

### Changement d'état du corps pur

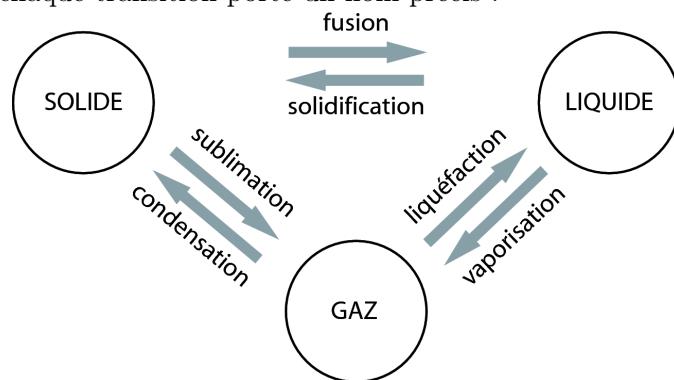
L'objectif de ce chapitre est de se familiariser avec la grandeur « potentiel chimique » en l'appliquant au cas du corps pur. Les réactions chimiques seront étudiées dans le prochain chapitre.

## 1 Rappels de première année

### 1.1 Définitions

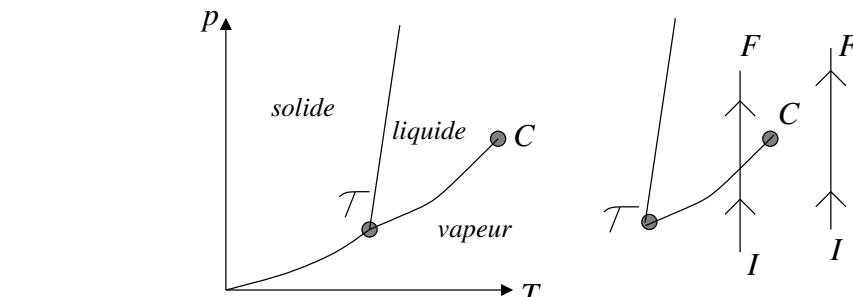
Un corps pur peut exister sous trois phases différentes : solide, liquide et vapeur. Lorsqu'elles coexistent ces trois phases se distinguent en particulier par des masses volumiques différentes et des indices optiques différents.

- ★ Un système comportant une seule phase est dit **monphasé**.
- ★ Un système comportant deux phases est dit **diphasé** (exemple : un glaçon et de l'eau liquide).
- ★ On parle indifféremment de **transition de phase** ou de **changement d'état** pour l'évolution conduisant tout ou partie d'un système à passer d'une phase à une autre ; chaque transition porte un nom précis :



### 1.2 Le diagramme pression-température (p,T)

Il s'agit de représenter les états d'équilibre du corps pur dans un diagramme donnant la pression en fonction de la température.



- ★ Les trois courbes correspondent à l'équilibre du corps pur diphasé et traduisent la relation  $p = p(T)$ .
  - ★ Ces courbes séparent les domaines correspondant à l'équilibre du corps pur monophasé ( $p$  et  $T$  indépendantes).
  - ★ Le point  $\mathcal{T}$ , intersection des trois courbes et appelé **point triple**, correspond à la coexistence simultanée des trois phases ; en ce point  $p$  et  $T$  sont imposées et caractéristiques du corps pur.
- Pour l'eau  $T_{\mathcal{T}} = 273,16$  K et  $p_{\mathcal{T}} = 6,2 \times 10^{-3}$  bar ; pour le diazote :  $T_{\mathcal{T}} = 63,2$  K et  $p_{\mathcal{T}} = 0,125$  bar.
- ★ Au **point critique**  $C$ , la courbe d'équilibre liquide-vapeur se termine.
- Pour une compression isotherme telle que  $T < T_C$ , lorsqu'on traverse la courbe d'équilibre liquide-vapeur, les deux phases coexistent et on observe une transition liquide-vapeur.

Pour une compression isotherme telle que  $T > T_C$ , on passe de la vapeur au liquide sans transition de phase, la distinction entre liquide et vapeur n'existe plus, on parle d'état fluide ; pour l'eau  $T_C = 647$  K et  $p_C = 218$  bar.

## 2 Potentiel chimique du corps pur

On considère un système à un seul constituant pouvant échanger de la matière avec l'extérieur.

### 2.1 Enthalpie libre molaire

L'enthalpie libre dépend *a priori* de la pression  $p$ , de la température  $T$  et de la quantité de matière  $n$ , ce qui s'écrit en terme de différentielle :

$$dG = Vdp - SdT + \mu^*dn \quad \Rightarrow \quad \mu^* = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

L'enthalpie libre étant une grandeur extensive :  $G(T, p, n) = nG_m(T, p)$ , avec

$G_m(T, p)$  l'enthalpie libre molaire du corps pur. On en déduit :

$$\mu^* = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \Rightarrow \boxed{\mu^* = G_m(T, p)}$$

Le potentiel chimique du corps pur s'identifie à l'enthalpie libre molaire

## 2.2 Différentielle du potentiel chimique

D'après ce qui précède,  $G = n\mu^*$ ; en différenciant cette expression, on obtient :

$$G = n\mu^* \Rightarrow dG = nd\mu^* + \mu^*dn$$

On sait que  $dG = Vdp - SdT + \mu^*dn$ ; en identifiant les deux expressions, on en déduit :

$$nd\mu^* = Vdp - SdT \Rightarrow \boxed{d\mu^* = V_m dp - S_m dT}$$

avec  $V_m$  le volume molaire et  $S_m$  l'entropie molaire du corps pur.

## 2.3 Expression du potentiel chimique

De la différentielle du potentiel chimique d'un corps pur, on tire :

$$\left( \frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_T = V_m \Leftrightarrow \frac{d\mu^*}{dp} = V_m \text{ à } T \text{ fixée}$$

### Potentiel chimique du gaz parfait pur

Pour un gaz parfait,  $V_m = RT/p$ , on peut alors intégrer, à  $T$  fixée, la relation précédente entre la pression standard  $p^\circ$  et une pression  $p$  :

$$d\mu^* = \frac{RT}{p} dp \Rightarrow \int_{p^\circ}^p d\mu^* = \int_{p^\circ}^p \frac{RT}{p} dp \Rightarrow \mu^*(T, p) - \mu^*(T, p^\circ) = RT \ln \left( \frac{p}{p^\circ} \right)$$

En posant  $\mu^{*,\circ}(T) = \mu^*(T, p^\circ)$  le potentiel chimique standard du corps pur, on en déduit l'expression du potentiel chimique pour un gaz parfait :

$$\boxed{\mu^*(T, p) = \mu^{*,\circ}(T) + RT \ln \left( \frac{p}{p^\circ} \right)}$$

### Potentiel chimique d'une phase condensée pure

Pour une phase condensée, le volume molaire est, dans les conditions standard de température et de pression, très inférieur à celui du gaz; en le négligeant, on aboutit à l'expression simplifiée :

$$\frac{d\mu^*}{dp} = V_m \simeq 0 \Rightarrow \boxed{\mu^*(T, p) \simeq \mu^{*,\circ}(T)}$$

## 3 Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

### 3.1 Corps pur diphasé

#### Conditions de l'étude

→ On considère l'évolution, à  $T$  et  $p$  fixées, d'un **corps pur sous deux phases** 1 et 2 (par exemple : eau liquide, eau vapeur) **hors d'équilibre**, c'est à dire que la pression  $p$  est différente de la pression d'équilibre  $p_s(T)$ .

→ On souhaite connaître l'évolution de ce système diphasé hors d'équilibre. On sait que, pour évolution à  $p$  et  $T$  fixées, l'enthalpie libre joue le rôle de potentiel thermodynamique. **L'évolution spontanée se fait donc à enthalpie libre décroissante.**

#### Évolution et condition d'équilibre

→ Pour ce système à  $T$  et  $p$  fixées, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1^* dn_1 + \mu_2^* dn_2 = \mu_1^* dn_1 + \mu_2^* dn_2$$

avec  $\mu_i^*$  le potentiel chimique du corps pur dans la phase  $i$  et  $n_i$  la quantité de matière associée.

La conservation de la matière impose  $dn_1 = -dn_2$  donc  $dG = (\mu_1^* - \mu_2^*) dn_1$ .

→ La condition d'évolution spontanée impose  $dG < 0$ ; deux situations se présentent :

- \*  $\mu_1^* > \mu_2^* \Rightarrow dn_1 < 0$  : la matière passe dans la phase 2,
- \*  $\mu_2^* > \mu_1^* \Rightarrow dn_1 > 0$  : la matière passe dans la phase 1.

L'évolution isobare et isotherme d'un système hors équilibre constitué d'un corps pur sous deux phases se fait dans le sens de disparition de la phase de plus haut potentiel chimique.

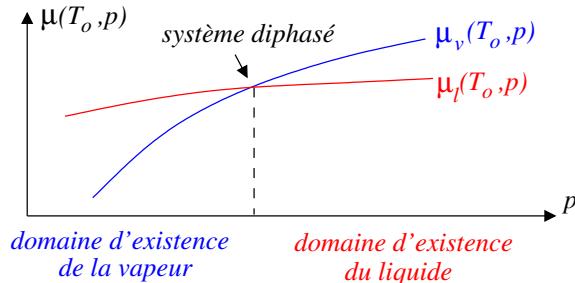
Dit autrement, la phase stable est la phase de plus bas potentiel chimique.

→ La coexistence des deux phases, c'est à dire l'existence d'un équilibre, impose l'égalité des potentiels chimiques du corps pur dans chacune des phases.

L'équilibre isobare et isotherme d'un système constitué d'un corps pur sous deux phases nécessite l'égalité des potentiels chimiques du corps pur dans chacune des phases :

$$\mu_1^*(T, p) = \mu_2^*(T, p)$$

Ces résultats sont illustrés sur le diagramme ci-dessous :



## 4 Variance

### 4.1 Définition

La variance  $v$  d'un système thermodynamique est le nombre de variables intensives indépendantes de ce système, c'est à dire le nombre de variables intensives qu'il faut fixer pour imposer l'équilibre.

### 4.2 Application au corps pur

Nous allons illustrer le concept de variance sur l'exemple du corps pur.

#### Corps pur monophasé

→ Un corps pur, présent sous une phase unique, est décrit par une équation d'état du type  $f(p, \rho, T) = 0$ , par exemple  $p = \frac{\rho R T}{M}$  pour un gaz parfait.

→ Il y a donc deux variables intensives indépendantes, pression  $p$  et température  $T$  (la masse volumique étant imposée par l'équation d'état). La variance  $v$  d'un corps pur monophasé est égale à 2.

**Un corps pur monophasé est un système divariant  $v = 2$ , pression et température peuvent varier indépendamment l'une de l'autre.**

→ Dans le diagramme  $(p, T)$ , chaque phase du corps pur est caractérisée par un domaine d'existence.

#### Corps pur diphasé

→ Dans le cas d'un équilibre du corps pur sous deux phases, l'égalité des potentiels chimiques  $\mu_1^*(T, p) = \mu_2^*(T, p)$  impose une relation entre pression et température. Cette égalité indique que l'équilibre est caractérisé par une courbe dans le diagramme  $(p, T)$ , du type  $p_E = f(T)$ .

→ Pression et température ne sont pas indépendantes, fixer l'une impose l'autre ; par exemple pour l'eau, à pression atmosphérique, l'équilibre entre le solide et le liquide impose une température de 0°C.

**Un corps pur diphasé est un système monovariant  $v = 1$ , cet équilibre est caractérisé par une courbe  $p_E = f(T)$  dans le diagramme  $(p, T)$ .**

#### Corps pur triphasé

→ Dans le cas du corps pur triphasé, la présence simultanée des trois phases impose une double égalité :

$$\mu_1^*(T, p) = \mu_2^*(T, p) = \mu_3^*(T, p)$$

→ Cette double égalité impose des valeurs spécifiques à  $p$  et  $T$ , la variance est nulle, cet équilibre est caractérisé par un unique point dans le diagramme  $(p, T)$ , le point triple.

**Un corps pur triphasé est un système de variance nulle  $v = 0$ , on ne peut choisir ni la pression ni la température qui sont celles du point triple.**

#### Capacités exigibles :

- Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
- Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme  $(p, T)$ .
- Définir et déterminer la variance d'un système polyphasé en équilibre.
- Prévoir le sens d'évolution d'un corps pur diphasé hors équilibre.

## 5 Relation de Clapeyron (non exigible)

Au sein du diagramme  $(p, T)$  d'un corps pur, la pente en un point de la courbe d'équilibre  $1 \rightleftharpoons 2$  est donnée par la relation :

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m}{T(V_m^2 - V_m^1)}$$

$\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m$  : enthalpie molaire de changement d'état du corps pur pour la transformation  $1 \rightarrow 2$ .

$V_m^i$  : volume molaire du corps pur dans la phase  $i$ . *A priori*,  $V_m^i = V_m^i(T, p)$ .

Démonstration :

On considère un déplacement infinitésimal le long de la courbe d'équilibre :

$$\mu_1^*(T, p) = \mu_2^*(T, p) \quad \text{et} \quad \mu_1^*(T + dT, p + dp) = \mu_2^*(T + dT, p + dp)$$

Les potentiels chimiques des deux phases étant égaux tout le long de l'évolution, la variation des deux potentiels chimiques est la même lors de cette évolution infinitésimale, ce qui s'écrit :

$$d\mu_1^* = d\mu_2^*$$

Pour chacune des phases, on est en présence d'un corps pur, les différentielles ont pour expression :

$$-S_{m,1}^* dT + V_{m,1}^* dp = -S_{m,2}^* dT + V_{m,2}^* dp$$

C'est à dire pour la pente :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,2}^* - S_{m,1}^*}{V_{m,2}^* - V_{m,1}^*} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} S_m}{V_{m,2}^* - V_{m,1}^*} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m}{T(V_{m,2}^* - V_{m,1}^*)}$$

Applications :

\* Cas de l'équilibre liquide-vapeur :

Loin du point critique :  $V_{m,v} \gg V_{m,l}$ , donc :  $V_{m,v} - V_{m,l} \simeq V_{m,v}$

En assimilant la vapeur à un gaz parfait :  $V_{m,v} = RT/p$  :

La relation de Clapeyron prend alors la forme simplifiée :

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{l \rightarrow v} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2} p \quad \text{donc} \quad \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2} dT$$

On peut alors intégrer l'équation et déterminer la courbe  $p = p(T)$ .

\* Pente des courbes d'équilibre du diagramme  $(p, T)$  :

Si la phase 2 correspond à une phase moins ordonnée que la phase 1, alors

$\Delta S_m^{1 \rightarrow 2} > 0$ ; comme  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta S_m^{1 \rightarrow 2}}{V_{m,2}^* - V_{m,1}^*}$ , le signe de la pente est celui de  $(V_{m,2} - V_{m,1})$ .

Lors d'une sublimation, d'une fusion ou d'une vaporisation, le volume molaire du corps augmente et la pente  $(dp/dT)_{1 \rightarrow 2}$  est généralement positive.

L'exception la plus connue est celle de l'eau pour laquelle :  $V_m^{solide} > V_m^{liquide}$  et la pente de fusion, dans le diagramme  $(p, T)$ , est négative.