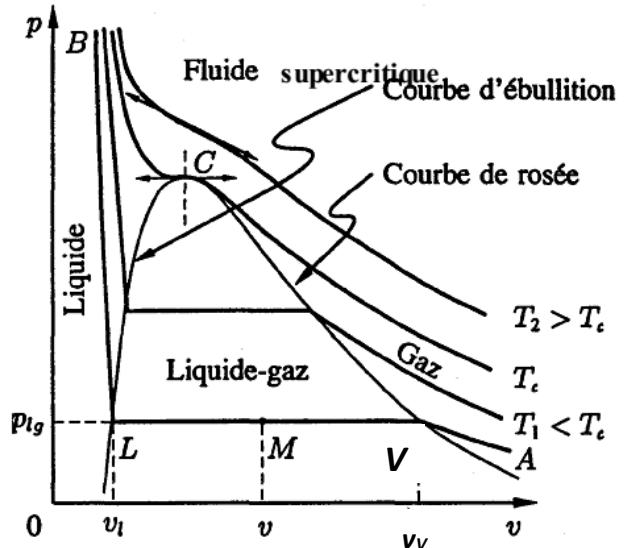
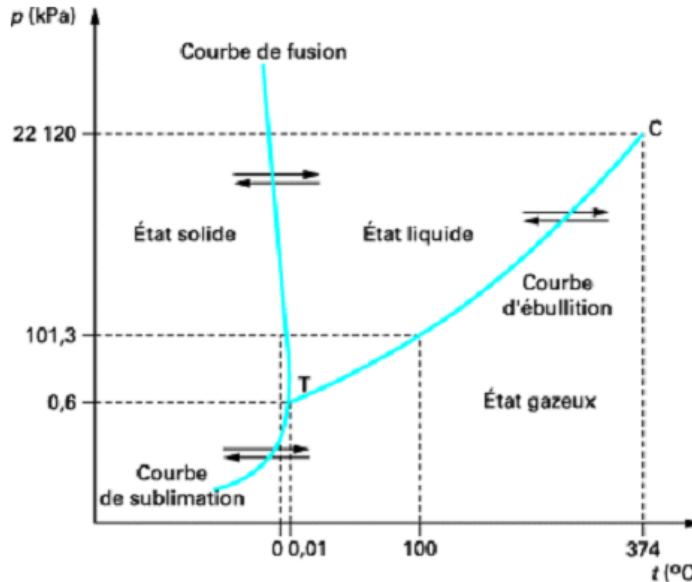


## Chapitre 8 : Changement d'état solide-liquide d'un mélange binaire

### 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**

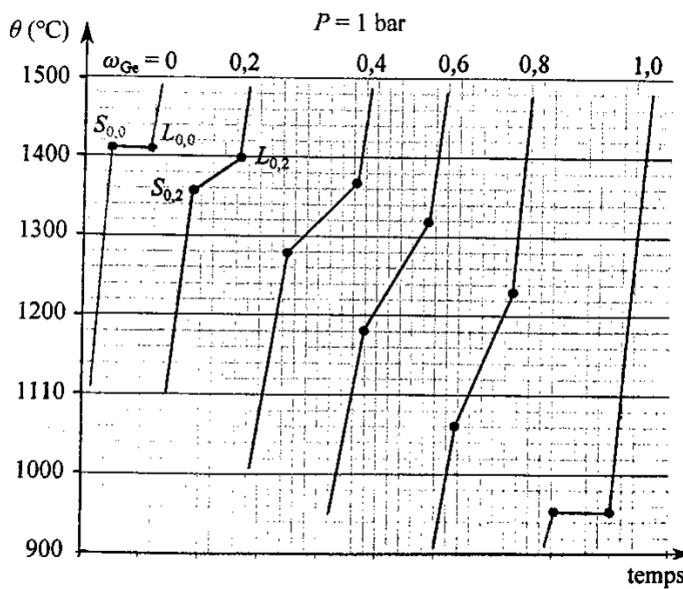
- **Facteurs influençant la miscibilité :**

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

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

## III. Diagramme de phases d'un mélange binaire solide-liquide isobare avec **MISCELLIBILITE 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<sub>2</sub> ( $x_{2,L}$  ou  $w_{2,L}$ ) est donnée par l'intersection de l'horizontale avec la courbe du liquidus (point L)
- **LA PHASE SOLIDE** en A<sub>2</sub> ( $x_{2,S}$  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 :

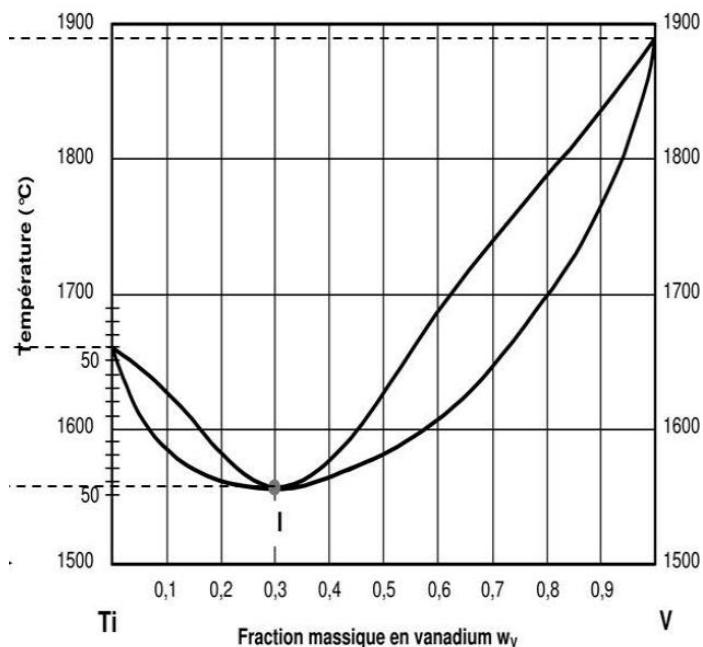
Diagramme en fraction molaire	Diagramme en fraction massique
$n_L = n_{TOT} \frac{MS}{LS}$	$m_L = m_{TOT} \frac{MS}{LS}$
$n_S = n_{TOT} \frac{ML}{LS}$	$m_S = m_{TOT} \frac{ML}{LS}$

Démonstration :

Exemple :

## 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 :

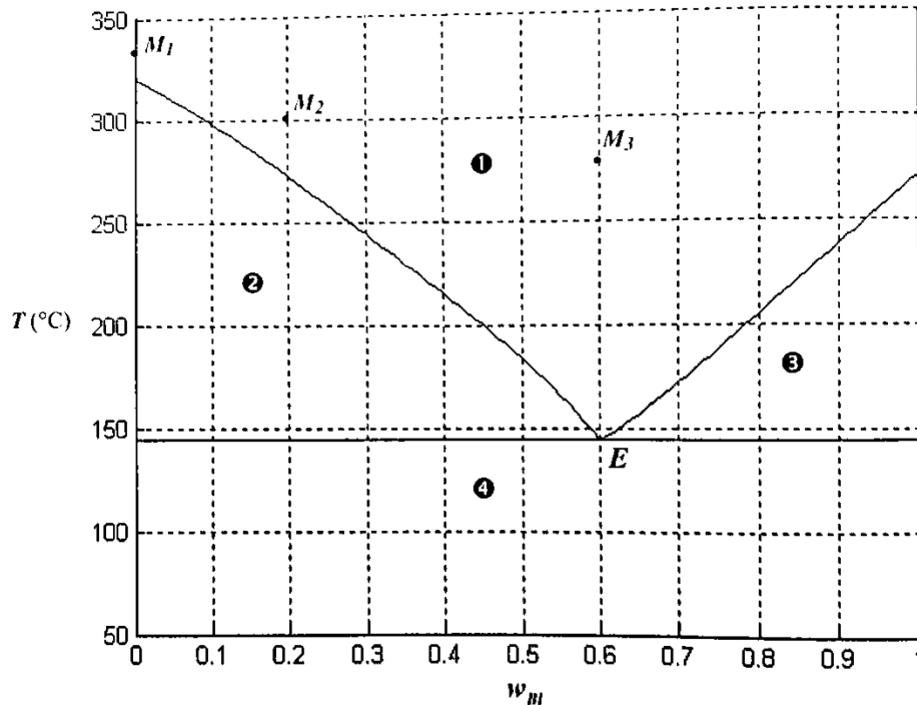
- **Remarques :**

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 :

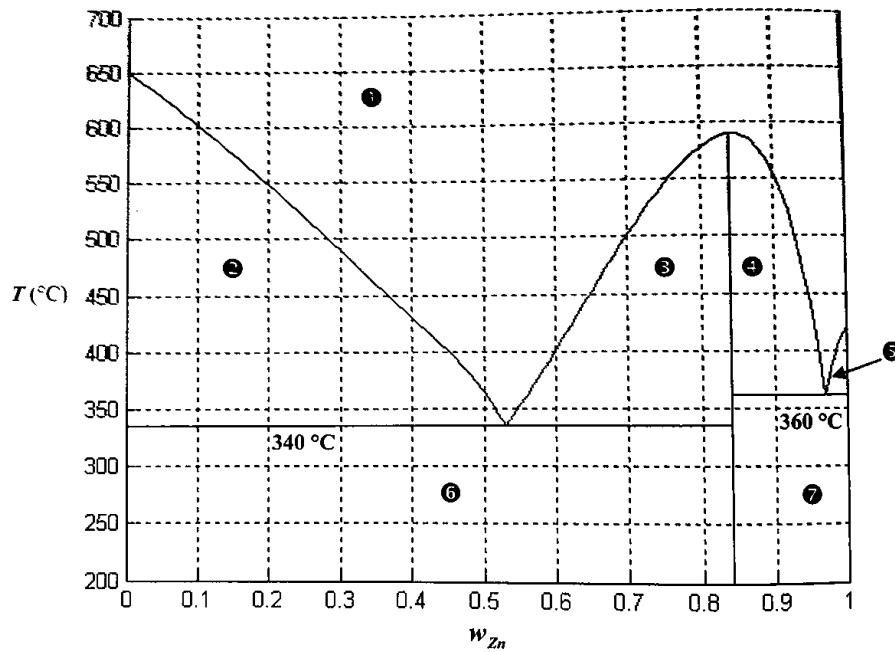


- Ce diagramme fait apparaître un point **EUTECTIQUE E**
- **Calcul de la variance au point E :**
- **Courbes de refroidissement depuis les points M<sub>2</sub> et M<sub>3</sub> :**
- **Remarques importantes :**

- 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 / magnésium sous 1,0 bar :

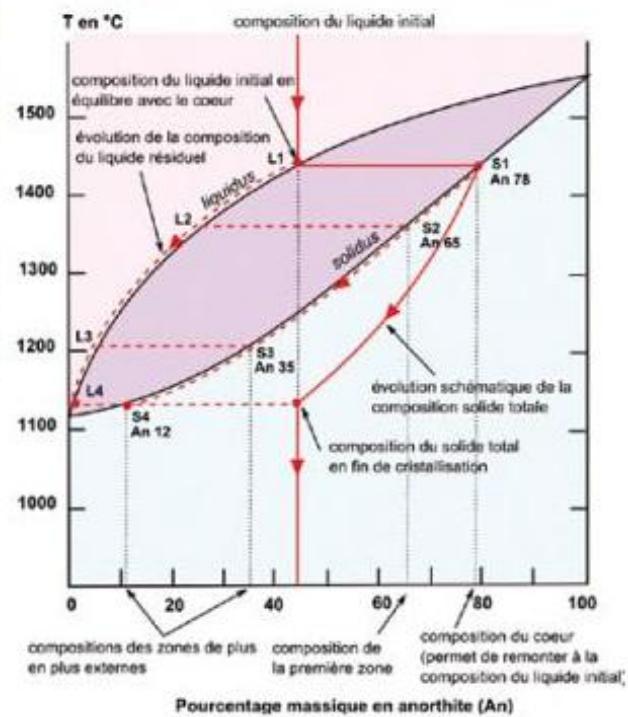
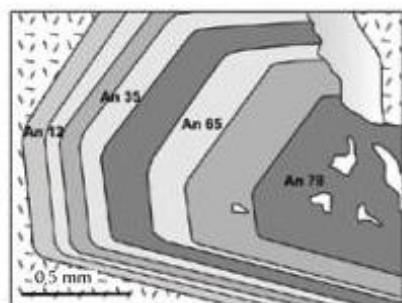


- Le diagramme fait apparaître un solide différent de  $Zn_{(s)}$  pur ou  $Mg_{(s)}$  pur, pour une fraction massique en zinc :  $w_{Zn} = 0,84$
- Détermination de la formule chimique du composé défini :

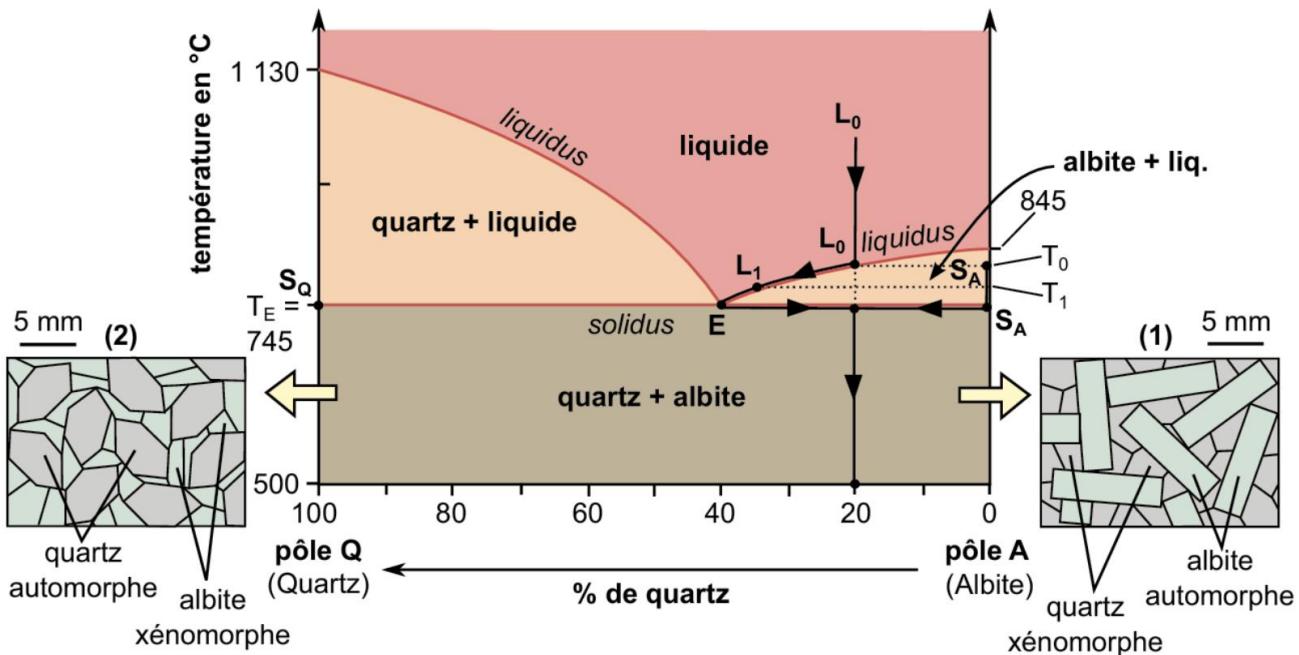
- Comme pour un corps pur, le composé défini fond à température constante (sous une pression donnée) Détermination de la formule chimique du composé défini
- Allure des courbes de refroidissement pour une température initiale de 650°C dans le cas d'un mélange de composition globale  $w_{Zn} = 0,70$  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 diagramme, déterminer la ou les phases en présence et leur composition ?
- Est-ce que je sais interpréter une cristallisation fractionnée ?