

Diagramme binaire Solide / liquide

1- Définitions et rappels

☐ Système binaire

Système binaire : Système fermé constitué de deux constituants chimiques A **et** B.

☐ Variables du système

* Variables Physiques

T: température

P: pression

* Variables de composition

x_i^φ : fraction molaire du constituant i dans la phase φ .

ω_i^φ : fraction massique du constituant i dans la phase φ .



☐ Règle des phases de Gibbs $v = C+2- \varphi$

- Pour un mélange binaire et en l'absence de réaction chimique $v = 4 - \varphi$.
 $\varphi=2$ (solide/liquide) : $v = 2$;

$$T = T(P, x_B); P = P(T, x_B).$$

- On retiendra les deux cas suivants :
 - ** Diagramme isotherme $T = \text{cst}$; $P = P(x_B)$
 - ** Diagramme isobare $P = \text{cst}$; $T = T(x_B)$

La pression P a peu d'effet sur les phases condensées : On se limite au diagramme isobare $P = \text{cst}$; $T = T(x_B)$

2- Etude des équilibres isobares solide-liquide des systèmes binaires avec miscibilité totale des solides.

Pour que deux solide A_1 et A_2 soient totalement miscibles à l'état solide ils doivent avoir :

- * Même structure cristalline*
- * Des rayons atomiques voisins*
- * Des valences égales*
- * Electronégativités semblables*

Citons quelques exemples : alliages Cu-Zn (laitons), Cu-Ni (cupronickels), Au-Ag,....

il y a deux types de diagrammes binaires

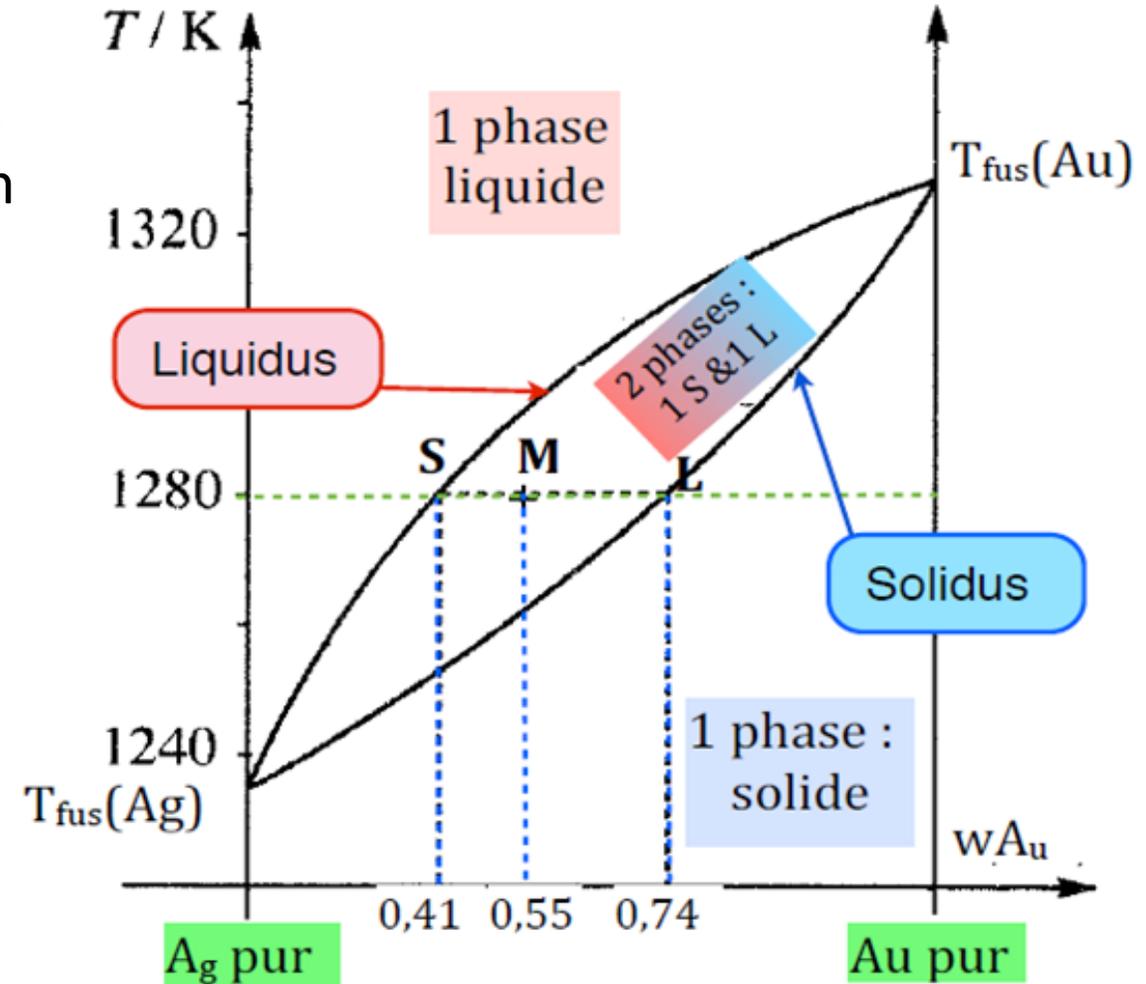
a- Diagrammes en fuseau

Etudions le cas de l'alliage Au-Ag : les alliages sont des **SSS**, Solutions Solides par Substitution.

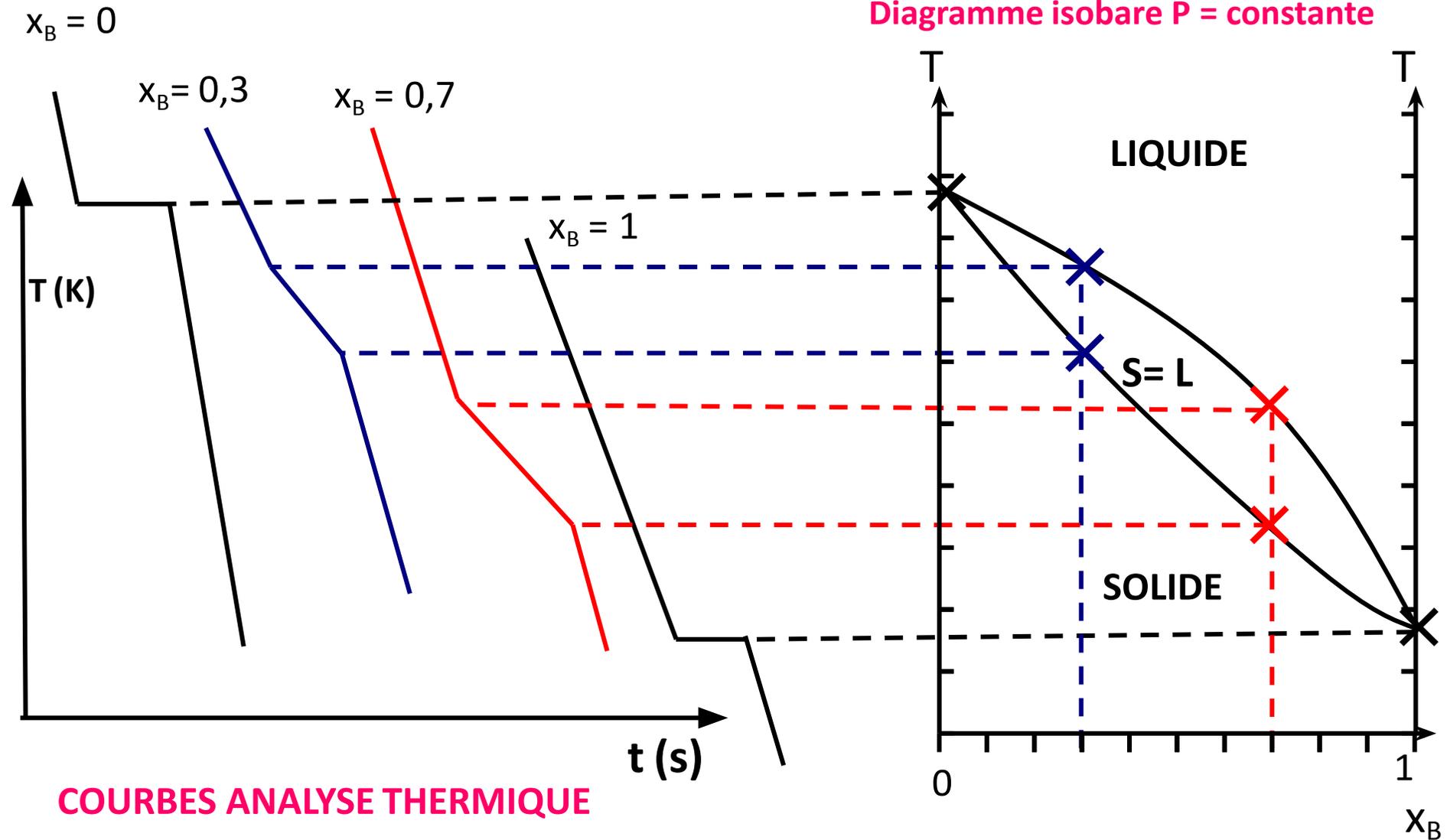
** $T_{\text{fus}}(\text{Ag}) = 1234 \text{ K}$ et $T_{\text{fus}}(\text{Au}) = 1327 \text{ K}$

** Au et Ag ont une même structure cristalline CFC.

** Rayon (Au) = 143,9 pm et Rayon (Ag) = 144,2 pm



b- Courbes d'analyses thermiques



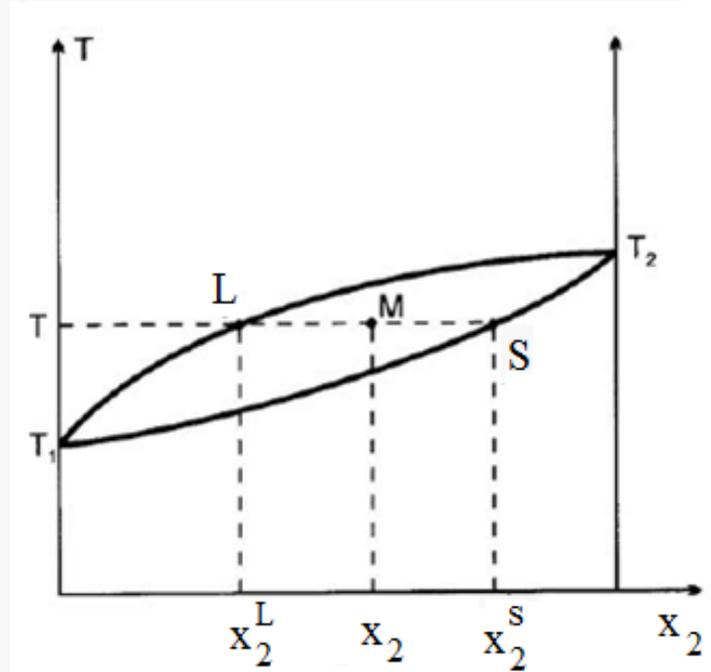
c- Théorème des moments chimiques

La conservation de la quantité de matière s'écrit pour le constituant A_2 :

$$\begin{aligned}n_2^S + n_2^L &= n^S x_2^S + n^L x_2^L = (n^S + n^L) x_2 \\n^S (x_2 - x_2^S) &= n^L (x_2^L - x_2)\end{aligned}$$

On obtient la relation cherchée, dite **relation des moments** :

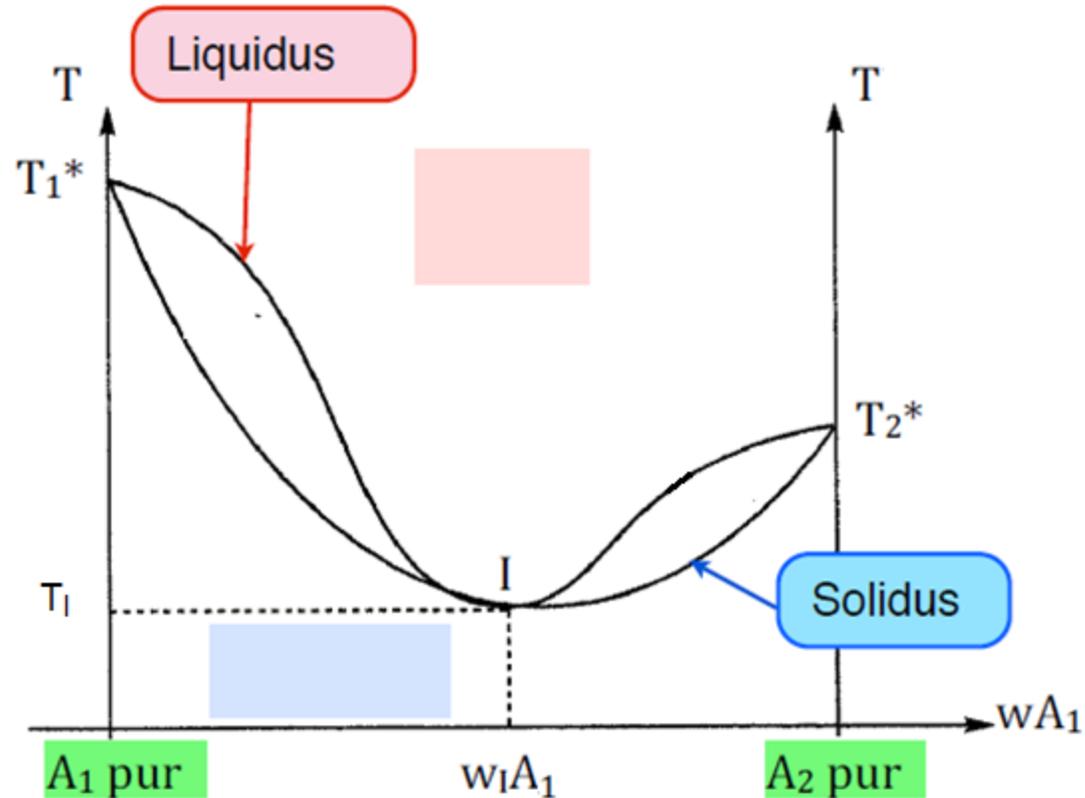
$$\begin{aligned}\frac{n^L}{n^S} &= \frac{x_2 - x_2^S}{x_2^L - x_2} = \frac{MS}{ML} \\n^L ML &= n^S MS\end{aligned}$$



Remarque : si l'on dispose d'un diagramme utilisant les fractions massiques, la relation reste exploitable en substituant les quantités de matière par les masses des phases en présence.

d- Diagramme avec un minimum

Sur un tel diagramme, il y a deux fuseaux car le solidus et le liquidus possèdent un point Commun, point indifférent I.



Ce qui est remarquable, c'est que pour la composition correspondant au point indifférent I, La transition de phase se fait à température constante, T_I .

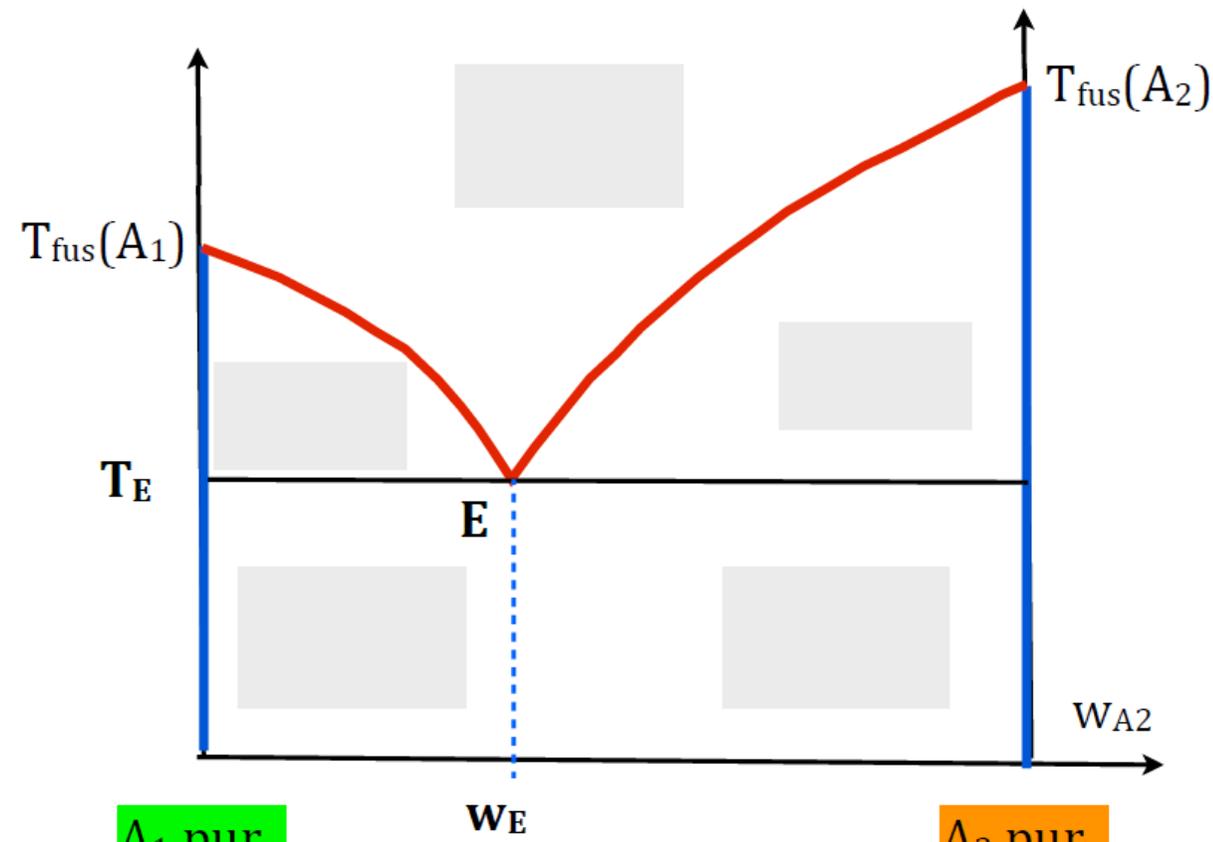
Exemples : diagrammes des mélanges Cu/Au ou encore NaCl/LiCl

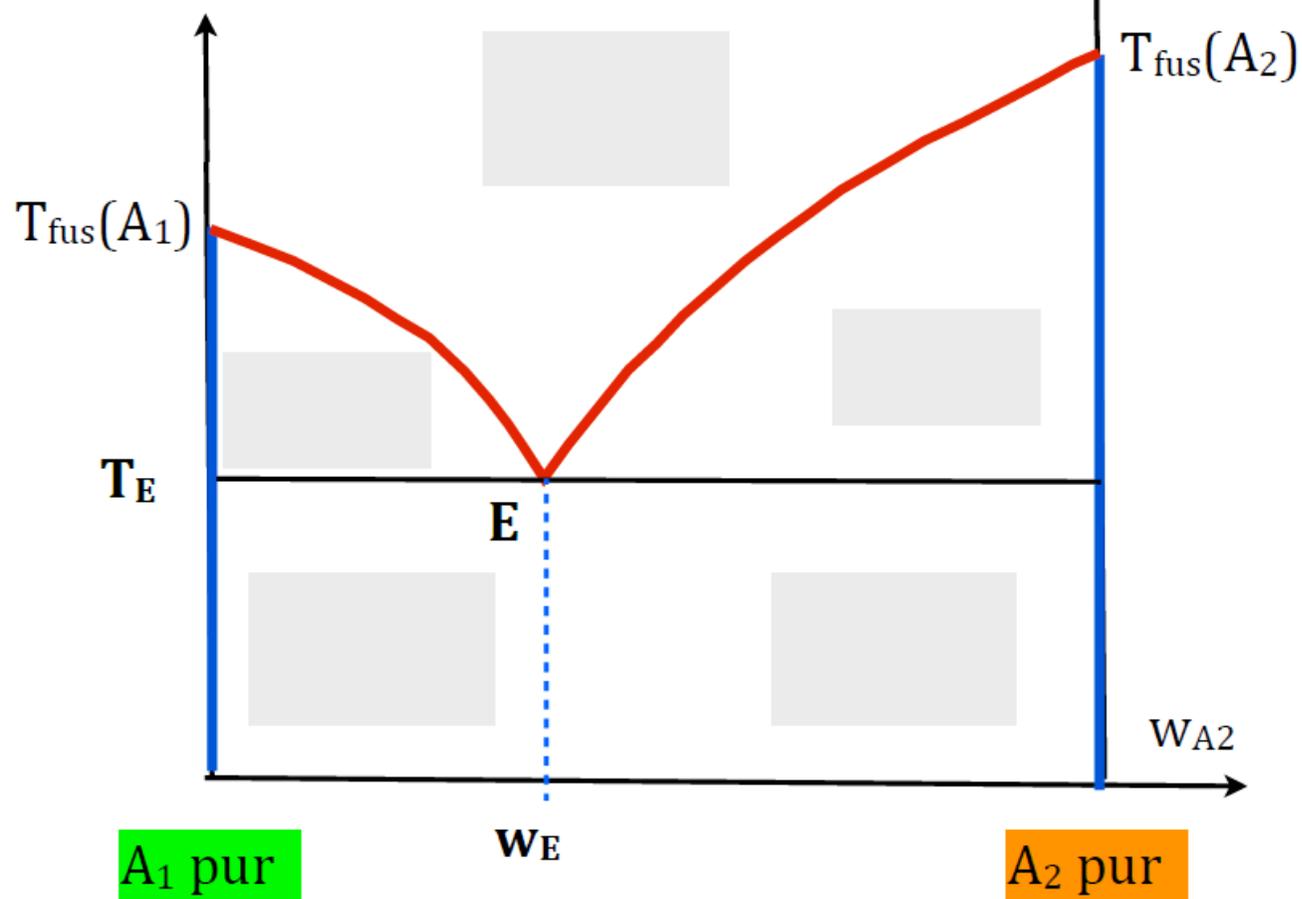
3- Etude des équilibres isobares d'équilibre solide-liquide des systèmes binaires avec miscibilité nulle des solides.

1. Eutexie.

a. Allure des diagrammes

Les deux constituants A_1 et A_2 , totalement miscibles à l'état liquide, ne sont pas miscibles à l'état solide. Les deux constituants du mélange initial ne peuvent pas réagir.





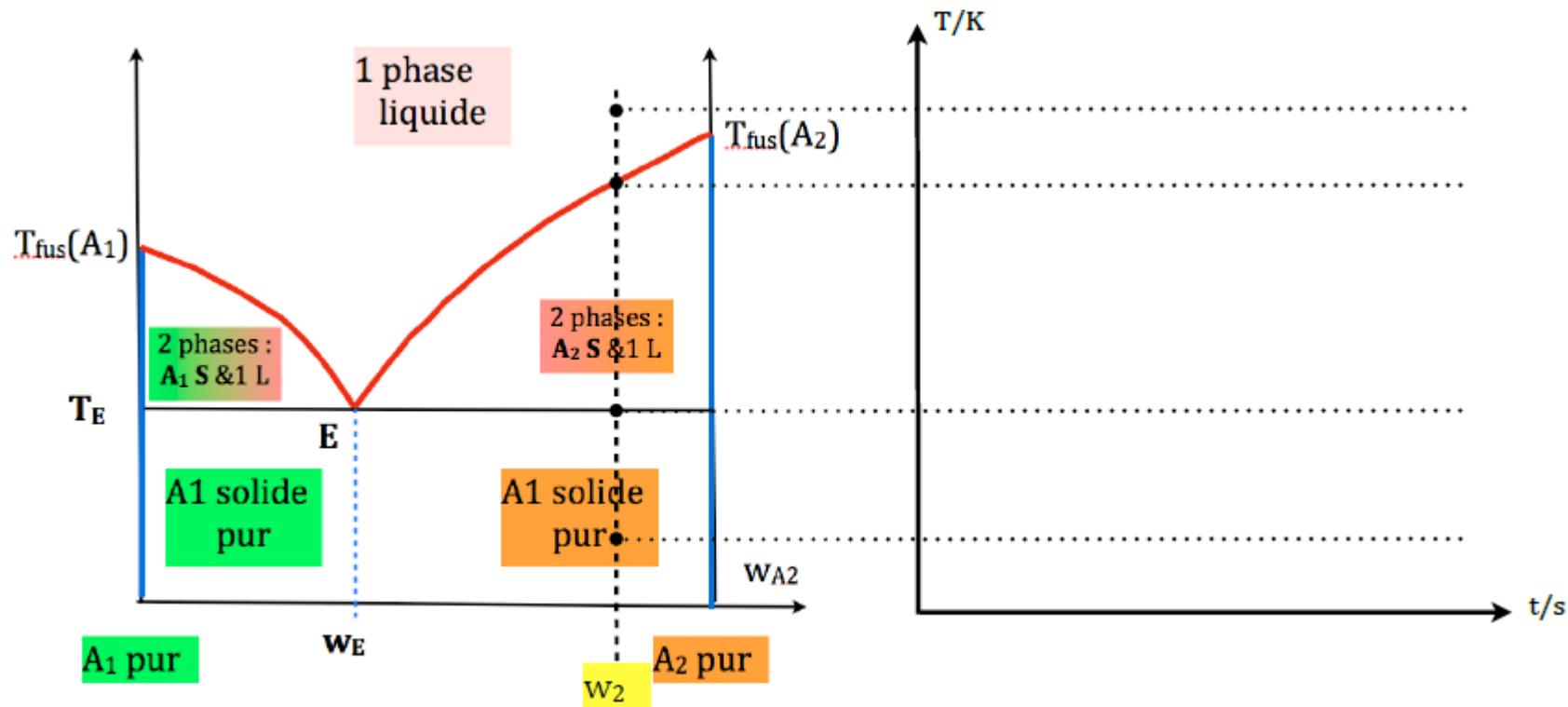
Comme les deux solides ne sont pas miscibles à l'état solide, le solidus est forcément sur les verticales limitées par les températures de fusion des deux solides. Le liquidus est limité par les courbes $T_{\text{fus}}(A_1)$ -E- $T_{\text{fus}}(A_2)$. Sur le segment d'équation $T = T_E$, les 3 phases coexistent : les deux phases solides (cristaux de A_1 purs et cristaux de A_2 purs) et la phase liquide. Le nombre de degré de liberté est $\nu = 3 - 3 = 0$. La composition W_E donne l'unique composition du mélange liquide qui peut exister avec les deux solides purs.

Le mélange eutectique fond à température constante, c'est une propriété qui est celle du corps pur mais si l'on change la pression, de façon importante, les coordonnées du point eutectique vont changer.

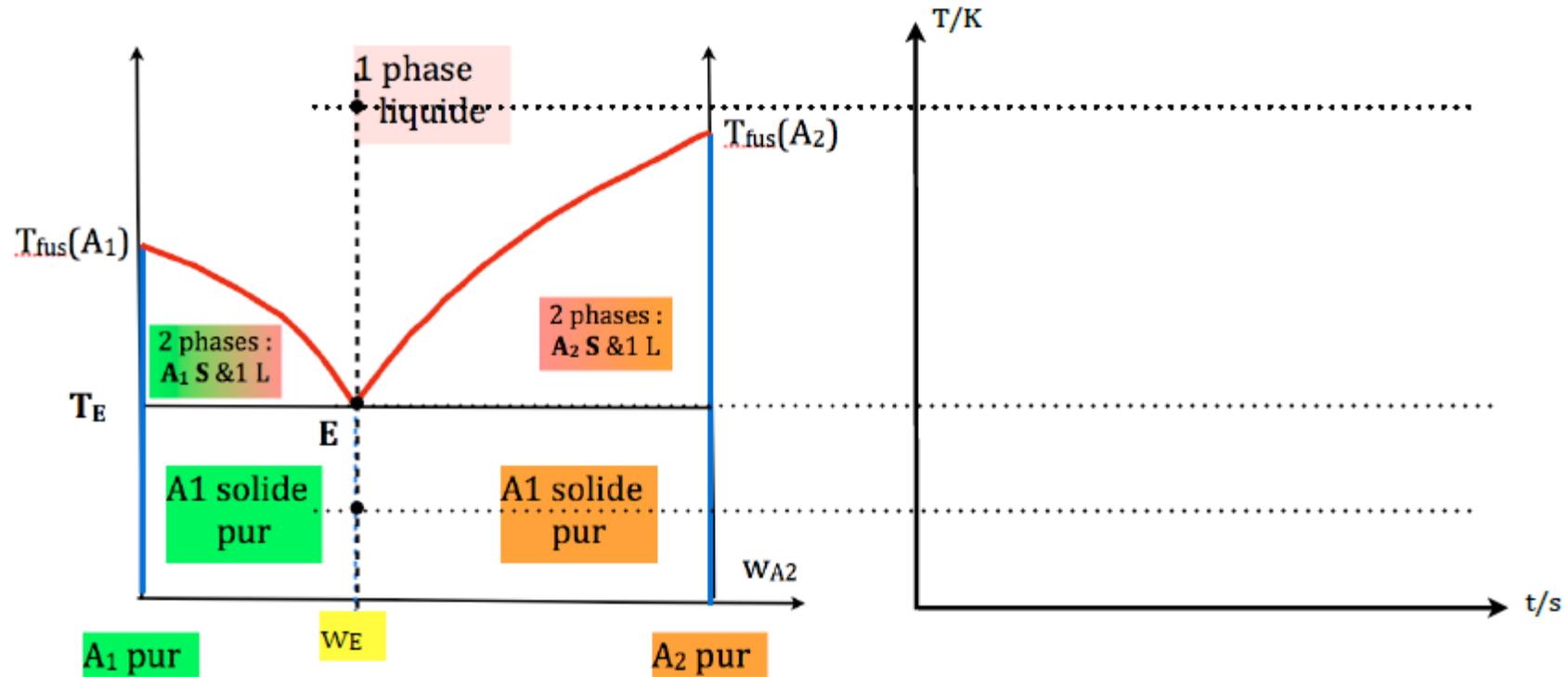
b. Courbe d'analyse thermique et pause eutectique

Envisageons plusieurs mélanges de compositions différentes :

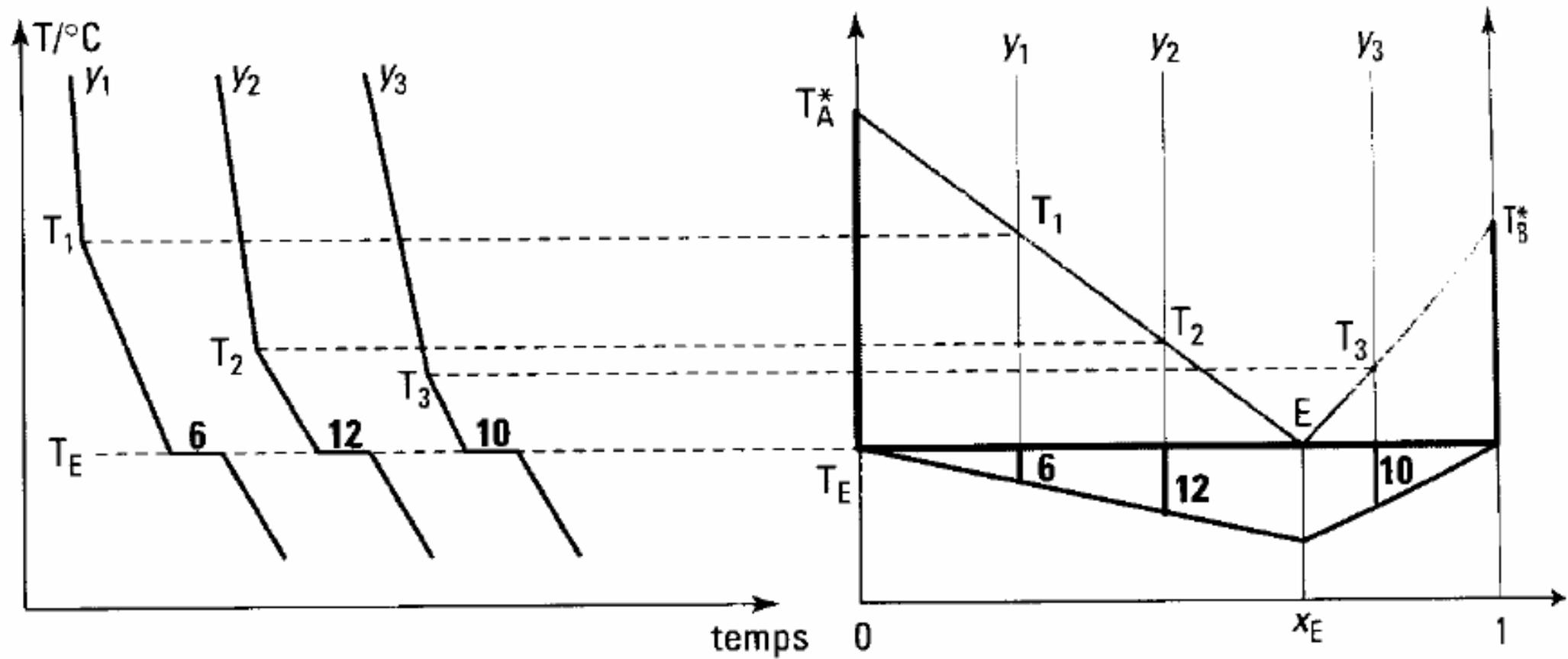
* *Premier mélange : composition quelconque*



Second mélange : composition correspondant à l'eutectique



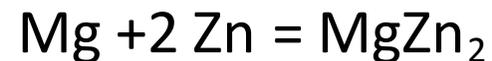
Remarque : Si on ne connaît pas la composition de l'eutectique, on utilise le triangle de Taman



2. Formation de composés définis

Nous quittons cette fois les mélange binaires non réactifs. Les deux constituants du mélange initial peuvent réagir pour former un composé appelé **composé défini**. Il peut y en avoir plusieurs si plusieurs réactions sont possibles. Un composé défini a des propriétés physiques, et une structure, qui lui sont propres. En fait, nous verrons que dans ce cas, le diagramme binaire se lit comme s'il s'agissait de plusieurs diagrammes de systèmes binaires non réactifs que l'on aurait juxtaposés.

Exemple : en étudiant le binaire Zn-Mg, on assiste à la réaction totale suivante:

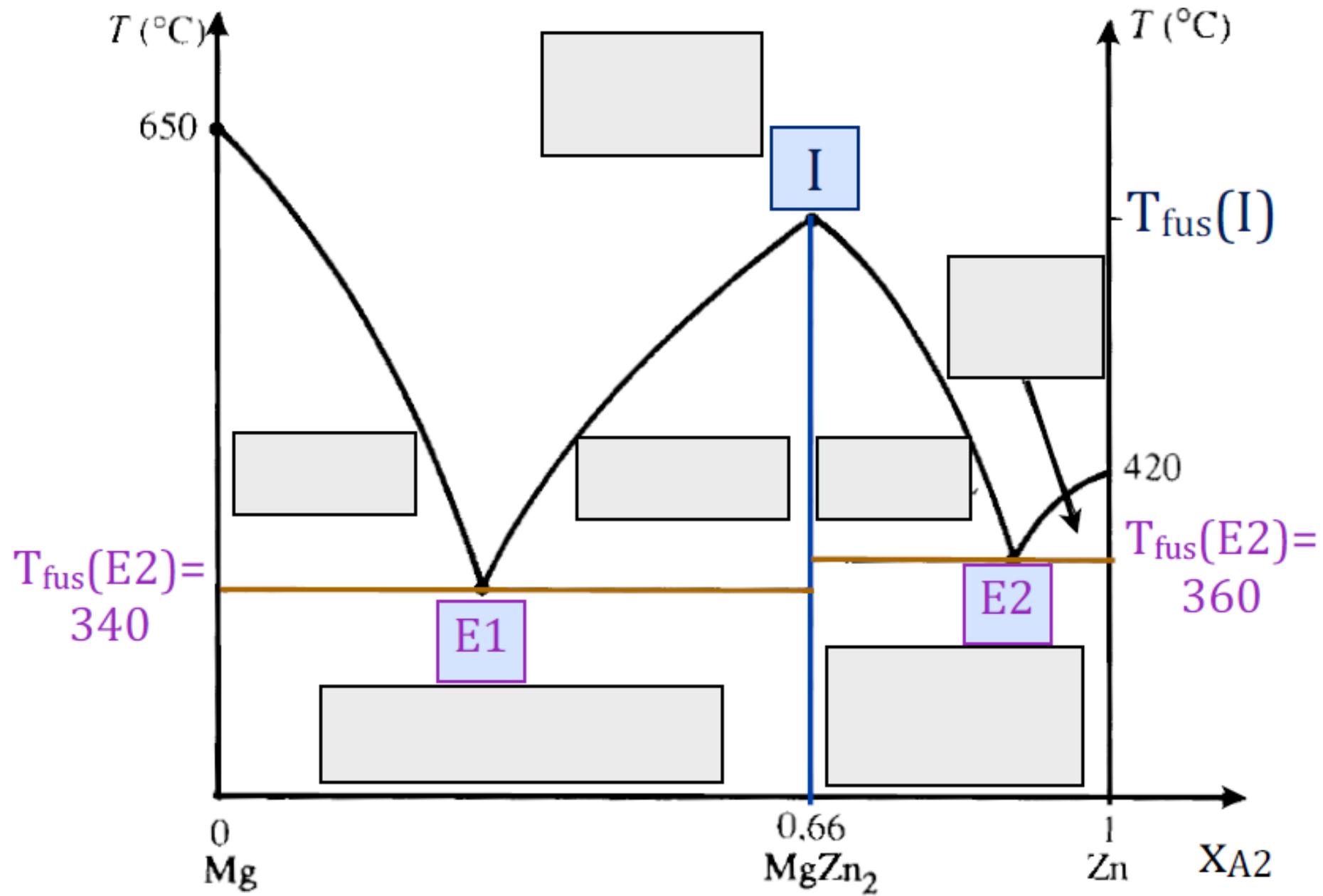


On donne : masse molaire de Zn : $65,3 \text{ g.mol}^{-1}$ et masse molaire de Mg : $24,3 \text{ g.mol}^{-1}$. Dans Ce cas, la fraction molaire en zinc est $2/(2+1) = 2/3$ et la fraction massique est : $W_{\text{Zn}} =$

① Dans le cas où l'on réalise un mélange liquide homogène Zn-Mg avec une fraction molaire inférieure à $2/3$, tout Zn sera dans le composé défini, car il est limitant. A l'équilibre, on se retrouve donc à étudier le mélange binaire non réactif $\text{MgZn}_2 / \text{Mg}$ qui présente une miscibilité nulle à l'état solide.

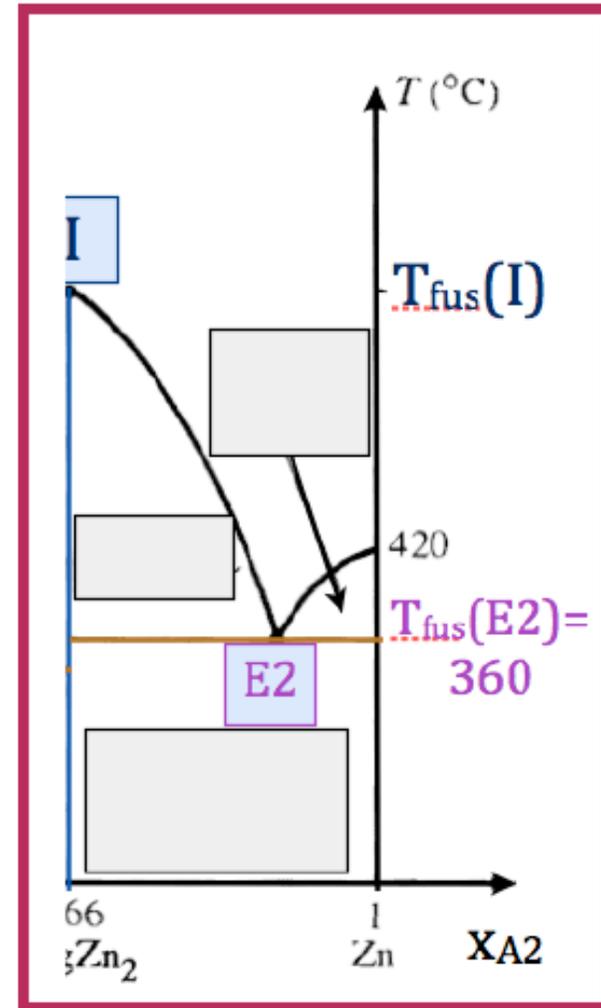
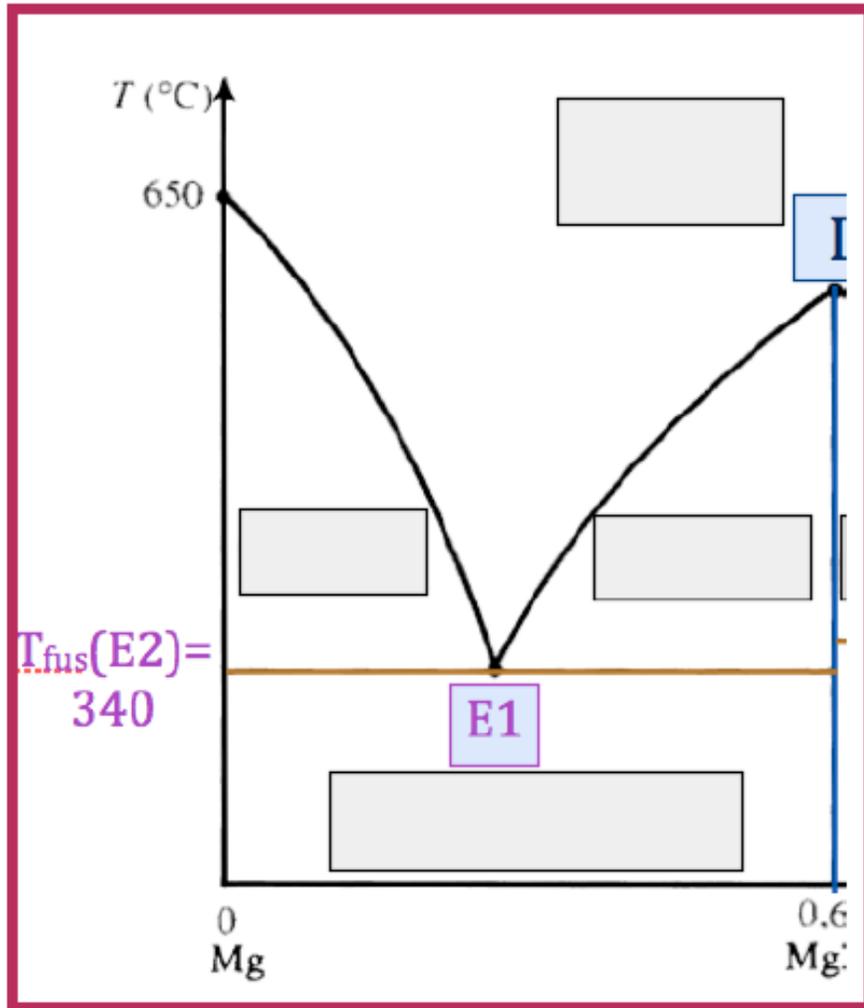
② De la même façon : dans le cas où l'on réalise un mélange liquide homogène Zn-Mg avec une fraction molaire supérieure à $2/3$, c'est tout Mg qui sera dans le composé défini ; à l'équilibre, on se retrouve donc à étudier le mélange binaire non réactif $\text{MgZn}_2 / \text{Zn}$ qui présente une miscibilité nulle à l'état solide.

Finalement, le diagramme d'équilibres solides-liquide du système global est constitué par la réunion des deux sous-systèmes dont on vient de parler. Il y a donc cette fois deux points eutectiques E_1 et E_2 , car chaque sous-système en possède un.



Le **point I** est le point de rencontre des deux branches E_1-I et E_2-I qui se coupent de façon très nette: c'est le point de fusion du composé défini $MgZn_2$. On dit qu'il y a **point de fusion congruente**.

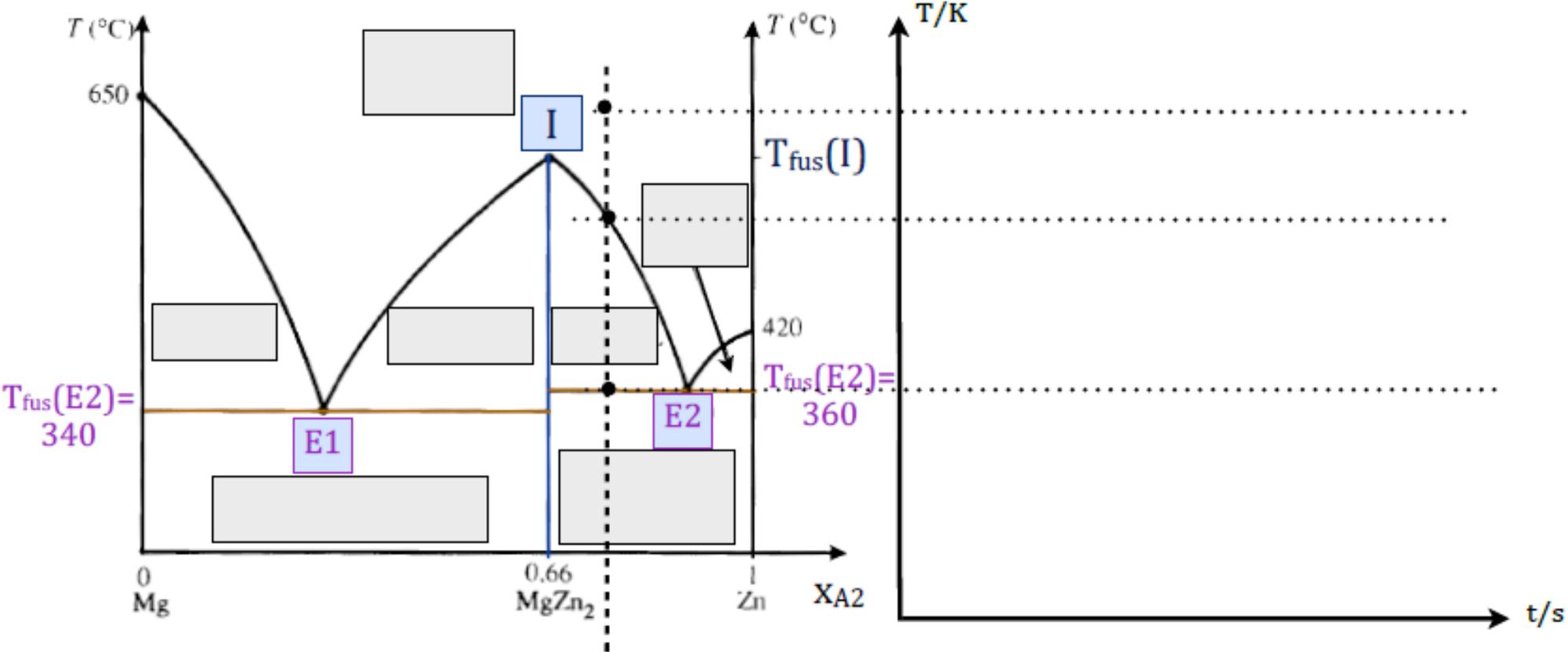
Remarque : comme un corps pur, un composé défini fond à température constante, mais contrairement au corps pur, il n'existe pas à l'état liquide. On parle de **fusion Congruente** si le composé reste stable sous forme solide jusqu'à sa température de fusion, sans se décomposer avant.



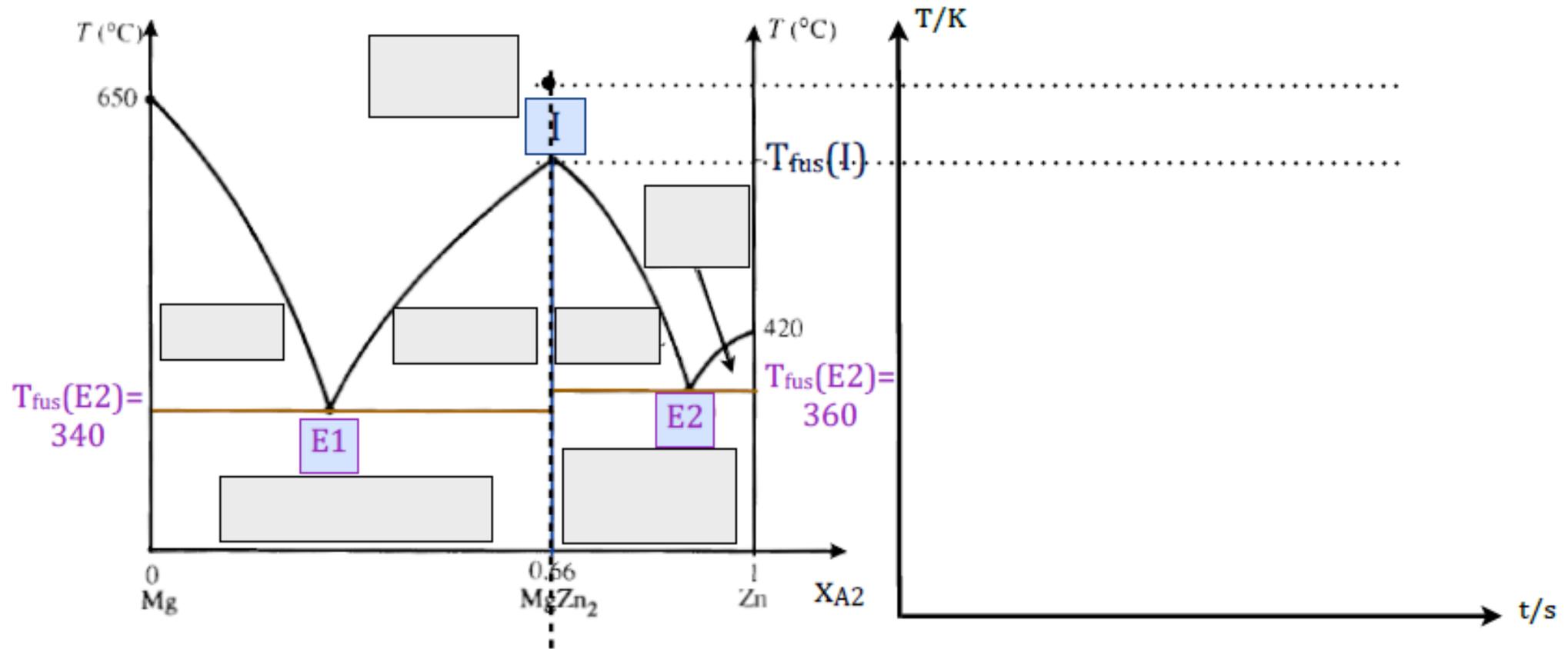
Le premier binaire est le binaire **Mg / MgZn₂** et le second un binaire est **MgZn₂ / Zn**

Les courbes d'analyse thermique conduisent alors à :

Pour un mélange quelconque:

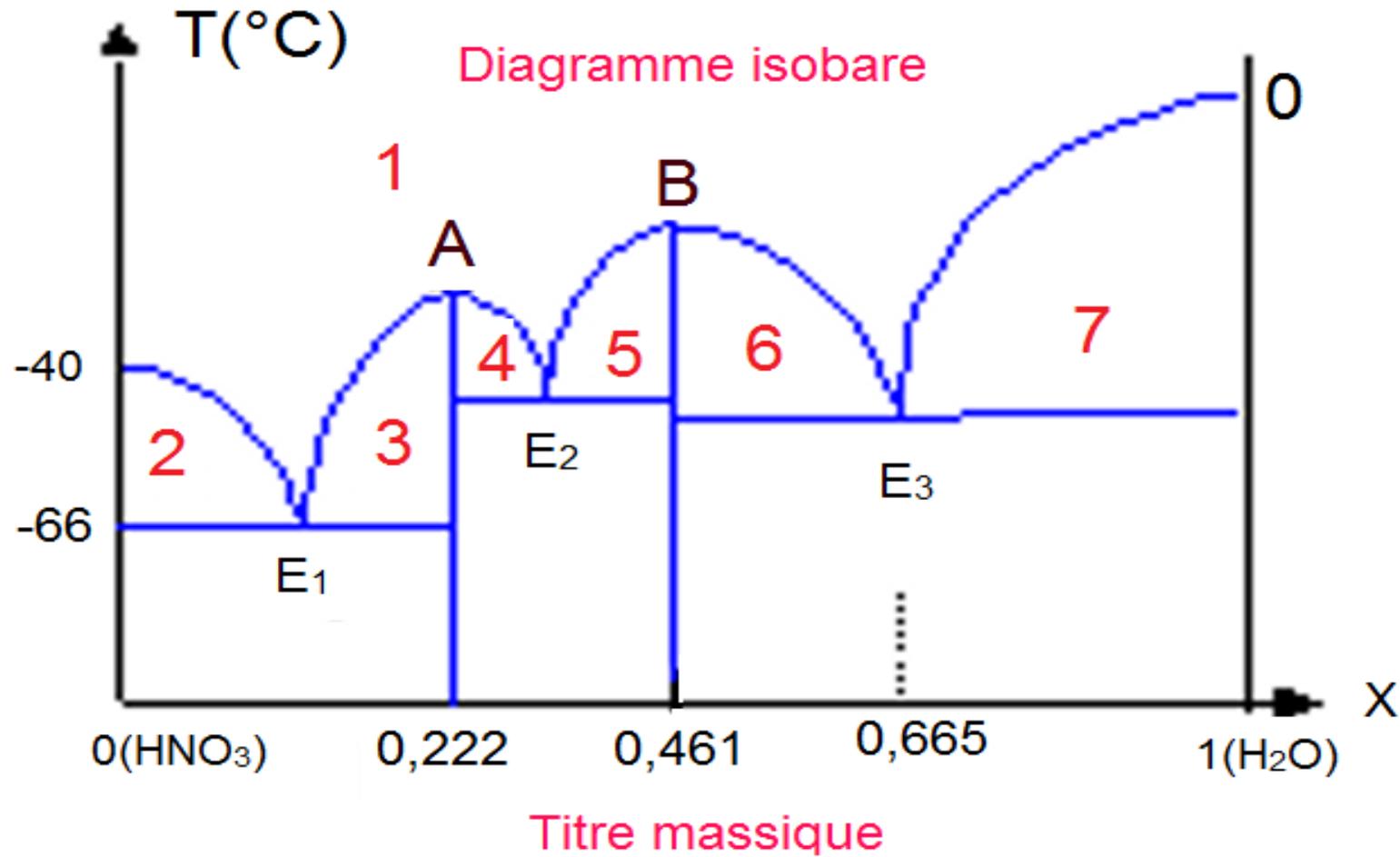


Pour le composé du composé défini:



Exemple : Diagramme binaire [HNO₃, H₂O].

On rappelle que la courbe supérieure donne la température d'apparition dans une solution aqueuse d'acide nitrique, d'un cristal solide dont la nature est indiquée par la verticale limitant le domaine atteint. E₁, E₂ et E₃ représentent des eutectiques du système.



1- Trouver les formules des deux composés définis A et B, formules que l'on écrira sous la forme $\text{HNO}_3, x\text{H}_2\text{O}$.

2- On prépare à 20°C une solution aqueuse 8,44 molaire d'acide nitrique ; sa masse volumique est 1,266 g/mL à 20°C . Décrire les phénomènes observés lors du refroidissement progressif de cette solution. Donner les températures particulières rencontrées.

3- On refroidit lentement 1 L de la solution précédente. Donner pour les deux températures de -35°C , la masse de chacune des phases en présence et leur nature.

4- Préciser la nature des phases en équilibre stable dans les domaines numérotés de 1 à 7.

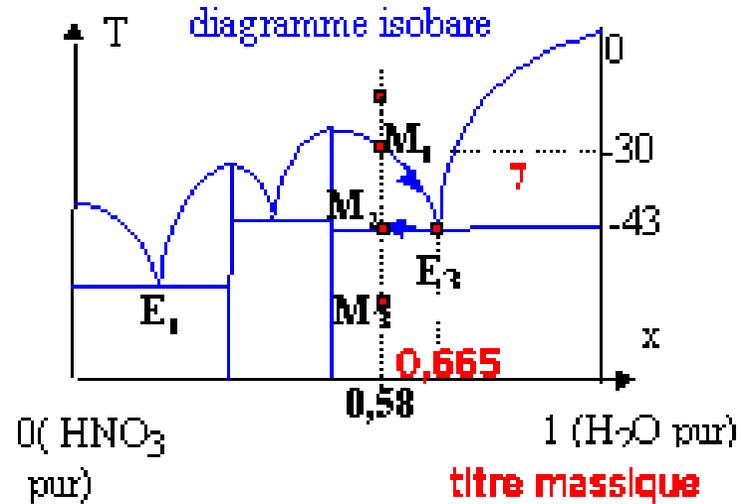
1- masse molaire du composé défini $\text{HNO}_3, x\text{H}_2\text{O}$: $63+18x$.

fraction massique en eau : $18x / (63+18x)$

pour le composé défini A : $18x / (63+18x) = 0,222$ soit $x = 1$ et $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}$.

pour le composé défini B : $18x / (63+18x) = 0,461$ soit $x = 3$ et $\text{HNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$.

2- Titre massique en eau de la solution 8,44 molaire en acide nitrique :
 masse de 1L de cette solution : 1226 g
 masse d'acide pur : $8,44 \cdot 63 = 531,7$ g soit $1226 - 531,7 = 734,3$ g d'eau
 titre massique en eau : $734,3 / 1226 = 0,58$ (ou 58%).



En refroidissant le liquide, les premiers cristaux du composé défini HNO₃, 3H₂O apparaissent vers -30°C (point M₁) et le titre massique du liquide varie de 58 % à 66,5% (titre massique de l'eutectique E₃). La température reste alors égale à -43°C tout le temps que l'eutectique cristallise (point M₂) puis lorsque tout le liquide a disparu il reste deux phases solides HNO₃, 3H₂O et H₂O(s) (point M₃).

3- Le théorème des moments chimiques implique l'utilisation des fractions molaires.

L'isotherme -35°C coupe la courbe BE_3 du liquidus à un titre massique $t = 0,639$.

La fraction molaire de l'eau se calcule de la manière suivante : $x = [t / 18] / [t / 18 + (1-t) / 63]$

soit à $t_1 = 0,461$ correspond $x_1 = 0,75$;

soit à $t_0 = 0,58$ correspond $x_0 = 0,83$;

soit à $t_2 = 0,639$ correspond $x_2 = 0,86$;

théorème des moments : $n_s/n_l = (x_2 - x_0) / (x_0 - x_1) = 3/8 = 0,375$.

n_s et n_l désigne respectivement les nombres de moles du solide HNO_3 , $3\text{H}_2\text{O}$ et du liquide.

calcul des masses du liquide et du solide :

conservation de l'azote : $n_s + n_l = 8,44$

$n_s/n_l = 0,375$ doù $n_l = 6,14$ mol et $n_s = 2,3$ mol

masse du solide : $2,3 * (63 + 3 * 18) = 269$ g

masse du liquide $1266 - 269 = 997$ g.

4- Nature des phases en équilibre stable dans les domaines 1 à 7 : 1 : liquide HNO_3 et H_2O ; 2 :

cristaux HNO_3 + liquide ; 3 et 4 : cristaux HNO_3 , H_2O + liquide 5 et 6 : cristaux HNO_3 , $3\text{H}_2\text{O}$ +

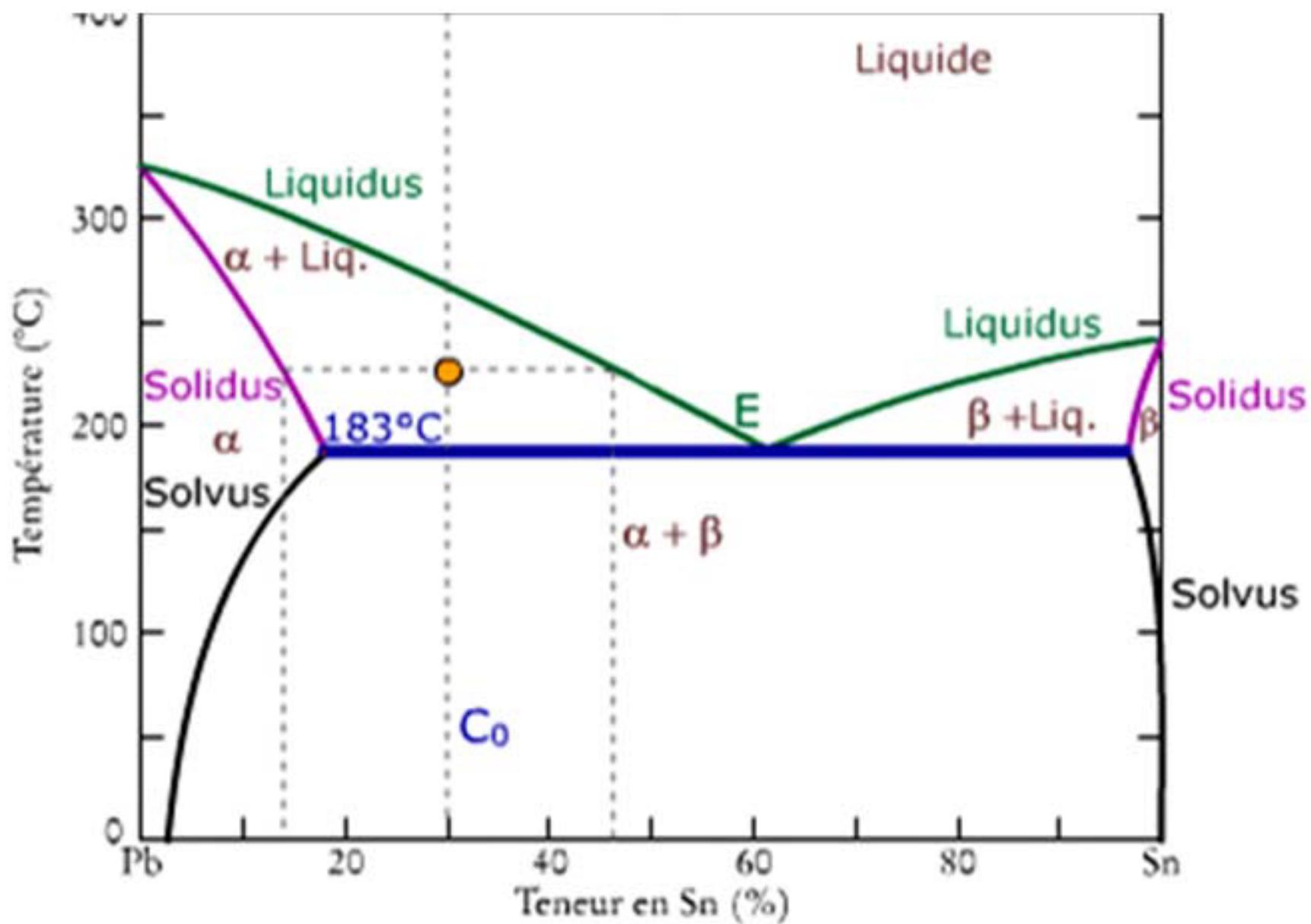
liquide; 7 : cristaux de glace + liquide

4- Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide

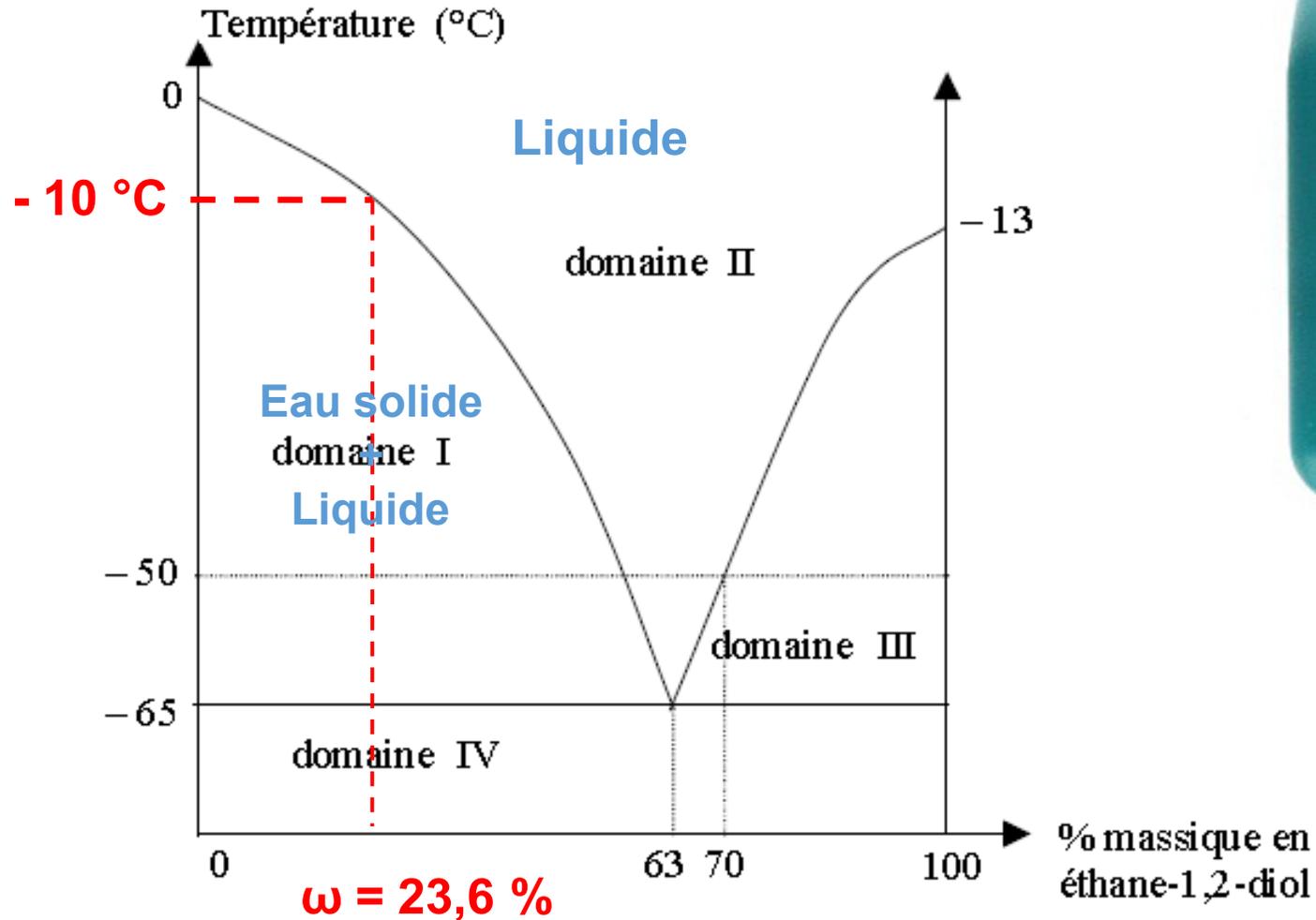
Dans la majorité des alliages binaires, il n'existe pas de miscibilité des constituants en toutes proportions à l'état solide. Le cas le plus fréquent, ils existent deux solutions solides :

- α : Solution solide primaire de B dans A (riche en A)
- β : Solution solide primaire de A dans B (riche en B)

Les deux fuseaux de solidifications se raccordent dans la région centrale du diagramme en faisant apparaître un point d'équilibre invariant entre une phase liquide commune et deux phases appartenant respectivement aux deux solutions solides.

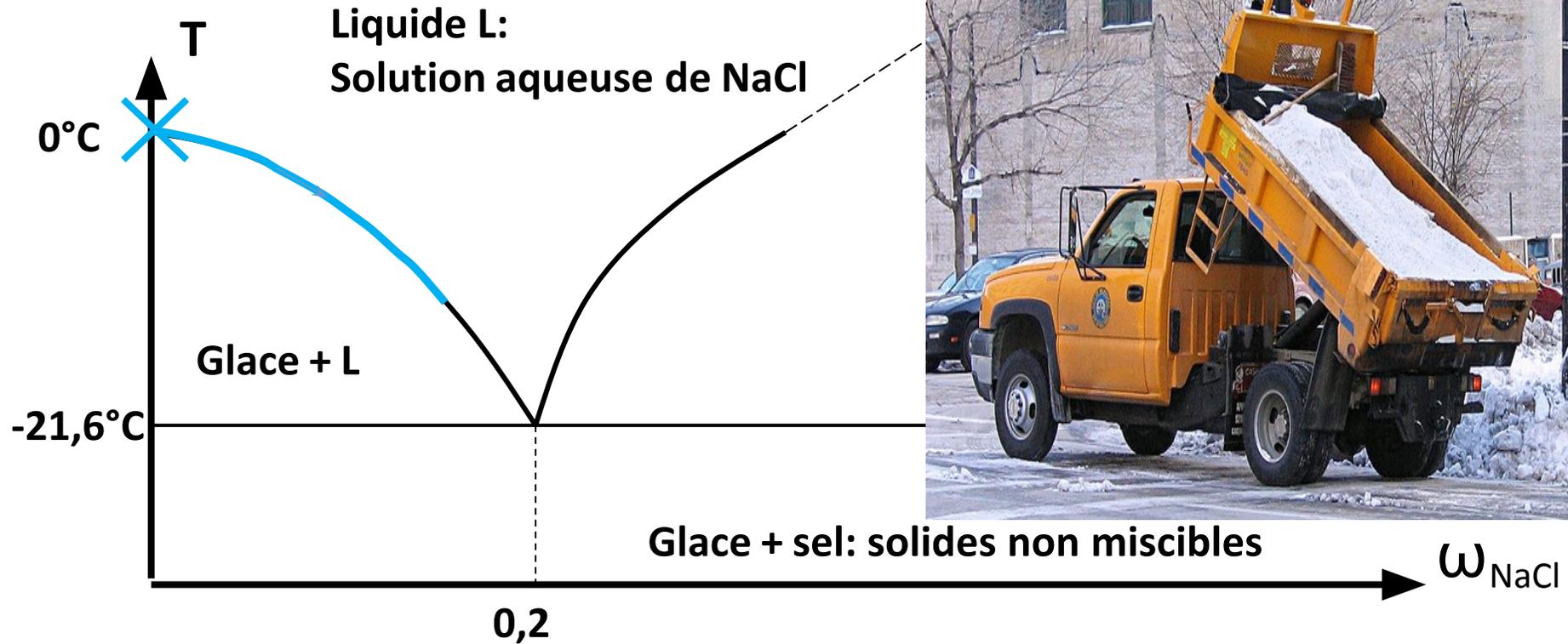


Application 1 : Utilisation de glycol comme antigel



Pour qu'un mélange antigel ne gèle pas à -10 °C , il faut ajouter au moins 310 g de glycol à 1 litre d'eau.

Application 2 : Mélange réfrigérant eau-NaCl



Ajout de NaCl

- Le sel se dissout dans l'eau
- Equilibre Glace pure et eau/NaCl liquide
- La température diminue

Application 3 : Soudures



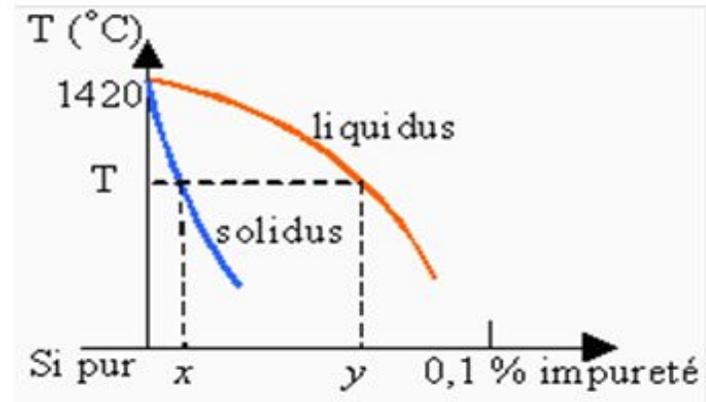
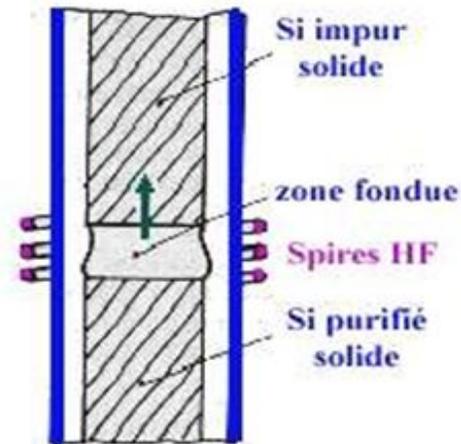
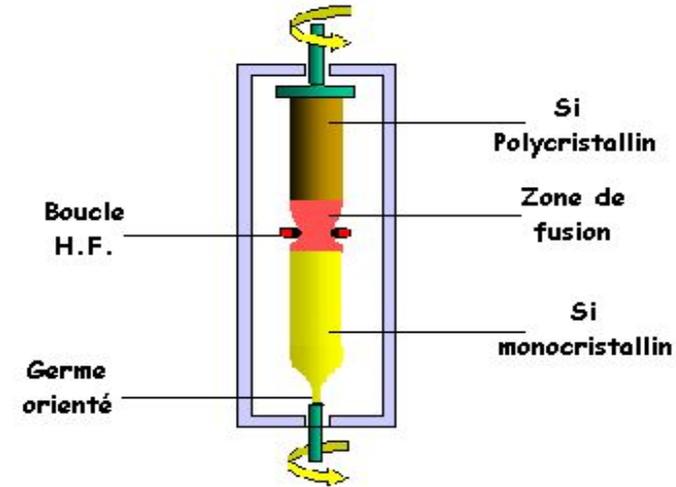
Réalisation d'un mélange eutectique pour les soudures : Abaissement de la température de fusion.

Pour l'eutectique Pb-Sn : $w(\text{Pb}) = 0,38$: $T_E = 188^\circ\text{C}$. D'autre part : $T_{\text{fus}}(\text{Sn}) = 232^\circ\text{C}$; $T_{\text{fus}}(\text{Pb}) = 327^\circ\text{C}$. D'où l'intérêt de réaliser les soudures avec le mélange eutectique.

Application 4 : méthode de la zone fondue

Purification du lingot par la méthode de la fusion de zone :

- Les impuretés se concentrent dans la zone fondue
- Le mouvement vertical de la bobine étant lent, elles sont entraînées dans la zone fondue vers le haut du lingot
- L'opération est répétée plusieurs fois
- On obtient un cylindre avec une tête qui concentre les impuretés



* Dans les échantillons inorganiques, la zone fondue est généralement créée par induction électromagnétique ou chauffage laser/infrarouge

* Très hauts degrés de pureté (99,999 % massique pour le silicium, par exemple).