



Chapitre 7

Diagrammes binaires d'équilibre de phases liquide-solide

(4 H de cours + 2 H de TD)



Ce polycopié de cours annule et
remplace les versions précédentes.

A.U. 2022- 2023



Chapitre 7 : Diagrammes binaires d'équilibre isobare de phase solide-liquide

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Miscibilité totale à l'état solide 1.1. Allure du diagramme		❖ On se limitera à l'étude des diagrammes solide-liquide dans le cas d'une miscibilité totale à l'état liquide. ❖ Les diagrammes de phases qui présentent des transitions polymorphiques sont hors programme. ❖ Présenter les allures des diagrammes : à un et à deux fuseau(x).
1.2. Lecture et utilisation du diagramme		❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires. ❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre. ❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire. ❖ Appliquer la règle des segments inverses. ❖ Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.
1.3. Applications pour la purification - Méthode de la zone fondue - Technique de la cristallisation fractionnée		
2. Miscibilité partielle à l'état solide		❖ On se limitera aux cas des diagrammes présentant une eutexie ou une préteuxie (l'eutectoïde et le péritectoïde sont hors programme). ❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires. ❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre. ❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire. ❖ Appliquer la règle des segments inverses. ❖ • Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.



Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
3. Miscibilité nulle à l'état solide		❖ Indexer, lire et exploiter un diagramme d'équilibre de phase des systèmes binaires. ❖ Déterminer la composition d'un système en équilibre. ❖ Tracer les courbes d'analyse thermique à partir d'un diagramme d'équilibre de phases isobare d'un système binaire. ❖ Appliquer la règle des segments inverses. • Déterminer le chemin suivi par le point représentatif d'une phase.
4. Composés intermédiaires définis à fusion congruente et à fusion non congruente.		❖ Ne pas traiter le cas des composés intermédiaires non définis.

Approche Doc. 5: l'usage des diagrammes d'équilibre liquide-solide pour l'élaboration des métaux et alliages.

TP 4 : Diagrammes d'équilibre isobare de phases liquide-solide d'un système binaire⁵

⁵ construction expérimentale moyennant des courbes d'analyses thermiques



I. Généralités

1. Miscibilité des solides
2. Particularités des diagrammes binaires solide-liquide

II. Miscibilité totale à l'état solide

1. diagrammes monofuseau (sans extremum)
2. Diagrammes polyfuseaux (avec extremum)

III. Miscibilité nulle à l'état solide : point eutectique.

IV. Miscibilité partielle à l'état solide

V. Formation de composé intermédiaire défini (CD)

1. Composé défini à fusion congruente
2. Composé défini à fusion non congruente



1. Miscibilité des solides

L'étude de la miscibilité des solides, comme pour les liquides, révèle trois éventualités :

- * une miscibilité totale

exemples : Si-Ge,
Au-Cu
Cu-Ni
Au-Ag

- * une miscibilité nulle

exemples : Cd-Bi
LiF-NaF

- * une miscibilité partielle

exemples: Cr-Ni
Sn-Pb

La plupart des composés minéraux sont miscibles en toute proportion à l'état liquide.

NB: Dans ce qui suit on se limitera à l'étude des diagrammes solide-liquide dans le cas d'une miscibilité totale à l'état liquide .



2. Particularités des diagrammes binaires liquide-solide

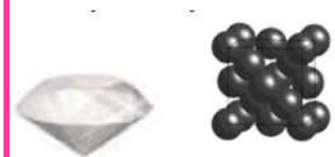
Pour ce type de diagrammes, les phases présentes étant condensées, l'influence de la pression sur les phases condensées est toujours faible: l'étude sera donc limitée aux **diagrammes isobares**

Les diagrammes obtenus sont analogues à ceux des équilibres liquide-vapeur, avec cependant quelques particularités dues aux spécificités des solides, qui peuvent être :

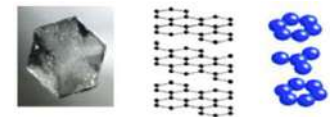
- * les solides ne sont pas aussi miscibles que les liquides
- * les solides ne sont pas toujours miscibles que les gaz
- * un solide peut posséder différentes **variétés allotropiques**
- * deux solides peuvent souvent se combiner pour produire **un composé intermédiaire défini** (composé chimique pur qui n'existe qu'à l'état solide)

carbone

Diamant :



Graphite :



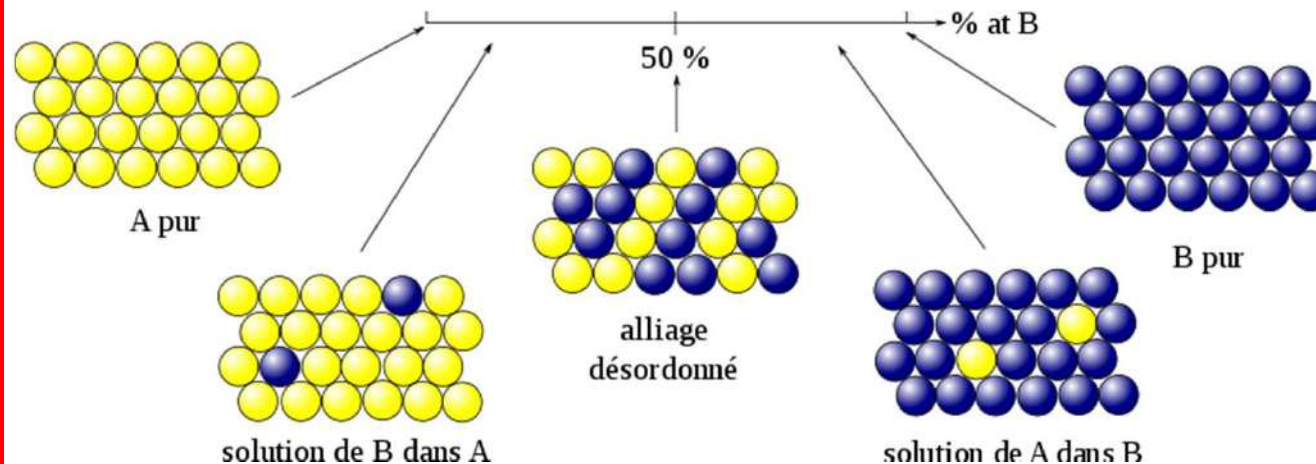


II. Miscibilité totale à l'état solide

Deux solides cristallins A et B sont complètement miscibles (forment une solution solide de substitution) lorsqu'ils ont:

- * des structures cristallines identiques avec des paramètres de mailles voisins
- * des rayons atomiques proches (Règle des 15% : $\frac{2|r_A - r_B|}{r_A + r_B} < 0,15$)
- * des propriétés physiques et chimiques très proches, en particulier des électronégativités semblables et des valences égales (même type de liaison chimique) .

► on a donc une solution solide unique, qui évolue de manière continue avec la composition



Exemples:

Au-Ag ; Cu-Ni ;
Ge-Si ; Au-Cu

Évolution de la structure cristalline selon la composition dans le cas d'éléments
à miscibilité totale



II. Miscibilité totale à l'état solide

1. diagramme sans extremum (ou monofuseau)

a. Allure du diagramme

Le diagramme dans ce cas possède la forme d'un fuseau. Il présente deux courbes :

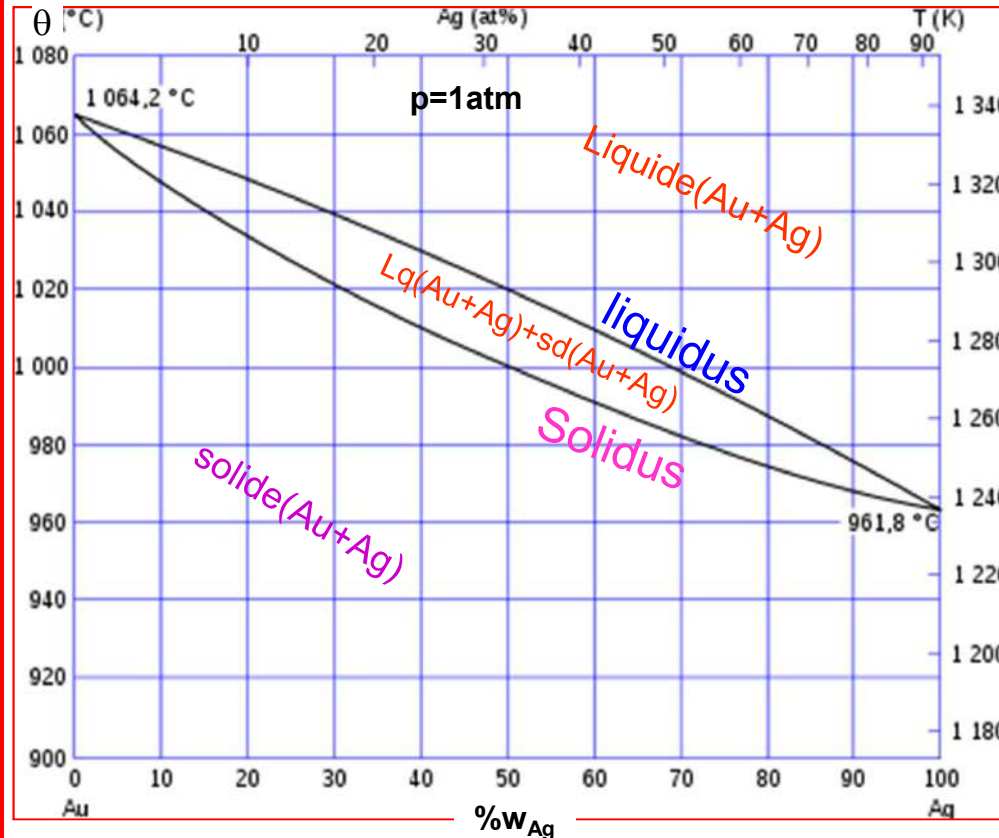


Figure 1 : Diagramme isobare d'équilibre de phases liquide –solide du système binaire Au-Ag

Exemples: Germanium (Ge)- Silicium (Si);
Etain (Sn)-Bismuth (Bi) ; Argent (Ag)-or (Au) (figure 1)

* Courbe de début de fusion, **Solidus**, elle donne la température de fusion commençante (lors du chauffage de la phase solide initiale) et la composition de la phase solide en équilibre avec le liquide: $\theta = f(\%W_{Ag}^{sd})$.

* Courbe de début de solidification, **liquidus**, elle donne la température de cristallisation commençante (lors du refroidissement du liquide initial) et la composition de la phase liquide en équilibre avec le solide: $\theta = f(\%W_{Ag}^{lq})$.



II. Miscibilité totale à l'état solide

Application ① :

1/ Tracer et commenter (*préciser les phénomènes observés pour chaque accident thermique*) l'allure des courbes d'analyse thermique, ($\theta=f(\text{temps})$), obtenu au cours de refroidissement des systèmes suivant:

- l'or liquide pur (**point M**)
- un mélange liquide équimassique (**point M'**)

2/ Représenter avec des couleurs différentes les chemins suivi par la phase liquide et la phase solide lors du refroidissement un mélange liquide équimassique **de 1060 °C jusqu'à 920 °C.**

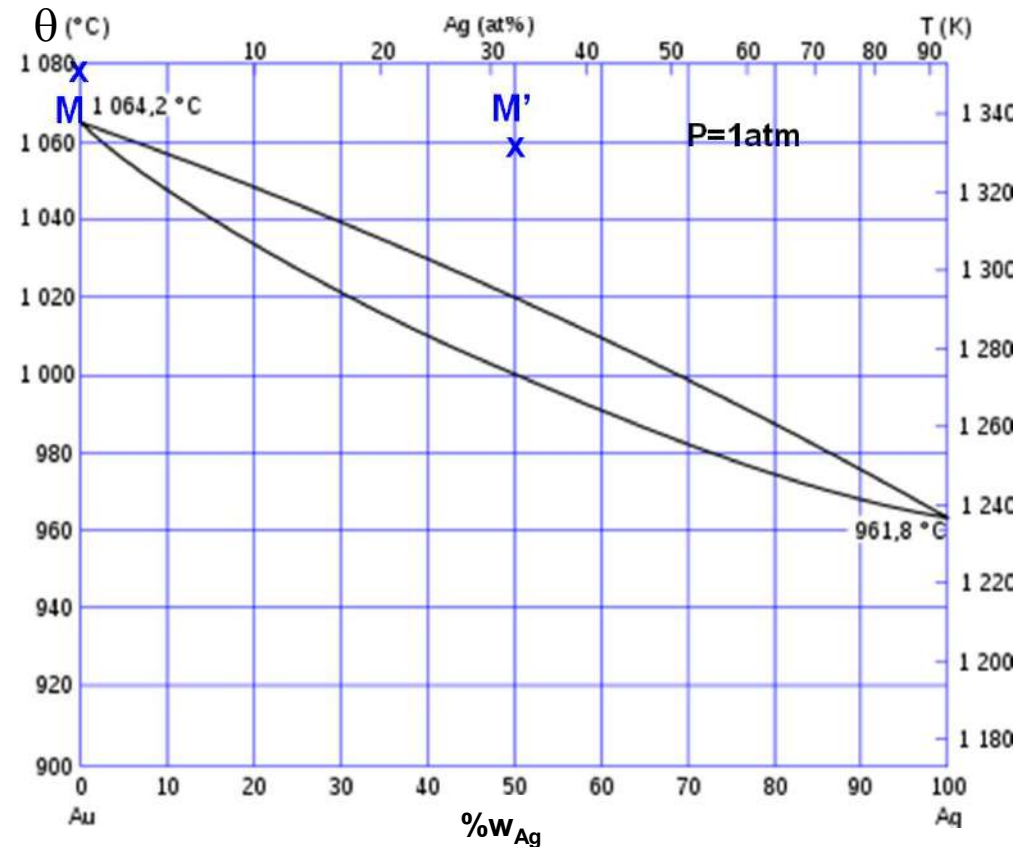
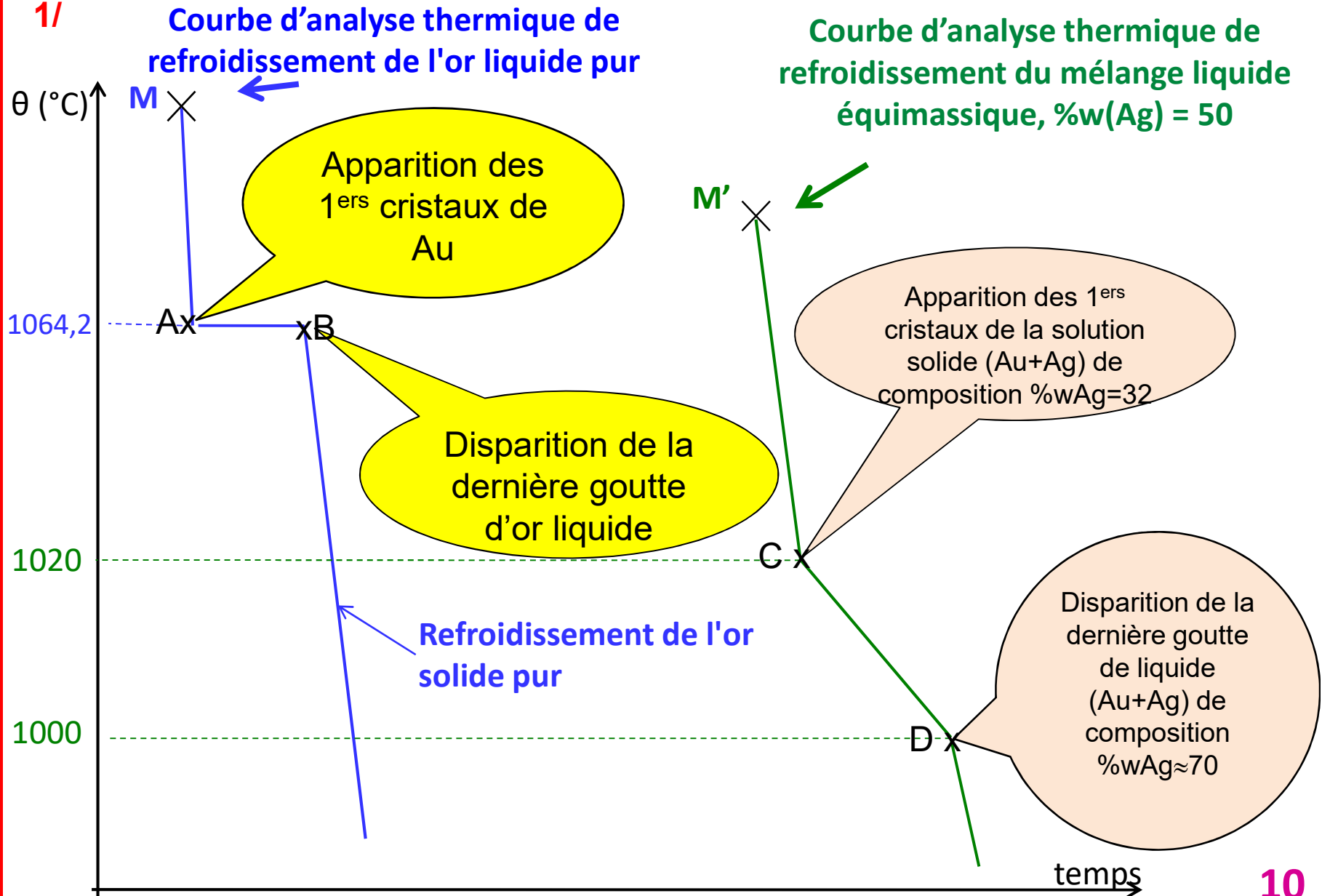


Diagramme isobare d'équilibre de phases liquide -solide
du système binaire Au-Ag

II. Miscibilité totale à l'état solide

Solution :

1/

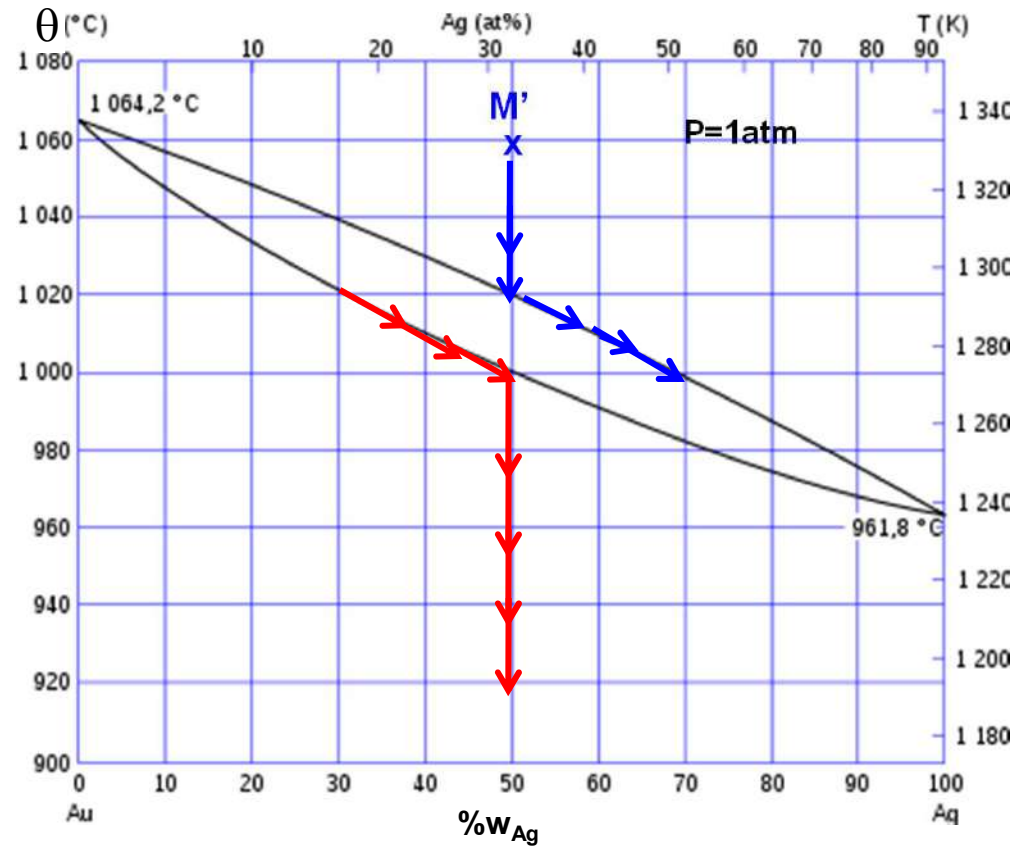




II. Miscibilité totale à l'état solide

2/

- Chemin suivi par le point représentatif de la phase liquide
- Chemin suivi par le point représentatif de la phase solide





II. Miscibilité totale à l'état solide

b. Applications pour la purification

i. Cristallisation fractionnée

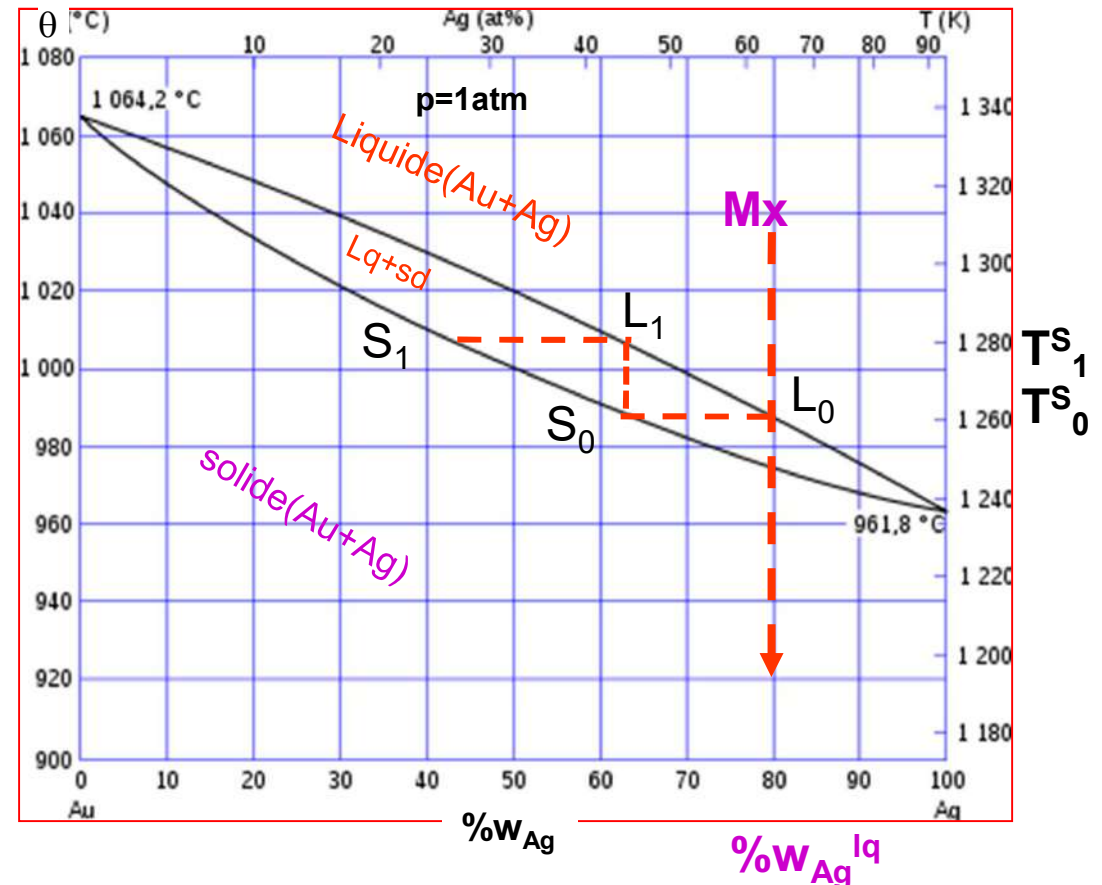
On considère le diagramme binaire de la figure ci-contre et M le point représentatif d'un mélange liquide (composition $\%W_{Ag}^{lq}$).

Par refroidissement, lorsque le point représentatif atteint L_0 (température T^{S_0}), apparaissent les premiers cristaux de la solution solide (Au+Ag) (solide S_0).

Le solide obtenu, S_0 , est plus riche en Au que le liquide de départ M

Recueillons le solide S_0 et chauffons – le; il fond à $T^{S_1} > T^{S_0}$ en donnant le liquide L_1 et un nouveau solide S_1 .

L'opération de cristallisation fractionnée peut donc se poursuivre jusqu'à l'obtention de Au pur.





II. Miscibilité totale à l'état solide

Cette opération est utilisée en travaux pratiques pour purifier un solide contenant des impuretés: on le dissout par chauffage dans un solvant commun et la cristallisation donne un produit enrichi (c'est-à-dire appauvri en impuretés). En général, deux à trois opérations successives sont nécessaires.

ii. Méthode de la zone fondue

α . Introduction

La méthode de la zone fondue (également appelée technique de la zone fondue, fusion de zone ou raffinage par zone fondue) est une technique permettant de purifier des composés cristallisés stables à la fusion. Elle a été inventée dans les années 1950 par William Gardner Pfann. Cette application concerne principalement les métaux, semi-conducteurs, ou autres composés inorganiques (oxydes, intermétalliques, ...). L'avantage de cette technique est qu'elle peut potentiellement permettre d'obtenir de très hauts degrés de pureté (99,999 % massique pour le silicium, par exemple).



II. Miscibilité totale à l'état solide

β. Principe

La technique de purification par fusion de zone utilise les propriétés de défaut d'équilibre des mélanges. Elle s'appuie sur le fait que les impuretés sont plus solubles dans l'échantillon fondu que dans le solide et peuvent être entraînées par un anneau chauffant déplacé d'un côté à l'autre de l'échantillon à purifier (figure ci-contre).

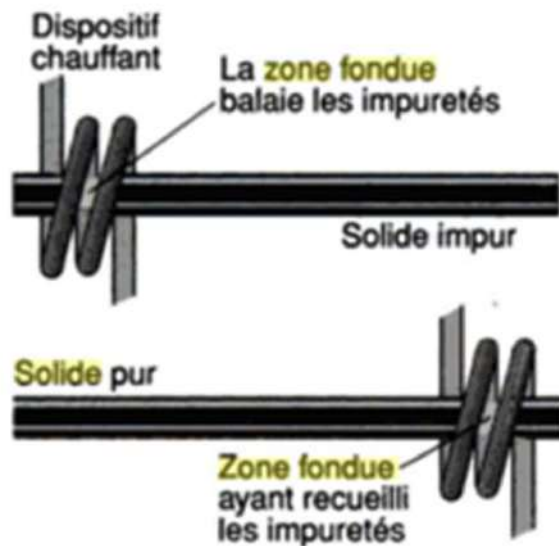


Figure : Dans la technique de fusion de zones, un dispositif chauffant fait fondre une petite zone d'un long échantillon cylindrique du solide impur, et cette zone est déplacée d'une extrémité à l'autre. A mesure qu'elle se déplace, elle entraîne les impuretés. On effectue une série de passages toujours dans le même sens. Les impuretés s'accumulent au bout du barreau et peuvent être éliminées.

En pratique, plusieurs passages d'un train de zones froides et chaudes balaient de façon répétitive l'échantillon d'un bout à l'autre. L'extrémité de l'échantillon recueille les impuretés et après le passage de l'anneau chauffant, elles se refroidissent et forment un solide sale qui est éliminé.



II. Miscibilité totale à l'état solide

On peut utiliser un diagramme de phases pour étudier la fusion de zones, mais il faut tenir compte du fait que la zone fondue se déplace le long de l'échantillon et que l'échantillon n'est uniforme ni en température ni en composition.

Considérons un liquide (qui représente la zone fondue) sur la ligne verticale au point a_1 (figure ci-contre) et refroidissement-le sans que la totalité de l'échantillon ne soit en équilibre global.

Si la température tombe au niveau de a_2 , un solide de composition b_2 se dépose et le liquide restant (la zone où est passé l'appareil de chauffage) est de composition a'_2 .

En refroidissant ce liquide suivant une ligne verticale passant par a'_2 un solide de composition b_3 se dépose et il resterait un liquide correspondant à a'_3 .

On continue ainsi jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide qui se solidifie est fortement contaminée par A. On vérifie tous les jours le fait que les liquides impurs se solidifient de cette façon.

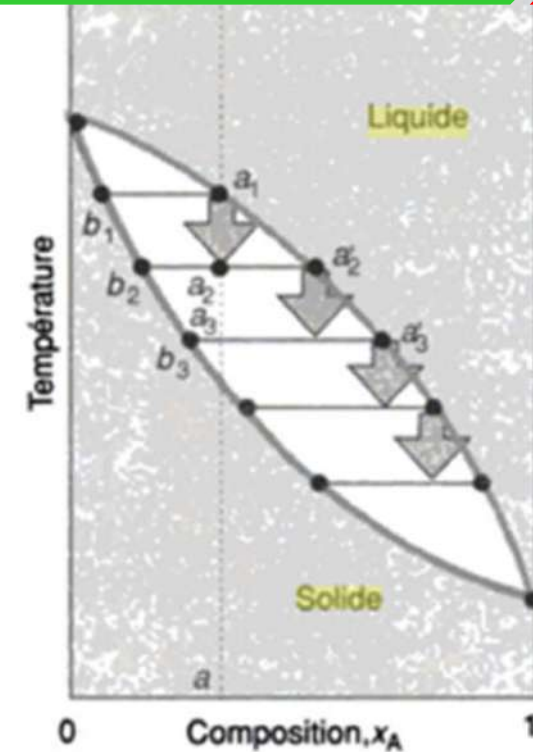


Figure : On peut utiliser un diagramme binaire isobare d'équilibre de phases liquide-solide pour étudier la technique de fusion de zones, comme on le mentionne dans le texte.

Référence : Éléments de chimie physique
Par Peter William Atkins



II. Miscibilité totale à l'état solide

2. Diagramme avec extremum (ou polyfuseaux)

Les solutions présentent un écart de l'idéalité ; le diagramme fait apparaître un extremum commun, en général un minimum où les deux courbes (le solidus et le liquidus) sont tangentes.

Le point de tangence, I, est appelé **point indifférent**

Il est comparable à l'azéotrope qui peut apparaître dans les diagrammes binaires liquide – vapeur.

Le « mélange indifférent » est celui associé à l'abscisse du « point indifférent ».

Propriétés:

- Ce mélange change d'état à température constante si la pression est maintenue constante,
- Pendant le changement d'état, les deux phases (solide et liquide) ont la même composition.
- Sa composition dépend, bien que très peu, de la pression ; ce qui lui distingue du corps pur.

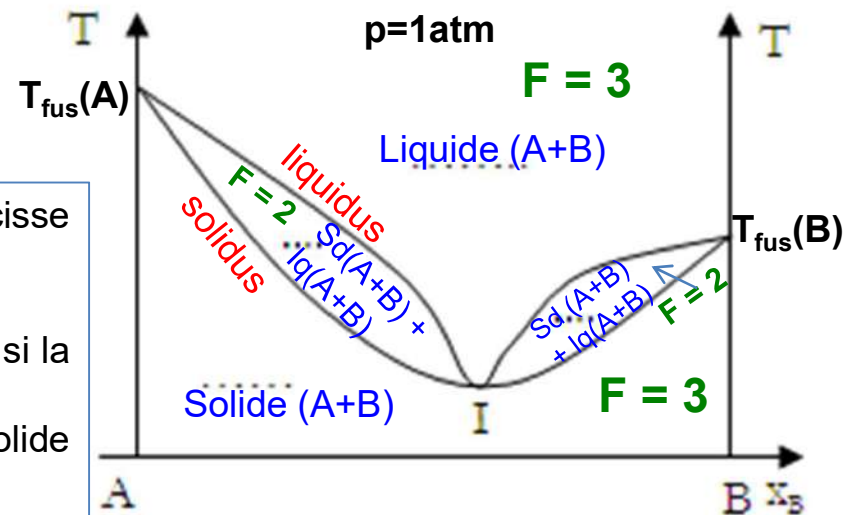


Figure 2: Diagramme isobare d'équilibre de phases liquide –solide d'un système A-B

Exemples : Au-Cu ; LiCl-NaCl; Ti-V

Variance: $F = C + 2 - r - k - \varphi$ Or $C = 2$; $r=0$ et $k=0 \Rightarrow$

$$F = 4 - \varphi$$

Variance au point I: $F = C + 2 - r - k - \varphi$ Or $C=2$; $k=0$; $r=?$; $\varphi=?$

Au point I, on a deux phases en équilibre: liquide(A+B)+ solide (A+B) $\Rightarrow \varphi=2$

Au point I, on a une composition particulière: une phase solide ayant la même composition que la phase liquide : $X_B^{liq} = X_B^{sd}$ (relation particulière) $\Rightarrow r = 1$ donc **F(au point I)=2+2-1-0-2=1**



III. Miscibilité nulle à l'état solide

L'allure du diagramme est semblable à celle du diagramme d'un équilibre liquide-vapeur avec miscibilité nulle à l'état liquide.

Le point E est le **point eutectique** (ou **point d'eutexie**) [« qui fond facilement » en Grec] où apparaissent simultanément les cristaux de NaF et LiF lors du refroidissement. Le liquide eutectique (ayant pour composition celle du point eutectique) se solidifie à **température constante**.

Pour les points de l'isotherme $\theta = \theta_E$, à l'exception des points I et J, il y a équilibre contenant une phase liquide formée de NaF et LiF et deux solides non miscibles.

IJ: palier Eutectique

NB: En tout point de l'isotherme $\theta = \theta_E$, à l'exception de I et J, la variance est égale à 1.

Transformation eutectique: $\text{liq (E)} \xrightleftharpoons[Q>0]{Q<0} \text{sd (LiF) + sd (NaF)}$

10/05/2023

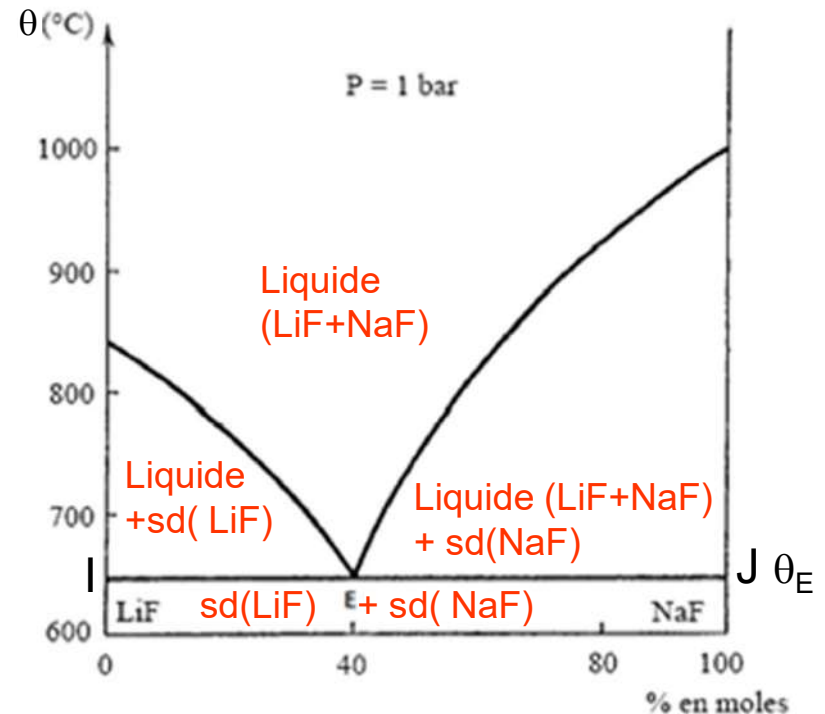


Figure 3: Diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-solide du système NaF-LiF



III. Miscibilité nulle à l'état solide

Remarques :

1.a/ A quelle température fond un mélange de 2 solides non miscibles ? Quelle est la composition de la 1ère goutte de liquide ?

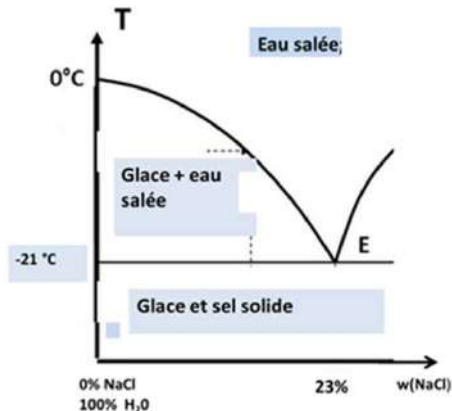
La fusion de tout mélange hétérogène de deux solides se produit à la température de l'eutectique.

Cette température est inférieure aux températures de fusion des deux solides purs.

► La composition du liquide obtenu par fusion du mélange hétérogène est indépendante de la composition du mélange initial : elle a toujours la composition du mélange eutectique tant que les deux solides coexistent.

1.b/ Donner des exemples d'utilisation de cette propriété d'abaissement de température de fusion.

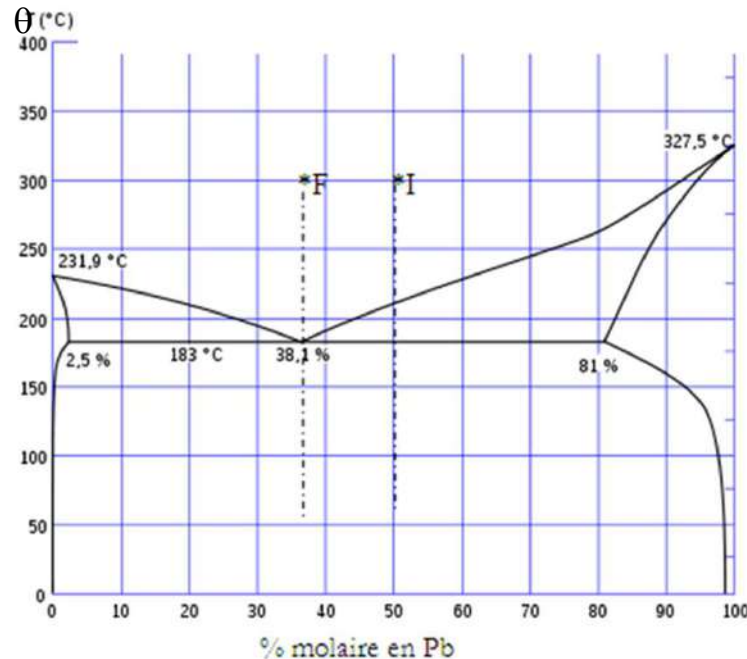
► **Salage des routes** : L'eutectique le plus connu est l'eutectique eau+sel ; on sale les routes en hiver afin que la glace forme un eutectique avec le sel, eutectique qui est liquide à des températures négatives modérées.





III. Miscibilité nulle à l'état solide

► **Utilisation d'alliages eutectiques plomb-étain pour les soudures** : Le mélange eutectique présente l'avantage de fondre à une température plus basse que les métaux purs. Ainsi, souder requiert un chauffage moins fort.



2/ L'observation au microscope d'un mélange eutectique complètement solidifié fait apparaître deux phases solides différentes,

► L'eutectique ne correspond donc ni à une solution solide ni à un composé intermédiaire défini.

3/ Lorsqu'on se rapproche de la composition de l'eutectique, la quantité de liquide augmente et sa solidification nécessite un temps plus long.

► Le mélange dont la durée de solidification la plus longue est celui qui contient le plus de liquide : le mélange eutectique.



IV. Miscibilité partielle à l'état solide

Ces diagrammes sont analogue à ceux diagrammes liquide-vapeur dans le cas de deux liquides partiellement miscible:

Premier cas: Le solvus et le solidus ne se coupent pas:

C1: Le liquidus

C2: Le solidus

{C3; C4}: Le solvus

C3: Courbe de solubilité de Ni dans Au

C4: Courbe de solubilité de Au dans Ni

Indexation du diagramme:

Domaine	Phase(s)
(1)	liquide (Ni+Au)
(2)	liquide (Ni+Au) + solide (Ni+Au)
(3)	solide (α)
(4)	solide (β)
(5)	solide (α) + Solide (β)

α : solution solide de Ni dans Au
(solution solide riche en Au)

β : solution solide de Au dans Ni
(solution solide riche en Ni)

10/05/2023

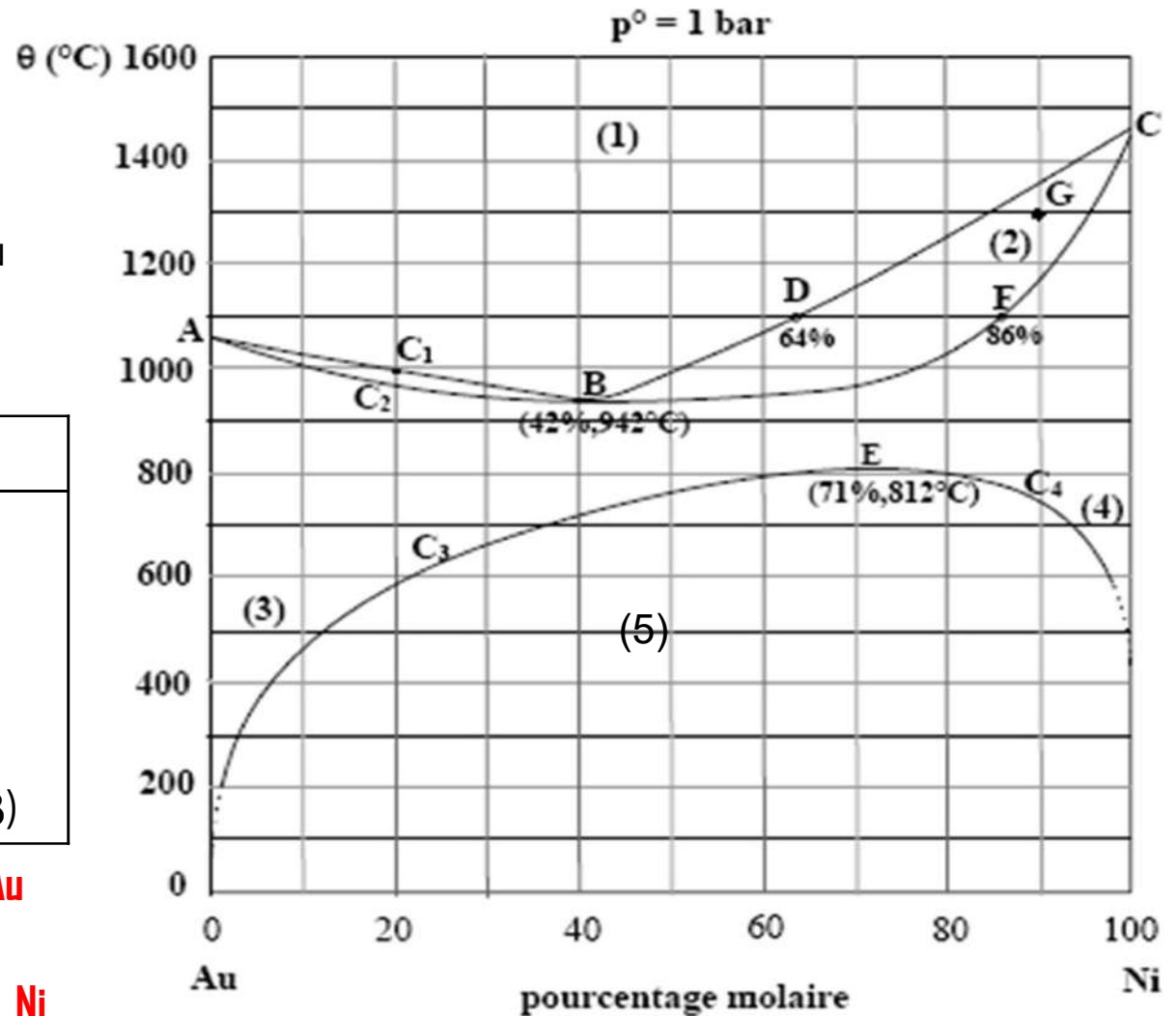


Fig. 4 : Diagramme isobare d'équilibre de phases liquide - solide du système Au-Ni



IV. Miscibilité partielle à l'état solide

Deuxième cas: Le solvus et le solidus se coupent:

C1: Le liquidus

C2: Le solidus

C3: Courbe de solubilité de Pb dans Sn

C4: Courbe de solubilité de Sn dans Pb

{C3; C4}: Le solvus

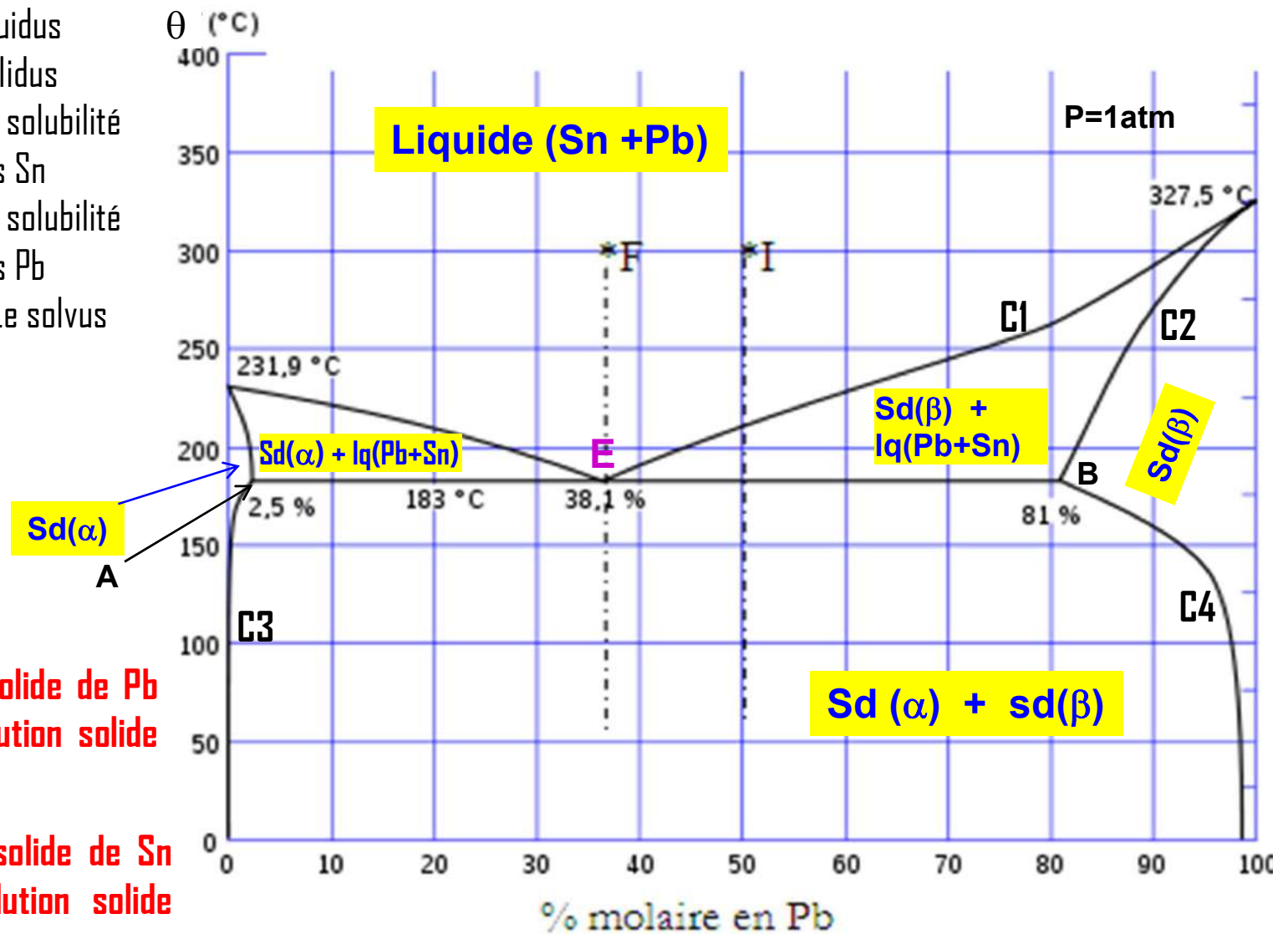


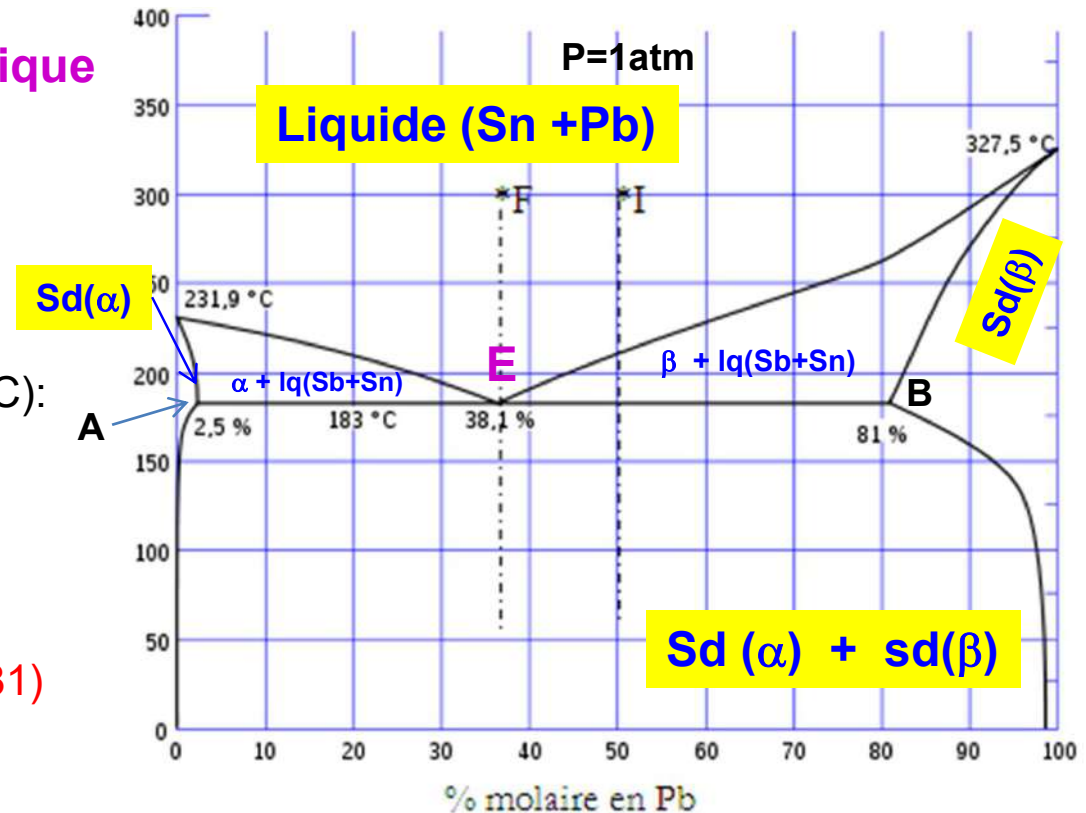
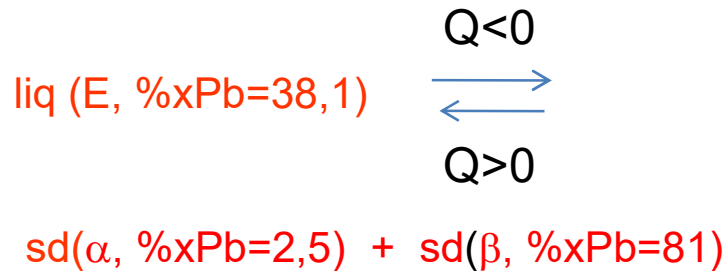
Fig. 5: Diagramme isobare d'équilibre de phases liquide -solide du système Sn-Pb,



IV. Miscibilité partielle à l'état solide

► point E: **point eutectique**
(ou point **d'eutexie**)

Transformation eutectique (à $\theta = 183\text{ °C}$):



Le point A représente la solution solide la plus riche en Pb dans Sn

→ Solubilité maximale de Pb dans Sn: **2,5%**

Le point B représente la solution solide la plus riche en Sn dans Pb

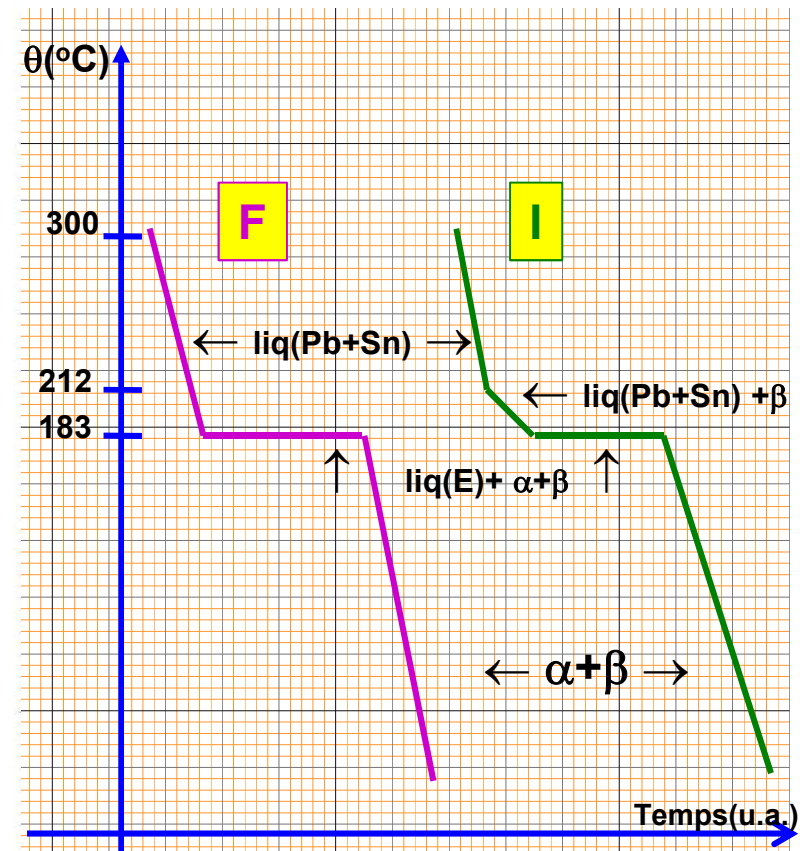
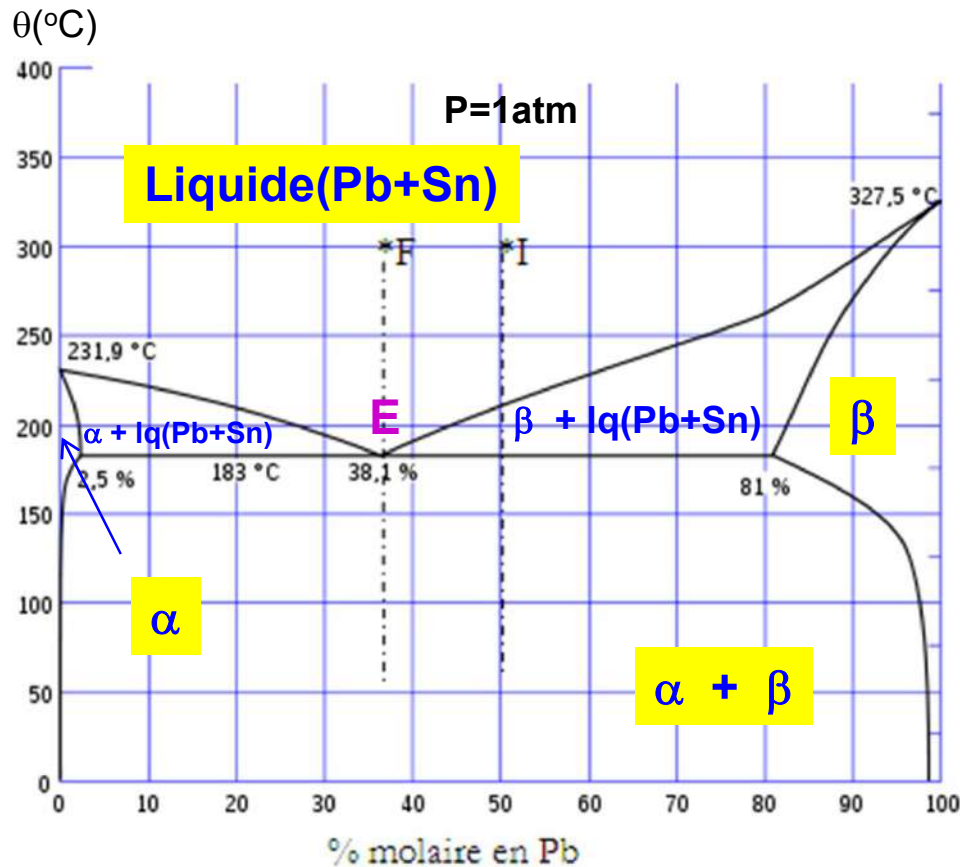
→ Solubilité maximale de Sn dans Pb : **100-81= 19%**



IV. Miscibilité partielle à l'état solide

Application ②:

Tracer sur le même graphique l'allure des courbes d'analyse thermique de refroidissement des systèmes F et I, en indiquant la nature de(s) phase(s) sur chaque branche



Courbes de refroidissement des systèmes F et I.



IV. Miscibilité partielle à l'état solide

Application ③: (Extrait du concours T, 2013)

On considère le diagramme isobare solide – liquide du binaire Au-Ni (figure ci-contre):

1/ Dans quel domaine de température l'or et le nickel sont-ils totalement solubles?

2/ Que représentent les point A, B, C et E sur le diagramme?

3/ Donner, au point A, les expressions des potentiels chimiques du constituant pur dans les deux phases en équilibre.

4/ Ecrire la (ou les) relation(s) que doivent vérifier les potentiels chimiques de l'or et du nickel dans le cas du système représenté par le point G sur le diagramme.

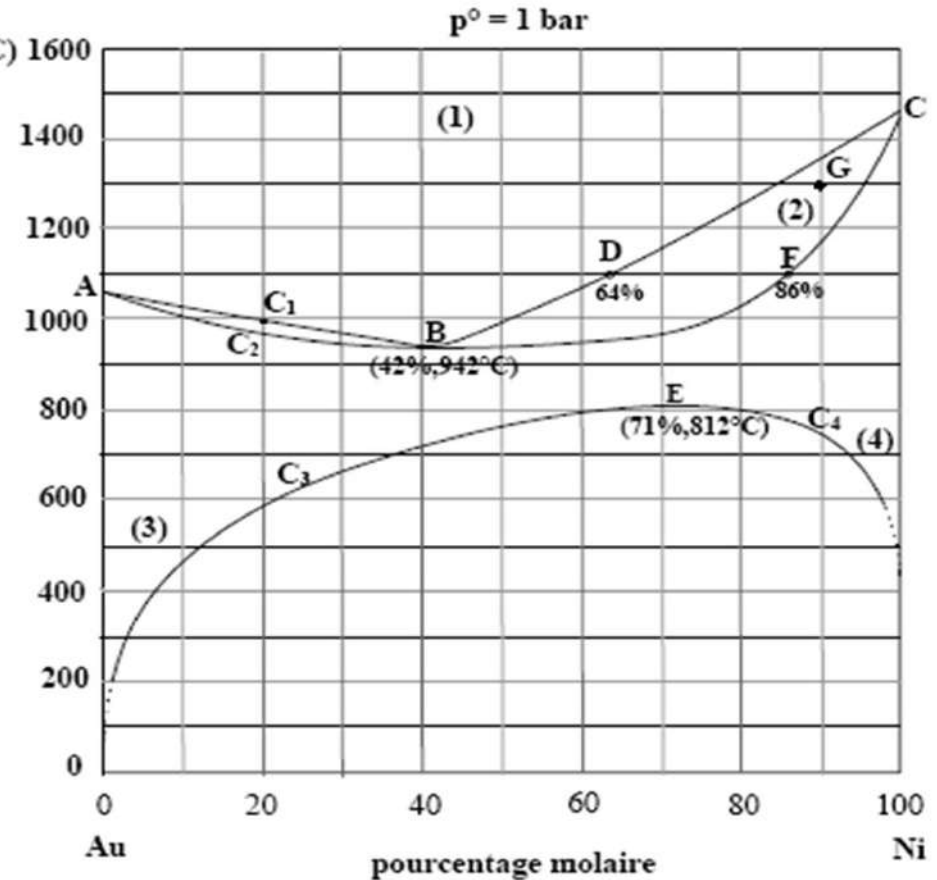
5/ Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement de 1400 °C jusqu'à 200 °C pour un mélange 42% molaire en Ni.

6/ A la température 1100 °C maintenue constante, on ajoute progressivement des quantités croissantes du nickel à 0,5 mL d'or pur.

a/ Décrire les phénomènes observés.

b/ Donner l'expression puis calculer les quantités (en moles) des phases obtenues lorsqu'on a versé 1,33 mL de Ni.

Données: $M(\text{Au})=197 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Ni})=59 \text{ g.mol}^{-1}$; $\rho(\text{Ni, lq})=7,8 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho(\text{Au, lq})=17,31 \text{ g.cm}^{-3}$





IV. Miscibilité partielle à l'état solide

Solution

1/ L'or et le nickel sont totalement solubles à $\theta > 812^\circ\text{C}$

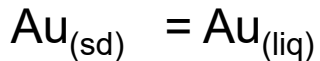
2/ Point A: point de fusion standard de Au

Point B: point indifférent

Point C: point de fusion standard de Ni

Point E: point au delà duquel les deux solides deviennent totalement solubles

3/ Au point A, on l'équilibre de changement d'état suivant:



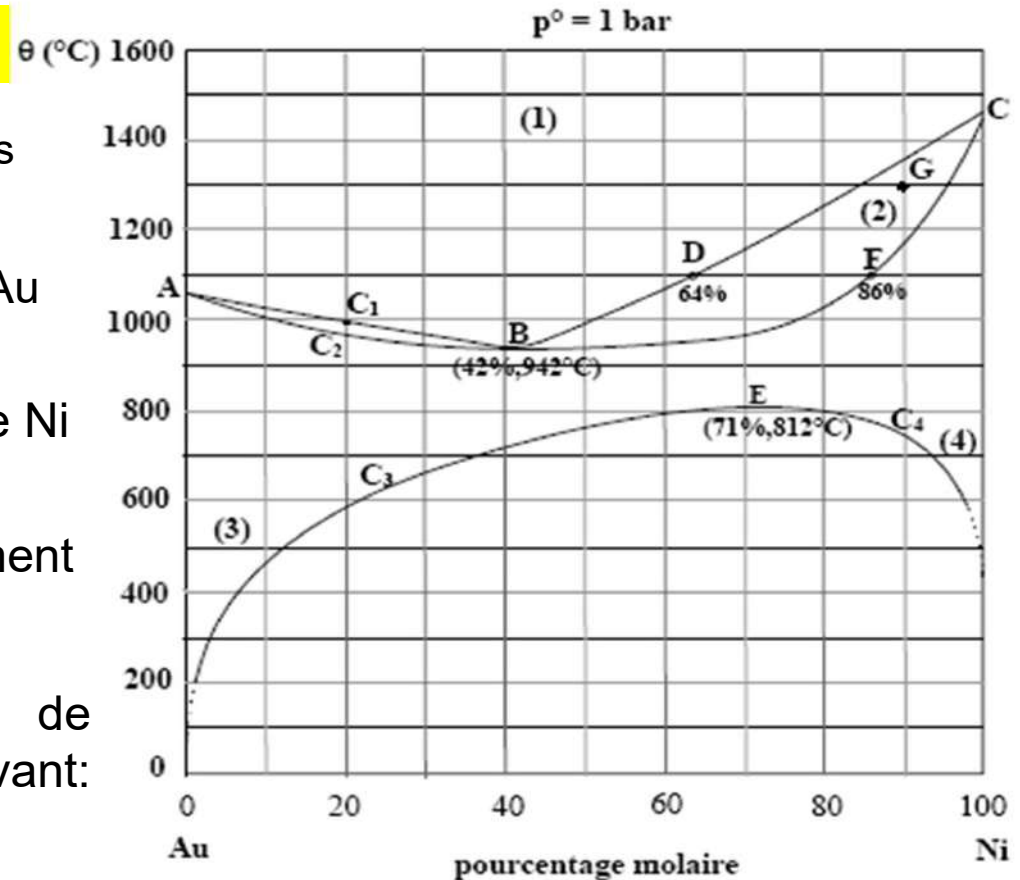
Pour la phase solide on a: $\mu_{\text{Au, sd}}^*(T, P) = \mu_{\text{Au, sd}}^\circ(T)$

Pour la phase liquide on a: $\mu_{\text{Au, liq}}^*(T, P) = \mu_{\text{Au, liq}}^\circ(T)$

4/ Au point G, on a l'équilibre de phases suivant: $(\text{Au+Ni})_{\text{sd}} = (\text{Au+Ni})_{\text{liq}}$

$$\mu_{\text{Au, sd}}(T, P) = \mu_{\text{Au, liq}}(T, P)$$

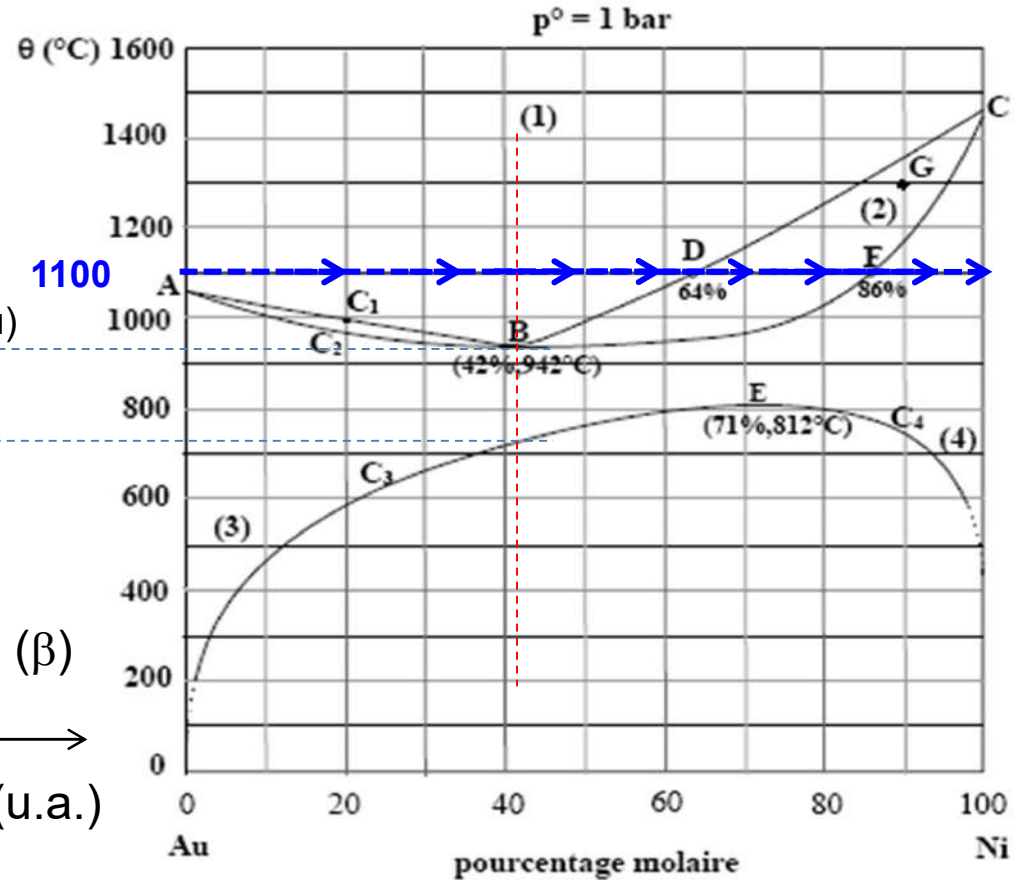
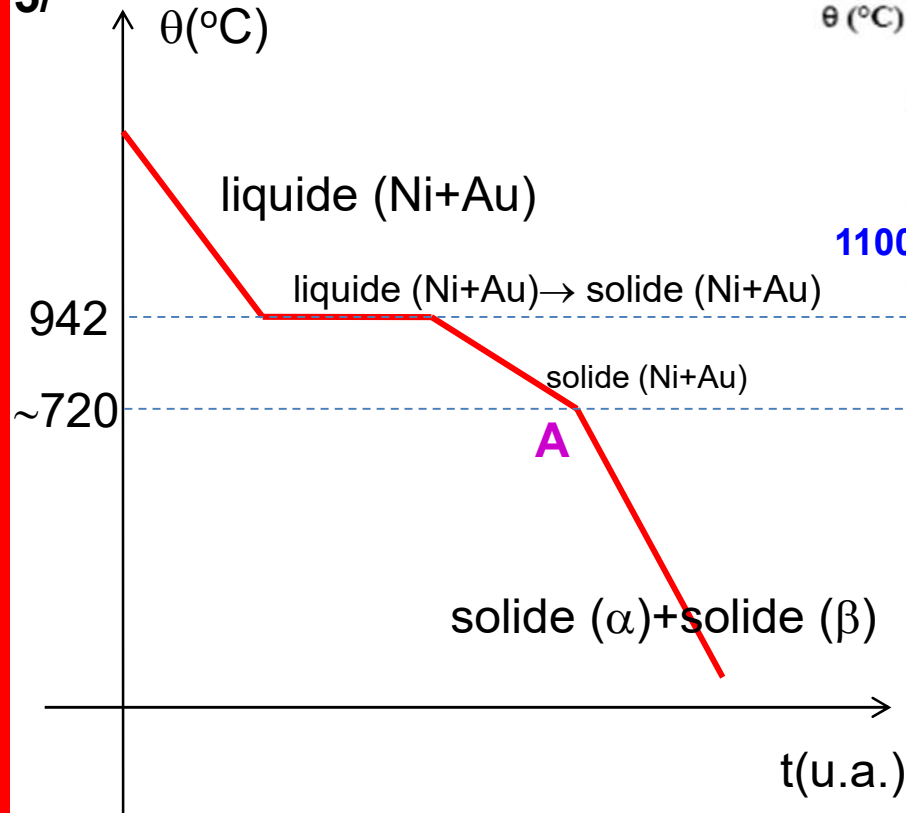
$$\mu_{\text{Ni, sd}}(T, P) = \mu_{\text{Ni, liq}}(T, P)$$





IV. Miscibilité partielle à l'état solide

5/



Remarque: La transformation qui se produit au point A est endothermique puisqu'elle nécessite de l'énergie pour réduire les forces d'interactions existant entre les atomes dans la phase solide (Au+Ni). Les particules se sépareront alors en deux phases solide(α)+solide(β)

6/ Au point D: apparition du premier cristal du solide (Au +Ni)

Entre D et F: la quantité du solide (Au+Ni) augmente et la quantité du liquide (Au+Ni) diminue.

Au point F: disparition de la dernière goutte du liquide (Au+Ni)



IV. Miscibilité partielle à l'état solide

$$b/ \quad \rho_{Au}^{liq} = \frac{m_{Au}^{liq}}{V_{Au}^{liq}} = \frac{n_{Au}^{liq} \times M_{Au}}{V_{Au}^{liq}} \Rightarrow n_{Au}^{liq} = \frac{\rho_{Au}^{liq} \times V_{Au}^{liq}}{M_{Au}} \quad \text{AN : } n_{Au}^{liq} = 0,044 \text{ mol}$$

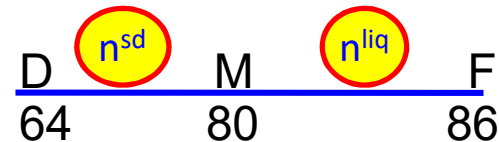
$$\rho_{Ni}^{liq} = \frac{m_{Ni}^{liq}}{V_{Ni}^{liq}} = \frac{n_{Ni}^{liq} \times M_{Ni}}{V_{Ni}^{liq}} \Rightarrow n_{Ni}^{liq} = \frac{\rho_{Ni}^{liq} \times V_{Ni}^{liq}}{M_{Ni}} \quad \text{AN : } n_{Ni}^{liq} = 0,176 \text{ mol}$$

$$x_{Ni} = \frac{n_{Ni}}{n_{Ni} + n_{Au}} \quad \text{AN : } x_{Ni} = 0,8$$

Conservation du nombre de moles de Ni et Au:

$$n^{liq} + n^{sd} = n_{Au}^{liq} + n_{Ni}^{liq} = 0,22 \text{ mol}$$

Règle des segments inverses:



$$\frac{n^{liq}}{n^{sd}} = \frac{FM}{DM} = \frac{86 - 80}{80 - 64} = 0,375$$

On obtient:

$$\begin{cases} \frac{n^{liq}}{n^{sd}} = 0,375 \\ n^{liq} + n^{sd} = n_{Au}^{liq} + n_{Ni}^{liq} = 0,22 \end{cases}$$

$$\Rightarrow n^{liq} = 0,06 \text{ mol et } n^{sd} = 0,16 \text{ mol}$$



IV. Miscibilité partielle à l'état solide

Diagramme présentant un point de péritexie (ou point péritectique)

On considère le diagramme isobare liquide-solide du binaire Ag-Pt (figure ci-contre):

1/ Indexer le diagramme.

2/a/ Donner le nom de la transformation qu'a lieu à la température de 1185°C.

b/ Ecrire l'équation chimique de cette transformation.

3/ Nommer les courbes C1, C2 et C3

4/ Une mole du mélange solide de composition 60% en platine initialement à 900 °C, est chauffée, à pression constante, jusqu'à 1185 °C. Il apparaît alors, 0,05 mole de liquide

a/ Donner les compositions (en fraction molaire en Pt) des phases en équilibre à 1185 °C.

b/ Déterminer les quantités (en mole) des phases présentes à 1185 °C

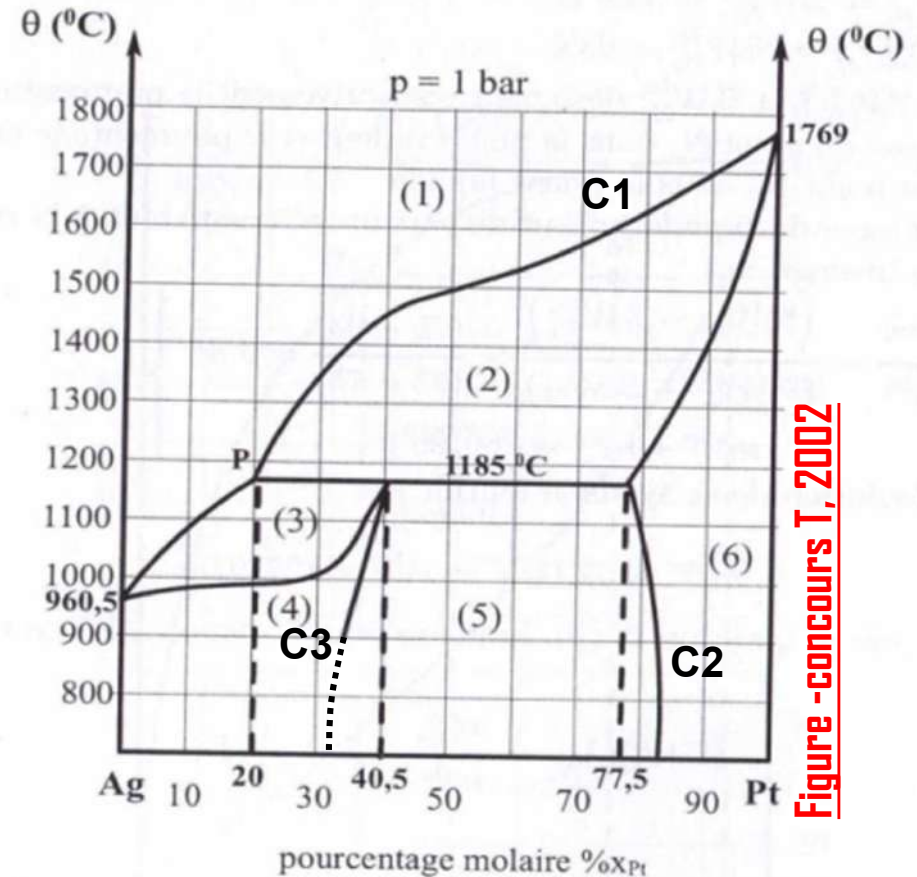


Figure - concours T, 2002

Fig.: diagramme isobare liquide-solide du binaire Ag-Pt.



IV. Miscibilité partielle à l'état solide

Solution:

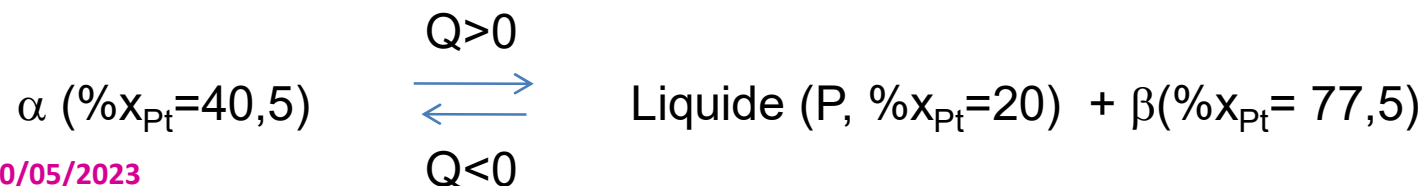
Point P: point de péritexie (ou point péritectique)

1/ Indexation du diagramme:

Domaine	Phase(s)
1	Liquide (Pt + Ag)
4	Solution solide de Pt dans Ag: α
6	Solution solide de Ag dans Pt: β
2	Liquide (Pt + Ag) + β
3	Liquide (Pt + Ag) + α
5	α Saturée en Pt + β saturée en Ag

2/a/ Transformation péritectique

b/ Equation chimique: :



10/05/2023

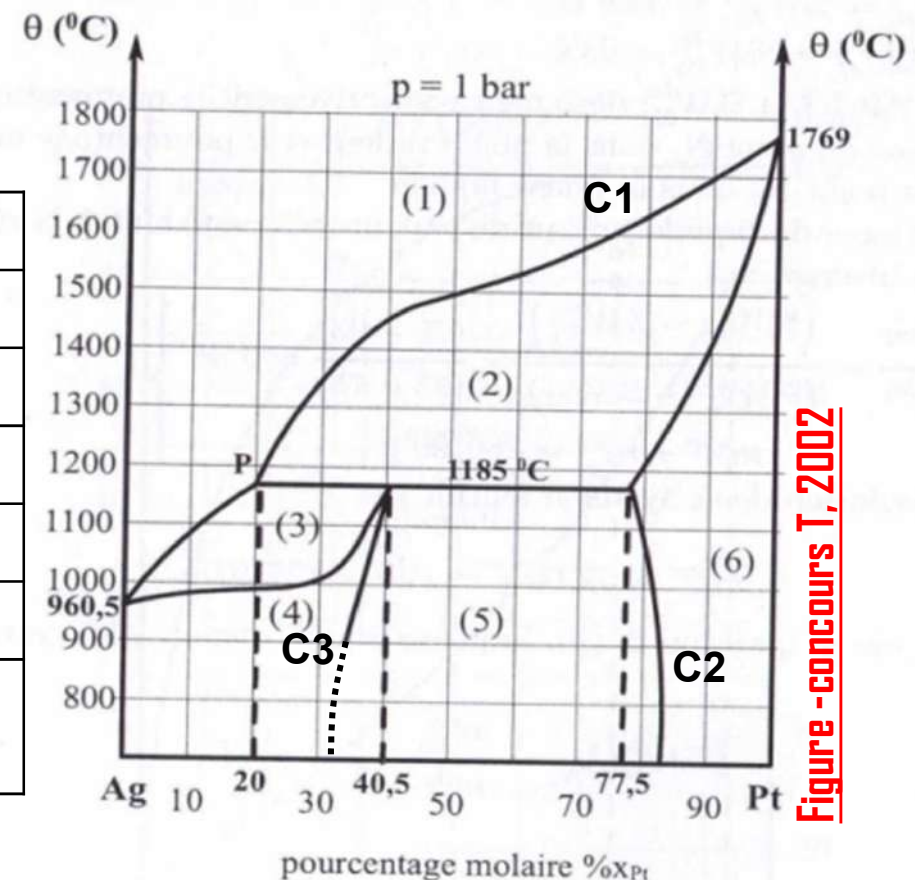


Figure -concours T, 2002

Fig.: diagramme isobare liquide-solide du binaire Ag-Pt



IV. Miscibilité partielle à l'état solide

Courbe	Nom
C1	Liquidus
C2	Courbe de solubilité de Ag dans Pt
C3	Courbe de solubilité de Pt dans Ag

4/a/

A 1185 °C, trois phases sont en équilibre: liquide (P), α et β :

Liquide (P): $x_{Pt}=0,20$

α : $x_{Pt}=0,405$

β : $x_{Pt}=0,775$

b/

Nombre de moles des phases en équilibre à 1185 °C:

Nombre de moles totale: $n_t = 1 \text{ mol}$

$n_{liq} = 0,05 \text{ mol}$

$n_\alpha = ?$ $n_\beta = ?$

$n_{liq} + n_\alpha + n_\beta = n_t = 1 \text{ mol}$

$\Rightarrow n_\alpha + n_\beta = 0,95 \text{ mol}$

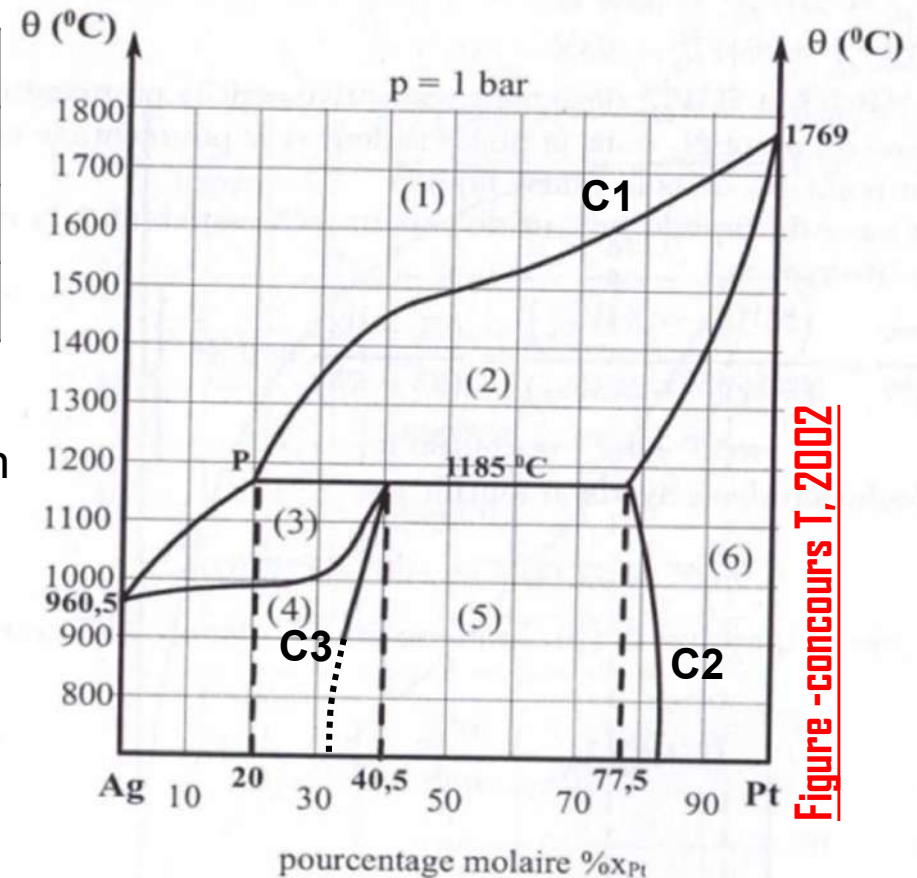


Figure - concours T, 2002

Fig.: diagramme isobare liquide-solide du binaire Ag-Pt.



IV. Miscibilité partielle à l'état solide

n_{Pt} : nombre de moles de Pt dans le mélange de départ

$$n_{Pt} = x_{Pt} \times n_t$$

AN: $n_{Pt} = 0,6 \text{ mol}$

n_{Pt}^{liq} : nombre de moles de Pt dans la phase liquide

$$n_{Pt}^{liq} = x_{Pt}^{liq} \times n_{liq}$$

AN: $n_{Pt}^{liq} = 0,01 \text{ mol}$

$n_{Pt}^{(\alpha+\beta)}$: nombre de moles de Pt dans les phases α et β

$$n_{Pt}^{(\alpha+\beta)} = n_{Pt} - n_{Pt}^{liq}$$

AN: $n_{Pt}^{(\alpha+\beta)} = 0,59 \text{ mol}$

$$\Rightarrow 0,405 n_{\alpha} + 0,775 n_{\beta} = 0,59$$

Il suffit de résoudre le système d'équation:

$$\begin{cases} 0,405 n_{\alpha} + 0,775 n_{\beta} = 0,59 \\ n_{\alpha} + n_{\beta} = 0,95 \end{cases} \Rightarrow n_{\alpha} = 0,395 \text{ mol et } n_{\beta} = 0,555 \text{ mol}$$



V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

Une spécificité des diagrammes de phases solide-liquide est de faire apparaître, dans certains cas, des segments verticaux. La situation n'a pas d'équivalent dans les diagrammes liquide-vapeur.

Il arrive que A et B réagissent pour donner un composé solide intermédiaire A_mB_n (appelé composé intermédiaire défini ou composé défini C.D.) selon une réaction chimique d'équation bilan :



Ce composé défini est un corps pur qui n'existe qu'à l'état solide (il n'existe pas à l'état liquide).

Exemples :

Systèmes métalliques : Sm-Co, Ca-Mg, Al-Li

Systèmes organiques : phénol-aniline

Systèmes inorganiques : ammoniac-eau, acide nitrique-eau, NaF-Na₂SO₄, CaCl₂-BaCl₂

Astuce 🕯 : L'existence d'un segment de droite verticale sur le diagramme binaire liquide-solide indique la présence d'un composé défini.

Résumé:

Un composé défini est une entité solide formée à partir de deux constituants solides non miscibles $A_{(s)}$ et $B_{(s)}$.

- ▶ Sa formule chimique est de la forme $A_mB_{n(s)}$. (m et n sont deux entiers premiers entre eux)
- ▶ Le composé défini n'est pas miscible avec les constituants solides purs A(s) et B(s).
- ▶ Le composé défini n'existe qu'à l'état solide (il n'existe plus à partir de sa fusion).

L'allure du diagramme dépend du comportement du composé défini à la fusion :



V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

1. Composé défini à fusion congruente :

La fusion est dite congruente lorsqu'à la fusion le liquide qui se forme et le composé défini ont la même composition en A et B. Cependant, le liquide obtenu par la fusion congruente n'est pas constitué d'entités A_mB_n mais de particules A et B:



Le diagramme fait apparaître **le point I** appelé **point de fusion congruente**.

Exemple : système $Mg(A) - Zn (B)$

Astuce 🔪 : Comment identifier un composé intermédiaire défini à fusion congruente sur un diagramme binaire liquide-solide?

Un composé intermédiaire défini est à fusion congruente si le segment de droite verticale touche le liquidus (la courbe supérieure)

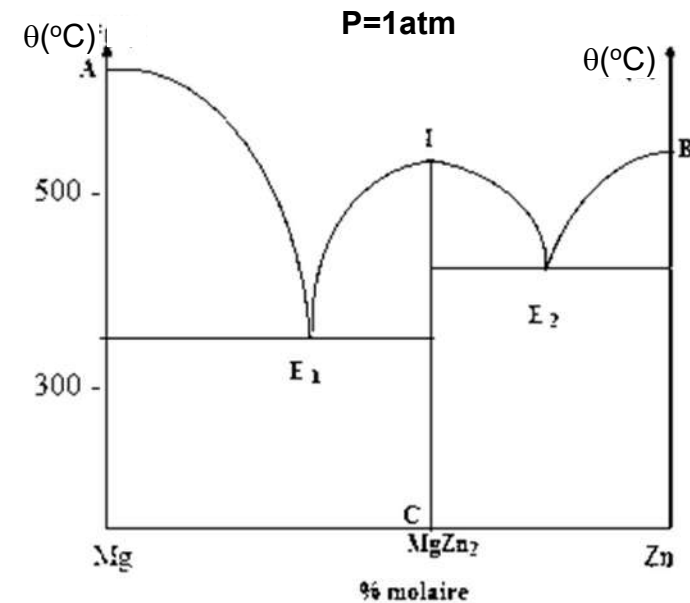


Fig. 6: Diagramme isobare liquide-solide du binaire Mg-Zn.



V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

Application ④:

On donne sur la figure ci-contre le diagramme isobare d'équilibre de phases solide-liquide du système binaire Samarium-cobalt.

1/ Déterminer les formules chimiques des **composés définis** C1 et C2.

2/ Préciser les phases en présence dans les domaines numérotés de 1 à 10.

3/ Ecrire les équations chimiques des transformations qui se produisent respectivement à $T_{\text{fus}}(\text{Co})$, T_{E1} , T_{I1} , T_{E2} , T_{I2} , T_{E3} et $T_{\text{fus}}(\text{Sm})$ en précisant chaque fois le domaine de composition et le nom de la transformation.

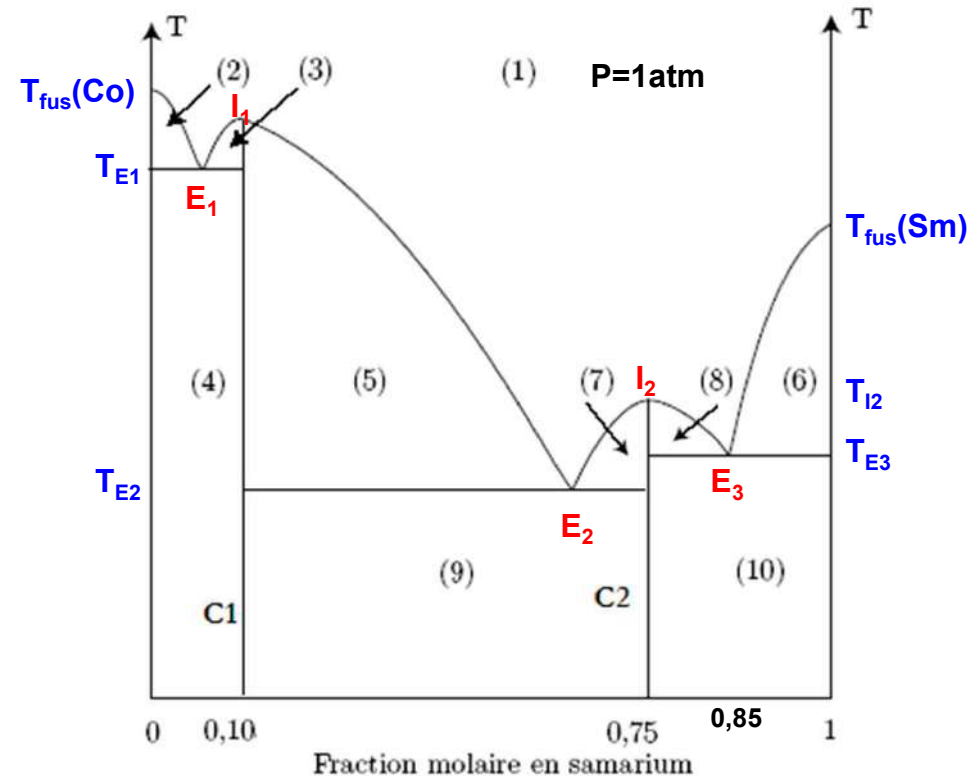
4/ a/ Tracer, sur le même graphique, l'allure des courbes d'analyse thermique de refroidissement des systèmes liquide tel que $x_{\text{Sm}}=0,75$, $x_{\text{Sm}}=0,85$ et $x_{\text{Sm}}=1$

b/ Conclure

Remarques:

1- Les lignes horizontales sur un diagramme binaire correspondent à des systèmes monovariants ($F=1$).

2- La variance au points I_1 et I_2 : $C=2$; $r=0$; $q=1$ (la composition de la phase liquide est identique à celle solide) ; $\varphi=2 \Rightarrow F = C+2 - r - k - \varphi = 1$





V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

Solution

1/ ➤ C1 ≡ **Co_aSm_b** avec a et b sont deux entiers premiers entre eux à déterminer

$$\frac{x_{Co}}{x_{Sm}} = \frac{a}{b} \text{ (formule chimique)} = \frac{0,9}{0,1} \text{ (diagramme)} = \frac{9}{1}$$

donc a=9 et b=1 ⇒ C1 ≡ Co₉Sm

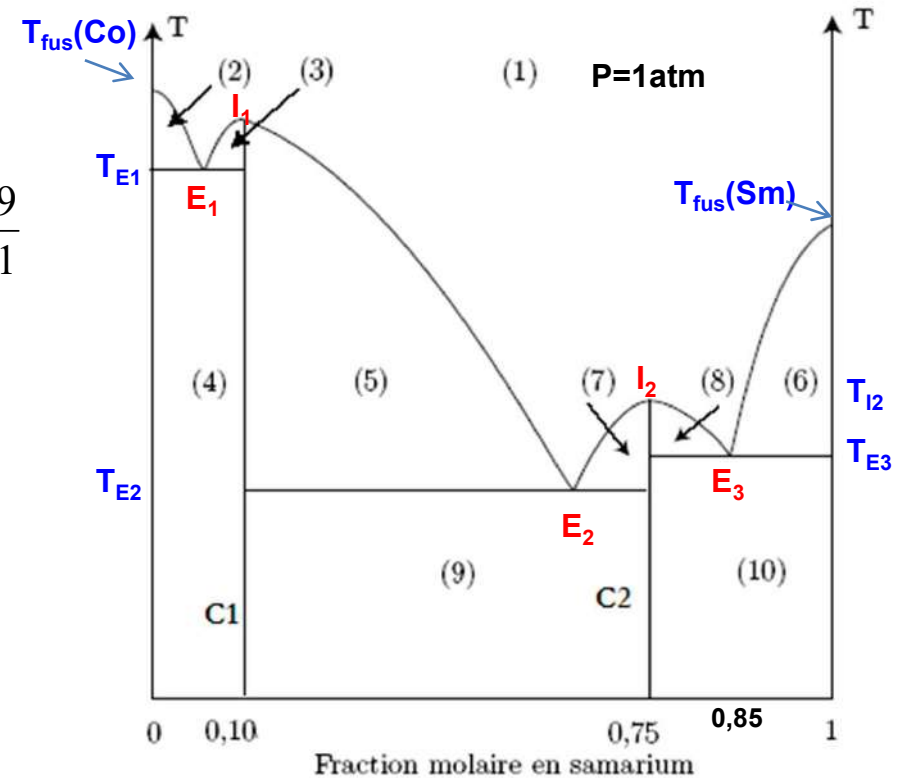
C1 est un composé défini à fusion congruente

➤ C2 ≡ **Co_uSm_v** avec u et v sont deux entiers premiers entre eux à déterminer

$$x_{Sm} = \frac{v}{v+u} = 0,75 = \frac{3}{4} \leftarrow \text{(Rapport de deux entiers premiers entre eux)}$$

donc v=3 et u=1 ⇒ C2 ≡ CoSm₃

C2 est un composé défini à fusion congruente



2/	Domaine	1	2	3	4	5
	Phase(s)	liq(Sm+Co)	Sd(Co)+liq(Sm+Co)	Sd(C1)+liq(Sm+Co)	Sd(Co)+Sd(C1)	Sd(C1)+liq(Sm+Co)

6	7	8	9	10
Sd(Sm)+liq(Sm+Co)	Sd(C2)+liq(Sm+Co)	Sd(C2)+liq(Sm+Co)	Sd(C1)+Sd(C1)	Sd(Sm)+ Sd(C2)

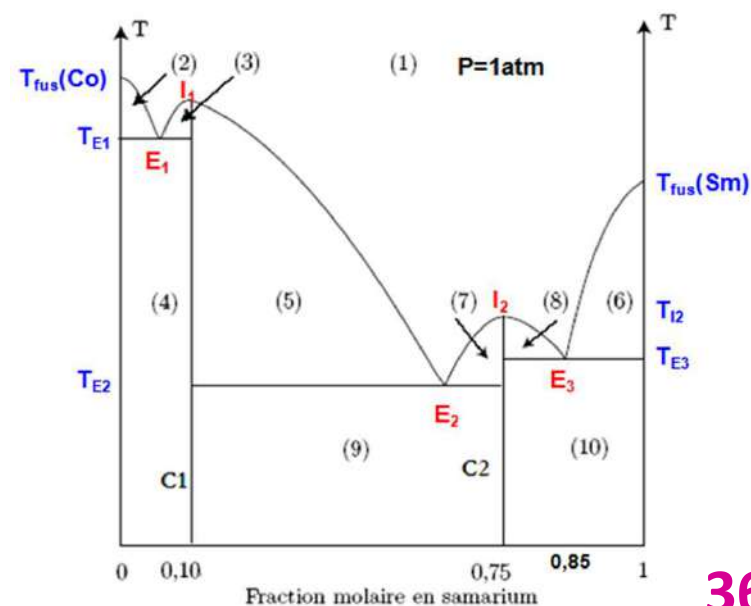


V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

3/

Température	$T_{\text{fus}(\text{Co})}$	T_{E1}	T_{I1}
Nom de la transformation	Fusion de Co	Eutectique	Fusion congruente de C1
Equation chimique	$\text{Sd}(\text{Co}) = \text{liq}(\text{Co})$	$\text{Sd}(\text{Co}) + \text{Sd}(\text{C1}) = \text{liq}(\text{E1})$	$\text{Sd}(\text{C1}) = \text{liq}(\text{Co} + \text{Sm})$
Domaine de composition	$X_{\text{Sm}} = 0$	$0 < X_{\text{Sm}} < 0,1$	$X_{\text{Sm}} = 0,1$

T_{E2}	T_{I2}	T_{E3}	$T_{\text{fus}(\text{Sn})}$
Eutectique	Fusion congruente de C2	Eutectique	Fusion de Sm
$\text{Sd}(\text{C2}) + \text{Sd}(\text{C1}) = \text{liq}(\text{E2})$	$\text{Sd}(\text{C2}) = \text{liq}(\text{Co} + \text{Sm})$	$\text{Sd}(\text{C2}) + \text{Sd}(\text{Sm}) = \text{liq}(\text{E3})$	$\text{Sd}(\text{Sm}) = \text{liq}(\text{Sm})$
$0,1 < X_{\text{Sm}} < 0,75$	$X_{\text{Sm}} = 0,75$	$0,75 < X_{\text{Sm}} < 1$	$X_{\text{Sm}} = 1$





V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

4/a/



Allure des courbes de refroidissement des systèmes liquide tel que $x_{Sm}=0,75$, $x_{Sm}=0,85$ et $x_{Sm}=1$

b/ Conclusion:

Les courbes d'analyses thermiques des composés définis à fusion congruente et des mélanges eutectiques présentent la même allure que celle d'un corps pur.



V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

Application ⑤: Alliage aluminium – hafnium

On s'intéresse dans cet exercice au système binaire aluminium-hafnium (de symbole Hf). On désire construire une partie du diagramme isobare ($p=1\text{atm}$) de cristallisation de ce système binaire sachant que les solides sont tous non miscibles entre eux et que le liquide est homogène. Pour cela on étudie les courbes de refroidissement de différents mélanges aluminium-hafnium avec une fraction molaire d'aluminium comprise entre 0,60 et 0,75. Les différentes courbes sont rassemblées figure ci-après.

1/ A l'aide de ces courbes, tracer le diagramme binaire isobare $\theta(x)$ du système aluminium / hafnium pour **une fraction molaire x en aluminium comprise inclusivement entre 0,60 et 0,75 et une température comprise entre 1480°C et 1720°C** . L'échelle sera la suivante :

- * abscisse : $5\text{ cm} \rightarrow 0,05\text{ unité}$
- * ordonnée : $2\text{ mm} \rightarrow 5^\circ\text{C}$.

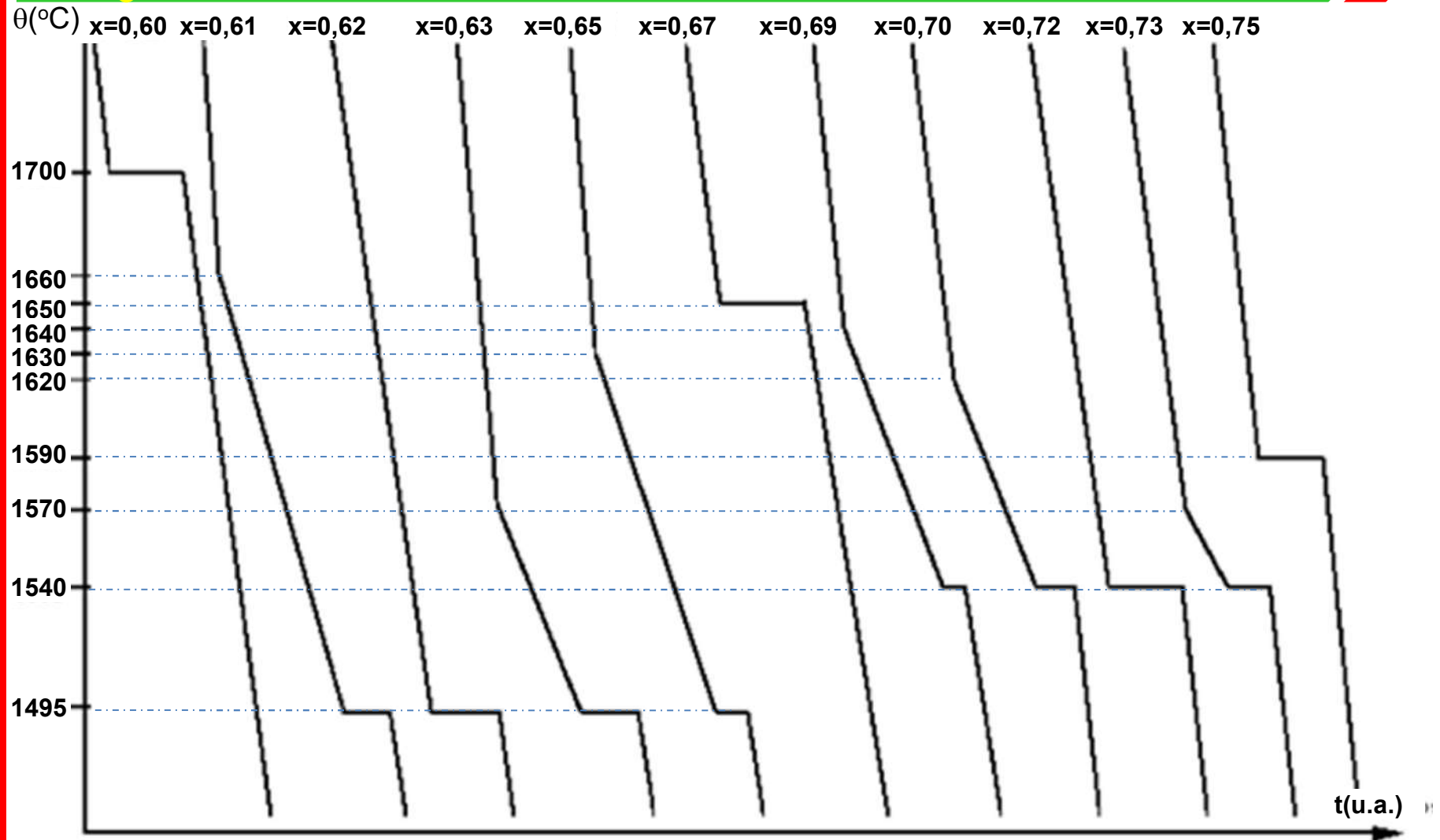
2/ Pour chaque domaine du diagramme binaire, donner la nature des phases en présence. Indiquer le ou les composés définis trouvés dans cette partie du diagramme binaire (donner la formule chimique de chaque composé).

3/ Pour $x = 0,62$ et $x = 0,72$, on observe un point particulier. Comment s'appelle ce point ? Quelle est la **propriété physique fondamentale du** mélange liquide à cette fraction molaire ?

4/ Pour la courbe de refroidissement où $x = 0,69$, décrire ce qui se passe, et calculer la variance du système pour chaque branche de cette courbe.



V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)



Courbes de refroidissement de quelques mélanges aluminium-hafnium.

NB : * Les courbes d'analyses thermiques des composés définis à fusion congruente et des mélanges eutectiques présentent la même allure que celle d'un corps pur.

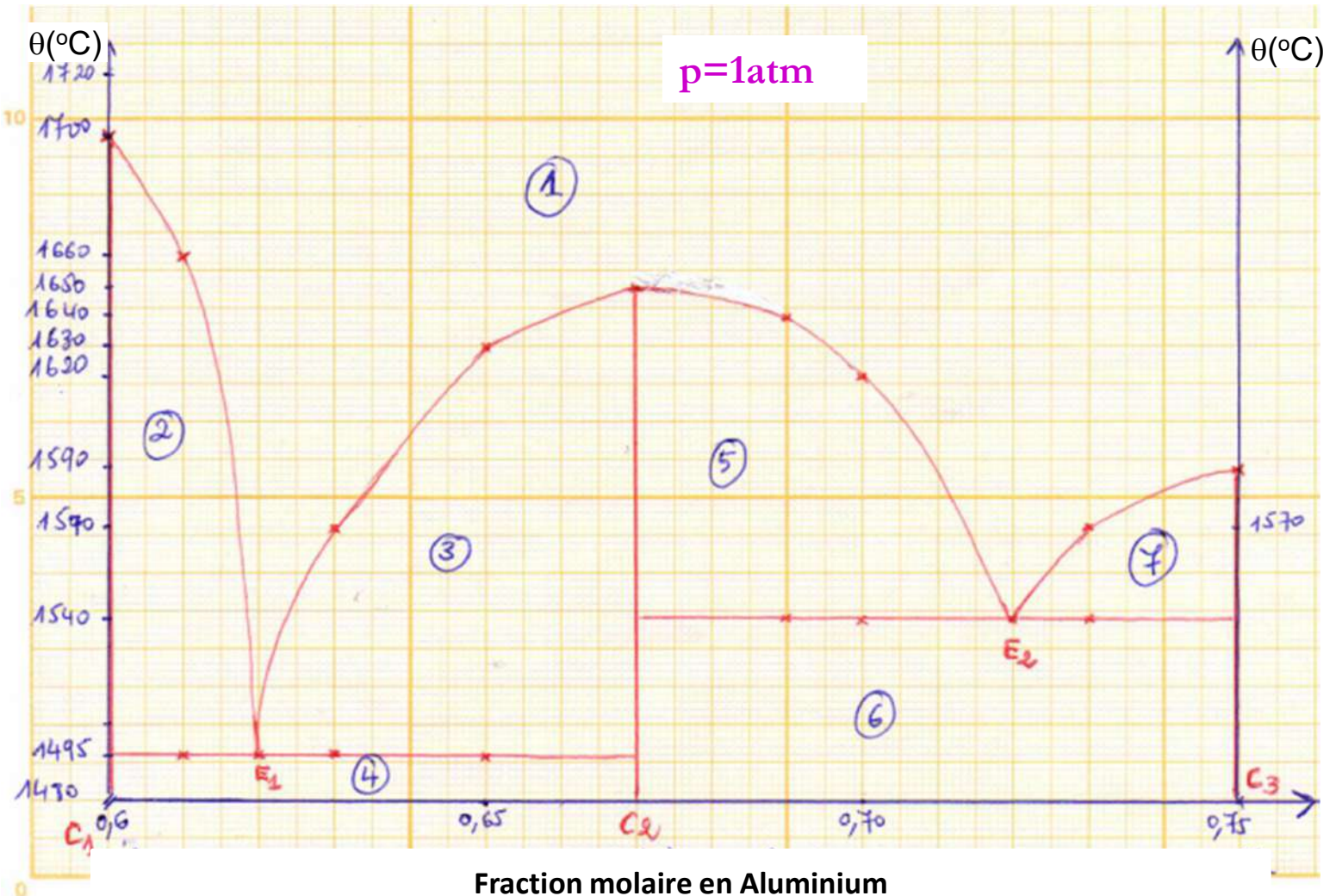
*La température de fusion d'un mélange eutectique est inférieure à celle des deux composés le constituant.



V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

Solution

1/





V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

2/ Formules chimiques des composés définis:

➤ C1 $\equiv \text{Al}_u\text{Hf}_v$ avec u et v sont deux entiers premiers entre eux à déterminer

$$x_{\text{Al}} = \frac{u}{u+v} = 0,6 = \frac{3}{5} \quad \leftarrow \text{(Rapport de deux entiers premiers entre eux)}$$

donc $u=3$ et $v=2 \Rightarrow \text{C1} \equiv \text{Al}_3\text{Hf}_2$

C1 est un composé défini à fusion congruente

➤ C2 $\equiv \text{Al}_a\text{Hf}_b$ avec a et b sont deux entiers premiers entre eux à déterminer

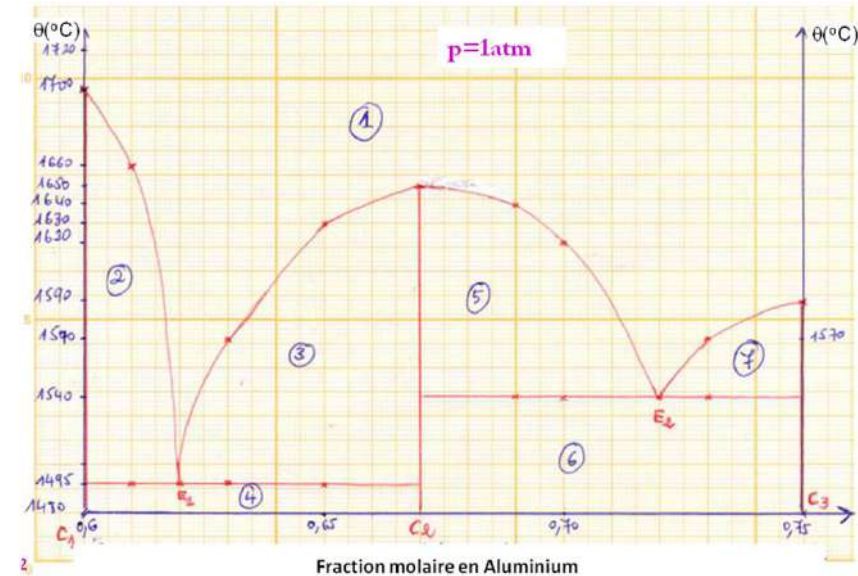
$$x_{\text{Al}} = \frac{a}{a+b} = 0,67 = \frac{2}{3} \quad \leftarrow \text{(Rapport de deux entiers premiers entre eux)}$$

donc $a=2$ et $b=1 \Rightarrow \text{C2} \equiv \text{Al}_2\text{Hf}$; C2 est un composé défini à fusion congruente

➤ C3 $\equiv \text{Al}_\alpha\text{Hf}_\beta$ avec α et β sont deux entiers premiers entre eux à déterminer

$$\frac{x_{\text{Al}}}{x_{\text{Hf}}} = \frac{\alpha}{\beta} \text{ (formule chimique)} = \frac{0,75}{0,25} \text{ (diagramme)} = \frac{3}{1}$$

donc $\alpha=3$ et $\beta=1 \Rightarrow \text{C3} \equiv \text{Al}_3\text{Hf}$; C3 est un composé défini à fusion congruente



Domaine	1	2	3	4	5
Phase(s)	liq(Al+Hf)	Sd(C1)+liq(Al+Hf)	Sd(C2)+liq(Al+Hf)	Sd(C1)+Sd(C2)	Sd(C2)+liq(Al+Hf)

6	7
Sd(C2)+ Sd(C3)	Sd(C3)+liq(Al+Hf)

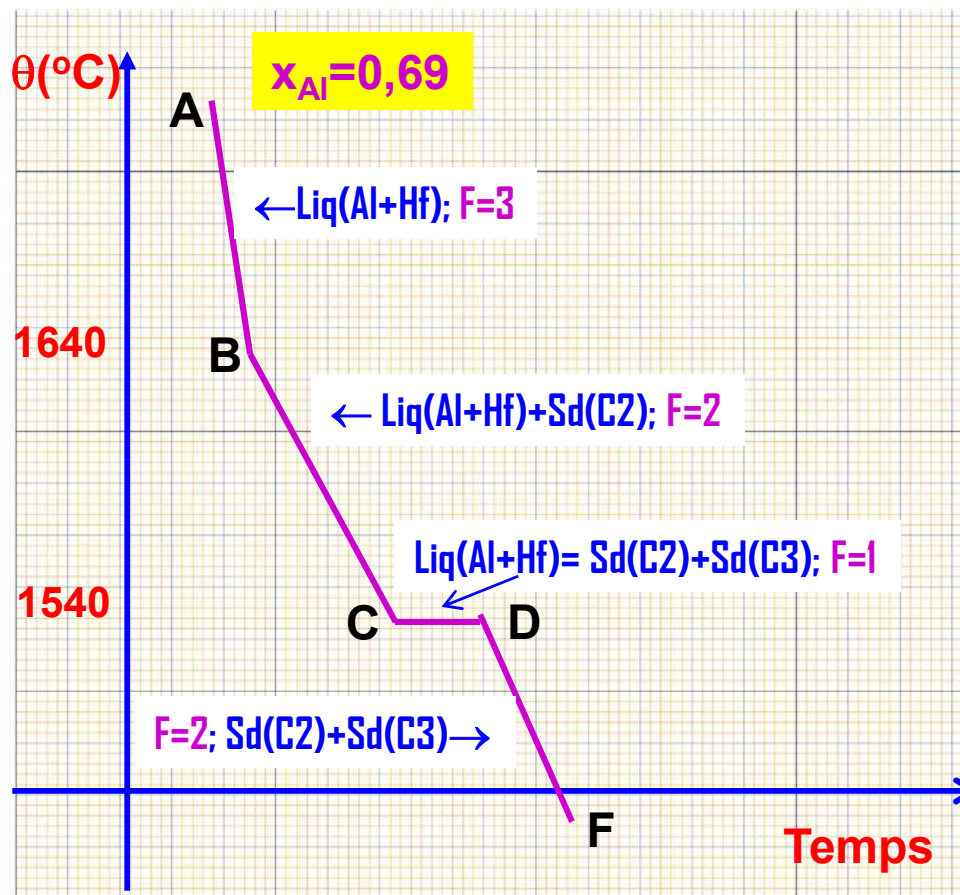


V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

3/ Points E1 et E2 : points eutectiques ou points d'eutexies

Un mélange **eutectique** est un **mélange** de deux composés qui fond et **se solidifie à température constante**.

4/



◆ Branche AB: refroidissement du liquide (Al+Hf)

◆ Point B: Apparition des premiers cristaux du solide(C2)

◆ Branche BC: refroidissement du liquide (Al+Hf) et du solide(C2)

◆ Point C: Apparition des premiers cristaux du solide(C3)

◆ Branche CD:
Transformation eutectique:
 $\text{liq (Al+Hf)} = \text{sd(C2)} + \text{sd (C3)}$

◆ Point D: Disparition des dernières gouttes du liquide(Al+Hf)

◆ Branche DF: refroidissement du solide (C2) et du solide(C3)



V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

2. Composé défini à fusion non congruente (ou incongruente)

Dans le cas de **fusion non congruente**, le composé défini (C.D.) se décompose à température constante en donnant **une phase liquide et un solide ayant tous les deux une composition différente de C.D..**

Exemple : Système CaCl_2 - BaCl_2

* La décomposition du composé défini **C** s'effectue à la température $\theta_p = 630^\circ\text{C}$,

* Le point P est appelé **point péritectique (point de péritectie)**

• L'équilibre qui s'établit, ainsi que sur tout le palier, traduit la décomposition du composé défini (C):

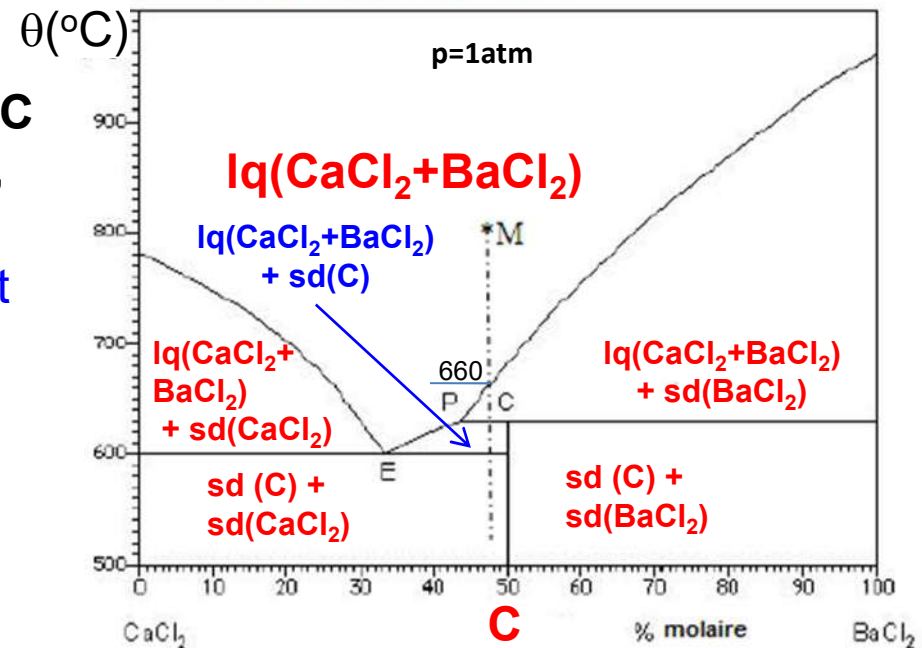


Fig. 7: Diagramme isobare liquide-solide du binaire CaCl_2 - BaCl_2

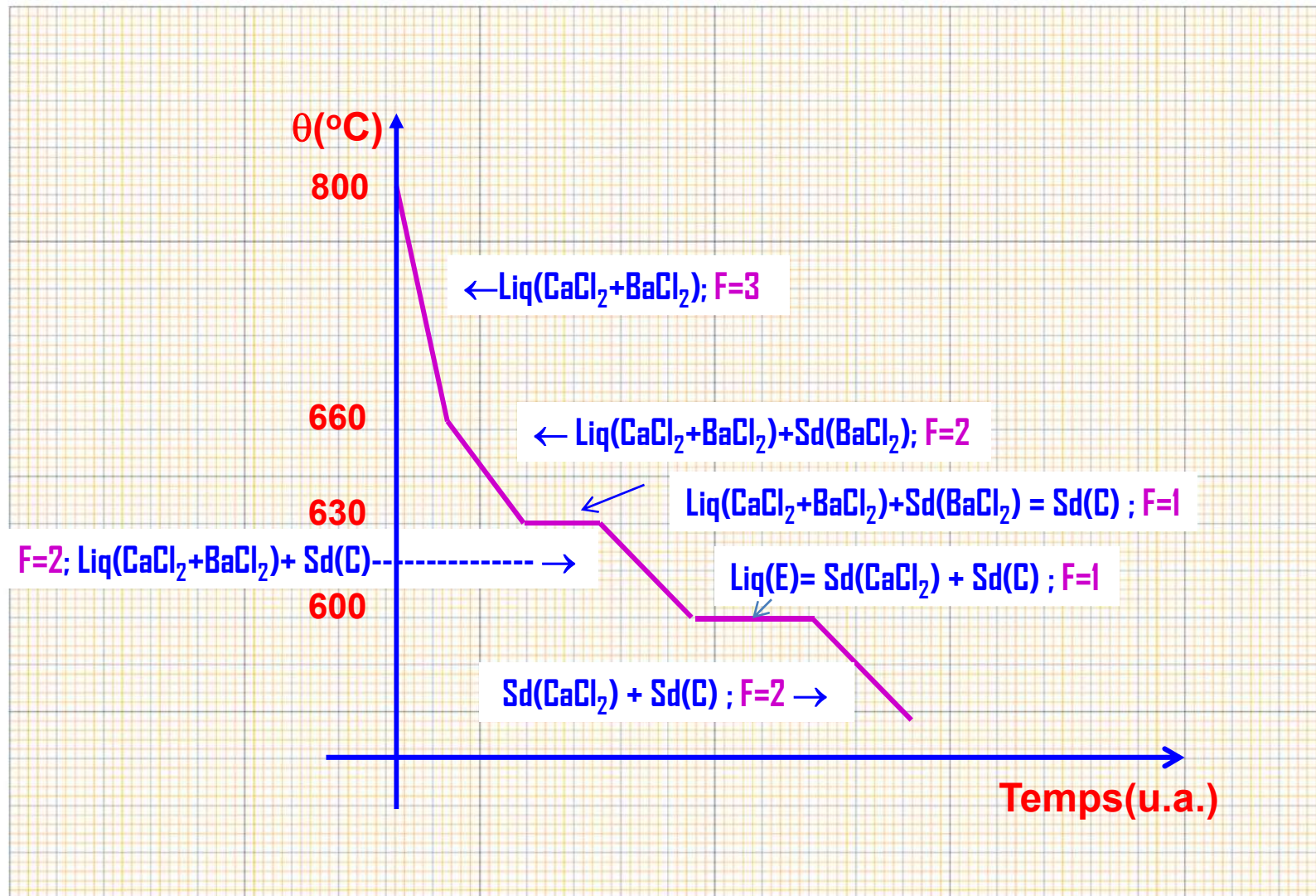
► **Transformation péritectique**

Astuce : Comment identifier un composé intermédiaire défini à fusion incongruente sur un diagramme binaire liquide-solide?

Un composé intermédiaire défini est à fusion non congruente si le segment de droite verticale ne touche pas le liquidus (la courbe supérieure)



V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)



Allure de la courbe de refroidissement du mélange M.

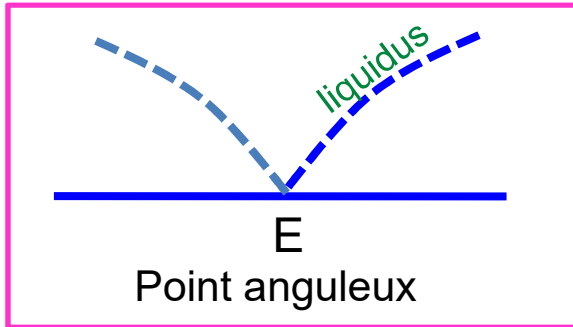


V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

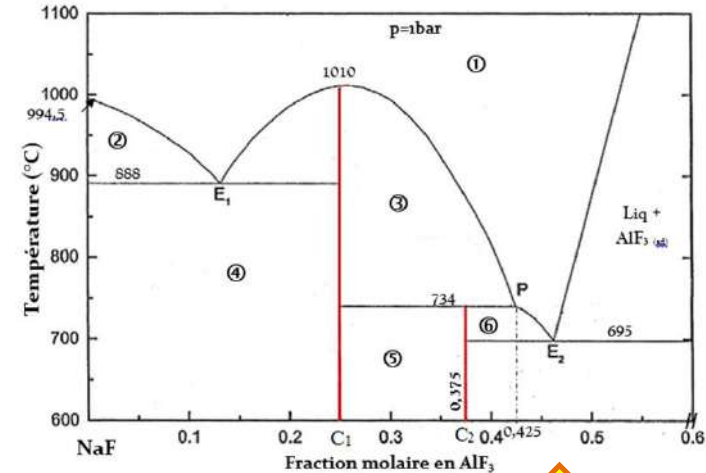
Astuce ⚡ :

Comment identifier les transformations eutectiques et péritectiques sur un diagramme binaire liquide-solide?

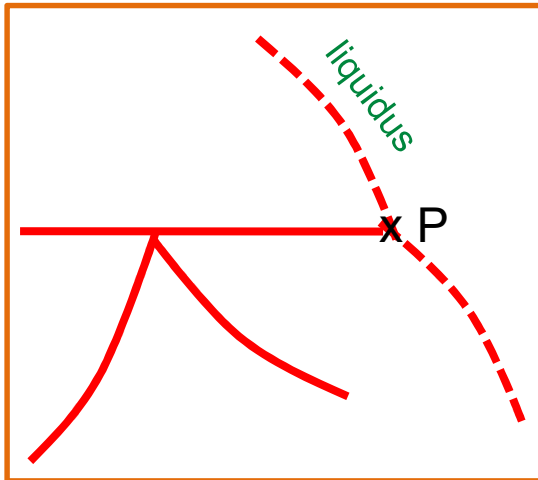
Transformation eutectique



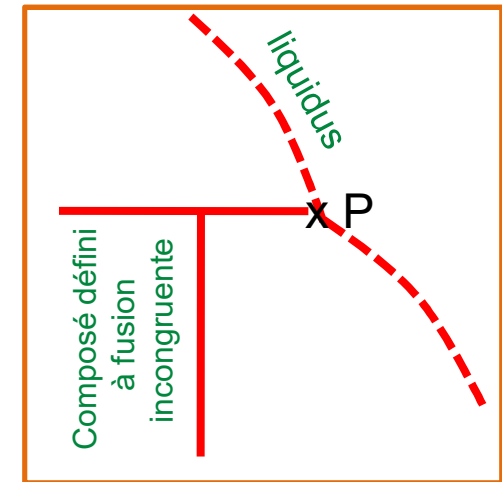
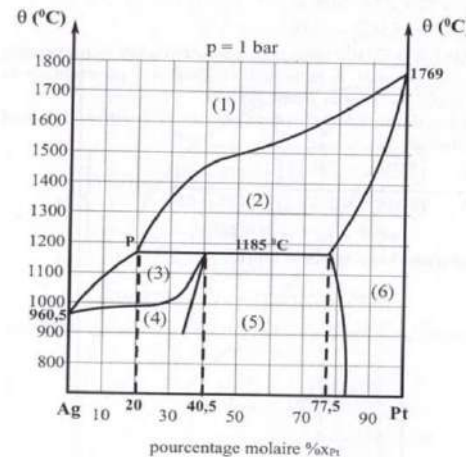
E: point eutectique (ou point d'eutexie)



Transformations péritectiques



P: point péritectique (ou point de pérîtexie)



Application ⑧ :

L'étude du diagramme isobare ($p=1\text{atm}$) solide-liquide d'un système binaire A-B, a donnée les résultats suivants :

Température de fusion de A : 650°C , celle de B : 200°C ;

Formation d'un composé défini C1 à fusion congruente ($\theta_1=800^\circ\text{C}$) correspondant à une composition $x_B=0,5$;

Formation d'un composé défini C2 à fusion non congruente à $x_B=0,66$;

A 600°C , existence d'un équilibre à trois phases : du liquide à $x_B=0,25$, du solide C1 et une solution solide S_α à $x_B=0,15$;

A 500°C , équilibre à trois phases : liquide à $x_B=0,70$, solide C1 et du solide C2 ;

A 150°C , équilibre à trois phases : liquide à $x_B=0,85$, solution solide S_β à $x_B=0,95$ et du solide C2.

1/ Tracer l'allure du diagramme isobare $\theta(x)$ du système binaire A-B. Echelle :

* abscisse : $1\text{cm} \rightarrow 0,1 \text{ unité}$ * ordonnée : $1\text{ cm} \rightarrow 100^\circ\text{C}$.

2/ Pour chaque domaine du diagramme binaire, donner la nature des phases en présence.

3/ Un mélange formé de 3 moles de A et 4,5 moles de B est chauffé à 900°C puis refroidi jusqu'à 200°C .

a/ Représenter avec des couleurs différentes les chemins suivis par la phase liquide et la (les) phase(s) solide.

b/ Donner la composition (en fraction molaire) en A et B de chacune des phases constituant le mélange à 200°C

c/ Calculer le nombre de mole total de chacune des phases.

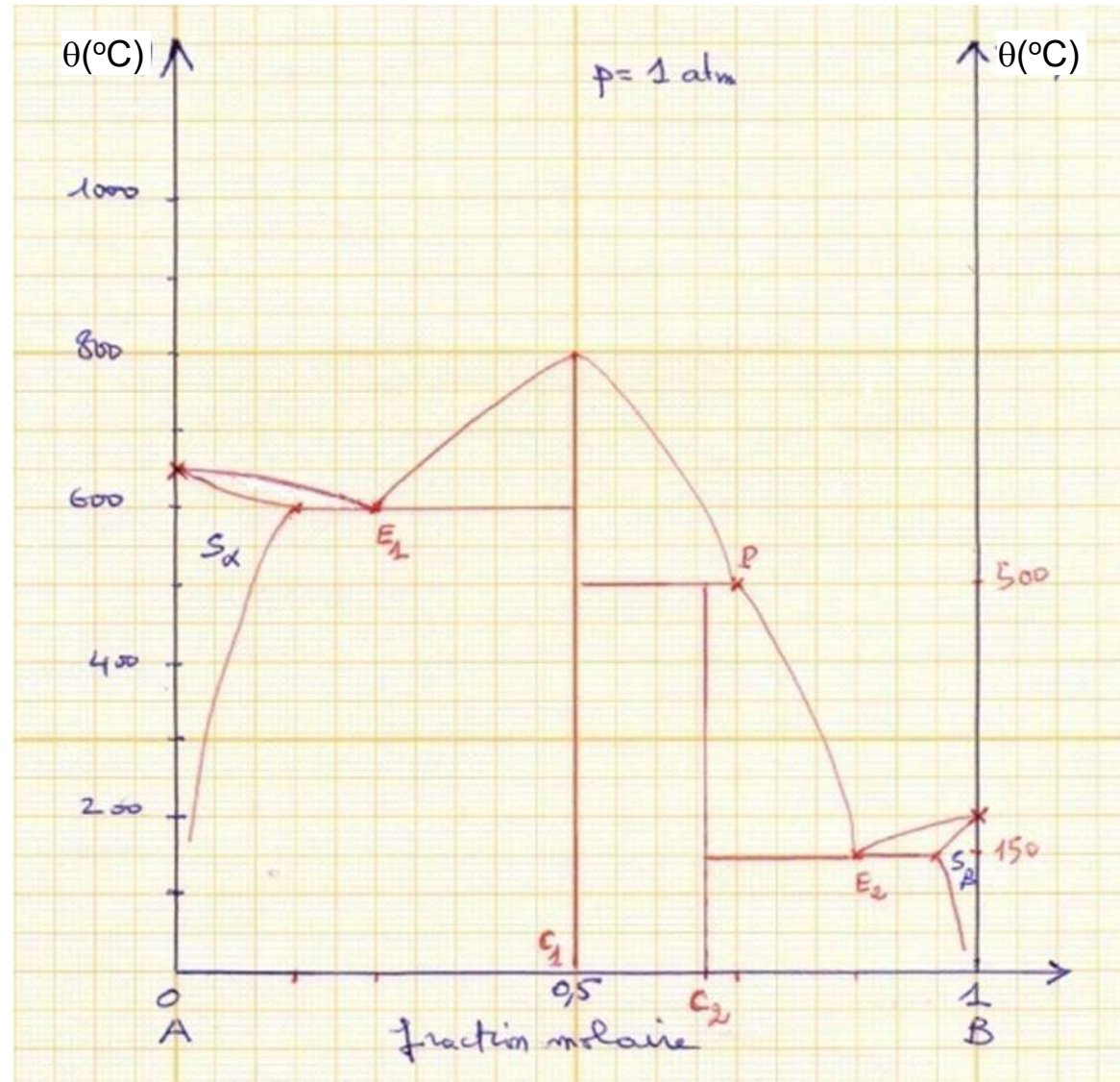
4/ En partant initialement d'une mole de composé C2 à 300°C , déterminer les masses des phases obtenues à 500°C , lorsque la transformation prend fin, (au moment de la disparition totale de C2). On donne **$M(A)=100 \text{ g.mol}^{-1}$** et **$M(B)=50 \text{ g.mol}^{-1}$**



V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

Solution:

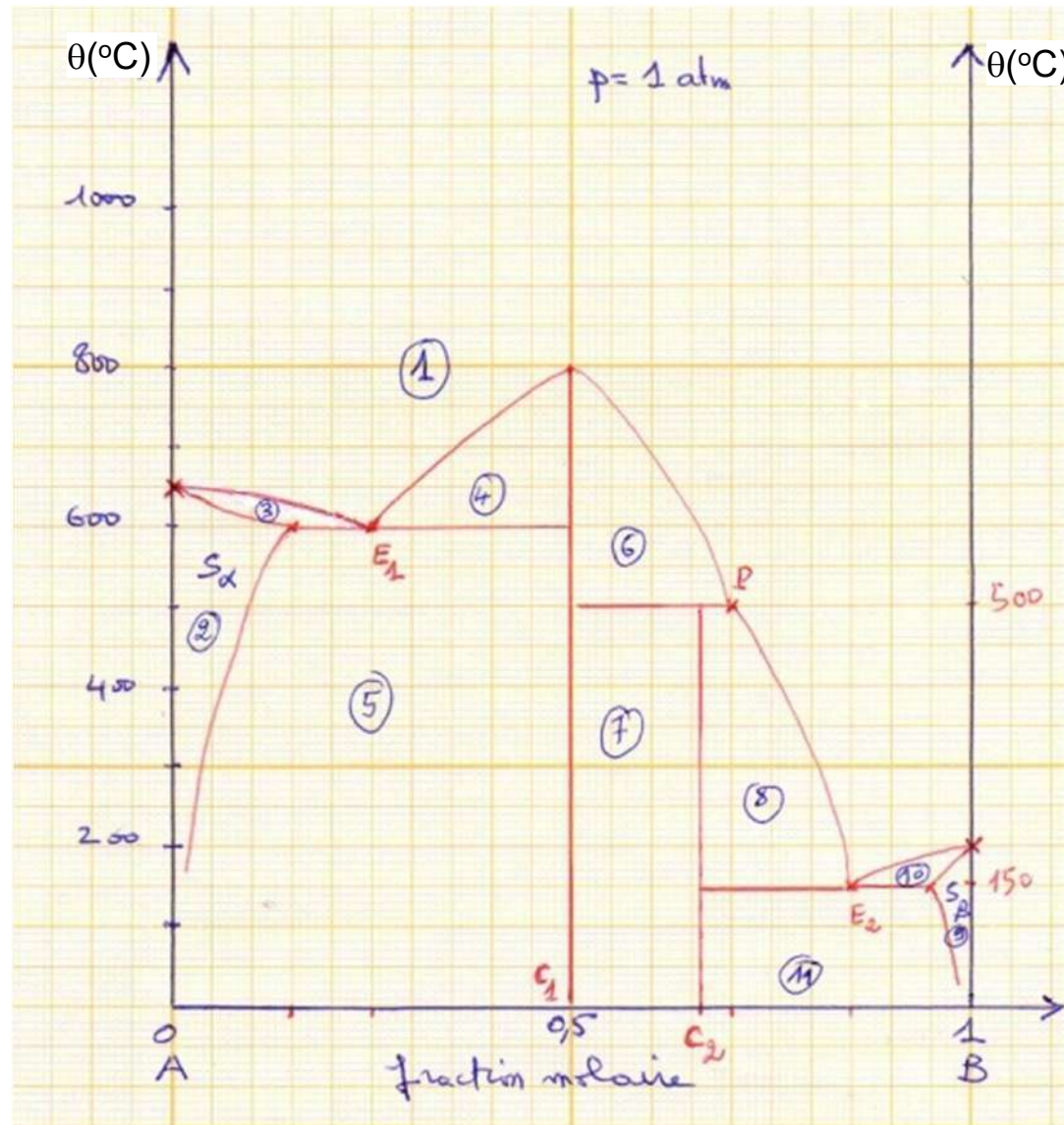
1/





V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

2/



Domaine	Phase(s)
1	Liq(A+B)
2	Solution solide de B dans A: S_{α}
3	$S_{\alpha} + \text{Liq}(A+B)$
4	$\text{Liq}(A+B) + \text{sd}(C_1)$
5	$S_{\alpha} + \text{sd}(C_1)$
6	$\text{Liq}(A+B) + \text{sd}(C_1)$
7	$\text{sd}(C_1) + \text{sd}(C_2)$
8	$\text{Liq}(A+B) + \text{sd}(C_2)$
9	Solution solide de A dans B: S_{β}
10	$S_{\beta} + \text{Liq}(A+B)$
11	$S_{\beta} + \text{sd}(C_2)$



V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

3/a/

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} = \frac{4,5}{4,5 + 3} = 0,6$$

→ Chemin suivi par la phase liquide

→ Chemin suivi par la phase sd(C₂)

→ Chemin suivi par la phase sd(C₁)

3/b/

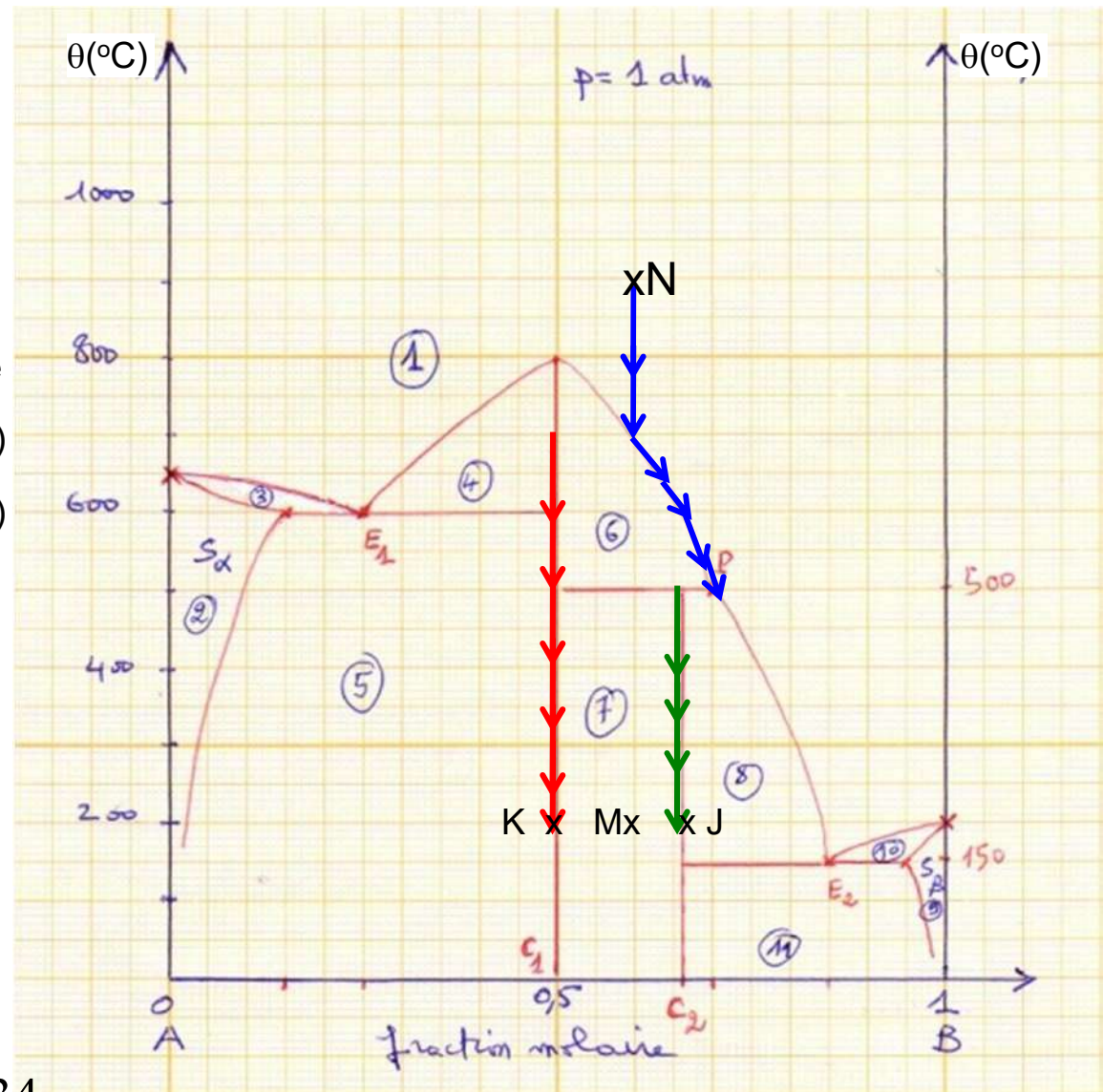
A 200 °C, le mélange est biphasé (point M sur le diagramme) : sd(C₁) + sd(C₂)

Phase sd(C₁):

$$x_B^{sd(C_1)} = 0,5 \text{ et } x_A^{sd(C_1)} = 0,5$$

Phase sd(C₂):

$$x_B^{sd(C_2)} = 0,66 \text{ et } x_A^{sd(C_2)} = 0,34$$





V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

3/c/

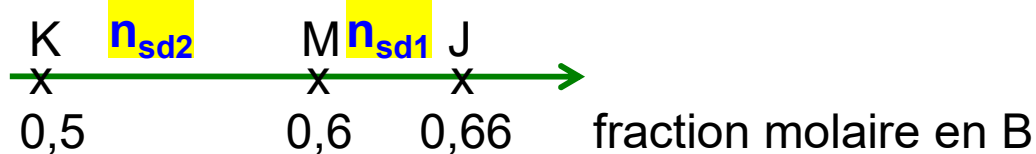
On pose:

- n_{sd1} : le nombre de mole de la phase $sd(C_1)$ = nombre de moles de A et B dans la phase $sd(C_1)$
- n_{sd2} : le nombre de mole de la phase $sd(C_2)$ = nombre de moles de A et B dans la phase $sd(C_2)$

Conservation des nombres de moles de A et B:

$$n_{sd1} + n_{sd2} = n_A + n_B = 7,5 \text{ mol}$$

Règle des segments inverses



$$\frac{n_{sd1}}{n_{sd2}} = \frac{MJ}{MK} = \frac{0,66 - 0,60}{0,60 - 0,50} = 0,6$$

$$\begin{cases} n_{sd1} + n_{sd2} = 7,5 \\ n_{sd1} = 0,6 n_{sd2} \end{cases}$$

$$n_{sd2} = 4,69 \text{ mol} \Rightarrow n_{sd1} = 2,81 \text{ mol}$$



V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

4/ Le système de départ correspond à une mole de C2: c'est un système de composition: $x_B^{C2} = 0,66$

La transformation prend fin à $\theta = (500 + \varepsilon)^\circ\text{C}$, à cette température on a deux phases:

Liquide (A+B): $x_B^{lq} = 0,7$ et Solide C1 : $x_B^{C1} = 0,5$

1^{ère} Méthode:

Conservation de la masse de A et B: $m_{C1} + m_{lq} = 200\text{g}$ (masse d'une mole de $C2 = AB_2$)

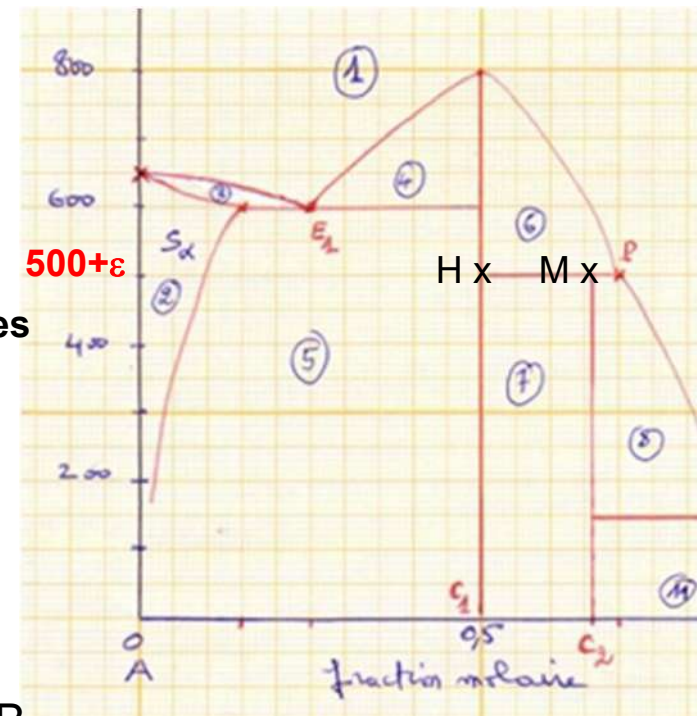
Règle des segments inverses:

H	m_{lq}	M	m_{C1}	P	
x		x		x	
0,5		0,66		0,7	fraction molaire en B
?		?		?	fraction massique en B

On doit convertir les fractions molaires en fractions massiques

$$w_B = \frac{m_B}{m_B + m_A} = \frac{1}{1 + \frac{m_A}{m_B}} = \frac{1}{1 + \frac{n_A M_A}{n_B M_B}} = \frac{1}{1 + \frac{x_A M_A}{x_B M_B}} = \frac{1}{1 + \frac{(1 - x_B) M_A}{x_B M_B}}$$

H	m_{lq}	M	m_{C1}	P	
x		x		x	
0,5		0,66		0,7	fraction molaire en B
0,333		0,492		0,538	fraction massique en B





V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

$$\frac{m_{C1}}{m_{lq}} = \frac{MP}{HM} = \frac{0,538 - 0,492}{0,492 - 0,333} = 0,289$$

$$\begin{cases} m_{C1} + m_{lq} = 200 \\ m_{C1} = 0,289 m_{lq} \end{cases}$$

$$\Rightarrow m_{lq} = 155,16 \text{ g} \quad m_{C1} = 44,84 \text{ g}$$

2^e Méthode:

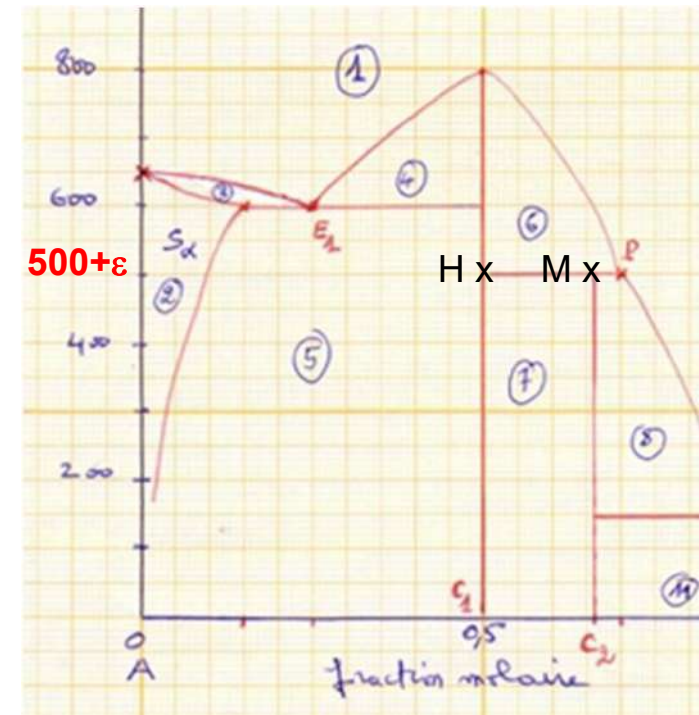
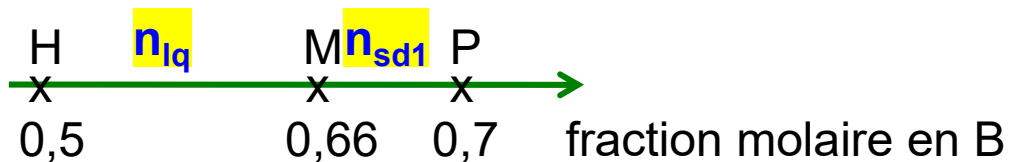
Soit n_{sd1} le nombre de moles de A et B dans la phase solide C1 (AB): $n_{sd1} = 2 \times n_{C1}$

Conservation des nombres de moles de A et B:

$$n_{sd1} + n_{lq} = 2 \times n_{C1} + n_{lq} = 3 \times n_{C2} \quad (C2=AB_2)$$

$$\text{AN: } n_{sd1} + n_{lq} = 3 \times 1 = 3 \text{ mol}$$

Règle des segments inverses:





V. Diagrammes avec composé(s) défini(s)

$$\frac{n_{sd1}}{n_{lq}} = \frac{2n_{C1}}{n_{lq}} = \frac{MP}{HM} = \frac{0,7 - 0,66}{0,66 - 0,5} = \frac{1}{4}$$

$$\begin{cases} n_{sd1} + n_{lq} = 3 \\ n_{sd1} = 4 n_{lq} \end{cases}$$

$$n_{sd1} = 0,6 \text{ mol} \Rightarrow n_{C1} = n_{sd1} / 2 = 0,3 \text{ mol} \quad n_{lq} = 2,4 \text{ mol}$$

$$m_{C1} = n_{C1} M_{C1} \quad \text{AN: } m_{C1} = 0,3 \times 150 = 45 \text{ g}$$

$$m_{lq} = m \text{ (d'une mole de C2)} - m_{C1} \quad \text{AN: } m_{lq} = 200 - 45 = 155 \text{ g}$$



<http://jlamerenx.fr/wp-content/uploads/2016/02/1.8-Binaire-Solide-Liquide-Cours-inverse%CC%81.pdf>

Éléments de chimie physique Par Peter William Atkins