

THERMODYNAMIQUE DES MATÉRIAUX ÉQUILIBRES DE PHASES ET MÉTASTABILITÉ

Pierre Desré
et Fiqiri Hodaj



métallurgie | matériaux

THERMODYNAMIQUE DES MATÉRIAUX : ÉQUILIBRES DE PHASES ET MÉTASTABILITÉ

**Pierre Desré
Fiqiri Hodaj**



17, avenue du Hoggar
Parc d'activités de Courtaboeuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Imprimé en France

ISBN : 978-2-7598-0427-6

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2010

Remerciements

« La véritable éloquence consiste à dire tout ce qu'il faut et à ne dire que ce qu'il faut »

de La Rochefoucauld

À Marie-Christine pour son soutien constant au cours de la réalisation de ce livre.

À nos enfants, Éric, Corinne, Hermance et Quentin pour leurs chaleureux encouragements.

À mes amis chers.

À la mémoire du Professeur Étienne Bonnier auquel je dédie cet ouvrage.

Pierre Desré

À Bruno et Denada, mes petits trésors.

À mon épouse Valentina, avec un grand merci pour le temps qu'elle a dû consentir tout au long de la réalisation de cet ouvrage.

À mon frère et à toute ma famille.

Fiqiri Hodaj

Nous remercions particulièrement Christian Chatillon pour la relecture et ses conseils avisés ainsi que nos collègues du laboratoire SIMAP.

Vj ku'r ci g'kpvgpvkqpcmf 'igh'dnc pm

Sommaire

Remerciements	iii
Introduction	1

Chapitre 1 : Concepts et outils de base

1. Introduction	5
2. Systèmes	5
3. État gazeux, état condensé et notion de phase	6
4. État thermodynamique et grandeurs thermodynamiques	7
4.1. <i>État thermodynamique</i>	7
4.2. <i>Énergie interne et premier principe</i>	8
4.2.1. <i>Énergie interne</i>	8
4.2.2. <i>Premier principe</i>	10
4.3. <i>Enthalpie</i>	12
4.4. <i>Coefficients thermiques</i>	13
5. L'entropie et le principe de Nernst	14
5.1. <i>Définition</i>	14
5.2. <i>Les transformations réversibles et l'entropie</i>	18
5.3. <i>Le postulat relatif à l'entropie et ses conséquences</i>	23
5.4. <i>Le deuxième principe de la thermodynamique</i>	24
6. Les potentiels thermodynamiques	29
7. Le potentiel chimique et conditions d'équilibre entre phases	37
7.1. <i>Définition du potentiel chimique et propriétés</i>	37
7.2. <i>Le potentiel chimique et la condition d'équilibre entre phases</i>	39
7.3. <i>Les variables du potentiel chimique</i>	40
7.4. <i>Variance d'un équilibre (variances de Gibbs et de Duhem)</i>	41
7.4.1. <i>Variance de Gibbs</i>	41
7.4.2. <i>Variance de Duhem</i>	43
Annexe A-1	47

Chapitre 2 : Thermodynamique des solutions

1. Introduction et définitions	49
2. Grandeurs partielles molaires, relation d'Euler	51
3. Relation entre grandeurs partielles et relation de Gibbs Duhem	53
4. Application aux mélanges binaires A, B	55
4.1. <i>Relation entre grandeurs partielles molaires et grandeurs molaires de mélange. Représentation géométrique des grandeurs partielles molaires</i> ..	55
4.2. <i>Grandeurs thermodynamiques du mélange et de mélange</i>	57
5. Mélange gazeux	58
5.1. <i>Mélange gazeux parfait</i>	58
5.2. <i>Mélange gazeux réel et fugacité</i>	61
6. Activité d'un constituant dans une solution	62
6.1. <i>Définition</i>	62
6.2. <i>Activité et équilibre entre solution et phase gazeuse</i>	63
6.3. <i>Interprétation physico-chimique de l'activité d'un constituant dans une solution</i>	65
6.4. <i>Variation de l'activité avec la température et la pression</i>	66
7. Thermodynamique des solutions diluées	66
7.1. <i>Loi de Henry et de Raoult</i>	66
7.2. <i>Conséquences des lois de Raoult et de Henry</i>	68
7.3. <i>Solutions diluées multiconstituées</i>	69
8. Les états de référence de l'activité d'un constituant d'une solution	72
8.1. <i>Généralités</i>	72
8.2. <i>Activité d'un constituant dans une solution lorsqu'à la température considérée, le constituant pur est gazeux dans son état stable</i>	74
8.3. <i>État de référence pratique</i>	75
9. Les modèles de solution	76
9.1. <i>Le modèle de Bragg et Williams et la solution strictement régulière</i>	76
9.2. <i>Expressions générales des grandeurs d'excès de mélange pour une solution quelconque</i>	82
9.3. <i>Effet d'ordre local dans les solutions et le modèle quasi-chimique</i>	84
9.3.1. <i>Définitions et généralités</i>	84
9.3.2. <i>Évaluation du paramètre d'ordre dans une solution binaire basée sur l'application du modèle « quasi-chimique »</i>	85
10 Représentation polynomiale des grandeurs thermodynamiques de mélange d'une solution quelconque et des composés sur la base du formalisme de Redlich-Kister [3]	89
10.1. <i>Définitions générales</i>	89
10.2. <i>Approches des propriétés thermodynamiques des composés définis</i>	90
Annexe A-2	97

Chapitre 3 : Affinité des réactions chimiques et équilibres

1. Définition de l'affinité des réactions chimiques	99
2. Affinité standard ou enthalpie libre standard et conditions d'équilibre des réactions chimiques	102
3. Représentation de l'affinité en relation avec l'avancement d'une réaction	107
4. Variance des équilibres provenant de l'aboutissement de réactions chimiques	109
5. Déplacements d'équilibre	109
5.1. Influence de la température	110
5.2. Influence de la pression	110
5.3. Effet de la composition	111
6. Rupture d'équilibre	112
7. Les diagrammes d'Ellingham	113
7.1. Généralités	113
7.2. Abaque de pression d'oxygène : seuil de décomposition d'un oxyde ou d'oxydation d'un métal	115
7.3. Température d'inversion lorsque l'un des constituants de la réaction est gazeux	117
7.4. Abaques relatifs à la composition d'atmosphères réactives	118
8. Exemples types d'équilibres réactionnels	120
8.1. Réaction et équilibre de Boudouard	120
8.2. Équilibre en phase condensée entre phases liquide et solide	125
8.3. Superposition d'équilibres	127
9. Aspect prévisionnel des conditions d'équilibre d'un système réactionnel complexe	128

Chapitre 4 : Transformations de phases, application aux systèmes unaires

1. Généralités sur les transformations de phases	131
2. Les transformations du premier ordre dans les systèmes unaires et l'équation de Clapeyron	132
2.1. Applications aux équilibres solide-liquide	134
2.2. Application aux équilibres liquide-vapeur et solide-vapeur	135
2.3. Équilibre entre phases solides. Transformations allotropiques	136
3. Le diagramme d'état d'un corps pur	137
4. Polymorphisme	140
5. Le diagramme de Clapeyron liquide-vapeur sous la forme P(V) et le point critique	142

6. Les transformations du second ordre	145
Annexe A-4-1	149
Annexe A-4-2	151

Chapitre 5 : Équilibres de phases dans les systèmes binaires

Introduction	153
1. Règle des segments inverses ou règle du levier	154
2. Généralités sur les équilibres de phases dans un système binaire	155
3. Équilibres de phases liquide-vapeur	158
3.1. <i>Généralités</i>	158
3.2. <i>Le diagramme isobare</i>	159
3.3. <i>Le diagramme isotherme</i>	162
4. Les diagrammes binaires en phases condensées	165
4.1. <i>Diagrammes correspondant au phénomène de démixtion ou séparation de phases sans changement de structure</i>	165
4.2. <i>Équilibres de phases liquide-solide</i>	167
4.2.1. <i>Diagramme de phases avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide</i>	167
4.2.2. <i>Miscibilité totale à l'état liquide et partielle à l'état solide</i>	170
4.2.3. <i>Pentes aux liquidus et solidus et abaissement cryoscopique</i>	175
4.2.4. <i>Diagrammes de phases présentant des composés intermédiaires</i>	177
4.2.5. <i>Diagramme de phases présentant une démixtion à l'état liquide</i> ...	181
4.2.6. <i>Autres types de transformations</i>	182
4.3. <i>Diagrammes de phases solide-solide</i>	182
4.4. <i>Règle concernant la disposition relative de certaines lignes d'équilibre des diagrammes de phases binaires</i>	186
5. Généralités sur le calcul du diagramme de phases	187
Annexe A-5	189

Chapitre 6 : Diagrammes d'équilibre de phases ternaires

Introduction	191
1. Règles de construction	192
1.1. <i>Le triangle de Gibbs et les règles barycentriques de composition</i>	192
1.2. <i>Les transformations invariantes dans les systèmes ternaires</i>	193
2. Diagrammes de phases ternaires liquide-solide lorsqu'il n'y a aucune solubilité à l'état solide dans le système ternaire.	195
2.1. <i>La transformation eutectique ternaire et le diagramme correspondant</i>	196

2.1.1.	<i>Aspect topologique du diagramme de phases présentant un eutectique ternaire</i>	197
2.1.2.	<i>Évolution de la composition de la phase liquide dans l'espace température-composition et de la proportion des phases en équilibre au cours de la solidification</i>	197
2.1.3.	<i>Sections (ou coupes) isothermes</i>	198
2.1.4.	<i>Proportion des phases solides formées au cours de la solidification d'un eutectique binaire</i>	201
2.2.	<i>Diagramme de phases lorsque l'un des systèmes binaires constitutifs présente un composé défini stœchiométrique</i>	201
2.3.	<i>Structure de base d'une section isotherme où plusieurs composés sont concernés (triangulation).</i>	204
2.3.1.	<i>Cas où deux des binaires constitutifs présentent chacun un composé</i>	204
2.3.2.	<i>Cas où chaque binaire comporte deux composés</i>	205
2.3.3.	<i>Cas où il existe un composé ternaire sans qu'il y ait de composé dans les binaires</i>	206
2.4.	<i>La transformation quasi-péritectique</i>	206
2.4.1.	<i>Les transformations péritectique monovariante et quasi-péritectique invariante</i>	206
2.4.2.	<i>La transformation quasi-péritectique dans le cas où il n'y a pas de transformation péritectique dans les binaires constitutifs</i>	210
2.4.3.	<i>La transformation quasi-péritectique lorsque deux binaires présentent une transformation péritectique</i>	210
2.5.	<i>Diagramme où l'un des binaires constitutifs présente une solution solide qui s'étend dans tout le domaine de concentration.</i>	213
2.6.	<i>Diagramme où l'un des systèmes binaires présente une séparation de phase (ou démixtion) à l'état liquide</i>	215
3.	Diagrammes de phases ternaires avec solubilité solide ternaire	218
3.1.	<i>Diagramme de phases avec miscibilité en toute proportion des constituants tant à l'état solide qu'à l'état liquide</i>	219
3.2.	<i>La transformation eutectique lorsque la miscibilité ternaire à l'état solide est limitée</i>	221
3.3.	<i>Miscibilité totale à l'état solide dans l'un des binaires et miscibilité partielle dans les deux autres binaires</i>	230
3.4.	<i>Miscibilité totale à l'état solide dans deux des binaires et partielle dans l'autre binaire</i>	231
3.5.	<i>Miscibilité totale dans l'un des binaires et une transformation péritectique dans chacun des deux autres binaires</i>	233
3.6.	<i>Miscibilité totale à l'état solide dans deux binaires et une transformation péritectique dans l'autre binaire</i>	235
3.7.	<i>Transition entre une transformation péritectique et eutectique</i>	237
3.8.	<i>La transformation quasi-péritectique invariante avec miscibilité partielle à l'état solide</i>	239
3.9.	<i>La transformation péritectique ternaire</i>	241
3.10.	<i>Exemples</i>	245

4. Application de la thermodynamique des solutions aux calculs de quelques caractéristiques de diagrammes de phases ternaires	247
4.1. Abaissement de la température de fusion d'un eutectique binaire A, B lorsqu'un constituant C lui est ajouté	247
4.2. Pente au point eutectique d'un système ternaire lorsque les constituants ne présentent aucune solubilité à l'état solide	249
4.3. Détermination de l'abaissement cryoscopique d'un corps pur en présence d'un nombre quelconque de solutés	251
5. Initiation à la représentation des équilibres de phases dans les systèmes quaternaires	252

Chapitre 7 : Les diagrammes de prédominance

Introduction	257
1. Systèmes binaires où la phase gazeuse ne comporte qu'un seul constituant	258
2. Systèmes ternaires où la phase gazeuse comporte deux constituants	262
3. Système ternaire Mg, Al, O	269
3.1. Coupe isotherme du diagramme de phases ternaire Mg, Al, O	269
3.2. Diagramme de prédominance associé au système Mg, Al, O	272
3.3. Description thermodynamique du système Al, Mg, O lorsque le spinelle n'est plus considéré comme strictement stœchiométrique	275
4. Système ternaire Si, O, C comportant quatre phases solides (C, Si, SiO₂, SiC) et une phase gazeuse (CO, SiO)	277
5. Diagramme de stabilité et équilibre en phase condensée	283
6. Évolution de la nature des phases d'un système ternaire obtenues à partir d'un couple de diffusion ; diagramme d'activité	285
6.1. Chemin de diffusion dans un système ternaire	286
6.1.1. Aspect thermodynamique	286
6.1.2. Aspect cinétique	288
6.2. Diagramme d'activité dans un système ternaire	290
6.2.1. Principe de construction	290
6.2.2. Application au système ternaire Mo, Si, C et conséquences sur les chemins de diffusion	293

Chapitre 8 : Surfaces et interfaces

Introduction	299
1. Généralités sur les surfaces	299
1.1. Adsorption	300
1.2. La transition rugueuse	300
1.3. Approche de l'énergie associée à la surface d'un corps pur	302
2. Thermodynamique de l'interface et le modèle en couche	303

3. Description mécanique des interfaces entre phases fluides	306
3.1. <i>Modèle de Young</i>	306
3.2. <i>Équivalence entre tension et énergie d'interface entre phases fluides</i>	307
3.3. <i>Équilibre mécanique d'un système hétérogène ne comportant que des fluides et présentant une interface courbe. Loi de Laplace</i>	309
4. Interface plane formée entre deux fluides (ou entre une phase fluide et une phase cristalline non déformée élastiquement)	311
5. Cas où l'interface limitant une phase cristalline est déformée élastiquement	312
5.1. <i>Relation de Shuttleworth</i>	312
5.2. <i>Pression interne d'un petit cristal en présence d'une phase fluide</i>	313
6. Le cristal de Wulf	314
7. Équilibre à l'intersection de trois interfaces formées par des cristaux d'une même phase. Relation de Herring	317
8. Mouillabilité et adhésion	318
8.1. <i>La relation de Young et Dupré</i>	318
8.2. <i>Application : Loi de Jurin</i>	320
8.3. <i>Travail d'adhésion et adhérence</i>	321
8.3.1. <i>Définition de l'adhésion</i>	321
8.3.2. <i>Travail d'adhésion entre des phases liquide et solide</i>	321
8.3.3. <i>Adhérence</i>	322
9. Énergie interfaciale solide-vapeur, liquide-vapeur et solide-liquide d'un corps pur	322
9.1. <i>Énergie de surface d'un corps pur cristallin</i>	322
9.2. <i>Énergie de surface d'un liquide pur</i>	323
9.3. <i>Énergie d'interface liquide-solide pour un corps pur</i>	324
10. Énergie interfaciale et ségrégation dans les systèmes binaires sur la base du modèle monocouche.	325
10.1. <i>Énergie de surface et ségrégation superficielle de solutions binaires régulières (liquide ou solide)</i>	325
10.2. <i>Énergie d'interface et ségrégation interfaciale pour un système liquide binaire-solide</i>	327
11. Application aux solutions régulières diluées	327
11.1. <i>Ségrégation et tension superficielle d'une solution liquide binaire</i>	327
11.2. <i>Ségrégation et tension superficielle d'une solution solide binaire</i>	328
11.3. <i>Ségrégation et tension interfaciale pour un système liquide binaire-solide</i>	328
12. Évaluation de l'énergie d'interface entre deux liquides binaires en équilibre, modèle de Becker	329

Chapitre 9 : Thermodynamique des petits systèmes

Introduction	333
1. Traitement thermodynamique des petits systèmes : potentiel de Reiss et relation de Gibbs Thomson	333

2. Application de la relation de Gibbs-Thomson à l'évaluation de la pression de vapeur saturante d'un liquide corps pur sous forme de gouttelette . . .	338
3. Modification de la température de fusion pour une petite particule d'un corps pur	339
4. Accroissement de solubilité d'un petit cristal d'un corps pur dans une solution liquide multiconstituée	341
5. Modification de la constante d'équilibre d'une réaction chimique lorsque cette dernière implique une phase solide sous forme de petites particules en présence d'une phase gazeuse	342
6. Rôle des interfaces sur l'évolution d'un petit système : démouillage d'une couche mince	344
7. Thermodynamique associée à la germination	345
7.1. La germination homogène	346
7.2. Germination hétérogène	348
7.3. Force motrice de germination pour un corps pur liquide	349
7.4. Force motrice de germination homogène dans les solutions	350
7.5. Aspect thermodynamique de la compétition de germination entre deux phases	353
7.6. Force motrice de germination et croissance d'une nouvelle phase lorsque la composition de la phase mère est modifiée par la germination	354

Chapitre 10 : Métastabilité – instabilité

1. Généralités	359
2. Classification des différents types de métastabilité	360
2.1. La métastabilité morphologique	360
2.2. Métastabilité structurale	361
2.3. Métastabilité de composition	361
3. Stabilité et instabilité d'une solution binaire en relation avec les fluctuations de concentration	361
3.1. Cas où la fluctuation est considérée comme homogène en concentration . . .	362
3.2. Cas où la fluctuation est inhomogène en concentration	364
3.3. Conséquence sur la séparation de phases au sein de particules nanométriques ou de couches minces d'épaisseur nanométrique	366
4. Équilibres métastables	367
4.1. Équilibres métastables impliquant des solutions ou des composés	367
4.1.1. Cas d'un diagramme de phases comportant un eutectique sans composé intermédiaire	367
4.1.2. Cas d'un diagramme présentant un composé défini	367
4.2. Équilibres métastables impliquant une phase qui n'apparaît pas explicitement sur le diagramme de phases	369
4.3. Équilibres métastables au cours de la croissance d'une phase métastable entre couches minces	371

5. Phases métastables obtenues à partir de l'état liquide	372
5.1. <i>Définition des courbes T_0 et applications</i>	373
5.2. <i>Courbes température-fluctuations T_{β}</i>	376
6. Phases métastables obtenues par transformations en phase solide	379
6.1. <i>Transformations par réaction en phase solide</i>	379
6.2. <i>Exemple de diagramme de phases hors équilibres liquide-solution solide-amorphe pour un système binaire</i>	381
Annexe A-10-1	386
Annexe A-10-2	387

Introduction

La première préoccupation de l'ingénieur ou du chercheur confronté à un problème de matériau est de connaître la nature, la composition et la proportion des phases qui coexistent au sein de ce matériau (ce dernier pouvant constituer le tout ou partie d'un système plus ou moins complexe). Ce type de problème se pose en premier chef à l'élaborateur mais aussi, bien qu'à un degré moindre, à l'utilisateur qui peut éventuellement être confronté à l'évolution des propriétés du matériau dans les conditions d'emploi, ces dernières étant dictées par la nature de l'environnement, par les contraintes mécaniques et par la température d'utilisation.

Les propriétés effectives d'un matériau ne sont pas celles où les phases constitutives seraient d'une part chacune parfaitement homogène en composition et d'autre part en équilibre entre elles. D'ailleurs une telle situation du système, qui en tout état de cause est difficilement accessible, n'est, en général, pas souhaitable. Citons à titre d'exemple les alliages d'aluminium utilisés en aéronautique où leur bonne tenue mécanique est essentiellement due à la formation d'une dispersion fine de précipités au sein de la matrice d'aluminium. Une telle dispersion de précipités n'est en fait pas stable car, si la température le permet, les précipités de plus petite taille se dissolvent dans la matrice et par diffusion font grossir les précipités de plus grande taille (phénomène de coalescence).

Partant du fait que les matériaux usuels sont intrinsèquement pratiquement toujours hors d'équilibre, il peut sembler *a priori* peu utile de définir les conditions dans lesquelles le matériau considéré serait en équilibre interne. Cependant, la connaissance des paramètres de l'équilibre (traduite essentiellement par la composition et la proportion des phases) constitue une référence en tant qu'état ultime résultant des transformations qui peuvent se développer soit au cours du procédé d'élaboration du matériau, soit au cours de son utilisation. Cet état de référence s'avère d'ailleurs d'autant plus utile que les matériaux sont plus complexes, complexité due au nombre de constituants et de phases constitutives. C'est en effet pour ces matériaux complexes où l'ingénieur ou le chercheur trouve, par la définition des conditions d'équilibre, le support de base nécessaire aux investigations permettant de répondre au cahier des charges du matériau.

Notons aussi que la température étant le paramètre thermodynamique qui agit de manière très sensible sur la cinétique des transformations (tant physiques que chimiques), ce sont les procédés d'élaboration à haute température ainsi que les

conditions d'emploi aux températures élevées qui amèneront le matériau dans un état plus ou moins proche des conditions d'équilibre.

D'un point de vue général, un système atteint un état d'équilibre stable lorsque son énergie, ou plus exactement son énergie libre (ou enthalpie libre), est minimum. Un système est en équilibre stable lorsque toute perturbation de l'un ou de plusieurs paramètres définissant cet état ne détruit pas la nature de l'équilibre initial. Toutefois cette règle comporte des exceptions, par exemple lorsque les phases solide, liquide et vapeur d'un corps pur sont en équilibre stable au point triple. Cet équilibre entre trois phases n'est possible que pour une température et une pression de vapeur déterminées (rappelons que ces derniers paramètres sont pour un corps pur les seules variables thermodynamiques considérées).

Un système peut aussi présenter un minimum d'énergie libre (ou enthalpie libre) sans que ce minimum soit absolu, c'est-à-dire lorsqu'il existe au moins un autre minimum de plus faible énergie libre (ou enthalpie libre). Si le minimum n'est pas absolu, l'équilibre est alors dit métastable. Dans ce dernier cas, il existe un seuil d'énergie libre (ou d'enthalpie libre) qui doit être dépassé pour que le système quitte son état métastable afin d'atteindre soit un autre état métastable de plus faible énergie libre, soit l'état d'équilibre stable.

La caractérisation structurale des différentes phases qui peuvent coexister à l'état d'équilibre et la connaissance de leur composition en fonction de la température autorisent une représentation graphique qui, pour les phases condensées, est construite dans un espace température-composition, c'est le diagramme d'équilibre de phases, plus communément appelé « diagramme de phases ». Quatre chapitres de cet ouvrage sont consacrés à la présentation et à l'étude des diagrammes de phases.

Historiquement, la détermination de ces diagrammes de phases résultait d'analyses thermiques où la détection de la température correspondant au début d'une transformation au cours du refroidissement (souvent depuis l'état liquide), était basée sur la production locale de chaleur associée à la transformation qui entraîne une perturbation visible sur la courbe de refroidissement exprimant la température en fonction du temps.

Sans que les analyses thermiques soient pour autant abandonnées avec la mise en œuvre de techniques modernes (analyse thermique différentielle, calorimètre à balayage) les données permettant de construire les diagrammes de phases proviennent de mesures thermodynamiques relatives aux phases constitutives, mais aussi de plus en plus de calculs des propriétés thermodynamiques des phases sur la base d'approches *ab initio*. Des modèles thermodynamiques sont aussi utilisés en tant que support d'interpolation et d'extrapolation à partir de données expérimentales partielles, c'est-à-dire relatives à seulement quelques compositions de phase. La connaissance des propriétés thermodynamiques des phases constitutives d'un système donné permet également de construire des diagrammes isothermes représentant l'enthalpie libre de formation des phases en fonction de leur composition. Ce diagramme d'enthalpie libre constitue en fait l'élément pédagogique de base pour la construction du diagramme de phases.

Du fait de sa relation directe avec les grandeurs thermodynamiques, le diagramme de phases possède un contenu d'informations implicite qui va au-delà de la représentation de la composition des phases en fonction de la température. Il permet par exemple de prévoir la possibilité d'obtention soit d'équilibres entre

phases métastables, soit de phases métastables qui peuvent être préparées dans des conditions éloignées de celles de l'équilibre.

L'objectif de cet ouvrage est d'une part l'initiation à l'étude thermodynamique des transformations physiques et chimiques de la matière inorganique et aux équilibres stables et métastables qu'elles engendrent, et d'autre part l'étude des propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des surfaces et interfaces ; celles-ci limitant des phases étendues ou de très petites dimensions.

Le premier chapitre de ce livre décrit les concepts et outils de base nécessaires à la description des propriétés thermodynamiques des phases. Le deuxième chapitre développe d'une part les fondements de la thermodynamique appliquée aux solutions (liquides et solides) et les modèles représentatifs de leur enthalpie et entropie de mélange (ou de formation) en fonction de la composition, et d'autre part la description des propriétés thermodynamiques des composés définis.

Dans l'objectif de l'établissement et de la description d'un autre type de diagramme qui font l'objet du chapitre 6 (diagrammes de prédominance) où des réactions chimiques interviennent entre phases, le chapitre 3 traite des transformations chimiques et de leurs équilibres à partir du concept d'affinité chimique avec une application relative à la construction d'abaques (diagrammes d'Ellingham) regroupant les enthalpies libres standard de formation de composés chimiques d'un même type (oxydes, nitrures, carbures, ...).

Le chapitre 4 retrace l'essentiel des différents types de transformations physiques des phases ne contenant qu'un seul constituant (systèmes unaires) et des diagrammes qui leur sont associés.

Les chapitres 5 et 6 sont focalisés respectivement sur l'étude des diagrammes de phases binaires et ternaires. L'exposé concernant les diagrammes binaires met l'accent sur la corrélation entre les diagrammes de phases et les diagrammes d'enthalpie libre. La complexité des matériaux résultant d'un nombre de constituants élevé a motivé un développement plus complet concernant les diagrammes de phases de systèmes contenant trois constituants (diagrammes ternaires). Différents types de diagrammes ternaires, classés suivant la nature de la transformation invariante qui les caractérise, y sont présentés. L'objectif est d'aider tout d'abord à la lecture du diagramme de phases ternaire dans sa présentation en perspective, mais aussi et surtout à celle de ses différentes projections planaires (sections isothermes et isoplèthes). La partie relative aux ternaires est suivie d'une initiation élémentaire aux diagrammes de phases relatifs à des systèmes comportant quatre constituants (diagrammes quaternaires).

Le chapitre 7 est orienté vers la construction de diagrammes, dits de prédominance, définissant des domaines de stabilité des différentes phases intervenant dans des systèmes plus ou moins complexes, comprenant éventuellement une phase gazeuse interagissant avec les phases condensées par l'intermédiaire de réactions chimiques. La présentation des diagrammes de prédominance est faite sur la base d'exemples types allant du plus simple au plus complexe.

Les développements actuels de la physique appliquée à des systèmes de très petites dimensions (taille de particules de dimension nanométrique ou couches minces d'épaisseur nanométrique) donnent une importance capitale aux surfaces ou interfaces limitant ces « petits systèmes ». C'est pourquoi les chapitres 8 et 9

sont focalisés sur la thermodynamique appliquée aux surfaces et interfaces. Leurs propriétés générales sont décrites dans le chapitre 8 avec un regard plus particulier sur l'étude de la ségrégation superficielle et interfaciale. C'est dans le chapitre 9 que cette thermodynamique est plus spécifiquement appliquée aux « petits systèmes » et à la modification de leurs propriétés physiques et chimiques lorsqu'au moins l'une des phases du système est de petite taille. Ce chapitre comporte en particulier une description de la thermodynamique appliquée à la germination.

Le dernier chapitre (chapitre 10) traite des différents types de métastabilité et d'instabilité des phases. Des critères relatifs à la potentialité d'obtention de phases métastables à partir de techniques opérant dans des conditions éloignées de l'équilibre y sont présentés ainsi que quelques exemples de diagramme de phases hors équilibre.

1. Introduction

Dans les études des propriétés de la matière, la physique s'intéresse à des échantillons qui contiennent un grand nombre de particules. Celles-ci peuvent être des atomes, des molécules mais aussi des ions, des protons, des neutrons et autres types de particules. Le plus souvent leur nombre est de l'ordre du nombre d'Avogadro ($N_{Av} = 6,02 \times 10^{23}$). C'est effectivement pour une telle abondance de particules qu'en général l'observation et la mesure physique sont possibles. On dit alors que le système étudié est macroscopique. Toutefois le grand nombre de particules concernées engendre la complexité et celle-ci est telle qu'il est impossible de décrire les propriétés du matériau en se basant sur une description mécanique complète où la position dans l'espace et la quantité de mouvement de chaque particule constitutive seraient connues à chaque instant. La contrepartie de cette complexité se trouve dans la possibilité d'utiliser des méthodes statistiques qui permettent de définir l'état d'un système sur la base d'un nombre limité de grandeurs moyennes appelées grandeurs thermodynamiques.

2. Systèmes

Un système macroscopique est une partie de l'espace sur laquelle porte l'étude. On distingue trois types de systèmes macroscopiques classés selon la possibilité qu'ils ont d'échanger de l'énergie et/ou de la matière avec l'environnement à travers les « parois » qui le délimitent :

- *le système isolé* est un système qui ne peut échanger ni de l'énergie ni de la matière avec le milieu extérieur ;
- *le système fermé* peut seulement échanger de l'énergie sous forme de travail et/ou de chaleur ;
- *le système ouvert* peut à la fois échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

3. État gazeux, état condensé et notion de phase

L'état condensé, solide ou liquide, est caractérisé par une densité atomique ou moléculaire élevée de l'ordre de 6×10^{28} atomes·m⁻³ alors que dans l'état gazeux celle-ci n'est que de l'ordre de 2×10^{25} atomes·m⁻³ dans les conditions normales de pression et de température ($P=1$ bar et $T=25$ °C). L'état condensé se distingue de l'état gazeux par l'importance des interactions entre atomes ou molécules. L'état gazeux est caractérisé par des distances moyennes entre les atomes ou molécules qui sont de l'ordre de dix fois supérieures à la taille des particules. Ces distances élevées sont liées à la faiblesse des interactions entre atomes ou molécules du gaz. Ce sont ces faibles interactions qui ont conduit au concept de gaz parfait où celles-ci sont supposées totalement absentes. On désigne par phase gazeuse tout ou partie d'un système qui est dans l'état gazeux. Une phase gazeuse est caractérisée du point de vue thermodynamique par sa pression, sa température absolue et par la nature de ses constituants chimiques.

Il n'existe pas pour les milieux condensés (liquide ou solide) de concepts d'idéalité au sens de celui du gaz parfait pour l'état gazeux. En effet, pour de tels milieux on ne peut évidemment pas s'abstraire des interactions entre atomes ou molécules puisque ce sont justement celles-ci qui sont à l'origine de cet état condensé de la matière. Certes, il existe pour la matière à l'état cristallin le concept de cristal parfait, mais dans ce cas la notion de perfection doit être comprise comme traduisant l'absence de défauts (absence de lacunes, de dislocations, de joints de grains, etc.). C'est la complexité de ces interactions qui en fait crée la très grande diversité de structures cristallographiques que l'on connaît. Dans le cas des cristaux, c'est la structure qui définit la phase au sens thermodynamique.

Lorsqu'une phase cristalline contient plusieurs constituants sous la forme d'une solution solide, elle peut être désordonnée ou ordonnée. Elle est totalement désordonnée lorsque chaque site du réseau cristallin peut être occupé avec la même probabilité par des atomes ou molécules de nature chimique différente. Elle est ordonnée lorsque des sites particuliers du réseau cristallin, qui constituent un sous-réseau, sont préférentiellement occupés par des atomes de même nature.

Notons qu'une phase cristalline contenant plusieurs constituants, dans l'état ordonné ou désordonné, peut être inhomogène en composition, mais c'est toujours la **structure cristallographique** qui définit la phase. Toutefois certaines solutions solides qui sont homogènes dans un certain domaine de température peuvent se décomposer à plus basse température en deux solutions solides de même structure cristallographique mais de composition différente. Dans ce cas, les thermodynamiciens considèrent que deux phases coexistent malgré l'identité de structure cristallographique ; la spécificité de chacune des phases est alors due à leur composition.

Contrairement aux milieux cristallins caractérisés par un ordre atomique à grande distance, dans l'état liquide il ne subsiste qu'un ordre atomique à courte distance, c'est-à-dire limité aux atomes proches voisins. Les paramètres essentiels définissant la structure d'un liquide sont le nombre moyen de plus proches voisins d'un atome (ou molécule) pris au hasard au sein du liquide, appelé nombre de coordination, et la distance moyenne entre cet atome (ou molécule) et ses plus proches

L

Le Chatelier (principe de) : 112
 liquidus : 167
 loi de Henry : 66, 68, 69
 loi de Jurin : 320
 loi de Laplace : 309
 loi de Raoult : 68, 69

M

marches : 300
 mélanges binaires : 55
 mélanges gazeux : 49, 59
 métastabilité : 359-361
 métastable (équilibre) : 140, 186, 354, 359, 367, 367-370
 métastable (phase) : 140, 141, 183, 359-361, 369-372, 377-380
 métatectique : 182
 modèle de Becker : 329
 modèle de Bragg et Williams : 76
 modèle de solutions idéales : 81
 modèle de solutions régulières : 76
 modèle de Young : 306
 modèle en couche : 303
 modèle quasi-chimique : 79, 83, 86
 monotectique : 181
 monotectoïde : 182, 183
 mouillabilité : 318

N

Nerst (3^e principe) : 14, 17

O

ordre-désordre (transformation) : 131, 146

P

paramètre d'interchange : 79
 paramètre d'ordre : 84, 86, 95, 96, 145, 146
 péritectique : 170, 174
 péritectique ternaire : 241
 péritectoïde : 182, 183
 péritéctular (diagramme d'activité) : 293, 294

phase intermédiaire : 50
 phase métastable : 140, 141, 183, 359-361, 369-372, 377-380
 Planck (expérience) : 20
 point critique : 142, 143, 145
 point triple : 137
 polymorphe (transformation) : 354, 373-380
 polymorphisme : 131, 136, 140
 potentiel chimique : 37-40
 potentiel de Reiss : 333-335
 potentiels thermodynamiques : 29, 30
 pourcentage massique : 49
 pression de vapeur saturante : 63, 64, 135, 136, 338, 339
 principe de Le Chatelier : 112
 principe de Nernst : 14, 17

Q

quasi-chimique (modèle) : 79, 83, 86
 quasi-péritectique : 239

R

Raoult (loi de) : 68, 69
 réaction chimique : 99-102, 107, 109, 342
 réaction en phase solide : 371, 379
 Redlich-Kister (formalisme de) : 89, 93
 Reiss (potentiel de) : 333-335
 règle du levier : 155
 régulière (solution) : 76
 relation d'Euler : 51-53
 relation de Gibbs-Duhem : 54, 55
 relation de Gibbs-Thomson : 377
 relation de Herring : 317
 relation de Shuttleworth : 312, 313
 relation de Young et Dupré : 318, 319
 réversibilité : 29
 rupture d'équilibre : 112, 113, 280, 281

S

ségrégation (de surface, superficielle) : 326-328

ségrégation interfaciale : 303, 311,
327, 328
Shuttleworth (relation de) : 312,
313
solidus : 167
solubilité : 170-172, 341
soluté : 50
solutions : 49
solutions diluées : 66, 69
solutions idéales : 81
solutions liquides : 50
solutions régulières : 76, 81
solutions solides : 50
solvant : 50
sous-réseau : 91-96
spinodale (courbe, décomposition) :
166, 375
sublimation : 136
superposition d'équilibres : 127
système (isolé, fermé, ouvert) : 5
système macroscopique : 5
syntétique : 182

T

tension (d'interface, interfaciale) :
305, 307, 309
tension (de surface, superficielle) :
307, 327, 310, 326, 328

transformation allotropique : 131,
136, 140
transformation polymorphe : 354,
373-380
transformations du premier ordre :
131, 132
transformations du second ordre :
131, 145
transformation ordre-désordre : 146
transition rugueuse : 300, 301
travail d'adhésion : 321
triangle de Gibbs : 192

V

variables d'état : 8
variance de Duhem : 43-46
variance de Gibbs : 41, 43-46
vaporisation : 135
volume partiel : 41, 62

Y

Young et Dupré (relation de) : 318,
319
Young (modèle de) : 306

W

Wulf (cristal de, digramme de) : 314-
316