

Cours DDP masterI (option : Matériaux)

Rappels

La thermodynamique est la science dont le but de décrire les états d'équilibre d'un système macroscopique. Alors il est indispensable de préciser la nature de l'état d'équilibre et en particulier de définir les grandeurs qui le caractérisent. Plusieurs grandeurs d'état qui caractérisent un système donné citons : T, P, U, V, N.....etc. toutes ces grandeurs ne sont pas indépendantes. D'ailleurs, l'énergie interne (U) d'un système (corps pur) varie avec T, V, N alors on pourra considérer que U est une fonction de T, V, N, on peut dire que U est une fonction d'état. T, V et N jouent le rôle des variables d'état U(T, V, N).

Fonctions d'état

Une fonction d'état est une grandeur dont la valeur dépend de celle de chacun des variables d'état choisies pour décrire un système. Les différentielles des fonctions d'état sont des différentielles exactes (totales).

Soit G une fonction d'état où G (X1, X2, X3, ..., Xn)

$$dG = (\partial G / \partial x_1) dx_1 + (\partial G / \partial x_2) dx_2 + (\partial G / \partial x_3) dx_3 + \dots + (\partial G / \partial x_n) dx_n$$

où $(\partial G / \partial x_i)$ est la dérivée partielle de G par rapport à x_i .

Energie interne (U) :

Pour tout système fermé, on définit une grandeur extensive et conservative, l'énergie interne dont la variation ΔU égale le travail W plus la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

On peut écrire :

$$\Delta U = W + Q$$

Selon le principe de conservation de l'énergie, l'énergie totale d'un système fermé

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = W + Q$$

Fonction d'état entropie (S) :

L'entropie représente l'énergie interne emmagasinée par 1 kg de matière et par degré Kelvin. Une transformation qui s'effectue à entropie constante est une transformation **ISENTROPE**. Elle caractérise le degré de désordre du système à une température donnée.

Si on chauffe un système, en faisant croître sa température de T à T+dT. Il se produit une modification de l'état du système qui correspond à une production d'entropie. La variation de l'entropie de l'état initial vers un état final est s'écrit :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{ext}} + \Delta S_{\text{int}} \approx Q_{\text{rev}}/T$$

Où ΔS_{ext} est l'entropie échangée avec le milieu externe, ΔS_{int} est l'entropie créée au sein du système.

$$ds = \delta Q_r / T \Leftrightarrow \delta Q = T ds$$

à partir des deux fonctions d'état U et S on peut construire d'autres fonctions d'état d'un système pour décrire comment celui-ci se comporte au voisinage de son état d'équilibre. On distingue la fonction d'énergie libre F , la fonction d'enthalpie et la fonction d'enthalpie libre de Gibbs(G).

Fonction d'état d'enthalpie (H) :

L'enthalpie représente l'énergie totale emmagasinée par 1 kg de matière pour une pression et une température donnée. Une transformation qui s'effectue à enthalpie constante est une transformation **ISENTHALPE**. On définit un fonction d'état extensive enthalpie (H) par l'expression suivante :

$$H = U + PV$$

Où

U : énergie interne, P : pression et V : volume,

$$\text{La variation de l'énergie interne } dU = \delta Q + \delta W \quad \text{avec} \quad \delta W = -pdv$$

$$\text{et celle de l'enthalpie } dH = dU + d(PV) = dU + Vdp + Pdv$$

$$dH = TdS + Vdp$$

Pour une évolution du système réalisée à pression constante (isobar $dp=0$), la variation de l'entropie mesure la quantité de chaleur échangée :

$$\Delta H = \Delta Q_p = TdS$$

Pour une évolution du système réalisée à volume constant (isochor $dv=0$), la quantité de chaleur échangée égale à la variation de l'énergie interne :

$$\Delta U = \Delta Q_v$$

Energie libre de Helmholtz (F) :

On définit une fonction thermodynamique $F = U - TS$ nommée énergie libre de Helmholtz,

$$dF = dU - d(TS) = dF = dU - SdT - TdS$$

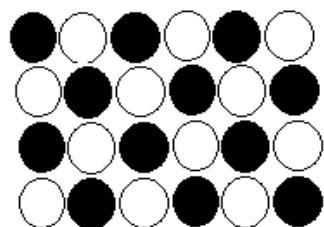
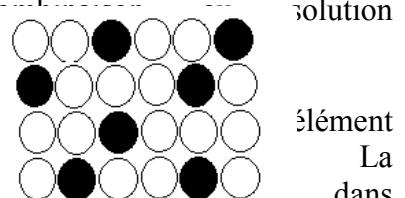
par définition la variation d'entropie d'un système est donnée par : $\Delta S = \delta Q_{rev}/T$

Les solutions :

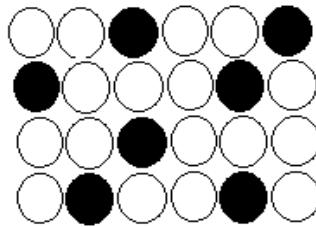
Une solution est un mélange homogène dont les constituants sont divisés et dispersés l'un de l'autre au niveau atomique ou moléculaire. On distingue les solutions gazeuse, les solutions liquides et les solutions solides. L'étude de la constitution des alliages a montré que dans un alliage, le métal peut exister sous trois phases : métal pur, solution solide. Deux sorte de solution solide sont à distinguer :

Solutions solides de substitution : les éléments dissous ont la taille analogue à ceux de l'élément de base.

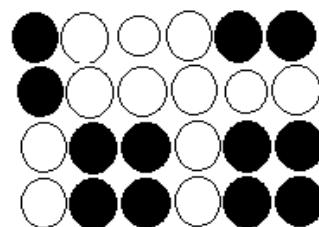
La répartition des atomes dissous se fait de manière dans les nœuds du réseau cristallin. La plupart des solutions solides sont de type substitution où le métal d'addition occupe une fraction de sites réticulaires à la place du métal de base. La structure cristalline du métal de base n'est pas modifiée mais les paramètres cristallins varient. On distingue trois types de solutions solide de substitution :



S.S. **Ordonnée**

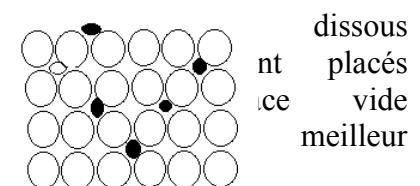


S.S. **désordonnée**



Rassemblement

Solutions solides d'insertion : les atomes ayant une faible taille à ceux de l'élément de base au hasard aux interstices de la maille (éinteratomique). Ce type de solution solide présente une propriété mécanique par rapport à celles du métal pur.



La présence d'éléments d'alliage en insertion, souvent de taille plus importante que celle du site interstitiel, ou en substitution dans le réseau du métal de base a pour conséquence de déformer localement le réseau, empêchant ainsi d'autres atomes d'éléments d'alliage de se placer à proximité. La solubilité de l'élément d'alliage est donc souvent limitée. On peut dire que certaines solutions solides présentent une miscibilité en toute proportion des éléments constituants. D'autres présentent une limite de solubilité du soluté dans le solvant.

Dans certains cas, les atomes ne pouvant être dissous dans la solution (ϕ_1) vont former avec les atomes du métal de base un composé chimique appelé aussi composé intermétallique (ϕ_2). Ces composés intermétalliques sont caractérisés par une composition chimique précise et une structure cristalline souvent complexe.

Les composés :

Un composé défini contient au moins deux sortes d'atomes dont les proportions dans un rapport relativement simple et bien défini. Plusieurs types de composés sont à distinguer :

Composés de valence normale : les électrons de valence des métaux constituant de ces composés ont des positions bien définies et les proportions stoechiométriques des composés sont imposées par des conditions d'équilibre électrostatique. On trouve, les **composés ioniques** comme les sels où l'un des éléments est à l'état d'ion positif et l'autre constituant est à l'état d'ion négatif.

Composés de valence anormale : on les appelle souvent les composés intermédiaires. On leur attribue un réseau à nuage électronique où les métaux sont à l'état d'ions positifs. Les proportions stoechiométriques sont souvent imposées par des nécessités géométriques entraînées par la structure de la maille.

Composés interstitiels : ce sont des solutions solides d'insertion où tous les interstices sont occupés. La structure de ces composés soit simple (tel que TiC, VN.....) ou complexe tel que les carbure de Cr, Fe, Mn...etc. Ces composés ont un point de fusion élevé et une très grande dureté.

Mesures calorimétriques

- Tout en sachant que la chaleur se déplace des températures les plus élevées vers les températures les plus basses.
- Un système (ensemble des corps) caractérisé par une température T_1 peut échanger de la chaleur avec un autre système caractérisé par une température T_2 différente de T_1 . On définira une quantité de chaleur Q (**le joule (J)** ou la calorie (cal) (1 cal = 4,18 J) échangée entre les deux systèmes.

lorsque ces 2 systèmes sont à la même température un équilibre thermique s'établit, c'est-à-dire les deux systèmes n'échangent plus de chaleur.

on s'intéressera ici seulement de la mesure de quantités de chaleur échangées entre deux systèmes (l'un des systèmes fournit à l'autre). On distingue la chaleur massique et la chaleur latente.

Chaleur massique :

Par définition, la quantité de chaleur nécessaire pour que la température d'un corps de masse m augmente de T_1 à T_2 est donnée par l'expression suivante :

$$Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$$

De sorte :

- Q chaleur en J ; m masse en kg ; c , chaleur massique, en $J \cdot kg^{-1} \cdot (^\circ C)^{-1}$; T_1 et T_2 températures en $^\circ C$.
- c peut dépendre de la température (on considérera alors sa valeur moyenne entre θ_1 et θ_2).
- $mc = C$, capacité calorifique du corps (en $J \cdot (^\circ C)^{-1}$), est la quantité de chaleur nécessaire pour éléver sa température de $1^\circ C$.

- La capacité calorifique d'une mole de gaz ou capacité thermique molaire (la chaleur molaire). on définit : C_p à pression constante et C_v à volume constant. Ces deux capacités calorifiques sont données par la relation de MAYER Où :

$$R = C_p - C_v$$

R constante molaire des gaz parfaits $R = 8,32 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Chaleur latente L (L_v ou L_f).

- La chaleur latente L_f est la quantité de chaleur qu'il faut fournir (ou céder) à la masse unité du corps étudié pour se transformer isothermiquement (subit un changement d'état à température constante). Pour un corps de masse m :

$$L = Q / m$$

- La transformation de phase de tout corps pur s'effectue à température constante.
- les transformations de phases correspondent à des nouvelles configurations (d'arrangement=organisation) des atomes ou molécules. Ils s'accompagnent d'un changement de volume massique où $V = 1/\rho$ (V volume massique et ρ masse volumique)

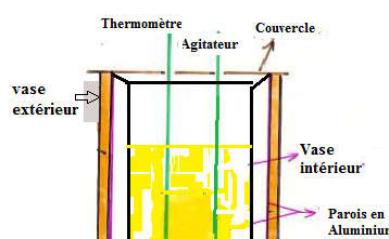
MESURES CALORIMETRIQUES :

La mesure de la quantité de chaleur nécessite la détermination de la capacité calorifique C. Cette mesure sera toujours supposée faite dans un **calorimètre adiabatique** (pas d'échange de chaleur entre l'intérieur et l'extérieur).

Les accessoires du calorimètre :

Le calorimètre est un récipient à étudier les échanges de chaleur qui s'y produisent. C'est une enceinte adiabatique ne permettant aucun échange de chaleur entre l'intérieur du calorimètre et l'extérieur. Cet appareil comprend :

- Un vase intérieur en aluminium brillanté,
- Un vase extérieur en aluminium pouvant contenir le vase intérieur,
- Des collierettes en plastique,
- Un couvercle transparent avec des ouvertures pour le thermomètre et l'agitateur,
- Un opercule pour introduire les corps dans le calorimètre.



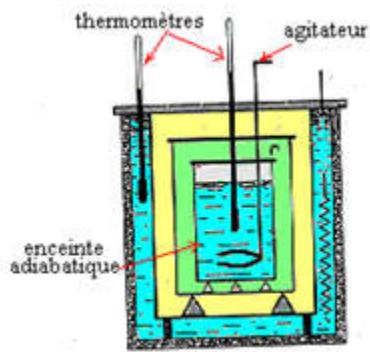


Détermination de la capacité calorifique massique d'un solide

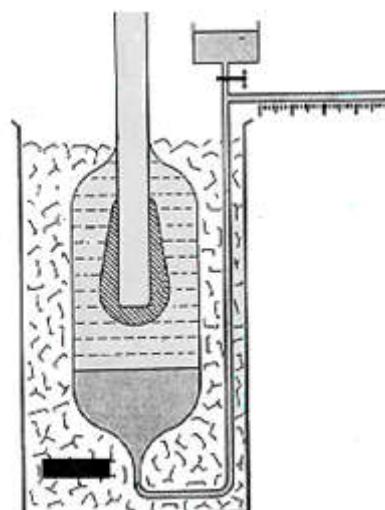
Dosage calorimétrique (Détermination des enthalpies de réactions Acide-Base)

On verse progressivement la solution basique par fractions égales et on relève la température θ après chaque addition jusqu'à ce que la température soit parfaitement stable. Si θ_a représente la température initiale, chaque écart de température ($\theta - \theta_a$) est proportionnel à la quantité de chaleur dégagée par la réaction de la base sur l'acide, donc à l'enthalpie de la réaction.

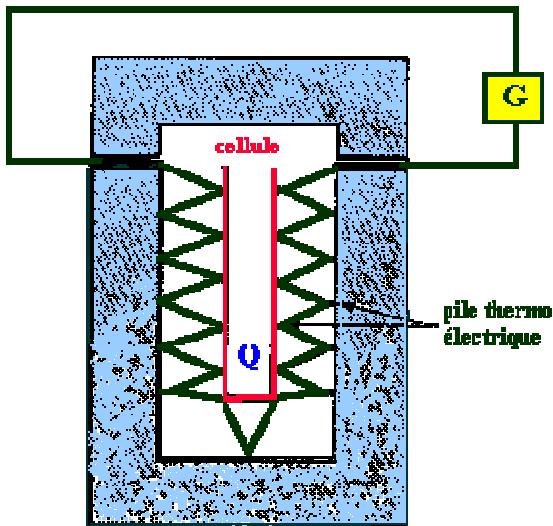
Plusieurs types de calorimètre sont à distinguer :



le calorimètre de BERTHELOT



le calorimètre de BUNSEN



le microcalorimètre

dans ce dernier type les quantités de chaleur à mesurer sont très petites, elles sont déterminées, par intégration, à partir de la mesure au cours du temps de l'écart de température entre la cellule du microcalorimètre et son enceinte

Détermination de la capacité thermique massique d'un solide

Chapitre II. Représentation graphique des résultats expérimentaux :

la représentation graphique des résultats expérimentaux est un mode d'expression qui permet de saisir et de mémoriser un certain nombre d'informations . Elle peut répondre à deux types d'objectifs: Etre un moyen de communication et Etre un instrument de travail qui facilite l'analyse.

pour construire un graphique, certaines précautions doivent être prises telle que.

- Déterminer les intervalles de variation de la variable pour en déduire l'échelle adéquate.
- Choisir l'intervalle-unité qui permette de représenter correctement le phénomène et qui assure la meilleure utilisation de l'espace disponible.
- Indiquer de façon apparente le titre et la signification des axes.

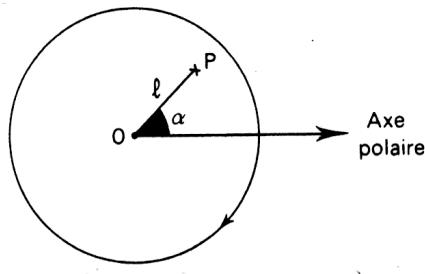
On distingue : les graphes à l'échelle arithmétique et les graphes à l'échelle non arithmétique, les graphes statistiques de base

1 Graphes à l'échelle arithmétique :

A- Les graphiques à coordonnées cartésiennes : ces graphiques renseignent sur l'évolution d'une série chronologique. Les périodes de temps sont portées sur l'axe des abscisses et les valeurs de la variable (caractère) sont portée en ordonnées. Remarquer que nous n'avons donc pas ici de fréquence

B- Les graphiques à coordonnées polaires :

- Dans ce type de graphique , un point est répété au moyen de l'angle « α » et de la longueur « l » du segment OP.
- En application de ce principe, on utilise couramment en statistiques les deux graphiques suivants.



C- Le graphique à secteurs/

Le graphique est utilisé pour représenter les séries statistiques non chronologiques . Ce graphique représente les fréquences exprimées en valeurs relatives proportionnelles aux aires des secteurs correspondants.

2- Graphes à l'échelle logarithmique:

Une échelle logarithmique est une échelle graduée proportionnellement aux logarithmes décimaux (où logarithmes de base 10) des nombres représentés.

C'est à dire que dans cette échelle les puissances nécessaires de 10 sont représentées par des segments proportionnels aux exposants

3- graphique semi logarithmique.

Ces graphiques utilisent, sur un axe, une échelle arithmétique, et sur l'autre, une échelle logarithmique

4- les graphes statistiques de base

Il existe deux sortes de graphique de base: les graphiques de distribution et les graphiques de répartition.

A) Les graphiques pour fonction d'informer sur la distribution :

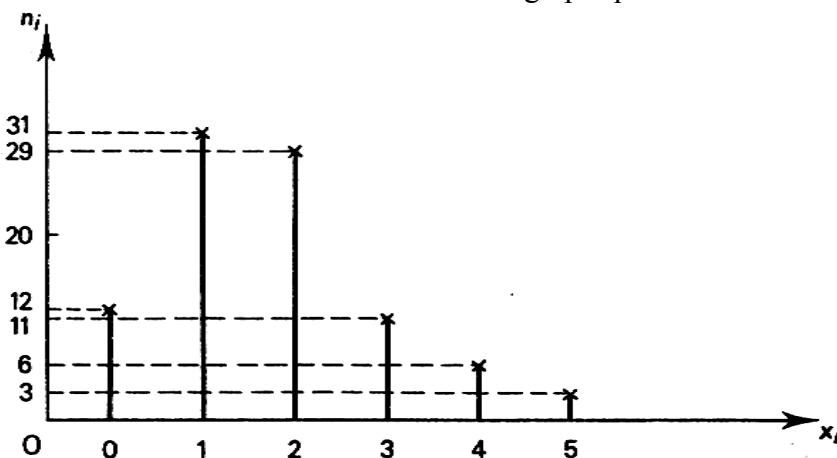
Ce sont les diagrammes à bâtons, les histogrammes et parfois des courbes, ils sont utilisés pour représenter graphiquement des valeurs données ou recueillies et des valeurs calculées.

►B) Les graphiques pour fonction d'informer sur la répartition :

Ce sont les graphiques en escalier ou des courbes « cumulatives » , ils informent graphiquement sur des valeurs calculées.

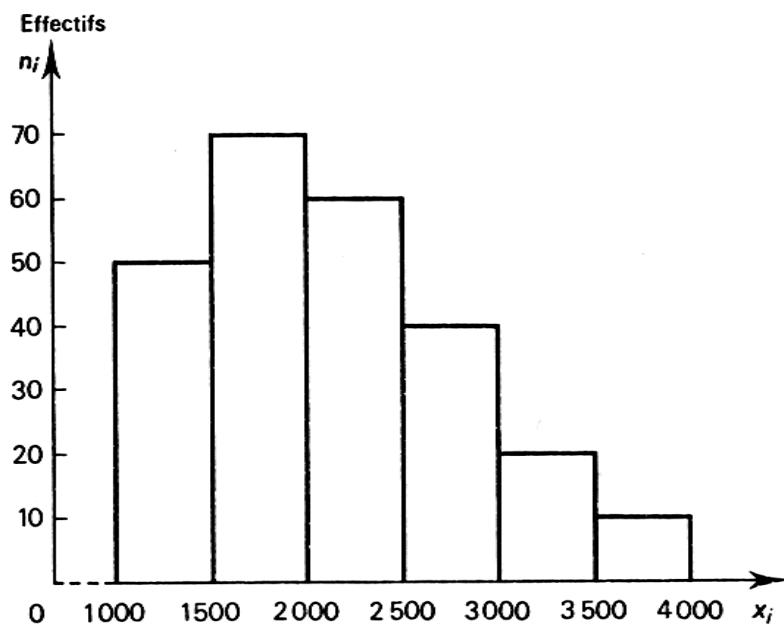
On distingue :

a- **Diagramme à bâtons** pour le cas d'une **variable** discontinue ou discrète : La représentation graphique des effectifs d'une variable (ou caractère) discret s'effectuera sous la forme d'un graphique en bâtons



b- **L'histogramme** : Cas d'une **variable (caractère) continue**.

La représentation graphique des effectifs d'une variable continue est appelé un histogramme. On portera en abscisses les valeurs des classes des caractères (variables), et l'on portera en ordonnées les effectifs correspondants, on dit que l'on représente la « structure de la population étudiée ».



Chapitre III. Principes de construction des diagrammes de phases (Diagramme d'équilibre binaires)

Les variables qui définissent un système à deux constituants sont la température et les concentrations des constituants, considérons que la pression est constante. La règle des phases nous donne la **variance d'un système**. Les diagrammes de phases sont régis par la règle de Gibbs qui définit la variance (c'est à dire le nombre de degré de liberté) en fonction du nombre de phases en présence. La variance est donnée par l'expression suivante.

$$V = n + 1 - \phi$$

n = nombre des constituants

ϕ = Le nombre de phases (ϕ) qui peuvent coexister à l'équilibre caractérise l'état thermodynamique du système que constitue l'alliage.

exemple pour un alliage binaire :

$n=2 \implies V=3$ - ϕ trois cas sont envisagés :

$V=2$ ($\phi=1$, Solution solide monophasé), on peut faire varier la température et la composition de l'un des constituants. (système bivariant)

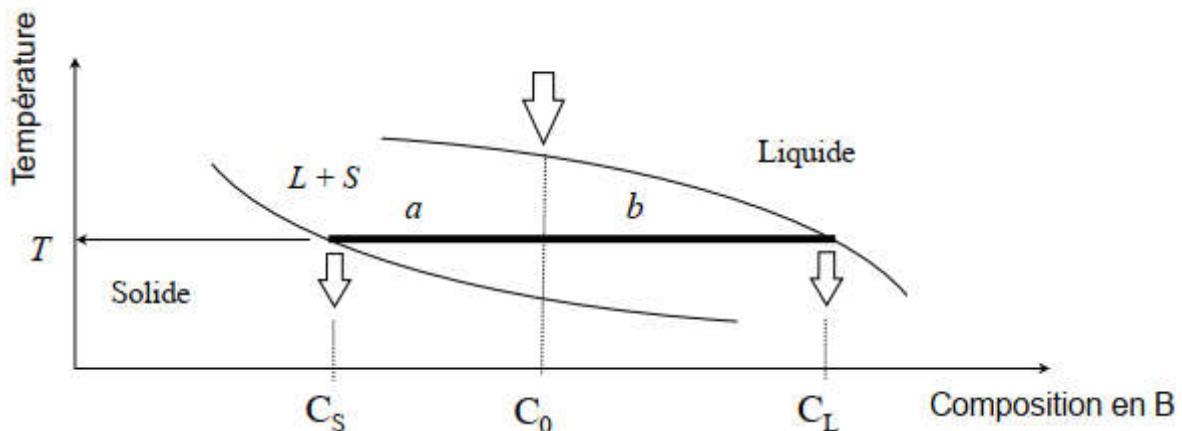
$V=1$ ($\phi=2$, Solution solide biphasé) à une température donnée la composition est fixée (système monovariant)

$V=0$ ($\phi=3$, Solution solide Triphasé) la température et la composition sont fixées (système invariant) c'est le cas de l'eutectique.

III-1 Mode de représentation :

Pour les alliages où la variation de la pression est très faible au cours des changements de phases (pression constante), l'ensemble des équilibres entre les différentes phases dans un système binaire peut être représenté dans un plan température composition, où la température est portée sur l'axe des ordonnées et la composition est portée sur l'axe des abscisses.

a- Proportion des phases à une température donnée (règle des segments inverses):



$$\%S = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} \times 100 \quad \%L = \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S} \times 100$$

$$\%S = \frac{b}{a+b} \times 100 \quad \%L = \frac{a}{a+b} \times 100$$

b- Cristallisation d'une phase liquide :

Soit un alliage binaire A-B de concentration X en élément B, sa cristallisation suit les étapes suivantes :

A $T > T_c(p_0)$: l'alliage est totalement liquide son refroidissement s'effectue de manière régulière (son transformation).

A $T = T_c(p_0)$: Début d'apparition des premiers cristaux de la phase α riche en élément A (de composition X_{M_0} en élément B) dans la phase liquide.

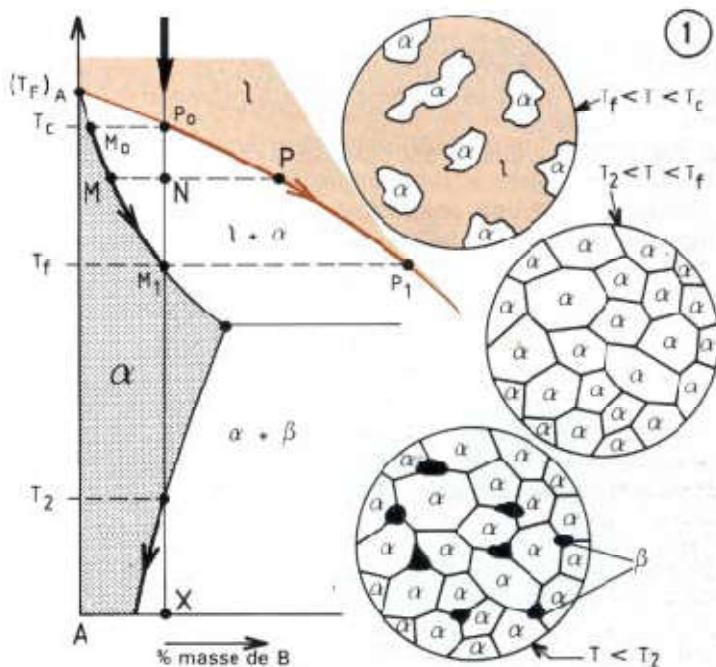
A $T_c > T > T_f$: l'alliage binaire est biphasé, le liquide se solidifie continuellement à mesure que la température décroît. La fraction de la phase solide augmente et celle du liquide diminue. La solubilité du B dans la phase solide suit l'allure de la courbe M_0M_1 . Alors que la solubilité du B dans la phase liquide suit l'allure de la courbe P_0P_1 .

La composition en phase à une température donnée T : par l'application de la règle des segments inverses :

$$\% \text{ liquide} = MN/MP$$

$$\% \text{ Solide} = 100 - \% \text{ liquide} = NP/MP$$

A $T = T_f$: L'alliage est totalement solide où la dernière goutte liquide de l'alliage de composition X_{p1} en B se solidifie en donnant des cristaux de la phase α de composition X_{M_1} en B.



$T_f > T > T_2$: l'alliage binaire est monophasé, son refroidissement se fait de manière régulière sans changement de phase.

A $T = T_2$: Température d'apparition des premiers cristaux de la nouvelle phase β riche en élément B au niveau des joints de grains de la phase mère α .

A $T < T_2$: L'alliage est constitué de deux solutions solides ($\alpha + \beta$) son refroidissement se fait de façon uniforme sans changement de phase.

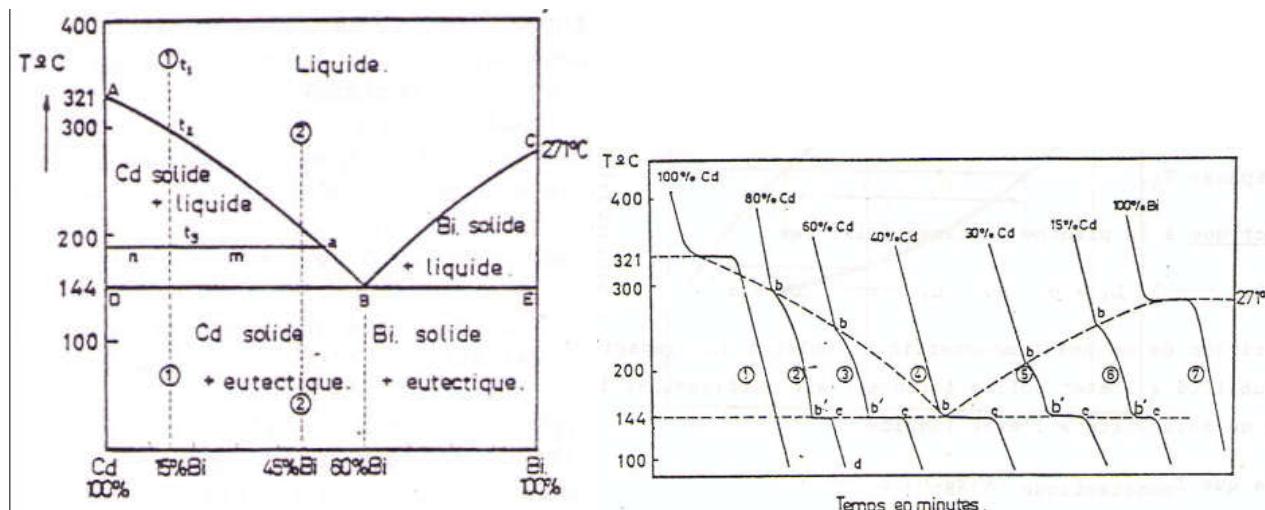
III-2 Différentes formes de diagrammes de phases binaires :

Selon la nature des éléments en présence, un alliage binaire peut présenter un ou deux constituants. Ces constituants peuvent être soit purs, soit des solutions solides soit encore des composés intermétalliques.

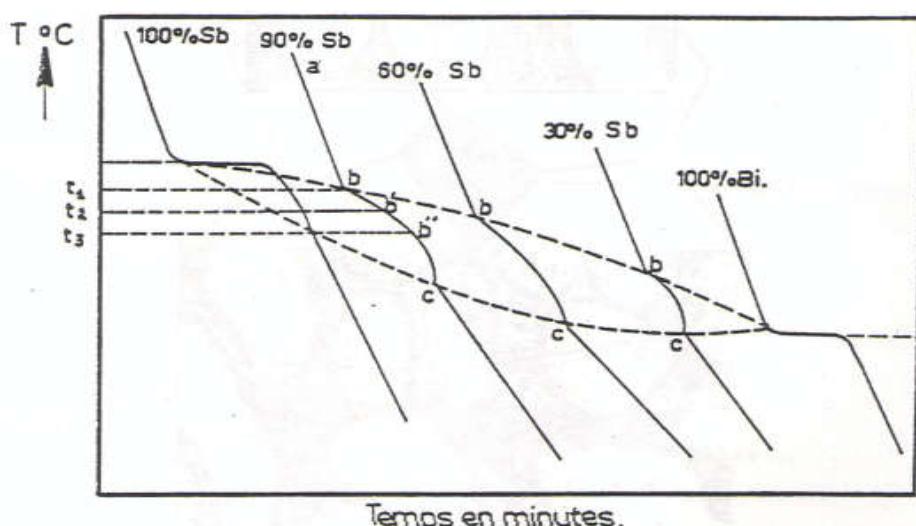
Un diagramme de phases binaire formé de deux éléments métalliques sera plus simple à l'état liquide qu'à l'état solide lorsque ces deux constituants auront des propriétés physiques ainsi chimiques voisines (rayon atomique, paramètre cristallin, structure cristalline, propriété électrochimique,... etc. A mesure que l'élément d'addition présente des propriétés différentes de celles de métal de base le diagramme de phases binaire se complique progressivement (apparition des transformations isothermes telle que la transformation eutectique et la transformation péritectique....etc.). plusieurs types de diagrammes de phases binaires sont à distinguer :

III-2 -1 Diagramme de phases sans solution solide (solubilité nulle) :

L'alliage est composé du mélange de cristaux des deux éléments constituants.

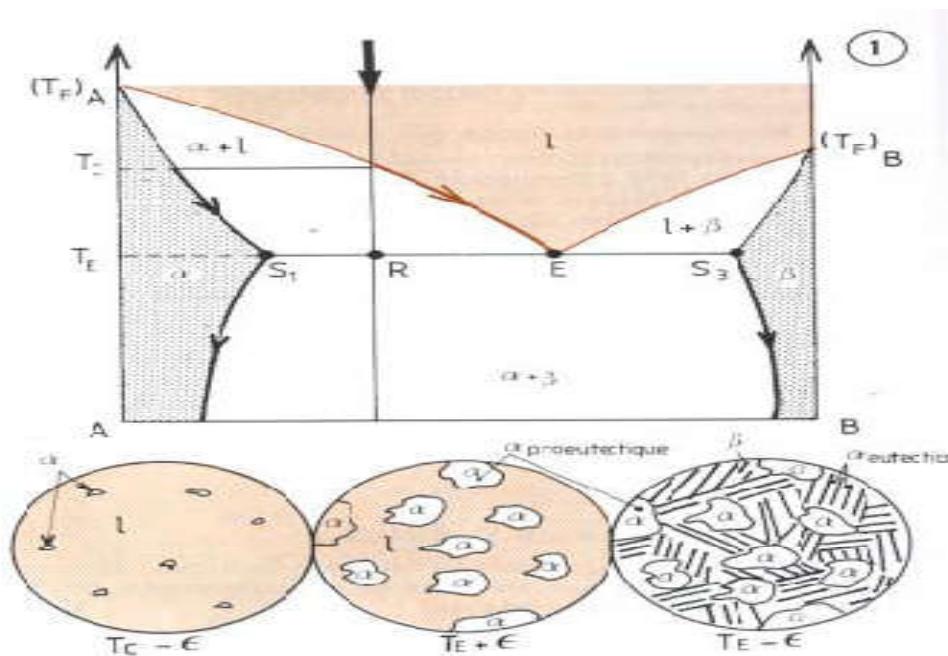


III-2 -2 Diagramme de phases avec une seule solution solide (solubilité totale)



III-2 -3 Diagramme de phases avec transformation eutectique :

Soit le diagramme de phase binaire A-B, voir la figure ci-dessous.



ce type de diagramme présente un point invariant E dont la température $T=T_E$ est inférieure à la température de fusion des deux constituants.

Au niveau du point E ou point eutectique, l'équilibre s'établit entre trois phases : une phase liquide d'une part, et deux phases solides d'autre part. A ce point, un liquide se transforme simultanément en deux phases solides :

$$LE \Leftrightarrow \alpha + \beta$$

Les alliages situés à gauche du point eutectique s'appelle des alliages hypo-eutectiques et ceux situés à la droite des alliages hyper-eutectiques. Cette appellation est purement conventionnelle et dépend évidemment de l'orientation du diagramme de phase.

III-2 -4 Diagramme de phases avec transformation eutectoïde :

C'est le cas des diagrammes où une phase solide donne naissance deux nouvelles phases solides lors de son transformation isotherme.

$$S \rightleftharpoons S_1 + S_2$$

Cette transformation est décrite par le schéma suivant :

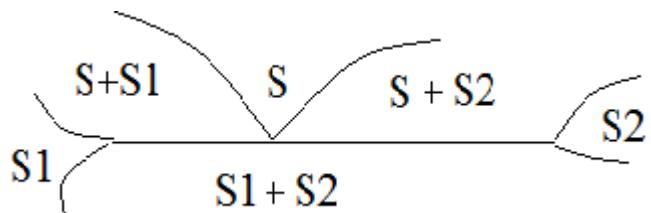
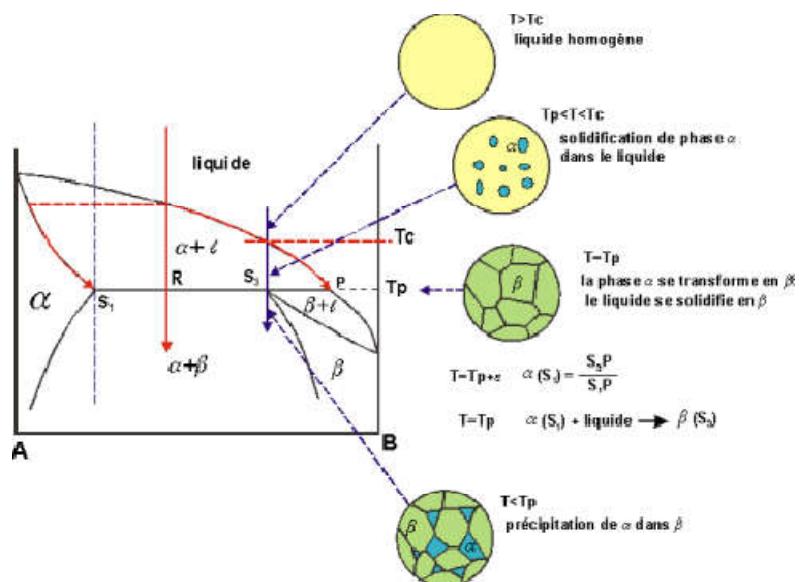


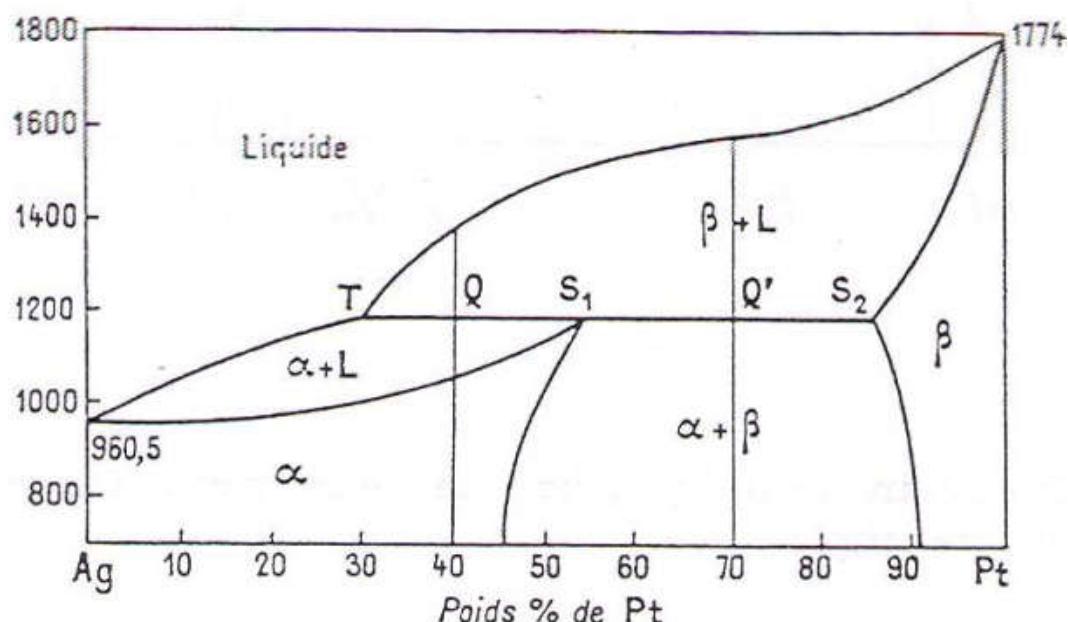
Figure : Transformation eutectoïde

III-2 -5 Diagramme de phases avec transformation périctectique :

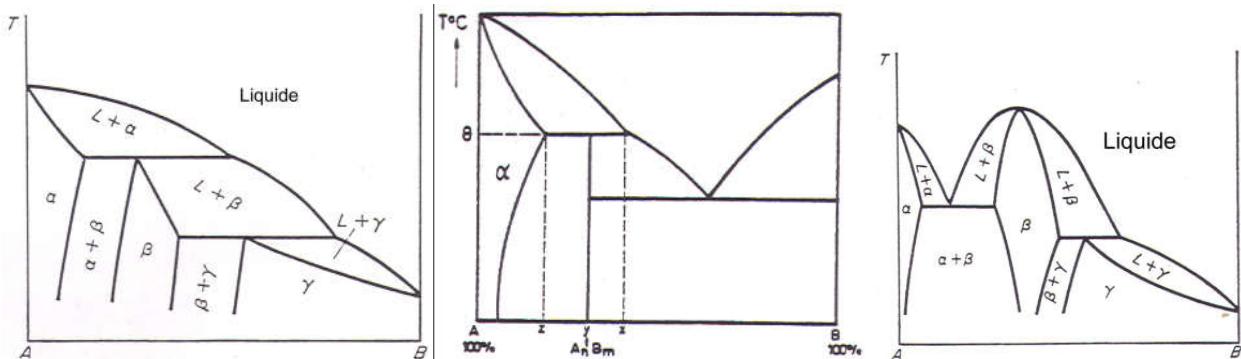
la transformation périctectique, au cours de laquelle un mélange aux proportions bien définies de liquide et de phase solide (ici α) donne naissance à une troisième phase solide (ici β). Tout comme la transformation eutectique, cette transformation est globalement isotherme.



Dans une transformation périctectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point périctectique (point P, **figure**) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases.



Le mélange particulier de liquide et de phase solide (β) donnant naissance à la troisième phase (α) peut être déterminé par l'application de la règle des segments inverses dans le domaine biphasé $L + \beta$ à la température T_S . En fin de transformation, on obtient une phase α à $c\alpha\%$ de B



III-2 -6 Diagramme de phases avec transformation péritectoïde :

C'est le cas des diagrammes où deux phases solides différentes donnent naissance une nouvelle phase solide lors de son transformation isotherme.



Cette transformation est décrite par le schéma suivant :

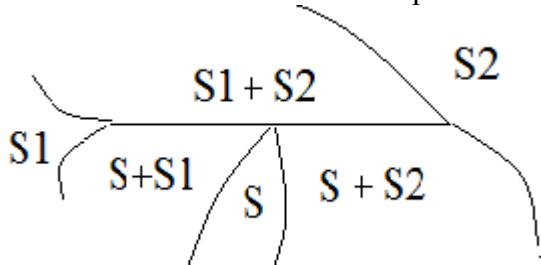
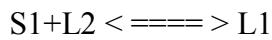


Figure : Transformation péritectoïde

III-2 -6 Diagramme de phases avec transformation monotectique :

La transformation invariante qui aura lieu une phase liquide et une phase solide pour former une nouvelle phase liquide lors du chauffage s'appelle une transformation monotectique. Ce type de diagrammes présente un gap de miscibilité à l'état liquide.



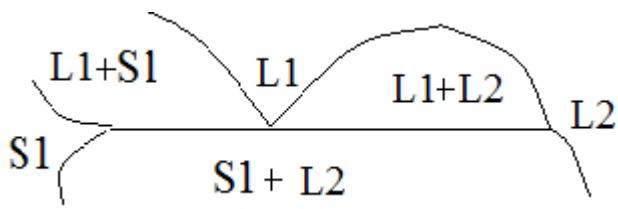


Figure : Transformation monotectique

Cette transformation ressemble à la transformation eutectique en remplaçant la phase liquide L2 par une solution solide S2.

III-2 -7 Diagramme de phases avec transformation syntectique :

Si on a deux phases liquides donnent naissance une nouvelle phase solide lors d'une transformation de phase isotherme, cette réaction est appelée transformation syntectique. on peut la représenter par le schéma suivant :

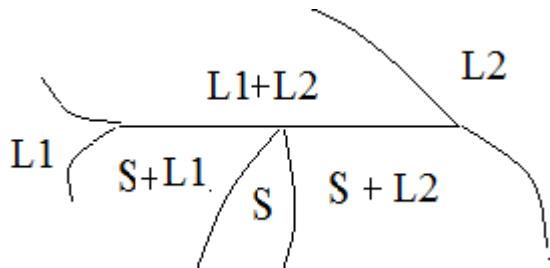


Figure : Transformation syntectique

Chapitre IV : Diagramme de phases ternaires :

En réalité, les alliages industriels contiennent très souvent plus de deux éléments d'alliages. Certains de ces éléments d'alliages, présents en très faibles proportions, sont nécessaires à une bonne élaboration de l'alliage industriel, donc l'usage des diagrammes d'équilibres de phases binaires ne suffit plus. Le recours au diagramme ternaire est indispensable. Ces diagrammes ternaires sont plus difficiles à construire que les diagrammes de phases binaires. Deux modes de représentation des diagrammes ternaires sont à distinguer : en trois dimensions ou sur plan (triangle de base ou pseudo-binaire) :

Représentation dans l'espace :

Les diagrammes ternaires sont représentés dans l'espace par la combinaison de trois diagrammes binaires formant entre eux un prisme équilatérale.

