

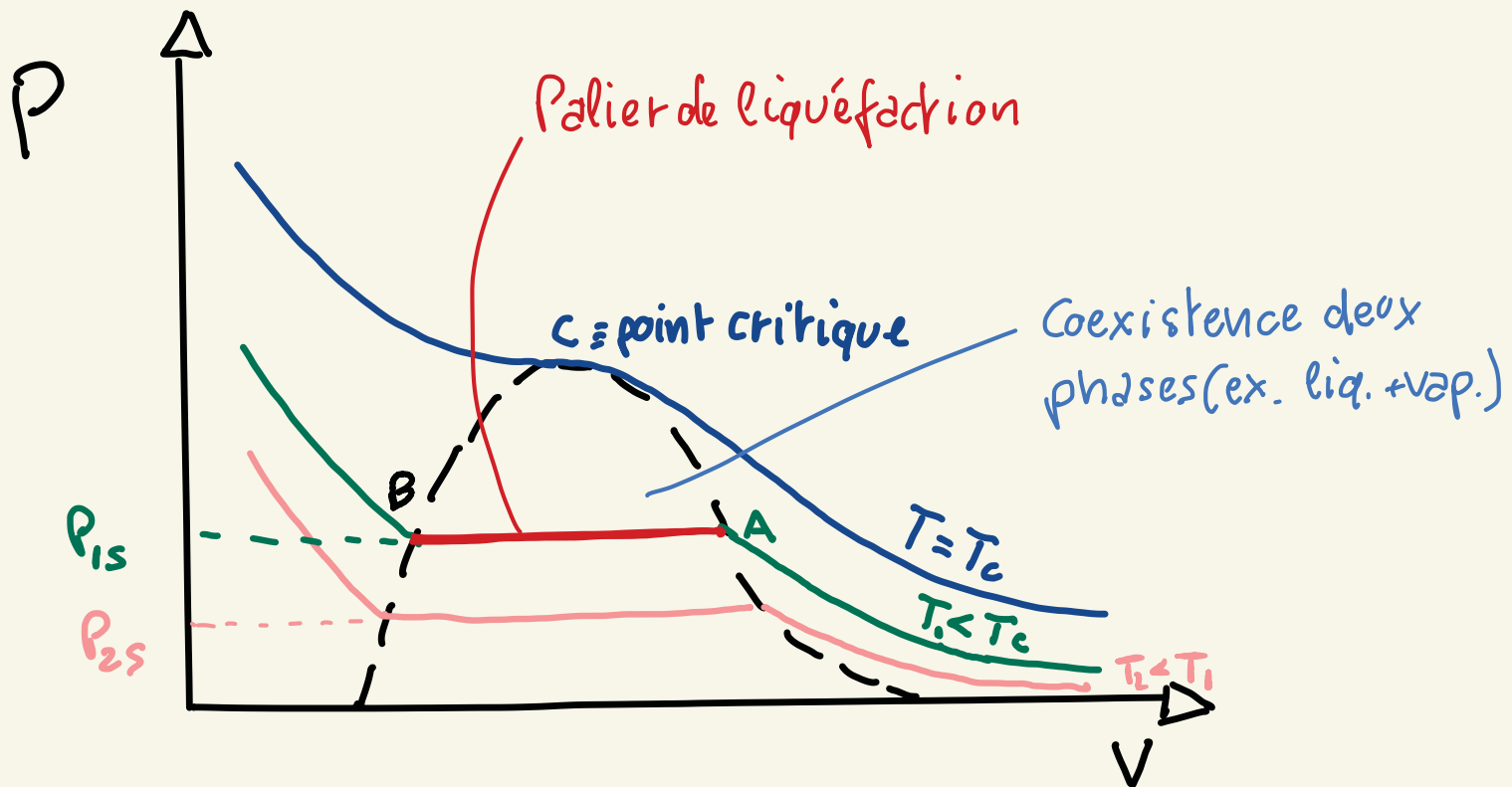
## Equilibre entre phases

- Relation entre  $p$  et  $T$  à la transition de phase
- Clausius - Clapeyron

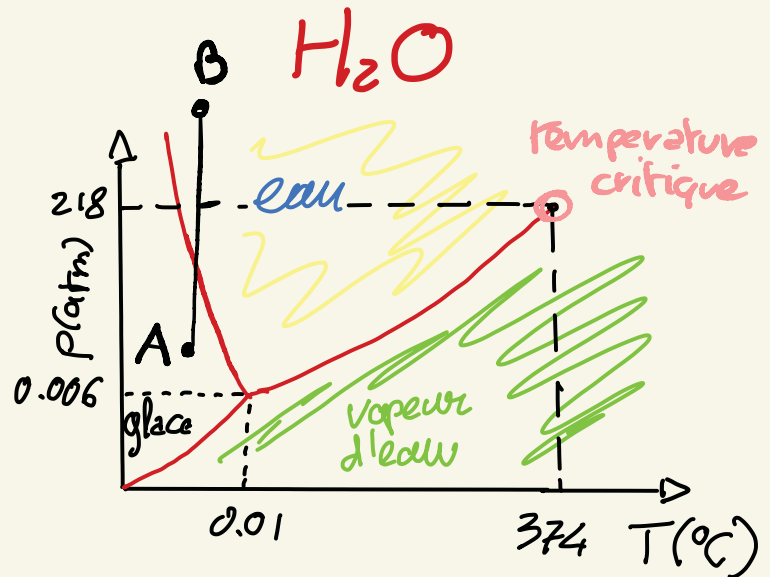
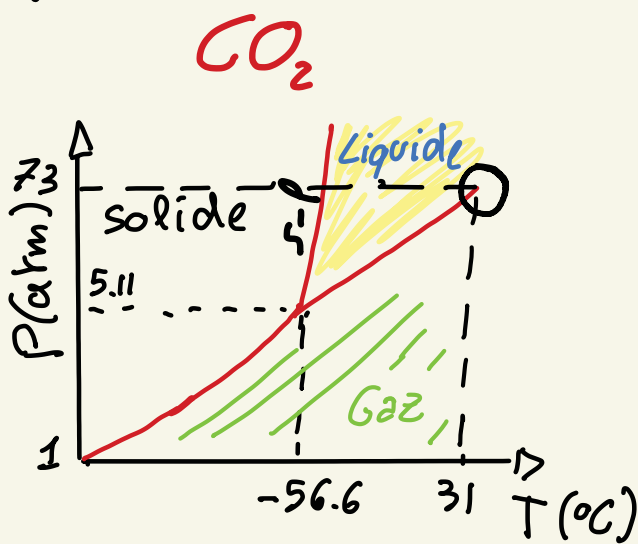
## Petit rappel de faits expérimentaux:

Nous avons observé :

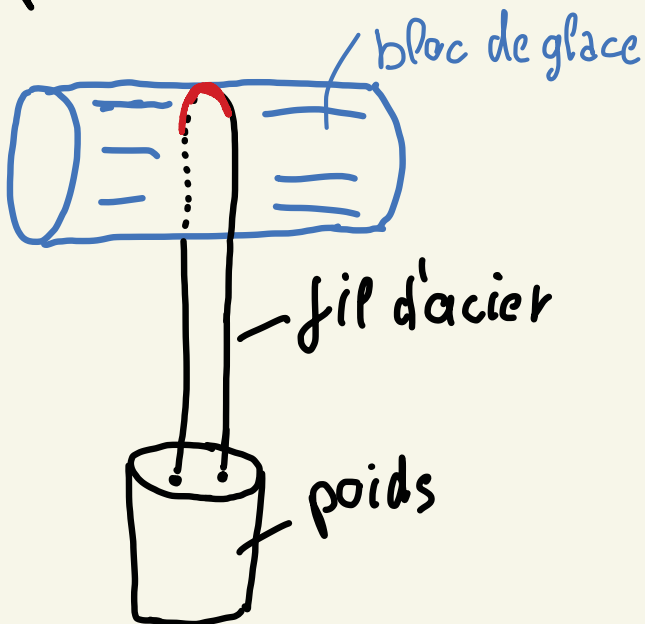
- palier de liquéfaction dans un diagramme  $p-V$ :  
région dans laquelle il y a une transition de phase (A)  
à pression et température constantes
- La température de la transition de phase est liée  
à la pression, et viceversa.



La pente de la courbe sur laquelle les deux phases coexistent sur le diagramme  $p$ - $T$  est différente pour les différents éléments.



L'eau est un cas spécial : à la transition liquide-solide la pente  $p(T)$  est négative ( $dp/dT < 0$ ). Si on augmente la pression, on réduit la température de fusion de la glace.

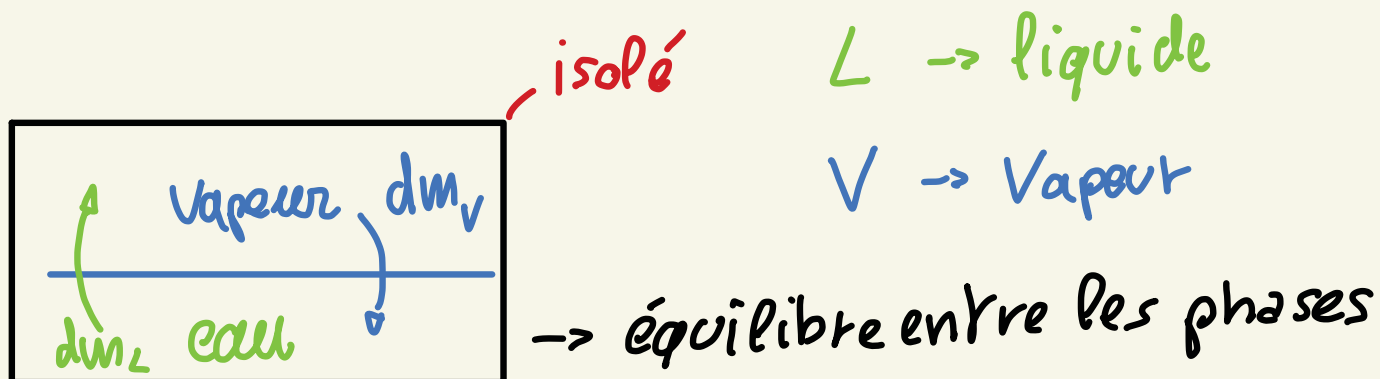


Ex. fil d'acier peut faire fondre la glace grâce à la pression exercée (poids lourd).

Les outils mathématiques introduits pour décrire ces équil. permettent d'expliquer ces faits quantitativement.

## Interface vapeur - liquide

Nous allons d'abord étudier l'interface liquide - vapeur et ensuite, par analogie, la transition solide - liquide.



Nous avons vu que à l'équilibre ces deux phases ont égalisés les potentiels chimiques :  $\mu_V = \mu_L$  pour avoir obtenu :  $dG = 0$  ( $G \rightarrow G_{\min}$ ).

Mais  $\mu_V = \left. \frac{\partial G_V}{\partial m_V} \right|_{T,P}$  ,  $\mu_L = \left. \frac{\partial G_L}{\partial m_L} \right|_{T,P}$  sont les

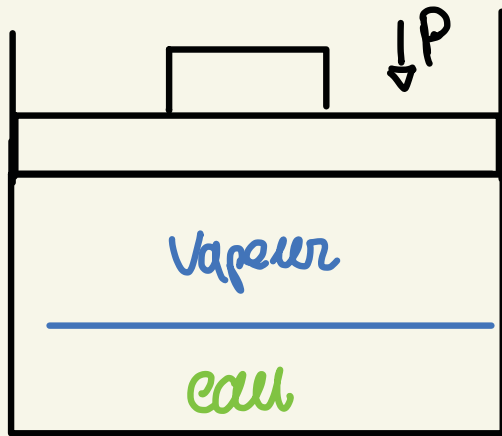
énergies libre de Gibbs spécifique (massiques)

L'énergie libre de Gibbs spécifique est la même pour les deux phases à l'équilibre.

On utilise  $g_L = \frac{\partial G_L}{\partial m_L}$  ,  $g_V = \frac{\partial G_V}{\partial m_V}$  pour indiquer

l'énergie libre de Gibbs spécifique :  $g = \frac{G}{m}$

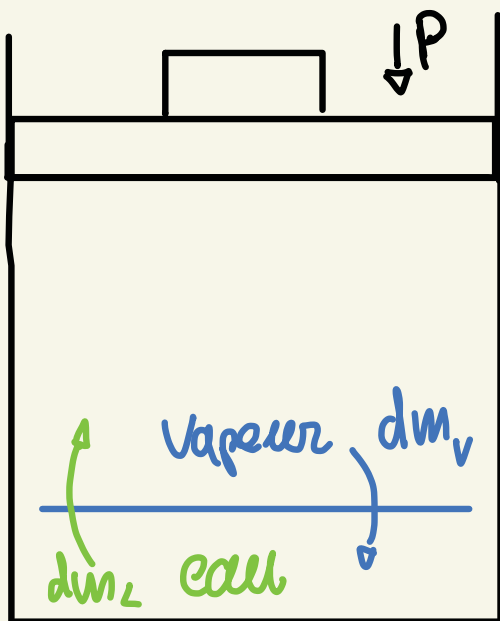
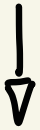
# Interface vapeur - liquide : l'eq. de Clausius-Clapeyron



$V \equiv$  vapeur

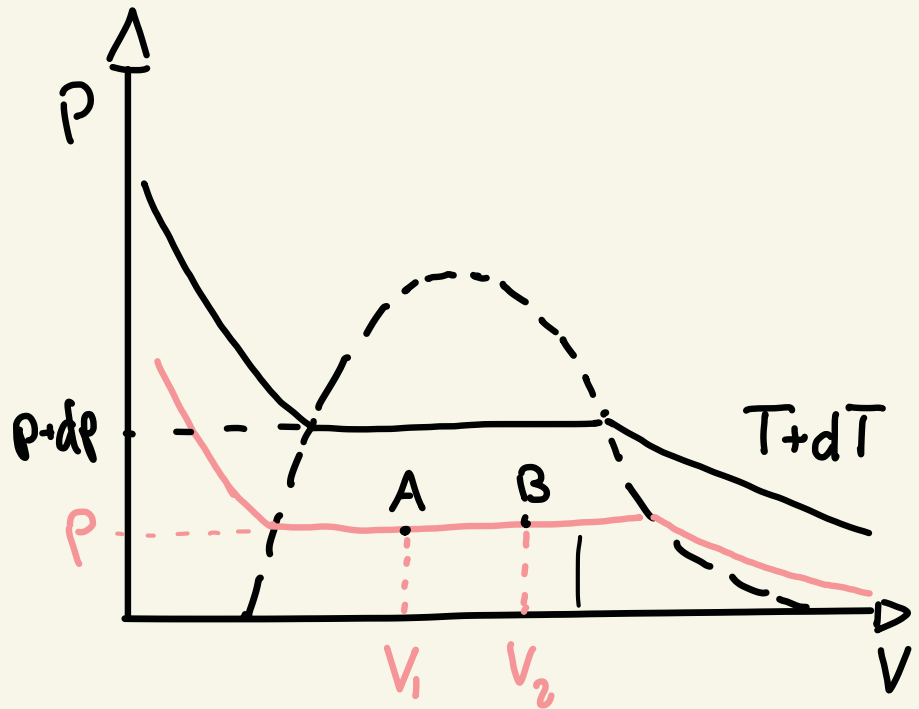
$L \equiv$  liquide

Etat A

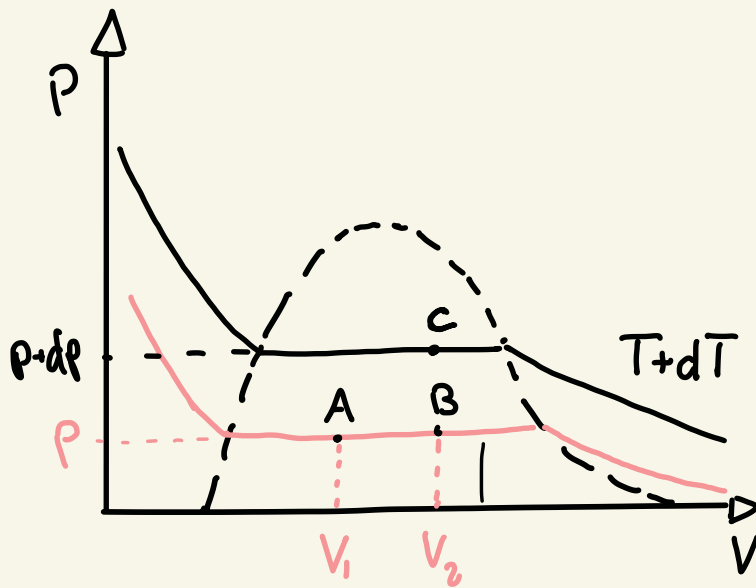


Etat B

Dans le système, deux phases coexistent et l'équilibre est trouvé en minimisant  $G$  puisque  $T$  et  $P$  sont const.



L'énergie libre de Gibbs spécifique est la même pour les deux phases à l'équilibre :  $g_L = g_V$



Dans l'état C ( $p+dp, T+dT$ ) les phases sont à l'équilibre mais l'énergie libre de Gibbs est changée puisque  $p$  et  $T$  ont changées  $\rightarrow p+dp, T+dT$

$$\cancel{g_L} + dg_L = \cancel{g_V} + dg_V$$

donc, en sachant que  $g_L = g_V$ , on obtient que

$$dg_L = dg_V.$$

volume spécifique massique

$$dG = Vdp - SdT : m \rightarrow dg = \nu dp - s dT$$

entropie spécifique massique

$$\nu_L dp_L - s_L dT_L = \nu_V dp_V - s_V dT_V$$

Mais à l'équilibre

$$\left. \begin{array}{l} p_L = p_V = p \\ T_L = T_V = T \end{array} \right\}$$

$$n_L dp - s_L dT = n_V dp - s_V dT \quad : dT$$

$$n_L \frac{dp}{dT} - s_L = n_V \frac{dp}{dT} - s_V \quad \text{ou}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_V - s_L}{n_V - n_L} = \frac{\Delta s}{n_V - n_L} \stackrel{T=\text{const}}{=} \frac{Q}{\Delta s = \frac{Q}{T_m} m T (v_L - v_V)}$$

Pour la transition de phase d'évaporation ( $l \rightarrow v$ ):

$Q = mL$  ou  $L$  est la chaleur latente d'évaporation  
et on obtient l'équation de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{m L}{m(n_V - n_L) T} = \frac{L}{(n_V - n_L) T}$$

Note 1:

$$n_V = \frac{V_V}{m} \gg n_L = \frac{V_L}{m} \quad (\text{volume spécifique}) \quad \text{donc} \quad \frac{dp}{dT} > 0$$

Note 2: L'équation est fondamentale pour les modèles numériques pour la météo.

Conséquences pour l'interface liquide-vapeur :  
estimation de la pression de vapeur saturante

volume spécifique  $\frac{dp}{dT} = \frac{mL}{(V_v - V_l)T}$  - chaleur latente de vaporisation

Comme  $\left(\frac{V_v}{m}\right) \gg \frac{V_l}{m}$ , et on peut considérer la vapeur comme un gaz parfait :  $V_v = \frac{nRT}{P}$ , on peut écrire :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{mL}{(V_v - V_l)T} = \frac{mL}{V_v(1 - \frac{V_l}{V_v})T} \approx \frac{mL}{V_v T} = \frac{mL}{\frac{nRT^2}{P}} = \frac{mL P^2}{nRT^2}$$

Def:  $\frac{m}{n} = M \rightarrow$  masse molaire

$$\frac{dp}{dT} = \frac{ML}{RT^2} P \rightarrow \frac{dp}{P} = \frac{ML}{R} \frac{dT}{T^2}$$

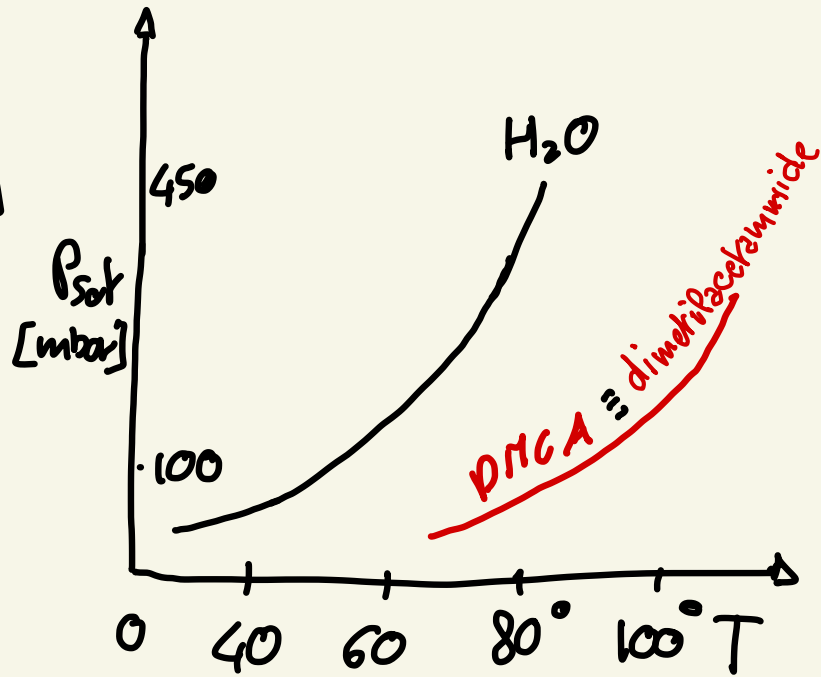
En intégrant :  $\ln \frac{P}{P_0} = \frac{ML}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$

$$P = P_0 e^{\frac{ML}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

Cette formule explique la variation de la pression saturante avec la température

H<sub>2</sub>O

| T (°C) | pression saturante [Pa] |
|--------|-------------------------|
| -50    | 4.0                     |
| 0      | $6.11 \times 10^2$      |
| 20     | $2.33 \times 10^3$      |
| 40     | $7.37 \times 10^3$      |
| 60     | $1.99 \times 10^4$      |
| 70     | $3.12 \times 10^4$      |
| 100    | $1.01 \times 10^5$      |



Cette loi explique aussi la variation du point d'ébullition avec la pression. En insérant les paramètres à  $p = 1 \text{ atm}$  on obtient :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} \approx 36 \frac{\text{mbar}}{\text{K}}$$

Donc :  $\Delta T \sim \frac{\Delta P}{36 \frac{\text{mbar}}{\text{K}}}$

Ex. Lausanne  $\left\{ \begin{array}{l} 1013 \text{ mbar} \\ T = 100^\circ\text{C} \end{array} \right.$

Mr. Blanc  $\left\{ \begin{array}{l} 554 \text{ mbar} \\ \Delta T = 13^\circ\text{C} \end{array} \right.$