

Avant-propos

Cet ouvrage de thermodynamique chimique approfondie s'adresse aux étudiants des écoles d'ingénieurs et de master dans les disciplines de la chimie, la chimie-physique, le génie des procédés, les matériaux, etc., ainsi qu'aux doctorants des mêmes groupes de disciplines. Il sera également utile aux chercheurs en laboratoire de recherche fondamentale ou appliquée confrontés à des questions de thermodynamique au cours de leurs travaux.

Ces publics ont déjà suivi, au cours de leur licence ou en classes préparatoires, des cours de thermodynamique générale et de thermodynamique chimique, communs le plus souvent à tous les étudiants en sciences. Cet enseignement leur a certes apporté les éléments fondamentaux macroscopiques mais les phases traitées étaient le plus souvent fluides avec des comportements parfaits. Les effets de surface, la présence d'un champ électrique, les phases réelles, l'aspect microscopique de la modélisation, entre autres aspects, sont peu ou pas abordés dans cette première étape de l'apprentissage de la thermodynamique chimique.

Cette série, constituée de sept volumes comprenant entre 130 et 250 pages environ chacun, positionnée entre un ouvrage d'initiation et un ouvrage de recherche, apporte un approfondissement de la thermodynamique chimique nécessaire aux différentes disciplines relatives aux sciences chimiques ou des matériaux. Elle permet aux étudiants d'aborder la lecture de publications spécialisées. Elle constitue une série d'ouvrages de référence abordant l'ensemble des notions et des méthodes. Elle prend en compte les deux échelles de modélisation : microscopique par la thermodynamique statistique et macroscopique et les relie entre elles à chaque étape. Ces modèles sont ensuite utilisés lors de l'étude des phases solides, liquides ou gazeuses, pures ou à plusieurs constituants.

Les différents thèmes de cette série aborderont les sujets suivants :

- outils de la modélisation macroscopique et microscopique d'une phase. Applications aux gaz ;
- modélisation thermodynamique des phases liquides ;
- modélisation des phases solides ;
- équilibres chimiques ;
- transformations de phases ;
- électrolytes et thermodynamique électrochimique ;
- thermodynamique des surfaces, des systèmes capillaires et des phases de petites dimensions.

En fin de chaque ouvrage, des annexes présentent des méthodes générales utilisées dans le texte, des rappels et des compléments.

Cette série doit beaucoup aux réactions, remarques, questions de tous mes élèves de l'Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne qui ont « subi » mes enseignements de thermodynamique pendant de nombreuses années. Qu'ils reçoivent ici mes remerciements et l'expression de ma reconnaissance pour leur attitude stimulante. Elle est aussi le fruit de nombreuses discussions avec mes collègues enseignant la thermodynamique dans les plus grands établissements, notamment à travers le groupe « Thermodic » animé par Marc Onillion. Qu'ils soient tous remerciés de leurs apports et de leur convivialité.

Ce cinquième ouvrage est consacré à l'étude des transformations entre phases des corps purs et des systèmes binaires et ternaires.

Le premier chapitre étudie les équilibres entre phases d'un corps pur. Après une présentation des différents types de transformations, en particulier du premier et du second ordre, on étudie successivement, à l'échelle macroscopique et microscopique, les équilibres liquide-vapeur, liquide-solide et solide-vapeur. Les équilibres solide-solide sont examinés pour la monotropie et l'énantiotropie. Enfin, les états mésomorphes sont décrits.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des propriétés générales des équilibres de phase des systèmes binaires. Les modes de représentation isobares et isothermes sont décrits, ainsi que les courbes de composition. Le chapitre se termine avec la représentation des activités des constituants dans les systèmes biphasés avec les cas particuliers des lois de Raoult et Henry.

Le troisième chapitre est l'étude des équilibres des systèmes binaires entre phases condensées. La thermodynamique de la démixtion est développée puis appliquée aux solutions strictement régulières. Les équilibres liquide-solide avec ou non démixtion, de l'une des phases ou des deux, définissent les eutectiques et péritectiques avec les réactions qui leur correspondent. Les équilibres solide-solide avec variétés polymorphiques sont étudiés et comparés aux équilibres précédents avec les réactions aux points euctoïdes et péritectoïdes. Deux applications des équilibres liquide-solide sont abordées à travers la loi de solubilité de Schröder-Le Chatelier et la cryoscopie. Enfin la thermodynamique des équilibres de membranes avec une application aux solutions strictement régulières, est étudiée.

Le quatrième chapitre est consacré aux équilibres de phases liquide-vapeur binaires. Ces systèmes sont étudiés loin et près des conditions critiques. Des applications pour différents types de solution sont présentées. La thermodynamique de l'azéotropie est développée et appliquée aux solutions strictement régulières. Un certain nombre d'applications de ces équilibres sont présentées, telles que la tonométrie, l'ébulliométrie et la distillation fractionnée continue.

Avec le cinquième chapitre est abordée l'étude des systèmes ternaires avec les modes de représentation puis l'étude de systèmes ne présentant aucune phase solide. La présence de lacunes de miscibilité en phases liquide est appliquée à l'extraction par solvant et en particulier au traitement des minerais de plomb argentifères. Les équilibres liquide-vapeur conduisent aux champs de distillation et aux azéotropes binaires et ternaires. Le chapitre se termine par l'application des diagrammes à la purification de l'alcool et à la détermination du point d'aniline.

Le sixième chapitre décrit les systèmes ternaires faisant intervenir des phases solides. Les notions de *solidus* et de *liquidus* ternaires ainsi que l'existence d'eutectiques binaires et ternaires sont analysées. Les composés définis, binaires ou ternaires, à fusion congruente ou non congruente sont représentés et les différents modes de solidification, à une, deux ou trois phases solides, sont étudiés.