



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université El Hadj Lakhdar Batna
Faculté de science
Département de Physique



MÉMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Option :

PHYSIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES
ET SEMI-CONDUCTEURS

par :

DJENANE NAWEL

Thème :

**UTILISATION DU MODELE DE BANDE - d POUR
L'ESTIMATION DES ENTHALPIES DE FORMATION
D'ALLIAGES BINAIRES ET APPLICATION A
L'ETABLISSEMENT DE DIAGRAMMES DE PHASES**

Soutenu le : 29 /10 /2009

Devant le jury :

A. Belgacem-Bouzida	Pr.	Président	U. Batna
Y. Djaballah	MC-B	Rapporteur	U. Batna
E. Belbabcha	Pr.	Examineur	U. Batna
F. Bouharkat	MC	Examineur	U. Batna
H. Baaziz	MC	Examineur	U. M'sila

Plan du Travail du mémoire

Introduction Général

Chapitre I

Generalités

Sur La Cohésion Et La Formation Des Matériaux

Chapitre II

Prévision des Enthalpies de Formation des composés définis des métaux de transition

Chapitre III

Nouvelle approche de calcul des enthalpies de formation des métaux de transition

CONCLUSION

ANNEXE

Bibliographie

Remerciement

Tous d'abord je remercie le bon DIEU le tout puissant.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur le DR **Djaballah Yassine**, je lui suis gré de m'avoir orientée, suivie et dirigée dans mon travail, tout mon profond respect pour son aide ses précieuses orientations et ses remarques pertinentes.

Je remercie également Monsieur **Belgacem Bouzida Aissa**, maître de conférence à l'institut des sciences exacte de l'université de Batna, qui me fait l'honneur de s'intéresser à ce travail proposé, et de présider le jury.

Je n'oublie surtout pas Monsieur **Bel bacha El-Djemai**, maître de conférence de l'université de Batna, pour ses encouragements, son intérêt pour mon sujet et de faire partie du jury.

Je remercie aussi Madame **Bouharkat Fouzia**, maître de conférence à l'université de Batna, dont je lui suis gré de sa participation au jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Hakim Baaziz**, maître de conférence à l'université de M'sila, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.

Je remercie énormément Monsieur **Jean Claude Gachon** Professeur à l'université Poincaré, Nancy 1 France, du fait qu'il m'a consacré une partie de son temps pour m'envoyer des documents, qui m'ont été d'une aide importante.

Je remercie aussi Monsieur **Lawrence Bennett** Docteur à l'institut des recherches des matériaux du bureau national, Washington USA qui a accepté de prendre de son temps pour m'envoyer des articles, dont j'ai trop apprécié son geste généreux.

J'adresse toute ma reconnaissance aux personnes qui, de près ou de loin m'ont aidée à l'accomplissement de ce travail.

Dédicace:

À ma chère Mère, à qui je dois tout.

Et à mon chère père qui ma soutenue jusqu' au bout.

À mes Frères et Sœurs, spécialement ma grande sœur Hakima.

À toutes mes belles sœurs et spécialement Louisa qui ma toujours épaulée.

À tous mes neveux et nièces.

À mes amis à qui je souhaite un avenir prospère.

À toute ma famille.

À tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je dédie ce travail.

SOMMAIRE

Sommaire:

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralité sur la Cohésion et la Formation des Matériaux	
I-1 Principales définitions.....	4
I-1-1 Les diagrammes de phase.....	4
I-1-2 Système.....	4
I-1-3 Phase.....	4
I-1-4 Constituant.....	4
I-1-5 Composant.....	5
I-1-6 Alliage.....	5
I-2 Structure d'un alliage	5
I-2-1 Alliage homogène	5
I-2-2 Alliage hétérogène	5
I-2-3 Condition pour obtenir un alliage homogène	6
I-3 Les solutions solides	6
I-3-1 Solution solide d'insertion.....	6
I-3-2 Solution solide de substitution.....	6
I-4 Transformation ordre- désordre.....	7
I- 5 Formation d'un composé défini.....	8
I-6 Enthalpie de formation.....	9
I-6-1 Enthalpie de métaux purs.....	9
I-6-2 Enthalpie d'un alliage.....	10
I-7 La cohésion.....	11
I-8 Liaison entre atome.....	12
I-8-1 Liaison fortes.....	16
I-8-1-1 Liaison covalente ou homopolaire.....	16
I-8-1-2 Liaison ionique ou hétéropolaire.....	16
I-8-1-3 Liaison métallique.....	19
I-8-2 Liaisons faibles.....	19

I-8-2-1 Liaison atomique ou de Van der Waals	20
I-8-2-2 Liaison hydrogène.....	24
I-9 Méthodes expérimentales de mesure des enthalpies de formation (La calorimétrie)	25
I-9-1 Description du calorimètre.....	25
I-9-2 Etalonnage.....	26
I-9-3 Méthode de réaction directe « méthode de chute d'échantillons frittés.....	27
I-9-4 Méthode à réaction indirecte.....	28
I-9-5 Méthode d'enrichissement.....	29
Chapitre II: la prévision des enthalpies de formation des alliages binaires des métaux de transition "Modèle de Watson et Bennett"	
II- Introduction.....	32
II-1 Les différentes séries des métaux de transition.....	34
II-1-1 Première série de transition.....	34
II-1-2 Deuxième et troisième séries des métaux de transition.....	34
II- 2 Structure électronique des métaux de transition	34
II- 3 Comparaison des métaux de transition.....	36
II- 3-1 Rayons atomiques	36
II- 3-2 Energie de première ionisation.....	37
II- 3-3 Température de fusion.....	38
II-3-4 Degré d'oxydation.....	38
II-4 Structure cristalline des métaux de transition.....	38
II-5 Modèles de prévision des enthalpies de formation	39
II-5-1 Modèle de Miedema	39
II-5-2 Modèle de Pasturel.....	39
II- 5-3 Modèle de Watson et Bennett.....	40
II-6 Etude du modèle de Watson –Bennett.....	40
II-6-1 Aspect historique.....	40
II-6-2 Energie de cohésion.....	40
II-6-3 Enthalpie de formation des métaux de transition.....	42
II-6-3-1 Effet de changement de volume.....	42
II-6-3-2 Transfert d'électrons d et l'écrantage par les électrons de conduction.....	44

II-7 Résultats.....	45
Chapitre 3: Nouvelle approche de calcul des enthalpies de formation des métaux de transition	
III-1 Introduction.....	50
III-2 Capacité calorifique.....	50
III-2-1 Définition	50
III-2-2 la capacité calorifique massique.....	51
III-2-3 La capacité calorifique molaire.....	51
III-3 Relation entre la capacité thermique molaire et l'enthalpie de référence.....	51
III-3-1 Enthalpie de référence standard H_{SER}	51
III-3-2 Représentation des états de référence SGTE.....	52
III-4 Méthode de calcul.....	53
III-5 Résultats.....	55
III-6 Etude du système Cobalt – Scandium.....	71
III-6-1 Modèle thermodynamique.....	71
III-6-1-1 Eléments purs.....	71
III-6-1-2 Composés définis.....	71
III-6-1-3 Phase non stoechiométrique.....	72
III-6-1-4 Méthode de calcul.....	72
III-6-1 Les informations introduites au programme.....	73
III-6-2 Résultats et discussion	75
Conclusion.....	78
Annexe	80
Bibliographie	104

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les propriétés des systèmes métalliques dépendent des diverses phases constitutives et l'équilibre de ces phases joue un rôle essentiel en métallurgie. Les diagrammes de phases, qui tiennent une classe importante dans la science des matériaux, permettent à leurs utilisateurs des informations importantes en fonction de la température et de la concentration des éléments de l'alliage.

L'étude expérimentale de tous les diagrammes de phases étant impossible, il est nécessaire de pouvoir les calculer à l'aide des grandeurs thermodynamiques de mélange des différentes phases constitutives. L'estimation de ces grandeurs à l'aide de modèles apparaît alors d'une grande importance.

L'étude théorique des diagrammes d'équilibres de phase est basée sur des fonctions thermodynamiques des phases non stœchiométriques et particulièrement l'enthalpie de formation des phases stœchiométriques (composés définis). Physiquement, l'enthalpie de formation d'un alliage est la différence d'énergie de cohésion entre l'alliage et les métaux purs composants [1].

L'analyse de l'énergie de cohésion dans des systèmes à interactions fortement négatives tels que les systèmes des métaux de transition constitue l'objet de ce mémoire. Cette analyse est effectuée soit à l'aide de modèles d'interaction établis à partir de la physique du solide, soit à l'aide de modèles déduits de la thermodynamique statistique, soit encore à l'aide de modèles semi empiriques, qui font appel aux résultats expérimentaux extraits de la littérature [2].

L'objectif de notre travail est d'étudier les enthalpies de formation des composés définis binaires des éléments de transition, ainsi que les méthodes de prévision de ces grandeurs.

Notre travail est subdivisé en trois parties:

- La première partie est une présentation générale de la thermodynamique des alliages, des différents types de liaisons entre atomes d'un cristal, de la formation des composés définis, en plus de techniques expérimentales de détermination des enthalpies de formation des composés définis tels que la calorimétrie.

- L'objectif de la deuxième partie est d'étudier un modèle issu de la physique de solide c'est le modèle de Watson et Bennett. Au début de ce chapitre on a donné des généralités sur les métaux de transition et la bande d , puis on a cité quelque modèle concernant la prévision des enthalpies de formation, parmi ces modèles celui de Watson et Bennett. Ce modèle exige la connaissance de la largeur de bande, le niveau atomique et le nombre des électrons pour chaque élément de transition, il est applicable seulement pour les composés équiatomique.
- Dans le troisième chapitre, une nouvelle approche pour calculer les enthalpies de formation des composés définis des éléments de transition est présentée, où on a tenu en considération la dépendance de l'enthalpie de formation de la température et on se basant sur le modèle de Watson et Bennett.

CHAPITRE I

GENERALITES
SUR LA COHESION ET LA
FORMATION DES
MATERIAUX

I-1 Principales définitions :

I-1-1 Les diagrammes de phases :

Sont des représentations géométriques de systèmes matériels, appelé aussi diagrammes d'équilibre. Ils résument en une simple figure un grand nombre de renseignements qui par la plupart sont quantitatifs. Ils établissent l'existence de phase notamment les phases solides intermédiaires. Enfin, tant au laboratoire que dans l'industrie, ils sont à la base de nombreuses méthodes ou techniques de traitement, de préparation, de séparation et de purification.

Ces présentations géométriques qui permettent d'aborder l'étude de systèmes quelquefois très complexes et de s'y reconnaître, reposent sur les fonctions potentielles de la thermodynamique et font intervenir la loi des phases [3].

I-1-2 Système :

Un système est l'ensemble des corps ou substances qui appartiennent à un domaine bien défini de l'espace.

I-1-3 Phase :

Une phase est une partie chimiquement et physiquement homogène d'un système séparée des autres parties par une interface. Un liquide homogène constitue une phase, un solide peut être constitué d'une seule ou plusieurs phases [4].

Les phases condensées qui peuvent être présentes dans un alliage métallique sont :

- ❖ la phase liquide : occupe toujours la partie supérieure des diagrammes de phase, vers les hautes températures (sauf si la phase vapeur est aussi représentée).
- ❖ les solutions solides primaires qui jouxtent les axes verticaux des corps purs. Ces phases sont isomorphes des corps purs qu'elles bordent, elles sont de même structure cristalline.
- ❖ les solutions solides intermédiaires et les composés définis, ces phases ne jouxtent jamais les axes verticaux des corps purs, mais surgissent dans le diagramme souvent autour des structures ordonnées [5].

I-1-4 Constituant :

Ce terme a généralement une signification plus large et peut désigner des composés définis, il s'agira des éléments purs qui serviront à constituer l'alliage [5].

I-1-5 Composant :

Les phases sont composées des composants. Les composants d'un système incluent le nombre minimal d'espèce chimique qui peuvent caractériser complètement les compositions de toutes les phases présentes.

I-1-6 Alliage :

On appelle alliage métallique une substance cristallisée composée de deux ou de plusieurs éléments possédant les caractéristiques de l'état métallique.

I-2 Structure d'un alliage:**I-2-1 Alliage homogène:**

Un alliage homogène peut être ordonné ou désordonné, l'alliage est dit **ordonné** si les atomes *A* et *B* forment un arrangement périodique les uns par rapport aux autres, comme sur la figure (I-1-a). L'alliage est **désordonné** si les atomes *A* et *B* sont disposés au hasard, comme sur la figure (I-1-b) [6].

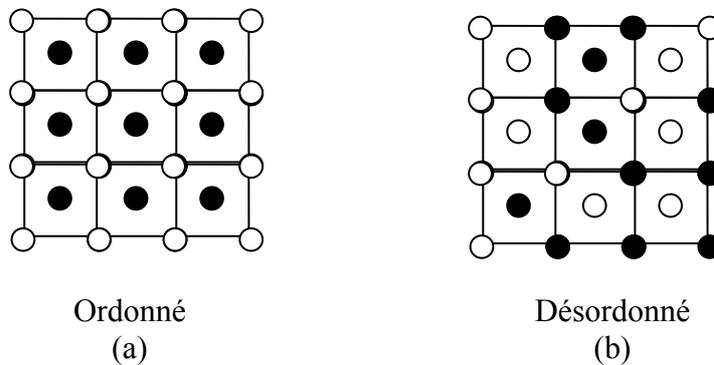


Figure I-1 Arrangements d'atomes dans l'alliage *AB* [6]
(a) ordonné (b) désordonné.

I-2-2 Alliage hétérogène :

On peut avoir formation de deux phases, lorsque la teneur en élément d'alliage augmente, une phase contenant peu d'éléments d'alliage et une phase à forte teneur en éléments d'alliage.

I -2-3 conditions pour obtenir un alliage homogène :

Pour obtenir un alliage homogène avec solubilité totale à l'état solide, il faut que les éléments constituant l'alliage doivent être isomorphes. Les atomes doivent avoir une taille voisine, leurs rayons ne doivent pas différer de plus de 15% dans le cas contraire la solubilité sera très limitée. La valence des deux éléments doit être identique.

I-3 les solutions solides :

Dans un métal pur A on peut ajouter des atomes étrangers B sans modifier la structure cristalline du métal de base A . L'élément B entre en solution dans A , il forme la solution solide AB . En métallurgie les solutions solides se divisent en deux grandes familles les solutions solides de substitution et les solutions de d'insertion [7].

I-3-1 Solution solide d'insertion :

Les atomes insérés doivent évidemment être très petits. Pratiquement, il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59% de celui de la matrice A . Les solutions solides interstitielles sont surtout rencontrées dans **les métaux de transition**. Cela est sans doute dû à la facilité de créer une liaison covalente de forte énergie entre les orbitales de valence d'un métal de transition et les orbitales s et p des atomes légers précités [8].

Les solutions solides interstitielles ont toujours un caractère métallique marqué. De manière générale, les impuretés d'insertion ont de très fortes influences sur les propriétés physiques des métaux, en particulier sur les propriétés de déformation plastique, de conductivité électrique et de supraconductivité, ainsi que de diffusion atomique [8].

I-3-2 Solution solide de substitution :

Un métal B est soluble en forte proportion dans un métal A lorsque les atomes de A et B ne sont pas trop différents. Hume-Rothery a précisé les facteurs favorables à cette solubilité par des règles semi empirique dites **règles de Hume-Rothery**, chaque facteur apparaissant comme une condition nécessaire mais non suffisante [8]:

- ❖ **facteur de taille** : si les rayons atomiques de A et de B diffèrent de plus de 15%, la solubilité de B dans A est réduite.
- ❖ **facteur d'électronégativités** : lorsque les deux éléments A et B ont des électronégativités très différentes, ils ont une forte tendance à former des phases intermédiaires stables, ce qui réduit leur solubilité réciproque.

❖ **facteur de valence** : ce facteur est très favorable si A et B ont la même valence ; moins si celle de B est plus forte que celle de A ; encore moins si celle de B est plus faible. C'est pourquoi, dans les alliages de deux métaux, celui de forte valence est toujours plus soluble dans celui de faible valence que l'inverse : cela tient essentiellement à ce que la cohésion est assurée par les électrons de conduction, et augmente avec le nombre de ces électrons.

En dehors de ces trois conditions, pour que A et B soient complètement solubles, il faut évidemment qu'ils aient la même structure cristalline.

Il est en principe facile de reconnaître si une solution est d'insertion ou de substitution en comparant la densité expérimentale à la densité théorique, cette dernière est calculée à partir des dimensions de la maille et n'a pas la même valeur pour une composition donnée suivant le type de solution [7].

I-4 Transformation ordre-désordre :

Il se trouve que certains alliages sont observés sous deux formes : ordonnés à basse température, désordonnés à haute température. On observe donc une transformation ordre-désordre lors du chauffage. Cette transformation a lieu à une température définie par la température d'ordre T_C [8].

Dans un modèle simple d'interactions entre premiers voisins, l'origine physique de la mise en ordre est due à ce que l'énergie de liaison $A-B$ est plus que la liaison $A-A$ et $B-B$:

$$E = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) < 0 \quad (\text{I-1})$$

En général, il faut tenir compte d'interaction entre plusieurs couches de voisins. A hautes températures le terme d'entropie et de l'énergie libre augmente et favorise l'apparition de la phase désordonnée.

Les modifications rapides d'entropie et enthalpie à la transition se traduisent par des anomalies de capacité thermique et d'analyse thermique différentielle. On observe aussi un changement de perte de la résistivité électrique. En effet, dans la phase ordonnée le terme de résistivité dû aux défauts ponctuels est beaucoup plus faible que dans la phase désordonnée, alors que le terme dû aux vibrations du réseau cristallin n'est guère affecté par l'ordre [8].

Les transformations ordre - désordre se font par germination et croissance, elles nécessitent en effet une diffusion atomique à courte distance.

I-5 Formation d'un composé défini :

Dans certains cas, on rencontre à l'état solide un élément de composition fixe qui se comporte comme un corps pur. Ce composé intermédiaire A_xB_y , appelé **composé défini**, n'existe qu'à l'état solide. Pour deux mêmes corps purs A et B il peut exister plusieurs composés définis différents.

Le diagramme isobare d'un mélange $A-B$ comportent un composé défini A_xB_y peut avoir deux allures différentes. Tout dépend en est fait du comportement du composé défini à la fusion.

Si le liquide qui se forme à la fusion du composé défini à la même composition que ce dernier, on parle de **fusion congruente** (c'est-à-dire ils sont stables jusqu'à leur point de fusion) (Fig. I-4).

Mais si par contre le composé défini se décompose avant ça température de fusion, on dit qu'il s'agit d'un composé défini à point de fusion non congruent (Fig. I-5).

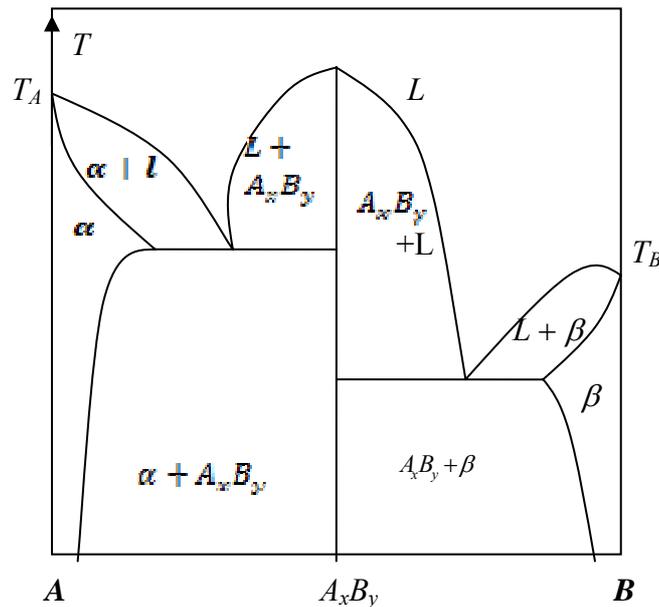


Figure I-4 Diagramme de phases avec composé défini à point de fusion congruent.

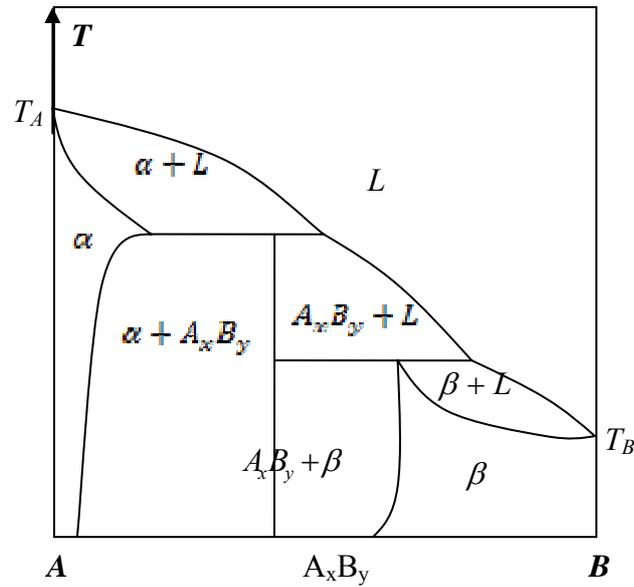


Figure I-5 Diagramme de phases avec composé défini à point de fusion non congruent.

I-6 Enthalpie de formation:

L'enthalpie de formation d'un composé est l'enthalpie de sa réaction de formation à partir des éléments constituants à l'état de corps simple sous la pression atmosphérique.

À la température de l'expérience et sous la pression atmosphérique, le composé formé et les corps simples de départ sont dans leur état dit normaliser ou état standard. On dit plus précisément enthalpie standard de formation [9].

I-6-1 Enthalpie de métaux purs :

La somme de toutes les énergies cinétiques et potentielles des atomes (énergie de liaison) formant le cristal, c'est l'enthalpie H d'un métal [4].

L'enthalpie d'un métal A est donnée par la relation :

$$H_A = \frac{1}{2} Z n_A H_{AA} \quad (\text{I-2})$$

Où Z : le nombre de coordination (nombre de plus proches voisins d'un atome).

n_A : nombre d'atomes A contenant dans le métal A .

H_{AA} : énergie de liaison de deux atomes proches voisins A .

L'enthalpie H_B pour le métal B est le même que le précédent; il sera donc :

$$H_B = \frac{1}{2} Z n_B H_{BB} \quad (\text{I-3})$$

n_B : nombre d'atomes B contenant dans le métal B .

H_{BB} : énergie de liaison de deux atomes proches voisins B .

I-6-2 Enthalpie d'un alliage :

A l'état solide les atomes d'un alliage échangent avec leurs plus proches voisins, il y a trois types de liaisons $A-A$, $B-B$, et $A-B$ à chacune de ces liaisons s'attache une enthalpie négative H_{AA} , H_{BB} , H_{AB} .

$$H = n_{AA} H_{AA} + n_{BB} H_{BB} + n_{AB} H_{AB} \quad (\text{I-4})$$

Où n_{AA} , n_{BB} , n_{AB} sont les nombres respectifs de liaisons de chacun des types.

Chaque liaison $A-B$ mettant en jeu un atome A et chaque liaison $A-A$ mettant en jeu deux atomes A .

Le nombre total des atomes engagés dans les liaisons mixtes et celui engagés dans les liaisons $A-A$ est :

$$n_A = \frac{n_{AB}}{Z} + \frac{2n_{AA}}{Z} \quad (\text{I-5})$$

De même pour B :

$$n_B = \frac{n_{AB}}{Z} + \frac{2n_{BB}}{Z} \quad (\text{I-6})$$

Où Z : le nombre de coordination (nombre de plus proches voisins d'un atome).

En remplaçant (I-5) et (I-6) dans l'équation (I-4):

$$H = \frac{1}{2} Z n_A H_{AA} + \frac{1}{2} Z n_B H_{BB} + n_{AB} \left[H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2} \right] \quad (\text{I-7})$$

Où le troisième terme représente l'enthalpie de dissolution ΔH :

$$\Delta H = n_{AB} \left[H_{AB} - \frac{1}{2} [H_{AA} + H_{BB}] \right] \quad (\text{I-8})$$

Où n_{AB} : Nombre de liaisons.

Trois cas peuvent se présenter suivant la valeur et le signe des expressions entre crochet [3]:

- ✚ $H_{AB} = \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB})$: c'est le cas d'une solution idéale dont ΔH varie linéairement de A pur jusqu'à B pur (chaque atome d'une espèce s'entoure indifféremment de même espèce ou d'espèce différente) (Fig. I-6 - courbe1)
- ✚ $H_{AB} < \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB})$: ΔH est négative, il y a tendance à la formation d'une solution solide (lorsqu'un atome d'une espèce s'entoure d'un atome d'une espèce différente, l'énergie mis en jeu est plus grande) (fig. I-6 -courbe 2).
- ✚ $H_{AB} > \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB})$: l'enthalpie de dissolution devient positive. Cette condition est favorable à la démixtion, chaque atome s'entoure d'atomes de même espèce (fig. I-6 - courbe3).

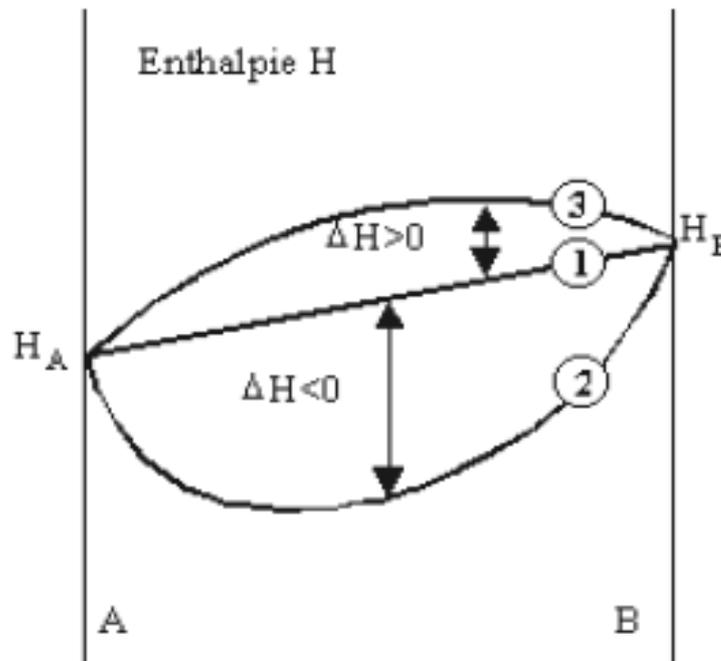


Figure I-6 Variation de l'enthalpie H d'une solution solide AB.

I-7 La cohésion :

L'ensemble des propriétés d'un métal, comme de tout corps solide, est essentiellement déterminé par la distribution des noyaux et des électrons de valence des atomes qui le constituent. Par exemple, la cohésion d'un solide est toujours due à l'attraction électrique entre noyaux chargés positivement et électrons chargés négativement.

L'énergie de cohésion d'un cristal est définie comme l'énergie qu'il faut apporter au cristal pour séparer ses constituants en atomes neutres, libres et au repos, infiniment éloignés les uns des autres et ayant la même configuration électronique [10]. La différence (énergie de l'atome libre)-(énergie cristalline) est appelée énergie de cohésion. Les valeurs de l'énergie de cohésion d'éléments cristallins sont données dans le tableau I-1 [6].

La variation de l'énergie de cohésion entre les différentes colonnes du tableau I-1 est importante. Les cristaux de gaz rares sont faiblement liés ; leur énergie de cohésion ne représente que quelques pour cent de celle des éléments de la colonne C, Si, Ge...etc.

Les métaux alcalins ont des valeurs intermédiaires. Les métaux de transition (colonne de milieu) sont fortement liés. Les températures de fusion (tableau I-2) et les modules isothermes de compression (tableau I-3) varient sensiblement comme les énergies de cohésion.

I-8 Liaison entre atome:

Pour que les structures cristallines existent, il faut également qu'il existe une force d'attraction entre les atomes. Il existe différentes forces d'attraction, fonction de la structure électronique des atomes, conduisant chacune à un type de liaison. Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité... etc [11].

Les forces qui lient les atomes peuvent être [12]:

- 1- Des liaisons fortes (quelque eV) à distance courte (0.05nm),
- 2- Des liaisons faibles (quelques 0.01 eV) à grande distance (0.5nm).

On distingue ci –dessous les liaisons selon la nature de l'interaction concernée.

Tableau I-2 Point de fusion, en K [10].

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
453.7	1562	2365		63.15	54.36	53.48	24.56
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
		933.5	1687	317	388.4	172.2	83.81
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
336.3	1113	302.9	1211	1089	494	265.9	115.8
Rb	Sr	In	Zn	Sb	Te	I	Xe
312.6	1042	429.8	692.7	903.9	722.7		
Cs	Ba	Ti	Cu	Bi	Po	At	Rn
301.6	1002	577	1338	544.6	527		
Fr	Ra		Ni				
	973		1728				
			Co				
			1770				
			Fe				
			1811				
			Mn				
			1520				
			Cr				
			2133				
			V				
			2202				
			Ti				
			1946				
			Sc				
			1814				
			Y				
			1801				
			Zr				
			2128				
			Hf				
			2504				
			Ta				
			3293				
			W				
			3695				
			Rf				
			3459				
			Os				
			3306				
			Ir				
			2720				
			Pt				
			2045				
			Au				
			1338				
			Hg				
			234.3				
			Tb				
			1632				
			Gd				
			1587				
			Eu				
			1091				
			Sm				
			1346				
			Pm				
			Nd				
			1290				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
			1072				
			Th				
			2031				
			U				
			1406				
			Pa				
			1848				
			Pr				
			1205				
			Ce				
		</					

I-8-1 Liaison fortes:*I-8-1-1 Liaison covalente ou homopolaire :*

La liaison atomique covalente est aussi dite homopolaire, c'est-à-dire qu'elle ne met en jeu qu'un seul type d'atomes dans le cristal. Elle est caractéristique des éléments chimiques dont la couche électronique externe est incomplète (il leur manque de un à cinq électrons). Dans un cristal covalent, chaque atome va tenter de compléter à huit électrons sa couche externe, en regroupement autour de lui un nombre suffisant d'atomes pour atteindre ce but. La figure (I-7) montre le cas de la molécule d'hydrogène, où la liaison covalente est assurée par deux atomes mettant chacun en commun son électron de couche externe. Les deux électrons doivent avoir leur spin anti-parallèle [13].

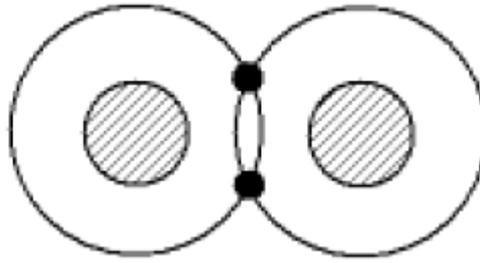


Figure I-7 Liaison covalente dans une molécule d'hydrogène H_2 [13].

La liaison covalente est une liaison forte, elle concerne des matériaux tels que le diamant, la silice, le verre, le tungstène...

Les cristaux covalents ne possèdent pas d'électrons libres. Ils sont donc a priori de mauvais conducteurs de charges et de chaleur. Les caractéristiques essentielles des structures covalentes sont leur grande cohésion et de la nature directionnelle des liaisons mises en jeu. Ce procédé de recouvrement d'orbitales s'appelle hybridation. Le caractère directionnel de la liaison covalente est bien mis en évidence par le lien entre la structure électronique des atomes en jeu et la géométrie des cristaux obtenus [13].

I-8-1-2 Liaison ionique ou hétéropolaire :

Les cristaux ioniques sont formés d'ions positifs et négatifs. Les deux structures les plus classiques des cristaux ioniques sont celles du chlorure de sodium et du chlorure de césium. Chaque ion possède séparément une structure électronique avec des couches complètes [13].

L'arrangement de ces ions est tel que la répulsion coulombienne entre ions de même signe est moins importante que l'attraction coulombienne entre ions de signe opposé. Ainsi, chaque ion est normalement entouré par des proches voisins, qui sont tous du signe opposé au sien. La structure du $NaCl$ est caractéristique de cette situation (figure I-8) [14].

L'interaction principale entre deux ions de charges $\pm q$ est coulombienne, de la forme [13]:

$$U_{coul} = \frac{\pm q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (I-9)$$

Attractive pour des ions de charges opposées, répulsive pour des ions de même charge. Les ions s'assemblent alors pour former la structure cristalline qui produit la plus forte attraction compatible avec la répulsion entre les ions à courte distance. Le potentiel répulsif est de la forme:

$$U_{rep} = \lambda \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) \quad (I-10)$$

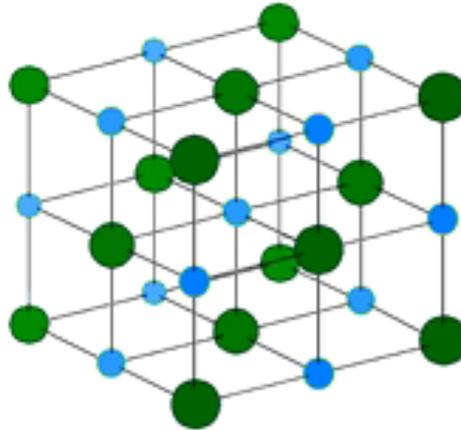


Figure I -8 Cristal de $NaCl$ (Na^+ : bleu, Cl^- : vert) [15].

Où r_{ij} est la distance entre les deux ions, λ et ρ deux paramètres.

L'énergie électrostatique de liaison des cristaux ioniques est appelée énergie de Madelung. Ainsi, si U_{ij} est l'énergie de liaison entre deux ions i, j , on peut l'écrire comme la somme d'un potentiel répulsif, et d'un potentiel coulombien. On obtient:

$$U_{ij} = \lambda e^{\frac{-r_{ij}}{\rho}} \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (I-11)$$

On peut maintenant définir l'énergie U_i d'interaction de l'ion i avec les autres ions comme la somme des énergies d'interaction entre i et tous les autres ions j du cristal. Le terme de répulsion étant uniquement valable à courte distance (interpénétration des nuages électroniques), on peut se limiter à la contribution des plus proches voisins. En notant N le nombre de plus proche voisins de l'ion i , r leur distance, et $r_{ij} = p_{ij}r$ (où r : séparation interatomique dans le cristal), l'énergie U_i peut être écrite sous la forme:

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij} = N \lambda e^{\frac{-r}{\rho}} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{I-12})$$

Dans cette expression, α est la constante de Madelung, qui s'écrit sous la forme:

$$\alpha = \sum_{j \neq i} \pm \frac{1}{p_{ij}} \quad (\text{I-13})$$

La constante de Madelung est d'une grande importance pour l'étude des cristaux ioniques [13].

La figure (I-9) donne l'allure de l'interaction dans un cristal de KCl , avec la contribution de répulsion, et celle de Madelung.

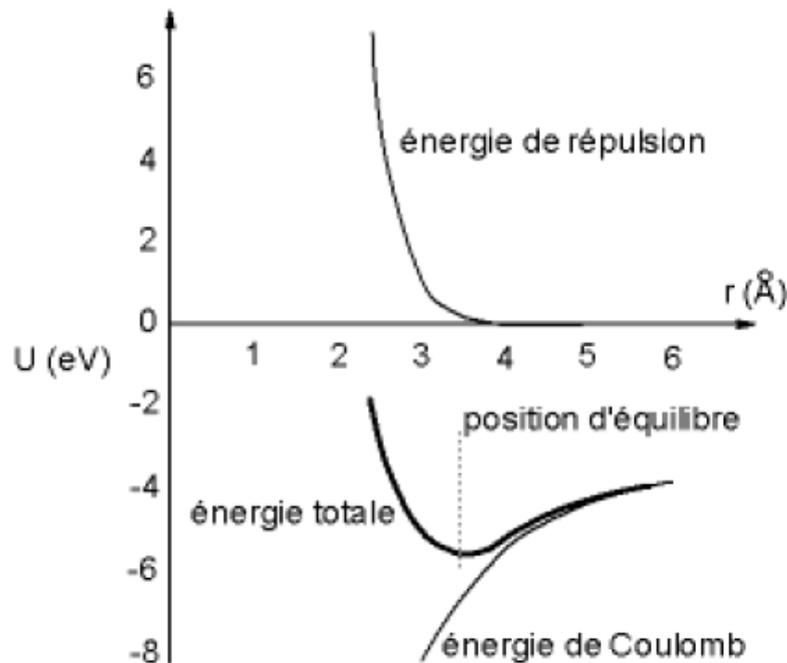


Figure I-9 Représentation de l'énergie d'interaction par molécule du cristal KCl [13].

I-8-1-3 Liaison métallique:

La liaison métallique est caractérisée par une délocalisation des électrons dans tout le cristal [15]. Ces électrons, dits de conduction car ils servent au transport de chaleur et de charge dans les métaux. La délocalisation des électrons de conduction se traduit par une diminution de l'énergie cinétique du système, qui est à la base de la stabilité des métaux [13].

La liaison métallique, comme la liaison ionique, n'est pas dirigée dans l'espace. Elle est à la base des propriétés électriques et thermiques (bonne conductivité), optiques (pouvoir réflecteur dans le visible) et mécaniques (capacité de déformation importante) des métaux. Dans le cristal de sodium par exemple chaque atome perd un électron de valence de telle sorte que ce cristal peut être vu comme un ensemble d'ion Na^+ baignant dans un nuage d'électrons libres (Figure I-10).

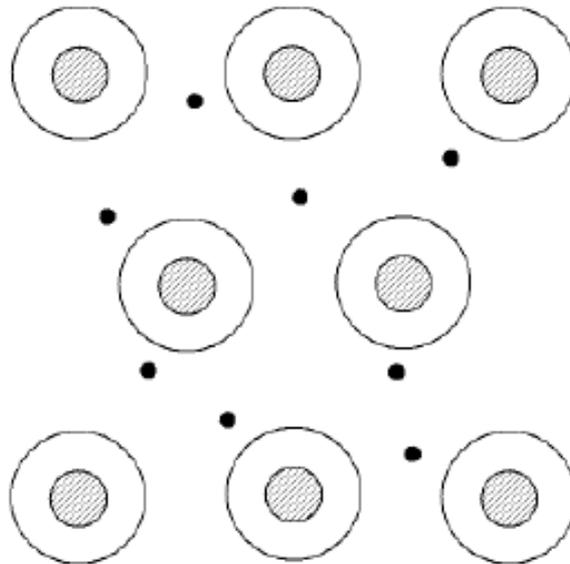


Figure I-10 liaison métallique dans le sodium Na [13].

I-8-2 Liaisons faibles:

Les liaisons fortes ne permettent pas d'expliquer la formation de matériaux tels que la glace, les polymères. Il faut rappeler que dans la plupart des matériaux à liaisons covalentes le barycentre des charges positives n'est pas confondu avec celui des charges négatives. Il s'ensuit la formation d'un dipôle [12].

I-8-2-1 Liaison atomique ou de Van der Waals :

Soit r la distance joignant le centre de deux atomes. Pour chaque atome, le potentiel électrostatique d'une distribution électronique sphérique est compensé en moyenne par le potentiel électrostatique des charges du noyau. En revanche, à un instant donné, le mouvement orbital des électrons donne lieu à un moment dipolaire électrique en général non nul. Ceci peut être illustré, comme dans la figure (I-11), par deux oscillateurs harmoniques distants de r portant des charges $\pm e$ distantes de x_1 et x_2 . Si m est la masse des particules, p_1 et p_2 les quantités de mouvement, et C la constante de force, alors l'hamiltonien du système non perturbé H_0 s'écrit [13]:

$$H_0 = \left[\frac{p_1^2}{2m} + C \frac{x_1^2}{2} \right] + \left[\frac{p_2^2}{2m} + C \frac{x_2^2}{2} \right] \quad (\text{I-14})$$

Cet hamiltonien correspond à la somme de deux oscillateurs non couplés ayant chacun une fréquence de résonance $\omega_0 = \sqrt{C/m}$.

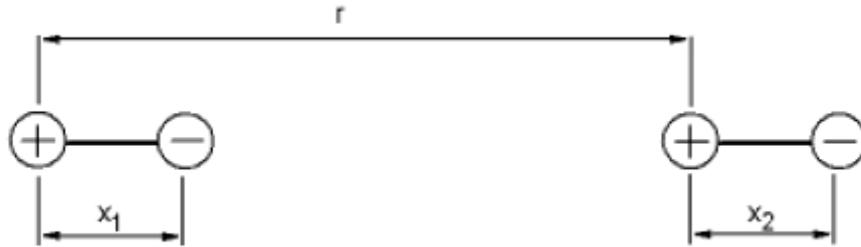


Figure I-11 Oscillateurs harmoniques monodimensionnels.

Il convient maintenant d'ajouter à cet hamiltonien le potentiel d'interaction V entre ces deux oscillateurs, qui s'écrit de la façon suivante lorsque les distances x_1 et x_2 sont petites devant r :

$$V = e^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r+x_1-x_2} - \frac{1}{r+x_1} - \frac{1}{r-x_2} \right) \approx -2e^2 \frac{x_1 x_2}{r^3} \quad (\text{I-15})$$

L'hamiltonien total H_0+V peut être diagonalisé en utilisant la transformation $x_s = (x_1 + x_2)/\sqrt{2}$ et $x_a = (x_1 - x_2)/\sqrt{2}$, soit la transformation inverse $x_1 = (x_s + x_a)/\sqrt{2}$ et $x_2 = (x_s - x_a)/\sqrt{2}$. Les indices s et a désignent respectivement les modes de

déplacement symétrique et anti-symétrique des particules des oscillateurs. Cette transformation s'applique de la même manière aux quantités de mouvement, ce qui permet d'écrire l'hamiltonien total du système sous la forme:

$$H_0 + V = \left[\frac{p_s^2}{2m} + \left(C - \frac{2e^2}{r^3} \right) \frac{x_s^2}{2} \right] + \left[\frac{p_a^2}{2m} + \left(C + \frac{2e^2}{r^3} \right) \frac{x_a^2}{2} \right] \quad (\text{I-16})$$

Nous obtenons ici la somme de deux oscillateurs couplés ayant des fréquences de résonance symétrique w_s et anti-symétrique w_a égales à:

$$\begin{cases} w_s = \sqrt{\left(C + 2\frac{e^2}{r^3} \right) / m} \approx w_0 \left[1 + \frac{e^2}{Cr^3} - \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{Cr^3} \right)^2 + \dots \right] \\ w_a = \sqrt{\left(C - 2\frac{e^2}{r^3} \right) / m} \approx w_0 \left[1 - \frac{e^2}{Cr^3} - \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{Cr^3} \right)^2 - \dots \right] \end{cases} \quad (\text{I-17})$$

L'énergie minimale du système sans interaction (avec l'hamiltonien H_0) est $\hbar w_0$. Celle du système avec interaction est la moyenne des énergies des modes symétrique et anti-symétrique soit $\hbar (w_s + w_a)$. La différence entre ces deux énergies donne celle associée à l'interaction. On trouve une valeur négative, ce qui correspond à une attraction:

$$U = -\frac{\hbar w_0}{2} \left(\frac{e^2}{Cr^3} \right)^2 = -\frac{A}{r^6} \left[\text{où } A = \frac{\hbar w_0}{2} \left(\frac{e^2}{C} \right)^2 \right] \quad (\text{I-18})$$

Cette interaction attractive, proportionnelle à l'inverse de la distance à la puissance 6, est connue sous le nom de interaction de Van der Waals ou interaction de London. Si on ajoute maintenant l'interaction répulsive due aux nuages électroniques et modélisée par un terme en B/r^{12} , on arrive à l'expression du potentiel de Lennard-Jones suivante:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{I-19})$$

Dans cette expression, on a introduit deux paramètres ε et σ à la place des constantes A et B des potentiels de départ. Ces paramètres sont tels que $4\varepsilon\sigma^6 = A$ et $4\varepsilon\sigma^{12} = B$. La figure (I-12) donne une représentation schématique de ce potentiel, minimum pour $r = 2^{1/6}\sigma \approx 1.12\sigma$, valeur d'équilibre de la distance entre atomes dans ce type de liaison.

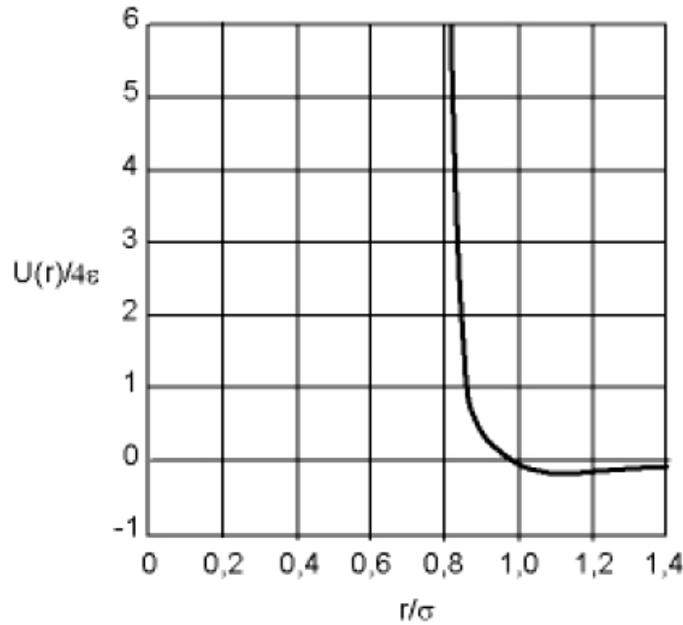


Figure I-12 Représentation schématique du potentiel d'interaction de Lennard-Jones [13]

➤ Paramètre du réseau à l'équilibre:

Si nous négligeons l'énergie cinétique des atomes de gaz neutres, l'énergie de cohésion d'un cristal de gaz inerte s'obtient en sommant le potentiel de Lennard-Jones sur toutes les paires d'atomes dans le cristal, l'énergie potentielle est [10]:

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N(4\varepsilon) \left[\sum (\sigma / p_{ij}r)^{12} - \sum (\sigma / p_{ij}r)^6 \right] \quad (\text{I-20})$$

Où $p_{ij}r$ est la distance entre l'atome de référence i et tout autre atome j , rapportée à la distance entre plus proches voisins r . Le facteur 1/2 est introduit pour éviter de compter deux fois chaque paire d'atomes.

$$\sum p_{ij}^{-12} = A_{12} = 12.13188; \quad \sum p_{ij}^6 = A_6 = 14.45392$$

Si nous prenons U_{tot} dans (I-20) comme énergie totale du cristal, la valeur d'équilibre r_0 correspond au minimum de U_{tot} par rapport à la distance interatomique r :

$$\frac{dU_{tot}}{dr} = 0 = -2N\varepsilon \left[(12)(12.13) \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - (6)(14.45) \frac{\sigma^6}{r^7} \right] \quad (\text{I-21})$$

D'où:

$$\frac{r_0}{\sigma} = 1.09 \quad (\text{I-22})$$

Identique pour tous les éléments possédant une structure *CFC*.

➤ Energie de cohésion:

L'énergie de cohésion au zéro absolu et pour une pression nulle est:

$$U_{tot}(r) = 2N\varepsilon \left[(12.13) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - (14.45) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{I-23})$$

Pour $r=r_0$

$$U_{tot}(r) = -(2.15) (4N\varepsilon) \quad (\text{I-24})$$

➤ Compressibilité et module de rigidité:

Le module de compression est défini par :

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{I-25})$$

Où V c'est le volume et P la pression. La compressibilité est par définition, l'inverse du module de compression. Au zéro absolu, l'entropie est constante, donc $dU = -PdV$ est la variation d'énergie accompagnant un changement de volume dV . Donc $\frac{dP}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2}$, d'où

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2} \quad (\text{I-26})$$

Le module de compression est une mesure de l'énergie requise pour produire une déformation donnée. Plus ce module est élevé, plus que le cristal est rigide [10].

Le module occupé par N atomes dans un réseau *CFC* de paramètre a est:

$$V = \frac{1}{4} N a^3 \quad \text{et} \quad r = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (\text{I-27})$$

L'énergie potentielle est:

$$U_{tot}(V) = \left(\frac{b_{12}}{V^4} \right) - \left(\frac{b_6}{V^2} \right) \quad (\text{I-28})$$

Où les paramètres sont:

$$b_{12} \equiv \frac{1}{2} (12.13) N^5 \varepsilon \sigma^{12}; \quad b_6 \equiv (14.45) N^3 \varepsilon \sigma^6$$

A l'équilibre, sous une pression nulle,

$$\frac{dU_{tot}}{dV} = 0 = -\left(\frac{4b_{12}}{V^5}\right) + \left(\frac{2b_6}{V^3}\right) \quad (I-29)$$

d'où le volume à l'équilibre est donné par:

$$V_0 = \left(2 \frac{b_{12}}{b_6}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{12.13}{14.45}\right)^{\frac{1}{2}} N\sigma^3 \quad (I-30)$$

De (I-26) on tire le module de compression [10]:

$$B = \left(V \frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0} = \frac{20}{V_0^5} b_{12} - \frac{6}{V_0^3} b_6 = \sqrt{2} \frac{b_6^{5/2}}{b_{12}^{3/2}} \quad (I-31)$$

I-8-2-2 Liaison hydrogène:

La liaison hydrogène est une liaison chimique de faible intensité qui relie les atomes. On peut la décrire comme une interaction électrostatique, de type force de Van der Waals, entre des dipôles. En effet, les nuages électroniques qui entourent l'atome peuvent se déformer, bouger par rapport au noyau. Lorsque le barycentre du nuage électronique (charges négatives) ne coïncide plus avec la position du noyau (charges positives), on a un dipôle [15].

L'atome d'hydrogène n'a qu'un électron $1s^1$. Il peut donc former une liaison covalente pour former avec lui-même la molécule H_2 . Cependant, dans certaines conditions, un atome d'hydrogène peut être attiré assez fortement par deux atomes, formant ainsi ce que l'on appelle la liaison hydrogène. L'atome d'hydrogène cède son électron à un autre atome, et le proton forme une liaison ionique avec un nouvel atome. Ce type de liaison est décrit dans la figure (I-13) [13].

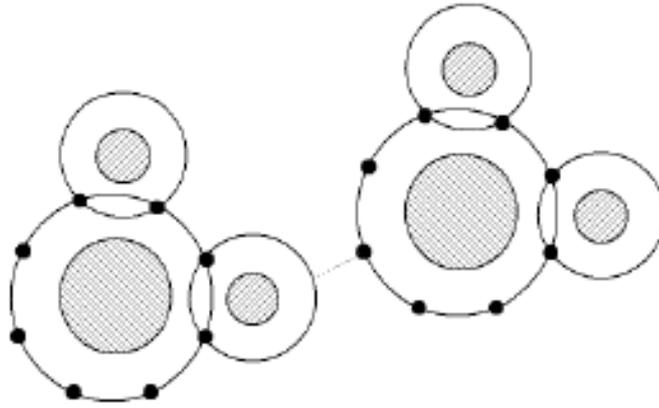


Figure I-13 Liaison hydrogène dans la glace H₂O [13].

I-9 Méthodes expérimentales de détermination de l'enthalpie de formation (La calorimétrie):

La calorimétrie permet la mesure de la chaleur de transformation d'un matériau soumis à des variations de température dans une atmosphère contrôlée. La calorimétrie est l'une des techniques expérimentales les plus courantes, utilisée pour l'étude thermodynamique des phases métalliques. En réalité, un grand nombre d'informations peuvent être apportées par des expériences calorimétriques [16,17].

I-9-1 Description du calorimètre:

Un calorimètre contient les éléments suivants [18]:

- ❖ Un four équipé de resistor en graphite à longue zone de température uniforme.
- ❖ Un système de pompage et de circulation de gaz argon.
- ❖ Un régulateur programmeur qui assure la commande du four.
- ❖ Un microvoltmètre numérique amplificateur.
- ❖ Un enregistreur des signaux calorimétriques et des températures.
- ❖ Un microordinateur reçoit les données du voltmètre ou intégrateur calorimétrique avec imprimante pour effet positif et négatif.
- ❖ Un distributeur d'échantillons permettant la chute successive des échantillons à travers un tube guide, jusque dans le creuset laboratoire.
- ❖ le support en alumine : il est taillé d'une seule pièce dans un tube d'alumine comme indique la figure (I-14-a), le logement de la pile calorimétrique est

cylindrique sur une longueur de 9 cm ce qui assure une symétrie radiale des échanges thermique.

A ce niveau la partie supérieure est constituée d'un demi-cylindre découpé suivant deux génératrices diamétrales, ce qui permet la mise en place de la pile et du creuset.

- ❖ **La pile:** c'est une cellule calorimétrique à 17 thermocouples (figure I-14-b).
- ❖ **Les creusets:** 2 creuset témoin et laboratoire, ils sont taillés dans un tube d'alumine à paroi mince de diamètre extérieur 10mm et intérieur 9mm (figure I-14-c).
- ❖ **Le guide d'échantillon :** il est constitué d'un tube d'alumine qui se loge à l'intérieur du support du calorimètre et rentre dans la partie supérieure du creuset laboratoire.

La pile, les deux creusets et le guide d'échantillons sont montés dans le support calorimétrique.

Support calorimétrique

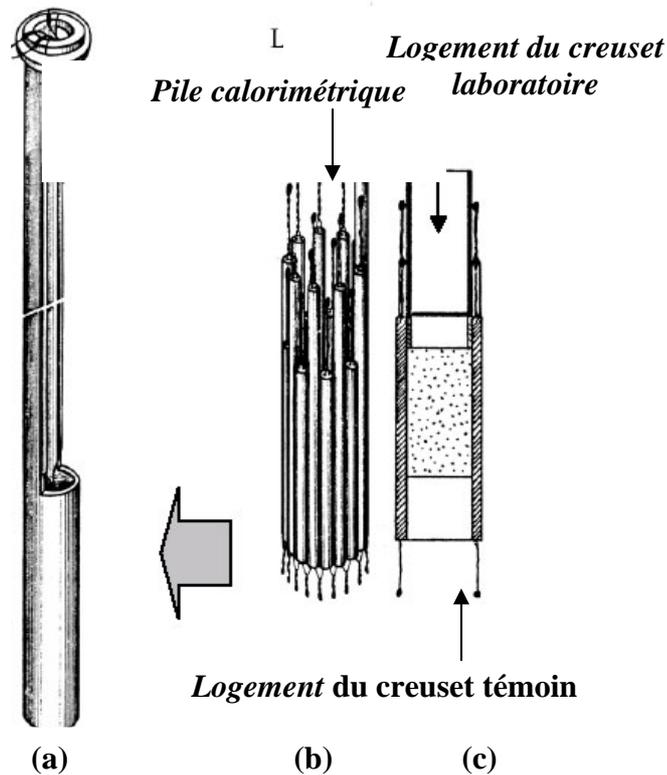


Figure I-14 Représentation schématique des parties principales d'un calorimètre hautes températures [19]

a) Support calorimétrique, b) pile calorimétrique, c) le creuset laboratoire et témoin.

I-9-2 Etalonnage:

Des métaux ou alliages de grande pureté dont les enthalpies d'échauffement sont précises et bien connues sont souvent employés comme étalons. L'alliage le plus couramment utilisé est l'alumine Al_2O_3 .

L'étalonnage du calorimètre est effectué par chute de petits morceaux d'alumine avant le début et après la fin des mesures, les enthalpies d'échauffement de l'alumine sont extraites des tables permettent d'établir une correspondance entre l'aire des pics calorimétriques et les enthalpies à la température de manipulation.

Le coefficient d'étalonnage K est donné en joule par unité arbitraire d'intégration. Ce coefficient K est utilisé comme une constante pour les expériences calorimétrique ultérieure selon la relation :

$$Q = K \cdot A \quad (\text{I-32})$$

Q : Quantité de chaleur d'échauffement.

A : l'aire de pic

I-9-3 Méthode de réaction directe « méthode de chute d'échantillons frittés » :

Le but de cette première méthode est de calculer l'enthalpie de formation d'un composé défini à partir de la détermination des quantités de chaleur échangé pendant cette opération.

$$\Delta H_f = \Delta H_{tot} - \Delta H_c \quad (\text{I-33})$$

ΔH_f : Enthalpie de formation de composé défini.

ΔH_{tot} : Enthalpie totale échangée lors de l'opération.

ΔH_c : Enthalpie d'échauffement.

➤ Préparation d'échantillons:

Les deux métaux pur A et B sous forme de poudre, sont mélangés en proportions convenables dans un mortier en porcelaine après homogénéisations, le mélange est compacté à l'aide d'une presse à mains fabriqué spécialement pour ce genre de manipulation, on obtient un échantillon ayant une forme cylindrique d'environ 3mm de diamètre. L'échantillon est brisé en petits morceaux et introduit dans les compartiments de distributeur d'échantillons [18].

➤ Déroulement des manipulations :

Le calorimètre est porté avec le creuset laboratoire à une température inférieure à la température de fusion de composé défini désiré.

Les échantillons sont projetés tour à tour dans le creuset laboratoire. L'élévation de température dans l'échantillon provoque une réaction d'alliage entre les composants qui se traduit par un pic calorimétrique. On mesure alors en intégrant la surface du pic la somme des enthalpies d'échauffement des composants depuis la température ambiante jusqu'à la température de creuset et de l'enthalpie de formation de l'alliage. Cette dernière est obtenue par soustraction du terme d'échauffement des métaux purs, calculé d'après les données des tables.

Cette méthode consiste à maintenir fixe la température du calorimètre et à introduire par chute les deux composants de cette phase sous forme de pastilles composées de poudres fines mélangées, compactées de poudre et pesées dans les proportions visées.

La Figure (I-15) représente une courbe calorimétrique, obtenue par la réaction directe entre Co pure et Sn à 356°C [20].

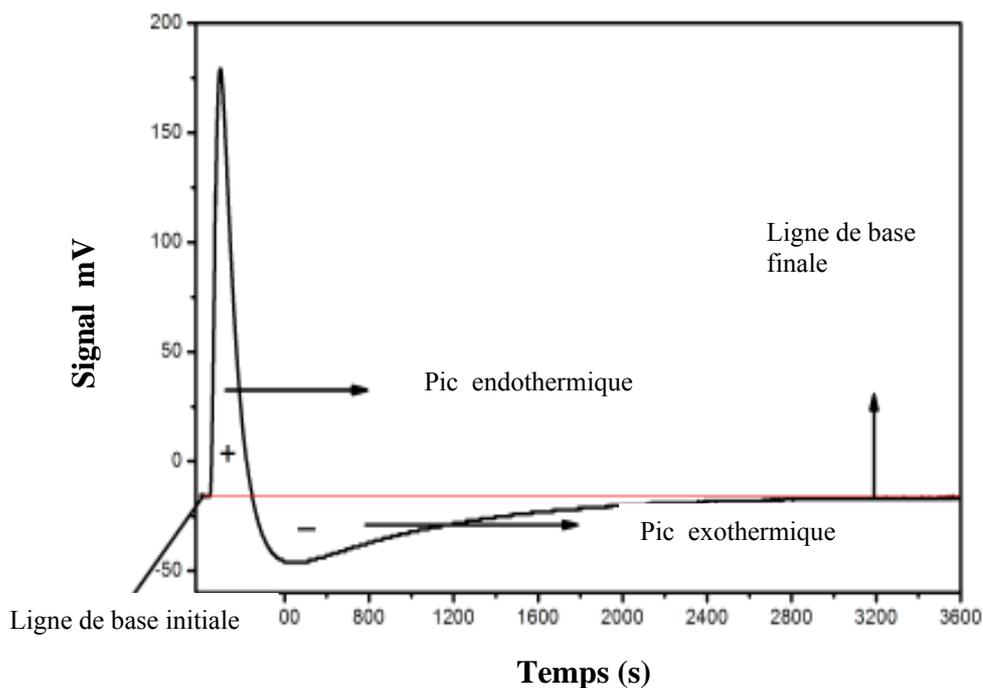


Figure I-15 Exemple de courbe de la calorimétrie, obtenus par la réaction directe à une température fixe [20].

I-9-4 Méthode à réaction indirecte:

Cette méthode consiste à élaborer l'enthalpie de formation d'un composé défini à partir de la détermination de son enthalpie de dissolution.

➤ Présentation du composé défini:

On prend deux métaux purs A , B sous forme de poudre ; la température de A est plus basse que celle de B . En boîte à gants nous mélangerons en proportion convenable les poudres des deux métaux dans un mortier en porcelaine. Après homogénéisation, le mélange est mis dans des tubes en silice et compacté à l'aide d'une tige en acier. Afin de garder les échantillons sous atmosphère d'argent les tubes sont fermés avec de la graisse à vide avant d'être scellés en dehors de la boîte à gants.

L'élaboration du composé défini est menée à une température légèrement inférieure à sa température de décomposition pendant un certain temps nécessaire à la formation de ce composé, suivi d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante [18].

➤ Mesure de l'enthalpie de formation de la phase $A_{1-x}B_x$:

La dissolution des échantillons s'effectue dans un bain de métal A liquide à une température légèrement supérieure à la température de composé $A_{1-x}B_x$. L'étalonnage du calorimètre est réalisé par deux méthodes : la première consiste à laisser tomber des morceaux de métal A pur dans le bain, et la seconde par chute de petites masses d'alumine α à partir de distributeur d'échantillons.

La méthode de mesure de l'enthalpie de formation consiste à dissoudre une phase préalablement élaborée et contrôlée dans un bain infini à une température de réaction. Le réactant liquide sert à dissoudre les constituants de la phase étudiée. Le choix du solvant est lié à l'importance relative des effets thermiques à mesurer.

La figure (I-16) schématise la méthode de mesure de l'enthalpie de la formation à partir de métaux purs d'un alliage binaire $A_{1-x}B_x$ les composants initialement à la température ambiante T_1 sont dissous dans un solvant à la température T_2 . On procède de même avec l'alliage, les différences des enthalpies de dissolution donnent l'enthalpie de formation de l'alliage à la température T_1 .

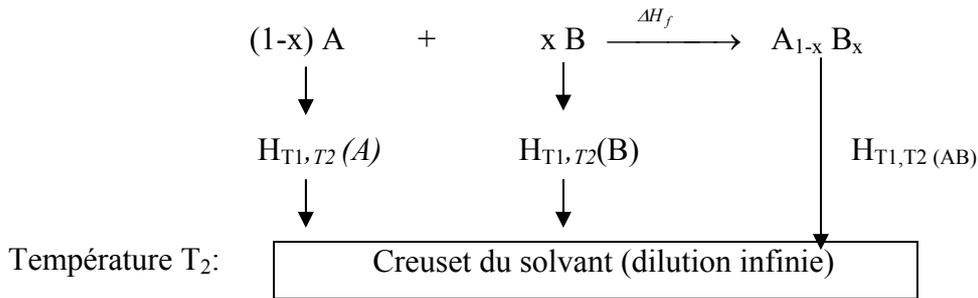
Cette méthode est généralement utilisée pour la détermination des enthalpies de formation des composés définis qui ne sont à l'état solide qu'à des températures relativement basses et dont la méthode de calorimétrie directe devient non utilisable.

I-9-5 Méthode d'enrichissement:

Le but de cette méthode est de calculer l'enthalpie de formation d'un alliage, AB à partir d'enrichir un bain formé de l'un des constituants de l'alliage, qui sa température de fusion est basse que celle de l'autre constituant.

Après avoir étalonner le calorimètre par chute de morceaux de métal *A* pur dans le creuset contenant initialement le bain de métal *A* liquide et enregistrer les signaux calorimétriques qui présentent la chaleur d'échauffement et de fusion du métal *A* entre la température ambiante et celle du creuset laboratoire.

Température T_1 :



$$\Delta H_f(T_1) = (1-x)H_{T_1, T_2}(A) + xH_{T_1, T_2}(B) - H_{T_1, T_2}(AB)$$

Figure I-16 Principe de mesure de l'enthalpie de formation par calorimétrie de dissolution [18]

On introduit des morceaux du métal *B*, leur température initiale est la température ambiante; les signaux calorimétriques, correspondants, corrigés du terme d'échauffement représentent les enthalpies de dissolution du métal *B* dans l'alliage à la température du creuset laboratoire.

On obtient ainsi l'enthalpie partielle du métal *B*, l'enthalpie intégrale de formation est obtenue en accumulant les effets thermiques successifs et en les rapportant à une mole d'atomes.

$$\Delta H_f = X' \Delta H_B + \Delta H'_f \quad (I-34)$$

ΔH_f : Enthalpie de formation molaire.

X' : Fraction molaire du métal *B* ajouté en %.

ΔH_B : Enthalpie molaire partielle du mélange du *B*.

$\Delta H'_f$: Enthalpie de formation molaire de la réaction précédente.

CHAPITRE II

**PREVISION DES ENTHALPIES
DE FORMATION DE
COMPOSES DEFINIS DES
METAUX DE TRANSITION**

II-Introduction:

Les éléments de transition constituent une grande famille de composés ayant chacun des propriétés spécifiques en fonction de la structure électronique de leur sous-couche d [21]. Les éléments de transition (Sc à Ni, Y à Pd, Lu à Pt) ont généralement 2 électrons périphériques s et un nombre croissant d'électrons d (tableau II-1), bien que pour certains, la configuration présentant un seul électron s et un électron d supplémentaire soit plus stable par exemple Cu, Ag, et Au. Ce sont des métaux aux constantes physiques (températures de fusion et d'ébullition) élevées, aux propriétés mécaniques importants, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité et qui donnent des ions positifs par perte d'électrons (potentiels d'ionisation relativement faibles). Suivant qu'il s'agisse des électrons s seuls ou d'électrons s et d , on aboutit à plusieurs valences ioniques pour chaque élément. La non-saturation des couches électroniques dans les ions des éléments de transition a pour effet de leur donner des propriétés magnétiques (sels paramagnétiques ou ferromagnétiques) et optiques (solides ou solutions presque toujours colorées). Les éléments de transition peuvent former des composés de coordination où complexe minéraux. Le tableau (II-2) présente des définitions des éléments de transition.

Tableau II-1 Nombre de périphériques et nombre de couches électroniques principales.

		Nombre d'e ⁻ périphériques																				
		1	2											3	4	5	6	7	8			
		I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII			
1		H 1																		He 2		
2		Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10			
3		Na 11	Mg 12	1 ou 2										Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18			
4		K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36			
5		Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54			
6		Cs 55	Ba 56	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86			
7		Fr 87	Ra 88	Lr 103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Uun 110	Uuu 111	Uub 112									
		Nombre de couches électroniques principales (la période)																				

Tableau II-2 Présentation quelques éléments de transition.

Elément	Présentation
Sc	Scandium , élément métallique mou, blanc argenté, de symbole Sc , de numéro atomique 21.
Ti	Titane , élément métallique blanc argenté, brillant, de symbole Ti et de numéro atomique 22, principalement utilisé pour obtenir des alliages légers et résistants
V	Vanadium , élément métallique gris argenté, de symbole V et de numéro atomique 23.
Cr	Chrome , élément métallique gris de symbole Cr , qui peut avoir un aspect très brillant. Son numéro atomique est 24.
Mn	Manganèse , élément chimique métallique cassant, blanc argenté, de symbole Mn et de numéro atomique 25.
Fe	Fer , élément métallique blanc argenté, de symbole Fe et de numéro atomique 26.
Co	Cobalt , élément métallique argenté de symbole Co et de numéro atomique 27.
Ni	Nickel , élément chimique métallique blanc argenté de symbole Ni et de numéro atomique 28.
Zr	Zirconium , métal de symbole Zr , de numéro atomique 40. Cet élément a été découvert en 1789 par le chimiste allemand Martin Klaproth et isolé en 1824 par le chimiste Suédois Jons Berzelius.
Y	Yttrium , élément métallique gris fer, de symbole Y et de numéro atomique 39.
Nb	Niobium , élément chimique métallique gris de symbole Nb et de numéro atomique 41.
Mo	Molybdène , élément chimique métallique de symbole Mo et de numéro atomique 42. Le molybdène présente des propriétés chimiques voisines de celles du chrome.
Tc	Technétium , élément métallique radioactif de symbole Tc . C'est le premier élément à avoir été créé artificiellement. De numéro atomique 43.
Ru	Ruthénium , élément métallique gris blanc, chimiquement non réactif, de symbole Ru et de numéro atomique 44.
Rh	Rhodium , élément métallique blanc de symbole Rh , de numéro atomique 45.
Pd	Palladium , métal mou, relativement rare, blanc argenté, de symbole Pd et numéro atomique 46.
Lu	Lutécium élément métallique, de symbole Lu et numéro atomique 71 présent dans certains minerais peu courants.
Hf	Hafnium , élément métallique blanc de symbole Hf . son numéro atomique 72.
Ta	Tantale , élément métallique blanc, ductile, malléable, de symbole Ta et de numéro atomique 73.
W	Tungstène , élément métallique de symbole W , qui a le plus haut point de fusion de tous les métaux. Le tungstène est de numéro atomique 74.
Re	Rhénium , élément métallique rare, blanc argenté, de symbole Re et de numéro atomique 75.
Os	Osmium , élément chimique métallique bleuâtre, cassant, de symbole Os et de numéro atomique 76.
Ir	Iridium , élément métallique de symbole Ir et de numéro atomique 77.
Pt	Platine , élément métallique grisâtre, chimiquement inerte, relativement rare et plus précieux que l'or, de symbole Pt et de numéro atomique 78.

II-1 Les différentes séries des métaux de transition:

Les métaux de transition forment trois séries dans la classification périodique de MENDELÉEV, correspondant au remplissage progressif des couches $3d$, $4d$ et $5d$ [1].

II-1-1 Première série de transition:

Les éléments de la première série se différencient notablement de leurs homologues plus lourds des deuxième et troisième séries. Leur chimie en solutions aqueuses est plus simple et la théorie du champ cristallin permet d'expliquer à la fois leurs spectres et leurs propriétés magnétiques. Les oxydes d'un élément de transition donnés sont d'autant plus acides que le degré d'oxydation est élevé. Pour les ions de degrés 2 et 3, les complexes en solution aqueuse ou dans les cristaux sont habituellement en coordination 4 ou 6 et, le long de la première série de transition, ils sont de même nature quant à la stoechiométrie et les propriétés chimiques.

II-1-2 Deuxième et troisième série de transition:

Pour les éléments de ces deux séries, les degrés d'oxydation élevés sont beaucoup plus stables que pour ceux des éléments de la première série. En général, ces éléments forment beaucoup plus facilement des liaisons métal – métal que les éléments analogues de la première série. Ils tendent à donner préférentiellement des complexes bas-spin, ce qui signifie que les composés seront magnétiques (électrons d sont en nombre impair) ou diamagnétiques (électrons d sont en nombre pair). La tendance à l'appariement de ces ions s'explique tout d'abord par le fait que les orbitales $4d$ et $5d$ sont plus volumineuses que les $3d$. Ainsi, la double occupation d'une de ces orbitales produit nettement moins de répulsion électronique.

II-2 Structure électronique des métaux de transition:

L'originalité et l'analogie de leurs propriétés ont depuis longtemps été reliées à un fort caractère d de leurs états de valence. Le recouvrement des orbitales atomiques d étant assez faible donne naissance à une bande étroite, donc à très forte densité d'états, à l'intérieur de laquelle se trouve le niveau de Fermi. Cette bande chevauche une bande s , large à cause du recouvrement important des orbitales atomiques correspondantes, et à faible densité d'états (figure II-1) [1].

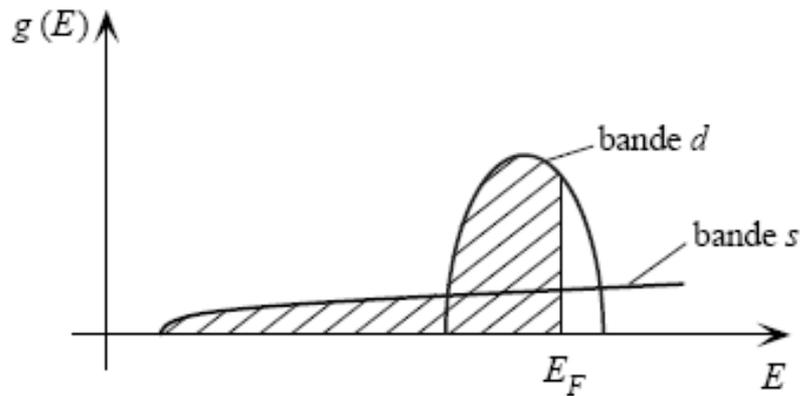


Figure II-1 Représentation schématique de la densité d'état pour un métal de transition [1].

Les métaux de transition sont caractérisés par un faible recouvrement des orbitales atomiques, ce qui conduit à une bande d étroite et à une densité d'état élevée. Lorsque la bande d soit étroite, les électrons ne sont pas localisés dans les états atomiques d , mais sautent d'un atome à l'autre. (Approximation des liaisons fortes) [2].

Les variations de l'énergie de cohésion le long des trois séries montrent une allure parabolique avec un maximum en milieu de série; elles sont liées au remplissage de la bande d (figure II-2 et II-3) [22].

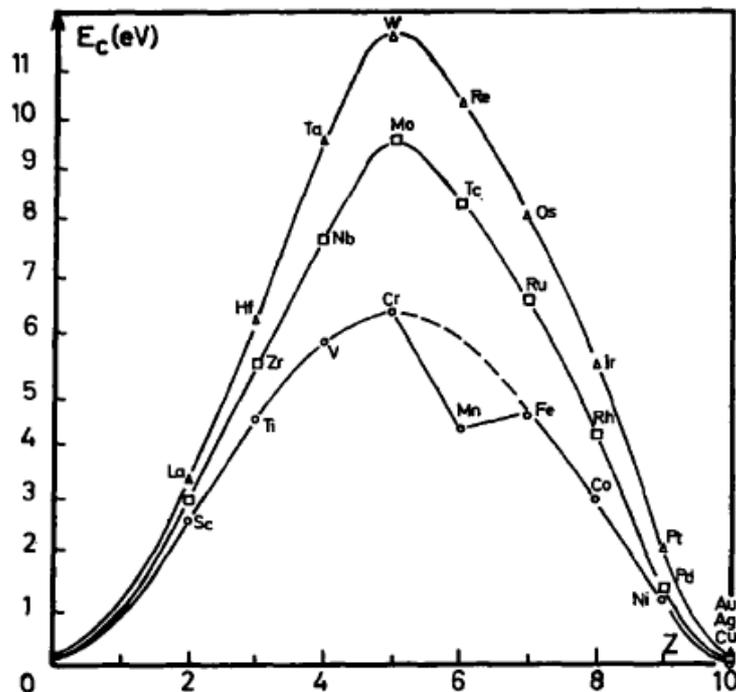


Figure II-2 Valeurs théoriques des énergies de cohésion des métaux de transition en fonction de numéro atomique Z [22].

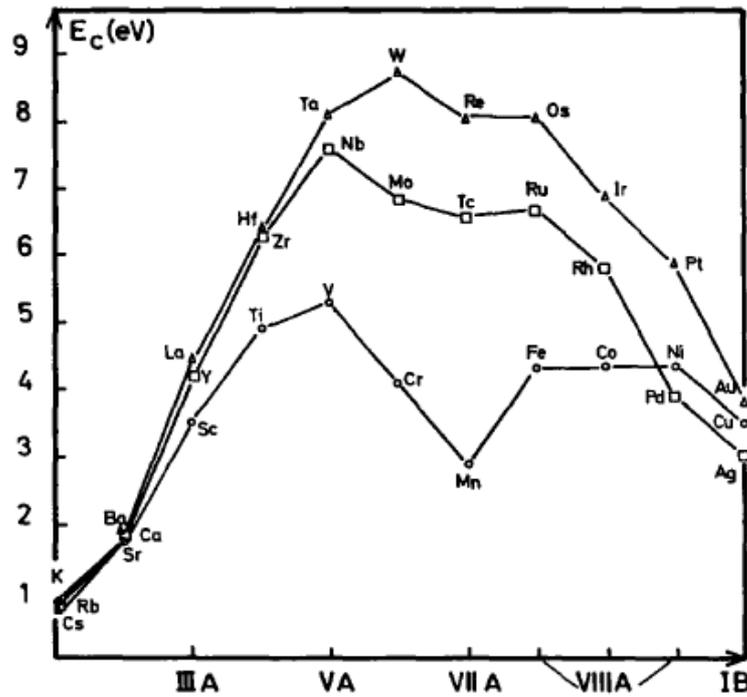


Figure II-3 Valeurs expérimentales des énergies de cohésion des métaux de transition en fonction de numéro atomique Z [22].

II-3 Comparaison des métaux de transition:

II-3-1 Rayon atomique:

Généralement, dans une même période du tableau périodique, les rayons atomiques diminuent au fur et à mesure que le numéro atomique augmente. Cela s'explique par le fait que les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus proches du noyau. Cependant les métaux de transition ont la particularité de posséder des orbitales d partiellement remplies. Ces orbitales, en théorie de valence, agissent comme des orbitales de coeur lorsqu'on les remplit, c'est-à-dire qu'elles se rapprochent du noyau. Elles finissent par passer en dessous de l'orbitale s de valence. Celle-ci subit alors un écrantage de plus en plus important, éloignant les électrons de l'orbitale s .

De plus, on observe que des atomes de taille voisine ont souvent une structure et des propriétés physiques proches. La deuxième et la troisième série des métaux de transition ont des rayons atomiques très proches, ce qui explique en partie leur comportement similaire. La figure (II-4) donne les rayons atomiques des éléments des trois séries de transition en fonction du nombre atomique.

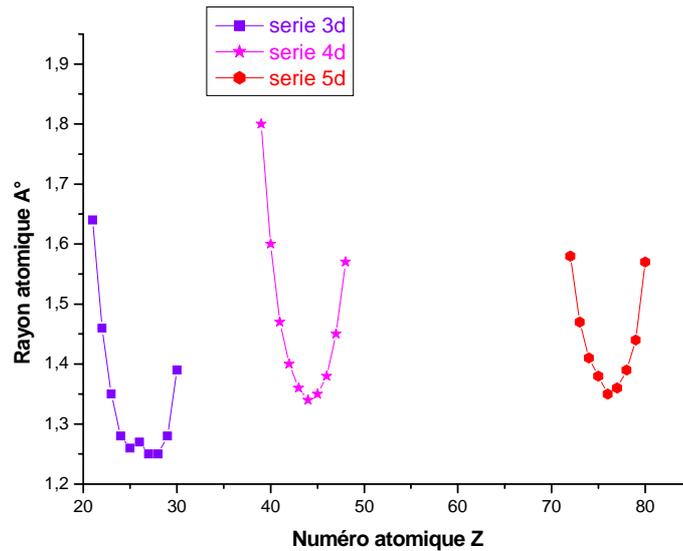


Figure II-4 Rayons atomiques des trois séries des éléments de transition en fonction du numéro atomique Z [5].

II-3-2 Énergie de première ionisation:

C'est l'énergie requise pour arracher un électron pour former un cation, à partir de la forme neutre. Dans une même période, l'énergie de première ionisation des atomes augmente au fur et à mesure que le numéro atomique augmente. En effet les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus liées au noyau.

Dans le cas des métaux de transition, on observe que l'énergie d'ionisation augmente effectivement avec le numéro atomique (figure II-5). Cependant en passant à la série suivante, l'énergie d'ionisation est supérieure, contrairement au reste de la classification.

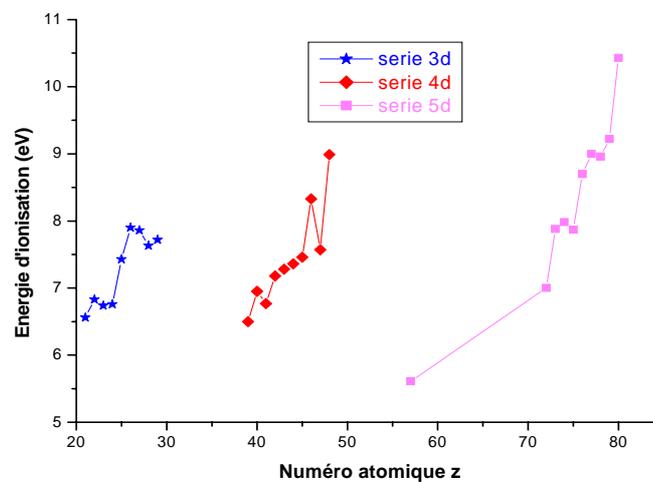


Figure II-5 Énergie de première ionisation des trois séries des éléments de transition en fonction du numéro atomique Z [5].

II-3-3 Température de fusion :

Les métaux de transition possèdent des températures de fusion très élevée par rapport aux autres éléments. Leur température de fusion est liée à la force de liaison entre les noyaux au sein du métal, plus ils sont liés, plus ils fondent difficilement. Lorsque l'on passe à la série suivante, la température de fusion augmente (figure II-6).

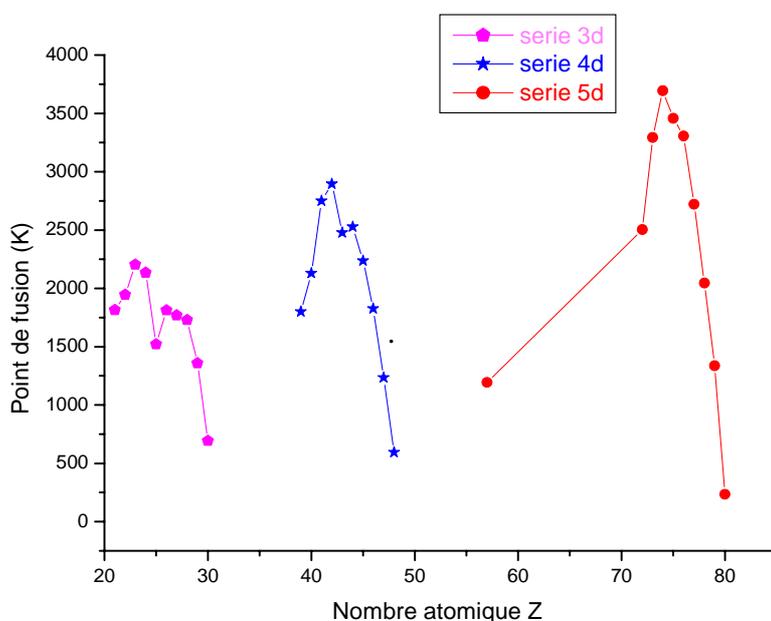


Figure II-6 points de fusion des trois séries des éléments de transition en fonction du numéro atomique Z [12].

II-3-4 Degrés d'oxydation:

Les métaux de transition possèdent de nombreux états d'oxydation, contrairement aux autres métaux. Le nombre de degrés d'oxydation augmente avec le nombre d'électrons de valence. Lorsqu'ils commencent à former des doublets d'électrons, le nombre de degrés d'oxydation diminue.

II-4 Structure cristalline des métaux de transition:

Dans le tableau (II-3) on résume les structures cristallines des métaux de transition. Chaque série fait apparaître approximativement la même succession de structure (CC , CFC , HC) en fonction du nombre d'électron d . Le fer se présente avec des structures CC et CFC ; le manganèse se présente sous plusieurs formes complexes [23].

Tableau II-3 structure cristallographique des éléments de transition [23].

<i>Elément</i>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
<i>Structure</i>	HC	HC	CC	CC	Cubique complexe	CC CFC	HC	CFC
<i>Elément</i>	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
<i>Structure</i>	HC	HC	CC	CC	HC	HC	CFC	CFC
<i>Elément</i>	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
<i>Structure</i>	HC	HC	CC	CC	HC	HC	CFC	CFC

Le long des trois séries des métaux de transition, la structure cristallographique successive est très régulière. La compréhension qualitative de ce comportement régulier doit être toujours recherchée dans le caractère des électrons *d* des états de valence. Les phases métalliques de structure *CFC* et *HC* sont généralement les phases les plus compactes. La différence dans l'énergie entre elles est toujours très petite [24].

II-5 Modèles de prévision des enthalpies de formation :

La modélisation des enthalpies de formation des composés définis binaires, fait l'objet de plusieurs travaux de recherches. Nous décrirons ici quelques modèles de prévision des enthalpies de formation: modèle de Miedema [25], Pasturel [26] et Watson et Bennett [27,28]. Les deux derniers modèles sont issus de la physique de solide tandis que le premier s'appuie sur des considérations empiriques.

II-5-1 Modèle de Miedema :

Ce modèle a été développé dans les années 70, pour prévoir la présence des composés définis dans un système binaire ainsi que leur enthalpies de formation, en s'appuyant sur des résultats expérimentaux et théoriques (signe des enthalpies de formation des métaux ainsi sur l'échange des charges électroniques) [2,29].

II-5-2 Modèle de Pasturel :

Ce modèle à été développé dans le cadre général de la théorie de liaisons fortes, c'est un modèle de calcul des enthalpies de formations des alliages des métaux de transition, qui ne tient pas en compte des structures cristallines, mais fait appelle aux moments de la densité d'état [2].

II-5- 3 Modèle de Watson et Bennett :

Ce modèle considère l'enthalpie de formation comme une énergie de cohésion due à la présence des bandes d . Il est applicable uniquement aux composés équi-atomique à base de métaux de transition. Ce modèle exige la connaissance de la largeur de la bande d le nombre d'électron de la bande et le niveau de Fermi de chaque constituant de l'alliage considéré [27, 28]. L'objectif de notre travail est d'étudier ce modèle.

II-6 Etude du modèle de Watson –Bennett :**II-6-1 Aspect historique:**

En 1971, Friedel [30] suggère de considérer que la cohésion des éléments de transition est le résultat uniquement du gain d'énergie obtenu lors du passage de l'état d'atomes isolés à celui de matériau massif, par la chute des électrons d d'un niveau unique (atomes libres) sur des niveaux plus bas, dans une bande d rectangulaire de largeur W (matériau massif). Plus tard **Watson et Bennett** [27, 28] ont repris ces hypothèses et proposent un modèle de calcul des enthalpies de formation de composés équi-atomique des métaux de transition en négligeant l'effet de la bande s , en s'appuyant sur le fait que l'effet de cette omission et quasiment annulé par une autre contribution également négligée, celle du double comptage des interactions électroniques.

II-6-2 Energie de cohésion:

La bande d contient 10 états d'énergie, de $C - \frac{W}{2}$ à $C + \frac{W}{2}$, où $C = \frac{W}{2}$ elle est considérée comme rectangulaire c'est-à-dire que la densité d'états électronique, par unité d'énergie, est constante. La figure (II-7,a), montre une densité d'états électronique rectangulaire, de la largeur W et du centre C , pour représenter la bande d des métaux de transition. Le rapport de l'énergie cohésive à la largeur de bande en fonction du remplissage de la densité d'états rectangulaire de la bande d , est représenté sur la figure (II-7, b) [31].

La densité d'états $n_d(E)$ correspondante doit être tels que [32]:

$$\int_{C-\frac{W}{2}}^{C+\frac{W}{2}} n_d(E) dE = \int_0^W n_d(E) dE = 10 \quad (\text{II-1})$$

Puisque la densité d'états est constante dans toute la bande d (Figure II-7-a), alors il suit de l'équation (II-1):

$$n_d(E) = \frac{10}{W_d} \quad (\text{II-2})$$

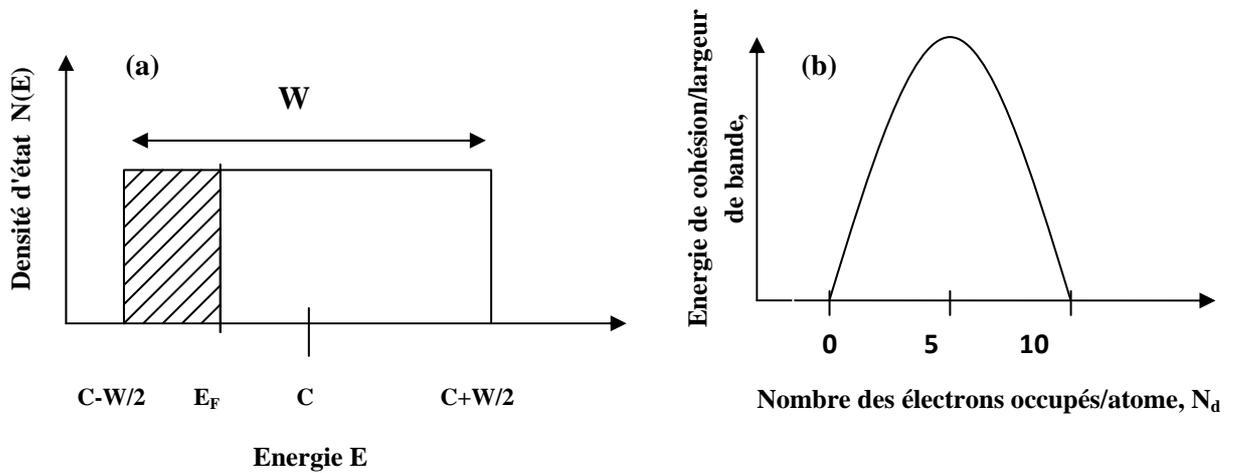


Figure II-7 (a) Bande d rectangulaire de Watson et Bennett [30].

(b) Energie de cohésion [30].

Dans la figure (II-7), et selon Friedel, la cause essentielle de la cohésion d'un métal de transition est l'élargissement de sa structure de bande incomplètement remplie autour du centre de gravité C de la bande d . Ceci est montré pour le cas d'une densité d'états rectangulaire dans la figure (II-7-a).

Le gain d'énergie est la différence d'énergie entre C et le centre de la région ombragée. La mise d'un deuxième électron dans les bandes implique de remplir des états plus près de C par conséquent il y a moins de gain d'énergie [31]. Une fois que la bande est moitié remplie, l'addition de plus d'électrons implique le remplissage des états au-dessus de C et réduction du gain d'énergie cohésif comme indiqué dans la deuxième partie de la figure (II-7-b). La contribution cohésive résultante d'énergie de Friedel est ainsi

$$E_{Fr} = \int_0^{E_F} (E - C) n_i(E) dE \quad (\text{II-3})$$

Où E_F et $n_i(E)$ sont le niveau de Fermi et la densité d'états respectivement.

Sachant que le nombre d'électrons par atome est donné par:

$$N_d = \int_0^{E_F} n_i(E) dE \quad (\text{II-4})$$

On peut calculer le niveau de Fermi à partir de l'équation (II-4):

$$E_F = \frac{N_d W_d}{10} \quad (\text{II-5})$$

A partir de la relation (II-3) et (II-5) :

$$E_C = -\frac{N_d(10 - N_d)}{20} W_d \quad (\text{II-6})$$

W_d est la largeur de bande et N_d est le nombre d'électrons d par atome occupant la bande.

II-6-3 Enthalpie de formation:

L'arrangement d'élargissement de bande, qui utilise la densité d'états rectangulaire de la figure (II-7), avec des largeurs de bande variables d'un métal à un métal, décrit la tendance globale de la cohésion en métal de transition [31].

La seule contribution d'une particule dans l'énergie totale des électrons d est:

$$E = N_d C - \frac{N_d(10 - N_d)W_d}{20} \quad (\text{II-7})$$

Si on attribue à l'alliage AB un "niveau atomique" C_{AB} , une largeur de bande W_{AB} et un nombre d'électrons d N_{AB} , il vient, de même, dans l'alliage [2]:

$$E(AB) = N_{AB} C_{AB} - \frac{N_{AB}(10 - N_{AB})W_{AB}}{20} \quad (\text{II-8})$$

Donc l'enthalpie de formation pour un alliage équiatomique est:

$$\begin{aligned} \Delta_f H(d) = & N_{AB} C_{AB} - \frac{N_{AB}(10 - N_{AB})W_{AB}}{20} \\ & - \frac{1}{2} \left[N_A C_A + N_B C_B - \frac{N_A(10 - N_B)W_A + N_B(10 - N_A)W_B}{20} \right] \end{aligned} \quad (\text{II-9})$$

L'évaluation de l'équation (II-9) n'est pas simple: dûes au transfert d'électron d , l'écrantage par les électrons de conduction et les effets de changement de volume. En effet, si C_i , W_i , et N_i des éléments purs ont fait l'objet de plusieurs déterminations, les mêmes quantités sont inconnues pour l'alliage. Deux caractéristiques d'évaluations de l'enthalpie de formation exigent la discussion:

II-6-3-1 Effet de changement de volume:

Watson et Bennett traitent tout d'abord des effets de changement de volume des constituants, en suivant une méthode proposée par Friedel [33] et Eshelby [34] qui s'appuie

sur l'hypothèse de continuum élastique où le volume de l'élément A , considéré comme impureté diluée dans B , est:

$$V_A^B = V_A + (V_B - V_A) \frac{4\mu_B}{4\mu_B + 3K_A} = V_B + (V_A - V_B) \frac{3K_A}{3K_A + 4\mu_B} \quad (\text{II-10})$$

Où V_A , V_B sont les volumes des éléments A et B , μ_B le module de cisaillement, et K_A le module de compression.

Ceci définit un rayon de Wigner-Seitz de A dans B :

$$R_A^B = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_A^B} \quad (\text{II-11})$$

En se référant à une sphère de même volume, donc pour un élément A pur on aurait:

$$R_A^A = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_A} \quad (\text{II-12})$$

Et pour l'élément B pur :

$$R_B^B = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_B} \quad (\text{II-13})$$

Pour un élément pur, nous supposons que pour un alliage de 50/50, le rayon de A devient :

$$R_A^{AB} = \frac{R_A^A + R_A^B}{2} \quad (\text{II-14})$$

On peut déterminer le rayon B de la même façon que le rayon A , c'est-à-dire :

$$R_B^{AB} = \frac{R_B^B + R_B^A}{2} \quad (\text{II-15})$$

Ceci nous donne une estimation semi-quantitative des tailles des constituants dans l'alliage et de la molécule AB . Les volumes moléculaires résultant sont légèrement plus grands.

La première étape de calcul de l'enthalpie de formation implique à estimé le coût énergétique qui est lié au changement de volume des métaux composants, à partir de leurs volumes propres jusqu'à ceux qu'ils occuperont dans l'alliage, en utilisant les valeurs de μ et K observées expérimentalement [27].

Il est également nécessaire d'estimer les changements de volume sur les largeurs et les centres de gravité des bandes des éléments, en appliquant une méthode de potentiel d'atome renormalisé [35, 36, 37]. Leurs résultats, relatifs à la largeur de bande en fonction du rayon atomique, indiquent que cette largeur de bande est proportionnelle approximativement, à $R^{-3,3}$ pour Sc , Y et Lu , et environ R^{-5} pour la dernière colonne des métaux de transition.

II-6-3-2 Transfert d'électrons d et l'écrantage par les électrons de conduction:

Plus l'effet de changement de volume, un autre effet à prendre en compte c'est le transfert d'électron d et l'écrantage par les électrons de conduction pour déterminer les paramètres C_{AB} et W_{AB} .

Une autre approximation que Watson et Bennett ont utilisés ici. Les constituants A et B sont placés dans l'alliage, qui dans un premier temps gardent leur individualité, c'est-à-dire sont permis d'agir l'un sur l'autre seulement avec les atomes de même type.

Les électrons d sont donc transférés d'un site à l'autre afin d'équilibrer leurs potentiels chimiques E_F (ou niveau de Fermi), et ainsi de décaler les centres de gravité des bandes l'un par rapport à l'autre, nous supposons que ce transfert a peu ou pas d'effet sur les largeurs de bande [27].

Le niveau de Fermi $E_F(A)$ des électrons d de A est écrit de la forme:

$$E_F(A) = C_A + F_A W_A \quad (\text{II-16})$$

La position partielle, F_A , pourrait être exprimée en termes de nombre d'électrons d dans le cas de la densité d'états rectangulaire, mais ils l'on traitée comme paramètre indépendant qui a été initialement lié à la position de niveau de Fermi appropriée aux structures réelles des métaux de transition CFC , CC , HC [38, 39, 40].

L'énergie nécessaire au transfert des électrons d doit être estimée. Il faut considérer deux contributions [41] : l'une, due aux différences entre nombres d'électrons d (N_A , N_B) et potentiels chimiques initiaux (E_A , E_B), l'autre, résultant des interactions électrostatique entre électrons U_A et U_B (où U_i sont les termes de coulomb). Les U_i utilisées dans les calculs négligent l'écrantage par les électrons de conduction, dans la mesure où les calculs avec écrantage donnent des résultats très peu différents [2].

L'étape suivante consiste à faire interagir les deux constituants, pour former l'alliage réel, en hybridant les bandes d . lors de cette hybridation, l'écrantage des électrons d transférés, dû aux électrons de conduction, est très important, comme l'indiquent à la fois des expériences de photoémission de Watson et al [42], et des calculs de William et al. [43]. Avec un tel écrantage, l'effet de l'hybridation sur l'énergie de l'alliage est sensible par sa contribution à W_{AB} .

Avec les approximations ci-dessus, l'enthalpie de formation d'un alliage devient la somme de trois termes [27,28]: l'énergie de changement de volume, l'énergie de déplacement des potentiels chimiques, et la variation de l'énergie des électrons d définie dans l'équation:

$$\Delta_f H(d) = N_{AB} C_{AB} - \frac{N_{AB}(10 - N_{AB})W_{AB}}{20} - \frac{1}{2} \left[N_A C_A + N_B C_B - \frac{N_A(10 - N_B)W_A + N_B(10 - N_A)W_B}{20} \right]$$

Avec C_A , C_B , W_A et W_B remplacés par les valeurs C'_A , C'_B , W'_A et W'_B , prises après les changements de volumes et l'égalisation des potentiels chimiques.

Le calcul de la largeur de bande peut être mené par la méthode des moments du Cyrot – Lackman et Ducastelle [22] appliqué aux alliages désordonnés.

Les valeurs de C_{AB} et N_{AB} sont prises comme les moyennes:

$$C_{AB} = \frac{C'_A + C'_B}{2}, \quad N_{AB} = \frac{N_A + N_B}{2} \quad (\text{II-17})$$

Donc la largeur de bande W_{AB} est égale:

$$W_{AB} = \left[\left(\frac{W'_A + W'_B}{2} \right)^2 + 3 (C'_A + C'_B)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-18})$$

Le facteur de 3 est approprié à avoir utilisé une densité d'états rectangulaire.

Pour récapituler, après avoir utilisé des densités d'états rectangulaires, les résultats sont indépendants des structures cristallines, tant de l'alliage que des composants purs, et ils ne peuvent s'appliquer qu'à des alliages équiatomiques. En contrepartie, la considération explicite des électrons d seuls n'empêche pas qu'il soit tenu compte des électrons de conduction, lesquels interviennent dans l'évaluation des paramètres de bande et dans les décomptes d'électrons d .

II-6-3-3 Résultats :

Dans une première approche, Watson et Bennett [41] ont utilisé, pour leurs calculs numériques, des paramètres de bandes non ajustés, telles les largeurs qu'ils avaient estimées dans un précédent travail [38,39,40]. Les résultats reproduisaient alors les tendances générales mais manquaient de précision.

En s'appuyant, dans leur première version [27], sur 61 valeurs d'enthalpies de formation de composés binaires expérimentales ou jugées, parfois approximées par des enthalpies libres [44], ils ont entrepris une optimisation numérique (moindre carrés) de paramètres d'entrée W , n et F , (C sont jugés fixe), tout en maintenant sur ceux-ci des contraintes ayant un sens

physique: maximum de la largeur de bande pour les éléments *Cr*, *Mo* et *W*, et accroissement monotone du nombre des électrons *d* et du coefficient *F* à travers chaque rangée. Les figures (II-8), (II-9) et (II-10) reproduit les valeurs de paramètres ainsi obtenus.

Les résultats d'enthalpie de formation recalculée avec ces nouvelles valeurs d'entrée optimisées devenaient plus satisfaisants.

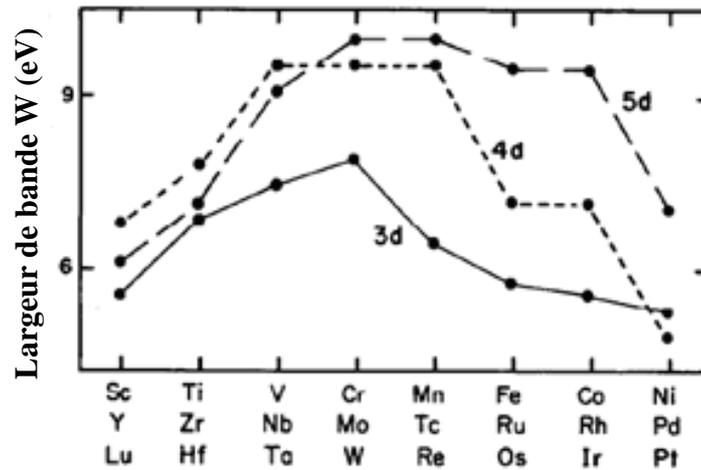


Figure II-8 Largeur de bande pour les éléments de transition [27].

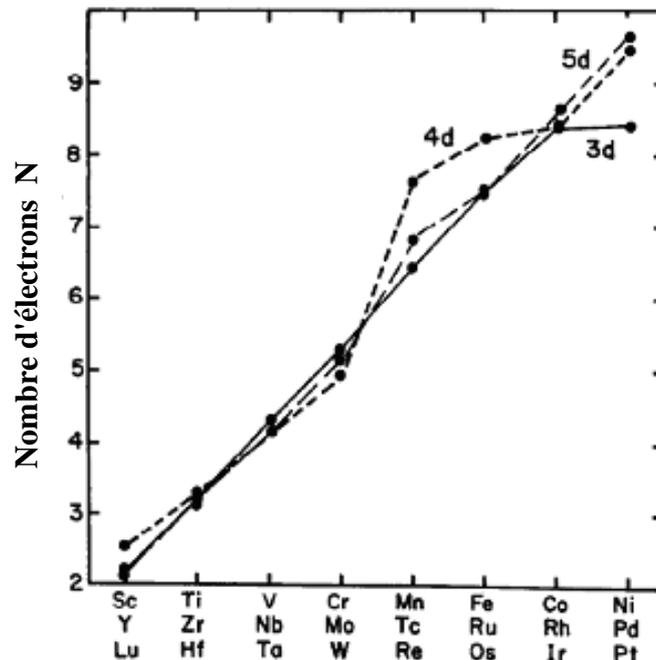


Figure II-9 Nombre d'électrons pour les éléments de transition [27].

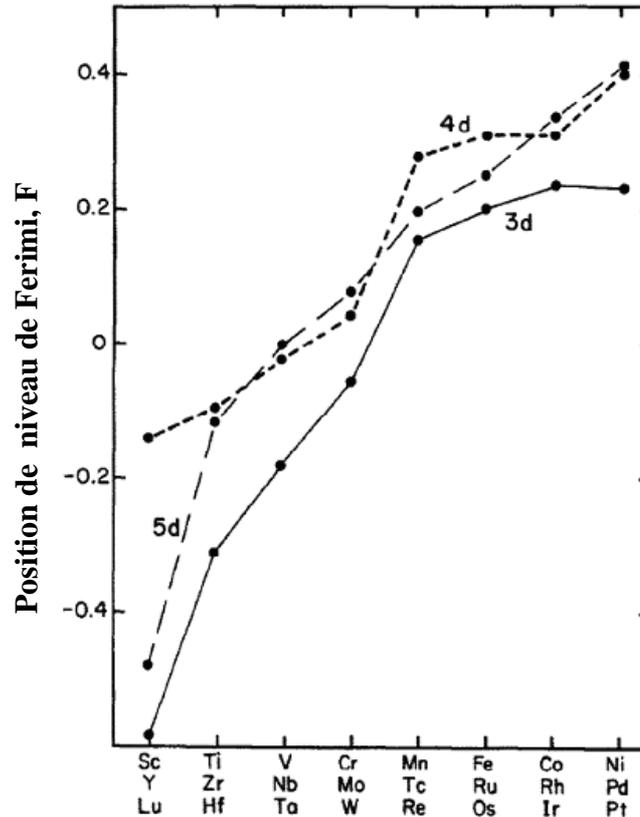


Figure II-10 La position des niveaux de Fermi des métaux de transition [27].

Dans une deuxième approche Watson et Bennett [28], ont adapté les enthalpies de formation déjà connues et obtenu ceux qui manquent expérimentalement, en tenant compte de ce qui suit :

- Nouvelles données expérimentales qui ont précipité la recherche actuelle. Certaines de ces données sont incompatibles avec ce qui était disponible précédemment.
- La dépendance de l'enthalpie d'un composé de sa structure cristalline.
- Les alliages de deux éléments, *La* et *Th*, qui n'ont pas été pris en considération dans la première approche.

Les changements de la base des données ont, naturellement, des effets sur les paramètres élémentaires (W , N et F), qui sont obtenus dans le cadre de l'ajustement du moindre carré. Les changements sont indiqués, dans le cas des largeurs de bande efficaces, W , dans la figure (II-11). Les enthalpies de formation recalculées sont tracées pour quatre éléments alliés avec tous les autres métaux de transition dans la figure (II-12).

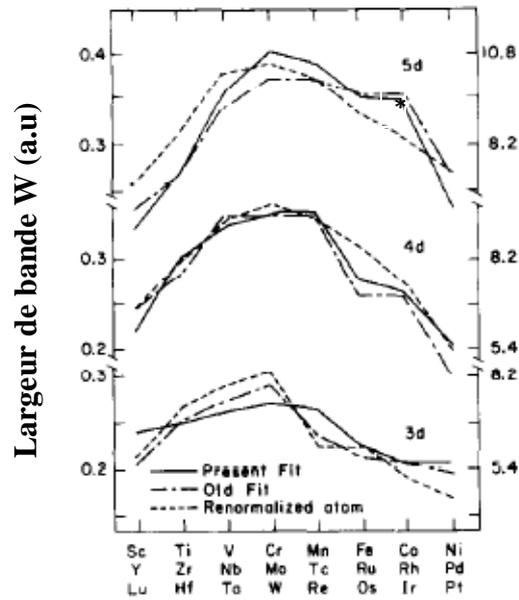


Figure II-11 Paramètres ajustés des largeurs de bandes [28].

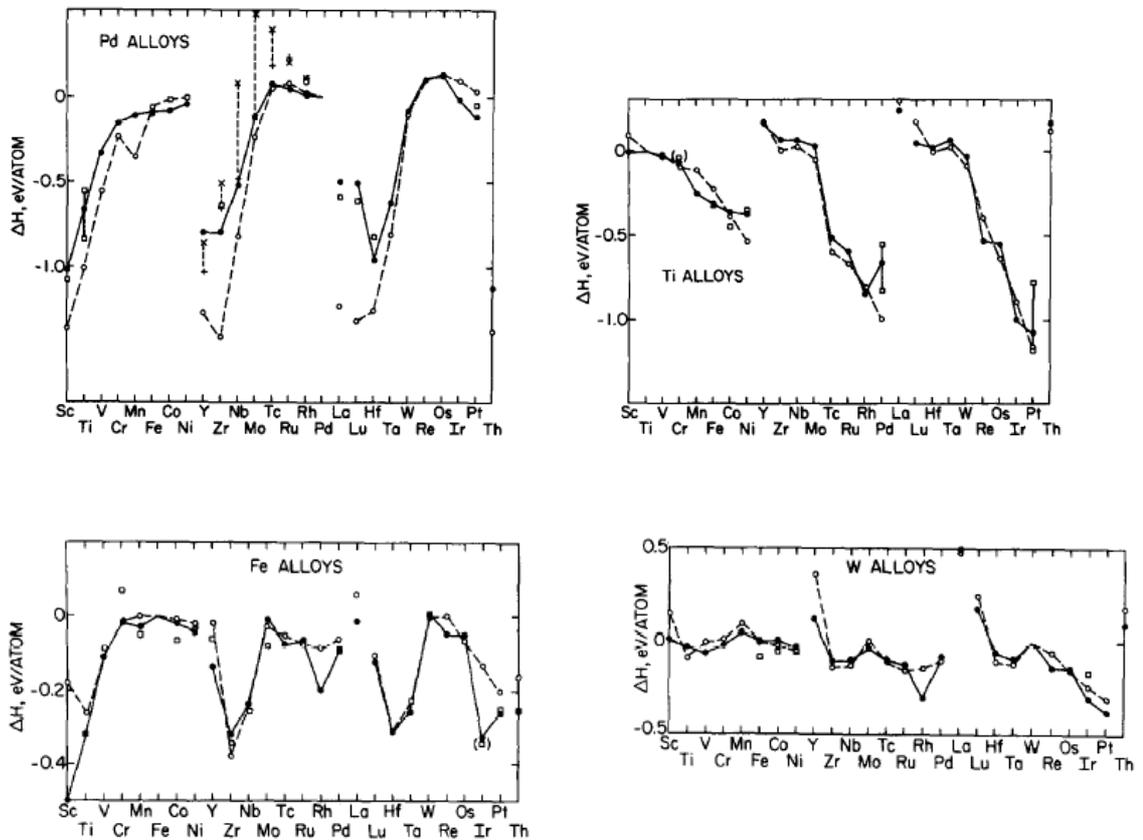


Figure II-12 Les valeurs prévues de l'enthalpie de formation, pour les alliages Ti, W, Fe et Pd avec tous les autres éléments des métaux de transition [28].

CHAPITRE III

NOUVELLE APPROCHE DE CALCUL DES ENTHALPIES DE FORMATION D'ALLIAGES DES METAUX DE TRANSITION

III -1 Introduction:

Dans le chapitre précédent on a étudié le modèle de Watson et Bennett de calcul des enthalpies de formation des composés définis équiatomiques des métaux de transitions. Le modèle est basé sur la connaissance des énergies de cohésions, les largeurs de bandes et le nombre d'électron de la bande d des éléments de transition. Les enthalpies de formations ainsi calculées sont indépendantes de la température.

On propose dans ce chapitre une nouvelle approche pour calculer les enthalpies de formation des composés équiatomiques des métaux de transitions basé toujours sur le modèle de Watson et Bennett, mais, et afin d'introduire la température dans les enthalpies de formation, on a remplacé dans les calculs les énergies de cohésion par les enthalpies standard des métaux purs. Avant de présenter la méthode de calcul et les résultats obtenus, on présente d'abord quelques définitions.

III-2 Capacité calorifique:

III-2-1 Définition:

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour élever de un degré la température d'une substance. Dans le Système international d'unités, la capacité calorifique s'exprime en joules par kelvin ($J.K^{-1}$).

En thermodynamique, On distingue la capacité calorifique à volume constant et à pression constante. La première, notée C_v , correspond à la dérivée partielle, à volume constant de l'énergie interne par rapport à la température. La seconde, notée C_p , représente la dérivée partielle, à pression constante, de l'enthalpie spécifique par rapport à la température.

$$* \quad \text{à volume constant : } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (\text{III-1})$$

$$* \quad \text{à pression constante: } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III-2})$$

Ces deux types de chaleur spécifique sont des fonctions d'état d'un système thermodynamique car elles rendent compte de son évolution énergétique. Elles dépendent donc de la composition du système, de sa température et de sa pression.

La capacité calorifique C_p est une grandeur caractéristique d'une substance. Elle définit la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de cette substance (à pression constante) [45].

III-2-2 La capacité calorifique massique:

Lorsque le système considéré a une masse unité, la capacité calorifique est alors appelée chaleur massique; La chaleur massique d'un corps est égale à la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever de 1°C la température de l'unité de masse de ce corps.

III-2-3 La capacité calorifique molaire:

Si le système considéré est constitué d'une mole, la capacité calorifique est appelée chaleur molaire. Elle correspond à un système défini comme une mole d'un composé. Les chaleurs molaires des corps purs sont des grandeurs physiquement mesurables dont les valeurs sont rassemblées dans des tables, et qui servent au calcul des variations d'énergie interne et d'enthalpies d'un système.

III-3 Relation entre la capacité thermique molaire et l'enthalpie de référence:

La détermination des capacités thermiques molaires des corps purs $C_p(T)$ est primordiale pour établir les enthalpies et les entropies de référence des corps purs [46]. Les relations entre ses fonctions sont données par:

$${}^0H(T) - {}^0H(T_0) = \int_{T_0}^T C_p dT \quad \text{(III-3)}$$

et pour l'entropie de référence est :

$${}^0S(T) - {}^0S(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad \text{(III-4)}$$

III-3-1 Enthalpie de référence standard H_{SER} :

Devant l'absence de toute échelle absolue d'enthalpie, contrairement à l'entropie, il est important qu'un état de référence soit défini dans la description de l'enthalpie. Ainsi, pour l'ensemble des calculs d'équilibre, l'état de référence d'un élément i , correspond à son

état standard de référence Φ (standard Element Reference). Ce dernier est défini pour la structure de la phase stable (liquide, Cubique à Faces Centrées, Hexagonale compacte...etc), sous une pression P de 10^5 Pa et la température T de 298.15 K. A un élément dans son état standard de référence (SER) est associée une enthalpie ${}^\circ H_i^\Phi(298.15)$ qui représente l'enthalpie de formation du constituant i à 298.15 K à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence. Pour un équilibre donné, l'état de référence de l'élément i est considéré à la température T de l'équilibre [47].

III-3-2 Représentation des états de référence SGTE:

Pour représenter analytiquement la fonction C_p et pouvoir aussi bien la tabuler que l'introduire dans des programmes de calcul, SGTE (Scientific Group ThermoData Europ) a choisi un formalisme tout à fait général utilisé dans tous les corps purs minéraux [48].

$${}^\circ C_p = -c - \sum_n n(n-1)d_n T^{n-1} \quad \text{(III-5)}$$

Où n est un entier algébrique sauf 1.

Par intégration des relations (III-3) et (III-4) il vient alors:

$${}^\circ S = -b - c \ln(T) - \sum_n n d_n T^{n-1} \quad \text{(III-6)}$$

$${}^\circ H = a - cT - (n-1)d_n T^n \quad \text{(III-7)}$$

Où a , b , c et d sont des coefficients. La constante a est totalement arbitraire puisqu'il n'existe pas d'échelle absolue d'enthalpie, à l'inverse, la constante b sera tabulé d'après les valeurs expérimentales de l'entropie.

Le choix judicieux de valeurs de n repose sur les impératifs suivants:

- Limiter autant que possible le nombre de coefficients à ajuster.
- Rendre compte, avec une erreur d'ajustage inférieur à l'erreur expérimentale, de toute l'information expérimentale dont on dispose sur ${}^\circ C_p$, ${}^\circ H$, et ${}^\circ S$ dans l'intervalle de températures. Dans la plus part des cas, n est égale à 2, 3, et -1.

Plus récemment on a tenté de représenter le solide et le liquide au voisinage du point de fusion, dans leurs états métastables, et pour cela, SGTE a rajouté un terme en T^7 dans l'expression relative aux liquides surfondus, (en dessus du point de fusion), et un terme T^9 dans l'expression relative aux solides métastables, au dessus du point de fusion. La figure III-1, et le tableau III-1 sont des exemples représentatifs des tables SGTE de Molybdène, extrait de la base de données de Dinsdale [48].

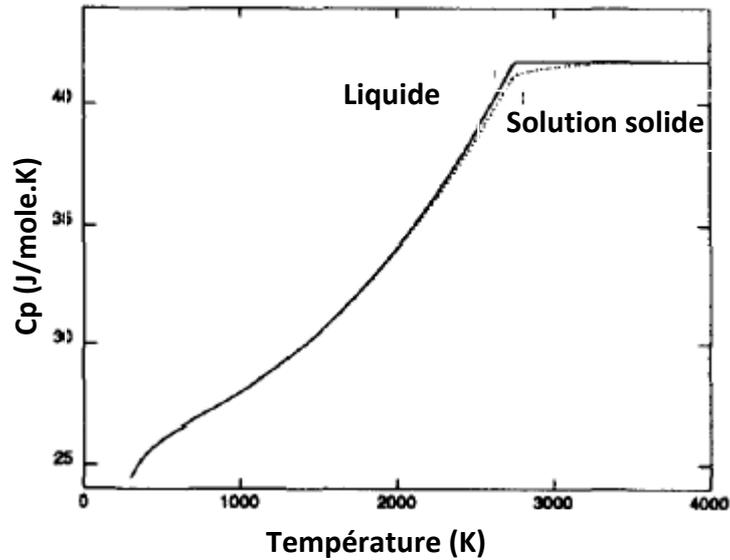


Figure III-1 Chaleur spécifique du Molybdène [48].

Tableau III-1 Exemple des tableaux SGTE du Molybdène [48].

Phase	T_{\min} (K)	T_{\max} (K)	${}^0H-H_{SER}$
BCC_A2	298.15	2750	$-8519.353-26.4711 T+0.203475E-3 T^2-0.350119E6 T^3-93399 T^{-1}$
	2750	6000	$-37669.3-41.77 T-1.52824E32 T^{-9}$
Liquide	298.15	2750	$21262.202-26.4711 T+0.203475E-3T^2-0.350119E-6 T^3-93399 T^{-1}$ $-3.06098E-23 T^7$
	2750	6000	$-7499.398-41.77 T$
FCC-AI	298.15	2750	$4980.647-26.4711 T+0.203475E-3 T^2 -2*0.350119E-6 T^3$ $-93399 T^{-1}$
	2750	6000	$-24169.3 - 41.77 T-1.52824E32 T^{-9}$
HCP_A3	298.15	2750	$1480.647-26.4711 T+0.203475E-3 T^2-0.350119E6T^3-93399 T^{-1}$
	2750	6000	$-27669.3-41.77 T-1.52824E32 T^{-9}$

III-4 Méthode de calcul:

Pour calculer les enthalpies de formation des composés équiatomiques des métaux de transition, On a choisi le modèle de Watson et Bennett.

Concernant les largeurs de bande et afin de prendre en considération la dépendance en température nous remplacerons les énergies de cohésions des éléments purs par les enthalpies des états de référence selon la relation:

$$H_i^{SER}(T) = \frac{N_i(10 - N_i)W_i}{20} \quad (III-8)$$

On peut donc calculer les largeurs de bandes $W_i(T)$ et déterminer enfin les enthalpies de formation de 276 composés équiatomique en fonction de la température.

$$\Delta_f H(T) = N_{AB} C_{AB} - \frac{N_{AB}(10 - N_{AB})W_{AB}(T)}{20} - \frac{1}{2} [N_A C_A + N_B C_B - \frac{N_A(10 - N_B)W_A(T) + N_B(10 - N_A)W_B(T)}{20}] \quad (III-9)$$

Le nombre d'électron de la bande d (N) et les niveaux atomiques (C) nécessaire pour le calcul des enthalpies de formation sont ceux de Wattson et Bennett [28].

Avant de procéder au calcul des enthalpies nous avons élaboré trois bases de données, la première concerne les enthalpies standard des métaux de transition construite à partir de la base SGTE de Dinsdale [48], la deuxième le nombre d'électron de la bande d (N) et les niveaux atomiques (C), et la dernière contienne les températures maximale pour arrêter les calculs de chacun des 276 composés définis. Pour déterminer ces températures on a étudié les diagrammes de phases des systèmes correspondant existant dans l'ouvrage de Massalski [49], quatre cas sont évoqué :

1. Il existe un composé défini à fusion congruente : la température maximale prise est la température de fusion.
2. Il existe un composé défini à fusion non congruente : la température maximale prise est la température de décomposition (eutectique ou péritectique).
3. Il n'existe pas de composé défini dans le diagramme : la température maximale prise est la moyenne des températures de fusion des deux éléments purs.
4. Il n'existe pas diagramme : la température maximale prise est la moyenne des températures de fusion des deux éléments purs.

Les différentes étapes de calcul à partir du programme que nous avons établis sont présentées dans la figure III-2 :

- Lecture des données (H_{ser} , N , C , T_{Max}).
- Calcul des largeurs de bande $W(T)$.
- Calcul des enthalpies de formation en fonction de la température.

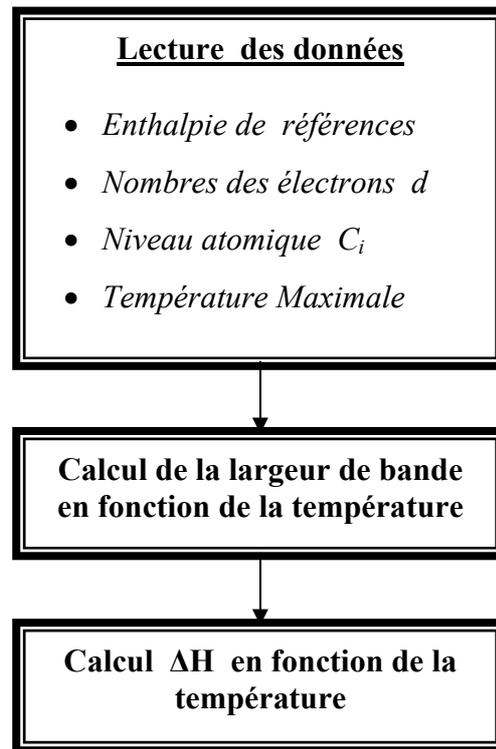
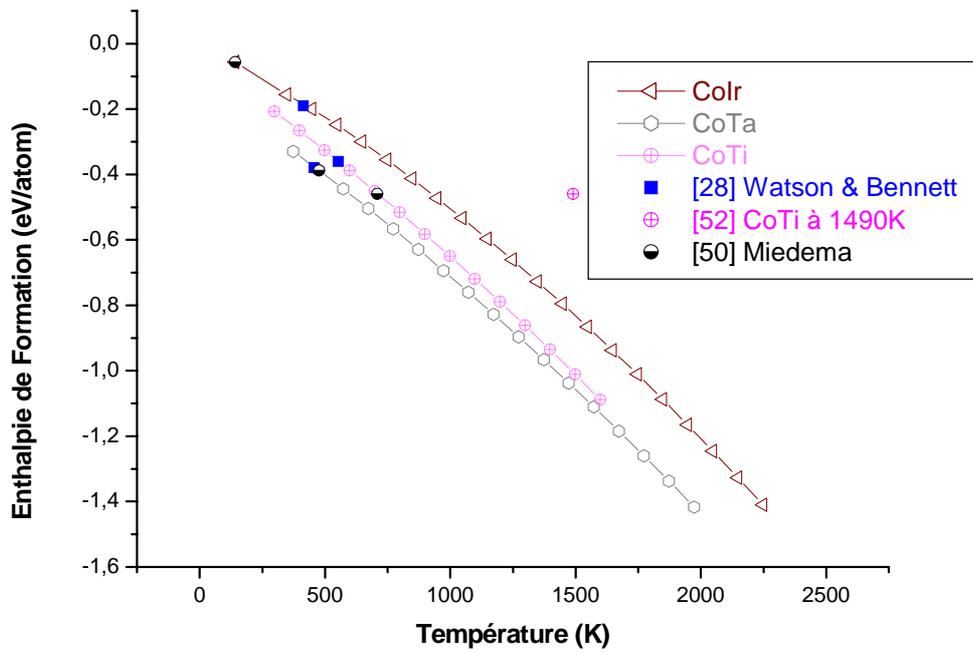
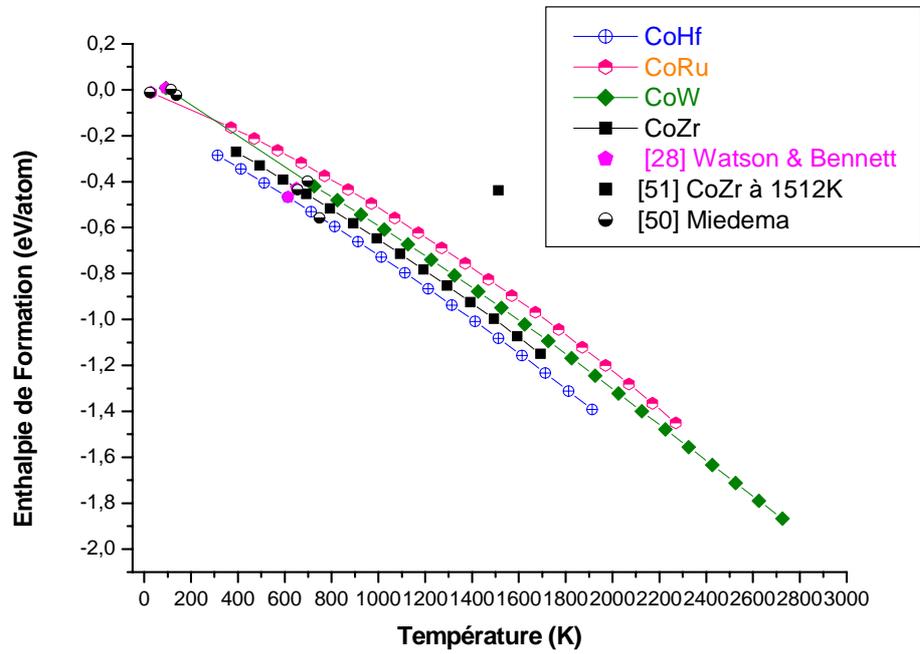


Figure III-2 les différentes étapes de calcul des enthalpies de formation

III-5 Résultats:

Dans le tableau III-2 on donne les valeurs des enthalpies de formation de tous les composés calculés à partir de la température maximale jusqu'à la température ambiante avec un pas de 200 K. A titre d'exemple la variation des enthalpies de formations des composés à base du Cobalt sont présentée sur les figures III-3 et pour les autres composés ils sont présentés en annexe.

Dans le tableau III-3 on a présenté les valeurs des enthalpies de formation calculé par Watson et Bennett [28], Miedema [50] et ceux établis expérimentalement [44]. Ainsi les températures qui coïncide notre calcul avec les résultats de Watson et Bennett.



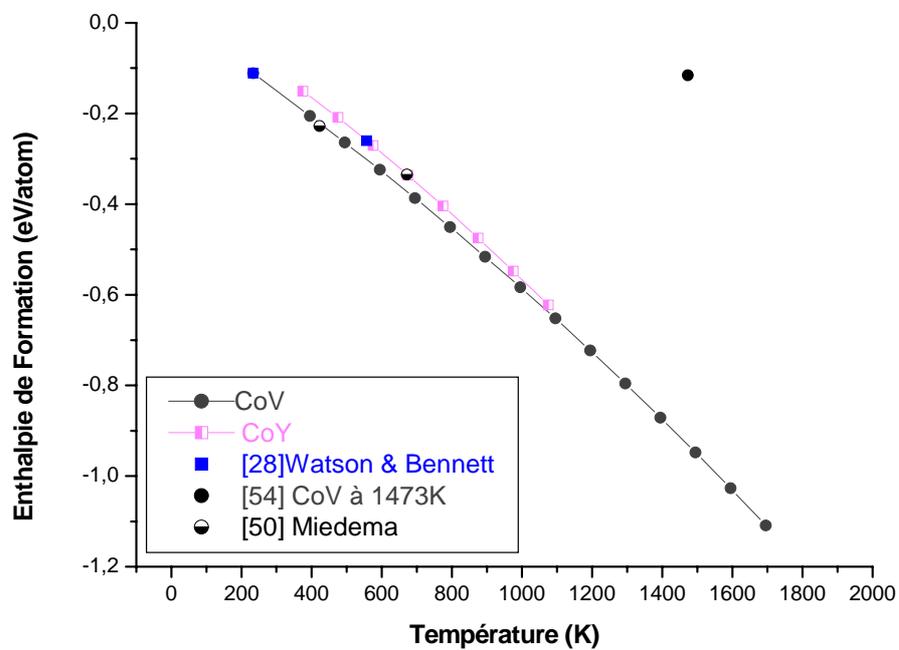
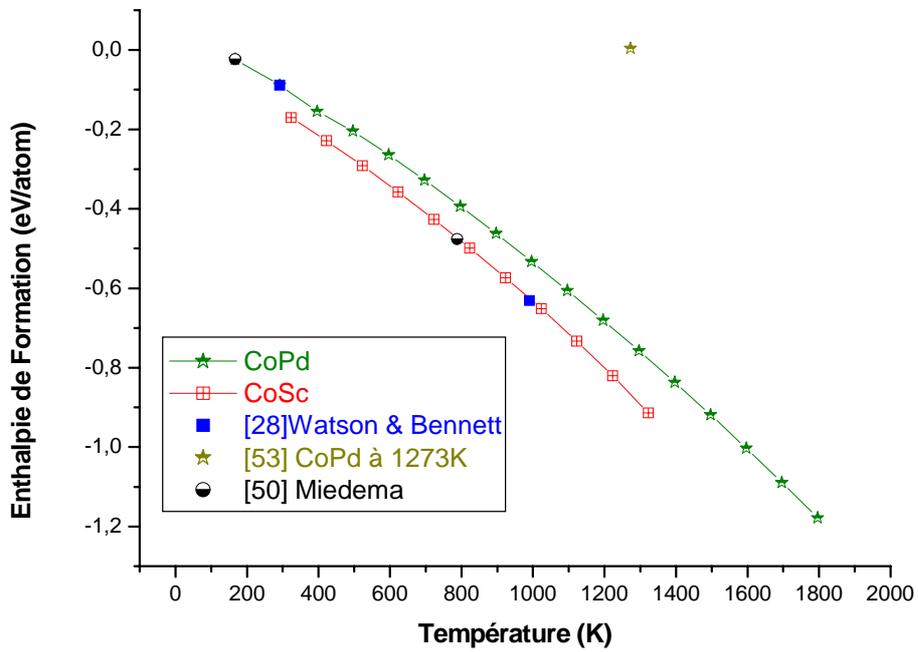


Figure III-3 Enthalpies de formations des composés équiatomiques à base de Cobalt.

Tableau III-2 Les enthalpies de formations calculées des composés équiatomiques (en ev/at.) à différente températures.

Alliage	T _{Max}	T _{Max} -.....									
		-200	-400	-600	-800	-1000	-1200	-1400	-1600	-1800	-2000
CoCr	1958,0	-1,19	-1,02	-0,85	-0,70	-0,56	-0,43	-0,31	-0,19		
CoFe	1258,0	-0,62	-0,49	-0,36	-0,25						
CoHf	1913,0	-1,23	-1,08	-0,94	-0,80	-0,66	-0,53	-0,41	-0,29		
CoIr	2247,5	-1,25	-1,09	-0,94	-0,80	-0,66	-0,53	-0,41	-0,30	-0,20	
CoLu	1480,5	-0,79	-0,63	-0,48	-0,34	-0,21					
CoMn	818,0	-0,34	-0,22								
CoMo	1783,0	-1,01	-0,86	-0,72	-0,58	-0,46	-0,33	-0,22			
CoNb	2254,5	-1,38	-1,21	-1,05	-0,90	-0,76	-0,62	-0,49	-0,37	-0,25	
CoNi	1747,0	-0,91	-0,77	-0,63	-0,50	-0,38	-0,26	-0,16			
CoOs	2520,5	-1,47	-1,32	-1,16	-1,01	-0,87	-0,73	-0,60	-0,48	-0,36	-0,25
CoPd	1796,5	-1,00	-0,84	-0,68	-0,53	-0,39	-0,26	-0,15			
CoPt	1098,0	-0,59	-0,43	-0,26	-0,12						
CoRe	2610,5	-1,58	-1,42	-1,26	-1,11	-0,96	-0,82	-0,68	-0,55	-0,42	-0,31
CoRh	2003,5	-1,12	-0,96	-0,82	-0,67	-0,54	-0,42	-0,30	-0,19		
CoRu	2270,5	-1,28	-1,12	-0,97	-0,83	-0,69	-0,56	-0,43	-0,32	-0,21	
CoSc	1323,0	-0,73	-0,57	-0,43	-0,29	-0,17					
CoTa	1973,0	-1,26	-1,11	-0,97	-0,83	-0,69	-0,57	-0,44	-0,33		
CoTc	2090,5	-1,17	-1,01	-0,86	-0,72	-0,59	-0,46	-0,34	-0,23		
CoTi	1598,0	-0,93	-0,79	-0,65	-0,52	-0,39	-0,27				
CoV	1695,0	-0,95	-0,80	-0,65	-0,52	-0,39	-0,26				
CoW	2725,5	-1,71	-1,56	-1,40	-1,25	-1,09	-0,95	-0,81	-0,67	-0,54	-0,42
CoY	1075,0	-0,47	-0,34	-0,21							
CoZr	1693,0	-1,00	-0,85	-0,71	-0,58	-0,45	-0,33				
CrFe	1103,0	-0,47	-0,34	-0,22	-0,11						
CrHf	2321,5	-1,40	-1,20	-1,02	-0,85	-0,69	-0,55	-0,41	-0,28	-0,17	-0,07
CrIr	2473,0	-1,65	-1,43	-1,23	-1,05	-0,88	-0,73	-0,58	-0,45	-0,32	-0,20
CrLu	1670,5	-0,88	-0,71	-0,55	-0,40	-0,27	-0,14				
CrMn	1833,0	-1,03	-0,85	-0,68	-0,53	-0,38	-0,26	-0,14			
CrMo	2515,5	-1,48	-1,28	-1,08	-0,91	-0,75	-0,60	-0,47	-0,34	-0,22	-0,11
CrNb	2444,5	-1,39	-1,19	-1,01	-0,85	-0,69	-0,55	-0,42	-0,30	-0,19	-0,08
CrNi	1937,0	-1,13	-0,95	-0,78	-0,63	-0,48	-0,35	-0,23	-0,13		
CrOs	2710,5	-1,71	-1,52	-1,32	-1,13	-0,96	-0,80	-0,65	-0,52	-0,39	-0,28
CrPd	843,0	-0,35	-0,19								
CrPt	2095,0	-2,05	-1,76	-1,49	-1,23	-0,98	-0,75	-0,53	-0,31		
CrRe	2800,5	-1,79	-1,61	-1,41	-1,22	-1,04	-0,87	-0,72	-0,58	-0,45	-0,33
CrRh	1973,0	-1,34	-1,16	-0,99	-0,84	-0,70	-0,57	-0,45	-0,34		
CrRu	2460,5	-1,55	-1,34	-1,14	-0,96	-0,80	-0,65	-0,50	-0,37	-0,25	-0,14
CrSc	1980,0	-1,23	-1,02	-0,83	-0,65	-0,49	-0,35	-0,21	-0,09		
CrTa	2708,5	-1,61	-1,43	-1,24	-1,06	-0,89	-0,74	-0,60	-0,47	-0,34	-0,22
CrTe	2280,5	-1,34	-1,14	-0,97	-0,80	-0,65	-0,51	-0,38	-0,26	-0,15	
CrTi	2044,5	-1,17	-0,98	-0,81	-0,65	-0,50	-0,37	-0,24	-0,12		
CrV	2160,5	-1,16	-0,98	-0,81	-0,65	-0,51	-0,38	-0,26	-0,14	-0,03	
CrW	2915,5	-1,76	-1,59	-1,41	-1,23	-1,05	-0,88	-0,73	-0,59	-0,46	-0,34
CrY	1965,0	-1,12	-0,94	-0,77	-0,61	-0,46	-0,32	-0,20	-0,08		

Tableau III-2 (Suite)

CrZr	2136,5	-1,25	-1,06	-0,88	-0,72	-0,57	-0,43	-0,30	-0,18	-0,07	
FeHf	2152,0	-1,43	-1,25	-1,08	-0,92	-0,77	-0,63	-0,49	-0,36	-0,24	
FeIr	898,0	-0,33	-0,21	-0,10							
FeLu	1501,0	-0,78	-0,61	-0,46	-0,32	-0,18	-0,07				
FeMn	1663,5	-0,94	-0,78	-0,63	-0,49	-0,36	-0,23				
FeMo	1884,0	-1,01	-0,86	-0,72	-0,58	-0,45	-0,33	-0,22			
FeNb	1893,0	-1,08	-0,93	-0,79	-0,66	-0,53	-0,40	-0,29			
FeNi	1767,5	-0,94	-0,78	-0,64	-0,50	-0,37	-0,26	-0,15			
FeOs	2541,0	-1,44	-1,28	-1,12	-0,97	-0,83	-0,69	-0,56	-0,44	-0,32	-0,21
FePd	1063,0	-0,50	-0,34	-0,20							
FePt	1573,0	-1,10	-0,89	-0,68	-0,49	-0,30	-0,13				
FeRe	2631,0	-1,54	-1,37	-1,21	-1,05	-0,91	-0,77	-0,63	-0,50	-0,38	-0,26
FeRh	1573,0	-1,02	-0,87	-0,73	-0,60	-0,48	-0,37				
FeRu	2291,0	-1,28	-1,11	-0,96	-0,81	-0,67	-0,53	-0,40	-0,28	-0,17	
FeSc	1810,5	-1,21	-0,99	-0,79	-0,62	-0,46	-0,31	-0,18			
FeTa	2153,0	-1,29	-1,14	-0,99	-0,86	-0,72	-0,59	-0,47	-0,35	-0,24	
FeTc	2073,0	-1,10	-0,95	-0,80	-0,66	-0,53	-0,40	-0,28	-0,17		
FeTi	1590,0	-0,88	-0,74	-0,60	-0,47	-0,34	-0,22				
FeV	1525,0	-0,76	-0,61	-0,48	-0,35	-0,23	-0,12				
FeW	1488,0	-0,88	-0,76	-0,64	-0,52	-0,42					
FeY	1795,5	-1,02	-0,85	-0,68	-0,52	-0,38	-0,24	-0,12			
FeZr	1967,0	-1,15	-1,00	-0,86	-0,72	-0,58	-0,46	-0,34	-0,22		
Hf Ir	2713,0	-1,89	-1,68	-1,49	-1,31	-1,14	-0,98	-0,82	-0,68	-0,54	-0,41
Hf Lu	1844,0	-0,90	-0,74	-0,59	-0,45	-0,32	-0,20	-0,08			
Hf Mn	1563,0	-0,77	-0,61	-0,46	-0,33	-0,20	-0,08				
Hf Mo	2173,0	-1,22	-1,06	-0,91	-0,77	-0,63	-0,50	-0,38	-0,28	-0,18	
Hf Nb	2618,0	-1,54	-1,37	-1,21	-1,06	-0,91	-0,77	-0,64	-0,51	-0,40	-0,29
Hf Ni	1803,0	-1,15	-1,00	-0,85	-0,71	-0,58	-0,45	-0,33			
Hf Os	2793,0	-2,10	-1,94	-1,79	-1,65	-1,51	-1,38	-1,25	-1,13	-1,01	-0,90
Hf Pd	1883,0	-1,33	-1,12	-0,93	-0,74	-0,57	-0,41	-0,26			
Hf Pt	2268,5	-2,51	-2,25	-2,00	-1,76	-1,54	-1,32	-1,10	-0,89	-0,69	
Hf Re	2718,0	-1,88	-1,69	-1,52	-1,35	-1,19	-1,04	-0,89	-0,75	-0,61	-0,48
Hf Rh	2563,0	-1,92	-1,72	-1,54	-1,37	-1,21	-1,06	-0,92	-0,78	-0,65	-0,52
Hf Ru	2673,0	-1,99	-1,81	-1,64	-1,48	-1,33	-1,19	-1,05	-0,92	-0,79	-0,66
Hf Sc	2153,5	-1,20	-1,02	-0,84	-0,68	-0,54	-0,40	-0,27	-0,15	-0,03	
Hf Ta	2882,0	-1,93	-1,75	-1,58	-1,43	-1,27	-1,13	-0,99	-0,85	-0,72	-0,60
Hf Tc	2454,0	-1,65	-1,50	-1,35	-1,20	-1,06	-0,92	-0,79	-0,66	-0,54	-0,42
Hf Ti	2218,0	-1,20	-1,03	-0,87	-0,71	-0,57	-0,43	-0,30	-0,18	-0,06	
Hf V	2334,0	-1,31	-1,14	-0,98	-0,82	-0,68	-0,54	-0,41	-0,28	-0,17	-0,07
Hf W	3089,0	-1,95	-1,78	-1,61	-1,45	-1,29	-1,14	-1,00	-0,86	-0,73	-0,60
Hf Y	2138,5	-1,12	-0,96	-0,80	-0,66	-0,52	-0,38	-0,26	-0,14	-0,02	
Hf Zr	2310,0	-1,27	-1,10	-0,94	-0,78	-0,64	-0,50	-0,36	-0,24	-0,12	-0,01
Ir Lu	2423,0	-1,72	-1,48	-1,25	-1,05	-0,87	-0,70	-0,54	-0,39	-0,26	-0,13
Ir Mn	2122,5	-1,28	-1,11	-0,94	-0,78	-0,63	-0,48	-0,35	-0,22	-0,10	
Ir Mo	1883,0	-1,41	-1,26	-1,12	-0,99	-0,86	-0,74	-0,63			
Ir Nb	2173,0	-1,61	-1,45	-1,30	-1,16	-1,03	-0,90	-0,77	-0,66	-0,55	

Tableau III-2 (Suite)

Ir Ni	2226,5	-1,22	-1,06	-0,90	-0,76	-0,62	-0,49	-0,37	-0,25	-0,14	
Ir Os	2933,0	-2,71	-1,58	-1,41	-1,24	-1,09	-0,94	-0,80	-0,67	-0,54	-0,42
Ir Pd	2276,0	-1,29	-1,12	-0,95	-0,79	-0,64	-0,50	-0,36	-0,23	-0,11	
Ir Pt	2384,5	-1,62	-1,41	-1,21	-1,03	-0,85	-0,68	-0,52	-0,36	-0,21	-0,06
Ir Re	3073,0	-2,88	-1,75	-1,57	-1,40	-1,24	-1,08	-0,93	-0,79	-0,65	-0,52
Ir Rh	2483,0	-1,39	-1,20	-1,03	-0,88	-0,73	-0,59	-0,46	-0,33	-0,21	-0,10
Ir Ru	2668,0	-1,55	-1,36	-1,20	-1,04	-0,89	-0,75	-0,62	-0,49	-0,37	-0,25
Ir Sc	2269,5	-1,88	-1,65	-1,45	-1,25	-1,07	-0,91	-0,77	-0,64	-0,52	0
Ir Ta	2226,0	-1,35	-1,19	-1,04	-0,90	-0,76	-0,63	-0,50	-0,38	-0,27	0
Ir Tc	2570,0	-1,48	-1,31	-1,15	-0,99	-0,85	-0,71	-0,57	-0,45	-0,33	-0,21
Ir Ti	2403,0	-1,87	-1,69	-1,52	-1,36	-1,21	-1,07	-0,94	-0,81	-0,69	-0,57
Ir V	2153,0	-1,64	-1,47	-1,31	-1,16	-1,03	-0,89	-0,77	-0,65	-0,54	0
Ir W	2767,0	-1,77	-1,60	-1,44	-1,28	-1,14	-0,99	-0,86	-0,72	-0,60	-0,47
Ir Y	2423,0	-1,92	-1,74	-1,56	-1,40	-1,24	-1,09	-0,95	-0,81	-0,68	-0,56
Ir Zr	2323,0	-1,77	-1,60	-1,44	-1,29	-1,15	-1,02	-0,89	-0,77	-0,65	-0,53
Lu Mn	1355,5	-0,65	-0,49	-0,34	-0,20	-0,07					
Lu Mo	2038,0	-1,24	-1,04	-0,86	-0,70	-0,56	-0,42	-0,30	-0,20		
Lu Nb	1967,0	-1,11	-0,93	-0,77	-0,62	-0,49	-0,36	-0,25	-0,15		
Lu Ni	1459,5	-0,73	-0,56	-0,41	-0,27	-0,13					
Lu Os	2233,0	-1,49	-1,26	-1,04	-0,85	-0,68	-0,52	-0,37	-0,23	-0,09	
Lu Pd	1509,0	-0,87	-0,69	-0,51	-0,35	-0,20	-0,04				
Lu Pt	2073,0	-1,75	-1,49	-1,25	-1,02	-0,81	-0,60	-0,41	-0,22		
Lu Re	2323,0	-1,61	-1,36	-1,14	-0,94	-0,76	-0,59	-0,44	-0,29	-0,15	-0,02
Lu Rh	1973,0	-1,22	-1,01	-0,83	-0,66	-0,50	-0,35	-0,21	-0,08		
Lu Ru	1983,0	-1,20	-0,99	-0,81	-0,64	-0,48	-0,33	-0,19	-0,06		
Lu Sc	1502,5	-0,61	-0,47	-0,35	-0,23	-0,11					
Lu Ta	2231,0	-1,37	-1,17	-0,99	-0,83	-0,68	-0,55	-0,42	-0,30	-0,20	
Lu Tc	1803,0	-1,02	-0,83	-0,66	-0,50	-0,35	-0,21	-0,07			
Lu Ti	1567,0	-0,69	-0,54	-0,41	-0,28	-0,16	-0,04				
Lu V	1683,0	-0,84	-0,68	-0,53	-0,39	-0,26	-0,14				
Lu W	2438,0	-1,68	-1,46	-1,24	-1,05	-0,88	-0,72	-0,58	-0,45	-0,33	-0,23
Lu Y	1487,5	-0,61	-0,47	-0,34	-0,22	-0,11					
Lu Zr	1659,0	-0,77	-0,61	-0,47	-0,34	-0,21	-0,09				
Mn Mo	2200,5	-1,30	-1,13	-0,96	-0,80	-0,64	-0,50	-0,36	-0,23	-0,12	
Mn Nb	2129,5	-1,23	-1,06	-0,89	-0,73	-0,58	-0,44	-0,31	-0,19	-0,08	
Mn Ni	1184,0	-0,63	-0,49	-0,36	-0,24						
Mn Os	2395,5	-1,40	-1,23	-1,06	-0,90	-0,75	-0,60	-0,47	-0,34	-0,22	-0,10
Mn Pd	1788,0	-1,45	-1,24	-1,04	-0,85	-0,67	-0,50	-0,34			
Mn Pt	1773,0	-1,47	-1,22	-0,98	-0,75	-0,52	-0,31	-0,11			
Mn Re	2573,0	-1,56	-1,39	-1,22	-1,05	-0,89	-0,74	-0,60	-0,46	-0,33	-0,20
Mn Rh	1878,5	-1,33	-1,15	-0,98	-0,83	-0,68	-0,55	-0,43			
Mn Ru	2145,5	-1,23	-1,06	-0,89	-0,73	-0,58	-0,44	-0,31	-0,18	-0,08	
Mn Sc	1665,0	-0,96	-0,77	-0,59	-0,43	-0,28	-0,14				
Mn Ta	2393,5	-1,44	-1,27	-1,10	-0,94	-0,78	-0,63	-0,49	-0,35	-0,23	-0,11
Mn Tc	1965,5	-1,07	-0,90	-0,75	-0,60	-0,46	-0,32	-0,20	-0,09		
Mn Ti	1473,0	-0,72	-0,56	-0,41	-0,27	-0,14					

Tableau III-2 (Suite)

Mn V	1845,5	-1,01	-0,84	-0,68	-0,53	-0,39	-0,26	-0,14			
Mn W	2600,5	-1,59	-1,43	-1,26	-1,10	-0,94	-0,78	-0,63	-0,49	-0,36	-0,23
Mn Y	1650,0	-0,89	-0,72	-0,56	-0,40	-0,26	-0,13				
Mn Zr	1821,5	-1,05	-0,89	-0,74	-0,60	-0,46	-0,34	-0,22			
Mo Nb	2812,0	-1,53	-1,36	-1,20	-1,05	-0,90	-0,77	-0,64	-0,52	-0,40	-0,28
Mo Ni	1635,0	-0,89	-0,75	-0,61	-0,48	-0,35	-0,24				
Mo Os	2703,0	-1,56	-1,40	-1,25	-1,11	-0,97	-0,84	-0,72	-0,60	-0,48	-0,38
Mo Pd	2028,0	-1,53	-1,31	-1,11	-0,92	-0,74	-0,56	-0,40	-0,24		
Mo Pt	1573,0	-1,69	-1,45	-1,21	-0,99	-0,77	-0,57				
Mo Re	3168,0	-1,98	-1,79	-1,62	-1,45	-1,30	-1,16	-1,02	-0,89	-0,76	-0,64
Mo Rh	1323,0	-0,80	-0,66	-0,54	-0,42	-0,31					
Mo Ru	2188,0	-1,24	-1,08	-0,93	-0,79	-0,66	-0,53	-0,42	-0,31	-0,23	
Mo Sc	2347,5	-1,68	-1,44	-1,23	-1,02	-0,82	-0,64	-0,48	-0,34	-0,20	-0,08
MoTa	3076,0	-1,73	-1,55	-1,38	-1,23	-1,08	-0,94	-0,81	-0,68	-0,56	-0,44
MoTc	1973,0	-1,05	-0,91	-0,78	-0,65	-0,53	-0,42	-0,31	-0,23		
Mo Ti	2412,0	-1,38	-1,21	-1,05	-0,90	-0,77	-0,64	-0,51	-0,40	-0,28	-0,18
Mo V	2528,0	-1,38	-1,20	-1,04	-0,88	-0,74	-0,60	-0,47	-0,35	-0,23	-0,12
Mo W	3283,0	-1,82	-1,65	-1,49	-1,33	-1,19	-1,05	-0,92	-0,79	-0,67	-0,55
Mo Y	2332,5	-1,44	-1,26	-1,08	-0,92	-0,77	-0,62	-0,49	-0,36	-0,25	-0,16
Mo Zr	2504,0	-1,40	-1,24	-1,09	-0,94	-0,81	-0,69	-0,57	-0,45	-0,34	-0,23
Nb Ni	1448,0	-0,75	-0,61	-0,48	-0,36	-0,24					
Nb Os	2543,0	-1,43	-1,28	-1,14	-1,00	-0,87	-0,74	-0,62	-0,50	-0,39	-0,29
Nb Pd	1883,0	-1,33	-1,13	-0,94	-0,76	-0,59	-0,43	-0,29			
Nb Pt	2023,0	-2,22	-1,96	-1,71	-1,48	-1,24	-1,02	-0,81	-0,60		
Nb Re	2435,0	-1,34	-1,20	-1,06	-0,93	-0,80	-0,68	-0,56	-0,45	-0,34	-0,24
Nb Rh	1633,0	-0,88	-0,74	-0,60	-0,47	-0,35	-0,24				
Nb Ru	2215,0	-1,48	-1,33	-1,18	-1,04	-0,91	-0,79	-0,67	-0,55	-0,45	
Nb Sc	2276,5	-1,49	-1,28	-1,09	-0,89	-0,71	-0,55	-0,41	-0,27	-0,15	
Nb Ta	3005,0	-1,61	-1,45	-1,30	-1,15	-1,01	-0,88	-0,75	-0,63	-0,51	-0,39
Nb Tc	2577,0	-1,60	-1,44	-1,29	-1,14	-1,00	-0,87	-0,74	-0,62	-0,50	-0,39
Nb Ti	2341,0	-1,27	-1,11	-0,96	-0,83	-0,70	-0,57	-0,45	-0,34	-0,23	-0,13
Nb V	2457,0	-1,29	-1,12	-0,97	-0,82	-0,68	-0,55	-0,43	-0,31	-0,19	-0,08
Nb W	3212,0	-1,70	-1,56	-1,41	-1,27	-1,13	-1,00	-0,87	-0,75	-0,63	-0,51
Nb Y	2261,5	-1,31	-1,14	-0,98	-0,83	-0,69	-0,55	-0,42	-0,30	-0,20	0
Nb Zr	2433,0	-1,29	-1,14	-1,00	-0,87	-0,74	-0,62	-0,51	-0,39	-0,29	-0,19
Ni Os	2499,5	-1,41	-1,25	-1,09	-0,93	-0,78	-0,64	-0,51	-0,38	-0,26	-0,15
Ni Pd	1775,5	-0,93	-0,77	-0,61	-0,46	-0,32	-0,19	-0,06			
Ni Pt	893,0	-0,32	-0,16								
Ni Re	2589,5	-1,52	-1,36	-1,19	-1,03	-0,88	-0,73	-0,59	-0,45	-0,33	-0,21
Ni Rh	1982,5	-1,01	-0,85	-0,70	-0,56	-0,42	-0,30	-0,18	-0,07		
Ni Ru	1823,0	-0,87	-0,73	-0,59	-0,46	-0,33	-0,21	-0,10			
Ni Sc	1593,0	-0,98	-0,79	-0,62	-0,47	-0,33	-0,20	0			
Ni Ta	1843,0	-1,09	-0,94	-0,80	-0,67	-0,55	-0,44	-0,34			
Ni Tc	1768,0	-0,85	-0,71	-0,57	-0,43	-0,31	-0,19	-0,08			
Ni Ti	1583,0	-0,92	-0,77	-0,63	-0,50	-0,37	-0,25				
Ni V	1063,0	-0,42	-0,29	-0,17							

Tableau III-2 (Suite)

Ni W	1333,0	-0,69	-0,56	-0,45	-0,34	-0,25					
Ni Y	1343,0	-0,62	-0,47	-0,32	-0,19	-0,06					
Ni Zr	1553,0	-0,77	-0,61	-0,46	-0,32	-0,19	-0,07				
Os Pd	2549,0	-1,80	-1,59	-1,39	-1,20	-1,01	-0,84	-0,67	-0,52	-0,37	-0,22
Os Pt	2657,5	-2,37	-2,12	-1,87	-1,63	-1,40	-1,19	-0,98	-0,78	-0,58	-0,39
Os Re	3363,0	-1,80	-1,66	-1,51	-1,37	-1,24	-1,10	-0,97	-0,85	-0,72	-0,60
Os Rh	2756,0	-1,64	-1,50	-1,31	-1,14	-0,98	-0,83	-0,69	-0,55	-0,42	-0,30
OsRu	3023,0	-1,77	-1,63	-1,40	-1,23	-1,08	-0,93	-0,79	-0,66	-0,53	-0,41
OsSc	2542,5	-1,96	-1,68	-1,43	-1,21	-1,00	-0,81	-0,63	-0,47	-0,31	-0,17
OsTa	2693,0	-1,69	-1,55	-1,41	-1,28	-1,15	-1,02	-0,90	-0,77	-0,65	-0,54
OsTc	2843,0	-1,52	-1,36	-1,22	-1,07	-0,93	-0,80	-0,67	-0,54	-0,42	-0,30
OsTi	2433,0	-1,80	-1,65	-1,50	-1,36	-1,23	-1,10	-0,98	-0,87	-0,77	-0,66
OsV	2313,0	-1,25	-1,09	-0,93	-0,79	-0,65	-0,52	-0,40	-0,28	-0,17	-0,08
OsW	2998,0	-1,64	-1,51	-1,39	-1,26	-1,14	-1,02	-0,91	-0,79	-0,68	-0,57
OsY	1563,0	-0,76	-0,60	-0,45	-0,31	-0,17	-0,04				
OsZr	2313,0	-1,68	-1,54	-1,40	-1,27	-1,15	-1,03	-0,92	-0,81	-0,71	-0,62
PdPt	1933,5	-0,93	-0,78	-0,64	-0,50	-0,38	-0,25	-0,13	-0,02		
PdRe	1923,0	-1,25	-1,05	-0,87	-0,70	-0,53	-0,37	-0,21	-0,06		
PdRh	1118,0	-0,41	-0,27	-0,14	-0,01						
PdRu	1856,0	-1,04	-0,87	-0,71	-0,56	-0,41	-0,27	-0,14			
PdSc	1873,0	-1,44	-1,22	-1,01	-0,82	-0,65	-0,49	-0,34			
PdTa	1993,0	-1,47	-1,26	-1,07	-0,88	-0,71	-0,54	-0,39	-0,29		
PdTc	1953,0	-1,21	-1,03	-0,85	-0,68	-0,52	-0,37	-0,22	-0,08		
PdTi	1673,0	-1,27	-1,08	-0,90	-0,73	-0,57	-0,41				
PdV	1999,0	-1,62	-1,40	-1,20	-1,00	-0,82	-0,65	-0,48	-0,32		
PdW	2088,0	-1,58	-1,37	-1,18	-0,99	-0,81	-0,63	-0,47	-0,32		
PdY	1723,0	-1,31	-1,12	-0,94	-0,77	-0,60	-0,44	-0,29			
PdZr	1873,0	-1,32	-1,11	-0,91	-0,72	-0,54	-0,38	-0,22			
PtRe	2723,0	-2,65	-2,37	-2,10	-1,84	-1,59	-1,35	-1,12	-0,90	-0,69	-0,48
PtRh	2140,5	-1,47	-1,26	-1,06	-0,87	-0,69	-0,52	-0,35	-0,19	-0,03	0
PtRu	2407,5	-1,87	-1,64	-1,43	-1,22	-1,02	-0,84	-0,65	-0,48	-0,31	-0,15
PtSc	2473,0	-2,65	-2,36	-2,08	-1,82	-1,57	-1,33	-1,11	-0,91	-0,71	-0,53
PtTa	2068,0	-2,28	-2,02	-1,77	-1,53	-1,30	-1,07	-0,85	-0,65		
PtTc	2073,0	-1,65	-1,42	-1,20	-0,99	-0,79	-0,59	-0,40	-0,22		
PtTi	2103,0	-2,27	-2,01	-1,77	-1,54	-1,31	-1,09	-0,88	-0,68	-0,49	
PtV	1773,0	-1,93	-1,68	-1,43	-1,20	-0,98	-0,76	-0,55			
PtW	2862,5	-3,07	-2,78	-2,49	-2,21	-1,94	-1,68	-1,43	-1,19	-0,96	-0,74
PtY	2173,0	-1,91	-1,65	-1,41	-1,17	-0,95	-0,73	-0,52	-0,32	-0,13	
PtZr	2377,0	-2,65	-2,37	-2,11	-1,87	-1,63	-1,40	-1,18	-0,97	-0,77	-0,57
ReRh	2893,0	-1,81	-1,66	-1,48	-1,29	-1,12	-0,96	-0,81	-0,66	-0,53	-0,40
ReRu	3113,0	-1,89	-1,73	-1,51	-1,33	-1,17	-1,02	-0,87	-0,74	-0,60	-0,48
ReSc	2632,5	-2,26	-1,99	-1,74	-1,52	-1,31	-1,10	-0,92	-0,77	-0,63	-0,51
ReTa	3013,0	-1,76	-1,61	-1,47	-1,33	-1,20	-1,07	-0,94	-0,82	-0,70	-0,58
ReTc	2933,0	-1,61	-1,45	-1,30	-1,15	-1,01	-0,87	-0,74	-0,61	-0,48	-0,36
ReTi	2697,0	-1,87	-1,70	-1,53	-1,38	-1,23	-1,09	-0,96	-0,84	-0,72	-0,61
ReV	2813,0	-1,68	-1,50	-1,33	-1,16	-1,01	-0,86	-0,72	-0,59	-0,46	-0,34

Tableau III-2 (Suite)

ReW	3273,0	-1,79	-1,67	-1,55	-1,43	-1,31	-1,19	-1,07	-0,95	-0,84	-0,73
ReY	2617,5	-1,73	-1,53	-1,34	-1,15	-0,98	-0,81	-0,65	-0,49	-0,35	-0,21
ReZr	1913,0	-1,17	-1,02	-0,86	-0,72	-0,58	-0,45	-0,32	-0,21		
RhRu	2506,0	-1,47	-1,28	-1,10	-0,94	-0,79	-0,65	-0,51	-0,38	-0,26	-0,15
RhSc	2025,5	-1,51	-1,29	-1,08	-0,89	-0,73	-0,58	-0,44	-0,32		
RhTa	2113,0	-1,38	-1,22	-1,06	-0,92	-0,78	-0,64	-0,52	-0,40	-0,30	
RhTc	2326,0	-1,32	-1,14	-0,98	-0,83	-0,68	-0,54	-0,41	-0,28	-0,17	-0,06
RhTi	2213,0	-1,38	-1,18	-1,00	-0,83	-0,66	-0,51	-0,37	-0,23	-0,11	
RhV	1673,0	-1,05	-0,90	-0,76	-0,62	-0,50	-0,38				
RhW	2527,0	-1,62	-1,44	-1,27	-1,12	-0,97	-0,83	-0,69	-0,56	-0,44	-0,34
RhY	1923,0	-1,35	-1,18	-1,02	-0,86	-0,71	-0,57	-0,44	-0,32		
RhZr	2183,0	-1,50	-1,33	-1,17	-1,02	-0,87	-0,74	-0,61	-0,48	-0,36	
RuSc	2473,0	-2,07	-1,82	-1,58	-1,37	-1,17	-0,98	-0,82	-0,68	-0,55	-0,43
RuTa	2373,0	-1,57	-1,41	-1,26	-1,12	-0,98	-0,85	-0,72	-0,59	-0,47	-0,36
RuTc	2593,0	-1,43	-1,26	-1,09	-0,94	-0,80	-0,66	-0,53	-0,40	-0,28	-0,16
RuTi	2403,0	-1,73	-1,55	-1,38	-1,23	-1,08	-0,95	-0,81	-0,69	-0,57	-0,46
RuV	2473,0	-1,77	-1,58	-1,41	-1,25	-1,10	-0,96	-0,83	-0,71	-0,59	-0,48
RuW	2478,0	-1,43	-1,27	-1,13	-0,99	-0,86	-0,74	-0,62	-0,50	-0,40	-0,31
RuY	1623,0	-1,14	-0,99	-0,84	-0,71	-0,58	-0,46				
RuZr	2403,0	-1,70	-1,53	-1,37	-1,22	-1,08	-0,95	-0,82	-0,69	-0,58	-0,47
ScTa	2540,5	-1,79	-1,56	-1,34	-1,15	-0,95	-0,76	-0,60	-0,45	-0,32	-0,19
ScTc	2112,5	-1,41	-1,18	-0,97	-0,78	-0,61	-0,44	-0,29	-0,15	-0,01	
ScTi	1876,5	-0,97	-0,80	-0,64	-0,49	-0,35	-0,22	-0,10			
ScV	1992,5	-1,16	-0,97	-0,79	-0,63	-0,48	-0,34	-0,21	-0,09		
ScW	2747,5	-2,21	-1,94	-1,68	-1,45	-1,23	-1,02	-0,82	-0,64	-0,49	-0,34
ScY	1797,0	-0,86	-0,70	-0,55	-0,42	-0,29	-0,17	-0,05			
ScZr	1968,5	-1,06	-0,88	-0,71	-0,56	-0,42	-0,28	-0,16	-0,04		
TaTc	2841,0	-1,79	-1,62	-1,47	-1,32	-1,18	-1,04	-0,91	-0,78	-0,66	-0,54
TaTi	2605,0	-1,47	-1,31	-1,15	-1,00	-0,87	-0,74	-0,61	-0,49	-0,38	-0,27
TaV	1583,0	-0,63	-0,51	-0,38	-0,27	-0,15	-0,04				
TaW	3476,0	-1,83	-1,68	-1,54	-1,41	-1,28	-1,15	-1,02	-0,90	-0,78	-0,66
TaY	2525,5	-1,54	-1,37	-1,20	-1,04	-0,89	-0,75	-0,61	-0,48	-0,36	-0,26
TaZr	2697,0	-1,49	-1,33	-1,18	-1,04	-0,91	-0,78	-0,66	-0,54	-0,43	-0,32
TcTi	2153,0	-1,38	-1,22	-1,07	-0,92	-0,79	-0,66	-0,53	-0,41	-0,30	
TcV	2123,0	-1,29	-1,13	-0,99	-0,85	-0,71	-0,59	-0,47	-0,37	-0,27	
TcW	2073,0	-1,11	-0,98	-0,86	-0,73	-0,62	-0,51	-0,41	-0,32		
TcY	2097,5	-1,24	-1,06	-0,88	-0,72	-0,56	-0,41	-0,26	-0,87		
TcZr	2269,0	-1,32	-1,14	-0,97	-0,81	-0,65	-0,50	-0,36	-0,23	-0,10	
TiV	2057,0	-1,11	-0,94	-0,79	-0,64	-0,50	-0,37	-0,24	-0,13		
TiW	2812,0	-1,68	-1,51	-1,34	-1,18	-1,03	-0,89	-0,76	-0,64	-0,52	-0,40
TiY	1861,5	-0,92	-0,76	-0,61	-0,47	-0,34	-0,21	-0,09			
TiZr	2033,0	-1,07	-0,90	-0,74	-0,59	-0,45	-0,32	-0,19	-0,07		
VW	2928,0	-1,63	-1,47	-1,31	-1,15	-1,00	-0,86	-0,72	-0,59	-0,47	-0,35
VY	1977,5	-1,07	-0,90	-0,74	-0,59	-0,45	-0,32	-0,20	-0,09		
VZr	2149,0	-1,18	-1,01	-0,85	-0,70	-0,56	-0,43	-0,30	-0,18	-0,08	
WY	2732,5	-1,80	-1,61	-1,43	-1,26	-1,09	-0,93	-0,79	-0,64	-0,51	-0,39
WZr	2904,0	-1,67	-1,51	-1,35	-1,20	-1,06	-0,93	-0,81	-0,68	-0,57	-0,45
YZr	1953,5	-1,00	-0,84	-0,68	-0,54	-0,40	-0,27	-0,15	-0,03		

Tableau III-3 Les enthalpies de formations des composés équiatomiques (en ev/at.)

N°	Alliage	Watson et bennett [28]		Miedema [50]		Expérimentale	
		ΔH	T	ΔH	T	ΔH	REF.
1	CoFe	-0,02	92,72	-0,01	70,01	-0,069	[55]
2	CoHf	-0,47	614,26	-0,56	748,56		
3	CoMn	-0,08	169,68	-0,08	170,51		
4	CoMo	-0,02	-41,91	-0,08	60,98	-0,043	[74]
5	CoPt	-0,11	288,33	-0,12	298,49		
6	CoSc	-0,63	990,26	-0,48	787,87		
7	CoTa	-0,38	456,71	-0,39	476,47	-0,356	[77]
8	CoTi	-0,36	553,32	-0,46	708,59	-0,46	[52]
9	CoV	-0,11	233,42	-0,23	422,29	-0,118	[54]
10	CoY	-0,26	557,26	-0,33	672,44		
11	CoZr	-0,43	650,65	-0,44	655,37	-0,438	[51]
12	CrFe	-0,02	164,24	-0,02	165,20	0,065	[73]
13	CrIr	-0,59	1079,26	-0,29	625,26		
14	CrPd	-0,15	390,11	-0,24	497,80		
15	CrPt	-0,42	594,35	-0,39	569,09	-0,48	[80]
16	CrRh	-0,39	471,66	-0,22	93,79		
17	FeMo	-0,007	99,37	-0,03	132,75	-0,08	[74]
18	FeNb	-0,23	378,17	-0,25	420,70	-0,259	[83]
19	FePd	-0,09	313,99	-0,07	250,94	-0,098	[55]
20	FePt	-0,27	536,51	-0,21	466,33	-0,26	[60]
21	FeRh	-0,2	31,91	-0,09	-227,10		
22	FeTa	-0,26	365,75	-0,24	352,32	-0,288	[84]
23	FeTc	-0,08	182,18	-0,05	96,57		
24	FeTi	-0,32	549,31	-0,27	476,29	-0,322	[62]
25	FeV	-0,11	308,55	-0,12	308,34	-0,087	[59]
26	FeW	0,003	-421,54	0	-410,54	-0,079	[85]
27	HfIr	-1,15	1716,75	-1,1	1669,07		
28	HfNi	-0,51	699	-0,68	940,82		
29	HfOs	-0,64	342,53	-0,78	579,05		
30	HfPd	-0,96	1314,68	-1,31	1659,39	-0,82	[63]
31	HfRe	-0,62	916,14	-0,49	717,69		
32	HfRh	-1,11	1429,95	-1,02	1305,83		
33	HfRu	-0,73	781,58	-0,84	945,94		
34	IrLu	-0,73	1260,04	-0,96	1521,12		
35	IrMn	-0,36	716,31	-0,29	618,28		
36	IrMo	-0,5	191,66	-0,35	-177,96		
37	IrNb	-0,86	912,3	-0,86	914,05		
38	IrTi	-1,01	1107,8	-0,93	998,64	-1,08	[65]
39	IrV	-0,76	723,13	-0,56	369,82		
40	IrW	-0,31	490,92	-0,26	367,96		
41	IrY	-1,03	1134,25	-0,85	844,73		
42	IrZr	-1,07	1201,59	-0,93	979,61		
43	LuPt	-0,85	1108,28	-1,43	1615,06	-0,77	[89]
44	LuRh	-0,54	1024,09	-0,95	1510,20		
45	LuRu	-0,38	846,05	-0,64	1189,21		
46	MnNi	-0,12	194,6	-0,13	206,11	-0,117	[55]
47	MnPd	-0,11	81,43	-0,36	408,57		
48	MnPt	-0,39	637,91	-0,46	715,18		

Tableau III-3 (Suite)

49	MnRh	-0,29	223,84	-0,26	146,30		
50	MnTi	-0,26	654,2	-0,13	454,20		
51	MoNi	-0,04	22,08	-0,12	176,37		
52	MoPd	-0,12	195,48	-0,24	407,24		
53	MoPt	-0,5	295,36	-0,45	246,05		
54	MoRh	-0,4	478,92	-0,25	204,81		
55	NbOs	-0,5	940,19	-0,64	1149,41		
56	NbPd	-0,52	796,32	-0,86	1184,55		
57	NbPt	-0,99	783,52	-1,08	882,27		
58	NbRh	-0,78	1291,84	-0,74	1238,90		
59	NbRu	-0,5	516,52	-0,66	816,50		
60	NiPt	-0,05	343,22	-0,08	391,47	-0,095	[55]
61	NiSc	-0,64	1012,55	-0,62	989,21		
62	NiTa	-0,43	631,37	-0,47	706,02		
63	NiTi	-0,37	585,95	-0,56	882,16	-0,351	[68]
64	NiW	-0,03	-233,04	-0,05	-195,52		
65	NiY	-0,26	654,2	-0,48	960,60		
66	NiZr	-0,45	933,5	-0,55	1070,26		
67	OsTa	-0,52	652,45	-0,62	823,61		
68	OsTi	-0,55	220,83	-0,66	432,25		
69	OsV	-0,4	918,44	-0,38	871,29		
70	OsZr	-0,62	314,51	-0,61	251,25		
71	PdSc	-1,02	1276,29	-1,41	1637,77		
72	PdTa	-0,62	889,42	-0,85	1164,12		
73	PdTi	-0,66	785,91	-1,05	1241,91	-0,83	[72]
74	PdY	-0,8	952,15	-1,35	1562,99		
75	PdZr	-0,8	1155	-1,19	1553,99	-0,64	[87]
76	PtSc	-1,54	1442,18	-1,45	1364,60	-1,11	[90]
77	PtTa	-1,09	891,68	-1,07	871,39		
78	PtTi	-1,08	884,02	-1,21	1003,76		
79	PtV	-0,64	453,41	-0,74	537,01	-0,17	[86]
80	PtY	-1,38	1547,34	-1,35	1516,69		
81	PtZr	-1,33	1107,8	-1,29	1077,69	-0,933	[63]
82	ReW	-0,14	292,76	-0,07	163,95		
83	RhTa	-0,86	1233,38	-0,37	1040,15		
84	RhTi	-0,85	1449,18	-0,85	1427,23	-0,25	[90]
85	RhV	-0,56	772,27	-0,48	638,77		
86	RhW	-0,31	456,71	-0,15	143,04		
87	RhY	-0,89	1158,09	-0,87	1117,94		
88	RhZr	-0,97	1319,95	-0,88	1182,66		
89	RuSc	-0,83	1081,14	-0,71	915,52		
90	RuTa	-0,55	973,02	-0,64	1104,14		
91	RuTi	-0,6	650,98	-0,7	831,87	-0,35	[90]
92	RuV	-0,36	235,88	-0,4	275,51		
93	RuZr	-0,67	764,85	-0,67	766,00		
94	TcTi	-0,51	711,13	-0,63	903,18		
95	TcV	-0,37	528,44	-0,34	483,90		
96	CoCr	0,001	16,31	-0,07	139,27		
97	CoIr	-0,19	414,05	-0,06	141,47		
98	CoLu	-0,06	212,34	-0,42	799,37		
99	CoNb	-0,33	580,93	-0,4	697,30	-0,224	[75]

Tableau III-3 (Suite)

100	CoNi	-0,007	35,72	0	26,22	0	[55]
101	CoOs	0,05	57,72	0	115,12		
102	CoPd	-0,09	291,64	-0,02	167,42	0,0041	[76]
103	CoRe	0,07	-100,13	0,03	-34,25		
104	CoRh	-0,07	176,96	-0,03	52,95		
105	CoRu	-0,01	28,86	-0,01	23,96		
106	CoW	0,008	92,72	-0,02	138,14	-0,054	[78]
107	CrHf	0,02	144,08	-0,15	487,77		
108	CrLu	0,1	41,41	0,08	56,84		
109	CrMn	-0,07	285,57	0,03	98,62		
110	CrMo	0,006	265,45	0,01	266,12	0,075	[55]
111	CrNb	-0,06	407,78	-0,12	507,84	-0,081	[79]
112	CrNi	-0,03	136,87	-0,11	293,29	0,067	[55]
113	CrOs	-0,27	693,85	-0,17	481,43		
114	CrRe	-0,27	716,31	-0,07	302,09		
115	CrRu	-0,22	594	-0,19	553,22		
116	CrSc	-0,12	425,09	0,01	200,75		
117	CrTa	-0,07	413,22	-0,11	481,18	-0,105	[79]
118	CrTc	-0,26	682,35	-0,15	466,23		
119	CrTi	-0,06	296,32	-0,12	421,27	-0,039	[81]
120	CrV	-0,01	331,66	-0,03	358,53	-0,02	[55]
121	CrW	-0,02	300,88	0,02	228,65		
122	CrY	0,21	-233,25	0,17	-162,82		
123	CrZr	-0,03	218,07	-0,04	271,98		
124	FeHf	-0,31	466,5	-0,33	492,68		
125	FeIr	-0,33	692,85	-0,14	364,37		
126	FeLu	-0,12	401,25	-0,11	378,92		
127	FeMn	-0,03	90,17	0	22,08		
128	FeNi	-0,04	181,3	-0,03	178,17	-0,038	[73]
129	FeOs	-0,05	249,06	-0,07	273,40		
130	FeRe	-0,05	296,32	-0,01	204,52		
131	FeRu	-0,06	207,97	-0,08	247,80		
132	FeSc	-0,51	865,62	-0,18	408,66		
133	FeY	-0,13	407,9	-0,02	139,86		
134	FeZr	-0,32	545,78	-0,2	323,40		
135	HfLu	-0,06	401,25	0,13	79,13		
136	HfMn	-0,18	529,49	-0,19	556,04		
137	HfMo	0,003	-30,49	-0,06	106,27		
138	HfNb	0,02	67,96	0,06	-5,54		
139	HfSc	0,01	295,36	0,08	135,26		
140	HfTa	0,05	-107,38	0,05	-103,51		
141	HfTi	0,02	247,05	0	281,60		
142	HfV	-0,02	210,16	-0,04	241,84		
143	HfW	-0,06	296,32	-0,1	358,53		
144	HfY	0,05	214,81	0,19	-53,20		
145	HfZr	-0,01	301,76	0,01	292,97		
146	IrNi	-0,18	489,34	-0,02	180,36		
147	IrOs	-0,04	299,46	-0,01	239,23		
148	IrPd	-0,02	308,55	0,1	112,71		
149	IrPt	0,02	259,47	0,01	273,78		
150	IrRe	-0,02	242,58	-0,05	262,86		

Tableau III-3 (Suite)

151	<i>IrRh</i>	-0,06	378,17	0,01	230,36	-0,404	[64]
152	<i>IrRu</i>	-0,09	360,2	-0,01	186,22		
153	<i>IrTa</i>	-0,87	1378,5	-0,84	1342,95		
154	<i>IrTc</i>	-0,07	337,1	-0,03	248,85		
155	<i>LuMn</i>	-0,11	414,05	-0,09	375,41		
156	<i>LuMo</i>	0,18	-298,12	0,27	-478,59		
157	<i>LuTi</i>	0,05	205,65	0,18	-93,52		
158	<i>LuV</i>	0,04	155,33	0,18	-150,06		
159	<i>LuW</i>	0,17	-305,02	0,26	-523,34		
160	<i>LuY</i>	-0,02	336,76	0	247,30		
161	<i>LuZr</i>	0,05	187,7	0,05	183,90		
162	<i>MnMo</i>	0,02	97,87	0,08	-80,61		
163	<i>MnNb</i>	-0,14	430,61	-0,06	270,01		
164	<i>MnRe</i>	-0,07	347,8	-0,01	238,60		
165	<i>MnRu</i>	-0,1	383,69	-0,17	515,43		
166	<i>MnSc</i>	-0,38	793,85	-0,13	450,86		
167	<i>MnTa</i>	-0,14	433,61	-0,06	286,39		
168	<i>MnV</i>	-0,13	411,79	-0,01	187,70		
169	<i>MnY</i>	0	219,45	-0,02	252,61		
170	<i>MnZr</i>	-0,2	383,69	-0,12	249,94		
171	<i>MoNb</i>	-0,03	237,87	-0,09	372,12	-0,097	[67]
172	<i>MoOs</i>	-0,26	494,77	-0,23	438,00		
173	<i>MoRe</i>	-0,29	557,72	-0,11	199,71		
174	<i>MoRu</i>	-0,21	345,46	-0,23	382,56		
175	<i>MoSc</i>	0,06	93,77	0,17	-112,46		
176	<i>MoTa</i>	-0,05	400,5	-0,08	446,54	-0,113	[66]
177	<i>MoTc</i>	-0,21	301,76	-0,18	209,64		
178	<i>MoTi</i>	0,02	50,73	-0,06	180,47		
179	<i>MoV</i>	-0,02	342,28	0	285,86		
180	<i>MoW</i>	-0,04	414,89	0	338,35		
181	<i>MoY</i>	0,21	458,39	0,39	-629,86		
182	<i>MoZr</i>	-0,02	21,75	0,07	-209,01		
183	<i>NbNi</i>	-0,36	646,84	-0,48	851,61	-0,234	[55]
184	<i>NbSc</i>	0,11	46,09	0,29	-328,82		
185	<i>NbTa</i>	-0,01	379,76	0,04	263,80		
186	<i>NbTi</i>	0,06	19,07	0,03	62,84		
187	<i>NbV</i>	-0,05	393,14	-0,02	318,28		
188	<i>NbW</i>	-0,1	489,5	-0,14	548,10		
189	<i>NbY</i>	0,16	-217,48	0,48	-757,63		
190	<i>NbZr</i>	0,009	55,21	0,15	-194,27		
191	<i>NiOs</i>	0,04	181,93	0,02	217,27		
192	<i>NiPd</i>	-0,05	352,07	0	268,63	-0,005	[55]
193	<i>NiRe</i>	0,05	191,97	0,04	205,25		
194	<i>NiRh</i>	-0,03	303,91	-0,01	265,37	-0,041	[69]
195	<i>NiRu</i>	-0,006	212,42	0,01	188,58		
196	<i>NiTc</i>	-0,04	294,98	0,01	195,06		
197	<i>NiV</i>	-0,13	386,45	-0,29	665,20		
198	<i>OsPd</i>	0,13	127,14	0,13	121,71		
199	<i>OsPt</i>	0,04	105,4	-0,01	149,10		
200	<i>OsRe</i>	-0,009	364,7	-0,02	388,12		
201	<i>OsRh</i>	-0,02	342,95	0,03	244,67		

Tableau III-3 (Suite)

202	<i>OsRu</i>	0,02	292,76	0	292,97		
203	<i>OsW</i>	-0,15	286,07	-0,16	286,80		
204	<i>OSY</i>	-0,48	1001,13	-0,44	944,67		
205	<i>PdPt</i>	-0,12	498,37	0,03	229,86	-0,045	[73]
206	<i>PdRe</i>	0,1	116,73	0,11	88,16		
207	<i>PdRh</i>	0,01	265,2	0,03	226,27	0,105	[70]
208	<i>PdRu</i>	0,04	175,28	0,1	57,21		
209	<i>PdTc</i>	0,07	143,91	0,07	139,44		
210	<i>PdV</i>	-0,32	394,86	-0,57	696,61		
211	<i>PdW</i>	-0,09	170,05	-0,11	180,47		
212	<i>PtRe</i>	0,04	207,97	-0,07	305,83		
213	<i>PtRh</i>	0,02	296,32	-0,03	323,82		
214	<i>PtRu</i>	-0,07	278,65	-0,02	169,39		
215	<i>PtTc</i>	-0,06	290,3	-0,05	270,01		
216	<i>PtW</i>	-0,37	471,66	-0,33	401,40		
217	<i>ReRh</i>	-0,05	379,76	0,02	259,31		
218	<i>ReRu</i>	0,01	480,13	-0,02	505,44		
219	<i>ReSc</i>	-0,66	868,26	-0,28	245,92		
220	<i>ReTa</i>	-0,5	861,56	-0,4	655,79		
221	<i>ReTc</i>	-0,005	386,45	0	383,10		
222	<i>ReTi</i>	-0,54	507,01	-0,41	133,21		
223	<i>ReV</i>	-0,4	921,58	-0,21	533,88		
224	<i>ReY</i>	-0,48	1012,13	-0,07	432,56	-0,53	[77]
225	<i>ReZr</i>	-0,64	1012,13	-0,31	478,46		
226	<i>RhRu</i>	-0,05	332,5	0,02	235,88		
227	<i>RhTc</i>	-0,09	369,89	0,01	200,25		
228	<i>RuW</i>	-0,13	122,96	-0,16	180,36		
229	<i>RuY</i>	-0,56	593,6	-0,54	555,08		
230	<i>ScTa</i>	0,15	-107,38	0,26	-321,41		
231	<i>ScTi</i>	-0,006	322,67	0,12	37,33		
232	<i>ScV</i>	-0,09	385,03	0,12	-82,73		
233	<i>ScW</i>	0,003	214,03	0,15	-55,63		
234	<i>ScY</i>	0,06	174,65	0,01	258,93		
235	<i>ScZr</i>	0,08	138,02	0,02	223,13		
236	<i>TaTi</i>	0,06	44,23	0,02	97,24		
237	<i>TaV</i>	-0,06	401,82	-0,02	324,13		
238	<i>TaW</i>	-0,09	414,89	-0,12	446,78		
239	<i>TaY</i>	0,19	-207,55	0,44	-636,55		
240	<i>TaZr</i>	0,006	77,9	0,13	-153,70		
241	<i>TcW</i>	-0,1	-58,93	-0,11	-33,17		
242	<i>TiV</i>	-0,04	74,97	-0,03	54,79		
243	<i>TiW</i>	-0,04	197,09	-0,09	287,22		
244	<i>TiY</i>	0,16	30,36	0,24	-134,76		
245	<i>TiZr</i>	0,06	214,03	0,04	243,41		
246	<i>VW</i>	-0,07	448,56	-0,01	347,24		
247	<i>VY</i>	0,13	-19,95	0,26	-284,82		
248	<i>VZr</i>	-0,05	290,88	0,04	102,78		
249	<i>WY</i>	0,12	-102,57	0,38	-533,15		
250	<i>WZr</i>	-0,11	329,05	0,05	52,07		
251	<i>YZr</i>	0,08	152,74	0,1	116,44		

Tableau III-3 (Suite)

252	<i>CoTc</i>	-0,02	124,26	0	89,71		
253	<i>IrSc</i>	-1,25	1465,5	-1,01	1188,00		
254	<i>LuNb</i>	0,14	-168,38	0,38	-679,09		
255	<i>NbTc</i>	-0,45	681,81	-0,58	882,27		
256	<i>RuTc</i>	-0,006	290,99	0	294,54		
257	<i>ScTc</i>	-0,64	1146,72	-0,63	1135,26		
258	<i>TcY</i>	-0,43	921	-0,46	956,13		
259	<i>HfPt</i>	-1,54	1266,83	-1,45	1188,00	-1,64	[86]
260	<i>HfTc</i>	-0,58	728,57	-0,75	968,84		
261	<i>LuNi</i>	-0,03	282,94	-0,56	1057,47		
262	<i>LuOs</i>	-0,31	763,24	-0,56	1071,02		
263	<i>LuPd</i>	-0,5	894,35	-1,4	1851,86	-0,61	[88]
264	<i>LuRe</i>	-0,3	723,13	-0,19	564,30		
265	<i>LuSc</i>	-0,04	358,76	0	301,25		
266	<i>LuTa</i>	0,16	-355,96	0,34	-842,91		
267	<i>LuTc</i>	-0,29	710,79	-0,56	1094,10		
268	<i>MnOs</i>	-0,08	342,28	-0,14	463,99		
269	<i>MnTc</i>	-0,07	340,65	-0,14	446,68		
270	<i>MnW</i>	0,05	167,19	0,1	93,89		
271	<i>NbRe</i>	-0,52	968,63	-0,42	770,81		
272	<i>OsSc</i>	-0,7	1234,63	-0,63	1143,04		
273	<i>OsTc</i>	-0,004	342,95	0	338,46		
274	<i>RhSc</i>	-1,16	1491,22	-0,99	1324,47		
275	<i>TaTc</i>	-0,45	740,38	-0,57	889,38		
276	<i>TcZr</i>	-0,57	1164,58	-0,59	1185,28		

Pour discuter les résultats obtenus on a classé d'abord les composés selon l'existence réel d'un composé stœchiométrique, phase intermédiaire non stœchiométriques ou bien l'absence complète du composé dans les diagrammes de phases, ensuite on a chercher les composés qui ont une température de coïncidence, supérieur à la température ambiante (273°K), avec les valeurs de l'enthalpie de Watson et Bennett et celle de Miedema (Tableau III-4).

Tableau III-4 : Classement des composés définis

	Co	Cr	Fe	Hf	Ir	Lu	Mn	Mo	Nb	Ni	Os	Pd	Pt	Re	Rh	Ru	Sc	Ta	Tc	Ti	V	W	Y	Zr
Co																								
Cr	*+																							
Fe	*+	*+																						
Hf		*																						
Ir	+																							
Lu	*	*+		+																				
Mn	*+	*+	*+																					
Mo	*+	*+	*+	*+																				
Nb				*+																				
Ni	*+	*+	*+		+																			
Os	*+	*+	*+		*+																			
Pd	*+		+		+																			
Pt	*+				*+																			
Re	*+		*+		*+																			
Rh	*+		*+		+																			
Ru	*+		*+		+																			
Sc																								
Ta																								
Tc	*+		*+		+																			
Ti																								
V	*																							
W	*+		*+																					
Y			+																					
Zr			*+																					

	Température de coïncidence > 300												Température de coïncidence < 300 (Modèle de Watson et Bennett)												Température de coïncidence < 300 (Modèle de Miedema)											
	Composé défini												Composé défini												Composé défini											
	Phase intermédiaire												Phase intermédiaire												Phase intermédiaire											
	Sans composé ni phase intermédiaire												Sans composé ni phase intermédiaire												Sans composé ni phase intermédiaire											
	Pas de diagramme												Pas de diagramme												Pas de diagramme											
Co																																				
Cr																																				
Fe																																				
Hf																																				
Ir																																				
Lu																																				
Mn																																				
Mo																																				
Nb																																				
Ni																																				
Os																																				
Pd																																				
Pt																																				
Re																																				
Rh																																				
Ru																																				
Sc																																				
Ta																																				
Tc																																				
Ti																																				
V																																				
W																																				
Y																																				
Zr																																				

On a constaté que les enthalpies de formation de tous les composés qui existe réellement ont une température de coïncidence supérieure à $273^{\circ}K$ sauf pour quelques alliages à base de Co et W et les alliages CrFe, FeRh, FeTc et FeMo. Les deux composés CoV et OsTi présente une température de coïncidence inférieur à $273^{\circ}K$ avec le model de Watson et Bennett et une température supérieur à $273^{\circ}K$ pour le model de Miedema.

Pour les composés qui n'existent pas dans les diagrammes on ne peut pas tirer une conclusion parce que certains composés ont une température supérieure à $273^{\circ}K$ et d'autre inférieur à $273^{\circ}K$.

III-6 Etude du système Cobalt-Scandium:

Afin d'appliqué les résultats trouver pour les enthalpies de formation dans le calcul des diagrammes de phases on a choisi le système (Co-Sc) pour l'étudier par le code BATNABIN [46].

III-6-1 Modèle thermodynamique:

III-6-1-1 Eléments purs:

L'enthalpie libre d'un élément i , ${}^{\circ}G_i^{\phi}(T)$ référée à l'enthalpie de son état stable ϕ à $298.15K$, ${}^{\circ}H_i^{\phi}(298.15K)$ est symbolisée en $GHSER_i$, cette quantité est donnée en fonction de la température par l'équation:

$$GHSER_i = {}^{\circ}G_i^{\phi}(T) - {}^{\circ}H_i^{\phi}(298.15K) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad (\text{III- 10})$$

Les coefficients de cette expression ont été tirés de la base de données de Dinsdale [48].

La même forme est également employée pour représenter le même élément dans une solution avec une structure ϕ différent de la structure de l'élément stable. L'expression ${}^{\circ}G_i^{\phi} - {}^{\circ}H_i^{\phi}(298.15K)$ est équivalente à ${}^{\circ}G_i^{\phi}(T) - {}^{\circ}G_i^{\phi} + GHSER$.

Le terme ${}^{\circ}G_i^{\phi}(T) - {}^{\circ}G_i^{\phi}(T)$ s'appelle souvent la stabilité du réseau de l'élément i .

III-6-1-2 Composés définis:

L'enthalpie libre d'un composé défini A_xB_y est donnée par la relation :

$$G^f = \Delta G^f + x{}^{\circ}G_B + (1-x){}^{\circ}G_A \quad (\text{III- 11})$$

Où ΔG^f est l'enthalpie libre de formation du composé:

$$\Delta G^f = A + BT + CTLnT \quad (III-12)$$

A , B , et C sont des coefficients à déterminer.

III-6-1-3 Phases non stœchiométriques:

L'enthalpie libre de mélange d'une phase non stœchiométrique φ par référence à son état stable à 298.15K s'écrit:

$$G_m^\varphi = (1-x)^\circ G_A^\varphi(T) + x^\circ G_B^\varphi(T) + G_{id}^\varphi(x,T) + G_{exe}^\varphi(x,T) \quad (III-13)$$

x est la fraction molaire du constituant B , $^\circ G_A^\varphi(T)$ et $^\circ G_B^\varphi(T)$ les enthalpies libres des états de référence des éléments purs A et B respectivement $G_{id}^\varphi(x,T)$ l'enthalpie libre idéale:

$$G_{id}^\varphi = RT(xLn(x) + (1-x)Ln(1-x)) \quad (III-14)$$

et $G_{exe}^\varphi(x,T)$ l'enthalpie libre d'excès qui s'écrit en la développant selon le modèle de Redlich-Kister :

$$G_{exe}^\varphi(x,T) = x(1-x) \sum_i (a_i + b_i T)(1-2x)^i \quad (III-15)$$

avec a_i et b_i les coefficients ajustables du développement à calculer.

III-6-1-4 Méthode de calcul:

La détermination des coefficients a_i et b_i et les enthalpies libres de formation des composés définis repose sur l'harmonisation d'un ensemble d'informations expérimentales distinctes concernant les équilibres entre phases d'un système binaire.

La condition qui régit l'équilibre entre deux phases est basée sur l'égalité des potentiels chimiques de chaque élément dans les deux phases (condition d'équilibre de Gibbs) [5]. Cette condition se traduit en deux équations dans le cas de deux phases non stœchiométriques (équation III-16) ou en une seule équation dans le cas d'une phase non stœchiométrique et une phase stœchiométrique (équation III-17).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{G_\alpha(x_\alpha, T) - G_\beta(x_\beta, T)}{x_\alpha - x_\beta} = \frac{\partial G_\alpha(x_\alpha, T)}{\partial x_\alpha} \\ \frac{\partial G_\alpha(x_\alpha, T)}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial G_\beta(x_\beta, T)}{\partial x_\beta} \end{array} \right. \quad (III-16)$$

$$\frac{G_\alpha(x_\alpha, T) - G_c(T)}{x_\alpha - x_c} = \frac{\partial G_\alpha(x_\alpha, T)}{\partial x_\alpha} \quad (III-17)$$

le calcul des coefficients ajustables a_i et b_i et les enthalpies libres de formation des composés définis se fait par la résolution d'un système d'équations surdéterminé construit à partir des informations expérimentales relative au système.

III- 6-2 Les informations introduites au programme:

Le diagramme de phases expérimental utilisé pour cette optimisation (Figure III-4) est celui de Massalsski [49].

Dans ce diagramme il existe quatre composées intermétalliques Co_2Sc , $CoSc$, $CoSc_2$, $CoSc_3$, qui fondent successivement à 1520, 1050, 840 et 870°C.

Le composé Co_2Sc qui a une structure de type Cu_2Mg forme avec le cobalt un eutectique à 1140°C. Le Co_2Sc forme avec le composé $CoSc$ un péritectique. Le composé $CoSc_2$ de structure de Al_2Cu forme un eutectique avec $CoSc_3$ à 870°C. Les points extraits de ce diagramme utilisés dans l'optimisation figurent dans le tableau (III-5) et on a utilisé aussi comme donnée l'enthalpie de formation du composé **CoSc** que nous avons calculé.

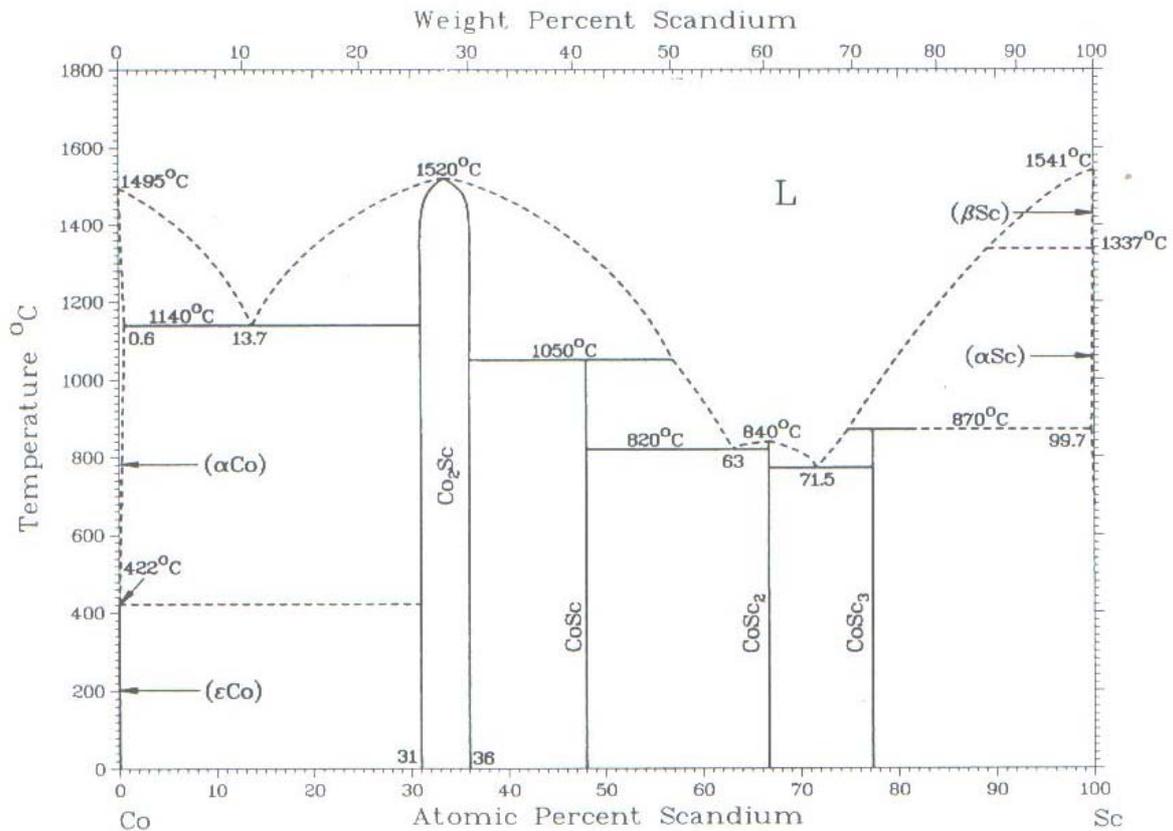


Figure III-4 Diagramme de phases expérimental du système (Co-Sc) [49]

Tableau III-5 Données relatives au diagramme (Co-Sc).

T (K)	Phase	$X_{1(Sc)}$	Phase	$X_{2(Sc)}$	W
873	CoSc ₂	0,66	CoSc ₃	0,75	20
1033	liq	0,71	CoSc ₃	0,75	100
1033	CoSc ₂	0,66	liq	0,71	100
1093	liq	0,73	CoSc ₃	0,75	10
1093	CoSc ₂	0,66	liq	0,68	10
1093	liq	0,63	CoSc ₂	0,66	20
1093	CoSc	0,5	liq	0,63	100
1113	liq	0,66	CoSc ₂	0,66	10
1143	CoSc ₃	0,75	Sc	1	100
1143	liq	0,73	CoSc ₃	0,75	10
1173	liq	0,61	CoSc	0,5	20
1273	liq	0,79	Sc	1	10
1273	CoSc	0,5	liq	0,59	10
1323	CoSc	0,5	liq	0,97	20
1323	Co ₂ Sc	0,33	CoSc	0,5	1
1413	Co	0	liq	0,137	100
1413	liq	0,137	Co ₂ Sc	0,33	25
1473	liq	0,53	Co ₂ Sc	0,33	1
1573	liq	0,1	Co	0	15
1573	liq	0,18	Co ₂ Sc	0,33	5
1573	liq	0,87	Sc	1	1
1673	Co	0	liq	0,05	20
1673	liq	0,23	Co ₂ Sc	0,33	20
1673	Co ₂ Sc	0,33	liq	0,44	10
1768	Co	0	liq	0	10
1793	Co ₂ Sc	0,33	liq	0,33	1
1814	Sc	1	liq	1	1

III-6-3 Résultats et Discussion :

Dans une première étape nous avons optimisé ce système en considérant que l'enthalpie et l'entropie de formation des composés définis sont indépendantes de la température. La meilleure optimisation est obtenue par un développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide à l'ordre 1. En suite nous avons fixé les paramètres d'excès de la phase liquide et on a recalculé les enthalpies libres de formation des composés définis en tenant compte cette fois ci la dépendance de l'enthalpie et l'entropie de la température.

Les paramètres thermodynamiques de la phase liquide et les composés définis calculés dans les deux cas sont présentés dans le tableau III-6. Le diagramme recalculé à partir de ces résultats est présenté sur la figure III-5. On constate une bonne cohérence entre les deux diagrammes expérimental et calculé.

Concernant le composé équiatomique CoSc on présente sur la figure III-6, la variation de l'enthalpie de formation de ce composé en fonction de la température calculé et optimiser ainsi que les valeurs trouvés par Watson et Bennett [28] et Miedema [50].

Les deux courbes sont presque identiques. On remarque aussi que l'enthalpie de formation obtenu dans la première optimisation est plus proche à celle de Miedema que Watson et Bennett.

Tableau III-6 Paramètres thermodynamique du système (Co, Sc).

Phase	Paramètre	
liquide	$L_0^{liquid} = -214922 + 107.795T$	
	$L_1^{liquid} = -29149 + 15.512T$	
Co₂Sc	$G^{Co_2Sc} = -55344 - 22.911T + 0.66^0 G_{Co}^{FCC} + 0.33^0 G_{Sc}^{HCP}$	Première optimisation
CoSc	$G^{CoSc} = -44894 - 17.285T + 0.5^0 G_{Co}^{FCC} + 0.5^0 G_{Sc}^{HCP}$	
CoSc₂	$G^{CoSc_2} = -32205 - 10.938T + 0.33^0 G_{Co}^{FCC} + 0.66^0 G_{Sc}^{HCP}$	
CoSc₃	$G^{CoSc_3} = -21448 - 5.342T + 0.25^0 G_{Co}^{FCC} + 0.75^0 G_{Sc}^{HCP}$	
Co₂Sc	$G^{Co_2Sc} = 11221 - 112.87T + 23.85T \ln(T) + 0.66^0 G_{Co}^{FCC} + 0.33^0 G_{Sc}^{HCP}$	Deuxième optimisation
CoSc	$G^{CoSc} = 9103.8 - 85.24T + 7.136T \ln(T) + 0.66^0 G_{Co}^{FCC} + 0.33^0 G_{Sc}^{HCP}$	
CoSc₂	$G^{CoSc_2} = 6530.0 - 53.94T + 8.27T \ln(T) + 0.33^0 G_{Co}^{FCC} + 0.66^0 G_{Sc}^{HCP}$	
CoSc₃	$G^{CoSc_3} = 4348.9 - 26.34T + 3.71T \ln(T) + 0.25^0 G_{Co}^{FCC} + 0.75^0 G_{Sc}^{HCP}$	

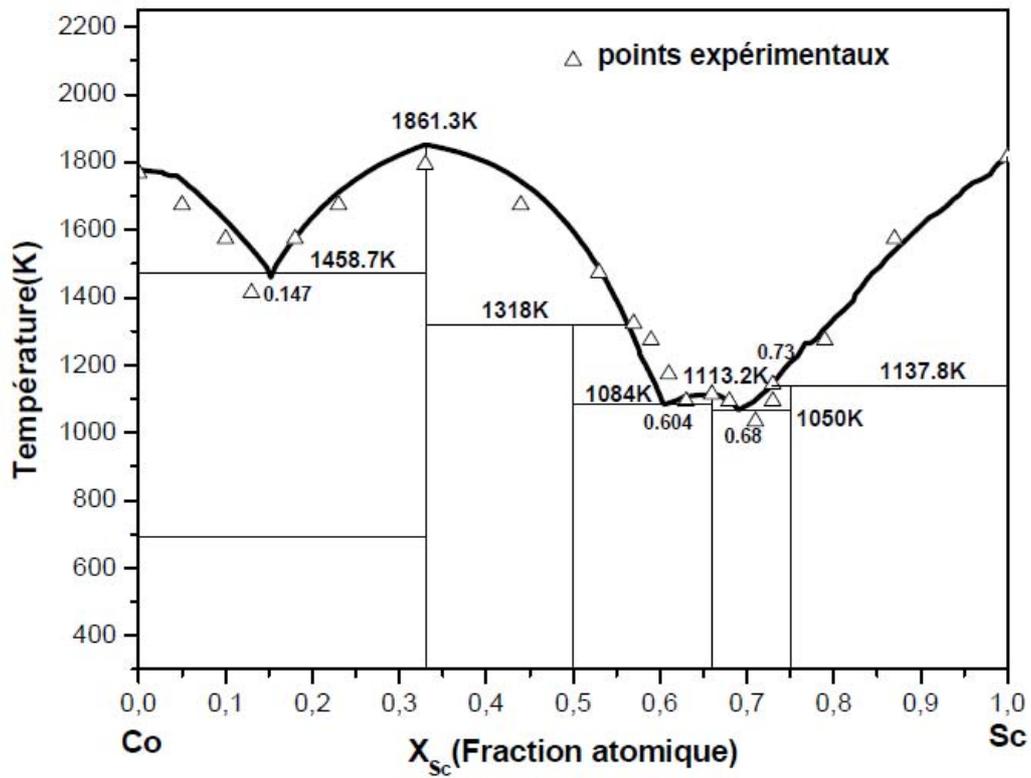


Figure III-5 : Diagramme de phase calculé du système (Co-Sc).

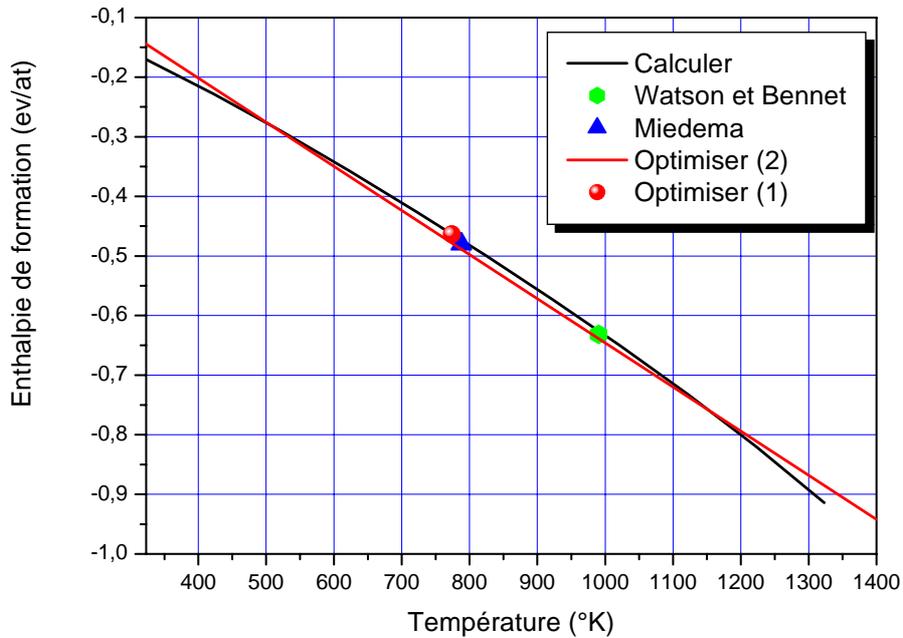


Figure III-6: Enthalpie de formation du composé (CoSc).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale:

Parmi les nombreuses études publiées, concernant la modélisation des enthalpies de formation, et s'appuyant sur la physique du solide, le modèle de Watson et Bennett. Ce modèle est fondé sur une analyse qui prend en compte les électrons d dans une approximation de liaisons fortes et ne peuvent évidemment pas s'appliquer tels qu'il est à des systèmes faisant intervenir un métal normal.

Dans ce modèle, la bande d des éléments de transition est considérée comme rectangulaire, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques, par unité d'énergie, est constante.

L'objectif de ce modèle nécessite une formule qui permet le calcul de l'enthalpie de formation de l'alliage équiatomiques, cette formule est considérée comme la somme de trois termes: l'énergie de changement de volume des composants, l'énergie de déplacement des potentiels chimiques et la variation de l'énergie des électrons d .

Dans cette formule trois paramètres essentiels la largeur de bande, le nombre d'électron et le niveau atomique des éléments purs, donc ce modèle exige la connaissance de ces paramètres de chaque constituant de l'alliage considéré.

Dans ce travail et après une étude détaillée du modèle de Watson et Bennett nous avons proposé une nouvelle approche de calcul des enthalpies de formations des composés définis binaires équiatomiques des métaux de transition, en introduisant la température dans l'enthalpie de formation.

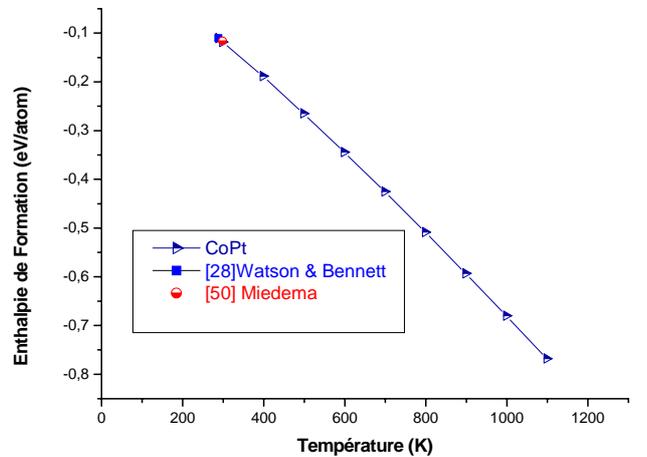
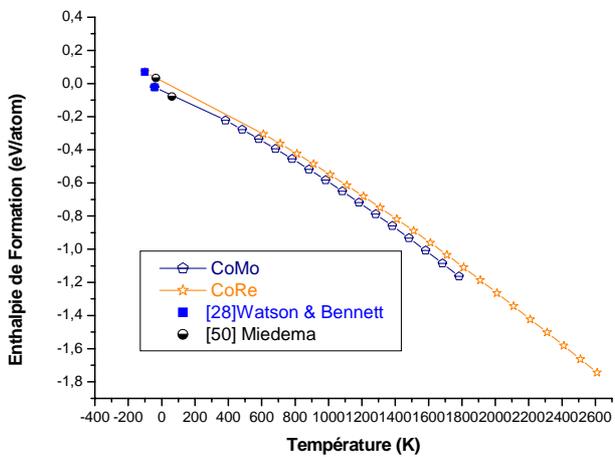
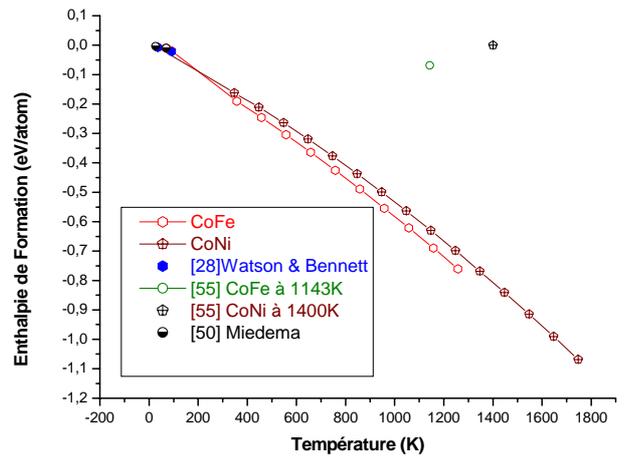
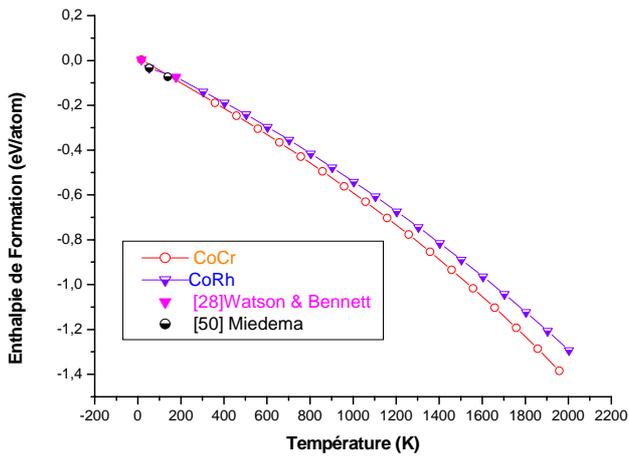
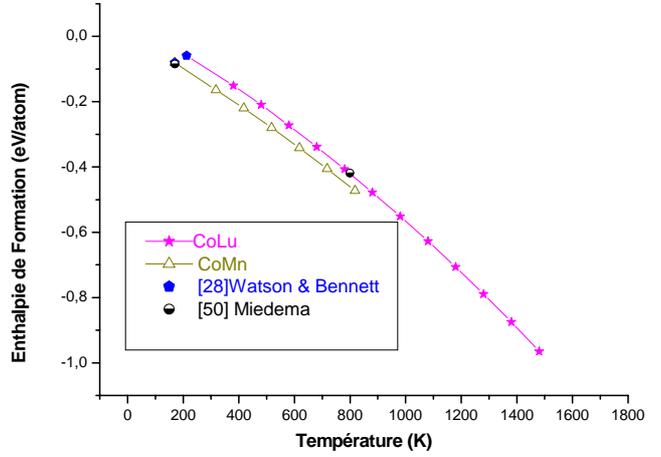
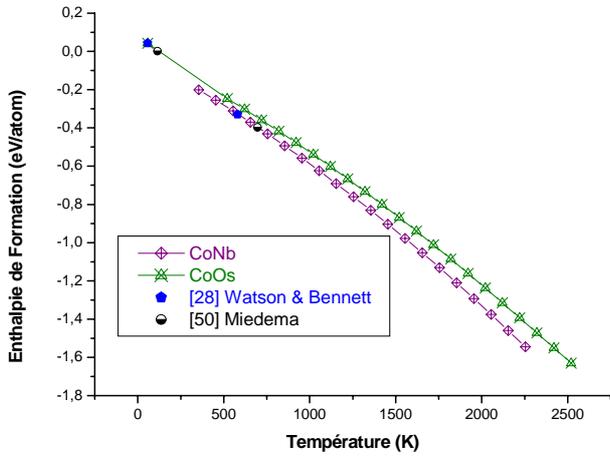
Ceci a été réalisé en se basant sur le modèle de Watson et Bennett et en remplaçant l'énergie de cohésion des éléments (constante) par l'enthalpie de référence qui varie en fonction de la température.

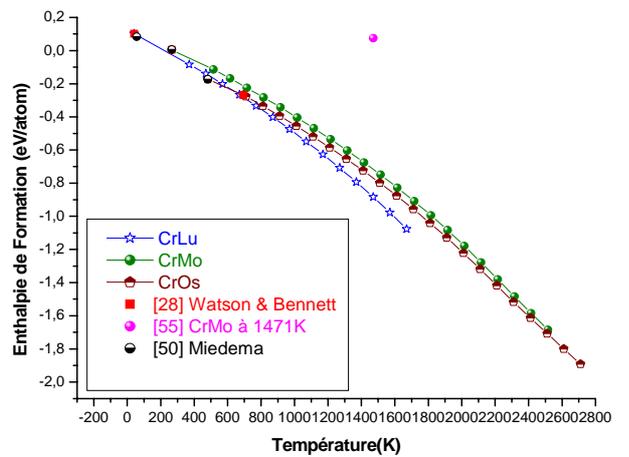
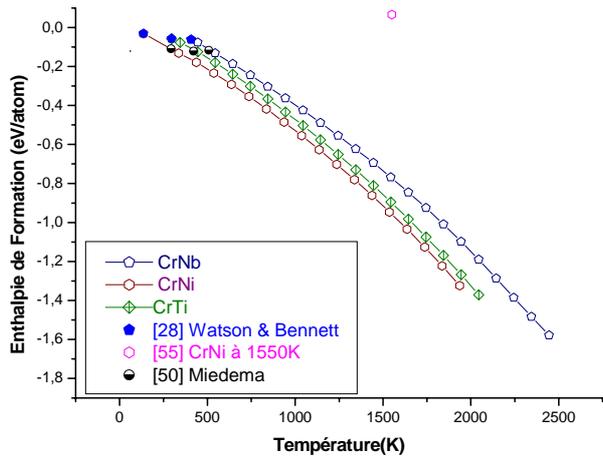
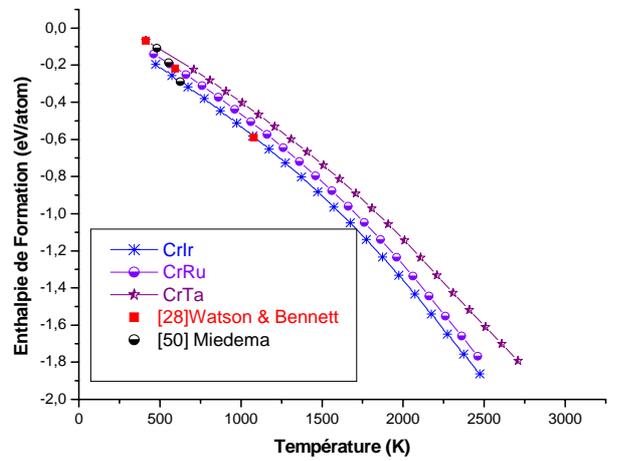
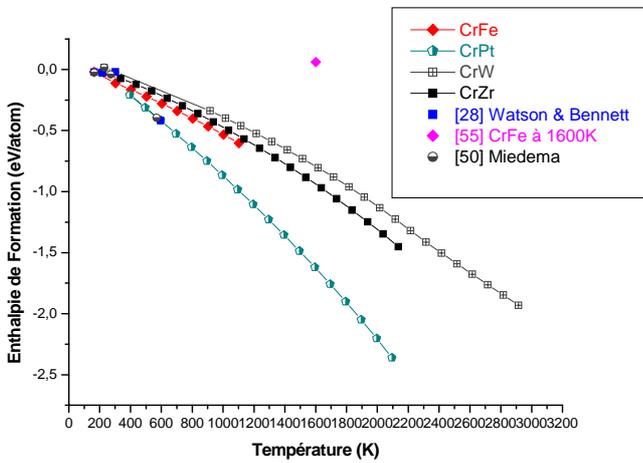
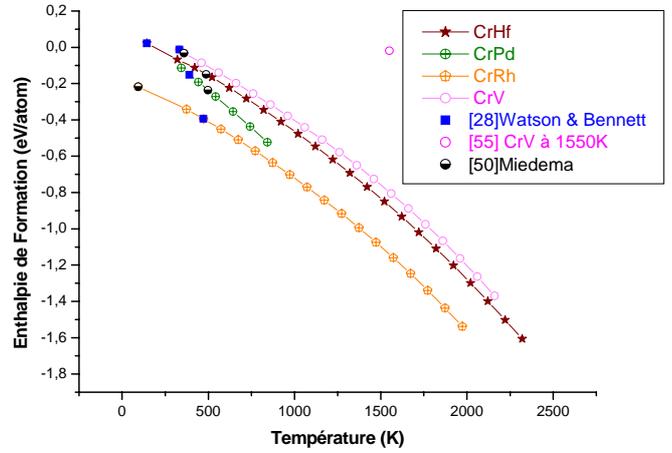
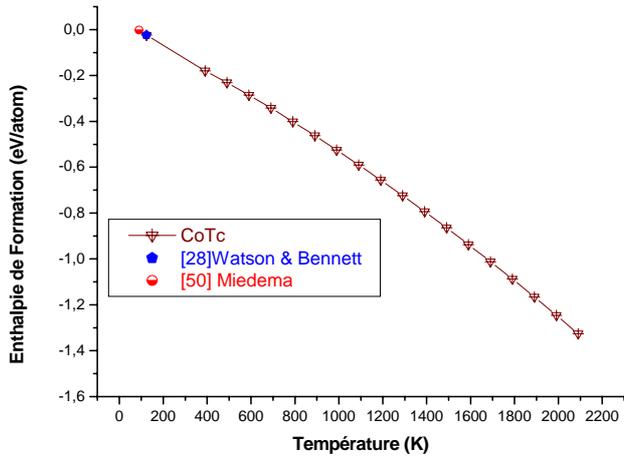
Après le calcul des enthalpies de formation de 276 composés, on a constaté que les enthalpies calculés par le modèle de Watson et Bennett et le modèle de Miedema, des composés qui existe réellement dans le diagramme de phases sous forme de composé stœchiométriques ou bien phase intermédiaire, coïncide avec notre calcul à des températures supérieures à la température ambiante (273 K).

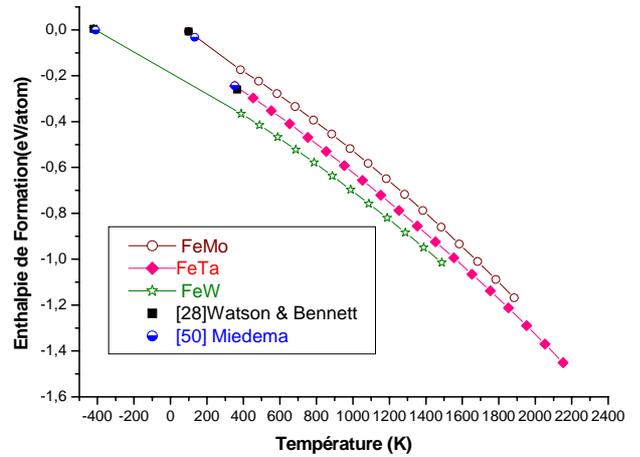
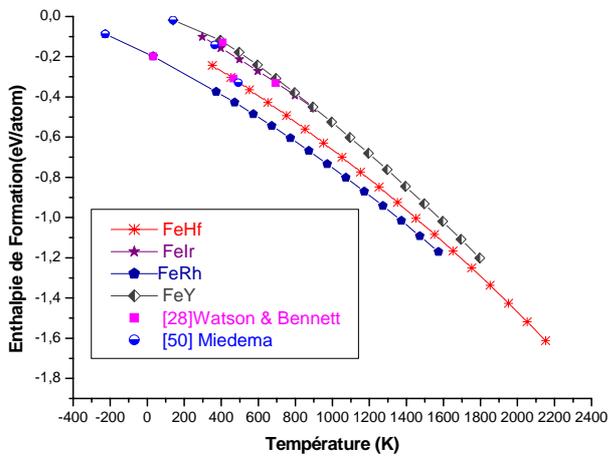
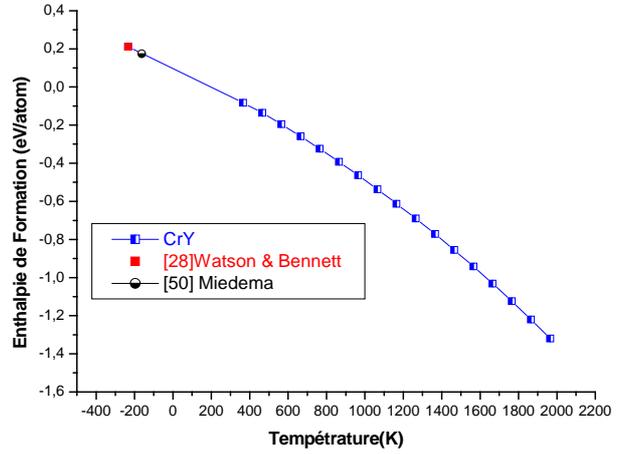
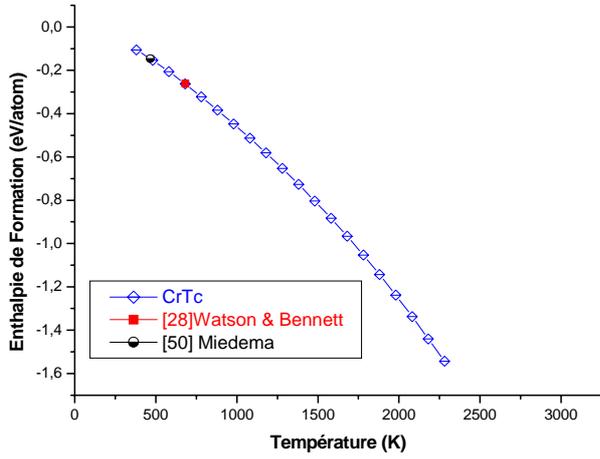
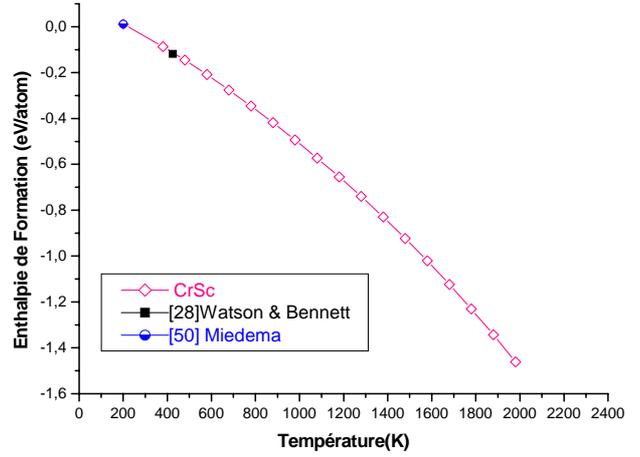
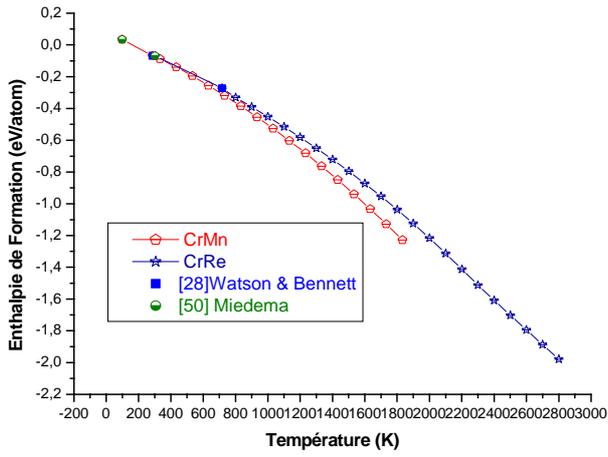
Enfin afin de tester nos résultats dans le calcul des diagrammes de phases, on a optimisé le système (Co-Sc). On a obtenu une bonne cohérence entre le diagramme de phase restitué, les grandeurs thermodynamiques optimisées et l'enthalpie de formation du composé CoSc calculer.

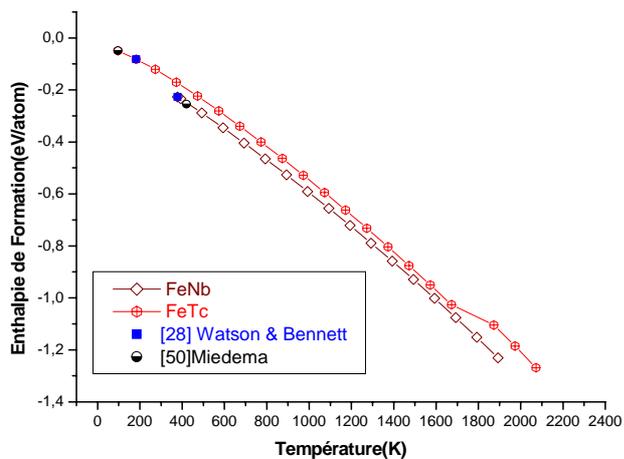
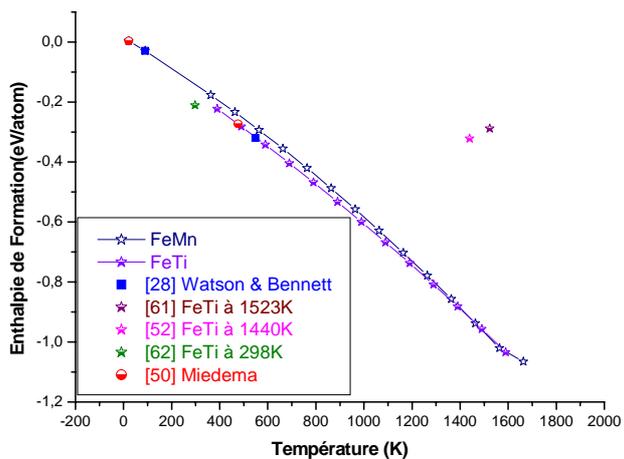
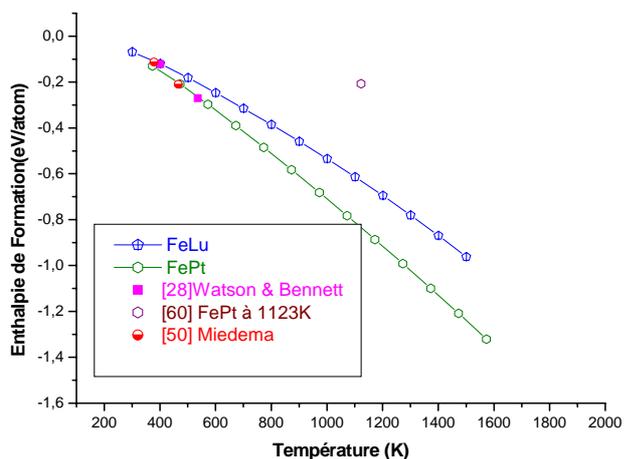
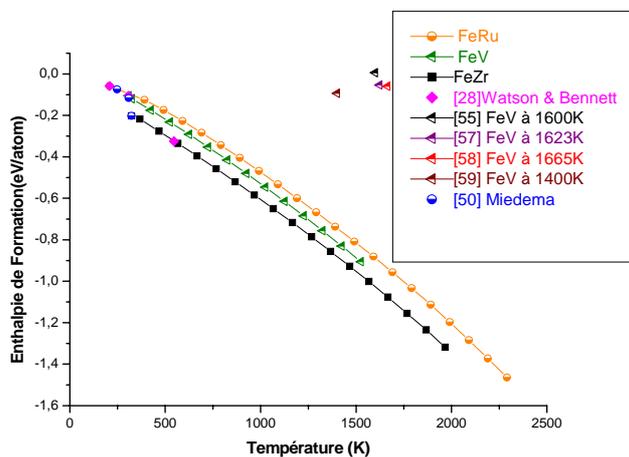
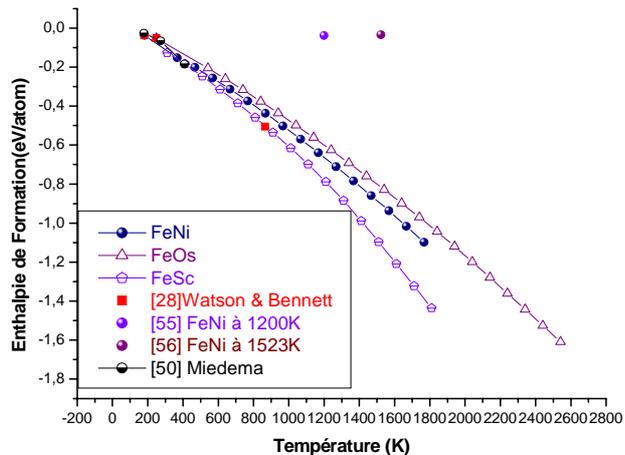
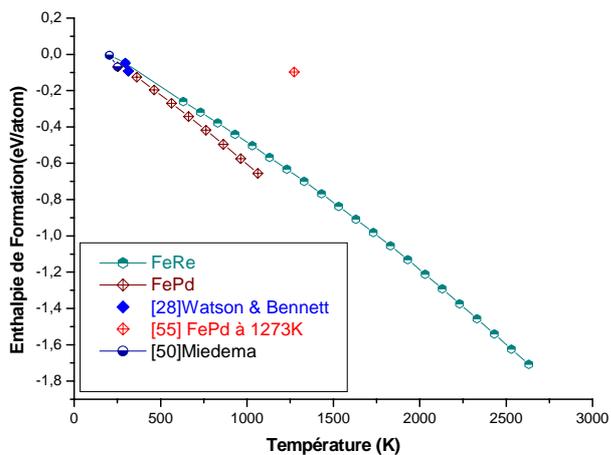
ANNEXE

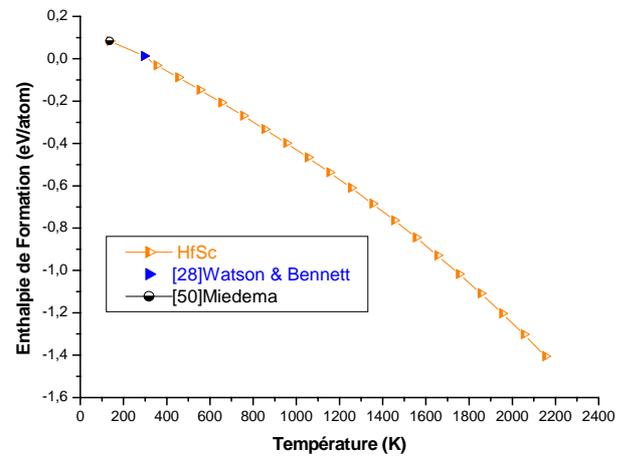
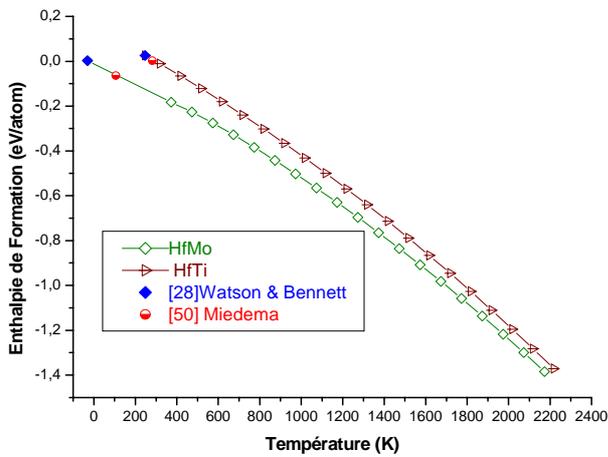
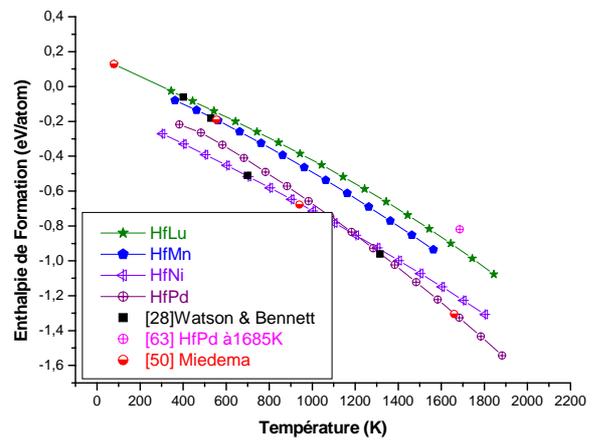
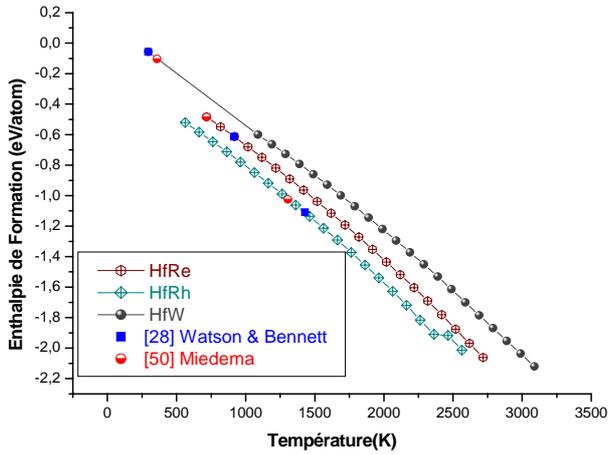
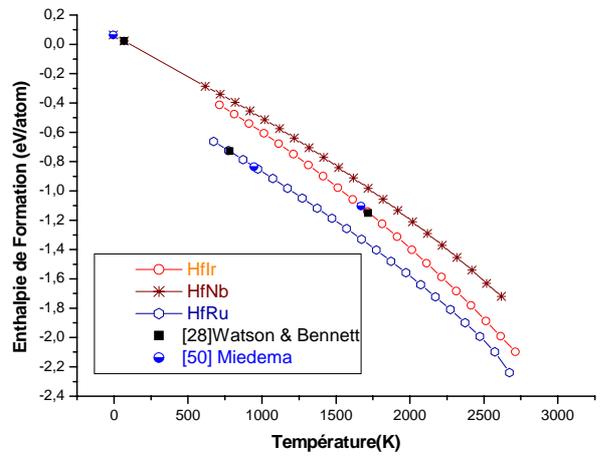
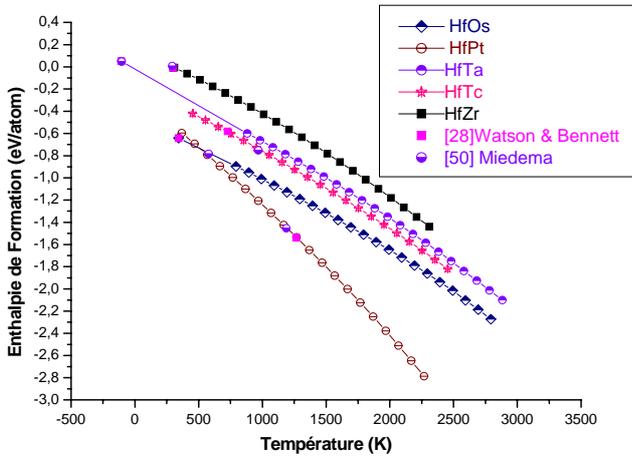
**COURBES D'ENTHALPIES DE
FORMATION CALCULEES
DES COMPOSES
EQUIATOMIQUES DES
METAUX DE TRANSITION**

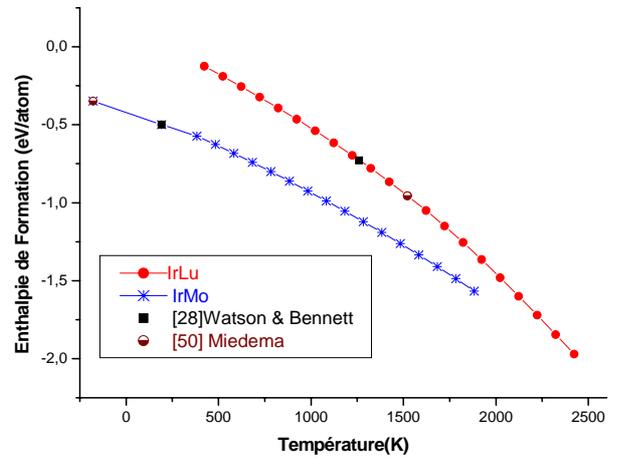
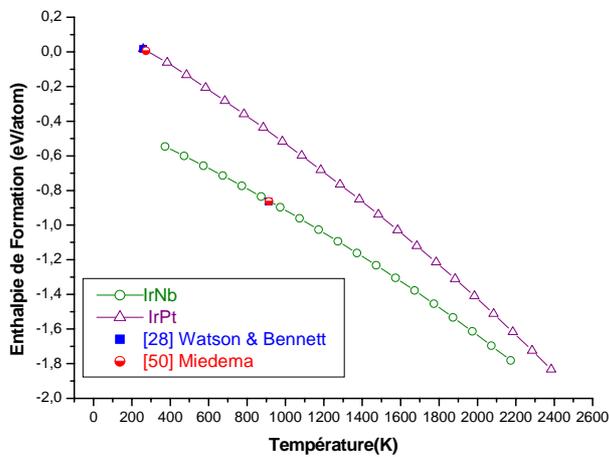
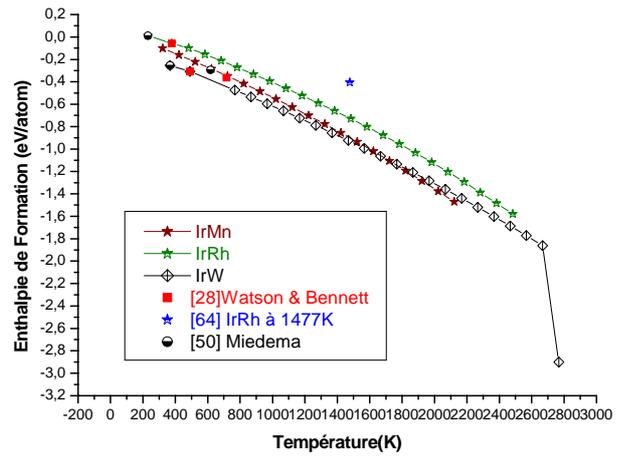
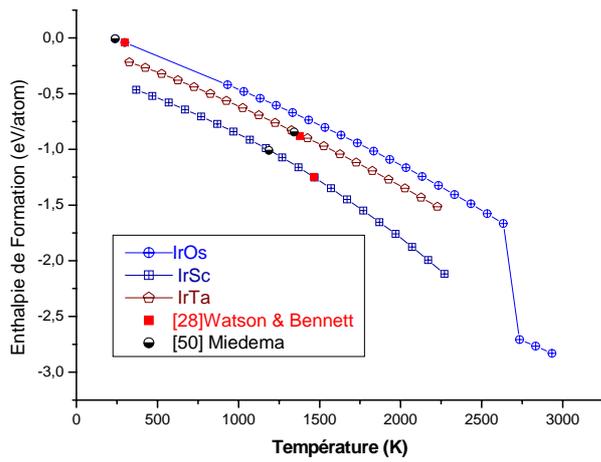
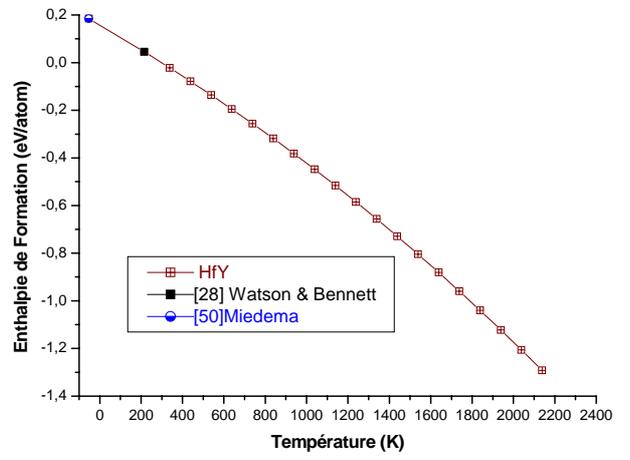
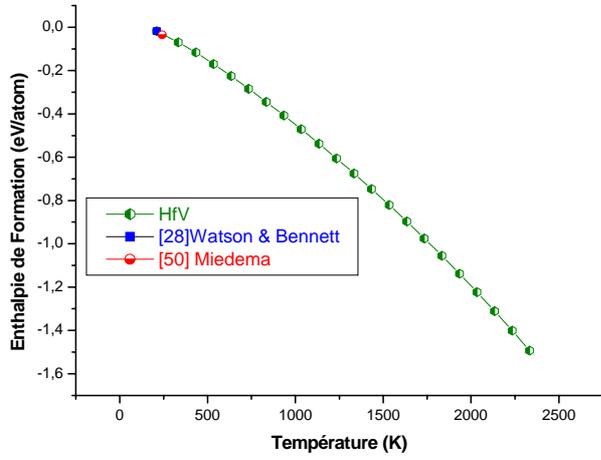


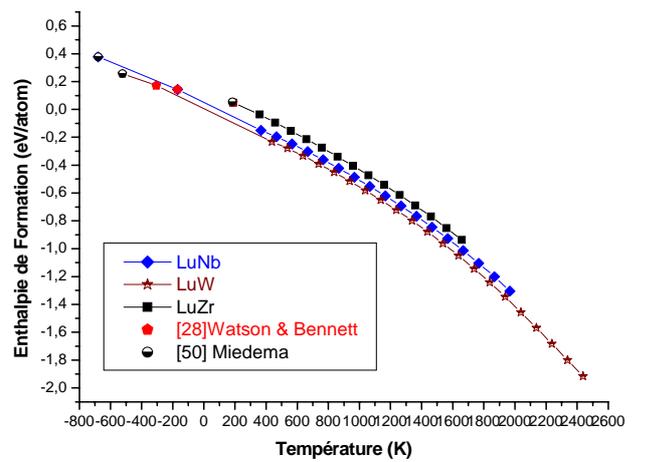
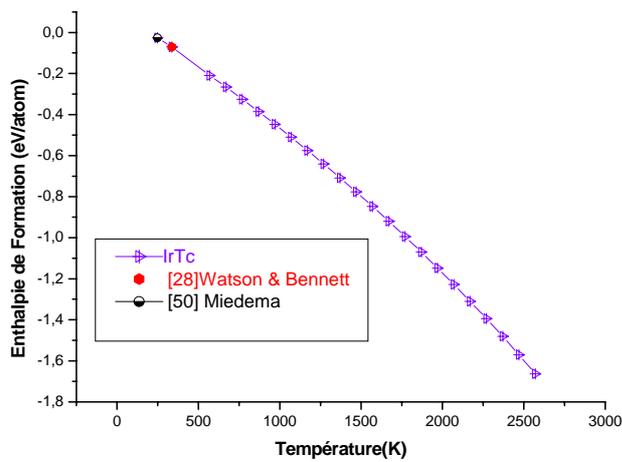
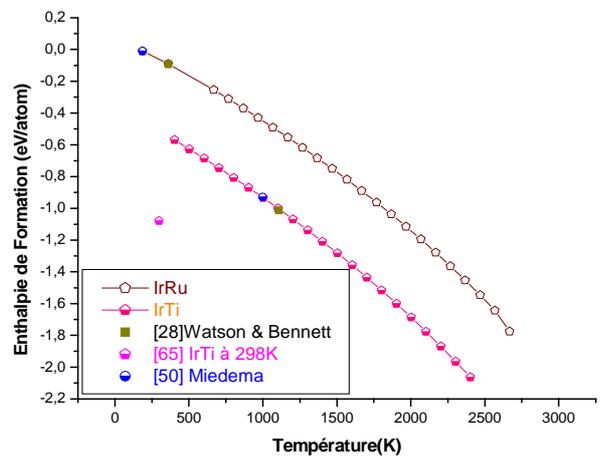
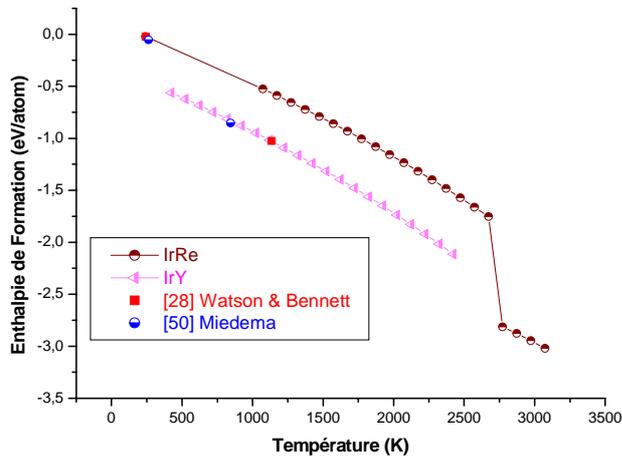
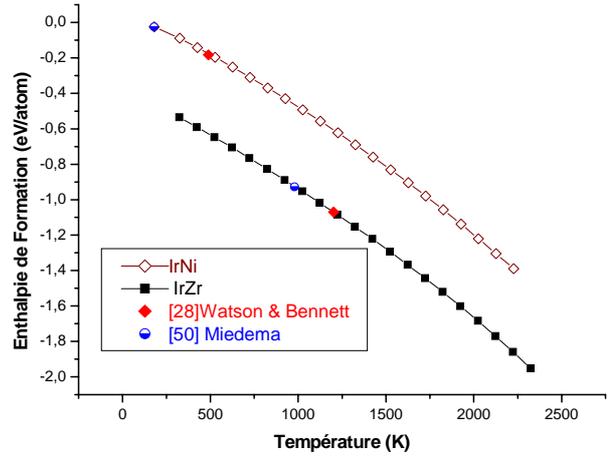
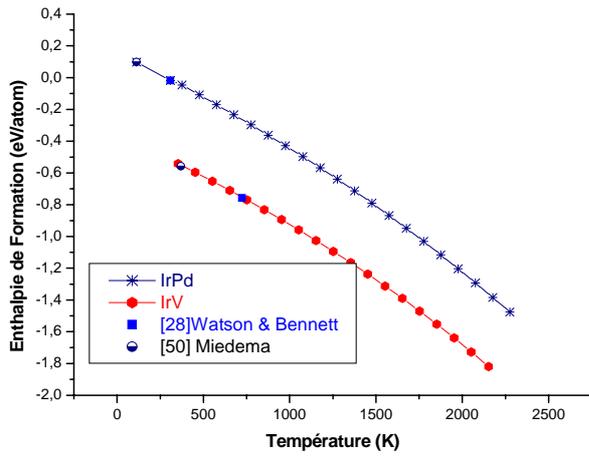


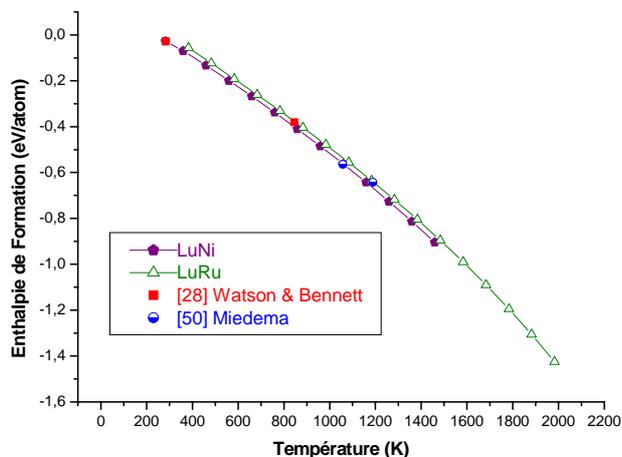
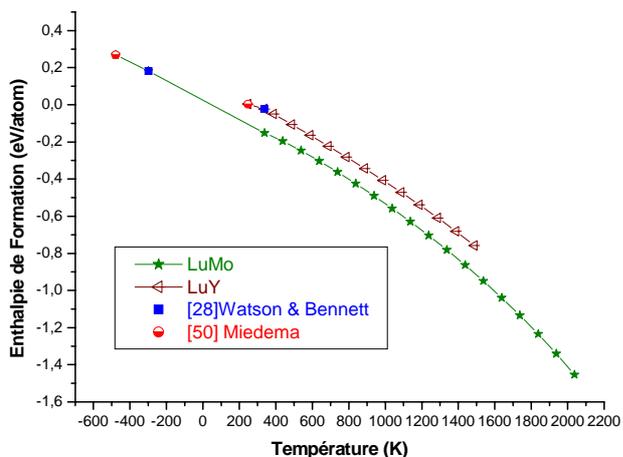
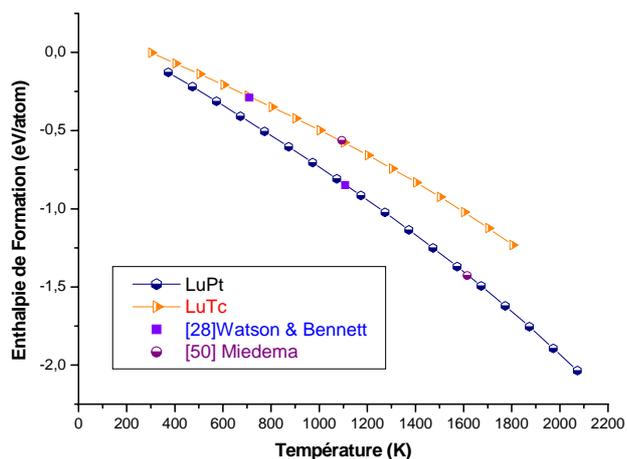
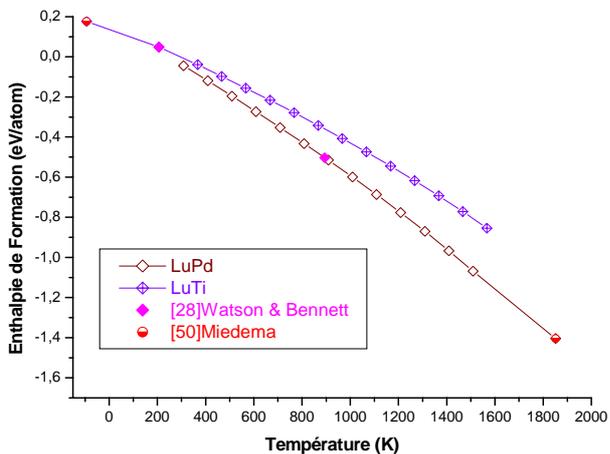
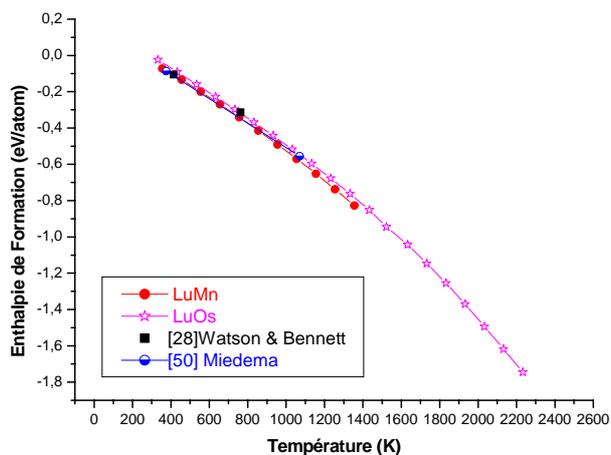
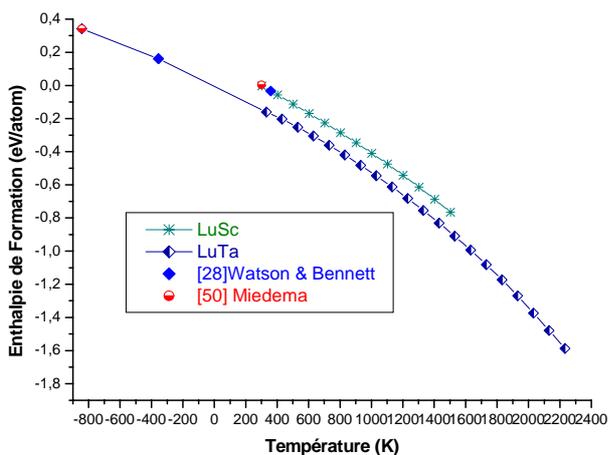


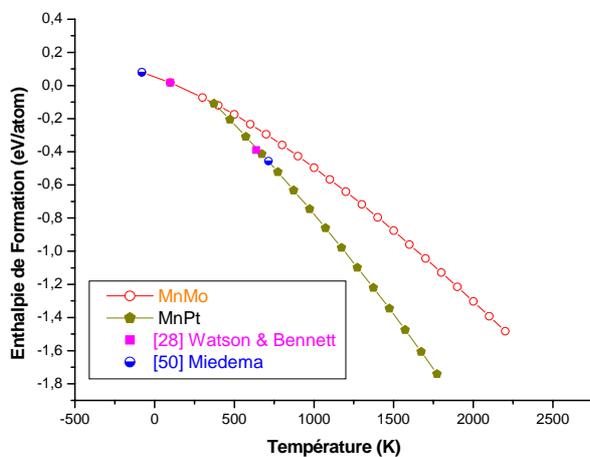
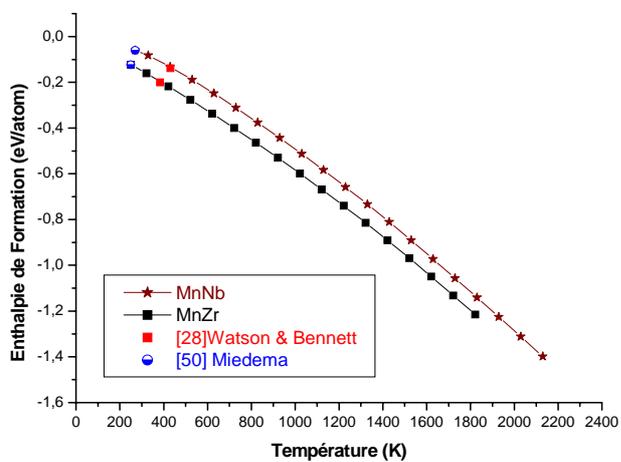
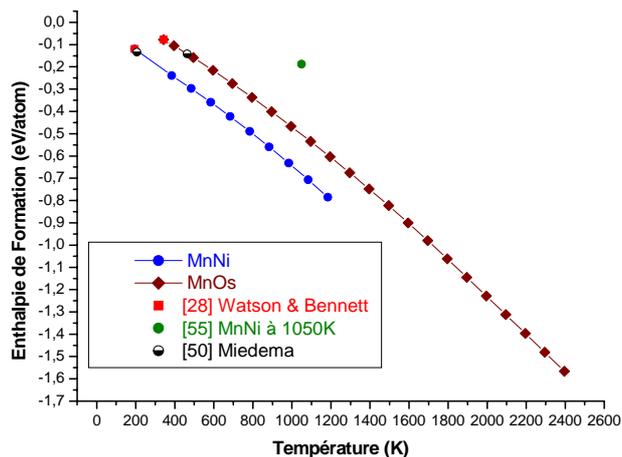
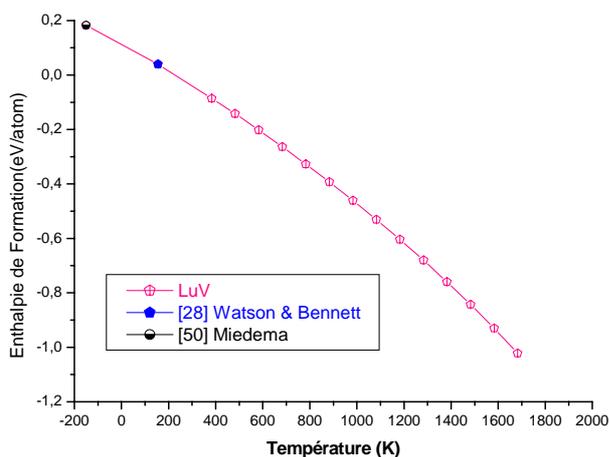
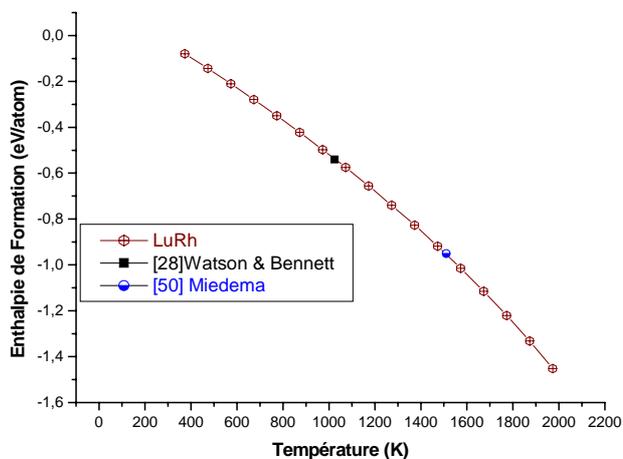
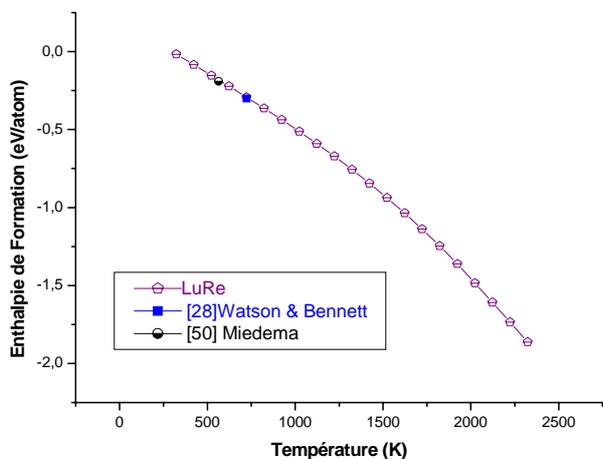


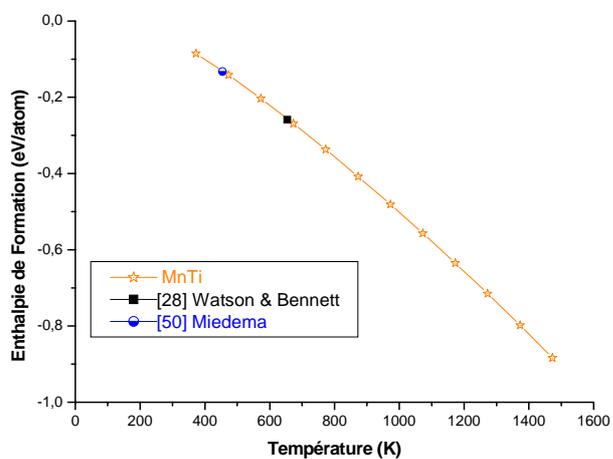
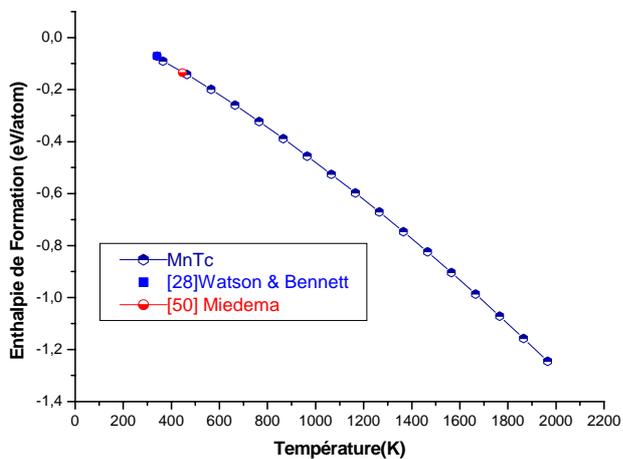
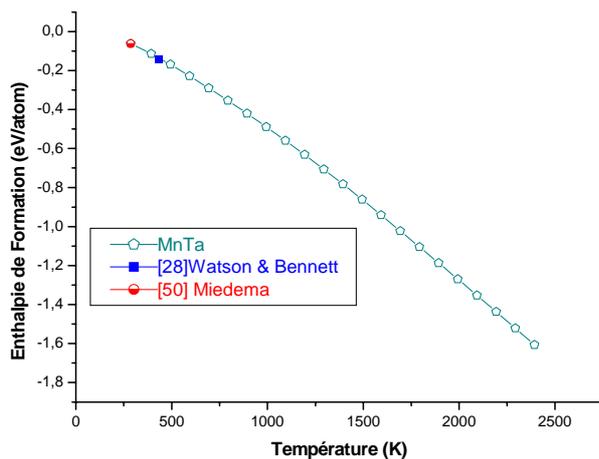
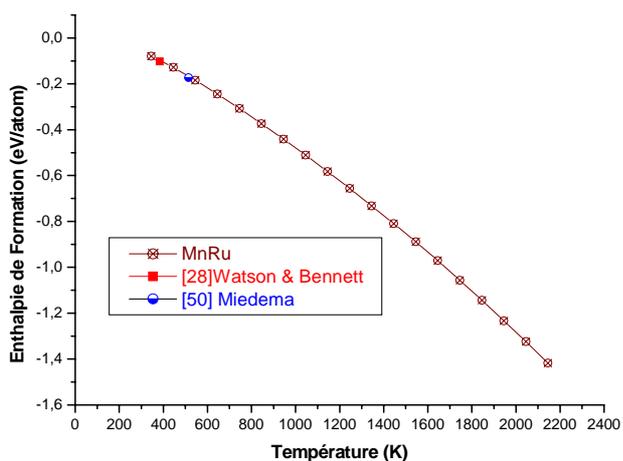
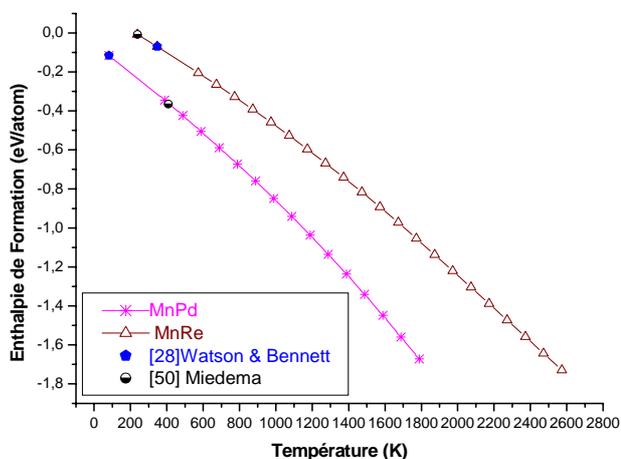
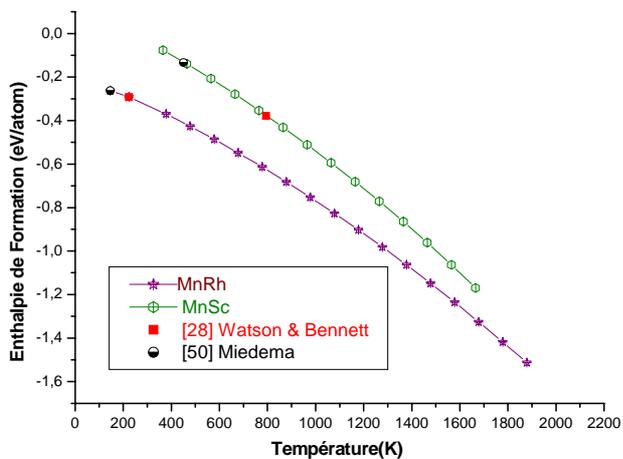


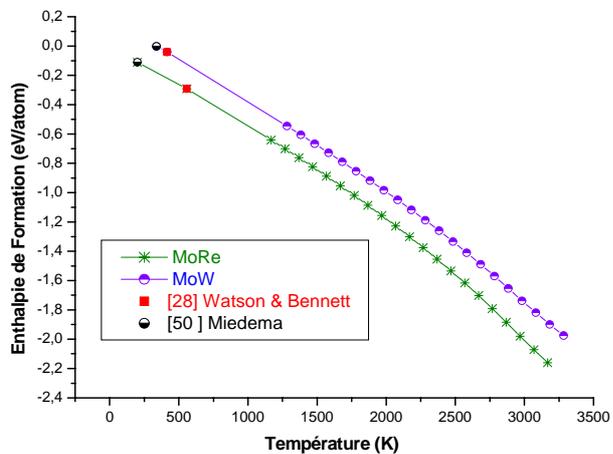
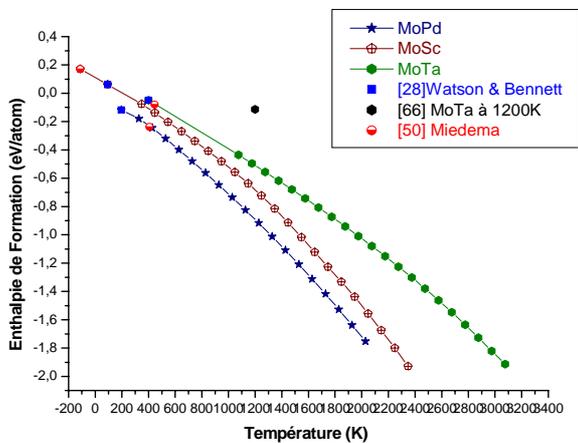
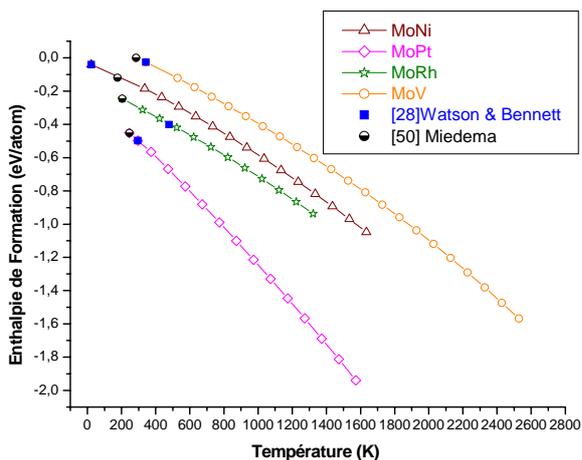
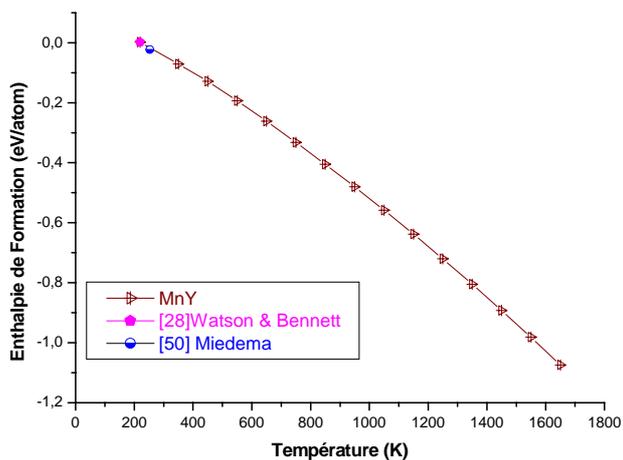
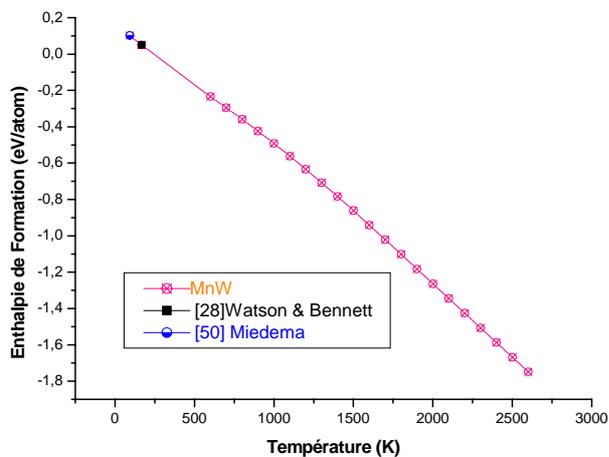
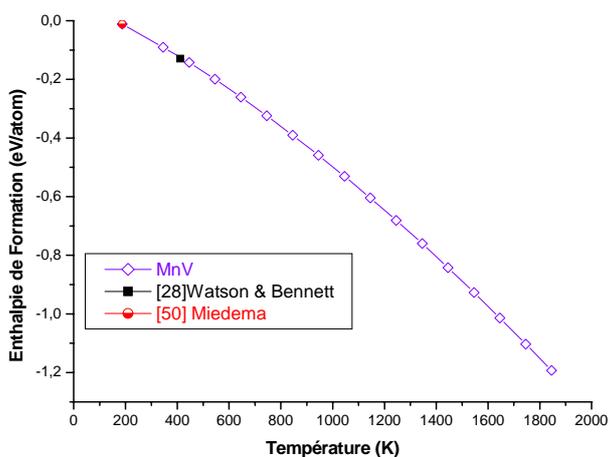


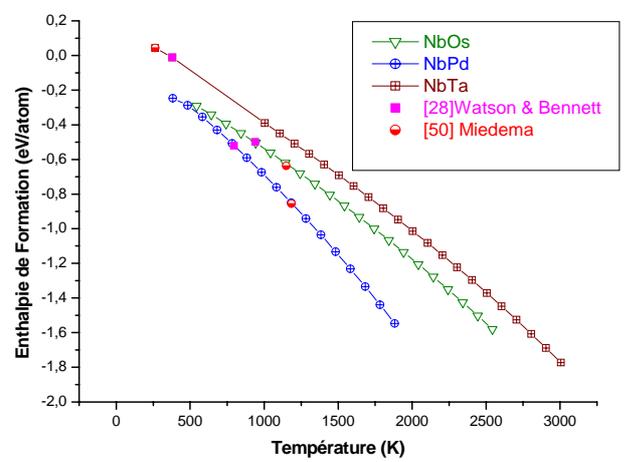
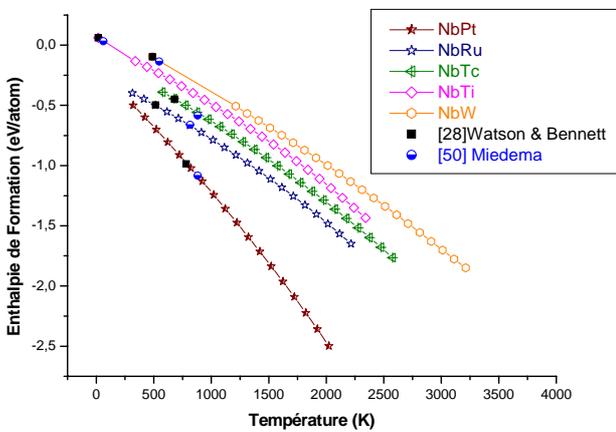
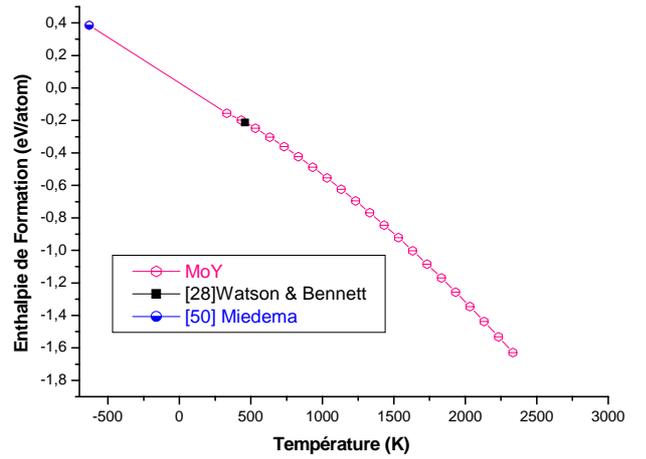
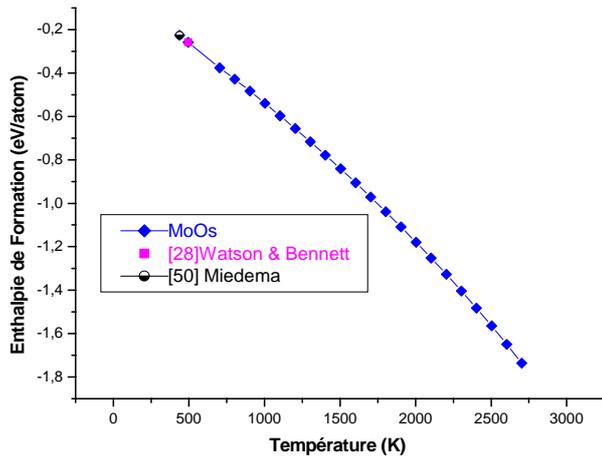
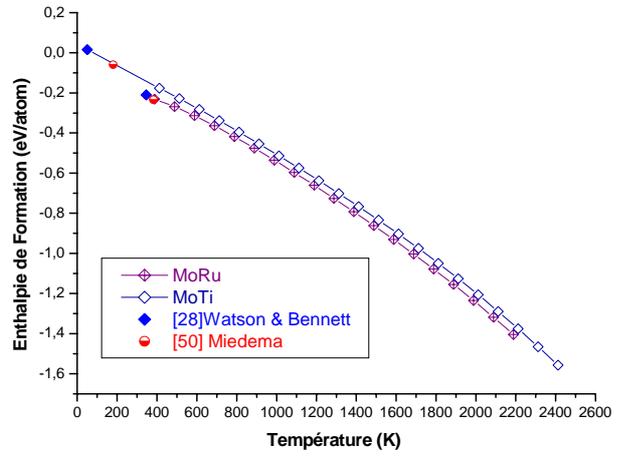
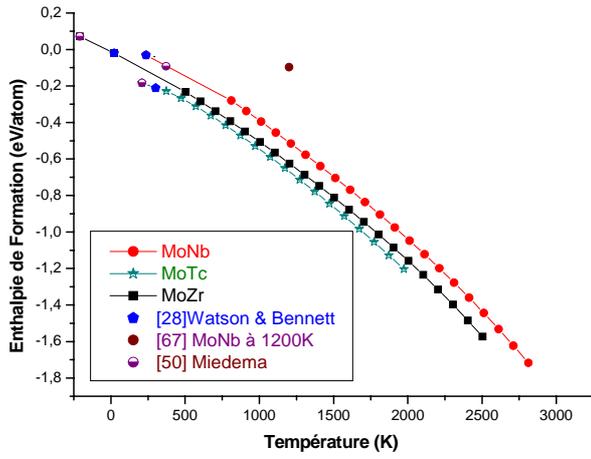


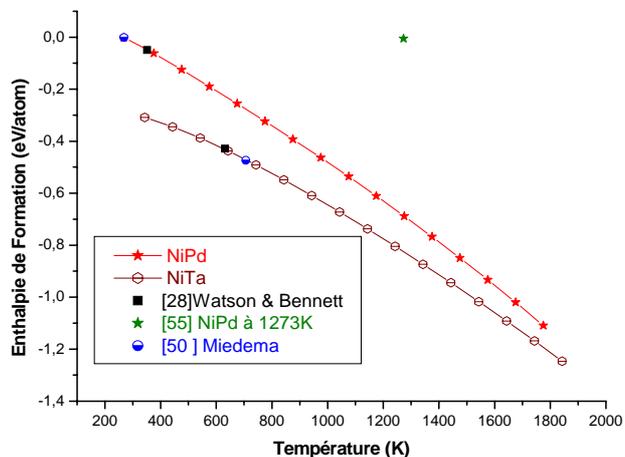
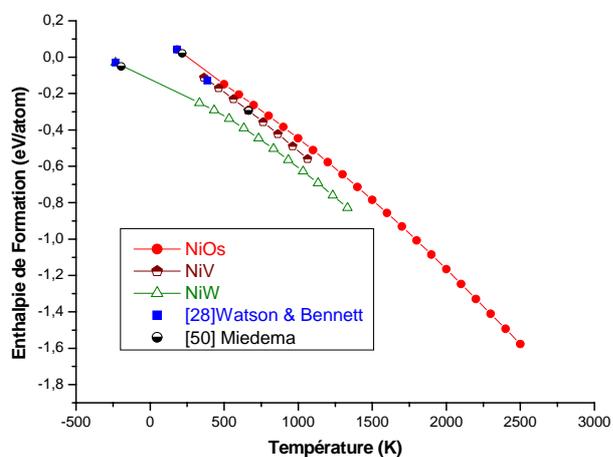
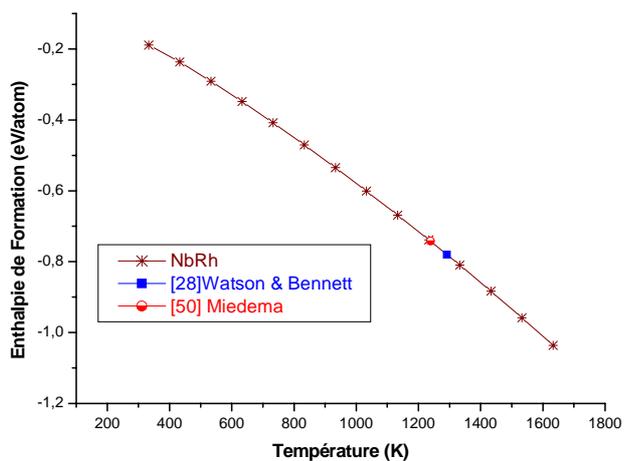
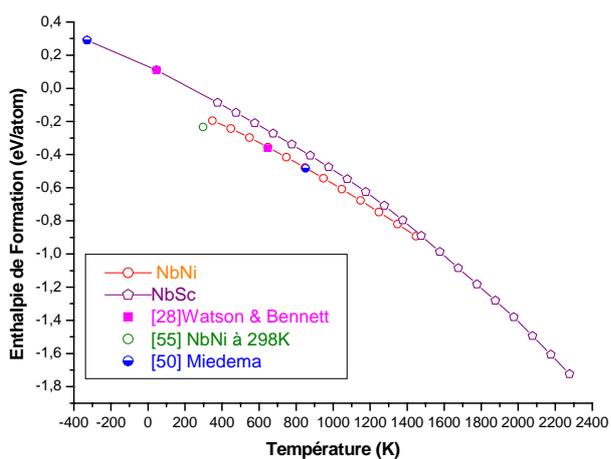
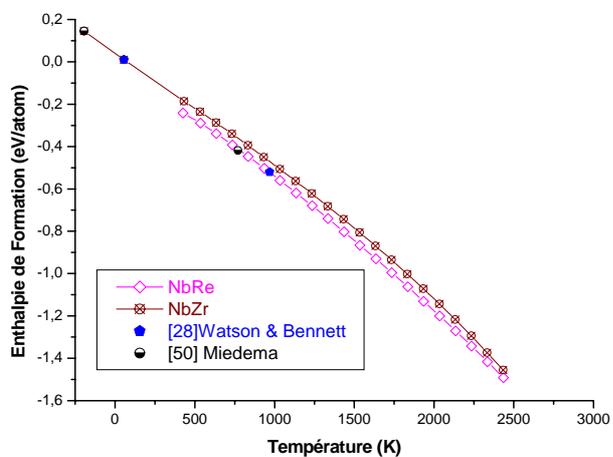
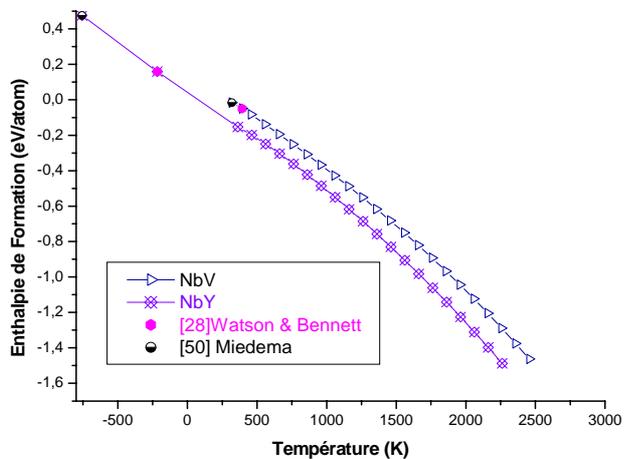


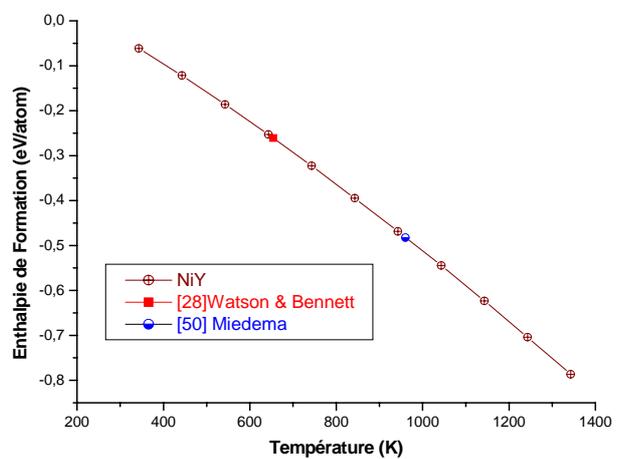
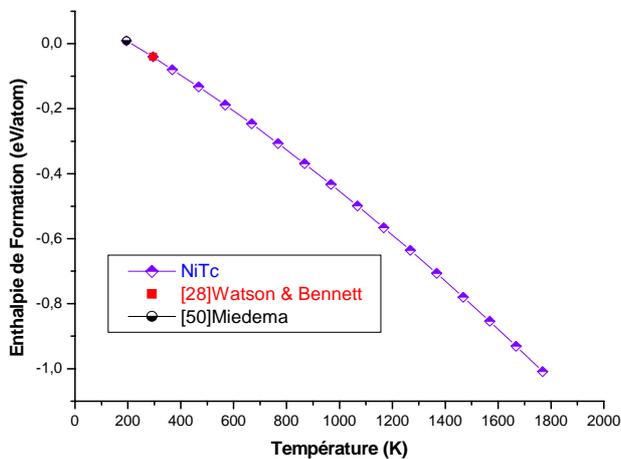
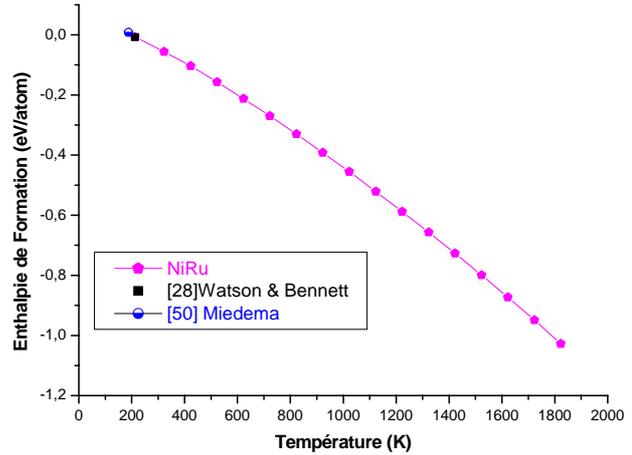
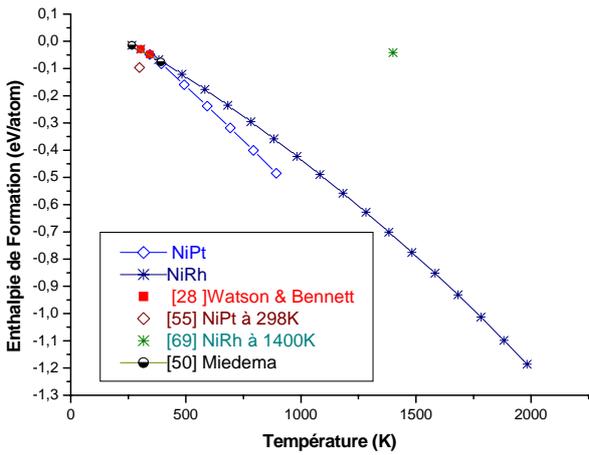
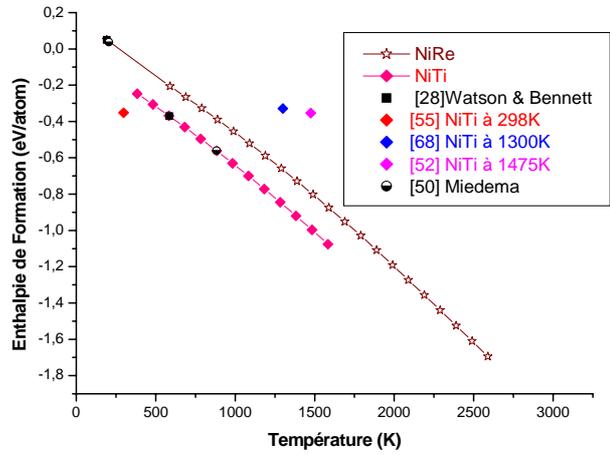
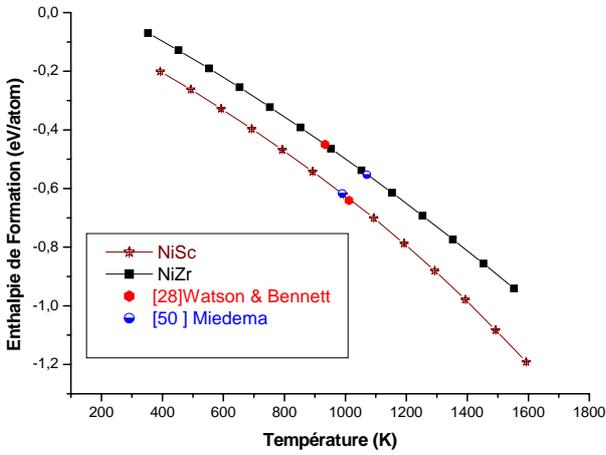


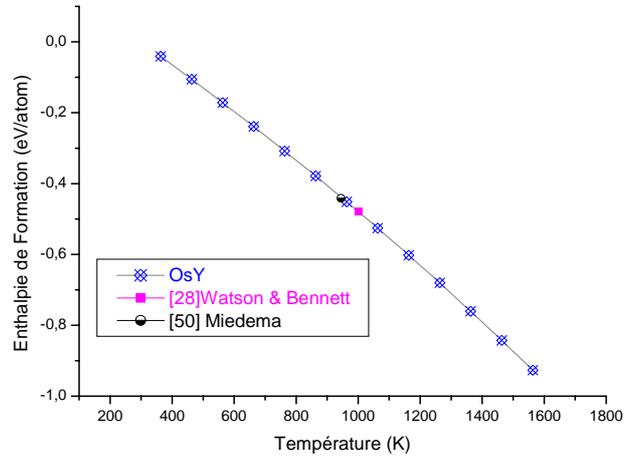
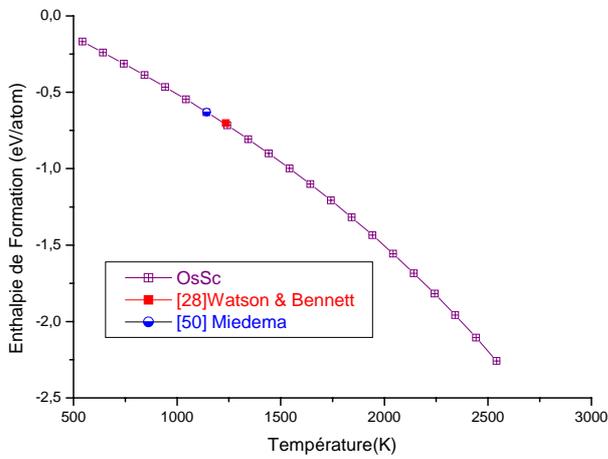
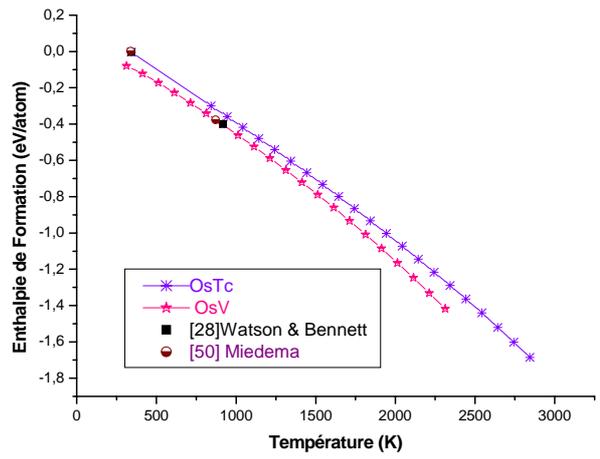
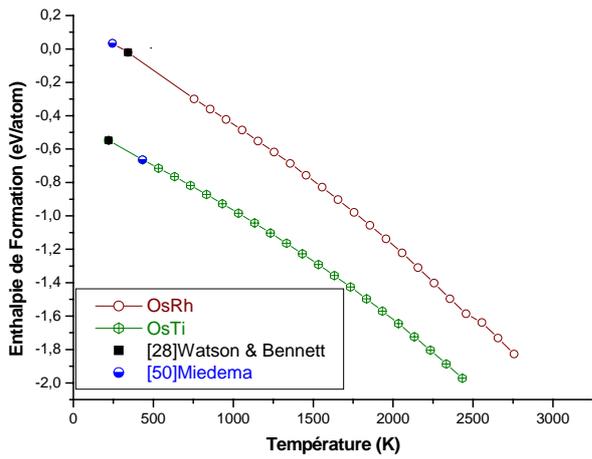
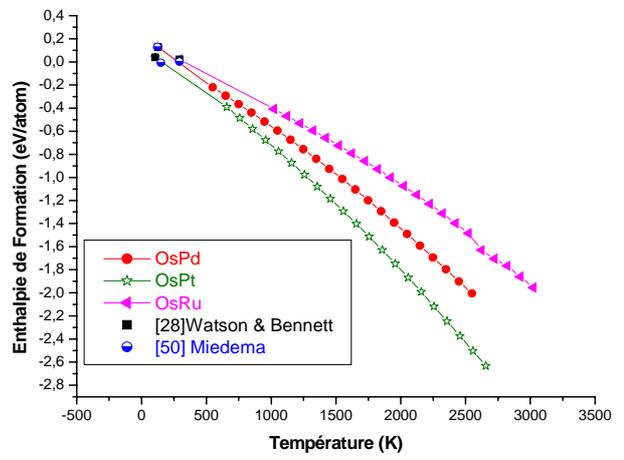
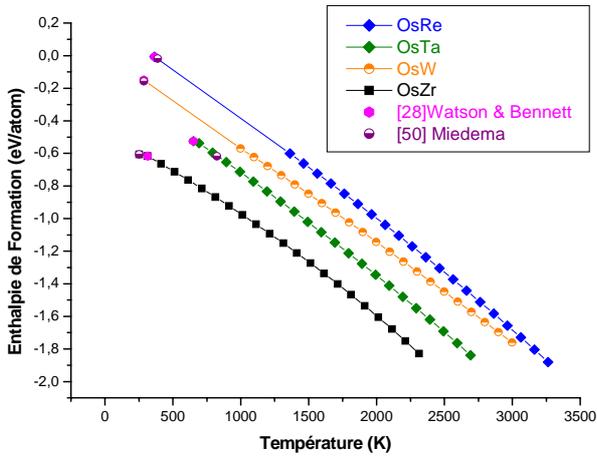


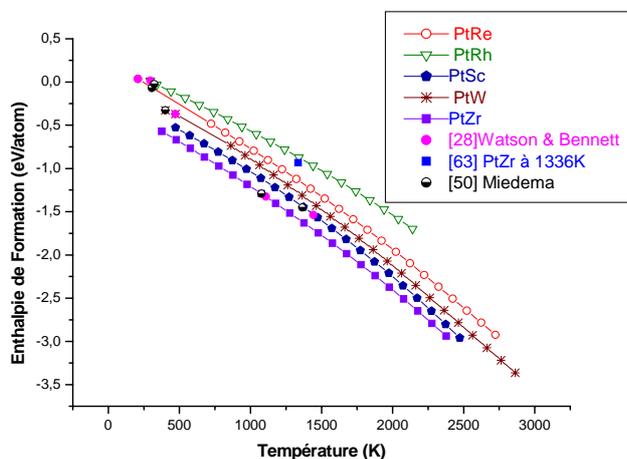
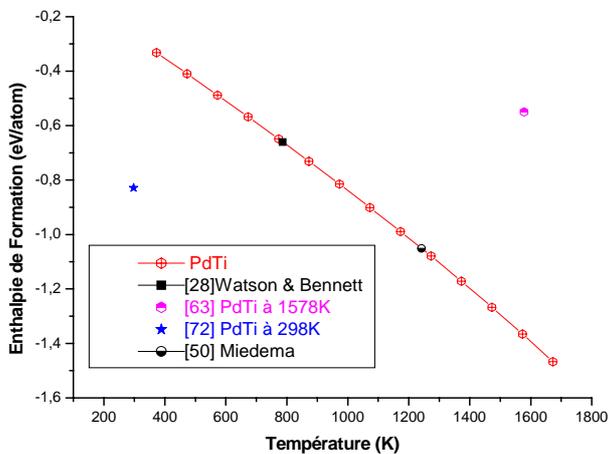
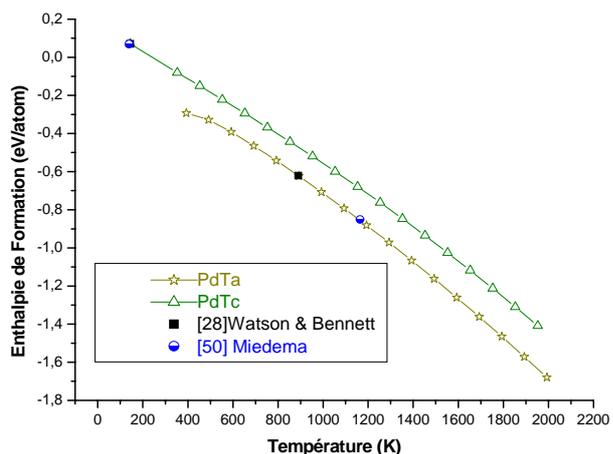
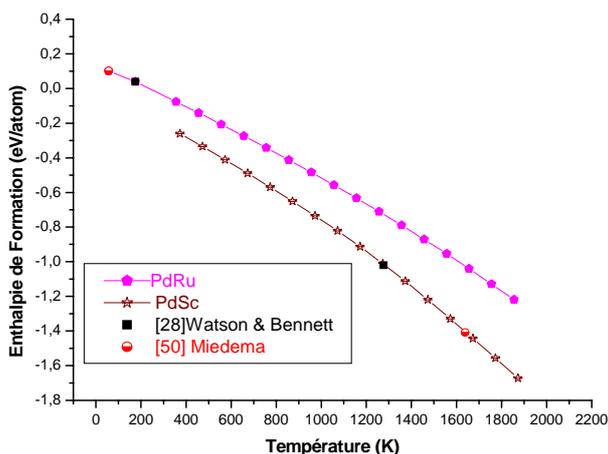
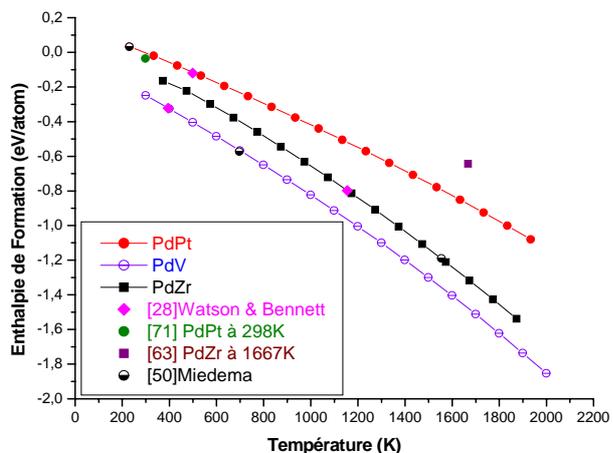
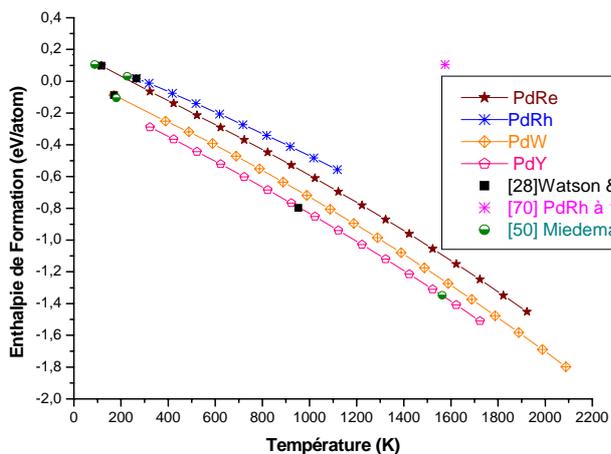


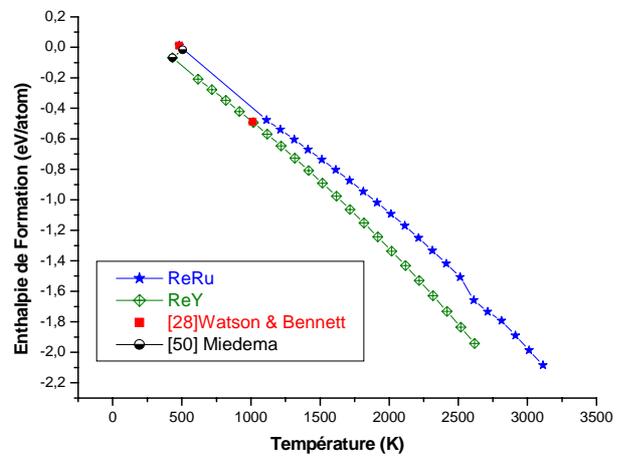
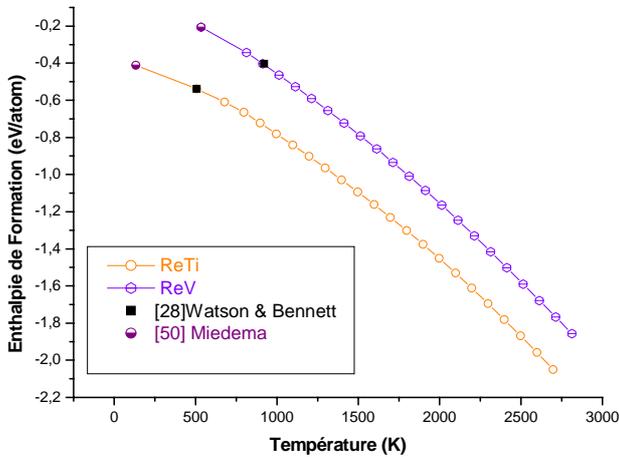
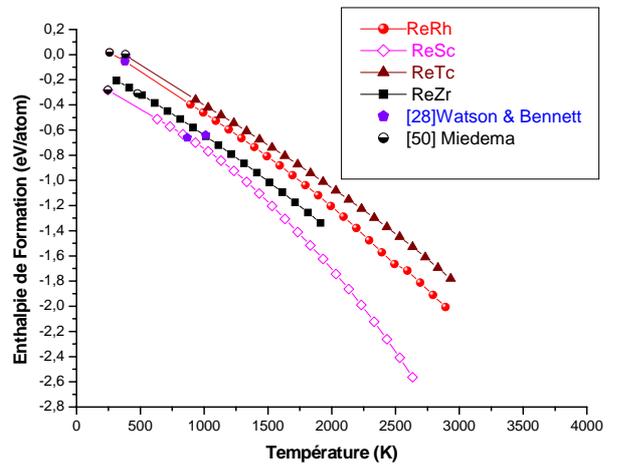
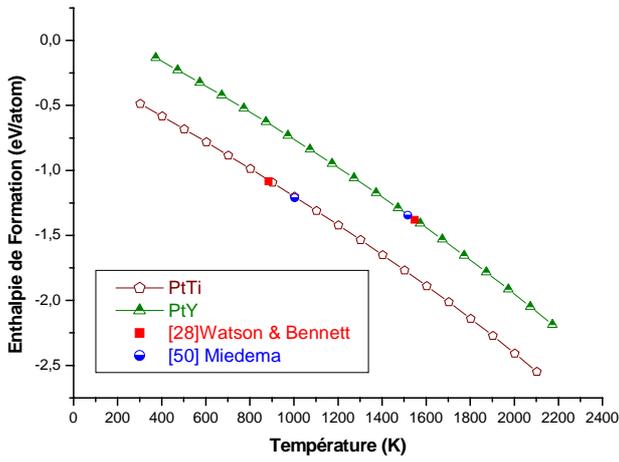
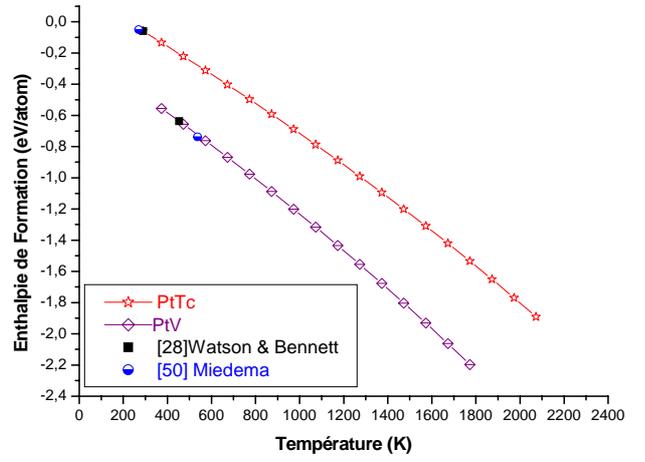
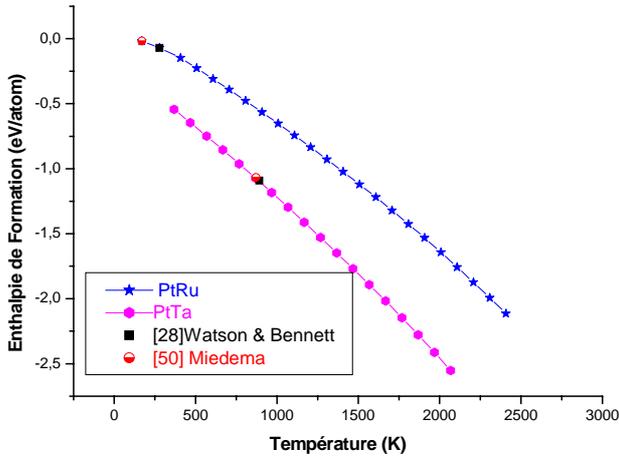


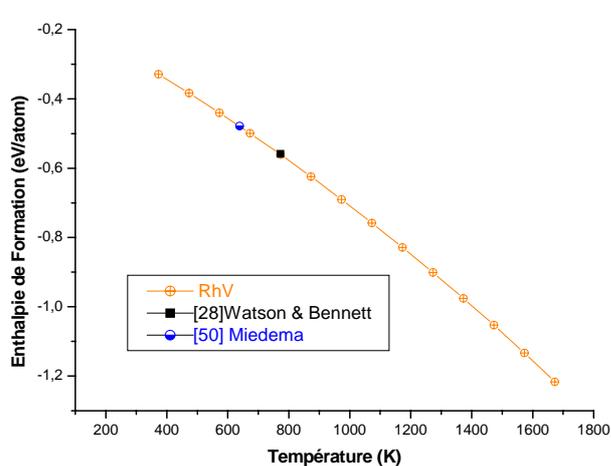
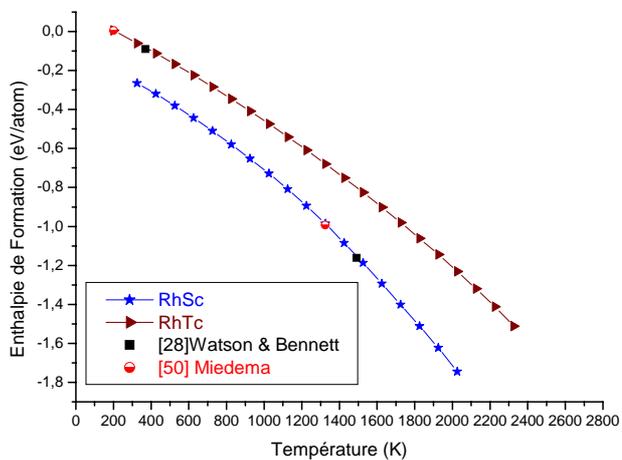
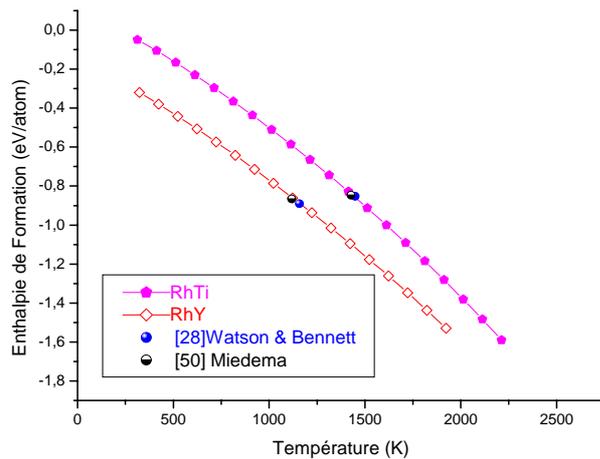
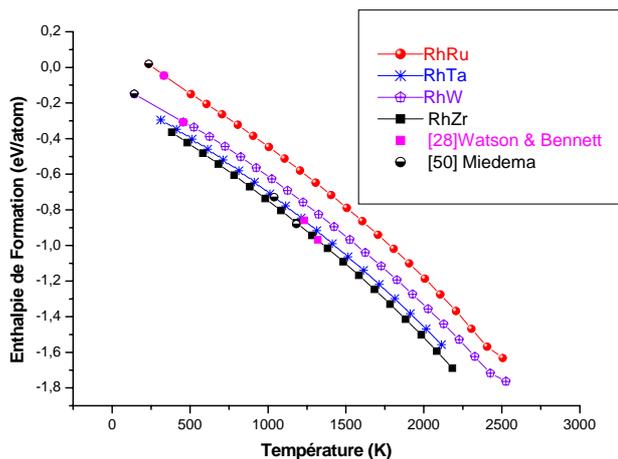
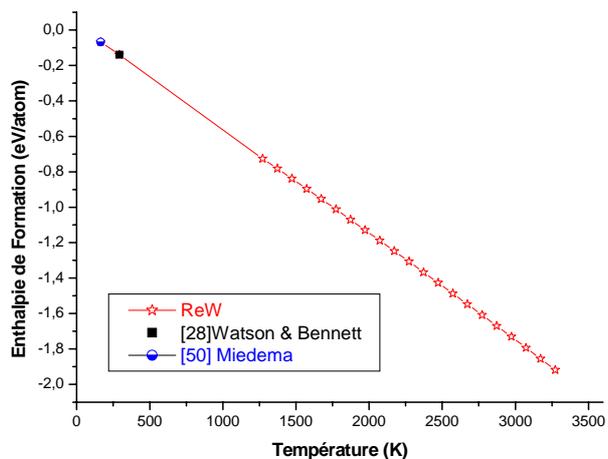
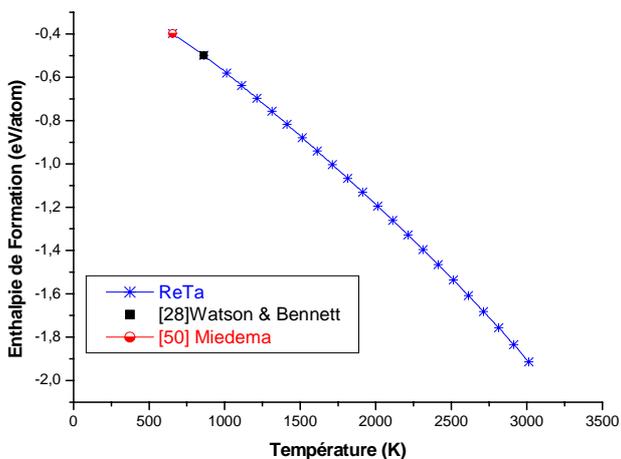


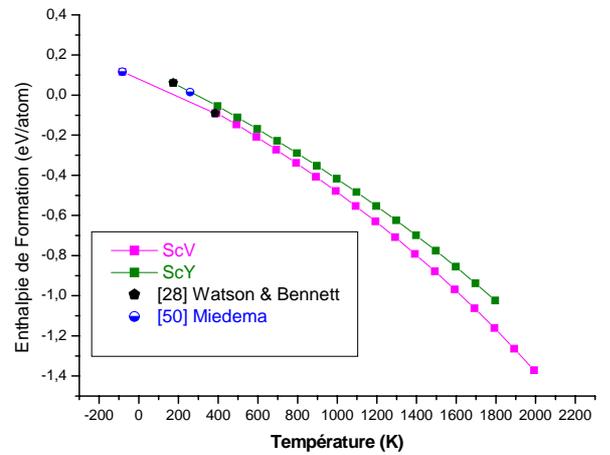
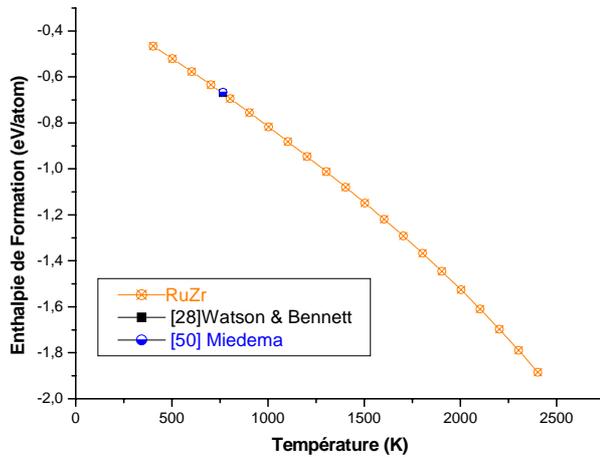
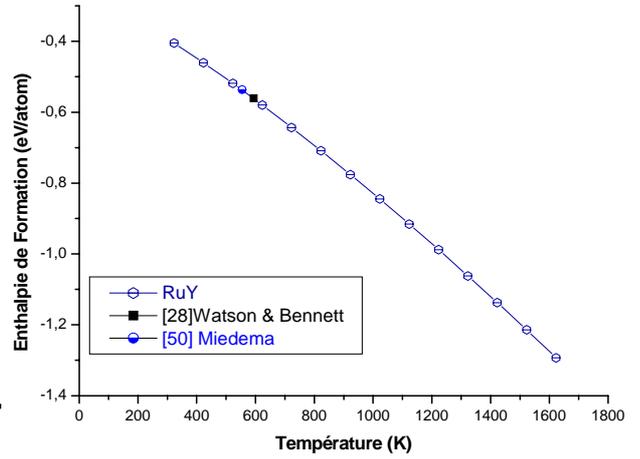
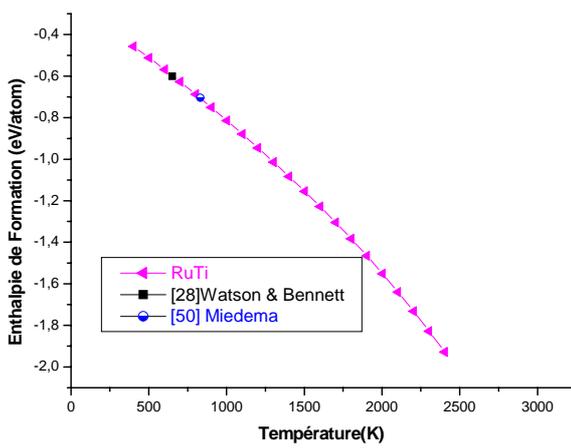
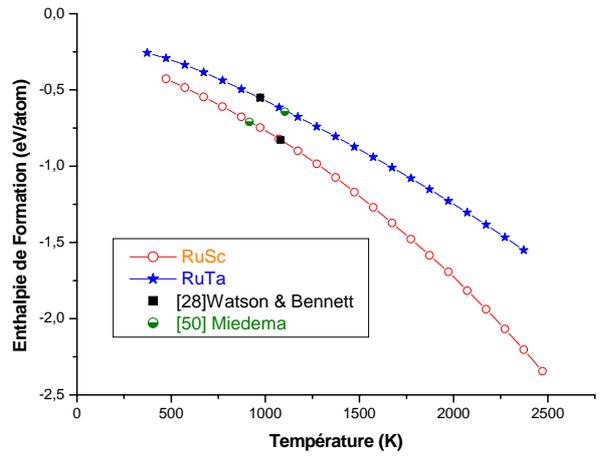
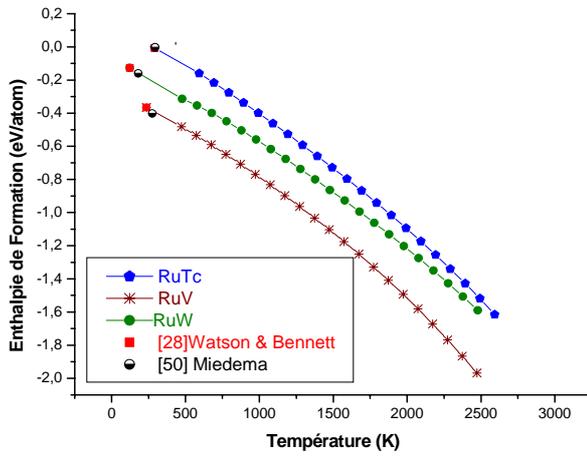


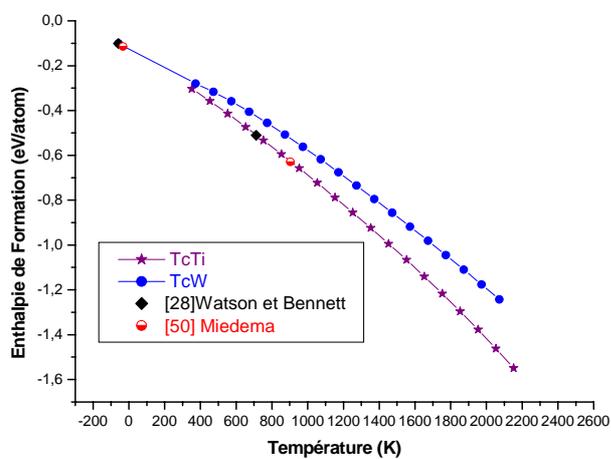
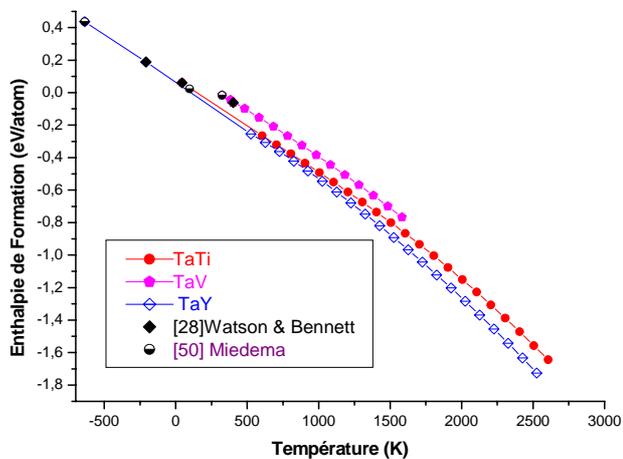
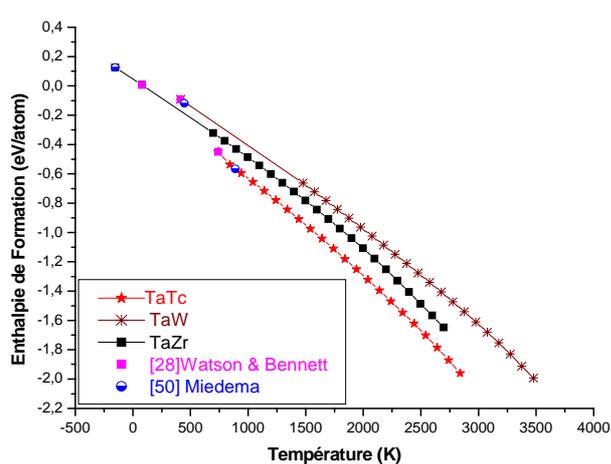
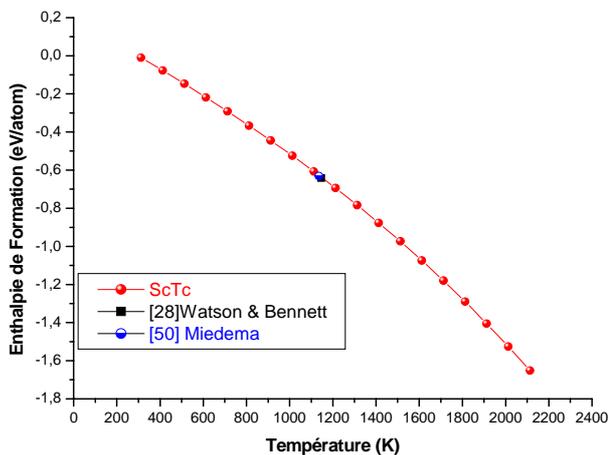
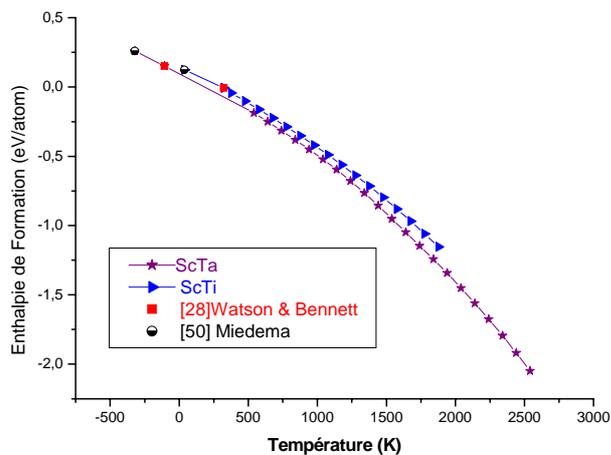
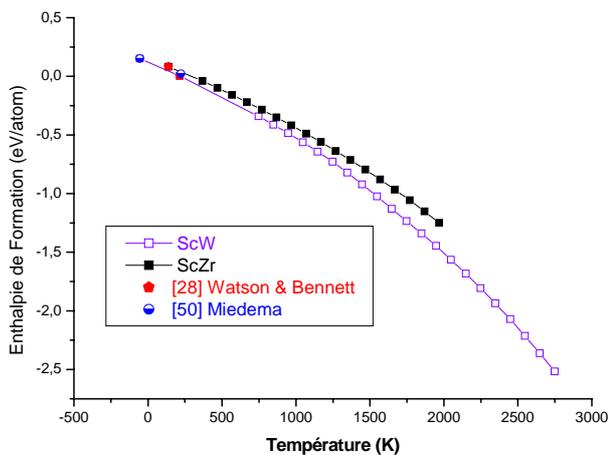


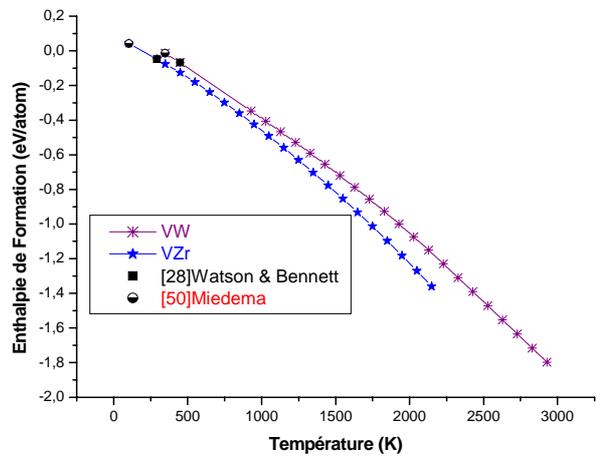
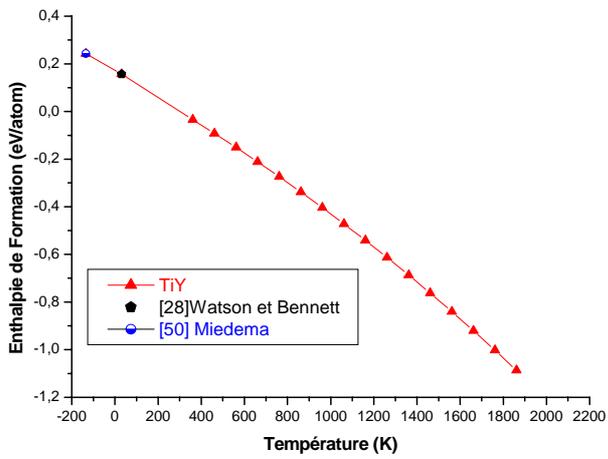
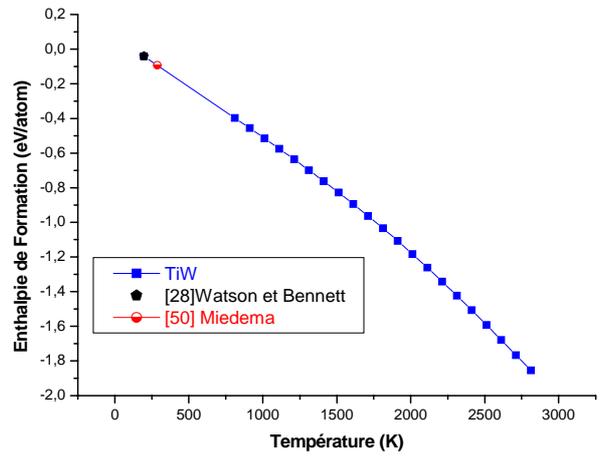
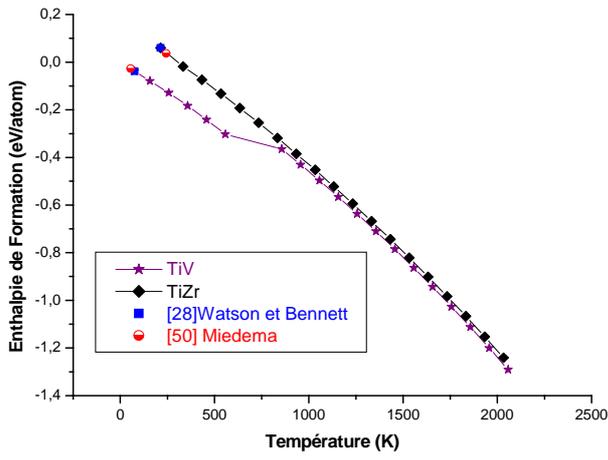
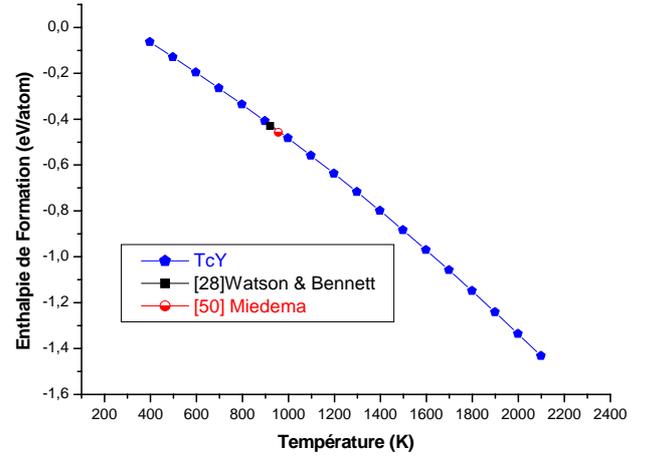
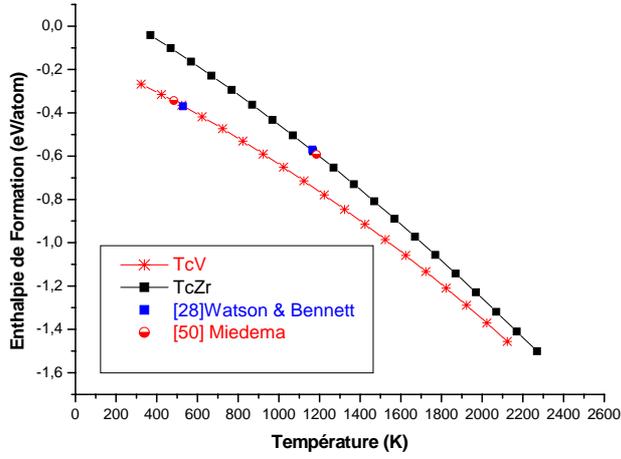


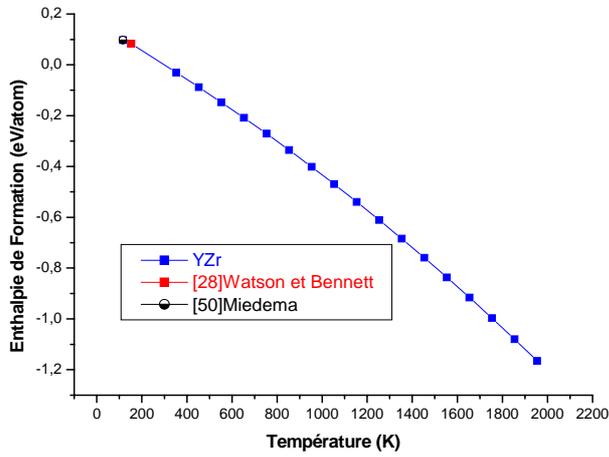
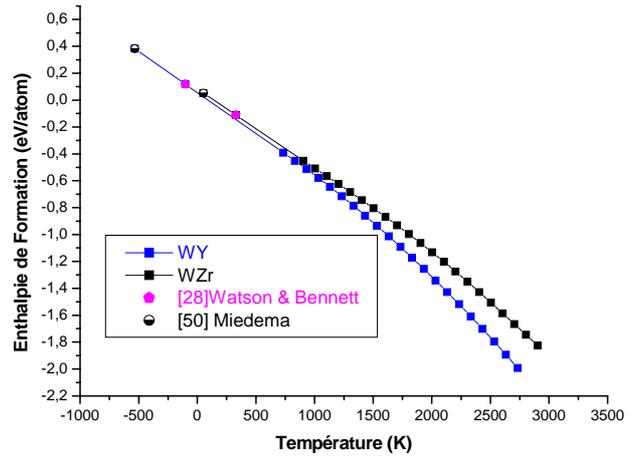
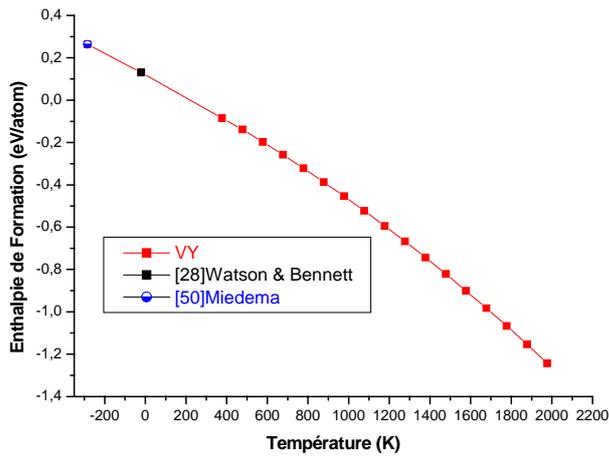












BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] A. Pasturel, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (1983).
- [2] J. C. Gachon, thèse de Doctorat, Université de Nancy I, (1986).
- [3] A. P. Rollet et R. Bouaziz « L'analyse thermique », Gauthier Villars (1972).
- [4] J. Manec, « Thermodynamique structural des alliages». Presse universitaire de France (1972).
- [5] J. Hertz, «Diagrammes d'équilibre Alliages binaires», Technique de l'ingénieur», M70, (1999).
- [6] C. Kittel « Introduction à la physique de solide », Edition Dunod, (1981).
- [7] J. Benard, A. Michel, J. Philbert et J. Talbot « Métallurgie générale », Masson et Cie, (1986).
- [8] C. H. Novion, D. Lesueur, « l'état métalliques propriétés atomiques», Technique de l'ingénieur, M 35, (1979).
- [9] R. Ouhas et B. Devallez, « chimie générale », OPU, (1983).
- [10] C. Kittel, «Physique de l'état Solide», Edition, Dunod, (1983).
- [11] C. H. Novion, D. Lesueur, « l'état métalliques propriétés électroniques et physiques », Technique de l'ingénieur, M 40, (1979).
- [12] Y. Berthaud «Matériaux et propriétés», Université Pierre et Marie Curie, (2004).
- [13] R. Fortunier ; « Propriétés Physiques, Mécaniques, et électroniques des matériaux solides», Ecole Nationale Supérieure des Mines, (2005).
- [14] E. Mooser « Introduction à la physique des solides » Press polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [15] F. Ducastelle et C.Barreteau « Introduction a la physique du solide », (2006).
- [16] R. F. Speyer, « Thermal analysis of materials », Marcel Dekker, INC, (1994).
- [17] A. Salamon, thèse de Doctorat, Université de Paris, (2006).
- [18] A. Belgacem-Bouzida, thèse de Doctorat, Université de Nancy-I, (1989).
- [19] J.C. Gachon, J. Phys. Chem. Solids, 49, 435, (1988).
- [20] K. I. Lilova, thèse de Doctorat, Université de Nancy-I, (2007).
- [21] I. Meunier, Thèse de Doctorat, Université de Marseille, (2001).
- [22] F. Ducastelle and F. Cyrot Lackmann, J, Phys, Chem. solids Pergamon Press 32, (1971), 285.
- [23] C. Janot, M. Gerl, J.Grilhé et J. Caisso « Propriétés électroniques des métaux et alliages», Masson, (1973).
- [24] F. Cyrot-Lackmann « Cohesive Properties of Transitions Metals », Group des transitions de phases, Université de Grenoble, (1982).
- [25] A. R. Miedema, F.R de Boer, and R. Boom, CALPHAD, 1, (1977), 341.
- [26] A. Pasturel, C. Colinet and P. Hicter, Acta Met, 32, (1984).

- [27] R. E. Watson and L. H. Bennett, CALPHAD, 5, (1981), 25.
- [28] R. E. Watson and L. H. Bennett, CALPHAD, 8, (1984), 307.
- [29] A. R. Miedema, R. Boom and F. R. de Boer, J. Less. Com. Met., 41, (1975), 283.
- [30] R. E. Watson and L. H. Bennett, Journal of materials education, 5, (1983), 635.
- [31] H. L. Skriver, « One-Electron Theory of Metals Cohesive and structural properties », Riso National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark, (1984).
- [32] D. G. Pettifor, CALPHAD, 1, (1977), 305.
- [33] J. Friedel, Advance in Physics, 3, (1954), 499.
- [34] J. D. Eshelby, Solid State phys, 3, (1956), 79.
- [35] C. D. Gelatt, H. Ehrenreich and R. E. Watson, Phys. Rev., B15, (1977), 1613.
- [36] L. Hodges, R. E. Watson and H. Ehrenreich, Phys. Rev, B5, (1972), 3953.
- [37] M. Cyrot and F. Cyrot Lackmann, J. Phys. F, 6, (1976), 2257.
- [38] R. E. Watson et L. H. Bennett, Phys. Rev. B, 18, (1978), 6439.
- [39] R. E. Watson et L. H. Bennett, Acta. Met., 32, (1984), 477.
- [40] R. E. Watson et L. H. Bennett, Acta. Met., 32, (1984), 491.
- [41] R. E. Watson et L. H. Bennett, Phys. Rev. Letters, 43, (1979), 1130.
- [42] R. E. Watson, J. Hudis, et M. L. Periman, Phys. Rev. B, 4, (1971), 4139.
- [43] A. R. Williams, C.D. Jelatt Jr et J.F. Janack, « Theory of alloys phase formation », Metallurgical Society, Warrendale, (1980), 40.
- [44] R. E. Watson et L. H. Bennett, CALPHAD, 5, (1981), 19.
- [45] L. Schuffenecker et J.N. Jaubert, « Formalisme et principe de la thermodynamique », Technique de l'ingénieur, AF 4040, (1999),
- [46] Y. Djaballah, thèse de Doctorat, Université de Batna, (2005).
- [47] R. Fourmentin, thèse de Doctorat, Université de Lille 1, (2004).
- [48] A. T. Dinsdale, CALPHAD, 15, (1991), 317.
- [49] T. B. Massalski, « Binary Alloys phase diagrams » ASM International, (1990).
- [50] F. R. de Boere, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema et A. K. Niessen, « Cohesion in metals transition metal alloys », North Holland, (1989).
- [51] J. C. Gachon, M. Dirand and J. Hertz, J. Less. Common Met., 85, (1982), 1.
- [52] J. C. Gachon, and J. Hertz, CALPHAD, 7, (1983), 1.
- [53] L. B. Bidwell, F. E. Rizzo and J. V. Smith, Acta. Met., 18, (1970), 1013.
- [54] P. J. Spencer et F. H. Putland, J. Chem. Thermodynamics 8, (1976), 551.
- [55] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley, « Selected values of the thermodynamics properties of Binary Alloys, American Society for metals », Metals park, Ohio, (1973).

- [56] O. Kubaschewski, K. H. Geiger and K. Hack, *Z. Metallkde*, 68, (1977), 337.
- [57] P. J. Spencer and F. H. Putland, *J. Iron Steel Inst*, 211, (1973), 293.
- [58] O. Kubaschewski, H. Probst and, K. H. Geiger, *J. Phys. Chem.*, 104, (1977), 23.
- [59] I. Malinsky and F. Claisse, *J. Chem. Thermodynamics*, 5, (1973), 293.
- [60] C. B. Alcock and A. Kubik, *Acta. Met.*, 17, (1969), 437.
- [61] A. T. Dinsdale, F. G. Putland and T. B. Chart, *CALPHAD*, 4, (1980), 133.
- [62] O. Kubaschewski, « in Titanium, Physico-Chemical properties of its compounds and alloys, Atomic Energy Review, International Atomic Energy Agency, (1983).
- [63] J. C. Gachon, J. Charles and J. Hertz, *CALPHAD XII, Meeting, Liège*, (1983).
- [64] S. N. Tripathi and M. S. Chandrasekharaiah, *Z. Metallkde*, 74, (1983), 241.
- [65] U. V. Choudary, K. A. Gingerich and L. R. Cornwell, *J. Less Common Metals*, 50, (1976), 201.
- [66] S. C. Singal and W. L. Worrell, *Symp. Metallurgical Chemistry, Brunel Univ*, 1, (1971), 5.
- [67] S. C. Singal and W. L. Worrell, *Met. Trans*, 4, (1973), 1125.
- [68] G. A. Levshin and V. I. Alekseev, *Russ. J. Phys. Chem*, 53, (1979), 437.
- [69] F. Hofer, *J. Sol. State Chem.*, 45, (1982), 303.
- [70] K. M. Myles, *Trans. Met. Soc. AIME*, 242, (1968), 1523.
- [71] J. B. Darby and K. M. Myles, *Met. Trans*, 3, (1972), 653.
- [72] U. V. Choudary, K. A. Gingerich, and L. R. Cornwell, *Metall. Trans*, 8A, (1977), 1487.
- [73] O. Kubaschewski and C. B. Alcock, « *Metallurgical Thermochemistry* », Pergmon, New York (1979).
- [74] P. J. Spencer and F. H. Pultand, *J. Chem. Thermodynamics*, 7, (1975), 531.
- [75] V. I. Lavrentev and Ya. I. Gerasimov, « in Niobium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys », *Atomic Energy Review*, 7, (1968).
- [76] N. A. Vatolin and Yu. S. Kozlov, *Russ. Met*, 1, (977), 76.
- [77] T. N. Rezhukhina, V. N. Drobyshev, L. I. Kravchenko, and P. Pokarev, *Proc its Intern. Conf .Calorimetry and Thermodynamics, Warsaw* (1969).
- [78] T. N. Rezhukhina and T. A. Kashina, *J. Chem. Thermodynamics*, 8, (1976), 513.
- [79] J. F. Martin, F. Muller and O. Kubaschewski, *Trans. Farad. Soc*, 66, (1970), 1065.
- [80] D. A. R. Kay and A. K. Mohanty, *Metall. Trans. 1*, (1970), 303.
- [81] M. J. Pool, R. Speiser, and G. R. St. Pierre, *Trans. Met. Soc. AIME* 239, (1967), 1180.
- [82] V. N. Drobyshev and T. N. Rezhukhina, *Russ. Met. 2*, (1966), 85.

- [83] G.B. Barbi and Z. Naturforsch, 24a, (1969), 1580.
- [84] T. N. Rezhukhina and L. I. Kravchenko, Russ. Met, 1, (1971), 111.
- [85] T. N. Rezhukhina and T.A. Kashina, J. Chem. Thermodynamics, 8, (1976), 519.
- [86] P. J. Meschter and W. L. Worrell, Met. Trans, 8A, (1977), 503.
- [87] L. Brewer and P. R. Wengert, Met. Trans, 4, (1973), 83.
- [88] A. Palenzona and S. Cirafici, Thermochem. Acta, 12, (1975), 267.
- [89] A. Palenzona and S. Cirafici, Thermochem. Acta, 25, (1978), 252.
- [90] P. R. Wengert and L. Sanoudis, J. Am. Ceram. Soc. 57, (1974), 94.

Résumé:

Watson et Bennett proposent un modèle de calcul des enthalpies de formation des composées equiatomiques des métaux de transition. Ce modèle exige la connaissance de la largeur, le nombre d'électrons de la bande d, et le niveau atomique de chaque constituant de l'alliage considéré.

L'enthalpie de formation d'un alliage est considérée comme la somme des trois terme: le changement de volume des composants, l'énergie de déplacement des potentiels chimiques et la variation de l'énergie des électrons d.

Notre contribution réside d'une nouvelle approche pour calculer les enthalpies de formation des composées équiatomiques des métaux de transitions basé toujours sur le modèle de Watson et Bennett. Cette approche introduit la température dans les enthalpies de formation.

ملخص:

واطسون و بنات اقترحوا نموذجاً لحساب انثاليات التشكيل لمكونات متساوية الذرات لعناصر الانتقال. هذا النموذج يلزم علينا معرفة عرض الشريط d، عدد الإلكترونات الموجودة في الشريط و المستوى الذري لكل مكون للخليط المقترح.

انثالية التشكيل لخليط ما تعتبر كمجموع ثلاثة حدود: تغير حجوم المكونات، طاقة انتقال الكمون الكيميائي والتغير في طاقة الإلكترونات d.

مساهمتنا تكمن في تحقيق اقتراب جديد لحساب انثاليات التشكيل لمكونات متساوية الذرات لعناصر الانتقال التي تستند دائماً على نموذج واطسون و بنت. هذا الاقتراب يتم فيه إدخال درجة الحرارة على انثاليات التشكيل.

Mots clés:

Enthalpie de formation, métaux de transition, bande d, largeurs de bande, diagrammes de phases.