

Lecture II: Thermodynamique des transformations de phase

Plan

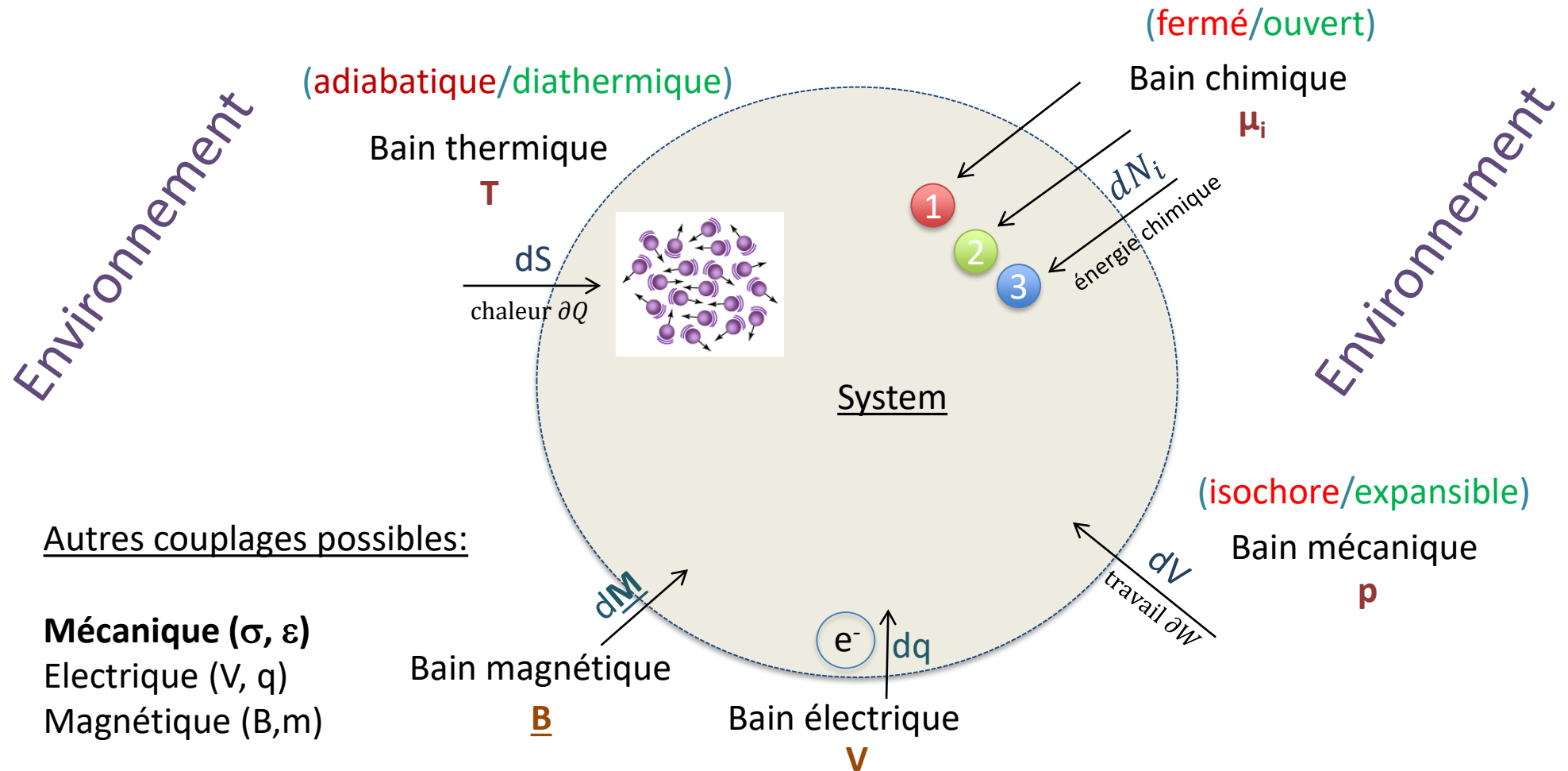
0. Rappels de thermodynamique
1. Corps purs
2. Systèmes binaires
3. Equilibre des systèmes multi-éléments
4. Effet de la pression – équation de Clausius-Clapeyron
5. Effet de la courbure/taille – paramètre de Gibbs-Thomson

Objectif

Après un bref rappel des corps purs, nous allons considérer la thermochimie d'un alliage constitué de deux éléments A et B. Deux cas seront traités: les solutions idéales et régulières. Le potentiel chimique sera introduit, ainsi que la règle des phases de Gibbs. Les effets des paramètres externes ou internes sur le déplacement de l'équilibre des phases seront détaillés: pression (Clausius-Clapeyron), courbure/taille (Gibbs-Thomson, Buffat).

Rappels de thermodynamiques

Variables (intensive, extensive) = (T, S) , (p, V) , (μ_i, N_i)



Rappels de thermodynamiques

Convention : positif si l'échange est un gain pour le system

∂Q_{rev} ∂W_{rev} $\partial chim_{rev}$

Energie interne U

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i$$

Enthalpie $H = U + pV$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dN_i$$

Energie de Helmholtz $F = U - TS$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dN_i$$

Energie de Gibbs $G = U - TS + pV$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dN_i$$

Comme U , S , V and N sont des variables extensives, nous avons:

$$U + \left(-TS + pV - \sum \mu_i N_i \right) = \text{cst}$$

Energies potentielles d'interaction entre le système et son environnement

⇒ Equation de **Gibbs-Duhem**

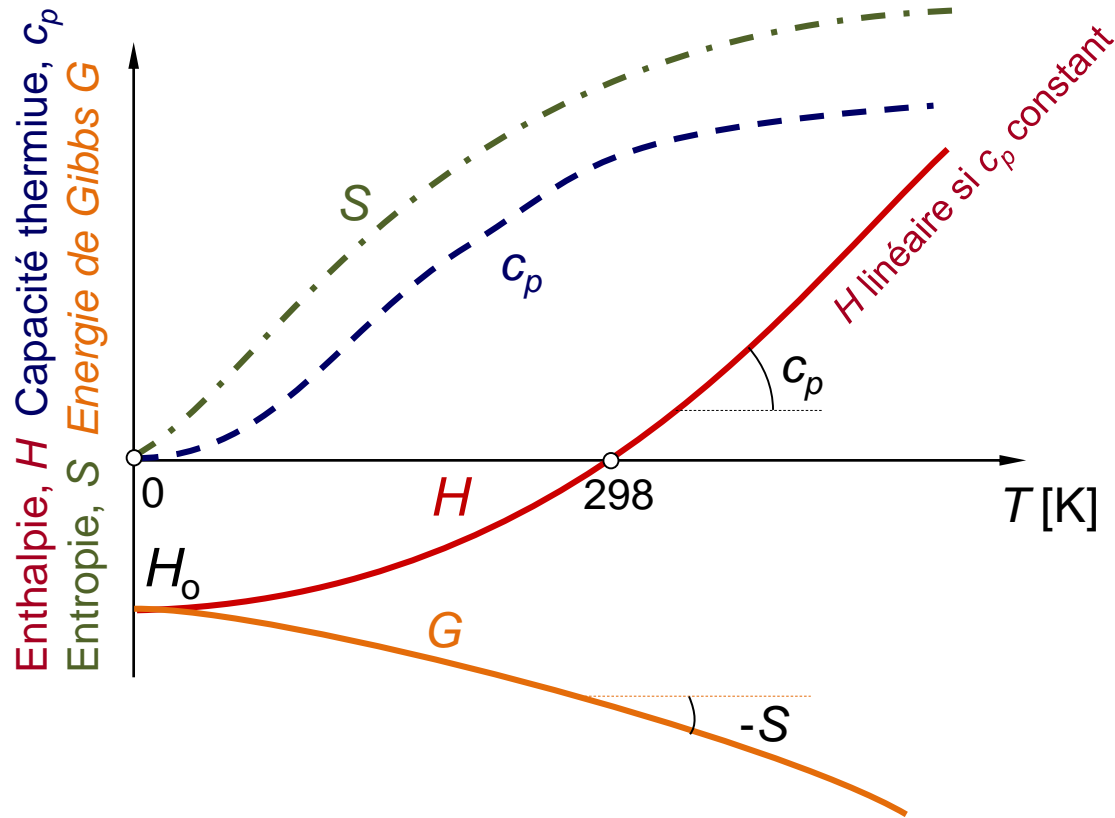
Lien entre les changements des variables intensives

$$SdT - Vdp + \sum N_i d\mu_i = 0$$

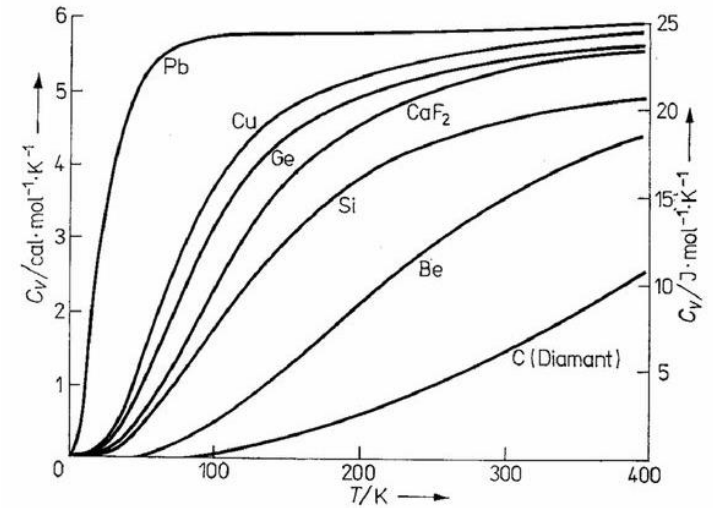
Rappels de thermodynamiques

Fonctions importantes: $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ $H = \int_{298}^T c_p d\theta$ $S = \int_0^T \frac{c_p}{\theta} d\theta$

c_p , H , S , et G d'un corps pur sont des fonctions de (T, p)



$C_V = 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 5.98 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



La dépendance de C_V en T est expliquée par les théories de Debye et d'Einstein (échanges par quanta).

Note: $C_p \approx C_V$ pour les solides

1. Corps purs

Capacités thermiques c_p in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

Pour H, N, O, F, Cl, Br, I les valeurs sont celles de H_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 dans leur état de référence à 25°C et 1 atm.

																(7-9)R/2 (gaz diatomique)		5R/2 (gaz monoatomique)							
H 28,836																			He 20,786						
Li 24,86	Be 16,443																			Ne 20,786					
Na 28,23	Mg 24,869																			Ar 20,786					
K 29,6	Ca 25,929	Sc 25,52	Ti 25,06	V 24,89	Cr 23,35	Mn 26,32	Fe 25,1	Co 24,81	Ni 26,07	Cu 24,44	Zn 25,39	Ga 25,86	Ge 23,222	As 24,64	Se 25,363	Br 36,057	Kr 20,786								
Rb 31,06	Sr 26,4	Y 26,53	Zr 25,36	Nb 24,6	Mo 24,06	Tc	Ru 24,06	Rh 24,98	Pd 25,98	Ag 25,35	Cd 26,02	In 26,74	Sn 27,112	Sb 25,23	Te 25,73	I 36,888	Xe 20,786								
Cs 32,21	Ba 28,07	* Lu 26,86	Hf 25,73	Ta 25,36	W 24,27	Re 25,48	Os 24,7	Ir 25,1	Pt 25,86	Au 25,418	Hg 27,8419	Tl 26,32	Pb 26,65	Bi 25,52	Po	At	Rn								
Fr	Ra 20,786	** Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og								
		* La 27,11	Ce 26,94	Pr 27,2	Nd 27,45	Pm	Sm 29,54	Eu 27,66	Gd 37,03	Tb 28,91	Dy 27,7	Ho 27,15	Er 28,12	Tm 27,03	Yb 26,74										
		** Ac 27,2	Th 26,23	Pa	U 27,665	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No										

$\sim 3R$ (métaux)

$c_p - c_v = R$ pour un gaz

Loi de Dulong et Petit

Pour un solide $C_p = C_v = \sim 3R$

avec R la constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = \mathcal{N}_a k_B$

1. Corps purs

Pour un système fermé l'énergie de Gibbs vaut $G(T, p) = H - TS$

$$dG = Vdp - SdT$$

A T et $p = \text{cst}$, l'équilibre du système est donné par le minimum de G .

Si le système est un corps pur d'élément A, et peut être sous la forme de deux phases (transformation **allotropique**), $G_m^{\text{tot}} = n_A^\alpha G_m^\alpha + n_A^\beta G_m^\beta$

où “ m ” réfère aux quantités molaires (en indice ou en exposant)

- $n_A^\alpha + n_A^\beta = \text{nb de moles d'atomes A, fixé}$
- G_m^α est indépendant de n_A^α , et G_m^β est indépendant de n_A^β

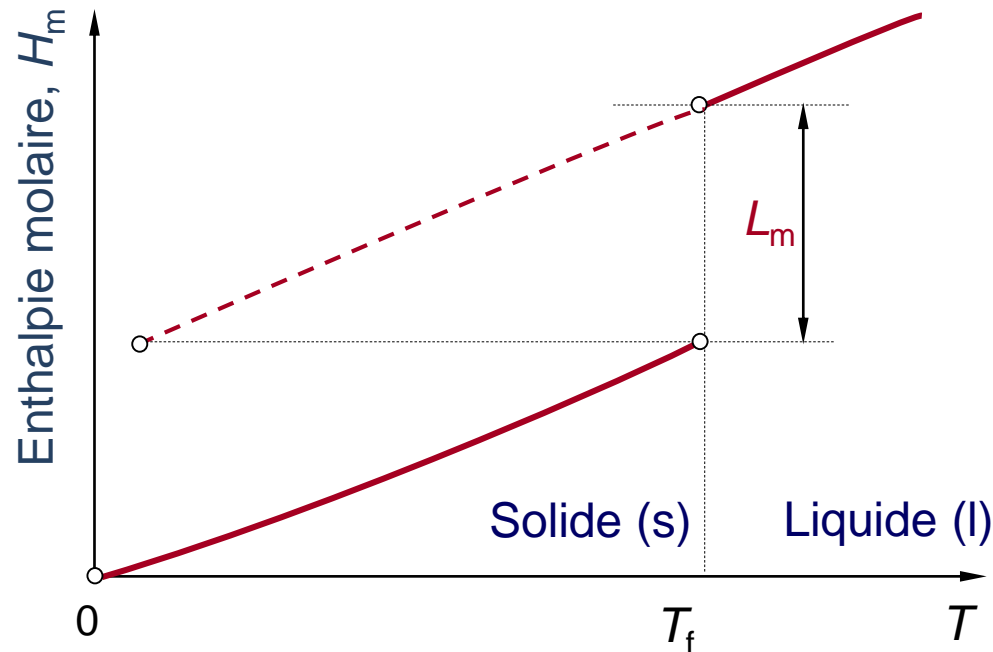
$$\rightarrow dG_m^{\text{tot}} = dn_A^\alpha G_m^\alpha + dn_A^\beta G_m^\beta = dn_A^\alpha (G_m^\alpha - G_m^\beta) = 0$$



$$G_m^\alpha = G_m^\beta$$

1. Corps purs

On considère la transformation par chauffage d'un corps pur de sa phase solide à sa phase liquide (transition 1st ordre). A la transition, le système absorbe une quantité d'énergie, l'enthalpie de fusion, aussi appelée **chaleur latente** L_m .



$$G_m^s(T) = H_m^s(T) - T S_m^s(T)$$

$$G_m^l(T) = H_m^l(T) - T S_m^l(T)$$

$$\text{À } T = T_f, G_m^s(T_f) = G_m^l(T_f), \Delta G_m^{s \rightarrow l}(T_f) = 0$$

$$\Delta H_m^{s \rightarrow l} = L_m = T_f \Delta S_m^{s \rightarrow l} \quad \text{à } T = T_f$$

L_m chaleur latente molaire de fusion

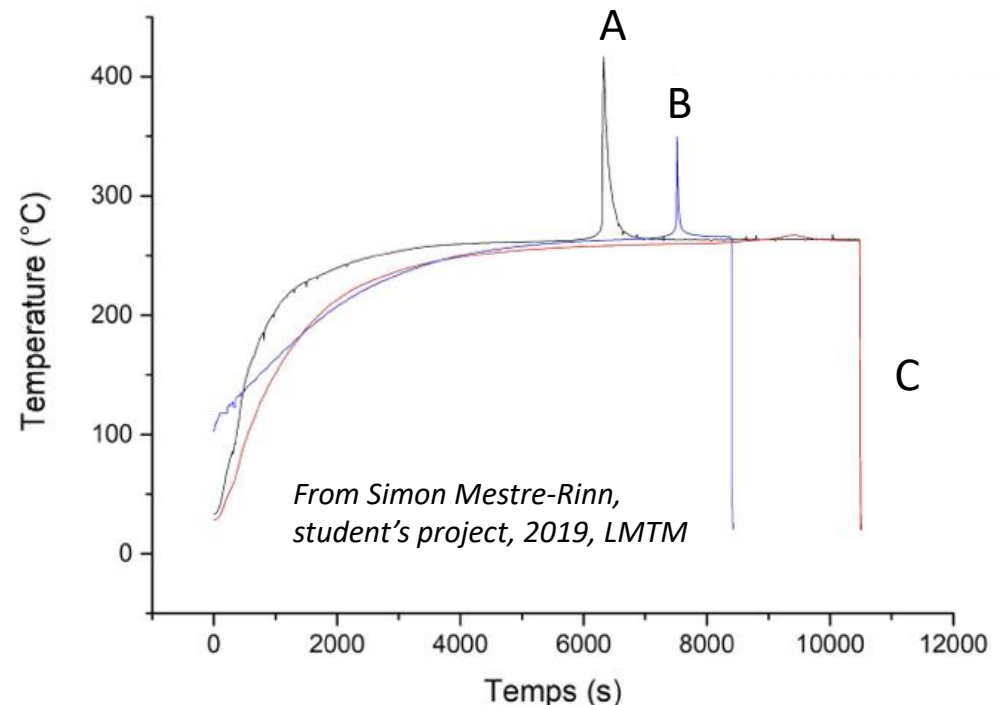
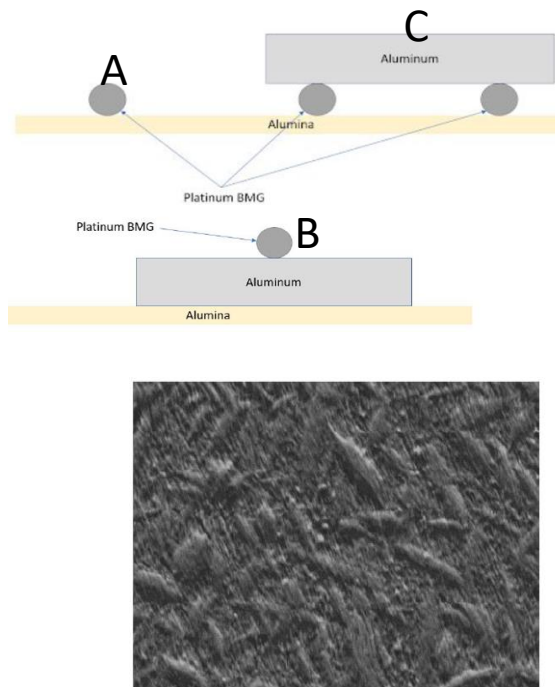
$L_m \neq 0$ pour une transition de 1st ordre

$= 0$ pour une transition de 2^{ème} ordre

1. Corps purs

La fusion est un des nombreux cas dans lequel le système tend à modérer l'effet d'un changement extérieur (le chauffage est ralenti par l'absorption de la chaleur latente). Il existe cependant des cas contraires dans lesquels le système réagit brusquement "par avalanche"
⇒ Cristallisation de verres métalliques à base platine.

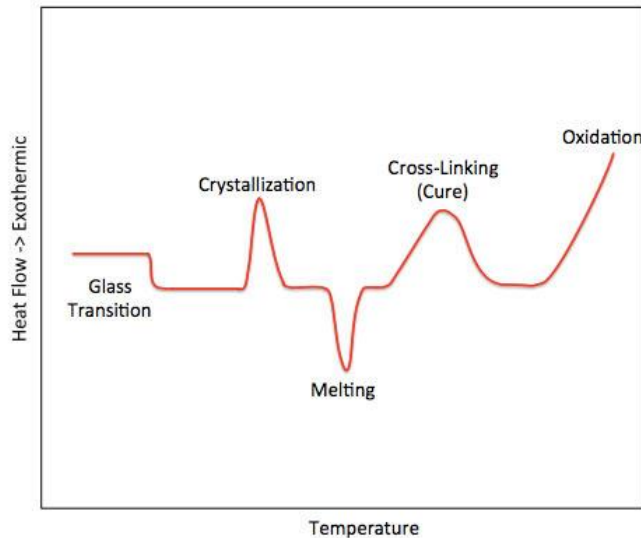
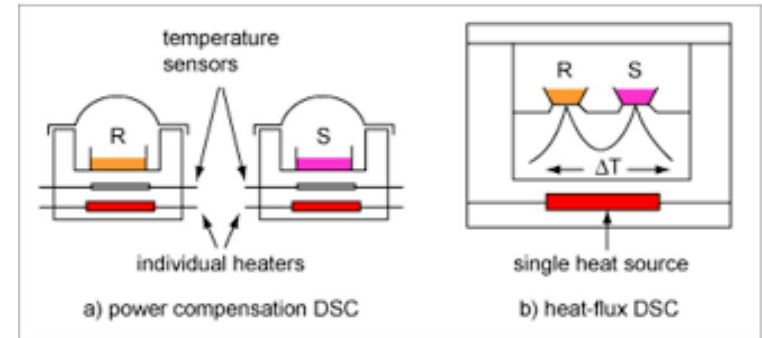
Mise au four du verre métallique à 250°C (température de cristallisation), et suivi en température.
On examine 3 cas A, B, C:



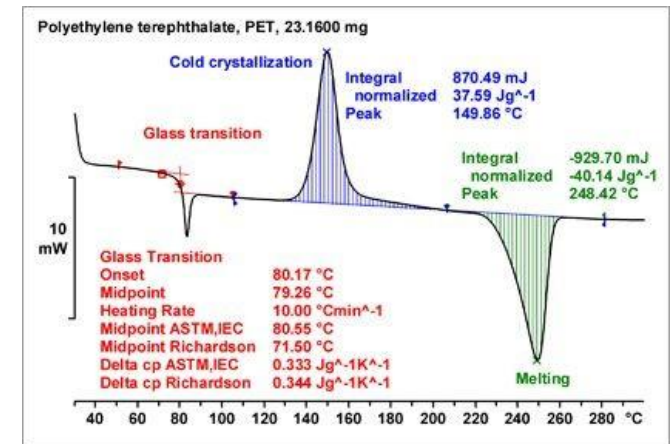
1. Corps purs

La calorimétrie différentielle, *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* permet déterminer les températures de transformations **endothermiques et exothermiques**, et de mesurer les enthalpies associées. Il existe deux types de DSC:

- *Par compensation de puissance pour maintenir la température égale entre l'échantillon et la référence qui sont dans deux enceintes séparées*
- *Par mesure de la différence de température entre l'échantillon et la référence mis dans la même enceinte*



Les enthalpies de transformation sont déduites par intégration



1. Corps purs

Chaleur latente de fusion

L_f (Al)	= 11 kJ/mol
L_f (Si)	= 50 kJ/mol
L_f (Fe)	= 14 kJ/mol
L_f (ice)	= 6 kJ/mol

Entropie de fusion

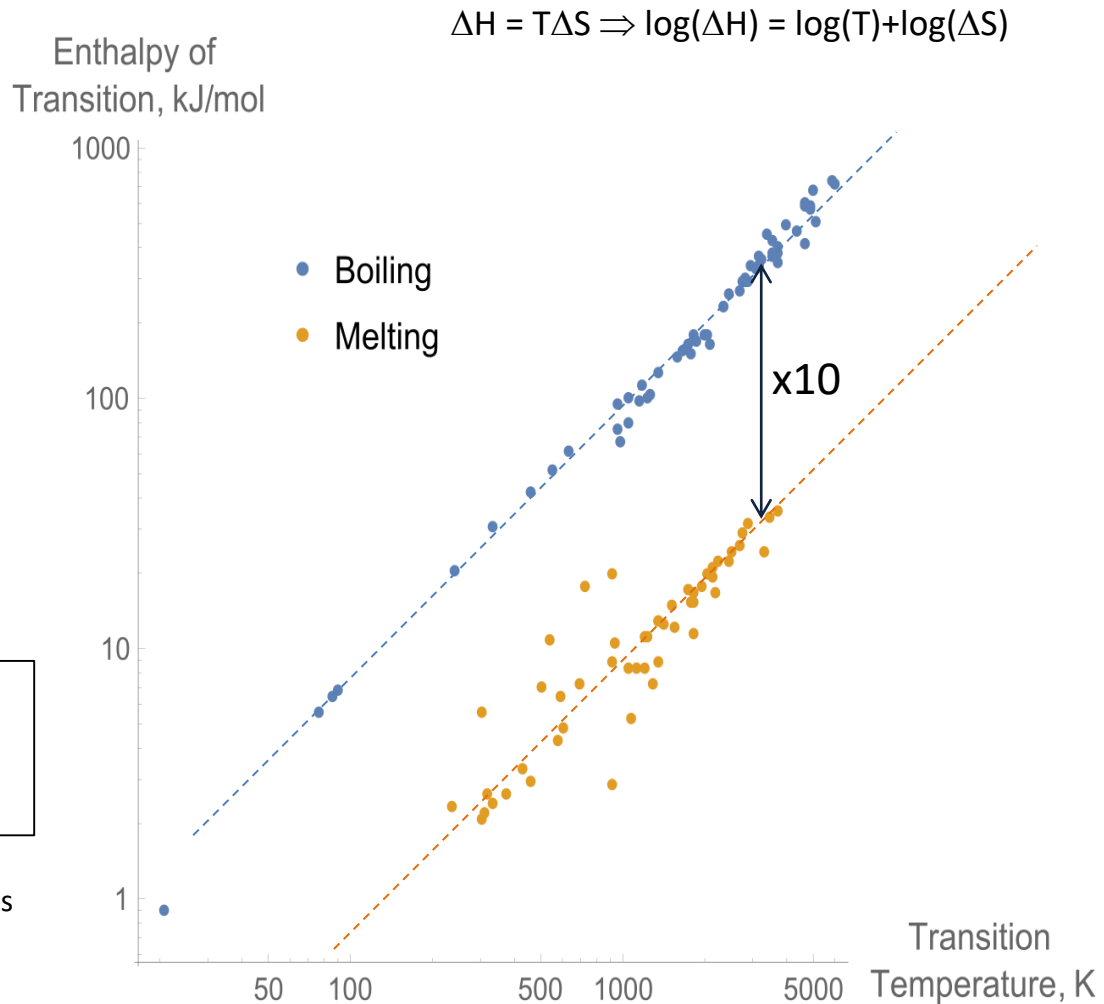
ΔS_f (Al)	= 12 J K ⁻¹ mol ⁻¹
ΔS_f (Si)	= 30 J K ⁻¹ mol ⁻¹
ΔS_f (Fe)	= 8 J K ⁻¹ mol ⁻¹ $\approx R$
ΔS_f (ice)	= 22 J K ⁻¹ mol ⁻¹

Entropie de vaporisation

Trouton law:

$$\Delta S^{l \rightarrow v} \approx S_v = 85-88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 10.5 R$$

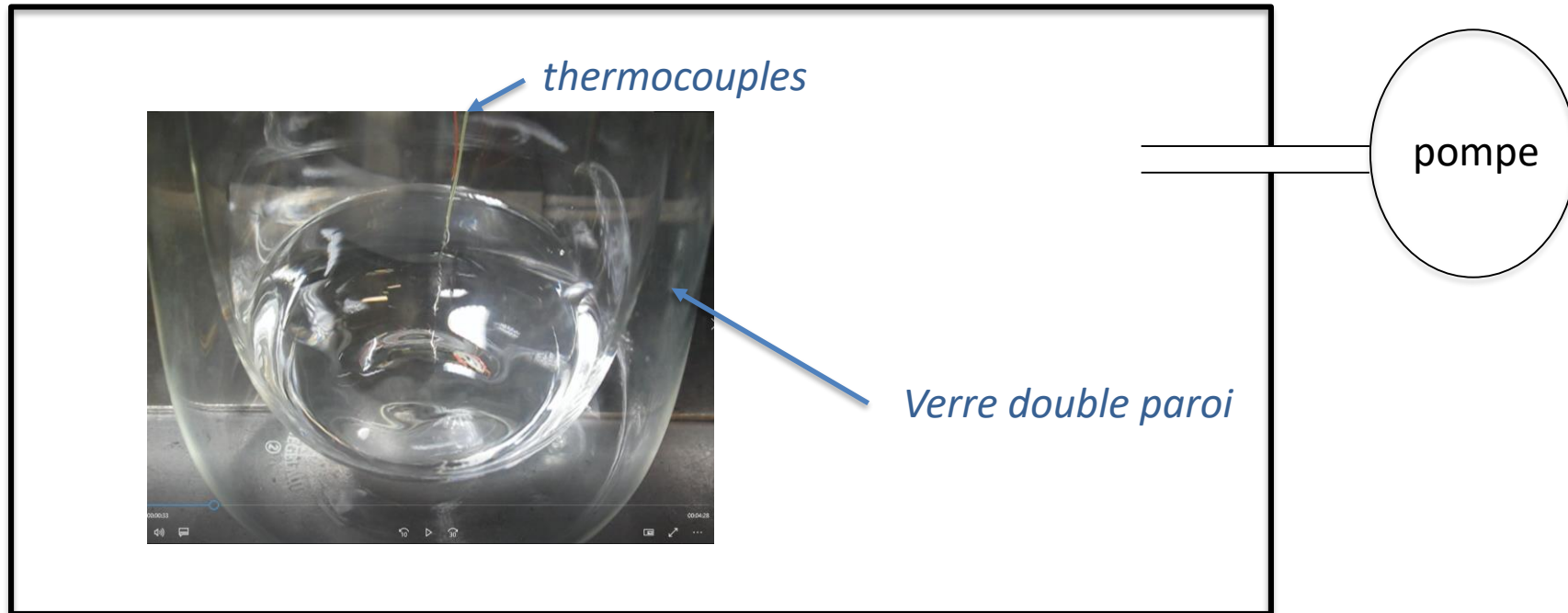
Déviations pour des liquides contenant des liaisons hydrogène (H₂O, éthanol etc)



1. Corps purs

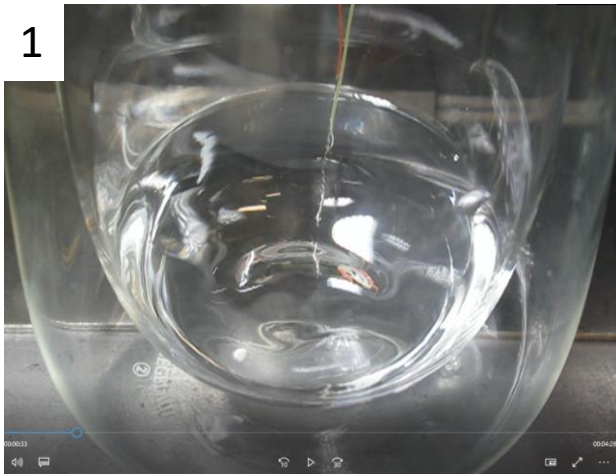
- On prend un verre à double paroi
- On le remplit d'eau
- On le place dans une enceinte et on y fait le vide

Que va-t-il se passer?

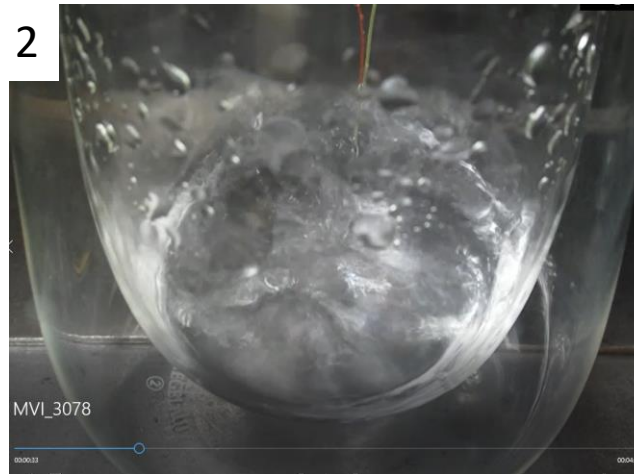


1. Corps purs

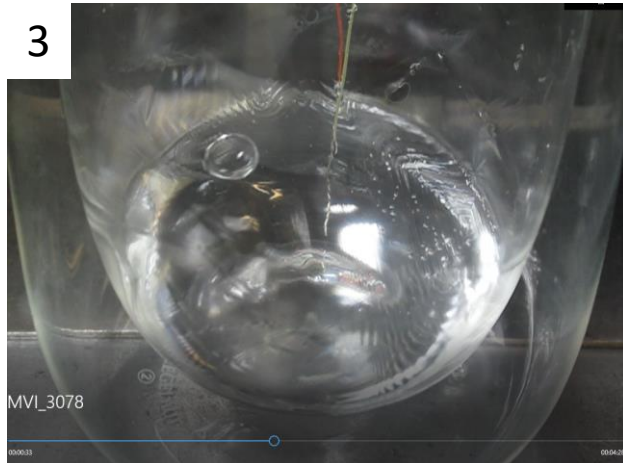
eau



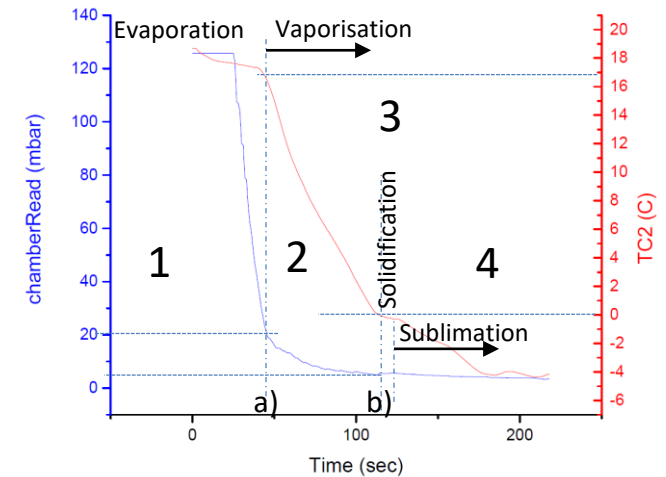
Eau en ébullition



Eau + eau en ébullition + glace



glace



- a) 20 mbar (= 2 kPa) = pression de vapeur saturante de l'eau à 17°C
- b) Point triple de l'eau: 6 mbar, 0.01°C

From Mathijs Van der Meer,
2021, LMTM

1. Corps purs

Relation très utile pour les transformations du 1^{er} ordre type $l \rightarrow s$

$$G_m^l(T) = H_m^l(T) - T S_m^l(T)$$

$$G_m^s(T) = H_m^s(T) - T S_m^s(T)$$

$$\text{A } T = T_f \quad \Delta H_m^{l \rightarrow s}(T_f) = T_f \Delta S_m^{l \rightarrow s}(T_f)$$

$$\text{A } T < T_f \text{ et } T \approx T_f,$$

$$\Delta H_m^{l \rightarrow s}(T) \approx \Delta H_m^{l \rightarrow s}(T_f)$$

$$\Delta S_m^{l \rightarrow s}(T) \approx \Delta S_m^{l \rightarrow s}(T_f)$$

car transition du 1st ordre

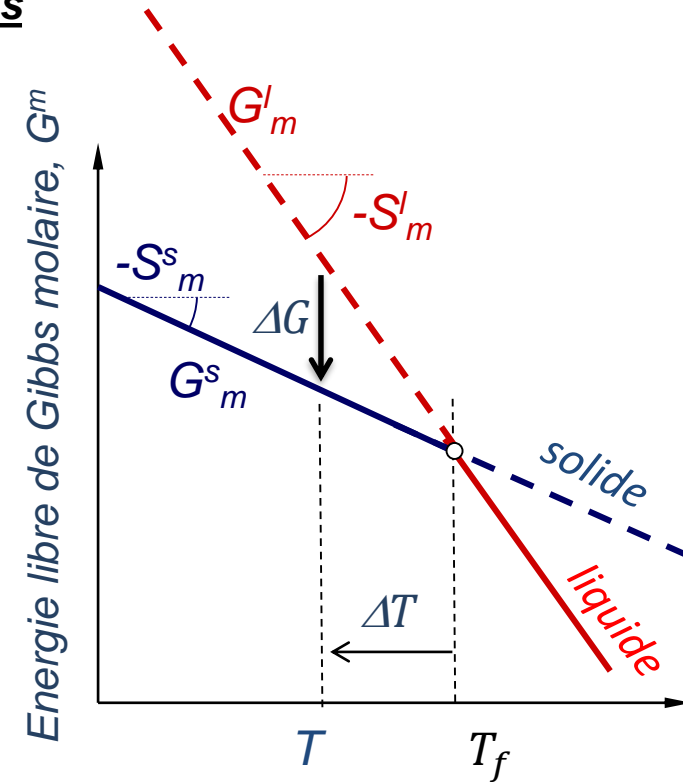
$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta G_m^{l \rightarrow s}(T) &= G_m^s(T) - G_m^l(T) = \Delta H_m^{l \rightarrow s}(T) - T \Delta S_m^{l \rightarrow s}(T) \\ &\approx \Delta H_m^{l \rightarrow s}(T_f) - T \Delta S_m^{l \rightarrow s}(T_f) = \Delta H_m^{l \rightarrow s}(T_f) - \frac{T}{T_f} \Delta H_m^{l \rightarrow s}(T_f) \end{aligned}$$



$$\Delta G_m^{l \rightarrow s}(T) = \frac{\Delta T}{T_f} \Delta H_m^{l \rightarrow s}(T_f) = \Delta T \Delta S_m^{l \rightarrow s}(T_f)$$

$$\text{avec } \Delta T = (T - T_f)$$

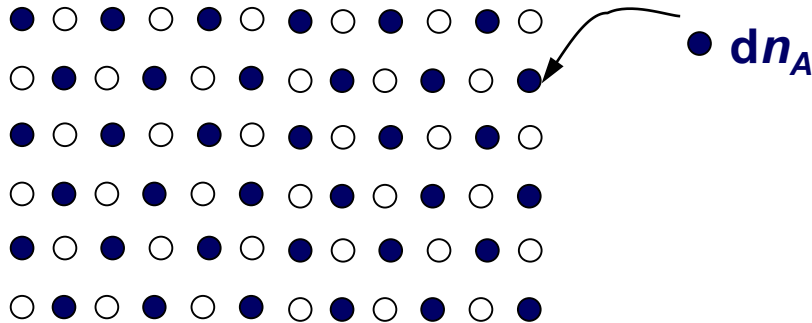
Peut être retrouvé directement par la différence de pentes de G entre liquide et solide: $\Delta(-S) = \Delta G / \Delta T$



$$\Delta G_m^{s \rightarrow l}(T) = \frac{\Delta T}{T_f} L_m$$

2. Systèmes binaires, potentiel chimique

Le potentiel chimique, μ_A , est défini par le gain en énergie de Gibbs du système entier lorsque dn_A moles d'atomes A y sont ajoutés. Pour un système binaire, c'est une fonction de (X_A, X_B, p, T) où X_A et X_B sont les fractions molaires de A and B ($X_A + X_B = 1$)



$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{n_B, p, T}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$\text{Si } T, p \text{ cst: } dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

On ajoute A and B atomes peu à peu de telle manière que X_A et X_B ne changent pas, donc μ_A et μ_B restent constant. Quand nous avons $n_A + n_B$ moles de $(A+B)$, alors:

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

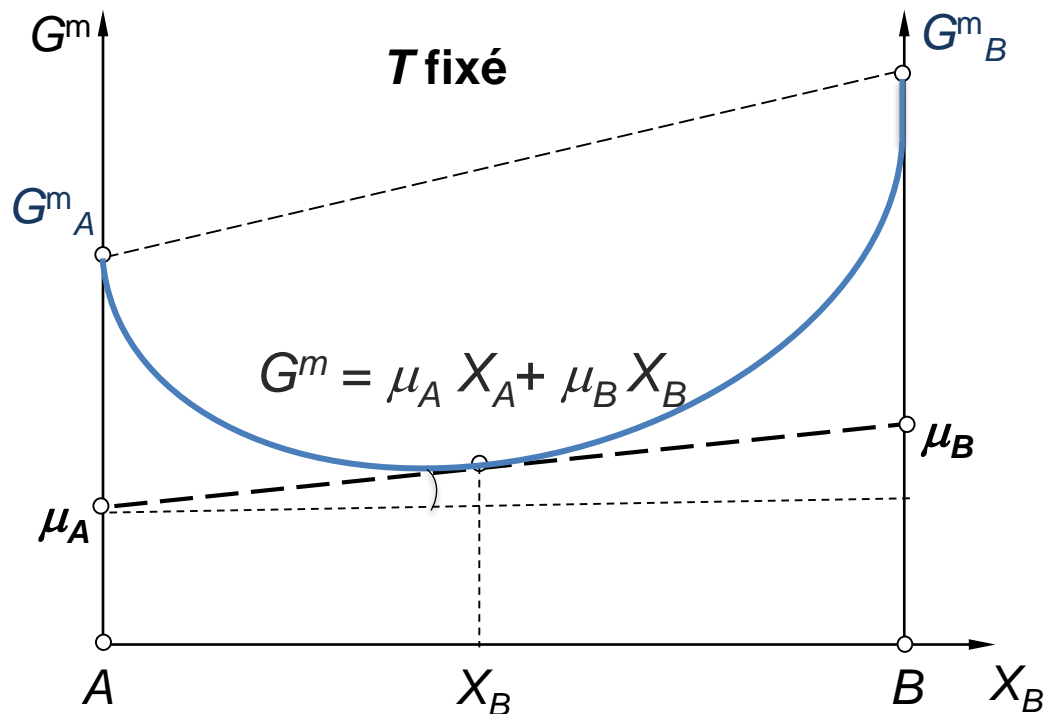
$$G^m = \mu_A X_A + \mu_B X_B$$

$$\text{avec } X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \text{ and } X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

2. Systèmes binaires, potentiel chimique

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \Rightarrow dG^m = \mu_A dX_A + \mu_B dX_B \quad \text{avec } dX_A = -dX_B$$

$$\Rightarrow \frac{dG^m}{dX_B} = \mu_B - \mu_A$$



→ Les potentiels chimiques sont des fonctions de la fraction molaire X_B et se trouvent graphiquement par l'intersection de la tangente à la courbe de G^m avec les axes verticaux

Note :

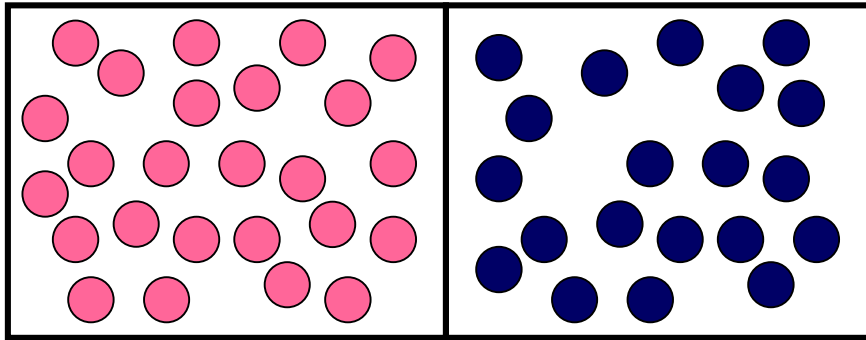
$$G_A^m = G^m(X_A = 1) = \mu_A(X_A = 1)$$
$$G_B^m = G^m(X_B = 1) = \mu_B(X_B = 1)$$

2. Systèmes binaires, solutions idéales

Note: \mathcal{N}_a = nombre d'Avogadro $\approx 6,02 \cdot 10^{23}$, R = const. des gaz parfaits = $\mathcal{N}_a k_B = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Considérons un système constitué de n_A ($= N_A / \mathcal{N}_a$) moles of A and n_B moles of B .

Avant mélange, l'énergie de Gibbs de ce système est

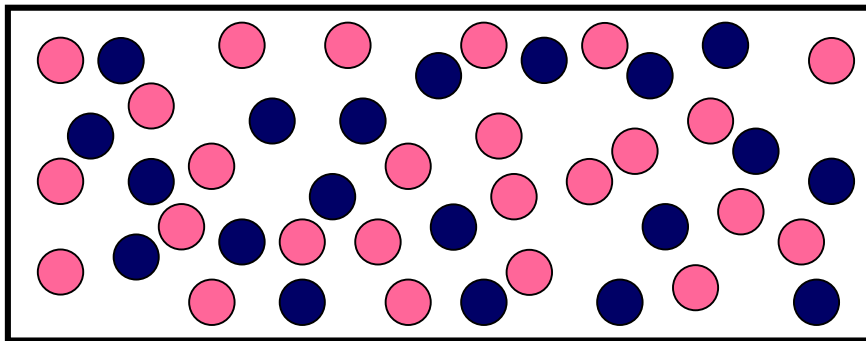


$$G = n_A G_A^m + n_B G_B^m$$

$$G^m = X_A G_A^m + X_B G_B^m$$

avec $X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ and $X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$

Dans l'hypothèse d'une **solution idéale**, $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = \varepsilon_{AB}$ (énergies de liaison), Le mélange augmente l'entropie configurationnelle (entropie de mélange). L'énergie de Gibbs devient:



$$G = n_A G_A^m + n_B G_B^m - k_B T \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

$\left(\frac{N_{A+B}^{at}}{N_A^{at}} \right)$

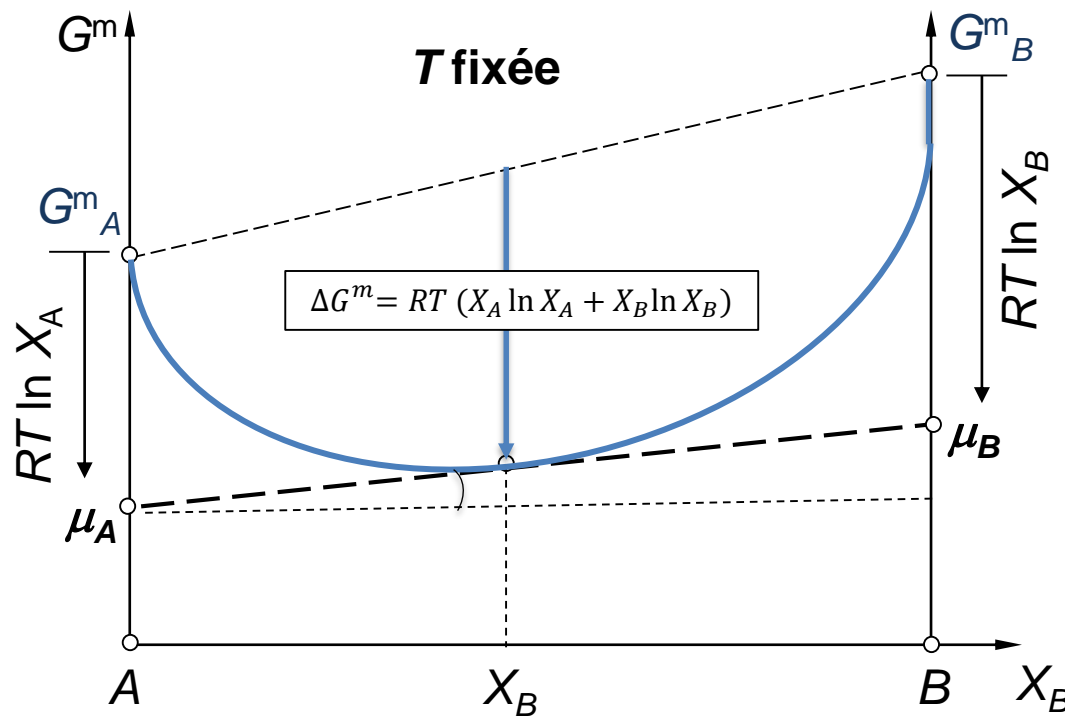
(Stirling)

$$G^m = X_A G_A^m + X_B G_B^m + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

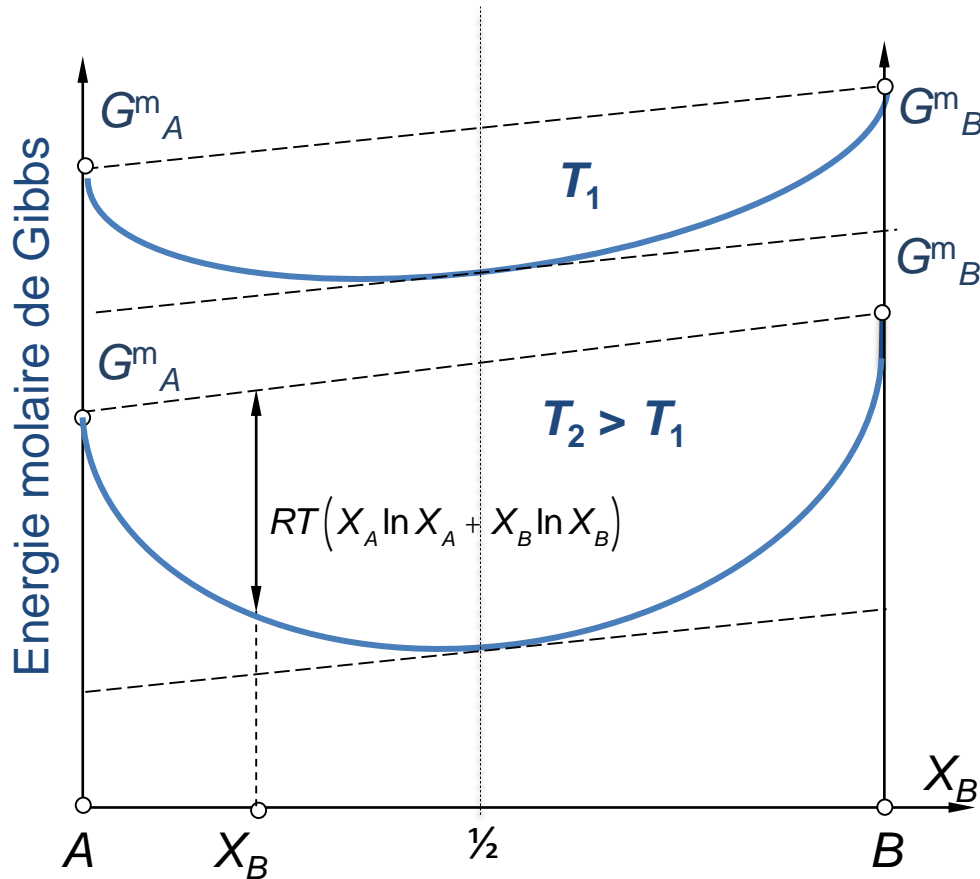
2. Systèmes binaires, solutions idéales

$$\left. \begin{aligned} G^m &= \mu_A X_A + \mu_B X_B \\ G^m &= X_A G_A^m + X_B G_B^m + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \mu_A &= G_A^m + RT \ln X_A \\ \mu_B &= G_B^m + RT \ln X_B \end{aligned}$$



2. Systèmes binaires, solutions idéales



Effet de T

Si $T \uparrow$, G_A^m et $G_B^m \downarrow$ (de $-S_A^m dT$ et $-S_B^m dT$)

Pente:

$$\frac{dG^m}{dX_B} = \mu_B - \mu_A = G_B^m - G_A^m + RT \ln X_B - RT \ln X_A$$

$$\lim_{X_B \rightarrow 0} \frac{dG^m}{dX_B} = -\infty \quad \lim_{X_B \rightarrow 1} \frac{dG^m}{dX_B} = +\infty$$

Dérivée seconde:

$$\frac{d^2 G^m}{dX_B^2} = RT \left(\frac{1}{X_B} + \frac{1}{1 - X_B} \right) = \frac{RT}{X_A X_B}$$

(minimum at $X_B = 1/2$)

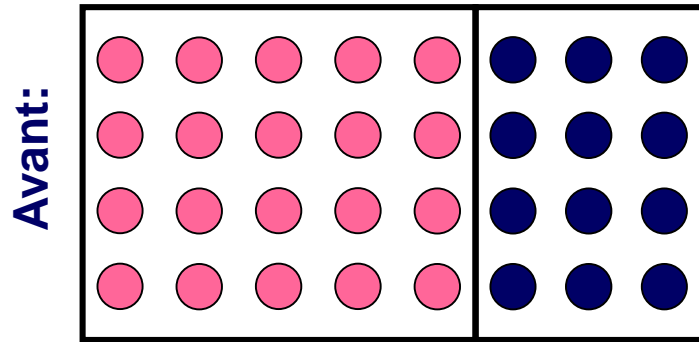
$$\text{Courbure d'une fonction } \text{courb} = \frac{f''}{(1+f'^2)^{3/2}}$$

$$\Rightarrow \text{courb}(T_2) > \text{courb}(T_1)$$

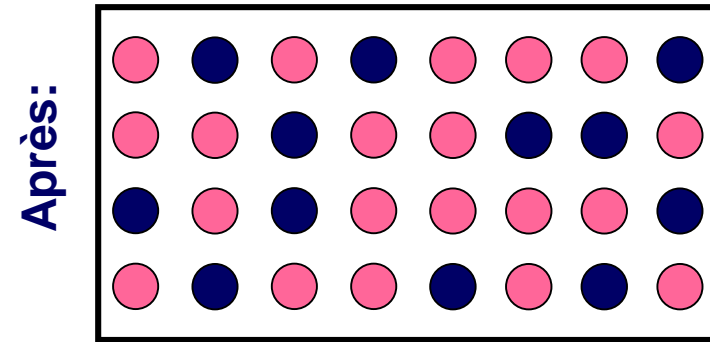
\Rightarrow La courbure de l'énergie de Gibbs s'accroît avec T.

2. Systèmes binaires, solutions régulières

Les solutions régulières sont d'un point de vue de la distribution des atomes comme les solutions idéales (comme si les atomes s'ignoraient), sauf qu'on prend malgré tout en compte leurs *énergies d'interaction*. Un terme d'enthalpie de mélange vient donc s'ajouter à l'entropie de mélange. En prenant en compte les liaisons entre proches voisins, avec z le nombre de voisins (= 4 en 2D), nous avons:



$$H^m = X_A \mathcal{N}_a z \frac{\varepsilon_{AA}}{2} + X_B \mathcal{N}_a z \frac{\varepsilon_{BB}}{2}$$



$$H^{m'} = \mathcal{N}_a z \left(X_A^2 \frac{\varepsilon_{AA}}{2} + X_B^2 \frac{\varepsilon_{BB}}{2} + X_A X_B \varepsilon_{AB} \right)$$

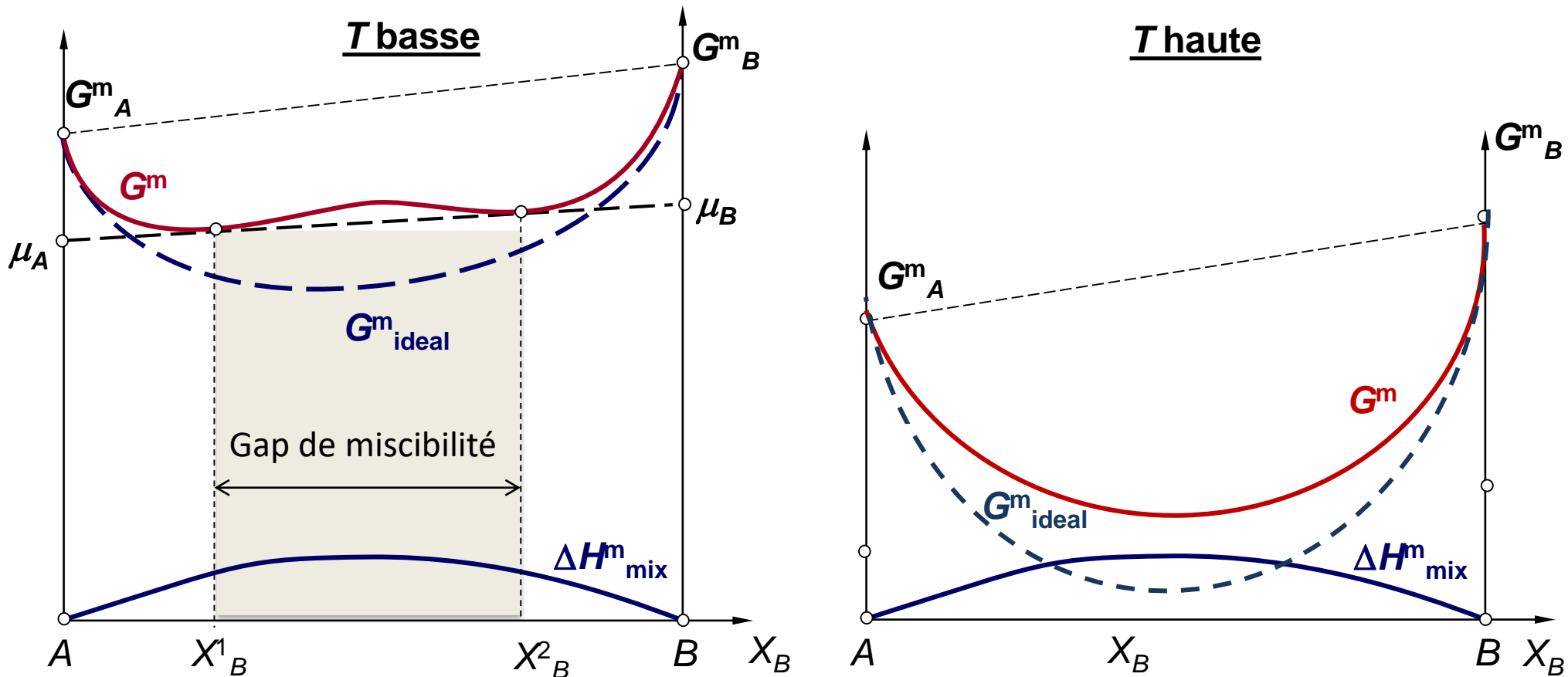
L'enthalpie de mélange est $\Delta H_{mix}^m = H^{m'} - H^m = \Omega X_A X_B$ avec $\Omega = \mathcal{N}_a z \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right)$

L'énergie molaire de Gibbs est

$$G^m = X_A G_A^m + X_B G_B^m + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + \Omega X_A X_B$$

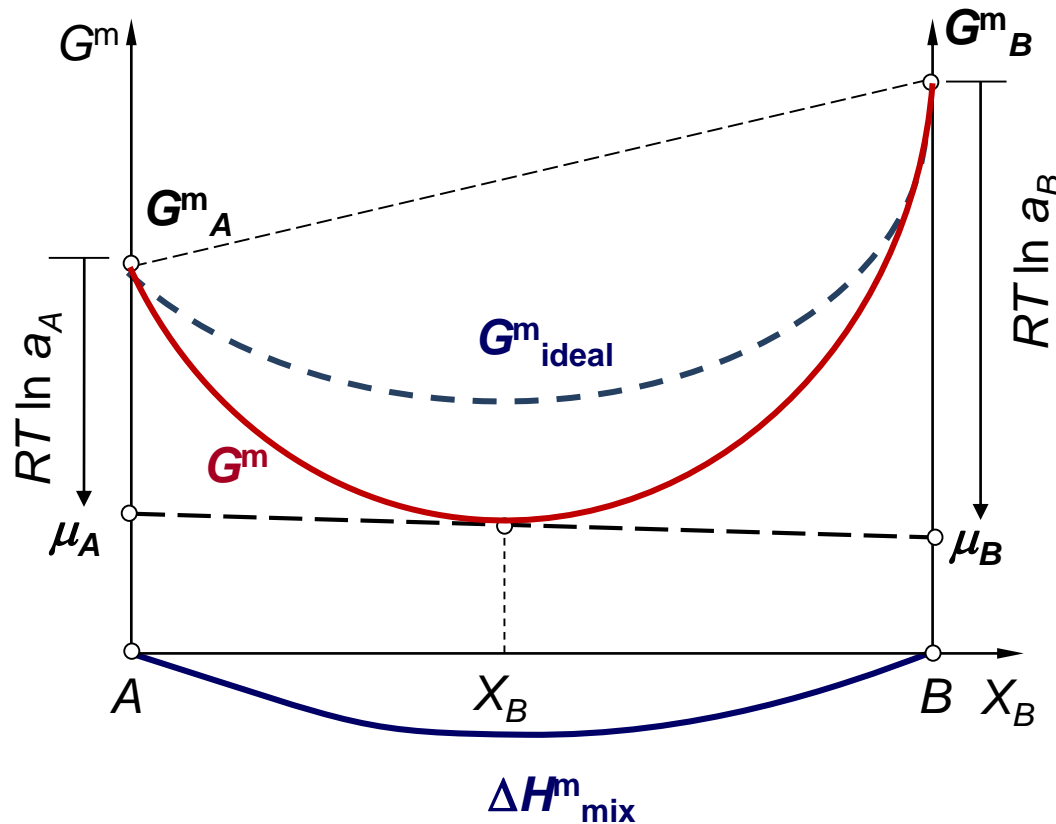
2. Systèmes binaires, solutions régulières

Cas $\Omega > 0$: Les éléments A and B « ne s'aiment pas ». A haute température le terme entropique $-T\Delta S_{mix}^m$ domine et G^m reste convexe. A basse température, c'est l'enthalpie de mélange ΔH_{mix}^m qui domine menant à une démixtion et un « gap » de miscibilité.



2. Systèmes binaires, solutions régulières

Cas $\Omega < 0$: Les éléments A et B “s’aiment bien”. G^m reste convexe à toutes les températures et l’enthalpie de mélange renforce l’effet de l’entropie de mélange.



2. Systèmes binaires, solutions régulières

Nous avons vu que pour les solutions régulières

$$G^m = X_A G_A^m + X_B G_B^m + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + \Omega X_A X_B$$

Or nous avons vu aussi que l'énergie de Gibbs peut toujours s'écrire

$$G^m = \mu_A X_A + \mu_B X_B$$

On peut identifier μ_A et μ_B les facteurs de X_A et X_B depuis la 1^{ère} équation en écrivant terme $\Omega X_A X_B$ en utilisant le fait que $\Omega X_A X_B = \Omega (X_A^2 X_B + X_A X_B^2) = \Omega (X_A^2 X_B + X_A X_B^2)$



$$\begin{aligned}\mu_A &= G_A^m + RT \ln X_A + \Omega X_B^2 = G_A^m + RT \ln X_A + \Omega (1 - X_A)^2 \\ \mu_B &= G_B^m + RT \ln X_B + \Omega X_A^2 = G_B^m + RT \ln X_B + \Omega (1 - X_B)^2\end{aligned}$$

De plus: $\begin{cases} G^m = \mu_A X_A + \mu_B X_B \\ dG^m = \mu_A dX_A + \mu_B dX_B \end{cases} \Rightarrow X_A d\mu_A + X_B d\mu_B = 0 \text{ (Gibbs-Duhem)}$

Nous obtenons donc $\frac{d\mu_B}{X_A} = \frac{-d\mu_A}{X_B} = \frac{(X_A + X_B) d\mu_B}{X_A} = d\mu_B - d\mu_A = d(\mu_B - \mu_A)$

Rappelons que la pente de la courbe de l'énergie de Gibbs est $\frac{dG^m}{dX_B} = \mu_B - \mu_A$,

et dérivons encore $\frac{d^2 G^m}{dX_B^2} = \frac{d(\mu_B - \mu_A)}{dX_B} = \frac{1}{X_A} \frac{d\mu_B}{dX_B}$

Et donc la courbure de l'énergie de Gibbs d'une solution régulière est

$$\frac{d^2 G^m}{dX_B^2} = \frac{RT}{X_A X_B} - 2\Omega$$

2. Systèmes binaires, solutions régulières

Dans tous les cas, $\Omega \geq 0$ ou $\Omega < 0$, les potentiels chimiques de A et B, μ_A et μ_B deviennent des fonctions non plus des fractions molaires mais des **activités chimiques** a_A et a_B selon:

$$\begin{cases} \mu_A = G_A^m + RT \ln a_A \\ \mu_B = G_B^m + RT \ln a_B \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a_A = e^{-\frac{G_A^m - \mu_A}{RT}} \\ a_B = e^{-\frac{G_B^m - \mu_B}{RT}} \end{cases}$$

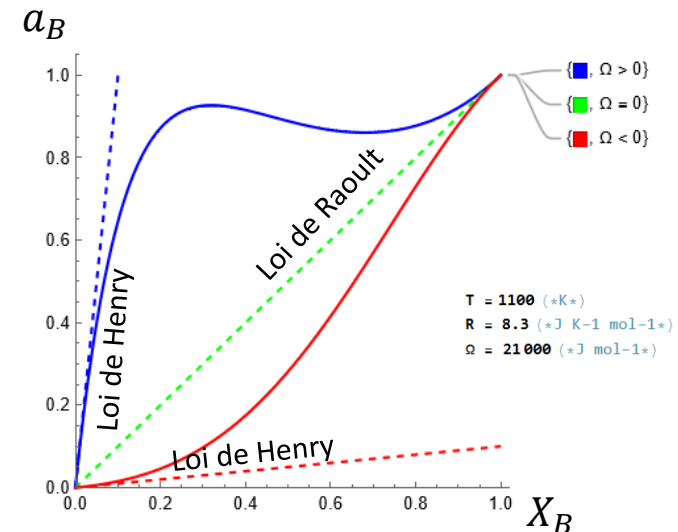
Question: “activité”, mais activité à quoi, au mélange ou à la démixtion?

Réponse : Grande valeur de $a_B \rightarrow \mu_B$ élevé \rightarrow B moins stable en solution \rightarrow tendance à la démixtion \rightarrow activité à quitter la solution
Pour la transformation liquide \rightarrow gaz, une forte activité d'un atome ou d'une molécule signifie une grande volatilité (et donc une plus grande pression saturante)

Pour des solutions binaires régulières,
l'activité de chaque élément est définie par:

$$\begin{aligned} a_A &= X_A \exp\left(\frac{\Omega(1 - X_A)^2}{RT}\right) \\ a_B &= X_B \exp\left(\frac{\Omega(1 - X_B)^2}{RT}\right) \end{aligned}$$

Le coefficient d'activité de B est défini par $\gamma_B = \frac{a_B}{X_B}$
C'est la pente de la courbe d'activité.



2. Systèmes binaires, solutions régulières

Pour une solution A-B,

⇒ **Loi de Henry** (activité du soluté B): $X_B \approx 0 \Rightarrow \gamma_B \approx \exp\left(\frac{\Omega}{RT}\right)$

Pour une solution avec A fortement dilué dans B,

⇒ **Loi de Raoult** (activité du solvant B): $X_B \approx 1 \Rightarrow \gamma_B \approx 1$ (comme une solution idéale)

Ces deux lois sont le plus généralement utilisées pour des **équilibres liquides – gaz**.

Note: si l'équilibre liquide-vapeur du soluté répond à la loi de Henry, alors celui du solvant répond à la loi de Raoult, et réciproquement

Loi de Henry (sans démo) : A température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide: $X_B^l = H p_B$, avec $p_B \approx X_B^g P$ (loi de Dalton, valable pour les gaz parfaits ou pour $X_B^g \ll 1$)

Par exemple en un point où la pression est le double de la pression atmosphérique (c'est le cas dans l'eau à 10,3 m de profondeur), chaque gaz de l'air pourra se dissoudre 2 fois mieux qu'en surface. Ceci explique le problème des plongeurs : en profondeur, l'azote de l'air (que le plongeur stocke puisque les cellules ne consomment que l'oxygène) a tendance à se dissoudre dans le sang du plongeur. Si celui-ci remonte trop vite, l'azote dissous va avoir tendance à se dilater rapidement dans l'organisme, ce qui peut créer des bulles dans les vaisseaux sanguins et une mort par embolie gazeuse.

2. Systèmes binaires, solutions régulières

Loi de Raoult : Pour une **solution idéale liquide** dont la phase vapeur est un mélange de **gaz parfaits**, à température constante, la pression partielle p_B de la phase vapeur d'un constituant B est égale au produit de sa fraction molaire en phase liquide par sa pression de vapeur saturante (B pur): $p_B = X_B^g P = X_B^l p_B^{sat}$, avec P pression totale de la vapeur.

Note: pour un corps B pur, $X_B^g = X_B^l = 1 \Rightarrow p_B = P = p_B^{sat}$

Démo:

À l'équilibre $\mu_B^l(P, T, X_B^l) = \mu_B^g(P, T, X_B^g)$, avec

- $\mu_B^l(P, T, X_B^l) = \mu_B^{l*}(P, T) + RT \ln X_B^l$
- $\mu_B^g(P, T, X_B^g) = \mu_B^{g*}(P, T) + RT \ln X_B^g$

De plus pour le corps pur B

- $\mu_B^{l*}(P, T) \approx \mu_B^{l*}(p_B^{sat}, T)$
- $\mu_B^{g*}(P, T) = \mu_B^{g*}(p_B^{sat}, T) + \int_{p_B^{sat}}^P V_B^{m*} dp = \mu_B^{g*}(p_B^{sat}, T) + RT \ln \left(\frac{P}{p_B^{sat}} \right)$
- $\mu_B^{l*}(p_B^{sat}, T) = \mu_B^{g*}(p_B^{sat}, T)$

$V_B^{m*} = \text{volume molaire du gaz B pur (parfait)}$
 $\Rightarrow p V_B^{m*} = RT$

$$\Rightarrow X_B^l = X_B^g \frac{P}{p_B^{sat}}, \text{ cqfd}$$

2. Systèmes binaires, solutions régulières

Effet de la température sur la solubilité

On considère une solution binaire A-B dans laquelle B est soluble dans la phase α phase faite principalement de A, et A est quasi insoluble dans la phase β phase ($\sim 100\%$ B). On considère aussi que A et B forment une solution régulière dans la phase α avec $\Omega > 0$.

- $\mu_B^\alpha = G_B^{m,\alpha} + RT \ln a_B$ avec $a_B = X_B \exp\left(\frac{\Omega(1-X_B)^2}{RT}\right)$
 $= G_B^{m,\alpha} + RT \ln X_B + \Omega(1 - X_B)^2$
- $\mu_B^\beta = G_B^{m,\beta}$

A l'équilibre $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$

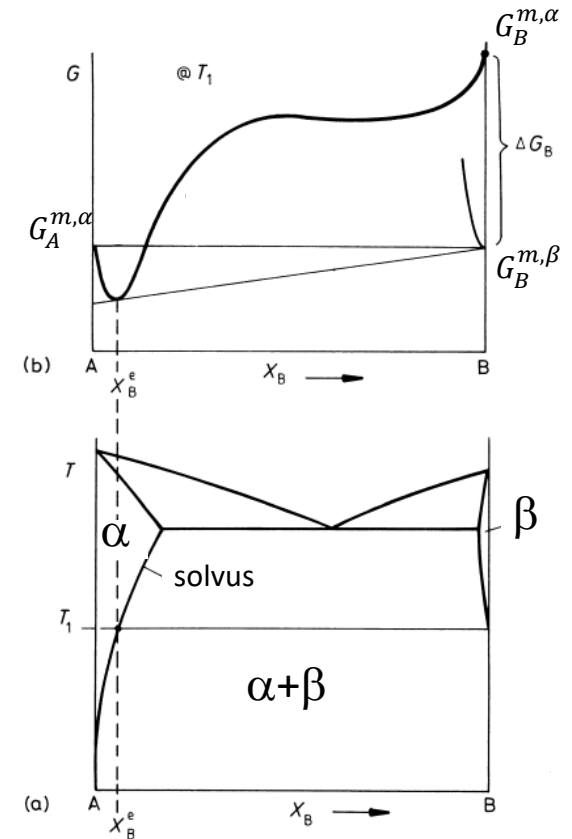
$$\rightarrow RT \ln X_B^e + \Omega(1 - X_B^e)^2 = -\Delta G_B \text{ avec } \Delta G_B = G_B^{m,\alpha} - G_B^{m,\beta}$$

Pour $X_B^e \ll 1$, $X_B^e = \exp\left(-\frac{\Delta G_B + \Omega}{RT}\right)$

En écrivant $\Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B$, il vient:

$$X_B^e = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

avec $\begin{cases} Q = \Delta H_B + \Omega > 0 \\ A = \exp\left(\frac{-\Delta S_B}{R}\right) \end{cases}$



3. Equilibre de systèmes hétérogène, règle de Gibbs

Pour un système binaires A-B présentant deux phases α et γ , le potentiel chimique de chaque élément A ou B doit être égal dans chaque phase:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

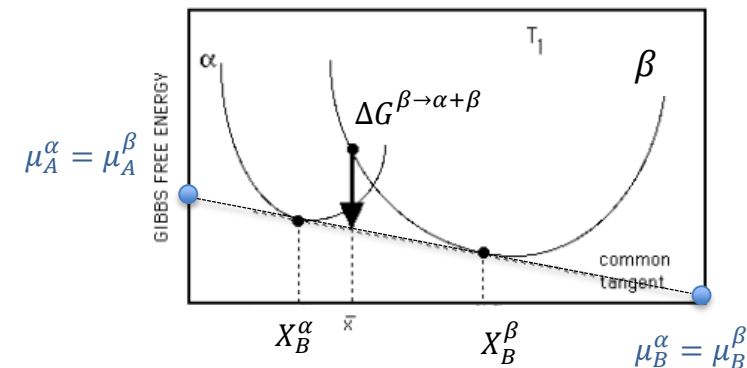
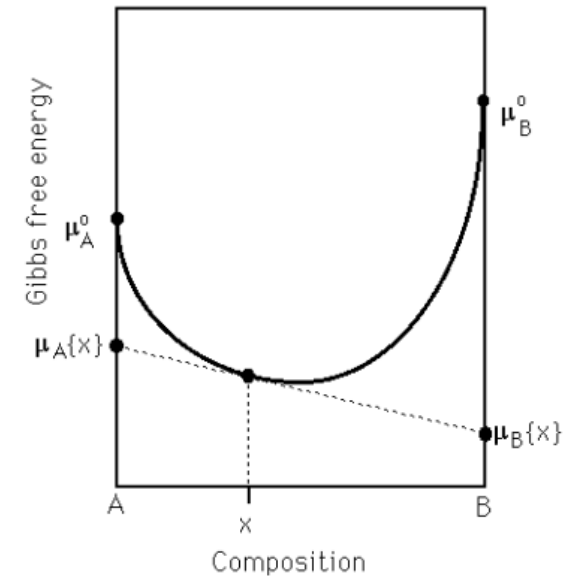
L'énergie de Gibbs de chaque phase α ou β dépend des fractions molaires, de la température T et de la pression p .

Il existe 4 variables, T , p , X_B^α , X_B^β , mais aussi les 2 contraintes d'égalités des potentiels chimiques.

→ $4 - 2 = 2$ degrés de liberté

Si on fixe T et p , les fractions molaires de B dans les phases α et γ , X_B^α et X_B^β , deviennent elles aussi fixées.

T et p fixées



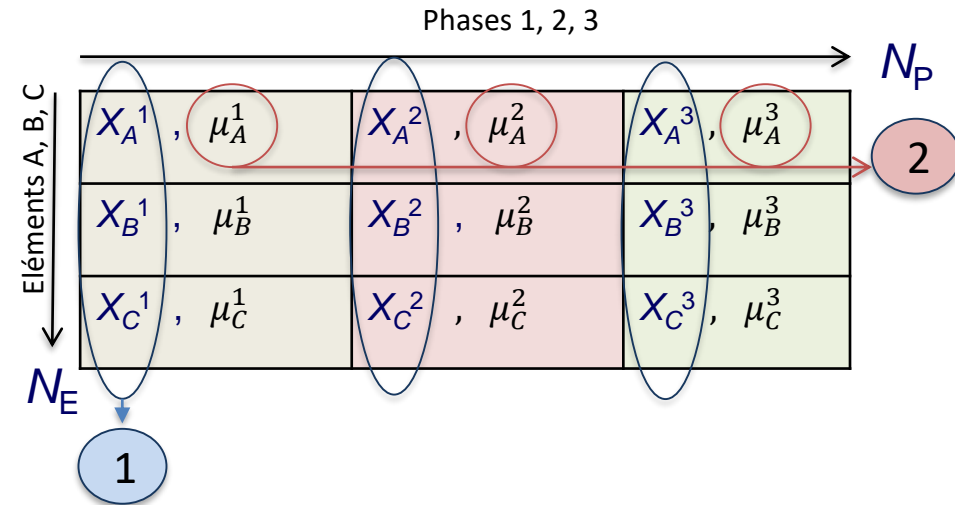
3. Equilibre de systèmes hétérogène, règle de Gibbs

On étend le raisonnement à un système à N_E éléments et N_P phases

Nombre de variables = $2 + N_P N_E$

1 Nombre de contraintes numériques = N_P
 parce que $\sum_{E=A,B,C,\dots} X_E^{P=1} = 1, \sum_{E=A,B,C,\dots} X_E^{P=2} = 1, \dots$

2 Nombre de contraintes chimiques = $(N_P - 1) N_E$
 parce que $\mu_A^{P=1} = \mu_A^{P=2} = \mu_A^{P=3} \dots, \mu_B^{P=1} = \mu_B^{P=2} = \mu_B^{P=3}, \dots$

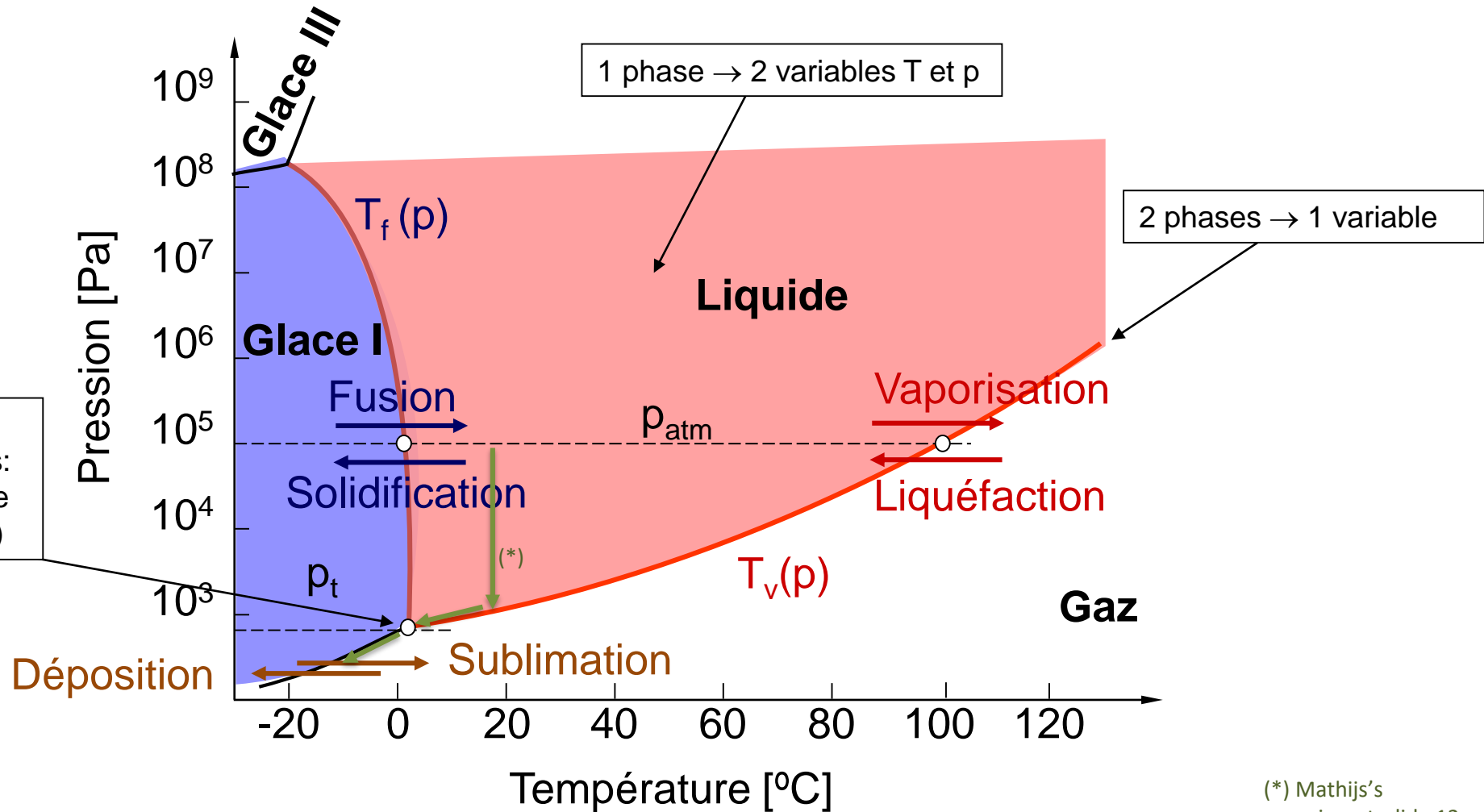


Nombre de degrés de libertés $f = \text{Nb de variables} - \text{Nb of contraintes} = 2 + N_E - N_P$

Règle des phases Gibbs: $f = 2 + N_E - N_P$

T, p

3. Règle de Gibbs, $N_E = 1$ (corps pur), variables T et p



(*) Mathijs's experiment, slide 12

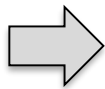
4. Influence de la pression – Clausius-Clapeyron

On considère deux phases en équilibre, par ex. solide et liquide, d'un corps pur, à la température T et pression p , $G_m^l = G_m^s$. D'après la règle de Gibbs, l'équilibre possède $f=1$ degré de liberté (courbe de fusion en T, p). La condition $G_m^l = G_m^s$ est valable tout le long de la courbe, et notamment $G_m^l + dG_m^l = G_m^s + dG_m^s$

$$\begin{aligned} dG_m^l &= V_m^l dp - S_m^l dT \\ dG_m^s &= V_m^s dp - S_m^s dT \end{aligned}$$

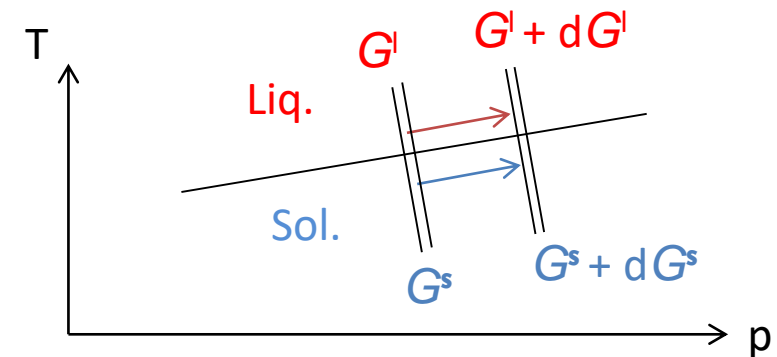
$$d\Delta G_m^{s \rightarrow l} = 0 = \Delta V_m^{s \rightarrow l} dp - \Delta S_m^{s \rightarrow l} dT$$

$$\text{avec } \Delta S_m^{s \rightarrow l} = \frac{\Delta H_m^{s \rightarrow l}}{T_{eq}} = \frac{L_m}{T_{eq}}$$



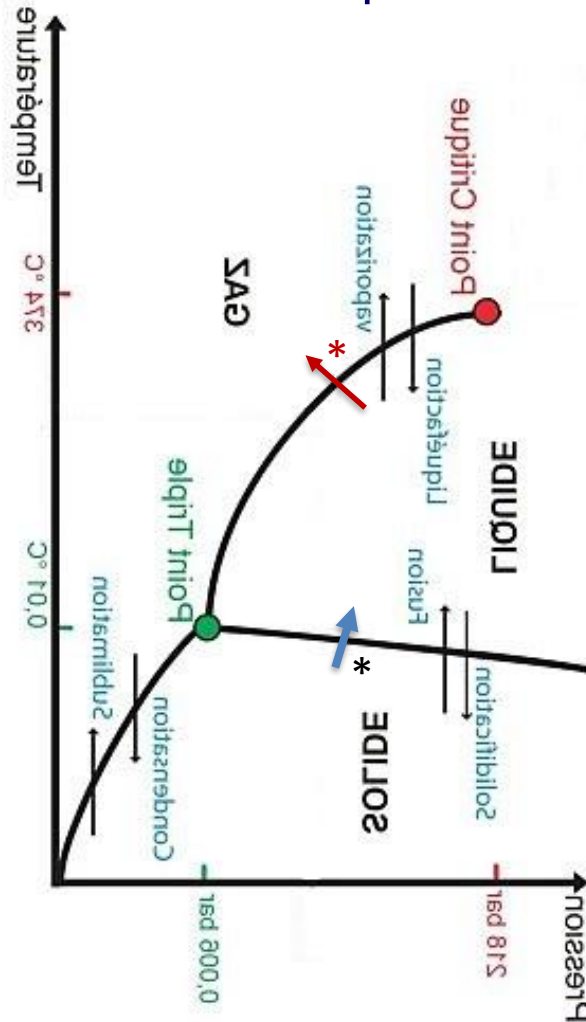
Equation de Clausius-Clapeyron

$$\left(\frac{dT}{dp} \right)_{eq} = \frac{T_{eq} \Delta V_m^{s \rightarrow l}}{L_m}$$



4. Influence de la pression – Clausius-Clapeyron

Exemple: eau



$$* \left. \begin{array}{l} \Delta V^{l \rightarrow v} > 0 \\ \Delta H^{l \rightarrow v} = L_v > 0 \end{array} \right\} \frac{dT}{dp} > 0$$

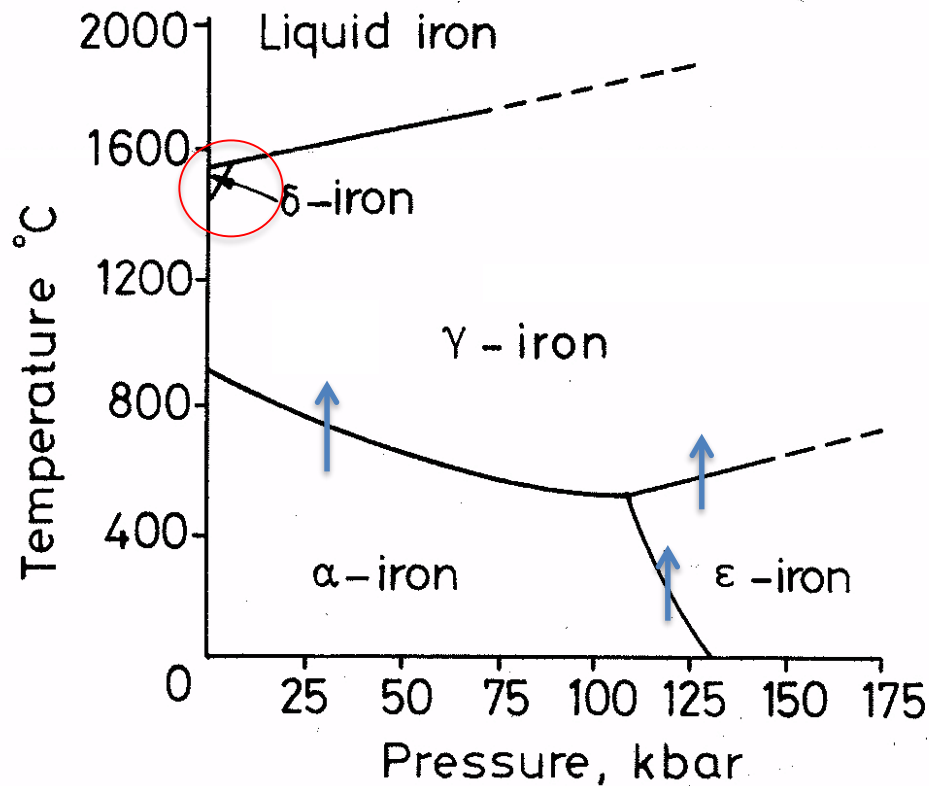
$$* \left. \begin{array}{l} \Delta V^{s \rightarrow l} < 0 \\ \Delta H^{s \rightarrow l} = L_f > 0 \end{array} \right\} \frac{dT}{dp} < 0$$

Anomalie de l'eau

Autres matières à anomalie liquide/solide:
bismuth, silice, silicium, carbone

4. Influence de la pression – Clausius-Clapeyron

Exemple: fer



γ fcc = dense

ε hcp = dense

α et δ bcc = moins dense que γ et ε

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\alpha \rightarrow \gamma} = \frac{T_c \Delta V^{\alpha \rightarrow \gamma}}{\Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}}$$

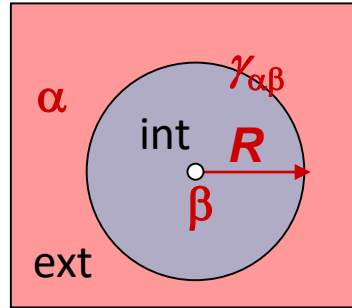
$$\left. \begin{array}{l} \Delta V^{\alpha \rightarrow \gamma} < 0 \\ \Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma} > 0 \end{array} \right\} \left(\frac{dT}{dp}\right)_{\gamma \rightarrow \alpha} < 0$$

Idem pour $\alpha \rightarrow \varepsilon$

Notes: La pente $\varepsilon \rightarrow \gamma$ n'est pas nulle
La pente $\gamma \rightarrow \delta$ est l'opposée de celle de $\gamma \rightarrow \alpha$

5. Influence de la courbure d'interface

On considère une particule de phase β de rayon R dans une matrice de phase α .



A cause de la tension de surface $\gamma_{\alpha\beta}$, la pression interne de la particule est augmentée.

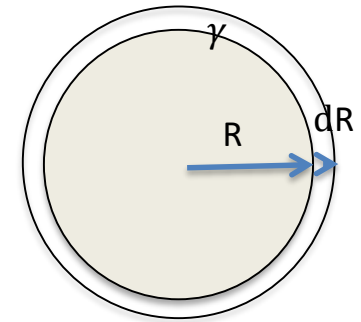
Equation de Laplace-Young : $\Delta p = 2 \gamma_{\alpha\beta} / R$

L'augmentation de l'énergie molaire de Gibbs de la particule β due à sa petite taille R est

$$\Delta G_R^{m,\beta} = V^{m,\beta} \Delta p \quad \text{où } V^{m,\beta} \text{ est le volume molaire de } \beta$$

Démo

$$\Delta p = p_{int} - p_{ext}$$



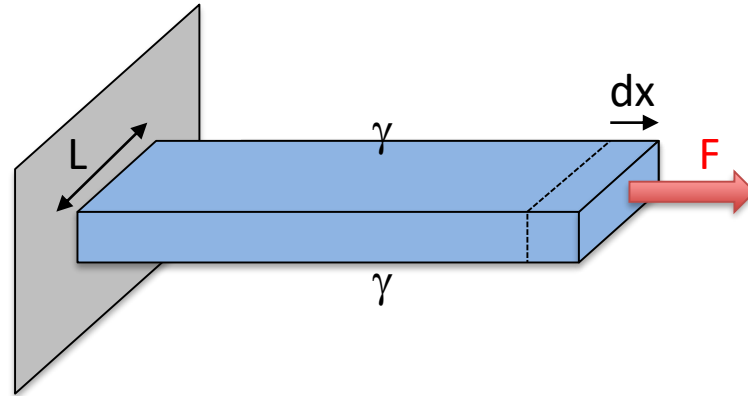
La variation de l'énergie du (système + extérieur) autour de l'équilibre est

$$\begin{aligned} dU_{syst+ext} &= -p_{int} dV_{syst} - p_{ext} dV_{ext} + \gamma dSurf \\ &= -\Delta p dV_{syst} + \gamma dSurf = 0 \\ &\rightarrow \Delta p 4\pi R^2 dR = \gamma 8\pi R dR \\ &\rightarrow \Delta p = 2\gamma / R \end{aligned}$$

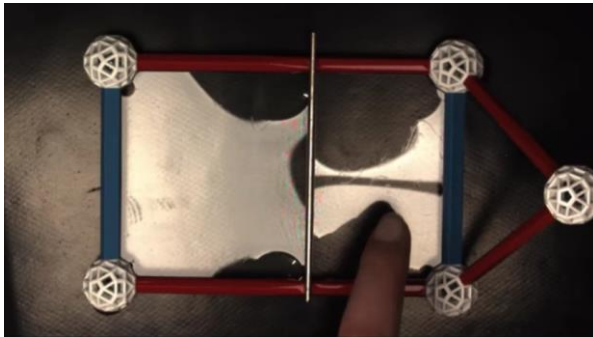
5. Influence de la courbure d'interface

Rappels sur la tension de surface

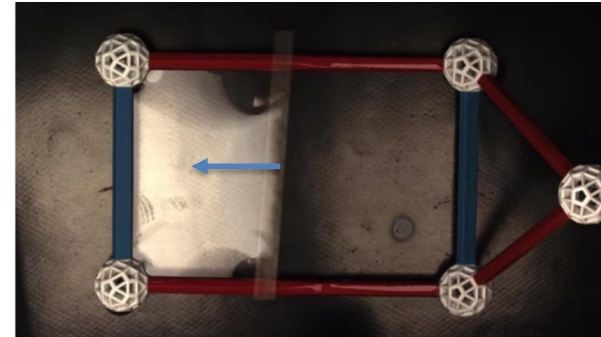
γ = énergie de surface (J/m^2) =
tension de surface (N/m)



$$W = Fdx = 2\gamma Ldx$$
$$F = 2\gamma L$$



Deux films de savon séparés par une barre



Si on perce le film de droite, la tension de surface du film de gauche fait la surface se réduire brutalement et bouger la barre vers la gauche.

Quelques ordres de
grandeur à 20°C:

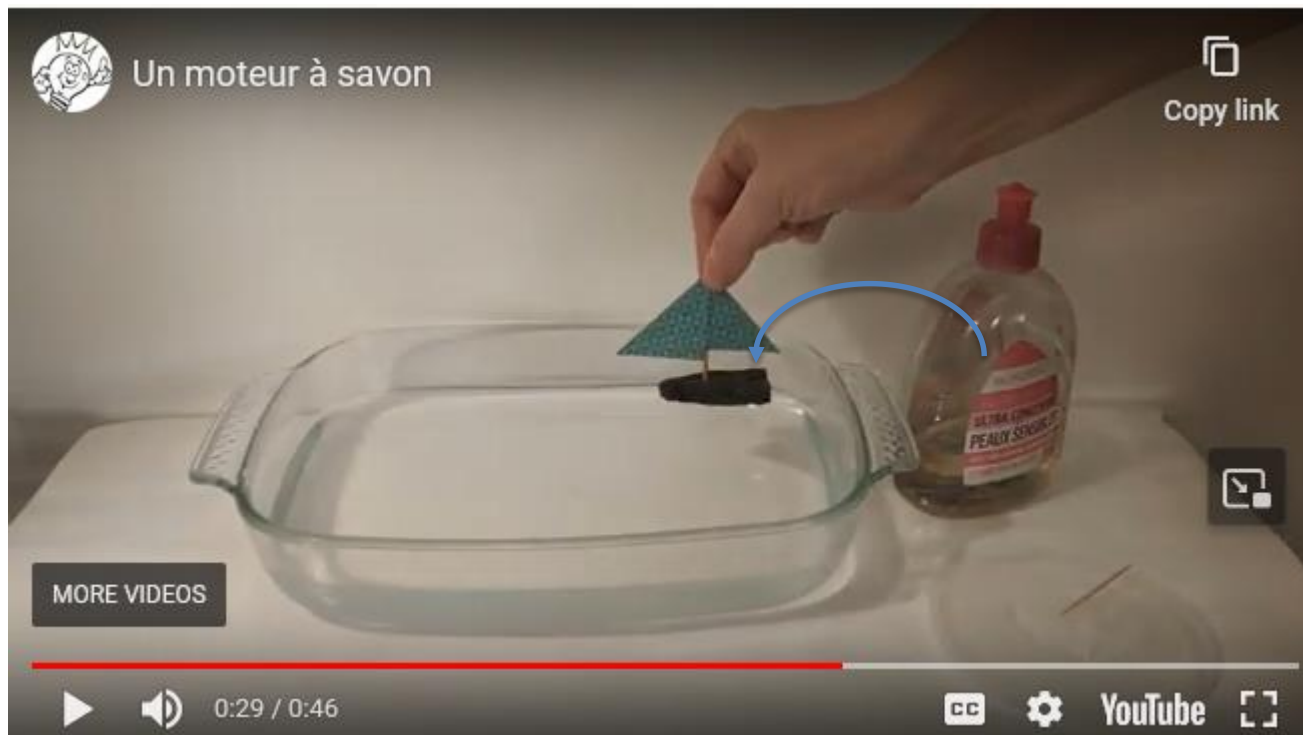
Liquides: Ethanol 22 mJ/m^2 , Sang 56 mJ/m^2 , Eau 72 mJ/m^2 , Mercure (Hg) 440 mJ/m^2
Solides: Etain(Sn) 680 mJ/m^2 , Cuivre (Cu) 1720 mJ/m^2 , Tungstène (W) 2650 mJ/m^2

5. Influence de la courbure d'interface

Effet Marangoni et moteur à savon:

- On fabrique un bateau avec une éponge pour la coque (et un cure dent et du papier pour le mat et la voile).
- On met du liquide vaisselle juste sur l'arrière de l'éponge-coque.

Que va-t-il se passer?

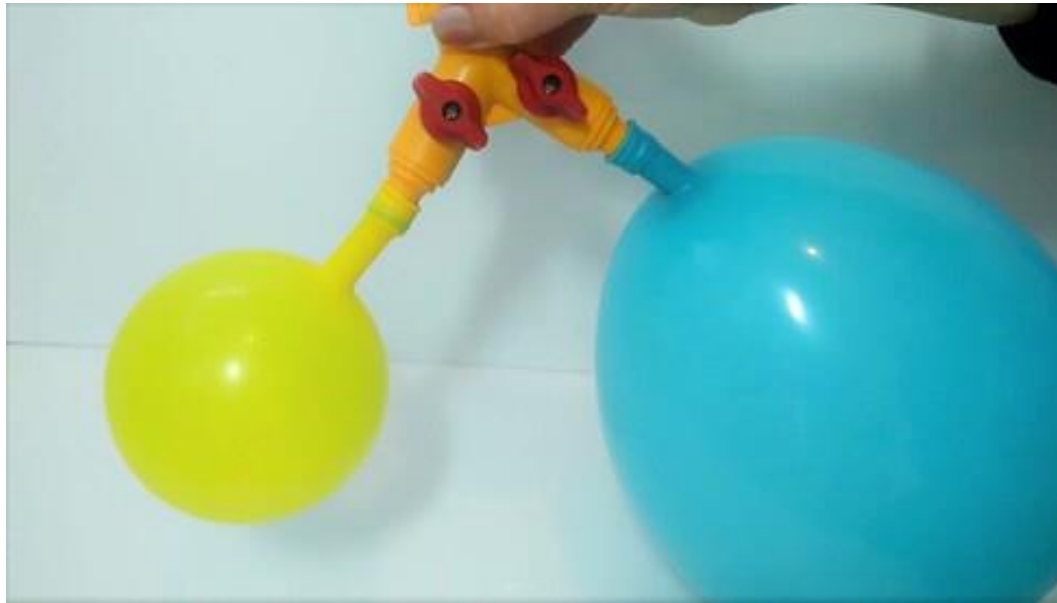


<https://physiqueludique.fr/2021/05/un-moteur-a-savon/>

5. Influence de la courbure d'interface

L'expérience à deux ballons:

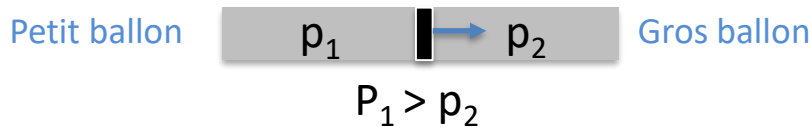
Deux ballons identiques sont gonflés à deux diamètres différents puis connectés par l'intermédiaire d'un tube. Que va-t-il se passer ?



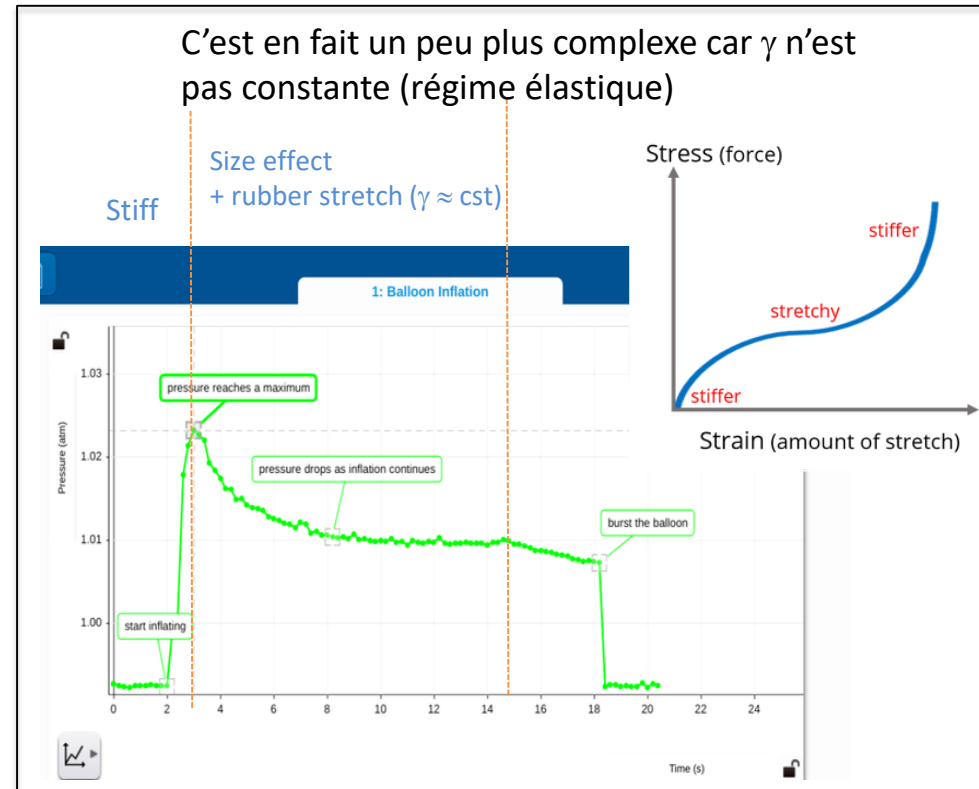
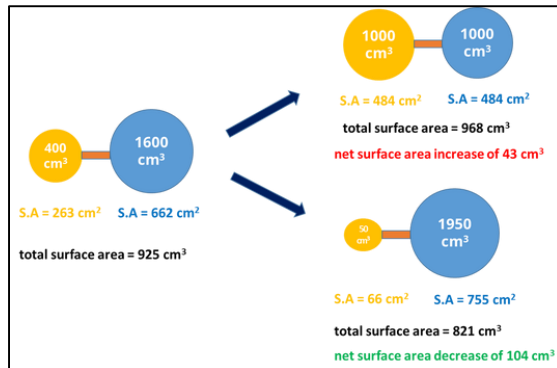
5. Influence de la courbure d'interface

Beaucoup de personnes s'attendent à ce que les ballons atteignent la même taille par un mouvement d'air du grand vers le petit. Mais rappelez-vous, l'équilibre s'obtient quand la variable intensive p s'égalise, et non la variable extensive V . Comme la pression dans le petit ballon est plus grande que dans le grand ballon, l'équilibre sera obtenu quand le petit ballon se sera partiellement dégonflé dans le grand. L'état final aura l'énergie G minimum, avec une pression uniforme dans un unique système à deux ballons connectés. On peut donc raisonner:

a) *En forces de pression*



b) *Ou en énergies de surface*



5. Influence de la courbure d'interface

Pour une particule sphérique α de rayon R issue par refroidissement de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ (par exemple $l \rightarrow s$), l'augmentation de son énergie de Gibbs par effet de taille est de:

$$\Delta G_R^{m,\beta} = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{R} V^{m,\beta} \quad \text{avec } V^{m,\beta} \text{ le volume molaire de la phase } \beta$$

La particule β de taille R est donc déstabilisée par rapport à sa forme massive $R = \infty$ (« *bulk* »), et la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ est décalée vers le bas:

$$\Delta T_R = \frac{\Delta G_R^{m,\beta}}{|\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^m|} = \frac{2 \gamma_{\alpha\beta} V^{m,\beta}}{|\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^m| R}$$

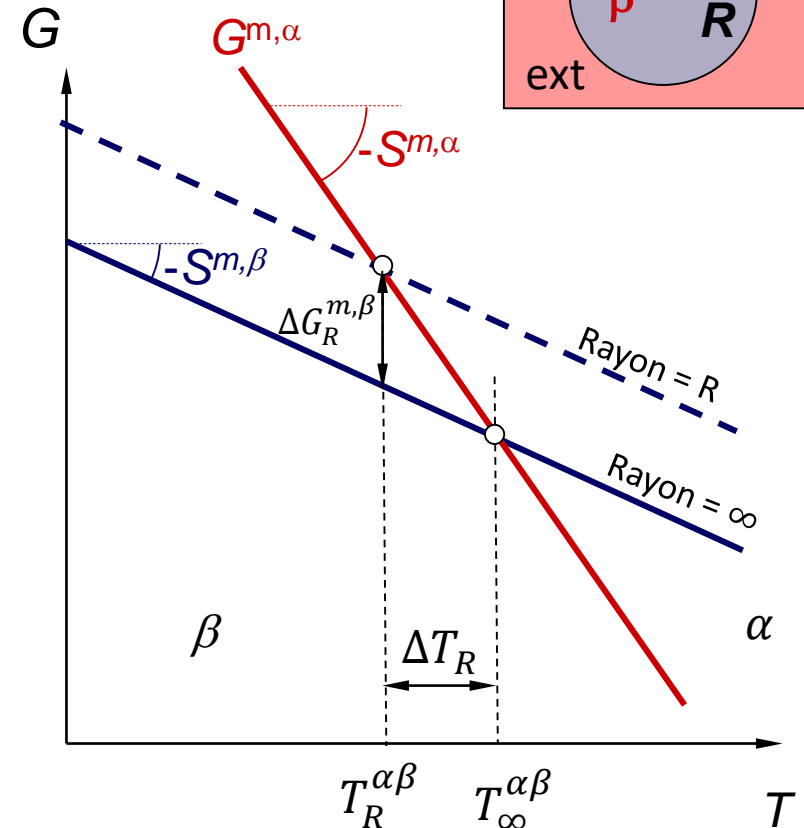


$$\Delta T_R = \frac{2\Gamma_{\alpha\beta}}{R}$$

avec

$$\Gamma_{\alpha\beta} = \frac{\gamma_{\alpha\beta} V^{m,\beta}}{|\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^m|} = \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{|\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^{vol}|}$$

appelé **coefficient de Gibbs-Thomson**.



5. Influence de la courbure d'interface /effet de taille

Lingot d'or



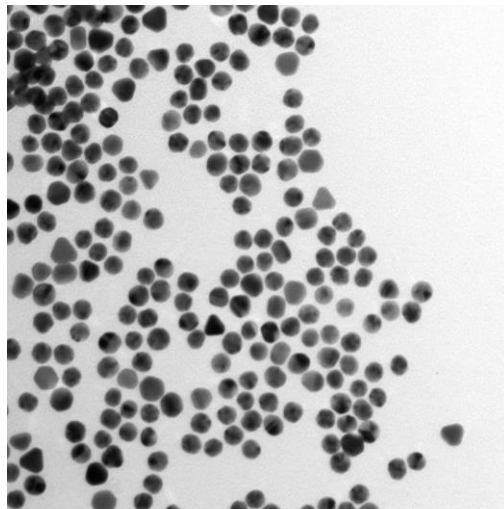
Or en poudre



Température de fusion 1064°C



Nanoparticules d'or



60kb.tif
Print Mag: 126000x @ 2.0 in
11:23 02/07/11
TEM Mode: Imaging

20 nm
HV=80.0kV
Direct Mag: 60000x
X: Y: Z:

Quelle est la température de fusion de nanoparticules d'or?

- inchangée = 1064°C ?
- > 1064°C ?
- < 1064°C ?

5. Influence de la courbure d'interface /effet de taille

Effet de taille sur la temperature de fusion, formule de Buffat-Borel (1975)

PHYSICAL REVIEW A

VOLUME 13, NUMBER 6

JUNE 1976

Size effect on the melting temperature of gold particles*

Ph. Buffat and J-P. Borel

Laboratoire de Physique Experimentale, Ecole Polytechnique Fédérale-Lausanne, Lausanne, Switzerland
(Received 2 December 1975)

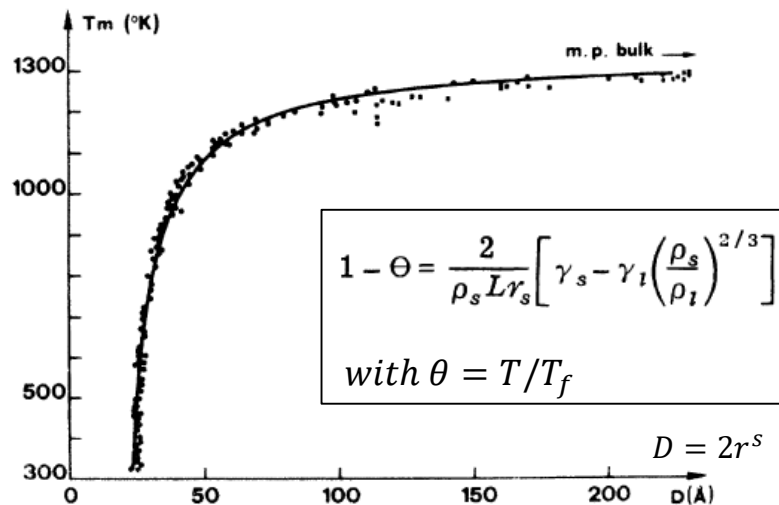


FIG. 6. Experimental and theoretical values of the melting-point temperature of gold particles, assuming validity of the first model in order to calculate the diffracted intensities and obtain the Debye-Waller factors: circles, present work; squares, Sambles (Ref. 28); the solid line results from a least-squares fit to Eq. (13) using all of the experimental points.

Surface Science 156 (1985) 487-494
North-Holland, Amsterdam

487

SURFACE STRESS AND SIZE EFFECT ON THE LATTICE PARAMETER IN SMALL PARTICLES OF GOLD AND PLATINUM

C. SOLLIARD and M. FLUELI

Institut de Physique Expérimentale, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland

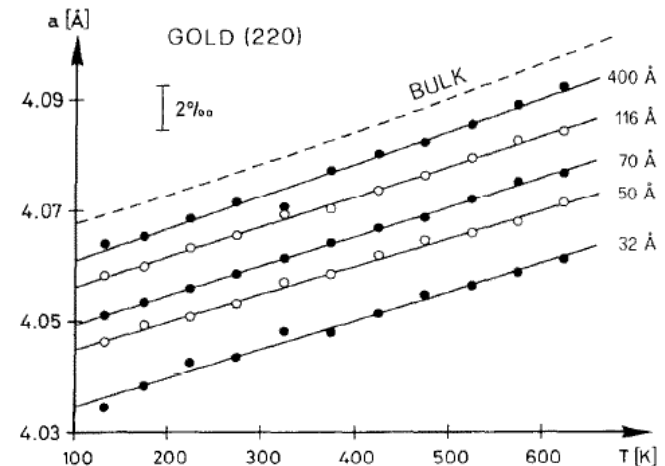


Fig. 2. Variation of the lattice parameter as a function of the temperature for gold samples of different mean sizes.

5. Influence de la courbure d'interface /effet de taille

Démo

$$dG_m = -S_m dT + V_m dp$$

$$\Rightarrow G_m(T, p) = G_m(T_0, p_0) - S_m (T - T_0) + V_m (p - p_0)$$

$$\begin{cases} G_m^s(T, p) = G_m^s(T_0, p_0) - S_m^s (T - T_0) + V_m^s (p^s - p_0^s) \\ G_m^l(T, p) = G_m^l(T_0, p_0) - S_m^l (T - T_0) + V_m^l (p^l - p_0^l) \end{cases}$$

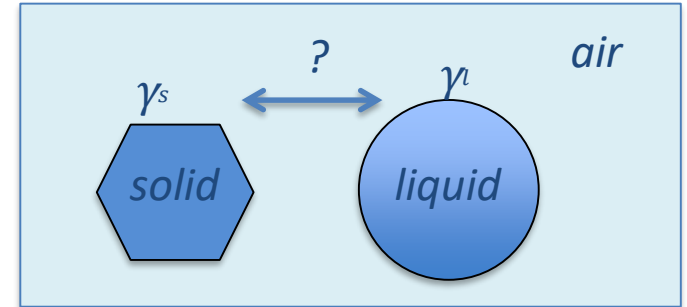
Le long de la ligne de fusion $(T_0, p_0) \text{ --- } (T, p)$

$$G_m^s(T_0, p_0^s) = G_m^l(T_0, p_0^l) \quad \& \quad G_m^s(T, p^s) = G_m^l(T, p^l)$$

$$\Rightarrow (S_m^l - S_m^s)(T_0 - T) = V_m^s (p^s - p_0^s) - V_m^l (p^l - p_0^l)$$

$$\Rightarrow L_m (1 - \theta) = V_m^s \frac{2\gamma^s}{R^s} - V_m^l \frac{2\gamma^l}{R^l} \quad \text{with } \theta = \frac{T}{T_0}$$

$$\Rightarrow (1 - \theta) = \frac{2}{L_m \rho^s R^s} \left(\gamma^s - \gamma^l \left(\frac{\rho^s}{\rho^l} \right)^{\frac{2}{3}} \right)$$



- 1 élément (Au)
- Même nombre d'atomes d'Au dans les deux (solide ou liquide). Ici $n = 1 \text{ mol}$

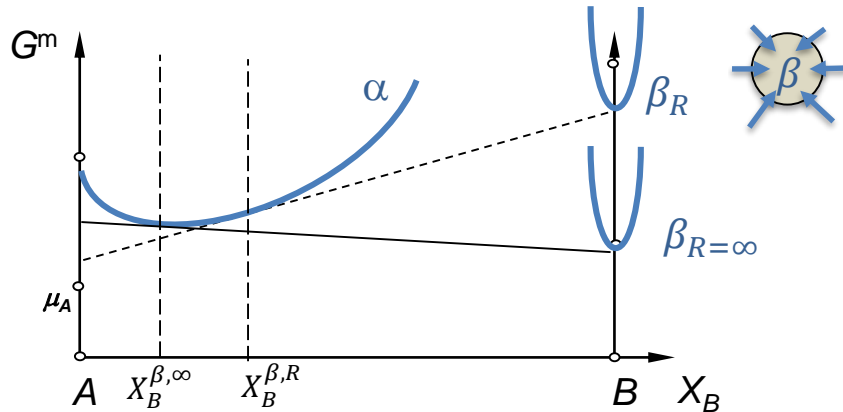
avec $T_0(S_m^l - S_m^s) = L_m$

$$p^l - p_0^l = \frac{2\gamma^l}{R^l} \quad p^s - p_0^s = \frac{2\gamma^s}{R^s}$$

$$\rho^l V_m^l = \rho^s V_m^s = 1 \quad (\rho = \text{densité molaire})$$

$$\frac{V_m^l}{V_m^s} = \frac{\rho^s}{\rho^l} = \left(\frac{R^l}{R^s} \right)^3$$

5. Influence de la courbure d'interface



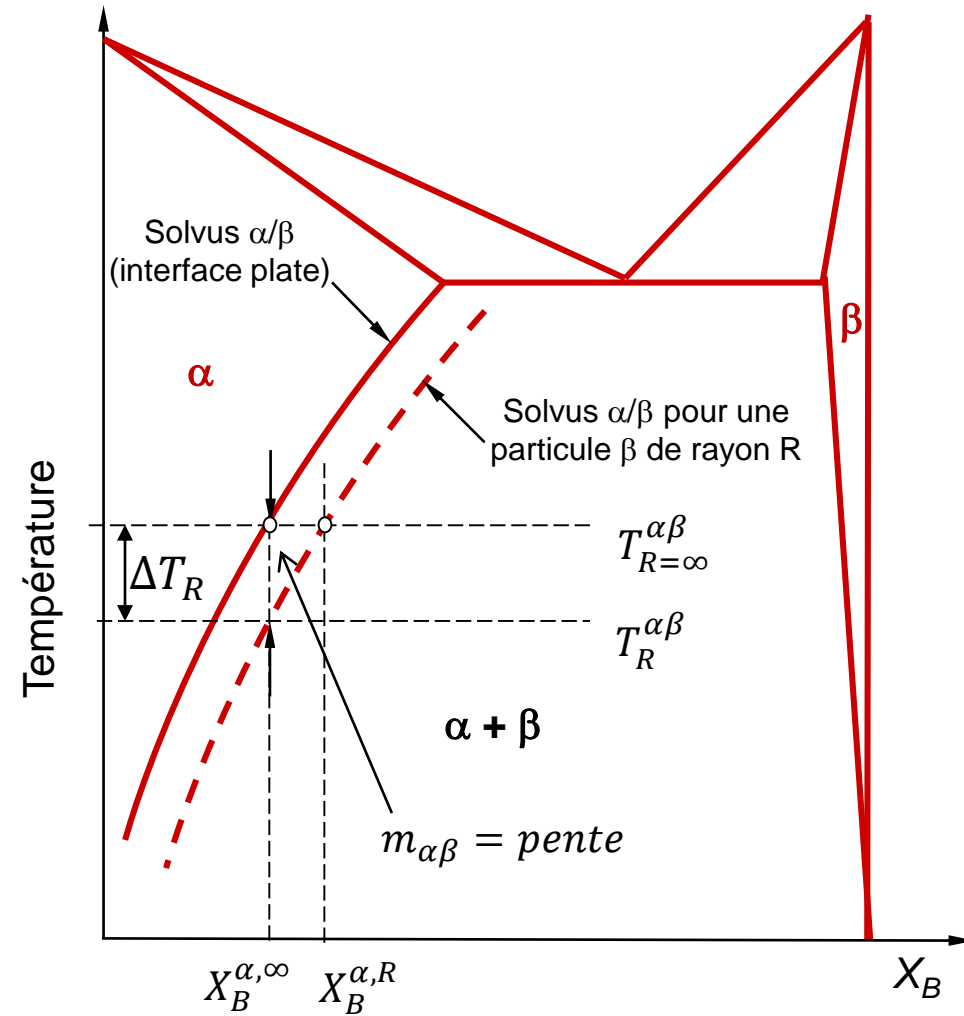
Une particule sphérique α de rayon R en équilibre avec sa matrice β voit sa ligne de solvus (équilibre α/β) décalée vers les basses températures:

$$\Delta T_R = \frac{2\Gamma_{\alpha\beta}}{R}$$

La composition d'équilibre avec la température T devient alors

$$X_B^{\alpha,R} = X_B^{\alpha,\infty} + \frac{1}{m_{\alpha\beta}} \frac{2\Gamma_{\alpha\beta}}{R}$$

avec $m_{\beta\alpha}$ donné par $m_{\alpha\beta} = \frac{dT_{solv}}{dX_B}$



Résumé

Notions de thermodynamique

U, F, H, G = énergies d'un système en interaction avec son environnement

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p$$

Se souvenir que S et c_p sont des fonctions croissantes de T

Fusion (f) $\Delta H_f^m(T_f) = L_f = T_f \Delta S_f^m(T_f)$

Pour T proche de la température de fusion $\Delta G_f^m(T) = L_m \frac{\Delta T}{T_f}$

Clausius-Clapeyron: $\left(\frac{dT_f}{dp}\right)_{eq} = \frac{T_f \Delta V_f^m}{L_m}$

Mélange $G^m = X_A G_A^m + X_B G_B^m + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + \Omega X_A X_B$

Ideale: $\mu_A = G_A^m + RT \ln X_A$

Régulière: $\mu_A = G_A^m + RT \ln a_A$

Effet de taille

$$\Delta p_R = \frac{2\gamma}{R}$$

$$\Delta G_R^m = \frac{2\gamma V^m}{R}$$

$$\Delta T_R = \frac{2\Gamma}{R}$$

avec $\Gamma = \frac{\gamma}{\Delta S^v}$

$$\Delta X_R = \frac{2\Gamma}{m_{\alpha\beta} R}$$

Règle des phases de Gibbs