

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),

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

6.5 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. 6.3). 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.

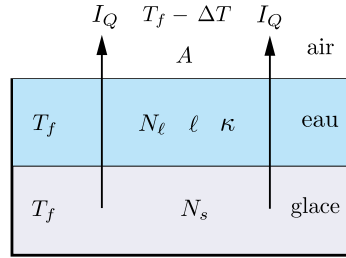


Fig. 6.1 Fleurs d'abricotiers piégées dans un cube de glace recouvert d'eau. Le transfert de chaleur de la glace à température T_f vers l'air à température $T_f - \Delta T$ est décrit par le courant de chaleur I_Q qui passe à travers la couche d'eau d'aire A , d'épaisseur ℓ et de conductivité thermique 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, $A = 2$ cm², $\ell_{\ell \rightarrow g} = 4 \cdot 10^4$ J mol⁻¹, $\Delta T = 5$ K
 $\kappa/\ell = \kappa'/\ell' = 40$ W K⁻¹ m⁻², $N' = 1 \cdot 10^{-2}$ mol, $A' = 1$ cm².

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) 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 $g(\beta, c)$.

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

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 $\Delta T \ll T_f$.