

Cours 10 – Équilibre entre phases

Survol

- Systèmes en équilibre
- Équilibre *entre phases*
- Relation de Clausius-Clapeyron
- Pression de vapeur
- Équation de van der Waals
- Énergie de Gibbs lors d'un changement de phase

Systèmes en équilibre

Jusqu'à maintenant, nous avons examiné les phénomènes liés à une seule phase. Même dans le cas des moteurs et réfrigérateurs, le gaz était uniquement dans un état OU dans un autre. Comment décrire le comportement de phases (solide, liquide, gaz) qui sont en contact les unes avec les autres ou qui passent de l'une à l'autre?

Pour tout système isolé, l'équilibre implique que S soit maximum. Tout changement spontané tend à augmenter l'entropie puisque, statistiquement, le système tend vers un état de plus grande probabilité: $\Delta S \geq 0$. En fait, le traitement statistique nous permet de savoir quelle est la probabilité de s'éloigner du maximum.

Soit un système qui peut être décrit par un (ou plusieurs) paramètre(s) y qui ne change pas l'énergie totale d'un système

- la probabilité du système de se trouver dans l'état $[y, y + \delta y]$ dépend du nombre d'états accessibles $\Omega(y)$

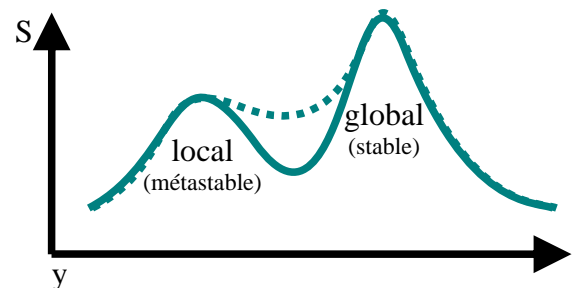
$$P(y) \propto \Omega(y) = e^{S(y)/k}$$

- la probabilité de s'éloigner du maximum est donc

$$\frac{P(y)}{P_{max}} = e^{[S(y) - S_{max}]/k} = e^{-\frac{1}{2k} \left| \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right| (y - y_{max})^2}$$

$$S(y) \approx S_{max} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_{y_{max}}}_{=0} y + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right)_{y_{max}}}_{<0} (y - y_{max})^2 + \dots$$

- équilibre métastable :
 - o Un système peut se retrouver dans un état de maximum local qui n'est pas le maximum global.
 - o Il aura besoin d'une perturbation plus ou moins grande pour quitter cet état et évoluer vers l'état le plus stable



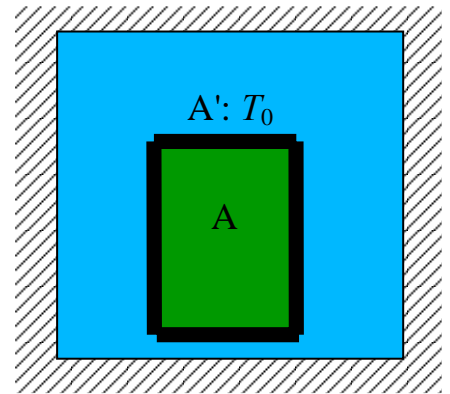
Système A en *équilibre thermique* avec un réservoir A' à T_0 constante

- Pour n'importe quel processus spontané,
 $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S' \geq 0$
- Si le système A reçoit une quantité Q d'énergie, pour le réservoir, $\Delta S' = -Q/T_0$.
- Selon le premier principe, $Q = \Delta E + W$
- Donc

$$\begin{aligned} \Delta S_{total} &= \Delta S - \frac{Q}{T_0} = \frac{T_0 \Delta S - (\Delta \bar{E} + W)}{T_0} \\ &= \frac{\Delta(T_0 S - \bar{E}) - W}{T_0} = \frac{\Delta F_0 - W}{T_0} \end{aligned}$$

où $F_0 = E - T_0 S$ est l'énergie libre de Helmholtz de A lorsque $T = T_0$.

- Ainsi, ΔS_{total} s'exprime uniquement en quantités du système A.
- Comme $\Delta S_{total} \geq 0$, alors $-\Delta F_0 \geq W$ si $T_0 > 0$.
- Ceci implique que le travail maximum que peut faire un système en contact avec un réservoir est donné par ΔF_0 .
 - o C'est pour cette raison qu'on appelle cette quantité "énergie libre"
- dans le cas où le système A n'effectue aucun travail (volume constant), $W = 0$ et $\Delta F_0 \leq 0$.
- **La condition d'équilibre implique donc que le système évolue jusqu'à ce que F_0 soit minimum**



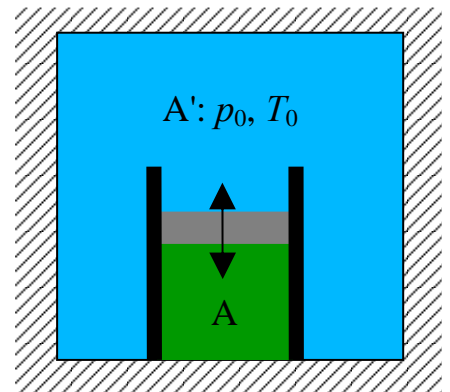
Système A en *équilibre thermique et mécanique* avec un réservoir A' à p_0 et T_0 constante

- Cette fois, le premier principe implique que
 $Q = \Delta E + p_0 \Delta V + \omega$
 où ω exprime tout autre travail effectué par A (électrique, magnétique, ...)
- Donc

$$\begin{aligned} \Delta S_{total} &= \Delta S - \frac{Q}{T_0} = \frac{T_0 \Delta S - (\Delta \bar{E} + p_0 \Delta V + \omega)}{T_0} \\ &= \frac{\Delta(T_0 S - \bar{E} - p_0 V) - \omega}{T_0} = \frac{-\Delta G_0 - \omega}{T_0} \end{aligned}$$

où $G_0 = E - T_0 S + p_0 V$ est l'énergie libre de Gibbs pour A lorsque $T = T_0$ et $p = p_0$

- À nouveau, ΔS_{total} s'exprime en quantités du système A.
- Comme $\Delta S_{total} \geq 0$, alors $-\Delta G_0 \geq \omega$ si $T_0 > 0$ où le travail maximal peut être obtenu par un processus quasi-statique.
- Dans le cas où le système A n'effectue aucun travail autre qu'un changement de volume, $\omega = 0$ et $\Delta G_0 \leq 0$.
- **Cette fois, la condition d'équilibre implique donc que le système évolue jusqu'à ce que G_0 soit minimum**



Équilibre entre phases

Soit un système constitué de deux phases (A_1, A_2) en *équilibre thermique et mécanique* entre elles et avec un réservoir A' .

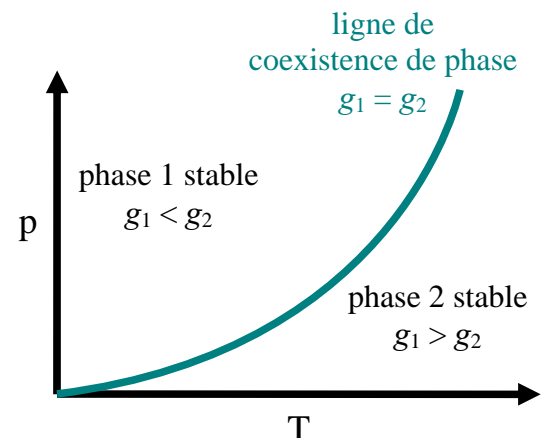
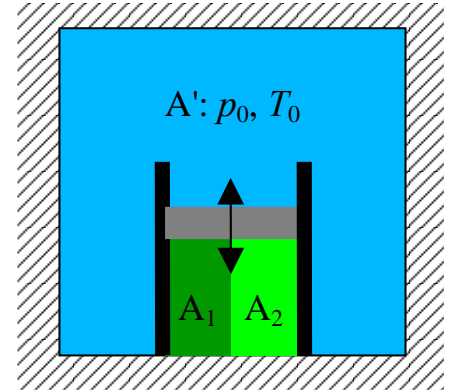
- le système $A_1 + A_2$ évoluera de façon telle que $G = E - TS + pV \rightarrow \text{minimum}$
- Soit n_i le nombre de moles dans la phase i et g_i l'énergie libre de Gibbs par mole pour chaque phase,
$$G = n_1 g_1 + n_2 g_2$$
- Comme le système A n'échange pas de particules avec le réservoir, $n_1 + n_2 = \text{cte}$ et $dn_1 = -dn_2$
- À l'équilibre, $dG = 0$
- Ainsi, $dG = g_1 dn_1 + g_2 dn_2 = (g_1 - g_2) dn_2 = 0$
 $\Rightarrow g_1 = g_2$

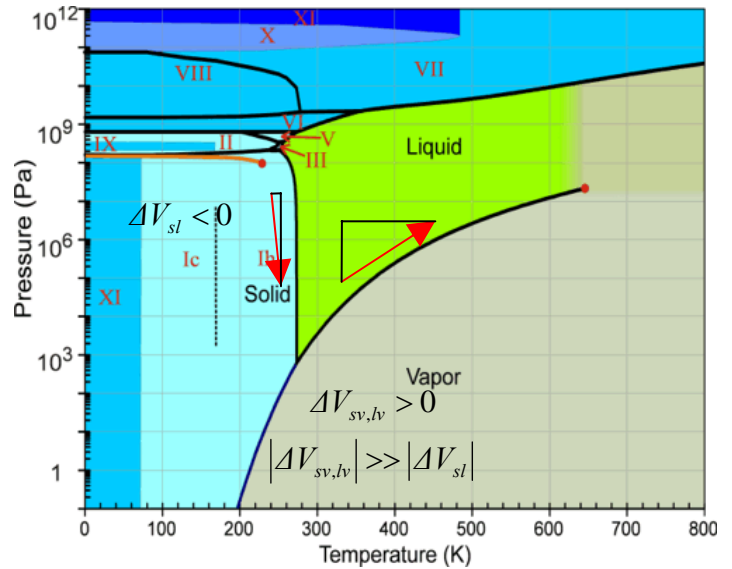
Pour deux phases à l'équilibre, l'échange de dn molécules d'une phase à l'autre ne changera pas G l'énergie libre du système A .

Trois situations possibles selon la valeur de p et T :

- $g_1 < g_2$: pour minimiser G , le système tendra à transformer toutes les n moles de matière en phase 1
- $g_1 > g_2$: pour minimiser G , le système tendra à transformer toutes les n moles de matière en phase 2
- $g_1 = g_2$: G est minimum, et les deux phases peuvent coexister

Relation de Clausius-Clapeyron





Pression de vapeur

À moins qu'un solide ou un liquide n'occupe entièrement un contenant, il règne toujours une certaine pression de vapeur dans l'espace non-occupé par le liquide. Si le contenant est hermétique, la vapeur sera en équilibre avec le liquide / solide. La relation de Clausius-Clapeyron nous permet de la calculer, à condition que le volume molaire de la phase vapeur soit *beaucoup plus grand* que celui des autres phases.

D'abord $\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T\Delta v}$, $\Delta v = v_v - v_{s,l} \approx v_v$

De plus, si la vapeur peut être considérée comme un gaz parfait,

$$pv_v = RT$$

et $\frac{dp}{dT} = \frac{lp}{RT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{l}{RT^2} dT$

En intégrant, on obtient $\ln p = -\frac{l}{RT} + C$ ou $p = p_0 e^{-l/RT}$

On voit donc que la pression de vapeur croît exponentiellement avec la température.

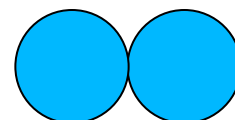
Équation de van der Waals (démonstration non-rigoureuse)

Jusqu'à maintenant, nous avons surtout démontré et utilisé l'équation d'état d'un gaz parfait, i.e. sans interactions.

$$p(v,T) = \frac{NkT}{V} = \frac{RT}{v}$$

Faisons quelques suppositions:

- À cause du principe d'exclusion de Pauli, les atomes ne peuvent s'approcher indéfiniment: la partie du volume occupé par chaque atome ne peut être plus petite que b



- pour N atomes, V devient $V-Nb$.
- Dans un gaz réel, les molécules exercent une force attractive les une sur les autres.
 - Si on double le nombre de molécules, on double la densité du système, on double le nombre de voisins que possède chaque atome, donc le nombre d'interactions, donc l'énergie potentielle. L'énergie potentielle pour chaque molécule va donc comme $\varphi \propto -N/V$
 - Comme il y a N molécules, pour le système,

$$\varphi_{\text{tot}} = -aN^2/V$$
 où a est une constante de proportionnalité.
 - La pression reliée à cette énergie sera

$$p_\varphi = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial V}\right)_S = -\frac{\partial}{\partial V}\left(-\frac{aN^2}{V}\right) = -\frac{aN^2}{V^2}$$
 - C'est un terme négatif puisque la force est attractive et diminue la pression sur les parois.
- On aura donc une contribution supplémentaire au volume et à la pression et on obtiendra ainsi l'équation de van der Waals

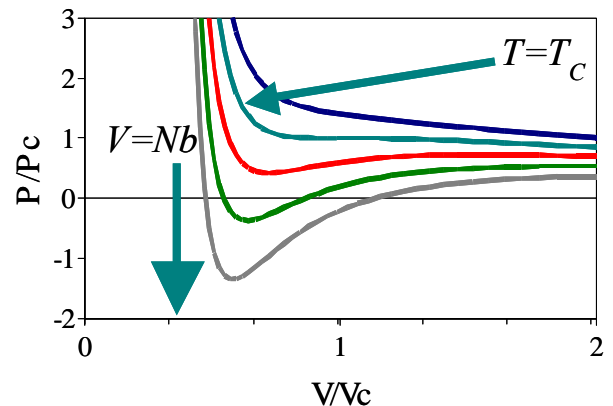
$$p(v,T) = \frac{NkT}{(V-Nb)} - \frac{aN^2}{V^2} \Rightarrow \left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V-Nb) = NkT$$

(Vous aurez droit dans quelque cours à une démonstration plus convaincante grâce à la fonction de partition!)

Il est important de souligner que cette équation est basée sur des approximations très sommaires et est donc loin d'être exacte. Entre autres, le gaz qui se condense forme en général des amas solides ou liquides, rendant invalide l'approximation que le nombre de voisins va comme N/V . La valeur des constantes a et b variera selon les molécules et les conditions (température, etc.)

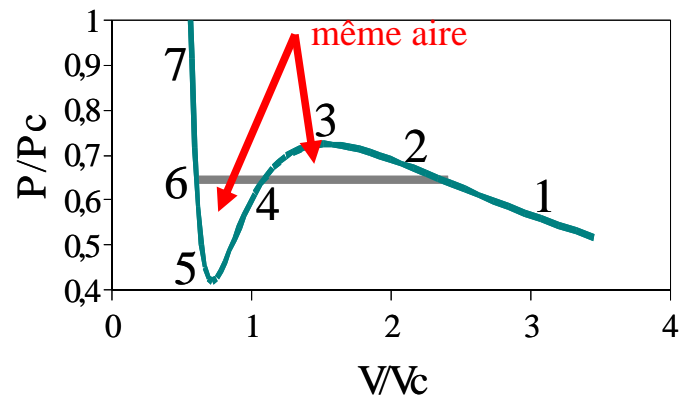
- Pour H_2O et N_2 , $b \sim (4\text{\AA})^3$, soit environ le volume de ces molécules à l'état liquide/solide
- la valeur de a est très dépendante de la nature des molécules
 - pour N_2 , $a \sim 2.5 \text{ eV/\AA}^3$
 - pour H_2O , $a \sim 10 \text{ eV/\AA}^3$

Comme nous le verrons dans la prochaine section, il est par ailleurs très intéressant de constater que malgré toutes ces approximations, cette équation permet de reproduire qualitativement toutes les étapes d'un changement de phase.



Équation de van der Waals à différentes températures. Les paramètres T_C , p_C et V_C seront calculés en TP.

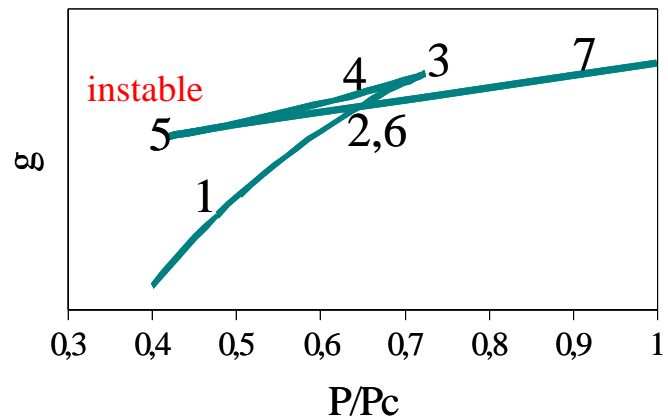
Énergie de Gibbs lors d'un changement de phase



L'équation de van der Waals et la relation pour g sont tracées ci-contre à $T < T_c$. (Notez que g est tracé en fonction de p .) Sur la section 2,4,6 on a deux phases en contact: $g_1 = g_2$ et $dT=0$, donc

$$\Delta g = \int_2^6 v dp = \int_6^4 v dp - \int_4^2 v dp = 0 \quad : \text{ même aire}$$

Entre les points 2 et 6, le système se trouve à une énergie libre supérieure à celle qu'il aurait s'il se partageait en deux phases coexistantes. Le système est instable et préfère (moyennant une faible perturbation) se partager en une fraction de substance ayant les caractéristiques du point 2 et l'autre fraction en substance ayant les caractéristiques du point 6.



On remarque qu'au point 2, la pression du système varie lentement avec un changement de volume (caractéristique d'un gaz), alors qu'au point 6, le volume a pratiquement atteint la valeur Nb , et la pression de la phase augmente drastiquement avec la diminution du volume (\sim incompressible, caractéristique d'un liquide ou d'un solide). Du point 2 au point 6, on passe donc par une coexistence de phases gazeuse et condensée (liquide ou solide), le système passant progressivement de l'un à l'autre.

Ceci n'est valide que pour $T < T_c$. Au dessus de cette température, il n'y a plus de transition de phase observable. On qualifie la substance de "fluide".

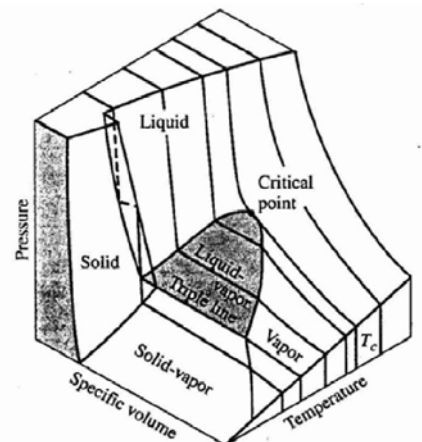


Diagramme de phase de l'eau

source: S. Garimella, Iowa State University

À retenir

- pour un système en contact thermique avec un réservoir, l'énergie libre de Helmholtz est minimisée
- pour un système en contact thermique et mécanique avec un réservoir, l'énergie libre de Gibbs est minimisée
- si deux phases sont en équilibre avec un réservoir, et peuvent échanger des particules entre elles, la phase ayant l'énergie de Gibbs la plus basse sera favorisée
- l'équation de van der Waal décrit bien qualitativement la transition vapeur \leftrightarrow solide/liquide
 - o prédit une séparation de phase de type condensée/gazeuse sous une certaine température critique