

LC20 : Corps purs et mélanges binaires

Alexandre Koessler (Alexandre Pricoupenko)

Niveau : PSI

Élément imposé

Tracer expérimentalement un (ou une partie d'un) diagramme binaire

Prérequis

- potentiel chimique
- enthalpie de changement d'état

Expériences

- ☞ courbe de refroidissement de l'acide stéarique
- ☞ diagramme binaire acide stéarique/acide benzoïque

Références

Plan

1	Changement d'état d'un corps pur	3
1.1	Définitions	3
1.2	Courbe de refroidissement	3
1.3	Variance	4
2	Miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide (cas usuel)	5
2.1	Allure du diagramme	5
2.2	Construction à partir des courbes de refroidissement	7
2.3	Composés définis	9
2.4	Un exemple industriel : la structuration des aciers	10
3	Miscibilité totale à l'état liquide et solide (cas rare)	11
3.1	Allure des diagrammes	11
3.2	Théorèmes	13

Programme

6. Changement d'état des alliages métalliques	
<p>- Diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide :</p> <ul style="list-style-type: none"> - avec miscibilité totale des solides ; - avec miscibilité nulle des solides, avec ou sans composé défini à fusion congruente. <p>Théorème des moments chimiques.</p>	<p>Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre deux phases pour, à composition en fraction massique donnée :</p> <ul style="list-style-type: none"> - décrire le comportement d'un mélange binaire lors d'une variation de température en traçant l'allure de la courbe d'analyse thermique- - déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ; - donner la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les masses dans chaque phase ; - identifier les compositions relatives aux mélanges indifférents, eutectiques et aux composés définis et leur intérêt dans l'utilisation des alliages métalliques.

Remarque

Il y a marqué dans le programme "alliages métalliques" donc en expérience dans la leçon ça aurait été cool de tracer le diagramme binaire d'un alliage métallique. Mais en pratique c'est difficile et en plus les quelques uns qui existent dans les livres de manip utilisent des métaux lourds comme le plomb. On se retranche donc sur des diagrammes binaires avec des espèces organiques.

Introduction

1 Changement d'état d'un corps pur

1.1 Définitions

Définitions

Corps pur :

Un corps pur est un corps constitué que d'un seul type d'entité (atome ou molécule). Par exemple, le fer, l'eau (distillée).

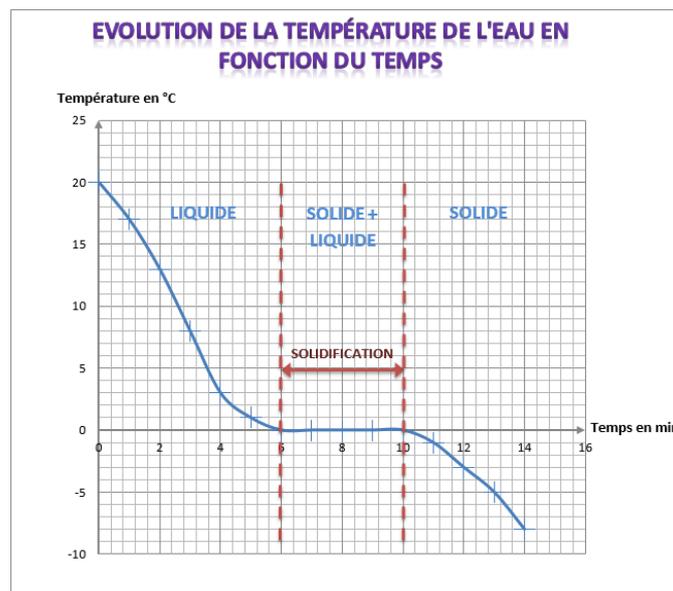
Phase :

une phase est une région de l'espace dans laquelle les propriétés thermodynamiques varient continuellement. Par exemple, on connaît l'eau sous forme gazeuse, liquide et solide. Pareil pour le fer même si le fer gazeux c'est moins courant.

Deux phases d'un même corps pur peuvent coexister : lorsqu'un glaçon flotte sur l'eau par exemple, ou lorsque l'eau de cuisson bout.

1.2 Courbe de refroidissement

Intéressons-nous à ce qui se passe lorsqu'on refroidit un corps pur ; on peut considérer le cas de l'eau liquide, que l'on refroidit à moins de 0°C . On trace l'évolution de la température au cours du temps, avec les hypothèses que le flux de chaleur est constant et que la pression est fixée. Dessiner l'allure au tableau.



La courbe présente un palier lors du changement d'état. À ce palier, la température est fixée : pour une pression donnée, il existe une unique température de changement d'état.

Remarque

Il peut y avoir un retard au changement d'état : la température descend en dessous de 0°C , puis remonte au palier. Dans ce cas, on parle d'eau surfondue.

🔥 Expérience

Courbe de refroidissement de l'acide stéarique pur - Poly de TP

On trace cette courbe pour illustrer nos propos et on pourra s'en servir dans la suite pour le tracé du diagramme binaire.

↓ Transition

Pourquoi à pression fixée la température ne peut plus évoluer lors de la solidification ? À cause de la variance.

1.3 Variance

Lors du palier, on a l'impression que le système n'a pas de degré de liberté : impossible de changer la température tant que les 2 états subsistent ! Pour quantifier cette notion de degrés de liberté, on définit la notion de variance :

Définitions

Variance :

La variance d'un système est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut fixer simultanément et indépendamment à l'équilibre thermodynamique.

Si on considère un système avec X variables intensives et Y contraintes, la variance s'écrit :

$$\mathcal{V} = X - Y \quad (1)$$

Il peut parfois être commode d'introduire la variance réduite $\mathcal{V}_r = \mathcal{V} - 1$ (on ne compte pas la pression comme variable intensive), notamment dans les cas d'un mélange liquide solide car la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

Calculons la variance dans les différents cas de notre courbe de refroidissement de l'eau :

- Dans la première partie on a de l'eau liquide pur :

- Variables intensives : P, T
- Contraintes : aucune

Donc la variance vaut $\mathcal{V} = 2$. Ainsi, en fixant la pression (car on travaille à pression atmosphérique) la variance réduite $\mathcal{V}_r = 1$ et la température peut varier tout en restant à l'équilibre.

- Dans le cas de l'équilibre liquide solide :

- Variables intensives : P, T
- Contraintes : on a l'équilibre :



On a donc la contrainte d'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre (que l'on peut aussi voir comme l'équilibre de cette réaction). On a donc une contrainte.

La variance vaut donc $\mathcal{V} = 1$. Donc comme on travaille à pression fixée ($\mathcal{V}_r = 0$) et la température est fixée à l'équilibre. **Tant qu'il y a un équilibre liquide solide pour un corps pur, à pression constante, la température de changement d'état est fixée.**

- Le dernier cas correspond au premier.

↓ Transition

On a compris ce qui se passe pour un seul corps pur mais maintenant qu'est-ce qui se passe lorsqu'on a un mélange de deux corps purs ?

2 Miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide (cas usuel)

On s'intéresse tout d'abord au cas usuel d'un mélange de deux corps purs complètement miscible à l'état liquide mais non miscibles à l'état solide. Ce cas est usuel car il est très rare en industrie de faire des mélanges de corps purs ayant des propriétés chimiques et physique similaires (c'est dans ce cas que l'on peut avoir miscibilité totale ou partielle à l'état liquide, en gros lors de la solidification des atomes de l'autre espèce vont s'introduire dans le système cristallin de la première espèce)

2.1 Allure du diagramme

Lorsque l'on mélange deux corps purs on réalise un mélange binaire

Définitions

Mélange binaire :

Association de deux corps purs (notés *A* et *B* pour la suite)

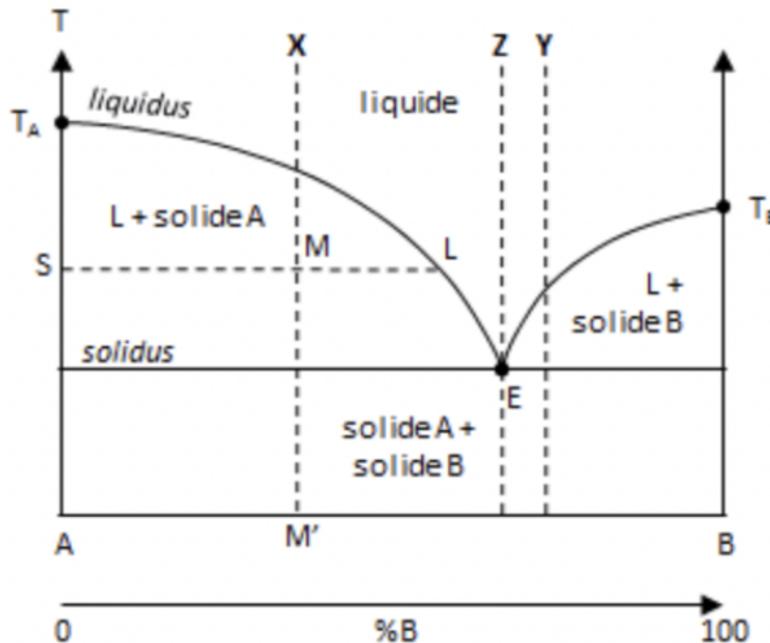
On ne s'intéressera qu'aux mélanges liquide-solide (intérêt : alliages métalliques), qu'on va étudier à pression constante $P = P^o$ (Intéressant car la pression a une très faible influence sur le comportement des phases condensées).

On étudiera le mélange dans différentes proportions, *i.e.* on fera varier la fraction molaire globale x_B ou massique globale w_B de *B* (resp. de *A* car $x_A + x_B = 1$ et $w_A + w_B = 1$).

But

Tracer un diagramme binaire, c'est à dire un diagramme de phase reflétant les propriétés d'équilibre d'un mélange binaire de deux corps *A* et *B*.

On porte en abscisses la fraction molaire (ou massique) d'un des deux composés en abscisse et la température *T* en ordonnées. Un tel diagramme binaire ressemble au suivant :



Définitions

Liquidus :

Courbe qui sépare le domaine où le mélange est (à l'équilibre) entièrement liquide de celui où coexistent solide et liquide.

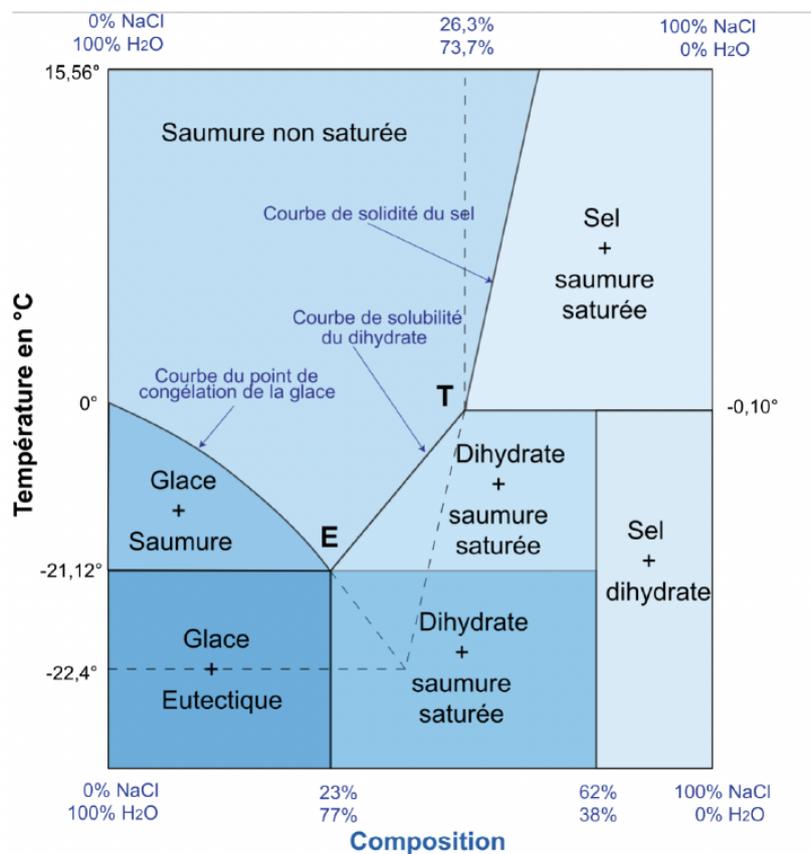
Solidus :

Courbe qui sépare le domaine où le mélange est (à l'équilibre) entièrement solide de celui où coexistent solide et liquide.

Point eutectique :

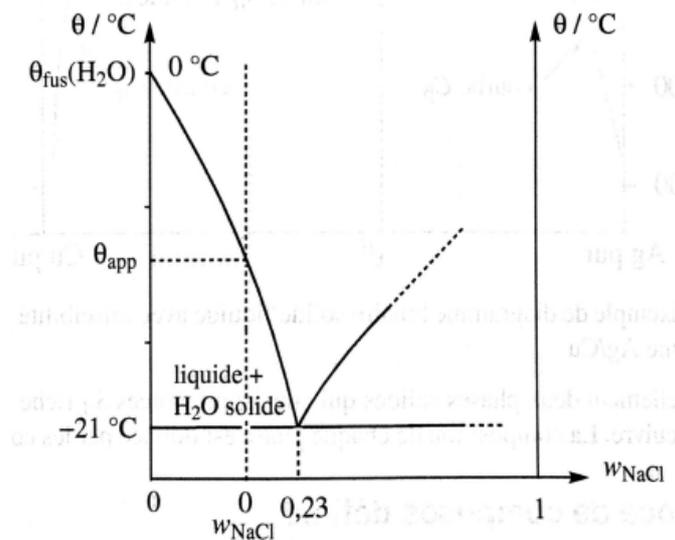
Point noté *E* ("qui fond facilement" en grec), apparition simultanée des cristaux *A* et *B*.

On voit qu'on peut diminuer la température de fusion de 2 corps purs en faisant un mélange. Application la plus connue : salage des routes.



Attention

Binaire H₂O/NaCl : plus complexe qu'il n'y paraît parce qu'à l'état liquide c'est H₂O + Na⁺ + Cl⁻ et non H₂O + NaCl_(l), on ne montrera donc que la partie gauche de ce diagramme en évitant de simplifier la partie droite.



2.2 Construction à partir des courbes de refroidissement

Pour tracer un diagramme binaire expérimentalement, on le trace à partir des courbes de refroidissement obtenus pour différents mélanges de fraction massique ou molaire différentes.

Expérience

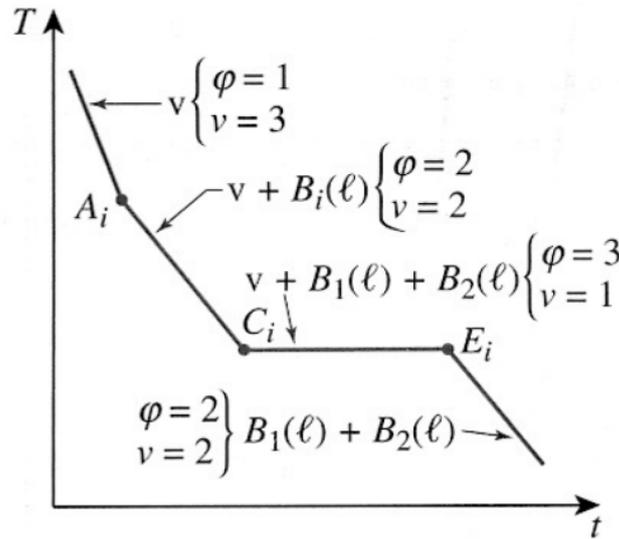
Tracé du diagramme binaire acide stéarique/acide benzoïque - Poly de TP

- Préparer de l'acide stéarique liquide : peser précisément 3 à 4 g dans un tube à essais et le faire fondre à 80 °C dans un bain d'huile à 200 °C.
- En fonction de la masse d'acide stéarique prise, peser de l'acide benzoïque pour avoir une fraction molaire de 0.7 en benzoïque (on va le tracer en fraction molaire mais c'est à 0.7 en molaire que ça le fuseau est le plus large)
- On porte le mélange à 150 degrés et on mesure sa température pendant son refroidissement (le mieux est un refroidissement le plus lent possible) pour avoir la courbe de refroidissement $T(t)$

Bien suivre le TP pour les tips pour récupérer un max de solide !

On montre une seule courbe de refroidissement et on commente : On se rend compte qu'il n'y a plus de palier de température, mais que l'équilibre liquide solide se fait avec une pente sur la courbe de refroidissement. On observe des ruptures de pentes, et un palier horizontal.

Nous pouvons exploiter la notion de variance définie plus haut. On attend une courbe de refroidissement ayant la forme suivante :



- A haute température, on a un mélange de liquide des deux acides

- Les variables intensives sont : P, T, x_{Stea}^l et x_{Benz}^l
- Les contraintes sont : $x_{\text{Stea}}^l + x_{\text{Benz}}^l = 1$ et c'est tout

On a donc une variance de $\mathcal{V} = 3$ (la variance réduite $\mathcal{V}_r = 2$) la température peut donc diminuer à pression fixé

- A une température intermédiaire, on a une brisure de pente et le système est dans un mélange liquide solide

- Les variables intensives sont : $P, T, x_{\text{Stea}}^l, x_{\text{Benz}}^l, x_{\text{Stea}}^s$
- Les contraintes sont : $x_{\text{Stea}}^l + x_{\text{Benz}}^l = 1, x_{\text{Stea}}^s = 1$ car les solides sont seuls dans leurs phases car ils sont non miscibles, et on a en plus l'équilibre :

$$\text{Stea}_{(s)} = \text{Stea}_{(l)} \tag{3}$$

On a donc égalité des potentiels chimique (ou $K^\circ = Q$ à l'équilibre). Si on est dans l'autre partie du diagramme on a l'équilibre à la place :

$$\text{Benz}_{(s)} = \text{Benz}_{(l)} \tag{4}$$

On a donc égalité des potentiels chimiques (ou $K^\circ = Q$ à l'équilibre). On a donc 3 contraintes.

La variance vaut donc $\mathcal{V} = 2$ (la variance réduite vaut 1). On observe donc une pente de température.

- On observe ensuite un palier. Au niveau de ce palier, il y a coexistence de toutes les espèces :

- Les variables intensives sont : $P, T, x_{\text{Stea}}^l, x_{\text{Benz}}^l, x_{\text{Stea}}^s, x_{\text{Benz}}^s$
- Les contraintes sont : $x_{\text{Stea}}^l + x_{\text{Benz}}^l = 1, x_{\text{Stea}}^s = 1$ et $x_{\text{Benz}}^s = 1$ car les solides sont seuls dans leurs phases car ils sont non miscibles, et on a en plus l'équilibre :

$$\text{Stea}_{(s)} = \text{Stea}_{(l)} \tag{5}$$

On a donc égalité des potentiels chimiques (ou $K^\circ = Q$ à l'équilibre) et on a en plus :

$$\text{Benz}_{(s)} = \text{Benz}_{(l)} \tag{6}$$

On a donc égalité des potentiels chimiques (ou $K^\circ = Q$ à l'équilibre). On a donc 5 contraintes

La variance vaut donc $\mathcal{V} = 1$ (la variance réduite vaut 0). On observe donc un palier de température.

- Le cas solide à basse température les deux solides sont non miscibles
 - Les variables intensives sont : P, T, x_{Stea}^s et x_{Benz}^s
 - Les contraintes sont : $x_{\text{Stea}}^s = 1$ et $x_{\text{Benz}}^s = 1$

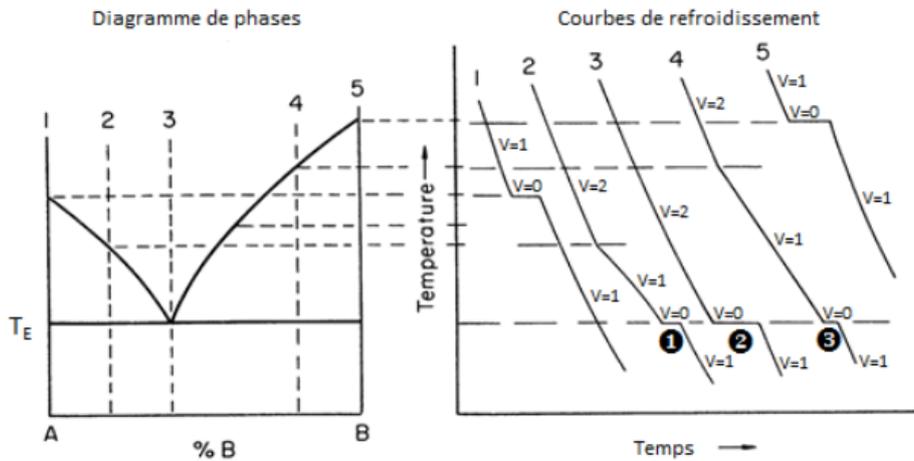
On a donc une variance de $\mathcal{V} = 2$ est une variance réduite de 1

On peut expliquer la brisure de pente par le fait qu'une partie de l'énergie sert au changement d'état et donc plus à refroidir le mélange.

Remarque

Tous ces calculs sont trop long pour rentrer dans la leçon le faire sur un exemple ou pas comme on l'a déjà fait pour l'eau.

On construit maintenant le diagramme binaire de la façon suivante :



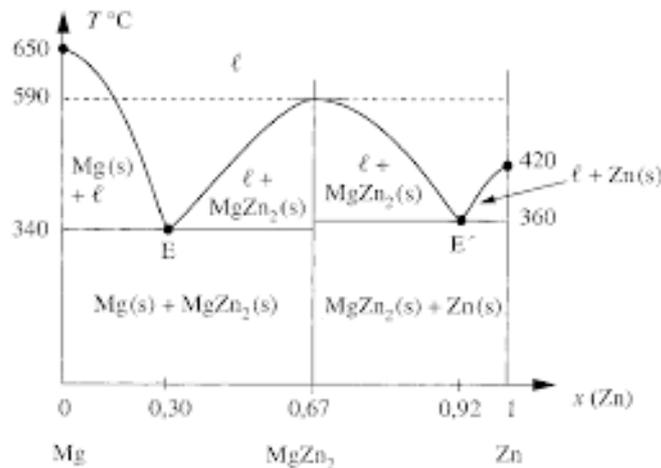
Cas spécial pour le mélange eutectique. À rapprocher du corps pur (mais différent cf. dépendance en pression). La durée du palier est maximale.

↓ **Transition**

On s'est intéressé au cas simple il existe aussi des cas où il y a réaction chimique entre les deux espèces pour former une ou plusieurs autres espèces appelées composés définis. On "superpose" alors plusieurs de ces diagrammes sur un même diagramme.

2.3 Composés définis

On prend l'exemple du mélange Magnésium/Zinc (Mg/Zn)



Il existe sur ce diagramme un solide différent de $Mg_{(s)}$ pur et $Zn_{(s)}$ pur : le solide $MgZn_{2(s)}$, qui est appelé **composé défini**. Sa présence est due à une réaction chimique entre le zinc et le magnésium.

Il en résulte que le diagramme correspond à la juxtaposition de deux diagrammes isobares à eutectiques (sauf pour le liquide formé à partir de $MgZn_{2(s)}$). Le composé défini solide a une stoechiométrie bien définie (cf. réaction chimique entre les deux corps). Dans notre exemple, réaction au point de fusion



Un composé défini (solide) se définit de manière générale

Définitions

Composé défini :

Composé dont la fusion se fait à température constante. On en distingue 2 types :

- À **point de fusion congruent** : le liquide produit à son point de fusion a la même composition chimique. Autrement dit il y a possibilité d'équilibre entre le composé défini solide et le liquide de même composition.
- À **point de fusion non congruent** : le liquide produit à son point de fusion n'a pas la même composition chimique. Autrement dit il y a possibilité d'équilibre entre le composé défini solide et le liquide de même composition.

↓ **Transition**

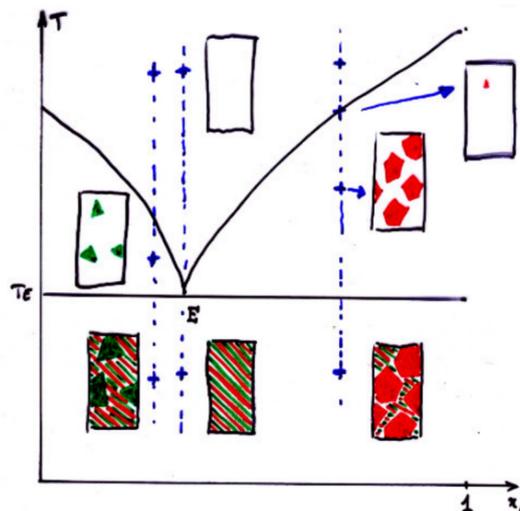
On peut en donner un exemple industriel.

2.4 Un exemple industriel : la structuration des aciers

Les aciers sont des alliages fer-carbone dont les propriétés remarquables en font un matériau fondamental pour l'industrie.

En effet le carbone se dissout dans les interstices du fer ($r_C \ll r_{Fe}$), ce qui en modifie les propriétés mécaniques.

Le diagramme binaire est l'outil de base dans la compréhension de ces phénomènes. On reprend l'exemple du diagramme liquide-solide à eutectique, et on montre que la structure du solide formé dépend de sa composition par rapport à l'eutectique.

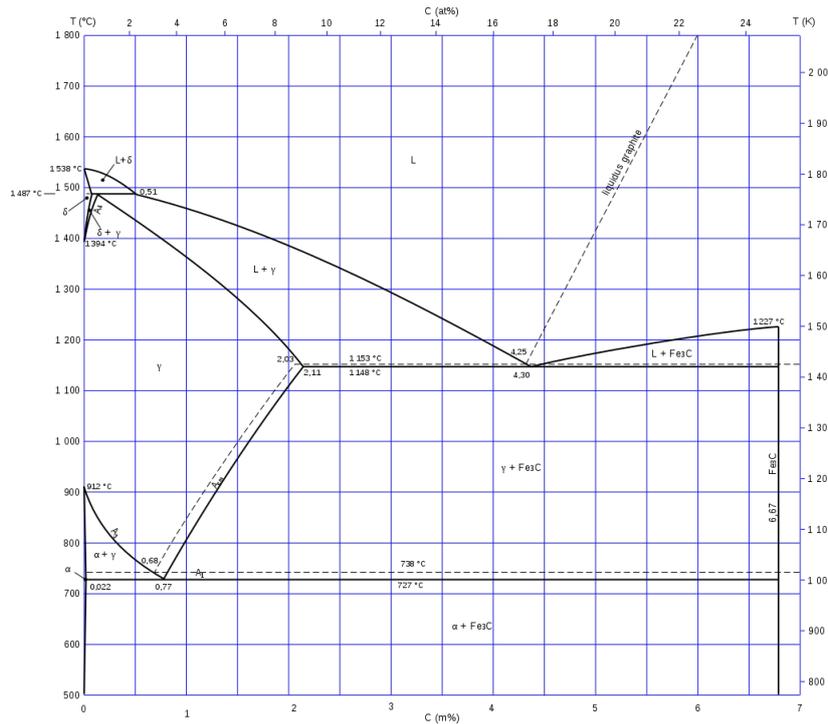


Sur le schéma précédent x_A correspond à la fraction molaire en carbone. Retour au diagramme Fe - C (bien évidemment simplifié). La phase liquide se transforme (tout ou partie) par soit :

- un ciment de ferrite (solution solide comportant peu de carbone, propriété proche du fer) à gauche de l'eutectique
- un ciment de cémentite Fe_3C (composé dur et fragile) à droite de l'eutectique
- un ciment du composé eutectique perlite (structure lamellaire fine)

La composition de l'alliage peut donc changer la structure microscopique du matériau. Il est crucial de contrôler cette structure en fonction de l'usage auquel l'acier est destiné.

Le vrai diagramme correspond à celui-ci qui prend en compte les variétés allotropiques du fer :



↓ Transition

On s'intéresse maintenant à l'autre cas plus rare mais un peu plus simple (donc on peut aller un peu plus vite pour avoir le temps de faire le théorème des moments proprement)

3 Miscibilité totale à l'état liquide et solide (cas rare)

3.1 Allure des diagrammes

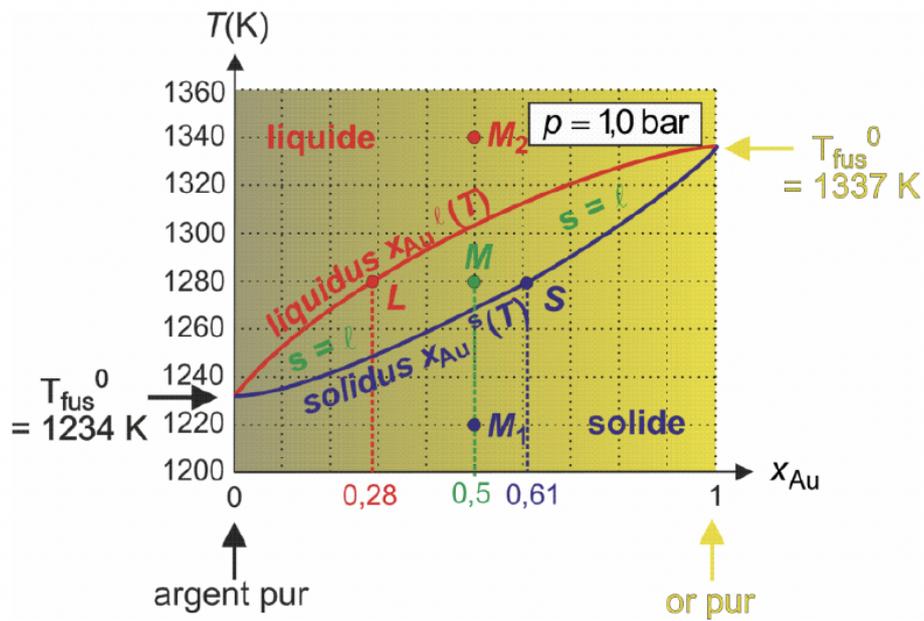
Il faut que les deux solides aient la même structure cristalline et des rayons atomiques voisins pour qu'un atome d'un composé puisse se substituer à celui d'un autre dans son réseau cristallin.

Remarque

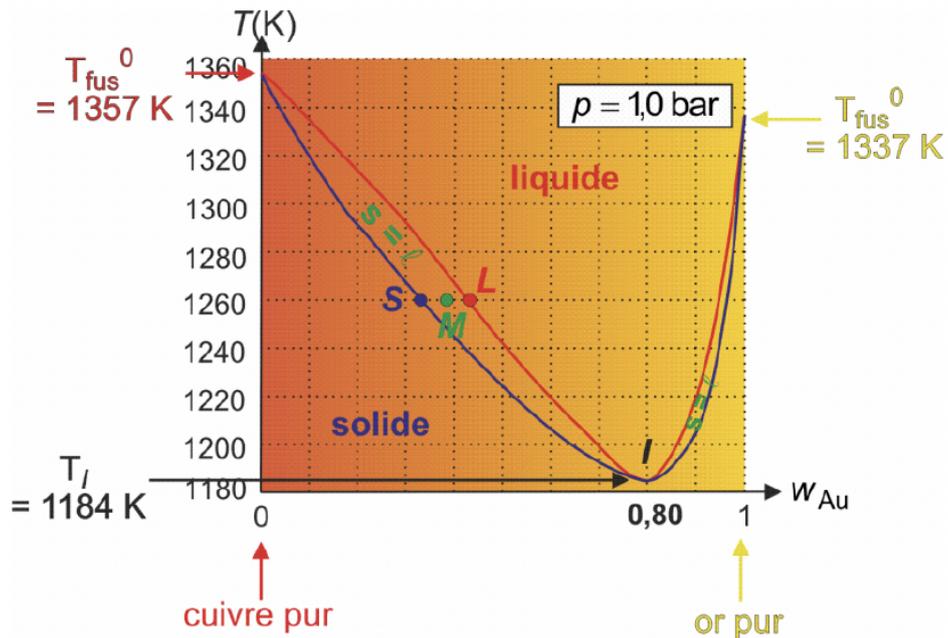
On parle de solution solide de substitution. Les solides d'insertion sont beaucoup plus rares.

Une solution est dite solution idéale si les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques.

Mélange idéal Exemple Or/Argent (Au/Ag). On observe un seul fuseau.



Mélange non-idéal Exemple Or/Cuivre (Au/Cu). On observe deux fuseaux avec la présence d'un point indifférent.



↓ Transition

On a vu qu'à partir d'une fraction molaire (ou massique) en un composé donné, on peut prédire deux températures de transition, correspondant à l'apparition d'une phase et à la disparition d'une autre mais on peut faire plus.

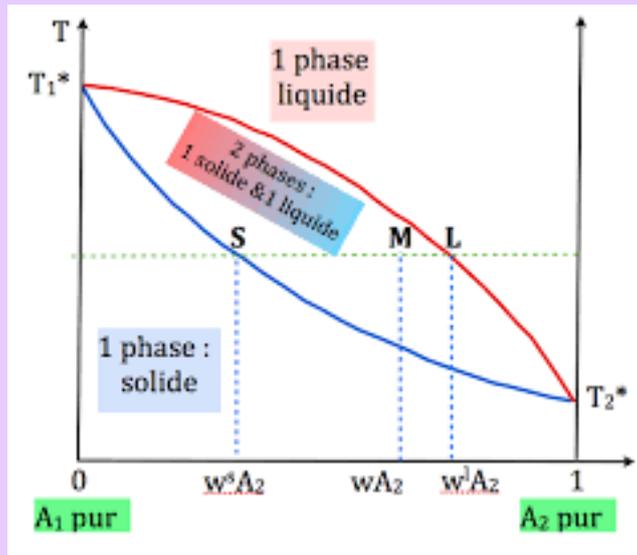
3.2 Théorèmes

Important

Théorème de l'horizontale :

Applicable seulement pour un système diphasé.

Soit un point $M = (x_A^M, T_M)$ sur le diagramme. Soit $L' = (x_A^l, T_M)$ le point du liquidus d'ordonnée T_M et $S' = (x_A^s, T_M)$ le point du solidus d'ordonnée T_M . On détermine la composition (fraction molaire x_A en A) de chacune des deux phases, en traçant la droite horizontale passant par M.



Cette droite coupe :

- La courbe solidus en S' dont l'abscisse est égale à la composition de la phase liquide, x_A^s
- La courbe liquidus en L' dont l'abscisse est égale à la composition de la phase solide, x_A^l .

Important

Théorème des moments chimiques :

Permet d'accéder aux proportions respectives (en moles ou en masse) des phases solides n^s et liquides n^l pour un diagramme isobare.

On a avec les notations précédentes :

$$n^l \overline{ML} = n^s \overline{SM} \tag{8}$$

ou encore

$$n^l (x_A^l - x_A^M) = n^s (x_A^M - x_A^s) \tag{9}$$

Démonstration :

$$n_A = \begin{cases} x_A n = x_A (n^l + n^s) \\ n_A^l + n_A^s = x_A^l n^l + x_A^s n^s \end{cases} \tag{10}$$

On a enfin conservation de la matière

$$n = n^l + n^s \tag{11}$$

On en déduit la composition en A dans chaque phases au point M

$$n_A^s = x_A^s n^s \quad \text{et} \quad n_A^l = x_A^l n^l \tag{12}$$

Conclusion

On a présenté aujourd'hui les diagrammes de phases des corps purs et les diagrammes binaires. Leur construction provient de courbes de refroidissement. La méthode de calcul de variance, le théorème des moments chimiques (qu'on apprendra à démontrer en TD ?) et la lecture des diagrammes sont des éléments fondamentaux. Il faut bien retenir les 2 types qu'on a évoqué aujourd'hui : les cas miscibles et non miscibles. Notons enfin que le même genre de diagramme peut être construit pour les mélanges binaires liquide-vapeur, mais ne sont pas au programme.