

9 Changements de phase

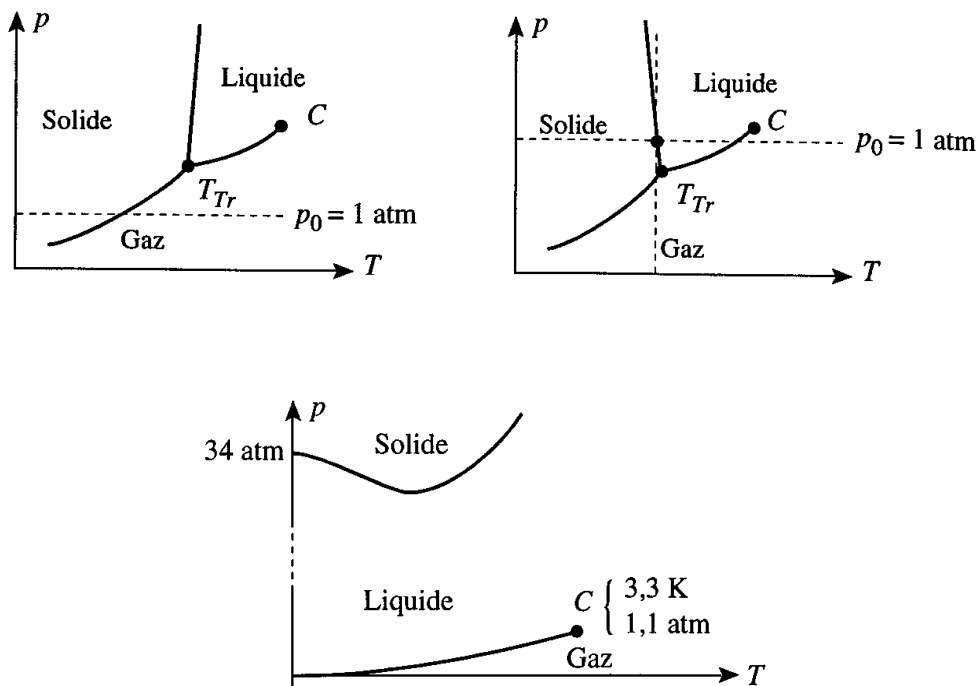
Les changements de phase ou changements d'état ont attiré l'attention des physiciens dès le début des développements de la thermodynamique. Ces phénomènes ont en effet montré certaines limitations de la thermodynamique.

9.1 Diagrammes de phases

Une substance peut exister sous diverses phases: gaz, liquide et solide. L'expérience quotidienne nous apprend que ces phases apparaissent pour différentes valeurs des paramètres thermodynamiques comme T et p . On distingue les phases dans un diagramme.

9.1.1 Généralités

Le but d'un diagramme de phase est de relier de manière univoque un jeu de paramètres thermodynamiques. On peut considérer des diagrammes (T, p) , (T, V) et (p, V) . Dans le dernier cas, les variables sont conjuguées et il s'agira d'être très prudent sur l'interprétation du diagramme. Quelques exemples de diagrammes (T, p) sont présentés ci-dessous: CO_2 , H_2O et He .

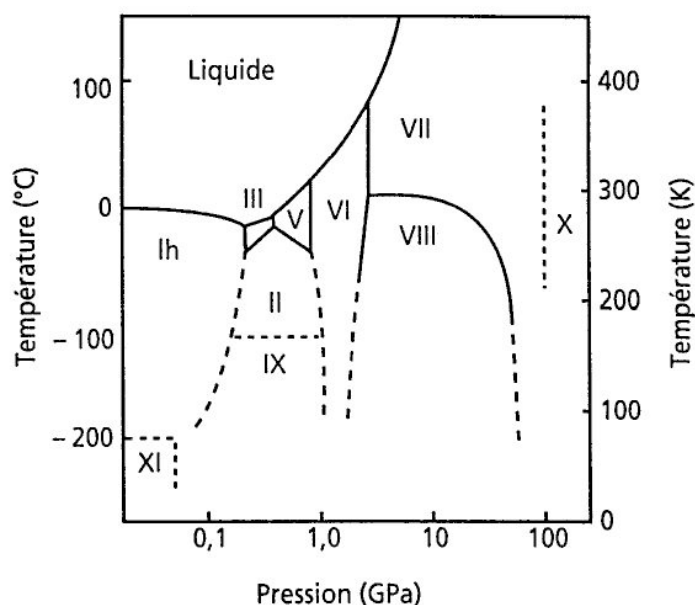


Dans ces diagrammes, on note

- des lignes de transition: vaporisation, sublimation et liquéfaction.
- que sur ces lignes de transition, les phases coexistent. C'est le cas de glaçons dans l'eau au point $(T = 0^\circ\text{C}, p = 1 \text{ atm})$.

- que les lignes de transition se joignent en des points triples (T_{Tr}) et que d'autres lignes peuvent se terminer en des points critiques (C). On n'observe jamais de points quadruples ou d'ordres plus élevés (voir la règle des phases).
- que la pente des lignes de transitions varie d'un matériau à un autre: la pente de la ligne de liquéfaction du dioxyde de carbone (CO_2) est positive alors que la pente de cette même ligne est négative pour l'eau (H_2O).
- que les transitions sont du *premier ordre*. Elles concernent des variations de la densité ρ du matériau. Il existe des transitions du second ordre (voir plus loin).

Les diagrammes usuels sont bien plus compliqués que les exemples précédents. La glace présente par exemple pas moins de 12 phases différentes! Son diagramme (p, T) est présenté ci-dessous. Les diverses phases sont caractérisées par des densités différentes à l'échelle macroscopique. A l'échelle microscopique, les arrangements moléculaires sont différents. Ce sont des formes cristallines différentes.



9.1.2 Règle des phases

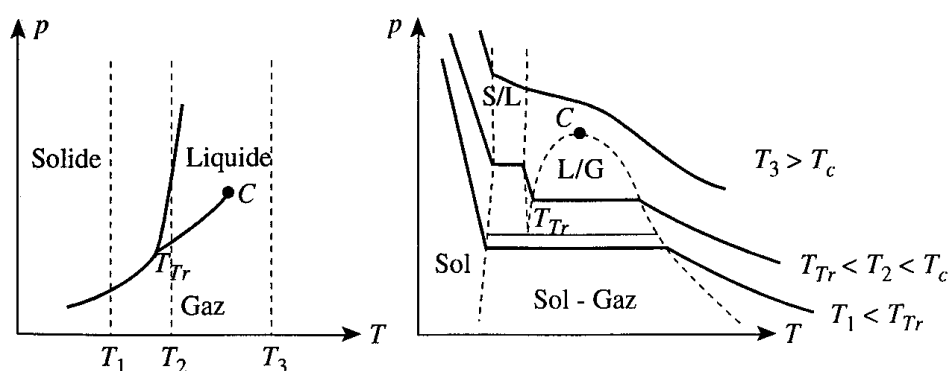
Lorsque le système est composé de n substances chimiques différentes réparties en ν phases en équilibre, on a besoin de $(n - 1)\nu + 2$ variables intensives pour décrire le système. En effet, il faut considérer les $n - 1$ concentrations relatives pour chaque phase et il faut encore rajouter les deux variables p et T . Toutes ces $(n - 1)\nu + 2$ variables intensives sont soumises à des contraintes: on doit évaluer le potentiel chimique des phases pour chaque substance ce qui fait $(\nu - 1)n$ relations. Le nombre f de variables réellement indépendantes est donc $f = (n - 1)\nu + 2 - n(\nu - 1)$ c-à-dire

$$f = n - \nu + 2$$

C'est la règle des phases de Gibbs. Si $n = 1$ comme par exemple dans le cas de l'eau, la coexistence entre deux phases ($\nu = 2$) conduit à $f = 1$ degré de liberté. On obtient bien une ligne de coexistence dans le diagramme (p, T) . Pour un équilibre entre 3 phases, on a $f = 0$ qui correspond à un point unique: le point triple T_{Tr} .

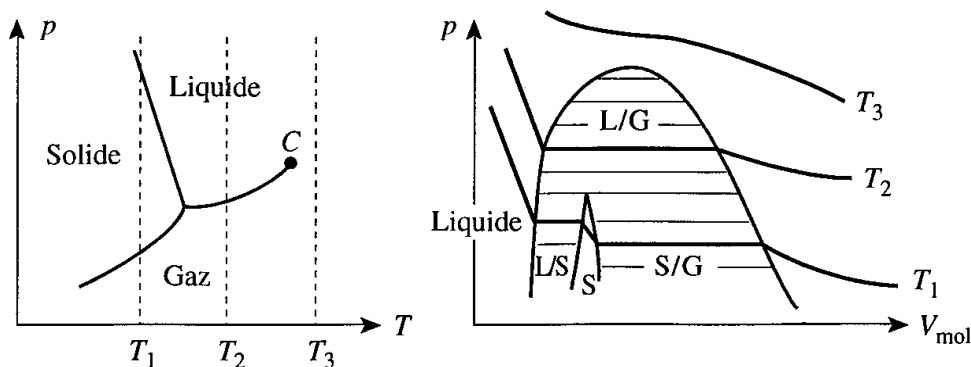
9.1.3 Diagrammes (p, V)

Les diagrammes (p, T) sont les plus couramment utilisés car les paramètres T et p sont indépendants et intensifs. Bien que p et V soient thermodynamiquement conjugués, Andrews utilisa des diagrammes (p, V) pour présenter des *isothermes*.



Sur les diagrammes d'Andrews, on observe des discontinuités (paliers) aux transitions. Les paliers correspondent à la coexistence de deux ou trois phases. Les extrémités des paliers dessinent des courbes (lignes en pointillé) qui sont respectivement les courbes de saturation, d'ébullition et de rosée. Ces courbes définissent la *zone de coexistence*.

Dans le cas particulier de l'eau, on a un diagramme d'Andrews:



Au point critique (p_c, T_c) , les isothermes présentent un point d'inflexion à tangente horizontale. On a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

Au-delà de ce point critique, il n'est plus possible de trouver le fluide en 2 phases distinctes et coexistantes.

9.1.4 Métastabilité: surfusion et surchauffe

Si l'on refroidit un système en partant d'une température qui se trouve juste au dessus d'une transition de phase, la phase qui est stable à haute température peut subsister en dessous de la température de transition. Il est par exemple possible d'observer de l'eau *surfondue*. C'est un phénomène général de *métastabilité*.

Inversément, il est possible de maintenir une phase stable à basse température au-dessus de la transition: c'est la *surchauffe*.

9.2 Equilibre entre les phases

Sur les lignes de coexistence, les potentiels chimiques $\mu(T, p)$ des phases en présence sont identiques. Cette condition conduit en général à l'équation de la ligne de transition.

9.2.1 Transition liquide-gaz ou solide-gaz

Les liquides et les solides présentent un potentiel chimique qui varie peu avec T et p . On a en général

$$\begin{aligned}\mu_{sol}(T, p) &= -\epsilon_s + pv_s + \vartheta_s(T) \\ \mu_{liq}(T, p) &= -\epsilon_l + pv_l + \vartheta_l(T)\end{aligned}$$

où le premier terme constant (ϵ) domine les autres termes. Sur une ligne de transition liquide-gaz (ou solide-gaz), on doit avoir à l'équilibre

$$\mu_{liq} = \mu_{gaz}$$

Si on utilise le potentiel chimique d'un gaz parfait, on a

$$-\epsilon_l \approx -k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{p \lambda^3} \right)$$

Dans un diagramme (p, T) , une telle ligne de transition a donc la forme

$$\ln p \approx a(T) - \frac{\epsilon}{k_B T}$$

c-à-dire une ligne de pente positive.

9.2.2 Transition liquide-solide

Sur une ligne de coexistence liquide-solide, on doit avoir à l'équilibre

$$\mu_{liq} = \mu_{sol}$$

ou encore

$$p = \frac{(\epsilon_l - \epsilon_s) + \vartheta_s(T) - \vartheta_l(T)}{v_s - v_l}$$

et comme le terme constant ϵ domine dans μ , on a une ligne très raide dans le diagramme de phase (p, T) . Pour déterminer la pente dans ce diagramme, il faut recourir à Clapeyron (voir plus loin).

9.2.3 Point triple

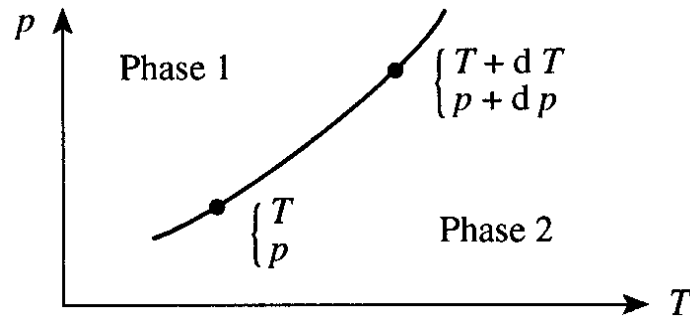
Au point triple, on doit avoir égalité des potentiels chimiques des 3 phases en présence

$$\mu_{sol}(T, p) = \mu_{liq}(T, p) = \mu_{gaz}(T, p)$$

cela donne deux équations à deux inconnues qui conduisent bien à une solution unique, soit un seul point dans le diagramme (T, p) .

9.3 Relation de Clapeyron

Soit une ligne de coexistence de 2 phases.



A l'équilibre de ces deux phases 1 et 2, on a égalité des 2 potentiels chimiques. On peut écrire cette égalité en 2 points (T, p) et $(T + dT, p + dp)$ sur cette ligne.

$$\begin{aligned}\mu_1(T, p) &= \mu_2(T, p) \\ \mu_1(T + dT, p + dp) &= \mu_2(T + dT, p + dp)\end{aligned}$$

La différence de ces deux relations

$$d\mu = \mu(T + dT, p + dp) - \mu(T, p)$$

montre que toute variation du potentiel chimique le long de la ligne est la même pour les 2 phases.

$$d\mu_1 = d\mu_2$$

Or, on sait que $G = N\mu$ et donc que

$$d\mu = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

$$d\mu = -s dT + v dp$$

où s et v sont respectivement l'entropie portée par chaque particule et le volume moléculaire. Le long de la ligne de coexistence, on doit donc avoir

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

Cette condition peut s'écrire

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

ou encore

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

C'est la relation de Clapeyron qui relie la pente de la ligne de coexistence aux sauts des grandeurs thermodynamiques ΔS et ΔV . Il existe une variante de cette relation lorsque l'on introduit la chaleur latente $L = T\Delta S$ de fusion

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}$$

9.4 Gaz de Van der Waals

Le gaz parfait ne reproduit pas parfaitement les isothermes des gaz réels. L'équation d'état

$$pV = Nk_B T$$

est trop simple. Lorsque l'on introduit des interactions entre molécules, on obtient par exemple une équation d'état d'un gaz de Van der Waals

$$\left(p + \frac{N^2 K}{V^2}\right) (V - Nv_0) = Nk_B T$$

qui reproduit mieux les isothermes des gaz réels. En outre, cette équation d'état a l'avantage de présenter un point critique (p_c, T_c) . En effet, les deux conditions

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{Nk_B T}{(V - Nv_0)^2} + 2\frac{KN^2}{V^3}$$
$$0 = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 2\frac{Nk_B T}{(V - Nv_0)^3} - 6\frac{KN^2}{V^4}$$

conduisent à la détermination du point (p_c, T_c) .

$$p_c = \frac{K}{27v_0^2} \quad T_c = \frac{8K}{27k_B v_0}$$

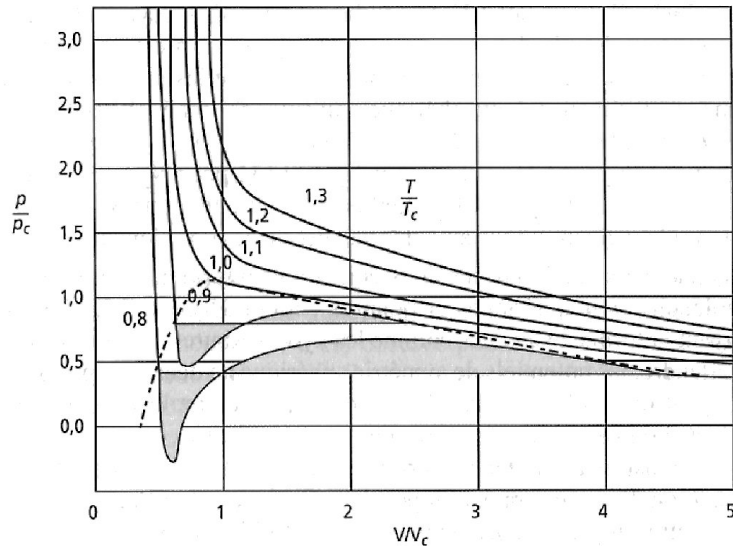
auquel correspond le volume critique

$$V_c = 3Nv_0$$

On peut réécrire l'équation d'état sous une forme canonique en utilisant les variables réduites $p_r = p/p_c$, $T_r = T/T_c$ et $V_r = V/V_c$. On a alors

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

A l'aide de cette dernière équation, les isothermes de tous les fluides coïncident au dessus du point critique. C'est la *loi des états correspondants*. Elle avait été utilisée par Van der Waals pour prévoir la température critique de l'hélium ($T_c = 5.2\text{K}$, $p_c = 2.275\text{ atm}$) avant même que l'on ait pu atteindre cette basse température mais alors que Onnes avait déjà pu tracer des isothermes au-dessus du point critique.



Cependant, les isothermes prédites par le modèle de Van der Waals ne présentent pas de paliers. En outre, sur une portion de ces isothermes on observe un comportement non-physique: le volume augmente avec p . Pour éviter ce problème dans la zone de coexistence, on utilise la construction de Maxwell qui corrige l'équation d'état.

Dans la construction de Maxwell, on cherche à tracer des isothermes horizontales dans la zone de coexistence. Les points extrêmes de l'horizontale doivent être caractérisés par des potentiels chimiques identiques. Sur le schéma ci-dessous, on cherche à déterminer les points 1 et 2 tels que

$$\mu(1) = \mu(2)$$

ou que

$$G(1) = G(2)$$

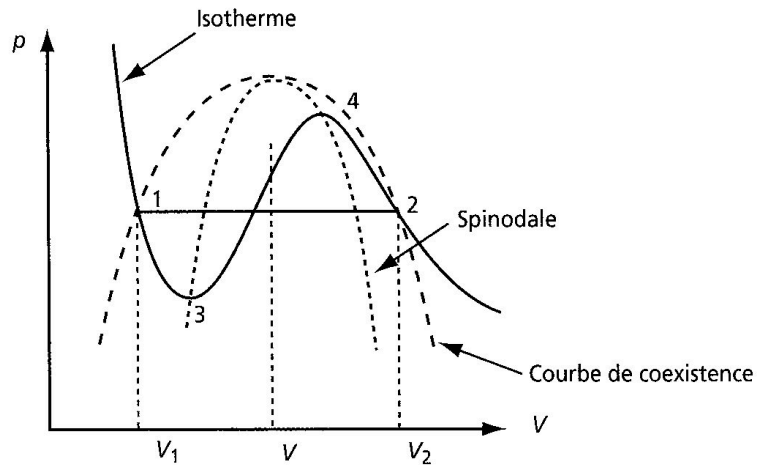
par Gibbs-Duhem. Or on sait que

$$dG = -SdT + Vdp - \mu dN$$

Sur l'isotherme, $dT = dN = 0$ et donc

$$G(2) - G(1) = \int_1^2 V dp$$

qui est l'aire comprise entre la courbe de Van der Waals et l'horizontale recherchée. Pour annuler cette aire et satisfaire ainsi l'égalité des potentiels chimiques, il suffit d'équilibrer les aires de part et d'autre de l'horizontale. Ainsi, la construction de Maxwell permet de définir géométriquement la zone de coexistence dans le diagramme (p, V) .

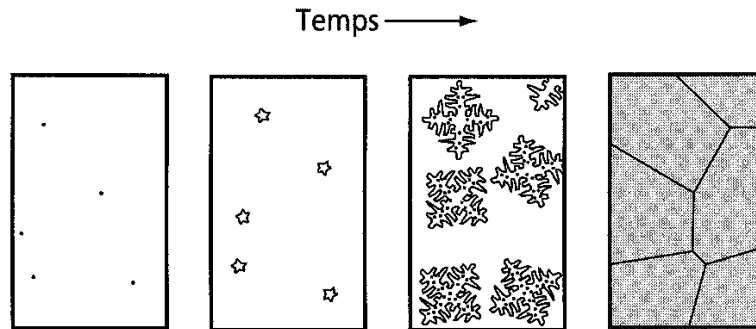


Si l'on reprend une isotherme de Van der Waals dans la zone de coexistence, on peut également construire la *spinodale* qui est le lieu des points représentant les états à la limite de la stabilité. Sous la spinodale, l'équation d'état de Van der Waals n'est plus valide. Entre la courbe de coexistence et la spinodale, on retrouve les états métastables de surchauffe et de phase surfondue.

Le gaz de Van der Waals conduit à un point critique alors que le gaz parfait est vierge de toute transition. Ce sont les interactions définies entre molécules qui sont à l'origine des changements d'état.

9.5 Nucléation

Lorsque l'on passe d'une phase métastable à une phase thermodynamiquement stable, on observe diverses étapes. Dans l'ordre chronologique: la nucléation, la croissance et la saturation.



La nucléation représente l'apparition homogène ou hétérogène de *germes*. La croissance représente le développement de ces germes en *domaines*. On mesure les taux de croissance $v_i = \frac{dx_i}{dt}$ via l'évolution des proportions x_i des différentes phases présentes. Enfin, la saturation représente la dernière étape de la croissance qui voit une diminution drastique des divers taux de croissance. Les domaines se touchent.

En nucléation homogène, on suppose que la phase stable apparaît sous forme de *gouttelettes* sphériques de rayon r . L'enthalpie libre de formation d'une gouttelette est composée de deux termes: un terme de volume et un terme de surface.

$$\Delta G_n(r, T, p) = \Delta G_V + \Delta G_S$$

La contribution en volume peut s'écrire

$$\Delta G_V = -\frac{4\pi}{3}r^3 \Delta g_v$$

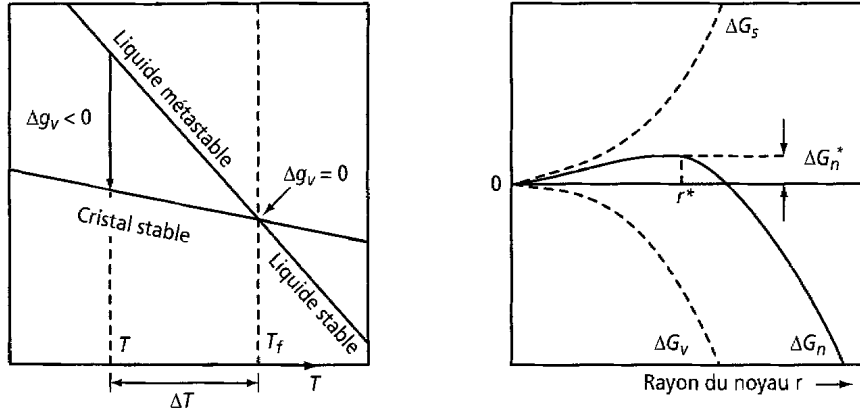
où Δg_v représente une énergie de formation de phase stable par unité de volume (voir schéma ci-dessous). Sous la température de fusion $T < T_f$, $\Delta g_v > 0$ alors qu'au-delà de T_f , $\Delta g_v < 0$. D'autre part, la contribution en surface fait intervenir la tension superficielle γ .

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \gamma$$

Ce qui donne au total une compétition entre énergies de surface et de volume.

$$\Delta G_n = -\frac{4\pi}{3}r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma$$

La nucléation homogène correspond donc à franchir une barrière de potentiel de hauteur ΔG_n , ou encore à dépasser un rayon critique r^* (voir graphe ci-dessous).



$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta g_v}$$

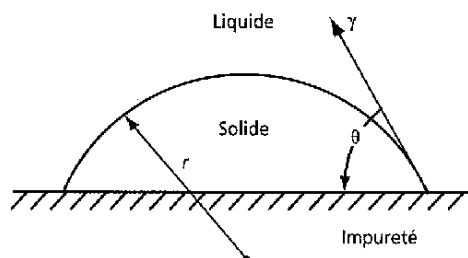
$$\Delta G_n^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta g_v)^2}$$

La nucléation homogène est bien souvent décrite de manière probabiliste. En effet, la probabilité P_r d'avoir une gouttelette (un germe) de rayon r est donnée par

$$P_r = C \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{k_B T}\right)$$

où ΔG_n représente alors une "énergie d'activation" normalisée par l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ (loi de type Arrhenius).

En nucléation hétérogène, on remarque qu'il existe des endroits particuliers où la nucléation est favorisée. Ce sont par exemple les parois du récipient, les défauts ou les impuretés qui réduisent la barrière ΔG_n^* localement.



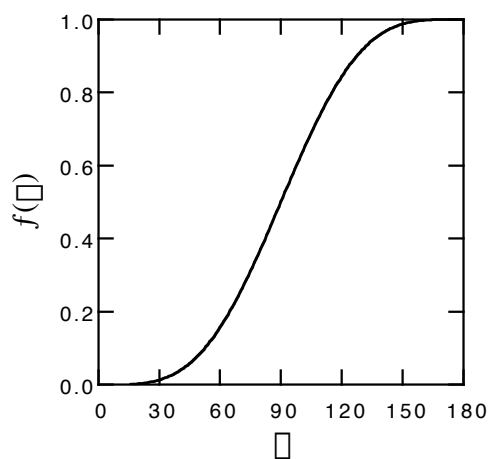
Prenons l'exemple de la nucléation sur les parois du récipient, pour un germe modélisé par une calotte sphérique en surface d'une impureté, la barrière devient

$$\Delta G_n^* = \frac{16\pi\gamma^3}{(\Delta g_v)^2} f(\theta)$$

avec un facteur de forme

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$$

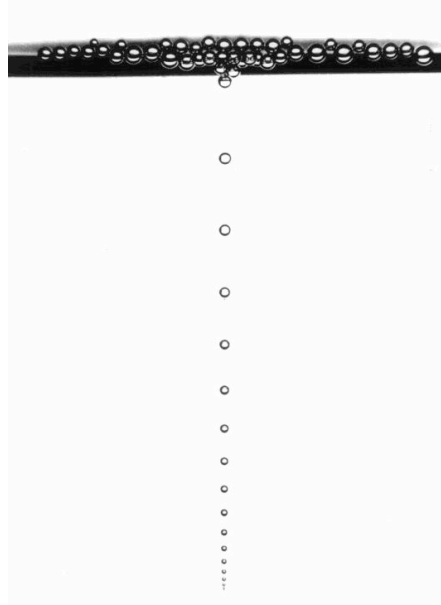
qui dépend de l'angle de contact θ .



L'angle de contact θ pour l'eau sur du verre est très faible. Ainsi la vapeur d'eau se condense plus facilement sur du verre que dans l'air. C'est la formation de buée ou de rosée.

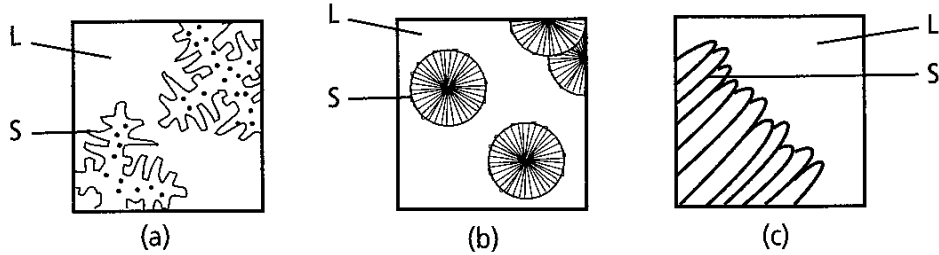


Dans un verre de champagne ou dans un verre de bière, la boisson est saturée en CO_2 . Les bulles de ce gaz nucléent le long des parois du récipient ou sur des défauts comme par exemple sur des fibres de cellulose laissées par un essuie de vaisselle. On peut alors observer des trains de bulles qui remontent à la surface tout en grandissant.



9.6 Croissance

Suite à la nucléation homogène ou hétérogène, les germes grossissent et forment des domaines. On distingue trois types de croissances de domaines: (a) dendritique, (b) sphérolitique et (c) en lamelles. Le type de croissance est déterminé par divers facteurs comme la nature du matériau, la géométrie de la croissance ou encore les conditions thermodynamiques de croissance ($\Delta T = T_f - T$ par exemple). Un modèle simple dû à Avrami permet de distinguer les divers cas en suivant l'évolution temporelle des diverses phases.



Considérons une phase instable α se transformant en une phase stable β . Après nucléation de divers germes β , on observe une croissance de ces germes. Seule la partie non-transformée V_α va contribuer à la variation dV_β du volume total des noyaux. On a

$$dV_\beta = cV_\alpha$$

$$dV_\beta = c(V_0 - V_\beta)$$

Il reste à déterminer la cinétique de croissance qui est contenue dans le coefficient c . Si la croissance des noyaux est sphérique et constante, on voit leur rayon r croître linéairement

$$\frac{dr}{dt} = \nu$$

et le volume d'un noyau va donc croître en t^3 . Sur un intervalle de temps dt , on aura

$$c = x4\pi\nu^3t^2dt$$

où une fraction $x = N/V_0$ de germes sont apparaissent dès le début ($t = 0$) de la croissance. On obtient une équation différentielle simple à résoudre

$$4\pi x\nu^3t^2dt = \frac{dV_\beta}{V_0 - V_\beta}$$

qui a pour solution

$$V_\beta(t) = V_0 [1 - \exp(-4\pi x\nu^3t^3)]$$

C'est une saturation exponentielle de la phase β dans le système. Il faut remarquer que la cinétique va dépendre du taux de nucléation. Dans ce qui précède, la nucléation a été rapidement épuisée au début de la croissance et la fraction x de germes est resté constante. Si par contre la nucléation a également lieu lors de la croissance, on a $x = x_0 t$ et on obtient la forme générique

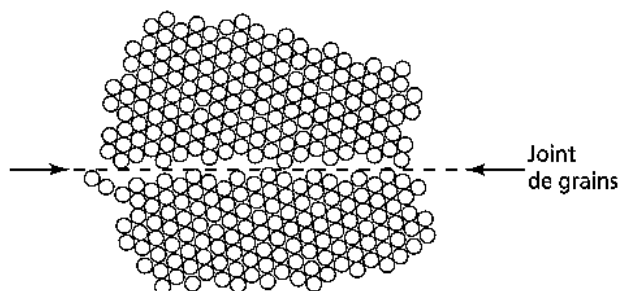
$$V_\beta(t) = V_0 [1 - \exp(-\kappa t^n)]$$

avec $n = 4$. L'exposant n est l'exposant d'Avrami. Il permet de distinguer divers modes de croissance. Ces modes sont repris dans le tableau ci-dessous.

croissance	géométrie	nucléation	n
interfaciale	plane	rapidement épuisée	1
interfaciale	cylindrique	rapidement épuisée	2
interfaciale	sphérique	rapidement épuisée	3
interfaciale	sphérique	à taux constant	4
par diffusion	plane	rapidement épuisée	1/2
par diffusion	cylindrique	rapidement épuisée	1
par diffusion	sphérique	rapidement épuisée	3/2
par diffusion	sphérique	à taux constant	5/2

9.7 Saturation

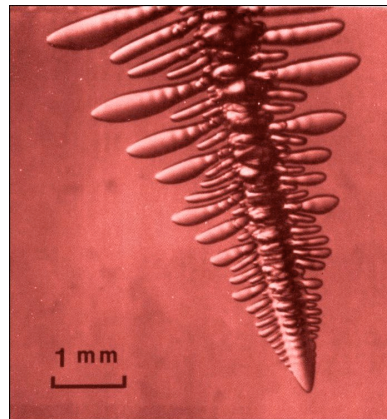
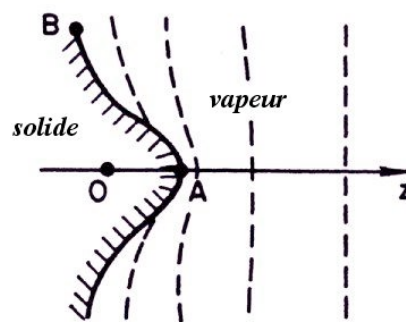
En fin de croissance cristalline, les domaines (grains) se rejoignent. Ces joints de grains représentent une classe des défauts cristallins. On y trouve des lacunes, des impuretés ou encore des phases non consommées par la croissance.



Lorsque l'on va chauffer un tel système pour le refondre, la fusion commencera là où elle s'est terminée de par la nucléation hétérogène sur les joints de grain.

9.8 Dendrites et flocons de neige

Un des phénomènes naturels les plus complexes est la *croissance dendritique*. Ce type de croissance est une croissance essentiellement contrôlée par la *diffusion* de matière. Soit une interface plane qui sépare la matière en croissance d'une phase fluide. A proximité de cette interface, des particules de matière diffusent dans la phase fluide. Lorsque ces particules se collent à l'interface, il y a appauvrissement de la concentration de ces particules à proximité de l'interface. Un gradient de concentration apparaît. Dès qu'une irrégularité de la surface survient, on assiste alors à une instabilité de *Mullins-Sekerka* car cette irrégularité recoît plus de matière et à tendance à croître plus vite que l'interface.



La croissance dendritique peut être branchée: on assiste à la croissance de *sous dendrites* à diverses échelles. L'illustration de cette complexité est la très grande variété de flocons de neige que l'on peut observer: aiguilles, plaquettes, prismes, étoiles, dendrites, et leurs combinaisons. La croissance dendritique va bien sûr être influencée par les conditions thermodynamiques (pression et température) ainsi que la quantité de matière en phase vapeur (degré d'humidité).

