

CHAPITRE 11

EQUILIBRE DE PHASE DIAGRAMME DU CORPS PUR

I-EQUATION DE CLAPEYRON

Un corps pur peut exister sous différents états : solide, liquide ou gaz. Le solide peut exister sous plusieurs formes allotropiques.

Chaque état est caractérisé par son potentiel chimique. Dans des conditions de T et P données la forme la plus stable est celle qui a le potentiel chimique le plus faible.

Soit un corps pur « A » en équilibre à T et P donnés entre deux phases :



L'équilibre est réalisé lorsque le potentiel chimique du corps pur dans les deux phases α et β est identique :

$$\mu_{\alpha}(P,T) = \mu_{\beta}(P,T)$$

Au cours d'une transformation élémentaire :

$$d\mu_{\alpha}(P,T) = d\mu_{\beta}(P,T)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial P}\right)_T dP$$

$$-S_{\alpha} dT + V_{\alpha} dP = -S_{\beta} dT + V_{\beta} dP$$

d'où:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\beta} - S_{\alpha}}{V_{\beta} - V_{\alpha}} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S}{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V}$$

d'autre part à l'équilibre :

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H - T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S = 0$$

D'où la relation de Clapeyron qui permet de tracer le diagramme $P = f(T)$ du corps pur :



$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H$ étant la chaleur latente molaire de changement d'état à la température T et sous la pression P constantes pendant le changement de phase. $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V$ est la variation de volume molaire associée à ce même changement d'état pris dans le sens *phase $\alpha \rightarrow$ phase β* .

II-DIAGRAMME DU CORPS PUR

II-1- Equilibre : phase solide - vapeur : $S \rightleftharpoons V$; $\Delta_{sub} H$

L'équilibre correspond à la sublimation du solide. La tension de vapeur du solide augmente lorsque la température augmente. La relation de Clapeyron s'écrit :

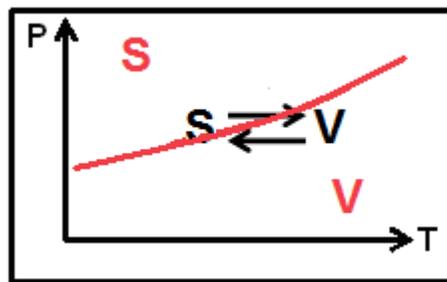
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H}{T \cdot \Delta_{sub} V} = \frac{\Delta_{sub} H}{T \cdot (V_v - V_s)}$$

La sublimation est endothermique, $\Delta_{sub} H > 0$; elle se fait avec augmentation du volume, $V_{(v)} \gg V_{(s)}$, ce qui donne une courbe croissante, $\frac{dP}{dT} > 0$.

En négligeant le volume molaire du solide devant celui de la vapeur, $V_s \ll V_v$; et en assimilant la vapeur à un gaz parfait, l'équation de Clapeyron s'écrit :



Généralement
 $\Delta_{sub} H$ est fonction
de la température.



II-2- Equilibre : phase liquide - vapeur : $\ell \rightleftharpoons V$; $\Delta_{vap} H$

L'équilibre correspond à l'ébullition du liquide. La tension de vapeur du liquide augmente lorsque la température augmente. La relation de

Clapeyron s'écrit :

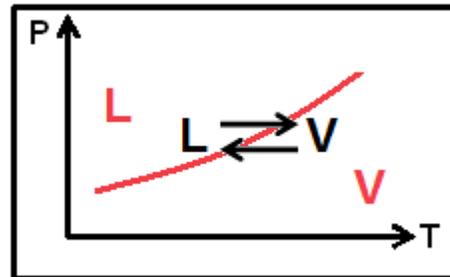
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T \cdot \Delta_{vap} V} = \frac{\Delta_{vap} H}{T \cdot (V_v - V_l)}$$

La vaporisation est endothermique, $\Delta_{\text{vap}}H > 0$; elle se fait avec augmentation du volume, $V_{(v)} \gg V_{(l)}$ donc $\Delta_{\text{vap}}V > 0$, ce qui donne une courbe croissante, $\frac{dP}{dT} > 0$.

En négligeant le volume molaire du liquide devant celui de la vapeur, $V_{(l)} \ll V_{(v)}$; et en assimilant la vapeur à un gaz parfait, l'équation de Clapeyron s'écrit :



Généralement $\Delta_{\text{vap}}H$ est fonction de la température.



II-3- Equilibre : phase solide - liquide : S \rightleftharpoons l ; $\Delta_{\text{fus}}H$

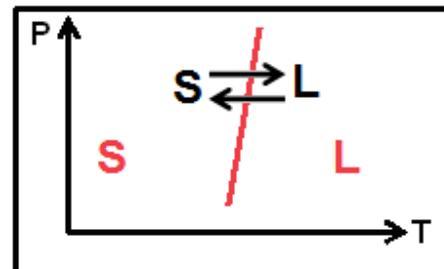
L'équilibre correspondant à la fusion du solide se fait avec dilatation ou contraction, mais elle est toujours endothermique, $\Delta_{\text{fus}}H > 0$.

● **Fusion avec dilatation** : $V_l > V_s$

La relation de Clapeyron s'écrit :



La pente de la courbe est positive.
Exemples : Fer, étain etc...



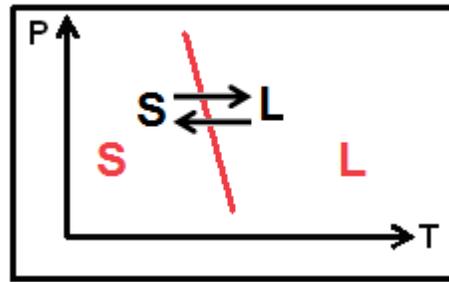
● **Fusion avec contraction** : $V_l < V_s$

La relation de Clapeyron s'écrit :



La pente de la courbe est négative.

Exemples : Bismuth, eau etc...



II-4- Caractéristiques du diagramme du corps pur

L'intersection des trois courbes $l \rightleftharpoons V$; $l \rightleftharpoons S$ et $S \rightleftharpoons V$ constitue le point triple, les trois phases sont en équilibre la variance est nulle ; tous les paramètres sont alors fixés, ce point est fixe pour le système.

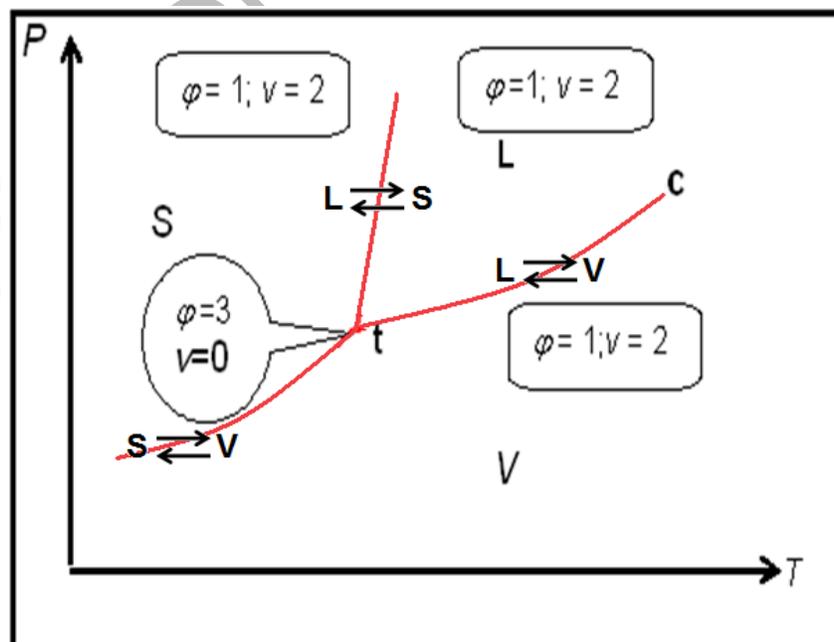
Exemple : eau : $T_t = 273,16 \text{ K}$, $P_t = 0,0063 \text{ bar}$.

Lorsque deux phases sont en équilibre, la variance $v=1$, si on fixe la température la pression est automatiquement fixée par la relation $P = f(T)$.

Si le système ne comporte qu'une seule phase, $v = 2$, T et P sont indépendantes.

Sur la courbe $l \rightleftharpoons V$, il y a une température critique (T_c) au delà de laquelle le liquide et la vapeur sont deux fluides non différenciables, c'est l'état supercritique.

Exemple : point critique de l'eau : $T_c = 647 \text{ K}$; $P_c = 230 \text{ bar}$.



II - ALLOTROPIE CRISTALLINE

L'allotropie cristalline ou le polymorphisme correspond à la possibilité pour un corps pur d'exister sous deux ou plusieurs formes solides.

Nous avons donc superposition partielle de deux courbes en fourche.

III-COURBE D'ECHAUFFEMENT ISOBARE

Nous allons suivre le comportement du corps pur lors de l'augmentation de la température au cours du temps.

Le point M_1 , de température T_0 et de pression P_0 , le système est solide. On commence le chauffage.

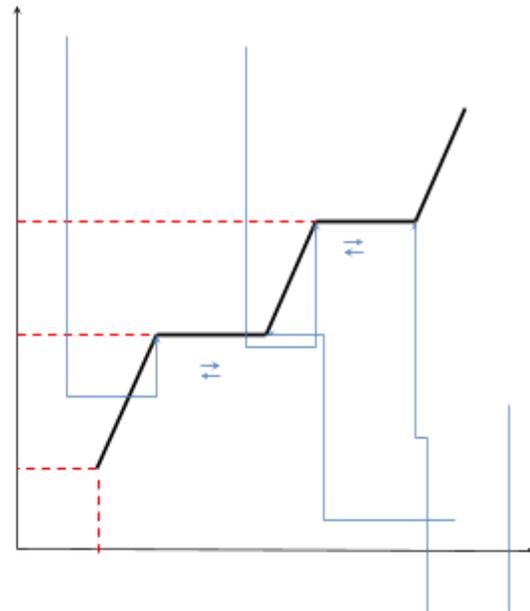
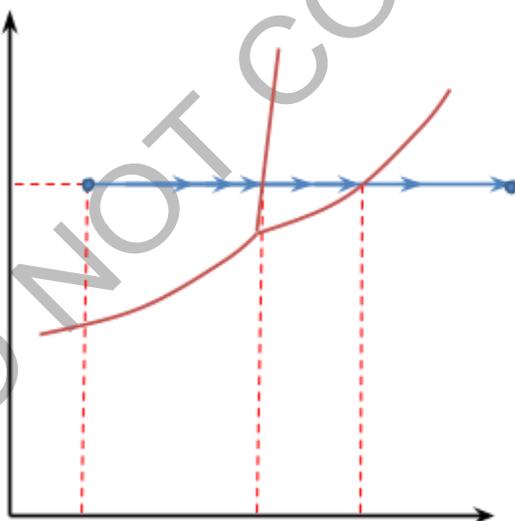
De T_0 à T_1 , le système est solide, la variance est égale à un.

A T_1 , les premières gouttes liquides apparaissent, le solide est en équilibre avec le liquide, la variance est nulle. Au cours du chauffage la température reste constante, le solide se transforme en liquide. Quand les derniers cristaux disparaissent la température augmente.

De T_1 à T_2 , le système est liquide, la variance est égale à un.

A T_2 , les premières bulles vapeurs apparaissent, le liquide est en équilibre avec la vapeur, la variance est nulle. Au cours du chauffage la température reste constante, le liquide se transforme en vapeur. Quand les dernières bulles vapeurs disparaissent la température augmente.

A température supérieure à T_2 , le système est vapeur, la variance est égale à un.



Application directe du cours**Application N°1**

La pression de vapeur saturante du germanium solide est donnée à deux températures:

| | | |
|--------|-----------------------|---------------------|
| T(K) | 800 | 1200 |
| P mmHg | $2,82 \cdot 10^{-15}$ | $4,9 \cdot 10^{-7}$ |

La pression de vapeur saturante du germanium liquide est donnée à deux températures:

| | | |
|--------|---------------------|----------------------|
| T(K) | 1300 | 1600 |
| P mmHg | $7,4 \cdot 10^{-6}$ | $2,95 \cdot 10^{-3}$ |

On supposera que les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.

1°) A partir de la formule de Clapeyron, déduire la formule de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H}{R \times T^2}$$

2°) Calculer les enthalpies molaires de sublimation, de vaporisation et de fusion du germanium.

3°) Déterminer les coordonnées du point triple du germanium.

4°) Quelles sont les variations d'entropie qui accompagnent la fusion et la vaporisation au point triple.

5°) Sachant que la densité du germanium solide vaut 5.32 et que celle du germanium liquide vaut 5.13. Déterminer le signe de la pente de la courbe de l'équilibre solide/liquide. Représenter schématiquement l'allure du diagramme d'état du germanium.

6°) Indexer le diagramme et donner la variance dans chaque domaine, sur chaque portion de courbe et du point triple.

7°) Quel est la température de vaporisation du germanium sous 760 mmHg.



$$1^\circ) \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \times \Delta V} = \frac{\Delta H}{T \cdot (V_v - V)} = \frac{\Delta H}{T \cdot V_v} = \frac{\Delta H}{R \times T^2} P$$

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H}{R \times T^2}$$

$$2^\circ) \text{ En intégrant : } d(\ln P) = \frac{\Delta_{vap} H}{R \times T^2} dT$$

$$\ln \frac{P}{P'} = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \text{ d'où: } \Delta_{vap} H = 344543 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{P}{P'} = \frac{\Delta_{sub} H}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \text{ d'où: } \Delta_{sub} H = 378384 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{fus} H = \Delta_{sub} H - \Delta_{vap} H = 33840 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$3^{\circ}) \quad \ln P_{liq} = - \frac{\Delta_{vap} H}{R} \frac{1}{T} + c_1$$

$$\ln 7.4 \cdot 10^{-6} = - \frac{344543}{8.314} \frac{1}{1300} + c_1 \text{ d'où } c_1 = 20.08$$

$$\ln P_{liq} = - \frac{41441,3}{T} + 20.08$$

$$\ln P_{sol} = - \frac{\Delta_{sub} H}{R} \frac{1}{T} + c_2$$

$$\ln 2.82 \cdot 10^{-15} = - \frac{378384}{8.314} \frac{1}{800} + c_2 \text{ d'où } c_2 = 23.38 \quad \ln P_{sol} = - \frac{45511.7}{T} + 23.38$$

Au point triple :

$$\ln P_{sol} = - \frac{45511.7}{T_{tr}} + 23.38 = \ln P_{liq} = - \frac{41441,3}{T_{tr}} + 20.08$$

$$T_{tr} = 1233.45 \text{ K}$$

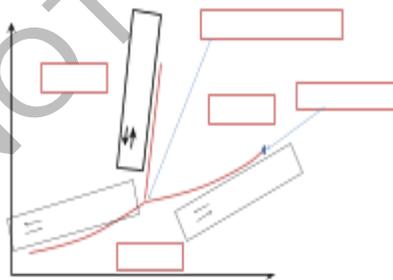
$$\ln P_{tr} = - \frac{45511.7}{T_{tr}} + 23.38 \text{ d'où: } P_{tr} = 1.35 \cdot 10^{-6} \text{ mmHg}$$

$$3^{\circ}) \quad \Delta_{vap} S = \frac{\Delta_{vap} H}{T_{tr}} = 279.33 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{fus} S = \frac{\Delta_{fus} H}{T_{tr}} = 27.44 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$4^{\circ}) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H}{T \cdot \Delta_{fus} V} = \frac{\Delta_{fus} H}{T \cdot (V_l - V_s)} = \frac{\Delta_{fus} H}{T \cdot \left(\frac{M}{\rho_l} - \frac{M}{\rho_s} \right)} > 0$$

5°)



$$6^{\circ}) \quad \ln 760 = - \frac{41441,3}{T} + 20.08 \text{ d'où: } T = 3081 \text{ K}$$



FIN

DO NOT COPY (SAMIR JARRAYA)