

LP350 Etats de la matière

Transitions de phases 1

Guillaume Ferlat

Université Pierre et Marie Curie

22 Novembre 2017

Remerciements : V. Dupuis

Planning

- Mercredi 22 novembre : Transitions de phase (partie I : généralités, diagrammes de phase : corps purs).
- Mercredi 29 novembre : Transitions de phase (fin de la partie I : systèmes binaires, début partie II : théorie de Landau).
- **Mercredi 6 décembre : 14h-15h30, correction C.C. Pas de T.D.**
- Mercredi 13 décembre : Transitions de phase (fin de la partie II).
- Mercredi 20 décembre : Transitions vitreuse.
- Mercredi 24 janvier : Examen. 14h-17h30.

Téléchargement des cours et TD :
<http://www.imPMC.upmc.fr/~ferlat/enseignement.html>
(google "guillaume ferlat")

Bibliographie

- Physique des transitions de phase. Concepts et applications. Cours avec exercices corrigés. P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer. Dunod (1999).
- Les états de la matière. De la molécule au matériau. J. M. di Meglio. Dunod (2001).
- *Histoire* : L'entropie et tout ça. Le roman de la thermodynamique. Ph. Depondt. Cassini (2001).
- *Pour plus tard* : States of Matter. D. L. Goodstein. Dover (1985).
- *Exercices (prépa)* : Thermodynamique. Problèmes résolus. H. Lumbroso. McGraw-Hill (1990).

Niveau de détail (et/ou difficulté) des transparents :

- N0 : bases très générales (transparent important)
- N1 : résultat secondaire (transparent moins important)
- N2 : vernis culturel ...

Phase Coexistence in Insect Swarms

Michael Sinhuber and Nicholas T. Ouellette*

Department of Civil and Environmental Engineering, Stanford University, Stanford, California 94305, USA
(Received 4 April 2017; revised manuscript received 29 May 2017; published 24 October 2017)

Animal aggregations are visually striking, and as such are popular examples of collective behavior in the natural world. Quantitatively demonstrating the collective nature of such groups, however, remains surprisingly difficult. **Inspired by thermodynamics**, we applied topological data analysis to laboratory insect swarms and found evidence for emergent, material-like states. We show that the swarms consist of a core “condensed” phase surrounded by a dilute “vapor” phase. These two phases coexist in equilibrium, and maintain their distinct macroscopic properties even though individual insects pass freely between them. **We further define a pressure and chemical potential to describe these phases, extending theories of active matter to aggregations of macroscopic animals and laying the groundwork for a thermodynamic description of collective animal groups.**

Les transitions de phases, un champ de la physique toujours d'actualité :

- systèmes exotiques (nanoparticules, ...)
- conditions extrêmes
- systèmes hors-équilibres
- autres champs disciplinaires : biologie, écologie, économie, ...

La matière peut se présenter sous une (ou plusieurs) phase(s) donnée(s) dans les conditions standards de pression et de température¹ et changer de phase lorsqu'on modifie ces conditions.

Le formalisme adapté pour décrire ces transitions de phases est celui de la thermodynamique.

Nous allons traiter deux cas simples :

- les corps simples
- les mélanges binaires de corps simples

¹standards ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$), normales ($T = 0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$).

Variables thermodynamiques (N0)

Pour décrire l'état d'un système, il suffit en général de préciser les valeurs d'un nombre restreint de variables macroscopiques (ex. : V, T pour un fluide), les autres observables étant alors des fonctions d'état des variables de départ ($P = P(V, T)$).

On a donc a priori le choix des variables (en choisissant P, T alors $V = V(P, T)$).

Le nombre de variables nécessaires dépend des possibilités d'échange d'énergie entre le système et l'extérieur. Le choix des variables pertinentes est donc fonction des conditions expérimentales (c'est à dire du nombre de paramètres de contrôle).

Paramètres de contrôle, potentiels thermodynamiques (N0)

- un **paramètre de contrôle** (ou paramètre extérieur) est une variable d'état du système ou de son environnement dont la valeur est **fixée** au cours de l'évolution envisagée.
- une **variable interne** est une variable d'état **libre** de s'ajuster pour permettre au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

L'ensemble des paramètres de contrôle guide la construction d'une fonction d'état, appelée **potentiel thermodynamique**, à partir de produits de variables **intensives** (T, P, \dots) et **extensives** ($S, -V, \dots$).

Remarque : Ces variables sont dites conjuguées entre elles.²

²On définit la variable conjuguée x du paramètre extérieur X par $x := \frac{\partial E}{\partial X}$ où E est le potentiel thermodynamique de l'ensemble statistique considéré.

Principaux potentiels thermodynamiques (N0)

Potentiel thermodynamique ³	Différentielle	Variables externes (param. contrôle)	Var. conjuguées (internes)
U (Energie interne)	$dU = TdS - PdV$	(S,V)	$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right _V$ $P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _S$
$F = U - TS$ (Energie libre)	$dF = -SdT - PdV$	(T,V)	$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right _V$ $P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right _T$
$H = U + PV$ (Enthalpie)	$dH = TdS + VdP$	(S,P)	$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right _P$ $V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right _S$
$G = U - TS + PV$ (Enthalpie libre)	$dG = -SdT + VdP$	(T,P)	$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right _P$ $V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right _T$

³Ces différents potentiels thermodynamiques sont reliés entre eux par des transformations dites de Legendre. Cf Papon-Leblond, Chapitre 1.

Equilibre thermodynamique (N0)

Considérons un système à la température T et pression P en contact avec un milieu extérieur à la température T_0 et pression P_0 . Il n'est pas à l'équilibre et va évoluer.

Il reçoit une quantité de chaleur Q et un travail $-P_0\Delta V$, la variation d'énergie interne s'écrit $\Delta U = Q - P_0\Delta V$ et la variation d'entropie est $\Delta S \geq Q/T_0$. On en déduit

$$\Delta G \leq 0 \quad \text{avec} \quad G = U + P_0V - T_0S$$

Dans une transformation à (P, T) fixés le système évolue de façon à minimiser G . A l'équilibre, G est minimale.

N.B. : la diminution d'enthalpie libre est égale au travail maximal récupérable au cours de l'évolution (et le maximum est atteint pour une évolution réversible).

Relation de Gibbs-Duhem (N1)

Lorsqu'il y a variation de matière, les différentielles obtenues précédemment s'écrivent

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \quad \text{et} \quad dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

De l'extensivité de G , $G(T, P, \lambda n) = \lambda G(T, P, n)$ on en déduit que $G = n\mu$ où μ est l'enthalpie libre molaire ou **potentiel chimique**.

En différentiant G , on peut retrouver l'identité de Gibbs-Duhem

$$SdT - VdP + nd\mu = 0$$

Pour un système multi-composant à (P, T) fixés, on a :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Coefficients calorimétriques et fonctions de réponse (N0)

Capacité calorifique (à $X = V, P, \dots$, constant)⁴ : $C_X = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_X$

Coefficient de dilatation (à $X = P, S, \dots$, constant) : $\alpha_X = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_X$

Compressibilité (à $X = T, S, \dots$, constant)⁵ : $\kappa_X = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_X$

Pour certains matériaux :

En présence d'un champ magnétique (apparition d'une aimantation M),

Susceptibilité magnétique (à $X = T, S, \dots$, constant) : $\chi_X^m = \frac{\partial M}{\partial B} \Big|_X$

En présence d'un champ électrique (apparition d'une polarisation P),

Susceptibilité électrique (à $X = T, S, \dots$, constant) : $\chi_X^e = \frac{\partial P}{\partial E} \Big|_X$

⁴On a donc $C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \Big|_V$ et $C_P = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \Big|_P$.

⁵On a donc $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \Big|_T$ et $\kappa_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \Big|_S$

Description thermodynamique d'un système polyphasique

Pour décrire un système composé de plusieurs phases, il est nécessaire de connaître (en plus des paramètres pression P , température T) la composition relative de chacune des phases.

Pour caractériser la composition d'une phase k , on utilise la fraction molaire $x_i^k = n_i^k / n^k$ rapport du nombre de moles de l'espèce A_i au nombre total de moles dans la phase k (avec $\sum_i x_i^k = 1$).

Au final, nous retiendrons pour décrire un système multi-composant les paramètres

$$P, T, \{x_i^k\}$$

où $\{x_i^k\}$ désigne les fractions molaires des différentes espèces dans les différentes phases.

Variance d'un système (N1)

Si on note X le nombre de paramètres intensifs relatif à un système donné et Y le nombre de relations entre ces paramètres, on définit la variance v du système par

$$v = X - Y$$

v est le nombre de paramètres intensifs qu'il faut connaître pour déterminer l'état du système ($P, T, \{x_i^k\}$).

C'est aussi le nombre de degrés de liberté du système.

Règle des phases (N1)

Soit un système comportant n espèces et ϕ phases.

Le nombre total de paramètres intensifs ($P, T, \{x_i^k\}$) est

$$X = 2 + n\phi$$

La somme des fractions molaires valant 1 dans chaque phase et le potentiel chimique de chaque espèce étant le même dans chaque phase le nombre de relations entre ces paramètres est

$$Y = \phi + (\phi - 1)n$$

On en déduit la variance du système

$$v = n + 2 - \phi$$

connue sous le nom de **règle des phases**.

Application de la règle des phases (N1)

Pour un corps pur, $n = 1$ ($\nu = 3 - \phi$).

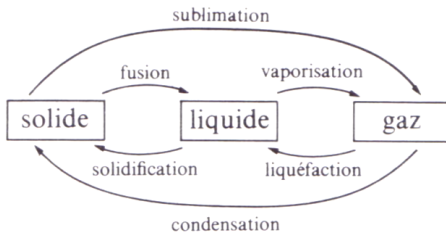
- à l'état monophasique ($\phi = 1$ d'où $\nu = 2$), le système est bivariant et l'état d'équilibre est déterminé par les couples (P, T) , (P, V) ou (V, T) (surface).
- à l'état biphasique ($\phi = 2$ d'où $\nu = 1$), le système est monovariant et il suffit de connaître un paramètre P , V ou T pour déterminer l'état d'équilibre (ligne de coexistence).
- à l'état triphasique ($\phi = 3$ d'où $\nu = 0$), le système est zero-variant et P , V , T sont fixes (point triple).

Pour un mélange binaire de corps purs, $n = 2$ ($\nu = 4 - \phi$) et il faudra 3 paramètres pour décrire un état monophasique ($\phi = 1$) : par exemple, P , T et x_2 (sachant que $x_1 = 1 - x_2$) ...

Corps purs

Introduction

Un corps pur est susceptible d'exister sous trois phases : solide, liquide et gaz. On parle parfois de quatrième phase pour l'état plasma (gaz ionisé haute température).



Equation d'état (N0)

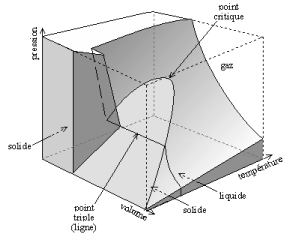
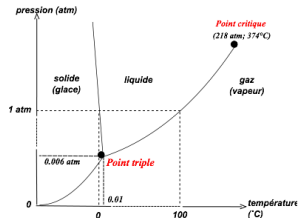
Pour un système bivalent (décrit par 2 variables), les variables P, V, T , par exemple, ne sont pas indépendantes : il existe une fonction f telle que $f(P, V, T) = 0$.

On peut l'obtenir en combinant l'expression analytique d'un potentiel thermodynamique avec une relation du type $P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T$.

Diagrammes d'équilibre (N0)

On a coutume de représenter les domaines de stabilité des phases d'un corps donné dans des diagrammes (P, T) , (P, V) ou (V, T) .

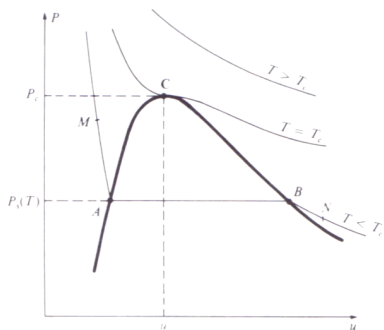
Dans l'espace (P, V, T) les zones monophasiques correspondent à des surfaces séparées par des lignes de coexistences et présentant des points particuliers (point triple, point critique).



Isothermes d'Andrews (N0)

Lorsqu'on comprime un corps pur à l'état de vapeur de façon isotherme à $T < T_c$, on observe que le changement de phase vers l'état liquide se fait à *pression constante* $P_s(T)$ (**palier de liquéfaction/vaporisation**).

La courbe de saturation (en dessous de T_c) est composée de deux branches : *ébullition* et *rosée*.



Au dessus du point critique, il y a **continuité de l'état fluide** (on parle d'état *supercritique*).

Vapeurs sèches et vapeurs saturantes (N0)

La **vapeur sèche** est la vapeur qui se forme lorsqu'un liquide s'évapore complètement. Elle se comporte comme un gaz ordinaire.

La **vapeur saturante** est la vapeur en équilibre avec son liquide. En vertu de la règle des phases, à T donné, la pression de vapeur saturante ne dépend pas de V : $P_s = P_s(T)$.

Température (°C)	P_s
0.01	0.458 cm Hg
10	0.92 cm Hg
20	1.75 cm Hg
50	9.25 cm Hg
100	1 atm (= 76 cm Hg)
200	15.5 atm
374.2	218 atm

Pression de vapeur saturante de l'eau

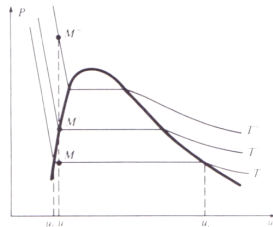
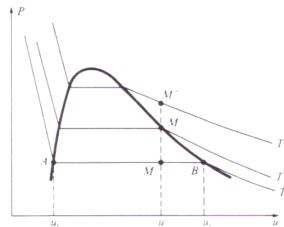
Stockage des fluides (N1)

Si $T_{stock} > T_c$ (ex. : $H_2, N_2, O_2, He...$), stockage à pression élevée (on a alors qu'une seule phase).

Si $T_{stock} < T_c$, des précautions s'imposent : soit un mélange liquide-vapeur de masse $m = m_l + m_v$ et de volume $V = m_l u_l + m_v u_v$ à la température T . On peut caractériser l'état du fluide par le point M d'abscisse $u = V/m$.

$$\frac{AM}{AB} = \frac{u - u_l}{u_v - u_l} = \frac{m_v}{m}$$

- si $m_v/m \sim 1$, $\Delta T > 0$ se traduit par une augmentation modérée de P
- si $m_v/m \sim 0$, $\Delta T > 0$ se traduit par une très forte augmentation de P



Relation de Clapeyron (N0)

Considérons un corps pur (N moles) en équilibre sous 2 phases (1) et (2).

A (P, T) fixé, l'enthalpie libre s'écrit $G = n_1g_1 + n_2g_2$ et la ligne de coexistence ($\mu_1 = \mu_2$) correspond à $g_1 = g_2$.

Soit un déplacement élémentaire (dP, dT) le long de cette ligne,

$$dg_1 = dg_2 \quad \Rightarrow \quad -s_1dT + v_1dP = -s_2dT + v_2dP$$

où s_i et v_i sont l'entropie et le volume molaires de la phase (i).

On en déduit

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

puis la chaleur latente (ou enthalpie de changement d'état)

$$L = \Delta h = T\Delta S = T\Delta v \frac{dP}{dT}$$

expression connue sous le nom de **formule de Clapeyron**.

Retard aux changements d'état (N0)

Pour des systèmes très purs (sans impuretés ou poussières), on observe assez souvent des **retards** aux changements d'états :

- surfusion
- retard à la condensation
- retard à l'ébullition

Exemples :

Chambre de Wilson (1912) : dans de l'air sursaturé en vapeur d'eau, une particule chargée va ioniser le gaz et les ions formés vont jouer le rôle de noyaux de condensation sur lesquels viennent se former des gouttelettes de brouillard.

Chambre à bulles (1952) : de l'hydrogène liquide à 7 atm et 26.5 K est détendu brusquement à 2 atm et ne se vaporise pas bien alors que $P_s = 4.5$ atm. Le passage d'une particule chargée va alors créer une traînée de bulles.

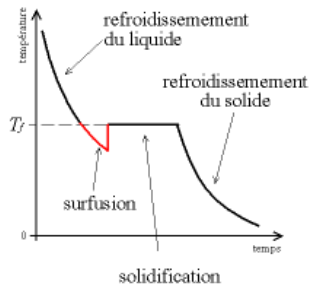
Exemple : retard à la cristallisation (N1)

Le phénomène de **surfusion** (le système persiste dans l'état liquide, même en dessous de T_f) résulte de la compétition entre 2 énergies :

- une énergie de volume (favorable à la transition vers la nouvelle phase) :

$$E_v = -Lm = -L\rho \frac{4\pi r^3}{3}$$
- une énergie de surface (défavorable à la transition) : $E_s = \sigma 4\pi r^2$

La création du germe (de cristal) n'est possible que si $E_v + E_s < 0$ soit $r > \frac{3\sigma}{L\rho}$ où $\sigma = \sigma(T)$ est la **tension de surface**.



L'étude de la cinétique de cristallisation est un problème compliqué qui fait apparaître deux étapes : la **nucléation** d'un germe cristallin et sa **croissance**.

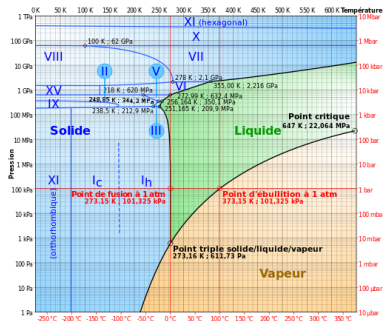
Polymorphisme (N1)

Un même corps peut exister à l'état solide sous plusieurs formes cristallines ou **variétés allotropiques**.

A la transition d'une variété à l'autre est associée une enthalpie de changement de phase L et une courbe d'équilibre.

Exemples :

- L'étain gris α (type *cubique diamant*) et l'étain blanc β (*tétragonal* : $a = b \neq c$) :
 $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 18^\circ\text{C}$ (à $P = 1\text{ atm}$).
Changement important des propriétés (Semiconducteur \rightarrow métal).
- La glace : (au moins) 17 polymorphes !



Retour sur le point critique. Opalescence critique (N2)

A l'approche du point critique, on observe le phénomène d'opalescence critique (le système devient opaque et diffuse une lumière bleue).

Puisque $\frac{\partial P}{\partial V} |_{T_c} = 0$,

la compressibilité $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} |_T$ diverge.

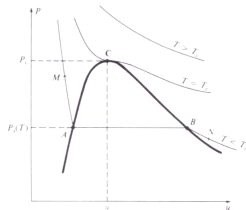
Or (Cf. Physique Statistique),

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P} = \frac{1}{\rho kT} \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2}$$

⇒ divergence des fluctuations de densité.

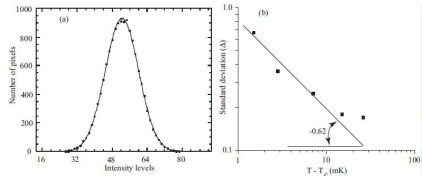
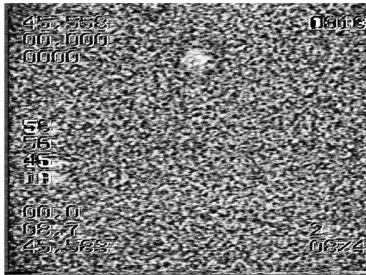
$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2} = \rho kT \kappa_T = S(q \rightarrow 0) \text{ (facteur de structure).}$$

⇒ divergence d'une longueur de corrélation à longue portée ξ .



Images des fluctuations critiques (auto-similarité) (N2)

Microscopie optique : fluctuations d'indice \leftrightarrow fluctuations de densité.



- (a) histogramme des fluctuations d'intensité
 (b) Dépendance de l'écart-type Δ :
 loi de puissance $\Delta \sim (T - T_c)^{-\alpha}$
 \Rightarrow compressibilité $\kappa \sim (T - T_c)^{-\gamma}$

Fluide SF_6 (sous microgravité) très près du point critique ($T - T_c = 10 \mu K$).
 Hauteur de l'image : 1 mm ($\xi \sim qq \mu m$)

Imaging critical fluctuations of pure fluids and binary mixtures, J. J. Hegseth et al., Phys. Rev. E, **90**, 022127 (2014)

Systèmes binaires

En pratique on rencontre souvent (par exemple en chimie) des systèmes plus complexes que les corps simples constitués de mélanges de différentes espèces dans différentes phases.

Nous allons prendre l'exemple d'un mélange binaire de corps simples et traiter les équilibres liquide-vapeur et solide-liquide.

Mélange binaire : coexistence de phases (N0)

Dans le cas d'un mélange $A_x B_{(1-x)}$ à (P, T) fixés peuvent s'ajuster :

- le volume total
- la séparation en plusieurs phases (par exemple liquide et vapeur) de compositions différentes (x_α et x_β)

Le long de la ligne de coexistence à (P, T) fixés, on a égalité des potentiels chimiques :

$$\begin{cases} \mu_A^L(x_\beta, T, P) = \mu_A^V(x_\alpha, T, P) \\ \mu_B^L(x_\beta, T, P) = \mu_B^V(x_\alpha, T, P) \end{cases}$$

Ces égalités découlent de la condition de minimum sur G (vis-à-vis de x).

Une démarche générale d'étude consistera donc à

- construire les courbes d'enthalpie libre pour des phases homogènes en fonction de la concentration x .
- étudier graphiquement les conditions sous lesquelles le système peut abaisser G en se séparant en plusieurs phases (voir exemples en TD).

Equilibre liquide-vapeur (N1)

Considérons 2 corps purs A_1 et A_2 miscibles en toutes proportions à l'état liquide.

- x_i : fraction molaire de A_i dans la vapeur.
- x'_i : fraction molaire de A_i dans le liquide.
- P_i : pression partielle de A_i dans la vapeur.
- $P_{si}(T)$: pression de vapeur saturante de A_i à la température T .
- μ_i : potentiel chimique de A_i dans la vapeur.
- μ'_i : potentiel chimique de A_i dans le liquide.

On a bien sûr $x_1 + x_2 = 1$ et $x'_1 + x'_2 = 1$. Pour simplifier on pourra adopter une description "soluté-solvant" et choisir de dire que A_1 est dissous dans A_2 .

A l'équilibre, on a $\mu_1 = \mu'_1$ et $\mu_2 = \mu'_2$.

Solutions idéales - Loi de Raoult (N1)

Si on traite le liquide comme une solution idéale⁶, le potentiel chimique de chaque constituant est⁷ :

$$\mu'_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x'_i$$

où $\mu_i^0(T, P)$ est le potentiel chimique de A_i pur.

De même, en traitant la vapeur comme un mélange idéal de gaz parfaits :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(P_i/P_0)$$

où $\mu_i^0(T)$ est le potentiel chimique standard de A_i pur, P_i la pression partielle et $P_0 = 1$ atm la pression standard.

⁶Une solution est dite idéale si les interactions entre les molécules d'une même espèce sont identiques aux interactions mutuelles entre les molécules d'espèces différentes : $\epsilon_{AB} = \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$.

⁷Le second terme découle de l'entropie de mélange (Cf Cours Phys. Stat.)

Solutions idéales - Loi de Raoult (N1)

A l'équilibre (en exprimant les pressions partielles en atm),

$$\ln \frac{P_i}{x_i'} = \frac{\mu_i'^0(T, P) - \mu_i^0(T)}{RT} \quad \rightarrow \quad \ln P_{si}(T) \text{ si } x_i' \rightarrow 1$$

d'où la **loi de Raoult**

$$P_i = P_{si}(T)x_i'$$

Pour une solution non idéale, on peut toujours écrire $\mu_i' = \mu_i'^0(T, P) + RT \ln a_i$ où a_i est l'activité de A_i dans le liquide. On l'écrit souvent $a_i = \gamma_i x_i'$ (avec γ_i coefficient tabulé), d'où

$$P_i = P_{si}(T)\gamma_i x_i'$$

Diagramme d'équilibre isotherme (N1)

Si on revient au cas idéal, on peut alors déterminer le diagramme d'équilibre *isotherme* dans le plan (P, x_1') .

En effet, la pression de la vapeur $P = P_1 + P_2$ s'écrit

$$P = P_{s2}(T) + [P_{s1}(T) - P_{s2}(T)]x_1'$$

C'est la **courbe d'ébullition** qui varie linéairement entre P_{s2} et P_{s1} .

On peut aussi exprimer la pression P en fonction de x_1 . On a

$$x_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1' P_{s1}(T)}{P} \quad \Rightarrow \quad P = P_{s1}(T) \frac{x_1'}{x_1}$$

d'où

$$P = \frac{P_{s1}(T)P_{s2}(T)}{P_{s1}(T) - (P_{s1}(T) - P_{s2}(T))x_1'}$$

C'est un arc d'hyperbole appelé **courbe de rosée**.

Diagrammes d'équilibre (N0)

Diagramme d'équilibre isotherme

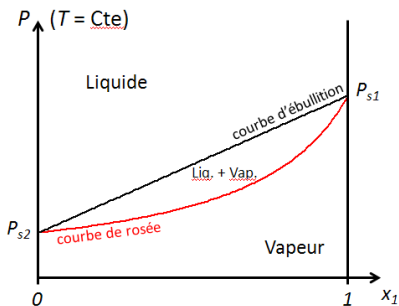
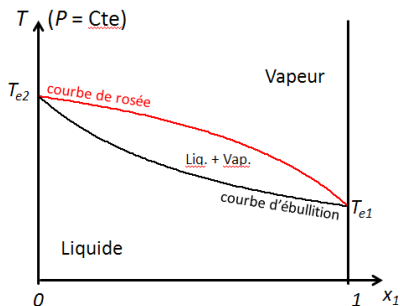
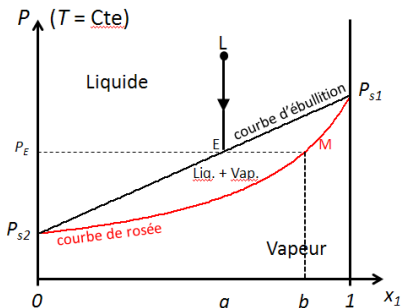


Diagramme d'équilibre isobare



Diagrammes d'équilibre (N0)

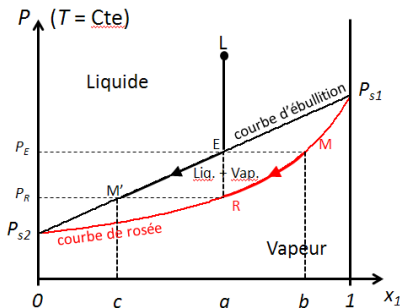
Diagramme d'équilibre isotherme



Partant d'un liquide homogène de composition $x = a$, on diminue la pression. Lorsque $P = P_E$, la première bulle de vapeur se forme, de composition $x = b$ (avec $b > a$: la vapeur s'est enrichie en élément 1).

Diagrammes d'équilibre (N0)

Diagramme d'équilibre isotherme

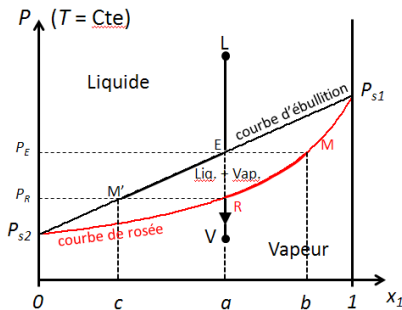


Partant d'un liquide homogène de composition $x = a$, on diminue la pression. Lorsque $P = P_E$, la première bulle de vapeur se forme, de composition $x = b$ (avec $b > a$: la vapeur s'est enrichie en élément 1).

En continuant la dépression, la phase liquide suit le segment EM' (le liquide s'appauvrit en élément 1 depuis $x = a$ jusqu'à la composition $x = c$) pendant que la phase vapeur, elle, suit l'arc MR (R_q : à tout instant, la concentration moyenne reste $x = a$).

Diagrammes d'équilibre (N0)

Diagramme d'équilibre isotherme



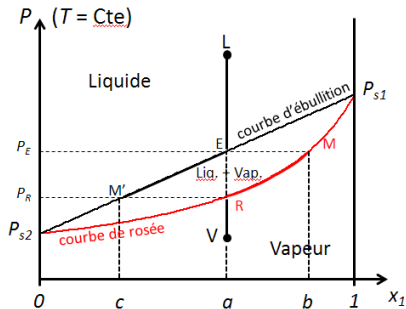
Partant d'un liquide homogène de composition $x = a$, on diminue la pression. Lorsque $P = P_E$, la première bulle de vapeur se forme, de composition $x = b$ (avec $b > a$: la vapeur s'est enrichie en élément 1).

En continuant la dépression, la phase liquide suit le segment EM' (le liquide s'appauvrit en élément 1 depuis $x = a$ jusqu'à la composition $x = c$) pendant que la phase vapeur, elle, suit l'arc MR (à tout instant, la concentration moyenne reste $x = a$).

En R , disparition de la dernière goutte de liquide. Pour $P < P_R$, phase vapeur homogène de concentration $x = a$.

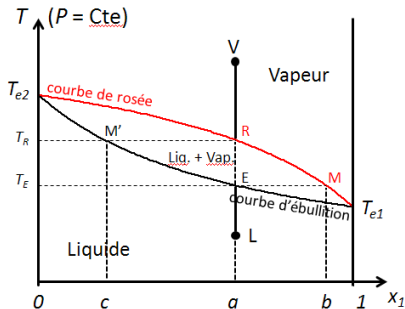
Diagrammes d'équilibre (N0)

Diagramme d'équilibre isotherme



- $P > P_E$: phase liquide homogène de composition $x = a$.
- $P_R < P < P_E$: coexistence de 2 phases liquide et vapeur de compositions variables.
- $P < P_R$: phase vapeur homogène de composition $x = a$.

Diagramme d'équilibre isobare



- $T > T_R$: phase vapeur homogène de composition $x = a$.
- $T_E < T < T_R$: coexistence de 2 phases liquide et vapeur de compositions variables.
- $T < T_E$: phase liquide homogène de composition $x = a$.

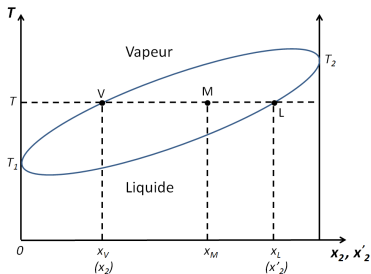
Théorème des moments chimiques (N0)

Soit un mélange binaire de composition globale x_M . On note n_l la quantité de matière totale de la phase liquide (et n_v celle de la phase vapeur).

On a :

- (conservation de la quantité de matière totale) $n = n_l + n_v$.
- (conservation du constituant A_2)
$$nx_M = n_l x'_2 + n_v x_2.$$

$$\text{D'où } \frac{n_l}{n_v} = \frac{MV}{LM}.$$

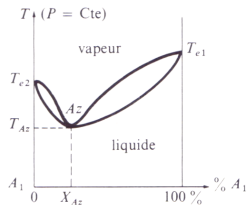
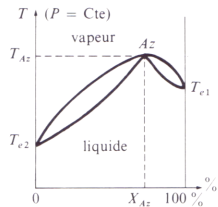


Cas des solutions non idéales - Azéotropie (N2)

Pour une solution non idéale ($\gamma_i \neq 1$), les courbes d'ébullition et de rosée sont déformées.

Dans certains cas (ex. eau/méthanol), on observe un extremum appelé **azéotrope**.

Au point d'azéotropie, les compositions du liquide et de la vapeur sont les mêmes.



Corps non volatil en solution diluée (N1)

Considérons un corps non volatil ($P_s = 0$) en solution diluée, A est le solvant, B le soluté.

On a $P = P_A = P_{sA}x'_A$ et toujours $x'_B = 1 - x'_A$ d'où

$$\frac{P_{sA} - P}{P_{sA}} = x'_B \quad \text{loi de la tonométrie}$$

La pression d'ébullition est diminuée (l'abaissement relatif est égal à la fraction molaire du soluté).

Donc si le solvant pur bout à (T_0, P_0) , la solution bouillira à une température $T > T_0$ à la même pression.

En assimilant $(P_0 - P)/(T - T_0)$ à la pente de la courbe de vaporisation du solvant pur et en utilisant Clapeyron,

$$T - T_0 = \frac{T_0 u_v P_0}{L_v} x'_B = \frac{RT_0^2}{L_v M_0} x'_B \quad \text{loi de l'ébulliométrie}$$

(élévation de température proportionnelle à la fraction molaire de soluté)

Equilibre solide-liquide (N1)

Considérons maintenant l'équilibre entre une phase liquide contenant 2 corps purs A et B complètement miscibles à l'état liquide et une ou deux phase(s) solide(s).

Comme on s'intéresse à l'équilibre entre 2 phases condensées, la pression a un effet négligeable et la variance se simplifie : $v = 3 - \phi$. Il ne peut y avoir plus de 3 phases en présence à l'équilibre.

Equilibre solide-liquide (N1)

- A et B sont miscible en toutes proportions à l'état solide et on peut former un alliage AB. $\phi = 2$ (le liquide et l'alliage) et $\nu = 1$: il existe une relation entre la température d'équilibre et la composition d'une des phases.
- A et B ne sont pas du tout miscibles. Les seuls cristaux qui peuvent se déposer sont soit ceux de A soit ceux de B.
- A et B sont partiellement miscibles et peuvent donner des alliages mais seulement dans certains domaines de concentrations : α riche en A, pauvre en B et β pauvre en A, riche en B.

Miscibilité totale à l'état solide (N1)

Contrairement aux corps purs, la température varie au cours de la solidification.

Le solide obtenu à partir d'un liquide de composition a contient des micro-cristaux de composition entre b et b' de sorte que la composition moyenne soit a .

En récupérant le solide, en le fondant puis en le refroidissant, on peut récupérer le corps pur : *crystallisation fractionnée*.

Ex. : Cu :Ni, Au :Ag, Au :Pt

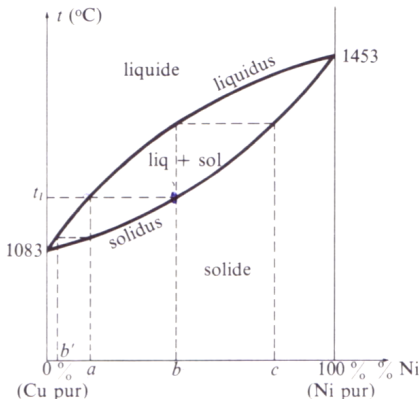


Fig. 12

Miscibilité nulle à l'état solide - Eutexie (N1)

A l'état solide, soit A ou B, le potentiel chimique de corps pur solide ne dépend pas de la composition

$$\mu_i = \mu_i^0(T)$$

En traitant le liquide comme une solution idéale, on écrit :

$$\mu_i' = \mu_i'^* + RT \ln x_i'$$

A l'équilibre entre le liquide et le solide A (ou B), on a $\mu_i = \mu_i'$ et on montre que

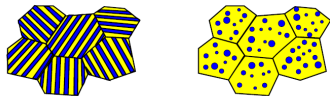
$$\ln x_i' = \frac{L_i}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right)$$

où L_i est la chaleur latente molaire de fusion de A ou B

Miscibilité nulle à l'état solide - Eutexie (N1)

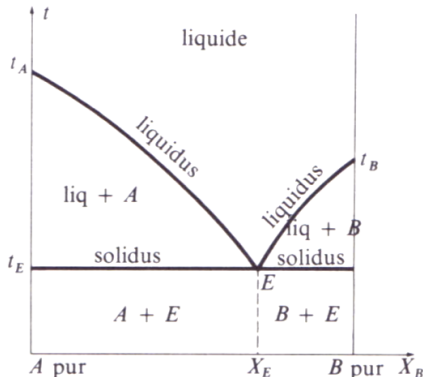
Il ne peut se former que des cristaux de A ou de B. Lorsque les deux sortes de cristaux coexistent la variance est nulle et la température d'équilibre est constante t_E .

On obtient au final des cristaux de A (ou B) dans une matrice de fins cristaux de A et B ayant la composition de l'eutectique.



Eutectique lamellaire (gauche) ou globulaire (droite)

Ex. : Bi :Cd



Loi de la cryométrie (N1)

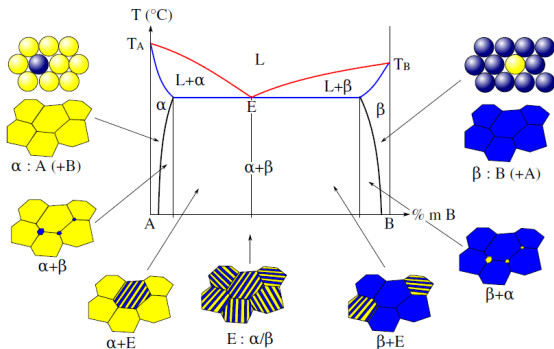
Pour une solution diluée de B dans A , $x'_B \ll 1$ le refroidissement fait apparaître le solide A et la température de cristallisation est inférieure à celle du solvant T_A .

A partir de $\ln(1 - x'_B) = \frac{L_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right)$ on a

$$\Delta T = -\frac{RT_A^2}{L_A} x'_B \quad \text{loi de la cryométrie}$$

(l'abaissement de la température de cristallisation est proportionnelle à la fraction molaire du soluté)

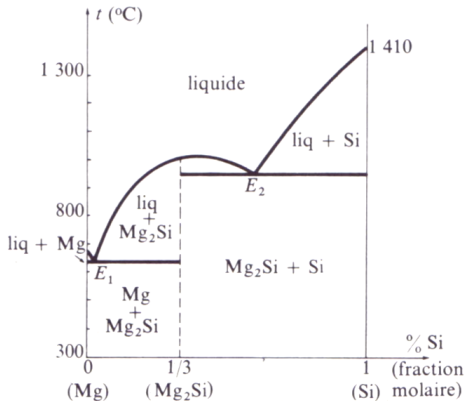
Diagramme à miscibilité partielle (N1)



Dans la zone solide, de gauche à droite :

- 1) zone α : solution solide unique de B dans A (A majoritaire)
- 2) cristaux de α et quelques cristaux β
- 3) cristaux de composition eutectique et cristaux de α
- 4) eutectique seul en $x = x_E$
- 5) cristaux de composition eutectique et cristaux de β
- 6) cristaux de β et quelques α
- 7) zone β : solution solide unique de A dans B

Variante avec composé défini A_bB_q (N1)



Les corps purs peuvent exister sous les phases solide, liquide et vapeur dont on représente les domaines de stabilité dans des diagrammes des phases.

Les transitions de phase correspondent aux limites de ces zones de stabilité. Dans le cas des transitions solide-liquide, solide-gaz et liquide-gaz en dessous du point critique, ces transitions sont associées à des *chaleurs latentes* liées à une *discontinuité* de l'entropie et du volume spécifiques.

Au dessus du point critique, il y a *continuité* de l'état fluide.

Les binaires présentent un comportement plus complexe. Les zones de stabilité tout comme les températures de changement d'état dépendent de la composition des mélanges.

Mots-clefs

- (premier et deuxième principes de la thermodynamique)
- potentiel thermodynamique, variable externe, variable interne
- potentiel chimique, relation de Gibbs-Duhem
- fonctions de réponse
- variance, règle des phases, diagramme de phases
- pression de vapeur saturante, point critique
- enthalpie de changement d'état, relation de Clapeyron
- théorème des segments inverses
- (solutions idéales, loi de Raoult)
- (loi de la tonométrie, ébulliométrie, cryométrie)
- eutexie, composé défini