

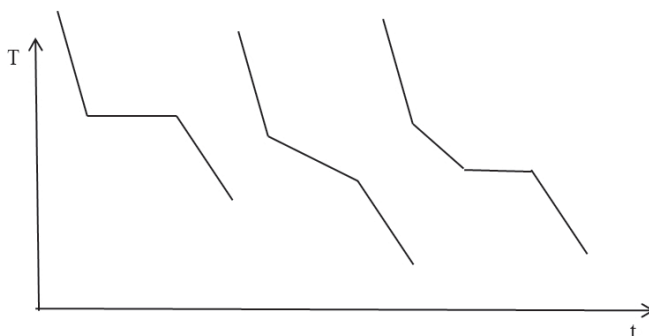
# Construire un diagramme binaire solide = liquide isobare à partir de courbes d'analyse thermique



## Quand on ne sait pas !

- Les courbes d'analyse thermique sont les représentations graphiques de l'évolution de la température  $T$  (en  $^{\circ}\text{C}$  ou en  $\text{K}$ ) en fonction du temps  $t$  pour un mélange binaire (constitué de deux espèces chimiques) de composition donnée. Elles se présentent sous la forme d'un enchainement de segments de droite. Généralement, il s'agit de courbes de refroidissement : la température du mélange liquide étudié décroît de façon continue au cours du temps.

### EXEMPLE 1 : Courbes d'analyse thermique



Un diagramme binaire est la représentation graphique de l'évolution de la température dans un mélange de deux espèces chimiques, notées  $A_1$  et  $A_2$ , en fonction de la fraction molaire  $x_i$  ou de la fraction massique  $w_i$  de l'un des deux constituants du mélange. Dans la suite, on ne s'intéressera qu'aux diagrammes binaires solide = liquide isobares, c'est-à-dire à pression constante. L'étude sera menée en fonction des fractions molaires notées  $x_i$ .

EXEMPLE 2 : Divers diagrammes binaires S=L isobares

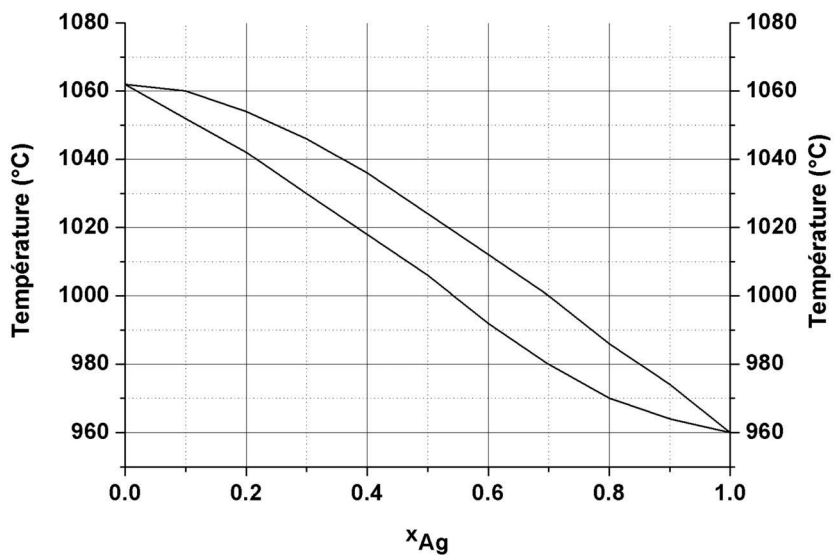


FIGURE 1.1 – Diagramme du mélange binaire Au–Ag

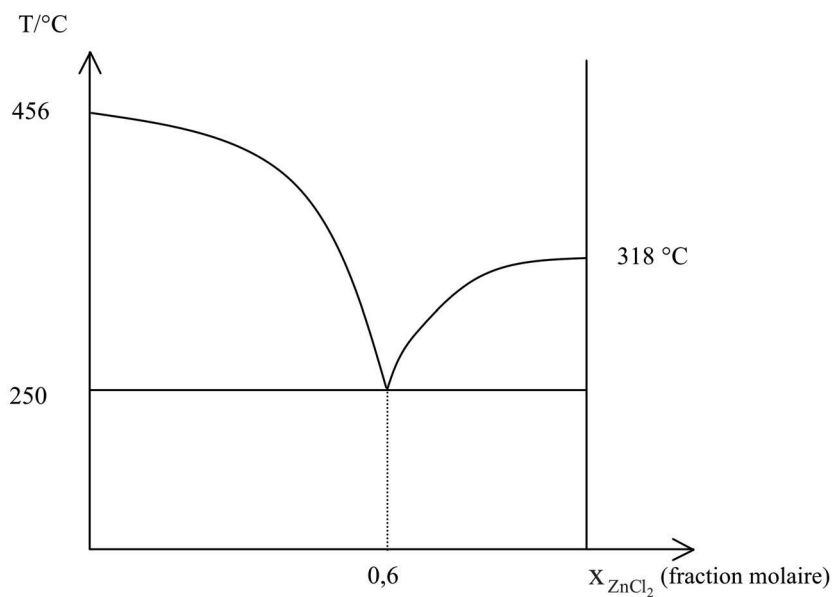


FIGURE 1.2 – Diagramme du mélange binaire AgCl–ZnCl<sub>2</sub>

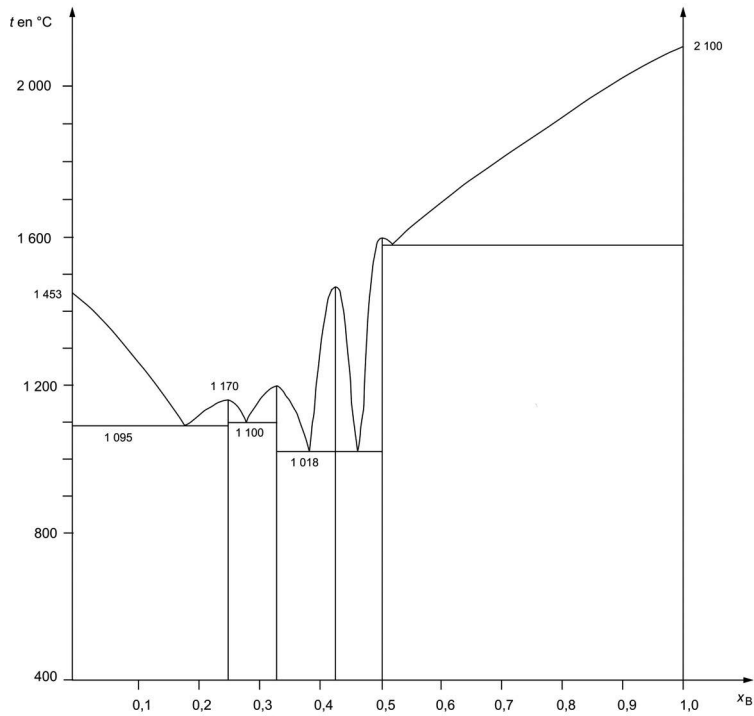


FIGURE 1.3 – Diagramme du mélange binaire Ni–B

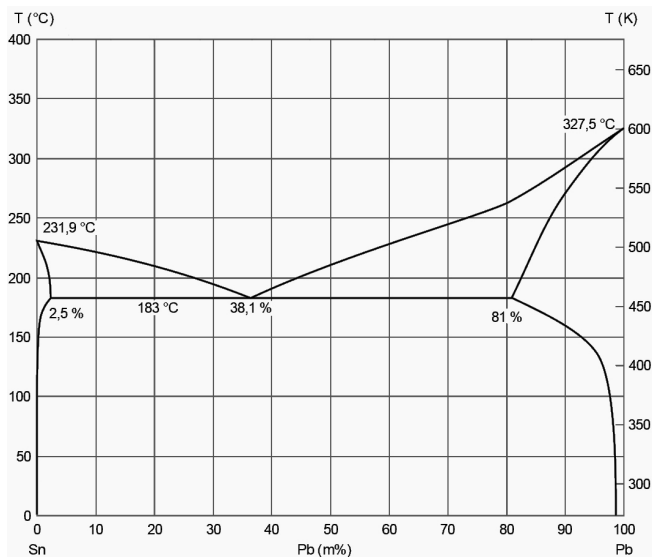


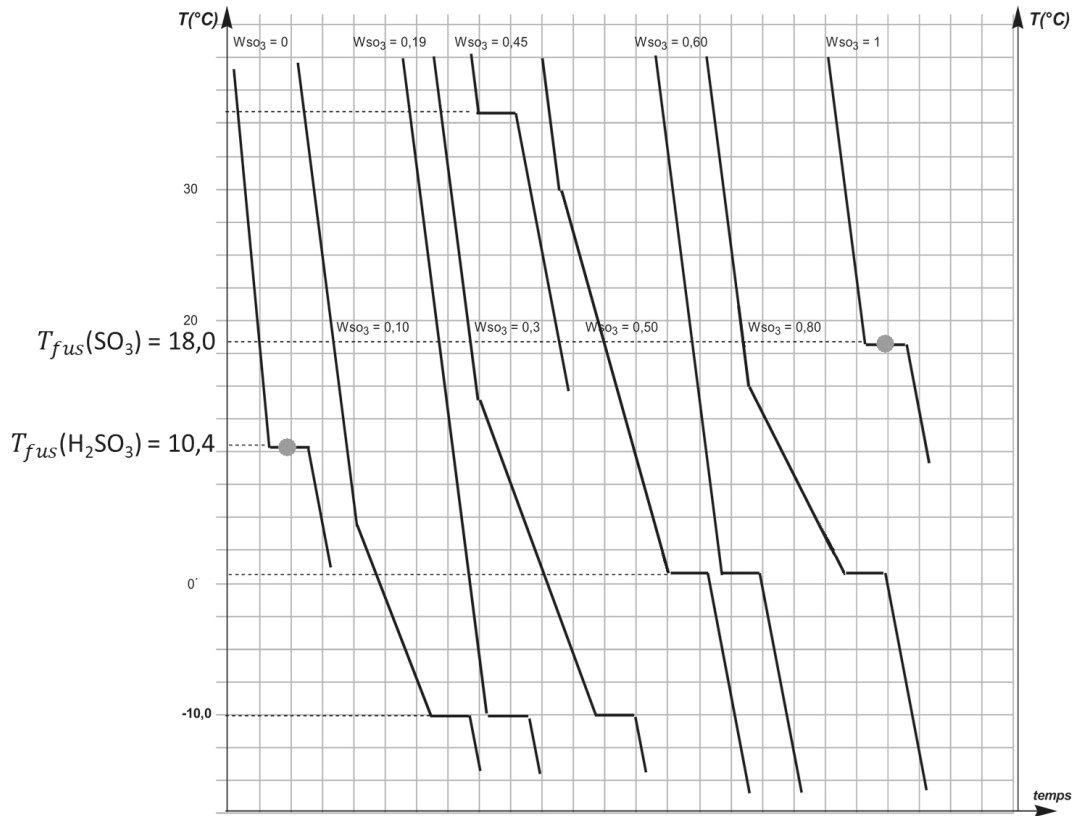
FIGURE 1.4 – Diagramme du mélange binaire Pb–Sn

- La construction d'un diagramme binaire se fait à partir des courbes d'analyse thermique. L'étude des courbes est qualitative. Les informations recherchées sont les valeurs particulières de température correspondant aux changements d'état des corps purs ; aux paliers de température et aux changements de pente.

- ▶ Relevé des températures de fusion (ou de solidification) des corps purs

La composition associée est simple :  $x_i = 0$  ou  $x_i = 1$  pour les fractions molaires par exemple.

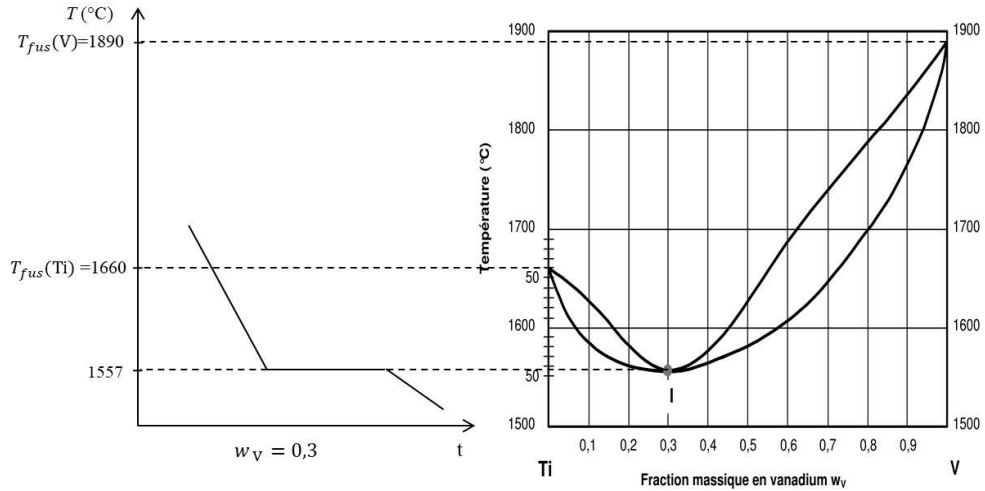
**EXEMPLE 3 :** Courbes d'analyse thermique du mélange binaire  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$



- ▶ Relevé des paliers de température (s'il y en a !) pour  $0 < x_i < 1$  ou  $0 < w_i < 1$  : plusieurs cas sont possibles, selon la miscibilité à l'état solide des composés étudiés. Un palier de température peut ainsi correspondre à :

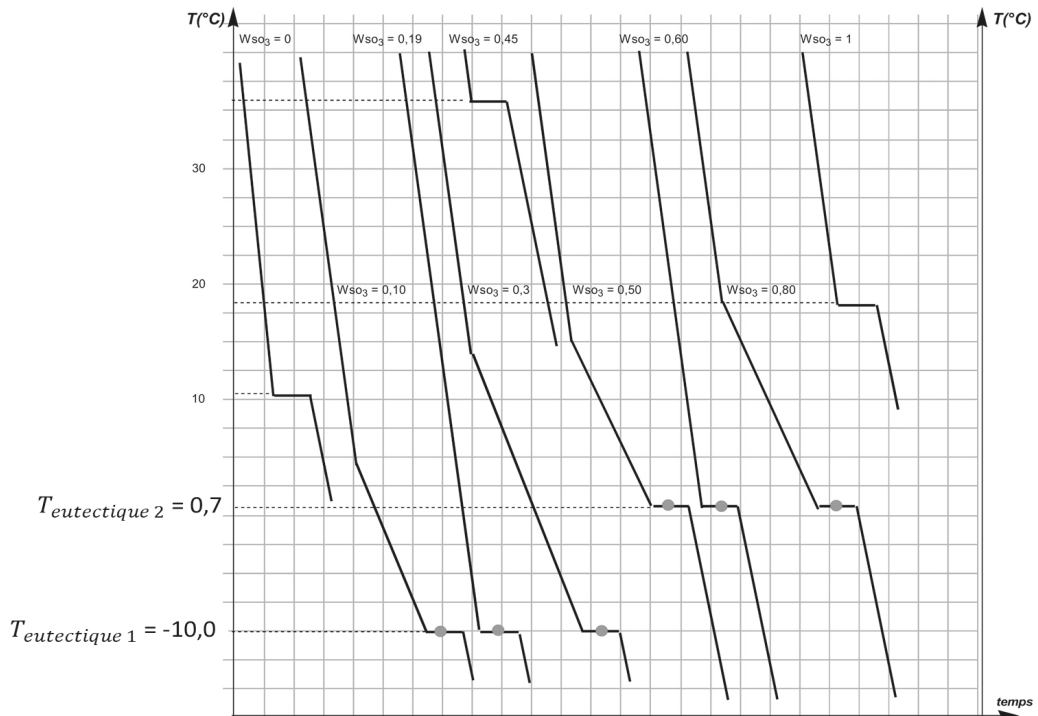
- cas d'un mélange présentant un **point indifférent** : les solides étudiés sont totalement miscibles mais le mélange est non idéal, et la température correspondante est soit supérieure à la plus haute des températures de fusion des corps constituant le mélange, soit inférieure à la plus basse.

**EXEMPLE 4 : Cas du mélange binaire Vanadium - Titane**



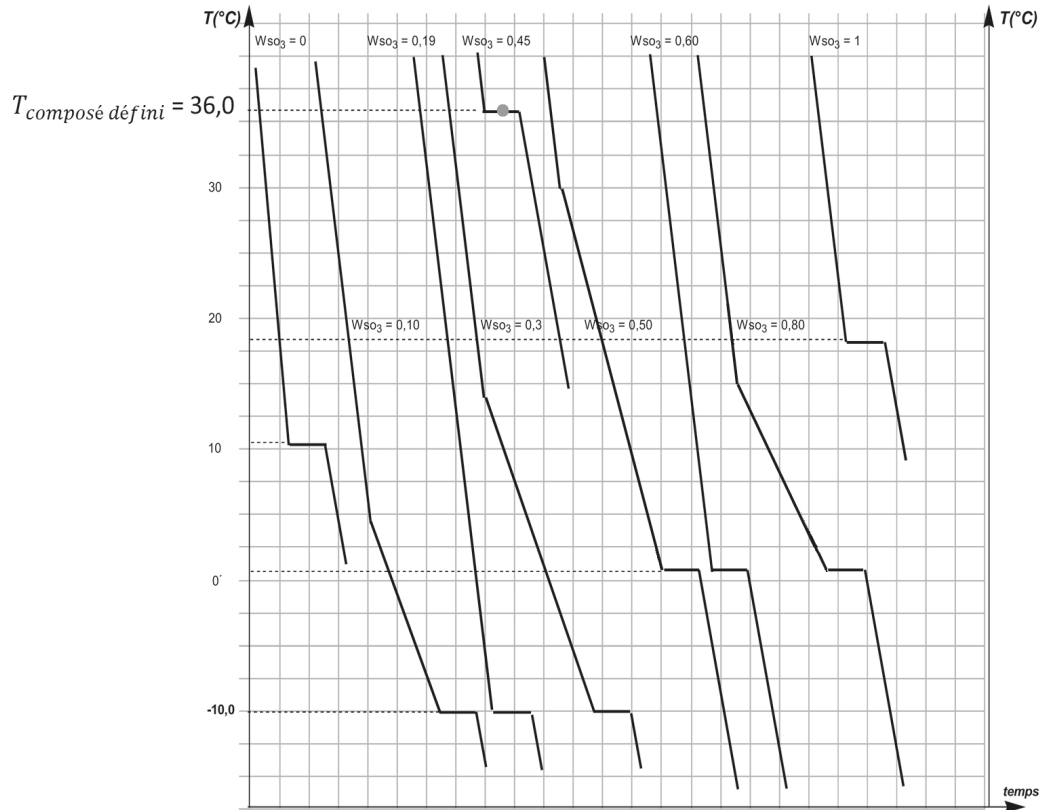
- Cas d'un mélange présentant un **eutectique** : les solides étudiés sont totalement non miscibles, et la température correspondante est inférieure à la plus basse des températures de fusion des corps constituant le mélange. On retrouve également ce palier de température dans les courbes d'analyse thermique associées à des compositions encadrant celle du mélange eutectique.

**EXEMPLE 5 : Cas du mélange binaire  $H_2SO_4 - SO_3$**



- Cas d'un mélange présentant un **composé défini** : les solides sont totalement non miscibles et présentent une forme solide de stœchiométrie particulière. La température correspondante est plutôt élevée.

EXEMPLE 6 : Cas du mélange binaire  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$



► Relevé des changements de pente

Plusieurs valeurs de température sont à noter :

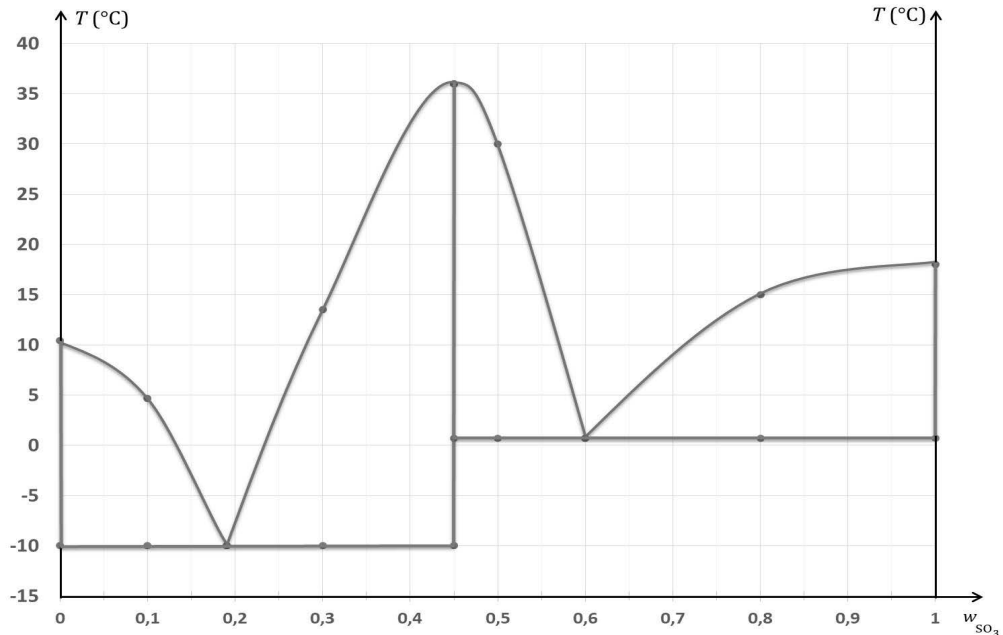
- la température la plus élevée du changement de pente correspond à l'apparition du premier cristal de solide pour le mélange binaire de composition molaire  $x_i$  donnée. Le point du diagramme binaire isobare de coordonnées correspondantes est un point du **liquidus**.
- la température suivante du changement de pente correspond à la disparition de la dernière goutte de liquide pour le mélange binaire de composition molaire  $x_i$  donnée. Le point du diagramme binaire isobare de coordonnées correspondantes est un point du **solidus**.
- l'assemblage des points permet la construction des liquidus et solidus du mélange binaire étudié.

**EXEMPLE 7** : Construction du diagramme binaire  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$

Tableau regroupant les températures des changements de pente et des paliers :

$w_{\text{SO}_3}$	0	0,10	0,19	0,30	0,45	0,50	0,60	0,80	1
$T_{\text{liquidus}}$	10,4	4,5	–	14	36	30	–	15	18
$T_{\text{solidus}}$	–	-10	-10	-10	–	0,70	0,70	0,70	–
Point particulier	corps pur		eutectique		composé défini		eutectique		corps pur

On peut alors tracer l'allure du diagramme binaire correspondant :



- dans le cas des solides à miscibilité partielle, on peut parfois relever une troisième température de changement de pente, correspondant à un point des **courbes de démixtion**. La composition associée sera dans ce cas très proche des cas limites  $x_i$  égale à 0 ou à 1.

### Que faire ?

- Commencer l'étude par la question de la miscibilité à l'état solide pour faire le lien avec les points particuliers des courbes d'analyse thermique :

	Miscibilité totale		Miscibilité nulle	Miscibilité partielle
	Mélange idéal	Mélange réel		
Paliers	corps purs	corps purs + point indifférent	corps purs + eutectique ( $T$ basse) + composé défini ( $T$ élevée)	corps purs + eutectique
Changements de pente	liquidus solidus		liquidus solidus	liquidus solidus courbe de démixtion

### Conseils

- Suivre la méthode !
- Connaître les allures des diagrammes binaires associés aux catégories suivantes :
  - ▶ solides totalement miscibles, mélange idéal ;
  - ▶ solides totalement miscibles, mélange non idéal ;
  - ▶ solides totalement non miscibles.
  - ▶ solides partiellement miscibles.

### Exemple traité

On donne ci-après les courbes de refroidissement à pression constante de onze mélanges aluminium – hafnium, initialement liquides, à différentes fractions molaires en aluminium comprises entre  $x_{Al} = 0,60$  et  $x_{Al} = 0,75$ .

En déduire l'allure du diagramme binaire isobare du mélange.

L'échelle sera la suivante : abscisse : 10 cm = 0,1 pour la fraction molaire,  
ordonnée : 10 cm = 100°C pour la température.