

Changement d'état isobare des mélanges binaires

PC

- Diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur (miscibilité totale, nulle, partielle à l'état liquide)
- Diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide (miscibilité totale, nulle, partielle à l'état solide)

PSI

- Changement d'état des alliages métalliques solide-liquide (miscibilité totale, nulle, partielle à l'état solide)

Description d'un système binaire en équilibre sous plusieurs phases

Système binaire : 2 constituants chimiques A_1 et A_2

1 phase en présence

$$T, P, x_i \text{ ou } w_i$$

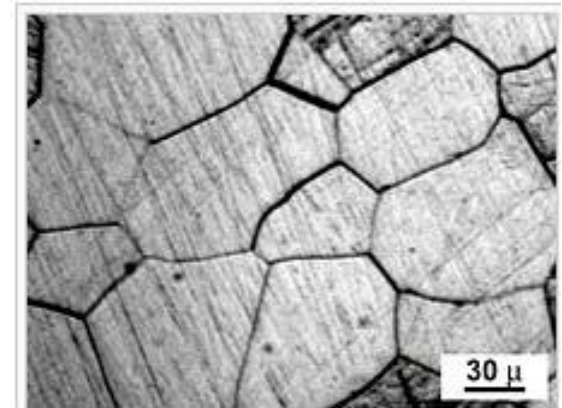
avec $x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2}$ $w_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2}$

Plusieurs phases en présence

$$T, P, x_i^{(\varphi)}$$

$$\text{avec } x_i^{(\varphi)} = \frac{n_i^{(\varphi)}}{n_1^{(\varphi)} + n_2^{(\varphi)}}$$

x_i : composition globale est en général connue (à la préparation du mélange)



Micrographie optique suite à une attaque acide qui creuse les joints de grain

Diagramme isobare solide-liquide ou liquide-vapeur

C'est une représentation graphique qui permet de prévoir, pour un mélange binaire évoluant à p constante, la nature et la composition des phases présentes en fonction de T et x_i (composition globale)

Variance et nombre de phase

Phases	Paramètres intensifs	Relations	v	Csq à $p=cte$
1	4	1	3	
2	6	4	2	
3	8	7	1	

Diagramme isobare solide-liquide ou liquide-vapeur

C'est une représentation graphique qui permet de prévoir, pour un mélange binaire évoluant à p constante, la nature et la composition des phases présentes en fonction de T et x_i (composition globale)

Variance et nombre de phase

Phases	Paramètres intensifs	Relations	ν	Csq à $p=\text{cte}$
1	4	1	3	T et x_i peuvent varier
2	6	4	2	À T donnée, x_i^{psi} est imposée
3	8	7	1	Tous les paramètres intensifs sont imposés

L'allure des diagrammes ne dépend que des propriétés de miscibilité des phases et non de leur nature

Changement d'état isobare des mélange binaires **solide-liquide**

VRAI ou FAUX ?

Si la température varie au cours de la fusion d'un solide alors le solide n'est pas pur

Si la température est constante au cours de la fusion d'un solide alors le solide est pur

La présence d'une impureté abaisse le point de fusion

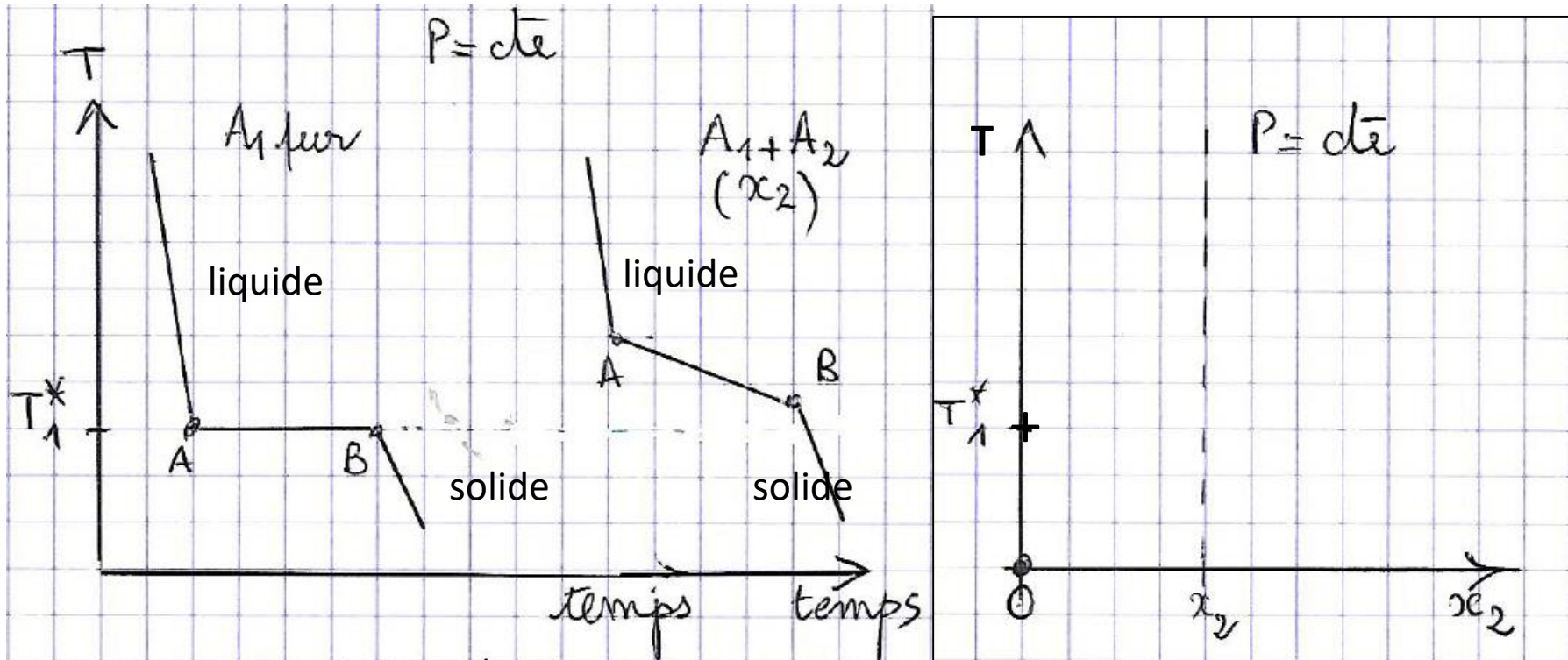
Pour faire fondre le verglas, on répand du sel sur la chaussée

La présence de sel abaisse la température de fusion de la glace

Principe de construction des diagrammes isobares

Analyse thermique : courbes de refroidissement

$$dQ/dt = cte$$



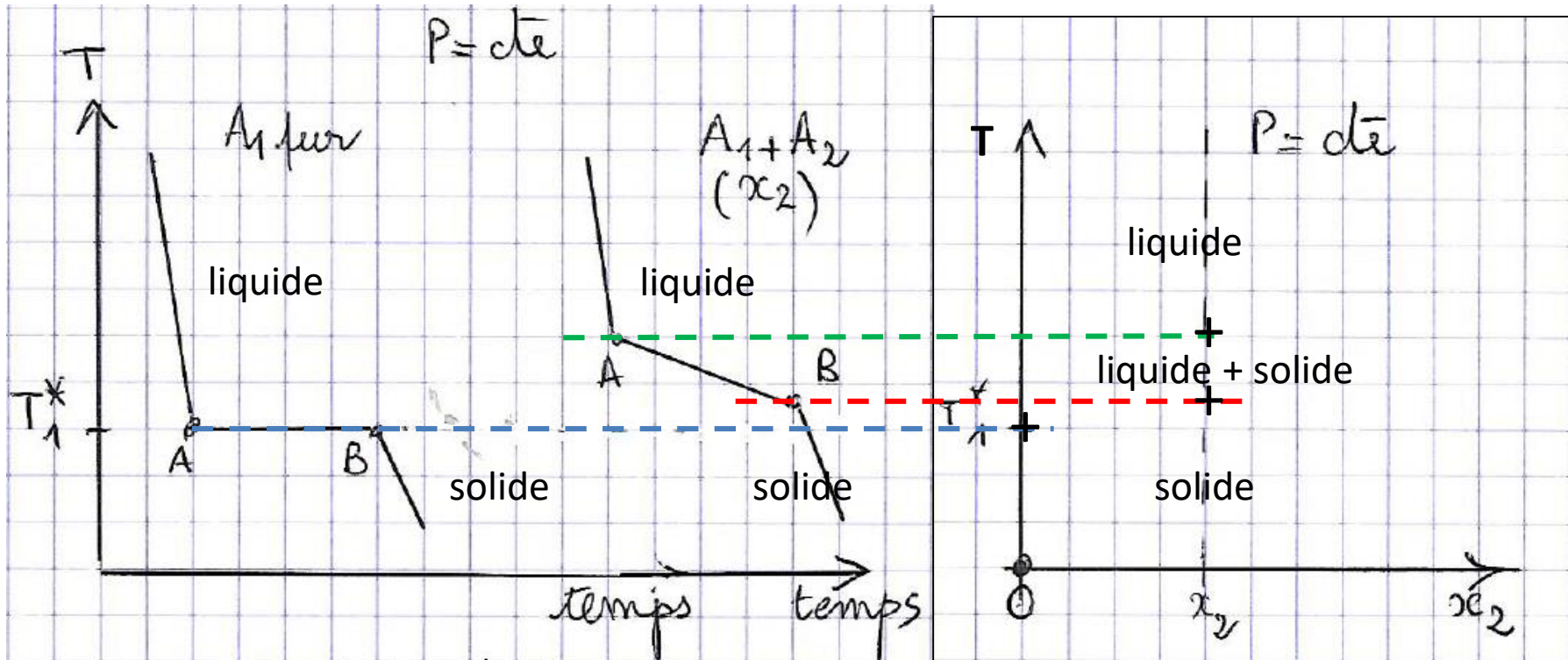
A: premier cristal; solidification commençante

B: dernière goutte solidification finissante

Principe de construction des diagrammes isobares

Analyse thermique : courbes de refroidissement

$$dQ/dt = \text{cte}$$



A: premier cristal;
solidification commençante

B: dernière goutte
solidification finissante

Miscibilité totale à l'état solide

Conditions de miscibilité totale à l'état solide

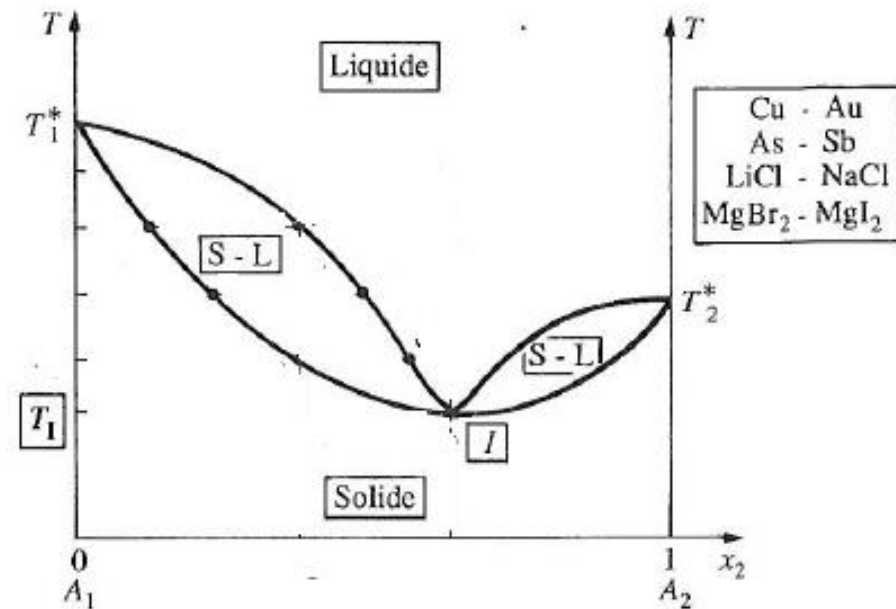
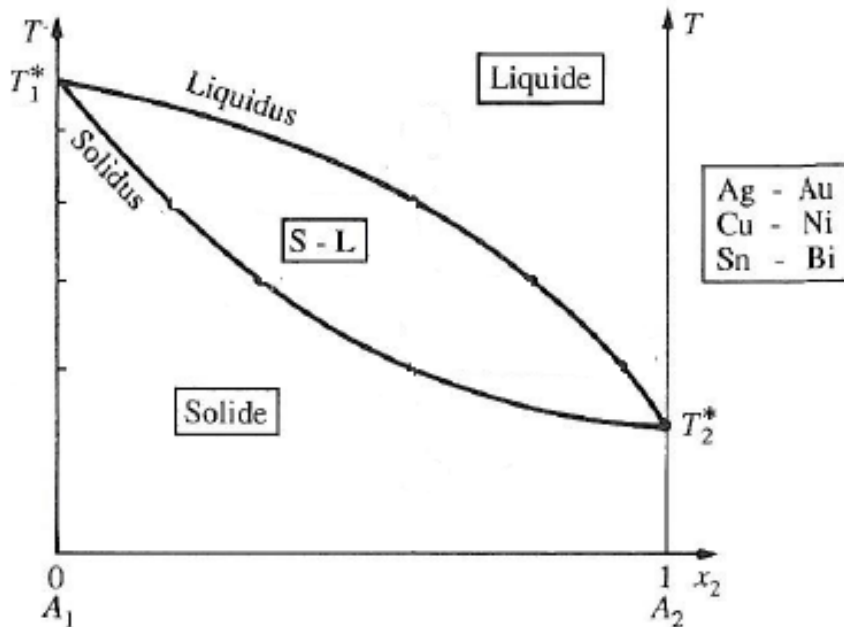


28	58	29	63	30	64	31	69	32	74	33	75	3
Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As							
Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic							
58,7	63,5	65,4	68,7	72,6	74,9							
46	106	47	107	48	114	49	115	50	120	51	121	5
Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb							
Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Étain	Antimoine							
106,4	107,9	112,4	114,8	118,7	121,7							
78	195	79	197	80	202	81	205	82	208	83	209	8
Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi							
Platine	Or	Mercure	Thallium	Plomb	Bismuth							
195,1	197,0	200,6	204,4	207,2	208,98							

Allure des diagrammes obtenus



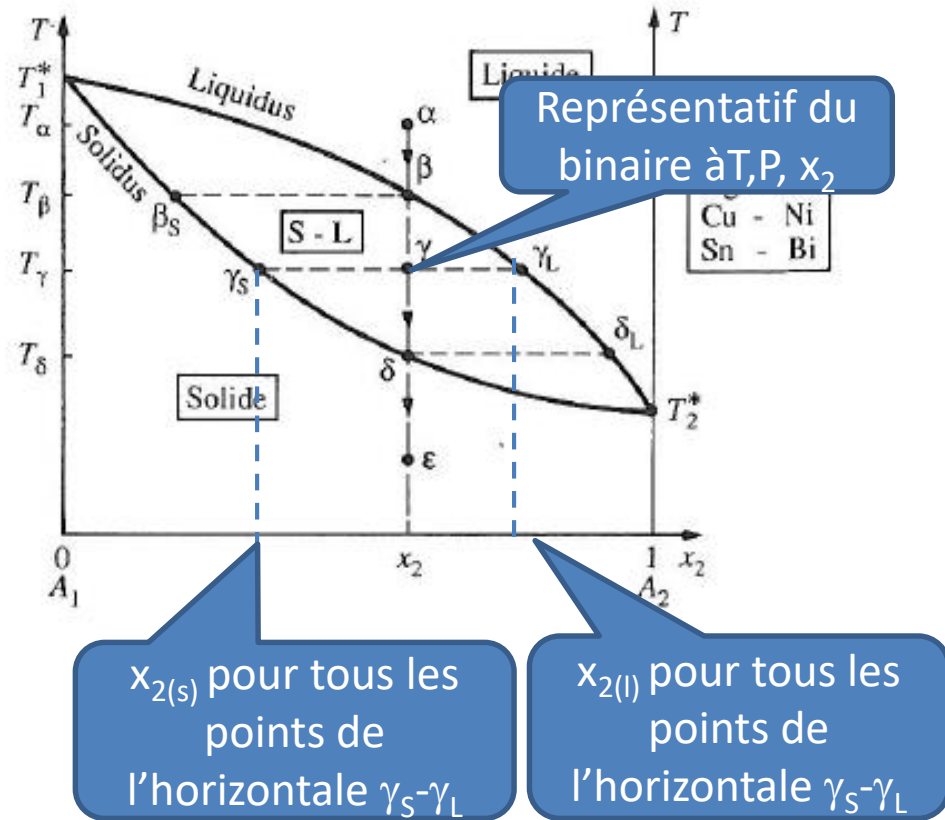
peut-on avoir des diagrammes où I est un maximum ?



I : point indifférent

Lecture des diagrammes

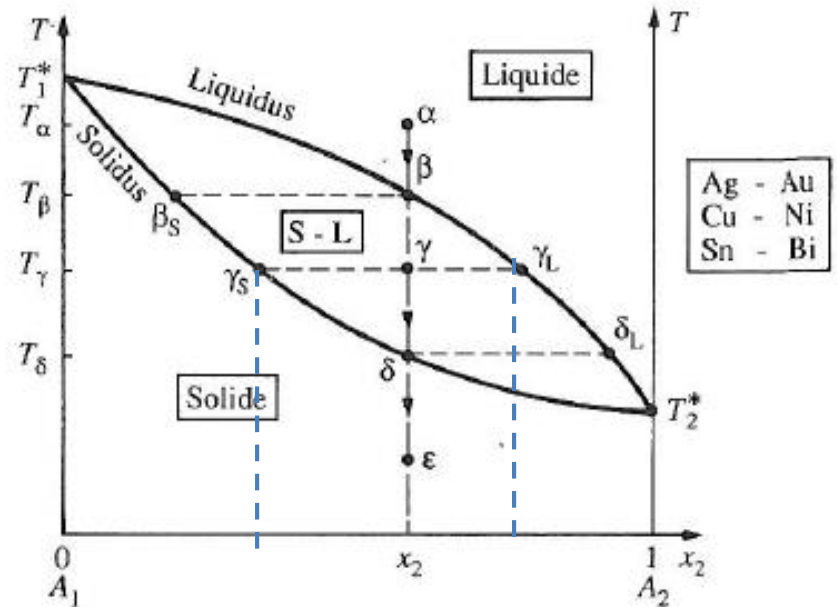
Théorème de l'horizontale



Lecture des diagrammes

Théorème de l'horizontale

Lors du chgt d'état,
- température et composition des phases varient
- la phase liquide s'enrichit en le composé le plus fusible

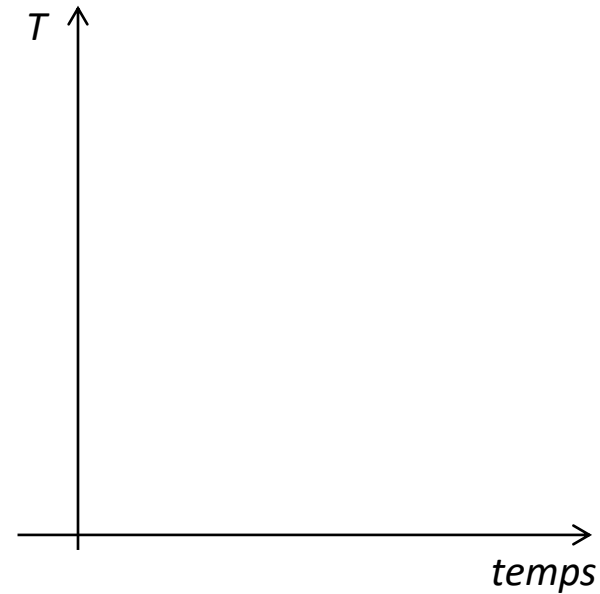
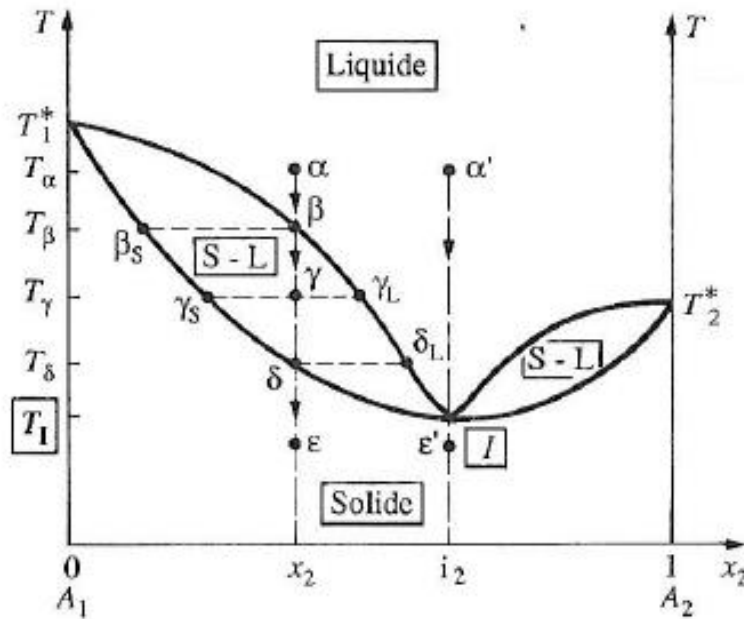


« la présence d'une impureté abaisse le point de fusion » ????

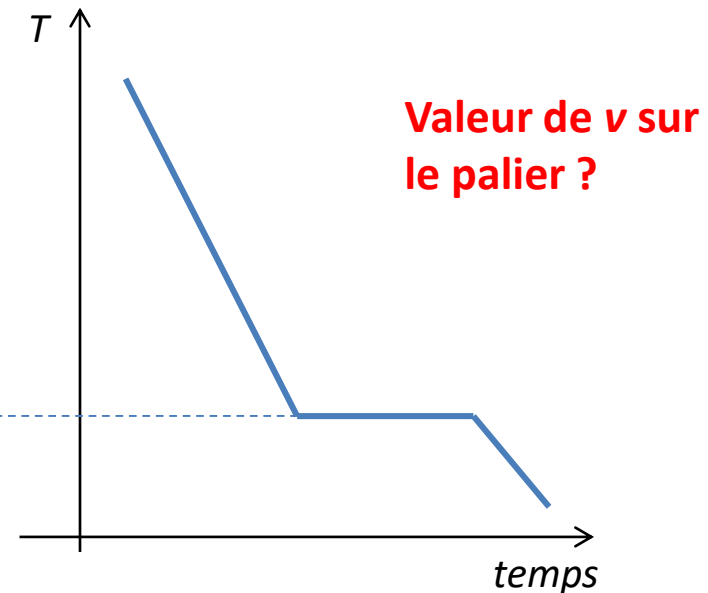
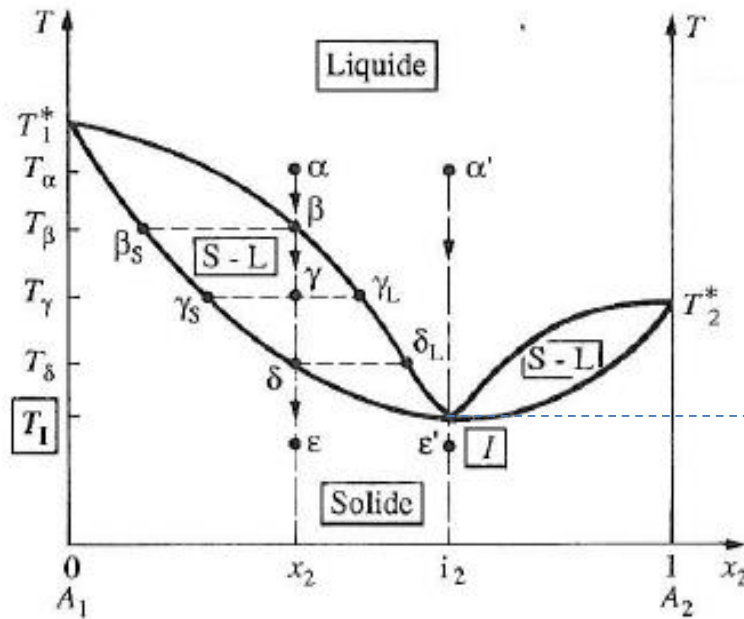
Théorème des moments chimiques
ou des segments inverses

Démo : cf livre de prépa

Caractéristique du mélange indifférent



Caractéristique du mélange indifférent

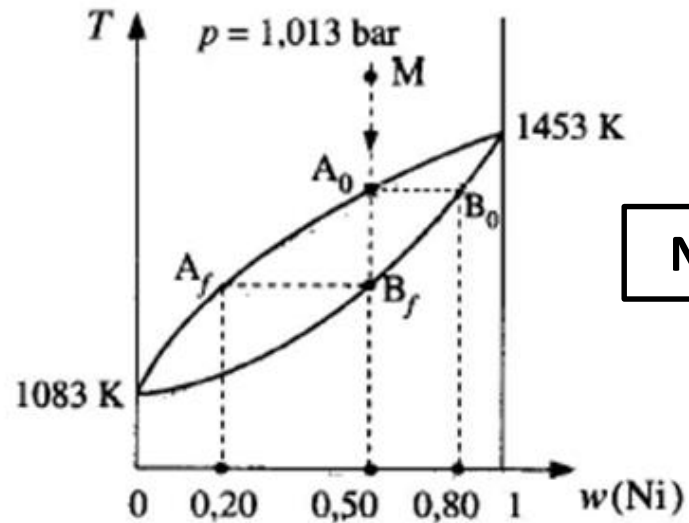
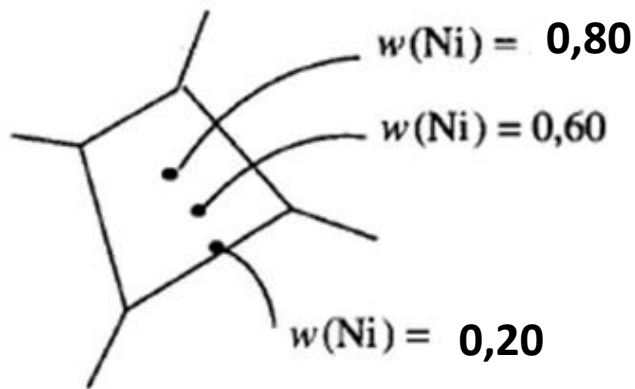


Le chgt d'état du mélange indifférent a les mêmes caractéristiques que celui du corps pur :
changement d'état à T et composition de chaque phase constante



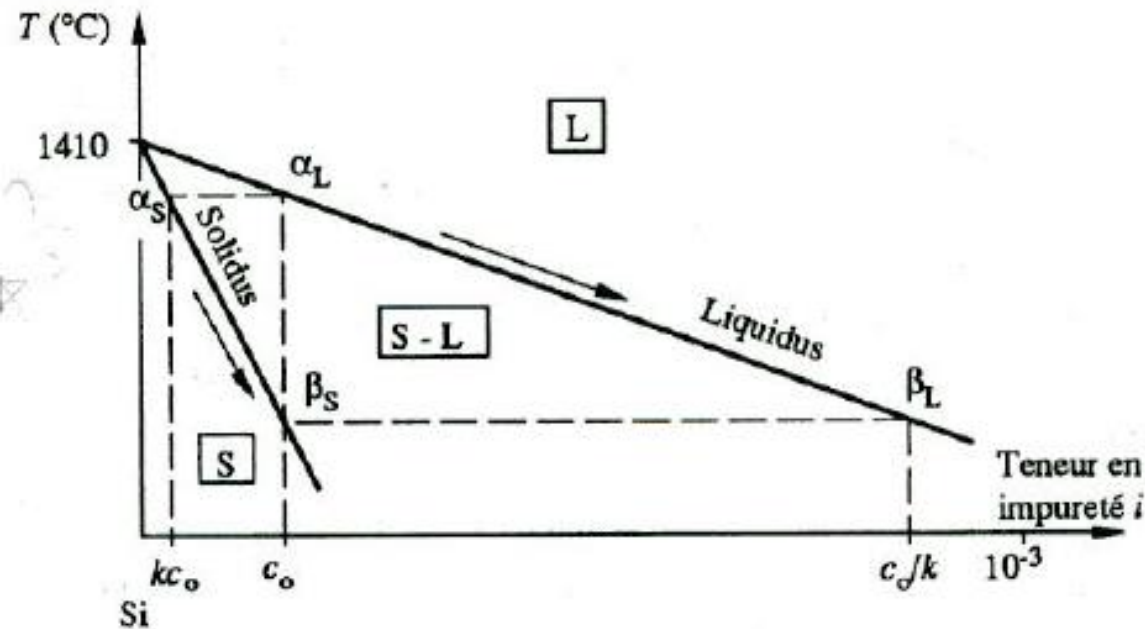
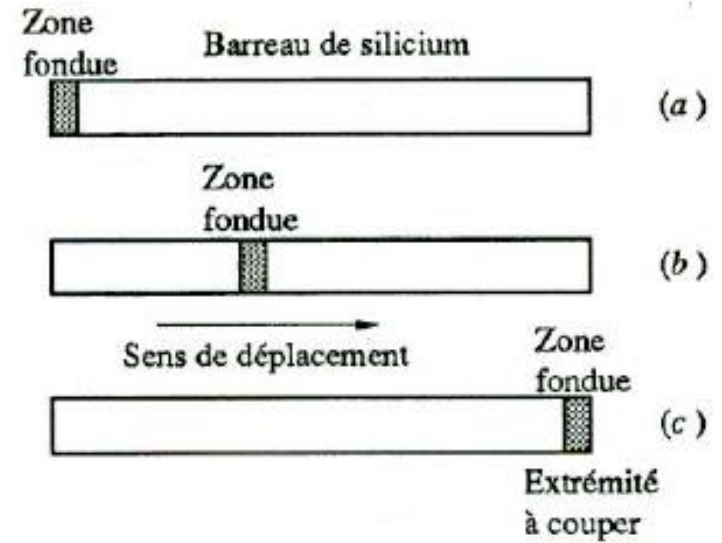
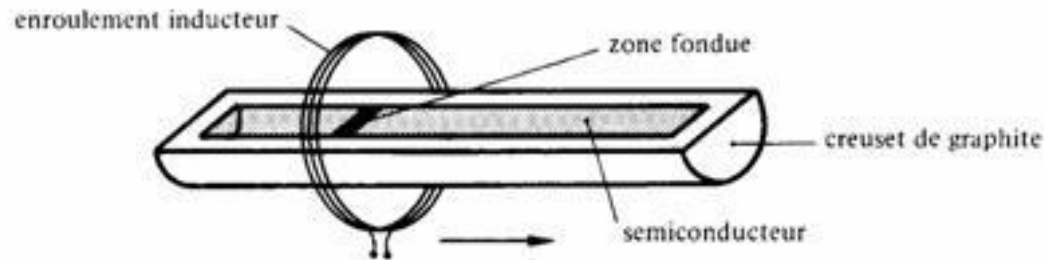
Applications

Evolution de la composition dans un grain

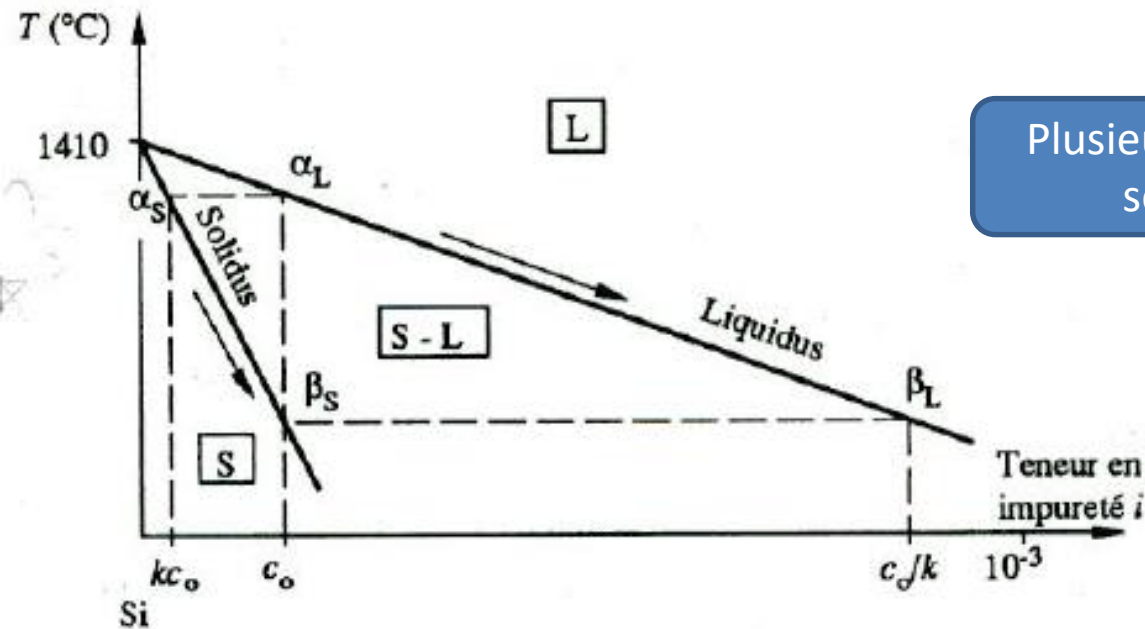
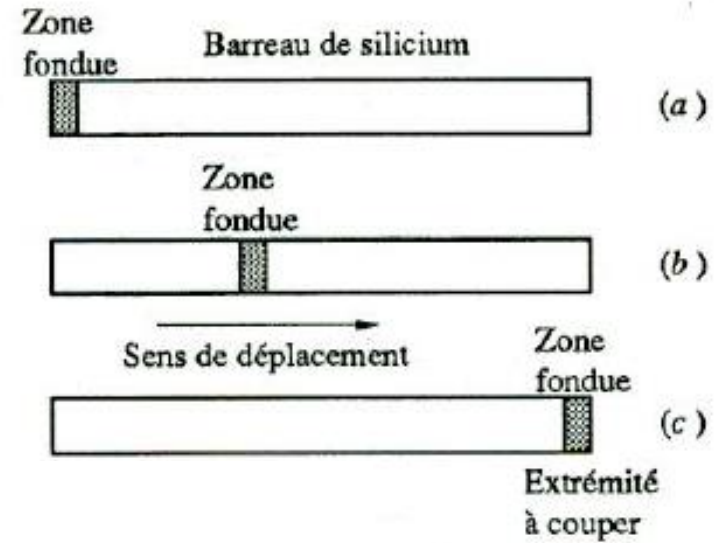
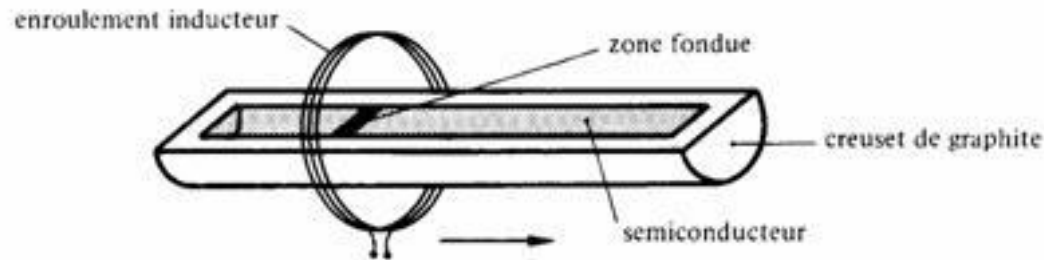


Cristallisation fractionnée

Purification par fusion de zone



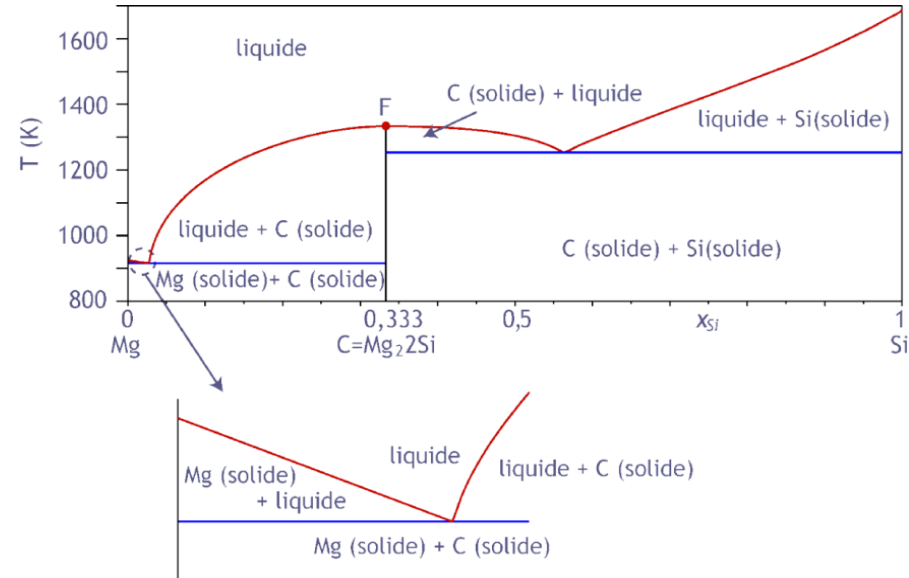
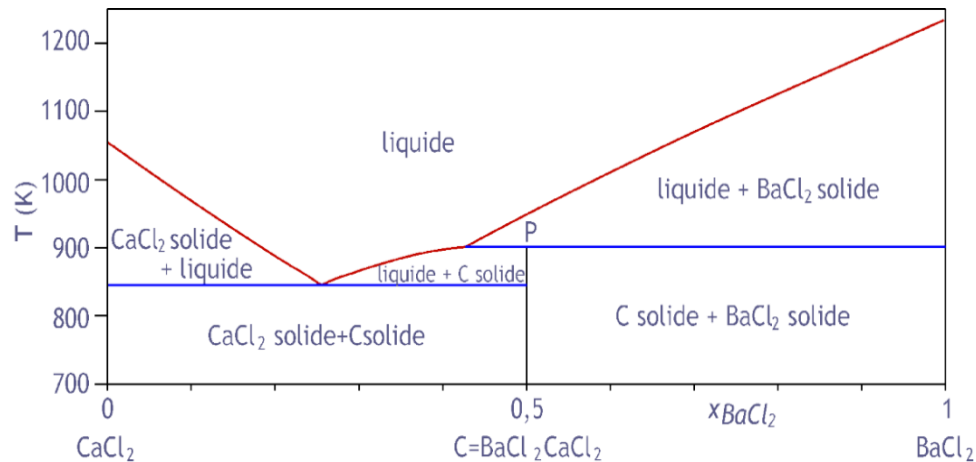
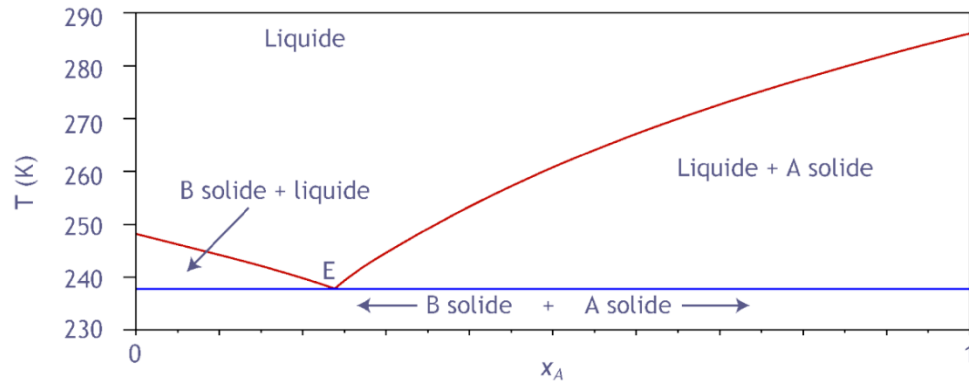
Purification par fusion de zone



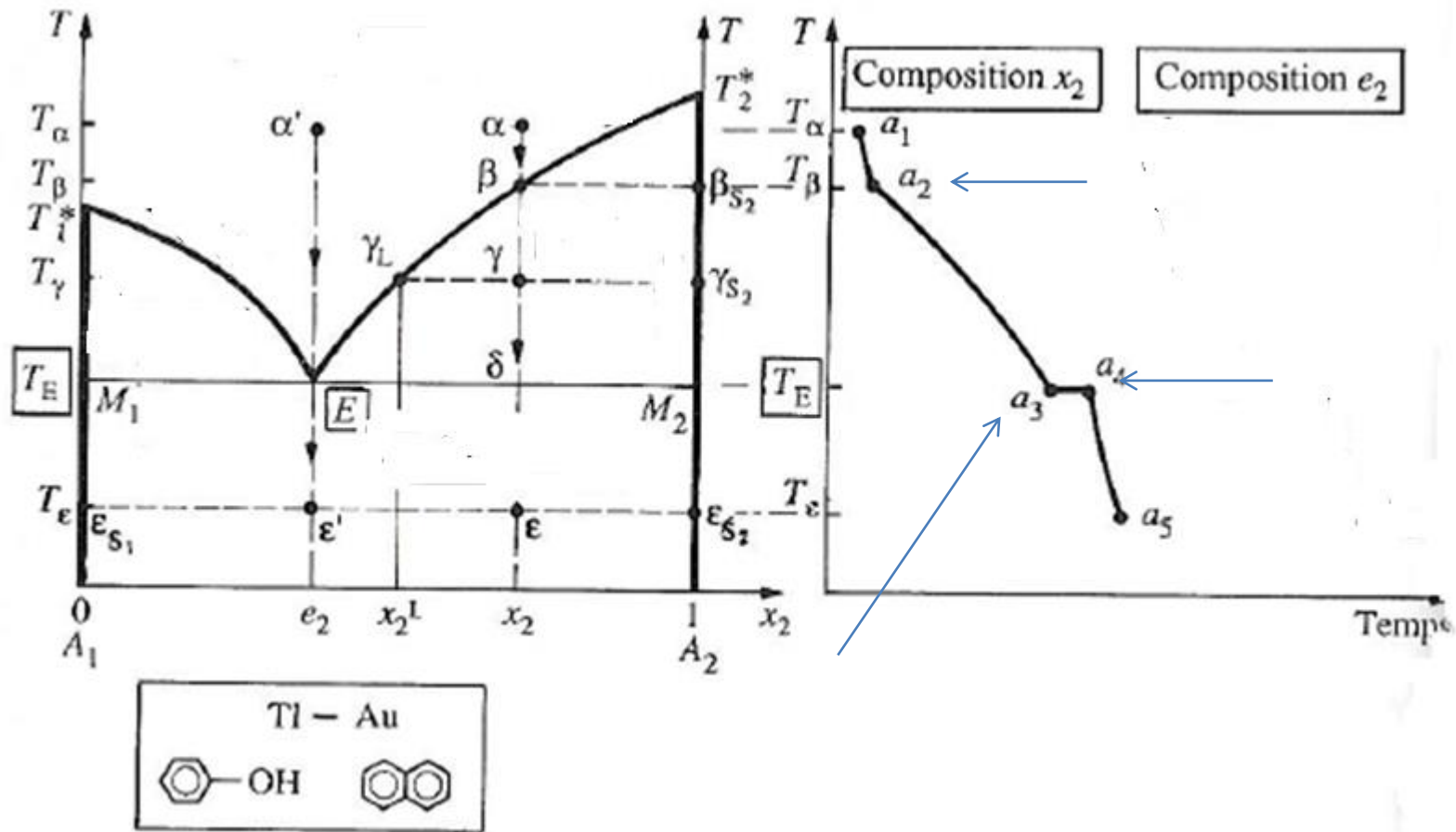
Plusieurs passages du four sont nécessaires

Miscibilité nulle à l'état solide

Exemples de diagrammes

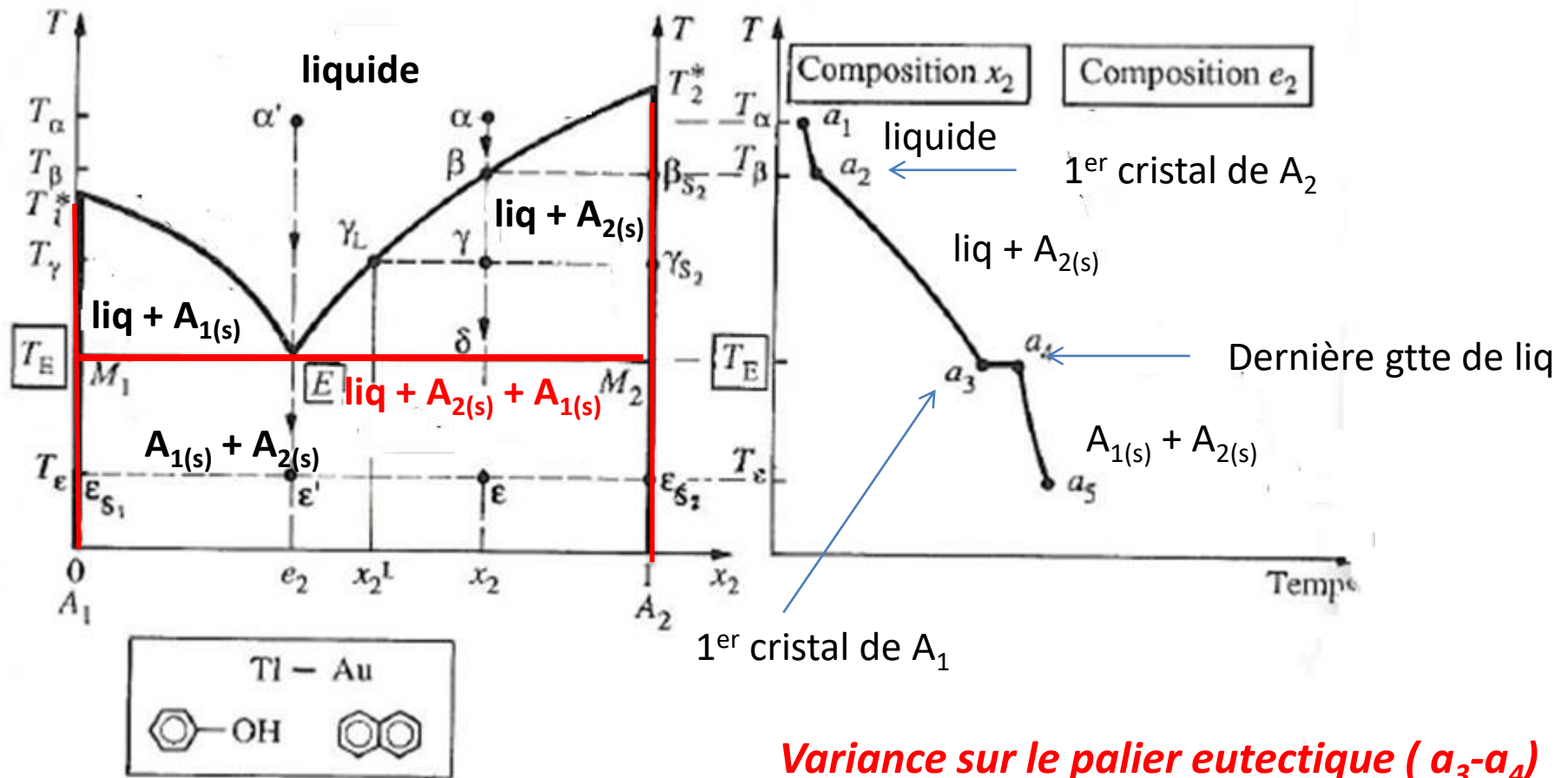


Changement d'état isobare des mélanges binaires



E : point eutectique

Changement d'état isobare des mélanges binaires

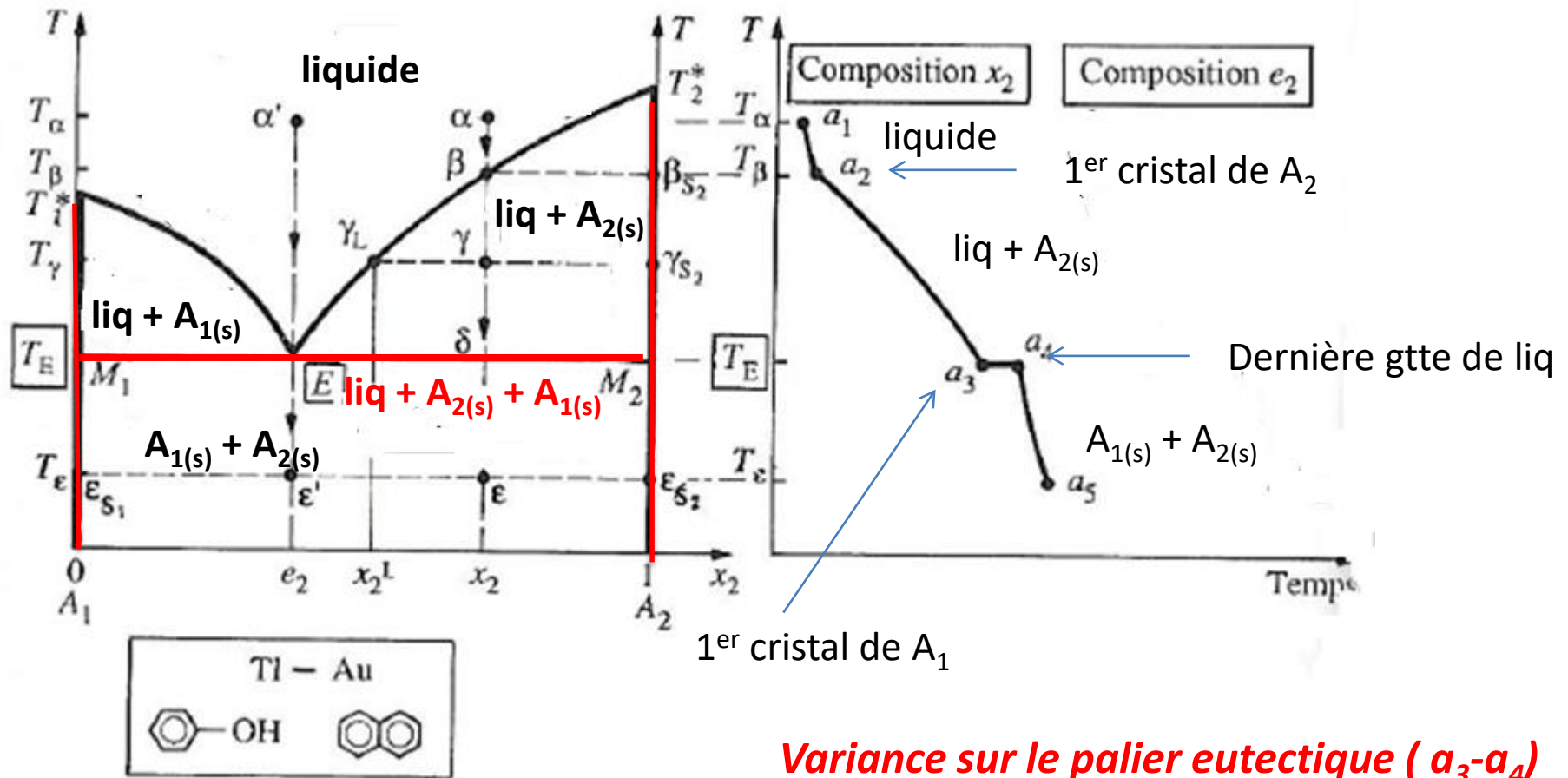


E : point eutectique

Solidus / liquidus

Variance sur le palier eutectique (a_3 - a_4)
Caractéristique d'un mélange eutectique

Changement d'état isobare des mélanges binaires

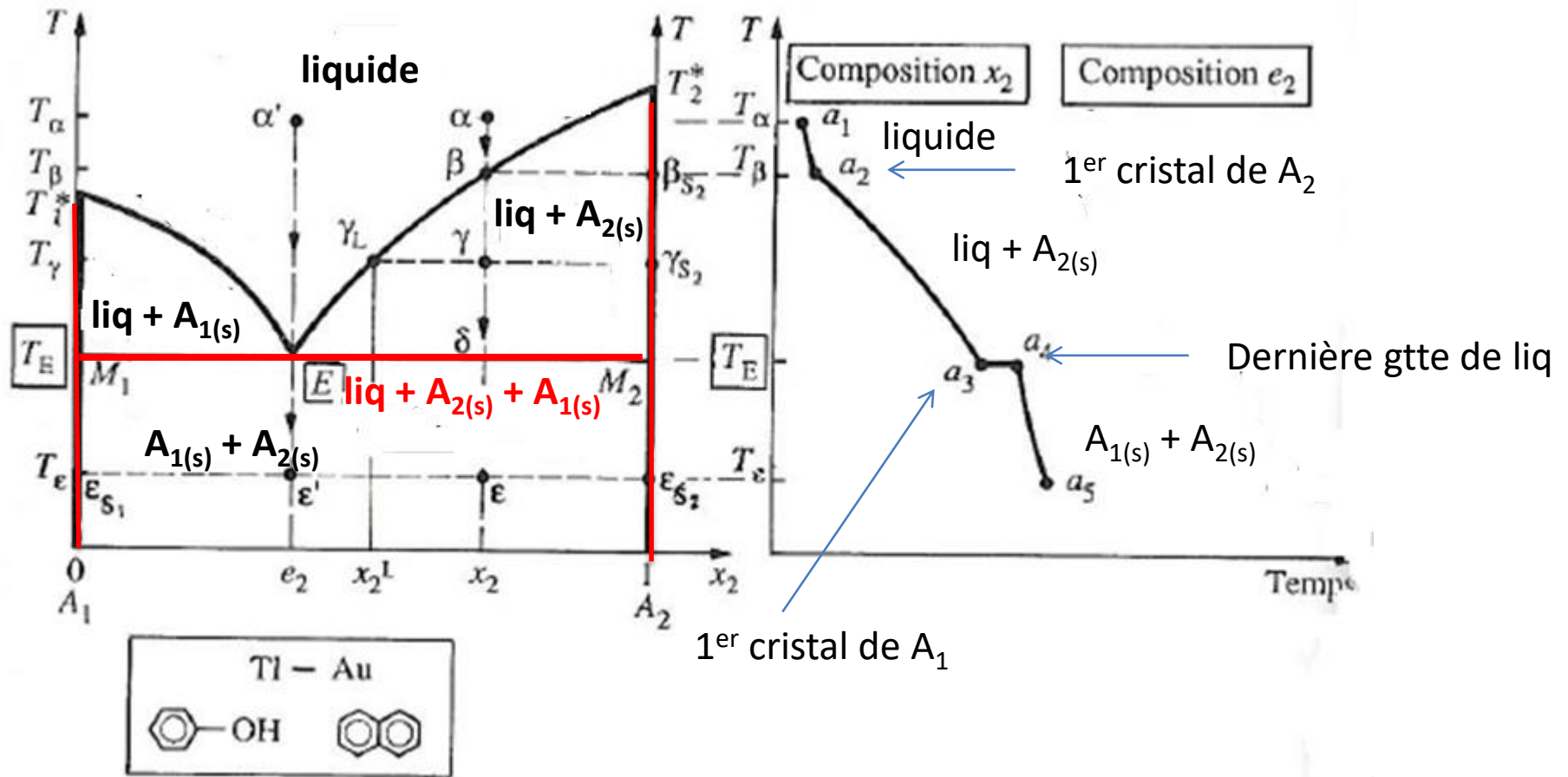


E : point eutectique

Solidus / liquidus

Variance sur le palier eutectique (a_3 - a_4)
Caractéristique d'un mélange eutectique

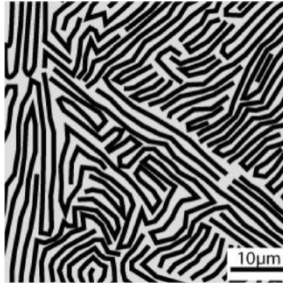
Changement d'état isobare des mélanges binaires



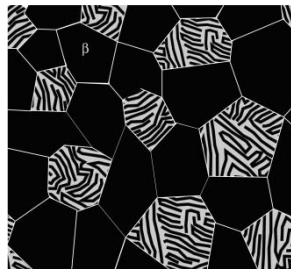
E : point eutectique

Solidus / liquidus

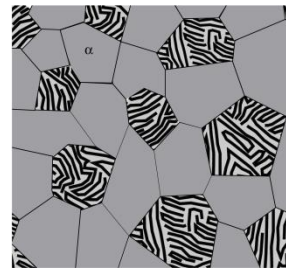
Micrographie d'un mélange solide eutectique



Micrographie d'un mélange solide non eutectique



ou



Applications

Salage des routes

EI : **A**

Ajout de NaCl(s)

Evolution isotherme

Obs : le verglas fond

Mélanges réfrigérants

EI : **C**

Ajout de NaCl(s)

Evolution adiabatique vers B

Obs : le milieu se refroidit

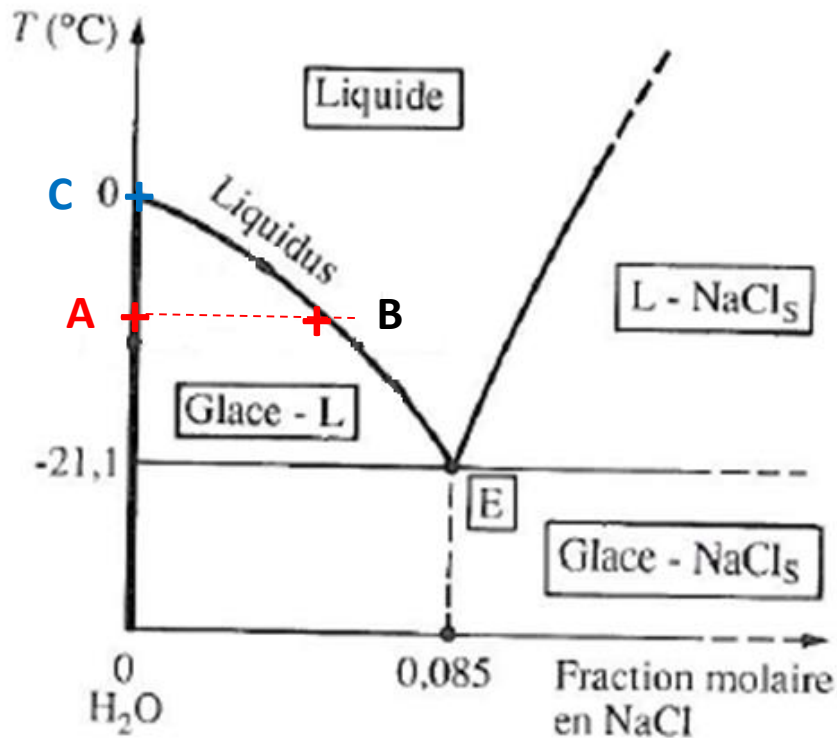
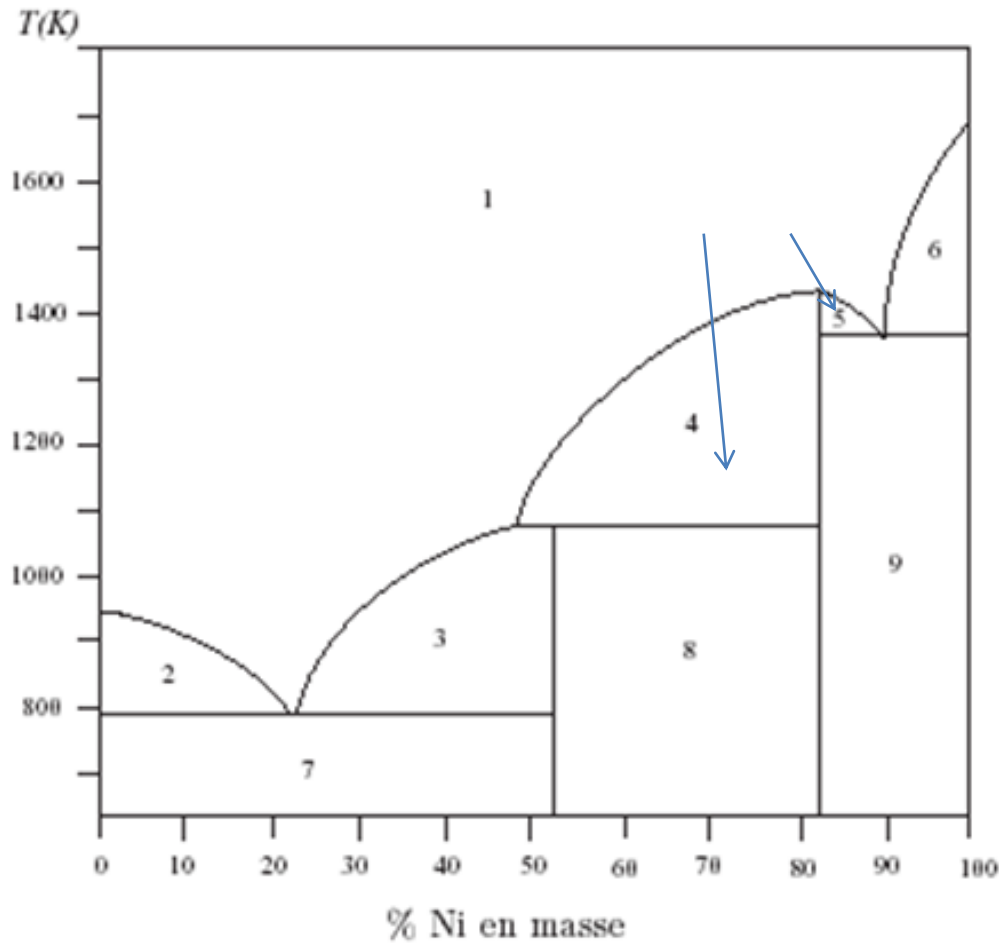
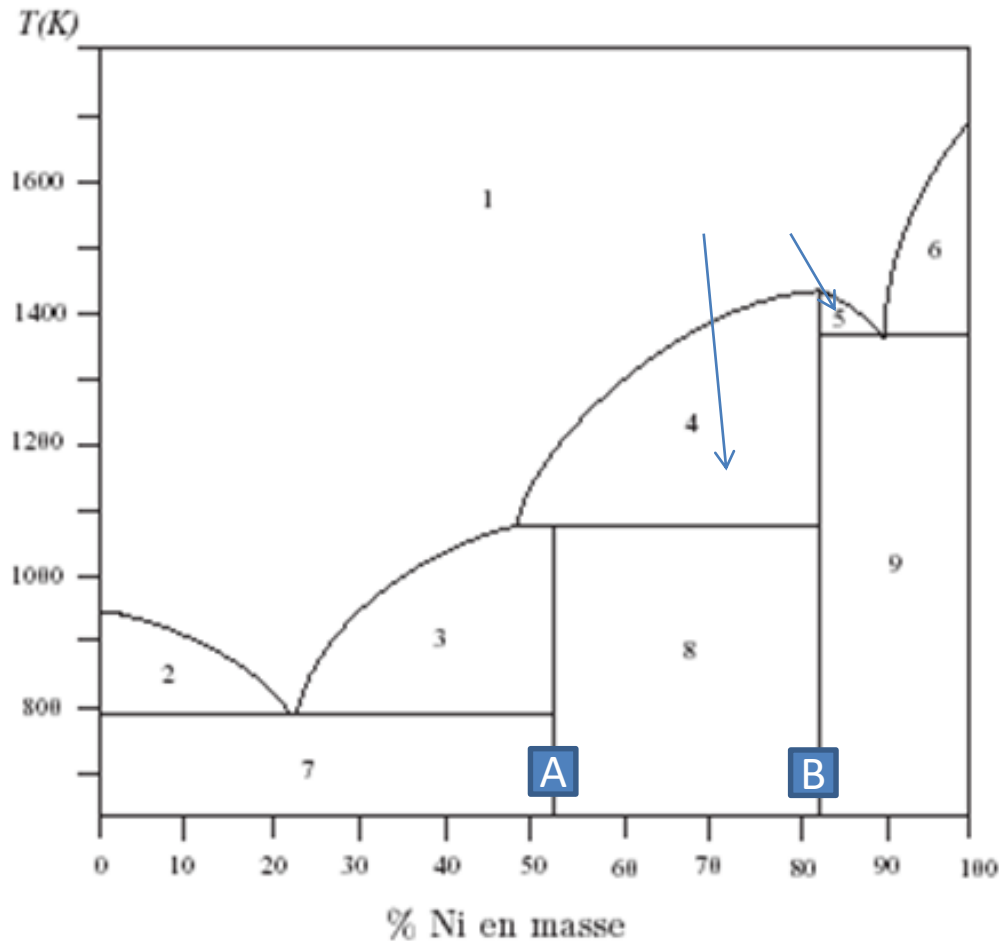


Diagramme avec composé défini (à point de fusion congruente) Ni-Mg



Cas d'un mélange racémique : conglomérat/racémate

Diagramme avec composé défini (à point de fusion congruente) Ni-Mg

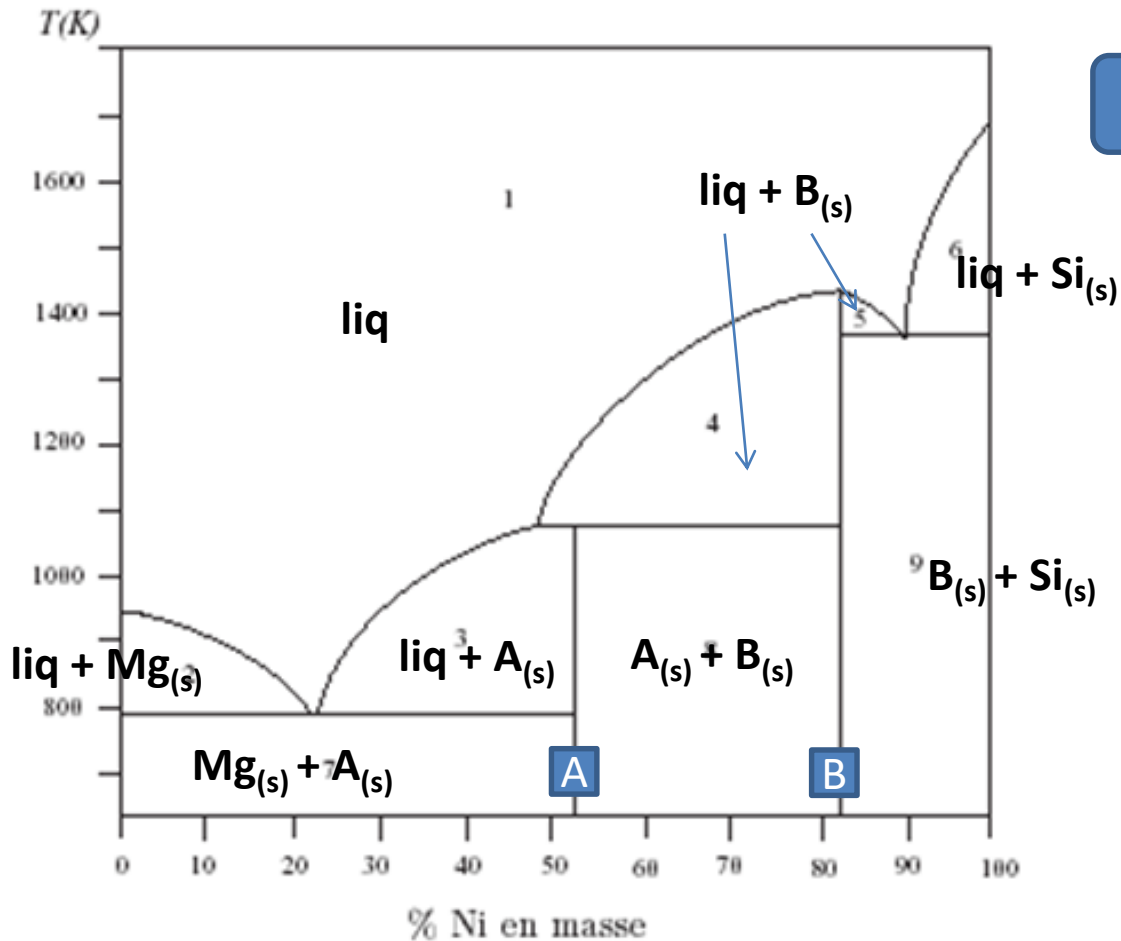


A, B : composés définis



Formule statistique
de A et B

Diagramme avec composé défini (à point de fusion congruente) Ni-Mg



A, B : composés définis

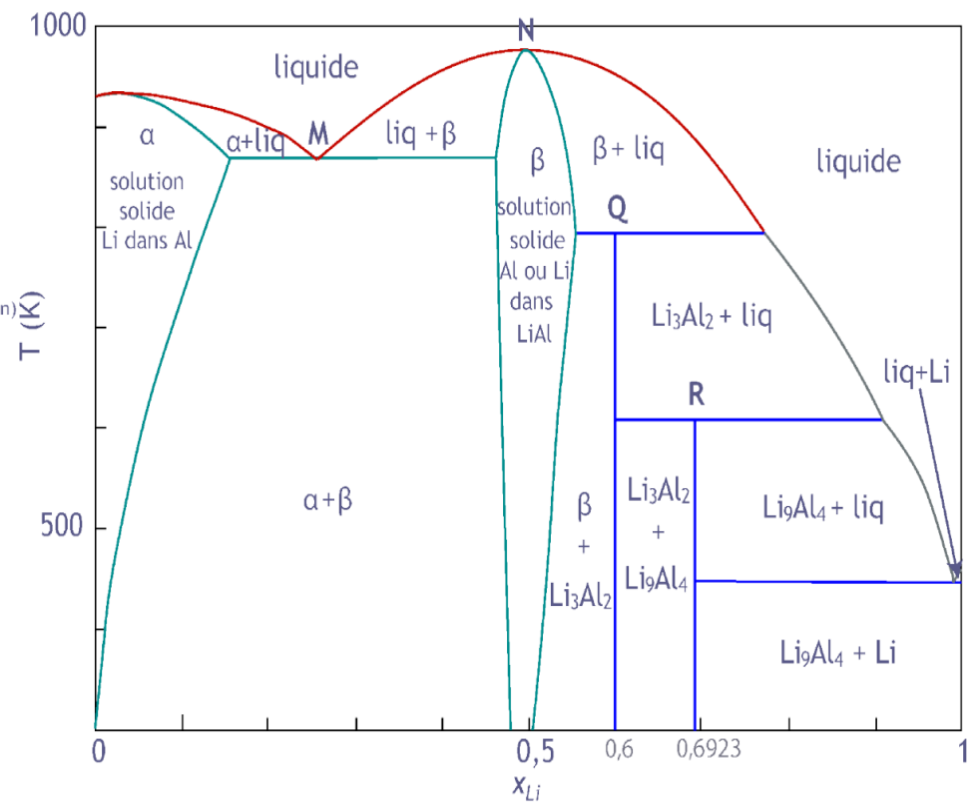
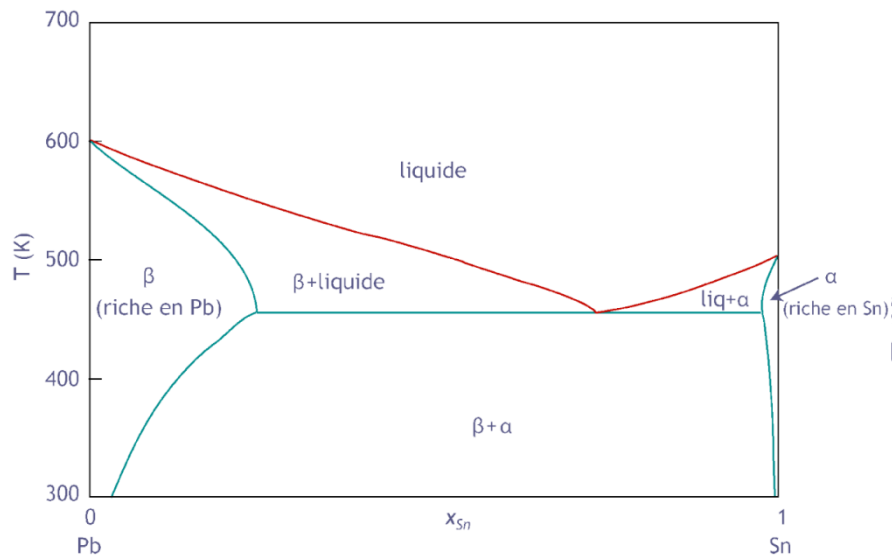


Fusion de B (fusion congruente)

Cas d'un mélange racémique : conglomérat/racémate

Miscibilité partielle à l'état solide

Exemple de diagrammes obtenus



VRAI ou FAUX ?

Si la température varie au cours de la fusion d'un solide alors le solide n'est pas pur

Si la température est constante au cours de la fusion d'un solide alors le solide est pur

La présence d'une impureté abaisse le point de fusion

Pour faire fondre le verglas, on répand du sel sur la chaussée

La présence de sel abaisse la température de fusion de la glace

VRAI ou FAUX ?

Si la température varie au cours de la fusion d'un solide alors le solide n'est pas pur **VRAI**

Si la température est constante au cours de la fusion d'un solide alors le solide est pur **FAUX**

La présence d'une impureté abaisse le point de fusion **FAUX**

Pour faire fondre le verglas, on répand du sel sur la chaussée **VRAI**

La présence de sel abaisse la température de fusion de la glace **FAUX**