

# Transitions de phase de premier ordre

Ce cours est un peu plus classique et présente en résumé peu les transitions de phase de premier ordre que connaissent bien les physico-chimistes en insistant sur ce qui me semble utile pour comprendre les condensats boogiques.

## I Thermodynamique des transitions de phase

### 1. Thermodynamique des solutions

Nous considérons une solution d'un soluté B dans un solvant A (l'eau). La solution est incompressible et la concentration en soluté (sel, sucre, ... polymère) est  $c$  (concentration en monomère). Nous supposons que les volumes moléculaires sont identiques  $v$  pour le polymère et le solvant et nous définissons la fraction volumique du soluté B  $\phi = cv$ . La fraction volumique du solvant est  $1 - \phi$ .

L'énergie libre de mélange (en retranchant l'énergie libre des composants purs) est proportionnelle au volume  $V$ ,  $G = \int V = \int dV f(\phi)$ .

Un modèle simple qui décrit bien les expériences est le modèle de Flory-Huggins  $f_{FH} = \frac{\phi}{N_B} \log \phi + \frac{(1-\phi)}{N_A} \log (1-\phi) + \chi \phi(1-\phi)$  où

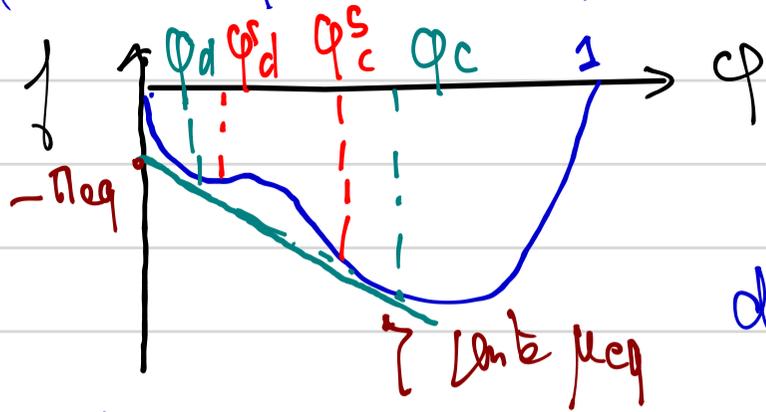
nous avons considéré que A et B sont des polymères avec  $N_B$  monomères. Un tracé de l'énergie libre est donné sur la figure pour  $N_B = 2N_A$  pour

$\chi_{NA} = 1,3$  et  $\chi_{NA} = 2$ .  $\chi = \frac{E}{kT}$  mesure les interactions entre A et B de potentiel d'échange  $\mu = \mu_B - \mu_A$  est le coût en énergie libre pour remplacer une molécule A par une molécule B  $\mu = \frac{\partial G}{\partial n_B}$  où nous choisissons l'unité de longueur pour que  $v = 1$   $\phi = c$ . La  $\partial \phi$  pression osmotique donne le potentiel chimique du solvant  $\pi = -\frac{\mu_A}{v} = \phi \mu - \int = \phi^2 \frac{\partial f(\phi)}{\partial \phi}$  \*

### 2. Transition de phase

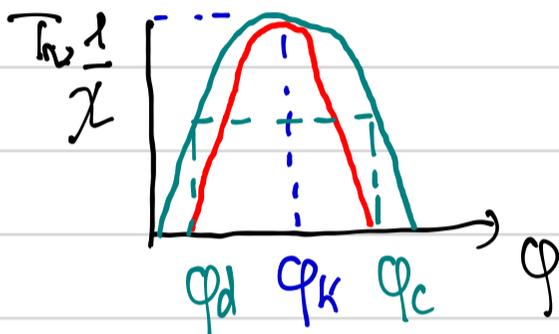
Pour une fraction volumique donnée, la solution est stable si l'énergie est convexe (courbure positive) mais si la courbure est négative la solution est instable et se sépare en deux phases de fractions volumiques

$\varphi_d$  (diluee) et  $\varphi_c$  (concentree)



Deux phases sont en équilibre si les potentiels chimiques des deux composants sont les mêmes dans les deux phases soit si  $\mu_c = \mu_d$  et  $\mu_c = \mu_d$ . Cela détermine  $\varphi_c$  et  $\varphi_d$  par la construction de la double tangente

On définit aussi la spinodale comme les points d'inflexion de l'énergie libre. On construit aussi le diagramme de phase



Il y a séparation en deux phases à l'intérieur de la binodale et le système est homogène à l'extérieur. La spinodale est la limite de stabilité et le système est instable à l'intérieur de la spinodale et métastable entre la binodale et la spinodale. (\*)

Rq. Quand le système est instable il y a une interface entre les 2 phases c et d avec une tension de surface  $\gamma > 0$

On peut étudier de la même manière des systèmes à  $n$  composants. La règle de Gibbs donne la variance i.e. le nombre de paramètres que l'on peut choisir pour avoir  $p$  phases  $N = n + 2 - p \geq 0$ . Si on choisit la pression et la température  $p \leq n$ . S'il y a beaucoup de composants comme dans une cellule on peut avoir  $n$  phases en équilibre (sauf que la cellule n'est pas à l'équilibre thermodynamique) (\*) mélange symétrique

Si  $N_A = N_B = 1$  on retrouve le modèle de Bragg-Williams (en champ moyen pour des liquides simples et  $\varphi = \frac{1}{2}$  et  $\chi_c = 2$ )

## II. Dynamique des transitions de phase : nucléation et croissance

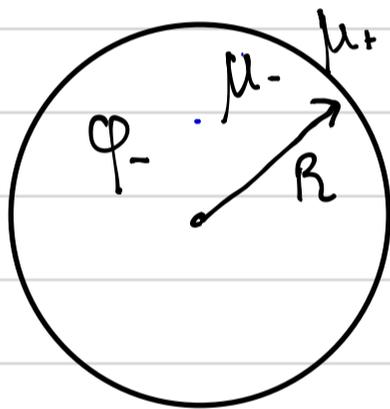
Si on place le système dans la région métastable  $\varphi_d < \varphi_s < \varphi_c$  le potentiel chimique est plus grand que le potentiel chimique d'équilibre  $\mu_s > \mu_{eq} = \mu_d = \mu_c$  et il évolue pour se séparer en deux phases. La croissance de la phase dense se fait par nucléation de gouttes de phase dense qui

croissent en fonction du temps - La solution est saturée et a atteint la saturation  $\Delta\mu = \mu_s - \mu_{eq} > 0$

## 1. Croissance d'une goutte A. Bray (1905)

Dans une solution qui n'est pas homogène, le potentiel chimique n'est pas uniforme et il y a un courant de molécules  $\vec{j} = -\Lambda \nabla \mu$  où  $\Lambda > 0$  est une mobilité. L'équation de conservation des solutés s'écrit  $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -(\nabla \cdot \vec{j})$ . Dans la suite nous étudions la croissance d'une

goutte de phase dense qui est un phénomène lent par rapport aux échanges osmotiques locaux et  $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$  soit  $\nabla \cdot \vec{j} = 0$  et  $\nabla^2 \mu = 0$  ( $\Lambda = \text{ste}$ )

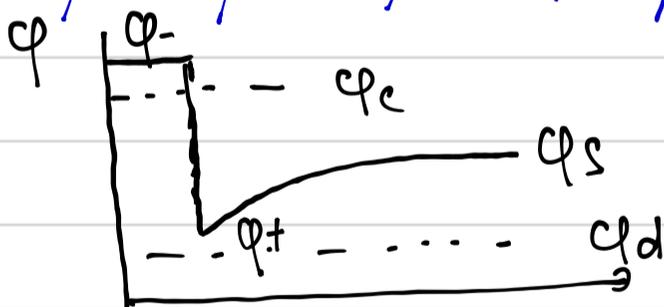
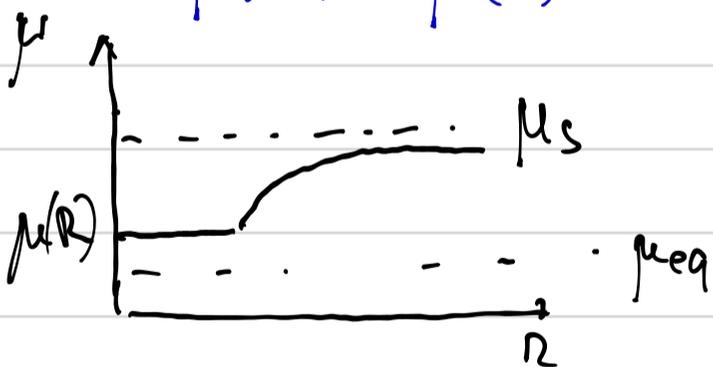


$$\varphi(r) > \varphi_s > \varphi_d$$

$$\varphi^+ = \varphi(R)$$

La géométrie est sphérique et la solution générale de l'équation de Laplace est  $\mu(r) = a + \frac{b}{r}$ . À l'intérieur de la goutte  $b=0$  et  $\mu(r) = \text{cte} = \mu(R)$

À la surface de la goutte le potentiel chimique est continu et  $\mu_+(R) = \mu(R)$  soit  $\mu(r) = \mu_s + [\mu(R) - \mu_s] \frac{R}{r}$



Il y a un courant de molécules  $B$  vers la goutte  $\vec{j} = \vec{e}_r \frac{\mu(R) - \mu(r) R}{r^2} \Lambda$   
 $= \vec{e}_r \frac{R}{r^2} \Lambda [(\mu(R) - \mu_{eq}) - \Delta\mu]$ . À cause de ce courant la goutte croît

$$\frac{dn_B}{dt} = 4\pi R^2 j(r) = (\varphi_- - \varphi_+) 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} \quad \text{soit} \quad \frac{dR}{dt} = \frac{j(R)}{(\varphi_- - \varphi_+)} \approx \frac{j(R)}{\Delta\varphi} \Delta\varphi = \varphi_c - \varphi_d$$

Il faut encore calculer  $\mu(R) - \mu_{eq}$ . À la surface de la goutte, il y a un

deut de pression osmotique donne par la loi de Laplace  $\Pi_- - \Pi_+ = \frac{2\gamma}{R}$

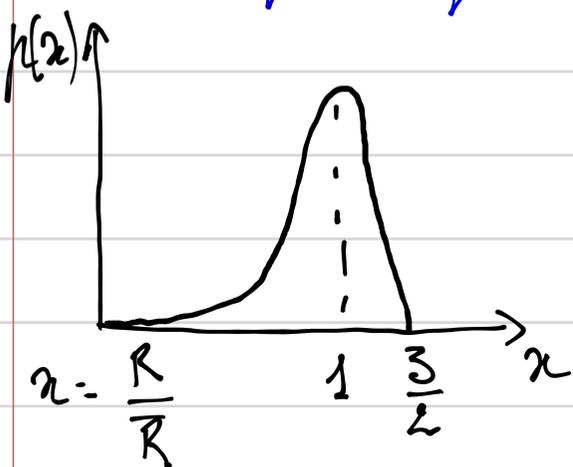
$\Pi_- = \Pi(\varphi_-) = \Pi_{eq} + d\Pi$ . La variation de pression osmotique  $R$  est liée à la variation de potentiel d'échange  $d\Pi = \varphi_- d\mu$  (relation de Gibbs-Duhem). Soit  $\Pi_- - \Pi_{eq} = \varphi_c (\mu(R) - \mu_{eq})$  (A l'ordre le plus bas en  $\frac{1}{R}$ ,  $\varphi_- \approx \varphi_c$ ). La même relation pour  $\Pi_+$  conduit à  $\Pi_- - \Pi_+ = \frac{2\gamma}{R} = (\varphi_c - \varphi_d) [\mu(R) - \mu_{eq}]$ . On obtient ainsi  $\mu(R) - \mu_{eq} = \frac{2\gamma}{R \Delta\varphi}$  **Gibbs-Thomson** où  $\Delta\varphi = \varphi_c - \varphi_d$

$$\text{Soit } \frac{dR}{dt} = \frac{1}{\Delta\varphi} \left[ (\mu_s - \mu_{eq}) - \frac{2\gamma}{R\Delta\varphi} \right] = \frac{1}{R\Delta\varphi^2} \left[ \Delta\mu\Delta\varphi - \frac{2\gamma}{R} \right]. \text{ Il y a un}$$

rayon critique de nucléation  $R_c = \frac{2\gamma}{\Delta\varphi\Delta\mu}$ . Les petites gouttes décroissent et  $R$  décroissent alors que les grosses gouttes croissent par condensation.

## 2. Mûrissement d'Ostwald (**Lifshitz-Slyozov**)

Dans une solution qui a une sursaturation  $\Delta\mu$  les grosses gouttes croissent et cela diminue la sursaturation qui dépend du temps  $\Delta\mu(t)$ . La valeur de la sursaturation est fixée par la conservation des molécules. Si  $\varphi_s(t)$  est la concentration dans le phase environnante au temps  $t$  qui correspond au potentiel chimique  $\mu_{eq} + \Delta\mu(t)$   $\varphi_s(t) \Rightarrow V = \varphi_s(t)(V - V_g) + \varphi_c V_g$ . En supposant que  $\varphi_- \approx \varphi_c$  et le volume total des gouttes soit  $V_g = \sum_i \frac{4}{3} \pi R_i^3$ . **Lifshitz et Slyozov** ont résolu cette équation en cherchant une distribution auto-similaire  $n(R) = \frac{1}{\bar{R}} f\left(\frac{R}{\bar{R}}\right)$ . On trouve  $\bar{R}$  en supposant que les deux termes sont proportionnels dans l'équation de  $\frac{dR}{dt}$  soit  $\frac{dR}{dt} \sim \frac{1}{\Delta\varphi^2} \frac{\gamma}{R^2}$  et  $R^3 \sim t \frac{1}{\Delta\varphi^2}$ . La relaxation vers l'équilibre est très lente et peut ne pas être atteinte notamment avec des systèmes visqueux (polymères).



Rq Le mécanisme de dissolution/condensation est bien observé dans de nombreux systèmes, mais d'autres sont possibles comme la coalescence de gouttes qui conduit à la même loi d'échelle  $\bar{R}(t) \sim t^{1/3}$

### III Transitions de phase dans les systèmes polymères

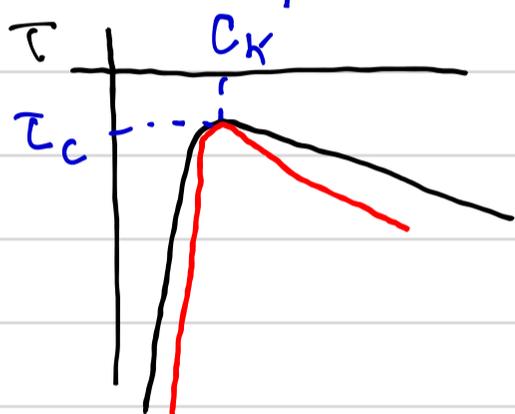
#### Energie élargie de Flory-Huggins

##### 1. Polymères en solution

Les polymères en solution correspondent à  $N_A = 1, N_B = N$ . La démixtion se produit à faible concentration et on peut développer l'énergie libre de Flory-Huggins

$$f = kT \left\{ \frac{c}{N} \log c + \frac{1}{2} \bar{v} c^2 + \frac{1}{6} W^2 c^3 + \dots \right\}$$

Le coefficient du viriel est  $\bar{v} = v(1-2\chi)$  (volume exclu) et la transition de phase se produit si  $\tau = 1 - 2\chi < 0$



$$\frac{\tau}{\bar{v}} \int d\bar{v} (1 - e^{-u(\bar{v})/kT})$$

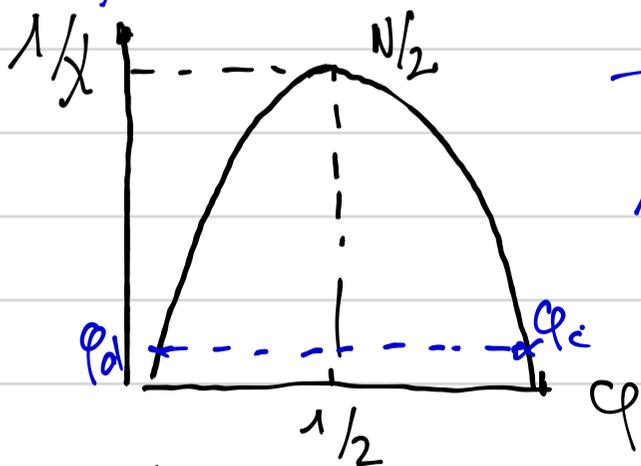
$$c_K = + \frac{1}{N^{1/2} W}, \quad T_c = - \frac{2}{N^{1/2}} \frac{W}{v}$$

sont très petits

La phase diluée a une concentration très faible  $c_d \sim e^{-\beta N^{2/3}}$  et la phase diluée est faite de polymères isolés effondrés sur eux-mêmes de même concentration que la phase concentrée. Il n'y a pas d'agrégats. La cinétique de la transition de phase est très lente si  $N \gg 1$  car les polymères sont enchevêtrés dans la phase dense.

##### 2. Mélanges de polymères

Nous discutons 2 polymères de nature chimique différente  $N_A = N_B = N \gg 1$ . Le paramètre de Flory  $\chi$  mesure l'énergie d'interaction entre les deux monomères  $\chi = E/kT$ . La valeur critique est  $\chi = \frac{2}{N}$



$T_c$  est très grand et en pratique il y a toujours si  $\chi \geq 0$  séparation de phase en deux phases qui contiennent chacune un polymère

Bq. Si  $\phi_0 = \frac{1}{2}$  l'énergie pour transporter un polymère B dans la phase A est  $NkT\chi\phi = \frac{kT\chi}{2} N$  soit une probabilité

$e^{-N\chi/2}$ . D'où la valeur critique

- Règle de Gibbs

IV Polymères Chargés. (\*)

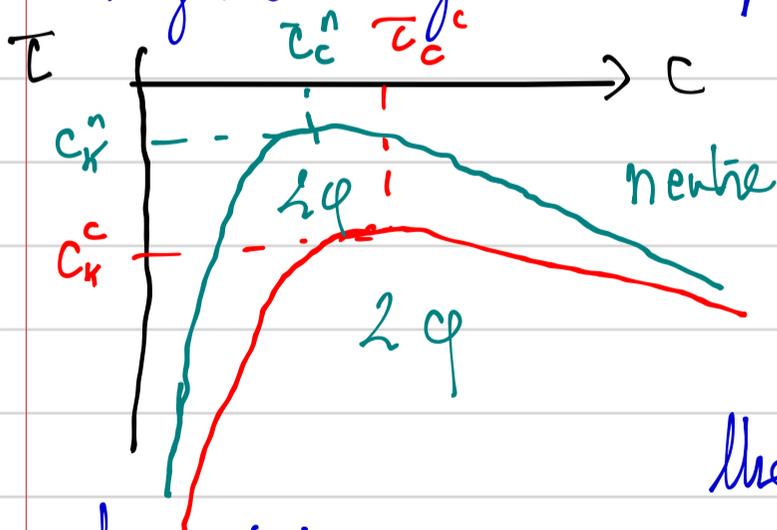
↳ polymères symétriques dans un solvant  
 $\chi \rightarrow \chi\phi$  où  $\phi$  est la fraction volumique  
 en polymère  $\phi_c = \phi\phi$   $\phi_A = (1-\phi)\phi$

Dans l'eau la plupart des polymères sont ioniques et une fraction de leurs monomères a forte une charge. Pour assurer la neutralité de la solution il y a aussi des contre ions à une concentration  $c_c$  où  $c$  est la concentration en monomères. Les charges interagissent avec un potentiel de Coulomb  $\mu(r) = \frac{kT\ell_B}{r}$  où le longueur de Bjerrum  $\ell_B = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 kT} = 0,7 \text{ nm}$

On peut aussi ajouter un électrolyte (sel) avec une concentration  $n$ . Le potentiel de Coulomb est alors écranté  $\mu(r) = \frac{kT\ell_B}{r} e^{-\kappa r}$  où la longueur d'écran de Debye  $1/\kappa$  est telle que  $\kappa^2 = 8\pi n \ell_B$ . Pour un sel monovalent à une concentration  $n = 10^{-3} \text{ mols/L}$   $1/\kappa = 10 \text{ nm}$ .

1. Polyelectrolytes en mauvais solvant Bove et Erukhimovich, Joanny et Leibler

L'énergie libre  $f$  d'un polymère chargé en mauvais solvant doit prendre en compte l'entropie des contre ions  $f_{ci} = kT\phi_c \log(\alpha c)$  et les interactions électrostatiques. Dans une théorie de champ moyen comme celle de Flory-Huggins, la charge moyenne est nulle et il n'y a pas d'énergie électrostatique moyenne. Il faut donc calculer l'énergie associée aux fluctuations de charge. Le diagramme de phase est le suivant



Le polymère chargé est plus soluble (et un polymère chargé et un polymère neutre se mélangent mieux) à cause de l'entropie des contre ions  $\tau_c = -\alpha^{2/3} (\ell_B/a)^{1/3}$  et  $c_n^c = \alpha^{2/3} (\ell_B/a)^{1/3}$   $n = \frac{3}{a}$

Une différence importante est que la séparation de phase n'est pas macroscopique. Il se fait des microphases avec un vecteur d'onde  $q_c$  bien défini  $q_c \sim \alpha^{1/2} (\ell_B/a)^{1/4}$

Si on ajoute du sel avec une concentration  $n$  si  $n > \alpha c$  la transition de phase devient identique à celle d'un polymère neutre avec un coefficient du viriel  $\bar{v} = v \bar{c} + \frac{\alpha^2}{2n}$  qui est moins négatif que pour le polymère neutre

En solution très diluée, il se forme des agrégats avec un nombre de polymères  $\mu \approx \frac{v}{N \alpha^2} \frac{a}{l_B}$  (micelles) Rg  $\bar{v} = \int d\mathbf{r} \frac{l_B}{2} e^{-kr} \alpha^2$

## 2 Polarisation dans un électrolyte

Dans un électrolyte l'écrantage des interactions est dû au fait que chaque ion est majoritairement entouré d'ions de charge opposée. Le potentiel autour d'un ion  $\mu(r) = \frac{l_B kT}{r}$  peut être développé  $\mu(r) = \frac{kT l_B}{r} - kT l_B k + \dots$  le premier terme est le potentiel créé par l'ion et le deuxième terme si  $r \rightarrow 0$  est le potentiel du nuage d'ion de charges opposées. L'énergie de l'ion central due au nuage est  $e_{\text{em}} = -kT (k l_B)$ . Soit une énergie par unité de volume  $e = -\frac{1}{2} (2\pi) kT k l_B$  l'énergie libre électrostatique associée est  $e = -T^2 \frac{\partial (e/T)}{\partial c}$   $\frac{e}{T} = -\frac{kT k^3}{12\pi}$ . Cette énergie est négative et plus grande que son

coefficient du viriel  $f^e \approx -c^{3/2}$ . Elle conduit donc à une séparation de phase. Pour un système plus complexe, il faut calculer cette énergie à partir des fluctuations de charge. Nous discutons qualitativement deux exemples, les polyampholytes (protéines intrinsèquement désordonnées et les complexes polyélectrolytes)

## 3. Polyampholytes linéaires et al $l_B \leq 16$ , O'Hara de la Cruz.

Un polyampholyte est un polymère qui contient une fraction  $\alpha_+$  de monomères ioniques positifs et  $\alpha_-$  de monomères ioniques négatifs. Beaucoup de protéines intrinsèquement désordonnées sont des polyampholytes. Si  $\alpha_+ = \alpha_-$  le polyampholyte est neutre, les interactions attractives entre charges de signes opposés dominent

et le polymère condensé. Si  $\alpha_+ > \alpha_-$  le polymère redonne comme un poly. électrolyte. En présence de sel, à une concentration  $m$ , on peut calculer un coefficient du viriel (P. Huggins)

$$\bar{v} = - \frac{\pi l^2 B (\alpha_+ + \alpha_-)^2}{k^2 \sim 1/\pi n < 0} + \frac{4\pi l^2 B (\alpha_+ - \alpha_-)^2}{k^2 \sim 1/n > 0}$$

L'énergie libre de Flory-Huggins calcule le diagramme de phase et il y a précipitation si le premier terme attractif est plus grand. Une étude détaillée a été faite par Evancous et Joanny. Mentionnons que les propriétés dépendent de la statistique de la distribution des charges

#### 4. Complexes Polyélectrolytes

Si on mélange dans l'eau deux polymères qui ont des charges opposées, 2 effets sont attendus

- Si les charges sont faibles l'entropie des contraires peut rendre les polymères compatibles

- Si les polymères sont fortement chargés, les attractions (effet de polarisation dominant) et les polymères forment un complexe (un condensat) polyélectrolyte.

La précipitation est d'autant plus importante que la charge est faible  $\zeta_+ N_+ = \zeta_- N_-$ .

L'article classique de Overbeek et Vorn considère des polymères symétriques de même nombre  $N$  mais des charges opposées. Ils ajoutent dans l'énergie libre de Flory un terme de polarisation calculé comme si les polymères n'étaient pas connectés. Le diagramme de phase montré sur la figure est en bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux. Écrire énergie de Flory

Si les polymères sont faiblement chargés, on peut calculer le terme de polarisation en étudiant les fluctuations de charge. Pour des polymères très longs  $N \rightarrow \infty$ , avec un paramètre de Flory  $\chi$ , le diagramme de phase est donné sur la figure. Méthode utilisée RPA  $\rightarrow S_{22}(q)$

Des articles récents Rubinstein, Shkolnikii étudient la structure interne des "condensats" de polyélectrolytes par une approche de bus d'édels. Nous mentionnons aussi des expériences récentes J. Van der Gucht et al., M. Tirrell et al.

1. Le flux change la densité de  $\rho_+$  à  $\rho_-$  d'où le facteur  $(\rho_+ - \rho_-)$

2. Relation de Gibbs Duhem  $d\pi = \rho d\mu$

3. Equation d'évolution  $\frac{d\rho}{dt} + \frac{d}{dr} \left( \rho \frac{dr}{dt} \right) = 0$

4. Pour faire simple nous supposons  $\Lambda = \text{cte}$  ce qui n'est pas toujours le cas mais  $\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$  donc  $\vec{j} = \frac{a}{r^2} \hat{r}$   $\nabla \mu = -\frac{a}{\Lambda r^2}$  et

$$\mu = a \int_0^{+\infty} \frac{dr}{\Lambda r^2} + \mu_s$$

$$\text{soit } \mu(R) = a \int_R^{+\infty} \frac{dr}{\Lambda r^2} + \mu_s \quad \text{et} \quad a = \frac{\mu(R) - \mu_s}{\int_R^{+\infty} \frac{1}{\Lambda(r)^2} dr} < 0$$

en pratique  $\Lambda$  dépend de  $c$  donc de  $\mu$

On pourrait développer en  $\frac{1}{R}$  en intégrant par parties le dénominateur  
Dans la phase diluée  $R \gg \Lambda$  ou  $c \ll c^*$  = cte

5. Nudéation - Croissance et spirales

ⓑ Mélange symétrique A, B, C  $\phi_B \phi_C \phi_A = 1 - \phi_B - \phi_C$

$$\phi = \phi_B + \phi_C = \text{fraction totale en soluté} \quad \phi_B = \psi \phi \quad \phi_C = (1 - \psi) \phi$$

Un mélange symétrique à  $\phi = \text{cte}$  dans le phase et est équivalent à un système à deux composants avec  $\chi \rightarrow \chi \phi$ . Il y a juste dilution des interactions

Ⓐ Id 1 Polyanpholyte RNA hélicoïde 31 charges + et 36 charges -  
CS Charges soignées

Ⓙ Ecrire l'énergie de Flory  $\frac{1}{kT} = \frac{\phi_C}{N_C} \log \phi_C + \frac{\phi_B}{N_B} \log \phi_B + 1 - (\phi_C + \phi_B) \log [1 - (\phi_C + \phi_B)]$

$$+ \chi_{AB} \varphi_A \varphi_B + \frac{1}{2} \chi_A \varphi_A^2 + \frac{1}{2} \chi_B \varphi_B^2$$

⑨. Polymère avec du sel  $\bar{N} = \int (1 - e^{-\alpha(z)/kT}) dz = \int N(z) dz = \frac{\alpha^2}{2m}$

⑩. Complexes polyelectrolytes non symétriques  
 - Précipitation au point isoélectrique  
 - Formation d'agrégats

⑪  $\frac{f}{kT} = \alpha \varphi \log \alpha \varphi + \frac{\varphi}{N} \log \varphi + \dots$

⑫ Si le complexe n'est pas symétrique - mésophases (micelles)

⑬ Voorn et Overbeek  $\frac{f}{kT} = \frac{\varphi_A}{N} \log \varphi_A + \frac{\varphi_B}{N} \log \varphi_B + m_+ \log m_+ + m_- \log m_- + \left[ 1 - (m_+ + m_-) \right]$

$- (\varphi_A + \varphi_B) \log [1 - (m_+ + m_-) - (\varphi_A + \varphi_B)] - \frac{K^2}{4kT}$   $K^2 = (2\varphi + 2n) 4\pi l_B$ ,  $\varphi = \varphi_A$ ,  $m = m_{\pm}$

