

B. CESSAC

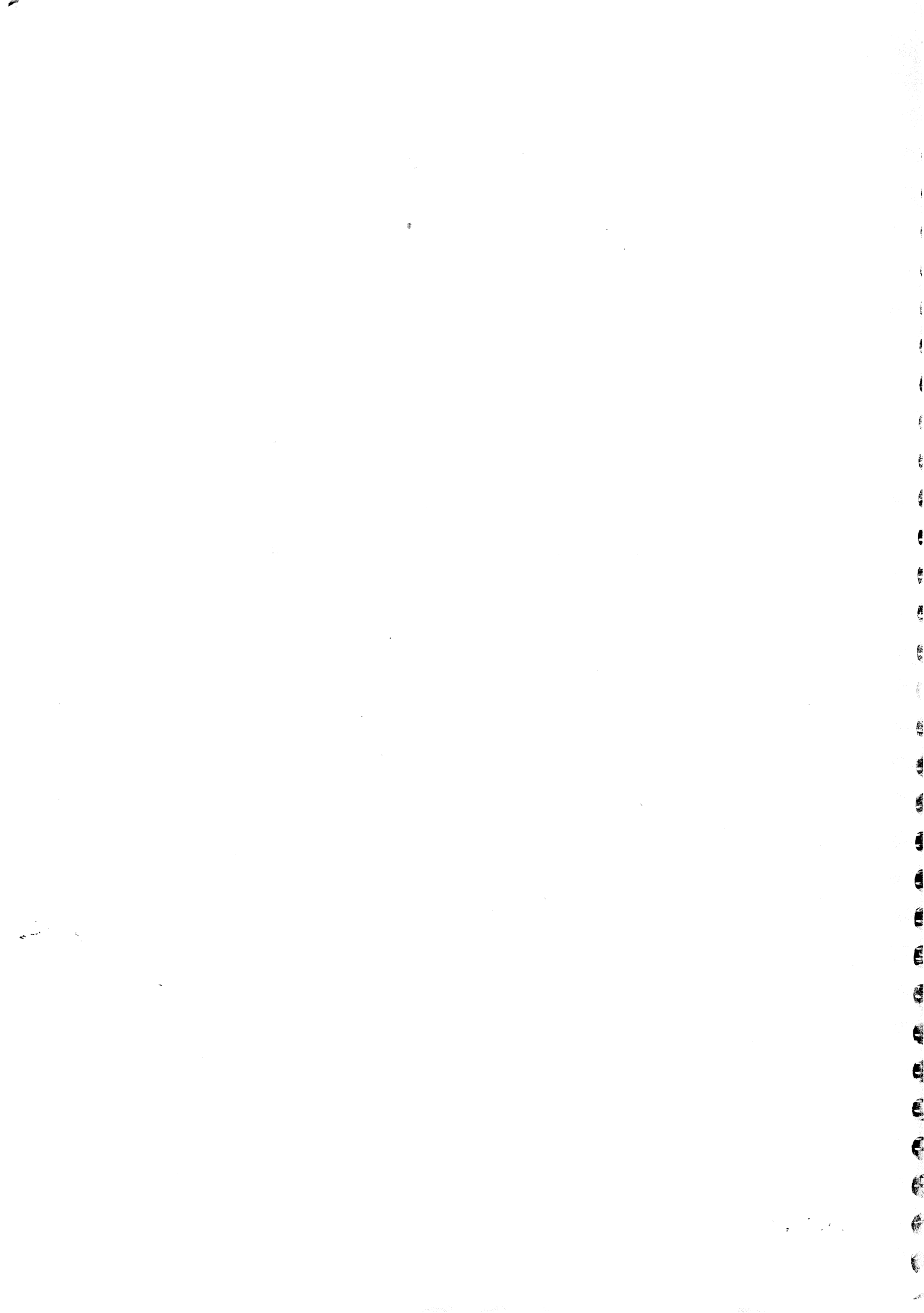
Université de Nice

Cours de Thermodynamique

DEUG S.P. 2^{ème} année

Université de Nice.

- Références :
- Compende la Thermodynamique - G. GONCZI,
 - Thermodynamique physique et chimique - Prof J. P PROVOST
Fernand Nathan
 - Thermodynamique : cas et problèmes - M. D. ABBOTT
H. C. VAN NNESS
Série Schaum
 - Thermodynamique (Exercices) - H. LUMBROSO
(MacGRAW-Hill)



Chapitre F

Transitions de phase

1) Etude macroscopique des gaz

1.1) Gas parfait:

1.1.1) Définition

Il existe plusieurs façons de définir un gaz parfait, la plus satisfaisante étant obtenue par la physique statistique. Dans l'imédiat on se contentera de définir le gaz parfait par son équation d'état.

Pour n moles de gaz :

$$PV = nRT = NkT$$

N nb de particules

avec $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (conste des gaz)
 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ (conste de Boltzmann)

Il en découle les propriétés suivantes (TD), valables pour un gaz réel, si celui-ci est très dilué.

1.1.2) Propriétés

$$U \equiv U(T)$$

(première loi de Joule)

$$H \equiv H(T)$$

(deuxième loi de Joule)

$$PV_m = A(T)$$

(Loi d'Avogadro)

V_m volume molaire
 R

$$\alpha = \beta = 1/T$$

$$\alpha_T = 1/p$$

$$l = p, h = u - V$$

$$\left\| \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial C_P}{\partial p} \right)_T = 0, C_P - C_V = T\alpha\beta PV = nR \right.$$

Par ailleurs

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \int_{T_0}^T C_V(T) dt \Rightarrow U = U_0 + C_V(T - T_0) \\ H &= H_0 + \int_{T_0}^T C_P(T) dt \Rightarrow H = H_0 + C_P(T - T_0) \\ S &= S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T) dt}{T} + nR \ln \frac{V}{V_0} \Rightarrow S = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} \\ &\quad + nR \ln \frac{V}{V_0} \end{aligned}$$

si $C_V \sim \text{cte}$

$$U = U_0 + C_V(T - T_0)$$

si $C_P \sim \text{cte}$

$$H = H_0 + C_P(T - T_0)$$

bonne $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ et $C_P - C_V = nR > 0$ on a :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \Rightarrow$$

$$S = S_0 + C_V \left(\ln \frac{T}{T_0} + (\gamma - 1) \ln \frac{V}{V_0} \right)$$

$$= S_0 + C_V \ln \left(\frac{T V^{\gamma - 1}}{T_0 V_0^{\gamma - 1}} \right)$$

$$= S_0 + C_P \ln \left(\frac{T P^{\frac{1 - \gamma}{\gamma}}}{T_0 P_0^{\frac{1 - \gamma}{\gamma}}} \right)$$

$$= S_0 + C_P \ln \left(\frac{P V^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} \right)$$

1.1.3) Isobares, isentropiques.

$S = \text{cte} \Rightarrow$

$$P V^\gamma = \text{cte}; \quad T P^{\frac{1 - \gamma}{\gamma}} = \text{cte}; \quad T V^{\gamma - 1} = \text{cte}$$

en coordonnées, PV

$$P V^\gamma = \text{cte}$$

(isentropique classique)

On a $\chi_S = \frac{\chi_T}{\gamma}$ et $\gamma > 1 \Rightarrow \chi_T > \chi_S$

$$\Rightarrow \left. -\frac{\partial V}{\partial P} \right|_T > \left. -\frac{\partial V}{\partial P} \right|_S$$

$$\Rightarrow \left| \frac{\partial V}{\partial \rho} \right|_S > \left| \frac{\partial V}{\partial \rho} \right|_T$$

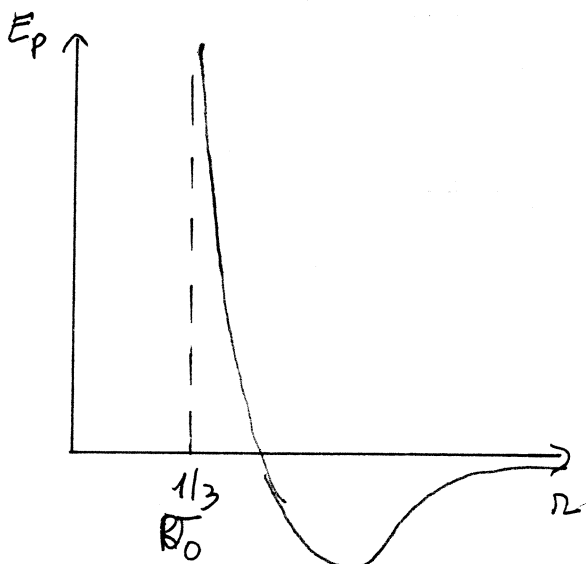
La pente de l'isotopique est supérieure à celle de l'isotherme dans le plan de Clapeyron

1.2) Gas de Van der Waals

1.2.1) Equation de Van der Waals.

Le gaz parfait est une bonne approximation pour un gaz réel dilué, dans lequel les interactions entre particules sont négligeables. Si la densité du gaz augmente, les interactions ne sont plus négligeables et dépendent de la distance intermoléculaire. Le modèle de Van der Waals est un modèle quantitativement satisfaisant et mathématiquement simple des gaz réels (avec des limitations, comme on le verra).

L'énergie d'interaction entre molécules est bien modélisée par le potentiel de Lennard-Jones. L'interaction est nulle à portée infinie, attractive aux distances intermédiaires, et repulsive



lorsqu'on arrive à un rayon de l'ordre de $\frac{1}{3} r_0$ où r_0 est le volume d'une particule (les particules ne sont donc plus ponctuelles ici). Le volume effectif occupé par une molécule est

$$\text{donc } \frac{V}{N} - \frac{r_0}{3} = v - \frac{r_0}{3} = v_{\text{eff}}$$

La pression effective est égale à P lorsque $r \rightarrow +\infty$, est inférieure lorsque $r \rightarrow \frac{1}{3} r_0$. Dans la région intermédiaire où l'interaction est attractive, cette attraction fait décroître la pression. Pour calculer la correction correspondante, on remarque que lorsque $\frac{V}{N} = v \rightarrow \infty$ (dilution extrême) on doit retrouver

l'équation du gaz parfait: $P = \frac{NkT}{V} = \frac{kT}{\sigma}$. On cherche alors la correction à P sous la forme d'un développement en $\frac{1}{\sigma}$. $P = \frac{kT}{\sigma} \left(1 + \frac{\alpha}{\sigma} + \dots \right)$. Soit, au plus bas ordre

$P = P_{cin} + \frac{\alpha kT}{\sigma^2}$. On pose $\alpha kT = -a$. Dans le cadre de Van der Waals, on suppose $a = a_0 \sigma^2$. L'équation du σP . $P_{cin} V_{eff} = nP kT = RT$ (par une mole) devient donc:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad b = d^3 \rho_0$$

$$\left(P - \frac{\alpha kT a \rho^2}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

Par N particules, correspondant à n moles de gaz, on a:

$$\boxed{\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT}$$

Equation de Van der Waals.

1.2.2) Isothermes dans le plan d'Amagati.

On pose $y = PV$. L'équation de Van der Waals devient, par une mole:

$$PV + \frac{a}{V} - bP - \frac{aP}{V^2} = RT$$

$$\times (PV)^2 \rightarrow (PV)^3 + aP^2V^2 - bP^3V^2 - aP^2 = RTP^2V^2$$

$$\Rightarrow \boxed{y^3 - (RT + bP)y^2 + aPy - abP^2 = 0} \quad (*)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{y = RT + bP + aPy^{-1} + abP^2y^{-2}} \quad (**)$$

La pente des isothermes est donnée par :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial P} \right)_T = \left. \frac{\partial PV}{\partial P} \right|_T = V + P \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}_{-V\alpha_T} = PV \left(\frac{1}{P} - \alpha_T \right) = y \left(\frac{1}{P} - \alpha_T \right)$$

(relation générale)

On voit donc qu'il y a trois régions :

- Une région où les isothermes ont une pente positive

$$\left\| \alpha_T < 1/P \right. \Leftrightarrow \alpha < \beta \quad (\alpha = P\beta\alpha_T)$$

- Une région où les isothermes ont une pente négative

$$\left\| \alpha_T > 1/P \right. \Leftrightarrow \alpha > \beta$$

- Une région intermédiaire, courbe séparant les deux régions précédentes, appelée parabole de Mariotte

$$\alpha_T = 1/P \Leftrightarrow \alpha = \beta$$

Dans le cas du gaz de Van der Waals on a, sur la parabole de Mariotte

$$\frac{\partial y}{\partial P} = b - ay^{-1} + 2abPy^{-2} = 0$$

Faire le calcul qui donne $\partial y / \partial P = 0$

$$\Leftrightarrow by^2 - ay + 2abP = 0 \Leftrightarrow P = -\frac{1}{2a}y^2 + \frac{1}{2b}y$$

qui est bien une parabole, si on écrit $P \equiv P(y)$. Cette courbe passe par les points $(P=0, y=0)$, $(P=0, y = \frac{a}{b})$ et a pour sommet $-\frac{1}{a}y + \frac{1}{2b} = 0 \Rightarrow y = \frac{a}{2b}$ et $P = a/8b^2$

On note ce sommet $\eta = (y_\eta = \frac{a}{2b}, P_\eta = \frac{a}{8b^2})$

Température de Mariotte

$T_\eta = \inf_T \{ \text{isotherme dans la région } \alpha_T < 1/P \}$
 Ex : 23K pour He, 107K H₂, 324K pour N₂.

$$\left. \frac{\partial y}{\partial P} \right|_T = b - a y^{-1} + a P y^{-2} \left. \frac{\partial y}{\partial P} \right|_T + 2ab P y^{-2} - 2ab P^2 y^{-3} \left. \frac{\partial y}{\partial P} \right|_T$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial P} \right|_T (1 - a P y^{-2} + 2ab P^2 y^{-3}) = b - a y^{-1} + 2ab P y^{-2}$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial P} \right|_T = \frac{b - a y^{-1} + 2ab P y^{-2}}{1 - a P y^{-2} + 2ab P^2 y^{-3}} = \frac{b y^2 - a y + 2ab P}{y^2 - a P + 2ab P y^{-1}}$$

$$\text{Or } y^2 - (RT + bP)y = -aP + ab P y^{-1}$$

$$\Rightarrow -2aP + 2ab P y^{-2} = 2(y^2 - (RT + bP)y)$$

$$\Rightarrow y^2 - aP + 2ab P y^{-1} = y^2 - 2aP + 2ab P y^{-1} + aP = 3y^2 - 2(RT + bP)y + aP$$

Finalement :

$$\left. \frac{\partial y}{\partial P} \right|_T = \frac{b y^2 - a y + 2ab P}{3y^2 - 2y(RT + bP) + aP}$$

pente des
isothermes dans le
plan d'Amagat

Parabole de Gay Lussac

Si $P \rightarrow 0$, $\left. \frac{\partial y}{\partial P} \right|_T \sim \dots \rightarrow$ pente constante, isotherme rectiligne.

$$\text{Pour un gaz parfait } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{P} \right) = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}$$

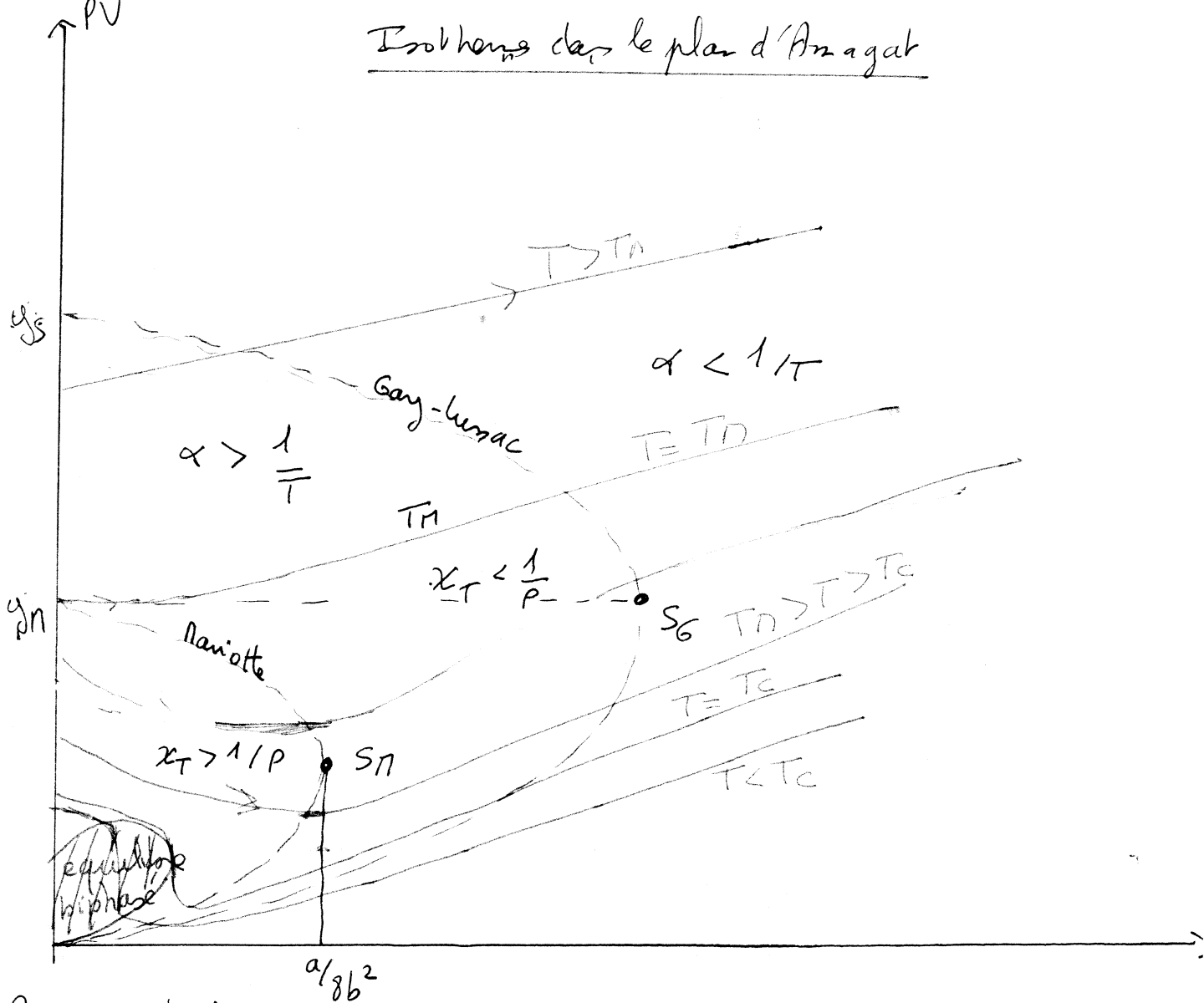
$$\text{Pour le gaz de Van der Waals, on a } \frac{1}{y} \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{PV} \left(\frac{\partial PV}{\partial T} \right)_P$$

$$= \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \alpha \Rightarrow \text{Or}$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial T} \right|_P = R + a P y^{-2} \left. \frac{\partial y}{\partial T} \right|_P - 2ab P^2 y^{-3} \left. \frac{\partial y}{\partial T} \right|_P$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial T} \right|_P (1 - a P y^{-2} + 2ab P^2 y^{-3}) = R \quad (\text{suite page } n+2)$$

Isobares dans le plan d'Amagat



Parabole de Nernst

$$y_N = \frac{a}{b}; \quad S_N = \left(\frac{a}{8b^2}, \frac{a}{2b} \right) \quad x_T > 1/p \text{ à l'intérieur}$$

Près de la parabole de Nernst PV est $x_T = 1/p$

$$\boxed{\alpha = \beta}$$

Loi de Nernst et gaz de Nernst

À l'intérieur le gaz est plus compressible qu'un gaz de Nernst

T_N : température de Nernst. $T_N = a/Rb$

Parabole de Gay-Lussac

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right|_P = \frac{R}{1 - aPy^{-2} + 2abP^2y^{-3}} \Rightarrow$$

$$\alpha = \frac{R}{y - aPy^{-1} + 2abP^2y^{-2}} = \frac{Ry^2}{y(y^2 - aP + 2abP^2y^{-1})}$$

(cf Navier's)

$$\alpha = \frac{Ry^2}{3y^3 - 2y^2(RT + bP) + aPy}$$

mais $y^3 = (RT + bP)y^2 - aPy + abP^2$ (1)

$$\Rightarrow \alpha = \frac{Ry^2}{(RT + bP)y^2 - aPy + 3abP^2} = \frac{Ry^2}{RTy^2 \left(1 + \frac{P}{RTy^2} (by^2 - 2ay + 3abP) \right)}$$

$$\alpha = \frac{1}{T} \frac{1}{1 + \frac{P}{RTy^2} (by^2 - 2ay + 3abP)}$$

Cela donne une correction au gaz parfait. $\alpha = \alpha(GP) = 1/T$

si

$$by^2 - 2ay + 3abP = 0$$

Parabole de Gay-Lussac

cette parabole a pour sommet $(y = a/b ; P = \frac{a}{3b^2})$ et coupe l'axe des ordonnées en $y = 0$ et $y = 2a/b$. A l'intérieur $\alpha > 1/T$ et à l'extérieur $\alpha < 1/T$

Potentielle C:

Il est défini par (pt d'inflexion de pente nulle pour $P \equiv P(y)$)

$$\left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_T = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right|_T = 0. \quad \text{On derive deux fois (**)}$$

$$\Rightarrow 1 = b \left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_T - a \left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_T y^{-1} + a P y^{-2} + 2ab P \left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_T y^{-2} - 2ab P^2 y^{-3}$$

$$0 = b \left. \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right|_T - a \left. \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right|_T y^{-1} + a \left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_T y^{-2} + a \left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_T y^{-2} - 2a P y^{-3}$$

$$+ 2ab \left(\left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_T \right)^2 y^{-2} + 2ab P \left. \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right|_T y^{-2} - 4ab P \left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_T y^{-3}$$

$$+ 8ab P \left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_T y^{-3} + 6ab P^2 y^{-4}$$

$$\Rightarrow -2a P y^{-3} + 6ab P^2 y^{-4} = 0 \Rightarrow y_c = 3b P_c = P_c V_c$$

$$\Rightarrow \boxed{V_c = 3b} \quad (\text{volume "critique"})$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

Coordonnées réduites:

En introduisant les coordonnées réduites $p = \frac{P}{P_c}$; $v = \frac{V}{V_c}$; $t = \frac{T}{T_c}$

l'équation de Van der Waals devient:

$$\boxed{\left(p + \frac{3}{v^2} \right) (3v - 1) = 8t}$$

qui ne dépend plus d'aucun paramètre spécifique. \Rightarrow Si Van der Waals
était correcte tous les gaz auraient la même équation d'état
et les mêmes isothermes.

Loi d'Avogadro:

Abaisse pression ($y \sim RT$)

$$y = RT + (b - ay^{-1})P + o(P^2) = RT + \frac{b - \frac{a}{RT + (b - ay^{-1})P}}{RT + (b - ay^{-1})P} P$$

$$\Rightarrow y = RT + \left(b - \frac{a}{RT} \right) P = \alpha(T) + \beta(T) P$$

NB de moles: Pour 2 masses de gaz m_i, m_j , et constante, pour P, T fixes, une masse m_i, m_j k.g. $\frac{m_i}{m_j} = \alpha(T) = \text{cte} \rightarrow$ def du nb de moles.

1.2.3) Isothermes dans le plan de Clapeyron

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \Leftrightarrow PV + \frac{a}{V} - bP - \frac{ab}{V} = RT$$

\Leftrightarrow

$$PV^3 - V^2\left(b + \frac{RT}{P}\right) + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$

(equation des isothermes) (cubique en V)

Eschema:

On différencie par rapport à V à T constant:

$$3V^2 - 2V\left(b + \frac{RT}{P}\right) + \frac{a}{P} \cdot \left(\frac{RT \partial P}{P^2 \partial V} \Big|_T + \frac{a}{P} - \frac{aV \partial P}{P^2 \partial V} \Big|_T + \frac{ab \partial P}{P^2 \partial V} \Big|_T\right) = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T \left(V^2 \cdot \left(\frac{RT}{P^2} - \frac{aV}{P^2} + \frac{ab}{P^2} \right) - 3V^2 + 2V\left(b + \frac{RT}{P}\right) - \frac{a}{P} \right) = 0$$

Eschema par $-3V^2 + 2V\left(b + \frac{RT}{P}\right) - \frac{a}{P} = 0$

Nécessite $\Delta = 4\left(b + \frac{RT}{P}\right)^2 - 4 \times 3 \times \frac{a}{P} \geq 0 \Rightarrow \left(b + \frac{RT}{P}\right)^2 \geq \frac{3a}{P}$

$\frac{T_c}{P_c} = \frac{8b}{R}$
 $\frac{a}{P_c} = 9b^2$

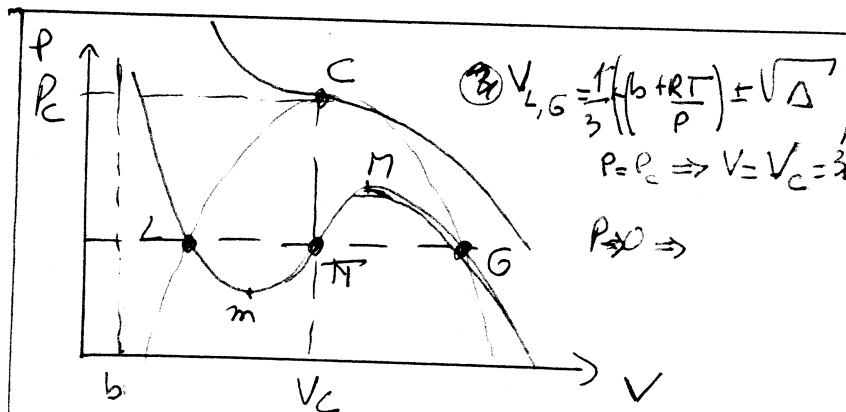
NB On a égalité par le point critique C. La courbe a deux extrema en dessous de P_c

Interpretation

L'arc Lm représentant un état métastable
 M G non stable

(reband à la liquéfaction ou apparition)

NB: L'arc mTP est non réaliste (on augmente en même temps P et V $\Rightarrow \chi_T < 0$)



Le modèle de Van der Waals ne permet pas de dépasser le palier de liquéfaction.
 Point critique

$$\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \Big|_T = 0$$

2) Transitions de phase d'un corps pur

2.1) Phase et changement de phase

Corps pur: Un corps composé de particules (atomes, molécules) identiques est appelé corps pur. Dans le cas contraire on dit que c'est un mélange.

Phase: C'est une partie ^{du système,} homogène, de même composition et de mêmes propriétés. C'est un macro état (i.e. une distribution de probabilité) invariant par translation dans l'espace (alors qu'un état d'équilibre est invariant par translation dans le temps).

Un corps pur peut exister sous plusieurs formes ou phases: phase gazeuse, liquide, solide (avec plusieurs formes cristallines possibles appelées variétés allotropiques), plasma, condensat.

Le passage d'une phase à une autre est appelé changement de phase ou transition de phase. Les principales transitions de phase sont:

Phase 1	Phase 2	nom de la transition	
solide	liquide	1 → 2 fusion	2 → 1 solidification
liquide	gaz	vaporisation	liquéfaction
solide	gaz	sublimation	condensation
solide 1	solide 2	allotropie	allotropie

Coesistence de phase: Sous certaines conditions de température et de pression différentes phases peuvent coexister.

Vapeur: Un gaz est appelé vapeur quand il est en équilibre avec le liquide ou le solide (car dans un état proche de l'équilibre)

Interprétation microscopique: Les différentes phases se caractérisent par l'intensité des liaisons entre molécules. Une transition de phase s'accompagne donc nécessairement d'un transfert d'énergie entre le corps pur et le milieu extérieur.

2.2) Condition d'équilibre, courbes d'équilibre

2.2.1) Equation d'Euler

Pour un corps pur contenant K phases le bilan énergétique s'écrit

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i \quad n \text{ nb de moles}$$

L'énergie étant extensive, $\forall \lambda > 0$:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_K) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_K)$$

Soit, en différentiant par rapport à λ :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \right|_{V, N_i} + \left. \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \right|_{S, N_i} + \sum_{i=1}^K \left. \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_i)} \right|_{S, V, N_j} = U$$

Pour $\lambda = 1$

$$U = TS + PV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i$$

Equation d'Euler

2.2.2) Relation de Gibbs-Duhem

Comme $G = U - TS + PV$ on obtient

Pour une phase

$$\frac{G}{n} = \mu$$

$$G = \sum_{i=1}^K \mu_i N_i \Rightarrow$$

$$dG = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i$$

$$\text{Donc: } dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i = \sum_{i=1}^K (\mu_i dN_i + N_i d\mu_i)$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^K N_i d\mu_i + SdT - VdP = 0$$

Relation de Gibbs-Duhem

2.2.3) Équilibre entre phases.

On considère un système en équilibre avec une source (par exemple l'atmosphère) qui fixe la température et la pression de l'ensemble : $T = T_0$, $P = P_0$. On suppose le système global isolé ($U + U_0 = \text{cte}$). On est donc dans le cadre de transformations isothermes et isobares. On a la condition suivante

2.2.3.1) Minimisation de l'enthalpie libre.

$$U + U_0 = \text{cte} \Rightarrow dU = -dU_0$$

On a, pour une transformation infinitésimale (quasistatique) : $d(S + S_0) \geq 0 \Rightarrow dS \geq -dS_0$

Par la source $dU_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0 = -dU \Rightarrow$

$$dS_0 = + \frac{1}{T_0} (dU + P_0 dV_0) = \frac{1}{T} (-dU + P dV_0) = \frac{1}{T} (-dU - P dV)$$

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + P dV - T dS \quad (T, P = \text{cte})$$

$$\leq dU + P dV + T dS_0 \leq 0$$

Donc l'enthalpie libre ne peut que décroître au cours d'une transformation isotherme et isobare

2

$$dG \leq 0$$

NB. Ces propriétés se généralisent à d'autres transformations avec d'autres potentiels (chapitre 2)

2.2.3.2) Condition d'équilibre entre 2 phases

On a vu que cette condition s'écrivait

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

le faire

De manière équivalente, la relation de Gibbs-Duhem implique que la condition d'équilibre est réalisée par un minimum de l'enthalpie libre (molaire). Cet équilibre est donné par :

$$G_1(T, P) = G_2(T, P)$$

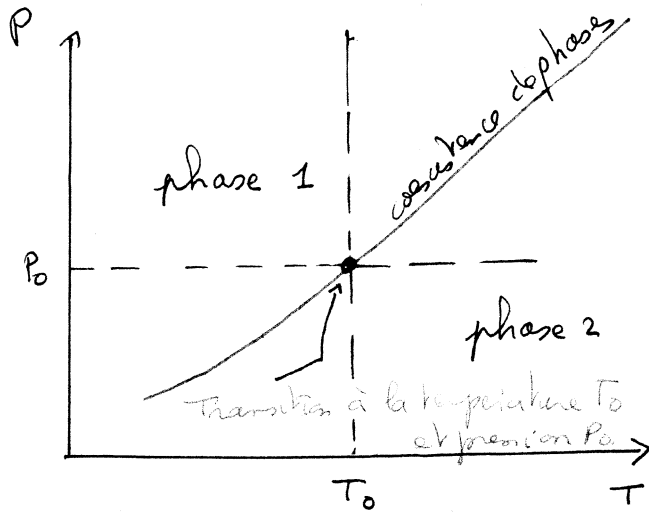
De manière générale ces 2 relations signifient, par le théorème des fonctions implicites, qu'il existe une relation entre température et pression, lors de l'équilibre entre phases

$$P = f(T)$$

Remarque cette relation donne une courbe différentiable si $\frac{\partial G_1}{\partial P} \neq \frac{\partial G_2}{\partial P}$. En effet, $\Delta(P, T) = 0 \Leftrightarrow P = f(T)$ si $\frac{\partial \Delta}{\partial P} = 0$. On a alors

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left[\frac{\partial G_1}{\partial T} - \frac{\partial G_2}{\partial T} \right]}{\left[\frac{\partial G_1}{\partial P} - \frac{\partial G_2}{\partial P} \right]} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2}$$

C'est une courbe dans le plan P, T sauf si la condition précédente est violée.



On a $\frac{dP}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2}$
 \Rightarrow courbe de ^{variation} pente constante en générale croissante (mais pas toujours).

Equilibre de Clapeyron

2.2.3.3) Déplacement de l'équilibre entre 2 phases = chaleur latente

La transformation étant quasistatique

$$\delta Q = T dS = dH$$

On a en effet ailleurs $dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP = TdS$ ^{isobare}

Le passage de la phase 1 à la phase 2 implique donc un transfert thermique

$$Q = \Delta H = T \Delta S \quad (T = \text{cste})$$

on définit alors la chaleur latente de changement de phase.

Définition: On appelle chaleur latente de changement de phase d'une masse donnée de corps pur $L_{1 \rightarrow 2}(T)$ la variation de son enthalpie quand il passe d'une phase 1 à la phase 2. C'est aussi la quantité de chaleur (algébrique) qu'il faut fournir pour passer complètement de la phase 1 à la phase 2.

La chaleur latente étant une grandeur extensive, on préfère donner les chaleurs latentes massiques au molaire.

En vertu de la relation de Clapeyron:

$$\Delta S = (V_2 - V_1) \frac{dP}{dT} = \Delta V \frac{dP}{dT}$$

$$\begin{aligned} L_{m,2} &= L_{m,1} \\ L_{n,2} &= L_{n,1} \end{aligned}$$

Donc

$$L_{12} = T (V_2 - V_1) \frac{dP}{dT}$$

(en conséquence L_{12} ne dépend que de T)

2.2.3.4) Etude des courbes d'équilibre (T, P)

On se place dans le cas où $L_{12} > 0$ (et la transformation inverse est telle que $L_{21} = -L_{12}$)

* Vaporisation, sublimation $\Rightarrow V_2 > V_1 \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$

* Fusion: En général $V_2 > V_1 \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$

mais il y a des exceptions (eau, Bi, Sb, Ge, Si)

Approximations. Pour la vaporisation et la sublimation seulement, on peut:

* Négliger V_1 devant V_2

* Assimiler 2 à un gaz parfait

$$V_2 = \frac{nRT}{P}$$

* linéariser $L_{12}(T) \sim A + BT$

$$(A > 0, B > 0)$$

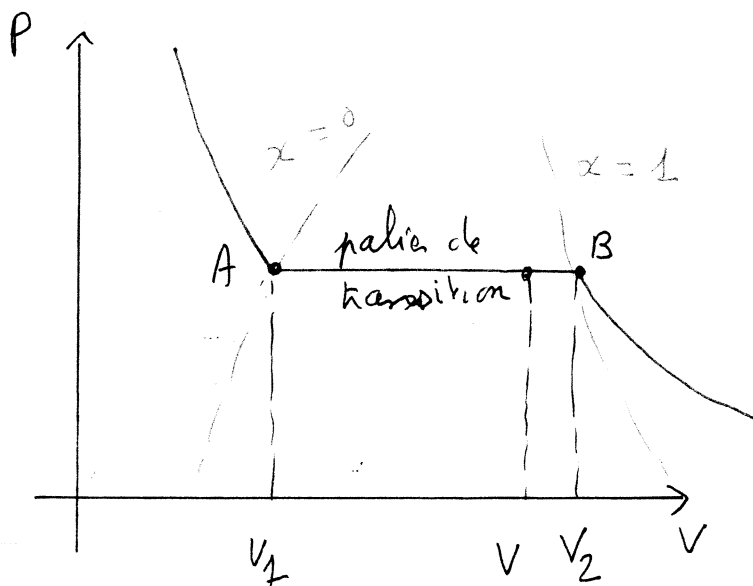
Formule de
Ramanath.

(Vrai loi du point critique)

2.2.3.5) Plan de Clapeyron.

Dans du passage de la phase 1 à la phase 2, il y a, en général, (sauf au point critique) une période pendant laquelle les deux phases coexistent. Si x est la fraction de moles dans la phase 2, $1-x$ est la fraction de moles dans la phase 1. Le volume totale est $V = (1-x)V_1 + xV_2$. L'équation d'état n'est plus $f(P, V, T) = 0$ car P et T sont liés l'une à l'autre sur la courbe de changement de phase.

Dans du passage de la phase 1 à la phase 2, le volume varie donc, alors que P et T sont constants. Donc, dans le plan de Clapeyron, la transition s'effectue le long d'une isotherme, à P_0 constante. On appelle cette partie "palier de la transition".



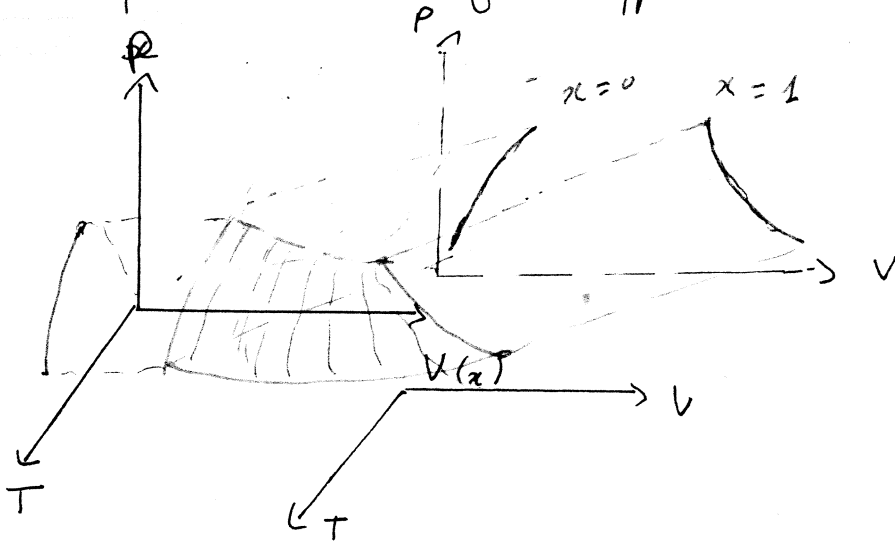
En un point M du palier correspondant à la fraction x , on a :

$$x = \frac{V - V_1}{V_2 - V_1} = \frac{AM}{AB}$$

Sur le palier, on a $x_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) = +\alpha$ (on fait varier V sans faire varier P).

Lorsque P, T varient, ($P = f(T)$) les points A et B se déplacent le long d'une courbe, $x=0$ et $x=1$ (rayons par le th des fonctions implicites puisque tout point du palier est donné par $f(P, V) = f(P, x) = 0$). En d'autres termes, en changeant x (ou V) on déplace la courbe $P = f(T)$ dans l'espace P, V, T .

ce qui décrit une surface appelée domaine des états biphasés.



2.2.3.6) Point critique : Equilibre liquide - vapeur

On a déjà vu au 1.2.2 l'existence, pour le gaz de Van der Waals d'un point critique où $\left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_T = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right|_T = 0$ (Plan de Amagat

ou $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_T = 0$ (plan de Clapeyron). Ce point n'est pas spécifique au modèle de Van der Waals mais existe bel et bien dans les gaz réels.

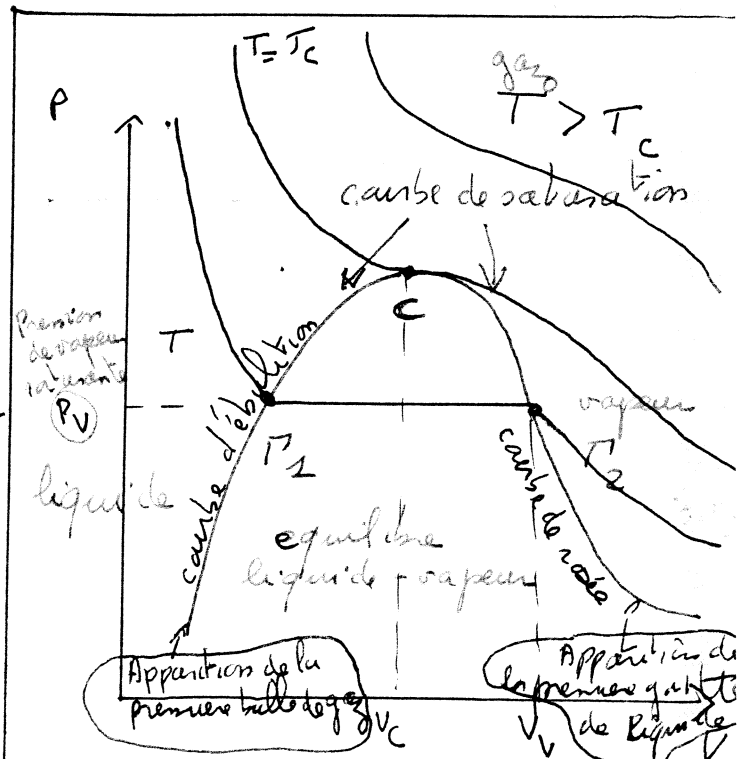
On a deux courbes schémas

$P_1(x=0)$, $P_2(x=1)$ marquant les extrémités des paliers de la liquéfaction.

Les courbes ont pour équation $x=0, 1 \Rightarrow \alpha(P, V, T) = 0, 1$ ($V = V_1, V_2$). Soit

par le th. des fonctions implicites : Γ_1 :
 $P \equiv P_1(V, T)$, qui décrit une courbe différentiable $V \equiv V_1(T)$ sauf où $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = 0$. Ce qui est précisément

le cas au point critique



Au point critique :

- les deux branches P_1 et P_2 sont d'égales
- Elles se rencontrent en ce point.

La courbe P_1 ($x=0$) s'appelle courbe d'ébullition. La courbe P_2 la courbe de rosée. La courbe $P_1 \cup P_2$ s'appelle courbe de saturation.

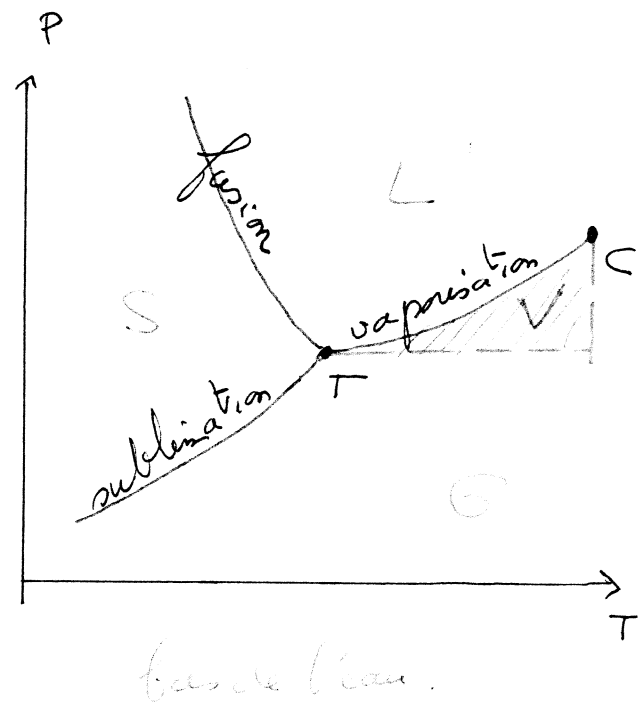
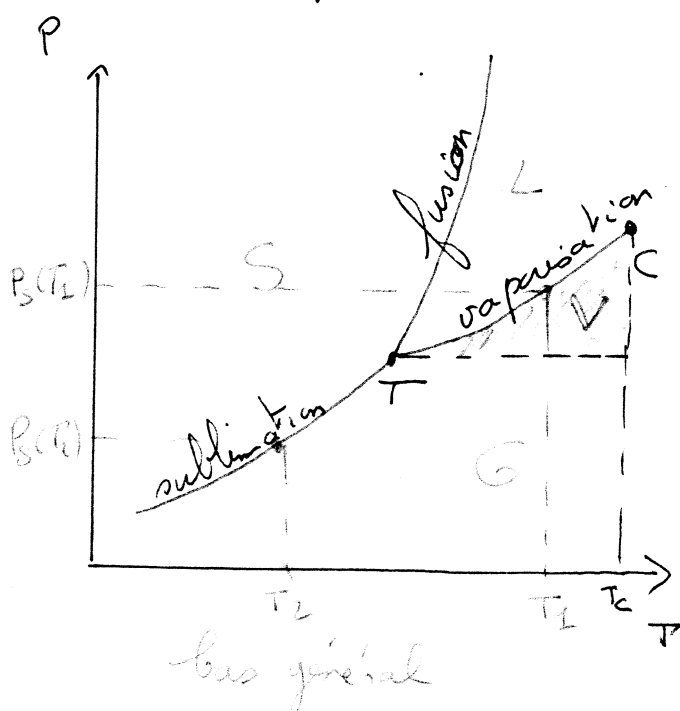
Au dessus du point critique, on passe continûment du gaz au liquide (par exemple par compression isotherme) sans qu'il soit possible d'identifier une frontière entre ces deux phases.

2.2.4) Équilibres triphasés, point triple

Si on a 3 phases (solide, liquide, gaz), on a 3 courbes de transition de phase : $S \leftrightarrow L$; $L \leftrightarrow G$; $S \leftrightarrow G$. Il est possible que ces 3 phases coexistent, si :

$$G_S(T, P) = G_L(T, P) = G_G(T, P)$$

Cela correspond à l'intersection des 3 courbes de transition de phase en un point appelé point triple.

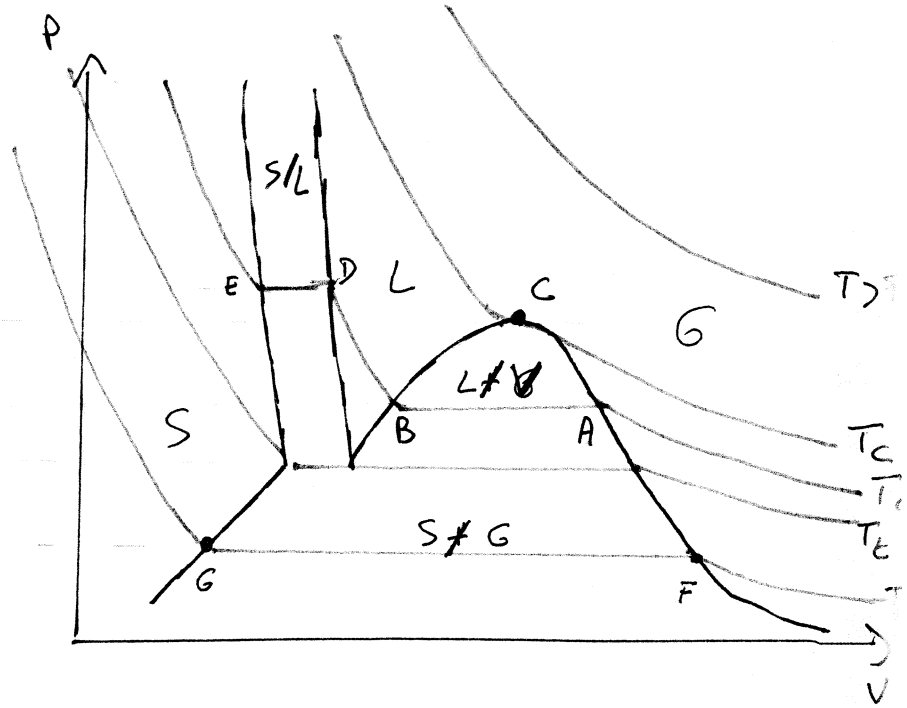
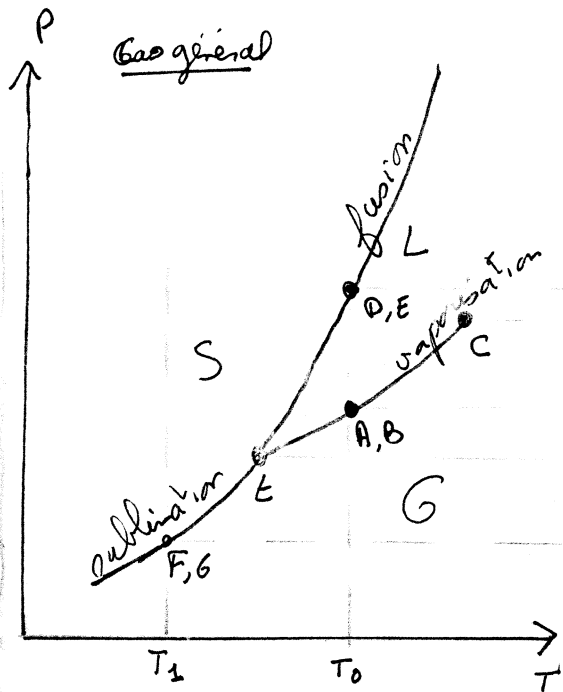


NB. Au point triple le théorème des fonctions implicites est violé (il y a plus unicité de la courbe $P \equiv P(T)$) mais néanmoins la dérivée (à gauche ou à droite) $\frac{dP}{dT}$ reste finie.

L'ordonnée des points de la courbe de vaporisation et de la courbe de sublimation s'appelle pression de vapeur saturante $P_0(T)$.

2.2.5) Surface d'état.

2.2.5.1) Correspondance (T, P) , (V, P)



Au point C les courbes de vaporisation s'ancrent

Au point E les 3 courbes de transition se rencontrent \Rightarrow coexistence des 3 états

Pour $T_0 > T_E$, en augmentant P (par exemple par compression isotherme) \rightarrow on passe par $B \rightarrow A$ ($G \rightarrow L$). On rencontre ensuite $D \Rightarrow$ palier $L \rightarrow S$, fin du palier en \bar{E}

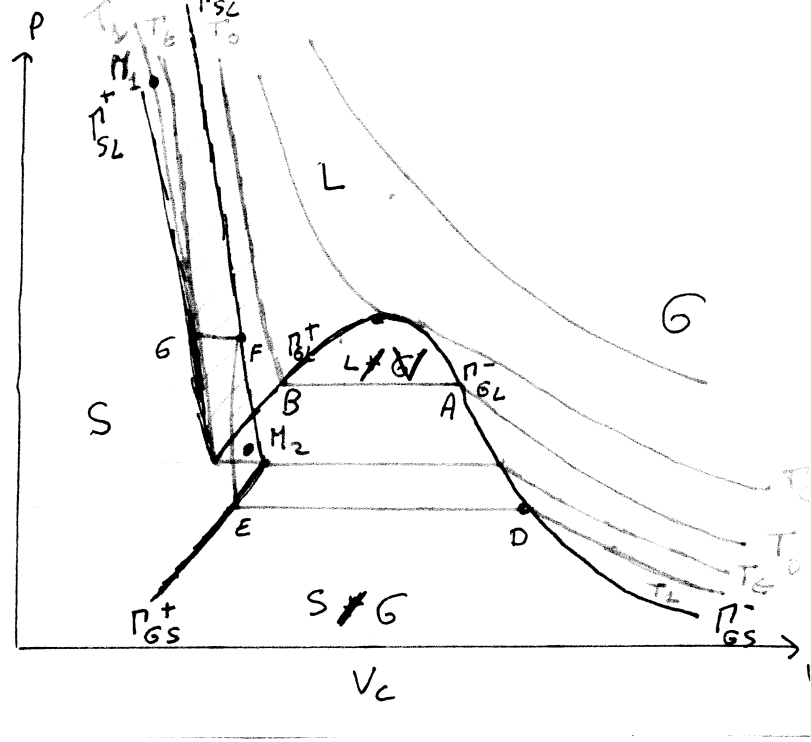
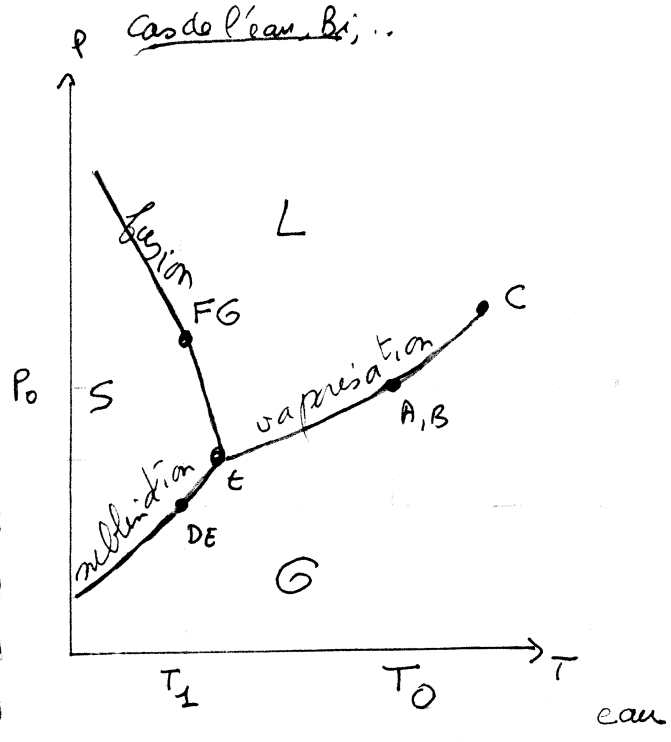
NB Courbes de D, E . On a $\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T = - \frac{1}{\alpha_T V}$. Mais

en liquide ou en solide étant très peu compressibles, $\alpha_T \sim 0 \Rightarrow$

$\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T$ quasi vertical.

Voir remarque importante après les surfaces d'états:

Cas de l'eau Bi, ...



Étape 1 : Tracer le diagramme P.T et repater (V_c, P_c) , (V_t, P_t) dans le diagramme (V, P) .

Étape 2 : Tracer les courbes d'isothermes des paliers. On considère une compression isotherme à différentes températures. On note P^- le début de palier, P^+ la fin de palier.

P_{GL} Transition Gaz-liquide (palier A, B, température $T_L < T_0 < T_c$)

Pour l'eau on voit que, pour $T_1 < T_c$, une compression isotherme passe par 2 paliers.

D'abord transition $G \rightarrow S$ (palier D, E), courbes P_{GS}^-

Puis transition $S \rightarrow L$ (palier F, G), courbes P_{SL}^-

Tracer P_{GS}^+ , P_{SL}^+ en s'aidant des isothermes.

* Pour $T_1 < T_c$ $P_{GL}^- \rightarrow P_{GS}^-$

* P_{GS}^+ se finit au point triple. Sa forme est donnée par l'expérience

* Sur l'isotherme T_1 , on monte jusqu'en F. On intersecte la courbe

P_{SL}^- qui a un point commun avec P_{GS}^+ (les 2 courbes finissent en T_1)

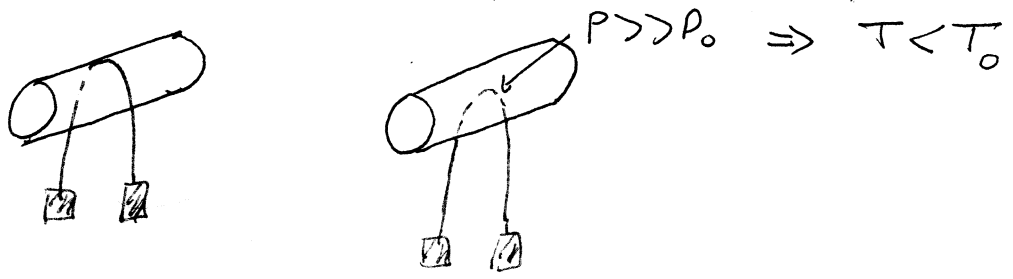
* Nouveau palier $F \rightarrow G$ ($S \rightarrow L$) jusqu'à P_{SL}^+

P_{SL}^+ point commun avec isothermes

P_{SL}^+ point commun avec P_{GL}^- (en t)

NB: Dans la zone hachurée on peut représenter plusieurs états d'équilibre distincts. Par exemple le point Π_1 représente un équilibre liquide solide, du liquide seul ou du solide seul. Le point Π_2 représente un équilibre liquide solide, liquide vapeur ou du solide seul. En effet une isotherme passant par Π_2 coupe P_{SL}^- , P_{GL}^- , P_{SL}^+ . Ceci est dû à la forme particulière de la surface d'état.

NB: Dans le plan T, P on observe que la température de fusion de la glace diminue avec la pression. \Rightarrow Si on augmente P , la glace fond à des températures inférieures à 0°C . (Expérience du fil qui traverse la glace sans la couper)



2.2.5.2 Surfaces d'état.

L'équation d'état $f(P, V, T) = 0$ définit une surface dans l'espace (P, V, T) . Tout état d'équilibre est un point de cette surface. Par projection dans les plans (V, P) et (T, P) on retrouve les courbes tracées précédemment. On constate

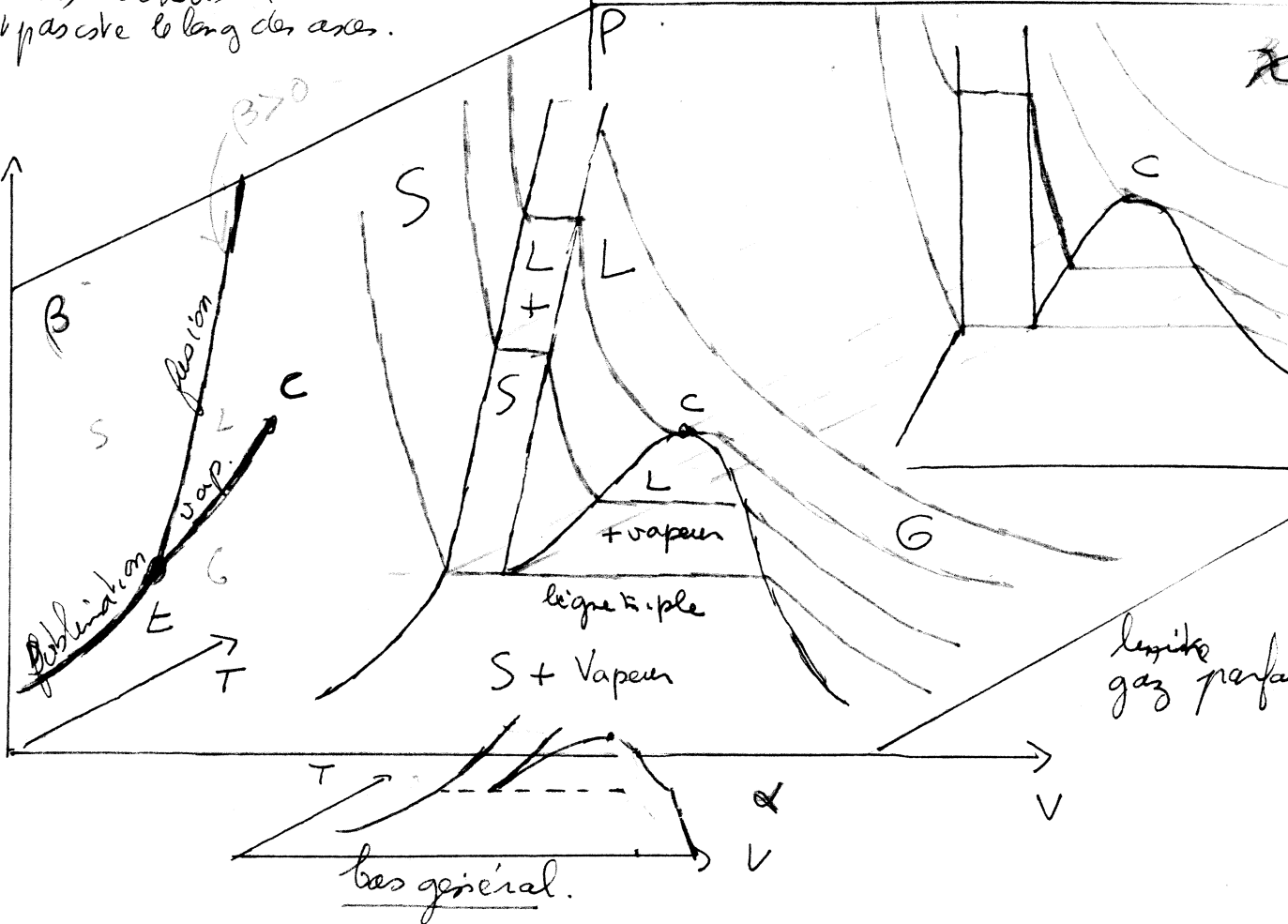
- * Les liquides et solides sont quasiment incompressibles (pente forte)
- * Lors de la solidification isotherme le volume de glace est supérieur au volume de liquide

Sur le plan (V, P) la région "L" est derrière et la région "S" devant \Rightarrow quand on projette dans le plan (V, P) on a coexistence d'états de la région correspondante

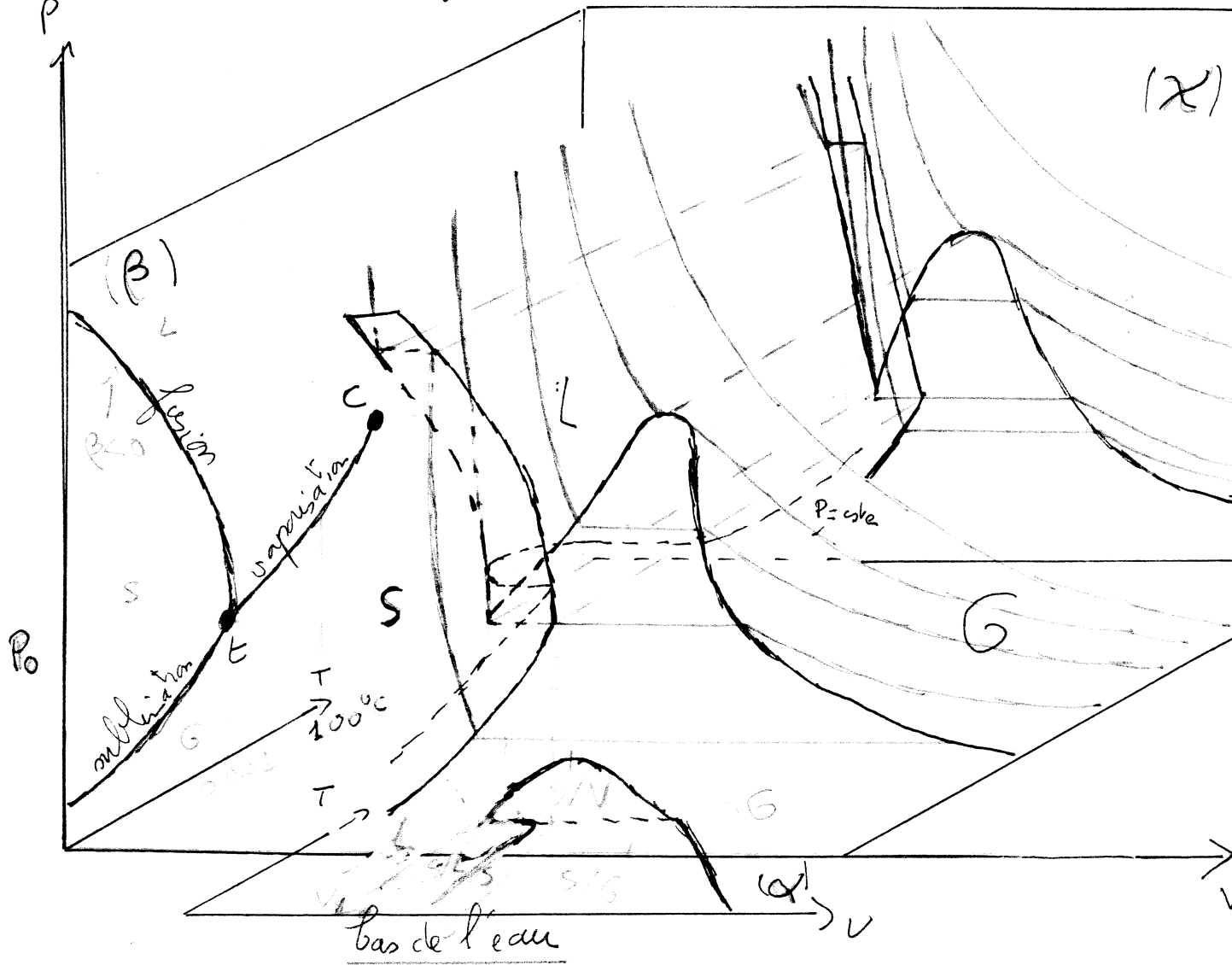
- * P_0 est la pression atmosphérique. En augmentant P on passe par $S \rightarrow L \rightarrow G$

NB. des échelles ne sont pas en le long des axes.

P



P

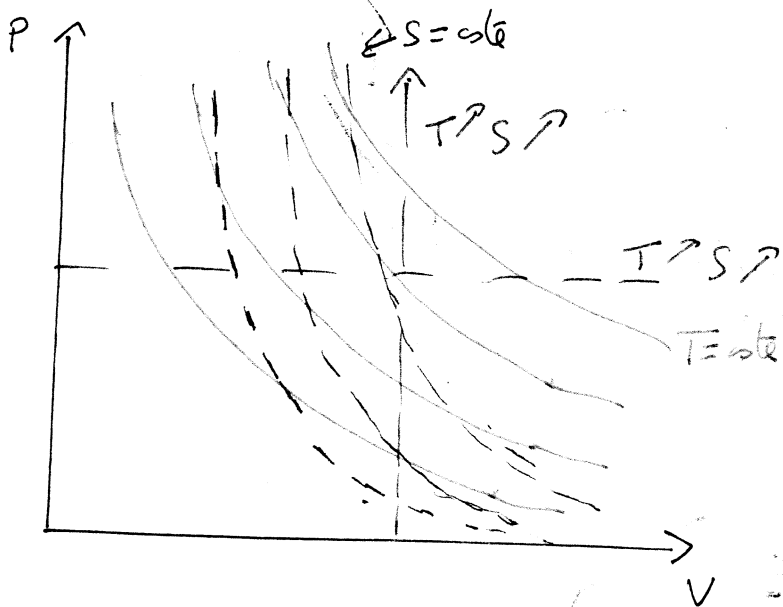


Remarque importante. Outre la pente de la ligne de fusion une différence importante entre le cas général et le cas de l'eau est la suivante. Dans le plan PT les lignes de fusion (Γ_{SL}), sublimation (Γ_{SG}) et vaporisation s'intersectent au point triple. Ce qui en fait est une projection de surfaces de transition dans l'espace P, V, T. Dans le plan PV ces surfaces se projettent sur des surfaces décalées par les courbes Γ_{SL}^{\pm} , Γ_{SG}^{\pm} , Γ_{GL}^{\pm} . La projection PT nous montre qu'il peut arriver Γ_{SL}^+ intersecte Γ_{GL}^+ ou bien Γ_{SL}^- intersecte Γ_{GL}^+

2.2.5.3) Conséquences - Retour sur les chaleurs latentes

Soit $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$. On a vu que $\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P > 0$. Comme $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > 0$. Il en découle que $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P$ a le même signe que α . De la même façon $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V$ a le même signe que β .

On en déduit que $\alpha > 0 \Leftrightarrow$ sur une isobare quand le volume augmente, ou sur une isochore, quand la pression augmente, on a une croissance d'entropie.



A contrario, si $\alpha < 0$ alors $S \nearrow$ qd. $V \searrow$ (cas de la fusion de la glace)

La chaleur latente de changement de phase étant donnée par

$$S_2(T) - S_1(T) = \Delta S_{12}(T) = \frac{L_{12}(T)}{T},$$

on en déduit :

Fusion : $L_f > 0$. (Isochore $T \uparrow \Rightarrow dP \uparrow$, $\alpha > 0$ sauf glace)

Vapourisation : $L_v > 0$

Sublimation : $L_s > 0$

Pour calculer explicitement la chaleur latente on fait varier T de T à $T+dT$ ce qui fait changer de phase et implique une variation de la pression de phase $\frac{dP}{dT}$. La formule de Clapeyron donne :

$$L_f(T) = T [V_l(T, P) - V_s(T, P)] \frac{dP_f}{dT} > 0 \quad \left(\begin{array}{l} v_l - v_s < 0 \\ dP/dT < 0 \text{ pour l'eau} \end{array} \right)$$

$$L_v(T) = T [V_g(T, P) - V_l(T, P)] \frac{dP_v}{dT} > 0$$

$$L_s(T) = T [V_g(T, P) - V_s(T, P)] \frac{dP_s}{dT} > 0$$

Expressions approchées

vapourisation

$$V_g \gg V_l \Rightarrow$$

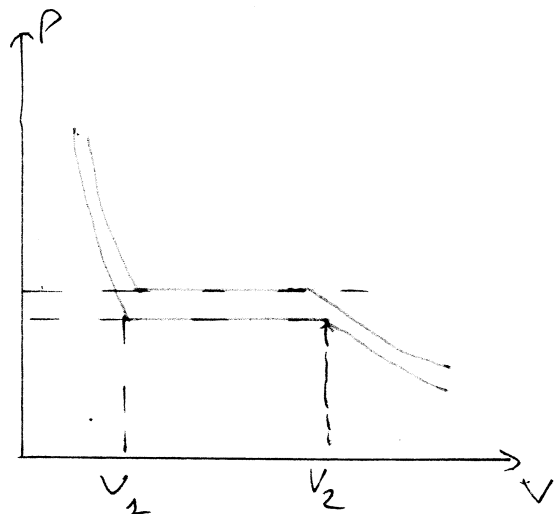
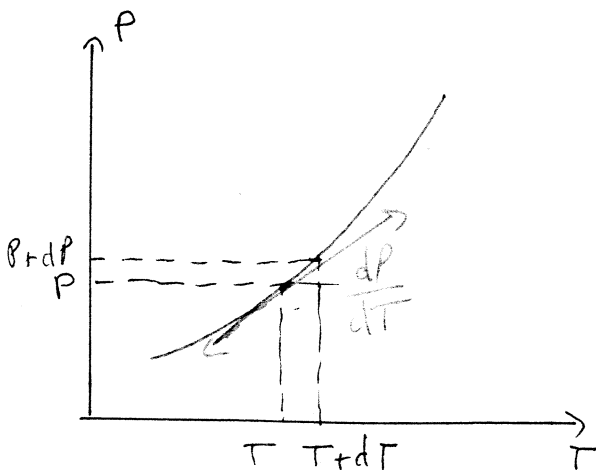
$$L_v \sim T V_g \frac{dP_v}{dT} \sim \frac{nRT^2}{P_v(T)} \frac{dP_v}{dT}$$

sublimation

$$V_g \gg V_s \Rightarrow$$

$$\Rightarrow L_s \sim \frac{nRT^2}{P_s(T)} \frac{dP_s}{dT}$$

(G.P. lors des points critiques)



2.2.5.4) Remarques

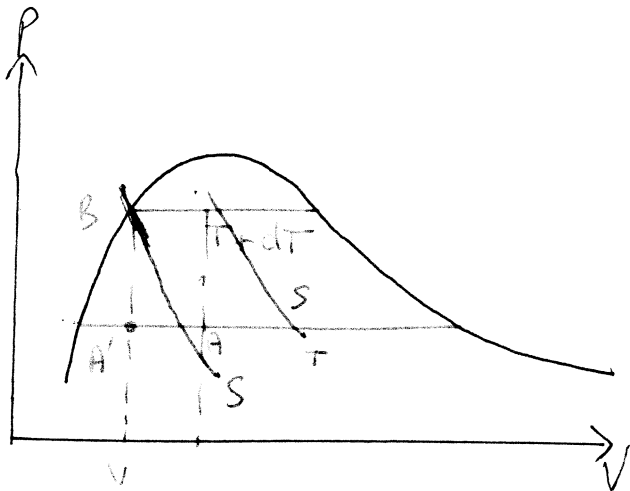
* Sur un palier $dP=0, dT=0$, mais $\delta Q = C_p dT \neq 0 \Rightarrow$
 $C_p = +\infty \Rightarrow \gamma = +\infty$. Mais $\gamma = (\partial P / \partial V)_S / (\partial P / \partial V)_T$ (Reech)

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = "+\infty" \times 0$$

on $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0 \Rightarrow \rho \times 0$ est fini

* Le long d'une isobare le volume peut augmenter sur un palier sans variation de $T \Rightarrow \alpha_T = +\infty$

Δ



Allure des isobares, isochore, isotherme van der Waals.

$A' \rightarrow B$ isochore. En A' le liquide est partiellement vaporisé en B à T température supérieure le corps est entièrement liquide.

On a un bas fait thermique

$$Q_{A'B} = \int_A^B C_v dT > 0$$

Pour $A \rightarrow B$ on effectue une liquéfaction sans transfert thermique

2.2.6) Point critique : propriétés

Contrairement aux autres transitions, l'équilibre liquide-vapeur la ^{pour} courbe de saturation admet un maximum (point critique). Ce point a des propriétés très particulières. Pour $T = T_c$ le palier, de longueur nulle, correspond à un point d'inflexion de l'isotherme $\left(\frac{d^2 P}{dT^2}\right)_T = 0$. Cependant, $\frac{dP}{dT}$ et $\frac{d^2 P}{dT^2}$ gardent des valeurs finies.

Les coordonnées P_c, T_c, V_c sont des constantes caractéristiques du corps pur.

	He	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	SO ₂	H ₂ O
T_c (K)	5	33	126	154	304	430	647
P_c (atm)	2.75	12.8	33.5	49.7	73.0	77.7	225
V_c ($m^3 kg^{-1} \times 10^3$)	15	32	3.2	2.9	2.2	1.9	3.1

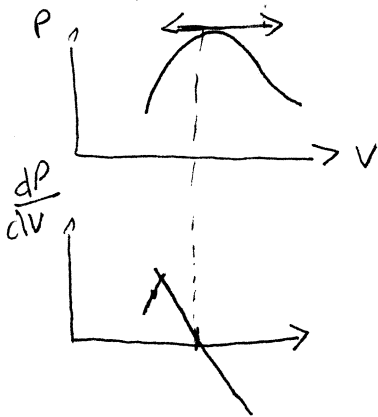
La variation de chaleur latente est donnée par:

$$\frac{dL}{dT} = \frac{d}{dT} \left(T (V_2 - V_1) \frac{dP}{dT} \right) = (V_2 - V_1) \frac{dP}{dT} + T \left(\frac{dV_2}{dT} - \frac{dV_1}{dT} \right) \frac{dP}{dT} + T (V_2 - V_1) \frac{d^2 P}{dT^2}$$

$$= (V_2 - V_1) \left(\frac{dP}{dT} + T \frac{d^2 P}{dT^2} \right) + T \frac{dP}{dT} \left(\frac{dV_2}{dT} - \frac{dV_1}{dT} \right)$$

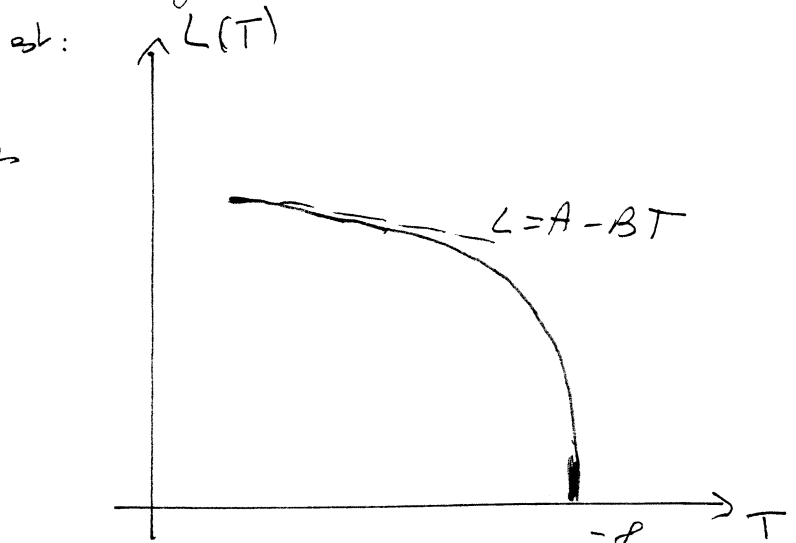
Au point critique $V_2 = V_1 \Rightarrow L_c = 0$, et $\frac{dL}{dT} = T \frac{dP}{dT} \left(\frac{dV_2}{dT} - \frac{dV_1}{dT} \right)$

En ce point $\left. \frac{dP}{dV} \right|_{V_1, V_2} = 0 \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{dV}{dP} \frac{dP}{dT} = \mp \rho$



Donc $\left. \frac{dL}{dT} \right|_c = -\rho$

D'ailleurs générale de la chaleur latente

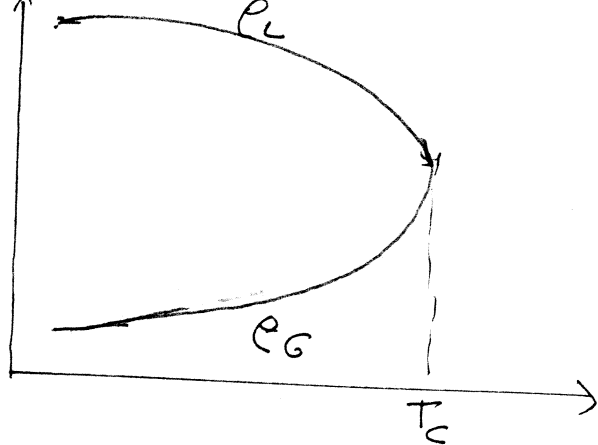


Par ailleurs, soit $\rho_{1,2}$ les densités de fluide et gaz,

$$\rho_{1,2} = \frac{M}{V} \Rightarrow$$

$$\frac{d\rho_{1,2}}{dT} = -\frac{M}{V^2} \frac{dV}{dT}$$

La densité ~~est~~ dépend de T
selon la courbe suivante
et les dérivées divergent au point
critique.



Il découle de ces propriétés
(étudiées plus précisément en matière)

qu'au point critique il y a des fluctuations spontanées de masse
moleculaire, aussi que formation de gouttes de toutes les tailles possibles
avec une fréquence d'apparition qui obéit selon une loi de puissance
ou loi d'échelle $P(\delta) \sim \delta^{-\tau}$ où δ est le diamètre de la goutte
et τ un exposant caractéristique appelé exposant critique.

Physiquement, cette propriété correspond à des fluctuations d'indice
de réfraction et à un phénomène appelé opalescence critique.

Parfois notés qu'au dessus de T_c on passe sans "transition"
du fluide au gaz.

2.2.7) Point triple : Représentation V, S

Soit n le nombre total de moles de corps pur et x_S, x_G, x_L les fractions molaires de solide, gaz, liquide. On a :

$$x_S + x_G + x_L = 1 \quad \text{et} \quad dx_S + dx_G + dx_L = 0$$

L'enthalpie libre totale est (extensive) :

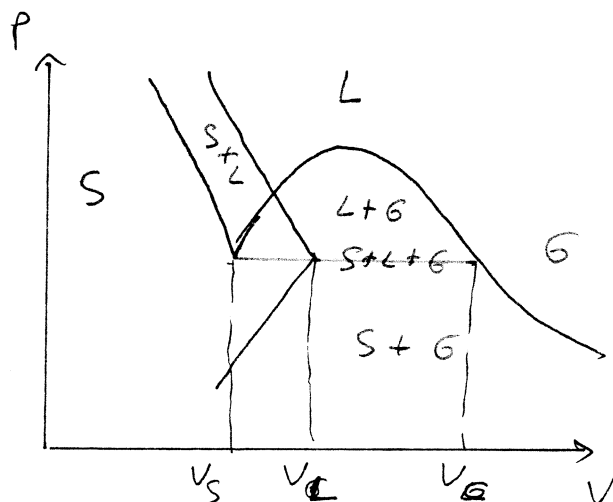
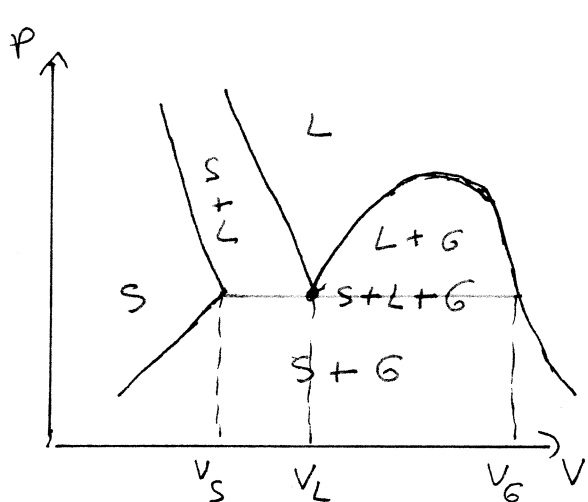
$$G = n [x_S G_S + x_G G_G + x_L G_L]$$

Au point triple on a :

$$G_S(T, P) = G_G(T, P) = G_L(T, P)$$

(Généralement cette équation donne un point dans l'espace (V, T, P) .)

Quand on fait une projection dans le plan (T, P) ou (V, P) il n'est pas possible de connaître l'état du système : plusieurs états sont possibles



Il est alors utile de changer de représentation, en utilisant, comme variables, les fractions molaires. Deux suffisent, on choisira x_G, x_L . On définit alors un état par les fractions molaires.

Soit $S_S \equiv S(1, 0, 0)$; $S_G \equiv S(0, 1, 0)$; $S_L \equiv S(0, 0, 1)$. Pour un état x_S, x_G, x_L on a, l'entropie étant extensive :

$$S(x_S, x_G, x_L) = x_S S_S + x_G S_G + x_L S_L$$

$$\begin{aligned}
 S(x_S, x_G, x_L) &= (1 - x_G - x_L) S_S + x_G S_G + x_L S_L \\
 &= S_S + x_G (S_G - S_S) + x_L (S_L - S_S) \\
 &= S_S + x_G \frac{L_{SG}}{T_E} + x_L \frac{L_{SL}}{T_E}
 \end{aligned}$$

Soit $T_E dS = L_{SG} dx_G + L_{SL} dx_L$.

Si on choisit plutôt comme variables x_S, x_G le même raisonnement donne

$$T_E dS = L_{LS} dx_S + L_{LG} dx_G = -L_{SL} dx_S + L_{LG} dx_G$$

Comme $dx_S = -dx_G - dx_L$ on en déduit.

$$\begin{aligned}
 L_{SG} dx_G + L_{SL} dx_L &= -L_{SL} dx_S + L_{LG} dx_G = L_{SL} (dx_G + dx_L) + L_{LG} dx_G \\
 \Rightarrow L_{SG} dx_G &= (L_{SL} + L_{LG}) dx_G
 \end{aligned}$$

Donc

$L_{SG} = L_{SL} + L_{LG}$

au point triple

En utilisant l'équation de Clapeyron

$$L_{SL} + T_E \left(\frac{dP}{dT} \right)_{LG} (V_G - V_L) = T_E \left(\frac{dP}{dT} \right)_{SG} (V_G - V_S)$$

> 0

$$\Rightarrow \left(\frac{dP}{dT} \right)_{SG} (V_G - V_S) > \left(\frac{dP}{dT} \right)_{LG} (V_G - V_L)$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{SG} > \left(\frac{dP}{dT} \right)_{LG} \left(\frac{V_G - V_L}{V_G - V_S} \right) > 1$$

Ce qui donne la disposition des courbes de sublimation et évaporation

ID Ambiguë

$$H = H_S + L_{SG} x_G + L_{SL} x_L$$

$$V = V_S + (V_G - V_S) x_G + (V_L - V_S) x_L$$

$$U = U_S + [L_{SG} - P_c (V_G - V_S)] x_G + [L_{SL} - P_c (V_L - V_S)] x_L$$

$$F = F_S - P_c (V_G - V_S) x_G - P_c (V_L - V_S) x_L$$

$$G = G_S$$

On peut alors représenter l'état du système dans le plan x_G, x_L . On préfère utiliser le plan V, S . En effet la donnée de V, S est équivalente à la donnée de x_G, x_L , en vertu des relations précédentes.

$$\begin{cases} S = S_S + x_G (S_G - S_S) + x_L (S_L - S_S) \\ x_S + x_G + x_L = 1 \\ x_S V_S + x_G V_G + x_L V_L = V \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{bmatrix} 0 & S_G - S_S & S_L - S_S \\ 1 & 1 & 1 \\ V_S & V_G & V_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_S \\ x_G \\ x_L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S - S_S \\ 1 \\ V \end{bmatrix} \Leftrightarrow AX = B$$

$$\det A = - (S_G - S_S) V_L + V_G (S_L - S_S) + V_S [(S_G - S_S) - (S_L - S_S)] \\ = V_S (S_G - S_L) + V_G (S_L - S_S) + V_L (S_S - S_G)$$

$$x_G = \frac{\det \begin{bmatrix} 0 & S - S_S & S_L - S_S \\ 1 & 1 & 1 \\ V_S & V & V_L \end{bmatrix}}{\det A} = \frac{-V_L (S - S_S) + V (S_L - S_S) + V_S [(S - S_S) - (S_L - S_S)]}{\det A}$$

$$x_G = \frac{V_S (S - S_L) + V (S_L - S_S) + V_L (S_S - S)}{V_S (S_G - S_L) + V_G (S_L - S_S) + V_L (S_S - S_G)} \quad \text{etc.}$$

Dans le plan (V, S) l'ensemble des états contient des points particuliers

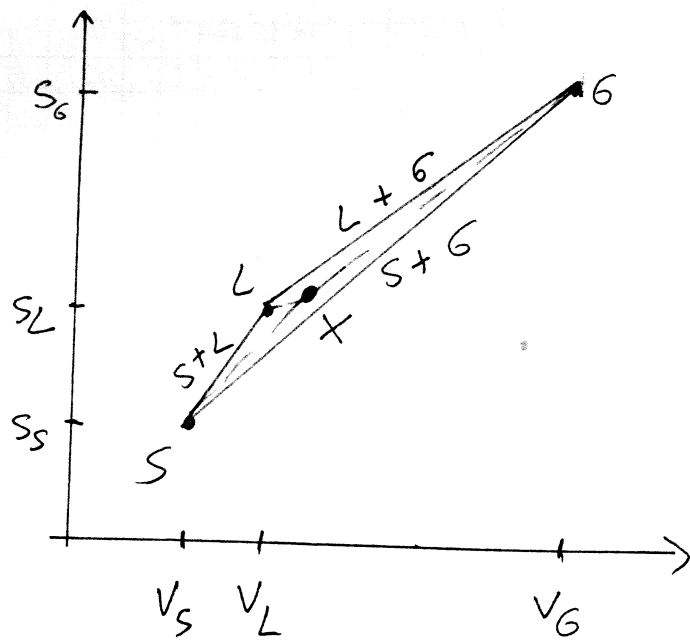
Points extrêmes (phases pures) : $x_S = 1$ ou $x_G = 1$ ou $x_L = 1$.

$$\Leftrightarrow \begin{cases} V = V_S & V = V_G & \text{ou } V = V_L \\ S = S_S & S = S_G & S = S_L \end{cases}$$

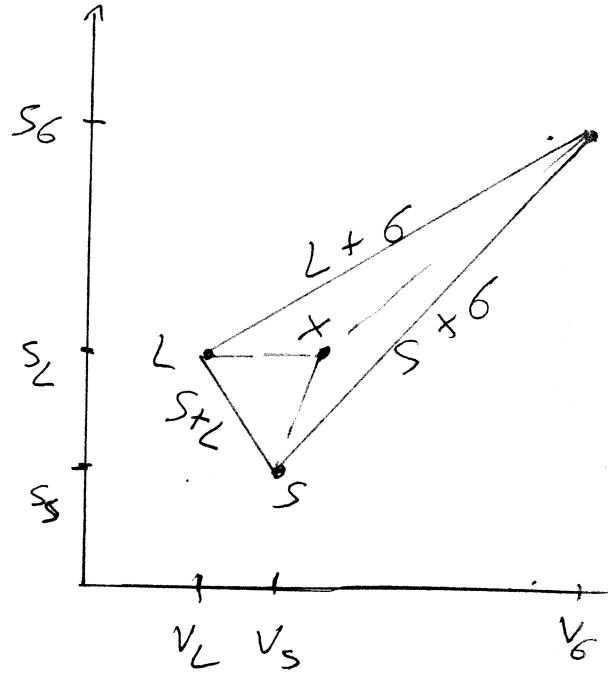
Tout état de cet ensemble est donné par une combinaison convexe de ces points (simplex).

Faces du simplex (mélanges binaires) $x_S = 0$ ou $x_G = 0$ ou $x_L = 0$

NB : $S_S > S_L > S_G$ cf agitation thermique.



Cas général



Cas de l'eau.

En vertu du calcul précédent x_S, x_G, x_L sont données par les coordonnées (V, S) . Par ailleurs $\det A$ est l'aire du triangle SLG , tandis que x_G par exemple, le numérateur est l'aire du triangle SLX .

Remarques

* Dans cette représentation (sur plan V - S) un segment horizontal correspond à une transformation isochore, isotherme, isobare. Par un segment vertical isotherme, isobare, isentropique. Tout

* Toute transformation est décrite par un chemin dans ce triangle.

Ainsi, un gain thermique augmente S donc X se rapproche de $L+G$ et du solide fond ou se sublime.

Une perte thermique diminue S de la vapeur se condense et se liquéfie.

* La pente des côtés du triangle GLS est égale à la pente, au franchissement de la courbe correspondante à l'équilibre biphasé de ce plan (T, P).

Par ex:
$$S(x_L, 1-x_L) = S_L + \frac{V-V_L}{V_G-V_L} \frac{L_V}{T_L}$$

$$\Rightarrow \frac{dS_L}{dV} = \frac{1}{V_G-V_L} \frac{L_V(T_L)}{T_L} = \frac{dP_0}{dT}$$

2.3) Etude de quelques transformations

2.3.1) Liquéfaction et vaporisation

2.3.1.1) Pression de vapeur saturante

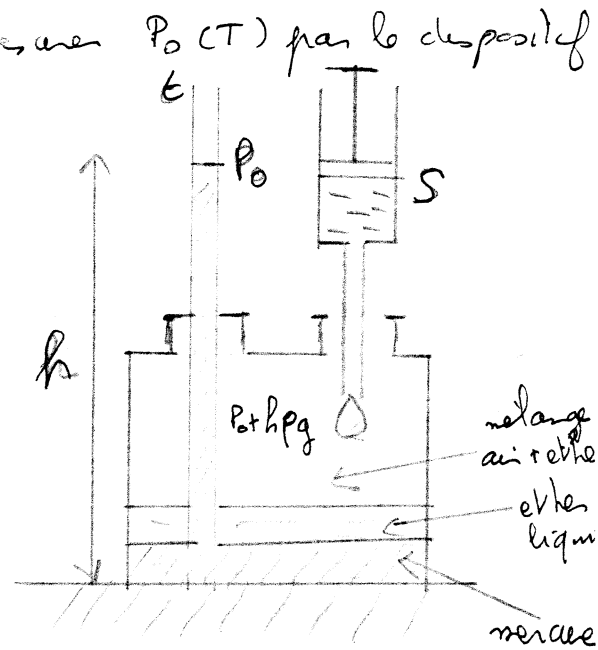
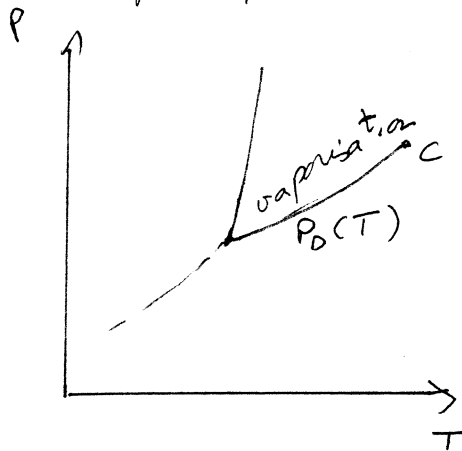
La vaporisation du liquide est due au fait que certaines molécules acquièrent, par agitation thermique, une énergie cinétique suffisante pour échapper à l'attraction des autres molécules. Il y a équilibre entre liquide et vapeur si le nombre de molécules qui quittent le liquide est égal au nombre de molécules qui y retournent dans le même temps.

On appelle pression de vapeur saturante la pression de la vapeur, $P_0(T)$

c'est une fonction croissante de T .

C'est une caractéristique inhérente du corps considéré.

On peut mesurer $P_0(T)$ par le dispositif suivant.



Le récipient contient du mercure. Le tube ouvert plonge dans le mercure contenu au fond du flacon et permet la mesure de la pression atmosphérique P_0 (atmosphérique).

Une seringue S permet d'introduire de l'éther goutte à goutte. L'éther, en se vaporisant fait augmenter la pression dans le flacon ainsi que la hauteur de la colonne de mercure. Au bout d'un certain temps la pression totale se stabilise et les molécules d'éther liquide au fond du flacon augmentent.

La pression totale est $P = P_0 + h \rho g$

On constate que cette pression ne dépend que de T . C'est la pression de vapeur saturante.

Remarque : On constate donc, que dans l'équilibre liquide-gaz, la pression de vapeur saturante est ajoutée à la pression initiale.

2.3.1.2) Ébullition

Supposons que la pression totale soit inférieure à la pression de vapeur saturante (ébullition). On a plusieurs cas:

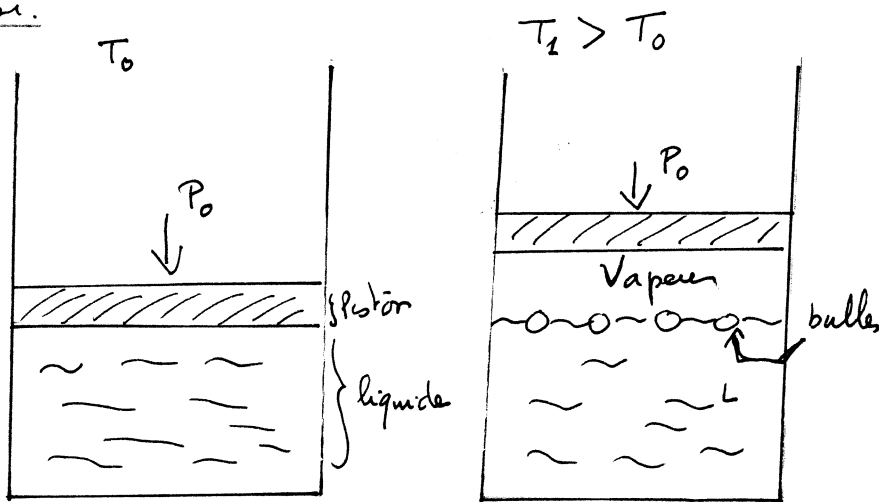
2.3.1.2.1) Vapourisation dans le vide

Si le récipient de l'expérience précédente est initialement vide d'air, alors l'éther se vapourise instantanément. Si la masse de liquide injectée est importante, on a le type de voir des gouttes de vapeur qui se forment au sein du liquide. c'est l'ébullition. On a 2 cas:

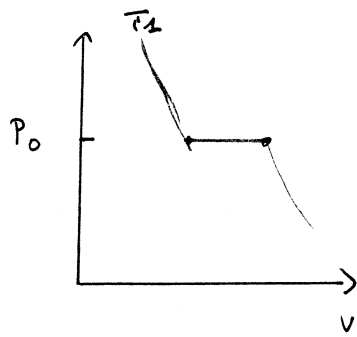
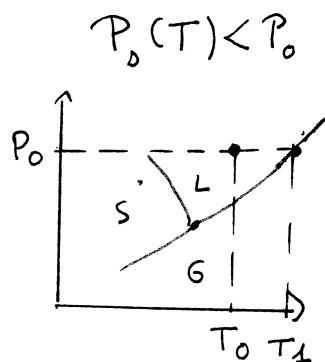
→ Si on injecte suffisamment de liquide pour que la pression interne atteigne la pression de vapeur saturante. La vapeur obtenue est appelée vapeur saturante. On la a alors un eq. liquide-vapeur.

→ Si il n'y a pas suffisamment de liquide. Le liquide est entièrement vapourisé et la vapeur obtenue est appelée vapeur sèche.

2.3.1.2.2) Augmentation de la température à pression constante et volume fini.



Par $P_0(T_1) = P_0$
la vapourisation commence.
On appelle cette température la température d'ébullition.



$$P_0 [T_{eb}(P_0)] = P_0$$

2.3.1.2.3) À lieu ouvert (atmosphère)

Si l'enceinte est ouverte, alors $P = P_{atm}$ tout au long de l'expérience.

Dans ce cas, le capteur parcourt tout le palier de vaporisation, à $T = T_{eb}$, jusqu'à l'évaporation complète. On ne peut pas porter le liquide à une température supérieure à T_{eb} : $P_0(T_{eb}(P_{atm})) = P_{atm}$.

2.3.1.3) Evaporation. La pression totale est supérieure à P_0

Si le corps pur est seul on ne peut avoir ce cas. Par contre, en présence d'un autre corps on peut avoir $P \geq P_0(T)$.

Dans que plusieurs corps sont en présence on appelle pression partielle la pression que le gaz aurait s'il occupait seul le volume V .

Ex: l'air en GP.

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} ; P = \sum_i P_i$$

Supposons par exemple que le corps pur soit de l'eau, on a donc

$$P = P_0 + P_{H_2O} \geq P_0(T)$$

On appelle degré hygrométrique la quantité :

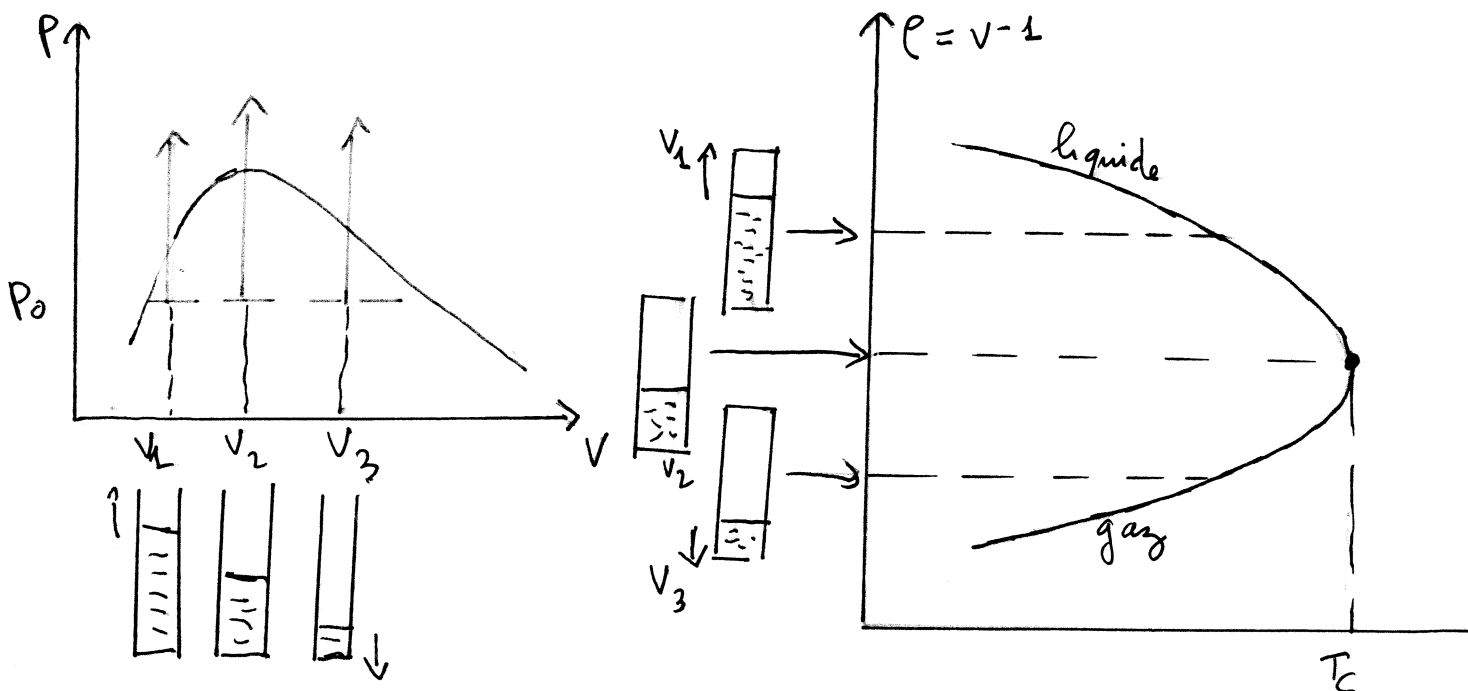
$$h = \frac{P_{H_2O}}{P_0(T)} \quad \text{degré d'air}$$

Si le corps échange en permanence avec le corps pur l'équilibre liquide-gaz, qui dépend des échanges de molécules entre le gaz et le liquide du corps pur, ne dépend que de la pression partielle.

Il y a équilibre entre le liquide et le gaz si la pression partielle est égale à la pression de vapeur saturante (i.e. $h = 1$).

Si $P \geq P_0(T)$ on a évaporation, elle se stabilise si $P_{H_2O} = P_0(T)$. Dans ce cas $h = 1$ (degré d'humidité de 100%). L'air est alors saturé en vapeur d'eau.

2.3.1.4) Tubes de Natterer



On dispose de 3 tubes verticaux de volumes différents, contenant la même masse de corps pur. On choisit un corps tel que $T_c \approx T_0$ ($\text{CO}_2 \rightarrow T_c = 31^\circ\text{C}$)

La pression correspondante, P_c , peut être très importante (73 atm pour CO_2)

Pour le premier tube $V_1 < V_c$, le second $V_2 = V_c$, le troisième $V_3 > V_c$.

V_1, V_2, V_3 sont sur le même palier de vaporisation à T ambiante

Ces 3 tubes contiennent donc, à T_0 , du liquide et de la vapeur. (V_3 est donc le tube qui contient le plus de gaz).

On chauffe les tubes \rightarrow transformations isochores.

V_3 coupe la courbe de rosée \rightarrow le liquide descend jusqu'à vaporisation complète

V_1 coupe la courbe d'ébullition \rightarrow le liquide monte jusqu'à vaporisation complète

V_2 coupe C \rightarrow la surface de séparation V-L disparaît d'un coup. On observe l'égalence critique.

2.3.2) Fusion, solidification, surfusion.

L'énergie interne n'est pas toujours extensive : elle l'est seulement si on peut négliger l'interaction entre les 2 systèmes (i.e. les 2 états d'un corps pur). Sinon, le bilan énergétique devient :

$$U(S_L, U, S_S) = U(S_L) + U(S_S) + U(S_L \cap S_S)$$

$U(S_L \cap S_S)$ est l'énergie d'interaction entre les 2 phases L, S et elle est proportionnelle à la surface de contact.

Soit une masse M de corps pur en équilibre L-S, avec n_L masse liquide, n_S masse solide, $n = n_L + n_S$. On a :

$$U(T, M) = n_L u_L(T) + (M - n_L) u_S(T) + \eta \Sigma(n_L)$$

↑
l'énergie manique

On a : $G(T, n) = U(T, n) + P(n_L \sigma_L + n_S \sigma_S) - T(n_L \sigma_L + n_S \sigma_S)$
 $= n_L g_L(T) + n_S [g_S(T) - g_L(T)] + \eta \Sigma(n_L)$

Si $\eta = 0$, G diminue quand n_S passe de 0 à M car $g_S(T) < g_L(T)$ si $T < T_{\text{solid}}$

Si $\eta > 0$, l'enthalpie à la face surante \Rightarrow le système ne peut pas attendre séparément la mesure maximale \Rightarrow reste dans l'état A liquide.

