

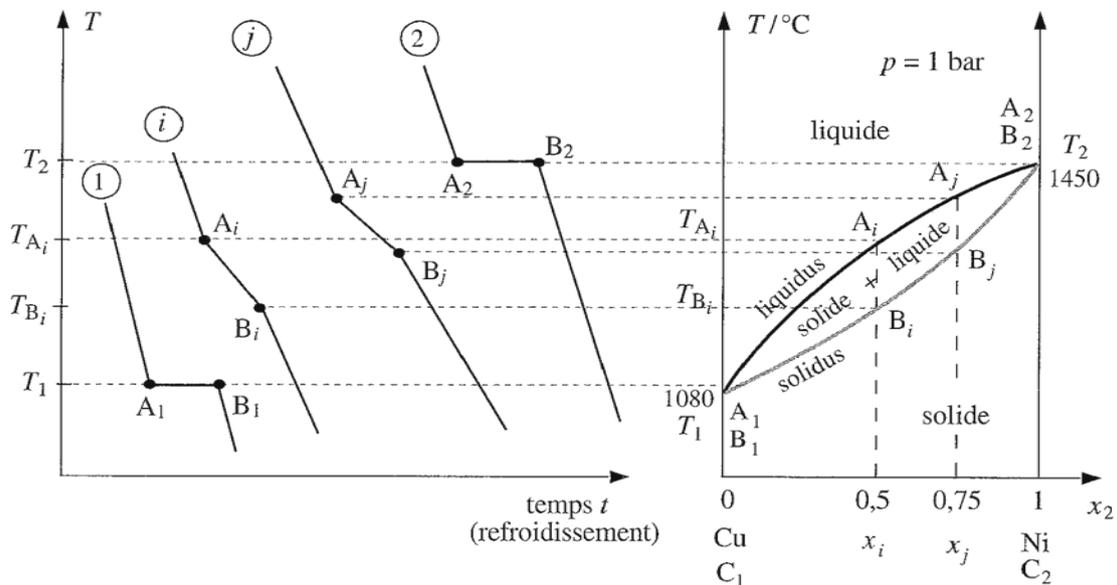
Mélanges binaires solide-liquide

Tous les diagrammes binaires sont des diagrammes **isobares**.

Voir le doc powerpoint sur la page <http://www.lycee-champollion.fr/spip.php?rubrique946>

I) Cas de la miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide

• **Exemple** : diagramme binaire isobare Cu-Ni



• Le diagramme binaire comprend deux courbes :

- une courbe appelée **liquidus** représentative des points correspondant au début de la cristallisation (cristallisation commençante) du liquide binaire lors de son refroidissement et à la fin de fusion du solide lors de son échauffement.

→ Au-dessus du liquidus, les deux constituants sont **en phase liquide**.

→ Le **liquidus** donne la **composition de la phase liquide** en équilibre avec la phase solide.

- une courbe appelée **solidus** représentative des points correspondant à la fin de la cristallisation du liquide binaire lors de son refroidissement et au début de la fusion du solide binaire lors de son échauffement.

→ En-dessous du solidus, les deux constituants sont **en phase solide**.

→ Le **solidus** donne la **composition de la phase solide** en équilibre avec la phase liquide.

• Entre le liquidus et le solidus : Deux phases en équilibre.

• **Variance** :

- $v = 2$ au dessus du liquidus et en dessous du solidus.
- $v = 1$ entre le liquidus et le solidus.

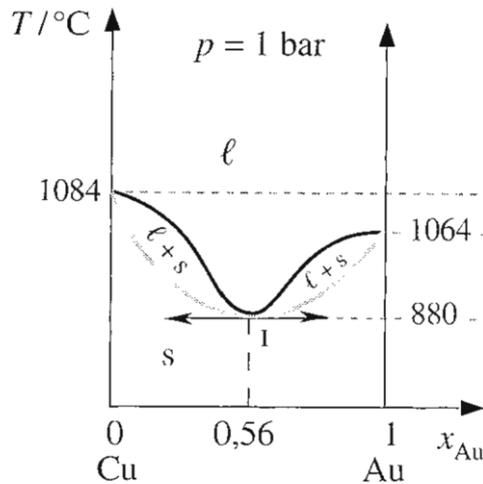
• A T fixée, la composition de chaque phase est déterminée. Pour trouver cette composition, on utilise le **théorème de l'horizontale**.

- Pour connaître les proportions relatives des phases liquide et solide, on utilise le **théorème des moments chimiques** :

$$\frac{n_s}{n_l} = \frac{x_2 - x_{2(l)}}{x_{2(s)} - x_2} \quad \text{ou} \quad \frac{n_s}{n} = \frac{x_2 - x_{2(l)}}{x_{2(s)} - x_{2(l)}}$$

- Les diagrammes binaires ne sont pas nécessairement en fuseau et peuvent présenter un extremum (qui est en général un minimum)

Exemple : Diagramme binaire isobare d'un mélange cuivre-or



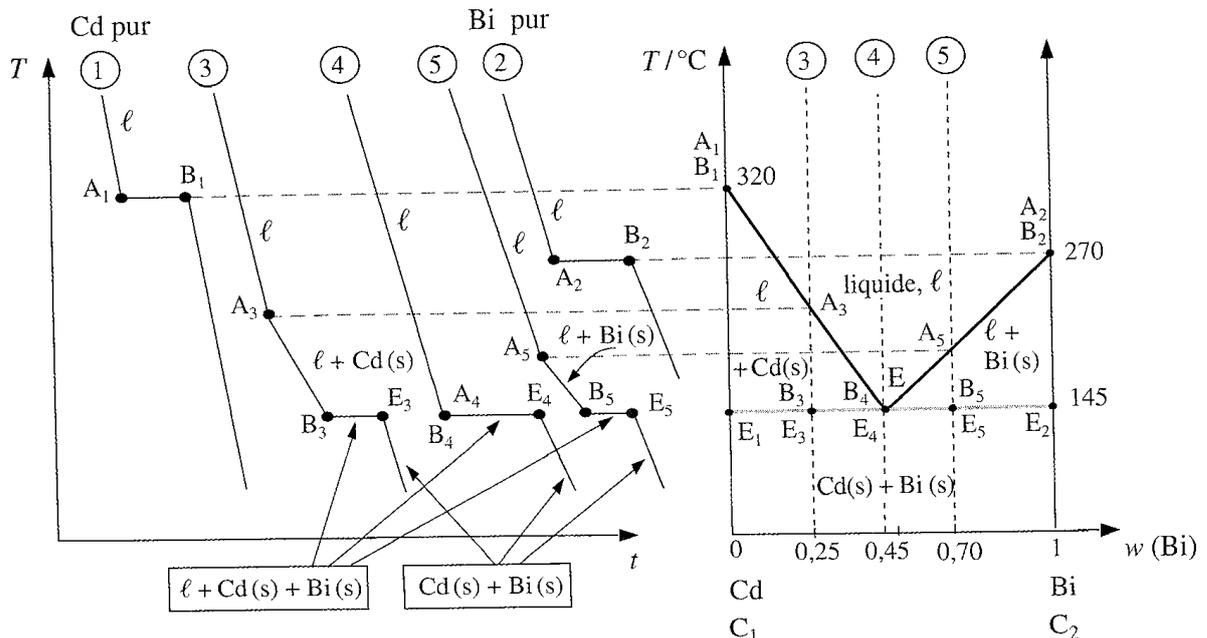
Il existe alors un point particulier appelé **point indifférent I** auquel le changement d'état se fait à température constante. La composition du mélange correspondant au point I varie avec la pression (ce qui permet de le distinguer du corps pur).

II) Cas de la miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide

II) 1. EUTECTIQUE

- **Exemple** : Courbe d'analyse thermique pour un mélange cadmium (constituant C_1) et Bismuth (constituant C_2).

Les solides Cd(s) et Bi(s) sont totalement NON miscibles.



① : Cd pur

② : Bi pur

③ : Mélange Cd et Bi ; $w(\text{Bi}) = 0,25$

④ : Mélange Cd et Bi ; $w(\text{Bi}) = 0,45$

⑤ : Mélange Cd et Bi ; $w(\text{Bi}) = 0,70$

Courbes ③ et ⑤ : on remarque **deux** changements de pente.

Le premier changement de pente correspond à la formation d'un premier cristal d'UN SEUL des deux solides :

pour ③ : il s'agit de Cd(s)

pour ⑤ : il s'agit de Bi(s)

Le deuxième changement de pente est suivi d'un palier horizontal lors de la formation simultanée de cristaux de Cd et de Bi à partir de la phase liquide.

Courbe ④ :

Elle correspond à un mélange particulier dit **mélange Eutectique** qui change d'état physique à température constante.

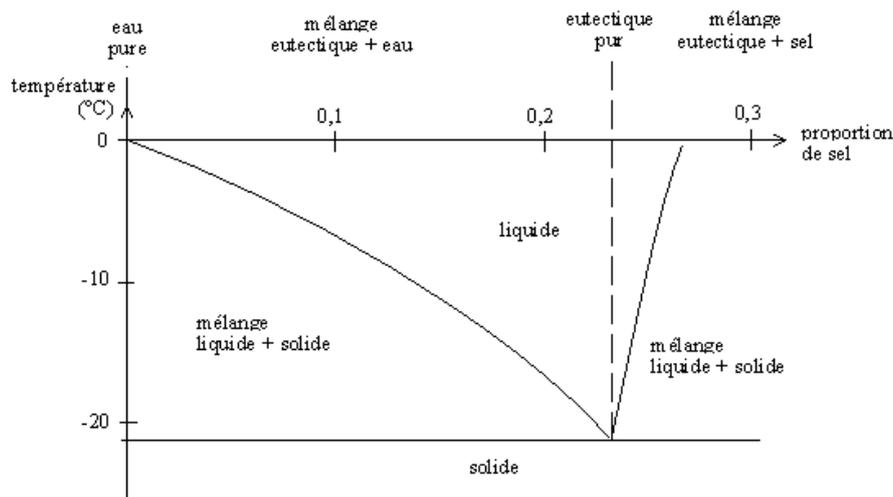
E = point eutectique (grec : « qui fond bien ») → le mélange solide binaire de composition eutectique est celui qui fond à la température la plus basse.

Attention : pas d'application du théorème des moments chimiques sur l'horizontale $T = T_E$ car alors, le système est triphasé.

Applications :

1. Salage des routes

Extrait du diagramme isobare ($P^\circ = 1 \text{ bar}$) pour le mélange glace - NaCl (pour de petites teneurs en NaCl) :



2. Réalisation d'un mélange eutectique pour les soudures : Abaissement de la température de fusion.

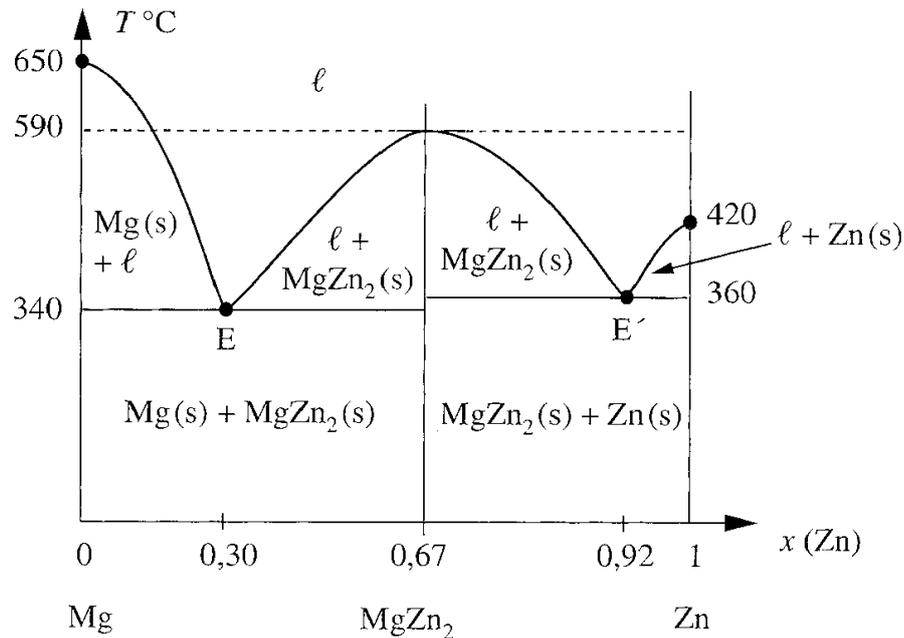
Pour l'eutectique Pb-Sn : $w(\text{Pb})=0,38$; $T_E = 188^\circ\text{C}$.

D'autre part : $T_{\text{fus}}(\text{Sn}) = 232^\circ\text{C}$; $T_{\text{fus}}(\text{Pb}) = 327^\circ\text{C}$.

D'où l'intérêt de réaliser les soudures avec le mélange eutectique.

II) 2. DIAGRAMME A COMPOSE DEFINI

Allure du diagramme binaire isobare pour le système Magnésium - Zinc



- **Existence d'un composé défini**

Il existe sur ce diagramme un solide différent de $Mg_{(s)}$ pur et $Zn_{(s)}$ pur : le solide $MgZn_{2(s)}$ est appelé composé défini.

Le composé défini a une stœchiométrie bien définie.

Le solide $MgZn_2$ fond à une température constante : $T = 590^\circ C$ et **le liquide a la même composition que le solide** mais il n'est pas constitué de particules de $MgZn_2$ mais de particules de zinc et de magnésium.

- **Phases dans les différents domaines du diagramme binaire isobare**

C'est la juxtaposition de deux diagrammes isobares à eutectiques sauf pour le liquide formé à partir de $MgZn_{2(s)}$.

(Ainsi, comme pour les diagrammes précédemment étudiés, il suffit d'appliquer le théorème de l'horizontale pour retrouver les espèces présentes dans chaque domaine).

R: Lors de la fusion du composé défini, il n'y a pas conservation de la quantité de matière.

En effet : 1 mole de $MgZn_{2(s)}$, après fusion, fournit 1 mole de $Mg_{(l)}$ et 2 moles de $Zn_{(l)}$ soit un total de 3 mol \neq 1mol.

On ne peut donc pas appliquer le théorème des moments chimiques pour un composé défini si le diagramme binaire isobare est en **fractions molaires**.

Par contre, il y a conservation de la masse.

En effet : 1000g de $MgZn_{2(s)}$, après fusion, fournit m_1 g $Mg_{(l)}$ et m_2 g de $Zn_{(l)}$ telles que $m_1 + m_2 = 1000$ g.

On peut donc appliquer le théorème des moments chimiques pour un composé défini si le diagramme binaire isobare est en **fractions massiques**.