

Licence Science de la Mer et de l'Environnement

Physique Générale

Chapitre 15 : Equilibre entre plusieurs phases d'un corps pur

1 – Diagramme d'équilibre entre deux phases d'un corps pur

Supposons que le corps A soit en équilibre dans deux phases A_1 et A_2 . D'après le théorème de Gibbs :

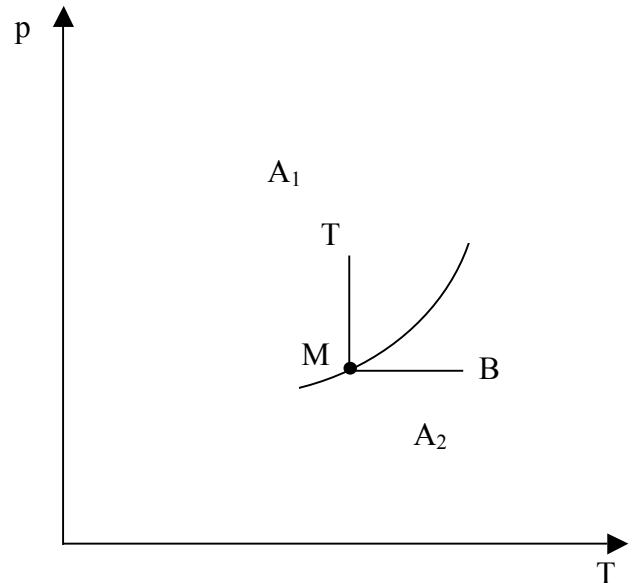
Le nombre de constituants : $c=1$,

Le nombre de phases : $\varphi=2$

Donc la variance $\nu=c+2-\varphi=1$

On a donc une seule variable : la pression ou la température pour modifier l'équilibre. La pression d'équilibre est une fonction de la température : $p=f(T)$. En dehors de la courbe où il y a coexistence des deux phases : A_1 d'un côté, et A_2 de l'autre.

Si on opère à pression constante, en suivant le trajet MB , la phase A_1 disparaît au profit de la phase A_2 . Si on opère à pression constante en suivant le trajet MT , c'est l'inverse qui se produit : A_2 disparaît au profit de A_1 .



Si la transformation $A_1 \rightarrow A_2$ est endothermique, elle est favorisée par un échauffement isobare MB .

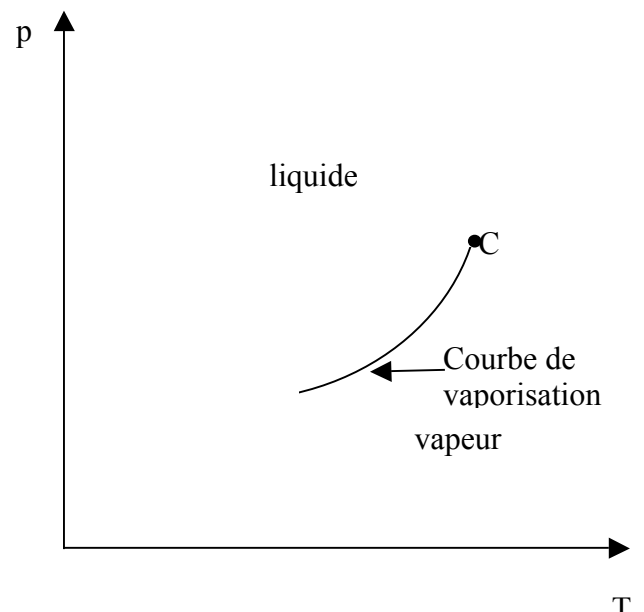
La loi de Le Châtelier montre que s'il y a compression à température constante : trajet MT , l'évolution se fait vers la phase ayant le plus faible volume massique, c'est à dire la plus condensée, et où la masse volumique est la plus élevée. C'est cette phase qui se produira.

2 – Equilibre liquide-vapeur

C'est la courbe de vaporisation. Le point C est le point critique. Au dessus duquel, il n'y a qu'une seule phase.

Pour tous les corps, le volume massique u_v de la vapeur est supérieur au volume massique u_l du liquide à la même température. La vaporisation du liquide à la pression saturante : p_s est endothermique. p_s est donc une fonction croissante de la température.

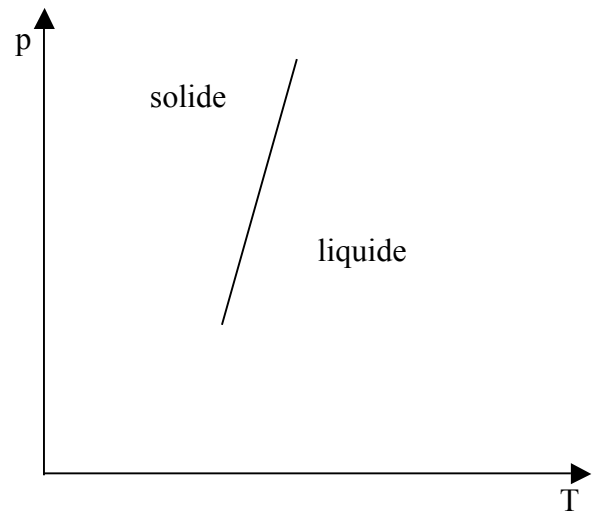
Dans certains cas, on peut réaliser des équilibres métastables tels que le retard à la vaporisation ou la saturation d'une vapeur



3 – Equilibre solide-liquide

De même que pour le passage liquide-vapeur, il existe le passage solide-liquide, c'est la courbe de fusion. La fusion est toujours endothermique, le liquide est donc du côté des températures élevées.

Par contre il existe deux sortes de liquides, ceux dont le volume augmente en fondant, et ceux dont le volume diminue en fondant. Le premier cas est celui le plus général, si on augmente la pression, le liquide se solidifie. Dans le deuxième cas, c'est l'inverse, quand on augmente la pression, le solide devient liquide. C'est le cas de l'eau, du gallium, de l'antimoine et du bismuth.



Remarque

a) Certains solides, en particulier les composés organiques se décomposent avant de se liquéfier.

b) La pression a une influence très différentes sur les températures de vaporisation et de fusion. Elle est très faible pour la fusion, et beaucoup plus grande pour la vaporisation.

Dans le cas de l'eau, l'équilibre liquide-vapeur varie avec la température et la pression :

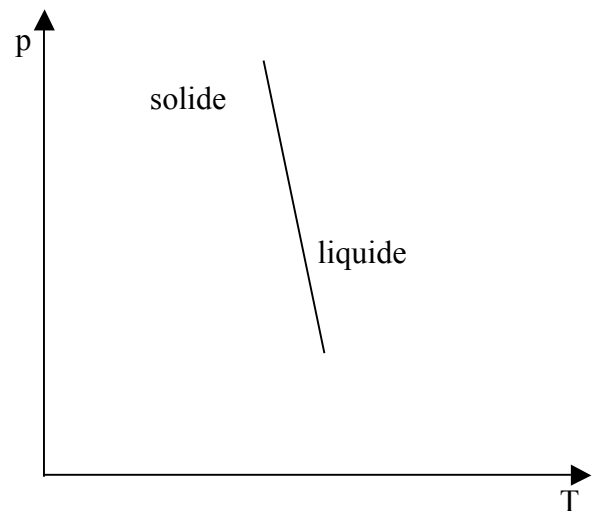
$$\text{A } 100^{\circ}\text{C}, \quad p_s = 1013 \text{ hPa}$$

$$\text{A } 110^{\circ}\text{C}, \quad p_s = 1550 \text{ hPa}$$

$$\text{A } 120^{\circ}\text{C}, \quad p_s = 1950 \text{ hPa}$$

La cuisson est donc plus rapide, car la température est plus élevée.

Par contre dans l'équilibre eau-glace, pour faire fondre la glace à -1°C , il faut 130 atm .

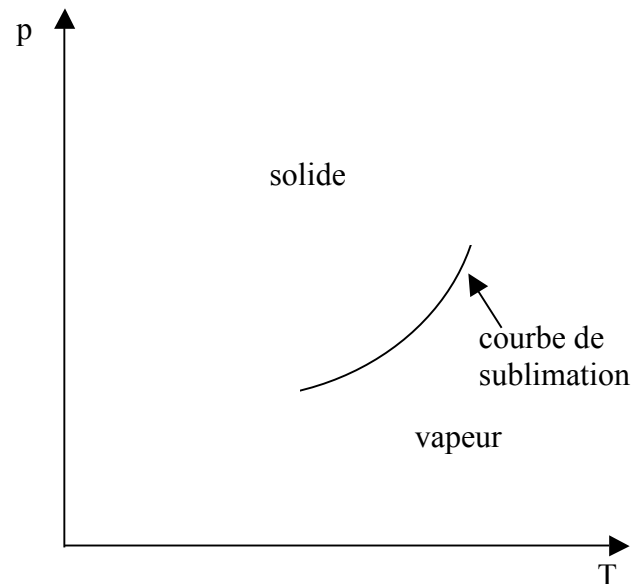


c) Même à très haute pression, il n'y a pas de point critique pour la fusion d'un solide.

4 – Sublimation : équilibre solide-vapeur

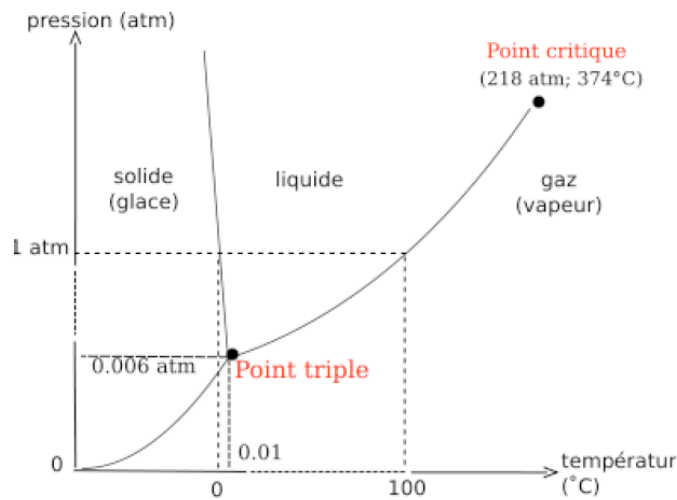
C'est le passage de l'état solide à l'état vapeur. Dans le cas de la glace, on aperçoit facilement de la vapeur d'eau au-dessus de la glace. La sublimation est endothermique, il faut fournir de la chaleur pour vaporiser un solide.

Cette courbe existe pour tous les corps, sauf l'hélium qui n'existe pas à l'état solide.



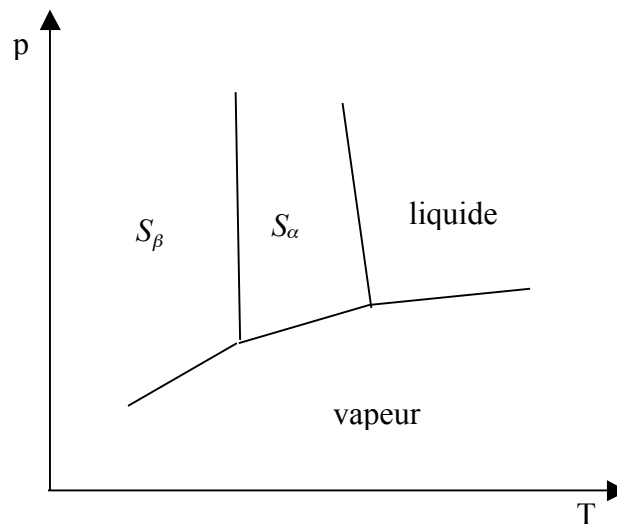
5 - Equilibre d'un corps pur sous trois phases : le point triple

Dans le cas d'un corps pur, on a : $c=1$, si on suppose la coexistence de trois phases : $\varphi=3$, ce qui fait que $v=c+2-\varphi=0$. C'est le point triple. La pression et la température sont déterminés. Dans le cas de l'eau, ce point triple se situe à $273,16K$, ou $0,01^\circ C$, pour une pression de $0,006 atm$. Les points triples sont intéressants en physique, car ils permettent de déterminer de manière univoque une température. En pratique on utilise les points triples de plusieurs corps purs pour calibrer des thermomètres.



6 - Polymorphisme

Quand un solide peut exister sous plusieurs formes, on parle de polymorphisme. C'est le cas du soufre. Il existe le soufre S_α et le soufre S_β leur structure cristalline est différente. Ce sont des solides énantiotropes. Le diagramme de phase devient ainsi plus complexe.



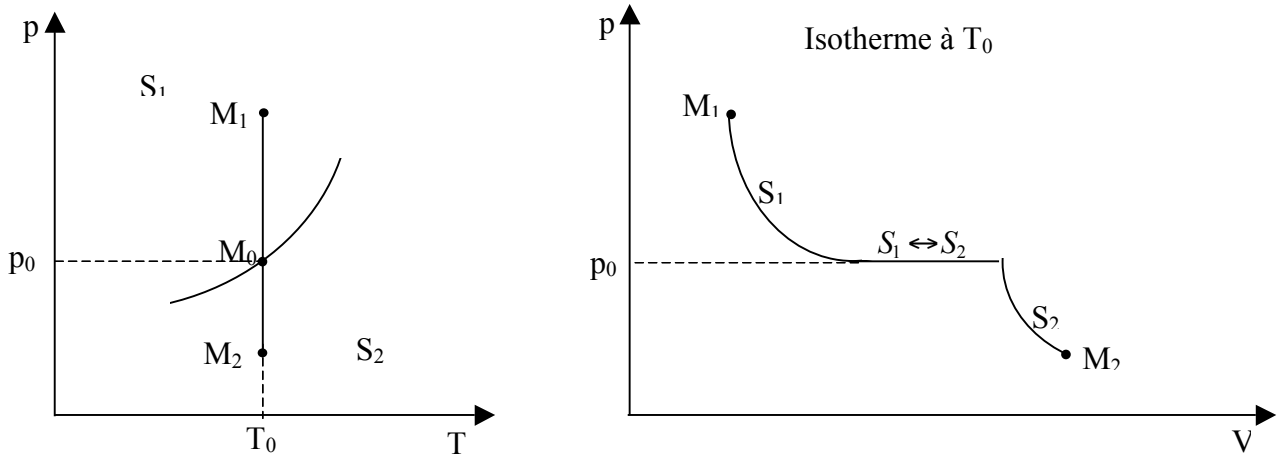
7 – Chaleurs latentes

C'est la chaleur nécessaire pour passer d'un état à l'autre :

Pour la glace à 0°C , $L=79,6\text{kcal/kg}$

Pour le plomb à 327°C , $5,37\text{kcal/kg}$

8 – Formule de Clapeyron



Sur la figure de gauche, à la température constante T_0 , on passe du point M_1 dans la phase S_1 au point M_2 dans la phase S_2 , en passant par le point M_0 qui est l'équilibre entre S_1 et S_2 . Sur la courbe de droite, on voit le même changement de phase sur l'isotherme à la température T_0 .

La formule de Clapeyron donne la chaleur latente de changement d'état :

$$L=T(u_2-u_1)\frac{dp}{dT}$$

L est la chaleur latente de changement d'état $S_1 \rightarrow S_2$

T est la température à la pression d'équilibre p

u_2-u_1 la variation de volume massique en passant de S_1 à S_2

$\frac{dp}{dT}$ la pente de la tangente à la courbe de transformation $p=f(T)$