

2^è partie: Equilibres de phases

Chapitre 5 : Diagrammes de phases de corps purs

Chapitre 6 : Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-liquide et liquide-vapeur

Chapitre 7 : Diagrammes binaires d'équilibre isobare de phases solide-liquide

Cette partie est un prolongement de la partie thermodynamique traitée en première année. À travers le contenu et les capacités exigées, sont développées des compétences qui pourront être par la suite valorisées, consolidées ou réinvesties, l'étudiant doit :

- Différencier un système idéal d'un système réel et utiliser les relations thermodynamiques correspondantes à un système idéal.
- Etudier les diagrammes unaires et binaires.

Chapitre 5



Ce polycopié de cours annule et remplace les versions précédentes.

Diagrammes de phases de corps purs

(3 H de cours + 1 H de TD)

Chapitre 5 : Diagrammes de phase de corps purs

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Équilibre physique d'un corps pur sous deux phases : Relation de Clapeyron	➤ Établir la relation de Clapeyron : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*}{T \times (V_m^{\beta} - V_m^{\alpha})}$	❖ Se limiter au diagramme (p, T). ❖ La relation de Clapeyron sera démontrée en utilisant les potentiels chimiques.
2. Construction d'un diagramme unaire		
2.1. Approche théorique		
Courbe de vaporisation	➤ Définir la pression de vapeur saturante.	➤ Donner les approximations (gaz parfait, $\Delta_{\text{m}}H$ indépendante de la température...). et déduire la relation de Clausius-Clapeyron $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{cd} \rightarrow \text{vap}} H_m^*}{R \times T^2} \times p$
Courbe de sublimation	➤ Justifier le signe de la pente et établir les équations des courbes d'équilibre à partir de l'équation de Clapeyron	
Courbe de fusion	➤ Justifier le signe de la pente et établir l'équation de la courbe à partir de l'équation de Clapeyron	
2.2. Approche expérimentale		❖ L'approche expérimentale est limitée à l'exploitation des courbes d'analyses thermiques.
3. Allure d'un diagramme de phases d'un corps pur avec variétés cristallines		❖ Se limiter à présenter des exemples de diagrammes. ❖ Notion d'allotropie ne fera pas l'objet d'applications

Approche Doc. 4 : Fluides supercritiques³.

³ Cette approche peut être répertoriée en deux parties : 1-Intérêt et importance des fluides supercritiques dans une grande variété d'applications (système de délivrance de médicaments contrôlés, la prévention de la pollution et l'assainissement, les méthodes de pulvérisation de peintures et revêtements, bioséparation, etc.). 2-Importance de la variation de la solubilité en fonction de la pression, dans les processus fluide supercritique, lorsque le solvant est un fluide supercritique. Ceci permet la réalisation de nombreux procédés qui seraient autrement très difficile à réaliser.

I. Rappels

- 1. Les transformations de phases d'un corps pur**
- 2. Potentiel chimique d'un corps pur**
- 3. Evolution d'un système physico-chimique**
- 4. Variance d'un système physico-chimique - Règle des phases**

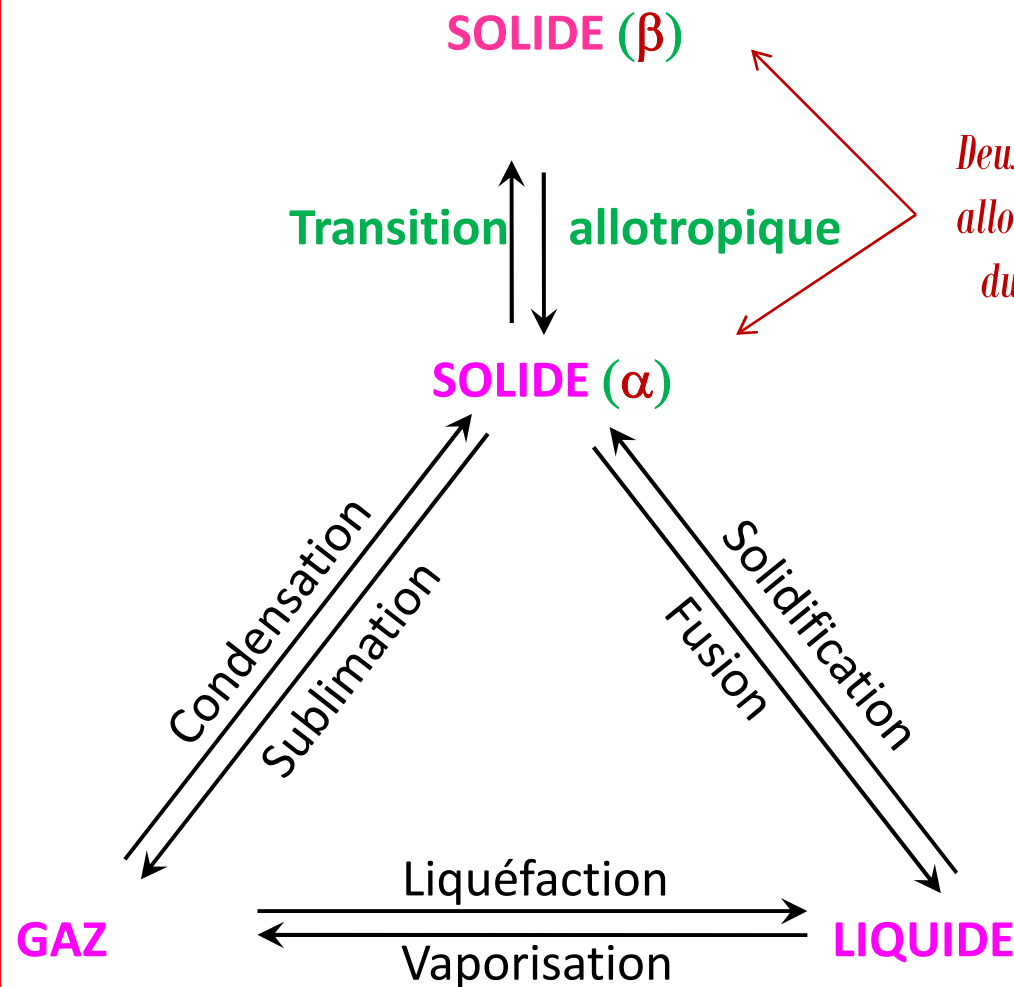
II. Equilibre physique d'un corps pur sous deux phases: Relation de Clapeyron

III. Construction d'un diagramme unaire

- 1. Courbe de fusion**
- 2. Courbes de vaporisation et de sublimation**
- 3. Allure du diagramme d'état simplifié d'un corps pur**

IV. Allure d'un diagramme de phases d'un corps pur avec variétés allotropiques

1. Les transformations de phases d'un corps pur



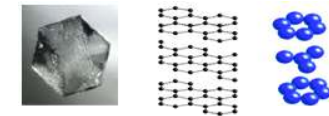
exemple

carbone

Diamant :



Graphite :



Remarque:

Le graphite est la variété allotropique stable du carbone dans les conditions standard à 298 K. Par chauffage et sous forte pression, le graphite se transforme en diamant. La transformation se fait vers 2000 K, sous 1500 bars. Elle fournit les diamants industriels.

2. Potentiel chimique d'un corps pur

* Le potentiel chimique d'un corps pur est défini comme étant **son enthalpie libre molaire**

$$\mu^*(T, p) = \frac{G}{n}$$

ou

$$\mu^* = G_m^* = H_m^* - T S_m^*$$

avec H_m^* : enthalpie molaire du corps pur
 S_m^* : entropie molaire du corps pur

* Pour une variation élémentaire, le potentiel chimique d'un corps pur peut s'écrire sous la forme : $d\mu^*(T, p) = dG_m^* = V_m^* dp - S_m^* dT$

* Potentiel chimique d'un gaz parfait pur:

$$\mu^*(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{p^*}{p^0}\right) \quad \text{Avec : } p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa (pression de référence)}$$

$$\frac{p^*}{p^0} = a = \Gamma : \text{activité chimique relative du gaz}$$

$\mu^0(T)$: Potentiel chimique standard

* Potentiel chimique d'un constituant condensé idéal:

$$\mu^*(T, p) = \mu^0(T) + \int_{p^0}^p V_m^*(T, p) dp$$

► Dans le cas d'une phase condensée le volume molaire V_m^* dépend peu de la température (phase peu dilatable) et pratiquement pas d'influence de la pression (phase incompressible):

$$\mu^*(T, p) = \mu^0(T) + V_m^*(p - p^0)$$

← Terme négligeable pour les phases condensées

(exemple : dans les CNTP, le volume d'une mole de $H_2O_{\text{liquide}} = 18 \text{ mL} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ L}$,
le volume d'une mole de $H_2O_{\text{gazeux}} = 24 \text{ L}$)

3. Evolution d'un corps pur

a. Facteurs d'équilibre

Ce sont les facteurs dont la variation entraîne l'évolution du système.

L'état d'un corps pur est défini par les paramètres du milieu (facteurs physiques d'équilibre): **T et p.**

b. Transfert de phases

Considérons **un corps pur** A réparti entre deux phases (1) et (2) à température et pression constantes: $A_{(1)} = A_{(2)}$

Pour une évolution infinitésimale, dG s'écrit sous la forme:

$$dG = \mu_A^{*1} dn_A^1 + \mu_A^{*2} dn_A^2$$

Dans le cas d'un système fermé, $dn_A^2 = -dn_A^1 = dn$

donc $dG = (\mu_A^{*2} - \mu_A^{*1}) dn$

Deux cas peuvent se présenter :

* **le système est en équilibre**

$$dG = 0 \quad \text{donc} \quad \mu_A^{*2} = \mu_A^{*1}$$

* **le système n'est pas en équilibre**

Évolution spontanée : $dG < 0$

si $\mu_A^{*2} > \mu_A^{*1}$ donc $dn < 0$ et $dn_A^2 < 0$ alors n_A^2 décroît ceci montre que le système évolue de l'état (2) vers l'état (1).

si $\mu_A^{*2} < \mu_A^{*1}$ donc $dn > 0$ et $dn_A^2 > 0$ alors n_A^2 croît ceci montre que le système évolue de l'état (1) vers l'état (2).

Conclusion

- * A l'équilibre: $\mu_A^{*2} = \mu_A^{*1}$
- * Hors équilibre: le système évolue spontanément dans le sens où se forme la phase du plus faible potentiel chimique (c'est la phase thermodynamiquement la plus stable)

4. Variance d'un système physico-chimique - Règle des phases

a. Définition de la variance ,F

La variance, F, d'un système physico-chimique, est le nombre de paramètres intensifs indépendants (T, p, x_i ,...) qui peuvent être fixés arbitrairement par l'expérimentateur pour que l'état du système soit complètement défini à l'équilibre

La variance peut être calculée en utilisant la règle des phases.

b. Règle des phases

$$F = C + 2 - \varphi - k - r$$

avec **C** : le nombre de constituant(s) chimique(s) du système étudié

k : nombre d'équation(s) chimique(s) indépendante(s) (**nombre de relations imposées par loi d'action de masse, peut être noté encore $r_{(LAM)}$**)

r : nombre de relation(s) imposée(s) (entre paramètres intensifs) par l'expérimentateur

2 : le nombre des paramètres d'état T et p

φ : le nombre de phase(s)

c. Expression de la variance d'un corps pur en fonction du nombre de phases φ

$$F = C + 2 - \varphi - k - r$$

$$C = 1 \quad r = 0 \quad k = 0 \text{ (aucune réaction chimique)}$$

$$F = 1 - 0 - 0 + 2 - \varphi = 3 - \varphi \quad \text{d'où } F = 3 - \varphi \geq 0$$

II. Equilibre physique d'un corps pur sous deux phases: Relation de Clapeyron

Considérons l'équilibre d'une mole d'un corps pur A entre deux phases (1) et (2):

$$A_{(1)} = A_{(2)} \quad \text{à } T \text{ et } p$$

A l'équilibre $\mu^*_1(T, p) = \mu^*_2(T, p) \quad \text{or} \quad \mu^* = H^*_m - T S^*_m$

Il vient que $(H^*_m - T S^*_m)_1 = (H^*_m - T S^*_m)_2$

donc $H^*_{m,2} - H^*_{m,1} = T (S^*_{m,2} - S^*_{m,1})$

d'où $\Delta_{1 \rightarrow 2} S^*_m = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H^*_m}{T}$

Pour une variation élémentaire de (T, p) à $(T+dT, p+dp)$ tout en maintenant l'équilibre, On aura:

$$d\mu^*_1 = d\mu^*_2 \quad \text{Or} \quad d\mu^* = V^*_m dp - S^*_m dT$$

donc $V^*_{m,1} dp - S^*_{m,1} dT = V^*_{m,2} dp - S^*_{m,2} dT$

$$\text{d'où: } \frac{dp}{dT} = \frac{S^*_{m,2} - S^*_{m,1}}{V^*_{m,2} - V^*_{m,1}} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} S^*_m}{\Delta V^*_{m,1 \rightarrow 2}}$$

donc $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H^*_m}{T \Delta V^*_{m,1 \rightarrow 2}}$

Relation de Clapeyron



Émile Clapeyron

La relation de Clapeyron permet de prévoir la variation de T en fonction de p et inversement d'un système physico-chimique donné.

III. Construction d'un diagramme unaire

1. Courbe de fusion

Considérons l'équilibre suivant:

$$A_{(s)} = A_{(l)} \text{ à } T \text{ et } p$$

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{T \Delta V_{m, \text{fus}}^*}$$

avec :

➤ Enthalpie molaire de fusion : $\Delta_{\text{fus}} H_m^* > 0$

➤ *Signe de la variation du volume molaire lors de la fusion $\Delta V_{m, \text{fus}}^*$:*
deux cas possible

$$^* \Delta V_{m, \text{fus}}^* = V_{m, l}^* - V_{m, s}^* > 0 \Rightarrow V_{m, l}^* > V_{m, s}^* \Rightarrow \rho_l < \rho_s$$

(ρ : masse volumique, $\rho = M/V_m$)

$$^* \Delta V_{m, \text{fus}}^* = V_{m, l}^* - V_{m, s}^* < 0 \Rightarrow V_{m, l}^* < V_{m, s}^* \Rightarrow \rho_l > \rho_s$$

III. Construction d'un diagramme unaire

➤ $\Delta V_{m,fus}^* = V_{m,l}^* - V_{m,s}^*$ est très faible $\Rightarrow$ Il en résulte que **la pente de la courbe de fusion à T:**

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{fus} = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{T \Delta V_{m,fus}^*} \quad \text{est très grande}$$

$\Rightarrow$ **la branche d'équilibre de fusion-solidification est donc un segment de droite pratiquement verticale dont la pente peut être positive ou négative.**



Vérification:

♦ Considérons deux états d'équilibre dont un état de référence connu, caractérisés par les couples de paramètres: **état 1** de référence (p^{ref} , T^{ref}); **état 2** quelconque (p , T). Intégrons la relation de Clapeyron entre ces deux états d'équilibre:

♦ On suppose que $\Delta_{fus} H_m^*$ et $\Delta V_{m,fus}^*$ sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.

$$\int_{p_{Ref}}^p dp = \int_{T_{Ref}}^T \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{\Delta V_{m,fus}^*} \frac{dT}{T} \quad \Rightarrow \quad \int_{p_{Ref}}^p dp = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{\Delta V_{m,fus}^*} \int_{T_{Ref}}^T \frac{dT}{T}$$

III. Construction d'un diagramme unaire

$$\text{donc } p - p^{\text{Ref}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{\Delta V_{m, \text{fus}}^*} \ln \left(\frac{T}{T^{\text{Ref}}} \right) \Rightarrow p = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{\Delta V_{m, \text{fus}}^*} \ln \left(\frac{T}{T^{\text{Ref}}} \right) + p^{\text{Ref}}$$

$$\text{d'où } T = T^{\text{Ref}} \exp \left(\frac{\Delta V_{m, \text{fus}}^*}{\Delta_{\text{fus}} H_m^*} (p - p^{\text{Ref}}) \right) \quad \Delta_{\text{fus}} H_m^* > 0 \quad \exp(x) \approx 1+x \text{ si } x \rightarrow 0$$

↑_Très faibles
aux basses pressions

$$\begin{aligned} \text{Il vient que } T &= T^{\text{Ref}} \left(1 + \frac{\Delta V_{m, \text{fus}}^*}{\Delta_{\text{fus}} H_m^*} (p - p^{\text{Ref}}) \right) \\ \Rightarrow p &= p^{\text{Ref}} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{\Delta V_{m, \text{fus}}^*} \left(\frac{T}{T^{\text{Ref}}} - 1 \right) \end{aligned}$$

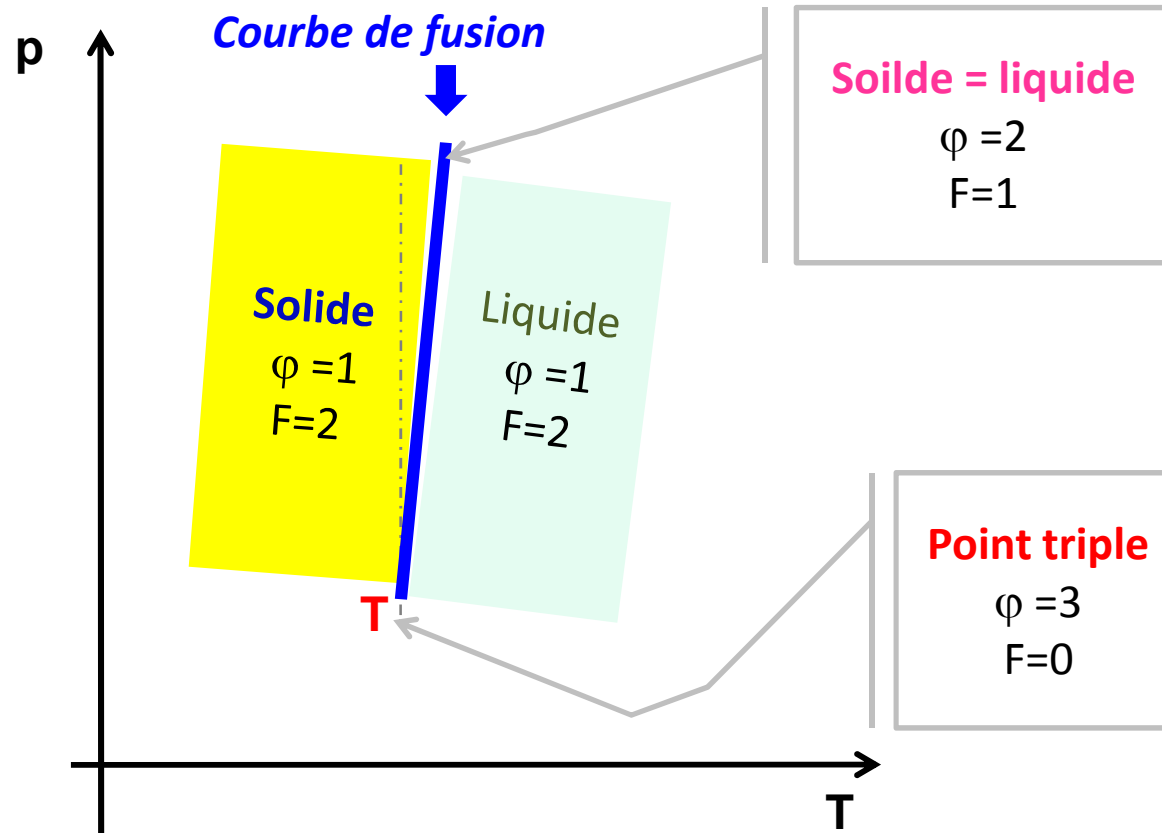
La courbe d'équilibre de fusion – solidification $p(T)$ est presque linéaire et pratiquement verticale aux basses pressions, à cause de la faible valeur de la variation de volume constatée pour les phases condensées, de pente:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{fus}} \approx \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{T^{\text{Ref}} \Delta V_{m, \text{fus}}^*}$$

Remarque: ce résultat demeure valable dans le cas plus général d'un changement d'état entre deux phases condensées (solide-solide, solide-liquide et liquide-liquide)

III. Construction d'un diagramme unaire

Courbe de fusion (ou de solidification): cas de $\Delta V_{m, fus}^* > 0$



La courbe de fusion (ou de solidification) possède une limite inférieure appelée point triple, **T**

Au point T, il y a équilibre de trois phases:

$$s = l = g$$

$$\Delta_{fus} H_m^* = \Delta_{sub} H_m^* - \Delta_{vap} H_m^*$$

III. Construction d'un diagramme unaire

Température et pression de diverses substances au point triple

Substance	Formule	T_{pt} , K	P_{pt} , kPa
Acétylène	C_2H_2	192,4	120
Ammoniac	NH_3	195,40	6,076
Argon	A	83,81	68,9
Azote	N_2	63,18	12,6
Carbone (graphite)	C	3 900	10 100
Chlorure d'hydrogène	HCl	158,96	13,9
Deutérium	D_2	18,63	17,1
Dioxyde de carbone	CO_2	216,55	517
Dioxyde de soufre	SO_2	197,69	1,67
Eau	H_2O	273,16	0,61
Éthane	C_2H_6	89,89	8×10^{-4}
Éthylène	C_2H_4	104,0	0,12
Hélium 4 (λ point)	He	2,19	5,1
Hexafluorure d'uranium	UF_6	337,17	151,7
Hydrogène	H_2	13,84	7,04
Mercure	Hg	234,2	$1,65 \times 10^{-7}$
Méthane	CH_4	90,68	11,7
Monoxyde de carbone	CO	68,10	15,37
Néon	Ne	24,57	43,2
Oxyde nitreux	N_2O	182,34	87,85
Oxyde nitrique	NO	109,50	21,92
Oxygène	O_2	54,36	0,152
Palladium	Pd	1 825	$3,5 \times 10^{-3}$
Platine	Pt	2 045	$2,0 \times 10^{-4}$
Titane	Ti	1 941	$5,3 \times 10^{-3}$
Xénon	Xe	161,3	81,5
Zinc	Zn	692,65	0,065

La pression au point triple peut être supérieure ou inférieure à la pression standard

III. Construction d'un diagramme unaire

Application ① (Extrait du concours MP 2004, modifié)

L'analyse du diagramme température-pression (T, p) du bismuth montre une diminution de la température de **fusion** de $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ pour une augmentation de pression de 1 atm .

1/ Quel est le signe de $\Delta V_{m, \text{fus}}^*$ pour le bismuth ?

2/ Calculer la variation du volume de fusion $\Delta V_{m, \text{fus}}^*$ (en L mol^{-1}) au cours de la fusion du bismuth.

3/ On admettra que cette variation est indépendante de la pression. En déduire la température de fusion du bismuth sous la pression de 100 atm .

Données :

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T_{\text{fus}}^{\circ}(\text{Bi}) = 271 \text{ }^{\circ}\text{C} ; \Delta_{\text{fus}} H^{\circ}(\text{Bi}) = 11,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Corrigé:

$$1/ \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{T \Delta V_{m, \text{fus}}^*}$$

La branche d'équilibre de fusion est un segment de droite pratiquement vertical sur l'intervalle de température ΔT , on peut donc écrire:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{fus}} \approx \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_{\text{fus}} = - \frac{1}{3,5 \cdot 10^{-3}} \text{ atm K}^{-1} < 0$$

comme $\Delta_{\text{fus}} H_m^* > 0$ Il vient que $\Delta V_{m, \text{fus}}^* = V_{m, l}^* - V_{m, s}^* < 0$

III. Construction d'un diagramme unaire

2/ Au point de fusion standard: $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{(T_{\text{fus}}^0, p^0)} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^{*0}}{T_{\text{fus}}^0 \Delta V_{m, \text{fus}}^*}$

$$\Rightarrow \Delta V_{m, \text{fus}}^* = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^{*0}}{T_{\text{fus}}^0} \frac{dT}{dp}$$

$$\Delta V_{m, \text{fus}}^* = - \frac{11300}{544} \frac{3,5 \cdot 10^{-3}}{1} \frac{0,082}{8,314} = -0,717 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$$

3/ $\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\text{fus}} = \frac{T \Delta V_{m, \text{fus}}^*}{\Delta_{\text{fus}} H_m^*} = - \frac{T \times 0,717 \cdot 10^{-3} \times 8,314}{11300 \times 0,082} = -6,43 \cdot 10^{-6} \text{ T}$

$$\int_{T_{\text{fus}}^0}^{T_{\text{fus}}^{100}} \frac{dT}{T} = -6,43 \cdot 10^{-6} \int_{p_1}^{p_{100}} dp$$

$$\ln T_{\text{fus}}^{100} - \ln T_{\text{fus}}^0 = -6,43 \cdot 10^{-6} (p_{100} - p_1)$$

$$T_{\text{fus}}^{100} = T_{\text{fus}}^0 \exp(-6,43 \cdot 10^{-6} (p_{100} - p_1))$$

AN: $T_{\text{fus}}^{100} = 543,65 \text{ K}$

III. Construction d'un diagramme unaire

2. Courbes de vaporisation et de sublimation

Considérons une mole d'un corps pur A en équilibre entre une phase condensée(solide ou liquide) et sa vapeur, deux cas possible :

$$\begin{aligned} A_{(l)} &= A_{(g)} & \Delta_{\text{vap}} H_m^* > 0 \\ A_{(s)} &= A_{(g)} & \Delta_{\text{sub}} H_m^* > 0 \end{aligned} \quad \text{Relation de Clapeyron : } \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} = \frac{\Delta_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} H_m^*}{T \Delta V_{m, \text{cd} \rightarrow \text{g}}^*}$$

Pour intégrer la relation de Clapeyron, on doit utiliser **les hypothèses** suivantes:

1^{ère} hypothèse: On néglige le volume molaire de la phase condensée devant celui de la phase gazeuse:

$$\Delta V_{m, \text{cd} \rightarrow \text{g}}^* = V_{m, \text{g}}^* - V_{m, \text{cd}}^* \cong V_{m, \text{g}}^*$$

2^e hypothèse on assimile la vapeur à un gaz parfait : $V_{m, \text{g}}^* = \frac{RT}{p}$ donc $\Delta V_{m, \text{cd} \rightarrow \text{g}}^* = \frac{RT}{p}$

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} = \frac{\Delta_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} H_m^*}{T \Delta V_{m, \text{cd} \rightarrow \text{g}}^*} \Leftrightarrow \boxed{\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} = \frac{\Delta_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} H_m^*}{R T^2} p} \quad \text{relation de Clausius-Clapeyron}$$

$$\text{d'où } \left(\frac{dp}{p} \right)_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} = \frac{\Delta_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} H_m^*}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \text{soit } \left(\frac{d(\ln p)}{dT} \right)_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} = \frac{\Delta_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} H_m^*}{R T^2}$$

Considérons deux états d'équilibre: état 1 de référence (p^{ref} , T^{ref}) connu; état 2 quelconque (p , T). Intégrons la relation de Clapeyron entre ces deux états d'équilibre:

$$\int_{p^{\text{ref}}}^p \frac{dp}{p} = \int_{T^{\text{ref}}}^T \frac{\Delta_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} H_m^*}{R} \frac{dT}{T^2}$$

III. Construction d'un diagramme unaire

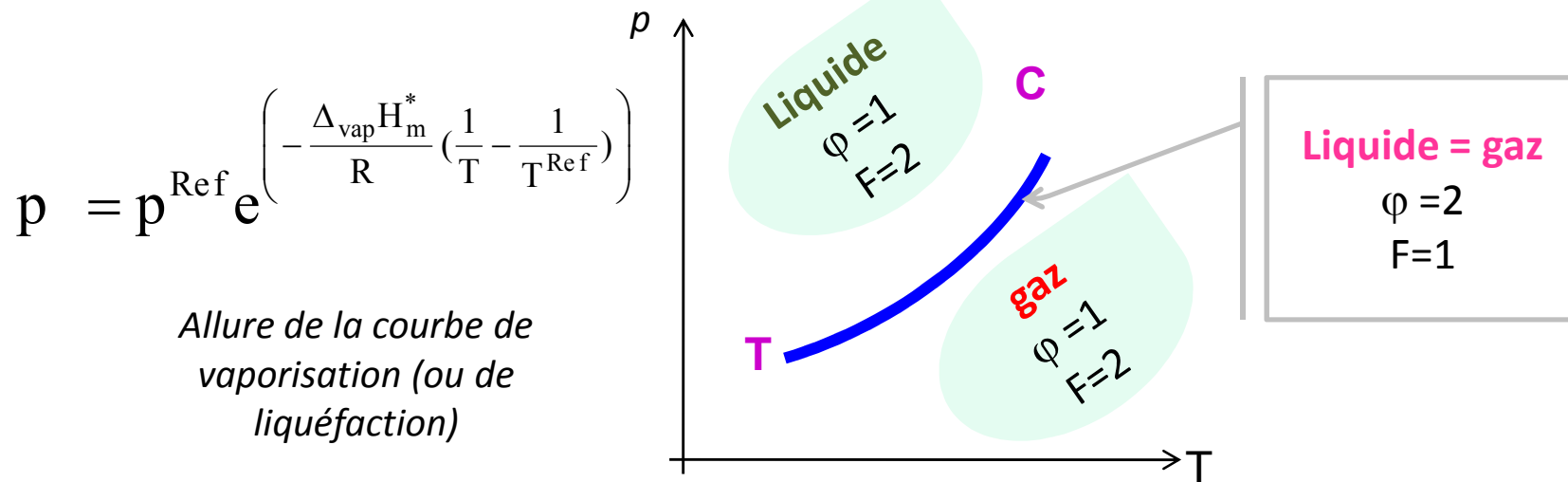
3^e hypothèse: on suppose que $\Delta_{\text{vap}}H_m^*$ et $\Delta_{\text{sub}}H_m^*$ sont indépendantes de la température dans le domaine de T considéré

$$\int_{p_{\text{Ref}}}^p \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} H_m^*}{R} \int_{T_{\text{Ref}}}^T \frac{dT}{T^2} \quad \rightarrow \quad \ln\left(\frac{p}{p_{\text{Ref}}}\right) = -\frac{\Delta_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{Ref}}}\right)$$

$$\rightarrow \ln(p) = -\frac{\Delta_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} H_m^*}{R T} + \text{cte} \quad \text{Il vient que:}$$

$$\log_{10}(p) = -\frac{\Delta_{\text{cd} \rightarrow \text{g}} H_m^*}{2,3 R T} + \text{cte}' = A + \frac{B}{T}$$

Courbe de **vaporisation** (ou de **liquéfaction**)



La **courbe de vaporisation** (courbe de variation de la pression de vapeur saturante du liquide) possède deux limites :

La limite inférieure est **le point triple T**, la limite supérieure **le point critique C**.

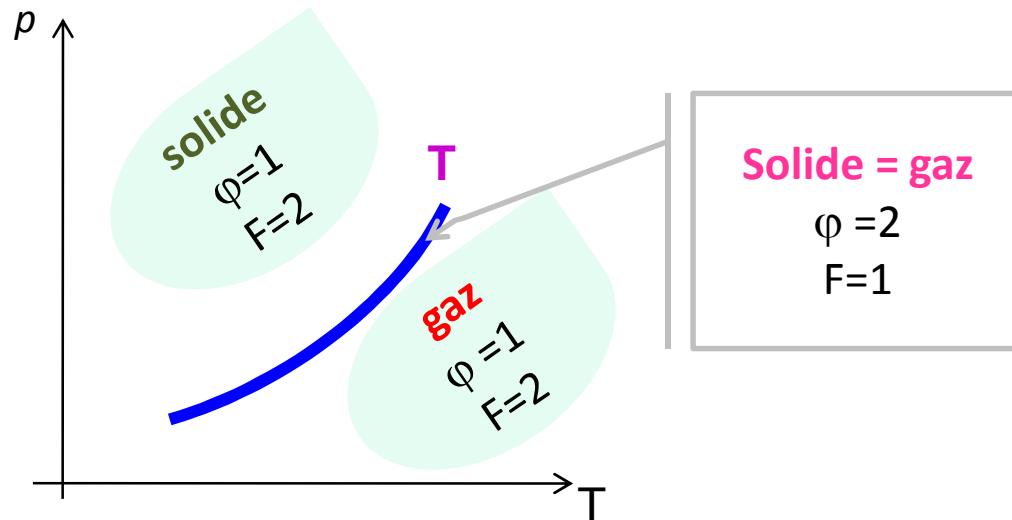
• Point critique: c'est le point de la courbe de vaporisation au delà duquel on ne peut plus faire la différence entre l'état liquide et l'état gazeux on parle donc d'un fluide supercritique. **$\phi = 2 \Rightarrow F = 1$**

III. Construction d'un diagramme unaire

Courbe de sublimation (ou de condensation) ►

$$p = p^{\text{Ref}} e^{\left(-\frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\text{Ref}}} \right) \right)}$$

Allure de la courbe de sublimation (ou de condensation)



La **courbe de sublimation** (courbe de variation de la pression de vapeur saturante du solide) possède une limite supérieure : **le point triple T**

Remarque: La connaissance de la pression du point triple d'un corps pur suffit pour prévoir s'il se sublime ou non sous la pression atmosphérique ($p=1\text{atm}=p^0$)

Définition: La **pression de vapeur saturante** d'une substance (ou tension de vapeur) est la pression à laquelle la phase gazeuse de cette substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide. Sa valeur dépend essentiellement de la température.

III. Construction d'un diagramme unaire

3. Allure du diagramme d'état simplifié d'un corps pur

En utilisant la relation de Clapeyron: $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m^*}{T \Delta V_{m, 1 \rightarrow 2}}$, on peut:

① Établir L'équation de la courbe de fusion:
$$p = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{\Delta V_{m, \text{fus}}} \ln \left(\frac{T}{T^{\text{Ref}}} \right) + p^{\text{Ref}}$$

La courbe d'équilibre de fusion – solidification est presque linéaire aux basses pressions et pratiquement verticale à cause de la faible valeur de la variation de volume constatée pour les phases condensées. Le signe de la pente dépend de celui de ΔV_{fus} :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fus}} \approx \left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{T^{\text{Ref}} \Delta V_{m, \text{fus}}}$$

② Établir Les équations des courbes de vaporisation et de sublimation:

$$p = p^{\text{Ref}} e^{\left(-\frac{\Delta H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\text{Ref}}} \right) \right)}$$

III. Construction d'un diagramme unaire

③ Comparer les pentes des courbes de sublimation, de vaporisation et de fusion au point triple:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m^*}{T \Delta V_m^*} \Rightarrow \Delta H_m^* = T \Delta V_m^* \left(\frac{dp}{dT} \right)$$

Au point triple: $\Delta_{\text{fus}} H_m^* = \Delta_{\text{sub}} H_m^* - \Delta_{\text{vap}} H_m^*$

Comme $\Delta_{\text{fus}} H_m^* > 0$, on en déduit que:

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^* > \Delta_{\text{vap}} H_m^* \quad \text{soit} \quad T (V_{m,g}^* - V_{m,s}^*) \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sub}} > T (V_{m,g}^* - V_{m,l}^*) \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{vap}}$$

Or $V_{m,g}^* \gg V_{m,s}^*$ et $V_{m,g}^* \gg V_{m,l}^*$

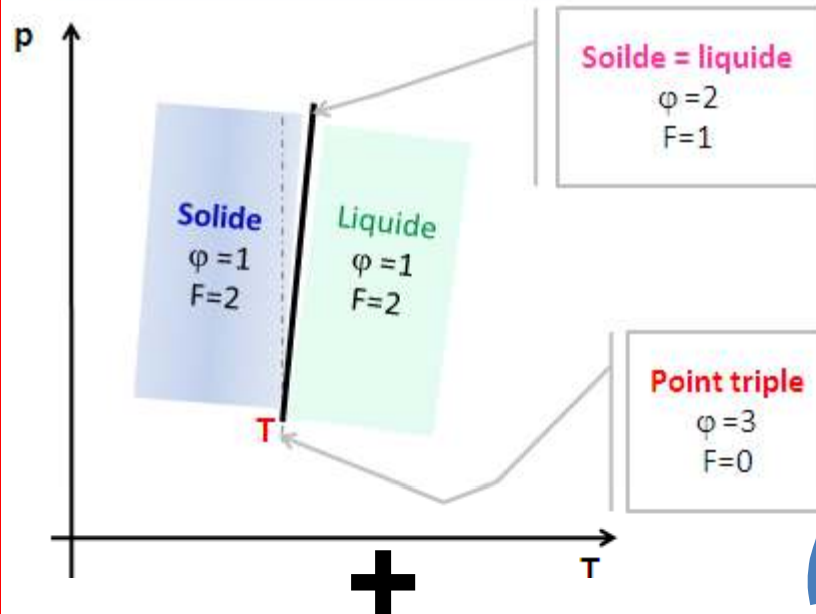
Il vient que: $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sub}} > \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{vap}}$ Au point triple la pente de la courbe de sublimation est supérieure à celle pour la vaporisation.

Conclusion: Au point triple les pentes des courbes d'équilibres de phases vérifient:

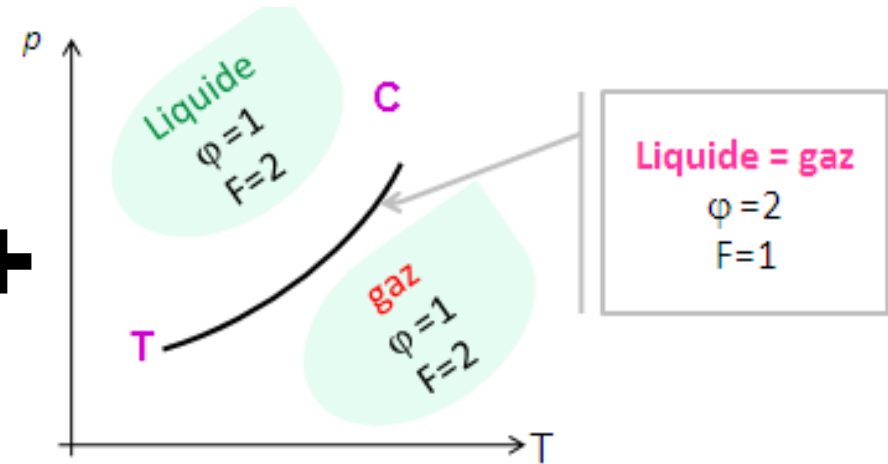
$$\left| \frac{dp}{dT} \right|_{\text{fus}} > \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sub}} > \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{vap}} > 0$$

III. Construction d'un diagramme unaire

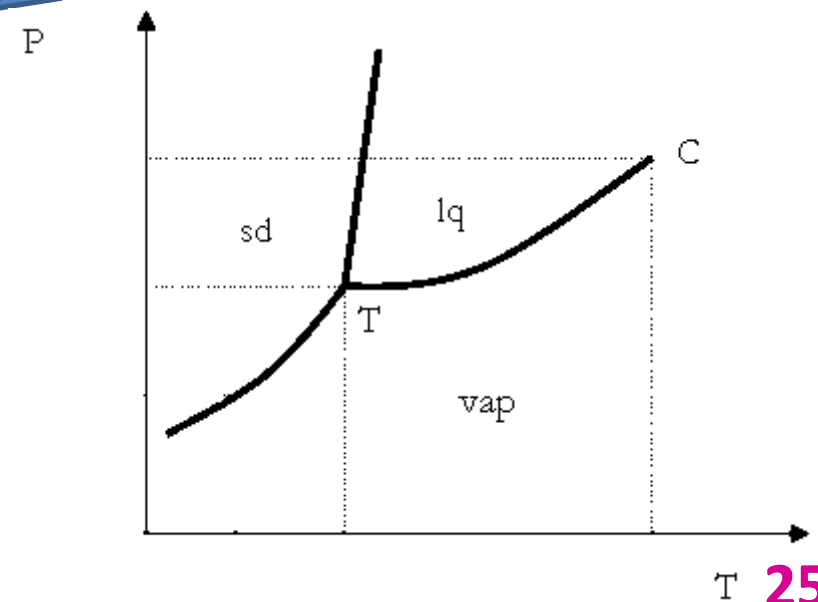
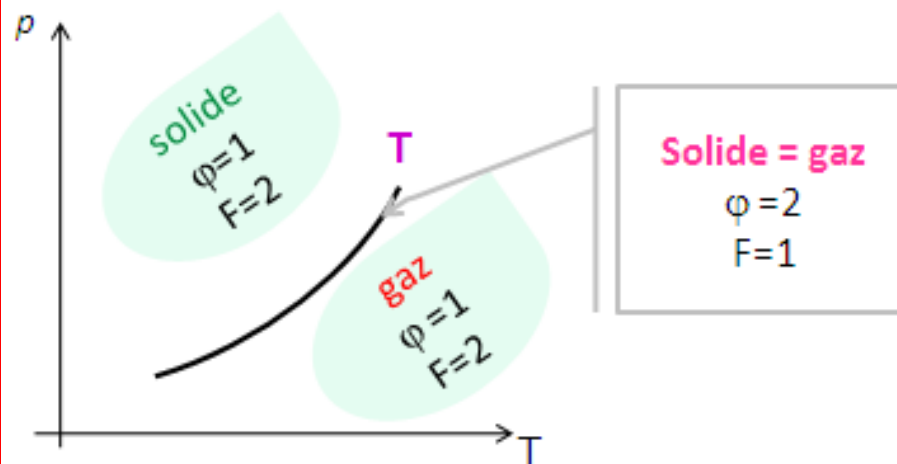
Courbe de fusion (ou de solidification): cas de $\Delta V_{fus} > 0$



Courbe de vaporisation (ou de liquéfaction)

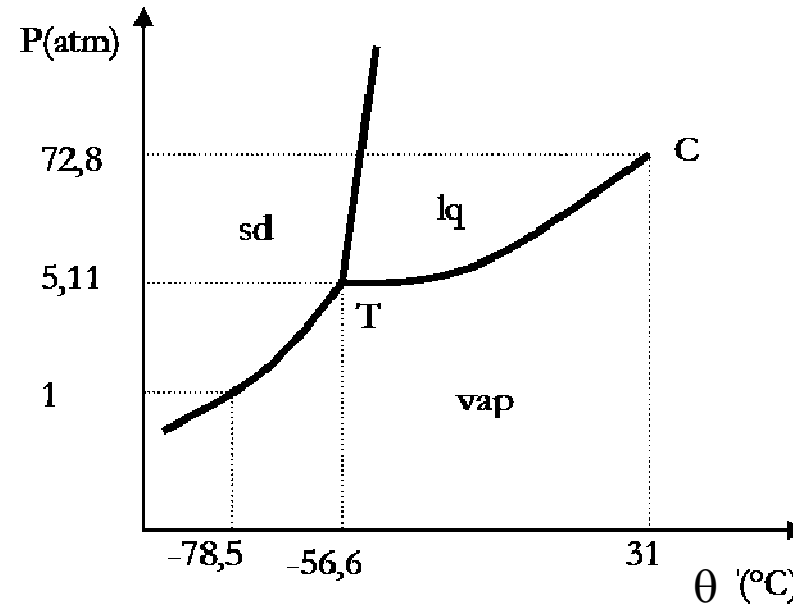


Courbe de sublimation (ou de solidification)



III. Construction d'un diagramme unaire

Exemple: diagramme d'état du dioxyde de carbone



Allure du diagramme d'état de CO₂

À pression atmosphérique, CO₂ se sublime à -78,5 °C, mais ne fond pas. La phase liquide ne peut exister qu'à une pression minimale de 5,11 atm, et dans un intervalle de température allant de -56,6 °C (point triple) à 31 °C au maximum à 72,8 atm (point critique).

III. Construction d'un diagramme unaire

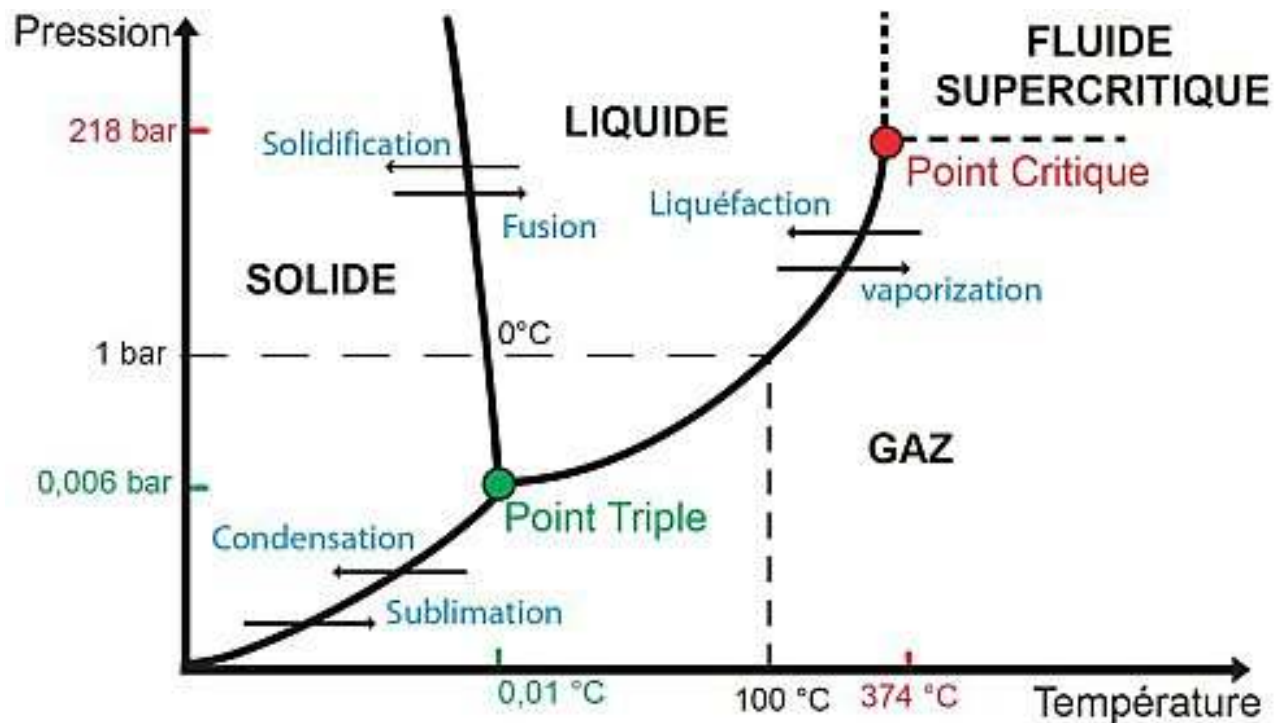
Cas particuliers:

Dans le cas de l'eau, le bismuth, l'étain, le Titane, le germanium, l'antimoine...,

$\Delta V_{m, \text{fus}}^* = V_{m, l}^* - V_{m, s}^* < 0$ donc la pente de la courbe de fusion (ou de solidification) : $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fus}} < 0$

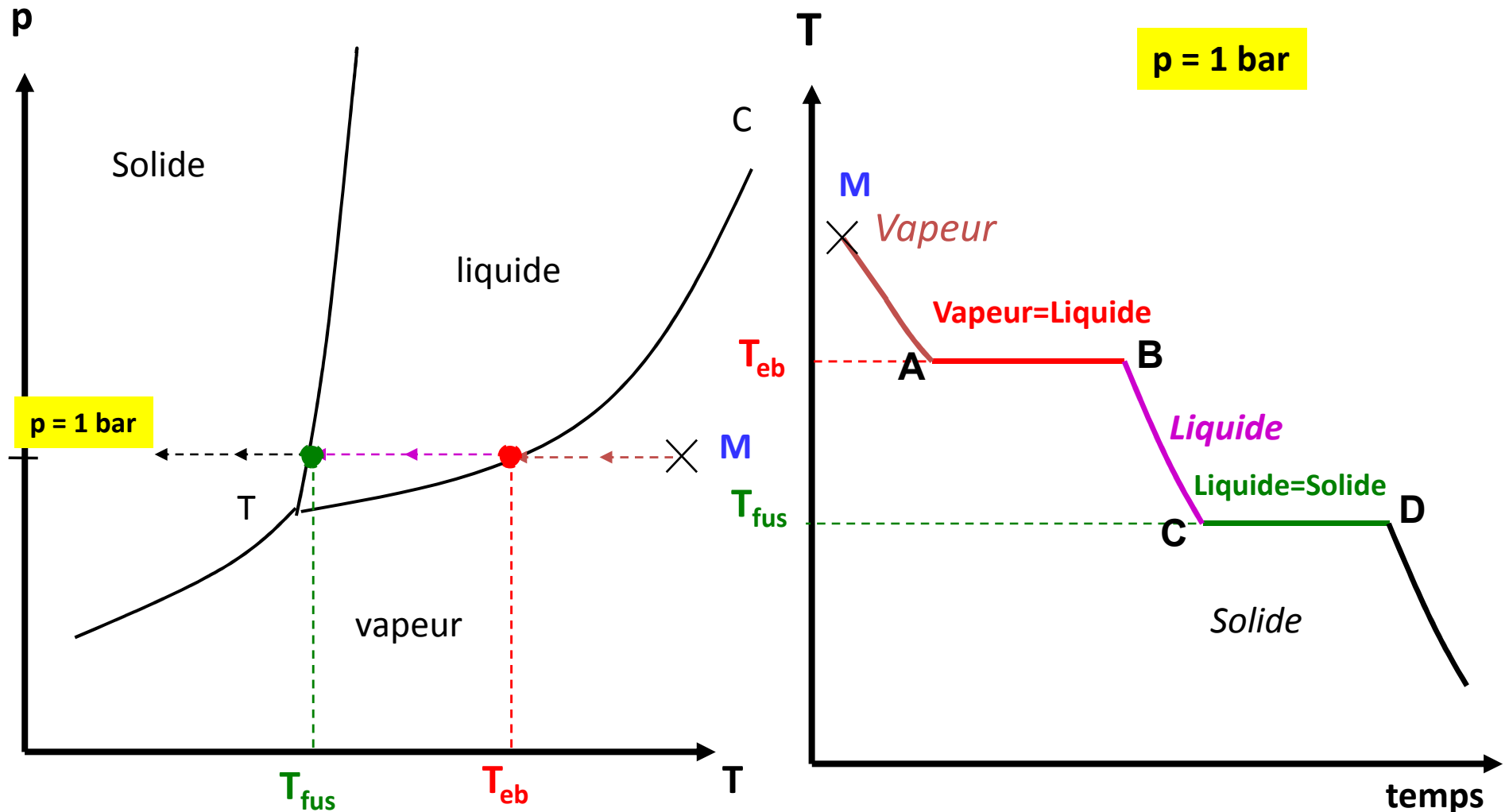


DIAGRAMME DE PHASES DE L'EAU



III. Construction d'un diagramme unaire

Application ②: a.i. Tracer la courbe d'analyse thermique de refroidissement isobare ($p = 1\text{ bar}$) du système représenté par le point M sur le diagramme ci-après, en indiquant la nature de(s) phase(s) sur chaque branche.



III. Construction d'un diagramme unaire

ii. Préciser pour chaque rupture (ou changement) de pente le phénomène observé

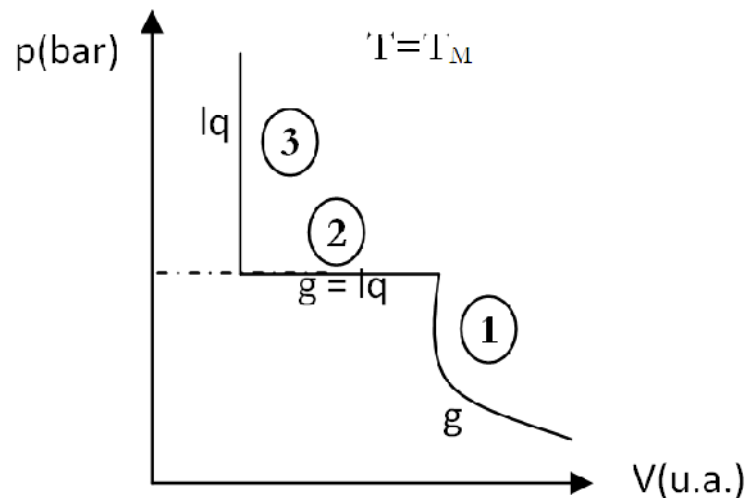
Point A: apparition des premières gouttes (ou de la première goutte) de liquide

Point B: disparition des dernières bulles (ou de la dernière bulle) de vapeur

Point C: apparition des premiers cristaux (ou du premier cristal) du solide

Point D: disparition des dernières gouttes (ou de la dernière goutte) de liquide

b. On réalise la compression isotherme du même système, tracer l'allure de la courbe de variation de la pression en fonction du volume, en précisant les différentes phases présentes sur chaque branche.



III. Construction d'un diagramme unaire

Application ③

La pression de vapeur saturante de l'anhydride sulfureux (SO₂) solide, en fonction de la température (en K), est donnée par la relation:

$$\log_{10}(p / \text{mmHg}) = -\frac{1871,2}{T} + 10,59$$

Celle de l'anhydride sulfureux liquide, par la relation:

$$\log_{10}(p / \text{mmHg}) = -\frac{1425,7}{T} + 8,32$$

1. Calculer la température et la pression du point triple de SO₂
2. Calculer, à la température du point triple, les enthalpies de sublimation, de vaporisation et de fusion de SO₂
3. Calculer la température d'ébullition normale (standard) de SO₂
4. Sachant que la variation de volume molaire au cours de la fusion est de 2 cm³ mol⁻¹, calculer la pente de la courbe de fusion (en atm K⁻¹) à la température du point triple. En déduire la température de fusion normale de SO₂. (On calculera $\Delta T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^0 - T_{\text{pt}}$)
5. Représenter le diagramme de Clapeyron, $p=f(T)$, de SO₂ en reportant les résultats précédents.

On donne: $R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}=0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

III. Construction d'un diagramme unaire

Corrigé

1. Au point triple,

$$-\frac{1871,2}{T} + 10,59 = -\frac{1425,7}{T} + 8,32$$

donne $T_{pt} = 196,26$ K, valeur qui, reportée dans l'une ou l'autre des 2 expressions, donne $P_{pt} = 11,363$ mmHg.

2. La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre liquide $\rightleftharpoons$ vapeur, est :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(V^v - V^l)}$$

- dP/dT est la pente de la courbe de vaporisation à T ,
- $\Delta_{vap}H$ est l'enthalpie de vaporisation molaire à la température T ,
- V^v et V^l sont respectivement les volumes molaires de la vapeur et du liquide à T .

En utilisant les hypothèses habituelles on obtient facilement :

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} dT \quad \text{soit} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$$

Or

$$\ln P = \ln 10 \left(-\frac{1425,7}{T} + 8,32 \right)$$

III. Construction d'un diagramme unaire

entraîne

$$\frac{d \ln P}{dT} = \ln 10 \left(\frac{1425,7}{T^2} \right)$$

En identifiant les 2 relations, $\Delta_{vap}H = 27\,920 \text{ J mol}^{-1}$

De même, $\Delta_{sub}H = 35\,820 \text{ J mol}^{-1}$

On **en** déduit : $\Delta_{fus}H = \Delta_{sub}H - \Delta_{vap}H = 7\,900 \text{ J mol}^{-1}$

3. T_{vap}^o , température normale d'ébullition, est obtenue pour $P = 760 \text{ mmHg}$.

$$\log_{10} 760 = -\frac{1425,7}{T_{vap}^o} + 8,32 \quad \text{soit} \quad T_{vap}^o = 262,12 \text{ K}$$

4.

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{pt} = \frac{\Delta_{fus}H}{T(V^l - V^s)}$$

soit,

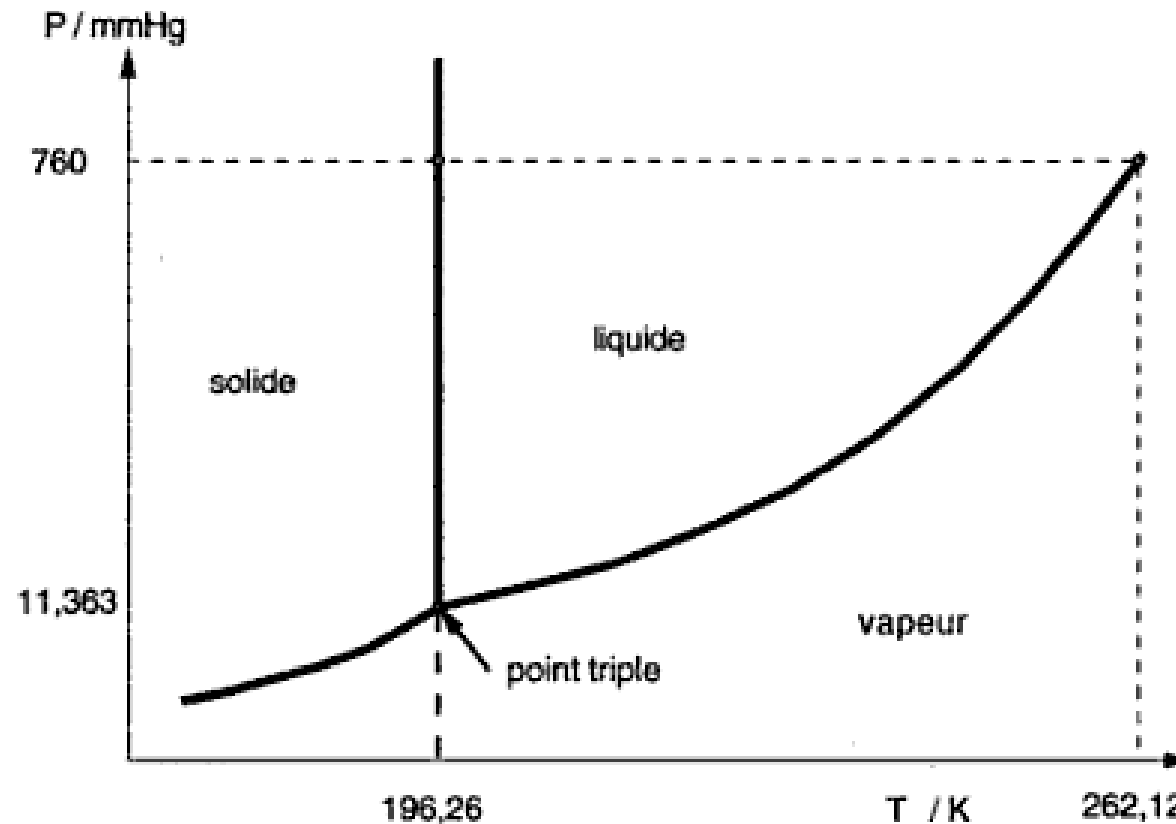
$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{pt} = \frac{7900}{196,26(2 \cdot 10^{-3})} \times \frac{0,082}{8,314} = 198,5 \text{ atm K}^{-1}$$

$\Delta T / \Delta P \approx dT/dP = 1/198,5$, soit,

$$\Delta T = \frac{1 - (11,363/760)}{198,5} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ K}.$$

III. Construction d'un diagramme unaire

5. Le diagramme de Clapeyron de l'anhydride sulfureux est schématisé ci-après :



N.B. L'expression de

$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT} + \text{const.}$$

sans terme supplémentaire en T implique $\Delta_{vap}H$ constant dans l'intervalle de température considéré.

IV. Allure d'un diagramme de phases d'un corps pur avec variétés allotropiques

NB: la notion d'allotropie ne fera pas l'objet d'applications

Polymorphisme : c'est l'aptitude d'une espèce chimique à exister à l'état solide suivant diverses structures cristallines, conduisant au même état thermodynamique à l'état fondu ou à l'état gazeux. A une température donnée T , la forme la plus stable est celle qui possède le potentiel chimique le plus faible.

Exemple 1: cas du soufre :

Dans le triangle BCF :

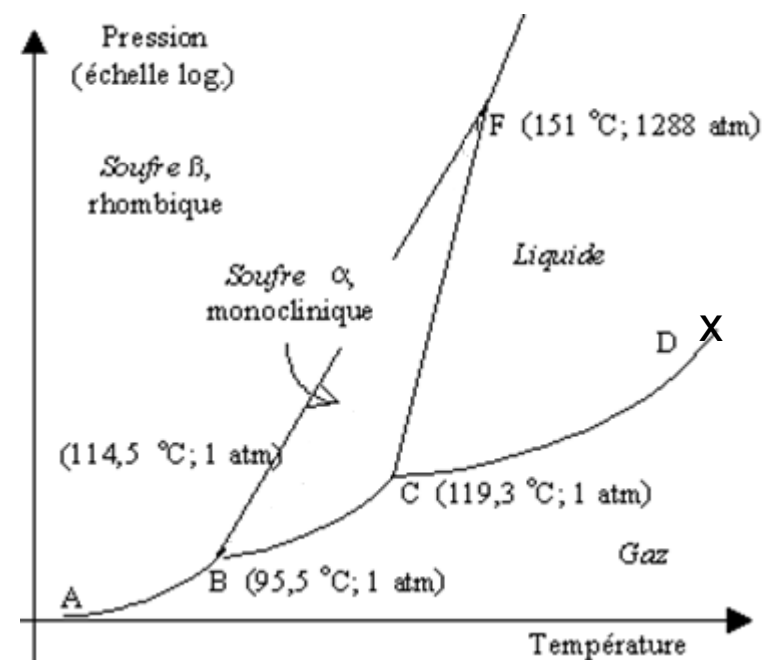
S_β (métastable) $\rightarrow S_\alpha$ (stable)

Sur le segment BF: $S_\beta = S_\alpha$ c'est une transformation dans les deux sens ou énantiotrope.

Il y a 3 points triples:

$C(g, l, S_\alpha)$; $F(l, S_\alpha, S_\beta)$ et $B(g, S_\alpha, S_\beta)$

Point D: point critique



Allure du diagramme d'état du soufre*

*Ref.: http://www.uqac.ca/chimie_ens/Thermochimie/Chap_html/CHAP_6.html (consulté le 29/08/2016), modifié

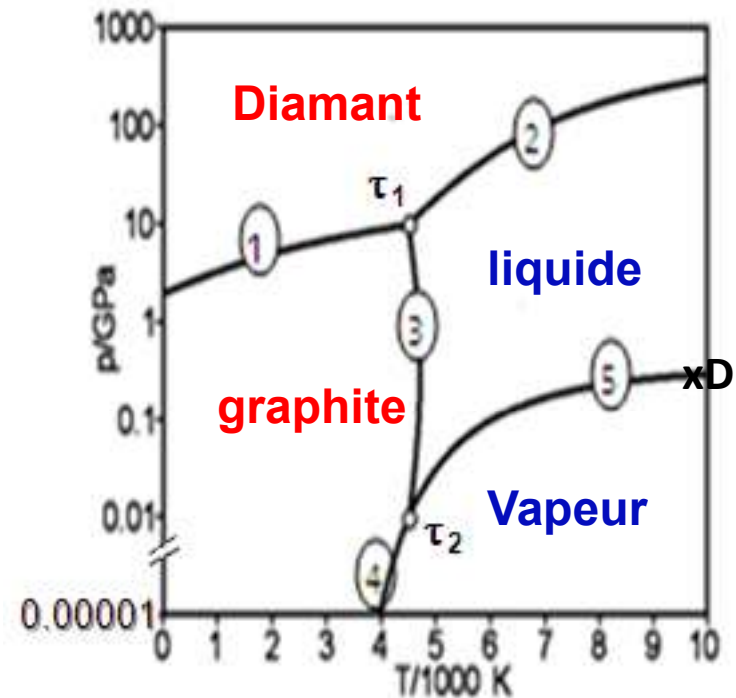
IV. Allure d'un diagramme de phases d'un corps pur avec variétés allotropiques

Exemple 2: *cas du carbone*

Ce diagramme présente deux points triples:

τ_1 (Diamant, graphite, liquide)
et τ_2 (vapeur, graphite, liquide)

Point D: point critique



Allure du diagramme d'état du carbone

Annexe: Potentiel chimique

Expression générale du potentiel chimique

$$\mu_i^\phi = \mu_i^{\circ,\phi}(T) + R \times T \times \ln(a_i)$$

- $\mu_i^{\circ,\phi}(T)$: est le potentiel standard du constituant i dans la phase ϕ : "i" pur sous p° .
- a_i : est l'activité relative de "i" dans la phase ϕ .

L'activité chimique relative d'une substance est une grandeur sans dimension, notée a_i dont la valeur dépend de l'état physique de la substance "i" et de l'échelle de composition.

$$a_i = \gamma_i \times \Gamma_i$$

- γ_i désigne le coefficient d'activité.
 - Dans le cas d'un mélange idéal $\gamma_i = 1$.
 - Dans le cas d'un mélange non idéal : $\gamma_i \neq 1$ (**Hors programme**)
- Γ_i désigne une grandeur dépendant de la nature du constituant « i ».

Gaz parfait pur

- ❖ Activité : $a = \Gamma = \frac{p}{p^\circ}$
 - p : désigne la pression du gaz parfait pur.
 - p° : pression de référence $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

- ❖ Potentiel chimique :

$$\mu_i^{*,g}(T, p) = \mu_i^{\circ,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

Un corps condensé pur:

- ❖ Activité : $a = \Gamma = 1$
- ❖ Potentiel chimique : $\mu_i^{*,cd} \approx \mu_i^{\circ,cd}(T)$

Annexe 1 (suite): Potentiel chimique

Cas d'un constituant «i» dans un mélange de gaz parfaits

Activité : $a_i = \Gamma_i = x_i^{cd}$

- x_i^{cd} est la fraction molaire du constituant "i" dans le mélange (liquide ou solide).

Potentiel chimique : $\mu^{cd} = \mu^{\circ,cd}(T) + R \times T \times \ln(x_i^{cd})$

❖ Activité : $a = \Gamma = \frac{p_i}{p^\circ}$

- p_i : désigne la pression partielle du constituant (i)
- p° : pression de référence $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

❖ Potentiel chimique :

$$\mu^{*,g}(T, p) = \mu^{\circ,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)$$

Cas d'un constituant «i» appartenant à un mélange liquide ou solide idéal

Cas particulier d'un soluté (B) dans une solution infiniment diluée et idéale d'un solvant A

❖ Activité : $a_B = \Gamma_B = \frac{C_B}{C^\circ}$

- C_B : désigne la concentration molaire de "B".
- C° est la concentration standard ou concentration de référence $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} = 1000 \text{ mol.m}^{-3}$.

❖ Potentiel chimique : $\mu_B = \mu_B^{\circ,\infty}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{C_B}{C^\circ}\right)$

- $\mu_B^{\circ,\infty}(T)$: est le potentiel standard de B ; il correspond à un état hypothétique où B est à la concentration $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, dans une solution du solvant A, considérée idéale et infiniment (∞) diluée, sous la pression standard (p°).

Annexe 2: Unité de la pression

Unité SI : pascal (Pa)	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$
Unités conventionnelles	$1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$
Autres unités de pression	$1 \text{ mm Hg} = 1 \text{ torr} = 133,322 \text{ Pa}$ $1 \text{ psi} = 6894,757 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mm Hg}$ $1 \text{ atm} = 14,7 \text{ psi}$