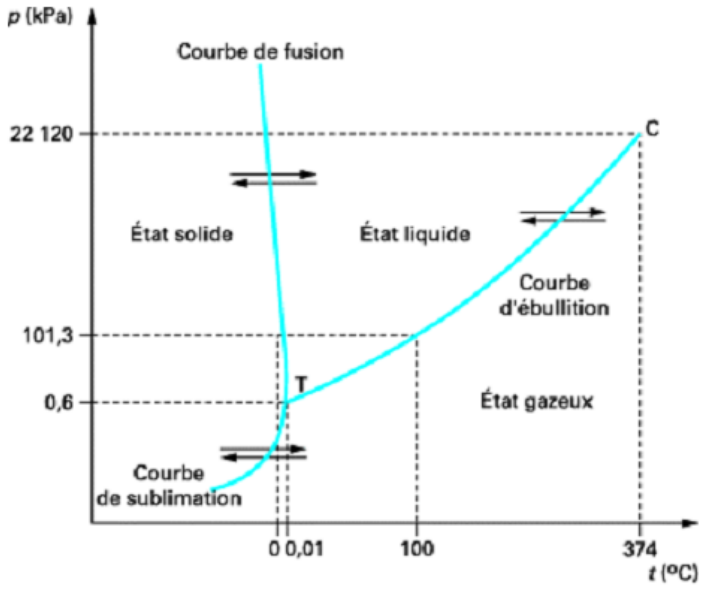
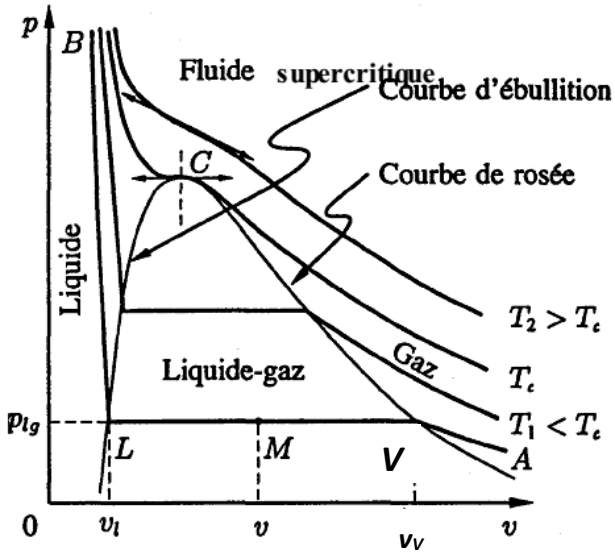
Chapitre 8 : Changement d'état solide-liquide d'un mélange binaire

I. Description d'un corps pur en équilibre diphasé

1. Diagramme de phases (P, T) et diagramme de Clapeyron (P, v)





2. Courbe d'analyse thermique : courbe de refroidissement isobare

3. Calcul de la variance dans chacun des domaines

- **Variance : v =**
- Dans la phase liquide L :
- Dans la phase gaz V:
- Dans le domaine biphasique LV:

II. Notion de mélange binaire

- **Mélange binaire** = mélange de deux corps **A_1** et **A_2** supposés non réactifs entre eux et pouvant exister sous différentes phases. Exemples : Eau-éthanol ; Benzène – aniline…

- **Cadre d'étude :**

Etat liquide : miscibilité **TOTALE** **Etat solide :** miscibilité **TOTALE** ou **NULLE**

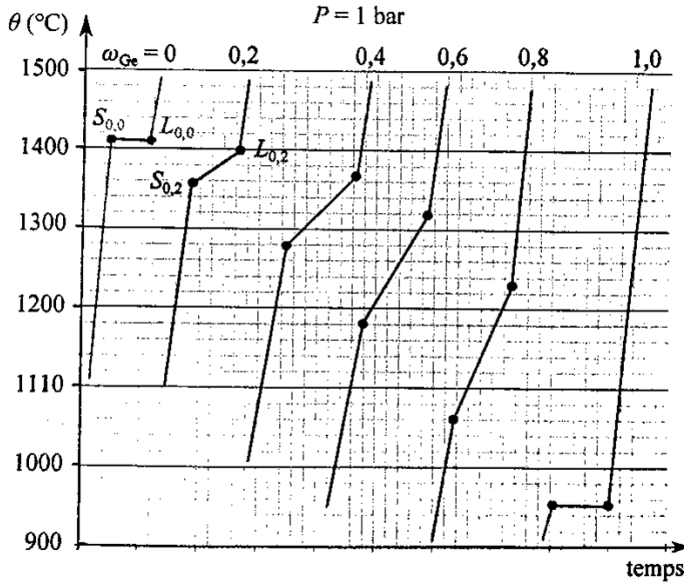
- **Facteurs influençant la miscibilité :**

- **Caractérisation d'un mélange binaire : fraction molaire et massique**

Composition en A_2	du mélange	de la phase solide	de la phase liquide
Fraction molaire	$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{n_2}{n_{tot}}$	$x_{2,S} = \frac{n_{2,S}}{n_{2,S} + n_{1,S}} = \frac{n_{2,S}}{n_{tot,S}}$	$x_{2,L} = \frac{n_{2,L}}{n_{2,L} + n_{1,L}} = \frac{n_{2,L}}{n_{tot,L}}$
Fraction massique	$w_2 = \frac{m_2}{m_2 + m_1} = \frac{m_2}{m_{tot}}$	$w_{2,S} = \frac{m_{2,S}}{m_{2,S} + m_{1,S}} = \frac{m_{2,S}}{m_{tot,S}}$	$w_{2,L} = \frac{m_{2,L}}{m_{2,L} + m_{1,L}} = \frac{m_{2,L}}{m_{tot,L}}$

III. Diagramme de phases d'un mélange binaire solide-liquide isobare avec MISCIBILITE TOTALE A L'ETAT SOLIDE

1. Construction du diagramme à partir des courbes d'analyse thermique : exemple du mélange binaire Ge-Si



2. Variance dans chacun des domaines

- Dans la phase liquide L :

- Dans la phase solide S :

- Dans le domaine biphasique LS :

3. Lecture du diagramme

En partant d'un mélange purement liquide (point J), si on abaisse la température :

- au point K :

- au point N :

- au-delà du point N :

4. Composition relative de chacune des phases : THEOREME DE L'HORIZONTALE

Dans le mélange biphasique **au point M**, **la COMPOSITION** (en fraction molaire ou massique) **DE :**

- **LA PHASE LIQUIDE en A_2 ($x_{2,L}$ ou $w_{2,L}$) est donnée par l'intersection de l'horizontale avec la courbe du liquidus (point L)**
- **LA PHASE SOLIDE en A_2 ($x_{2,S}$ ou $w_{2,S}$) est donnée par l'intersection de l'horizontale avec la courbe du solidus (point S)**

Exemple :

5. Composition globale du système : THEOREME DES MOMENTS

Le théorème des moments, donnant la **composition GLOBALE du système en LIQUIDE ou SOLIDE**, s'écrit :

Diagramme en fraction molaire	Diagramme en fraction massique
$n_L = n_{TOT}\frac{MS}{LS}$ $n_S = n_{TOT}\frac{ML}{LS}$	$m_L = m_{TOT}\frac{MS}{LS}$ $m_S = m_{TOT}\frac{ML}{LS}$

Démonstration :

$\boldsymbol{n_2} =$

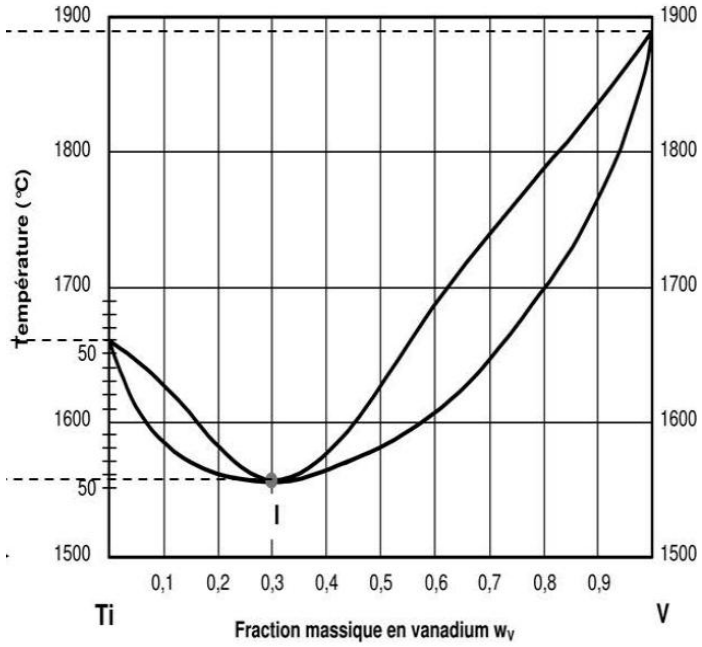
$\boldsymbol{n_2} =$

Exemple :

LES THEOREMES DE L'HORIZONTAL ET DES MOMENTS CHIMIQUES RESTENT VALABLES POUR TOUS AUTRES LES DIAGRAMMES

6. Diagrammes à deux fuseaux avec point indifférent

Exemple du mélange binaire vanadium / titane sous 1,0 bar :



- Ce diagramme fait apparaître un point **INDIFFERENT I**

- Courbe de refroidissement pour $W_V = 0{,}3$:

Justification :

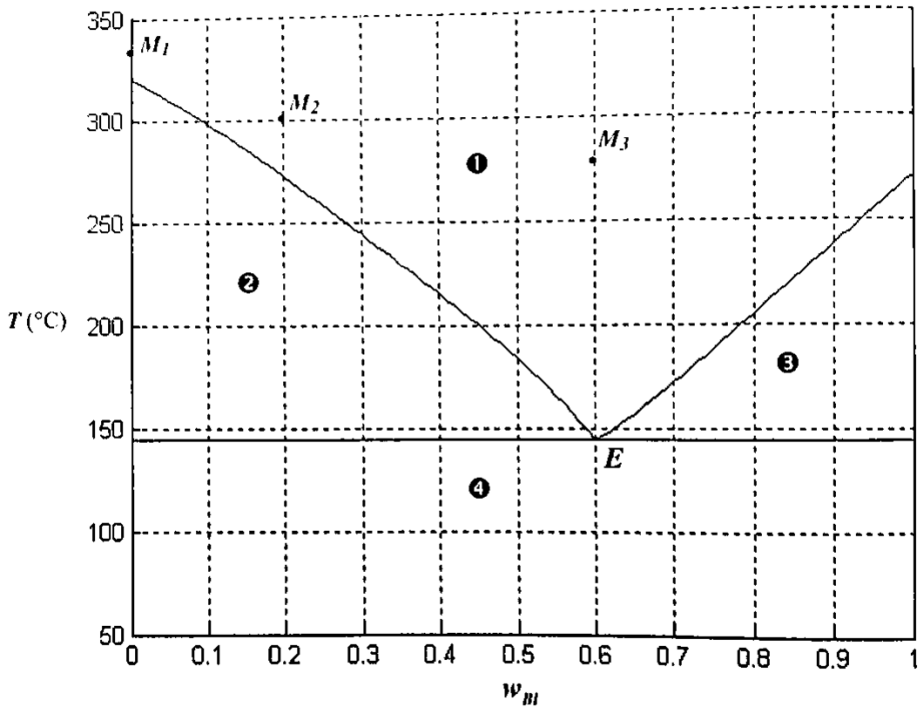
- **Remarques :**

  Au point indifférent, le changement d'état se fait à température constante, mais la composition du mélange correspondant au point I varie avec la pression, le distinguant ainsi du corps pur

IV. Diagramme de phases d'un mélange binaire solide-liquide isobare avec MISCIBILITE NULLE A L'ETAT SOLIDE

1. Diagramme en absence de composé défini

Exemple du mélange binaire cadmium / bismuth sous 1,0 bar :



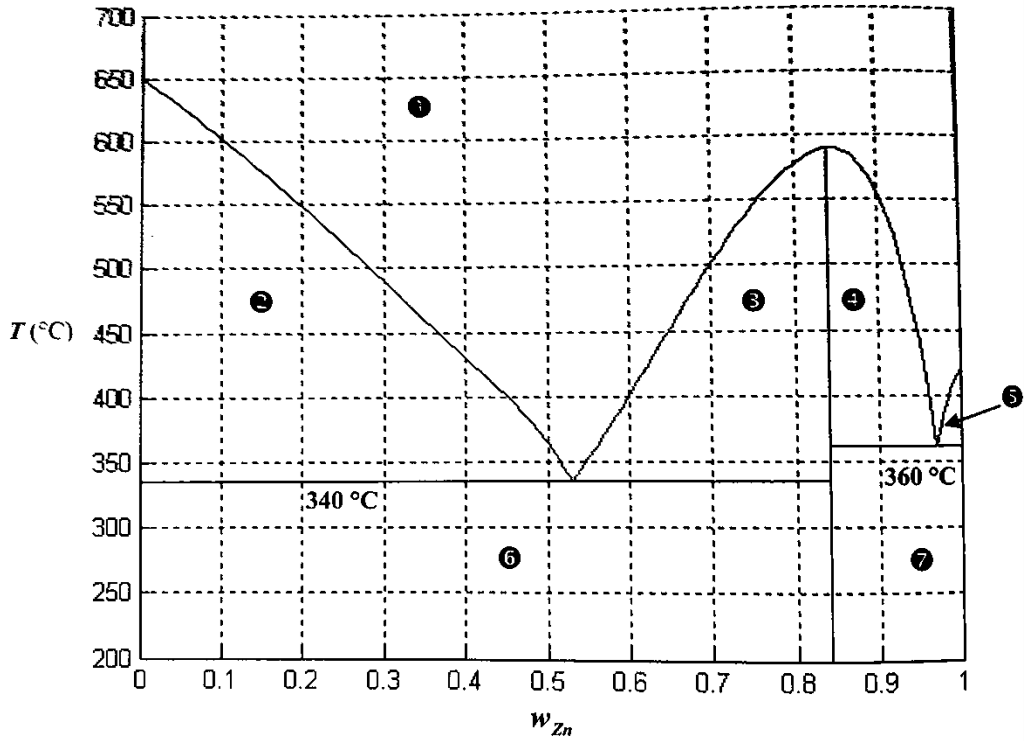
- Ce diagramme fait apparaître un point **EUTECTIQUE E**
- **Calcul de la variance au point E :**

- **Courbes de refroidissement depuis les points M_2 et M_3 :**

- **Remarques importantes :**
  - Quelle que soit sa composition initiale, **un mélange de deux solides non miscibles subit une fusion lorsque T = T_E ; la composition du liquide formé est celle du point E.**
  - $T_E < T^*_1$ et T^*_2 : **un mélange eutectique subit une fusion à une température plus basse que chacun des solides purs**.

2. Diagramme avec composé défini à fusion congruente

Exemple du mélange binaire zinc / magnesium sous 1,0 bar :



- Le diagramme fait apparaître un solide différent de $Zn_{(s)}$ pur ou $Mg_{(s)}$ pur, pour une fraction massique en zinc : $w_{Zn} = 0{,}84$

- Détermination de la formule chimique du composé défini :

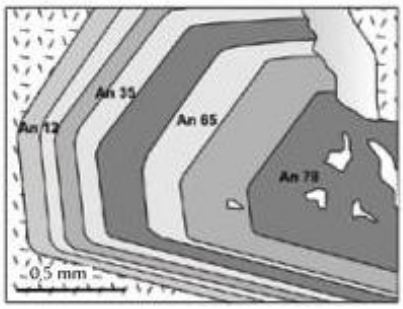
- Comme pour un corps pur, le composé défini fond à température constante (sous une pression donnée) Détermination de la formule chimique du composé défini

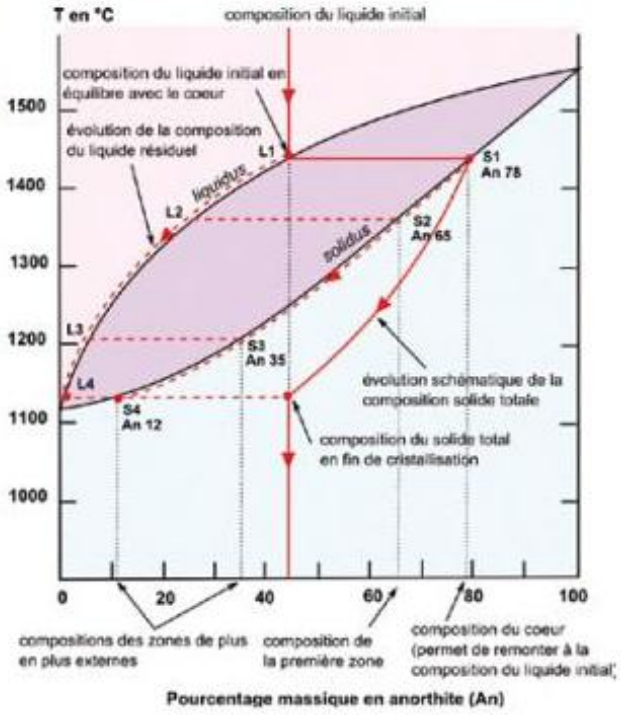
- Allure des courbes de refroidissement pour une température initiale de 650°C dans le cas d'un mélange de composition globale $w_{Zn} = 0{,}70$ et $w_{Zn} = 0{,}84$.

- Remarque : le théorème des moments reste valable mais il faudra faire tenir compte de la formule chimique du composé défini pour déterminer sa quantité de matière.

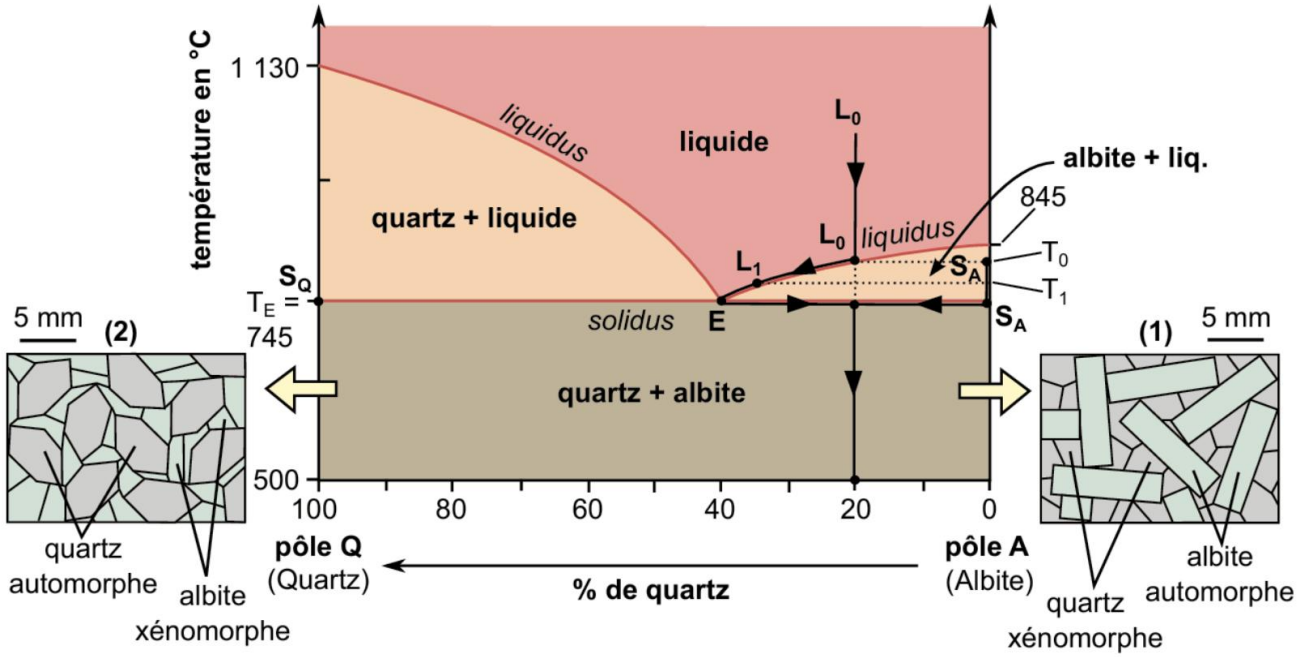
V. Application à la cristallisation fractionnée

Exemple du système albite – anorthite





Exemple du système quartz - albite



Les questions à se poser à l'issue de ce chapitre

- Est-ce que je sais construire un diagramme binaire LS à partir d'un faisceau de courbes d'analyse thermique ?
- Est-ce que je sais reconnaître les différents types de diagramme LS avec ou sans miscibilité totale ?
- Est-ce que je sais attribuer les différentes zones de chacun des diagrammes ?
- Est-ce que je sais me déplacer et décrire les phénomènes au cours d'une variation de température pour chaque diagramme ?
- Est-ce que je sais calculer et interpréter la variance en un point de chaque diagramme ?
- Est-ce que je différencie mélange indifférent, mélange eutectique et composés définis ?
- Est-ce que je connais et je sais appliquer le théorème des moments sous ses différentes formes ?
- Est-ce que je sais déterminer en un point donné du digramme, déterminer la ou les phases en présence et leur composition ?
- Est-ce que je sais interpréter une cristallisation fractionnée ?