

LC 18 : Corps purs et mélanges binaires

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Introduction

Les structures métalliques, tôles, pièces d'assemblage dans l'automobile, l'aéronautique, l'électroménager sont constitués d'alliages, association d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. (Le plus souvent deux métaux mais aussi carbone dans l'acier ou silicium dans l'alu...) Intérêt : métaux seuls ont des propriétés mécaniques bof et ajouts permettent 1) de modifier les props méca 2) de modifier les caractéristiques chimiques type résistance à la corrosion, coulabilité, props thermiques type dilatation... Propriété thermiques et mécaniques de ces alliages dépendent de leur composition. Outil d'étude privilégié en métallurgie : diagrammes binaires. Qu'on va découvrir ajd.

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Potentiel chimique
- Notion de variance
- Théorèmes du moment et de l'horizontal (vus en thermodynamique sur les diagrammes de Clapeyron)

0,6 g d'acide laurique + 1,1 g de menthol, temp de fusion de l'ordre de 40 et ça fond quand on mélange... Spectres IR de chaque solide puis du mélange pour montrer qu'il n'y a pas de réaction chimique !

Sur les alliages

Un alliage homogène présente une seule phase solide constituée des éléments A et B : on parle alors de solution solide.

- Solution solide d'insertion (miscibilité partielle)
- Solution solide de substitution (miscibilité totale)

Pour fabriquer un alliage on commence par mélanger les différents constituants à l'état liquide à haute température puis on effectue une trempe pour obtenir un composé solide. Pour pouvoir être décrits par des diagrammes binaires d'équilibre liquide-solide il faut que le refroidissement soit suffisamment lent pour permettre la diffusion et le réagencement des atomes. Si elle est trop rapide on obtient des structures d'alliages hors équilibre prédites par d'autres types de diagramme (TTT ou TRC)

1 Corps purs et mélanges binaires, notion de variance

Notion de variance

En pré-requis

CHAPITRE 5 DU HPRÉPA PC

L'état d'équilibre d'un système physico-chimique peut être décrit par les valeurs que prennent un certain nombre de variables intensives : p , T , x_i , p_i . Il existe des relations entre ces variables. La variance, notion introduite par le chimiste Gibbs, caractérise l'ensemble des états d'équilibre d'un système physico-chimique, pour toutes les compositions possibles des phases. Notion de transformation physico-chimique regroupe les transferts de phases et équilibres chimiques qui vont être traités de la même manière, sans distinction.

La variance de l'ensemble des états d'équilibre d'un système physico-chimique en équilibre est le nombre nécessaire et suffisant de variables intensives indépendantes dont l'expérimentateur doit fixer la valeur pour atteindre un état d'équilibre de ce système.

1.1 Cas d'un corps pur

On s'intéresse à un état condensé pur (liquide ou solide).

Déjà pour un corps pur on a : $d\mu_{\text{pur}} = -S_m dT + V_m dP$, en différentiant simplement l'enthalpie libre molaire (Rappel $G = \sum_i n_i \mu_i$ donc pour un corps pur $G^{\text{pur}}(T, P, n) = n\mu^{\text{pur}}(T, P)$). A température constante $d\mu^{\text{pur}} = V_m dP$. Le volume d'une phase condensée dépendant peu de la pression on peut le confondre avec le volume de l'état standard à P° , on obtient alors :

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + V_m^\circ(P - P^\circ)$$

Or on se rappelle qu'on veut toujours écrire $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$ donc on identifie l'activité :

$$\ln(a) = \frac{V_m^\circ P^\circ}{RT} \left(\frac{P}{P^\circ} - 1 \right)$$

Dans le cas de l'eau à 300K $V_m^\circ = 18 \text{ mL/mol}$ ce qui donne le rapport $\frac{V_m^\circ P^\circ}{RT} = 10^{-3}$ et pour $P \ll 1000 \text{ bars}$ on peut toujours considérer que $\ln(a) = 0$ et donc $a = 1$.

Pour un état condensé pur :

$$\mu(T, P) = \mu^o(T)$$

Exemple : Equilibre de l'eau $H_2O_s = H_2O(l)$

- Paramètres intensifs : P, T
- Relations entre eux : $\mu_{H_2O_s} = \mu_{H_2O(l)}$
- Donc la variance vaut $v = 2 - 1 = 1$

Interprétation du diagramme de phase d'un corps pur

Les frontières entre les différentes phases possibles correspondent aux équilibres tels que celui qu'on vient de décrire. On peut ainsi interpréter le fait que la variance est de 1 : cela signifie qu'en fixant la température, on fixe nécessairement la pression, et vice versa. D'où le diagramme.

Attention dans le cas liquide la pression n'est PAS un facteur d'équilibre, dans le cas gazeux la pression EST un facteur d'équilibre mais on l'impose. Ici de toute manière on n'aura pas de gazs, mais à savoir.

En chimie on va souvent travailler à pression fixée donc on introduit un nouvel outil d'étude : **Dans toute la suite on travaille à pression fixée.**

Courbe d'analyse thermique

Analyse thermique = suivi de l'évolution de la température en fonction du temps t lors du refroidissement isobare des mélanges.

On suppose qu'on dispose d'un dispositif d'évacuation de la chaleur de sorte que $\frac{\delta Q}{dt} = cste$. Dans le cas d'un mélange isobare on peut écrire le premier principe $dH = \delta Q = cdT$ pour phase condensée ou GP, de sorte que $\frac{dT}{dt} = cste$: on a une évolution affine de la température.

On va appliquer cela au corps pur :

- Différentes étapes au tableau, calcul de la variance à chaque fois + tracé de la courbe d'analyse thermique en direct
 - On part d'un composé pur A(s) : $v = 1$ parce qu'on fixe la pression donc T peut varier tranquillement
 - Ensuite on a l'équilibre liquide-solide : $A(s) = A(l)$
On a vu qu'on avait une variance de 1 mais pour un refroidissement isobare la pression est fixée donc variance de 0 d'où le palier : la température ne peut plus évoluer pendant le changement d'état
 - Idem quand on a A(l) $v = 1$ d'où droite température peut varier

- Points importants à marquer au tableau : apparition du premier grain de solide, disparition de la dernière goutte de liquide, changement d'état, etc

Tracé en direct de la courbe d'analyse thermique de l'acide palmitique pur

1.2 Cas d'un constituant dans un mélange, mélange binaire

Définition : mélange binaire = système constitué de deux espèces chimiques A et B qui ne réagissent pas entre elles. (on l'a montré avec les spectres IR)

Variables de composition

Rappels sur slide

On écrit la fraction molaire ou fraction massique d'un constituant dans la phase Φ
 En toute rigueur les fractions molaires et massiques ne sont définies que dans une phase.
 Quand on cherchera la fraction globale d'un constituant il faudra prendre en compte les deux phases...

Exactement comme tout à l'heure on étudie un mélange A+B à pression fixée.

Courbe d'analyse thermique

- Calcul de la variance à chaque étape
- Explication de la rupture de pente
 Solidification = phénomène exothermique donc diminution de température moins rapide et courbe d'analyse thermique présente une rupture de pente lors de l'apparition des premiers cristaux, puis, lorsque le mélange s'est entièrement solidifié la diminution de température redevient plus rapide occasionnant une nouvelle rupture de pente de la courbe d'analyse thermique.
 Autre interprétation de la rupture de pente : la quantité de chaleur (constante donc) apportée au début sert simplement à chauffer le liquide, mais ensuite elle sert à la fois à chauffer le mélange ET à effectuer le changement d'état qui est soit exo soit endo !

Remarque : on peut avoir un retard à la solidification, phénomène de surfusion, état métastable. Parcontre pas observé pour la fusion.

Tracé en direct de la courbe d'analyse thermique d'un mélange acide palmitique-thymol

1.3 Cadre d'étude

On se limitera à l'étude des mélanges binaires homogènes proches de l'équilibre constitué de deux composés A et B :

- Totalemment miscibles à l'état liquide (A et B forment une phase liquide unique)

- Soit totalement miscibles à l'état solide (Phase solide unique c'ad un alliage) soit totalement non miscibles (Deux phases solides séparées)

Les deux variables physiques considérées vont être la température et la pression, mais ici l'influence de la pression en phase condensée est toujours faible tant qu'on reste dans des pressions peu élevées : étude limitée aux diagrammes isobares, c'ad qu'on se limite à des pressions voisines de la pression atmosphérique.

Cadre de l'étude :

Un mélange binaire, à pression constante, contenant des phases solides et/ou liquides, dont les espèces sont miscibles à l'état liquide mais pas forcément à l'état solide

2 Diagrammes binaires avec miscibilité totale à l'état solide

Montrer que pour le germanium et le silicium, rayons atomiques proches et cristallisent dans la même maille : miscibilité totale (alliage de substitution). Analogie avec la notion de solubilité !

2.1 Construction d'un diagramme binaire : courbe d'analyse thermique

On a déjà introduit la notion de courbe d'analyse thermique, qui nous permet de visualiser la dépendance en température. Mais pour un mélange, la composition est aussi importante !

Le diagramme binaire représente les différents états d'équilibre d'un mélange binaire A-B selon la fraction massique ou le titre molaire, et la température, à pression P fixé.

La méthode de tracé est la suivante : *Explications pas à pas sur slide à partir des courbes d'analyses thermiques effectuées à différentes compositions du mélange.*

Il comporte deux courbes :

- Le liquidus : lieu des points correspondant au début de la solidification du mélange binaire lors d'un refroidissement isobare
- Le solidus : lieu des points correspondant à la fin de la solidification

Les deux courbes séparent le domaine en plusieurs domaines :

- Domaine de la phase liquide au dessus du liquidus $v = 4 - 2 = 2$

- Domaine à simple fuseau compris entre le liquidus et le solidus correspondant à un domaine d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide comprenant chacune les deux constituants chimiques $v = 4 - 3 = 1$
- Domaine de la solution solide en dessous du solidus $v = 4 - 2 = 2$

Remarque : tous les diagrammes, obtenus à partir des courbes d'analyse thermique, sont expérimentaux. Des modèles théoriques peuvent permettre de les justifier dans le cas de mélanges idéaux mais c'est tout.

2.2 Description des deux phases à l'équilibre, lecture

D'accord bon et maintenant comment on les lit ? Qu'est ce qu'on peut en tirer ? On a déjà vu en physique sur les diagrammes de Clapeyron le théorème de l'horizontale et la règle des moments, on va voir qu'on peut les appliquer ici aussi !!!

Dans un diagramme binaire isobare solide-liquide, la composition des deux phases liquide et solide en équilibre est donnée, respectivement, par les abscisses des intersections de l'horizontale isotherme avec les deux courbes limitant le domaine diphasé des domaines monophasés du liquide (liquidus) et du solide (solidus)

On obtient w_2^l qui est la fraction massique en 2 de la phase liquide et w_2^s la fraction massique en 2 de la phase solide.

Théorème des moments : $n^l ML = n^s MS$

n^l est la quantité totale de liquide et n^s la quantité totale de solide

Petit exercice d'application sur Slide

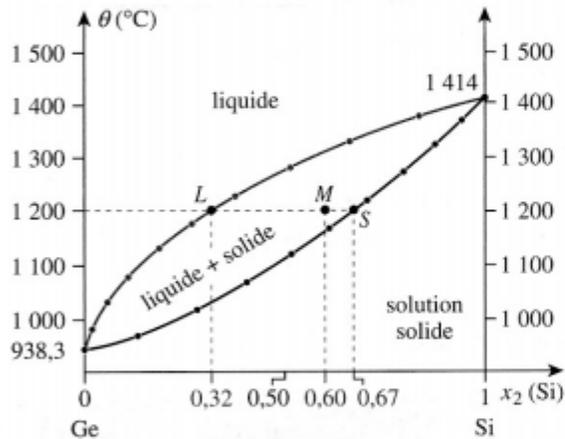
Diagramme binaire germanium - silicium

Le document 12 donne le diagramme binaire isobare solide-liquide germanium - silicium en fonction de la fraction molaire du silicium, $x(\text{Si}) = x_2$. Soit le système obtenu en mélangeant 8,43 g de silicium et 14,52 g de germanium.

1) Calculer la fraction molaire globale du silicium dans ce mélange.

2) Ce système est porté à 1 200 °C. Justifier que le système est diphasé et déterminer la composition des deux phases.

3) Déterminer la composition en quantités de matière et en masses de ce système à 1 200 °C.



Doc. 12. Diagramme binaire solide-liquide germanium-silicium.

1) Par définition, la fraction du silicium est, avec les notations usuelles :

$$x(\text{Si}) = x_2 = \frac{n(\text{Si})}{n(\text{Si}) + n(\text{Ge})} = \frac{\frac{m(\text{Si})}{M(\text{Si})}}{\frac{m(\text{Si})}{M(\text{Si})} + \frac{m(\text{Ge})}{M(\text{Ge})}}$$

$$= \frac{\frac{8,43}{28,1}}{\frac{8,43}{28,1} + \frac{14,52}{72,6}} = 0,60$$

d'où : $x(\text{Ge}) = 0,40$

2) À 1 200 °C, le point représentatif du système global est à l'intérieur du fuseau, donc dans le domaine diphasé. L'intersection de l'horizontale isotherme avec le liquidus donne la fraction molaire du silicium dans le liquide, $x_2^\ell = 0,32$, et celle avec le solidus donne la fraction molaire du silicium dans le solide, $x_2^s = 0,67$.

3) La quantité totale du système est :

$$n = n^s + n^\ell = \frac{8,43}{28,1} + \frac{14,52}{72,6} = 0,500 \text{ mol}$$

Le rapport des quantités de liquide et de solide est donné par le théorème des segments inverses :

$$\frac{n^\ell}{n^s} = \frac{MS}{ML}$$

d'où : $\frac{n^\ell}{MS} = \frac{n^s}{ML} = \frac{n}{LS}$

$$n^\ell = \frac{n \cdot MS}{LS} = 0,500 \times \frac{0,67 - 0,60}{0,67 - 0,32} = 0,100 \text{ mol}$$

d'où : $n^s = n - n^\ell = 0,400 \text{ mol}$

Les quantités, puis les masses des constituants dans chaque phase se déduisent alors des fractions molaires dans chaque phase :

$$n^\ell(\text{Si}) = x^\ell(\text{Si}) \cdot n^\ell = 0,032 \text{ mol}$$

$$n^\ell(\text{Ge}) = n^\ell - n^\ell(\text{Si}) = 0,068 \text{ mol}$$

$$n^s(\text{Si}) = x^s(\text{Si}) \cdot n^s = 0,268 \text{ mol}$$

$$n^s(\text{Ge}) = n^s - n^s(\text{Si}) = 0,132 \text{ mol}$$

$$m^\ell(\text{Si}) = n^\ell(\text{Si}) \cdot M(\text{Si}) = 0,032 \times 28,1 = 0,90 \text{ g}$$

$$m^\ell(\text{Ge}) = n^\ell(\text{Ge}) \cdot M(\text{Ge}) = 0,068 \times 72,6 = 4,94 \text{ g}$$

$$m^s(\text{Si}) = n^s(\text{Si}) \cdot M(\text{Si}) = 0,268 \times 28,1 = 7,53 \text{ g}$$

$$m^s(\text{Ge}) = n^s(\text{Ge}) \cdot M(\text{Ge}) = 0,132 \times 72,6 = 9,58 \text{ g}$$

$$m^\ell = 5,84 \text{ g} ; m^s = 17,11 \text{ g}$$

2.3 Application : Purification par fusion de zone

On peut l'utiliser si on a un constituant B_1 et une impureté B_2 en faible concentration dont le début du diagramme a l'allure d'un simple fuseau descendant.

Utilisé pour obtenir du silicium monocristallin ultra pur utilisé dans les cellules photovoltaïques : on veut 1 impureté pour 10^{10} atomes de Si à partir d'un silicium impur (à 99,9 pourcents).

On dispose un morceau de silicium monocristallin impur dans une enceinte sous vide.

Une bobine alimentée par des courants HF crée des courants de Foucault intense au sein du lingot ce qui conduit à une fusion locale du silicium impur.

On observe le diagramme binaire en fonction de la fraction molaire en impuretés. A une température T inférieure à la température de fusion de B_1 pur le liquide est plus riche en l'impureté B_2 que le solide avec lequel il est en équilibre.

La bobine est translattée lentement : la zone fondue recristallise en arrière, et on voit qu'en recristallisant, la composition du solide obtenu a une concentration en impuretés inférieure à la valeur initiale tandis que les impuretés s'accumulent dans la zone liquide fondue. On fait plusieurs passages et à la fin on découpe l'extrémité du lingot ou sont concentrées toutes les impuretés.

3 Diagramme binaire avec miscibilité nulle à l'état solide

Lorsque les deux constituants B_1 et B_2 n'ont pas la même structure cristalline et/ou que leurs rayons atomiques sont très différents ils sont généralement très peu miscibles. Hypothèse de miscibilité nulle = cas limite. Exemple : mélange Cadmium-bismuth ou Or-Silicium.

3.1 Courbes d'analyses thermiques et tracé du diagramme

Courbes d'analyse thermique montrent trois types de comportement lors d'un refroidissement isobare et lent :

- Pour les composés purs on retrouve l'allure d'une courbe d'analyse thermique pour un corps pur avec palier isotherme horizontal de solidification pour $T = T_{Au}^* = 1064\text{degrs}$ et $T = T_{Si}^* = 1414\text{degrs}$.
Variance : $v = 3 - 2 = 1$ donc si P est fixé, T est fixé
- Pour les deuxièmes et 3ème courbes on a la même allure qu'on va décrire tout de suite :
 - A partir du liquide on a une première rupture de pente lors de l'apparition des premiers cristaux d'Au. On a alors $v=1$ comme d'hab
 - Ensuite jusqu'à T_E on observe la cristallisation progressive de Au avec une température variable ($v=4-2=2$ donc si P fixé, T peut encore varier)
 - Ensuite à un certain moment le premier grain de Si(s) apparaît, or Au(s) et Si(s) sont non miscible ! Donc on a 3 phases différentes, la variance diminue à 0, et à $T = T_E$ on observe un palier isotherme avec apparition des cristaux des deux solides non miscibles. Système triphasé : $v=4-3=1$ donc P fixé implique T fixé

- Pour $T < T_E$ il n'y a plus de liquide et on observe le refroidissement à température variable des deux solides $v=2$ donc à P fixé T varie encore
- Entre les deux pour une composition particulière $x_{Si} = 0,186$, on observe le refroidissement de la phase liquide, puis directement pour $T = T_E = 363\text{degrs}$ la palier isobare isotherme de solidification simultanée de l'or et du silicium. Le point E est notre point particulier : comme le solidus et le liquidus se rejoignent, les phases liquides et solides ont exactement la même composition. En raison de cette relation supplémentaire la variance du mélange en E vaut $v = 4 - 2 - 1 = 1$ puis comme P est fixé, ce mélange n'existe que pour une température unique T_E

Le point E de rencontre des deux branches du liquidus est appelé **point eutéctique** (grec bien cristallisé). Le mélange correspondant à cette composition particulière appelé mélange eutéctique change d'état physique à température constante.

Tracé en live d'un diagramme binaire

En live on fait une seule des courbes, à la compo de l'eutéctique.

Attention penser à avoir allumé le bain thermostaté au tout début sinon c'est tout fichu

3.2 Composition des phases

Pour connaître la composition des phases il suffira d'appliquer à nouveau le théorème de l'horizontal dans chacun des domaines d'intérêt.

- Etat diphasé liquide-solide
 - Si $x_{SiM} > x_E$: le système est constitué d'une phase solide Si(S) pure ($x_{Si} = 1$) et d'une phase liquide dont la composition est donnée par x_{Si}^L
 - Idem de l'autre côté

Et la répartition de la quantité de matière entre les deux phases est toujours donnée par la règle des moments.

- Etat diphasé solide-solide
Pour $T < T_E$ le système comporte deux phases solides pures non miscibles Si(s) et Au(s). La règle des moments s'applique encore.
- Etat triphasé liquide-solides
Les points du palier eutéctique correspondent à un état triphasé ou le liquide est en équilibre avec les deux solides purs A(s) et B(s). Les compositions des trois phases sont fixées car variance réduite nulle.
La composition de la phase liquide est toujours x_E .
Cependant la position du point M sur le palier eutéctique ne nous permet PAS de

déterminer les composés des phases car il y a trop d'inconnues : mathématiquement on peut obtenir un barycentre M entre 3 points A, E et B pour des coefficients différents.

3.3 Abaissement d'un point de fusion

[Retour sur la manip d'introduction](#)

On sait que de nombreux sels minéraux forment avec l'eau des eutectiques qui cristallisent à des températures bien inférieures à 0°C sous la pression 1 bar.

Par exemple le sel NaCl et l'eau forment un composé défini qui donne un diagramme binaire avec eutectique. Comme ce composé défini est à fusion non congruente on a limité le tracé à $w_{\text{NaCl}} < 0,3$. Le composé défini en question est $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_{2(s)}$

D'après le diagramme, H₂O et NaCl forment un mélange binaire avec miscibilité nulle des solides. L'eutectique est obtenu pour une fraction massique de $w_E = 23$ pourcents en NaCl et une température de $T_E = 21,2$ degrés. À cette composition w_E précise, et au-dessus de cette température T_E le mélange est liquide.

T_E est la température limite au-dessus de laquelle le salage des routes est encore possible à condition d'obtenir la bonne fraction massique. . .

Il est donc possible pour une température $T > -21$ degrés de faire fondre une couche de verglas sur la route en ajoutant sur la chaussée une proportion de sel appropriée.

Application :

On suppose qu'on est à $T = -10^{\circ}\text{C}$. On regarde ce qu'il se passe sur le diagramme : l'ajout de sel peut provoquer la fusion de la glace si on a une fraction massique en NaCl comprise entre 0,14 et 0,26.

Supposons qu'on a 1 kg de glace.

$$m_{\text{sel}} = \frac{m_{\text{glace}}}{\frac{1}{w_{\text{NaCl}}} - 1}$$

Donc il faut entre 163g et 351g de sel pour faire fondre 1 kg de glace !

4 Remarques et questions

- À température et pression ambiante, l'étain existe sous une forme dite bêta (étain blanc) qui possède un système cristallin tétragonal. Cependant, en dessous de

13,2 °C, cette forme devient instable et se transforme en étain alpha (étain gris), avec un système cristallin cubique. Cette réaction est appelée peste de l'étain. Elle est relativement lente à température modérée mais devient rapide vers 40 °C et s'accompagne d'une diminution de la masse volumique de l'étain, passant d'environ 7,29 g.cm⁻³ pour la forme bêta à environ 5,77 g.cm⁻³ pour la forme alpha, et d'un changement de couleur, du blanc au gris. Le changement de densité s'accompagne d'une augmentation de volume et d'une fragilisation de l'étain, qui tend à se réduire en poudre. La présence d'impuretés d'aluminium, d'antimoine, de bismuth ou de zinc ralentissent ou empêchent la réaction. Donc typiquement on aimerait bien connaître la fraction molaire en étain en fonction de la température à laquelle on travaille