# 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 V
- La variance est déterminée par la règle des phases de Gibbs

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

οù

- N dénote le nombre de substances présentes
- $ightharpoonup \varphi$  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

$$\forall \alpha \in [\![2, \varphi]\!], \quad \forall i \in [\![1, N]\!],$$
$$\mu_i^{\alpha}(T, P, \mathbf{x}^{\alpha}) = \mu_i^{\beta}(T, P, \mathbf{x}^{\beta}), \quad \beta = \alpha - 1$$

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

De plus,

$$\forall \alpha \in [1, \varphi], \quad \sum_{i} x_i^{\alpha} = 1$$

soient  $Z = \varphi$  relations supplémentaires

► On en déduit

$$V = X - Y - Z,$$
  
= 2 + N -  $\varphi$ 

### 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

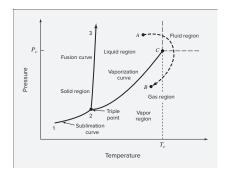


Figure 1: Diagramme (p, T)

- 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

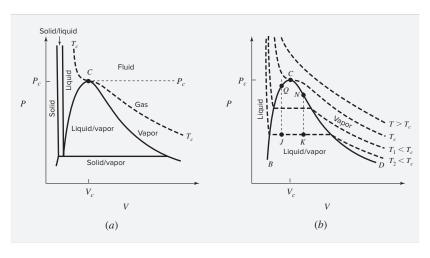
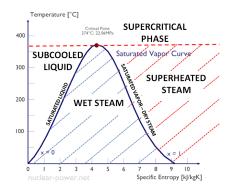
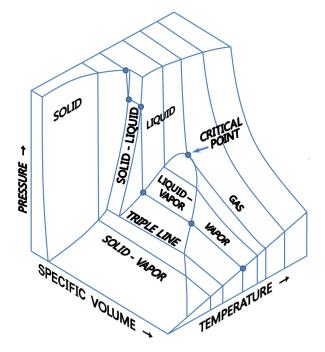


Figure 2: Diagramme (p, V)



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

de vapeur saturée.



## Relation de Clapeyron

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

$$G_{i}^{\alpha}\left(p,T\right)=G_{i}^{\beta}\left(p,T\right)$$

Les états d'équilibre d'un tel système sont donc définit implicitement comme l'ensemble

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

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

$$\frac{\mathrm{d}p^{\mathrm{sat}}}{\mathrm{d}T} = -\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T}^{-1} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p}$$

On en déduit

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

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

$$egin{cases} \left(rac{\partial \mathcal{G}_{i}^{\gamma}}{\partial p}
ight)_{T} &= V_{i}^{\gamma}, \ \left(rac{\partial \mathcal{G}_{i}^{\gamma}}{\partial T}
ight)_{p} &= -\mathcal{S}_{i}^{\gamma} \end{cases}$$

On trouve donc

$$rac{\mathrm{d} oldsymbol{p}^{\mathrm{sat}}}{\mathrm{d}\, \mathcal{T}} = -rac{-S_i^eta + S_i^lpha}{V^eta - V^lpha} = rac{S_i^eta - S_i^lpha}{V^eta - V^lpha}$$

{#eq:clapeyronentropie}

► Enfin, on peut intégrer la relation fondamentale

$$\mathrm{d}H_i = T\mathrm{d}S_i + V\mathrm{d}p$$

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

$$\int (\mathrm{d}H)_p = T^{\mathrm{sat}} \int (\mathrm{d}S)_p$$

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

- {#eq:enthalpieentropie}

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

$$\begin{split} \frac{\mathrm{d}p^{\mathrm{sat}}}{\mathrm{d}T} &= \frac{H_{i}^{\beta} - H_{i}^{\alpha}}{T\left(V_{i}^{\beta} - V_{i}^{\alpha}\right)} \\ &= \frac{\Delta H_{i}}{T\Delta V_{i}} \end{split}$$

## Règle du palier de Maxwell

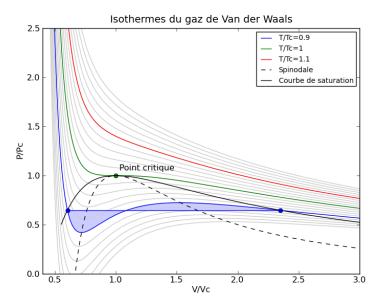


Figure 4. Règle du nalier de Maxwell

La règle du palier de Maxwell

$$\left(V_i^{\beta} - V_i^{\alpha}\right) P_i^{\alpha \to \beta} = \int_{V_i^{\alpha}}^{V_i^{\beta}} P \mathrm{d}V$$

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 équations entre les deux états saturés à température constante, on trouve

$$0 = \int_{G_i^{\alpha}}^{G_i^{\beta}} (\mathrm{d}G_i)_T = \int_{V_i^{\alpha}}^{V_i^{\beta}} V_i \mathrm{d}p$$

car

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

► En intégrant par parties, on trouve

$$[pV_i]_{V_i^{\alpha}}^{V_i^{\beta}} = \int_{V_i^{\alpha}}^{V_i^{\beta}} p \mathrm{d}V$$

▶ Or les états saturés  $\alpha$  et  $\beta$  sont à la même pression  $p^{\alpha \to \beta}$  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...