

Diagrammes de Phases (Pression-Température) des Corps Purs

Marie-Paule Bassez
<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb>

basé sur Physical Chemistry de Peter Atkins Freeman 1986

PLAN

1. Introduction
2. Potentiel chimique et stabilité des phases
3. Diagramme de phase pression-température
 - 3.1 Changement d'état solide-liquide
 - 3.2 Changement d'état liquide-vapeur
 - 3.3 Changement d'état solide-vapeur
 - 3.4 Equilibre solide-liquide-vapeur

1. Introduction

- Exemples de changements de phase sans changement de composition:

ébullition, fusion, apparition du ferromagnétisme.

- **Principe:** La tendance des systèmes constitués de corps purs à T et P constantes, est de se déplacer vers des enthalpies libres décroissantes ou des potentiels chimiques décroissants: $G \downarrow$ ou $\mu \downarrow (= G_m \downarrow)$.

$$\text{potentiel chimique } \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} = G_m$$

= enthalpie libre molaire partielle du constituant i.

donc à T et P cts, si $\mu_{\text{vap}} < \mu_{\text{liq}}$ alors le liquide s'évapore.

si $\mu_{\text{sol}} < \mu_{\text{liq}}$ alors de liquide se solidifie.

Rem: à 25°C et 1 atm, $\mu_{\text{graphite}} < \mu_{\text{diamant}}$, la tendance naturelle du diamant est de se transformer en graphite. Les atomes forment un nouveau réseau cristallin, mais à des vitesses très très lentes, sauf à des températures élevées.

Les vitesses de déplacement vers l'équilibre sont du domaine de la cinétique.

2. Potentiel chimique et stabilité des phases

Principe: Dans un système à l'équilibre, le potentiel chimique d'un composé est uniforme dans l'espace quelque soit le nombre de phases en présence.

$$\mu \text{ (point 1)} = \mu \text{ (point 2)}$$

- $dG = V.dP - S.dT$; $(\partial G / \partial T)_P = -S$; $(\partial G_m / \partial T)_P = (\partial \mu / \partial T)_P = -S_m$
quand $T \uparrow$ μ (corps pur) \downarrow ($S_m > 0$ donc pente < 0)

Puisque $S_m(G) > S_m(L) > S_m(S)$, la **pente $\mu = f(T)$** est plus grande pour le gaz que pour le liquide, que pour le solide.

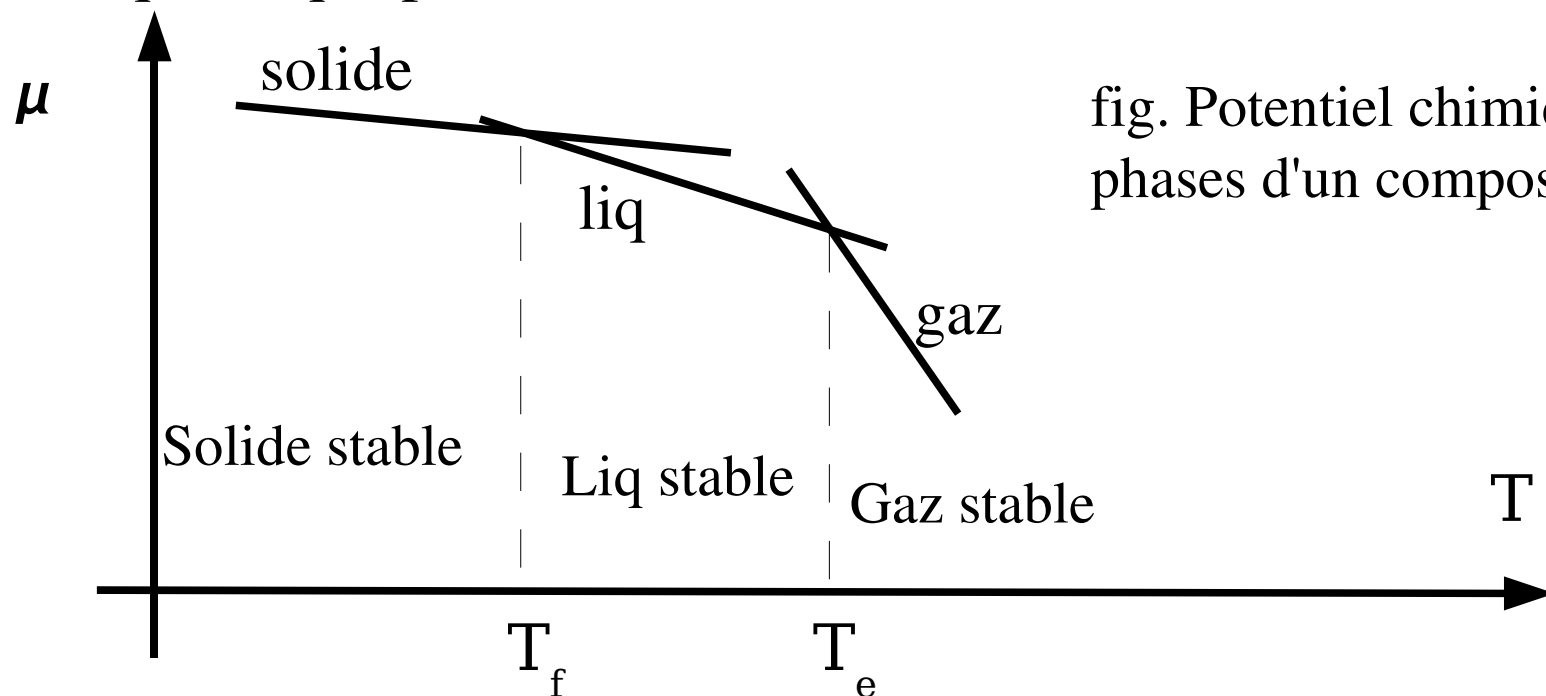


fig. Potentiel chimique des 3 phases d'un composé

A une température, T , la phase avec le potentiel chimique le plus bas est la plus stable.

Une phase est thermodynamiquement stable dans un domaine de température où son potentiel chimique est inférieur à celui d'une autre phase.

T_f : température de fusion. Le solide et le liquide sont en équilibre.

T_e : température d'ébullition. Le liquide et la vapeur sont en équilibre.

Rem: Une phase est une région de la matière, en tout point uniforme par sa composition chimique et par son état physique.

Variation de T_f et T_e en fonction de la pression:

La variation du potentiel chimique en fonction de la pression est: $(\partial\mu / \partial P)$.

$(\partial G / \partial P)_T = V$; $(\partial\mu / \partial P)_T = V_m$; $V_m > 0$; si $P \uparrow$ alors $\mu(\text{corps pur}) \uparrow$

$V_m(\text{G}) > V_m(\text{L}) > V_m(\text{S})$ donc pour un même accroissement de P : dP ,

$\mu(\text{gaz}) \uparrow$ plus que $\mu(\text{liq})$ et que $\mu(\text{sol})$

(rem: pour l'eau: $V_m(\text{L}) < V_m(\text{S})$ et $\mu_S \uparrow$ que μ_L et donc $T_f \downarrow$)

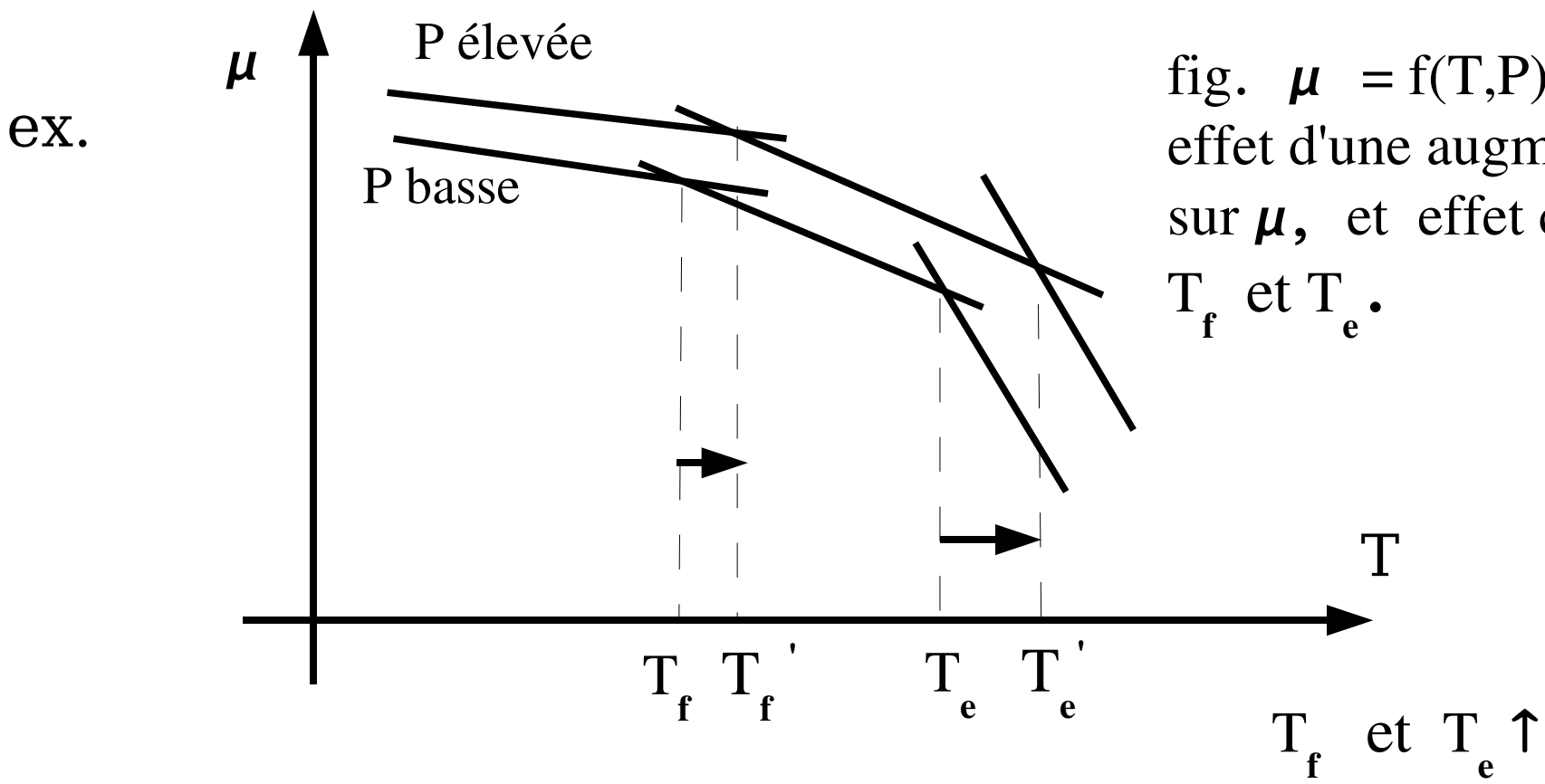


fig. $\mu = f(T,P)$
effet d'une augmentation de P
sur μ , et effet consécutif sur
 T_f et T_e .

3. Diagramme de phases Pression-Temp.

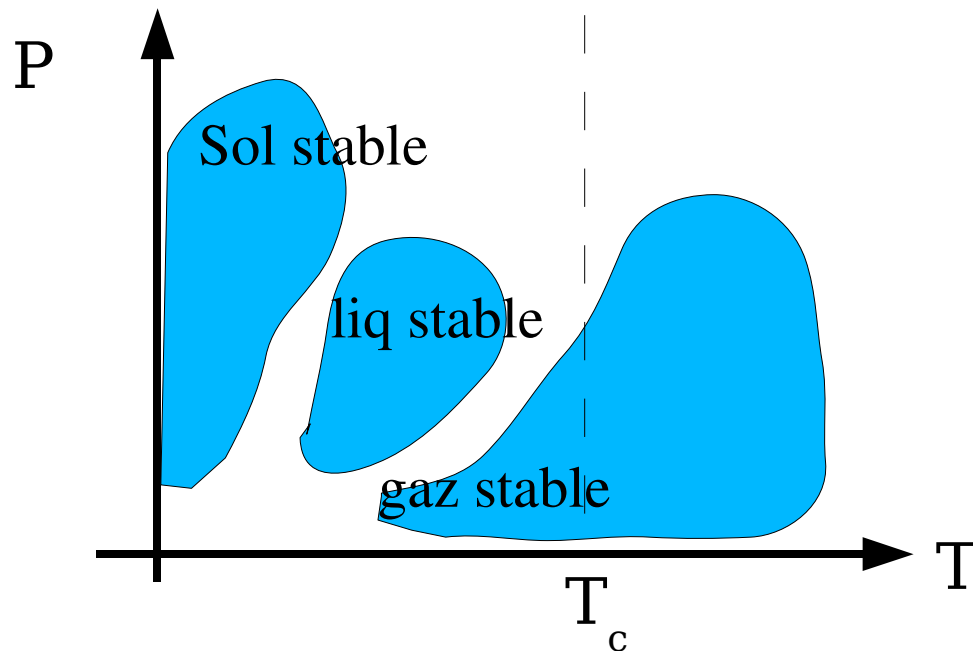


fig. Régions (P,T) où les sol. liq. et gaz sont stables (μ le + bas):

T basse, P élevée: solide stable

Aux limites des régions, 2 phases coexistent en équilibre: $\mu_{\alpha}(T,P) = \mu_{\beta}(T,P)$

si T et P varient de manière infinitésimale: $d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$

$d\mu = V_m dP - S_m dT$ pour chaque phase.

$$V_{\alpha m} dP - S_{\alpha m} dT = V_{\beta m} dP - S_{\beta m} dT$$

$V_{\alpha m}, V_{\beta m}$ = volumes molaires et $S_{\alpha m}, S_{\beta m}$ = entropies molaires des phases

$$(V_{\alpha m} - V_{\beta m}) dP = (S_{\alpha m} - S_{\beta m}) dT$$

équation de Clapeyron : $dP/dT = \Delta S_m / \Delta V_m$

3.1 Changement d'état solide-liquide

enthalpie molaire de fusion: $\Delta H_{\text{fus, m}}$ à T_f

entropie molaire de fusion: $\Delta S_{\text{fus, m}} = \Delta H_{\text{fus, m}} / T_f$

équation de Clapeyron: $dP / dT = \Delta H_{\text{fus, m}} / (T_f \cdot \Delta V_{\text{fus, m}})$

$\Delta V_{\text{fus, m}}$ = variation de volume à la fusion

$\Delta H_{\text{fus}} > 0$ et ΔV généralement > 0 mais petit, donc la pente $dP/dT > 0$ et gde

Soit $\Delta H_{\text{fus, m}}$ et $\Delta V_{\text{fus, m}}$ indépendants de T et P .

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = (\Delta H_{\text{fus, m}} / \Delta V_{\text{fus, m}}) \int_{T_1}^{T_2} (1/T) dT$$

équation approchée du diagramme de changement de phase solide – liquide: $P_2 = P_1 + (\Delta H_{\text{fus, m}} / \Delta V_{\text{fus, m}}) \cdot \ln (T_2 / T_1)$

si T_2 proche de T_1 alors: $\ln (T_2 / T_1) = \ln (1 + (T_2 - T_1) / T_1) = (T_2 - T_1) / T_1$
car $\ln (1+x) \approx x$ si x est petit.

donc: $P_2 = P_1 + (\Delta H_{\text{fus, m}} / T_1 \cdot \Delta V_{\text{fus, m}}) \cdot (T_2 - T_1)$

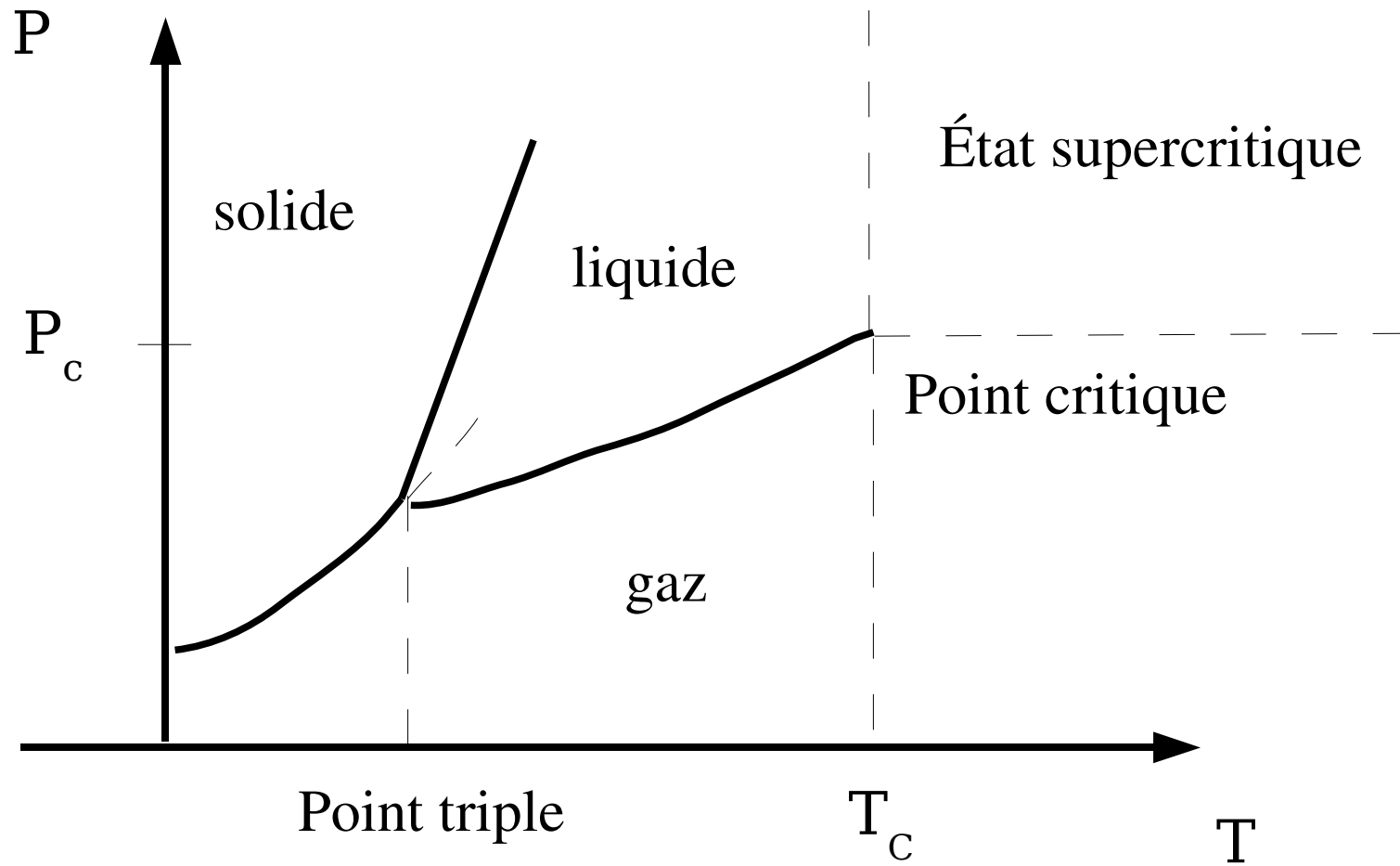


fig. diagramme d'équilibre entre les 3 phases d'un corps pur
ou diagramme de phases

Au dessus du point critique, les 2 phases liq et gaz ne peuvent plus être distinguées. L'état du fluide est supercritique. Au dessus de T_c , une augmentation de P ne permet pas de retrouver l'état liquide.

3.2 Changement d'état liquide-vapeur

$$dP/dT = \Delta S_m / \Delta V_m = \Delta H_{\text{vap},m} / (T \cdot \Delta V_{\text{vap},m})$$

$\Delta H_{\text{vap},m}$ = enthalpie molaire de vaporisation

$\Delta V_{\text{vap},m} > 0$ et grand. dP/dT toujours > 0 mais $\ll dP/dT$ (sol-liq).

$$\Delta V_{\text{vap},m} = V_m(\text{g}) - V_m(\text{l}) \approx V_m(\text{g}),$$

si le gaz est parfait: $V_m(\text{g}) = RT/P$ donc, si $P \uparrow$ $\Delta V_{\text{vap},m} \downarrow$ et $dP/dT \uparrow$

donc la pente de la courbe d'équilibre \uparrow avec P . Elle est incurvée.

$$dP/dT = \Delta H_{\text{vap},m} / (T \cdot \Delta V_{\text{vap},m}) = \Delta H_{\text{vap},m} \cdot P / (T \cdot RT)$$

$$1/P (dP/dT) = \Delta H_{\text{vap},m} / (RT^2)$$

$$(1/x) dx = d \ln(x) \quad \mathbf{d \ln P / dT = \Delta H_{\text{vap},m} / (RT^2)}$$

équation de Clausius -Clapeyron

Soit $\Delta H_{\text{vap,m}}$ indépendant de T

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P} \cdot dP = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Delta H_{\text{vap,m}}}{RT^2} \right) \cdot dT$$

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \left(\frac{\Delta H_{\text{vap,m}}}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$P = \exp \left[\ln P_1 + \left(\frac{\Delta H_{\text{vap,m}}}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

$$P = \exp(\ln P_1) \cdot \exp \left[\left(\frac{\Delta H_{\text{vap,m}}}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

$$\mathbf{P = P_1 \exp^{-c} \quad c = \left(\frac{\Delta H_{\text{vap,m}}}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

P_1 = pression de vapeur à la température T_1 .



Benoît Paul Emile Clapeyron
français
1799-1864

Rudolph Clausius
allemand
1822-1888



3.3 Changement d'état solide-vapeur

$\Delta H_{\text{vap,m}}$ devient $\Delta H_{\text{sub,m}}$

équation de Clausius-Clapeyron $d \ln P / dT = \Delta H_{\text{sub,m}} / RT^2$

$$P = P_1 \exp^{-c'} \quad c' = (\Delta H_{\text{sub,m}} / R) \cdot (1/T_2 - 1/T_1)$$

$\Delta H_{\text{sub,m}} > \Delta H_{\text{vap,m}}$ donc la pente de la courbe d'équilibre de sublimation est plus grande que celle de la courbe d'équilibre de vaporisation.

3.4 Equilibre solide-liquide-vapeur

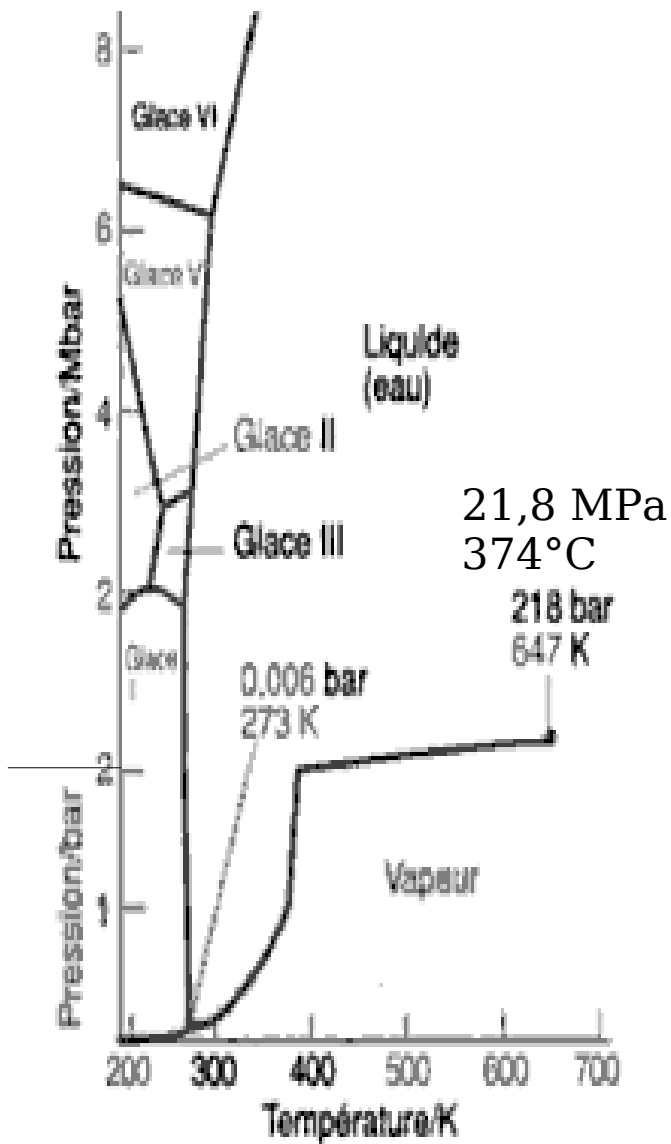
Les trois phases coexistent en équilibre pour les valeurs de P et T où les trois potentiels chimiques sont égaux. Le point de rencontre des 3 courbes est le point triple. C'est une caractéristique du corps pur.

$$\text{Eau: } T_3 = 273,16\text{K} \quad P_3 = 6,11 \text{ mbar (4,58 Torr)}$$

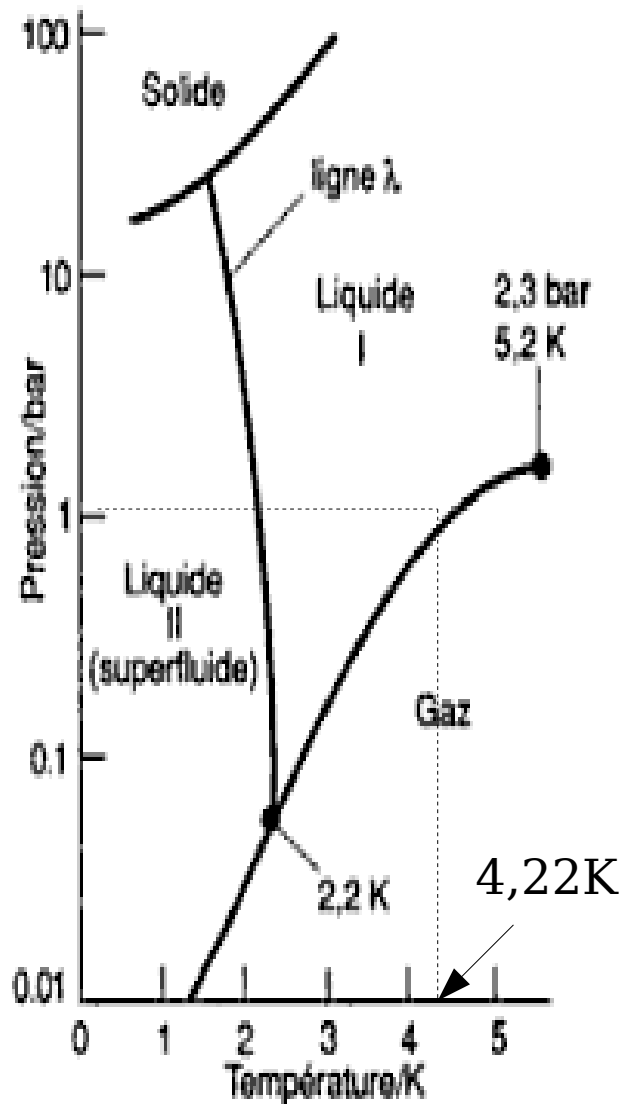
Les 3 phases de l'eau ne coexistent à aucune autre valeur du couple (T,P).

Le point triple est la base de l'échelle de Kelvin.

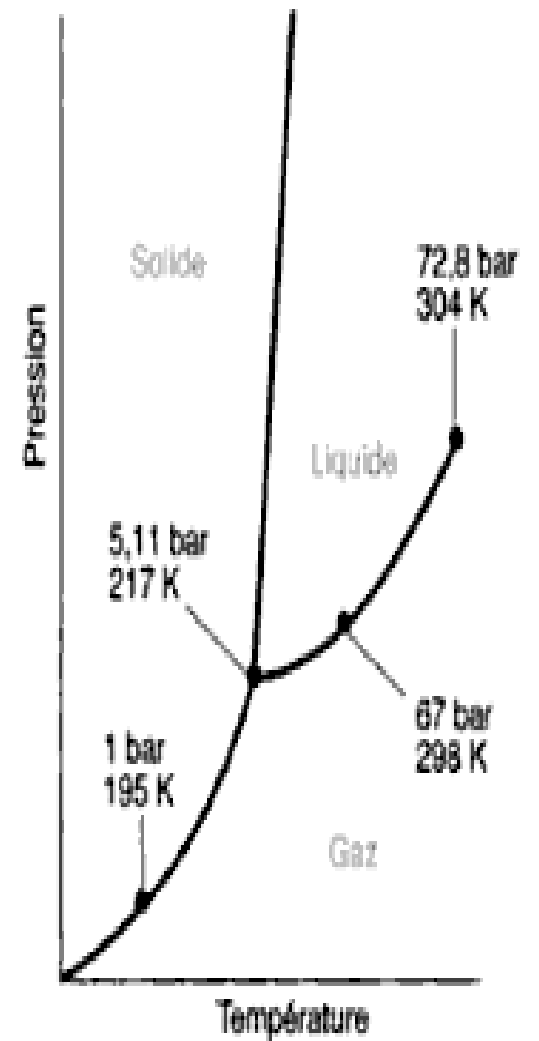
Expérimentalement: $T_f = 273,15\text{K}$



eau



hélium-4



dioxyde de carbone

fig. diagramme de phases pression-température de corps purs