

Exercices Serie 4

Solutions

1. Germination homogène

a. Température de surfusion :

Pour que le taux de germination I soit égal à $1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, le terme $\Delta G^*/k_B T$ doit être égal à $\ln(10^{34})$ donc $2.303 \cdot 34 \approx 78.2$. Ainsi $\Delta G^* = 78.2 k_B (T_f - \Delta T_n)$ avec $\Delta T_n > 0$

Nous avions vu en cours que

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3}{(\Delta S_f^v)^2 \Delta T_n^2}$$

et donc, en égalisant nous obtenons une équation de degré 3 en ΔT_n

$$\Delta T_n^3 - T_f \Delta T_n^2 + \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3}{78.2 k_B (\Delta S_f^v)^2} = 0$$

On peut maintenant résoudre numériquement l'équation de troisième degré et on trouve

```
In[19]:= I0 = 10^40 (* nuclei m-3 *);
γ = 0.093 (* J m-2 *);
S = 1.02×10^6 (* J m-3 K-1 *);
k = 1.38×10^-23 (* J K-1 *);
Tf = 933 (* K *);
Print["Equation that gives the undercooling temperature x"]
Eq[ΔT_] := ΔT^3 - Tf ΔT^2 + (16 π / 3) (γ^3 / (78.2 k S^2))
NSolve[Eq[ΔT] == 0, ΔT]

Equation that gives the undercooling temperature x
Out[26]= { {ΔT → -107.412}, {ΔT → 121.632}, {ΔT → 918.78} }
```

$\Delta T_n = -107K$, $122K$, et $919K$. La solution négative ($T > T_f$) n'a physiquement aucun sens. La valeur $\Delta T_n = 122K$ est la solution recherchée. La valeur $\Delta T_n = 919K$ correspondrait à très grande énergie de Gibbs ΔG^V_n et à une faible activation thermique $k_B T$; elle est irréaliste car la température $T = T_f - 919K = 14K$ est beaucoup trop basse pour être atteinte, et de toute façon la germination aurait déjà eu lieu à la température $T = T_f - 122K = 811K$ lors du refroidissement.

Nous voyons que le critère de $I = 1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ mène à une solution $\Delta T_n = 122K$ différente du critère $\Delta T_n \approx 0.2 T_f = 186 \text{ K}$, mais l'ordre de grandeur est respecté.

b. Le rayon critique correspondant se calcule directement

$$R^* = \frac{2\gamma_{sl}}{\Delta S_f^v \Delta T} = 1.5 \text{ nm}$$

2. Germination hétérogène

La germination hétérogène peut être analysée comme la germination homogène. On fait un bilan d'énergie incluant les contributions du volume et de la surface:

$$\Delta G_n = V_{calotte} \Delta G_{l \rightarrow s}^v + A_{calotte} \gamma_{ls} + A_{disque} \gamma_{hs} - A_{disque} \gamma_{hl}$$

où $V_{calotte}$ et $A_{calotte}$ sont le volume et la surface extérieure du germe solide, et γ_{sl} , γ_{hl} , et γ_{hs} sont, respectivement, l'énergie de surface entre le liquide et le germe solide, entre la surface de germination hétérogène et le liquide, et entre la surface de germination hétérogène et le germe solide. $\Delta G_{l \rightarrow s}^v$ est comme d'habitude la décroissance d'enthalpie libre volumique (valeur négative) lors de la transition liquide-solide. Nous remarquons qu'avec l'équation de Young-Laplace les différentes énergies de surfaces intervenantes sont liées avec l'angle de mouillage θ par $\gamma_{sl} \cos \theta = \gamma_{hl} - \gamma_{hs}$

et donc

$$\Delta G_n = V_{calotte} \Delta G_{l \rightarrow s}^v + \gamma_{ls} (A_{calotte} - \cos \theta A_{disque})$$

Pour le volume de la calotte on trouve:

$$V_{calotte} = \int_0^\theta \pi r^2 |dh|$$

avec $h = R \cos \theta$ and $r = R \sin \theta$

$$\begin{aligned} V_{calotte} &= \int_0^\theta \pi (R \sin \theta)^2 R \sin \theta d\theta = \int_0^\theta \pi R^3 (1 - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta \\ &= \pi R^3 \left[-\cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right]_0^\theta = \frac{\pi R^3}{3} (\cos^3 \theta - 3 \cos \theta + 2) \end{aligned}$$

On peut noter que $V_{calotte} = f(\theta) \frac{4\pi R^3}{3} = f(\theta) V_{sphere}$

La surface de la calotte $A_{calotte}$ est donnée par la formule de l'angle solide. Comme visiblement cette formule semble plus être enseignée en cours de mathématique, on peut la retrouver par intégration de petites couronnes de rayons $R \sin \theta$ et de largeur $R d\theta$. Nous avons :

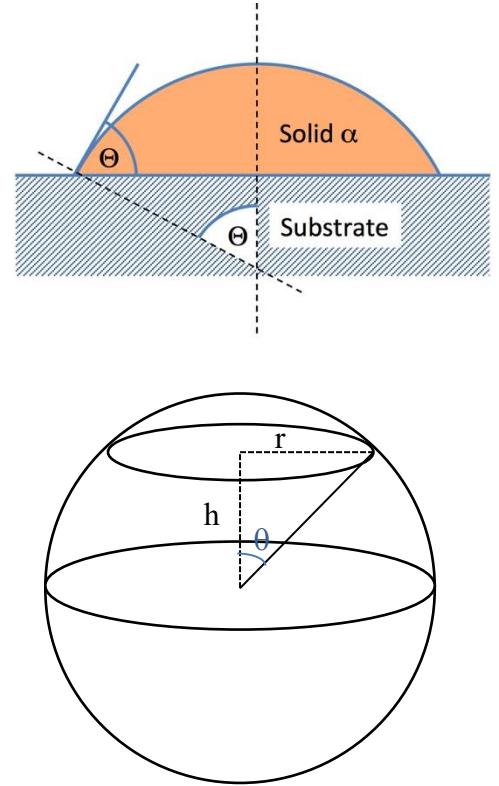
$$A_{calotte} = \int_0^\theta 2\pi R \sin \theta R d\theta = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta)$$

Quant à l'aire du disque il est simplement

$$A_{disque} = \pi R^2 \sin^2 \theta$$

On peut noter que la partie $(A_{calotte} - \cos \theta A_{disque}) = f(\theta) 4\pi R^2 = f(\theta) S_{sphere}$

Ainsi dans le cas d'un substrat de germination hétérogène, nous avons



$$\Delta G_n(\text{hétérogène}) = f(\theta) \left(-\frac{4\pi R^3}{3} \Delta G_{l \rightarrow s}^v + 4\pi R^2 \gamma_{sl} \right) = f(\theta) \Delta G_n(\text{homogène})$$

A nouveau on cherche R^* où $d\Delta G_n/dR = 0$ et comme le facteur de forme $f(\theta)$ ne dépend pas de R , on trouve que le rayon critique est effectivement le même que pour la germination homogène :

$$R^*(\text{hétérogène}) = R^*(\text{homogène})$$

dont la formule est dans le cours. On calcule ensuite la barrière d'activation de la germination, ΔG_n^* , comme dans le cours, la seule différence étant le facteur $f(\theta)$, la formule en résulte directement.

Pour démontrer que $\Delta G_{n,het}^* = \frac{-V_{calotte}}{2} \Delta G_{l \rightarrow s}^v$, il suffit de le montrer pour la germination homogène, i.e. $\Delta G_{n,homo}^* = \frac{-V_{sphere}}{2} \Delta G_{l \rightarrow s}^v$ et d'utiliser ensuite le fait que $V_{calotte} = f(\theta) V_{sphere}$.

La formule $\Delta G_{n,homo}^* = \frac{-V_{sphere}}{2} \Delta G_{l \rightarrow s}^v$ était donnée dans le cours mais n'avait pas été démontrée. Pour le faire, le plus simple est de revenir à

$$\Delta G_n = -\frac{4\pi R^3}{3} \Delta G_{l \rightarrow s}^v + 4\pi R^2 \gamma_{sl} = -V_{sphere} \Delta G_{l \rightarrow s}^v + \frac{3V_{sphere}}{R} \gamma_{sl}$$

Le rayon critique du germe est obtenu pour

$$\frac{d\Delta G_n}{dR} = -4\pi R^2 \Delta G_{l \rightarrow s}^v + 8\pi R \gamma_{sl} = 0 \rightarrow R^* = \frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_{l \rightarrow s}^v}$$

$$\text{En conséquence, } \Delta G_{n,homo}^* = -V_{sphere} \Delta G_{l \rightarrow s}^v + \frac{3V_{sphere}}{R^*} \gamma_{sl} = \frac{-V_{sphere}}{2} \Delta G_{l \rightarrow s}^v$$