

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 (N₂, O₂, H₂O...).

■ 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 $\text{CaCO}_3 \text{ (sol)} \rightleftharpoons \text{CaO (sol)} + \text{CO}_2 \text{ (gaz)}$, 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 $\text{AB} \leftrightarrow \text{A+B}$, 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 ($\alpha, \beta, \delta, \epsilon, \dots$). 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 $x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{\sum n^\alpha}$. Pour toutes les phases, on peut écrire :

$$\begin{array}{c|c|c}
 \alpha & x_1^\alpha & x_2^\alpha & | & x_i^\alpha \\
 \beta & x_1^\beta & x_2^\beta & | & x_i^\beta \\
 \hline
 \phi & x_1^\phi & x_2^\phi & | & x_i^\phi \\
 \hline
 \text{avec} & x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots & x_i^\alpha & = & 1
 \end{array}$$

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

$$\text{Nombre de variables} = \phi \cdot (i-1) + 2.$$

- 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 $i \cdot (\phi - 1)$ conditions restrictives. Si p est le nombre de relations entre les constituants:

$$v = \phi \cdot (i-1) + 2 - i \cdot (\phi - 1) - p = (i - p) + 2 - \phi \quad \text{avec } n = i - p \text{ (nombre de constituants indépendants).}$$

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

Exemples :

- ✓ Glace \leftrightarrow Eau $n=2-1=1; \phi=2$ donc $v = n+2- \phi = 1+2-2=1$
Equilibre monovariant: il faut fixer soit T soit P.
- ✓ $H_2O \leftrightarrow H_2 + 1/2 O_2$ (à 2000°C) $n=3-1=2; \phi=1$ donc $v = n+2- \phi = 2+2-1=3$
Equilibre trivariant: il faut fixer T, P et une autre variable comme la pression partielle de l'un des gaz.
- ✓ $Fe_3O_4 + 4CO \leftrightarrow 3FeO + 4 CO_2$ $n=4-1=3; \phi=3$ (2 solides et 1 gazeuse) donc $v = n+2- \phi = 3+2-3=2$
il faut fixer T et P pour définir l'équilibre.

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

IV – Equilibre liquide-solide - (binaires)

■ Mode de représentation à P=Cste $v=n+1- \phi = 3- \phi$

On trace $T = f(\text{composition})$ 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) $\phi = 3$ 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) :

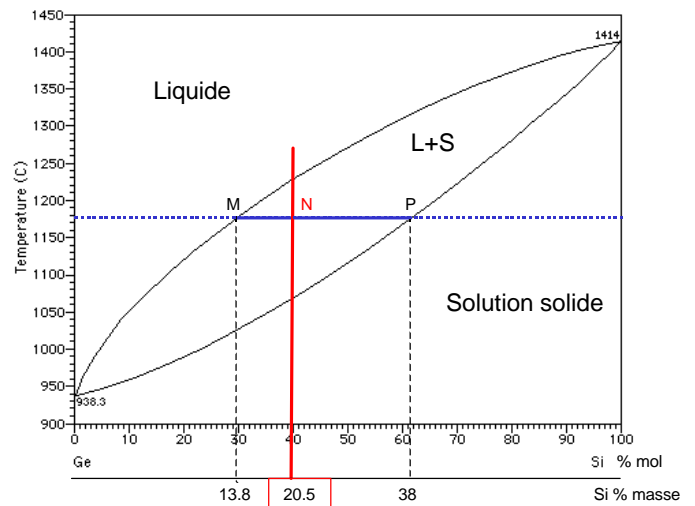
- Si m_1 est la masse de Φ_1 (composition massique X_1 , en M)
- Et m_2 est la masse de Φ_2 (composition massique X_2 , en P)
- m masse du mélange de départ ($m = m_1 + m_2$) :

$$m_1 \frac{X_1}{100} + m_2 \frac{X_2}{100} = m \frac{X}{100}$$

$$m_1 X_1 + m_2 X_2 = mX = (m_1 + m_2)X$$

$$m_1(X - X_1) = m_2(X_2 - X)$$

Alors : $m_1 \cdot NM = m_2 \cdot NP$



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 :

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

$$\text{alors } m_2 = \frac{m_1}{2.612} = \frac{m - m_2}{2.612} \quad \text{et} \quad m_2 \cdot (2.612 + 1) = m = 100$$

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

$$m_1 = 72.2 \text{ g de liquide de composition à 13.8\% massique en Si}$$