

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI - LAGHOUAT



كلية العلوم
Faculté des Sciences
قسم: علوم المادة
Département : Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : Physique
Option : Physique des Matériaux couches minces

Présenté par
Mr.BELLI Ayoub

INTITULE

Etude sur la ségrégation de surface du platine dans une solution solide binaire infiniment diluée Métal(Pt) à des fins de catalyse

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de :

Mr. GUIBADJ Abdenacer	MCA	Président
Mr. BOUTASSOUNA Djamel	MAB	Examineur
Mr. HELIFA Bachir	MCA	Examineur
Mr. LEFKAIER Iben Khaldoun	Pr.	Encadreur

Promotion 2016/2017

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- ❖ *A mes très chers parents que je ne saurai jamais remercier de leur longue patience, de leur compréhension et de leur soutien.*
- ❖ *À mes chers frères et mes chères sœurs qui m'ont constamment soutenu durant mes études et notamment dans les moments difficiles*
- ❖ *A tous les membres de ma famille.*
- ❖ *A mes enseignants qui veillent toujours sur le flambeau du savoir afin d'éclairer le chemin pour le développement et l'avancement des sciences.*
- ❖ *A mes amis.*
- ❖ *A toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu.*

Remerciements

Tout d'abord Je remercie **ALLAH**, le Tout Puissant, de m'avoir donnée foi, volonté, et courage pour atteindre cette étape importante dans ma vie.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Physiques des Matériaux de l'Université Amar Telidji de Laghouat, sous la direction de Monsieur **LEFKAIER Iben Khaldoun**, Professeur à l'Université de Laghouat. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance et ma gratitude tout particulièrement pour ses efforts, son soutien et ses encouragements. Ses qualités scientifiques et humaines m'ont beaucoup inspiré pour avoir la passion et la patience de mener ce travail à son terme.

Mes remerciements vont également à Monsieur le président du jury **Dr. GUIBADJ Abdenacer** et aux membres de jury Messieurs **Dr. BOUTASSOUNA Djamal** et **Dr. HELIFA Bachir** pour avoir accepté d'évaluer ce travail et que je serai ravi de recevoir leurs critiques et leurs orientations.

Un grand merci à Monsieur **MARFOUA Mohamed Mouhsen**, doctorant à l'université de Laghouat, pour son aide et de m'avoir partagé ses connaissances qui m'ont été d'un grand secours en particulier lors de la programmation.

Une pensée particulière à tous les enseignants du département des Sciences de la Matière qui ont contribué à notre formation durant les cinq années.

Mes plus vifs remerciements à tous mes amis de la promotion pour leur soutien et pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble, en particulier **Ottman** et cher ami **Hadj Aissa**.

J'aimerais enfin exprimer mon éternelle reconnaissance à mes parents, à mes frères et mes sœurs, tout en leurs exprimant mon affection particulière, pour m'avoir constamment soutenu durant mes études et notamment dans les moments difficiles.

Table de la matière

Liste des figures	I
Liste des tableaux.....	II
Introduction générale	

Chapitre I. Notions de base

I.1. Les surfaces.....	3
I.1.1. Introduction	3
I.1.2 Les phénomènes de surfaces	3
I.1.2.1 Adsorption	3
I.1.2.2 relaxation.....	4
I.1.2.3 Reconstruction (restructuration).....	4
I.1.2.4 Ségrégation.....	5
I.2. Les solutions solides	5
I.2.1. Introduction	5
I.2.2. Les solutions solide de substitution.....	6
I.2.3. Les Solutions Solides d'Insertion (ou Interstitielles).....	7
I.3. La catalyse.....	8
I.4. Le platine..	10
I.4.1. Découverte et nomination	10
I.4.2. Propriétés physiques, chimiques et cristallographiques	11
I.4.3. Propriétés catalytiques.....	12
I.4.4. Groupe du platine	13
I.4.5. Usage du platine	13

Chapitre II. Formulation et Résultats

II.1.	<i>Introduction</i>	15
II.2.	<i>Modèles statistiques des solutions solides</i>	15
II.2.1.	Le modèle de la solution idéale	16
II.2.2.	Le modèle de la solution régulière	16
II.3.	<i>Approche thermodynamique de la ségrégation de surface</i>	17
II.3.1.	Modèle de Miedema	19
II.4.	<i>Modèle de Boutassouna (modèle utilisée)</i>	21
II.5.	<i>Les énergies provoquant la ségrégation</i>	24
II.5.1.	L'énergie de surface	24
II.5.2.	L'énergie de miscibilité (mélange).....	24
II.5.3.	L'énergie de déformation	24
II.6.	<i>Choix des matériaux</i>	25
II.7.	<i>Calcul des propriétés des éléments purs W, Nb et Mo</i>	25
II.8.	<i>Calcul de l'énergie de miscibilité de surface</i>	27
II.9.	<i>Résultats et discussions</i>	28
II.9.1.	Etude du système Mo-Pt	28
II.9.2.	Etude du système W-Pt	29
II.9.3.	Etude du système Nb-Pt	31
II.10.	<i>Comparaison des résultats</i>	33
	Conclusion générale	34

Annexe

<i>Tableau résumant les valeurs des grandeurs physiques des matériaux nécessaires pour les calculs</i>	34
<i>Les instructions utilisées dans la programmation « Matlab »</i>	35

Liste des figures

N°	Chapitre	Titre	Page
Fig.I.1	I	Illustration schématique de la relaxation : en (a) normale et en (b) parallèle dans la couche atomique extérieure d'un cristal	4
Fig.I.2	I	Illustration schématique des types de reconstruction possible : en (a) la reconstruction conservative; le cas où la densité du nombre d'atome en surface est conservé en (b) la reconstruction non conservative; cas où la densité du nombre d'atome en surface n'est pas conservé	4
Fig.I.3	I	Type de solutions solides de substitution	7
Fig.I.4	I	Site interstitiel octaédrique (CFC)	7
Fig.I.5	I	Site interstitiel tétraédrique (CFC)	8
Fig.I.6	I	Site interstitiel octaédrique (CC)	8
Fig.I.7	I	Site interstitiel tétraédrique (CC)	8
Fig.I.8	I	Symbole alchimique de platine	10
Fig.I.9	I	Photos d'un lingot de platine	11
Fig.I.10	I	Le tableau périodique	13
Fig.II.1	II	Schéma illustrant l'interface dans l'approche : (a) modèle de multicouches ; (b) modèle de Gibbs. La grandeur C est la concentration molaire; X est l'épaisseur.	21
Fig.II.2	II	Le contact entre la phase α et l'extérieure (gaz)	22
Fig.II.3	II	Schémas décrit les plans parallèle et perpendiculaire	27
Fig.II.4	II	Diagramme de phase Mo(Pt)	28
Fig.II.5	II	Variation de la fraction du Pt au niveau de la surface en fonction de la température pour l'alliage Mo (Pt)	29
Fig.II.6	II	Diagramme de phase W(Pt)	30
Fig.II.7	II	Variation de la fraction du Pt au niveau de la surface en fonction de la température pour l'alliage W (Pt)	30
Fig.II.8	II	Diagramme de phase Nb(Pt)	31
Fig.II.9	II	Variation de la fraction du Pt au niveau de la surface en fonction de la température pour l'alliage Nb (Pt).	31
Fig.II.10	II	Variation de la fraction du Nb au niveau de la surface en fonction de la température pour l'alliage Nb (Pt)	32
Fig.II.11	II	Comparaison de la fraction du Pt au niveau de la surface en fonction de la température dans les différents métaux de transition.	33

Liste des tableaux

N°	Chapitre	Titre	Page
Tableau II.1	II	Comparaison entre les différentes énergies dans la ségrégation (littérature).	20
Tableau II.2	II	Densités des métaux liquides et masses molaires.	26
Tableau II.3	II	Les tensions de surfaces à l'état solide et liquide	26
Tableau II.4	II	Les paramètres physiques nécessaires pour le calcul de l'énergie	27
Tableau II.5	II	Comparaison entre les énergies de miscibilité des matériaux selon leurs structures.	28
Tableau II.6	II	Comparaison entre les valeurs des énergies et la somme entre eux.	33

Introduction générale

De nos jours, les recherches scientifiques sur les phénomènes de surfaces prennent de plus en plus d'ampleur notamment avec l'avènement accéléré des nouveaux matériaux. Que ce soit dans l'industrie des semi-conducteurs ou dans l'élaboration des matériaux fonctionnelles, ou des nanomatériaux, ou dans le génie des matériaux, la compréhension des phénomènes de surfaces prennent jouent un rôle important dans l'amélioration des procédés et des produits finaux dont la qualité et les performances exigées et de plus en plus sévères [1].

La ségrégation de surface, la catalyse, le mouillage et l'adsorption, sont en somme les phénomènes qui suscitent le plus d'attention des chercheurs et des industriels. En effet, depuis des décennies, les scientifiques ne cessent de mettre au point des études théoriques et expérimentales, afin de cerner les différents aspects des phénomènes de surface. Conscients de leurs importances dans différents domaines de l'industrie et de la technologie, les scientifiques et les ingénieurs ne cessent de renforcer leur effort ensemble pour remédier aux problèmes relatant de l'état de surface des matériaux des installations industrielles, des pièces critiques ou des produits finis. Grâce à cette synergie, que beaucoup de processus industriels et des produits innovants ont été amélioré.

Durant ces dernières décennies, beaucoup de modèles théoriques ont été développés pour décrire les différents phénomènes de surface [2, 19, 21]. Ces modèles se basent essentiellement, soit sur la thermodynamique, soit sur la mécanique statistique ou sur la mécanique quantique et des fois sur un couplage de ces théories.

A côté de la ségrégation de surface, la catalyse, un des phénomènes de surface, prend aussi de nos jours une ampleur importante dans beaucoup de domaine et notamment dans le domaine de la protection de l'environnement. Dans différents pays des exigences, à travers des textes réglementaires stricts, sont mises en place pour diminuer la pollution de l'environnement par les déchets industriels toxiques (solide, liquide ou gazeux) ou par les gaz à effet de serre des voitures et par les produits chimiques nocifs volatiles ou diffusants. La compréhension approfondie des aspects de la catalyse a suscité ainsi beaucoup d'intérêt. Toutefois, certains matériaux catalyseurs sont des matériaux nobles et rares et par conséquent trop chers. Aussi, les produits catalytiques posent un problème de coût et pour cette raison que beaucoup de recherche sont ciblé vers la synthèse de produits catalytiques efficaces et moins couteux.

Dans ce contexte, à travers ce travail très modeste, nous proposons une idée simple que nous souhaitons vérifier par des calculs de thermodynamique. L'idée concerne les catalyseurs en platine. Nous essayons de trouver un métal qui n'est pas noble que nous choisissons du tableau périodique, selon un critère bien défini, tel que ce métal, très dilué en Pt, soit totalement recouvert (la première couche en surface) à température ambiante par du platine. Rappelons que la catalyse est un phénomène qui ne fait intervenir que la première couche du matériau. Il

s'agit donc d'étudier la ségrégation de surface d'une solution solide métallique très diluée en Pt. De ce fait, nous contournons ainsi la problématique du coût du produit.

En ce sens, nous partageons notre manuscrit en deux chapitres. Le premier concernera des notions de base sur quatre points essentiels : les surfaces, la ségrégation de surface, la catalyse et en fin on parlera du platine, son historique, ses propriétés catalytiques et son utilisation.

Dans le second chapitre on présentera le modèle thermodynamique de Boutassouna [19] qui traite de la ségrégation de surface dans les solutions solides. Nous présentons les critères du choix des métaux solvants. Nous présentons ensuite les résultats de calcul des fractions molaires de surface en Pt des solutions solides métal(Pt) choisies, menés d'une discussion. Nous concluons enfin notre travail.

I.1. Les surfaces

I.1.1. Introduction

La surface en science des matériaux, est la région s'étendant sur une épaisseur allant des premiers nanomètres à parfois, quelques centaines de micromètres, où s'effectue la transition entre le volume intérieur et le milieu ambiant [3].

Tout système régi par les lois de la thermodynamique cherche à augmenter sa stabilité en diminuant son énergie libre. La surface est donc réactive et cherche à abaisser son énergie avec la modification de la composition chimique superficielle comme la ségrégation d'impuretés et l'interaction avec son environnement physico-chimique comme l'oxydation et la décarburation, l'adsorption de molécules...etc., et avec la modification de son aire, de ses contraintes mécaniques, de sa microstructure (relaxation, reconstruction, adsorption, ségrégation) [3].

Du point de vue chimique et cristallographique la surface d'un solide est constituée par la dernière couche d'atomes c'est-à-dire par des atomes qui sont dans un état de liaison différent des atomes du volume, l'existence des liaisons atomiques non compensées du côté extérieur au solide confère aux surfaces leur réactivité chimique. Dans le milieu ambiant, cette réactivité a pour effet de provoquer la contamination des surfaces par des mécanismes physiques (adsorption) ou chimiques (réaction) qui tendent à stabiliser la surface et la transformer, et pour la même raison, les forces interatomiques, n'étant plus équilibrées pour les atomes de surface, la distance entre les deux dernières couches d'atomes est différente de la distance moyenne entre plans atomiques dans le volume [3].

I.1.2. Les phénomènes de surfaces

I.1.2.1. Adsorption

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser [4] au début du 20^{ème} siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration.

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant ou dans un mélange de gaz. La fixation provient de l'établissement, entre le solide et les molécules, de liaisons de Van Der Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mol).

On parle aussi d'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grande intensité (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique).

- ✓ L'adsorption physique se fait par des forces d'interactions physiques. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible.
- ✓ L'adsorption chimique, il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison et le processus est alors beaucoup moins réversible, voire souvent irréversible, dont les énergies d'interactions varient entre 100 à 500 kJ/mol [4].

I.1.2.2. Relaxation

L'arrangement géométrique des atomes à la surface d'un solide cristallin est, en général, différent de ce qu'il est en volume. Cela peut être expliqué, qualitativement, par la nécessité de minimiser l'excès d'énergie superficielle produit par la coupure de liaisons, lors de la création de la surface. Ce réarrangement peut être peu important et se manifeste par un léger déplacement des atomes perpendiculairement à la surface. Cette relaxation de surface est soit positive (augmentation de la distance), soit négative (diminution de la distance), selon le matériau et le type de face du cristal. Ainsi, dans le cas des métaux, les faces les plus rugueuses [cfc (110), cc (100) et cc (111)] présentent des relaxations négatives de l'ordre de -3 à -15 % : de -9 à -15 % pour Al (110), de -6 à -10 % pour Ag (110), de -5 à -11 % pour W(100) [5].

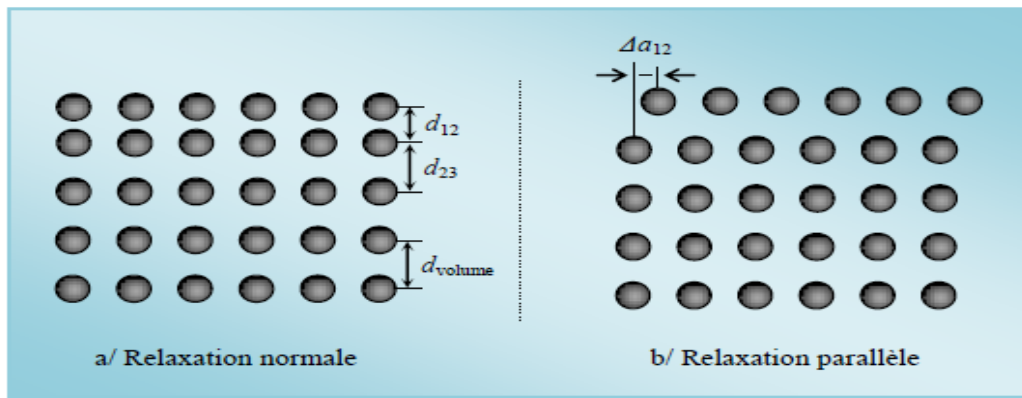


Fig. I.1 : Illustration schématique de la relaxation : en (a) normale et en (b) parallèle dans la couche atomique extérieure d'un cristal

I.1.2.3. Reconstruction (restructuration)

On rencontre aussi de nombreux cas où le réarrangement est très important. Il produit non seulement un déplacement des atomes perpendiculairement à la surface, mais aussi dans la direction parallèle à celle-ci : on dit alors que la surface est reconstruite. Cette reconstruction produit une structure totalement différente de celle d'un plan du volume. Un exemple typique est celui de la structure 7×7 de la face (111) du silicium, matériau de base de l'industrie de la microélectronique [5].

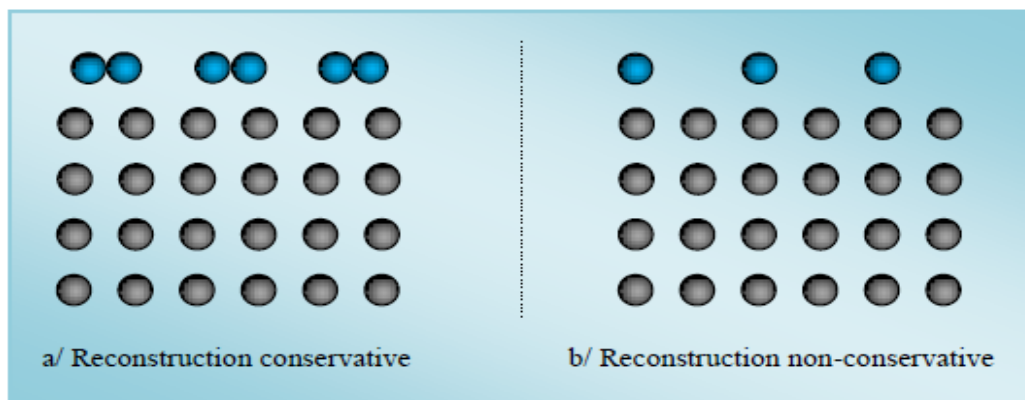


Fig. I.2 : Illustration schématique des types de reconstruction possible : en (a) la reconstruction conservative ; le cas où la densité du nombre d'atome en surface est conservé en (b) la reconstruction non conservative ; cas où la densité du nombre d'atome en surface n'est pas conservé

I.1.2.4. Ségrégation

La ségrégation désigne de manière générale des écarts locaux à la concentration nominale d'un soluté dans un solvant. On appelle ségrégation inter faciale le regroupement d'atomes de solutés sur les interfaces d'un matériau : surfaces, joints de grains, joints interphases...

La ségrégation dont il est question ici peut aussi concerner d'autres défauts étendus des matériaux cristallins, en particulier les dislocations. [6].

Considérons le cas simple d'un système binaire (un solvant et un soluté) constitué d'un cristal limité par une interface. La ségrégation du soluté dans l'interface se produira si elle s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre du système. Par système, on entend ici l'ensemble constitué par le volume d'une part et l'interface d'autre part. Cependant, l'enthalpie libre du volume ne varie pas au cours du processus de ségrégation, car sa composition reste constante. En d'autres termes, c'est l'enthalpie libre de la seule interface, qu'on appelle souvent, mais de façon abusive : « énergie d'interface » qui détermine la force motrice de ségrégation [6]. Il convient de bien distinguer le phénomène que l'on s'attache à décrire ici, la ségrégation, d'un autre phénomène très courant en métallurgie, la précipitation. Les deux principales différences sont les suivantes [6] :

- La ségrégation interrassiale ne conduit pas à la formation d'une phase secondaire. Elle désigne simplement un changement de composition de l'interface, alors que la précipitation est la formation locale d'un composé bien défini.
- Elle peut se produire même si la concentration de soluté en volume est inférieure à la limite de solubilité. Alors, que la précipitation n'aura lieu que si la fraction molaire n'atteigne la stœchiométrie du précipité.

Dans les métaux usuels (fer, cuivre, nickel...) et leur alliage (aciers, laitons, superalliages...), on peut observer la ségrégation superficielle ou inter granulaire de certaines espèces même lorsqu'elles ne sont présentes qu'à l'état de traces. C'est par exemple le cas du soufre et du phosphore dans les aciers ou dans les alliages du nickel.

Dans le système Ni-S en particulier, on peut observer des facteurs d'enrichissement en soufre entre le joint de grain et le volume de l'ordre de 10^5 à 10^6 . En d'autres termes, il est possible de saturer le joint de grains en soufre pour des concentrations volumiques de moins de 1 ppm [6].

ppm : c'est-à-dire partie par million.

I.2. Les solutions solides

I.2.1. Introduction

Les solutions solides sont des mélanges chimiquement homogènes à l'état solide, constitués d'un solvant solutés et d'un ou plusieurs solutés. En métallurgie, les solutions solides sont, résultant de l'addition d'un ou de plusieurs éléments étrangers (éléments d'alliage) dans un métal pur.

Dans certains cas, les métaux en présence sont miscibles en toute proportion. C'est le cas par exemple de l'or (Au) et de l'argent (Ag) qui forment une solution solide continue. La plupart du temps, il existe une concentration limite (limite de solubilité) en atomes de soluté au-delà de laquelle la structure cristalline est modifiée. Dans l'intervalle de concentration borné par cette concentration limite, la solution solide est dite primaire ou terminale.). Au-delà de cette

concentration, les deux constituants peuvent former une solution solide ayant une structure cristalline différente de celle du métal de base : il s'agit d'une solution solide intermédiaire.

On observe également des solutions dont l'existence n'est possible que dans un domaine de concentration limité : on dit alors que les constituants forment un composé défini [7].

Les atomes étrangers peuvent entrer en solution avec le métal de base :

- ✓ Soit en se substituant à ses atomes, on parle alors de solution solide de substitution,
- ✓ Soit en se plaçant aux interstices de son réseau, on parle alors de solution solide d'insertion.

En chimie, les **règles de Hume-Rothery**, du nom de William Hume-Rothery qui les a énoncées la première fois, donnent les conditions de base pour obtenir un alliage homogène avec solubilité totale à l'état solide (c'est-à-dire une solution solide). Il y a deux ensembles de règles, l'une pour les solutions solides de substitution et l'autre pour les solutions solides interstitielles [8].

I.2.2. Les solutions solides de substitution

La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution : les atomes étrangers occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de base. La structure cristalline est en général inchangée mais le paramètre de maille varie linéairement avec la concentration en atomes étrangers. Les atomes de base et de l'élément d'alliage peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau et la solution est dite désordonnée, c'est le cas quand les deux éléments constituants sont parfaitement équivalents (même structure cristalline et dimensions atomiques voisines). Dans d'autres cas, il y a une tendance plus ou moins marquée à l'acquisition d'un ordre (solution ordonnée) ou à un rassemblement d'atomes du même type comme cela est indiqué sur la figure I.3 [8].

Les règles de Hume-Rothery pour les solutions solides de substitution sont [8] :

1. Les éléments constituant l'alliage doivent avoir la même structure cristallographique (par exemple, élément cubique à faces centrées avec un autre élément cubique à faces centrées).
2. Les atomes doivent avoir une taille voisine : leurs rayons ne doivent pas différer de plus de 15 %. Dans le cas contraire, la solubilité sera très limitée.
3. La valence des deux éléments doit être identique (exemple : bismuth et antimoine).
4. Le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire. Si la différence est trop élevée, les métaux vont tendre à former un intermétallique plutôt qu'une solution solide.

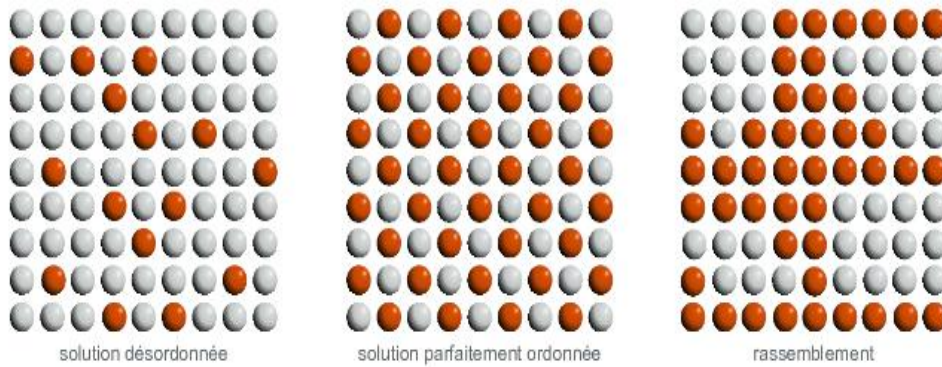


Fig. I.3 : Type de solutions solides de substitution

I.2.3. Les Solutions Solides d'Insertion (ou Interstitielles)

Lorsque le rayon atomique de l'élément B est suffisamment faible, cet élément peut occuper les sites interstitiels de la structure A. Seuls les atomes de faible diamètre pourront conduire à des solutions solides de ce type, par exemple C, N, O, H, B.

Les règles de Hume-Rothery pour les solutions solides interstitielles sont [8] :

1. Les atomes du soluté doivent être plus petits que les pores de la structure cristalline du solvant.
2. Le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire.

Soit r_s le rayon des atomes du réseau de base, déterminons pour différentes structures le rayon R_i des sites interstitiels possibles.

Deux types de sites interstitiels sont possibles : les sites octaédriques et les sites tétraédriques [9].

- Les sites octaédriques pour la structure Cubique à Faces Centrées (CFC) :

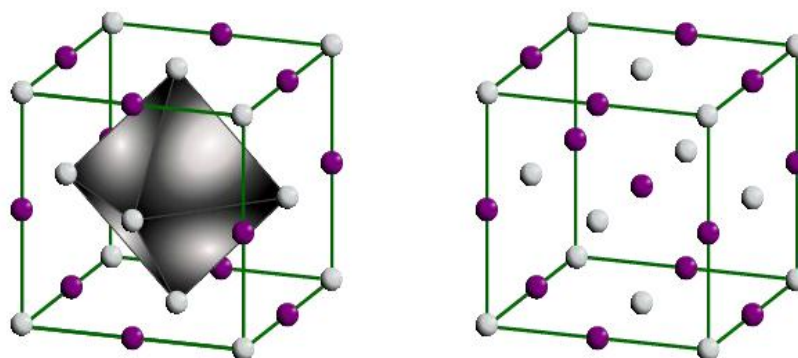


Fig. I.4: Site interstitiel octaédrique (CFC)

- Les sites tétraédriques pour la structure Cubique à Faces Centrées (CFC) :

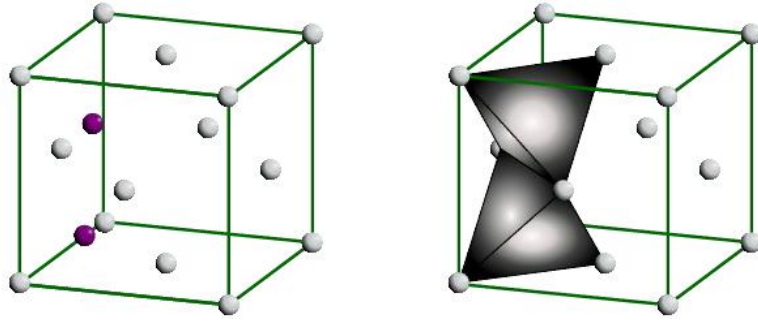


Fig. I.5: Site interstitiel tétraédrique (CFC)

- Les sites octaédriques pour la structure Cubique Centré (CC) :

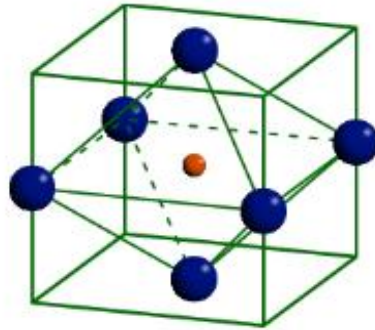


Fig. I.6: Site interstitiel octaédrique (CC)

- Les sites tétraédriques pour la structure Cubique Centré (CC) :

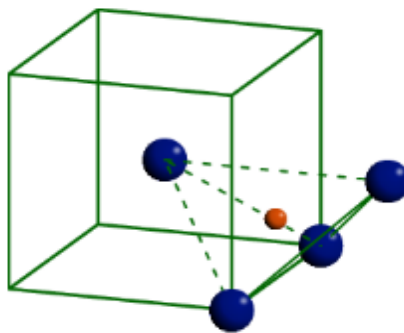


Fig. I.7: Site interstitiel tétraédrique (CC)

I.3. La catalyse

Les réactions catalytiques jouent un rôle important dans notre vie. Elles interviennent dans les Réactions biologiques (respiration, transport et assimilation des aliments, photosynthèse des plantes), comme elles jouent un rôle important dans beaucoup de processus industriels majeurs, notamment dans la fabrication des produits chimiques usuels (engrais, colles, plastiques, peintures). [10, 11].

Les réactions catalytiques sont surtout présentes dans le raffinage du pétrole brut à des fins d'obtention de produits utilisables (carburants, produits spéciaux (cires ou paraffines)). L'industrie automobile et d'autres types d'industrie produisant des composés nocifs ne sont pas exemptés de l'utilisation des réactions catalytiques car ces usines sont tenues, par la force des lois d'antipollution, à éliminer ou à transformer de ces matières nocives en produits inoffensifs.

La réaction catalytique est une réaction chimique qui fait intervenir des réactifs et un catalyseur.

Le catalyseur est une substance qui permet l'accélération ou la réorientation de la cinétique de réaction chimique sans paraître participer à cette réaction, et dans certains cas à la sélectivité pour diriger la réaction dans un sens privilégié (réaction concurrente, production d'un produit plutôt qu'un autre). Le catalyseur est utilisé en quantité beaucoup plus faible que les produits réactifs. Il n'apparaît pas en général dans le bilan de réaction, donc pas dans son équation globale. Cependant les molécules du catalyseur participent à la réaction dans une étape, ce qui explique leur influence sur la vitesse de réaction, et ensuite elles sont régénérées dans une étape subséquente. Le catalyseur reste parfois intimement mélangé au produit final [10, 11].

Le phénomène de catalyse est une interaction entre les réactifs et la surface du catalyseur. La première couche de la surface y joue le rôle le plus dominant par rapport aux autres couches de la zone surfacique du catalyseur. Cette surface accessible aux réactifs elle s'exprime en m^2/g de catalyseur est dite surface spécifique. Il est donc impératif d'augmenter la surface spécifique pour que le rendement de la catalyse soit élevé. La forme géométrique du catalyseur y joue un rôle important. Ainsi, le rendement catalytique ne dépend pas de la concentration du catalyseur proprement dite mais dépend de sa surface spécifique.

On distingue trois types de la catalyse [10] :

- ✓ La catalyse homogène, si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide).
- ✓ La catalyse hétérogène, si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide).
- ✓ La catalyse enzymatique, si le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une protéine ; de nombreux caractères de la catalyse enzymatique (influence de la concentration du catalyseur, types de succession d'étapes, etc.) sont les mêmes que ceux de la catalyse homogène [10].

I.4. Le platine

I.4.1. Découverte et nomination

Ce métal était utilisé en Amérique précolombienne, ainsi que probablement par la plupart des cultures néolithiques et chalcolithique majeures de l'Eurasie. Toutefois la première référence européenne apparut en 1557 dans les écrits de l'humaniste Jules César Scaliger (1484-1558) qui le décrit comme un métal mystérieux venant de mines d'Indes Occidentales situées entre Darién (Panama) et Mexico. Les Conquistadors hispaniques nomment d'emblée le métal « platina » (*petit argent*) quand ils le découvrent sous forme native en Colombie actuelle. Les Indiens et les colons à l'esprit pratique (il s'agit d'un métal inaltérable, relativement malléable et très ductile) s'en servaient pour de multiples usages, ustensiles divers, balles, pierres à fusils, en théorie illégaux et interdits sous peine de mort [12].

Le curieux métal platine ne fut vraiment étudié pour lui-même que par le militaire et astronome Antonio de Ulloa (1716-1795), qui avec Jorge Juan y Santacilia (1713-1773), avait été chargé par le roi Philippe V d'Espagne de rejoindre la mission scientifique française au Pérou (1735–1745). Parmi d'autres objets selon lui inédits, Ulloa observa le *platina del pinto*, un métal inexploitable trouvé avec l'or de Nouvelle-Grenade (Colombie) [12].

Des corsaires britanniques interceptent le navire d'Ulloa sur le chemin du retour. Quoiqu'il fût bien traité en Angleterre et admis plus tard comme membre de la Royal Society, le savant étranger captif n'a pas le droit de publier avant 1748. Avant que cela ne puisse arriver, Charles Wood soupçonne indépendamment l'élément en 1741, avant que le médecin et chimiste William Brownrigg, avec l'aide de Ulloa, le décrive en minéralogie en 1748. Mais il fallait disposer de l'usage d'un chalumeau performant, mis au point plus tard par les chimistes et minéralogistes suédois à la fin du xviii^e siècle, pour initier les rudiments de la chimie du platine, comme sa mise en forme en joaillerie. Il faut donc se résigner à admettre, sans oublier l'héritage savant, que le chimiste anglais Wollaston démontre en 1803 que le corps simple métallique est bien issu d'un élément particulier, nommé *platinum* en latin ou en anglais savant, soit *platine* en français, *das Platin* en allemand, *platino* en italien ou en espagnol [12].

Le symbole alchimique du platine a été créé tardivement après par "fusion" ou accolement des symboles, respectivement lunaire et solaire, de l'argent et de l'or. Ce métal de transition fait partie du sous-groupe ou triade du nickel, avec le nickel et le palladium, et dans un sens plus large du sous-groupe des éléments du groupe 10. Ce métalloïde lourd avec l'osmium et l'iridium figure parmi les éléments de la période 6. Mais le nickel se distingue des deux platinoïdes Pd et Pt: il possède des formes ioniques simples et se révèle globalement plus réactif [12].

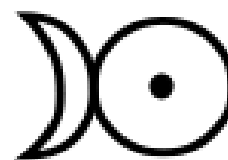


Fig. I.8. Symbole alchimique de platine [12]

I.4.2. Propriétés physiques, chimiques et cristallographiques

Ce corps simple est un métal de transition de couleur blanche à gris-blanche, à reflet métallique, brillante (figure 1.9). Ce platinoïde lourd est dense de densité avoisinant 21,4 assez mou et malléable, très ductile (il peut être filé en fil très fin), rare et précieux et très résistant à la corrosion.



Fig. 1.9. Photos d'un lingot de platine

Il s'agit d'un métal noble (moins noble que l'or et beaucoup plus noble que l'argent), d'un métal précieux non magnétique (pur), bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Son coefficient de dilatation thermique est proche de celui du verre.

Sa résistance à l'abrasion et au ternissement font qu'il est apprécié en bijouterie. Son point de fusion est élevé de l'ordre de 1 770 °C. Pour l'artisan joaillier, le platine est un métal dense qui se soude à de très hautes températures aux alentours ou au-delà de 2 000 °C, mais ne s'oxyde quasiment pas et reste très blanc. La plage de travail est grande car son point d'ébullition dépasse 3 800 °C [13].

Le platine natif ne s'altère pas à l'air et reste très stable sur un plan chimique. Il est possible de le chauffer au chalumeau sans ternissement de sa surface, même dans une zone en fusion partielle. Il s'agit d'un métal réfractaire. « Le platine roche », c'est-à-dire qu'il cloque, mousse ou forme des cloques en se solidifiant.

En réalité, sa résistance à l'oxydation est relative, l'oxyde de platine PtO se forme à haute température et haute pression.

Néanmoins ce corps simple est globalement plus réactif que l'osmium ou l'iridium métallique.

Le platine est inattaquable par les bases fortes et acides forts, à l'exception notable de l'eau régale [14].

Citons ses propriétés physico-chimiques remarquables, en termes d'adsorption et de catalyse. Un fil fin de platine peut initier et favoriser la décomposition de la vapeur de méthanol en gaz dihydrogène et en méthanal CHO. Il s'agit d'un des premiers métaux précieux utilisés en catalyse dans la synthèse de l'acide sulfurique. Il est parfois présent dans les pots d'échappement à l'état finement divisé, sous l'aspect d'une matière dénommée mousse de platine. Notons que les diverses éponges ou mousses de platine étaient fabriquées à l'origine par divers procédés thermiques, au contraire du noir de platine obtenu par réduction de corps organo-platiniques en solution aqueuse et précipitation chimique en fines particules.

À température ambiante, une éponge ou mousse de Pt peut adsorber, c'est-à-dire fixer sur sa grande surface spécifique, cent fois son poids de gaz dihydrogène, et parfois jusqu'à vingt fois son poids de gaz dioxygène. De plus la mousse de platine chauffée libère ses gaz, sans les dénaturer. Ce métal d'adsorption est connu depuis les travaux pionniers de Sir Humphrey Davy en 1817, cette reconnaissance ayant ouvert le champ de la catalyse en chimie [15].

I.4.3. Propriétés catalytiques

Le platine sous toutes les formes, catalyse un grand nombre de réactions. On l'utilise pratiquement à l'état de noir, de mousse, de colloïde, d'alliage avec le fer, l'aluminium ...

Les applications les plus fréquemment sont la synthèse de l'eau, de l'anhydride sulfurique, l'oxydation du gaz ammoniac, l'hydrogénation des aldéhydes, des cétones, des liaisons éthyléniques et acétyléniques. C'est un catalyseur d'hydrogénation plus doux que le nickel, aussi permet-il de faire des réactions sélectives.

Les théoriciens essaient de trouver une interprétation des réactions par adsorption, par surface de contact formation d'hydrure d'oxydes, de composés définis, de composés d'insertion, aucune théorie unique n'a prévalu jusqu'ici.

On prend aussi comme un catalyseur le platine d'Adams qui est un mélange de platine et d'oxydes. Les deux expériences de catalyse les plus spectaculaires ont lieu avec une spirale de platine légèrement chauffée, introduite dans un mélange de vapeurs d'alcool et d'oxygène (ou d'air) ce qui provoque la formation d'acétaldéhyde. L'incandescence de la spirale persiste tant qu'on renouvelle le mélange. C'est l'expérience de la lampe sans flamme de Davy [16].

Le platine interagit avec de nombreuses molécules, ce qui en fait un catalyseur très recherché. À température ambiante, il résiste cependant à de nombreuses attaques chimiques : il ne s'oxyde pas à l'air libre, et n'est corrodé que par les cyanures, les halogènes, le soufre et les métaux alcalins caustiques. Sauf à l'état de micro- ou nanoparticules, il est insoluble dans l'acide chlorhydrique HCl et dans l'acide nitrique HNO₃, mais il se dissout dans l'eau régale (mélange de ces deux acides). Le platine ne s'oxyde ni à l'air ambiant ni en présence d'oxygène O₂ pur, mais, en faisant réagir de l'acide chloroplastique H₂PtCl₆·6H₂O avec divers sels azotés, on obtient un nitrate de platine qui, une fois réduit, donne un oxyde hydraté de platine qui pourra être encore réduit en dioxyde de platine PtO₂, un oxyde lamellaire stable semblable au rutile TiO₂ d'un point de vue cristallographique, qui a également un pouvoir catalytique (catalyseur d'Adams), et qui peut être réduit en platine colloïdal par l'hydrogène H₂ afin d'obtenir par exemple un catalyseur beaucoup plus puissant appelé noir de platine, très réactif de par sa surface particulière. On peut obtenir aussi, par un procédé en partie semblable, une éponge de platine, un autre type de catalyseur en platine pur, qui offre de même une large surface, comparable au noir de platine [17].

Les caractéristiques catalytiques du platine, comme celles des six autres métaux du groupe du platine, sont exceptionnelles. Ainsi, un mélange d'hydrogène H₂ et d'oxygène O₂ explose en présence de platine : le platine catalyse la réaction, qui est exothermique, l'élévation de température consécutive provoque alors un emballement de la réaction, d'où l'explosion. Sous certaines formes, le platine est un puissant toxique (il détruit l'ADN en empêchant la double hélice de se dérouler), ce pourquoi il est utilisé pour traiter certains cancers (chimiothérapie) en bloquant le processus de division rapide normal de certaines cellules (dont celles qui font pousser les cheveux, d'où une chute des cheveux lors de certaines chimiothérapies) [17].

I.4.4. Groupe du platine

Les métaux du groupe du platine dits MGP (ou PGM en anglais pour Platinum group metals) regroupent six ou sept éléments chimiques appartenant à la série des métaux de transition et apparentés dans le tableau périodique (figure 1.10). Ces métaux sont :

ruthénium ($_{44}\text{Ru}$), rhodium ($_{45}\text{Rh}$), palladium ($_{46}\text{Pd}$), osmium ($_{76}\text{Os}$), iridium ($_{77}\text{Ir}$), platine ($_{78}\text{Pt}$), et rhénium ($_{75}\text{Re}$).

Les métaux de ce groupe sont rares et caractérisés par des propriétés communes et inhabituelles chez les métaux. Ce sont notamment de puissants catalyseurs et sous certaines formes ils peuvent être toxiques [18].

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts		Og

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
*	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Fig. 1.10. Groupe du platine

I.4.5. Usage du platine

Il est utilisé en bijouterie, dans les équipements de laboratoire, en médecine dentaire (réalisation de fausses dents en alliage or-platine), pour certains contacts électriques et surtout dans les pots catalytiques des véhicules [19].

Le platine est très utilisé en bijouterie, dans les contacts électriques, dans les creusets et dans les fourneaux électriques à haute-température. Avec deux autres métaux du groupe du platine, il est souvent utilisé comme catalyseur chimique et notamment dans les pots catalytiques de moteurs à combustion interne des véhicules et dans différents procédés industriels, bien qu'il tende à être remplacé par du palladium (aussi de plus en plus utilisé dans les catalyseurs diesel) [19].

Les vertus du platine lui confèrent d'autres utilisations [20] :

- ✓ Il peut adsorber une grande quantité de dihydrogène, qu'il relâche lorsqu'il est chauffé. Son utilisation dans la conception d'un conteneur d'hydrogène associé à des piles à combustible est à l'étude.
- ✓ L'industrie chimique utilise une quantité significative de platine ou d'alliage platine-rhodium sous forme de gaze (filet fin) pour catalyser l'oxydation partielle de l'ammoniac pour produire de l'oxyde nitrique, qui entre dans la composition d'engrais, d'explosifs et de l'acide nitrique.
- ✓ Des catalyseurs au platine sont utilisés dans le raffinage et la transformation du pétrole, ainsi que dans d'autres processus de la production d'essence et de composés aromatiques dans l'industrie pétrochimique.
- ✓ Ce métal a un coefficient de dilatation presque égal à celui du verre de silicate sodocalcique et est donc utilisé pour sceller des électrodes dans du verre.

- ✓ Les alliages de platine et cobalt ont d'excellentes propriétés magnétiques. Un alliage de 76,7 % de platine et 23,3 % de cobalt, en masse, constitue un aimant extrêmement puissant.
- ✓ L'alliage platine/osmium 90/10 est utilisé pour réaliser des stimulateurs cardiaques, des valves cardiaques artificielles ou d'autres implants.
- ✓ Utilisé pour recouvrir le nez des missiles, les injecteurs des moteurs à réaction et des dispositifs qui doivent pouvoir fonctionner durablement à haute température.
- ✓ Un fil de platine fin porté à incandescence est un catalyseur de la réaction de transformation du méthanol (vapeur) en formaldéhyde. Ce phénomène a eu une application commerciale dans la fabrication de briquets ou de chauffeuses à alcool.
- ✓ Sa résistivité variant en fonction de la température, il est utilisé pour les thermomètres à résistance de platine et pour produire des thermocouples, sous la forme d'une soudure entre du platine pur et du platine rhodié.
- ✓ Il est utilisé sous forme de pots, creusets et coupelles dans les laboratoires pharmaceutiques et de chimie industrielle.
- ✓ Le platine est utilisé dans la photographie : la platinotypie est un processus de tirage photographique breveté par William Willis en 1873.

II.1. Introduction

Dans les systèmes solides, la ségrégation est la forme la plus répandue de l'enrichissement des interfaces et par conséquent il est primordial de mettre en exergue l'importance de ce phénomène et d'essayer de le quantifier d'une manière correcte et exacte.

L'interface choisie dans notre cas est la surface libre, c'est-à-dire le contact entre la surface d'un matériau et une phase non condensée (vapeur, gaz, vide).

Dans ce chapitre nous allons essayer de comprendre quelles sont les énergies qui sont à la base de la ségrégation de surface. La quantification de ces forces nous permet de faire un bon choix sur le solvant M, où M est un métal, tel que la surface de la solution solide M(Pt) soit entièrement couverte de Pt. On parle alors d'une surface riche en Pt. Ceci constitue l'objectif de notre travail.

Pour cela, nous adoptons une approche thermodynamique basée sur l'approche de Gibbs [21].

II.2. Modèles statistiques des solutions solides

Une compréhension peu approfondie de la mécanique statistique suffit à décrire et à prédire beaucoup de propriétés thermodynamiques des solutions et cela par l'intermédiaire du développement de modèles simples.

Les modèles les plus utilisés sont :

- ✓ Le modèle de la solution idéal.
- ✓ Le modèle de la solution régulière.

La description thermodynamique de ces modèles se base essentiellement sur la notion de grandeurs thermodynamiques de mélange [21]. Les fonctions d'état pour un système binaire (A, B) sont de la forme :

$$\Delta Y_m^M = Y_{ap.m} - Y_{av.m} = x_A \Delta Y_A + x_B \Delta Y_B \quad (\text{II.1})$$

où : ΔY_m^M est la grandeur thermodynamique de mélange

$Y_{ap.m}$ est la grandeur après mélange

$Y_{av.m}$ est la grandeur avant mélange

Ainsi, l'enthalpie libre de mélange est définie comme :

$$\Delta G_m^M = G_{apm} - G_{avm} = x_A \Delta G_A + x_B \Delta G_B \quad (\text{II.2})$$

Avant le mélange, l'énergie de Gibbs du système est :

$$G_{avm} = x_A \mu_{0A} + x_B \mu_{0B} \quad (\text{II.3})$$

où μ_{0A} et μ_{0B} sont les potentiels chimiques des éléments purs A et B respectivement.
après le mélange, l'énergie de Gibbs du système est :

$$G_{apm} = x_A \mu_A + x_B \mu_B \quad (\text{II.4})$$

où μ_{0A} et μ_{0B} sont respectivement les potentiels chimiques des éléments A et B dans le mélange.
Ces derniers s'expriment par :

$$\mu_A = \mu_{0A} + RT \ln a_A \quad (\text{II.5})$$

$$\mu_B = \mu_{0B} + RT \ln a_B \quad (\text{II.6})$$

où a_A et a_B sont les activités des composants A et b dans le mélange.

De ce fait, l'équation (II.2) devient :

$$\Delta G_m^M = \Delta H_m^M - T \Delta S_m^M = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \quad (\text{II.7})$$

La connaissance des activités thermodynamique est une tâche ardue. Par conséquent, on fait appel à des approximations, en l'occurrence les modèles de la solution idéal et de la solution régulière.

II.2.1. Le modèle de la solution idéale

L'hypothèse principale pour ce type de solution est qu'il n'y a pas un changement d'énergie associé au réarrangement des deux constituants A et B. Pour chacun d'eux, l'activité sera égale à la fraction molaire, soit :

$$a_i = x_i \quad (\text{II.8})$$

$$\Delta H_m^{id} = 0 \quad (\text{II.9})$$

$$\Delta S_m^{id} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{II.10})$$

II.2.2. Le modèle de la solution régulière

Le modèle de la solution régulière est le plus utilisé du fait qu'il fournit une bonne description qualitative pour beaucoup de phénomènes (ségrégation, chimie des surfaces, chimie des solutions...) et permet aussi de prédire et d'estimer les propriétés des solutions.

L'enthalpie libre de mélange est :

$$\Delta G_m^M = \Delta G_m^M)_{idéal} + \Delta G_m^E \quad (\text{II.11})$$

Où $\Delta G_m^M)_{idéal}$ est l'enthalpie libre du mélange selon le modèle de la solution idéale, et ΔG_m^E est l'excès du modèle de la solution régulière par rapport au modèle de la solution idéale.

Pour ce type de solution, nous avons :

$$\Delta H_m^E \neq 0 \quad (\text{II.12})$$

$$\Delta S_m^E = 0 \quad (\text{II.13})$$

Pour l'approximation d'ordre zéro (ou solution strictement régulière), l'énergie libre d'excès :

$$\Delta G_m^E = \Delta H_m^E = \Omega x_1 x_2 \quad (\text{II.14})$$

où Ω est le paramètre de l'approximation d'ordre zéro de la solution régulière et qui est une constante positive ou négative indépendante de la température et la composition. Ce paramètre compare l'énergie de la liaison U_{AB} entre atomes dissemblables A(B) avec les énergies des liaisons U_{AA} et U_{BB} entre atomes semblables A(A) et B(B), soit [21] :

$$\omega_{AB} = U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} \quad (\text{II.15})$$

et
$$\Omega = Z N_{Av} \omega_{AB} \quad (\text{II.16})$$

où Z est le nombre de coordinance, et N_{Av} est le nombre d'Avogadro.

- Si $\Omega > 0$, la solution est dite exothermique et il y'aura une formation d'une phase possédant une tendance vers l'ordre [21].
- Si $\Omega < 0$, la solution est dite endothermique et une région d'immiscibilité apparaît, produisant ainsi une séparation de phases dans le volume [21].

L'activité thermodynamique dans cas n'est plus égale à la fraction molaire. Elle est aussi en fonction de Ω . L'activité thermodynamique a_i pour un composant i s'écrit :

$$a_i = f_i x_i$$

où γ_i est le coefficient d'activité thermodynamique qui s'exprime par [21]:

$$f_i = \exp \left[\frac{\Omega(1 - x_i)^2}{RT} \right]$$

II.3. Approche thermodynamique de la ségrégation de surface

Les premières approches thermodynamiques de la ségrégation ont été faites pour la ségrégation aux joints de grains. Une première approche thermodynamique pour l'étude de la ségrégation d'équilibre dans les joints de grains fut proposée par Maxwell-Boltzmann [21].

Dans une solution binaire diluée A(B), où A est le soluté et pour deux sites différents 1 (grain) et 2 (joint de grains), les concentrations de A dans ces deux sites $C_1(A)$ et $C_2(A)$ sont liées par la relation de :

$$\frac{C_1(A)}{C_2(A)} = \exp \left[\frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (\text{II.17})$$

Où ΔG_{12} représente la différence dans les enthalpies libres des deux sites 1 et 2.

Pour les systèmes non dilués, différentes théories ont été développées pour traiter du phénomène de ségrégation aux joints de grains.

Maclean proposa un modèle statistique en se référant au modèle d'adsorption de Langmuir. Ainsi, il considère une ségrégation monocouche au joint de grain. Il montra que l'équilibre thermodynamique du système est réalisé à une concentration aux joints de grains de l'élément ségréguant vérifiant l'équation suivante, dite de Langmuir – Maclean [22] :

$$\frac{x_b}{x_b^0 - x_b} = \frac{x_c}{1 - x_c^0} \exp \left[\frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (\text{II.18})$$

où x_b est la fraction molaire au joint de grains, et x_b^0 est la fraction molaire de saturation au joint de grains. Cette limite est conditionnée par la limite de solubilité dans le volume x_c^0 . La grandeur x_c est la fraction molaire du volume et ΔG est l'enthalpie libre de ségrégation au joint de grains.

Maclean attribue la ségrégation aux joints de grains aussi à l'effet de l'énergie élastique. Les déformations dans le réseau du aux différentes tailles des atomes des composants contribuent en effet à la ségrégation aux joints de grains. L'énergie de ségrégation ΔG est égale dans ce cas à l'énergie de relaxation exprimée par Wynblatt et Ku par la relation [22]:

$$\Delta G = E_{elas} = E_d = \frac{24\pi NKG r_0 r_1 (r_1 - r_0)^2}{3Kr_1 + 4Gr_0} \quad (\text{II.19})$$

où N est le nombre d'Avogadro, K est le module de compressibilité du volume du soluté (bulk modulus), G est le module de cisaillement du solvant (shear modulus), r_0 et r_1 sont respectivement les rayons atomiques du solvant et du soluté.

Hondros et Seah [23] traitèrent la ségrégation dans les joints de grains à partir de concepts théoriques de l'adsorption multicouches, connus sous le nom de la théorie de BET, contrairement à l'approche de Maclean, où la ségrégation intergranulaire est traitée selon le concept d'adsorption monocouche. Hondros et Seah établirent une expression de la concentration de l'élément de ségrégation aux joints de grains sous la forme :

$$\frac{x_b}{x_b^0 - x_b} = \frac{x_c}{1 - x_c^0} \exp \left[\frac{-\Delta G'}{RT} \right] \quad (\text{II.20})$$

Où x_c^0 est la solubilité à l'état solide,

$$\text{et avec : } \Delta G' = \Delta G_{sol} - \Delta G_{gb} \quad (\text{II.21})$$

ΔG_{gb} est l'enthalpie libre pour un joint de grains,

ΔG_{sol} est l'enthalpie libre pour la solution,

$\Delta G'$ est l'enthalpie libre de ségrégation à un joint de grains.

II.3.1. Modèle de Miedema

Miedema [24] proposa un modèle théorique rassemblant trois forces motrice de la ségrégation de surface : l'effet de surface, l'effet de miscibilité et l'effet de déformation du réseau. En se basant sur le modèle de la solution régulière, il établit l'expression suivante pour le calcul de la concentration de surface pour une solution solide binaire A-B [24] :

$$\frac{C_1^A}{C_b^A} = \exp \left[F \Delta H_{sol}^A - \frac{g(\gamma_A^{s,o} - \gamma_B^{s,o}) V_A^{2/3}}{3RT} + 0.42 K V_m \frac{\delta^2}{RT} \right] \quad (\text{II.22})$$

où C_1^A et C_b^A sont les concentrations de A dans la première monocouche et dans le volume respectivement, F est le facteur de relaxation égal à 0.71, g est une constante égale à $4.0 \cdot 10^8$, $\gamma_i^{s,o}$ est la tension de surface de $i = A, B$ pur à l'état solide, K est le module de compressibilité du soluté, V_m est le volume molaire moyen et $\delta = \frac{V_A^{1/3} - V_B^{1/3}}{V_m^{2/3}}$ (II.23)

En comparaison avec les résultats expérimentaux sur 22 systèmes métalliques (tableau II.1), sur le fait que la ségrégation aura lieu ou non, les calculs théoriques de Miedema sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux excepté pour le système Ni-Pt, où il suppose que la valeur du terme de l'énergie de déformation est surestimée.

Miedema conclue que l'énergie de surface pour ces systèmes est généralement le facteur prédominant pour la ségrégation de surface [24].

A (B: solvant)	I Chaleur de solution	II tension de surface	III Effet de taille	$\ln\left(\frac{C_I^A}{C_b^A}\right)$	Expérience
Ag (Au)	-0,5	+2.1	0.0	+1.6	Oui
Ag (Au)	-0,6	-2.1	0.0	-2.7	Non
Au (Cu)	-0,8	+2.2	+1.0	+2.4	Oui
Cu(Au)	-0,6	-1.8	+1.0	-1.4	Non
Ag(Cu)	+0,1	+4.3	+0.8	+5.2	Oui
Ag(Pd)	-0,7	+6.3	+0.2	+5.8	Oui
Au(Pt)	+0,5	+7.5	+0.2	+8.2	Oui
Au(Pd)	0.0	+4.1	+0.2	+4.3	Oui
Cu(Ni)	+0,7	+3.6	0.0	+4.3	Oui
Ni(Cu)	+0,7	-3.4	0.0	-2.7	Non
Cr(Fe)	-0,2	+1.0	0.0	+0.8	Oui
Zr(Fe)	-3,4	+5.8	+3.2	+5.6	Oui
Cu(Fe)	+1,6	+4.3	0.0	+5.9	Oui
Ni(Fe)	-0,2	+0,6	0.0	+0,4	Oui
Mn(Fe)	0,0	+5,5	0,0	+5,5	Oui
Cr(Pt)	-2,4	+0,9	+0,8	-0,7	Non
Fe(Pt)	-1,3	-0,1	+0,8	-0,6	Non
Cu(Pt)	-0,7	+4,1	+0,7	+4,1	Oui
Ni(Pt)	-0,5	+0,4	+1,2	+1,1	Non
Ag(Rh)	-1,1	+11,2	+0,4	+12,7	Oui
Pt(Os)	-0,1	+6,8	+0,1	+6,8	Oui
Au(Ni)	+1,0	+6,8	+1,7	+9,5	Oui

Tableau II.1. Comparaison entre les différentes énergies dans la ségrégation (littérature) [24].

Selon le tableau ci-dessus on voit que la force de taille (énergie de déformation) est toujours positive ou bien nulle par contre les deux autres énergies des fois sont positives et des fois sont négatives. Donc le résultat de la sommation de ces énergies détermine s'il y a une ségrégation ou non.

Dans le tableau précédent un seul cas du système Ni(Pt) ou le Pt ne ségrège pas malgré la somme des énergies est positive, on peut le considérer comme un cas exceptionnel.

En conclusion, on ne peut dire qu'il est difficile de prédire la ségrégation de surface d'un élément en se basant seulement sur une des trois énergies de ségrégation. Toutefois, pour les métaux de transitions la contribution de l'énergie de surface à la ségrégation semble dominante.

II.4. Modèle de Boutassouna (modèle utilisée)

Dans ce travail le modèle utilisé est le modèle de Boutassouna [21], il est basé sur l'approche de Gibbs. Le modèle en question ne stipule guère que la surface est constituée d'une seule monocouche. Il introduit tout simplement une nouvelle notion de surface de séparation dans la zone de la couche surfacique, surface sur laquelle est réparti l'excès de la grandeur physique ou physico-chimique considérée. Si la concentration molaire de l'un des composants des phases en contact est la grandeur physique à considérer, sa valeur d'excès à cette surface plane dépendra essentiellement du choix de la position de la surface de séparation.

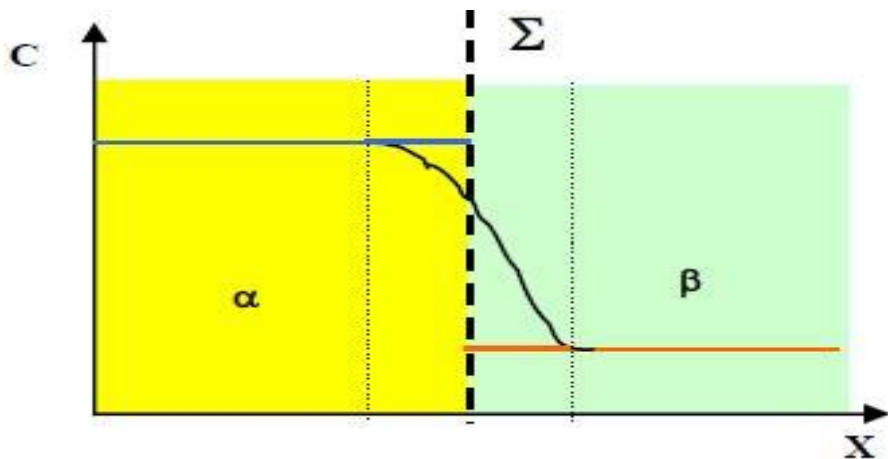


Fig.II. 1. Schéma illustrant l'interface dans l'approche : (a) modèle de multicouches ; (b) modèle de Gibbs. La grandeur C est la concentration molaire ; X est l'épaisseur.

Le modèle de Boutassouna donne des résultats très satisfaisants. Le choix de cette approche est dicté à la fois par sa simplicité et par son efficacité à l'instar du modèle en couche qui se base essentiellement sur des calculs statistiques pouvant être des fois compliqués.

Soit une solution solide α binaire (i, j), homogène et isotrope. Les potentiels chimiques des composants dans le volume (phase α) et à la surface (phase δ) sont respectivement :

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_{0i}^{(\alpha)} + RT \ln a_i^{(\alpha)} \quad (\text{II.24})$$

$$\mu_i^{(\delta)} = \mu_{0i}^{(\delta)} + RT \ln a_i^{(\delta)} - \sigma \omega_{0i} \quad (\text{II.25})$$

où σ : est la tension de surface du composant et ω_{0i} est l'aire molaire

Les activités thermodynamiques sont exprimées par :

$$a_i^{(v)} = f_i^{(v)} x_i^{(v)} \quad (\text{II.26})$$

Où les coefficients d'activités thermodynamiques sont :

- Pour une solution idéale : $f_i^{(v)} = 1$

- Pour une solution régulière : $f_i^{(v)} = \exp \left[\frac{\Omega^{(v)}(1-x_i^{(v)})^2}{RT} \right]$

où δ est la surface; μ est Le potentiel chimique; $v = \alpha, \delta$ (phase, surface).

A l'équilibre thermodynamique, nous avons :

$$T^{(\alpha)} = T^{(\delta)} = T$$

$$P^{(\alpha)} = P^{(\delta)} = P$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\delta)}$$

$$\mu_j^{(\alpha)} = \mu_j^{(\delta)}$$

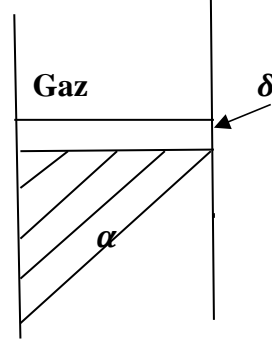


Fig.II.2. Le contact entre la phase α et l'extérieure (gaz)

A T et P constantes, l'équilibre thermodynamique s'exprime par l'équilibre chimique, c'est-à-dire l'égalité des potentielles chimiques, soit l'égalité des équations (II.24) et (II.25) :

$$\mu_{0i}^{(\alpha)} + RT \ln a_i^{(\alpha)} = \mu_{0i}^{(\delta)} + RT \ln a_i^{(\delta)} - \sigma \omega_{0i} \quad (\text{II.27})$$

ou encore : $\mu_{0i}^{(\alpha)} - \mu_{0i}^{(\delta)} = RT \ln a_i^{(\delta)} - RT \ln a_i^{(\alpha)} - \sigma \omega_{0i} \quad (\text{II.28})$

Le potentiel chimique de surface pour le système monocomposant en i (élément pur) est :

$$\mu_{0i}^{(\delta)} = \mu_{0i}^{(\alpha)} + \sigma_{0i} \omega_{0i} \quad (\text{II.29})$$

où σ_{0i} est la tension de surface pour l'élément pur à son état solide.

En remplaçant l'équation (II.29) dans (II.28), on obtient :

$$-\sigma_{0i} \omega_{0i} = RT \ln \frac{a_i^{(\delta)}}{a_i^{(\alpha)}} - \sigma \omega_{0i} \quad (\text{II.30})$$

soit : $RT \ln \frac{a_i^{(\delta)}}{a_i^{(\alpha)}} = \sigma \omega_{0i} - \sigma_{0i} \omega_{0i} \quad (\text{II.31})$

et : $RT \ln \frac{a_j^{(\delta)}}{a_j^{(\alpha)}} = \sigma \omega_{0j} - \sigma_{0j} \omega_{0j} \quad (\text{II.32})$

En multipliant (II.32) de part et d'autre par $\gamma = \frac{\omega_{0i}}{\omega_{0j}}$, on obtient :

$$RT \ln \left(\frac{a_j^{(\delta)}}{a_j^{(\alpha)}} \right)^\gamma = \sigma \omega_{0i} - \sigma_{0j} \omega_{0i} \quad (\text{II.33})$$

Par la soustraction (II.31) et (II.33), on obtient :

$$RT \ln \frac{a_i^{(\delta)}}{a_i^{(\alpha)}} - RT \ln \left(\frac{a_j^{(\delta)}}{a_j^{(\alpha)}} \right)^{\gamma} = (\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) \omega_{0i} \quad (\text{II.34})$$

qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^{\gamma}} = K \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^{\gamma}} \quad (\text{II.35})$$

où :

$$K = \exp \left[\frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) \omega_{0i}}{RT} \right] \quad (\text{II.36})$$

En considérant l'énergie de déformation, on obtient :

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^{\gamma}} = K^* \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^{\gamma}} \quad (\text{II.37})$$

avec l'expression de K^* :

$$K^* = \exp \left[\frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) \omega_{0i} + Ed}{RT} \right] \quad (\text{II.38})$$

On a les expressions des activités thermodynamiques :

$$a_i^{(\alpha)} = f_i^{(\alpha)} x_i^{(\alpha)} ; \quad f_i^{(\alpha)} = \exp \left[\frac{\Omega^{(\alpha)} (1 - x_i^{(\alpha)})^2}{RT} \right] \quad (\text{II.39})$$

$$a_i^{(\delta)} = f_i^{(\delta)} x_i^{(\delta)} ; \quad f_i^{(\delta)} = \exp \left[\frac{\Omega^{(\delta)} (1 - x_i^{(\delta)})^2}{RT} \right] \quad (\text{II.40})$$

$$\frac{a_i^{(\delta)}}{(a_j^{(\delta)})^{\gamma}} = K^* \frac{a_i^{(\alpha)}}{(a_j^{(\alpha)})^{\gamma}} \quad (\text{II.41})$$

Par le remplacement des équations d'activité thermodynamique dans l'équation (II.38) on obtient :

$$\frac{f_i^{(\delta)} x_i^{(\delta)}}{(f_j^{(\delta)} x_j^{(\delta)})^{\gamma}} = K^* \frac{f_i^{(\alpha)} x_i^{(\alpha)}}{(f_j^{(\alpha)} x_j^{(\alpha)})^{\gamma}} \quad (\text{II.42})$$

Sachant que $x_i^{(\alpha)} + x_j^{(\alpha)} = 1$ et $x_i^{(\delta)} + x_j^{(\delta)} = 1$, l'équation (II.42) devient :

Qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{x_i^{(\delta)}}{(1-x_i^{(\delta)})^{\gamma}} = K^* \frac{x_i^{(\alpha)} f_i^{(\alpha)} \left(\frac{f_j^{(\delta)}}{f_j^{(\alpha)}}\right)^{\gamma}}{(1-x_i^{(\alpha)})^{\gamma} f_i^{(\delta)} \left(\frac{f_j^{(\alpha)}}{f_j^{(\delta)}}\right)^{\gamma}} \quad (\text{II.43})$$

$$\frac{x_i^{(\delta)}}{(1-x_i^{(\delta)})^{\gamma}} = K \frac{x_i^{(\alpha)}}{(1-x_i^{(\alpha)})^{\gamma}} \quad (\text{II.44})$$

tel que :

$$K = K^* \frac{f_i^{(\alpha)} \left(\frac{f_j^{(\delta)}}{f_j^{(\alpha)}}\right)^{\gamma}}{f_i^{(\delta)} \left(\frac{f_j^{(\alpha)}}{f_j^{(\delta)}}\right)^{\gamma}} \quad (\text{II.45})$$

L'équation (II.44) est celle qu'on utilisera dans les calculs.

II.5. Les énergies provoquant la ségrégation

II.5.1. L'énergie de surface

En coupant les liaisons entre plans atomiques d'un corps solide, on crée une surface libre. Un certain réarrangement des atomes apparaît que ce soit sur la monocouche extérieure libre ou sur les monocouches atomiques sous-jacents jusqu'à une certaine épaisseur ou ces changements ne sont plus notés, autrement dit, on atteint le volume de la phase. En comparant les bilans énergétiques entre volume et surface, ce réarrangement se traduit en termes d'énergie par un travail mécanique supplémentaire qui, par unité d'aire, est appelé « énergie de surface ».

Dans un alliage, chaque composant contribue à sa manière au travail mécanique nécessaire pour la création d'une surface libre du corps solide. A cet effet, l'énergie libre de surface de chaque composant contribuera donc dans le réarrangement des atomes des différentes espèces à la surface de l'alliage et par conséquent à la ségrégation de surface.

II.5.2. L'énergie de miscibilité (mélange)

L'enthalpie d'interaction entre solvant-soluté est différente à celle du solvant-solvant et celle du soluté-soluté. De ce fait, une forme d'ordre local va s'instaurer pour minimiser l'énergie libre du système lors du mélange. Pour évaluer l'énergie de ségrégation, il est donc nécessaire de prendre en compte l'effet de l'enthalpie de mélange. Souvent, l'effet de mélange est traité selon l'approximation de la solution régulière.

II.5.3. L'énergie de déformation

Lors de la formation d'un alliage entre deux éléments ayant des atomes de différentes tailles, des contraintes élastiques se produisent dans la matrice. Une énergie est alors nécessaire pour changer la taille du site dans le réseau du soluté et ce pour mieux s'adapter au site d'un atome du volume du solvant. Il a été alors proposé que l'énergie élastique dépensée pour placer un atome

du soluté dans le réseau du solvant soit totalement récupérée, si l'atome du soluté se déplace à la surface.

Si les atomes des composants ont des dimensions proches, l'effet de l'énergie de déformation sur la ségrégation de surface sera négligeable devant les deux autres effets suscités. En effet, le tableau II.1 traitant des métaux dont les dimensions atomiques sont similaires, montre un effet faible de la relaxation.

II.6. Choix des matériaux

Pour obtenir la ségrégation du platine à la surface d'un alliage métallique binaire M(Pt), où M est un métal jouant le rôle du solvant, il faut que la tension de surface des matériaux choisis soit supérieure à celle du platine ($\sigma_{Pt}^l = 1,8 \text{ J/m}^2$). Autrement dit, le platine doit être un élément tensio-actif. Pour cela, on a choisi les métaux de transitions suivant: le tungstène ($\sigma_W^l = 2,5 \text{ J/m}^2$), le molybdène ($\sigma_{Mo}^l = 2,25 \text{ J/m}^2$), et le niobium ($\sigma_{Nb}^l = 1,9 \text{ J/m}^2$), afin que seule l'énergie de tension de surface soit la dominante. Les données utilisées sont les tensions de surfaces de ces éléments à l'état liquide [25].

Souvent à la température de fusion du métal, la tension de surface solide est de l'ordre de 1,1 à 1,2 fois la tension liquide. Ainsi, un jugement sur les valeurs des tensions de surface à l'état liquide peut nous orienter sur le choix du métal solvant.

II.7. Calcul des propriétés des éléments purs W, Nb et Mo

Dans ce travail nous avons besoin de savoir quelques propriétés des éléments purs utilisés dans leur état solide.

- La tension de surface du métal solide est liée à sa tension de surface à l'état liquide par la relation suivante :

$$\sigma^s = \frac{\Delta H^{sub}}{\Delta H^{eva}} \frac{V_m^l}{V_m^s} \sigma^l \quad (\text{II.39})$$

où :

ΔH^{sub} : L'enthalpie de sublimation

V_m^l : Volume molaire à l'état liquide

ΔH^{eva} : L'enthalpie d'évaporation

V_m^s : Volume molaire à l'état solide

σ^s : Tension de surface à l'état solide

σ^l : Tension de surface à l'état liquide

Le volume molaire liquide du métal est calculé à partir de la densité du métal à son état liquide ($V_m^l = \rho^l M$, où M est la masse molaire). Le tableau II.2 résume ces données [26].

Matériau	Densité liquid (kg/m ³)	Masse molaire (kg/mole)
Pt	18745	0,19508
W	17700	0,18384
Mo	9330	0,09596
Nb	7830	0,09291

Tableau II.2. Densités des métaux liquides et masses molaires.

Le tableau II.3 suivant résume les tensions de surfaces données et calculées :

Les matériaux	ΔH^{sub} (kJ/mol)	ΔH^{eva} (kJ/mol)	V_m^s (cm ³ /mole)	σ^l (J/m ²)	σ^s (J/m ²)
W	834300	799100	9,47	2,50	2,86
Mo	621700	594100	9,38	2,25	2,58
Nb	723800	696600	10,83	1,90	2,16
Pt	530200	510500	9,09	1,80	2,14

Tableau II.3. Les tensions de surfaces à l'état solide et liquide

- L'expression de l'aire molaire est :

$$\omega = f N_{av}^{1/3} (V^{(\sigma)})^{2/3} \quad (\text{II.40})$$

où :

ω : L'aire molaire à l'interface

f : Coefficient dépendant de la compacité de l'interface du système

N_{av} : nombre d'Avogadro

$V^{(\sigma)}$: Volume molaire à l'état solide

Pour un système compact (cfc, hexagonal) $f=1,09$ et pour un système non compact $f=1,12$ [19].

- Les modules d'élasticité des métaux purs, en l'occurrence le module de compressibilité et le module de cisaillement sont importants pour le calcul de l'énergie élastique de déformation (équation II.19).

Le tableau suivant résume les paramètres physiques entrant dans la formulation de l'énergie de déformation :

Matériau	Module de cisaillement du solvant (GPa)	Rayon atomique (Å)
Pt	-	1,39
W	161	1,41
Mo	20	1,4
Nb	38	1,47

Tableau II.4. Les paramètres physiques nécessaires pour le calcul de l'énergie de déformation

Pour le soluté Pt, le module de compressibilité est égal à 278,3GPa.

II.8. Calcul de l'énergie de miscibilité de surface

L'expression de la miscibilité dans la surface [19]:

$$\Omega^{(s)} = \frac{Z_{\parallel} + Z_{\perp}}{Z_{\parallel} + 2Z_{\perp}} \Omega \quad (\text{II.41})$$

où :

$\Omega^{(s)}$: l'énergie de miscibilité dans la surface (mélange)

Z_{\parallel} : nombre d'atomes proches voisins dans le même plan

Z_{\perp} : nombre d'atomes proches voisins dans le plan voisin

Ω : l'énergie de miscibilité dans le volume (mélange)

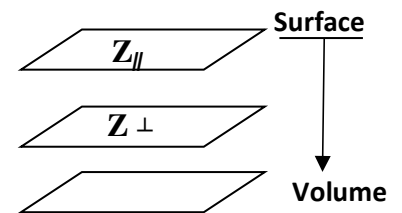


Fig.II. 3. Schémas décrivant les plans parallèles et perpendiculaires

Le tableau suivant résume les paramètres physiques entrant dans la formulation de l'énergie de miscibilité.

Plan	Système	Structure cristalline	Z_{\perp}	Z_{\parallel}	Ω en volume donnée (kcal/mol) [27]	$\Omega^{(S)}$ (kcal /mol)
100	W(Pt)	CC	4	4	-13,934	-9,289
100	Mo(Pt)	CC	4	4	-25,154	-16,770
100	Nb(Pt)	CC	4	4	-162,975	-108,650

Tableau II.5. Comparaison entre les énergies de miscibilité des matériaux selon leurs structures.

Le plan (100) est le plus dense pour la structure cubique centrée, ce qui, à notre avis, favorise une meilleure catalyse si l'on juge par le ratio nombre d'atomes de Pt par unité de surface. Pour cette raison, notre choix s'est porté sur le plan (100).

II.9. Résultats et discussions

Le choix de la concentration (fraction molaire) du platine dans le volume est dicté par le diagramme de phase, car on ne peut pas dépasser la limite de solubilité de la solution solide primaire considérée.

II.9.1. Etude du système Mo-Pt

Le diagramme de phases de Mo-Pt (figure II.4) montre l'existence d'une solution solide primaire, notée β , riche en Mo. Cette solution admet une limite de solubilité à haute température inférieure à 5%. Nous ne disposons pas des valeurs de cette limite pour des températures basses de l'ordre de l'ambiante. A cet effet, nous avons pris comme valeur de fraction molaire de Pt égale à 0,1%.

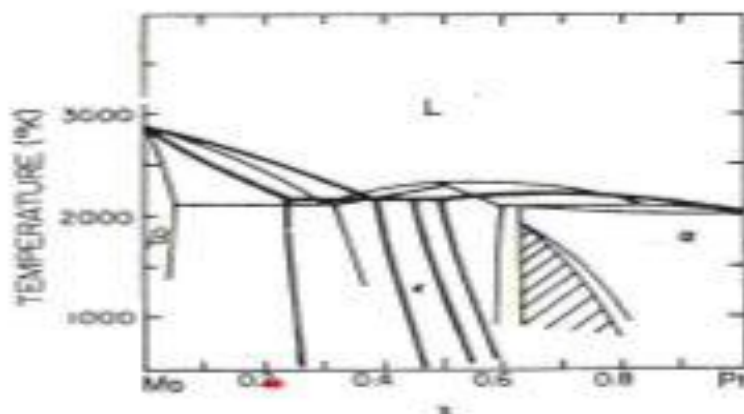


Fig.II.4. Diagramme de phase Mo-Pt

Sur tout le diagramme de phases, en lignes fines ce sont les diagrammes calculés et les lignes épaisses les diagrammes établis expérimentalement.

Le calcul des fractions molaires de Mo et Pt à la surface de la solution solide Mo-1%Pt selon l'approche thermodynamique de Boutassouna est présenté dans la figure II.5.

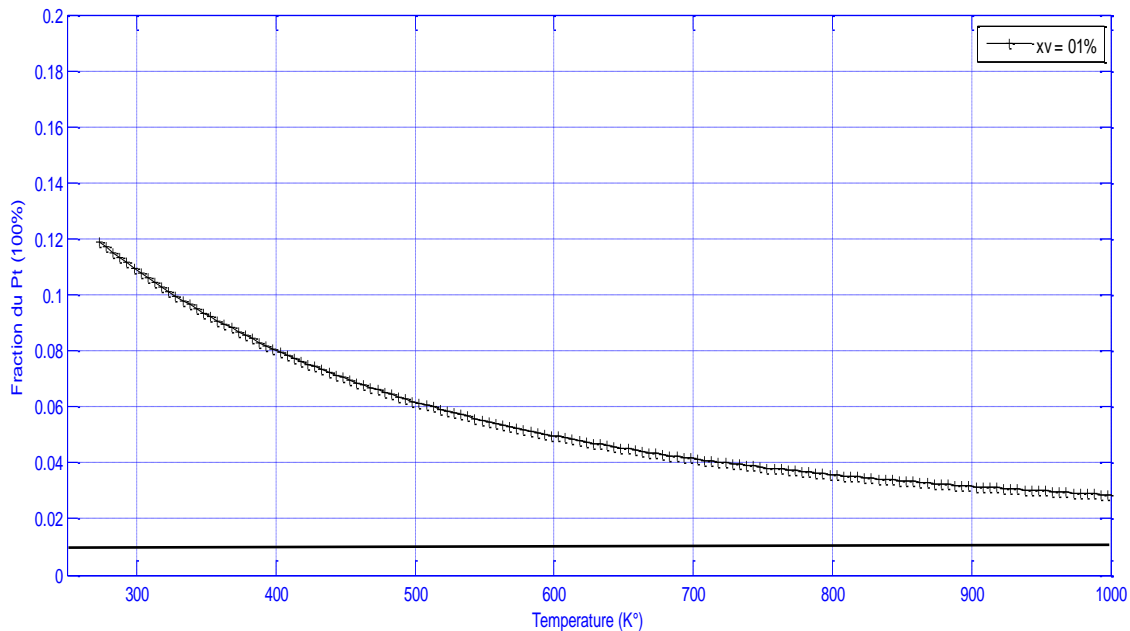


Fig.II.5. Variation de la fraction molaire de surface de Pt en fonction de la température pour l'alliage Mo(Pt). La ligne épaisse représente la fraction molaire de Pt en volume.

D'après la courbe obtenue, on remarque que l'enrichissement de surface en Pt est faible (maximum 12% à la température ambiante). De plus, chaque fois que la température augmente, la fraction molaire de surface en Pt diminue. En analysant les trois effets de ségrégations dans ce système, on remarque que l'effet de l'énergie de mélange $E_m = -4,7621$ kcal/mol ne favorise pas la ségrégation de Pt à la surface du système étudié. Toutefois, cet effet est contré par l'effet de l'énergie de surface $E_s = 7,2596$ kcal/mol qui plus dominant et qui est en faveur de cette ségrégation.

La déformation du réseau $E_d = 0,0156$ kcal/mol ne contribue que faiblement dans le phénomène de ségrégation de surface du fait que les rayons atomiques de Mo et Pt sont proches (voir le tableau II.4).

A notre avis, le système Mo(Pt) ne constitue pas un candidat potentiel pour le phénomène de catalyse.

II.9.2. Etude du système W-Pt

Pour le système W-Pt, le digramme de phase présente une large solution primaire riche en tungstène (figure II.6). La limite de solubilité atteint 20% de Pt à 500°K. La fraction molaire du platine en volume est choisie égale à 10%. Un autre choix de 1% est fait, pour permettre la comparaison entre les différents systèmes étudiés.

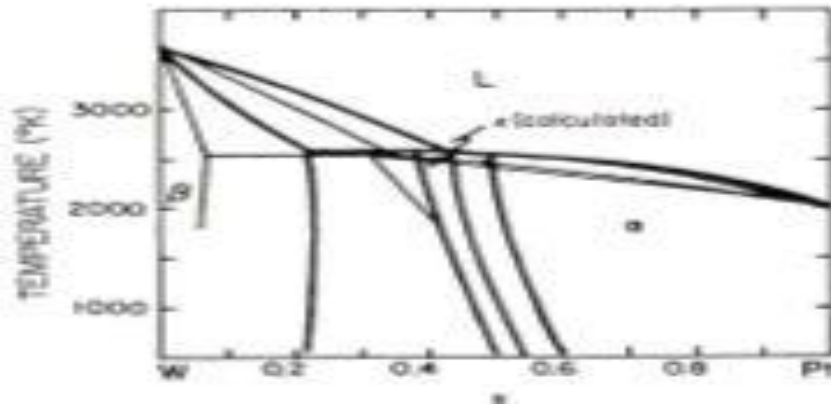


Fig.II.6. Diagramme de phase W(Pt)

Les résultats des calculs de la fraction molaire de surface du Pt en fonction de la variation de la température sont montrés dans la figure II.7.

D'après la figure II.7, la ségrégation de surface de Pt est beaucoup plus prononcée dans la solution solide W-10% Pt que dans W-1%Pt. A température ambiante, le platine se trouve à une concentration de surface égale à 90%, donc un enrichissement quasi total de la surface de W en platine.

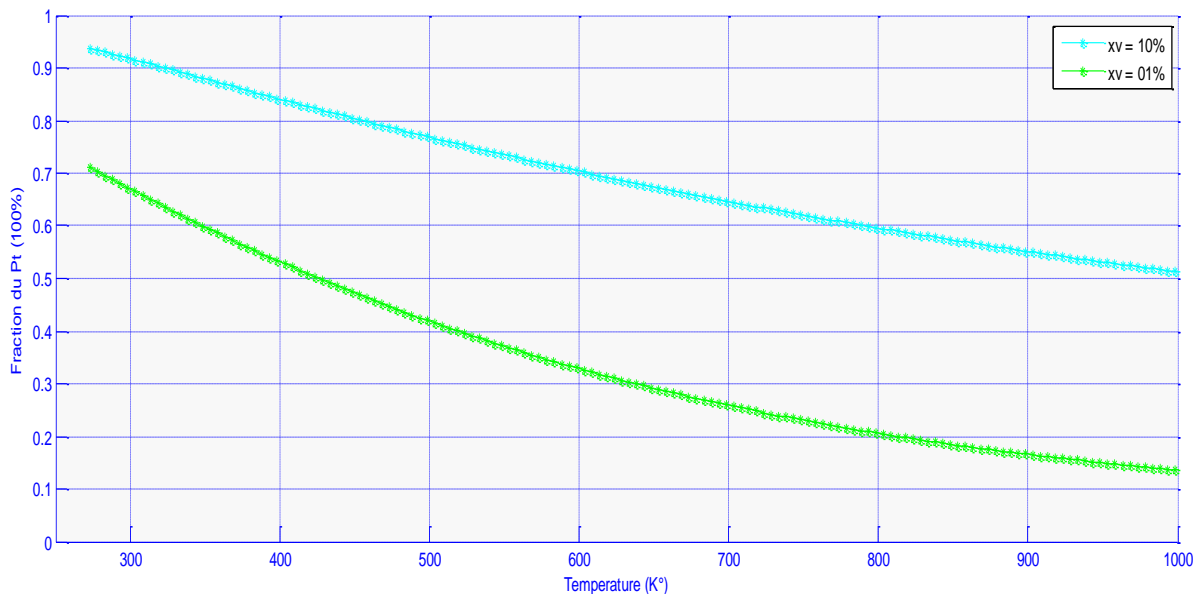


Fig.II.7. Variation de la fraction molaire de surface du Pt en fonction de la température pour l'alliage W (Pt)

Les effets de l'énergie de surface $E_s=11,8817$ kcal/mol et de la déformation du réseau $E_d=0,2896$ kcal/mol sont positives, favorisant la ségrégation de Pt à la surface de la solution solide W(Pt). En revanche, l'effet de l'énergie de mélange $E_m=-6,8817$ kcal/mol tend à retenir le Pt en volume. La résultante de ces effets, dont l'énergie est de $E_{totale}=5,2894$ kcal/mol, est en faveur d'une forte ségrégation de surface de Pt dans W(Pt) contrairement à sa valeur de $E_{totale}=2,5131$ kcal/mol dans Mo(Pt).

II.9.3. Etude du système Nb-Pt

On remarque que, selon le diagramme de phase pour le système (Nb-Pt) (figure II.8), la limite de solubilité du niobium est très étroite. La valeur de la fraction molaire du platine choisie ne doit pas dépasser donc 1%.

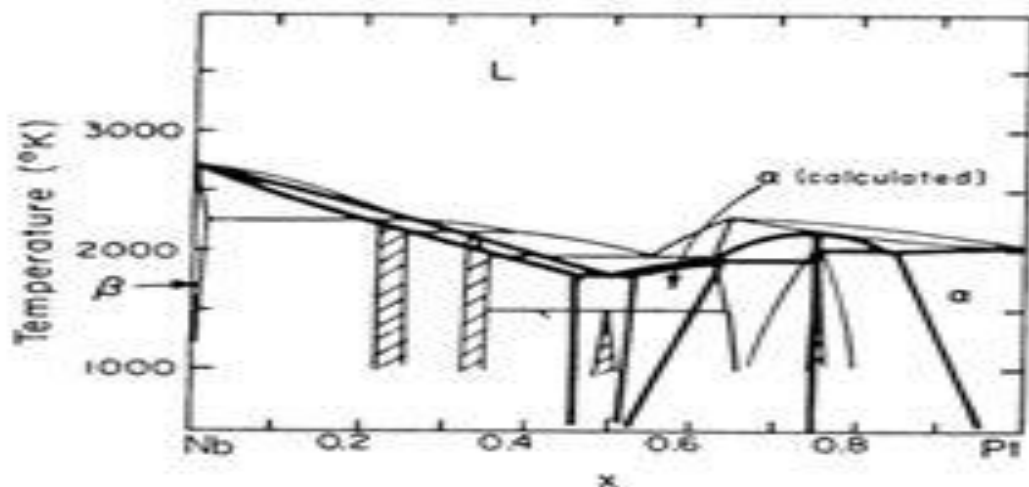


Fig.II.8. Diagramme de phase Nb(Pt)

Les résultats des calculs des fractions molaires de Pt à la surface de Nb (1%Pt) sont présentés dans la figure II.9.

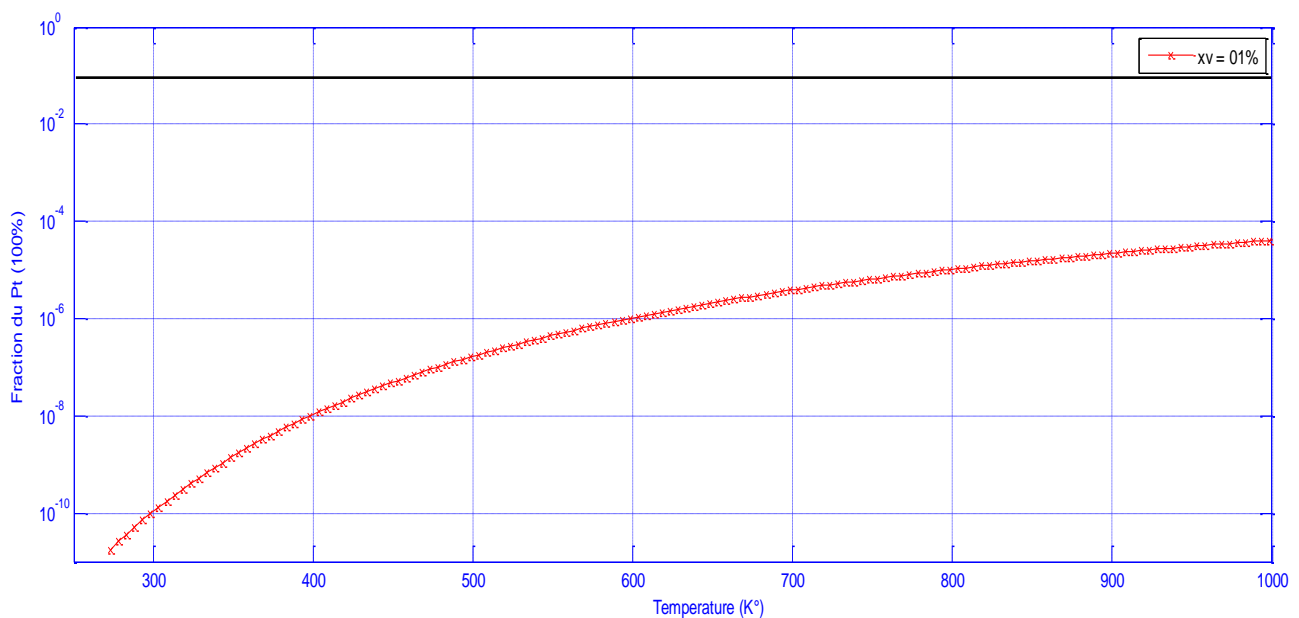


Fig.II.9. Variation de la fraction du Pt au niveau de la surface en fonction de la température pour l'alliage Nb (Pt). La ligne épaisse est la fraction molaire de Pt en volume.

Contrairement à ce que l'on attendait, en jugeons par les valeurs des tensions de surfaces de Nb et Pt, la ségrégation de Pt à la surface de Nb(Pt) n'a pas eu lieu (chapitre II.6). En effet, les effets des énergies de surface $E_s=0,3712$ cal/mol et de l'énergie de déformation $E_d =1,8005$ cal/mol s'avèrent négligeables devant l'effet de l'énergie de miscibilité $E_m= -20,9519$ cal/mol. Cette dernière a une valeur négative relativement élevée, ce qui montre qu'il y a une tendance de liaison chimique entre Pt et Nb. Ainsi, les atomes Nb retiennent fortement les atomes de Pt à se déplacer vers la surface. L'augmentation de la température a un effet de relâchement des liaisons fortes entre Nb et Pt, donnant ainsi une certaine liberté aux atomes de Pt de se placer à la surface. La figure II.9 montre l'augmentation de la fraction molaire de surface de Pt lorsque la température croît.

Par ailleurs, les atomes de Nb qui ne sont pas proches des atomes de Pt ont plus de liberté de se placer à la surface. On assiste alors à une ségrégation de surface de Nb. Cette ségrégation diminue lorsque la température augmente du fait de l'augmentation de la fraction molaire de surface de Pt (figure II.10).

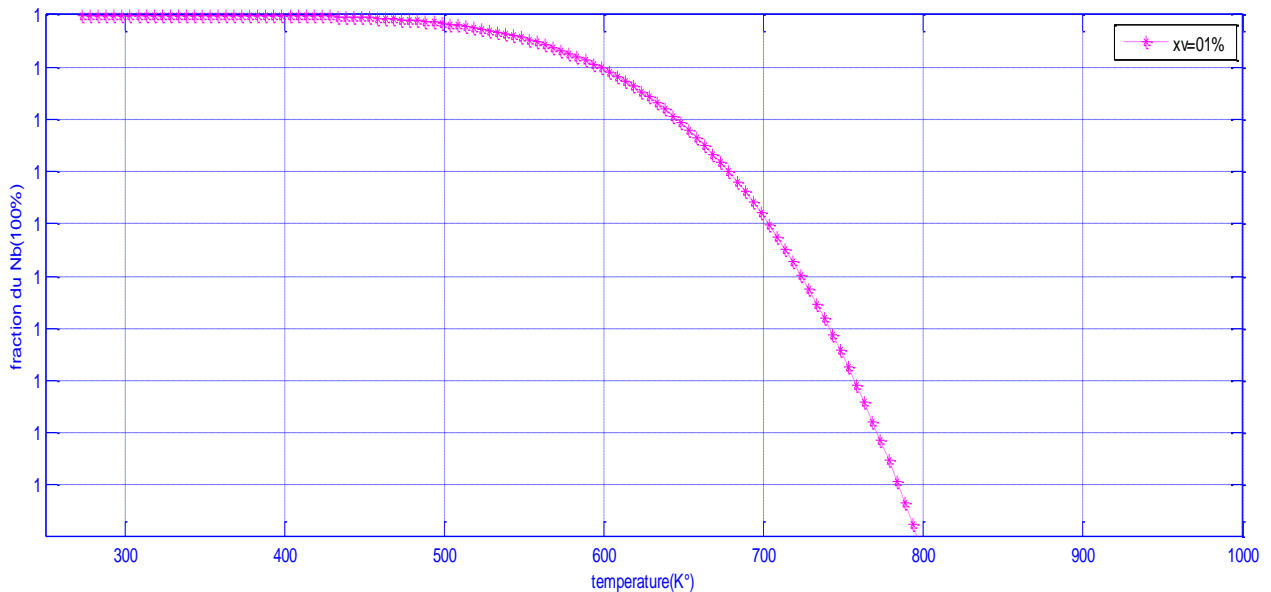


Fig.II.10. Variation de la fraction molaire de surface de Nb en fonction de la température pour l'alliage Nb (Pt)

II.10. Comparaison des résultats

Afin de juger de l'opportunité de choisir un alliage prometteur pour la catalyse, la comparaison de la ségrégation de Pt dans les trois solutions solides choisie s'impose.

Les courbes des variations des fractions molaires de surface de Pt dans les trois solutions solides Mo(1%Pt), W(1%Pt), Nb(1%Pt) en fonction de la variation de la température entre 250°K-1000°K sont présentés dans la figure II.11.

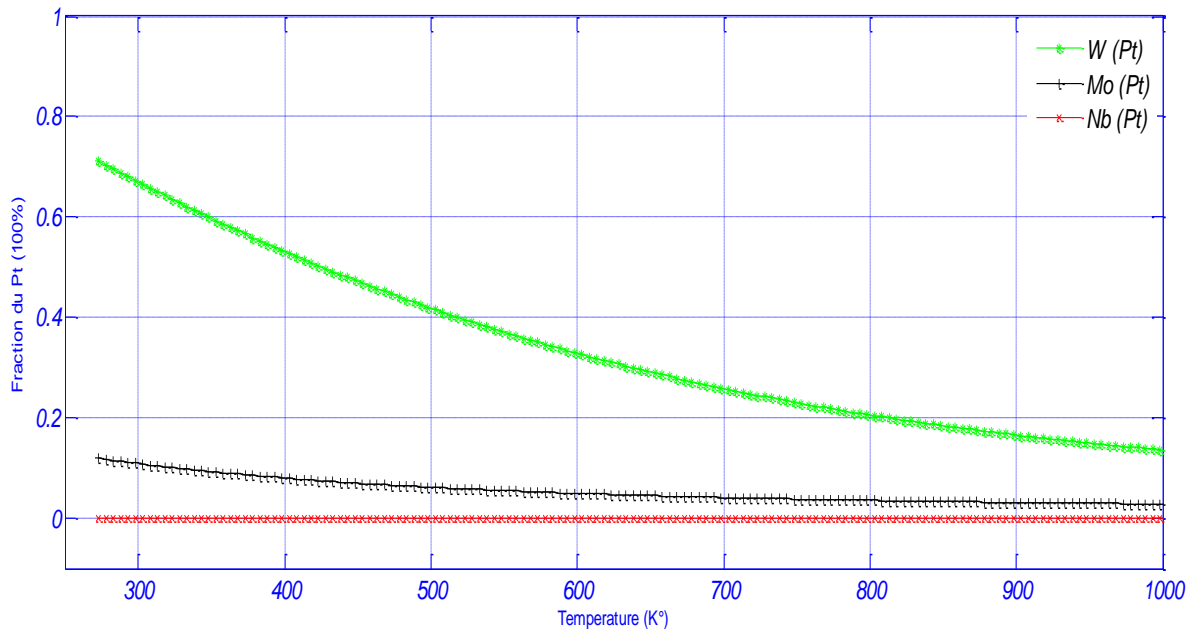


Fig.II.11. Variation de la fraction molaire de surface de Pt en fonction de la température pour les différentes solutions solides Mo (Pt), W(Pt) et Nb(Pt).

Pour les réactions catalytiques, le platine est utilisé à température ambiante, voire à 100°C au plus. Dans cette gamme de température (300°K – 373°K), la solution solide W(0,1%Pt) présente une surface où le platine est à 70% de la fraction molaire totale de surface, contre 10% dans Mo(0,1%Pt) et 0% pour Nb(0,1%Pt). Ces différentes fractions molaires de surface de Pt sont dues à la différence de la concurrence entre différentes énergies motrices de ségrégation, à savoir l'énergie de surface, l'énergie de déformation et l'énergie de miscibilité. Le tableau II.6 résume les valeurs de ces énergies pour les trois différentes solutions solides choisies, ainsi que la résultante de ces énergies qui indique l'ampleur de la ségrégation attendue. Si l'énergie résultante est positive, alors il y a ségrégation de surface de Pt si non, le Pt ne ségrège pas.

Système	E_s	E_m	E_d	E_{totale}
W(Pt)	11,8817	-6,8817	0,2896	+5,2894
Nb(Pt)	0,3712	-20,9519	1,8005	-18,7802
Mo(Pt)	7,2596	-4,7621	0,0156	+2,5131

Tableau II.6. Comparaison entre les valeurs des motrices de la ségrégation de surface.

Conclusion générale

A l'issue de ce travail, notre objectif initial de montrer que l'on peut élaborer un matériau catalytique par une quantité infime du catalyseur noble : le platine Pt, et ce grâce au phénomène de la ségrégation de surface de Pt à la surface dans une solution solide binaire (solvant /soluté).

Nous avons montré que le critère du choix sur la base de la tension de surface où le platine est choisi comme élément tension actif, n'était pas suffisant. Parmi les trois systèmes choisies Mo(Pt), W(Pt), Nb(Pt), ce dernier ne vérifie pas ce critère.

En effet, pour le système Nb(Pt), la surface de cette solution solide est totalement recouverte de Niobium à température ambiante, malgré le fait que le platine soit le plus tensio-actif.

Dans le système Nb(Pt), l'énergie de miscibilité est la force de ségrégation dominante.

Le Mo(Pt) présente une ségrégation de surface de Pt assez modérée qui diminue à fur et à mesure que la température augmente.

Le système W(Pt) présente une ségrégation de surface plus importante que le système Mo(Pt).

Une concentration assez élevée de Pt dans la limite de solubilité de W(Pt), conduit à une ségrégation de surface quasi-totale de Pt.

Finalement et en comparant les trois systèmes étudiés Mo(Pt), W(Pt), Nb(Pt), on peut dire que le tungstène est le meilleur candidat parmi les autres métaux choisis à pouvoir donner avec le platine un matériau catalytique potentiel.

Programme de calcul sous environnement Matlab

Tableau résumant les valeurs des grandeurs physiques des matériaux nécessaires pour les calculs.

Matériau	Densité liquide (Kg/m ³)	Masse molaire (kg/mol)	Enthalpie de fusion (J/mol)	Enthalpie de vaporization (J/mol)	Tension de surface liquide (J/m ²)	Volume molaire solide (m ³ /mol)	Shear modulus (Pa)	Rayon atomique (m)	Omega Volume A(Pt) (J/mol)
Pt	18745	0.195084	19700	510500	1.8	9.09e-6	-	1.39e-10	-
W	17700	0.18384	35200	799100	2.5	9.47e-6	1.61e11	1.41e-10	-13933,6 70378
Mo	9330	0.09596	27600	594100	2.25	9.38e-6	2e10	1.4e-10	-25154,2 94361
Nb	7830	0.09291	27200	696600	1.9	1.083e-5	3.8e10	1.47e-10	-162975, 376546

Les instructions utilisées dans la programmation « Matlab »

% Système A(B) : A(solvant) = Mo, W, Nb; B(soluté) = Pt

% Remarque : Le facteur f dans l'équation de l'aire molaire est déterminé selon le type de structure, f = 1.09 pour les structures compactes et 1.12 pour les structures non compactes

- clear
- clc
- xv = input('Entrez la valeur de la fraction en volume du Pt --> '); % xv : Fraction en volumique du Pt

% Propriétés du Pt

- DensitéliquidePt = ; % kg/m³
- Masse molairePT = ; % kg/mol
- Enthalpie de fusionPt = ; % J/mol
- Enthalpie de vaporisationPt = ; % J/mol
- Tension de surface liquidePT = ; % J/m²
- Volume molaire solidePt = ; % m³/mol
- Bulk modulusPt = ; % Pa
- Rayon atomiquePt = ; % m

% Propriétés du A:

- Densitéliquide du A = ;
- Masse molaire du A = ;
- Enthalpie de fusion du A = ;
- Enthalpie de vaporisation du A = ;
- Tension de surface liquide du A = ;
- Volume molaire solide du A = ;
- Shear modulus du A = ; % pa
- Rayon atomique du A = ;
- Oméga volume APt = ; % J/mol

NbrAvogadro = 6.02214085774e23;

R = 8.3144621; % R : Constante des gaz parfaits

- VolumelaireliquidePt = Masse molairePT / DensitéliquidePt;
- Volumelaireliquide A = Masse molaire du A / Densitéliquide du A;
- Tension de surface solidePt = ((Enthalpie de fusionPt + Enthalpie de vaporisationPt) * VolumelaireliquidePt * Tension de surface liquidePT) / (Enthalpie de vaporisationPt * Volumelaire solidePt);
- Tension de surface solideA = ((Enthalpie de fusion du A + Enthalpie de vaporisation du A) * Volumelaireliquide A * Tension de surface liquide du A) / (Enthalpie de vaporisation du A * Volumelaire solide du A);
- Aire molairePt = 1.09 * (NbrAvogadro^(1/3)) * (Volumelaire solidePt^(2/3));

- $AiremolaireA = 1.12 * (NmbrAvogadro^{(1/3)}) * (VolumemolairesolideduA^{(2/3)});$
- $Gamma = AiremolairePt / AiremolaireA;$
- $OmegasurfaceAPt = (2/3) * OmegavolumeAPt;$
- $Es = (TensiondesurfacesolideA - TensiondesurfacesolidePt) * AiremolairePt;$
- $Ed = 24 * pi * NmbrAvogadro * BulkmodulusPt * ShearmodulusduA * RayonatomiqueduA * RayonatomiquePt * ((RayonatomiquePt-RayonatomiqueduA)^2) / ((3 * BulkmodulusPt * RayonatomiquePt) + (4 * ShearmodulusduA * RayonatomiqueduA));$
- $E = Es + Ed;$
- $T=273.15:5:1273.15;$
- $S=zeros(1,length(T));$
- $syms xs; \% xs : Fraction superficielle du Pt$
- $for i=1:length(T)$
- $Km = OmegavolumeAPt*((1-xv)^2) - OmegasurfaceAPt*((1-xs)^2) + Gamma*(OmegasurfaceMoPt*(xs^2) - OmegavolumeMoPt*(xv^2));$
- $k = exp((E+Km)/(R*T(i)));$
- $s = vpsolve((xs/((1-xs)^Gamma)) - (k*xv/((1-xv)^Gamma)));$
- $s = double(s);$
- $S(i) = s;$
- $if i == 5 \% La on va essayer de calculer la valeur de l'energie de miscibilite a la temperature ambiante c.a.d Em quand T(i) = 25°C$
- $Em = (OmegavolumeAPt*((1-xv)^2) - OmegasurfaceAPt*((1-s)^2) + Gamma*(OmegasurfaceAPt*(s^2) - OmegavolumeAPt*(xv^2))) / (R*T(i));$
- end
- end
- $Es = Es/(R*T(5)); \%Es : Energie de surface$
- $Ed = Ed/(R*T(5)); \%Ed : Energie de deformation$
- $E = Es + Ed + Em; \% Em : Energie de miscibilite$

$plot(T,S);$

$grid;$

$title('Variation de la fraction du Pt au niveau de la surface en fonction de la temperature pour L'alliage A(Pt)');$
 $xlabel('Temperature (°K)');$ $ylabel('Fraction du Pt (100%)');$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Traitements & Matériaux. Dossier Matériaux & Surface. Revue de traitement thermique de l'ingénierie des surfaces et des matériaux métalliques. PYC EDITION SA 436.oct. –nov. 2015.
- [2] Bentria T, Ab-initio study of grain boundary segregation in nickel. Thèse de doctorat en physique des Matériaux. Université de Laghouat, 2015. pp.66-94
- [3] Z. Mechti. Mémoire de magister : “ La ségrégation superficielle dans des alliages de métaux CFC”, université Mentouri Canstantine 2012 .pp.8
- [4] http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C2_Contentu_02-01.html (consulté le : 30/05/2017)
- [5] Rabeh Chadli thèse de doctorat “ modélisation théorique de la dynamique vibrationnelle des couches ultra mince des surfaces alliages métalliques ordonnées...”université Mouloud Maamri Tizi Ouzou 2012.pp.13-14
- [6] Frédéric Christien. Ségrégation inter faciale dans les métaux. Matériaux. Université de Nantes,2013.
- [7] <http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM4uc1-2> (au cœur des matériaux cristallins). (consulté le : 30/05/2017)
- [8] https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A8gles_de_Hume-Rothery. (consulté le : 30/05/2017)
- [9] <http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM4uc1-2.html> (consulté le : 30/05/2017)
- [10] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Catalyse>. (Consulté le : 30/05/2017)
- [11] Benoît Join, « La catalyse » [archive], sur *La Recherche*, 1^{er} janvier 2007 (consulté le 30/05/2017).
- [12] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Platine>. (Consulté le : 30/05/2017)
- [13] Paul Pascal .nouveau traité de chimie minéral ,volume XIX Ed :Masson ET Cie Editeurs pp.673-677
- [14] c. Duval .manipulation de chimie Masson et Cie
- [15] Extrait de la thèse Équilibres oxydo-réducteurs dans les dichalcogénures de platine et de palladium. Influence de la pression sur la redistribution du nuage électronique de Céline Sortais-Soulard [archive].
- [16] page du gouvernement québécois sur les platinoïdes [archive]
- [17] *Metals handbook*, vol. 10 : *Materials characterization*, ASM International, 1986, 1310 p. (ISBN 0-87170-007-7), p. 344
- [18] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2009, 90^e éd., relié, p. 2804.

- [19] Li, Ni, Pt, Pd : des métaux "critiques" ? [archive] ; notes de synthèse, rédigées par des experts d'IFP Energies nouvelles (PDF)
- [20] Christine Ockrent, comte de Marenches, *Dans le secret des princes*, éd. Stock, 1986, p; 193.
- [21] Thèse de magister de Boutassouna Djamel "Approche thermodynamique généralisée de la ségrégation..."
- [22] D. McLean, "Grains Boundaries in Metals", Oxford University Press, London (1957).
- [23] E.D. Hondros et M. P. Seah, *Met. Trans.*, Vol. 84, (1977).
- [24] A. R. Miedema, *Z. Metallkde*, Bd. (1978) 69 H. Z.
- [25] C. H. P. Lupis, « Chemical Thermodynamics of Solids » *Els. Sci. Publ. Co. Inc.* (1983)
- [26] <http://periodictable.com/Elements/078/data.html>
- [27] L. Kaufman, H. Bernstein, *Computer Calculation of phases diagrams.* (Academic, N.Y., 1970).

ملخص

الهدف من هذا العمل هو اقتراح مادة محفزة للتفاعل باستعمال كمية قليلة جدا من البلاتين المعروف بقدرته التحفيزية.

من بين كل المقاربات التيرموديناميكية يبدو لنا أن مقارنة بوتسونة هي الانسب.

تسمح مقارنة بوتسونة بحساب التركيز المولي للبلاتين على السطح لثلاث أنظمة ثنائية مقترحة

W-Pt, Mo-Pt, Nb-Pt . اختيرت المعادن المذبية حسب معيار نشاط التوتير. تثبت الحسابات

أن التنغستن المذاب في البلاتين هو المرشح الأفضل لصنع مادة محفزة للتفاعل.

Résumé

L'objectif de ce travail est de proposer un matériau solide catalyseur performant qui contient une quantité très faible de platine connu par son pouvoir catalytique.

Parmi les approches thermodynamiques connues, celle de Boutassouna nous paraît pertinente. L'application du modèle de Boutassouna, nous a permis de calculer la fraction molaire du Pt à la surface de trois systèmes binaires proposés : W-Pt, Mo-Pt, Nb-Pt. Le choix des métaux solvants est fait sur la base du critère de tensioactivité. Les calculs montrent que le tungstène dilué en platine est le candidat le plus potentiel pour un matériau catalytique.

Abstract

The aim of this work is to propose a solid catalysis material which contain platinum high catalytic performers with a little quantity.

Among all known thermodynamic approaches, Boutassouna's one is more appropriate for our case. the application of Boutassouna's model allowed us to calculate the surface molar fraction of Pt in three proposed binary systems: W-Pt, Mo-Pt, Nb-Pt. The choice of solvent metals is based on the tension activity criteria. The calculations show that the diluted tungsten of platinum is the more potential candidate for a catalytic material.