

JOURNAL INTERNATIONAL DE TECHNOLOGIE, DE L'INNOVATION,  
DE LA PHYSIQUE, DE L'ÉNERGIE ET DE L'ENVIRONNEMENT

## **Données thermodynamiques molaires de l'oxyde de zinc gazeux**

M. Tartarin, P. André, S. Goutier, V. Rat, A. Kéromnès, E. Maouhoub-André



**ISSN : 2428-8500**

**DOI : 10.52497/jitipee.v9i1.373**

*Le sujet de cet article a été présenté lors du colloque sur les arcs électriques (CAE XVII)  
les 17 et 18 mars 2025 à Limoges.*

*L'article publié a fait l'objet d'une expertise indépendante par deux spécialistes du domaine.*

## **Données thermodynamiques molaires de l'oxyde de zinc gazeux**

Mathieu Tartarin<sup>(1)</sup>, Pascal André<sup>(2)</sup>, Simon Goutier<sup>(1)</sup>, Vincent Rat<sup>(1)</sup>,  
Alan Kéromnès<sup>(1)</sup>, Essaadia Maouhoub-André<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Univ. Limoges, CNRS, UMR 7315, F-87000 Limoges, France

<sup>(2)</sup> Université Clermont Auvergne, CNRS, LPCA, F-63000 Clermont-Ferrand, France

[pascal.andre@uca.fr](mailto:pascal.andre@uca.fr)

**Résumé** – *Le calcul des propriétés thermodynamiques molaires de l'oxyde de zinc est proposé et discuté. Cette molécule revêt une importance capitale dans le contrôle des propriétés des dépôts comme la nanostructure et l'orientation cristalline des surfaces. Nous rappelons l'ensemble des formules nécessaires ainsi que l'influence des nombres quantiques nécessaires pour le calcul des fonctions de partition. Les résultats sont fournis sous forme d'une table dont les températures varient de 100 K à 20000 K.*

**Mots clés** : ZnO, enthalpie libre molaire  $g^0$ , enthalpie molaire  $h^0$ , entropie molaire  $s^0$ , capacité thermique à pression constante  $c_p^0$ , fonction de partition, enthalpie de formation, molécule diatomique.

DOI : 10.52497/jitipee.v9i1.373

## Introduction

Les dépôts nanostructurés d'oxyde de zinc ZnO réalisés par projection plasma de solution de précurseurs offrent de bonnes perspectives pour la photodégradation [1]. Afin d'optimiser ce procédé, le contrôle des propriétés des dépôts est nécessaire, en particulier la nanostructure et l'orientation cristalline des surfaces exposées à l'environnement [2]. Cependant un tel contrôle demande une connaissance approfondie des phénomènes physico-chimiques ayant lieu durant le traitement thermocinétique de la solution de précurseurs injectée dans le jet de plasma d'arc. Afin d'appréhender la formation de ces nanostructures, une description du plasma nécessite la connaissance des données thermodynamiques molaires de chaque espèce chimique pouvant être présente. C'est le cas de l'oxyde de zinc gazeux ZnO. Cette espèce moléculaire n'est pas disponible dans les tables classiques de thermochimie et elle joue un rôle essentiel durant les phénomènes de nucléation de nanostructures [3].

Dans cet article, nous proposons de déterminer les grandeurs thermodynamiques molaires de l'oxyde de zinc gazeux à l'équilibre thermodynamique. Celles-ci sont obtenues à partir des fonctions de partition de translation et interne. Nous donnerons dans un premier temps les formulations nécessaires pour calculer les fonctions de partition et les grandeurs thermodynamiques molaires. La fonction de partition interne résulte d'une sommation sur l'ensemble des niveaux quantiques électroniques, de vibration et de rotation. Nous présenterons les calculs des nombres quantiques maximaux de rotation et de vibration et l'influence du nombre de niveaux quantiques pris en compte sur la capacité thermique à pression constante. Finalement, nous donnerons les résultats des propriétés thermodynamiques molaires obtenus en utilisant la méthode des potentiels effectifs de Herzberg [4] avec un potentiel de Morse pour une gamme de température allant de 100 K à 20000 K.

## 1. Propriétés thermodynamiques molaires

Les propriétés thermodynamiques molaires, calculées à la pression standard  $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$ , se déduisent des fonctions de partition de translation  $z_{tr}(T, V)$  et interne  $z_{int}(T)$ . Ainsi, l'enthalpie libre molaire  $g^0$ , l'enthalpie molaire  $h^0$ , l'entropie molaire  $s^0$  s'écrivent, respectivement, en prenant comme référence la température de 0 K :

$$g^0 = -RT \ln(z_{tr}) - RT \ln(z_{int}) + \Delta H_{f,0K}^0 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} h^0 &= u^0 + RT = RT^2 \left( \frac{\partial \ln(z_{tr} z_{int})}{\partial T} \right)_V + \Delta H_{f,0K}^0 + RT \\ &= \frac{5}{2} RT + RT^2 \frac{d \ln(z_{int})}{dT} + \Delta H_{f,0K}^0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 s^0 &= R \ln(z_{tr} z_{int}) + RT \left( \frac{\partial \ln(z_{tr} z_{int})}{\partial T} \right)_V \\
 &= R \ln(z_{tr}) + R \ln(z_{int}) + \frac{5}{2} R + RT \frac{d \ln(z_{int})}{dT}
 \end{aligned} \quad (3)$$

avec  $z_{tr}$  la fonction de partition de translation de la molécule qui dépend de la température  $T$  et du volume  $V$ ;  $z_{int}$  la fonction de partition interne qui dépend de  $T$ ;  $\Delta H_{f,0K}^0$  est l'enthalpie de formation à 0 K;  $u^0$  l'énergie interne molaire et  $R$  la constante des gaz parfaits.

La capacité thermique à pression constante est donnée par

$$\begin{aligned}
 c_p^0 &= \left( \frac{\partial h^0}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} R + 2RT \frac{d \ln(z_{int})}{dT} + RT^2 \frac{d^2 \ln(z_{int})}{dT^2} \\
 &= c_v^0 + R = \left( \frac{\partial u_0}{\partial T} \right)_V + R = 2RT \left( \frac{\partial \ln(z_{tr} z_{int})}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln(z_{tr} z_{int})}{\partial T^2} \right)_V + R
 \end{aligned} \quad (4)$$

Par conséquent, afin de calculer ces propriétés thermodynamiques molaires, nous devons déterminer les fonctions de partitions de translation  $z_{tr}$  et interne  $z_{int}$ .

## 2. Fonctions de partition

### 2.a. Formulations

La fonction de partition de translation s'écrit :

$$z_{tr} = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (5)$$

avec  $m$  la masse de l'atome, de l'ion ou de la molécule et  $k$  la constante de Boltzmann.

La fonction de partition interne est donnée par :

$$z_{int} = \sum_{e=1}^{e_{max}} g_e e^{-\frac{hcT_0(e)}{kT}} \sum_{v=0}^{v_{max}(e)} e^{-\frac{hcG_e(v)}{kT}} \sum_{J=0}^{J_{max}(v)} \frac{(2J+1)}{\sigma} e^{-\frac{hcF_v(J)}{kT}} \quad (6)$$

- $h$  est la constante de Planck et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide.
- $g_e$  est le poids statistique du niveau quantique électronique  $e$  qui est égal à la dégénérescence de ce niveau, soit la multiplicité pour les états  $\Sigma$  et deux fois la multiplicité pour les autres états.
- $\sigma$  est le facteur de symétrie de la molécule avec  $\sigma = 2$  pour ZnO.

$F_v(J)$ ,  $G_e(v)$  et  $T_0(e)$  sont les termes spectraux donnés en  $cm^{-1}$ .

- $T_0(e)$  est tabulé (Tableau 1).
- $G_e(v)$  est le terme spectral de vibration :

$$G_e(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (7)$$

Les constantes spectroscopiques de vibration  $\omega_e$  et  $\omega_e x_e$  sont tabulées (Tableau 1).

- $v_{max}(e)$  est le niveau de vibration maximal de l'état quantique électronique  $e$ , il est déterminé en comparant l'énergie de vibration à l'énergie de dissociation  $D_0(e)$  (Tableau 1) du niveau électronique  $e$ . Ainsi  $v_{max}(e)$  doit satisfaire les relations :

$$G_e(v_{max}) \leq D_0(e) + G_e(0) \quad \text{et} \quad G_e(v_{max} + 1) > D_0(e) + G_e(0) \quad (8)$$

- Le terme spectroscopique de rotation dépend fortement du couplage de rotation-vibration, ce terme spectral peut s'écrire [4]:

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 \quad (9)$$

$B_v$  et  $D_v$  sont des variables qui sont fonction de l'état de vibration  $v$  de la molécule [4]. En résolvant l'équation de Schrödinger et en utilisant un potentiel de Morse, Pekeris [5] a obtenu,  $B_v$  et  $D_v$  sous forme d'un développement des puissances de  $(v + \frac{1}{2})$ . Nous prenons en compte les deux premiers termes :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (10)$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (11)$$

Avec  $\beta_e = D_e \left( \frac{8\omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24B_e^3} \right)$ ;  $D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$ ;  $B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu c r_e^2}$  avec  $\mu$  la masse réduite,  $r_e$  la distance internucléaire à l'équilibre.

Si  $\alpha_e$  n'est pas tabulé (Tableau 1), nous avons utilisé la formule approchée [4]:

$$\alpha_e = \frac{6\sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6B_e^2}{\omega_e} \quad (12)$$

- $J_{max}(v)$  est le nombre quantique de rotation maximal du niveau de vibration  $v$ . Il est déterminé par la méthode des potentiels moléculaires effectifs de Herzberg [4]. L'énergie potentielle de la molécule peut s'écrire comme la somme de l'énergie de la molécule non tournante (potentiel de Morse) et de l'énergie cinétique de rotation :

$$U(r, J) = D'_e \left( 1 - e^{-\frac{-2\beta(r-r_e)}{r_e}} \right)^2 + B_e \left( \frac{r_e}{r} \right)^2 (J(J + 1)) \quad (13)$$

Avec  $\beta = \frac{\omega_e}{4\sqrt{B_e D'_e}}$ ,  $D'_e$  la profondeur du puits de potentiel  $D'_e = D_0(e) + G_e(0)$ ,  $r$  est la distance séparant les deux noyaux de la molécule,  $r_e$  la distance d'équilibre.

Pour chaque nombre quantique  $J$ , on recherche la distance internucléaire  $r_m$  pour laquelle le potentiel  $U(r, J)$  est maximal. Pour cela, on recherche la valeur pour laquelle la dérivée première de  $U(r, J)$  est nulle.

Une fois cette distance déterminée, l'énergie  $U(r_m, J)$  est comparée à celle du rotateur sphérique vibrant :  $G_e(v) + F_v(J) + G_e(0)$ .  $J$  est égale à  $J_{max}(v)$  lorsque l'égalité suivante est vérifiée :

$$U(r_m, J_{max}) = G_e(v) + F_v(J_{max}) \quad (14)$$

Il est à noter que lorsque les constantes spectroscopiques sont obtenues à partir de données expérimentales, elles conduisent parfois à une mésestimation de  $F_v(J)$  pour les grandes valeurs de  $J$ . Par conséquent la détermination de  $J_{max}(v)$  peut-être entachée d'erreur. Plusieurs auteurs proposent des stratégies [6, 7, 8]. Nous pouvons citer le lissage linéaire de  $B_v$  en fonction de  $v$ , le calcul approximatif de  $D_v$  par une relation dépendante de  $G_e(v)$  et de  $B_v$  [6]. Une autre stratégie est de tester la croissance de  $J$  en fonction de  $v$  et d'imposer la contrainte  $J_{max}(v + 1) \leq J_{max}(v)$  [7, 8].

Nos données retenues (Tableau 1) sont issues essentiellement de calculs théoriques [9]. Ainsi, dans ce travail, nous n'avons pas fait appel à ces stratégies.

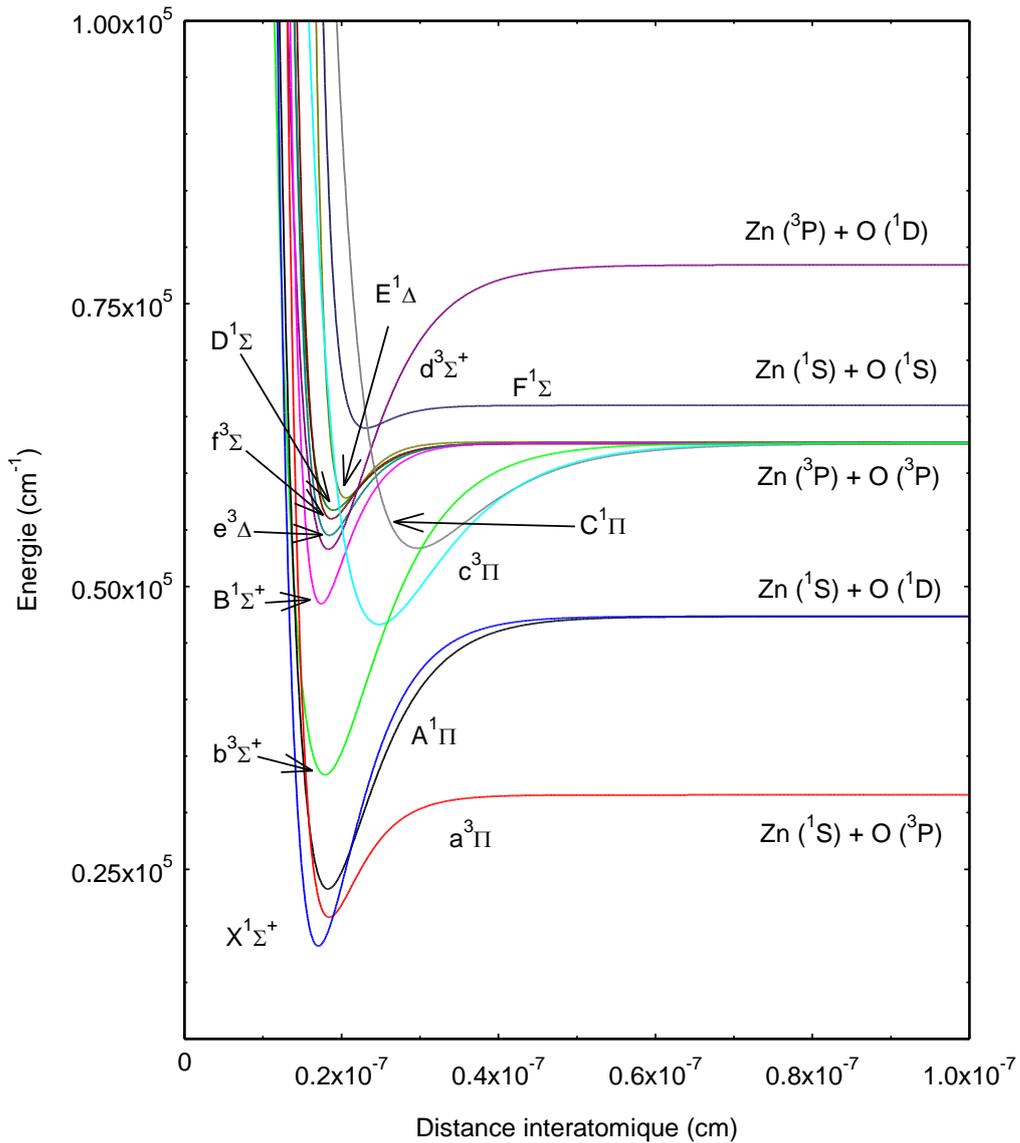
	$D_0(e)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$T_0(e)$ (eV)	$r_e$ (Å)	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_e$ ( $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ )	Produits de dissociation
$F^1\Sigma^+$	1855	45570	2,309	314	24,9	12,1	Zn( $^1S$ )+O( $^1S$ )
$E^1\Delta$	4678	39521	2,057	579	24,3	7,7	Zn( $^3P$ )+O( $^3P$ )
$D^1\Sigma^-$	5726	38392	1,895	467	8,6	6,5	Zn( $^3P$ )+O( $^3P$ )
$f^3\Sigma^-$	6372	37666	1,872	544	1,1	3,2	Zn( $^3P$ )+O( $^3P$ )
$e^3\Delta$	7904	36214	1,846	561	5	3,7	Zn( $^3P$ )+O( $^3P$ )
$d^3\Sigma^+$	24842	35004	1,834	604	7,3	4,0	Zn( $^3P$ )+O( $^1D$ )
$C^1\Pi$	23963	34924	2,971	251	0,6	0,119*	Zn( $^3P$ )+O( $^3P$ )
$B^1\Sigma^+$	13873	30246	1,741	736	7,6	4,4	Zn( $^3P$ )+O( $^3P$ )
$c^3\Pi$	15889	28229	2,482	336	1,3	0,53*	Zn( $^3P$ )+O( $^3P$ )
$b^3\Sigma^+$	28229	15042	1,791	560	3,4	3,7	Zn( $^3P$ )+O( $^3P$ )
$A^1\Pi$	23793	4960	1,828	590	3,2	3,2	Zn( $^1S$ )+O( $^1D$ )
$a^3\Pi$	10525	2460	1,8436	584	4,1	4,016	Zn( $^1S$ )+O( $^3P$ )
$X^1\Sigma^{+ **}$	28778	0	1,7047	738	4,88	3,81	Zn( $^1S$ )+O( $^1D$ )

**Tableau 1** : Constantes spectroscopiques et niveaux quantiques électroniques retenus à partir des données Sakellaris et al [9].\*obtenu avec la relation (12).\*\* valeurs expérimentales [10, 11].

## 2.b. Résultats des calculs et discussion

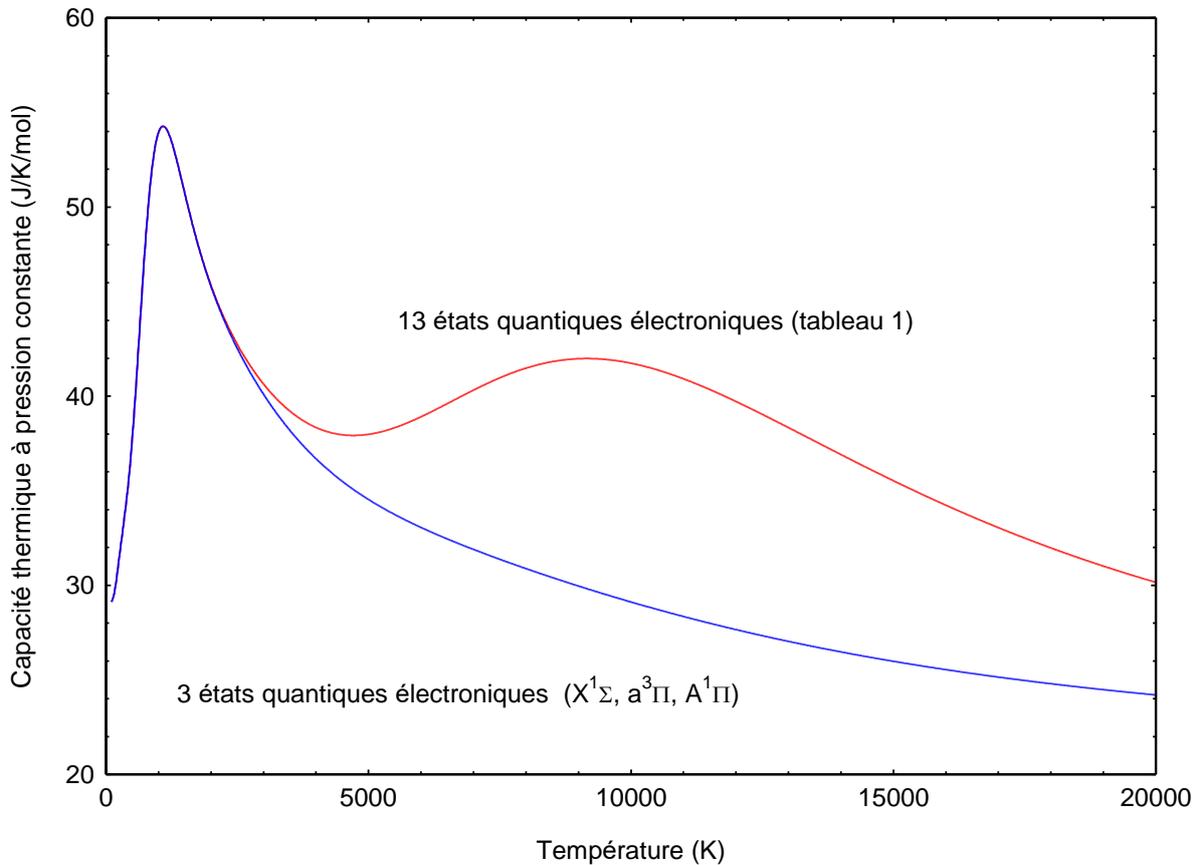
La structure électronique de ZnO a été étudiée en 2010 par Sakellaris et al [9]. Un bilan des études sur les constantes spectroscopiques est également donné dans cet article. Dans le tableau 1, nous donnons les états et les constantes spectroscopiques que nous prenons en compte dans le calcul des fonctions de partition et des propriétés thermodynamiques molaires.

Sur la figure 1, nous avons représenté les courbes de potentiel et les états de sortie correspondants des produits de dissociation. Nous pouvons noter que l'état fondamental de  $X^1\Sigma^+$  se dissocie vers un état excité de l'oxygène O( $^1D$ ). Seul l'état  $a^3\Pi$  se dissocie vers les états fondamentaux du zinc Zn( $^1S$ ) et de l'oxygène O( $^3P$ ).



**Figure 1** : Courbes de potentiel de Morse  $D_e' \left( 1 - e^{\frac{-2*\beta(r-r_e)}{r_e}} \right)^2$  de ZnO obtenues à partir des constantes spectroscopiques tabulées (Tableau 1) et des enthalpies des produits de dissociation.

Afin d'évaluer l'influence du nombre de niveaux quantiques électroniques, nous calculons la capacité thermique à pression constante en effectuant les calculs avec les trois premiers niveaux quantiques  $X^1\Sigma$ ,  $a^3\Pi$  et  $A^1\Pi$  et comparons les résultats avec ceux obtenus avec les 13 niveaux quantiques considérés (Tableau 1).

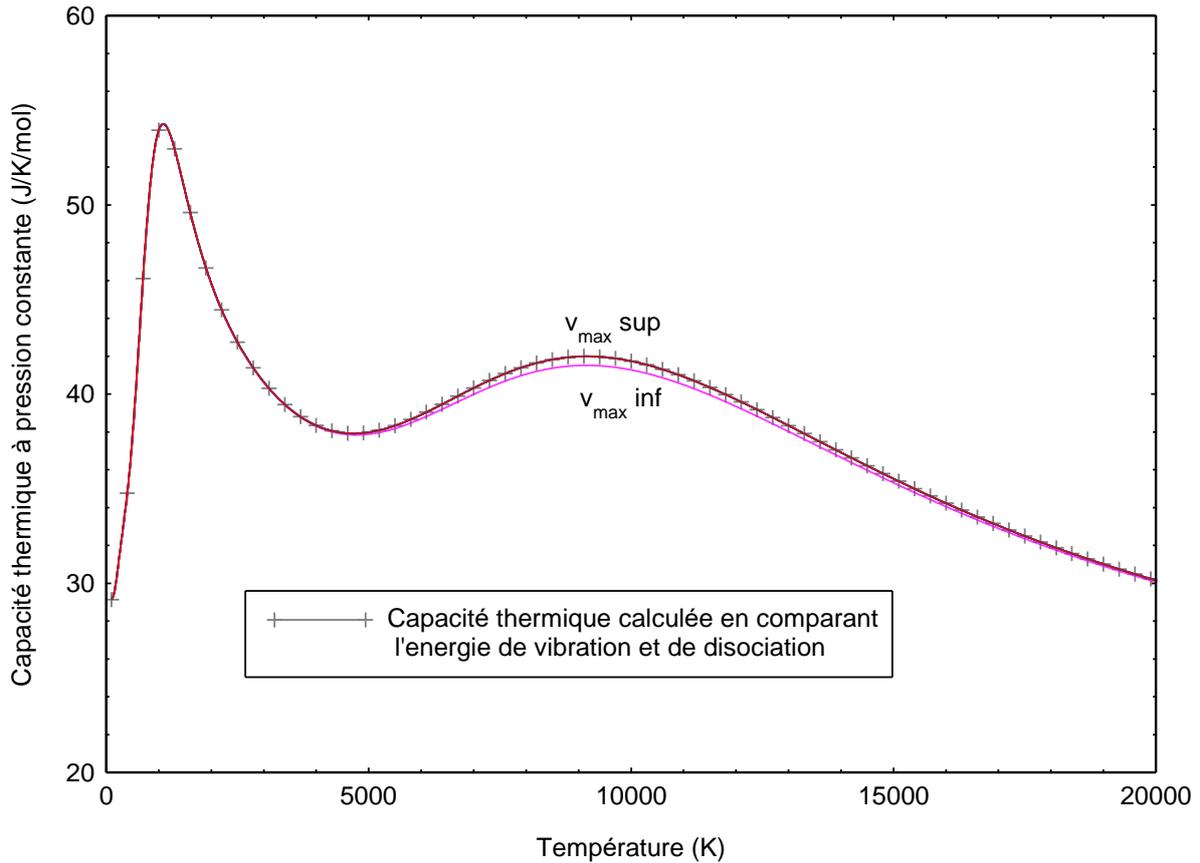


**Figure 2 :** Capacités thermiques à pression constante pour l'espèce diatomique ZnO en prenant en compte trois niveaux électroniques quantiques  $X^1\Sigma$ ,  $a^3\Pi$  et  $A^1\Pi$  et treize électroniques quantiques.

A basse température, les niveaux quantiques les plus bas sont majoritairement peuplés puis avec l'augmentation de la température des niveaux quantiques de plus hautes énergies se peuplent. Ainsi, nous pouvons noter, sur la figure 2, que la capacité thermique à pression constante pour les niveaux quantiques considérés sont similaires aux basses températures. Puis, à partir d'une température d'environ 2500 K, les niveaux quantiques supérieurs  $b^3\Sigma^+$ ,  $c^3\Pi$ ... se peuplent et la capacité thermique augmente.

La valeur de l'énergie de dissociation de chaque niveau quantique peut atteindre des variations importantes suivant la méthode théorique utilisée pour la déterminer [9]. Dans le cas du niveau  $A^1\Pi$ , une variation de 10 % est atteinte entre la valeur la plus basse et la plus haute. Pour les états quantiques électroniques d'énergie plus basse, des mesures montrent que la valeur de la dissociation d'énergie atteint des variations de  $\pm 5\%$ . Afin d'appréhender l'influence de ces variations, nous calculons la capacité thermique en sommant les niveaux de vibration sur un nombre maximum  $v_{max}$  variant de  $\pm 10\%$  sur les valeurs obtenues à partir des énergies de dissociation du Tableau 1.

Puisque l'énergie de vibration intervient via la fonction exponentielle  $e^{-\frac{hcG_e(v)}{kT}}$  de la fonction de partition, l'impact sera moindre si on ajoute des niveaux de vibration, alors que si on en soustrait, l'impact sera plus important. Ainsi, on observe sur la figure 3 que l'ajout de 10 % de niveau quantique de vibration supplémentaire n'est pas impactant sur les valeurs de la capacité thermique à pression constante. La suppression des niveaux quantiques de vibration est visible pour les températures comprises entre 5000 K et 17500 K.

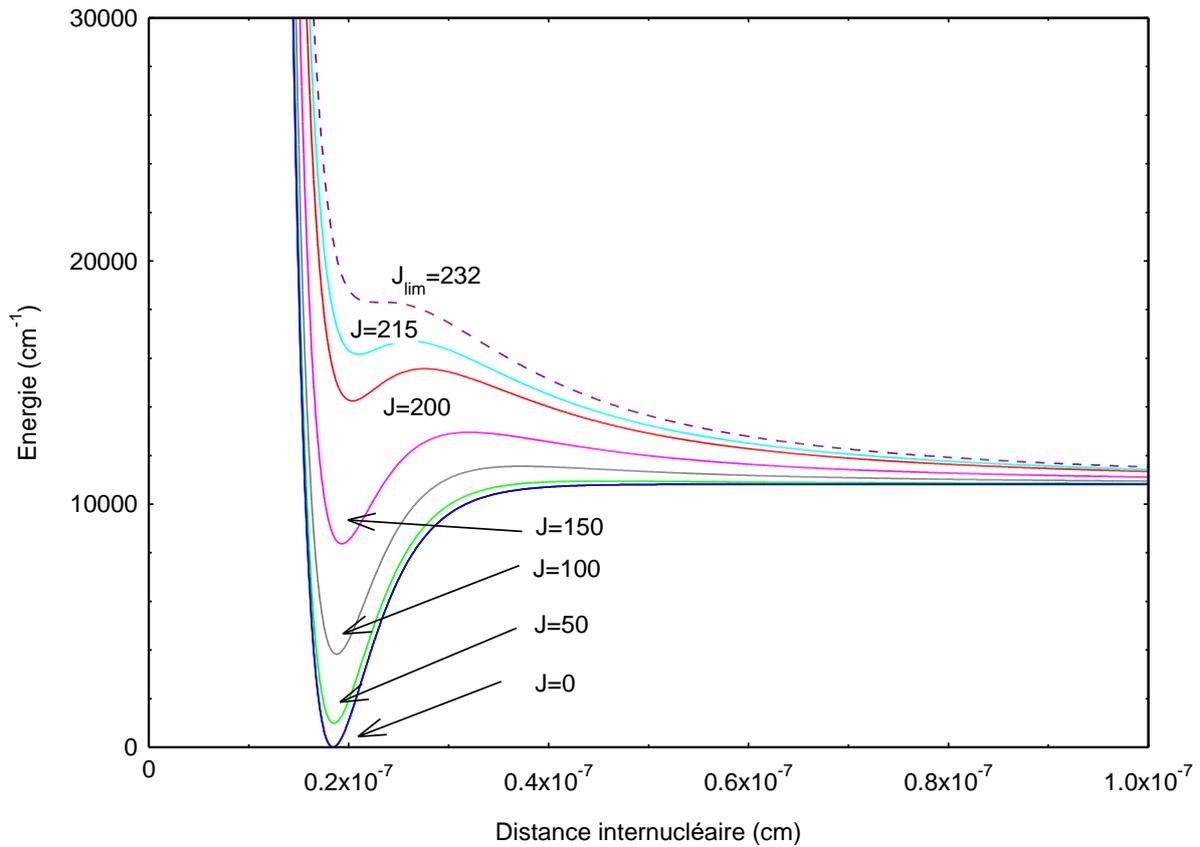


**Figure 3 :** Capacités thermiques calculées avec  $\pm 10\%$  de niveau quantique de vibration.

Nous représentons les courbes de potentiel moléculaire effectif obtenu par la relation (13) dans la figure 4. Nous observons une distorsion du potentiel d'interaction. C'est-à-dire que des niveaux quantiques de rotation supplémentaires se retrouvent au-dessus de l'énergie de dissociation du niveau concerné. Ces états quantiques forment des états qui peuvent être considérés comme quasi stables. Afin d'évaluer l'influence de ces niveaux sur le calcul des fonctions de partition, nous calculons pour chaque niveau de vibration la valeur du nombre quantique maximal qui ne dépasse pas l'énergie de dissociation. Nous utilisons la relation suivante :

$$G_e(v) + B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 = D_0(e) + G_e(0) \quad (15)$$

Dans le tableau 2, nous donnons une comparaison des nombres quantiques de rotation maximaux obtenus par les deux méthodes de calculs. Ainsi, nous trouvons, comme attendu, des nombres quantiques maximaux inférieurs avec la deuxième technique.



**Figure 4 :** Potentiels moléculaires effectifs pour différents nombres quantiques de rotation  $J$ .  $J_{lim} = 232$  correspond au dernier état appartenant aux états quasi stables.  $J_{215}$  correspond à l'état quantique de rotation obtenu par la méthode du potentiel effectif de l'état électronique  $a^3\Pi$  et de l'état de vibration  $v = 0$ .

$v$	$J_{max}(14)$	$J_{max}(15)$	$v$	$J_{max}(14)$	$J_{max}(15)$
0	215	169	11	139	118
1	208	165	12	131	112
2	201	161	13	123	106
3	195	157	14	115	99
4	188	152	15	106	92
5	181	148	16	97	84
6	174	143	17	86	76
7	168	138	18	75	67
8	161	134	19	62	56
9	154	128	20	47	42
10	146	123	21	23	22

**Tableau 2 :** Comparaison des nombres quantiques maximaux de rotation obtenu par la méthode des potentiels moléculaires effectifs et par comparaison de l'énergie de dissociation pour le niveau électronique  $a^3\Pi$ .

Suivant le raisonnement des états quantiques stables, nous pouvons déterminer un nombre quantique de rotation maximal pour lequel le puits de potentiel du potentiel effectif (13) disparaît. Pour l'état,  $a^3\Pi$  nous représentons la courbe de potentiel correspondant à ce nombre quantique  $J_{max} = 232$ . Nous pouvons ainsi déterminer l'ensemble des nombres quantiques

limites pour chaque état électronique. Nous donnons ces valeurs dans le tableau 3. Nous pouvons noter qu'un nombre quantique de rotation  $J_{lim}$  est associé à chaque état électronique à la différence de la méthode des potentiels effectifs qui associe un nombre quantique maximum de rotation à tous les niveaux quantiques de vibration associés à chaque état électronique.

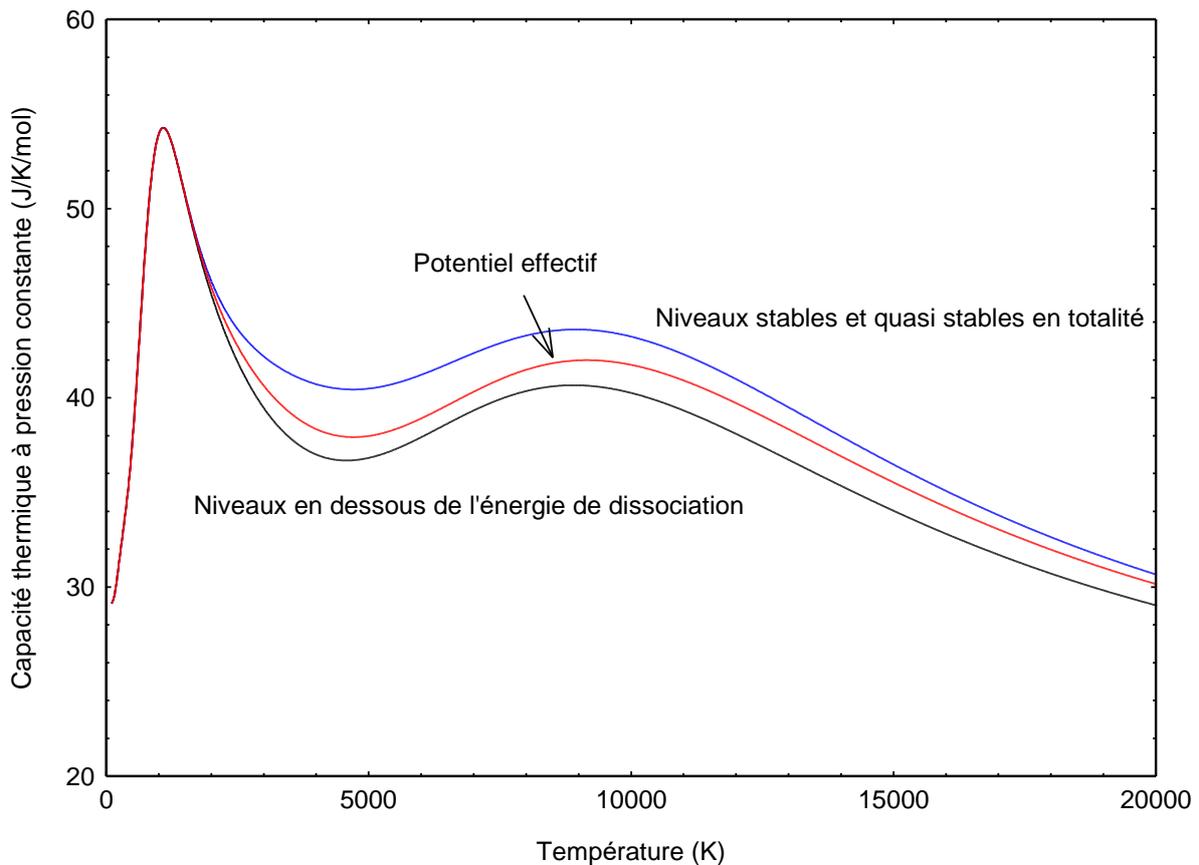
état électronique	$J_{lim}$	état électronique	$J_{lim}$
$X^1\Sigma^+$	337	$d^3\Sigma^+$	336
$a^3\Pi$	232	$e^3\Delta$	206
$A^1\Pi$	328	$f^3\Sigma^-$	192
$b^3\Sigma^+$	355	$D^1\Sigma^-$	180
$c^3\Pi$	363	$E^1\Delta$	200
$B^1\Sigma^+$	253	$F^1\Sigma^+$	140
$C^1\Pi$	332		

**Tableau 3** : Nombres quantiques limites en fonction des états quantiques électroniques.

En prenant en compte uniquement les niveaux quantiques de rotation dont les niveaux d'énergie correspondant sont inférieurs à l'énergie de dissociation du niveau électronique considéré, on observe que la capacité thermique est plus basse que celle obtenue avec la méthode des potentiels effectifs. En effet, les niveaux quantiques de rotation non pris en compte peuvent être chiffrés à plusieurs dizaines. Ainsi, en éliminant des niveaux quantiques de rotation sur chaque niveau de vibration, on élimine une capacité à conserver l'énergie de la molécule. La capacité thermique est donc plus basse.

A contrario, en prenant en compte tous les niveaux quantiques de rotation jusqu'à la limite de l'instabilité (Tableau 3, Figure 4), le nombre quantique de rotation limite ne dépendant pas des niveaux de vibration, des dizaines de niveaux quantiques de rotation sont ajoutés à chaque niveau de vibration. On ajoute des capacités à conserver l'énergie en ayant la possibilité de peupler ces niveaux supplémentaires. La capacité thermique est donc plus importante.

Sur la figure 5, nous présentons les résultats en utilisant les trois séries de nombres quantiques, celle obtenue par limitation de l'énergie de dissociation, celle obtenue par la méthode des potentiels effectifs et celle obtenue par le nombre limite des états stables. Nous remarquons une augmentation de la capacité thermique en prenant en compte les niveaux quantiques de rotation jusqu'à la limite de l'instabilité. Cette augmentation est relativement plus importante entre les températures comprises entre 3000 K et 10000 K. En éliminant des niveaux quantiques de rotation, on retrouve un abaissement de la capacité thermique tous le long de la température à partir de 3000 K. Pour les températures inférieures à 3000 K, la capacité thermique est similaire pour toutes les méthodes. En effet, seuls les niveaux quantiques correspondant aux basses énergies sont peuplés.



**Figure 5 :** Capacités thermiques calculées avec les niveaux de rotation des états stables correspondant à une énergie inférieure à l'énergie de dissociation (noir) ; calculée avec la méthode des potentiels effectifs (rouge), calculée en prenant en compte tous les niveaux quantiques stables et quasi stables (bleu).

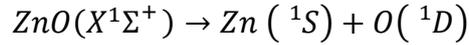
### 3. Résultats

Dans la littérature, plusieurs approches ont été utilisées pour obtenir la fonction de partition interne des molécules diatomiques. Dans les tables thermochimiques de Gurvich et al [6] les valeurs limites des nombres quantiques de rotation sont calculés en utilisant une méthode équivalente à la méthode des potentiels effectifs mais en utilisant un potentiel de Hulbert-Hirschfelder. Dans les calculs, les données spectroscopiques  $B_v$  et  $D_v$  sont, respectivement, extrapolées et obtenus par une formule approximative [6].

Dans les tables du Janaf [12], un développement limité est utilisé pour obtenir les propriétés thermodynamiques molaires. Par conséquent les nombres quantiques maximaux de vibration et de rotation ne sont pas utilisés. Au niveau des états électroniques seuls les premiers niveaux sont pris en compte.

Dans les travaux, qui concernent essentiellement les molécules créées lors des rentrées atmosphériques, de Drellishak et al [13], de Capitelli et al [14], de Babou et al [7], les auteurs utilisent la méthode des potentiels effectifs avec un potentiel de Morse. Cependant, Liang et al [8] utilisent la méthode des potentiels effectifs avec un potentiel R.K.R..

L'ensemble des travaux suscités nécessitent une connaissance précise des fonctions de partition. Ainsi, nous proposons les résultats des propriétés thermodynamiques molaires de ZnO obtenues en utilisant la méthode des potentiels effectifs avec un potentiel de Morse (Tableau 4). Pour l'enthalpie de formation à 0 K, nous la déduisons de l'énergie de dissociation  $D_0$  du premier état quantique électronique  $X^1\Sigma^+$  et des enthalpies de formation du zinc gazeux et de l'oxygène monoatomique gazeux dans l'état quantique  $^1D$  [12]. En écrivant la réaction de dissociation :



Ainsi

$$\Delta H_{f,0K}^0(ZnO) = \Delta H_{f,0K}^0(Zn) + \Delta H_{f,0K}^0(O) + E(O(^1D)) - D_0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,0K}^0(ZnO) &= 129,89 + 246,79 + 15867,862 * 0,01196266 - 28778 * 0,01196266 \\ &= 222,240 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Pour l'incertitude  $\Delta(\Delta H_{f,0K}^0(ZnO)) = 0,20 + 0,10 + 0,04 * 96,4846 = \pm 4,5 \text{ kJ/mol}$

Finalement,

$$\Delta H_{f,0K}^0(ZnO) = 222,2 \pm 4,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

## Conclusion

Dans cet article, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques molaires de l'oxyde de zinc gazeux. Cette molécule joue un rôle majeur lors de la nucléation durant la croissance de nanostructures. Nous avons pu montrer que la détermination des propriétés thermodynamiques molaires dépendait grandement de la fonction de partition. Cette dernière nécessite une sommation sur l'ensemble des niveaux quantiques de rotation, de vibration et d'excitation électronique. Nous avons montré l'influence du choix des limites de sommation sur la capacité calorifique à pression constante. L'influence est plus importante entre les températures de 3000 K et 10000 K. C'est dans cette zone que le début de la nucléation devrait avoir lieu et que les espèces diatomiques sont les plus présentes. De plus dans le plasma généré par la torche à plasma de nombreuses espèces chimiques peuvent se former. Nous devons étendre nos calculs à d'autres espèces chimiques diatomiques et polyatomiques qui ne sont pas disponibles dans les tables de thermochimie classique. Ce travail fastidieux est nécessaire afin d'étudier correctement les phénomènes physico-chimiques ayant lieu durant le traitement thermocinétique des solutions de précurseurs injectés dans le jet de plasma d'arc.

Température (K)	$C_p^0$ ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )	$S^0$ ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )	$g^0$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	$h^0$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	Zint
100	29.135	191.255	-16.217	2.909	155.087
200	30.353	211.710	-36.475	5.867	311.645
298,15	32.476	224.224	-57.903	8.950	476.498
300	32.515	224.425	-58.318	9.010	479.785
400	34.754	234.079	-81.261	12.371	670.250
500	37.772	242.147	-105.081	15.992	891.590
600	41.773	249.400	-129.663	19.977	1155.150
700	46.111	256.211	-154.947	24.401	1476.880
800	49.898	262.689	-180.894	29.257	1876.250
900	52.551	268.808	-207.472	34.454	2374.650
1000	53.942	274.508	-234.642	39.867	2993.990
1100	54.263	279.753	-262.359	45.370	3755.870
1200	53.836	284.537	-290.757	50.867	4681.070
1300	52.964	288.884	-319.252	56.297	5789.360
1400	51.876	292.831	-348.341	61.623	7099.390
1500	50.724	296.425	-377.806	66.831	8628.620
1600	49.595	299.708	-407.615	71.918	10393.400
1700	48.532	302.721	-437.739	76.886	12408.900
1800	47.554	305.498	-468.151	81.745	14689.300
1900	46.663	308.069	-498.831	86.500	17247.400
2000	45.853	310.460	-529.759	91.160	20095.200
2100	45.116	312.691	-560.918	95.733	23243.200
2200	44.444	314.781	-592.293	100.225	26701.200
2300	43.829	316.744	-623.870	104.642	30477.500
2400	43.262	318.594	-655.638	108.989	34579.800
2500	42.739	320.342	-687.586	113.270	39014.300
2600	42.255	321.997	-719.703	117.490	43786.500
2700	41.805	323.569	-751.982	121.653	48901.000
2800	41.388	325.064	-784.414	125.763	54361.300
2900	40.999	326.488	-816.993	129.824	60170.400
3000	40.639	327.849	-849.710	133.838	66330.300
3100	40.305	329.152	-882.561	137.810	72842.700
3200	39.996	330.400	-915.539	141.742	79708.500
3300	39.711	331.599	-948.639	145.639	86928.200
3400	39.450	332.753	-981.857	149.502	94501.800
3500	39.212	333.864	-1015.190	153.337	102429.000
3600	38.995	334.937	-1048.630	157.144	110710.000
3700	38.801	335.974	-1082.170	160.929	119343.000
3800	38.627	336.978	-1115.820	164.693	128328.000
3900	38.473	337.951	-1149.570	168.441	137664.000
4000	38.340	338.896	-1183.410	172.173	147350.000
4100	38.226	339.815	-1217.350	175.895	157386.000
4200	38.131	340.710	-1251.370	179.607	167770.000
4300	38.054	341.582	-1285.490	183.314	178503.000
4400	37.995	342.433	-1319.690	187.017	189583.000
4500	37.953	343.265	-1353.970	190.720	201012.000
4600	37.928	344.079	-1388.340	194.424	212788.000
4700	37.918	344.877	-1422.790	198.132	224913.000
4800	37.924	345.659	-1457.320	201.846	237386.000
4900	37.944	346.426	-1491.920	205.568	250210.000
5000	37.978	347.180	-1526.600	209.301	263385.000
5100	38.025	347.922	-1561.360	213.046	276914.000
5200	38.084	348.652	-1596.190	216.805	290797.000
5300	38.155	349.371	-1631.090	220.579	305038.000
5400	38.237	350.080	-1666.060	224.371	319639.000
5500	38.328	350.779	-1701.100	228.182	334604.000
5600	38.429	351.469	-1736.210	232.012	349935.000
5700	38.538	352.151	-1771.400	235.864	365636.000
5800	38.654	352.825	-1806.640	239.738	381712.000
5900	38.776	353.491	-1841.960	243.635	398166.000
6000	38.905	354.150	-1877.340	247.556	415004.000
6100	39.038	354.802	-1912.790	251.501	432230.000
6200	39.175	355.447	-1948.300	255.471	449850.000
6300	39.315	356.087	-1983.880	259.467	467869.000
6400	39.457	356.720	-2019.520	263.488	486293.000
6500	39.601	357.347	-2055.220	267.535	505127.000
6600	39.745	357.969	-2090.990	271.608	524378.000
6700	39.890	358.586	-2126.820	275.706	544052.000
6800	40.034	359.197	-2162.710	279.830	564156.000
6900	40.176	359.802	-2198.660	283.979	584696.000
7000	40.316	360.403	-2234.670	288.152	605680.000
7100	40.453	360.998	-2270.740	292.350	627113.000
7200	40.587	361.588	-2306.870	296.570	649002.000
7300	40.717	362.174	-2343.050	300.814	671356.000
7400	40.843	362.754	-2379.300	305.079	694180.000
7500	40.963	363.329	-2415.600	309.366	717482.000
7600	41.078	363.900	-2451.970	313.672	741270.000
7700	41.188	364.465	-2488.380	317.998	765549.000
7800	41.291	365.026	-2524.860	322.341	790327.000
7900	41.388	365.581	-2561.390	326.702	815612.000
8000	41.479	366.132	-2597.980	331.078	841409.000
8100	41.562	366.677	-2634.620	335.469	867727.000
8200	41.638	367.218	-2671.310	339.874	894572.000
8300	41.707	367.753	-2708.060	344.290	921950.000
8400	41.768	368.283	-2744.860	348.718	949868.000
8500	41.822	368.808	-2781.720	353.155	978332.000
8600	41.868	369.328	-2818.620	357.601	1007350.000
8700	41.906	369.843	-2855.580	362.054	1036930.000
8800	41.937	370.353	-2892.590	366.513	1067070.000
8900	41.960	370.857	-2929.650	370.977	1097780.000
9000	41.976	371.356	-2966.760	375.444	1129070.000
9100	41.984	371.850	-3003.920	379.914	1160940.000
9200	41.985	372.339	-3041.130	384.384	1193400.000
9300	41.978	372.822	-3078.390	388.855	1226450.000
9400	41.964	373.300	-3115.700	393.324	1260100.000
9500	41.943	373.773	-3153.050	397.791	1294350.000
9600	41.916	374.240	-3190.450	402.255	1329210.000
9700	41.881	374.702	-3227.900	406.714	1364680.000
9800	41.840	375.159	-3265.390	411.168	1400760.000
9900	41.793	375.611	-3302.930	415.616	1437470.000
10000	41.739	376.057	-3340.510	420.055	1474790.000

Température (K)	$C_p^0$ ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )	$S^0$ ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )	$g^0$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	$h^0$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	Zint
10100	41.680	376.498	-3378.140	424.487	1512740.000
10200	41.614	376.933	-3415.810	428.910	1551320.000
10300	41.544	377.364	-3453.530	433.322	1590540.000
10400	41.468	377.789	-3491.280	437.724	1630380.000
10500	41.387	378.209	-3529.080	442.114	1670870.000
10600	41.301	378.624	-3566.930	446.492	1711990.000
10700	41.211	379.034	-3604.810	450.857	1753760.000
10800	41.116	379.439	-3642.730	455.208	1796170.000
10900	41.017	379.839	-3680.700	459.545	1839220.000
11000	40.914	380.233	-3718.700	463.868	1882920.000
11100	40.808	380.623	-3756.740	468.175	1927270.000
11200	40.698	381.008	-3794.830	472.466	1972260.000
11300	40.584	381.388	-3832.940	476.741	2017900.000
11400	40.468	381.763	-3871.100	481.000	2064200.000
11500	40.348	382.134	-3909.300	485.241	2111140.000
11600	40.226	382.499	-3947.530	489.465	2158740.000
11700	40.102	382.861	-3985.800	493.671	2206980.000
11800	39.975	383.217	-4024.100	497.859	2255870.000
11900	39.846	383.569	-4062.440	502.029	2305410.000
12000	39.715	383.916	-4100.810	506.180	2355600.000
12100	39.583	384.259	-4139.220	510.313	2406440.000
12200	39.448	384.598	-4177.670	514.426	2457920.000
12300	39.313	384.932	-4216.140	518.521	2510050.000
12400	39.175	385.262	-4254.650	522.596	2562820.000
12500	39.037	385.588	-4293.200	526.651	2616230.000
12600	38.898	385.909	-4331.770	530.688	2670290.000
12700	38.758	386.227	-4370.380	534.704	2724980.000
12800	38.617	386.540	-4409.020	538.701	2780300.000
12900	38.476	386.850	-4447.680	542.679	2836260.000
13000	38.334	387.155	-4486.390	546.636	2892860.000
13100	38.191	387.457	-4525.120	550.574	2950080.000
13200	38.049	387.755	-4563.880	554.493	3007920.000
13300	37.906	388.049	-4602.670	558.391	3066390.000
13400	37.763	388.340	-4641.490	562.270	3125480.000
13500	37.620	388.627	-4680.330	566.130	3185190.000
13600	37.477	388.910	-4719.210	569.970	3245510.000
13700	37.334	389.190	-4758.120	573.790	3306450.000
13800	37.192	389.467	-4797.050	577.591	3367980.000
13900	37.050	389.740	-4836.010	581.373	3430130.000
14000	36.908	390.010	-4875.000	585.136	3492870.000
14100	36.767	390.276	-4914.010	588.880	3556210.000
14200	36.626	390.539	-4953.050	592.605	3620140.000
14300	36.486	390.799	-4992.120	596.311	3684660.000
14400	36.346	391.056	-5031.210	599.999	3749760.000
14500	36.207	391.310	-5070.330	603.668	3815450.000
14600	36.069	391.561	-5109.470	607.318	3881710.000
14700	35.932	391.809	-5148.640	610.951	3948540.000
14800	35.795	392.054	-5187.840	614.565	4015940.000
14900	35.659	392.296	-5227.050	618.162	4083900.000
15000	35.524	392.536	-5266.300	621.741	4152420.000
15100	35.390	392.772	-5305.560	625.302	4221490.000
15200	35.257	393.006	-5344.850	628.846	4291110.000
15300	35.125	393.238	-5384.160	632.373	4361280.000
15400</					

## Remerciements :

Ce travail est soutenu par l'ANR : « Projection plasma de revêtements nanostructurés pour la désinfection – PASSION », ANR-22-CE51-003.

## Références

- [1] Z. Yu, H. Moussa, M. Liu, R. Schneider, M. Moliere, H. Liao, (2018), “Solution precursor plasma spray process as an alternative rapid one-step route for the development of hierarchical ZnO films for improved photocatalytic degradation”, *Ceramics International*, Vol. 44, Issue 2, P. 2085-2092.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.156>
- [2] E. S. Jang, J.-H. Won, S.-J. Hwang, and J.-H. Choy, (2006), “Fine Tuning of the Face Orientation of ZnO Crystals to Optimize Their Photocatalytic Activity”, *Adv. Mater.*, Vol 18, p 3309–3312.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200601455>
- [3] R. B. Saunders, E. McGlynn, M. O. Henry, Published: September 07, (2011), “Theoretical Analysis of Nucleation and Growth of ZnO Nanostructures in Vapor Phase Transport Growth”, *Cryst. Growth*, Vol. 11, p 4581–4587.  
<https://doi.org/10.1021/cg200828y>
- [4] G. Herzberg, (1950), “Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules”, second edition, editeur D. Van Nostrand Company.  
<https://archive.org/details/molecularspectra032774mbp/mode/2up>
- [5] C. L. Pekeris, (1934), “The Rotation-Vibration Coupling in Diatomic Molecules”, *Phys. Rev.*, Vol 45, p 98-103.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.45.98>
- [6] L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock, (1991), “Thermodynamic Properties of Individual Substance”, Hemisphere.
- [7] Y. Babou, Ph. Rivière, M.-Y. Perrin, A. Soufiani, (2009), “High-Temperature and Nonequilibrium Partition Function and Thermodynamic Data of Diatomic Molecules”, *Int J Thermophys* Vol. 30, p 416–438.  
<https://doi.org/10.1007/s10765-007-0288-6>
- [8] R. Liang, Y. Liu, F. Li, (2021), “Partition functions of atomic and diatomic species in high-temperature atmospheric plasmas”, *Contrib. Plasma Phys.*;e202100036, p 1-12  
<https://doi.org/10.1002/ctpp.202100036>
- [9] C. N. Sakellaris, A. Papakondylis, and A. Mavridis, (2010), “Ab initio Study of the Electronic Structure of Zinc Oxide and its Ions, ZnO, Ground and Excited States”, *J Phys Chem A.*, Vol 114, p 9333-9341  
<https://doi.org/10.1021/jp104764d>
- [10] L.N. Zack, R.L. Pulliam, L.M. Ziurys, (2009), “The pure rotational spectrum of ZnO in the  $X^1\Sigma^+$  and  $a^3\Pi_i$  states”, Vol 256, Issue 2, p 186-191.  
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2009.04.001>
- [11] D. E. Clemmer, N. F. Dalleska, P. B. Armentrout, (1991), “Reaction of  $Zn^+$  with  $NO_2$ . The gas-phase thermochemistry of ZnO”, *The Journal of Chemical Physics* 95, p 7263-7268  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.461403>
- [12] Macolm W. Jase, (1985), “Thermochemical Table”, NIST-JANAF.  
<https://janaf.nist.gov/janaf4pdf.html>
- [13] K. S. Drellishak, D. P. Aeschliman, and Ali Bulent Cambel, (1965), “Partition Functions and Thermodynamic Properties of Nitrogen and Oxygen Plasmas”, *Physics of Fluids*, Vol 8, N°9, p1590-1600.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1761469>
- [14] M. Capitelli, G. Colonna, A. D'Angola, (2011), “Fundamental Aspects of Plasma Chemical Physics”, Springer Science.