

LP350 Etats de la matière Transitions de phases 1

Vincent Dupuis, Guillaume Ferlat

Université Pierre et Marie Curie

21 Novembre 2012

Planning

- Mercredi 21 novembre : Transitions de phase (généralités, diagrammes de phase)
- Mercredi 28 novembre : Transitions de phase (fin de la partie I, début partie II : Théorie de Landau)
- Mercredi 5 décembre : Transitions de phase (suite et fin de la partie II)
- Mercredi 12 décembre : Correction du C.C. (14h-15h30, en salle de cours)
- Mercredi 19 décembre : Transition vitreuse
- Mercredi 9 janvier : Examen. 14h-17h30.

Amphi41.B

Bibliographie

- Physique des transitions de phase. Concepts et applications. P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer. Dunod (1999).
- Thermodynamique des états de la matière. P. Papon, J. Leblond. Hermann (1990).
- Les états de la matière. De la molécule au matériau. J. M. di Meglio. Dunod (2001).
- L'entropie et tout ça. Le roman de la thermodynamique. Ph. Depondt. Cassini (2001).
- Thermodynamique. Problèmes résolus. H. Lumbroso. McGraw-Hill (1990).

La matière peut se présenter sous plusieurs phases dans les conditions standards de pression et de température ($T = 25^{\circ}\text{C} = 298\text{ K}$, $P = 1\text{ atm}$) 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

Variables thermodynamiques

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.

Paramètres de contrôle

Le choix des variables pertinentes est donc fonction des conditions expérimentales (c'est à dire du nombre de paramètres de contrôle).

- 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** (ou paramètre intérieur) est une variable d'état **libre** de s'ajuster pour permettre au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

Potentils thermodynamiques

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 : on 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 considéré.

Principaux potentiels thermodynamiques

Potentiel thermodynamique	Différentielle	Variables externes	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)	$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right _P$ $V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right _T$

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

Equilibre thermodynamique

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

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

$$dU = TdS - PdV + \mu dn$$

et

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

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 :

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

Capacité calorifique, compressibilité

Capacité calorifique (à $X = V, P, \dots$, constant) :

$$C_X = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_X$$

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

Compressibilité (à $X = T, S, \dots$, constant) :

$$\kappa_X = -\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right|_X$$

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

Fonctions de réponse

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

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

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

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

Description thermodynamique d'un système polyphasique

Pour décrire un système composé de plusieurs phases, il est nécessaire de connaître 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

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

Variance d'un système

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

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

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).

Application de la règle des phases (suite)

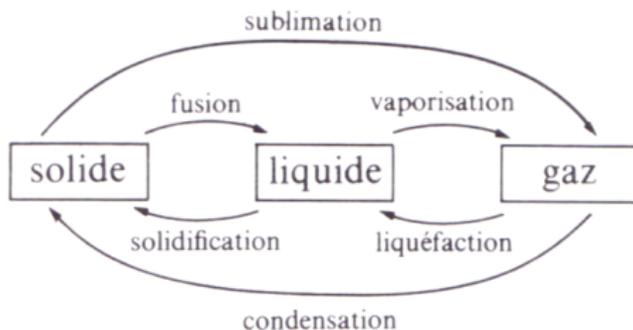
- à l'état triphasique ($\phi = 3$ d'où $\nu = 0$), le système est zero-variant et P , V , T sont fixes (point triple).

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).

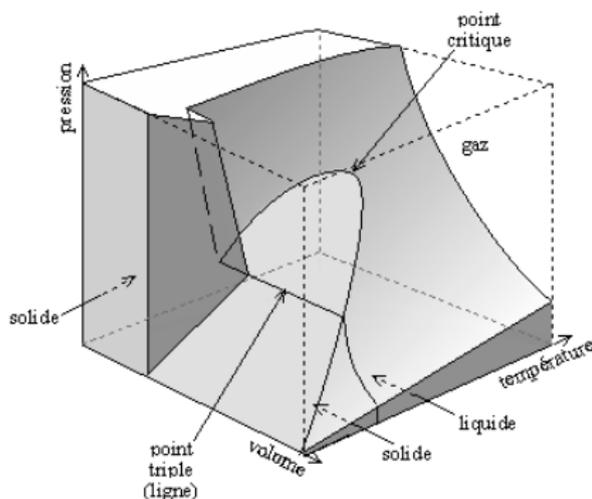
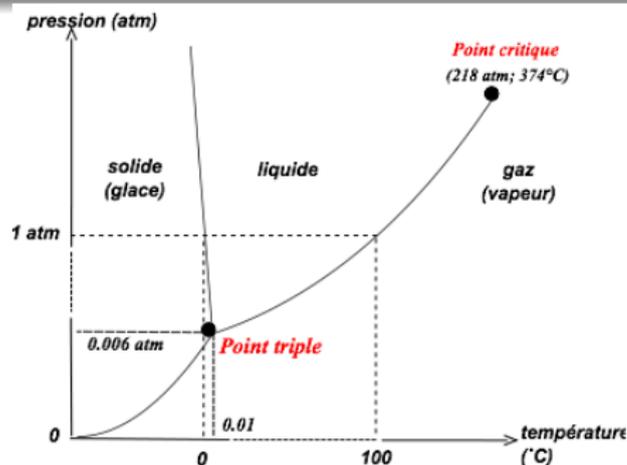


Equation d'état

Pour un système bivariant (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 $P = -\frac{\partial F}{\partial V} |T$.

Diagrammes d'équilibre



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).

Coexistence : lien avec le potentiel thermodynamique

La coexistence de deux phases de densités ρ_1 et ρ_2 se produit si :

$$\begin{cases} \mu(\rho_1, T_0) = \mu(\rho_2, T_0) \\ P(\rho_1, T_0) = P(\rho_2, T_0) \end{cases}$$

Ces égalités découlent de la condition de minimum sur F .

Soit $F(n, V, T_0) = Vf(\frac{n}{V}, T_0)$. Supposons f non convexe si $\rho_1 < \rho < \rho_2$, alors la droite $\rho_1\rho_2$ est une double tangente de f et :

$Vf(\rho, T_0) \geq V_1f(\rho_1, T_0) + V_2f(\rho_2, T_0)$ (équation de la corde) avec

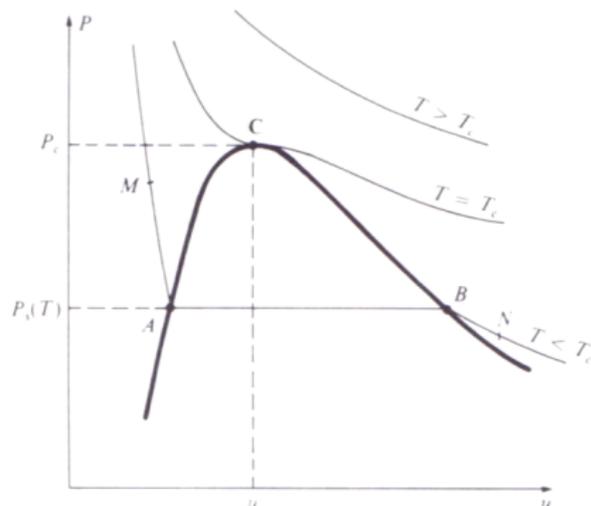
$$\begin{cases} V = V_1 + V_2 \\ n = n_1 + n_2 \end{cases} \text{ et } \begin{cases} n_1 = \rho_1 V_1 \\ n_2 = \rho_2 V_2 \end{cases}$$

On a :

$$\begin{cases} \mu = -\frac{\partial F}{\partial n} \Big|_{V,T} = f' \text{ (avec } f' = \frac{\partial f}{\partial \rho} \text{)} \\ P = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{n,T} = -f + \rho f' \end{cases}$$

Isothermes d'Andrews

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 de rosée.

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

Vapeurs sèches et vapeurs saturantes

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 : $P_s = P_s(T)$.

Pression de vapeur saturante de l'eau

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

Stockage des fluides

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

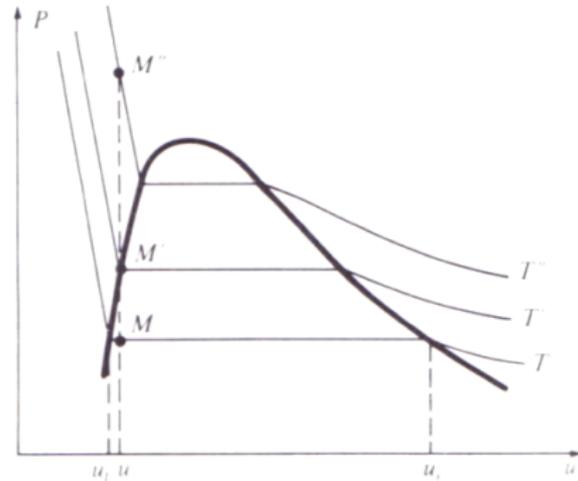
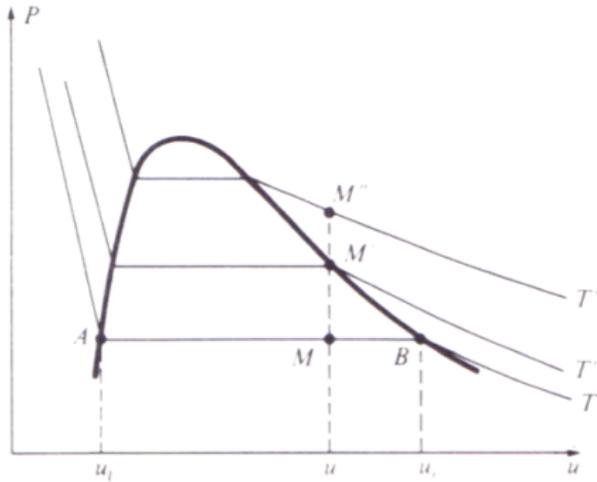
$m = m_l + m_v$ et de volume $V = m_l u_l + m_v u_v$ à la température T .

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

Stockage des fluides



Relation de Clapeyron

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

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

Exemple : retard à la cristallisation

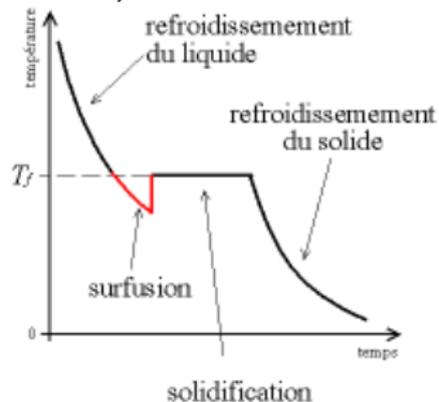
Le phénomène de **surfusion** (le système persiste dans l'état liquide, même en dessous de T_f) résulte de la compétition entre 2 énergies :

- 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**.

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.

Polymorphisme

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 chaleur latente et une courbe d'équilibre.

Exemples :

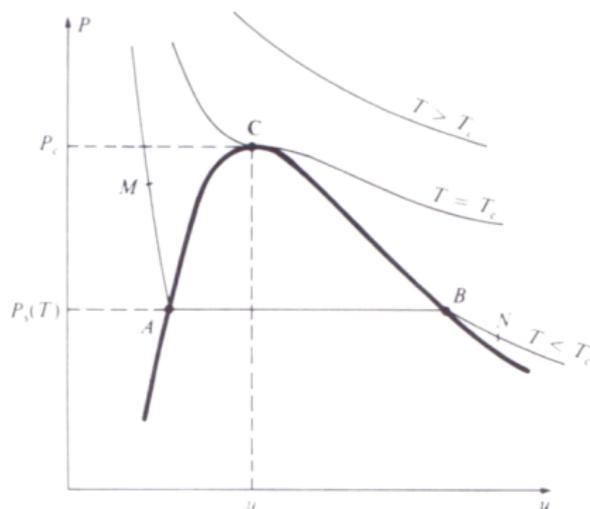
- Le soufre α orthorhombique et β monoclinique.
- La glace : (au moins) 17 polymorphes !

Retour sur le point critique. Opalescence critique

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

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

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



Or (Cf. Physique Statistique),

$$\frac{(\overline{\Delta N})^2}{N^2} = \frac{kT}{N} \frac{\partial \rho}{\partial P} = \frac{kT}{N} \rho \kappa_T$$

⇒ divergence des fluctuations de densité.

$$kT \frac{\partial \rho}{\partial P} = S(0) \text{ (facteur de structure en } q=0\text{).}$$

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

Systemes binaires

Introduction

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

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 au tableau).

Equilibre liquide-vapeur

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 $\mu_2 = \mu'_2$.

Si on traite le liquide comme une solution idéale (les interactions entre les molécules d'une même espèce sont identiques aux interactions mutuelles entre les molécules d'espèces différentes : $\epsilon_{AB} = \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$), le potentiel chimique de chaque constituant est¹ :

¹Le second terme découle de l'entropie de mélange (Cf Cours Phys. Stat.)

Solutions idéales - Loi de Raoult

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

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

De même, si on traite la vapeur comme un mélange idéal de gaz parfaits, on a

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

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

Solutions idéales - Loi de Raoult

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

$$\ln \frac{P_i}{x'_i} = \frac{\mu'_i{}^0(T, P) - \mu_i^0(T)}{RT}$$

$$\rightarrow \ln P_{si}(T) \text{ si } x'_i \rightarrow 1$$

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 que l'on écrit souvent $\gamma_i x'_i$ (tables) qui conduit à

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

Diagramme d'équilibre isotherme

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**.

Diagramme d'équilibre isotherme

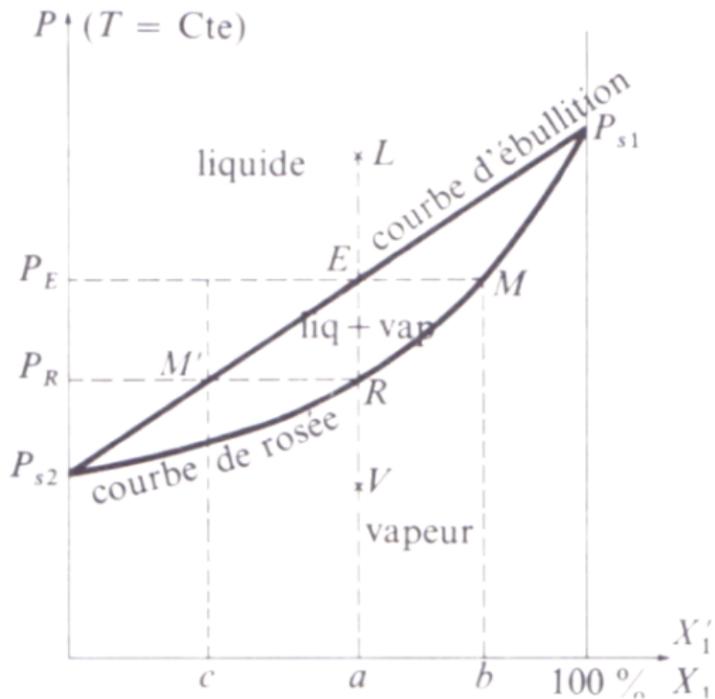
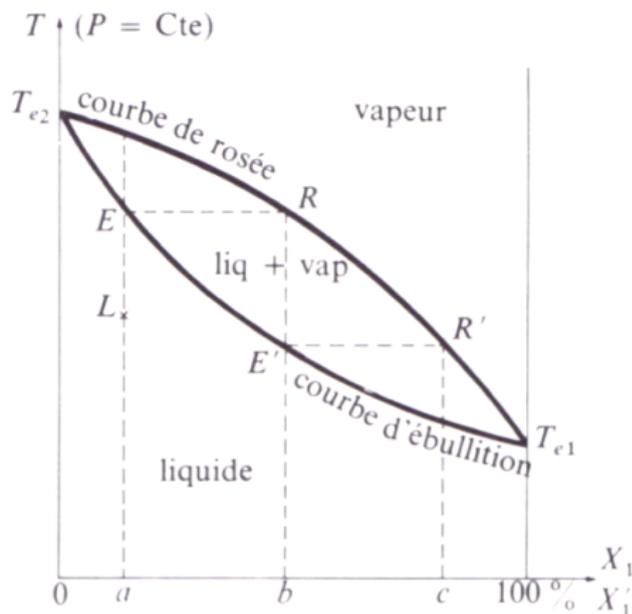


Diagramme d'équilibre isobare



La vapeur s'enrichit en composé le plus volatile (celui dont la température d'ébullition est la plus basse).

Théorème des moments chimiques

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)

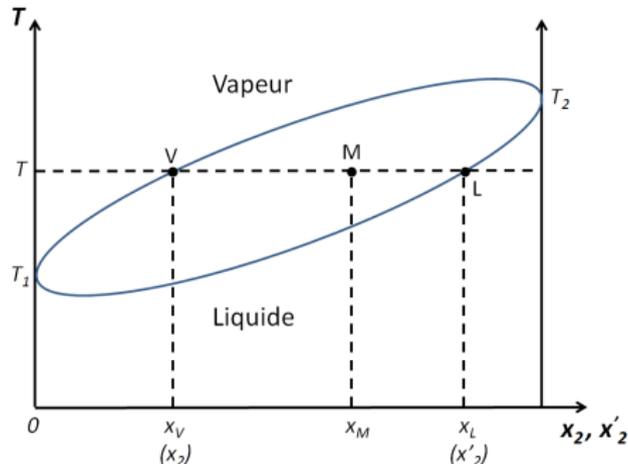
$$n = n_l + n_v.$$

- (conservation du constituant A_2)

$$nx_M = n_l x'_2 + n_v x_2.$$

Théorème des moments chimiques

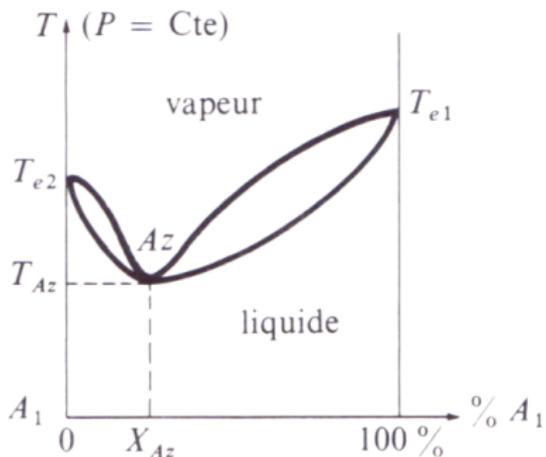
$$\text{D'où } \frac{n_l}{n_v} = \frac{MV}{LM}.$$



Cas des solutions non idéales - Azéotropie

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

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

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.

- 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 (ex : Cu-Ni)

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*.

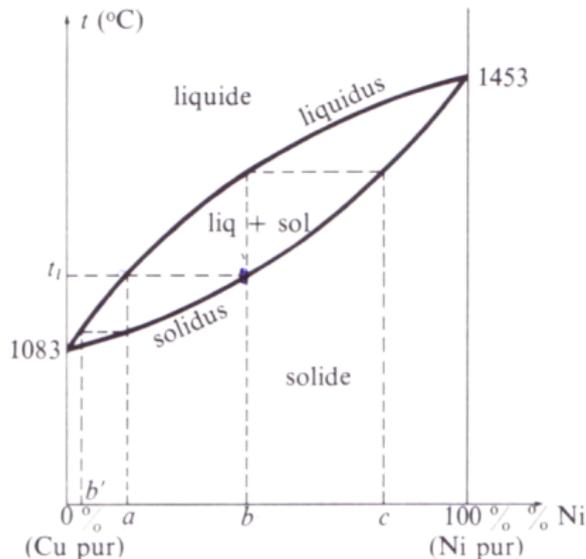


Fig. 12

Miscibilité nulle à l'état solide - Eutexie

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,

$$\mu'_i = \mu_i'^* + RT \ln x'_i$$

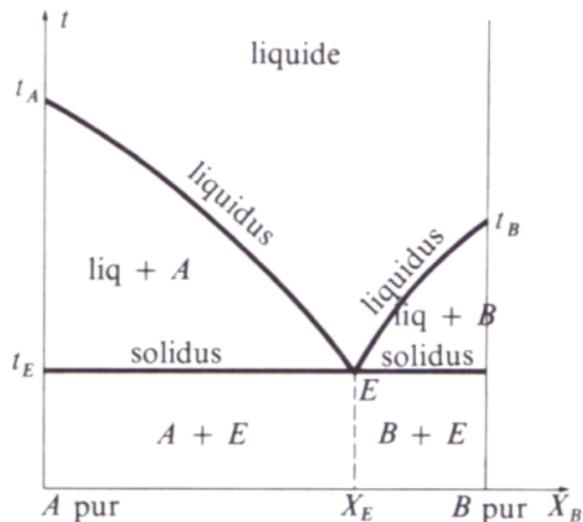
A l'équilibre entre le liquide et le solide A (ou B), $\mu_i = \mu'_i$ et on montre que

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

où L_i : chaleur latente molaire de fusion de A ou B

Miscibilité nulle à l'état solide - Eutexie (ex : Bi-Cd)

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.

Loi de la cryométrie

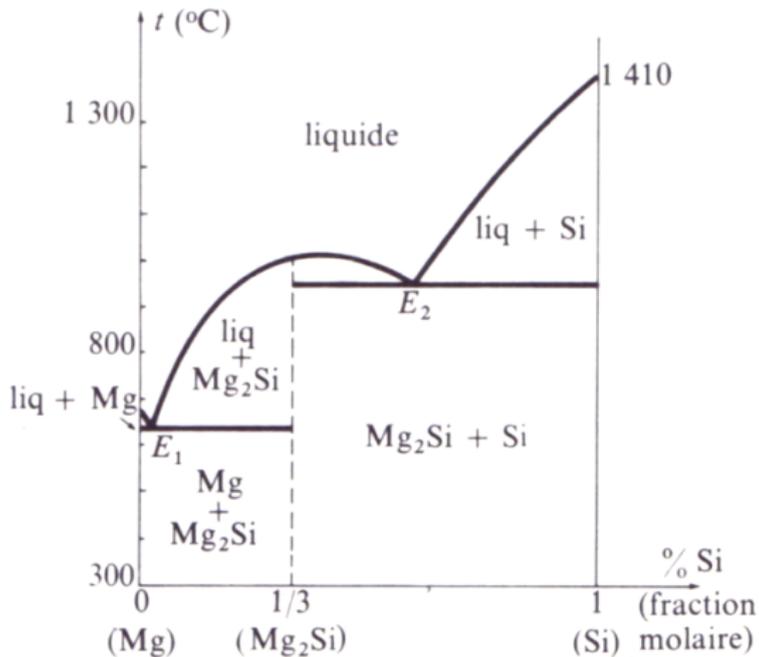
Pour une solution diluée de B dans A , $x'_B \ll 1$ le refroidissement fait apparaître le solide A et la température de cristallisation est inférieure à celle du solvant T_A .

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)

Variante avec composé défini A_bB_q



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. 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 sont plus complexes : les zones de stabilité (et les temp. de changement d'état) dépendent de la composition des mélanges.

Mots-clefs

- (1^{ier} et 2^{ime} principes de la thermodynamique)
- potentiel thermo., variables externe/interne
- potentiel chimique, relation de Gibbs-Duhem
- fonctions de réponse
- variance, règle des phases, diagramme de phases
- pression de vapeur saturante, point critique
- relation de Clapeyron
- théorème des segments inverses
- (solutions idéales, loi de Raoult)
- (loi de la tonométrie, ébulliométrie, cryométrie)
- azéotrope, eutexie, composé défini