

Introduction à la thermodynamique

Gilles Triscone
hepia Genève
4 rue de la Prairie, 1202 Genève
Switzerland

Version $\beta 2$

Tiré des Refs.^{1,2,3,4}

¹ Thermodynamique, J. Muller, Université de Genève

² Principles of Phase Diagrams in Materials Systems, P. Gordon, McGraw-Hill Book Company, N-Y, 1968.

³ Thermodynamique Technique, V. Kirillin, V. Sytchev et A. Sheindlin, Edition MIR, Moscou, 1976.

⁴ Fundamentals of classical thermodynamics, Gordon Van Wylen, Richard Sonntag and Claus Borgnakke, Fourth edition, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-59395-8.

1. Introduction à la thermodynamique

1.1 Introduction

La thermodynamique, ou étude théorique de la chaleur, constitue un domaine cohérent qui se distingue des autres domaines de la physique. Elle permet, à l'aide d'un certain nombre de variables, de décrire l'état d'un système matériel.

La thermodynamique est la science qui étudie les lois de transformations de l'énergie.

Les bases de la thermodynamique ont été jetées au XIX-ème siècle lorsque le développement des machines thermiques a rendu nécessaire l'étude des lois qui régissent la transformation de la chaleur en travail. Deux noms sont attachés à la théorie cinétique de la chaleur: Maxwell (1860) et Boltzmann (1870).

La thermodynamique permet d'établir les directions dans lesquelles peuvent évoluer les divers processus physiques et chimiques dans des systèmes donnés. La thermodynamique met en évidence les liaisons profondes qui existent entre les diverses propriétés de la substance matérielle. Elle permet par exemple de calculer la densité d'une substance à l'aide de la mesure de sa chaleur spécifique et vice versa, de déterminer des propriétés magnétiques à l'aide de propriétés thermiques et vice versa, etc.

Contrairement à plusieurs branches de la physique et de la chimie, la thermodynamique n'opère pas avec des modèles quelconques de la structure de la substance et, en général, n'est liée directement à aucune représentation concrète de cette dernière. C'est là que résident la force et la faiblesse de la thermodynamique. En effet, elle ne fournit par elle-même aucun renseignement sur les propriétés des substances. Mais si l'on possède certaines données sur les propriétés des substances ou des systèmes, les méthodes thermodynamiques permettent de tirer des conclusions intéressantes et importantes.

Le principe d'édification de cette science est bien simple. A sa base, on trouve deux lois fondamentales (ou postulats, comme on dit parfois) établies expérimentalement et appelées principes de la thermodynamique. Le premier principe caractérise les phénomènes de transformation d'énergie d'un point de vue quantitatif, alors que le second détermine le côté qualitatif (la direction d'évolution) des processus qui se déroulent dans les systèmes physiques⁵.

L'emploi de ces deux seuls principes permet d'obtenir, par des déductions rigoureuses, toutes les conclusions et propositions de la thermodynamique.

La thermodynamique est applicable à tous les systèmes pour lesquels sont valables ses principes.

Le premier principe de la thermodynamique représente, comme nous le verrons plus loin, l'expression quantitative de la loi de la conservation et de la transformation de l'énergie, il a donc un caractère général. Quant au second principe, il est basé sur l'expérience acquise par l'observation des systèmes *macroscopiques* qui nous sont directement accessibles.

⁵ Ni le premier, ni le second principe de la thermodynamique ne partent d'une hypothèse quelconque sur la structure de la substance, ce qui confère, comme nous l'avons dit plus haut, toute leur généralité aux méthodes thermodynamiques.

1.2 Paramètres d'état

Les substances matérielles se trouvent généralement dans l'un des trois états physiques principaux : gazeux, liquide ou solide. Il est évident qu'un même corps ou une même substance peut se trouver, suivant les conditions, dans des états différents. Une substance se trouvant dans des conditions invariables données se trouvera toujours dans un seul et même état; c'est ainsi, par exemple, qu'à la pression atmosphérique normale et à la température de 400 °C⁶, l'eau ne pourra exister que sous forme de vapeur et aucunement sous forme d'un corps liquide ou solide.

Pour déterminer les conditions physiques concrètes dans lesquelles nous considérons d'une manière univoque l'état de cette substance, on introduit des caractéristiques d'état de la substance qui sont d'un usage commode et que l'on appelle *paramètres d'état*.

Les propriétés qui dépendent de la quantité de substance dans le système sont appelées *propriétés extensives*.

Une grandeur A est dite *extensive* si l'union de deux systèmes 1 et 2 caractérisés par les grandeurs A_1 et A_2 donne un système dont $A=A_1+A_2$.

Exemples:

Le volume est une grandeur extensive car l'union de deux systèmes de volume V_1 et V_2 donne un système de volume $V=V_1+V_2$. Idem pour la masse m , la longueur l , l'énergie, etc.

La quantité de chaleur Q est une grandeur extensive étant donné qu'elle est proportionnelle au nombre de constituants d'un corps matériel. C'est d'ailleurs une notion inséparable de la matière car elle est le reflet macroscopique des mouvements désordonnés des atomes ou des molécules. La chaleur n'est de fait rien d'autre que la somme des énergies mécaniques des N atomes, molécules, ions constituant le corps. Par contre cela n'est pas le cas pour la température T , la pression p , etc. car l'union de deux systèmes de température T_1 et T_2 donne un système dont la température $T \neq T_1+T_2$.

Les propriétés sont dites *intensives* lorsqu'elles ne dépendent pas de la quantité de substance dans le système (exemple: pression, température, etc.).

Pour ces grandeurs, appelées *intensives*, la seule chose que l'on puisse faire est d'en définir l'égalité. En effet, deux volumes d'eau identiques ($V_1=V_2$) mais de températures différentes $T_1 \neq T_2$ vont donner, une fois réunis, un système de volume $V=V_1+V_2=2V_1=2V_2$ de température $T=(T_1+T_2)/2$; si l'on suppose que la chaleur spécifique ne dépend pas de T . La température finale dépend donc des volumes initiaux systèmes 1 et 2 et de leurs constituants (de l'eau dans notre cas).

Un système isolé dont aucune grandeur mesurable ne varie est dit en *équilibre thermique* ou en *équilibre thermodynamique*.

Si deux systèmes 1 et 2 sont en contact et si l'ensemble qu'ils forment est isolé et en *équilibre thermique* alors ils ont la même température $T_1=T_2$.

On voit que l'on peut déterminer l'égalité de deux températures mais il faut aussi être capable de mesurer des différences de cette mesurande. Pour cela nous avons beaucoup de moyens étant donné que beaucoup de mesurandes dépendent de cette variable.

⁶ L'échelle Celsius (°C) des températures est fréquemment utilisée mais n'a aucune signification en physique. A la pression de 1 atm = 1.013×10^5 Pa, elle est fixée par les températures de congélation et de vaporisation de l'eau à, respectivement, 0 et 100 °C. Entre ces deux points, une échelle linéaire est définie.

Les propriétés extensives spécifiques, c'est-à-dire celles rapportées à l'unité de masse de la substance acquièrent le sens de propriétés intensives. C'est ainsi, par exemple, que le volume spécifique, la chaleur spécifique, etc., peuvent être considérés comme des propriétés intensives.

Les propriétés intensives qui déterminent l'état d'un corps ou d'un ensemble de corps (système thermodynamique) sont appelées *paramètres d'état thermodynamiques* de ce corps (système).

Les paramètres d'état les plus commodes et donc les plus répandus sont la température absolue, la pression absolue et le volume spécifique (la densité) du corps.

De façon générale, un système est un ensemble matériel composé d'un certain nombre de substances distinctes, en quantité fixe ou variable lorsque des transformations se produisent (e.g. réactions chimiques). Ces substances peuvent se trouver sous différentes formes (ou phases) comme: solide, liquide, gaz. Un système est soumis à des transformations et on l'étudie dans ses relations avec le milieu qui l'entoure.

L'état d'un système est caractérisé par les valeurs que prennent un certain nombre de grandeur appelée *grandeurs d'état* ou paramètres d'état (T , p , V , $\underline{M}$, $\underline{H}$, $\underline{E}$, $\underline{P}$, etc.). L'interaction du système considéré avec le milieu extérieur est décrite avec des *grandeurs d'échange* comme: la quantité de chaleur $\delta Q^\downarrow = -\delta Q^\uparrow$, la quantité de travail $\delta W^\downarrow = -\delta W^\uparrow$; où les flèches indiquent le sens de l'échange.

La chaleur fournie au système est par convention positive et le travail fourni au système négatif ($\delta Q^\downarrow > 0$ et $\delta W^\downarrow < 0$).

1.2.1 Equation d'état

Certaines fonctions de grandeurs d'état jouent un rôle important en précisant la manière dont le système évolue; l'énergie interne U et l'entropie S en sont deux exemples. Dans un système stable, les grandeurs d'état ne peuvent prendre des valeurs quelconques mais sont *reliées* les unes aux autres par une *équation d'état* qui s'écrit $f(p, V, T) = 0$ si seules les variables p , V et T interviennent. Il en résulte que $p = p(V, T)$, $V = V(T, p)$ et $T = T(p, V)$.

1.2.1.1 Gaz parfait

Par exemple, l'équation d'état d'une mole de gaz parfait (pas d'interaction entre les molécules de gaz) est donnée par:

Equation 1-1 $pV = RT$

où R est la constante des gaz parfait ($8.31 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Si $T = \text{constante}$, $pV = \text{constante}$ et on a la loi de Boyle-Mariotte.

Les lois de Gay-Lussac s'obtiennent en posant:

$$p = \text{constante} \Rightarrow V = V_0(1 + \alpha t)$$

$$V = \text{constante} \Rightarrow p = p_0(1 + \alpha t)$$

où V_0 et p_0 sont le volume et la pression à $t=0$ °C et où $\alpha=1/273.16$. Ces lois de Gay-Lussac permettent, par extrapolation, de définir le zéro absolu et donc l'échelle absolue de température en posant $p=0$. En effet, si $p=0$ on a $t=1/\alpha=-273.16$ °C et on en déduit que $T=273.16+t$.

1.2.1.2 Gaz réels

1.2.1.2.1 Equation d'état de Van der Waals

L'équation d'état de Van der Waals, qui tient compte de la diminution du volume "cinétique" disponible pour les molécules (terme $(V-b)$ où b représente l'occupation spatiale résultant du volume propre de chaque molécule) et des interactions de cohésion entre les molécules (terme a/V^2 ; cf ⁷), est:

$$\text{Equation 1-2} \quad \left(p + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT$$

où V_M est le volume molaire. Pour une mole de gaz l'équation s'écrit:

$$\text{Equation 1-3} \quad \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

1.2.1.2.2 Equation d'état du Viriel

L'équation de Van der Waals peut se mettre sous la forme $(pV)/(nRT)=1+(b-a/(RT))/V + b^2/V^2$; soit les premiers termes d'un développement en série de $1/V$. De fait, l'étude théorique exacte de l'équation d'état d'un gaz, qui exige des méthodes de la mécanique statistique, arrive, pour des hypothèses raisonnables concernant les forces intermoléculaires, à:

$$\text{Equation 1-4} \quad pV_M = RT \left(1 + \frac{B(T)}{V_M} + \frac{C(T)}{V_M^2} + \dots \right)$$

où V_M est le volume molaire et les coefficients $B(T)$, $C(T)$, ... les coefficients du Viriel.

Remarque: le terme de Van der Waals $(b-a/(RT))$ serait presque identifiable au $B(T)$ si l'on effectuait un calcul avec pour modèle de forces intermoléculaires le type "faible attraction entre sphères rigides et exclusion des collisions triples". Mais on verrait que la constante a dépendrait de T et que le terme $C(T)$ différerait de b^2 .

1.2.1.3 Equation d'état

La relation $f(p,V,T)=0$ est l'équation d'une surface dite *surface d'état*. Exemple pour le gaz parfait on a: $f(p,V,T)=pV-RT$.

1.2.1.3.1 Paramètres essentiels

⁷ L'influence des forces de cohésion est nulle en moyenne pour une molécule située dans le volume car, par symétrie, les forces d'attraction se compensent. Par contre, pour les molécules se trouvant dans la couche limite de la périphérie du gaz, il y a dissymétrie. Il en résulte une pression de cohésion (effet pelliculaire de surface très fortement marqué pour les liquides) dont on peut exprimer la grandeur comme: elle est proportionnelle à la force exercée par chaque molécule de la couche périphérique dont le nombre va en $1/V$ et cette force par molécule est proportionnelle au nombre de molécule voisine qui va lui aussi en $1/V$. Finalement la pression est augmentée par un terme en $1/V^2$.

L'un des paramètres essentiels est la température absolue. La température caractérise l'état thermique du corps. On sait par expérience que la chaleur ne peut passer spontanément que des corps plus chauds aux corps moins chauds, c'est-à-dire des corps ayant une température plus élevée à ceux dont la température est moins élevée. Ainsi, les températures des corps déterminent le sens de transfert spontané de la chaleur entre ces corps⁸.

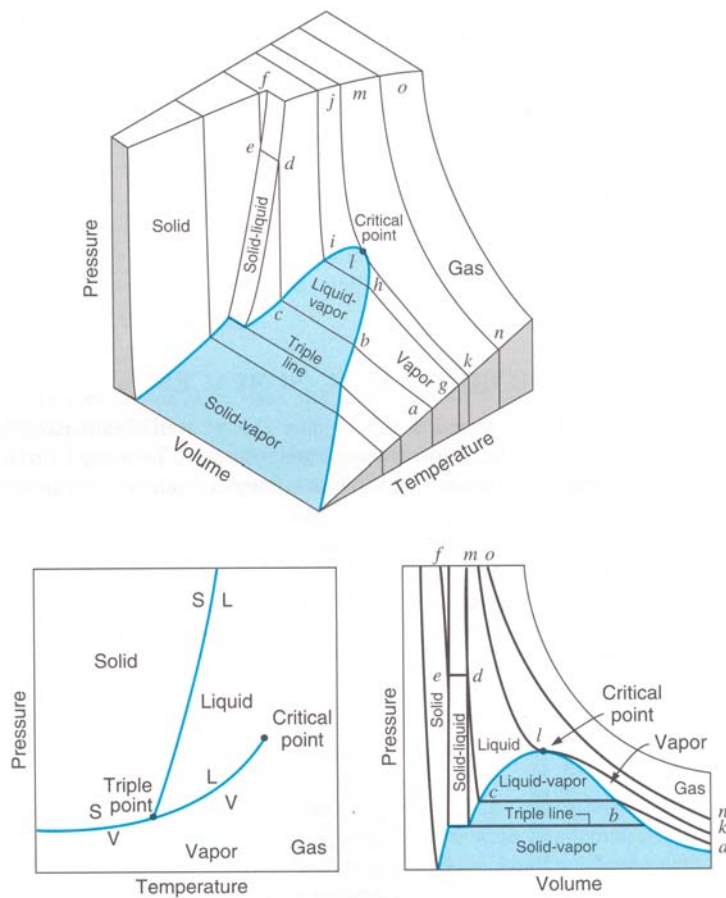


Figure 1: Diagramme de phase dans l'espace p - V - T d'une substance qui se contracte lors de la solidification.

1.2.1.3.2 Etats de la matière

Toute substance peut en principe exister dans quatre états physiques distincts : solide, liquide, gaz ou plasma. C'est la balance entre l'énergie de cohésion et l'énergie thermique qui détermine l'état du système.

- solide : conserve sa forme et son volume.
- liquide : coule, prend la forme du récipient dans lequel il est placé, mais conserve un volume constant (si incompressible)
- gaz : coule, se disperse prenant la forme et occupant tout le volume du récipient
- plasma : mélange d'atomes, ions et électrons

⁸ Il est évident qu'il est possible de transférer de la chaleur d'un corps moins chaud à un corps plus chaud, mais la réalisation de ce processus est tributaire d'un autre, qui bien souvent est lié à la dépense d'une certaine quantité de travail. On voit donc qu'un tel transfert de chaleur d'un corps froid à un corps chaud n'est pas une transformation spontanée.

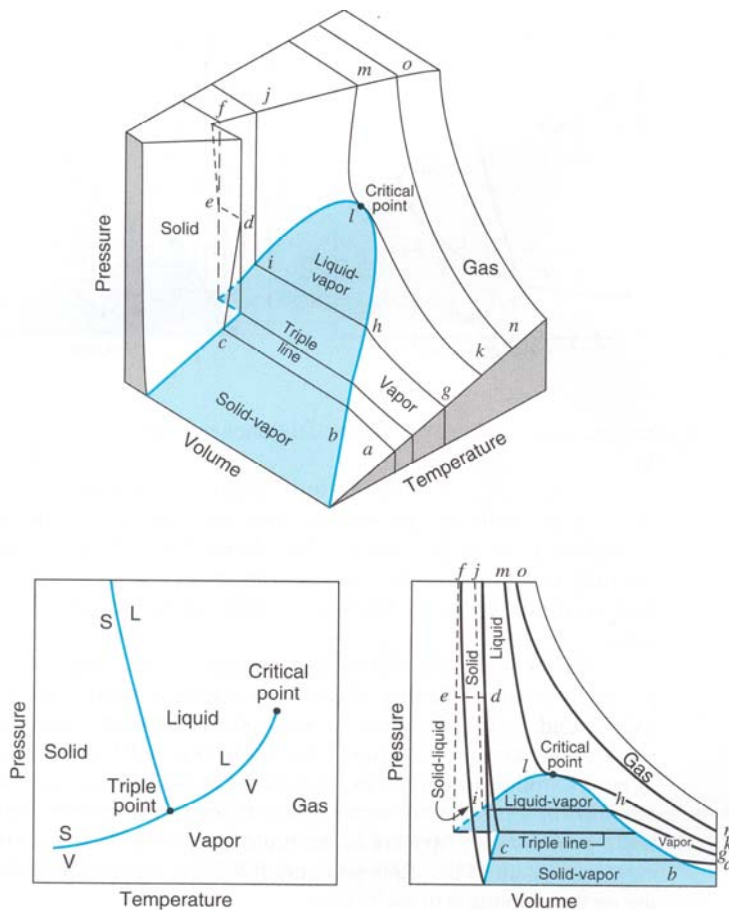


Figure 2: Diagramme de phase dans l'espace p - V - T d'une substance qui se dilate lors de la congélation (e.g. eau).

Lorsque l'eau se trouve à 0 °C et qu'on la chauffe, son volume diminue jusqu'à ce qu'elle atteigne 4 °C. Au-dessus de ce point, elle se comporte normalement et se dilate à mesure que la température augmente. Sa masse volumique passe donc par un maximum à 277.13K (3.98 °C), endroit où le coefficient de dilatation $(1/V)\Delta V/\Delta T$ change de signe. L'eau se cristallise en une structure plus ordonnée qui prend plus d'espace. En conséquence le volume augmente brusquement, à 273.13 K (0 °C), la masse volumique de l'eau est 999.8 kg/m³, tandis que celle de la glace est seulement 917 kg/m³.

Conséquences pour la vie aquatique : oxygénation des lacs en profondeur, le lac gèle de haut en bas
 ⇒ vie aquatique se maintient en hiver.

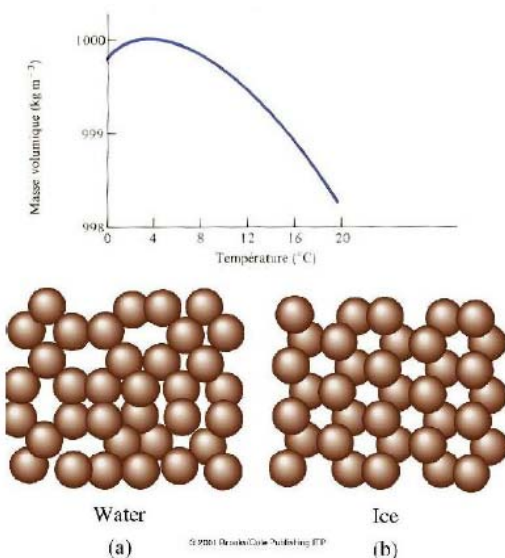
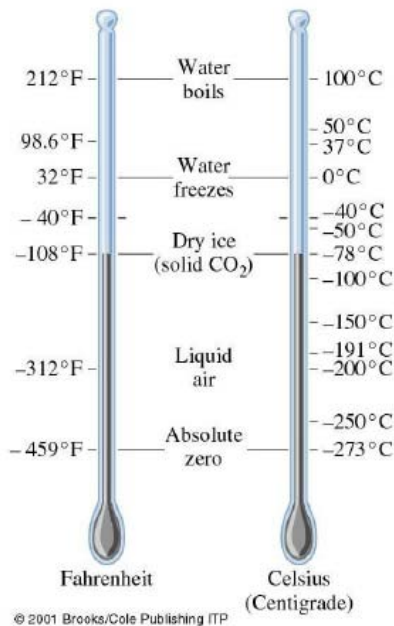


Figure 3: Masse volumique en Kg/m³ de l'eau en fonction de la température.

1.2.2 Remarques sur la thermométrie

La mesure de la température joue un rôle fondamental en physique et il est donc nécessaire de trouver des grandeurs physiques X qui dépendent de manière univoque de la température T .



L'échelle Celsius ou centigrade $T_C = 0^\circ\text{C}$ au point de congélation de l'eau, $T_C = 100^\circ\text{C}$ à la température d'ébullition de l'eau (à pression atmosphérique normale). L'échelle Fahrenheit $T_F = 0^\circ\text{F}$ au point le plus froid en 1717, $T_F = 96^\circ\text{F}$ à la température du corps humain. Ce qui donne, $T_F = 32^\circ\text{F}$ au point de congélation de l'eau et $T_F = 212^\circ\text{F}$ à la température d'ébullition de l'eau (à pression atmosphérique normale). On a donc 180 degrés Fahrenheit pour 100 degrés Celsius et $1^\circ\text{C} = (180/100)^\circ\text{F} = (9/5)^\circ\text{F}$. Un degré Fahrenheit est plus petit qu'un degré Celsius: $5^\circ\text{C} = 9^\circ\text{F}$, soit:

$$T_F = 32^\circ + (9/5) T_C \text{ où } T_C = (5/9) (T_F - 32^\circ)$$

Les échelles Celsius et Fahrenheit n'ont que très peu de lien avec la nature fondamentale du concept de la température.

1.2.2.1 La dilatation

Le coefficient de dilatation linéaire α_L est défini comme: $\alpha_L = (1/L) (dL/dT) \big|_p$. Le coefficient de dilatation volumique α_V est défini comme: $\alpha_V = (1/V) (dV/dT) \big|_p$. Lors de la détermination de α_V pour un liquide, il faut tenir compte de la dilatation du récipient. Si le corps est isotrope, $\alpha_V = 3\alpha_L$.

1.2.2.2 Résistance électrique dans les métaux

Dans les métaux, la résistance électrique ρ dépend de la température approximativement de la manière: $\rho(T) = \rho_{\text{phonons}}(\text{polynômes en } T) + \rho_{\text{impuretés}}(\neq f(T))$. La Figure 4 montre la dépendance typique de la résistivité électrique d'un métal.

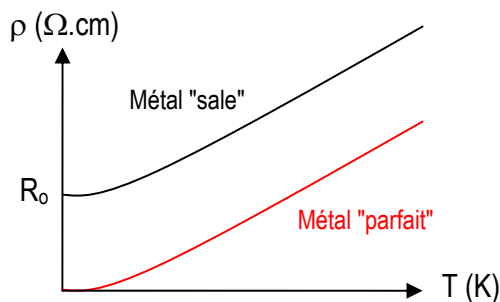


Figure 4: Résistivité électrique ρ en fonction de la température pour un métal contenant des défauts (sale) et parfait (propre). A haute température $R \propto T$ (les interactions avec les phonons dominent) et à basse température $R \propto R_0 + aT^2 + bT^5$ où R_0 est la résistance résiduelle qui provient des diffusions des électrons sur les impuretés-défauts (si pas d'impuretés-défauts, $R_0 \rightarrow 0$).

Dans le cas d'un semi-conducteur, la variation de ρ à la forme: $\ln(1/\rho) = a + b/T$ où a et b sont des constantes du matériau donné. Pour une diode, l'inverse de la résistivité est une fonction bien définie. Ces fortes variations font que les thermomètres à base de semi-conducteurs sont souvent utilisés.

1.2.2.2.1 Remarques

Il faut faire très attention lors du choix d'un thermomètre du lieu de son utilisation. En particulier, lorsqu'un champ magnétique est présent, les caractéristiques $\rho(T)$ de certains types de thermomètres peuvent être fortement modifiées.

1.2.2.3 La tension thermoélectrique

On peut mesurer la température à l'aide de l'effet Seebeck. Cet effet consiste en l'apparition d'une force électromotrice dans une boucle métallique formée de deux métaux différents soudés en série comme indiqué dans la Figure 5.

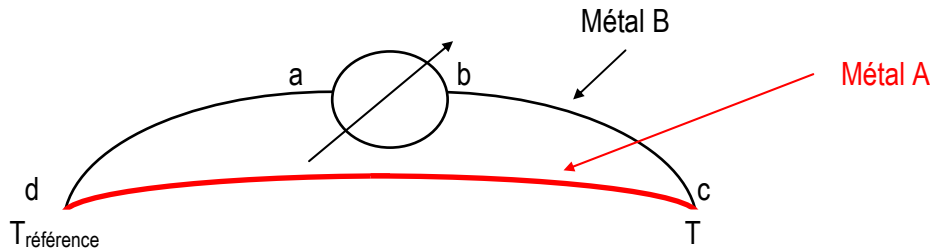


Figure 5: Thermomètre type "thermocouple" en configuration avec température de référence.

$$U_{ab} = V_a - V_b = (V_a - V_d) + (V_d - V_c) + (V_c - V_b) = \int_a^d dV + \int_d^c dV + \int_c^b dV$$

On a

$$= \int_a^d -S_B dT + \int_d^c -S_A dT + \int_c^b -S_B dT = \int_c^d -S_B dT + \int_d^c -S_A dT = \int_{T_{\text{référence}}}^T (S_B - S_A) dT$$

$$= \int_{T_{\text{référence}}}^T \varepsilon_{AB} dT$$

La différence de potentiel U_{AB} dépend des coefficients de Seebeck des métaux A et B et de la différence entre la température de mesure T et celle de référence. Ce genre de thermomètre est utilisable entre -200 et 1200 °C; la plage d'utilisation fixe en général le choix du couple de métaux.

Remarque: souvent on utilise la géométrie plus simple, montrée en Figure 6, qui n'utilise pas de température de référence.

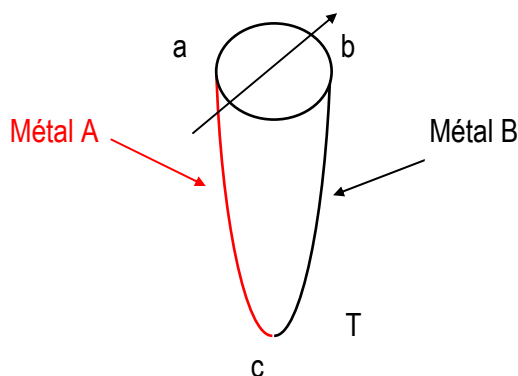


Figure 6: Thermomètre type "thermocouple" en configuration sans température de référence.

mais dans ce cas on mesure:

$$\begin{aligned}
 U_{ab}^* &= V_a - V_b = (V_a - V_c) + (V_c - V_b) = \int_a^c dV + \int_c^b dV \\
 &= \int_a^c -S_A dT + \int_c^b -S_B dT = \int_{T_{\text{ambiante}}}^T (S_B - S_A) dT
 \end{aligned}$$

Les tables donnant généralement la différence de potentiel $U_{ab}(T)$ pour une température de référence $T_{\text{référence}}=0^\circ\text{C}$, il faut ajouter à la différence de potentielle mesurée la valeur de:

$$U_{ab} = U_{ab}^* + \int_{T=0^\circ\text{C}}^{T_{\text{ambiante}}} (S_B - S_A) dT$$

A remarquer que pour beaucoup de couple de thermocouple, cette correction est négligeable. La Figure 7 montre le domaine de températures d'utilisation de thermocouples couramment utilisés.

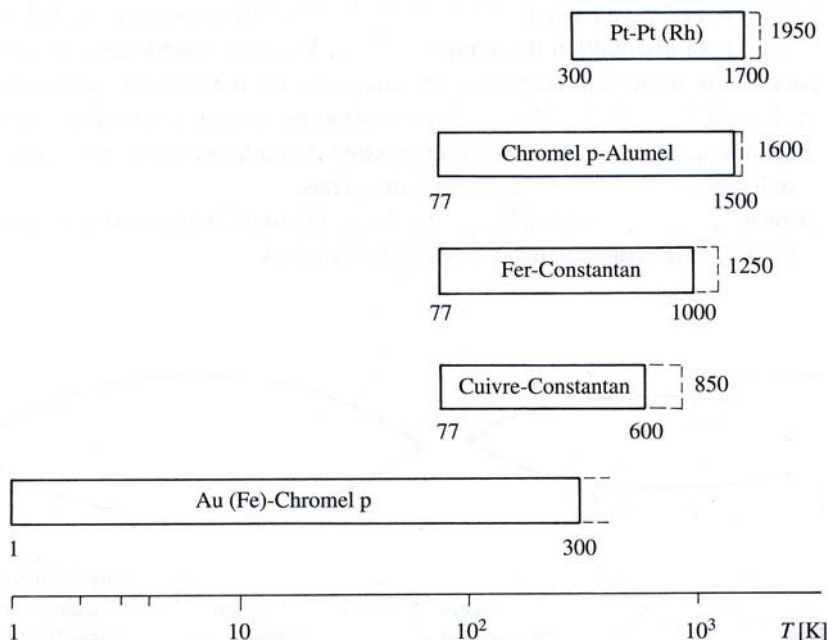


Figure 7: Représentation des thermocouples utilisés couramment ainsi que leur domaine de températures d'utilisation.

1.2.2.4 La pyroélectricité

Dans certaines substances telles que le $\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et le PbZrO_3 , une polarisation spontanée $\vec{P}$, fonction de la température, peut apparaître. Cet effet, de l'ordre du volt par degré est intéressant pour la mesure de la variation de T en fonction du temps.

1.2.2.5 La piézoélectricité

Le quartz est un piézoélectrique et sa fréquence ν varie faiblement avec la température: $\nu = \nu_0 (1 + a(T - T_0) + \dots)$. La variation est bien linéaire pour une taille de bonne orientation. Etant donné la précision d'une mesure de fréquence, ce thermomètre est très sensible et utilisable dans une gamme de températures allant de -50 à 200°C .

1.2.2.6 La thermométrie à gaz

On mesure la pression de gaz (généralement de l'He) p qui est liée à la température T par l'équation du Viriel: $pV = RT(1 + B(T)/V_M + C(T)/V_M^2 + \dots)$. Pour avoir une indication précise, il faut tenir compte de différentes corrections comme: coefficients du Viriel, volume nuisible, désorption du gaz, variation du volume V en fonction de la T , différence de pression due au gradient de la température le long du

capillaire,... Il est utilisable de 2 K à 1500 °C. A basse T, il faut que la pression $p < p_{\text{Saturation de l'He liquide}}$ et à haute T, cela dépend du récipient.

1.2.2.7 La thermométrie acoustique

La vitesse du son c_{son} est reliée à la température par la relation $c_{\text{son}}^2 = (\gamma RT/M)(1 + \dots(p))$; R est toujours la constante des gaz parfait, M est la masse molaire et γ une constante de proportionnalité. En mesurant la fréquence $\nu(T)$ au moyen d'un résonateur, on en déduit T par extrapolation à $p \rightarrow 0$.

1.2.2.8 La pyrométrie

Le pyromètre est fondé sur la mesure de l'intensité spectrale du rayonnement d'un corps chauffé. Voir par exemple Ref. ⁹ ou tout autre ouvrage de physique générale.

1.2.2.9 Températures extrêmes

Dans les très basses températures, environ 10^{-3} à 1 K, on peut utiliser la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ d'un système paramagnétique. Elle varie selon une loi de Curie-Weiss $\chi(T) = C/(T - \theta)$; θ est la constante de Curie qui dépend du matériau. Le problème est qu'il faut connaître θ et même $\theta(T)$!

1.2.2.10 Points fixes, références

Le point fixe conventionnel est la température du point triple de l'eau où le liquide, la glace et la vapeur coexistent. On peut en imaginer une infinité comme l'ébullition de l'He sous 1 atm. à 4.2221 K, la condensation du S à 717.75 K, le point de solidification de l'argent à 960.8 °C, de l'or à 1063.0 °C, etc.

1.2.2.11 Etc.

⁹ Physique générale, Jean Rossel, éditions du Griffon, Neuchâtel 1970, p 217.

Remarques sur les dérivées partielles des variables d'état

1.2.2.12 Remarques sur les dérivées partielles

Considérons une variable z qui est une fonction continue de x et y . On a :

$$z = f(x, y)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = Mdx + Ndy$$

où M et N sont les dérivées partielles de z par rapport à x et y , respectivement. La Figure 8 représente schématiquement les dérivées partielles dans l'espace p , V et T . Par exemple, la dérivée partielle de p par rapport à V $(\partial p / \partial V)_T$ est la pente de la courbe abc au point b et est représentée par la droite de .

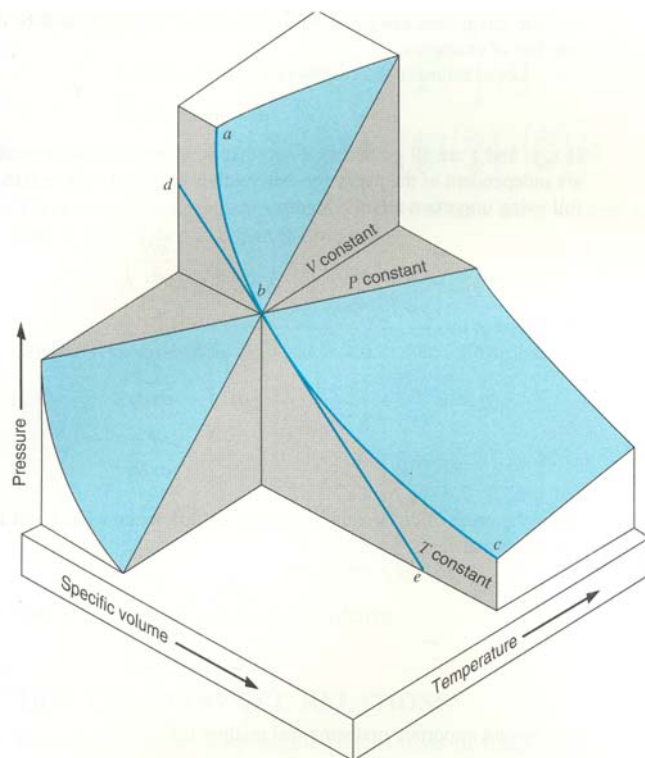


Figure 8: Représentation schématique des dérivées partielles dans l'espace p , V , T .

Revenons à notre dz . Si x , y et z sont des quantités qui dépendent uniquement de l'état et sont indépendante du chemin qui a été parcouru pour y arriver¹⁰, alors les différentielles sont dites *exactes*. Dans ce cas on a :

$$\text{Equation 1-5} \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad \text{c'est-à-dire} \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

puisque l'ordre de différentiation ne fait pas de différence. De fait, par le théorème de Stokes, on a de façon immédiate :

¹⁰ Par exemple l'état thermodynamique de 1 kg d'eau dans un volume V à la température T ne dépend pas de l'état de la matière initialement introduite dans le volume V avant de faire l'expérience; par exemple glace ou eau. L'état ne dépend pas de l'histoire mais uniquement des conditions du moment.

$$\oint dT = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)$$

La seconde relation très importante est que x dépend des variables y et z et de même pour y et z avec respectivement les couples (x, z) et (x, y). On a donc:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

en substituant dy dans dx on a:

$$\begin{aligned} dx &= \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz \end{aligned}$$

Comme il y a deux variables indépendantes (la troisième étant fixée par le choix des deux premières), choisissons x et z et supposons dz=0 et dx≠0. On a:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1$$

si on suppose cette fois que dx=0 et dz≠0 on a:

$$\begin{aligned} 0 &= 0 + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \end{aligned}$$

1.2.2.13 Dérivées partielles des variables d'état

Prenons une équation d'état f(p,V,T)=0, on a aussi p=f(T,V), T=f(p,V) et V=f(p,T) car la troisième étant fixée par le choix des deux premières de façon identique on a:

$$\text{Equation 1-6} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$$

Rappelons quelques définitions: coefficient de dilatation $+\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$

$$\begin{aligned} \text{coefficient de tension} & + \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \\ \text{coefficient de compressibilité} & - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \\ \text{etc.} & \end{aligned}$$

Des relations analogues peuvent être écrites dans les cas magnétiques, électriques ou autres. Exemple: $f(T, M, H, p = \text{cte}, V = \text{cte})$ donne

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p, V} \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{M, p, V} \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_{T, p, V} = -1$$

Pour de plus amples renseignements, voir par exemple¹¹.

1.3 Enoncé des principes

1.3.1 1^{er} principe

Le 1^{er} principe affirme l'existence d'une fonction U appelée énergie interne. Cette fonction U est une fonction d'état et dU une différentielle totale exacte.

1.3.2 2^{ème} principe

Le 2^{ème} principe affirme l'existence d'une fonction S appelée entropie, c'est également une fonction d'état et dS une différentielle totale exacte.

1.3.3 Le principe 0

Le principe 0 selon Flower définit l'existence de la température en tant que grandeur d'état.

1.3.4 3^{ème} principe

Le 3^{ème} principe, principe de Nernst, affirme que S tend vers zéro lorsque la température tend vers le zéro degré Kelvin.

Ce principe a une portée moindre par rapport aux deux autres mais est très important du point de vue fondamental. Le principe de Nernst prédit l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu de la température. Alternativement il fixe la valeur absolue de l'entropie en exigeant que celle d'une substance cristalline pure soit nulle lorsque $T \rightarrow 0$ K.

1.4 Quantité de chaleur et élément de travail

La quantité de chaleur d'un corps dégagée ou absorbée lors d'une variation de température dT est reliée à la chaleur spécifique c par $\delta Q = m c dT$ où m est la masse du corps ($[m] = \text{kg}$, $[c] = \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ $[dT] = \text{K}$). Suivant que le changement de température se fait à $V = \text{cte}$ ou à $p = \text{cte}$, on utilise la chaleur spécifique à

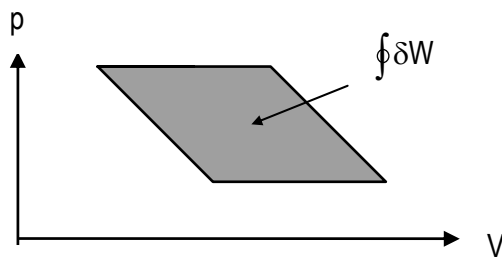
¹¹ Thermodynamique Technique, V. Kirillin, V. Sytchev et A. Sheindlin, Edition MIR, Moscou, 1976, chapitre 4 page 125.

volume constant c_v ou à pression constante c_p , respectivement. Vu que δQ dépend du chemin choisi, ce n'est pas une différentielle totale exacte (en général $\oint \delta Q \neq 0$).

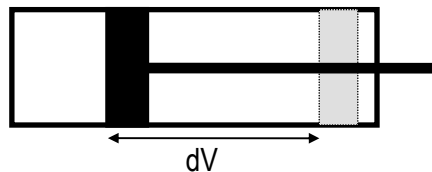
Les variables non-thermiques peuvent être classées en:

- i) déplacements généralisés x (variables extensives) et
- ii) forces généralisées y (variables intensives).

L'élément de travail δW s'exprime alors comme $\delta W = y dx$. δW n'est pas une différentielle totale, c'est-à-dire qu'en général ($\oint \delta W \neq 0$).



Ex: travail de compression d'un fluide: $\delta W \downarrow = -pdV$ ou $\delta W \uparrow = +pdV$ selon si le travail est reçu ou perdu par le système ($[pV] = \text{Nm}^{-2} \text{m}^3 = \text{Nm} = \text{J}$).



travail de polarisation: $\delta W = \int_V (E dD) dV$

$$D = \epsilon_0 E + P$$

travail d'aimantation: $\delta W = \int_V (H dB) dV$

$$B = \mu_0 (H + M)$$

Remarques sur les unités:

$$[EDV] = \text{Vm}^{-1} \cdot \text{A.s.m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = \text{VAs} = \text{J}$$

$$[HBV] = \text{Am}^{-1} \cdot \text{V.s.m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = \text{AVs} = \text{J}$$

Rappel: Les équations de Maxwell¹² nous donnent la relation entre champ magnétique et champ électrique¹³:

Equation 1-7 $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

Equation 1-8 $\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$

$$\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho$$

¹² Physique de l'état solide, C. Kittel, 5^{ème} édition, Dunod, Paris 1983, p 400.

¹³ De fait ces équations font intervenir la notion de localité ce qui est faux (au second ordre). En effet, la réponse d'un gaz d'électron par exemple à un champ électrique est *non locale*. Par exemple: le courant électrique en un point dépend du champ électrique aux alentours de ce point.

où j est égale à la densité de courant qui est égal à la densité des porteurs n fois leur charge e et leur vitesse v ($j = n e v$). $\underline{D} = \epsilon_0 \underline{E} + \underline{P}$ est le vecteur de déplacement diélectrique, $\underline{E}$ est le vecteur du champ électrique, $\underline{P}$ est le vecteur du champ de polarisation et $\epsilon_0 = 10^7 / (4\pi c^2)$ A.s.V⁻¹.m⁻¹ est la permittivité du vide avec $[E] = \text{V/m}$ et $[P] = [D] = \text{A.s/m}^2$. $B = \mu_0(H + M)$ avec $[B] = \text{T}$, $[H] = \text{A/m}$, $[M] = \text{A/m}$ et $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ V.s.A⁻¹.m⁻¹ est la constante de perméabilité du vide.

1.5 1^{er} Principe

1.5.1 Transformation réversible

Une transformation réversible est une transformation décrite par une courbe située sur une surface d'état comme montré sur la Figure 9. Une telle transformation doit être infiniment lente, car elle doit réaliser une succession d'états d'équilibre où p , V et T seront fixés sans ambiguïté. Si l'on effectue une telle transformation, puis une transformation inverse, *l'extérieur n'aura subi aucun changement*. Voir exemple¹⁴.

Dans le cas des transformations réversibles, la transformation inverse est une sorte d'image par réflexion de la transformation directe. Si par exemple une quantité de chaleur est fournie au système, dans la transformation inverse, la même quantité de chaleur est enlevée au système et de façon identique pour le travail. De fait, les transformations réversibles doivent être considérées comme processus limite. Récemment, les transformations dans la nature sont toujours au moins en partie irréversibles.

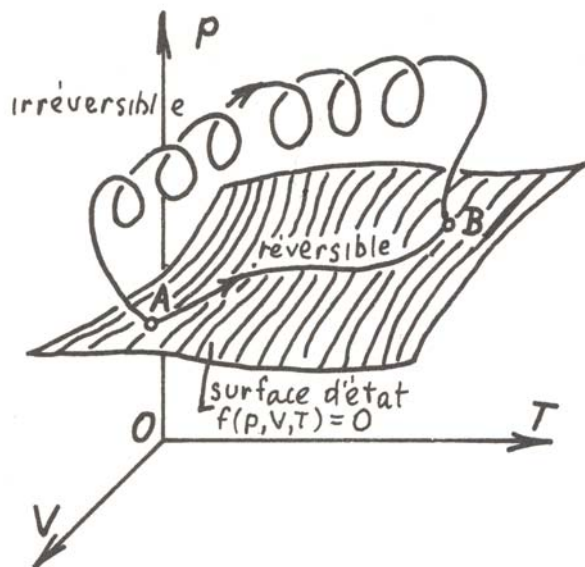
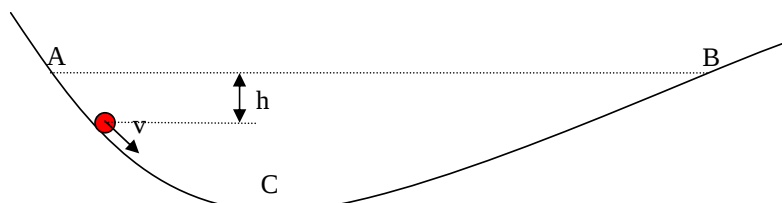


Figure 9: Surface d'état d'un système composé d'un fluide homogène décrite par $f(T,V,p)=0$. A chaque point de la surface correspond un état d'équilibre. Une transformation thermique de ce système peut être représentée par une courbe de l'espace figuratif p, V, T ; cette courbe part d'un état d'équilibre initial A pour atteindre l'état d'équilibre final B. Les états A et B sont donc des points de la surface d'état.

¹⁴ Considérons deux plans inclinés et au point A est placé une bille. En glissant sans frottement, cette bille acquiert de l'énergie cinétique aux dépens de son énergie potentielle. Au point C, la bille possède une certaine énergie cinétique qui lui permet de monter sur le plan jusqu'au point B; au cours de cette montée, l'énergie cinétique est transformée en énergie potentielle. Si les frottements sont nuls, la bille atteindra le point B et retournera au point A. Ce phénomène est réversible. Tous les états entre les points A et B sont énergétiquement équivalents.



$$f(h,v) = 0 = \frac{1}{2}mv^2 - mgh$$

1.5.2 Transformation irréversible

On dit que des transformations sont irréversibles si après leur réalisation dans le sens direct et dans le sens inverse, le système ne revient pas à son état initial. On établit expérimentalement que toutes les transformations directes spontanées sont irréversibles. Dans la nature, il n'existe pas de transformations réversibles, voir ¹⁵.

Une transformation irréversible ne saurait être décrite à l'aide des seules variables d'état.

1.5.3 Transformation adiabatique

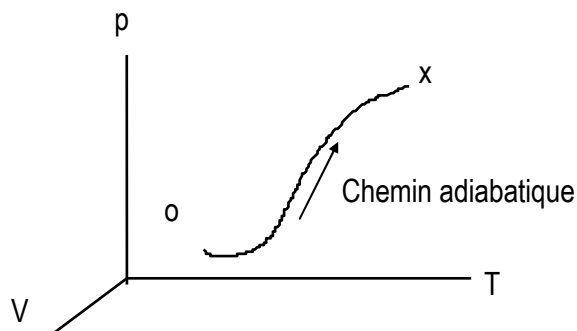
Une transformation adiabatique est une transformation d'un système qui ne reçoit, ni ne cède de chaleur avec l'extérieur ($\delta Q=0$). La notion de transformation adiabatique est une notion limite, mais certaines transformations réelles sont adiabatiques comme par exemple: les transformations tellement rapides qu'aucun échange de chaleur appréciable ne puisse avoir lieu ou les transformations de systèmes thermiquement isolés par des parois adéquates.

1.5.3.1 Postulats

- Il est toujours possible, par une transformation adiabatique, de passer soit de l'état A à l'état B, soit de l'état B à l'état A.
- Lors d'un passage d'un état à l'autre, le travail cédé ($W<0$) ou reçu ($W>0$) par le système est indépendant du chemin adiabatique suivi¹⁶.

1.5.4 Energie interne d'un système

Considérons un système dans l'espace (p, V, T) par exemple:



Soit $U_o=0$ l'état initial et $W_{o \rightarrow x}$ le travail nécessaire pour faire passer le système de l'état o à l'état x par un processus *adiabatique*. Par définition, l'énergie interne du système x par rapport à l'état standard o est $U_x = W_{o \rightarrow x} = -W_{x \rightarrow o}$.

L'énergie interne U est une fonction d'état car c'est une grandeur définie univoquement pour tous les états du système (conséquence du postulat ci-dessus).

Dans le cas d'un fluide homogène, x est un point de l'espace $p, V, T \rightarrow U=U(p, V, T)$ mais comme un état d'équilibre thermique appartient à la surface d'état $f(p, V, T)=0$, 2 variables d'état suffisent à déterminer l'état du système. On peut donc écrire, par exemple, $U=U(V, T)$ et on a:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

¹⁵ A cause du frottement dans l'exemple de la bille sur le plan incliné, le travail fourni par le système au cours d'une transformation directe est en valeur absolue inférieur au travail fourni au système par le milieu extérieur pendant la transformation inverse. Dans ce cas réel, la situation d'équilibre, l'état stable, sera la bille au repos au point 3.

¹⁶ En effet, si cela n'était pas le cas alors on pourrait aller de A à B par un chemin 1 en fournissant un travail W_1 et revenir par le chemin 2 en recevant le travail $W_2 > W_1$. On en déduit que l'on se retrouverait à l'état d'équilibre initial en ayant reçu de l'énergie qui se retrouverait forcément sous forme thermique ce qui contredit l'adiabaticité.

1.5.5 1^{er} principe

Si l'on fait passer un système de l'état x à $x+dx$ par un processus non adiabatique, le changement d'état nécessitera un travail $\delta W^\downarrow$. Ce travail sera en général différent que celui le long du chemin adiabatique (dW^a) car maintenant, le système est en contact avec l'extérieur ($dU=dW^a+\delta W^\downarrow$). Comme la différence dU doit être égale à la quantité totale d'énergie fournie au système, on en déduit que la grandeur échangée avec le milieu extérieur, donc la chaleur, est une forme d'énergie et on formule le 1^{er} principe (Helmholtz 1847)

$$dU=dW^a+\delta W^\downarrow$$

Equation 1-9 $dU=\delta W^\downarrow+\delta Q^\downarrow$

Le 1^{er} principe précise la nature de la chaleur: $\delta Q^\downarrow$ est la quantité d'énergie fournie au système sous des formes autres que le travail. Le travail $\delta W^\downarrow$ reçu par le système peut être de nature diverse (mécanique, magnétique, électrique,...)

Le premier principe de la thermodynamique est donc essentiellement l'expression du principe de la conservation d'énergie. Comme tel, il peut être exprimé en posant que la variation de l'énergie interne d'un système au cours d'une transformation quelconque, est égale à la quantité d'énergie que le système a reçu de l'extérieur sous forme de chaleur Q ou de travail W .

- dU est une différentielle totale exacte,
- U est une propriété intrinsèque du système et est définie par des variables indépendantes,
- U est une fonction d'état.

1.5.5.1 Rappel

Par définition la chaleur fournie au système est par convention positive et le travail fourni au système négatif ($\delta Q^\downarrow > 0$ et $\delta W^\downarrow < 0$).

1.5.5.2 Transformation adiabatique: $PV^\gamma = \text{cte}$

Au cours d'une compression adiabatique, du travail s'effectue sur le gaz si bien que son énergie interne augmente et que sa température s'élève. Supposons que la transformation se fasse de telle sorte que le volume change très peu de manière à ce que la pression à l'intérieur du gaz reste constante. Ceci nous permet d'écrire que le travail fait par le gaz pendant l'augmentation de volume est égal à $p dV$. On a:

$$dU=\delta W^\downarrow+\delta Q^\downarrow=\delta W^\downarrow \text{ car } \delta Q^\downarrow=0$$

De plus la variation de température produit un changement $dU = nC_v dT$ et donc:

$$nC_v dT + p dV = 0$$

Dans un gaz parfait on a $pV = nRT$ et donc $p dV + V dp = nR dT \Rightarrow dT = \frac{1}{nR} (p dV + V dp)$ que l'on remplace dans l'équation précédente pour obtenir:

$$nC_v \frac{1}{nR} (p dV + V dp) + p dV = 0$$

$$\left(\frac{C_v}{R} + 1\right) p dV + \frac{C_v}{R} V dp = 0$$

sachant que $C_p = C_v + R$ on a $C_p p dV + C_v V dp = 0$

si l'on divise les deux membres par $C_v V p$ et posant $\gamma = C_p / C_v$ on a:

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{intégration} \quad \ln(pV^\gamma) = \text{cte}$$

et on obtient:

Equation 1-10 $pV^\gamma = \text{cte}$
 $TV^{(\gamma-1)} = \text{cte}$

gaz monoatomiques: $\gamma = 5/3 = 1.67$.

gaz diatomiques: $\gamma \approx 1.4$.

gaz polyatomiques: $\gamma \approx 1.3$.

1.5.6 Entropie

L'entropie S dont les unités sont J/K, variable extensive, est une fonction d'état au même titre que l'énergie interne U , $S = S(V, T)$ ou $S(T, p)$. Elle est définie comme $dS = \delta Q^{\text{réversible}} / T$. C'est une différentielle totale¹⁷ ($\oint \delta Q / T = 0$).

Il en résulte que $dU = TdS - pdV$ dans le cas d'un travail $\delta W^{\downarrow} = -pdV$.

1.5.6.1 Entropie du gaz parfait

Appliquons le premier principe au gaz parfait ($pV = RT$).

$$dU = \delta Q^{\downarrow} + \delta W^{\downarrow} = \delta Q^{\downarrow} - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\Rightarrow \delta Q^{\downarrow} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{RT}{V} \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$\delta Q^{\downarrow}$ n'est donc pas une différentielle totale exacte car il faudrait que le rapport R/V soit nul ce qui est impossible ($T > 0$). Par contre $\delta Q^{\downarrow} / T$ peut être une différentielle totale exacte que l'on désignera par dS .

¹⁷ La chaleur, de même que le travail, est une fonction de la transformation considérée. Comme toute transformation réalisée entre deux états quelconques, la quantité de chaleur que reçoit ou fournit le système dépend du chemin suivi lors de cette transformation. Comme toute fonction de transformation, la différentielle de la quantité de chaleur dQ n'est pas une différentielle totale. Par contre, multipliée par le facteur $1/T$, elle devient une différentielle totale ($dS = dQ/T$). La grandeur $1/T$ est appelée le facteur intégrant de la différentielle de la quantité de chaleur. Notons qu'en mathématique, on démontre que dans le cas de deux variables, on peut toujours trouver un facteur intégrant pour toute expression qui n'est pas une différentielle totale.

$$dS = \frac{\delta Q^\downarrow}{T} = \underbrace{\left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{R}{V} \right]}_{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T} dV + \underbrace{\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} dT$$

Pour cela il faut que:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \quad \text{et donc que} \quad -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

La condition est donc satisfaite si l'énergie interne du gaz parfait ne dépend pas du volume: $(\partial U / \partial V)_T = 0$; ce qui le cas.

Comme nous le verrons au §1.8, la chaleur spécifique à volume constante est définie comme:

$$\text{Equation 1-11} \quad C_V = \left(\frac{\delta Q^\downarrow}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

et on aura pour le gaz parfait:

$$dS = \frac{R}{V} dV + \frac{1}{T} C_V dT$$

ce qui donne après intégration et dans le domaine où $C_V \neq C_V(T)$:

$$\text{Equation 1-12} \quad S = R \ln(V) + C_V \ln(T) + \text{cte}$$

1.6 2^{ème} principe

Le 1^{er} principe de la thermodynamique met en évidence des correspondances quantitatives valables pour les transformations de l'énergie et permet d'établir le bilan énergétique d'une transformation. Par contre, il ne donne aucune indication sur la faisabilité de la transformation.

Le 2^{ème} principe est énoncé sur la base de l'expérience. Sous sa forme la plus générale, le deuxième principe de la thermodynamique peut-être énoncé comme: *"toute transformation réelle spontanée est une transformation irréversible"*. R. Clausius (1850): *"on ne peut sans dépense de travail, faire passer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud"*. W. Thomson (Lord Kelvin, 1851): *"on ne peut, à l'aide d'un agent matériel inanimé, obtenir, d'une masse quelconque de substance, un travail mécanique par refroidissement de cette masse au-dessous de la température du corps extérieur le plus froid"*. M. Planck: *"il est impossible de construire une machine à fonctionnement périodique dont toute l'action serait ramenée à la montée d'un poids et au refroidissement d'une source de chaleur"*. Toutes ces définitions sont équivalentes. Il est donc impossible de construire un moteur qui ne serait alimenté que par 1 seule source de chaleur.

Ce principe distingue la chaleur des autres formes d'énergie et prescrit une direction du temps pour le déroulement des phénomènes thermiques.

Il convient de noter que le travail mécanique, électrique, magnétique, ... peut être transformé entièrement en chaleur¹⁸ mais que la chaleur ne peut que partiellement être transformée en travail mécanique ou autre, le reste étant transmis à la source froide.

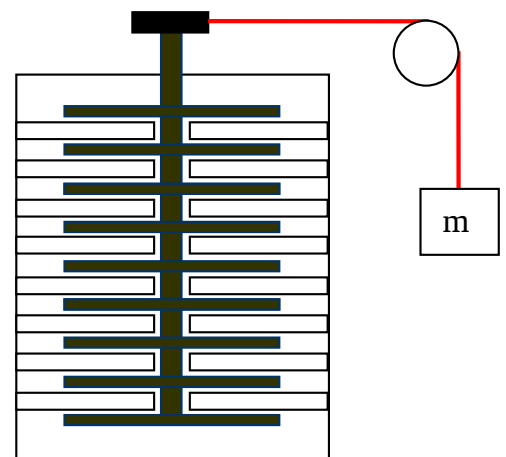
En effet, un grand nombre de processus ne se produisent pas naturellement même s'ils ne vont pas à l'encontre du 1^{er} principe de la thermodynamique. Considérons quelques processus thermiques naturels :

- pourquoi la chaleur diffuse-t-elle toujours de la température la plus élevée vers la plus basse ?
- si un bloc de métal tombe du plafond, après le choc au sol, sa température augmente. Pourquoi, si on le chauffe sur une plaque électrique, ne saute-t-il pas au plafond ?

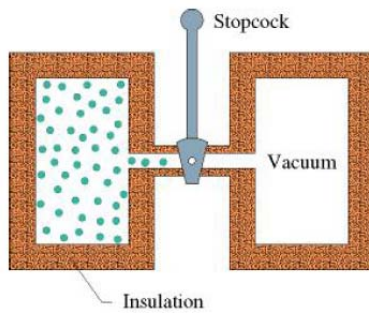
En fait tous les processus thermiques naturels sont irréversibles et correspondent à des transformations spontanées d'un système; il n'est pas possible d'effectuer la transformation en sens inverse. Ils sont constitués d'une suite d'états hors équilibres sauf l'état final qui est plus désordonné que l'état initial. C'est pour tenir compte de cela qu'il fallait un énoncé plus général de la deuxième loi de la thermodynamique permettant de **trouver le sens d'évolution d'un processus irréversible**.

¹⁸ De 1844 à 1854, le physicien anglais Joule effectuait des expériences qui allaient profondément marquer la science. Joule se proposait d'établir une relation entre le travail dépensé pour le dégagement de chaleur et la quantité de chaleur dégagée. Le dispositif expérimental de Joule est représenté schématiquement sur la figure ci-dessous.

Dans un vase de cuivre, thermiquement isolé et rempli d'eau, est placé un mélangeur portant des palettes qui freinent le mouvement de l'eau lors de la rotation du mélangeur. Le mélangeur est mis en mouvement par la chute d'un bloc de poids $G=mg$, relié au mélangeur à l'aide d'une ficelle par l'intermédiaire d'une poulie. Lorsque le bloc descend d'une hauteur Δh , le travail qu'il produit est égal à la diminution de son énergie potentielle $G\Delta h$. Pour évaluer la quantité de chaleur dégagée dans le vase rempli d'eau, il mesurait ΔT . Notons que la masse d'eau et la capacité calorifique du mélangeur étaient mesurées d'avance. Joule a établi par une série d'expériences qu'il y avait une proportionnalité directe entre le travail dépensé W et la quantité de chaleur Q obtenue: $Q=AW$ Le coefficient A était de plus toujours le même quel que soit le mode d'obtention du travail. En d'autres termes, Joule a établi que la dépense d'une même quantité de travail produit toujours une même quantité de chaleur. Joule s'est ensuite servi de ses mesures pour calculer la valeur de A qui porte le nom d'équivalent calorifique de l'énergie mécanique, $A=0.002345 \text{ kcal}/(\text{kgf m})$.



Enceinte isolée remplie d'un gaz parfait.



Supposons qu'un gaz parfait occupe une enceinte et qu'on le libère en ouvrant une valve vers un autre récipient initialement vide. Le système étant totalement isolé, le gaz se détend spontanément, remplissant le récipient sans aucune variation d'énergie interne ($\Delta U=0$), parce qu'aucun travail ou échange de chaleur n'ont été faits avec l'extérieur. Si on veut faire revenir le gaz dans l'enceinte initiale, on doit effectuer un travail. Ainsi en subissant une détente spontanée, le gaz perd de son aptitude à effectuer un travail, bien que son énergie interne n'ait pas changé. Ce dont nous avons besoin est une nouvelle grandeur du système, qui reflète cette différence et qui nous permette de savoir si un changement spontané aura lieu entre un état et un autre. Cette grandeur gouverne le sens de l'évolution naturelle de tous les systèmes. En 1865, Clausius introduisit un nouveau concept, *l'entropie* S , dans le but justement de distinguer conservation et réversibilité.

L'entropie donne la direction dans laquelle évolue un système. Dans un processus irréversible pour un système fermé, l'entropie du système augmente toujours : elle ne décroît jamais. L'entropie n'obéit pas à une loi de conservation comme l'énergie le fait. **L'entropie augmente toujours pour un processus irréversible.** A cause de cette propriété, la variation d'entropie est parfois appelée "la flèche du temps".

Il suit que lors d'une transformation spontanée d'un état initial A à un état final B:

$S_B - S_A > 0$	l'évolution est possible (irréversible)
$S_B - S_A = 0$	l'évolution est possible (réversible)
$S_B - S_A < 0$	l'évolution est <u>impossible</u>

L'intégrale le long d'un chemin fermé $\oint \delta Q / T$ est appelée intégrale de Clausius (cf §1.6.4) et, en conséquence du deuxième principe:

$$\oint \delta Q / T \leq 0$$

qui est connue sous le terme d'inégalité de Clausius (<0 si irréversible, $=0$ si réversible).

1.6.1 Cycle de Carnot - cycle réversible

S. Carnot (1824) a imaginé une transformation cyclique réversible permettant de réaliser une machine périodique (idéale) fonctionnant avec deux sources de chaleur à des températures différentes T_1 et T_2 comme donnée en Figure 10. Une représentation schématique est donnée en Figure 14.

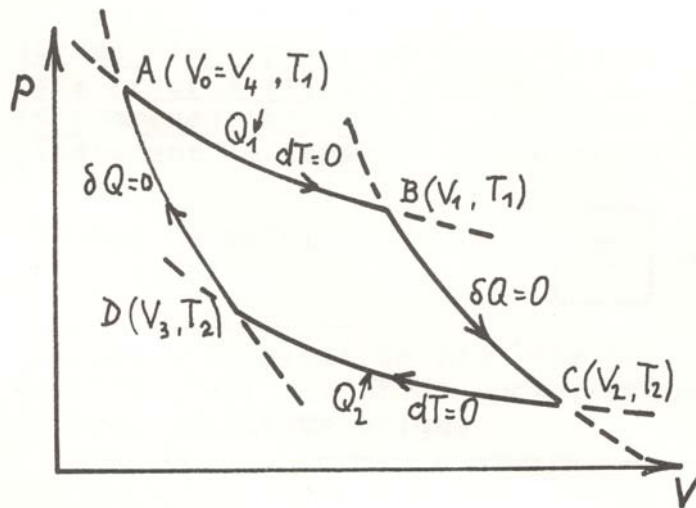
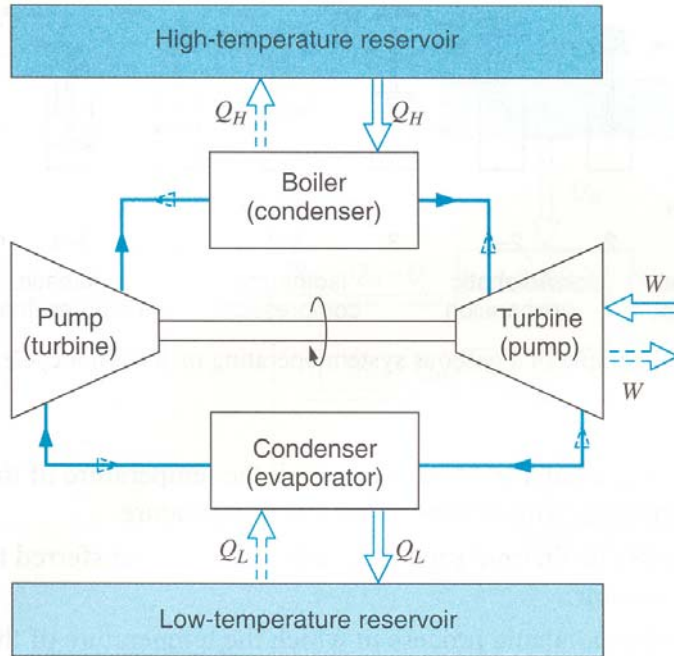
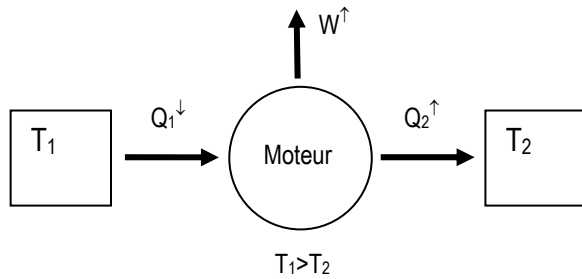


Figure 10: Exemple d'une machine thermique fonctionnant en cycle de Carnot. Cycle de Carnot dans le plan p, V . Le chemin parcouru est composé de deux adiabates ($\delta Q=0$) et deux isothermes ($dT=0$).

Le premier principe exige que pour un cycle $\Delta U=0$. ΔU est égal à la quantité de chaleur reçue $Q^\downarrow = Q_1^\downarrow - Q_2^\uparrow$ moins le travail total effectué par le système $W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$. Il résulte que la quantité de travail fourni ($W^\uparrow$) par une machine de Carnot est égal à la chaleur Q reçue de la source chaude ($Q_1^\downarrow$) moins celle cédée à la source froide ($Q_2^\uparrow$). On peut représenter la machine comme :



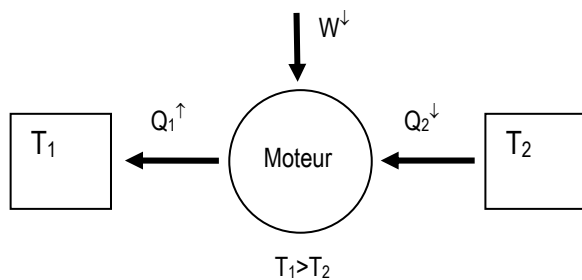
$$0 = \Delta U = Q^{\downarrow} - W^{\uparrow} = Q_1^{\downarrow} - Q_2^{\uparrow} - W^{\uparrow}$$

Figure 11: Cycle de Carnot fonctionnant comme moteur.

Le rendement du cycle de Carnot η_c est complètement indépendant du système (substance, volume, etc.) et dépend uniquement des températures de fonctionnement T_1 et T_2 . On a:

$$\eta_c = \frac{W^{\uparrow}}{Q_1^{\downarrow}} = \frac{Q_1^{\downarrow} - Q_2^{\uparrow}}{Q_1^{\downarrow}} = 1 - \frac{Q_2^{\uparrow}}{Q_1^{\downarrow}} \leq 1$$

Donc d'après le deuxième principe η_c est toujours inférieur à l'unité. Comme en plus le cycle de Carnot est parfaitement réversible, il peut marcher dans le sens opposé; ce qui correspond à l'inversion du temps. Cette fois le système absorbe le travail $W^{\downarrow}$ et la quantité de chaleur $Q_2^{\downarrow}$ à la température T_2 et il rend la quantité de chaleur $Q_1^{\uparrow}$ à la température $T_1 > T_2$ (pompe à chaleur). Le schéma est donné dans la Figure 12.



$$0 = \Delta U = Q^{\uparrow} - W^{\downarrow} = Q_1^{\uparrow} - Q_2^{\downarrow} - W^{\downarrow}$$

Figure 12: Cycle de Carnot fonctionnant comme pompe à chaleur.

Le rendement d'une machine de Carnot est complètement indépendant du système (substance, volume, etc.) qui évolue, il dépend uniquement des températures de fonctionnement.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2^{\uparrow}}{Q_1^{\downarrow}} \Rightarrow \eta = \eta(T_1, T_2) \Leftrightarrow \frac{Q_2^{\uparrow}}{Q_1^{\downarrow}} = f(T_1, T_2)$$

En effet, considérons deux machines de Carnot M et M' constituées de substances différentes, mais fonctionnant avec les deux mêmes sources de chaleur T_1 et T_2 comme montré dans la Figure 13.

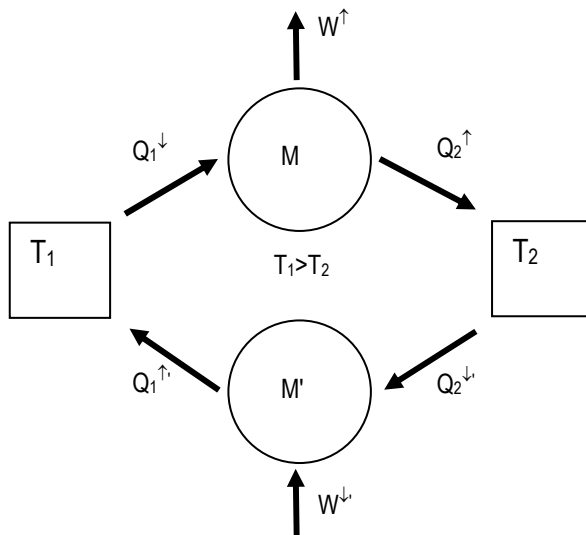


Figure 13: Machine de Carnot M couplée fonctionnant avec les deux mêmes sources de chaleur T_1 et T_2 .

M fonctionne dans le sens moteur ($W^{\uparrow} > 0$) et M' dans l'autre sens ($W^{\downarrow} > 0$) et on s'arrange pour que $Q_1^{\downarrow} = Q_1^{\uparrow}$. On a:

$$\begin{aligned} M &: W^{\uparrow} &= Q_1^{\downarrow} - Q_2^{\uparrow} \\ M' &: W^{\downarrow} &= Q_1^{\uparrow} - Q_2^{\downarrow} \\ MM' &: W^{\uparrow} - W^{\downarrow} &= Q_2^{\downarrow} - Q_2^{\uparrow} \end{aligned}$$

Donc si $Q_2^{\uparrow} < Q_2^{\downarrow}$, la machine MM' fournit un travail car $W^{\uparrow} > W^{\downarrow}$, tout en ne recevant de la chaleur que d'une seule source, ce qui est impossible (2^{ème} principe). Si par contre si $Q_2^{\uparrow} > Q_2^{\downarrow}$, on peut faire le même raisonnement et on en conclut que $Q_2^{\uparrow} = Q_2^{\downarrow}$ quelle que soit la nature du système évoluant.

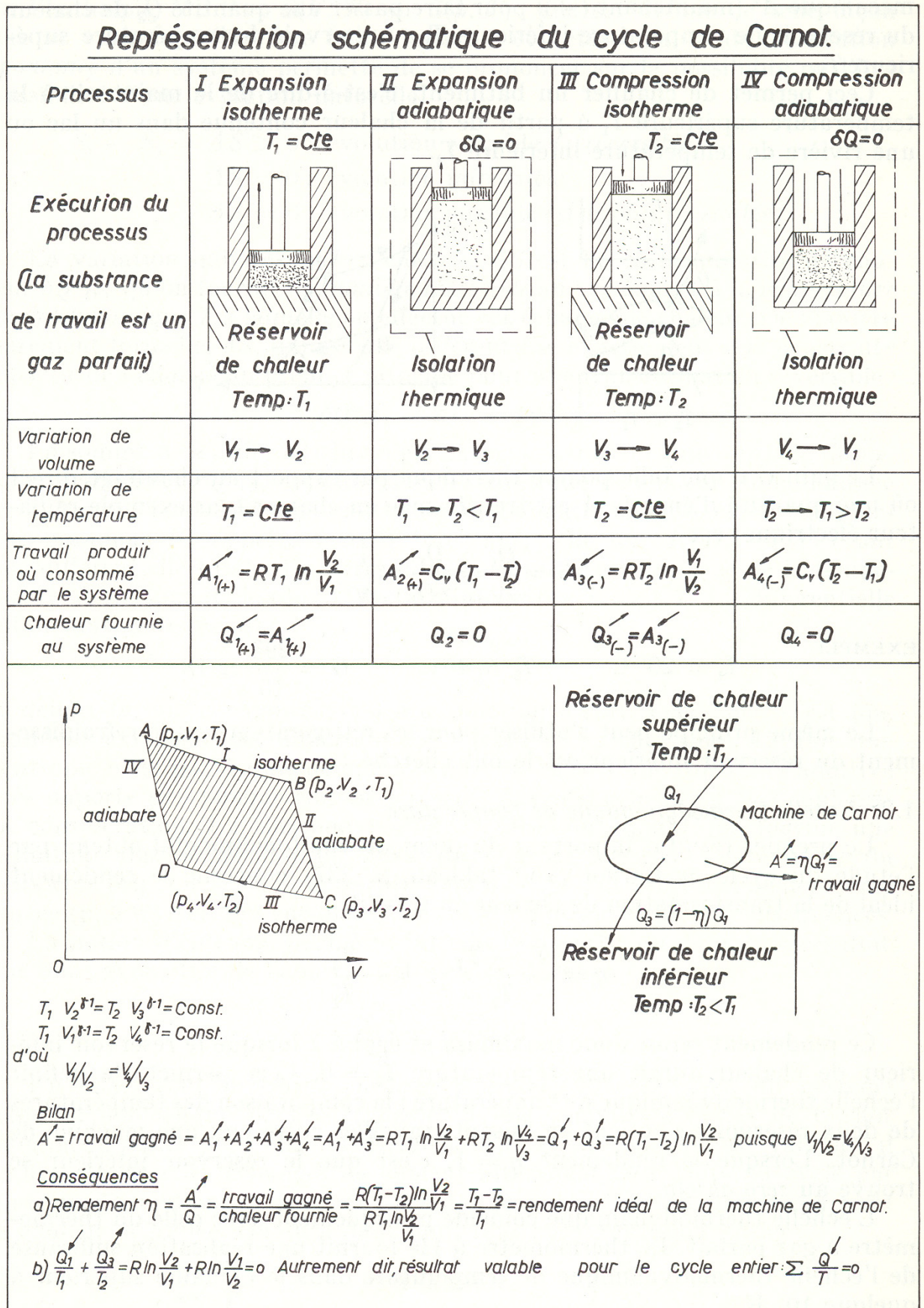


Figure 14: Représentation schématique d'un cycle de Carnot.

1.6.2 Echelle thermodynamique des températures

Considérons deux cycles de Carnot tels que $Q_2^\uparrow/Q_1^\downarrow = f(T_1, T_2)$ et $Q_3^\uparrow/Q_2^\downarrow = f(T_2, T_3)$. Ils doivent être équivalents à un troisième cycle fonctionnant entre T_1 et T_3 avec $Q_3^\uparrow/Q_1^\downarrow = f(T_1, T_3)$.

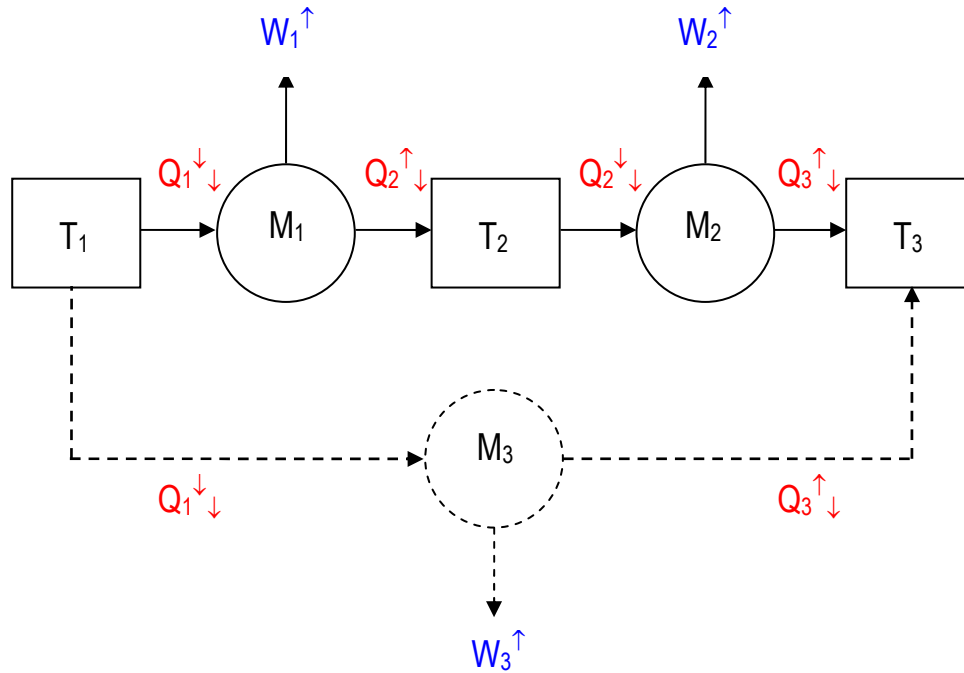


Figure 15: Deux machines de Carnot couplées et la machine de Carnot équivalente.

De $Q_2/Q_1 \times Q_3/Q_2 = Q_3/Q_1$ on tire l'équation fonctionnelle: $f(T_1, T_2) \times f(T_2, T_3) = f(T_1, T_3)$ où $f(T_1, T_2)$ est une fonction non précisée de T_1 et T_2 . Par contre, l'équation ci avant implique nécessairement que:

$$f(T_1, T_2) = \frac{F(T_2)}{F(T_1)} \Rightarrow \frac{Q_2^\uparrow}{Q_1^\downarrow} = \frac{F(T_2)}{F(T_1)}$$

Kelvin en 1848 fonda sur cette équation son "échelle thermodynamique des températures". Il donna la fonction $F(T)$ la plus simple possible, à savoir $F(T)=T$. De cette manière, un rapport de température dans l'échelle de Kelvin est défini par le rapport de la chaleur absorbée à la chaleur restituée au cours d'un cycle de Carnot.

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

D'où la définition de l'échelle thermodynamique des températures:

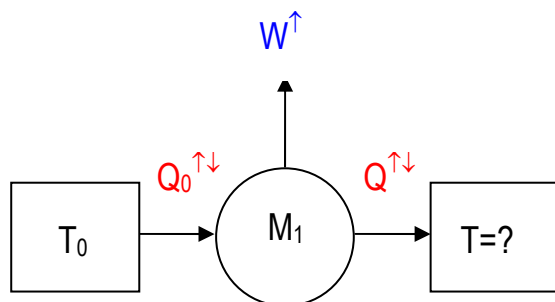


Figure 16: Définition de l'échelle thermodynamique des températures.

et on a: $T = T_0 \frac{Q^{\uparrow\downarrow}}{Q_0^{\downarrow\uparrow}}$

où T est la température du point triple de l'eau fixée arbitrairement à 273.16 K. Le rendement d'une telle machine est donnée par:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2^{\uparrow}}{Q_1^{\downarrow}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

et le point zéro de l'échelle thermodynamique est physiquement défini comme étant la température de la source *froide* pour laquelle le rendement devient égal à l'unité:

$$T_2 \rightarrow 0 \Rightarrow \eta \rightarrow 1$$

Le fait que $\eta \rightarrow 1$ si $T_1 \rightarrow \infty$ explique pourquoi, dans la réalisation de groupes de moteurs thermiques on a avantage à augmenter la température de la source chaude (utilisation de piston-culasse en céramique).

1.6.2.1 Cycle de Carnot d'un gaz parfait - rendement d'un cycle de Carnot

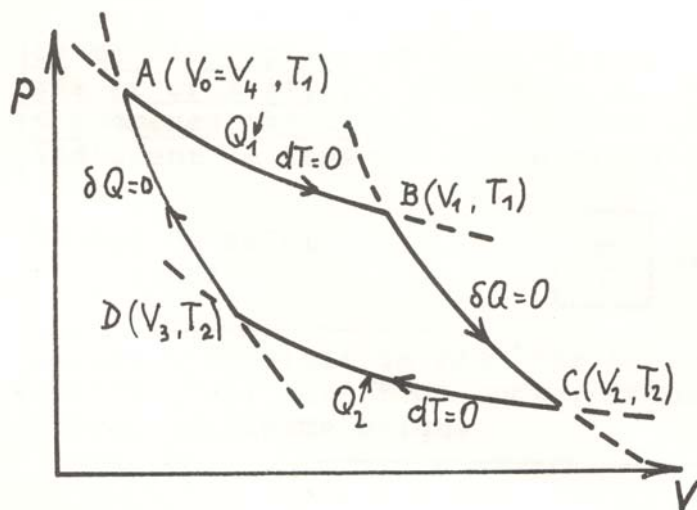


Figure 17: Cycle de Carnot dans le plan p, V . Le chemin parcouru est composé de deux adiabates ($\delta Q=0$) et deux isothermes ($dT=0$).

Le rendement de Carnot η_c est donné par:

$$\eta_c = \frac{\Delta W^{\uparrow}}{\Delta Q^{\uparrow}} \underset{\Delta U=0}{=} \frac{\Delta Q_1^{\downarrow} - \Delta Q_2^{\uparrow}}{\Delta Q_1^{\downarrow}} = 1 - \frac{\Delta Q_2^{\uparrow}}{\Delta Q_1^{\downarrow}} = 1 - \frac{-T_2 \Delta S_2}{T_1 \Delta S_1} = 1 + \frac{T_2 \Delta S_2}{T_1 \Delta S_1}$$

Et d'après Equation 1-12 ($S = R \ln(V) + C_V \ln(T) + \text{cte}$) on a:

$$\Delta S_1 = R \ln \frac{V_1}{V_0} \quad \text{et} \quad \Delta S_2 = R \ln \frac{V_3}{V_2}$$

et donc:

$$\eta_c = 1 + \frac{T_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)}$$

Le long des adiabates on a $\delta Q=0 \Rightarrow \Delta S=0$ et on a:

$$R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = 0$$

$$R \ln\left(\frac{V_0}{V_3}\right) + \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V}{T} dT = R \ln\left(\frac{V_3}{V_0}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = 0$$

et on tire que $V_2/V_1 = V_3/V_0$ et donc que $V_2/V_3 = V_1/V_0$; c'est-à-dire $\Delta S_1 = -\Delta S_2$ et donc le cycle est réversible. Le rendement de Carnot pour un gaz parfait vaut donc:

Equation 1-13 $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

1.6.3 Rendement d'une machine périodique quelconque

Si l'on considère plusieurs machines périodiques travaillant toutes entre les mêmes températures T_1 et T_2 , les machines réversibles ont toutes le même rendement, tandis que les irréversibles ont un des rendements inférieurs à celui des machines réversibles.

$$\eta_{\text{irréversible}} = 1 - \frac{Q_2^{\uparrow \text{irr}}}{Q_1^{\downarrow \text{irr}}} < \eta_{\text{réversible}} = 1 - \frac{Q_2^{\uparrow \text{rév}}}{Q_1^{\downarrow \text{rév}}} = \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

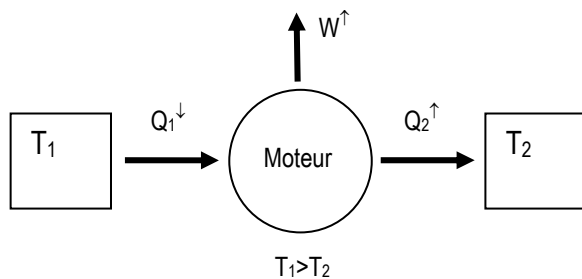


Figure 18: Cycle quelconque fonctionnant comme moteur.

En effet, supposons que l'on couple à une machine de Carnot M à une autre, réversible ou pas, M^* comme montré dans la Figure 19.

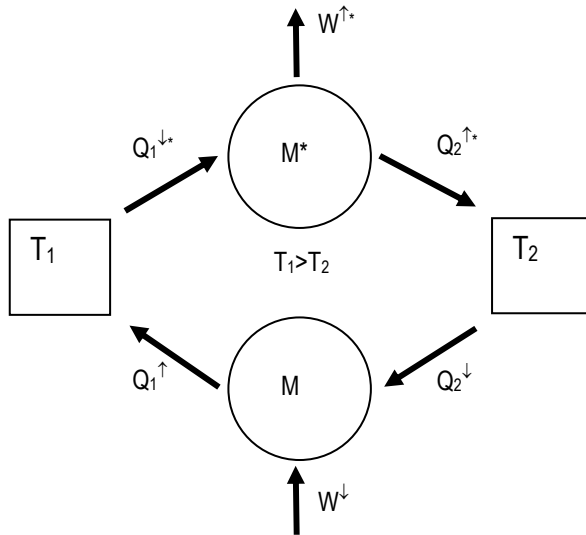


Figure 19: Machine de Carnot M couplée à une autre, réversible ou pas, M^* .

La machine de Carnot M est réversible, on l'a fait fonctionner en sens inverse: $W^{\downarrow} = Q_1^{\uparrow} - Q_2^{\downarrow}$. La machine quelconque M^* est périodique. Donc elle revient dans son état initial et fournit par cycle (premier principe): $W^{\uparrow*} = Q_1^{\downarrow*} - Q_2^{\uparrow*}$. On peut supposer, sans restreindre la généralité de la démonstration, que $Q_1^{\downarrow*} = Q_1^{\uparrow}$. Ainsi le travail fourni par les deux machines couplées vaut:

$$W^{\uparrow\text{total}} = W^{\uparrow*} - W^{\downarrow} = Q_1^{\downarrow*} - Q_2^{\uparrow*} - (Q_1^{\uparrow} - Q_2^{\downarrow}) = Q_2^{\downarrow} - Q_2^{\uparrow*}$$

D'après le second principe $W^{\uparrow\text{total}}$ ne peut pas être positif car la machine couplée $M+M^*$ fournirait du travail à partir de la seule source de chaleur de température T_2 . Donc:

$$Q_2^{\downarrow} \leq Q_2^{\uparrow*} \Rightarrow \frac{Q_2^{\uparrow*}}{Q_1^{\downarrow*}} \geq \frac{Q_2^{\downarrow}}{Q_1^{\uparrow}} \equiv \frac{Q_2^{\uparrow}}{Q_1^{\downarrow}} \Rightarrow 1 - \frac{Q_2^{\uparrow*}}{Q_1^{\downarrow*}} \leq 1 - \frac{Q_2^{\uparrow}}{Q_1^{\downarrow}} \equiv 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

on en déduit que: $\eta_{\text{réversible ou pas}}^* \leq \eta_{\text{Carnot}}$. Si maintenant M^* est réversible, on peut changer le rôle des machines et appliquer le même raisonnement et on obtiendrait: $\eta_{\text{réversible}}^* \geq \eta_{\text{Carnot}}$. De ces deux inégalités on en déduit:

$$\eta_{\text{réversible}}^* = \eta_{\text{Carnot}}$$

D'autre part si la machine M^* est irréversible et que l'on suppose que $\eta^* = \eta_{\text{Carnot}}$ alors $Q_2^{\uparrow*} = Q_2^{\downarrow}$ et $W^{\uparrow*} = W^{\downarrow}$. Ainsi les changements à l'intérieur de M^* dus à l'irréversibilité affecteraient le système constituant la machine de Carnot M . On en déduit que $\eta_{\text{irréversible}}^* \neq \eta_{\text{Carnot}}$ et est:

$$\eta_{\text{irréversible}}^* < \eta_{\text{Carnot}}$$

Les phénomènes amenant à l'irréversibilité sont par exemple le frottement, la diffusion, mélange, la conduction thermique, etc.

1.6.4 Entropie - inégalité de Clausius

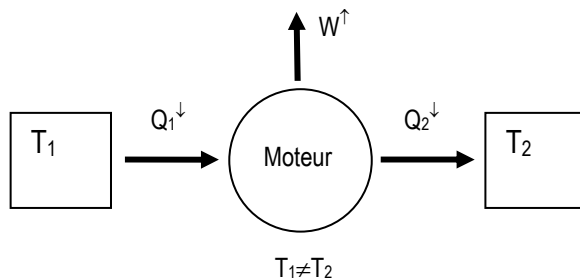
Considérons un système effectuant une transformation cyclique entre deux sources de chaleurs caractérisées par leurs températures T_1 et T_2 . Si le système fournit un travail $W^\uparrow$, nous avons:

$$\frac{Q_2^\uparrow}{Q_1^\downarrow} \geq \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1^\downarrow}{T_1} - \frac{Q_2^\uparrow}{T_2} \leq 0$$

Si par contre le système absorbe un travail $W^\downarrow$, nous avons:

$$\frac{Q_2^\downarrow}{Q_1^\uparrow} \leq \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2^\downarrow}{T_2} - \frac{Q_1^\uparrow}{T_1} \leq 0$$

où dans les deux cas l'égalité a lieu si le système évolue suivant un cycle réversible. Considérons maintenant que les chaleurs reçues par le système; c'est-à-dire que l'on remplace les $Q^\uparrow$ par $-Q^\downarrow$. On a la situation:



Ainsi pour un système effectuant un cycle quelconque entre deux sources de chaleur de températures différentes nous avons toujours:

$$\frac{Q_1^\downarrow}{T_1} + \frac{Q_2^\downarrow}{T_2} \leq 0$$

Résultat qui se laisse facilement généralisé au cas d'un système effectuant une transformation cyclique en échangeant de la chaleur avec n sources de chaleurs de températures, dans l'ordre de déroulement des processus, $T_1, T_2, \dots, T_n$; on a:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i^\downarrow}{T_i} \leq 0$$

Qui donne en passant à l'intégrale:

$$\text{Equation 1-14} \quad \left. \begin{array}{l} \oint \frac{\delta Q^{\downarrow \text{rev}}}{T} = 0 \\ \oint \frac{\delta Q^{\downarrow \text{irr}}}{T} < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \oint \frac{\delta Q^\downarrow}{T} \leq 0 \quad \text{inégalité de Clausius}$$

1.6.4.1 Remarques

Le sens de l'intégration est très important car c'est celui correspondant au déroulement du temps t (t croissant). Si la transformation est irréversible, on ne peut modifier le sens de l'intégration sans modifier les quantités $\delta Q^\downarrow$. Il faut aussi bien noter que T est la température de la source qui fournit la quantité $\delta Q^\downarrow$, et non celle T' du système qui évolue cycliquement. $T=T'$ seulement lorsque l'échange de chaleur est réversible.

1.6.4.2 Notion d'entropie

Pour un système effectuant un *cycle réversible* quelconque, nous avons le fait que l'inégalité de Clausius donnée en Equation 1-14 en devient une égalité.

$$\oint \frac{\delta Q^\downarrow}{T} = 0$$

qui conduit au fait que $\delta Q/T$ est une différentielle totale exacte. Choisissons arbitrairement un état d'équilibre standard 0 et posons $S_0=0$. L'entropie du système à l'état d'équilibre X par rapport à celle en 0 est donnée par:

$$S_X = \int_0^X \frac{\delta Q^{\downarrow \text{réversible}}}{T} \quad \text{quelque soit le chemin réversible.}$$

L'intégrale étant prise le long d'un chemin réversible. Pour une transformation infinitésimale, $dS = \delta Q^{\downarrow \text{réversible}}/T$. Ainsi définie, l'entropie est une différentielle totale exacte.

1.6.4.2.1 Propriétés de l'entropie

Soit deux états d'équilibre A et B d'un système. Il résulte que la différence d'entropie vaut:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q^{\downarrow \text{réversible}}}{T} \quad \text{quelque soit le chemin réversible.}$$

La Figure 20 montre un tel chemin. Tous les chemins réversibles amenant l'état d'équilibre A à l'état d'équilibre B font partie de la surface d'état. Tous les autres chemins sont irréversibles.

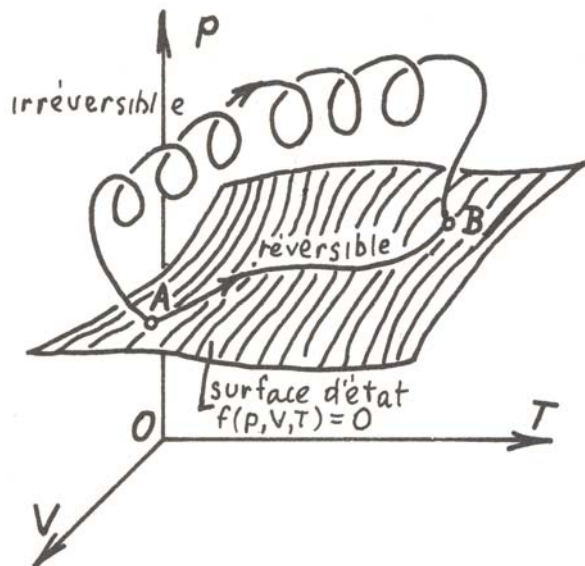


Figure 20: Exemple d'un chemin réversible et un irréversible amenant l'état d'un système de l'état d'équilibre A à l'état d'équilibre B.

Si l'intégrale est prise le long d'un chemin irréversible, l'inégalité de Clausius montre que:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\downarrow \text{réversible}}}{T} > \int_A^B \frac{\delta Q_{\downarrow \text{irréversible}}}{T} \quad \text{quelque soit le chemin irréversible.}$$

car l'inégalité de Clausius donne:

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\downarrow \text{irréversible}}}{T} + \underbrace{\int_B^A \frac{\delta Q_{\downarrow \text{réversible}}}{T}}_{-(S_B - S_A)} < 0$$

On en conclut que:

L'entropie d'un système isolé ne peut pas diminuer, elle restera constante si le système évolue suivant un processus réversible et augmentera si l'évolution est irréversible.

Par suite, une transformation isentropique ($dS=0$) est un processus *adiabatique et réversible*.

1.6.4.3 Remarques - définitions

Une transformation est dite:	réversible si	$TS' = q$	
	irréversible si	$TS' > q$	
	isotherme si	$T = \text{cte}$	
	isochore si	$V = \text{cte}$	
	isobare si	$p = \text{cte}$	
	adiabatique si	$q = 0$	(pas d'échange de chaleur avec l'extérieur)
	isentropique si	$S' = 0$	
	etc.		

' signifie la variation par rapport au temps t.

1.7 Potentiels Thermodynamiques

1.7.1 Relations de Maxwell

Reprenons l'exemple donné dans le paragraphe 1.2.2.12:

$$z = f(x, y)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = M dx + N dy$$

Nous avons trouvé que si dz est une différentielle totale exacte alors:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

ce type de relation est appelé *relation de Maxwell*. Exemple: dU est une différentielle totale exacte car l'énergie interne d'un système ne dépend pas de l'histoire.

$$\text{on a: } dU = TdS - pdV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

1.7.2 Potentiels thermodynamiques

Considérons un système homogène caractérisé par les variables p , V , T et S . Le premier et le deuxième principe nous donnent pour la dérivée de l'énergie interne dU :

$$dU = TdS - pdV + \sum y_i dx_i$$

Le terme $y dx$ tient compte des travaux généralisés autres que le travail mécanique.

Dans le cas où il n'y a pas d'autres travaux généralisés, l'énergie interne U dépend de S et V ($U(S, V)$). U est un potentiel car les dérivées de U par rapport aux variables extensives donnent les forces généralisées.

Si l'on désire travailler avec d'autres variables indépendantes (S et p , T et V ou T et p), les potentiels correspondants sont obtenus par une transformation dite de *Legendre*. Exemple: Soit une différentielle de Pfaff¹⁹ $d\phi(x, y) = Xdx + Ydy$ et une fonction $\psi = \phi - yY$ appelée transformation de Legendre de ϕ . On a:

¹⁹ Un système de Pfaff est un système différentiel extérieur de forme z de degré 1, c'est-à-dire $z = \sum y_i dx_i$. On appelle équation de Pfaff l'équation $z=0$. La relation de Gibbs est une relation caractérisant tous les modèles de systèmes thermodynamiques. Elle s'écrit:

$$z = dU - TdS + pdV - \sum \mu_i dn_i = 0$$

où on note l'énergie interne U , l'entropie S , le volume V , le nombre de moles n_i du composant i , la pression p , le potentiel chimique μ_i du composant i , la température T . Cette équation rentre bien dans le cadre des équations de Pfaff.

$$d\psi = d\phi - ydY - Ydy = Xdx - ydY$$

et donc $\psi = \psi(x, Y)$ et $\frac{\partial \psi}{\partial x} = X$ $\frac{\partial \psi}{\partial Y} = -y$

1.7.2.1 Energie interne, Enthalpie, Energie libre d'Helmoltz et potentiel de Gibbs

<u>Energie interne:</u>	$U(S, V)$	$dU = TdS - pdV \rightarrow$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
<u>Enthalpie:</u>	$H(S, p)$	$dH = TdS + Vdp \rightarrow$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = +\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
transformation de Legendre	$H = U + pV$		
<u>Energie libre</u>	$F(T, V)$	$dF = -SdT - pdV \rightarrow$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = +\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
(Energie libre d'Helmoltz)			
transformation de Legendre	$F = U - TS$		
<u>Enthalpie libre</u>	$G(T, p)$	$dG = -SdT + Vdp \rightarrow$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
(Potentiel de Gibbs)			
transformation de Legendre	$G = U - TS + pV$		

1.7.2.2 Quantités de matière variables

Si les quantités de matière sont variables, il faut écrire pour chaque substance: $U(S, V, n_i)$, $H(S, p, n_i)$, $F(T, V, n_i)$ et $G(T, p, n_i)$ où n_i sont les quantités molaires des substances i . Par exemple, la différentielle de l'énergie libre donne:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots$$

avec: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots} = -S$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} = V$$

et $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}, \dots} = \mu_i = \text{potentiel chimique par définition}$

Et peut écrire de nouvelles relations de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_i, n_j} = +\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Le potentiel chimique μ est une variable intensive puisque molaire; ses unités sont J/mole.

1.7.2.3 Potentiels thermodynamiques en présence d'un champ magnétique

La différentielle de l'énergie interne $U(S,V,M)$ s'écrit $dU=TdS-pdV+\mu_0 Hd(MV)$ et l'énergie libre de Gibbs $G(T,p,H)$, représentative de la physique (car il est possible entre autre de contrôler H mais difficilement M), se trouve par la transformation de Legendre $G=U-TS+pV-\mu_0 H(MV)$ et l'on a:

Enthalpie libre (Potentiel de Gibbs)	$G(T,p,H) \rightarrow dG=-SdT+Vdp-\mu_0(MV)dH$
transformation de Legendre:	$G=U-TS+pV-\mu_0 H(MV)$

1.7.2.3.1 Energie libre de Gibbs à pression constante en présence d'un champ magnétique

A pression constante ($dp=0$) on a:

Equation 1-15 $dG = -SdT - \mu_0 (MV)dH$

avec pour relation de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \mu_0 \left(\frac{\partial(MV)}{\partial T}\right)_{H,p} \Rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial H}\right)_{T,p} = \mu_0 \left(\frac{\partial^2(MV)}{\partial T^2}\right)_{H,p}$$

qui permet de relier les propriétés thermiques à celles magnétiques²⁰. On a aussi toujours l'équation d'état $f(T,M,H)=0$ qui implique:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p,V} \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{M,p,V} \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{T,p,V} = -1$$

La correspondance est donc:

$$\begin{aligned} -p &\rightarrow \mu_0 H \\ +V &\rightarrow MV \end{aligned}$$

1.7.2.4 Potentiels thermodynamiques en présence d'un champ électrique

De façon identique au cas magnétique on a une correspondance:

$$\begin{aligned} -p &\rightarrow E \\ +V &\rightarrow PV \end{aligned}$$

²⁰ La vérification des relations de Maxwell permet de s'assurer que les propriétés mesurées sont bien représentatives de l'état d'équilibre thermodynamique.

1.7.3 Remarques sur les fonctions homogènes:

$f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ est dite fonction homogène de degré p si $\forall \lambda \in \mathbb{R}$,

$$\text{Equation 1-16} \quad f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^p f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Différentions par rapport à λ des deux côtés de l'Equation 1-16:

$$\frac{\partial f}{\partial(\lambda x_1)} \frac{\partial(\lambda x_1)}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_2)} \frac{\partial(\lambda x_2)}{\partial \lambda} d\lambda + \dots = \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_1)} x_1 d\lambda + \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_2)} x_2 d\lambda + \dots = p \lambda^{p-1} f d\lambda$$

Pour $\lambda \rightarrow 1$ on a le théorème d'Euler:

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = p f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Exemple: L'énergie interne $U(S, V, N)$ est une fonction homogène d'ordre 1, elle ne dépend que de variables extensives (S, V, N) ; i.e.:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

de façon immédiate maintenant:

$$U(S, V, N) = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + N \frac{\partial U}{\partial N} = ST - pV + N\mu$$

La température $T(S, V, N)$ est une variable intensive, i.e. une fonction homogène d'ordre 0.

$$S \frac{\partial T}{\partial S} + V \frac{\partial T}{\partial V} + N \frac{\partial T}{\partial N} = 0$$

$f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ est dite fonction homogène *généralisée* de degré p si $\forall \lambda \in \mathbb{R}$,

$$f(\lambda^{\alpha_1} x_1, \lambda^{\alpha_2} x_2, \dots, \lambda^{\alpha_n} x_n) = \lambda^p f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Le théorème d'Euler donne alors:

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = p f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Exemple: L'énergie libre $F(T, V, N)$ dépend à la fois de variables intensives (T) et extensives (V, N) ; i.e.:

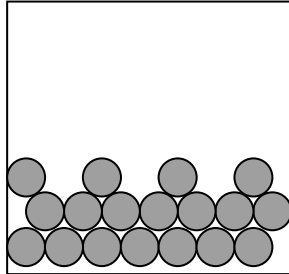
$$F(T, \mu V, \mu N) = \mu F(T, V, N) \quad \text{avec } \alpha_T = 0, \alpha_V = 1, \alpha_N = 1.$$

$$F(T, V, N) = V \frac{\partial F}{\partial V} + N \frac{\partial F}{\partial N} = -Vp + N\mu = U - TS$$

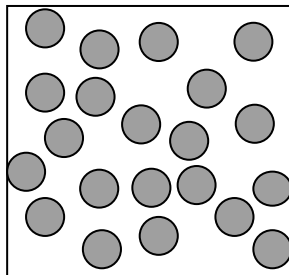
1.7.4 Quel potentiel faut-il choisir ou la minimalisation de quel potentiel est représentatif de la physique ?

Exemple: On a une boîte de volume V à la température T remplie de particules sans interaction (gaz parfait). Ces particules sont soumises à la gravitation.

I) Si l'on minimisait l'énergie potentielle, on trouverait que toutes les particules seraient au fond de la boîte, évidemment. → Minimalisation de $U(S,V)$.

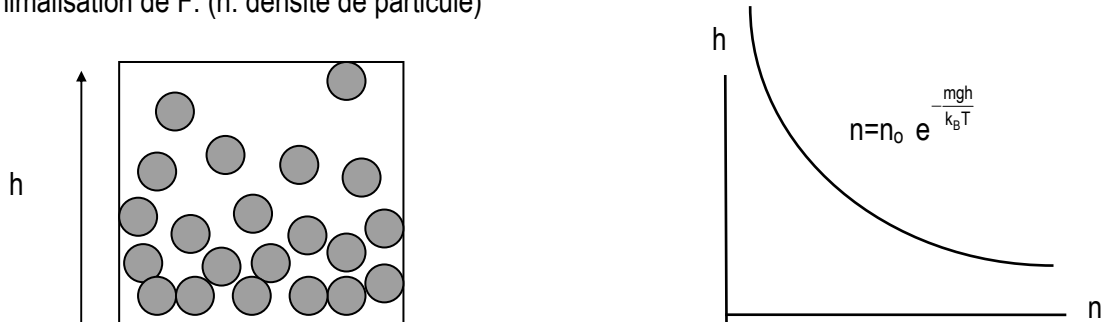


II) Si l'on minimisait $G(T,p)$, l'énergie minimale serait atteinte lorsque la distribution des particules serait homogène. S serait maximum, le désordre maximum. Ce qui n'est naturellement pas la bonne solution.



De fait, c'est un compromis que la nature choisit entre l'énergie potentielle minimum et l'entropie maximum ou la distribution la plus probable. L'influence de la probabilité, i.e. de l'entropie, est exprimée convenablement par $F(T,V)$. En effet, les constantes du problème étant T et V , $dF = -SdT - pdV = 0$.

III) Minimalisation de F : (n : densité de particule)



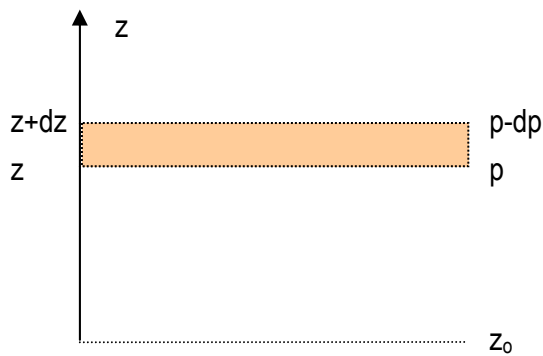
En règle générale, il est très facile de maintenir une température et une pression constante et donc, se sera souvent l'énergie libre de Gibbs $G(T,p)$ qui sera représentative de la physique du problème.

1.7.4.1 Traitement type mécanique

Soit un gaz soumis à la gravitation dans des conditions isothermes. La variation de pression dp pour une élévation de hauteur dz dépend du poids des molécules contenues dans la tranche dz ; soit:

$$dp = -dF/S = -dm g/S = -\rho dV g/S = -\rho g dz$$

où dF est la force appliquée sur la surface S , dm est la masse de gaz contenue dans la tranche de volume $S dz$, $\rho = dm/dV$ est la masse volumique du gaz à la hauteur z et g la constante de gravitation.



Sachant que la masse volumique est proportionnelle à la pression on peut écrire:

$$\rho = \rho_0 \frac{p}{p_0}$$

où les valeurs en $_0$ sont celles mesurées au niveau de la mer. Ainsi en remplaçant on aurait:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\rho_0}{p_0} g dz \quad \text{et donc après intégration:} \quad \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \int_{z_0}^z -\frac{\rho_0}{p_0} g dz \quad \text{et donc} \quad p = p_0 e^{-\rho_0 \frac{g}{p_0} z}$$

en posant $p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, $\rho_0 = 1.29 \text{ kg/m}^3$ et 9.81 m/s^2 , la pression de l'air diminuerait d'un facteur 2 à 5500 m d'altitude.

Aussi, dans l'approximation des gaz parfait, $pV = nRT$ et on a donc pour la masse dm de gaz de la tranche dz de volume dV contenant dn moles: $dm = dn \times M = M \times (pdV)/(RT)$ où M est la masse molaire du gaz considéré. La masse volumique vaut donc: $\rho = dm/dV = pM/(RT)$. Ainsi on a:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dz \quad \Rightarrow \quad \ln(p) = -\frac{Mg}{RT} z + \text{cte} \quad \Rightarrow \quad p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT} z}$$

1.7.4.2 Traitement type mécanique statistique - distribution de Boltzmann

Lorsqu'un gaz est soumis à un champ de forces extérieures, la distribution spatiale des molécules n'est pas uniforme comme on le trouverait à l'aide de la distribution des vitesses des molécules d'un gaz donnée par la distribution de Maxwell. Boltzmann a montré que la distribution spatiale intervenait par un facteur exponentiel:

$$e^{-\frac{u}{k_B T}}$$

où $u(r)$ est l'énergie potentielle de la molécule due au champ de forces et k_B la constante de Boltzmann. Remplaçant $u(z)$ par l'énergie potentielle $m g z$ permet de retrouver la solution ci avant sachant que le nombre d'Avogadro N_A fois k_B donne la constante des gaz parfait R .

1.7.5 Conditions d'extremum à l'équilibre

Lorsqu'un système a effectué une transformation d'un état initial A à un état final B, on sait d'après inégalité de Clausius que:

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q^\downarrow}{T}$$

Donnons une interprétation de ce résultat pour quelques processus simples:

1) Un système thermiquement isolé, i.e. $\delta Q^\downarrow=0$, dans ce cas $S_B \geq S_A$, c'est-à-dire que *toutes les transformations spontanées d'un système thermiquement isolé ont tendance à augmenter son entropie*. Donc s'il existe un état d'entropie maximum, une fois cet état atteint, le système ne peut plus subir de transformation spontanée²¹. D'où l'énoncé:

les états d'un système isolé pour lesquels l'entropie est maximum sont des états d'équilibre stable.

$$S(U, V, \dots) \Big|_{\delta Q^\downarrow=0} = \text{Max}$$

2) Dans un processus isotherme isochore, $dT=dV=0$: de $\delta Q^\downarrow=dU+pdV$ on tire $\delta Q^\downarrow_{T,V}=dU_T$ et l'inégalité ci-avant devient:

$$dS \geq \frac{\delta Q^\downarrow_{T,V}}{T} = \frac{dU_T}{T} \Rightarrow dU_T - TdS \leq 0 \Rightarrow d(\underbrace{U-TS}_F)_T \leq 0, \text{ c'est-à-dire:}$$

$$dF \leq 0$$

Donc $F_B \leq F_A$, c'est-à-dire que lors d'une transformation isotherme isochore spontanée, l'énergie libre du système a tendance à diminuer. En conséquence:

si la température et le volume d'un système sont maintenus constants, les états du système pour lesquels l'énergie libre $F(T, V)$ est minimum sont les états d'équilibre stable.

$$F(T, V, \dots) \Big|_{dT=dV=0} = \text{Min} \quad \text{pour un processus isochore-isotherme}$$

3) Dans un processus isotherme isobare, $dT=dp=0$: de $\delta Q^\downarrow_T=dU_T+pdV=d(U+pV)_p=dH_p$ et l'inégalité ci-avant devient:

$$dS \geq \frac{\delta Q^\downarrow_{T,p}}{T} = \frac{dH_p}{T} \Rightarrow dH_p - TdS \leq 0 \Rightarrow d(\underbrace{H-TS}_G)_{p,T} \leq 0, \text{ c'est-à-dire:}$$

$$dG \leq 0$$

Donc $G_B \leq G_A$, c'est-à-dire que lors d'une transformation isotherme isobare spontanée, l'énergie libre de Gibbs du système a tendance à diminuer. En conséquence:

si la température et la pression d'un système sont maintenus constants, les états du système pour lesquels l'énergie libre $G(T, p)$ est minimum sont les états d'équilibre stable.

²¹ Dans l'exemple de la boîte renfermant des particules, si ces dernières ne sont pas soumises à la gravitation, l'état stable sera atteint lorsque la distribution sera uniforme (le maximum de désordre).

$G(T, p, \dots) \Big _{dp=dT=0} = \text{Min}$	pour un processus isochore-isobare
---	------------------------------------

4) de façon identique:

$U(S, V, \dots) \Big _{dS=dV=0} = \text{Min}$	pour un processus isentropie-isochore
$H(S, p, \dots) \Big _{dp=dS=0} = \text{Min}$	pour un processus isobar-isentropie

1.8 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique à pression constante est définie comme: $C_p = \left(\frac{\delta Q^\downarrow}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

La chaleur spécifique à volume constante est définie comme: $C_v = \left(\frac{\delta Q^\downarrow}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_v$

Les unités de la chaleur spécifique sont J/K. De fait, souvent, elles sont données en J/(kg.K) ou J/(mole.K) car on s'intéresse plus à connaître ce paramètre physique par unité de matière. Généralement il est coutumier lorsque l'on travaille par unité de matière d'utiliser la densité d'énergie exprimée par une lettre en minuscule comme u , h , et c_v , c_p .

1.8.1.1 Exemple: le gaz parfait

Nous savons que ce modèle suppose que les interactions entre molécules sont négligées. U ne varie donc pas lorsque des distances relatives entre molécules varient et donc U est indépendant du volume V . On a donc $U=U(T)$.

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$$

En substituant la relation de Maxwell obtenue par $dF = -SdT - pdV$ (cf §1.7.2.1) on a:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

et donc:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ pour un gaz parfait}$$

1.8.1.2 Chaleur spécifique d'un gaz réel

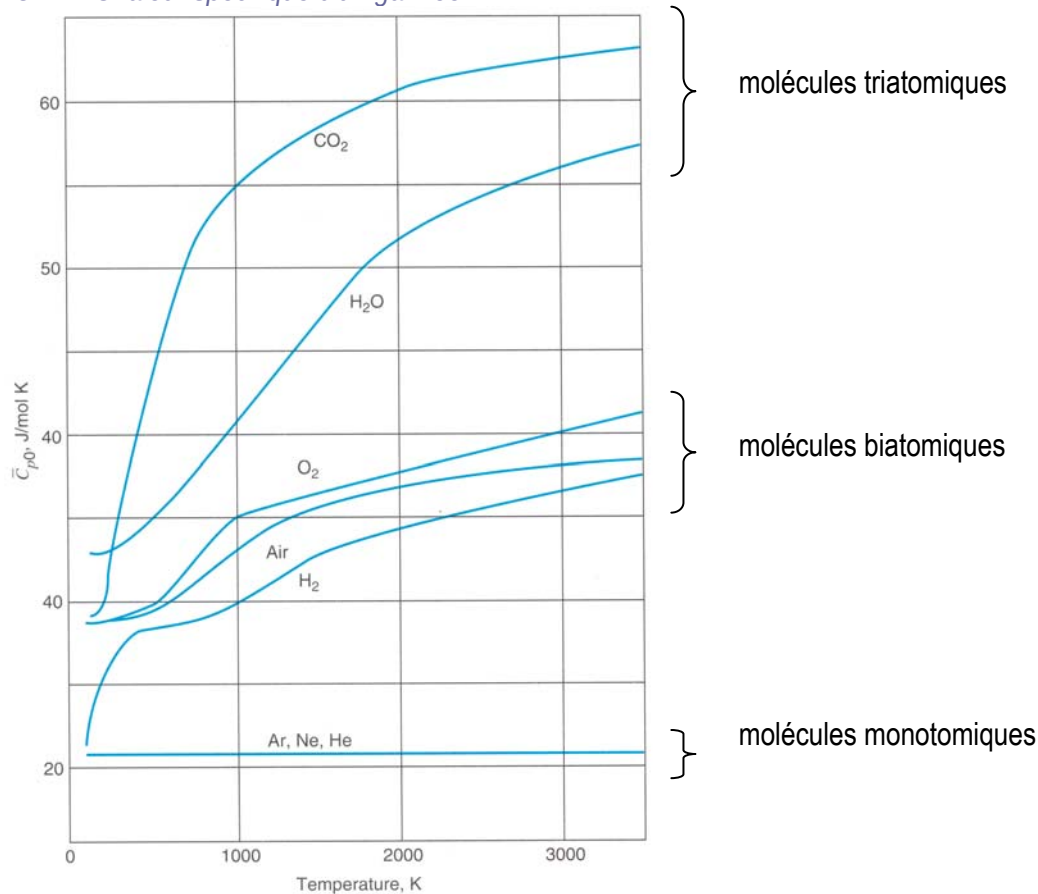


Figure 21 Chaleur spécifique d'un gaz réel.

1.8.2 Capacité calorifique

Lorsque l'on parle de capacité calorifique, les unités sont toujours en J/K et s'adresse à un objet bien précis.

1.8.3 Différence entre c_p et c_v

La différence entre C_p et C_v vaut (cf plus loin §1.9.1.4.2):

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}$$

$$C_p - C_v > 0 \text{ en vertu de l'inégalité } \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$$

1.8.3.1 Exemple: le gaz parfait

Dans ce modèle, nous savons que les interactions entre les molécules sont négligées. On a pour une mole ($n=1$):

$$H = U + pV = U + RT \quad \Rightarrow \quad dH = dU + RdT \quad \Rightarrow \quad C_p dT = C_v dT + RdT$$

car comme $U \neq f(V)$ pour un gaz rare on a: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = C_V dT$

et que de façon identique $H \neq H(p)$: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} \Rightarrow dH = C_p dT$

et donc:

$$\text{Equation 1-17} \quad C_p - C_V = R$$

1.8.3.2 Remarque

Dans les cas électrique et magnétique, on peut définir la chaleur spécifique C_E , C_P et C_H , C_M , respectivement. Etc. Voir par exemple²²

1.8.3.3 Remarque: chaleur spécifique d'un métal conventionnel

La chaleur spécifique d'un métal conventionnel suit aux basses température, en général, une loi en²³:

$$\text{Equation 1-18} \quad C_n = C_{\text{latt}} + (C_{\text{el}})_n = A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 + \gamma T$$

où C_{latt} est la partie phononique (due aux vibrations du réseau atomique ("lattice")) avec θ_D la température de Debye et $(C_{\text{el}})_n$ est la partie due à la partie électronique normale avec γ la constante de Sommerfeld qui est proportionnelle à la densité d'état. A haute température elle tend vers $3R$ (énergie de $3 k_B T$ par atome, loi de Dulong et Petit) pour un matériau composé d'une seule sorte de ions ou d'atomes au sein du réseau cristallin.

La figure suivante montre la chaleur spécifique du plomb, du cuivre et du diamant en fonction de la température.

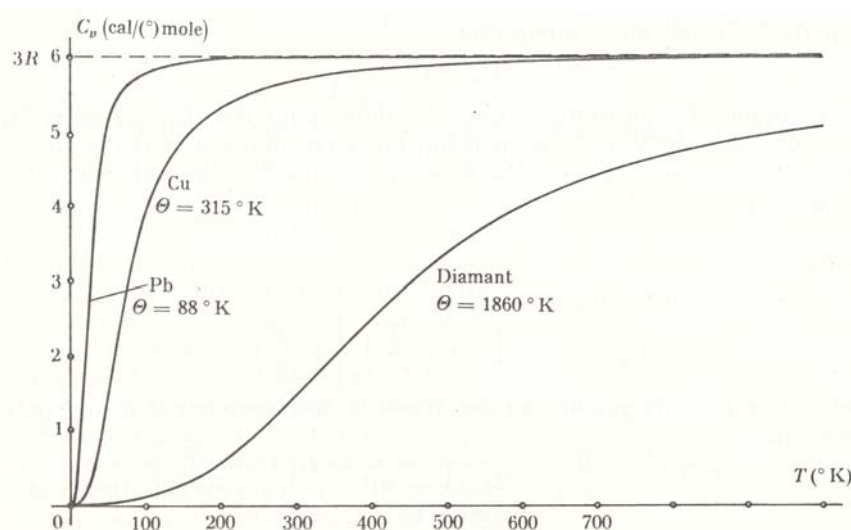


Figure 22: Chaleur spécifique du plomb, du cuivre et du diamant en fonction de la température.

²² Thermodynamique Technique, V. Kirillin, V. Sytchev et A. Sheindlin, Edition MIR, Moscou, 1976, p 177.

²³ Voir e.g. Physique de l'état solide, C. Kittel, 5^{ème} édition, Dunod, Paris 1983. ISBN 2-04-010611-1

1.9 Applications aux substances dans une seule phase

1.9.1 Relations entre dérivées partielles

Prenons un système décrit par les variables p , V et T et cherchons les relations entre les dérivées partielles.

1.9.1.1 Energie interne

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$$

En substituant la relation de Maxwell obtenue par $dF = -SdT - pdV$ (cf §1.7.2.1) on a:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

1.9.1.1.1 Energie interne d'un gaz parfait

Comme $pV = RT$ pour une mole, alors:

Equation 1-19
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

1.9.1.1.2 Energie interne d'un gaz de Van der Waals

On a (cf Equation 1-2):

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \underbrace{\frac{R}{V-b}}_{p + \frac{a}{V^2}} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$$

L'énergie interne est trouvée après intégration:

$$U = -\frac{a}{V} + f(T)$$

1.9.1.2 Chaleur spécifique C_V

Cf. Equation 1-11 et §1.8.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\delta Q_V}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial S}{\partial V} - p \right) \\ &= \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}_{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} + T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \right) - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned}$$

1.9.1.2.1 Chaleur spécifique C_V d'un gaz parfait

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0$$

1.9.1.2.2 Chaleur spécifique C_V d'un gaz de Van der Waals

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

1.9.1.3 Chaleur spécifique C_p

Cf. §1.8.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial p} \left| \left(\frac{\delta Q_p}{\partial T}\right) \right| = \frac{\partial}{\partial p} \left| \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \right| = \left(\frac{\partial H}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial H}{\partial T \partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left| \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \right| = \frac{\partial}{\partial T} \left| \left(T \frac{\partial S}{\partial p} + V\right) \right| \\ &= \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} + T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}\right) + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \frac{\partial}{\partial T} \left| \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \right| = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \end{aligned}$$

1.9.1.3.1 Chaleur spécifique C_p d'un gaz parfait

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$$

1.9.1.3.2 Chaleur spécifique C_p d'un gaz de Van der Waals

A calculer.

1.9.1.4 Différence entre C_p et C_V

Equation 1-20 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left| (U + pV) \right|_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

Que vaut $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$?

$$\begin{aligned} dU &= dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p &= C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

Comme:

$$dU = T dS - p dV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} - p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

on a donc:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left| C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV \right| = C_V + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

D'où en remplaçant dans l'équation plus haut:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

et on a:

$$\text{Equation 1-21} \quad C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

1.9.1.4.1 Remarques

Dans la pratique, le coefficient de tension $(\partial p / \partial T)_v$ est peu commode à mesurer et il vaut mieux introduire la compressibilité. Nous avons vu que la fonction d'état $f(p, V, T) = 0$ impliquait l'Equation 1-6

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1. \text{ On a donc:}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

que l'on introduit dans l'Equation 1-21:

$$\text{Equation 1-22} \quad C_p - C_v = \frac{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}$$

En raison de l'inégalité $(\partial V / \partial p)_T < 0$, on a:

$$C_p - C_v > 0$$

1.9.1.4.2 Différence entre C_p et C_v d'un gaz parfait

$$C_p - C_v = R$$

Aussi: l'Equation 1-20 donnait:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

En dérivant $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$ par dT on a:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

et en remplaçant:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Il vient immédiatement:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R$$

car $U \neq U(V)$ et $C_v = (\partial U / \partial T)_v$.

1.9.1.4.3 Différence entre C_p et C_v d'un gaz de Van der Waals

Nous avons vu au §1.8.3.1 comme au §1.9.1.4.2 que $C_p - C_v$ du gaz parfait vaut R . Pour le gaz de Van der Waals on a:

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{cf l'équation précédente})$$

on montre que (à démontrer):

$$C_p - C_v = R \frac{1}{1 - \frac{2a}{RT} \frac{(V-b)^2}{V^3}} \approx R \left(1 + \frac{2a}{RTV} \right)$$

1.9.2 Effet Joule-Thomson

La détente Joule-Thomson d'un gaz est effectuée entre une haute pression p_1 et une basse pression p_2 d'un système isolé thermiquement ($\delta Q = 0$). Le graphique suivant schématise cette détente.

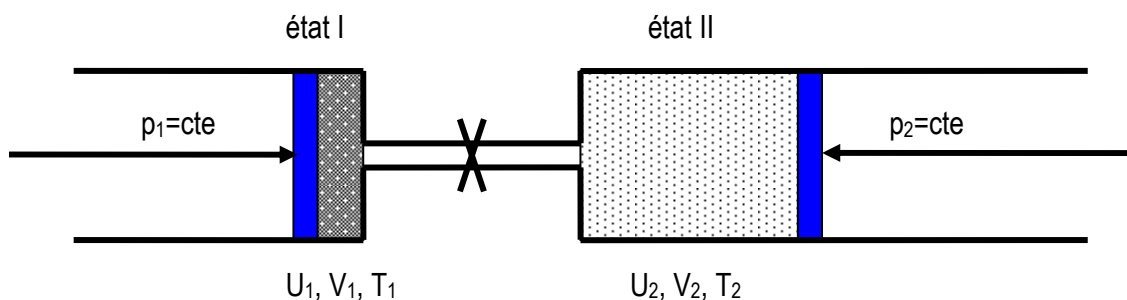


Figure 23: Représentation schématique d'une détente Joule-Thomson. L'expansion adiabatique peut être réalisée pratiquement en utilisant une soupape d'expansion assurant le découplage entre les pressions p_1 et p_2 ainsi qu'entre les températures T_1 et T_2 .

Considérons la situation suivante:

$$V_2 > V_1 \text{ et } p_2 < p_1$$

V_1 étant le volume d'une mole sous les conditions p_1 et T_1 , idem en ce qui concerne 2. Le gaz passant de l'état I à l'état II est supposé s'effectuer de façon adiabatique (système isolé thermiquement). On a pour une mole (cf Equation 1-9):

$$\Delta Q^\downarrow = \Delta U - \Delta W^\downarrow = \Delta U + \Delta W^\uparrow$$

avec une variation d'énergie interne $\Delta U = U_2 - U_1$ et un travail reçu de $\Delta W = p_1 V_1 - p_2 V_2$.

On en déduit que $\Delta W = U(p_2) - U(p_1)$ car comme $\Delta Q^\downarrow = 0$ on a:

$$\Delta Q^\downarrow = 0 = U_2 - U_1 + p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad \Rightarrow \quad U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

et donc que $H_2 = H_1$; le processus est isenthalpique. On introduit le coefficient de Joule-Thomson qui caractérise la variation de température en fonction de la variation de pression:

Equation 1-23 $\mu_{J-Th} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$

Essayons de calculer ce coefficient:

$$dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}_{C_p} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Dérivons à température constante $dH = TdS + Vdp$ par rapport à la pression:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V$$

et remplaçons $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ par $-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ qui est la relation de Maxwell du potentiel de Gibbs ($dG = -SdT + Vdp$).

On a:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

et comme le processus est isenthalpique ($dH=0$) on a:

$$dH = 0 = C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp$$

on en tire que:

Equation 1-24 $\mu_{J-Th} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$

Dans le cas du gaz parfait on doit avoir $\mu_{J-Th}=0$ car il est supposé qu'il n'y a pas d'interaction entre particule. En effet:

$$pV = RT \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \Rightarrow T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \frac{R}{p} = V$$

Pour un gaz réel, μ_{J-Th} peut-être positif ou négatif. On remarque aussi, étant donné que $dH=0=TdS+Vdp$, la variation d'entropie:

$$(dS)_H = -\frac{V}{T} dp$$

est toujours positive ($dp < 0$) et donc que le processus d'une détente Joule-Thomson est *irréversible*.

1.9.2.1 Effet Joule-Thomson d'un gaz de Van der Waals

1.9.2.1.1 Remarque sur les paramètres d'un gaz de Van der Waals

L'équation d'état $\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$ peut s'écrire pour une mole comme:

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0$$

qui donne la Figure 24 dans le plan p, V :

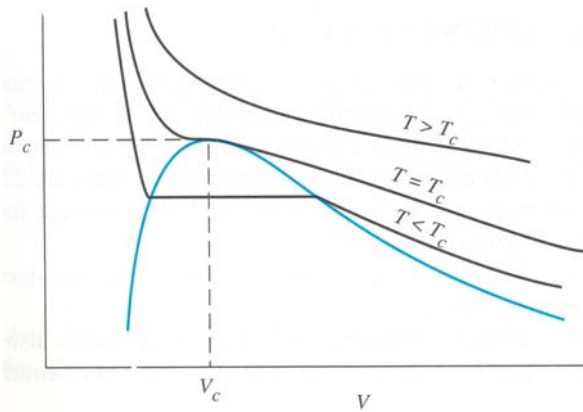


Figure 24: Isothermes d'un gaz de Van der Waals dans le plan (p, V) .

Le point T_c, p_c, V_c est appelé le point critique. En ce point:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

$$\text{on obtient: } T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad V_c = 3b$$

Si l'on pose maintenant $\pi = p/p_c, \phi = V/V_c, \tau = T/T_c$, on obtient l'équation de Van der Waals en unité réduite:

Equation 1-25
$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi - 1) = 8\tau$$

1.9.2.1.2 Coefficient de Joule-Thomson d'un gaz de Van der Waals

Le coefficient de Joule-Thomson s'écrit:

$$\mu_{J-Th} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = \frac{V_c}{C_p} \left[\tau \left(\frac{\partial \phi}{\partial \tau} \right)_\pi - \phi \right]$$

car:

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T V_c \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_\pi = \frac{T}{T_c} V_c \left(\frac{\partial \phi}{\partial \tau} \right)_\pi \quad \text{car } p = \text{cte} \Leftrightarrow \pi = \text{cte} \quad \text{et } d\tau = dT/T_c$$

et donc le coefficient de Joule-Thomson s'écrit:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} V_c \left[\tau \left(\frac{\partial \phi}{\partial \tau} \right)_\pi - \underbrace{\frac{V}{V_c}}_{\phi} \right]$$

en calculant

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} (8\tau) \right)_\pi &= \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \left(\left(\pi + \frac{3}{\phi^2} \right) (3\phi - 1) \right) \right)_\pi = \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \left(3\phi\pi - \pi + \frac{9}{\phi} - \frac{3}{\phi^2} \right) \right)_\pi \\ &= 3\pi - \frac{9}{\phi^2} + \frac{6}{\phi^3} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \phi}{\partial \tau} \right)_\pi = \frac{8}{3\pi - \frac{9}{\phi^2} + \frac{6}{\phi^3}}$$

Equation 1-26
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V_c}{C_p} \left[\frac{8\tau}{3\pi - \frac{9}{\phi^2} + \frac{6}{\phi^3}} - \phi \right] \Rightarrow \mu_{J-Th} = \frac{V_c}{C_p} \left[\frac{8\tau\phi^3}{3(\pi\phi^3 - 3\phi + 2)} - \phi \right]$$

1.9.2.1.2.1 Courbe d'inversion

La courbe d'inversion est le lieu dans le plan (π, τ) pour lesquels le coefficient de Joule-Thomson vaut zéro ($\mu_{J-Th}=0$). La Figure 25 montre cette courbe qui s'obtient en posant le crochet [] de l'Equation 1-26 =0 et à l'aide de l'équation de Van der Waals en unité réduite (Equation 1-25).

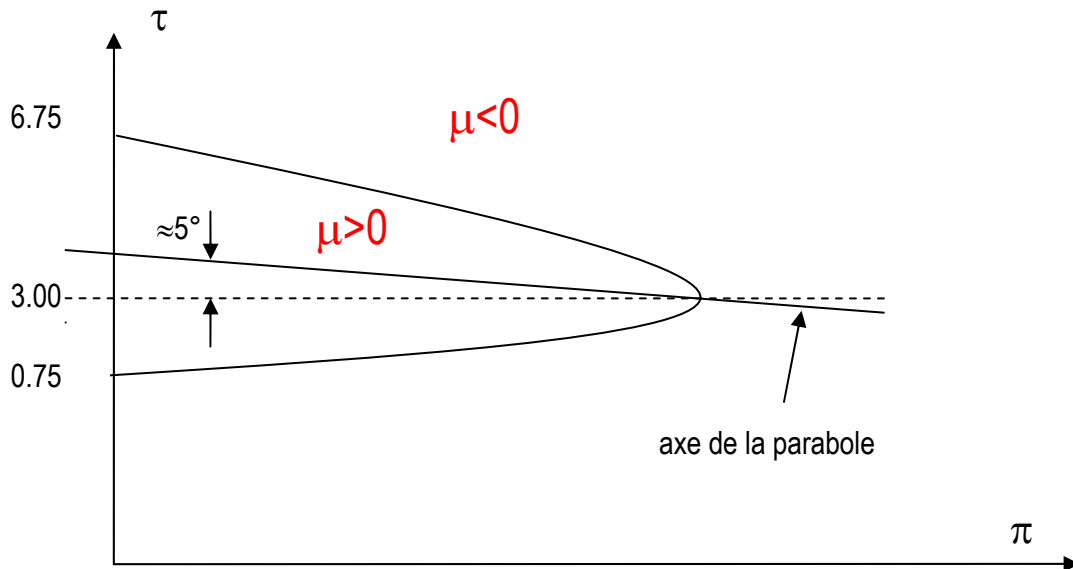


Figure 25: Courbe d'inversion dans le plan (π, τ) .

1.9.3 Effet intégral - cryoréfrigérateurs, liquéfaction

En écrivant:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp$$

et en supposant que la température initiale T_1 est fixe comme la pression finale p_2 (e.g. 1 bar), on désire choisir p_1 pour que le refroidissement soit optimal. On trouve p_1 de posant:

$$\frac{\partial}{\partial p}(T_2 - T_1) = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 0$$

c'est-à-dire qu'il faut commencer sur la courbe d'inversion; si la pression est techniquement acceptable. Par exemple, pour l'hydrogène où $T_c = 33.3$ K, $p_c = 12.8$ bar, on a $\tau_1 = 2.3$ et $\pi_1 = 12$ et donc $p_2 = 150$ bar.

1.9.4 Effet magneto-calorique

Supposons, à raison, que lors d'une transformation magnétique le volume du système reste constant. L'énergie de Gibbs à pression constante s'écrit comme (rappel):

$$dG = -SdT - \mu_o(MV)dH \xRightarrow{\text{Maxwell}} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \mu_o \left(\frac{\partial(MV)}{\partial T} \right)_H$$

1.9.4.1 Désaimantation adiabatique

Dans le cas d'une désaimantation adiabatique ($\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0$) on a pour $S = S(T, H)$:

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H}_{C_H/T} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T}_{\mu_o \left(\frac{\partial(MV)}{\partial T}\right)_H} dH$$

comme $dS=0$ on a:

$$\text{Equation 1-27} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{\mu_o T}{C_H} \left(\frac{\partial(MV)}{\partial T}\right)_H$$

De façon identique, mais si on prend cette fois $S=S(T,M)$:

$$dG^* = -SdT + \mu_o Hd(MV) \xRightarrow{\text{Maxwell}} \left(\frac{\partial S}{\partial(MV)}\right)_T = -\mu_o \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{MV}$$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{MV}}_{C_M/T} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial(MV)}\right)_T}_{-\mu_o \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{MV}} d(MV)$$

comme $dS=0$ on a:

$$\text{Equation 1-28} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial(MV)}\right)_S = +\frac{\mu_o T}{C_M} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{MV}$$

Ces propriétés thermodynamiques sont utilisées pour abaisser la température d'un système (désaimantation nucléaire). Par exemple en utilisant un sel paramagnétique comme le $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ on peut descendre jusqu'à 0.1 K. D'autres sels sont utilisables ensuite comme $Ce_3Mg_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, etc.

1.9.5 Effet magneto-calorique

Comme dans le cas magnétique on peut trouver des relations identiques dans les variables E et P. Si on prend $S=S(T,E)$ on a pour dG et dS:

$$dG = -SdT - PdE \xRightarrow{\text{Maxwell}} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E}_{C_E/T} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T}_{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E} dE$$

comme $dS=0$ on a:

$$\text{Equation 1-29} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S = -\frac{T}{C_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$$

si on prend cette fois $S=S(T,E)$, la différentielle de l'énergie de Gibbs est:

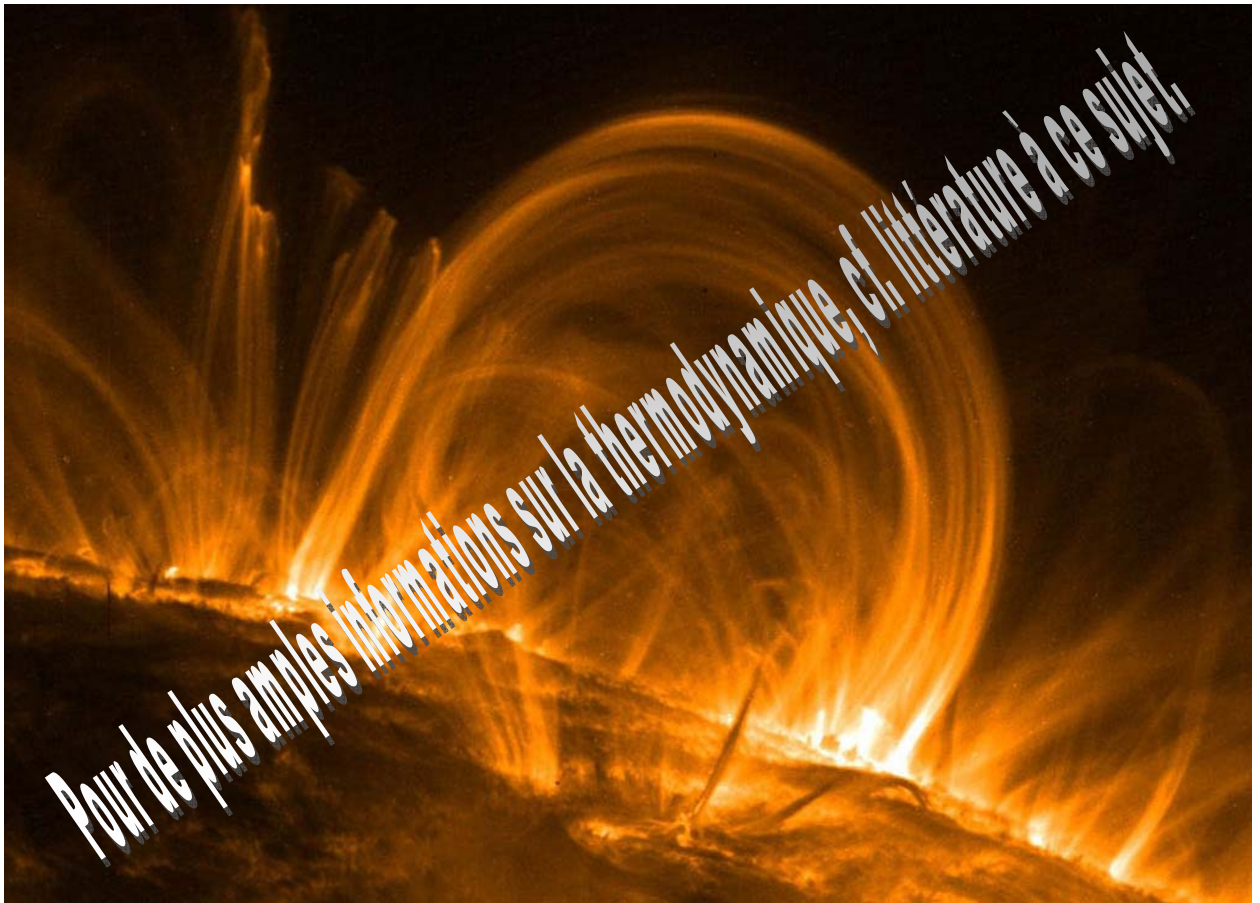
$$dG^* = -SdT + EdP \xrightarrow{\text{Maxwell}} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

et on a:

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}_{C_p/T} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}_{-\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P} dP$$

comme $dS=0$ on a:

Equation 1-30 $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$



1.10 Equilibre entre phase

1.10.1 Définition du terme "phase"

Le terme phase désigne l'ensemble des parties homogènes d'un système hétérogène qui sont identiques. Par exemple, considérons une enceinte contenant de l'eau sous forme solide, liquide et gaz ($p=4.57 \text{ mmHg}$).

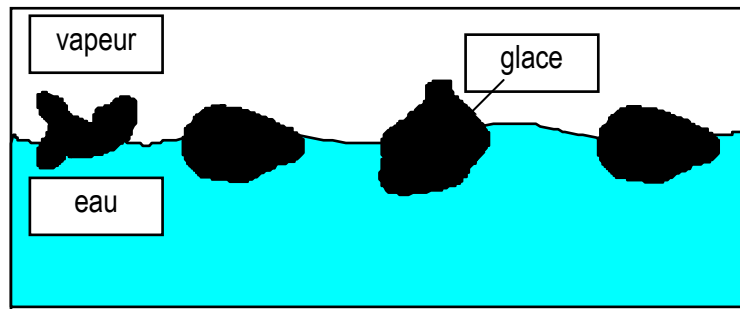


Figure 26: Volume rempli d'une substance pure (eau) en équilibre se présentant sous trois formes différentes (phases).

Ce système hétérogène contient 3 phases: 1 liquide (eau), 1 gazeuse (vapeur) et une solide (glace).

1.10.1.1 Remarque

Une phase est caractérisée par des propriétés physiques telles que: une densité, des propriétés magnétiques, électriques, thermiques, mécaniques, ...

1.10.2 Diagramme $G(T,p)$ dans un système monocomposant

Le potentiel de Gibbs s'écrit (§1.7.2.2) est donné par:

Equation 1-31
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Thermodynamiquement on traite un tel système comme un système composite dont les sous-systèmes sont séparés par des parois qui ne sont restrictives pour aucun paramètre extensif. Il en résulte que le potentiel chimique est le même dans toutes les phases.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma \text{ (composant } i \text{ dans les phases } \alpha, \beta \text{ et } \gamma)$$

La condition d'équilibre d'un système comportant deux phases (par exemple) lorsque p et $T = \text{ctes}$ est $G(T,p,n_i) = \text{minimum}$. Cette condition s'exprime également comme $dG_{\text{tot}}=0$. Si l'on nomme les 2 phases 1 et 2, alors la différentielle de l'énergie de Gibbs de tout le système vaut:

$$dG_{\text{tot}} = dG_1 + dG_2 \quad \text{avec } dG_i = -S_i dT + V_i dp + \mu_i dn_i \quad \rightarrow \quad \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0$$

La conservation de la substance s'exprime comme:

$$dn_1 = -dn_2 \quad (\text{la substance qui part de 1 entre dans 2})$$

ce qui donne pour la condition d'équilibre: $\mu_1 = \mu_2$. Dans le plan (T,p) , la condition d'équilibre s'exprime comme:

Equation 1-32 $\mu_1(T,p)=\mu_2(T,p)^{24}$.

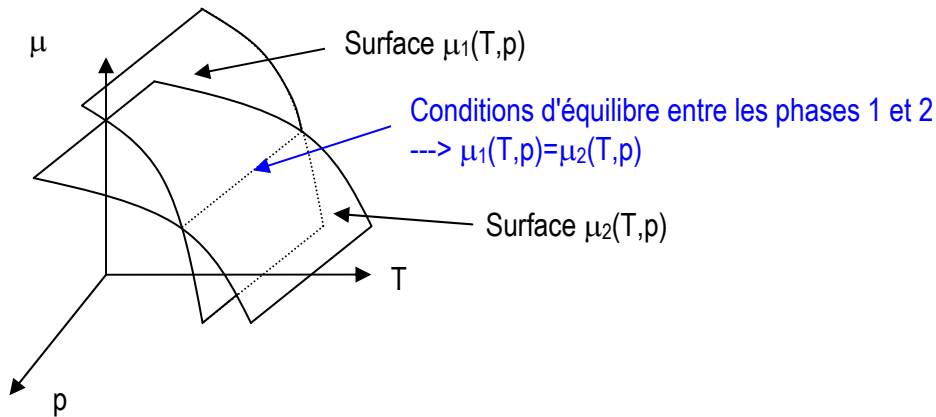


Figure 27: Lorsque les phases sont en équilibre thermodynamique, leurs potentiels chimiques sont égaux. De ce fait le passage d'une quantité de matière de la phase 1 à la phase 2 ne change pas l'énergie libre de Gibbs.

A l'équilibre on conclut qu'il y a autant de matière passant 1 à l'état 2 que le contraire.

1.10.2.1 Détermination des surfaces $G(T,p)$

A l'équilibre, l'énergie libre pour une seule phase ne dépend que des variables T et p , i.e. $G=f(T,p)$ et $dG=Vdp-SdT$. En intégrant d'un point de référence arbitraire $G(T_o,p_o)$, on trouve:

$$G(T_1,p_1)=G(T_o,p_o)+\int_{p_o}^{p_1}V(T_o,p)dp-\int_{T_o}^{T_1}S(T,p_1)dT$$

comme à pression constante:

$$dS=\frac{c_p}{T}dT \Rightarrow \int SdT = \iint \frac{c_p}{T}d^2T$$

Ainsi la mesure de la chaleur spécifique et du volume molaire en fonction de T et p , respectivement, permet de construire $G(T,p)$ pour chaque phase.

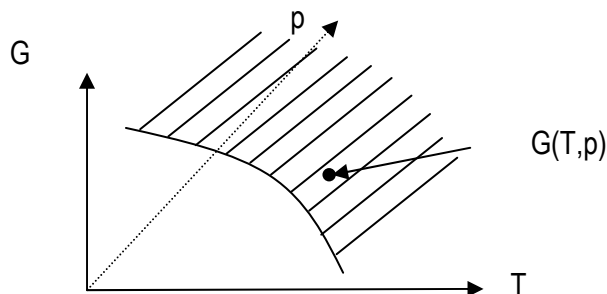


Figure 28: Surface schématique dans le plan G - T - p .

²⁴ Remarque: soit 2 phases en présence l'une de l'autre comme par exemple de eau et de la glace ($T,p=ctes$). Si $\mu_{eau} \neq \mu_{glace}$, par exemple $\mu_{eau} < \mu_{glace}$, cela signifie que si δn mole de glace fond, $\delta G = \mu_{eau}\delta n - \mu_{glace}\delta n < 0$ et donc que l'énergie libre totale diminuerait. On ne serait donc pas une situation d'équilibre car la fonte de la glace diminuerait l'énergie du système.

Dans un système monocomposant, il y a une surface d'énergie libre pour chaque phase (vapeur, liquide, solide et + si plusieurs solides). Toute les surfaces interceptent les autres et les portions de chaque surfaces où l'énergie G est plus petite que celles des autres correspond au domaine d'équilibre monophasé de la phase considérée (T et p libre). Les limites des domaines correspondent à l'intersection avec une autre surface. On est alors dans des domaines biphasés où la température d'équilibre de ces régions est une fonction de la pression, $T=f(p)$. Enfin, aux points où trois domaines monophasés se rencontrent, on est dans une région zéro-dimensionnelle (T et p fixe) où trois phases coexistent. Les 2 graphiques ci-après montrent les surfaces $G(T,p)$ pour trois phases (vapeur, liquide et solide) et le diagramme dans le plan (T,p) qui en découle.

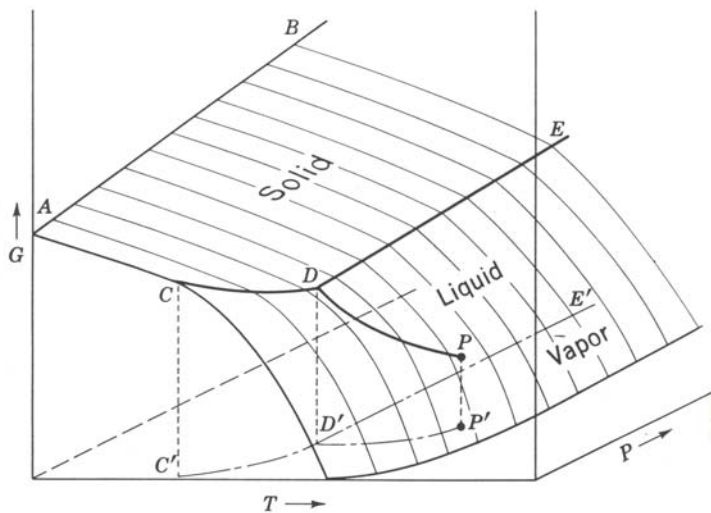


Fig. 3.2 Schematic G - T - P diagram for a one-component system, showing the portions of the solid, liquid, and vapor free-energy surfaces which represent lowest free-energy conditions.

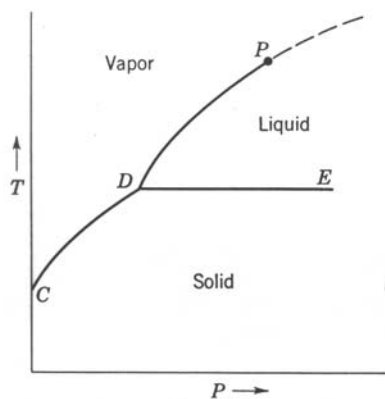


Fig. 3.3 The T - P equilibrium phase diagram derived from G - T - P diagram in Fig. 3.2.

Figure 29: Surfaces $G(T,p)$ pour trois phases (vapeur, liquide et solide) et le diagramme dans le plan (T, p) qui en découle.

1.10.2.1.1 Remarque - chambre de Wilson

Lorsque de l'air est saturé de vapeur (alcool par exemple) est soumis à une variation de pression (détente brusque), voir Figure 24, telle que la vapeur se trouve momentanément sursaturée, des gouttelettes de liquide se forment dans les régions où se trouvent des ions produits par le passage d'une particule chargée. Ces gouttelettes permettent de "photographier" la trace localisée des particules.

1.10.2.1.2 Remarque - chambre à bulles

On utilise ici un liquide surchauffé (par exemple de l'hydrogène liquéfié) dans lequel le passage d'une particule ionisante provoque l'apparition de bulles de gaz très fines le long de sa trajectoire.

1.10.3 Equation de Clausius-Clapeyron

Cherchons la pente $(\partial p / \partial T)_{\text{équilibre}}$ de la courbe d'équilibre:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right) dp = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right) dp$$

Par Maxwell:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial S_1}{\partial n_1} \right) dT + \left(\frac{\partial V_1}{\partial n_1} \right) dp &= \left(-\frac{\partial S_2}{\partial n_2} \right) dT + \left(\frac{\partial V_2}{\partial n_2} \right) dp \\ \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_2} - \frac{\partial S_1}{\partial n_1} \right) dT &= \left(\frac{\partial V_2}{\partial n_2} - \frac{\partial V_1}{\partial n_1} \right) dp \end{aligned}$$

En considérant que les grandeurs S, V et n sont exprimées en grandeurs molaires, on trouve l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$\text{Equation 1-33} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{équilibre}} = \left(\frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \right) = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T \Delta V}$$

$L_{1 \rightarrow 2}$ étant la chaleur latente de la transformation de phase. *En particulier elles sont caractérisées par une chaleur spécifique continue mais dont la pente présente une discontinuité à la température de transition.*

1.10.4 Transition de phase du 1^{er} ordre

Les transitions de phase du 1^{er} ordre sont caractérisées par une discontinuité des dérivées du potentiel concerné par rapport aux variables intensives comme par exemple $S = -\partial G / \partial T$, $V = \partial G / \partial p$. Ces discontinuités sont liées par l'équation de Clausius-Clapeyron:

Cette équation est applicable à toutes les transformations de phase du 1^{er} ordre ($L \Delta S \neq 0$). La Figure 30 montre le saut d'entropie pour une transition de phase du 1^{er} ordre.

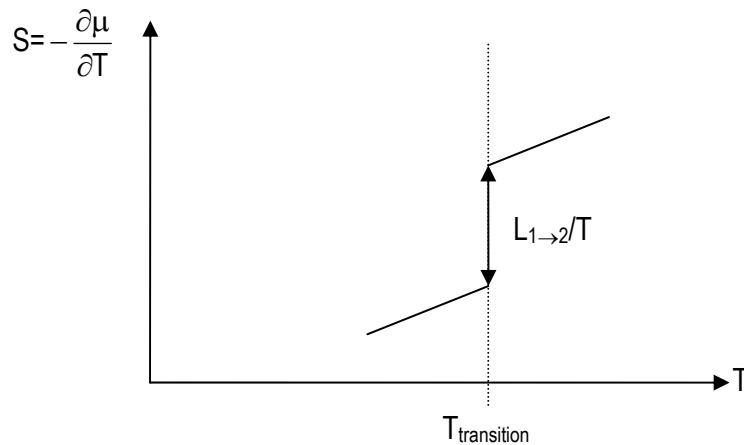


Figure 30: Variation de l'entropie lors d'une transition de phase du 1^{er} ordre.

Par convention $S_2 - S_1 = L_{1 \rightarrow 2} / T > 0$. Dans le cas

normal:	$dp/dT > 0$	si $V_2 > V_1$
anormal:	$dp/dT < 0$	si $V_2 < V_1$

Remarque: $H_2O/\text{glace I}$: dT/dp est négatif (-0.0075 K/atm.).
 $Bi \text{ liquide/solide I}$: dT/dp est négatif (-0.0034 K/atm.).

1.10.5 Transition de phase du 2^{ème} ordre

Les transitions du 2^{ème} ordre sont caractérisées par la continuité des grandeurs extensives ($S_2 = S_1$, $V_2 = V_1$). Par contre les dérivées des variables extensives par rapport aux variables intensives sont discontinues ($\partial S / \partial T$, $\partial S / \partial p$, $\partial V / \partial T$, $\partial V / \partial p$).

Pour ces transitions, l'équation de Clausius-Clapeyron n'a pas de signification. Par contre, on peut appliquer la règle de Bernoulli-l'Hôpital:

Equation 1-34

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{Transition}} = \frac{\left(\frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p} = \frac{\frac{1}{T} (c_{p2} - c_{p1})}{\left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p}$$

Cette équation s'appelle la première équation d'Ehrenfest.

Equation 1-35

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{Transition}} = \frac{\left(\frac{\partial S_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial S_1}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial V_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial V_1}{\partial p} \right)_T} = - \frac{\left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial V_1}{\partial p} \right)_T}$$

Cette équation s'appelle la deuxième équation d'Ehrenfest.

1.10.5.1 Etat supraconducteur

Par exemple, la transition supraconductrice en champ nul est une transition de phase du 2^{ème} ordre. Dans les variables p, V, S et T, aucun exemple n'a été observé. Voir par exemple²⁵. Dans le cas de la supraconductivité première relation d'Ehrenfest devient:

$$\text{Equation 1-36} \quad -\mu_o \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\text{Transition}} = \frac{\frac{1}{T_c} (C_{p2} - C_{p1})}{\left(\frac{\partial(MV)_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial(MV)_1}{\partial T} \right)_p}$$

1.10.5.2 Chaleur spécifique à pression constante et champ nul

Rappel (Equation 1-15), l'énergie de Gibbs en présence d'un champ magnétique s'écrit:

$$dG = -SdT - \mu_o(MV)dH$$

L'entropie s'obtient en prenant la dérivée par rapport à la température:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,H} \text{ et la chaleur spécifique par: } C_p(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H}$$

La mesure de $C_p(T)$ à champ nul montre un saut de la chaleur spécifique à la température critique T_c comme le montre la Figure 31. Ce saut est compatible avec une transition de phase du second ordre. Une telle transition est en effet caractérisée par la continuité des grandeurs extensives: en particulier $S_s = S_n$ ou encore $(\partial G / \partial T)_s = (\partial G / \partial T)_n$ avec comme indices s et n pour les phases supraconductrice et normale, respectivement. Par contre les dérivées des variables extensives par rapport aux variables intensives sont discontinues: en particulier $(\partial S / \partial T)_s \neq (\partial S / \partial T)_n$ ou encore $(\partial^2 G / \partial T^2)_s \neq (\partial^2 G / \partial T^2)_n$.

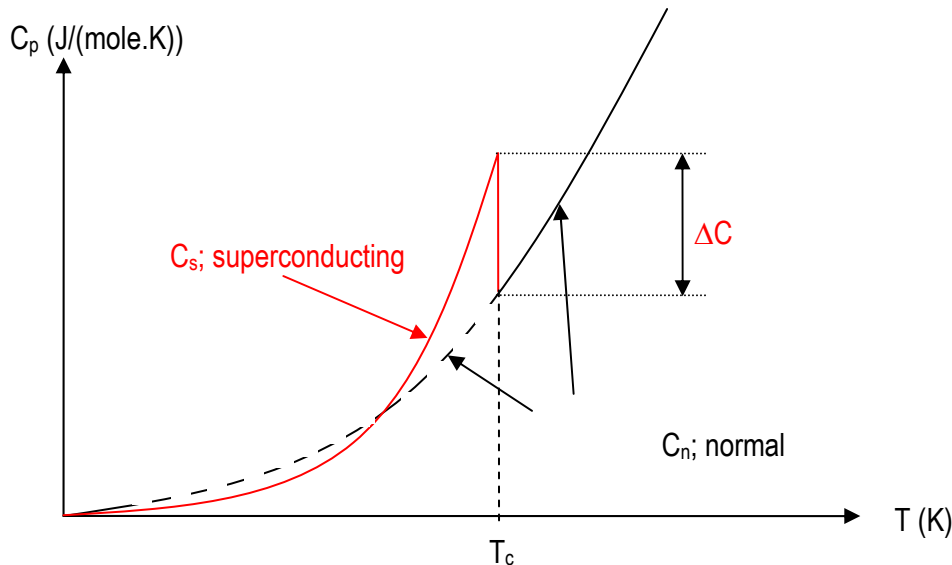


Figure 31: Chaleur spécifique à pression constante et champ magnétique nul en fonction de la température d'un échantillon présentant l'état supraconducteur en dessous de la température T_c .

Expérimentalement on trouve que:

²⁵ Thermodynamique, J. Muller, Université de Genève.

$$\left. \frac{C_s - C_n}{C_n} \right|_{T=T_c} \cong 1.3 \text{ à } 2.5$$

La mesure de la chaleur spécifique en fonction de la température nous permet de déterminer la variation en température de l'entropie par simple intégration et de par là le potentiel de Gibbs. La Figure 32 et la Figure 33 montrent la variation en température de l'entropie et du potentiel de Gibbs pour une telle transition de phase.

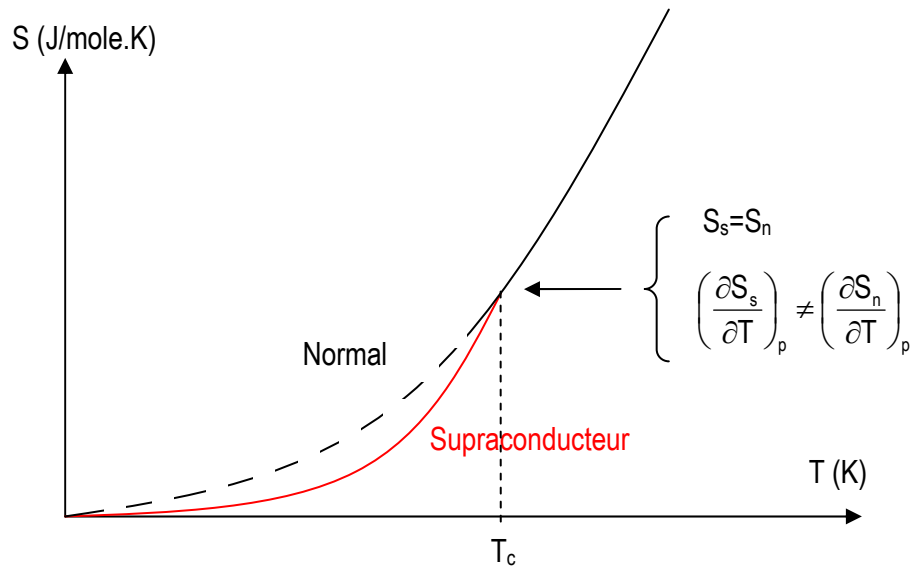


Figure 32: Entropie à pression constante et champ magnétique nul en fonction de la température d'un échantillon présentant l'état supraconducteur en dessous de la température T_c .

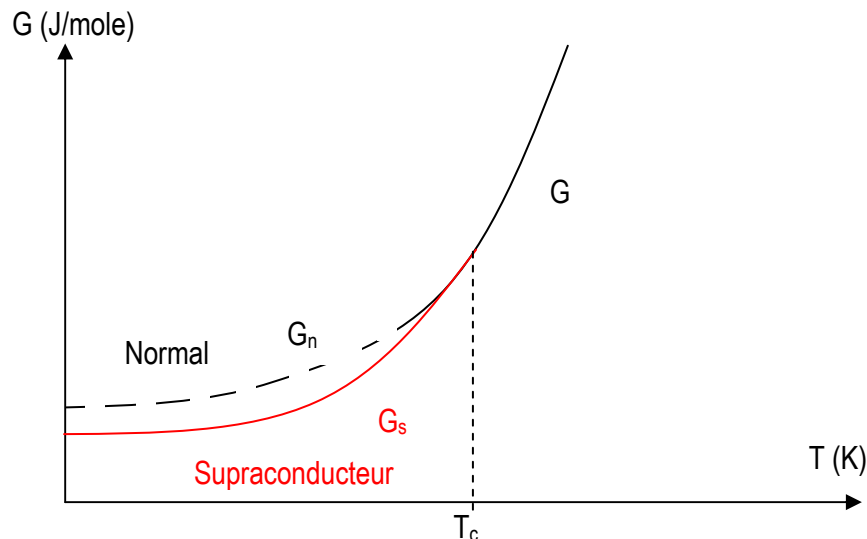


Figure 33: Potentiel de Gibbs en fonction de la température d'un échantillon présentant l'état supraconducteur en dessous de la température T_c .

La différence d'énergie $G_n - G_s$ qui dépend de la température s'appelle *énergie de condensation*.

La transition supraconductrice est donc une transition de phase du deuxième ordre à champ nul.

Par contre, la présence d'un champ magnétique modifie la transition en une de premier ordre caractérisée par une chaleur latente de transformation.

1.10.5.3 Aimantation spontanée - Ferromagnétisme

La transition ferromagnétique à la température de Curie T_c est une transition du second ordre. Comme pour la supraconductivité, l'application d'un champ magnétique externe casse l'ordre de la transition. La Figure 34 montre des mesures d'aimantation spontanée en fonction de la température réduite $t_c = T/T_c$.

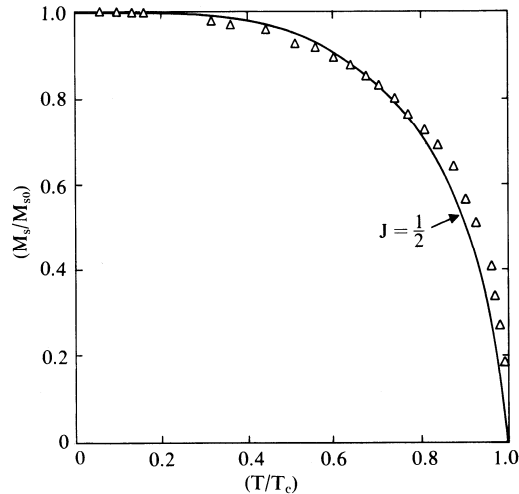


Figure 34: Evolution de l'aimantation avec la température.

1.10.6 La règle des phases

Cherchons quel est le degré de liberté d'un système constitué de σ substances formant ϕ phases. L'énergie de Gibbs du système est la somme des potentiels relatifs à chacune des phases et on a:

$$G = G_1 + G_2 + \dots + G_\phi$$

Le système est entièrement décrit par la connaissance de la matrice:

$$\begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} & \dots & n_{1\phi} \\ n_{21} & n_{22} & \dots & n_{2\phi} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ n_{\sigma 1} & n_{\sigma 2} & \dots & n_{\sigma\phi} \end{pmatrix}$$

qui représente la matrice du nombre de mole de chaque substance dans chaque phase. On a pour chaque phase i un G_i donné par:

$$G_i = G_i(T, p, n_{1i}, n_{2i}, \dots, n_{\sigma i})$$

Sans les variables T et p , G s'écrit:

$$G = \sum_{k=1}^{\phi} \sum_{i=1}^{\sigma} n_i^k \mu_i^k$$

i numérote les substances et k les phases.

La condition d'équilibre est évidemment donnée par $G=G_{\min}$. Le système est supposé sans réaction chimique entre les substances, d'où il existe des équations de contraintes et on a pour chaque substance ("équations de conservation de la matière"):

$$\sum_{k=1}^{\phi} n_i^k = n_i \quad \forall i \text{ c'est-à-dire } \underline{\sigma \text{ contraintes}} \text{ de ce type.}$$

Soit alors:

$$f_i = \sum_{k=1}^{\phi} n_i^k - n_i = 0$$

et définissons la fonction de Lagrange Φ :

$$\begin{aligned} \Phi &= G - \lambda_1 f_1 - \lambda_2 f_2 - \dots - \lambda_{\sigma} f_{\sigma} \\ &= \sum_{i=1}^{\sigma} \sum_{k=1}^{\phi} n_i^k \mu_i^k - \sum_{i=1}^{\sigma} \lambda_i \left[\sum_{k=1}^{\phi} n_i^k - n_i \right] \end{aligned}$$

1.10.6.1 Nombre d'équations

Le minimum de G (conditions d'extremum) avec les contraintes est donné par:

$$\delta G = 0: \quad \frac{\partial \Phi}{\partial n_i^k} = 0 \Rightarrow \mu_i^k - \lambda_i = 0 \quad \underline{\phi \text{ équations}} \text{ de ce type pour les } \underline{\sigma \text{ substances}}.$$

On a donc $\phi\sigma$ équations de ce type qui signifient l'égalité du potentiel chimique de chaque substance i dans chaque phase k (le passage de δn mole d'une substance de la phase x à la phase y ne modifie pas l'énergie du système: équilibre thermodynamique). Mais il y a σ contraintes du type:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_i} = 0 \Rightarrow f_i = 0$$

ce qui réduit le nombre d'équation de σ après avoir éliminer les λ_i . Il reste $\phi\sigma - \sigma$ équations caractérisant le système en équilibre.

1.10.6.1.1 "Autre" façon de voir cela

Une autre façon de voir les choses est d'imaginer qu'un infinitésimale nombre de mole de la substance i passe de la phase k à la phase k' . On aura:

$$\begin{aligned} n_{ik} &\rightarrow n_{ik} - \delta n_i \\ n_{ik'} &\rightarrow n_{ik'} + \delta n_i \end{aligned}$$

La variation δG doit être nulle étant donné qu'il y a équilibre thermodynamique et on a:

$$\delta G = \delta G^k + \delta G^{k'} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{ik'}} - \frac{\partial G}{\partial n_{ik}} \right) \delta n_i \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial n_{ik'}} = \frac{\partial G}{\partial n_{ik}}$$

qui représente l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre thermodynamique. Si l'on répète le raisonnement on a pour les σ substances $(\phi-1)$ équations:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial n_{11}} &= \frac{\partial G}{\partial n_{12}} = \dots = \frac{\partial G}{\partial n_{1\phi}} \\ \frac{\partial G}{\partial n_{21}} &= \frac{\partial G}{\partial n_{22}} = \dots = \frac{\partial G}{\partial n_{2\phi}} \\ &\vdots \\ \frac{\partial G}{\partial n_{\sigma 1}} &= \frac{\partial G}{\partial n_{\sigma 2}} = \dots = \frac{\partial G}{\partial n_{\sigma \phi}} \end{aligned}$$

On obtient $\sigma(\phi-1)$ équations indépendantes.

1.10.6.2 Nombre de variables

Les μ_i^k ne dépendent pas explicitement des n_i^k , mais la somme des concentrations $c_i^k = n_i^k / \sum n_i^k$ des substances i dans chaque phases k vaut 1:

$$\sum_i c_i^k = \sum_i \frac{n_i^k}{\sum_i n_i^k} = 1$$

ce qui réduit le nombre de variables de 1 par phase qui sont au nombre de ϕ . Le nombre de variable pour les c_i^k est donc de $\phi\sigma - \phi = \phi(\sigma-1)$. Il faut encore ajouter la température T et la pression p et on $\phi(\sigma-1)+2$ variables.

1.10.6.3 Nombre de degrés de liberté

Le nombre de degrés de liberté f du système est donc donné par:

$$\text{Equation 1-37} \quad f = \underbrace{[\phi(\sigma-1)+2]}_{\text{nombre d'inconnues}} - \underbrace{[\phi\sigma - \sigma]}_{\text{nombre d'équations}} = \sigma - \phi + 2$$

1.10.6.4 Exemples

La règle des phases de Gibbs est la règle fondamentale qui régit une construction correcte de diagramme de phase. Il est bon de la rappeler: le nombre de degrés de liberté f d'un système contenant σ composants (sans réactions chimiques) et ϕ phases est égal à $\sigma - \phi + 2$ (p et T).

Exemple:

Eau	- $\phi=1 \rightarrow f=2$,	i.e. p et T libres
Eau+vapeur	- $\phi=2 \rightarrow f=1$,	i.e. p <u>ou</u> T libres, $T=f(p)$
Eau+vapeur+glace	- $\phi=3 \rightarrow f=0$,	i.e. aucun degré de liberté, p <u>et</u> T fixes.

2. Détermination des diagrammes de phase

Tiré de la Ref.^{26,27}

2.1 Du point de vue thermodynamique

2.1.1 Rappel

Nous avons vu (Equation 1-31) que:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Comme dG est une différentielle totale exacte elle s'écrit aussi comme:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i$$

avec $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots}$

et que l'équilibre thermodynamique des différentes phases impliquait que les potentiels chimiques des composants i dans les différentes phases étaient égaux: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma$ (composant i dans les phases α , β et γ).

2.1.2 Système à deux composants

Dans un système à deux composants (A et B) il y a 3 variables thermodynamiques: T, p et la composition x (le pourcentage du composant A dans la phase). Le diagramme complet est donc de dimension 3. Si l'on fixe la pression on tombe alors dans une dimensionnalité égale à 2.

2.1.2.1 Systèmes à 2 composants isomorphes

2.1.2.1.1 Energie libre d'un mélange mécanique et d'une solution

On suppose un système formé par 2 constituants isomorphes, sans changement de phase dans l'état solide et parfaitement inter solubles dans l'état liquide et solide. Cette situation est généralement possible si les 2 constituants remplissent les conditions suivantes:

1. Structure cristalline identique.
2. Distances réticulaires pas trop différentes.
3. Interactions atomiques comparables (énergie de cohésion).

A température et pression donnée, ce système peut exister sous trois formes:

1. Un mélange mécanique des composants A et B purs; c'est-à-dire un mélange de particules contenant que des atomes A et de particules contenant que des atomes B de dimensions telles

²⁶ Le Diagramme de Phase, E. Walker, Université de Genève.

²⁷ Principles of Phase Diagrams in Materials Systems, Paul Gordon, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.

que le nombre d'atomes à la surface d'une particule soit négligeable par rapport au nombre d'atomes dans la particule de sorte à pouvoir négliger les énergies de surface.

2. Une solution simple.
3. Un mélange mécanique de solutions de différentes concentrations.

La détermination de l'état le plus stable se fera en calculant l'énergie libre de ces trois types de mélange.

2.1.2.1.2 Energie libre d'un mélange mécanique

Soit U^M , V^M , S^M et G^M l'énergie interne, le volume, l'entropie et l'énergie libre par mole de mélange mécanique et H_A , H_B , V_A , V_B , S_A , S_B , G_A et G_B les énergies internes, les volumes, les entropies et les énergies libres molaires des composants. Puisqu'il n'y a pas d'interactions entre particules, G^M est la somme des énergies libres des composants. On a:

$$\begin{aligned} G^M &= H^M - TS^M = X_A H_A + X_B H_B - T(X_A S_A + X_B S_B) \\ &= X_A (H_A - TS_A) + X_B (H_B - TS_B) \\ &= X_A G_A + X_B G_B \\ &= G_A + X_B (G_B - G_A) \end{aligned}$$

Equation 2-1

car la somme des concentrations molaires de A et de B vaut $X_A + X_B = 1$.

L'énergie libre d'un mélange mécanique varie donc linéairement avec la concentration.

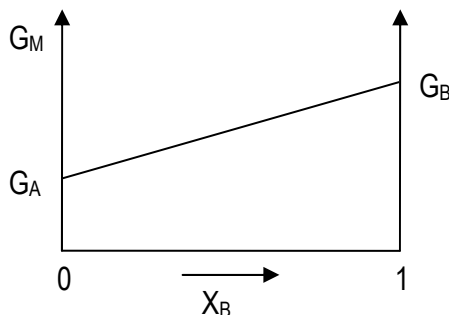


Figure 35: L'énergie libre d'un mélange mécanique varie donc linéairement avec la concentration.

2.1.2.1.3 Energie libre d'une solution

Les variables extensives d'une solution ne sont en général pas égales à la somme des variables extensives correspondantes des composants purs. Ainsi, par exemple, le volume d'une solution n'est en général pas égal à la somme des volumes individuels avant mélange. On a par exemple une contraction de volume si les forces d'attraction entre atomes des 2 composants dans la solution sont plus grandes que les forces d'attraction dans chacun des 2 composants purs. Il n'y a aucun moyen d'assigner une proportion d'une telle contraction de volume à chacun des composants dans la solution. Ce type de problème est évité en introduisant le concept de quantité molaire partielle pour toutes les fonctions thermodynamiques extensives (volume, énergie interne, enthalpie, entropie et énergie libre). Si un volume V' de solution contient N_A moles de A et N_B moles de B, alors le volume molaire de la solution est:

$$V = \frac{V'}{N_A + N_B}$$

V est une fonction de N_A et N_B ($V = V(N_A, N_B)$) et on a:

$$dV' = \left(\frac{\partial V'}{\partial N_A} \right)_{T,p,N_B} dN_A + \left(\frac{\partial V'}{\partial N_B} \right)_{T,p,N_A} dN_B$$

avec: $\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V'}{\partial N_A} \right)_{T,p,N_B}$ et $\bar{V}_B = \left(\frac{\partial V'}{\partial N_B} \right)_{T,p,N_A}$ les volumes molaire partiel de A et de B.

Rappelons le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes de degré 1:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

en dérivant par rapport à λ on a:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} x_i = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

et pour la valeur particulière de $\lambda=1$ on a:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Dans le cas du volume on a:

$$V'(\lambda N_A, \lambda N_B) = \lambda V'(N_A, N_B)$$

$$V' = \left(\frac{\partial V'}{\partial N_A} \right)_{T,p,N_B} N_A + \left(\frac{\partial V'}{\partial N_B} \right)_{T,p,N_A} N_B = \bar{V}_A N_A + \bar{V}_B N_B$$

qui, après avoir divisé les deux membres par $N_A + N_B$ donne:

$$V = X_A \bar{V}_A + X_B \bar{V}_B$$

d'où l'avantage de travailler avec les quantités molaires partielles. De la même façon on défini:

$$\begin{aligned} \bar{H}_A &= \left(\frac{\partial H'}{\partial N_A} \right)_{T,p,N_B} & \text{et} & \quad \bar{H}_B = \left(\frac{\partial H'}{\partial N_B} \right)_{T,p,N_A} \\ \bar{S}_A &= \left(\frac{\partial S'}{\partial N_A} \right)_{T,p,N_B} & \text{et} & \quad \bar{S}_B = \left(\frac{\partial S'}{\partial N_B} \right)_{T,p,N_A} \\ \bar{G}_A &= \left(\frac{\partial G'}{\partial N_A} \right)_{T,p,N_B} = \mu_A & \text{et} & \quad \bar{G}_B = \left(\frac{\partial G'}{\partial N_B} \right)_{T,p,N_A} = \mu_B \end{aligned}$$

On montre aisément que les grandeurs molaires partielles $\bar{Y}_A$ et $\bar{Y}_B$ d'une grandeur Y extensive sont données par les intersections de la tangente à la courbe $Y_B(X_B)$ comme le montre la figure ci-après.

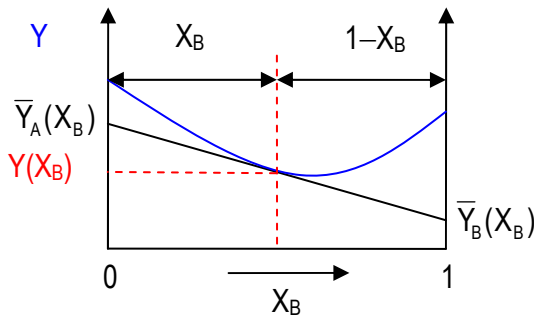


Figure 36: Variation de la grandeur extensive Y en fonction de la concentration X_B .

2.1.2.1.3.1 Grandeurs molaires de mélange

On appelle grandeur molaire de mélange la différence entre la grandeur molaire partielle $\bar{Y}_i$ du constituant et la grandeur relative à une seule mole du constituant pur Y_i .

$$\Delta Y_i^S = \bar{Y}_i - Y_i$$

2.1.2.1.3.2 Entropie de mélange

L'entropie molaire de mélange $\bar{S}_A$ diffère de S_A parce que les fréquences de vibration sont modifiées par le changement d'entourage entre le composant pur et la solution. Il peut y avoir d'autres origines à ce changement comme le couplage des spins électroniques ou la contribution électronique liée à la chaleur spécifique électronique.

Dans le cas de l'entropie, il y a cependant une autre contribution importante appelée entropie configurationnelle de mélange ou simplement *entropie de mélange*. Cette contribution est purement de nature statistique; elle est due au fait qu'on mélange ensemble deux types d'atomes et est exactement l'analogue au changement d'entropie qui accompagne le mélange de deux gaz parfait.

2.1.2.1.3.2.1 Exemple des gaz parfait

On considère une enceinte adiabatique de volume nV_0 (V_0 étant le volume d'une mole à la pression p_0 et la température T_0) avec une séparation telle que le gaz parfait A se trouve d'un côté de volume $x_A nV_0$ et le gaz parfait B de l'autre de volume $(x_B nV_0 = (1-x_A)nV_0)$; voir figure ci-après.

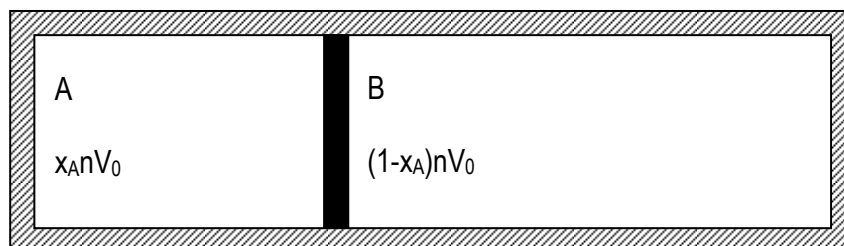


Figure 37: Enceinte adiabatique contenant deux gaz parfait.

Si on supprime la séparation, le processus irréversible de mélange va s'opérer; les gaz diffusant l'un dans l'autre. Le processus est irréversible car on ne retrouvera jamais tous les atomes A dans le volume A et les B dans le volume B. Le deuxième principe de la thermodynamique nous dit qu'il y a augmentation d'entropie.

$$\text{Entropie totale} \geq \text{Entropie de A} + \text{Entropie de B}$$

L'augmentation d'entropie est l'entropie de mélange. Par définition du gaz parfait (pas d'interaction entre particules), l'énergie interne ne dépend pas du volume. Comme $dU = TdS - pdV = 0$ (adiabaticité et Equation 1-19) on a:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

et la variation d'entropie du gaz sera donné par:

$$\begin{aligned}\Delta S_A &= \int_{x_A n V_0}^{n V_0} \left(\frac{\partial S}{\partial V_A}\right)_U dV = \int_{x_A n V_0}^{n V_0} \frac{x_A n R}{V_A} dV = x_A n R \ln(V_A)_{x_A n V_0}^{n V_0} = x_A n R \ln\left(\frac{1}{x_A}\right) \\ \Delta S_B &= \int_{(1-x_A) n V_0}^{n V_0} \left(\frac{\partial S}{\partial V_B}\right)_U dV = \dots\dots\dots = (1-x_A) n R \ln\left(\frac{1}{(1-x_A)}\right) \\ \Delta S_{\text{mélange}} &= \Delta S_A + \Delta S_B = x_A n R \ln\left(\frac{1}{x_A}\right) + (1-x_A) n R \ln\left(\frac{1}{(1-x_A)}\right) \\ &= -x_A n R \ln(x_A) - x_B n R \ln(x_B) \\ &= -n R [x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]\end{aligned}$$

et l'entropie de mélange par mole:

$$\frac{\Delta S_{\text{mélange}}}{n_A + n_B} = \frac{\Delta S_{\text{mélange}}}{n} = -R [x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]$$

On en déduit que le mélange augmente l'entropie du système !

2.1.2.1.3.2.2 Point de vue statistique

Considérons un réseau cristallin composé de N sites (N = nombre d'Avogadro typiquement) sur lequel nous distribuons, au hasard, r atomes A et (N-r) atomes B. Pour calculer l'entropie, nous devons calculer le nombre de configurations différentes accessibles au système. Le réseau étant vide il y a N possibilités de disposer le premier atome B, puis (N-1) possibilités de disposer le deuxième atome B. Mais comme la permutation de 2 atomes B ne change pas la configuration (atomes indistinguables), le nombre de configurations est donné par:

$$\frac{N(N-1)}{2!}$$

et ainsi de suite on arrive à:

$$\frac{N(N-1)(N-2)(N-3)\dots(N-r+1)}{(N-r)!} = \frac{N!}{(N-r)!r!}$$

les atomes A remplissant les places restantes. En utilisant la formule de Stirling $\ln(N!) \approx N \ln(N) + N$ lorsque N est très grand on obtient pour l'entropie:

$$\begin{aligned}
S_m &= k_B \ln \left(\frac{N!}{(N-r)!r!} \right) = k_B [\ln(N!) - \ln((N-r)!) - \ln(r!)] \\
&\approx k_B [\{N \ln(N) - N\} - \{(N-r) \ln(N-r) - (N-r)\} - \{r \ln(r) - r\}] \\
&= k_B \left[\underbrace{N \ln(N)}_{(N-r) \ln(N) + r \ln(N)} - \underbrace{N \ln(N-r)}_{-(N-r) \ln(N-r) - r \ln(N-r)} + r \ln(N-r) - r \ln(r) - N + N - r + r \right] \\
&= k_B [(N-r) \ln(N) - (N-r) \ln(N-r) + r \ln(N) - r \ln(r)] \\
&= -k_B \left[r \ln \left(\frac{r}{N} \right) - (N-r) \ln \left(\frac{N-r}{N} \right) \right] \\
&= -k_B [r \ln(x_A) - (N-r) \ln(x_B)] \\
&= -R [x_A \ln(x_A) - x_B \ln(x_B)]
\end{aligned}$$

avec $R = N k_B$. L'entropie additionnelle de mélange sera:

Equation 2-2 $\Delta S_{\text{mélange}} = S_m - (S_A + S_B) = -R [x_A \ln(x_A) - x_B \ln(x_B)]$

car dans un élément pur il n'y a qu'une façon de disposer les atomes. L'allure de l'entropie de mélange est représentée dans la Figure 38.

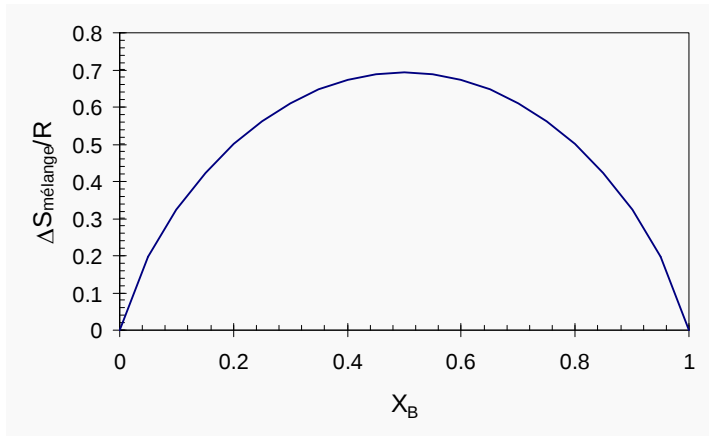


Figure 38: Entropie de mélange en fonction de la concentration d'atomes B.

2.1.2.1.3.2.3 Energie libre de Gibbs

Etant donné que l'entropie de mélange concerne la solution et n'est donc pas associée à un seul composant, nous allons la séparer de S_A et S_B et allons noter S'_A et S'_B les parties restantes. En unité molaire partielle on a:

$$G^S = x_A \bar{H}_A + x_B \bar{H}_B - T(x_A \bar{S}'_A + x_B \bar{S}'_B) + RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]$$

2.1.2.1.4 Condition d'énergie libre minimum

Pour trouver quel type de mélange est le plus stable, nous devons comparer G^S et G^M en fonction de la concentration, à température fixe. Il n'est pas possible de traiter le cas général car on ne connaît pas la variation de $\bar{H}_A, \bar{H}_B, \bar{S}'_A$ et $\bar{S}'_B$ en fonction de la concentration. On peut cependant résoudre 2 cas simples que sont les solutions diluées et les solutions dites idéales.

2.1.2.1.4.1 Energie libre d'une solution diluée

Considérons le cas d'une solution diluée d'élément B dans un élément A. Si, tout en restant dilué nous changeons la concentration de B, les enthalpies et entropies partielles ne changent pas puisque l'environnement de tous les atomes reste sensiblement le même, on a:

$$\bar{H}_A \neq f(x_B), \bar{H}_B \neq f(x_B), \bar{S}_A' \neq f(x_B) \text{ et } \bar{S}_B' \neq f(x_B)$$

alors l'équation de l'énergie libre de Gibbs devient après avoir remplacé x_A par $(1-x_B)$:

$$G^S = (1-x_B)\bar{H}_A + x_B\bar{H}_B - T((1-x_B)\bar{S}_A' + x_B\bar{S}_B') + RT[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B\ln(x_B)]$$

qui, dérivée par x_B :

$$\begin{aligned} \frac{dG^S}{dx_B} &= (\bar{H}_B - \bar{H}_A) - T(\bar{S}_B' - \bar{S}_A') + RT \left[-\ln(1-x_B) + (1-x_B) \frac{-1}{(1-x_B)} + \ln(x_B) + x_B \frac{1}{x_B} \right] \\ &= (\bar{H}_B - \bar{H}_A) - T(\bar{S}_B' - \bar{S}_A') + RT \ln \left(\frac{x_B}{(1-x_B)} \right) \end{aligned}$$

et l'on voit immédiatement que:

$$x_B \rightarrow 0 \text{ alors } \ln \left(\frac{x_B}{(1-x_B)} \right) \rightarrow -\infty$$

par conséquent:

$$\frac{dG^S}{dx_B} < 0 \text{ lorsque } x_B \rightarrow 0$$

Ainsi une impureté diminue toujours l'énergie libre d'une substance. Une substance pure est donc thermodynamiquement instable. Il en résulte qu'on doit toujours avoir aux deux extrémités d'un diagramme de phase un domaine de solubilité non nul. Cependant, cette solubilité peut être tellement faible que, dans l'échelle du diagramme de phase, le domaine soit confondu avec l'axe des ordonnées

2.1.2.1.4.2 Energie libre d'une solution idéale

Si dans une solution l'énergie d'interaction entre atomes semblables est sensiblement égale à celle d'entre atomes différents, alors les grandeurs molaires partielles seront sensiblement égales aux grandeurs correspondantes des éléments dans l'état pur.

$$E_{\text{interaction}}^{AA} \approx E_{\text{interaction}}^{BB} \approx E_{\text{interaction}}^{AB} \Rightarrow \begin{cases} \bar{H}_A \approx H_A \\ \bar{H}_B \approx H_B \\ \bar{S}_A' \approx S_A \\ \bar{S}_B' \approx S_B \end{cases}$$

Il en résulte que l'énergie libre de Gibbs d'une solution idéale est donnée par:

$$\text{Equation 2-3} \quad G^{S, \text{idéale}} = x_A H_A + x_B H_B - T(x_A S_A + x_B S_B) + RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]$$

Par conséquent (Equation 2-1 et Equation 2-2):

$$G^{S, \text{idéale}} = G^M - T\Delta S_m = G^M + RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]$$

et donc que:

$$G^{S, \text{idéale}} < G^M - T\Delta S_m$$

comme le montre la figure suivante.

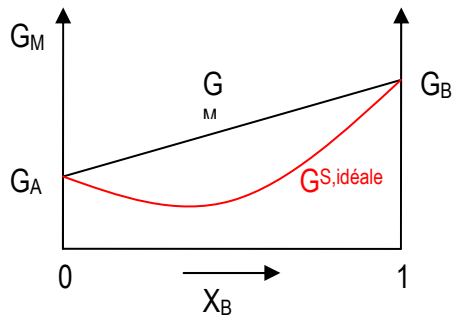


Figure 39: La solution solide est plus stable que le mélange mécanique.

La solution idéale présente donc une énergie libre inférieure à celle d'une solution mécanique quelque soit la concentration. Il reste à démontrer qu'une solution simple est plus stable qu'un mélange mécanique de solutions de concentrations différentes. Supposons donc que l'alliage de concentration globale x_B soit constitué d'un mélange mécanique de 2 solutions de concentrations x_B^α et x_B^β comme indiqué dans la figure suivante:

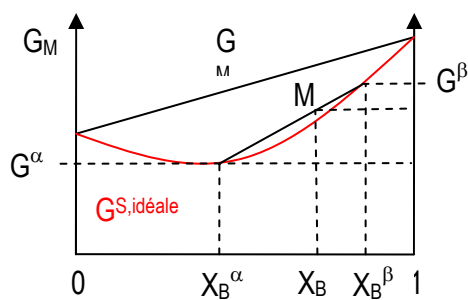


Figure 40: Situation d'un mélange mécanique de solutions de concentrations différentes.

Par définition du potentiel chimique, nous avons à température et pression constantes:

$$\begin{aligned} dG^\alpha &= \mu_A^\alpha dx_A^\alpha + \mu_B^\alpha dx_B^\alpha \\ dG^\beta &= \mu_A^\beta dx_A^\beta + \mu_B^\beta dx_B^\beta \end{aligned}$$

Après dérivation par rapport à x_B on a:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{T,p}^{\alpha} = \mu_B^{\alpha} - \mu_A^{\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{T,p}^{\beta} = \mu_B^{\beta} - \mu_A^{\beta}$$

car $x_A + x_B = 1$ dans chaque phase.

Nous avons déjà vu que l'équilibre impliquait l'égalité des potentiels chimiques, soit:

$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta}$$

$$\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta}$$

qui implique que les pentes sont identiques.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{T,p}^{\alpha} = \left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{T,p}^{\beta}$$

ceci ne peut avoir lieu qu'au seul point x_B et par conséquent: $x_B = x_B^{\alpha} = x_B^{\beta}$. Ainsi la solution unique est plus stable que n'importe quelle autres combinaisons de solutions.

2.1.2.1.4.3 Diagramme de phase d'un système à solutions idéales

L'énergie libre est donnée par Equation 2-3, c'est-à-dire:

$$G^{S, \text{idéale}} = x_A G_A + x_B G_B + RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)] = G^M + RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]$$

Pour des températures croissantes, l'énergie libre en fonction de la concentration sera:

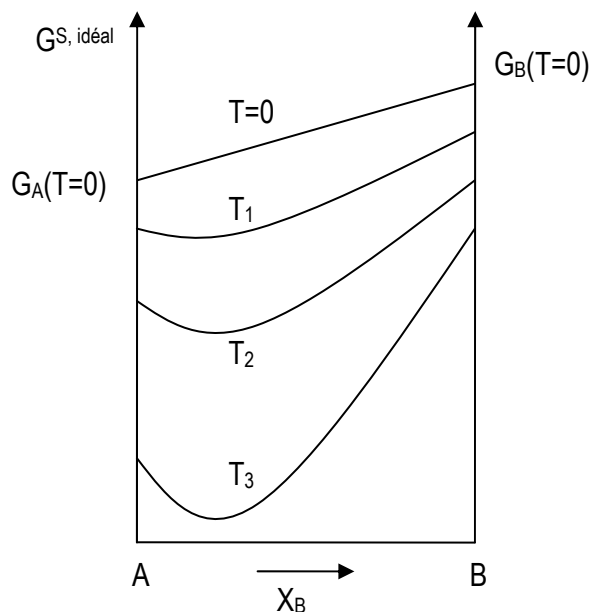
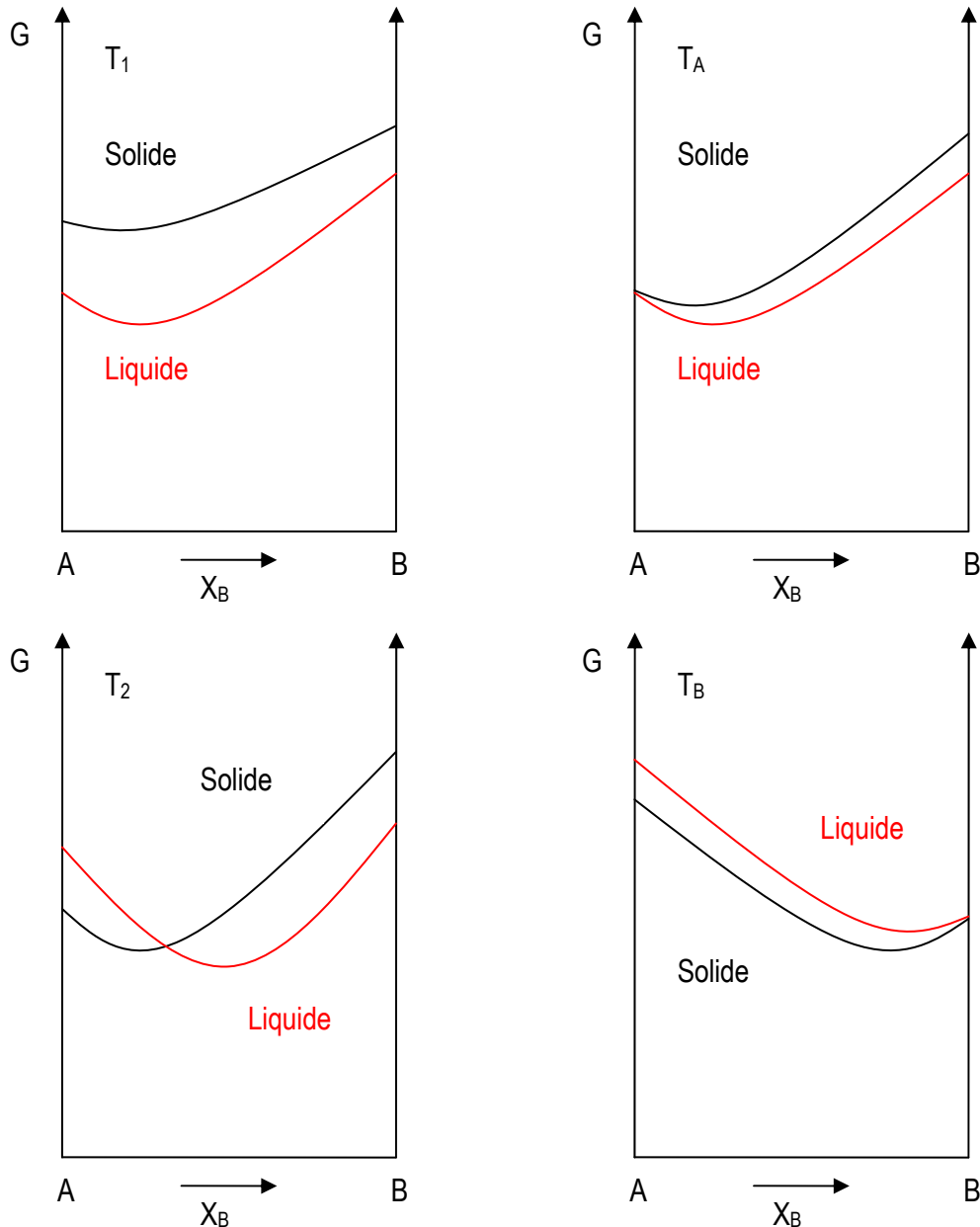


Figure 41: Evolution de l'énergie libre en fonction de la concentration avec la température.

L'énergie décroît lorsque la température augmente. D'autre part, comme l'importance du terme $-T\Delta S_m$ croît avec la température, la concavité augmente. Supposons maintenant que nous avons un système à 2 composants qui forment des solutions solides idéales dans l'état solide et dans l'état liquide. On aura une courbe d'énergie libre pour la phase solide et une autre pour la phase liquide; toutes les deux semblables à celle de la Figure 41. Le diagramme de phase sera obtenu en étudiant leur position respective en fonction de la température comme le montre les figures ci-après.



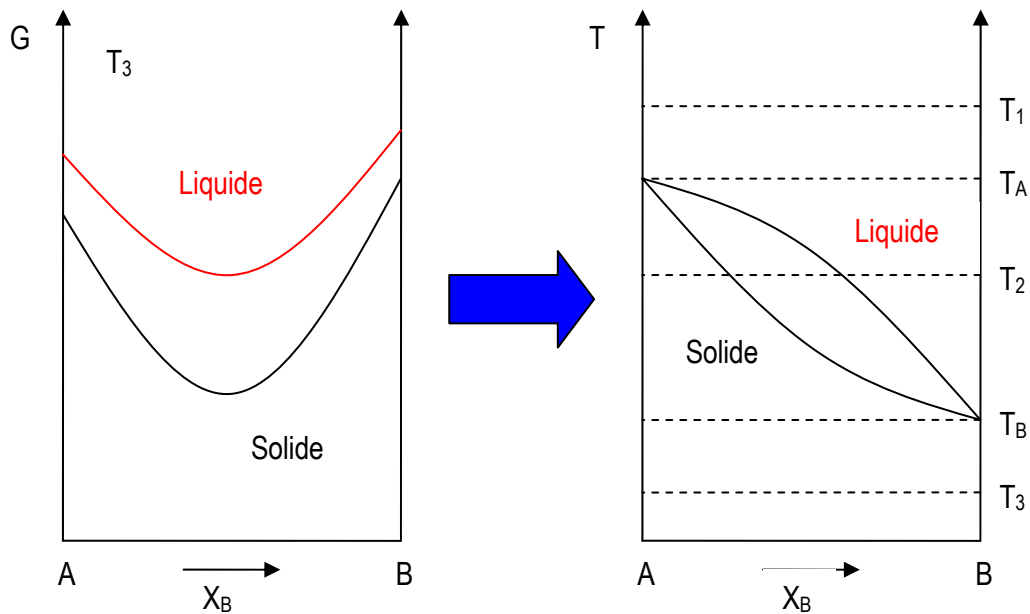


Figure 42: Evolution de l'énergie libre en fonction de la concentration pour différentes températures et diagramme de phase correspondant ($T_1 > T_A > T_2 > T_B > T_3$). T_A et T_B sont respectivement les températures de fusion de l'élément A pur et de l'élément B pur.

- ① A hautes températures, l'énergie du liquide est plus faible que l'énergie libre du solide quelque soit la concentration.
- ② Lorsque la température diminue, l'énergie augmente mais comme $(\partial G/\partial T) = -S$ et que $S_L > S_S$, l'énergie libre du liquide croît plus rapidement que l'énergie libre du solide de sorte que la courbe L finit par rattraper la courbe S à T_A .

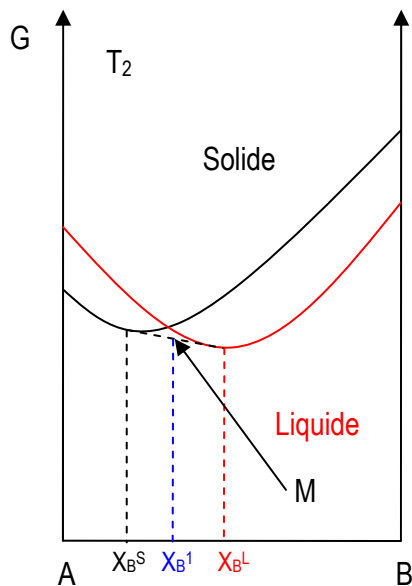


Figure 43: Energie libre en fonction de la concentration pour une température entre T_A et T_B .

- ③ Entre T_A et T_B , les courbes se croisent comme montré dans la Figure 43. On a:
 - pour des concentrations inférieures à x_B^S , c'est la solution simple qui est l'état le plus stable,
 - pour des concentrations supérieures à x_B^L , c'est la solution simple qui est l'état le plus stable,
 - pour des concentrations comprises entre x_B^S et x_B^L , l'énergie libre du système est minimisée si l'état du système est un mélange mécanique d'une solution solide simple de concentration solide x_B^S et d'une solution liquide simple de concentration x_B^L .

En effet:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_B} \right)_{T,p}^S = \left(\frac{\partial G}{\partial x_B} \right)_{T,p}^L$$

et donc les deux phases peuvent coexister en équilibre. D'autre part l'énergie libre du mélange mécanique est représentée par le point M. Elle est donc bien plus petite que l'énergie libre de la solution solide simple et de la solution liquide simple.

Le nombre de moles dans la phase liquide par rapport au nombre total du mélange dépend de la position de x_B entre x_B^S et x_B^L . On a un nombre de moles total N:

$$N = N_S + N_L$$

et un nombre de moles de B N_B :

$$N_B = x_B N = x_B^S N_S + x_B^L N_L$$

on tire:

$$N_B = x_B (N_S + N_L) = x_B^S N_S + x_B^L N_L$$

$$N_S (x_B - x_B^S) = N_L (x_B^L - x_B)$$

et on tire la règle des levier représentée par la figure ci-après:

$$\frac{N_S}{N_L} = \frac{x_B^L - x_B}{x_B - x_B^S} \quad \text{et aussi} \quad \begin{cases} \text{a) } \frac{N_S}{N} = \frac{x_B^L - x_B}{x_B^L - x_B^S} \\ \text{b) } \frac{N_L}{N} = \frac{x_B - x_B^S}{x_B^L - x_B^S} \end{cases}$$

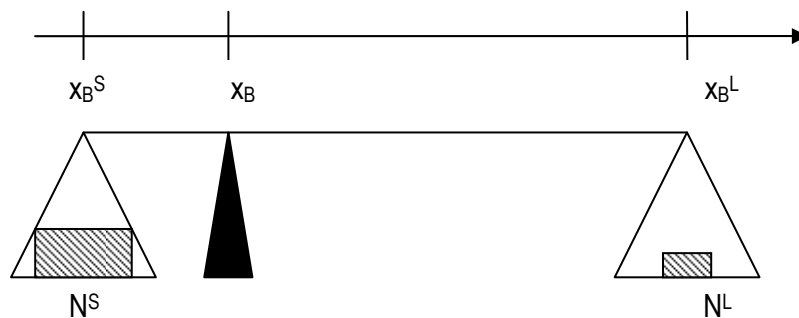


Figure 44: Représentation schématique de la règle des leviers.

On appelle liquidus le lieu des points $x_B^L(T)$ et solidus celui des points $x_B^S(T)$. Les deux courbes du diagramme de phase donné en Figure 42 le divisent en trois parties: monophasé puis biphasé pour revenir à monophasé.

2.2 Méthodes d'analyse

2.2.1 L'analyse thermique

On peut détecter les changements de phase en observant des variations singulières de la chaleur spécifique ($c_p = (\partial H / \partial T)_p$) au cours du refroidissement d'un échantillon. Si au temps t_0 on place un échantillon chauffé à la température T_1 dans une enceinte thermostatée à la température T_0 , sa température varie au cours du temps suivant une loi $T - T_0 = (T_1 - T_0) \exp(-t/\tau)$ dans laquelle τ est proportionnel à la masse et à la chaleur spécifique de l'échantillon. Notons que ce paramètre dépend aussi de la géométrie et du contact thermique. Si l'échantillon ne présente pas de changement de phase, la chaleur spécifique ne présente aucune singularité et la courbe de refroidissement est lisse (exponentielle). Si par contre l'échantillon subit une transition de phase de 1^{er} ordre (par exemple) à la température T_i , la température de l'échantillon diminuant va faire un plateau; la perte de chaleur étant compensée momentanément par la chaleur latente de transformation. Les deux extrémités du plateau correspondant respectivement au début et à la fin de la transformation.

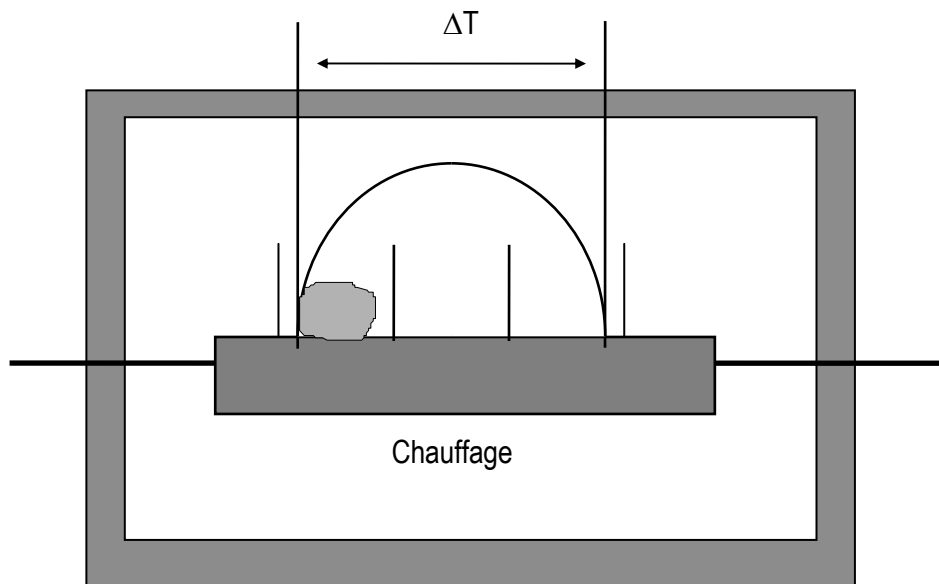


Figure 45: Système d'analyse thermique différentielle.

Si l'on mesure simplement la température de l'échantillon par un moyen quelconque, il peut être difficile de détecter un changement de phase à faible chaleur latente comme c'est souvent le cas pour les transformations dans l'état solide. Une autre géométrie permet à l'aide d'un simple thermocouple d'augmenter considérablement la sensibilité. On dispose à côté et en contact thermique avec l'échantillon, un deuxième échantillon qui ne présente pas, à cette température, de changement de phase et l'on mesure la *différence* de température entre les 2 échantillons au moyen d'un thermocouple différentiel; Figure 45. De fait, on a souvent recours à 2 portes échantillons strictement identiques dont l'un supporte l'échantillon.

Dans cette technique d'*analyse thermique différentielle* (ATD) on fait varier la température du four linéairement avec le temps et on enregistre la tension thermocouple. Pour la fusion d'un corps pur par exemple, la température de fusion est donnée par T_i . La forme de la courbe dépend de nombreux paramètres (vitesse de chauffage, masse de l'échantillon, contact thermique etc.), mais la surface sous la courbe est proportionnelle à la chaleur de transformation. Dans le cas de la solidification d'une solution solide, le plateau de solidification de l'analyse thermique simple s'incline puisque la solidification se fait progressivement dans un domaine de température.

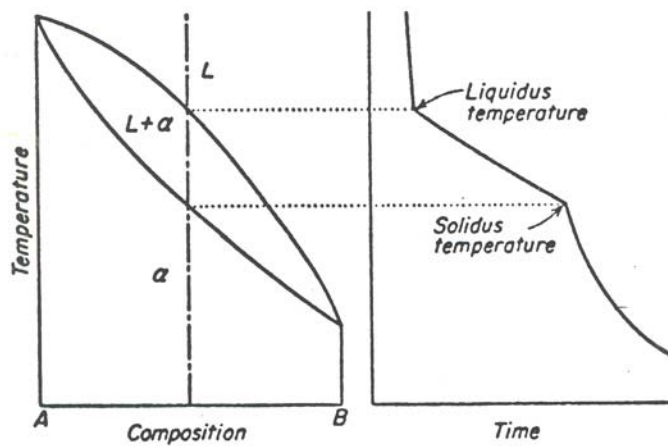


Figure 46: Variation de la température lors du refroidissement d'un composé A_xB_{1-x} .

Pour un alliage qui a exactement la concentration eutectique, on a exactement le même palier que pour la solidification d'un corps pur. Par contre, dès qu'on s'écarte de cette concentration, on a la combinaison d'un plateau de solidification du liquide (eutectique) avec la courbe de refroidissement d'un alliage (solidification primaire).

2.2.2 La méthode de décantation pour la détermination du liquidus

Cette méthode consiste simplement à maintenir l'alliage à une température fixe pendant un temps suffisamment long de façon à obtenir l'équilibre entre le liquide et le solide. On prélève alors d'une manière ou d'une autre un échantillon de liquide dont on détermine ensuite la concentration globale par analyse chimique. On répète ensuite l'opération à différentes températures. Cette méthode est difficile à appliquer aux métaux quand les températures sont élevées et où souvent la phase solide croît sous forme d'un réseau dendritique qui rend difficile la séparation du liquide.

2.2.3 La méthode de fracture par liquation

Si on chauffe un alliage juste en dessus du solidus la liquéfaction commence aux joints de grains en formant un film qui sépare chaque grain du solide de son voisinage.

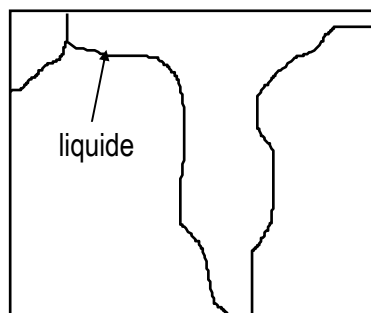


Figure 47: La liquéfaction commence aux joints de grains.

Dès l'apparition de ce film de liquide, la résistance mécanique de l'alliage est détruite ce qui peut aisément s'observer. On peut également faire des recuits rapides à des températures de plus en plus élevées suivis d'une trempe. Le film liquide peut, après solidification, être distingué du reste du grain par une attaque métallographique.

2.2.4 Les méthodes métallographiques

Comme nous venons d'en citer un exemple, on peut déterminer la position d'une limite d'un domaine de phase en faisant un recuit à une température telle qu'on ait l'apparition d'une faible quantité d'une nouvelle phase qu'on gèle par trempe de manière à pouvoir l'observer à température ambiante par

un examen métallographique. Par exemple, dans l'alliage de concentration X (fig. ci-après) traité de cette manière aux températures T_7 , T_8 et T_9 on observe les 2 phases α et β ; ceux traités à T_4 , T_5 et T_6 ne contiennent que la phase α alors que ceux traités à T_1 , T_2 et T_3 montrent la structure évidente d'une liquation. De ces observations, on en déduit que le solvus, à la composition X, se trouve entre T_6 et T_7 et le solidus entre T_3 et T_4 . En répétant cette opération pour plusieurs concentrations, on obtient le solvus et le solidus complets.

Au moyen de la méthode métallographique, on peut également observer tous les domaines monophasés d'un système en examinant une structure de diffusion isothermale. Celle-ci est obtenue en pressant un bloc du composant A pur contre un bloc du composant B pur et en faisant un recuit de ce couple à une certaine température pendant un temps plus ou moins long suivi d'une trempe. Examinons le cas d'un bloc de cuivre et d'argent recuit à une température de 700°C (fig. ci-dessous).

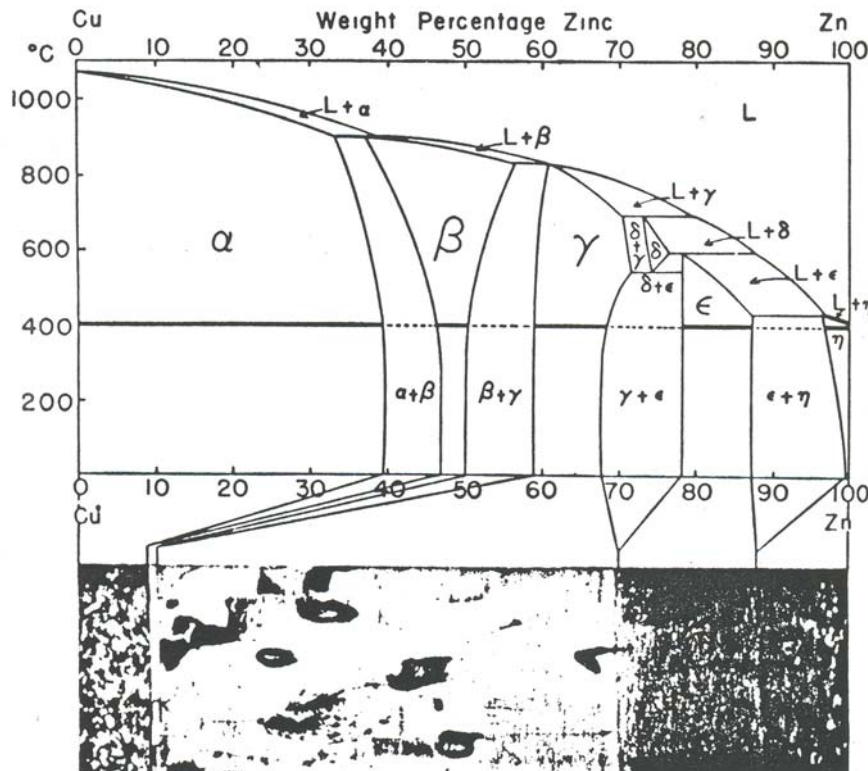


Figure 48: Domaines monophasés d'un système en examinant une structure de diffusion isothermale.

Les 2 métaux diffusent l'un dans l'autre en devenant mutuellement saturé à leur interface. Si le temps de diffusion est court, la composition dans chaque métal varie de la saturation à l'interface au métal pur, à une certaine distance de l'interface. Ces domaines de composition sont représentés par les segments gh et ij de la fig. ci-dessus. Il ne se produit aucune structure biphasée correspondant à la région $\alpha+\beta$; l'interface où les phases α et β se rencontrent représente en fait tout le domaine biphasé. Il doit en être ainsi parce que les seules compositions de α et β qui peuvent coexister à cette température sont celles de h et i et ces compositions dans le métal n'existent qu'à l'interface. De cette observation on déduit le principe général.

De la diffusion isothermale entre 2 métaux il résulte la formation de couches monophasées correspondant à tous les domaines monophasés dans l'ordre où ils apparaissent dans le diagramme de phase à la température de diffusion.

2.2.5 Le microscope électronique, micro-sonde

Voir ref.²⁸

2.2.5.1 Principe du microscope électronique

Le principe du microscope électronique est exposé dans la Figure 49. Des électrons émis par une cathode sont accélérés par une tension de 1 à 50 kV. La plus petite section du faisceau sortant du canon du microscope, le "crossover", a un diamètre de l'ordre de 10 à 50 μm pour un canon à émission thermoïonique et de 10 à 100 nm pour le canon à émission de champ. Ce dernier est rendu plus petit par l'action de deux ou trois étages de système de lentilles électroniques, de sorte que le diamètre du faisceau arrivant sur l'échantillon à observer soit de 1 à 10 nm et d'intensité de 10^{-10} à 10^{-12} A.

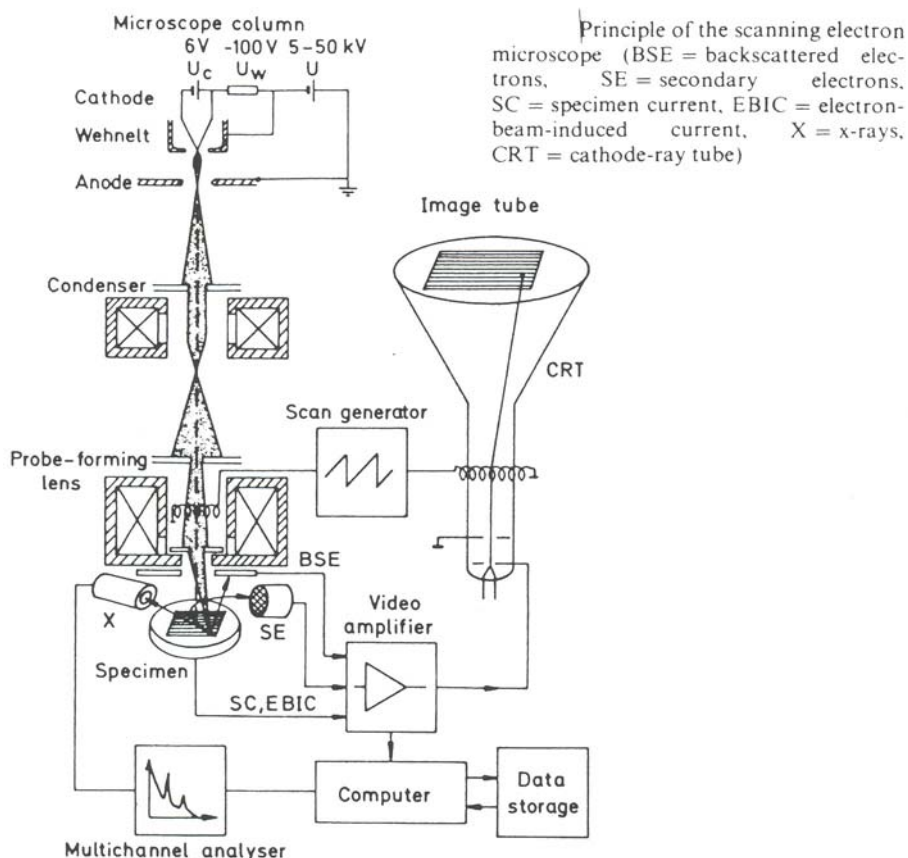


Figure 49: Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage; (BSE: backscattered electrons, SE: secondary electrons, SC: specimen current, EBIC: electron beam induced current, X: X-rays, CRT: cathode-ray tube).

Les dernières lentilles (*probe-forming lens*) opèrent sur une distance de travail relativement longue, la distance entre l'échantillon et la plus basse partie de la pièce magnétique, de façon à pouvoir collecter les différentes particules et photons émis avec l'efficacité désirée. Cependant, augmenter la distance de travail revient à augmenter l'aberration sphérique des "probe forming lens" et ne permet donc pas d'obtenir le faisceau sondeur le plus fin. De façon non indépendante, le courant électronique du faisceau incident ainsi que son ouverture et taille peuvent être changés en variant l'excitation des premières lentilles convergentes (*condenser lens*) et l'ouverture du diaphragme dans les dernières "probe forming lens". Des ouvertures de l'ordre de 10 milliradians sont fréquemment utilisées pour des travaux de routine et de haute résolution. Un système déflecteur en face des dernières lentilles défléchit le faisceau incident en synchronisme avec le faisceau d'un tube cathodique (*cathode-ray tube CRT*).

²⁸ Scanning Electron Microscopy, L. Reimer, Springer Verlag.

2.2.5.2 Les différentes interactions électroniques

Les types d'interaction électronique sur l'échantillon sont la diffusion élastique et non élastique des électrons. Le signal final utilisé pour former une image est, sauf exception, non pas le résultat de simples processus de chocs, mais celui d'une complète diffusion électronique causée au travers de pertes graduelles de l'énergie des électrons et de déplacements dus à une diffusion élastique sur un grand angle. La conséquence de la diminution graduelle de l'énergie des électrons est que ceux-ci ne se déplacent que dans un domaine fini dont le diamètre R est de l'ordre de 0.1 à $10\ \mu\text{m}$ selon l'énergie des électrons et la densité de la cible. Cependant, la profondeur ainsi que l'extension latérale du volume de l'information, formée par tous les signaux possibles, dépendent du lieu où les divers types d'interactions prennent place.

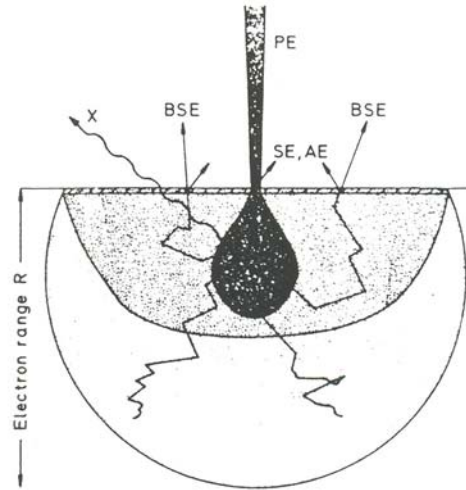


Figure 50: Origine et profondeur d'information des électrons secondaires (SE), rétrodiffusés (BSE), électrons Auger (AE) et des photons des rayons-X (X) dans le nuage de diffusion électronique de dimension R pour une incidence normale des électrons primaires (PE).

Le volume de l'information et des interactions n'est pas nettement délimité et décroît, dans certains cas, de façon exponentielle avec la profondeur.

La Figure 50 montre schématiquement les types d'interaction les plus importants et leur volume d'information. Le spectre de l'énergie des électrons émis, figure ci-après, met en évidence les électrons secondaires (secondary electrons SE), les électrons rétrodiffusés (backscattered electrons BSE) et les électrons Auger (Auger electrons AE). On observe un pic centré à $2-5\ \text{eV}$. Par convention, la limite entre SE et BSE est mise à $50\ \text{eV}$. Les SE sont

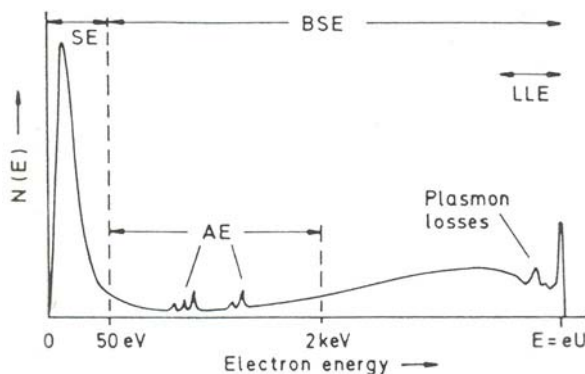


Figure 51: Spectre d'énergie des électrons émis composé d'une contribution des électrons secondaires (SE) avec $E_{SE} \leq 50\ \text{eV}$, des électrons de basse perte d'énergie (LLE) avec des pertes de quelques centaines de eV, des électrons rétrodiffusés (BSE) avec $E_{BSE} > 50\ \text{eV}$, et des électrons Auger

généralisés par des excitations inélastiques de niveaux énergétiques suffisants pour que les électrons excités effectuent et achèvent le travail de sortie (work function) avant de subir une complète décélération vers le niveau de Fermi. Le large spectre des BSE entre $50\ \text{eV}$ et l'énergie des électrons primaires $E = eU$ est causé par la décélération des électrons qui subissent des multiples pertes d'énergie et des diffusions sur des larges angles. La production des AE est une alternative aux caractéristiques rayons X

après ionisation d'une couche électronique inférieure: l'énergie de désexcitation émise par un électron passant d'une couche électronique supérieure d'énergie E_2 à celle inférieure d'énergie E_1 peut être convertie en un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ ou bien transmise à un autre électron atomique qui sera éjecté de l'échantillon, comme l'électron Auger, mais avec une énergie cinétique caractéristique déterminée par $E_2 - E_1$ moins le travail de ionisation (ionisation energy) et le travail de sortie (work function).

Les SE et les AE sont fortement sensibles aux chocs élastiques et inélastiques et ne peuvent quitter l'échantillon que depuis une couche très fine de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur. Cependant, ils ne sont pas uniquement générés par les PE entrant dans cette fine couche, mais également par les BSE provenant d'une région plus grande que la fine couche.

L'énergie la plus probable des BSE se situe dans la partie large du spectre (voir figure ci-dessus), mais fait voir un pic plus ou moins prononcé suivi de pertes en plasmons dépendantes: de l'énergie des PE, de l'angle de détection (take-off angle) et de l'inclinaison (tilt) de l'échantillon. Une approximation

continue nous montre que l'énergie moyenne des électrons décroît lentement avec l'augmentation du trajet de ceux-ci dans la matière. En général, les électrons de plus grand parcours et de plus grande perte d'énergie reviennent à la surface depuis une plus grande profondeur. La profondeur maximum de l'information des BSE est de l'ordre de la moitié de la portée de l'électron (*electron range*). Cependant, les électrons du pic élastique ou dans les énergies comprises entre 10 et 100 eV en dessous de l'énergie primaire (*primary energy*) et que l'on appelle "low-loss electrons (LLE)" peuvent quitter l'échantillon seulement depuis une fine couche superficielle de grandeur comparable à celle des électrons secondaires et Auger. Parce que les BSE sont fréquemment détectés par des semi-conducteurs ou des détecteurs à scintillation qui donnent des signaux proportionnels à l'énergie des BSE, les BSE de plus grande énergie apportent une plus grande contribution. Ainsi, les réponses des détecteurs et des spectromètres à électron envers l'énergie doivent être tenues en compte lors de l'estimation de la profondeur de l'information.

Des rayons-X caractéristiques se créent dans le volume contenant des énergies électroniques dépassant l'énergie de ionisation des couches internes des atomes. Cependant, les rayons-X créés par des atomes d'un élément "a" peuvent être absorbés par les atomes d'un élément "b" si l'énergie du photon caractéristique de l'élément "a" est plus grande que l'énergie de ionisation de l'atome "b". La conséquence est une émission de rayons-X secondaires ou une fluorescence en rayons-X. Le volume de l'information de la fluorescence en rayons-X dépend de l'absorption des radiations primaires et secondaires et peut dépasser la portée des électrons (*electron range*).

Le mode de visualisation le plus courant du microscope électronique est le mode SE, car les SE peuvent être collectés assez facilement au travers du collecteur placé à côté de l'échantillon. Par contre, les BSE sont détectés à l'aide d'un collecteur à large angle solide, car ils sont plus énergétiques.

La Figure 53 et Figure 54 montrent des exemples d'imagerie SE et BSE.

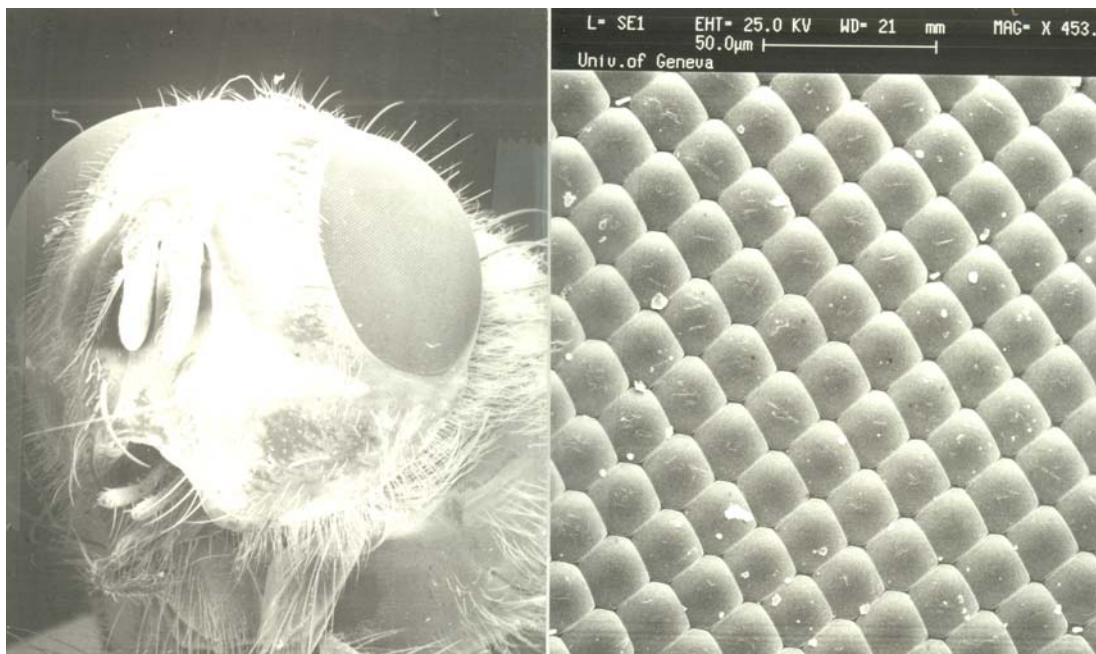


Figure 52: Observation de la tête d'une mouche recouverte d'une mince couche d'argent et un agrandissement de son oeil (images SE).

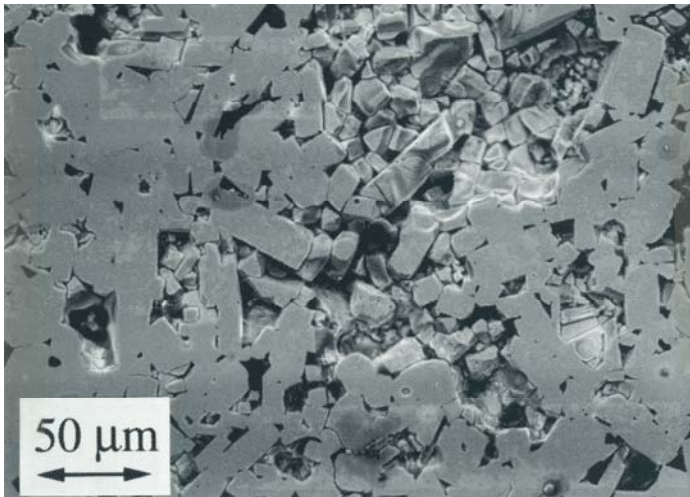


Figure 53: Observation d'un échantillon de phase supraconductrice $Tl_2Ba_2CuO_6$ (image SE).

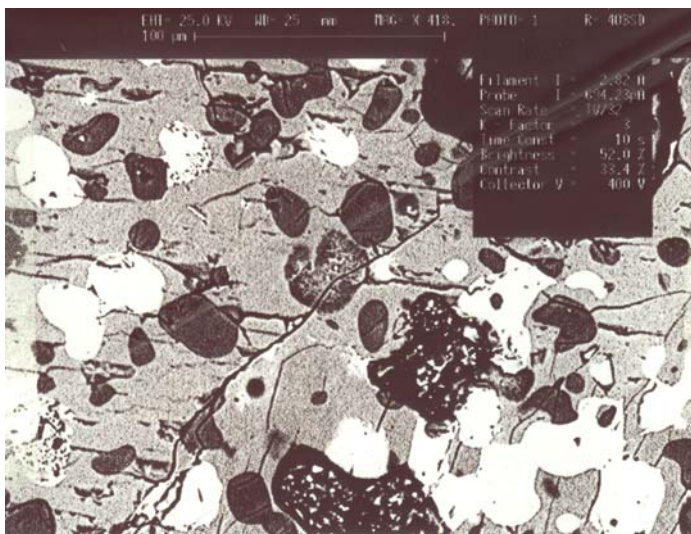


Figure 54: Observation d'un échantillon multiphasé de stœchiométrie globale $Sr_{0.96}(CaK)_{0.14}CuO_y$ (image BSE).

2.2.6 La méthode des rayons-X

Si on fait un diagramme de poudre d'un alliage biphasé on obtient un spectre constitué par la superposition des spectres caractéristiques de chaque phase qu'il est donc possible d'identifier. On peut donc en principe détecter l'apparition d'une phase comme par la méthode métallographique. Cette méthode est cependant moins sensible car il faut au moins 10 % d'une phase pour pouvoir l'identifier et de l'ordre de 1 à 5 % pour la détecter.

On peut cependant déterminer la position du solvus ainsi que d'autres limites monovariantes en mesurant par rayons-X le paramètre du réseau de la phase majoritaire (fig. ci-dessous). Cette méthode est basée sur le fait que les dimensions du réseau cristallin d'une solution solide varient avec la composition.

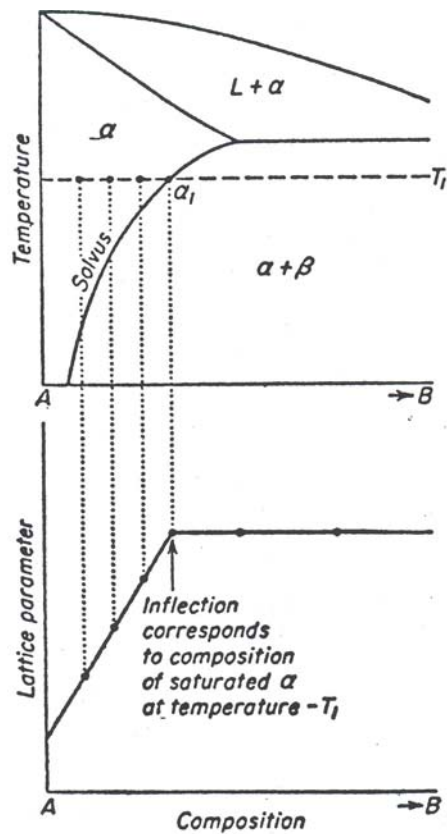


Figure 55: Détermination des limites de phases par mesure des paramètres réticulaires.

Si l'on mesure ce paramètre cristallin sur une série d'alliages de concentrations différentes recuits assez longtemps à la température T_1 et trempés, on observe un palier dès qu'on pénètre dans la région α où la concentration de la phase reste constante.

2.3 Règles de constructions

2.3.1 La règle des phases

Aucune construction dans un diagramme de phase ne peut violer la règle des phases $f = \sigma - \phi + 2$.

2.3.2 La règle des limites

Pour discuter cette règle nous devons présenter quelques caractéristiques générales communes à tous les diagrammes de phase multicomposant.

Définissons les grandeurs suivantes:

p = nombre de phases dans une région de phase

m = le nombre de variables (pression, T et composition) portées dans le diagramme

n = entier quelconque $0 \leq n \leq m$

En fonction de ces grandeurs:

a) Tous les diagrammes ont m dimensions

b) p peut avoir toutes les valeurs entre 1 et $m+1$. Les régions de phases avec $p=m+1$ sont des régions invariantes.

c) Toutes les régions de phases, à l'exception des régions invariantes ont m dimensions. Les régions invariantes ont $m-1$ dimensions. Elles peuvent cependant être considérées comme des régions limites à m dimensions de la même manière qu'une droite est la limite d'un triangle de hauteur nulle. Par exemple, une réaction invariante d'un système binaire à pression constante est une droite, cependant, cette ligne est en réalité composée de 3 segments d'attache, chacun d'eux connectant les concentrations de deux des trois phases en équilibre. On peut considérer que ces 3 compositions se trouvent sur les sommets d'un triangle de hauteur nulle. En fait si on ajoute une petite quantité d'un troisième élément, les lignes de composition forment alors un triangle de hauteur finie mais petite. Lorsque la quantité du 3ème élément est réduite à zéro, le triangle dégénère en une ligne. Dans ce sens toutes les régions invariantes de tous les diagrammes peuvent être considérées comme des régions dégénérées de dimension m plutôt que $m-1$ et ainsi toutes les régions d'un diagramme ont m dimensions.

En définissant maintenant la frontière d'une région de phase comme une intersection à $m-1$ dimensions c.à.d. une de moins que le diagramme lui-même et en considérant les régions invariantes comme des régions dégénérées à m dimensions, la règle de limites peut être énoncée de la manière suivante :

Toute région à p phases ne peut être limitée que par des régions qui contiennent $p+1$ phases.

Ceci signifie par exemple, que dans un diagramme à deux dimensions, tel que celui d'un système à 2 composants à une pression arbitraire fixe, les limites sont unidimensionnelles c.à.d. des lignes et que des régions biphasées ne peuvent être limitées que par des régions monophasées ou triphasées, les régions monophasées seulement par des régions biphasées et les régions triphasées (régions invariantes) seulement par des régions biphasées.

2.3.3 La règle des courbures de limites

Les limites de région monophasée doivent se rencontrer avec une courbure telle que l'extrapolation de ces limites soit dans les domaines biphasés adjacents.

2.3.4 La règle des solubilités

Tous les composants sont solubles à un certain degré dans toutes les phases. Ceci provient que dans une solution diluée, la pente de G^{solution} pour des concentrations x_B (concentration molaire de l'élément B) tendant vers zéro est négative à cause du terme d'entropie de mélange $RT(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B))$. Ainsi, une impureté diminue toujours l'énergie libre d'une substance. Une substance pure est donc thermodynamiquement instable. Il en résulte qu'on doit toujours avoir aux deux extrémités d'un diagramme de phase, un domaine de solubilité non nul. Cependant, cette solubilité peut être tellement faible que, dans l'échelle du diagramme de phase, le domaine de solubilité se confond avec l'axe des ordonnées.

L'application de ces règles dans la construction d'un diagramme complexe est illustrée dans le diagramme de phase imaginaire de la figure ci-après.

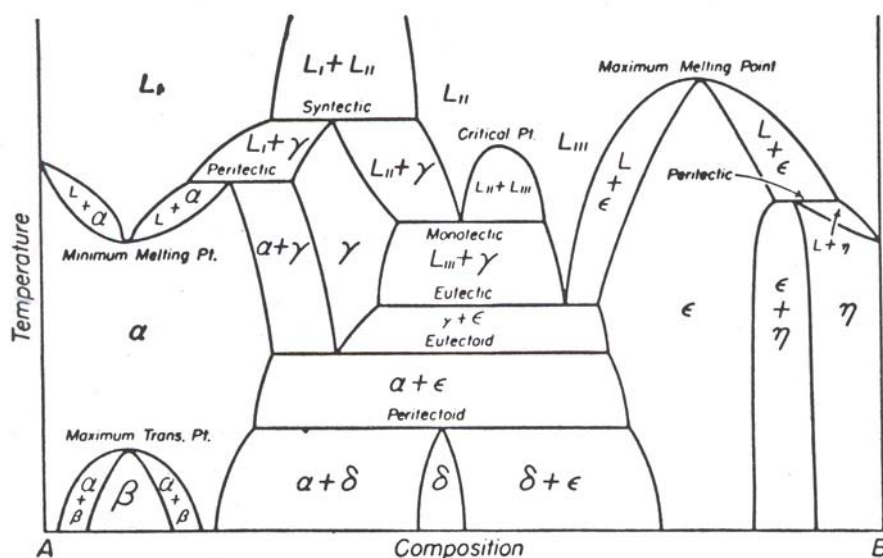


Figure 56: Exemple de diagramme de phase.

Une manière de voir les diagrammes complexes est de considérer que tous les diagrammes binaires sont constitués d'un groupe caractéristique de réactions invariantes dont les positions fixent l'identité et approximativement le lieu de tous les équilibres univariants. Les équilibres invariants sont en fait les points de fusion et de transformation allotropique²⁹ des composants du système y compris ceux des phases intermédiaires congruentes ainsi que les équilibres à 3 phases représentés par les lignes de réaction isotherme. A ceci on doit encore ajouter les points critiques où les équilibres biphasés se terminent. Ayant localisé tous les équilibres invariants dans le diagramme de phase, il y a d'ordinaire un seul arrangement possible des régions biphasées, bien que la position exacte des limites de ces régions doit être déterminée expérimentalement.

Imaginons, par exemple, que les points de fusion des métaux purs A et B (Figure 56) ainsi que les points de fusion congruents et de transformation des phases α et ϵ soient connus et que les lignes horizontales de réaction aient été reportées dans le diagramme (Figure 57).

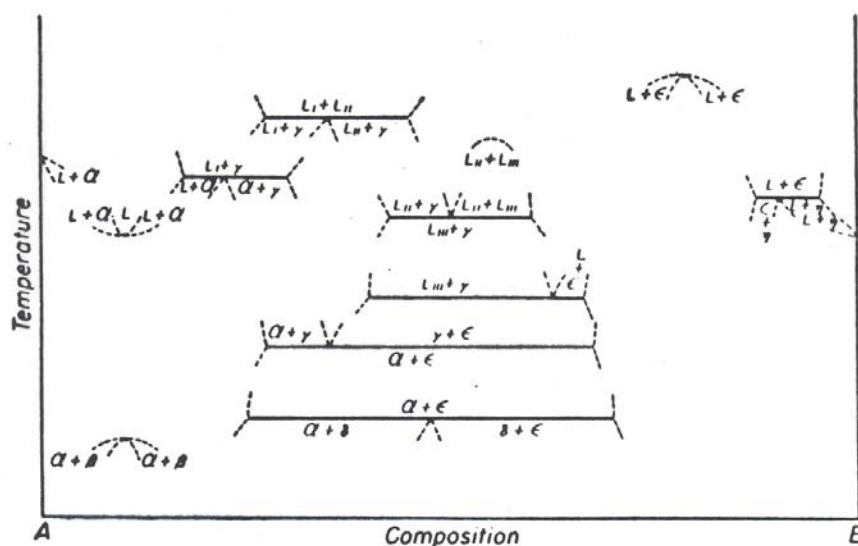


Figure 57: Diagramme de phase ne contenant que les points de fusion des métaux purs A et B, que les points de fusion congruents et de transformation des phases α et ϵ ainsi que les lignes horizontales de réaction.

²⁹ Certaines substances peuvent former à l'état solide plusieurs modifications cristallines (allotropie de la glace par exemple). Chacune de ces transformations représente une phase dont le passage s'accompagne d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur et d'une variation de la densité. La composition ne change pas, c'est seulement l'arrangement atomique qui est modifié.

Une région biphasée prend naissance à chaque transformation congruente et on peut indiquer quelles sont ces phases puisque ce sont les phases qui sont concernées par la transformation. Trois régions biphasées prennent naissance à chaque ligne invariante et il est aussi possible d'indiquer ces phases puisque ce sont les 3 paires différentes qu'on peut faire avec les 3 phases concernées par la réaction invariante. Par exemple pour $\gamma \rightarrow \alpha + \varepsilon$ ce sont des paires $\alpha + \gamma$, $\gamma + \varepsilon$, $\alpha + \varepsilon$. Si les terminaisons des régions biphasées sont correctement faites, on trouvera que ces limites des domaines biphasés peuvent être tracées sans ambiguïté. Si une paire de phase a été indiquée 2 fois, on rejoint simplement les limites pour fermer la région biphasée. Si la même paire apparaît 4 fois comme $L + \alpha$ et $L + \varepsilon$ dans la figure ci-dessus, il est alors évident qu'on a à faire à deux systèmes (la phase intermédiaire joue le même rôle qu'un composant) et on doit prendre garde qu'aucune région biphasée ne croise la composition de congruence. Si on ne trouve pas une paire de phase identique à opposer à une paire, alors on a à faire à un équilibre biphasé qui s'étend au-delà des limites du diagramme ainsi dans la figure ci-avant, les régions $\alpha + \beta$, $\alpha + \delta$, $\delta + \varepsilon$, et $\varepsilon + \eta$ se terminent sur la ligne de base du diagramme et on peut présumer qu'elles s'étendent jusqu'au zéro absolu sans se refermer. En traçant les limites des régions il faut faire attention que les extrapolations de ces limites se trouvent dans les régions biphasées.

2.3.5 Exemple d'une construction fautive de diagramme de phase

Tiré de la réf.³⁰.

Principles of Phase Diagrams

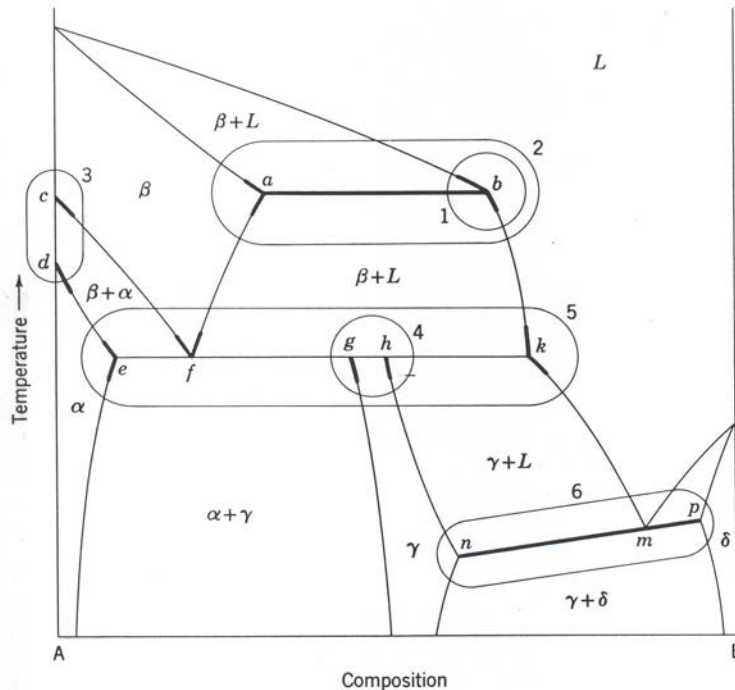


Fig. 8.2 Some common errors in the construction of phase diagrams. Errors at (1) to (6) are discussed in text.

the manner in which the errors violate the above rules is as follows:

- Error 1* At the point *b* the boundary-curvature rule is violated.
- Error 2* Along the line *ab* there are only two phases, β and L , indicated as being in equilibrium. The line *ab* is, thus, apparently a boundary, not an invariant region, and should therefore not be horizontal since, by the phase rule, there is a degree of freedom along such a line. Further, *ab* violates the boundary rule since two two-phase regions cannot bound each other.
- Error 3* The two-phase region $\beta + \alpha$ extends over the temperature range *cd* at pure A. This violates the phase rule, for, in a pure component, equilibrium between two phases at arbitrarily fixed pressure is invariant and, thus, can occur only at one temperature. If, alternately the $\beta + \alpha$ region had been marked as a single phase region to obviate this difficulty, the boundary rule would be violated,

Figure 58: Construction d'un diagramme de phase contenant des erreurs.

³⁰ Principles of Phase Diagrams in Materials Systems, P. Gordon, McGraw-Hill Book Company, N-Y, 1968.

for then one-phase regions would bound each other along de and cf and a one-phase region would bound a three-phase region (α - β - γ) along ef .

Error 4 The line $fghk$ is presumably a three-phase equilibrium and thus invariant. The range of compositions gh for the γ phase in this equilibrium violates the phase rule, for in an invariant reaction each phase can have only a single composition. The boundary rule is also violated, for along gh the one-phase γ region bounds the three-phase $\beta + \gamma + L$ region.

Error 5 Four phases, α , β , γ , and L , are indicated as being in equilibrium along the line $efghk$. This violates the phase rule, which gives three as the maximum number of phases which may coexist in equilibrium in a two-component system at arbitrarily fixed pressure.

Error 6 The line nmp violates the phase rule. Since it represents three-phase equilibrium, and is thus invariant, it must be a constant-temperature line.

A corrected form of the diagram in Fig. 8.2 is shown in Fig. 8.3.

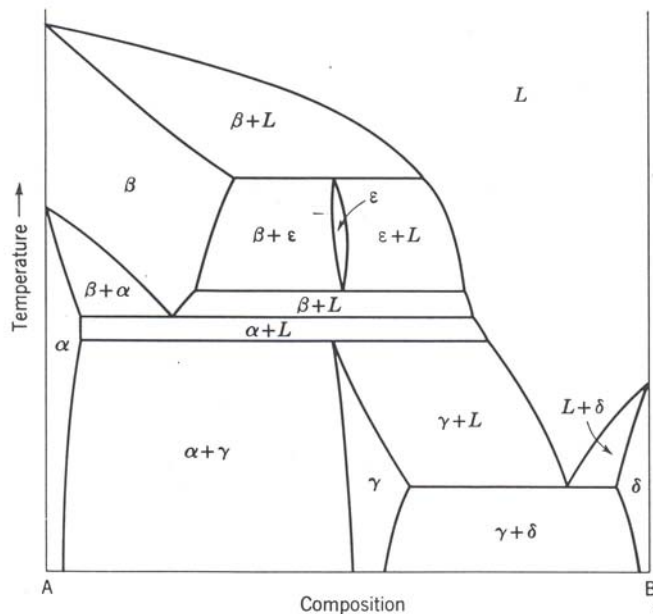


Fig. 8.3 A corrected form of the diagram in Fig. 8.2.

Figure 59: Construction d'un diagramme de phase correcte.

2.4 Exercices

1a) Pourquoi la glace est-elle glissante ?

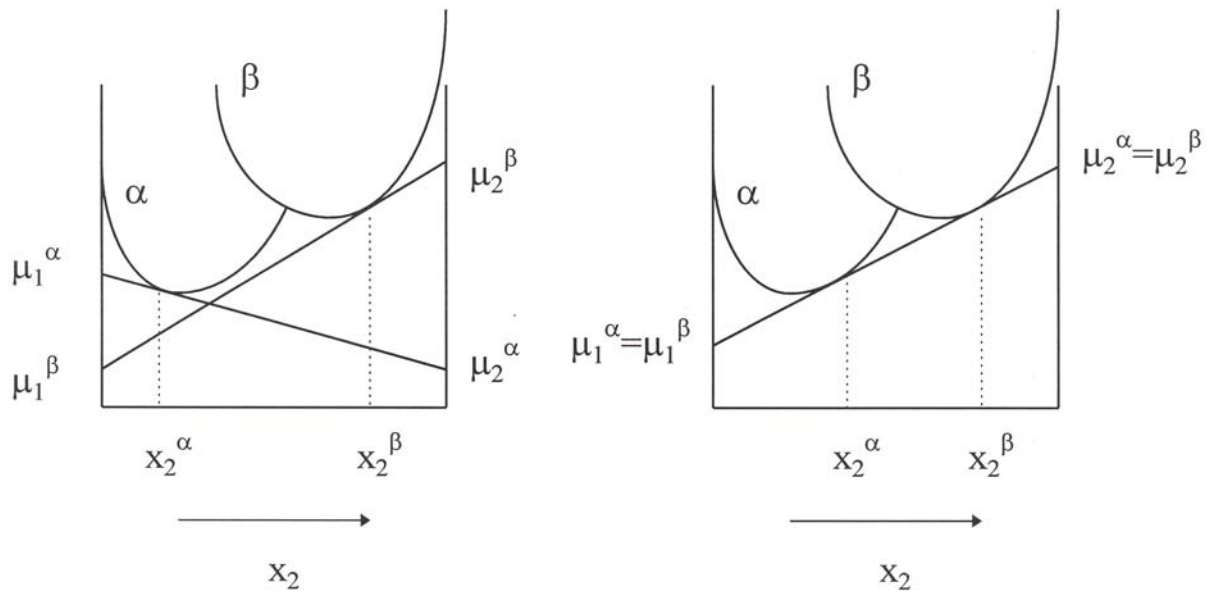
1b) La glace d'une patinoire est maintenue à une température de $-2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quelle est la pression minimale qu'un patineur doit appliquer pour glisser convenablement ?

$$\rho^{-1}(\text{eau}, T=0\text{ }^{\circ}\text{C})=1.000\text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\rho^{-1}(\text{glace}, T=0\text{ }^{\circ}\text{C})=1.090\text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\Delta H_{\text{fusion}}=79.7\text{ cal/g.}$$

2) Soit un mélange de 2 éléments 1 et 2 de concentration globale $x_2=n_2/(n_1+n_2)$ formant les phases α et β . Les énergies libres de Gibbs (molaires) sont reproduites sur les graphiques ci-dessous:



a) Montrez que l'intersection des 2 axes par la tangente de G_m représente les potentiels chimiques.

b) Lequel des 2 graphiques représente une situation d'équilibre ?

3) Construisez les diagrammes de phase à l'aide de la connaissance des graphiques $G(x, T=\text{cte})$ suivants:

The Peritectic and Peritectic-like Systems

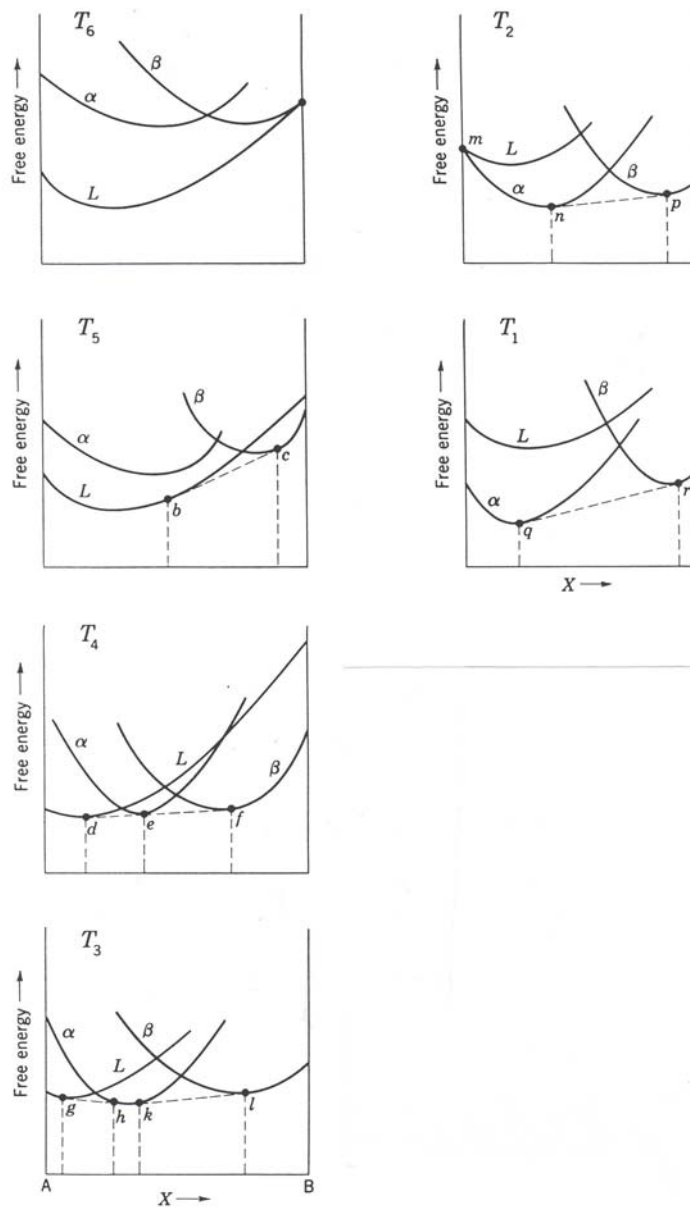
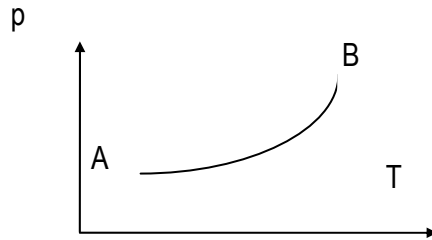


Fig. 7.1 Free-energy-composition curves and the temperature-composition equilibrium diagram for a peritectic system.

4) Calculez le changement d'entropie ΔS et la chaleur impliquée ΔH pendant une transformation du fer de l'état:

A) $T_1=1250$ K, $p_1=1$ atm., structure fcc $\Rightarrow$ B) $T_2=1600$ K, $p_2=10^4$ atm., "structure fcc.



$T=1250$ K:	$V_{\text{Fe}}=7.31$	cm^3/mole
	$c_p=5.80 + 1.98 \times 10^{-3} \times T$	cal/K.mole
	$\alpha=1/V (\partial V/\partial T)_p=0.63 \times 10^{-4}$	$1/\text{K}$
	$\beta=-1/V (\partial V/\partial p)_T=1.10 \times 10^{-6}$	$1/\text{atm}$

5) Une colonne d'un certain liquide de densité $\rho=1$ g/cm³ est maintenue à une température $T=-5$ °C. A un certain point, on observe une interface solide - liquide. Lorsque T diminue de 0.2 °C, l'interface se déplace de 40 cm vers le bas. Calculer la densité du solide sachant que la chaleur latente de transformation $L=2$ cal/g (1 cal= 4.185 J).

3. Défauts ponctuels et alliages

Tiré des Réfs.^{31,32,33,34}.

3.1 Introduction

Un métal "pur" est pratiquement irréalisable (se rappeler qu'une substance pure est thermodynamiquement instable). L'importance des atomes étrangers ne doit pas être sous-estimée³⁵. Tout écart à la périodicité du réseau ou à la structure d'un cristal est un défaut. Les défauts ponctuels usuels sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau. Remarquons que la surface d'un cristal constitue un défaut (défaut plan) avec ses états électroniques, etc., qui constitue toute une branche de la physique en soit. Un alliage est, en quelque sorte, une forte concentration de défauts ponctuels ! etc. Quand aux défauts dits linéaires, nous y reviendrons dans le chapitre 4.

Les cristaux réels sont toujours plus ou moins parfaits. Beaucoup de propriétés importantes des solides sont déterminées autant par les défauts que par la nature du cristal, qui peut n'intervenir qu'en tant que porteur, solvant ou matrice pour ces défauts. Par exemple: la conductivité de certains semi-conducteurs (p,n) est entièrement due aux impuretés chimiques, la couleur des cristaux provient des imperfections, leur luminescence est presque toujours liée à la présence de défauts, l'effet Kondo (résistivité électrique à basse température), les propriétés mécaniques élastiques et plastiques sont en général contrôlées par les défauts (diagramme Fe - C par exemple), etc.

La concentration à l'équilibre d'un défaut d'un certain type est donnée par les lois de la mécanique statistique et est proportionnelle à $\exp(-\Delta H/k_B T)$ où ΔH est l'enthalpie de formation du défaut considéré, k_B est la constante de Boltzmann et T la température d'équilibre exprimée en Kelvin.

Table 1: Valeurs de $k_B T$ et $\exp(-\Delta H/k_B T)$ pour différentes températures.

T (K)	1	4	20	80	300	400
$k_B T$ (eV)	1/12000	1/3000	1/600	1/150	1/40	1/12
$\exp(-\Delta H/k_B T)$ pour $\Delta H=1$ eV	0	0	0	7×10^{-66}	4×10^{-18}	6×10^{-6}

Dans ce chapitre, nous ne traiterons pas les défauts thermiques (phonons) et électroniques (électrons - trous). Nous nous intéresserons aux défauts atomiques dans le cadre du modèle des sphères dures.

3.2 Défauts atomiques ponctuels

Ceci est un bref rappel/résumé, pour de plus amples informations, voir Refs. citées ci-avant.

3.2.1 Définitions des défauts style atomique

Comme présenté sur la Figure 60, les défauts dans le modèle des sphères dures sont:

- 1) La lacune est le manque d'un atome en un site normal du réseau.

³¹ Physique de l'état solide, C. Kittel, Ed. Dunod, Paris 1983.

³² Métallurgie Générale, J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Masson & Cie, Paris 1969.

³³ Structure et propriétés des métaux, C. Richardet. Ed. Delta SA, La Tour-de-Peilz.

³⁴ Solid State Physics. Ashcroft Mermin, Saunders College, Philadelphia, 1975.

³⁵ Remarque: supposons que sur 1000 ions créant une structure cristalline cfc, un seul soit étranger. Ce ion fait partie d'une maille parmi les 1000/4 de la phase considérée. En supposant que cette maille perturbe 2 mailles voisines de chaque face, nous aurions pour chaque atome étranger la géométrie des 12 mailles voisines influencée, soit 4.8% des mailles !

- 2) L'atome étranger est un atome de nature chimique différente de celle du métal de base, il peut se placer en insertion ou en substitution dans le réseau.
- 3) L'interstitiel est l'atome placé en insertion dans le réseau.

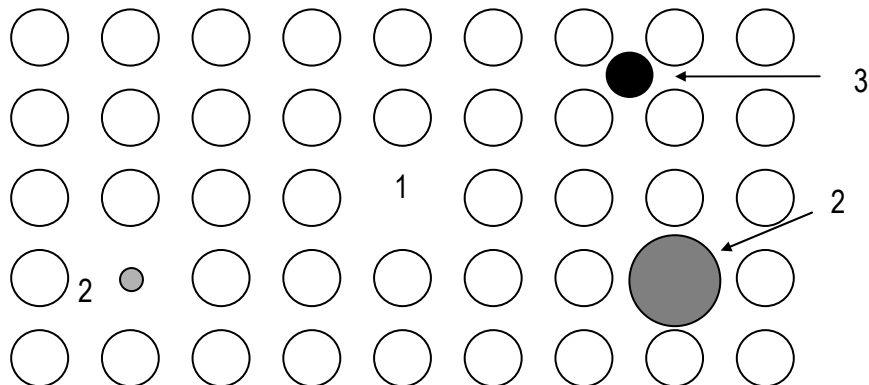


Figure 60: Les différents défauts dans le modèle des sphères dures.

Dans un cristal ionique, un défaut dit de Schottky est un ion qui est transporté à la surface du cristal alors qu'un défaut dit de Frenkel est un ion qui est placé en position interstitielle.

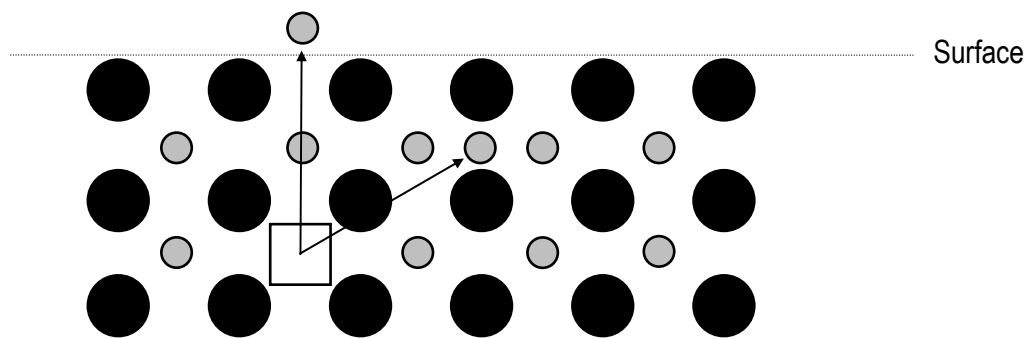


Figure 61: Défaut dit de Schottky où un ion est transporté à la surface du cristal et de Frenkel où un ion est placé en position interstitielle.

1') La bilacune est formée de 2 lacunes en position de premiers voisins, son enthalpie de formation est plus faible que celle de 2 lacunes isolées car il y a moins de liaisons à rompre pour former une seconde lacune à côté de la première. Elles sont donc plus mobiles que les monolacunes (enthalpie de migration plus faible).

*Relaxation des atomes autour de la lacune ou de la bilacune
 $\Rightarrow$ changement des fréquences phononiques.*

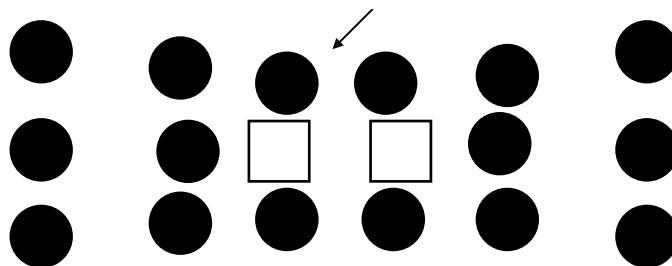


Figure 62: Exemple de bilacune.

3') L'autointerstitiel est un défaut provoqué par un atome de la structure qui migre d'une position bien définie sur une position interstitielle. Notons que de "récents" calculs sur des métaux de structure cfc ou cc

montrent que l'autointerstitiel ne se trouve pas simplement en insertion, mais en réalité, repousse un atome d'un site normal et crée une paire dissociée (interstitiel dissocié).

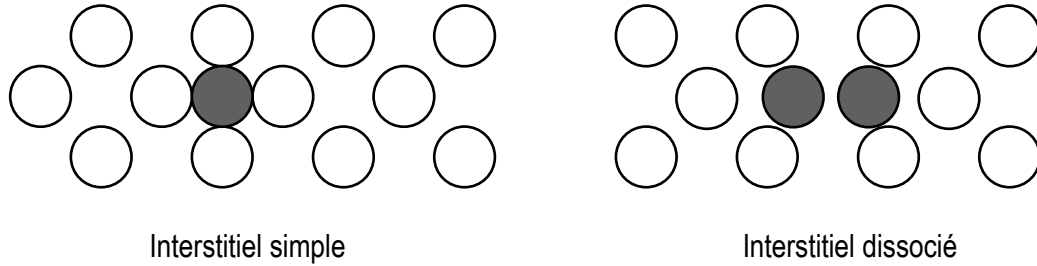


Figure 63: Exemple d'atomes interstitiels.

3.2.2 Enthalpie de formation et de migration

Chaque fois que l'on crée un défaut, on augmente l'enthalpie libre du cristal d'une quantité $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$, ΔH_f et ΔS_f étant l'enthalpie et l'entropie de formation du défaut, respectivement. Ainsi, lorsque des défauts sont produits, il y a une augmentation du potentiel de Gibbs (énergie libre ou encore enthalpie libre) ΔG car l'enthalpie libre du cristal est accrue par les ΔG_f mais d'un autre côté, la présence de ces défauts augmente l'entropie du cristal d'une quantité ΔS , d'où une réduction possible de G du cristal. Remarquons que ΔS est l'entropie de configuration du cristal contenant n_l lacunes et ΔS_f est l'entropie de formation d'une lacune.

3.3 Concentration de lacunes et d'interstitiels à l'équilibre thermique

Lorsque les défauts sont produits par l'agitation thermique, il existe à chaque température une concentration d'équilibre de ces défauts. On dit qu'il y a sursaturation ou sous-saturation si la concentration des défauts est supérieure, respectivement inférieure à celle donnée à l'équilibre *thermodynamique*.

Equilibre thermodynamique: si on calcul l'accroissement d'énergie libre ΔG lorsque n_l lacunes sont introduites. Il y a augmentation de ΔG car l'enthalpie libre du cristal est accrue de $n_l \Delta G_f$. Mais d'un autre côté, la présence de ces lacunes augmente l'entropie du cristal (désordre) d'une quantité ΔS , d'où une réduction possible de l'enthalpie libre du cristal.

3.3.1 Calcul de la concentration

Considérons un cristal à la température T et pression p supposé être à l'équilibre thermodynamique. Ce dernier comporte n sites dont n_l sont inoccupés (n_l lacunes). n_l est une variable extensive, i.e. $n_l \propto$ au nombre de ions N ($n - n_l$) et on suppose que $n_l \ll N$. A l'équilibre thermodynamique, on doit minimiser l'énergie libre appropriée, i.e. $G(T,p) = U - TS + pV$, et résoudre l'équation:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_l} \right)_T = 0$$

On remarque immédiatement que si $T=0$, $n_l=0$. Afin d'estimer comment G dépend de n_l , on considère un cristal comportant $N+n_l$ sites, i.e. n sites dont n_l sont inoccupés. Le volume de ce cristal est en première approximation $V(n_l) = (N+n_l)v_0$ où v_0 est le volume occupé par 1 ion dans un cristal parfait. Pour un choix particulier des n_l sites où se trouve les lacunes, il est en principe possible de calculer $F_0(n_l)$ ³⁶. Si n_l est petit en comparaison de N , i.e. que l'on ne se trouve pas proche du point de fusion du cristal, on peut espérer que ce terme ne dépende que du nombre de lacunes mais pas de leur configuration³⁷. Maintenant, nous

³⁶ Voir Solid State Physics. Ashcroft Mermin, Saunders College, Philadelphia, 1975. Chapter 22.

³⁷ Il est évident que si n_l devient grand par rapport à N , la probabilité que le nombre de bilacunes, tri, etc. est négligeable est forcément faux. Se rappeler que la formation d'une bilacune coûte moins cher en énergie que 2 lacunes indépendantes !

devons encore additionner au terme d'entropie S , l'entropie de configuration S^{conf} qui exprime le désordre de comment choisir n_i sites vacants sur $n=N+n_i$ places disponibles. Nous avons exactement $n!/((n-n_i)! n_i!)$ possibilités sans compter les permutations ($/n_i!$). Soit une entropie

$$S^{\text{conf}} = k_B \ln \left(\frac{n!}{(n-n_i)! n_i!} \right) = k_B \ln \left(\frac{(N+n_i)!}{N! n_i!} \right)$$

Avec toutes ses approximations, on trouve pour l'énergie libre de Gibbs:

$$G(n_i) = F_o(n_i) - TS^{\text{conf}} + p(N+n_i)v_o$$

Avec la formule approchée dite de Stirling $\ln(n!) \approx n \ln(n) - n$, il vient que:

$$\ln \left(\frac{(N+n_i)!}{N! n_i!} \right) = (N+n_i) [\ln(N+n_i) - 1] - n_i [\ln(n_i) - 1] - N [\ln(N) - 1]$$

et nous pouvons évaluer $\partial S^{\text{conf}} / \partial n_i$:

$$\left(\frac{\partial S^{\text{conf}}}{\partial n_i} \right) = k \ln \left(\frac{N+n_i}{n_i} \right) \approx k \ln \left(\frac{N}{n_i} \right), \quad N \gg n_i^{38}$$

finalement:

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \frac{\partial F_o}{\partial n_i} + p v_o - kT \ln \left(\frac{N}{n_i} \right)$$

et on trouve pour la concentration de lacunes c_i :

$$c_i = \frac{n_i}{N} = e^{-\frac{\left(\frac{\partial F_o}{\partial n_i} + p v_o \right)}{kT}} = e^{-\frac{(\varepsilon + p v_o)}{kT}} \cong e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

où $\varepsilon = \partial F_o / \partial n_i \approx \partial F_o / \partial n_i \big|_{n_i=0}$ est indépendant de n_i dans notre approximation et à la pression ambiante, l'énergie $p v_o$ peut-être négligée devant ε . Pour plus amples détails, voir Refs.^{39,40}.

Dans notre notation du §3.2.2, $\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f$, la concentration des lacunes c_i vaut:

$$c_i = n_i/N = \exp(-\Delta G_f/kT) = \exp(-\Delta H_f/kT) \quad \text{où le terme } \exp(\Delta S_f/k) \text{ est de l'ordre de l'unité, cf Ref.}^{39}.$$

Pour les auto-interstitiels, on appliquera le même raisonnement mais en notant qu'il y a q positions interstitielles possibles par site du réseau. Par exemple, dans la structure cc, il y a 3 sites octaédriques d'insertion par site réticulaire et on trouve:

$$c_i = n_i/n = q \exp(\Delta S_f/k) \exp(-\Delta H_f/kT)$$

³⁸ la primitive de $\ln(x)$ est $x[\ln(x)-1]$ et $\partial/\partial(N+n_i) = \partial/\partial n_i$.

³⁹ Métallurgie Générale, J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Masson & Cie, Paris 1969.

⁴⁰ Solid State Physics. Ashcroft Mermin, Saunders College, Philadelphia, 1975.

Remarque: l'entropie de formation provient essentiellement du changement des fréquences phononiques dû à la relaxation des atomes voisins des lacunes.

Table 2: Evaluation théorique de ΔH_f relatives au cuivre.

défauts	ΔH_f (eV)
lacune	1
bilacune	1.6
autointerstitiel	4

Table 3: Exemples de concentration de lacunes et d'interstitiels dans le cuivre.

T (K)	300	800	1300
lacunes	10^{-17}	6×10^{-7}	1×10^{-4}
interstitiels	10^{-67}	10^{-25}	10^{-15}

A l'équilibre thermodynamique, la concentration d'auto-interstitiels dans un métal de structure compacte est négligeable à toute température. Les seuls défauts atomiques ponctuels créés par l'agitation thermique sont les lacunes. Leur concentration est d'environ $1/10^4$ sites au voisinage du point de fusion ! A cette température, une fraction notable de celles-ci peut exister sous une forme de bilacunes, de l'ordre de 1%.

3.4 Etude expérimentale des défauts ponctuels

3.4.1 Production de défauts

A l'équilibre thermique: par chauffage du composé à la température T .

Hors équilibre: par trempe, écrouissage, irradiation⁴¹, etc.

3.4.2 Observation des défauts

3.4.2.1 Mesure à l'équilibre

A l'équilibre, on suit la variation d'une propriété physique en fonction de la température et l'on note les écarts par rapport à une variation idéale que l'on devrait observer si l'agitation thermique ne produisait pas de défaut. Par exemple, la mesure de la chaleur spécifique:

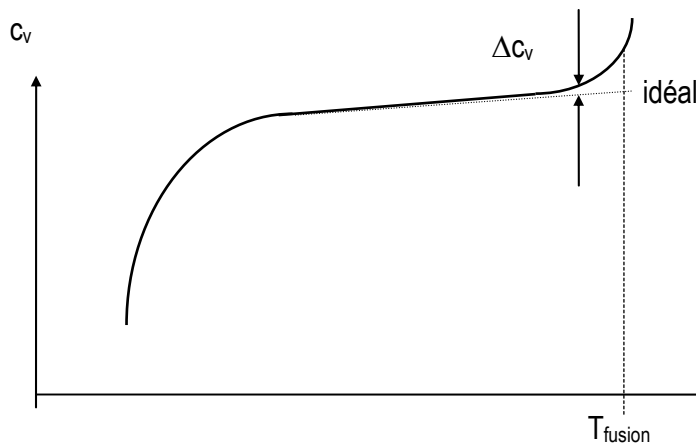


Figure 64: Chaleur spécifique en fonction de la température.

La chaleur spécifique mesurée est plus élevée que sa valeur idéale puisqu'il faut fournir de l'énergie supplémentaire pour produire le nombre n_l de lacunes donné pour chaque température. On a:

$$\Delta C_v = \frac{\partial}{\partial T}(c_l \Delta H_f) = \frac{\Delta H_f}{k_B T^2} e^{-\frac{\Delta H_f}{k_B T}}$$

Cette méthode n'est pas caractéristique du type de défauts (lacunes, bilacunes, interstitiels, ...) mais son désavantage principal est la nécessité d'extrapoler la loi idéale afin de pouvoir extraire ΔC_v .

La mesure simultanée de la longueur et du paramètre réticulaire en fonction de la température, appelé méthode de Simmons et Balluffi, permet de déterminer directement la concentration de défauts

⁴¹ Un supraconducteur pur, parfait, est très intéressant en soit pour étudier ses propriétés physiques fondamentales mais n'est normalement pas un matériau adapté aux applications industrielles. En effet, un supraconducteur "parfait" ne peut pas faire circuler un courant électrique sans dissipation si celui-ci est plongé dans un faible champ magnétique. Dans cette topologie, les lignes de champ magnétique subissent une force, la force de Lorentz ($F = q \underline{v} \times \underline{B}$), et traversent le supraconducteur de part en part en produisant une dissipation thermique. Un supraconducteur industriel doit contenir des défauts afin d'ancrer (de bloquer) ces lignes de flux. On voit dans cet exemple que suivant l'application, les défauts peuvent être bénéfiques ou pas. Dans les supraconducteurs, l'irradiation est une méthode permettant d'augmenter la densité des centres d'ancrages des lignes de flux.

ponctuels. Par exemple, dans une structure cubique, on montre qu'à la température T , la dilatation macroscopique $\Delta l/l$ et la variation relative du paramètre $\Delta a/a$, le nombre de lacunes est donné par:

$$\frac{n_l}{n} = 3 \left(\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right)$$

en effet, produire une lacune revient à prendre un atome dans le cristal et le porter à la surface; le volume total augmente donc de $\Omega - \Delta V_f$ à cause de la relaxation des atomes voisins de la lacune créée. On a $\Delta V = n_l (\Omega - \delta V_f)$. A cause de cette relaxation, le volume du cristal et par conséquent le paramètre sont réduits. Comme la diffraction aux rayons-X permet de déterminer un paramètre cristallin moyen, ici a vu que la structure est cubique, ce dernier reflète la relaxation moyenne du réseau et on a:

$$3 \frac{\Delta a}{a} = \frac{n_l \delta V_f}{n \Omega} = c_l \frac{\delta V_f}{\Omega} = n_l \left(\frac{\delta V_f}{V} \right)$$

V étant le volume du cristal ($=n\Omega$), n étant le nombre d'atomes. Enfin, dans ce cas de structure simple, on trouve à l'aide de ces 2 équations:

$$\frac{\Delta V}{V} - 3 \frac{\Delta a}{a} = \frac{n_l \Omega}{V} = \frac{n_l}{n} = c_l$$

En mesurant donc l'allongement et le paramètre a en fonction de T , on mesure directement c_l . Les figures ci-après montrent l'expérience de détermination de la concentration de lacunes à l'équilibre du ENSMIM de Nancy et le résultat obtenu sur de l'aluminium.

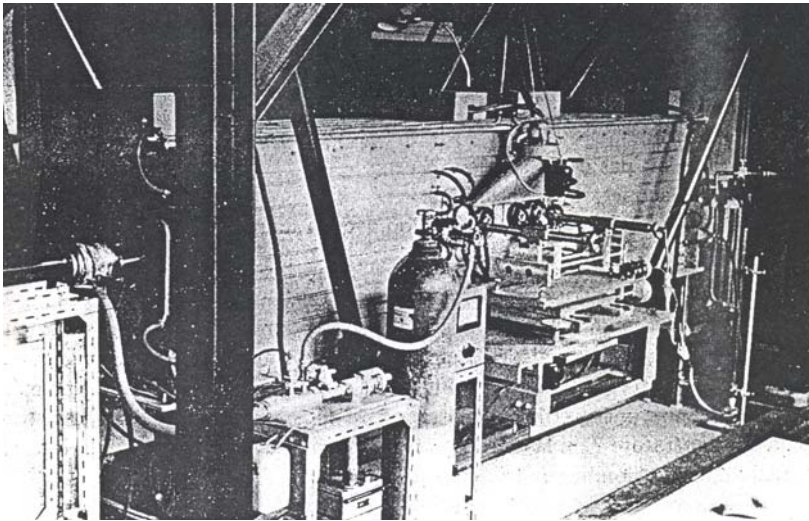


Figure 65: Système de détermination de la concentration de lacunes à l'équilibre du ENSMIM de Nancy.

Installation pour la mesure de la concentration d'équilibre de lacunes; four de recuit vu du côté de la mesure de l'allongement qui s'effectue optiquement.

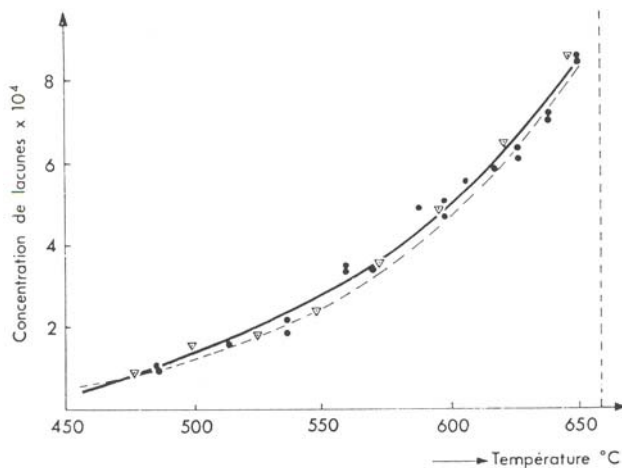


Figure 66: Concentration des lacunes dans l'aluminium en fonction de la température.

Concentration d'équilibre de lacunes dans l'aluminium en fonction de la température d'après 2 laboratoires est donnée en Figure 66. Notons que d'après la dépendance en température $c_l \propto \exp(-\alpha/T)$, on détermine ΔS_f et ΔH_f .

3.4.2.2 Mesure hors équilibre

On produit à une température T une certaine quantité de défauts et on mesure la propriété physique qui nous intéresse. Dans le cas où il y a retour à l'équilibre thermodynamique (relaxation) due à une énergie thermique suffisante, on peut déterminer à l'aide de la variation temporelle ΔH_f et ΔH_m où cette dernière enthalpie est celle de migration des défauts considérés. Elle représente la hauteur de la barrière d'énergie que doit franchir le défaut pour sauter d'une position 1 à une position 2 (Figure 67).

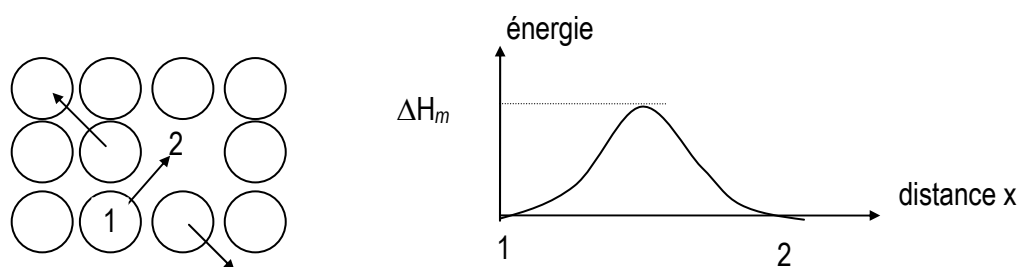


Figure 67: Barrière de potentiel que doit franchir un défaut pour passer de la position 1 à la position 2.

Une des méthodes est par exemple la mesure de la résistivité qui est très influencée par la présence de défauts à basse température. Il est évident que lors de cette mesure, les défauts sont gelés vu la faible énergie $k_B T$. Il faut donc recuire l'échantillon pendant un certain temps Δt à la température $T_{\text{annealing}}$ et à nouveau mesurer ρ à basse T . On répètera ce processus afin d'obtenir $\rho(t, T_{\text{annealing}})$.

Pour plus d'amples informations, voir Ref.⁴².

3.5 Les atomes étrangers

Les atomes étrangers sont des atomes chimiquement différents des atomes du réseau. Ils sont présents en faible concentration de façon volontaire, appelés élément d'addition, élément d'alliage ou encore dopants, ou non, appelé impuretés. Un métal contient toujours des défauts ponctuels et aussi des défauts sous formes d'atomes étrangers, car il ne peut pas être absolument pur. On arrive cependant, par méthode de zone fondue (cf. cours de l'année dernière), à obtenir des teneurs en impuretés de certains métaux qui s'évaluent au ppm, voir ppb (billon).

⁴² Métallurgie Générale, J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Masson & Cie, Paris 1969.

Suivant leur taille, les atomes étrangers peuvent entrer dans le réseau cristallin soit par substitution, soit par insertion. Dans les métaux, la solubilité des atomes étrangers dépend essentiellement de leur taille, car pratiquement, seuls l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le carbone peuvent être candidats à occuper un site interstitiel. On observe alors un changement des paramètres cristallins.

3.5.1 Effet des atomes étrangers

L'effet des atomes étrangers porte essentiellement sur les propriétés mécaniques. Ils augmentent la résistance à la déformation plastique soit directement (durcissement par solution) soit parce qu'ils forment des particules par précipitation (durcissement par précipitation). Evidemment, les autres propriétés comme celles électroniques changent aussi.

Dans les cristaux non-métalliques, les atomes étrangers agissent essentiellement sur les propriétés électriques et optiques, par exemple les semi-conducteurs.

Par exemple, dans un cristal parfait de cuivre, la résistivité devrait être égale à zéro pour $T=0$, ce qui n'est pas observé; cf. Figure 68. La raison est la présence de défauts de toutes natures qui, bien que très peu nombreux, provoquent des collisions avec les électrons de conduction et ainsi perturbent la conductance.

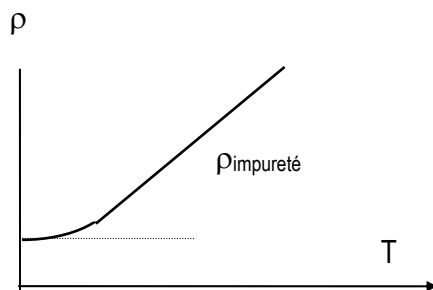


Figure 68: Résistivité en fonction de la température.

3.5.2 Interaction avec les autres défauts

En fait, souvent les atomes étrangers agissent sur les propriétés des métaux par leurs interactions avec les autres défauts que sont les lacunes, les joints de grains, les dislocations, etc. Afin de bien connaître leurs véritables effets et conséquences sur une substance, il est nécessaire premièrement à ce que les échantillons analysés soient extrêmement bien définis dans le sens de la pureté, de l'homogénéité, etc. et deuxièmement de faire des analyses systématiques des propriétés physiques en fonction de la concentration. La systématique est une des plus puissantes méthodes qui permet de dégager des propriétés intrinsèques, les extrinsèques.

3.6 La diffusion

3.6.1 Introduction

Les phénomènes de diffusion, c'est-à-dire de migration des atomes dans le réseau cristallin, régissent la cinétique d'un grand nombre de processus métallurgiques, particulièrement de tous les changements de phase (à l'exception des transformations martensitiques). Cependant leur étude, et la mesure de grandeurs caractéristiques significatives, nécessitent un choix particulier des conditions expérimentales. En effet, dans un processus métallurgique quelconque, celles-ci sont généralement fort complexes. Aussi, dans les études de diffusion, on choisit autant que possible des conditions telles que:

- la solution mathématique des équations de la diffusion soit simple.
- l'interprétation physique des mesures soit aussi directe que possible.

Ces deux conditions sont très importantes, surtout la seconde. Une solution mathématique compliquée n'est pas une difficulté réelle, et les machines permettent à l'heure actuelle de les aborder sans grande difficulté. La deuxième condition est fondamentale pour interpréter les résultats et comprendre les mécanismes atomiques de la diffusion.

Pour simplifier les équations de la diffusion, on se limite fréquemment à une diffusion unidirectionnelle et binaire (deux éléments chimiques A et B). L'expérience apparemment la plus simple consiste à "plaquer" deux pastilles des deux métaux A et B, à chauffer ce couple de diffusion pour étudier l'interpénétration des deux métaux (fig. ci-après). C'est d'ailleurs de cette manière qu'a été réalisée la première expérience de diffusion solide au siècle dernier.



Diffusion intermétallique: répartition de l'élément A dans le couple A-B après un recuit de diffusion.

En fait cette expérience se révèle, après examen, comme fort compliquée. En général, les deux métaux A et B du couple ne sont pas miscibles en toutes proportions. Dans le couple apparaissent des couches successives correspondant aux diverses phases stables à la température de diffusion, en accord avec le diagramme d'équilibre. Supposons, pour simplifier, que les métaux forment entre eux une solution solide continue, ou que le couple soit constitué par le métal pur A et un alliage AB de même structure cristalline. La courbe de diffusion a l'allure représentée sur la figure ci-avant après recuit à haute température, le métal A présente une certaine répartition dans la zone centrale du couple et B la répartition complémentaire. Mais l'interprétation de cette courbe est loin d'être simple. Suivons par la pensée un atome qui migrerait de A vers B. Au départ il est entouré uniquement d'atomes A; puis il lui arrive de se trouver parfois au voisinage d'un atome B; ensuite il sera de plus en plus entouré d'atomes B, jusqu'à ne plus rencontrer que rarement un atome A comme premier voisin: l'entourage de cet atome change donc continûment, autrement dit, les forces interatomiques qui s'exercent sur lui changent continûment; par suite la probabilité qu'il a d'effectuer un saut change continûment, et dans le temps et dans l'espace.

Pour trouver une situation plus simple, il faudrait que la composition du système ne se modifie pas. Cela est réalisable, d'une manière approchée, dans les conditions de *dilution infinie*, où seul un très petit nombre d'atomes B diffusent dans le métal A, de sorte que les atomes B sont pratiquement toujours entourés uniquement d'atomes A.

Ces conditions peuvent être réalisées soit en préparant un couple AB/A, où l'alliage AB est extrêmement dilué en B (10^{-4} en poids), ou en effectuant un dépôt très mince de B sur A ($<0,1\mu\text{m}$ ou même $<0,01\mu\text{m}$); dans le second cas B se dilue très vite dans A. Les mesures de diffusion, c'est-à-dire de la répartition de B dans A nécessitent alors des méthodes extrêmement sensibles. C'est pourquoi, la plupart du temps, B est introduit sous forme d'un *traceur radioactif*. Les méthodes de détection des

radiotraceurs par le rayonnement qu'ils émettent sont très sensibles et permettent de compter le nombre d'atomes qui ont diffusé à telle ou telle pénétration.

Une telle expérience est qualifiée d'*hétérodiffusion à dilution infinie*. Mais on peut encore simplifier! Au lieu de suivre la diffusion de traceur, que nous écrivons B^* , dans A, on peut suivre celle d'un traceur de A, soit A^* , dans le métal A pur. On mesure ainsi les caractéristiques de migration des atomes A dans un réseau constitué uniquement d'atomes A, en négligeant l'effet isotopique, dû à la différence de masse des atomes des isotopes naturel A et artificiel A^* . La diffusion de A^* dans A est appelée *autodiffusion de A*.

Les conditions de l'autodiffusion et de l'hétérodiffusion à dilution infinie permettent de définir une constante caractéristique de l'élément A, ou des éléments A et B, appelée *coefficient de diffusion*.

3.6.2 Le coefficient de diffusion

3.6.2.1 Mouvement aléatoire

Les atomes de radiotraceur sautent de site en site dans le réseau, par des mécanismes que nous n'avons pas encore besoin de préciser. Nous supposerons pour simplifier qu'ils sautent seulement vers des sites premiers voisins.

Chaque saut peut être effectué dans une direction quelconque parmi les ξ directions de premiers voisins possibles. Par exemple, dans une structure CC, *a priori*, un atome peut sauter vers n'importe lequel des 8 sites premiers voisins, ou, dans la structure CFC, vers n'importe lequel des 12 sites voisins. La trajectoire d'un atome est ainsi formée d'une succession aléatoire de vecteurs "sauts" δl_i ayant tous même longueur δl , mais orientés de manière quelconque les uns par rapport aux autres.

Le mouvement est dit *aléatoire*. Un exemple bien connu depuis longtemps est le *mouvement brownien* de petites particules en suspension dans un liquide. La figure ci-dessous montre des trajectoires de particules de gomme-gutte dans une suspension aqueuse, les particules étant repérées à la chambre claire à des intervalles de temps égaux.

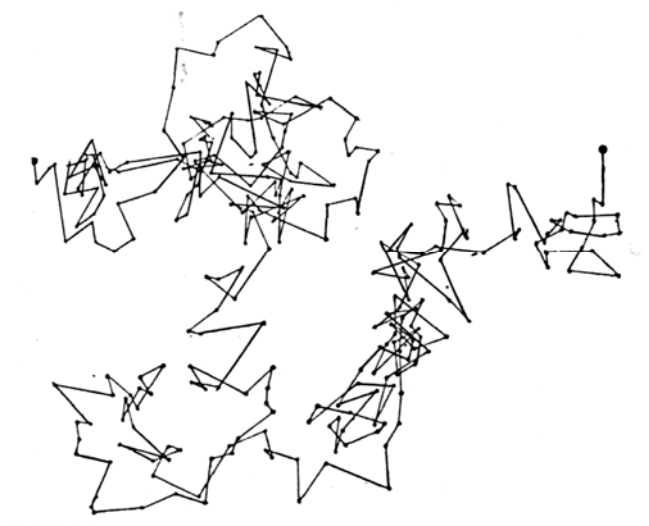


Figure 69: Mouvement brownien de particules de gomme-gutte en solution aqueuse d'après Jean Perrin.

La Figure 69 montre le mouvement brownien de particules de gomme-gutte en solution aqueuse d'après Jean Perrin.

Evidemment, chaque élément de trajectoire est lui-même la résultante d'un nombre très élevé de sauts élémentaires. Soit le trajet d'une particule au bout d'un temps t . En portant un grand nombre de trajets L à partir d'une origine commune, on obtient la figure ci-dessous où chaque point représente l'extrémité d'un vecteur L .

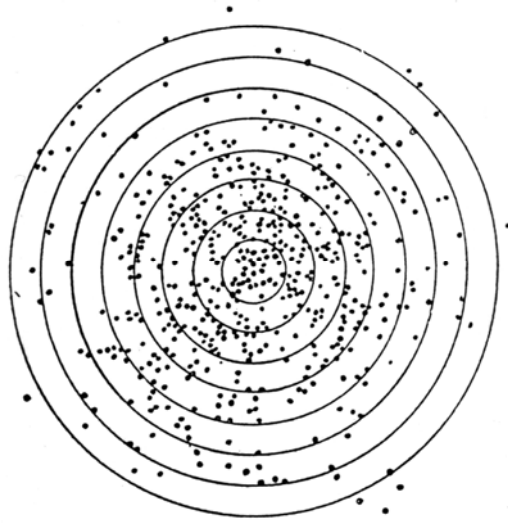


Figure 70: Evolution des particules après un certain temps; au temps $t=0$ elles étaient toutes concentrées au centre.

La Figure 70 permet de vérifier, qualitativement et quantitativement, que le mouvement est bien aléatoire. Les vecteurs L sont répartis de manière isotrope, il n'y a pas de direction privilégiée et la moyenne faite sur toutes les particules, donne une valeur nulle

$$\langle L \rangle = 0.$$

En effet, considérons une certaine direction x . Suivant celle-ci, la particule a effectué un trajet X . La moyenne $\langle X \rangle$ est nulle, les particules ayant autant de chance d'aller à droite qu'à gauche. La règle $\langle X \rangle = 0$ étant vraie pour n'importe quelle direction, $\langle L \rangle = 0$. Si une force extérieure était appliquée, par exemple un champ électrique, ou un champ de gravitation, le mouvement ne serait plus aléatoire, il y aurait une direction privilégiée.

Quelle est alors la quantité caractéristique du mouvement au bout du temps t ? C'est la moyenne des carrés des parcours $\langle L^2 \rangle$ ou de leur projection $\langle X^2 \rangle$ sur un axe quelconque; c'est-à-dire le parcours quadratique moyen $\langle L^2 \rangle$ ou $\langle X^2 \rangle$ sont des fonctions de t . Sur la figure ci-dessus les cercles tracés ont des rayons égaux à $\sqrt{\langle L^2 \rangle}$ multiplié par 1/4, 1/2, 3/4, 1...

3.6.2.2 Calcul du parcours quadratique moyen

Revenons au cas d'un atome migrant dans un réseau cristallin, et calculons le parcours quadratique moyen, ou plus exactement sa projection sur un axe $\langle X^2 \rangle$.

La projection du parcours pendant le temps t est la somme des projections des n sauts élémentaires effectués pendant ce temps :

$$X(t) = \sum_{i=1}^n \delta x_i \Rightarrow X^2(t) = \left(\sum_{i=1}^n \delta x_i \right)^2 = \sum_{i=1}^n \delta x_i^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} \delta x_i \delta x_j$$

Si l'on regroupe les sauts en catégories caractéristiques de même direction et de même sens comme par exemple les 8 types différents dans une structure CC dont 4 avec $\delta x = a/2$ et 4 autres avec $\delta x = -a/2$. On a donc parmi les n sauts n_1 du type 1, n_2 du type 2, ... et il vient que:

$$X^2(t) = n_1 \delta x_1^2 + n_2 \delta x_2^2 + \dots + \sum_i \sum_{j \neq i} \delta x_i \delta x_j$$

Si l'on calcul la moyenne des parcours quadratiques X^2 sur un grand nombre d'atomes, on a

$$\langle X^2(t) \rangle = \langle n_1 \delta x_1^2 \rangle + \langle n_2 \delta x_2^2 \rangle + \dots + \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \delta x_i \delta x_j \rangle$$

La double somme contient $n(n-1)$ termes, donc un nombre paire de termes $\langle \delta x_i \delta x_j \rangle$. Comme le mouvement est aléatoire et que cette somme s'effectue sur un grand nombre d'atomes, cette double somme est nulle. En effet, on peut appairer tout terme $\delta x_i \delta x_j$ relatif à un atome à un $\delta x_i (-\delta x_j)$ relatif à un autre atome. Les termes δx_i étant des constantes pour une structure cristalline donnée, il reste:

$$\langle X^2(t) \rangle = \langle n_1 \delta x_1^2 \rangle + \langle n_2 \delta x_2^2 \rangle + \dots$$

Si l'on pose Γ_i comme étant la fréquence moyenne des sauts de types i et $\Gamma_s = \sum \Gamma_i$ la fréquence totale de sauts, on a:

$$\langle X^2(t) \rangle = t [\Gamma_1 \delta x_1^2 + \Gamma_2 \delta x_2^2 + \dots]$$

Dans une structure cubique, toutes les fréquences sont égales pour cause de symétrie. $\Gamma_s = k \Gamma_c$ avec Γ_c la fréquence de sauts dans une des directions 1, 2, ..., k.

$$\langle X^2(t) \rangle_c = t \Gamma_c [\delta x_1^2 + \delta x_2^2 + \dots + \delta x_k^2]$$

Dans une structure cc, $\Gamma_s = 8 \Gamma_c$ avec les 8 projections de saut $\delta x = \pm a/2$.

$$\langle X^2(t) \rangle_{cc} = t \Gamma_c \left[4 \left(\frac{a}{2} \right)^2 + 4 \left(-\frac{a}{2} \right)^2 \right] = \frac{1}{4} t \Gamma_s a^2$$

Dans une structure cfc, $\Gamma_s = 12 \Gamma_c$ avec les 8 projections de saut $\delta x = \pm a/2$ et ses 4 de sauts $\delta x = 0$ (Fig. ci-après).

$$\langle X^2(t) \rangle_{cfc} = t \Gamma_c \left[4 \left(\frac{a}{2} \right)^2 + 4 \left(-\frac{a}{2} \right)^2 + 4(0)^2 \right] = \frac{1}{6} t \Gamma_s a^2$$

etc.

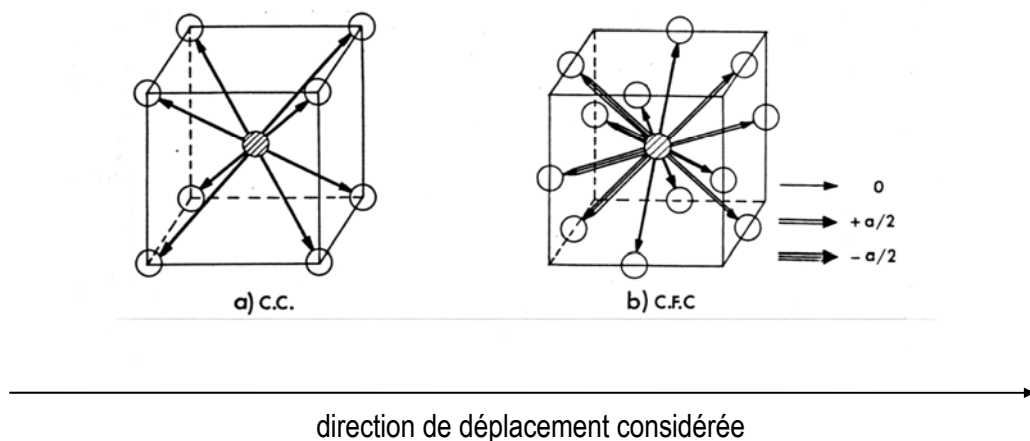
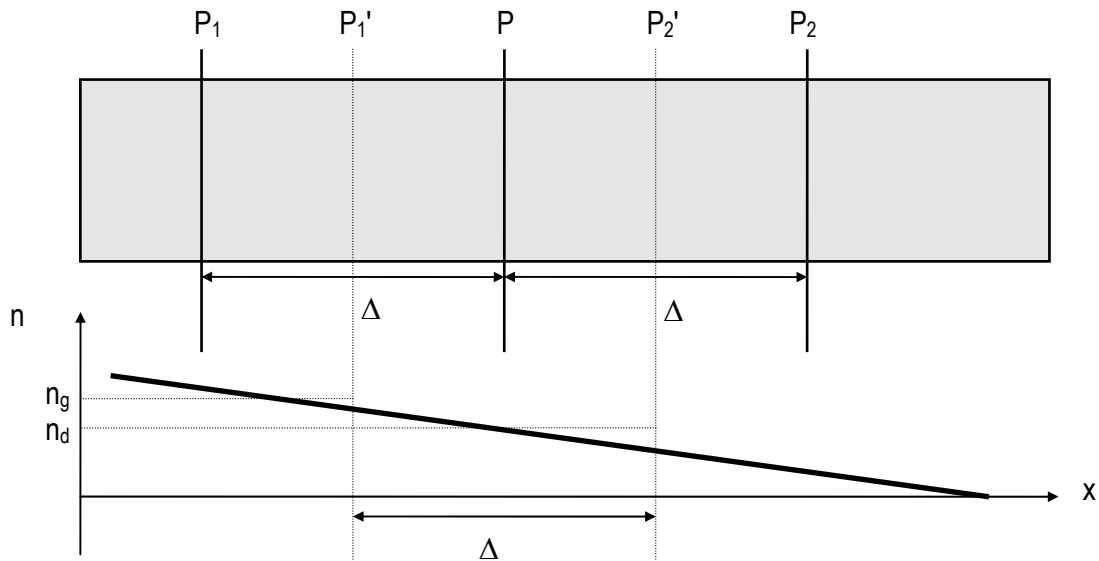


Figure 71: Sauts atomiques dans une maille de type cubique cc et cfc.

3.6.2.3 Calcul du coefficient d'autodiffusion

Nous allons maintenant calculer le coefficient d'autodiffusion, i.e. calculer le flux d'atomes dans une direction x donnée en fonction du parcours quadratique moyen suivant cette direction.

Soit un léger gradient de concentration dn/dx suivant l'axe des x , $n(x)$ désignant la concentration en nombres d'atomes traceurs par unité de volume. On considère un cylindre aligné le long de l'axe x . Afin de calculer le flux net à travers sa section au point P , il faut calculer le nombre d'atomes traversant cette surface par unité de temps. Supposons que chaque atome effectue un trajet Δ pendant le temps t avec $\Delta^2 = \langle X^2 \rangle$. Dans ce cas, le nombre allant dans la direction x et franchissant le plan P est égal à la moitié du nombre d'atomes contenus dans le cylindre de hauteur $P_1P = \Delta$, la moitié car les atomes contenus dans ce volume effectuent des trajets de $-\Delta$ et $+\Delta$ en même proportion.



on a $n_+ = \frac{1}{2} n_g \Delta$. De même, le nombre d'atomes franchissant le plan dans la direction $-x$ vaut: $n_- = \frac{1}{2} n_d \Delta$. n_d et n_g sont les concentrations moyennes d'atomes dans les 2 cylindres P_1P et PP_2 . Le gradient étant faible, nous pouvons admettre qu'il est constant dans l'espace considéré. On a:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_d - n_g}{\Delta}$$

Pour le flux net $J(x)$, on a:

$$J = \frac{n_+ - n_-}{t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{t} \frac{dn}{dx} = -D \frac{dn}{dx}$$

Cette équation s'appelle la loi dite de Fick:

Equation 3-1 $\vec{j} = -D \vec{\nabla} n$

Le coefficient de proportionnalité D est appelé coefficient de diffusion. En utilisant les expressions du parcours quadratique moyen en fonction de la fréquence de sauts et du paramètre réticulaire a , on a

$$D = \frac{1}{8} \Gamma_s a^2 = \Gamma_c a^2$$

pour une structure cc.

$$D = \frac{1}{12} \Gamma_s a^2 = \Gamma_c a^2$$

pour une structure cfc.

etc.

3.6.2.3.1 Solution de l'équation de Fick

Exercice:

Désignons par c la concentration, montrer que la loi de Fick revient à l'équation de la chaleur:

$$\frac{\partial c(\underline{x}, t)}{\partial t} = D \Delta c(\underline{x}, t) = D \nabla^2 c(\underline{x}, t) \quad \text{avec } \frac{\partial c}{\partial t} \text{ et } \Delta, \text{ le laplacien} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Les solutions de cette équation aux dérivées partielles dépendent des conditions initiales. Elles sont bien connues en mathématique car cette fameuse équation se résout facilement à l'aide des transformées de Fourier, voir par exemple Ref.⁴³.

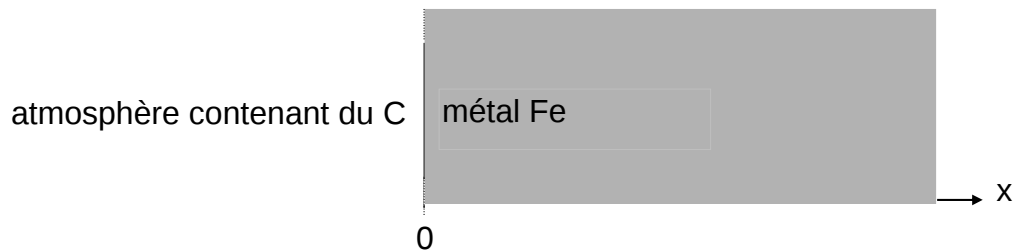
$$-iw c(q, w) = q^2 c(q, w)$$

Exercice:

Concentration superficielle maintenue constante: C'est le cas de certains traitements de surface par maintien du métal dans une atmosphère déterminée comme par exemple la carburation de pièces d'acier dans une atmosphère d'hydrocarbure, la chromisation en phase gazeuse, etc.

On admet que l'équilibre atmosphère - surface du métal est réalisée, i.e. la concentration $c(x=0) = c_1$ durant le traitement. on a donc:

$$\begin{aligned} \text{CI: } t=0, x>0: & \quad c=c_0 \\ \text{CL: } t>0, x=0: & \quad c=c_1 \end{aligned}$$



En supposant que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration, combien de temps faut-il attendre pour que la concentration de carbone sur les 10 premiers microns soit au moins égale à $c_1/10$.
 $T=800^\circ\text{C}$, $D=10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

Exercice:

Si une activation d'énergie relative à une réaction est de $50000 \text{ cal}/(\text{g mole})$, de combien la température au-dessus de 0°C doit-elle être élevée pour tripler la vitesse de réaction ?

⁴³ Calcul différentiel et intégral II, N. Piskounov, Edition Mir, Moscou 1980.

3.6.3 Mécanismes élémentaires de la diffusion

Dans notre calcul précédent, qui nous a amené à la loi de Fick, nous avons posé des fréquences de sauts Γ_i sans nous occuper des mécanismes possibles de la diffusion. Pour préciser la valeur du coefficient de diffusion, où des Γ_i , il faut introduire des hypothèses sur les mécanismes à l'échelle atomique de la diffusion.

Les divers mécanismes possibles sont groupés sur la figure ci-après. Dans tous les cas de figures, c'est l'agitation thermique qui fournit l'énergie nécessaire pour vaincre les résistances du réseau.

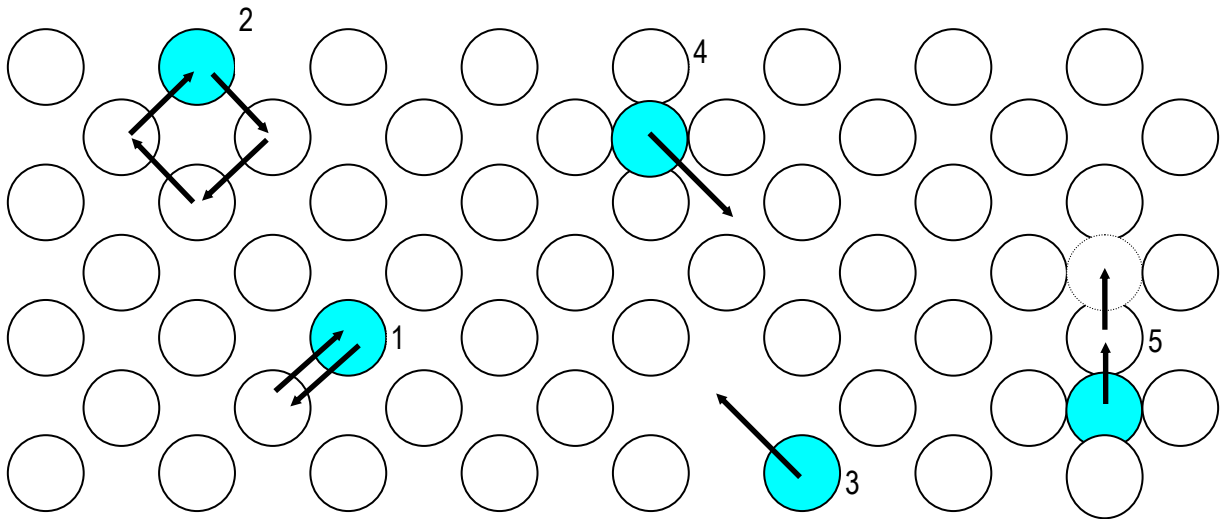


Figure 72: Mécanismes élémentaires de la diffusion.

3.6.3.1 Echange direct

C'est un mécanisme apparemment simple mais de fait, il est très improbable par suite de la forte répulsion à courte distance entre les atomes. La configuration pour laquelle les 2 atomes qui participent au saut sont à mi-chemin requerrait une énergie d'activation de l'ordre de 10 eV dans le cas du cuivre ($\exp(-E/kT) \approx 10^{-57}$ à 1000 °K).

3.6.3.2 Echange cyclique

Dans ce mécanisme, les forces de répulsions jouent au contraire du cas 1) un rôle actif dans le processus. En effet, chaque atome pousse son voisin mais pour faire sauter un atome donné, il faut faire appel aux sauts coordonnés de n atomes (une sorte de permutation circulaire). Ce processus, bien qu'énergiquement possible ne tient pas compte du transport global de matière dans une direction, transport qui lui est observé dans certains processus comme la diffusion chimique, la diffusion dans un gradient de température, de champ électrique, etc.

3.6.3.3 Mécanisme lacunaire

C'est lui le mécanisme le plus simple car si un site de premier voisin n'est pas occupé, l'atome peut sauter sans dépenser une énergie considérable. C'est comme si la lacune s'était déplacée et donc, il y a conservation du nombre de ces dernières. L'enthalpie de migration ΔH_m est en première approximation égale au travail nécessaire à déplacer (écarter) les atomes voisins du chemin que doit parcourir l'atome effectuant le saut, de l'ordre de 1eV pour le cuivre.

3.6.3.4 Mécanisme interstitiel

L'atome saute de site interstitiel en site interstitiel. C'est évidemment le type de mécanisme de diffusion des atomes étrangers en solution solide d'insertion. Pour l'autodiffusion dans un métal, ce mécanisme requiert

la création d'autointerstitiel, cas peu probable (cf. tableau page 48). C'est pourquoi il paraît peu probable dans les métaux compacts.

3.6.3.5 Mécanisme interstitiel indirect

Une variante du mécanisme 4) est l'interstitiel indirect présenté sur la Figure 73:



Figure 73: L'interstitiel saute sur une position de substitution et chasse l'atome présent qui se trouve alors comme autointerstitiel.

Si maintenant un interstitiel arrive à son voisinage, il peut repousser cet atome étranger sur une position interstitielle en prenant sa place (Figure 74).



Figure 74: Un interstitiel arrive à son voisinage et repousse l'atome étranger sur une position interstitielle en prenant sa place.

On peut encore facilement imaginer toutes sortes de processus permettant la migration des atomes dans un réseau.

3.6.4 Autodiffusion par lacunes

Dans les métaux de structure compacte, le mécanisme de diffusion le plus probable est le lacunaire. Pour qu'un atome traceur A^* puisse effectuer un saut il faut que i) le site doit être vacant et ii) l'agitation thermique doit fournir à A^* l'enthalpie nécessaire à franchir la barrière.

La fréquence de saut de A^* est égale au produit des probabilités correspondant à ces deux conditions. La première (i) est d'avoir une lacune sur le site donné et la deuxième (ii) n'est autre que la fréquence de saut w d'une lacune.

$$P_i = n_l/n = c_l \quad \text{i.e. la concentration des lacunes.}$$

$$P_{ii} = w$$

$$\Gamma_s = c_l w$$

mais comme:

$$c_l = e^{\frac{\Delta S_f}{k_B}} e^{-\frac{\Delta H_f}{k_B T}} \quad w = \nu e^{\frac{\Delta S_m}{k_B}} e^{-\frac{\Delta H_m}{k_B T}}$$

f pour formation, m pour migration

ν est la fréquence de vibration atomique caractéristique.

d'où

$$\Gamma_s = \nu e^{\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k_B}} e^{-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{k_B T}}$$

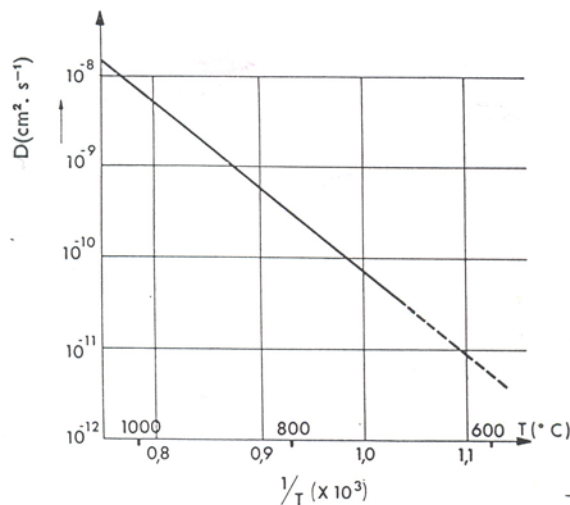
C'est-à-dire que chaque seconde, l'atome approche ν fois la barrière et essaie de la franchir avec une probabilité $\exp(-Q/k_B T)$ où Q est appelé énergie d'activation et Γ_s la fréquence de saut comme on sait déjà. Pour un cristal cubique, par exemple, on obtient l'expression du coefficient d'autodiffusion $D = \Gamma_s a^2$, il vient:

$$e^{\frac{\Delta S}{k_B}} e^{-\frac{\Delta H}{k_B T}}$$

En identifiant, on voit que l'énergie d'activation Q n'est autre que la somme des enthalpies de formations et de migrations des lacunes $\Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m$. ΔH et Q désignent la même quantité prise respectivement par particule et par mole. On reconnaît la forme de l'équation d'Arrhenius:

$$e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \text{avec } D_0 = a^2 \nu e^{\frac{\Delta S}{k_B}}$$

1) Le coefficient de diffusion varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius. En règle générale, la vérification de cette loi constitue un critère de qualité des résultats expérimentaux; on porte graphiquement le logarithme de D en fonction de l'inverse de la température absolue: les points expérimentaux doivent s'aligner suivant une droite dont la pente est égale à $-Q/R$ (Figure 75). Nous n'avons ici démontré la loi d'Arrhenius que pour l'autodiffusion.



— Loi d'Arrhenius: autodiffusion de $^{198}\text{Au}^*$ dans l'or: $D_0 = 0,091 \pm 0,001 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $Q = 41,7 \pm 0,3 \text{ kcal/mole}$ (Le Claire et col.)

Figure 75: Loi d'Arrhenius que pour l'autodiffusion.

2) Les calculs théoriques prévoient que dans le cuivre ΔH_f et ΔH_m sont tous deux de l'ordre de 2 eV, soit 46.000 cal/mole. L'expérience donne 47.000; cet accord apporte une bonne preuve du mécanisme lacunaire pour l'autodiffusion dans un métal de structure compacte tel que le cuivre.

3) La relation ($\Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m$) peut être vérifiée complètement à partir de données expérimentales indépendantes: ΔH étant mesurée par diffusion de traceurs, ΔH_f et ΔH_m par des expériences de trempe de fils. Les résultats expérimentaux dans les métaux cfc permettent une bonne vérification de cette relation comme le prouve la Table 4:

Table 4: Exemples de résultats expérimentaux dans des métaux de structure cristalline cfc qui montrent une bonne vérification de $\Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m$.

Métal	lacunes		autodiffusion
	ΔH_f (eV)	ΔH_m (eV)	ΔH (eV)
Al	0.75	0.65	1.48
Au	0.98	0.82	1.81
Ag	1.10	0.83	1.92

4) Les enthalpies de formation et de migration dépendent de l'intensité des forces de liaison interatomique, c'est-à-dire de l'énergie de cohésion du réseau. Or des quantités telles que la température de fusion T_F ou la chaleur latente de fusion L_F fournissent une évaluation de cette énergie de cohésion. Il paraît donc assez naturel de chercher une relation de proportionnalité entre Q et T_F ou L_F . La plupart des énergies d'activation pour l'autodiffusion dans les métaux vérifient assez bien les relations:

$$Q = 35 T_F Q \text{ en cal/mole}$$

$$Q = 15 L_F T_F \text{ en K}$$

Ces relations ont été trouvées de manière purement empirique. Elles n'ont aucune base théorique solide - autre que l'argumentation grossière qui nous les a suggérées. Mais elles sont utiles par exemple pour prévoir, en l'absence de valeurs expérimentales, l'ordre de grandeur des énergies d'activation dans les métaux purs.

5) La relation ($D_0 = a^2 \nu e^{\frac{\Delta S}{k_B}}$) permet d'évaluer le facteur de fréquence. En fait sa détermination expérimentale n'offre jamais une grande précision, et les quantités ν et ΔS ne sont pas très bien connues. Pour trouver un ordre de grandeur, prenons $a \sim 3.10^{-8}$ cm, $\nu \sim 10^{13}$ sec⁻¹, $\Delta S \approx 2k$; ce qui donne :

$$D_0 \approx 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

En pratique, pour l'autodiffusion D_0 est de l'ordre de 0.1-0.2 cm² s⁻¹ dans la plupart des métaux.

3.6.5 Diffusion dans les alliages et diffusion chimique

3.6.5.1 Systèmes homogènes, diffusion de traceurs

La méthode des mesures de coefficients d'autodiffusion, diffusion du radiotraceur A^* dans le cristal A pur, peut être appliquée à l'étude de la diffusion d'un traceur quelconque dans un système homogène, métal pur ou alliage. En effet, la sensibilité de détection des atomes radioactifs est telle que le traceur peut être introduit en quantités infinitésimales, sans modifier la composition du cristal. Pour un système AB, on peut donc étudier:

- l'autodiffusion de A dans A.
- l'hétérodiffusion à dilution infinie de B dans A pur (le traceur B^* remplaçant le traceur A^* dans l'autodiffusion).
- l'influence de traces de B sur l'autodiffusion de A et l'hétérodiffusion de B (A^* et B^* dans un alliage de A contenant quelques %_{atomique} de B).
- la diffusion de A^* et B^* dans des alliages AB de toutes compositions.
- enfin les mêmes expériences mais du côté riche en B.

La formule $D = \Gamma_s a^2$ démontrée ci-avant dans le cadre de la théorie atomique de la diffusion s'applique encore aux systèmes homogènes considérés à condition d'introduire un facteur de corrélation f résultant du fait que la double somme $\sum_i \sum_{j \neq i} \langle \delta x_i \delta x_j \rangle$ n'est pas nulle pour un mécanisme de diffusion par

lacunes.

Le calcul de Γ_s est beaucoup plus compliqué que pour l'autodiffusion que nous n'aborderons pas ici. Des formules donnant D en fonctions des concentrations de lacunes et des fréquences de sauts peuvent être établies dans le cas des solutions diluées, mais pas pour les alliages, l'expérience restant le seul moyen d'investigation.

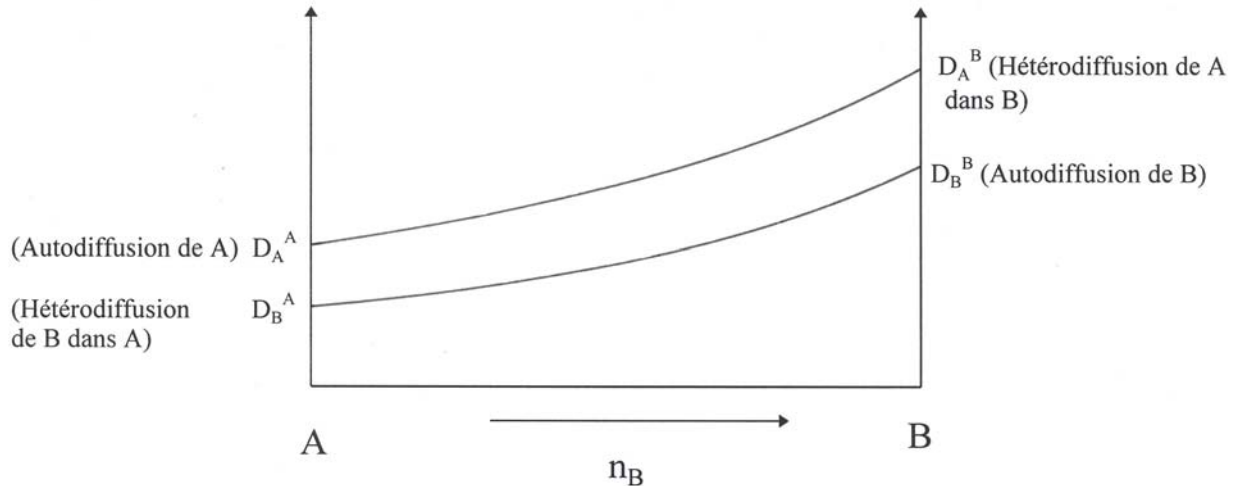


Figure 76: Diffusion des traceurs A^* et B^* dans des alliages AB .

3.6.5.2 Systèmes hétérogènes, diffusion chimique

3.6.5.2.1 Principe

Pour étudier la diffusion dans les alliages, on utilise généralement la méthode du couple de diffusion. Celui-ci est réalisé très simplement par le placement de deux métaux A et B , ce que nous symboliserons par A/B . Cette expérience est très différente de celles que nous avons examinées ci-avant (diffusion de traceurs A^* et B^* dans les alliages AB), car la composition chimique dans un couple A/B est continûment variable, en fonction de x et de t . L'expérience fournit un coefficient d'interdiffusion $D^\#$, appelé encore coefficient de diffusion chimique, qui varie avec la concentration, et donc avec les coordonnées (Figure 77).

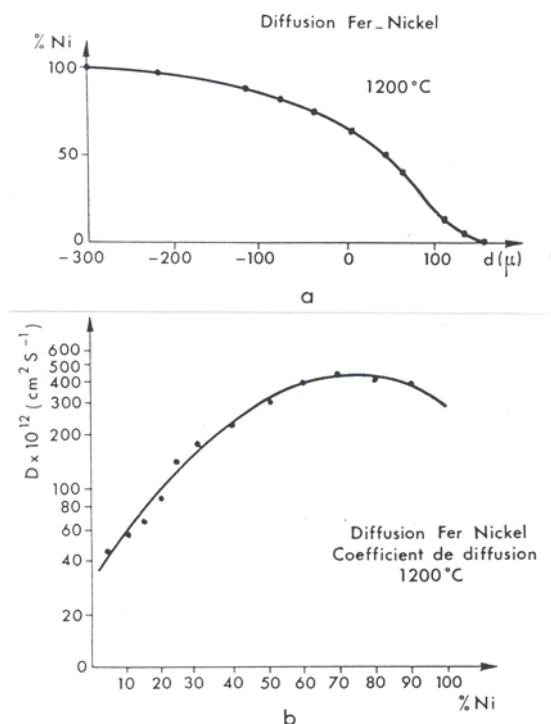


Figure 77: Diffusion chimique dans un couple Fe/Ni. A) Courbe concentration - distance établie à l'aide du microanalyseur à sonde électronique de Castaing. B) Coefficient de diffusion calculé à partir de la courbe précédente.

La complexité vient de ce que les atomes A et B diffusent pour deux raisons principales:

- d'une part pour une simple raison de mélange, tout comme dans le cas d'un traceur dans un système homogène.

- d'autre part par suite d'une "force motrice" qui pousse les atomes vers les régions où leur activité thermodynamique est la plus faible.

On peut alors démontrer que la diffusion de A, est caractérisée par un coefficient D_A donné par :

$$D_A = D_A^* \left(1 + \frac{\partial \log \gamma_A}{\partial \log n_A} \right)$$

où D_A^* est le coefficient d'autodiffusion de A dans un alliage homogène. Les deux facteurs du second membre correspondent aux deux effets que nous venons de mentionner : γ_A est le coefficient d'activité; D_A , D_A^* sont des fonctions de la concentration n_A . Une expression analogue à cette dernière équation s'applique pour D_B , D_B^* .

3.6.5.2.2 Effet Kirkendall

Mais le coefficient D_A introduit ci-dessus donne directement le flux J_A des atomes A dans le réseau. Une nouvelle complication surgit alors, les plans du réseau étant mobiles par suite de l'effet Kirkendall. Pour passer du coefficient de diffusion D - déterminé à partir des courbes concentration-distance exprimées par rapport aux dimensions extérieures du couple A/B (voir courbes $c(x)$, Fig. Fe-Ni page 67) - aux coefficients D_A et D_B relatifs au réseau, il faut faire un changement de coordonnées, les deux systèmes de référence étant mobiles l'un par rapport à l'autre. Cette mobilité est exprimée par la vitesse V des plans du réseau par rapport aux extrémités de l'échantillon; V est fonction de la composition.

Ce déplacement est mis en évidence expérimentalement en repérant un plan du couple, par exemple le plan de soudure initiale A/B. On peut à cet effet disposer une feuille de tungstène dans une partie de la section, une série de petits fils de tungstène dans l'autre partie, à condition, bien entendu, que le tungstène ne se dissolve pas à la température de l'expérience. Le rôle de la feuille est de bloquer la diffusion dans une partie du couple et de fournir ainsi une référence fixe par rapport aux extrémités de l'échantillon (Figure 78).

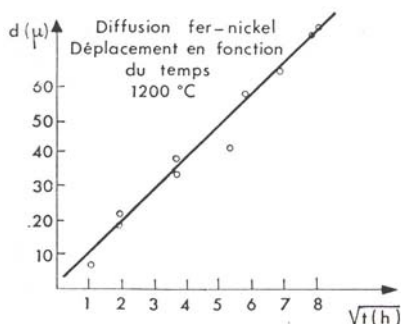


Figure 78: Effet Kirkendall: déplacement de fils inerts déposés à l'interface de soudure Fe/Ni avec la racine carrée du temps de diffusion.

Après diffusion, la rangée de fils s'est déplacée, par exemple du côté A; le déplacement peut atteindre 100 μ pour une durée de diffusion de quelques jours. L'expérience montre donc que les plans du réseau repérés se sont déplacés; de plus, ce déplacement varie comme la racine carrée du temps (Figure 79). L'expérience révèle ainsi que le système de référence où s'effectuent les sauts atomiques, c.à.d. le réseau cristallin, est mobile par rapport au système de référence où s'effectuent les mesures, c.à.d. les dimensions extérieures de l'échantillon ou la feuille de tungstène.

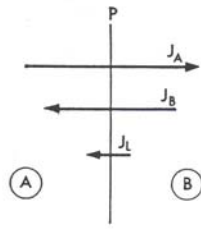


Figure 79: Flux des deux espèces A, B et des lacunes.

Quelle est l'origine de cet effet, découvert en 1947 par Kirkendall ? Les coefficients de diffusion D_A et D_B sont différents (voir par exemple fig. page 67 de la diffusion des traceurs A^* et B^* dans un alliage AB). Il en est de même pour D_A et D_B (le facteur thermodynamique est le même pour A et B d'après la relation de Gibbs-Duhem). Supposons $D_A > D_B$: il s'ensuit qu'à travers tout plan $|J_A| > |J_B|$ autrement dit sur la gauche du plan P des fils, il part plus d'atomes A qu'il n'arrive d'atomes B (fig. $\Rightarrow$). Il en résulte un accroissement net du nombre d'atomes du côté B qui doit se dilater, par rapport au côté A qui, perdant des atomes, doit se contracter. Ceci est réalisé par l'élimination de plans réticulaires, côté A, la création de nouveaux plans côté B, si bien que dans la zone de diffusion les plans réticulaires se déplacent de B vers A, c'est-à-dire du côté du métal "le plus lent" vers le métal "le plus rapide, d'où le déplacement des fils observé (voir fig. du schéma de l'effet Kirkendall à la page 68).

Ceci peut s'exprimer de manière équivalente comme suit: il existe en tout point un flux net d'atomes (A ou B) vers la droite, égal à $\Delta J = |J_A| - |J_B|$. Donc, si le nombre de sites est conservé, il doit exister en tout point un flux de lacunes égal à ΔJ et de signe contraire:

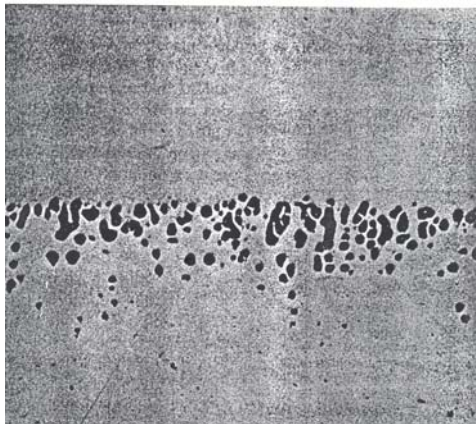
$$|J_t| = |J_A| - |J_B| \text{ ou de façon vectorielle, } \underline{J_t} + \underline{J_A} + \underline{J_B} = 0$$

Les lacunes en excès arrivant du côté A s'éliminent en annihilant des plans réticulaires. Inversement du côté B on crée des lacunes en "construisant" des plans réticulaires supplémentaires. Une explication équivalente pourrait être fondée sur un mécanisme interstitiel.

L'effet Kirkendall est donc d'une importance capitale, car il apporte la preuve du rôle joué par les défauts ponctuels. Comme il a pu être observé dans la plupart des systèmes binaires étudiés, il montre la généralité du mécanisme lacunaire, quelle que soit la structure cristalline, le mécanisme interstitiel étant improbable dans les métaux compacts.

Le rôle des lacunes est d'ailleurs bien mis en évidence par un effet secondaire, l'apparition de pores du côté du métal le plus rapide (Figure 80). Si les lacunes en excès du côté A ne peuvent pas toutes s'éliminer pour conduire à une contraction de l'échantillon, elles peuvent aussi précipiter, formant ainsi des pores.

Cuivre



Nickel

Figure 80: Couple de diffusion Cu/Ni, formation de pores du côté du métal le plus rapide (Cu) après 64h à 1000°C

3.6.5.2.3 Relations de Darken.

Revenons aux coefficients de diffusion. L'expérience permet de calculer la vitesse V du réseau (effet Kirkendall) et le coefficient d'interdiffusion $D^\#$, à partir de la courbe concentration-distance établie par exemple à l'aide de la microsonde de Castaing. Les relations de Darken permettent alors le calcul des coefficients de diffusion D_A et D_B :

$$D^\# = n_A D_B + (1 - n_A) D_A$$

$$V = (D_A - D_B) \frac{dn_A}{dx}$$

Les coefficients d'interdiffusion $D^\#$ ont un intérêt pratique évident. Du point de vue théorique par contre, l'intérêt se porte sur les "coefficients intrinsèques" D_A et D_B qui sont reliés aux coefficients des traceurs D_A^* et D_B^* par des relations du type :

$$D_A = D_A^* \left(1 + \frac{\partial \log \gamma_A}{\partial \log n_A} \right).$$

3.6.6 Courts-circuits de diffusion

Dans tout ce qui précède, nous avons analysé la diffusion et ses mécanismes dans des cristaux dont les seuls ingrédients étaient l'agitation thermique, les lacunes et les interstitiels. Il s'agit là de la diffusion intracristalline normale, dite encore diffusion en volume.

Prenons par exemple un métal poreux que l'on désire soumettre à une carburation. Doit-on considérer l'échantillon comme massif où seules les dimensions extérieures rentrent en ligne de compte ou plutôt comme formé de grains où la dimension de ces derniers déterminera l'échelle des temps ? On se rend compte immédiatement que l'espace entre les grains (joints de grains) peut jouer un rôle déterminant dans un tel processus.

A côté de la diffusion normale, certaines parties de l'échantillon peuvent constituer des voies de diffusion plus faciles que le réseau cristallin. On les appelle d'une manière générale *courts-circuits* de diffusion. Leur existence est très importante car ils ont pour effet d'accélérer la diffusion de plusieurs ordres de grandeur. Ils sont caractérisés par une énergie d'activation Q' inférieure à Q . Ces courts-circuits peuvent être des défauts linéaires, des défauts bi-dimensionnels, des dislocations, des joints de grains, etc.

La diffusion préférentielle le long des joints de grains peut être bien mise en évidence par autoradiographie: après diffusion d'un traceur radioactif, on effectue des autoradiographies en mettant en contact un film photographique avec les sections de l'échantillon perpendiculairement à la direction de diffusion. Les premières sections donnent lieu à un noircissement uniforme qui correspond à la pénétration du traceur par diffusion homogène en volume. Pour les sections plus profondes, on observe parfois un noircissement limité aux contours des grains. Le front de diffusion en volume n'a pas atteint cette profondeur, mais les atomes de traceurs ont pu y parvenir par diffusion accélérée dans les courts-circuits que constituent les joints de grains; voir Figure 81.

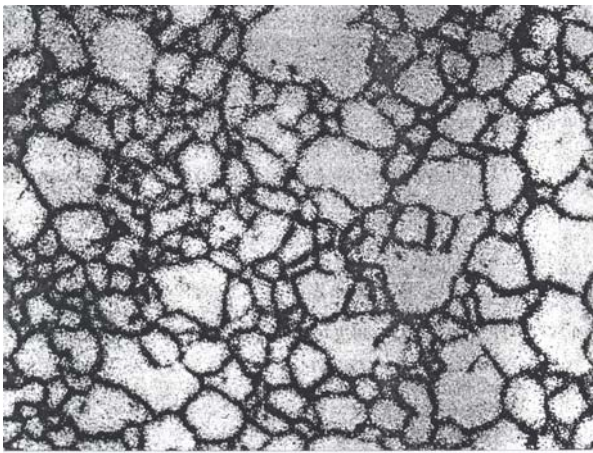
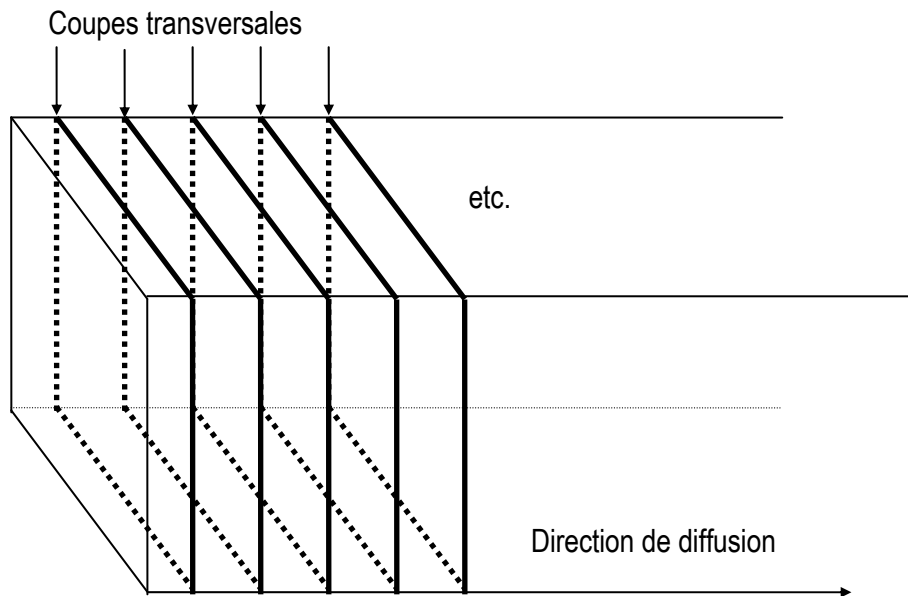


Figure 81: Diffusion intergranulaire, autoradiographie (50 $\times$), autodiffusion de l'isotope Fe^{55} dans un acier inoxydable à 650 °C.

La diffusion intergranulaire est aussi mise en évidence par l'étude de la dépendance en température du coefficient de diffusion D . On observe une déviation de la forme de la loi d'Arrhenius ($\log(x)=f(1/T)$) à "basse" température où le coefficient de diffusion volumique est suffisamment petit pour que la diffusion intergranulaire devienne appréciable, Figure 82. La pente de la courbe à petit T tend vers Q'/R (énergie d'activation intergranulaire) et à grand T vers Q .

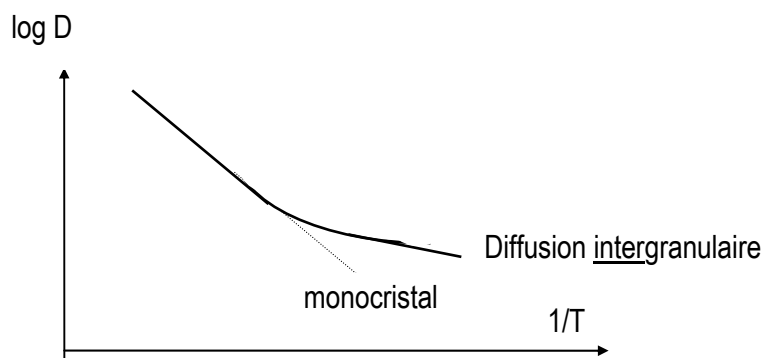


Figure 82: Déviation de la forme de la loi d'Arrhenius due à la diffusion intergranulaire.

3.6.6.1 Remarques sur l'équation de diffusion:

Ces résultats de l'équation de diffusion s'appliquent quel que soit le type de processus, ce dernier intervenant dans l'énergie d'activation ou de façon équivalente dans la hauteur de la barrière de potentiel que doit surmonter l'atome qui diffuse. Ci-dessous est montré le résultat de la diffusion du carbone dans le fer et la table ci-après donne quelques valeurs de D_0 et Q pour des diffusions d'atomes étrangers dans des cristaux (processus de diffusion par sites d'insertions, en général).

Afin de savoir si un processus est activé thermiquement, on regarde si l'observable suit une loi d'Arrhenius. La pente de la droite $\log(x)=f(1/T)$ permet de trouver l'énergie d'activation du processus.

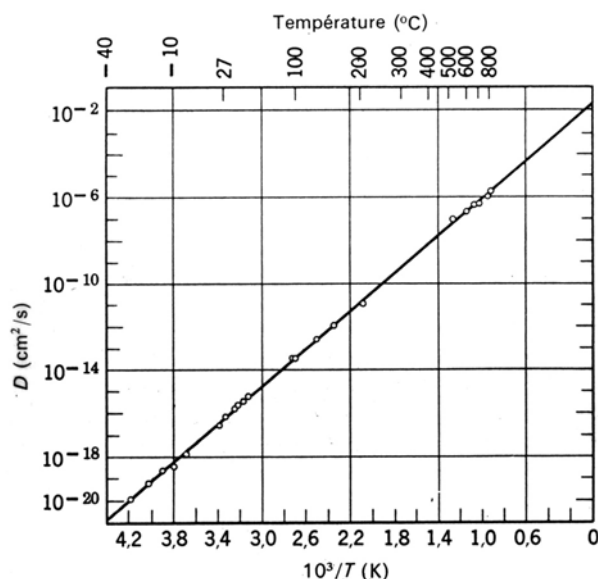


Figure 83

Coefficient de diffusion du carbone dans le fer d'après Wert.

Table 5: Mesures expérimentales du coefficient de diffusion et de l'énergie d'activation pour différents cas (autodiffusion et diffusion d'impuretés dans une matrice).

Cristal initial	Atome	D_0 (cm² s⁻¹)	Q (eV)
Cu	Cu	0.20	2.04
Cu	Zn	0.34	1.98
Ag	Ag	0.40	1.91
Ag	Cu	1.2	2.0
Ag	Au	0.26	1.98
Ag	Pb	0.22	1.65
Na	Na	0.24	0.45
U	U	0.002	1.20
Si	Al	8.0	3.47
Si	Ga	3.6	3.51
Si	In	16.0	3.90
Si	As	0.32	3.56
Si	Sb	5.6	3.94
Si	Li	0.002	0.66
Si	Au	0.001	1.13
Ge	Ge	10.0	3.1

4. Déformation élastique et plastique

Ceci est un très bref rappel et ne doit pas être considéré comme faisant partie du cours. Pour de plus amples informations, voir cours de mécanique.

4.1 Solides déformables

Le solide considéré comme rigide n'existe pas. L'expérience montre en effet qu'un solide est toujours légèrement déformable. Dans un solide non déformé, la configuration géométrique des atomes, molécules ou ions correspond à un équilibre. Cela signifie que la résultante de toutes les forces agissant sur une partie du corps est nulle. Lorsque le corps est déformé sous l'action de contraintes extérieures, un nouvel état d'équilibre s'établit et des contraintes internes ou tensions prennent naissance. Ces tensions mécaniques sont dues aux forces (d'origine électrique) agissant entre les atomes, molécules ou ions du corps, forces dont le rayon d'action est toujours faible vis-à-vis des dimensions macroscopiques du corps. Dans les études d'élasticité, on est conduit à admettre qu'une partie quelconque d'un corps est sollicitée uniquement par les parties voisines au travers de la surface de séparation. Cette simplification, en général valable, n'est toutefois pas autorisée lorsque les déformations donnent naissance à des champs électriques ou magnétiques (magnétostriction, piézo-électricité).

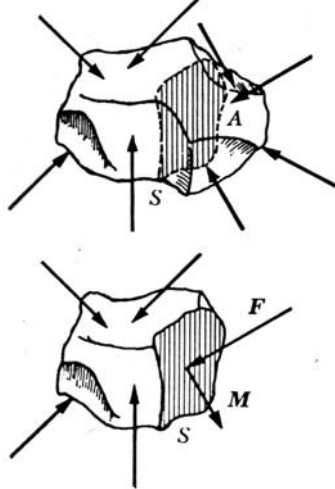


Figure 84 :

Sur la figure, supprimons par la pensée la partie A du corps ci-contre sollicitée par des forces extérieures. Pour que l'équilibre subsiste, il faut appliquer à la section S le dynamisme ($\underline{F}, \underline{M}$) résultant de l'ensemble des forces agissant sur A.

Lorsque les déformations sont réversibles, c'est-à-dire disparaissent lorsque les contraintes extérieures qui les produisent sont supprimées, on parle de déformations élastiques. Dans le cas contraire, on parle de déformations plastiques. Pour de petites déformations, les tensions sont proportionnelles aux déformations et inversement. C'est la loi de Hooke qui caractérise le domaine de proportionnalité.

4.1.1 Tenseur des tensions

La force $d\mathbf{f}$ agissant en un point P d'un solide sur une surface élémentaire d'orientation donnée peut se décomposer en deux composantes:

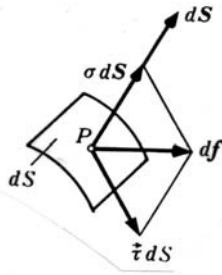


Figure 85: Composantes perpendiculaire et tangentielle de la force df .

Une composante normale σdS perpendiculaire à l'élément de surface considéré et une composante tangentielle τdS . σ s'appelle la tension normale et τ tension tangentielle à la surface considérée.

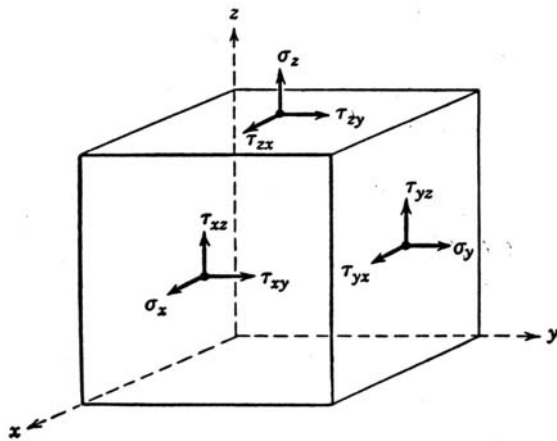


Figure 86: Cube élémentaire et tenseur des tensions.

Introduisons un système de coordonnées rectangulaires et considérons un cube élémentaire dont les arêtes sont parallèles aux axes de notre système, cf. Figure 86, peut alors définir, relativement à la surface A perpendiculaire à l'axe des x une tension normale σ_x et deux tensions tangentielles τ_{xy} et τ_{xz} . σ_x , τ_{xy} et τ_{xz} sont des grandeurs algébriques, i.e. par exemple: $\sigma_x > 0$ correspond à une traction. Pour les surfaces orientées perpendiculairement à Oy et Oz , on peut définir de même σ_y , τ_{yx} et τ_{yz} et σ_z , τ_{zx} et τ_{zy} . L'état de la tension en P est ainsi complètement caractérisé par 9 tensions qui constituent le tenseur des tensions Θ .

$$\Theta = \begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix}$$

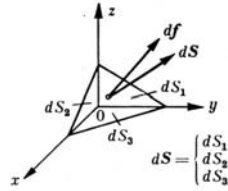
on peut montrer que ce tenseur est symétrique, $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{yz} = \tau_{zy}$, $\tau_{xz} = \tau_{zx}$.

La force df qui agit sur dS d'orientation donnée se trouve facilement en considérant l'équilibre d'un élément de volume ayant dS pour une de ces faces. Pour la direction x par exemple:

$$\Sigma F_x = 0 \quad \text{soit} \quad df_x - \sigma_x dS_1 - \tau_{yx} dS_2 - \tau_{zx} dS_3 = 0$$

et de même pour les autres directions, i.e. $df = \Theta \cdot d\underline{S}$ (produit d'un tenseur par un vecteur = transformation linéaire du vecteur $d\underline{S}$ en un autre vecteur df):

$$\begin{pmatrix} df_x \\ df_y \\ df_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dS_1 \\ dS_2 \\ dS_3 \end{pmatrix}$$



4.1.2 Tenseur des déformations

Le cube élémentaire soumis aux 9 tensions définies précédemment se déforme sous leurs effets. On définit alors 9 déformations spécifiques:

$$e_x = \frac{\delta l_x}{l_x}, e_y = \frac{\delta l_y}{l_y}, e_z = \frac{\delta l_z}{l_z} \quad \text{représentant les allongements spécifiques dans les directions } 0x, 0y \text{ et } 0z.$$

$e_{xy}=e_{yx}, e_{xz}=e_{zx}, e_{yz}=e_{zy}$ représentant les effets de cisaillement; par exemple e_{xy} mesure le glissement relatif d'un plan de matière perpendiculairement à $0x$ dans la direction $0y$ divisé par l'épaisseur l_x du cube.

Les 9 déformations spécifiques constituent le tenseur des déformations, tenseur symétrique comportant 6 éléments indépendants. Dans le domaine de proportionnalité, les relations linéaires entre les 6 déformations et les 6 tensions indépendantes s'écrivent:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= C_{11}e_x + C_{12}e_y + C_{13}e_z + C_{14}e_{xy} + C_{15}e_{xz} + C_{16}e_{yz} \\ \sigma_y &= C_{21}e_x + C_{22}e_y + C_{23}e_z + C_{24}e_{xy} + C_{25}e_{xz} + C_{26}e_{yz} \\ \sigma_z &= C_{31}e_x + C_{32}e_y + C_{33}e_z + C_{34}e_{xy} + C_{35}e_{xz} + C_{36}e_{yz} \\ \tau_{xy} &= C_{41}e_x + C_{42}e_y + C_{43}e_z + C_{44}e_{xy} + C_{45}e_{xz} + C_{46}e_{yz} \\ \tau_{yz} &= C_{51}e_x + C_{52}e_y + C_{53}e_z + C_{54}e_{xy} + C_{55}e_{xz} + C_{56}e_{yz} \\ \tau_{xz} &= C_{61}e_x + C_{62}e_y + C_{63}e_z + C_{64}e_{xy} + C_{65}e_{xz} + C_{66}e_{yz} \end{aligned}$$

Le tableau des c_{ik} (modules d'élasticités) comporte donc 36 composantes. Inversement les déformations s'expriment en fonction des tensions par 6 relations impliquant 36 coefficients s_{ik} (constantes élastiques).

$$\begin{aligned} e_x &= S_{11}\sigma_x + S_{12}\sigma_y + S_{13}\sigma_z + S_{14}\tau_{xy} + S_{15}\tau_{xz} + S_{16}\tau_{yz} \\ e_y &= S_{21}\sigma_x + S_{22}\sigma_y + S_{23}\sigma_z + S_{24}\tau_{xy} + S_{25}\tau_{xz} + S_{26}\tau_{yz} \\ e_z &= S_{31}\sigma_x + S_{32}\sigma_y + S_{33}\sigma_z + S_{34}\tau_{xy} + S_{35}\tau_{xz} + S_{36}\tau_{yz} \\ e_{xy} &= S_{41}\sigma_x + S_{42}\sigma_y + S_{43}\sigma_z + S_{44}\tau_{xy} + S_{45}\tau_{xz} + S_{46}\tau_{yz} \\ e_{xz} &= S_{51}\sigma_x + S_{52}\sigma_y + S_{53}\sigma_z + S_{54}\tau_{xy} + S_{55}\tau_{xz} + S_{56}\tau_{yz} \\ e_{yz} &= S_{61}\sigma_x + S_{62}\sigma_y + S_{63}\sigma_z + S_{64}\tau_{xy} + S_{65}\tau_{xz} + S_{66}\tau_{yz} \end{aligned}$$

Cependant, le calcul de l'énergie potentielle de déformation élastique montre que nécessairement $c_{ik}=c_{ki}$ (et aussi naturellement que $s_{ik}=s_{ki}$). Il ne reste donc que 36–15, soit 21 modules indépendants dans le cas le plus général de cristaux à symétrie minimum (système triclinique). Ce nombre se réduit à mesure que le système cristallin augmente de symétrie. Par exemple pour le système cubique, il ne reste que 3 modules indépendants (c_{11} , c_{12} et c_{44}) et pour un solide isotrope, 2 seulement. Pour ces 2 exemples, les matrices $[c_{ik}]$ des modules d'élasticité ont la forme suivante:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \beta & \alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G \end{bmatrix}$$

avec $\alpha = \frac{E}{1-2m} \frac{1-m}{1+m}$, $\beta = \frac{E}{1-2m} \frac{m}{1+m}$, $G = \frac{E}{2(1+m)} = \frac{1}{2}(\alpha - \beta)$

Exemple de coefficients d'élasticité et modules d'élasticité selon Ref.⁴⁴

⁴⁴ W. Boas Tellure and J.K. MacKenzie, Progress in Metal Physics, Vol II, Pergamon Press, London 1950.

Table 6: Coefficients d'élasticité s_{ik} : en 10^{-13} cm²/dyne (1 dyne= 10^{-5} N)

Métal	S ₁₁	S ₁₂	S ₄₄	S ₃₃	S ₁₃	S ₁₄	S ₆₆
Aluminium	15.9	-5.8	35.2				
Nickel	7.99	-3.12	8.44				
Cuivre	14.9	-6.2	13.3				
Argent	23.2	-9.93	22.9				
Or	20.3	-10.6	23.8				
Plomb	93	-43	69				
Sodium (80K)	483	-208	169				
Potassium (83K)	823	-370	380				
Fer-a	7.57	-2.82	8.62				
Molybdène	2.8	-0.78	9.1				
Tungstène	2.573	-0.729	6.604				
Magnésium	22.15	-7.7	60.3	19.75	-4.93		
Zinc	8.4	+1.1	26.4	28.7	-7.75		
Cadmium	12.3	-1.5	54.0	35.5	-9.3		
Mercure (83K)	154	-119	151	45	-21	-100	
Antimoine	17.7	-3.8	41.0	33.8	-8.5	-8.0	
Bismuth	26.9	-14.0	104.8	28.7	-6.2	+16.0	
Tellure	48.7	-9.9	58.1	23.4	-13.8		
Etain	18.5	+9.9	57.0	11.8	-2.5		135

Table 7: Modules d'élasticité c_{ik} : en 10^{12} dyne/cm² (1 dyne= 10^{-5} N)

Métal	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₃₃	C ₁₃	C ₁₄	C ₆₆
Aluminium	1.08	0.622	0.284				
Nickel	2.50	1.60	1.185				
Cuivre	1.70	1.23	0.75				
Argent	1.20	0.897	0.436				
Or	1.86	1.57	0.420				
Plomb	0.48	0.41	0.144				
Sodium (80K)	0.0601	0.0456	0.0593				
Potassium (83K)	0.0459	0.0372	0.0263				
Fer-a	2.37	1.41	1.160				
Molybdène	4.6	1.79	1.09				
Tungstène	5.01	1.98	1.514				
Magnésium	0.585	0.250	0.166	0.610	0.208		
Zinc	1.63	0.256	0.379	0.623	0.508		
Cadmium	1.21	0.481	0.185	0.513	0.442		
Mercure (83K)	0.360	0.289	0.129	0.505	0.303	+0.05	
Antimoine	0.792	+0.298	0.285	0.427	0.261	+0.11	
Bismuth	1.88	-.90	1.08	0.440	0.211	-0.42	
Tellure	?	?	?	0.700	0.231	?	
Etain	0.839	0.487	0.175	0.967	0.28		0.074

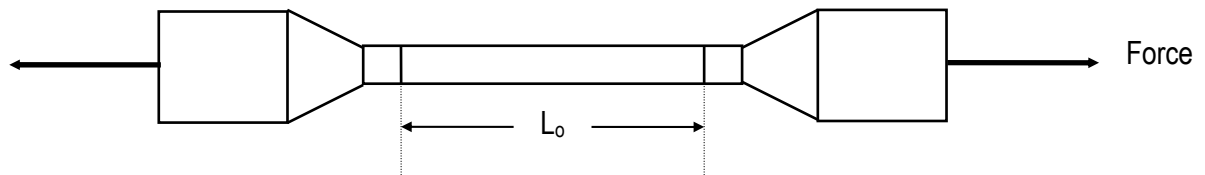
4.2 Cas particulier du solide isotrope

4.2.1 Essai de traction

4.2.1.1 Allongement

Une machine exerce sur une éprouvette, de section généralement circulaire, des efforts opposés croissants jusqu'à la rupture. La force de traction est dirigée suivant l'axe de l'éprouvette et mesure l'allongement ΔL en fonction de la force F [N].

On définit la tension $\sigma = F/S$, S_0 étant la section initiale et $\delta = \Delta L/L_0$ l'allongement spécifique, L_0 étant la longueur initiale.



Dès le début de l'essai, on constate que si l'on double, triple la charge, l'allongement ΔL double, triple. Il y a proportionnalité entre charge et allongement. Si l'on supprime l'effort, l'éprouvette reprend sa dimension initiale. Nous sommes dans le domaine élastique. La loi de Hooke exprime cette proportionnalité entre déformations $\Delta L/L$ et contraintes σ . Soit $1/E$ le facteur de proportionnalité (E étant le module de Young [N/m^2]), il vient:

$$e_{xx} = \Delta L/L = \sigma/E \quad \text{dans notre cas: } \Delta L/L = F/(S_0 E).$$

voir diagramme de traction §4.2.5.

4.2.1.2 Contraction latérale

Cette contraction est due en partie aux effets de cisaillement. Ce sont les liaisons diagonales entre ions du réseau qui en sont responsables.

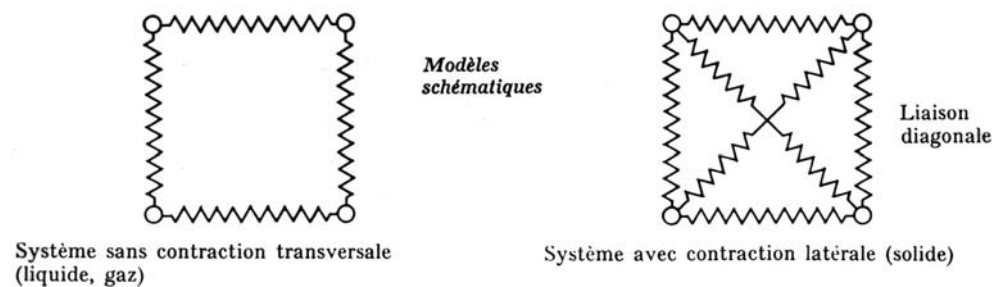


Figure 87: Modèles schématique d'un système sans et avec contraction transversale.

Les variations des dimensions transversales sont: $a' - a = \Delta a$, $b' - b = \Delta b$ ($\Delta a, \Delta b < 0$).

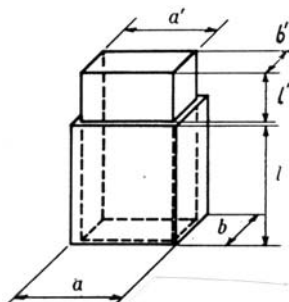


Figure 88: Effet d'une contraction.

Pour les solides isotropes, les liaisons diagonales se manifestent dans la constatation expérimentale que:

$$e_{xy}=e_{xz}=\Delta a/a=\Delta b/b \propto \Delta L/L. \text{ On pose } m = \frac{\frac{\Delta a}{a}}{\frac{\Delta L}{L}}, \text{ le nombre de Poisson.}$$

4.2.2 Effet de cisaillement pur

Le cisaillement est produit par l'action d'un couple et se manifeste par une déformation angulaire.

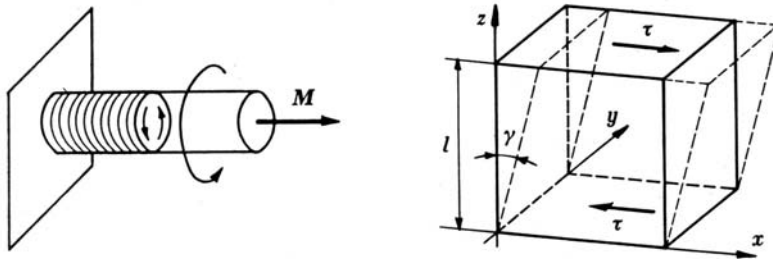


Figure 89: Cisaillement pur.

En vertu de la loi de Hooke, γ est proportionnel à la tension tangentielle τ : $e_{zx}=\gamma=\tau/G$ où G est le module de cisaillement.

Comme il existe que 2 modules indépendants, il y a une relation entre E , m et G et on montre que $G=E/(2+2m)$.

Remarque: Pour un solide soumis à une pression uniforme (pression hydrostatique), on peut définir un coefficient de compressibilité

$\kappa=-(1/V)(\Delta V/\Delta p)$, ce dernier pouvant être relié à E et m .

4.2.3 Torsion pure

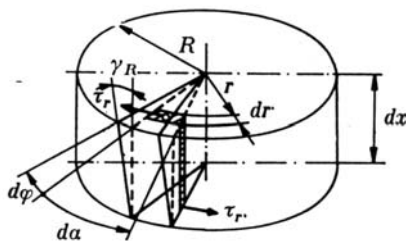


Figure 90: Torsion pure.

Imaginons un fil cylindrique dont on a découpé un disque d'épaisseur dx . La surface supérieure sera décalée par rapport à la base d'un angle $d\phi$ à cause de la torsion due au moment du couple de torsion M qui agit sur chaque section. Sur les faces supérieure et inférieure de l'élément de volume $rdrd\alpha dx$ agissent des forces τ_r qui provoquent une déformation angulaire donnée par:

$$\gamma_r=(1/G) \tau_r, \text{ on a d'autre part } \gamma_r dx=r d\phi \text{ pour tout } r<R.$$

Le moment total agissant sur une section sera par conséquent:

$$M = \int_0^R \int_0^{2\pi} r \tau_r r dr d\alpha = G \frac{d\varphi}{dx} \int_0^R \int_0^{2\pi} r^3 dr d\alpha = \frac{\pi R^4 G}{2} \frac{d\varphi}{dx}$$

On voit que $d\varphi/dx = \text{cte}$. Pour $x=l$, l'angle de torsion vaut φ , d'où:

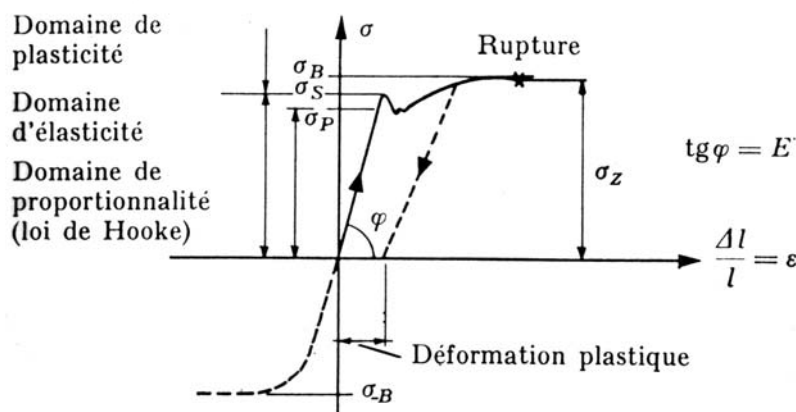
$$M = \frac{\pi R^4 G}{2l} \varphi = D\varphi$$

avec D la constante de torsion du fil.

4.2.4 Essai de flexion

L'étude de la flexion d'un barreau se fait sous l'hypothèse que la déformation est due au seul effet de tensions normales dirigées parallèlement à l'axe de la poutre. Il en résulte l'allongement d'une partie des fibres et la compression d'une autre partie, ce qui conduit à la courbure du barreau. Voir cours de mécanique.

4.2.5 Limite élastique



σ_P = limite de proportionnalité
 σ_S = limite apparente d'élasticité
 σ_B = résistance à la traction
 (respectivement σ_B résistance à la compression)
 σ_Z = tension de rupture

Figure 91: Diagramme de traction.

La loi de Hooke n'est valable que pour autant que les déformations restent inférieures à une certaine limite déterminée expérimentalement de cas en cas. Sur le graphique ci-dessus est portée la tension σ correspondant à l'allongement spécifique $\varepsilon = \Delta L/L_0$ d'un barreau d'une substance comme de l'acier, voir schéma §4.2.1.1.

- 1) Pour $\sigma < \sigma_P$, on se trouve dans le domaine de Hooke proprement dit où les déformations sont proportionnelles aux tensions.
- 2) Pour $\sigma < \sigma_S$, le matériau est encore élastique, c'est-à-dire que les déformations sont réversibles mais sans qu'elles restent nécessairement proportionnelles aux tensions.
- 3) Pour $\sigma > \sigma_S$, on entre dans le domaine de plasticité où les déformations ont un caractère permanent. C'est dans ce domaine que doit se faire le travail des métaux.

4.3 Energie de déformation

Les tensions qui agissent sur un solide en produisant des déformations effectuent un certain travail qui s'emmagasine dans le corps sous forme d'énergie élastique. Cette énergie est de l'énergie potentielle qui peut être restituée par le corps, les déformations élastiques étant réversibles. Par exemple, un ressort de montre, un arc tendu, ...

Considérons une tension σ produisant un allongement dans une barre. Partons de $\sigma=0$ et faisons croître de façon infiniment lente σ de 0 à σ_0 . L'allongement Δx en x varie de 0 à Δx_0 . Le travail effectué est donné par:

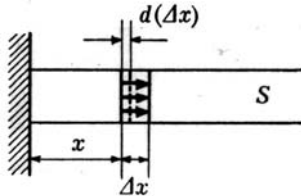


Figure 92:

$$\delta A = S \sigma d(\Delta x) \Rightarrow A = S \int_0^{\Delta x_0} \sigma d(\Delta x)$$

Avec la loi de Hooke $\sigma = E \Delta x / x$, on obtient:

$$A = S E \int_0^{\Delta x_0} \frac{\Delta x}{x} d(\Delta x) = \frac{S E (\Delta x_0)^2}{2x} = \frac{S \sigma_0}{2} \Delta x_0 = +U$$

Le densité d'énergie u pour le volume Sx vaut:

$$u = \frac{E}{2} \left(\frac{\Delta x}{x} \right)^2 = \frac{\sigma^2}{2E}$$

4.4 La Plasticité

La définition habituelle de la plasticité d'un solide est la déformation permanente qu'il subit sous l'influence d'un effort. De même que pour les solides élastiques, cela signifie qu'il existe une partie de la courbe contrainte-déformation qui s'étend au-delà du point où la loi de Hooke s'applique. Beaucoup de solides, cependant, ne présentent pas de région élastique dans la courbe contrainte-déformation et, dans de pareils solides, toute déformation depuis le début de l'application de la contrainte est une déformation plastique. On a trouvé que dans la plupart des cas, la déformation plastique était fonction de la durée de la contrainte et de la température. Ceci est mieux connu des ingénieurs sous le nom du phénomène de déformation (creep).

L'étude de la plasticité est l'une des plus importante, car, pratiquement, tout produit que l'ingénieur emploie, est soumis à une déformation plastique à un stade quelconque de sa fabrication ou de son utilisation comme matériel industriel. Le fait qu'une substance ne se déforme pas plastiquement, constitue un handicap qui en restreint sérieusement les applications. Par exemple, l'usage étendu des métaux et des plastiques est dû à la possibilité qu'ils offrent d'être laminés, extrudés, étirés ou façonnés dans des buts bien déterminés. D'autre part, les bétons et les ciments sont d'un emploi restreint lorsque leurs applications mettent en jeu des efforts de compression; enfin, leur manque de plasticité occasionne des défaillances prématurées, lorsqu'ils sont soumis à des efforts de traction d'une certaine importance.

Encore une autre raison de l'intérêt de la plasticité: c'est la relation mutuelle existant entre le comportement plastique et la résistance de la matière. Lorsqu'un ingénieur prévoit un matériel destiné à une application déterminée, de nombreux critères doivent être pris en considération: le plus important

d'entre eux est la résistance. Au point de vue de l'ingénieur, la résistance d'une matière première peut être définie comme étant la contrainte maximum qu'on peut lui appliquer sans risque de défaut à l'usage. Défaut ne veut pas dire nécessairement rupture. Si, dans un pont, un câble se déforme plastiquement au-delà du point calculé, ou qu'il en soit de même pour un auget de turbine, ce sont des défauts. Etant donné que beaucoup de matériaux industriels se déforment plastiquement avant qu'il ne se produise une rupture, la nécessité de comprendre la plasticité apparaît comme évidente.

En raison de l'intérêt que présente le comportement plastique des solides, différentes façons d'aborder le problème ont été envisagées. La plupart des ingénieurs ont procédé à son étude phénoménologique. En partant du diagramme contrainte-déformation, et en supposant que les solides sont habituellement homogènes, isotropes et qu'ils obéissent à la loi de Hooke, ils ont développé des modèles réalisables et assez précis. Cependant la meilleure façon d'aborder le problème pour étudier les propriétés plastiques des monocristaux et leur analyse, est de les considérer en fonction d'un modèle de plasticité pour les polycristaux. Une troisième façon d'opérer est celle que l'on peut appeler l'analyse mathématique théorique du débit sous contrainte. Ceci est réellement une extension de l'abord technique du problème. Encore une autre phase du problème: c'est celle qui consiste à étudier l'effet des *imperfections du réseau* sur le comportement plastique des solides. Cette dernière étude se justifie du fait que sans considérer la théorie utilisée, lorsque les solides ont des résistances assez différentes de leur valeur théorique, on pense que ceci est dû à la présence de défauts dans leur réseau.

4.4.1 Etude du monocristal

Etant donné que les matières naturelles sont formées, par des agrégats de monocristaux, il est raisonnable de penser que les propriétés de l'agrégat sont quelque peu fonction des propriétés des ensembles élémentaires qui le constituent. Toutefois, la fonction qui relie ces deux éléments n'est pas simple; les propriétés mécaniques des monocristaux sont d'un ordre de grandeur différent des propriétés des agrégats.

Lorsqu'on traite des monocristaux, la plupart des renseignements proviennent des études sur les métaux. Ceci est une simple raison de commodité, car la plupart des études expérimentales ont été effectuées sur les métaux, parce qu'elles mettent en jeu des techniques simples et présentent un grand intérêt industriel. Les résultats sont en général applicables à tous les solides cristallins.

Si l'on constitue une série d'échantillons de monocristaux et que l'on détermine leurs courbes classiques contrainte-déformation, on remarque:

- premièrement, que ces cristaux sont très faibles: de l'ordre de un centième à un millième de la résistance de la même matière prise dans un polycristal,
- en second lieu, leur extrême plasticité: des allongements de plusieurs centaines pour cent ne sont pas rares,
- troisièmement, l'aspect de l'échantillon après déformation: cette déformation se produit sélectivement sur certains plans du cristal et dans certaines directions de ces plans. La courbe effort-déformation présente une région d'élasticité, mais la contrainte pour laquelle se produit un écart avec la loi de Hooke, est, comme la résistance à la traction, plusieurs centaines de fois moindre que celle des points correspondants obtenus dans les matières polycristallines.

Ces exposés s'appliquent pratiquement à tous les essais qui ont été effectués jusqu'à présent sur les monocristaux. Il existe deux ou trois cas exceptionnels où le cristal est si parfait que les résistances obtenues sont très voisines de la résistance théorique, mais ceci constitue une exception plutôt qu'une règle.

4.4.2 Contrainte critique de cisaillement

Nos précédents exposés sur la structure des solides cristallins, font ressortir avec évidence, que ceux-ci ne sont pas isotropes. Si l'on procède à un simple essai sur des échantillons de monocristaux dont les orientations sont distribuées au hasard, et que l'on effectue des essais classiques de traction, on trouve que les limites proportionnelles, les résistances à la traction, les allongements et réductions de surface varient fortement suivant l'orientation.

Un examen de l'échantillon après déformation, révèle que la déformation n'est pas homogène, mais qu'elle se produit soit par glissement soit par cisaillement de certains plans du cristal. En outre, il convient de signaler que ce glissement ou ce cisaillement ne s'effectue pas suivant un processus continu, mais au contraire discontinu, en ce sens que le cristal se déforme peu à peu en présentant quelquefois des signes audibles de déformation. Le "cri" de l'étain est un exemple de ce phénomène. L'opération de glissement est appelée "slip" et celle de cisaillement "twinning". La déformation plastique des solides cristallins ne peut se produire que par ces deux moyens. Le glissement ou "slip" est le plus simple des deux mécanismes et les facteurs qui affectent son processus seront examinés tout d'abord; nous verrons plus loin ceux qui influent sur le "twinning".

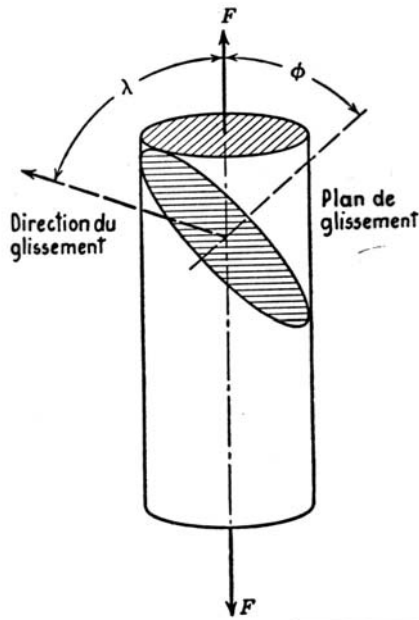


Figure 93: Croquis montrant les considérations géométriques requises pour calculer la contrainte critique de cisaillement d'un monocristal.

Etant donné que la simple force par unité de surface F/A n'est pas un élément corrélatif des monocristaux en raison de leurs différences d'orientation, il est naturel de chercher quel est le critère qui détermine leur déformation. On doit signaler qu'à une température donnée, c'est toujours le même groupe de plans qui se déforment; aussi est-il naturel de décomposer la contrainte appliquée F/A sur les surfaces des plans de glissement. Cette contrainte est toutefois fonction de l'orientation du cristal par rapport à l'axe de charge. Si la normale au plan de glissement fait un angle φ avec l'axe de l'effort (voir fig. $\Rightarrow$), alors la surface du plan de glissement est $A/\cos(\varphi)$ et la contrainte suivant ce plan est $F \cos(\varphi)/A$. Nous avons fait remarquer antérieurement que certaines directions de ces plans étaient favorisées; si la contrainte suivant ces plans est décomposée en une composante dans la direction du glissement, le résultat obtenu est appelé la "contrainte critique de cisaillement" ou la "contrainte critique de twinning". Si la direction du glissement ou du twinning est définie par l'angle λ , angle entre la direction de la charge et celle du glissement, on peut mathématiquement définir la contrainte critique de cisaillement comme étant égale à $(F/A) \cos(\varphi) \cos(\lambda)$. La composante verticale de la contrainte appliquée $(F/A) \cos^2(\varphi)$ est appelée la "contrainte critique normale". Elle est sans effet sur la déformation plastique; toutefois elle est intéressante pour l'étude de la résistance de rupture. La force critique de cisaillement se révèle comme étant une mesure fidèle de la résistance d'un monocristal; on a trouvé en effet, que sans considérer l'orientation du monocristal, la valeur de la contrainte critique de cisaillement pour laquelle la déformation commence justement à se produire, était constante pour un lot donné de cristaux d'essai.

4.4.3 Plans de glissement et directions de glissement

Les directions et les plans particuliers suivant lesquels le glissement ou le twinning se produisent ne sont pas l'effet du simple hasard. En effet, les plans de glissement d'un cristal sont généralement ceux de densité atomique la plus élevée. Par exemple, pour les cubes à faces centrées, c'est le plan (111), pour

les cubes centrés, le (110), le (112) ou le (123). Les directions de glissement sont également celles dont la densité atomique est la plus élevée et qui se trouvent dans les plans de glissement. Pour un cube à faces centrées, c'est le plan (101), pour un cube centré, le (111), etc.

Le glissement se produit suivant certains plans et dans certaines directions, mais il ne faut pas en conclure que ces 2 éléments soient particulièrement choisis. Il existe en effet, dans tout monocristal, beaucoup de systèmes cristallographiques équivalents de plans et de directions, qui possèdent les mêmes indices. Les éléments sur lesquels s'applique la charge sont ceux dont la contrainte critique de cisaillement est la plus élevée. Si deux systèmes supportent la même contrainte, il est probable que l'effet se produit successivement sur l'un et sur l'autre. Il est même possible que le début de la déformation s'effectue sur un premier groupe, puis sur un second, puis un troisième, pour revenir au premier.

On ne doit pas admettre le concept que seulement certains plans et certaines directions sont susceptibles d'être le siège des phénomènes de glissement ou de twinning. Le glissement peut commencer dans n'importe quel plan et dans n'importe quelle direction; il se produit sous l'influence de certaines combinaisons, mais seulement parce que les contraintes requises pour celles-ci sont plus faibles que pour d'autres.

Ainsi, le glissement est un processus discontinu. Il ne se produit ni un glissement progressif d'une couche d'atomes sur l'autre, ni un glissement de couches successives d'atomes en coordination avec une autre couche. Le slip est un glissement de plusieurs milliers de cellules au travers du cristal, de telle sorte qu'une section de celui-ci se trouve déplacée par rapport à une autre. Sur les centaines de milliers de plans parallèles d'atomes existants dans un système sujet au glissement, on a trouvé que pendant ce glissement, c'étaient seulement les plans d'atomes séparés l'un par l'autre d'environ un micron, qui glissaient dans les premières périodes de la déformation: toute déformation plastique est le résultat du déplacement qui se produit sur ce petit nombre de plans. Dans le processus du glissement, les atomes qui se trouvent en travers du plan de glissement après déformation sont en concordance les uns avec les autres, c'est-à-dire qu'ils se meuvent à des distances intégrales sur les plans de glissement, et ne sont pas déplacés de leur emplacement régulier sur les noeuds du réseau. Ce mouvement parallèle discontinu peut être observé sur la surface polie d'un monocristal pendant la déformation. Les lignes de glissement, les bords des plans des atomes, se prolongent au-delà de la surface polie et forment des séries de rayons parallèles, visibles sur la Figure 94.

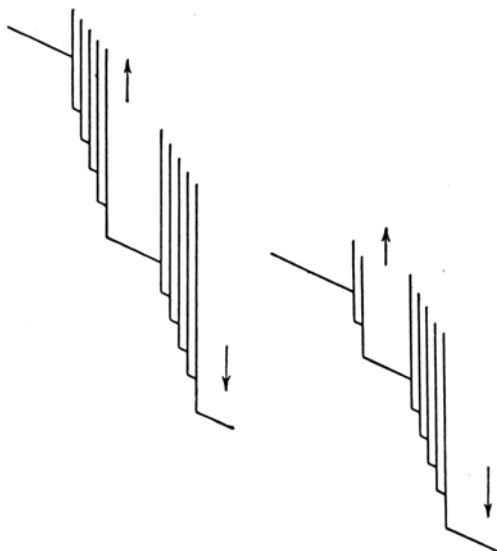


Figure 94: Croquis schématique de la déformation d'une bande de glissement.

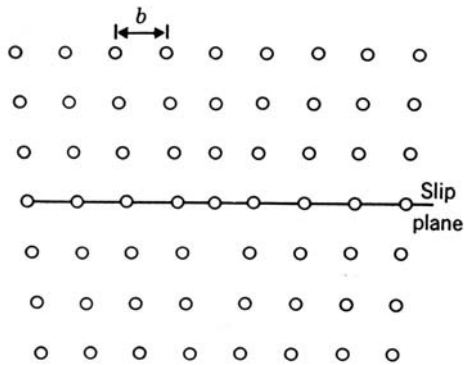


Figure 95: Plan Slip d'une dislocation coin, c'est le plan qui contient le vecteur de Burger et la ligne de dislocation.

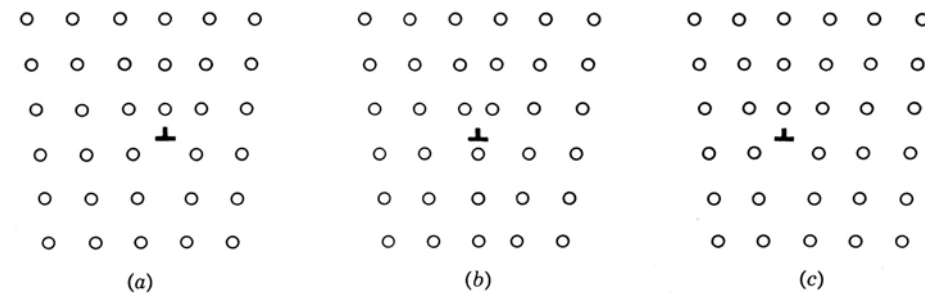


Figure 96: Slip d'une dislocation sous l'effet d'une contrainte.

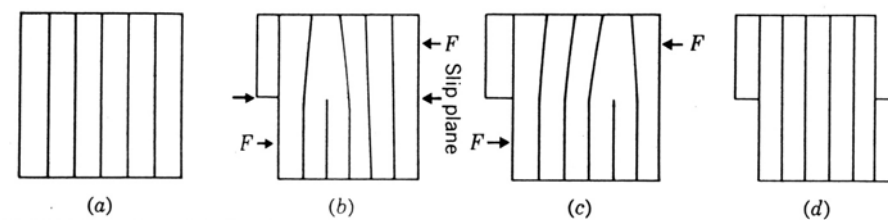


Figure 97: Quand la dislocation traverse complètement le cristal d'une surface à l'autre, un côté du cristal est "slipé" d'une distance égale au vecteur de Burger par rapport à l'autre côté.

Bien que l'on connaisse ce qui se produit au point de vue structural au cours de la déformation plastique des solides, les explications du comment et du pourquoi de ces modifications constituent une question extrêmement complexe. A vrai dire, ceci ne devrait pas arriver théoriquement dans un réseau parfait; la complexité se présente lorsqu'on essaye de rationaliser ce comportement. Avant de donner des explications concernant ce qui se produit au cours du phénomène de glissement, il est au préalable nécessaire de décrire en détail les variables qui affectent la contrainte critique de cisaillement. Ces variables sont les forces de liaisons, la température, la pureté, l'étendue de la déformation préalable, la vitesse de déformation et les effets de surface.

4.4.4 Forces de liaisons

La plasticité et la résistance d'un solide (défini comme la résistance qu'a un solide à la déformation plastique) sont une fonction de la force des liaisons atomiques qui maintiennent les atomes dans leurs positions. Dans la déformation plastique, on utilise surtout l'énergie mécanique pour vaincre ces forces interatomiques. Plus elles sont intenses, plus la résistance est élevée sans toutefois impliquer une plasticité faible. Bien que la résistance et la plasticité dépendent quelque peu l'une de l'autre, il n'existe pas entre elles de correspondance parfaite.

Les liaisons covalentes se forment entre les atomes, lorsque les paires d'électrons sont partagées entre eux-ci. Ceci constitue probablement le type de liaison la plus résistante et les solides de cette catégorie peuvent être considérés comme possédant la résistance la plus élevée. Les solides ioniques se forment lorsque les atomes échangent des électrons sous forme d'ions et la liaison qui se produit est due aux forces électrostatiques. Les liaisons métalliques sont, sous certains rapports, pareilles aux liaisons de

valence, mais l'interaction électronique se produit davantage en dehors du noyau, d'où il résulte que les forces de liaison ne sont pas aussi grandes. Par conséquent, la résistance des solides métalliques est plus faible que celle des solides ioniques. Quant aux solides moléculaires, ils dépendent essentiellement des forces de Van der Waals pour leur énergie de liaison. De ces catégories de solides, ce sont eux qui, de ce fait, sont les plus faibles.

En fonction de la plasticité, les solides moléculaires et les solides métalliques supportent une extension considérable à la température ordinaire avant de présenter un défaut, tandis que les cristaux ioniques et covalents sont des substances nettement cassantes.

4.4.5 Effet de la température sur la contrainte critique de cisaillement

Cet effet peut être déduit d'une considération théorique. Lorsque la température d'un solide augmente, sa mobilité atomique augmente également⁴⁵. La contrainte critique de cisaillement des solides diminue lorsque la température augmente, mais elle ne tend pas asymptotiquement vers zéro au point de fusion; elle tombe brusquement à zéro à cette température.

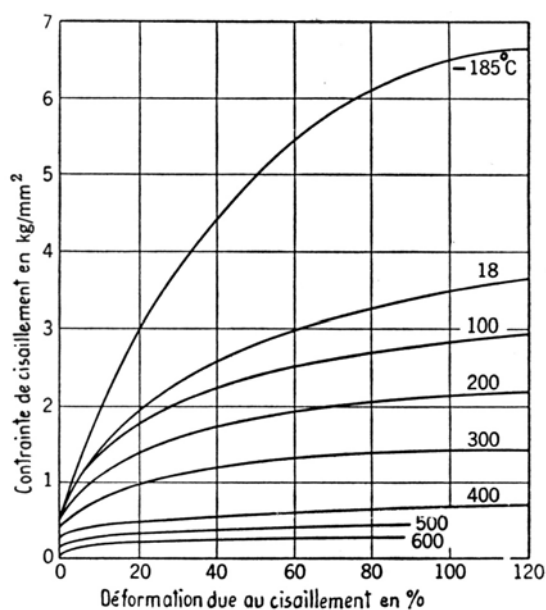


Figure 98: Contrainte critique de cisaillement d'un monocristal d'aluminium en fonction de la température et du pourcentage de la déformation selon E. Schmid⁴⁶.

⁴⁵ Le point de fusion d'un solide est celui où l'énergie thermique contenue à l'intérieur de la structure, est juste suffisante pour rompre les liaisons qui maintiennent les atomes à l'état condensé.

⁴⁶ E. Schmid, Z. Physik **71** (1931) 712

4.4.6 Effet de la pureté sur la contrainte critique de cisaillement

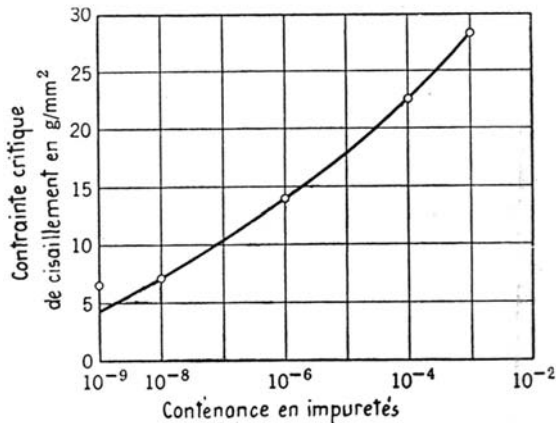


Figure 99: Contrainte critique de cisaillement d'un monocristal de mercure en fonction des impuretés qu'il contient.

La pureté des cristaux est une variable extrêmement importante et pourtant, souvent les ingénieurs ont tendance à minimiser ce paramètre. Afin d'illustrer l'importance des impuretés sur les propriétés physiques, la Figure 99 indique le fort effet qu'elles procurent sur la contrainte critique de cisaillement.

Un atome impur dans un solide peut être soluble ou insoluble. S'il est soluble, il peut se dissoudre soit par substitution, soit interstitiellement. S'il est insoluble, il ne possède aucune liaison avec le réseau dissolvant. Comme exemple dans chacun de ces cas, on peut citer le cuivre dans l'or pour une solution de substitution, l'hydrogène dans l'acier pour une solution interstitielle et SiO_2 dans le fer pour une impureté insoluble.

Les impuretés insolubles n'affectent pas la résistance critique de cisaillement de façon directe. Du fait qu'elles occupent un volume qui pourrait être mieux occupé par les autres atomes du réseau, leur présence peut occasionner des effets latéraux qui influent sur certaines propriétés. Elles peuvent également élever la contrainte et donner localement des hétérogénéités dans la contrainte ainsi qu'un défaut prématuré. Leurs surfaces sont également en dehors de l'agencement régulier du réseau-mère et produisent des gradients de contrainte qui gênent et sont causes d'effets parasites sur la détermination de la contrainte critique de cisaillement.

Les impuretés solubles de l'un ou l'autre type accroissent toujours la résistance critique de cisaillement.

4.4.7 Effet de la déformation préalable sur la contrainte critique de cisaillement

L'effet de la déformation préalable sur un monocristal est d'augmenter sa contrainte critique de cisaillement. Ce phénomène se produit dans les solides polycristallins et amorphes: il est généralement connu sous le nom de durcissement au travail ou durcissement à la déformation. La Figure 100 illustre cet effet.

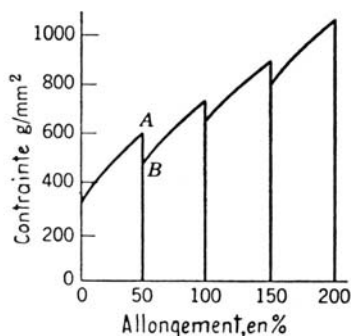


Figure 100: Diagramme contrainte-déformation d'un monocristal de zinc. En A, la charge est complètement enlevée pendant une demi minute et ensuite réappliquée. Le fléchissement se produit alors au point B. La répétition de ce

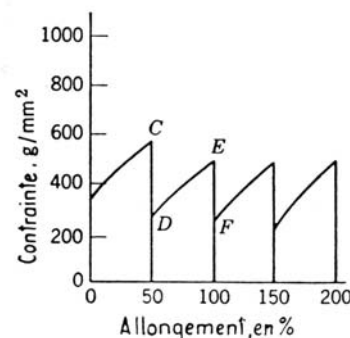


Diagramme contrainte-déformation d'un monocristal de zinc. En A, la charge est complètement enlevée pendant un jour et ensuite réappliquée. Le fléchissement se produit alors au point B. La répétition de ce cycle est la cause des échelons

Sur ces figures, la partie élastique de la courbe contrainte déformation n'est pas visible, mais on peut se rendre compte immédiatement que la contrainte critique de cisaillement augmente en même temps que la déformation préalable. Si l'on soumet un cristal à une déformation, suivant un pourcentage donné, à une température donnée, et que l'on supprime la charge, il se produit une récupération élastique. Le module d'élasticité du cristal n'est pas changé par la déformation. Si l'on soumet l'échantillon à une nouvelle contrainte, la partie élastique de la courbe est reconstituée. Le fléchissement plastique commence seulement lorsque la contrainte atteint la valeur visible sur la courbe de déformation plastique, augmentant ainsi la contrainte critique de cisaillement au-dessus de sa valeur initiale.

Le mécanisme exact de la déformation sera étudié plus tard, mais ce qu'il faut retenir d'essentiel, est que le durcissement par déformation ou par écrouissage, emmagasine de l'énergie dans l'échantillon. Si l'on effectue le compte de l'énergie pendant la transformation, on trouve qu'une partie de l'énergie absorbée reste dans l'échantillon sous forme d'une distorsion du réseau.

La structure, dans son ensemble, est consolidée ou durcie par ce travail. L'énergie emmagasinée n'est pas quantité négligeable, sa valeur est suffisante pour augmenter la température de l'échantillon de plusieurs degrés, si elle est libérée de façon adiabatique sous forme de chaleur. Ceci doit nous inciter à la prudence lors d'une mesure de chaleur spécifique⁴⁸.

4.4.8 Processus de récupération

Les processus, étroitement associés avec le phénomène de durcissement par déformation, sont ceux par lesquels les structures déformées retrouvent leur état non déformé. Deux moyens peuvent être mis en jeu pour que ceci se réalise: le ramollissement et la recristallisation. Ces 2 mécanismes dépendent de l'emploi de l'énergie thermique pour alléger la déformation du réseau ou libérer l'énergie emmagasinée dans la structure pendant le travail.

Le ramollissement est un procédé de récupération dans lequel l'énergie thermique est utilisée afin de permettre à celle emmagasinée sous forme mécanique de se répandre par diffusion en dehors de la structure. Cette diffusion est indubitablement le mécanisme prédominant. Les atomes qui ont été dérangés de leur position d'équilibre ont l'occasion, sous l'influence de l'agitation thermique, de retourner à leur position stable sur le réseau. La récupération est donc un processus qui dépend du temps et de la température.

Le processus de récupération par recristallisation se produit très fréquemment dans les matières polycristallines mais on ne peut pas le constater dans les monocristaux. L'énergie d'activation nécessaire à ce processus est plus élevée (des températures requises plus hautes) que celle (celles) demandée(s) pour le ramollissement.

4.4.9 Effet de la vitesse de déformation sur la contrainte critique de cisaillement

En considération du fait que la matière peut durcir par déformation et récupérer, il n'est pas surprenant de constater que la contrainte critique de cisaillement est fonction de la vitesse de déformation.

⁴⁷ O. Hasse and E. Schmid, Z. Physik **33** (1925) 413.

⁴⁸ Des mesures ont montré que 3 cal/g-Cu étaient emmagasinées pendant l'écrouissage du cuivre. En supposant que cette énergie soit libérée adiabatiquement à 200 °C, température de recristallisation, alors la température du système va augmenter de 36.5 °C.

Poids atomique du Cu: $A=63.54$ [g/mole]

Chaleur spécifique du Cu: $c \approx 5.4 + 1.5 \times 10^{-3} T$ [cal/mole.K] en grosse approximation pour T proche de 200 °C

Enthalpie emmagasinée: $H=3 \times 63.54=191$ [cal/mole]

Enthalpie totale: $H = \int_{473}^T (5.4 + 1.5 \times 10^{-3} T) dT$

$\Rightarrow 191 = 5.4 T - 5.4 \times 473 + \frac{1}{2} 1.5 \times 10^{-3} T^2 - \frac{1}{2} 1.5 \times 10^{-3} 473^2 \Rightarrow T = 509.5 \text{ °C}$

$\Rightarrow \Delta T = 36.5 \text{ °C}$

Etant donné que l'on peut considérer un essai de traction comme étant en quelque sorte la somme d'une déformation et d'une récupération, on peut estimer que si une déformation se produit rapidement, la récupération ne pourra pas être aussi grande que si la déformation s'effectuait lentement. Ainsi, dans chaque cas, on obtiendra une contrainte de cisaillement différente. L'effet peut ne pas être très marqué, si la déformation s'effectue à des températures beaucoup plus basses que les températures de récupération.

4.4.10 Effet de surface sur la contrainte critique de cisaillement

L'influence des conditions de surfaces sur la résistance des solides est un phénomène important et trop souvent négligé. L'une des raisons de l'omission de cet effet de surface est qu'un ingénieur n'exerce sur ce phénomène qu'un contrôle restreint et, dans les limites de ce contrôle, ne peut procéder qu'à des vérifications superficielles; pour lui, les effets de surface ne modifient pas les résultats d'un essai, sauf s'il s'agit d'une cause grossière, comme une entaille dans la matière. Ceci est faux et l'on sait que l'état de surface peut être cause de catastrophes avec pour exemple la vérification à l'aide de laser de la surface des cuves des réacteurs nucléaires. Dans le cas d'un monocristal, on s'est rendu compte que la présence de films de surface pouvait doubler et même tripler la contrainte critique de cisaillement. La cause de ceci semble être que le film superficiel, mince, d'un oxyde, agissait comme un agent efficace d'arrêt du flux.

4.4.11 Twinning

La déformation par "Twinning" est un peu différente de la déformation par glissement. Les atomes au lieu de se mouvoir par éléments importants sur un plan de glissement, se déplacent par rapport à un plan, de telle façon que leurs plans successifs effectuent ce déplacement par quantités fractionnaires.

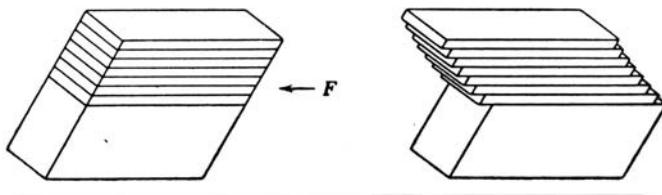


Figure 101 : Croquis schématique du twinning.

Il résulte de ceci que la structure forme devant un miroir l'image reflétée du plan témoin. Le nom de twinning est tiré de cette propriété. Les figures suivantes sont des images 2D qui expliquent de quelle façon ce mode de déformation se produit.

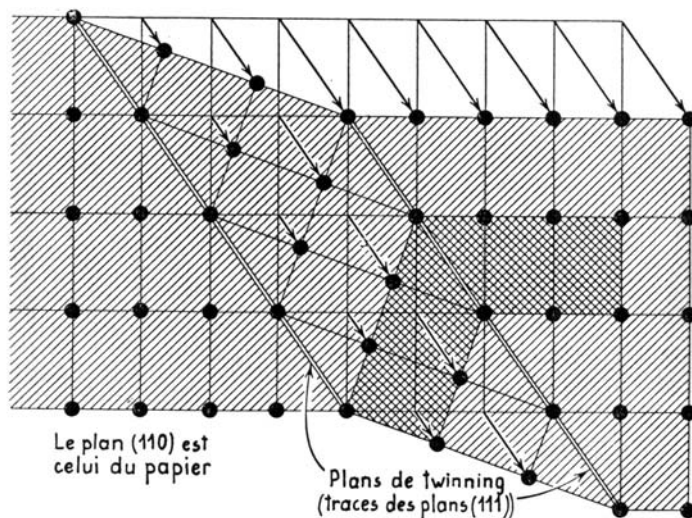


Figure 102: Croquis montrant les déplacements des atomes dans le twinning.

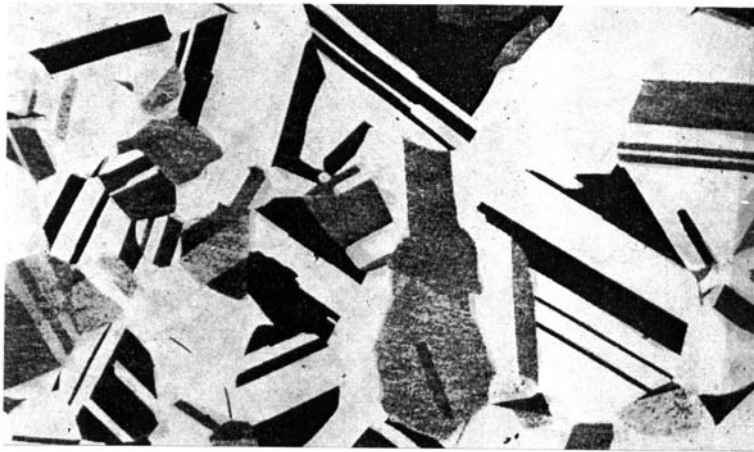


Figure 103: Métallographie du laiton α montrant la présence de twinns.

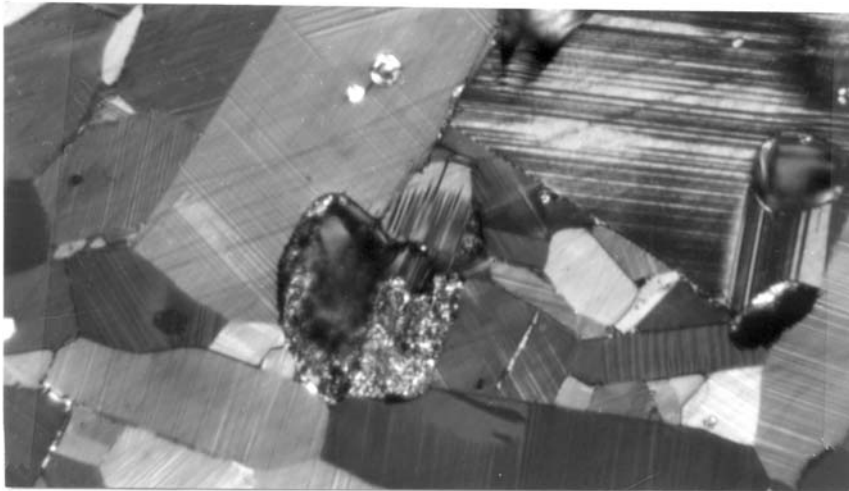


Figure 104: Métallographie d'une céramique de phase supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ montrant la présence de twinns.

Une structure twinnée peut être produite par un processus de croissance sur le recuit d'un matériau écroui. Les grains nouvellement noyautés avec une orientation twinnée, croissent simplement avec des dimensions plus grandes. On les appelle twinns de recuits pour les différencier des twinns par déformation.

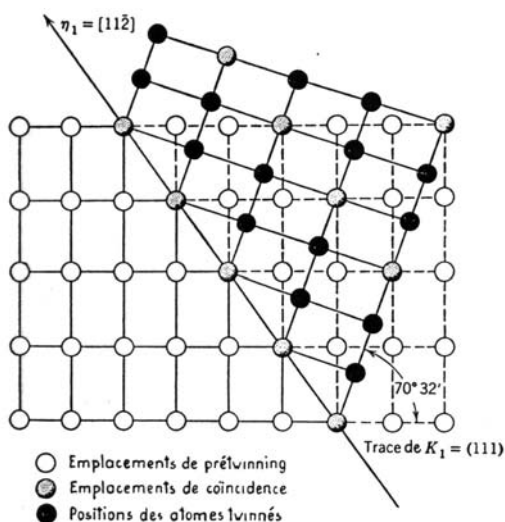


Figure 105: Des structures cubiques à faces centrées, si les conditions de contraintes sont correctes, présentent un twin comme le montre cette figure.

4.4.11.1 Contrainte critique de Twin

De même qu'il existe une contrainte critique de cisaillement, il y a également une contrainte critique de twinning, c'est-à-dire celle qui est nécessaire pour amorcer la formation d'un twin. La pureté, la température, la déformation préalable et les effets de surface influent sur la contrainte critique de twinning mais à un degré moindre que pour le processus de glissement. Notons qu'il est aussi possible de détwinner les cristaux.

4.4.12 Rupture

La question de la rupture des solides est extrêmement complexe, pour la raison que, dans bien des cas, la rupture suit la déformation plastique du solide qui est elle-même difficile à suivre... Pour les solides qui ne se déforment pas plastiquement, la situation est un peu meilleure étant donné que, dans ce cas, les cristaux ne sont pas perturbés ou déformés au même degré. Un modèle peut alors n'être pas trop éloigné de la situation réelle.

4.4.13 Contrainte normale critique de rupture

Il faut rappeler que dans le développement de la formule de la contrainte critique de cisaillement (§4.4.2), il existe une composante de la contrainte appliquée qui est égale numériquement à $(F/A) \cos^2(\varphi)$. Lorsqu'elle est suffisante pour provoquer un défaut du cristal, elle est appelée la contrainte normale critique de rupture: c'est la contrainte nécessaire pour cliver le cristal en deux parties. Les études qui ont été faites, ont montré qu'il s'agit d'une constante semblable aux contraintes critiques de cisaillement et critique de twinning; elle est appelée la loi de contrainte normale de Sohncke. Il semble que chaque plan d'un cristal possède une résistance de rupture, mais, dans un travail expérimental, les seules valeurs que l'on puisse obtenir sont celles d'une sorte de force faible qui se décompose en charge provoquant le défaut. Comme dans le processus de déformation, on trouve que les plans de clivage les plus courants sont ceux ayant des indices de Miller faibles ou une densité atomique élevée tels que les plans (111), (100), ...

En raison de difficultés que l'on éprouve à mesurer expérimentalement les contraintes critiques de rupture, on ne peut pas dire grand-chose sur les variables qui les affectent. Il en résulte des renseignements limités dont on dispose comme par exemple que la contrainte critique de rupture ne semble pas dépendre fortement de la température. Les impuretés paraissent élever la contrainte comme le fait l'écroutissage, mais les données ne sont pas concluantes. La figure ci-après donne la mesure de la résistance à la rupture de cristaux de bismuth pour deux températures différentes; cette résistance est fonction de l'angle que fait l'axe de l'essai avec le plan de clivage. La courbe tracée est calculée en se basant sur le fait que la contrainte normale critique de rupture est indépendante de la température, voir ⁴⁹.

On connaît donc les éléments essentiels régissant les propriétés élastiques et plastiques des matériaux mais seule l'expérience permet de donner les valeurs des paramètres qui nous sont nécessaires pour l'usage industriel.

⁴⁹ E. Schmid, Z. Physik **36** (1926) 759.

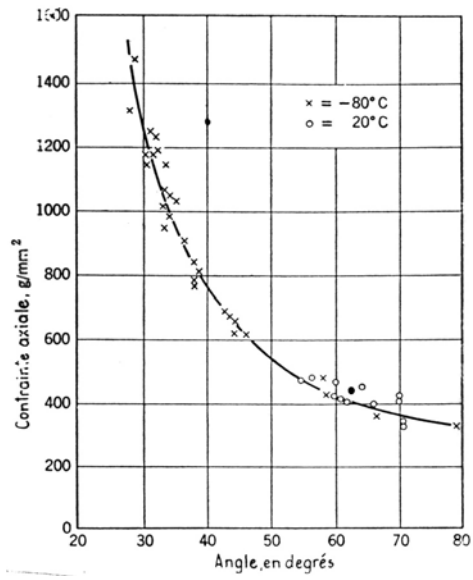


Figure 106: La résistance de rupture de cristaux de bismuth à 2 T différentes est fonction de l'angle que fait l'axe de l'essai avec le plan de clivage

5. Dislocations

Voir Refs.^{50,51,52,53,54,55}.

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons faire une description générale plus qualitative que quantitative. En particulier, nous ne traiterons pas ce sujet du point de vue mécanique.

Toute théorie de déformation plastique doit expliquer certains phénomènes observés, mais aussi répondre à la question: pourquoi les cristaux sont-ils si peu solides ?

L'une des premières théories est due à Griffith qui a admis que les cristaux présentaient des fissures. Etant donné que ces fissures localisent la contrainte appliquée, il se pourrait que leur présence dans le réseau soit la cause de la faible valeur observée pour la contrainte de cisaillement. Cette théorie concerne davantage la rupture que la déformation plastique et, pour l'appliquer à la déformation plastique, on doit d'abord admettre une distribution statistique des micro-fissures de grosseur variée, une orientation, ainsi qu'une distribution. Pour expliquer l'influence de la température, on doit admettre que le nombre de fissures croît avec T .

Une autre théorie, attribuée à Smekal, introduit le concept des défauts de réseau. Ces défauts étant localisés sur une limite de mosaïque, le cristal soi-disant parfait étant de fait constitué par un réseau ou une mosaïque de sections parfaites. Elle provient entre autres de la constatation qu'un cristal qui semble parfait aux méthodes usuelles de détection (rayons-X) peut contenir beaucoup de défauts distribués régulièrement. L'essentiel, d'après cette théorie, est que les cristaux ne sont pas aussi parfaits que nous le croyons et ne possèdent pas les propriétés théoriques que nous attribuons au réseau parfait. Cette théorie, comme celle de Griffith, permet de donner des explications convenables sur les variables qui affectent la résistance d'un solide. L'effet des impuretés est d'arrêter le glissement sur les limites de la mosaïque, l'effet de la température est de relâcher les liaisons limites. Le durcissement au travail est la déformation du modèle de mosaïque, et les lignes de glissement constituent les marques de l'arrêt de la mosaïque dans son déplacement, etc.

Les autres théories sont généralement des modifications de celles de Griffith et de Smekal. L'origine de la théorie des dislocations a été plus ou moins une excroissance des précédentes dont les principaux collaborateurs des premiers concepts sont Orowan, Taylor et Polanyi. Les dernières contributions de Read, Frank, Burgers et Shockley ont donné une impulsion à son développement, en mettant en valeur des concepts de base et en essayant de la contrôler expérimentalement. Cette théorie est essentiellement celle des défauts de réseau. On peut, grâce à ce concept, expliquer les faibles valeurs de la contrainte de cisaillement critique par le glissement dans le réseau de défauts linéaires appelés dislocations.

5.2 Structure des dislocations

Nous nous proposons ici de ne considérer que 2 types de dislocations, les dislocations coins et vis ou en hélice. Les dislocations partielles ne seront pas considérées.

⁵⁰ Physique de l'état solide, C. Kittel, Ed. Dunod, Paris 1983.

⁵¹ Métallurgie Générale, J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Masson & Cie, Paris 1969.

⁵² Structure et propriétés des métaux, C. Richardet. Ed. Delta SA, La Tour-de-Peilz.

⁵³ Etude théorique et pratique de l'état solide, Maurice J. Sinnott, Ed. Eyrolles, Paris, 1961.

⁵⁴ Physics of Solids, Materials Science and Engineering Series, Charles A. Wert and Robb M. Thomson, McGraw-Hill Book Company, N-Y, SF, Toronto, London 1964.

⁵⁵ Solid State Physics. Ashcroft Mermin, Saunders College, Philadelphia, 1975.

5.2.1 Dislocations coins

L'arrangement caractéristique des atomes dans une dislocation coin est présenté sur la Figure 107. La déformation de la structure cristalline peut-être considérée comme étant causée par l'insertion d'un plan atomique. Ce type de dislocation se forme donc quand une rangée d'atomes est soit enlevée, soit déplacée à la distance d'une maille.

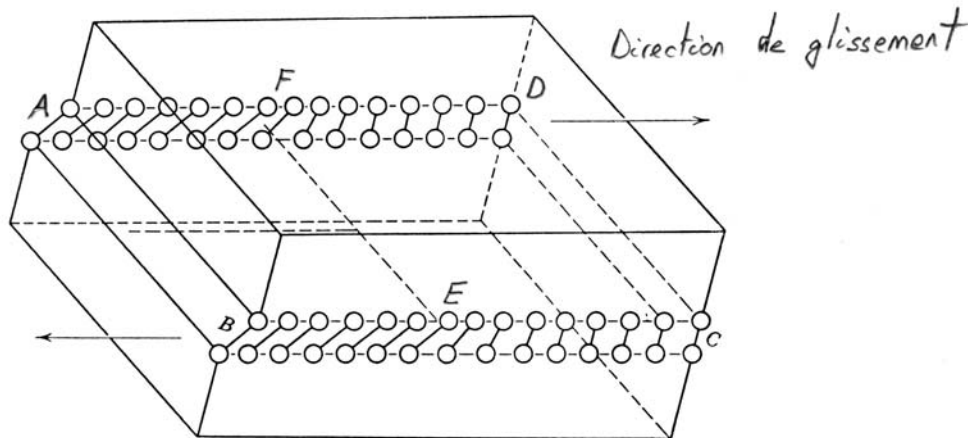


Figure 107: Dislocation-coin EF dans le plan de glissement ABCD. La figure montre la région ABEF pour laquelle les atomes ont été déplacés de plus de la moitié d'une distance interatomique et la région fixe FECD où le déplacement est inférieur à une demi-distance interatomique.

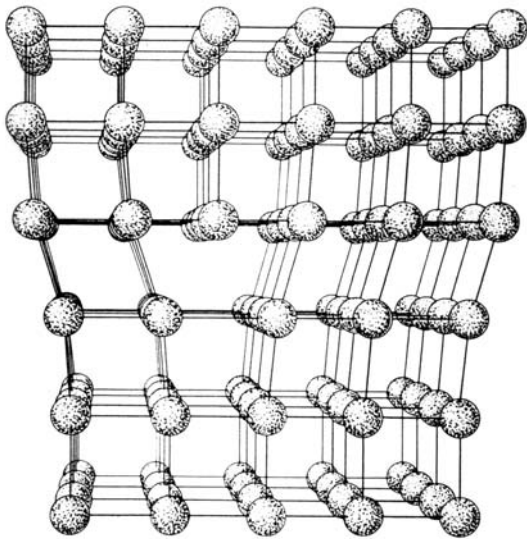


Figure 108: Structure d'une dislocation-coin. La déformation est identique à celle créée en introduisant un plan supplémentaire d'atomes à la partie supérieure de l'axe y. Les atomes du demi-cristal supérieur sont comprimés, les autres sont dilatés.

Les dislocations peuvent avoir un signe différent selon si la rangée d'atomes manquants se trouve au-dessus ou au-dessous. Lorsque deux dislocations de signes différents se rencontrent, elles s'annihilent, évidemment. Le cristal est fortement déformé au voisinage de la dislocation. Son effet se fait ressentir dans le réseau environnant et s'étend perpendiculairement au plan de la feuille dans la Figure 109.

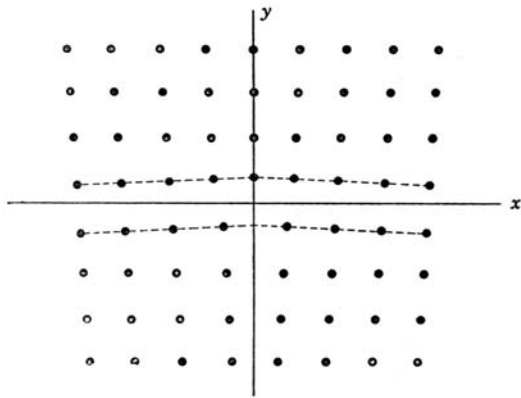


Figure 109: Structure d'une dislocation en coin, vue sous 2-dimensions.

Une caractéristique importante d'un tel modèle, est la mobilité de son défaut. Il peut se déplacer de gauche à droite ou de droite à gauche sous l'influence d'une force faible. L'effort nécessaire pour déplacer une telle dislocation, la contrainte critique de cisaillement, est de 10^2 à 10^3 plus faible que la contrainte de liaison théorique du réseau. Quand un tel défaut se déplace dans un coin du cristal, le résultat net est le glissement d'une maille.

La Figure 110 explique le mouvement d'une dislocation sous l'effet d'un cisaillement tendant à déplacer vers la droite la partie supérieure du cristal.

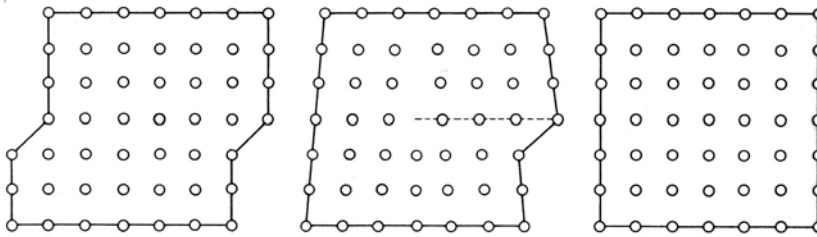


Figure 110: Mouvement d'une dislocation sous l'effet d'un cisaillement tendant à déplacer vers la droite la partie supérieure du cristal.

Plusieurs milliers de mailles glissent ainsi et si cela se produit dans le même plan, il en résulte le développement d'une ligne de glissement visible sur la surface comme le montre la micrographie ci-après.

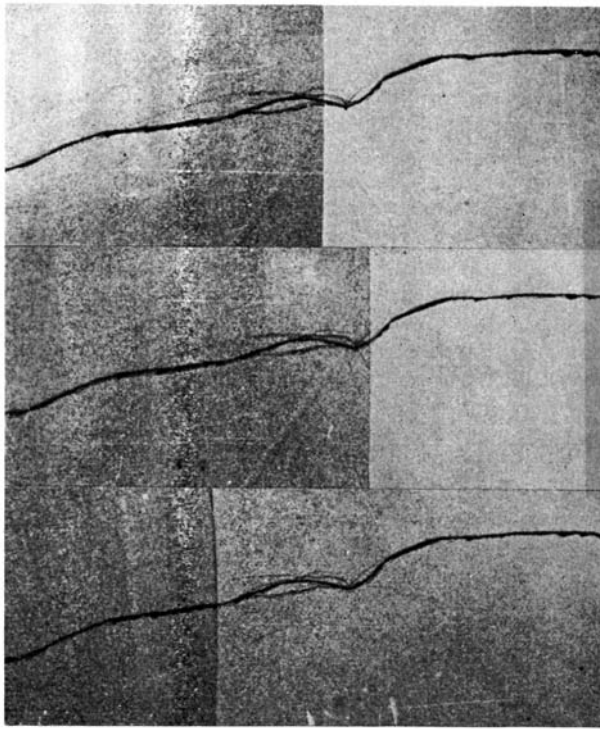


Figure 111: Micrographie d'une ligne de dislocation en coin, se déplaçant sous l'effet d'une contrainte. La partie supérieure représente la limite primitive, celle du milieu son déplacement sous l'effet de la contrainte, et celle du bas son déplacement, lorsque la contrainte a été appliquée en sens inverse.

5.2.2 Dislocations vis ou en hélices

Le second type simple de dislocation est la dislocation-vis, représentée dans les figures ci-après.

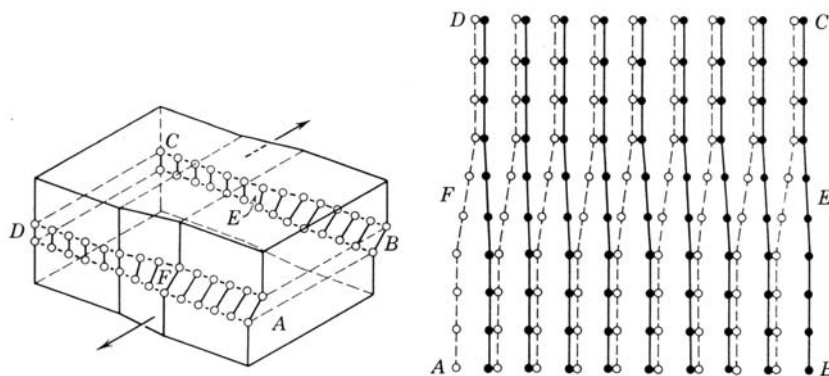


Figure 112: Dislocation-vis. La partie ABEF du plan de glissement a glissé dans la direction parallèle à la ligne de dislocation EF. Une dislocation-vis peut être visualisée sous la rampe hélicoïdale (hélice) de plans atomiques, telle que nous changions de plan en faisant le tour de la ligne de dislocation; cf figure ci-après.

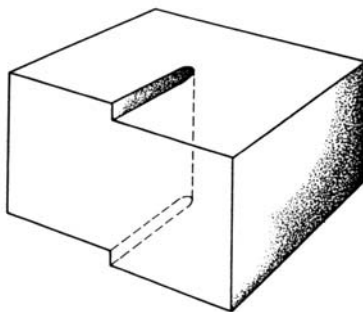


Figure 113: Autres vues d'une dislocation-vis. La ligne traitillée verticale qui marque l'emplacement de la dislocation est entourée de matériau déformé.

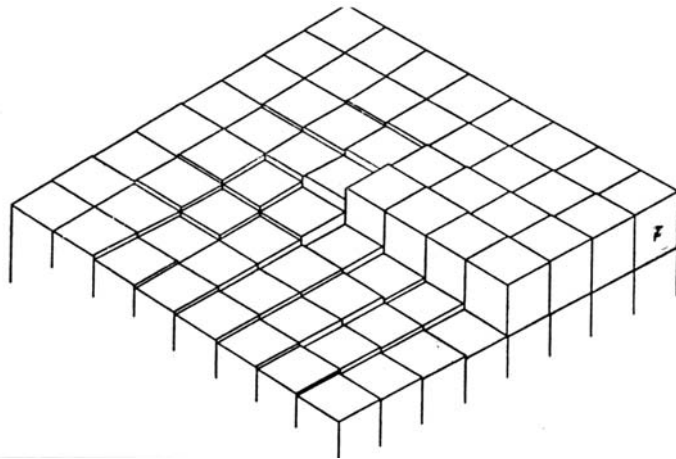


Figure 114: L'intersection d'une dislocation-vis avec une surface produit un échelon en spirale.

5.2.3 Modèle de dislocations

Le concept d'une dislocation coin peut être facilement compris en utilisant un modèle de solide à 2 dimensions. La figure ci-après montre l'exemple d'une agglomération de bulles de diamètre constant. Elles se tassent les unes contre les autres pour constituer essentiellement les plans de base d'un réseau hexagonal. On peut observer également l'équivalent des joints de grains lorsque différentes parties prennent des orientations différentes. Si l'une des bulles qui se trouve au centre d'un groupe compact se dégonfle, les autres comblent le vide laissé et une dislocation apparaît. L'application d'une force dans l'angle d'un groupe de bulles provoque un centre de dislocation qui se déplace à travers du groupe. C'est un modèle idéal pour comparer quelle est la force critique qu'il faut appliquer dans un réseau sans dislocation ou avec. Quel est l'effet des impuretés de substitution par l'adjonction en petit nombre de bulles de diamètre plus petit ou plus grand. Etc.

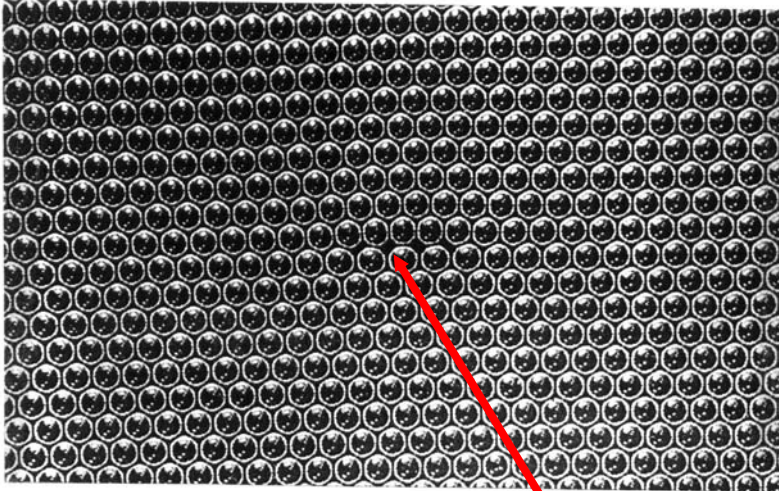


Figure 115: Dislocation dans un réseau de bulles 2D

Bragg et Nye ont mesuré quantitativement les forces nécessaires pour déplacer les dislocations des bulles, après avoir calculé les propriétés élastiques du système à partir d'une analyse des forces de capillarité et des pressions de répulsion aux jonctions des bulles. Les résultats montrent que l'interaction de la bulle est une fonction de ces dimensions. De grandes bulles se comportent comme des atomes mous, c'est-à-dire avec des orbitales électroniques diffuses, comme dans le cas du sodium. Les petites se comportent comme les atomes durs, c'est-à-dire avec des orbitales électroniques et ioniques serrées ensemble, comme le cuivre. Ils ont constaté que les forces nécessaires pour déplacer une dislocation montraient le même comportement anormal que celui que l'on constate dans le cisaillement des cristaux naturels. La force de cisaillement était de seulement 1/30 de la valeur calculée à partir de l'élasticité des bulles.

Des études sur la croissance des cristaux ont mis en évidence de très belles images de dislocation vis, voir Figure 116.

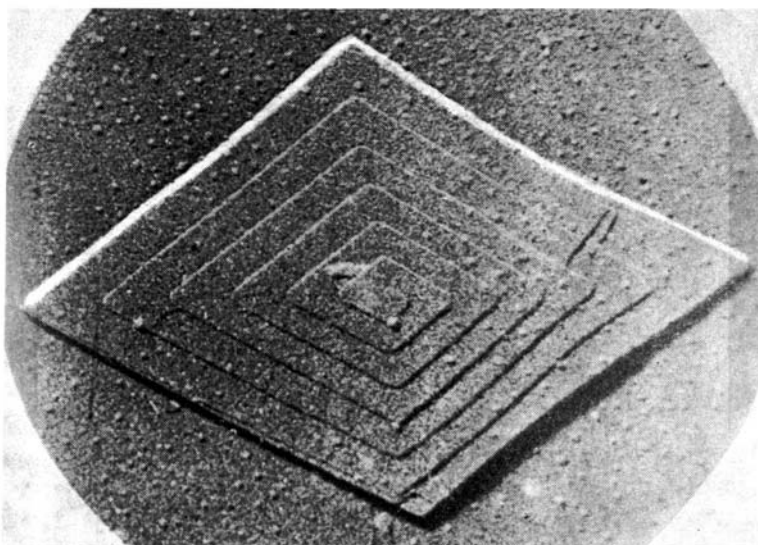


Figure 116: Croissance en spirale dans un cristal de paraffine.

5.2.4 Densités de dislocations

La densité de dislocations est le nombre de lignes de dislocations qui traversent une unité d'aire du cristal. La densité est de 10^2 dislocations/cm² dans les meilleurs cristaux de germanium et de silicium et elle atteint 10^{11} à 10^{12} dans les cristaux métalliques fortement déformés. Les méthodes utilisées pour estimer les densités de dislocations sont comparées dans le tableau ci-dessous.

Technique	Epaisseur de l'échantillon	Largeur de l'image	Densité maximale observable, par cm ²
Microscopie électronique	> 1000 Å	~ 100 Å	$10^{11} - 10^{12}$
Transmission de rayons-X	0.1 - 1.0 mm	5 µm	$10^4 - 10^5$
Réflexion de rayons-X	< 2 µm - 50 µm	2 µm	$10^6 - 10^7$
Décoration	~ 10 µm (profondeur de champ)	0.5 µm	2×10^7
Figures d'attaque	pas de limite	0.5 µm	4×10^8

Le livre d'Amelinckx⁵⁶ constitue une excellente revue de toutes les méthodes actuelles d'observation des dislocations. Les configurations de dislocations existant dans les cristaux coulés ou recuits (refroidis lentement) correspondent soit à un groupe de joints de grains de faible désorientation, soit à un réseau tridimensionnel de dislocations arrangées en mailles, comme le montre la Figure 117.

⁵⁶ S. Amelinckx, Direct observation of dislocations, Academic Press, 1964.

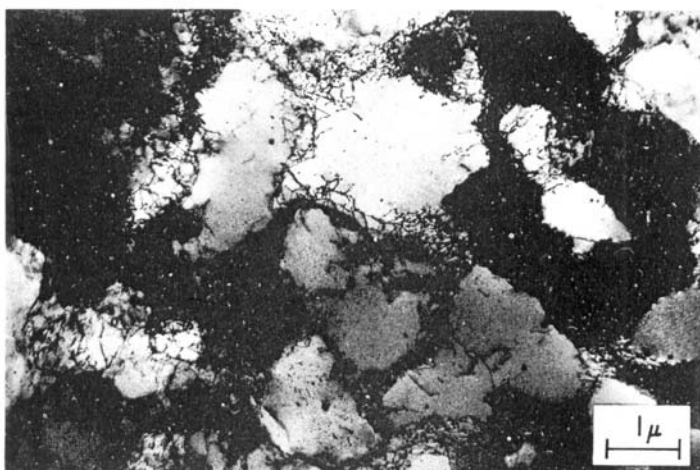


Figure 117: Structure cellulaire des amas tridimensionnels de dislocations dans l'aluminium déformé.

La densité de dislocations de cristaux fortement déformés peut être évaluée d'après l'accroissement d'énergie interne qui résulte de la déformation plastique, voir Ref.⁵⁷. L'énergie de la dislocation est d'environ 5×10^{-4} erg/cm ($1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$), soit 8 eV par plan atomique traversé par la dislocation. L'énergie maximale emmagasinée par les distorsions du réseau provoquées par une forte déformation plastique (torsion, limage ou compression) a été mesurée pour de nombreux métaux par calorimétrie. Si la déformation n'est pas trop importante, on emmagasine dans le réseau environ 10 % de l'énergie dépensée pour déformer le cristal. Toutefois, si la déformation plastique augmente, l'énergie emmagasinée tend vers une valeur limite. Les valeurs expérimentales de l'énergie emmagasinée sont de l'ordre de 10^8 ergs/cm³ (10 J/cm^3 , $c_p(\text{cuivre à } 300 \text{ K}) \approx 3.5 \text{ J/K cm}^3$). Si l'énergie par unité de longueur de dislocation est 5×10^{-4} erg/cm, il doit y avoir environ 10^{11} cm de lignes de dislocations par centimètre cube du cristal. Cela fait environ une dislocation par carré de 100 atomes de côté. Une telle concentration est caractéristique de cristaux fortement déformés.

Les lacunes qui précipitent sur une dislocation-coin absorbent une partie du demi-plan supplémentaire d'atomes et provoquent la montée de la dislocation, c'est-à-dire un déplacement perpendiculaire à la direction de glissement. S'il n'y a aucune dislocation, le cristal sera sursaturé en lacunes; leur précipitation en amas plans de forme circulaire peut être suivie par l'affaissement de ces amas et la formation d'anneaux de dislocations qui croissent par précipitation de lacunes (Figure 118).

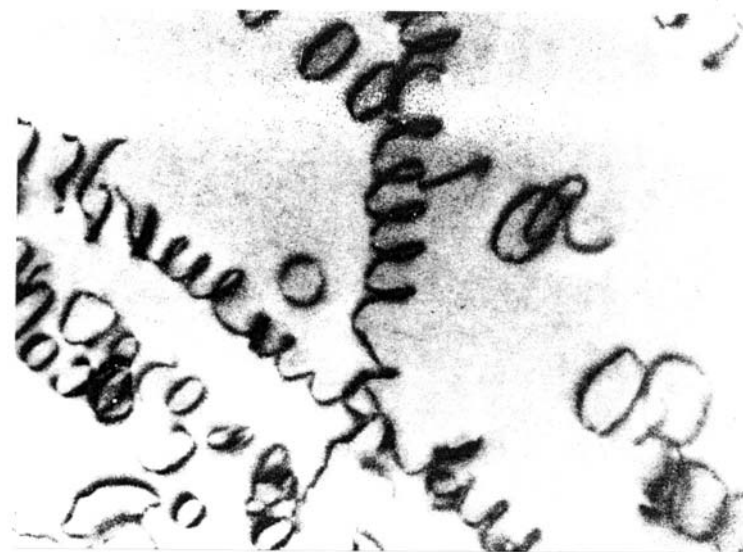


Figure 118: Micrographie électronique ($\times 43000$) de boucles de dislocations formées par des amas effondrés de lacunes dans Al-Mg5% trempés depuis 550 °C. Les dislocations hélicoïdales sont formées par la "montée" des dislocations-vis provoquée par la précipitation des lacunes.

⁵⁷ Physique de l'état solide, C. Kittel, Ed. Dunod, Paris 1983.

5.2.5 Applications de la théorie des dislocations

Dans le courant de ces dernières années, le concept de la dislocation a été appliqué à la connaissance de tout phénomène métallurgique. Puisque l'on dispose de beaucoup de types, de formes, d'interactions, de champs d'efforts, etc., il suffit de choisir le genre correct d'un modèle, pour pouvoir tout expliquer qualitativement. Cependant, on peut douter que ces explications s'appuient sur une base réelle. En effet, il n'existe que deux ou trois cas où la théorie de la dislocation puisse être quantitativement appliquée; ce sont les études sur la croissance du cristal et celles sur les frontières de grains. On peut même se demander si elle est valable pour résoudre tout autre problème que ceux, très simples, soulevés par ces deux phénomènes. Néanmoins, on trouvera beaucoup d'exemples où la théorie de la dislocation est utilisée pour rationaliser certaines données; pour le moment, elle sert à expliquer le rôle des facteurs qui affectent la contrainte critique de cisaillement des monocristaux.

5.2.5.1 Durcissement au travail

Tout monocristal, par suite d'accidents de croissance et d'opérations que nous venons de décrire, présente, dans sa structure, une certaine densité de dislocations. On croit que ces densités varient depuis 10^8 jusqu'à 10^{12} par cm^2 . La valeur 10^8 aurait été obtenue avec une structure recuite et une autre, encore plus forte avec un cristal écroui. Elles ont été déduites en partant de l'énergie de déformation des dislocations, des valeurs expérimentales notées pendant l'écrouissage, et des limites proportionnelles observées.

Si une contrainte est appliquée à un monocristal recuit, les dislocations sont déformées à l'intérieur du cristal; quelques-unes diffusent vers la limite, d'autres se combinent entre elles et de nouvelles dislocations peuvent se former. Par suppression de l'effort, la structure peut revenir élastiquement à sa condition initiale, mais il doit y avoir probablement quelques légers effets de non élasticité, en considération du fait que les densités de dislocation sont élevées, et à cause des effets décrits dans les §4.2.5.4 et 4.2.5.5. Lorsque l'effort augmente jusqu'à ce que la contrainte critique de cisaillement soit atteinte, le réseau se comporte d'une façon presque élastique. Au point de vue de l'ingénieur, son comportement est élastique, mais il existe des effets de non élasticité dont nous parlerons plus loin. Quand la contrainte critique de cisaillement est atteinte, elle est suffisamment élevée pour amorcer un glissement par un mouvement de dislocation à travers le réseau. Lorsque ce glissement se produit, il engendre plus de dislocations qu'un nouveau glissement ne peut en interdire, la contrainte de cisaillement critique augmente et, en cette occurrence, *le phénomène de durcissement au travail se produit*. Bien que la majeure partie du mouvement de dislocation se fasse sur les lignes de glissement, d'autres dislocations s'amoncellent et réagissent entre elles à travers et en dehors du réseau. Ce concept explique pourquoi la dureté et la résistance d'une matière sont les mêmes, entre les lignes de glissement et sur ces lignes. Le glissement n'est pas uniquement localisé le long de certains plans, le volume entier est affecté par ce qui se produit sur les plans de glissement.

5.2.5.2 Récupération

Les processus de ramollissement et de recristallisation entraînent seulement une modification dans la densité de la dislocation. Dans un monocristal qui a été écroui les dislocations sont liées ensemble et emboîtées les unes dans les autres. L'application de l'énergie thermique permet aux dislocations de se diffuser en dehors des limites et de réagir entre elles. Les dislocations positives et négatives s'annulent et la structure revient à peu près au nombre d'équilibre des dislocations stables. L'effet du temps et de la température est évident puisque *le déplacement des dislocations est un processus de diffusion*. Des temps longs à des températures basses, ou des temps courts à des températures élevées sont des traitements équivalents. La recristallisation et le ramollissement aboutissent au même résultat: l'abaissement de la densité de la dislocation. Si la recristallisation se produit dans un monocristal, cela signifie que l'on a mis en jeu une énergie d'activation plus élevée que celle exigée pour le ramollissement.

5.2.5.3 Effets de pureté

Les impuretés insolubles ne doivent avoir aucun effet sur la contrainte critique de cisaillement, car elles ne font pas partie du réseau cristallin. Par conséquent, elles ne peuvent pas bloquer le flux des

dislocations ou contribuer à leur formation, sauf dans le sens où elles aident les surfaces qui peuvent ainsi amorcer des dislocations ou empêcher partiellement leur déplacement.

Les impuretés solubles, qu'elles soient d'ordre interstitiel ou produites par substitution, augmentent la contrainte critique de cisaillement. N'importe quel atome se trouvant dans la solution, quelles que soient ses dimensions, est un atome étranger et, comme tel, on peut s'attendre à ce qu'il déforme le réseau. Ces régions déformées constituent d'excellentes sources de dislocations, car les contraintes appliquées peuvent s'y multiplier. On peut aussi s'attendre, et l'expérience l'a prouvé, à ce que le durcissement au travail ainsi que la récupération des solutions soient affectés par la présence d'atomes solubles. Les solutions durcissent plus rapidement que le dissolvant pur; ceci est dû à la forte densité des dislocations formées par groupe de déformation. Les processus de récupération sont ralentis à une température déterminée et on doit employer une température plus élevée pour obtenir un degré donné de récupération. Ceci, à cause des phénomènes de diffusion mis en jeu. Les atomes étrangers ne sont pas capables de diffuser aussi rapidement que les atomes de même espèce.

5.2.5.4 Effet de la température, de la vitesse de l'effet et de la surface

L'effet d'élever la température d'un solide est d'augmenter l'énergie des vibrations des atomes qui le constituent. Les énergies de rotation et de translation ne sont relativement pas affectées. L'augmentation de l'énergie vibratoire permet aux dislocations de se déplacer à travers le réseau plus facilement, l'application d'une contrainte donnée ou de la contrainte critique de cisaillement étant diminuée.

Il faut un temps limité pour que les dislocations diffusent à travers un réseau, l'application de la contrainte provoquant un glissement. Quand la contrainte est appliquée pendant un temps très long, particulièrement aux températures élevées envisagées pour les métaux industriels, les valeurs de cette contrainte étant inférieures à celle de la contrainte critique de cisaillement, il en résulte une déformation. Celle-ci est connue sous le nom de "creep". Par exemple l'élongation des pales d'un réacteur.

A l'autre extrémité de l'échelle des temps, on peut s'attendre, si la vitesse de l'essai est augmentée, à ce que les dislocations ne disposent pas d'un temps suffisant pour traverser la structure; la contrainte devra donc être augmentée pour produire une déformation déterminée pendant le temps exigé.

L'effet des films de surface est d'empêcher la fuite des dislocations de la structure et leur amoncellement consécutif à l'intérieur du solide, ce qui augmente la résistance au fluage. Tous les films ne sont pas également efficaces. Une bonne adhésion doit exister entre le film et le solide sous-jacent, pour permettre au mécanisme de produire son effet.

5.2.5.4.1 Résumé:

Le concept de la dislocation est un moyen utile pour expliquer le comportement plastique des solides cristallins. Il présente, au point de vue général, des qualités et des défauts, mais diverses études de détail ont commencé à en éclaircir beaucoup l'aspect. Celles de Parker et de ses collaborateurs sur la contrainte des monocristaux contenant une ligne unique de dislocation en coin, constituent un excellent exemple de la nécessité du travail quantitatif qui doit être élaboré dans ce domaine. La figure de la micrographie d'une ligne de dislocation en coin, d'une jonction de grains à faible décalage angulaire, qui, à l'application de la contrainte, se déplace exactement comme il avait été prévu, page 101. Les effets de surface, les effets de la température, les effets des impuretés et les effets de la vitesse étudiés sur ce modèle simple, confirment tous, les prévisions précédentes. Toutefois, il reste encore un long chemin à parcourir entre ces études et celles sur les substances naturelles : cela n'empêche pas d'avoir réalisé un bon début.

Il faut noter qu'on connaît encore peu de chose sur l'application de la théorie de la dislocation au processus du twinning. La raison en est que peu d'exposés expérimentaux et théoriques ont été publiés sur ce mode de déformation.

Divers mécanismes de dislocations ont été proposés, mettant en jeu l'utilisation de dislocations imparfaites, comme celle de Frank-Read. Chaque boucle successive d'une spirale produit un espacement au-dessus de la précédente, édifiant ainsi dans le cristal une section "twinnée". Le mécanisme est assez complexe et ne reste pas au stade de développement où il pourrait être considéré comme un glissement.

La théorie nous permet de mieux apprécier les mécanismes de la déformation plastique, elle permet de donner des explications et des solutions à des problèmes donnés. Par contre, l'expérience est la

plus à même à nous fournir les valeurs quantitatives nécessaires aux applications. La complexité des matériaux réels, formés de grains d'orientations différentes, fait qu'il n'est généralement pas possible de modéliser ces systèmes. Il reste donc encore un grand vide entre les valeurs obtenues par la modélisation et celles données par l'expérience.

Voir Refs. citées aux début du chapitre et aussi⁵⁸.

⁵⁸ Dislocations and plastic flow in crystals. Cottrell, Oxford Clarendon Press, 1953.

Dislocations in crystals, Read, McGraw-Hill Book Co., N-Y 1953.

Imperfections in nearly perfect crystals, John Wiley and Sons, N-Y 1952.

Impurities and imperfections, Cleveland, Ohio 1955.

Progress in metals, Vol I and IV, Cottrell, Pergamon Press, London 1949 and 1953.

Modern research techniques in physical metallurgy, American society for metals, Cleveland, Ohio 1953.

Plastic deformation of crystalline solids, Department of Navy, Office of Naval research, NAVEX03, 1950.

Table des matières

INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE	1
1. INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE	2
1.1 INTRODUCTION.....	2
1.2 PARAMÈTRES D'ÉTAT	3
1.2.1 Equation d'état.....	4
1.2.1.1 Gaz parfait.....	4
1.2.1.2 Gaz réels	5
1.2.1.2.1 Equation d'état de Van der Waals	5
1.2.1.2.2 Equation d'état du Viriel.....	5
1.2.1.3 Equation d'état.....	5
1.2.1.3.1 Paramètres essentiels	5
1.2.2 Remarques sur la thermométrie	8
1.2.2.1 La dilatation	8
1.2.2.2 Résistance électrique dans les métaux.....	8
1.2.2.2.1 Remarques	8
1.2.2.3 La tension thermoélectrique	9
1.2.2.4 La pyroélectricité	10
1.2.2.5 La piézoélectricité.....	10
1.2.2.6 La thermométrie à gaz	10
1.2.2.7 La thermométrie acoustique.....	11
1.2.2.8 La pyrométrie	11
1.2.2.9 Températures extrêmes	11
1.2.2.10 Points fixes, références	11
1.2.2.11 Etc.	11
Remarques sur les dérivées partielles des variables d'état	12
1.2.2.12 Remarques sur les dérivées partielles	12
1.2.2.13 Dérivées partielles des variables d'état.....	13
1.3 ENONCÉ DES PRINCIPES	14
1.3.1 1 ^{er} principe.....	14
1.3.2 2 ^{ème} principe.....	14
1.3.3 Le principe 0	14
1.3.4 3 ^{ème} principe.....	14
1.4 QUANTITÉ DE CHALEUR ET ÉLÉMENT DE TRAVAIL	14
1.5 1 ^{ER} PRINCIPE.....	17
1.5.1 Transformation réversible.....	17
1.5.2 Transformation irréversible.....	18
1.5.3 Transformation adiabatique.....	18
1.5.3.1 Postulats.....	18
1.5.4 Energie interne d'un système	18
1.5.5 1 ^{er} principe.....	19
1.5.5.1 Rappel	19
1.5.5.2 Transformation adiabatique: $PV^\gamma = \text{cte}$	19
1.5.6 Entropie	20
1.5.6.1 Entropie du gaz parfait	20
1.6 2 ^{EME} PRINCIPE.....	22
1.6.1 Cycle de Carnot - cycle réversible.....	24
Représentation schématique d'un cycle de Carnot	27
1.6.2 Echelle thermodynamique des températures.....	28
1.6.2.1 Cycle de Carnot d'un gaz parfait - rendement d'un cycle de Carnot.....	29
1.6.3 Rendement d'une machine périodique quelconque	30
1.6.4 Entropie - inégalité de Clausius.....	32
1.6.4.1 Remarques.....	33
1.6.4.2 Notion d'entropie	33
1.6.4.2.1 Propriétés de l'entropie.....	33
1.6.4.3 Remarques - définitions	34
1.7 POTENTIELS THERMODYNAMIQUES	35
1.7.1 Relations de Maxwell.....	35
1.7.2 Potentiels thermodynamiques	35
1.7.2.1 Energie interne, Enthalpie, Energie libre d'Helmoltz et potentiel de Gibbs	36

1.7.2.2	Quantités de matière variables.....	36
1.7.2.3	Potentiels thermodynamiques en présence d'un champ magnétique.....	37
1.7.2.3.1	Energie libre de Gibbs à pression constante en présence d'un champ magnétique.....	37
1.7.2.4	Potentiels thermodynamiques en présence d'un champ électrique.....	37
1.7.3	Remarques sur les fonctions homogènes:.....	38
1.7.4	Quel potentiel faut-il choisir ou la minimisation de quel potentiel est représentatif de la physique ?.....	39
1.7.4.1	Traitement type mécanique.....	39
1.7.4.2	Traitement type mécanique statistique - distribution de Boltzmann.....	40
1.7.5	Conditions d'extremum à l'équilibre.....	40
1.8	CHALEUR SPÉCIFIQUE.....	42
1.8.1.1	Exemple: le gaz parfait.....	42
1.8.1.2	Chaleur spécifique d'un gaz réel.....	43
1.8.2	Capacité calorifique.....	43
1.8.3	Différence entre c_p et c_v	43
1.8.3.1	Exemple: le gaz parfait.....	43
1.8.3.2	Remarque.....	44
1.8.3.3	Remarque: chaleur spécifique d'un métal conventionnel.....	44
1.9	APPLICATIONS AUX SUBSTANCES DANS UNE SEULE PHASE.....	45
1.9.1	Relations entre dérivées partielles.....	45
1.9.1.1	Energie interne.....	45
1.9.1.1.1	Energie interne d'un gaz parfait.....	45
1.9.1.1.2	Energie interne d'un gaz de Van der Waals.....	45
1.9.1.2	Chaleur spécifique C_v	45
1.9.1.2.1	Chaleur spécifique C_v d'un gaz parfait.....	45
1.9.1.2.2	Chaleur spécifique C_v d'un gaz de Van der Waals.....	46
1.9.1.3	Chaleur spécifique C_p	46
1.9.1.3.1	Chaleur spécifique C_p d'un gaz parfait.....	46
1.9.1.3.2	Chaleur spécifique C_p d'un gaz de Van der Waals.....	46
1.9.1.4	Différence entre C_p et C_v	46
1.9.1.4.1	Remarques.....	47
1.9.1.4.2	Différence entre C_p et C_v d'un gaz parfait.....	47
1.9.1.4.3	Différence entre C_p et C_v d'un gaz de Van der Waals.....	48
1.9.2	Effet Joule-Thomson.....	48
1.9.2.1	Effet Joule-Thomson d'un gaz de Van der Waals.....	50
1.9.2.1.1	Remarque sur les paramètres d'un gaz de Van der Waals.....	50
1.9.2.1.2	Coefficient de Joule-Thomson d'un gaz de Van der Waals.....	51
1.9.2.1.2.1	Courbe d'inversion.....	51
1.9.3	Effet intégral - cryoréfrigérateurs, liquéfaction.....	52
1.9.4	Effet magneto-calorique.....	52
1.9.4.1	Désaimantation adiabatique.....	52
1.9.5	Effet magneto-calorique.....	53
1.10	EQUILIBRE ENTRE PHASE.....	55
1.10.1	Définition du terme "phase".....	55
1.10.1.1	Remarque.....	55
1.10.2	Diagramme $G(T,p)$ dans un système monocomposant.....	55
1.10.2.1	Détermination des surfaces $G(T,p)$	56
1.10.2.1.1	Remarque - chambre de Wilson.....	57
1.10.2.1.2	Remarque - chambre à bulles.....	58
1.10.3	Equation de Clausius-Clapeyron.....	58
1.10.4	Transition de phase du 1 ^{er} ordre.....	58
1.10.5	Transition de phase du 2 ^{ème} ordre.....	59
1.10.5.1	Etat supraconducteur.....	60
1.10.5.2	Chaleur spécifique à pression constante et champ nul.....	60
1.10.5.3	Aimantation spontanée - Ferromagnétisme.....	62
1.10.6	La règle des phases.....	62
1.10.6.1	Nombre d'équations.....	63
1.10.6.1.1	"Autre" façon de voir cela.....	63
1.10.6.2	Nombre de variables.....	64
1.10.6.3	Nombre de degrés de libertés.....	64
1.10.6.4	Exemples.....	64
2.	DÉTERMINATION DES DIAGRAMMES DE PHASE.....	65
2.1	DU POINT DE VUE THERMODYNAMIQUE.....	65
2.1.1	Rappel.....	65
2.1.2	Système à deux composants.....	65
2.1.2.1	Systèmes à 2 composants isomorphes.....	65

2.1.2.1.1	Energie libre d'un mélange mécanique et d'une solution	65
2.1.2.1.2	Energie libre d'un mélange mécanique	66
2.1.2.1.3	Energie libre d'une solution	66
2.1.2.1.3.1	Grandeurs molaires de mélange	68
2.1.2.1.3.2	Entropie de mélange	68
2.1.2.1.3.2.1	Exemple des gaz parfait	68
2.1.2.1.3.2.2	Point de vue statistique	69
2.1.2.1.3.2.3	Energie libre de Gibbs	70
2.1.2.1.4	Condition d'énergie libre minimum	70
2.1.2.1.4.1	Energie libre d'une solution diluée	71
2.1.2.1.4.2	Energie libre d'une solution idéale	71
2.1.2.1.4.3	Diagramme de phase d'un système à solutions idéales	73
2.2	MÉTHODES D'ANALYSE	77
2.2.1	L'analyse thermique	77
2.2.2	La méthode de décantation pour la détermination du liquidus	78
2.2.3	La méthode de fracture par liquation	78
2.2.4	Les méthodes métallographiques	78
2.2.5	Le microscope électronique, micro-sonde	80
2.2.5.1	Principe du microscope électronique	80
2.2.5.2	Les différentes interactions électroniques	81
2.2.6	La méthode des rayons-X	83
2.3	RÈGLES DE CONSTRUCTIONS	84
2.3.1	La règle des phases	84
2.3.2	La règle des limites	84
2.3.3	La règle des courbures de limites	85
2.3.4	La règle des solubilités	85
2.3.5	Exemple d'une construction fausse de diagramme de phase	88
2.4	EXERCICES	90
3.	DÉFAUTS PONCTUELS ET ALLIAGES	93
3.1	INTRODUCTION	93
3.2	DÉFAUTS ATOMIQUES PONCTUELS	93
3.2.1	Définitions des défauts style atomique	93
3.2.2	Enthalpie de formation et de migration	95
3.3	CONCENTRATION DE LACUNES ET D'INTERSTITIELS À L'ÉQUILIBRE THERMIQUE	95
3.3.1	Calcul de la concentration	95
3.4	ETUDE EXPÉRIMENTALE DES DÉFAUTS PONCTUELS	98
3.4.1	Production de défauts	98
3.4.2	Observation des défauts	98
3.4.2.1	Mesure à l'équilibre	98
3.4.2.2	Mesure hors équilibre	100
3.5	LES ATOMES ÉTRANGERS	100
3.5.1	Effet des atomes étrangers	101
3.5.2	Interaction avec les autres défauts	101
3.6	LA DIFFUSION	101
3.6.1	Introduction	101
3.6.2	Le coefficient de diffusion	103
3.6.2.1	Mouvement aléatoire	103
3.6.2.2	Calcul du parcours quadratique moyen	104
3.6.2.3	Calcul du coefficient d'autodiffusion	106
3.6.2.3.1	Solution de l'équation de Fick	107
3.6.3	Mécanismes élémentaires de la diffusion	108
3.6.3.1	Echange direct	108
3.6.3.2	Echange cyclique	108
3.6.3.3	Mécanisme lacunaire	108
3.6.3.4	Mécanisme interstitiel	108
3.6.3.5	Mécanisme interstitiel indirect	109
3.6.4	Autodiffusion par lacunes	109
3.6.5	Diffusion dans les alliages et diffusion chimique	111
3.6.5.1	Systèmes homogènes, diffusion de traceurs	111
3.6.5.2	Systèmes hétérogènes, diffusion chimique	112
3.6.5.2.1	Principe	112
3.6.5.2.2	Effet Kirkendall	113
3.6.5.2.3	Relations de Darken	115
3.6.6	Courts-circuits de diffusion	115

3.6.6.1	Remarques sur l'équation de diffusion:	117
4.	DÉFORMATION ÉLASTIQUE ET PLASTIQUE	118
4.1	SOLIDES DÉFORMABLES	118
4.1.1	Tenseur des tensions	118
4.1.2	Tenseur des déformations	120
4.2	CAS PARTICULIER DU SOLIDE ISOTROPE	123
4.2.1	Essai de traction	123
4.2.1.1	Allongement	123
4.2.1.2	Contraction latérale	123
4.2.2	Effet de cisaillement pur	124
4.2.3	Torsion pure	124
4.2.4	Essai de flexion	125
4.2.5	Limite élastique	125
4.3	ENERGIE DE DÉFORMATION	126
4.4	LA PLASTICITÉ	126
4.4.1	Etude du monocristal	127
4.4.2	Contrainte critique de cisaillement	127
4.4.3	Plans de glissement et directions de glissement	128
4.4.4	Forces de liaisons	130
4.4.5	Effet de la température sur la contrainte critique de cisaillement	131
4.4.6	Effet de la pureté sur la contrainte critique de cisaillement	132
4.4.7	Effet de la déformation préalable sur la contrainte critique de cisaillement	132
4.4.8	Processus de récupération	133
4.4.9	Effet de la vitesse de déformation sur la contrainte critique de cisaillement	133
4.4.10	Effet de surface sur la contrainte critique de cisaillement	134
4.4.11	Twinning	134
4.4.11.1	Contrainte critique de Twin	136
4.4.12	Rupture	136
4.4.13	Contrainte normale critique de rupture	136
5.	DISLOCATIONS	138
5.1	INTRODUCTION	138
5.2	STRUCTURE DES DISLOCATIONS	138
5.2.1	Dislocations coins	139
5.2.2	Dislocations vis ou en hélices	141
5.2.3	Modèle de dislocations	142
5.2.4	Densités de dislocations	143
5.2.5	Applications de la théorie des dislocations	145
5.2.5.1	Durcissement au travail	145
5.2.5.2	Récupération	145
5.2.5.3	Effets de pureté	145
5.2.5.4	Effet de la température, de la vitesse de l'effet et de la surface	146
5.2.5.4.1	Résumé:	146