

# Sommaire

<b>Remerciements</b> .....	iii
<b>Introduction</b> .....	1

---

## **Chapitre 1 : Concepts et outils de base**

<b>1. Introduction</b> .....	5
<b>2. Systèmes</b> .....	5
<b>3. État gazeux, état condensé et notion de phase</b> .....	6
<b>4. État thermodynamique et grandeurs thermodynamiques</b> .....	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
<b>5. L'entropie et le principe de Nernst</b> .....	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
<b>6. Les potentiels thermodynamiques</b> .....	29
<b>7. Le potentiel chimique et conditions d'équilibre entre phases</b> .....	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
<b>Annexe A-1</b> .....	47

## Chapitre 2 : Thermodynamique des solutions

<b>1. Introduction et définitions</b> . . . . .	49
<b>2. Grandeurs partielles molaires, relation d'Euler</b> . . . . .	51
<b>3. Relation entre grandeurs partielles et relation de Gibbs Duhem</b> . . . . .	53
<b>4. Application aux mélanges binaires A, B</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
<b>5. Mélange gazeux</b> . . . . .	58
5.1. <i>Mélange gazeux parfait</i> . . . . .	58
5.2. <i>Mélange gazeux réel et fugacité</i> . . . . .	61
<b>6. Activité d'un constituant dans une solution</b> . . . . .	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
<b>7. Thermodynamique des solutions diluées</b> . . . . .	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
<b>8. Les états de référence de l'activité d'un constituant d'une solution</b> . . . . .	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
<b>9. Les modèles de solution</b> . . . . .	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
<b>10 Représentation polynomiale des grandeurs thermodynamiques de mélange d'une solution quelconque et des composés sur la base du formalisme de Redlich-Kister [3]</b> . . . . .	89
10.1. <i>Définitions générales</i> . . . . .	89
10.2. <i>Approches des propriétés thermodynamiques des composés définis</i> . . . . .	90
<b>Annexe A-2</b> . . . . .	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

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

---

## Chapitre 5 : Équilibres de phases dans les systèmes binaires

<b>Introduction</b> .....	153
<b>1. Règle des segments inverses ou règle du levier</b> .....	154
<b>2. Généralités sur les équilibres de phases dans un système binaire</b> .....	155
<b>3. Équilibres de phases liquide-vapeur</b> .....	158
3.1. <i>Généralités</i> .....	158
3.2. <i>Le diagramme isobare</i> .....	159
3.3. <i>Le diagramme isotherme</i> .....	162
<b>4. Les diagrammes binaires en phases condensées</b> .....	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
<b>5. Généralités sur le calcul du diagramme de phases</b> .....	187
<b>Annexe A-5</b> .....	189

---

## Chapitre 6 : Diagrammes d'équilibre de phases ternaires

<b>Introduction</b> .....	191
<b>1. Règles de construction</b> .....	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
<b>2. Diagrammes de phases ternaires liquide-solide lorsqu'il n'y a aucune solubilité à l'état solide dans le système ternaire.</b> .....	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
<b>3.</b>	<b>Diagrammes de phases ternaires avec solubilité solide ternaire</b> . . . . .	<b>218</b>
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

<b>4. Application de la thermodynamique des solutions aux calculs de quelques caractéristiques de diagrammes de phases ternaires</b> . . . . .	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
<b>5. Initiation à la représentation des équilibres de phases dans les systèmes quaternaires</b> . . . . .	252

## Chapitre 7 : Les diagrammes de prédominance

<b>Introduction</b> . . . . .	257
<b>1. Systèmes binaires où la phase gazeuse ne comporte qu'un seul constituant</b> . . . . .	258
<b>2. Systèmes ternaires où la phase gazeuse comporte deux constituants</b> . . . . .	262
<b>3. Système ternaire Mg, Al, O</b> . . . . .	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
<b>4. Système ternaire Si, O, C comportant quatre phases solides (C, Si, SiO<sub>2</sub>, SiC) et une phase gazeuse (CO, SiO)</b> . . . . .	277
<b>5. Diagramme de stabilité et équilibre en phase condensée</b> . . . . .	283
<b>6. Évolution de la nature des phases d'un système ternaire obtenues à partir d'un couple de diffusion ; diagramme d'activité</b> . . . . .	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

<b>Introduction</b> . . . . .	299
<b>1. Généralités sur les surfaces</b> . . . . .	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
<b>2. Thermodynamique de l'interface et le modèle en couche</b> . . . . .	303

<b>3. Description mécanique des interfaces entre phases fluides</b> . . . . .	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
<b>4. Interface plane formée entre deux fluides (ou entre une phase fluide et une phase cristalline non déformée élastiquement)</b> . . . . .	311
<b>5. Cas où l'interface limitant une phase cristalline est déformée élastiquement</b> . . . . .	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
<b>6. Le cristal de Wulf</b> . . . . .	314
<b>7. Équilibre à l'intersection de trois interfaces formées par des cristaux d'une même phase. Relation de Herring</b> . . . . .	317
<b>8. Mouillabilité et adhésion</b> . . . . .	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
<b>9. Énergie interfaciale solide-vapeur, liquide-vapeur et solide-liquide d'un corps pur</b> . . . . .	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
<b>10. Énergie interfaciale et ségrégation dans les systèmes binaires sur la base du modèle monocouche.</b> . . . . .	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
<b>11. Application aux solutions régulières diluées</b> . . . . .	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
<b>12. Évaluation de l'énergie d'interface entre deux liquides binaires en équilibre, modèle de Becker</b> . . . . .	329

## Chapitre 9 : Thermodynamique des petits systèmes

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

<b>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 . . .</b>	<b>338</b>
<b>3. Modification de la température de fusion pour une petite particule d'un corps pur . . . . .</b>	<b>339</b>
<b>4. Accroissement de solubilité d'un petit cristal d'un corps pur dans une solution liquide multiconstituée . . . . .</b>	<b>341</b>
<b>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 . . . . .</b>	<b>342</b>
<b>6. Rôle des interfaces sur l'évolution d'un petit système : démouillage d'une couche mince . . . . .</b>	<b>344</b>
<b>7. Thermodynamique associée à la germination . . . . .</b>	<b>345</b>
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

<b>1. Généralités . . . . .</b>	<b>359</b>
<b>2. Classification des différents types de métastabilité . . . . .</b>	<b>360</b>
2.1. <i>La métastabilité morphologique . . . . .</i>	360
2.2. <i>Métastabilité structurale . . . . .</i>	361
2.3. <i>Métastabilité de composition . . . . .</i>	361
<b>3. Stabilité et instabilité d'une solution binaire en relation avec les fluctuations de concentration . . . . .</b>	<b>361</b>
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
<b>4. Équilibres métastables . . . . .</b>	<b>367</b>
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

---

<b>5. Phases métastables obtenues à partir de l'état liquide</b> .....	372
5.1. <i>Définition des courbes <math>T_0</math> et applications</i> .....	373
5.2. <i>Courbes température-fluctuations <math>T_{fl}</math></i> .....	376
<b>6. Phases métastables obtenues par transformations en phase solide</b> .....	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
<b>Annexe A-10-1</b> .....	386
<b>Annexe A-10-2</b> .....	387