

CHAPITRE 6

Transitions de phase

6.1 Stabilité des potentiels thermodynamiques

★★★☆ Afin de déterminer les critères de stabilité locale des potentiels thermodynamiques du gaz parfait, on se base sur les expressions de la température, de la pression et du volume établies dans l'exercice 4.7. Les expressions $T(S, V)$ et $T(S, p)$ de la température d'un gaz parfait sont,

$$T(S, V) = T(S, V_0) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}}$$

$$T(S, p) = T(S, p_0) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{1}{c+1}}$$

et les expressions de la pression et du volume d'un gaz parfait sont,

$$p(S, V) = p(S_0, V) \exp \left(\frac{S - S_0}{cNR} \right)$$

$$V(T, p) = \frac{NRT}{p}$$

où le volume V_0 , la pression p_0 et l'entropie S_0 sont des constantes.

1) Montrer que la courbure locale de l'énergie interne est positive (6.23),

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0$$

2) Montrer que la courbure locale de l'énergie libre est négative (6.41),

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T \partial V} \right)^2 < 0$$

3) Montrer que la courbure locale de l'enthalpie est négative (6.44),

$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial p^2} - \left(\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S \partial p} \right)^2 < 0$$

4) Montrer que la courbure locale de l'énergie libre de Gibbs est positive (6.47),

$$\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial p^2} - \left(\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T \partial p} \right)^2 > 0$$

6.1 Solution

1) Compte tenu de la température (2.16) et de la capacité thermique isochore (5.10) pour un gaz parfait (5.75), la courbure locale de l'énergie interne par rapport à l'entropie s'écrit,

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} = \frac{\partial T(S, V)}{\partial S} = \frac{T(S, V)}{C_V} = \frac{T(S, V)}{c N R} > 0$$

Compte tenu de la pression (2.17) et du coefficient de compressibilité isentropique (5.52) pour un gaz parfait (5.88), la courbure locale de l'énergie interne par rapport au volume s'écrit,

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} = -\frac{\partial p(S, V)}{\partial V} = \frac{1}{\chi_S V} = \frac{c+1}{c} \frac{p(S, V)}{V} > 0$$

Ainsi, à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait (5.66),

$$p(S, V) V = N R T(S, V)$$

le produit des courbures locales de l'énergie interne par rapport à l'entropie et au volume s'écrit,

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} = \frac{c+1}{c^2} \frac{p(S, V)}{N R V} T(S, V) = \frac{c+1}{c^2} \frac{T^2(S, V)}{V^2}$$

Compte tenu de la température (2.16), la dérivée partielle seconde de l'énergie interne par rapport à l'entropie et au volume s'écrit,

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right) = \frac{\partial T(S, V)}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(T(S, V_0) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}} \right)$$

et se réduit à,

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} = -\frac{1}{c} \frac{1}{V} \left(T(S, V_0) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}} \right) = -\frac{1}{c} \frac{T(S, V)}{V}$$

Par conséquent, l'énergie interne est une fonction convexe de l'entropie et du volume,

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \right)^2 = \frac{1}{c} \frac{T^2(S, V)}{V^2} > 0$$

- 2) Compte tenu de l'entropie (4.25) et de la capacité thermique isochore (5.10) pour un gaz parfait (5.75), la courbure locale de l'énergie libre par rapport à la température s'écrit,

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} = -\frac{\partial S(T, V)}{\partial T} = -\frac{C_V}{T} = -\frac{c NR}{T} < 0$$

Compte tenu de la pression (4.26) et du coefficient de compressibilité isotherme (5.12) pour un gaz parfait (5.80), la courbure locale de l'énergie libre par rapport au volume s'écrit,

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} = -\frac{\partial p(T, V)}{\partial V} = \frac{1}{\chi_T V} = \frac{p(T, V)}{V} > 0$$

Ainsi, à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait (5.66),

$$p(T, V) V = NRT$$

le produit des courbures locales de l'énergie libre par rapport à la température et au volume s'écrit,

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

Compte tenu de la pression (4.26), la dérivée partielle seconde de l'énergie libre par rapport à l'entropie et au volume s'écrit,

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

Par conséquent, l'énergie libre est une fonction concave de la température et convexe du volume,

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T \partial V} \right)^2 = - (c + 1) \frac{p^2(T, V)}{T^2} < 0$$

- 3) Compte tenu de la température (4.33) et de la capacité thermique isobare (5.22) pour un gaz parfait (5.83), la courbure locale de l'enthalpie par rapport à l'entropie s'écrit,

$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S^2} = \frac{\partial T(S, p)}{\partial S} = \frac{T(S, p)}{C_p} = \frac{T(S, p)}{(c + 1) NR} > 0$$

Compte tenu du volume (4.34) et du coefficient de compressibilité isentropique (5.52) pour un gaz parfait (5.88), la courbure locale de l'enthalpie par rapport à la pression s'écrit,

$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial p^2} = \frac{\partial V(S, p)}{\partial p} = -\chi_S V = -\frac{c}{c + 1} \frac{V(S, p)}{p} < 0$$

Ainsi, à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait (5.66),

$$p V(S, p) = NRT(S, p)$$

le produit des courbures locales de l'enthalpie par rapport à l'entropie et à la pression s'écrit,

$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial p^2} = - \frac{T(S, p)}{(c+1)NR} \frac{cV(S, p)}{(c+1)p} = - \frac{c}{(c+1)^2} \frac{T^2(S, p)}{p^2}$$

Compte tenu de la température (4.33), la dérivée partielle seconde de l'enthalpie par rapport à l'entropie et à la pression s'écrit,

$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S \partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial S} \right) = \frac{\partial T(S, p)}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(T(S, p_0) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{1}{c+1}} \right)$$

et se réduit à,

$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S \partial p} = \frac{1}{c+1} \frac{1}{p} \left(T(S, p_0) \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{1}{c+1}} \right) = \frac{1}{c+1} \frac{T(S, p)}{p}$$

Par conséquent, l'enthalpie est une fonction convexe de l'entropie et concave de la pression,

$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial p^2} - \left(\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S \partial p} \right)^2 = - \frac{1}{c+1} \frac{T^2(S, p)}{p^2} < 0$$

- 4) Compte tenu de l'entropie (4.41) et de la capacité thermique isobare (5.22) pour un gaz parfait (5.83), la courbure locale de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la température s'écrit,

$$\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} = - \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} = - \frac{C_p}{T} = - \frac{(c+1)NR}{T} < 0$$

Compte tenu du volume (4.42) et du coefficient de compressibilité isotherme (5.12) pour un gaz parfait (5.80), la courbure locale de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la pression s'écrit,

$$\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial p^2} = \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} = - \chi_T V = - \frac{V(T, p)}{p} < 0$$

Ainsi, à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait (5.66),

$$pV(T, p) = NRT$$

le produit des courbures locales de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la température et à la pression s'écrit,

$$\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial p^2} = \frac{(c+1)NR}{T} \frac{V(T, p)}{p} = (c+1) \frac{V^2(T, p)}{T^2}$$

Compte tenu du volume (4.42), la dérivée partielle seconde de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la température et à la pression s'écrit,

$$\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T \partial p} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G(T, p)}{\partial p} \right) = \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} = \frac{V(T, p)}{T}$$

Par conséquent, l'énergie libre de Gibbs est une fonction concave de la température et de la pression,

$$\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial p^2} - \left(\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T \partial p} \right)^2 = c \frac{V^2(T, p)}{T^2} > 0$$

6.5 Abricotiers arrosés pour résister au gel

★★★ Des fleurs d'abricotiers couvertes de glace sont modélisées par un cube de glace. On suppose que les fleurs ont une masse et une capacité thermique négligeables. Étant donné que les fleurs se trouvent piégées dans la glace, elles sont à l'équilibre thermique avec la glace. Afin de protéger les fleurs d'abricotiers du gel, les arboriculteurs aspergent leurs arbres avec de l'eau. On va donc supposer qu'il y a une couche d'eau sur la glace (fig. 6.1). En tout temps, il y a alors coexistence d'eau et de glace à l'équilibre chimique et thermique à la température de fusion T_f de la glace. De plus, on suppose qu'il y a du gel, ce qui signifie que l'air est plus froid que les fleurs recouvertes de glace. L'air a une pression p^{ext} constante et une température $T^{\text{ext}} = T_f - \Delta T$ constante.

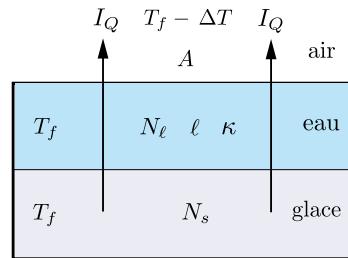


Fig. 6.1 Fleurs d'abricotiers piégées dans un cube de glace recouvert d'eau. Le transfert de chaleur de la glace à température T_f vers l'air à température $T_f - \Delta T$ est décrit par le courant de chaleur I_Q qui passe à travers la couche d'eau d'aire A , d'épaisseur ℓ et de conductivité thermique κ .

On modélise la couche d'eau comme une paroi de conductivité thermique κ , d'aire latérale A et d'épaisseur ℓ entre le bloc de glace et l'air. On considère que l'évaporation de l'eau est négligeable. Au temps t , le bloc de glace est constitué de $N_s(t)$ moles de glace et la couche d'eau de $N_\ell(t)$ moles d'eau. On cherche à déterminer l'intervalle de temps Δt durant lequel le système formé de glace et d'eau peut rester à la température de fusion de la glace T_f avant que toute l'eau ait été transformée en glace, c'est-à-dire $N_\ell(\Delta t) = 0$. On suppose que la décroissance du nombre de moles d'eau est linéaire durant l'intervalle de temps Δt . Pour un temps $t > \Delta t$, la glace se refroidit et sa température tend alors vers la température $T^{\text{ext}} = T_f - \Delta T$ de l'air qui joue le rôle de réservoir de chaleur. En arrosant leurs abricotiers, les arboriculteurs cherchent à éviter un tel refroidissement afin de préserver les fleurs du gel.

- 1) Expliquer pourquoi la température de fusion de la glace T_f est constante.
- 2) Déterminer le courant de chaleur I_Q de la glace vers l'air à travers la couche d'eau à l'aide de la loi de Fourier (3.22).
- 3) Déterminer le nombre de moles d'eau $N_\ell(t)$ comme fonction du temps $t \leq \Delta t$ en termes du courant de d'eau I_ℓ .
- 4) Exprimer le courant de chaleur I_Q en fonction de la chaleur latente molaire de fusion de la glace $\ell_{s \rightarrow \ell}$.
- 5) Déterminer l'intervalle de temps Δt durant lequel il y a coexistence d'eau et de glace.
- 6) Dans le cas où les fleurs d'abricotiers ne sont recouvertes ni de glace ni d'eau, déterminer l'évolution de la température $T(t)$ des fleurs, qu'on modélise comme des solides formés de N' moles de matière, de surface A' , d'épaisseur ℓ' et de conductivité thermique κ et évaluer numériquement le temps de thermalisation,

$$\tau = \frac{3N'R}{A'} \frac{\ell'}{\kappa'}$$

Application numérique

$N_\ell(0) = 5 \cdot 10^{-2}$ mol, $A = 2$ cm 2 , $\ell_{\ell \rightarrow g} = 4 \cdot 10^4$ J mol $^{-1}$, $\Delta T = 5$ K
 $\kappa/\ell = \kappa'/\ell' = 40$ W K $^{-1}$ m $^{-2}$, $N' = 1 \cdot 10^{-2}$ mol, $A' = 1$ cm 2 .

6.5 Solution

- 1) Dans le problème résolu (6.4), la courbe de coexistence de phase entre l'eau et glace a été illustrée sur le diagramme (p, T) (fig. 6.2). Cette courbe montre que la température de fusion T_f est déterminée par la pression p du mélange d'eau et de glace. Compte tenu du fait que le système formé de la glace et de l'eau est à l'équilibre mécanique avec l'air qui joue le rôle de réservoir de travail, c'est-à-dire $p = p^{\text{ext}} = \text{cste}$, la température de fusion T_f est constante durant le transfert de chaleur entre le système et l'air.
- 2) On considère que le système isolé constitué de sous-systèmes, la glace et l'air, séparés par la couche d'eau qui est une paroi d'aire A d'épaisseur ℓ et de conductivité thermique κ . Le transfert de chaleur de la glace à température T_f vers l'air à température $T_f - \Delta T$ est décrit par la loi de Fourier (3.22),

$$I_Q = \kappa \frac{A}{\ell} \Delta T > 0$$

- 3) Étant donné que la décroissance du nombre de moles d'eau est linéaire durant l'intervalle de temps Δt , on en déduit que,

$$N_\ell(t) = N_\ell(0) + I_\ell t$$

où le courant d'eau $I_\ell = \dot{N}_\ell < 0$ est constant. Après un intervalle de temps Δt , l'eau a complètement gelé. On en conclut donc que,

$$N_\ell(\Delta t) = N_\ell(0) + I_\ell \Delta t = 0$$

Par conséquent,

$$\Delta t = - \frac{N_\ell(0)}{I_\ell} > 0$$

- 4) Lorsque l'eau gèle, elle se transforme intégralement en glace,

$$I_\ell = -I_s < 0$$

Par conséquent, le courant de chaleur s'écrit,

$$I_Q = \ell_{s \rightarrow \ell} I_s = -\ell_{s \rightarrow \ell} I_\ell$$

- 5) L'intervalle de temps Δt durant lequel il y a coexistence d'eau et de glace est donc exprimé en termes du courant de chaleur comme,

$$\Delta t = N_\ell(0) \frac{\ell_{s \rightarrow \ell}}{I_Q}$$

À l'aide de la loi de Fourier, l'intervalle de temps Δt devient,

$$\Delta t = N_\ell(0) \frac{\frac{\ell_{\ell \rightarrow s}}{\kappa}}{\frac{\ell}{A} \Delta T} = 50 \cdot 10^3 \text{ s} \simeq 14 \text{ h}$$

- 6) L'énergie interne de chaque fleur considérée comme un solide formé de N moles de matière s'écrit,

$$U = 3N'R T = 3N'R(T^{\text{ext}} + \Delta T)$$

Ainsi, la dérivée temporelle de l'énergie interne est,

$$\dot{U} = 3N'R \dot{T} = 3N'R \Delta \dot{T}$$

Ainsi, le premier principe s'écrit,

$$\dot{U} = I_Q$$

La loi de Fourier (3.22) décrit le transfert de chaleur entre la fleur et l'air,

$$I_Q = -\kappa \frac{A}{\ell} \Delta T < 0$$

Ainsi, le premier principe devient,

$$3N'R \Delta \dot{T} = -\kappa' \frac{A'}{\ell'} \Delta T$$

Compte tenu du temps d'amortissement thermique, cette équation différentielle est mise sous la forme suivante,

$$\frac{d(\Delta T)}{\Delta T} = -\frac{A'}{3N'R} \frac{\kappa'}{\ell'} dt = \frac{dt}{\tau}$$

L'intégration de cette équation du temps $t' = 0$ au temps $t' = t$ s'écrit,

$$\int_{\Delta T(0)}^{\Delta T(t)} \frac{d(\Delta T'(t'))}{\Delta T'(t')} = -\frac{1}{\tau} \int_0^t dt'$$

La solution de cette intégrale est,

$$\ln \left(\frac{\Delta T(t)}{\Delta T(0)} \right) = -\frac{t}{\tau}$$

Par conséquent,

$$\Delta T(t) = \Delta T(0) \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right)$$

Ainsi, la température de la fleur tend exponentiellement vers la température de l'air,

$$T(t) = T^{\text{ext}} + \Delta T(0) \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right)$$

La valeur numérique du temps de thermalisation est,

$$\tau = \frac{3N'R}{A'} \frac{\ell'}{\kappa'} = 62 \text{ s}$$

Le temps de thermalisation $\tau = 62 \text{ s}$ des fleurs dans l'air en absence d'eau et de glace est donc inférieur d'environ trois ordres de grandeur à l'intervalle de temps $\Delta t \simeq 14 \text{ h}$ durant lequel les fleurs sont préservées du gel en étant maintenues à la température de fusion de la glace grâce à la technique d'arrosage. Cette technique est donc très efficace pour permettre aux abricotiers de résister à une nuit de gel au début du printemps.

6.9 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⁽¹⁾. 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⁾ Peter Atkins, Julio de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2002, chap. 6, p. 186.

- 1) Étudier 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 $g(\beta, c)$.

6.9 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 $c \rightarrow 1$,

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

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. 6.2). 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. 6.2).

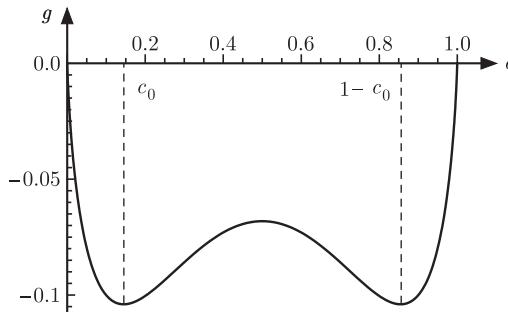


Fig. 6.2 La fonction $g(\beta, c)$ pour $0 \leq c \leq 1$ et $\beta = 2.5$ a deux minima symétriques en c_0 et $1 - c_0$.

- 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 une 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. À 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 .

6.11 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 ΔT 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 $\ell_{s \rightarrow \ell}$, dans la limite $c \ll 1$ et $\Delta T \ll T_f$.

6.11 Solution

Pour de l'eau douce, c'est-à-dire $c = 0$, 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, c'est-à-dire $c > 0$, l'équilibre chimique entre l'eau salée et la glace à la température de fusion $T_f + \Delta T$ s'écrit,

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

Ainsi,

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

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 (6.77) de la différentielle du potentiel chimique d'une phase, dans la limite $\Delta T \ll T_f$, les développements limités des potentiels chimiques $\mu_\ell(T_f + \Delta T)$ et $\mu_s(T_f + \Delta T)$ au 1^{er} ordre en $\Delta T/T_f$ s'écrivent,

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

Les équations de Gibbs-Duhem molaires (6.77) des phases liquide et solide s'écrivent,

$$\begin{aligned} d\mu_\ell &= -s_\ell dT + v_\ell dp \\ d\mu_s &= -s_s dT + v_s dp \end{aligned}$$

Ainsi, les dérivées partielles des potentiels chimiques sont de la forme suivante,

$$\frac{\partial \mu_\ell}{\partial T} = -s_\ell \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mu_s}{\partial T} = -s_s$$

et les potentiels chimiques $\mu_\ell(T_f + \Delta T)$ et $\mu_s(T_f + \Delta T)$ sont exprimés en termes des entropies molaires comme,

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

Par conséquent, l'équation d'équilibre chimique entre l'eau salée et la glace à la température de fusion $T_f + \Delta T$ au 1^{er} ordre en c devient,

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

Compte tenu de l'équilibre chimique entre la glace et l'eau douce à la température de fusion T_f , c'est-à-dire $\mu_s(T_f) = \mu_\ell(T_f)$, l'équation précédente se réduit à,

$$-s_s \Delta T = -s_\ell \Delta T - RT_f \left(1 + \frac{\Delta T}{T_f}\right)c$$

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

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

À l'aide de la définition (6.68) de la chaleur latente de fusion $\ell_{s \rightarrow \ell}$, la variation de température s'écrit comme,

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

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.