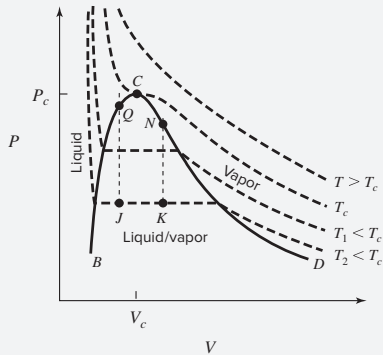
Figure 1: Diagramme ( $p, T$ )

- ▶ Les tirets ne délimitent pas des transitions entre phase mais plutôt les définitions suivantes
- ▶ Une phase est considérée liquide si elle s'évapore lors d'une détente à température constante
- ▶ Une phase est considérée vapeur si elle se condense lorsqu'elle est refroidie à pression constante



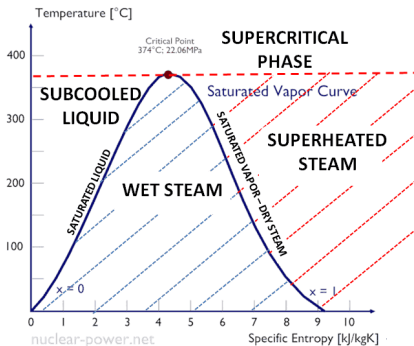


(a)

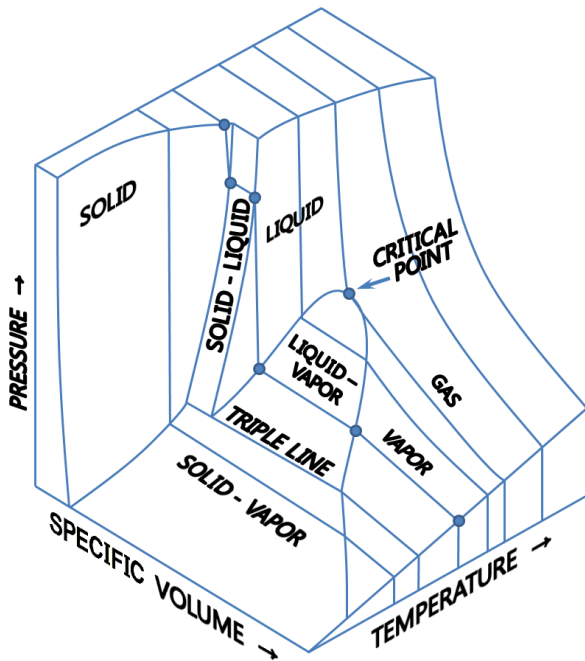


(b)

Figure 2: Diagramme ( $p, V$ )



- ▶ Courbe de rosée : frontière entre les domaines vapeur et la zone diphasée liquide/vapeur. On parlera de vapeur saturée.
- ▶ Courbe d'ébullition : frontière entre les domaines liquide et la zone diphasée liquide/vapeur. On parlera de liquide saturé.
- ▶ Vapeur surchauffée
- ▶ Liquide sous-refroidi



## Relation de Clapeyron

- ▶ Lorsque deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  d'une substance pure  $i$  sont à l'équilibre

$$G_i^\alpha(p, T) = G_i^\beta(p, T)$$

- ▶ Les états d'équilibre d'un tel système sont donc définis implicitement comme l'ensemble

$$f(p, T) \equiv G_i^\beta(p, T) - G_i^\alpha(p, T) = 0$$

- ▶ On exprime habituellement  $p = p^{\text{sat}}(T)$
- ▶ La dérivée de cette expression est alors obtenue du théorème des fonctions implicites

$$\frac{dp^{\text{sat}}}{dT} = - \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_T^{-1} \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_p$$

- On en déduit

$$\frac{dp^{\text{sat}}}{dT} = - \left( \left( \frac{\partial G_i^{\beta}}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial G_i^{\alpha}}{\partial p} \right)_T \right)^{-1} \left( \left( \frac{\partial G_i^{\beta}}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial G_i^{\alpha}}{\partial T} \right)_p \right)$$

- Or  $\forall \gamma \in \{\alpha, \beta\}$

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial G_i^{\gamma}}{\partial p} \right)_T = V_i^{\gamma}, \\ \left( \frac{\partial G_i^{\gamma}}{\partial T} \right)_p = -S_i^{\gamma} \end{cases}$$

- On trouve donc

$$\frac{dp^{\text{sat}}}{dT} = - \frac{-S_i^{\beta} + S_i^{\alpha}}{V_i^{\beta} - V_i^{\alpha}} = \frac{S_i^{\beta} - S_i^{\alpha}}{V_i^{\beta} - V_i^{\alpha}}$$

{#eq:clapeyronentropie}

- ▶ Enfin, on peut intégrer la relation fondamentale

$$dH_i = TdS_i + Vdp$$

à **pression constante** pour relier enthalpie de changement d'état (ou chaleur latente) à l'entropie de changement d'état

$$\int (dH)_p = T^{\text{sat}} \int (dS)_p$$

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_i = T^{\text{sat}} \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_i$$

{#eq:enthalpieentropie}

- ▶ On trouve enfin en utilisant  
[@eq:clapeyronentropie;@eq:enthalpieentropie]

$$\begin{aligned} \frac{dp^{\text{sat}}}{dT} &= \frac{H_i^{\beta} - H_i^{\alpha}}{T (V_i^{\beta} - V_i^{\alpha})} \\ &= \frac{\Delta H_i}{T \Delta V_i} \end{aligned}$$

# Règle du palier de Maxwell

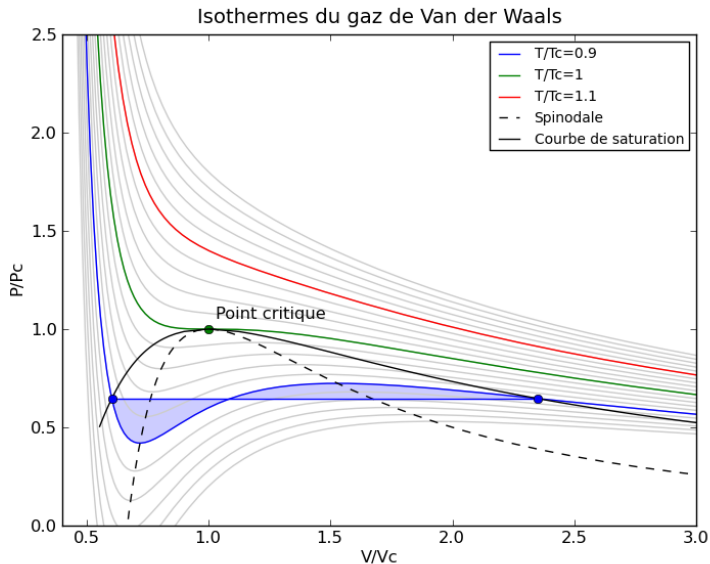


Figure 4: Règle du palier de Maxwell

- La règle du palier de Maxwell

$$(V_i^\beta - V_i^\alpha) P_i^{\alpha \rightarrow \beta} = \int_{V_i^\alpha}^{V_i^\beta} P dV$$

permet le calcul de la pression de vapeur saturante d'un corps pur à une température  $T < T_c$  donnée

- Elle se déduit de l'égalité des potentiels chimiques des phases pures

$$G_i^\alpha = G_i^\beta$$

- En intégrant la différentielle de cette équation entre les deux états saturés à température constante, on trouve

$$0 = \int_{G_i^\alpha}^{G_i^\beta} (dG_i)_T = \int_{V_i^\alpha}^{V_i^\beta} V_i dp$$

car

$$\left( \frac{\partial G_i}{\partial p} \right)_{T,n} = V_i$$



- En intégrant par parties, on trouve

$$[pV_i]_{V_i^\alpha}^{V_i^\beta} = \int_{V_i^\alpha}^{V_i^\beta} p dV$$

- Or les états saturés  $\alpha$  et  $\beta$  sont à la même pression  $p^{\alpha \rightarrow \beta}$  d'où on déduit la règle du palier de Maxwell

## Règle des bras de levier

- ▶ Aussi appelée règle des segments inverses
- ▶ Quand les états liquide et vapeur coexistent dans un système à l'équilibre, la valeur totale d'une grandeur extensive s'écrit

$$n_i A_i = n_i^\alpha A_i^\alpha + n_i^\beta A_i^\beta$$

ou encore

$$A_i = x_i^\alpha A_i^\alpha + x_i^\beta A_i^\beta$$

où  $x_i^\alpha + x_i^\beta = 1$

- ▶ Connaissant les grandeurs totale ( $A_i$ ) et saturées ( $A_i^\alpha$  et  $A_i^\beta$ ), la règle du levier permet de calculer le titre de chaque phase, par exemple

$$x_i^\alpha = \frac{A_i - A_i^\beta}{A_i^\alpha - A_i^\beta}$$

- ▶ Cette relation est applicable à toute grandeur extensive :  
 $A = V, U \dots$