

## CHAPITRE 6

# Transitions de phases

### 6.1 Fonte de la glace

★☆☆☆ Un mélange de glace et d'eau est chauffé de sorte que la glace fonde. La glace fond à un taux  $I$  et la chaleur latente molaire de la fonte de la glace est  $\ell_{s\ell}$ .

- 1) Déterminer la puissance thermique  $P_Q$  transférée à la glace.
- 2) Déterminer le taux de variation d'entropie  $\dot{S}$ .

#### Application numérique

$$I = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}, \ell_{s\ell} = 6.0 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}.$$

### ☒ Refroidir de l'eau avec des glaçons

★☆☆☆ On décrit le processus de refroidissement de l'eau par la fonte de glaçons (fig. 6.10). L'eau et les glaçons sont considérés comme un système isolé. Initialement, les glaçons sont à la température de fusion  $T_0$  et l'eau est à température  $T_i$ . La masse totale de glace est  $M'$  et la masse initiale d'eau est  $M$ . La chaleur latente massique de fusion de la glace  $\ell_{s\ell}^*$  et la chaleur spécifique massique à volume constant de l'eau est  $c_V^*$ .

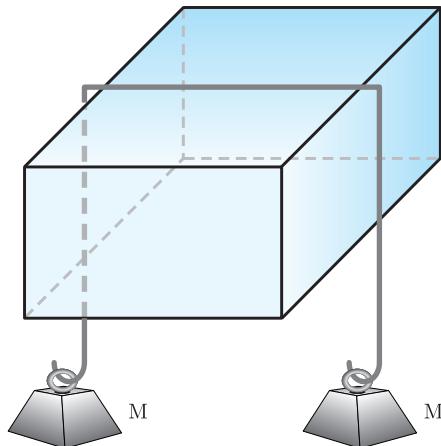
- 1) Déterminer la température finale  $T_f$  de l'eau.
- 2) Déterminer la température finale  $T_f$  de l'eau si de la glace fondu (i.e. de l'eau) à température de fusion  $T_0$  avait été ajoutée à l'eau au lieu des glaçons.

#### Application numérique

$$M = 0.45 \text{ kg}, M' = 0.05 \text{ kg}, T_i = 20^\circ\text{C}, T_0 = 0^\circ\text{C}, \ell_{s\ell}^* = 3.33 \cdot 10^5 \text{ J kg}^{-1} \text{ et } c_V^* = 4.19 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

### Fil traversant de la glace sans la couper

★★★★ Un fil d'acier est posé sur un bloc de glace et deux poids lourds sont attachés aux deux extrémités du fil. Le fil passe à travers le bloc de glace sans le couper en deux. La glace fond au-dessous du fil et l'eau gèle de nouveau au-dessus du fil. Le fil est considéré comme une barre rigide de masse négligeable dont la surface de contact avec la glace a une aire  $A$ . Les deux poids de masse  $M$  chacun sont suspendus aux extrémités de la barre (fig. 6.1). Le système est à pression atmosphérique  $p_0$  et la glace est maintenue à la température  $T_f - \Delta T$  où  $T_f$  est la température de fusion à pression atmosphérique. La chaleur latente de fusion de la glace est  $\ell_{sl}$ , le volume molaire de l'eau est  $v_\ell$  et le volume molaire de la glace est  $v_s$ . Déterminer la masse minimale  $M$  de



**Fig. 6.1** Un fil d'acier posé sur un bloc de glace avec deux poids lourds suspendus de part et d'autre passe à travers la glace sans couper le bloc en deux.

chaque poids pour que cette expérience fonctionne, i.e. pour que le fil passe à travers le bloc de glace.

### Loi de Dupré

★★★★ Un liquide est en équilibre avec sa phase gazeuse. La phase gazeuse est supposée être un gaz parfait. Le liquide a une chaleur latente molaire de vaporisation  $\ell_{lg}$  qui dépend de la température, avec  $\ell_{lg} = A - BT$ , où  $A$  et  $B$  sont des constantes. Appliquer la relation de Clausius-Clapeyron (6.51) et considérer que le volume molaire de la phase liquide est négligeable par rapport à celui de la phase gazeuse, i.e.  $v_\ell \ll v_g$ . Utiliser la loi du gaz parfait (5.47) pour la phase gazeuse. Montrer qu'à l'équilibre à température  $T$ , la pression du gaz  $p$  dépend de la température d'après la loi de Dupré,

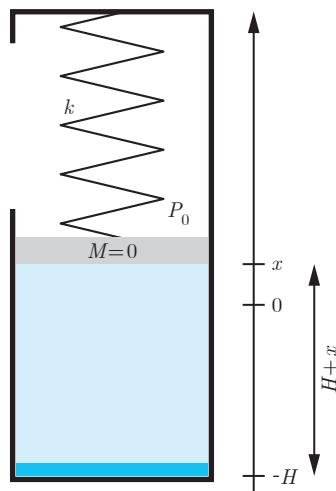
$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{A}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) - \frac{B}{R}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

où  $p_0$  est la pression du gaz à température  $T_0$ .

## 6.5 Equilibre liquide-gaz

★★★★ On considère une mole de substance à une température  $T_0$  et une pression  $p_0$  où les phases liquide et gazeuse coexistent. La phase gazeuse peut être considérée comme un gaz parfait. Le volume molaire  $v_\ell$  de la phase liquide est négligeable par rapport au volume molaire  $v_g$  de la phase gazeuse. i.e.  $v_\ell \ll v_g$ . De plus, on considère que la chaleur latente de vaporisation  $\ell_{\ell g}$  est indépendante de la température et de la pression. Déterminer l'expression de la pression  $p(T)$  le long de la courbe de coexistence de phases.

### 6.6 Accumulateur hydropneumatique



**Fig. 6.2** Un récipient contenant une substance en phases liquide et gazeuse est fermé par un piston retenu par un ressort. Le zéro de la coordonnée  $x$  est à la position de repos du ressort. La masse du piston est négligeable.

★★★★ Un récipient contenant une substance en phases liquide et gazeuse est à température ambiante (fig. 6.2). Le récipient est fermé par un piston de surface  $A$ , qui est attaché à un ressort de constante élastique  $k$ . On néglige la masse du piston. Pour garder des expressions algébriques simples, on néglige le volume du liquide comparé à celui du gaz et on traite le gaz comme un gaz parfait. La pression atmosphérique  $p_0$  est supposée être indépendante de la température et elle est négligeable par rapport à la pression requise pour comprimer entièrement le gaz, i.e.  $p_0 \ll kH/A$ . De plus, le mouvement du piston a lieu dans la limite des petites oscillations autour de la position d'équilibre, i.e.  $x \ll H$ .

- 1) Déterminer la dérivée totale de la pression par rapport à température  $\frac{dp}{dT}$  s'il n'y a pas de phase liquide dans le récipient.
- 2) Déterminer la dérivée totale de la pression par rapport à température  $\frac{dp}{dT}$  s'il y a une phase liquide dans le récipient.

## ~~6~~ 7 Modèle de coexistence de phases

★★★★ On modélise la coexistence de phases d'une solution liquide contenant deux substances à une pression donnée. Soit  $N_A$  le nombre de moles de substance  $A$  et  $N_B$  le nombre de moles de substance  $B$ . On définit la concentration de la substance  $A$  comme  $c = N_A / (N_A + N_B)$  où  $0 \leq c \leq 1$ . L'énergie libre de Gibbs est donnée par l'expression,

$$G(T, N_A, N_B) = N_A R T \ln \left( \frac{N_A}{N_A + N_B} \right) + N_B R T \ln \left( \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) + \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \Delta U$$

où  $\Delta U > 0$  est une énergie d'interaction entre les substances et les deux premiers termes trouveront une justification au chapitre 8.<sup>(1)</sup> La condition globale de stabilité requiert que l'énergie libre de Gibbs du système  $G(T, N_A, N_B)$  soit une fonction convexe des variables extensives  $N_A$  et  $N_B$ .

- 1) Etudier le comportement de la fonction sans dimension  $g(\beta, c) = G(T, N_A, N_B) / (RT(N_A + N_B))$  en termes des paramètres sans dimension  $c$  et  $\beta = \Delta U / RT > 0$ .
- 2) Esquisser le graphique de la fonction  $g(\beta, c)$  où  $2 < \beta \leq 4 \ln(2)$  est constant.
- 3) Montrer que si  $2 < \beta \leq 4 \ln(2)$ , il existe un domaine de concentration  $c$  où le système se sépare en deux phases. Déterminer les proportions  $r_1$  et  $r_2$  des phases 1 et 2 en fonction de la concentration  $c$  et des concentrations  $c_0$  et  $1 - c_0$  des minima de la fonction  $g(\beta, c)$ .

## ~~6~~ 8 Positivité des coefficients calorimétriques

★★★★ Pour établir la positivité de la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  et du coefficient de compressibilité à température constante  $\kappa_T$  (6.32), il faut suivre les étapes ci-dessous :

<sup>(1)</sup> Peter Atkins, Julio de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, 7<sup>e</sup> édition, 2002, chap. 6, p. 186.

<sup>(2)</sup> H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Wiley, 2<sup>nd</sup> edition (1985), sect. 8.2.2.

1) Montrer que la relation de Mayer (5.42) peut être mise sous la forme,

$$C_p = C_V + \frac{\alpha_V^2}{\kappa_T} V T$$

où  $\alpha_V$  est le coefficient d'expansion thermique,

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \quad \text{et} \quad \kappa_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p}$$

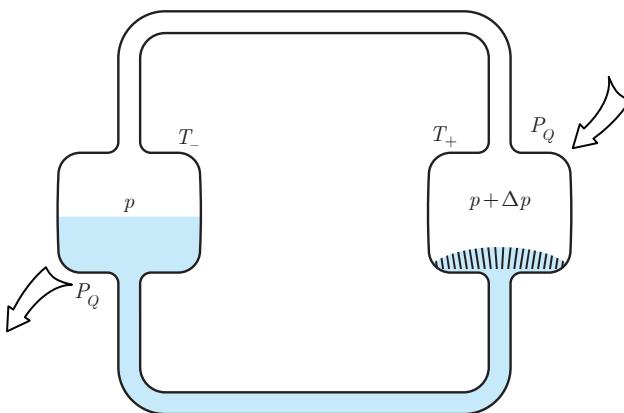
2) Montrer la condition locale de convexité de l'énergie libre  $F$  par rapport au volume  $V$ ,

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \geq 0$$

3) Conclure de ces deux résultats que  $\kappa_T \geq 0$  et  $C_p \geq 0$ .

## 6.9 Caloduc

★★★★★ Les caloducs sont des dispositifs utilisés pour transférer de la chaleur sur une certaine distance. Les caloducs ont typiquement la forme de barres métalliques, mais certaines versions modernes, qui sont par exemple utilisées pour refroidir les parties les plus chaudes d'un téléphone portable, ont une géométrie plane. Les caloducs sont également exploité en recherche aérospatiale.<sup>(3)</sup> Ici, on va examiner un modèle simple pour comprendre le principe de fonctionnement d'un caloduc (fig. 6.3). La différence de pression  $\Delta p$  est modélisée en faisant une



**Fig. 6.3** Principe de fonctionnement d'un caloduc : du côté chaud, le liquide passe à travers un évaporateur et s'évapore à pression  $p + \Delta p$ . Du côté froid, la gaz se condense à pression  $p$ .

<sup>(3)</sup> P. R. Mashaei, M. Shahryari, S. Madani, *Analytical study of multiple evaporator heat pipe with nanofluid; a smart material for satellite equipment cooling application*, Aerospace Science and Technology **59**, 112-121 (2016).

approximation linéaire, avec  $\Delta p = R_p I$ , où  $I$  est le courant de substance qui traverse le caloduc. Le système est considéré dans un état stationnaire, de sorte que le transfert de chaleur  $P_Q$  est le même (en valeur absolue) de chaque côté. La chaleur latente d'évaporation  $\ell_{\ell g}$  est connue et supposée indépendante de la température. La différence de température  $\Delta T = T_+ - T_-$  est supposée faible pour simplifier les calculs. Négliger le volume molaire du liquide  $v_\ell$  par rapport à celui du gaz  $v_g$  et le traiter comme un gaz parfait. Exprimer le transfert de chaleur  $P_Q$  comme fonction de la différence de température  $\Delta T$ .

## 6.10 Pression de vapeur de gouttelettes

★★★☆☆ On considère un nuage de gouttelettes et on suppose qu'elles ont toutes le même diamètre  $r$ . D'après la formule de Laplace (sect. 4.10), la pression  $p(r)$  à l'intérieur des gouttelettes de rayon  $r$  est liée à la pression du gaz  $p_0(r)$  par,

$$p(r) = p_0(r) + \frac{2\gamma}{r}$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle. On note  $p_\infty$  la pression du gaz par un rayon infini. A température  $T$ , montrer que,

$$p_0(r) = p_\infty + \frac{2\gamma}{r} \frac{p_\infty v_\ell}{RT}$$

où  $v_\ell$  est le volume molaire du liquide, dans la limite où  $p_\infty v_\ell \ll RT$  étant donné que le volume molaire du liquide est beaucoup plus petit que celui du gaz.

## 6.11 Température de fusion de l'eau salée

★★★☆☆ On considère un bloc de glace en équilibre avec de l'eau salée. Le potentiel chimique  $\mu_s(T)$  de la glace dépend de la température  $T$  et le potentiel chimique de l'eau salée  $\mu_\ell(T, 1 - c)$  dépend de la température  $T$  et de la concentration de sel  $c$  d'après le modèle suivant,

$$\mu_\ell(T, 1 - c) = \mu_\ell(T) + RT \ln(1 - c)$$

où  $1 - c$  est la concentration d'eau douce. Cette équation sera justifiée au chapitre 8. Déterminer la variation  $\Delta T$  de la température de fusion de l'eau par rapport à la température de fusion  $T_f$  de l'eau douce en fonction de la concentration de sel  $c$  et de la chaleur latente de fusion  $\ell_{s\ell}$ , dans la limite  $c \ll 1$  et  $\Delta T \ll T_f$ .

## 6.12 Point de fusion de nanoparticules

★★★ La tension superficielle modifie le point de fusion des nanoparticules. L'effet est important lorsque le diamètre se trouve dans le domaine nanométrique. Une équation différentielle doit être écrite pour  $T_f(r)$ , la température de fusion des particules de rayon  $r$ . Afin de réaliser cette analyse thermodynamique, on suppose que la pression  $p_s$  à l'intérieur des particules est définie.<sup>(4)</sup> A pression atmosphérique  $p_0$  pour des particules infiniment grandes, la température de fusion est notée  $T_\infty$ . La tension superficielle est  $\gamma_s$  pour une particule solide et  $\gamma_\ell$  pour une particule liquide. D'après l'exercice 4.10, la pression de Laplace  $p_s(r)$  pour une nanoparticule solide et la pression de Laplace  $p_\ell(r)$  pour une nanoparticule liquide s'écrivent,

$$p_s(r) = \frac{2\gamma_s}{r} \quad \text{et} \quad p_\ell(r) = \frac{2\gamma_\ell}{r}$$

Déterminer la différence de température  $T_\infty - T_f(r)$  en termes de la chaleur latente de fusion  $\ell_{sl} = T_\infty(s_\ell - s_s)$  et des volumes molaires  $v_s$  et  $v_\ell$  qui sont supposés être indépendants du rayon  $r$ . Pour ce faire, effectuer un développement en séries de la condition d'équilibre chimique en termes du rayon  $r$ . Ce résultat est appelé l'**équation de Gibbs-Thomson**. Pour certains matériaux, elle prédit une diminution de la température de fusion, i.e.  $T_f(r) < T_\infty$ . Cet effet a été observé sur des nanoparticules individuelles par microscopie électronique.<sup>(5)</sup> Il est utilisé pour le frittage des céramiques.<sup>(6)</sup>

## 6.13 Travail sur un gaz de van der Waals

★★★ Une mole d'oxygène, considéré comme un gaz de van der Waals, subit une expansion isotherme réversible à la température  $T_0$  d'un volume initial  $V_i$  à un volume final  $V_f$ . Déterminer le travail  $W_{if}$  effectué sur le gaz de van der Waals gas en termes des paramètres  $a$ , et  $b$ .

### Application numérique

$T_0 = 273$  K,  $V_i = 22.3 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>,  $V_f = 3V_i$ ,  $p_0 = 1.013 \cdot 10^5$  Pa,  $a = 0.14$  Pa m<sup>6</sup> et  $b = 3.2 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>.

<sup>(4)</sup> J.-P. Borel, A. Chatelain, *Surface stress and surface tension : Equilibrium and pressure in small particles*, Surf. Sci. **156**, 572-579 (1985).

<sup>(5)</sup> Ph. Buffat, J.-P. Borel, *Size effect on the melting temperature of gold particles*, Phys. Rev. A **13** (6), 2287 (1976).

<sup>(6)</sup> R. W. Siegel, *Cluster-Assembled Nanophase Materials*, Annu. Rev. Mater. Sci., **21**, 559-578 (1991).

## 6.14 Température d'inversion de la détente de Joule-Thomson

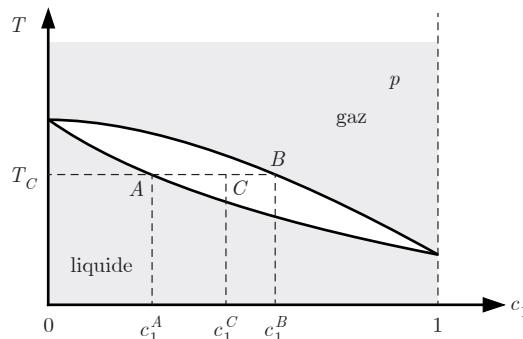
★★★ Un gaz de van der Waals gas subit une détente de Joule-Thomson qui maintient son enthalpie  $H$  constante (sect. 4.8.2). Un gaz de van der Waals est caractérisé par l'équation d'état suivante,

$$p = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad \text{et} \quad U = c NRT - \frac{N^2 a}{V}$$

et la quantité de gaz est constante, i.e.  $N = \text{cste}$ . Utiliser la condition  $dH = 0$  afin d'obtenir une expression pour la dérivée totale  $\frac{dT}{dV}$ . Déterminer la température  $T_0$  pour laquelle cette dérivée change de signe.

## 6.15 Règle du levier

★★★ Un diagramme de phase est représenté pour un mélange de deux substances avec une phase liquide et une phase gazeuse à pression fixe  $p$  (fig. 6.4). Les substances sont notées 1 et 2. Le diagramme de phase est représenté en fonction de la concentration  $c_1$  de la substance 1. Il y a un domaine de températures pour lesquels il y a coexistence des deux phases. Répondre aux questions suivantes en considérant les concentrations  $c_1^A$  et  $c_1^B$  comme des données.



**Fig. 6.4** Diagramme de phase pour un mélange binaire de substances donnant lieu à deux phases et une zone d'exclusion (sect. 6.4).

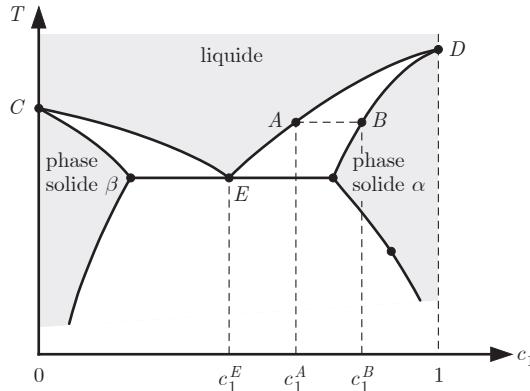
- 1) Appliquer la règle des phases de Gibbs (6.63) pour déterminer le nombre de degrés de liberté lorsque deux phases coexistent à pression fixée  $p$ .
- 2) On distille une substance 1 avec une concentration initiale  $c_1^A$  en chauffant le liquide jusqu'à la température  $T_C$ . Déterminer la concentration finale de substance 1 après distillation.
- 3) Un mélange avec une concentration  $c_1^C$  de substance 1 est mis dans un récipient. Le mélange est amené à température  $T_C$  en maintenant la pression  $p$  constante. Etablir que,

$$N_\ell (c_1^C - c_1^A) = N_g (c_1^B - c_1^C)$$

où  $N_\ell$  et  $N_g$  sont les quantités de mélange dans les phases liquide et gazeuse. Cette relation s'appelle la **règle du levier**.

## 6.6 Eutectique

★★★★★ Un diagramme de phase est représenté pour un mélange de deux substances à pression fixe  $p$  avec une phase liquide et deux phases solides (fig. 6.5). Les substances sont notées 1 et 2 et le diagramme est représenté en fonction de la concentration  $c_1$  de la substance 1. Ce diagramme contient ce qu'on appelle un point **eutectique**. A la concentration eutectique  $c_1^E$ , la température de fusion est la plus basse. En particulier, elle est plus basse que les températures de fusion des substances pures (points  $C$  et  $D$ ). A l'eutectique, le liquide se solidifie et se transforme ainsi en un mélange de deux phases solides, les phases  $\alpha$  et  $\beta$ .



**Fig. 6.5** Diagramme de phase d'un mélange binaire contenant un point eutectique  $E$ .

- 1) On considère un liquide dont la concentration est  $c_1^A$ . En abaissant la température, le point  $A$  est atteint. Décrire qualitativement ce qui se produit alors.
- 2) Décrire ce qui se produit si un liquide de composition  $c_1^E$  est refroidit.