

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
- ▶ φ 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 une vapeur

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

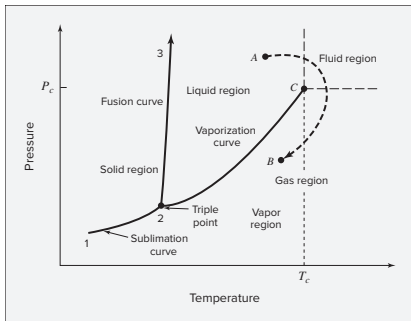
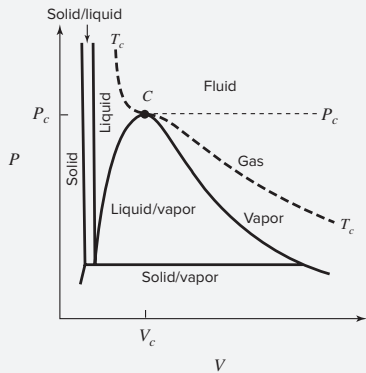
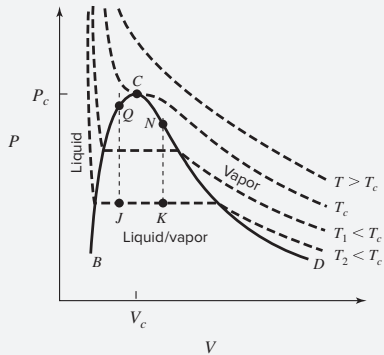


Figure 1: Diagramme (p, T)

- ▶ 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

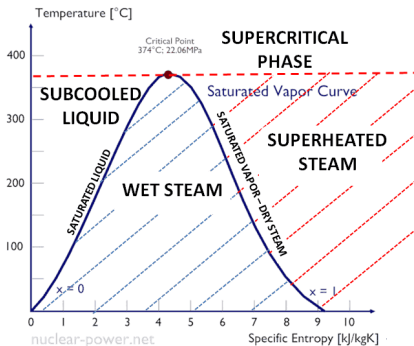


(a)

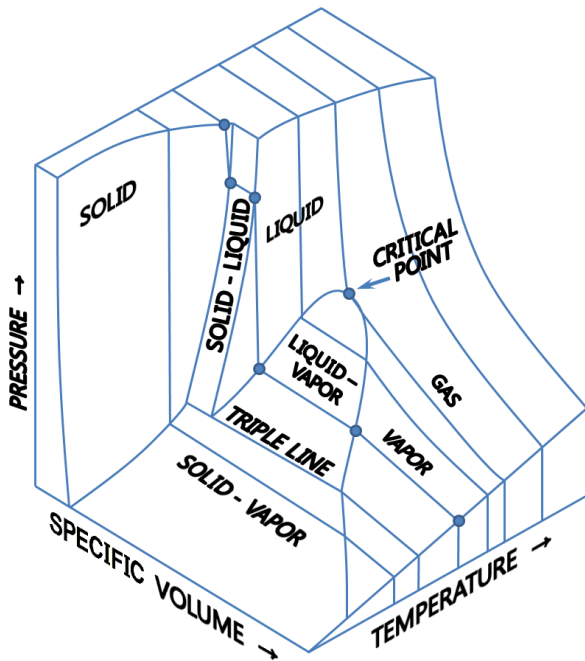


(b)

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



Systèmes diphasiques

- ▶ Relation de Clapeyron