

MSE-101(b)
Diagrammes de phases

Roland Logé

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne



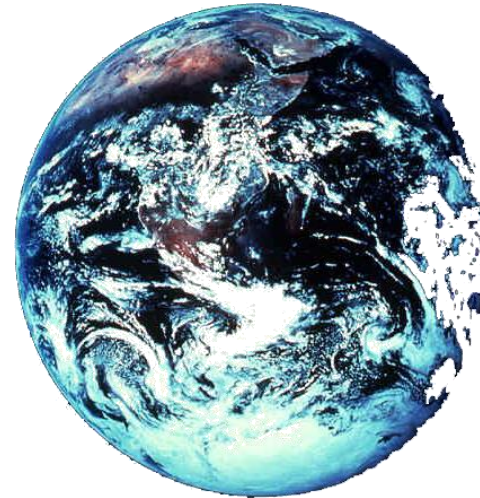
Table des matières

- Phases et constituants
- Enthalpies de changement d'état
- Systèmes unaires
- Systèmes binaires
- Règles des phases de Gibbs
- Systèmes binaires à constituants peu miscibles et invariants
- Quelques exemples

Système et Variables thermodynamiques

Comme son nom l'indique, un **diagramme de phase** permet de déterminer quelles sont les phases présentes dans un **système** en fonction de **variables thermodynamiques**.

Systèmes



Variables “intensives”

P [Pa] : pression
 T [°C, K] : température
 X_j [%mol] : composition molaire

Indépendant de la taille

Variables “extensives”

V [m³] : volume
 H [J] : enthalpie (énergie)
 N_j : nombre de moles de J

Proportionnel à la taille

Phases et constituants

Une **phase** est constituée d'un ensemble d'atomes ou de molécules "indissociables" dans le même "état": **vapeur**, **liquide** ou **solide**. Pour un solide, chaque **structure cristalline** (réseau+motif) constitue une phase différente.

Un système est **multi-constitué** s'il contient plusieurs atomes ou molécules.

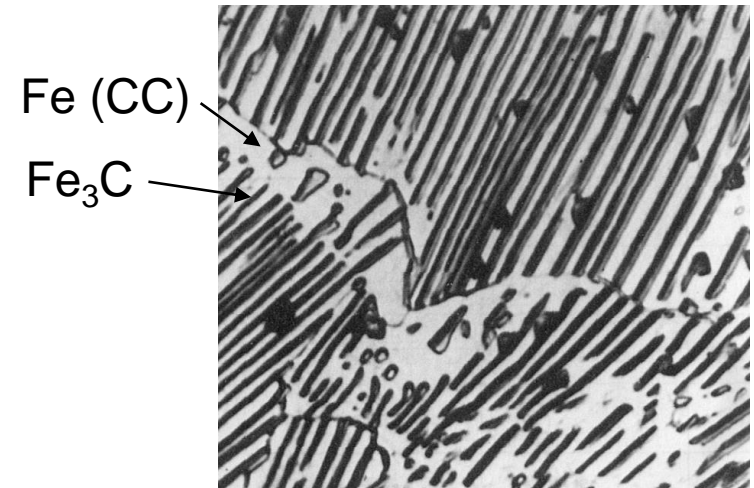
Un système est **multi-phasé** s'il est constitué de plus d'une phase.



Système **unaire** (H_2O)
composé de **2 phases**
(glace+eau)



Or jaune : une **seule phase** (CFC) avec **3 constituants** (Au, Ag, Cu)



Acier perlitique **binaire** Fe-C composé de **2 phases**
(J. Philibert et al, Métallurgie)

Phases et constituants

Une phase est constituée d'éléments chimiques (atomes ou molécules "indissociables"), appelés **constituants**. L'élément majoritaire est appelé **solvant**, les autres **solutés**. S'il s'agit d'un solide, il faudra préciser **l'arrangement des atomes** (*structure des matériaux*).



Dans le cas du vin, le solvant est l'eau (H_2O environ 87%), le soluté principal est l'alcool éthylique ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), mais on dénombre plusieurs centaines d'autres molécules donnant le caractère du vin.

La **composition** d'une phase binaire, faite de A et de B, est donnée par:

Composition **molaire**:
$$X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

Composition **massique**:
$$C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad C_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

$N_{A,B}$: nombre d'atomes (de moles) de A, B

$$X_A + X_B = 1$$

$m_{A,B}$: masse de A, B

$$C_A + C_B = 1$$

Exemple: or jaune 18 carats



24 carats représente l'or pur, et le carat est une grandeur par unité de masse. Donc, 18 carats signifie $18/24 = 75\%$ poids d'or.

L'or jaune a 12.5% poids d'argent et 12.5% poids de cuivre.

$$C_{\text{Au}} = 75\%$$

$$C_{\text{Ag}} = 12.5\%$$

$$C_{\text{Cu}} = 12.5\%$$

Mais quel pourcentage d'atomes d'or vous vend-t-on lorsque vous achetez une bague, sachant que les masses molaires sont: Au (197 g/mole), Ag (108 g/mole), Cu (63.5 g/mole) ?

Si M_{Au} est la masse molaire de l'or et m_{Au} la masse d'or considérée, le nombre de moles d'or est donné par:

$$N_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}}$$

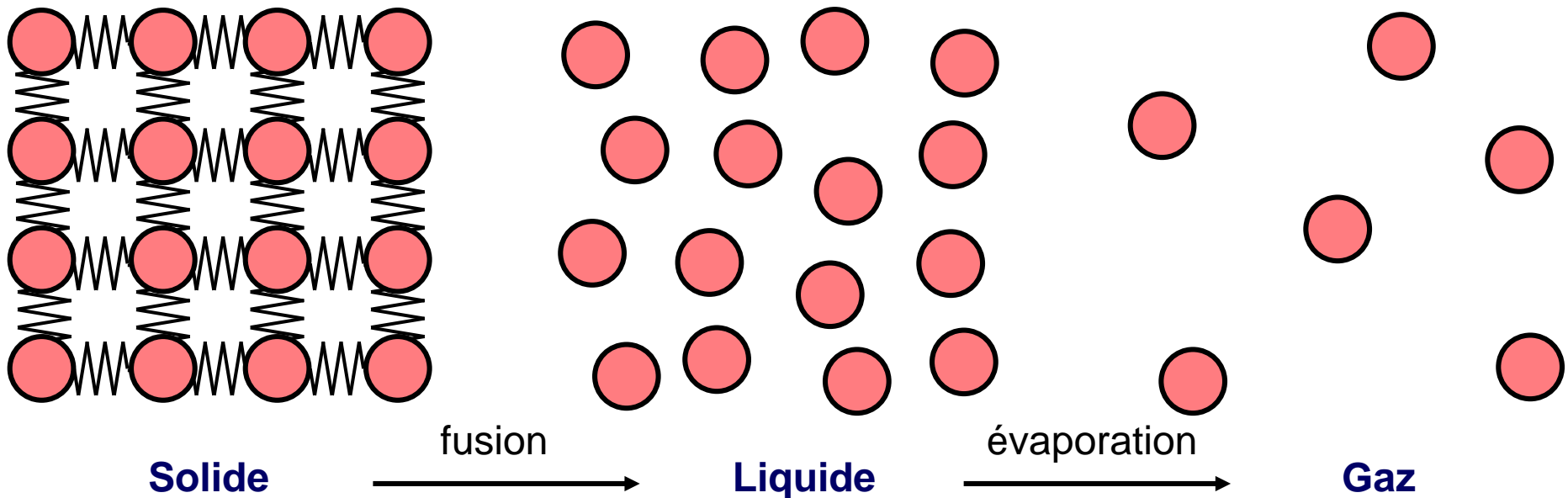
Faisant de même pour le nombre de moles d'argent et de cuivre, **la fraction molaire d'or** dans l'or jaune est donc, après division par la masse totale :

$$X_{\text{Au}} = \frac{\frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}}}{\frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} + \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} + \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}} = \frac{\frac{C_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}}}{\frac{C_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} + \frac{C_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} + \frac{C_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}} = 54.5\%$$

Presque 1 atome sur 2 n'est pas de l'or !

Enthalpie de changement d'état

Lors du passage de l'état solide à l'état liquide, il y a **perte de l'ordre à longue distance** (transformation entropique), mais la distance interatomique moyenne. $\langle r \rangle \cong r_0$. Le passage de l'état liquide à l'état gazeux est tel que $\langle r \rangle \cong 10 \times r_0$ (transformation enthalpique).

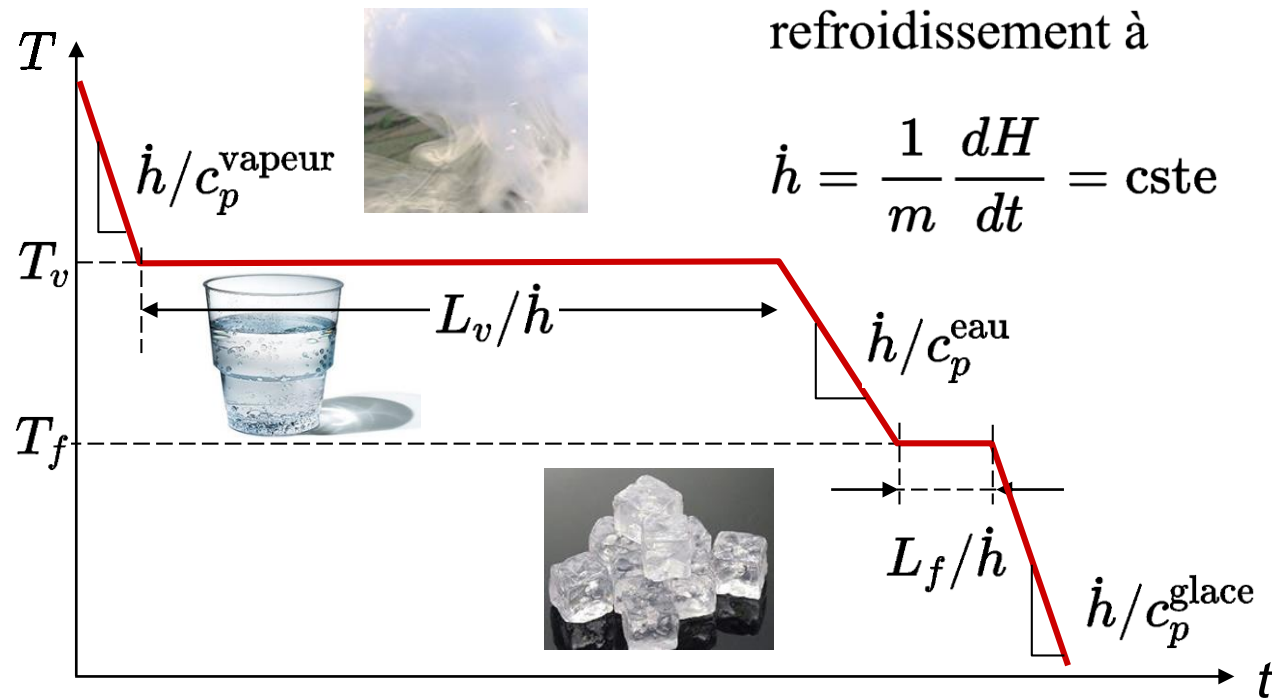


A chacune de ces transformations est associée une **chaleur latente ou enthalpie de changement d'état** (de fusion, de vaporisation):

$$L = \frac{\Delta H}{m} \quad [\text{J/kg}]$$

Enthalpie de changement d'état

Ainsi, **l'énergie** (en l'occurrence **l'enthalpie**) **spécifique** $h = H/m$ d'un matériau peut être reconstruite avec la chaleur spécifique c_p du matériau et la chaleur latente L des différentes transformations de phases.



$$c_p^{\text{eau}} = 1 \text{ cal/g/K}$$

$$c_p^{\text{glace}} = 0.5 \text{ cal/g/K}$$

$$c_p^{\text{vapeur}} = 0.33 \text{ cal/g/K}$$

$$L_f = 80 \text{ cal/g}$$

$$L_v = 543 \text{ cal/g}$$

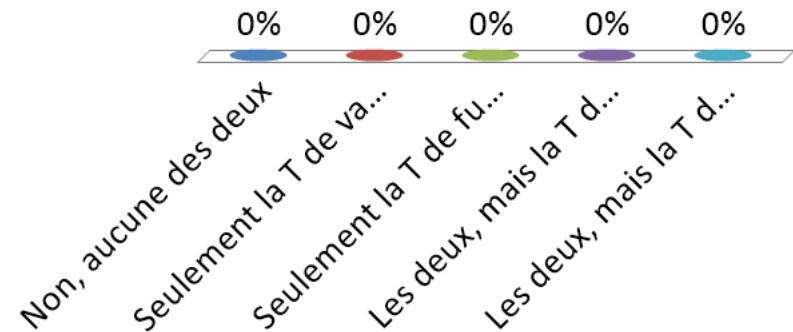
$$(1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J})$$

Exemple: Energie pour évaporer 1 kg d'eau à 20°C?

$$\Delta H = m \times (c_p \times \Delta T + L_v) = 1000 \times (1 \times 80 + 543) \text{ cal} = 2.6 \times 10^6 \text{ J}$$

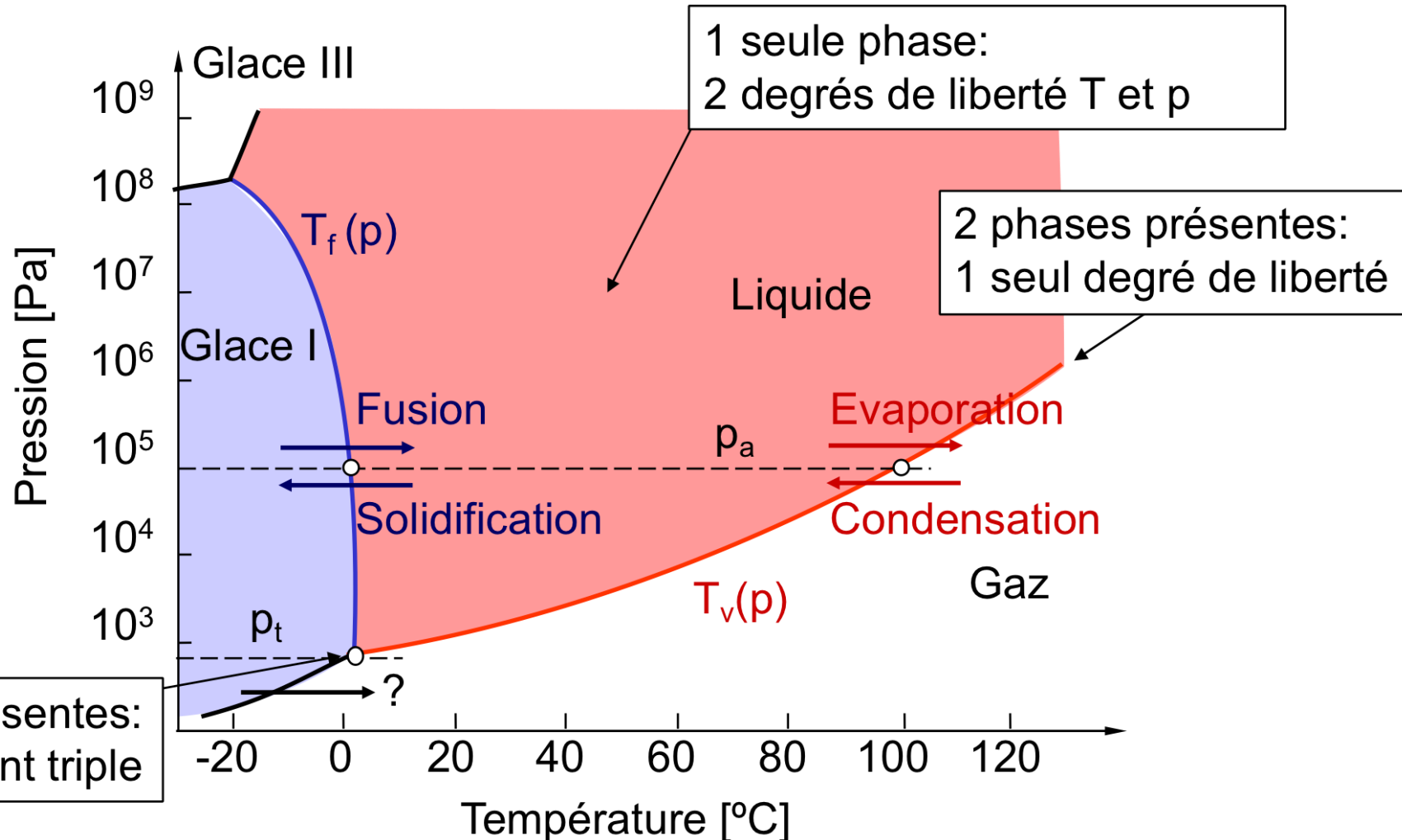
Les températures de fusion et de vaporisation de l'eau dépendent-elles de la pression ?

- A. Non, aucune des deux
- B. Seulement la T de vaporisation
- C. Seulement la T de fusion
- D. Les deux, mais la T de vaporisation davantage
- E. Les deux, mais la T de fusion davantage



Systèmes unaires

Un système composé d'un seul élément bien connu: **l'eau**. Pour une pression p fixée, les transformations de phases se font à une seule température



Systèmes unaires

- Pour une phase d'un système pur, on a **2 degrés de liberté: T et p** .
- Lorsque **2 phases** sont **en présence**, e.g., liquide et vapeur, **l'enthalpie libre** de l'élément A dans les deux phases doit être la même sinon on gagnerait de l'énergie à transférer des atomes d'une phase à l'autre.

$$G_{A,l}^m = G_{A,g}^m$$

Cette condition réduit à **1 le nombre de degrés de liberté** du système .

- Pour **3 phases en présence**, on n'a plus de degré de liberté puisque l'on a 2 conditions (les 3 énergies sont égales), c'est un **invariant** appelé **point triple**:

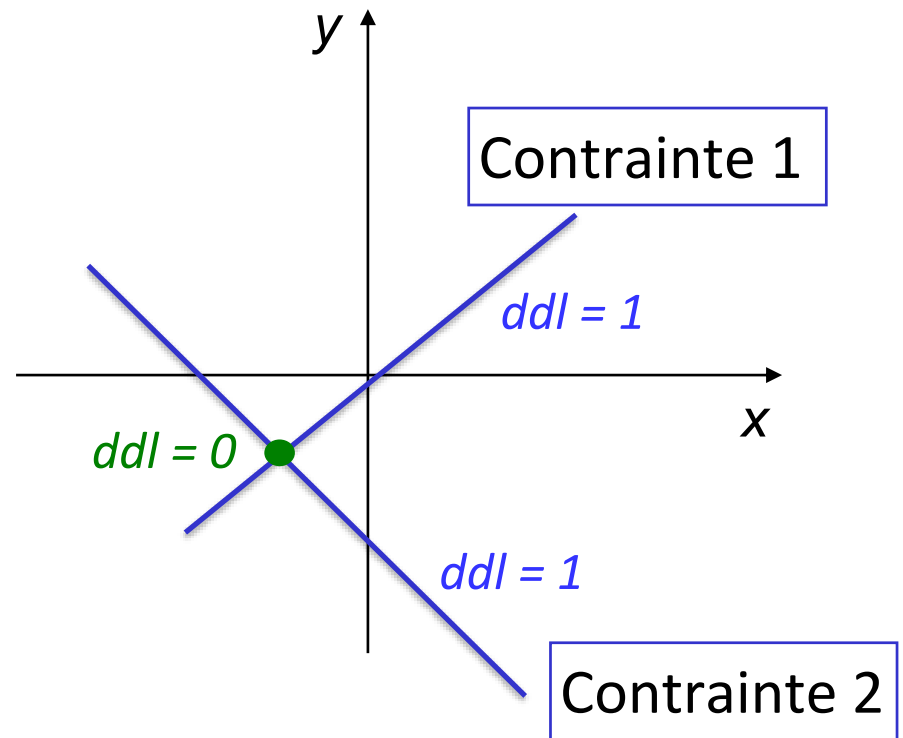
$$G_{A,l}^m = G_{A,g}^m \quad \text{et} \quad G_{A,s}^m = G_{A,l}^m$$

Systemes unaires

Le Nombre de degrés de liberté d'un système est donné par :

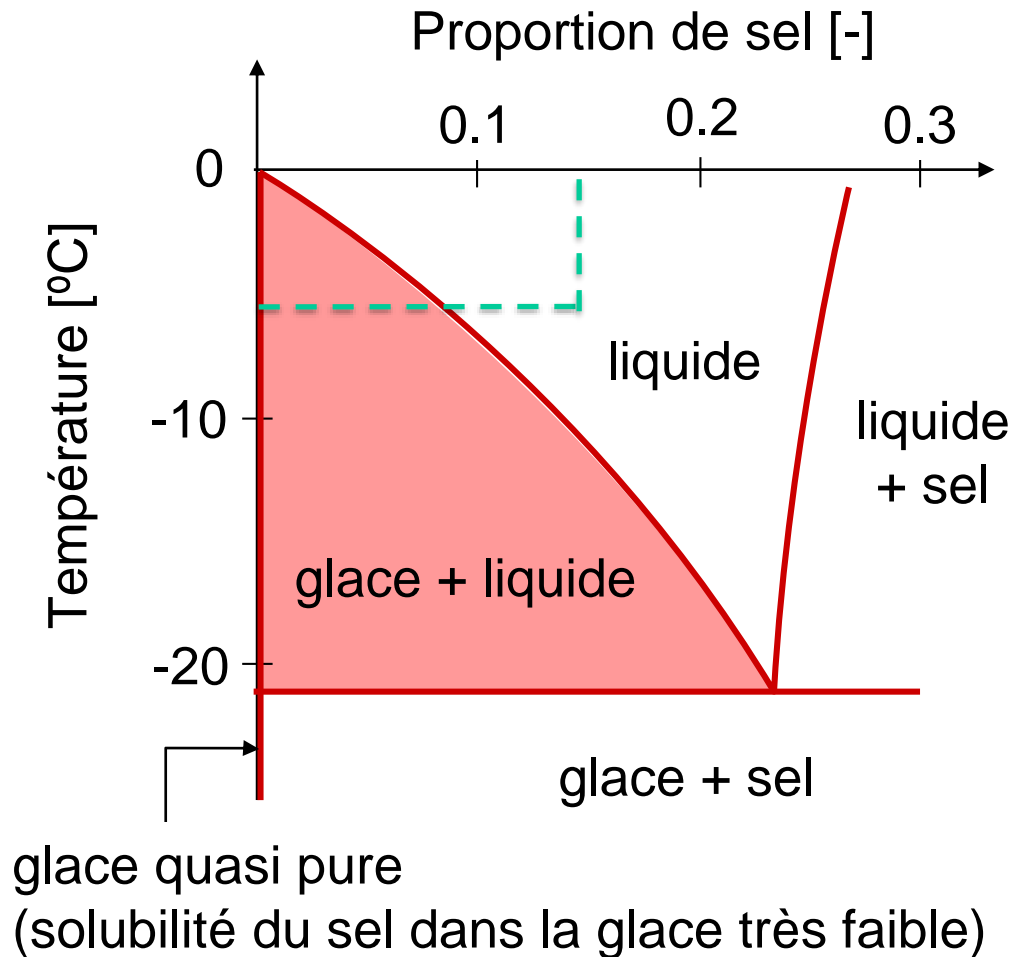
$$(\text{Nombre de variables indépendantes}) - (\text{Nombre de contraintes})$$

- **Une contrainte :**
y est fixé selon x
degré de liberté (ddl) = 1
- **Deux contraintes :**
y est fixé selon x de deux manières différentes
degré de liberté (ddl) = 0



Systèmes binaires

Dans ce cas, le nombre de constituants $N_C = 2$. Un système bien connu est le **sel et l'eau**. Pourquoi, en ajoutant du sel, arrive-t-on à **dégeler les routes**?



Systèmes binaires

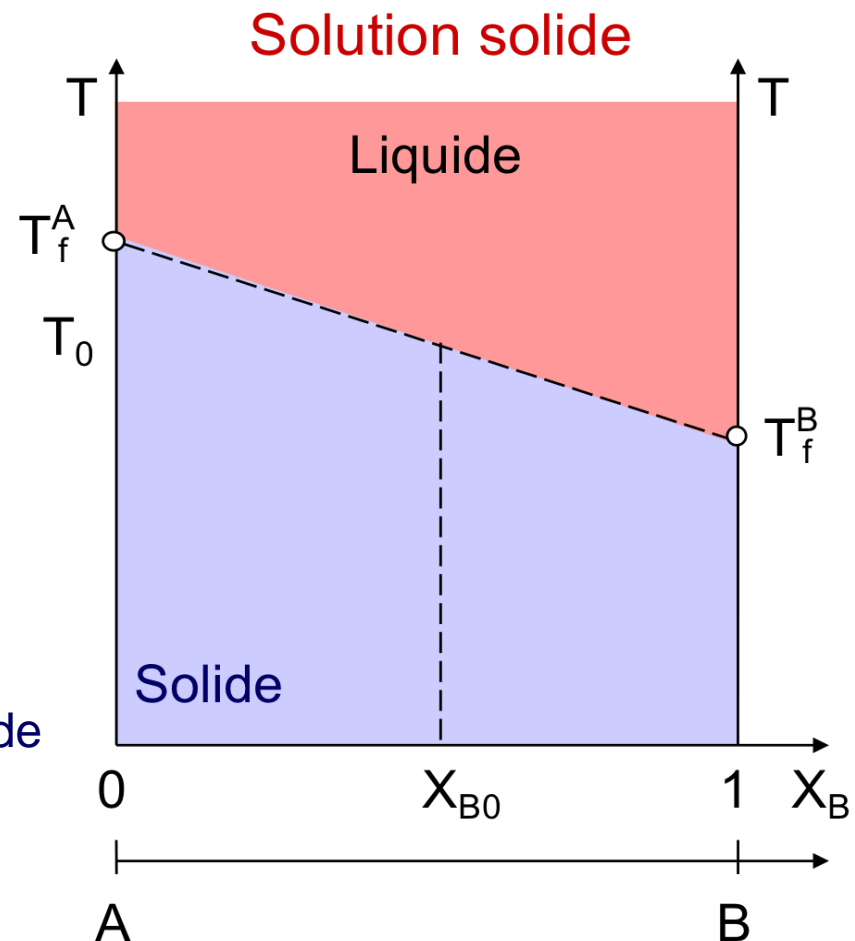
Considérons maintenant **un système binaire** avec deux constituants A et B formant une seule phase solide, c'est à dire totalelement miscibles.

On fixe la pression p qui a peu d'influence à l'état solide et liquide.

A haute température, le liquide a 2 degrés de libertés (à p fixé): la température T et la composition molaire X_{B0}

A basse température, le système (A+B) forme une seule phase solide, qui a toujours 2 degrés de liberté

Quelle va être "la" température de fusion T_0 de (A+B) ? Est-ce une simple interpolation de la température de fusion de pur A et pur B comme indiqué sur la figure ?



Systèmes binaires

La réponse est NON !

Lors de la fusion (ou de la solidification) d'un tel système composé de A et B (par ex. Fe et C), on a **2 phases** en présence: le solide et le liquide. Ceux-ci n'ont pas nécessairement la même composition, et on a donc a priori **3 variables intensives**:

$$(T, X_B^s, X_B^l)$$

Mais l'enthalpie libre caractéristique de l'élément A, mesurée par ce que l'on appelle le **potentiel chimique**, μ_A , doit être le même dans la phase solide que dans la phase liquide, sinon il y aurait un gain (ou perte) d'enthalpie libre en transférant des atomes A d'une phase à l'autre. De même pour l'élément B. Donc, on a **2 contraintes**:

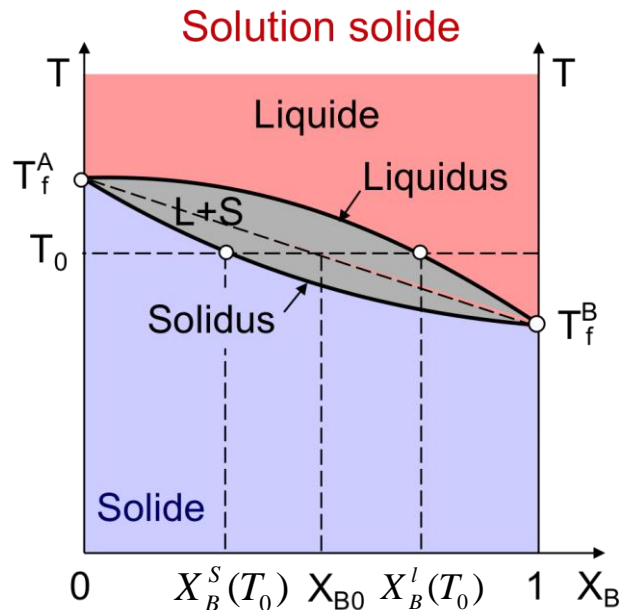
$$\mu_A^s = \mu_A^l \quad \text{et} \quad \mu_B^s = \mu_B^l$$

Il reste donc un degré de liberté (3-2=1).

Si l'on **fixe** T (p est toujours fixée), les **deux compositions** deviennent **connues**, mais pas nécessairement égales:

$$X_B^s(T) \quad \text{et} \quad X_B^l(T)$$

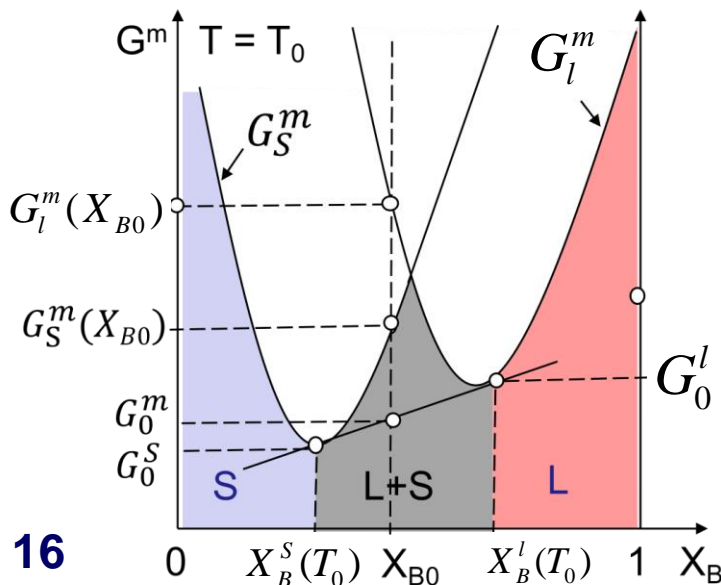
Systèmes binaires



- A T=T₀, l'enthalpie libre de la solution liquide de l'alliage de composition nominale X_{B0} est supérieure à celle de la solution solide : $G_l^m(X_{B0}) > G_s^m(X_{B0})$. On peut alors s'attendre à trouver le système à l'état solide.
- Le système a cependant la possibilité de minimiser davantage son enthalpie libre, en faisant coexister les deux phases solide et liquide, de **fractions molaires** χ^S et χ^L .
- Les points d'intersection de la tangente commune aux deux courbes d'enthalpie libre déterminent les compositions dans la phase solide (X_B^L(T₀)) et dans la phase liquide (X_B^S(T₀)), dans ce domaine biphasé.
- On définit $G_l^m(X_B^L(T_0)) = G_0^L$ et $G_s^m(X_B^S(T_0)) = G_0^S$.
L'enthalpie libre du système biphasé s'exprime alors :

$$G_0^m = \frac{X_B^L - X_{B0}}{X_B^L - X_B^S} G_0^S + \frac{X_{B0} - X_B^S}{X_B^L - X_B^S} G_0^L$$

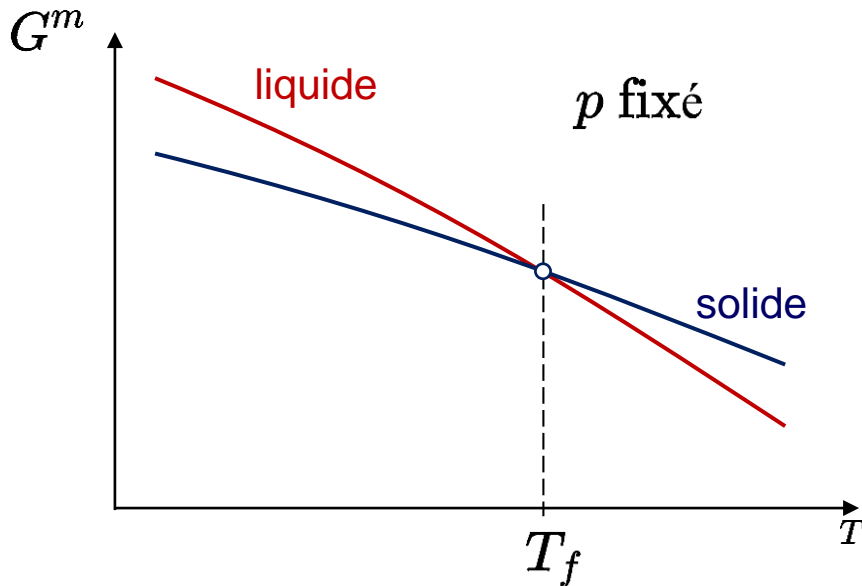
$$= \chi^S G_0^S + \chi^L G_0^L < G_s^m(X_{B0})$$



Systèmes binaires

Qu'est-ce qu'un potentiel chimique?

Système unaire:

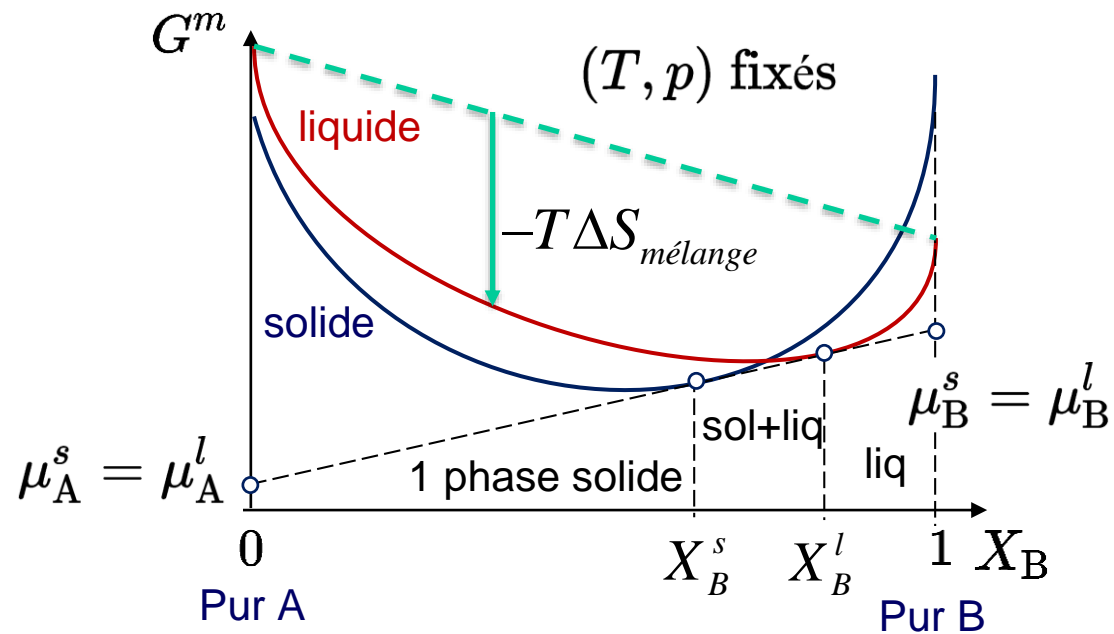


L'enthalpie libre d'un atome est donnée par:

$$G^m / N_A$$

Au point de fusion, l'enthalpie libre du solide est égale à celle du liquide

Système binaire:



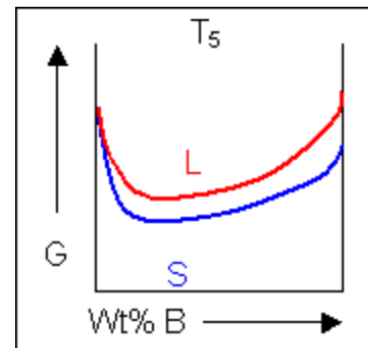
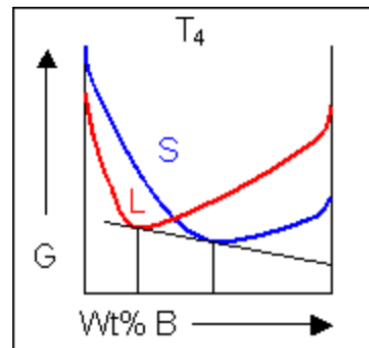
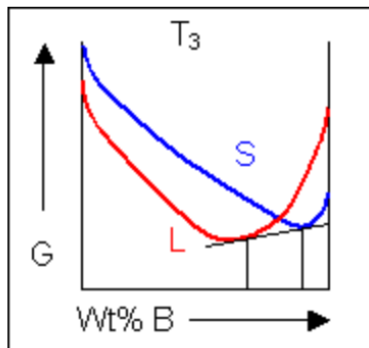
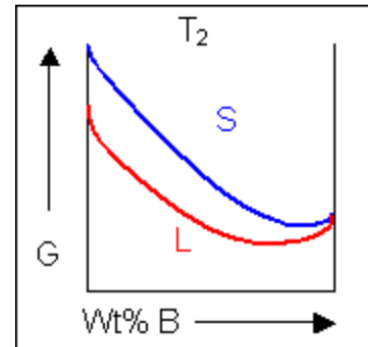
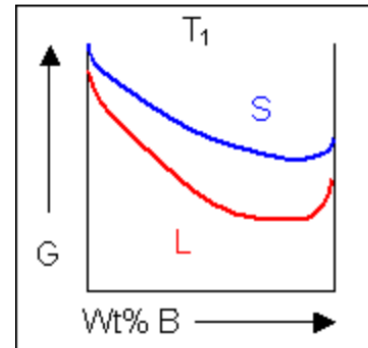
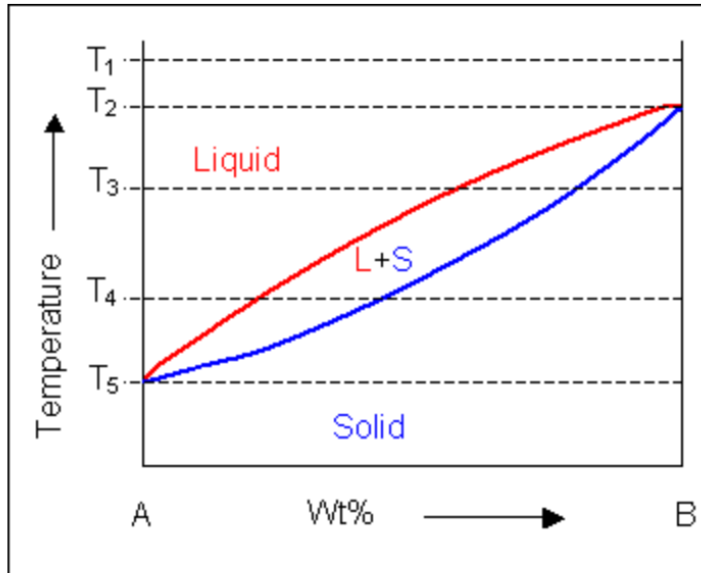
Dans la **zone biphasée**, l'enthalpie libre du mélange A+B est aussi donnée par:

$$G^m = \mu_A X_A + \mu_B X_B$$

où les potentiels chimiques de A et B sont les mêmes dans les 2 phases solide et liquide.

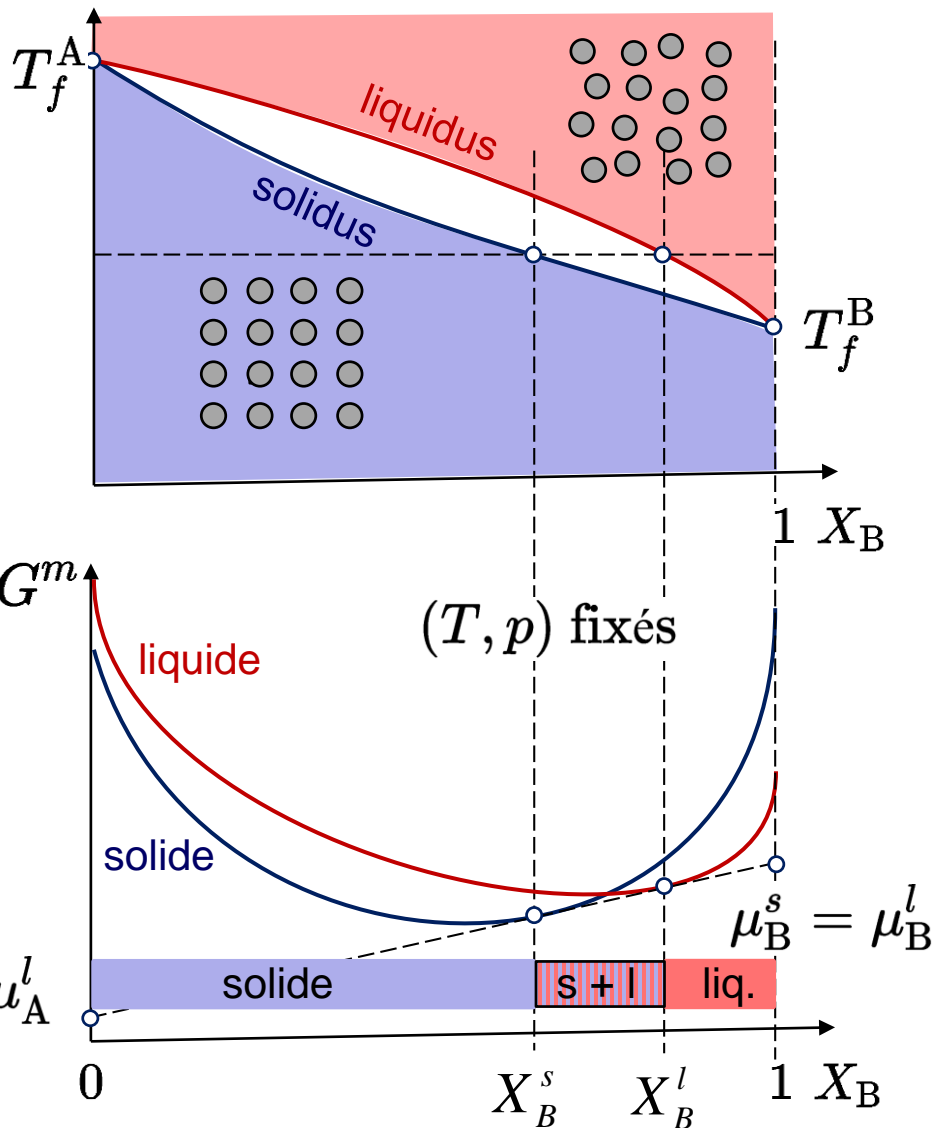
Systèmes binaires

Le diagramme de phase peut se construire à partir des diagrammes d'enthalpie molaires



<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/phase-diagrams/printall.php>

Systèmes binaires : résumé



A une température fixée, on voit l'apparition d'un **domaine biphasé** où il y a co-existence du solide et du liquide.

Le **liquidus** du système miscible (A+B) est la ligne au-dessus de laquelle toute composition est à l'état liquide.

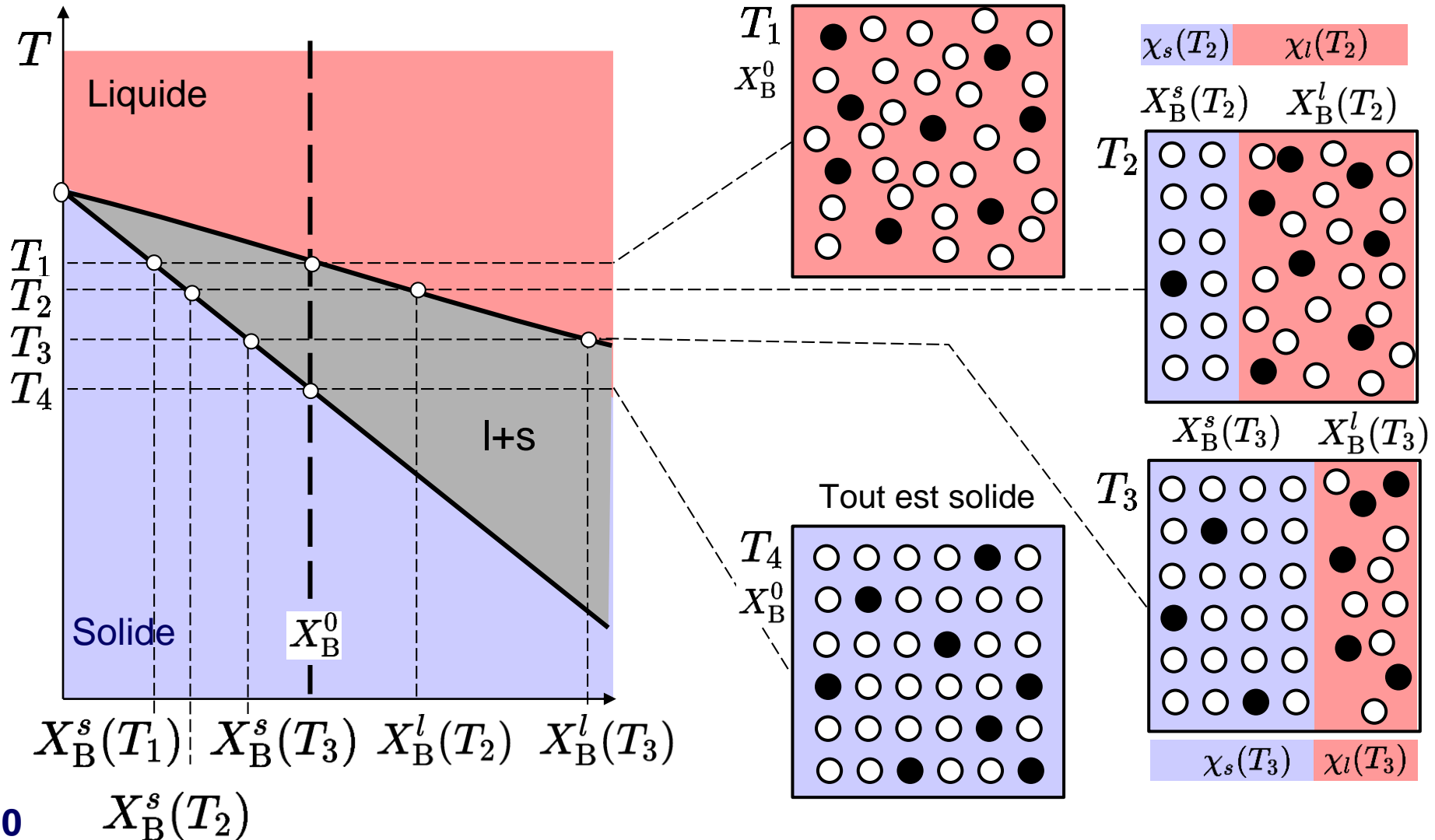
Le **solidus** du système miscible (A+B) est la ligne en-dessous de laquelle toute composition est à l'état solide.

Entre solidus et liquidus, il y a **coexistence du solide et du liquide**. Leurs compositions X_B à une T donnée sont données par les lignes de solidus et de liquidus, respectivement.

En $X_B = 0, 1$, on retrouve bien les points de fusion des éléments purs A et B, respectivement.

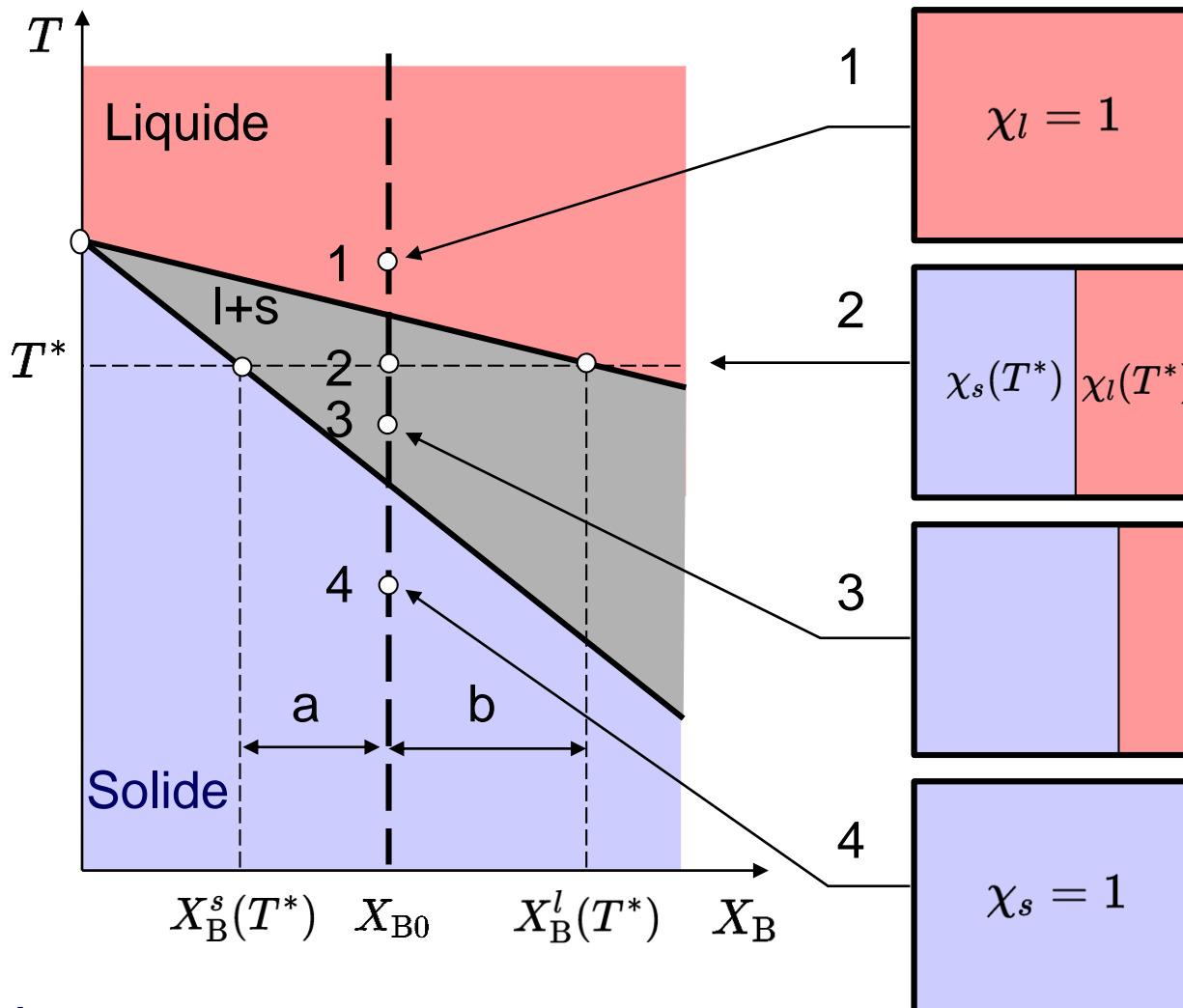
Systèmes binaires

Dans ces conditions, comment se déroule la solidification d'un alliage de composition fixée X_{B0} ?



Systèmes binaires

Dans les domaines biphasés, les fractions des phases à l'équilibre sont données par la **règle des leviers**, qui n'est qu'un bilan de conservation du soluté B:



χ_s, χ_l : Fraction molaire de solide et liquide

X_{B0} : Composition de l'alliage

Bilan de soluté à T^* :

$$\chi_s X_B^s + \chi_l X_B^l = X_{B0}$$

$$\chi_s + \chi_l = 1$$

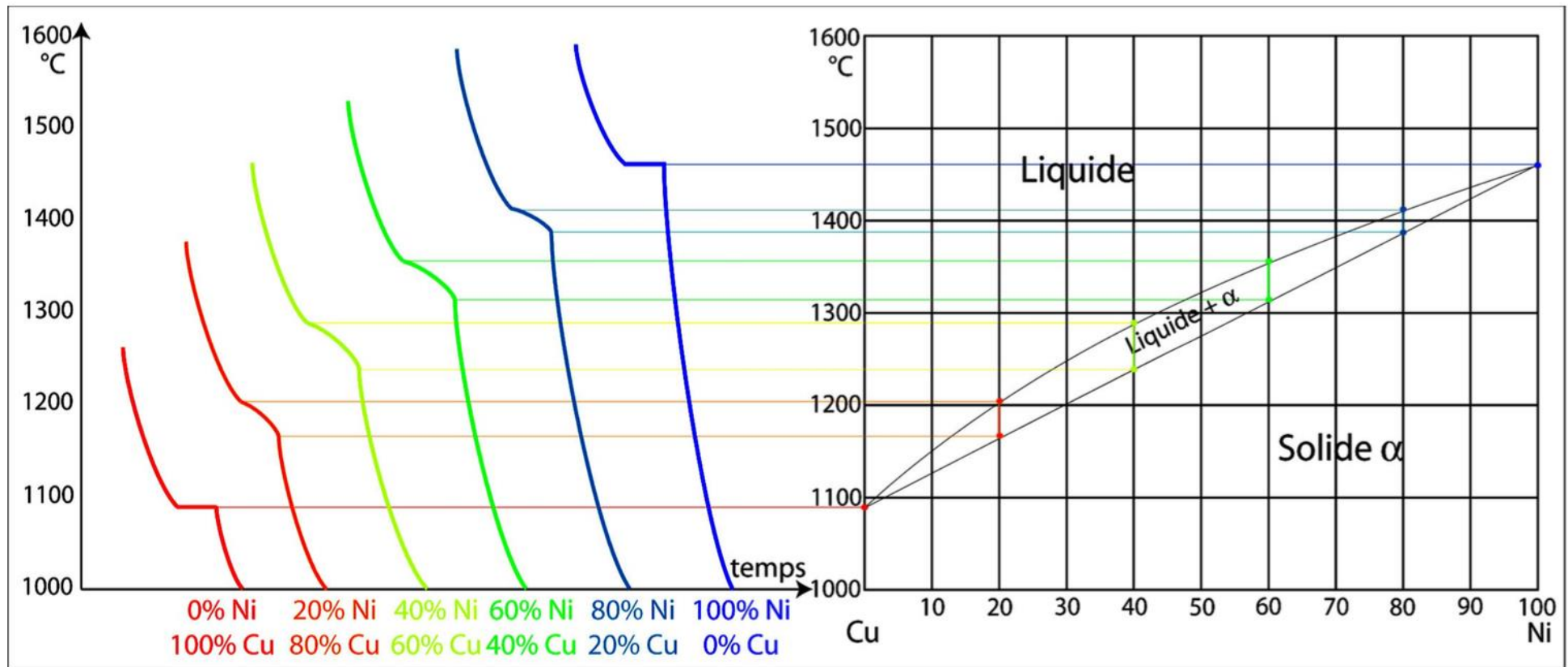
$$\chi_s = \frac{X_B^l - X_{B0}}{X_B^l - X_B^s} = \frac{b}{a+b}$$

Cette **règle des leviers** s'applique aussi pour un diagramme donné en composition massique (plutôt que molaire).

Systèmes binaires

Exemple : courbes de solidification pour l'alliage Cu-Ni (totalement miscible).

De telles courbes reflètent directement le diagramme de phases et montrent clairement que la solidification d'un tel alliage ne se fait pas à T constant.



Systèmes binaires (A et B): notations

- n_{tot} : le nombre total de moles du système ;

$$n_{tot} = n_A + n_B$$

- n_A et n_B : le nombre total de **moles** des constituants A et B ;

- $X_{A0} = \frac{n_A}{n_{tot}}$ Fraction (ou composition) **molaire** de A ;
- $X_{B0} = \frac{n_B}{n_{tot}}$ Fraction (ou composition) **molaire** de B ;

$$X_{A0} + X_{B0} = 1$$

- n^S et n^l : le nombre total de moles dans les phases solide et liquide;

$$n_{tot} = n^S + n^l$$

- $\chi^S = \frac{n^S}{n_{tot}}$ et $\chi^l = \frac{n^l}{n_{tot}}$: fractions molaires des phases solides et liquides:

$$\chi^S + \chi^l = 1$$

- n_B^S et n_B^l : nombre de moles de B dans les phases solide et liquide

$$n_B = n_B^S + n_B^l$$

- $X_B^S = \frac{n_B^S}{n^S}$ et $X_B^l = \frac{n_B^l}{n^l}$ fractions molaires de B dans les phases solides et liquides

Systèmes binaires (A et B): notations

On peut aussi exprimer les compositions en fractions massiques C (le plus courant dans les diagrammes de phase), au lieu de fractions molaires X

- m_{tot} : masse totale du système ;
- m_A et m_B : masse des constituants A et B ;
- $C_{A0} = \frac{m_A}{m_{tot}}$ Fraction (ou composition) **massique** de A ;
- $C_{B0} = \frac{m_B}{m_{tot}}$ Fraction (ou composition) **massique** de B ;

$$m_{tot} = m_A + m_B$$

$$C_{A0} + C_{B0} = 1$$

Dans le domaine biphasé Solide + Liquide:

- m^S et m^l : la masse des phases solide et liquide;
- m_B^S et m_B^l : masse de B dans les phases solide et liquide
- $C_B^S = \frac{m_B^S}{m^S}$ et $C_B^l = \frac{m_B^l}{m^l}$ fractions massiques de B dans les phases solide et liquide


$$m_B = m_B^S + m_B^l$$

Règles des phases de Gibbs

Comment étendre ces concepts à des systèmes multiconstitués ?

Pour un système composé de N_C constituants (A, B, C, ...) avec N_P phases en présence (α, β, l, \dots), le nombre de degrés de liberté N_{DL} du système est donné par la **règle de Gibbs**:

$$N_{DL} = 2 + N_C - N_P$$


 (T, p)

Variables: $2 + (N_C - 1)N_P$

T, p

$(X_A, X_B, \dots, X_{N_C-1})^\alpha$

$(X_A, X_B, \dots, X_{N_C-1})^\beta$

\dots

$(X_A, X_B, \dots, X_{N_C-1})^{N_P}$

—

Contraintes: $(N_P - 1)N_C$

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

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

\dots

\dots

$\mu_{N_C}^\alpha = \mu_{N_C}^\beta = \dots = \mu_{N_C}^{N_P} = \mu_{N_C}$

Règles des phases de Gibbs

Exemple : **système binaire** (A+B) à *pression fixée*

1 phase : 2 variables (T , X_B), pas de contrainte

→ 2 degrés de liberté (= 1 surface sur le diagramme)

2 phases : 3 variables (T , X_B^α , X_B^β), deux phases α et β

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta ; \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad 2 \text{ contraintes}$$

→ 1 degré de liberté (= 1 ligne sur le diagramme)

3 phases : 4 variables (T , X_B^α , X_B^β , X_B^γ), trois phases α , β et γ

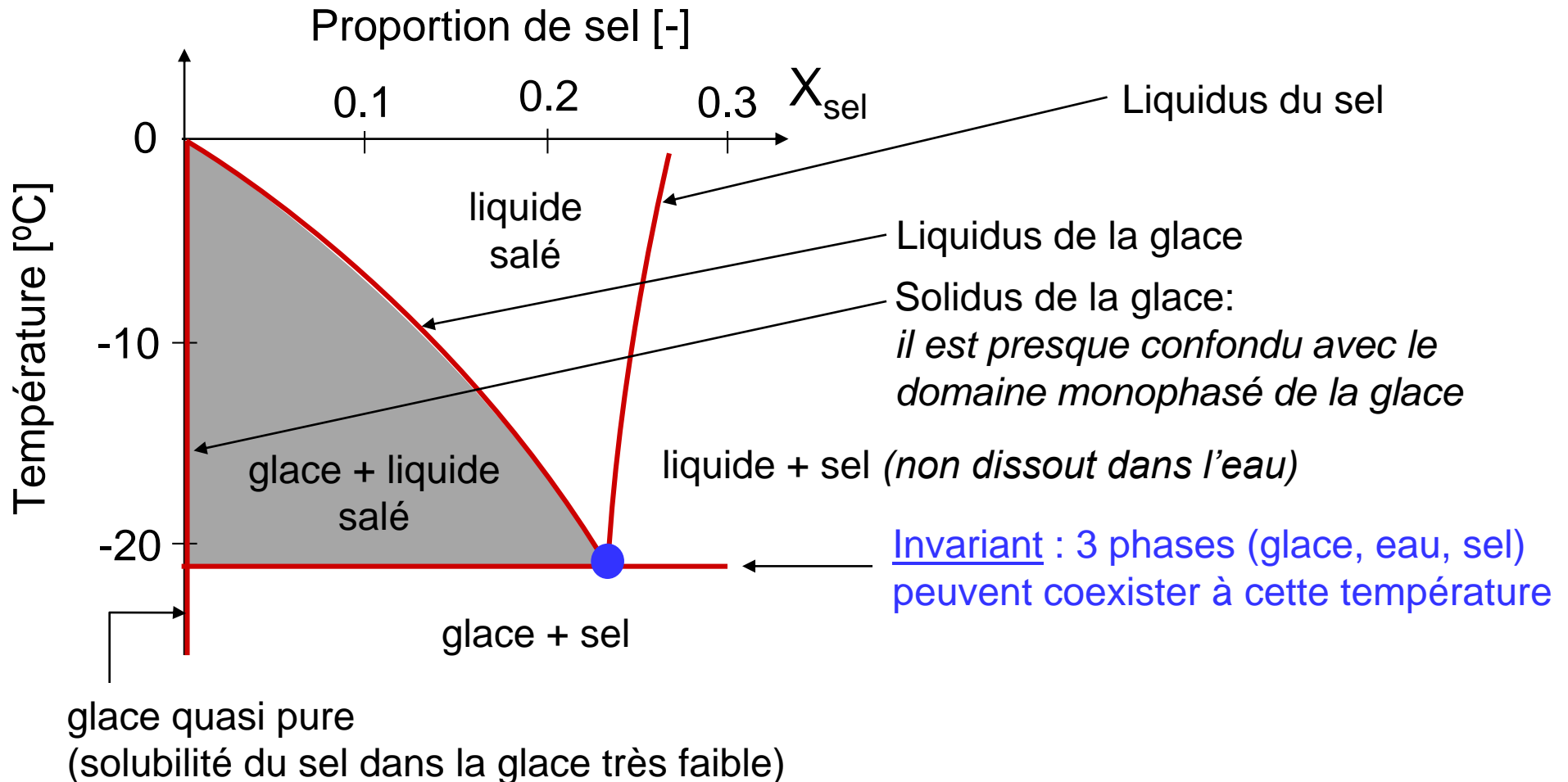
$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma \quad 2 \text{ contraintes}$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma \quad 2 \text{ contraintes}$$

→ 0 degré de liberté, **invariant** (= 1 point sur le diagramme)

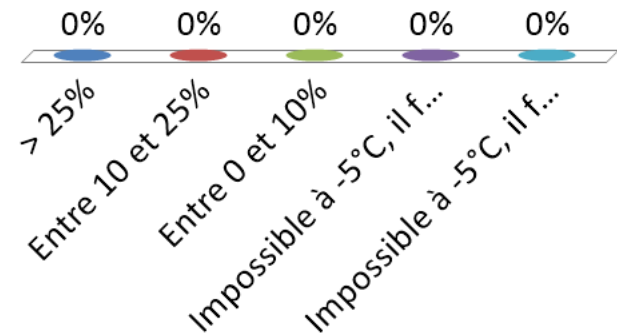
Systèmes binaires

Revenons au cas du système binaire eau et sel. À environ -22°C , il peut y avoir coexistence de 3 phases (point invariant)



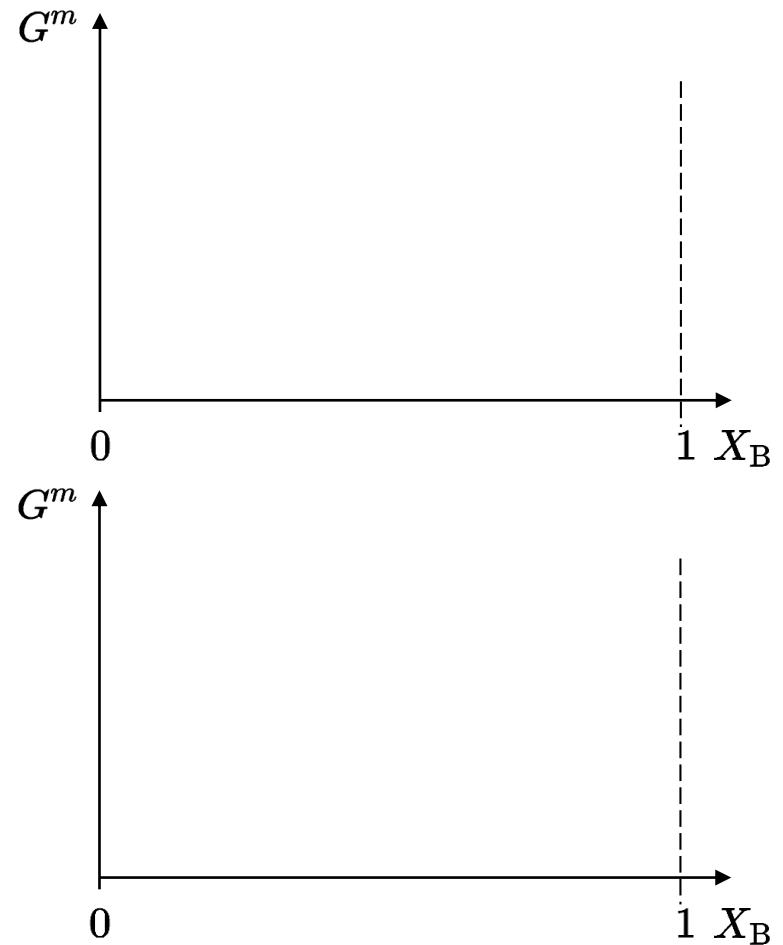
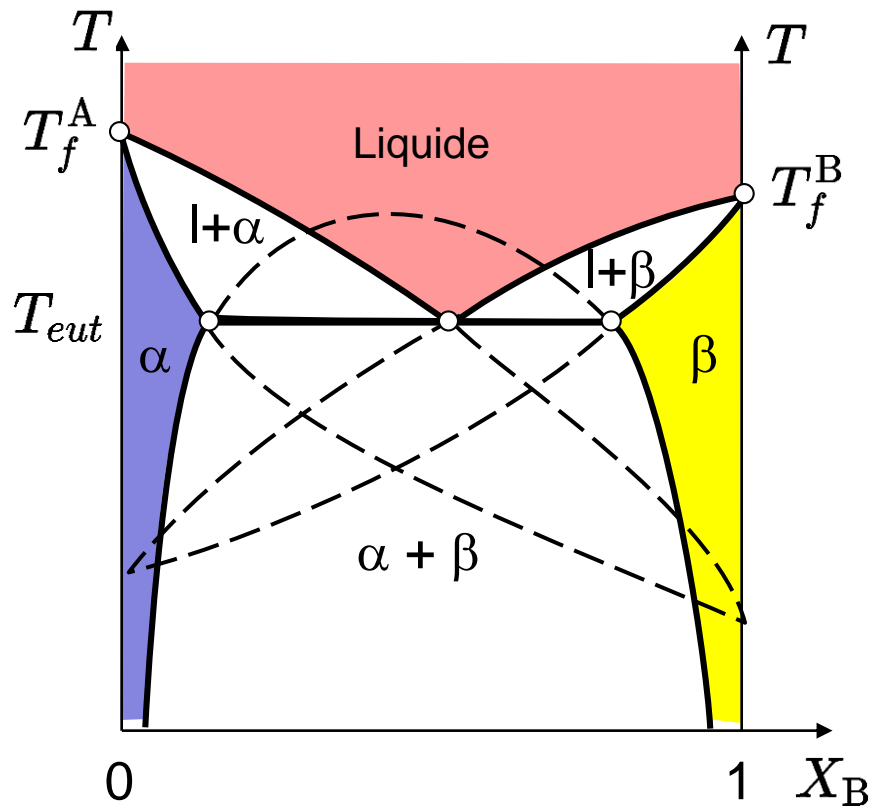
Sur une route verglacée à -5°C , quelle proportion de sel déposer pour fondre la glace ?

- A. $> 25\%$
- B. Entre 10 et 25%
- C. Entre 0 et 10%
- D. Impossible à -5°C , il faut être à $T = -22^{\circ}\text{C}$
- E. Impossible à -5°C , il faut être à $T < -22^{\circ}\text{C}$



Systèmes binaires

Dans la majorité des cas, les solides ne sont que **peu miscibles**. Il est alors énergétiquement favorable de former 2 phases solide α et β . La coexistence de ces deux phases α et β avec le liquide est un **invariant eutectique**



Systèmes binaires: Eutectique

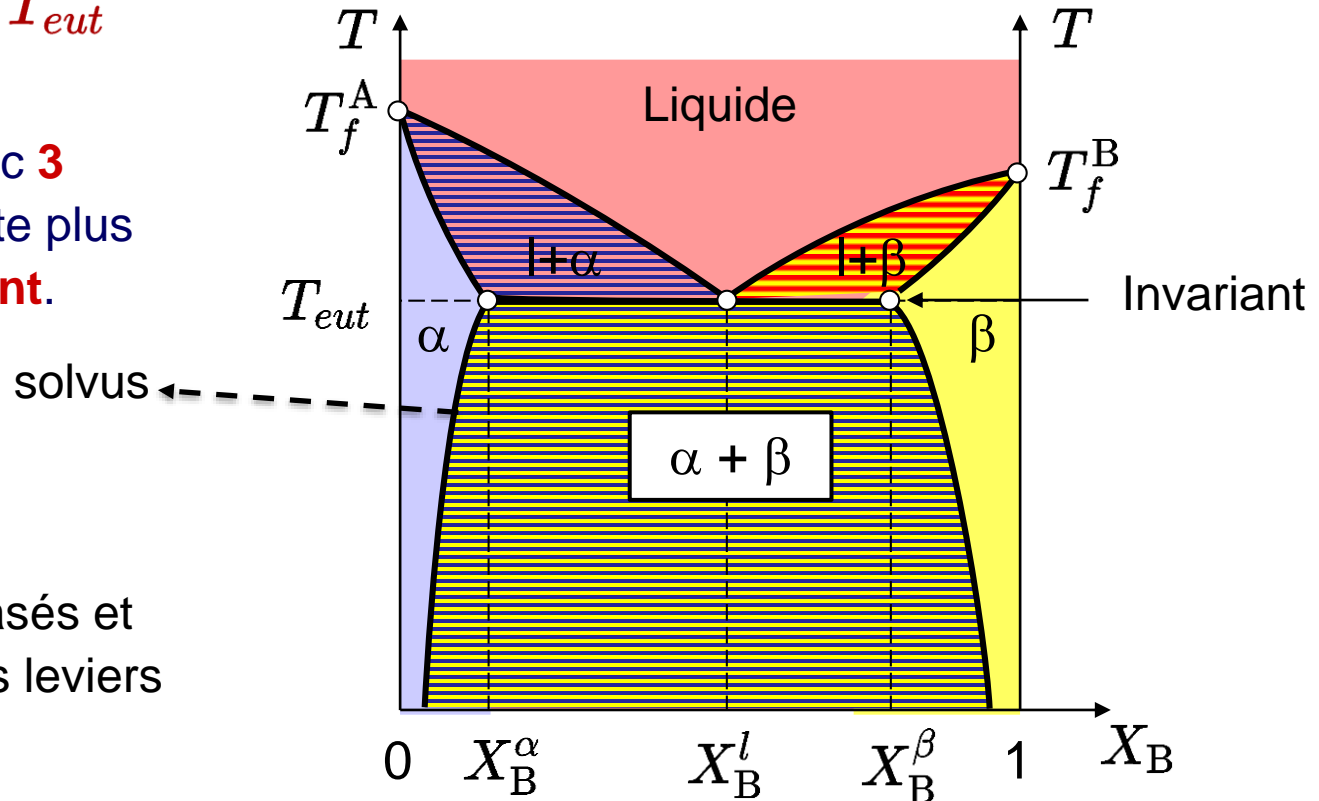
Eutectique : coexistence d'une phase liquide avec deux phases solide α et β .

$$T_f^A, T_f^B > T_{eut}$$

Si l'on fixe la pression p , et avec **3 phases en présence**, il ne reste plus aucun degré de liberté: **Invariant**.

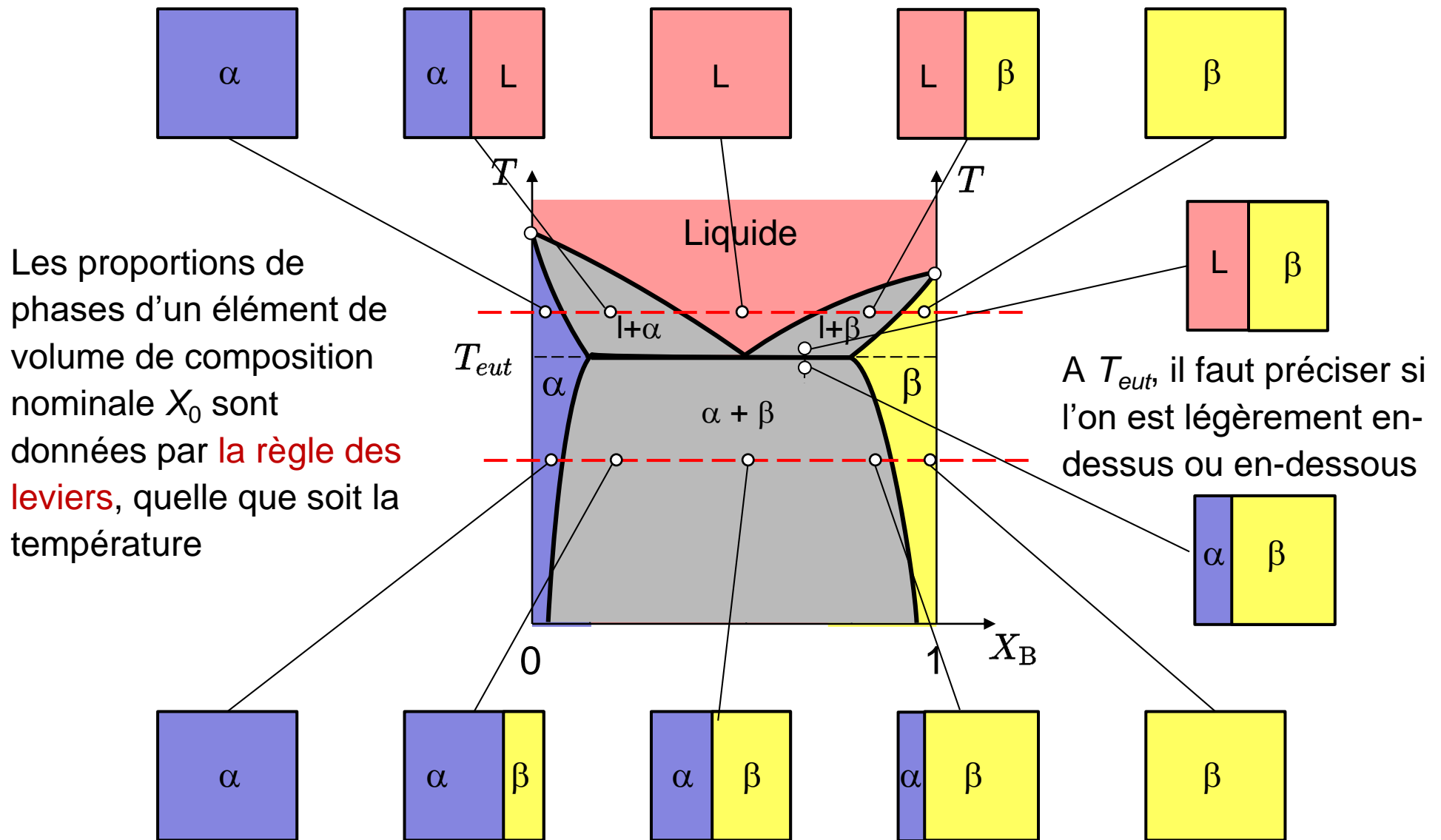
Savoir identifier:

Solubilité – domaines monophasés et biphasé – l'invariant – règle des leviers



Un alliage de composition eutectique fond à une température unique, T_{eut} , plus faible que les points de fusion de α et β .

Systemes binaires: Eutectique



Exemple: Eutectique Pb-Sn

Proportions de phase α et β au point eutectique

Réaction eutectique:

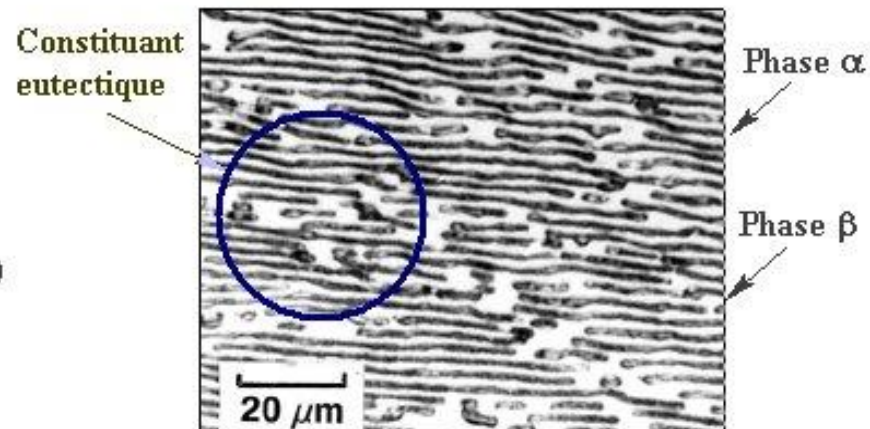
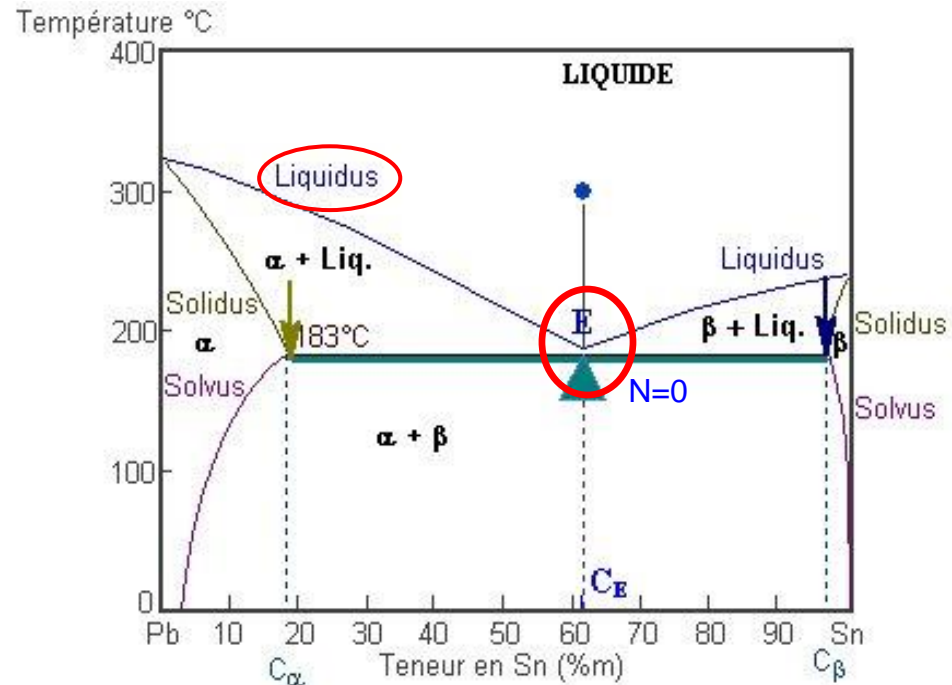
Un liquide (L) \leftrightarrow un solide S_1 (α) + un solide S_2 (β) à θ const $L_E \leftrightarrow \alpha + \beta$

Règle des bras de levier appliquée à l'alliage eutectique de composition C_E à 182°C

$$\chi^\alpha = \frac{C_\beta - C_E}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{97,5 - 62}{97,5 - 18} = 0,45 = 45\%$$

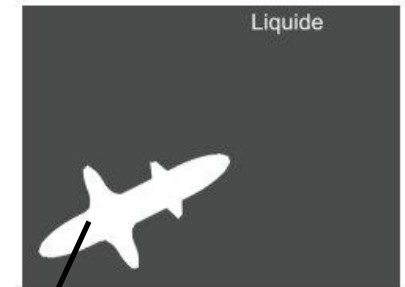
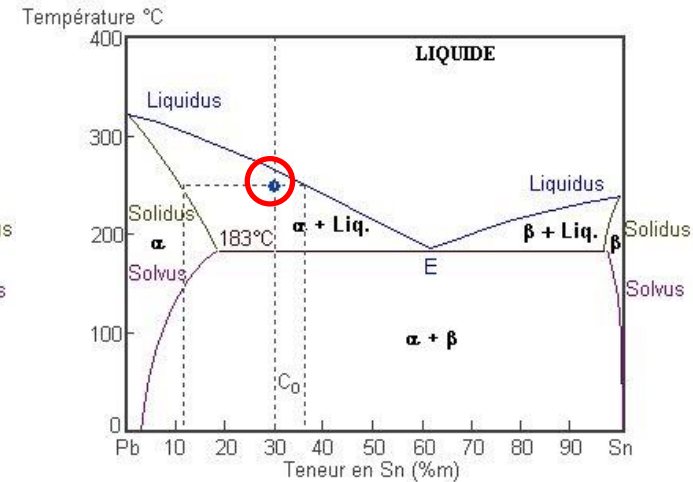
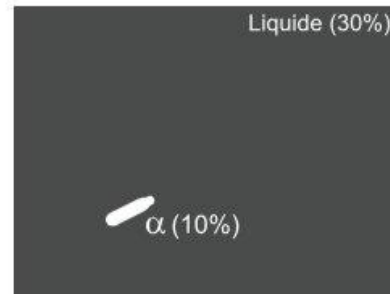
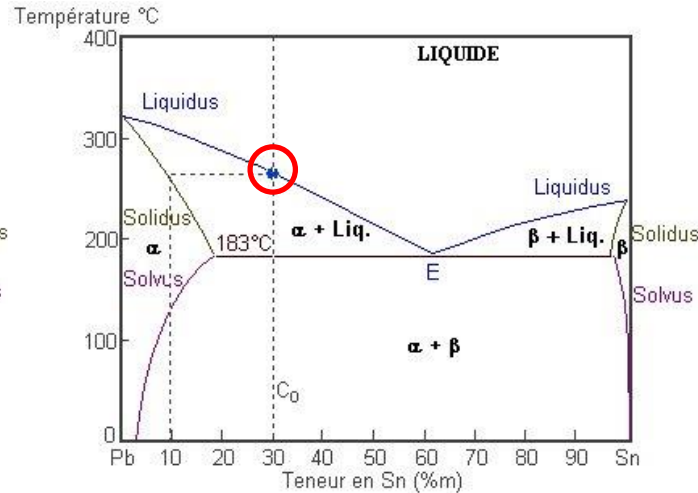
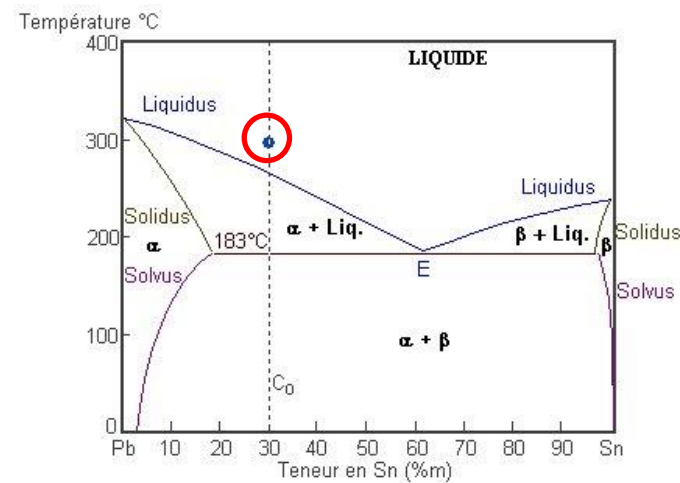
$$\chi^\beta = \frac{C_E - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{62 - 18}{97,5 - 18} = 0,55 = 55\%$$

À 182°C , le constituant eutectique ($C_E=62\%$ Sn) est formé d'un mélange intime de phase α ($C_\alpha=18\%$ Sn) et de phase β ($C_\beta=97,5\%$ Sn)



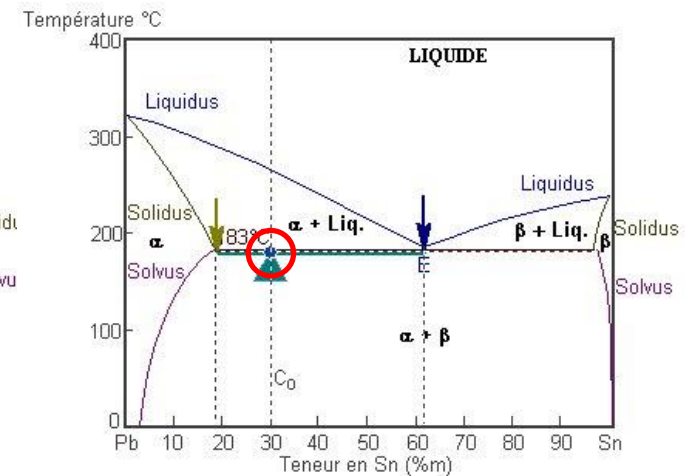
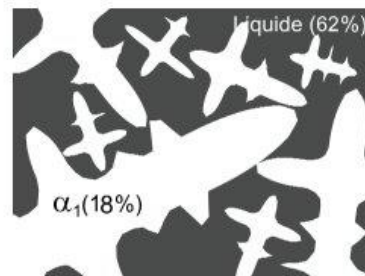
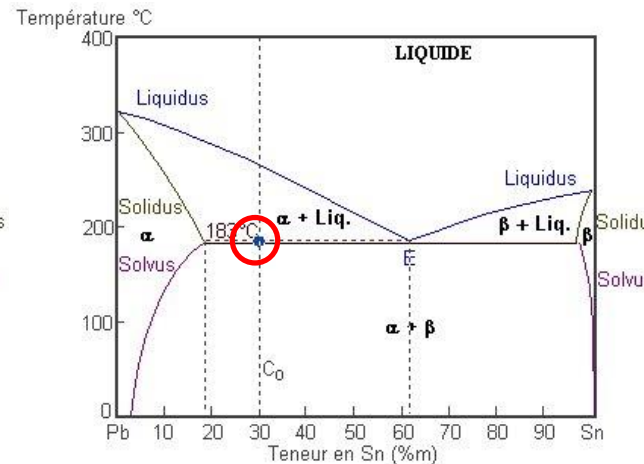
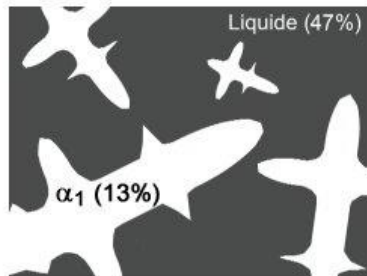
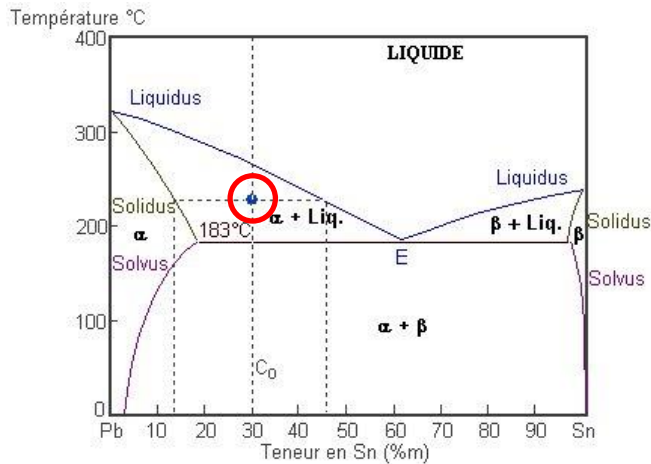
Formation de microstructure eutectique

C_0 hypoeutectique



Croissance (dendritique) du solide de phase α depuis le liquide : α_1 **primaire**

Formation de microstructure eutectique



Solide α_1 :

- Composition massique $C_{\text{Sn}} = 13\%$
- Fraction molaire donnée par la règle des bras de levier (ici proche de 50%)

Liquide :

- Composition massique $C_{\text{Sn}} = 47\%$
- Fraction molaire = 100% - celle du solide

Solide α_1 :

- Composition massique $C_{\text{Sn}} = 18\%$
- Fraction molaire donnée par la règle des bras de levier (ici majoritaire, > 50%)

Liquide :

- Composition massique $C_{\text{Sn}} = 62\%$
- Fraction molaire = 100% - celle du solide

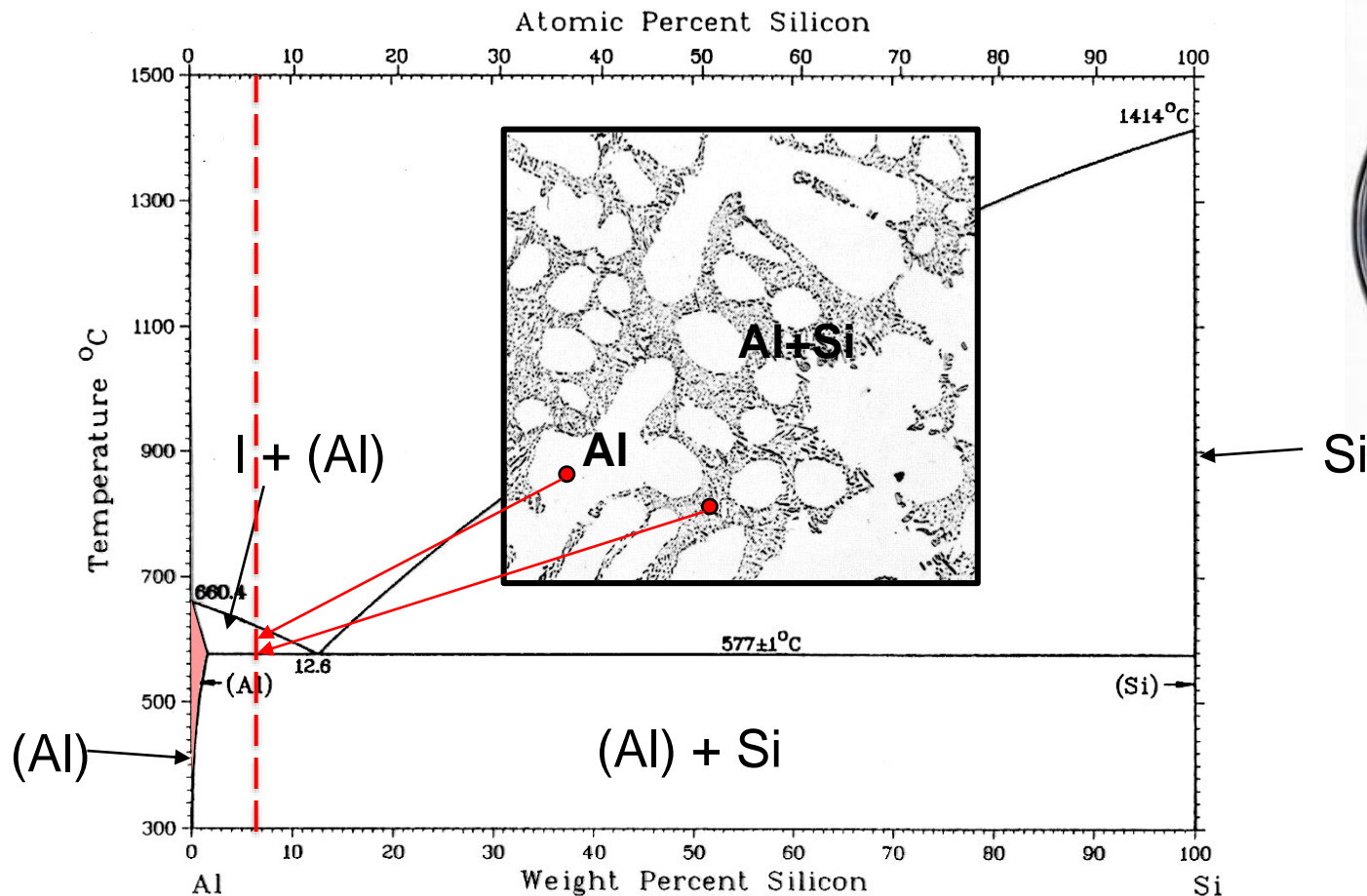
Dendrites α_1
primaires

+

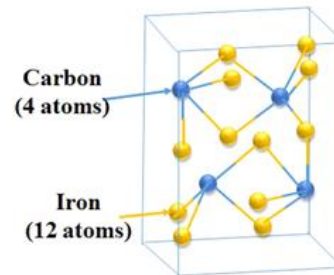
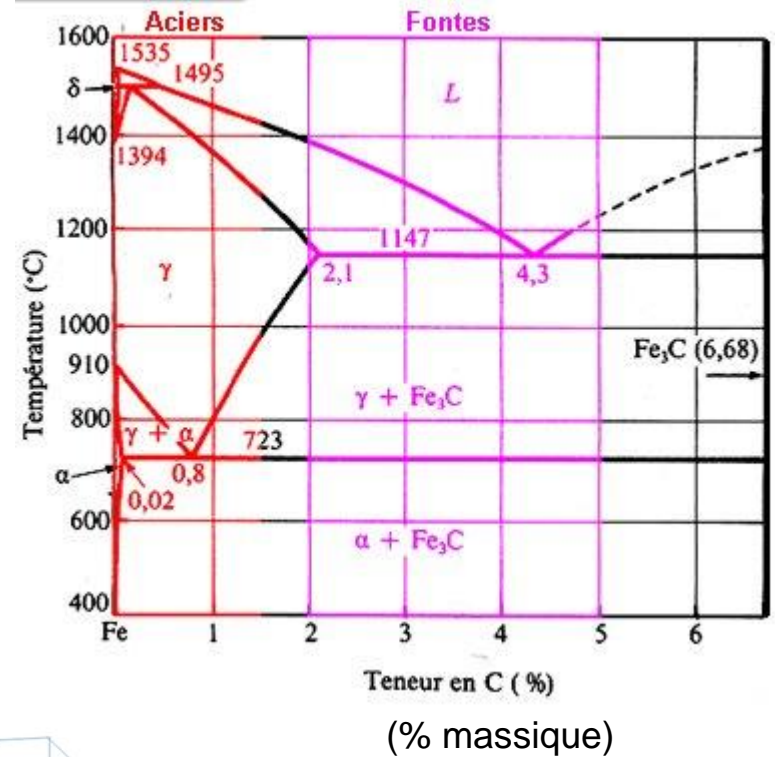
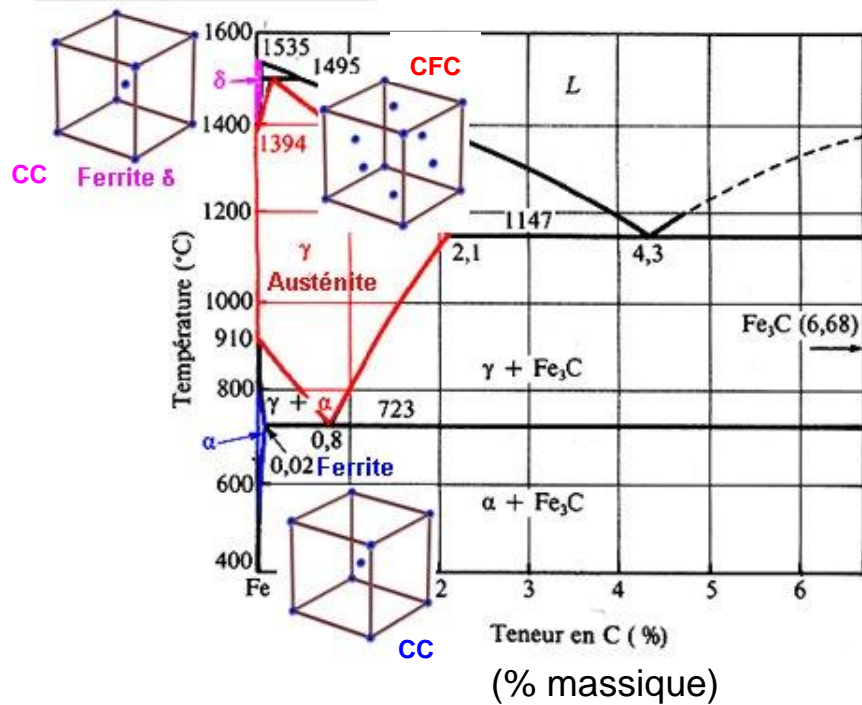
Eutectique (qui remplace le liquide)

Exemple : Al-Si

Pour un alliage moulé Al-7%Si, la **phase primaire** (Al) se forme à partir du liquide **dans la zone biphasée** (dendrites), l'**eutectique** (Al-Si) apparaissant au plateau eutectique (zones grisées faites de petites lamelles Al + Si).



Exemple : Fe-C



Cémentite Fe₃C
(orthorhombique)
dure et fragile

CC = cubique
centré

CFC = cubique
faces centrées

Exemple : Fe-C

Un diagramme tel que celui de Fe et C, peut être décomposé en un ensemble de zones **monophasées**, **biphasées** et d'**invariants**.

Points invariants:

péritectique:

(0,17 %C, 1495 °C): $\delta(0,09\% \text{ C}) + \text{liq}(0,53\% \text{ C}) \rightarrow \gamma(0,17\% \text{ C})$

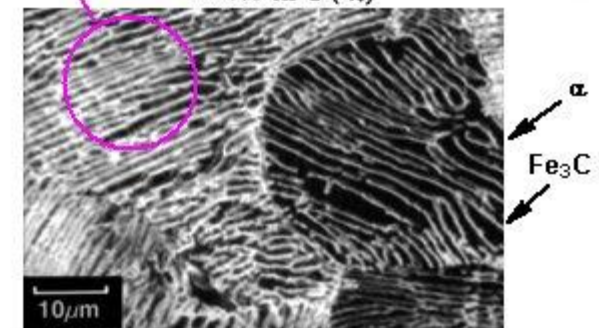
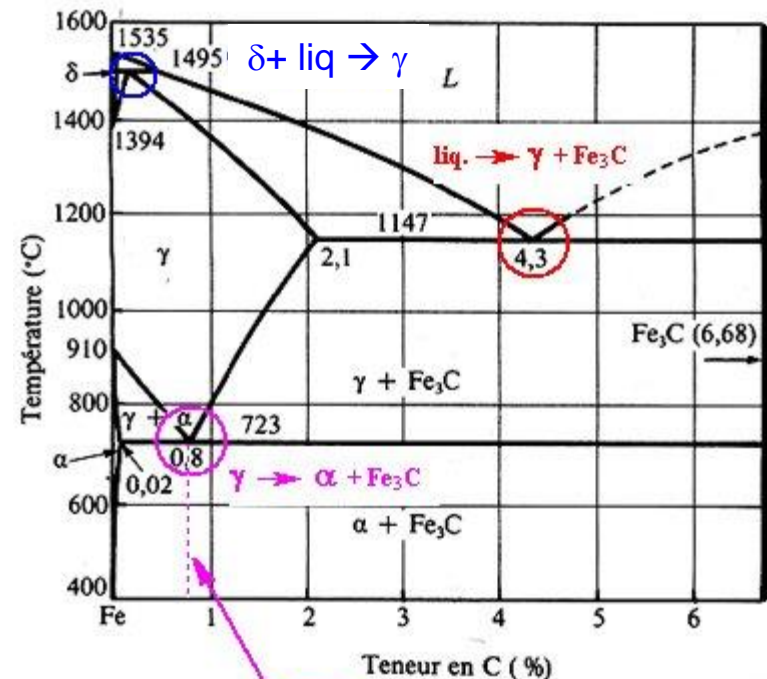
eutectique:

(4,3 %C, 1147 °C): $\text{liq}(4,3\% \text{ C}) \rightarrow \gamma(2,1\% \text{ C}) + \text{Fe}_3\text{C}(6,67\% \text{ C})$

eutectoïde:

(0,8 %C, 723 °C): $\gamma(0,8\% \text{ C}) \rightarrow \alpha(0,02\% \text{ C}) + \text{Fe}_3\text{C}$

Pearlite: (0,8 %C): Constituant eutectoïde
lamellaire de $(\alpha + \text{Fe}_3\text{C})$



Pearlite

Pearlite

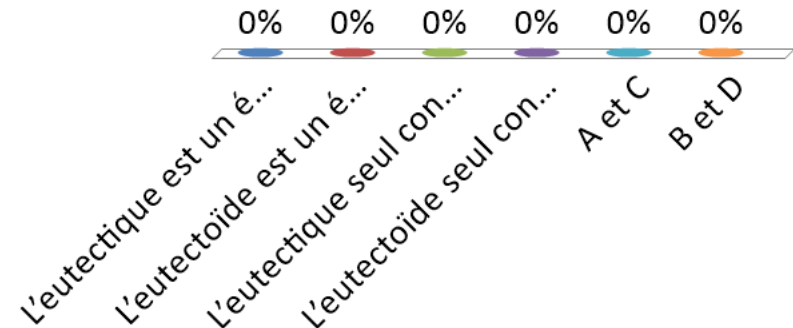
α = ferrite

Fe_3C = cémentite

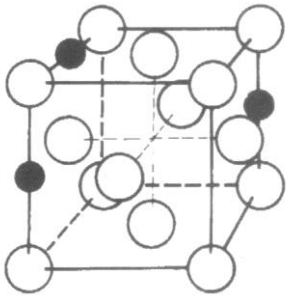
Aciers au carbone

Dans le système Fe-C, quelle est la différence entre les invariants eutectique et eutectoïde ?

- A. L'eutectique est un équilibre entre trois phases solides
- B. L'eutectoïde est un équilibre entre trois phases solide
- C. L'eutectique seul concerne les aciers
- D. L'eutectoïde seul concerne les aciers
- E. A et C
- F. B et D



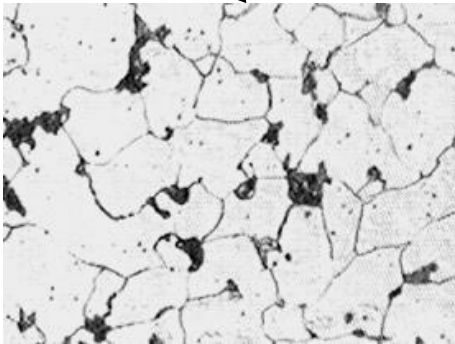
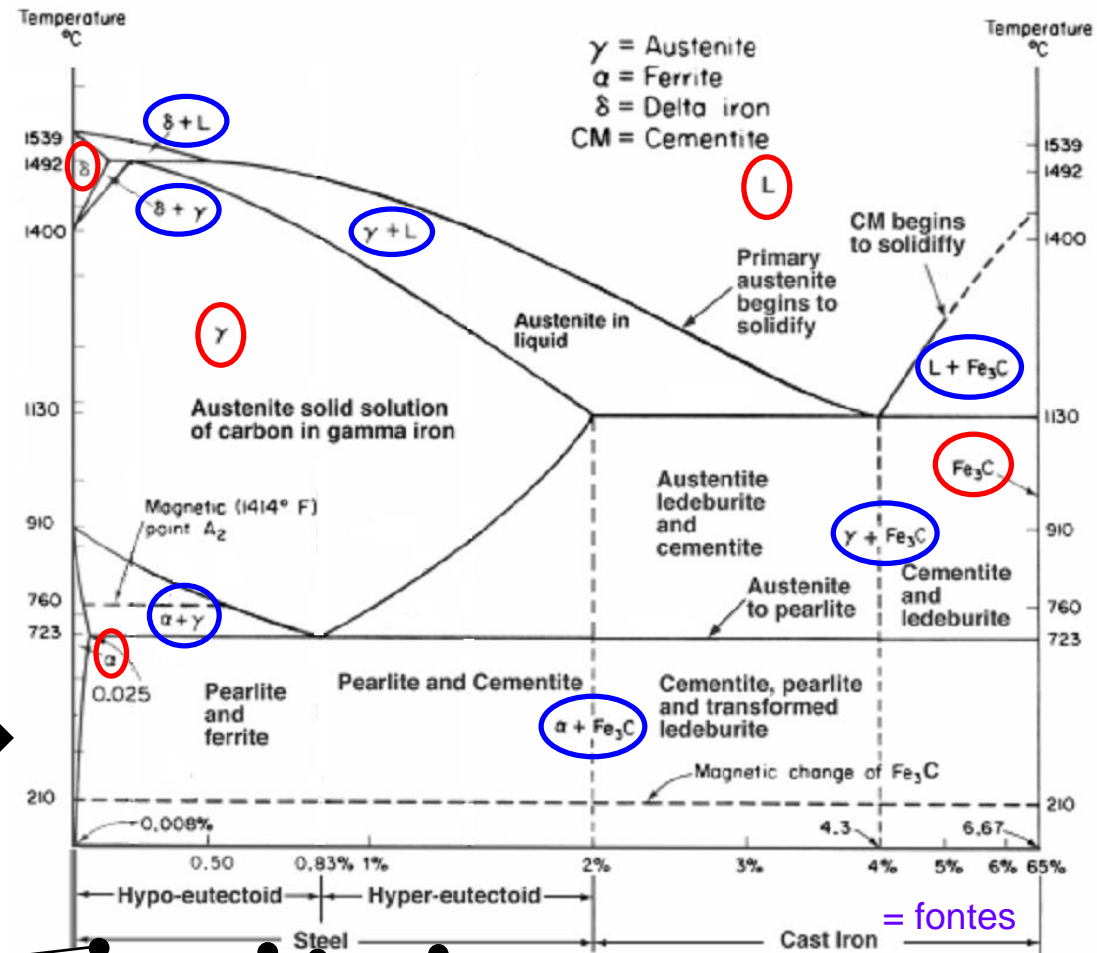
Fe-Fe₃C Phase Diagram
[Materials Science and Metallurgy,
4th ed., Pollack, Prentice-Hall, 1988]



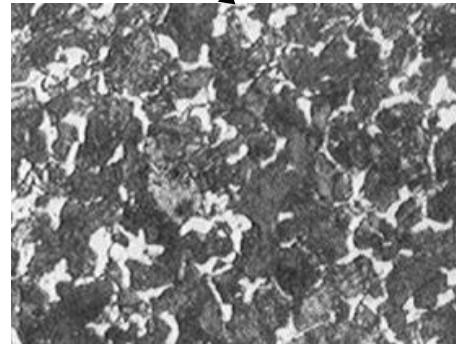
Austénite CFC

- Atomes Fe
- Atomes C en position interstitielle

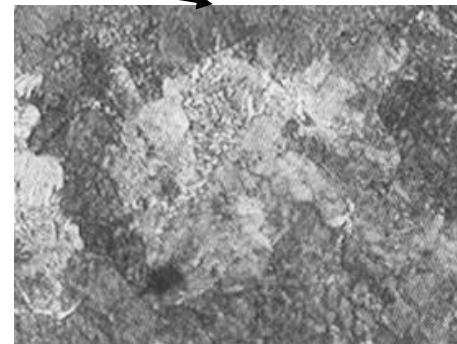
On peut déduire les zones biphasées en **bleu** à partir des zones monophasées en **rouge**



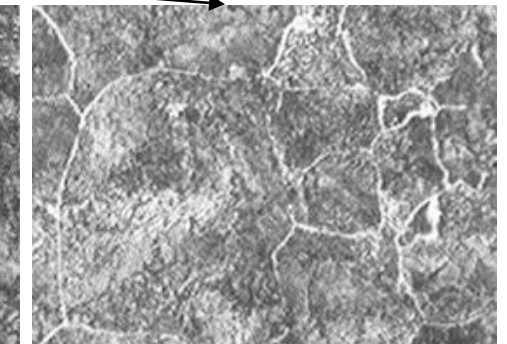
hypoeutectoïd steel



hypoeutectoïd steel

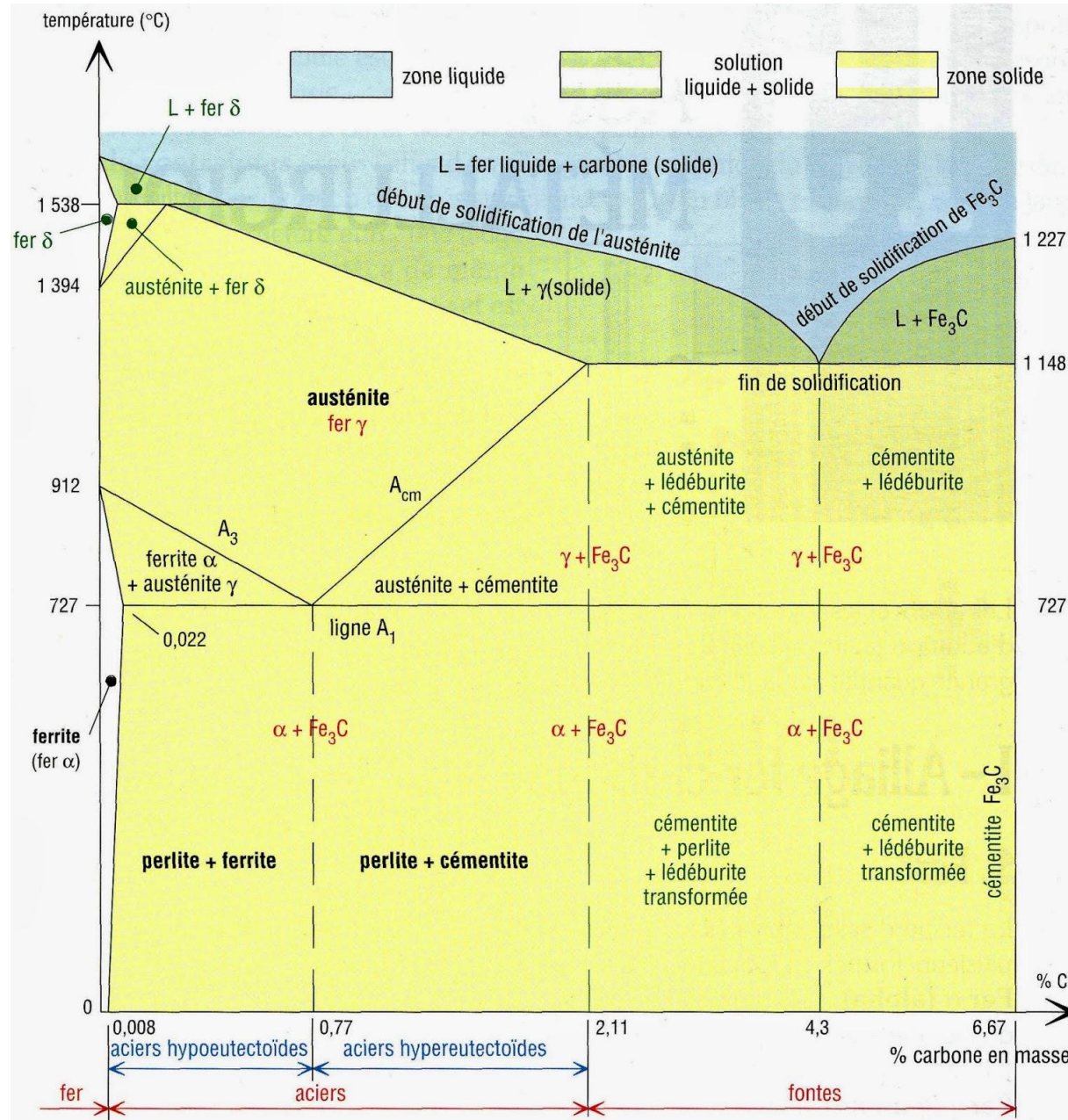


eutectoïd steel



hypereutectoïd steel

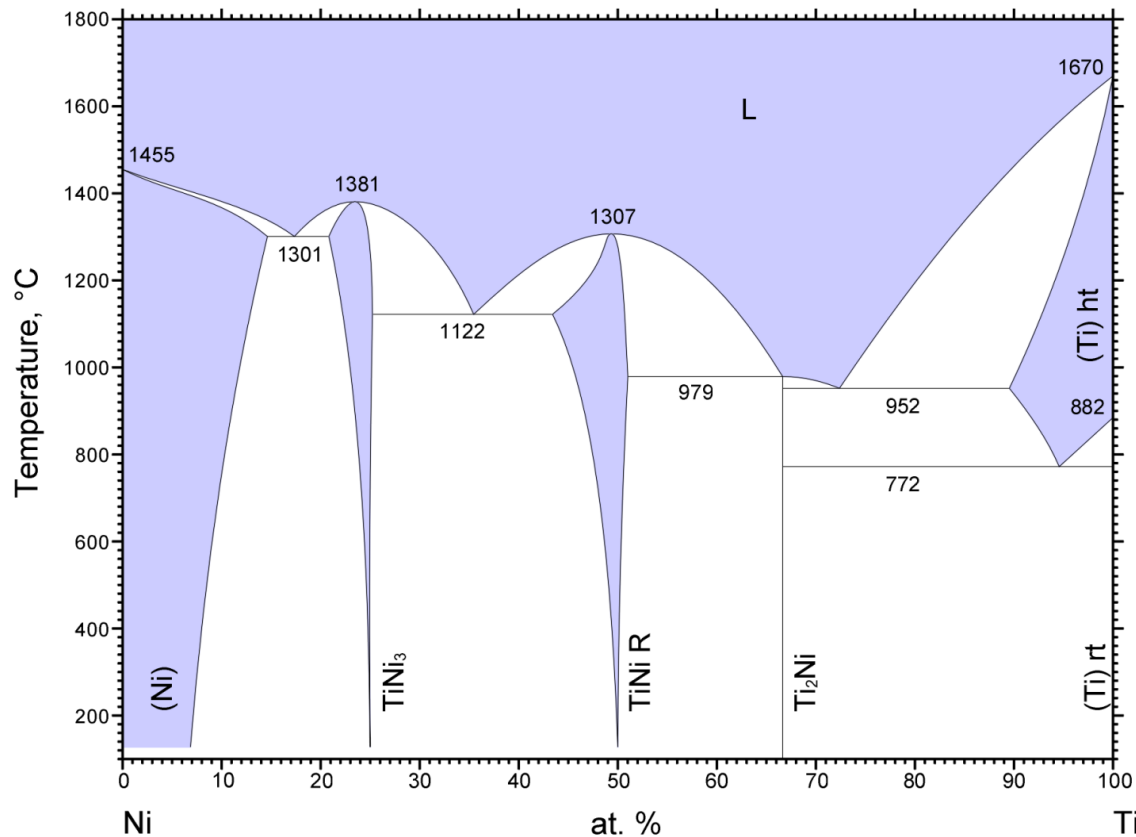
Diagramme Fe-C



Equivalent
en français
de la page
précédente

Diagrammes plus complexes

Des diagrammes plus complexes, tels que celui de Ti et Ni, peuvent eux aussi être décomposés en un ensemble de zones **monophasées**, **biphasées** et d'**invariants**.



- Température de changement de phases des constituants purs
- Solubilité
- Zones monophasées et biphasées
- Invariants: température, nature...
- Règle des leviers

ASM International

Attention aux intermétalliques stoechiométriques tels TiNi₃ ou aux phases qui ont une solubilité très faible dans l'autre élément tel (Ti)_{rt} !!

Résumé

- **Une seule phase** ($N_P = 1$) composée d'une seule espèce chimique ($N_C = 1$, unaire) a 2 degrés de liberté: p et T .
- La **règle des phases** de Gibbs, $N_{DL} = 2 + N_C - N_P$, donne le nombre de degrés de libertés N_{DL} pour un système quelconque.
- Pour les **systèmes binaires** à p fixé, le diagramme de phase (T, X_B) peut se décomposer en zones monophasées, zones biphasées et invariants (3 phases en équilibre).
- La **règle des leviers** donne les proportions de phases à l'équilibre lorsque 2 ou 3 phases sont en présence.
- Les **eutectiques** représentent des configurations fréquentes des domaines monophasés et biphasés pour des constituants ou des phases peu miscibles.