Diagrammes de phases

I – Notion de phases.

C'est l'état sous lequel on trouvera un constituant A ou un mélange de constituants A+B. Pour définir une phase, il faut s'assurer que le système est bien homogène (même composition chimique et mêmes propriétés en tout point).

- Phase gazeuse.
  Tous les gaz sont miscibles en toutes proportions. Une phase gazeuse peut avoir un ou plusieurs constituants : air (N_2, O_2, H_2O …).
- Phase liquide. Certains liquides sont miscibles : eau + alcool (1 phase), d'autres non : eau + huile (2 phases).
- Phase solide. En général les solides sont non miscibles et il y a autant de phases que de constituants sauf dans le cas des solutions solides (alliages).

Un diagramme de phases représente donc les états sous lesquels on retrouve les constituants dans les différents domaines de température et de pression.

II – Variables d'un système.

Ce sont des variables intensives.

- Variables de position :

Nombre de constituants indépendants : dans $CaCO_{3(sol)} \rightleftarrows CaO_{(sol)} + CO_{(gaz)}$, il y a 3 constituants (*i*) et une relation (*p*);

le nombre *n* de constituants indépendants est $n = i - p = 3 - 1 = 2$.

Dans un système à *n* constituants indépendants, il y a $(n-1)$ *)* variables de position.

Dans le système $AB \rightleftarrows A + B$, il y a $n = 3 - 1 = 2$ constituants indépendants; il suffit d'une variable de position pour fixer la composition: % en mole ou en poids de A ou de B.

- Variables d'action : **T** et **P**

Chaleur	**T** (température)	si T = Cste	Diagramme isotherme
Travail	**P** (pression du système)	si P = Cste	Diagramme isobare

III – Variance d'un système.

La variance d'un système est le nombre de facteurs que l'on peut faire varier indépendamment les uns des autres sans provoquer la rupture de l'équilibre.

Soit un système formé de φ phases $(\alpha, \beta, \delta, \varepsilon\ldots)$. Dans la phase α il y a *i* constituants et n_i^α est le nombre de moles du constituant *i* dans la phase α .

La fraction molaire du constituant *i* dans la phase α est définie par $x_i^\alpha = \dfrac{n_i^\alpha}{\sum n^\alpha}$. Pour toutes les phases, on peut écrire :

α	x_1^α	x_2^α		x_i^α
β	x_1^β	x_2^β		x_i^β
φ	x_1^φ	x_2^φ		x_i^φ

Avec $x_1^\alpha + x_2^\alpha + \ldots x_i^\alpha = 1$

Il faudra connaître ($\varphi.i$) relations de concentrations (variables de positions) avec une relation entre les variables ; on a $\varphi.(i-1)$ variables de concentration et 2 variables d'action (P et T). Donc :

Nombre de variables = $\varphi.(i-1)+2$

Il y a des conditions restrictives: Le potentiel chimique d'un constituant est le même à l'équilibre dans toutes les phases : il y a donc $i.(\varphi-1)$ conditions restrictives. Si *p* est le nombre de relations entre les constituants:

$v = \varphi.(i-1) + 2 - i.(\varphi-1) - p = (i-p) + 2 - \varphi$ avec $n = i - p$ (nombre de constituants indépendants).

On obtient alors l'expression de la variance d'un système: $v = n + 2 - \varphi$ *Règle des phases - Loi de Gibbs*

Exemples :

- Glace $\leftrightarrow$ Eau : $n = 2 - 1 = 1$; $\varphi = 2$ donc $v = n + 2 - \varphi = 1 + 2 - 2 = 1$
  Equilibre monovariant: il faut fixer soit T soit P.

- $H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2}O_2$ (à 2000°C) : $n = 3 - 1 = 2$; $\varphi = 1$ donc $v = n + 2 - \varphi = 2 + 2 - 1 = 3$
  Equilibre trivariant: il faut fixer T , P et une autre variable comme la pression partielle de l'un des gaz.

- $Fe_3O_4 + 4CO \rightleftarrows 3FeO + 4\ CO_2$ $n = 4 - 1 = 3$; $\varphi = 3$ (2 solides et 1 gazeuse) donc $v = n + 2 - \varphi = 3 + 2 - 3 = 2$ il faut fixer T et P pour définir l'équilibre.

Variance relative : $v = n + 1 - \varphi$ (on néglige alors l'action de la pression: la pression est constante = 1atm).

IV – Equilibre liquide-solide - (binaires)

- Mode de représentation à P=Cste : $v = n + 1 - \varphi = 3 - \varphi$
  On trace T = f(composition) en % molaire (ou % atomique).
  La courbe de liquidus est la courbe au-dessus de laquelle n'existe que du liquide.
  La courbe de solidus est la courbe au-dessous de laquelle n'existe que du solide.

- v=0 (point invariant) $\varphi = 3$ Transformation isotherme, domaine triphasé

Exemples : liquide $\leftrightarrow$ solide (1) + solide (2) c'est le cas de l'eutectique
solide (3) $\leftrightarrow$ solide (1) + solide (2) c'est le cas de l'eutectoïde

- v=1 (on fixe T) $\phi = 2$ Domaine biphasé
- v=2 (on fixe T et la composition) $\phi = 1$ Domaine monophasé

Règle des moments chimiques (ou des leviers).

Dans un domaine biphasé, il est intéressant de connaître la proportion des phases en présence dans le mélange pour une température donnée.

A la température T, le mélange de composition X (point N) est constitué des phases ϕ_1 (liquide) et ϕ_2 (solide) :

- Si m_1 est la masse de ϕ_1 (composition massique X_1, en M)
- Et m_2 est la masse de ϕ_2 (composition massique X_2, en P)
- m masse du mélange de départ ($m = m_1 + m_2$) :

$$m_1 \frac{X_1}{100} + m_2 \frac{X_2}{100} = m \frac{X}{100}$$
$$m_1 X_1 + m_2 X_2 = mX = (m_1 + m_2)X$$
$$m_1 (X - X_1) = m_2 (X_2 - X)$$

Alors : $\boxed{m_1.NM = m_2.NP}$

Exemple

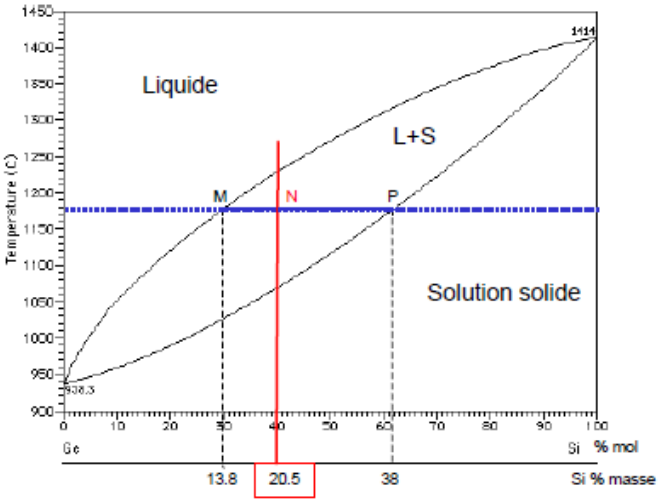
A 1180°C, 100g d'un mélange de Ge-Si à 20,5% en masse de silicium est constitué du mélange d'un solide et d'un liquide tel que :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{NP}{NM} = \frac{38 - 20.5}{20.5 + 13.8} = 2.612 \text{ si } m = m_1 + m_2 = 100g$$

$$\text{Alors } m_2 = \frac{m_1}{2.612} = \frac{m - m_2}{2.612} \text{ et } m_2.(2.612 + 1) = m = 100$$

$m_2 = \frac{m}{3.612} = 27.8$ g de solide de composition à 38% massique en Si

$m_1 = 72.2$ g de liquide de composition à 13.8% massique en Si



V – Les différents types de diagrammes liquide-solide.

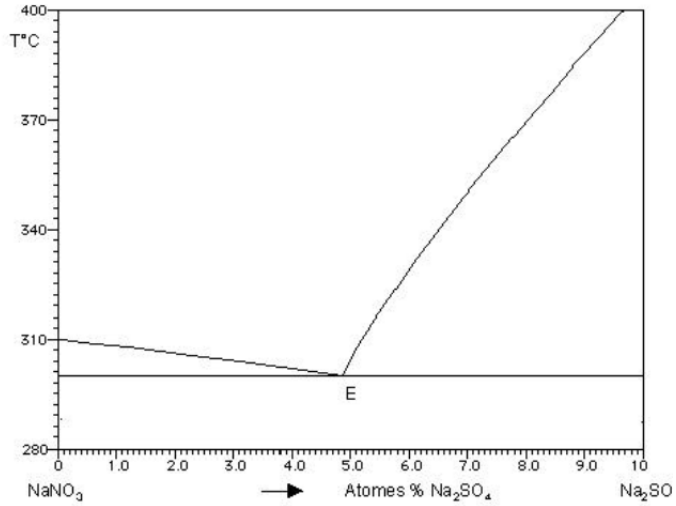
Les points singuliers les plus importants sont les points eutectiques (mélange eutectique), points péritectiques et les points correspondant aux compositions définies :

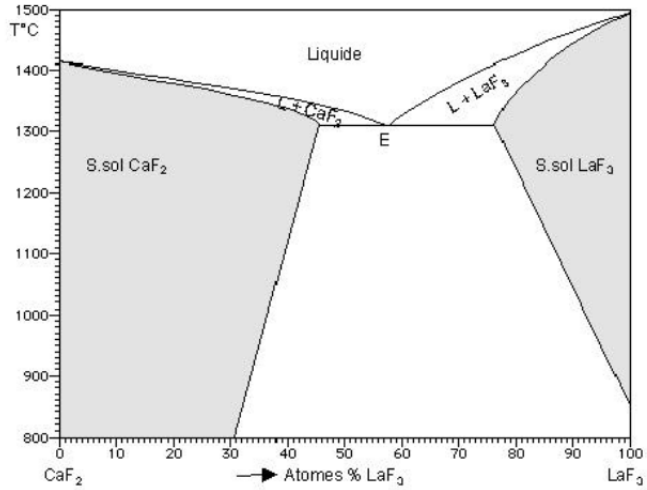
- **Eutectique** ($v=0$) en E

  Exemple 1 : à droite , diagramme $NaNO_3 - Na_2SO_4$
  Eutectique simple

  En E à T= 301°C

  liquide ↔ solide ($NaNO_3$) + solide (Na_2SO_4)





Exemple 2 : à gauche, Diagramme $CaF_2 - LaF_3$

Eutectique avec solution solide partielle

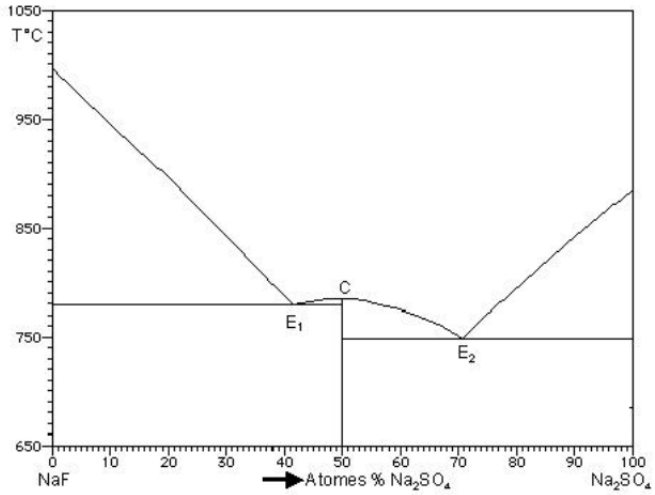
De part et d'autre du mélange eutectique E, on voit apparaître 2 solutions solides :

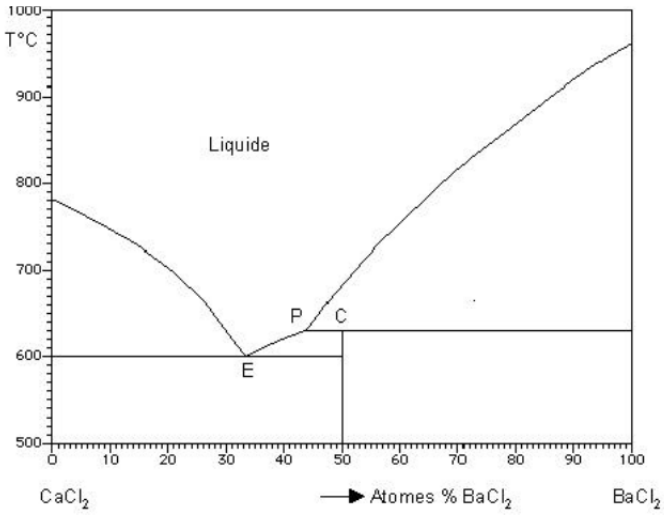
- à gauche : solution solide de LaF_3 dans CaF_2
- à droite : solution solide de CaF_2 dans LaF_3

- **Composés définis** (le liquide a la même composition que le solide)

  Diagramme $NaF - Na_2SO_4$
  - 2 eutectiques E_1 et E_2
  - En C (composé défini : Na_3SO_4F)

  (solide (Na_3SO_4F) ⇄ liquide (Na_3SO_4F)





Exemple de composé défini à fusion non congruente
(le liquide n'a pas la même composition que le solide)

Diagramme $CaCl_2 - BaCl_2$

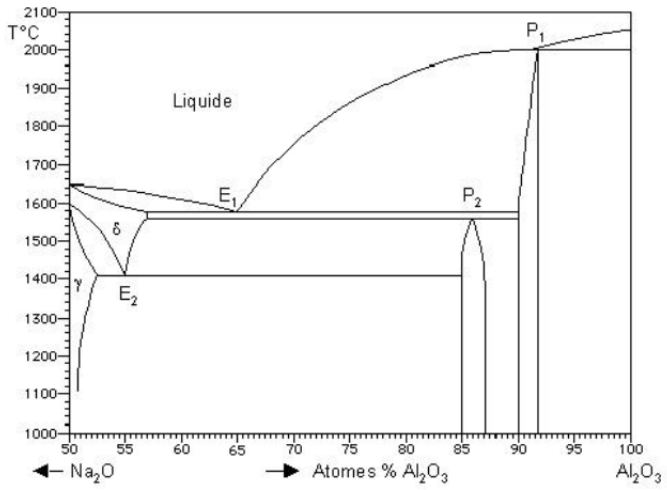
- 1 eutectique
- A droite de l'eutectique E, sur le liquidus, un point de péritexie P
- le composé défini $BaCaCl_4$ à décomposition péritectique
  (fusion non congruente en C)
  $BaCaCl_4\,(\text{solide}) \rightleftarrows BaCl_2\,(\text{solide}) + \text{liquide}\ (\text{composition P})$

Remarques :

- Un domaine monophasé est toujours séparé par des domaines biphasés.
- Les lignes horizontales sur un diagramme binaire correspondent à des invariants de température (v=0).
- Un composé défini (y compris A et B) peut subir un changement de structure (transformation allotropique) souvent dénotée par une lettre grecque :

  exemple $A_\alpha \rightleftarrows A_\beta$.

  La transformation se traduit sur le diagramme par une horizontale car v=0 .
- Les points singuliers des équilibres solide $\leftrightarrow$ solide ont une terminaison en oïde : eutectoïde et peritectoïde
- Dans le diagramme $Na_2O - Al_2O_3$, on peut remarquer l'existence d'un eutectoïde ($E_2^{'}$) , d'un péritectoïde ($P_2^{'}$) et de solutions solides du côté Na2O et des compositions à 87 et 92% de Al_2O_3 .

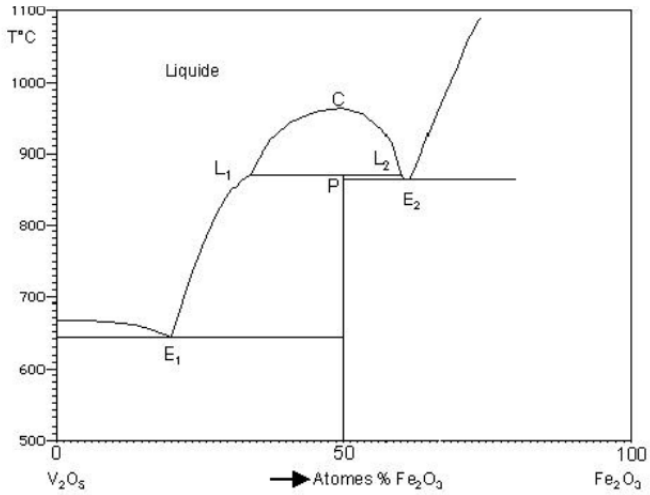


VI – Cas particuliers.

Diagramme monotectique.

On observe une lacune de miscibilité dans l'état liquide :

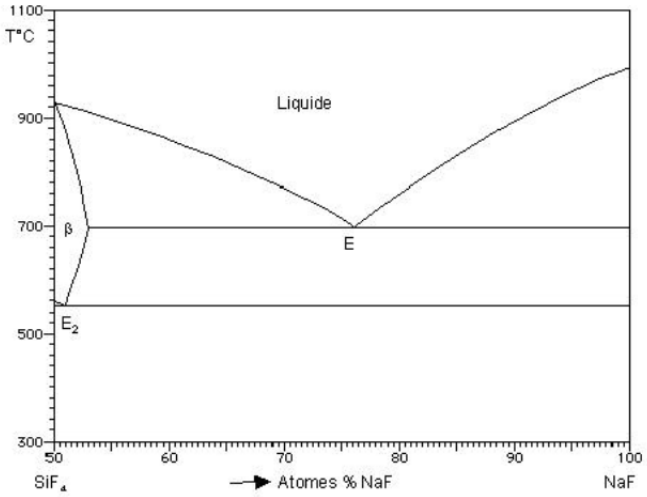
- le solide de composition $0.5\ V_2O_5 - 0.5\ Fe_2O_3(FeVO_4)$, se décompose en P en donnant 2 liquides non miscibles entre eux.
- à la température du point C, les 2 liquides sont redevenus miscibles: le liquide a alors la même composition que le solide de départ.

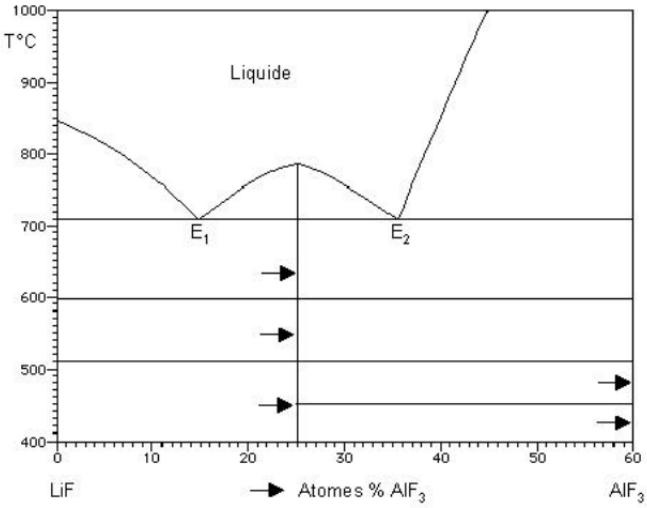


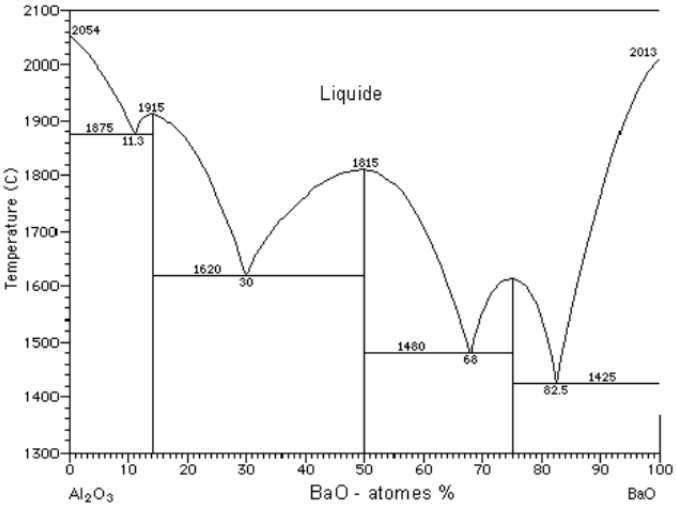
VII – Exemples de diagrammes.

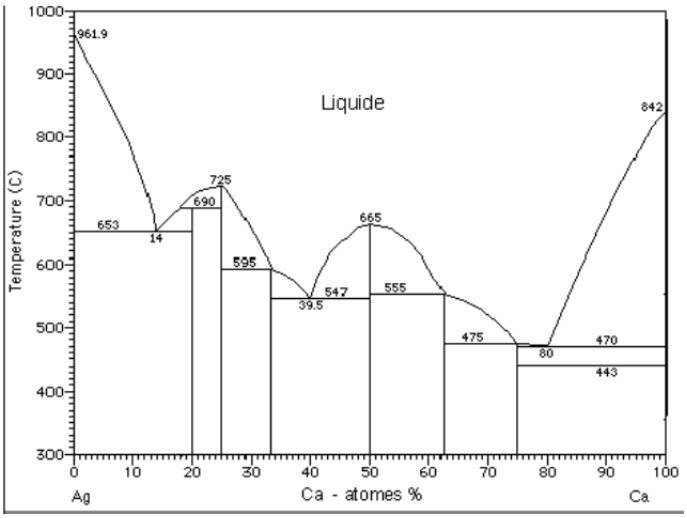
Ci-dessous un ensemble de diagramme de phases liquide-solide typiques pour vous exercer.

Déterminez dans chacun d'entre eux, les compositions eutectiques, les formules des composés définis à fusion congruente ou à décomposition péritectique, les domaines des solutions solides, le contenu des différents domaines compris sous le liquidus.









VIII – Etude et caractérisation des diagrammes de phases liquide-solide.

- Analyse par diffraction X : Permet d'identifier les phases solides en présence.
  Consulter sur le serveur "La Chimie par le Web" : Les applications de la diffraction X.
- Analyse thermique
  - Analyse thermique simple : très simple d'emploi, sur 20g de matière; suivi des courbes de refroidissement en fonction du temps. La longueur des paliers (isotherme) permet de tracer la courbe de Tamman pour préciser les points singuliers. Méthode pratiquée en Travaux Pratiques.
  - Analyse thermique différentielle (ATD) : plus sophistiquée, sur 10 à 500mg de matière; suivi du comportement thermique en comparaison avec un échantillon témoin (étalon), possibilité d'accéder aux chaleurs de transformation et de détecter les transitions de phases. Le témoin type est la silice qui possède une transition de phase bien visible à 573°C ($\alpha - SiO_2 \rightleftarrows \beta - SiO_2$: $\Delta H = 2cal/g$)
- Observations microscopiques (Métallographie…)