# Chapitre 13 Changement d'état liquide-solide des mélanges binaires

Après une présentation rapide des changements d'état d'un corps pur puis d'un mélange binaire A/B, nous nous intéressons aux transitions liquide-solide :

- passage du liquide au solide (solidification);
- passage du solide au liquide (fusion).

Sachant que le potentiel chimique d'une phase liquide ou solide dépend très peu de la pression (hormis à pression très différente de la pression standard, par exemple en géochimie), nous nous plaçons, sauf cas extrême que nous mentionnerons, dans le modèle des phases condensées sans volume molaire. Conformément aux instructions du programme officiel, nous opérons systématiquement sous pression fixée, égale en général à la pression standard et nous limitons l'étude à quelques systèmes simples mais néanmoins réalistes.

- Le milieu liquide est toujours monophasé et, par souci de simplification, ne contient que les constituants A et B, mélangés ou à l'état de corps purs : l'une des hypothèses essentielles du modèle est que les constituants ne réagissent pas chimiquement à l'état liquide.
- En ce qui concerne l'état solide, nous étudions quatre situations :
  - les systèmes à miscibilité nulle à l'état solide, où les phases solides ne sont constituées que des espèces A et B apportés, sous forme de corps purs éventuellement juxtaposés;
  - les systèmes à miscibilité totale à l'état solide, plus rares, où la phase solide homogène et unique (une solution solide) n'est constituée que des espèces A et B apportées;
  - les systèmes à miscibilité partielle à l'état solide, les plus répandus, où coexistent deux phases solides homogènes non miscibles (deux solutions solides), chacune contenant les deux espèces A et B;
  - les systèmes à **miscibilité nulle à l'état solide**, mais où peuvent être présents, outre les corps purs A et B solides, des « **composés définis** », associations à l'état solide des deux espèces A et B, de formule générale  $A_x B_y$  où x et y sont des entiers naturels.

Nous introduisons donc dans cette dernière partie de l'étude la possibilité de réaction chimique au sein du système, mais uniquement à l'état solide.

Bien entendu, un grand nombre de situations intermédiaires ont été observées, faisant intervenir par exemple une miscibilité partielle à l'état liquide ou la formation de plus de deux solutions solides.

**ATTENTION** ! Expérimentalement, nous étudierons essentiellement le refroidissement de mélanges liquides car, même quand les deux solides sont miscibles, il est pratiquement impossible de préparer à température ambiante un mélange homogène d'iceux. Cette opération n'est possible que par fusion simultanée des deux solides, homogénéisation et refroidissement du liquide obtenu.

Rappelons les notions et contenus du programme, ainsi que les capacités exigibles, communes à l'ensemble des deux chapitres relatifs aux changements d'état des mélanges binaires :

Notions et contenus	Capacités exigibles	
Changements d'état isobares de mélanges binaires		
Diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur :		
— avec miscibilité totale à l'état liquide;	Mettre en œuvre une distillation fractionnée à la pression atmosphérique et une hydrodistil- lation ou une distillation hétéroazéotropique.	
<ul> <li>— avec miscibilité nulle à l'état liquide;</li> </ul>		
— avec miscibilité partielle à l'état liquide.		
Diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide :	Construire un diagramme isobare d'équilibre entre deux phases d'un mélange binaire à partir d'in- formations relatives aux courbes d'analyses ther- miques. Décrire les caractéristiques des mélanges homoa- zéotropes, hétéroazéotropes, indifférents, eutec- tiques et des composés définis.	
<ul> <li>avec miscibilité totale à l'état solide;</li> </ul>		
<ul> <li>avec miscibilité nulle à l'état solide, avec ou sans composé défini à fusion congruente;</li> </ul>		
<ul> <li>avec miscibilité partielle à l'état solide.</li> </ul>		
Théorème des moments chimiques.		
Variance : nombre de degrés de liberté d'un sys- tème à l'équilibre.	Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat. Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre deux phases pour, à composition en frac- tion molaire ou massique donnée :	
	<ul> <li>tracer l'allure de la courbe d'analyse ther- mique en indiquant le nombre de degrés de liberté du système sur chaque partie de la courbe;</li> </ul>	
	<ul> <li>déterminer les températures de début et de fin de changement d'état;</li> </ul>	
	<ul> <li>donner la composition des phases en pré- sence à une température T fixée ainsi que les quantités de matière ou les masses dans chaque phase.</li> </ul>	
	Interpréter une distillation simple, une distillation fractionnée, une distillation hétéroazéotropique à l'aide des diagrammes isobares d'équilibre liquide- vapeur.	

# Sommaire

13.1 Préliminaires	1
13.1.1 États physiques d'un mélange binaire	1
13.1.2 Caractérisation de l'état intensif d'un système : nombre de degrés de liber	rté,
variance des systèmes en équilibre physico-chimique	4
13.2 Miscibilité nulle à l'état solide, sans réaction chimique entre constituants appor	rtés 6
13.2.1 Paramétrage	6
13.2.2 Caractérisation de l'état intensif des systèmes en équilibre	7
13.2.3 Courbes d'analyse thermique	9
13.2.4 Étude du système naphtalène (A) – biphényle (B)	11
13.2.5 Construction du diagramme binaire isobare	12
13.2.6 Lecture du diagramme	14
13.2.7 Équation des branches du <i>liquidus</i>	16
13.2.8 Applications	16
13.3 Miscibilité totale à l'état solide, sans réaction chimique entre constituants appo	rtés 16
13.3.1 Caractérisation de l'état intensif des systèmes en équilibre	17
13.3.2 Courbes d'analyse thermique : refroidissement isobare de mélanges liquides	18
13.3.3 Diagrammes binaires	19
13.3.4 Applications	20
13.4 Miscibilité partielle à l'état solide, sans réaction chimique entre constituants app	ortés 20
13.4.1 Analyse du diagramme de phases isobare	20
13.4.2 Courbes d'analyse thermique (refroidissement de mélanges liquides)	21
13.5 Miscibilité nulle à l'état solide, avec formation de composés définis	27
13.5.1 Présentation	27
13.5.2 Allure du diagramme de phases	28
13.5.3 Lecture du diagramme	29
13.5.4 Courbes d'analyse thermique isobare	30

# 13.1 Préliminaires

# 13.1.1 États physiques d'un mélange binaire

Nous savons que l'état physique – solide, liquide, vapeur – d'un **corps pur** dépend de la température et de la pression auquel il est soumis. Il est possible de tracer un « diagramme de phases » bidimensionnel dans le plan [température, pression] et de délimiter les zones de ce plan où chaque phase est stable, ainsi que les frontières où coexistent deux phases en équilibre. L'équation de la frontière est donnée, nous le savons, par l'égalité des potentiels chimiques des deux espèces physicochimiques correspondantes.

Voici ainsi figure 13.1 le diagramme de phase simplifié de l'eau et, figure 13.2, le diagramme complet en échelle logarithmique.



FIGURE 13.1 – Diagrammes de phase de l'eau (repris de Wikipédia)



FIGURE 13.2 – Diagrammes de phase de l'eau (repris de Wikipédia)

Pour un **système binaire** l'état intensif est caractérisé par un ou plusieurs paramètres supplémentaires, la composition de chacune des phases en présence. Celle-ci peut être donnée par la fraction molaire des constituants – ou par la fraction massique, plus facile à mesurer expérimentalement (une balance est un « masse-mètre » plus répandu qu'un appareil de mesure des quantités de matière !). On conçoit alors assez facilement que l'état intensif du système binaire puisse être représenté dans un diagramme tridimensionnel [température, composition, pression] ; les zones de l'espace où une phase est stable y

sont délimitées par des courbes ou des surfaces d'équilibre, en fonction du nombre de relations imposées par les conditions d'équilibre.

Voici figure 13.3 deux diagrammes tridimensionnels partiels pour les systèmes binaires benzène/toluène et benzène/méthanol, repris du site :

https://chem.libretexts.org/Textbook\_Maps/Physical\_and\_Theoretical\_Chemistry\_Textbook\_ Maps/DeVoe's\_"Thermodynamics\_and\_Chemistry"



FIGURE 13.3 – Diagrammes de phases L/V des systèmes binaire benzène/toluène (gauche) et benzène/méthanol (droite)

On y observe des **surfaces d'équilibre**, avec des coupes d'icelles par des plans p = Cte ou T = Ctequ'on appelle respectivement des **sections isobares** et des **sections isothermes**, beaucoup plus faciles à représenter sur une feuille de papier, un tableau ou un écran d'ordinateur à deux dimensions. Ce sont ces coupes (ces sections) que nous utiliserons tout au long de ce chapitre (et de celui dédié à l'étude des changements d'état liquide - vapeur). Les changements d'état étant le plus souvent réalisés à pression fixée par modification de la température, les premières sont plus utilisées que les secondes, qui ont cependant le mérite de pouvoir être modélisées par des équations parfois explicites, dans des situations et des modèles simples.

▲ REMARQUE – Par ailleurs, rappelons que dans l'étude simplifiée que nous menons, la pression n'a que très peu d'influence sur l'état du système, tant que l'on reste au voisinage de la pression standard.

Voici encore figure 13.4 le diagramme d'état à pression standard, pour des températures raisonnables, du système eau / iodure de potassium (l'iodure de potassium est considéré comme un corps pur à l'état solide et en solution aqueuse, même si il y est totalement dissocié sous forme d'ions potassium et iodure). Ici, aux températures étudiées, seule l'eau est volatile évidemment...

Plus souvent, les deux constituants A et B peuvent devenir gazeux si la température devient suffisamment élevée. On peut obtenir le diagramme de la figure 13.5 – gauche – dans le cas où A et B sont non miscibles à l'état solide, totalement miscibles à l'état liquide (où ils forment un mélange idéal ou presque) et évidemment miscibles en phase vapeur. Si la phase liquide n'est plus idéale, avec en plus une miscibilité qui n'est plus totale pour toute valeur de la température, le diagramme se complique et l'on peut obtenir celui de la figure 13.5, droite.

Bien entendu, d'autres situations sont envisageables, avec la présence à l'état solide de « composés définis », de zones de miscibilité totale et/ou nulle, *etc*. Les diagrammes peuvent alors devenir extrêmement complexes, comme l'est celui du systèmes  $Li_2O-B_2O_3$  intervenant dans la fabrication de certains verres [figure 13.6].



FIGURE 13.4 – Exemple de diagramme de phases (« solution » = solution aqueuse d'iodure de potassium)



FIGURE 13.5 - Exemple de diagramme de phases (repris du Journal of Chemical Education)



FIGURE 13.6 – Diagramme d'état L/S du système Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

# 13.1.2 Caractérisation de l'état intensif d'un système : nombre de degrés de liberté, variance des systèmes en équilibre physico-chimique

#### 13.1.2.1 Objectifs

« **L'état intensif** » d'un système en équilibre thermodynamique est défini par **l'ensemble des valeurs des paramètres intensifs** qui le caractérisent : pression, température, fractions molaires dans les phases qui ne sont pas constituées de corps purs, éventuellement potentiel électrique ou tension superficielle. Les systèmes qui ont le même état intensif forment une classe d'équivalence et diffèrent entre eux par la quantité totale de matière qu'ils contiennent (et les quantités des corps en phase condensée pure).

**ATTENTION !** On se limite bien évidemment aux « paramètres intensifs **locaux** », définis au sein d'une phase : en effet, ce sont les seuls qui interviennent dans les expressions des potentiels chimiques des constituants et, par conséquent, dans les relations qui en imposent éventuellement certaines valeurs. Ainsi, un « titre molaire en vapeur », dans un système diphasé – quantité de vapeur sur quantité totale du système – n'est pas une grandeur pertinente dans cette étude, même si elle présente évidemment un intérêt dans la caractérisation de l'état complet du système...

NOTE – Il est plus prudent, dans cette étude, de ne pas utiliser – lorsque le système comporte une phase gazeuse – les pressions partielles des constituants gazeux comme paramètres de composition. En effet, la pression partielle renferme deux informations de nature différente – relatives d'une part à la pression totale et, d'autre part, à la composition – ce qui est à éviter. Il vaut mieux privilégier les fractions molaires et la pression totale, même si ce n'est pas indispensable.

Pour des raisons de simplicité, nous excluons de l'étude les systèmes comportant des solutés chargés en phase aqueuse.

Nous nous fixons deux objectifs :

- déterminer le nombre minimal (et la nature) des paramètres intensifs dont l'opérateur doit indépendamment se donner les valeurs pour pouvoir calculer les valeurs de tous les autres paramètres intensifs (ainsi est connu l'état intensif du système);
- déterminer le nombre maximal (et la nature) des paramètres intensifs dont l'opérateur peut indépendamment se donner les valeurs sans que la classe du système ne change, c'est-à-dire sans qu'un constituant présent disparaisse ou qu'un nouveau n'apparaisse.

#### DÉFINITION

Ces deux nombres sont identiques et constituent ce que l'on appelle le « nombre de degrés de liberté d'un système » en équilibre thermodynamique. Il est simplement égal à la différence entre le nombre de paramètres intensifs de description, dans une modélisation donnée, et le nombre de relations indépendantes qui les lient.

Si le nombre de degrés de liberté est négatif, c'est que l'opérateur a fixé trop de conditions incompatibles entre elles : le système ne peut exister avec les conditions imposées et, en général, un constituant disparaît. Signalons que cette situation n'apparaît que dans le cas où le système contient au moins une phase constituée d'un corps pur.

#### 13.1.2.2 Principe de la détermination du nombre de degrés de liberté d'un système

Il suffit donc, pour déterminer le nombre de degrés de liberté du système, de recenser :

- tous les paramètres intensifs locaux de description du système, éventuellement dépendants les uns des autres, dans une modélisation définie;
- toutes les relations indépendantes qui les lient;

et de faire la différence entre les deux nombres obtenus. Plutôt que l'utilisation brutale d'une relation générale, connue sous le nom de « théorème de GIBBS » ou encore « règle des phases », nous privilégions – comme le sous-entend le programme officiel – une étude au cas par cas, compte tenu de la particularité de chaque système où les équilibres physiques et chimiques peuvent ou non être établis.

▲ REMARQUE – L'étape de modélisation est absolument essentielle : nous verrons sur les exemples que le changement de modélisation d'une phase gazeuse (ou d'une ou de plusieurs phases condensées) peut considérablement modifier le nombre et la nature des degrés de liberté du système !

Le système est supposé contenir un nombre n de constituants chimiques différents, dispersés éventuellement dans plusieurs phases en équilibre. On note souvent N le nombre des constituants physicochimiques. Dans certaines situations, une espèce chimique peut être présente dans deux phases simultanément (cette situation est délicate à traiter et ne fera l'objet que d'exercices puisque, conformément aux instructions du programme, nous sommes censés nous limiter à l'étude de systèmes dont l'évolution est modélisée par une seule réaction physico-chimique).

Recenser les paramètres intensifs de description n'est pas très difficile, une fois choisie la modélisation des différents constituants. Outre la pression et la température (les paramètres « d'état physique » – et, éventuellement, d'autres variables comme le potentiel électrique, le cas échéant), il y a donc un certain nombre de paramètres de composition qui sont les fractions molaires des constituants dans les phases **au moins binaires**. Pour un corps pur dans sa phase, il n'y a pas *a priori* à faire intervenir de paramètre de composition.

Le recensement des relations indépendantes & entre paramètres intensifs est un peu plus délicat. Elles sont de quatre types :

- dans chaque phase au moins binaire, la somme des fractions molaires des constituants est égale à 1; il y a autant de relations de ce type que de phases non pures.
- si un constituant chimique est présent en équilibre dans plusieurs phases, on écrit l'uniformité du potentiel chimique dans le système.
- si des équilibres chimiques (ou physico-chimiques) sont établis, on écrit les conditions d'équilibre sous la forme  $\mathcal{A} = 0$  – ou, ce qui revient au même,  $Q_r = K^{\circ}(T)$  – qui fournissent autant de relations entre la température, la pression (éventuellement) et certaines fractions molaires (éventuellement) en phase au moins binaire. Notons que, dans l'étude des systèmes binaires qui subissent des transitions entre phase liquide et phase vapeur, il n'y a à écrire que des conditions d'équilibre physique puisque le modèle d'étude exclut toute réaction chimique entre constituants.
- si certaines particularités liées à la constitution du système sont imposées (température et/ou pression fixée(s), relation particulière entre certaines fractions molaires) celles-ci sont écrites et imposent des relations supplémentaires entre paramètres intensifs en diminuant le nombre de degrés de liberté du système.

La transformation au sein du système est modélisée ici par un ensemble de R réactions physicochimiques **indépendantes** faisant intervenir les N constituants physico-chimiques. Ces R réactions physico-chimiques se traduisent par R équations de réaction **indépendantes**.

& Indépendantes, au sens où elles ne sont pas combinaison linéaire les unes des autres. La recherche du nombre minimal de réactions indépendantes nécessaires à la description du système et des équations correspondantes peut être systématique, à l'aide des outils de l'algèbre linéaire, en cas de besoin [chapitre

9, annexe].

**Si le système est à l'équilibre** (et seulement dans ces conditions !), on écrit alors *R* **conditions d'équilibre physico-chimiques**, prenant en compte uniquement ici des équilibres de phase, comme nous allons le voir très rapidement dans la suite de ce chapitre.

#### 13.1.2.3 Variance d'un système en équilibre physico-chimique

#### **D**ÉFINITION

La variance d'un système en équilibre physico-chimique (plus généralement, de l'ensemble des systèmes de même constitution physico-chimique) est le nombre de degrés de liberté du système le plus général, sans particularités aucunes.

Cette définition appelle plusieurs observations & :

- en premier lieu, en toute rigueur, il conviendrait de ne calculer la variance que de systèmes où sont établis des équilibres physico-chimiques. Mais on tolère usuellement de ne pas respecter cet impératif et l'on calcule souvent la variance d'un système stable où aucun équilibre chimique ou physique n'est établi (par exemple, une phase gazeuse binaire en l'absence de liquide).
- on ne calcule, toujours en toute rigueur, que la variance du système le plus général. Mais, là encore, la tolérance existe et nombre de chimistes confondent variance et nombre de degrés de liberté, même pour un système particularisé.
- le nombre de degrés de liberté porte aussi le nom de « variance réduite » ou de « variance particularisée ».
- l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) ne définit pas la notion de variance.
   Seule la notion de « nombre de degrés de liberté » apparaît dans l'ouvrage de référence qui est le « Goldbook », disponible sur Intenet à l'adresse : http://goldbook.iupac.org/

Nous allons désormais nous intéresser dans ce chapitre aux transitions solide-liquide. Dans un premier temps, nous étudions les systèmes à miscibilité nulle à l'état solide. Ensuite, nous nous intéressons aux systèmes à miscibilité totale à l'état solide puis, sur un exemple, nous étudions comment la miscibilité partielle à l'état solide modifie les phénomènes que nous aurons rencontrés et analysés. Enfin, nous introduisons, dans le cadre de la miscibilité nulle à l'état solide, la possibilité de formation – **uniquement** à l'état solide – de composés définis, autrement dit la réaction chimique.

Sauf avis contraire, la pression du système est fixée pendant toute l'étude.

Les transitions liquide-vapeur (vaporisation, liquéfaction) sont étudiées séparément dans un chapitre ultérieur.

# 13.2 Miscibilité nulle à l'état solide, sans réaction chimique entre constituants apportés

Cette situation se rencontre par exemple pour le système 1,4-dichlorobenzène (A) / naphtalène (B), pour le système biphényle (A) / naphtalène (B), pour des systèmes géologiques constitués de silicates métalliques ou pour des alliages bimétalliques pour lesquels les structures cristallines des deux corps purs sont trop différentes pour qu'ils puissent cristalliser dans le même édifice cristallin.

#### 13.2.1 Paramétrage

L'état intensif du liquide binaire est caractérisé par la valeur de la température, de la pression (imposée et fixée) et d'un paramètre de composition de la phase (l'une des fractions molaires – ou massiques – des deux constituants, dont la somme est égale à l'unité). En revanche, à l'état solide, la notion de composition n'a pas de sens puisque chaque espèce solide constitue une phase pure, comme le montre [figure 13.7] une micrographie de cristaux d'argent et de cuivre, proches de la composition dite eutectique (les plages blanches sont des zones de métal pur, de nature non précisée).

Néanmoins, nous définissons deux « paramètres globaux »  $z_A$  et  $X_A$ , proportions relatives de A respectivement à l'état solide (éventuellement multiphasé, si les deux constituants sont présents) et dans le système complet (éventuellement multiphasé) :

— à l'état solide :  $z_{\rm A} = \frac{n_{\rm A}^{\rm S}}{n_{\rm A}^{\rm S} + n_{\rm B}^{\rm S}}$ 

 В La notion (et le terme) de variance a été introduite par Р. Duнем dès 1902.



FIGURE 13.7 – Micrographie d'un alliage argent-cuivre, proche de la composition eutectique (d'après POLUSHKIN)

— dans l'ensemble du système :  $X_{\rm A} = \frac{n_{\rm A}}{n_{\rm A} + n_{\rm B}}$ 

## 13.2.2 Caractérisation de l'état intensif des systèmes en équilibre

L'objectif de l'étude est la détermination de l'état intensif du système et, notamment, du nombre de paramètres intensifs indépendants décrivant les différents états qu'il peut adopter. Nous choisissons de travailler sous une pression imposée, dont la valeur a relativement peu d'importance comme nous l'avons déjà indiqué. Le système peut être :

- monophasé liquide, mélange binaire ou corps pur;
- monophasé solide, c'est alors un corps pur;
- diphasé à l'état solide : les deux corps purs A et B sont juxtaposés ;
- diphasé liquide solide : le liquide (mélange binaire ou corps pur) coexiste avec un seul solide ;
- triphasé : le liquide (nécessairement binaire) coexiste avec les deux solides.

Rappelons qu'il ne peut pas exister de corps pur en équilibre sous plus de trois phases et de système binaire en équilibre constitué de plus de trois phases, sous une pression donnée, et ce indépendamment de la nature chimique des constituants. Une simple étude du nombre de degrés de liberté des systèmes en équilibre permet de s'en assurer.

#### 13.2.2.1 Corps pur monophasé isolé

Le corps pur monophasé a été étudié en première année. Son état intensif est déterminé par les valeurs de la température et de la pression, indépendantes puisque aucune relation ne lie ces paramètres. Une fois fixée la pression, la température peut librement varier, dans la limite de l'existence de la phase étudiée (phase liquide si  $T > T_{\text{fus}}^*$ , phase solide si  $T < T_{\text{fus}}^*$ ) : le système possède encore **un** degré de liberté.

Dans un plan [x, T], où x représente une variable quelconque indiquant la proportion du constituant A soit dans le système, soit dans le ou les solides, soit dans le liquide, l'état intensif du système est caractérisé par **un point** de l'une des droites d'équation x = 0 (constituant B) ou x = 1 (constituant A).

#### 13.2.2.2 Phase liquide binaire homogène

L'état intensif de la phase liquide binaire (unique) est déterminé par les données indépendantes de la température, de la pression et de la fraction molaire (ou massique) de l'un des constituants &.Une fois fixée la pression, la température peut librement varier, dans la limite de l'existence de la phase liquide, tout comme la fraction molaire au sein de celle-ci : le système possède encore **deux** degrés de liberté.

Dans le plan [x, T], l'état intensif du système est caractérisé par un **point unique du plan**, dans une zone limitée vers les basses températures par une courbe appelée – selon l'IUPAC – **liquidus**, en deçà de laquelle un ou deux solides apparaissent.

#### 13.2.2.3 Corps pur diphasé

Cette situation a aussi été étudiée en première année et dans le chapitre 11. L'état intensif du système est toujours caractérisé par la donnée de la température et de la pression mais, cette fois, il existe une

On peut ne se

relation entre ces deux variables, traduite par l'uniformité dans le système du potentiel chimique du corps pur étudié :

$$\mu_{\mathcal{A}}^{*S}(T,P) = \mu_{\mathcal{A}}^{*L}(T,P)$$

Le nombre de degrés de liberté du système le plus général en équilibre diphasé (la variance du système) est ici égal à **un**. Une fois fixée la pression, le système ne possède plus aucun degré de liberté et son état intensif est donné, dans le plan [x, T], par **un point unique** de coordonnées  $(0, T_{fus}^{*B})$  pour le constituant B,  $(1, T_{fus}^{*A})$  pour le constituant A.

#### 13.2.2.4 Ensemble de deux corps purs solides juxtaposés

Dans cette situation, l'état intensif du système est caractérisé uniquement par les données indépendantes de la température et de la pression puisque aucune relation ne lie ces paramètres : il y a deux degrés de liberté dans le cas général. Une fois fixée la pression, la température peut librement varier, dans la limite de l'existence des deux solides en l'absence de liquide : le système possède encore **un** degré de liberté.

Dans le plan [x, T], l'état intensif du système est caractérisé par **l'ensemble de deux points** situés, pour une température donnée, l'un sur la droite d'équation x = 0 (constituant B) et l'autre sur la droite d'équation x = 1 (constituant A), dans une zone limitée vers les hautes températures par une courbe appelée – selon l'IUPAC – **solidus**, au delà de laquelle le liquide apparaît.

L'état « global » du système est, quant à lui, déterminé par le point d'abscisse  $X_A$  et d'ordonnée T.

#### 13.2.2.5 Système diphasé constitué d'un solide pur et d'une phase liquide binaire

Dans cette situation, l'état intensif du système est caractérisé par la donnée de la température, de la pression et d'une fraction molaire (ou massique) d'un constituant en phase liquide, soit **trois** variables intensives. Il existe une seule relation entre ces variables, traduisant l'équilibre physique entre le constituant présent dans les deux phases, par exemple A :

$$\mu_{\mathbf{A}}^{*\mathbf{S}}(T,P) = \mu_{\mathbf{A}}^{\mathbf{L}}(T,P,x_{\mathbf{A}}^{\mathbf{L}})$$

Par conséquent, le nombre de degrés de liberté du système le plus général en équilibre diphasé (sa variance) est égal à **deux** et, une fois la pression fixée, le système conserve **un** degré de liberté. Les fractions molaires (ou massiques) en phase liquide sont liées la température du système diphasé.

▲ REMARQUE – Il est bien entendu possible de décrire l'état intensif du système avec quatre variables – température, pression et les **deux** fractions molaires en phase liquide binaire, à condition d'ajouter la condition liant les deux fractions molaires dans la phase liquide (leur somme vaut l'unité). Les deux approches donnent évidemment le même résultat en ce qui concerne le nombre de degrés de liberté et l'une comme l'autre est acceptable...

Ainsi, dans le plan [x, T], l'état intensif du système est caractérisé par **deux points** :

- pour la phase solide, par un point de coordonnées (0, T) si le solide est B, (1, T) si le solide est A;
- pour la phase liquide, par un point d'une courbe d'équation f(x,T) = 0. Bien entendu, les points de coordonnées  $(0, T_{\text{fus}}^{*B})$  pour le constituant B,  $(1, T_{\text{fus}}^{*A})$  pour le constituant A, appartiennent à cette courbe qui, nous le verrons dans la sous-section suivante, constitue en fait le *liquidus*.

L'état global du système est toujours déterminé par un point unique d'abscisse  $X_A$  et d'ordonnée T.

En pratique, le liquidus comporte deux branches :

- l'une donnée par l'équation  $\mu_A^{*S}(T, P) = \mu_A^L(T, P, x_A^L)$ , sur laquelle il y a coexistence du liquide et du solide A;
- l'autre donnée par l'équation  $\mu_{\rm B}^{*{\rm S}}(T, P) = \mu_{\rm B}^{\rm L}(T, P, x_{\rm A}^{\rm L})$ , sur laquelle il y a coexistence du liquide et du solide B.

#### 13.2.2.6 Système triphasé constitué des deux solides purs et d'une phase liquide binaire

Ici encore, l'état intensif du système est caractérisé par la donnée de la température, de la pression et de la fraction molaire (ou massique) d'un des deux constituants en phase liquide, soit **trois** variables intensives. Il existe maintenant **deux** relations indépendantes entre ces variables, traduisant l'équilibre physique pour chaque constituant présent dans les deux phases :

# $\mu_{\mathrm{A}}^{*\mathrm{S}}(T,P) = \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}}(T,P,x_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}}) \qquad \text{et} \qquad \mu_{\mathrm{B}}^{*\mathrm{S}}(T,P) = \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{L}}(T,P,x_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}})$

Par conséquent, le nombre de degrés de liberté du système le plus général en équilibre triphasé (sa variance) est égal à **un** et, une fois la pression fixée, le système n'a plus de degré de liberté : la température  $T_{\rm E}$  et les deux fractions molaires en phase liquide sont parfaitement déterminées par les deux équations précédentes (en tenant compte du fait que la somme des fractions molaires vaut un dans la phase liquide binaire) et sont pratiquement indépendantes de la pression, sauf pour des valeurs extrêmement élevées de celle-ci (voir plus loin).

Dans le plan [x, T], l'état intensif du système est caractérisé par trois points :

- pour chaque phase solide, le point de coordonnées  $(0, T_E)$  pour le solide B, le point de coordonnées  $(1, T_E)$  pour le solide A;
- pour la phase liquide, un point unique de coordonnées  $(x_{\rm E}, T_{\rm E})$ , intersection des deux branches du *liquidus* caractérisées précédemment. Ce point est appelée « point d'eutexie » ou point *eutectique* &.

La température  $T_{\rm E}$  correspondante est appelée température eutectique et le mélange liquide qui possède la composition correspondante est appelé mélange eutectique.

Bien entendu, l'état global du système est toujours donné par le point d'ordonnée T et d'abscisse  $X_A$ .

# 13.2.3 Courbes d'analyse thermique

Ces courbes sont obtenues en étudiant en fonction du temps l'évolution de la température d'un échantillon – initialement liquide car il est plus facile de refroidir un mélange liquide homogène que de chauffer un ensemble de deux solides non miscibles – et la nature des phases en présence. Deux protocoles sont couramment mis en œuvre :

- laisser refroidir lentement un échantillon liquide;
- retirer à l'échantillon une quantité de chaleur constante par unité de temps.

L'analyse détaillée de ces courbes permet la construction point par point du diagramme de phases du système, c'est-à-dire des domaines d'existence des différentes phases et des courbes d'équilibre qui les délimitent *solidus* et *liquidus*).

#### 13.2.3.1 Observation d'une courbe expérimentale d'analyse thermique

Un mélange liquide de 1,4-dichlorobenzène (A) et de naphtalène (B) – pour lequel la fraction molaire en 1,4-dichlorobenzène vaut  $x_A = 0,59$  – est préparé à une température voisine de 70 °C. On suit l'évolution de son état physique et de sa température lors d'un refroidissement spontané jusqu'à la température ambiante (les corps purs sont non miscibles à l'état solide).

Sur la figure 13.8 sont présentées des photographies de l'état du système à différentes températures, à des dates croissantes.



FIGURE 13.8 – État du système en fonction de la température, à des dates croissantes

L'évolution de la température du système en fonction du temps est reportée figure 13.9.

L'enregistrement de la température en fonction du temps est stoppé au moment où l'ensemble du système est solide. La courbe se poursuivrait par une décroissance régulière de la température, marquant une troisième rupture de pente souvent beaucoup moins nette que les deux précédentes.

δ Mot formé en 1888 par le physicien anglais F. GUTHRIE, du grec ευτηκτος, « qui fond facilement ».



FIGURE 13.9 – Courbe de refroidissement isobare d'un mélange liquide 1,4-dichlorobenzène (A) – naphtalène avec  $x_A = 0,59$ 

On observe les phénomènes suivants :

- entre le début de la courbe et la première rupture de pente, le milieu est liquide homogène, la température décroît de façon monotone;
- les premiers cristaux de naphtalène (B) apparaissent lorsque la température atteint la valeur  $\theta = 50$  °C. On observe sur la courbe de refroidissement une légère remontée de la température, liée à la mise en équilibre du système (retard cinétique à la solidification ou encore phénomène de surfusion du liquide);
- le système continue à se refroidir, mais « moins vite » que précédemment, du fait de la cristallisation du solide B, phénomène exothermique qui tend à faire remonter la température du système. Corrélativement, on pourrait observer que le liquide s'enrichit en A du fait du caractère fermé du système;
- lorsque la température atteint la valeur  $\theta = 28$  °C, elle se stabilise à cette valeur (après un léger retard dû à la cinétique de cristallisation de A) et on observe la co-cristallisation des deux solides, juxtaposés, autour des cristaux du premier solide apparu;
- si l'analyse thermique avait été poursuivie, on aurait observé une nouvelle décroissance de la température, le changement de régime étant associé à la disparition complète du liquide. Le système aurait été alors constitué des deux solides A et B, dans les proportions initialement introduites.

#### 13.2.3.2 Analyse de la courbe de refroidissement

Trois branches (quatre si l'analyse thermique est poursuivie au delà du palier de température) apparaissent sur la courbe de refroidissement de la figure 13.9.

- **Première branche refroidissement isobare du liquide homogène :** nous avons observé que ce système possédait encore un degré de liberté (sa composition est fixée puisqu'il ne se passe aucune transformation chimique ou physique) ; sa température peut donc librement varier tant que n'apparaît aucun solide.
- Apparition du premier cristal de solide ici B à la température  $\theta_1$ : le solide qui apparaît est ici B, particularité associée au fait que le mélange est plus riche en B que ne l'est la composition eutectique, déterminée ultérieurement. On note une légère remontée de la température après l'apparition des premiers cristaux, du fait d'un retard à la cristallisation lié à des phénomènes cinétiques de surfusion. La composition du liquide n'a pratiquement pas changé, puisque seuls quelques cristaux de B se sont formés. Dans le plan  $[x, \theta]$ , le point de coordonnées  $(x_0, \theta_1)$  caractérise par conséquent un système où l'équilibre physique est établi entre le liquide initial et le solide B : c'est un point de la « courbe de solidification commençante » qui est aussi le *liquidus* puisque, sur la verticale  $x = x_0$ , pour une température supérieure à  $\theta_1$ , les solides n'existent pas de manière stable.

**Deuxième branche – refroidissement isobare du système diphasé et cristallisation de B** : nous avons observé qu'un système diphasé où coexistent le liquide homogène et un solide (ici B) possédait, à pression fixée, un degré de liberté. Il est donc logique que sa température puisse diminuer si on lui retire de l'énergie thermique. Pour une valeur de la température comprise entre  $\theta_1$ , température de solidification commençante et  $\theta_E$ , température eutectique de coexistence des trois phases, on observe donc simultanément le refroidissement du système, la cristallisation de B et, de ce fait, l'enrichissement en A du liquide.

La cristallisation de B est un phénomène exothermique qui produit de l'énergie thermique et c'est ce qui explique la plus faible décroissance temporelle de la température par rapport à la première branche de la courbe.

▲ REMARQUE – Une étude numérique plus précise permettrait de montrer que la modification de la capacité thermique du système – il passe progressivement de l'état liquide à un état diphasé – ne suffit pas à expliquer la diminution moins rapide de sa température.

Le point représentatif de l'ensemble du système reste sur la verticale  $x = x_0$  puisque le système est fermé, mais la composition de la phase liquide évolue avec le temps et suit l'une des branches du *liquidus* puisque l'équilibre liquide – solide B est établi dans cette gamme de températures.

▲ REMARQUE – Observons que le solide B cristallise à l'état pur : on peut donc purifier le « mélange » par cristallisation fractionnée dans cette zone de températures.

- Apparition du premier cristal de A à la température eutectique : lorsque la température atteint la valeur  $\theta_E$ , on observe, souvent avec un peu de retard, l'apparition des cristaux du second solide, ici A. Comme les trois phases sont présentes, la composition du liquide atteint nécessairement la composition eutectique. Dès lors, tant que les trois phases sont présentes, la température et la composition du liquide sont figées, comme nous l'avons vu.
- **Co-cristallisation de A et de B à température constante :** comme indiqué plus haut, la température reste constante tant que les trois phases sont présentes : on parle de « palier eutectique ». Le retrait d'énergie thermique est donc totalement compensé par l'exothermicité de la cristallisation des deux solides.

La composition du liquide restant constante, observons que A et B co-cristallisent nécessairement dans des proportions qui sont celles du mélange liquide eutectique. Le solide obtenu est donc un infâme agglomérat hétérogène de solide B pur à côté d'amas du « mélange eutectique » des deux solides (système hétérogène) comme le montre la micrographie de la figure 13.7 page 6.

La longueur du palier eutectique est évidemment déterminée par la quantité de liquide présent au moment où débute la co-cristallisation des deux solides. Plus la température  $\theta_1$  de cristallisation commençante est proche de la valeur eutectique, plus il reste de liquide quand la température atteint  $\theta_E$  et plus le palier eutectique est long. La longueur maximale du palier est évidemment atteinte quand la composition initiale du liquide est égale à la composition eutectique !

Quand la dernière goutte de liquide disparaît, le système est constitué uniquement des deux solides A et B dans les proportions  $x_0/(1 - x_0)$ .

**Refroidissement (éventuel) de l'ensemble des deux solides :** nous avons observé que le système des deux solides juxtaposés possédait un degré de liberté, dès lors que sa pression était fixée. Par conséquent, le retrait d'énergie thermique entraîne une diminution de la température, puisque aucun phénomène ne vient plus en compensation. La variation de température en fonction du temps est liée à la capacité thermique du système, qu'il faut comparer à celle du liquide si l'on veut comparer les dérivées temporelles de la température dans les deux situations.

# 13.2.4 Étude du système naphtalène (A) – biphényle (B)

Comme dans le cas précédent, les deux solides sont totalement non miscibles. Plusieurs courbes d'analyse thermique ont été tracées pour des mélanges liquides homogènes de composition variable, elles sont reportées sur la figure 13.10 [D. CALVERT *et al.*, *J. Chem. Ed.* **1999**, *76*, 668]. Dans ce cas, le système est abandonné après avoir été fondu à la température  $\theta = 100$  °C, sans plus de précautions, et le refroidissement s'opère naturellement par transfert thermique avec l'extérieur.

La courbe (a) est relative au corps pur A ( $x_0 = 1$ ), la courbe (b) à un mélange de fraction molaire en A :  $x_0 = 0.75$ ; la courbe (c) correspond à un mélange de fraction molaire en A :  $x_0 = 0.55$  et la courbe (d) à un mélange de fraction molaire en A :  $x_0 = 0.25$ . Par extrapolation, la courbe (e) relative au mélange eutectique ( $x_E = 0.45$ ) aurait l'allure (stylisée) représentée sur la figure 13.11.

Un mélange liquide plus riche en constituant A que le mélange eutectique est appelé *hypereutectique*. À l'inverse, un mélange liquide moins riche en A que le mélange eutectique est appelé *hypoeutectique*.



FIGURE 13.10 – Courbes de refroidissement isobare pour des mélanges liquides naphtalène (A) – biphényle (B)



FIGURE 13.11 – Courbe de refroidissement isobare pour le mélange liquide eutectique naphtalène (A) – biphényle (B)

Sur la seconde branche des courbes (b) et (c) on observe la cristallisation du naphtalène solide (A) et, sur celle de la courbe (d), la cristallisation du biphényle solide (B). Sur les paliers de ces trois courbes, observés à la même température  $\theta_{\rm E} = 37$  °C (aux erreurs expérimentales près), les deux solides A et B co-cristallisent.

L'expérience montre que toutes les courbes de refroidissement isobare, hormis celles relatives aux corps purs et au mélange eutectique, présentent trois ruptures de pente et un palier, ce dernier étant observé à la même température (les trois phases y coexistant, il s'agit par conséquent de la température eutectique, ici égale à 37 °C).

Nous observons que le mélange liquide eutectique a le même comportement au changement d'état qu'un corps pur liquide, ce qui justifie *a posteriori* son nom.

## 13.2.5 Construction du diagramme binaire isobare

Pour chaque mélange liquide binaire contenant du naphtalène (A) et du biphényle (B), on relève [figure 13.12] :

- la température de cristallisation commençante du mélange et la nature du solide qui apparaît, ce qui permet de déterminer, comme nous l'avons vu, un point du *liquidus*. On complète cette courbe par les points relatifs aux corps purs;
- la température de début de co-cristallisation des deux solides, ce qui détermine un point du *solidus* : ici tous les points sont situés à la même température puisque la coexistence des trois phases ne se produit qu'à une seule température, la température eutectique. Le *solidus* est donc la droite horizontale d'équation  $\theta = \theta_{\rm E}$ .

On obtient ainsi point par point les deux courbes dans le plan  $[x, \theta]$ . L'interpolation de ces points permet de tracer les deux branches du *liquidus* ainsi que le *solidus* et d'attribuer, compte tenu des observations expérimentales, une signification aux points des domaines délimités par ces courbes [figures 13.12 et 13.13].



FIGURE 13.12 – Exploitation des courbes de refroidissement pour le système naphtalène (A) – biphényle (B)



FIGURE 13.13 – Solidus et liquidus pour le système naphtalène (A) – biphényle (B)

**ATTENTION !** il existe une ancienne définition pour les mots *solidus* et *liquidus*, d'origine thermodynamique (celle que nous avons donnée, conforme aux recommandations de l'IUPAC, a été proposée par les métallurgistes). Selon les thermodynamiciens, le *solidus* est la courbe qui donne la composition d'un solide en équilibre avec un (ici, le) liquide et le *liquidus* est, de manière analogue, la courbe qui donne la composition d'un liquide en équilibre avec un solide.

Dans le diagramme de phases d'un système binaire où les solides sont totalement non miscibles, les deux définitions du *solidus* sont malheureusement incompatibles. En effet, les éventuels solides en équilibre avec le liquide sont les corps purs, ce qui permet d'affirmer que le *solidus* est, au sens des thermodynamiciens, l'ensemble des deux segments de droite portés par les verticales d'équation x = 0 et x = 1, limités par la température eutectique et les températures de fusion des corps purs.

# 13.2.6 Lecture du diagramme

Nous avons vu qu'il est possible de construire le diagramme de phases à partir des courbes d'analyse thermique des mélanges liquides (il serait – sur le papier – aussi possible de le faire à partir de courbes d'échauffement de « mélanges » solides). Il est bien entendu possible de reconstruire les courbes de refroidissement isobare des mélanges liquides par une simple lecture du diagramme couplée à une analyse du nombre de degrés de liberté du système, en se plaçant sur une droite verticale d'équation  $x = x_0$  et en analysant les phénomènes qui se produisent lorsque le mélange est, par exemple, abandonné dans une enceinte à basse température.

#### 13.2.6.1 Théorème de l'horizontale

Considérons un point M du plan [x, T] appartenant au domaine diphasé, caractérisant par exemple un liquide binaire en équilibre avec le solide A. Soient  $X_1$  l'abscisse du point M, caractérisant la composition en A dans le système hétérogène et  $T_1$  la température correspondante, ordonnée du point M [figure 13.14].



FIGURE 13.14 – Détermination graphique de l'état intensif d'un système diphasé

Le système étant diphasé et la température imposée, il n'a plus aucun degré de liberté et son état intensif est, comme nous l'avons vu, parfaitement déterminé. En particulier, la valeur de la température impose la valeur  $x^{L}$  de la fraction molaire en A dans le liquide dont l'état est caractérisé par le point L.

Nous pouvons aussi remarquer que tous les systèmes diphasés, maintenus à la température  $T_1$  et caractérisés par des points d'abscisse comprise entre  $x^L$  et 1, donc situés sur le segment horizontal [LS], possèdent le même état intensif (c'est-à-dire, ici, des compositions identiques en phase liquide). Cette observation traduit le « théorème de l'horizontale » :

#### Théorème de l'horizontale

Tous les systèmes diphasés de même nature caractérisés par des points situés sur un même segment horizontal (dans une zone de stabilité de ces systèmes) comportent des liquides de même composition pour lesquels la fraction molaire en A est donnée par l'abscisse du point d'intersection de l'horizontale avec le *liquidus*.

#### 13.2.6.2 Théorème des moments chimiques

Remarquons aussi qu'il est possible de déterminer l'état complet d'un système diphasé (à une constante multiplicative près pour ce qui est des quantités de matière) par une simple analyse numérique du diagramme. En effet, considérons par exemple un point M de la zone correspondant à un système où coexistent en équilibre, à la température  $T_1$ , le solide A (point représentatif S) et le liquide (point représentatif L) [figure 13.14]. Les abscisses de ces points sont parfaitement définies sur le diagramme.

La conservation de la matière s'écrit, pour le constituant A :  $n_{\rm A} = n_{\rm A}^{\rm S} + n_{\rm A}^{\rm L}$ 

Le solide n'étant constitué que de A, la quantité de A à l'état solide est égale à la quantité de solide. La quantité de A à l'état liquide est donnée par la relation :  $n_{\rm A}^{\rm L} = n^{\rm L} \times x^{\rm L}$ . Par ailleurs, la quantité totale de A est égale à  $z(n_{\rm A} + n_{\rm B})$  soit  $z(n^{\rm L} + n^{\rm S})$  par conservation de la matière dans le système. Il vient donc, après regroupement des termes :

$$n^{\mathrm{S}} \times (1-z) = n^{\mathrm{S}} \times (z-x)$$
 soit  $n^{\mathrm{S}} \cdot \overline{\mathrm{MS}} = n^{\mathrm{L}} \cdot \overline{\mathrm{LM}}$ 

Plus généralement, considérons un système diphasé en équilibre où l'on trouve dans les deux phases  $\varphi$  et  $\psi$  les deux constituants avec les fractions molaires  $x_i^{\varphi}$  et  $x_i^{\psi}$ . Notons F le point représentatif de la phase  $\varphi$ , donc d'abscisse  $x_A^{\varphi}$ , P celui de la phase  $\psi$  donc d'abscisse  $x_A^{\psi}$  et M le point représentatif du système complet, d'abscisse  $\tau_A$ . Tous ces points sont sur une même horizontale, correspondant à une température fixée [figure 13.15].



FIGURE 13.15 - Théorème des moments chimiques

Traduisons la répartition du constituant A entre les deux phases  $\varphi$  et  $\psi$  d'une part, au sein du système d'autre part; il vient aisément, sachant que la quantité totale de matière dans le système est égale à la somme des quantités de phases  $\varphi$  et  $\psi$ :

$$n_{\rm A}^{\varphi} + n_{\rm A}^{\psi} = \tau_{\rm A} \cdot (n^{\varphi} + n^{\psi})$$
 soit  $x_{\rm A}^{\varphi} \cdot n^{\varphi} + x_{\rm A}^{\psi} \cdot n^{\psi} = \tau_{\rm A} \cdot (n^{\varphi} + n^{\psi})$ 

relation qui s'écrit encore :

$$( au_{\mathrm{A}} - x_{\mathrm{A}}^{\varphi}) \cdot n^{\varphi} = (x_{\mathrm{A}}^{\psi} - au_{\mathrm{A}}) \cdot n^{\psi}$$

On reconnaît dans la première parenthèse la mesure algébrique du segment FM, dans la seconde la mesure algébrique du segment MP. La relation précédente qui s'écrit alors :

$$\overline{\mathrm{FM}} \cdot n^{\varphi} = \overline{\mathrm{MP}} \cdot n^{\psi}$$

est tout à fait analogue à la relation qui traduit l'équilibre d'une barre FP reposant au point M, soumise à un couple appliqué en ses deux extrémités, et porte donc le nom de « théorème des moments chimiques » ou « théorème des segments inverses »– ou encore, règle du levier.

Le théorème des moments, simple traduction de la conservation de la matière en un constituant, permet donc de déterminer le rapport des quantités de matière de liquide et de solide par simple lecture graphique. La lecture des abscisses du point L et du point M permet de connaître la fraction molaire en phase liquide ainsi que la proportion molaire de A dans le système diphasé. Un calcul simple permet alors de déterminer, à la quantité totale de matière près, les valeurs des quantités de chacune des espèces physico-chimiques.

▲ REMARQUE – si le diagramme est tracé avec, en abscisse, la fraction massique en A comme variable de composition, le théorème des moments s'exprime sous la forme :

$$m^{\mathrm{S}} \cdot \overline{\mathrm{MS}} = m^{\mathrm{L}} \cdot \overline{\mathrm{LM}}$$

et permet de calculer aisément, à la masse totale du système près, les valeurs des masses de chacune des espèces physico-chimiques.

**ATTENTION !** Ce théorème est utilisable quelle que soit la situation du système, du moment qu'il est diphasé, si c'est la fraction massique qui est utilisée comme paramètre de composition. Si c'est la fraction molaire, il ne s'applique pas dans le cas où il se forme d'autres composés que A et B, comme un solide de composition  $AB_3$  par exemple...

To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

## 13.2.7 Équation des branches du liquidus

Il est possible, dans un modèle simple mais raisonnable, d'obtenir les équations des branches du *liquidus* (équations de SCHRÖDER – VAN LAAR). Pour ce faire, nous supposons, à pression donnée égale à la pression standard, que le mélange liquide est idéal et que l'enthalpie standard de fusion des corps purs ne dépend pas de la température.

Considérons la branche du *liquidus* sur laquelle le liquide, mélange de constituants A et B, est en équilibre avec le solide A. La condition d'équilibre pour le constituant A se traduit par l'uniformité du potentiel chimique dans les deux phases soit, avec les hypothèses choisies :

$$\mu_{\mathbf{A}}^{\mathbf{S}\circ}(T) = \mu_{\mathbf{A}}^{\mathbf{L}\circ}(T) + RT \ln x_{\mathbf{A}}^{\mathbf{L}} \qquad \text{soit} \qquad \frac{1}{R} \frac{\mu_{\mathbf{A}}^{\mathbf{S}\circ}(T) - \mu_{\mathbf{A}}^{\mathbf{L}\circ}(T)}{T} = \ln x_{\mathbf{A}}^{\mathbf{L}\circ}(T)$$

Nous reconnaissons dans le numérateur de la fraction de gauche l'opposé de l'enthalpie libre standard de fusion  $\Delta_{\text{fus}}G^{\circ}$  du corps pur A. À l'aide de la seconde relation de GIBBS-HELMHOLTZ nous écrivons, en dérivant les deux membres de l'égalité par rapport à la température :

$$\frac{\Delta_{\rm fus} H^{\circ}}{RT^2} = \frac{\rm d}{\rm d}T \ln x_{\rm A}^{\rm L}$$
(13.1)

∠ REMARQUE – Il est possible – et, sans doute, plus dans l'esprit du programme actuel – de retrouver la relation (13.1) en utilisant la relation de VAN'T HOFF appliquée à la réaction d'équation :  $A(s) = A(\ell)$  pour laquelle la condition d'équilibre établi s'écrit  $Q_r = K^{\circ}(T)$  avec  $Q_r = x_A^L/1$  si l'on suppose le mélange liquide idéal et le solide A (s) pur.

En intégrant entre la température de fusion du corps pur  $T_A^*$  – pour laquelle  $x_A^L = 1$  – et la température courante T, nous obtenons l'équation de la branche du *liquidus* :

$$\ln x_{\rm A}^{\rm L} = -\frac{\Delta_{\rm fus} H_{\rm A}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\rm A}^{\star}}\right)$$

La branche du liquidus sur laquelle l'équilibre est établi entre le liquide et le solide B a pour équation :

$$\ln(1 - x_{\rm A}^{\rm L}) = -\frac{\Delta_{\rm fus} H_{\rm B}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\rm B}^{\star}}\right)$$

Nous pouvons ainsi estimer la température  $T_{\rm E}$  et la composition eutectique  $_{\rm E}$  pour lesquelles les deux branches du *liquidus* se coupent.

## 13.2.8 Applications

L'ajout à un solide d'un autre solide avec lequel il est non miscible est courant pour abaisser la température de fusion du système. Ainsi, le salage des routes en hiver permet d'abaisser la température de congélation de l'eau contenant du chlorure de sodium jusqu'à une température de -20 °C environ.

On peut aussi profiter de l'existence d'un point eutectique pour abaisser de manière quasi adiabatique la température d'un système : l'ajout de chlorure de sodium solide à de la glace permet d'obtenir un bain de refroidissement à une température voisine de -15 °C.

# 13.3 Miscibilité totale à l'état solide, sans réaction chimique entre constituants apportés

La miscibilité totale à l'état solide se rencontre essentiellement dans le cas des métaux. Si les deux espèces chimiques se mélangent, ce qui est obtenu est appelé un alliage. On distingue (voir cours de cristallo) :

- les alliages de substitution, où les deux espèces peuvent s'échanger librement dans la maille cristalline;
- les alliages d'insertion, où une espèce vient s'insérer dans les sites cristallographiques intersticiels de l'autre espèce.

Les règles de HUME-ROTHERY, énoncées par le sus-nommé, métallurgiste de son état, en 1935, permettent de prévoir qualitativement la possibilité ou non pour deux espèces de se mélanger à l'état solide pour consuire à des solutions solides de substitution sont les suivantes :

- les espèces constituant l'alliage doivent avoir la même structure cristallographique (par exemple, cubique à faces centrées);
- les atomes (plus généralement, les motifs) doivent avoir une taille voisine : leurs rayons ne doivent pas différer de plus de 15 %. Dans le cas contraire, la solubilité sera très limitée;
- la valence des deux éléments doit être identique (par exemple, bismuth et antimoine).
- le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire. Si la différence est trop élevée, les métaux vont tendre à former un composé intermétallique plutôt qu'une solution solide.

Tel est le cas des mélanges cuivre-nickel (l'alliage de fraction molaire  $x_{Cu} = 0.6$  est le constantan).

Chaque phase, liquide et solide, est donc un mélange homogène et il est alors possible d'y définir des fractions molaires  $x^{L}$  et  $x^{S}$ . Lorsque le système est diphasé, on y définit aussi, comme précédemment, un paramètre global de proportion noté X.

Rappelons que l'une des hypothèses fortes du modèle de description est qu'il n'y a aucune réaction chimique entre les constituants, quelle que soit la phase.

#### 13.3.1 Caractérisation de l'état intensif des systèmes en équilibre

Deux situations sont possibles pour les mélanges binaires (on ne retraite pas le cas des corps purs, déjà envisagé précédemment) : système monophasé, liquide ou solide; système diphasé en équilibre liquide – solide, chacun des constituants existant dans les deux phases.

#### 13.3.1.1 Système monophasé binaire liquide ou solide

Comme précédemment, l'état intensif du système est caractérisé par la donnée de la température, de la pression et d'une des deux fractions molaires (ou massiques) des constituants dans la phase étudiée, soit **trois** variables intensives. Du fait qu'il n'existe aucune relation entre ces variables, une fois la pression fixée, le système dont la composition est déterminée (il n'y a aucune réaction chimique entre les constituants) conserve **un unique** degré de liberté : on peut choisir librement la valeur de la température, à la seule condition que le système reste à l'état liquide.

Ainsi, dans le plan [x, T], l'état intensif du système liquide est caractérisé par **un point unique** (pour un système donné) dans un domaine limité vers le bas par la courbe de cristallisation commençante – c'est elle qui délimite le domaine d'apparition du solide (autrement dit, le *liquidus*). Pour le système solide, l'état intensif est caractérisé par **un point unique** d'un domaine limité vers le haut par la courbe de fusion commençante, délimitant le domaine d'apparition du liquide (autrement dit, le *liquidus*).

#### 13.3.1.2 Système diphasé en équilibre

Dans cette situation, l'état intensif du système est caractérisé par la donnée de la température, de la pression et de deux des **quatre** fractions molaires (ou massiques) des constituants en phase liquide, soit **quatre** variables intensives. Elles sont ici liées par **deux** relations indépendantes, traduisant l'équilibre physique pour les deux constituants présents dans les deux phases :

$$\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{S}}(T, P, x_{\mathrm{A}}^{\mathrm{S}}) = \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}}(T, P, x_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}}) \qquad \text{et} \qquad \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{S}}(T, P, x_{\mathrm{A}}^{\mathrm{S}}) = \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{L}}(T, P, x_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}})$$

Par conséquent, le nombre de degrés de liberté du système le plus général en équilibre diphasé (sa variance) est égal à **deux** et, **une fois la pression fixée**, le système conserve **un unique** degré de liberté.

Il existe donc une relation entre les fractions molaires (ou massiques) en phases liquide et solide et la température du système diphasé. Ainsi, dans le plan [x, T], l'état intensif du système est caractérisé par **deux points** de même ordonnée T appartenant respectivement aux deux courbes d'équation  $f(x_A^S, T) = 0$  et  $g(x_A^L, T) = 0$ . Bien entendu, les points de coordonnées  $(0, T_{fus}^{*B})$  pour le constituant B,  $(1, T_{fus}^{*A})$  pour le constituant A, appartiennent à ces deux courbes qui, nous le verrons dans la sous-section suivante, constituent respectivement le *solidus* et le *liquidus*.

Ces courbes sont évidemment très peu dépendantes de la valeur de la pression, sauf si celle-ci est amenée à varier sur plusieurs ordres de grandeur, comme nous le verrons en complément à la fin de ce chapitre.

# 13.3.2 Courbes d'analyse thermique : refroidissement isobare de mélanges liquides

Il est encore une fois plus facile d'étudier le refroidissement d'un liquide homogène que de préparer un solide homogène (par fusion du conglomérat de cristaux des deux solides mélangés à froid puis solidification extrêmement lente) et de le faire fondre.

Voici figure 13.16 une courbe typique (stylisée) de refroidissement isobare d'un mélange liquide binaire, obtenue pour un liquide constitué de cuivre et de nickel, où la fraction molaire en nickel vaut  $x_0$  (pour ce système, les courbes ont toutes la même allure, excepté pour les corps purs bien évidemment).



FIGURE 13.16 – Courbe de refroidissement isobare d'un mélange liquide de cuivre et de nickel

La première observation importante est que **le mélange liquide ne cristallise pas de manière isotherme**, comme le fait un corps pur, mais sur une zone plus ou moins étalée comprise entre  $T_{cc}$  – température de cristallisation commençante – et  $T_{cf}$  – température de cristallisation finissante. Ces deux valeurs dépendent de la composition initiale du mélange et sont – dans le cas du mélange étudié – comprises entre les deux températures de fusion des corps purs : plus la proportion de B augmente dans le mélange liquide, plus l'écart entre la température de début de cristallisation et la température de fusion de A augmente. On observe aussi assez souvent des retards au début de cristallisation, marqués par une petite remontée de la température lors de l'apparition des premiers cristaux.

On observe aussi que la composition du solide qui se dépose à un instant donné varie avec la date de cristallisation et que le solide qui cristallise est toujours plus riche que le liquide en le constituant le plus fusible (celui qui a la température de fusion la plus basse, ici le cuivre). Ces points sont illustrés sur la figure 13.17 où est représentée l'évolution qualitative de la structure du système, en fonction de la température. Le point (b) de cette figure correspond à celui  $Q_1$  de la courbe de refroidissement (apparition des premiers cristaux), le point (d) au point  $Q_2$  (disparition du liquide) et le point (c) à un état biphasé du système entre les deux températures extrêmes de changement d'état. La composition de chaque phase est donnée en fraction massique en nickel.

Enfin, une analyse du solide cristallisé montre qu'en général, ce solide n'est pas du tout homogène, du fait de la lenteur des phénomènes de diffusion à l'état solide (voir micrographies à la fin du chapitre dans le cas plus complexe du diagramme cuivre-aluminium).

Dans le plan [x, T], le point de coordonnées  $(x_0, T_{cc})$  appartient au *liquidus* puisqu'au dessus de ce point, sur la verticale  $x = x_0$ , n'existe aucun solide. De manière analogue, le point de coordonnées  $(x_0, T_{cf})$ appartient au *solidus* puisqu'au dessous de ce point n'existe aucun liquide.

Le comportement au changement d'état de nombreux systèmes binaires à miscibilité totale à l'état solide est analogue à celui du mélange cuivre – nickel. Il existe cependant d'autres situations (par exemple, le système or – cuivre) où les constituants restent miscibles à l'état solide en toutes proportions mais pour lesquelles on observe, **pour une unique composition particulière**, un comportement au changement d'état tout à fait analogue à celui d'un corps pur : la cristallisation isobare du liquide (ou la fusion du solide) se déroule à température et composition des phases constantes. Le mélange correspondant est appelé « mélange indifférent » et, pour le système or – cuivre, la fraction molaire correspondante est de 56 % en or. On observe alors que ce mélange change d'état à une température qui est la plus basse de toutes les températures de changement d'état des autres mélanges binaires or – cuivre qui, eux, gardent le comportement au changement d'état que nous avons observé sur la courbe de la figure 13.16.

NOTE – il existe quelques très rares situations pour qui la température de changement d'état du mélange indifférent est la plus haute des températures de changement d'état des mélanges binaires, supérieure aux deux températures de fusion des corps purs. Tel est le cas du mélange des deux énantiomères de la carvoxime ou du mélange du 2-méthylnaphtalène et du 2-chloronaphtalène.



FIGURE 13.17 – États du système lors du refroidissement isobare d'un mélange liquide de cuivre et de nickel, d'après CALLISTER, p 309, 9ème édition

## 13.3.3 Diagrammes binaires

Les points du liquidus et du solidus s'obtiennent par couples sur une verticale, pour une composition initiale donnée du mélange liquide qui est refroidi (on mesure les températures de cristallisations commençante et finissante, correspondant aux points  $Q_1$  et  $Q_2$  de la courbe de refroidissement, pour lesquels on connaît respectivement la composition du liquide et du solide).

Deux grands types de diagrammes sont observés :

- les diagrammes en fuseau, comme pour le système Cu / Ni [figure 13.18, gauche] 🕷
- les diagrammes avec point indifférent, le plus souvent de type minimum de température, comme pour le système Cu / Au [figure 13.18, droite] – comme nous l'avons signalé, on ne rencontre que de très rares cas de diagrammes à maximum de température.

Plus le mélange solide s'éloigne de l'idéalité, plus il y a de chances d'observer un point indifférent.



FIGURE 13.18 – Diagrammes binaires isobares pour les systèmes Cu / Ni et Cu / Au

En dessous de 400 °C, on observe pour certaines compositions une démixtion du solide, avec formation de deux solutions solides non miscibles.

To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

Le **liquidus** limite vers le haut le domaine d'existence du solide ; un point de cette courbe donne, pour une température donnée, la composition de la phase liquide en équilibre avec un solide. Le **solidus** limite vers le bas le domaine d'existence du liquide ; un point de cette courbe donne, pour une température donnée, la composition de la phase solide en équilibre avec un liquide.

Le domaine situé entre les deux courbes est le domaine diphasé, alors que les domaines situés respectivement au dessus du liquidus et en dessous du solidus sont ceux de la phase liquide homogène et de la phase solide homogène.

Le seul mélange ayant un comportement particulier au changement d'état est, nous l'avons signalé, celui ayant la composition du point indifférent. Pour ce système, **une contrainte supplémentaire existe**, l'égalité des compositions des deux phases liquide et solide. Le système diphasé perd alors un degré de liberté et le changement d'état isobare s'effectue à température constante.

L'analyse de ces deux diagrammes se réalise de manière tout à fait analogue à celle que nous avons mené dans le cas des systèmes liquide-vapeur. Les théorèmes de l'horizontale et des moments chimiques s'appliquent sans difficulté dans le cas des systèmes diphasés et permettent de déterminer graphiquement la composition quantitative de chaque phase.

I REMARQUE – Dans le cas du système possédant un point indifférent, signalons que, même si l'état intensif du système diphasé semble parfaitement déterminé par la donnée de la température, une fois la pression fixée – le nombre de degrés de liberté étant égal à un, il n'en est en fait rien puisque deux états sont possibles : la droite  $T = C^{te}$  coupe en effet liquidus et solidus en deux points si la température est comprise entre la plus basse des températures de fusion des corps purs et celle du point indifférent !

# 13.3.4 Applications

Il est possible de faire de la « cristallisation fractionnée », mais uniquement de manière discontinue. La fusion partielle d'un solide impur suivie de l'isolement du solide résiduel (ou du liquide, selon les cas, et de sa solidification) permet d'enrichir cette phase en l'un des constituants. La recristallisation, que nous effectuons régulièrement en séance de travaux pratiques, est fondée sur cette idée mais le système est nettement plus complexe puisqu'il contient au moins trois constituants : lsolide à purifier, la ou les impureté(s) et le solvant.

# 13.4 Miscibilité partielle à l'état solide, sans réaction chimique entre constituants apportés

Les situations précédemment étudiées étaient des cas limites. Dans la majorité des situations, la solubilité d'un constituant dans l'autre à l'état solide n'est ni nulle ni totale, mais partielle. Ainsi, un liquide constitué de cuivre et d'argent en proportions atomiques égales donne, après refroidissement et solidification complète, un ensemble de deux solides, l'un constitué essentiellement de cuivre, l'autre essentiellement d'argent, dont les compositions dépendent essentiellement de la température (et pratiquement pas de la pression, comme nous l'avons déjà indiqué, au voisinage de la pression standard). Dans ce cas précis, on observe que, pour une température suffisamment basse – inférieure à 250 °C – les deux solides obtenus sont pratiquement purs 🗞.

# 13.4.1 Analyse du diagramme de phases isobare

Le diagramme de phases isobare du système argent/cuivre est représenté figure 13.19. Les deux corps purs adoptent, à l'état solide, une structure cubique faces centrées (CF), ce qui permet la substitution partielle de l'argent par le cuivre et *vice versa*, dans des proportions qui augmentent avec la température.

Par rapport à la situation de miscibilité nulle à l'état solide, on observe :

- que le liquidus, constitué des branches de courbe (AE) et (EF), est inchangé;
- que le domaine d'existence du système diphasé à l'état solide est toujours limité vers le haut par une température  $T_{\rm E}$  correspondant à la température eutectique, seule valeur d'icelle pour laquelle peut exister un système triphasé;
- qu'il existe toujours un point eutectique E, donnant la composition notée C<sub>E</sub> de la phase liquide en équilibre avec deux solides; ceux-ci ne sont plus des solides purs mais des solutions solides

Bien entendu, tout cela suppose que le refroidissement du liquide soit effectué extrêmement lentement, de sorte que l'équilibre thermodynamique soit constamment établi.



FIGURE 13.19 – Diagramme de phases isobare du système Cu/Ag, d'après CALLISTER, p 313, 9ème édition

notées  $\alpha$  et  $\beta$  – points B et G – dont les compositions en argent (exprimées en fraction massique) sont respectivement  $C_{\alpha E}$  et  $C_{\beta E}$ ;

- que le solidus n'est plus limité à la droite d'équation  $T = T_E$  mais est constitué :
  - des segments (BE) et (EG) d'icelle, qui limitent vers les basses températures le domaine d'existence du système solide diphasé;
  - des branches de courbe (AB) et (GF), qui limitent vers les hautes températures les domaines d'existence respectifs des phases α et β. Dans le cas d'un système à miscibilité totale, rappelons que le solidus n'aurait été constitué que de ces deux branches, les points B, E et G étant confondus tout comme les phases α et β.
- qu'il apparaît deux nouvelles frontières les branches de courbe (CB) et (GH), délimitant les zones d'existence des phases  $\alpha$  et  $\beta$  vis-à-vis du système solide diphasé. Ces courbes sont appelées **solvus**; elles donnent aussi, à une température donnée (inférieure à la température eutectique) la composition des solutions solides quand celles-ci sont en équilibre, autrement dit les solubilités du cuivre dans l'argent et de l'argent dans le cuivre à l'état solide.

Dans les zones diphasées (deux solides, le liquide en présence d'une solution solide), le théorème de l'horizontale et le théorème des moments permettent de déterminer l'état intensif du système ainsi que son état extensif, comme dans tous les diagrammes précédemment étudiés.

L'unicité du point eutectique – seul point où coexistent trois phases – dans le diagramme isobare se déduit aisément d'un calcul de nombre de degrés de liberté. L'état intensif du système y est en effet décrit par **cinq** paramètres (intensifs) : la température, la pression et **trois** des six fractions molaires (ou massiques), une pour chaque phase (qui sont au nombre de trois). Les relations entre ces paramètres sont au nombre de **quatre**, traduisant l'équilibre triphasé pour chaque constituant A et B :

$$\mu_{\mathrm{A}}^{\alpha}(T, P, x_{\mathrm{A}}^{\alpha}) = \mu_{\mathrm{A}}^{\beta}(T, P, x_{\mathrm{A}}^{\beta}) = \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}}(T, P, x_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}}) \qquad \text{et} \qquad \mu_{\mathrm{B}}^{\alpha}(T, P, x_{\mathrm{A}}^{\alpha}) = \mu_{\mathrm{B}}^{\beta}(T, P, x_{\mathrm{A}}^{\beta}) = \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{L}}(T, P, x_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}})$$

À pression imposée, le système ne possède donc aucun degré de liberté, ce qui prouve l'unicité du point eutectique.

# 13.4.2 Courbes d'analyse thermique (refroidissement de mélanges liquides)

Nous prenons l'exemple du système étain/plomb, utilisé par exemple dans la préparation d'alliages de soudure. Le diagramme de phases isobare est représenté figure 13.20.



FIGURE 13.20 – Diagramme de phases isobare du système Sn/Pb, d'après CALLISTER, p 315, 9ème édition

Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  jouant le même rôle, seules quatre situations vont être étudiées :

- mélange liquide de composition initiale noté<br/>e $C_1$ sur la figure utilisée, très riche en A, tel que la vertical<br/>e $W = C_1$ ne coupe pas la branche du solvus;
- mélange liquide de composition initiale noté<br/>é $C_2$  sur la figure utilisée ( $C_2 < 0,183$ ), hypoeutec<br/>tique, tel que la verticale  $W = C_2$  coupe la branche courbe du solid<br/>us et le solvus;
- mélange liquide eutectique, de composition initiale notée  $C_3 = 0,619$  sur la figure utilisée;
- mélange liquide de composition initiale notée  $C_4$  sur la figure utilisée (0,183 <  $C_4$  < 0,619), hypoeutectique, tel que la verticale  $W = C_3$  ne coupe que la branche horizontale du solidus.

#### 13.4.2.1 Mélange très riche en A

La situation est analogue à celle rencontrée dans le cas de la miscibilité totale à l'état solide, puisque la verticale  $W = C_1$  ne coupe pas le solvus [figure 13.21].

Un agrandissement de la partie utile est proposé figure 13.22, ainsi que l'allure de la courbe de refroidissement.

Tout le long du refroidissement isobare du liquide, le nombre de degrés de liberté reste égal à **un** puisque la composition du liquide est fixée ainsi que la pression. Seule peut varier la température, dans la limite de l'existence du seul liquide, donc au dessus de la température de cristallisation commençante (notée  $T_{cc}$  sur la figure 13.22.

Lorsque le système atteint cette température, le premier cristal de phase  $\alpha$  apparaît. Sa composition est donnée par l'abscisse de l'intersection du solidus avec l'horizontale  $T = T_{cc}$ . Le nombre de degrés de liberté reste égal à **un** puisque le nombre de paramètres intensifs de description passe à **quatre**, le nombre de relations entre iceux à **deux** (deux égalités de potentiels chimiques pour A et B dans le liquide et dans la phase  $\alpha$ ) et la pression reste fixée. La température peut donc encore varier, mais moins « rapidement » que dans la phase précédente de l'expérience, puisque le refroidissement est partiellement compensé par la cristallisation exothermique.

On observe que le solide formé est plus riche en A (Pb) que le liquide, du fait de la décroissance plus rapide du solidus relativement à celle du liquidus.

Lorsque tout le système est sous forme solide (à la température notée  $T_{cf}$  sur la figure), la composition



FIGURE 13.21 – Refroidissement d'un mélange étain/plomb très riche en étain, d'après CALLISTER, p 315, 9ème édition



FIGURE 13.22 – Refroidissement d'un mélange plomb/étain très riche en étain

du solide est celle du mélange liquide initial. Le nombre de degrés de liberté reste égal à **un** et la température peut librement diminuer.

#### 13.4.2.2 Mélange hypo-eutectique, riche en plomb

L'évolution qualitative du système est représentée sur la figure 13.23. Le mélange liquide est de composition initiale  $C_2$ , fraction massique en étain (point (d) de la figure). Le système étant fermé, le point représentatif du système est astreint à se déplacer sur la verticale (xx'). Cette dernière coupant trois courbes d'équilibre, on s'attend à trois ruptures de pente sur la courbe d'analyse thermique présentée figure 13.24.





Tant que la température est supérieure à la température de démixtion  $T_d$ , caractérisée par l'intersection de la droite (xx') avec le solvus, les phénomènes sont inchangés par rapport à la situation précédente. Le système possède **un unique degré de liberté**, quelle que soit la situation.

Lorsque le système atteint cette température, ce qui correspond au point  $Q_3$  de la courbe de refroidissement, le solide  $\beta$  apparaît car la concentration en étain dans la phase  $\alpha$  deviendrait supérieure à la limite de solubilité de l'étain dans le plomb à cette température. La composition de cette phase  $\beta$  est donnée par l'intersection de l'horizontale  $T = T_d$  avec l'autre branche du solvus.

Le nombre de degrés de liberté du système reste égal à **un**, puisque l'on se retrouve à nouveau en présence de deux phases binaires. La température peut donc librement diminuer, mais sa variation est compensée (ou augmentée, on ne sait pas) par la thermicité de la transformation à l'état solide entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ .

Dans le domaine diphasé à l'état solide, les proportions des deux phases sont données par le théorème des moments.

Rappelons enfin que ce raisonnement repose sur l'hypothèse d'un refroidissement infiniment lent, permettant à la transformation ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) de se réaliser...

#### 13.4.2.3 Mélange liquide eutectique

L'évolution qualitative du système est représentée sur la figure 13.25. Le mélange liquide est de composition initiale  $C_3$ , fraction massique en étain (point (h) de la figure). Le système étant fermé, le



FIGURE 13.24 - Refroidissement d'un mélange plomb/étain hypo-eutectique

point représentatif du système est astreint à se déplacer sur la verticale (yy'). Cette dernière coupant uniquement la branche horizontale du solidus, ligne d'équilibre triphasé, on observe deux ruptures de pente et un palier sur la courbe d'analyse thermique présentée figure 13.26, analogue à celle obtenue dans le cas d'un système à miscibilité nulle à l'état solide.



FIGURE 13.25 – Refroidissement d'un mélange plomb/étain eutectique, d'après CALLISTER, p 321, 9ème édition

Lors de la cristallisation isobare du mélange liquide, qui se déroule à température constante puisque le nombre de degrés de liberté du système est nul (**cinq** variables intensives dont une fixée – la pression –



FIGURE 13.26 – (a) : micrographie montrant la structure lamellaire de l'eutectique solide; (b) : refroidissement d'un mélange plomb/étain eutectique

et **quatre** relations indépendantes qui les lient – quatre égalités de potentiels chimiques traduisant la situation d'équilibre triphasé), le retrait d'énergie thermique est totalement compensé par l'exothermicité de la formation des solides.

La différence avec la situation de miscibilité nulle se trouve dans la dernière partie de l'évolution : outre le refroidissement des deux solides, on observe une évolution des quantités de phase  $\alpha$  et  $\beta$ , couplée à une modification de leurs compositions.

Ici, l'eutectique cristallise sous forme d'un agglomérat de la melles de phases  $\alpha$  et  $\beta$ , comme le montre la micrographie de la figure 13.26.

#### 13.4.2.4 Mélange liquide hypo-eutectique

L'évolution qualitative du système est représentée sur la figure 13.27. Le mélange liquide est de composition initiale  $C_4$ , fraction massique en étain (point (j) de la figure). Le système étant fermé, le point représentatif du système est astreint à se déplacer sur la verticale (zz'). Cette dernière coupant le liquidus et la seule branche horizontale du solidus, ligne d'équilibre triphasé, on observe trois ruptures de pente et un palier sur la courbe d'analyse thermique présentée figure 13.28, analogue à celle obtenue dans le cas d'un système à miscibilité nulle à l'état solide.

Le point (k) caractérise un système constitué de la phase liquide (fraction massique environ 0,47 en étain) et de la phase  $\alpha$  (fraction massique environ 0,16 en étain), sur la branche  $Q_1Q_2$  de la courbe de refroidissement. L'application du théorème des moments permettrait de déterminer la quantité de chaque phase.

Au point (l), situé à une température juste supérieure à la température eutectique, la composition du liquide est pratiquement la composition eutectique et la composition de la phase  $\alpha$ , celle du point d'intersection du solvus et du solidus (soit une fraction massique de 0,183 en étain).

Lorsque la température atteint la température eutectique, la phase  $\beta$  apparaît et le système triphasé ne possède plus aucun degré de liberté : c'est le palier eutectique où le liquide eutectique se transforme en phases  $\alpha$  et  $\beta$ . L'analyse du solide montre la coexistence d'amas eutectiques, analogues à ceux observés sur les figures précédentes, et d'amas de phase  $\alpha$  (notés « primary  $\alpha$  » sur la figure), comme le montre la micrographie présentée figure 13.29.

Lorsque le liquide a totalement disparu, le refroidissement se poursuit, mais avec une transformation à l'état solide de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  puisque la solubilité de l'étain dans le plomb diminue avec la température (branche de gauche du solvus) beaucoup plus vite que ne le fait la solubilité du plomb dans l'étain (branche de droite du solvus).



FIGURE 13.27 – Refroidissement d'un mélange plomb/étain hypo-eutectique, d'après CALLISTER, p 323, 9ème édition



FIGURE 13.28 – Refroidissement d'un mélange plomb/étain hypo-eutectique

# 13.5 Miscibilité nulle à l'état solide, avec formation de composés définis

# 13.5.1 Présentation

Nous considérons ici un système binaire (au sens où seuls deux constituants chimiques A et B sont apportés, par exemple à l'état liquide) où peut intervenir la formation de « composés définis » **uniquement à** 



FIGURE 13.29 – Micrographie montrant la complexité de la structure solide obtenue (fraction massique en étain de 0,50)

**l'état solide**, c'est-à-dire la formation de solides de composition indépendante des conditions extérieures, du type  $A_x B_y$  où x et y sont des entiers naturels.

**ATTENTION** ! Insistons bien sur le fait que ces composés n'existent qu'à l'état solide et que, dans le liquide, on ne trouve que les constituants A et B.

Cette situation n'est observée que dans le cas où A et B ne sont pas totalement miscibles à l'état solide. En général, le composé défini constitue une troisième phase solide. Nous limiterons l'étude à des systèmes pour lesquels **tous les composés solides sont des corps purs non miscibles %**.

Il est possible de distinguer deux types de composés définis, selon leur mode de changement d'état :

- les solides à **fusion congruente**, qui sont assez stables thermiquement pour pouvoir coexister, à leur température de fusion, avec le liquide ayant la même composition ( $x_A^L = x/x + y$ );
- les solides à fusion non congruente, qui se décomposent bien avant leur température de fusion en un mélange liquide et un solide d'une autre composition.

Conformément au programme officiel, nous ne nous intéressons dans le cours qu'aux composés définis à fusion congruente. Nous prenons comme exemple le système Ca/Mg pour lequel il existe un troisième constituant chimique – **un corps pur qui n'est pas un corps simple**, le solide Mg<sub>2</sub>Ca.

## 13.5.2 Allure du diagramme de phases

Le diagramme est représenté figure 13.30. On notera la présence d'une très petite zone de solubilité partielle du calcium dans le magnésium, au voisinage de  $x_{Mg} = 1$  dont nous négligeons l'existence. La fraction molaire en magnésium dans le composé défini est égale à 2/3.

∞ REMARQUE – En toute rigueur, nous devrions aussi tenir compte du fait que le calcium change de structure cristalline à  $T \approx 720$  K, température pratiquement identique à celle du premier palier eutectique (à haute température, il cristallise en structure cubique centrée, à basse température en structure cubique faces centrées). Le magnésium, quant à lui, cristallise en structure hexagonale compacte quelle que soit la température.

Tout se passe en pratique comme si nous avions deux diagrammes juxtaposés :

- l'un relatif aux constituants Ca(s) et (Mg<sub>2</sub>Ca)(s), non miscibles à l'état solide mais donnant un liquide constitué uniquement de calcium et de magnésium fondus;
- l'autre relatif aux constituants (Mg<sub>2</sub>Ca) (s) et Mg(s), non miscibles à l'état solide mais donnant un liquide constitué aussi de calcium et de magnésium fondus.

Il existe ainsi **deux mélanges liquides eutectiques** (fractions molaires environ 0,28 et 0,90 en magnésium).

Bien entendu, dans la plupart des cas, on observe une miscibilité partielle des constituants à l'état solide, ce qui complique l'étude.



FIGURE 13.30 – Diagramme de phases isobare (P = 1,013 bar) du système calcium/magnésium

#### 13.5.3 Lecture du diagramme

Les domaines de phases sont attribués sur le diagramme. Sur la droite d'équation X = 2/3 se trouve le composé défini, pour  $T < T_F$ .

Examinons un **système diphasé constitué du liquide binaire Mg/Ca et du composé défini** Mg<sub>2</sub>Ca(s) et calculons le nombre de degrés de liberté de ce système, à pression fixée. Le système est en équilibre physicochimique et on peut décrire son évolution éventuelle par la réaction unique d'équation :

$$Mg_2Ca(s) = Mg(\ell) + Ca(\ell)$$

- Le nombre de variables intensives nécessaires à la description du système est égal à trois : température, pression et l'une des deux fractions molaires en magnésium et calcium dans le liquide;
- Ces trois variables sont liées par une relation, la condition d'équilibre entre les différents constituants, qui s'écrit :

$$\mu((Mg_2Ca)(s)) = \mu(Ca(\ell)) + \mu(Mg(\ell))$$

Par conséquent, le nombre de degrés de liberté du système, à pression fixée, est égal à **un**. Considérons un point M situé dans ce domaine. Se donner le point M revient à se donner le taux global en magnésium dans le système, ainsi que la valeur de la température (on « grille » le seul degré de liberté résiduel).

La « composition du solide » est donnée par l'abscisse du point de la droite X = 2/3 (le solide est le composé défini, solide seul dans sa propre phase). La composition du liquide est donnée par l'intersection de l'horizontale  $T = T_M$  avec la branche du liquidus adéquate. Elles sont donc indépendantes de la position du point M dans le domaine et le théorème de l'horizontale s'applique comme précédemment : quel que soit le système diphasé considéré, son état intensif est parfaitement déterminé par la donnée de la température, à pression fixée.

**ATTENTION !** En revanche, le théorème des moments chimiques ne s'applique pas si l'abscisse du diagramme est donnée en fraction molaire.

En effet, celui-ci repose sur la conservation de la matière pour – par exemple – le magnésium qui, ici, s'écrit, par exemple encore dans le domaine {liquide + composé défini} – attention au coefficient 2! :

 $x(Mg)^{L} \cdot n^{L} + 2x(Mg)^{S} \cdot n^{S} = X(Mg)(n^{L} + n^{S})$ 

This work is licensed under CC BY-NC-ND 4.0.

To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

Pour étudier l'état extensif du système, il faut donc écrire complètement, dans chaque situation, cette conservation de la matière.

On pourrait en revanche vérifier que le théorème des moments continue à s'appliquer en présence de composés définis si l'abscisse du diagramme est exprimée en fraction massique, la conservation de la masse ne faisant pas intervenir de coefficient correctif. Ces points sont traités en exercice.

#### 13.5.4 Courbes d'analyse thermique isobare

#### 13.5.4.1 Fusion du composé défini

Nous passons sur le cas des deux corps simples, plusieurs fois étudié, pour nous concentrer sur l'étude de la fusion du corps pur  $(CaMg_2)(s)$ . Rappelons encore que ce composé n'existe qu'à l'état solide : sa fusion donne un liquide ne contenant que du calcium et du magnésium en proportions 1/2.

Pendant toute la transformation, le point représentatif du système est astreint à se déplacer sur la droite d'équation X = 2/3.

- Tant que le solide est maintenu sous sa température de fusion (le point représentatif du système est situé « sous » le point F dont l'ordonnée mesure la température de fusion du solide), le nombre de degrés de liberté du système est égal à un (on décrit l'état intensif d'un corps pur par uniquement sa température et sa pression, laquelle est fixée) et la température peut librement varier. L'ensemble de l'énergie thermique apportée est consommée par l'augmentation de température du solide.
- Lorsque le solide atteint sa température de fusion, le liquide apparaît, de composition parfaitement déterminée – la fraction molaire en magnésium y est égale à 2/3. Le système est alors diphasé et l'équilibre est établi entre le liquide et le solide. La transformation se modélise alors par une seule réaction chimique d'équation :

$$(Mg_2Ca)(s) = Ca(\ell) + 2Mg(\ell)$$

La condition d'équilibre s'écrit : A = 0 soit :

$$\mu((Mg_2Ca)(s)) = \mu(Ca(\ell)) + 2\mu(Mg(\ell))$$

Un calcul rapide montre que le nombre de degrés de liberté du système est alors nul : la température, seul paramètre intensive non fixé, ne peut donc varier pendant la fusion du composé défini et celui-ci se comporte, au changement d'état, de la même manière qu'un corps pur simple, ce qui était attendu : on observe un palier de fusion sur la courbe (segment  $Q_1Q_2$ ).

— Une fois la fusion achevée, le système est totalement liquide, de composition imposée; par conséquent, sa température peut librement varier pendant l'échauffement isobare.

La courbe d'échauffement isobare est représentée figure 13.31.



FIGURE 13.31 – Courbe d'échauffement isobare (P = 1,013 bar) du composé défini

#### 13.5.4.2 Courbes de refroidissement isobare

Les courbes de refroidissement des mélanges très riches en calcium  $(X_0 < x(E_1))$  et très riches en magnésium  $(X_0 > x(E_2))$  sont tout à fait analogues à celles obtenues dans le cas des systèmes sans formation de composés définis. On observe trois ruptures de pente et un palier eutectique, d'autant plus long que la composition du liquide initial est proche de la composition eutectique. Les quatre phases successives de la transformation sont :

- le refroidissement du liquide homogène (un degré de liberté);
- la transformation progressive du liquide en calcium (ou magnésium) solide, avec enrichissement du liquide en magnésium (ou en calcium) jusqu'à atteindre la composition eutectique, le refroidissement étant moins « rapide » que dans la phase précédente, du fait de l'exothermicité de la cristallisation (un degré de liberté);
- la transformation du liquide eutectique en agglomérat de cristaux de composé défini et de calcium (ou de magnésium), avec palier de température (zéro degré de liberté);
- le refroidissement des deux solides obtenus (un degré de liberté), le point représentatif du système restant astreint à se déplacer sur la verticale  $X = X_0$ .

Les courbes de refroidissement des autres mélanges (pour des compositions initiales différentes des compositions eutectiques et de la composition du composé défini) présentent la même allure. Les phénomènes sont les mêmes, en remplaçant dans la seconde phase de la transformation le calcium (ou le magnésium) par le composé défini.

La courbe de refroidissement d'un liquide équimolaire en magnésium et en calcium est tracée figure 13.32.



FIGURE 13.32 – Courbe de refroidissement isobare (P = 1,013 bar) d'un mélange liquide équimolaire en magnésium et calcium

Lorsque le système est totalement solide, un calcul immédiat montre qu'il est constitué de 0,25 mol de Ca(s) et de 0,25 mol de composé défini, si la quantité totale de matière de liquide initiale était de une mole.

Dans la majorité des situations, les solides sont partiellement miscibles et le diagramme se complique. Cette situation, non exigible, sera abordée en exercice, ainsi que les phénomènes liés à la fusion non congruente des composés définis et aux transformations à l'état solide.

> \* \* \*