

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



كلية العلوم
Faculté des Sciences

قسم علوم المادة

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par:

LACKHEM Latifa Souad

THEME

Etudes thermodynamique de la ségrégation des surfaces des nanoparticules. Application au système Cu-Ni

Soutenu le 30/09/2021 devant le Jury composé de :

Mr. HELIFA Bachir

MCA.

Président

Mr . BENGUIA ALI

MCB.

Examineur

Mr. LEFKAIER Iben Khaldoun

Pr.

Encadreur

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

Louanges à Allah de m'avoir donné la volonté et la santé de réaliser ce travail dans de bonnes conditions et de m'avoir entouré par des gens formidables.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique des matériaux de l'université de Laghouat.

Tous mes remerciements à mon encadreur, Monsieur le professeur LEFKAIER Iben Khaldoun, de m'avoir permis d'appréhender une nouvelle thématique inconnue pour moi. Ces qualités humaines m'ont été d'un grand apport pour achever mon travail dans une bonne ambiance.

Mes vifs remerciements vont au président du jury, Monsieur Dr. HELIFA Bachir, pour m'avoir honoré de présider le jury de ma soutenance. Son apport à l'amélioration de mon travail sera incontestablement une valeur ajoutée à ce mémoire.

Mes sincères remerciements au membre du jury, examinateur, Monsieur Dr. BENGHIA ali, d'avoir pris la peine d'examiner mon travail. C'est avec joie que je m'appliquerai à prendre en compte toutes ses remarques et suggestions.

Je remercie vivement mes deux enseignants Madame HAMDI Rekia et Monsieur Lagoun Brahim, pour leur soutien, pour leur aide et conseils, sans oublier tous mes enseignants qui m'ont appris tant de choses durant ma formation, je les remercie tous.

Que DEHINA Bachir, doctorant, trouve dans ces mots toute ma gratitude sincère de m'avoir tant aidé à accomplir ce travail.

Enfin, l'achèvement de mon parcours de graduation n'a pu être fait sans le soutien de mes proches et amis qui m'ont tant encouragé pendant des périodes difficiles. Je ne peux citer leur noms par peur d'omission. Grâce à Allah et à la chaleur dont ils m'ont entourée, j'ai pu voir l'aboutissement de mon mémoire.

Je dédie ce travail :

à mes parents

à mes sœurs

à mes trois frères

et à ma grande famille

ملخص

تعتبر الديناميكا الحرارية النانوية مجالاً جديداً نسبياً في تطور ملحوظ . يقع هذا المجال ضمن الإطار العام للبحث الأساسي في المواد النانوية. في هذا السياق ، نقترح نموذجاً بسيطاً للديناميكا الحرارية لدراسة الإنعزال السطحي في الجسيمات النانوية. الصيغة المعتمدة هي تلك التي استخدمها جيبس. من خلال هذا النموذج ، نُظهر أن حجم الجسيمات النانوية وأشكالها تؤثر على الإنعزال السطحي. نقوم بتطبيق هذا النموذج على السبيكة Cu-Ni على طول المحلول الصلب الكلي. تظهر الحسابات أن الإنعزال السطحي للنحاس في حالة الجسيمات النانوية يكون أكثر شدة منه في حالة السبيكة العيانية. أيضاً ، يكون التوتر السطحي لجسيمات النحاس النانوية أكبر من التوتر السطحي للسبيكة في الحالة العيانية.

Résumé

La nanothermodynamique est relativement une nouvelle discipline en plein essor. Elle s'inscrit dans le cadre générale de la recherche fondamentale sur les nanomatériaux. Dans cette optique, nous proposons un modèle thermodynamique simple qui traite de la ségrégation de surface dans les nanoparticules. La formulation adoptée est celle de Gibbs. A travers ce modèle, nous montrons que la taille des nanoparticules et leurs formes influent sur la ségrégation de surface. Une application est faite sur l'alliage binaire Cu-Ni à solution solide totale. Les calculs montrent que la ségrégation de surface du cuivre dans le cas des nanoparticules est plus prononcée que dans le cas de l'alliage massif. Egalement, tout le long de la fraction molaire de la solution solide, la tension de surface des nanoparticules Cu-Ni est plus grande que celle de l'alliage à l'état macroscopique.

Abstract

Nanothermodynamics is relatively a burgeoning new discipline. It falls within the general framework of fundamental research on nanomaterials. With this in mind, we propose a simple thermodynamic model that deals with surface segregation in nanoparticles. The formulation adopted is that of Gibbs. Through this model, we show that the size of nanoparticles and their shapes influence surface segregation. An application is made on Cu-Ni through the total solid solution. Calculations show that the surface segregation of copper in the case of nanoparticles is more pronounced than in the case of macroscopic alloy. Also, the surface tension of Cu-Ni nanoparticles is greater than that of the alloy in macroscopic state.

Liste des figures

CHAPITRE I	
Fig. I.1 : Le nano-monde [A].	2
Fig. I.2 : Nanomatériaux manufacturés, selon la norme ISO TS 80004 1&2 [B].	4
Fig. I.3 : Ensemble de nanoparticules de dioxyde de titane observées en microscopie électronique à balayage [C].	5
Fig. I.5 : Nanotubes de carbone multiparois observés en microscopie électronique à balayage [E].	6
Fig. I.6 : Schématisation d'agglomérat et d'agrégat.	7
Fig. I.7 : Image MEB de nanocomposite polymère/silicate stratifié [G].	7
Fig. I.8 : Images FESEM et image de fluorescence obtenue en Microscopie Confocale à balayage Laser (CLSM).	8
Fig. I.9 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux [6].	9
Fig. I.10 . Évolution de nombre d'atomes par surface en fonction de nombre d'atome constituant d'une particule [7]	
CHAPITRE II	
Fig. II-1 . Schématisation des nanosystème traités par les deux approches de Gibbs et de Hill. a)- Approche de Gibbs : effet de taille et de forme ; b)- Approche de Hill : types de petits systèmes.	15
Fig. II.2 . Schéma des contacts des nanoparticules	22
CHAPITRE III	
Fig. III-1 : Schéma illustrant l'interface dans l'approche [1]:	26
Fig. III.2 . Schématisation des plans de volume et de surface monocouche de Gibbs.	30
Fig. III.3 . Diagramme de phase expérimentale de Cu-Ni [1].	36
Fig. III.4 . Diagramme de nanophase théorique de Cu-Ni [5].	36
Fig. III.5 . Ségrégation de surface de l'alliage massif Cu-Ni.	38
Fig. III.6 . Variation de la tension de surface de l'alliage massif Cu-Ni en fonction de la teneur en Cu.	38
Fig. III.6 . Variation de la tension de surface de l'alliage massif Cu-Ni en fonction de la teneur en Cu.	39
Fig. III.7 . Variation de la fraction molaire de Cu de surface en fonction de celle du volume dans la nanoparticule Cu-Ni.	40
Fig. III.7 . Variation de la tension de surface du nano-alliage Cu-Ni en fonction de la teneur en Cu et de la taille des nanoparticules.	41

Liste des tableaux

CHAPITRE II	
Tableau II.1. Effet de taille sur la température du point triple (en °K) [5].	23
Tableau II.2. Tensions de surface solide-vapeur et tensions d'interface solide-liquide pour les mêmes métaux (en mJ/m ²) [5].	23
CHAPITRE III	
Tableau III.1. Valeurs moyennes γ pour les structures cubiques [1].	31
Tableau III.2. Paramétrage de forme pour plusieurs particules polyédriques [5].	35
Tableau III.4. Grandeurs thermodynamiques des composants Ni et Cu à leur état pur [1].	37
Tableau III.5. Grandeurs thermodynamiques de l'alliage Cu-Ni.	38
Tableau III.6. Valeurs du facteur de forme de Cu et Ni selon la forme polyédriques.	39

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I. Généralités sur les nanomatériaux	
I.1 Introduction	2
I.2. Le nanomonde	3
I.3. Nanoscience	3
I.4. Nanotechnologie	3
I.5. Nanomatériaux	3
I.5.1. Les nano-objets	4
I.6.1.a. Les nano particules ou particules ultrafines (PuF)	4
I.6.1.b. Les nano-fibres, nanotubes, nano-filaments ou nanobatonnets	5
I.6.1.c. Les nano-feuillets, nano-plats ou nanoplaquettes	6
I.5.2. Les matériaux nanostructurés	6
I.5.2.a. Les agrégats et agglomérats de nano-objets	6
I.5.2.b. Les nanocomposites	7
I.5.2.c. Les matériaux nanoporeux	7
I.6. Approches d'élaboration des nanomatériaux	8
I.7. Les propriétés des nanomatériaux	9
I.7.1. Propriétés mécaniques	10
I.7.2. Propriétés physiques	11
I.7.3. Propriétés chimiques	13
Références bibliographiques	13

Chapitre II : Nanothermodynamique. Quelques approches

II.1. Introduction	15
II.2. Approche de Hill	15
II.3. Approche de la thermodynamique de Gibbs pour les nanosystèmes	19
Références bibliographiques	19

Chapitre III : Approche thermodynamique de la ségrégation de surface des nano-systèmes binaires. Application au système Cu-Ni

III.1. Choix du modèle thermodynamique	26
III.2. Modèle thermodynamique de la ségrégation de surface pur les corps massif	27
III.2.1. Modèle de la solution idéal	28
III.2.1. Modèle de la solution régulière	29
III.3. Détermination de quelques grandeurs thermodynamiques	30
III.4. Modèle thermodynamique de la ségrégation de surface pour les nanomatériaux	31
III.5. Calcul des grandeurs physiques influant sur de la ségrégation de surface	33
III.6. Application au système binaire Cu-Ni	36
Références bibliographiques	36
Conclusion générale	42

Introduction générale

Les nanotechnologies et les nanosciences vont de paires côte à côte. Après une longue contraction au niveau mondiale des budgets destinés à la recherche fondamentale au détriment des recherches appliquées, on assiste durant ces dernières décennies à une hausse spectaculaire des budgets consacrés à ces sciences fondamentales grâce à l'émergence des nanosciences. En effet, les avancées qu'ont eu les nanotechnologies tout au début de ce siècle ont suscité et suscitent toujours les pays développés d'investir de plus en plus dans les nanosciences pour pousser plus les découvertes utiles des nanotechnologies à des limites non connues. Les rentes dues à ces investissements mondiaux est sans précédent. Dans les pays développés des structures entières ont été créées et dédiées uniquement aux nanotechnologies. Des budgets colossaux leurs sont donnés. Aux états unis, le NNI (the National Nanotechnology Initiative) est l'une de ces structures étatiques. Le budget du président 2021 demande plus de 1,7 milliard de dollars pour le NNI, avec un investissement accru dans la recherche fondamentale qui conduira à des découvertes qui feront progresser un large éventail de domaines, y compris les industries clés du futur. Totalisant au total plus de 31 milliards de dollars (y compris la demande de 2021), ce soutien reflète l'importance continue de la recherche pour comprendre la matière à l'échelle nanométrique et pour traduire ces connaissances en percées technologiques qui profitent au peuple américain [1]. Les européens sont loin derrière. Toutefois, ces derniers soucieux de la santé de leur population et de leur sécurité et surtout de l'environnement investissent plus que les états unis dans les recherches sur les risques des nanotechnologies. D'après un rapport publié dans le cadre du projet sur les nanotechnologies émergentes (PEN, pour Project on Emerging Nanotechnologies), l'Europe consacre presque le double des États-Unis à la recherche sur les risques potentiels que présentent les nanotechnologies. L'initiative nationale des États-Unis sur les nanotechnologies (NNI, pour National Nanotechnology Initiative) a alloué 13 millions de dollars (soit 8,1 millions d'euros) aux projets liés au risque pour l'année fiscale 2006; l'Europe, quant à elle, y a alloué 24 millions de dollars (soit 15 millions d'euros) au cours de la même période [2].

Parmi les recherches en nanosciences, l'étude des phénomènes des surfaces des nanomatériaux sont en développement permanent. Les surfaces spécifiques énormes que présente ces nanomatériaux font d'eux les matériaux les plus convoités dans beaucoup de domaine relatant des réactions au niveau des surfaces (catalyse, corrosion, adsorption, ...). La ségrégation de surface est l'un de ces phénomènes qui n'a pas eu un intérêt accru par rapport aux autres phénomènes de surface. Ce très modeste travail vient de donner une infime partie de lumière sur un tel phénomène traité par la thermodynamique. Le manuscrit est organisé en trois chapitres. Le premier chapitre présente quelques notions de base sur les nanomatériaux ; le second présente quelques modèles thermodynamiques sur les nanomatériaux ; le troisième chapitre dévoile une simple approche de la ségrégation de surface des nanoparticules. Un calcul, selon les formulations thermodynamiques établies, est fait sur un nano-alliage Cu-Ni.

Références bibliographiques

[1] <https://www.nano.gov/2021BudgetSupplement>

[2] <https://cordis.europa.eu/article/id/29370-europe-ahead-of-us-in-funding-nanotech-risk-research/fr>

Chapitre I.

Généralités sur les nanomatériaux

I.1 Introduction

Les matériaux de taille nanométrique ou (nanostructurés) ont particulièrement attiré l'attention grâce à leurs propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques qui diffèrent de celles du matériau solide massif correspondant. Depuis les années 80, de nombreuses méthodes de synthèses aussi bien physiques que chimiques sont développées pour l'obtention de divers matériaux (métaux, semi-conducteurs, alliages) à l'échelle nanométrique [1]. L'application des sciences des nanomatériaux a donné à l'émergence à une nouvelle technologie dite la nanotechnologie. Des applications diverses des nanomatériaux sont de nos jours sont impressionnantes dans différents domaines de la médecine, à l'industrie, à la biotechnologie, ect. L'essor technologique est sans précédent [1].

I.2. Le nanomonde

L'unité de référence du monde des nanotechnologies est le nanomètre (nm). Le préfixe nano vient du grec *nannos* qui signifie nain. Un nanomètre est une unité de mesure de longueur qui équivaut à un milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). La figure I.1 illustre les différents matériaux et objets naturels ou artificiels.

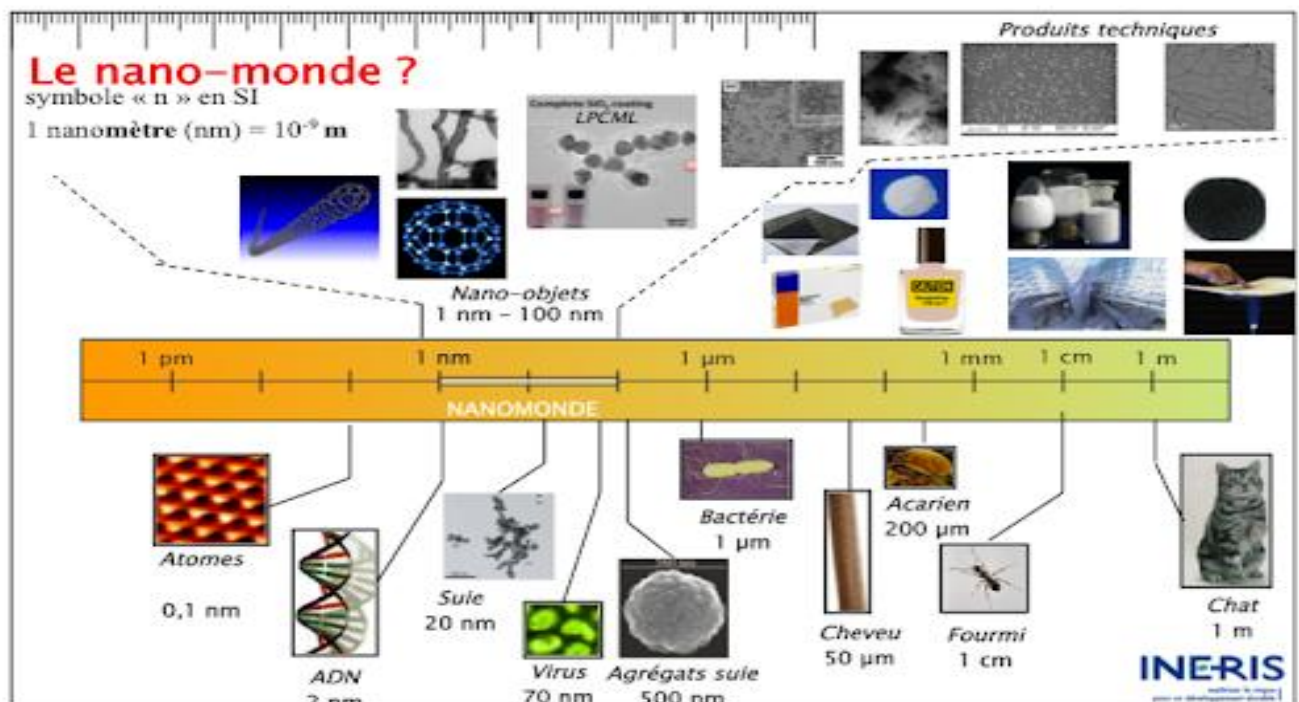


Fig. I.1 : Le nano-monde [A].

I.2. Nanoscience

Les nanosciences correspondent à l'ensemble des connaissances scientifiques mobilisées à l'échelle nanométrique. Autrement dit, la nanoscience est l'étude scientifique des phénomènes et du traitement des matériaux à l'échelle nanométrique où les propriétés diffèrent considérablement de celles à plus grande échelle (microscopique et macroscopique) [2].

I.4. Nanotechnologie

Les nanotechnologies recouvrent les instruments, les techniques de fabrication, la mise en œuvre des nanosciences pour les applications dérivées. L'objectif des nanotechnologies consiste à produire des objets ou matériaux inférieurs à 100 nanomètres, c'est-à-dire ils regroupent tout ce qui touche à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. Les nanotechnologies relèvent de la recherche appliquée. Les applications concernées présentent un potentiel économique important dans de nombreux domaines tels que la médecine, la chimie, l'énergie, l'économie des ressources ou encore l'environnement [3].

I.5. Nanomatériaux

Le 18 octobre 2011, la Commission européenne publie ses recommandations relatives à la définition des nanomatériaux (recommandation 2011/696/UE) : « on entend par "nanomatériau" un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm » [B].

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

- **les nano-objets**
- **les matériaux nano-structurés**

la figure 2 illustre bien les différents sous-classement des matériaux à l'échelle nanométrique selon leurs formes et dimensions.

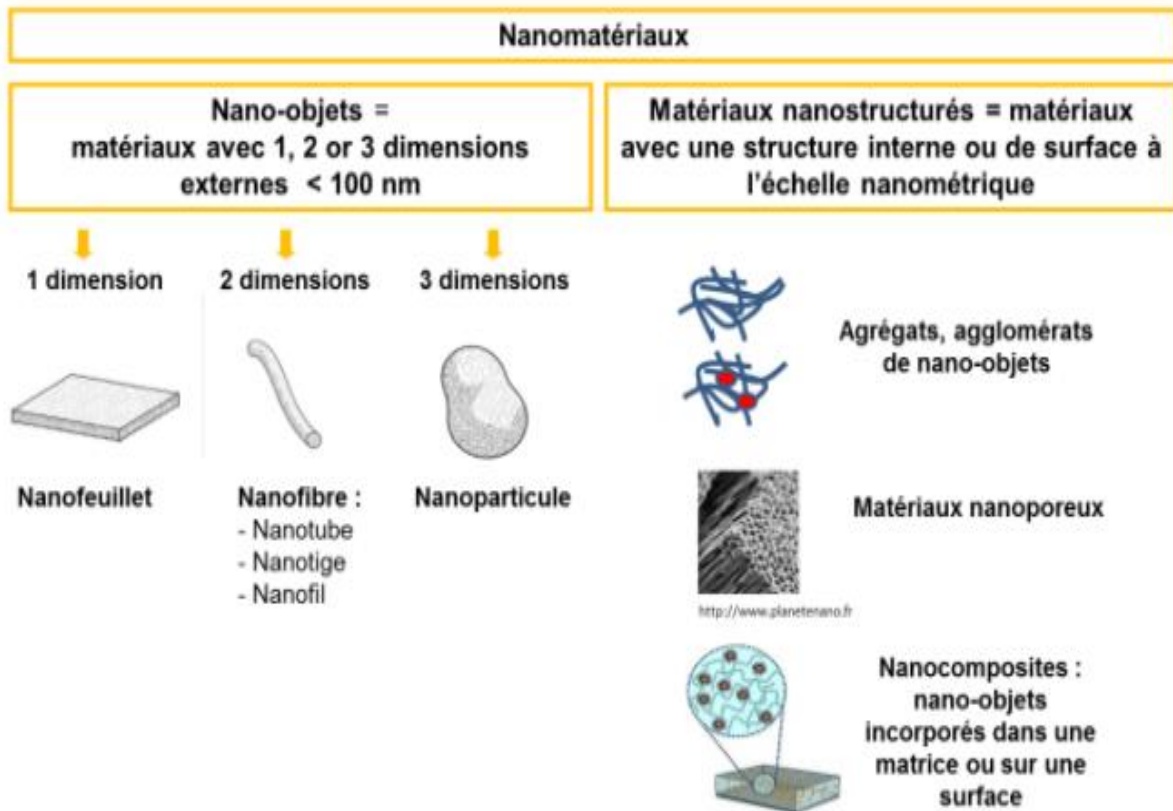


Fig. I.2 : Nanomatériaux manufacturés, selon la norme ISO TS 80004 1&2 [B].

I.5.1. Les nano-objets

Sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm [4]. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories (figure I.2) :

- a - les nanoparticules ;
- b - les nano-fibres ;
- c - les nano-feuillets.

I.5.1.a- Les nanoparticules ou particules ultrafines (PUF)

Une nanoparticule est une particule dont aucune de ces dimensions n'est supérieure à 100 nm (figure I.3). L'appellation « nanoparticules » est plutôt réservée aux particules manufacturées et destinées à des usages industriels, que ce soit des nanoparticules connues et produites depuis déjà plusieurs années et dont les tonnages sont élevés comme le dioxyde de titane ou la silice (ils représentent 95 % du marché des nanoparticules) ou des nanoparticules nouvelles comme les fullerènes. Les nanoparticules peuvent se présenter sous forme de poudre, de

suspension, de solution ou de gel. Une nanoparticule est fabriquée intentionnellement par l'homme, tandis que les particules ultra-fines sont des particules naturelles ou anthropiques (c'est à dire pas fabriquées intentionnellement : c'est le cas des particules dans le milieu de la soudure). L'appellation « particules ultrafines » se réfère davantage aux particules présentes depuis toujours dans l'environnement, comme les fumées de volcan ou d'incendie, ou aussi dans le monde industriel, comme les émissions secondaires liées à certains procédés industriels (sous-produits de procédés mécaniques, thermiques : fumées de soudage, émissions diesel, etc.).

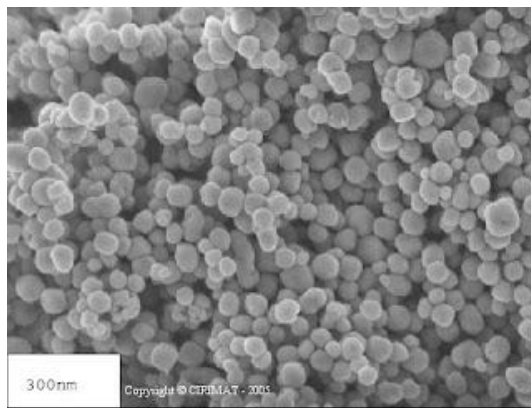


Fig. I.3 : Ensemble de nanoparticules de dioxyde de titane observées en microscopie électronique à balayage [C].

I.5.1.b- Les nano-fibres, nanotubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets

Ce sont des nanomatériaux qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nano- fibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm (figure I.4).

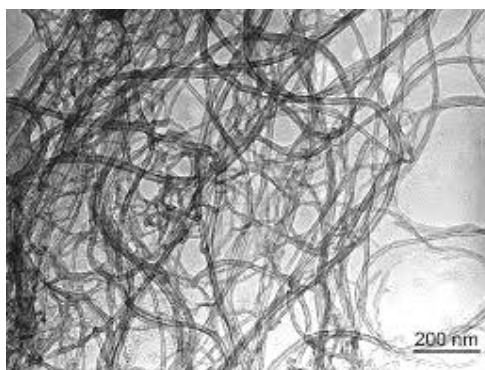


Fig. I.4 : Nanotubes de carbone multiparois observés en microscopie électronique à balayage [D]

I.5.1.c- les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes

Ce sont des nanomatériaux qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nanofeuillets d'argile, nanoplaquettes de sélénure de cadmium, etc.). Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel (figure I.5).

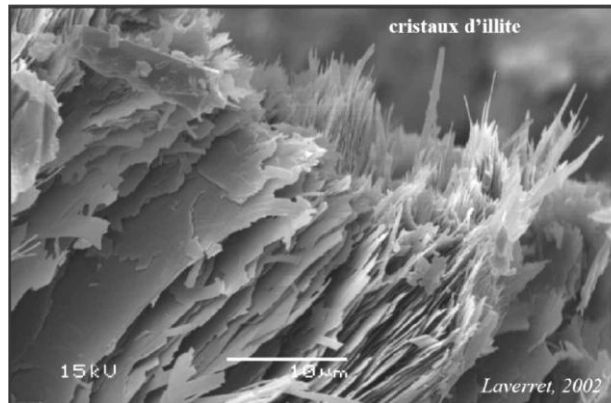


Fig. I.5 : Nanotubes de carbone multiparois observés en microscopie électronique à balayage [E]

I.5.2. Les matériaux nanostructurés

Un matériau nanostructure comporte des nanoparticules dans sa structure, superficiellement (traitement de surface) ou dans tout son volume, *i.e.* qui a une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. En 2010, les matériaux nanostructures représentaient environ un tiers du secteur des nanotechnologies. Il est possible de distinguer plusieurs familles, parmi lesquelles :

I.5.2.a. Les agrégats et agglomérats de nano-objets

Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c.-à-d. sous forme de particules primaires), soit sous forme d'agrégats ou agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm (figure I.6).

Dans un agglomérat, les nanoparticules sont faiblement liées entre elles, on peut donc les séparer facilement avec un coup de marteau. On peut imaginer l'agglomérat avec les particules liées uniquement par les coins. Dans un agglomérat, l'aire de la surface externe résultante correspond à la somme des aires de surface de chacun des composants.

Par contre dans un agrégat, les nanoparticules sont fortement liées entre elles, il est difficile de les séparer. Dans un agrégat, l'aire de la surface externe résultante peut être plus petite que la

somme des aires de surface de chacun des composants (les particules sont bien collées entre elles).

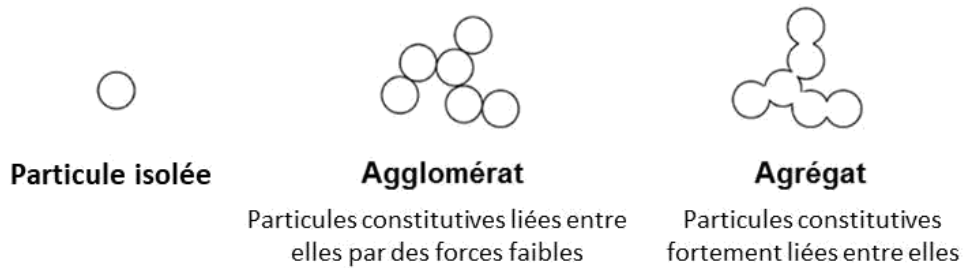


Fig. I.6 : Schématisation d'agglomérat et d'agrégat.

I.5.2.b. Les nanocomposites

Le terme nano-composite définit un matériau constitué d'une matrice solide (métal, céramique, polymère...) dans laquelle des nano-objets sont incorporés. La définition ne précise pas si la dispersion doit être homogène ou non. Il importe toutefois de signaler que les propriétés macroscopiques d'un nano-composite dépendent fortement du caractère homogène ou non de la dispersion. Les buts recherchés par l'incorporation de nano-objets sont multiples et variés. Il peut s'agir d'un renforcement du matériau par rapport à certaines dégradations dont notamment la corrosion ou l'abrasion, l'amélioration de propriétés mécaniques, telles que la résistance à la traction ou bien la dureté, ou encore l'amélioration de propriétés comme la conductivité électrique ou thermique. Ces améliorations rendent les nanocomposites intéressants et prometteurs pour les applications présentes et futures. Par ailleurs, l'une des applications les plus convoitées des nanocomposites est la fabrication de biocapteurs.

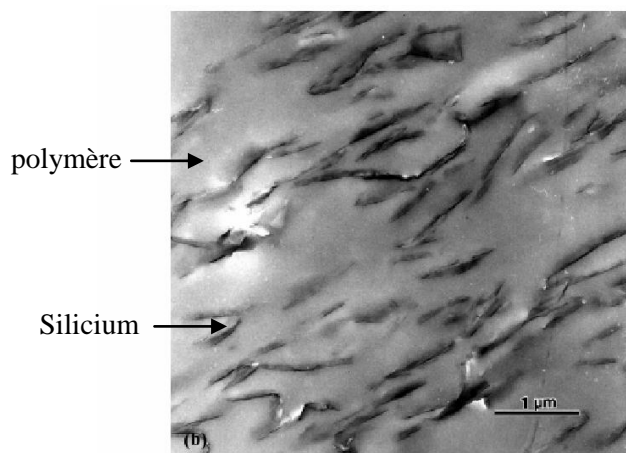


Fig. I.7 : Image MEB de nanocomposite polymère/silicate stratifié [G].

I.5.2.c. Les matériaux nano-poreux

Un matériau nano-poreux est un matériau solide contenant des nano-pores (figure I.8). Un nanopore est une cavité dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique et qui peut

contenir un gaz ou un liquide. Le principal intérêt de ces composés poreux est d'être exploitables en séparation de gaz, en catalyse, en tamisage moléculaire, mais aussi d'offrir des potentialités remarquables comme structure hôte pour des molécules à propriétés optiques non linéaire ou magnétiques.

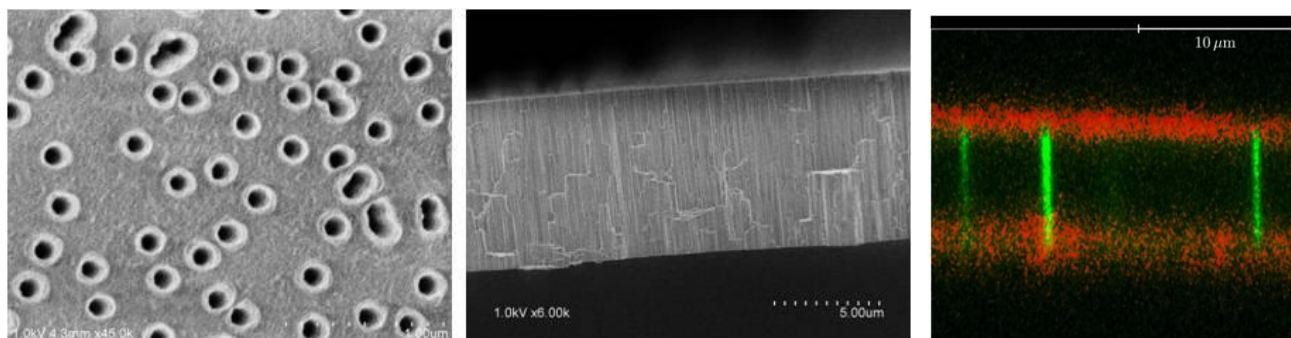


Fig. I.8 : Images FESEM et image de fluorescence obtenue en Microscopie Confocale à balayage Laser (CLSM) de la tranche d'une membrane nanoporeuse à pores calibrés en PVDF (10 μ m d'épaisseur) après irradiation d'ions Kr36⁺ 10MeV suivi d'une attaque chimique au KOH 10N / KMnO₄ 0.25N à 65°C pendant 30min. En haut : surface de la membrane montrant un diamètre

I.6 Approches d'élaboration des nanomatériaux

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-objets, pour les quels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : particulièrement la taille et la forme. Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanomatériaux (figure I.9).

- **L'approche descendante, ou top down :**

Regroupant essentiellement les méthodes physiques (broyage à haute énergie, évaporation condensation, procédé d'ablation laser...), cette approche consiste en la diminution graduelle de la taille d'un matériau massif jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques [5].

- **L'approche ascendante, ou bottom up (méthodes chimiques) :**

Les nanoparticules sont préparées en utilisant des atomes, des molécules ou des agrégats comme entités de départ. Cette voie nécessite l'utilisation de trois composants indispensables Un précurseur, un agent réducteur et un agent stabilisant. Le contrôle précis de la taille, de la distribution de taille, de la forme et delà composition des nanoparticules passe par le contrôle et l'ajustement des divers paramètres de réaction. La température, la nature et la concentration des réactifs et des agents stabilisants sont autant de paramètres modulables.

L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques.

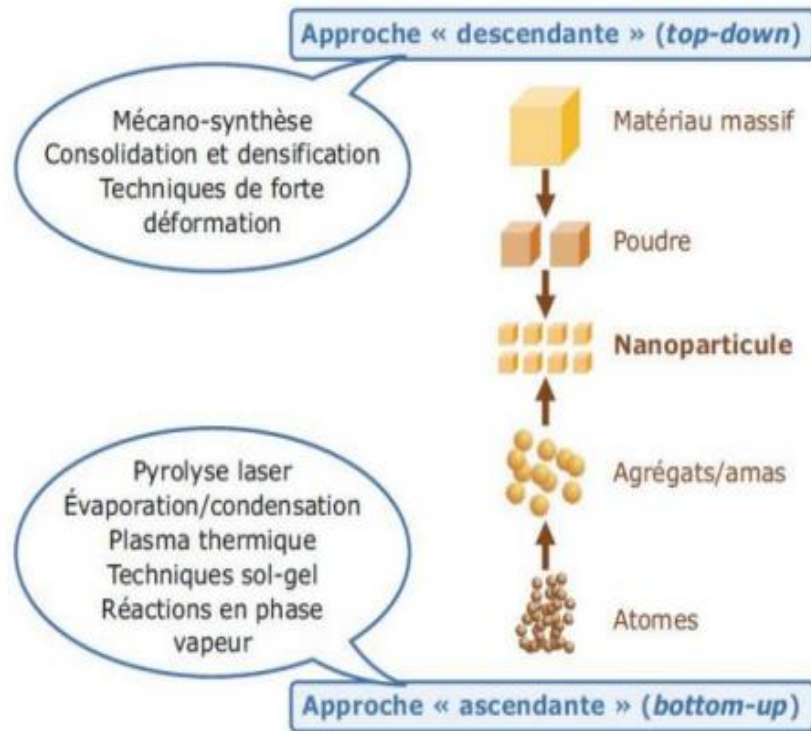


Fig. I.9: Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux [6].

I.7 Les propriétés des nanomatériaux

Les nanomatériaux se différencient des matériaux massifs par la réduction de la taille jusqu'à l'échelle nanométrique. La très petite taille des nanoparticules conduit à une surface spécifique très importante ce qui implique une augmentation du nombre d'atomes de surface. Ainsi que le nombre d'atomes par gramme croît considérablement. Ces remarques on les voit clairement dans la (figure 6), qui présente la variation de nombre d'atomes présents en surface en fonction de nombre d'atomes constituant de particules. Tandis que la réactivité étant souvent liée à des propriétés de surface, ce qui fait qu'une masse donnée de Nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension. Résultant en des propriétés spécifiques aux nanomatériaux.







		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Fig. I.10. Évolution de nombre d'atomes par surface en fonction de nombre d'atome constituant d'une particule [7]

I.7.1 Propriétés mécaniques

Il est apparu que la réduction de la taille des grains influe considérablement sur l'évolution des propriétés mécaniques des nanomatériaux. Dans les nanomatériaux, la fraction des dislocations est très faible par rapport aux joints de grains et joints triples, ainsi que la distance séparant les dislocations est réduite par la réduction de la taille des grains. Ce qui conduit, à une augmentation de la déformation plastique qui correspond au mouvement des dislocations dans le matériau, et une résistance à la déformation plus importante, traduite par une dureté élevée pour les nanomatériaux par rapport à ceux des matériaux massifs.

La limite d'élasticité augmente avec la réduction de la taille des grains, elle suit la loi empirique de Hall-Petch :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{D}} \quad (I.1)$$

σ est limite élastique ; σ_0 et k sont des constantes liées au matériau ; D est la taille des grains.

Cette limite élastique est étroitement liée aux constants élastiques du matériau.

I.7.2. Propriétés physiques

Entre les dimensions à l'échelle atomique et les dimensions normales, on distingue des propriétés remarquables spécifiques pour les Nanomatériaux, certaines sont liées à des origines différentes par exemple : la fraction importante des atomes de la surface, la grande énergie de surface, l'isolement du territoire et la réduction des imperfections.

- **Températures de fusion des composants des alliages :**

Les Nanomatériaux peuvent avoir un point de fusion ou température de transition phase sensiblement inférieure et des constantes de réseau sensiblement réduites, en raison d'une fraction importante d'atomes à la surface par rapport à la quantité totale d'atomes. Ceci peut être expliqué par le fait qu'un nanomatériau présente plus

de surfaces actives que dans un matériau massif. L'expression de la température de fusion d'un nanocomposant à son état pur est donnée par :

$$T_m = T(m, \infty) \left[1 - \frac{\alpha_{shape}}{D} \right] \quad (I.2)$$

Où α_{shape} est le paramètre dépendant de la forme défini comme :

$$\alpha_{shape} = AD(\gamma_s - \gamma_l) / (V\Delta H_{m,\infty})$$

D est la taille de la particule ; A/V est le rapport surface/volume ; γ_s et γ_l sont les énergies de surface des phases solide et liquide ; $\Delta H_{m,\infty}$ est l'enthalpie de fusion de l'élément pur.

- **Propriétés Magnétiques :**

Elles sont nettement différentes de celles des matériaux massifs. Le ferromagnétisme des matériaux massifs disparaît et transféré aux superparamagnétismes à l'échelle du nanomètre en raison de l'énorme énergie de surface. L'application des Nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles gammes à champ coercitif et un champ à saturation variable et non réalisables avec les matériaux classiques.

- **Energie de cohésion :**

L'étude de l'énergie de cohésion dépendante de la taille $E_c(r)$ est devenue l'un des sujets les plus importants de la thermodynamique des matériaux à l'état solide, puisque la stabilité thermique des nanomatériaux peut être caractérisée par $E_c(r)$. Une approche pour déterminer $E_c(r)$ est le modèle de goutte liquide, qui suppose que l'énergie de cohésion totale d'une nanoparticule est la différence algébrique entre l'énergie de volumique et l'énergie de surface.

Une relation moyenne entre $E_c(r)$ et $1/r$ pour la plupart des matériaux a été proposée par Nanda et al. sous une forme [?]:

$$\frac{E_c(r)}{E_c(\infty)} \approx 1 - \frac{5.75 r_\alpha}{r} \quad (I.3)$$

où r_α est le rayon atomique déduit du volume atomique $V_\alpha=(4\pi r_\alpha^3/3)$, Qi et al. [?] ont proposé un modèle de différence de surface pour calculer $E_c(r)$ des nanosolides, qui considère la différence de surface entre ceux d'une particule et de ses atomes constituants à l'état isolé. En supposant que le nanocrystal est incorporé dans une matrice et en tenant compte de l'effet de forme, une forme générale d' $E_c(r)$ pour les nanoparticules peut être exprimée comme [?]:

$$\frac{E_c(r)}{E_c(\infty)} = 1 - \frac{(3/2)\xi\alpha_{sf}d_{hkl}}{r} \quad (I.4)$$

où ξ et le rapport entre l'énergie d'interface cristal-matrice et l'énergie de surface du cristal par unité de surface à 0°K, un facteur de forme et d_{hkl} la distance inter-planaire de (hkl). Pour les nanoparticules sphérique isolées, $\xi = 1$ et $\alpha_{sf} = 1$, l'équation (I.4) peut également être utilisé pour $E_c(r)$ de nanofils ou de films minces en tenant compte de l'effet de dimensionnalité. Sun et al. [?] relie $E_c(r)$ directement au mécanisme de corrélation ordre – longueur-force de liaison. Il est suggéré que l'imperfection de coordination atomique induit les liaisons restantes des atomes moins coordonnés à se contracter spontanément, ce qui est associé à l'augmentation de l'ampleur de l'énergie de liaison et à la dépression du potentiel de piégeage intra-atomique. Sur la base de ce mécanisme, $E_c(r)$ est donné par :

$$\frac{E_c(r)}{E_c(\infty)} = 1 + \sum_{i \leq 3} \beta_{ij}(z_{ib}c_i^{-m} - 1) \quad (I.5)$$

où β_{ij} est le rapport de volume ou de nombre de la i-ème couche atomique à celui du solide entier, $Z_{ib} = Z_i/Z_b$ est normalisé CN (*Coordination Number* : le numéro de coordination) où Z_i est le CN avec imperfection de coordination, C_i est la réduction de la longueur de liaison dépendante de CN, et m est un paramètre représentant la nature de la liaison. Wautel et et Guisbiers [?] ont développé un modèle pour prédire $E_c(r)$ en :

$$\frac{E_c(r)}{E_c(\infty)} = 1 - \frac{\alpha_{shape}}{2r} \quad (I.6)$$

où α_{shape} est un paramètre dépendant de la forme qui quantifie l'effet de taille sur les propriétés du matériau.

Récemment, un autre modèle a également été proposé par Safaei [8] pour calculer $E_c(r)$ en tenant compte des effets des facteurs de réseau et d'emballage de surface, et des NC des plans cristallins de réseau et de surface. Sur la base de ce modèle, $E_c(r)$ est obtenu par :

$$\frac{E_c(r)}{E_c(\infty)} = 1 - (1 - \eta)\chi \quad (I.7)$$

où η est le rapport CN surface-volume, et χ est le rapport entre le nombre d'atomes de surface et celui des atomes totaux dans un nanosolides [8].

I.7.3. Propriétés chimiques

Les nanomatériaux ont des propriétés chimiques qui diffèrent de celles des matériaux massifs : potentiel chimique et solubilité différente, réactivité accrue, modification en particulier de l'électroaffinité et du potentiel d'ionisation, induisant ainsi une modification du potentiel d'oxydo-réduction. La nanocatalyse est l'un des domaines les plus passionnants du « nanomonde » étant donné que les nanosolides sont attrayants comme catalyseurs en raison de leur grand rapport surface/volume [8]. Cependant, les études thermodynamiques de la dépendance des propriétés catalytiques de la de taille sont limitées. Récemment, deux modèles quantitatifs de nanothermodynamique ont été développés pour calculer l'énergie d'activation catalytique E_{ca} de nanoparticules métalliques et alliages. Basé sur énergie de cohésion dépendante de la taille $E_c(r)$, Lu et al. [8] a dérivé un modèle analytique pour décrire la dépendance de la taille et de la forme de l' E_{ca} dans les nanoparticules de Pt. On constate que : (a) E_{ca} diminue avec la diminution de la taille du nanomatériau ; et (b) l'effet de la taille contrôle principalement la variation de l' E_{ca} à l'échelle nanométrique, alors que l'effet de la forme n'est que secondaire. De plus, en considérant la température de fusion $T_m(r)$ et la ségrégation superficielle tous deux dépendantes de la taille et de la forme, Guisbiers et al. [8] ont également développé un modèle pour étudier l' E_{ca} du nano-alliage Pt – Pd. Leurs résultats de calculs montrent que l' E_{ca} est réduite à l'échelle nanométrique et la ségrégation de surface du Pd modifie d'une manière significative la valeur de E_{ca} .

Références bibliographiques

- [1] W. Benmbarek. Synthèse, caractérisation et Application des alliages à base de Mn-X-Y (X= Al ; Y= Fe, Co) et Ca-Al dans la dégradation d'un colorant azoïque "Black 5" utilisé dans l'industrie de textile. Thèse de doctorat, 2018, université de Sfax-Tunisia.
- [2] H.M.Metiaz, A.Boudiba.Synthese, Caracterisation des Nanoparticules d'argent à Base d'extrait des Feuilles de Plantes et Evaluation de Leur Activite Antioxydante et Antimicrobienne,mémoire de master 2,2020,université de Ghardaia-Algérie.
- [3] A.Alili, A.Belhout. Synthèse des Nanomatériaux d'oxydes Métallique par la Méthode Solvothermale, mémoire se master 2, 2020, université de M'sila-Algérie.
- [4] S.Abdelwahed. Cours de Nanomatériaux et Nanostructures.1^{er} Année master physique, 2020, université de Relizane-Algérie. 28p.
- [5] S. Galdaneo, Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre. Thèse de l'Université Paris 7. 2001.
- [6] G. Madhumitha, Roopan SM. Devastated Crops: Multifunctional Efficacy for the Production of Nanoparticles. Journal of Nanomaterials, Article ID 951858,2013, 12p
- [7] Y. Champion and J. Bigot, Synthesis and structural analysis of aluminum nanocrystalline powders, Nanostructured materials, 1998. 10(7): p. 1097-1110.
- [8] **in** : C.C. Yang and Y.W.Mai. Thermodynamics at the Nanoscale : A New Approach to the Investigation of Unique Physicochemical Properties of Nanomaterials. J. Elsevier, Materials Science and Engineering, R 79 (2014)1-40p.

Références numériques

- [A] <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/risques-nanoparticules-Frejafon.xml>
- [B] <https://ogi.ctcpa.eu/upload/files/MARINA-Guide-Inventaire-2017.pdf>
- [C] <http://dioxydedetitanetpe.blogspot.com/2009/12/partie-i.html>
- [D] <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ND%202286>
- [E] <https://www.mattech-journal.org/articles/mattech/pdf/2010/02/mt98-2-p98.pdf>
- [F] <https://www.atousante.com/risques-professionnels/nanoparticule-nano-objet-nanomateriau/>
- [G] <https://www.toyota-ti.ac.jp/Lab/Zairyo/5z50/topics.htm>
- [H][https://portail.polytechnique.edu/lisi/fr/research/physics-and-chemistry-nano-objects/elaboration-de-membranes-polymeres-nanoporeuses.](https://portail.polytechnique.edu/lisi/fr/research/physics-and-chemistry-nano-objects/elaboration-de-membranes-polymeres-nanoporeuses)

Chapitre II.

Nanothermodynamique. Quelques approches.

II-1. Introduction

A l'heure actuelle, beaucoup de travaux sont fait depuis plus de décennies sur la nanothermodynamique [1-6]. Beaucoup de modèles sont proposés dans la littérature. Toutefois, il n'y a pas un modèle général ayant un consensus, tel que le modèle de Gibbs pour les phases (macro-système).

Dans ce qui suit nous présentons, à notre sens quelques travaux relativement récents, et qui traite de la thermodynamique des nanomatériaux.

Dans la littérature deux voies générales sont dégagées pour le traitement thermodynamique des nanomatériaux. La première se base sur l'approche thermodynamique de Gibbs en transformant les équations thermodynamiques des corps massifs en équations pour les nanoparticules, en tenant en compte les paramètres de la taille du nano-corps (diamètre moyen D ou rayon de courbure r) et de la forme de la nanoparticule (paramètre de forme α_{shape}) (figure II.1-a). La seconde approche thermodynamique, dite approche de Hill [2], est une approche statistique. Elle traite un ensemble de \mathcal{N} petits systèmes non interactifs¹ (figure II.1-b) et introduisant le concept d'un nouveau potentiel supplémentaire lié à ses sous-systèmes, dit potentiel de subdivision.

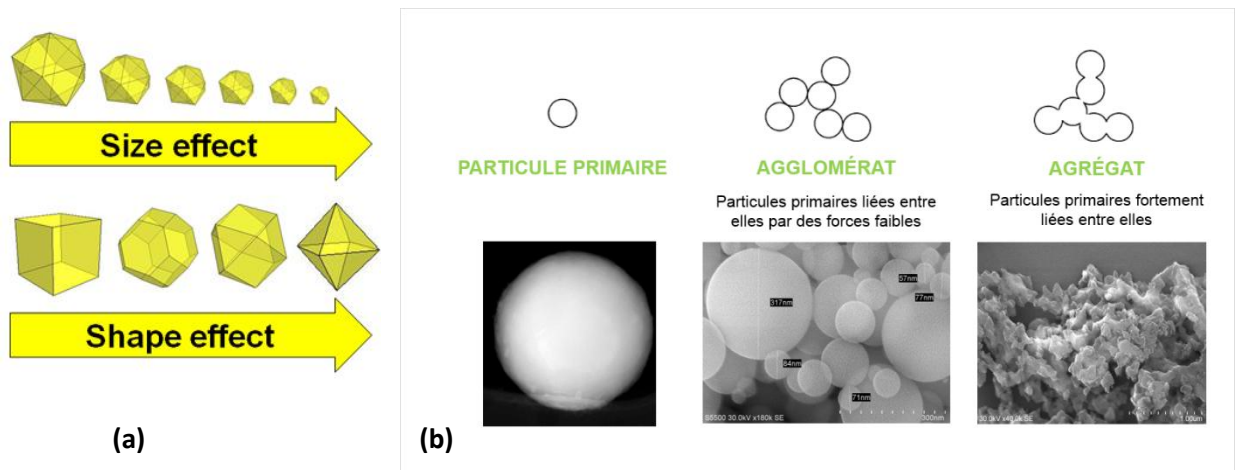


Fig. II-1. Schématisation des nanosystème traités par les deux approches de Gibbs et de Hill. a)- Approche de Gibbs : effet de taille et de forme ; b)- Approche de Hill : types de petits systèmes.

II-2. Approche de Hill

Cette approche traite de la thermodynamique des petits systèmes à l'échelle du dixième du micromètre, d'où le nom de la nanothermodynamique. Elle fut introduite par Terrell Leslie Hill [2]. Au fait, cette approche traite de deux sujets interdépendants.

1. Comme on le verra ci-dessous, il y a une seule étape cruciale dans la généralisation de la macrothermodynamique à la nanothermodynamique : c'est l'addition d'un nouveau terme énergétique $\mathcal{E} d\mathcal{N}$.

¹ un petit système est un système à l'échelle nanométrique.

2. "L'étape cruciale" de la nanothermodynamique, mentionnée ci-dessus, conduit naturellement à une nouvelle voie logique dans la dérivation des idées de base et des résultats de la nanothermodynamique.

Avant Gibbs, et lors de ses premiers travaux, l'équation thermodynamique de base pour un système macroscopique à l'équilibre était :

$$dE = TdS - PdV \quad (\text{II.1})$$

Cette équation relie les changements infinitésimaux d'énergie interne, de chaleur et de travail. Gibbs a généralisé cette relation en autorisant, explicitement, les variations du nombre de molécules N_i des différents composants du système pour ainsi décrire les systèmes ouverts. Ainsi l'équation (II.1) se transforma en :

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II.2})$$

où $\mu_i = (\partial E / \partial N_i)_{S, V, N_{j \neq i}}$ est le potentiel chimique du composant i . Avec cet ajout, Gibbs pourrait traiter divers équilibres (chimiques, de phase, osmotiques, de surface, etc.). Ainsi, l'équation (II.2) s'applique uniquement à un système macroscopique.

Hill montre que l'équation (II.2) peut toutefois être généralisée davantage, pour inclure les petits systèmes nanométriques, en ajoutant un autre terme. Mais cet ajout doit être fait au niveau de l'ensemble plutôt qu'au niveau du système unique, comme dans la majorité des travaux de recherche traitant de la thermodynamique des nanomatériaux qui se base sur l'approche de Gibbs (équation (II.2)). La raison en est qu'un ensemble de \mathcal{N} petits systèmes équivalents et sans interactions mutuelles peut être lui-même considéré comme un système macroscopique. Par conséquent Hill définit comme point de départ de son approche l'équation suivante qui est l'équation (II.2) modifiée:

$$dE_t = TdS_t - PdV_t + \sum_i \mu_i dN_{it} \quad (\text{II.3})$$

avec : $E_t = \mathcal{N}E$; $S_t = \mathcal{N}S$; $V_t = \mathcal{N}V$; $N_{it} = \mathcal{N}N_i$; où t = total (c'est-à-dire l'ensemble des \mathcal{N} petits systèmes).

Hill ajouta un nouveau terme $\mathcal{E} d\mathcal{N}$ à l'équation (II.3) qui prend son origine de la formation du macrosystème par \mathcal{N} petits systèmes. L'équation (II.3) devient ainsi :

$$dE_t = TdS_t - PdV_t + \sum_i \mu_i dN_{it} + \mathcal{E} d\mathcal{N} \quad (\text{II.4})$$

où l'énergie $\mathcal{E} = \left(\frac{\partial E_t}{\partial \mathcal{N}} \right)_{S_t, V_t, N_{it}}$. Ainsi, l'énergie totale E_t du macrosystème sera également fonction de \mathcal{N} . L'énergie \mathcal{E} est une sorte de potentiel chimique de système, appelé « potentiel de subdivision ».

Si les systèmes formant l'ensemble étaient macroscopiques, et si ils sont subdivisés encore en des systèmes aussi macroscopiques afin d'augmenter \mathcal{N} dans l'équation (II.4) (par exemple, dans un cas extrême, chaque système est coupé en deux système pour doubler \mathcal{N}), cela n'aura pas d'effet notable sur E_t puisque S_t , V_t et N_{it} sont tous maintenus constants dans $\mathcal{E} = \left(\frac{\partial E_t}{\partial \mathcal{N}}\right)_{S_t, V_t, N_{it}}$. C'est-à-dire, les effets de taille sont négligeables pour les systèmes macroscopiques, et par conséquent \mathcal{E} est nulle du fait de l'invariance de E_t par la subdivision du système macroscopique en un ensemble de systèmes aussi macroscopiques. Donc, le terme $\mathcal{E} d\mathcal{N}$ dans l'équation (II.4) ne contribue pas à cette équation et on retombe sur l'équation (II.3). En revanche, les effets justes mentionnés ne sont pas négligeables, si un ensemble de petits systèmes est subdivisé pour augmenter \mathcal{N} dans l'équation (II.4). C'est parce qu'une telle augmentation en \mathcal{N} implique une diminution de $V = V_t/\mathcal{N}$ et de $N_i = N_{it}/\mathcal{N}$ (V_t et N_{it} constants). On en déduit que contrairement aux systèmes macroscopiques, les effets de taille sont important dans les petits systèmes. L'énergie \mathcal{E} peut être considérée comme étant une fonction d'état de T , P , μ_i . Ainsi, \mathcal{E} est une propriété composite « intensive » au niveau de l'ensemble. L'équation (II.4) peut être intégrée à partir de $\mathcal{N} = 0$ à \mathcal{N} , en portant toutes les petites propriétés du système sont constantes, pour donner :

$$E_t = TS_t - PV_t + \sum_i \mu_i N_{it} + \mathcal{E} \mathcal{N} \quad (\text{II.5})$$

Pour un seul petit système unitaire, cette équation s'écrit :

$$E = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i + \mathcal{E} \quad (\text{II.6})$$

Ainsi, Hill montre que la présence de \mathcal{E} dans cette équation est une nouvelle caractéristique de la nanothermodynamique. En remplaçant les égalités suivantes prise de l'équation (II.3) : $E_t = \mathcal{N}E$; $S_t = \mathcal{N}S$; $V_t = \mathcal{N}V$; $N_{it} = \mathcal{N}N_i$, l'équation (II.4) se réduit à :

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II.7})$$

Cette équation est la même que l'équation (II.2) pour un macrosystème. Hill conclue donc que pour un petit système la relation énergie-chaleur-travail est la même que pour qu'un macrosystème. Toutefois, l'équation (II.7) ne peut pas être intégrée pour donner l'équation (II.6), car E n'est plus (pour un petit système) une fonction linéaire homogène de S , V et N_i . Si nous prenons la différentielle de l'équation (II.6) et en tenons compte de l'équation (II.7), nous obtenons nous annulons les termes de l'équation (II.7), nous obtenant la variation infinitésimale du potentielle de subdivision, soit :

$$d\mathcal{E} = -SdT + VdP - \sum_i N_i d\mu_i \quad (\text{II.8})$$

Le membre de gauche est nul en thermodynamique macroscopique. Notez que T , P et μ_i sont tous indépendants dans l'équation (II.8). Un macrosystème a un degré de liberté de moins parce que $d\mathcal{E}=0$. L'équation (II.8) confirme que \mathcal{E} est une fonction de T , P , μ_i . Notez que les

dérivées de \mathcal{E} , une propriété composite « intensive », par rapport aux variables intensives, donnent des variables extensives :

$$-S = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{P, \mu_i} ; V = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial P} \right)_{T, \mu_i} ; N_i = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mu_i} \right)_{P, T} \quad (\text{II.9})$$

Dans son travail [2], Hill affirme que le résultat obtenu est assez surprenant. Les équations (II.6), (II.7) et (II.8) fournissent les bases de la généralisation de la thermodynamique de Gibbs pour inclure les petits systèmes. Bien que la macrothermodynamique conventionnelle soit de loin le sujet le plus connu, elle peut être considérée comme un cas limite de la nanothermodynamique. Cela rappelle quelque peu la mécanique classique (grande) en tant que cas limite de la mécanique quantique (petite). Contrairement à la macrothermodynamique, les propriétés thermodynamiques d'un petit système seront généralement différentes dans différents « environnements ». Hill explicite ceci par un simple exemple. Considérons un agrégat linéaire incompressible plutôt rigide de N molécules plus ou moins sphériques dans un bain inerte à température constante à T . Le nombre N pourrait être de l'ordre de 10^2 ou 10^3 . Les « variables d'environnement » ici sont N et T (la pression P peut être ignoré à cause de l'incompressibilité). L'agrégat aura une certaine quantité d'entropie, S , associée à la translation, la rotation et le mouvement vibrationnel de la chaîne et à l'intérieur des molécules de la chaîne. Supposons maintenant, au contraire, que le bain comprenne les molécules individuelles au potentiel chimique μ et que ces molécules puissent aller et venir aux deux extrémités de l'agrégat. A l'équilibre, il y aura un nombre moyen \bar{N} de molécules dans l'agrégat. Les variables environnementales ici sont μ et T . Si μ est choisi de telle sorte que \bar{N} dans le cas $\mu, T=C^{\text{stes}}$ soit le même que N dans le cas $N, T=C^{\text{stes}}$ ci-dessus, l'entropie S sera plus grande dans le cas μ, T à cause des fluctuations dans N qui ne sont pas présents dans le cas N, T . Cependant, cette entropie supplémentaire devient négligeable à mesure que l'agrégat approche de la taille macroscopique (en ajustant μ). Pour étudier de tels effets à l'aide de modèles théoriques, l'ensemble ou les ensembles applicables de variables environnementales doivent jouer un rôle primordial.

A cet effet, Hill [2] aborde cette problématique par la thermodynamique statistique. Hill confirme que les équations de base de la nanothermodynamique sont les mêmes pour tous les ensembles de variables environnementales, mais que les propriétés thermodynamiques ne sont souvent pas les mêmes. Pour montrer cela, il considère quatre ensembles de variables environnementales pour des petits systèmes à un composant chacun pour simplifier les développements mathématiques:

- **Variables environnementales N, V, T** avec comme fonction de partition $Q(N, V, T) = \sum_j e^{-E_j(N, V)/kT}$.
- **Variables environnementales N, P, T** avec comme fonction de partition $\Delta(N, P, T) = \sum_{j, V} e^{-E_j(N, V)/kT} e^{-PV/kT}$.
- **Variables environnementales μ, V, T** avec comme fonction de partition $\Xi(\mu, V, T) = \sum_{j, N} e^{-E_j(N, V)/kT} e^{-PV/kT} e^{N\mu/kT}$.

- **Variables environnementales μ , P , T .** Ce cas est particulièrement important car le système est « complètement ouvert » (toutes les variables environnementales sont intensives). La fonction de partition est : $Y(\mu, P, T) = \sum_{j,P} e^{-E_j(N,V)/kT} e^{N\mu/kT}$.

Dans ce cas, Hill aboutit à l'équation suivante:

$$d\mathcal{E} = -SdT + \bar{V}dP - \bar{N}d\mu \quad (\text{II.10})$$

équation équivalente à l'équation (II.8) pour un petit système contenant un seul composant.

Il faut noter que les équations (II.9) sont particulièrement utiles pour les systèmes avec des variables environnementales μ , T . L'agrégat linéaire mentionné ci-dessus à titre d'exemple, avec des variables environnementales μ , T , est un exemple de système complètement ouvert (échange de molécules et de chaleur avec l'environnement qui est le bain).

II-3. Approche de la thermodynamique de Gibbs pour les nanosystèmes

Cette thermodynamique traite surtout des digrammes de phase des nanophases, tout en abordant l'interface entre les nanophases en contact dans le digramme de phase. Les formulations mathématiques établies montrent que les digrammes de phases des nano-alliages binaires diffèrent selon la taille et la forme du nano-alliage.

George Kaptay [3] introduit dans son travail la notion de nano-CALPHAD à l'encontre de CALAHAD² (CALculation of PHASE Diagrams) qui est une méthode avérée de calcul des diagrammes de phases, introduite par Larry Kauffman [7]. L'abréviation « nano-Calphad » signifie « Calcul des diagrammes de phases pour les nano-systèmes. » Un Nanosystème, au sens de Kaptay, contient au moins une phase ou au moins une couche mince dont l'une de ses dimensions est inférieure à 100 nm. La tâche essentielle du nano-Calphad est d'introduire correctement le terme de surface dans l'expression de l'énergie de Gibbs. Cependant, de nombreuses autres questions se posent lorsque la méthode Calphad est convertie en méthode nano-Calphad. Dans son article Kaptay tente de donner une liste aussi exhaustive que possible de tous ces problèmes, tels que :

- ✓ la définition d'une nouvelle variable thermodynamique indépendante,
- ✓ la règle de phase étendue,
- ✓ la dépendance des énergies interfaciales en fonction de la courbure de l'interface,
- ✓ la dépendance des énergies interfaciale des interfaces de contact entre phase condensé et interphase,

² A la base de cette approche, plusieurs produits commerciaux ont été élaborés, tels que *FactSage*, *MTDATA*, *PANDAT*, *MatCalc*, *JMatPro* et *Thermo-Calc*, ainsi que l'implémentation gratuite *OpenCalphad*. Ils sont utilisés dans la recherche et le développement industriel (par exemple, le logiciel *PrecipiCalc* et la technologie *Materials by Design* de QuesTek Innovations), où ils économisent de grandes quantités de temps et de ressources en réduisant le travail expérimental et en rendant disponibles pour les systèmes multi-composants des prédictions thermodynamiques qui seraient pratiquement inaccessibles sans cette approche. Il existe par ailleurs une revue spécialisée dénommée CCALPHAD [[wikipedia](#)].

- ✓ le rôle des formes et disposition relative des phases,
- ✓ le rôle du substrat (le cas échéant),
- ✓ le rôle de la ségrégation, compte tenu tenir compte de son effet sur le bilan de masse dans les multicomposants nanophases et sa transition de phase de surface et complexion.

L'auteur répond à toutes ces questions selon l'approche de Gibbs, tout en abordant en parallèle l'approche de Kelvin (pression interne en fonction du rayon de courbure du nano-système), l'équation de Gibbs-Thomson (température de fusion en fonction du rayon de courbure du nano-système) et celle d'Ostwald-Freundlich (solubilité à l'équilibre d'une phase solide sphérique en fonction du rayon placée dans une grande solution liquide). L'auteur apporte des termes correctifs de ces trois équations pour les nano-systèmes. Egalement, il établit une équation de l'énergie d'interface entre deux nano-systèmes, où le terme de fraction molaire d'interface apparaît dans cette équation, permettant ainsi une mesure de la ségrégation d'interface. En fin de compte il montre que le sens bien connu de conode d'équilibre (tie-line) dans les digrammes de phases des systèmes biphasés binaires dans (CALPHAD) perd tout son sens d'indépendance de la fraction molaire d'un composant lorsque l'on traite les digrammes des nanophases (NANO-CALPHAD). A ce titre les corrections apportées par Kaptay se résument en :

- ✓ La pression interne p d'une goutte sphérique de rayon de courbure r et de tension de surface $\sigma_{l/g}$ en équilibre avec un gaz environnant de pression p^0 :

$$p = p^0 \exp\left(\frac{2\sigma_{l/g}V_l}{rRT}\right) \quad (\text{II. 11})$$

où R est la constante des gaz parfait et V_l est le volume molaire de la phase liquide.

- ✓ La température de fusion $T_f(r)$ en fonction du rayon de courbure d'une nanocristal sphérique de rayon r et d'air spécifique A et de tension de surface solide $\sigma_{s/g}$:

$$T_f(r) = T_f(\infty) - \frac{A \sigma_{s/g} V_s}{r \Delta S_f} \quad (\text{II. 12})$$

où $T_f(\infty)$ et ΔS_f sont respectivement la température de fusion et l'entropie de fusion du cristal massif ($r \rightarrow \infty$); V_s est le volume molaire de la phase solide.

- ✓ La solubilité $x_{A(l)}$ à l'équilibre d'une phase solide A sphérique de rayon r placée dans une grande solution liquide l :

$$x_{A(l)} = x_{A(l)}(\infty) \exp\left(\frac{2 \sigma_{s/l} V_s}{r R T}\right) \quad (\text{II. 13})$$

où $x_{A(l)}(\infty)$ est la limite de solubilité du corps A massif, $\sigma_{s/l}$ est la tension d'interface au contact cristal - liquide et V_s est le volume molaire de la phase solide.

L'auteur aboutit dans son développement de la tension d'interface $\sigma_{i(\Phi/s)}$ solide-liquide ou vapeur, dans laquelle il y a la fraction molaire d'interface $x_{i(\Phi/s)}$, qui traduit la ségrégation d'interface, soit :

$$\sigma_{i(\Phi/s)} = \sigma_{i(\Phi/s)}^0 + \frac{RT}{f V_{i(\Phi)}^{2/3} N_{Av}^{1/3}} \ln\left(\frac{x_{i(\Phi/s)}}{x_{i(\Phi)}^b}\right) + \frac{\beta \Delta G_{i(\Phi/s)}^E - \Delta G_{i(\Phi)}^E}{f V_{i(\Phi)}^{2/3} N_{Av}^{1/3}} \quad (\text{II. 14})$$

où $\sigma_{i(\Phi/s)}^0$ est la tension d'interface du composant i de la phase solide Φ pris à son état pur ; $x_{i(\Phi)}^b$ est la fraction molaire du composant i dans la phase Φ ; V , f et β sont respectivement le

volume molaire de la phase Φ , le facteur lié à la compacité de la structure cristalline de la phase Φ (*f est de l'ordre de 1*), le rapport des nombres de liaisons à l'interface par rapport à celui dans le volume ; $\Delta G_{i(\Phi)}^E$ et $\Delta G_{i(\Phi/s)}^E$ sont les énergies de Gibbs en excès partiel dans la phase Φ et à l'interface respectivement. La tension de surface de composant à son état pur et les énergies de Gibbs d'excès dépendent du rayon de courbure de la phase Φ .

Par ailleurs, l'école russe, produit des modèles semblables, tels que ceux développés par Shebzukhov [4, 8], par Khokonov [5] et par Russanov [1].

Dans tous ces travaux, ils considèrent des nanomatériaux contenus dans un liquide dispersif, don des contacts entre une phase α solide et une phase β liquide. Les nanomatériaux sont considérés comme étant des sphères de rayon r . Les auteurs [4, 8] développent une approche thermodynamique de Gibbs en introduisant la taille des nanomatériaux. En effet, à l'équilibre thermodynamique, les pressions de part et d'autre du contact α - β , s'écrit :

$$\text{En premier ordre : } P^\alpha - P^\beta = \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{II.15})$$

$$\text{En second ordre : } P^\alpha - P^\beta = \frac{2\sigma}{r} + \frac{d\sigma}{dr} \quad (\text{II.16})$$

Le premier ordre est utilisé, dans le traitement des solutions solides, alors que le second ordre est utilisé pour le traitement thermodynamique des composants à leur état pur.

Pour des nanoparticules multicomposants, l'équilibre thermodynamique entre la phase α et phase β à température constante, s'écrit :

$$v_i^\beta dp^\beta - v_i^\alpha dp^\alpha = x_i^\beta g_{ii}^\beta dx_i^\beta - x_i^\alpha g_{ii}^\alpha dx_i^\alpha \quad (\text{II.17})$$

où v_i est le volume molaire du composant i dans la phase considérée, g_{jj}^β est la seconde dérivée du potentiel partiel molaire de Gibbs par rapport à la fraction molaire x_j du composant j dans la phase considérée.

A partir des relations d'équilibre thermodynamique (relations (II.15) et (II.17)), en utilisant l'équation de Gibbs-Duhem, et après intégration, les auteurs [4, 8] aboutissent à l'expression de la tension d'interface des nanoparticules sous la forme suivante :

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{R T}{\omega_{0i}} \ln \left[\frac{a_i^\sigma}{a_i^\alpha} \left(\frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} \right)^{\rho_{0i}} \right] \quad (\text{II.18})$$

où σ_{0i} et ω_{0i} sont respectivement la tension de surface et l'aire molaire du composant i dans son état pur à l'échelle nanométrique (nanoparticule composée de l'élément i seulement) ; a_i est l'activité thermodynamique du composant i dans la phase considérée (α , β et σ qui indique ici l'interface), telle que $a_i = x_i f_i$, où x_i et f_i sont respectivement la fraction molaire et le coefficient de l'activité thermodynamique de la phase considérée ; ρ_{0i} est un terme sans unité qui définit le rapport entre les différences des volumes molaires du composant i dans les différentes phases, tel que :

$$\rho_{0i} = (v_{0i}^\sigma - v_{0i}^\alpha) \cdot (v_{0i}^\beta - v_{0i}^\alpha)^{-1} \quad (\text{II.19})$$

où v_{0i} est le volume molaire de la phase considérée (α , β et σ).

L'expression (II.18) est la même expression qu'on aurait obtenu lors du traitement thermodynamique du contact entre phase massive α solide - β liquide ($r \rightarrow \infty$), sauf que dans le cas des nanomatériaux en suspension dans un liquide, les tensions de surfaces des composants et leurs aires molaires dépendant de la taille r des nanoparticules, soit :

$$\begin{cases} \sigma_{0i} = \sigma_{0i}(\infty)(1 + b_{0i})^{-1} \\ \omega_{0i} = \omega_{0i}(\infty)(1 + b_{0i}) \\ b_{0i} = \frac{2}{r\omega_{0i}} (v_{0i}^\sigma - \rho_{0i} v_{0i}^\alpha) \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

L'expression (II.18) peut être écrite aussi pour le composant j . Ainsi, en éliminant la tension, il est possible d'obtenir une expression pour la composition de l'interface x_i^σ , donc une évaluation de la ségrégation d'interface, et puis, en remontant à l'expression (II.18), il est facile de calculer la tension d'interface de la nanoparticule en immersion.

Par ailleurs, Khokonov [5] s'intéresse plutôt au tracé du diagramme de phase T, P du composant i dans son état pur pour les nanomatériaux. Autrement dit, Khokonov établit une nouvelle équation de Clausius-Clapeyron dédiée aux nanoparticules.

Considérons une nanoparticule solide, de forme sphériques et de rayon r , en suspension dans son propre liquide (figure II.2). A une température constante, l'équilibre thermodynamique est défini par l'équilibre mécanique et l'équilibre chimique. L'équilibre mécanique est défini par l'équation (2). L'auteur [5] l'exprime sous la forme suivante :

$$P_1 = P_2 + \frac{2\sigma_{12}}{r} + \frac{d\sigma_{12}}{dr} \quad (\text{II.21})$$

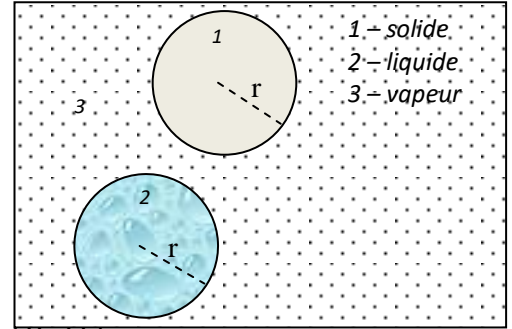


Fig. II.2. Schéma des contacts des nanoparticules.

Où les indices 1, 2 indiquent respectivement les phases solide et liquide ; σ_{12} est la tension d'interface solide-liquide.

L'équilibre chimique est défini par [5]:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_{P_1} dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P_1}\right)_{T_1} dP_1 = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{P_2} dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P_2}\right)_{T_2} dP_2 \quad (\text{II.22})$$

où, μ_i est le potentiel chimique de l'élément pur dans la phase i ($i=1, 2$) et qui dépend de la taille de la nanoparticule.

En considérant que la tension d'interface σ_{12} varie en fonction de la taille r de la nanoparticule selon l'équation suivante [5]:

$$\sigma_{12}(r) = \sigma_{12}(\infty) \left(1 - \frac{a}{r}\right) \quad (\text{II.23})$$

où $a \approx 0.2 - 0.5 \text{ nm}$ et $\sigma_{12}(\infty)$ est la tension d'interface du corps solide massif en contact du même corps à l'état liquide, Khokonov aboutit à l'expression suivante qui n'est autre que l'équation de Clausius-Clapeyron modifiée, soit :

$$\frac{dP_2}{dT} = \frac{\lambda_{12}}{T(v_2 - v_1)} - \frac{v_1}{v_2 - v_1} \frac{2\sigma_{12}(r)}{r^2} \left(\frac{dT}{dr}\right)^{-1} \quad (\text{II.24})$$

où λ_{12} est la chaleur latente de fusion du corps massif, v est le volume molaire. Cette équation définit donc la ligne d'équilibre solide - liquide pour un nano-corps. Cette ligne change chaque fois que la taille du nano-corps change.

Lorsque le rayon de courbure r tend vers l'infini, le corps est donc massif et l'expression là devient classique, celle de Clausius-Clapeyron.

Cette équation est utile pour définir la température la température de fusion des nanoparticules. En effet, dans les conditions de pression constante, $\frac{dP_2}{dT} = 0$ et par conséquent l'équation (II.24) se transforme en l'expression suivante :

$$\frac{dT}{T} = \frac{2\sigma_{12}(r)}{r^2} \frac{dr}{r^2} \quad (\text{II. 25})$$

L'intégration de cette équation de r à $r=\infty$, nous donne l'expression de la température de fusion de la nanoparticule en fonction de leur taille, soit [5]:

$$T_m(r) = T_m(\infty) \exp\left(\frac{2\sigma_{12} v_1}{r \lambda_{12}}\right) \quad (\text{II. 26})$$

où $T_m(\infty)$ est la température de fusion du corps massif.

Par ailleurs et en faisant les mêmes démarches à l'aboutissement de l'équation (II.24), l'auteur [5] obtient de la même manière les équations qui décrivent l'équilibre solide – vapeur (1-3) et l'équilibre liquide – vapeur (2-3), soient :

$$\frac{dP_3}{dT} = \frac{\lambda_{13}}{T(v_3 - v_1)} - \frac{v_1}{v_3 - v_1} \frac{2\sigma_{13}(r)}{r^2} \left(\frac{dT}{dr}\right)^{-1} \quad (\text{II. 27})$$

$$\frac{dP_2}{dT} = \frac{\lambda_{23}}{T(v_3 - v_2)} - \frac{v_1}{v_3 - v_2} \frac{2\sigma_{23}(r)}{r^2} \left(\frac{dT}{dr}\right)^{-1} \quad (\text{II. 28})$$

L'égalité entre les expressions (II.27) et (II.28) exprime le point triple où les phases solide, liquide, vapeur coexistent. En intégrant, Khokonov aboutit à l'expression de la température du point triple pour les nanoparticules dans l'approximation de la forme sphérique, soit :

$$T_{ter}(r) = T_{ter}(\infty) \exp\left[\frac{2(\sigma_{13} v_1 - \sigma_{23} v_2)}{\lambda_{12} r}\right] \quad (\text{II. 29})$$

où $T_{ter}(\infty)$ est la température du point triple du corps massif.

Les tensions σ_{13} et σ_{23} sont des tensions de surface et non pas des tensions d'interface. Sachant que ces tensions de surfaces pour les corps massifs sont liées par la relation suivante [5]:

$$\sigma_{13}(\infty) = \sigma_{23}(\infty) \frac{\lambda_{13} v_2}{\lambda_{23} v_1} \quad (\text{II.30})$$

Khokonov aboutit en substituant l'expression (II.30) dans (II.29) à une écriture plus commode de la température du point triple pour une nanoparticule :

$$T_{ter}(r) = T_{ter}(\infty) \exp\left[-\frac{2\sigma_{23}(\infty) v_2}{\lambda_{23} r} \left(1 - \frac{a}{r}\right)\right] \quad (\text{II. 31})$$

En fin, l'auteur aboutit aussi à une expression similaire à l'équation (II-30) et qui lie la tension d'interface solide-liquide σ_{12} et la tension de surface de la phase liquide σ_{23} , soit :

$$\sigma_{12}(\infty) = \sigma_{23}(\infty) \frac{\lambda_{12} T_{23}(\infty) v_2}{\lambda_{23} T_{12}(\infty) v_1} \quad (\text{II. 32})$$

Les tableaux II.1 et II.2 représentent respectivement les températures du point triple en fonction de la taille de la nanoparticule pour quelques métaux et les tensions de surface solide-vapeur et les tensions d'interface solide-liquide pour les mêmes métaux.

Tableau II.1. Effet de taille sur la température du point triple (en °K) [5].

<i>Me</i>	<i>r</i> , nm							ΔT , K	P_{ter} , Pa
	1	2	3	4	7	10	∞		
Na	331	351	357	361	365	367	371	40	1.3×10^{-5}
K	292	314	321	325	330	332	337	45	1.1×10^{-4}
Cd	496	543	560	568	579	583	594	98	22
Zn	606	648	662	670	680	683	693	87	21
Hg	183	207	216	220	226	228	234	51	3.1×10^{-4}
Fe	1680	1744	1766	1777	1792	1797	1811	131	3.3
Mg	815	867	885	895	907	912	923	108	333
H ₂ O	254	263	267	268	270	271	273	19	609

Tableau II.2. Tensions de surface solide-vapeur et tensions d'interface solide-liquide pour les mêmes métaux (en mJ/m²) [5].

	σ_{LV} [11]	σ_{SV} , mJ/m ²		σ_{SL} , mJ/m ²			
		according to II.30	experiment	according to II.32	experiment	theory	theory (autre)
Ag	910	1072	1155	97	126	46	46
Al	876	1040	1078	106	93	34	37
Au	1128	1305	1363	113	132	46	47
Co	1880	2232	2404	164	234	–	109
Cu	1350	1571	1473	136	177	62	70
Fe	1800	2099	2303	155	204	85	112
Ni	1770	2126	1920	170	255	111	127
Pb	452	492	557	43	69	16	15
Pt	1800	2133	1940	175	240	80	129

Références bibliographiques

- [1] A. I. Rusanov. The Condition of the Phase Equilibrium of a Soluble Nanoparticle. Colloid Journal, 2006, Vol. 68, No. 3, pp. 334–340.
- [2] Terrell L. Hill. A Different Approach to Nanothermodynamics. Nanoletters, 2001, Vol. 1, No. 5, 273-275.
- [3] George Kaptay. Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions. Journal of Materials Science volume 47, pages 8320–8335 (2012).
- [4] M A Shebzukhova and A A Shebzukhov. Interface Tension in Binary Systems with Curved Boundaries (Including the Sphere of a Nanosize). 13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Journal of Physics: Conference Series 98 (2008) 062025.
- [5] T. M. Taova and M. Kh. Khokonov. Equilibrium Equation of Small-Size Phases and Some Its

Applications. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2008, Vol. 72, No. 10, pp.

- [6] Chun Cheng Yang , Yiu-Wing Mai. Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of Nanomaterials. Materials Science and Engineering, R 79 (2014) 1–40.
- [7] Larry Kaufman, Harold Bernstein. Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals. Academic Press, 1970 - 334 pages.
- [8] M A Shebzukhova and A A Shebzukhov. Interphase Segregation in Binary Systems with Curved Boundaries. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2008, Vol. 72, No. 10, pp. 1347–1349.

Chapitre III.

*Approche thermodynamique
de la ségrégation de surface
des nano-systèmes binaires.*

Application au système Cu-Ni.

III.1 Choix du modèle thermodynamique

Dans la théorie de la thermodynamique classique des phénomènes d'interface des corps condensés, deux modèles sont largement utilisés : “ le modèle multicouche ” et “ le modèle de Gibbs ”. Le premier est un modèle très proche des systèmes réels. L'interface y est assimilée à une phase contenant deux monocouches ou plus et de dimension très petite par rapport à celles des phases en contact. Le deuxième modèle, celui de Gibbs, est un artifice permettant de contourner l'introduction de la notion de couches surfaciques (modèle multicouche). Ce modèle ne stipule guère que la surface est constituée d'une seule monocouche. Il introduit tout simplement une nouvelle notion de surface de séparation (Σ) dans la zone de la couche surfacique, surface sur laquelle est réparti l'excès de la grandeur physique ou physicochimique considérée (figure III-1) [1]. 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 (Σ). Il est bien connu que la surface des solutions idéales est constituée d'une seule monocouche et le modèle de Gibbs donne des résultats très satisfaisants. Pour ce qui concerne les solutions régulières, Guggenheim dans son traitement statistique a montré que la surface est constituée de deux monocouches ou plus. La considération de monocouches sous-jacentes par rapport à l'approximation de la solution idéale est donc nécessaire. De ce fait, le modèle Gibbs appliqué aux solutions régulières paraît donc non valable. Toutefois, cette confirmation est erronée. En effet, malgré l'approche grossière introduite dans le cas de l'approximation de la solution régulière, le modèle de Gibbs de monocouche régulière donne toutefois des résultats proches à ceux obtenus par le modèle multicouche. L'application de ce dernier pour calcul de la composition de surface $x^{(s)}$ et de tension de surface σ pour des solutions régulières liquides ou solides montre que la considération de la seconde monocouche atomique sous-jacente à la première monocouche de surface fournit une faible contribution à la valeur de $x^{(s)}$ et de σ par rapport aux valeurs obtenues par l'application du modèle de Gibbs de monocouche régulière [1].

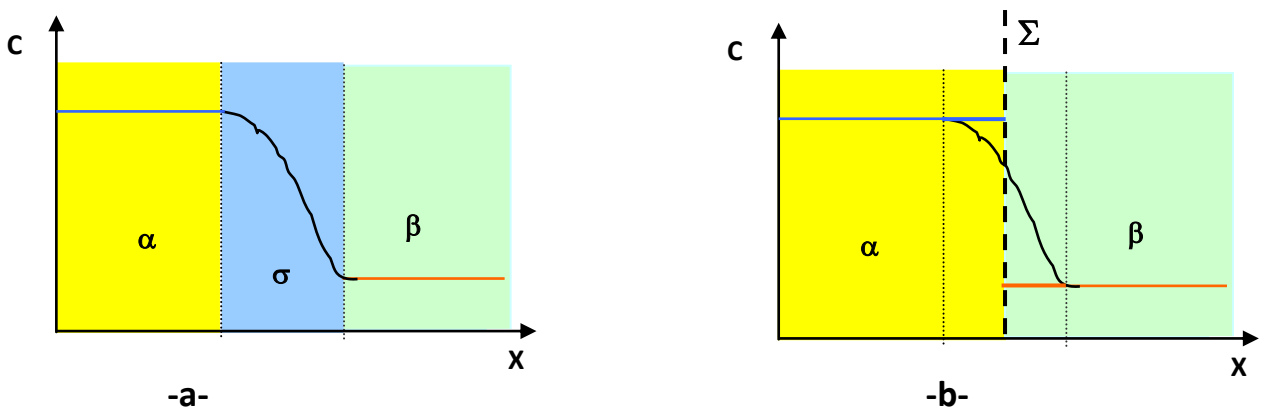


Fig. III-1: Schéma illustrant l'interface dans l'approche [1]:

(a) modèle de multicouches ; (b) modèle de Gibbs.

La grandeur C est la concentration molaire; X est l'épaisseur.

D'autre part, le modèle multicouche permet de connaître le profil de concentration L'interface alors que le modèle de Gibbs ne donne qu'une seule valeur de cette concentration dépendant de la position de la surface de séparation (Σ). Pour il suffit de choisir (Σ) à la limite de l'une des deux phases en contact.

III.2 Modèle thermodynamique de la ségrégation de surface pour les corps massifs

Considérons une phase φ binaire (i,j) solide en contact avec sa propre vapeur (environnement gazeux). Dans les conditions de températures et de pression constantes, le potentiel chimique en volume de chaque composant est :

$$\mu_v^\varphi = \mu_{0v}^\varphi + RT \ln a_v^\varphi \quad (\text{III.1})$$

où $v=i, j$ et a_v^φ est l'activité thermodynamique du composant v en volume de la phase φ et qui est définie par la relation $a_v^\varphi = x_v^\varphi f_v^\varphi$, où f_v^φ est le coefficient d'activité thermodynamique du composant v . L'indice '0' indique que la propriété physique est celle du composant dans son état pur (système monocomposant).

A la surface, notée s , le potentiel chimique a une expression similaire à celle de l'équation (III.1) en lui ajoutant un terme supplémentaire relatif au travail mécanique de surface et s'écrit donc comme suit :

$$\mu_v^{s\varphi} = \mu_{0v}^{s\varphi} + RT \ln a_v^{s\varphi} - \omega_{0v} \sigma \quad (\text{III.2})$$

où a_v^s est l'activité thermodynamique du composant v à la surface de la phase définie par $a_v^{s\varphi} = x_v^{s\varphi} f_v^{s\varphi}$, où $f_v^{s\varphi}$ le coefficient d'activité thermodynamique du composant v de surface ; σ est la tension de surface (mesurée en J/m^2) de la phase φ et ω_{0v} est l'aire molaire du composant v dans son état pur.

a T et P constant, l'équilibre thermodynamique entre le volume et la surface de la phase φ s'écrit pour chaque composant $v = i, j$:

by :

$$\mu_v^{b\varphi} = \mu_v^{s\varphi} \quad (\text{III.3})$$

soit :

$$\mu_{0v}^\varphi + RT \ln a_v^\varphi = \mu_{0v}^{s\varphi} + RT \ln a_v^{s\varphi} - \omega_{0v} \sigma \quad (\text{III.4})$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\omega_{0v} \sigma = (\mu_{0v}^{s\varphi} - \mu_{0v}^\varphi) + RT \ln \frac{a_v^{s\varphi}}{a_v^\varphi} \quad (\text{III.5})$$

En utilisant l'équation (III.2), l'expression (III.5) se réduit à :

$$\omega_{0v} \sigma = \omega_{0v} \sigma_{0v} + RT \ln \frac{a_v^{s\varphi}}{a_v^\varphi} \quad (\text{III.6})$$

où est la tension de surface du composant dans son état pur. L'équation (III.6) nous permet d'exprimer la tension de surface comme suit:

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{a_i^{s\varphi}}{a_i^\varphi} \\ \sigma = \sigma_{0j} + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \frac{a_j^{s\varphi}}{a_j^\varphi} \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

En éliminant σ du système d'équations (III.7), nous obtenons la relation qui lie la fraction les activités thermodynamiques de surface en fonction de celles du volume, soit:

$$\frac{a_i^{s\varphi}}{(a_j^{s\varphi})^\lambda} = K \frac{a_i^\varphi}{(a_j^\varphi)^\lambda} \quad (\text{III.8})$$

où le coefficient K définit par la relation suivante:

$$K = \exp \left[\frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i})\omega_{0i}}{RT} \right] \quad (\text{III.9})$$

et $\lambda = \omega_{0i} / \omega_{0j}$ est le rapport des aires molaires.

Sachant que l'activité thermodynamique de surface est liée à la fraction molaire de surface selon le modèle adopté, nous pouvons à travers l'équation (III.8) déterminer les valeurs des fractions molaires et par la suite, en utilisant l'une des relations du système d'équations (III.7), nous pouvons calculer la tension de surface de la phase φ .

Parmi les modèles des solutions, nous adoptions deux des plus simples, celui de la solution idéale, puis celui de la solution régulière [1].

III.2.1 Modèle de la solution idéale

Dans ce cas, l'activité thermodynamique en volume et à la surface de la phase φ se confondent à la fraction molaire, soit $a_v^{s\varphi} = x_v^{s\varphi}$, $a_v^\varphi = x_v^\varphi$. Ainsi, l'équation (III.7) se réduit à:

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{x_i^{s\varphi}}{x_i^\varphi} \quad (\text{III.10})$$

$$\sigma = \sigma_{0j} + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \frac{x_j^{s\varphi}}{x_j^\varphi} \quad (\text{III.11})$$

et la fraction molaire de surface sera liée à celle en volume par la relation suivante :

$$\frac{x_i^{s\varphi}}{(x_j^{s\varphi})^\lambda} = K \frac{x_i^\varphi}{(x_j^\varphi)^\lambda} \quad (\text{III.12})$$

où l'on a considéré : $x_j^\varphi = 1 - x_i^\varphi$ et $x_j^{s\varphi} = 1 - x_i^{s\varphi}$.

Les deux équations à résoudre numériquement sont alors (x_j^φ connue, $x_j^{s\varphi}$ inconnue):

$$\frac{x_i^{s\varphi}}{x_i^\varphi} \frac{(1-x_i^\varphi)^\lambda}{(1-x_i^{s\varphi})^\lambda} - K = 0 \quad (\text{III.13})$$

et

$$\sigma = \sigma_{0j} + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \frac{1-x_i^{s\varphi}}{1-x_i^\varphi} \quad (\text{III.14})$$

III.2.2 Modèle de la solution régulière

Dans le cas de la solution régulière, l'activité thermodynamique s'écrit comme suit [2 :

- En volume : $a_v^\varphi = x_v^\varphi \exp\left(\frac{\Omega(1-x_v^\varphi)^2}{RT}\right)$ (III.15)

- A la surface : $a_v^{s\varphi} = x_v^{s\varphi} \exp\left(\frac{\Omega^s(1-x_v^{s\varphi})^2}{RT}\right)$ (III.16)

où Ω est l'énergie de miscibilité de la solution solide φ . C'est un paramètre énergétique indépendant de la température et de la fraction molaire ; Ω^s est l'énergie de miscibilité à la surface.

La tension de surface de la phase φ selon le système d'équations (III.7) s'écrit :

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{\Omega^s(1-x_i^{s\varphi})^2 - \Omega(1-x_i^\varphi)^2}{\omega_{0i}} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{x_i^{s\varphi}}{x_i^\varphi} \quad (\text{III.17})$$

$$\sigma = \sigma_{0j} + \frac{\Omega^s(1-x_j^{s\varphi})^2 - \Omega(1-x_j^\varphi)^2}{\omega_{0j}} + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \left(\frac{x_j^{s\varphi}}{x_j^\varphi}\right) \quad (\text{III.18})$$

Si l'on considère que: $x_j^\varphi = 1 - x_i^\varphi$ et $x_j^{s\varphi} = 1 - x_i^{s\varphi}$, l'équation (III.18) s'écrit :

$$\sigma = \sigma_{0j} + \frac{\Omega^s x_i^{s\varphi 2} - \Omega x_i^{\varphi 2}}{\omega_{0j}} + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \left(\frac{1-x_i^{s\varphi}}{1-x_i^\varphi}\right) \quad (\text{III.19})$$

En éliminant la tension de surface suite à l'égalité des équations (III.17) et (III.18), nous obtenons l'équation de la fraction molaire $x_i^{s\varphi}$ à la surface en fonction de celle du volume x_i^φ , soit :

$$\omega_{0i} (\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) + RT \left[-\ln \frac{x_i^{s\varphi}}{x_i^\varphi} + \ln \left(\frac{1-x_i^{s\varphi}}{1-x_i^\varphi}\right)^Y \right] - \Omega^s (1-x_i^{s\varphi})^2 + \Omega (1-x_i^\varphi)^2 - \lambda \Omega^s x_i^{s\varphi 2} + \lambda \Omega x_i^{\varphi 2} = 0 \quad (\text{III.20})$$

qui peut s'écrire, en utilisant l'équation (III.9), comme suit:

$$\frac{x_i^{s\varphi}}{x_i^\varphi} \left(\frac{1-x_i^\varphi}{1-x_i^{s\varphi}}\right)^Y - K \cdot \exp \left[\frac{1}{RT} \left[-\Omega^s (1-x_i^{s\varphi})^2 + \Omega (1-x_i^\varphi)^2 - \lambda \Omega^s x_i^{s\varphi 2} + \lambda \Omega x_i^{\varphi 2} \right] \right] = 0 \quad (\text{III.21})$$

où λ est le rapport des aires molaires.

Les résolutions numériques qui se feront dans le prochain chapitre sont celle des équations : pour le système idéal massif : (III.13) et (III.14) ; pour le système régulier : (III.17) et (III.21).

III.3 Détermination de quelques grandeurs thermodynamiques

- L'aire molaire d'un composant v à son état pur est défini par la relation suivante [2] :

$$\omega_{0v} = \tilde{f} N_A^{1/3} V_{mv}^{2/3} \quad (\text{III.22})$$

où \tilde{f} est un facteur de structure lié à la compacité de la phase φ ; N_A est le nombre d'Avogadro ; V_{mv} est le volume molaire du composant v à son état pur.

- L'énergie de miscibilité de surface

Selon [1], dans l'approximation des sphères rigides, l'énergie de miscibilité Ω^s de surface s'écrit en fonction de celle du volume comme suit :

$$\Omega^s = \frac{Z^s}{Z} \Omega \quad (\text{III.23})$$

où Z et Z^s sont le nombre de coordination en volume et à la surface respectivement.

Si la phase φ est un polycristal, la surface présentera plusieurs différents plans atomiques émergeant. Le calcul de Z^s diffère d'un plan atomique de surface à un autre. Un calcul statistique est proposé par Boutassouna pour les structures cubiques, cas de la majorité des alliages métalliques [1]. Cet auteur fait l'approximation que seuls les plans atomiques de base émergent, soit les plans (100), (110), (111).

la figure (III.2) présente une schématisation de la surface selon l'approche de Gibbs de la monocouche. D'après cette figure, le nombre de coordination en volume s'écrit :

$$Z = Z_{//} + 2Z_{\perp} \quad (\text{III.24})$$

où Z est invariant quelque soit le plan atomique considéré dans la figure (III.2).

En revanche, le nombre de coordination est lié au plan atomique choisi et s'exprime par :

$$Z^s = Z_{//} + Z_{\perp} \quad (\text{III.25})$$

En divisant par Z l'expression (III.25) et en posant $m = Z_{\perp}/Z$ et $l = Z_{//}/Z$, l'expressions (III.23) s'écrit

$$\Omega^s = (l + m) \Omega \quad (\text{III.26})$$

Pour un polycristal, cette relation s'écrit :

$$\Omega^s = (\bar{l} + \bar{m}) \Omega \quad (\text{III.27})$$

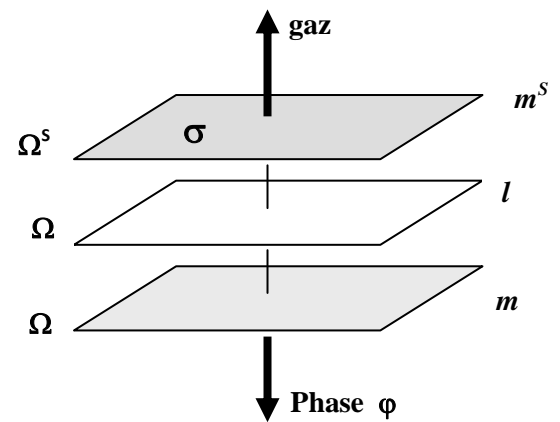


Fig. III.2. Schématisation des plans de volume et de surface monocouche de Gibbs.

où \bar{l} et \bar{m} sont des valeurs moyennes selon les probabilités d'apparition de telle ou telle face à la surface. Ces valeurs moyennes peuvent être calculées par un procédé statistique simple dans le cas où l'on considérerait que la structure de la phase ϕ est l'une des structures cubiques centrées (cc) et cubique à faces centrées (cfc). Dans cette approche, on considère que la surface du polycristal ne présente que les plans de base (100), (110), (111). Pour chaque type de face (plan) f , nous en comptons le nombre de faces possible à avoir dans la maille élémentaire, soit N^f , et nous calculons ensuite le poids statistique de ce type de face par l'expression suivante :

$$P^f = N^f / \sum_f N^f \quad (\text{III.28})$$

A cet effet, les valeurs moyennes $\bar{m}^{(\alpha)}$ et $\bar{m}^{(\beta)}$ auront comme expressions respectives:

$$\bar{m} = \sum_f m_f P^f / \sum_f P^f \quad (\text{III.29})$$

$$\bar{l} = \sum_f m_f P^f / \sum_f P^f \quad (\text{III.30})$$

Le tableau III.1 donne les valeurs moyennes de m . Les valeurs moyennes de l sont calculées selon une relation équivalente à la relation $\bar{l} = \frac{1-\bar{m}}{2}$ quand déduit facilement de la relation (III.25).

Tableau III.1. Valeurs moyennes \bar{m} pour les structures cubiques [1].

Structure	Face f	Nombre de faces f	Poids statistique P_f	m_f	\bar{m}
Cubique à faces centrées (cfc)	100	6	6/26 \approx 0.231	1/3	4/13 \approx 0,3077
	110	12	12/26 \approx 0.461	1/3	
	111	8	8/26 \approx 0.308	1/4	
Cubique centré (cc)	100	6	6/26 \approx 0.231	1/3	7/26 \approx 0,2692
	110	12	12/26 \approx 0.461	1/4	
	111	8	8/26 \approx 0.308	1/4	

III.4 Modèle thermodynamique de la ségrégation de surface pour les nanomatériaux

Dans le cas d'une solution solide nanométrique ϕ , l'équation (II.8) est la même dans son expression, sauf que les activités thermodynamiques dépendent de la taille et de la forme de la nanophase ϕ . L'équation (II.8) s'écrit ainsi :

$$\frac{a_i^{ns}}{(a_j^{ns})^{\lambda_n}} = K^{(n)} \frac{a_i^{(n)}}{(a_j^{(n)})^{\lambda_n}} \quad (\text{III.31})$$

Où l'indice 'n' désigne que la grandeur physique en question est à l'échelle nanométrique.

Les expressions des activités thermodynamique sont:

$$a_i^{(n)} = x_i^{(n)} f_i^{(n)} \quad (\text{III.32})$$

$$a_i^{ns} = x_i^{(ns)} f_i^{(s)} \quad (\text{III.33})$$

où $x_i^{(n)}$ et $x_i^{(ns)}$ sont respectivement les fractions molaires du composant i dans la nanophase φ et à sa surface ;

$f_i^{(n)}$ et $f_i^{(s)}$ sont les coefficient d'activité thermodynamiques de la nanophase et à sa surface définis par les relations suivantes :

$$f_i^{(n)} = \exp \left[\frac{\Omega^{(n)}(1-x_i^{(n)})^2}{RT} \right] \quad (\text{III.34})$$

$$f_i^{(s)} = \exp \left[\frac{\Omega^{(ns)}(1-x_i^{(ns)})^2}{RT} \right] \quad (\text{III.35})$$

où $\Omega^{(n)}$ et $\Omega^{(ns)}$ sont respectivement les énergies de miscibilité de la nanophase φ et l'énergie de miscibilité à la surface de cette nanophase.

Le facteur $K^{(n)}$ est définit par :

$$K^{(n)} = \exp \left[\left(\sigma_{0j}^{(n)} - \sigma_{0j}^{(ns)} \right) \omega_{0j}^{(n)} / RT \right] \quad (\text{III.35})$$

où $\sigma_{0\nu}^{(n)}$ et $\omega_{0\nu}^{(n)}$ sont respectivement la tension de surface et l'aire molaire du composant ν dans son état pur à l'échelle nanométrique.

Le facteur $\lambda_n = \omega_{0j}^{(n)} / \omega_{0j}^{(ns)}$.

En remplaçant les activités thermodynamiques par leurs expressions suscitées, l'équation de la ségrégation de surface de la nanophase φ s'écrit :

$$\frac{x_i^{(ns)}}{x_i^{(n)}} \left(\frac{1-x_i^{(n)}}{1-x_i^{(ns)}} \right)^{\gamma} - K \cdot \exp \left[\frac{1}{RT} \left[-\Omega^{(ns)}(1-x_i^{(ns)})^2 + \Omega(1-x_i^{(n)})^2 - \lambda\Omega^{(ns)}x_i^{(ns)\varphi^2} + \lambda\Omega x_i^{(n)2} \right] \right] = 0$$

(III.36)

la résolution numérique de l'équation (III.36) nous donne la fraction molaire $x_i^{(ns)}$ à la surface de la nanophase φ .

III.5 Calcul des grandeurs physiques influant sur la ségrégation de surface

Les grandeurs physique introduites dans l'équation (III.36) de la ségrégation de la nanophase φ , sont :

- **Les grandeurs des composants à l'état pur** : $\sigma_{0v}^{(n)}$ et $\sigma_{0v}^{(n)}$ respectivement la tension de surface et l'aire molaire du composant v dans son état pur à l'échelle nanométrique ($v=i, j$).
- **La grandeur relatant de la nano-solution solide φ** : $\Omega^{(n)}$ et $\Omega^{(ns)}$ les énergies de miscibilité de la nanophase et à la surface respectivement.

Shebzukhov [3] montre que l'aire molaire $\omega_{0i}(r)$ d'un composant i dans le cas d'une interface δ entre deux nanophases condensées ' $\alpha - \beta$ ' en contact est de la forme :

$$\omega_{0i}(r) = \omega_{0i}(\infty) + 2/r \left(v_{0i}^{(\delta)} - \rho_0 v_{0i}^{(\beta)} \right) \quad (\text{III.37})$$

où r est le rayon de la nanophase, v_{0i} est le volume molaire du composant i à son état pur et dans la phase considérée, $\omega_{0i}(\infty)$ est l'aire molaire du composant à l'état massif ($r \rightarrow \infty$), la grandeur ρ_0 est une grandeur son dimension sans dimension définie par [4] :

$$\rho_0 = \frac{v_{0i}^{(s)} - v_{0i}^{(\alpha)}}{v_{0i}^{(\beta)} - v_{0i}^{(\alpha)}} = \frac{v_{0i}^{(s)} - v_{0i}^{(\alpha)}}{v_{0i}^{(\beta)}} \quad (\text{III.38})$$

Dans le cas où la phase β est une phase non condensée (vapeur ou gaz), l'interface δ devient la surface de la phase α , qu'on note ' s '.

Dans ce cas $v_{0i}^{(\beta)} \gg v_{0i}^{(\alpha)}$ La grandeur ρ_0 aura comme expression :

$$\rho_0 v_{0i}^{(\beta)} = v_{0i}^{(s)} - v_{0i}^{(\alpha)} \quad (\text{III.39})$$

En remplaçant l'expression (III.39) dans (III.37), on obtient :

$$\begin{cases} \omega_{0i}(r) = \omega_{0i}(\infty) + 2/r v_{0i}^{(\alpha)} \\ \omega_{0j}(r) = \omega_{0j}(\infty) + 2/r v_{0j}^{(\alpha)} \end{cases} \quad (\text{III.40})$$

Egalement, Shebzukhov [3] montre dans son travail [4] que la tension d'interface d'un composant i à son état pur dépend de la taille de la nanophase, soit :

$$\sigma_{0i}(r) = \frac{\sigma_{0i}(\infty)}{1 + \frac{2}{r} \frac{v_{0i}^{(\delta)} - \rho_0 v_{0i}^{(\alpha)}}{\omega_{0i}(\infty)}} \quad (\text{III.41})$$

Pour le cas d'une surface, la tension d'interface devient une tension de surface de la nanophase α , et en utilisant l'expression (III.339) elle aura comme expression :

$$\begin{cases} \sigma_{0i}(r) = \sigma_{0i}(\infty) \left(1 + \frac{2}{r} \frac{v_{0i}^{(\alpha)}}{\omega_{0i}(\infty)}\right)^{-1} \\ \sigma_{0j}(r) = \sigma_{0j}(\infty) \left(1 + \frac{2}{r} \frac{v_{0j}^{(\alpha)}}{\omega_{0j}(\infty)}\right)^{-1} \end{cases} \quad (\text{III.42})$$

Concernant le calcul de l'énergie de miscibilité $\Omega^{(n)}$ de la nanophase φ et de l'énergie de miscibilité $\Omega^{(ns)}$ à la surface de φ , Yang [4] exprime ces deux grandeurs par les relations suivantes : sont définies par :

$$\Omega^{(n)} = \Omega_{\infty} \left(1 - \frac{\alpha_{shape}}{D}\right) \quad (\text{III.43})$$

$$\Omega_{nano}^{(s)} = \Omega_{\infty}^{(s)} \left(1 - \frac{\alpha_{shape}}{D}\right) \quad (\text{III.44})$$

où Ω_{∞} est l'énergie de miscibilité pour le corps massif, notée auparavant Ω , et Ω^s celle à la surface du corps massif (notée aussi $\Omega^{(s)}$) (§ II.2.1); α_{shape} et $D=2r$ sont le facteur de forme et la dimension de la nanophase φ . Le facteur de forme est défini pour chaque composant (i, j) à part. Pour un alliage binaire, on peut proposer en première approximation :

$$\alpha_{shape} = \frac{1}{2} \left(\alpha_{shape}^{(i)} + \alpha_{shape}^{(j)} \right) \quad (\text{III.45})$$

Ou encore comme une valeur pondérée :

$$\alpha_{shape} = \alpha_{shape}^{(i)} x_i^{(\varphi)} + \alpha_{shape}^{(j)} x_j^{(\varphi)} \quad (\text{III.46})$$

Yang [4] définit le facteur de forme de chaque composant par la relation suivante:

$$\alpha_{shape} = \frac{AD(\sigma_s - \sigma_l)}{V\Delta H_f^{\infty}} \quad (\text{III.47})$$

où A et V sont l'aire et le volume de la nanophase, σ_s et σ_l sont respectivement les tensions de surface des phases solide et liquide du composant à son état pur, ΔH_f^{∞} est la chaleur latente de fusion du corps massif, D est la taille moyenne de la nanophase.

Cette expression (III.40) peut être écrite sous a forme suivante [4, 5]:

$$\alpha_{shape} = \eta_{shape} \frac{\sigma_s - \sigma_l}{\Delta H_f^{\infty}} \quad (\text{III.48})$$

ce qui revient de conclure que [5]:

$$\eta_{shape} = \frac{A}{V} D \quad (\text{III.49})$$

Le facteur η_{shape} est facteur géométrique sans dimension et qui est indépendant de la nature de la nanophase. Les valeurs de A et V pour différentes formes polyédrique de la nanophase φ est présentées le tableau III.2 [5].

Tableau III.2. Paramétrage de forme pour plusieurs particules polyédriques [5].

Formes polyédriques	aire A	volume V
Sphère avec (111)	πD^2	$\pi D^{3/6}$
Tétraèdre avec (111)	$3^{1/2} D^2$	$2^{1/2} D^3 / 12$
Cube avec (100)	$6 D^2$	D^3
Octaèdre à (111)	$12^{1/2} D^2$	$2^{1/2} D^3 / 3$
Dodécaèdre avec (111)	$15 \tan(54^\circ) D^2$	$(15+7 \times 5^{1/2}) D^3 / 4$
Icosaèdre avec (111)	$5 \times (3)^{1/2} D^2$	$(15+15 \times 5^{1/2}) D^3 / 12$

L'équation (III.49) permet de dresser le tableau suivant (tableau III.3) qui donne la valeur de η_{shape} selon la forme polyédrique de la nanophase [5].

Tableau III.3. Valeurs de η_{shape} pour différentes formes polyédriques de la nanophase ϕ [5].

forme des nanoparticules	η_{shape}
Sphère avec (111)	6
Tétraèdre avec (111)	14.697
Cube avec (100)	6
Octaèdre à (111)	7.348
Dodécaèdre avec (111)	2.684
Icosaèdre avec (111)	12.553

III.6 Application au système binaire Cu-Ni

Le système binaire Cu-Ni présente une miscibilité totale au-delà d'une température critique de $T_C = 322^\circ\text{C}$ spécifique à une décomposition spinodale comme indiquée dans la figure III.3. De ce fait, la température choisie pour nos calcul est de $T = 27^\circ\text{C} = 600^\circ\text{K}$ qui nous permet de varier les fractions molaires de Cu le long de toute la solution solide totale (figure III.3).

Le diagramme de phase de Cu-Ni à l'échelle nanométrique a été aussi étudié par C. Mingjin [5], où il a tracé différents diagrammes de nanophase Cu-Ni pour différentes formes polyédriques des nanophases et pour différentes tailles nanométriques. La figure (III.4) illustre bien ces diagrammes de phases.

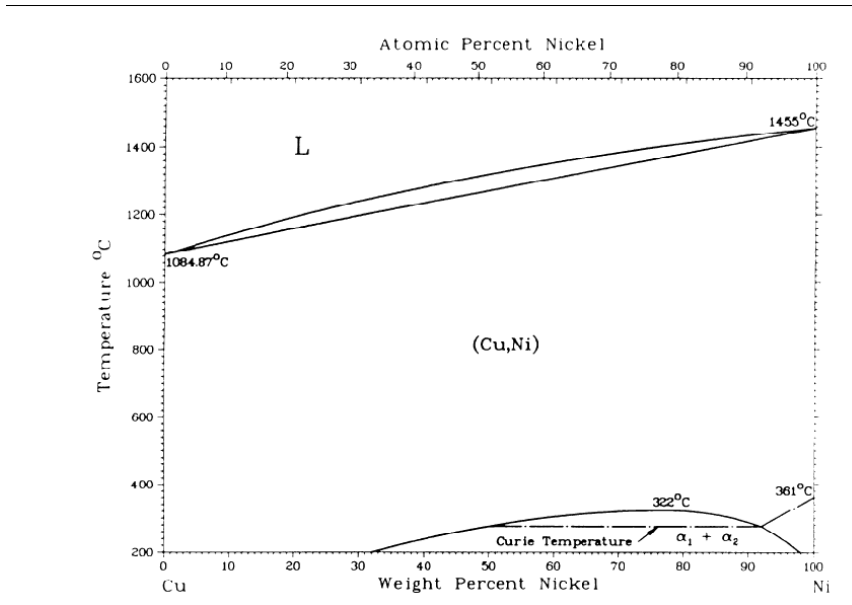


Fig. III.3. Diagramme de phase expérimentale de Cu-Ni [1].

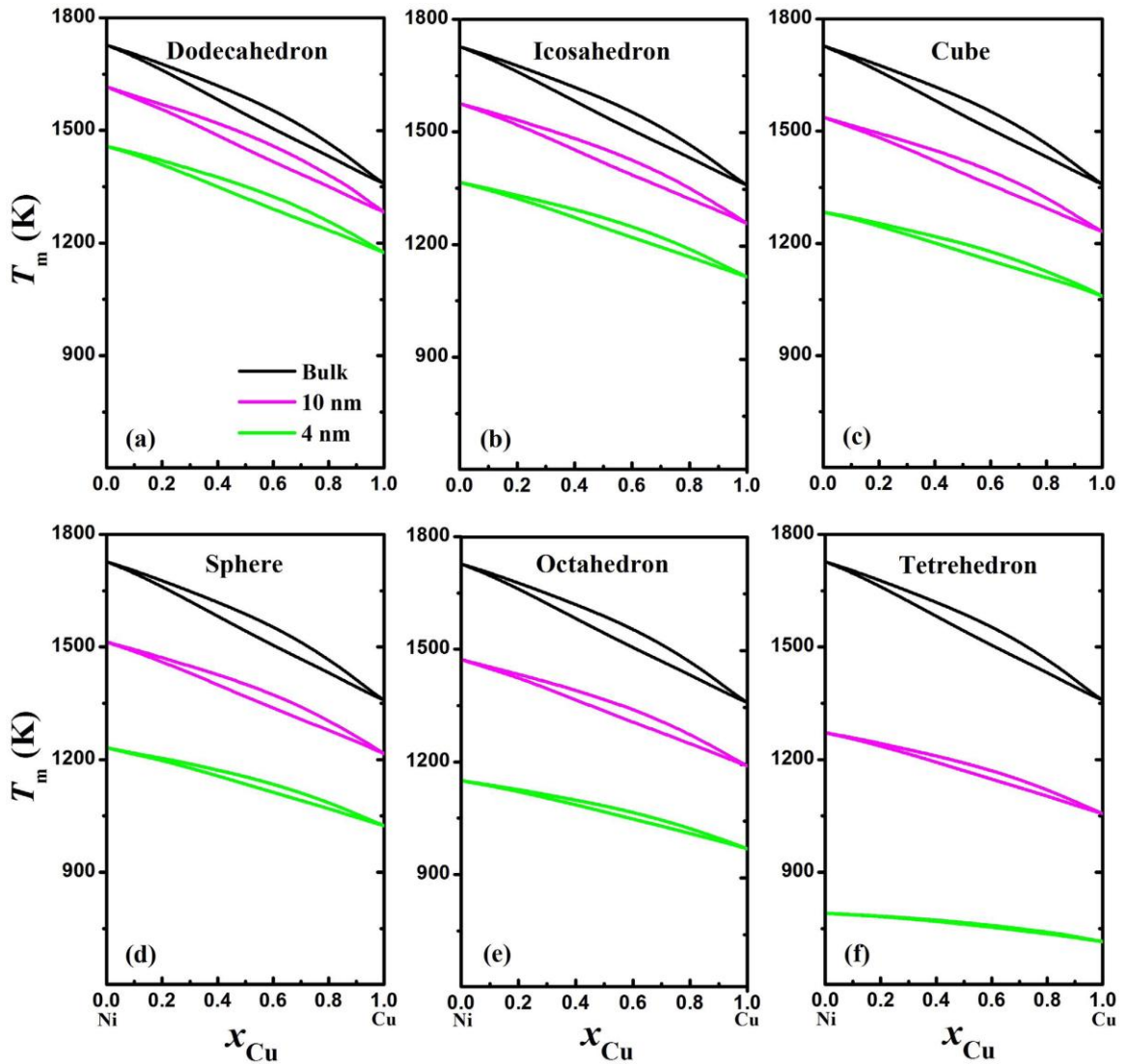


Fig. III.4. Diagramme de nanophase théorique de Cu-Ni [5].

L'auteur [5] traite aussi l'effet de la ségrégation d'interface liquide –solide du nanophase Cu-Ni, mais ne traite nullement la ségrégation de surface.

- **Ségrégation de surface de Cu-Ni massif :**

Les caractéristiques du cuivre et du nickel nécessaires pour le calcul de la ségrégation de surface de Cu-Ni massif sont présentés dans les tableaux III.4 et III.5.

Tableau III.4. Grandeurs thermodynamiques des composants Ni et Cu à leur état pur [1].

Métal	ΔH^f (kJ/mol)	V_m^s (m ³ /mol) $\times 10^{-6}$	σ^s (J/m ²)	σ^l (J/m ²)
Cu	13.56	7.09	1.579	1.286
Ni	17.60	6.588	2.142	1.782

Tableau III.5. Grandeurs thermodynamiques de l'alliage Cu-Ni.

Métal	\bar{m}	\bar{l}	Ω (J/mol)	Ω^S (J/mol)
Cu	4/13	5/13	3407	2359

La résolution des équations (III.13) et (III.21) pour le système idéal et le système régulier montre bien que pour un corps massif l'élément tension actif qui est le cuivre ségrége plus à la surface pour le système régulier (figure III.5). De plus, la ségrégation du cuivre est plus prononcée pour de faibles fractions molaires de Cu entre 5% et 40%. Il faut noter que seules deux forces sont à comptabiliser dans cette ségrégation, celle des liaisons coupées (effet des tensions de surfaces) et celle de l'effet des énergies de miscibilité. Il faut noter que dans les phénomènes de ségrégation de surface une troisième force peu être prépondérante, celle de la déformation du réseau (relaxation du réseau) lorsque les différences des tailles des atomes est grande (>15%). Dans ce cas, la différence de taille entre le Cuivre et le nickel est de l'ordre de 3% [1], ce qui signifie que la relaxation du réseau n'aura qu'un effet infime sur la ségrégation de surface.

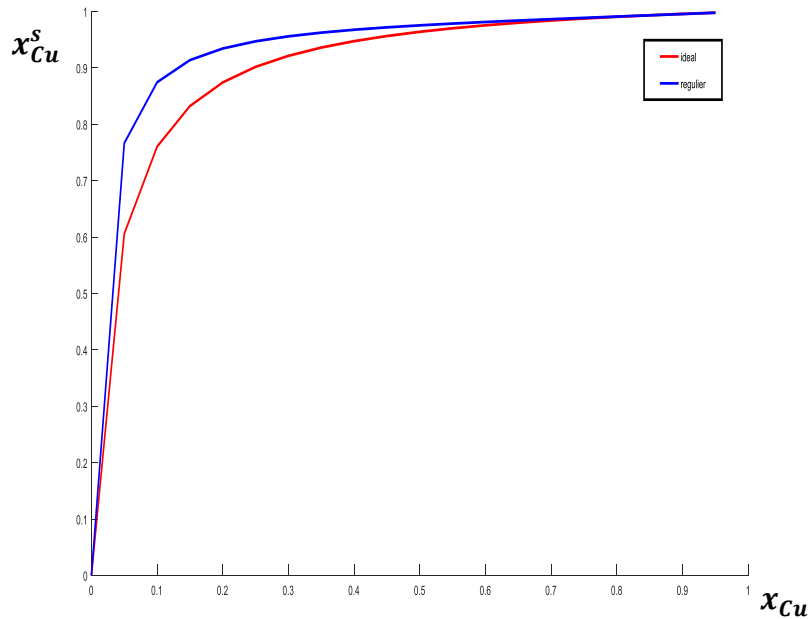


Fig. III.5. Ségrégation de surface de l'alliage massif Cu-Ni.

La prédiction de la ségrégation de surface pour les corps nanométriques n'est pas évidente. En effet, l'effet de taille et de la forme vont changer l'allure de la ségrégation, mais aucun de ces deux paramètres ne permet de prédire dans quel sens la ségrégation de surface du cuivre va se faire.

La figure III.6 témoigne de la diminution de la tension de surface d'une manière non linéaire en fonction de l'augmentation de la teneur en cuivre. La variation de la tension de surface de Cu-Ni ne suit donc pas la loi de Végart qui est souvent vérifiée pour certaines propriétés des alliages à miscibilité totale (paramètre du réseau, énergie de gap pour les semi-conducteurs, ...).

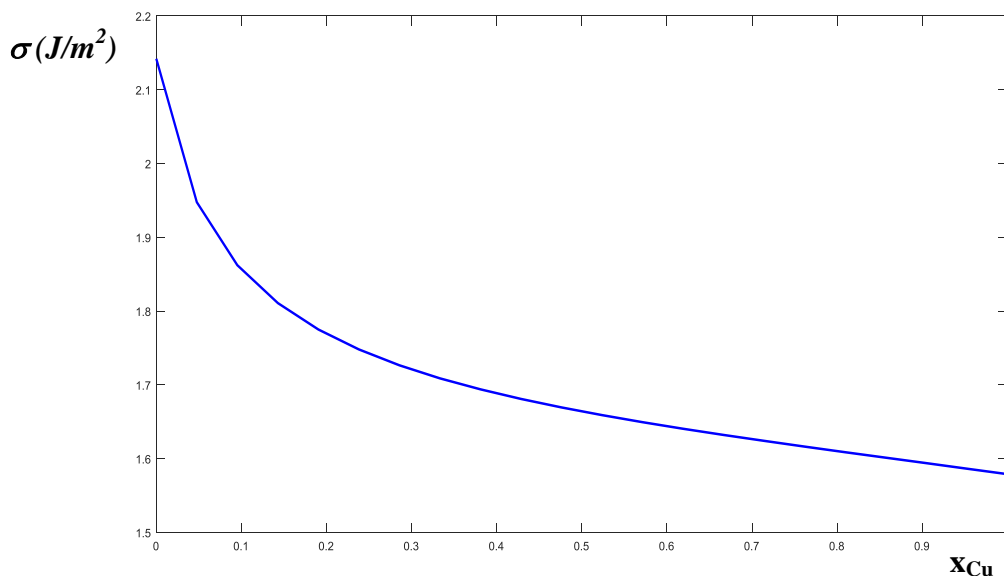


Fig. III.6. Variation de la tension de surface de l'alliage massif Cu-Ni en fonction de la teneur en Cu.

Sachant que le cuivre ségrège d'une manière rapide quand la concentration du Cu de l'alliage Ni-Cu pauvre en cuivre croit (figure (III.5)), il est tout à fait évident que la tension de surface de l'alliage Ni-Cu diminue lorsque la concentration de surface du cuivre augmente, puisque ce dernier est l'élément tension actif. Cette logique est tout à fait confirmée par nos calculs illustrés dans la figure III.7.

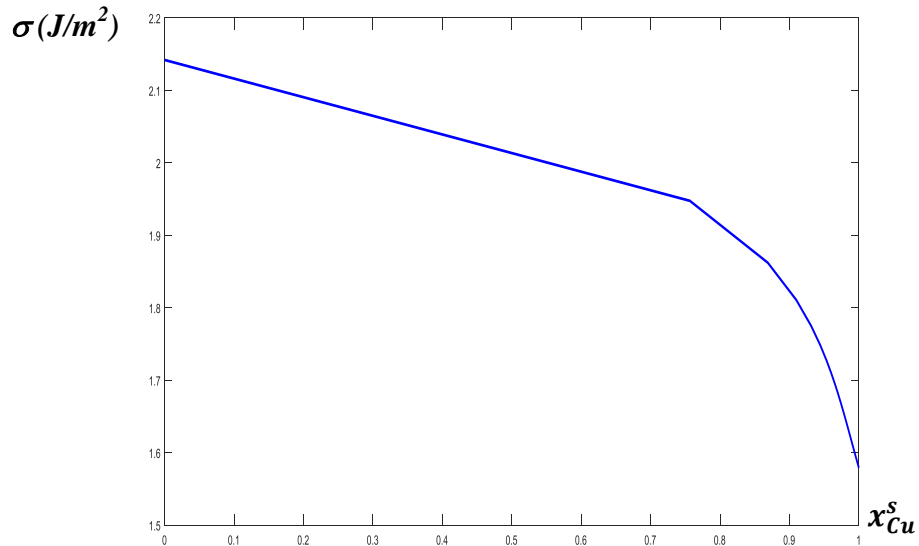


Fig.III.6. Variation de la tension de surface de l'alliage massif Cu-Ni en fonction de la teneur en Cu.

- **Ségrégation de surface du nanoalliage Cu-Ni:**

Le calcul du facteur de forme est fait pour 5 formes de nanophases (tableau III.3). Pour notre cas, nous avons choisi la forme cubique, comme un début. Les autres formes peuvent constituer une éventuelle perspective de continuation à ce sujet. En plus des caractéristiques physiques présentées dans les tableaux III.4 et III.5, les caractéristiques du cuivre et du nickel nécessaires pour le calcul de la ségrégation des nanophases sont présentées dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Valeurs du facteur de forme α_{shape} de Cu et Ni selon la forme polyédriques.

forme des nanoparticules	α_{shape} (nm)	
	Cu	Ni
Sphère à facettes (111)	0.135	0.123
Tétraèdre à facettes (111)	0.331	0.301
Cube à facettes (100)	0.135	0.123
Octaèdre à facettes (111)	0.165	0.150
Dodécaèdre à facettes (111)	0.060	0.055

Le facteur de forme que nous avons choisi est celui calculé selon l'équation (III.45) et vaut donc $\alpha_{shape} = 0.129$.

La résolution numérique de l'équation (III.6), tout en tenant en compte les équations des grandeurs physiques rentrant dans cette équation et qui sont détaillés dans le paragraphe III.4, nous permet de tracer le graphe de la ségrégation de surface de la phase nanocubique Cu-Ni figure (III.7). Les calculs montrent que l'effet de taille sur la ségrégation de surface de la nanoparticule cubique Cu-Ni est très prononcé mais diffère de peu de celle du corps massif. La figure (III.7) montre par ailleurs une logique évidente : quand la taille des nanoparticules augmente, la tendance de la ségrégation de surface tend vers celle du massif sur tout le domaine de solubilité de Cu-Ni (solubilité totale). En revanche, la tension de surface des nanoparticules de l'alliage Cu-Ni dépend fortement de la taille des nanoparticules.

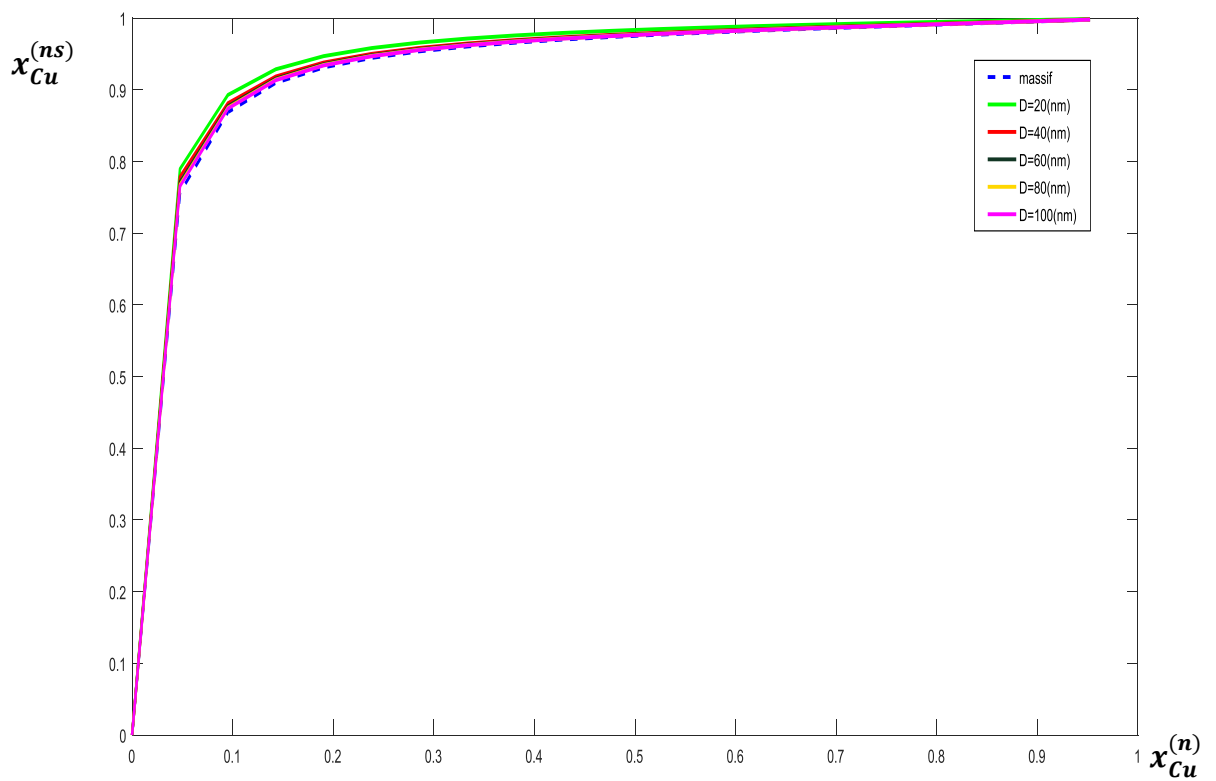


Fig. III.7. Variation de la fraction molaire de Cu de surface en fonction de celle du volume dans la nanoparticule Cu-Ni.

Par ailleurs, la figure (III.8) montre que pour toutes les tailles des nanoparticules, la tension de surface du nano-alliage est plus grande que celle du l'alliage massif. De plus, lorsque la taille

des nanoparticules augmente, la tension de surface du nano-alliage tend vers celle du corps massif.

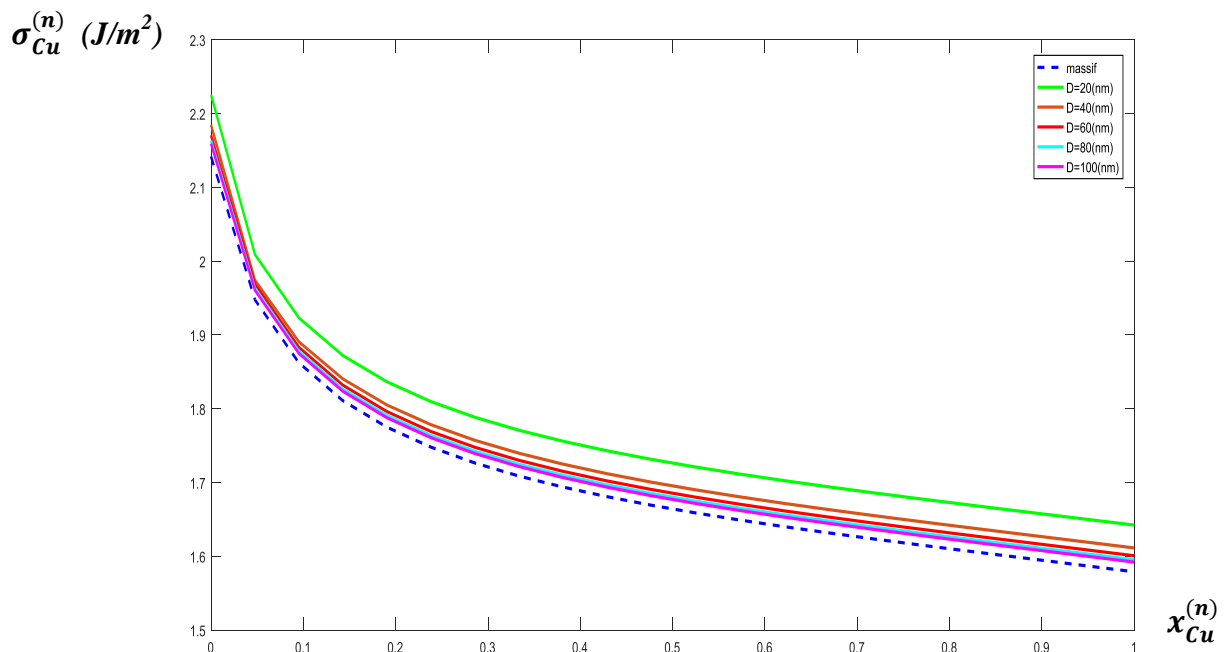


Fig. III.7. Variation de la tension de surface du nano-alliage Cu-Ni en fonction de la teneur en Cu et de la taille des nanoparticules.

Références bibliographiques

- [1] Djamel BOUTASSOUNA. Approche thermodynamique généralisée de la ségrégation d'équilibre d'interface dans les systèmes condensés. Mémoire de Magister université de Laghouat, 2000, 154p.
- [2] C. H. P. Lupis, « Chemical Thermodynamics of Solids » Els. Sci. Publ. Co. Inc. (1983).
- [3] M A Shebzukhova and A A Shebzukhov. Interface Tension in Binary Systems with Curved Boundaries (Including the Sphere of a Nanosize). 13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Journal of Physics: Conference Series 98 (2008) 062025.
- [4] Chun Cheng Yang , Yiu-Wing Mai. Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of Nanomaterials. Materials Science and Engineering, R 79 (2014) 1–40.
- [5] C.Mingjin, L.J. Haiming, C. Zhemhua end M. Xiangkang. Phase Diagram of Continuous Binary Nanoalloys: Size, Shape, and Segregation Effects. Scientific reports, Nature,N°41990, 2017, p10.

Conclusion générale

A l'issue de ce travail, nous énumérons les principales idées et résultats obtenus.

Nous avons présenté des notions de base de la nanothermodynamique. Nous avons abordés les deux approches les plus connues, celles de Gibbs et celle de Hill. Dans ce cadre, nous avons traité par la thermodynamique le phénomène de ségrégation dans les nanoparticules. Ainsi, un modèle thermodynamique simple basé sur l'approche de Gibbs est présenté. Ce modèle permet d'évaluer la ségrégation de surface d'une nanophase binaire, ainsi que sa tension de surface. Nous avons montré que les tensions de surfaces des composants à leur état pur et leurs aires molaires varient en fonction du diamètre de la nanoparticule. Egalement, les énergies de miscibilité en volume et à la surface varient en fonction de la taille et de la forme de la nanoparticule. Des expressions dans ce sens ont été établies. Nous avons établi également l'expression de l'énergie de miscibilité de la phase solide en fonction de celle du volume grâce un procédé statistique en adoptant l'approximation des sphères rigides. Cette même expression est adoptée pour le cas des nanophases. Enfin, des expressions analytiques ont été établies pour le calcul des fractions molaires de surface et aussi de la tension de surface des nanophases binaires.

Nous avons appliqué le modèle thermodynamique établi sur l'alliage Cu-Ni, connu par sa solubilité totale.

Pour le cas de l'alliage massif, nous avons montré que le cuivre ségrége à la surface de l'alliage. Cette ségrégation est d'autant plus prononcée quand la fraction molaire en volume du cuivre augmente. Egalement, les calculs montrent que la tension de surface de Cu-Ni diminue d'une manière continue et non linéaire quand la fraction du Cu en volume augmente.

Dans le cas de la nanoparticule Cu-Ni, la forme est choisie cubique. Les calculs montrent que la ségrégation de surface est plus prononcée que dans le cas massif. En plus chaque fois que la taille de la particule diminue, la ségrégation devient relativement intense. Egalement, les calculs ont montré que la tension de surface de la nanoparticule est plus grande que celle de l'alliage massif. Cette tension de surface augment de plus en plus, lorsque la taille de la nanoparticule diminue.