

CHAPITRE IV : EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE

I -Équilibres liquide-solide

Un diagramme de phases permet, pour un mélange donné, de la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres. Les équilibres entre phases liquides et solides peuvent conduire à des diagrammes de phases très divers. Dans ce chapitre, nous ne traiterons que de systèmes binaires, en montrant comment le formalisme thermodynamique permet de retrouver et d'interpréter les principales formes de diagrammes de phases.

Rappels

Une phase est un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisés par une structure et par un arrangement atomique identiques.

Un composant est un corps pur. Il peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique (H_2O , Al_2O_3 , SiO_2 ...).qui peut être présent dans différentes phases , et Deux composants mélangés peuvent ne former qu'une seule phase,

S'ils peuvent se mélanger quel que soit le dosage, on dit qu'ils sont totalement miscibles. S'ils ne peuvent se mélanger, comme l'eau et l'huile, ils forment alors deux phases, distinctes et sont dits non miscibles. Certains métaux ne sont pas miscibles, comme le germanium et l'aluminium, pour lesquels, dès le stade de la fusion, les deux phases se retrouvent totalement séparées.

TRACAGE D'UN DIAGRAMME

Le diagramme binaire sert à déterminer les limites de domaines dans lesquels peuvent exister des phases, et même donner les compositions de chaque phases.

Ils présentent sensiblement le même aspect que les diagrammes liquide/vapeur. Lorsque les deux composés sont miscibles, on observe un fuseau simple pour les cas idéaux, et l'existence d'un point analogue à l'azéotrope pour les solutions réelles.

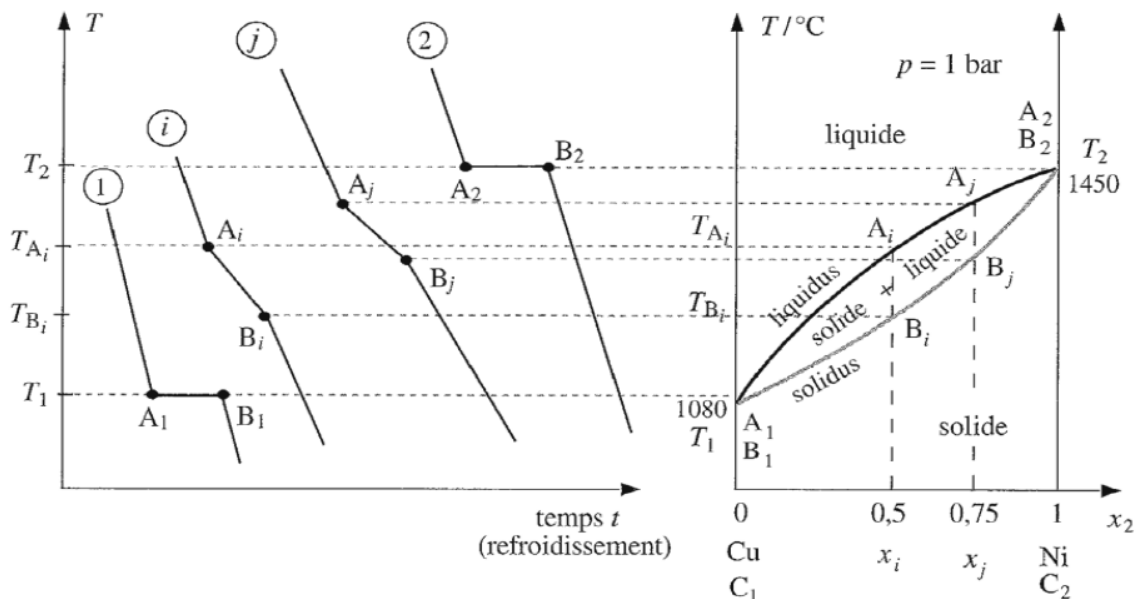
Dans le cas de composés non miscibles, il y a apparition d'un point analogue à l'hétéro azéotrope nommé point eutectique. La différence majeure apparaît lorsque les deux solides peuvent former un ou plusieurs composés définis. Ce nouveau composé se comporte alors comme un corps pur, et le diagramme binaire ressemble à la juxtaposition de deux diagrammes binaires simples.

REMARQUE :

Les diagrammes liq sol sont souvent isobares car la pression a peu d'influence Sur les équilibres liquides -solide.

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

On prend le mélange binaire de diagramme isobare de Cu-Ni



On constat de ce diagramme trois zones :

1)-le liquidus : au-dessus de cette courbe, le produit est entièrement liquide ; le liquidus définit la composition du liquide qui est à l'équilibre avec un solide à une température donnée.

2)-le solidus : en dessous de cette courbe, tout le produit est solide ; le solidus définit la composition d'un solide qui est en équilibre avec un liquide à une température donnée.

3)-Entre le liquidus et le solidus, il y a un mélange solide-liquide. Ce diagramme permet de prédire la manière dont va se passer une solidification.

-A partir de ce diagramme on peut trouver la variance pour chaque phase, alors le calcul se fait par la règle Wil lards Gibbs , on trouve que la variance est de 2 pour les deux zones liquidus et solidus et entre ces deux phases égale à 1 .

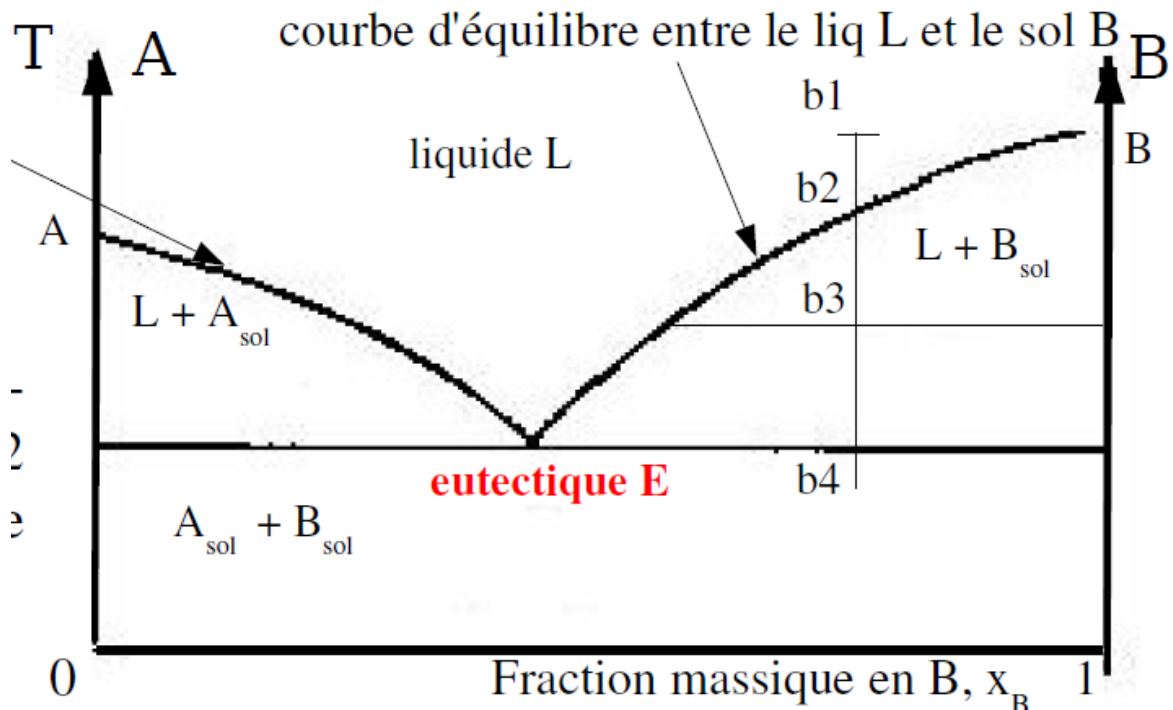
-même on détermine de ce diagramme la composition pour chaque phase (solide, liquide) on utilise le théorème des moments chimiques suivant l'expression :

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

On peut trouver de fois des diagrammes binaire sol-liq avec d'autres formes car on présente un extremum (généralement au minimum)

2) – Cas de la miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide :

On prend maintenant un mélange de deux solides non miscibles et de leurs liquides miscibles.



On constate quatre zones :

- une zone liquide L

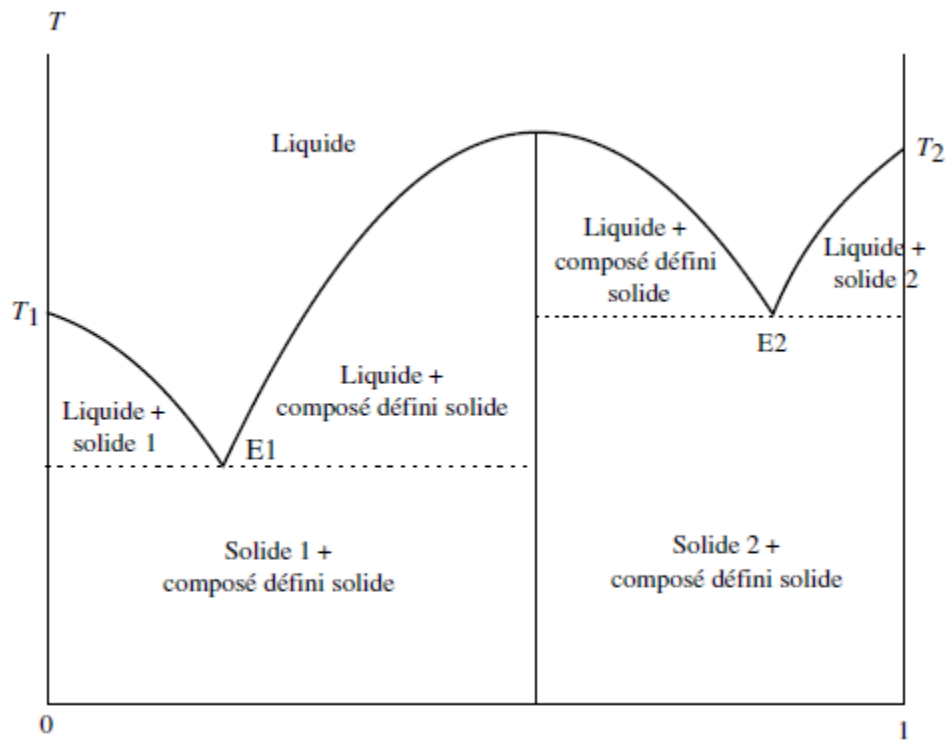
- la courbe d'équilibre liquidus AE indique que le solide A pur est en équilibre avec la solution et à partir de la ligne horizontale il n'existe aucune phase liquide

- la courbe d'équilibre liquidus BE indique le solide B est en équilibre avec la solution et à partir de la ligne horizontale on observe l'apparition des solides B.

- une zone où la solution est en équilibre avec B solide et avec A solide, la température reste constante jusqu'à ce qu'on ait une phase parfaitement solide A_{sol} + B_{sol}.

- le point E représente l'intersection entre les deux courbes liquidus qui s'appelle le point eutectique.

Dans le cas où il y a formation d'un composé intermédiaire (réaction entre les constituants du système) le diagramme binaire ressemble à la juxtaposition de deux diagrammes binaires simples cad contient deux points eutectique(E1,E2) avec un composé intermédiaire.



Exercice 1 SOIT LE DIAGRAMME BINAIRE SAMARIUM-COBALT

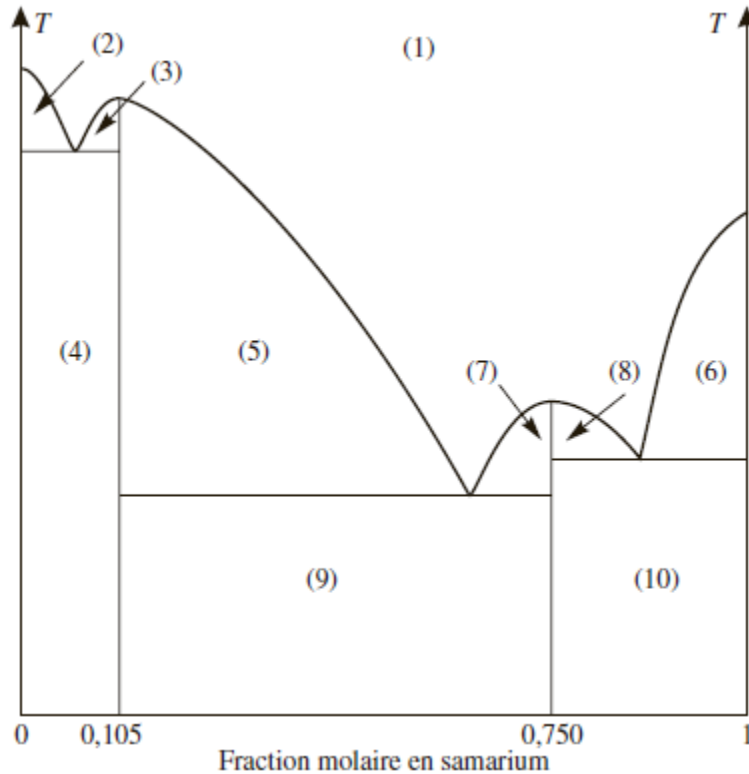


Figure 1 : Diagramme binaire isobare Samarium-Cobalt

- Quel renseignement sur la particularité du mélange nous apporte l'aspect du diagramme de la figure 1 ?
- Que représentent les droites verticales
- Combien de points eutectiques observe-t-on sur ce diagramme ?
- Déduire du diagramme les formules des composés définis de Samarium-Cobalt ?
- Comment se comportent les composés définis ? En déduire la variance particulière de ces composés ?
- Préciser les phases en présence dans les différents domaines de (1) à (10) ?

Réponse :

- L'allure du diagramme nous indique immédiatement que le mélange samarium-cobalt n'est pas miscible.
- Les droites verticales correspondent aux courbes solidus
- Il existe trois points eutectiques dans le diagramme
- D'après le diagramme nous observons que le mélange samarium-cobalt donne deux composés définis correspondant aux droites verticales de fraction molaire en samarium

0.105 et 0.750 donc le premier composé définis est de **Co₉Sa** et le second composé définis **Co₃Sa** .

- e- Les composés définis ont un comportement identiques à un corps pur donc leur variance égale à un.
- f- La phase des domaines sont :

1-liquide

2-liquide + Cobalt solide

3-liquide + Co₉Sa solide

4-Cobalt solide + Co₉Sa solide

5- liquide + Co₉Sa solide

6-liquide+ Samarium solide

7-liquide+ Co₃Sa solide

8-liquide + Co₃Sa solide

9- Co₃Sa solide + Co₉Sa solide

10- Co₃Sa solide + Samarium solide

EXERCICE 2

Soit le mélange binaire LiCl-KCl donne un eutectique à $T=625^{\circ}\text{K}$, sous la pression standard pour une composition de 55% (en masse) en KCl on supposera les deux solides non miscible et le mélange liquide idéal .

- a- Donner la composition en fraction molaire de KCl de mélange eutectique ?
- b- Quel est l'intérêt d'utiliser un mélange de composition de l'eutectique ?
- c- Donner l'allure approximative de diagramme binaire liquide-solide isobare en fonction de fraction molaire de KCl, nommer les courbes ?
- d- Quel sont les espèces et leurs état physique dans les différents domaines du diagramme ainsi que sur l'isotherme $T=625^{\circ}\text{K}$?
- e- Comment ces diagramme binaire sont t-il tracés expérimentalement ?

On donne : $M_{\text{K}} = 39.1 \text{ g/mol}$ $M_{\text{Cl}} = 35.5 \text{ g/mol}$ $M_{\text{Li}} = 6.9 \text{ g/mol}$

Température de fusion sous 1bar : $T_{\text{f(LiCl)}} = 883\text{K}$ $T_{\text{f(KCl)}} = 1043\text{K}$

Réponse :

a- On a le rapport massique Massique de KCl est ;

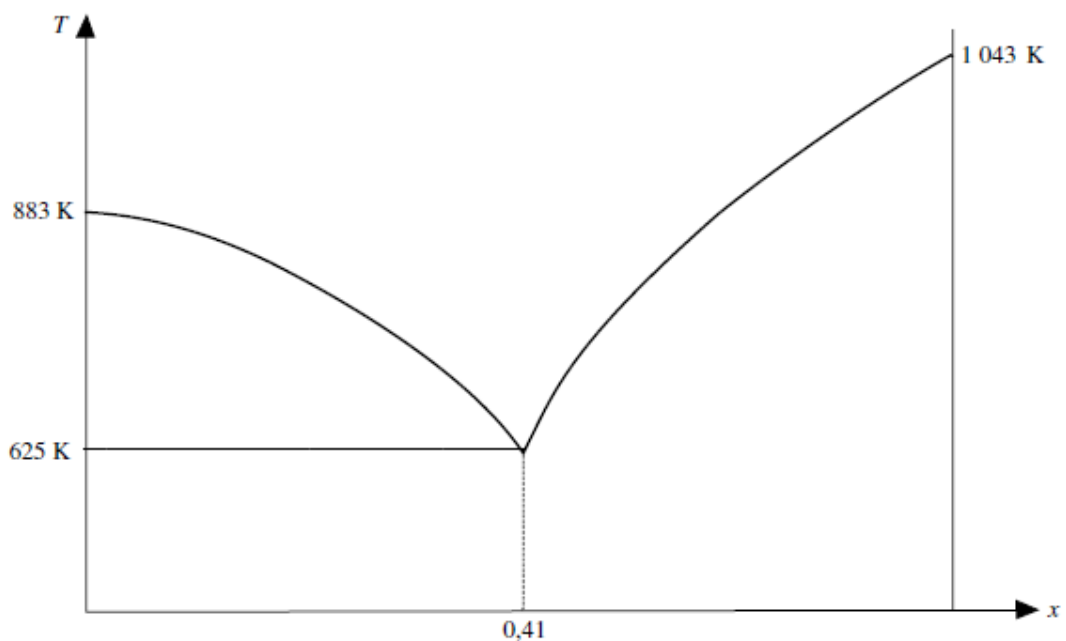
$$w_1 = \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{KCl}} + m_{\text{LiCl}}} = \frac{n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}}}{(n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}}) + (n_{\text{LiCl}} M_{\text{LiCl}})}$$
$$= \frac{74,6 n_{\text{KCl}}}{(74,6 n_{\text{KCl}}) + (42,4 n_{\text{LiCl}})} = 0,55$$

$$n_{\text{LiCl}} = 1,44 n_{\text{KCl}}$$

$$x_1 = \frac{n_{\text{KCl}}}{n_{\text{KCl}} + n_{\text{LiCl}}} = \frac{n_{\text{KCl}}}{n_{\text{KCl}} + 1,44 n_{\text{KCl}}} = \frac{1}{2,44} = 0,41$$

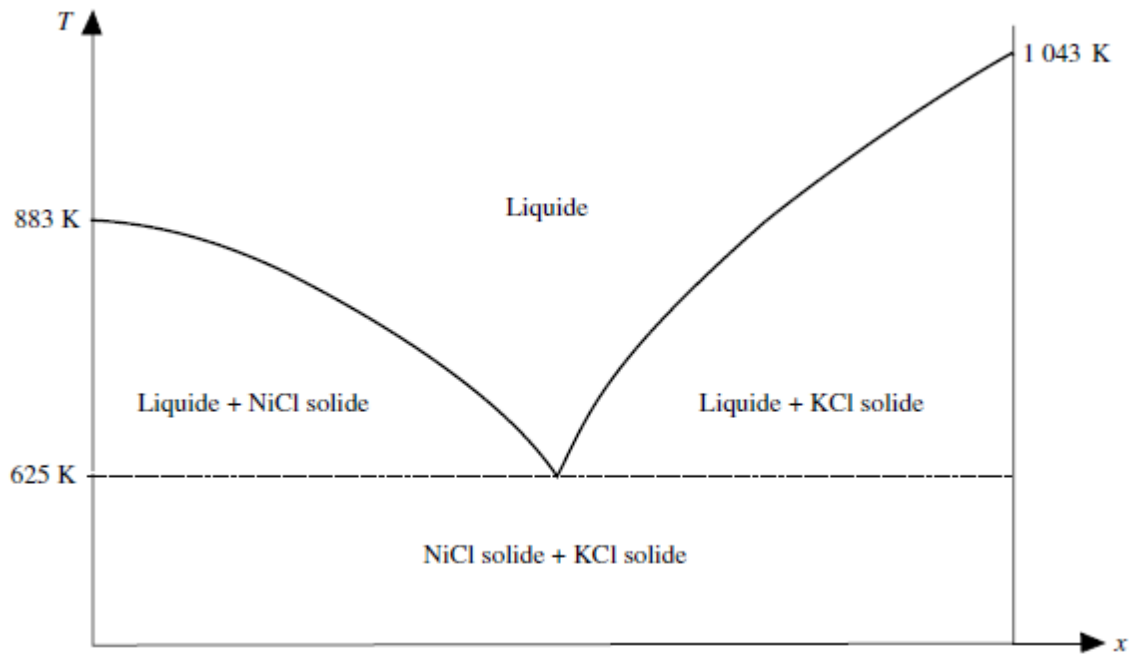
b-on a un mélange qui correspondant au solidification et le coordonnais de point eutectique en le sortant de diagramme de composition et sa température .

c-c'est un diagramme binaire de deux solides non miscibles en équilibre avec une phase liquide.



La courbe supérieure est la courbe de liquidus ainsi que les deux droites verticales correspondant au courbe solidus qui s'arrête au température de fusion des deux solides.

d)-les différents domaines sont dans le diagramme suivant :



- f- Ces courbes de diagramme binaire sont tracés a partir des courbes de refroidissement tel que chaque courbe de refroidissement donne un point de diagramme binaire.