

Chimie Minérale



Shop

- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier

Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi

- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE



UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
Département de Chimie



Filière Sciences de la matière Chimie S3

**Diagrammes
de phases**

<http://netfaculte.blogspot.com>

3^{ème} SEMESTRE

Resp. : Saïd BENMOKHTAR

Plan



Plan

I- Notion de phase

Plan

I- Notion de phase

II- Variance d'un système

Plan

I- Notion de phase

II- Variance d'un système

III- Diagramme de composition

Plan

I- Notion de phase

II- Variance d'un système

III- Diagramme de composition

IV- Analyse thermique

Plan

I- Notion de phase

II- Variance d'un système

III- Diagramme de composition

IV- Analyse thermique

V- Les différents types de diagrammes solide-liquide

Plan

I- Notion de phase

II- Variance d'un système

III- Diagramme de composition

IV- Analyse thermique

V- Les différents types de diagrammes solide-liquide

A- Diagramme avec miscibilité totale à l'état solide

Plan

I- Notion de phase

II- Variance d'un système

III- Diagramme de composition

IV- Analyse thermique

V- Les différents types de diagrammes solide-liquide

A- Diagramme avec miscibilité totale à l'état solide

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

Plan

I- Notion de phase

II- Variance d'un système

III- Diagramme de composition

IV- Analyse thermique

V- Les différents types de diagrammes solide-liquide

A- Diagramme avec miscibilité totale à l'état solide

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

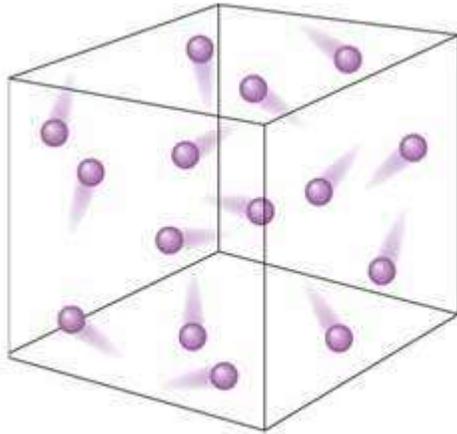
VI- Représentation des équilibres d'un mélange ternaire

I

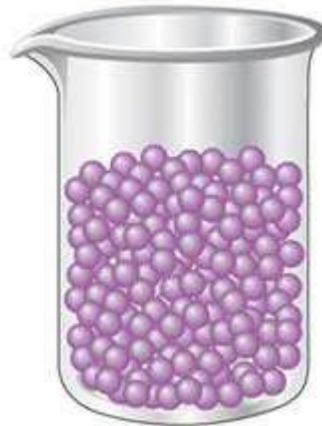
Notion de phase

Phase

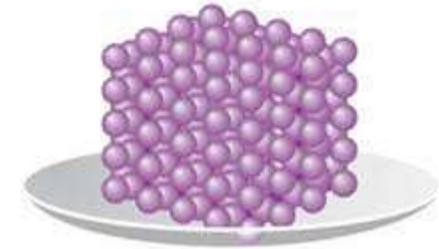
Les substances se présentent sous trois états physiques distincts : la phase gazeuse, la phase liquide et la phase solide.



**Substance
pure gazeuse**



**Substance
pure liquide**



**Substance
pure solide**

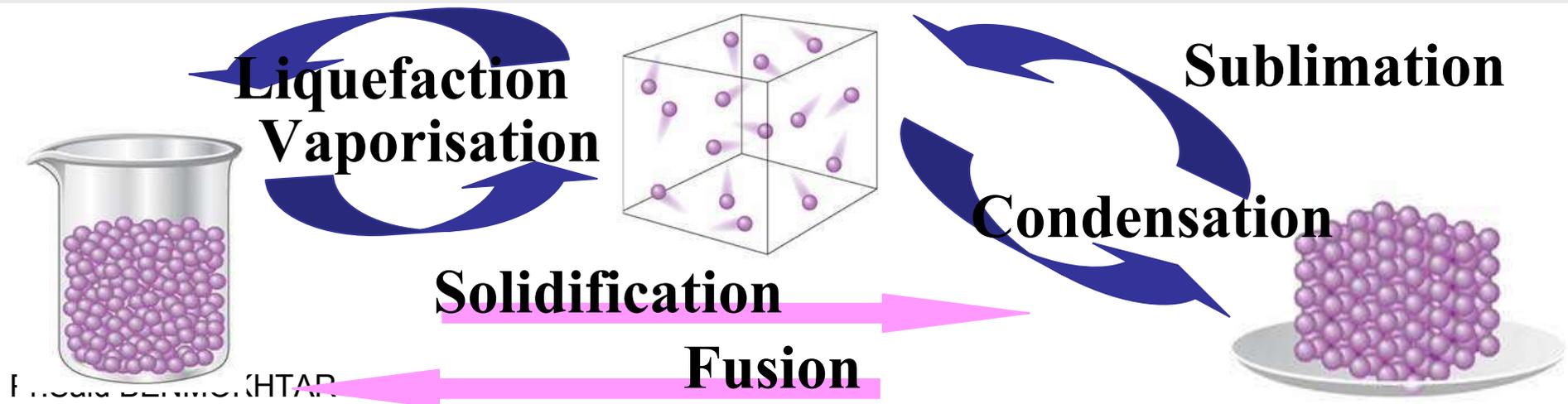
Les trois phases se distinguent par l'espacement et la mobilité des molécules.

Les transitions entre les phases

L'état d'une substance dépend de la température et de la pression auxquelles elle est soumise.

À haute température et à basse pression, toutes les substances sont gazeuses.

Des variations de température et/ou de pression entraînent des changements de phase.



Un diagramme de phases est une expression utilisée en thermodynamique. Elle indique une représentation graphique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique d'un système, en fonction de variables.

Le diagramme de phases d'une substance pure

On peut illustrer sur un diagramme l'état d'équilibre d'une substance pure sous certaines conditions de pression et de température.

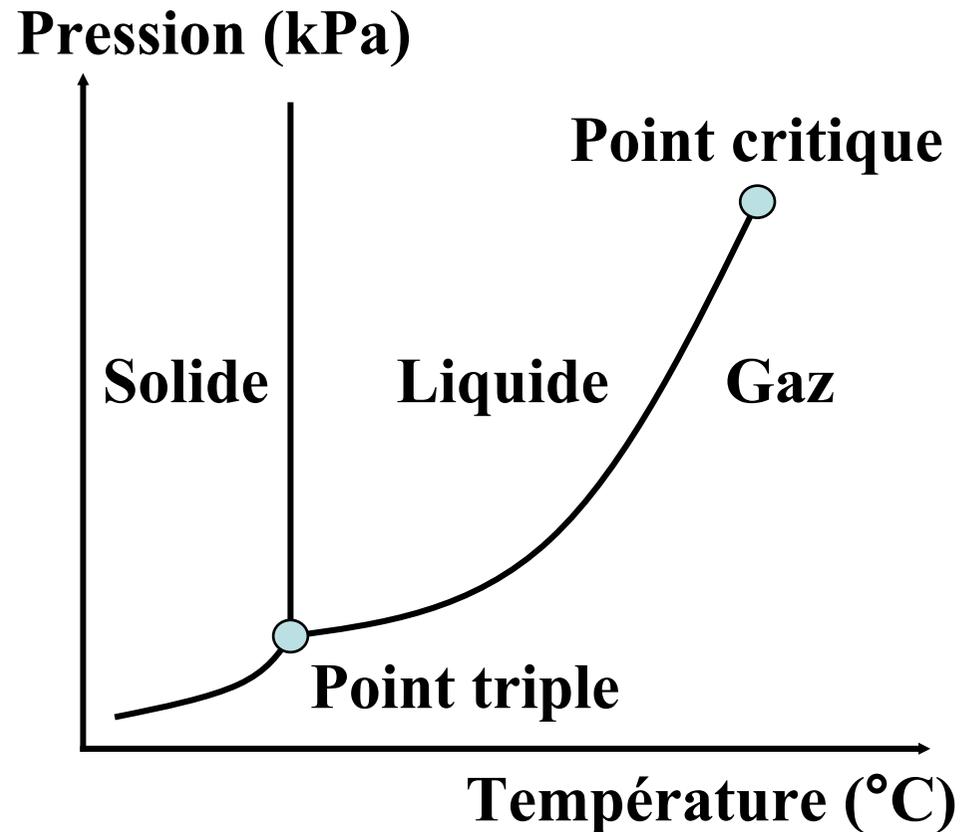
Une droite presque verticale sépare les phases solide et liquide.

Une courbe sépare les phases liquide et gazeuse.

Une courbe sépare les phases solide et gazeuse.

Les trois phases ne peuvent coexister qu'en un seul point.

Les phases liquide et gazeuse ne peuvent être différenciées au-dessus du point critique.

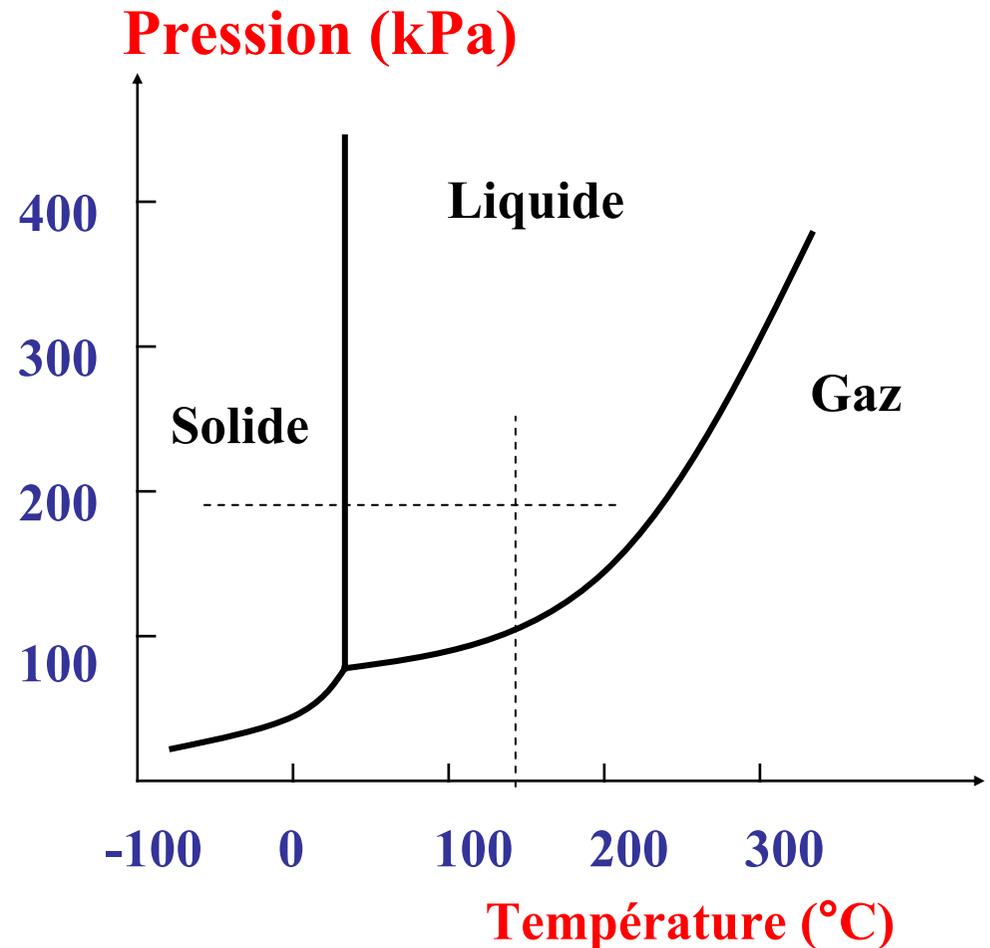


Détermination de l'état physique d'une substance

Le diagramme de phases d'une substance permet de prévoir son état à l'équilibre dans un système fermé.

Déterminons l'état physique de la substance illustrée à 150 °C sous une pression de 200 kPa.

La substance est liquide



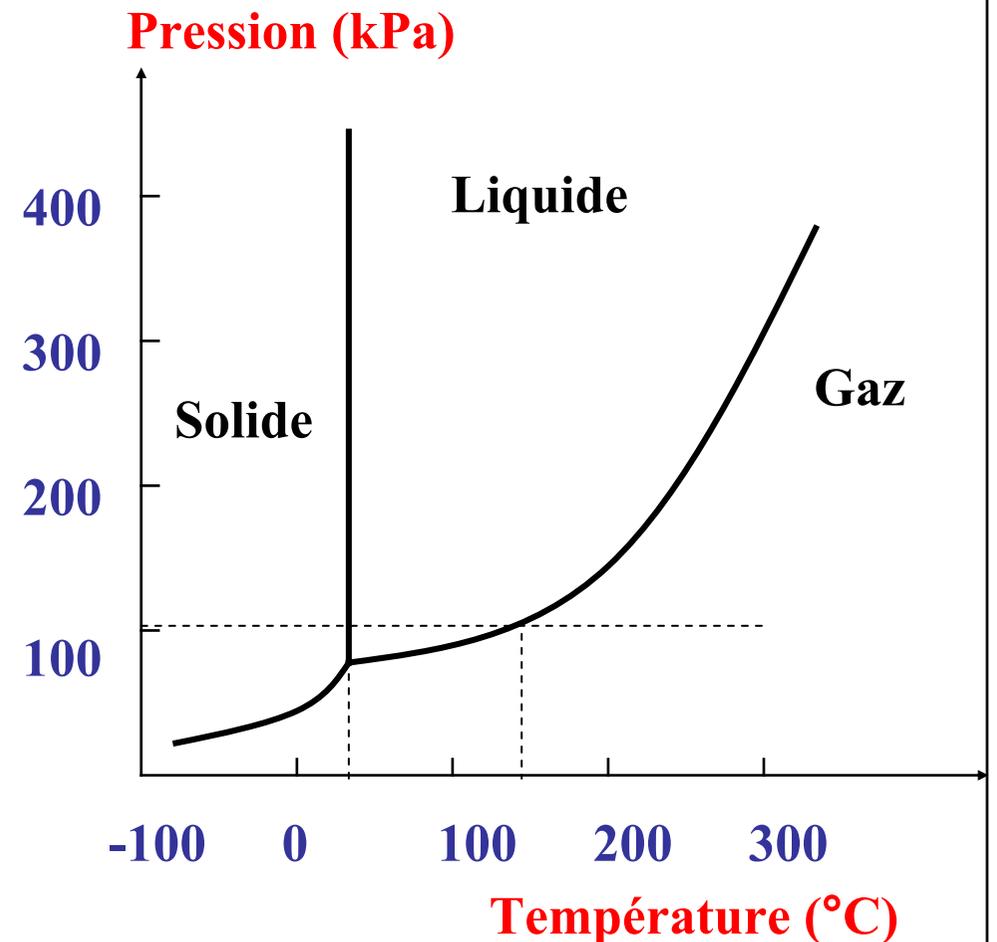
Détermination des températures de changements d'état

Le diagramme de phase d'une substance permet de prévoir les températures correspondant à des changements d'état

Déterminons les températures de transition normales (sous une pression de 101 kPa).

Température de fusion ou de congélation : 30 °C

Température d'ébullition ou de rosée : 140 °C



Détermination des pressions de vapeur

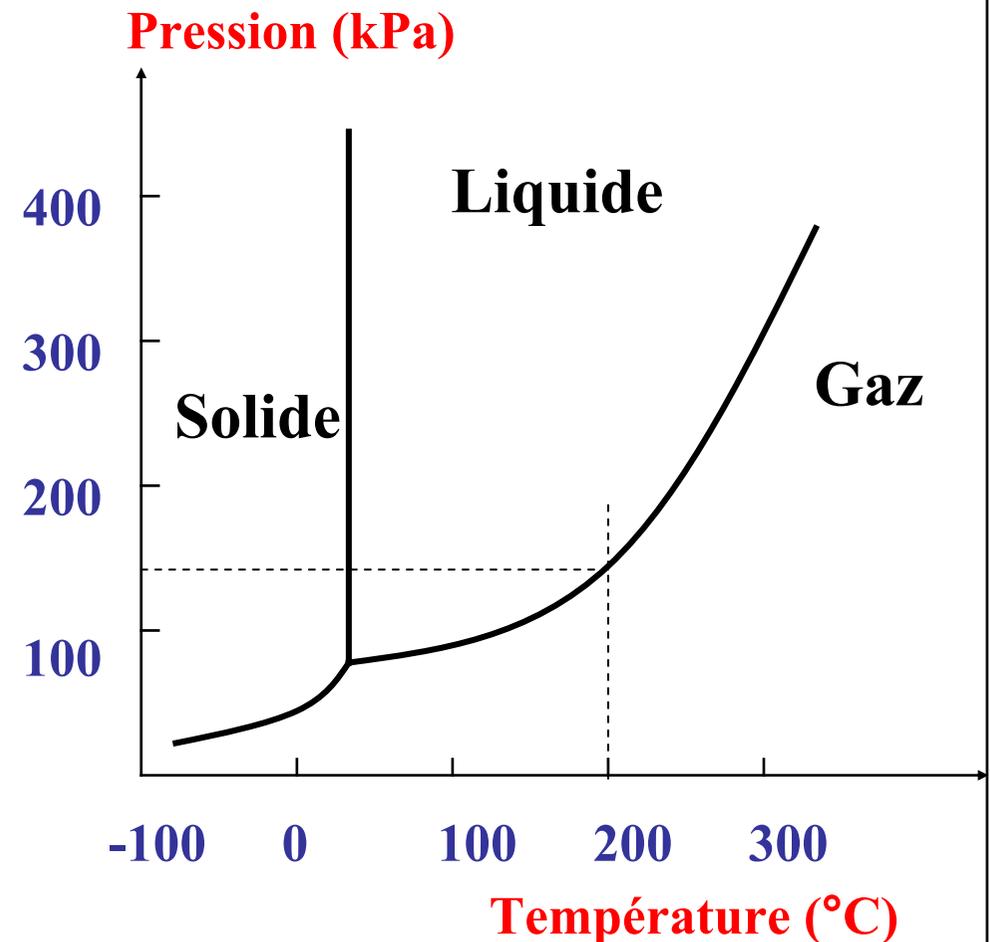
Le diagramme de phases d'une substance permet de prévoir la pression de vapeur de la substance.

Déterminons la pression de vapeur à 200 °C

À 200 °C, la substance est liquide et sa pression de vapeur est de 140 kPa.

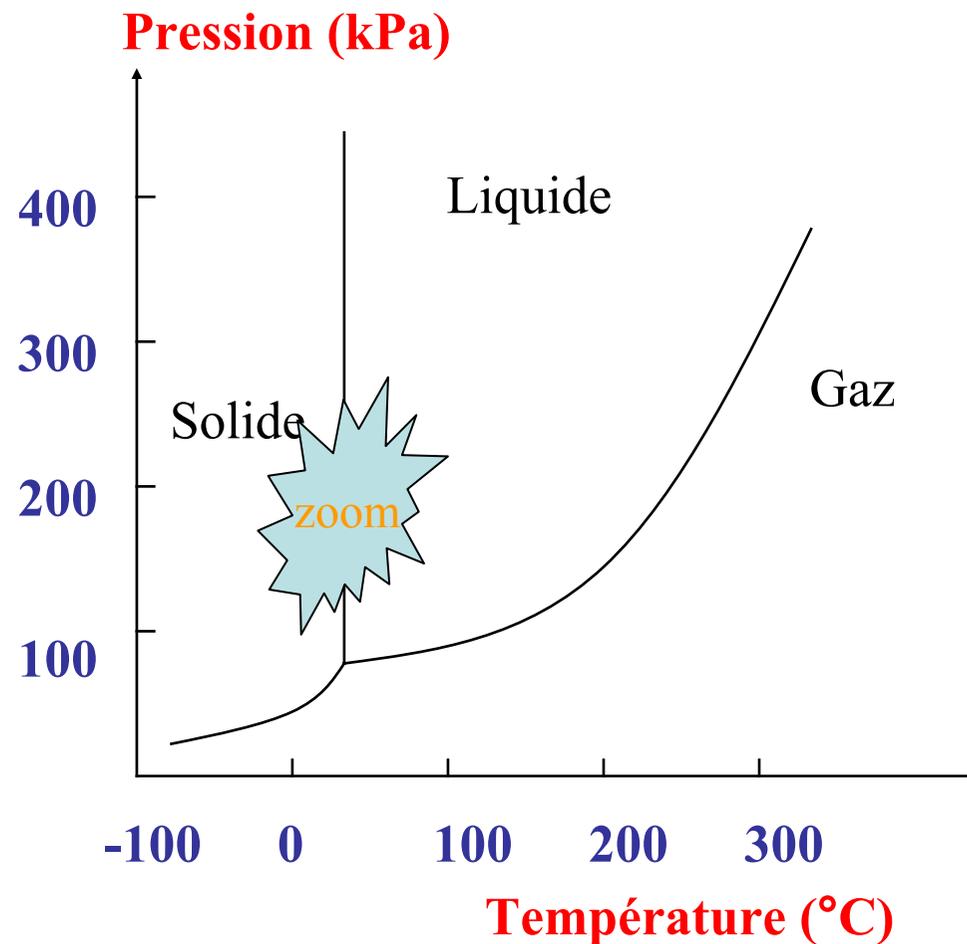
Sous une pression extérieure de 140 kPa, la température d'ébullition de la substance sera de 200 °C

Pr.Said BENMOKHTAR



Influence de la pression sur l'équilibre solide-liquide

Un zoom sur la courbe solide-liquide montre que la pression influe un peu sur cet équilibre.



BASES THEORIQUES

La description des diagrammes d'équilibre peut être faite à l'aide de quelques notions thermodynamique simples: **la variance** (qualitative) et **la règle du bras de levier** (quantitative)

II

Variance d'un système

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.

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

Loi de Gibbs

c: Le nombre de constituant indépendant

2: Le nombre de variables intensives T et P

φ : Le nombre de phase

Dans la plupart des situations, la pression n'est pas suffisamment élevée pour influencer les équilibres.

Les conditions considérées seront donc toujours des conditions isobares et la variable intensive externe "pression" sera supposée constante et, en conséquence, ignorée.



HTAR

**Attention !
Cette approximation ne s'applique
qu'aux équilibres liquide-solide et
solide-solide**

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

Pseudo Variance

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

1: variable intensive T

Pour un système chimique binaire en condition isobare, la règle des phases de Gibbs s'exprime par la relation : $v = 3 - \varphi$. Cette relation impose que φ , nombre de phases présentes dans un tel système à l'équilibre, est nécessairement : $\varphi \leq 3$

Les seuls états d'équilibre possible des systèmes binaires sont donc des états :

- ☞ monophasés : $\varphi = 1$**
- ou ☞ biphasés : $\varphi = 2$**
- ou ☞ triphasés : $\varphi = 3$**

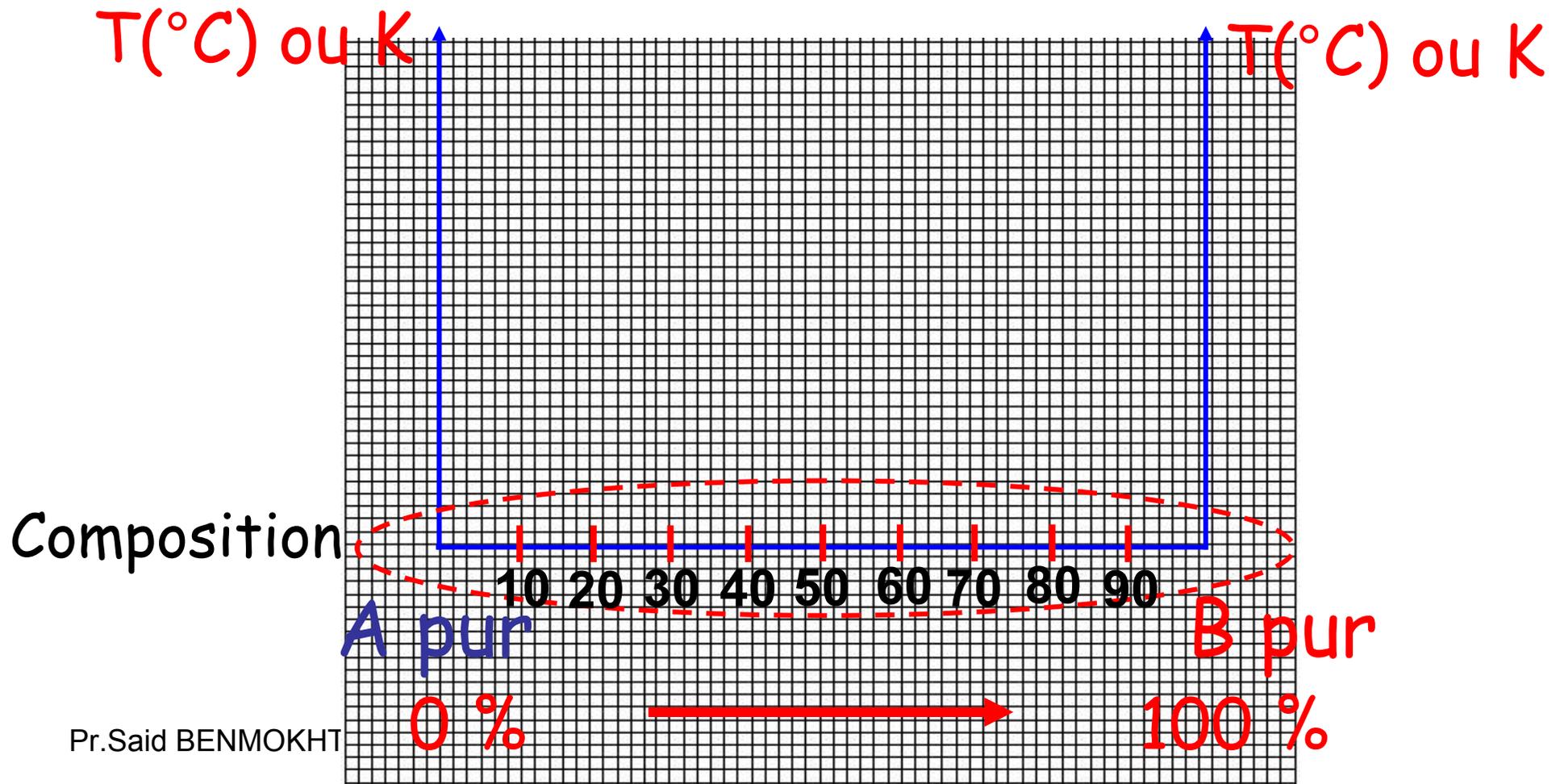
Le but d'un diagramme de phases est de fournir une représentation graphique simple de cet ensemble d'états d'équilibre.

III

Diagramme de composition

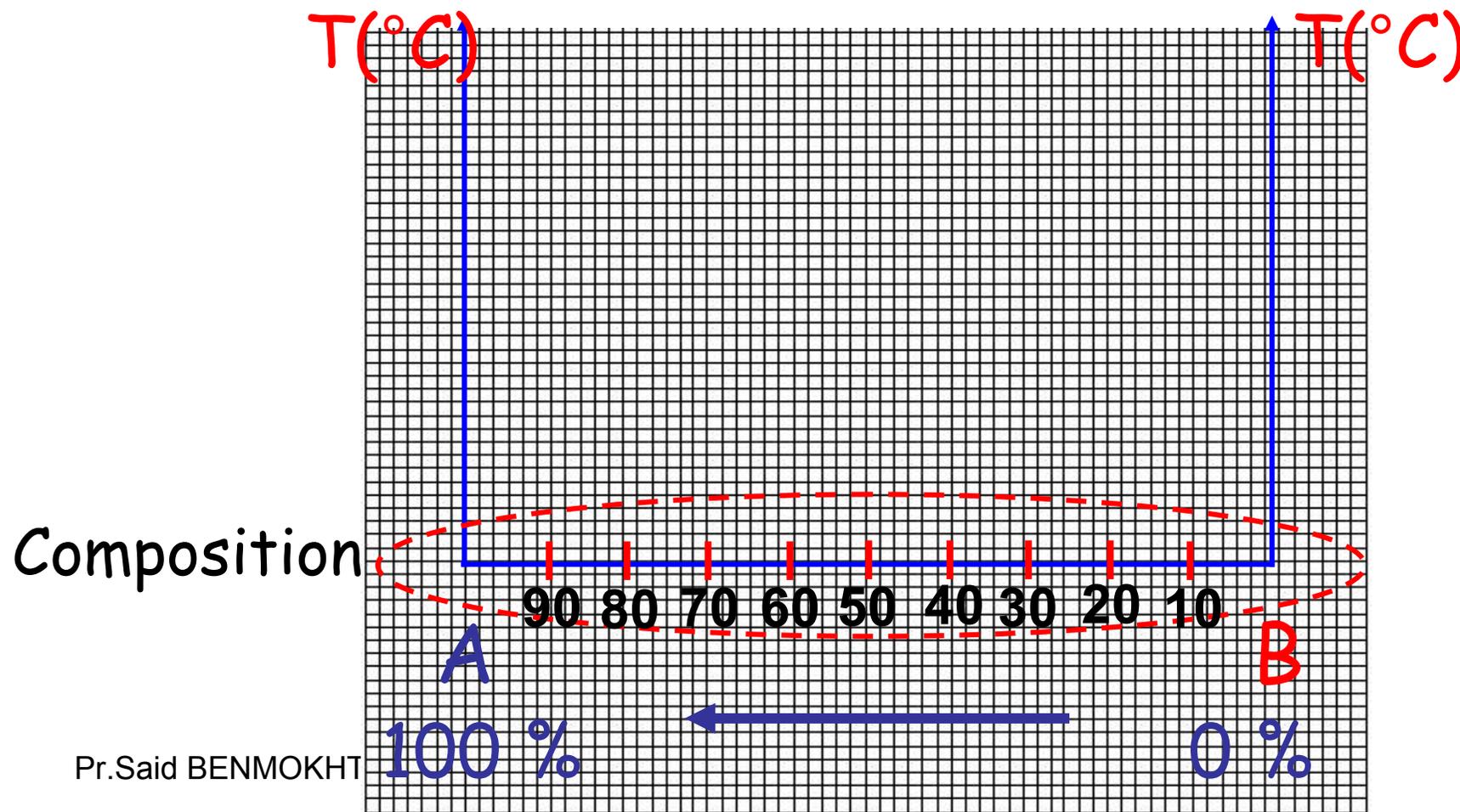
⇒ III- Diagramme de composition

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 termes:

✓ De fraction molaire

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

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

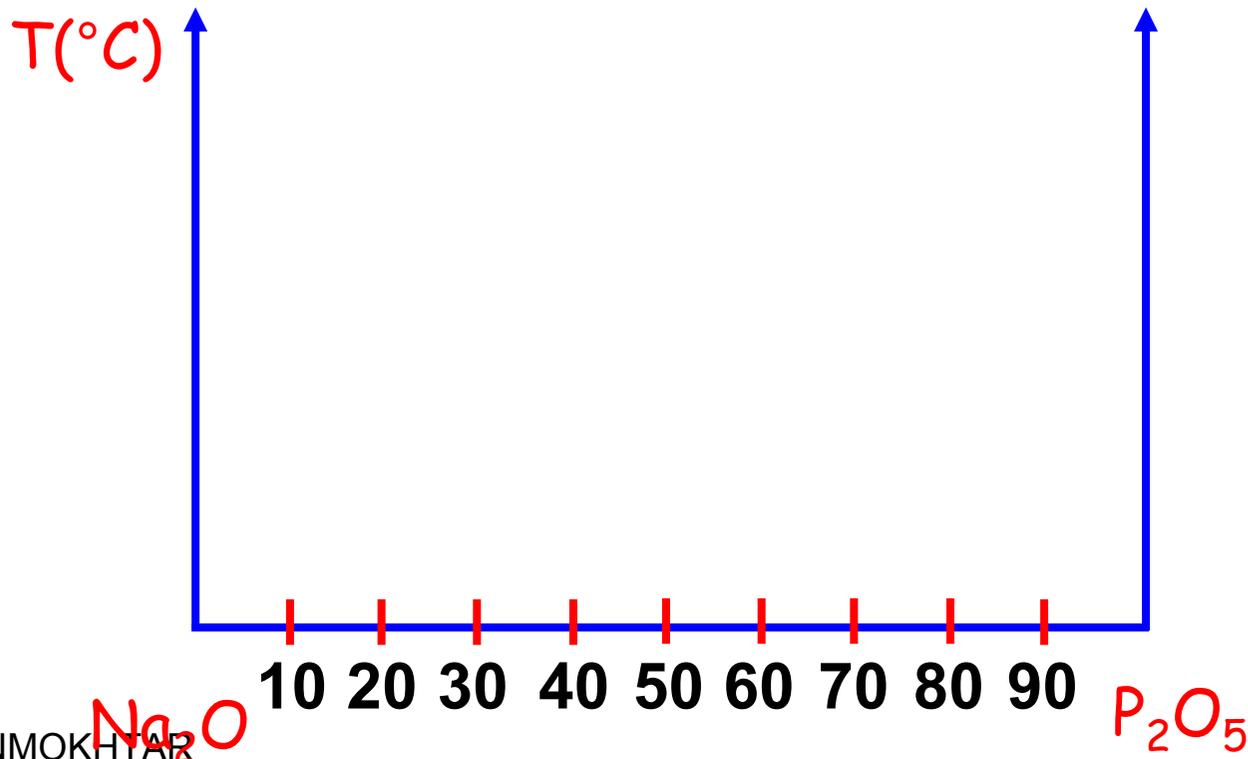
✓ De fraction massique

$$\omega_B = \frac{\text{masse de } B}{\text{masse de } A + \text{masse de } B} = \frac{m_B}{m_T} = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

$$\omega_A = \frac{\text{masse de } A}{\text{masse de } A + \text{masse de } B} = \frac{m_A}{m_T} = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

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

Analyses thermiques

Analyse thermique

Des changements de phases tels que la solidification ou fusion sont des transformations thermodynamiques. Il leur est associé une énergie de transformation.

Ces réactions exothermiques ou endothermiques peuvent être caractérisées par l'enregistrement de la variation de la température en fonction du temps.

Analyse thermique

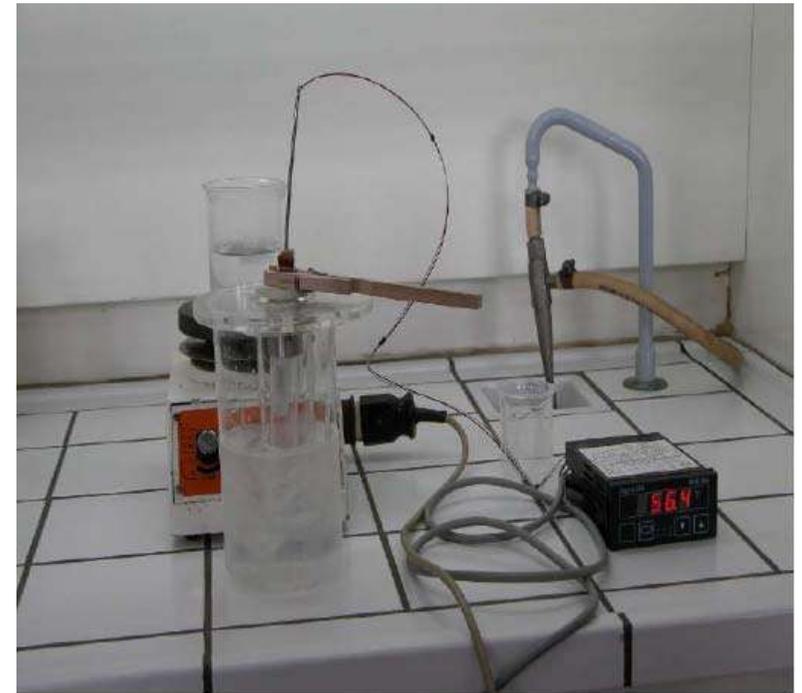
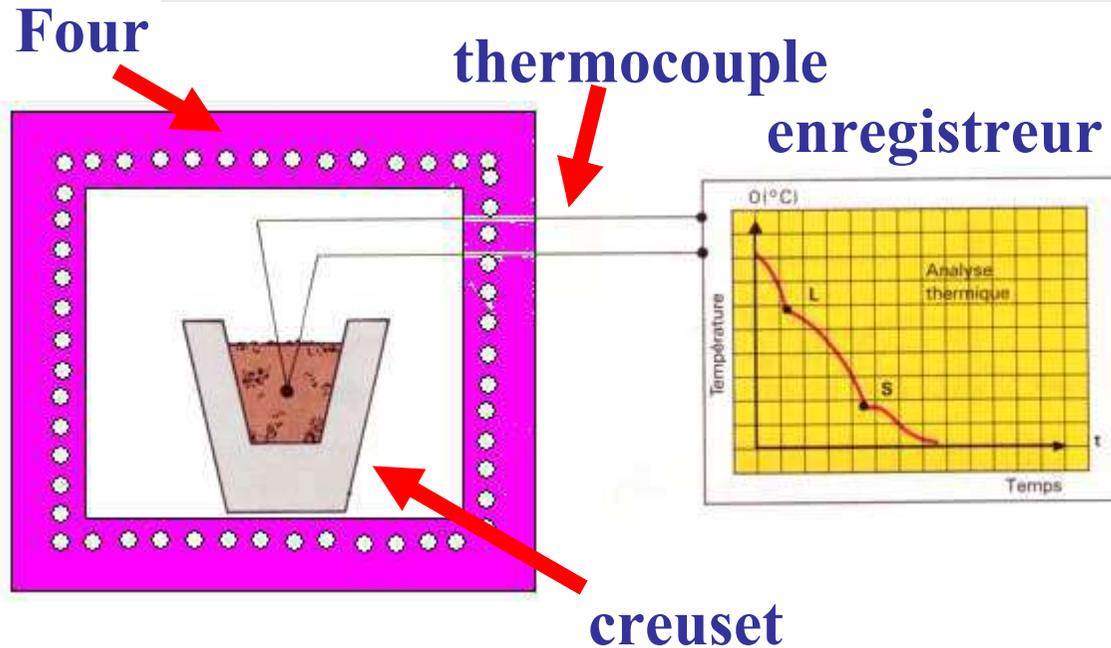
L'analyse thermique repose sur l'étude de la variation au cours du temps t de la température T d'un système en refroidissement. Elle traduit la restitution partielle de l'énergie thermique qu'il avait emmagasinée.

Analyse thermique

L'analyse thermique consiste à enregistrer la courbe de refroidissement d'un composé depuis l'état liquide jusqu'à la température ambiante.

La température est mesurée par l'intermédiaire d'un thermocouple.

Principe général du dispositif de mesure



Un creuset contenant l'échantillon est placé dans un four électrique.

Un couple thermoélectrique est relié à un enregistreur. Il permet de tracer la courbe donnant la variation de la température en fonction du temps.

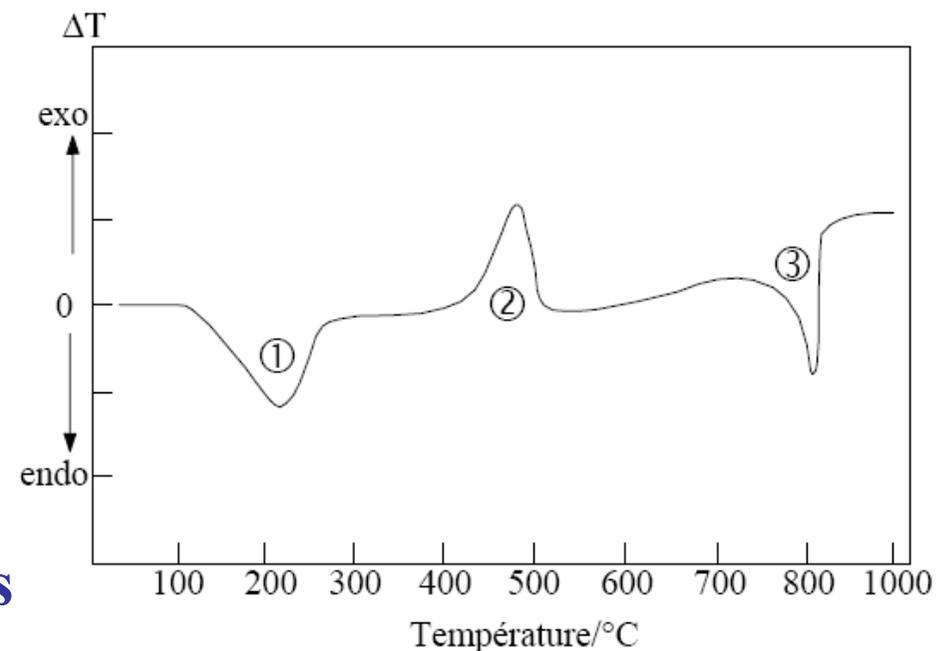
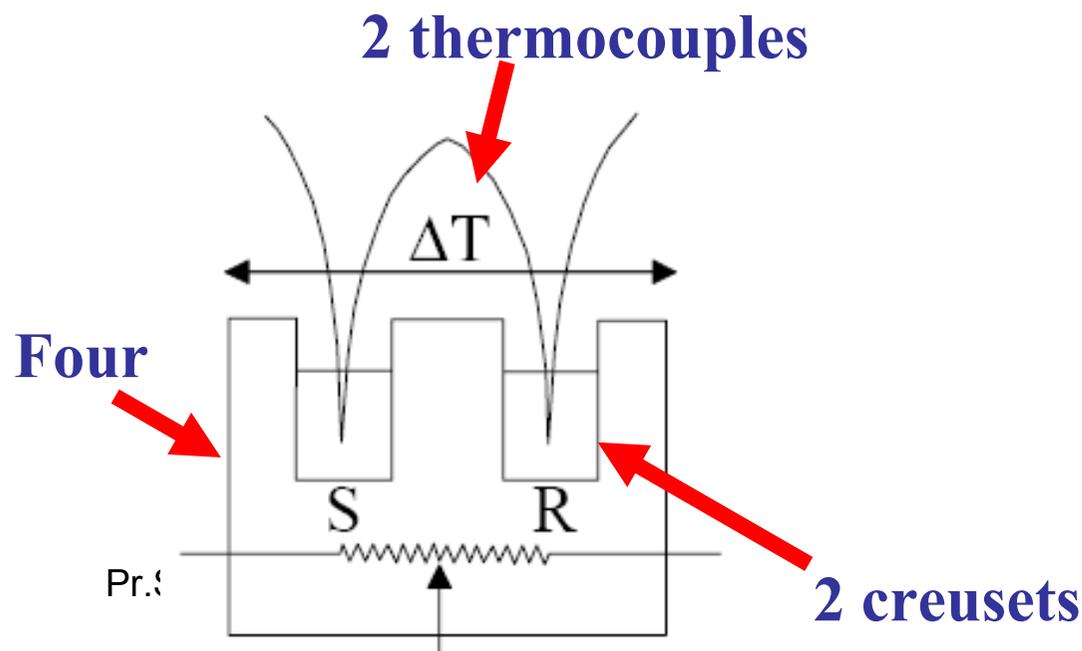
Analyse thermique



Pr.Said BENMOKHTAR

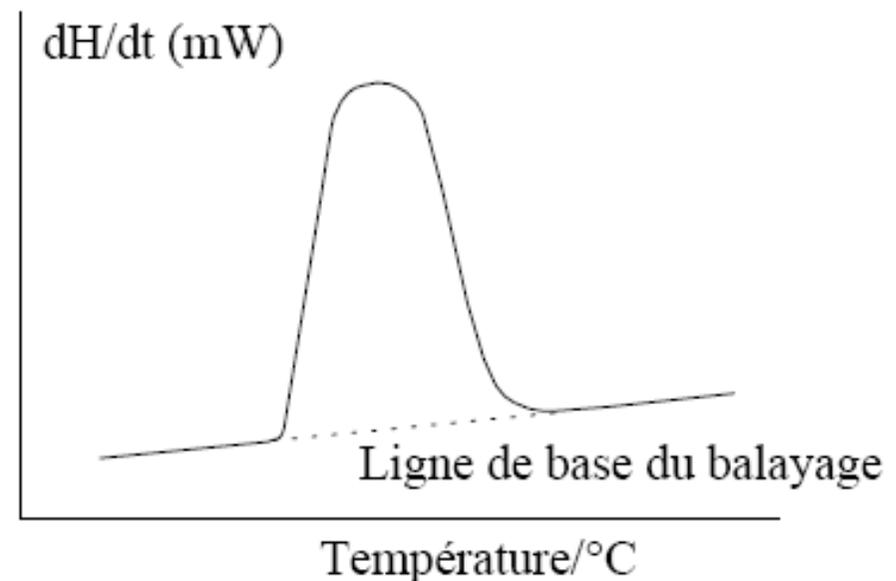
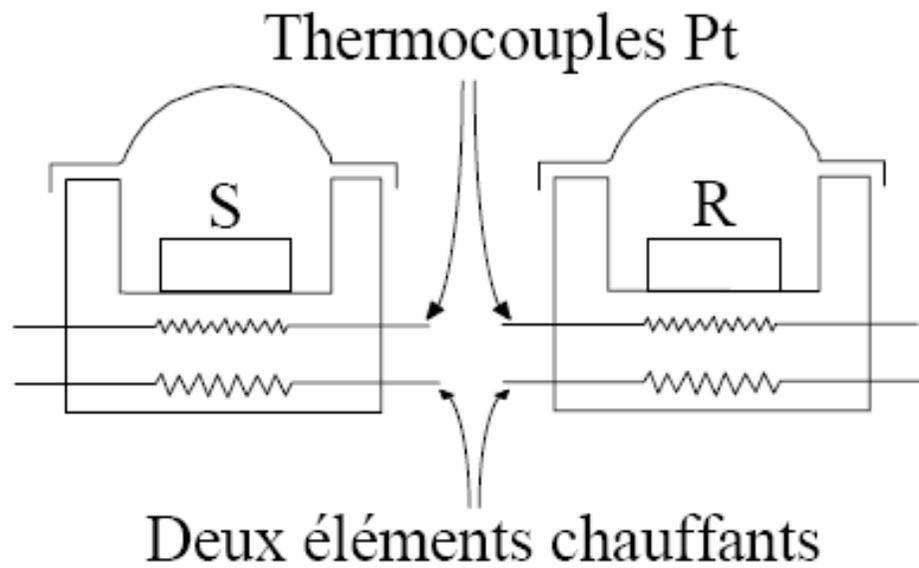
☞ Analyse thermique différentielle ATD

C'est le suivi du comportement thermique en comparaison avec un échantillon témoin (étalon), possibilité d'accéder aux chaleurs de transformation et de détecter les transitions de phase.



☞ Analyse calorimétrique différentielle DSC

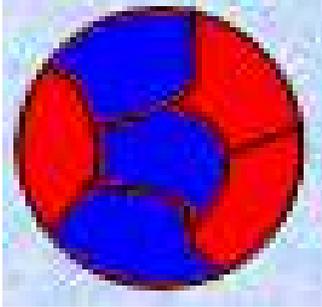
C'est la mesure à des temps déterminés de la différence de flux (puissance) thermique entre un échantillon et une référence, et que la température du four varie linéairement en fonction du temps.



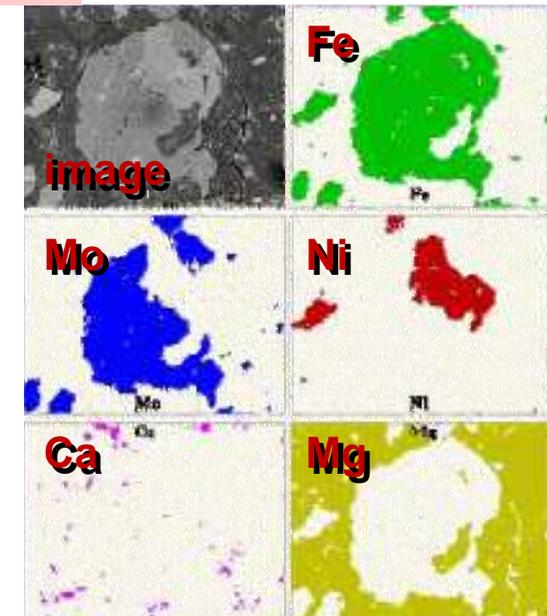
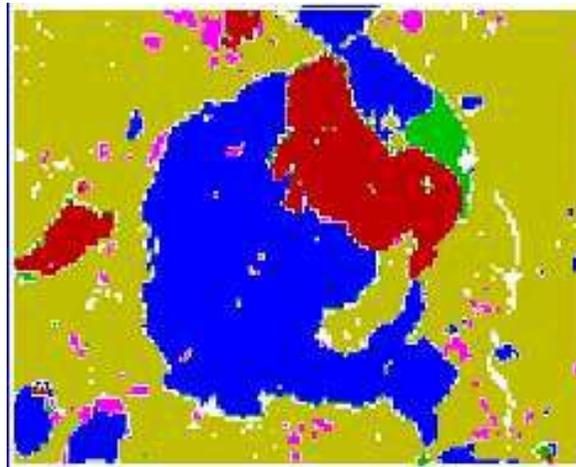
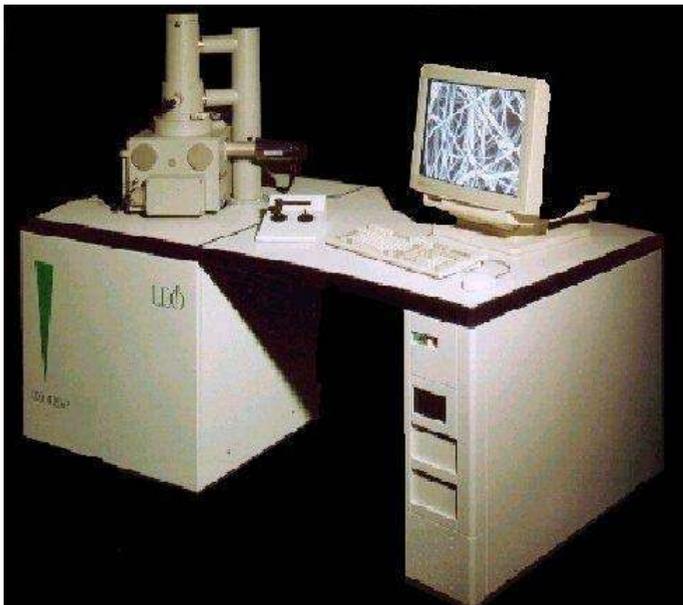
Observations microscopiques

Microscopie optique en lumière polarisée

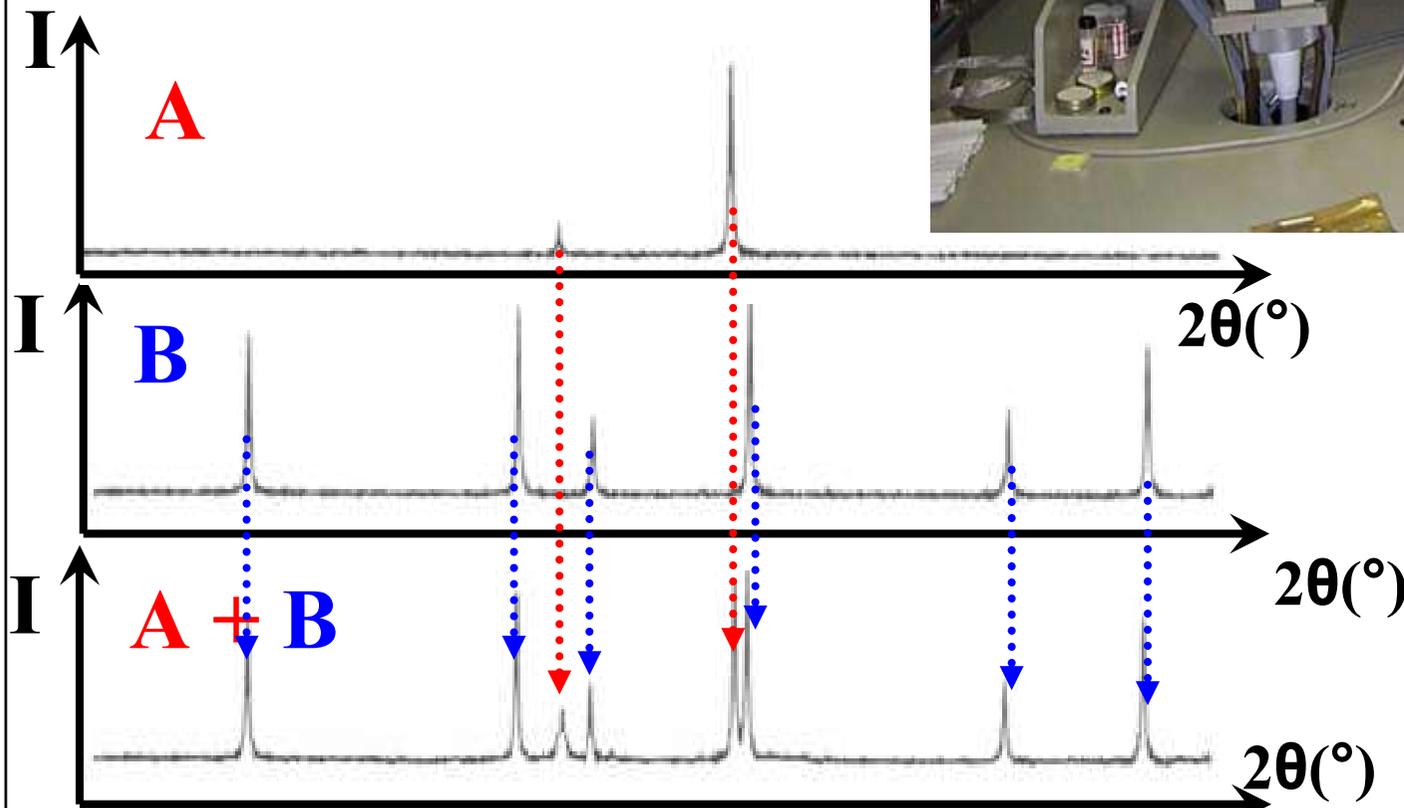
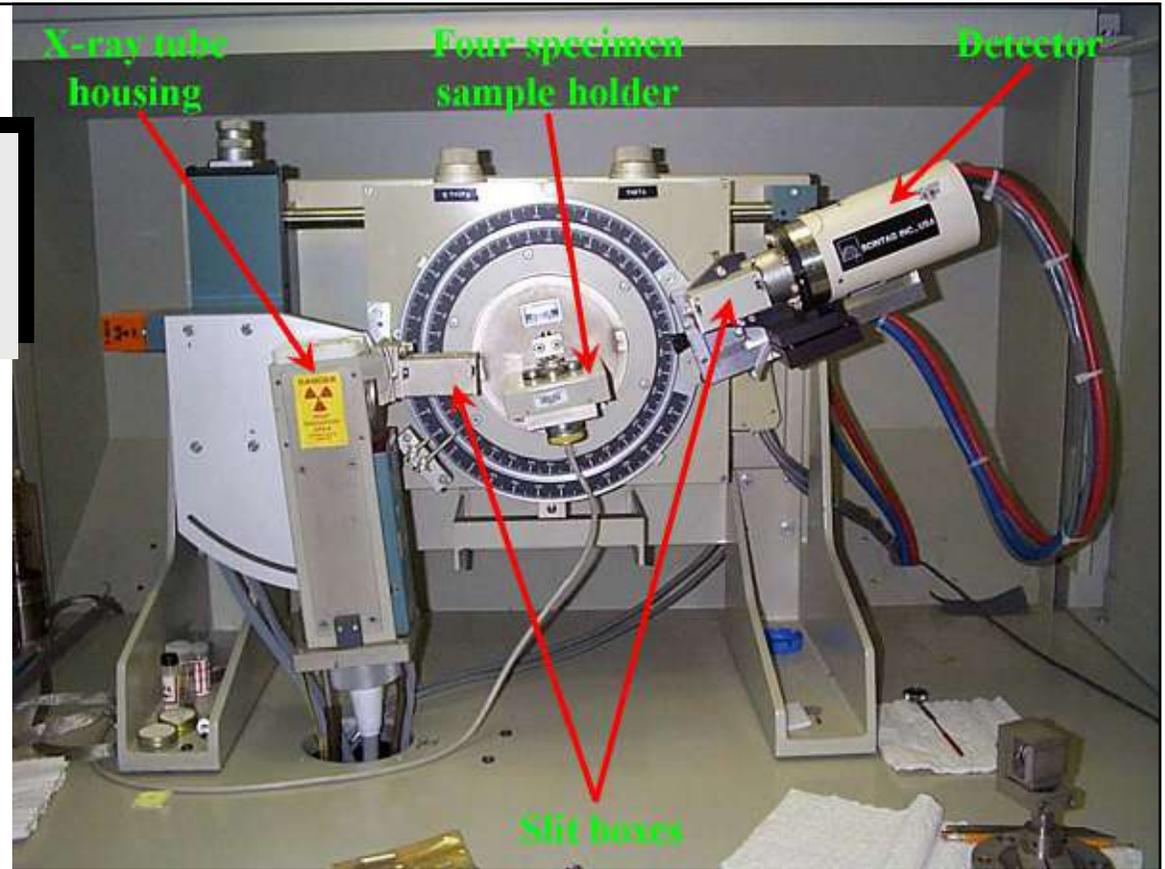
$A(s) + B(s)$



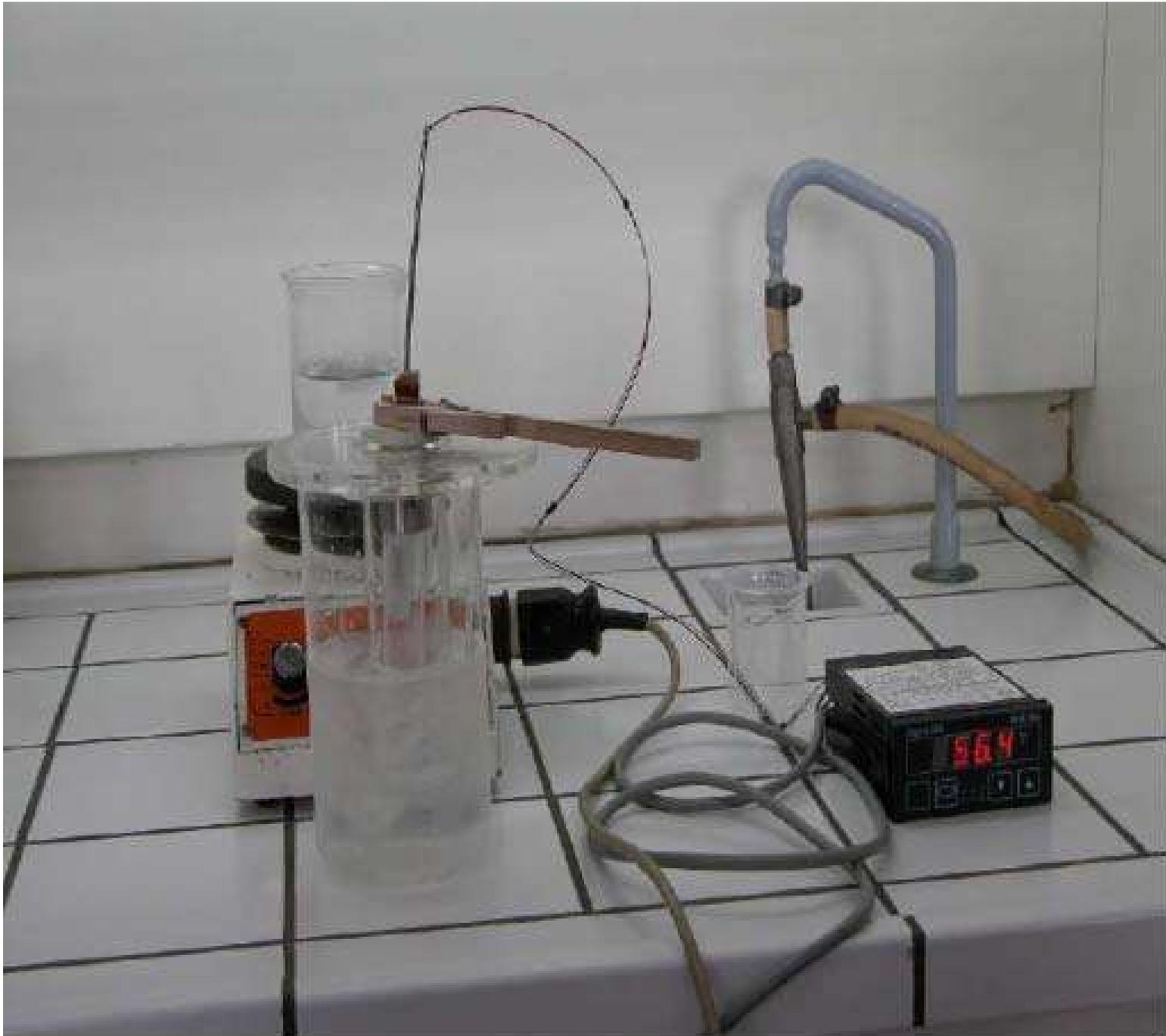
Microscopie Electronique à balayage (SEM)



Analyse par diffraction des rayons X



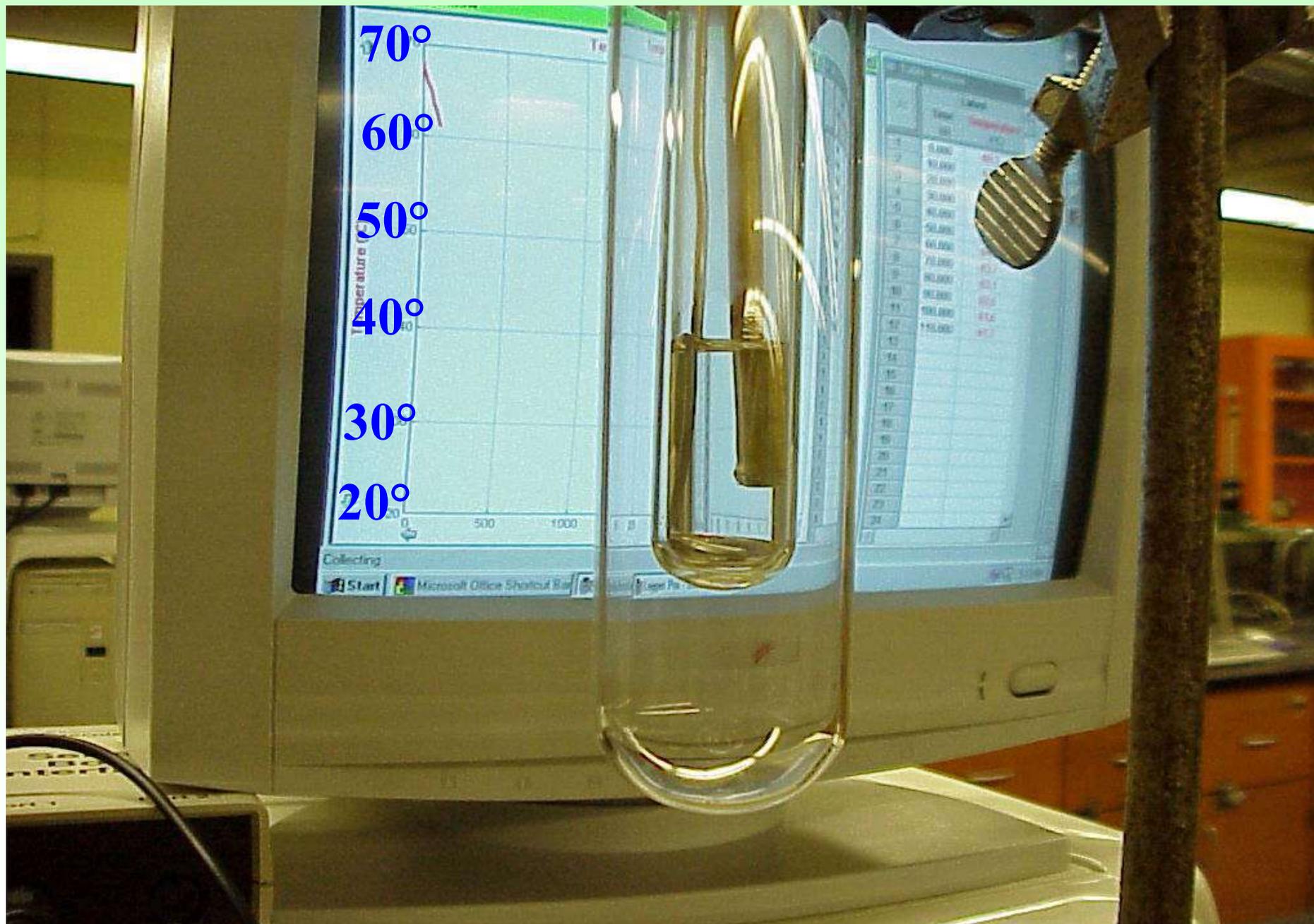
Spectres de diffraction X



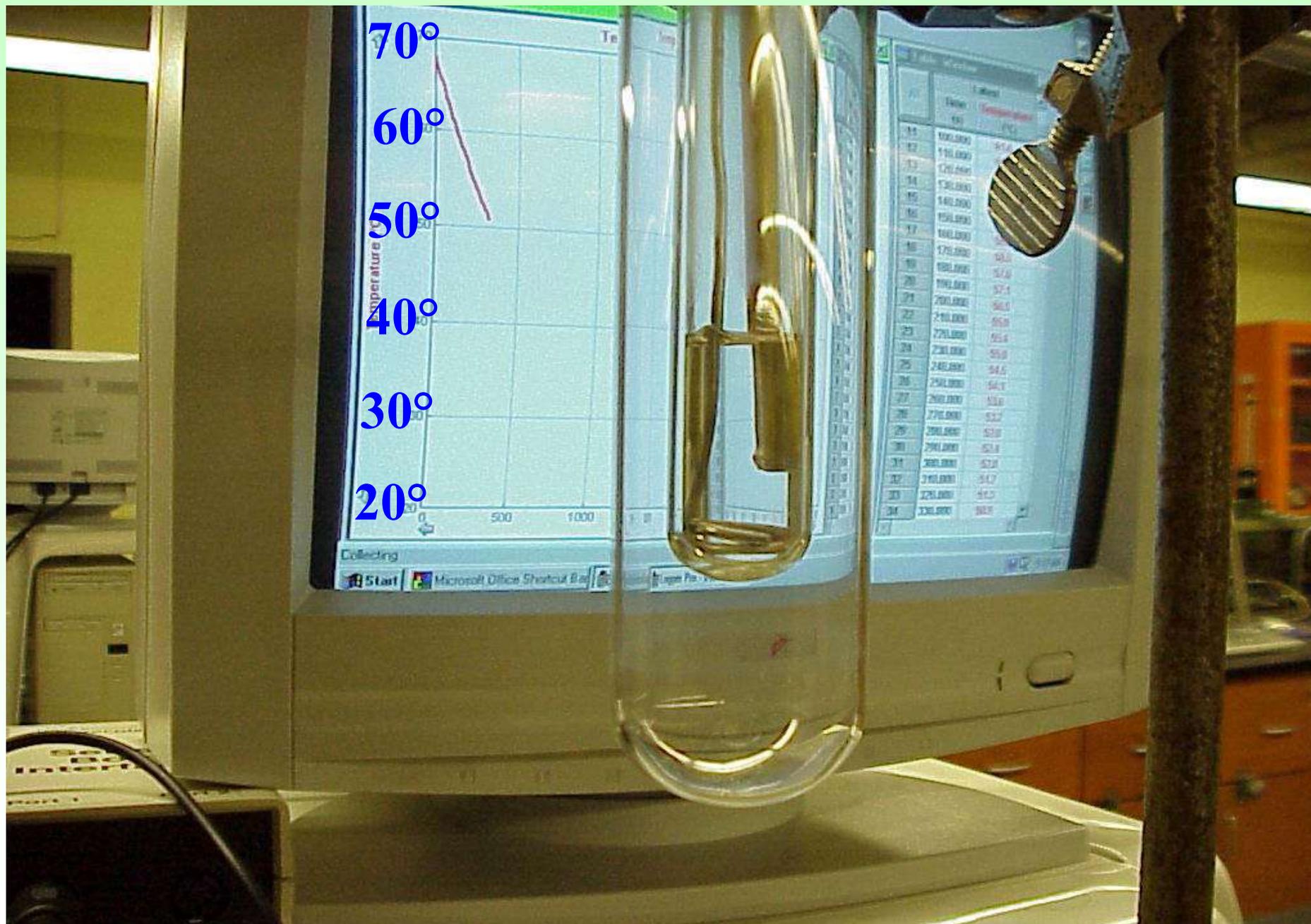
Pr.Said

Exemple de manipulation d'analyse thermique

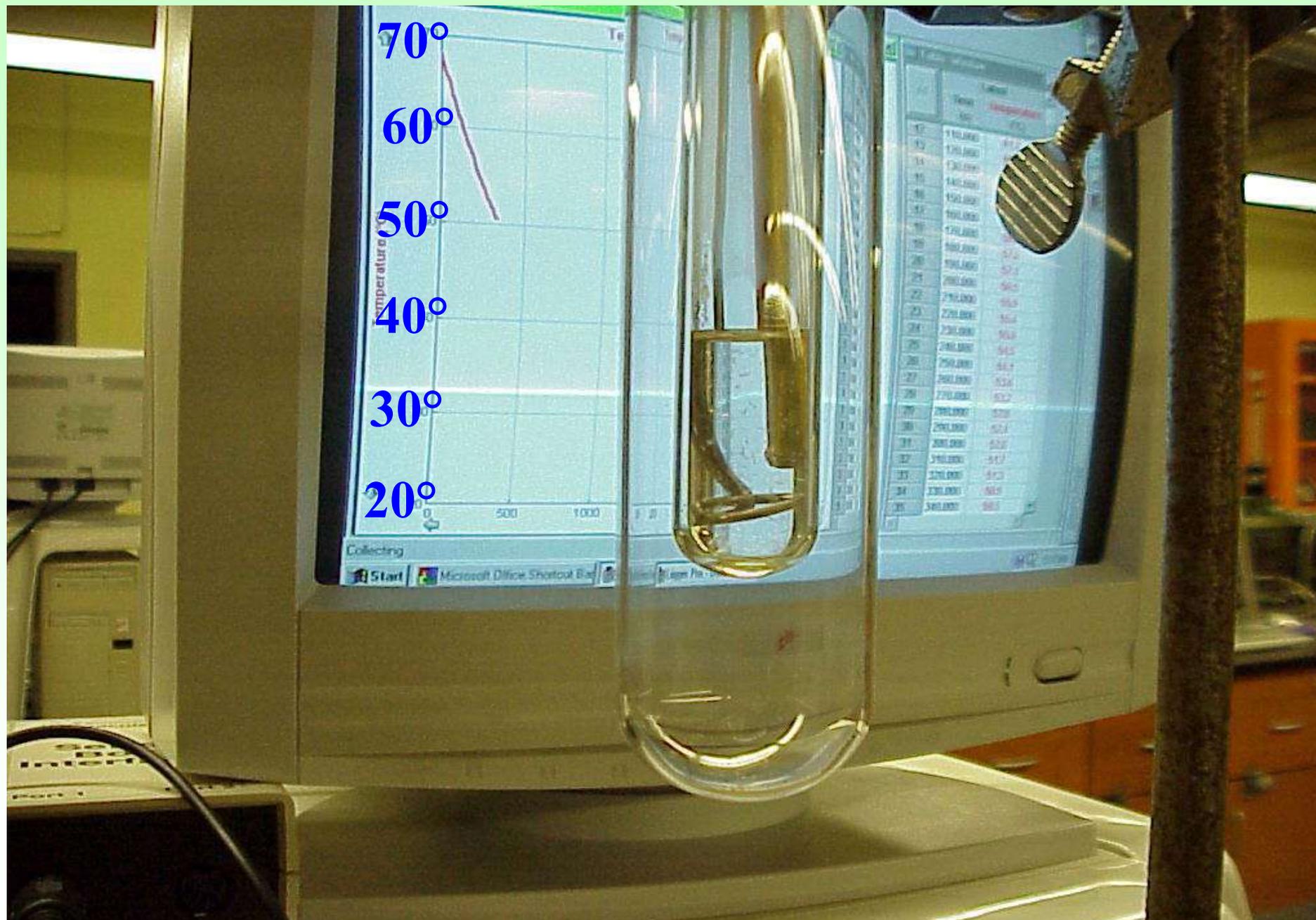
**Traçage de la courbe de
refroidissement d'un mélange
de p-dichlorobenzene-naphthalène.**



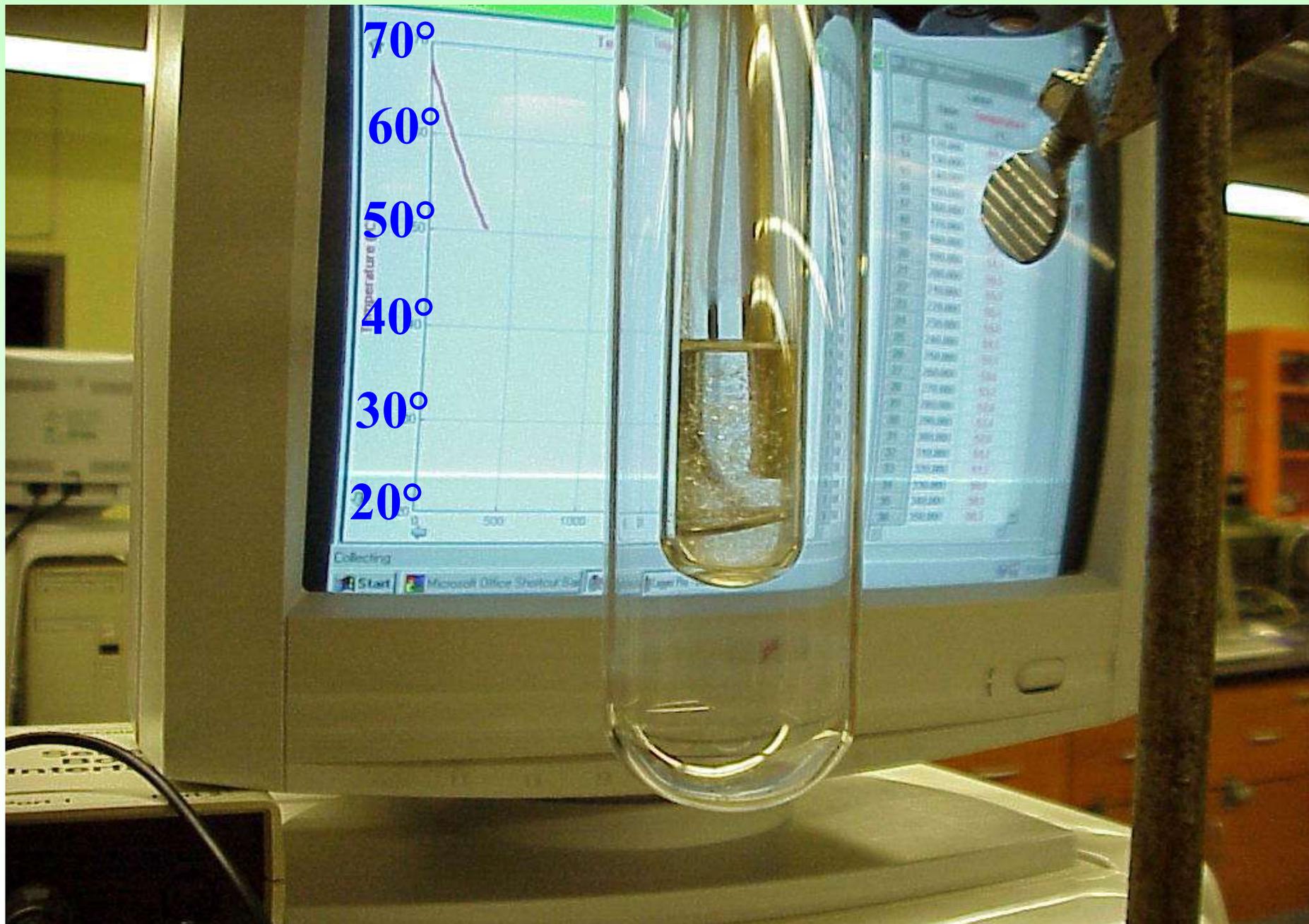
Initial mélange de p-dichlorobenzene-naphthalene à 80°C.



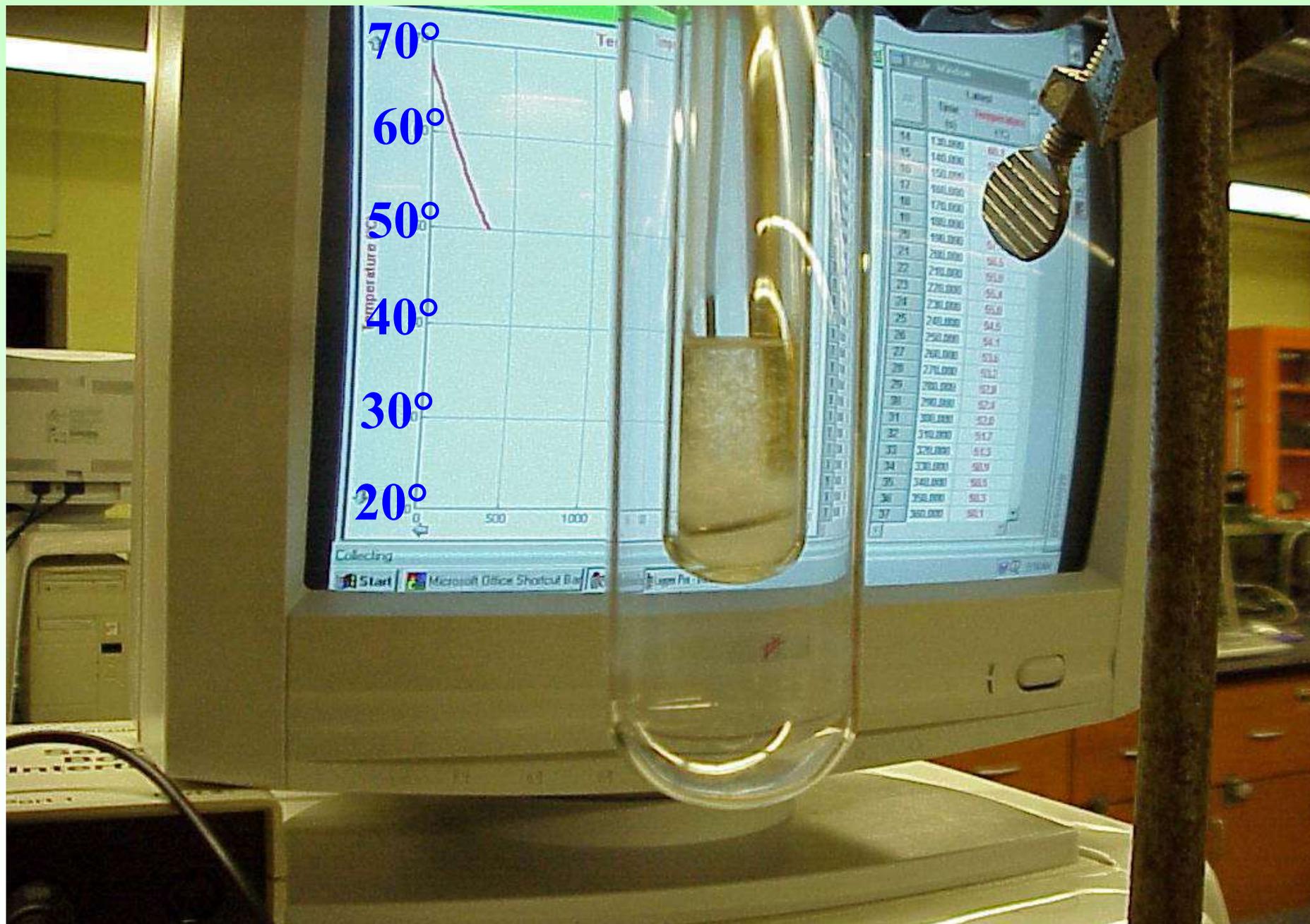
Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 51 °C



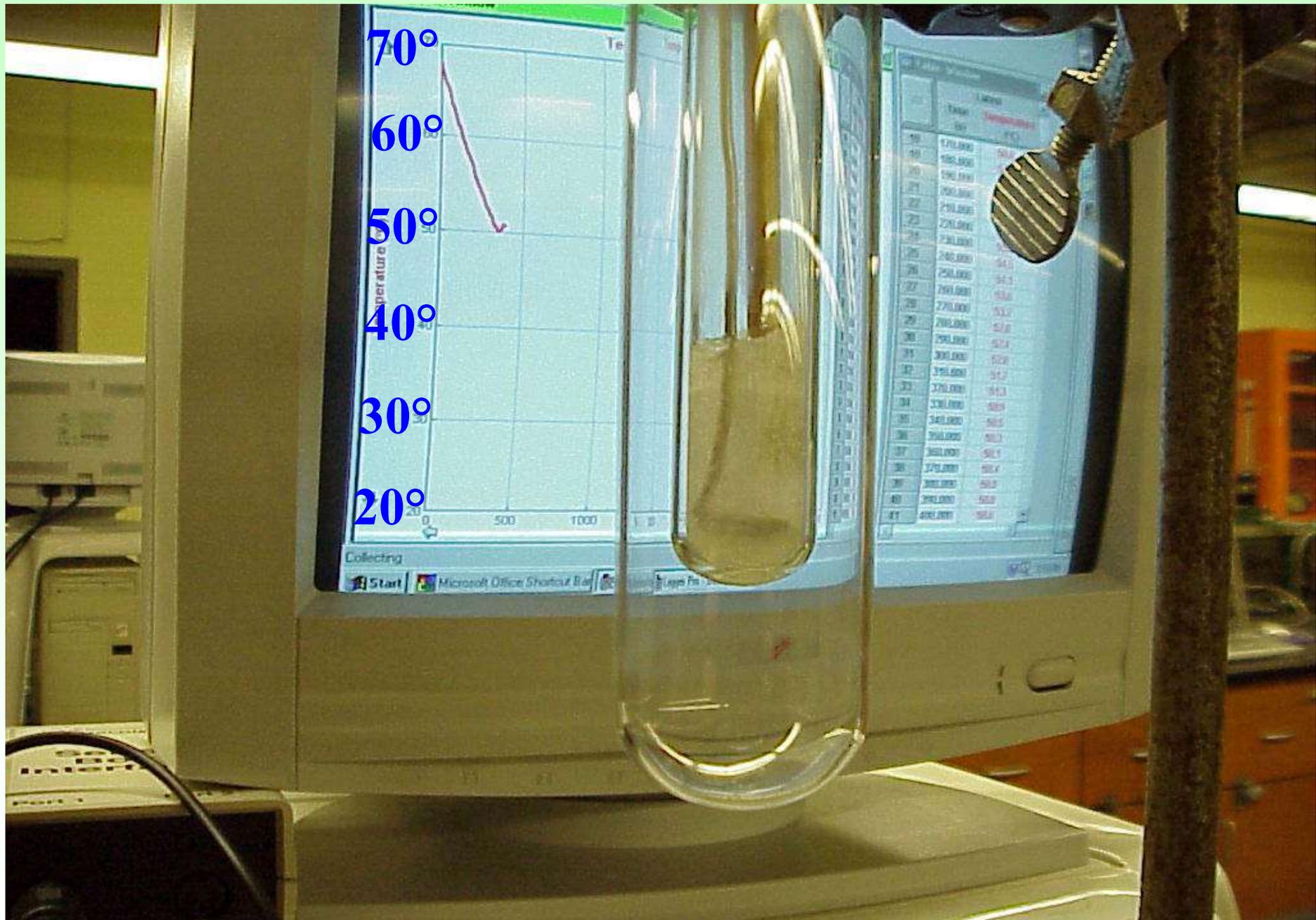
Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 51 °C



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

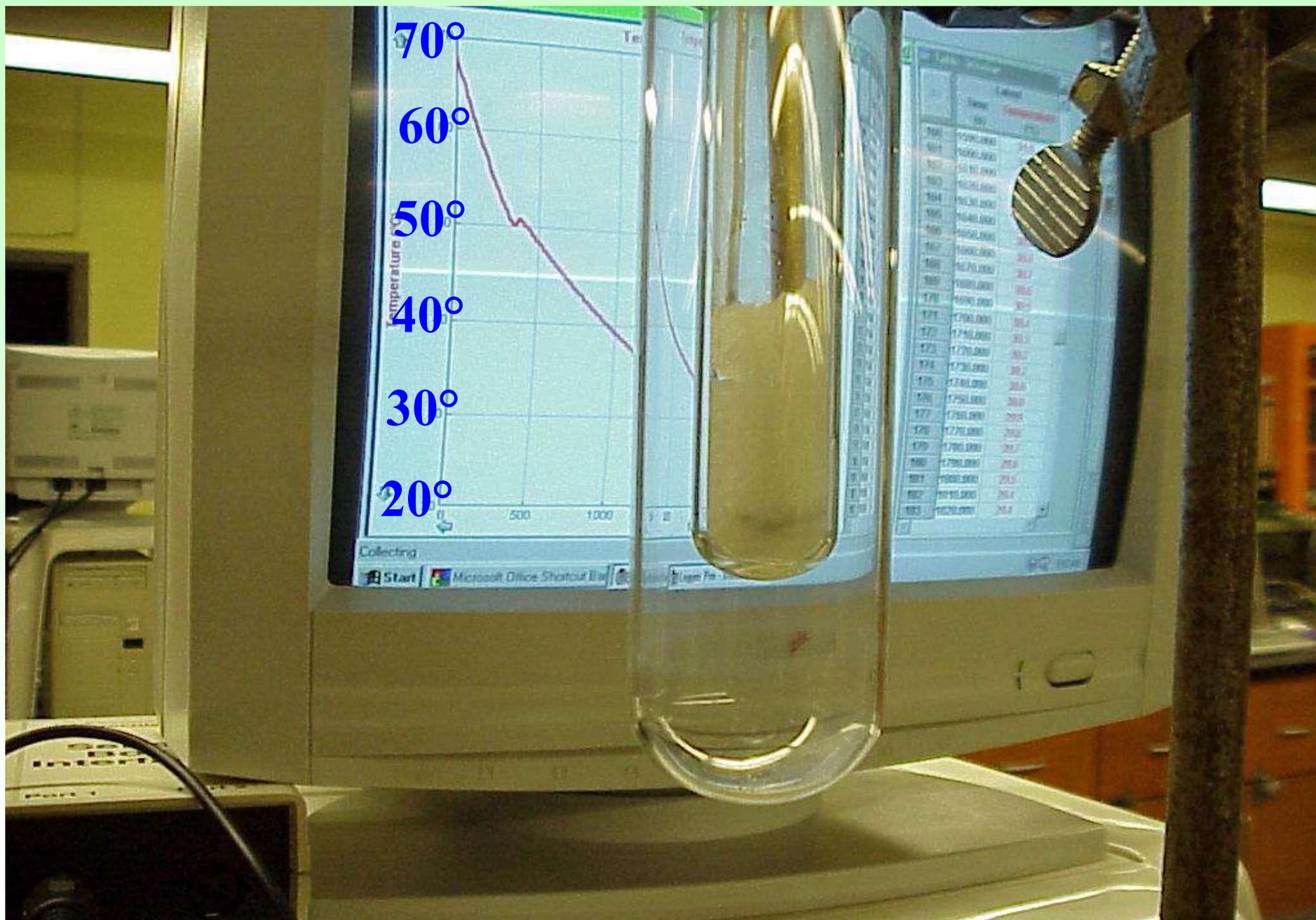


Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 50 °C



Pr. Saïd BENMOKHTAR

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



Pr. Saïd BENMOKHTAR

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

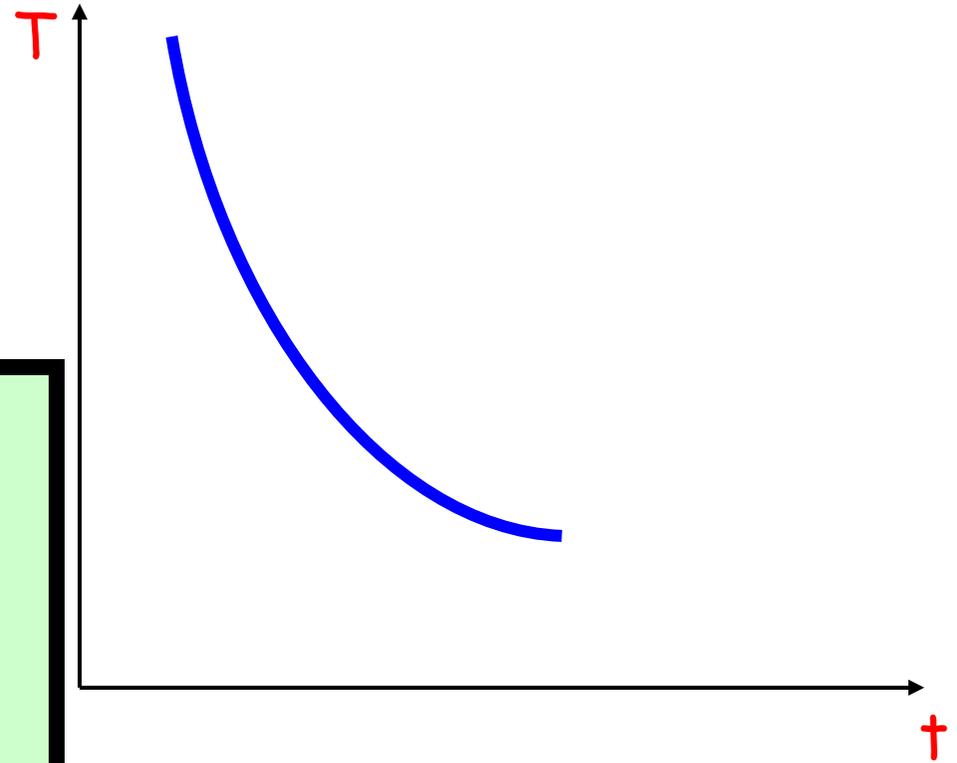
Cinétique de la réaction

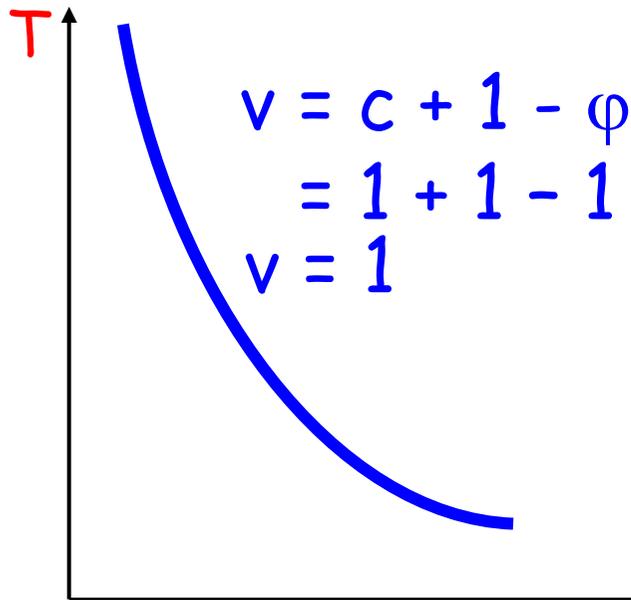
$$v(t) = -\frac{dT}{dt} = k\Delta T = k(T - T^\circ)$$

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

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

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





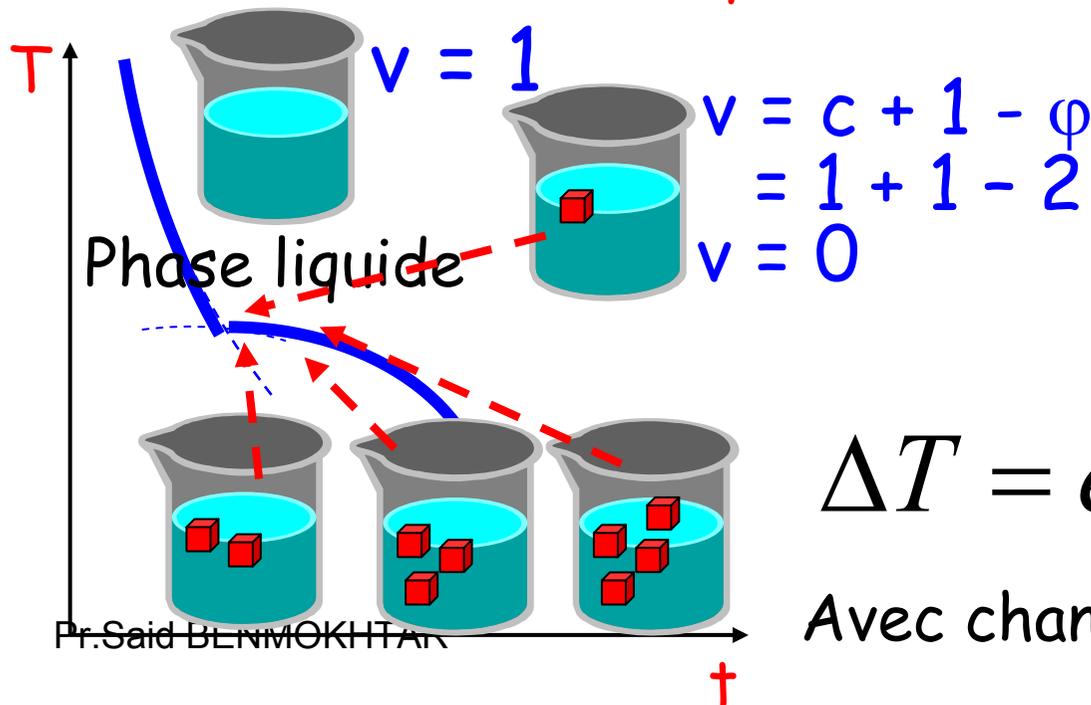
Phase liquide



Phase solide

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

Sans changement d'état de la matière

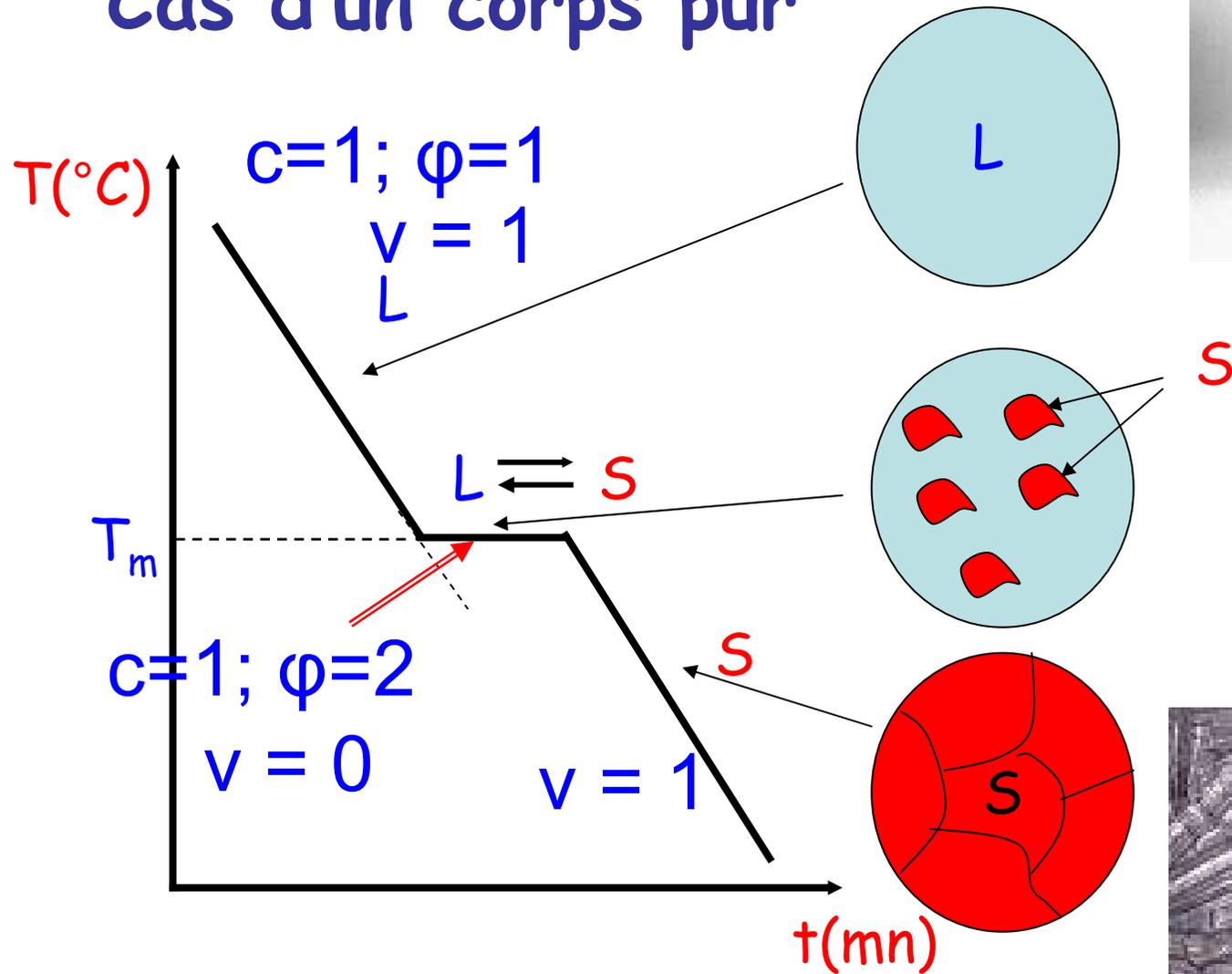


$$\Delta T = e^{-k(t-t^{\circ})} \quad k = \text{variable}$$

Avec changement d'état de la matière

⇒ Courbe d'analyse thermique

Cas d'un corps pur



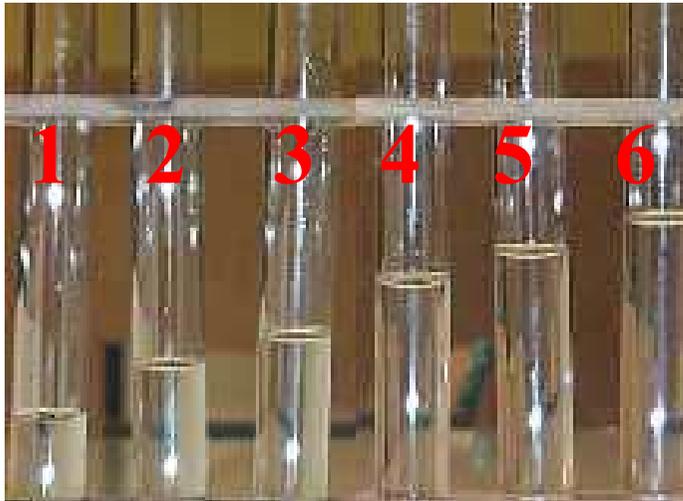
V

Les différents types de diagrammes liquide-solide

V - A

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

Pour la détermination des lignes de phases dans le diagramme d'équilibre, une série de composé, avec différentes compositions du système à étudier, sont fondus et successivement refroidis avec l'enregistrement des courbes de refroidissement correspondantes dans un intervalle de temps déterminé.



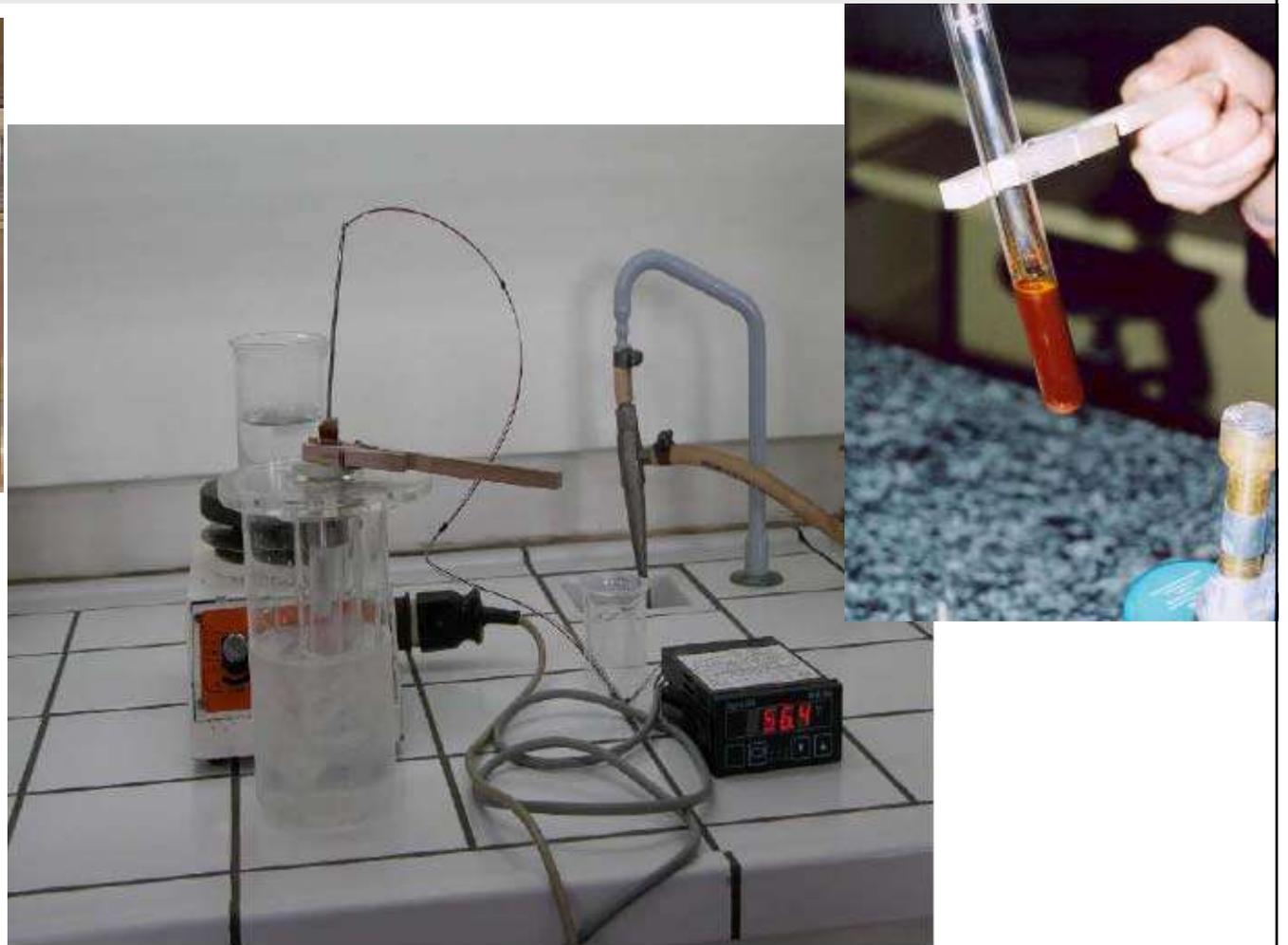
1: composé A pur

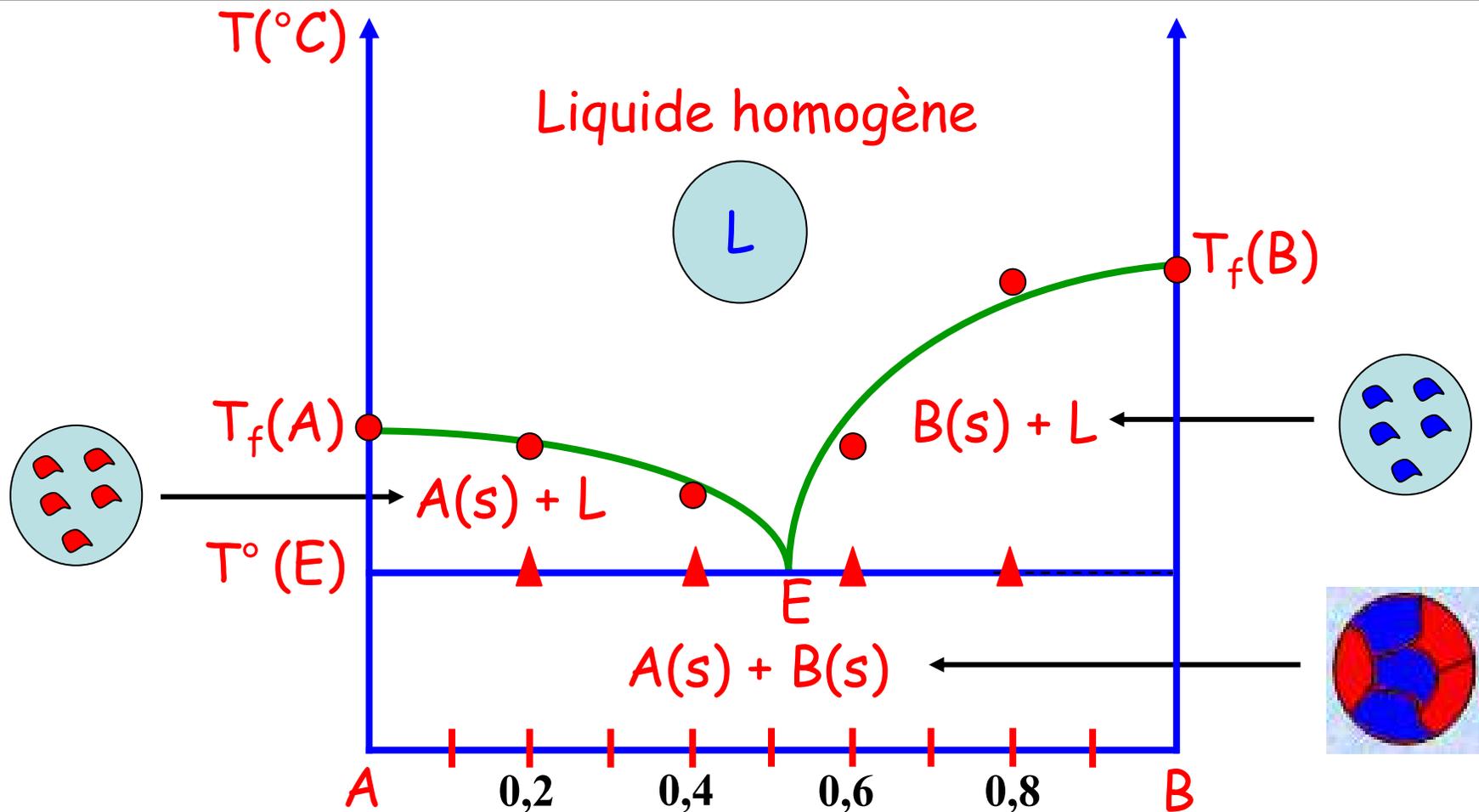
6: composé B pur

2, 3, 4, 5:

Pr.Said BENMOKHTAR

corps composés

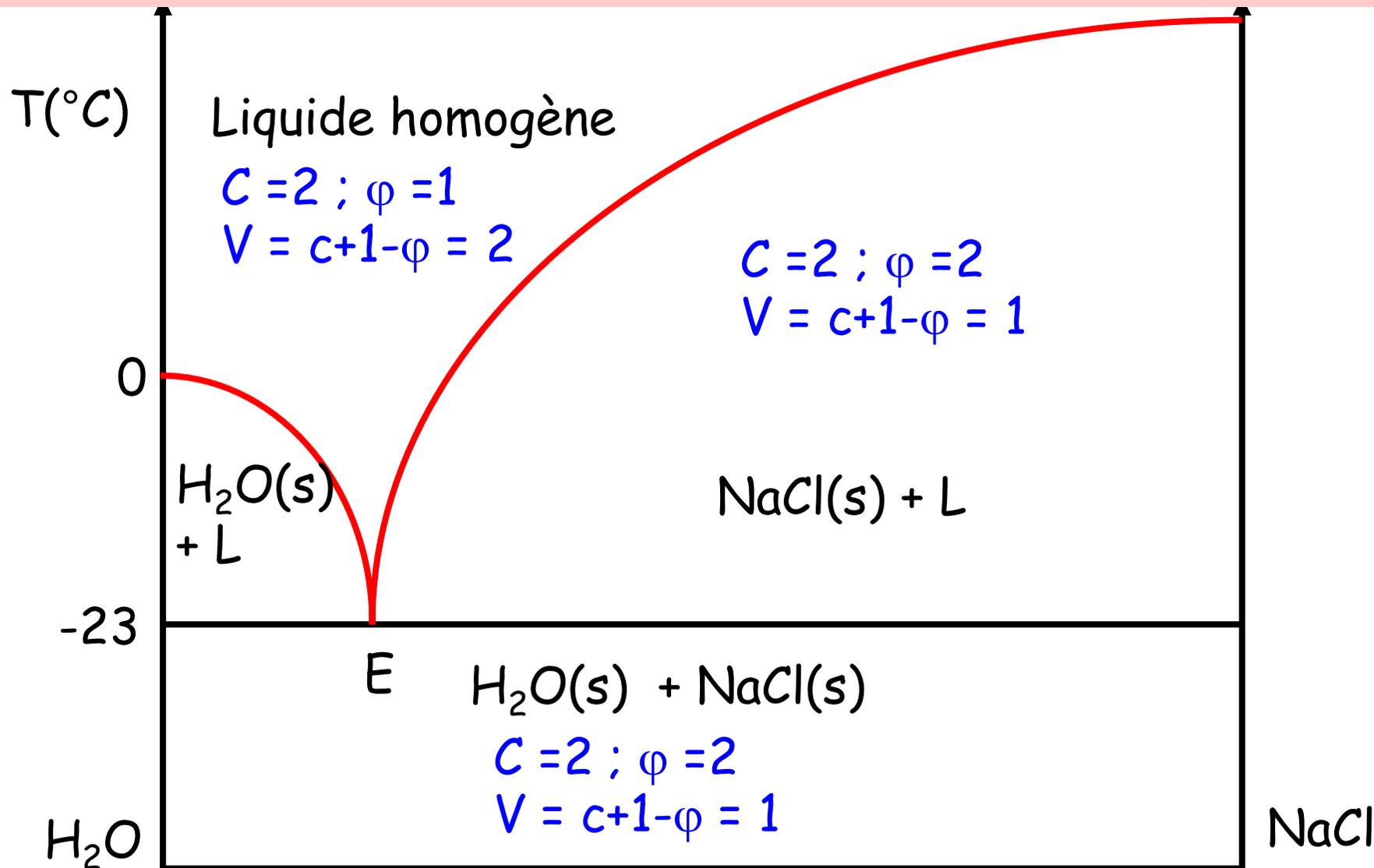




Point eutectique : point d'un diagramme d'état correspondant à la transformation (dite *eutectique*) réversible d'une phase liquide en deux phases solides distinctes.

Définition : Un eutectique est un mélange de deux corps purs qui fond et se solidifie à température constante, contrairement aux mélanges habituels. Il se comporte en fait comme un corps pur du point de vue de la fusion

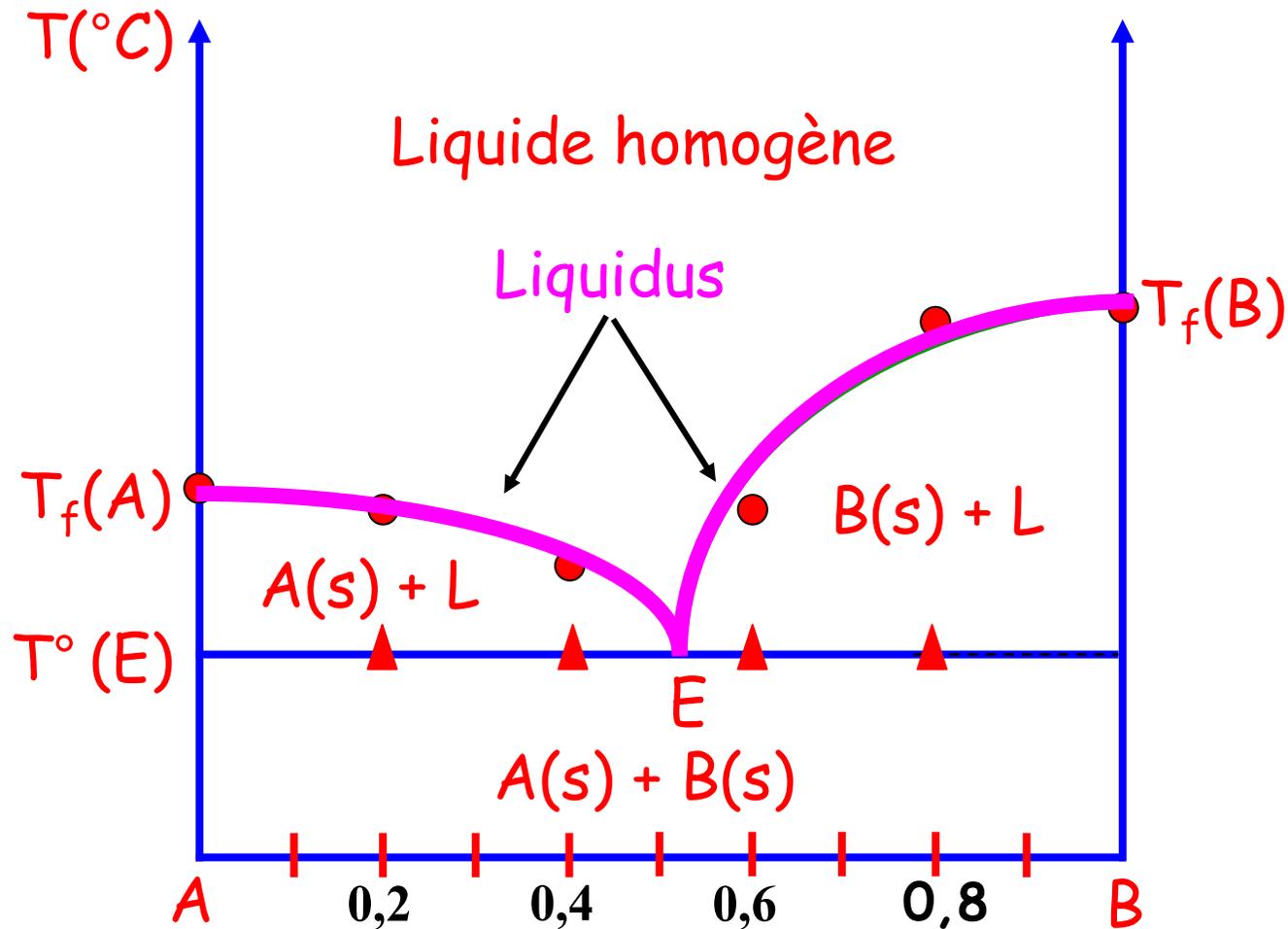
L'eutectique le plus connu est l'eutectique eau + sel.



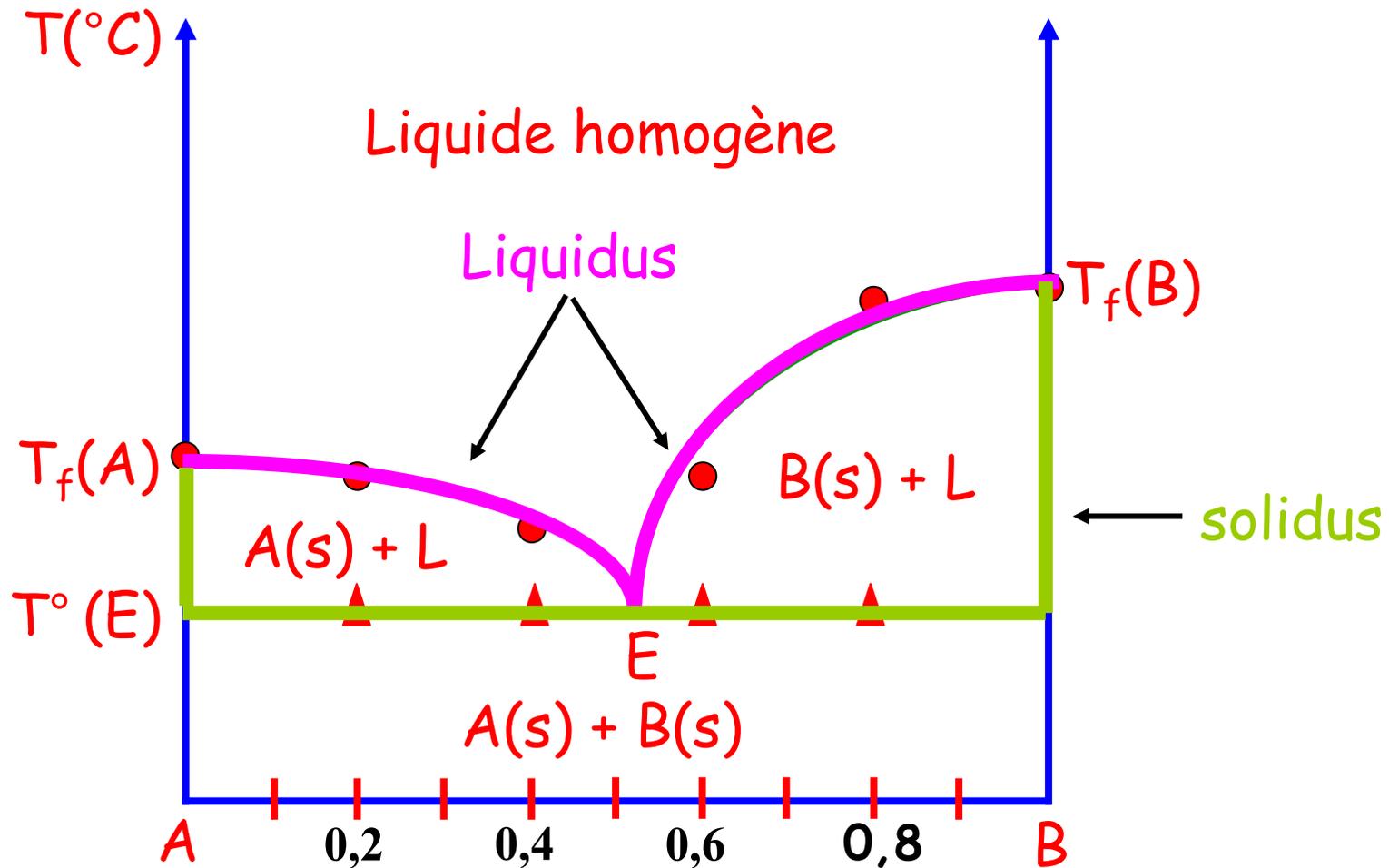
On sale les routes en hiver afin que la glace forme un eutectique avec le sel, eutectique qui est liquide à des températures négatives).



Pr.Said BENMOKHTAR

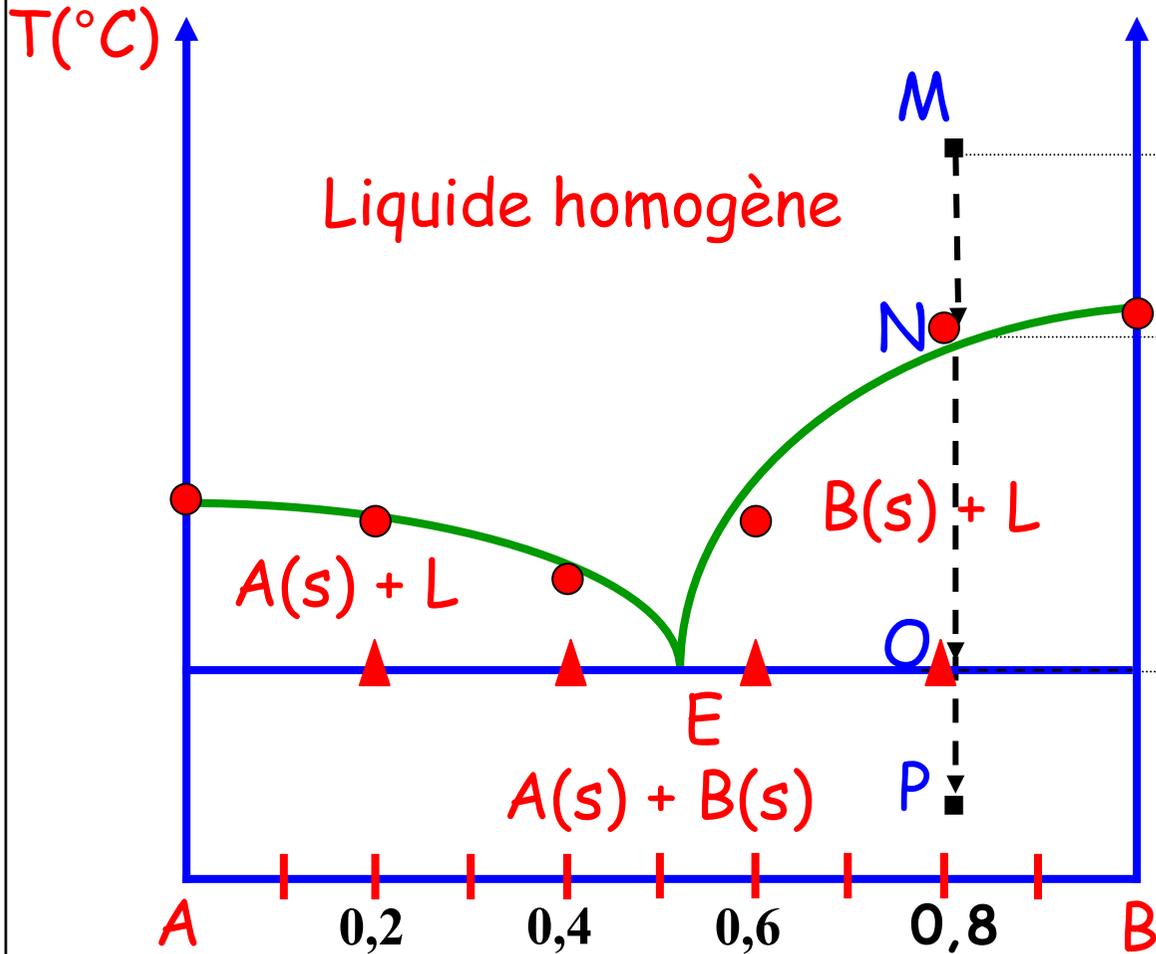


Liquidus : Courbe d'équilibre qui sépare un domaine monophasé liquide d'un domaine biphasé comprenant un liquide et un solide. Courbe d'apparition des premiers cristaux lors d'une cristallisation.

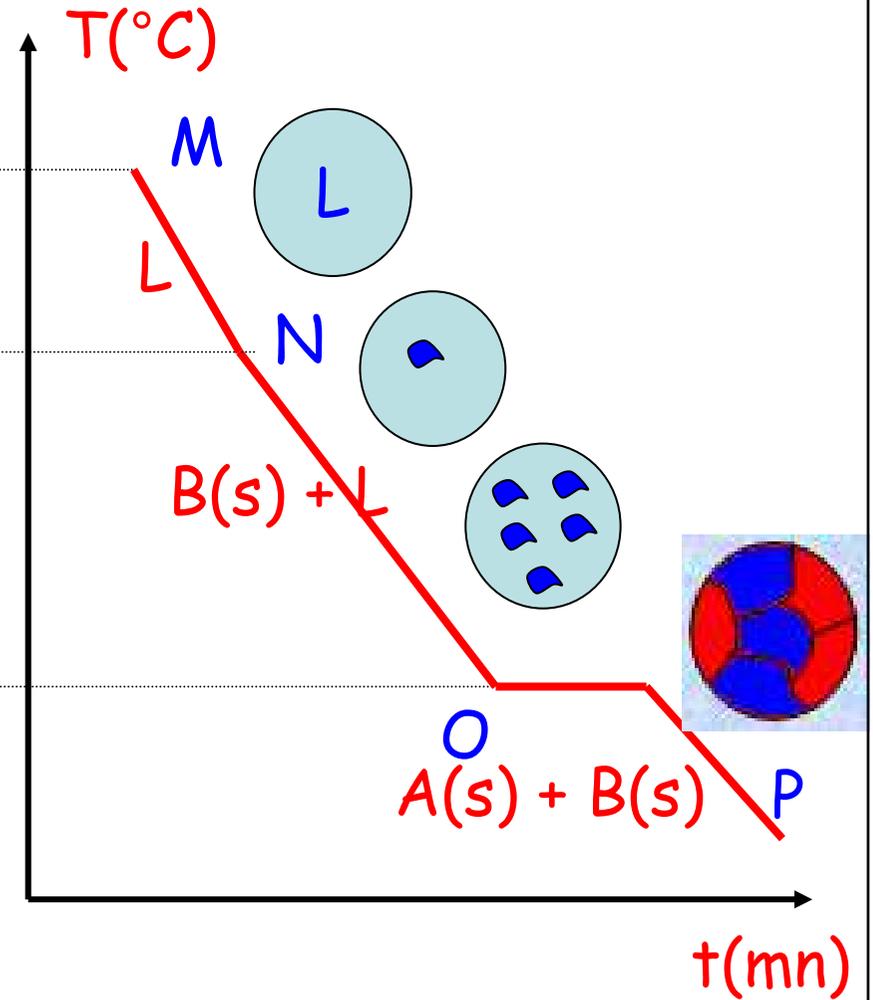


Solidus : Courbe d'équilibre séparant un domaine biphasé L+S d'un domaine biphasé ou tous les constituants sont sous forme solide. limite de température sous laquelle il ne subsiste que du solide.

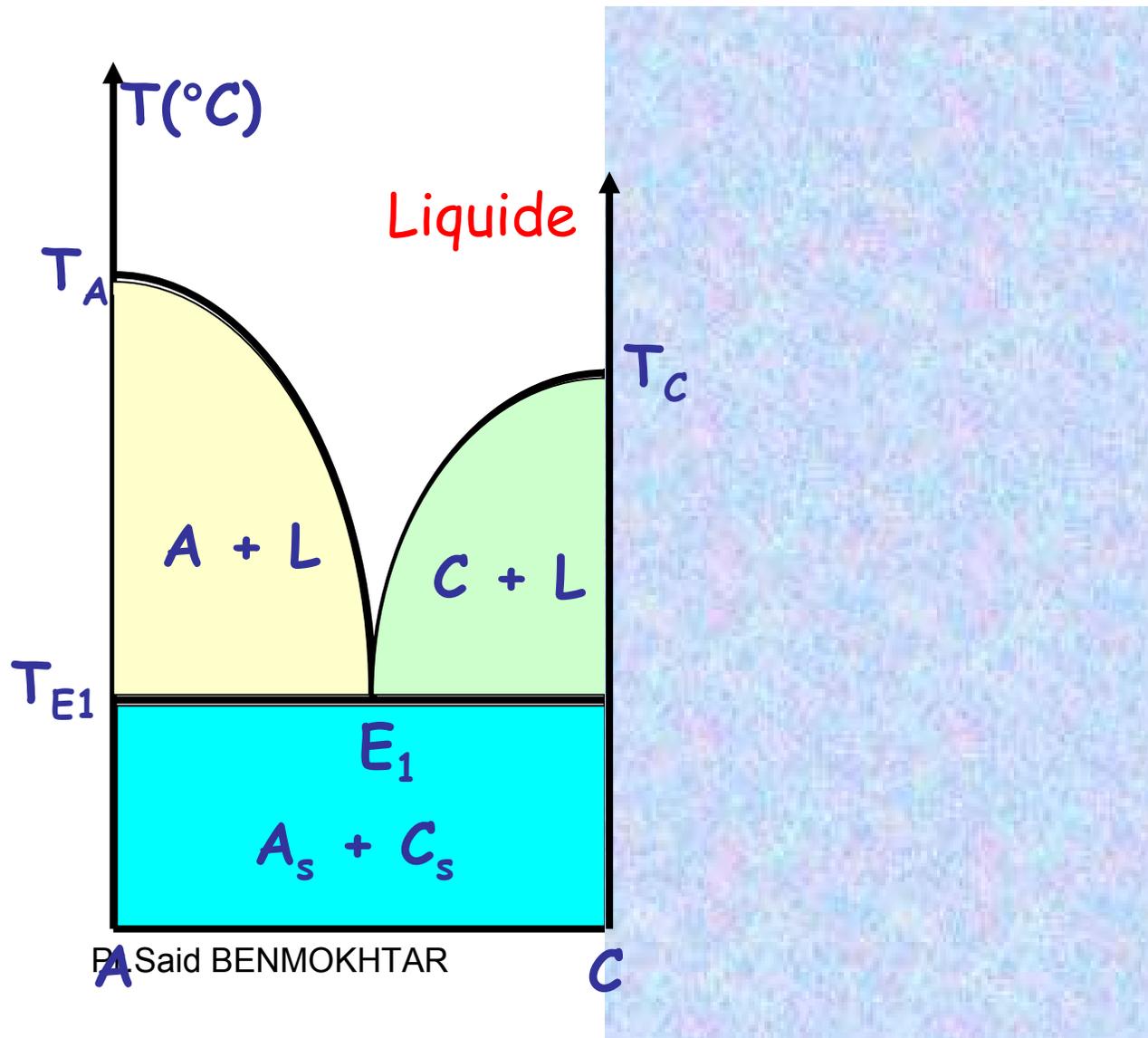
Diagramme binaire



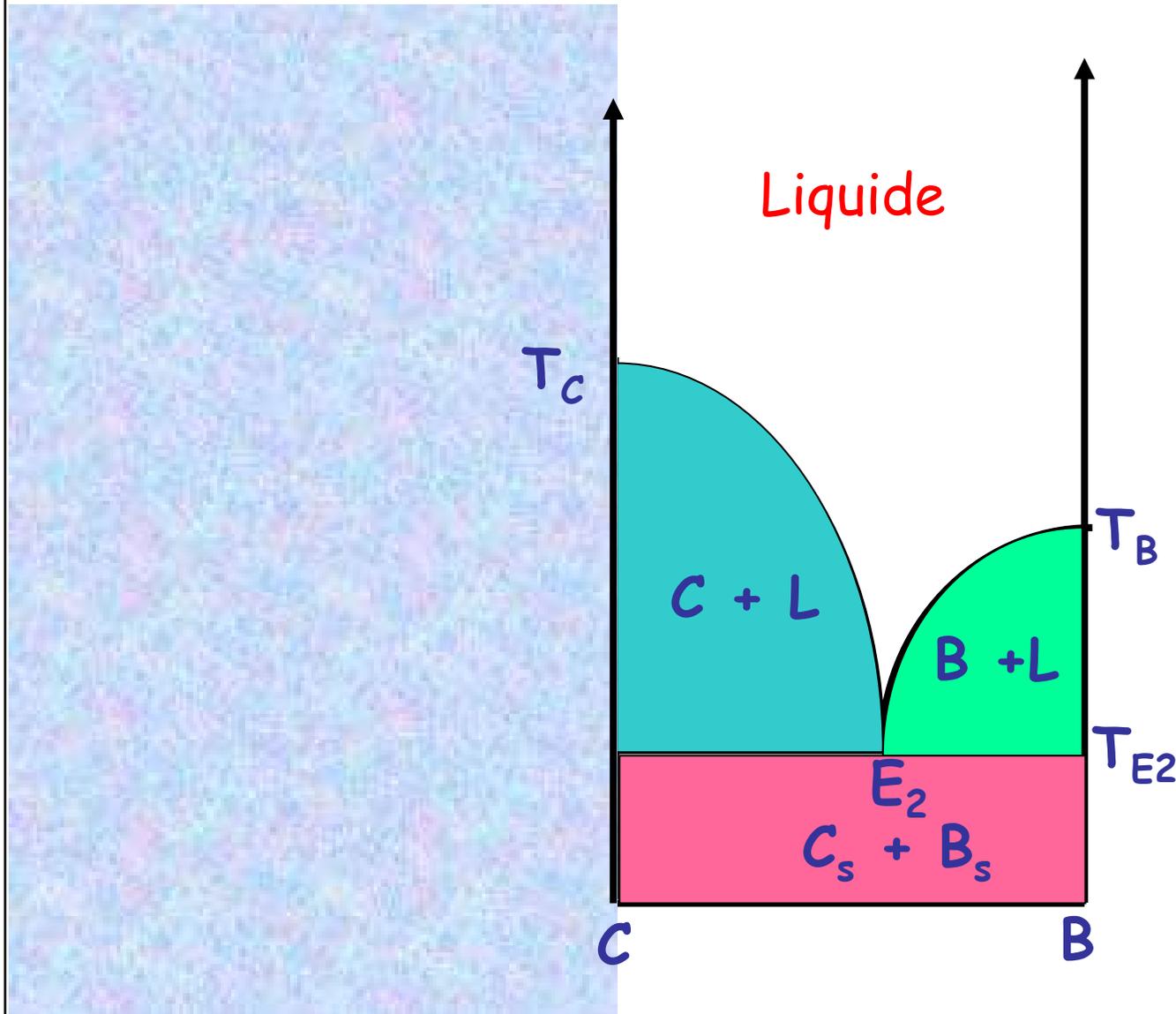
Courbe d'analyse thermique



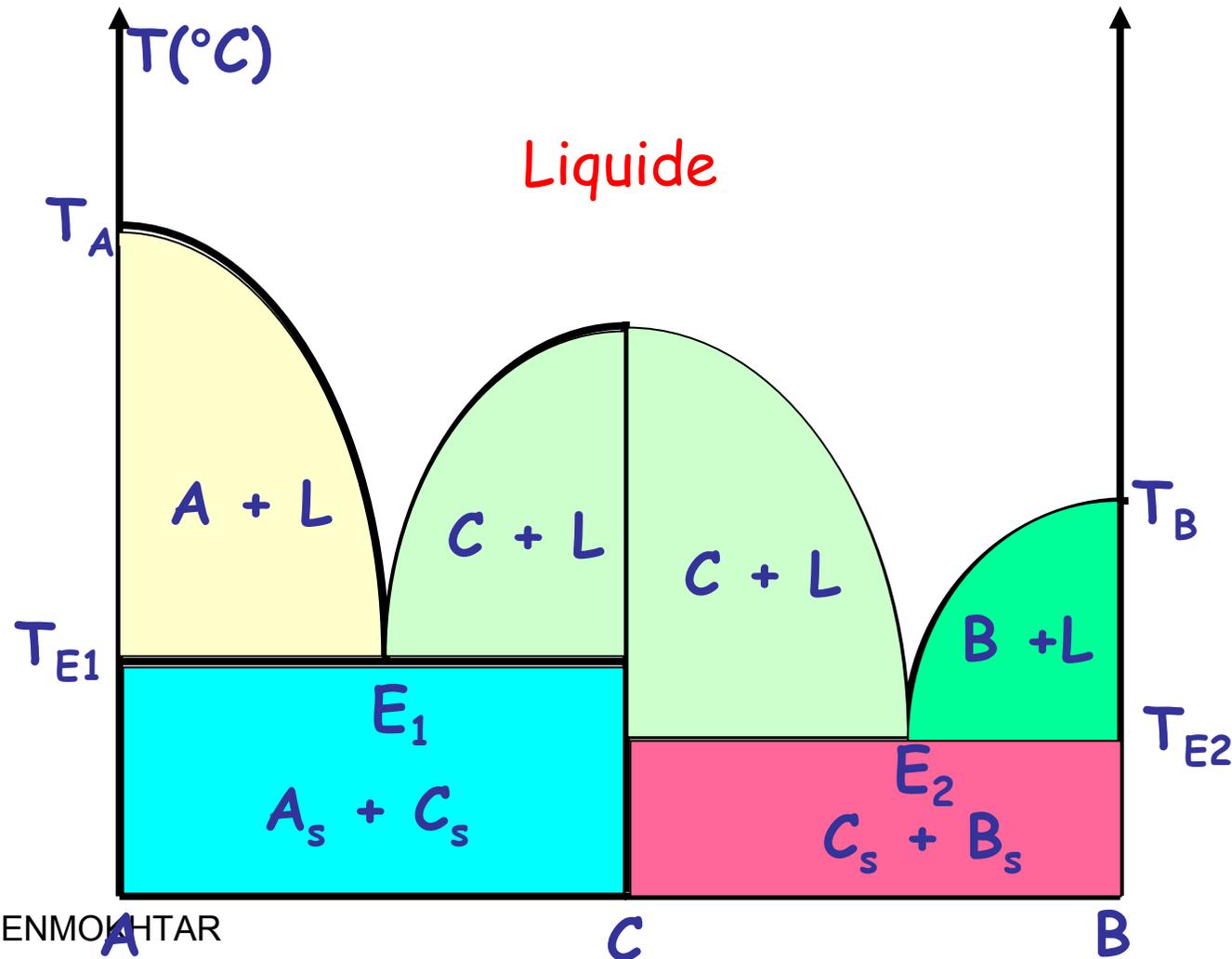
B - Constituants A et B cristallisent à l'état pur avec l'existence de composés définis entre A et B



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

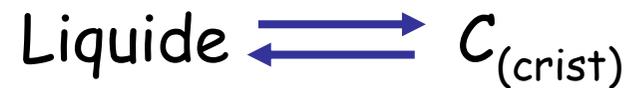


B - Constituants A et B cristallisent à l'état pur avec l'existence de composés définis entre A et B

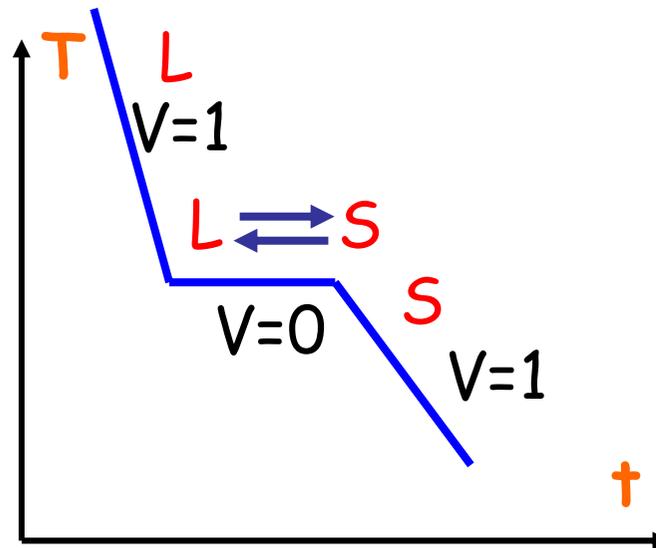


☞ Définition:

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



☞ Le composé défini a une structure cristalline qui lui est propre et se comporte comme un corps pur.



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

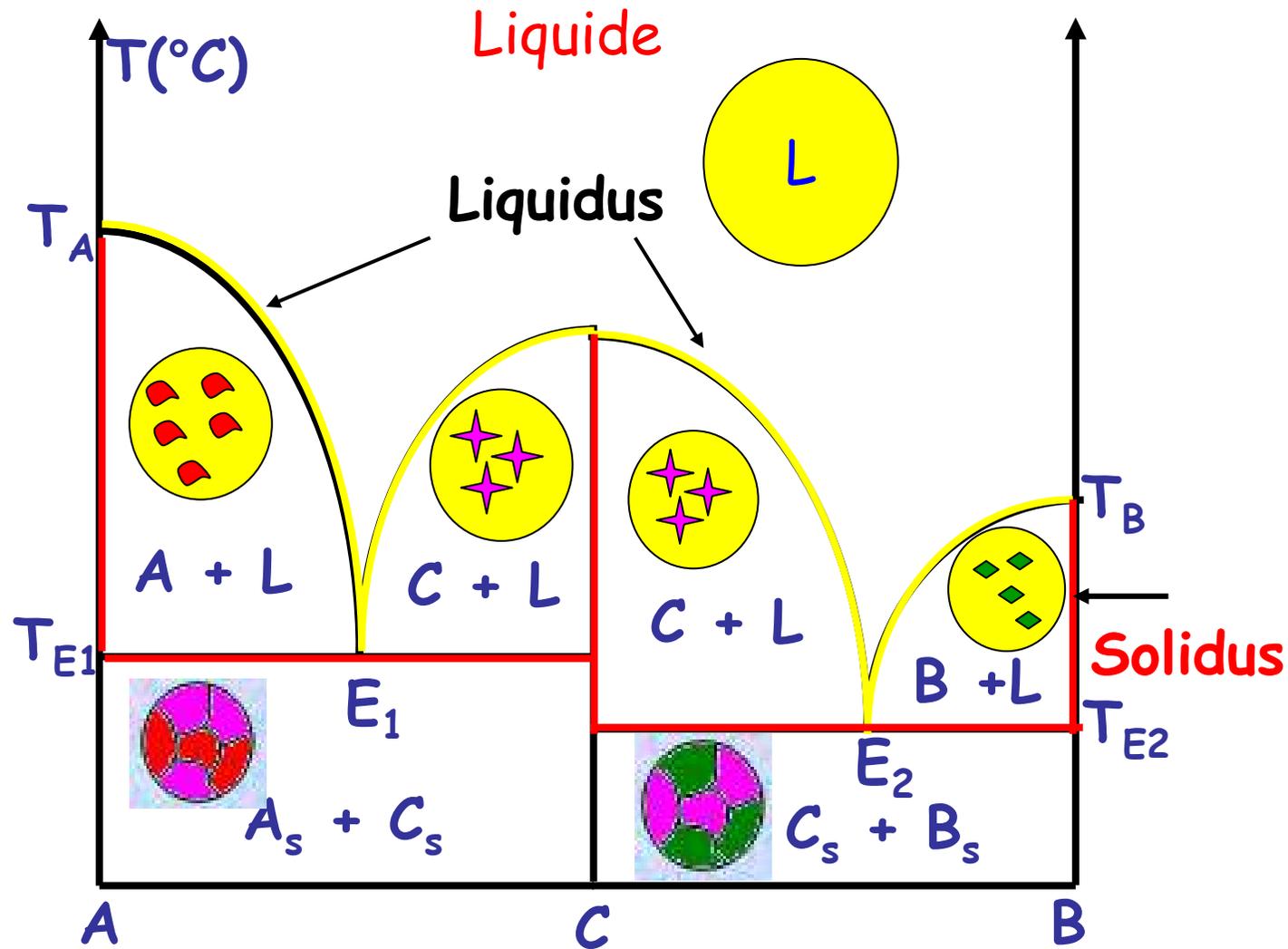
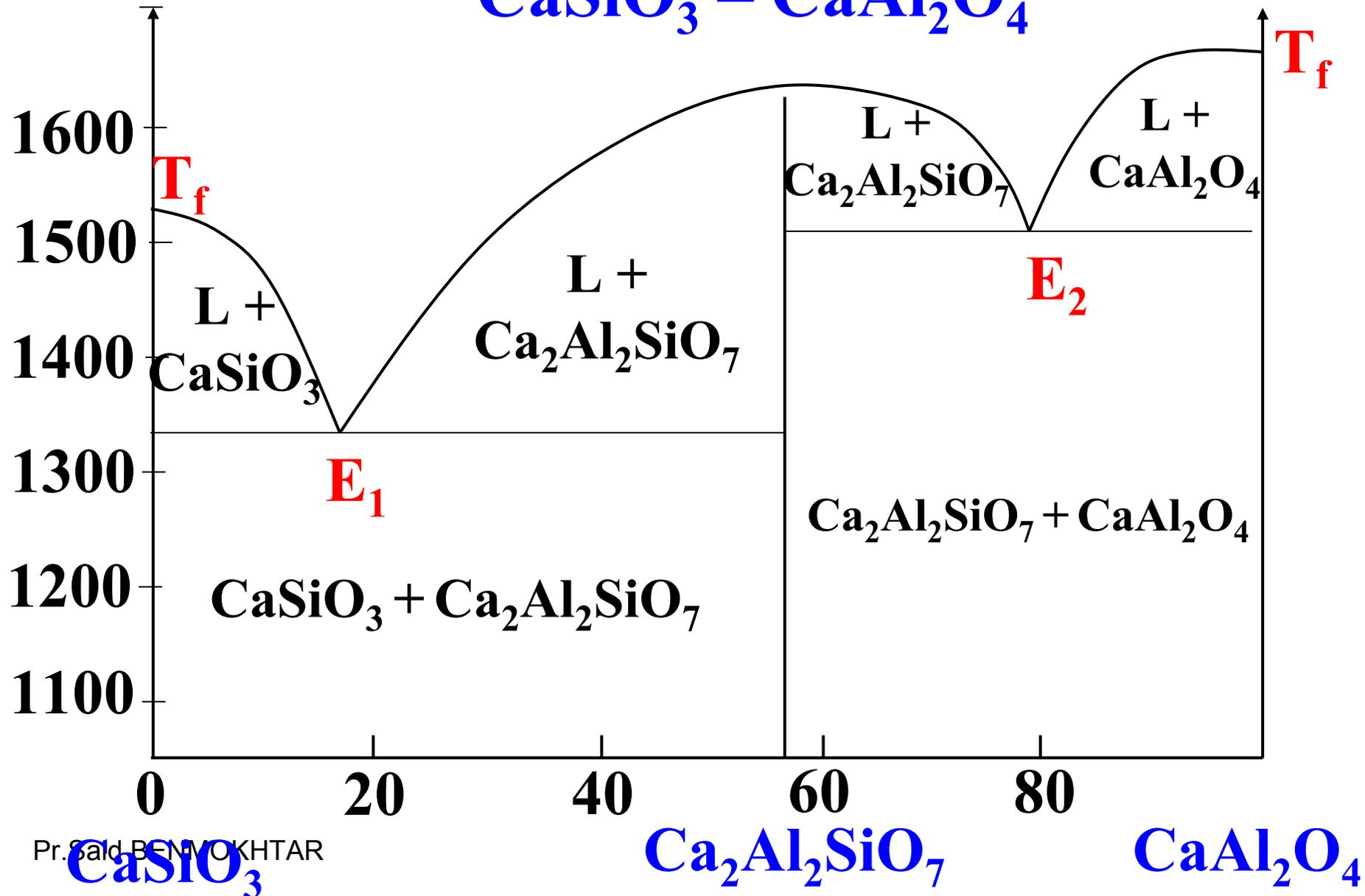
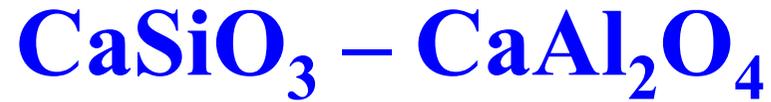
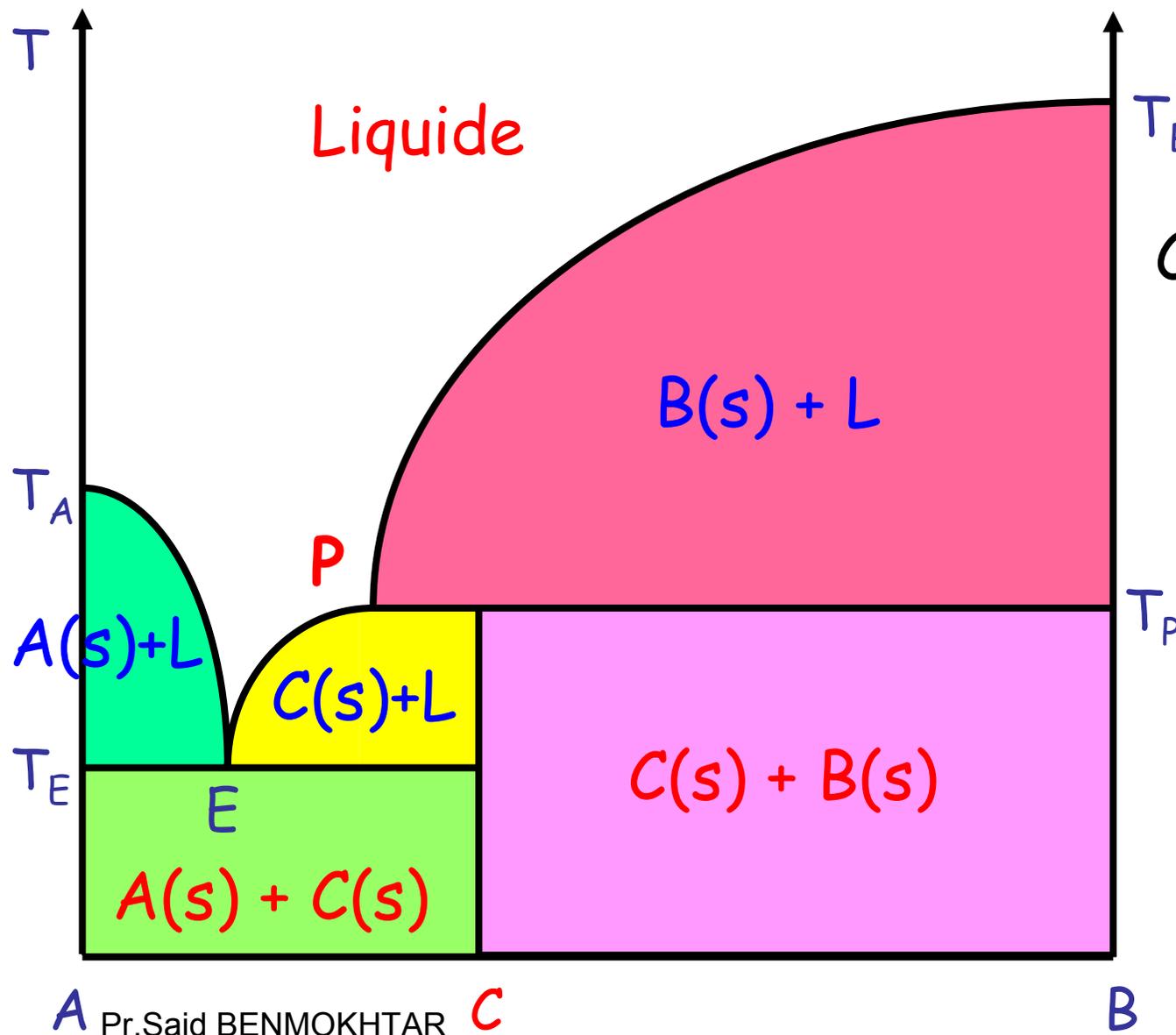


Diagramme avec *composé* à fusion congruente



↗ Composé défini à fusion non congruente

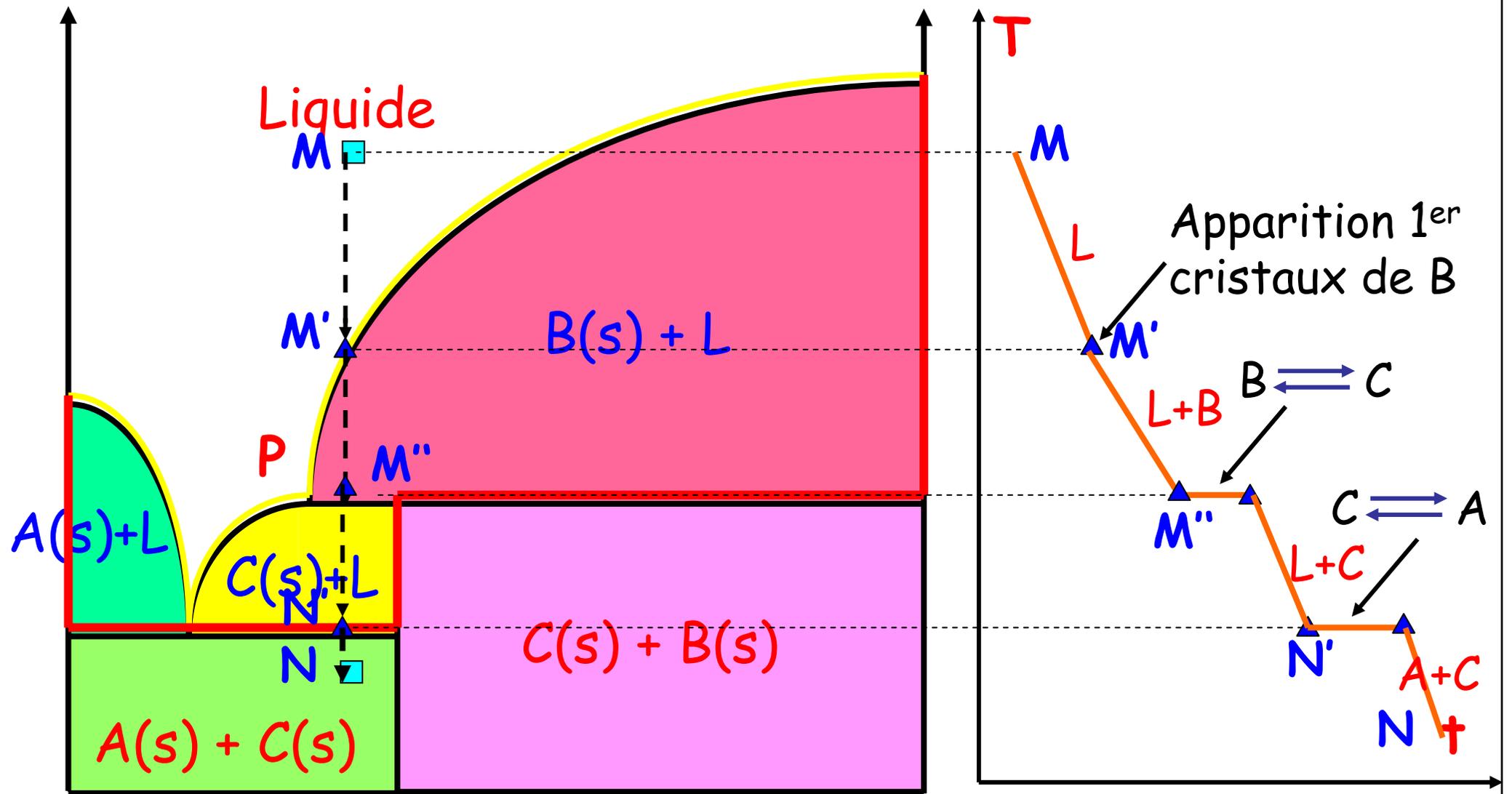


C est un composé défini à fusion non congruente

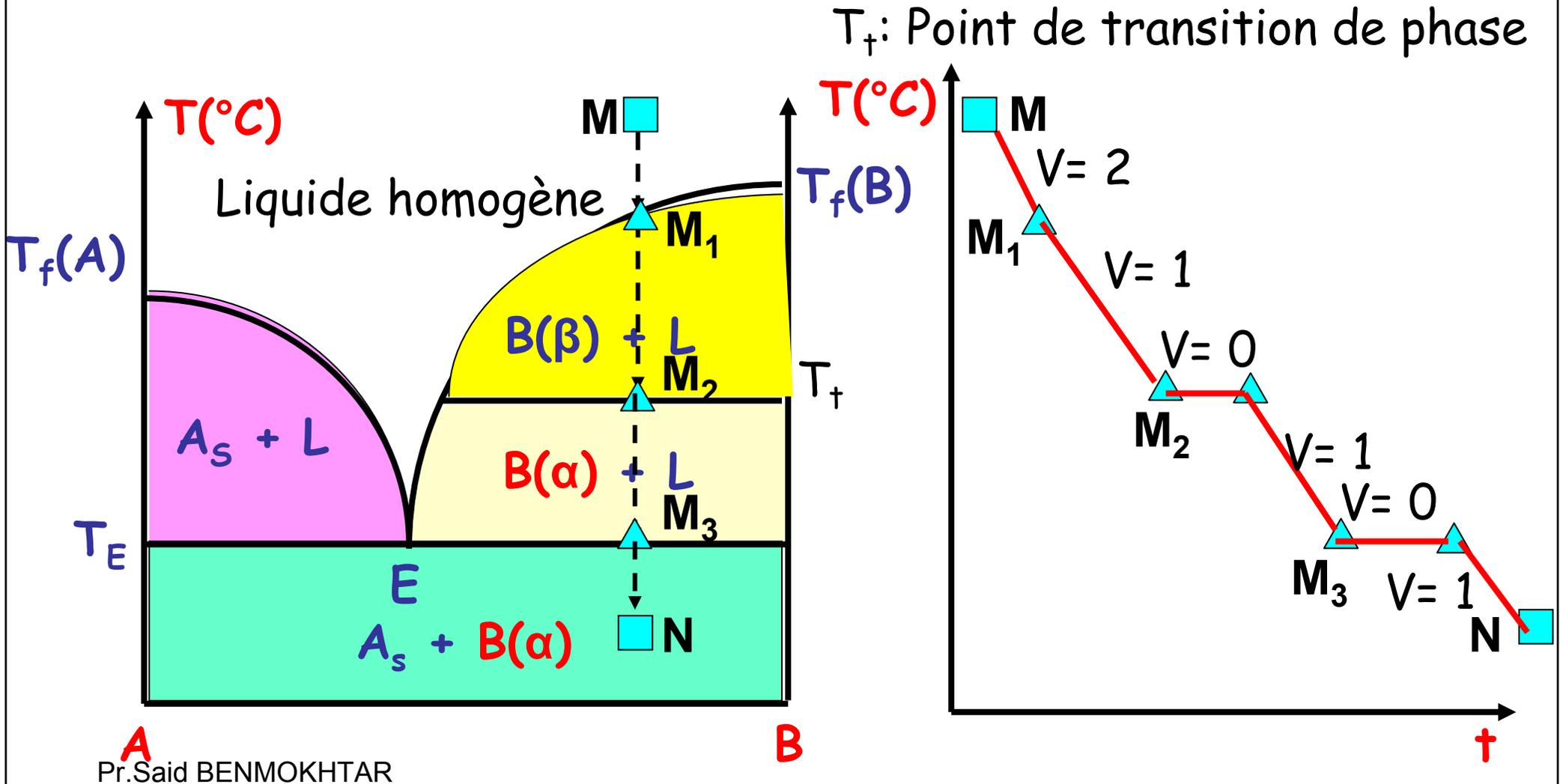


P est un point péritectique

↗ 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

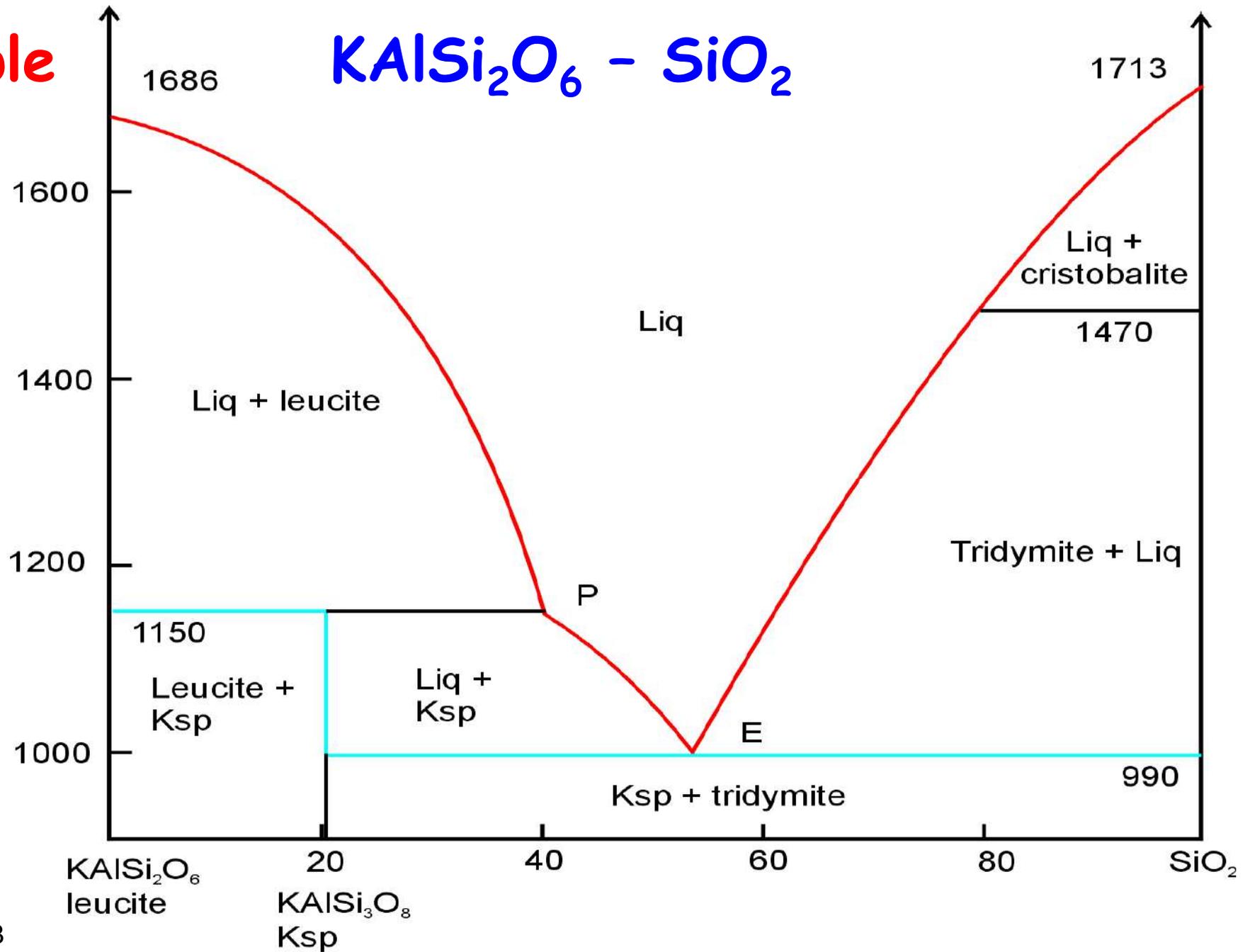
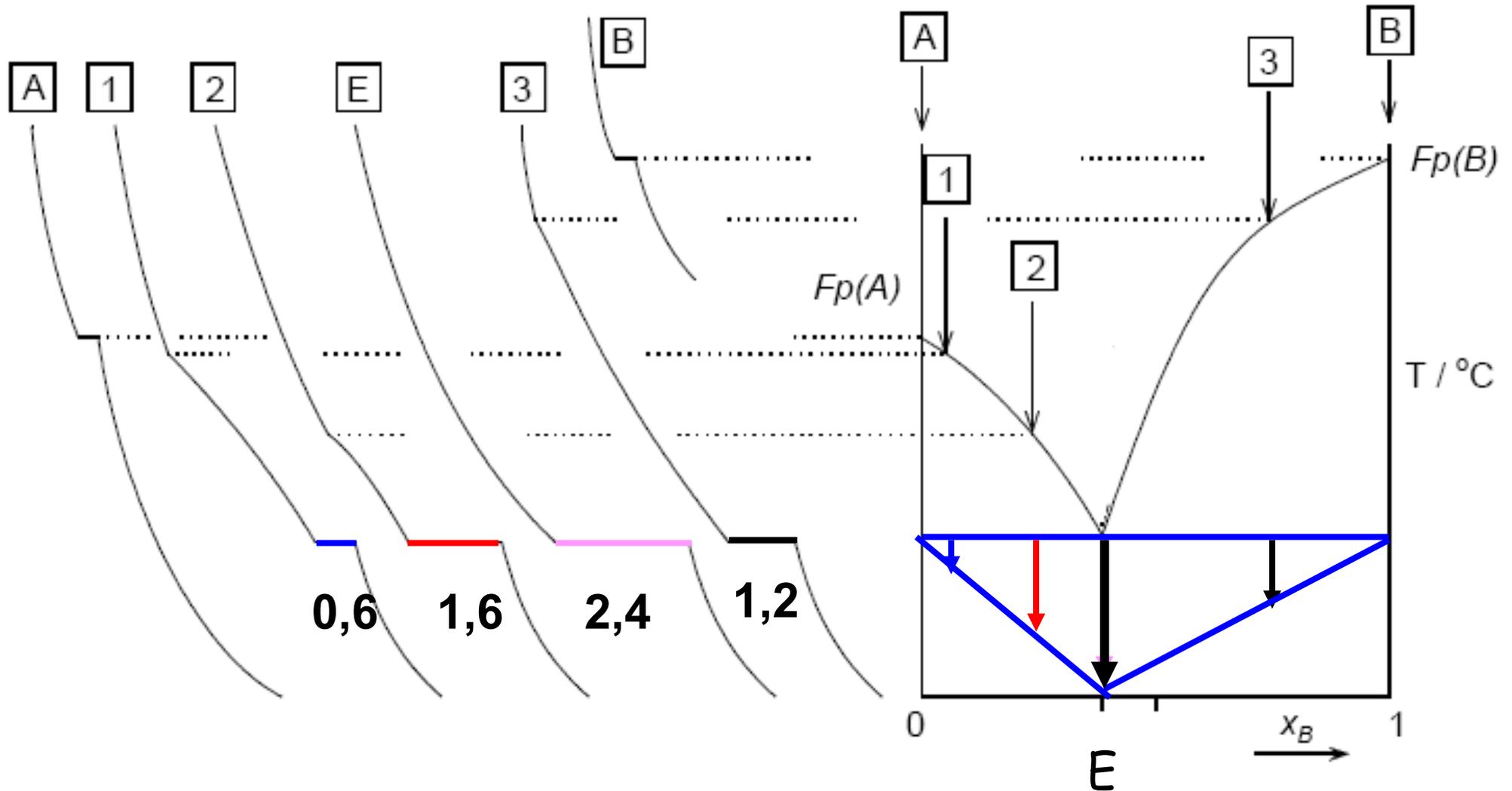


Diagramme de TAMMAN

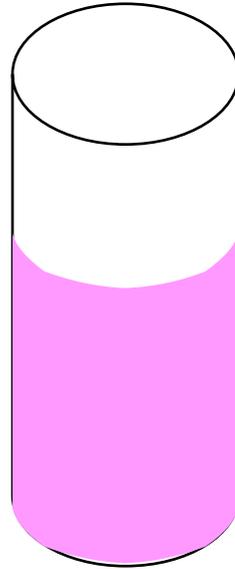
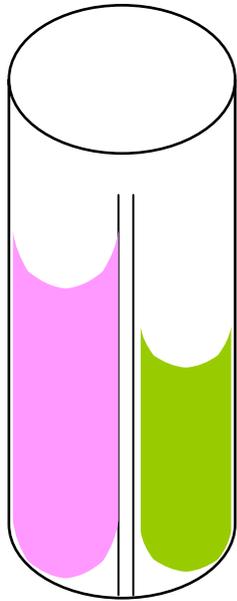
indique la composition du point eutectique à x



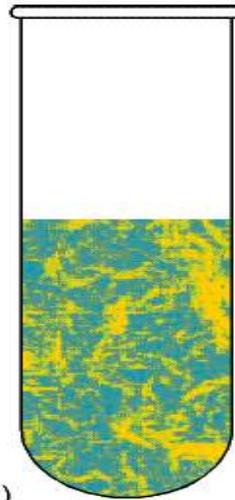
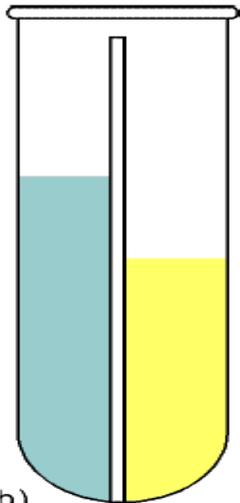
V-B

**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



Non Miscibilité

Pr. Saïd BENMUKHTAR

3)

☞ Solution : c'est un mélange homogène sous la forme d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide de deux ou plusieurs espèces chimiques.

☞ Pour deux espèces chimiques A et B, on aura un mélange intime à l'échelle atomique.

**Dans les solides : problèmes de diffusion atomique
Beaucoup plus lente**

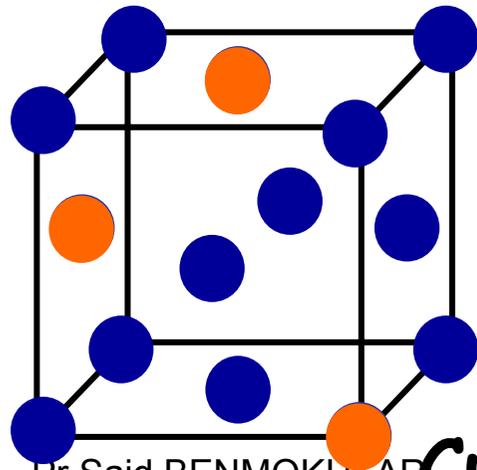
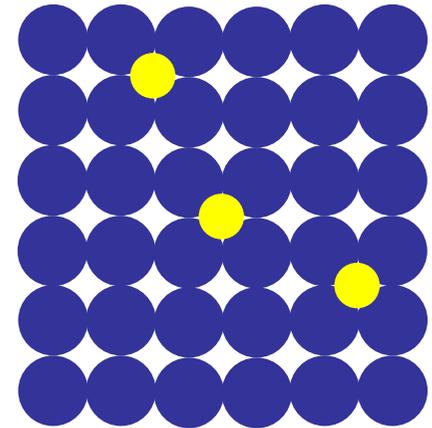
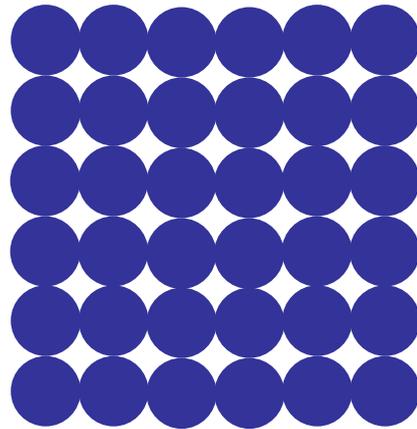
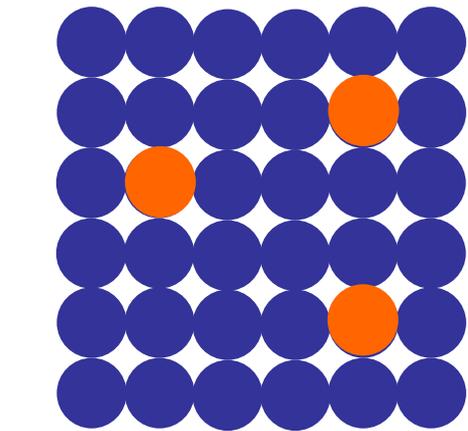
Solution Solide

Substitution

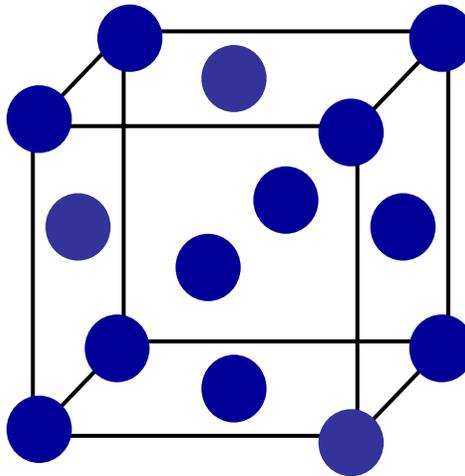
B ●

A ●

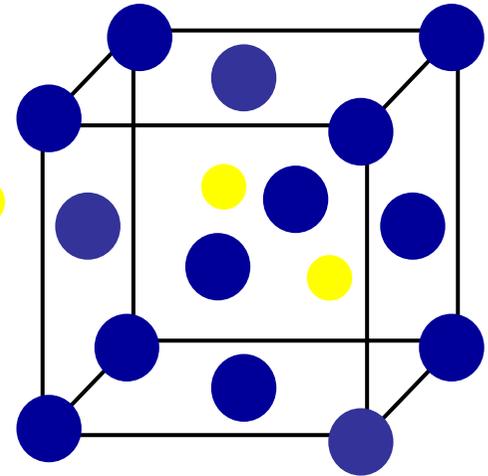
Insertion



● Cu
● Ni

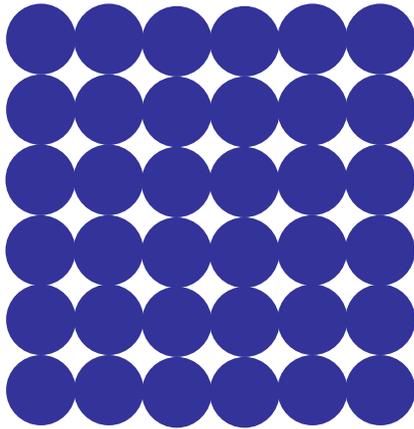


● H

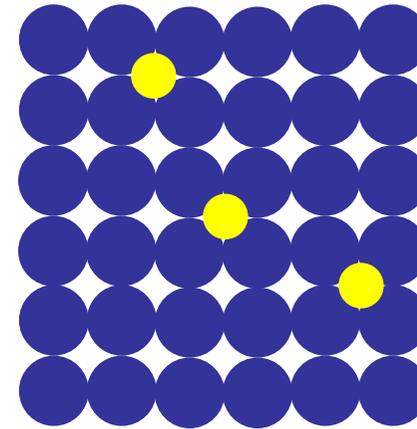


Solution Solide d'insertion

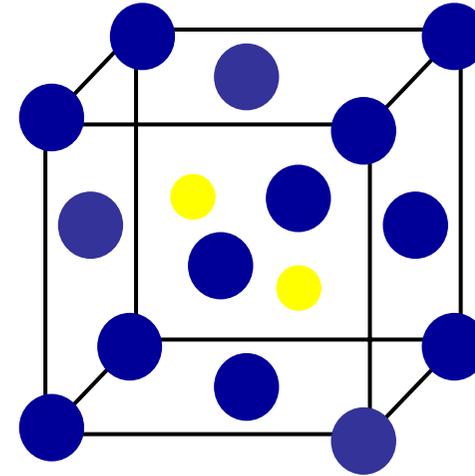
A ●



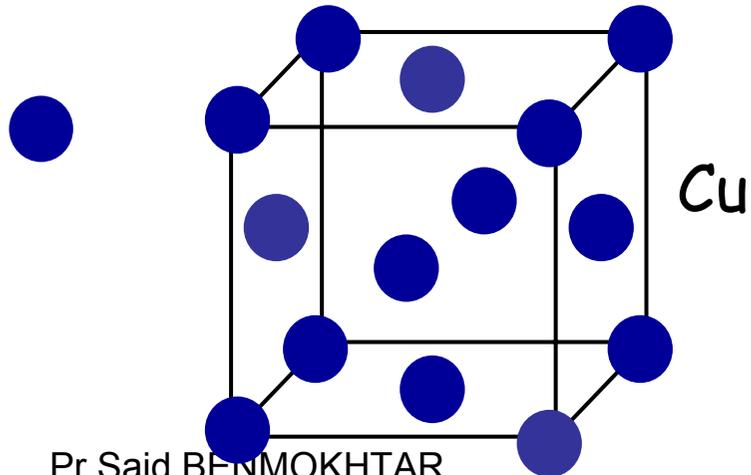
AB_x



H ●



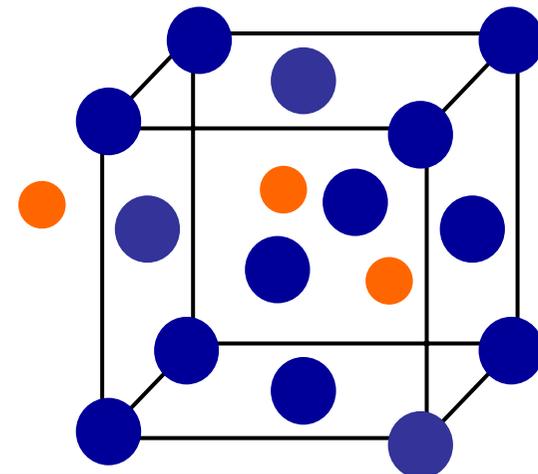
CuH_x



Pr.Said BENMOKHTAR

☞ Une solution solide d'insertion est une solution solide où l'atome dissout occupe les interstices du réseau du solvant.

☞ Donc l'atome en insertion vient occuper les sites tétraédriques (T) et octaédriques (O) cristallographiques.



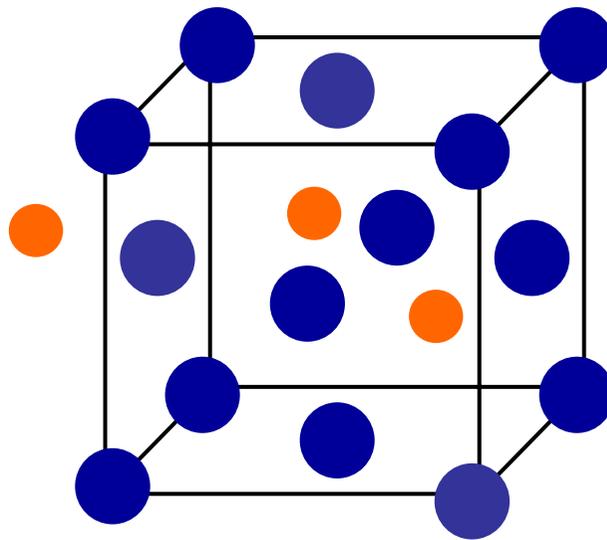
La solution solide interstitielle ne peut donc exister que lorsque les atomes de soluté sont très petits par rapport à celui du solvant.

D'après la théorie de Hume -Rothery, la condition nécessaire pour qu'un atome B se mette en insertion dans un réseau A est:

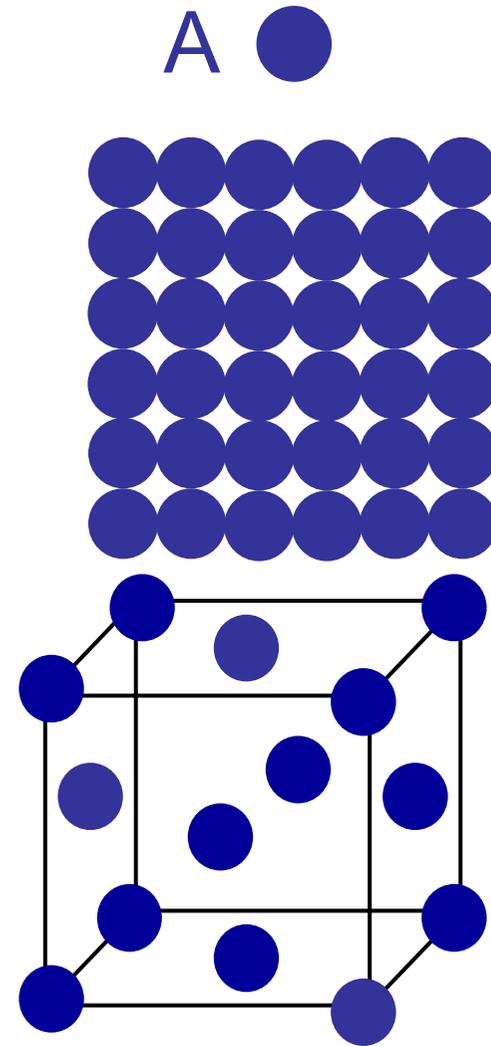
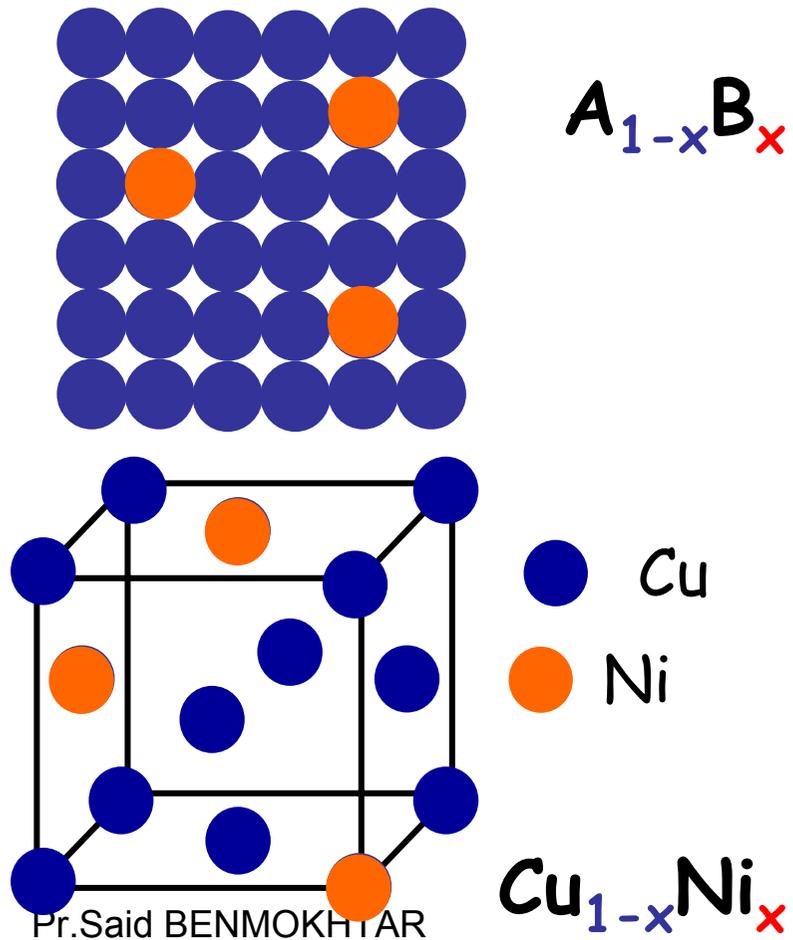
Pr.Said BENMOKHTAR

$$\frac{r_B}{r_A} < 0,59$$

☞ On notera par conséquent que seuls les atomes comme suit : **H** (Hydrogène), **O** (Oxygène), **C** (Carbone), **B** (Bore)... peuvent former des solutions interstitielles (solides d'insertion).



Solution Solide de substitution



☞ Une solution solide de substitution est une solution solide où les atomes de soluté B occupent une fraction de sites des atomes A.

☞ La structure cristalline n'est pas modifiée et on peut supposer que les atomes de A et de B sont répartis aléatoirement dans les sites du réseau : c'est à dire de façon statistiquement homogène.

A quelles conditions existent ces solutions ?

⌘ Tout d'abord, il faut que les atomes de A et de B aient des rayons (atomiques) ne différant que de 15% au maximum.

⌘ Les structures de A et de B doivent être voisines (i.e. deux cubiques faces centrées (CFC)).

⌘ La différence d'électronégativité entre A et B doit être faible.



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%

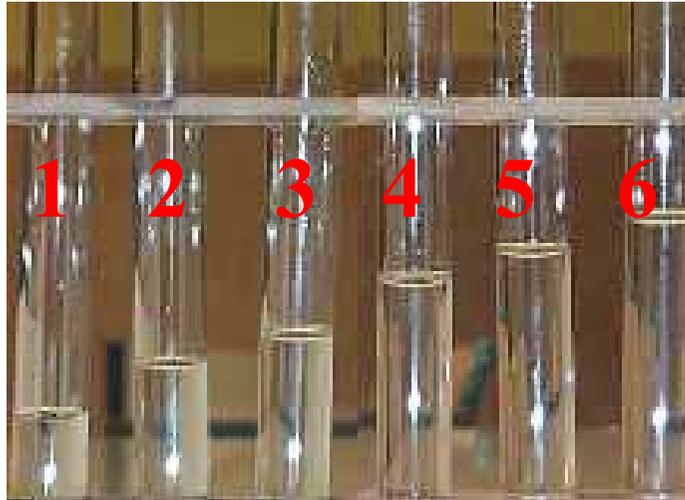
(b) mêmes structures cristallines

(c) valences égales

(d) électronégativités semblables

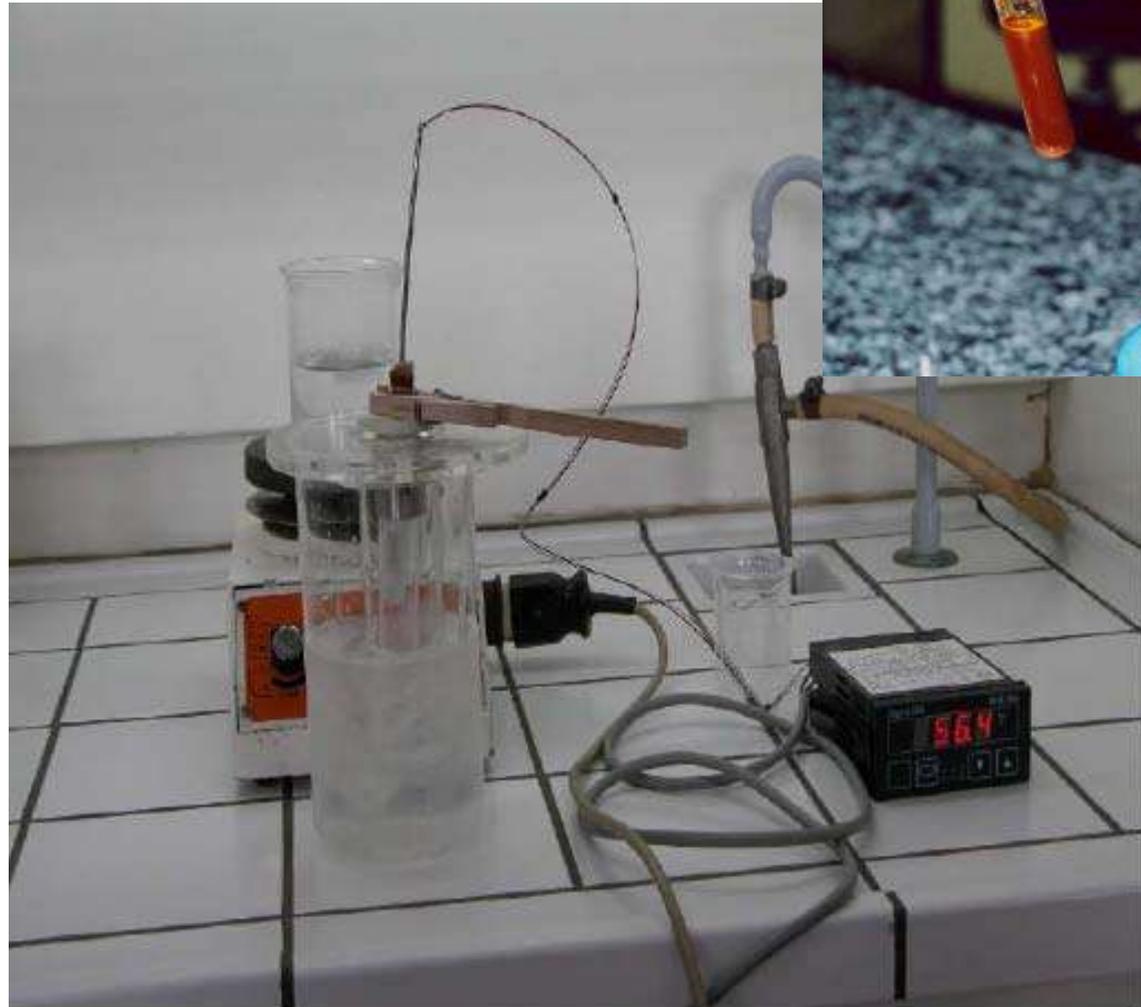
*Comment tracer
expérimentalement
un diagramme binaire*

Comment tracer expérimentalement un diagramme binaire



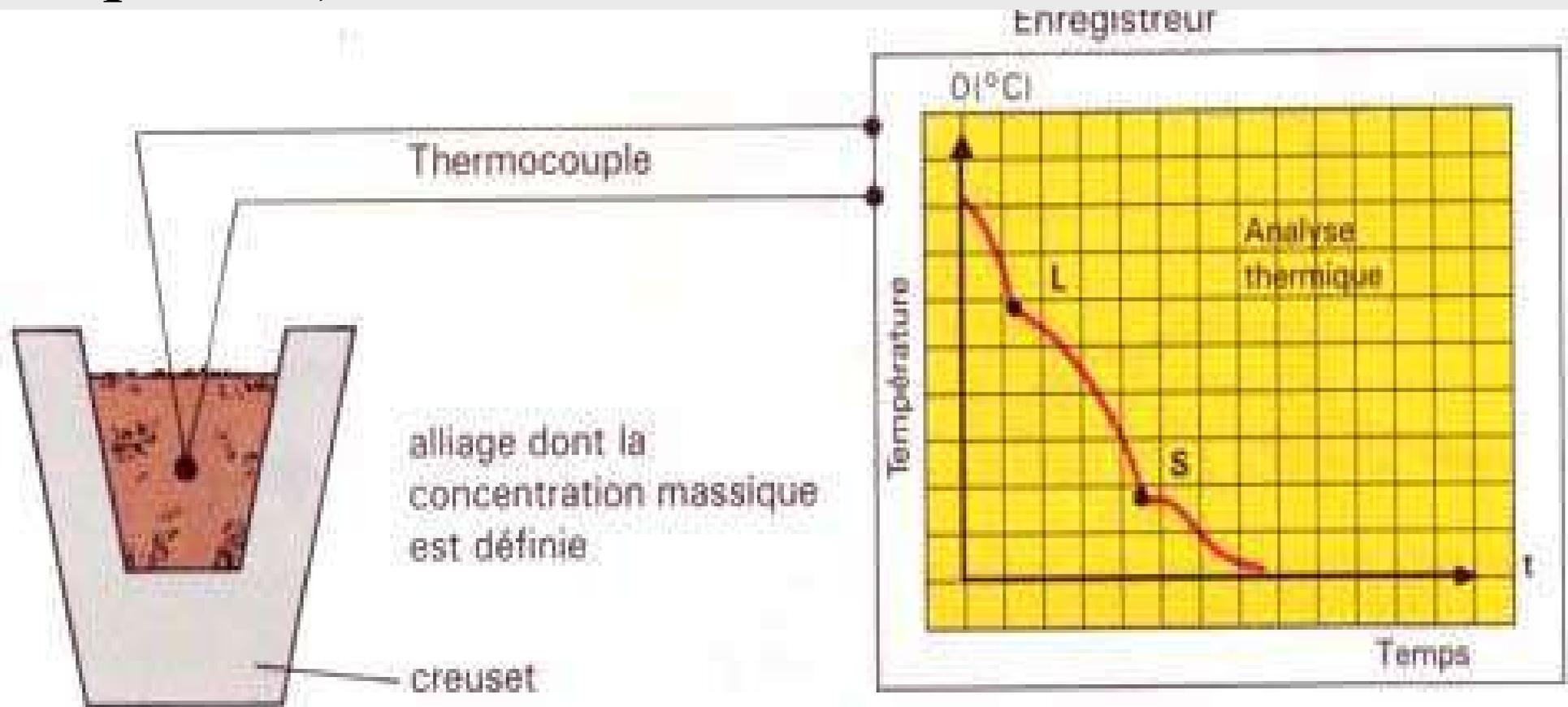
1: composé A pur
6: composé B pur
2, 3, 4, 5:
corps composés

Pr.Said BENMOKHTAR



Comment tracer expérimentalement un diagramme binaire

Chaque concentration sera étudiée thermiquement lors du refroidissement de binaire considéré. Le refroidissement doit être très lent (condition d'équilibre).



Courbes de refroidissement

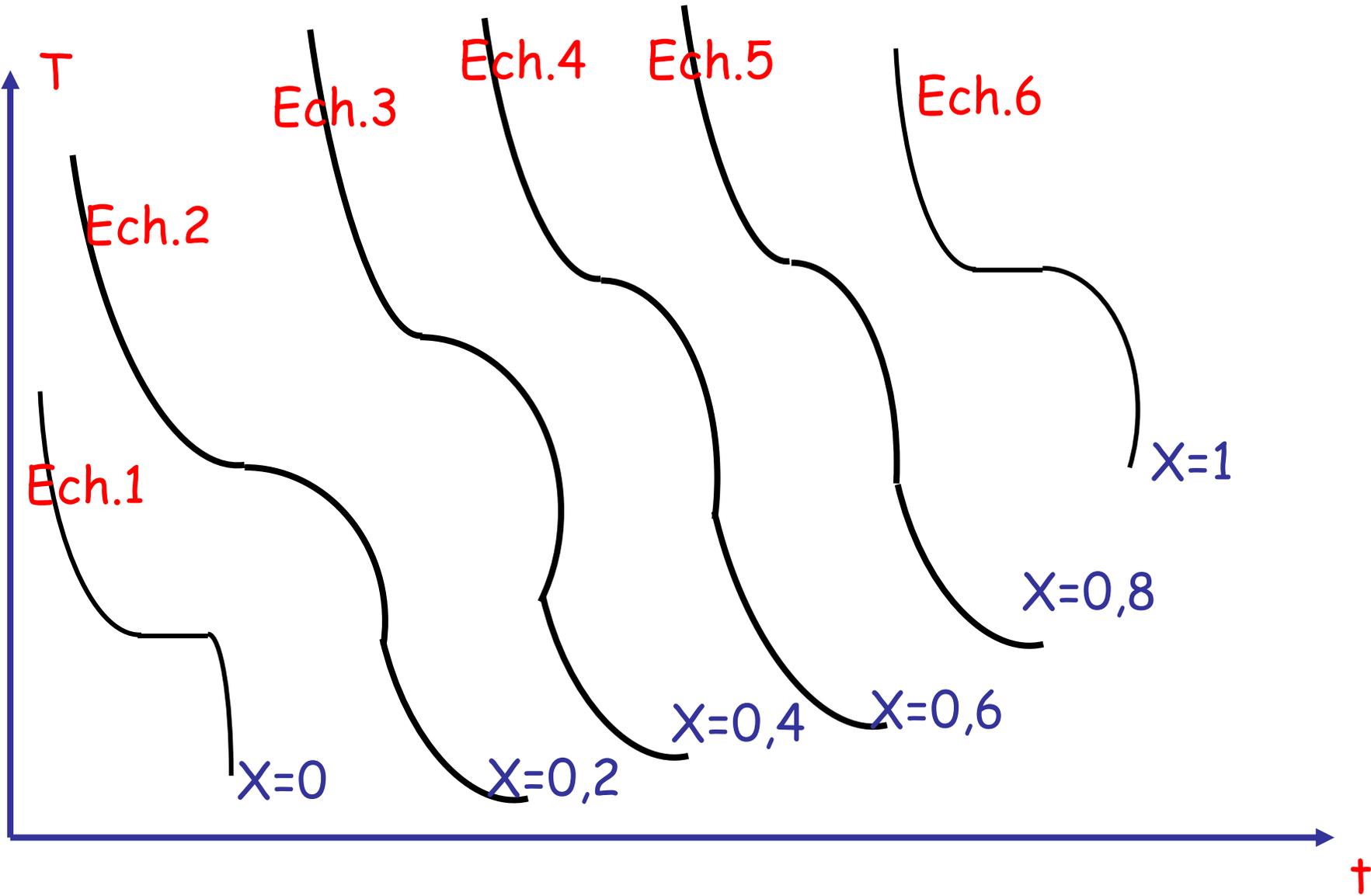


Diagramme avec un seul fuseau

Courbes d'analyse thermique

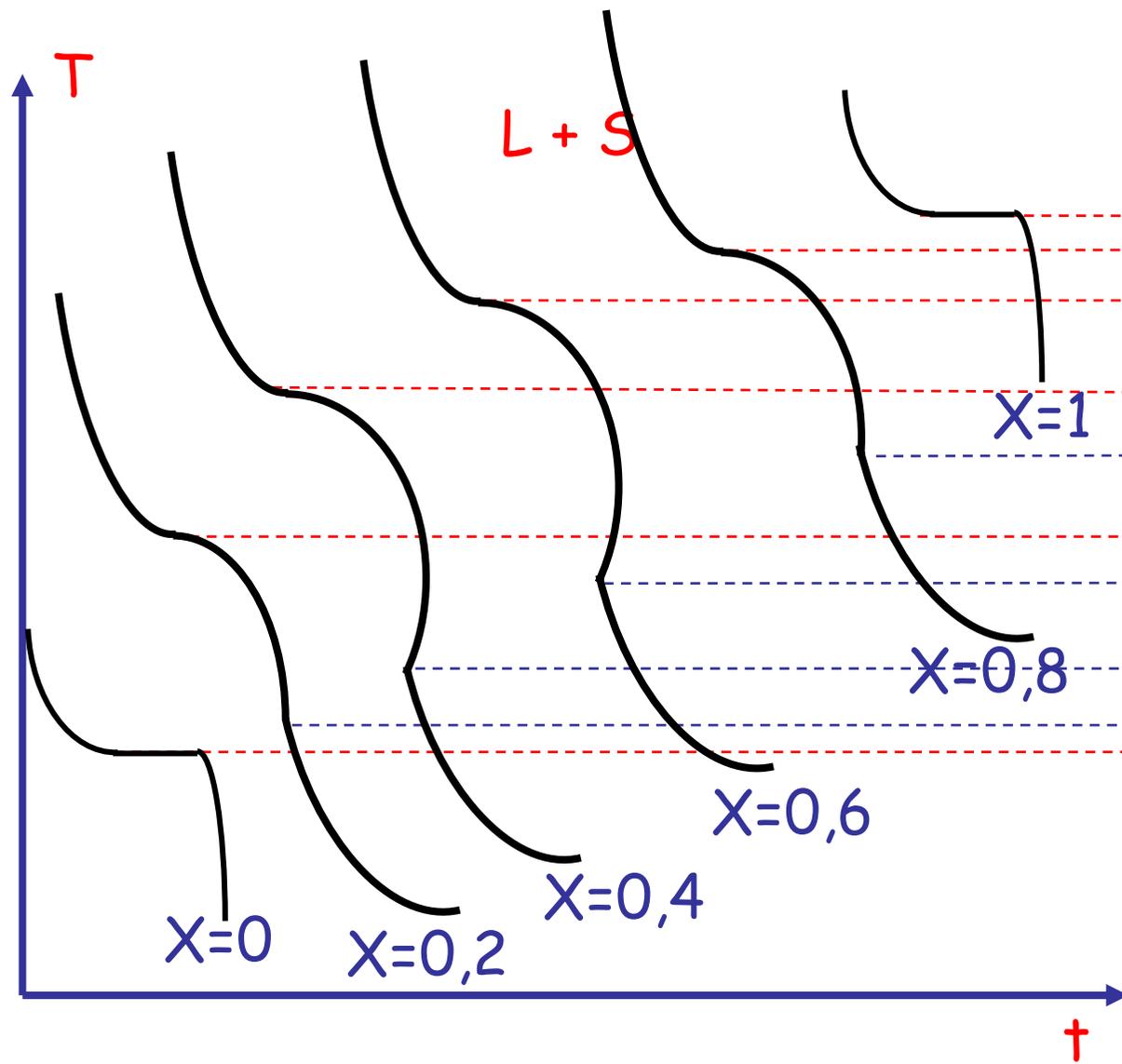
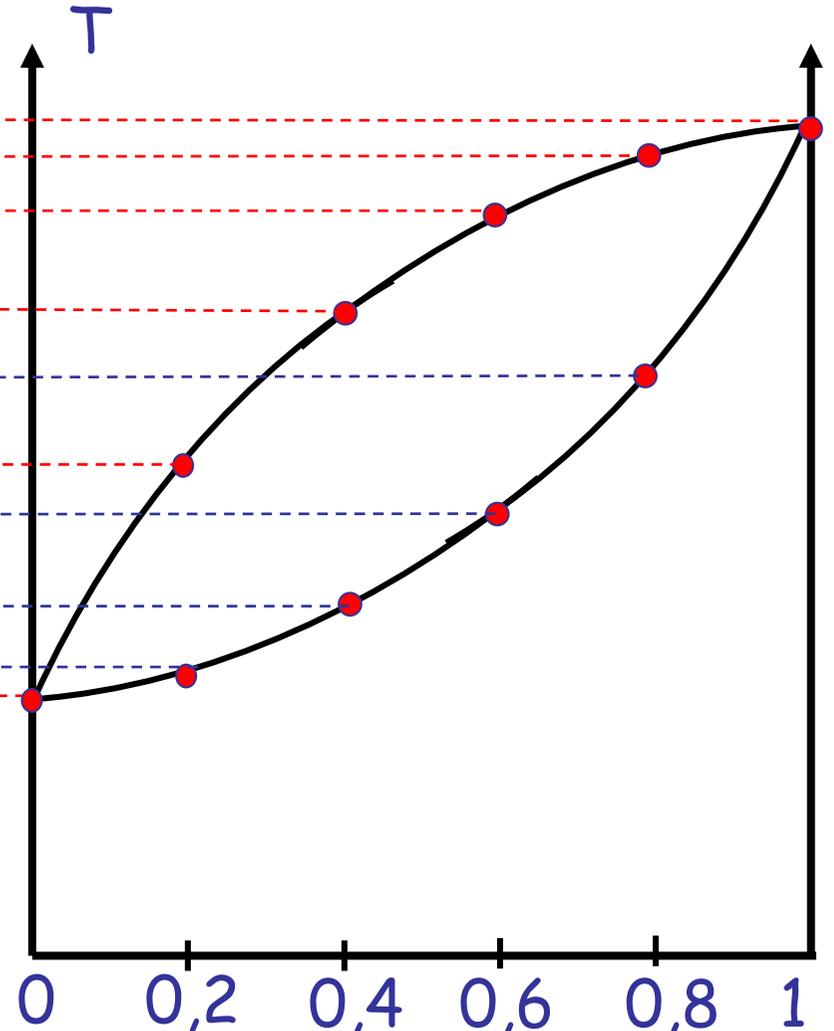


Diagramme Binaire



Pr.Said BENMOKHTAR

X_A : Composition

Diagramme Binaire

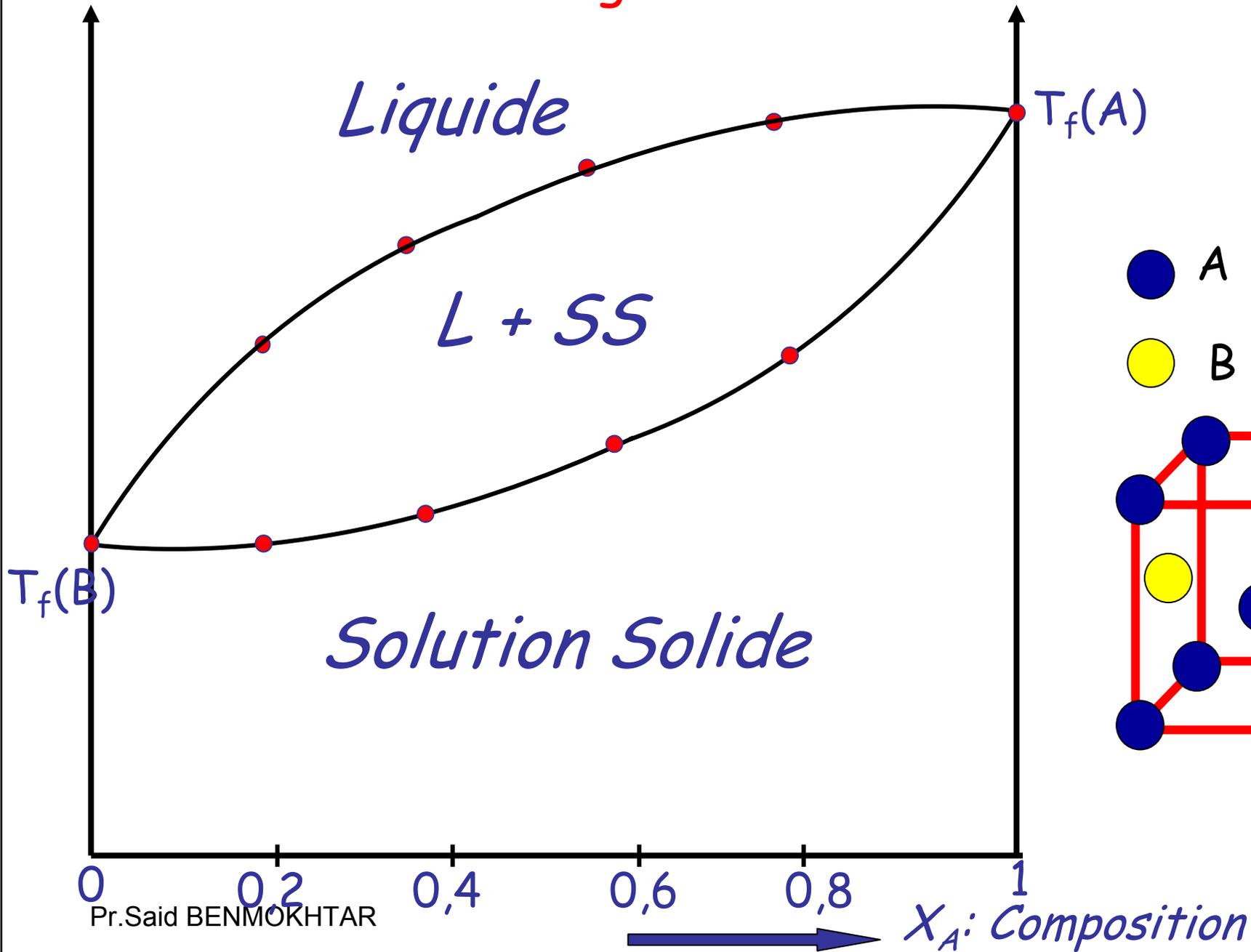
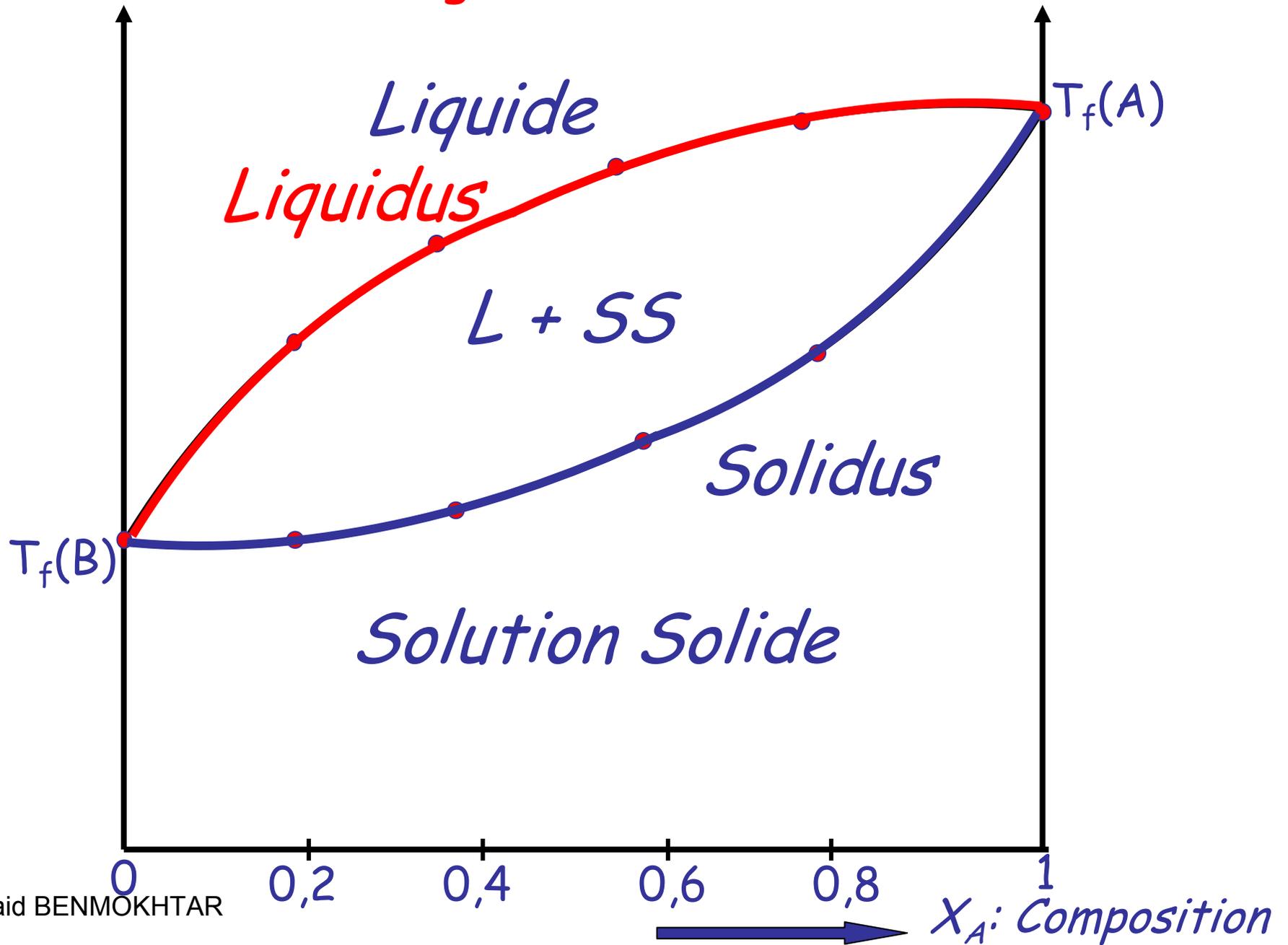


Diagramme Binaire



Pr.Said BENMOKHTAR

Diagramme Binaire

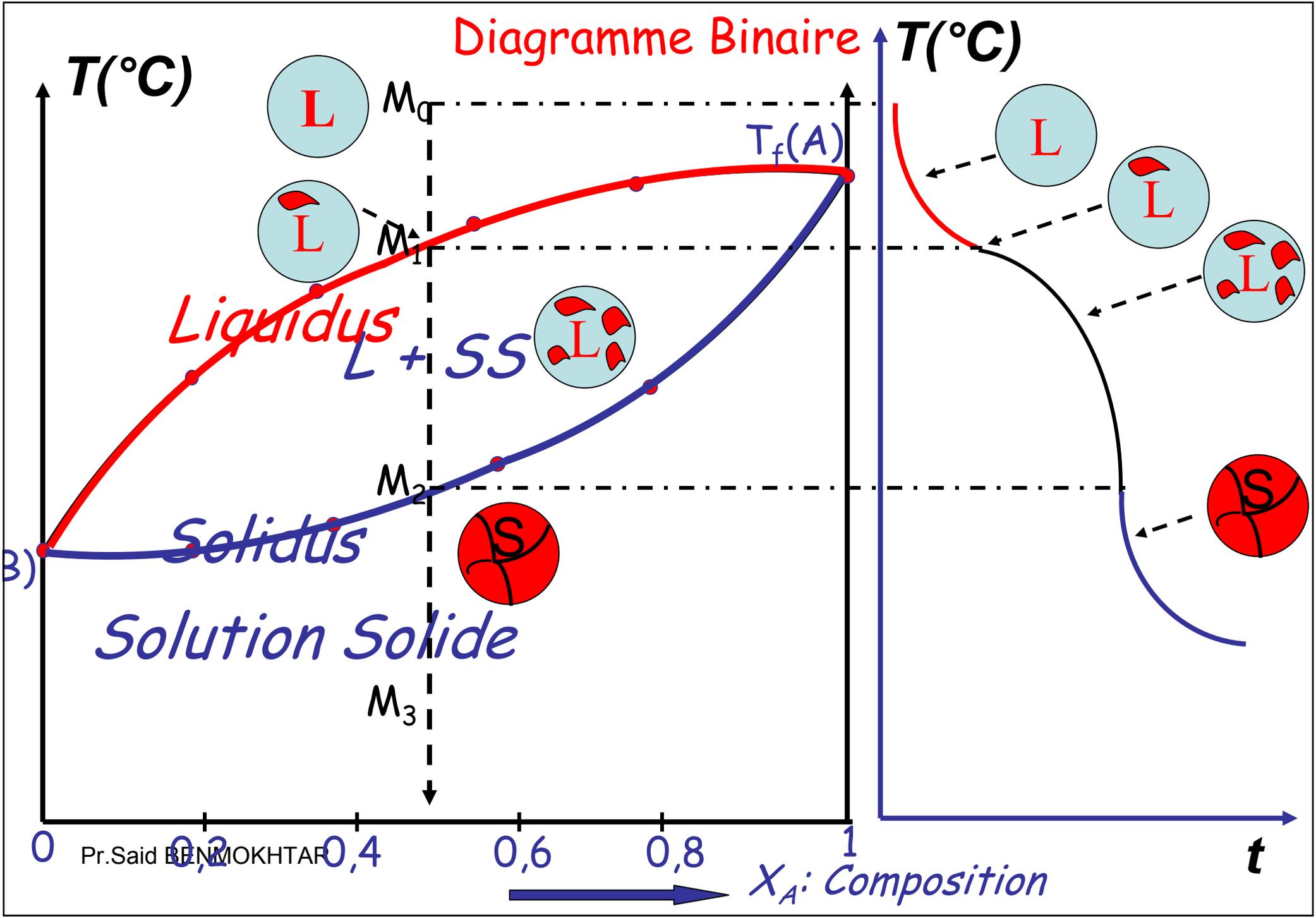
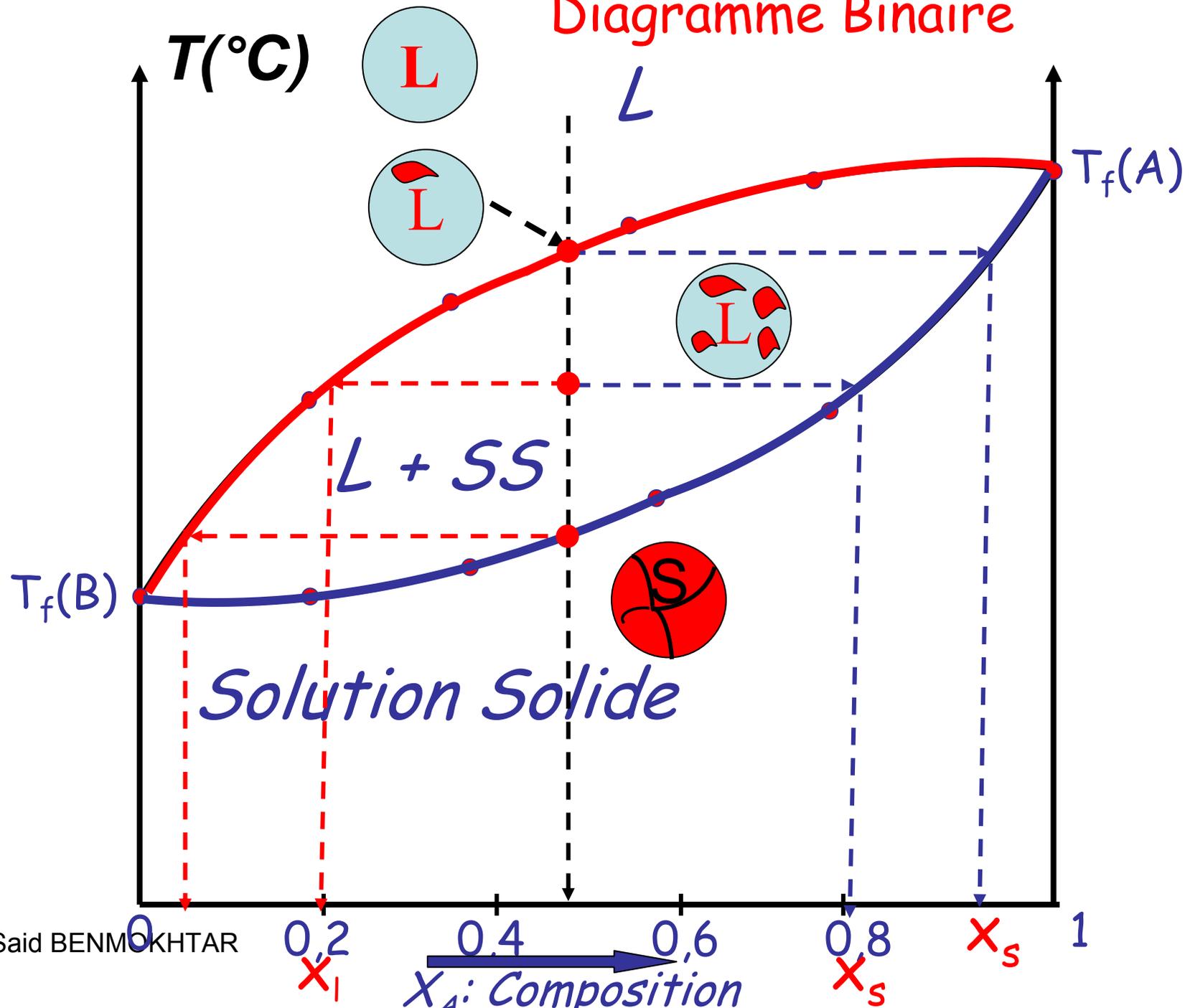


Diagramme Binaire



Pr.Said BENMOKHTAR

X_A : Composition

Solidification d'un mélange

Solidification d'un corps pur

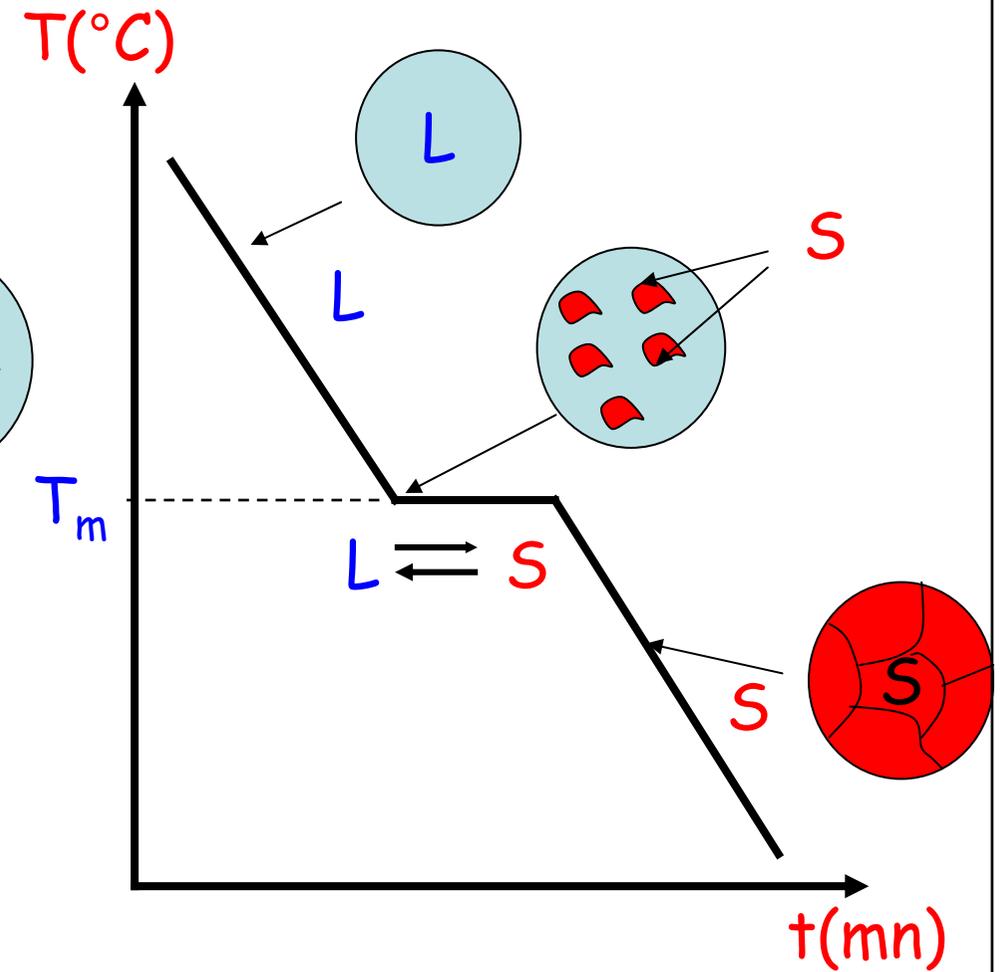
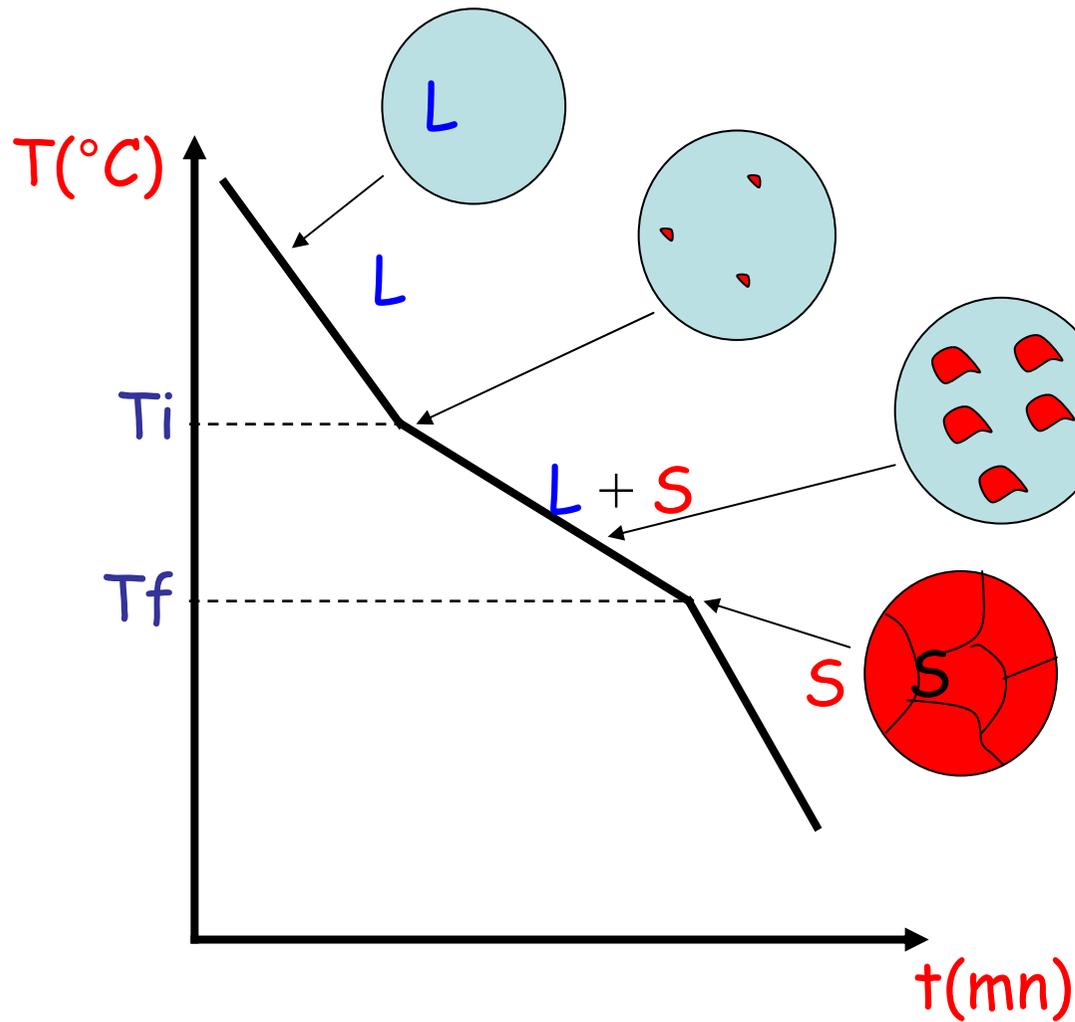
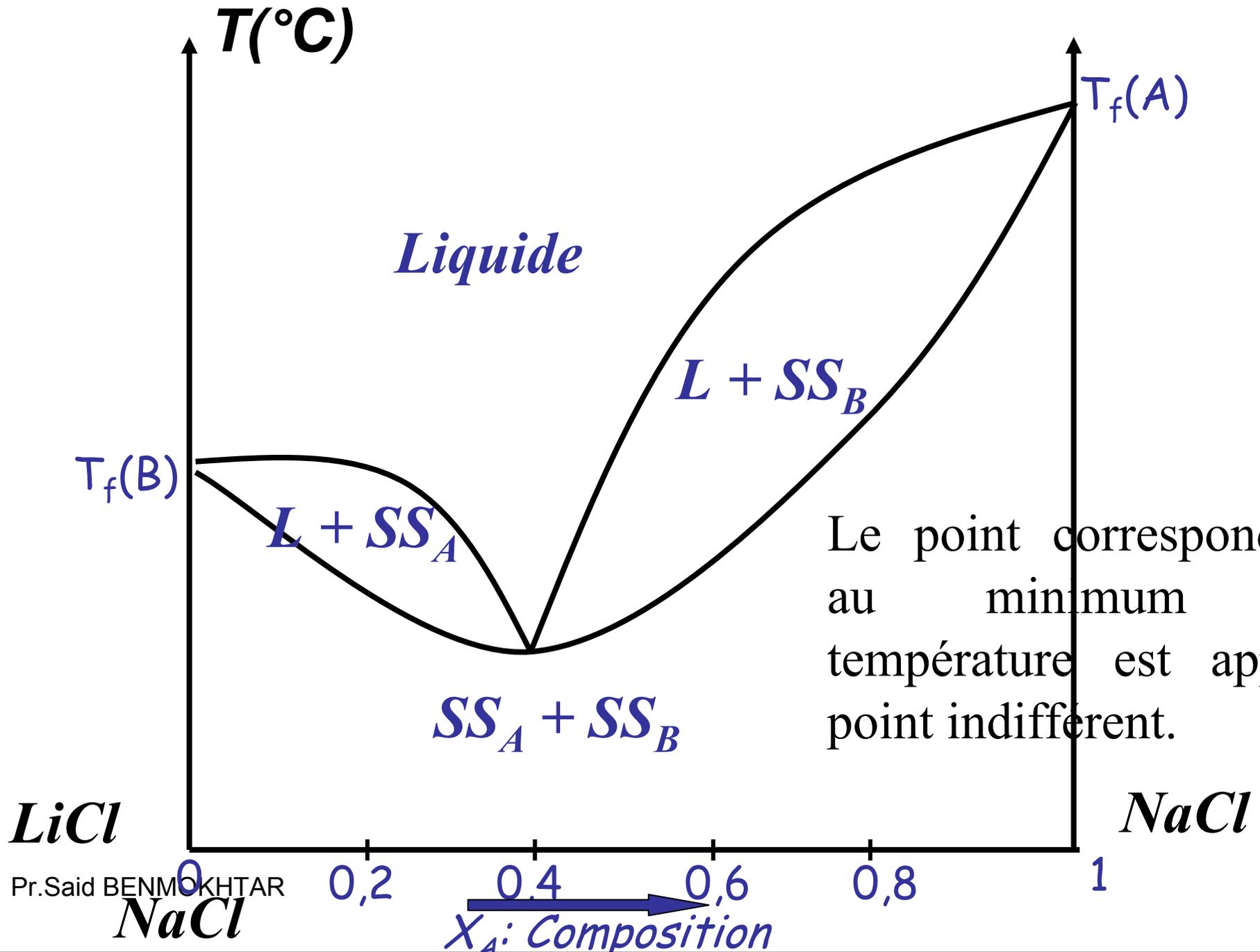


Diagramme avec deux fuseaux avec minimum



Pr.Said BENMOKHTAR

V

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.

Diagramme avec Eutectique

- miscibilité complète à
l'état liquide

- solubilité partielle à

l'état solide

$T_f(^{\circ}\text{C})$

Liquide

$T_f(^{\circ}\text{C})$

$L + SS\alpha$

$L + SS\beta$

$SS\alpha$

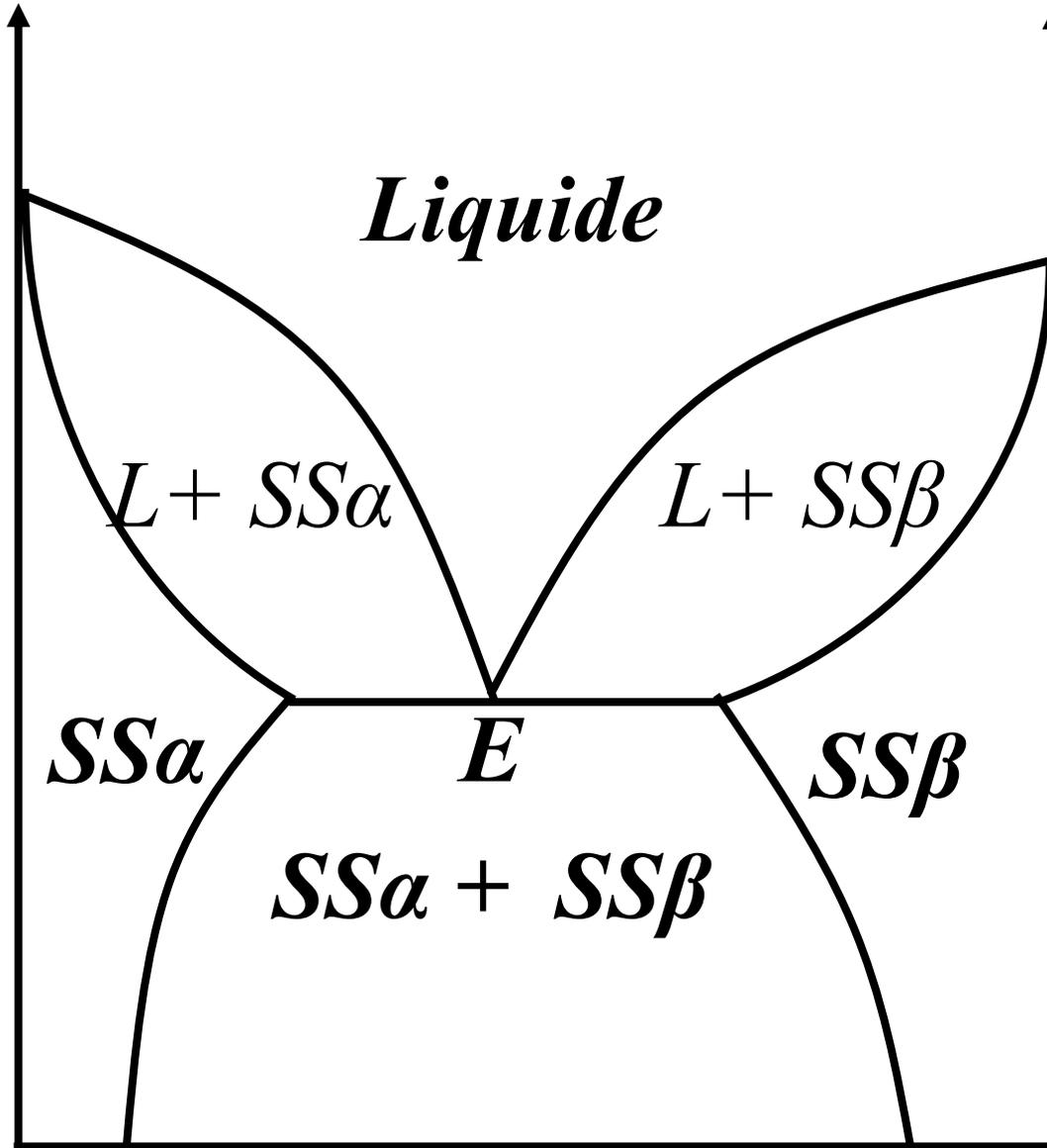
E

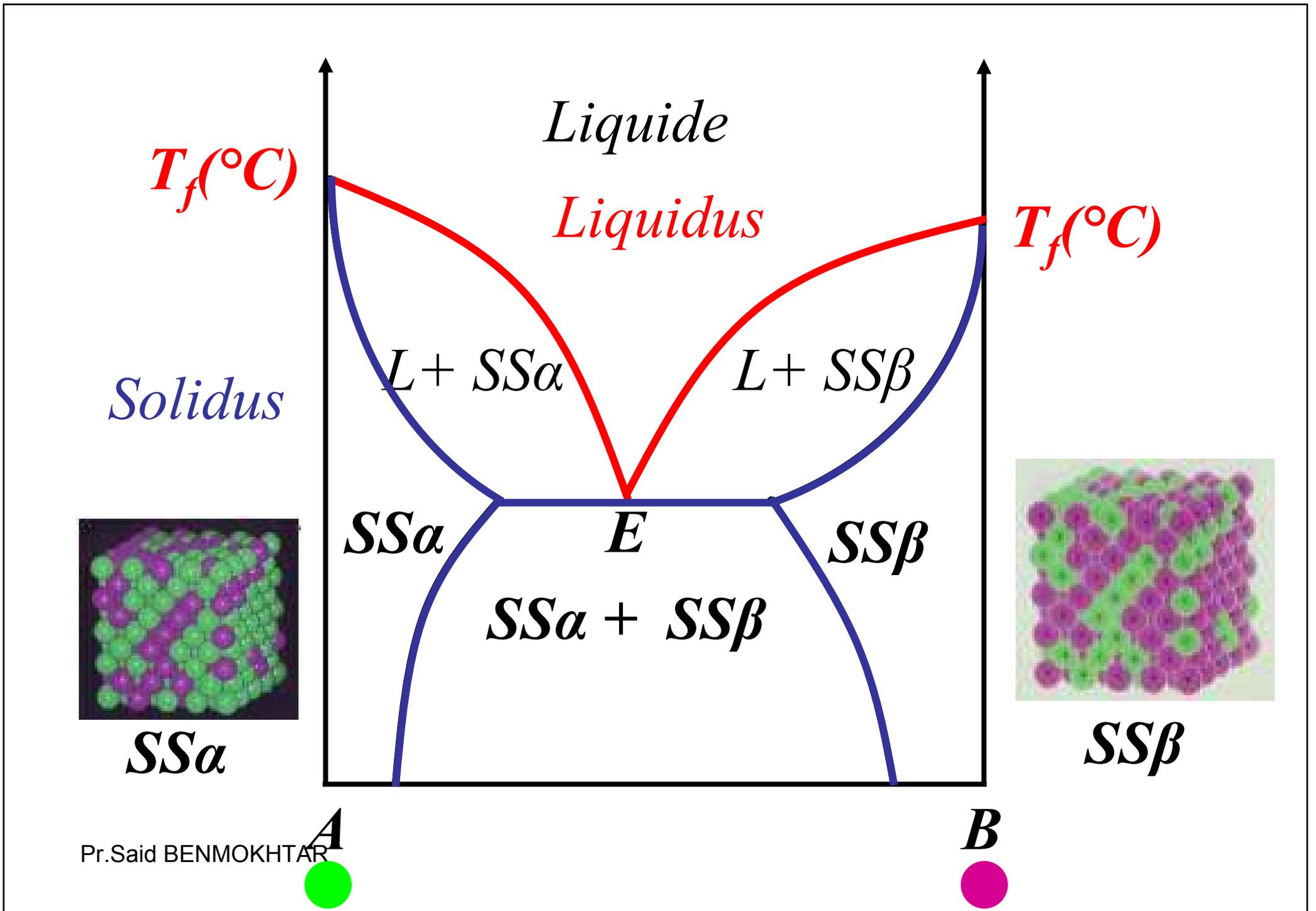
$SS\beta$

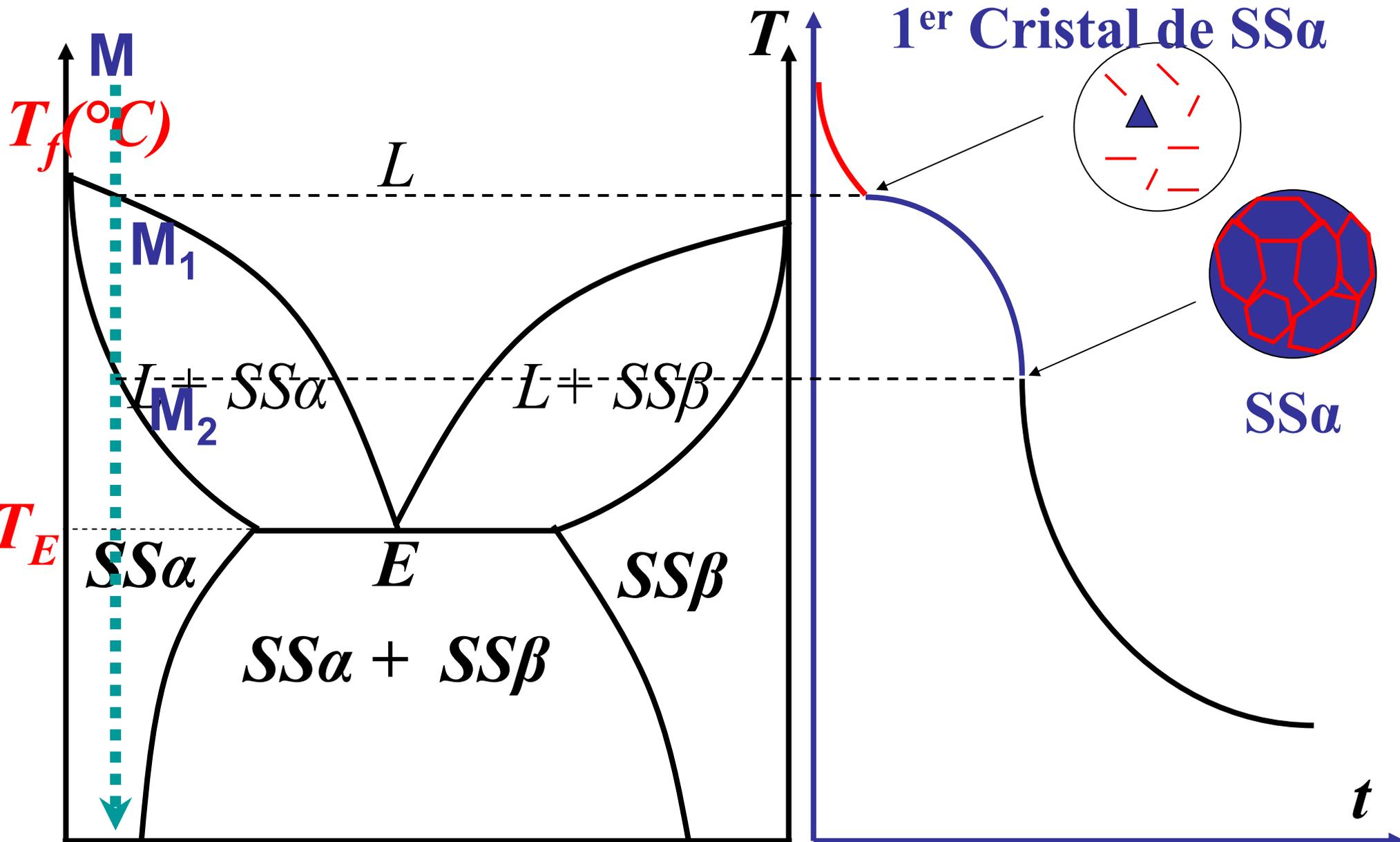
$SS\alpha + SS\beta$

A

B

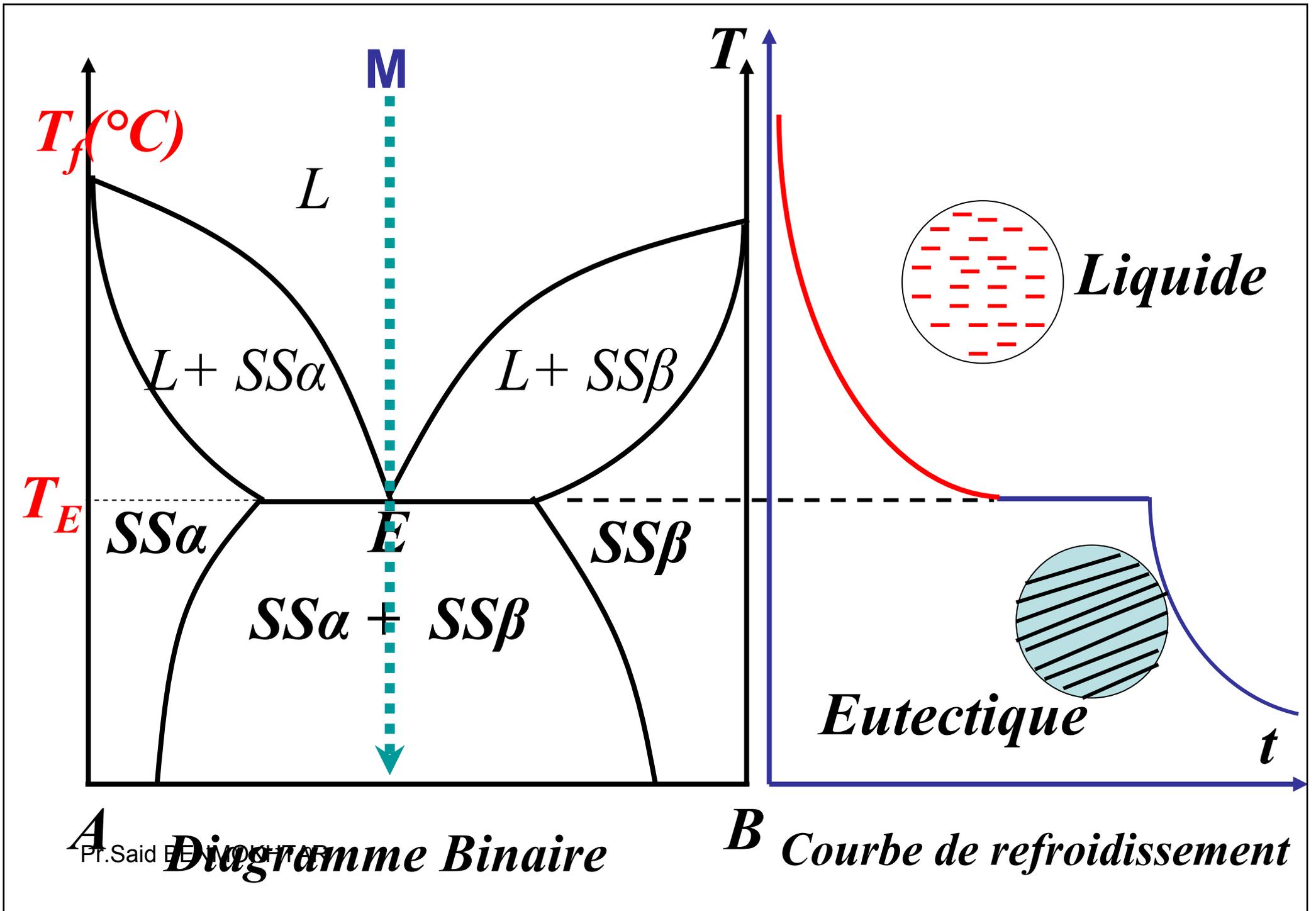






A Diagramme Binaire

B Courbe de refroidissement



L'EUTECTIQUE

☞ L'origine de ce nom est grecque, il caractérise le phénomène d'eutexie qui signifie « **bien fondre** ».

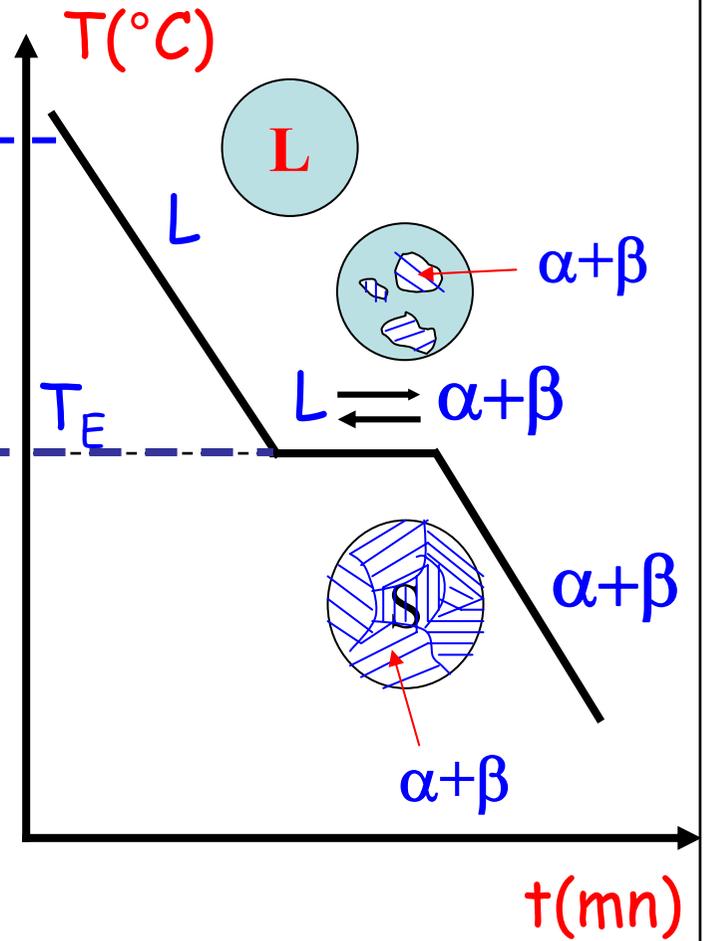
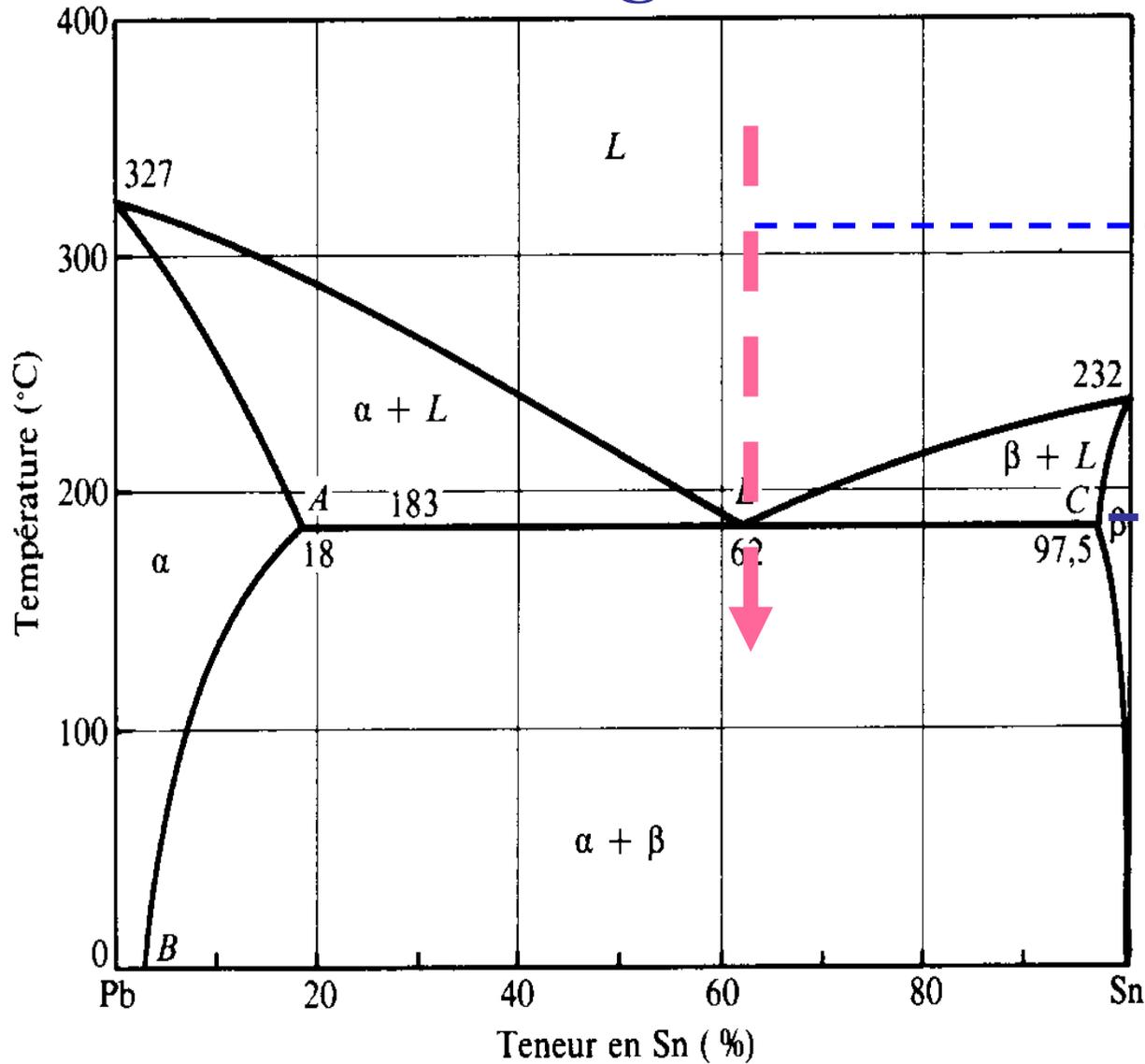
☞ La particularité des binaires eutectiques est de présenter, pour une concentration, le passage direct de l'état liquide à l'état solide. Ce passage s'effectue à une température inférieure à la température de solidification respective de A et de B. Le début et la fin de la solidification s'effectue à une même température.

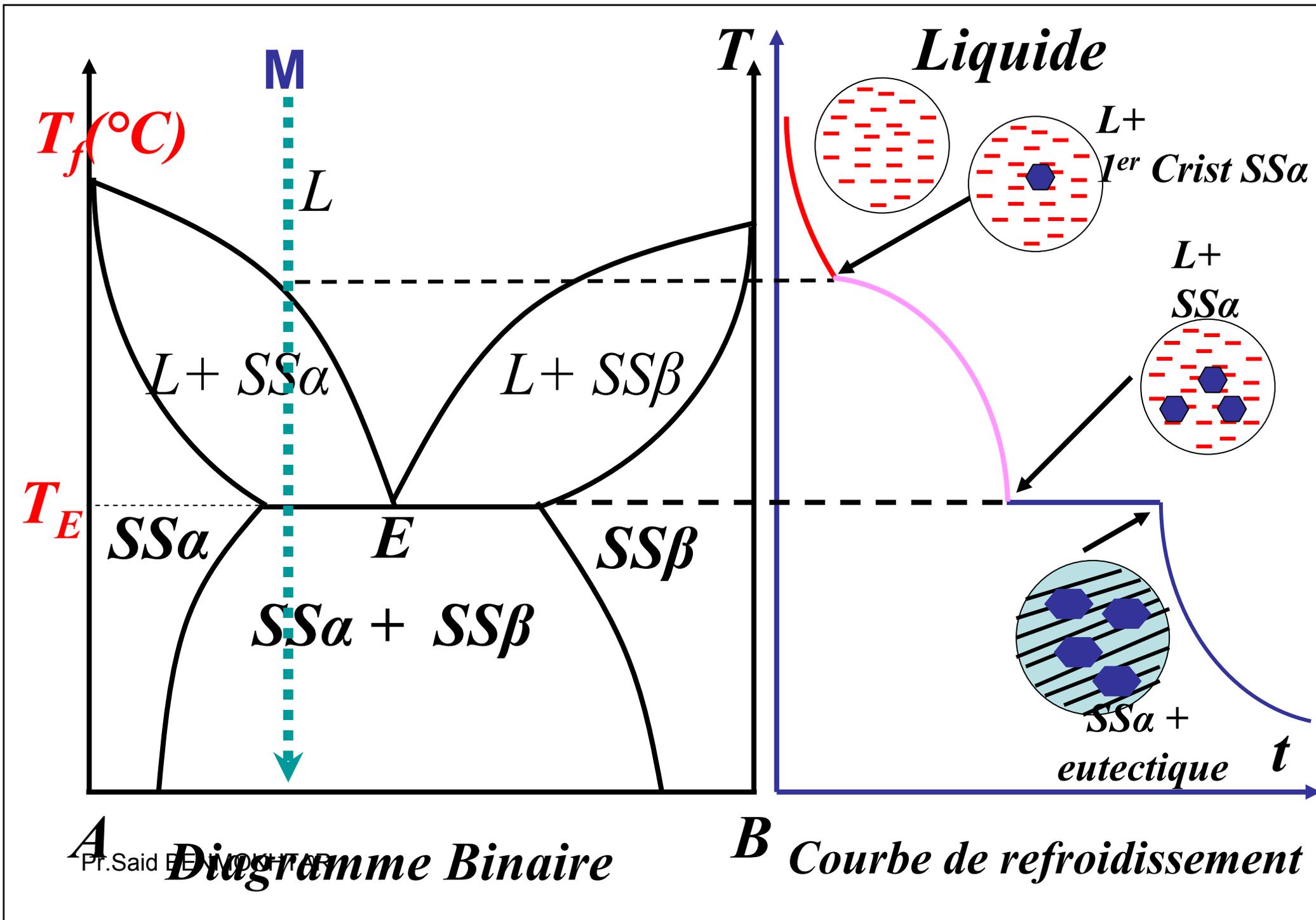
L'EUTECTIQUE

- * **Caractérisé par la réaction $L \rightleftharpoons A + B$**
- * **A la solidification, une phase liquide unique donne lieu à deux phases solides.**
- * **La morphologie des phases dépend de la composition du mélange.**
- * **La composition de l'eutectique est fixe.**
- * **La température eutectique est plus basse que la température de fusion des corps**

Exemple de courbe de refroidissement diagramme Pb-Sn

Eutectique





$T_f(^{\circ}C)$

M

L

$L + SS\alpha$

$L + SS\beta$

T_E

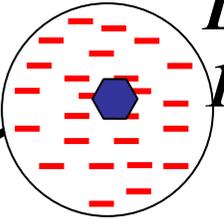
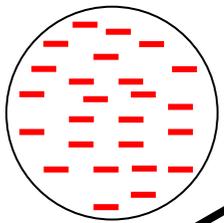
$SS\alpha$

E

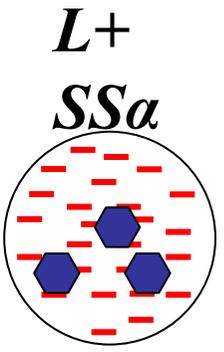
$SS\beta$

$SS\alpha + SS\beta$

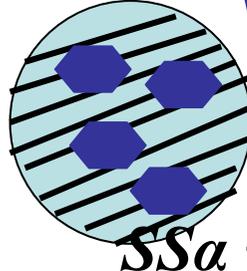
Liquide



$L +$
1^{er} Crist $SS\alpha$



$L +$
 $SS\alpha$



$SS\alpha +$

eutectique

t

A Diagramme Binaire

B Courbe de refroidissement

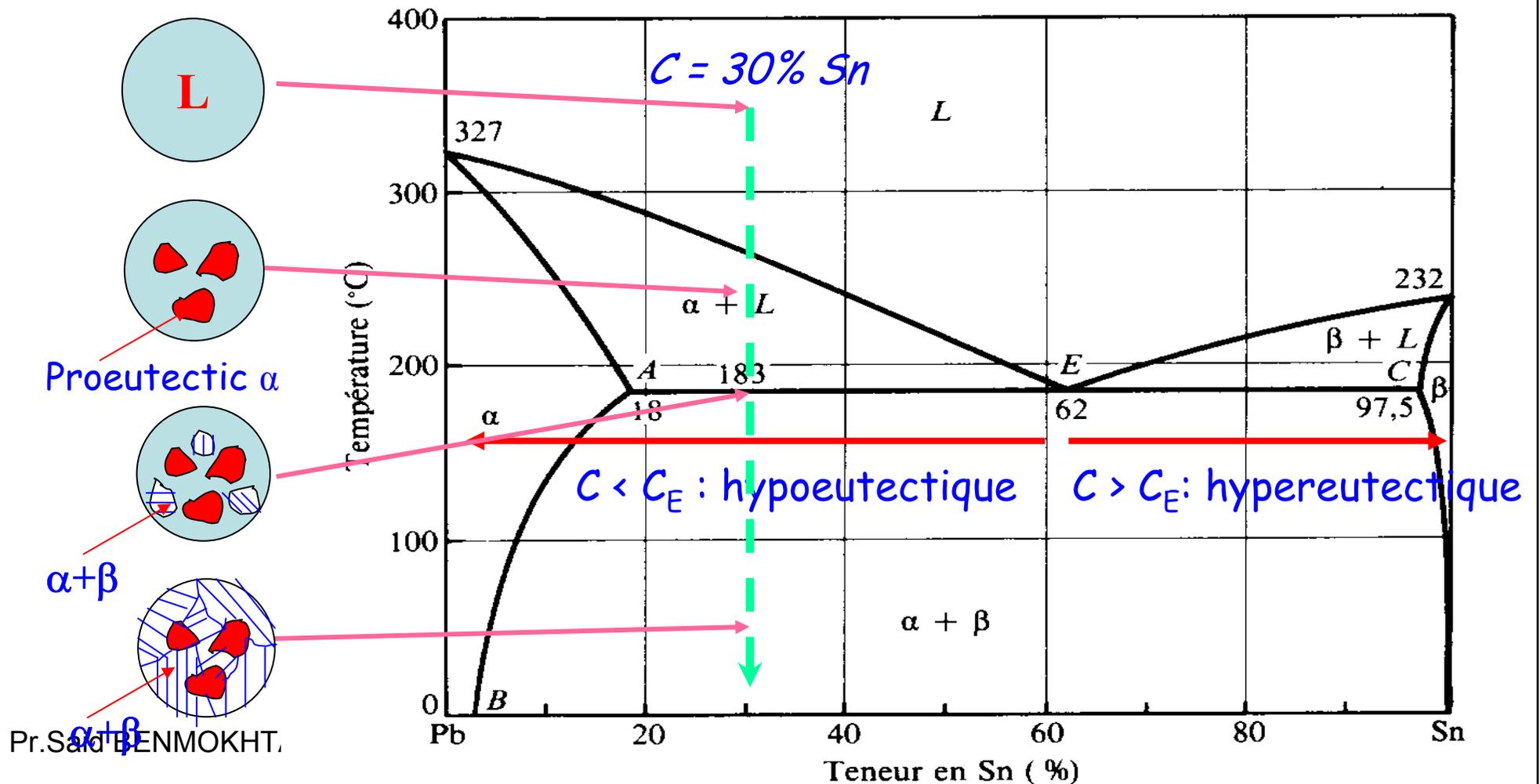
Exemple de courbe de refroidissement

diagramme Pb-Sn

composition hors eutectique

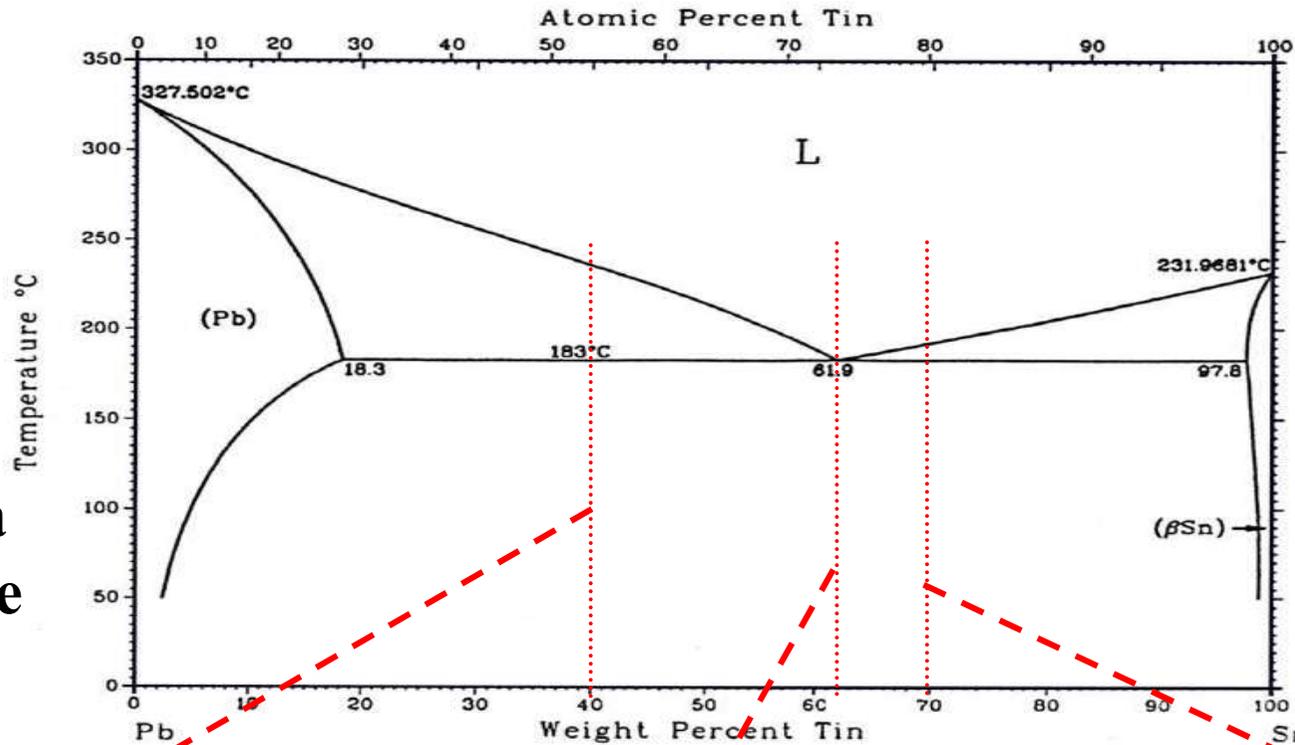
microstructure

ex.: hypoeutectique 30% Sn

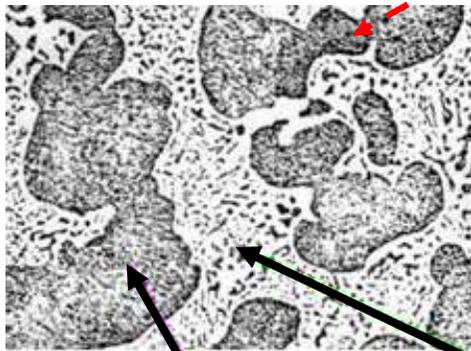


Exemple : microstructure

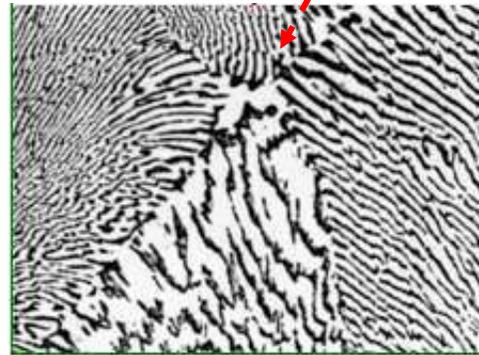
La phase sombre est la solution solide riche en Pb.



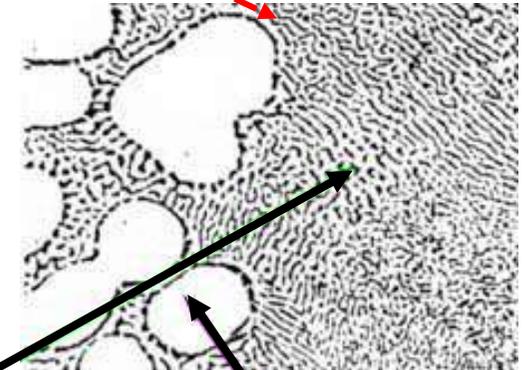
La phase claire est la solution solide riche en Sn.



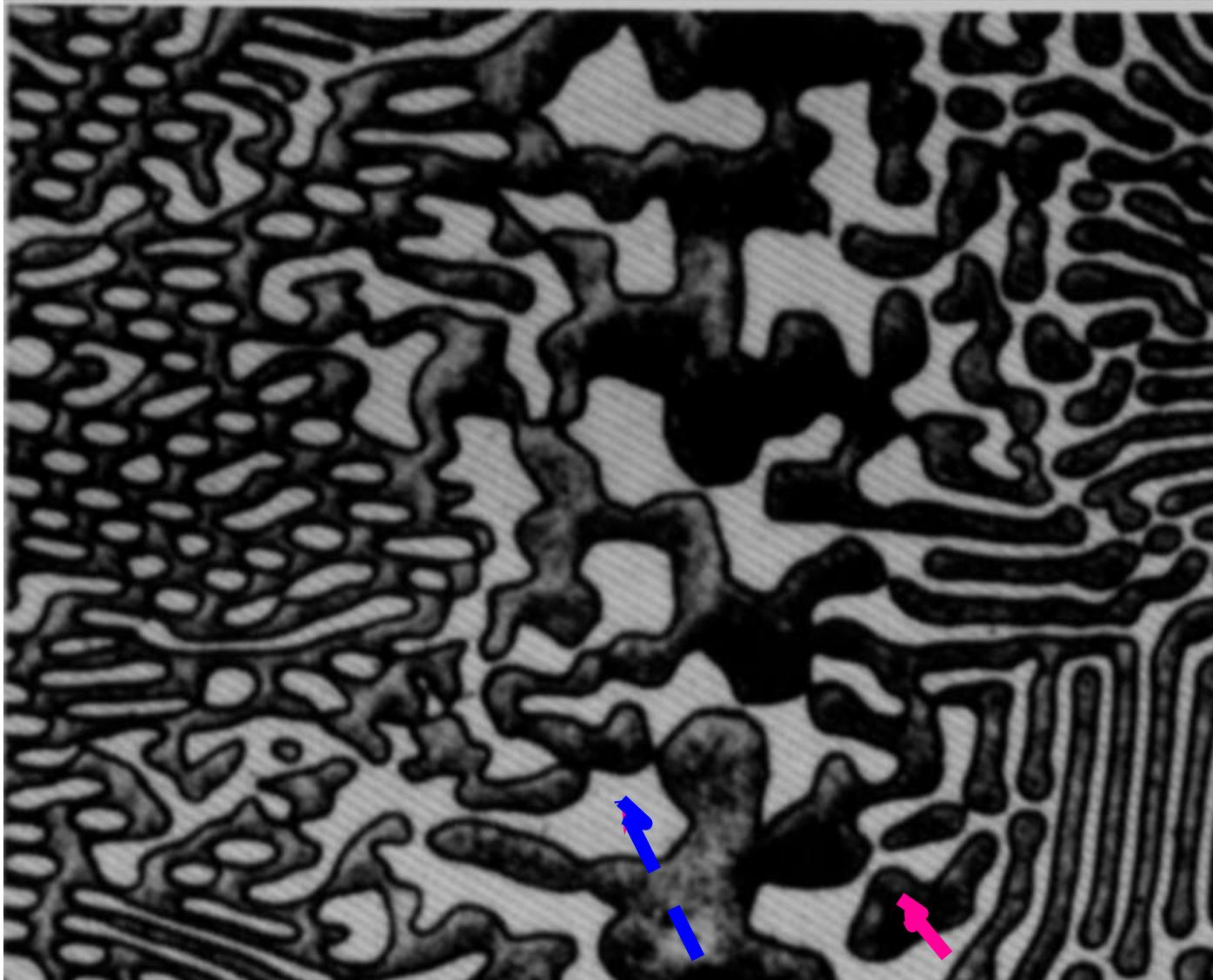
Solution riche en Pb proeutectique



Eutectique



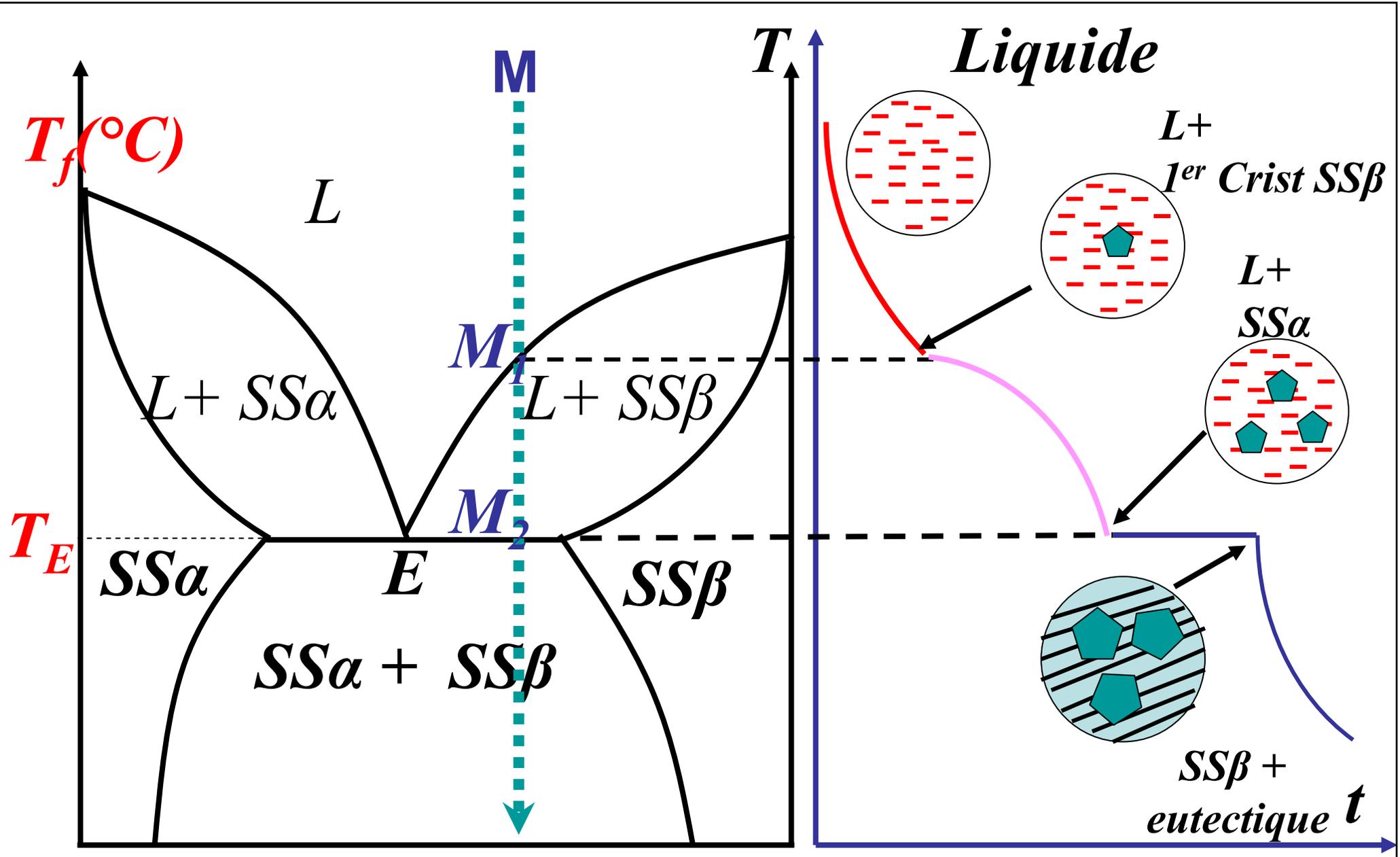
Solution riche en Sn proeutectique



Pr.Said BENMOKHTAR

Phase α

Phase β



T_f (°C)

T

Liquide

$L +$
1er Crist SSβ

$L +$
SSα

$SSβ +$
eutectique

T_E

M

M_1

M_2

L

$L + SSα$

$L + SSβ$

$SSα$

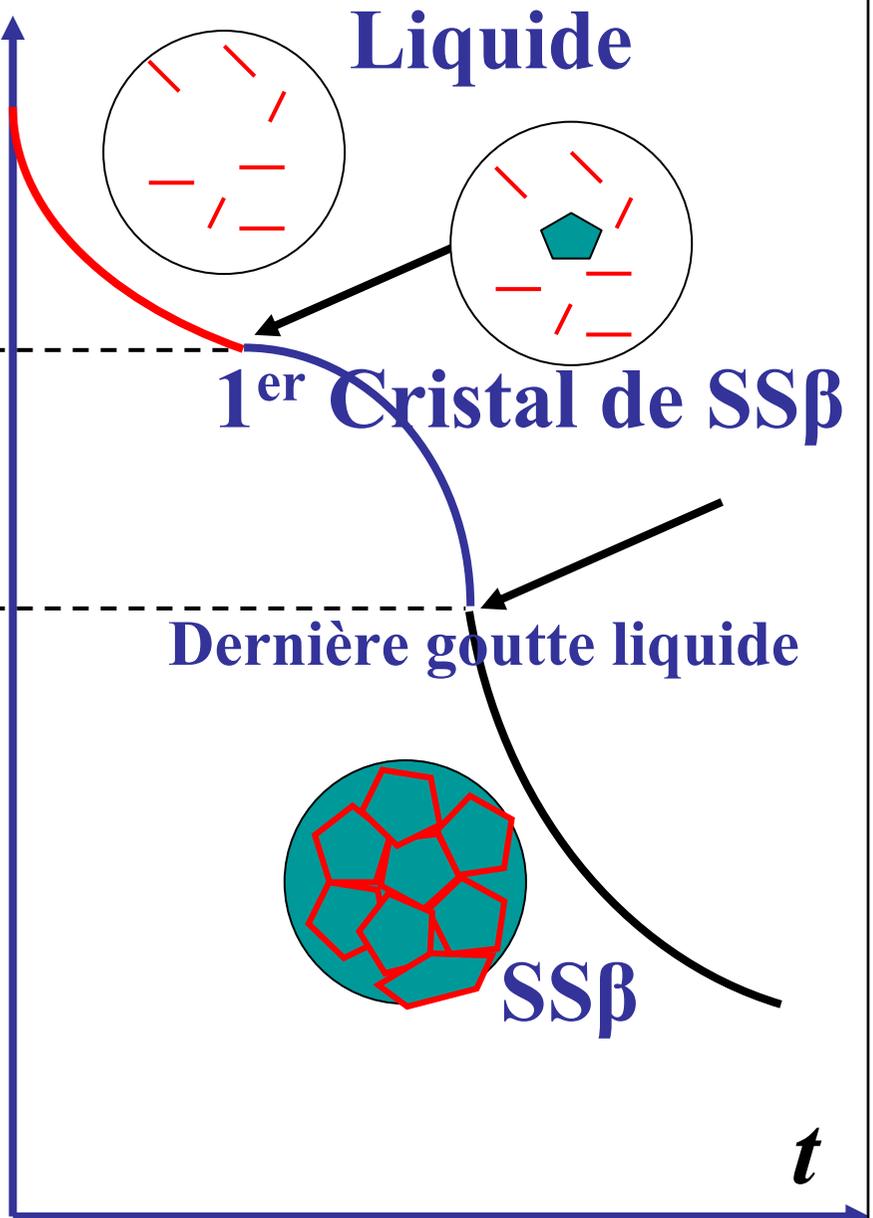
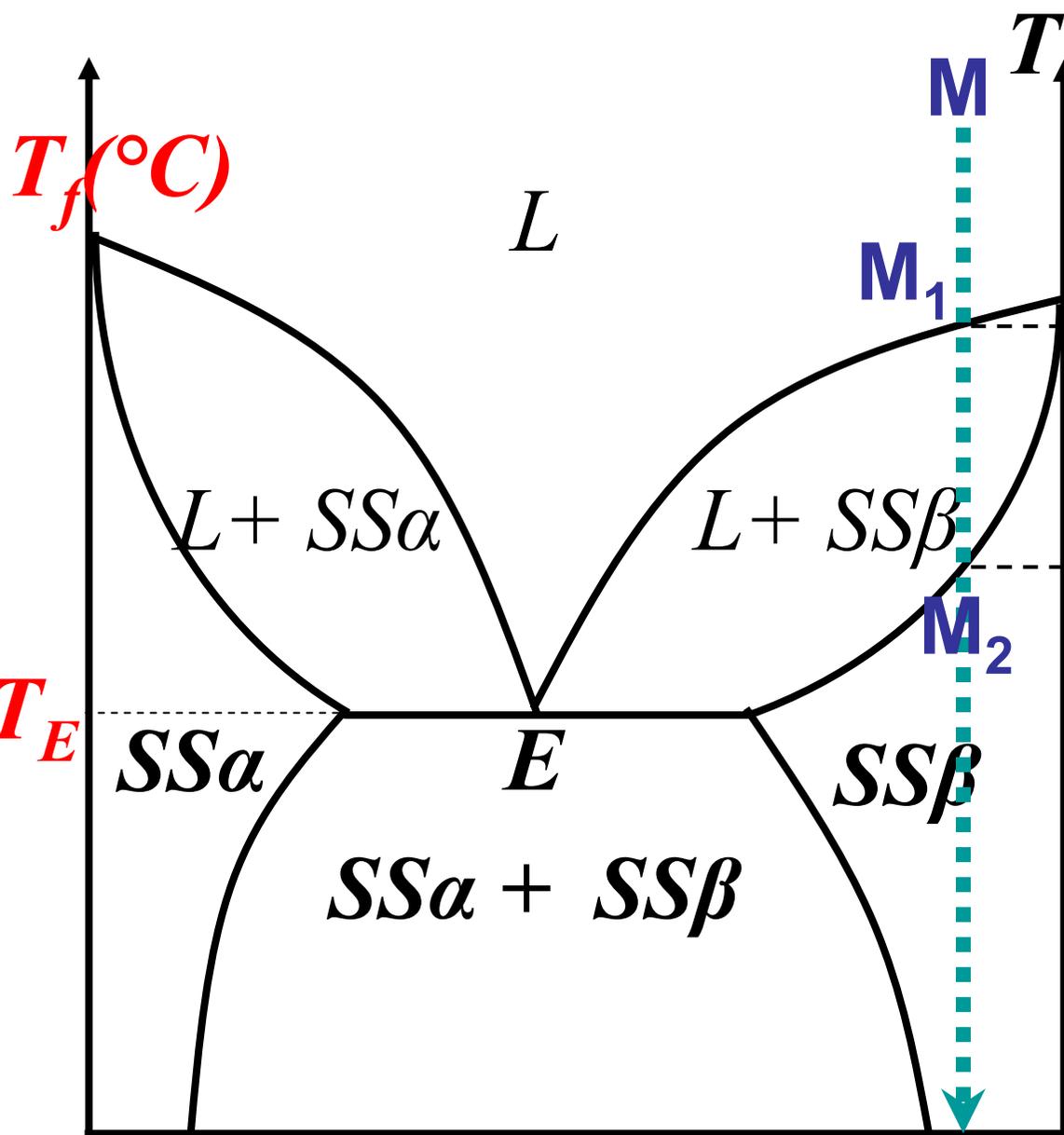
E

$SSβ$

$SSα + SSβ$

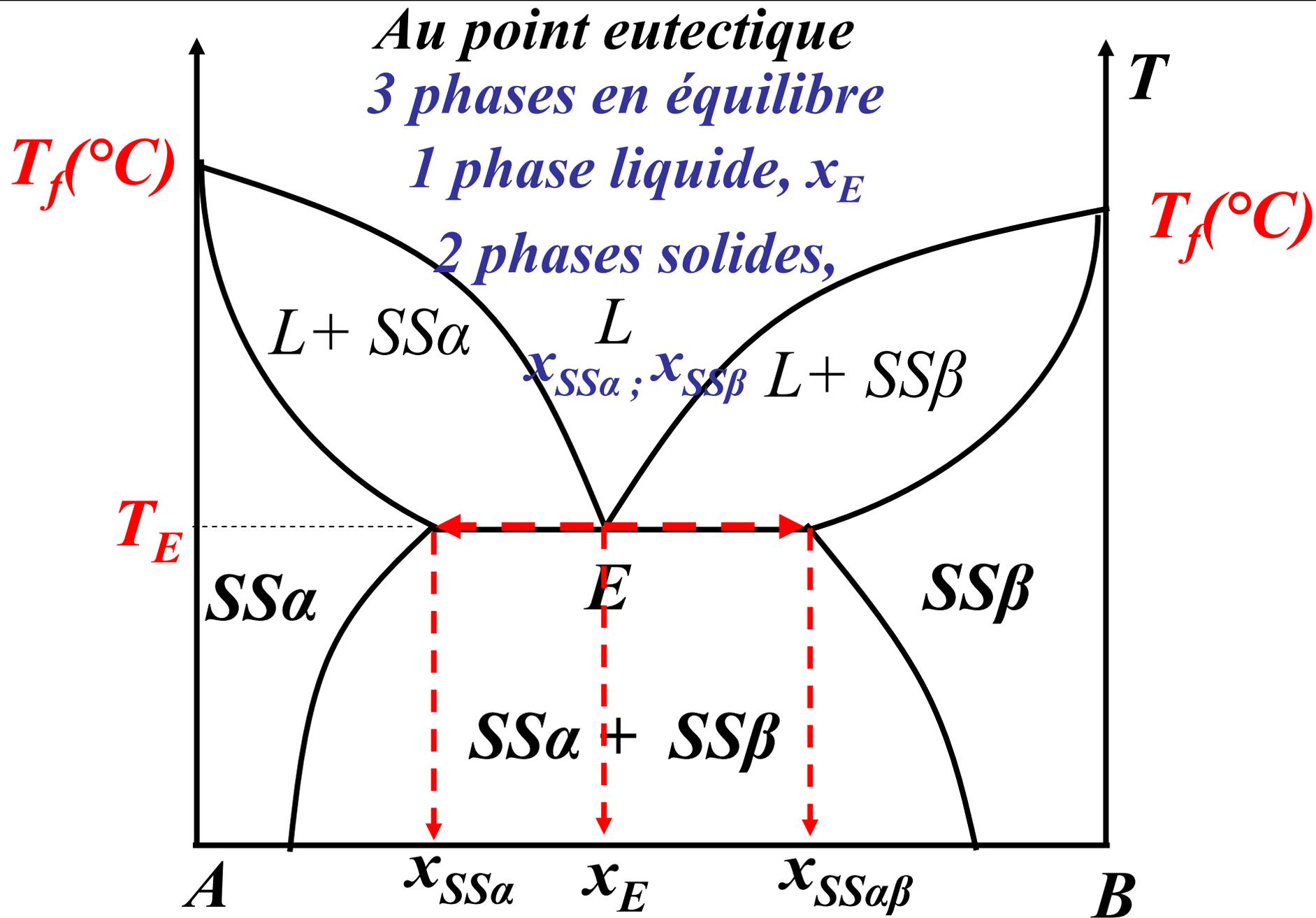
A *Diagramme Binaire*

B *Courbe de refroidissement*



A *Diagramme Binaire*

B *Courbe de refroidissement*



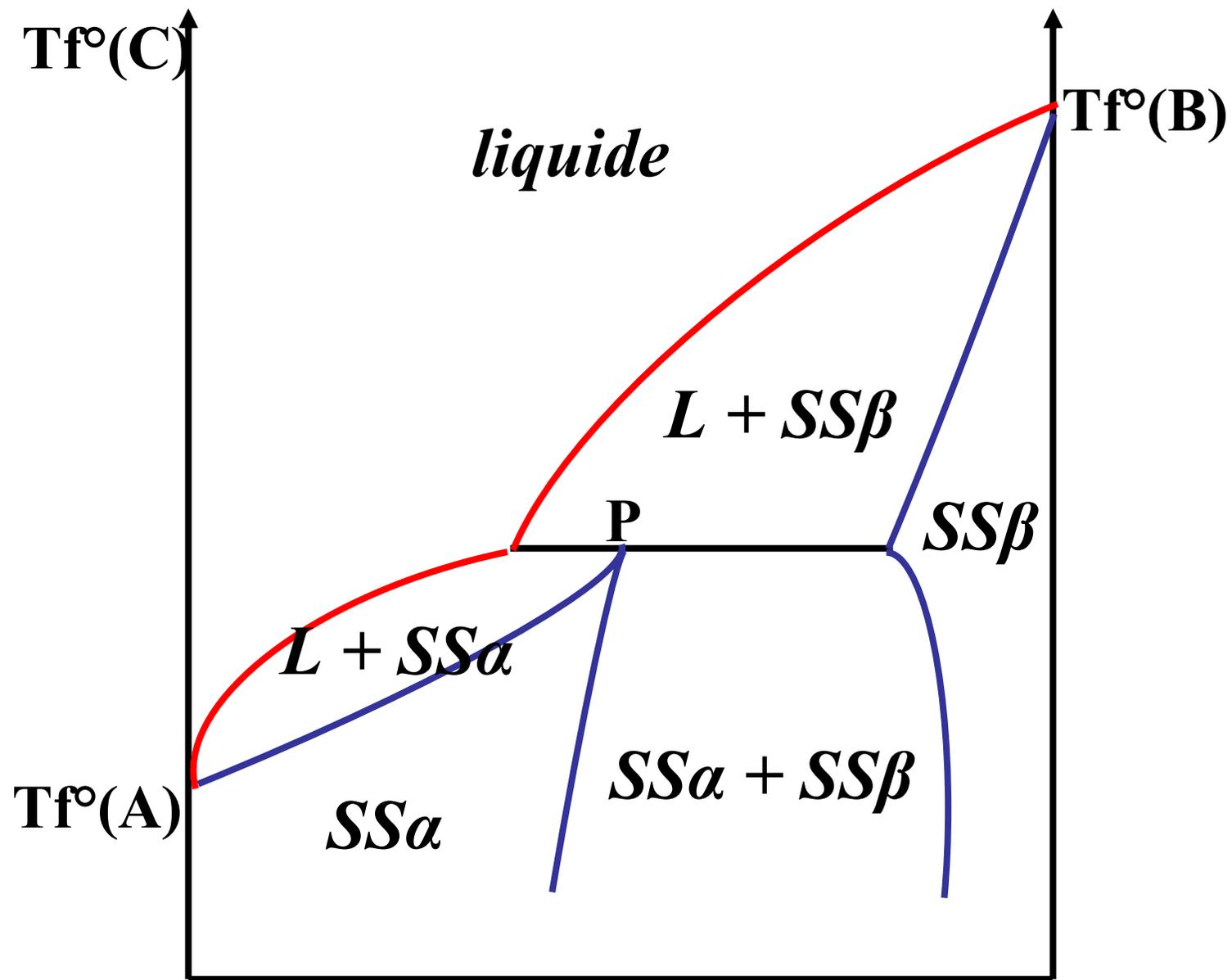
Pr.Said BENMOKHTAR

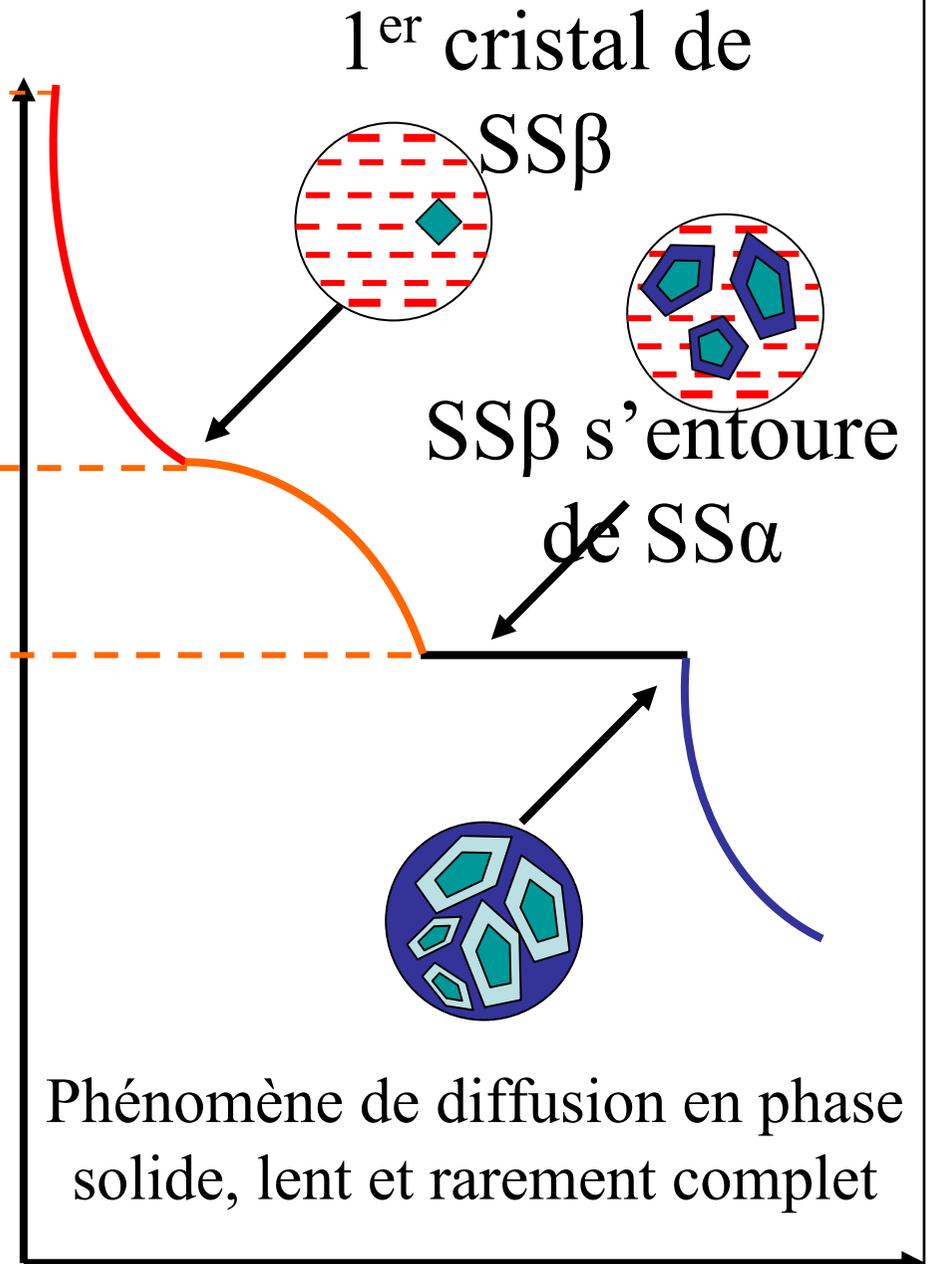
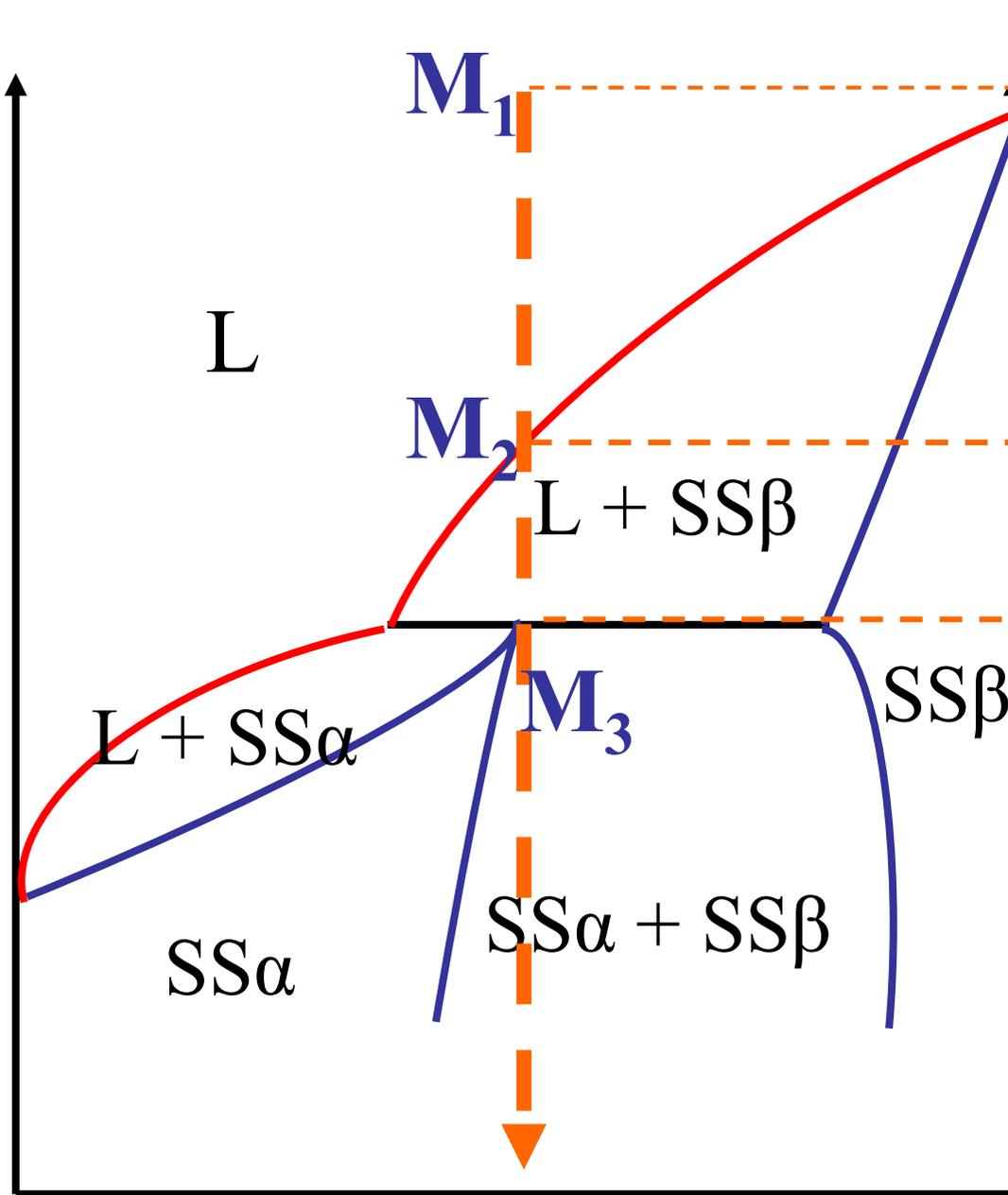
Diagramme Binaire

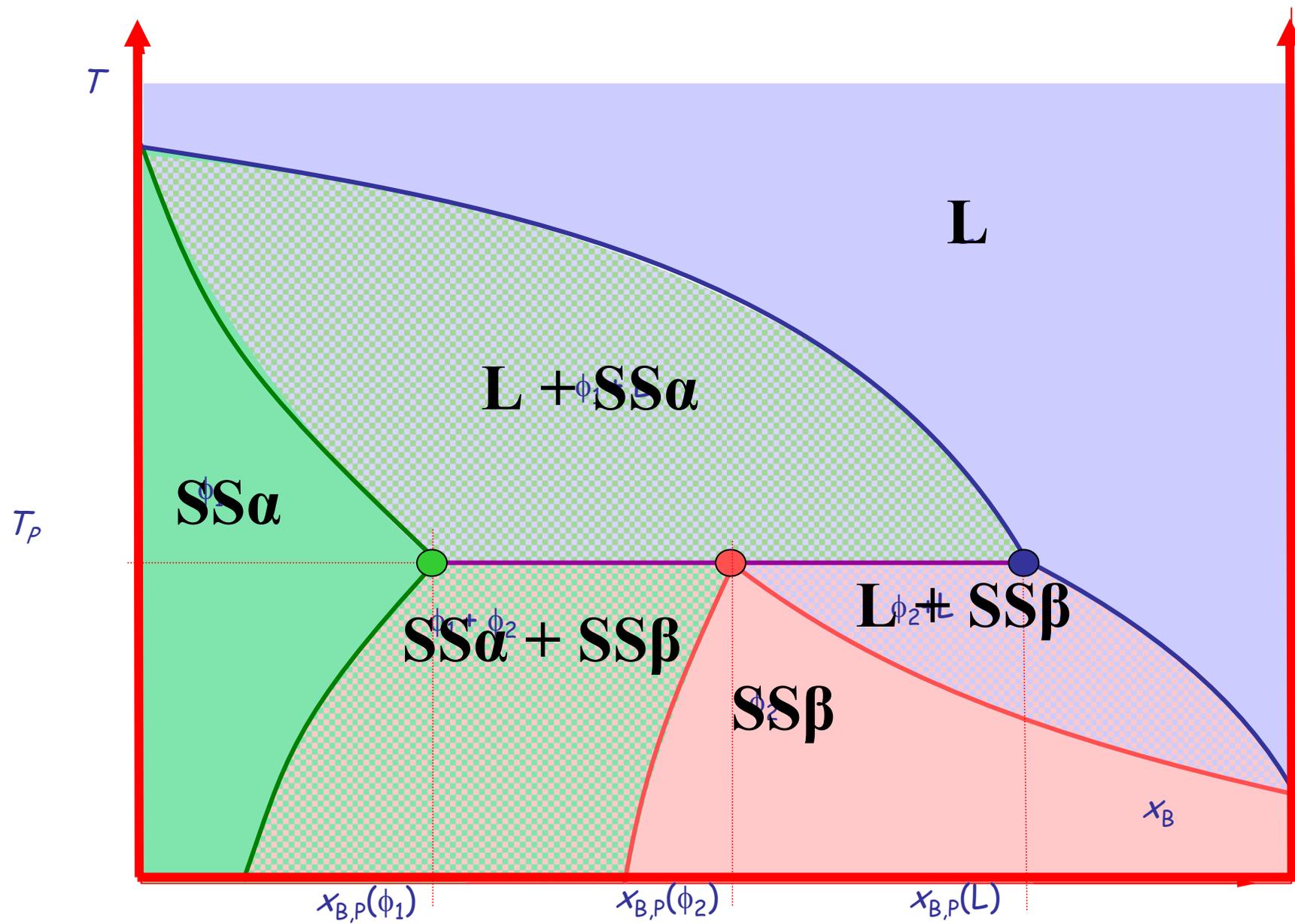
Diagramme avec Peritectique

**- miscibilité complète à
l'état liquide**

**- solubilité partielle à
l'état solide**





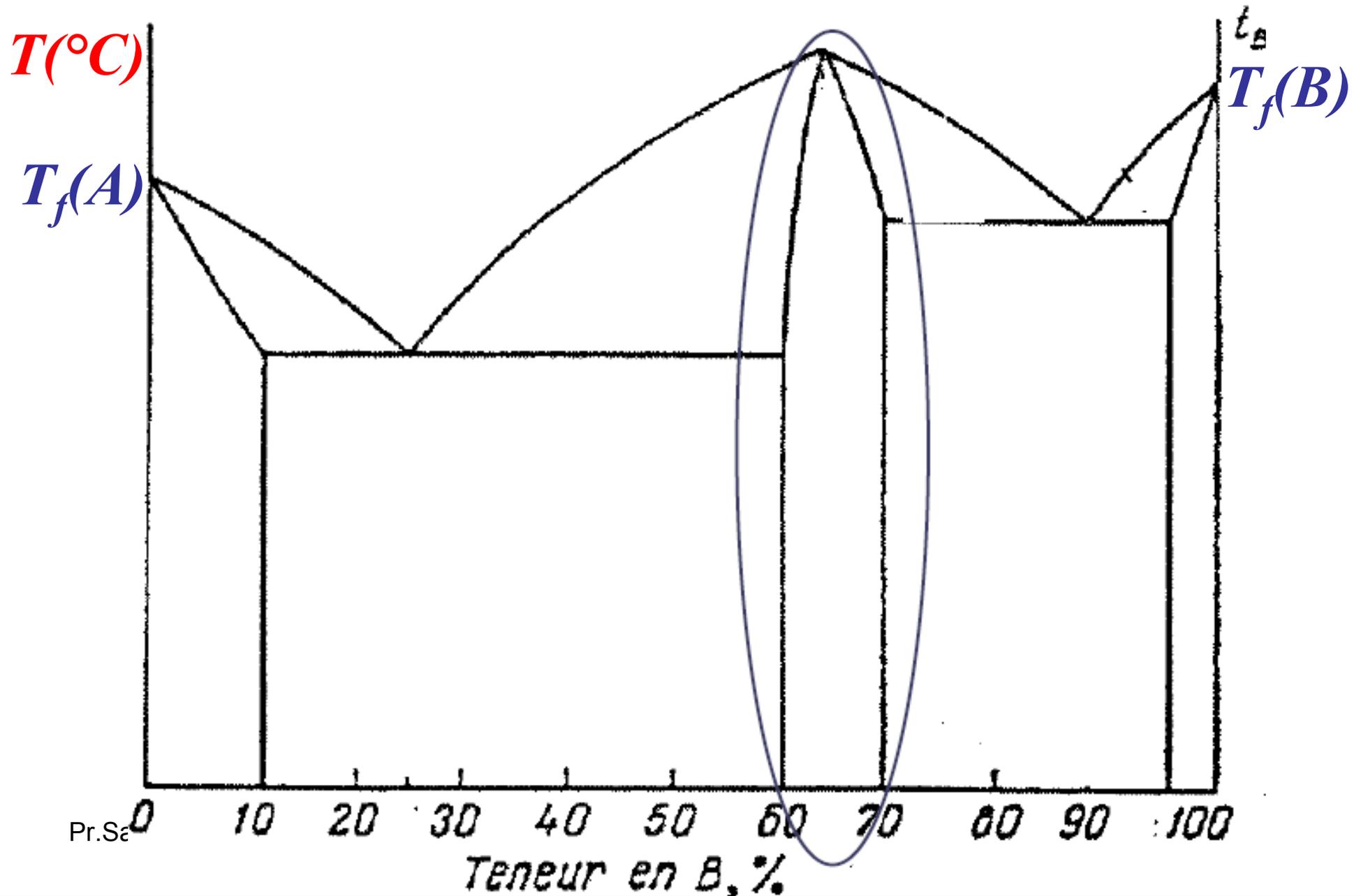


Pr.Said BENMOKHTAR

LE PÉRITECTIQUE

- * Caractérisé par la réaction $L + A \rightleftharpoons B$**
- * En solidification, une nouvelle phase solide prend naissance à la place de la phase liquide et de l'autre phase solide.**
- * La morphologie des phases dépend de la composition du mélange.**
- * La composition du péritectique est fixe.**

Diagramme avec **composé défini** à fusion congruente



Transformation à l'état solide

☞ Toutes les transformations que nous avons présentées dans le cadre des transformations liquide/solide sont transposables aux transformations solide/solide.

☞ Notons qu'une transformation eutectique s'effectuant à l'état solide est une transformation dite eutectoïde.

Diagramme *solide - solide*

Diagramme *solide - liquide*

EUTECTIQUE

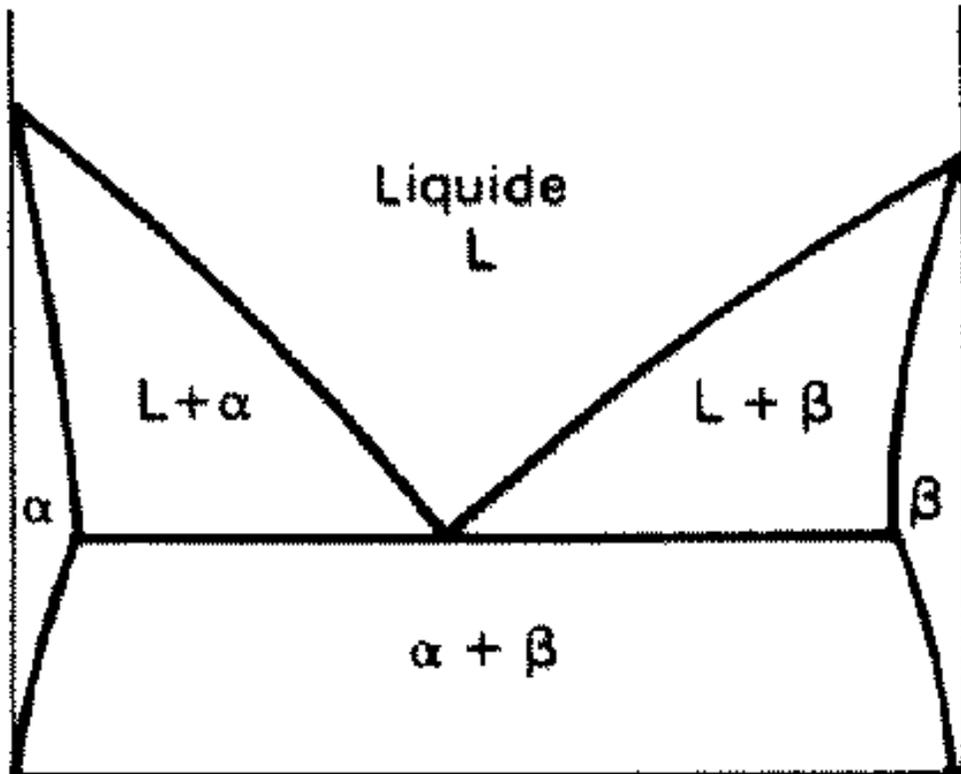
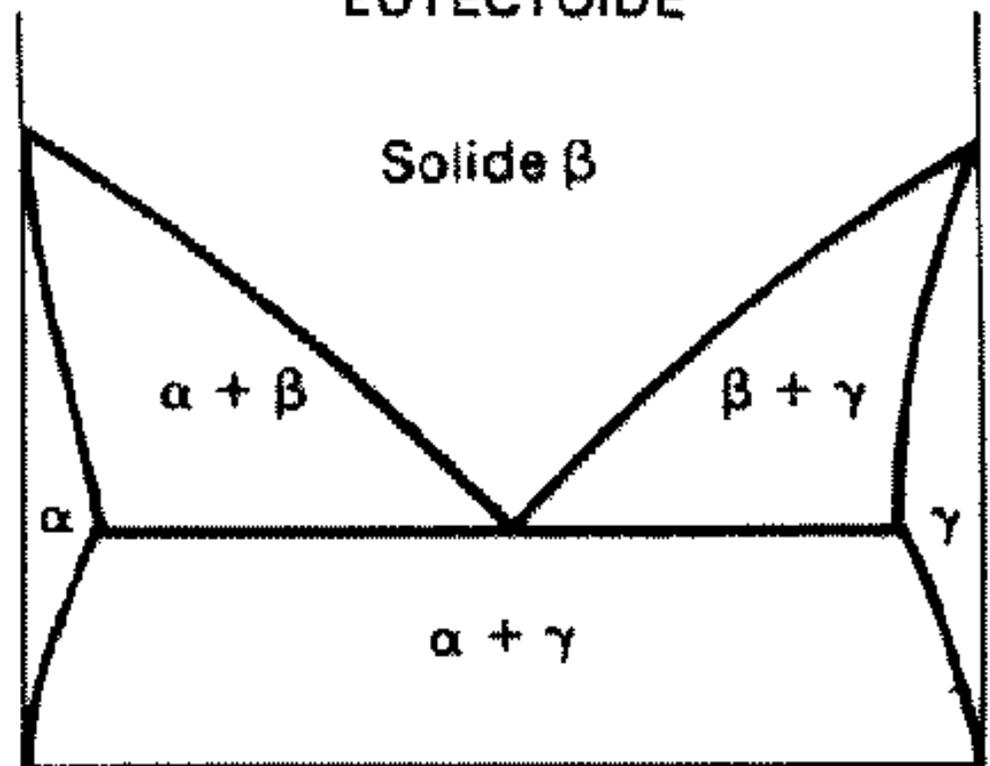


Diagramme *solide - solide*

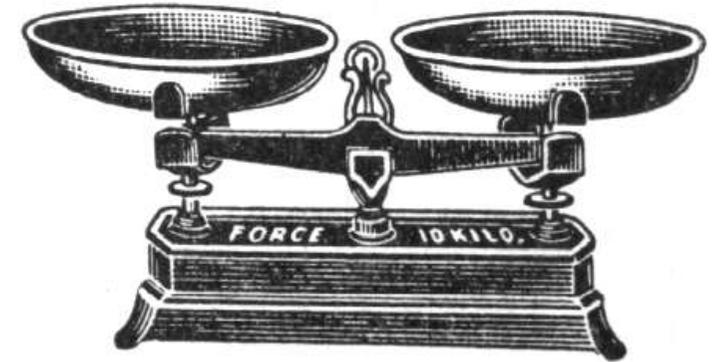
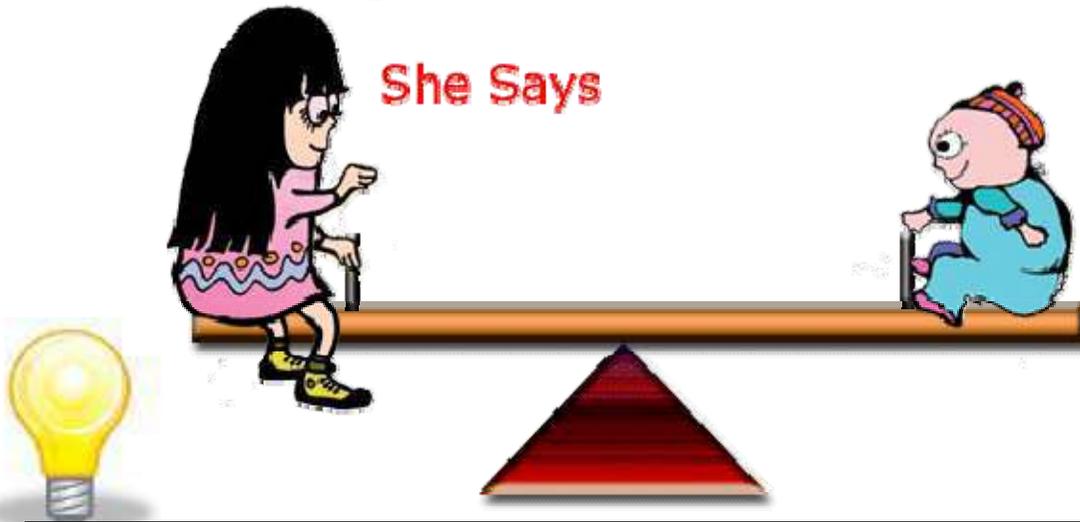
EUTECTOÏDE



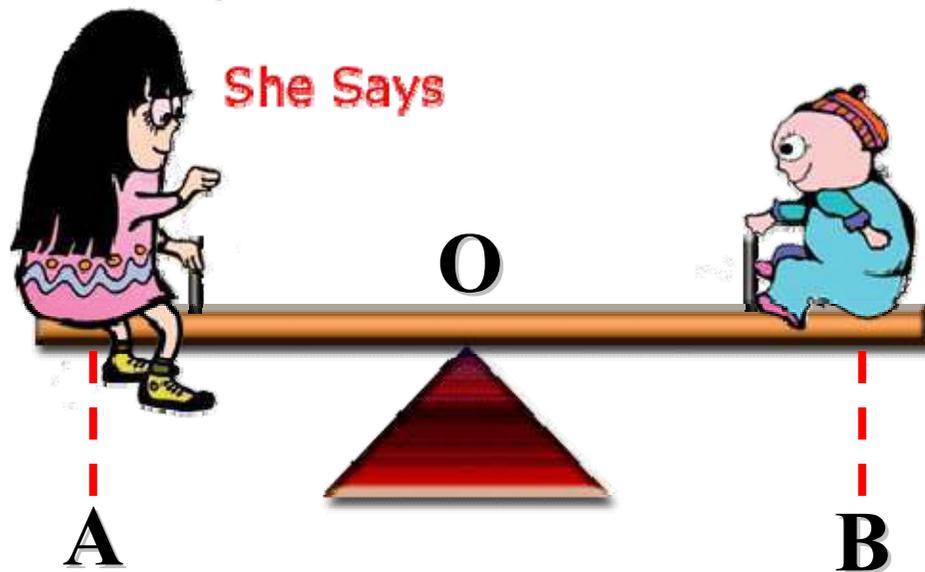
La règle des moments

Pr.Said BENMOKHTAR

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.

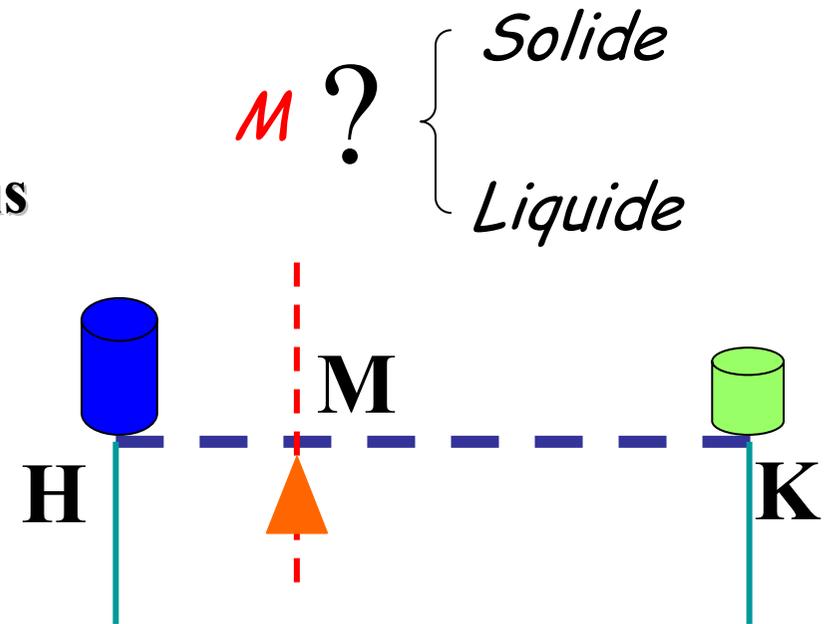
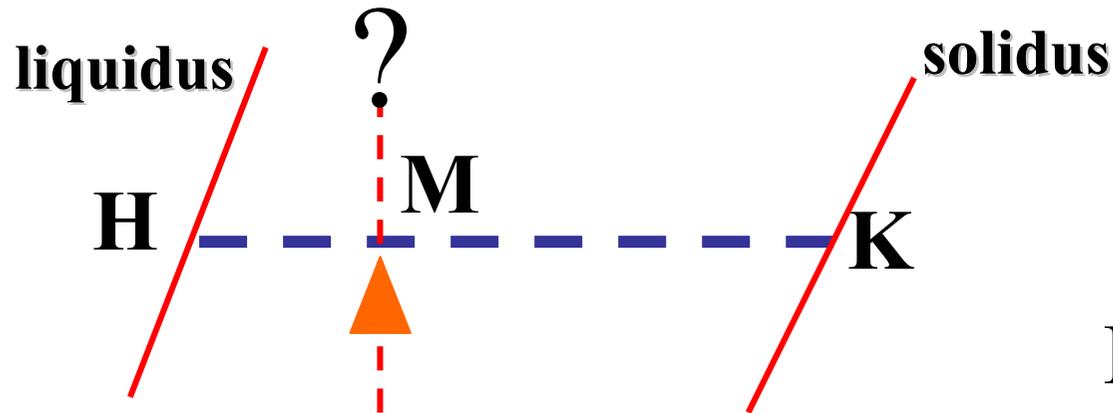


$$m_A \times OA = m_B \times OB$$

$$m_A \times OA = (1 - m_A) \times OB$$

$$\frac{m_A}{1 - m_A} = \frac{OB}{OA}$$

La règle des moments



$$m_L + m_S = m_T$$

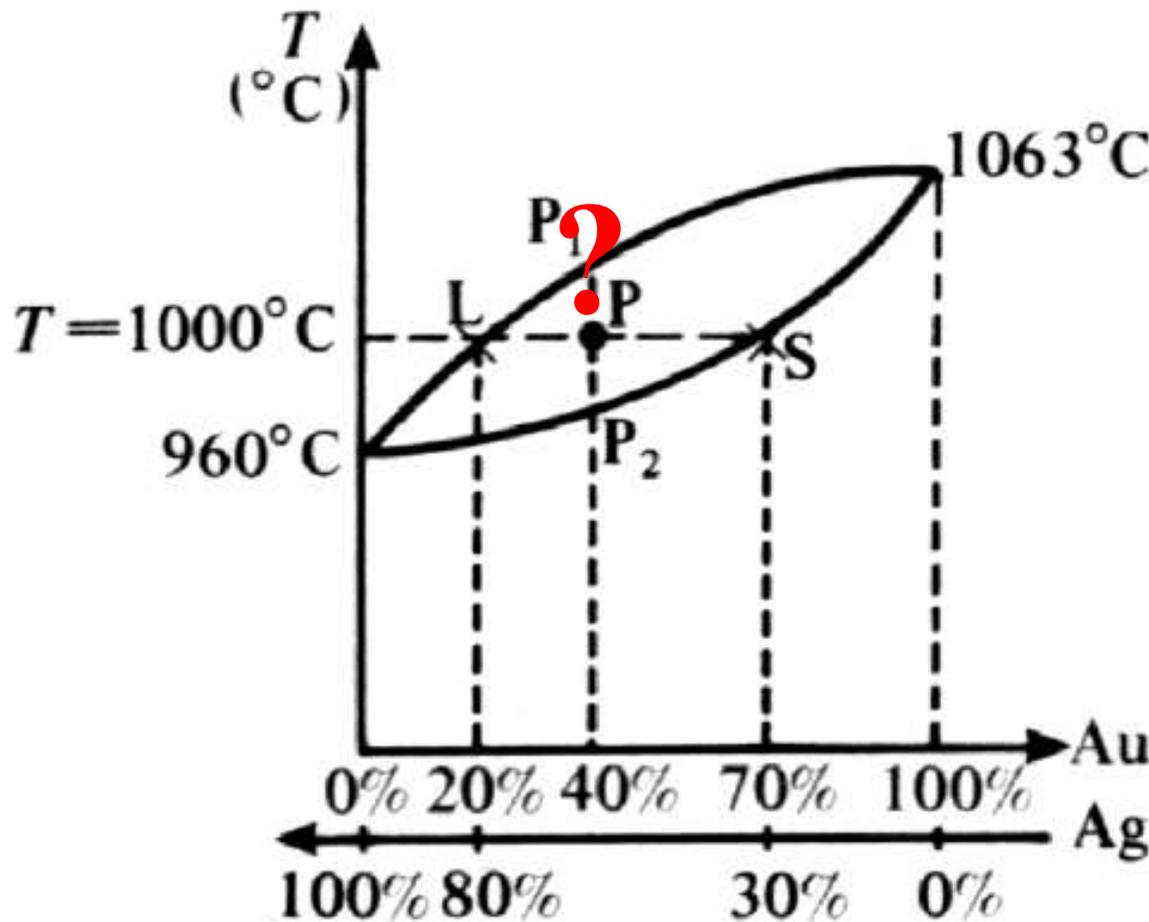
$$m_L \times HM = m_S \times MK$$

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

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

Exemple: 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

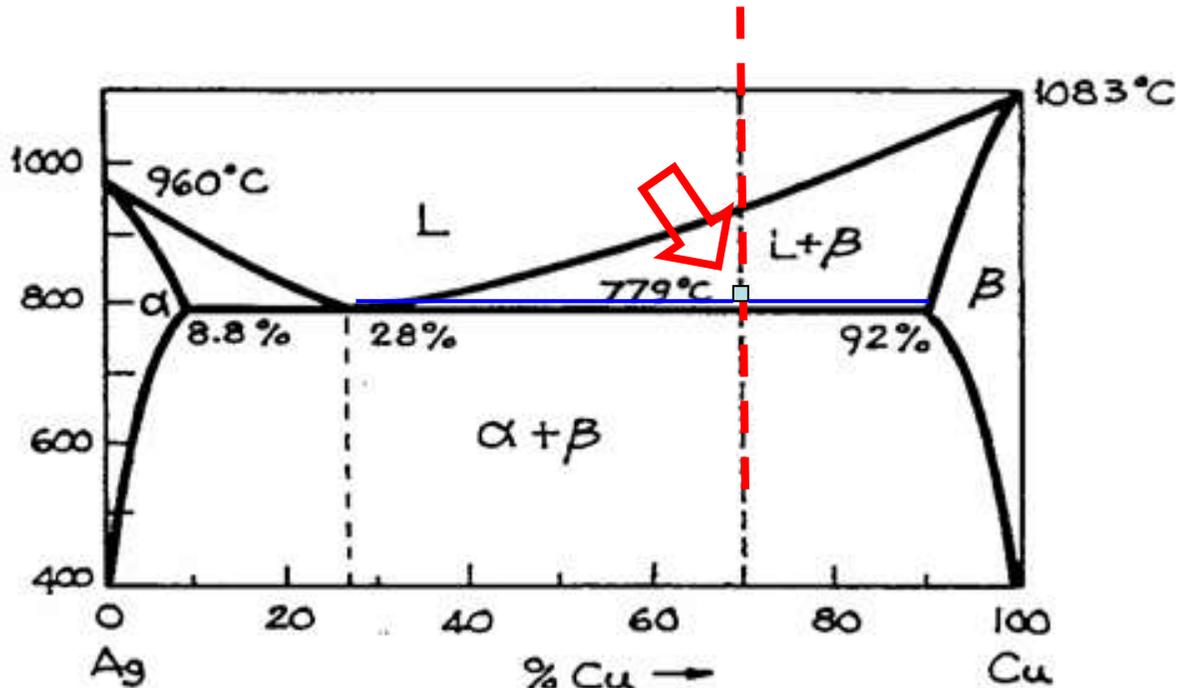


Composition du liquide
 $PS/LS=30/50=60\%$

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

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

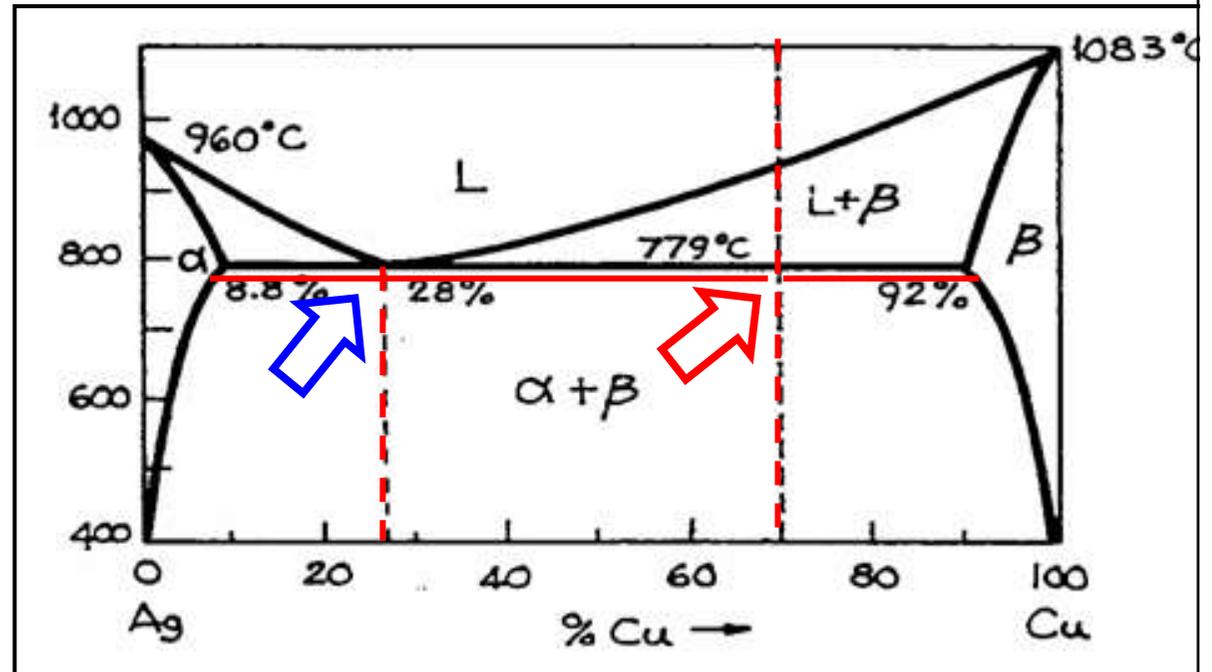
Composition des phases:

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:

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

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

Exemple de diagrammes complexes

Diagramme cuivre - magnésium

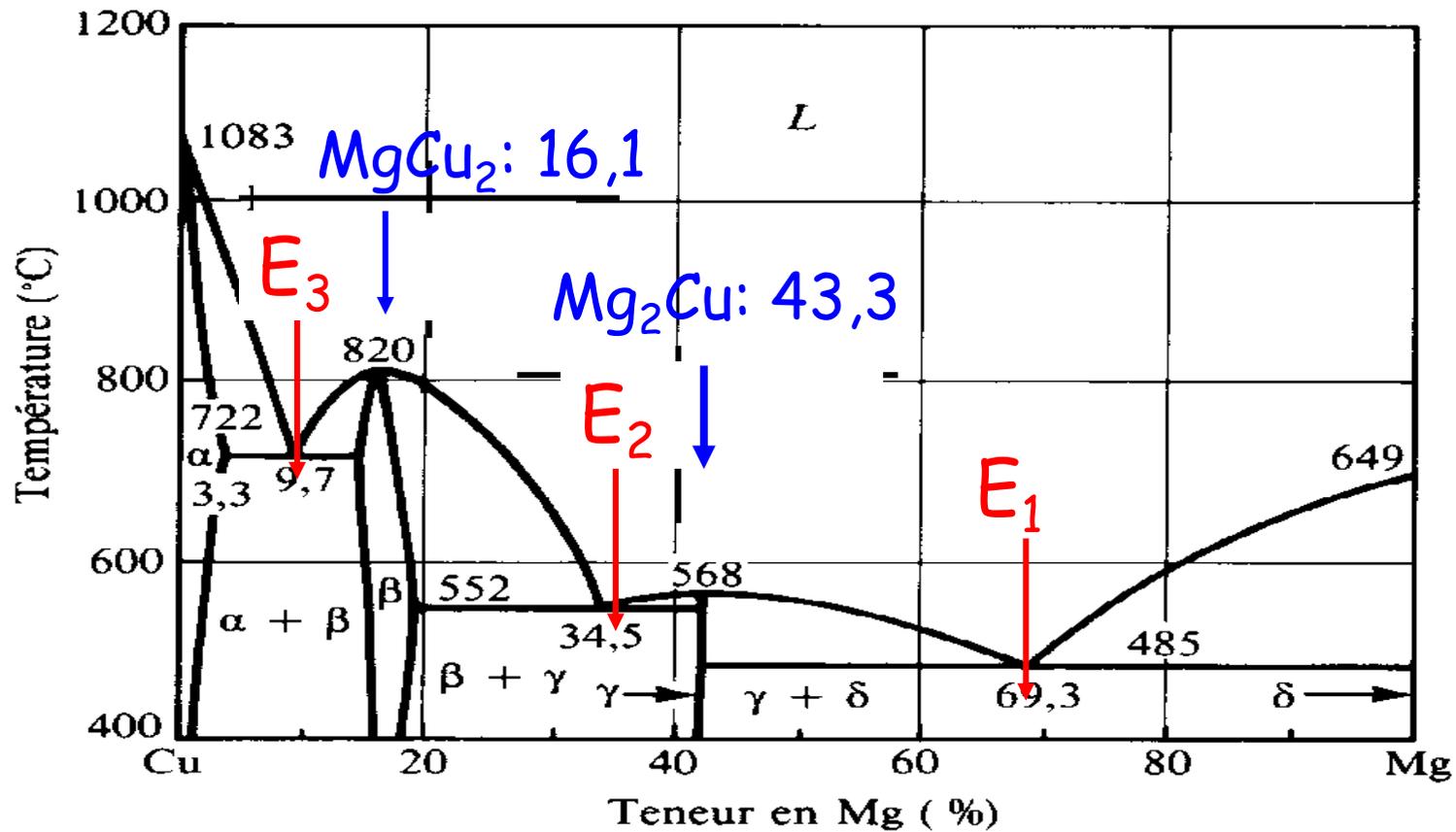
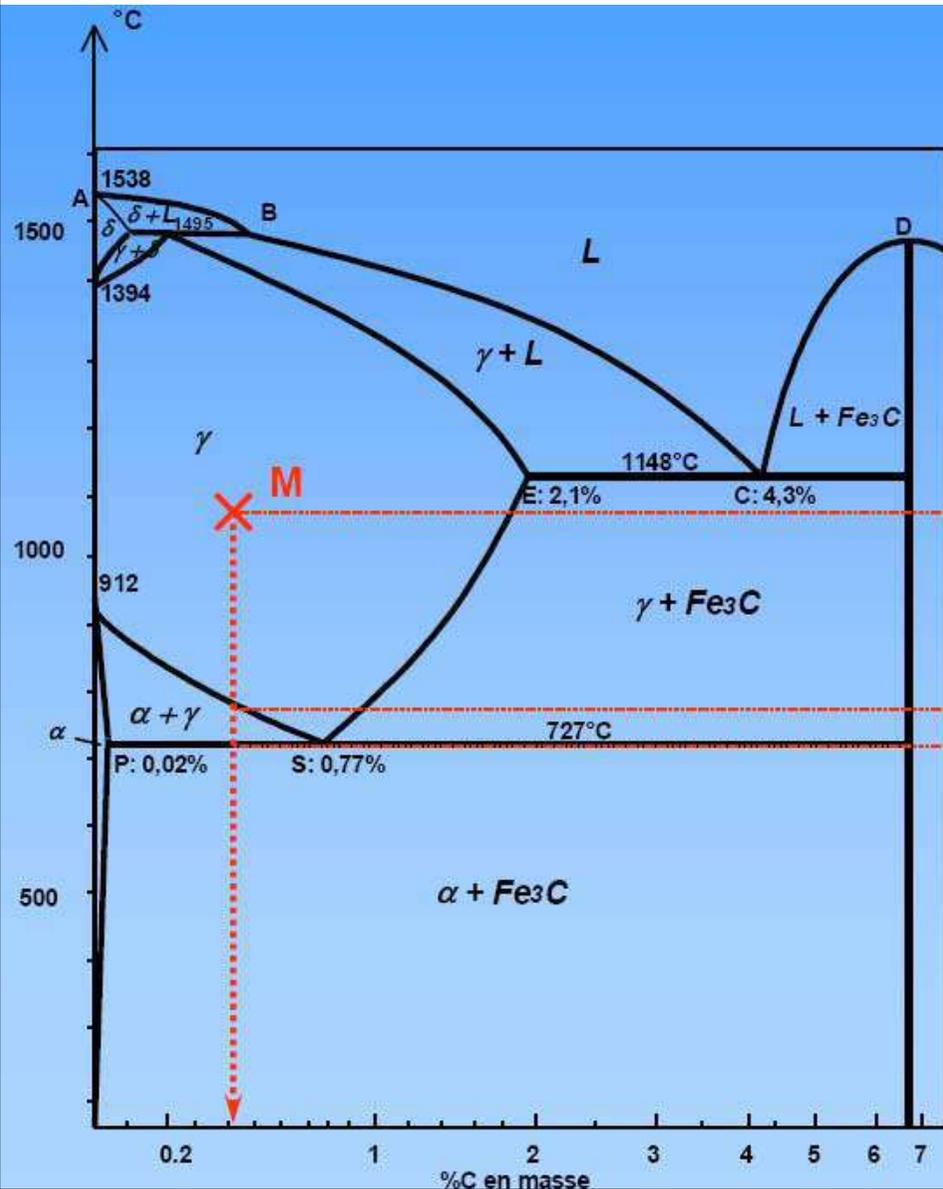


Diagramme Fe – Fe₃C

Les aciers hypoeutectoïdes

- les aciers hypoeutectoïdes : %C < 0,77%



Soit un acier à 0,4% de C:
transformations au cours du refroidissement

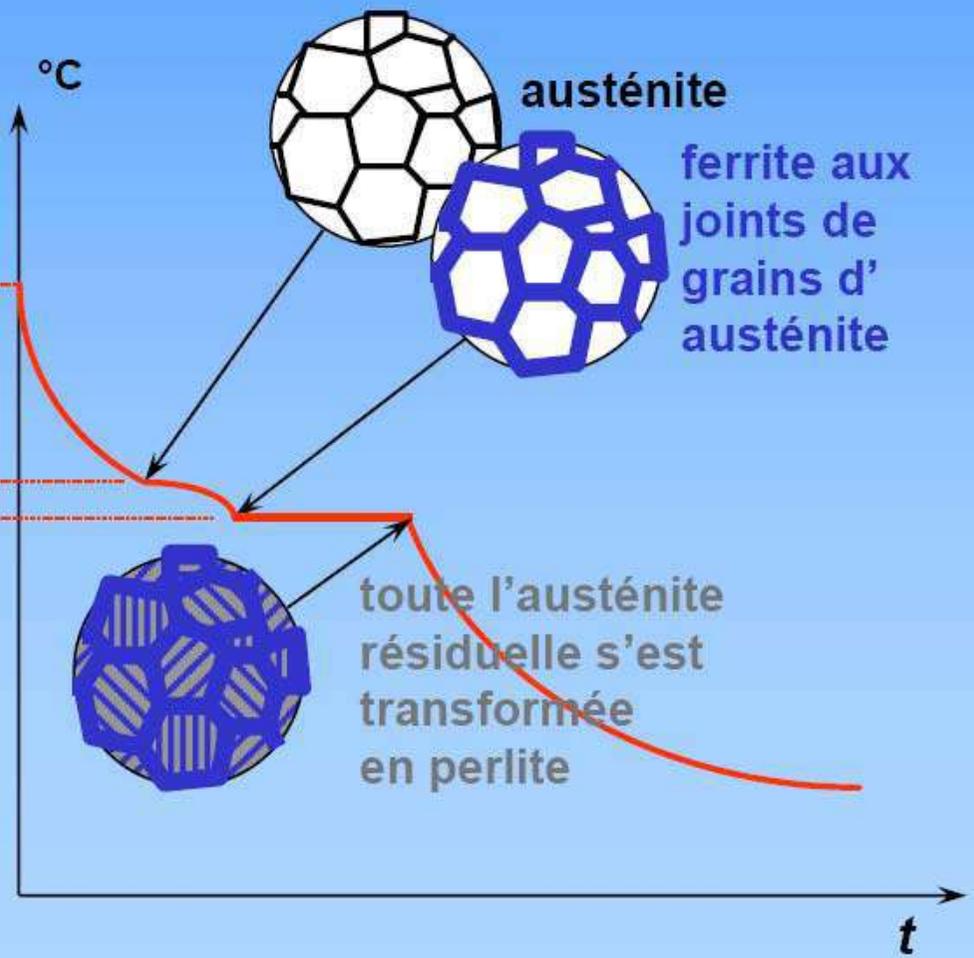
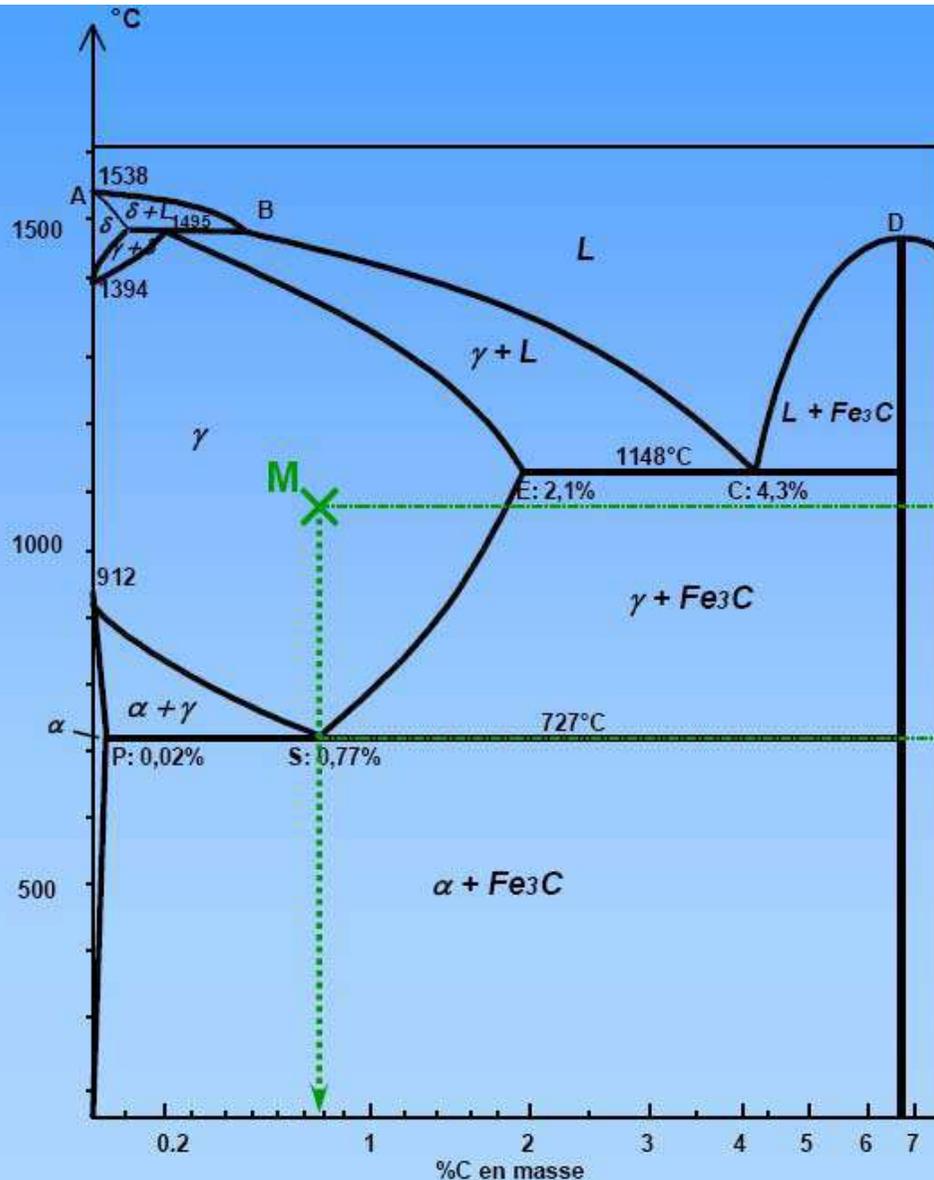


Diagramme Fe – Fe₃C

Les aciers eutectoïdes

- les aciers eutectoïdes : %C = 0,77%



Soit un acier à 0,77% de C:

transformations au cours du refroidissement

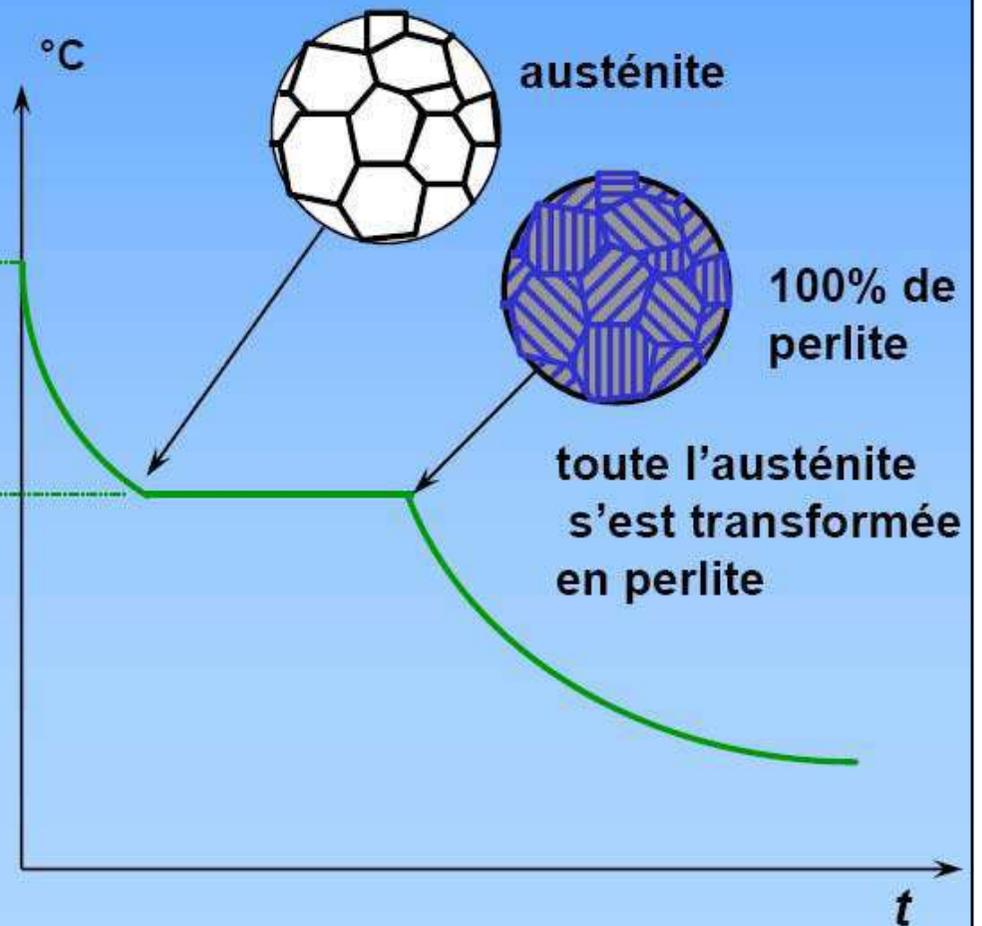
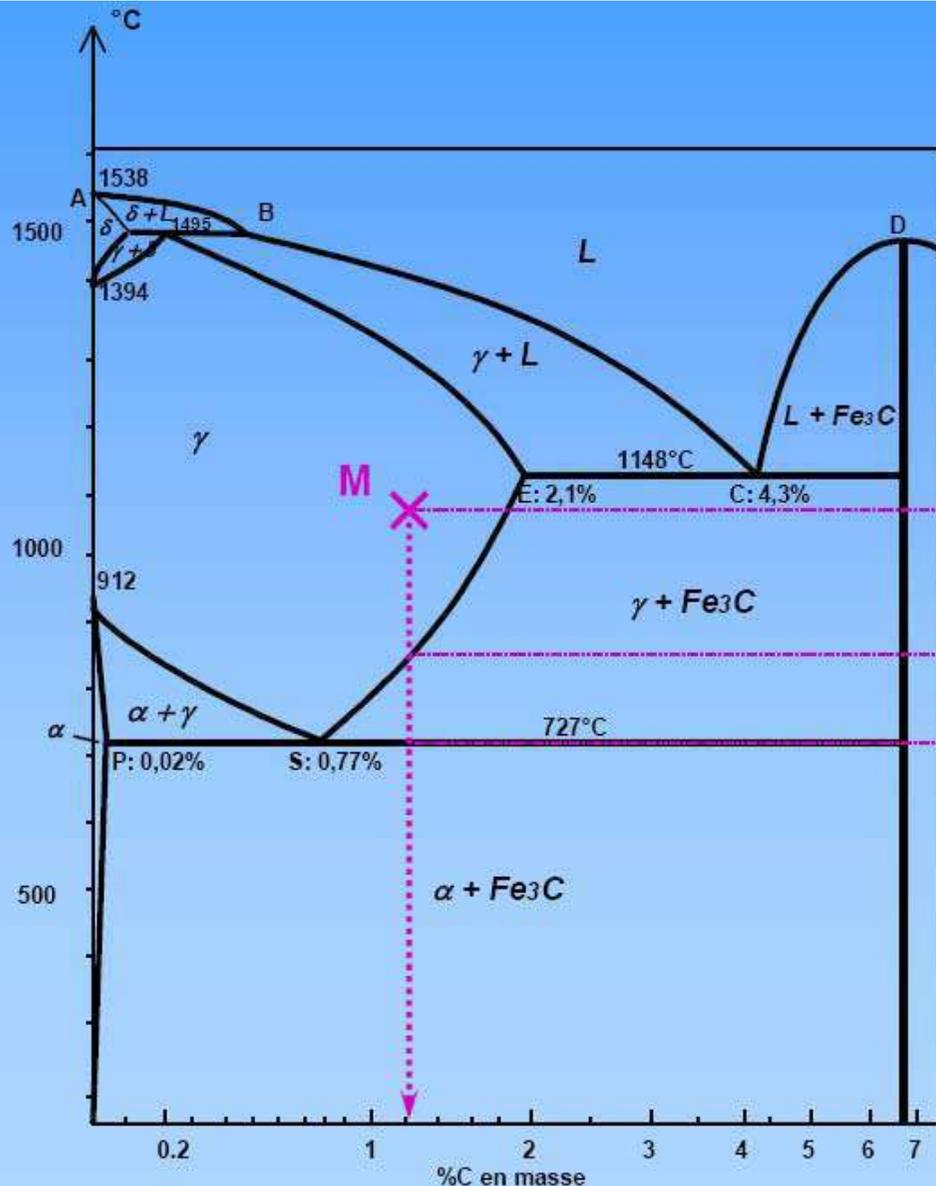


Diagramme Fe – Fe₃C

Les aciers hypereutectoïdes

- les aciers hypereutectoïdes : %C > 0,77%



Soit un acier à 1,2% de C:
transformations au cours du refroidissement

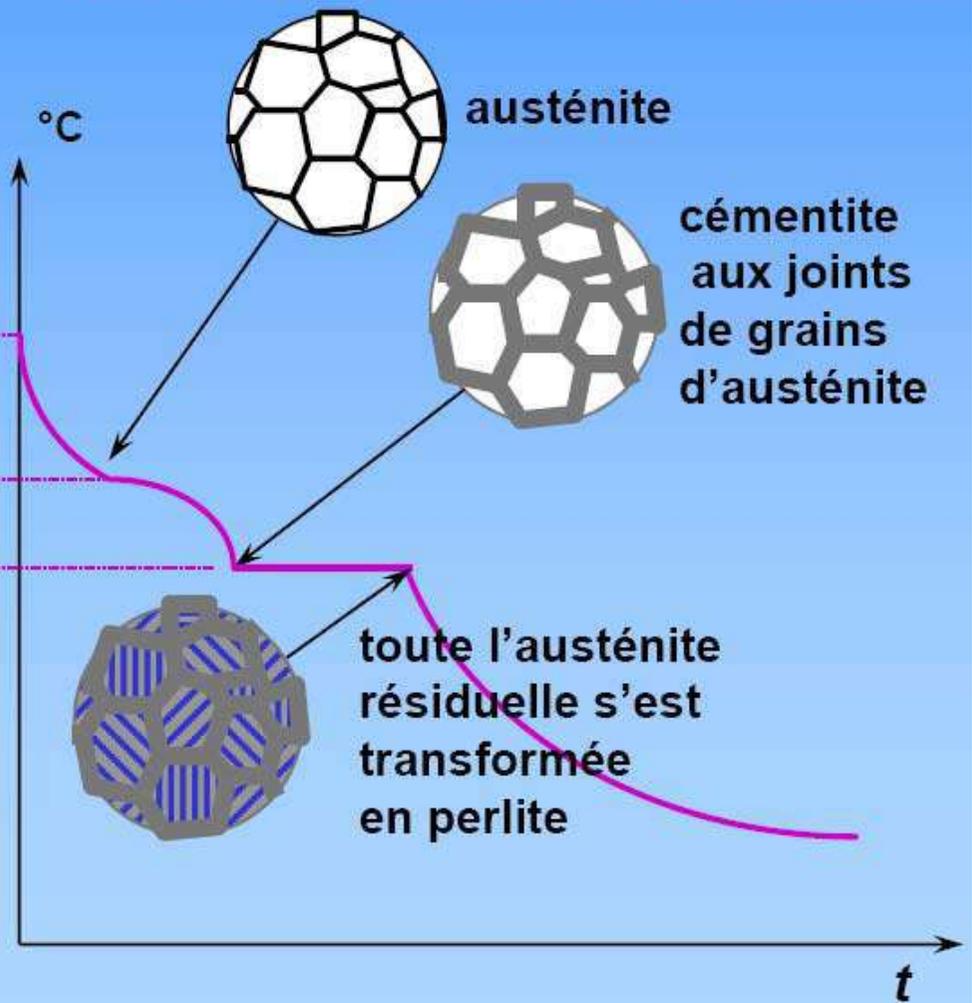
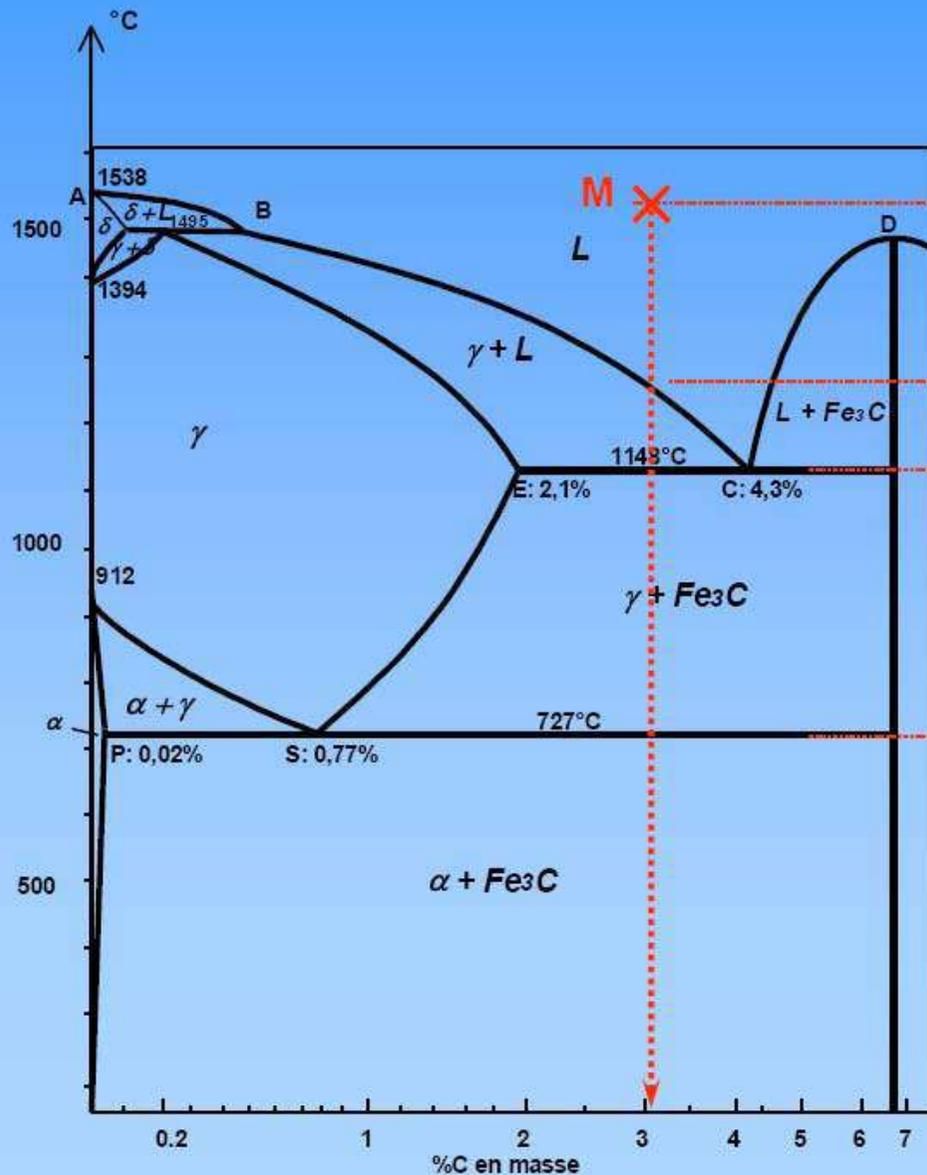


Diagramme Fe – Fe₃C

Les fontes hypoeutectiques

- les fontes hypoeutectiques: %C < 4,3%



Soit une fonte à 3% de C:

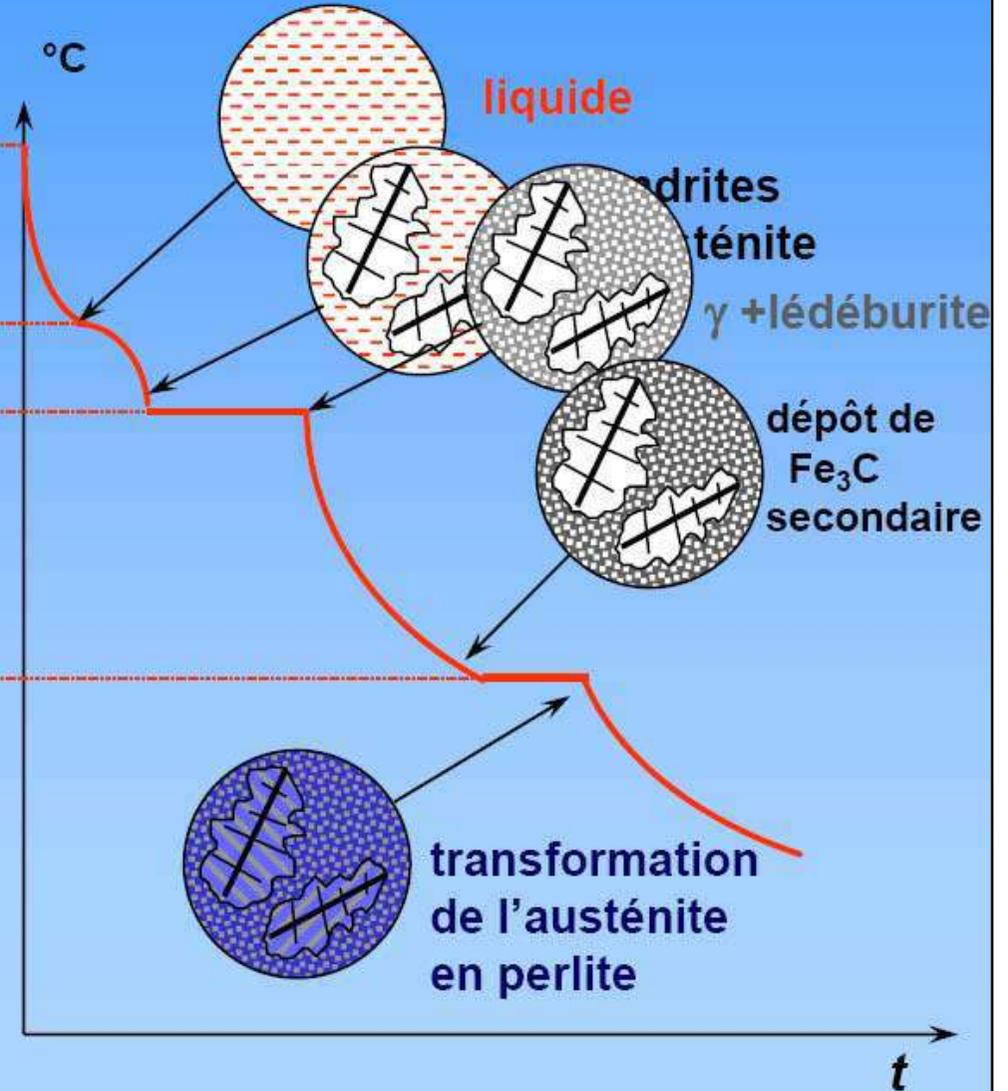
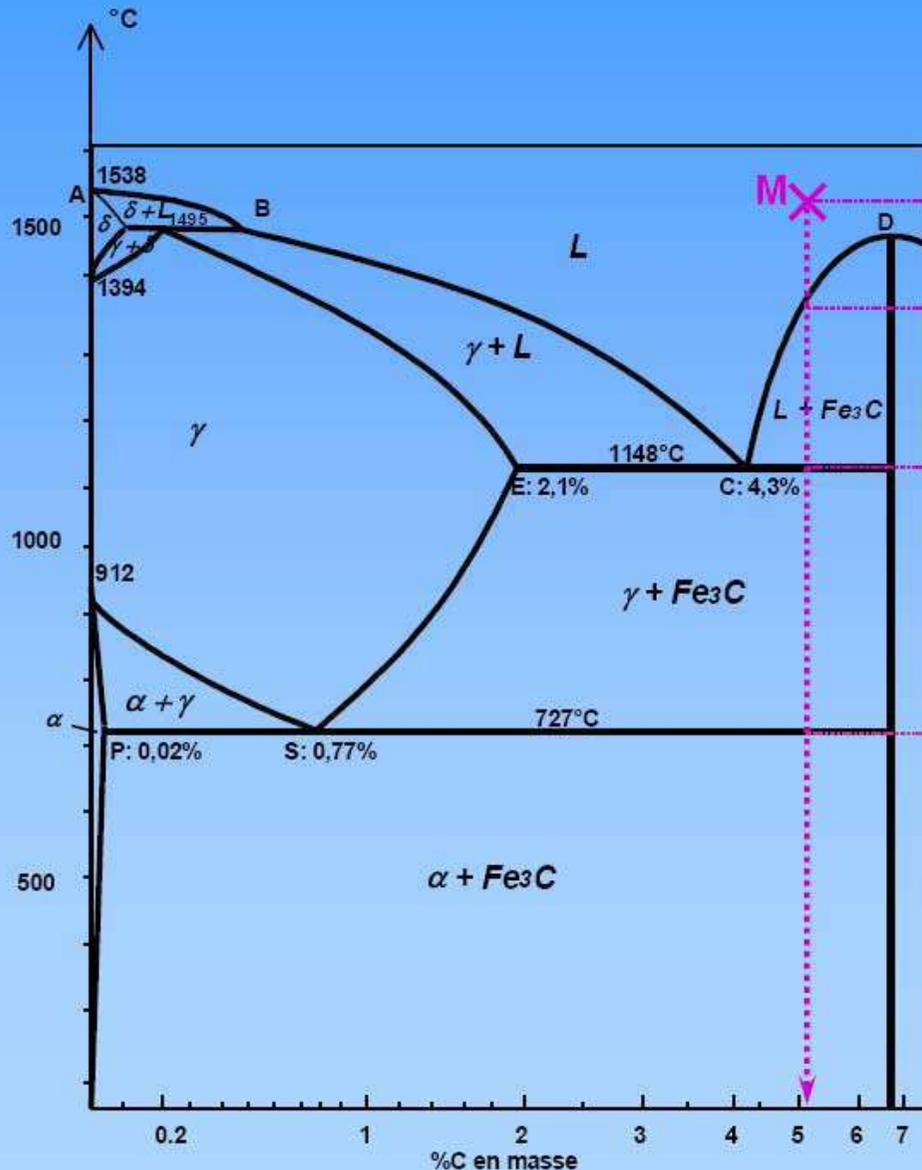


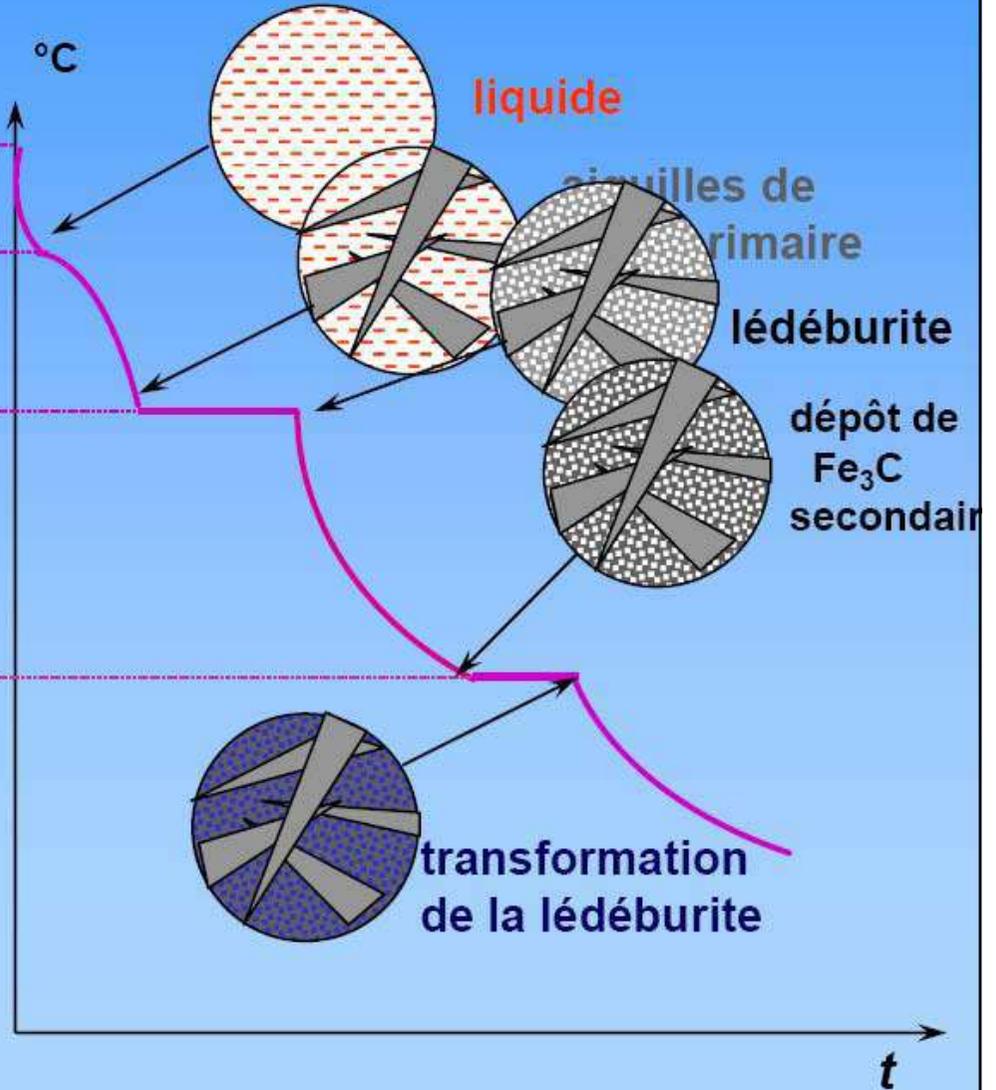
Diagramme Fe – Fe₃C

Les fontes hypereutectiques

- les fontes hypereutectiques: %C > 4,3%



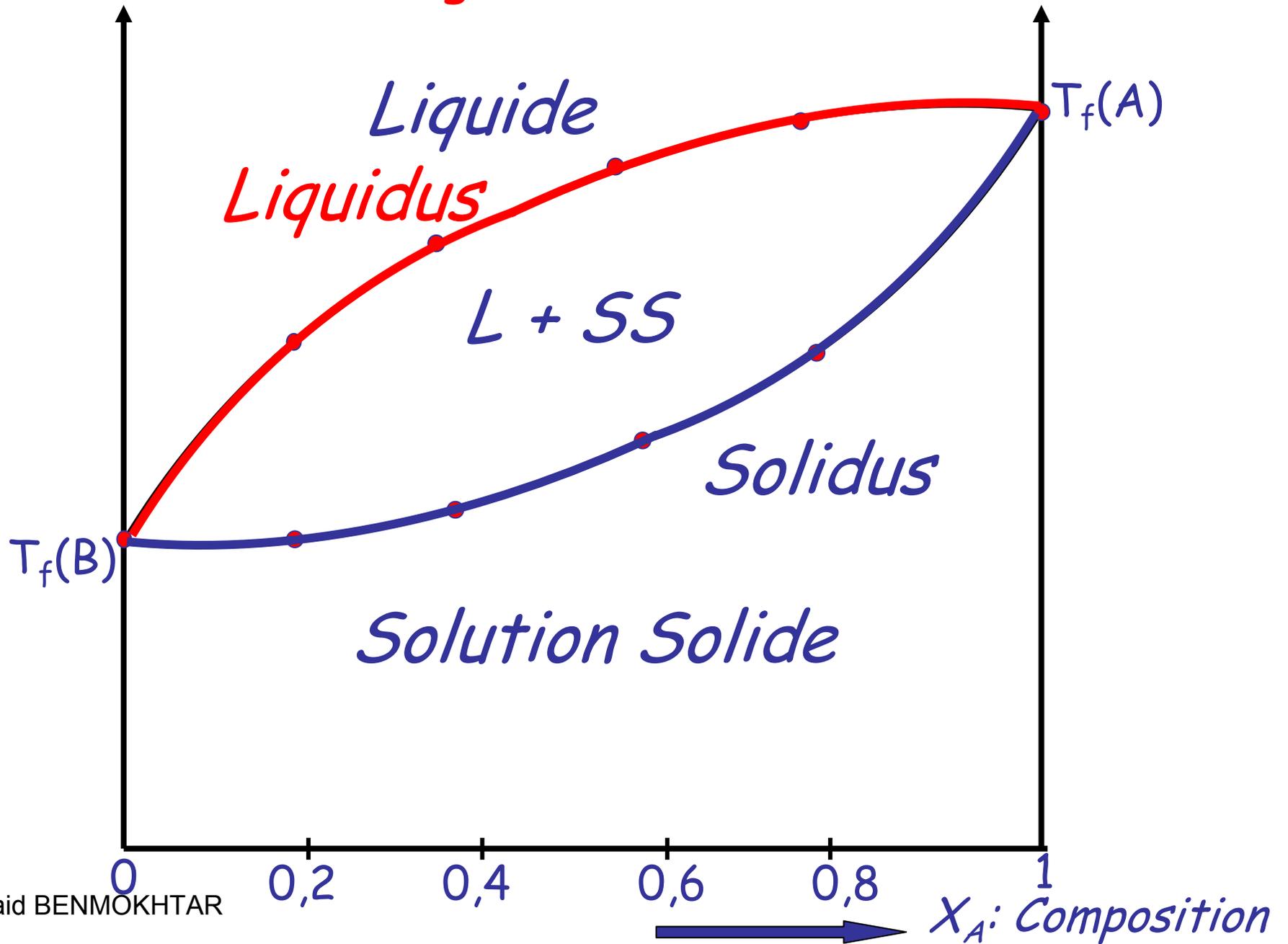
Soit une fonte à 5% de C:



Equations des courbes

Pr.Said BENMOKHTAR

Diagramme Binaire



Pr.Said BENMOKHTAR

Les mélanges sont supposés idéaux à l'état solide et à l'état liquide : l'activité d'un constituant est alors égale à sa fraction molaire. L'influence de la pression est supposée négligeable.

Les équations traduisant les équilibres sont :

$$A_1(s) = A_1(l)$$

$$A_2(s) = A_2(l)$$

Pour chaque équilibre, la relation à l'équilibre entre les fractions molaires s'écrit :

Equations des courbes

Pour chaque équilibre, la relation à l'équilibre entre les fractions molaires s'écrit :

$$K_i^0 = \frac{x_i^L}{x_i^S}$$

On utilise la relation de Vant'Hoff :

$$\frac{d \ln K_i^0}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_i^0 (T)}{RT^2}$$

Equations des courbes

On intègre ensuite entre l'état où le constituant i est pur ($x_i^S = 1, x_i^L = 1, T = T_i^*$) et l'état (x_i^S, x_i^L, T), en considérant que l'enthalpie standard de fusion de i pur est indépendante de la température :

$$\int_{x_i^S=1; x_i^L=1}^{x_i^L; x_i^S} d\left(\ln \frac{x_i^L}{x_i^S}\right) = \frac{\Delta H_{fus} H_i^0}{R} \int_{T_i}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{x_i^L}{x_i^S} = \frac{\Delta H_{fus} H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right)$$

Equations des courbes

Les équations des courbes obtenues précédemment sont applicables en écrivant que les fractions molaires sont égales à 1 pour les solides purs :

$$\ln x_1^L = \frac{\Delta H_{fus} H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln x_2^L = \frac{\Delta H_{fus} H_2^0}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right)$$

Le tracé des deux branches de courbes du liquidus permet la détermination des coordonnées du point d'intersection (température et composition de l'eutectique).

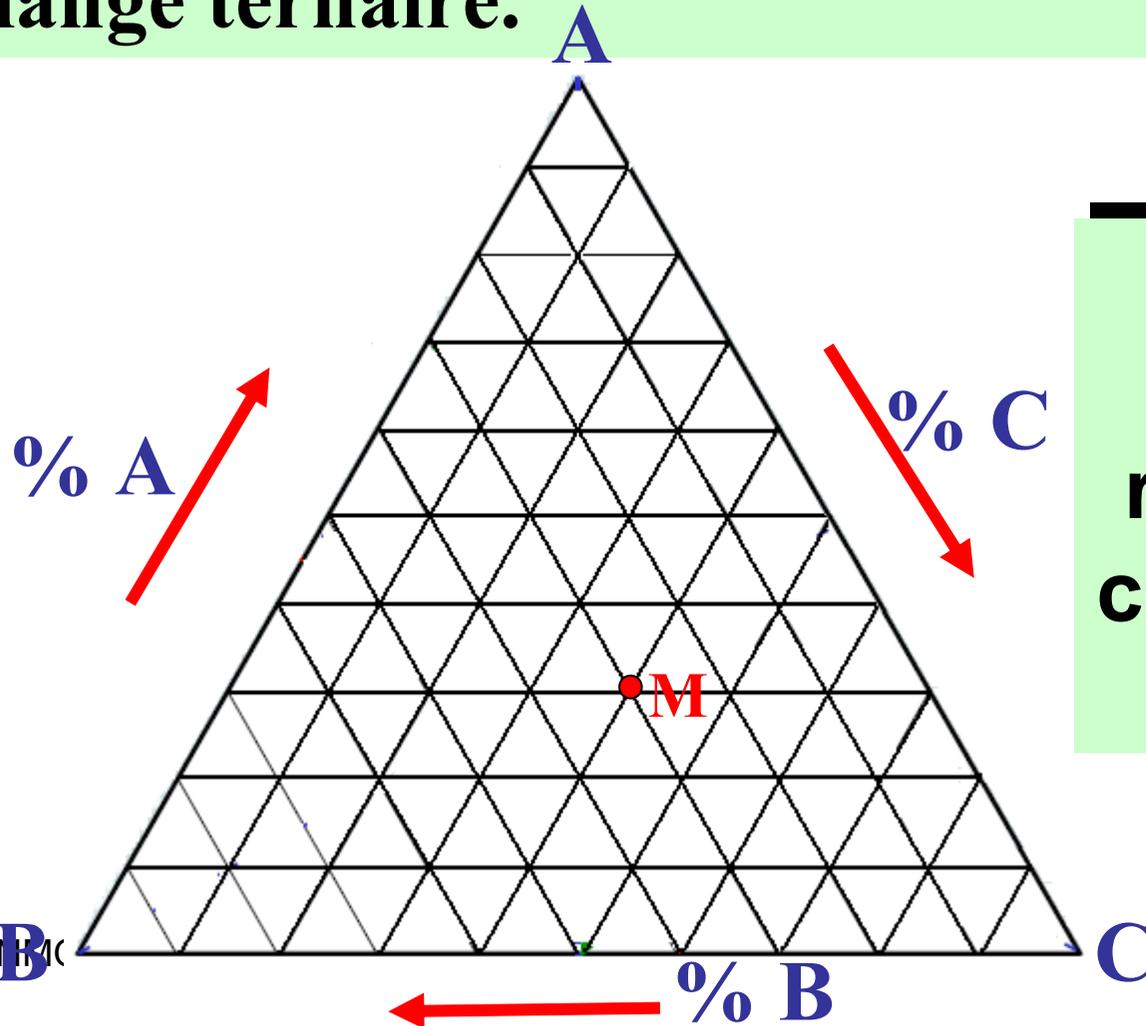
VI

Représentation des équilibres d'un mélange ternaire

Systeme d'axes des diagrammes ternaires

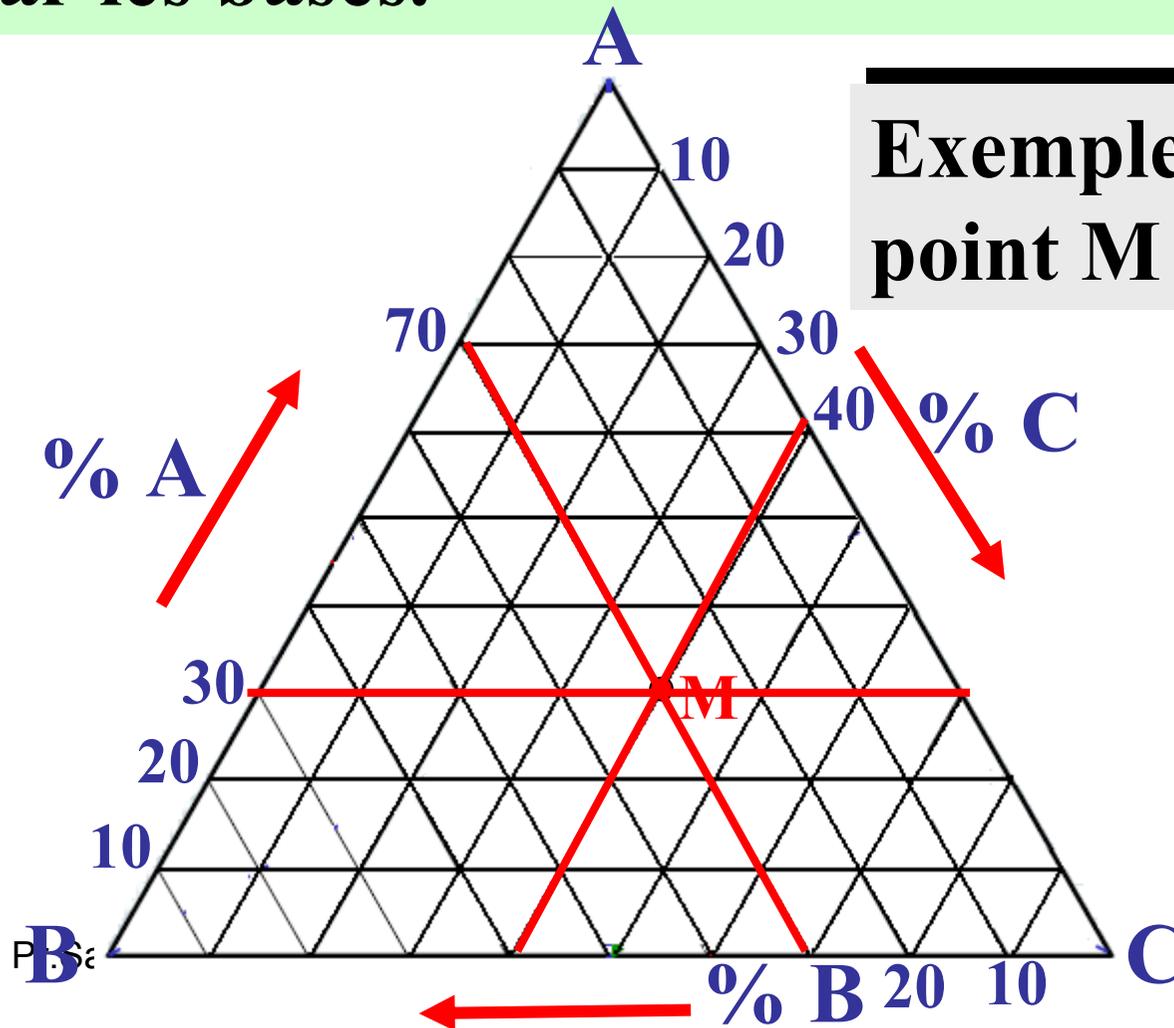
Pr.Said BENMOKHTAR

La représentation dans le diagramme triangulaire équilatéral permet, en plaçant un point M, de trouver les compositions de chacun des constituants du mélange ternaire.



Chaque sommet représente un constituant pur du ternaire.

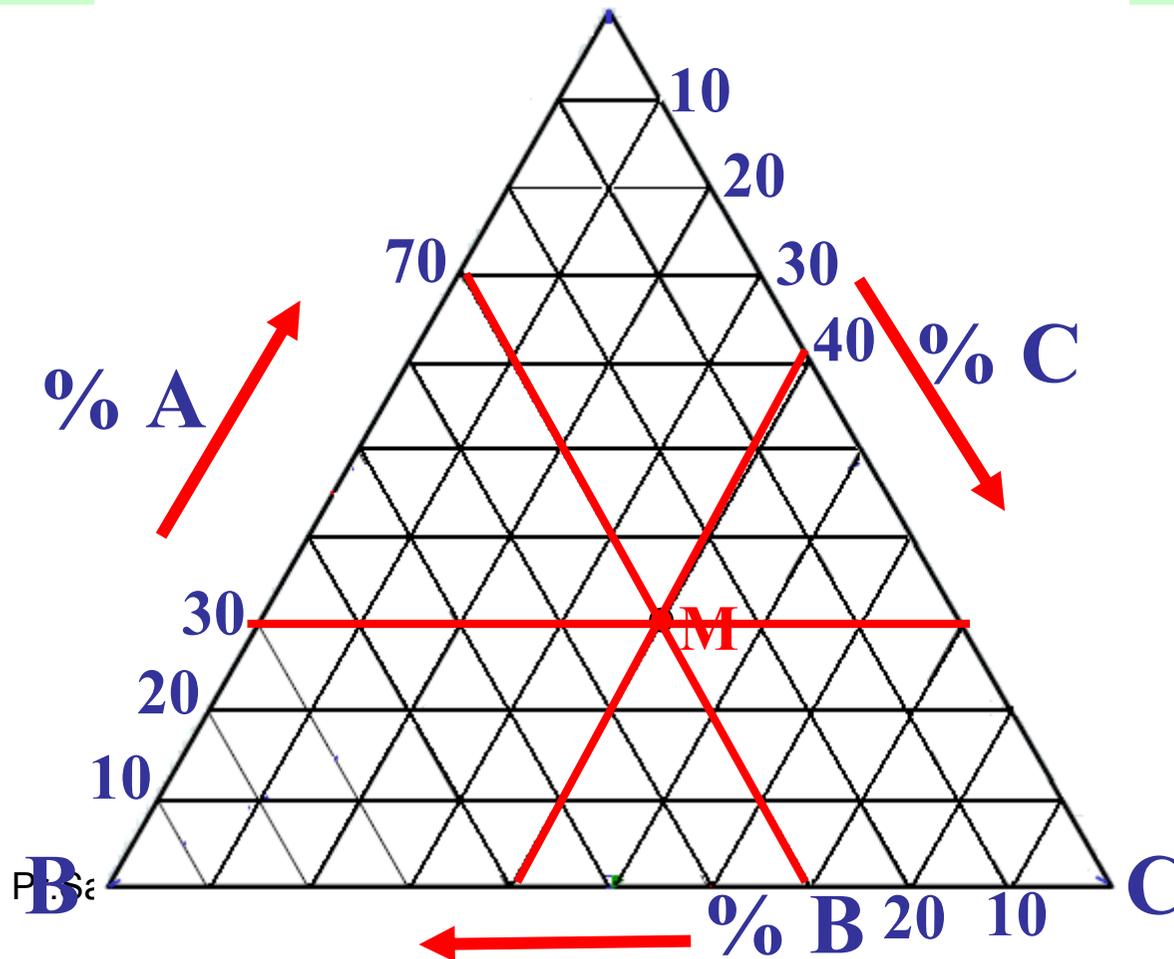
Pour cela, il suffit de tracer à partir du point M des segments de droites parallèles aux bases et opposés aux sommets, et de lire les titres sur les axes formés par les bases.



Exemple de lecture pour le point M représenté:

titre en A: 30%
titre en B: 30%
titre en C: 40%

Une phase M est définie par ses titres x' , y' , z' en chacun de ses éléments A, B, C. les titres peuvent s'exprimer en pourcentage massique ou atomique, elles sont définies par la relation: $x' + y' + z' = 100$, soit en fraction massique, ou atomique: $x' + y' + z' = 1$

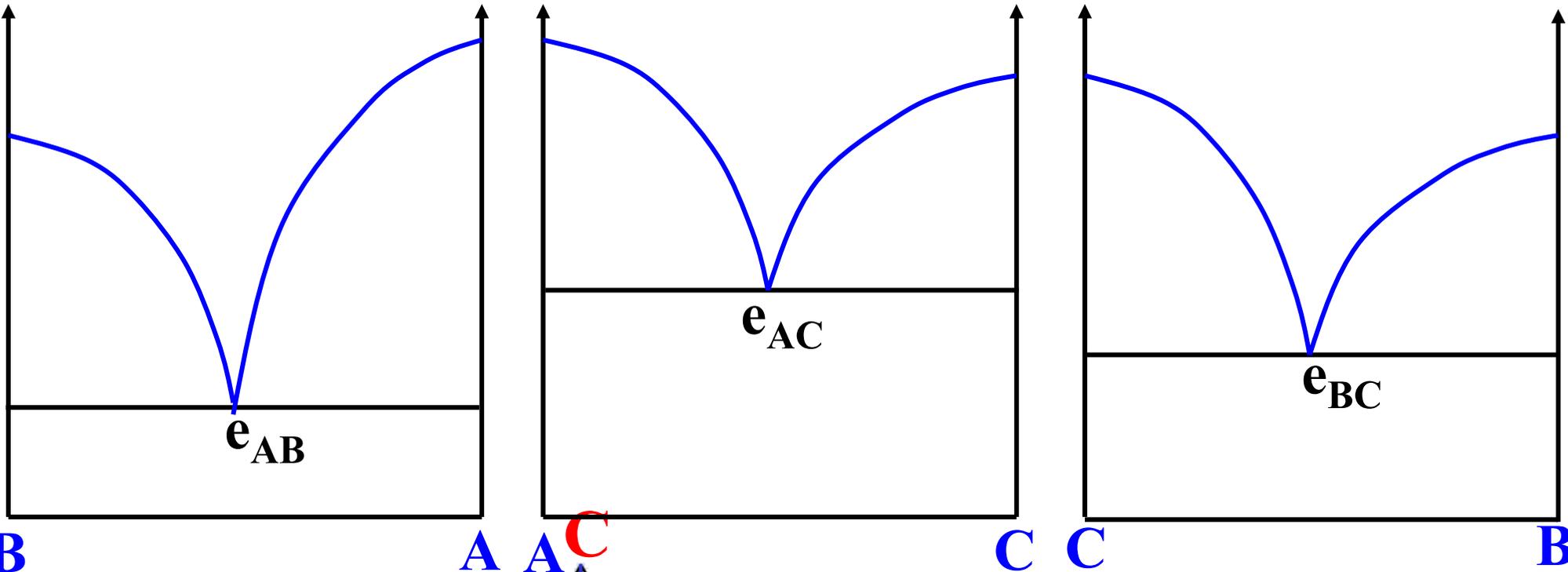


**CONSTRUCTION D 'UN TERNAIRE
A PARTIR DES BINAIRES
CONSTITUTIFS**

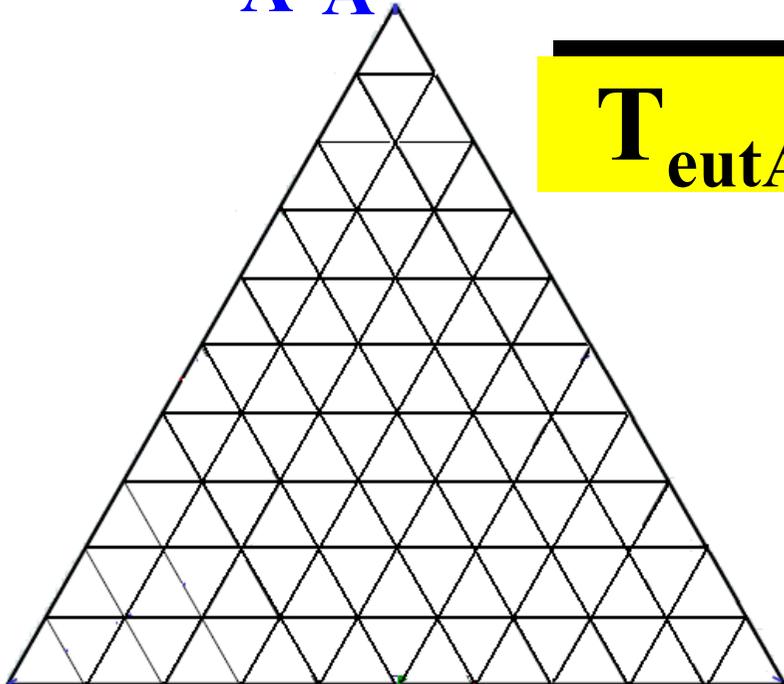
Pr.Said BENMOKHTAR

3 eutectiques entre solides définis

3 eutectiques: $T_{\text{eutAB}} < T_{\text{eutBC}} < T_{\text{eutAC}}$



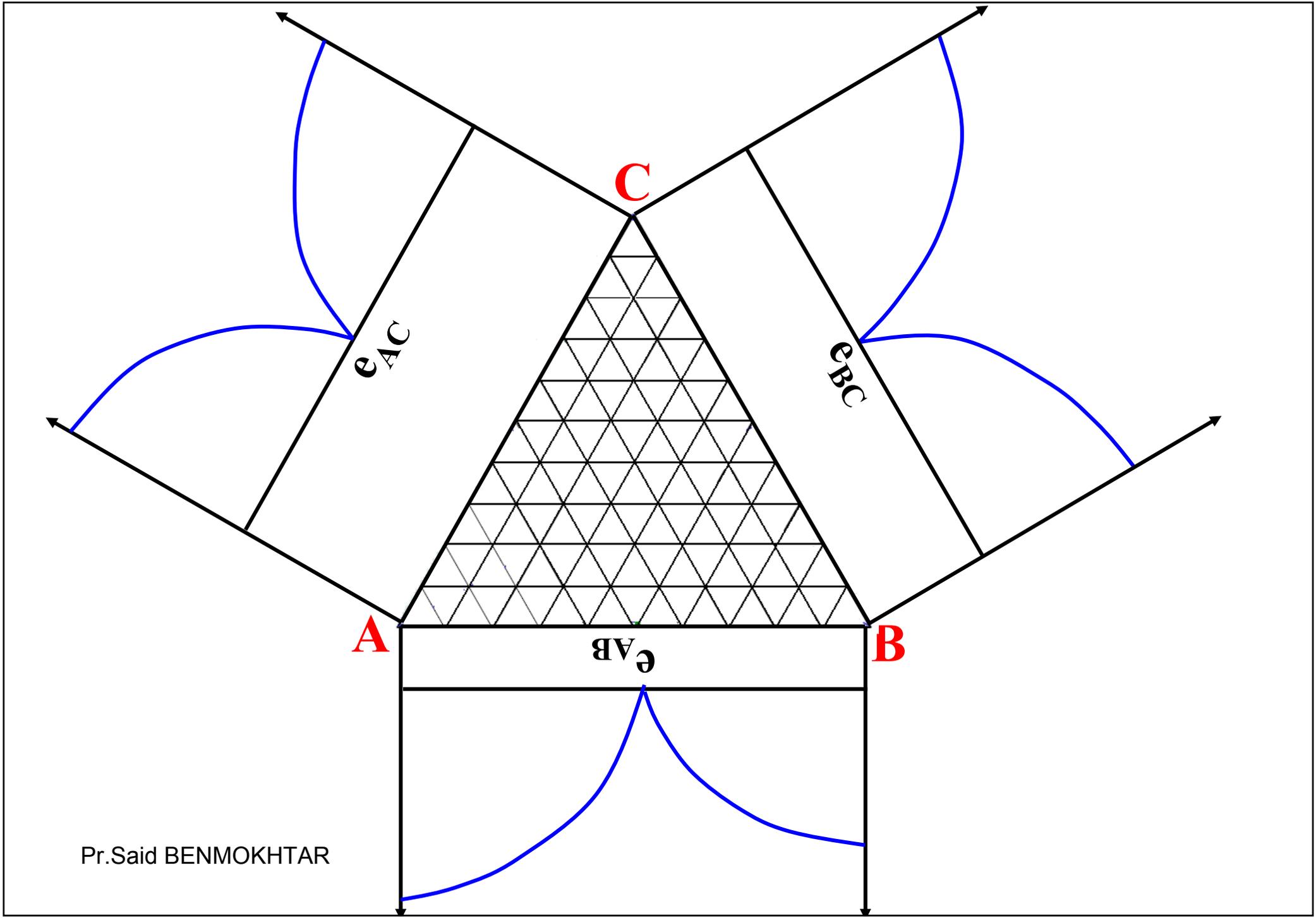
$$T_{\text{eutAB}} < T_{\text{eutBC}} < T_{\text{eutAC}}$$



Pr.Said BENMO

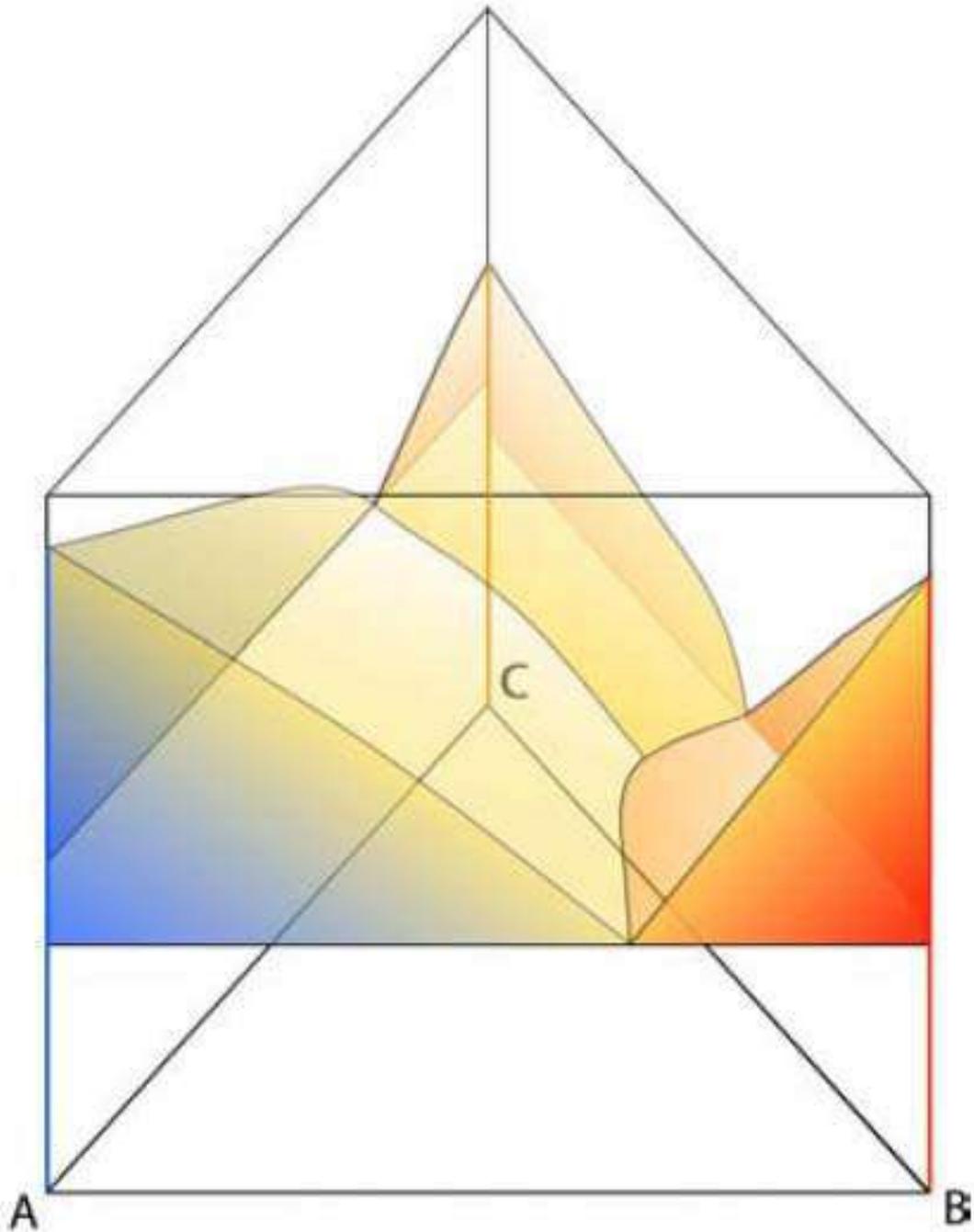
A

B

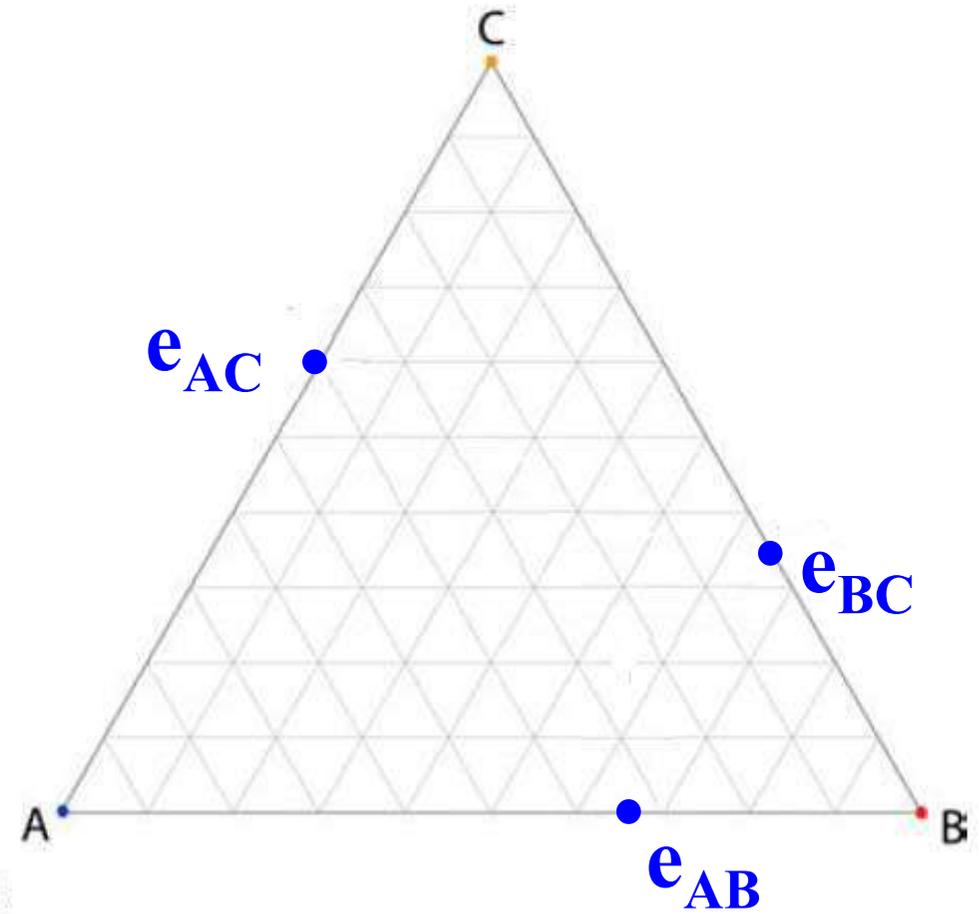
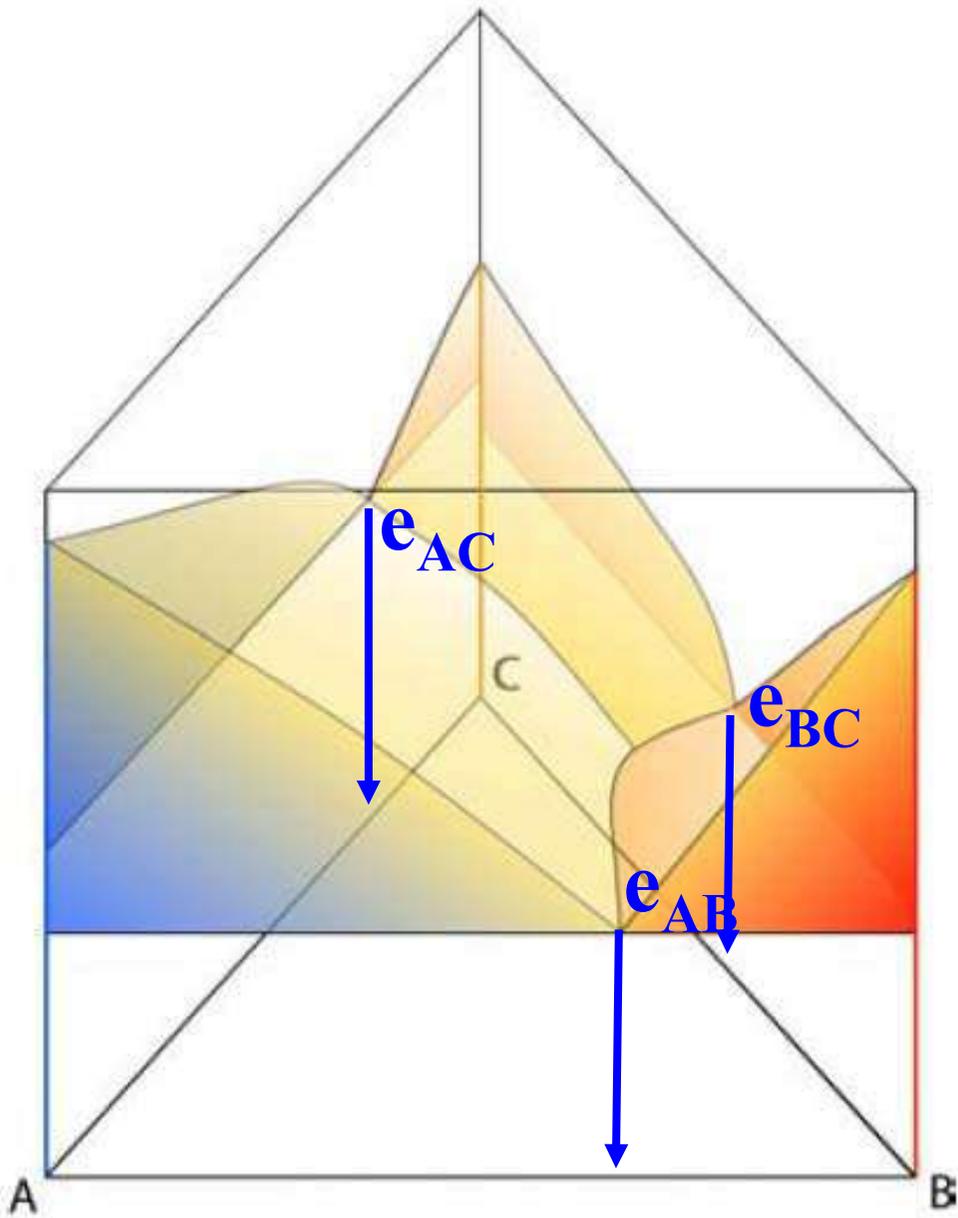


Pr.Said BENMOKHTAR

Pr.Said BENMO

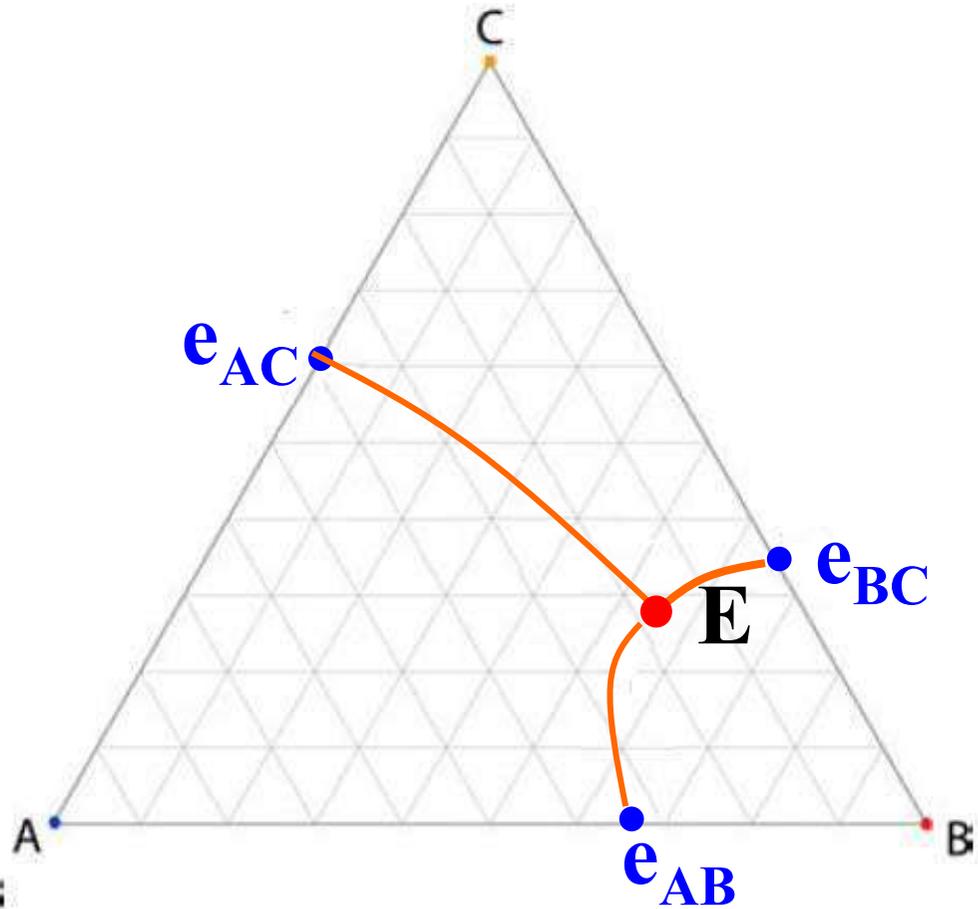
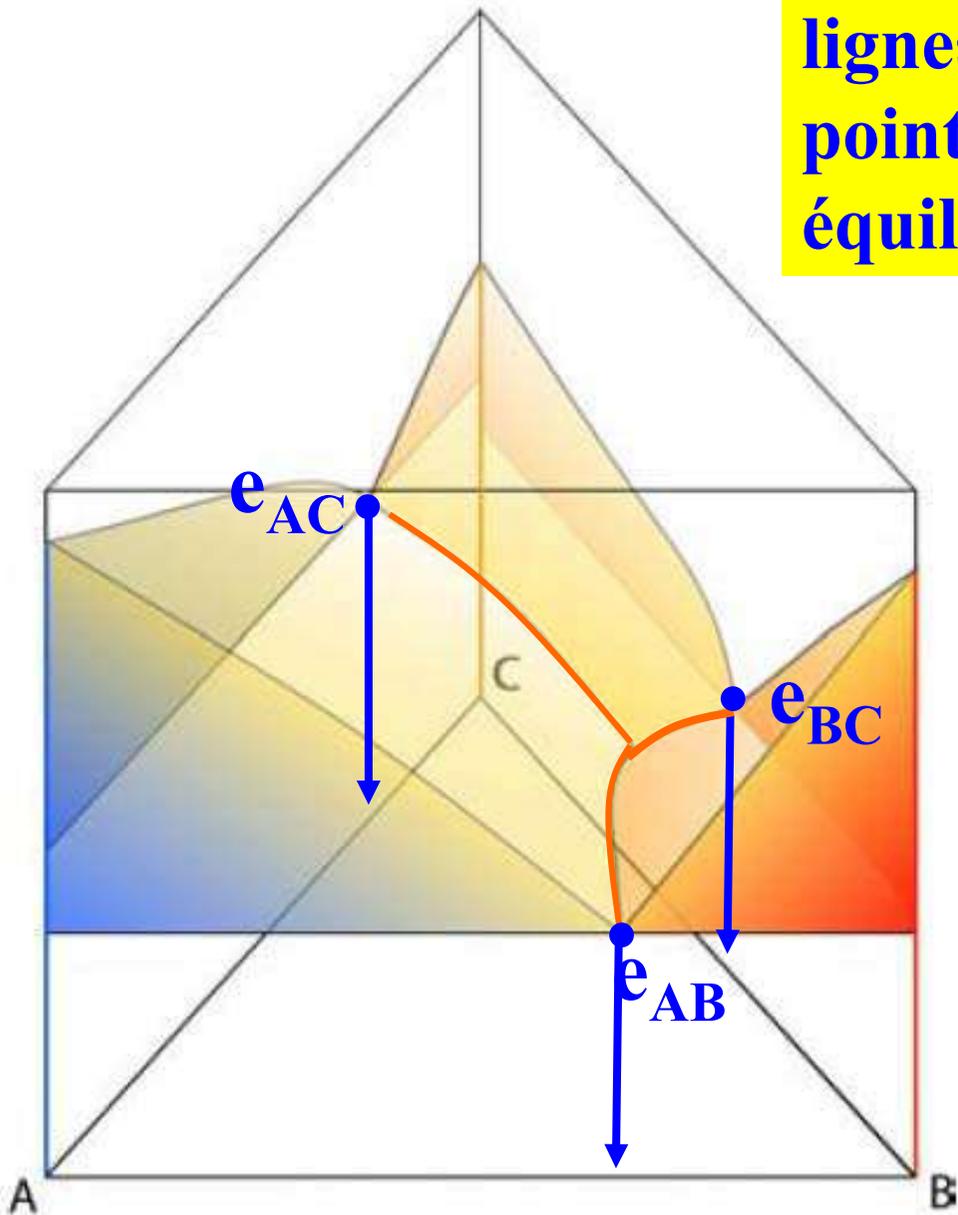


Projection des nappes de liquidus



Pr.Said BENMOKHTAR

lignes monovariantes partant des points eutectiques binaires : équilibres tri-phasés



lignes monovariantes partant des points eutectiques binaires : équilibres tri-phasés

point invariant à la jonction des lignes monovariantes: équilibre de 4 phases

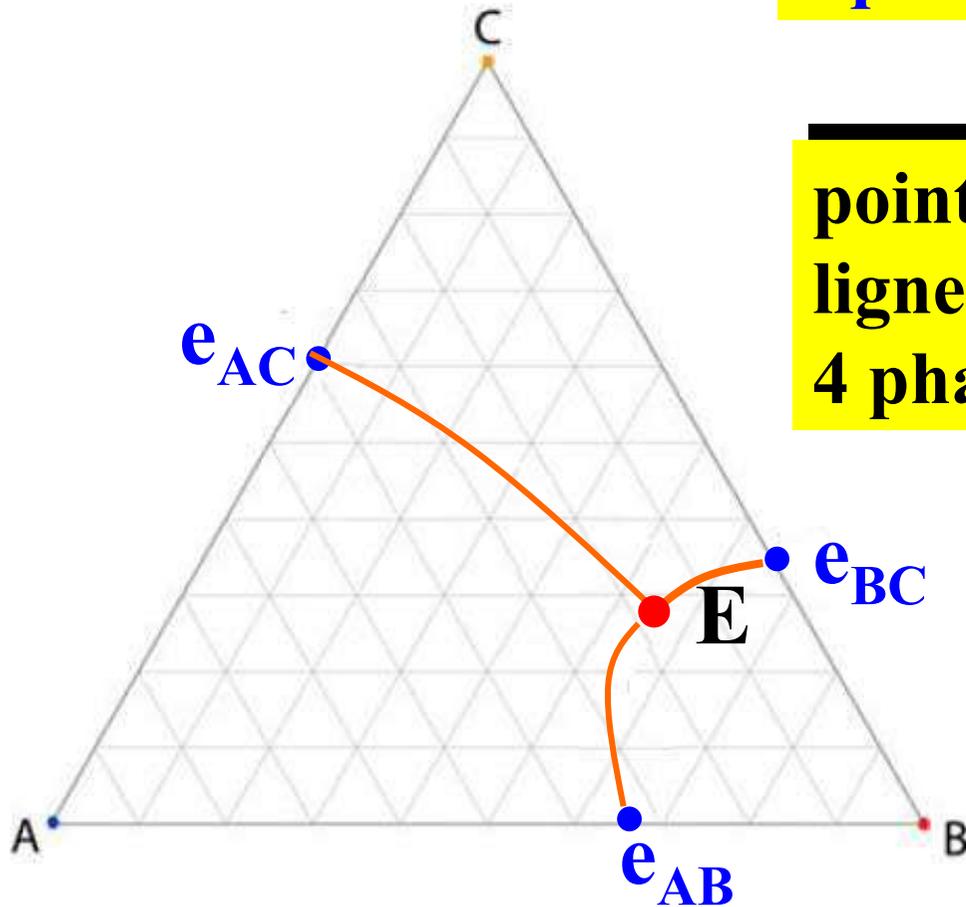


Schéma réactionnel

Binaire A-B

Binaire A-C

Binaire B-C

Te_{AB}

Te_{AC}

Te_{BC}

e_{AB} liquide \rightarrow A+B

e_{AC} liquide \rightarrow A+C

e_{BC} liquide \rightarrow B+C

Liquide \rightarrow A + B + C

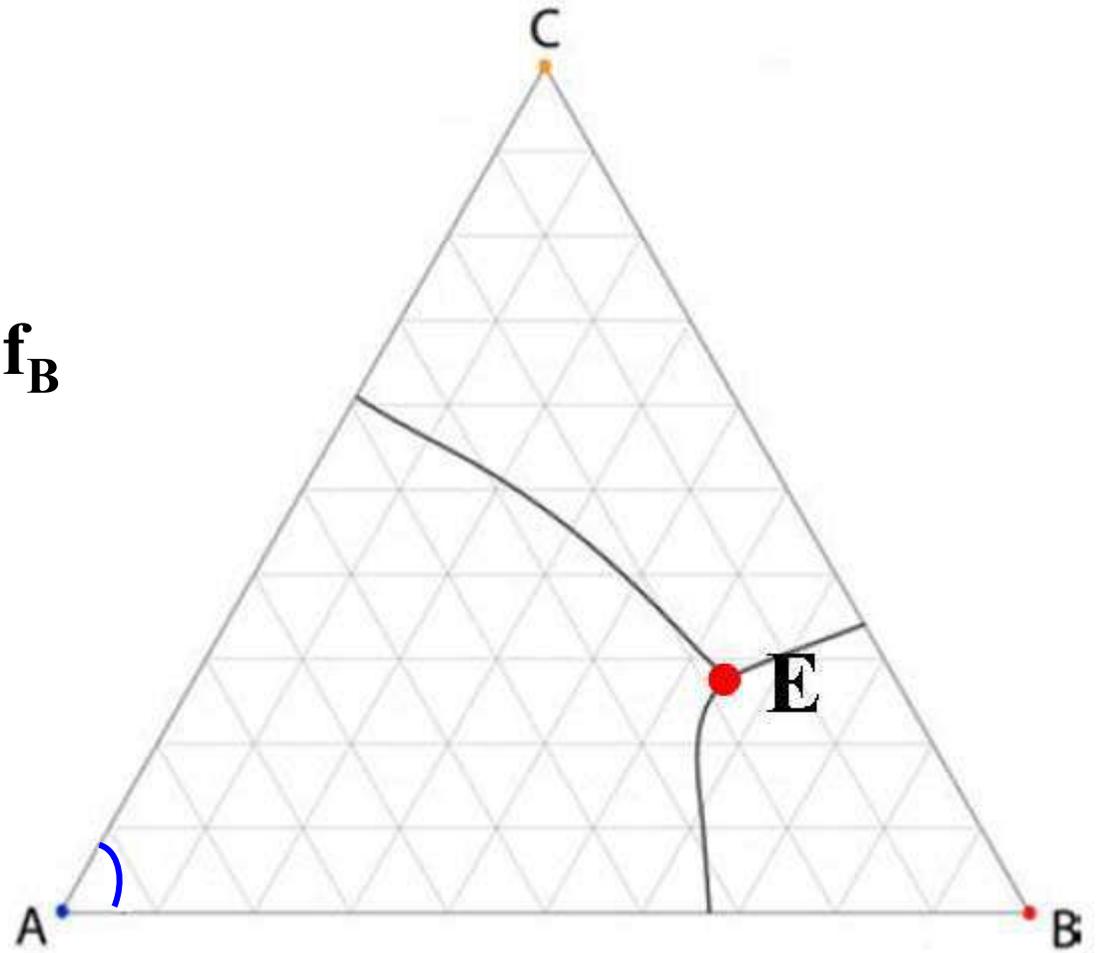
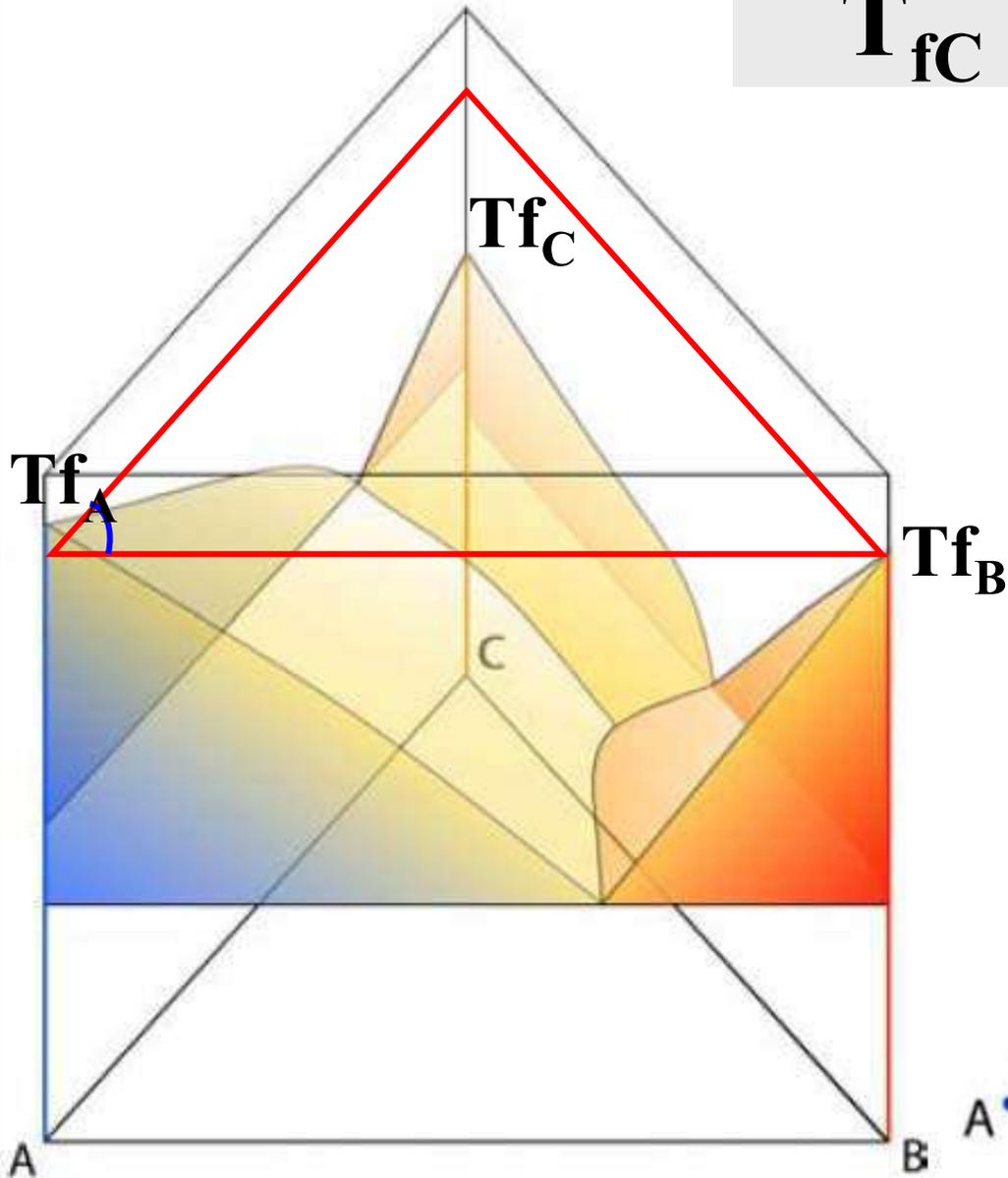
E

Te

Coupes isothermes

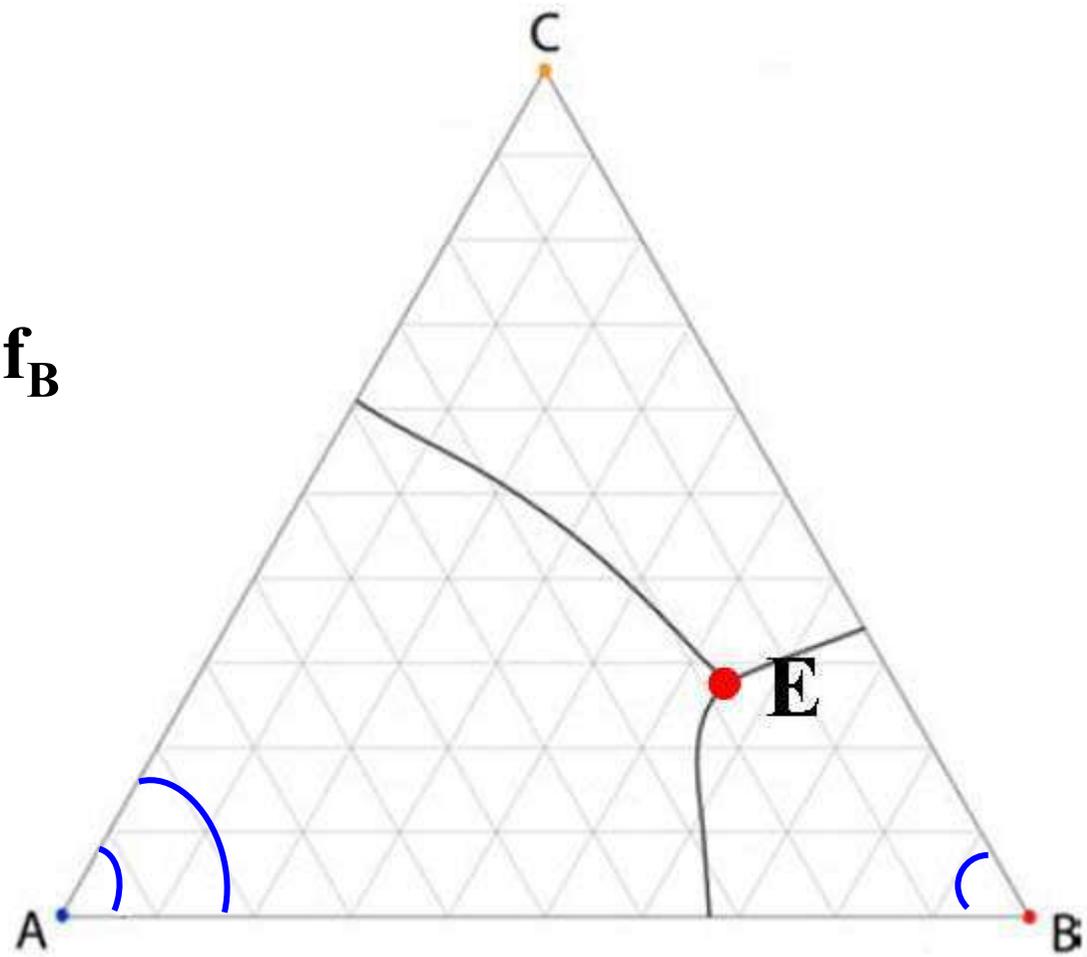
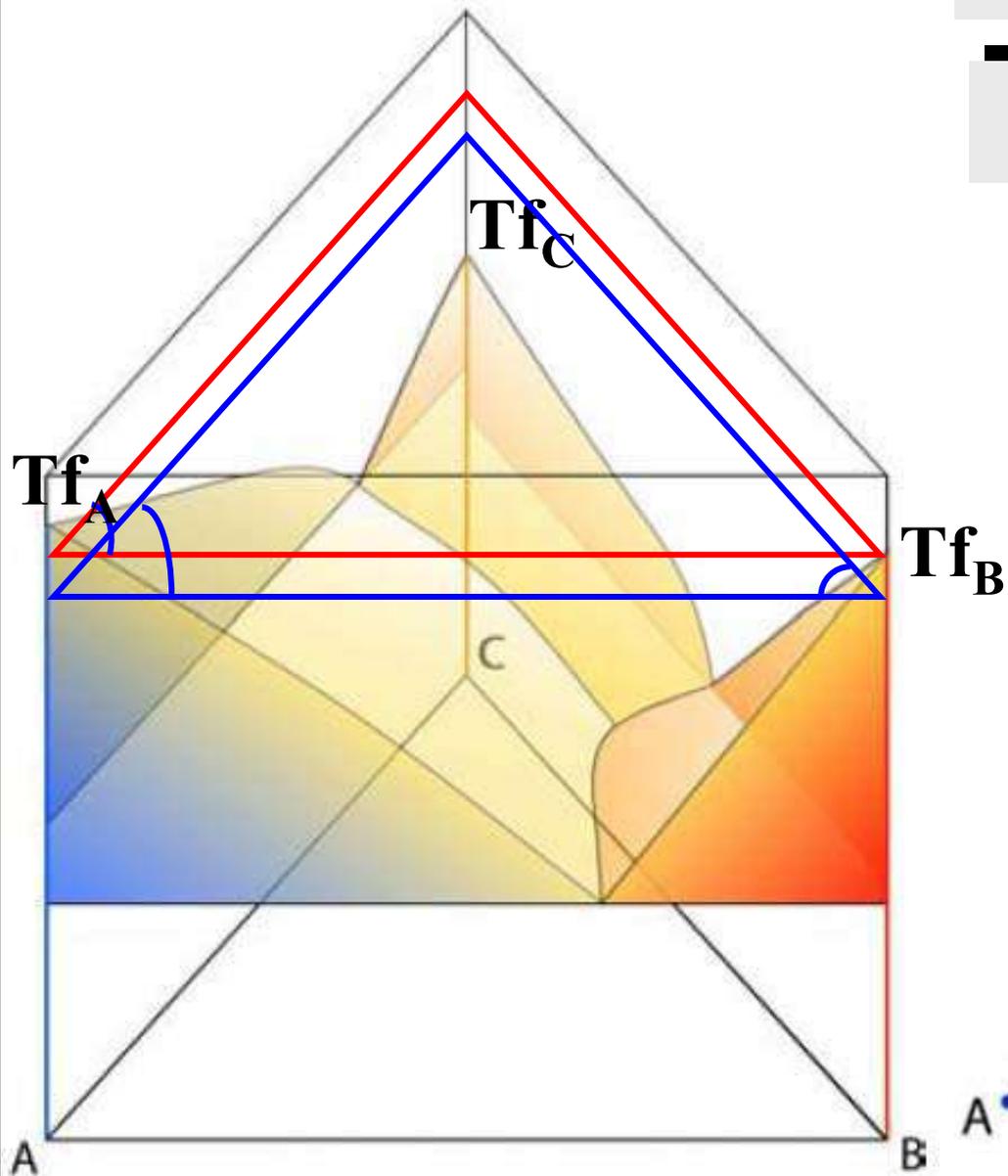
Pr.Said BENMOKHTAR

$$T_{fC} < T_{fB} < T < T_{fA}$$



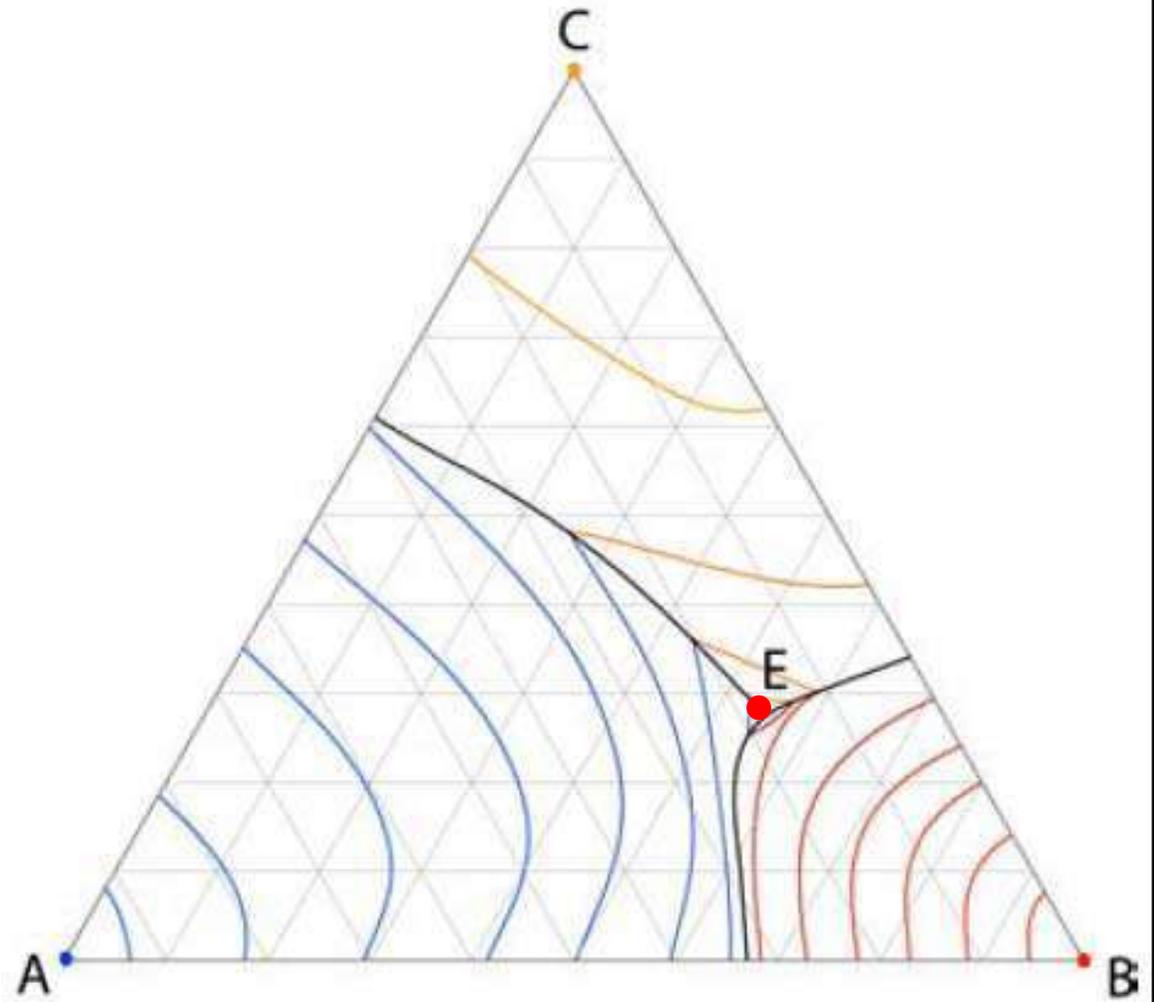
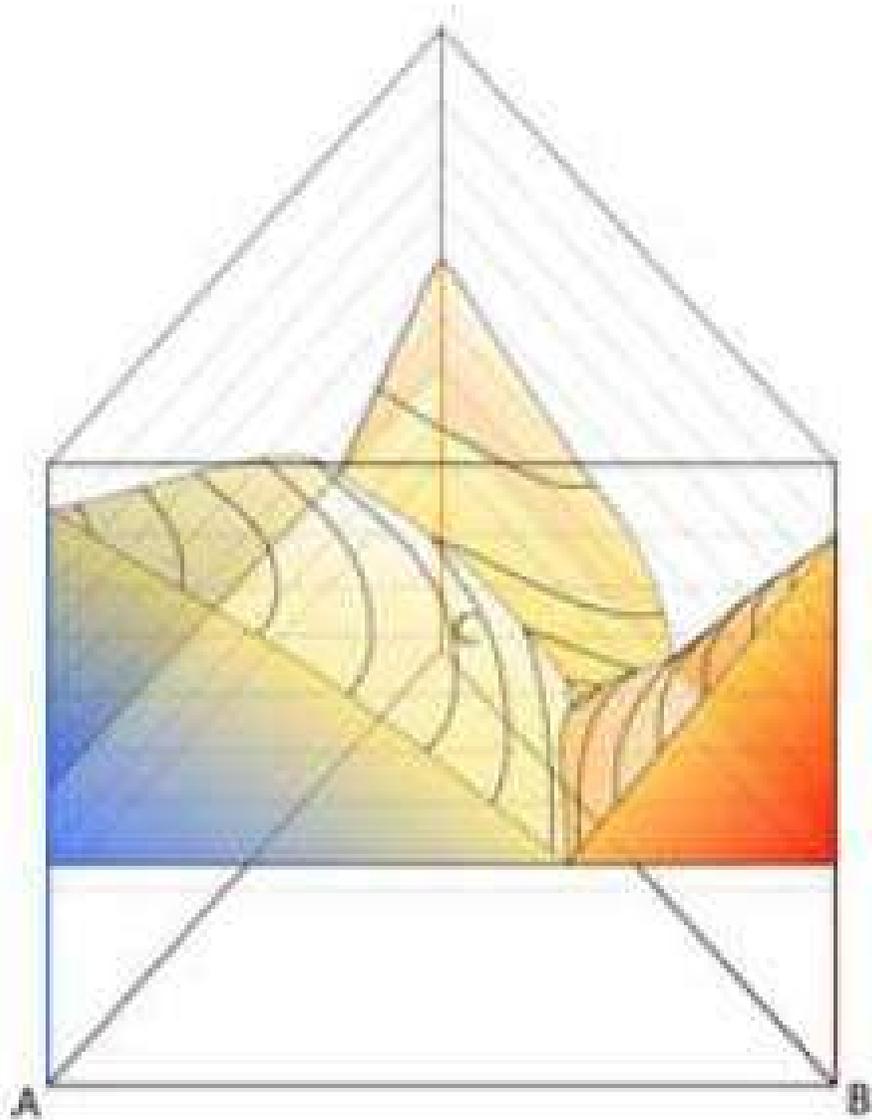
$$\text{⌘ } T_{fC} < T_{fB} < T < T_{fA}$$

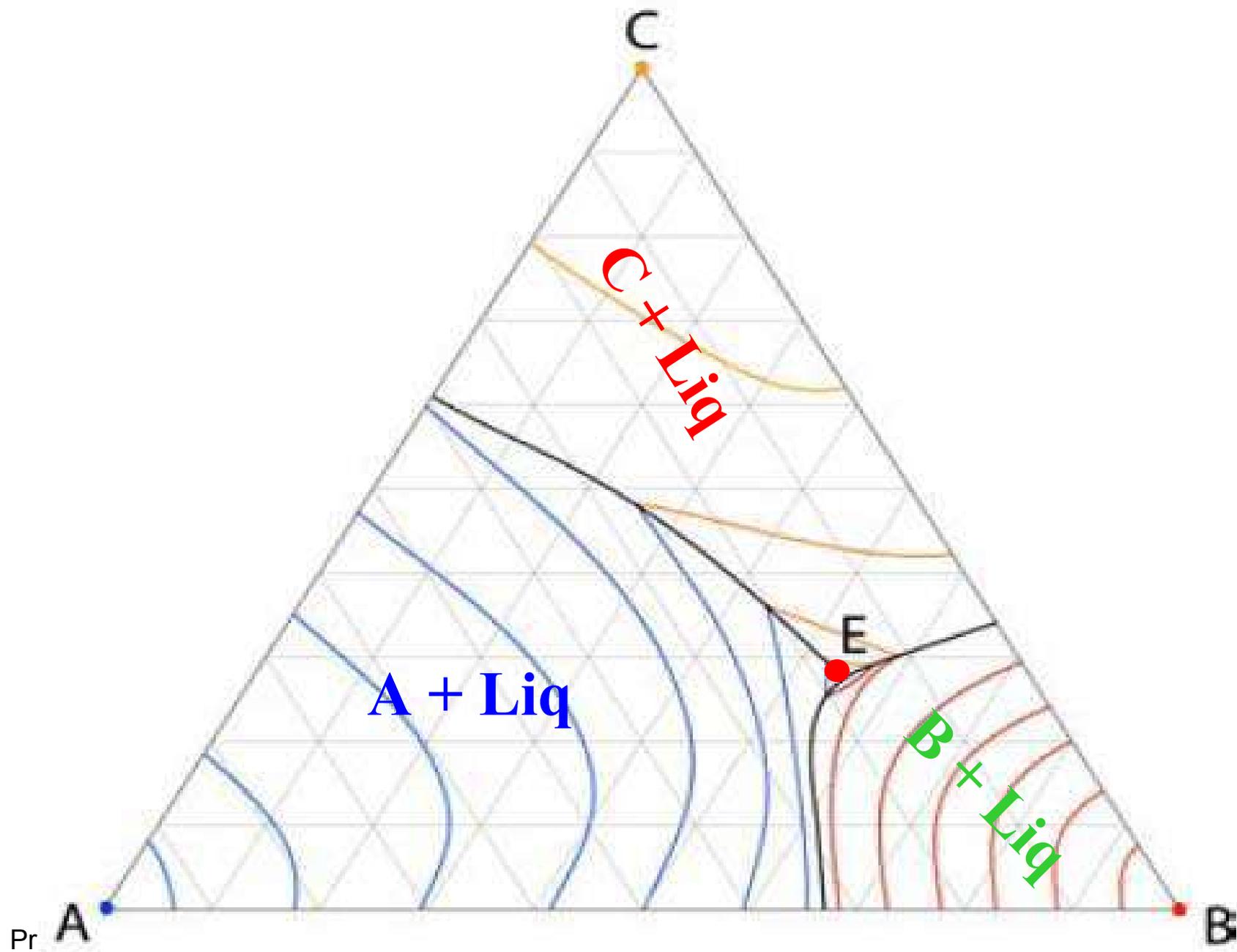
$$\text{⌘ } T_{fC} < T < T_{fB} < T_{fA}$$



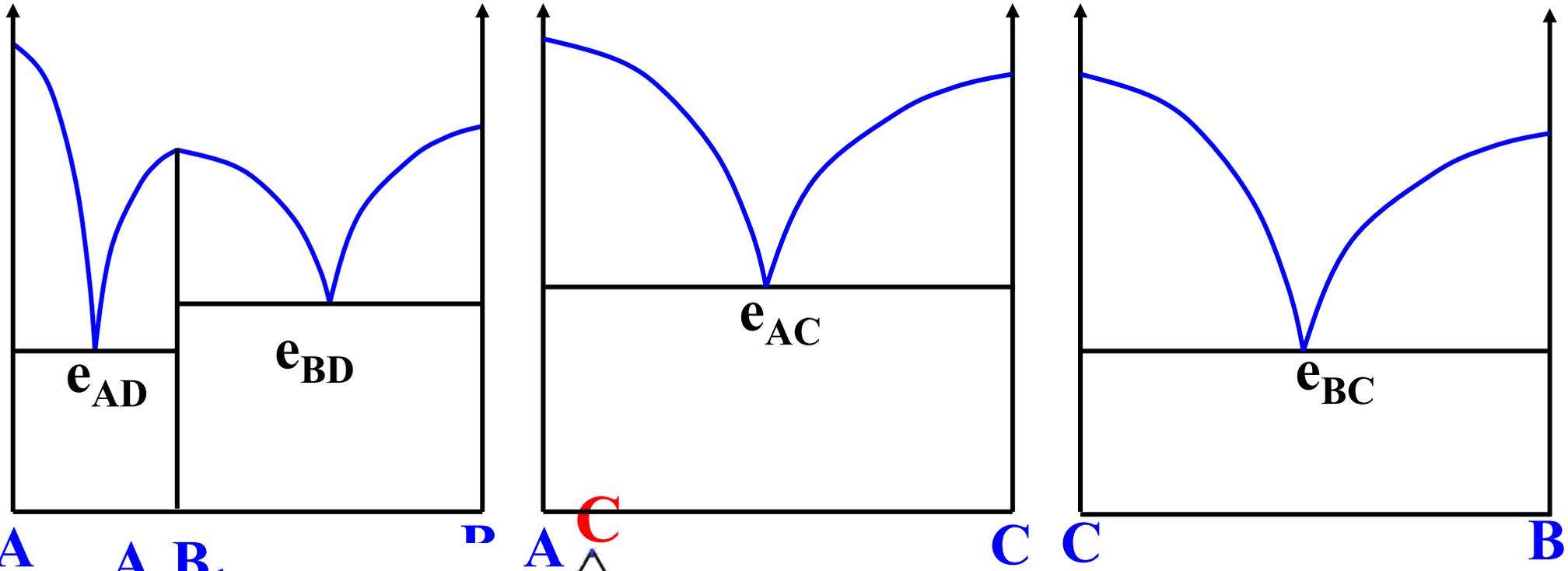
Pr.Said BENMOKHTAR

Isothermes décroissantes vers E





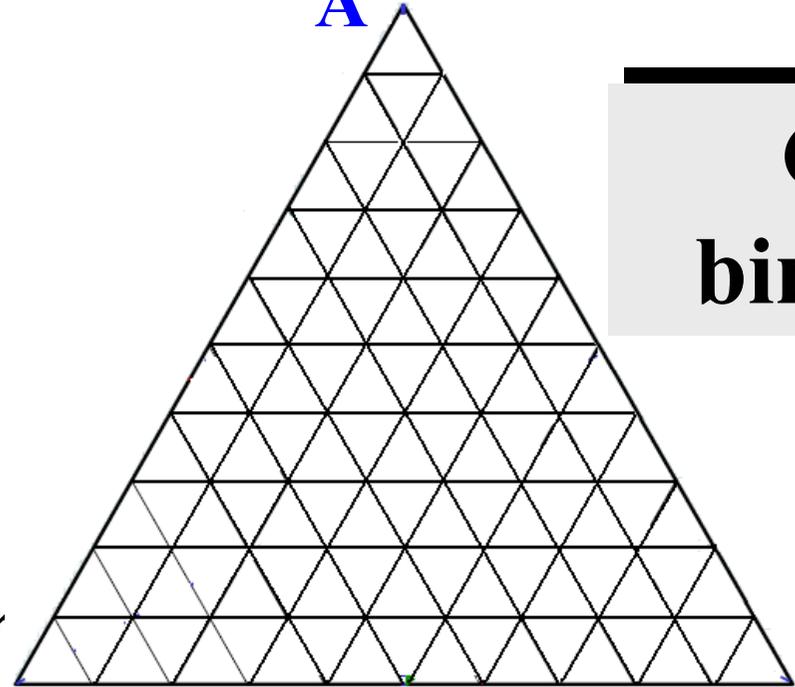
Avec un composé binaire à fusion congruente



A $A_x B_{1-x}$ B

A C C B

**Composé défini
binaire: $D = A_x B_{1-x}$**

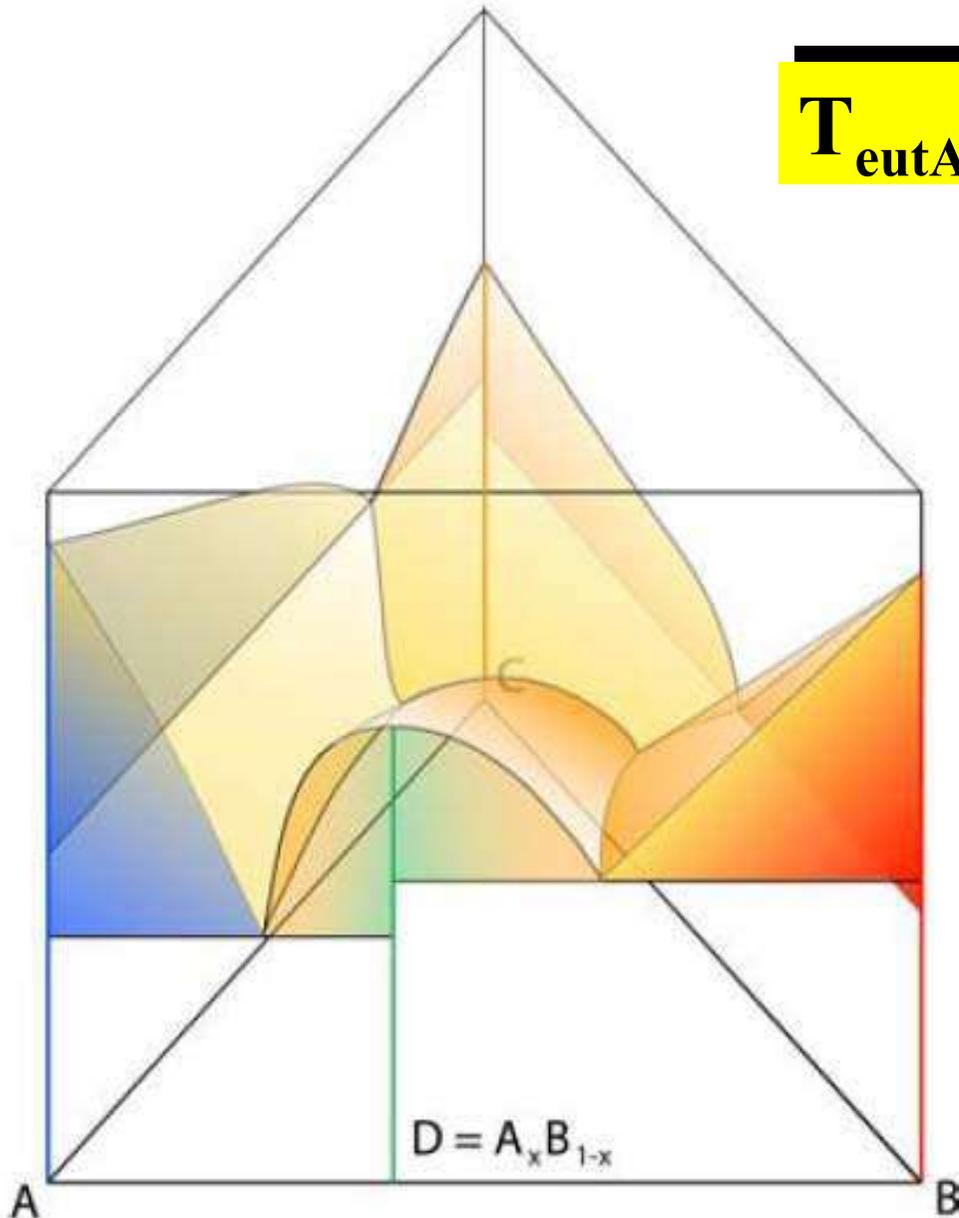


Pr.Said BENMOR **A**

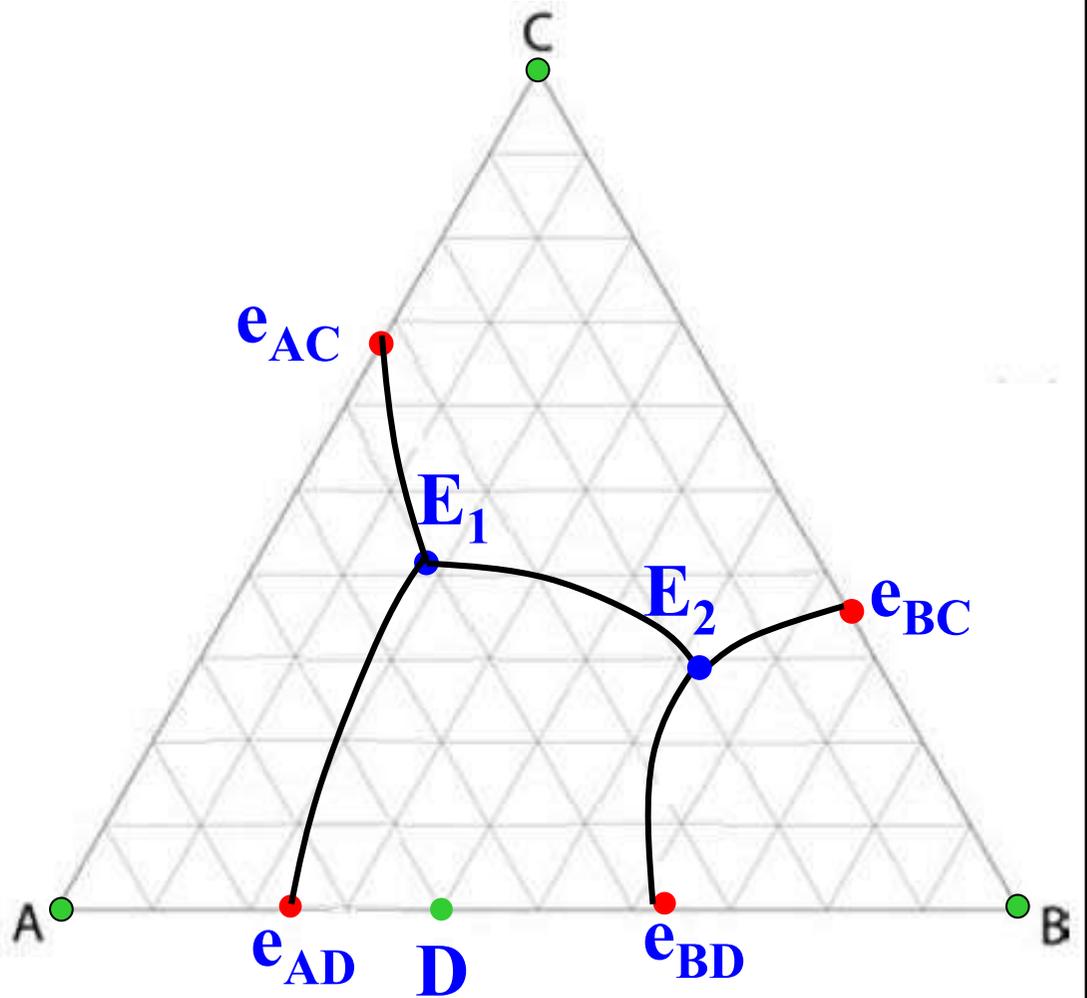
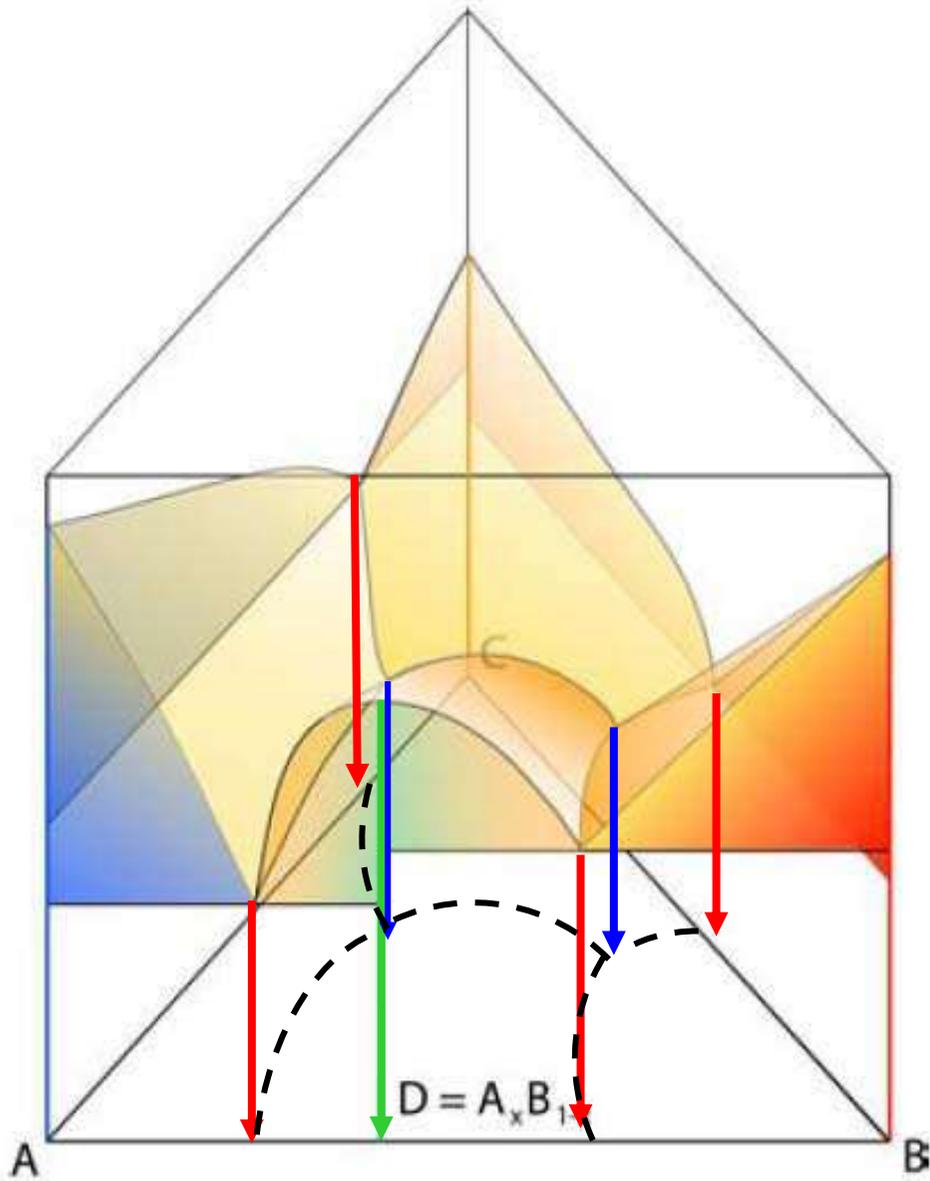
B

Composé défini binaire: $D = A_xB_{1-x}$

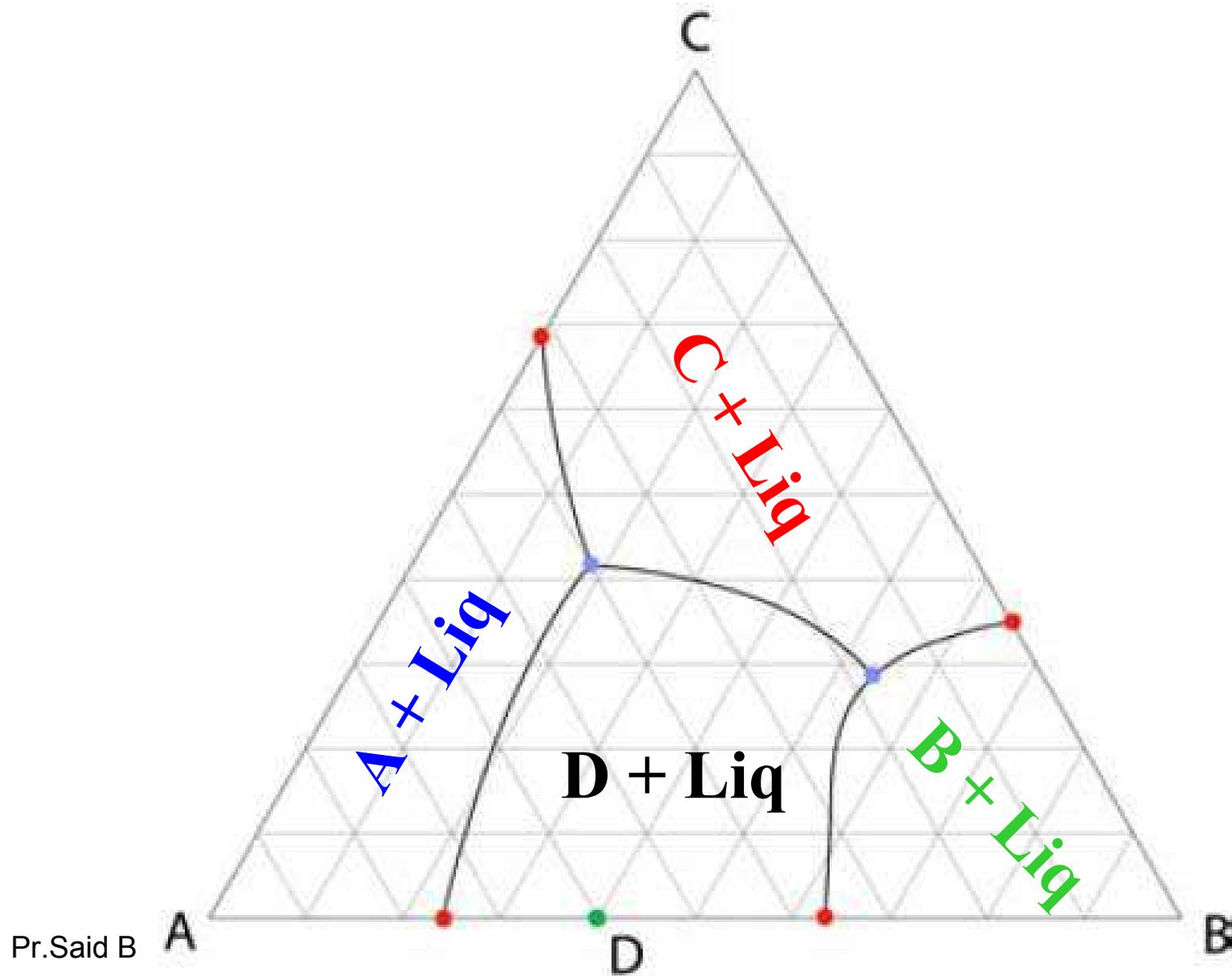
$$T_{\text{eutAD}} < T_{\text{eutBC}} < T_{\text{eutBD}} < T_{\text{eutAC}}$$



Projection des lignes monovariantes séparant les nappes de liquidus

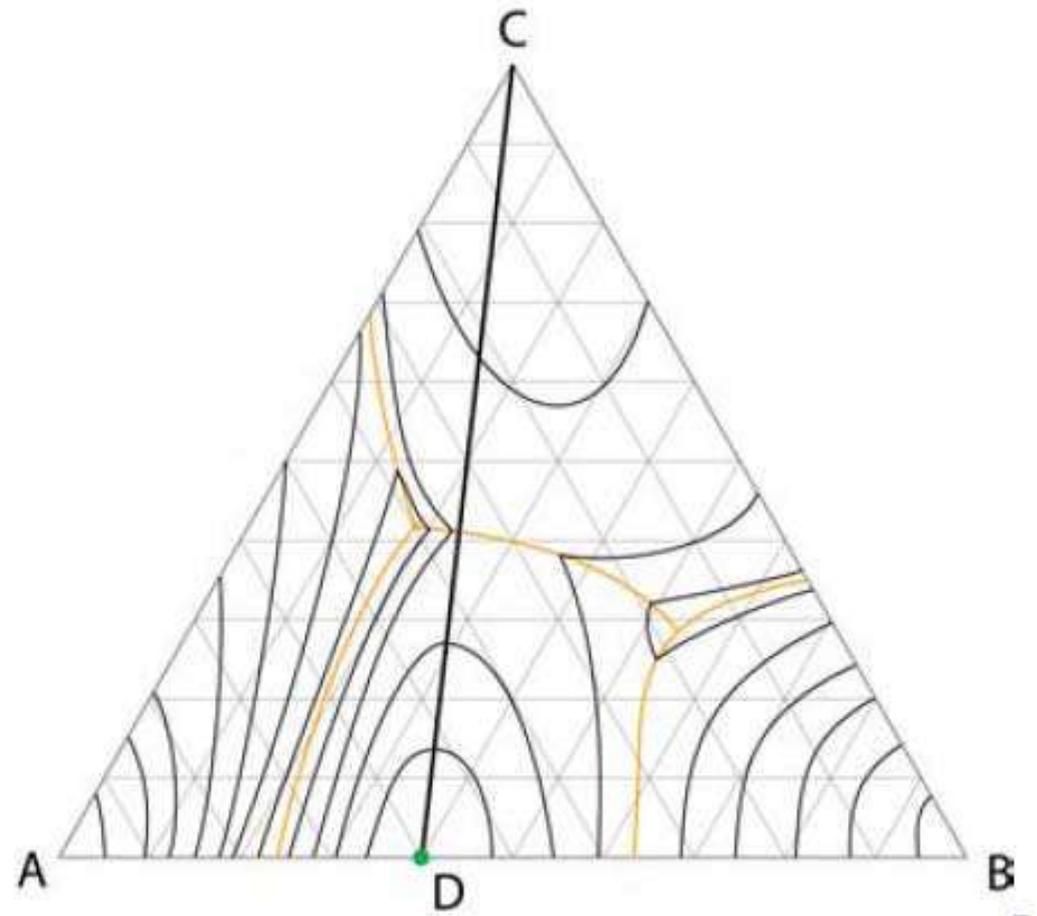
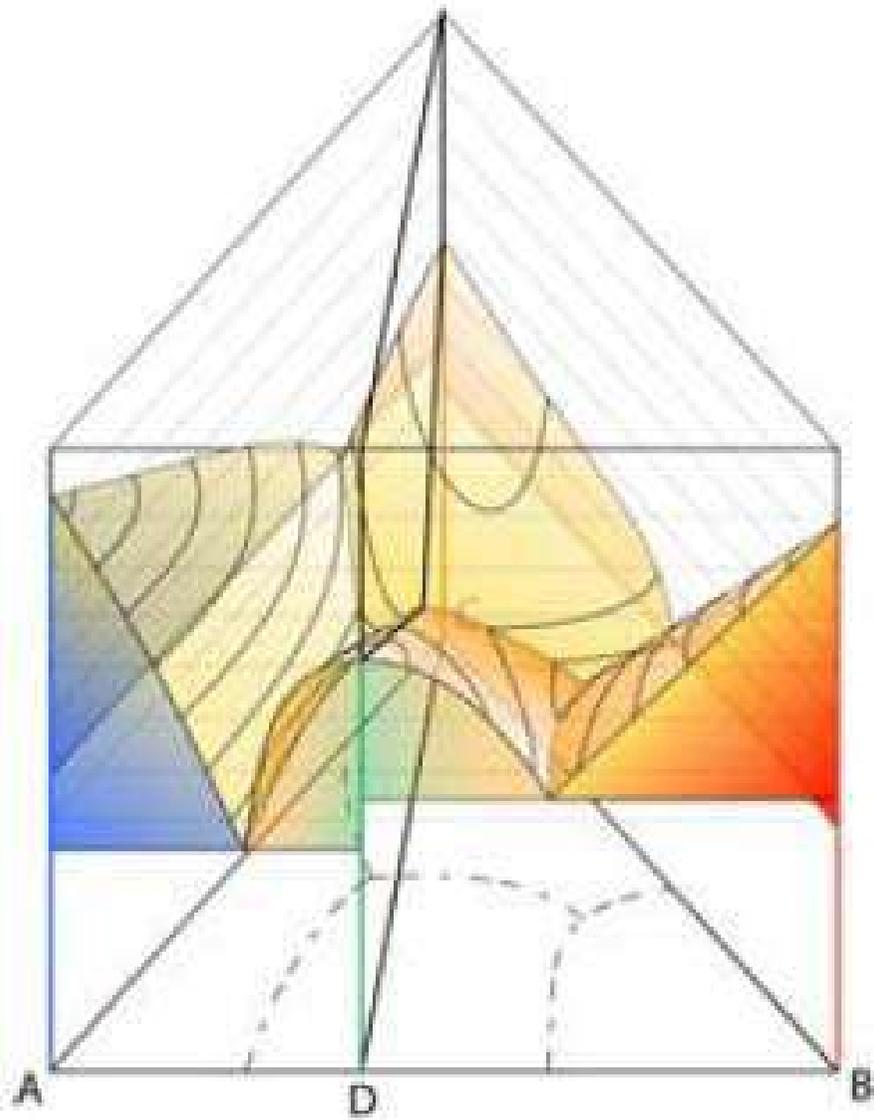


Pr.Said BENMOKHTAR



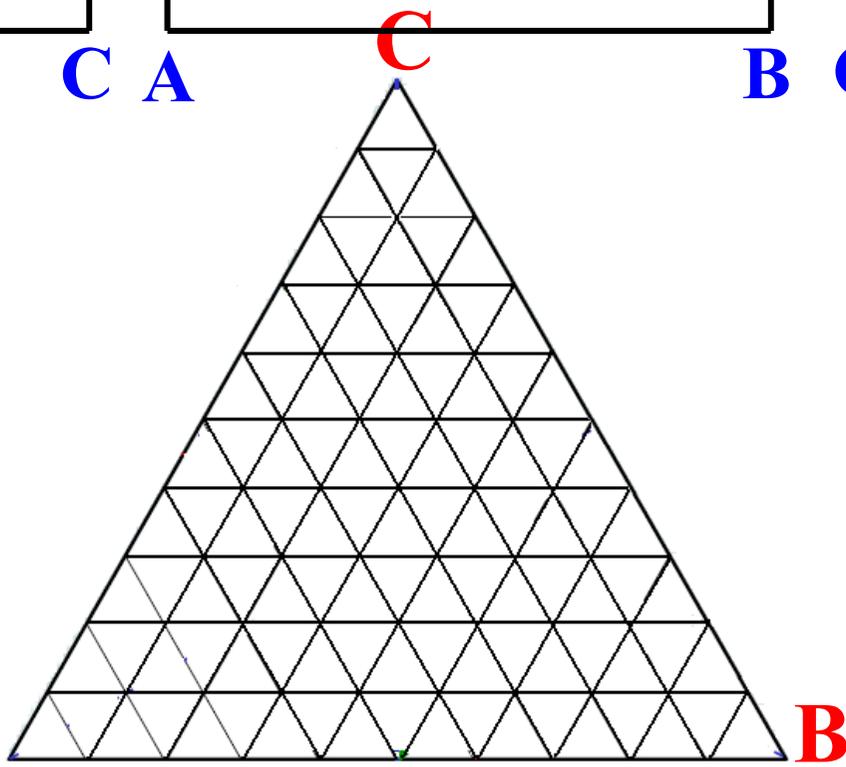
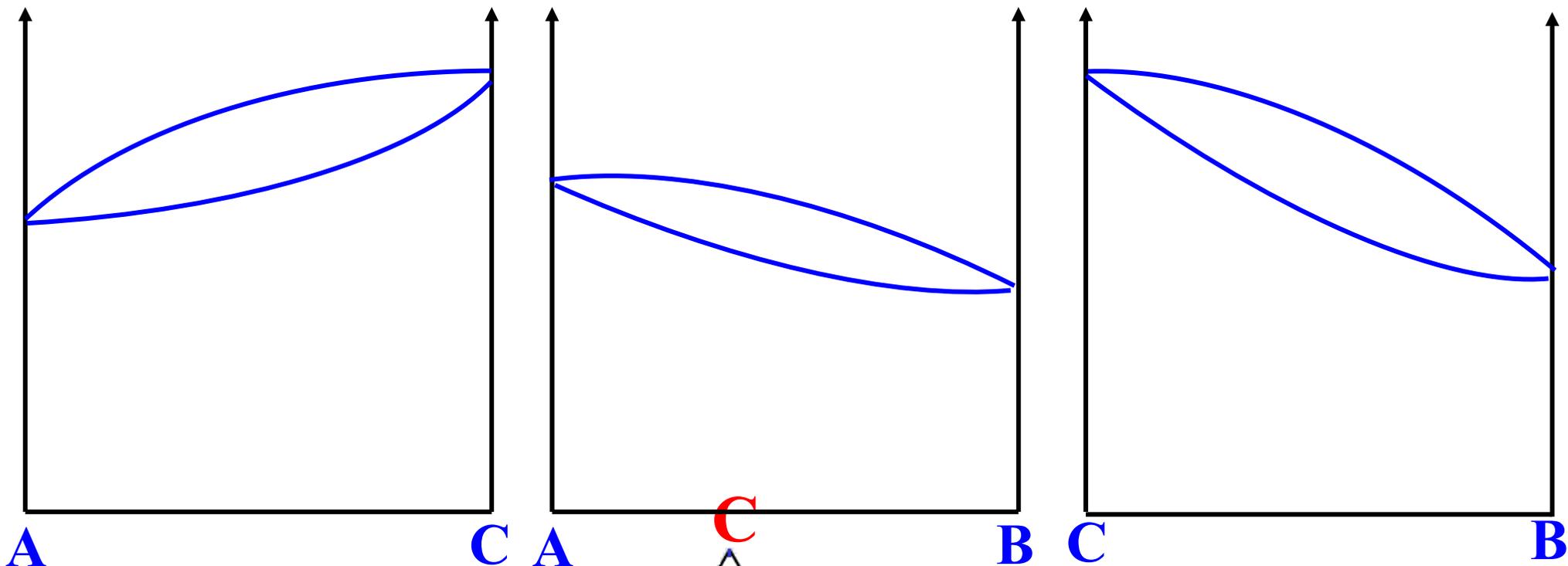
Coupes isothermes

Pr.Said BENMOKHTAR



Pr.Said BENMOKHTAR

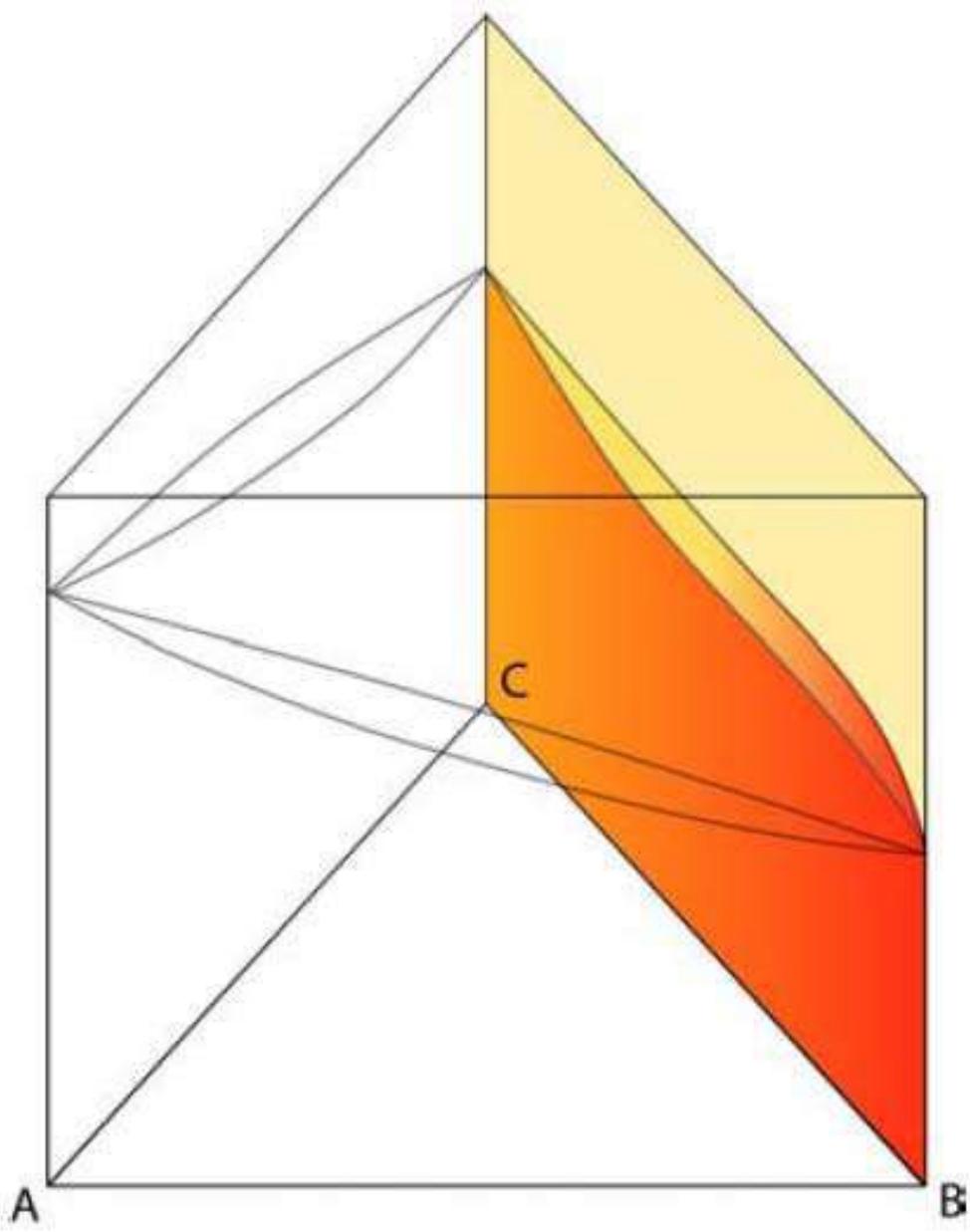
3 éléments complètement miscibles



Pr.Said BENMOKHTAR

A

B

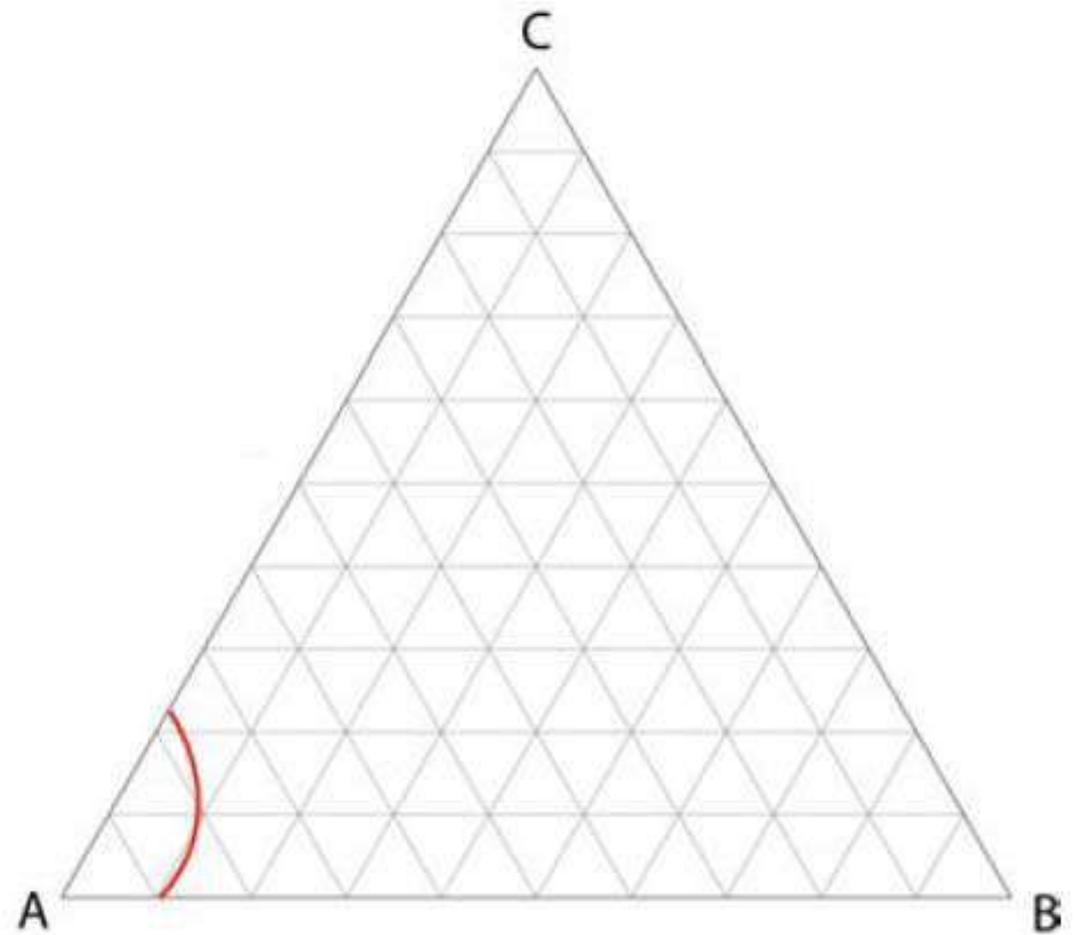
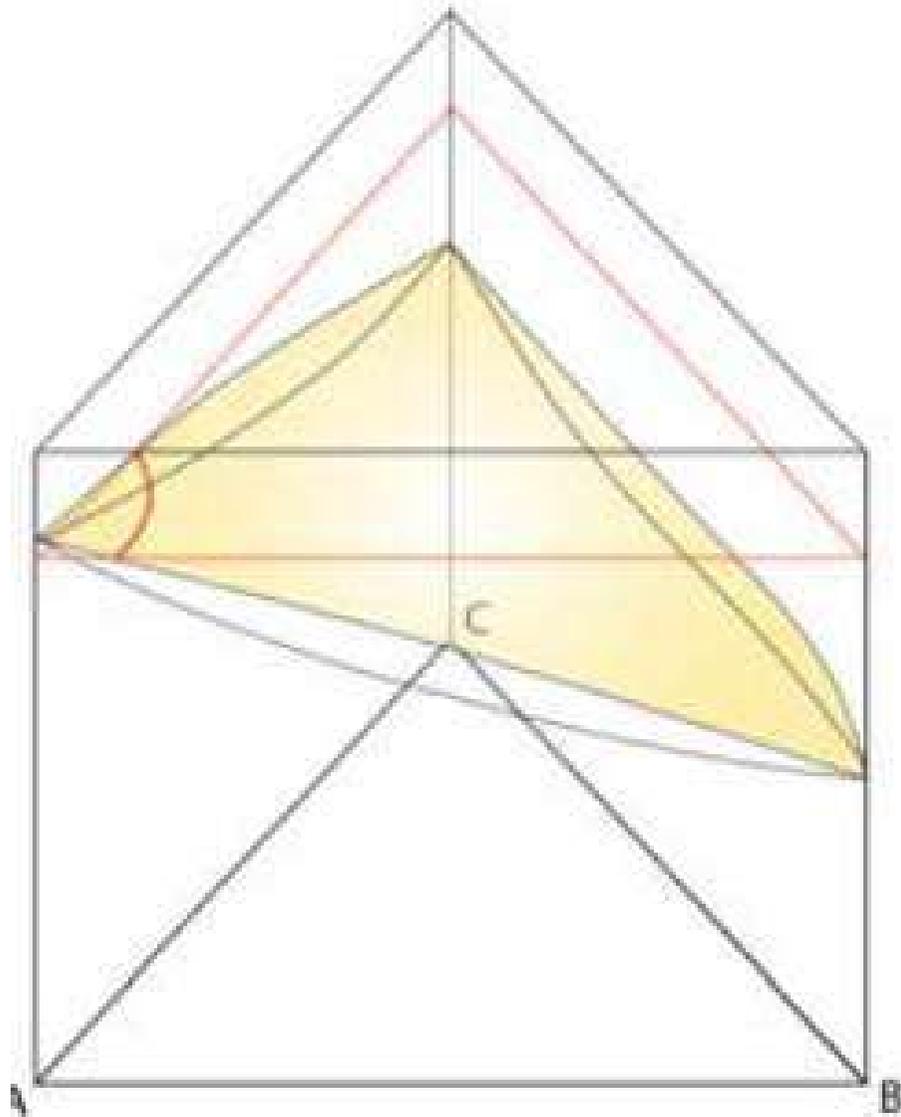


$$T_{fA} > T_{fC} > T_{fB}$$

Coupes isothermes

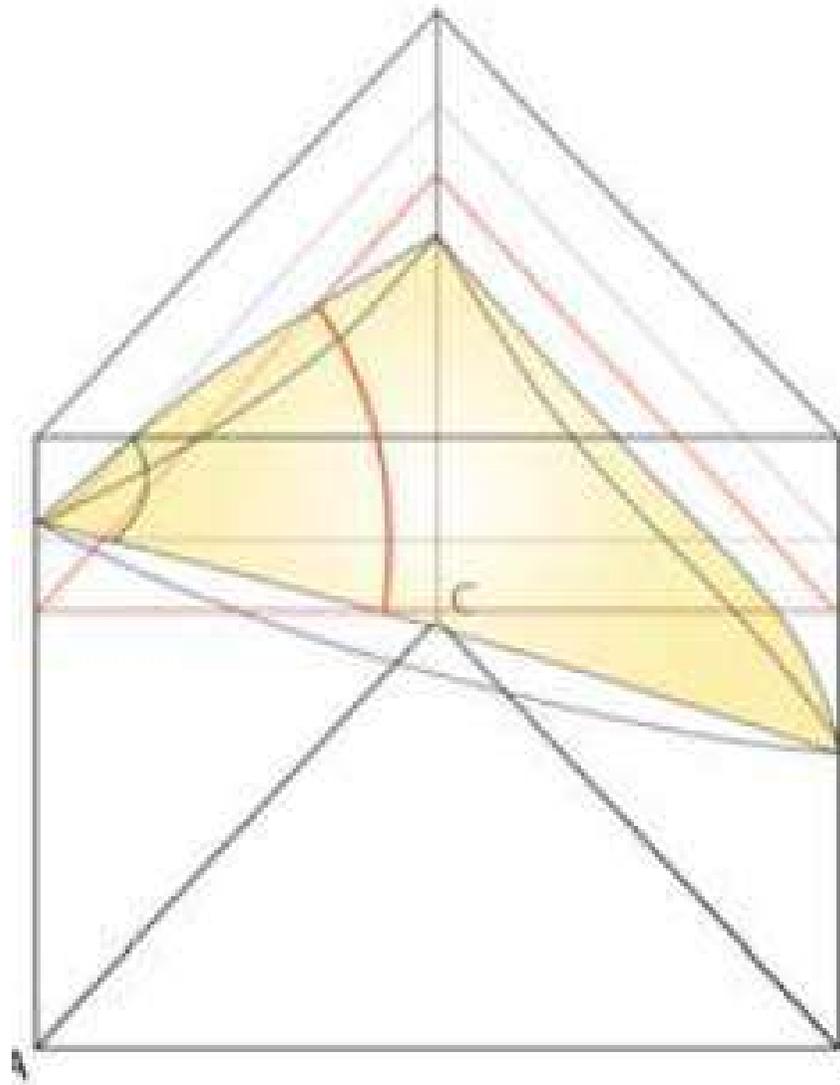
Pr.Said BENMOKHTAR

$$T_1 < T_{fA}$$

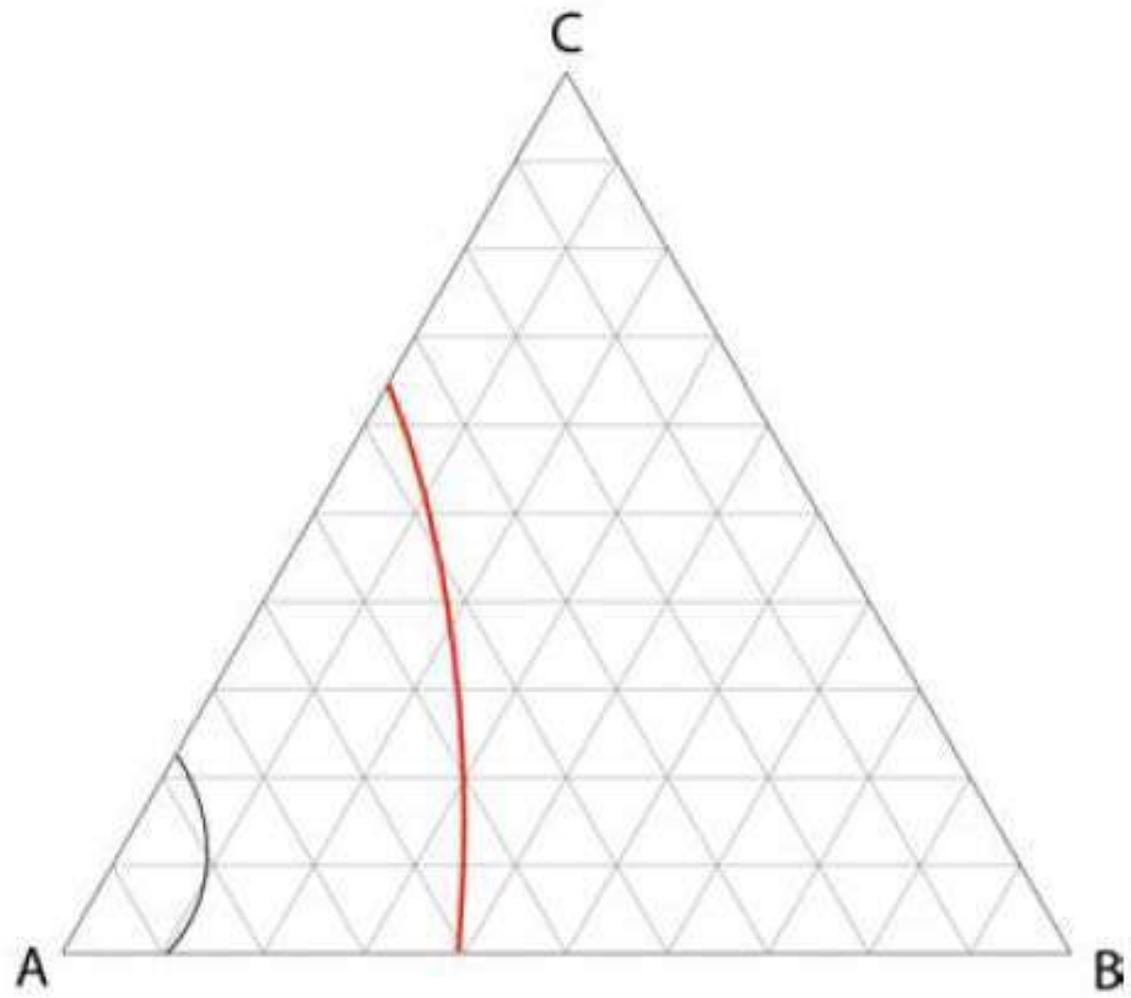


Pr.Said BENMOKHTAR

$$T_1 < T_{fA}$$



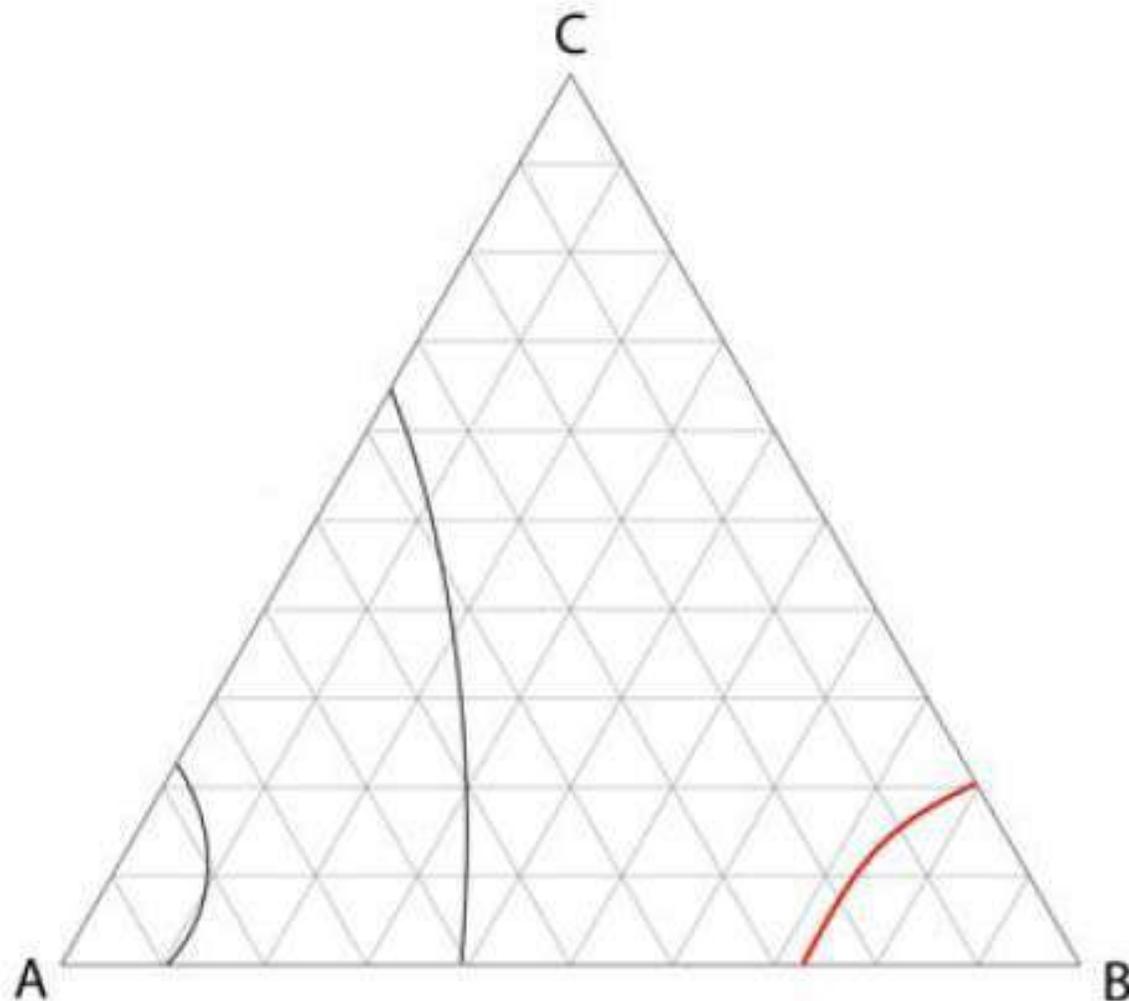
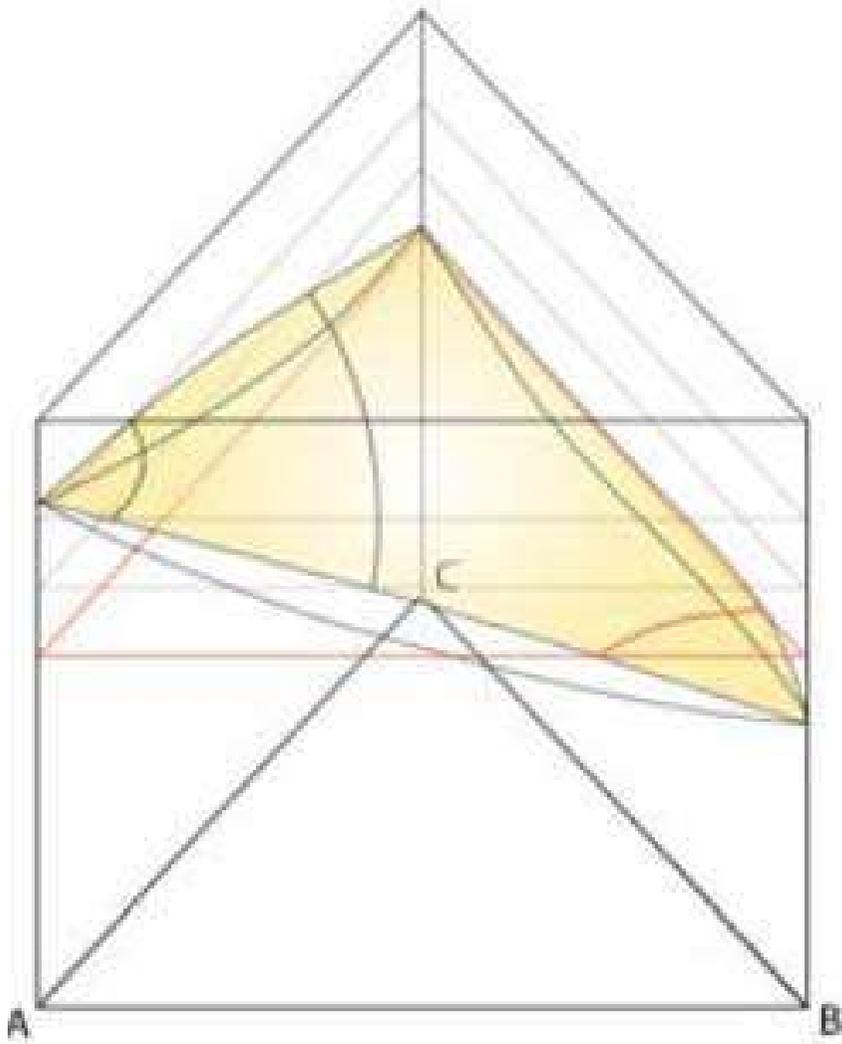
$$T_2 < T_1 < T_{fA}$$



$$T_1 < T_{fA}$$

$$T_2 < T_1 < T_{fA}$$

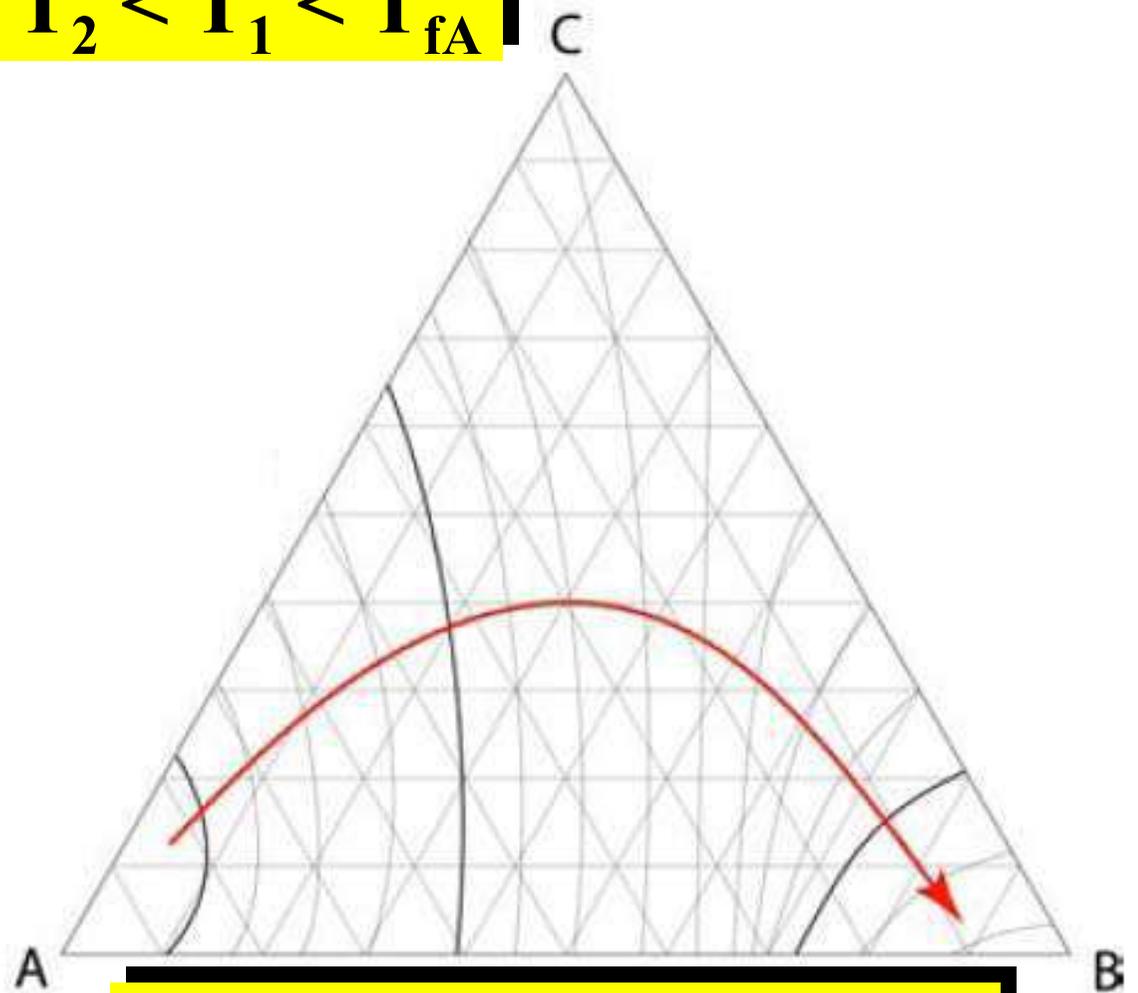
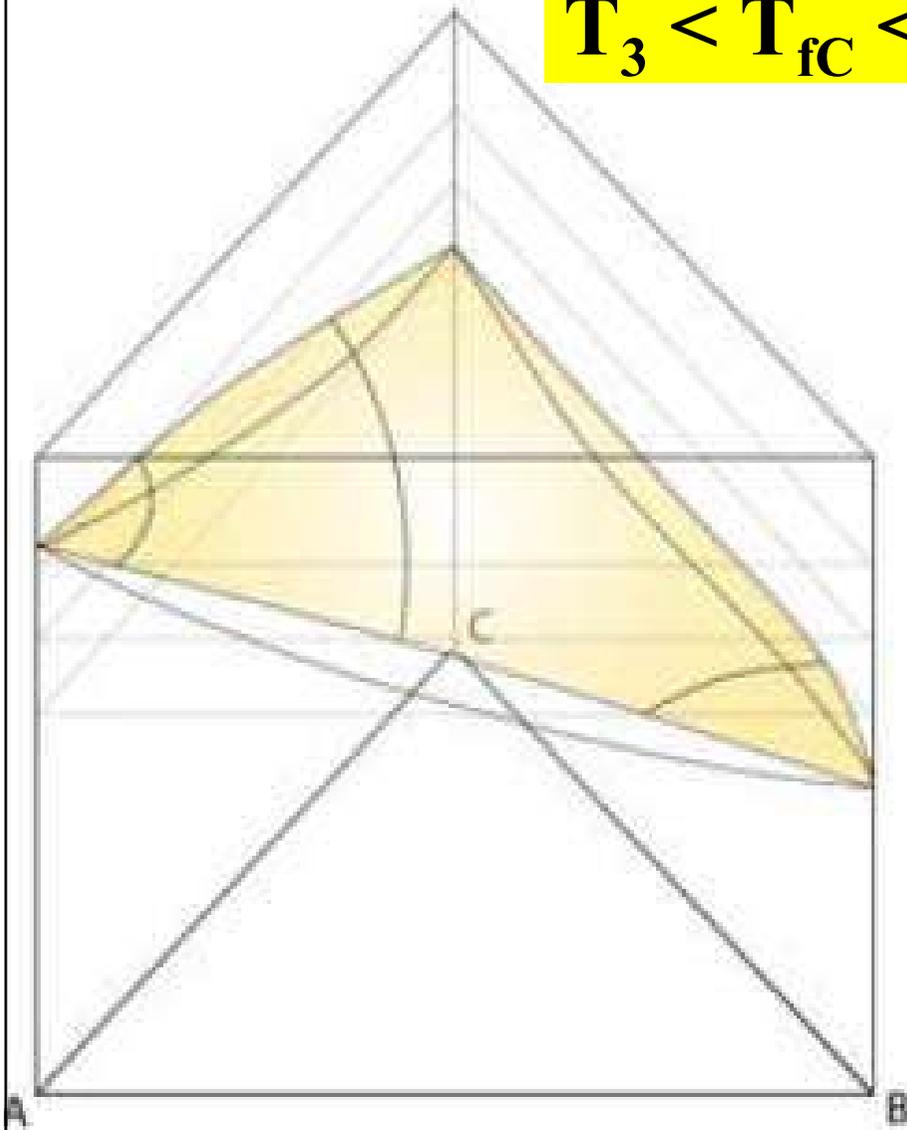
$$T_3 < T_{fC} < T_2 < T_1 < T_{fA}$$



$$T_1 < T_{fA}$$

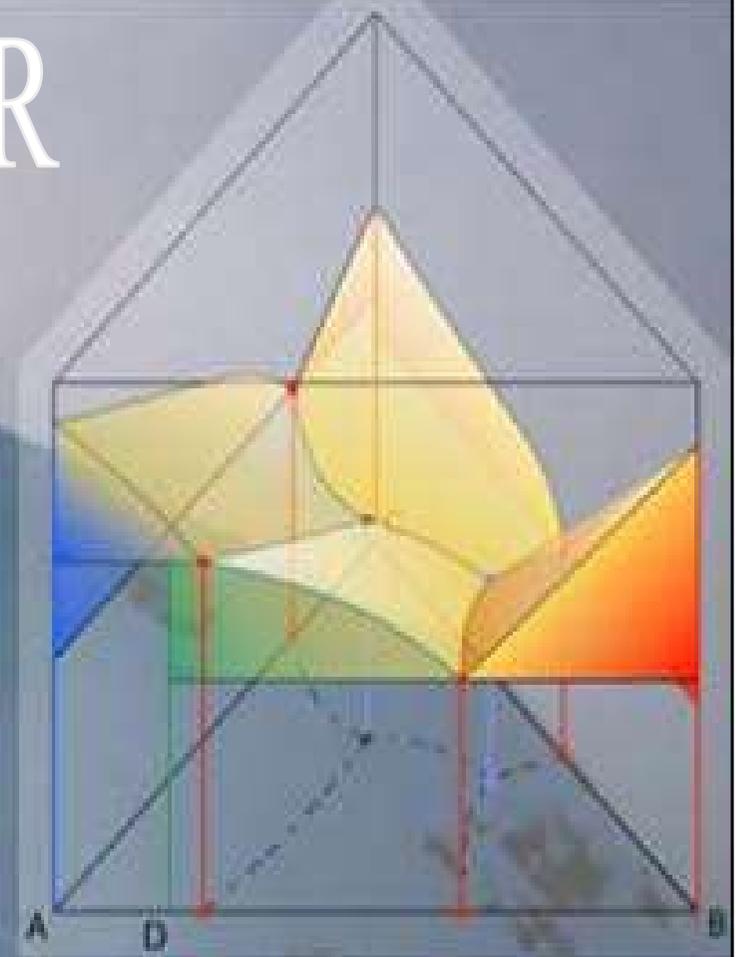
$$T_2 < T_1 < T_{fA}$$

$$T_3 < T_{fC} < T_2 < T_1 < T_{fA}$$



**Isothermes décroissantes
de A vers B car**

Pr. Saïd BENMOKHTAR



Meilleurs vœux de réussite à toutes et à tous

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

