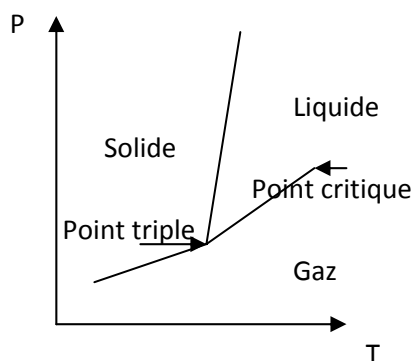


Les changements d'états des corps purs

1. La formule de Clapeyron

Un corps pur peut se présenter sous 3 états qui dépendent de la pression et de la température.

On peut tracer le diagramme $p = f(T)$ pour une mole de corps pur :



Au-delà du point critique, on ne peut plus distinguer l'état liquide de l'état gazeux. La variance permet de donner le nombre de paramètres indépendants définissant l'état d'un système. La loi est $v = c + 2 - \phi$ où c est le nombre de constituants et ϕ le nombre de phases.

Pour un corps pur en général, $c = 1$, $\phi = 1$ d'où $v = 2$. La pression et la température définissent l'état du système.

Durant un changement d'état, $\phi = 2$ d'où $v = 1$. La température ou la pression permettent de définir l'état du système.

Au point triple, $\phi = 3$. L'état est parfaitement défini et $v = 0$.

D'un point de vue thermodynamique, nous avons défini l'enthalpie libre et établi la relation $\Delta G = Vdp - SdT$.

Le long d'une ligne de changement d'état, on peut écrire pour la transformation d'une mole de liquide en gaz par exemple :

$$\Delta G_{liq} = V_{liq} dp - S_{liq} dT = \Delta G_{gaz} = V_{gaz} dp - S_{gaz} dT$$

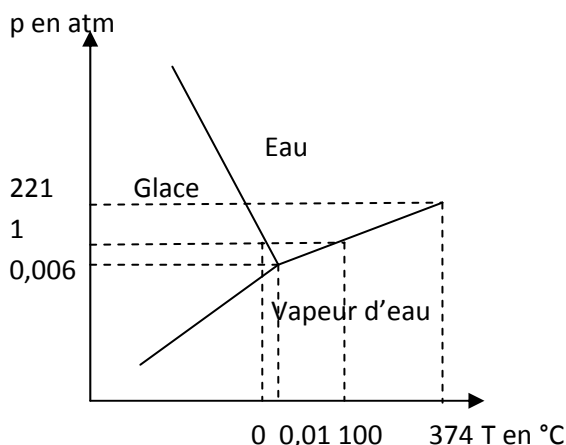
Ainsi, on obtient : $(V_{liq} - V_{gaz})dp = (S_{liq} - S_{gaz})dT$ comme $S_{liq} - S_{gaz} = \frac{L_{liq}}{T}$.

La relation de Clapeyron s'écrit : $L_{liq} = T (V_{liq} - V_{gaz}) \frac{dp}{dT}$.

Pour la liquéfaction, on aurait de même : $L_{sol} = T (V_{sol} - V_{liq}) \frac{dp}{dT}$.

On remarque qu'en général $V_{gaz} > V_{liq} > V_{sol}$ ainsi que L_{vap} et $L_{liq} < 0$, donc $\frac{dp}{dT} > 0$.

2. Le cas particulier de l'eau



On note que la pente de la transformation de la glace en eau est négative. Cela est dû à ce que la masse volumique de l'eau liquide est plus petite que celle de la glace. L'eau présente des anomalies importantes qui lui donnent ce rôle particulier de régulateur thermique dans la nature.

Les chaleurs latentes de changement d'état sont :

$$L_v = 40500 \text{ J.mol}^{-1} \text{ et } L_{fus} = 328.000 \text{ J.kg}^{-1}$$

On peut déterminer la pression de vapeur saturante expérimentalement et par l'application de la loi de Le Clapeyron. En considérant que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait et le volume molaire de liquide est très petit :

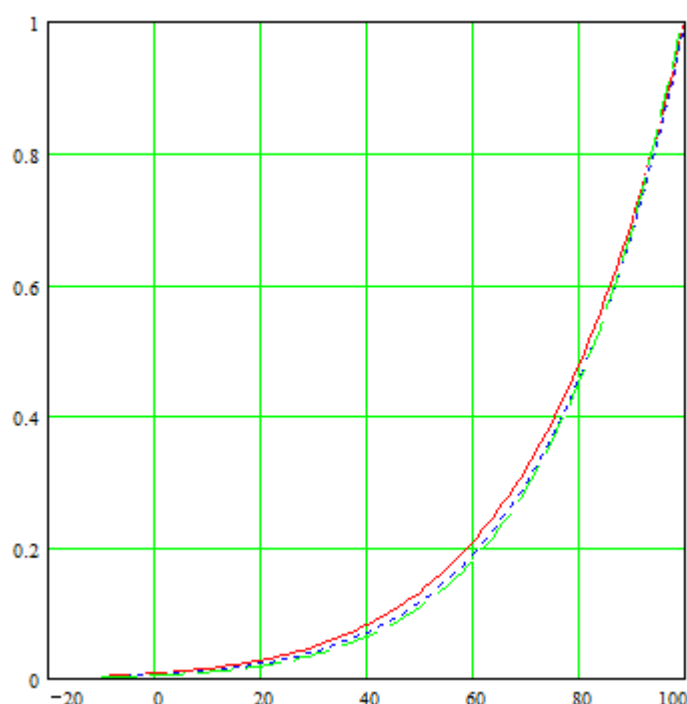
$$L_{vap} = T (V_{liq} - V_{gaz}) \frac{dp}{dT} = - T V_{gaz} \frac{dp}{dT} = - T \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT} \text{ d'où } \frac{dp}{p} = \frac{L}{R T^2} dT . \text{ En intégrant, on}$$

$$\text{obtient : } \ln \frac{p}{p_{réf}} = - \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{réf}} \right) \text{ avec } p_{réf} = 1 \text{ atm et } T_{réf} = 100 \text{ °C} = 373 \text{ K}$$

La courbe théorique, la rouge, $\frac{p}{p_{réf}} = e^{13,05 - \frac{4868}{T}}$ en prenant $L_{vap} = 40.550 \text{ J.mol}^{-1}$ est

proche de la courbe expérimentale $\frac{p}{p_{réf}} = e^{13,8 - \frac{5150}{T}}$.

En prenant la valeur $L_{vap} = 45.000 \text{ J.mol}^{-1}$ qui est celle à basse température près de 0°C, la courbe $\frac{p}{p_{réf}} = e^{14,5 - \frac{5400}{T}}$ est encore plus proche.



La détermination température de changement d'état d'un atmosphère, appelée température de rosée, permet de déduire la pression en eau de cette atmosphère et de préciser sa composition à partir des équilibres faisant intervenir l'eau.

3. Les gaz réels

La relation de Van der Waals permet de décrire le comportement des fluides et pas seulement celui des gaz parfaits :

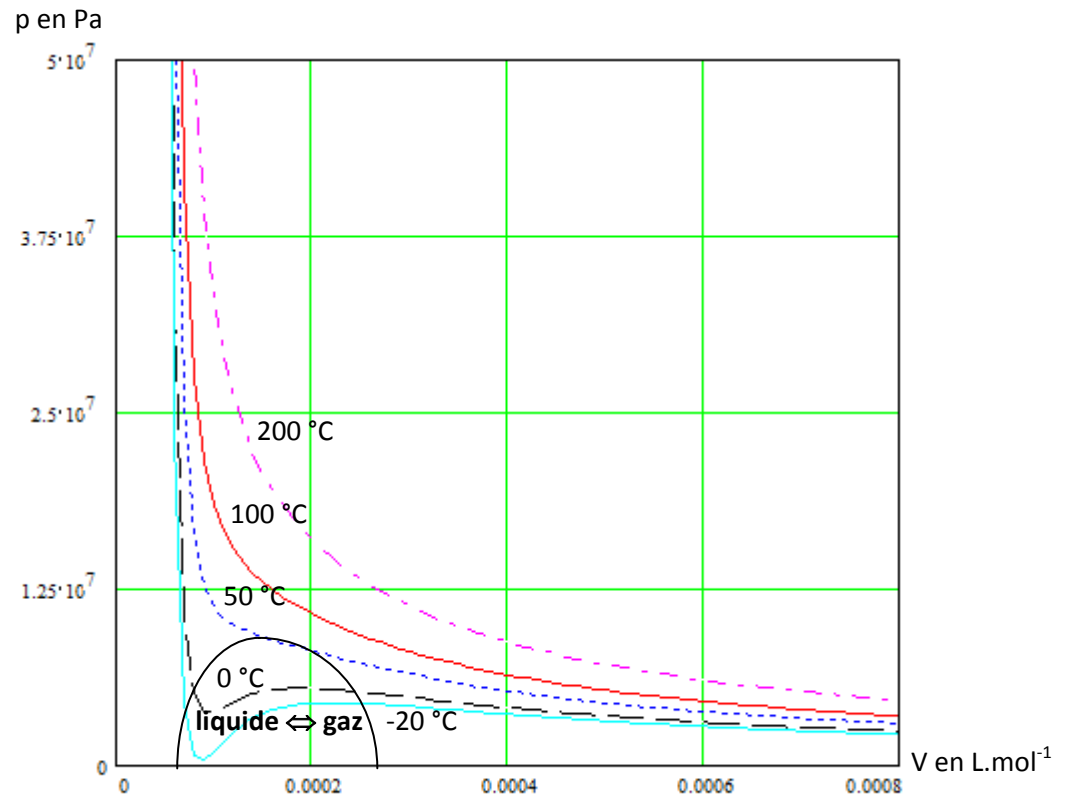
$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT.$$

Le terme $\frac{a}{V^2}$ permet de corriger la pression, les molécules subissent des forces d'attraction qui expliquent entre autre les forces de tension superficielle et l'introduction de b permet de corriger le volume des molécules qui ne sont pas ponctuelles.

La loi de Van der Waals s'écrit :
$$\left(p + \frac{\left(\frac{27}{64} R^2 \frac{T_c^2}{p_c} \right)}{V^2} \right) \left(V - \frac{R T_c}{8 p_c} \right) = RT.$$

Pour le dioxyde de carbone, $T_c = 304,2 \text{ K} = 31,2 \text{ °C}$ et $p_c = 72,9 \text{ atm}$.

Ci-dessous est représentée la courbe $p = f(V)$ du dioxyde de carbone :



4. Solidification par germination et croissance

La solidification est un phénomène au refroidissement mais qui se réalise à partir de la formation de germes. Ces germes vont grossir si les conditions le permettent.

L'enthalpie libre est $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$.

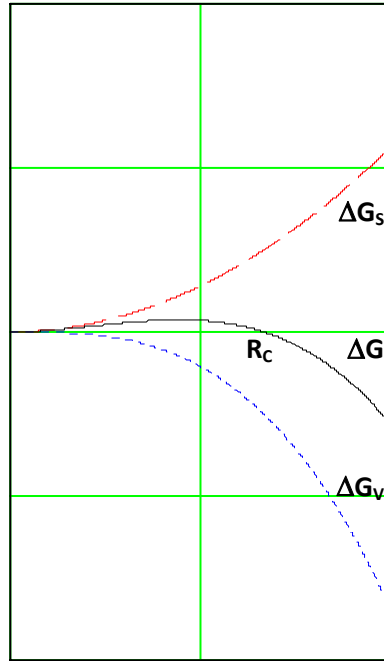
ΔG_v est l'enthalpie libre de la croissance volumique. On peut la considérer proportionnelle au volume sphérique du germe : $\Delta G_v = -kN \frac{4}{3} \pi r^3$

ΔG_s est l'enthalpie libre correspondant à l'augmentation de surface. Elle doit donc vaincre la tension superficielle. On a : $\Delta G_s = A N 4 \pi r^2$.

Le germe croit quand $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = -kN \frac{4}{3} \pi r^3 + A N 4 \pi r^2 < 0$

d'où au delà de $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$.

On l'obtient pour $-k 4 \pi r^2 + A 8 \pi r = 0$ soit un rayon critique : $r_c = \frac{2A}{k}$. Les germes trop petits ne peuvent donc se développer.



5. La surfusion

L'enthalpie libre de solidification dépend de la température $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$.

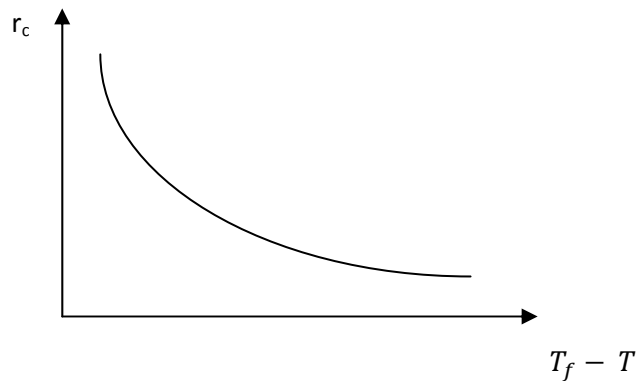
Avec $\Delta H = -L_f < 0$, on obtient à $T = T_f$, $\Delta S = -\frac{L_f}{T_f}$ et $\Delta G = -L_f \left(1 - \frac{T}{T_f}\right)$

La solidification intervient par formation des germes de rayon r d'où

$$\Delta G = -k N \frac{4}{3} \pi r^3 = -k \frac{M}{\rho} \text{ et } k = \frac{\rho L_f}{M} \left(1 - \frac{T}{T_f}\right)$$

$$\text{Le rayon critique est ainsi : } r_c = \frac{2A}{k} = \frac{2A}{\frac{\rho L_f}{M} \left(1 - \frac{T}{T_f}\right)} = \frac{2AMT_f}{\rho L_f (T_f - T)}.$$

On note que la forme de la courbe est en $1 / (T_f - T)$:



On remarque que pour T_f proche de T , le rayon critique tend vers l'infini et qu'il ne peut y avoir solidification. Elle n'a lieu que pour une température inférieure à T_f , c'est ce qu'on appelle la surfusion. Le rayon critique est suffisamment petit pour former les germes qui grossiront.

Exemple de l'argent :

$T_f = 960^\circ\text{C}$, $L_f = 11300 \text{ J.mol}^{-1}$, $\rho = 10500 \text{ kg.m}^{-3}$, $A = 0,125 \text{ N.m}^{-1}$ et $M = 108 \text{ g.mol}^{-1}$.

On en déduit le rayon critique à 900°C : $r_c = 4,6 \text{ nm}$

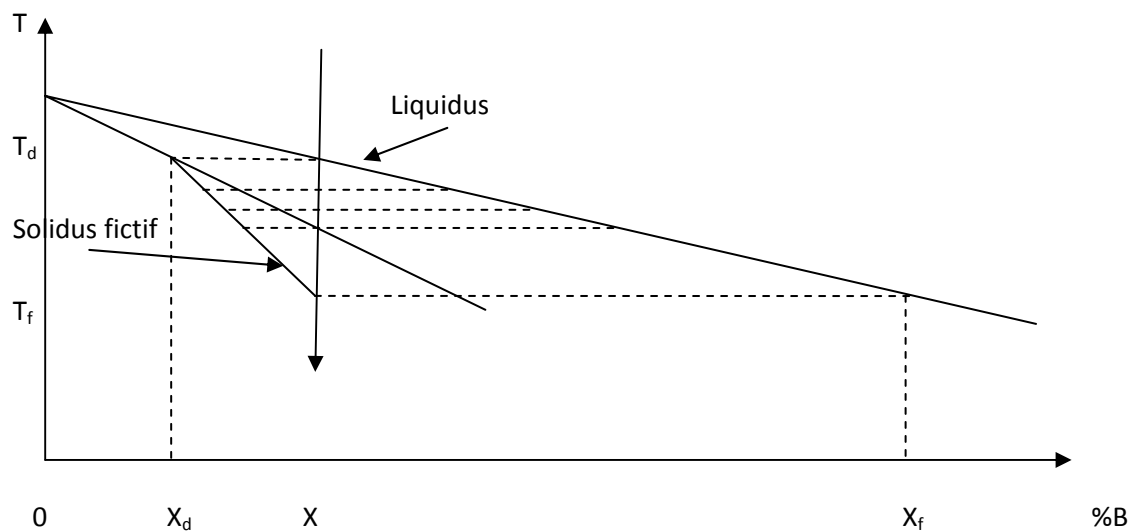
Comme son rayon atomique est $R = 0,144 \text{ nm}$, le germe est donc constitué d'environ

$$n = \left(\frac{4,6}{0,144} \right)^3 = 32600 \text{ atomes.}$$

Le calcul à $T = 730 \text{ °C}$ conduit à $r_c = 1,21 \text{ nm}$ et $n = 603 \text{ atomes}$.

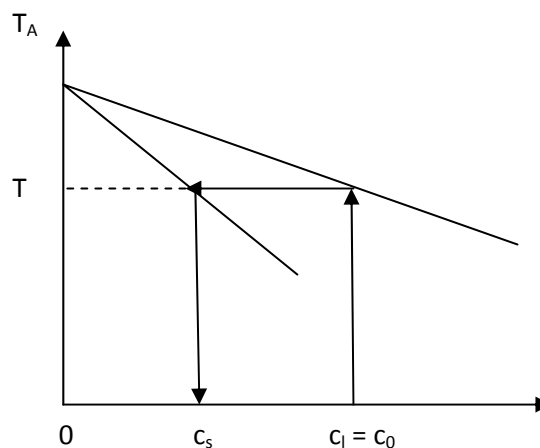
6. La ségrégation mineure

Lors du refroidissement d'un liquide la diffusion et donc l'homogénéisation est totale. Ce n'est plus le cas lors de la solidification. La partie solidifiée d'un alliage binaire ne diffuse que très lentement. Ce sont les couches successives qui suivent les lois données pour les équilibres binaires. Il n'y a quasiment pas d'évolution en interne. On est donc amené d'une part à considérer l'existence d'un solidus moyen ou fictif et finalement à réaliser un recuit d'homogénéisation pour avoir un alliage homogène. La solidification a lieu entre T_d et T_f .



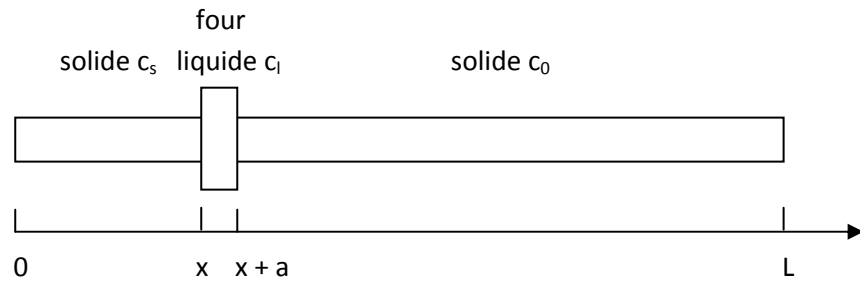
7. Purification par la méthode de la zone fondue

Considérons une impureté dans le diagramme d'équilibre binaire :



Le principe est de liquéfier une partie de la barre à la concentration c_0 en impureté. Elle est ainsi en équilibre avec un solide à la concentration c_s inférieure à la concentration de départ.

Un four par induction va ainsi drainer les impuretés d'une barre d'une extrémité à l'autre. On coupera le bout de la barre et on réalisera un recuit d'homogénéisation avant éventuellement de recommencer.



Le liquidus a pour équation $T = T_A - m c_l$, la solidus $T = T_A - n c_s$.

A une température T , on peut écrire équation $T = T_A - m c_l = T_A - n c_s$ d'où $k = \frac{c_s}{c_l} = \frac{m}{n}$.

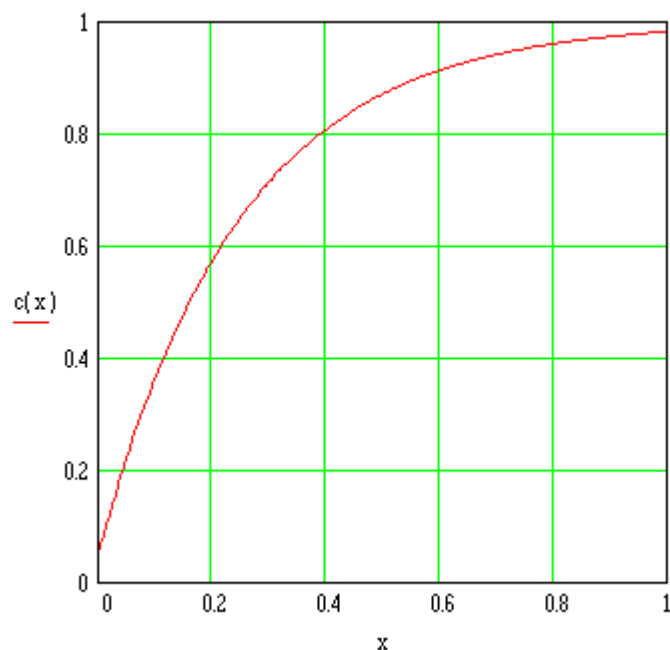
k est appelé le coefficient de partage.

En écrivant la conservation de la masse de l'impureté sur l'ensemble de la barre, on peut écrire :

$$M_{\text{impureté}} = c_0 S l = c_0 S (L - x - a) + c_s S a + \int_0^x c_s S dx.$$

$$\text{On en déduit : } c_s = c_0 \left[1 + (k - 1) e^{-\frac{k}{a} x} \right]$$

Exemple de la courbe obtenue c_s / c_0 avec un passage sur une barre de 1 m correspondant à $k = 0,2$ avec un four de 5 cm :



En coupant la barre à moitié et après homogénéisation $c_s / c_0 = \frac{\int_0^{0,5} (\frac{c(x)}{c_0}) dx}{0,5} = 0,6$.

Une opération analogue sur la partie restante conduit à $c_s / c_0 = 0,12$. La méthode est donc très efficace.