

la variance:

La variance ν d'un système, ou d'un matériau, est définie comme étant le nombre de variables thermodynamiques indépendantes sur lesquelles il est possible d'agir pour modifier l'équilibre ; ν est bien entendu égal au nombre total de variables caractérisant le système diminué du nombre de relations entre ces variables.

Dans le cas où les constituants sont impliqués dans r réactions, la variance ν s'écrit

$$\nu = c - r + N + \varphi$$

Les points multicritiques, c'est les points de transition où plusieurs phases deviennent identiques (elles ne coexistent pas et on ne peut plus les distinguer). On dira que l'on a un point critique d'ordre p lorsque p phases sont identiques.

On définit la situation d'un système physique en équilibre thermodynamique par N variables thermiques autres que les potentiels chimiques (pression, température, champs magnétique et électrique, etc.). En général, seules interviennent la pression et la température et donc $N = 2$.

Si le système est hétérogène avec c constituants (un mélange d'eau et d'alcool par exemple) qui peuvent être présents dans φ phases, on a :

$$\nu = c + N + \varphi$$

On doit écrire $r = p - 1$ conditions de criticalité traduisant l'identité des potentiels chimiques, ν s'écrit donc :

$$\nu = c + N - p - (p - 1) = c - 2p + N + 1$$

Comme ν doit être positif, on doit avoir : $c \geq 2p - N - 1$. Si $N = 2$, le système doit posséder un minimum de $2p - 3$ composants pour que l'on puisse observer un point critique d'ordre p .

Soit un système à deux constituants (système binaire), **A** et **B** qui peuvent former un mélange solide (un alliage ou une solution solide) ou liquide.



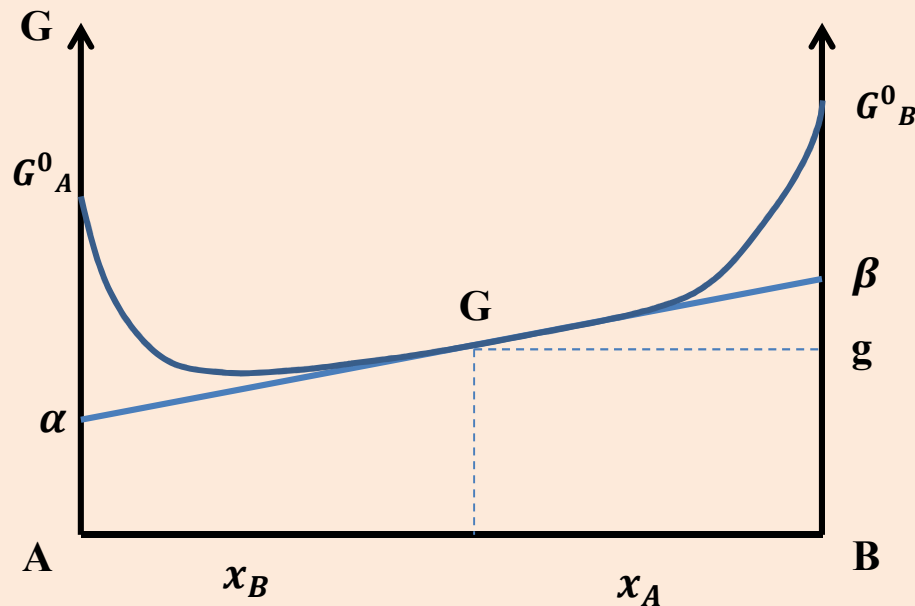
Plusieurs phases peuvent être présentes en équilibre.

Pour caractériser le système, on est conduit à introduire une variable de concentration ; x_A et x_B sont les fractions moléculaires des constituants **A** et **B** du mélange ($x_A + x_B = 1$).

Le calcul de l'enthalpie libre **G** du mélange en fonction de x_A et x_B à toute pression **p** et **T** permet de déterminer les phases thermodynamiques stables en appliquant le critère de **Gibbs-Duhem**.

Si G^0_A et G^0_B désignent les enthalpies libres molaires des corps purs **A** et **B** et G_A et G_B les enthalpies libres molaires de **A** et **B** dans le mélange, l'enthalpie libre G_m du mélange s'écrit ;

$$G_m = x_A G_A + x_B G_B$$

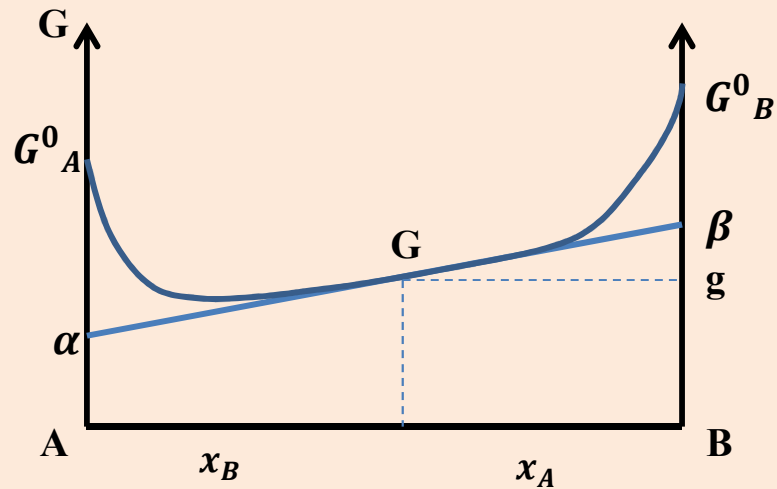


L'alliage est constitué de deux solides **A** et **B** de fractions molaires respectives x_A et x_B .

L'enthalpie libre correspondant à la composition (x_A, x_B) est représentée par le point **G**.

On obtient un diagramme de ce type pour chaque température ($x_A + x_B = 1$).

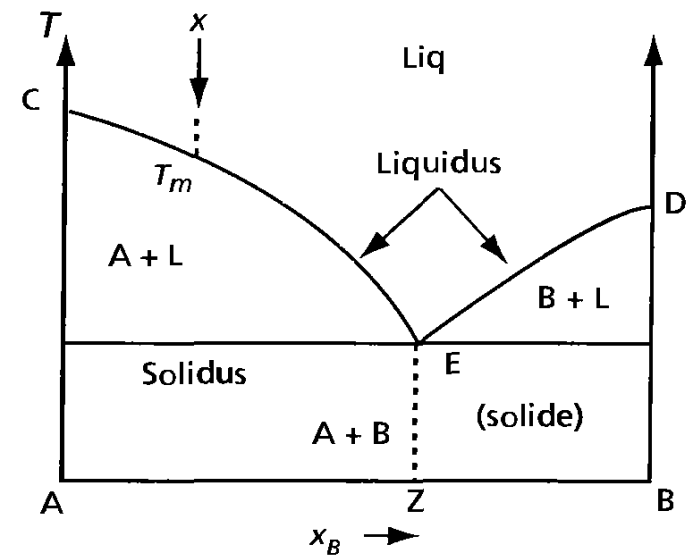
Diagramme de phase d'un mélange binaire A-B pour une température **T** et une pression **p**.



Dans le cas d'une solution solide si l'on refroidit le liquide à partir du point de composition x , le constituant **A** commence à se solidifier à la température T_m sur la courbe **CE**. Cette courbe de coexistence s'appelle le **liquidus**. En continuant d'abaisser la température, la fraction de **A** qui se solidifie s'accroît. Au point **E**, on a un système invariant ($\nu = 0$). En **E**, le constituant **B** se solidifie à son tour ; **E** est le point **eutectique**, les solides purs **A** et **B** peuvent y coexister avec le liquide de composition z . Ce point correspond aussi à la température la plus basse à laquelle le liquide peut exister.

Diagramme de phases pour un mélange binaire de deux solides.

La thermodynamique classique que les intersections de la tangente à la courbe $G_m(x_B)$ avec les axes verticaux **A** et **B** (correspondant aux solides **A** et **B** purs) sont des points de coordonnées G_A et G_B , et que la pente de la tangente est égale à la différence des potentiels chimiques $\mu_A - \mu_B$ de **B** et **A** dans le mélange. Ceci est une propriété générale des diagrammes de phases.



Une autre situation, un peu plus complexe, est celle où dans un système à deux composants, une phase liquide et une phase solide peuvent se combiner pour former une autre phase solide.

Le système carbone-fer, avec les différentes variétés d'alliages qui sont des aciers est un exemple classique d'une telle situation. On dit que l'on a des systèmes ou phases **péritectiques**.

Ainsi, il apparaît que lorsqu'on refroidit la solution liquide avec une concentration de carbone inférieure à 2,43 %, celle-ci se sépare en une solution solide δ et un liquide. Lorsqu'on atteint la température de 1493 °C, le liquide et la phase solide δ forment une nouvelle phase solide baptisée Fer γ , qui est stable en dessous de cette température et dans certaines limites de concentration.

On peut représenter symboliquement cette transformation sous la forme ;

liquide + solide 1 \Rightarrow solide 2.

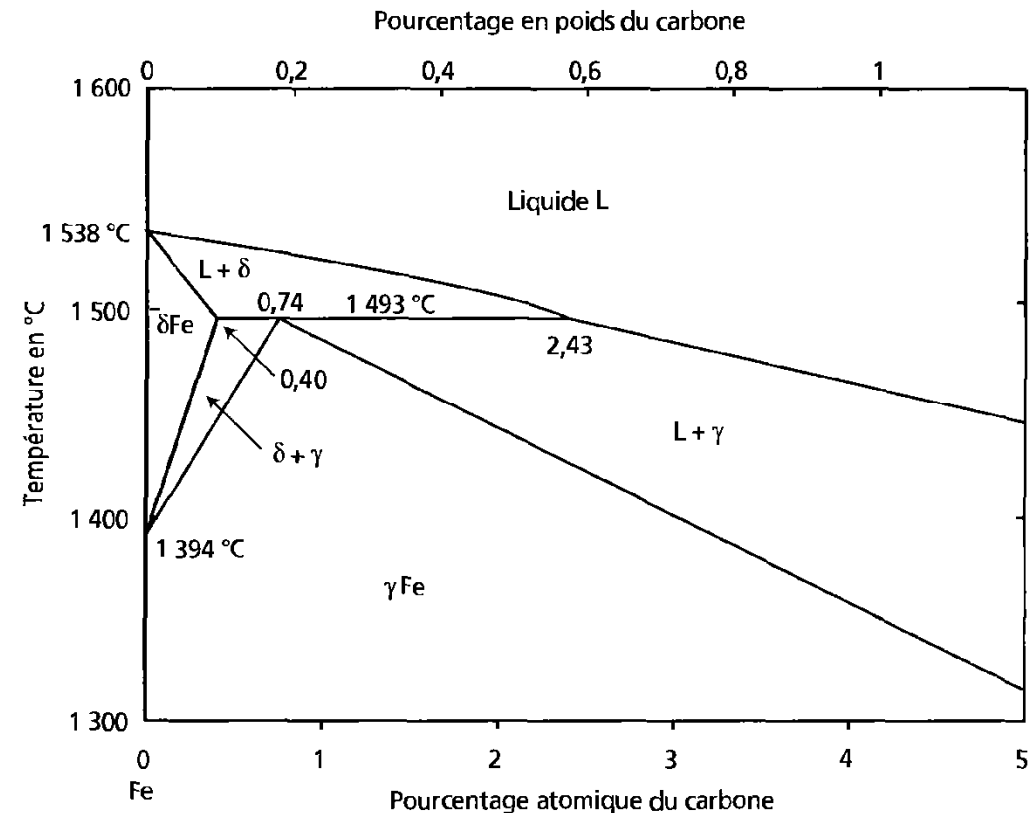
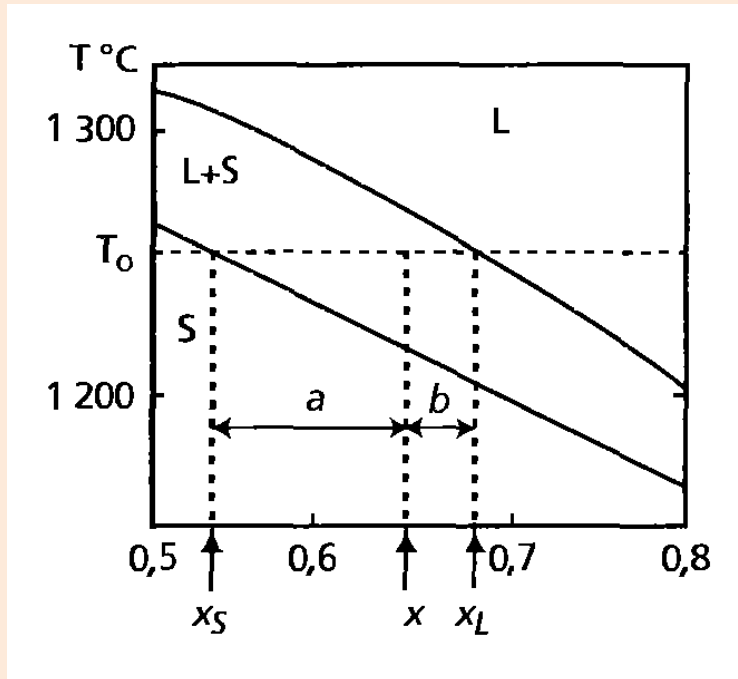


Diagramme de phases Fer-Carbone.

Application de la règle du levier



On détermine les fractions des phases en présence dans un diagramme de phase par l'application de la règle du levier.

Considérons une partie du diagramme de phase Cu-Ni où on a des phases liquide et solide en équilibre. La fraction molaire qui se trouve sous forme liquide à T_0 ; f_L est donnée par le rapport $(a/(a+b))$.

Il faut souligner que l'étude complète des conditions de stabilité de systèmes hétérogènes (mélanges binaires, ternaires, etc. de liquides ou de solides dans lesquels peuvent exister plusieurs phases) et donc des transitions de phases, nécessite de disposer aussi d'un diagramme enthalpie libre-composition. Le critère de Gibbs-Duhem nous indique, en effet, que c'est la phase à enthalpie libre la plus basse qui est stable.

Les transitions de phases sont caractérisées par un changement brusque des propriétés macroscopiques, ils sont décrits théoriquement comme étant l'émergence de singularités (non analytiques) dans les fonctions représentant les quantités physiques.

Des quantités comme l'entropie S , le volume V et la chaleur spécifique C montrent de telles singularités comme des discontinuités (saut), une pointe ou une divergence.

Exemple : Fusion de la glace. Une énergie latente doit être fournie au système, c'est se qui se traduit par un saut de l'entropie. Par contre, quand l'eau boue, le volume change de façon discontinue.

Du point de vue physique, les transitions de phases aient lieu grâce à la compétition entre l'énergie interne E et l'entropie S du système qui déterminent l'énergie libre F :

$$F = E - TS$$

Le premier terme (E) favorise l'ordre, alors que le second (S) favorise le désordre et dépendent de la valeur de paramètres externes (tel que T), l'un des deux termes est dominant.

Les potentiels thermodynamiques

Certaines variables thermodynamiques sont plus pratiques que d'autres.

Premier principe

L'augmentation de l'énergie interne dU est la somme de l'énergie absorbée par le système δQ et le travail effectué par ce même système δW .

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Cette équation traduit l'état de conservation de l'énergie.

Q et W ne sont pas des fonctions d'état (on note δQ et non pas dQ)

Pour une transformation *réversible* avec seulement le *travail de pression*

$$\delta Q = TdS$$

$$\delta W = -PdV$$

D'où

$$dU = TdS - PdV$$

Les variables d'état "naturelles" associées à U sont S et V .

II. Classification des transitions de phases



Paul Ehrenfest
(1880-1933)

Généralement les transitions de phases sont classées en deux catégories en tenant compte du degré de singularité de leurs propriétés physiques.

La transition de phase du premier ordre peut être définie systématiquement en considérant le potentiel thermodynamique de Gibbs.

les transitions du premier ordre sont celles pour lesquelles la dérivée première par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre est discontinue (présence d'un "saut" dans cette dérivée).

II.1. Classification d'Ehrenfest

Pour une phase singulière (solide, liquide ou gaz), l'équation d'état est bien définie, c'est une fonction régulière, continue avec une dérivée continue. On a vu aussi que lorsque qu'on a une transition de phase tel par exemple le passage; solide-liquide, liquide-gaz,...on est en présence d'un passage brusque d'une fonction à une autre.

Ce genre de transitions sont dit transition de phase du premier ordre.

Dans la transition de phase du 1^{er} ordre, la première dérivée du potentiel est discontinue lors de la traversée de la frontière entre les phases.

Tenant compte aussi des relations :

$$H = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

et

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

Le volume V et l'entropie S sont bien discontinus.

les transitions du deuxième ordre sont celles pour lesquelles la dérivée du 1^{er} ordre est continue alors que certaines dérivées secondes par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre n'est pas continue; s'annulent ou tendent vers l'infini de façon asymptotique au point de transition.

Il est aussi commun de nommer la transition de phase par l'ordre de dérivation qui montre en premier une discontinuité ou une divergence, c-à-d on dit second ordre si la dérivée du deuxième ordre de l'énergie libre affiche une discontinuité ou une divergence.

La transition est dite continue si le 2^{ème} ou un ordre supérieur de dérivation de l'énergie libre présente une discontinuité ou une divergence.

$$C_p/T = - \left(\partial^2 G / \partial T^2 \right)_p = \left(\partial S / \partial T \right)_p$$

$$K_p V = - \left(\partial^2 G / \partial p^2 \right)_T = - \left(\partial V / \partial p \right)_T$$

C_p et K_p Sont respectivement la chaleur spécifique et la compressibilité à pression constante.

Pour ces transitions on passe continûment d'une phase à une autre sans que l'on puisse parler réellement de coexistence des deux phases : au point critique liquide/gaz, on ne peut plus distinguer la phase liquide de la phase gazeuse (leurs densités sont strictement égales).