

# Table des matières

<b>Avant-propos</b> . . . . .	11
<b>Chapitre 1. Transformations de phase des corps purs</b> . . . . .	15
1.1. Etat standard. Conditions standard d'une transformation . . . . .	15
1.2. Classification et propriétés générales des transformations de phase. . .	15
1.2.1. Transformations du premier ordre et équation de Clapeyron . . .	18
1.2.2. Transformations du deuxième ordre . . . . .	20
1.2.2.1. Equations d'Ehrenfest . . . . .	20
1.2.2.2. Théorie de Landau . . . . .	23
1.3. Transformations et équilibres liquide-vapeur . . . . .	28
1.3.1. Méthode des deux équations d'état à partir de l'équation de Clapeyron . . . . .	29
1.3.2. Méthode des enthalpies libres et des fugacités . . . . .	31
1.3.3. Méthode de l'équation d'état unique. . . . .	32
1.3.4. Région du point critique et transformation spinodale . . . . .	34
1.3.5. Modélisation microscopique . . . . .	35
1.3.6. Equilibre liquide-vapeur en présence d'un gaz inerte . . . . .	39
1.4. Transformations et équilibres solide-vapeur . . . . .	40
1.4.1. Traitement macroscopique . . . . .	40
1.4.2. Traitement microscopique . . . . .	42
1.5. Transformations et équilibres solide-liquide . . . . .	43
1.5.1. Traitement macroscopique . . . . .	43
1.5.2. Traitement microscopique . . . . .	43
1.6. Diagramme du corps pur et propriétés du point triple . . . . .	44
1.7. Variétés allotropiques et polymorphiques d'un solide. . . . .	47
1.7.1. Enantiotropie. . . . .	47

1.7.2. Monotropie. . . . .	50
1.7.3. Passage de l'énantiotropie à la monotropie et inversement . . . .	51
1.8. Etats mésomorphes . . . . .	51
<b>Chapitre 2. Propriétés des équilibres entre phases binaires . . . . .</b>	<b>55</b>
2.1. Classification des équilibres entre phases des systèmes binaires . . . .	55
2.2. Propriétés générales des systèmes binaires à deux phases . . . . .	57
2.2.1. Conditions d'équilibre des systèmes binaires à deux phases. . . .	57
2.2.2. Conditions d'évolution d'un système binaire diphasique. . . . .	58
2.3. Représentation graphique des systèmes binaires biphasés . . . . .	59
2.3.1. Diagrammes d'enthalpie libre. . . . .	59
2.3.2. Diagrammes de phases dans les zones mono et biphasées . . . . .	65
2.3.2.1. Construction du diagramme de phases isobares dans les régions mono ou biphasées. . . . .	65
2.3.2.2. Propriétés des diagrammes de phases dans les régions à une ou deux phases . . . . .	66
2.3.2.3. Configurations particulières d'un diagramme dans les régions à une ou deux phases . . . . .	74
2.3.3. Courbes de refroidissement isobares. . . . .	75
2.4. Représentation isobare des systèmes binaires triphasés . . . . .	77
2.4.1. Courbe d'enthalpie libre . . . . .	78
2.4.2. Diagramme de phases isobares en régions triphasiques . . . . .	79
2.4.3. Courbes de refroidissement isobares avec zones triphasées . . . .	81
2.5. Diagrammes de phases isothermes . . . . .	83
2.6. Courbes composition-composition . . . . .	84
2.7. Activité des constituants et conséquences des lois de Raoult et Henry . . . . .	84
<b>Chapitre 3. Equilibres entre phases binaires condensées . . . . .</b>	<b>87</b>
3.1. Equilibres entre phases de même nature liquide-liquide ou solide-solide . . . . .	88
3.1.1. Thermodynamique de la démixtion . . . . .	88
3.1.2. Démixtion dans le cas de faibles solubilités réciproques . . . . .	91
3.1.3. Démixtion des solutions strictement régulières . . . . .	93
3.2. Systèmes liquide-solide. . . . .	96
3.2.1. Thermodynamique des équilibres entre une phase liquide et une phase solide . . . . .	97
3.2.2. Diagrammes de phases isobares des équilibres entre un solide et un liquide . . . . .	101

3.2.2.1. Composants miscibles en toutes proportions dans les deux phases . . . . .	102
3.2.2.2. Equilibres entre un solide et un liquide avec démixtion de la phase solide . . . . .	103
3.2.2.3. Equilibres entre un solide et un liquide avec démixtion de la phase liquide . . . . .	106
3.2.2.4. Réactions triphasées en systèmes liquide-solide . . . . .	106
3.2.2.5. Systèmes avec formations de composés définis . . . . .	107
3.2.3. <i>Solidus</i> et <i>liquidus</i> au voisinage du corps pur . . . . .	109
3.3. Equilibres entre deux solides avec deux variétés polymorphiques du solide . . . . .	112
3.4. Applications des équilibres solide-liquide . . . . .	113
3.4.1. Solubilité d'un solide dans un liquide -loi de Schröder-Le Châtelier . . . . .	113
3.4.1.1. Thermodynamique de la solubilité . . . . .	113
3.4.1.2. Courbes de solubilités des sels dans l'eau . . . . .	114
3.4.2. Détermination des masses molaires par cryométrie . . . . .	115
3.5. Equilibres de membranes-pression osmotique . . . . .	117
3.5.1. Thermodynamique de la pression osmotique . . . . .	118
3.5.2. Pression osmotique des solutions infiniment diluées. Loi de Vant'Hoff . . . . .	119
3.5.3. Application de la pression osmotique à la détermination des masses molaires des polymères . . . . .	121
3.5.4. Pression osmotique des solutions strictement régulières . . . . .	122
3.5.5. Pression osmotique et coefficient osmotique . . . . .	123
<b>Chapitre 4. Equilibres entre phases binaires fluides . . . . .</b>	<b>125</b>
4.1. Thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur d'un système binaire . . . . .	125
4.2. Equilibre liquide-vapeur des solutions parfaites loin des conditions critiques . . . . .	129
4.2.1. Pressions partielles et pression totale d'une solution parfaite . . . . .	130
4.2.2. Diagramme isotherme d'une solution parfaite . . . . .	131
4.2.3. Diagramme isobare d'une solution parfaite . . . . .	132
4.2.4. Courbe de composition des phases . . . . .	133
4.3. Equilibres liquide-gaz dans les solutions diluées idéales . . . . .	133
4.4. Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des solutions réelles . . . . .	136
4.4.1. Miscibilité totale en phase liquide . . . . .	136
4.4.1.1. Diagrammes isobares . . . . .	137
4.4.1.2. Diagrammes isothermes . . . . .	138

4.4.1.3. Pressions partielles et pression totale . . . . .	138
4.4.2. Miscibilité partielle en phase liquide, hétéro-azéotropes . . . . .	139
4.5. Thermodynamique de l'azéotropie liquide-vapeur . . . . .	140
4.5.1. Relation entre la pression de l'azéotrope et les coefficients d'activité de la phase liquide à la composition azéotropique . . . . .	140
4.5.2. Relation entre le coefficient d'activité et la température de l'azéotrope . . . . .	141
4.6. Equilibres liquide-vapeur et modèles de solutions . . . . .	143
4.6.1. Equilibres liquide-vapeur des solutions strictement régulières . . . . .	143
4.6.1.1. Azéotropie de solutions strictement régulières . . . . .	143
4.6.1.2. Equilibre liquide-vapeur et démixtion du liquide . . . . .	147
4.6.2. Equilibre liquide-vapeur de solutions associées . . . . .	148
4.7. Equilibres liquide-vapeur en région critique . . . . .	150
4.8. Applications des équilibres liquide-vapeur . . . . .	153
4.8.1. Solubilité d'un gaz dans un liquide . . . . .	153
4.8.2. Détermination de masses molaires par tonométrie . . . . .	156
4.8.3. Détermination de masses molaires par ébulliométrie . . . . .	156
4.8.4. Rectification ou distillation fractionnée continue . . . . .	159
4.8.4.1. Insuffisance de la distillation simple . . . . .	159
4.8.4.2. Rectification dans le cas d'un binaire à fuseau simple . . . . .	160
4.8.4.3. Distillation fractionnée en présence d'un azéotrope . . . . .	170
<b>Chapitre 5. Equilibres entre phases ternaires fluides . . . . .</b>	<b>171</b>
5.1. Représentation de la composition des systèmes ternaires . . . . .	171
5.1.1. Représentation symétrique du triangle de Gibbs . . . . .	171
5.1.2. Représentation dissymétrique du triangle rectangle . . . . .	175
5.2. Représentation des équilibres de phase . . . . .	177
5.2.1. Projections isothermes . . . . .	177
5.2.2. Points conjugués et conodes . . . . .	177
5.2.3. Sections isoplèthes . . . . .	178
5.3. Equilibres en phases liquides avec lacunes de miscibilité . . . . .	178
5.3.1. Représentation de la lacune de miscibilité . . . . .	179
5.3.2. Partage dans les systèmes liquide-liquide . . . . .	180
5.3.2.1. La substance qui se partage a la même constitution dans les deux solvants . . . . .	180
5.3.2.2. La substance qui se partage n'a pas la même constitution dans les deux solvants . . . . .	183
5.3.3. Application du partage entre deux liquides à l'extraction par solvant . . . . .	184
5.3.3.1. Extraction discontinue . . . . .	184

5.3.3.2. Extraction polyétagée à contre-courant . . . . .	186
5.4. Systèmes liquide-vapeur . . . . .	189
5.4.1. Sections isothermes et isoplèthes d'ébullition et de rosée . . . . .	189
5.4.2. Trajectoires de distillation . . . . .	192
5.4.3. Systèmes à deux champs de distillation . . . . .	193
5.4.4. Systèmes à trois champs de distillation . . . . .	194
5.5. Exemples d'applications des diagrammes ternaires entre phases fluides . . . . .	194
5.5.1. Traitement des plombs argentifères . . . . .	194
5.5.2. Pureté des produits pétroliers ; point d'aniline . . . . .	195
5.5.3. Obtention d'alcool éthylique concentré . . . . .	197
<b>Chapitre 6. Equilibres entre phases ternaires condensées . . . . .</b>	<b>199</b>
6.1. Solidification d'un système ternaire avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide . . . . .	200
6.2. Solidification d'un système ternaire sans miscibilité et avec eutectique ternaire . . . . .	200
6.2.1. Transformations invariantes d'un système ternaire liquide-solide . . . . .	200
6.2.2. Représentations du système ternaire sans miscibilité à l'état solide . . . . .	201
6.2.2.1. Représentation tridimensionnelle isobare . . . . .	202
6.2.2.2. Projection d'une section isotherme . . . . .	203
6.2.2.3. Refroidissement et solidification d'un liquide donné . . . . .	204
6.2.2.4. Chemin de solidification . . . . .	205
6.2.3. Abaissement de la température de fusion d'un système binaire par ajout d'un constituant . . . . .	206
6.2.4. Pente à l'eutectique ternaire . . . . .	210
6.3. Systèmes ternaires avec miscibilités partielles à l'état solide et eutectique ternaire . . . . .	212
6.4. Solidification de systèmes ternaires avec composés définis . . . . .	215
6.4.1. Système ternaire avec un composé défini binaire à fusion congruente . . . . .	215
6.4.2. Généralisation au cas d'un composé ternaire et de plusieurs composés définis . . . . .	218
6.4.3. Composé défini à fusion non congruente, transformation quasi péritectique . . . . .	219
6.5. Transformation péritectique dans un binaire et miscibilité totale dans les deux autres . . . . .	222
6.6. Transformation péritectique ternaire . . . . .	223

<b>Notations et symboles</b> . . . . .	225
<b>Bibliographie</b> . . . . .	233
<b>Index</b> . . . . .	235