

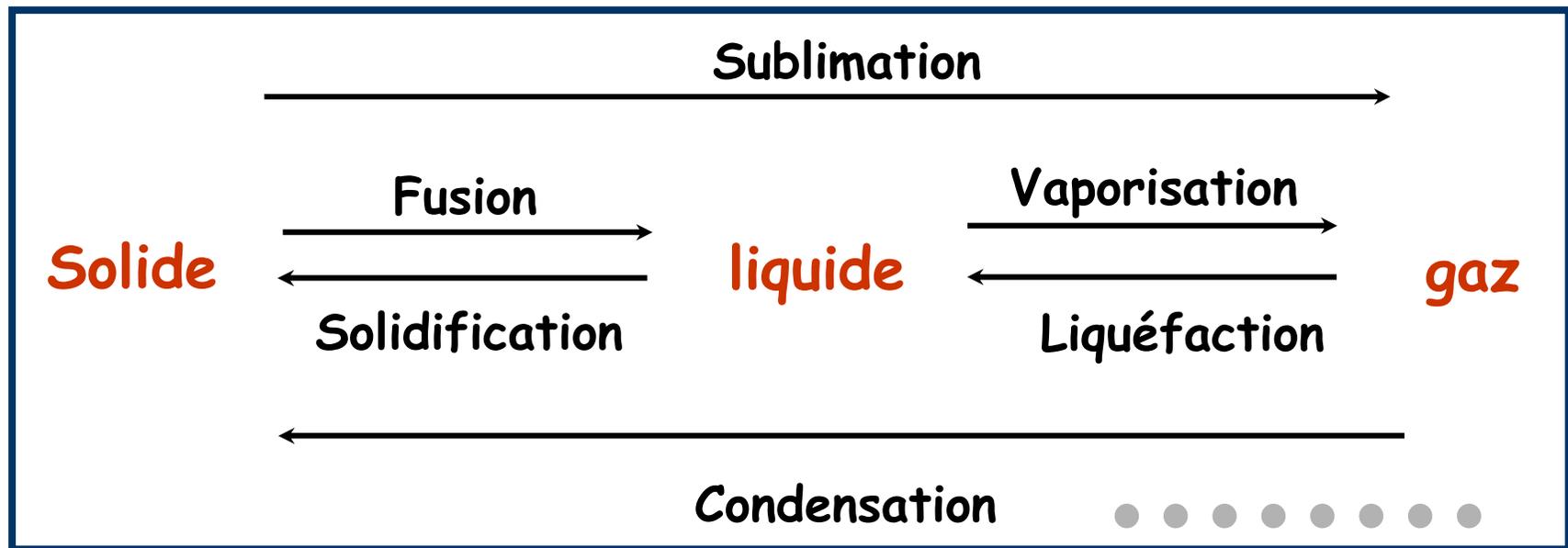
Changements d'états



Changements d'états d'un corps pur

I – Rappels de 1ère année :

1 – Courbe d'équilibre (P,T) :



L'état condensé : l'état solide et l'état liquide.

L'état fluide : l'état liquide et l'état gazeux.

On symbolise l'équilibre entre deux phases par :



C'est un **équilibre réversible**, qui s'effectue à P et T constantes.

$$t = 2 \cdot 10^{22} \text{ s}$$

$$t = 3 \cdot 10^{22} \text{ s}$$

Exemples :

pour l'eau, sous 1 bar

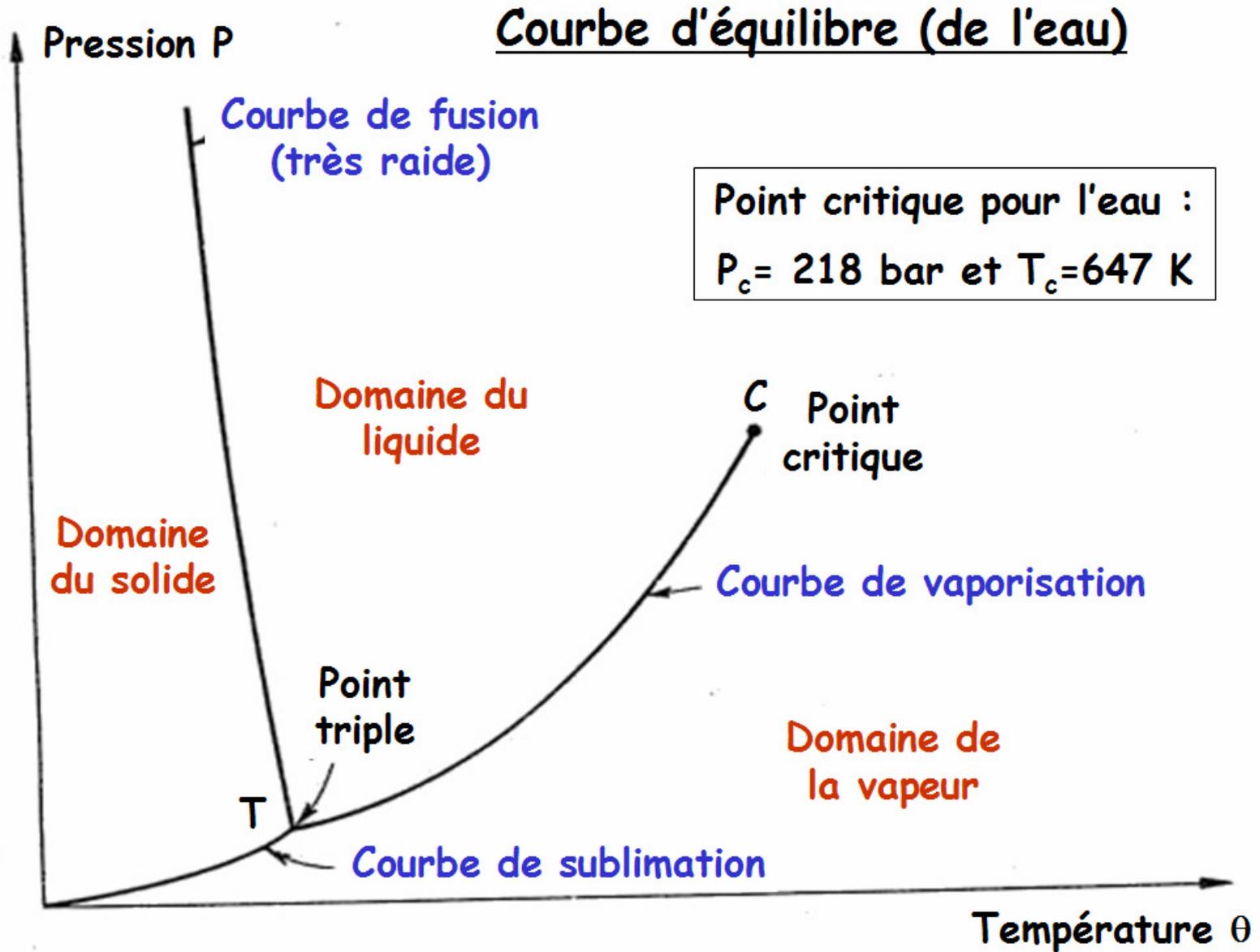
$$T_{\text{fusion}} = 0^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{vaporisation}} = 100^\circ\text{C}$$

**pour l'eau, sous 0,55 bar
(sommet du Mont-Blanc)**

$$T_{\text{fusion}} \approx 0^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{vaporisation}} \approx 85^\circ\text{C}$$



2 – Bilans énergétiques :

1 - Enthalpie de changements d'états :

On considère le changement de phase réversible, qui s'effectue à P et T déterminées (avec $P = P(T)$, donnée par la courbe d'équilibre) :



On appelle **enthalpie massique de changement d'états** la quantité :

$$\ell_{1 \rightarrow 2, m} = h_{2, m} - h_{1, m} = \Delta h_m$$

A pression constante (c'est le cas ici), $\ell_{1 \rightarrow 2, m}$ s'interprète comme étant la chaleur nécessaire à fournir lors du changement d'états :

$$q_m = \ell_{1 \rightarrow 2, m} = h_{2, m} - h_{1, m} = \Delta h_m$$

Exemples :

$$\ell_{\text{vaporisation},m} = 539 \text{ cal.g}^{-1} = 2\,253 \text{ J.g}^{-1} \quad (\text{eau}, 100^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$$

$$\ell_{\text{fusion},m} = 80 \text{ cal.g}^{-1} = 334 \text{ J.g}^{-1} \quad (\text{eau}, 0^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$$

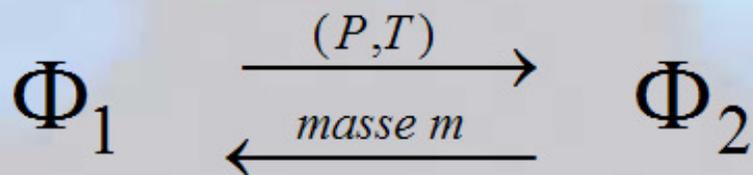
Remarques :

$$\ell_{\text{liquéfaction},m} = -\ell_{\text{vaporisation},m} < 0 \quad (\text{liquéfaction exothermique})$$

$$\ell_{\text{solidification},m} = -\ell_{\text{fusion},m} < 0 \quad (\text{solidification exothermique})$$

Si m désigne la masse initiale de la phase (1), alors

$$\Delta H = m\ell_{1 \rightarrow 2,m} = Q \quad (\text{à } P \text{ cste})$$



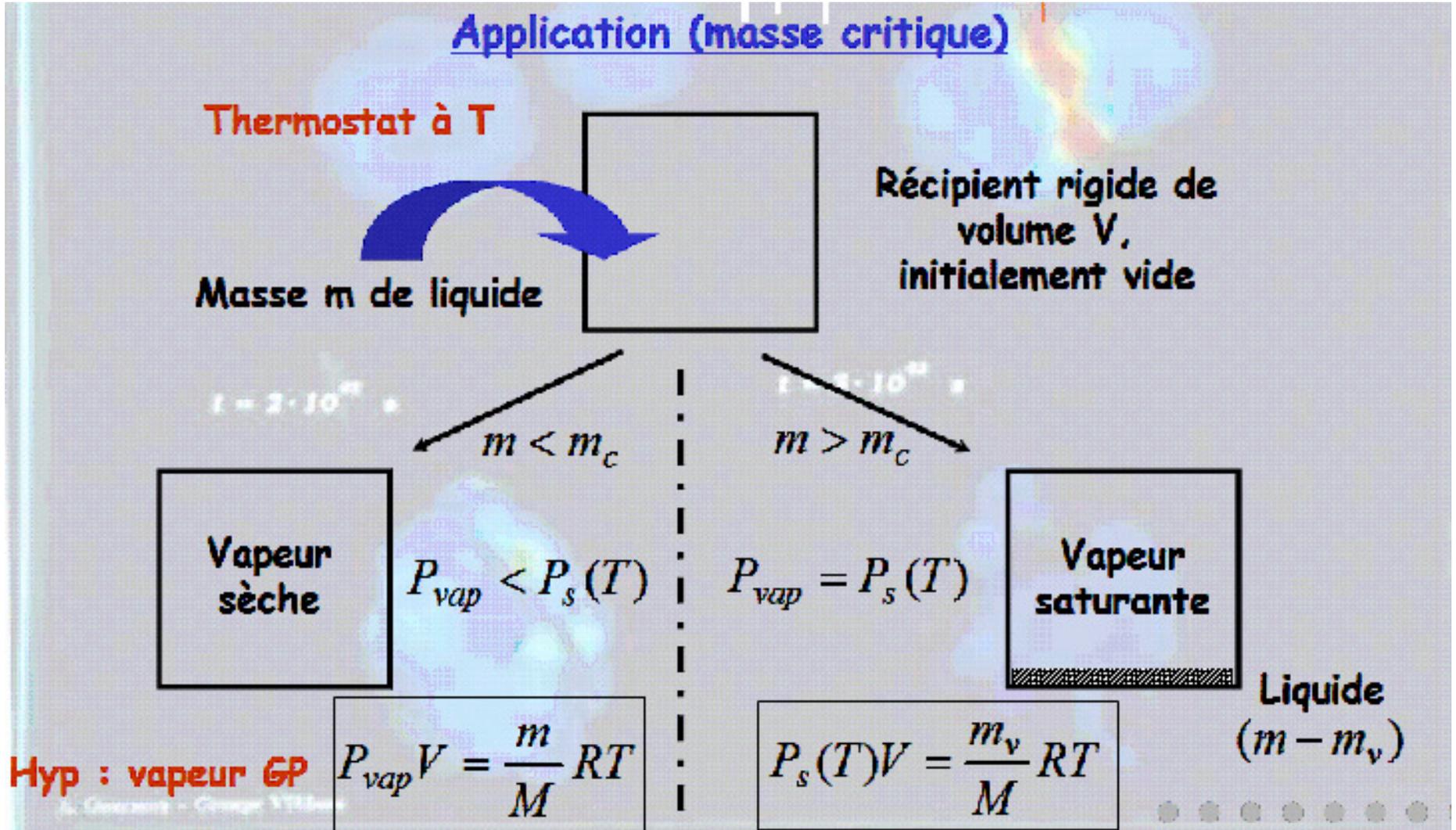
$$\Delta H = m\ell_{1 \rightarrow 2, m} = Q$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m\ell_{1 \rightarrow 2, m}}{T}$$

$$\Delta U = \Delta(H - PV) = \Delta H - P\Delta V$$

$$\Delta U = m\ell_{1 \rightarrow 2, m} - Pm(v_{2, m} - v_{1, m})$$

3 – Pression de vapeur saturante et isothermes d'Andrews :



Détermination de la « masse critique » :

C'est la masse de liquide qui permet d'obtenir de la vapeur sèche « tout juste saturante », c'est-à-dire à une pression égale à $P_s(T)$ mais avec une quantité de liquide négligeable.

Par conséquent :

$$P_s(T)V = \frac{m_c}{M} RT$$

$$m_c = \frac{P_s(T)V}{RT} M$$

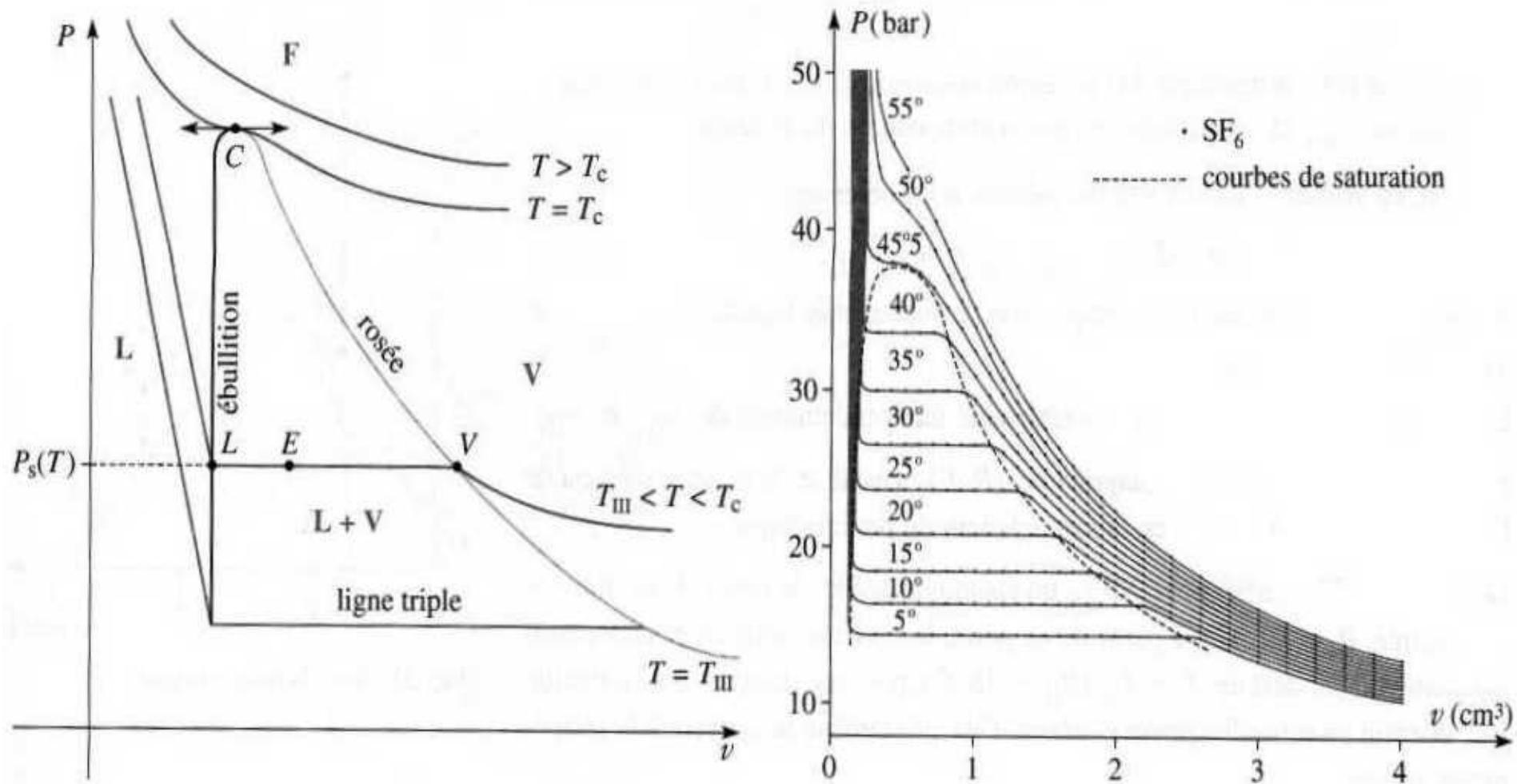
Expériences

La canette écrasée

La boîte de fuel écrasée

Une vidéo prise en TP

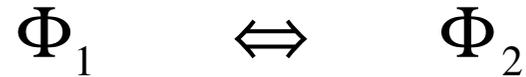
Une autre vidéo prise en TP



II – Conditions d'évolution et condition d'équilibre :

1 – Condition d'évolution :

Soit un corps pur présent sous deux phases Φ_1 et Φ_2 , à T et P fixées :



Instant t : n_1 n_2 (total n)

Instant t + dt : $n_1 - d\xi$ $n_2 + d\xi$ (total n)

Où $d\xi$ représente l'avancement élémentaire de la réaction de changement de phase.

Ce changement de phase s'effectue de manière irréversible ici, par conséquent $dG < 0$, où dG représente la variation d'enthalpie libre du corps pur tout entier. Or :

$$dG = dG_1 + dG_2 = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = (\mu_2 - \mu_1) d\xi < 0$$

Supposons $\mu_1 > \mu_2$, alors :

$$d\xi > 0$$

Le transfert de matière entre deux phases se produit dans le sens des potentiels décroissants.

Un corps pur diphasé, hors équilibre, va donc évoluer jusqu'à disparition de sa phase de potentiel chimique le plus élevé.

2 – Condition d'équilibre :

Pour que le corps pur puisse être en équilibre sous deux phases, il faut que G passe par un minimum, c'est-à-dire que :

$$\frac{dG}{d\xi} = \mu_2 - \mu_1 = 0 \quad \text{soit} \quad \mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

Il existe donc une relation entre P et T : $P = P(T)$: le système est monovariant, le choix de la température impose la pression de changement d'état.

Dans le cas du changement d'état liquide – vapeur par exemple, on retrouve alors la pression de vapeur saturante.

Ainsi, l'équilibre physique d'un corps pur sous deux phases est possible, quelles que soient les proportions des deux phases, si son potentiel chimique est le même dans les deux phases.

3 – Continuité de la fonction enthalpie libre G :

Lors d'un changement d'état réversible :

$$\Delta H = nL_{mol} \quad ; \quad \Delta S = \frac{nL_{mol}}{T} \quad ; \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

Où L_{mol} représente la variation d'enthalpie molaire de changement d'état, encore appelée chaleur latente de changement d'état.

4 – Formule de Clapeyron :

La formule de Clapeyron permet de déterminer l'enthalpie de changement d'état.

On considère l'équilibre diphasé dans les conditions (T,P) puis $(T + dT, P + dP)$:

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \quad \text{et} \quad \mu_1(T + dT, P + dP) = \mu_2(T + dT, P + dP)$$

Par conséquent :

$$d\mu_1 = d\mu_2$$

Soit :

$$-S_{mol,1}dT + V_{mol,1}dP = -S_{mol,2}dT + V_{mol,2}dP$$

$$\text{Avec } S_{mol,2} - S_{mol,1} = \frac{L_{mol}}{T} :$$

$$L_{mol} = T (V_{mol,2} - V_{mol,1}) \frac{dP}{dT}$$

dP / dT représente la pente de la courbe de l'équilibre diphasé $P(T)$.

Exercice d'application : (Variétés du carbone)

On donne à 298 K, $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$.

Tables :

| | Enthalpie de combustion (kJ.mol^{-1}) | Entropie molaire ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) | Masse volumique (kg.m^{-3}) |
|------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| C diamant | -395,3 | 2,439 | 3 513 |
| C graphite | -393,4 | 5,694 | 2 270 |

- 1) Déterminer le volume molaire du carbone graphite ou diamant.
- 2) Déterminer la différence des enthalpies molaires du carbone graphite et diamant.
- 3) Déterminer quelle est la forme la plus stable du carbone à 298 K.
- 4) Estimer la pression à laquelle les deux formes cristallines sont en équilibre à 298 K.

Solution :

1)

$$V_{mol} = \frac{M}{\rho} ; \quad V_{mol,graphite} = 5,286.10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1} \quad ; \quad V_{mol,diamant} = 3,416.10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$$

2) La réaction de combustion du graphite ou du diamant s'écrit :



Et :

$$\Delta_{comb} H_{mol,diamant}^0 - \Delta_{comb} H_{mol,graphite}^0 = H_{mol,graphite}^0 - H_{mol,diamant}^0 = -1,9 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$$

3) On va comparer les potentiels chimiques du graphite et du carbone :

$$\mu^0(T) = H_{mol}^0(T) - TS_{mol}^0(T)$$

Par conséquent :

$$\mu_{\text{graphite}}^0(T) - \mu_{\text{diamant}}^0(T) = \left(H_{\text{mol,graphite}}^0(T) - H_{\text{mol,diamant}}^0(T) \right) - T \left(S_{\text{mol,graphite}}^0(T) - S_{\text{mol,diamant}}^0(T) \right)$$

A $T = 298 \text{ K}$, on trouve :

$$\mu_{\text{graphite}}^0(T) - \mu_{\text{diamant}}^0(T) = -2\,870 \text{ J.mol}^{-1}$$

La forme la plus stable est le graphite, de potentiel le plus petit. Néanmoins, la cinétique de la transformation de diamant en graphite est lente (métastabilité cinétique).

4) Les deux formes seront à l'équilibre si :

$$\mu_{\text{graphite}}(T, P) = \mu_{\text{diamant}}(T, P)$$

Soit :

$$\mu_{\text{graphite}}^0(T) + V_{\text{mol,graphite}}(P - P^0) = \mu_{\text{diamant}}^0(T) + V_{\text{mol,diamant}}(P - P^0)$$

D'où :

$$P = P^0 + \frac{\mu_{\text{graphite}}^0(T) - \mu_{\text{diamant}}^0(T)}{V_{\text{mol,diamant}} - V_{\text{mol,graphite}}} = 15\,350 \text{ bar}$$

On produit du diamant synthétique par compression du graphite .

