

Ch. T5B

Etude des équilibres solide/liquide des mélanges binaires

INTRODUCTION

I. GENERALITES SUR LES DIAGRAMMES BINAIRES SOLIDE/LIQUIDE

- I.1. CADRE DE L'ETUDE
- I.2. SOLUTIONS SOLIDES VS SOLIDES NON MISCIBLES
- I.3. RAPPEL : DESCRIPTION DE L'ETAT D'EQUILIBRE D'UN MELANGE BINAIRE

II. DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES AVEC MISCIBILITE TOTALE A L'ETAT SOLIDE

- II.1. DIAGRAMMES BINAIRES A UN FUSEAU (FAIBLE ECART A L'IDEALITE)
- II.2. DIAGRAMMES BINAIRES A POINT INDIFFERENT

III. DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES AVEC MISCIBILITE NULLE OU PARTIELLE A L'ETAT SOLIDE

- III.1. DIAGRAMMES A POINT EUTECTIQUE
- III.2. APPLICATIONS DES MELANGES EUTECTIQUES
- III.3. MISCIBILITE PARTIELLE A L'ETAT SOLIDE

IV. EXISTENCE DE COMPOSES DEFINIS A L'ETAT SOLIDE

- IV.1. COMPOSES DEFINIS
- IV.2. DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES METTANT EN JEU UN COMPOSE DEFINI

CONCEPTS-CLES

Changement d'état s/l, variance, nombre de degrés de liberté, solidus, liquidus, miscibilité, point indifférent, eutectique.

COMPETENCES ESSENTIELLES DEVELOPPEES

- T51 : Construire un diagramme isobare d'équilibre solide/liquide d'un mélange binaire à partir d'informations relatives aux courbes d'analyse thermique [I]
- T52 : Décrire les caractéristiques des mélanges indifférents, eutectiques et des composés définis [II,III,IV]
- T53 : Dénombrer les degrés de liberté d'un mélange binaire à l'équilibre et interpréter le résultat [I]
- T54 : Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre s-l pour, à fraction molaire ou massique donnée, tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique en indiquant le nombre de degrés de liberté sur chaque partie de la courbe [II,III]
- T55 : Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre solide/liquide pour, à fraction molaire ou massique donnée, déterminer les températures de début et de fin de changement d'état [II,III]
- T56 : Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre solide/liquide pour, à fraction molaire ou massique donnée, donner la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les quantités de matière/masses dans chaque phase [II]

I. GENERALITES SUR LES DIAGRAMMES BINAIRES SOLIDE/LIQUIDE

I.1. CADRE DE L'ETUDE

+ On considère un mélange de **deux constituants**, notés « i » = « 1 » ou « 2 », pouvant être sous forme solide (**phase(s) solide(s) « (s) » pouvant être multiples**) et/ou liquide (**phase liquide « (l) » supposée unique : miscibilité totale à l'état liquide**). On suppose qu'il n'y a **pas de réaction chimique** entre 1 et 2.

+ **On travaille toujours à pression fixée** : $P = P_{\text{travail}} = \text{cte.}$

+ Variables intensives de description :

Variable de description	Fractions molaires en phase solide	Fractions molaires en phase liquide	Fractions molaire globale	Fractions massiques en phase solide	Fractions massiques en phase liquide	Fractions massiques globale
Notations	x_2^s $x_1^s = 1 - x_2^s$	x_2^l $x_1^l = 1 - x_2^l$	x_2 $x_1 = 1 - x_2$	w_2^s $w_1^s = 1 - w_2^s$	w_2^l $w_1^l = 1 - w_2^l$	w_2 $w_1 = 1 - w_2$

I.2. SOLUTIONS SOLIDES VS SOLIDES NON MISCIBLES

Définition d'une solution solide :

- Une solution solide est un mélange de corps purs formant un **mélange homogène à l'état solide**.

[On les nomme souvent à l'aide de lettres grecques (solution solide $\alpha, \beta, \gamma, \dots$)]

- Pour les solutions solides de métaux, on parlera d'**alliages**.

+ Révisions de PCSI : A l'échelle moléculaire, les solutions solides correspondent :

→ soit à des **solutions solides de substitution (SSS)** : dans la structure cristalline d'un des corps purs, le second corps pur se substitue au premier dans certaines positions. Ce type de solutions solides est rencontré uniquement s'il y a une **grande proximité entre les structures cristallines** des deux corps purs.

Dans ces cas, il peut y avoir

.....

Exemples : argent/cuivre, nickel/cuivre, étain/cuivre, or/cuivre, or/platine, LiCl/NaCl...

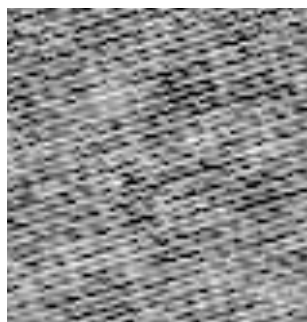


Image de la surface d'un alliage étain-cuivre (Sn-Cu (composition $w_{\text{Sn}} = 10\%$) en Microscopie à Force Atomique (AFM) : solution solide de substitution aléatoire.

→ soit à des **solutions solides d'insertion (SSI)** : dans ce cas, le motif d'un des deux corps purs, le plus petit, vient s'insérer dans la structure cristalline du corps pur le plus volumineux, éventuellement en la déformant quelque peu. Dans ce cas, **la miscibilité des solides ne peut généralement pas être observée pour toute fraction massique**, car les structures cristallines sont trop différentes → il y a

Exemple : la ferrite est une solution solide de carbone dans le fer (**acier**) : C se loge dans les sites interstitiels de la structure cristalline du fer, jusqu'à une certaine composition où les sites interstitiels ne sont plus en nombre suffisant : à partir d'une certaine fraction massique en carbone, il y a **démixtion** : présence de deux phases solides (solution solide de ferrite + corps pur solide plus riche en carbone, Fe_3C : cémentite, cf. IV/). La structure cristalline de la cémentite est alors distincte de celle de la SSI.

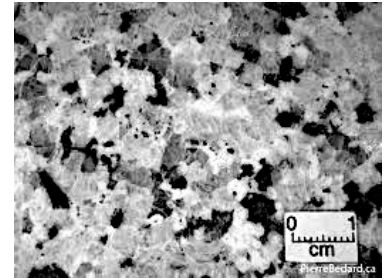
+ **Contrairement au cas des liquides non miscibles, les systèmes de deux solides non miscibles, généralement obtenus par solidification du mélange liquide correspondant, sont des systèmes souvent dispersés** : les phases ne sont pas forcément continues dans l'espace.

Pour le granite par exemple, mélange au moins quaternaire de plusieurs composés minéraux (quartz, mica, feldspath, plagioclase...), la cristallisation s'est effectuée dans des conditions cinétiques lentes, de sorte qu'à l'œil nu, on peut distinguer les différentes zones de cristallisation des corps purs, qui se sont formées très progressivement.

Pour l'acier, mélange solide de ferrite et de cémentite en revanche, le refroidissement à partir du liquide soutiré des hauts fourneaux étant beaucoup plus rapide, des zones distinctes de cristallisation des deux corps purs n'ont pas le temps de se former, et on observe une dispersion importante des solides l'un dans l'autre (voir photo, « perlite »).



Image réalisée en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface d'un acier (ferrite/cémentite : 2 solides non miscibles) : « perlite ».

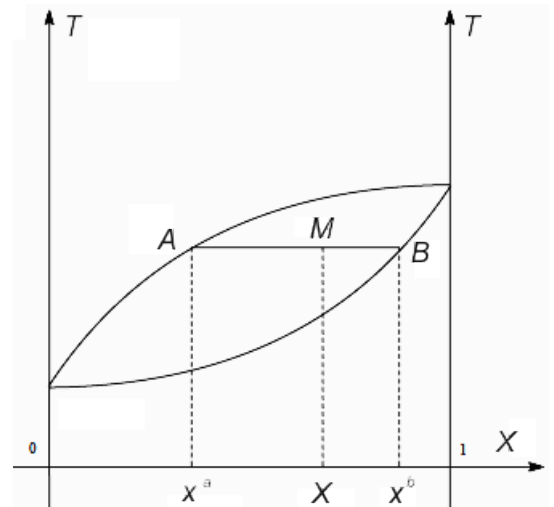


Photographie d'un granite rose composé de plusieurs solides non miscibles entre eux.

I.3. RAPPEL : DESCRIPTION DE L'ETAT D'EQUILIBRE D'UN MELANGE BINAIRE

- **mélanges binaires monophasés** : à pression fixée, le nombre de degrés de liberté du mélange binaire monophasé est $L = 2$. Pour de tels mélanges, **la température et la composition de la phase peuvent varier indépendamment** : ils apparaissent comme des domaines 2D sur le diagramme.

- **mélanges binaires diphasés** : à pression fixée, le nombre de degrés de liberté du mélange binaire diphasé est $L = 1$. Pour de tels mélanges, **la température peut varier indépendamment, mais à température donnée, les deux phases ont une composition bien déterminée**. Ils apparaissent aussi comme des domaines 2D sur le diagramme.



→ lecture de la composition des phases grâce au

.....

→ répartition de la matière entre les deux phases donnée par le

.....

.....

- **mélanges binaires triphasés** : à pression fixée, le nombre de degrés de liberté du mélange binaire triphasé est $L = 0$. De tels mélanges (classiquement : deux phases solides non miscibles + une phase liquide homogène), n'existent qu'à **température donnée fixée, et les trois phases ont une composition bien déterminée**. Ils apparaissent aussi comme des domaines 1D horizontaux sur le diagramme.

II. DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES AVEC MISCIBILITE TOTALE A L'ETAT SOLIDE

II.1. DIAGRAMMES BINAIRES A UN FUSEAU (FAIBLE ECART A L'IDEALITE)

Ces cas se rencontrent quand les structures cristallines des corps purs sont très proches.

a- ALLURE DES DIAGRAMMES

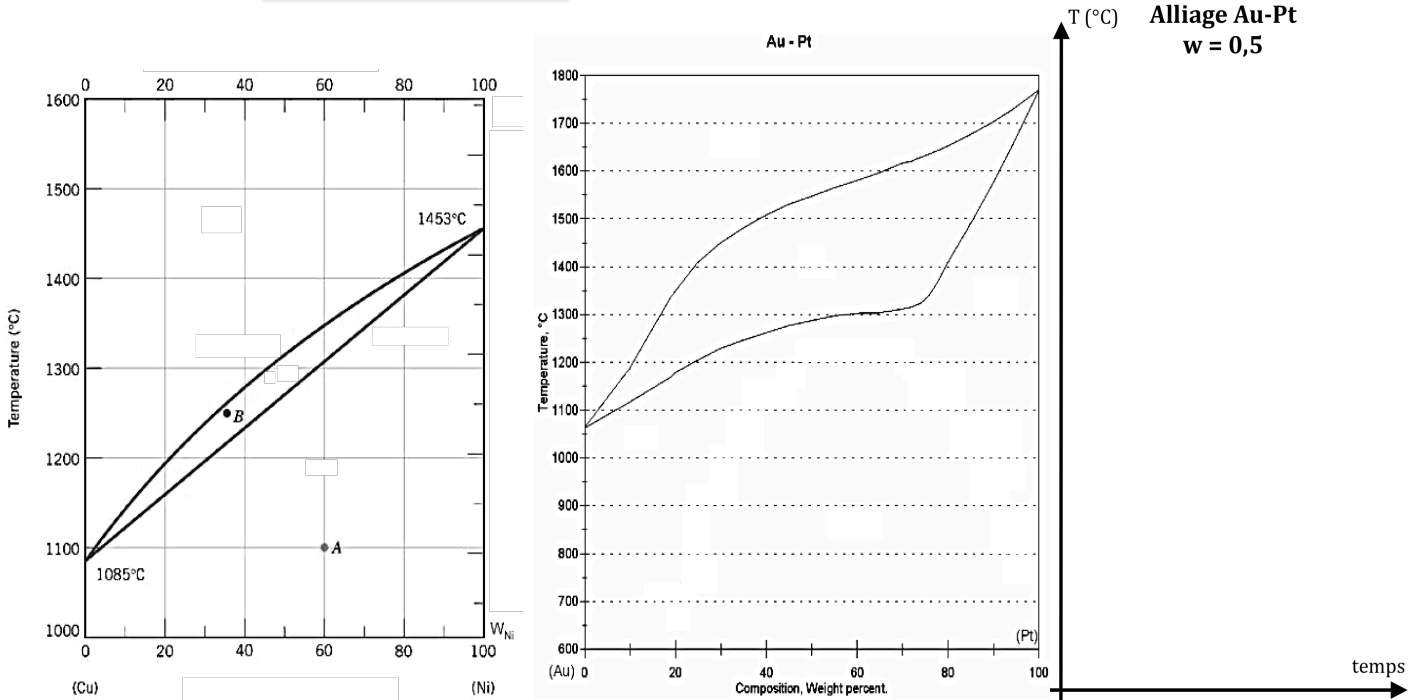


Diagramme binaire s/l idéal du mélange Cu/Ni Diagramme binaire s/l non-idéal du mélange Au/Pt

Liquidus et solidus :

- LIQUIDUS :

- SOLIDUS :

b- LECTURE DES DIAGRAMMES

Théorème de l'horizontale :

Pour un mélange diphasé solide/liquide, on lit, à température fixée :

- la composition du liquide à l'horizontale sur le liquidus
- la composition du solide à l'horizontale sur le solidus

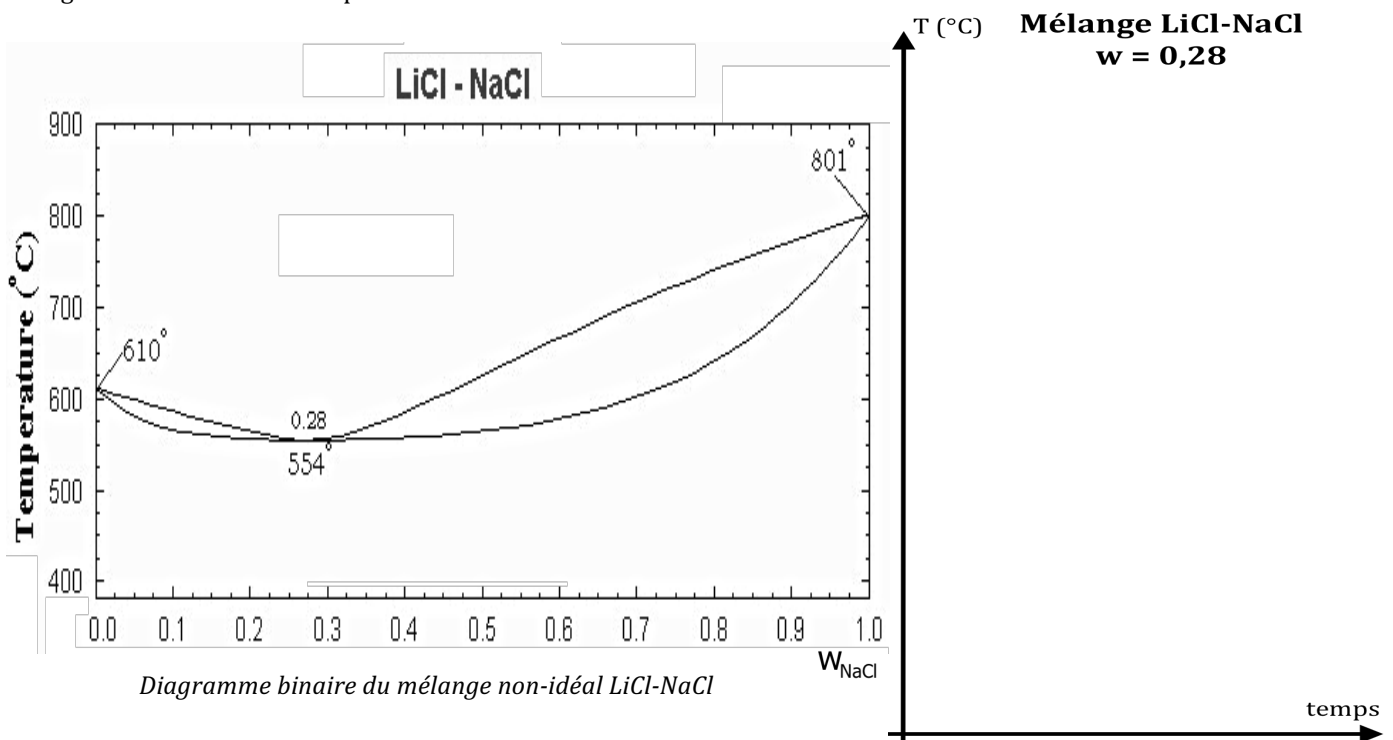
NB : le théorème des moments chimiques permet de déterminer les quantités de matière (ou les masses) des deux phases.

Exercice : lecture du diagramme binaire or/platine

On refroidit $m = 100 \text{ g}$ d'alliage liquéfié de fraction massique $W_{Au} = 0,40$ à $T = 1400 \text{ °C}$. Quelle est la masse des deux phases en présence, et leur fraction massique en or ?

II.2. DIAGRAMMES BINAIRES A POINT INDIFFERENT

Lorsque la solution solide s'écarte plus franchement de l'idéalité, tout en conservant une miscibilité totale à l'état solide (solution solide pour toute composition du système), on voit apparaître des **diagrammes binaires** dits à **point indifférent** : le **domaine diphasé est scindé en deux fuseaux**. C'est l'équivalent pour les équilibres solide/liquide des diagrammes à homoazéotropes.



Mélange indifférent d'un diagramme binaire solide/liquide avec miscibilité totale à l'état solide :

III. DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES AVEC MISCIBILITE NULLE A L'ETAT SOLIDE

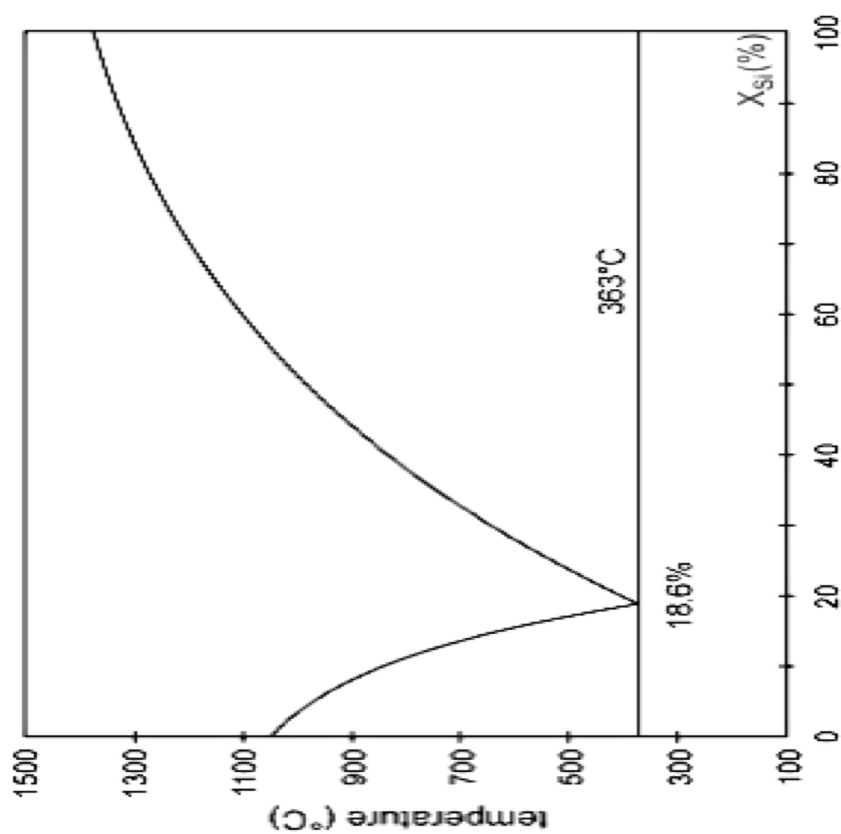
III.1. DIAGRAMMES A POINT EUTECTIQUE

On considère le diagramme binaire de l'alliage or/silicium. Ces composés ne forment aucune solution solide, quelle que soit la composition : **miscibilité nulle à l'état solide.**

Point eutectique d'un diagramme binaire s/l avec non-miscibilité à l'état solide :

Explication élémentaire :

+ Lecture du diagramme :



III.2. APPLICATIONS DES MELANGES EUTECTIQUES

a- FUSION EUTECTIQUE

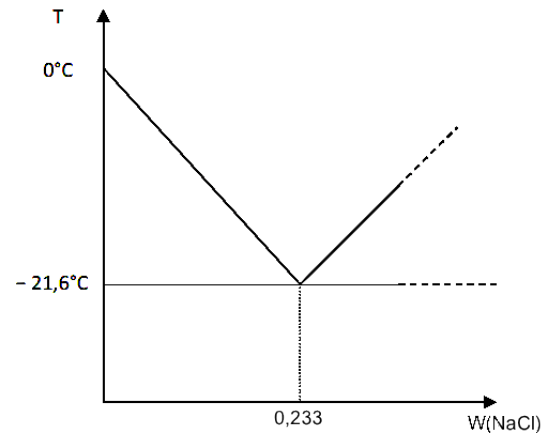
- « Soudure » (binaire plomb-étain) : $T_{fus}(Pb) = 327\text{ °C}$; $T_{fus}(Sn) = 232\text{ °C}$; $T_E = 183\text{ °C}$.

- Obus à uranium appauvri (binaire fer-uranium) :

La tête de certains obus antichar d'assaut contient de l'uranium. La percussion du blindage en acier des chars provoque une élévation locale de la température, qui permet la fusion eutectique du mélange solide fer + uranium, et la perforation du blindage.

b- ABAISSEMENT DU POINT DE FUSION

- Salage des routes (binaire $H_2O-NaCl$) :



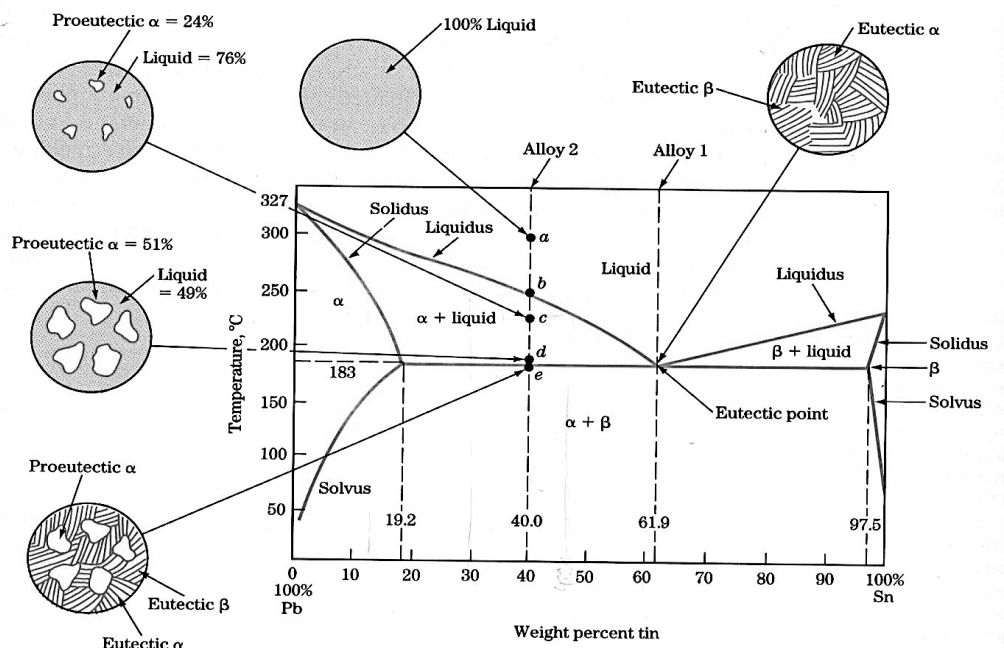
III.3. MISCIBILITE PARTIELLE A L'ETAT SOLIDE

Lorsque les solides sont partiellement miscibles, on trouve sur le diagramme trois domaines relatifs à des phases solides :

- solution solide α de 2 dans 1 (pauvre en 2) ;
- solution solide β de 1 dans 2 (pauvre en 1) ;
- mélange diphasé des deux solutions solides.

Ces diagrammes exhibent tous un point eutectique.

Exemple : cas de l'alliage plomb-étain de la « soudure » (le plomb et l'étain sont un peu miscibles l'un dans l'autre).



+ Lecture : - Composition du système représenté par le point c :

- Composition du système représenté par le point f :

IV. EXISTENCE DE COMPOSES DEFINIS A L'ETAT SOLIDE

IV.1. COMPOSES DEFINIS

+ Exemple : A l'état solide, les composés **A** et **B** du mélange binaire peuvent s'associer pour former de nouvelles espèces chimiques aux propriétés très différentes de celles des deux corps purs. Par exemple, on observe :

- à partir de l'aniline (base) et du phénol (acide), la formation du composé suivant :

qui possède sa propre structure cristalline à l'état solide.

- à partir du magnésium et du cuivre, la formation de :

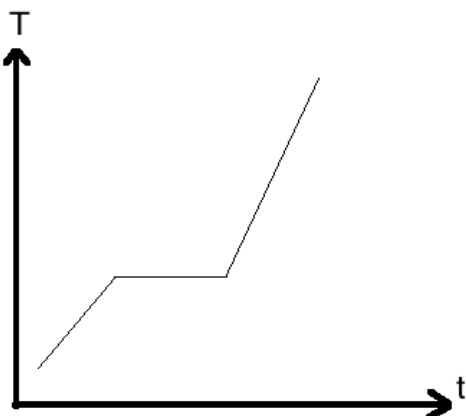
Composé défini :

Un composé défini est

+ Changement d'état d'un composé défini :

→ Un composé défini se comporte comme un corps pur à la fusion : il **change d'état à température constante, qui est sa température de fusion propre**.

→ Calcul du nombre de degrés de liberté au changement d'état :



→ Différence avec les corps purs :

NB : Certains composés définis se décomposent à l'état solide (ils redonnent les corps purs solides desquels ils sont issus). Ce cas est exclu par le programme. Un composé défini ne se décomposant pas avant sa température de fusion est dit à « *fusion congruente* ».

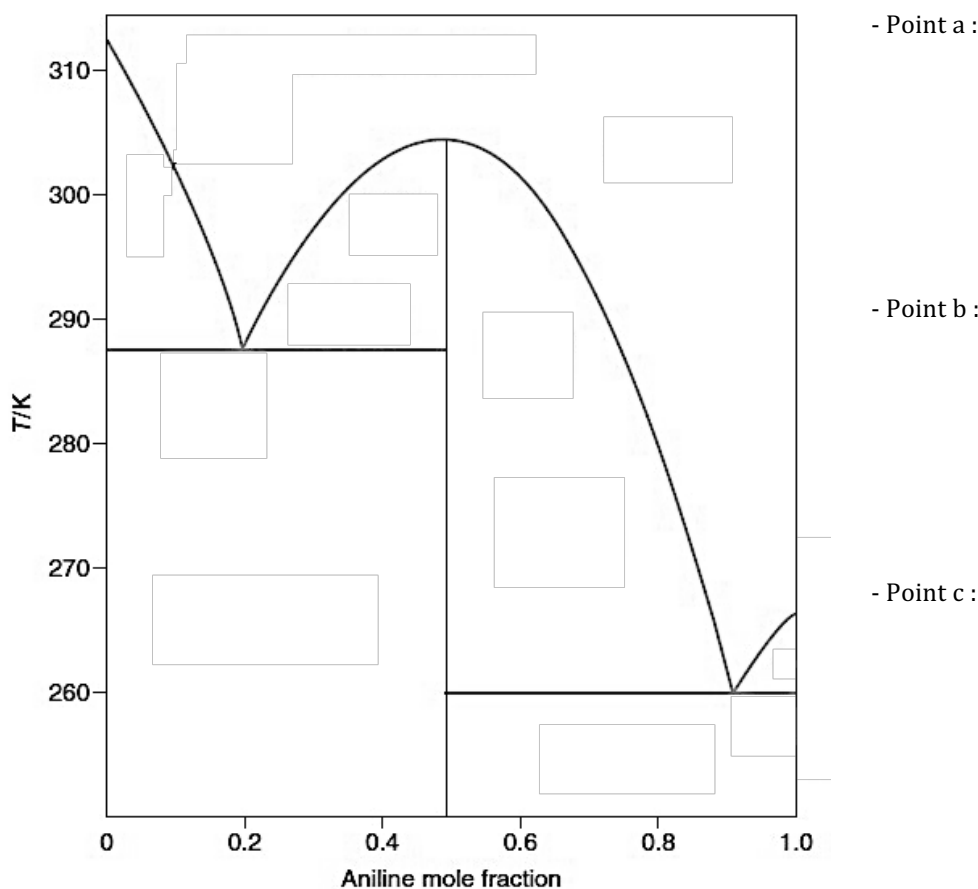
IV.2. DIAGRAMMES BINAIRES METTANT EN JEU UN COMPOSE DEFINI

Considérons le diagramme binaire s/l des mélanges aniline A / phénol B. Il doit mettre en évidence un composé défini A_xB_y (ici $x = y = 1$), ayant les mêmes propriétés à l'état solide et pour son changement de phase qu'un corps pur. On retiendra :

- Les diagrammes binaires s/l de mélanges A/B mettant en jeu un composé défini A_xB_y, sont construits et se lisent comme la **juxtaposition des deux diagrammes binaires A/A_xB_y et A_xB_y/B.**
- **Ces deux diagrammes possèdent chacun un mélange eutectique.**

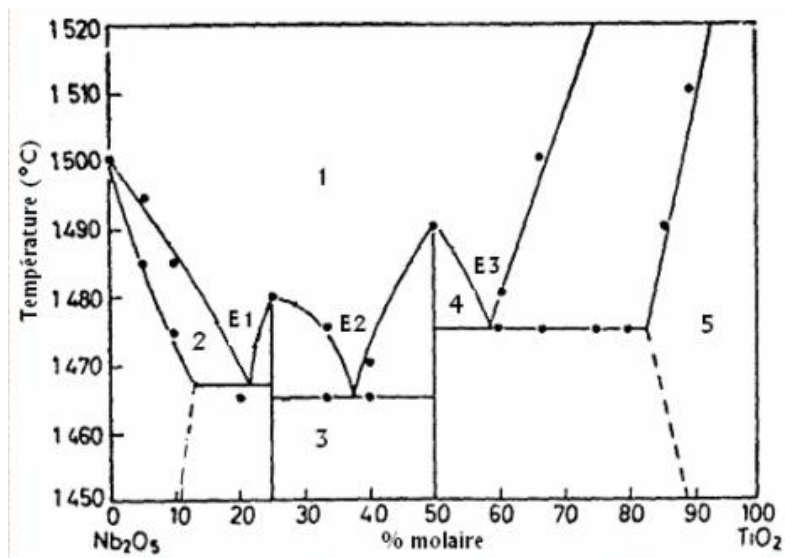
En effet, les corps purs A et B ont des structures forcément très différentes du composé défini, de sorte qu'il n'y a jamais miscibilité totale à l'état solide.

+ Lecture du diagramme binaire s/l du mélange aniline A / phénol B :



+ Refroidissement isobare du mélange liquide de composition $x_A = 0,6$:

+ Exemple plus complexe du mélange binaire $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$:



→ composés définis :

→ attribution des domaines :

L'ESSENTIEL EN QUESTIONS...

1. Savez-vous représenter les allures possibles d'un diagramme binaire isobare solide/liquide dans le cas d'une miscibilité en toutes proportions des deux solides, et les commenter (domaines, courbes...). Savez-vous en déduire les courbes de refroidissement d'un tel mélange en partant de l'état liquide ?
2. Savez-vous comment lire, sur un diagramme binaire isobare, la composition des phases d'un mélange diphasé à température donnée (théorème de l'horizontale) ? Quelle information supplémentaire le théorème des moments chimiques apporte-t-elle ?
3. Savez-vous définir ce qu'est un point indifférent ? Qu'en est-il de sa variance lors du changement d'état s-l ?
4. Dans le cas de deux solides totalement non-miscibles, savez-vous définir un mélange eutectique ? Quelle est l'allure du diagramme binaire isobare s-l associé ? Pouvez-vous commenter (domaines et courbes) un tel diagramme ? Quelle est l'allure de la courbe de réchauffement isobare d'un mélange quelconque ? Quel est le nombre de degrés de liberté à l'ébullition de ce mélange ?
5. Savez-vous donner l'allure et commenter (domaines et courbes) un diagramme binaire isobare s-l d'un mélange partiellement miscible à l'état solide avec point eutectique ?
6. Savez-vous ce qu'est un composé défini ? Savez-vous distinguer le comportement d'un corps pur et d'un composé défini à la fusion ?
7. Savez-vous donner l'allure et commenter (domaines et courbes) un diagramme binaire isobare s-l d'un mélange comportant deux composés définis à l'état solide ?