

PSI prérequis : Thermodynamique, potentiel chimique, ~~thermodynamique~~

Intro : Un corps pur est une matière ne comportant qu'une espèce chimique (ex: eau pure H_2O) par opposition à un mélange ou une solution.

Un corps simple ne comporte qu'un seul élément ($Fe(s)$ ou $H_2(g)$) par opposition à un corps composé. Mélanger 2 corps purs affaite des pbs physico-chimiques globales / macro (fus, dureté...)

→ Remarquer trace de la courbe de refroidissement de Pb/Sn.

→ on se demande ici aux états d'équilibre liq-sol.

I - Changement d'état du corps pur

Rappel : un corps pur est constitué d'une seule espèce chimique.

1) Évolution et équilibre d'un corps pur déplacé

T, P fixés : principe d'évolution $dG \leq 0$

2 phases α et β : équilibre : $dG = 0$

conservation de la matière : $dn_{\alpha} + dn_{\beta} = 0$

donc $dG = (\mu_{\alpha}^* - \mu_{\beta}^*) dn_{\alpha}$

on prend $\alpha = s$ $\beta = l$: équilibre : pour ex $dn_s > 0 \Rightarrow \mu_s^* > \mu_l^*$ solidification
équilibre : $\mu_s^* = \mu_l^*$ vers \oplus bas μ

(Pq pr triple : $\mu_s^* = \mu_l^* = \mu_g^*$)

Diagramme de phase

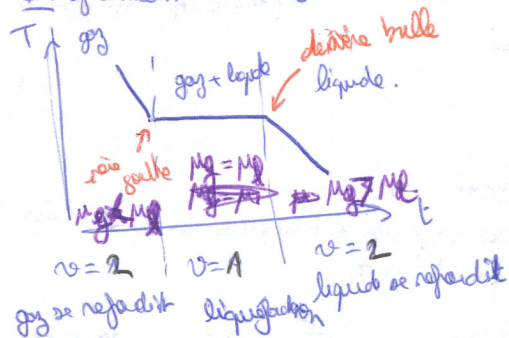
2) Variance et courbe d'analyse thermique

Rappel : variance (slide) → nb de degrés de liberté internes d'un système physico-chimique

Calcul dans chaque partie du diagramme de phase :
à P fixée, $T \neq cte$:
- 1 phase : $X \left| \begin{smallmatrix} T \\ P \end{smallmatrix} \right|$; $Y \left| \begin{smallmatrix} T \\ P \end{smallmatrix} \right|$; $v = 3 - 1 = 2$
- 2 phases : $X \left| \begin{smallmatrix} T \\ P \end{smallmatrix} \right|$; $Y \left| \begin{smallmatrix} T \\ P \end{smallmatrix} \right|$; $v = 3 - 2 = 1$

à P fixée, modél, $T = cte$:
- 3 phases : $X \left| \begin{smallmatrix} T \\ P \end{smallmatrix} \right|$; $Y \left| \begin{smallmatrix} T \\ P \end{smallmatrix} \right|$; $v = 3 - 3 = 0$ pr triple.

ex : refroidissement avec P fixe.



de m phase liquide → solide solide.

→ cette pour corps pur, on va chercher particulièrement sol/solide
→ mélange eutectique (modél) : on veut que c'est plus complexe (liquide, un peu mélangé)
→ 2 phases possible pour phase solide : miscibilité totale
- 2 phases : on se limite à non miscibilité totale.

II - Mélanges binaires métalliques homogènes, miscibilité totale

1 phase solide → solde par similitude structurelle entre 2 métaux. et non-réaction.

1) Courbe d'analyse thermique

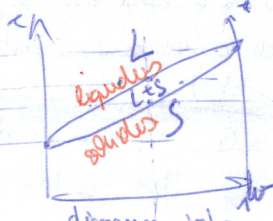
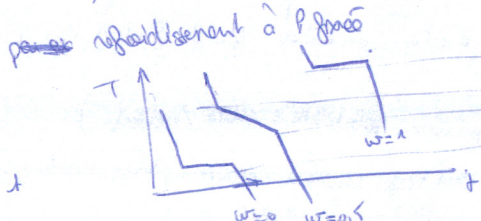
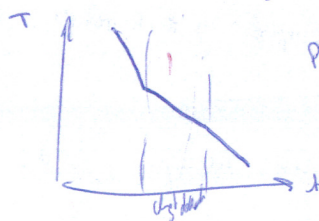
X : $P, T, w_1^l, w_2^l, w_1^s, w_2^s$

Y : $w_1^l + w_2^l = 1$; $w_1^s + w_2^s = 1$; $\mu_1^l = \mu_1^s$; $\mu_2^l = \mu_2^s$

ou dire :
1P → $v = 3$
2P → $v = 2$
3P → $v = 1$ (misc solide = 0)
 $v = 3 - \phi$

$v = 6 - 4 = 2$

à P fixée, T peut varier



→ équilibre ?

ex Ag/Au ou Cu/Ni

(Au-Pt différent, liquide non idéal).

3) Composition du système

* Th de la ligne horizontale

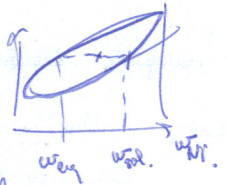
en zone d'équilibre biphasique : on prend une ligne horizontale (T et P fixées), P fixe car diag

univariante $\Rightarrow v=0$

\Rightarrow les w sont imposées

\Rightarrow lecture ~~sur~~ ~~des~~ ~~sur~~ des liquides et des solides : correspond aux fractions au compo sont totales, lim 1 seule ϕ (lecture ascendante)

\rightarrow peut-on déterminer les masses totales dans chaque phase ?



* Th des moments.

$$w_A^l = \frac{m_A^l}{m_A^l + m_A^s}$$

$$w_A^s = \frac{m_A^s}{m_A^l + m_A^s}$$

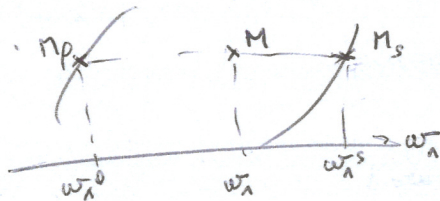
$$m = m_A^l + m_A^s = w_A^l m^l + w_A^s m^s$$

$$= w_A m$$

$$= w_A^l m^l + w_A^s m^s$$

$$\Rightarrow m^l (w_A^l - w_A^s) = m^s (w_A^s - w_A^l)$$

$$\frac{m^l}{m^s} = \frac{w_A^s - w_A^l}{w_A^l - w_A^s} = \frac{M_s M}{M_l M}$$



1) Solution solide non-idéale.

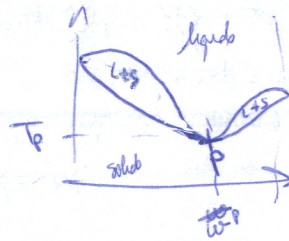
2 Jumeaux : ex Cu-Au

cu-mn
Ni-NiO.

\rightarrow chimées?

Il existe des pts indifférents max.

\rightarrow 2-méthylprophalène / 2-chlorophalène



\rightarrow exp métall / plasmal ? \rightarrow miscibilité nulle à l'état solide.

III. Mélange avec miscibilité nulle à l'état solide

typ total à l'état liquide.

1) Courbes d'analyse thermique

\rightarrow préparation : \neq courbes pour \neq Pb/Sn dont l'eutectique \rightarrow analyse de celle connue au début (+ comp purs)

description pointé plate :

$x: T, P, w_A^l, w_{Sn}^l$

$y: w_{Sn}^l + w_{Sn}^s = 1; m_{Pb}^l = m_{Pb}^s; m_{Sn}^l = m_{Sn}^s$

$\rightarrow v=1$ ($v=h-q$ nel génél u)

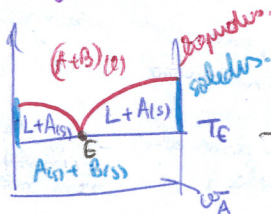
P fixée $\Rightarrow T=de$

2) Diag binaire.

fusion :

Vapour des 2 solides : compo de ϕ lig formé : α_e .

$-T$ de début de fusion = celle de l'horizontale tel que l'un des composants non fondus entièrement $\rightarrow T_e$.



\rightarrow à analyser Pb/Sn.

$T_e^{lab} = 183^\circ C$

$\alpha_{Sn} = 0.2$

$\alpha_{Pb} = 0.38$

\rightarrow when au plasmal métall : $T_e = -30^\circ C$ d'après article.

\rightarrow salage des routes en hiver.

3) Composés définis

\rightarrow chimique : diag Pb-Zn au glé Pb-Si

\rightarrow ϕ sol nouvelle, intermédiaire bien définie, formée à partir de 2 phases.

\rightarrow c'est superposition de 2 diagrammes côte à côte (on obtient typ les facteurs des composés α et β relatifs, pas de compo défini).

ex : miscibilité partielle (cette de diffusion, solubilité \rightarrow soluté / solvant.)
application : salage des routes, alliage centre-dur pour instruments musicale à vent.
(Pb mécanique...)