

Equilibre solide-liquide des systèmes binaires

I. Introduction

La matière présente généralement trois états: solide, liquide et gazeux. Les phases et les structures sous lesquelles peuvent exister les matériaux sont définies par les lois de la thermodynamiques. Les équilibres entre les différentes phases dépendent de deux types de facteurs

- Ceux qui sont liés à l'énergie ou variables d'action (P, T)
- Ceux qui sont liés à la matière ou variables de position (fraction molaire, pourcentage massiques, fraction pondérales...)

II. Définitions

II.1. Constituants

Ce sont des espèces chimiques (atomes, molécules ou ions) réellement présents dans le système). Dans les règles des phases, on parle de constituants indépendants, qui peut être défini en soustrayant le nombre de relations existantes entre les constituants $n = C - r$

Exemple: $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$

Nous avons trois constituants dans le système (H_2 , N_2 et NH_3), mais, en réalité, nous n'avons que deux constituants indépendants puisque les trois constituants du départ sont en équilibre, donc $n = 2$.

II.2. Phases

Quand un métal fond, il passe de la phase solide à la phase liquide, on dit qu'il subit un changement de phase. Une phase p est une portion du système dont la composition chimique et les propriétés physico-chimiques sont les mêmes en tout points de la phase.

Dans les systèmes binaires

- Plusieurs gaz forment une seule phase
- Deux liquides forment deux phases différentes, sauf s'il sont miscibles
- Deux solides forment toujours deux phases différentes, sauf s'ils forment une solution solide

II.3. Règles des phases

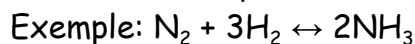
Pour un système donné, les équilibres entre les phases dépendent d'un certain nombre de variables qui ne peuvent être définis de manière aléatoire. IL importe de connaître le nombre total de facteur qu'on peut modifier arbitrairement sans modifier l'état du système, c'est la règle des phases

$$V = n + 2 - \phi$$

N est le nombre de constituant indépendants

2 concerne les deux facteurs lié à l'énergie, la température et la pression

ϕ le nombre de phase



Nous avons que deux constituants indépendants, puisqu'il y a un équilibres les différents constituants

Une seule phase

L'équilibre dépende de la pression et de la température

$$\text{Donc } v = 3 - 1 + 2 - 1 = 3$$

Pour définir le système, nous devons fixer trois variables. Si on connaît les pressions partielles P_{H_2} , P_{N_2} et la température du système, nous pouvons calculer la pression partielle de NH_3 . En effet, son connaît T, on peut calculer la constante d'équilibre de la réaction et par la suite calculer la pression partielle de NH_3

III. Diagramme de phases d'un corps pur

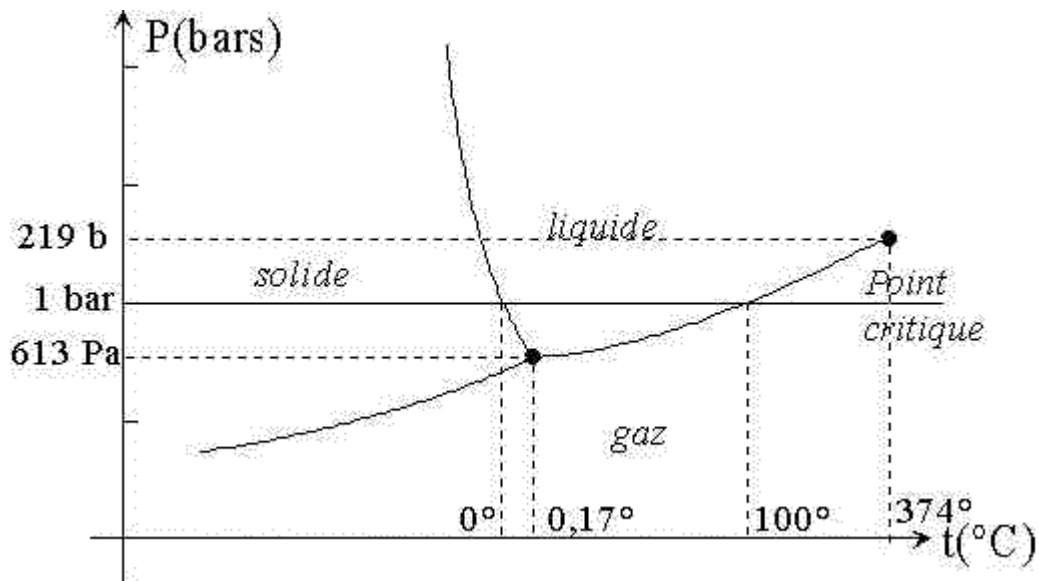
Le diagramme présente en général trois régions qui correspondent aux trois phases (Gaz, liquide et solide)

A titre d'exemple, nous présentons le diagramme de changement de phases de l'eau

Deux variables sont pris en considération, la température et la pression. La variance varie de 0 à 2

Tous les chemins de changements de phases sont possibles

La courbe de changement de phase Solide $\leftrightarrow$ Liquide est particulière, puisque sa pente est négative. En effet, en augmentant la pression la glace passe à l'état liquide



Cette variation est particulière car l'eau passe de l'état liquide à l'état solide en augmentant de volume

La relation de clausius-calpeyron établit cette relation entre la pression et la température

$$dp/dT = L/T \Delta V$$

ΔV = variation du volume

L = Chaleur de changement de phase

Dans chaque région, la variance est égale à 2, car on peut modifier simultanément la température et les pression sans changement de phase

Région (eau vapeur) $v = 1 + 2 - 1 = 2$

Dans chacune des courbes qui représentent les différentes équilibres, la variance est égale à 1, car les deux variables (température et pression sont reliés entre elles), nous avons deux phases

L'équilibre liq $\leftrightarrow$ sol, $v = 1 + 2 - 2 = 1$

En effet, nous ne pouvons changer qu'un seul paramètre, soit la température, soit la pression.

Au point triple, qui correspond à la coexistence des trois phases, la température et la pression sont fixes, la variance est donc égale à 0.

IV. Diagramme de phases d'un système binaire

Plusieurs cas sont à considérer. En phase solide, les deux constituants peuvent être miscibles ou non.

Seul le changement de phase solide-liquide d'un système (A-B) sera traité. Nous étudierons les cas suivants

A et B sont miscibles dans les deux phases

A et B non miscibles à l'état solide et miscibles à l'état liquide

A et B présentant un composé défini avec une température congruente

A et B présentant un composé défini sans température congruente

Pour réaliser un diagramme de phase par l'expérience, nous préparons des mélanges (A-B) à différentes fractions molaire ou massique de B. Nous les portons à haute température jusqu'à la fusion totale, puis nous refroidissons progressivement les mélanges, tout en observant les changements de phase du système.

Puisque les débuts de changements de phase sont très difficiles à observer, des techniques physiques seront utilisées pour mettre en évidence ces variations, comme par exemple:

- La diffraction des RX
- l'analyse thermique différentielle....

IV.1. Diagramme de phase d'un système A-B miscibles à l'état solide et à l'état liquide

Exemple:

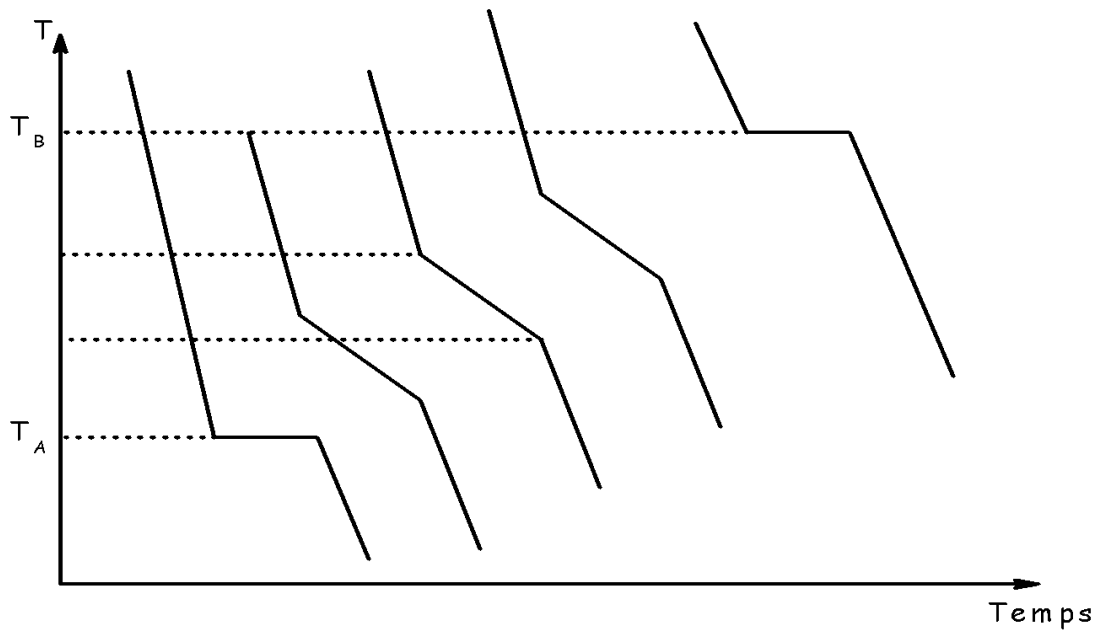
Au ($T_f = 1063^\circ\text{C}$, C.F.C), Ag ($T_f = 960^\circ\text{C}$, C.F.C)

Rayon (Au) = $1.439\text{\AA}$, Rayon (Ag) = $1.442\text{\AA}$

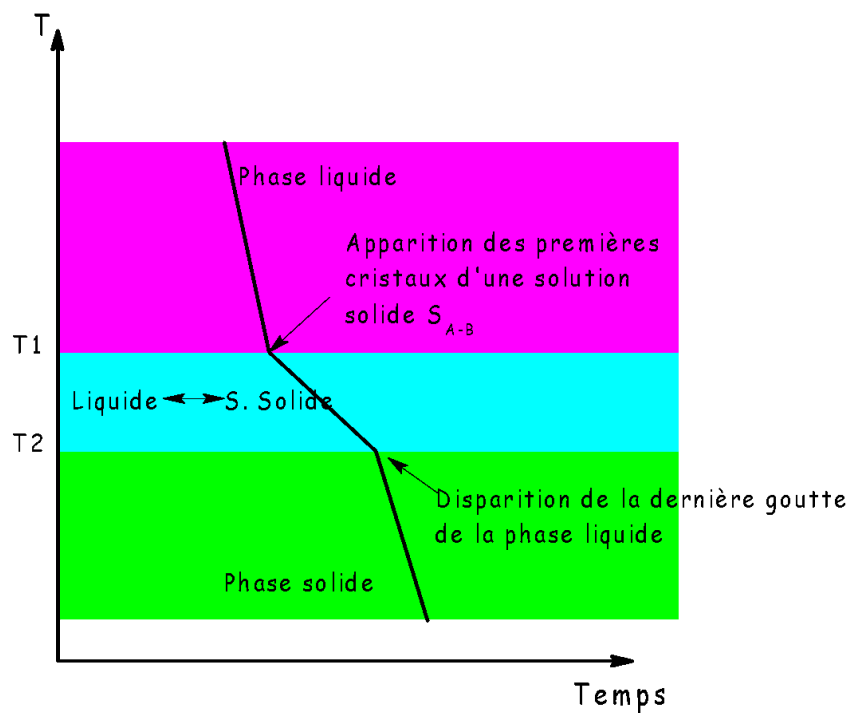
Les courbes de l'analyse thermiques pour différents mélanges A-B, en fonction de la fraction molaire en B sont présentées dans la figure ci-dessous

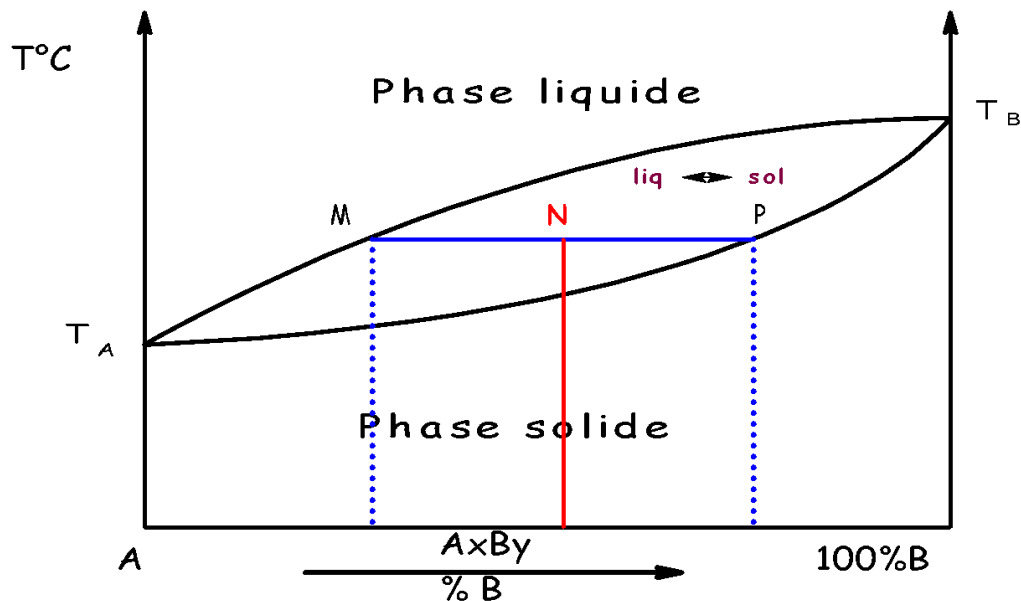
Les composés purs présentent des paliers qui correspondent au début de la cristallisation et la disparition de la dernière goutte de la phase liquide.

Les alliages binaires possèdent des intervalles de solidification dont la largeur dépend de sa composition. Les compositions des phases liquide et solide varient continuellement au cours de la solidification



Soit T_1 et T_2 , les températures de début et de fin de la solidification. On trace les courbes de refroidissement, en portant en abscisse les compositions des différents mélanges, en repérant pour chacune de ces compositions les valeurs de T_1 et T_2





Etude de la variance

Dans les deux régions où il n'y a qu'une seule phase, la variance est égale à 2:
 Nous avons un seul constituant et une seule phase, et la pression n'a pas d'effet, donc on ne tient compte que de la température

$$V = 1 + 1 - 1 = 1$$

Dans la région Sol $\leftrightarrow$ liq, la variance est diminuée de 1, car nous avons deux phases. Si on connaît la température nous pouvons définir tout le système, en l'occurrence la composition de chaque phase

Règle des moments

Dans un domaine biphasé, il est intéressant de connaître la proportions des phases en présence dans le mélange pour une température donnée

A la température T, le mélange de composition X (point N) est constitué des phases liquide et solide

Si m_1 est la masse de la phase liquide (composition en B est X_1 en M)

Si m_2 est la masse de la phase solide (composition en B est X_2 en P)

M est la masse totale du mélange de départ $m = m_1 + m_2$

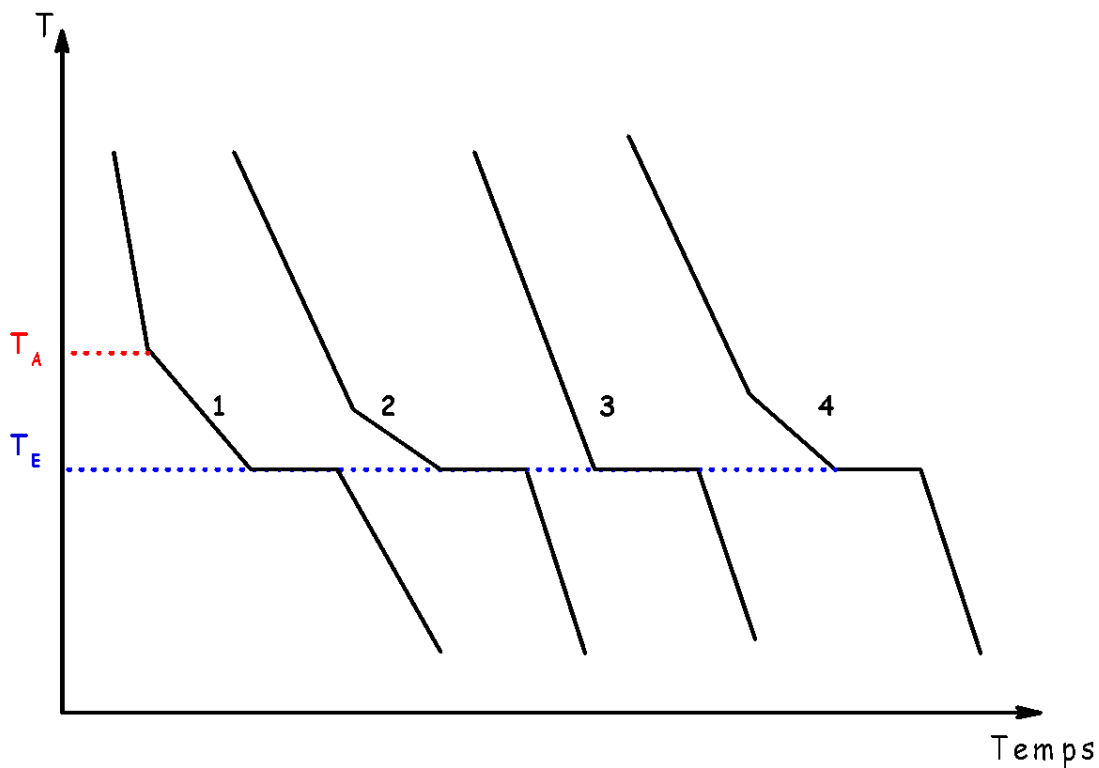
$$m_1 \cdot X_1 / 100 + m_2 \cdot X_2 / 100 = m \cdot X / 100$$

$$m_1 \cdot X_1 + m_2 \cdot X_2 = mX = (m_1 + m_2)X$$

$$m_1(X - X_1) = m_2(X_2 - X)$$

$$\text{Alors } m_1 \cdot NM = m_2 \cdot NP$$

IV.2 Diagramme de phase d'un système A-B non-miscibles à l'état solide et miscible à l'état liquide



Les courbes de l'analyse thermique sont présentées dans la figure ci dessous

A l'opposée du premier cas, les courbes présentent un changement de pente et un palier. L'analyse thermique de l'alliage 3 présente seulement un palier, c'est une composition qui correspond à l'eutectique.

Courbe 1:

- A la température T_A , les premiers cristaux de A apparaissent
- De T_A à T_E , la matière passe de la phase liquide à la phase solide A
- Début du palier: Les premiers cristaux de B apparaissent
- Fin du palier : Disparition de la dernière goutte de la phase liquide

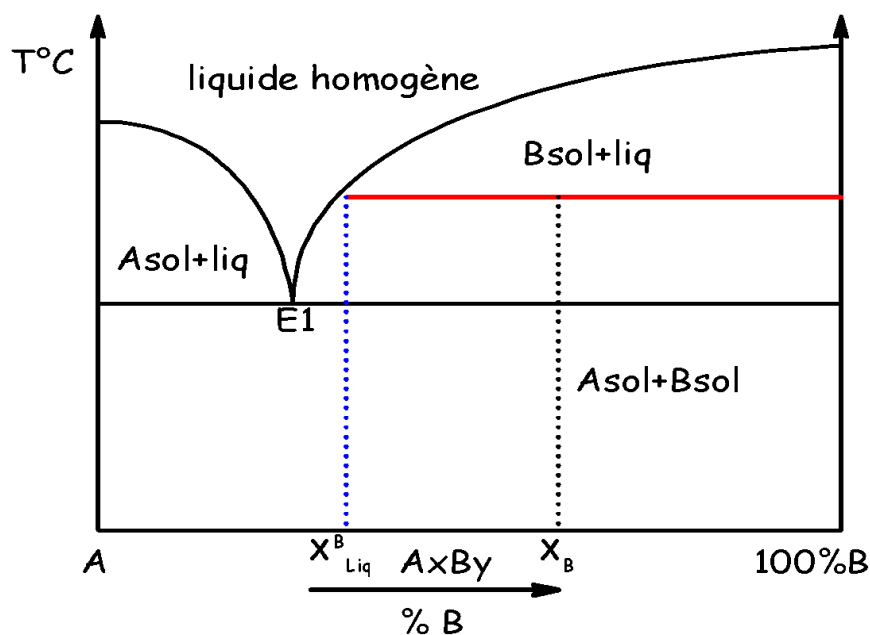
Courbe 4:

- Début du palier T_E : Apparition simultanée des cristaux A et B
- Fin du palier: disparition total du liquide

La composition de l'eutectique correspond tout simplement à la composition de saturation de A dans B ou de B dans A. Par exemple (courbe 1), au fur et à

mesure qu'on refroidit le mélange en dessous de T_1 , la composition en B dans le liquide augmente pour atteindre la valeur X_E (la composition de saturation). De même pour des compositions riches en B, il y a élimination de B du mélange liquide pour que ce dernier retrouve la composition de l'eutectique.

On trace les courbes de refroidissement, en portant en abscisse les compositions des différents mélanges, en repérant pour chacune de ces compositions les valeurs de T_1 et T_2



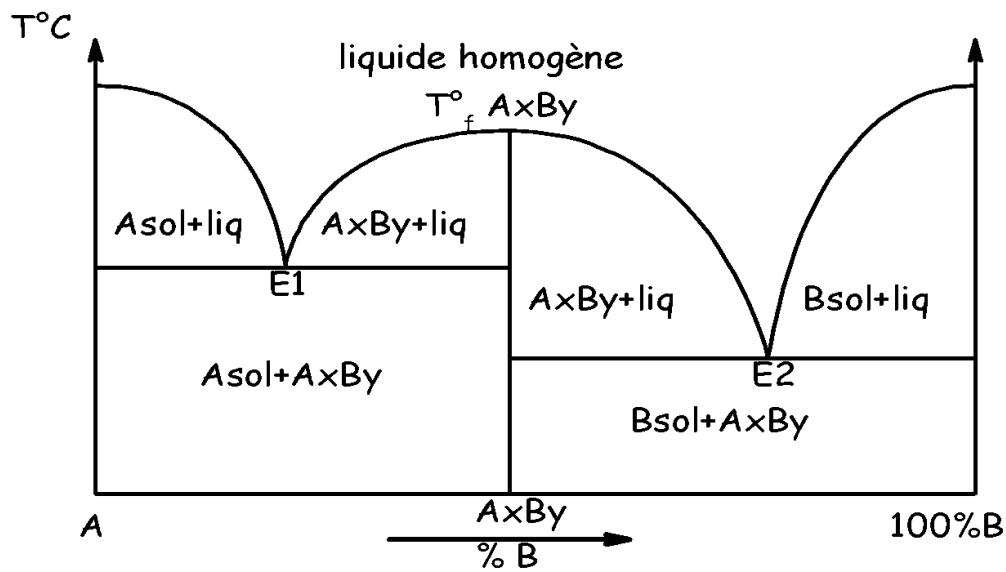
Etude de la variance

Dans la région de l'équilibre entre la phase liquide et l'un des deux solides, la variance est égale à 1, car la composition des deux phases est connue en appliquant la règle des moments. En effet:

$$V = 2 + 1 - 2 = 1$$

IV.2. A et B présentant un composé défini avec une température congruente

Si les deux solides A et B forment un composé défini (A_xB_y) à fusion congruente, le diagramme de phase est l'union entre deux diagrammes de phases ($A-A_xB_y$) et (A_xB_y-B)



IV.4. A et B présentant un composé défini avec une température congruente

Un composé défini à fusion non congruente est un composé qui se transforme avant de fondre, exemple $\text{Au}_2\text{Bi (sol)} \rightarrow \text{Au} + \text{liq}$ (373°C)

Le diagramme présente qu'un seul point eutectique et un point triple. Le composé qui est non miscible avec A et avec B se transforme à température constante en A (ou B) + liq.

