

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

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

6.1 Solution

- 1) La puissance thermique transférée à la glace est,

$$P_Q = \ell_{s\ell} I = 120 \text{ W}$$

- 2) La dérivée temporelle de l'entropie s'écrit,

$$\dot{S} = \frac{P_Q}{T_f} = \frac{\ell_{s\ell} I}{T_f} = 0.44 \text{ W K}^{-1}$$

où $T_f = 273 \text{ K}$ est la température de fusion de la glace.

6.2 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 de fusion de la glace par unité de masse est $\ell_{s\ell}^*$ et la chaleur spécifique de l'eau par unité de masse 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 fondue (i.e. de l'eau) à température de fusion T_0 avait été ajoutée à l'eau au lieu des glaçons.

Application numérique

$M = 0.45 \text{ kg}$, $M' = 0.05 \text{ kg}$, $T_i = 20^\circ\text{C}$, $T_0 = 0^\circ\text{C}$, $\ell_{s\ell}^* = 3.33 \cdot 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ and $c_V^* = 4.19 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

6.2 Solution

Il y a transfert de chaleur entre l'eau à la glace pour la faire fondre et augmenter sa température alors que la température de l'eau diminue.

- 1) Comme le système est isolé, la variation de l'énergie interne totale s'annule,

$$\Delta U_{if} = M' \ell_{sf}^* + M' c_V^* (T_f - T_0) + M c_V^* (T_f - T_i) = 0$$

Ainsi, la température finale T_f est,

$$T_f = \frac{M T_i + M' T_0}{M + M'} - \frac{M' \ell_{sf}^*}{(M + M') c_V^*} = 283 \text{ K} = 10^\circ\text{C}$$

- 2) Si de la glace fondué avait été ajoutée à la température de fusion T_0 au lieu de la glace, il n'y aurait plus de fusion. Ainsi la température finale T_f serait,

$$T_f = \frac{M T_i + M' T_0}{M + M'} = 291 \text{ K} = 18^\circ\text{C}$$

6.3 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 $\ell_{s\ell}$, le volume molaire de l'eau est v_ℓ et le volume molaire de la glace est v_s . Déterminer la masse minimale M de chaque poids pour que cette expérience fonctionne, i.e. pour que le fil passe à travers le bloc de glace.

6.3 Solution

Le processus de fonte de la glace due à la pression exercée par les poids est représenté par une ligne verticale sur le diagramme (p, T) (fig. 6.2). La variation de pression Δp entre la pression atmosphérique p_0 et la pression $p_0 + \Delta p$ de la glace fondante est exprimée sur le diagramme (p, T) comme,

$$\Delta p = \int_{p_0}^{p_0 + \Delta p} dp = \int_{T_f}^{T_f - \Delta T} \frac{dp}{dT} dT$$

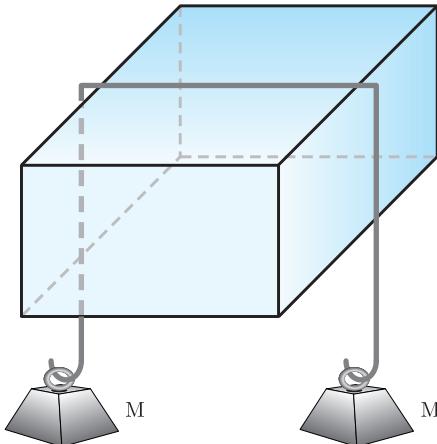


Fig. 6.1 Un fil d'acier posé sur un bloc de glace avec deux poids lourds suspendus de part et d'autre passe à travers la glace sans couper le bloc en deux.

A l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron (6.51) où la chaleur latente de fusion de la glace $\ell_{s\ell}$ est considérée comme constante, la variation de pression Δp est exprimée comme, i.e.

$$\Delta p = -\frac{\ell_{s\ell}}{v_s - v_\ell} \int_{T_f}^{T_f - \Delta T} \frac{dT}{T} = \frac{\ell_{s\ell}}{v_s - v_\ell} \ln \left(\frac{T_f}{T_f - \Delta T} \right)$$

La variation de pression Δp qui permet de faire fondre de la glace est égale à la pression exercée par le poids minimal de deux masses sur la surface de contact A entre le fil et le bloc de glace,

$$\Delta p = \frac{2 M g}{A}$$

En identifiant les deux expressions pour Δp , on obtient la valeur minimale pour la masse M de chaque poids,

$$M = \frac{A \ell_{s\ell}}{2 g (v_s - v_\ell)} \ln \left(\frac{T_f}{T_f - \Delta T} \right)$$

6.4 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 $\ell_{\ell g}$ qui dépend de la température, avec $\ell_{\ell g} = A - B T$, 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

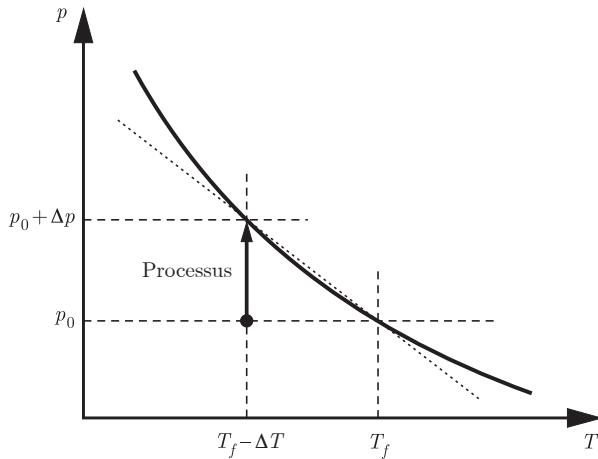


Fig. 6.2 Diagramme (p, T) où la courbe représente la coexistence des phases solide et liquide. Le processus de fonte de la glace est dû à la variation de pression du point $(T_f - \Delta T, p_0)$ au point $(T_f - \Delta T, p_0 + \Delta p)$.

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 .

6.4 Solution

En négligeant le volume molaire de la phase liquide comparé à la phase liquide et en utilisant la loi des gaz parfaits, i.e. $v_g = RT/p$, la relation de Clausius-Clapeyron (6.51) peut s'écrire,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{fg}}{T v_g} = \frac{A - B T}{T v_g} = \frac{p(A - B T)}{R T^2}$$

Elle peut être mise sous la forme,

$$\frac{dp}{p} = \frac{A}{R} \frac{dT}{T^2} - \frac{B}{R} \frac{dT}{T}$$

L'intégration de la relation de l'état initial (p_0, T_0) à l'état final (p, T) donne la loi de Dupré,

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

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_ℓ 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.

6.5 Solution

D'après l'équation d'état (5.47) du gaz parfait, le volume molaire du gaz parfait s'écrit,

$$v_g = \frac{V}{N} = \frac{RT}{p}$$

Etant donné que le volume molaire de la phase liquide est négligeable par rapport au volume molaire de la phase gazeuse, i.e. $v_\ell \ll v_g$, la relation de Clausius-Clapeyron (6.51) se réduit à,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{\ell g}}{T v_g}$$

et peut être mise sous la forme,

$$\frac{dp}{p} = \frac{\ell_{\ell g}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Après intégration entre les points (p_0, T_0) et (p, T) , on obtient,

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\ell_{\ell g}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

Par conséquent, la pression $p(T)$ le long de la courbe de coexistence de phases s'écrit,

$$p(T) = p_0 \exp\left(\frac{\ell_{\ell g}}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right)$$

ce qui implique la pression augmente exponentiellement avec la température si la chaleur latente de vaporisation est indépendante de la température.

6.6 Accumulateur hydropneumatique

Un récipient contenant une substance en phases liquide et solide est à température ambiante (fig. 6.3). 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. La pression atmosphérique p_0 est supposée être indépendante de la température.

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

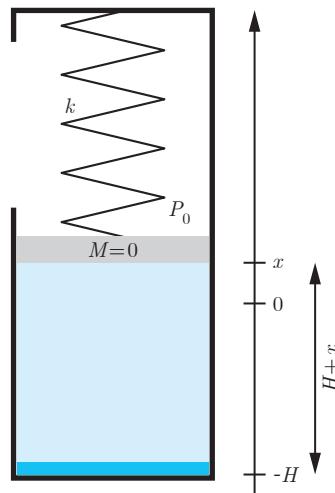


Fig. 6.3 Un récipient contenant une substance en phases liquide et gazeuse est fermé par un piston retenu par un ressort. Le zéro de la coordonnée x est à la position de repos du ressort. La masse du piston est négligeable.

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

6.6 Solution

1) La condition d'équilibre mécanique requiert que la force exercée par la pression du gaz soit égale et opposée à la force élastique exercée par le ressort,

$$(p - p_0) A = k x \quad \text{et} \quad p = p_0 + \frac{k x}{A}$$

La dérivée de la pression par rapport à la température s'écrit,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{k}{A} \frac{dx}{dT} = \frac{k}{A^2} \frac{dV}{dT} \quad \text{ainsi} \quad \frac{dV}{dT} = \frac{A^2}{k} \frac{dp}{dT}$$

car $dV = Adx$. Compte tenu de l'équation d'état du gaz parfait $pV = NRT$, où le volume V et la pression p sont des fonctions de la température T , la dérivée de la pression par rapport à la température s'écrit,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{NR}{V} - \frac{NRT}{V^2} \frac{dV}{dT} = \frac{p}{T} - \frac{A^2}{k} \frac{p}{V} \frac{dp}{dT}$$

On en déduit que,

$$\frac{dp}{dT} = \left(1 + \frac{p}{V} \frac{A^2}{k} \right)^{-1} \frac{p}{T} = \left(1 + \frac{p_0 + \frac{k x}{A}}{\frac{k H}{A} + \frac{k x}{A}} \right)^{-1} \frac{p}{T} \approx \frac{p}{T}$$

car $V = A(H + x)$. Les termes entre parenthèses sont approximativement égal à un, étant donné que $kx/A \ll kH/A$ et $p_0 \ll kH/A$ car la pression kH/A requise pour comprimer entièrement le gaz, de sorte que son volume s'annule, est beaucoup plus grande que la pression exercée par le ressort kx/A ou par la pression atmosphérique p_0 .

2) A l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron (6.51), en déduisant l'entropie de molaire de vaporisation $\Delta s_{\ell g} \equiv s_g - s_{\ell}$ de la relation (6.45) et en utilisant l'équation d'état du gaz parfait $v_g = RT/p$, où $v_g \gg v_{\ell}$, on peut écrire que,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_g - s_{\ell}}{v_g - v_{\ell}} = \frac{\Delta s_{\ell g}}{R} \frac{p}{T}$$

D'après la règle de Trouton⁽¹⁾, à pression standard l'entropie molaire de vaporisation $\Delta s_{\ell g}$ de la plupart des liquides est environ de $85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ainsi, on peut considérer que $\Delta s_{\ell g}/R \gg 1$. Cela signifie que la présence du liquide augmente considérablement le rapport $\frac{dp}{dT}$ en comparaison avec sa valeur pour un gaz. En d'autres termes, la variation de pression pour une variation donnée de la température est beaucoup plus grande en présence d'une phase liquide.

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,

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

où $\Delta U > 0$ est une énergie d'interaction entre les substances et les deux premiers termes trouveront une justification au chapitre 8.⁽²⁾ 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 $\beta = \Delta U / RT > 0$.

⁽¹⁾ F. Trouton, *On molecular latent heat*, Philosophical Magazine, **18**, 54-57 (1884).

⁽²⁾ Peter Atkins, Julio de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, 7^e édition, 2002, chap. 6, p. 186.

- 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 $g(\beta, c)$.

6.7 Solution

- 1) La fonction sans dimension $g(\beta, c)$ s'écrit,

$$g(\beta, c) = c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c) + \beta c(1 - c)$$

où la concentration $0 \leq c \leq 1$. La fonction $g(\beta, c)$ est symétrique par rapport à $c = 1/2 \forall \beta$. On peut vérifier ceci analytiquement en montrant que la fonction $g(\beta, c)$ est invariante lorsque l'on remplace c par $1 - c$ et vice versa. La fonction $g(\beta, c)$ s'annule lorsque $c \rightarrow 0$ et $c \rightarrow 1$,

$$\begin{aligned}\lim_{c \rightarrow 0} g(\beta, c) &= \lim_{c \rightarrow 0} \ln(c^c (1 - c)^{1-c}) = 0 \\ \lim_{c \rightarrow 1} g(\beta, c) &= \lim_{c \rightarrow 1} \ln(c^c (1 - c)^{1-c}) = 0\end{aligned}$$

La dérivée première de la fonction $g(\beta, c)$ par rapport à c est donnée par,

$$\frac{dg}{dc}(\beta, c) = \ln(c) - \ln(1 - c) + \beta(1 - 2c)$$

ce qui implique que,

$$\lim_{c \rightarrow 1/2} \frac{dg}{dc}(\beta, c) = 0$$

Par conséquent, la fonction $g(\beta, c)$ est extrémale si $c = 1/2 \forall \beta$. La dérivée seconde de la fonction $g(\beta, c)$ par rapport à c est donnée par,

$$\frac{d^2g}{dc^2}(\beta, c) = \frac{1}{c} + \frac{1}{1-c} - 2\beta$$

ce qui implique que,

$$\lim_{c \rightarrow 1/2} \frac{d^2g}{dc^2}(\beta, c) = 2(2 - \beta)$$

Par conséquent, si $0 < \beta < 2$, le point $g(\beta, 1/2)$ est un minimum et si $\beta > 2$, le point $g(\beta, 1/2)$ est un maximum. De plus,

$$\lim_{c \rightarrow 1/2} g(\beta, c) = \ln\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{\beta}{4}$$

Ainsi, si $\beta = 4 \ln(2)$, alors $g(\beta, 1/2) = 0$. Par conséquent, si $2 < \beta \leq 4 \ln(2)$, la fonction $g(\beta, c) \leq 0 \forall 0 \leq c \leq 1$. De plus, cette fonction a un maximum en $c = 1/2$. Donc, il doit exister deux minima symétriques par rapport à $c = 1/2$ (fig. 6.4). Nous noterons les concentrations de ces minima c_0 et $1 - c_0$ où $c_0 < 1/2$. Ces minima sont une fonction de β . L'ensemble de ces minima, obtenus en variant β , constitue la courbe de saturation.

2) Le graphique de la fonction $g(\beta, c)$ pour $0 \leq c \leq 1$ est esquissé pour $\beta = 2.5$ (fig. 6.4).

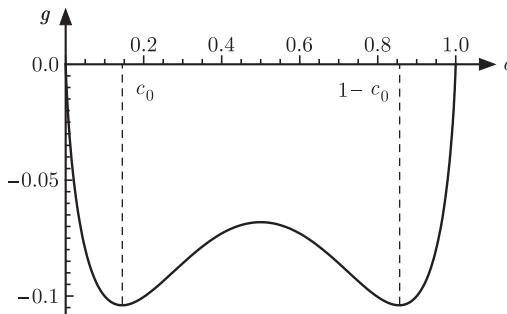


Fig. 6.4 La fonction $g(\beta, c)$ pour $0 \leq c \leq 1$ et $\beta = 2.5$ a deux minima symétriques en c_0 et $1 - c_0$.

3) La condition globale de stabilité de l'énergie libre de Gibbs requiert que la fonction $g(\beta, c)$ soit une fonction convexe de c . Pour une concentration $c \leq c_0$ ou $c \geq 1 - c_0$, le modèle est stable. Dans ce cas, la solution est constituée d'une seule phase contenant les substances A et B . Pour une concentration $c_0 < c < 1 - c_0$, le modèle est instable. Cette instabilité est due au fait que la solution est constituée de deux phases contenant chacune les substances A et B . On dit alors qu'il y a ségrégation de phases pour exprimer le fait qu'elles sont localisées dans différentes régions de l'espace. Pour un concentration $c \leq c_0$, seule la phase 1 contenant le soluté A en solution dans le solvant B existe et pour une concentration $c \geq 1 - c_0$, seule la phase 2 contenant le soluté B en solution dans le solvant A existe. Pour une concentration $c_0 < c < 1 - c_0$, la proportion r_1 de la phase 1 et la proportion $r_2 = 1 - r_1$ de la phase 2 varient linéairement entre 0 et 1 le long du segment qui relie les deux minima quand c varie,

$$r_1 = \frac{(1 - c_0) - c}{1 - 2c_0} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{c - c_0}{1 - 2c_0}$$

Cette variation linéaire s'appelle la **règle du levier** pour la raison suivante. On considère que le point c sur l'axe est le point d'appui d'une barre de longueur $c - c_0$ à gauche et de longueur $(1 - c_0) - c$ à droite. On accroche à l'extrémité gauche de cette barre un poids dont la norme est la fraction r_1 d'un poids de référence. A l'extrémité droite, on accroche un poids dont la norme est la fraction r_2 de ce poids de référence. On choisit le poids de référence tel que la condition $r_1 + r_2 = 1$ soit satisfaite. La condition d'équilibre mécanique de ce levier s'écrit alors $r_1(c - c_0) = r_2((1 - c_0) - c)$. Compte tenu de ces deux conditions, on trouve alors les expressions données ci-dessus pour r_1 et r_2 .

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 κ_T (6.32), il faut suivre les étapes ci-dessous :

- 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 α_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 que

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} = \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2}{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}}$$

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

6.8 Solution

- 1) La relation de Mayer s'écrit,

$$C_p = C_V + T \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial T}$$

D'après l'identité cyclique de dérivées partielles,

$$\frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial p} = -1 \quad \text{ainsi} \quad \frac{\partial p}{\partial T} = - \frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial p}{\partial V} = \frac{\alpha_V}{\kappa_T}$$

De plus,

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \alpha_V V$$

Ainsi, la relation de Mayer relation peut être mise sous la forme,

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

- 2) A l'aide de la définition mathématique (4.81),

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} &= \frac{d}{dV} \left(\frac{dF(T(S, V), V)}{dV} \right) = - \frac{dp(T(S, V), V)}{dV} \\ &= - \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial V} - \frac{\partial p}{\partial V} = - \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \end{aligned}$$

⁽³⁾ H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Wiley, 2nd edition (1985), sect. 8.2.2.

Ainsi,

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$

D'après l'identité cyclique de dérivées partielles,

$$\frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial p} = -1 \quad \text{ainsi} \quad \frac{\partial p}{\partial T} = -\frac{\partial p}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T}$$

qui peut alors être mis sous la forme,

$$\frac{\partial p}{\partial T} = -\frac{\frac{\partial p}{\partial S}}{\frac{\partial T}{\partial S}} = \frac{\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)}{\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)} = \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}}{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}}$$

Par conséquent,

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} = \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2}{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}}$$

3) D'après la relation (6.33), le coefficient de compressibilité κ_T est exprimé comme,

$$\kappa_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)^{-1}$$

D'après la relation (6.23), le numérateur dans l'expression pour $\partial^2 F(T, V)/\partial V^2$ est positif et d'après la relation (6.14), le dénominateur est aussi positif. Ainsi, comme le volume V est positif, le coefficient de compressibilité κ_T est positif, i.e. $\kappa_T \geq 0$. De plus, comme la température est positive, la relation de Mayer requiert que $C_p \geq C_V$. Comme C_V est positif d'après la relation (6.30), alors C_p est également positif, i.e. $C_p \geq 0$.

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 exemples utilisées pour refroidir les parties les plus chaudes d'un téléphone portable, ont une géométrie plane. Les caloducs sont également exploité en recherche aérospatiale.⁽⁴⁾ Ici, on va examiner un modèle simple pour comprendre le principe de fonctionnement d'un caloduc (fig. 6.5). La différence de pression Δp est modélisée en faisant

⁽⁴⁾ 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).

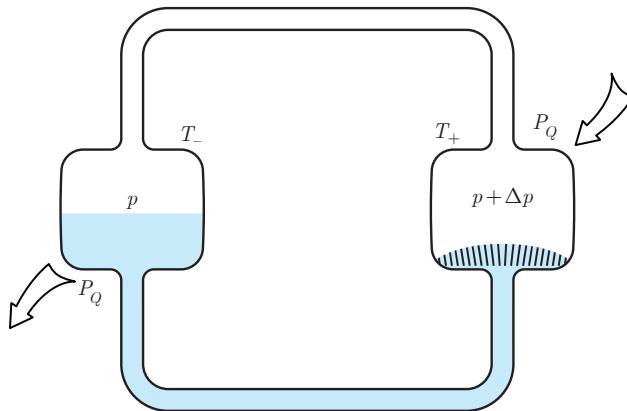


Fig. 6.5 Principe de fonctionnement d'un caloduc : du côté chaud, le liquide passe à travers un évaporateur et s'évapore à pression $p + \Delta p$. Du côté froid, la gaz se condense à pression p .

une 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_ℓ 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 ΔT .

6.9 Solution

Il y a une coexistence de phases liquide et gazeuse aux deux extrémités. Par conséquent, s'il y a coexistence de phases à température T_- et pression p , dans la limite où $v_\ell \ll v_g$ et $v_g = RT/p$, alors compte tenu de la relation de Clausius-Clapeyron (6.51), on obtient,

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\ell_{\ell g}}{T v_g} = \frac{\ell_{\ell g} p}{RT^2}$$

Du côté chaud, le transfert thermique est $P_Q = \ell_{\ell g} I$ où $I = \Delta p / R_p$. Ainsi,

$$P_Q = \frac{\ell_{\ell g}}{R_p} \Delta p = \frac{\ell_{\ell g}^2 p}{R_p RT^2} \Delta T$$

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 γ est la tension superficielle. On note p_∞ 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_ℓ 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.

6.10 Solution

L'équilibre entre le liquide et le gaz est déterminé par la condition,

$$\mu_\ell(T, p(r)) = \mu_g(T, p_0(r)) \quad \text{ainsi} \quad \mu_\ell(T, p_\infty) = \mu_g(T, p_\infty)$$

On suppose que l'effet est petit et on fait un développement limité au premier ordre des membres de gauche et de droite de la première équation autour de $\mu_\ell(T, p_\infty)$ et $\mu_g(T, p_\infty)$,

$$\mu_\ell(T, p_\infty) + \frac{\partial \mu_\ell}{\partial p} (p(r) - p_\infty) = \mu_g(T, p_\infty) + \frac{\partial \mu_g}{\partial p_0} (p_0(r) - p_\infty)$$

Ainsi, compte tenu de la seconde équation et de la formule de Laplace,

$$\frac{\partial \mu_\ell}{\partial p} \left(p_0(r) + \frac{2\gamma}{r} - p_\infty \right) = \frac{\partial \mu_g}{\partial p_0} (p_0(r) - p_\infty)$$

Le théorème de Schwarz appliqué à l'énergie libre de Gibbs $G(T, p, N)$ s'écrit,

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)$$

ce qui donne les relations de Maxwell suivantes pour le liquide et le gaz,

$$\frac{\partial \mu_\ell}{\partial p} = \frac{\partial V_\ell}{\partial N_\ell} = v_\ell \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mu_g}{\partial p_0} = \frac{\partial V_g}{\partial N_g} = v_g = \frac{RT}{p_\infty}$$

La dernière dérivée partielle est évaluée à $p_0 = p_\infty$. Par conséquent,

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

ce qui implique que la pression de vapeur est donnée par,

$$p_0(r) = p_\infty + \frac{2\gamma}{r} \left(\frac{\frac{p_\infty v_\ell}{RT}}{1 - \frac{p_\infty v_\ell}{RT}} \right)$$

Dans la limite où $p_\infty v_\ell \ll RT$, la pression de vapeur devient,

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

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 et le potentiel chimique de l'eau $\mu_\ell(T, 1 - c)$ dépend de la température T et de la concentration de sel c d'après le modèle suivant,

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

Cette équation sera justifiée au chapitre 8. Déterminer la variation ΔT de la température de fusion 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 $\Delta T \ll T_f$.

6.11 Solution

Pour de l'eau douce, i.e. $c = 0$, l'équilibre chimique entre l'eau et la glace à la température de fusion T_f s'écrit,

$$\mu_s(T_f) = \mu_\ell(T_f)$$

Pour l'eau salée, i.e. $c > 0$, l'équilibre chimique entre l'eau salée et la glace à la température de fusion $T_f + \Delta T$ s'écrit,

$$\mu_s(T_f + \Delta T) = \mu_\ell(T_f + \Delta T) + R(T_f + \Delta T) \ln(1 - c)$$

Dans la limite $c \ll 1$, cette expression se réduit au 1^{er} ordre en c à,

$$\mu_s(T_f + \Delta T) = \mu_\ell(T_f + \Delta T) - R(T_f + \Delta T) c$$

car $\ln(1 - c) = -c + \mathcal{O}(c^2)$. Compte tenu de l'expression (6.48) de la différentielle du potentiel chimique d'une phase, dans la limite $\Delta T/T_f \ll 1$, les développements limités des potentiels chimiques $\mu_\ell(T_f + \Delta T)$ et $\mu_s(T_f + \Delta T)$ et de $R(T_f + \Delta T) c$ au 1^{er} ordre en $\Delta T/T_f$ s'écrivent,

$$\begin{aligned} \mu_\ell(T_f + \Delta T) &= \mu_\ell(T_f) + \frac{\partial \mu_\ell}{\partial T} \Delta T = \mu_\ell(T_f) - s_\ell \Delta T \\ \mu_s(T_f + \Delta T) &= \mu_s(T_f) + \frac{\partial \mu_s}{\partial T} \Delta T = \mu_s(T_f) - s_s \Delta T \end{aligned}$$

Par conséquent, compte tenu de l'équilibre chimique entre la glace et l'eau douce,

$$-s_s \Delta T = -s_\ell \Delta T - R(T_f + \Delta T) c$$

ce qui implique que dans la limite $\Delta T/T_f \ll 1$,

$$\Delta T = -\frac{R T_f c}{s_\ell - s_s}$$

A l'aide de la définition (6.45) de la chaleur latente de fusion $\ell_{s\ell}$, la variation de température s'écrit comme,

$$\Delta T = -\frac{R T_f^2 c}{\ell_{s\ell}} < 0$$

Par conséquent, la température du point de fusion de l'eau salée diminue avec la concentration de sel. Pour cette raison, on ajoute du sel sur une chaussée enneigée ce qui abaisse la température de fusion et provoque la fonte de la neige.

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.⁽⁵⁾ A pression atmosphérique p_0 pour des particules infiniment grandes, la température de fusion est notée T_∞ . La tension superficielle est γ_s pour une particule solide et γ_ℓ 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_ℓ 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.⁽⁶⁾ Il est utilisé pour le frittage des céramiques.⁽⁷⁾

6.12 Solution

L'équilibre chimique entre une particule solide infiniment grande et la liquide est donné par,

$$\mu_s(T_\infty, p_0) = \mu_\ell(T_\infty, p_0)$$

Pour un rayon donné r , la relation d'équilibre chimique devient,

$$\mu_s(T_f(r), p_s(r)) = \mu_\ell(T_f(r), p_\ell(r))$$

⁽⁵⁾ J.-P. Borel, A. Chatelain, *Surface stress and surface tension : Equilibrium and pressure in small particles*, Surf. Sci. **156**, 572-579 (1985).

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

⁽⁷⁾ R. W. Siegel, *Cluster-Assembled Nanophase Materials*, Annu. Rev. Mater. Sci., **21**, 559-578 (1991).

Ainsi, pour un rayon $r + dr$, cette relation devient,

$$\mu_s \left(T_f(r + dr), p_s(r + dr) \right) = \mu_\ell \left(T_f(r + dr), p_\ell(r + dr) \right)$$

En faisant un développement limité de la pression et de la température de fusion au premier ordre en termes du rayon r , ce résultat est mis sous la forme suivante,

$$\begin{aligned} & \mu_s \left(T_f(r) + \frac{dT_f}{dr} dr, p_s(r) + \frac{dp_s}{dr} dr \right) \\ &= \mu_\ell \left(T_f(r) + \frac{dT_f}{dr} dr, p_\ell(r) + \frac{dp_\ell}{dr} dr \right) \end{aligned}$$

De plus, en faisant un développement limité du potentiel chimique au premier ordre en termes de la température de fusion et de la pression, on obtient,

$$\begin{aligned} & \mu_s \left(T_f(r), p_s(r) \right) + \frac{\partial \mu_s}{\partial T_f} \frac{dT_f}{dr} dr + \frac{\partial \mu_s}{\partial p_s} \frac{dp_s}{dr} dr \\ &= \mu_\ell \left(T_f(r), p_\ell(r) \right) + \frac{\partial \mu_\ell}{\partial T_f} \frac{dT_f}{dr} dr + \frac{\partial \mu_\ell}{\partial p_\ell} \frac{dp_\ell}{dr} dr \end{aligned}$$

L'expression de la pression de Laplace implique que,

$$\frac{dp_s}{dr} = -\frac{2\gamma_s}{r^2} \quad \text{et} \quad \frac{dp_\ell}{dr} = -\frac{2\gamma_\ell}{r^2}$$

De plus, la condition d'équilibre chimique se réduit à,

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T_f} - \frac{\partial \mu_\ell}{\partial T_f} \right) dT_f = 2 \left(\gamma_s \frac{\partial \mu_s}{\partial p_s} - \gamma_\ell \frac{\partial \mu_\ell}{\partial p_\ell} \right) \frac{dr}{r^2}$$

La différentielle de l'énergie libre de Gibbs s'écrit,

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

ce qui implique que,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -\frac{\partial S}{\partial N} = -s \\ \frac{\partial \mu}{\partial p} &= \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right) = \frac{\partial V}{\partial N} = v \end{aligned}$$

L'équation différentielle devient,

$$(s_\ell - s_s) dT_f = 2(\gamma_s v_s - \gamma_\ell v_\ell) \frac{dr}{r^2}$$

L'intégration de cette équation de la température T_∞ et du rayon $r = \infty$ à la température $T_f(r)$ et au rayon r donne,

$$(s_\ell - s_s) \left(T_f(r) - T_\infty \right) = -\frac{2}{r} (\gamma_s v_s - \gamma_\ell v_\ell)$$

Comme $\ell_{s\ell} = T_\infty (s_\ell - s_s)$,

$$T_\infty - T_f(r) = \frac{2T_\infty}{\ell_{s\ell} r} (\gamma_s v_s - \gamma_\ell v_\ell)$$

Ainsi, si $\gamma_\ell v_\ell < \gamma_s v_s$, alors $T_f(r) < T_\infty$.

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, $V_i = 22.3 \cdot 10^{-3}$ m³, $V_f = 3V_i$, $p_0 = 1.013 \cdot 10^5$ Pa, $a = 0.14$ Pa m⁶ et $b = 3.2 \cdot 10^{-6}$ m³.

6.13 Solution

Pour une mole d'oxygène à température T_0 , l'équation d'état de van der Waals (6.65) s'écrit,

$$p = \frac{RT_0}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Ainsi, le travail est exprimé comme,

$$\begin{aligned} W_{if} &= - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - R T_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V - b} - a \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^2} \\ &= - R T_0 \ln \left(\frac{V_f - b}{V_i - b} \right) - a \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) = - 2.49 \cdot 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

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 $\frac{dT}{dV}$. Déterminer la température T_0 pour laquelle cette dérivée change de signe.

6.14 Solution

L'enthalpie d'un gaz de van der Waals s'écrit,

$$H = U + pV = (c + 1)NRT - \frac{2N^2a}{V} + \frac{N^2bRT}{V - Nb}$$

et sa différentielle est donnée par,

$$dH = (c + 1)NRdT + 2N^2a\frac{dV}{V^2} + \frac{N^2bR}{V - Nb}dT - \frac{N^2bRT}{(V - Nb)^2}dV = 0$$

ce qui implique que,

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Nb}{(c + 1)(V - Nb)^2 + Nb(V - Nb)} \left(T - \frac{2a}{bR} \frac{(V - Nb)^2}{V^2} \right)$$

La dérivée change de signe à la température T_0 où la dérivée dT/dV s'annule. Ainsi,

$$T_0 = \frac{2a}{bR} \frac{(V - Nb)^2}{V^2}$$

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. 6.6). 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.

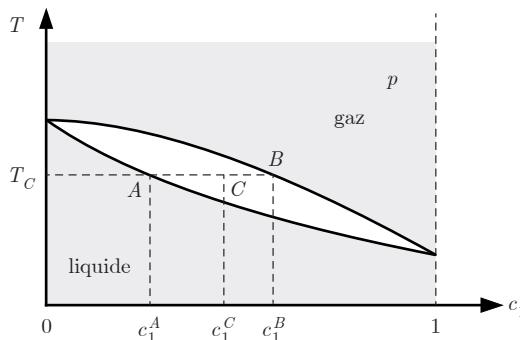


Fig. 6.6 Diagramme de phase pour un mélange binaire de substances donnant lieu à deux phases et une zone d'exclusion (sect. 6.4).

- 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 mise 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_ℓ et N_g sont les quantités de mélange dans les phases liquide et gazeuse. Cette relation s'appelle la **règle du levier**.

6.15 Solution

- 1) D'après la règle des phases de Gibbs (6.63) $r = 2$ et $m = 2$, ce qui implique que $f = 2$. Si la pression p est fixée alors il y a seulement un degré de liberté. Si on choisit c_1 comme variable, alors la température de coexistence des deux phases peut être lue directement sur le diagramme de phase pour chaque valeur de c_1 .
- 2) Si le mélange liquide atteint la température T_C , une vaporisation a lieu. Si la phase gazeuse est transportée dans une zone où elle peut se condenser à nouveau (distillation), la concentration de la substance 1 est c_1^B .
- 3) Les concentrations c_1^A , c_1^B et c_1^C sont définies comme,

$$c_1^A = \frac{N_{\ell 1}}{N_\ell} \quad \text{et} \quad c_1^B = \frac{N_{g 1}}{N_g} \quad \text{et} \quad c_1^C = \frac{N_{\ell 1} + N_{g 1}}{N_\ell + N_g}$$

où $N_\ell = N_{\ell 1} + N_{\ell 2}$ et $N_g = N_{g 1} + N_{g 2}$ sont les quantités de substances 1 et 2 dans la phase liquide ℓ et la phase gazeuse g . Ainsi,

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

ce qui implique que,

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

Ce résultat serait obtenu si on avait deux "poids" N_ℓ et N_g suspendus aux extrémités d'un levier mécanique de longueur AB à l'équilibre autour de l'axe en C .

6.16 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. 6.7). 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 α et β .

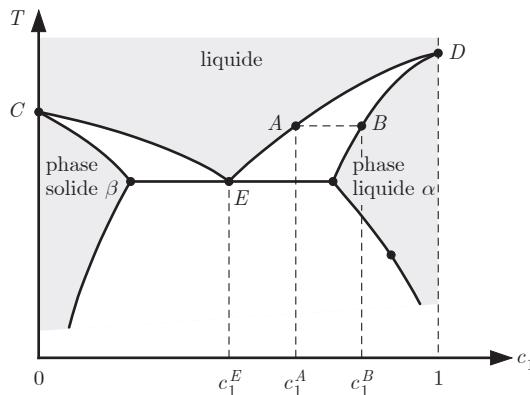


Fig. 6.7 Diagramme de phase d'un mélange binaire contenant un point eutectique E .

- 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.

6.16 Solution

- 1) Au point A , la phase solide α commence à précipiter. On remarque que la concentration c_1^B de solide ainsi formé est différente de la concentration c_1^A de liquide.
- 2) Au point E , la solution entière devient un alliage solide. Les concentrations des phases solides α et β dans l'alliage sont donnés par la règle du levier par rapport au point E .