

Table des matières

Avant-propos	11
Chapitre 1. Transformations de phase des corps purs	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

Chapitre 2. Propriétés des équilibres entre phases binaires 55

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

Chapitre 3. Equilibres entre phases binaires condensées 87

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
Chapitre 4. Equilibres entre phases binaires fluides	125
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
Chapitre 5. Equilibres entre phases ternaires fluides	171
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
Chapitre 6. Equilibres entre phases ternaires condensées	199
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

Notations et symboles	225
Bibliographie	233
Index	235