

Sommaire

Remerciements	iii
Introduction	1

Chapitre 1 : Concepts et outils de base

1. Introduction	5
2. Systèmes	5
3. État gazeux, état condensé et notion de phase	6
4. État thermodynamique et grandeurs thermodynamiques	7
4.1. <i>État thermodynamique</i>	7
4.2. <i>Énergie interne et premier principe</i>	8
4.2.1. <i>Énergie interne</i>	8
4.2.2. <i>Premier principe</i>	10
4.3. <i>Enthalpie</i>	12
4.4. <i>Coefficients thermiques</i>	13
5. L'entropie et le principe de Nernst	14
5.1. <i>Définition</i>	14
5.2. <i>Les transformations réversibles et l'entropie</i>	18
5.3. <i>Le postulat relatif à l'entropie et ses conséquences</i>	23
5.4. <i>Le deuxième principe de la thermodynamique</i>	24
6. Les potentiels thermodynamiques	29
7. Le potentiel chimique et conditions d'équilibre entre phases	37
7.1. <i>Définition du potentiel chimique et propriétés</i>	37
7.2. <i>Le potentiel chimique et la condition d'équilibre entre phases</i>	39
7.3. <i>Les variables du potentiel chimique</i>	40
7.4. <i>Variance d'un équilibre (variances de Gibbs et de Duhem)</i>	41
7.4.1. <i>Variance de Gibbs</i>	41
7.4.2. <i>Variance de Duhem</i>	43
Annexe A-1	47

Chapitre 2 : Thermodynamique des solutions

1. Introduction et définitions	49
2. Grandeurs partielles molaires, relation d'Euler	51
3. Relation entre grandeurs partielles et relation de Gibbs Duhem	53
4. Application aux mélanges binaires A, B	55
4.1. <i>Relation entre grandeurs partielles molaires et grandeurs molaires de mélange. Représentation géométrique des grandeurs partielles molaires</i>	55
4.2. <i>Grandeurs thermodynamiques du mélange et de mélange</i>	57
5. Mélange gazeux	58
5.1. <i>Mélange gazeux parfait</i>	58
5.2. <i>Mélange gazeux réel et fugacité</i>	61
6. Activité d'un constituant dans une solution	62
6.1. <i>Définition</i>	62
6.2. <i>Activité et équilibre entre solution et phase gazeuse</i>	63
6.3. <i>Interprétation physico-chimique de l'activité d'un constituant dans une solution</i>	65
6.4. <i>Variation de l'activité avec la température et la pression</i>	66
7. Thermodynamique des solutions diluées	66
7.1. <i>Loi de Henry et de Raoult</i>	66
7.2. <i>Conséquences des lois de Raoult et de Henry</i>	68
7.3. <i>Solutions diluées multiconstituées</i>	69
8. Les états de référence de l'activité d'un constituant d'une solution	72
8.1. <i>Généralités</i>	72
8.2. <i>Activité d'un constituant dans une solution lorsqu'à la température considérée, le constituant pur est gazeux dans son état stable</i>	74
8.3. <i>État de référence pratique</i>	75
9. Les modèles de solution	76
9.1. <i>Le modèle de Bragg et Williams et la solution strictement régulière</i>	76
9.2. <i>Expressions générales des grandeurs d'excès de mélange pour une solution quelconque</i>	82
9.3. <i>Effet d'ordre local dans les solutions et le modèle quasi-chimique</i>	84
9.3.1. <i>Définitions et généralités</i>	84
9.3.2. <i>Évaluation du paramètre d'ordre dans une solution binaire basée sur l'application du modèle « quasi-chimique »</i>	85
10 Représentation polynomiale des grandeurs thermodynamiques de mélange d'une solution quelconque et des composés sur la base du formalisme de Redlich-Kister [3]	89
10.1. <i>Définitions générales</i>	89
10.2. <i>Approches des propriétés thermodynamiques des composés définis</i>	90
Annexe A-2	97

Chapitre 3 : Affinité des réactions chimiques et équilibres

1. Définition de l'affinité des réactions chimiques	99
2. Affinité standard ou enthalpie libre standard et conditions d'équilibre des réactions chimiques	102
3. Représentation de l'affinité en relation avec l'avancement d'une réaction	107
4. Variance des équilibres provenant de l'aboutissement de réactions chimiques	109
5. Déplacements d'équilibre	109
5.1. Influence de la température	110
5.2. Influence de la pression	110
5.3. Effet de la composition	111
6. Rupture d'équilibre	112
7. Les diagrammes d'Ellingham	113
7.1. Généralités	113
7.2. Abaque de pression d'oxygène : seuil de décomposition d'un oxyde ou d'oxydation d'un métal	115
7.3. Température d'inversion lorsque l'un des constituants de la réaction est gazeux	117
7.4. Abaques relatifs à la composition d'atmosphères réactives	118
8. Exemples types d'équilibres réactionnels	120
8.1. Réaction et équilibre de Boudouard	120
8.2. Équilibre en phase condensée entre phases liquide et solide	125
8.3. Superposition d'équilibres	127
9. Aspect prévisionnel des conditions d'équilibre d'un système réactionnel complexe	128

Chapitre 4 : Transformations de phases, application aux systèmes unaires

1. Généralités sur les transformations de phases	131
2. Les transformations du premier ordre dans les systèmes unaires et l'équation de Clapeyron	132
2.1. Applications aux équilibres solide-liquide	134
2.2. Application aux équilibres liquide-vapeur et solide-vapeur	135
2.3. Équilibre entre phases solides. Transformations allotropiques	136
3. Le diagramme d'état d'un corps pur	137
4. Polymorphisme	140
5. Le diagramme de Clapeyron liquide-vapeur sous la forme P(V) et le point critique	142

6. Les transformations du second ordre	145
Annexe A-4-1	149
Annexe A-4-2	151

Chapitre 5 : Équilibres de phases dans les systèmes binaires

Introduction	153
1. Règle des segments inverses ou règle du levier	154
2. Généralités sur les équilibres de phases dans un système binaire	155
3. Équilibres de phases liquide-vapeur	158
3.1. <i>Généralités</i>	158
3.2. <i>Le diagramme isobare</i>	159
3.3. <i>Le diagramme isotherme</i>	162
4. Les diagrammes binaires en phases condensées	165
4.1. <i>Diagrammes correspondant au phénomène de démixtion ou séparation de phases sans changement de structure</i>	165
4.2. <i>Équilibres de phases liquide-solide</i>	167
4.2.1. <i>Diagramme de phases avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide</i>	167
4.2.2. <i>Miscibilité totale à l'état liquide et partielle à l'état solide</i>	170
4.2.3. <i>Pentes aux liquidus et solidus et abaissement cryoscopique</i>	175
4.2.4. <i>Diagrammes de phases présentant des composés intermédiaires</i>	177
4.2.5. <i>Diagramme de phases présentant une démixtion à l'état liquide</i> ...	181
4.2.6. <i>Autres types de transformations</i>	182
4.3. <i>Diagrammes de phases solide-solide</i>	182
4.4. <i>Règle concernant la disposition relative de certaines lignes d'équilibre des diagrammes de phases binaires</i>	186
5. Généralités sur le calcul du diagramme de phases	187
Annexe A-5	189

Chapitre 6 : Diagrammes d'équilibre de phases ternaires

Introduction	191
1. Règles de construction	192
1.1. <i>Le triangle de Gibbs et les règles barycentriques de composition</i>	192
1.2. <i>Les transformations invariantes dans les systèmes ternaires</i>	193
2. Diagrammes de phases ternaires liquide-solide lorsqu'il n'y a aucune solubilité à l'état solide dans le système ternaire.	195
2.1. <i>La transformation eutectique ternaire et le diagramme correspondant</i>	196

2.1.1.	<i>Aspect topologique du diagramme de phases présentant un eutectique ternaire</i>	197
2.1.2.	<i>Évolution de la composition de la phase liquide dans l'espace température-composition et de la proportion des phases en équilibre au cours de la solidification</i>	197
2.1.3.	<i>Sections (ou coupes) isothermes</i>	198
2.1.4.	<i>Proportion des phases solides formées au cours de la solidification d'un eutectique binaire</i>	201
2.2.	<i>Diagramme de phases lorsque l'un des systèmes binaires constitutifs présente un composé défini stœchiométrique</i>	201
2.3.	<i>Structure de base d'une section isotherme où plusieurs composés sont concernés (triangulation).</i>	204
2.3.1.	<i>Cas où deux des binaires constitutifs présentent chacun un composé</i>	204
2.3.2.	<i>Cas où chaque binaire comporte deux composés</i>	205
2.3.3.	<i>Cas où il existe un composé ternaire sans qu'il y ait de composé dans les binaires</i>	206
2.4.	<i>La transformation quasi-péritectique</i>	206
2.4.1.	<i>Les transformations péritectique monovariante et quasi-péritectique invariante</i>	206
2.4.2.	<i>La transformation quasi-péritectique dans le cas où il n'y a pas de transformation péritectique dans les binaires constitutifs</i>	210
2.4.3.	<i>La transformation quasi-péritectique lorsque deux binaires présentent une transformation péritectique</i>	210
2.5.	<i>Diagramme où l'un des binaires constitutifs présente une solution solide qui s'étend dans tout le domaine de concentration.</i>	213
2.6.	<i>Diagramme où l'un des systèmes binaires présente une séparation de phase (ou démixtion) à l'état liquide</i>	215
3.	Diagrammes de phases ternaires avec solubilité solide ternaire	218
3.1.	<i>Diagramme de phases avec miscibilité en toute proportion des constituants tant à l'état solide qu'à l'état liquide</i>	219
3.2.	<i>La transformation eutectique lorsque la miscibilité ternaire à l'état solide est limitée</i>	221
3.3.	<i>Miscibilité totale à l'état solide dans l'un des binaires et miscibilité partielle dans les deux autres binaires</i>	230
3.4.	<i>Miscibilité totale à l'état solide dans deux des binaires et partielle dans l'autre binaire</i>	231
3.5.	<i>Miscibilité totale dans l'un des binaires et une transformation péritectique dans chacun des deux autres binaires</i>	233
3.6.	<i>Miscibilité totale à l'état solide dans deux binaires et une transformation péritectique dans l'autre binaire</i>	235
3.7.	<i>Transition entre une transformation péritectique et eutectique</i>	237
3.8.	<i>La transformation quasi-péritectique invariante avec miscibilité partielle à l'état solide</i>	239
3.9.	<i>La transformation péritectique ternaire</i>	241
3.10.	<i>Exemples</i>	245

4. Application de la thermodynamique des solutions aux calculs de quelques caractéristiques de diagrammes de phases ternaires	247
4.1. <i>Abaissement de la température de fusion d'un eutectique binaire A, B lorsqu'un constituant C lui est ajouté</i>	247
4.2. <i>Pente au point eutectique d'un système ternaire lorsque les constituants ne présentent aucune solubilité à l'état solide</i>	249
4.3. <i>Détermination de l'abaissement cryoscopique d'un corps pur en présence d'un nombre quelconque de solutés</i>	251
5. Initiation à la représentation des équilibres de phases dans les systèmes quaternaires	252

Chapitre 7 : Les diagrammes de prédominance

Introduction	257
1. Systèmes binaires où la phase gazeuse ne comporte qu'un seul constituant	258
2. Systèmes ternaires où la phase gazeuse comporte deux constituants	262
3. Système ternaire Mg, Al, O	269
3.1. <i>Coupe isotherme du diagramme de phases ternaire Mg, Al, O</i>	269
3.2. <i>Diagramme de prédominance associé au système Mg, Al, O</i>	272
3.3. <i>Description thermodynamique du système Al, Mg, O lorsque le spinelle n'est plus considéré comme strictement stoechiométrique</i>	275
4. Système ternaire Si, O, C comportant quatre phases solides (C, Si, SiO₂, SiC) et une phase gazeuse (CO, SiO)	277
5. Diagramme de stabilité et équilibre en phase condensée	283
6. Évolution de la nature des phases d'un système ternaire obtenues à partir d'un couple de diffusion ; diagramme d'activité	285
6.1. <i>Chemin de diffusion dans un système ternaire</i>	286
6.1.1. <i>Aspect thermodynamique</i>	286
6.1.2. <i>Aspect cinétique</i>	288
6.2. <i>Diagramme d'activité dans un système ternaire</i>	290
6.2.1. <i>Principe de construction</i>	290
6.2.2. <i>Application au système ternaire Mo, Si, C et conséquences sur les chemins de diffusion</i>	293

Chapitre 8 : Surfaces et interfaces

Introduction	299
1. Généralités sur les surfaces	299
1.1. <i>Adsorption</i>	300
1.2. <i>La transition rugueuse</i>	300
1.3. <i>Approche de l'énergie associée à la surface d'un corps pur</i>	302
2. Thermodynamique de l'interface et le modèle en couche	303

3. Description mécanique des interfaces entre phases fluides	306
3.1. <i>Modèle de Young</i>	306
3.2. <i>Équivalence entre tension et énergie d'interface entre phases fluides</i>	307
3.3. <i>Équilibre mécanique d'un système hétérogène ne comportant que des fluides et présentant une interface courbe. Loi de Laplace</i>	309
4. Interface plane formée entre deux fluides (ou entre une phase fluide et une phase cristalline non déformée élastiquement)	311
5. Cas où l'interface limitant une phase cristalline est déformée élastiquement	312
5.1. <i>Relation de Shuttleworth</i>	312
5.2. <i>Pression interne d'un petit cristal en présence d'une phase fluide</i>	313
6. Le cristal de Wulf	314
7. Équilibre à l'intersection de trois interfaces formées par des cristaux d'une même phase. Relation de Herring	317
8. Mouillabilité et adhésion	318
8.1. <i>La relation de Young et Dupré</i>	318
8.2. <i>Application : Loi de Jurin</i>	320
8.3. <i>Travail d'adhésion et adhérence</i>	321
8.3.1. <i>Définition de l'adhésion</i>	321
8.3.2. <i>Travail d'adhésion entre des phases liquide et solide</i>	321
8.3.3. <i>Adhérence</i>	322
9. Énergie interfaciale solide-vapeur, liquide-vapeur et solide-liquide d'un corps pur	322
9.1. <i>Énergie de surface d'un corps pur cristallin</i>	322
9.2. <i>Énergie de surface d'un liquide pur</i>	323
9.3. <i>Énergie d'interface liquide-solide pour un corps pur</i>	324
10. Énergie interfaciale et ségrégation dans les systèmes binaires sur la base du modèle monocouche.	325
10.1. <i>Énergie de surface et ségrégation superficielle de solutions binaires régulières (liquide ou solide)</i>	325
10.2. <i>Énergie d'interface et ségrégation interfaciale pour un système liquide binaire-solide</i>	327
11. Application aux solutions régulières diluées	327
11.1. <i>Ségrégation et tension superficielle d'une solution liquide binaire</i>	327
11.2. <i>Ségrégation et tension superficielle d'une solution solide binaire</i>	328
11.3. <i>Ségrégation et tension interfaciale pour un système liquide binaire-solide</i>	328
12. Évaluation de l'énergie d'interface entre deux liquides binaires en équilibre, modèle de Becker	329

Chapitre 9 : Thermodynamique des petits systèmes

Introduction	333
1. Traitement thermodynamique des petits systèmes : potentiel de Reiss et relation de Gibbs Thomson	333

2. Application de la relation de Gibbs-Thomson à l'évaluation de la pression de vapeur saturante d'un liquide corps pur sous forme de gouttelette . . .	338
3. Modification de la température de fusion pour une petite particule d'un corps pur	339
4. Accroissement de solubilité d'un petit cristal d'un corps pur dans une solution liquide multiconstituée	341
5. Modification de la constante d'équilibre d'une réaction chimique lorsque cette dernière implique une phase solide sous forme de petites particules en présence d'une phase gazeuse	342
6. Rôle des interfaces sur l'évolution d'un petit système : démouillage d'une couche mince	344
7. Thermodynamique associée à la germination	345
7.1. <i>La germination homogène</i>	346
7.2. <i>Germination hétérogène</i>	348
7.3. <i>Force motrice de germination pour un corps pur liquide</i>	349
7.4. <i>Force motrice de germination homogène dans les solutions</i>	350
7.5. <i>Aspect thermodynamique de la compétition de germination entre deux phases</i>	353
7.6. <i>Force motrice de germination et croissance d'une nouvelle phase lorsque la composition de la phase mère est modifiée par la germination</i>	354

Chapitre 10 : Métastabilité – instabilité

1. Généralités	359
2. Classification des différents types de métastabilité	360
2.1. <i>La métastabilité morphologique</i>	360
2.2. <i>Métastabilité structurale</i>	361
2.3. <i>Métastabilité de composition</i>	361
3. Stabilité et instabilité d'une solution binaire en relation avec les fluctuations de concentration	361
3.1. <i>Cas où la fluctuation est considérée comme homogène en concentration . . .</i>	362
3.2. <i>Cas où la fluctuation est inhomogène en concentration</i>	364
3.3. <i>Conséquence sur la séparation de phases au sein de particules nanométriques ou de couches minces d'épaisseur nanométrique</i>	366
4. Équilibres métastables	367
4.1. <i>Équilibres métastables impliquant des solutions ou des composés</i>	367
4.1.1. <i>Cas d'un diagramme de phases comportant un eutectique sans composé intermédiaire</i>	367
4.1.2. <i>Cas d'un diagramme présentant un composé défini</i>	367
4.2. <i>Équilibres métastables impliquant une phase qui n'apparaît pas explicitement sur le diagramme de phases</i>	369
4.3. <i>Équilibres métastables au cours de la croissance d'une phase métastable entre couches minces</i>	371

5. Phases métastables obtenues à partir de l'état liquide	372
5.1. <i>Définition des courbes T_0 et applications</i>	373
5.2. <i>Courbes température-fluctuations T_f</i>	376
6. Phases métastables obtenues par transformations en phase solide	379
6.1. <i>Transformations par réaction en phase solide</i>	379
6.2. <i>Exemple de diagramme de phases hors équilibres liquide-solution solide-amorphe pour un système binaire</i>	381
Annexe A-10-1	386
Annexe A-10-2	387