

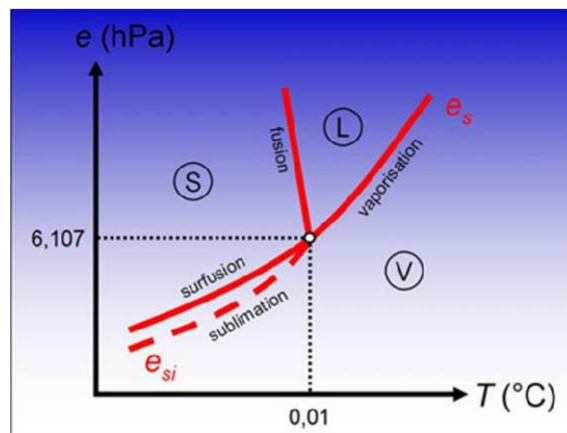
**Cours de Diagramme de phases – Filière SMC
Semestre 3**



Université Hassan 2 Mohammedia
Faculté des Sciences Ben M'Sik
Département de Chimie



Filière de la Sciences de la matière Chimie SMC Semestre : 3
Diagramme de phases



Chapitre :

- Notion de phase
- Variance d'un système
- Diagramme de composition
- Analyse thermique
- Les Différents type de diagramme solide-liquide
 - ◆ Diagramme avec miscibilité à l'état solide
 - ◆ Diagramme avec non-miscibilité à l'état solide

Pr. Saïd BENMOKHTAR

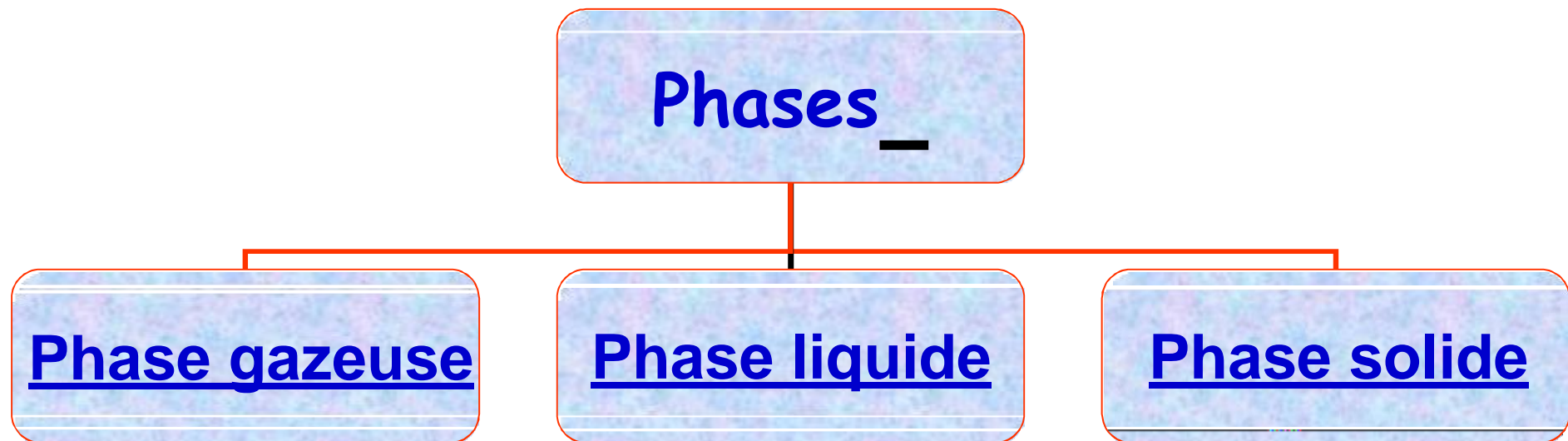


I

Notion de phase

Phase

C'est l'état sous lequel on trouvera un constituant A ou un mélange de constituants A + B.



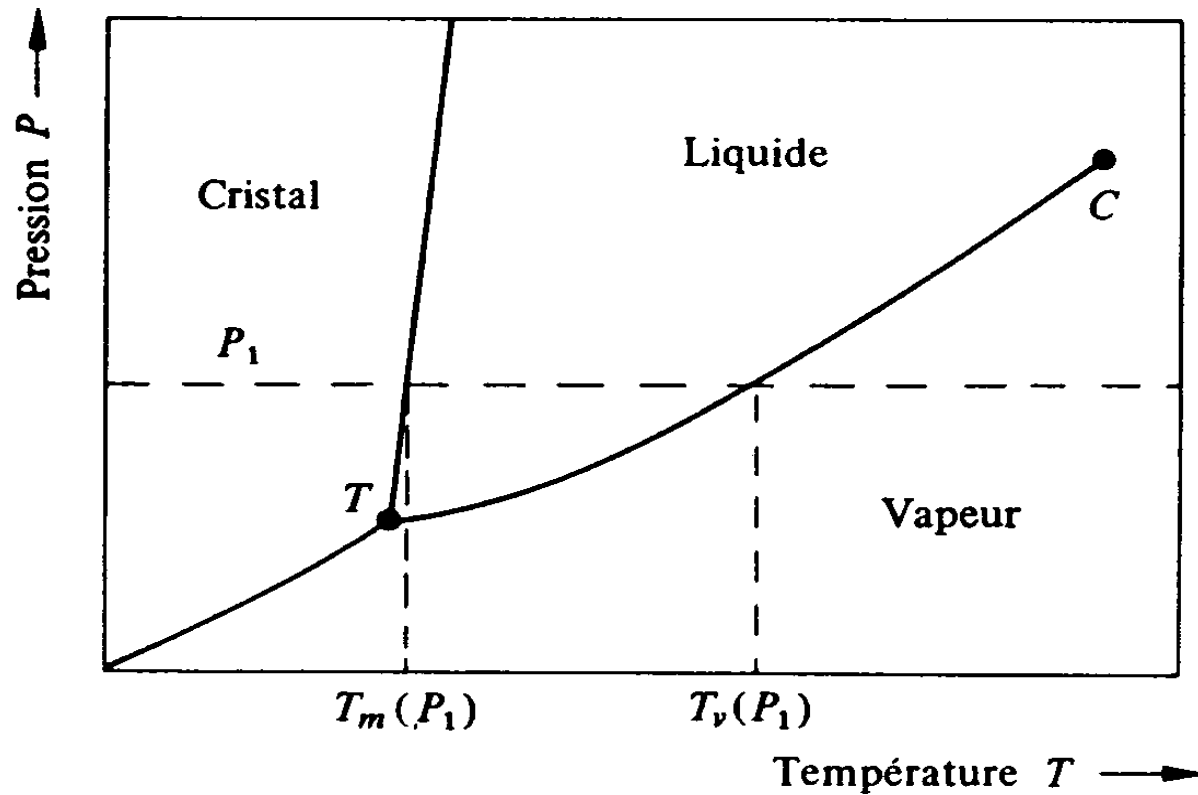


Diagramme de phase
typique pour un seul
composant

Diagramme d'équilibre - sert à représenter les domaines de stabilité des phases en fonction de plusieurs variables :

⇒ la composition ⇒ la température ⇒ la pression

II

Variance d'un système

Variance d'un système.

$$v = c + 2 - \varphi \quad \text{Loi de Gibbs}$$

V: 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.

Variance d'un système.

$$v = c + 2 - \varphi \quad \text{Loi de Gibbs}$$

V: 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.

C: Le nombre de constituant indépendant

Variance d'un système.

$$V = C + 2 - \varphi$$

V: 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.

C: Le nombre de constituant indépendant

2: Le nombre de variables intensives
T et P

Variance d'un système.

$$v = c + 2 - \varphi$$

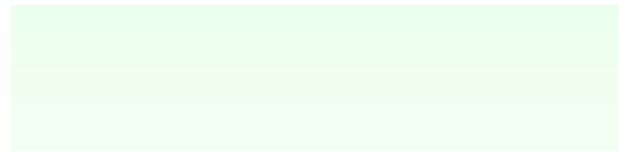
V: La variance d'un système est le nombre de facteurs que l'on peut faire varier indépendamment les uns des autres sans provoquer la rupture de l'équilibre.

C: Le nombre de constituant indépendant

2: Le nombre de variables intensives
T et **P**

φ : Le nombre de phase

Pour ce qui est des phases liquides et solides, la pression n'a que peu d'influence et peut être négligée ce qui permet d'étudier sous un diagramme 2D l'effet de la température et de la composition.



$$v = c + 1 - \phi$$

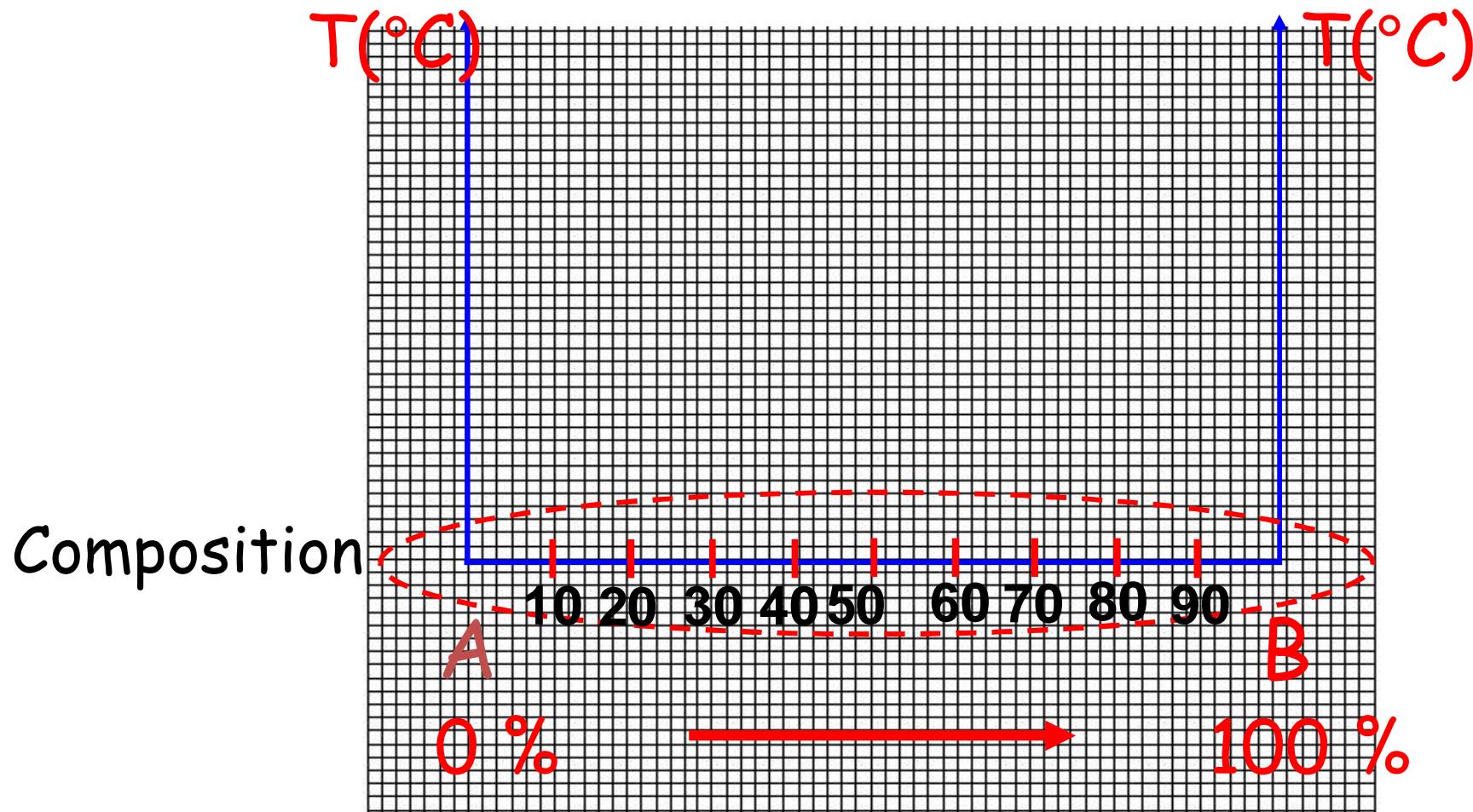
Pseudo Variance

1: variable intensive T

III

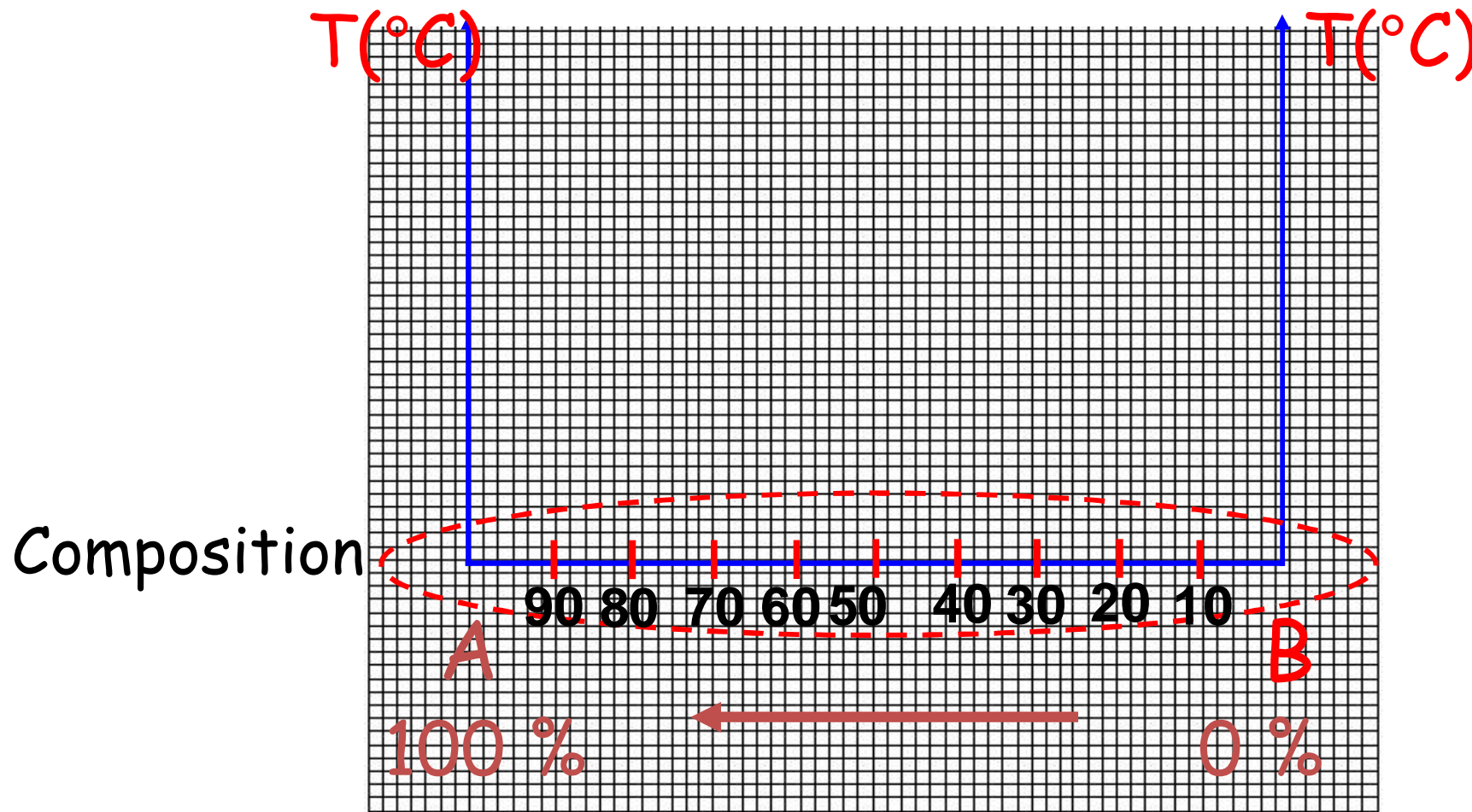
Diagramme de composition

Dans un **diagramme binaire**, le diagramme de composition se traduit par un segment de droite MN dont les extrémités du segment matérialisent les deux constituants A et B purs.



⇒ III- Diagramme de composition

Dans un **diagramme binaire**, le diagramme de composition se traduit par un segment de droite MN dont les extrémités du segment matérialisent les deux constituants A et B purs.



Généralement dans un diagramme solide-liquide les diagrammes de composition sont décrits en en termes:

✓ De fraction molaire

$$\square_B = \frac{\text{Quantité de } B}{\text{Quantité de } (A + B)} = \frac{n_B}{n_T} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$\square_A = \frac{\text{Quantité de } A}{\text{Quantité de } (A + B)} = \frac{n_A}{n_T} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

✓ De fraction massique

$$\square_B = \frac{\text{massede } B}{\text{massede } A + \text{massede } B} = \frac{m_B}{m_T} = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

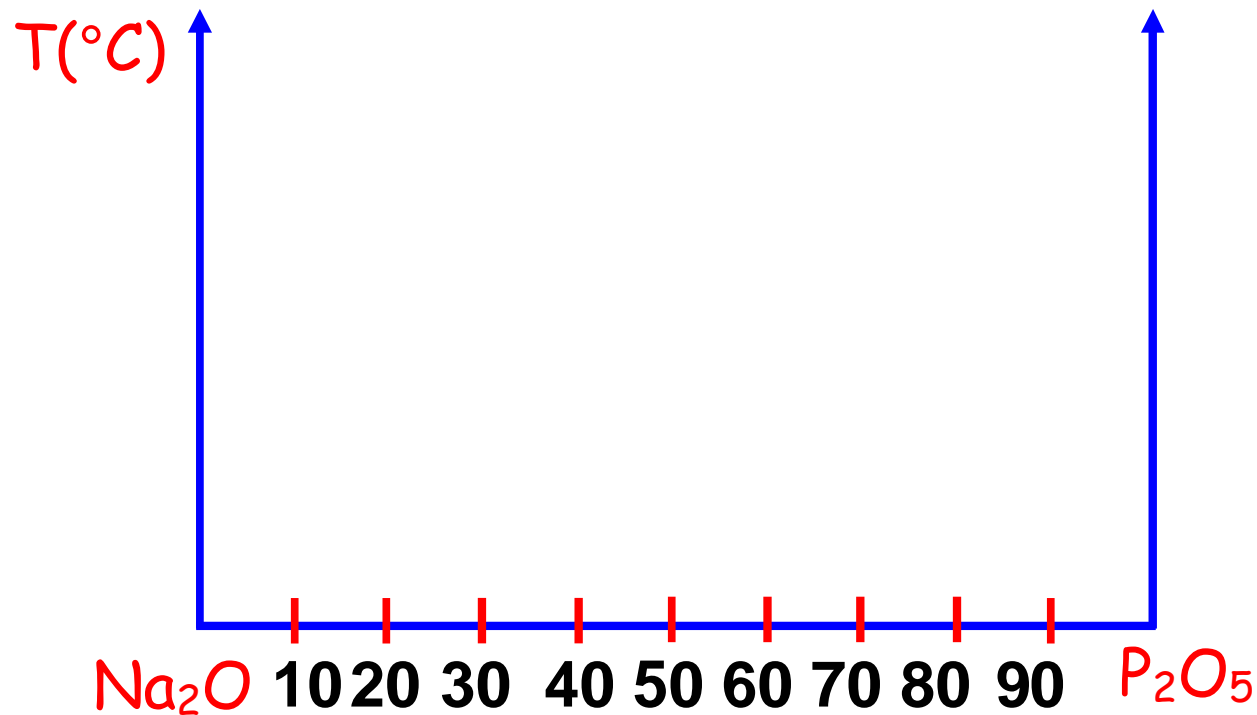
$$\square_A = \frac{\text{massede } A}{\text{massede } A + \text{massede } B} = \frac{m_A}{m_T} = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

$$\square_A = \frac{\square_A M_B}{\square_A M_B + \square_B M_A}$$

$$\square_B = \frac{\square_B M_A}{\square_B M_A + \square_A M_B}$$

✓ Exercice

- 1/ Représenter le diagramme de composition $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$
- 2/ Calculer les pourcentages en moles des mélanges correspondants aux composés suivants: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_6\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$

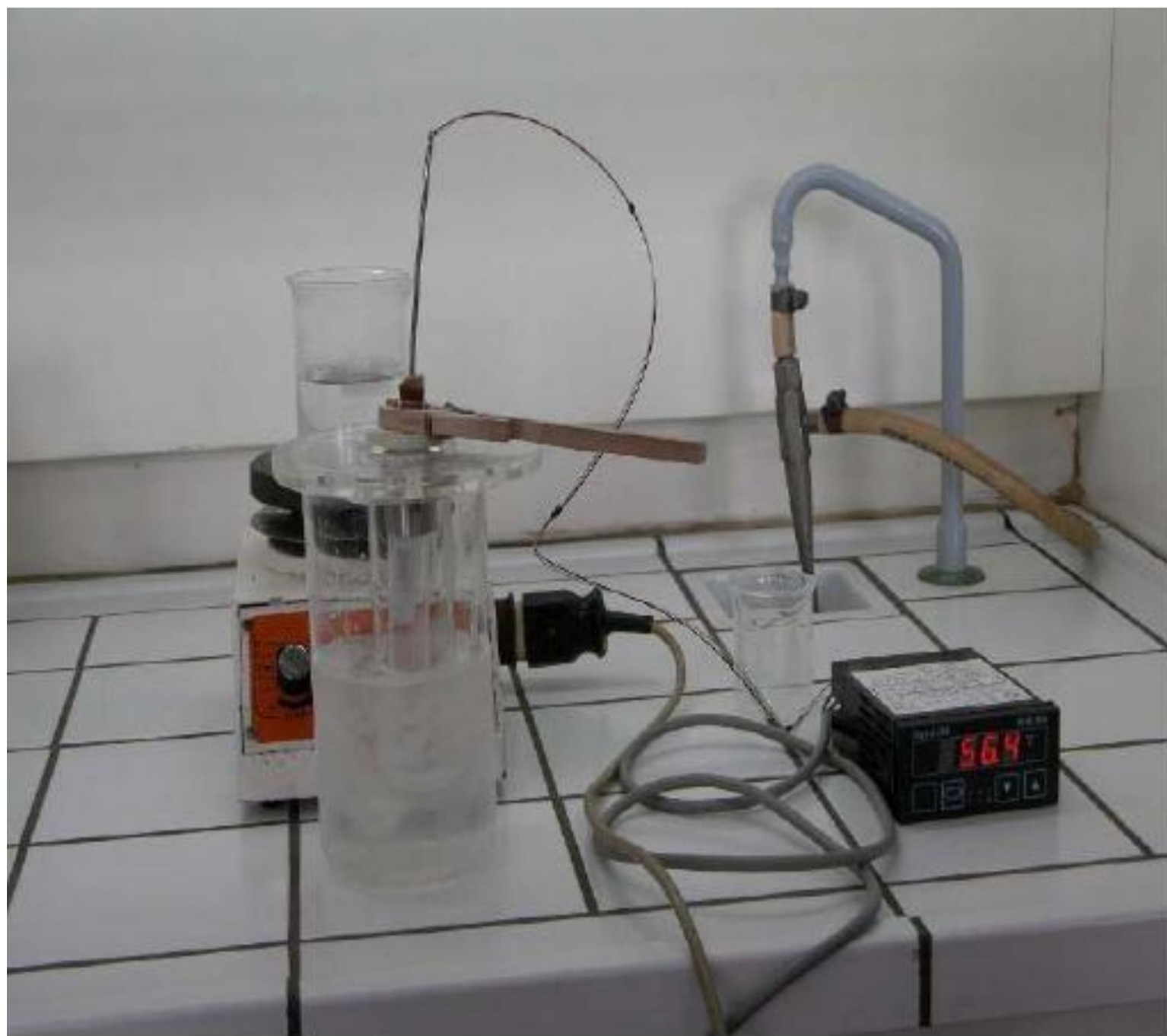


IV

Analyse thermique

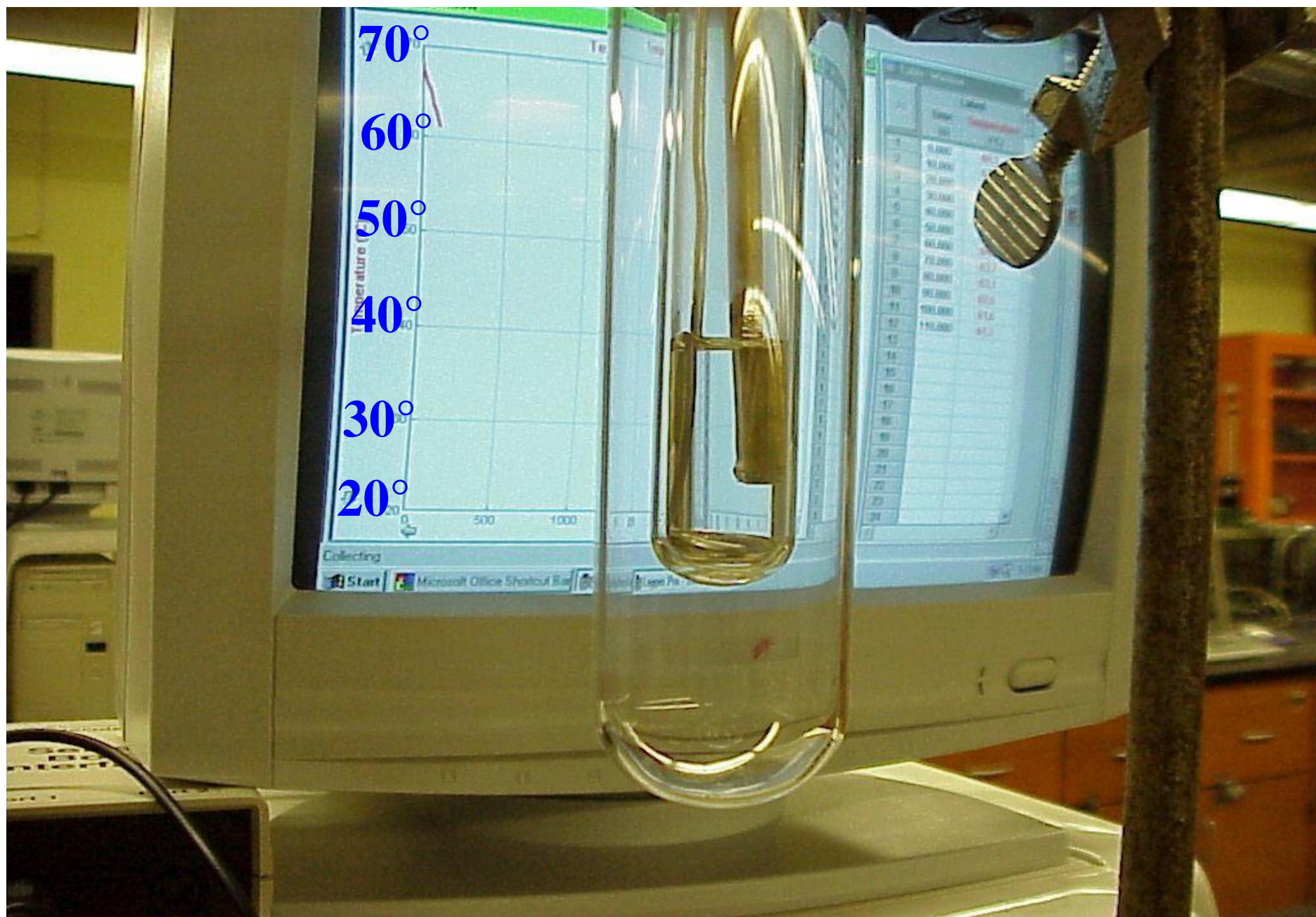
Analyse thermique

L'analyse thermique repose sur l'étude de la variation au cours du temps t de la température T d'un système en refroidissement. Elle traduit la restitution partielle de l'énergie thermique qu'il avait emmagasinée.



Exemple de manipulation d'analyse thermique

**Traçage de la courbe de
refroidissement d'un mélange
de p-dichlorobenzene-naphthalene.**



Initial mélange de p-dichlorobenzene-naphthalene à 80°C.



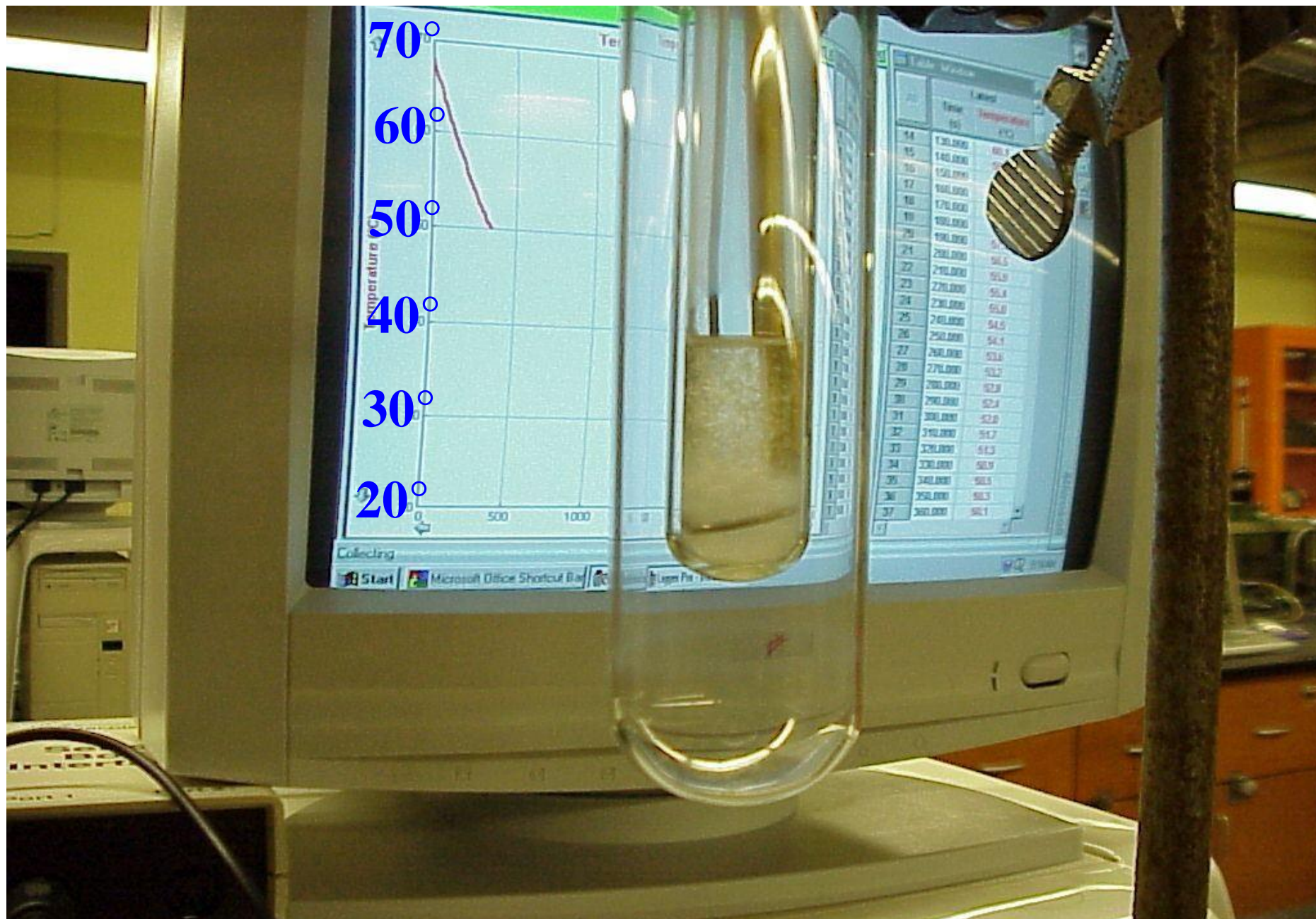
Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 51 °C



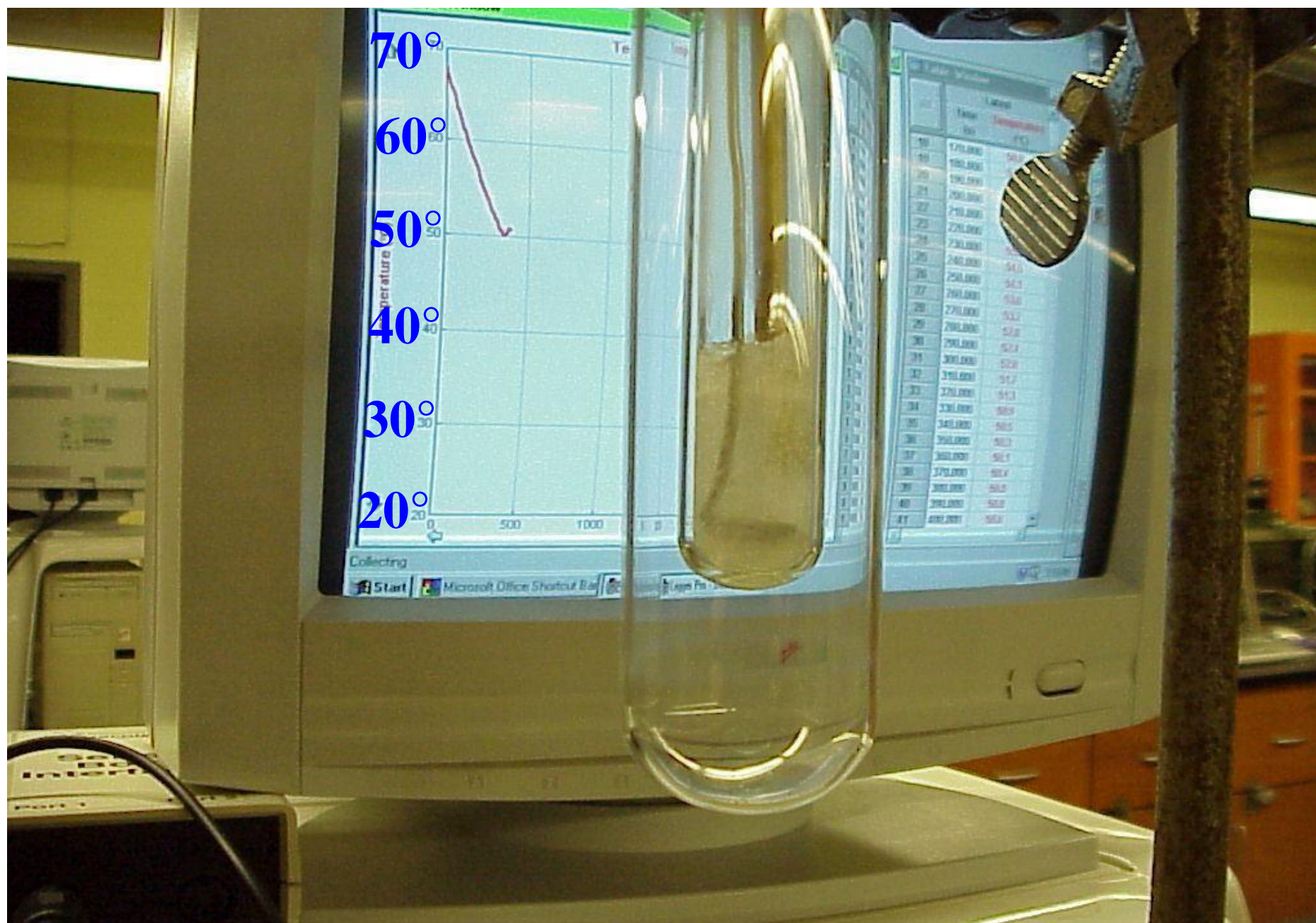
Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 51 °C



Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 50 °C.



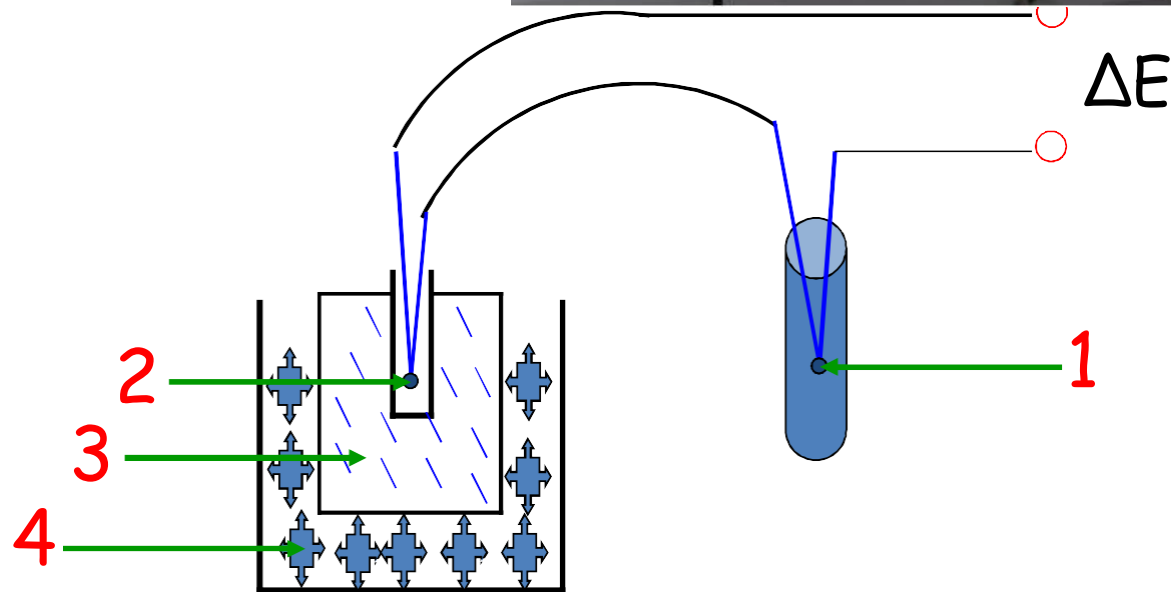
Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 50 °C



Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 50 °C



Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 28 °C



1: Soudure froide du thermocouple à $T = 0^\circ\text{C}$

2: Soudure chaude du thermocouple à T

3: Binaire $A_{(1-x)} + B_{(x)}$

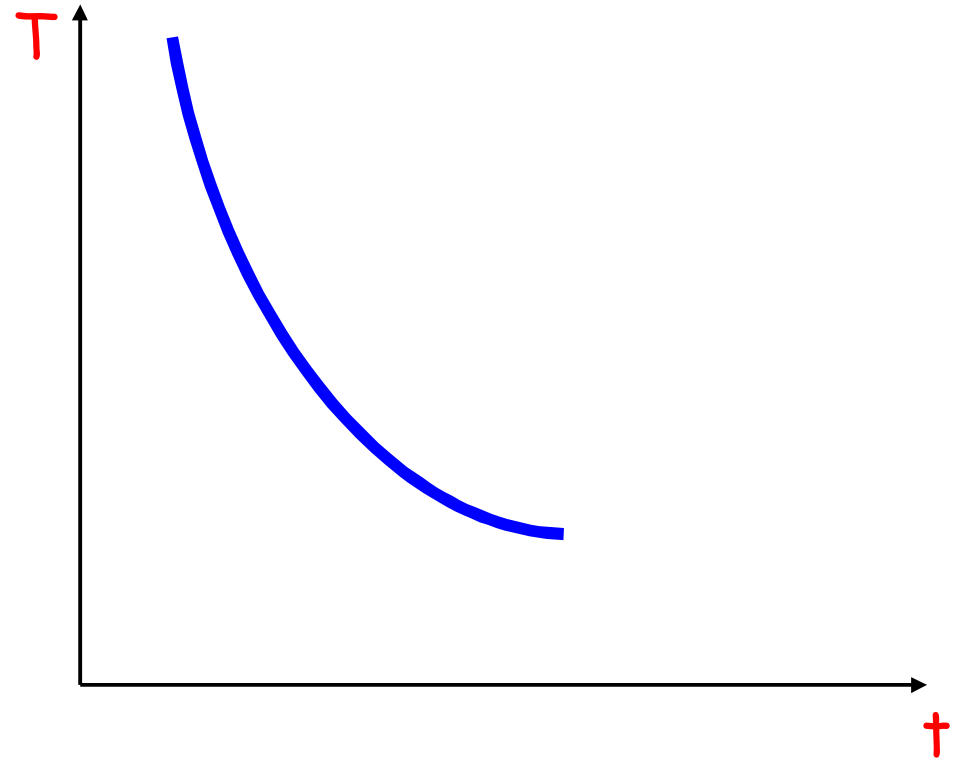
4: Laine de verre

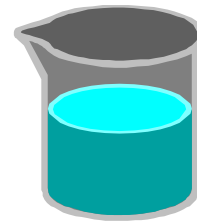
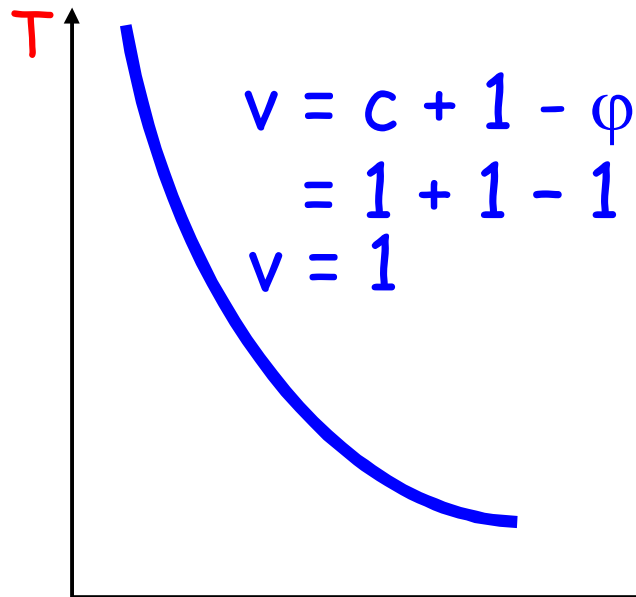
$$v(t) = -\frac{dT}{dt} = k\Delta T = k(T - T^\circ)$$

$$\frac{dT}{T - T^\circ} = -k dt$$

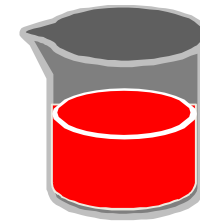
$$\ln(T - T^\circ) = -k(t - t^\circ)$$

$$\Delta T = e^{-k(t-t^\circ)}$$





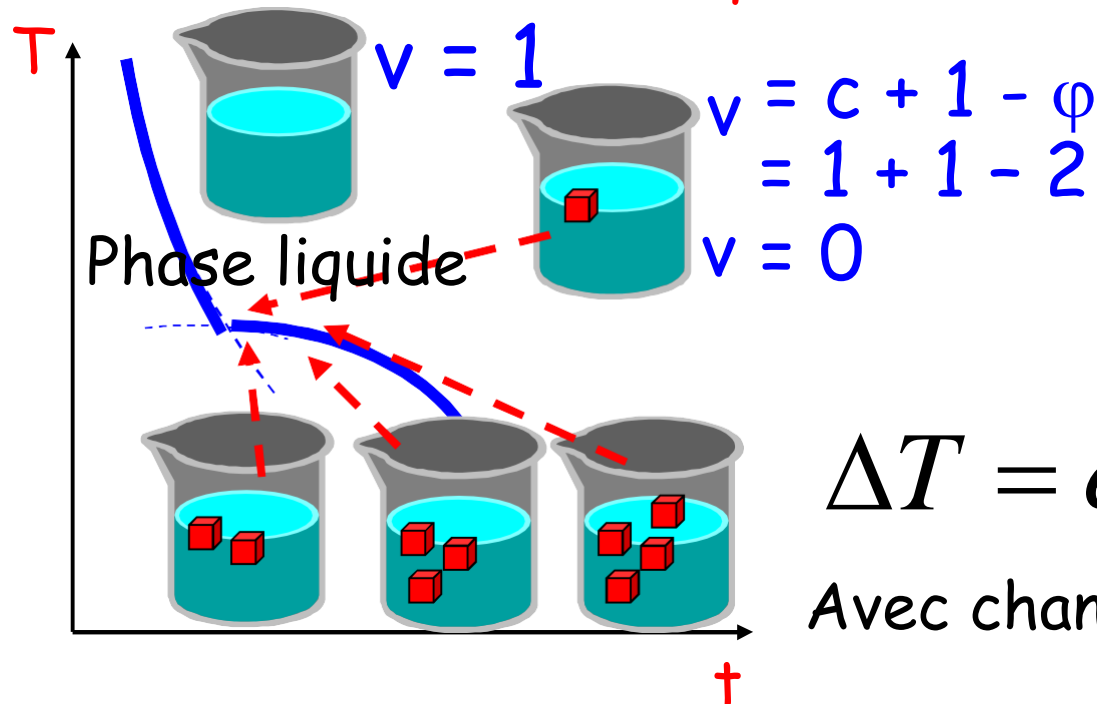
Phase liquide



Phase solide

$$\Delta T = e^{-k(t-t^0)} \quad k = \text{Constante}$$

Sans changement d'état de la matière

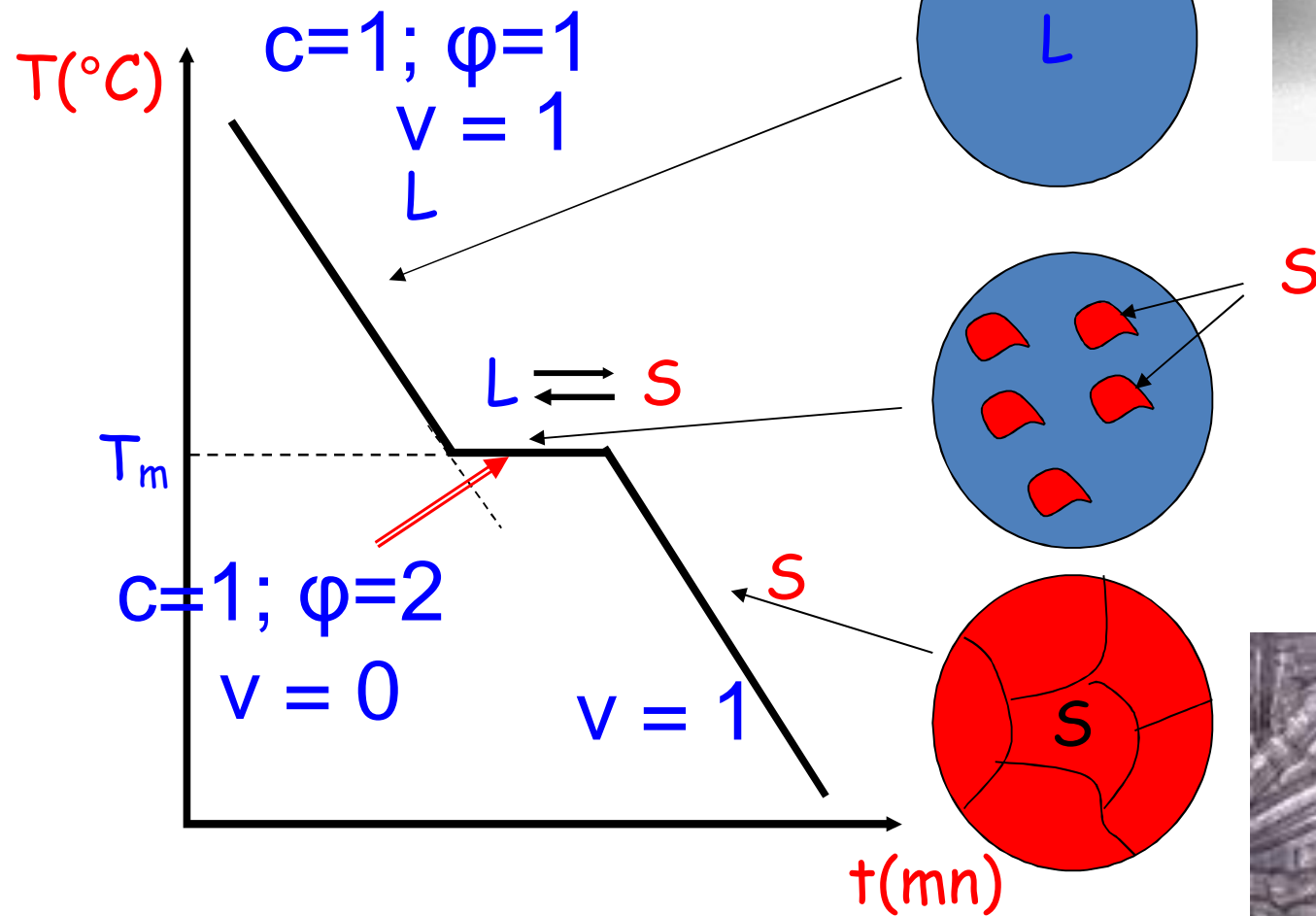


$$\Delta T = e^{-k(t-t^0)} \quad k = \text{variable}$$

Avec changement d'état de la matière

⇒ Courbe d'analyse thermique

Cas d'un corps pur



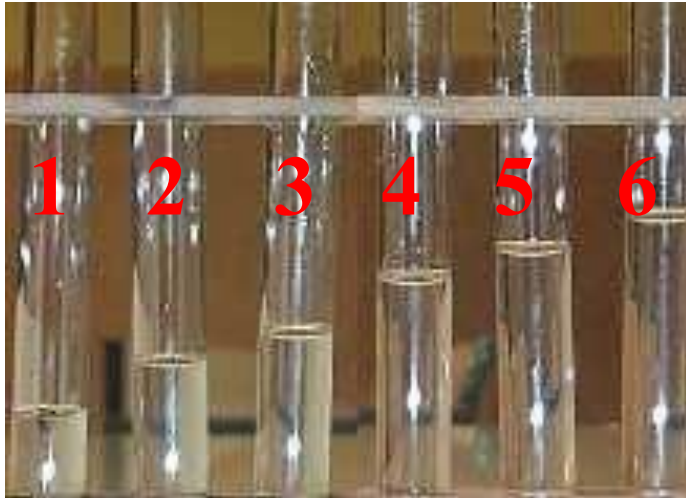
V

Les différents types de diagrammes liquide-solide

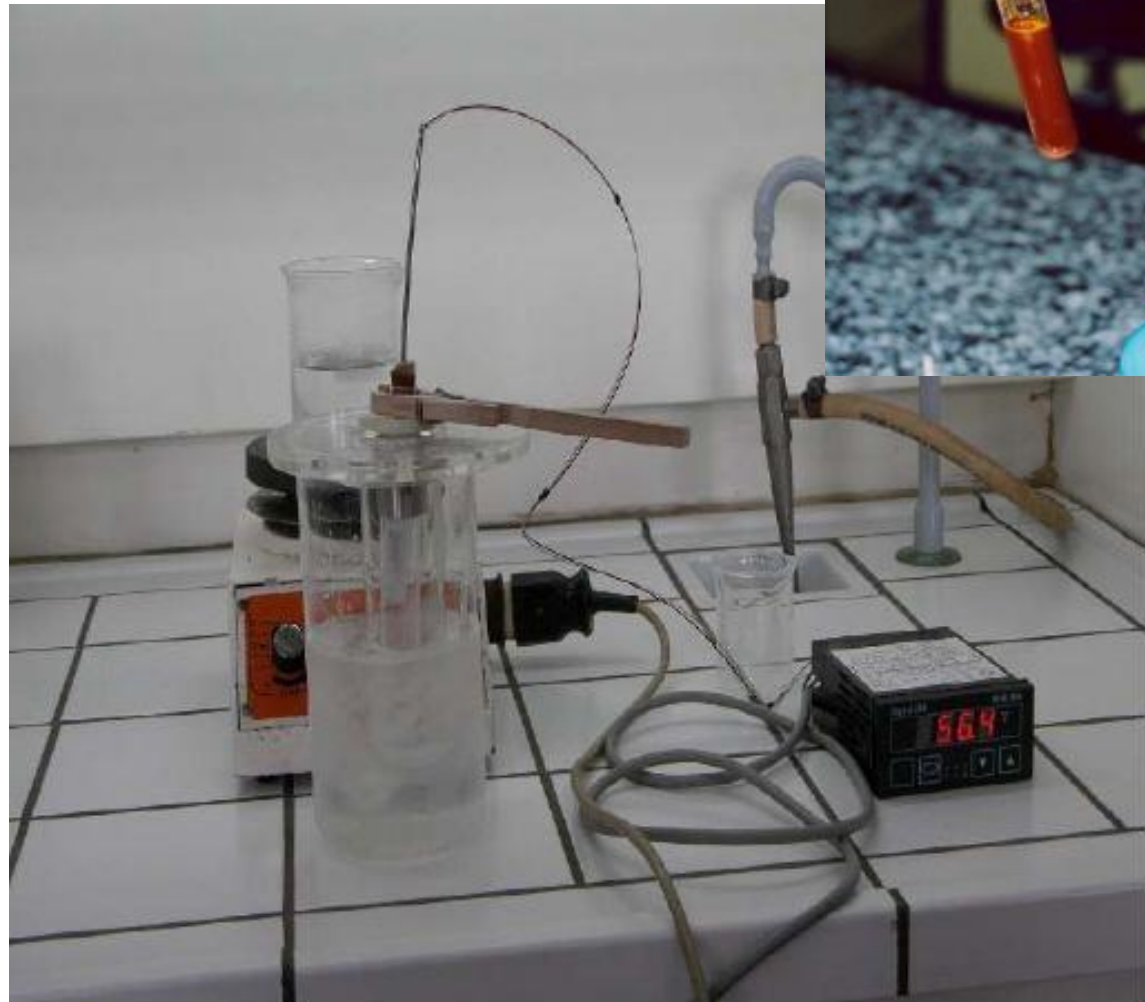
V- A

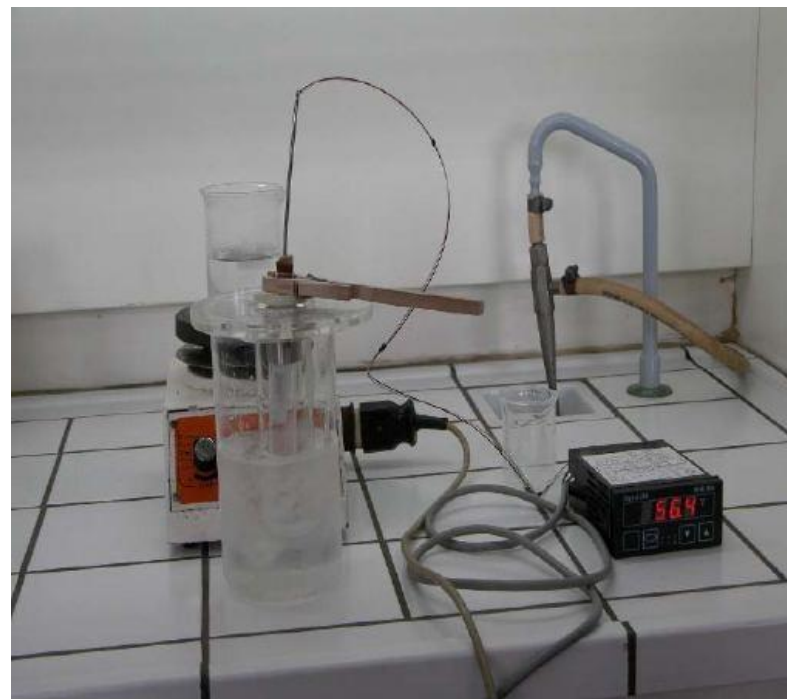
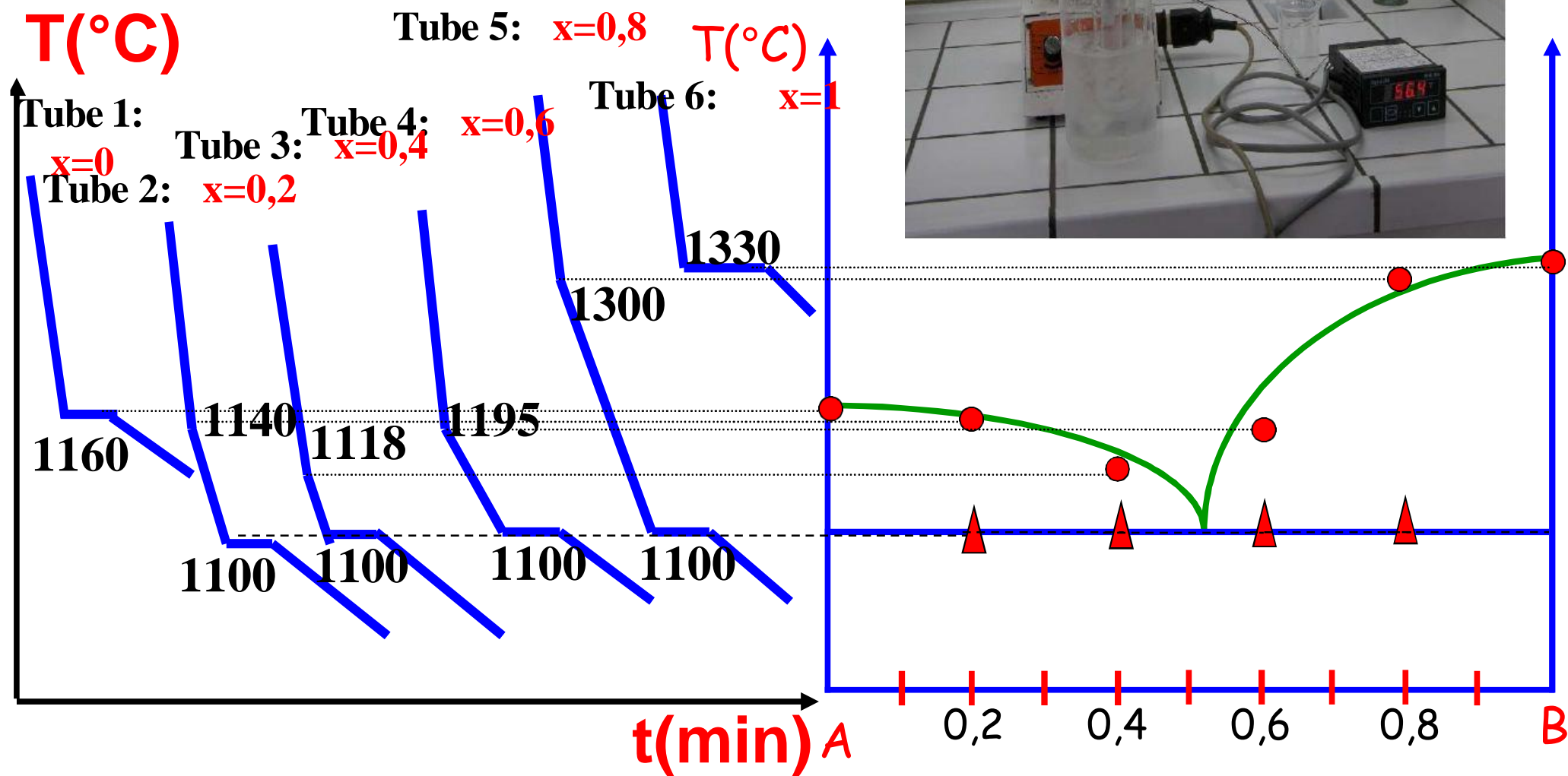
**Diagramme avec non-
miscibilité à l'état solide**

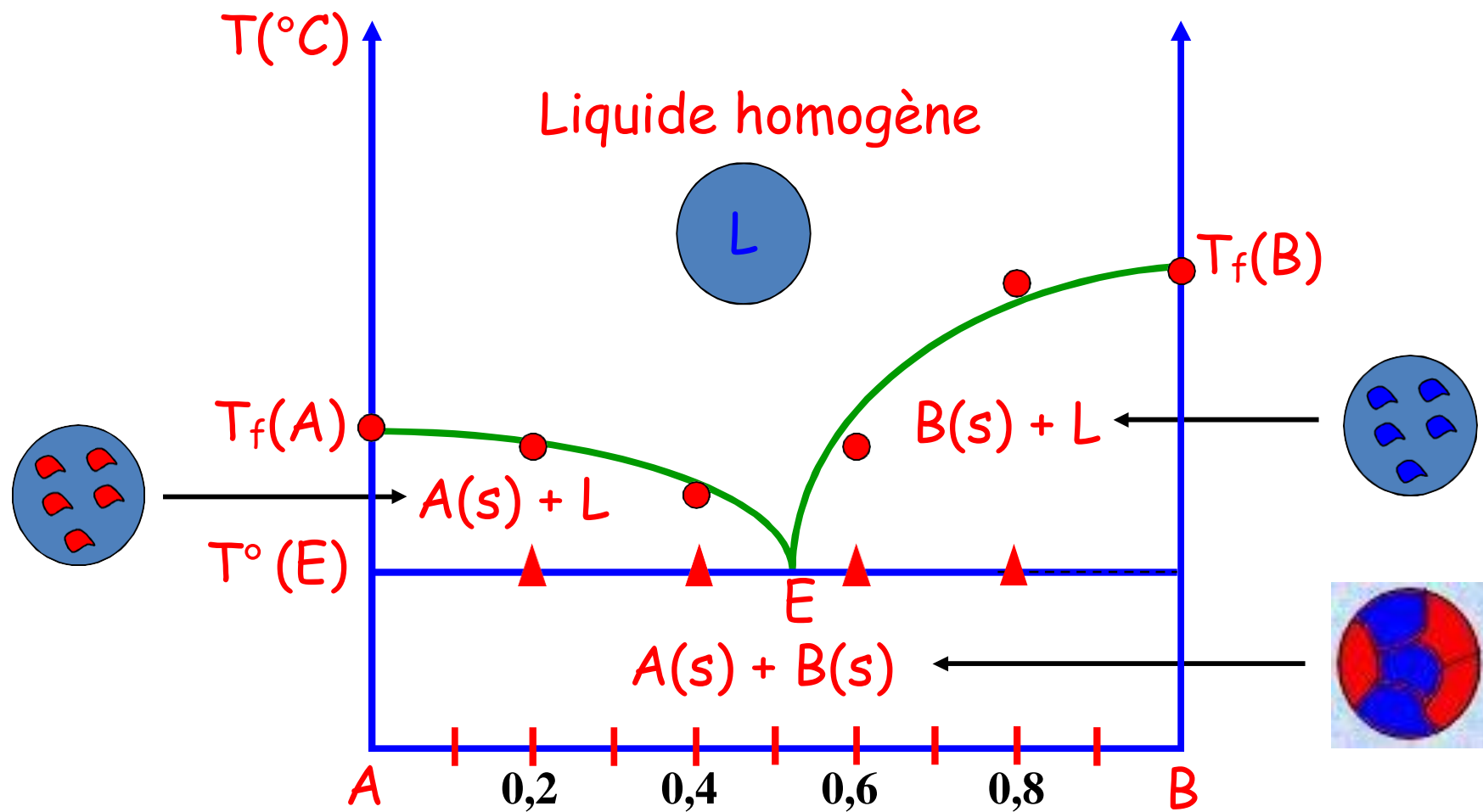
Comment tracer expérimentalement un diagramme binaire



1: composé A pur
6: composé B pur
2, 3, 4, 5:
corps composés

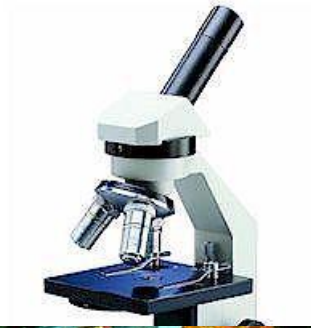
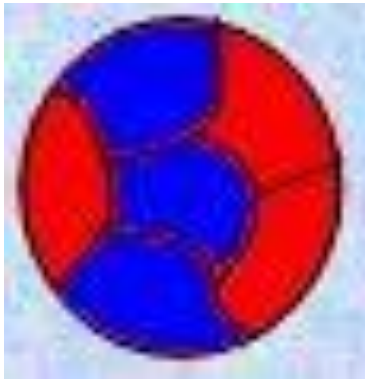
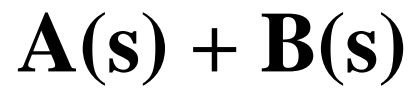






Outil

Etude par microscopie

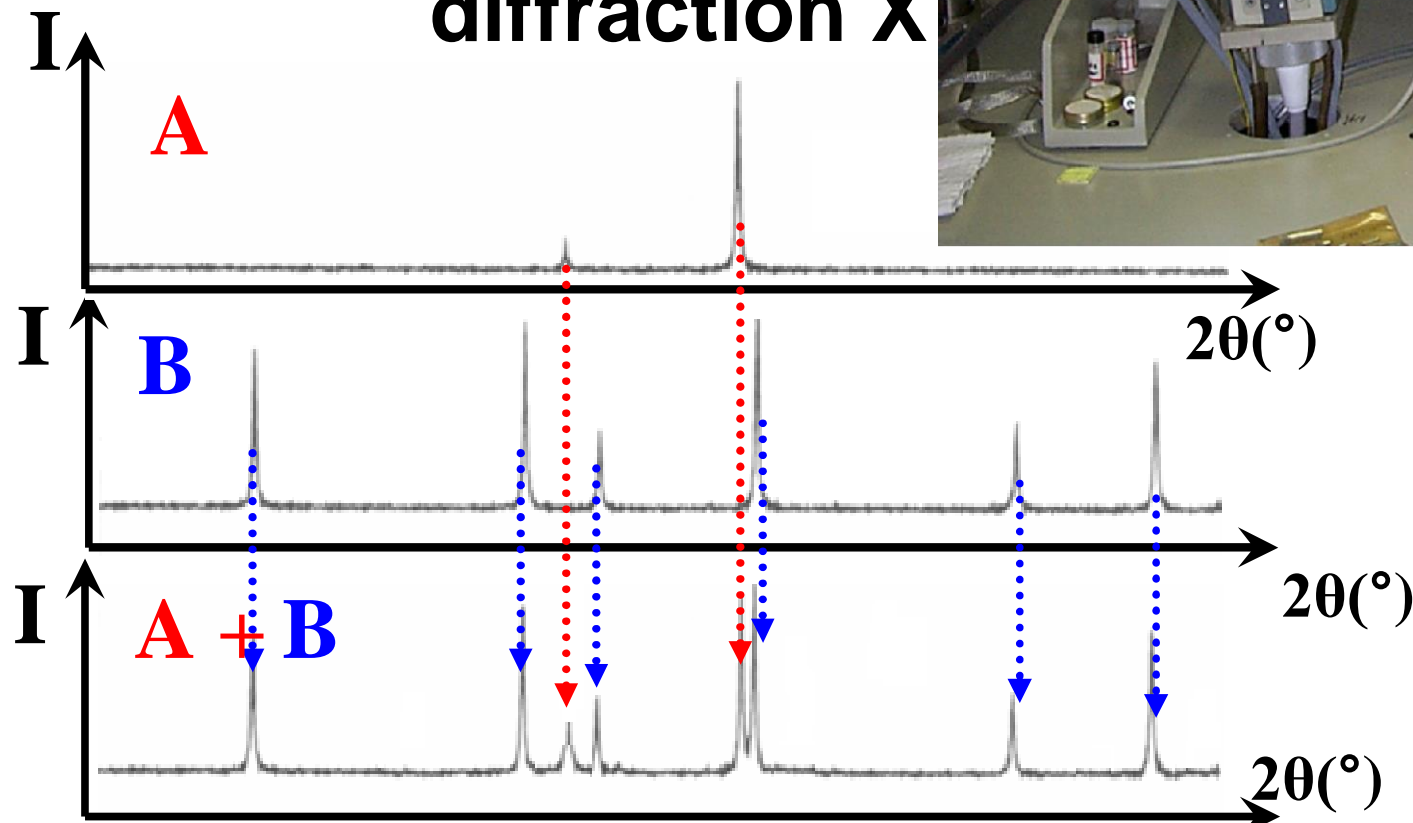


Outil

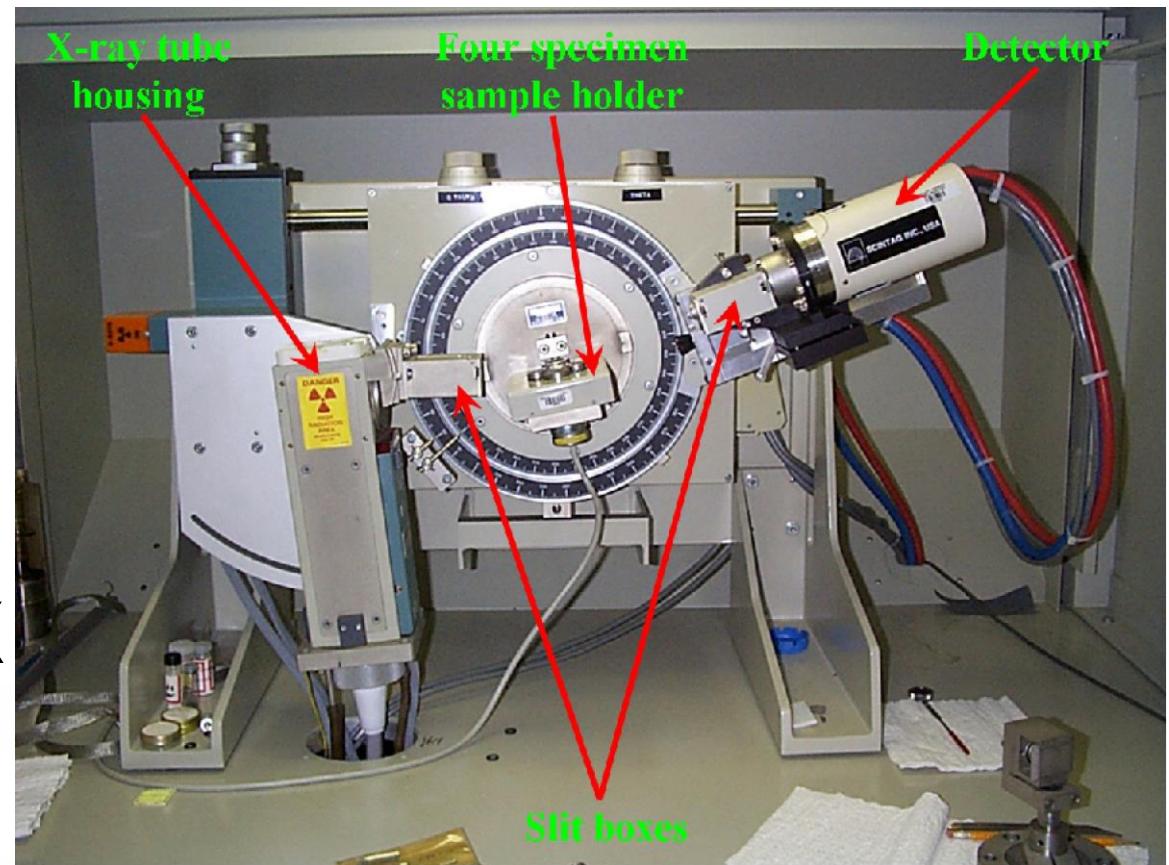
$A(s) + B(s)$

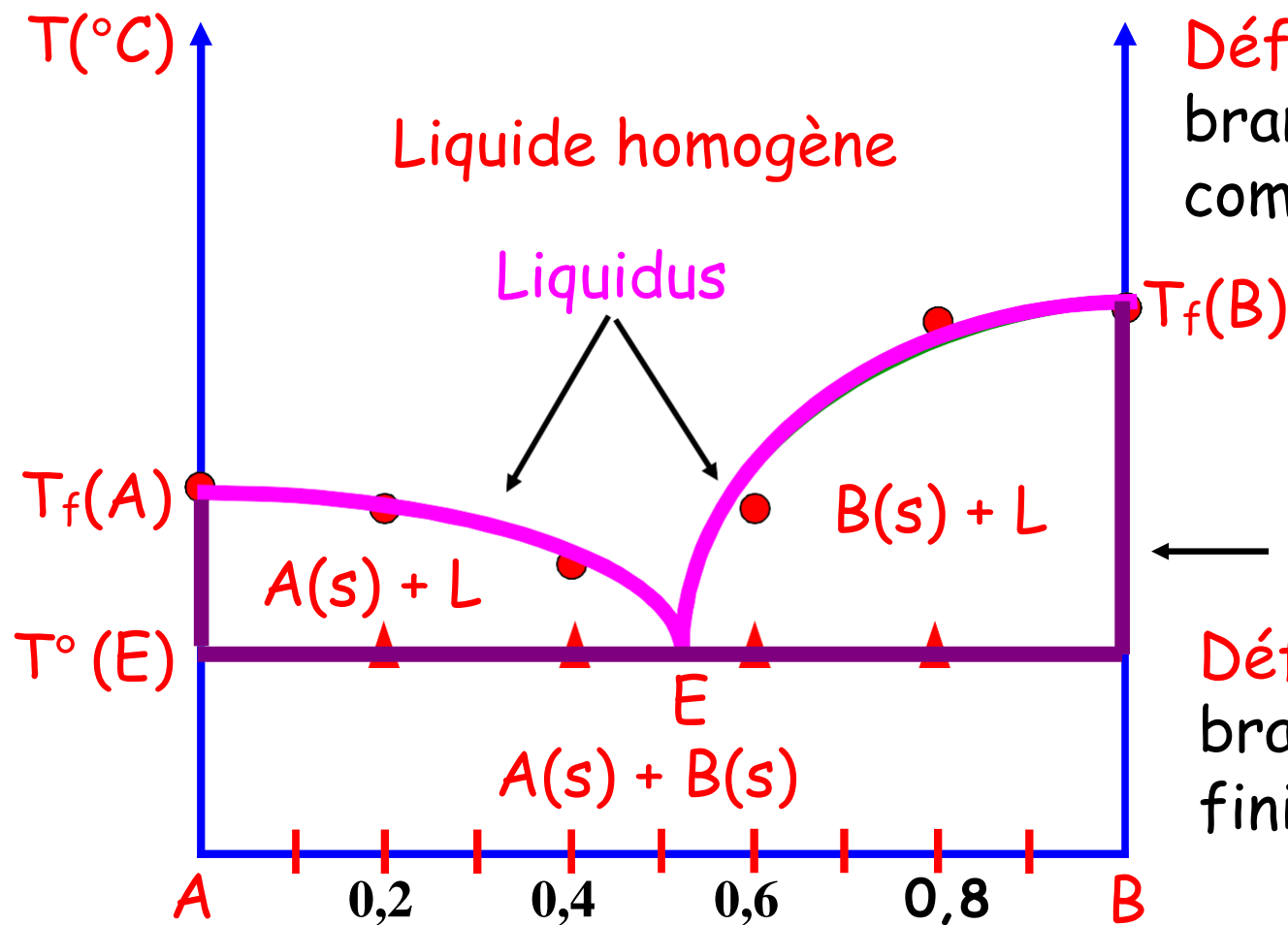


Étude par
diffraction X



Spectres de
diffraction X



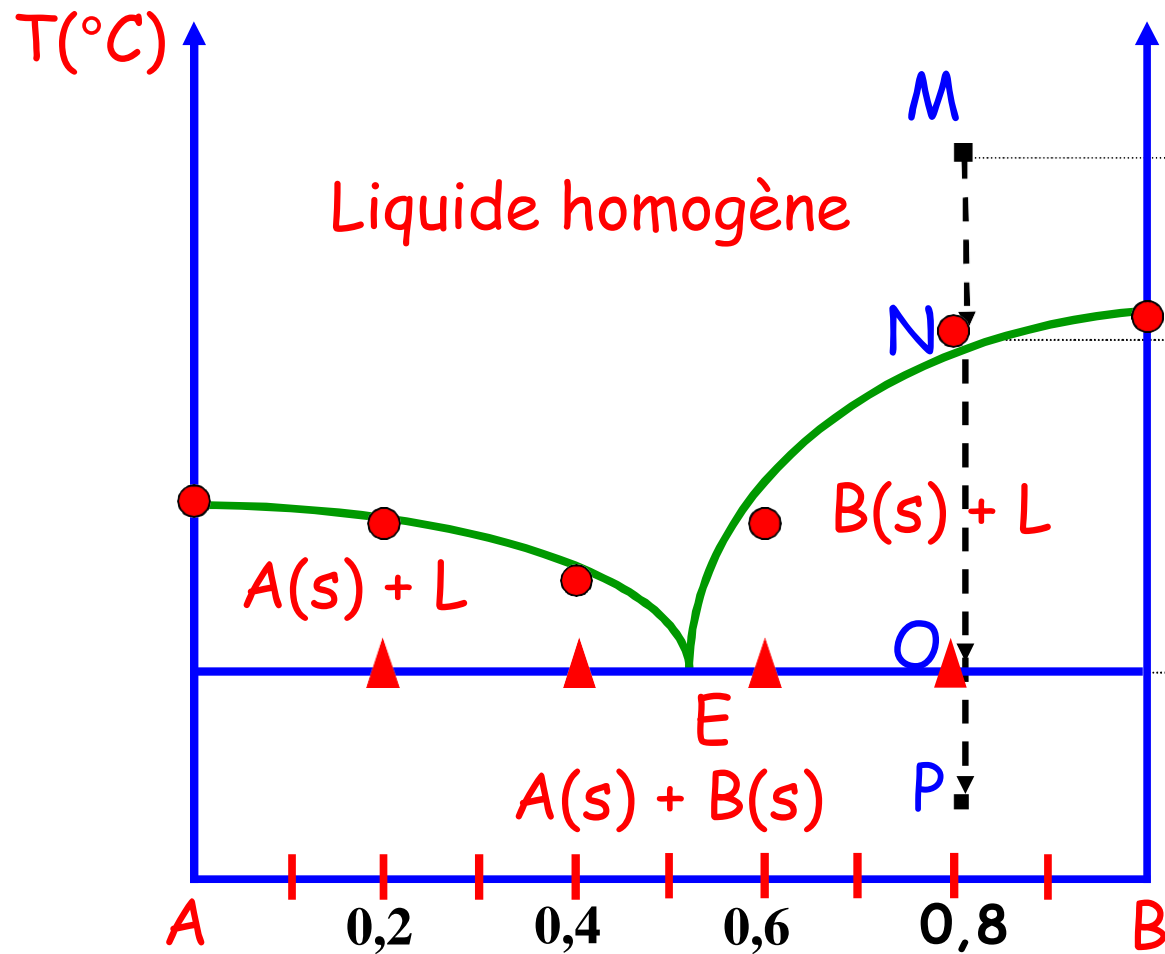


Définition: C'est la
branche de solidification
commençante

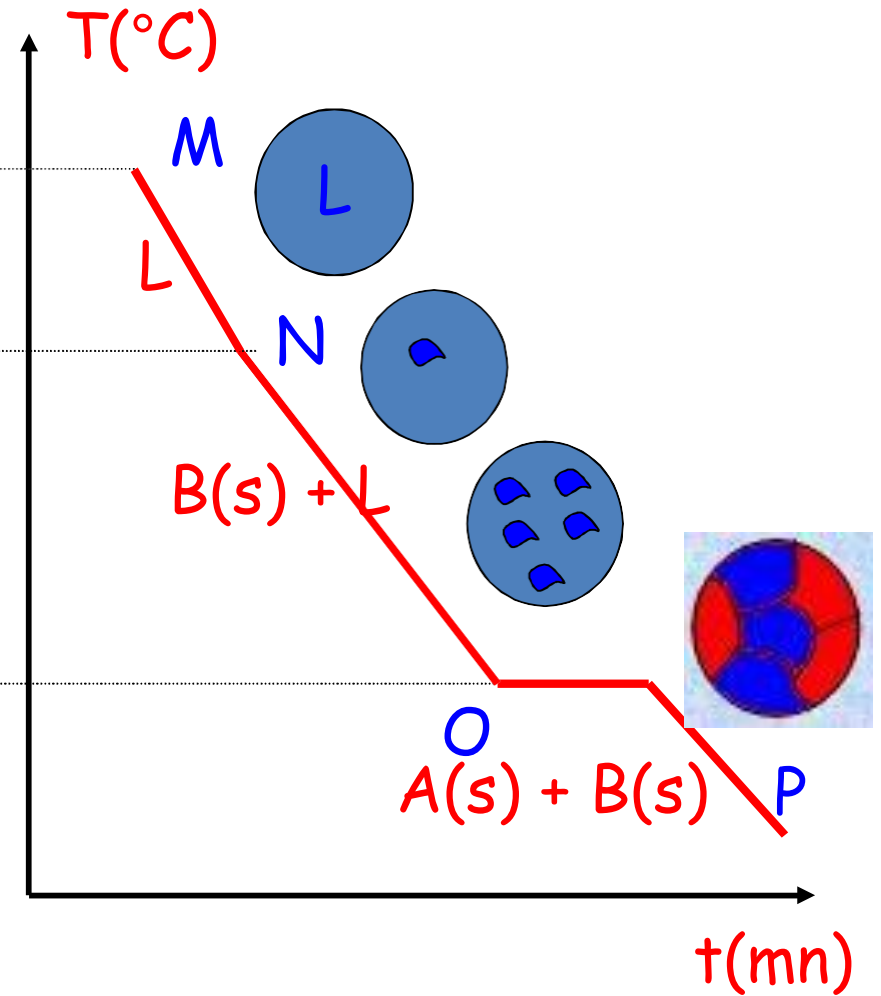
← solidus

Définition: C'est la
branche de solidification
finissante

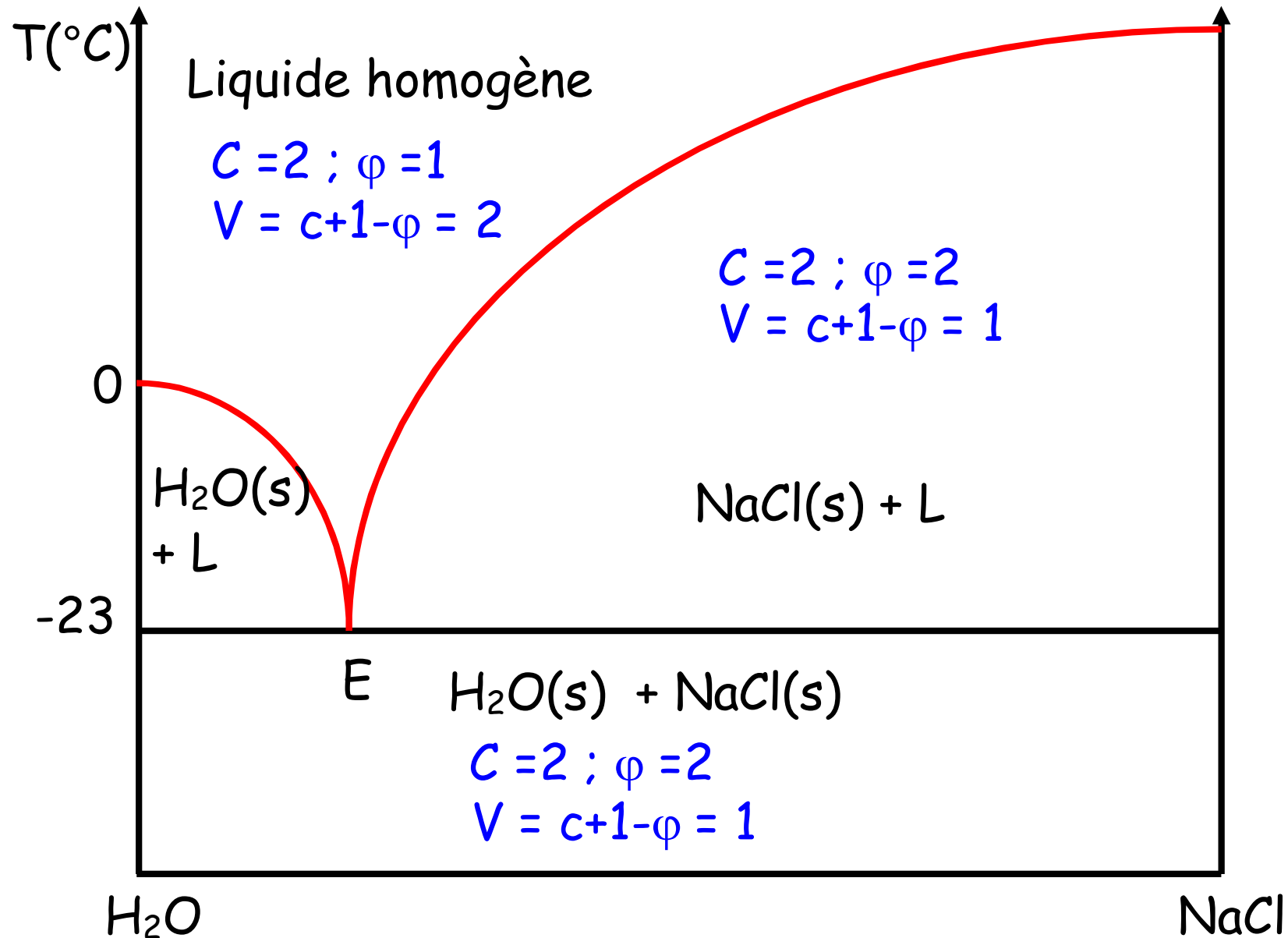
Diagramme binaire



Courbe d'analyse thermique



Exemple

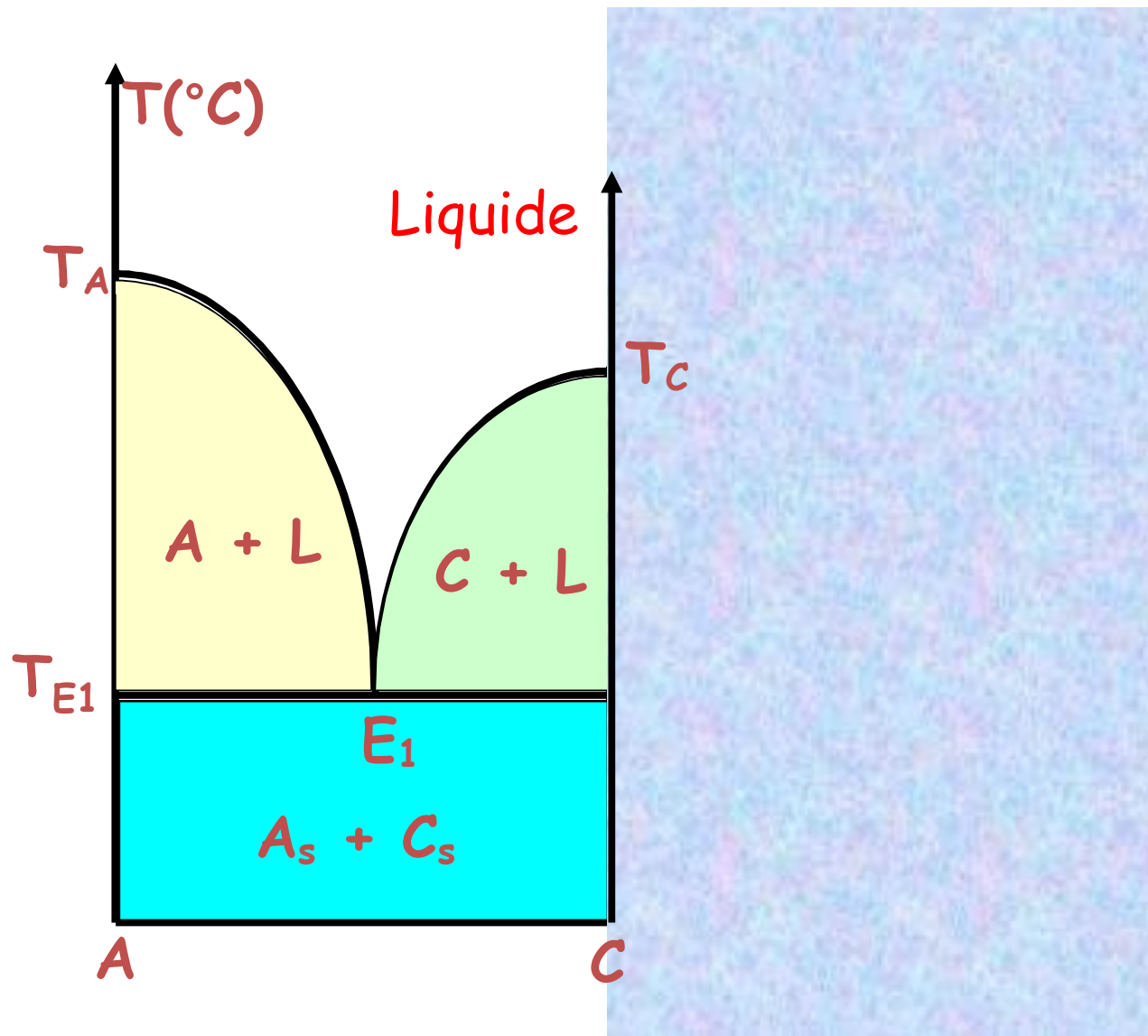




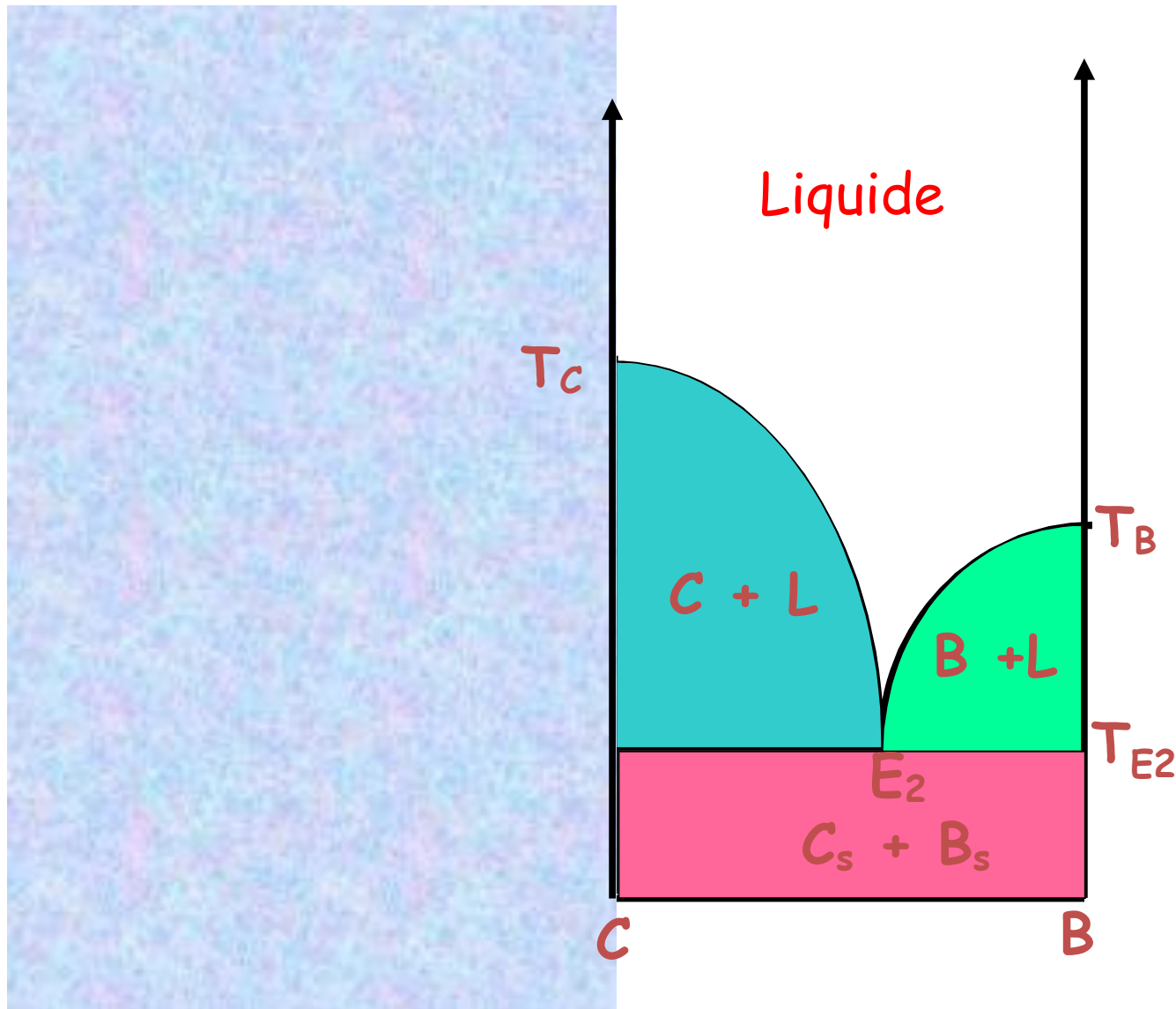
Pour que le chlorure de sodium (solide) puisse se dissoudre (dans un liquide), il faut suffisamment d'énergie pour casser les liaisons électrostatiques qui maintiennent les ions Na^+ et Cl^- dans la forme solide. C'est une réaction chimique endothermique (3900 joules sont nécessaires par môle de sel pour le dissoudre).

Lorsqu'on met du sel dans de la neige, celui ci va se dissoudre en puisant de l'énergie dans la neige, qui devient plus froide. Le chlorure de sodium s'associe alors avec de la glace pour former un mélange d'eau salée (la glace en présence de sel n'est plus stable, elle fond pour former un mélange) possédant des propriétés différentes de l'eau pure : la température nécessaire pour que de la glace subsiste devient donc inférieure à 0°C .

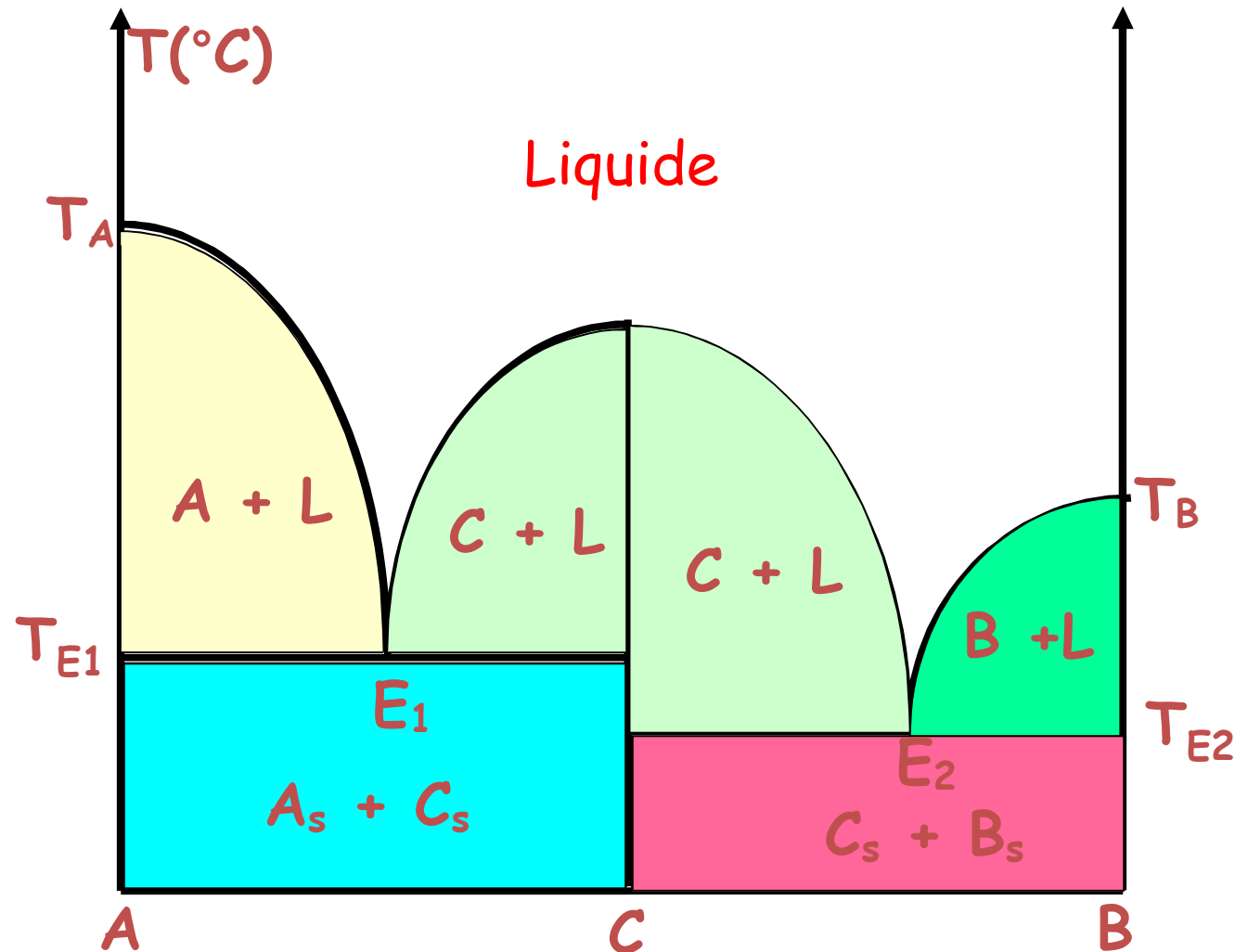
B - Constituants A et B cristallisent à l'état pur avec l'existence de composés définis entre A et B



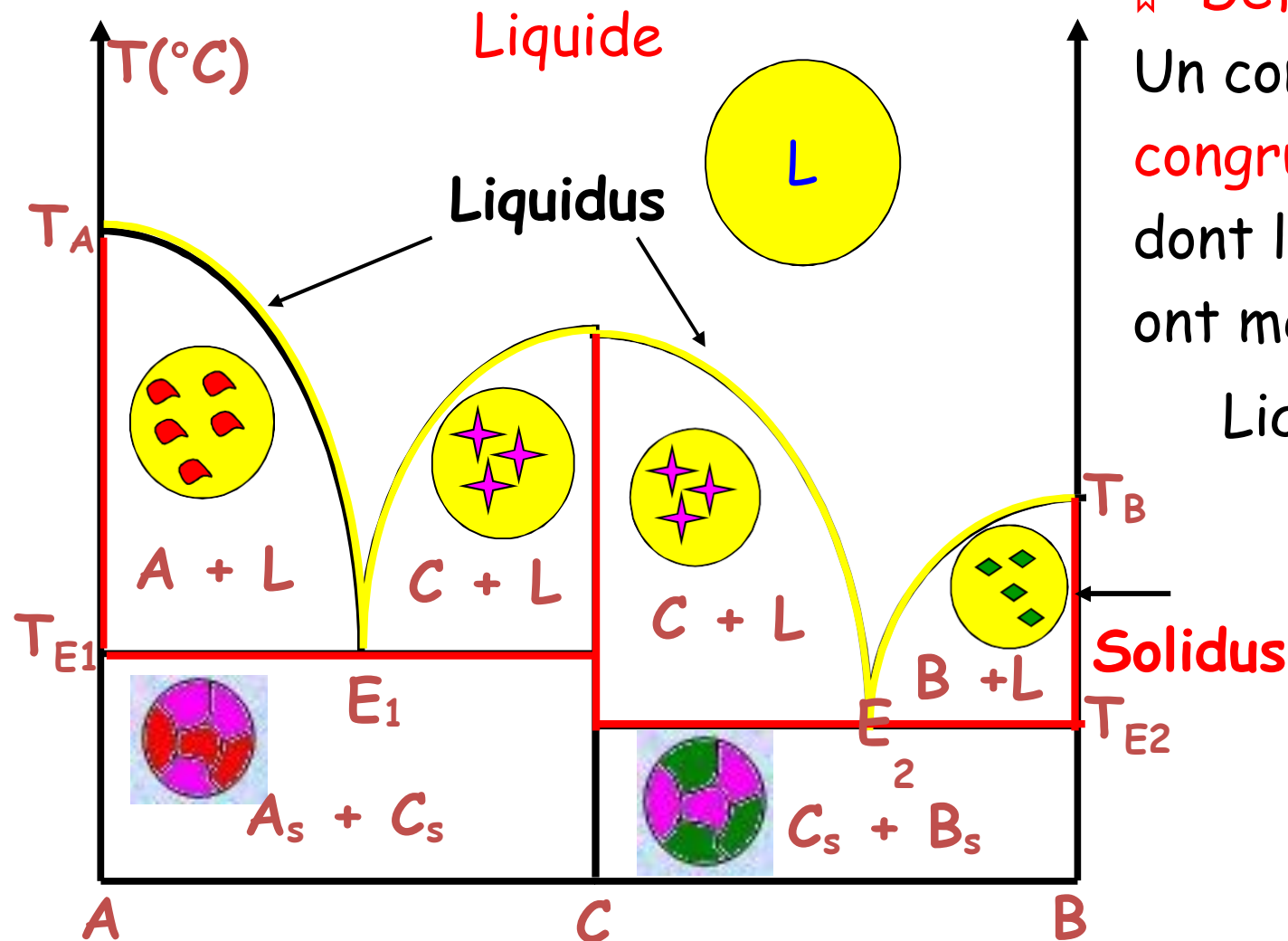
B - Constituants A et B cristallisent à l'état pur avec l'existence de composés définis entre A et B



B - Constituants A et B cristallisent à l'état pur avec l'existence de composés définis entre A et B

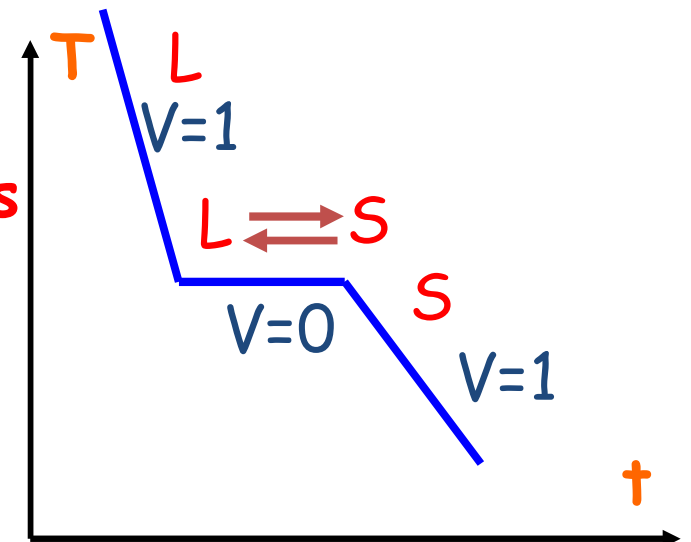


B - Constituants A et B cristallisent à l'état pur avec l'existence de composés définis entre A et B



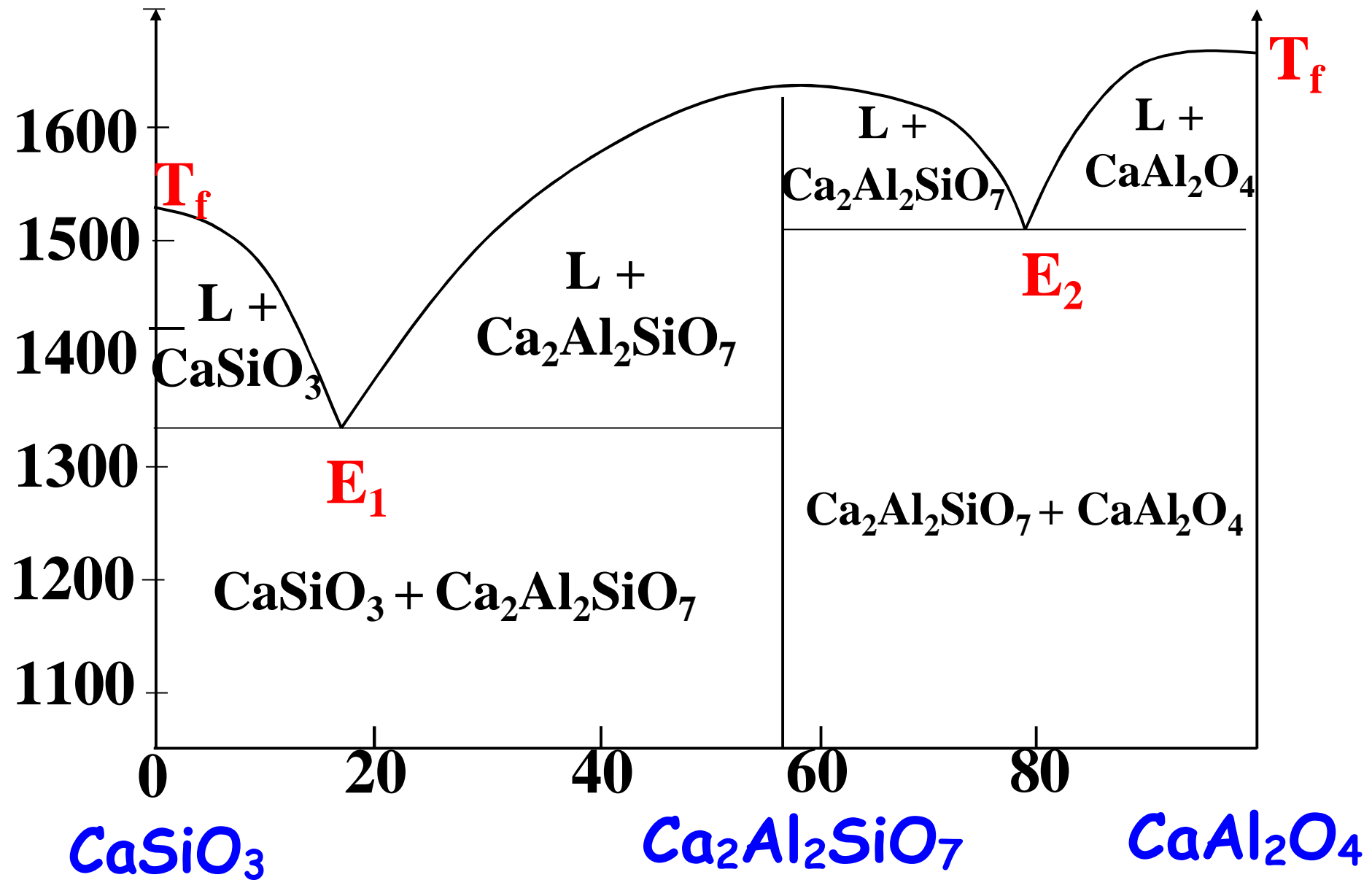
➤ Définition:

Un composé défini à **fusion congruente** est un composé dont le liquide et le solide ont même composition.

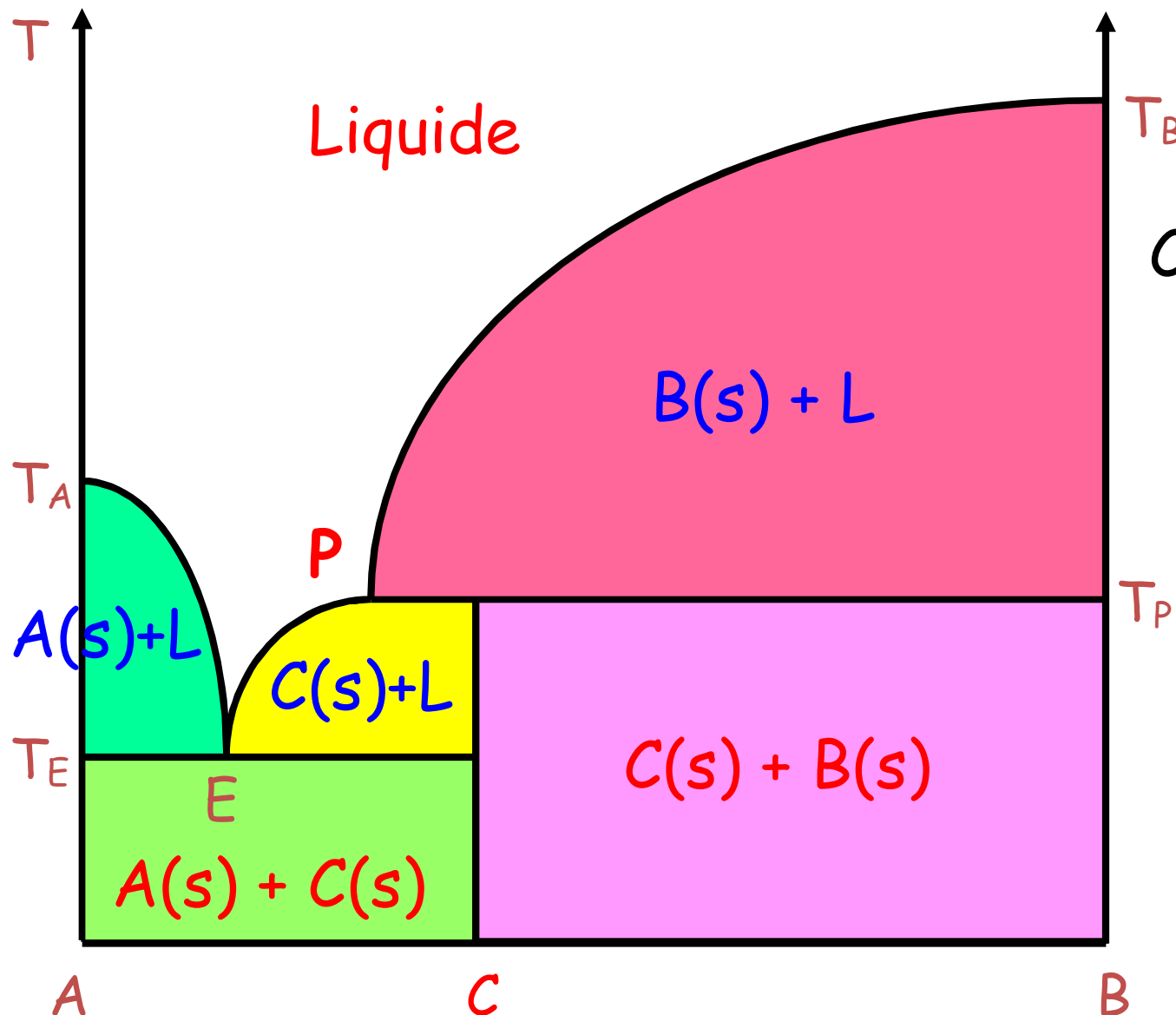


Exemple

$\text{CaSiO}_3 - \text{CaAl}_2\text{O}_4$



↗ Composé défini à fusion non congruente

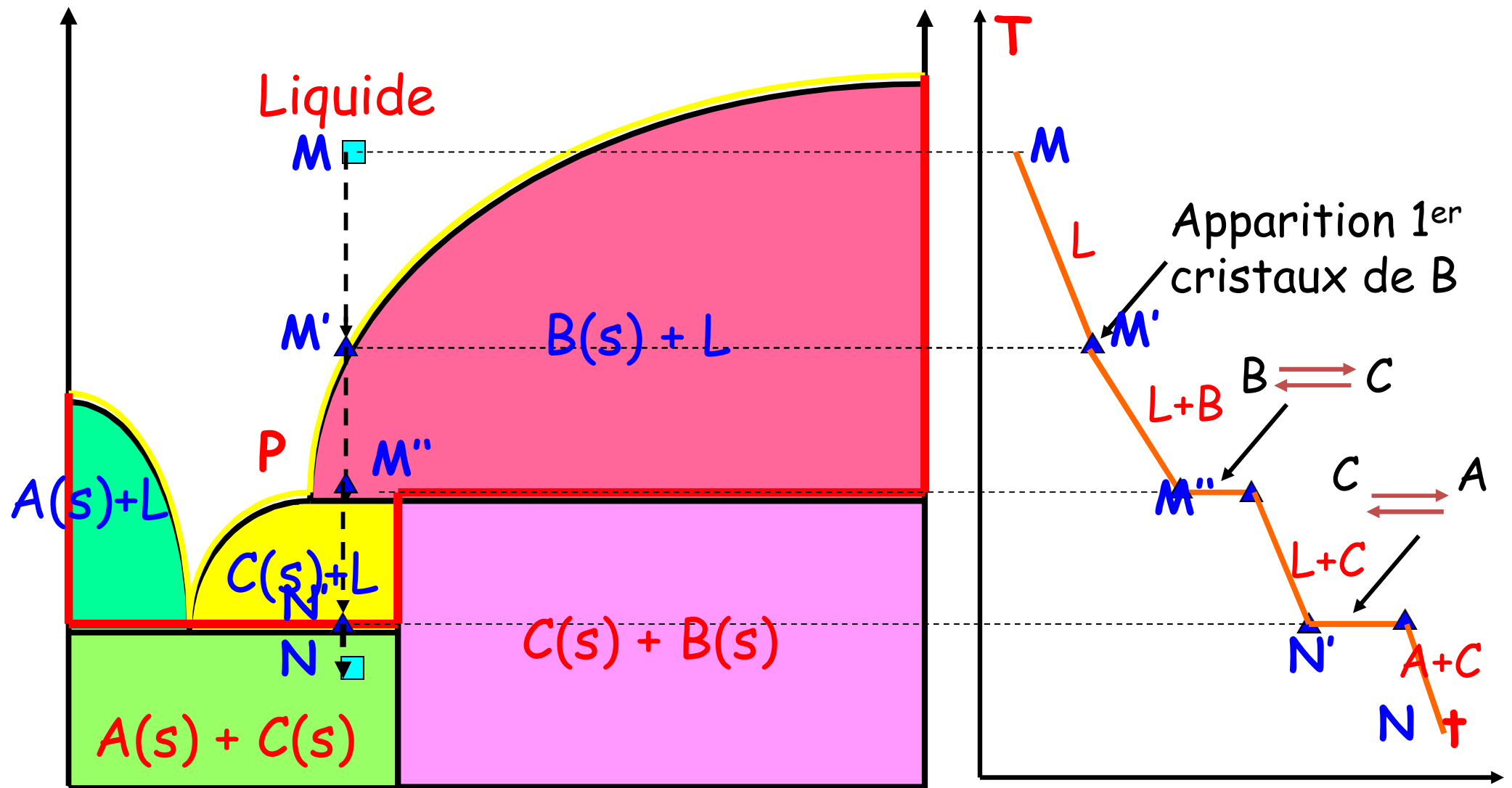


C est un composé défini à fusion non congruente

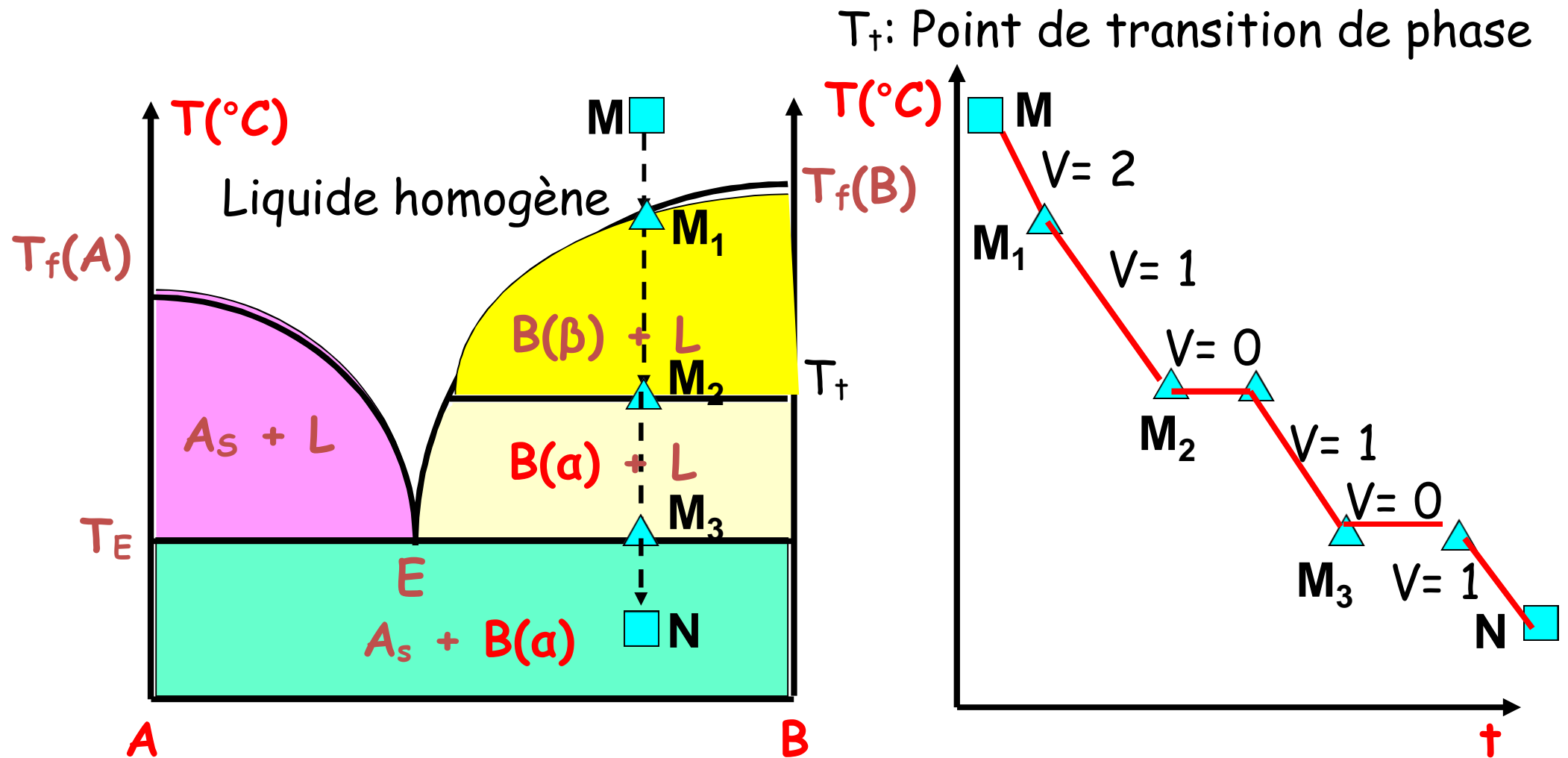


P est un point péritectique

↗ Composé défini à fusion non congruente



C - Constituants A et B cristallisent à l'état pur et l'un des constituants donne naissance à deux variétés allotropiques



Exemple

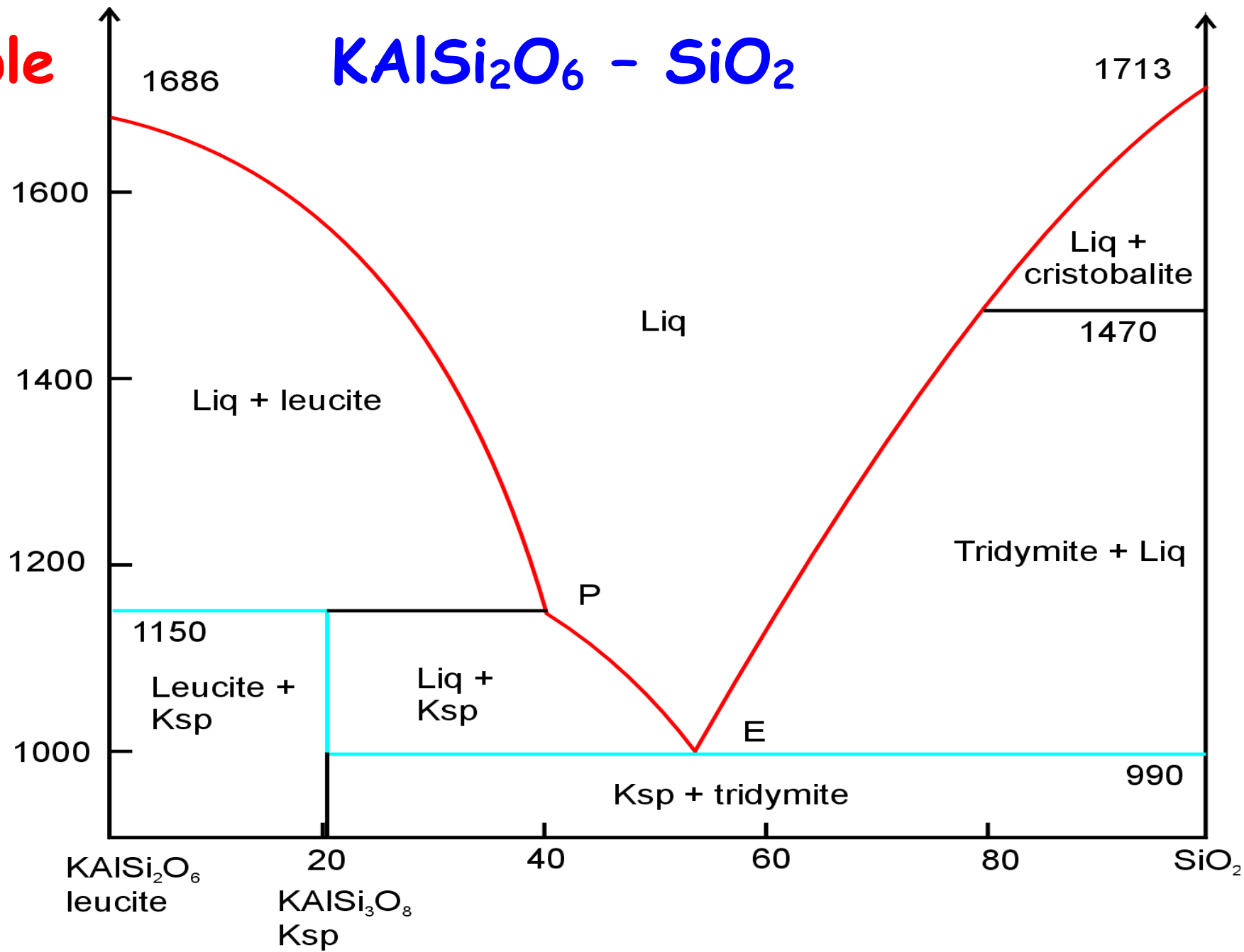
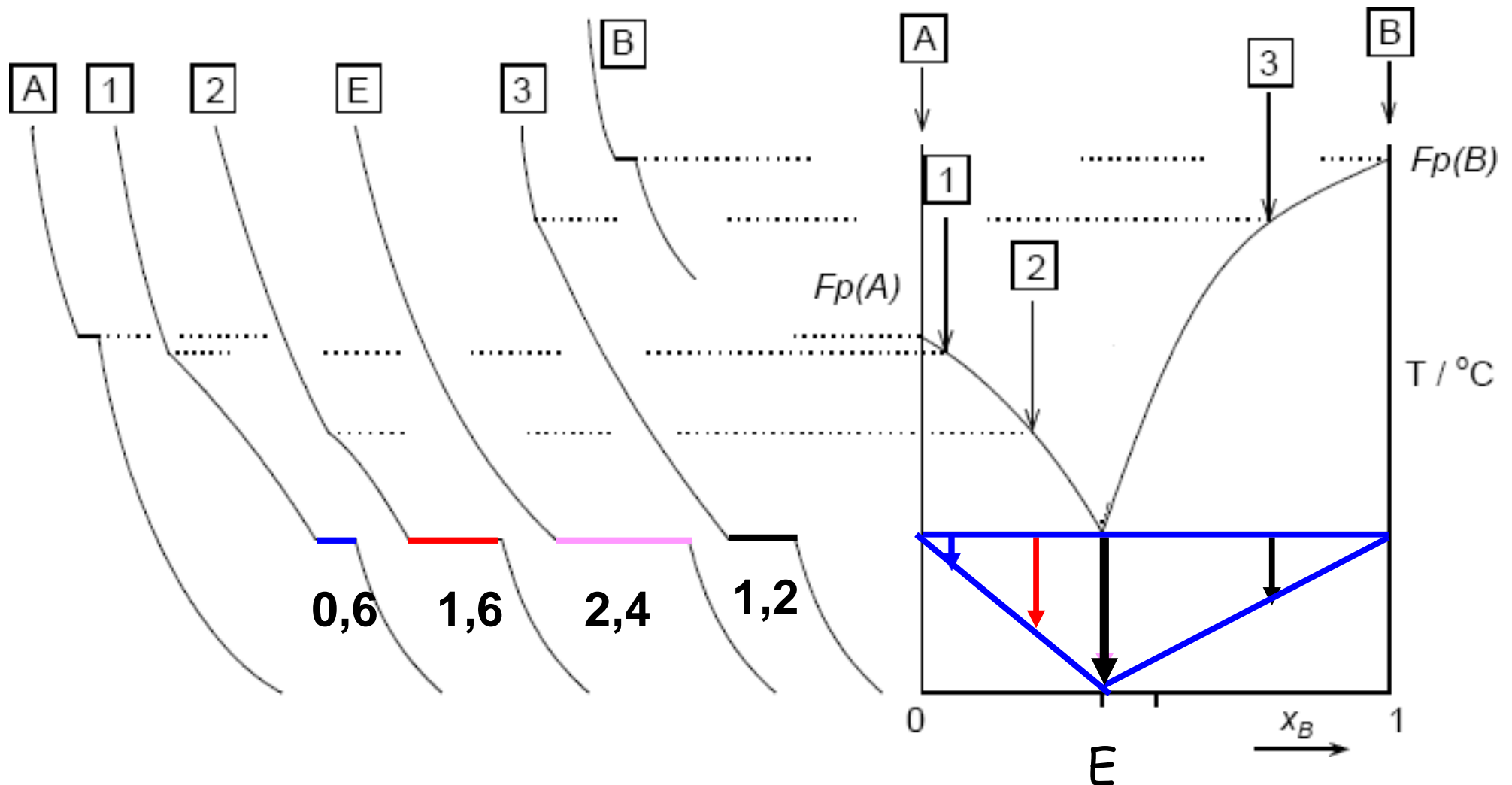


Diagramme de TAMMAN

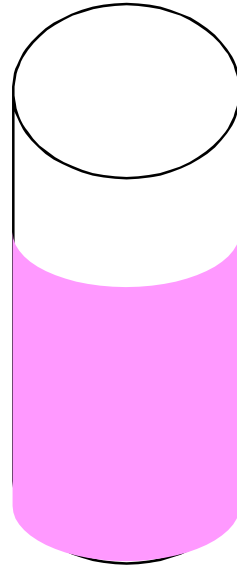
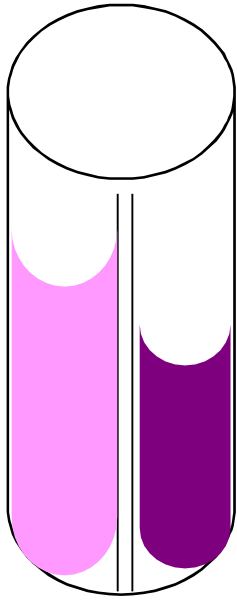
indique la composition du point eutectique à x



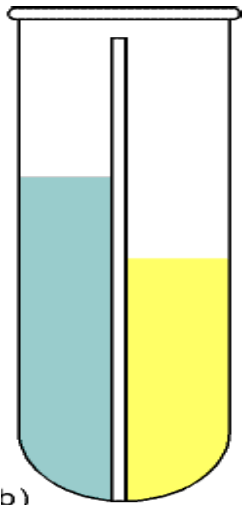
V-B

**Diagramme avec miscibilité
totale à l'état solide**

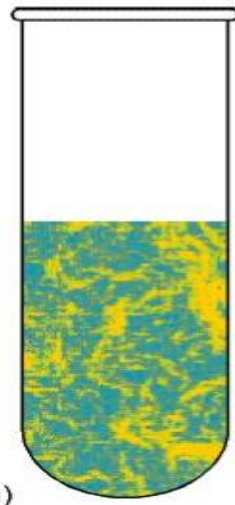
Miscibilité = formation d'un mélange parfaitement homogène. Une miscibilité totale à l'état solide signifie que, lorsque le système est solidifié, il ne reste qu'une seule phase en présence.



Miscibilité totale

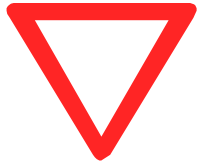


b)



a)

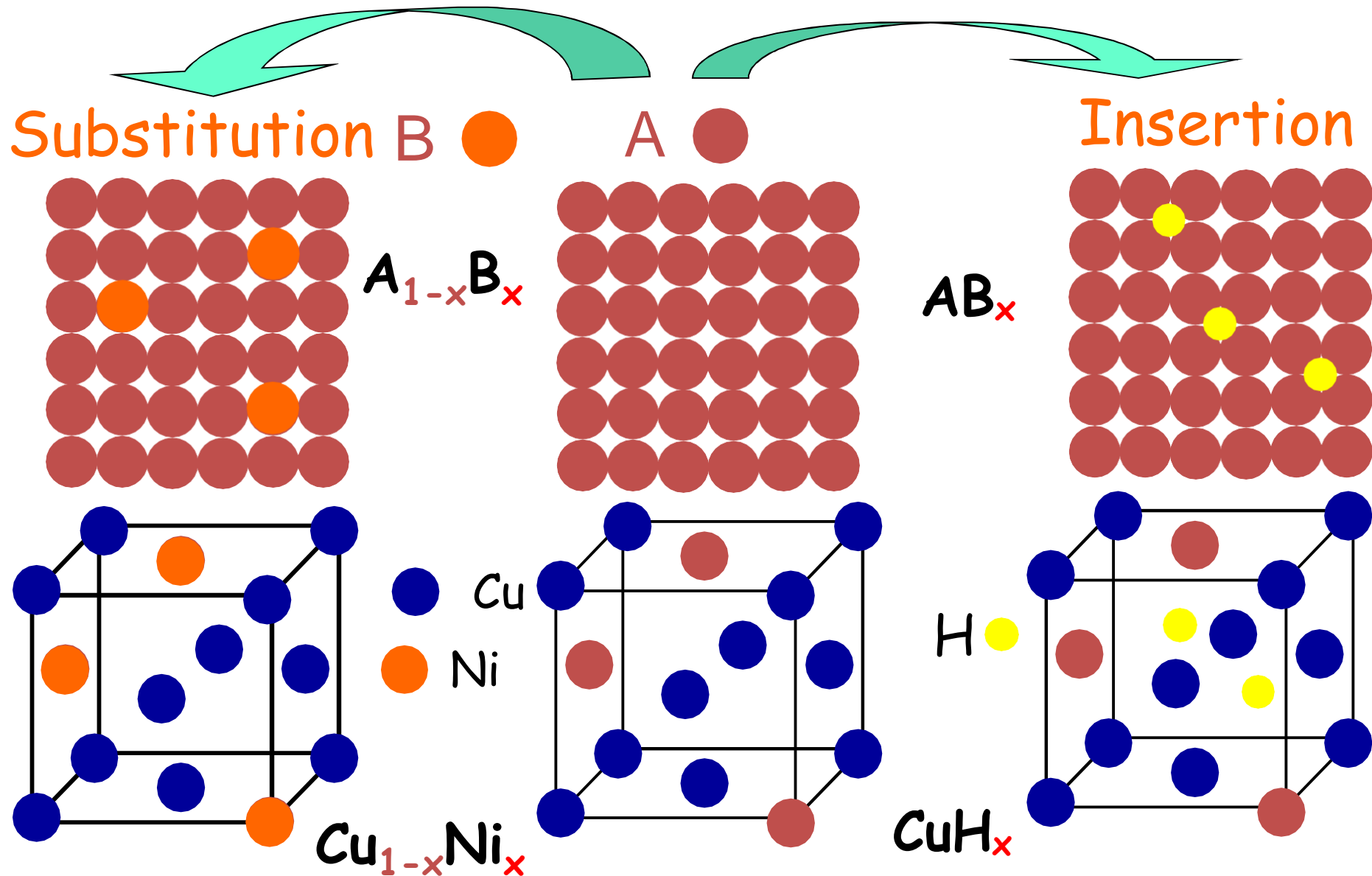
Non Miscibilité



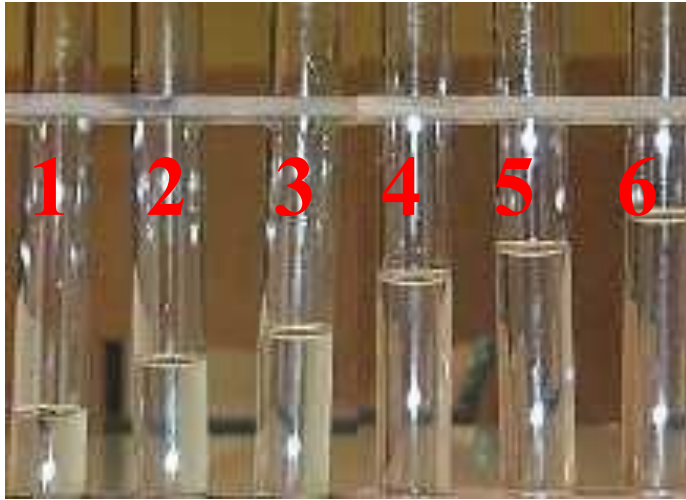
Règle générale, pour que deux composants soient entièrement miscibles à l'état solide, quatre conditions doivent être remplies:

- (a) différences de diamètres atomiques inférieures à 15%
- (b) mêmes structures cristallines
- (c) valences égales
- (d) électronégativités semblables

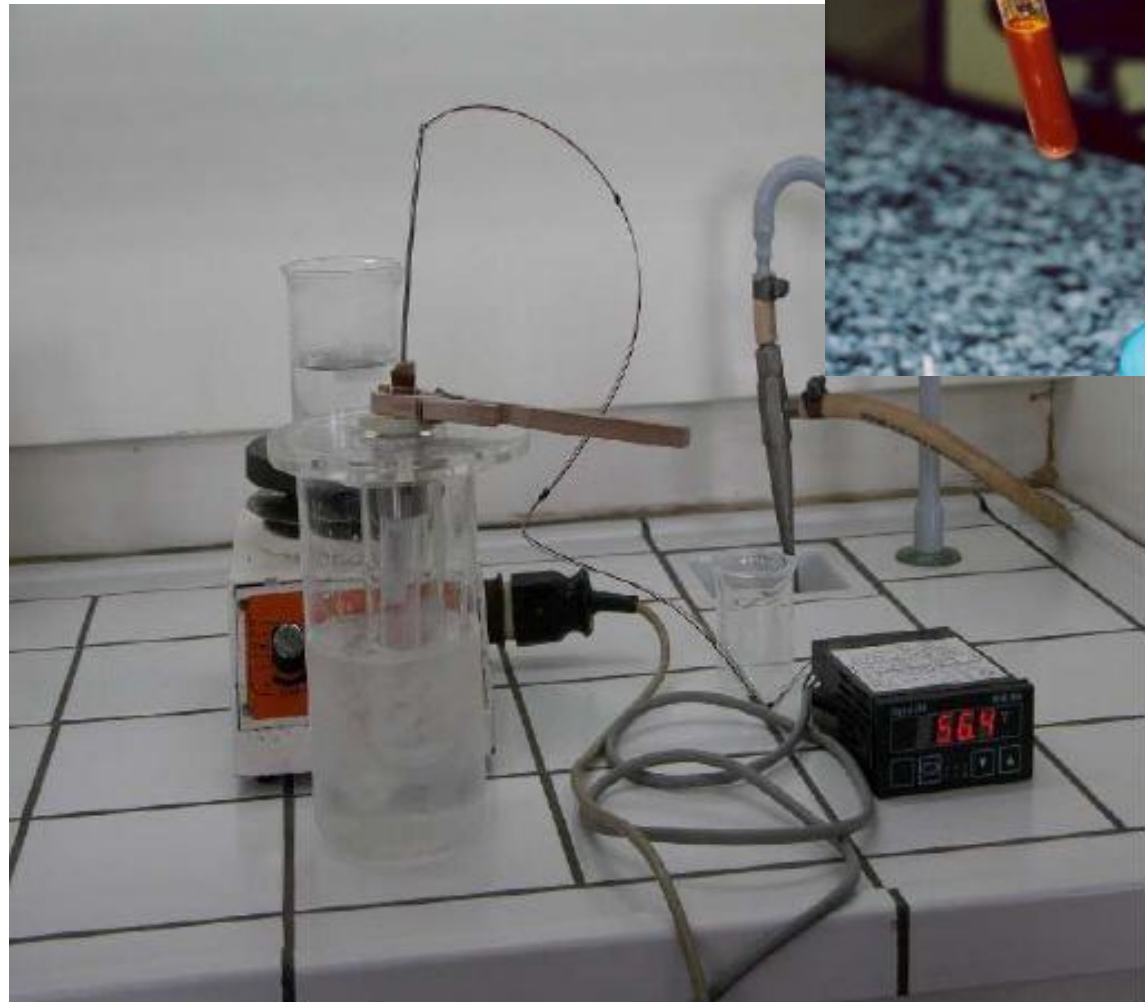
Solution Solide



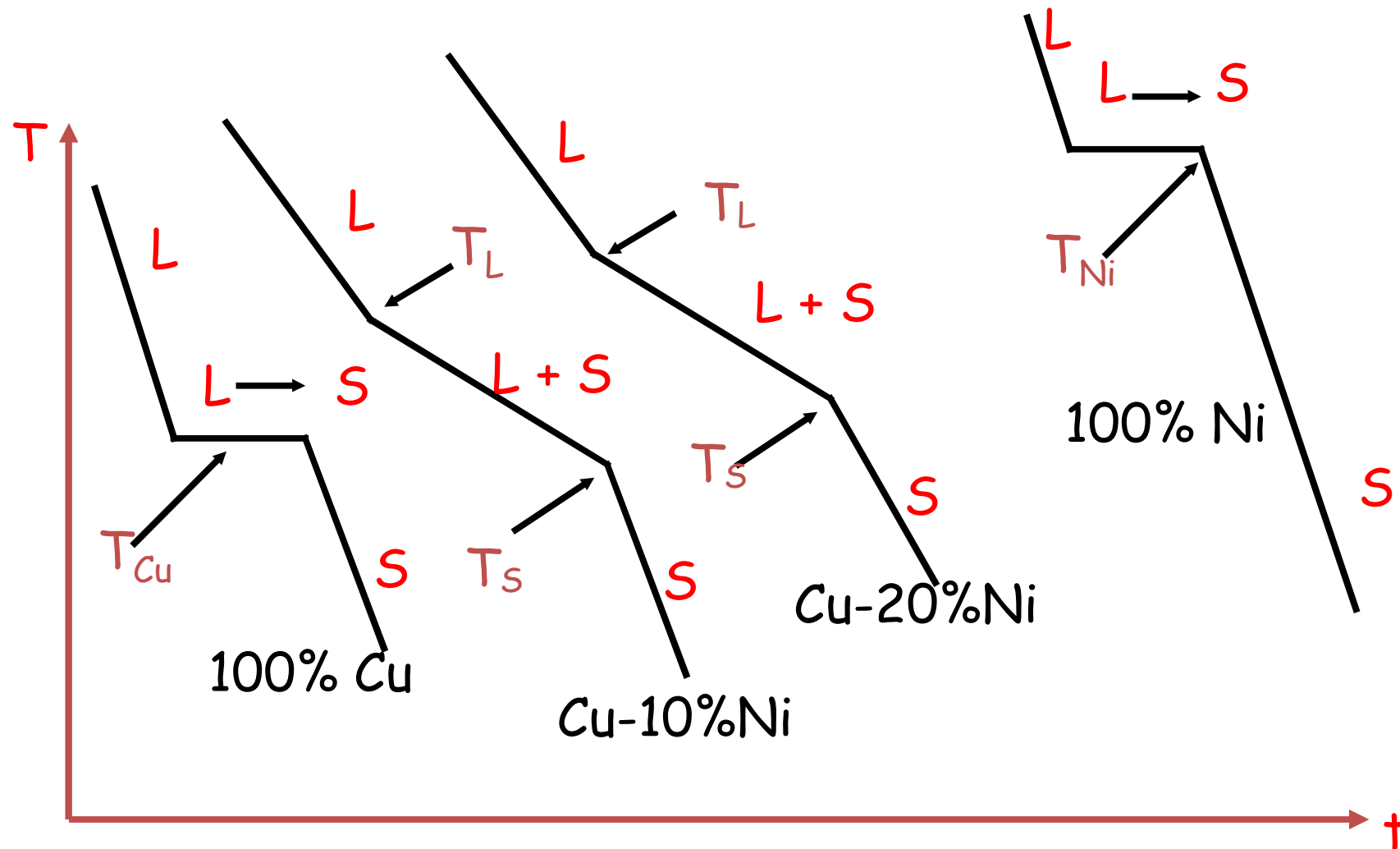
Comment tracer expérimentalement un diagramme binaire

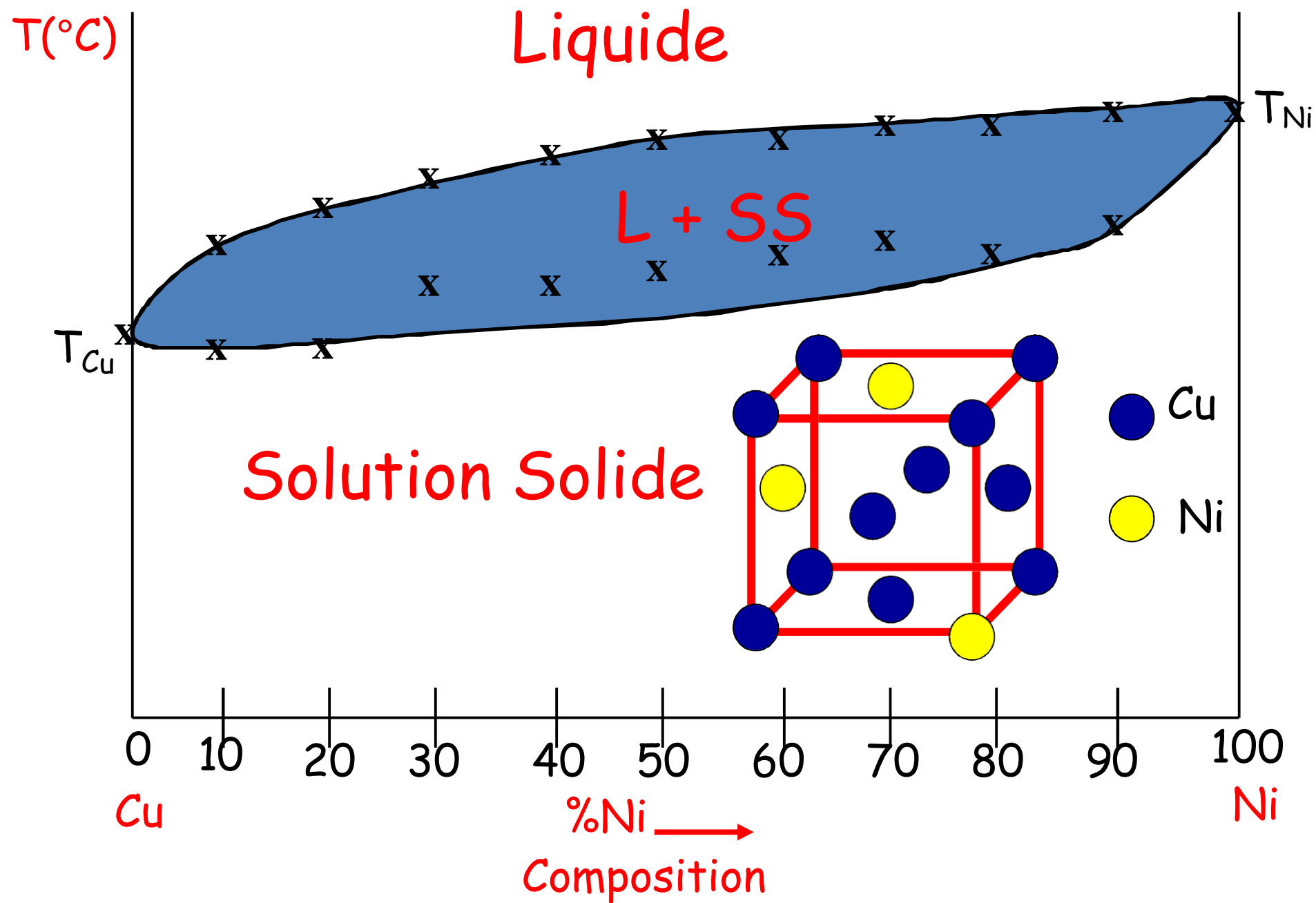


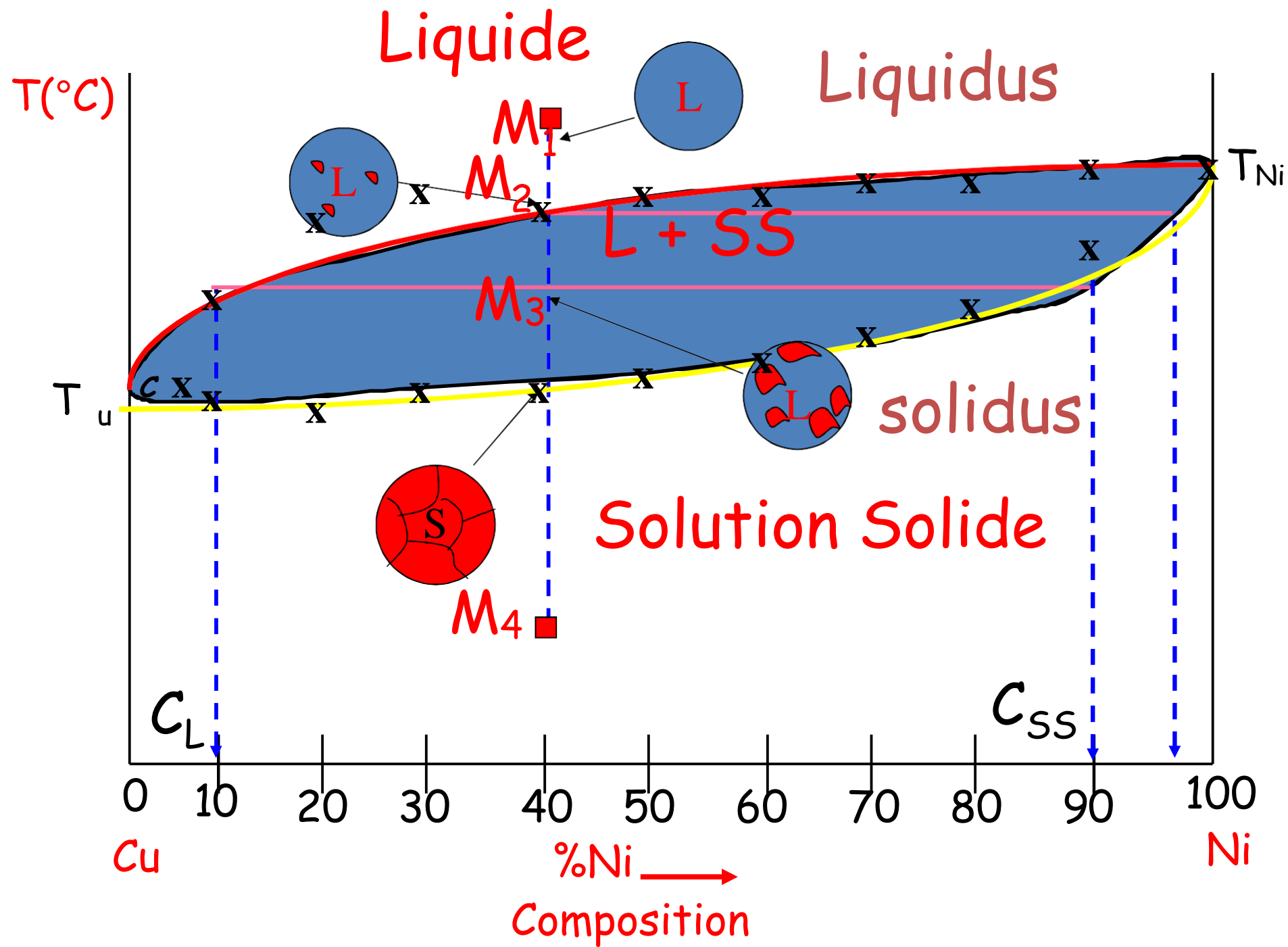
1: composé A pur
6: composé B pur
2, 3, 4, 5:
corps composés



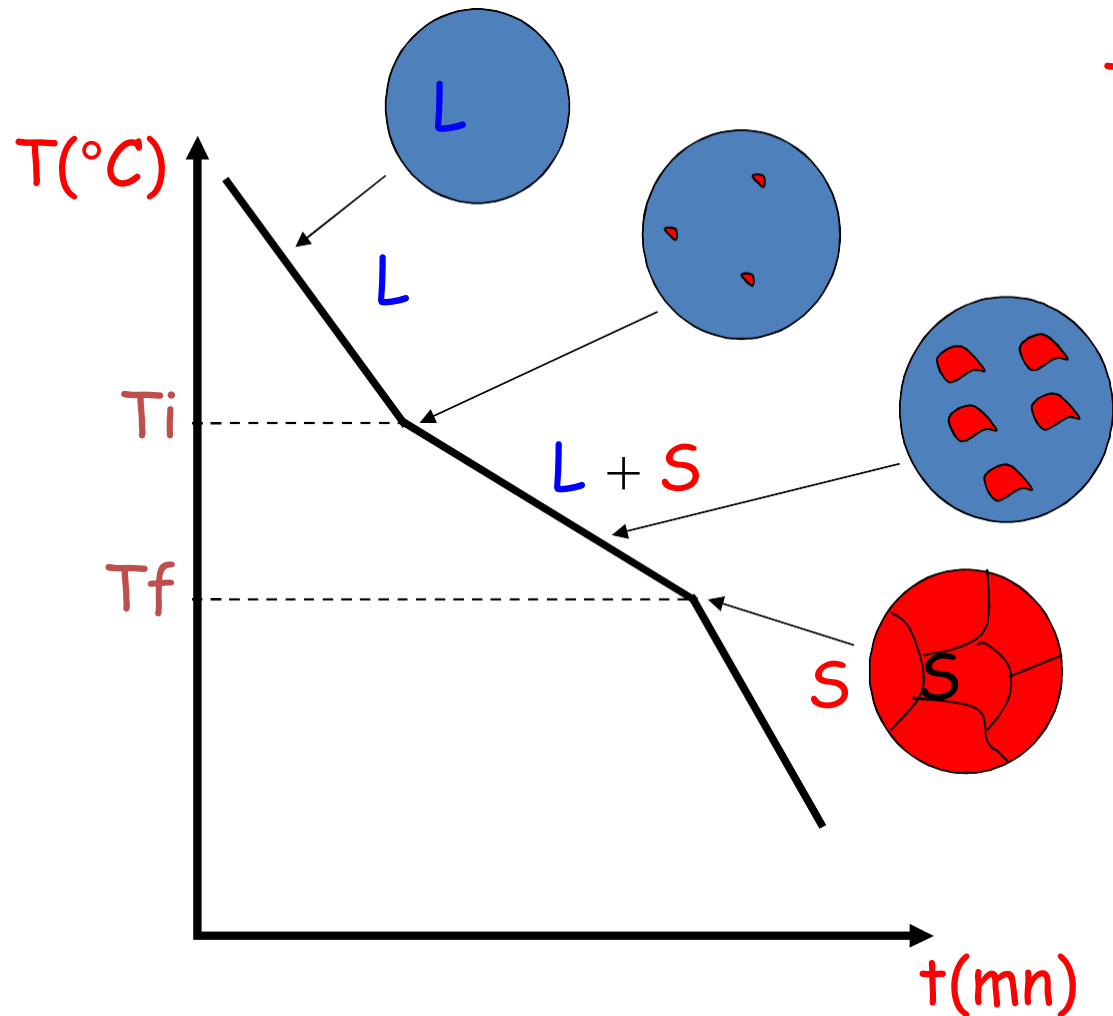
Courbes d'analyse thermique



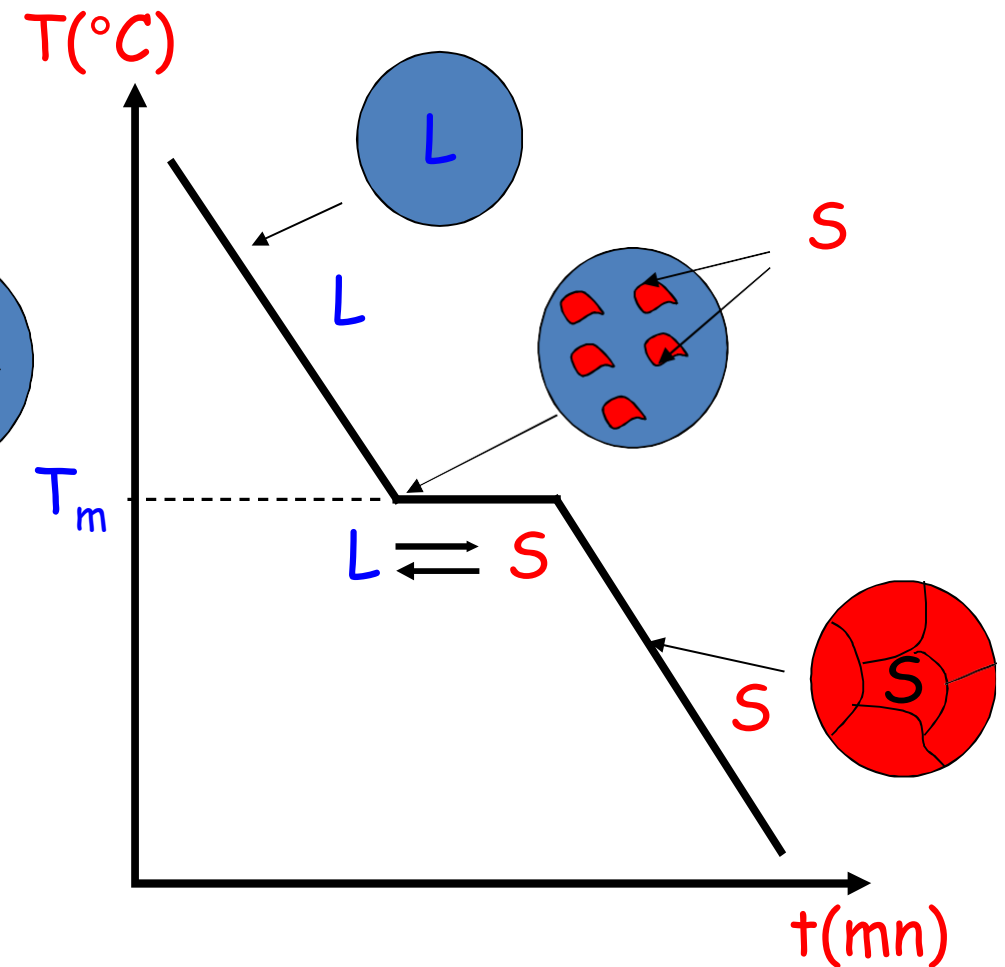




Solidification d'un mélange



Solidification d'un corps pur



V-C

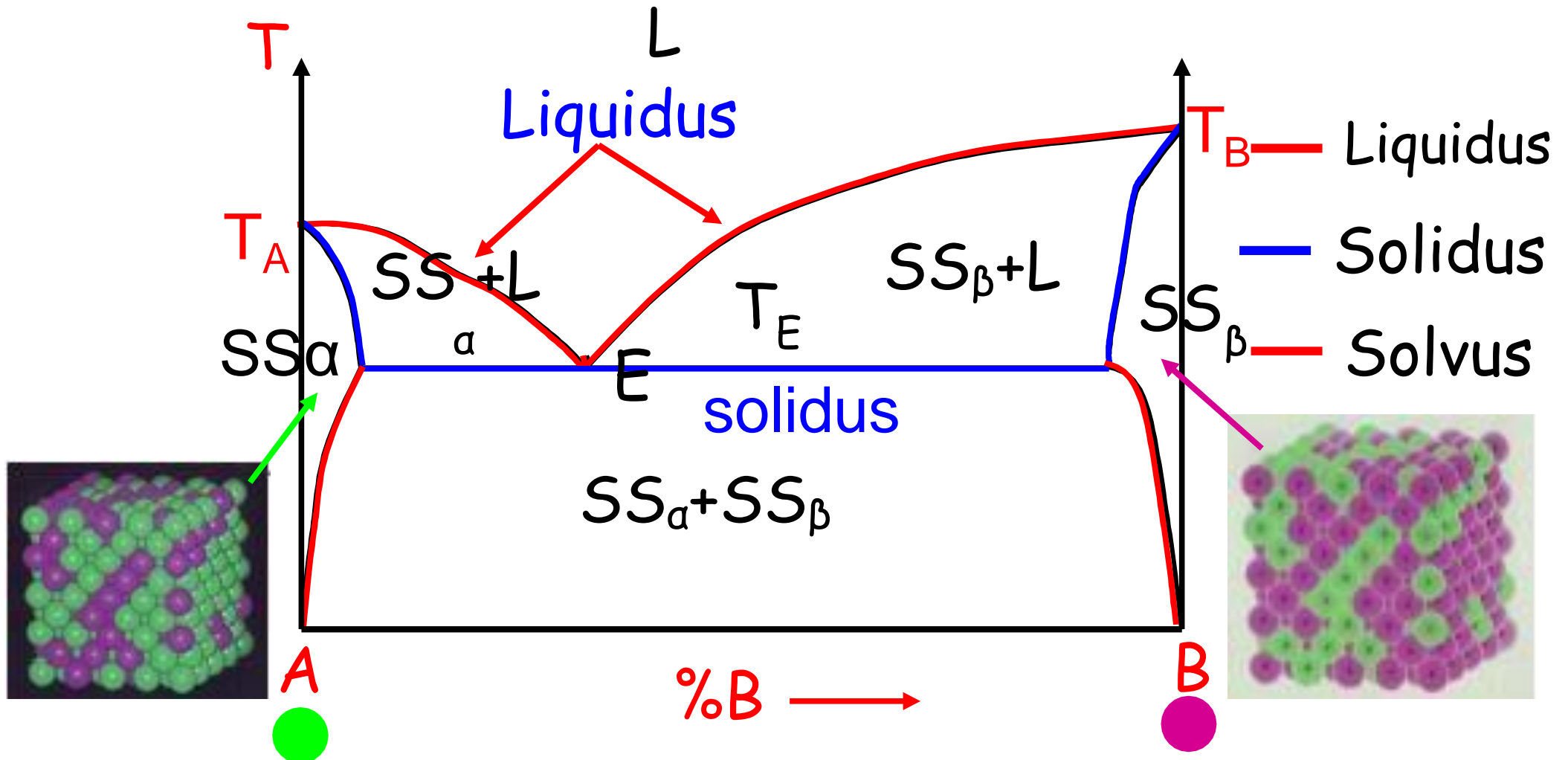
**Diagramme avec miscibilité
partielle à l'état solide**

Si les règles de miscibilité ne sont pas entièrement satisfaites, on aura une miscibilité partielle ou encore la formation de composés intermédiaires.

Transformations eutectiques

Diagramme A - B

- miscibilité complète à l'état liquide
- solubilité partielle à l'état solide



Exemple

Diagramme Sn - Pb

trois phases sont en équilibre à 183°C

1 phase liquide
(62% Sn)

2 phases solides
 α (18% Sn)
 β (97,5% Sn)

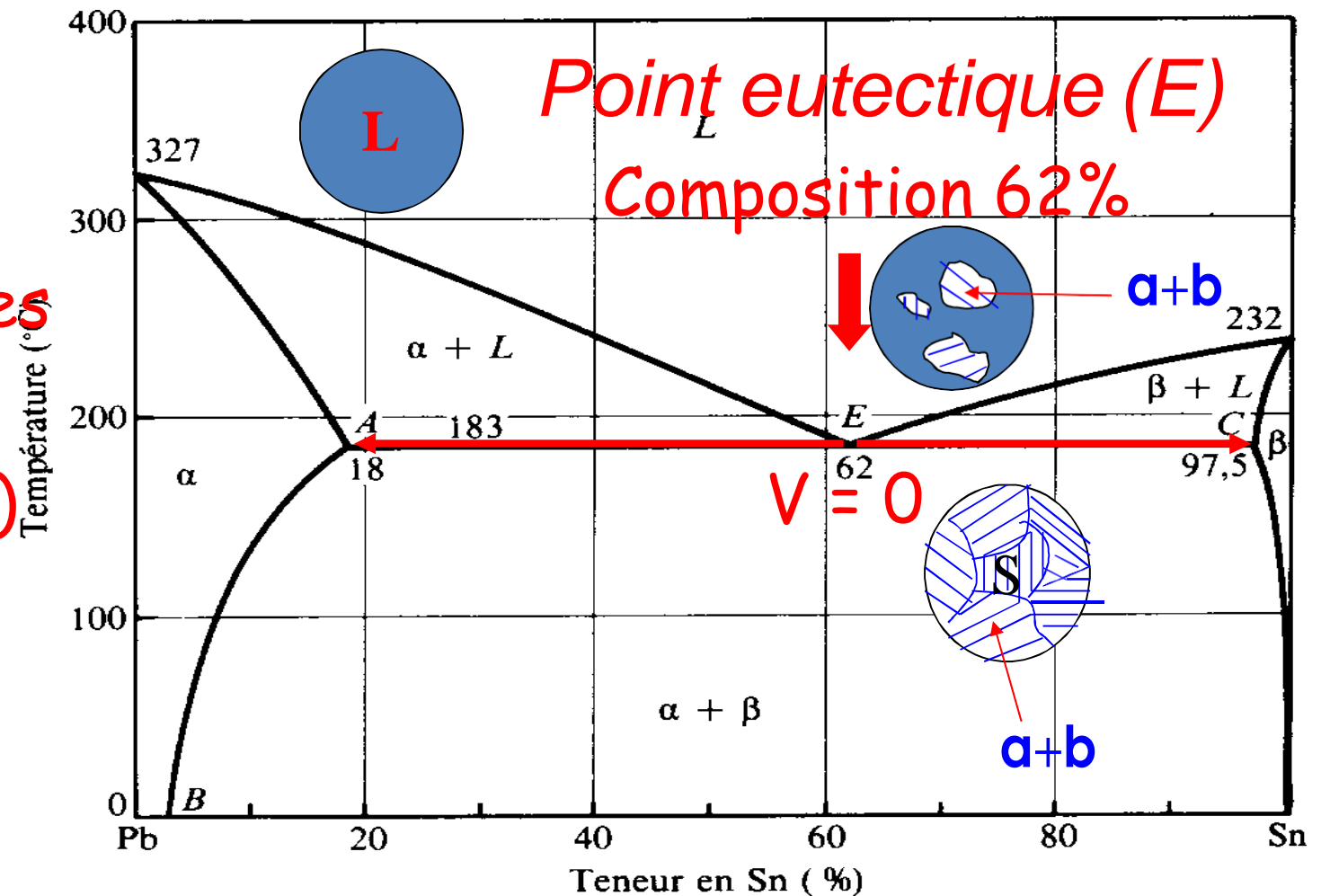
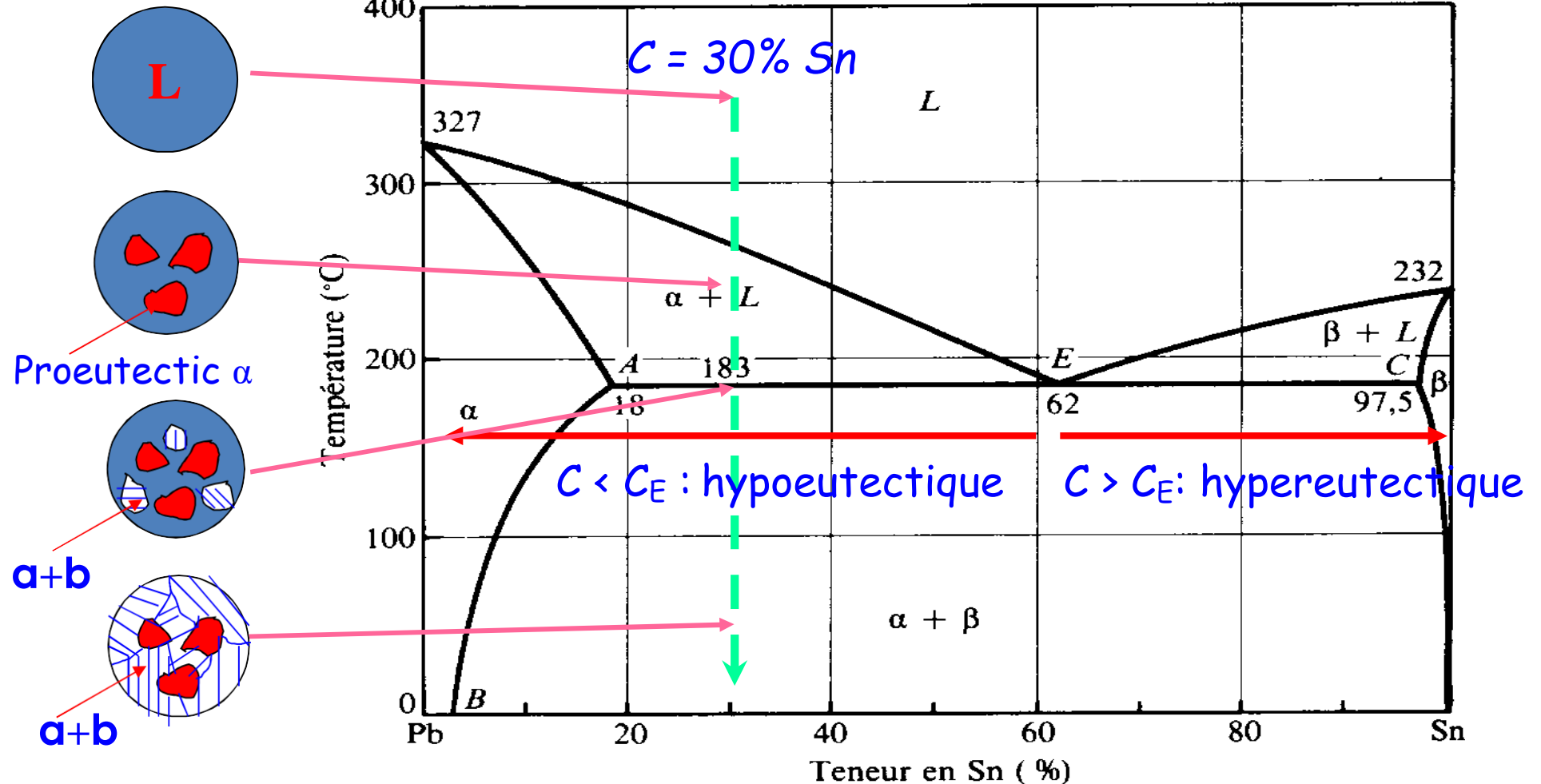


Diagramme Sn - Pb

composition hors eutectique

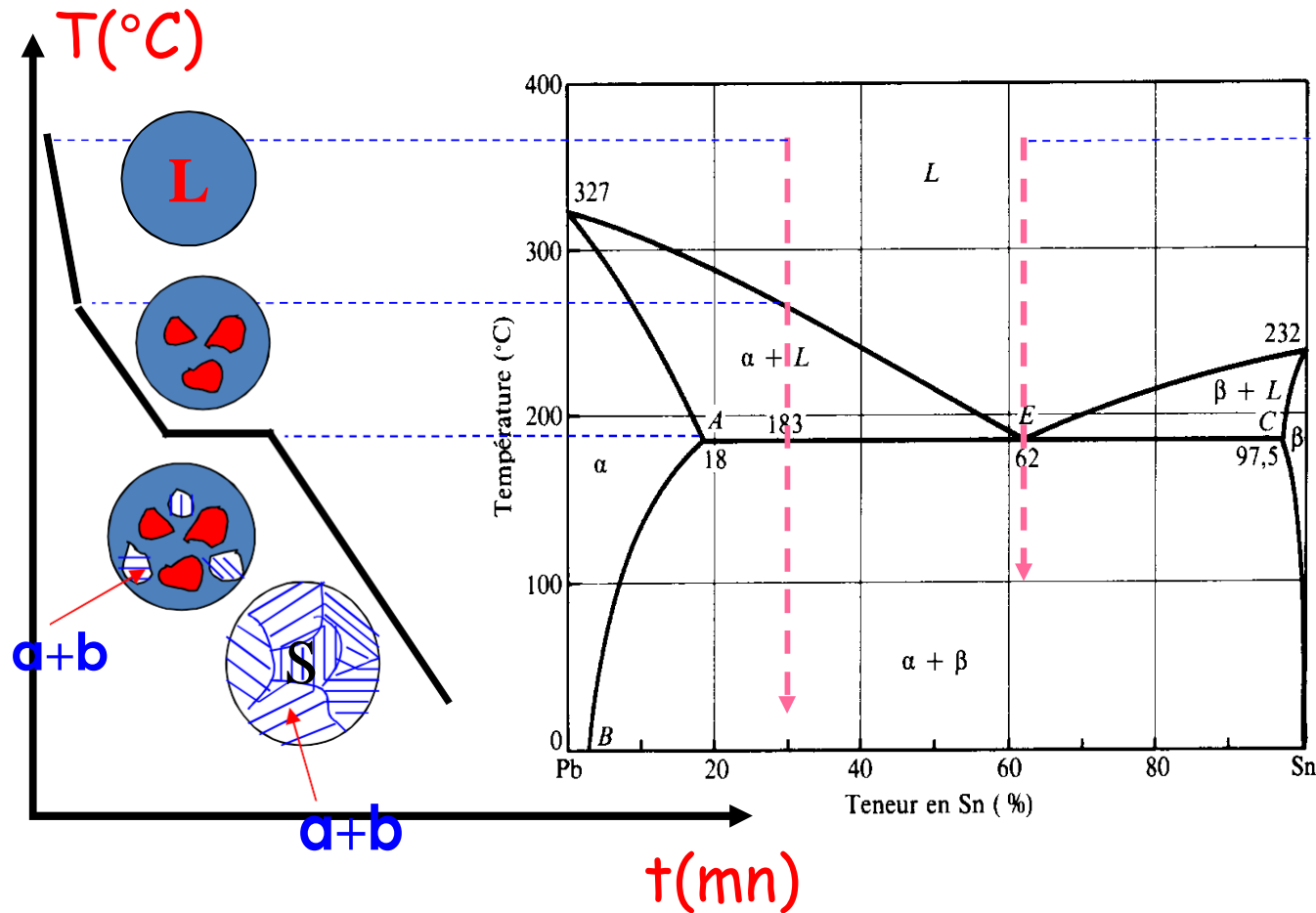
ex.: hypoeutectique 30% Sn

microstructure

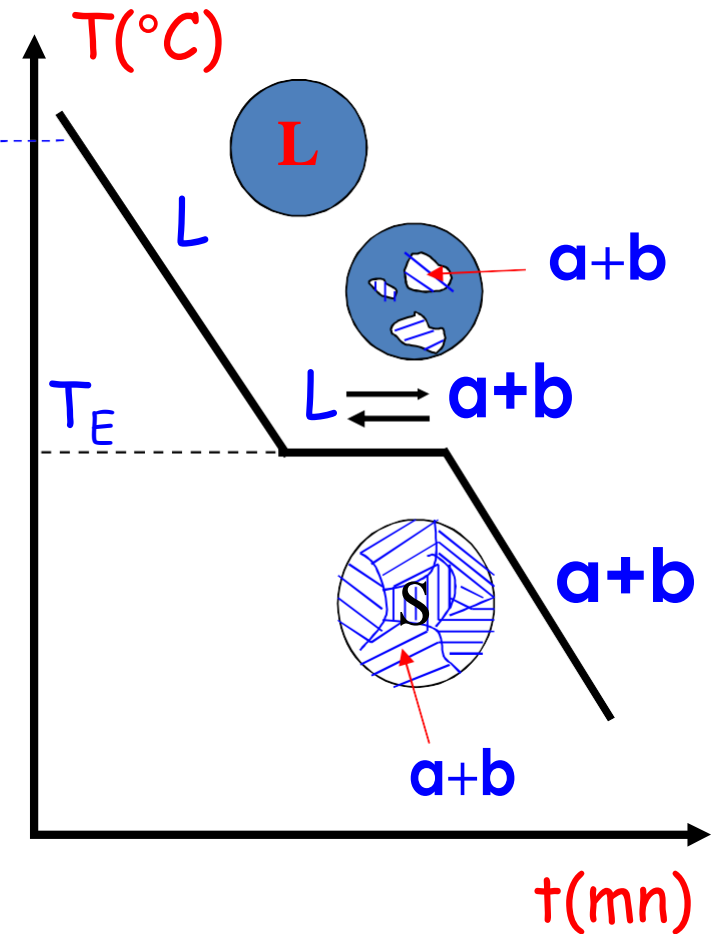


⇒ Courbes d'analyse thermique

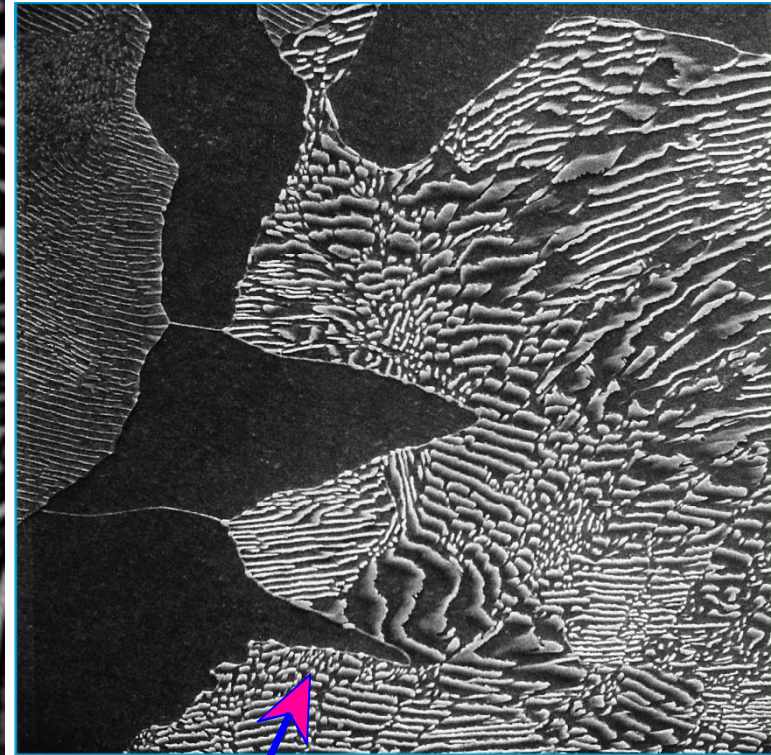
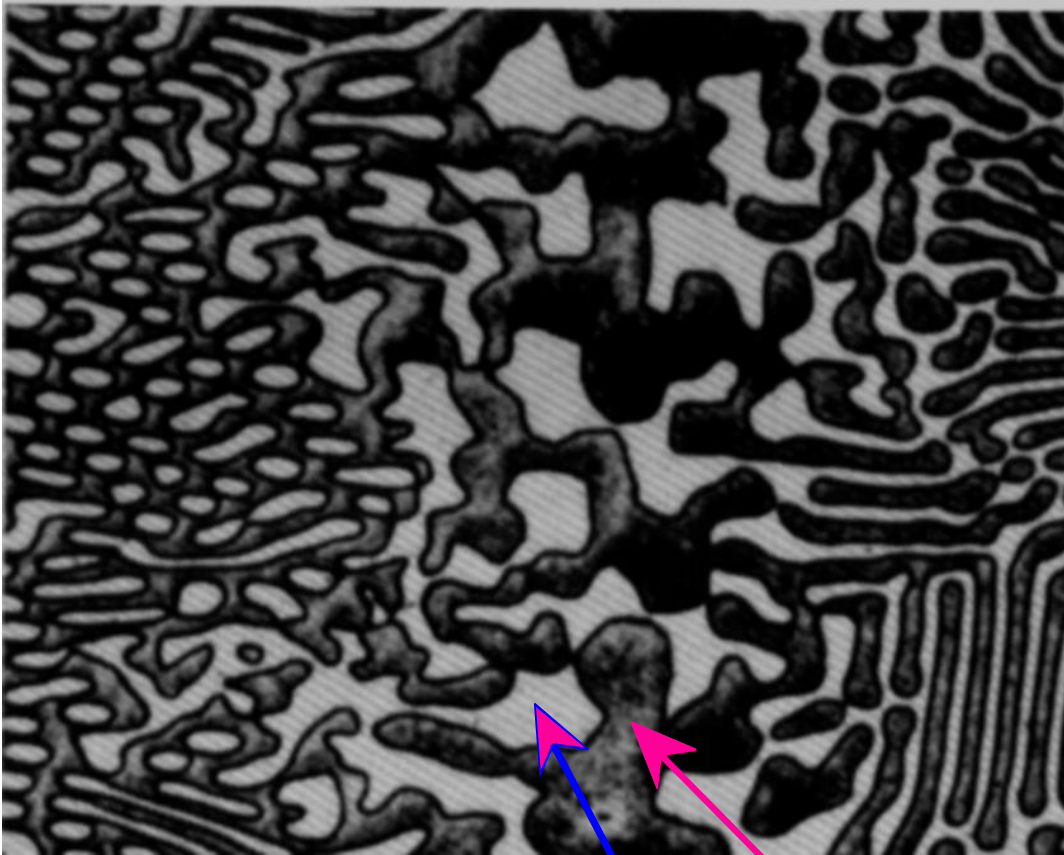
hypoeutectique 30% Sn



eutectique



Alliage Cu-Al



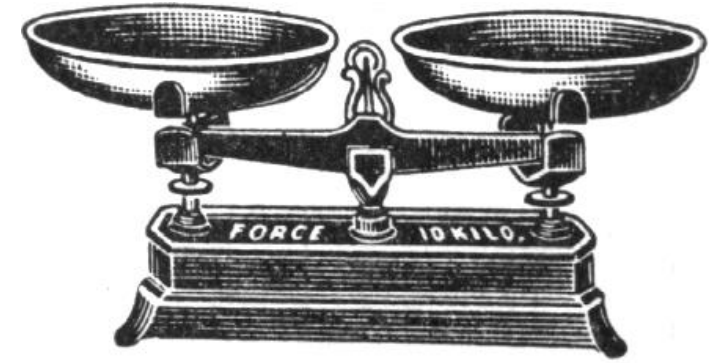
A scanning electron micrograph which shows the microstructure of a plain carbon steel that contains 0.44 wt% C. The large dark areas are proeutectoid ferrite. Region having the alternating light and dark lamellar structure are pearlite; the dark and light layers in the pearlite correspond, respectively, to ferrite and cementite phase. During etching of the surface prior to examination, the ferrite phase was preferential dissolved; thus, the pearlite appears in topographical relief with cementite layers being elevated above the ferrite layers. 3000X. (Micrograph courtesy of Republic Steel Corporation.)

Phase b

Phase a

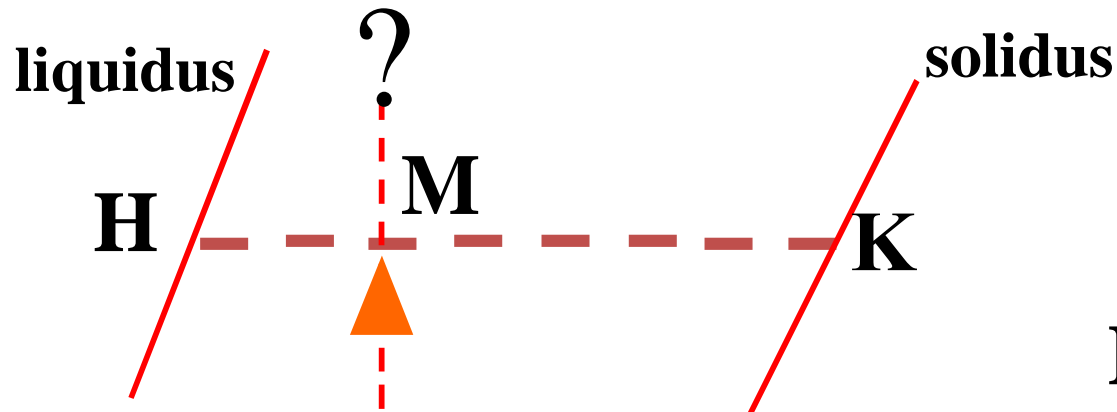
La règle des moments

La règle des moments ou règle des segment inversés



Suivant la loi de la conservation de la masse et la règle des bras de levier (valide pour les domaines biphasés des diagrammes binaires), il est possible de calculer les proportions relatives de chacune des phases.

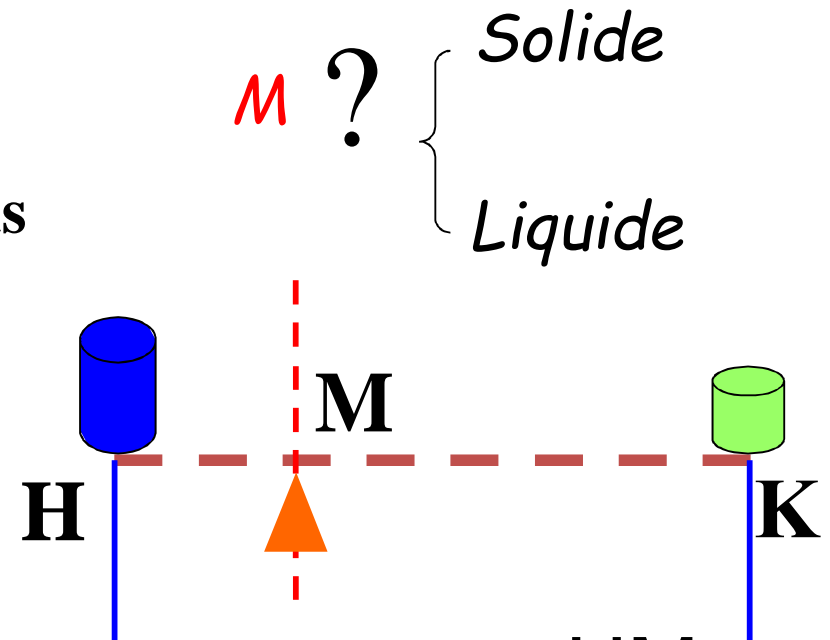
La règle des moments



$$m_L + m_S = m_T$$

$$m_L \times HM = m_S \times MK$$

$$\frac{m_S}{HM} = \frac{m_L}{MK} = \frac{m_S + m_L}{HM + MK}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} m_S = m_T \times \frac{MK}{HK} \\ m_L = m_T \times \frac{HM}{HK} \end{array} \right.$$

Exemple: 1 Quelle est la composition de l'alliage a 1000°C au point P ?

l'alliage est composé d'une phase liquide à 20% d'or et d'une phase solide à 70% d'or

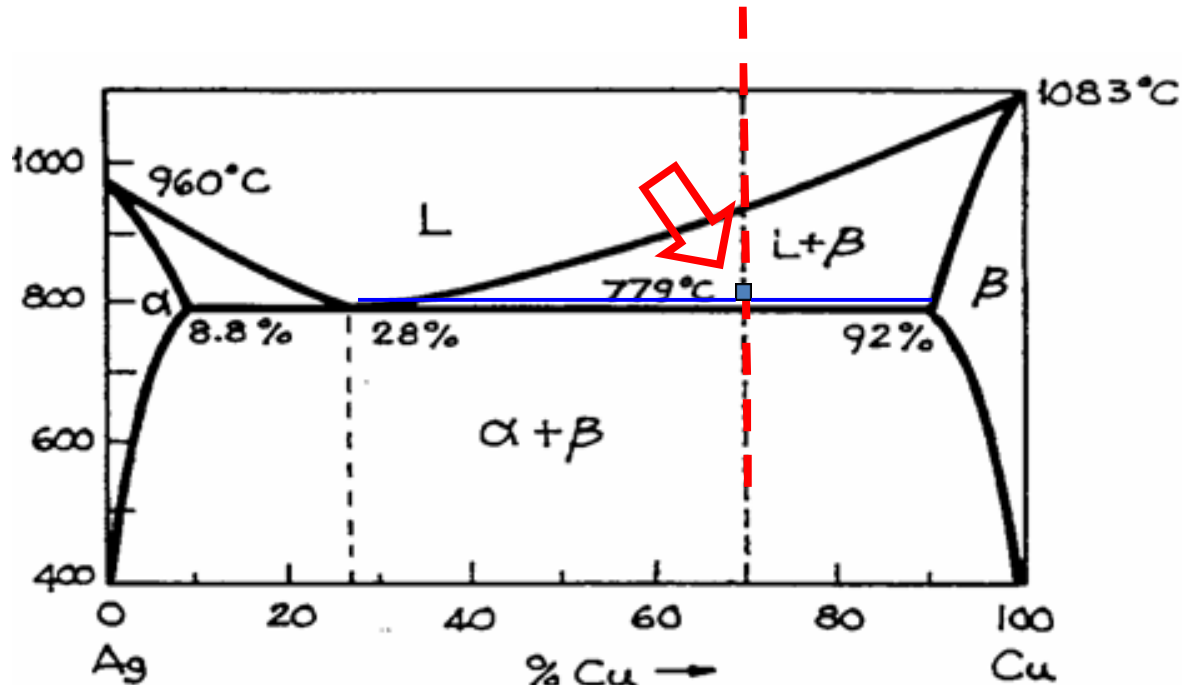
?

Composition du liquide
 $PS/LS = 30/50 = 60\%$

Composition du solide
 $LP/LS = 20/50 = 40\%$

Exemple 2: À la composition 70% Cu - 30% Ag

780°C : L + β



Composition des phases: β : 92% Cu L: 28%Cu

$$\beta : \frac{70 - 28}{92 - 28} \times 100 = 66\%$$

Proportion des phases:

$$L : \frac{92 - 70}{92 - 28} \times 100 = 34\%$$

À la composition 70% Cu - 30% Ag

$T = 778^{\circ}\text{C} : \alpha + \beta$

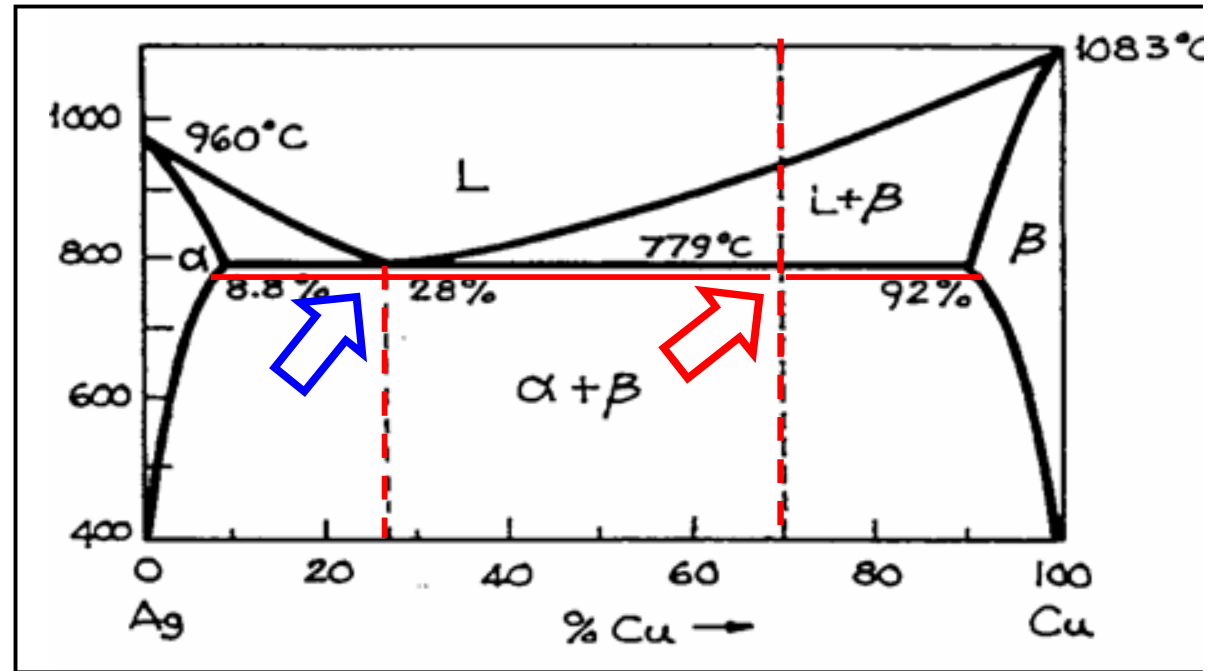
Composition des phases:

β : 92% Cu α : 8,8% Cu

Proportion des phases:

$$\alpha : \frac{92 - 70}{92 - 8,8} \times 100 = 26,4\%$$

$$\beta : \frac{70 - 8,8}{92 - 8,8} \times 100 = 73,6\%$$



À eutectique 28% Cu

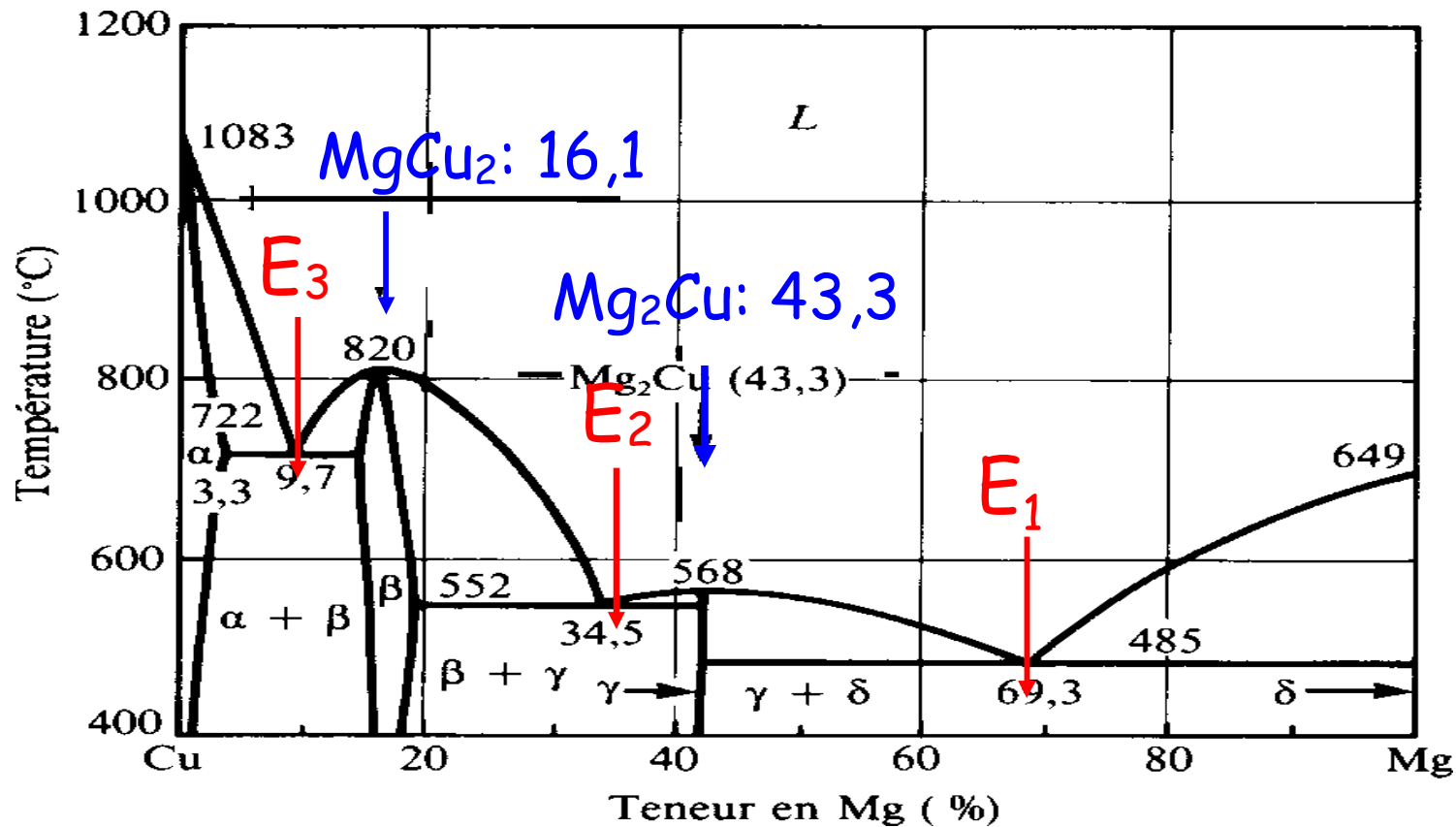
Proportion des phases:

$$\alpha : \frac{92 - 28}{92 - 8,8} \times 100 = 77\%$$

$$\beta : \frac{28 - 8,8}{92 - 8,8} \times 100 = 23\%$$

Diagrammes complexes

Diagramme cuivre - magnésium



Décembre 2006

Merci

Pr. Saïd BENMOKHTAR