République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique

Universitaire de Relizane

Faculté des sciences et technologie

Département de chimie

Thermochimie et Thermodynamique

Filière « Chimie »

Master 1 « Chimie des matériaux »

Chapitre 2 : Etude thermodynamique d'un mélange de deux corps purs

1. Titre et concentrations.

Le titre d'une solution est la quantité de matière (masse en grammes) du soluté dans 100 g du mélange et la concentration est la quantité de matière du soluté dans un volume de solution. Si la quantité de matière est exprimée en nombre de moles, alors nous avons une concentration molaire et si elle est exprimée en masse, nous avons une concentration massique

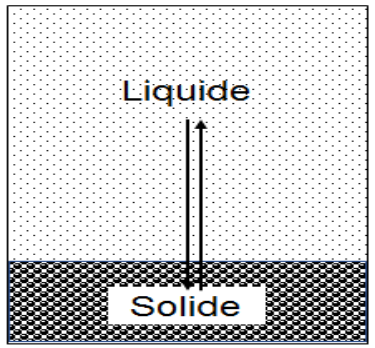
Dans un mélange de l'eau liquide et sa vapeur, la pression étant on fonction de la température (*T)* les variables d'état à utiliser sont (*T*) ou (*P*) et (y) la proportion en masse de vapeur dans le mélange, ou encore titre en vapeur . Soit m_T la masse du mélange (liquide + vapeur), m_V la masse de vapeur et m_L la masse de liquide,

Le titre de vapeur est y_V, et le titre de liquide est y_L avec :

$$y_V = \frac{m_V}{m_T} \qquad y_L = \frac{m_L}{m_T}$$

2. Équilibre entre un solide pur et un solution liquide idéal

Considérons un solide (A) qui dessous dans un liquide pour former un solution idéal. le potentiel chimique μ_s du soluté dissous dans la solution à une température et pression fixes est donné par



Le potentiel chimique μ_s du soluté dans la phase solide, est comme l'activité chimique de solide égale à 1, alors est donné par l'expression

$$\boldsymbol{\mu_s\,(l) = \mu_A^O(l) + R\,T\,Ln\,x_i}$$

$$\boldsymbol{\mu_s\,(S) = \mu_A^O(S)}$$

$$\boldsymbol{\mu_A^O(s) - \mu_A^O(l) = R\,T\,Ln\,x_i}$$

$$-\frac{\Delta G_f}{T} = R\,Ln\,x_i$$

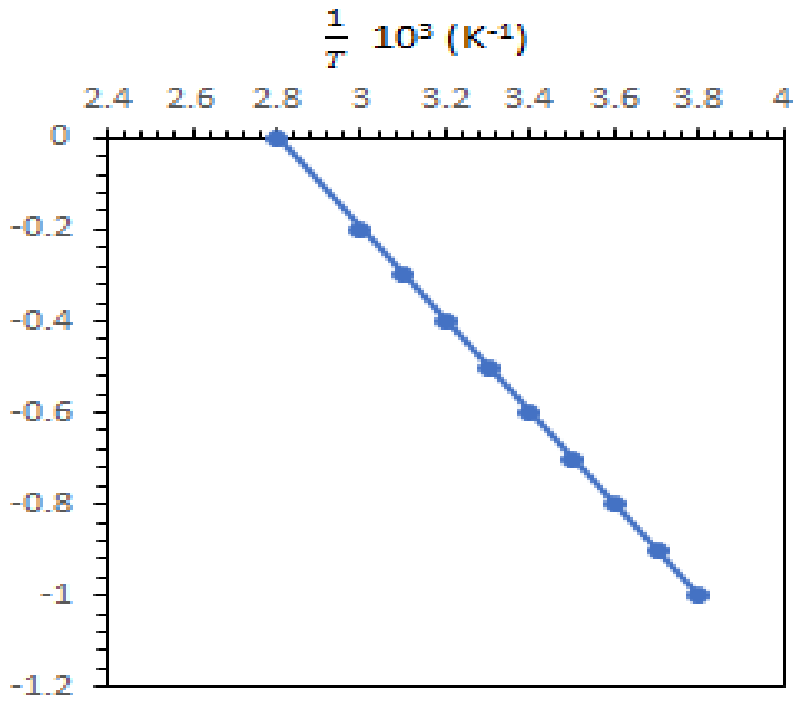
$(\mu_A^O(s) - \mu_A^O(l))$ est l'énergie de Gibbs de changement de phase (fusion) $(-\Delta G_f)$

$$\frac{dG}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T}$$

$$-\frac{\Delta G_f}{T} = R\ Ln\ x_i$$

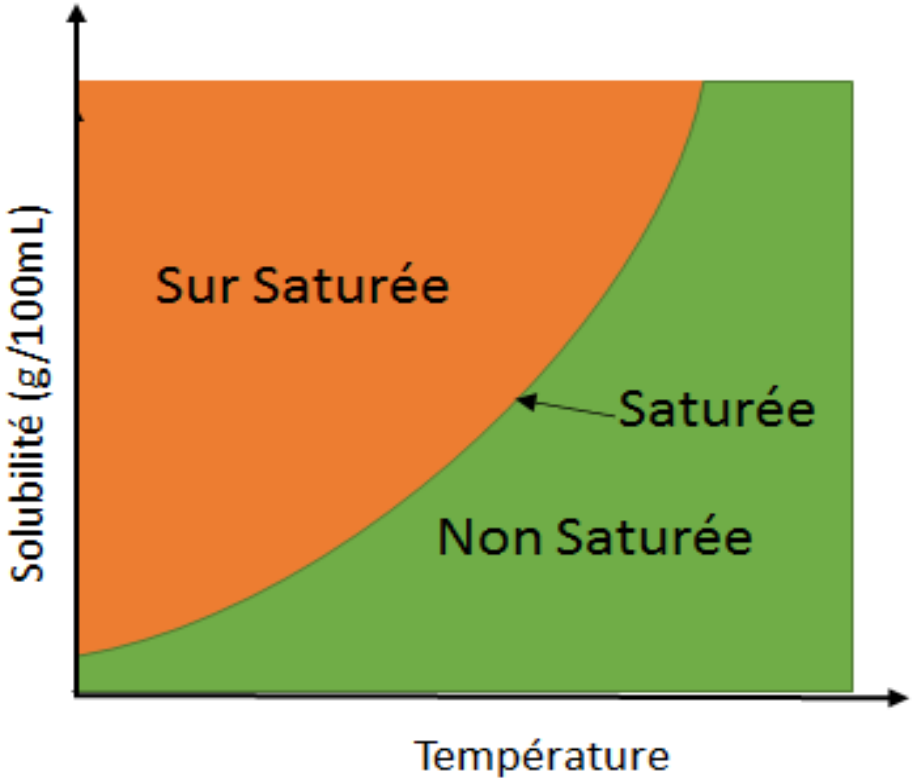
$$\frac{\partial Ln\ x_i}{\partial T} = \frac{\Delta H_f(A)}{RT^2}$$

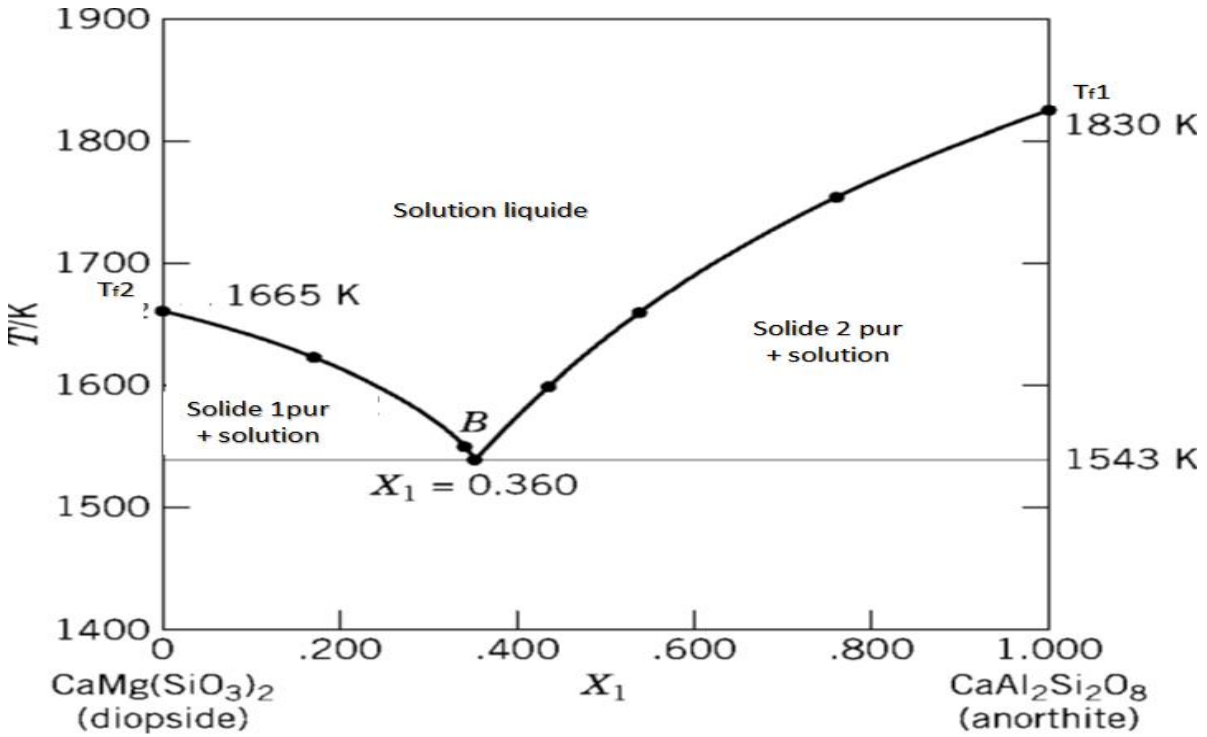
$$\boldsymbol{Ln\ x_i = \frac{\Delta H_f}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T}\right)}$$



L'équation signifie que si une soluté formé une solution idéale avec deux solvant B et C , la solubilité de soluté A dans les deux solvants est la même

Comme T est la température à laquelle une solution liquide est en équilibre avec un soluté solide pur, on peut également interpréter l'équation précédente comme décrivant la façon dont

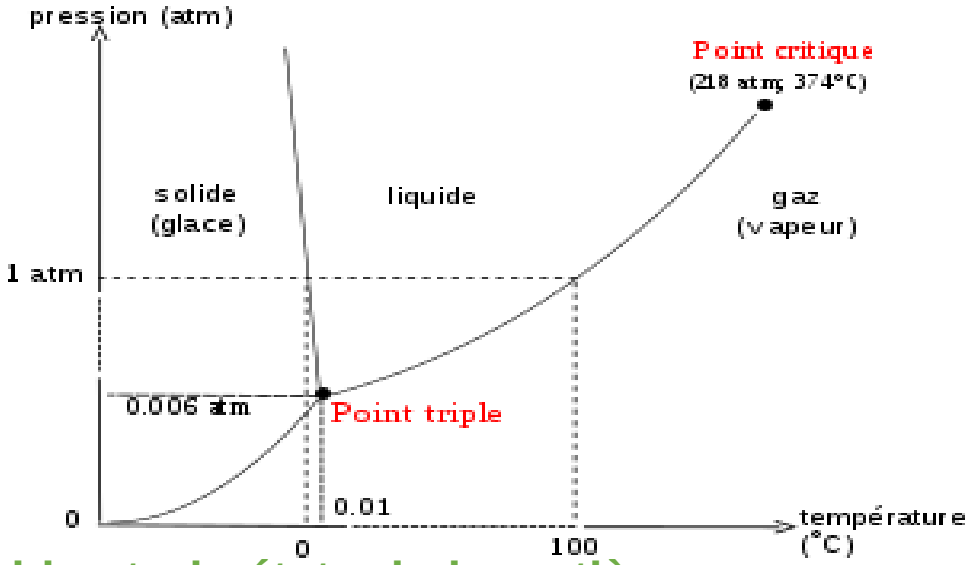




La solubilité est mesurée soit en grammes de soluté pour 100 g de solvant , soit en nombre de moles pour 1 L de solution. La solubilité indique la quantité maximale d'une substance qui peut être dissoute dans un solvant à une température donnée.

3. Diagramme de phase

Le diagramme de phase est compose des régions discrètes qui représentent les différentes phases présentées par une substance. Chaque région correspond à la plage de combinaisons de température et de pression sur laquelle cette phase est stable. Prônons l'exemple de diagramme de phase de l'eau contenant trois régions (solide, liquide et vapeur) et deux points remarquables le point triple et le point critique



Point triple : est le point sur un diagramme de phase auquel les trois états de la matière: gaz, liquide et solide coexistent

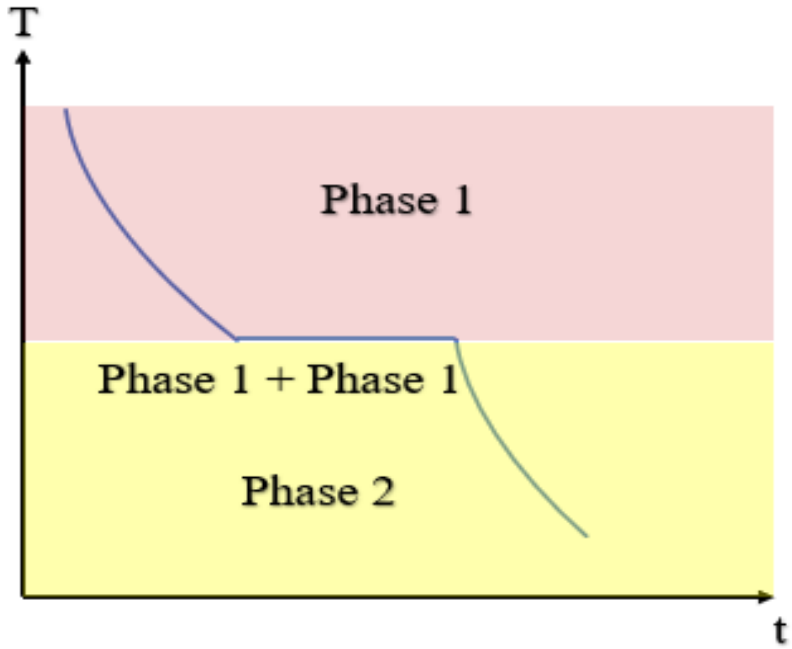
Point critique : est le point sur un diagramme de phase auquel la substance ne peut pas être distinguée entre les états liquide et gazeux

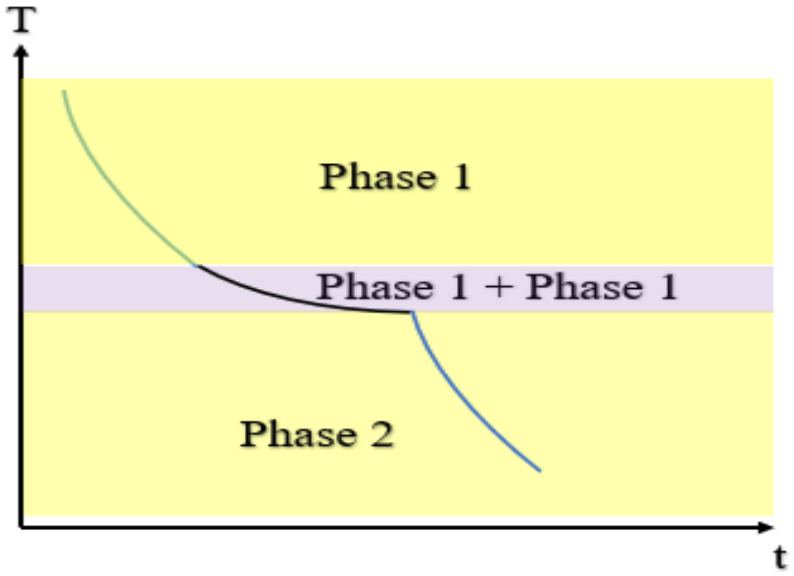
Courbe de fusion ou solidification) : est la courbe sur un diagramme de phase qui représente la transition entre les états liquide et solide

Courbe de vaporisation ou de liquéfaction : est la courbe sur un diagramme de phase qui représente la transition entre les états gazeux et liquide

Courbe de sublimation ou condensation : est la courbe sur un diagramme de phase qui représente la transition entre les états gazeux et solide

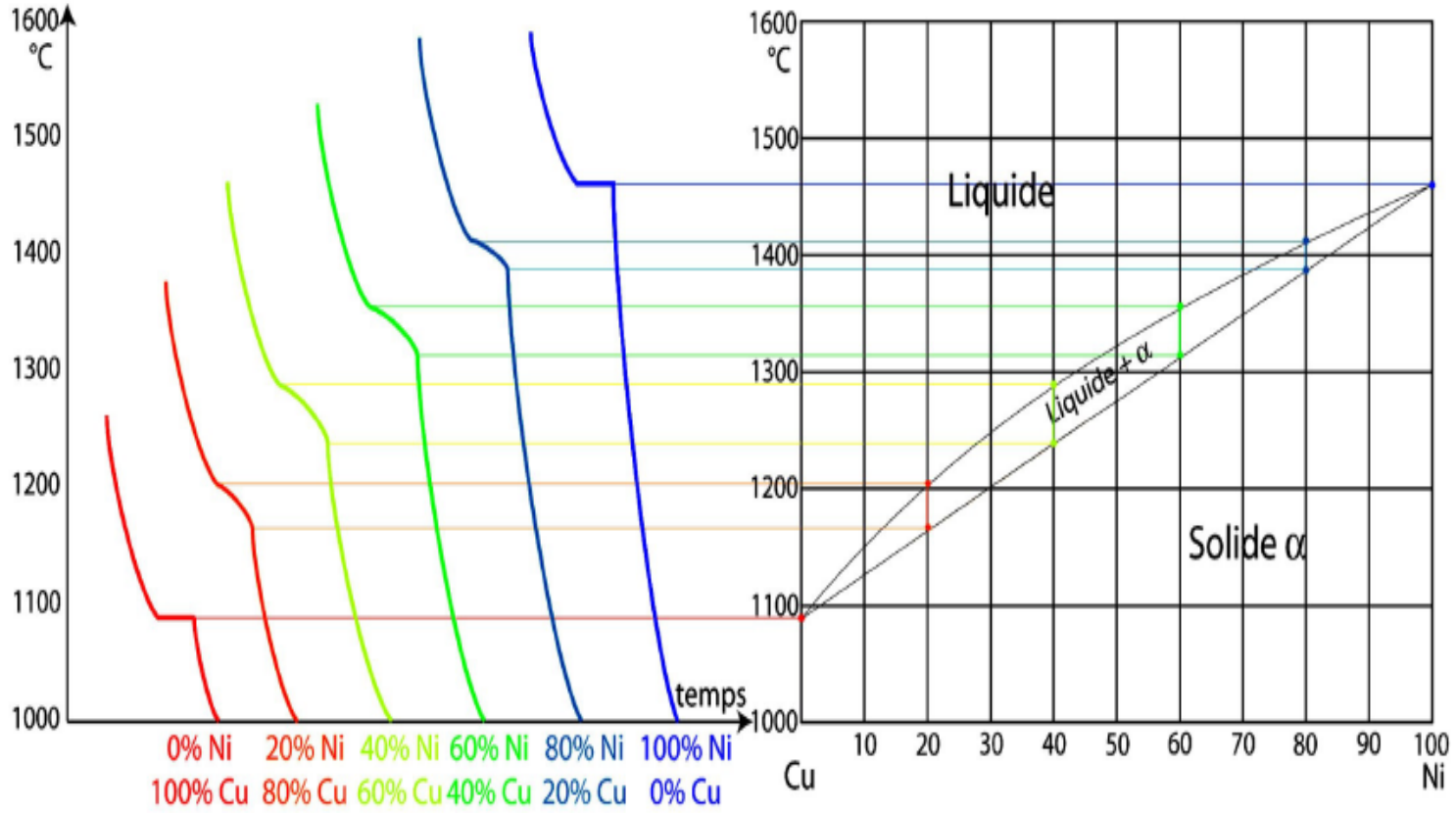
Lorsque un corps pur à l'état liquide subit un variation de température jusqu'à le transition totale de la phase à pression atmosphérique, on remarque que le changement de phase s'effectuée à température constante jusqu'à le dernier mole de se corps changé son état, dans la plage au la température est constante les deux sont co-existent on équilibre





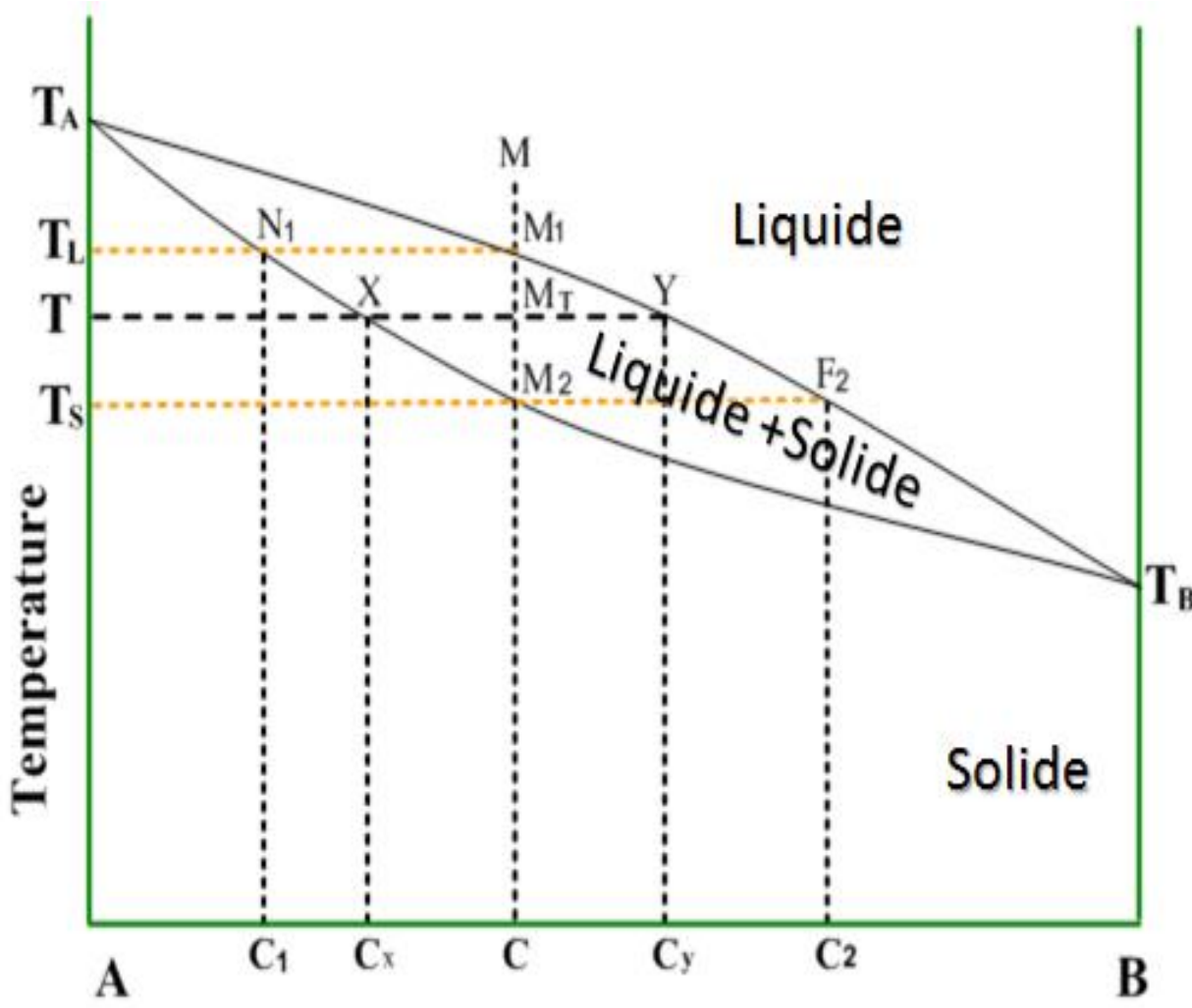
Au contraire des corps pur, le mélange de deux corps (A et B) avec des proportions bien définies (fraction molaire de chaque corp x_A et x_B) appelé alliage dans le cas de deux solide, les courbes de changement de phase deviennent beaucoup plus complexes.

Pour établir le diagramme de phase d'un alliage binaire, il suffit d'enregistrer les courbes de changement de phase pour des mélange à déférents fraction molaire de de B dans A en partant de A, corp pur jusqu' à B



3.1. Miscibilité totale à l'état solide

- Considérons la solidification d'un alliage de concentration. Lorsque la température de l'alliage est supérieure à T_L, il existe une seule phase liquide (point M sur le diagramme).



- Lorsque la température atteint la valeur T_L (point M_1 sur la courbe liquidus), la solidification commence. Selon la courbe de Solidus (point N_1), les premiers cristaux solides ont une composition différente C_1

- Un refroidissement supplémentaire de l'alliage provoque un changement de la composition de la phase liquide selon la courbe de liquidus et lorsque la température de l'alliage atteint une certaine valeur intermédiaire T (position M_T), la phase liquide de la composition (C_y) et la phase solide de la composition (C_x) sont en équilibre.

- Pour une température donner : soit f_S et f_L les proportions de l'alliage dans la phase solide et liquide respectivement et C_S et C_L les concentrations de l'alliage dans la phase solide et liquide respectivement, d'apré le principe de conservation de la masse on a

$$\boldsymbol{f_S + f_L = 1}$$

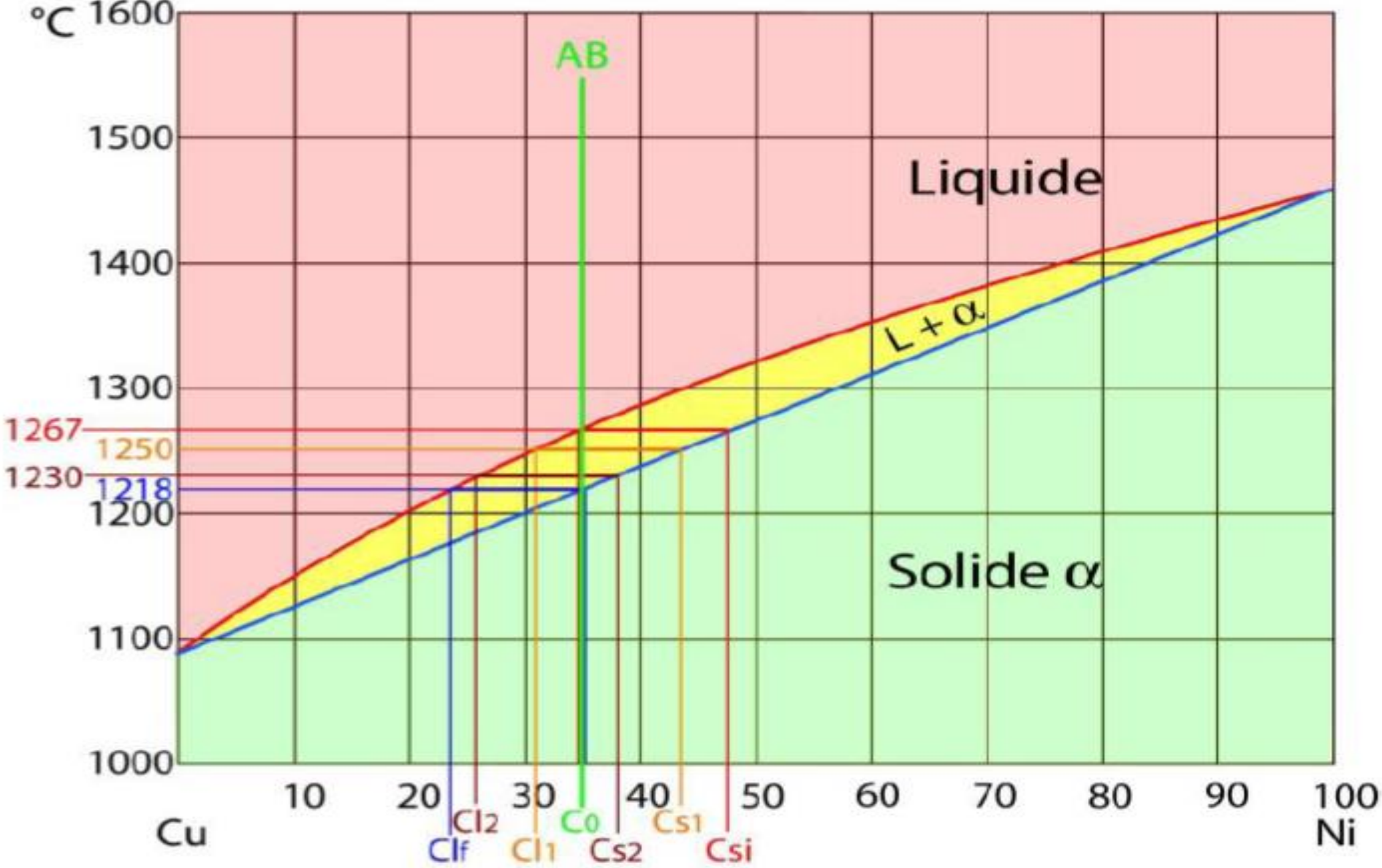
$$\boldsymbol{f_S C_S + f_L C_L = C_0}$$

$$\boldsymbol{f_S = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S}}$$

$$f_L = \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S}$$

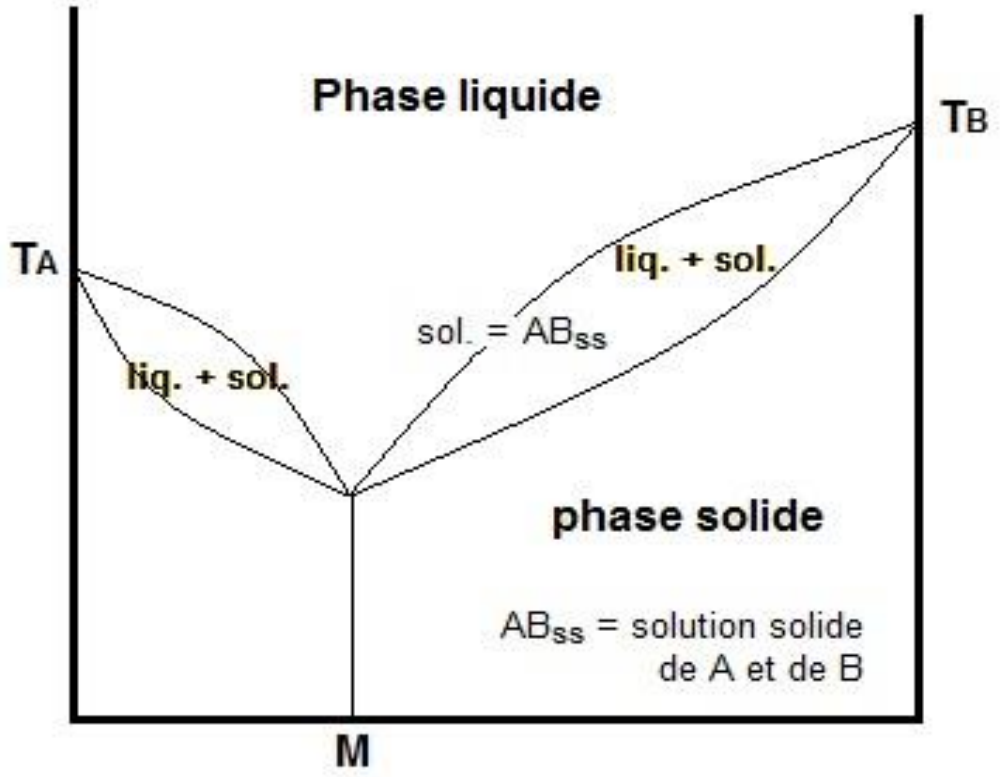
$$\frac{\boldsymbol{f_S}}{f_L} = \frac{C_L - C_0}{C_0 - C_S}$$

la règle levier ou règle des segments inverses, est une règle utilisée pour déterminer la fraction molaire (x_i) ou la fraction massique (y_i) de chaque phase d'un diagramme de phase d'équilibre binaire. Il peut être utilisé pour déterminer la fraction de phases liquide et solide pour une composition binaire donnée et une température comprise entre la ligne liquidus et solidus


°C
1600
1500
1400
1300
1267
1250
1230
1218
1200
1100
1000
AB
Liquide
L + α
Solide α
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Cu
Ni
Clf
Cl2
Cl1
C0
Cs2
Cs1
Csi

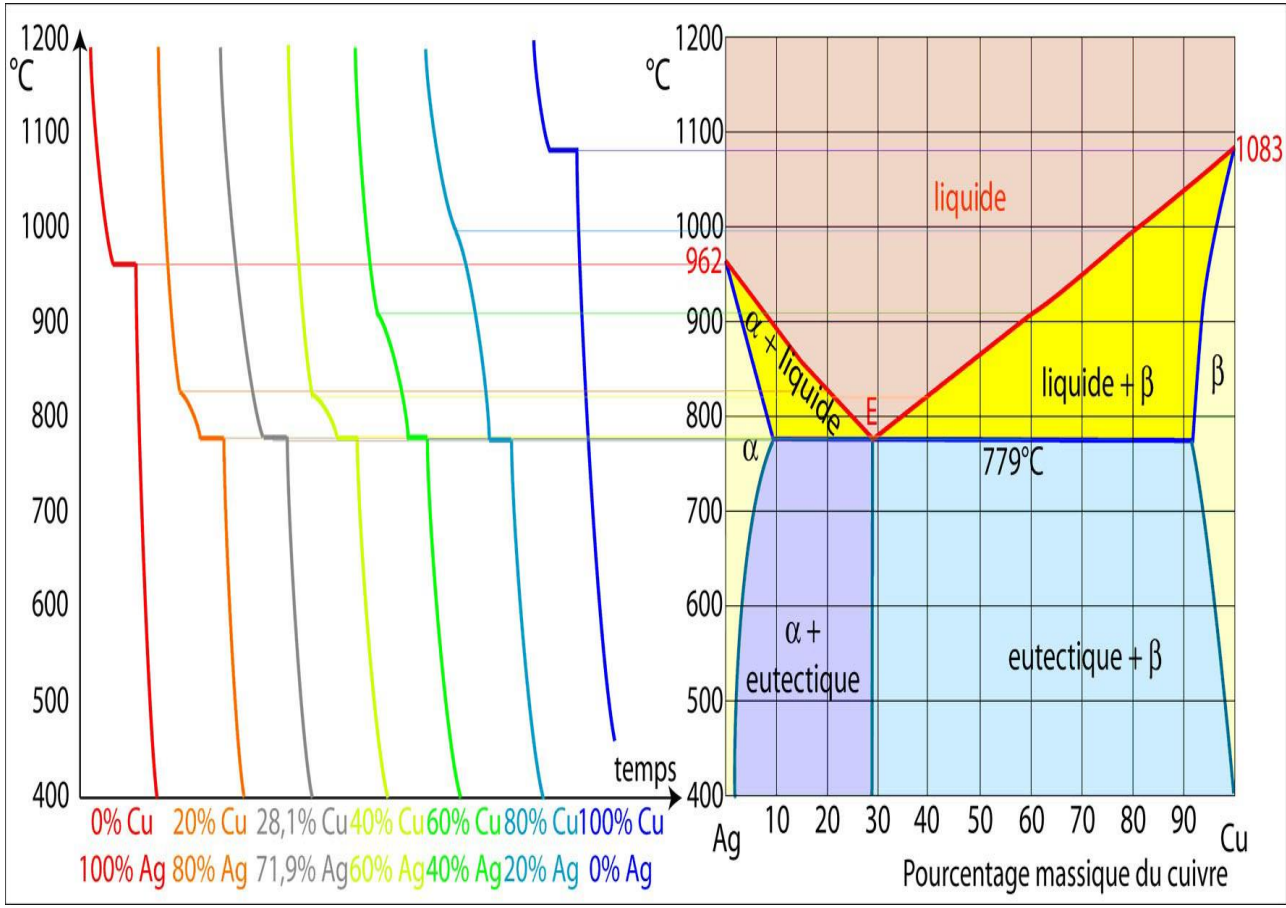
Température	C_s		C_l		f_s	f_l
>1267°C	-	-	C_0	35% Ni 65% Cu	0%	100%
1267°C	C_{si}	47,7% Ni 52,3% Cu	C_0	35% Ni 65% Cu	≈ 0%	≈ 100%
1250°C	C_{s1}	44,4% Ni 55,6% Cu	C_{l1}	31% Ni 69% Cu	30%	70%
1230°C	C_{s2}	38% Ni 62% Cu	C_{l2}	25,8% Ni 74,2% Cu	75,4%	24,6%
1218°C	C_0	35% Ni 65% Cu	C_{lf}	23,4% Ni 76,6% Cu	≈ 100%	≈ 0%
<1218°C	C_0	35% Ni 65% Cu	-	35% Ni 65% Cu	100%	0%

Les diagrammes de phase type sulfure sont des diagramme de phase à miscibilité totale avec un fuseau double avec un minimum



3.2. Immiscibilité totale à l'état solide

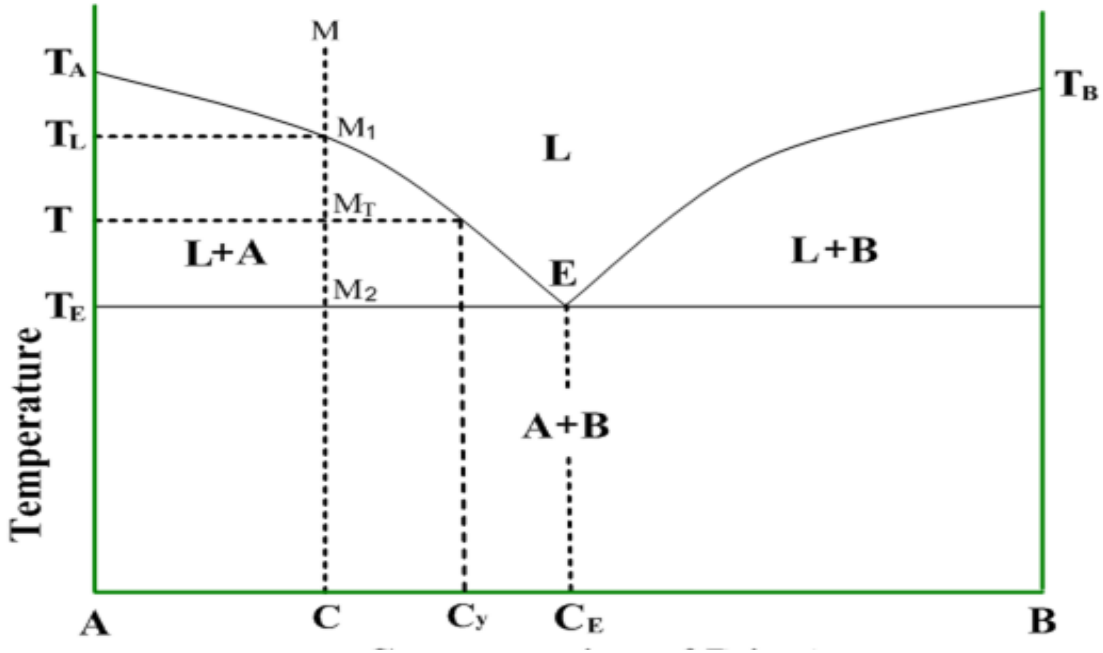
le comportement des alliages dont deux composants sont complètement solubles à l'état liquide et entièrement insolubles à l'état solide décrit par le diagramme de phase eutectique



Ce diagramme a deux courbes de liquidus, partant des points de congélation des deux métaux et se coupant en un point minimum - point eutectique

- Lorsque la température de l'alliage est supérieure à T_L, il existe une seule phase liquide (point M sur le diagramme).

- Lorsque la température atteint la valeur T_L (point M_1 sur la courbe liquidus), la solidification commence. Les cristaux primaires qui se forment dans ce cas sont les cristaux du métal «A».



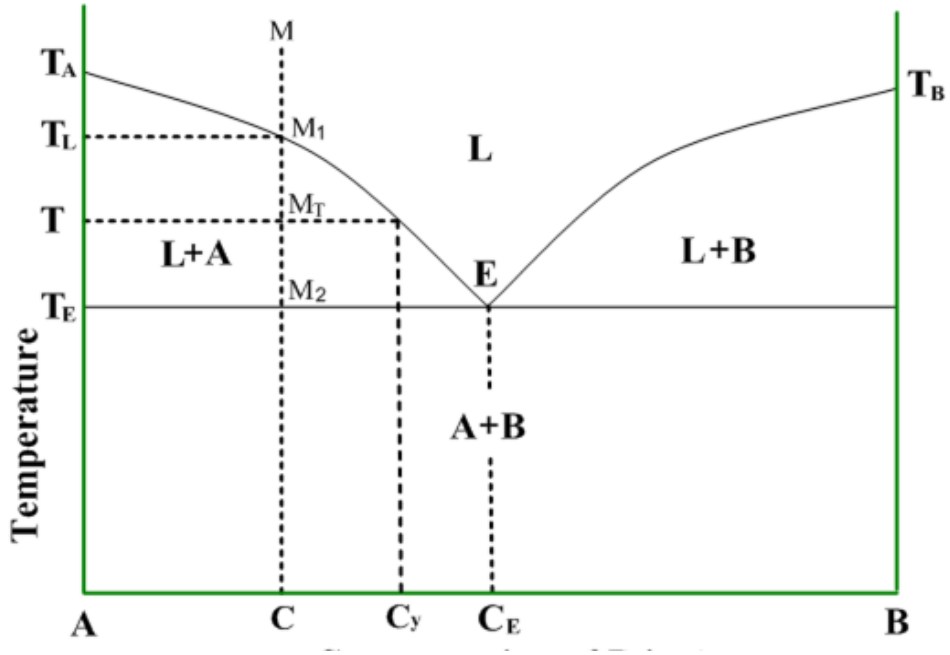
- Un refroidissement supplémentaire de l'alliage provoque un enrichissement de la phase liquide en métal "B" selon la courbe de liquidus et lorsque la température de l'alliage atteint une certaine valeur intermédiaire T (position M_T), phase liquide de composition C_y et phase solide, constituée de " A "cristaux, sont en équilibre.

- A la température égale à T_E (température eutectique) la formation des cristaux primaires s'arrête et la phase liquide restante, de composition C_E (composition eutectique), se transforme en un mélange intime de petits cristaux solides «A» et «B». C'est la transformation de phase eutectique.

Les quantités relatives des cristaux primaires et du mélange eutectique peuvent être calculées par la règle du levier:

$$\frac{m_p}{m_E} = \frac{C_E - C}{C}$$

Alliages hypoeutectiques : Si une composition d'alliage C est inférieure à la composition eutectique C_E, la solidification de l'alliage commence à partir de la formation des cristaux primaires de phase α selon la branche gauche de la courbe de liquidus. Ces alliages sont appelés hypoeutectiques.

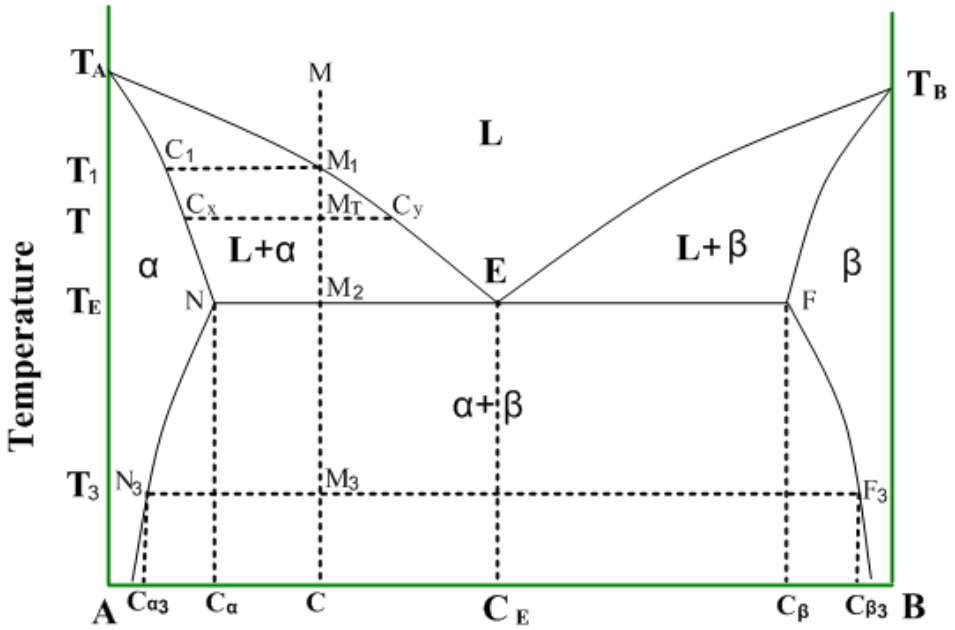


Alliages hypereutectiques : Si une composition d'alliage C est supérieure à la composition eutectique C_E, la solidification de l'alliage commence à partir de la formation des cristaux primaires de phase β selon la branche droite de la courbe de liquidus. Ces alliages sont appelés hypereutectiques

3.3 Miscibilité partiel à l'état solide

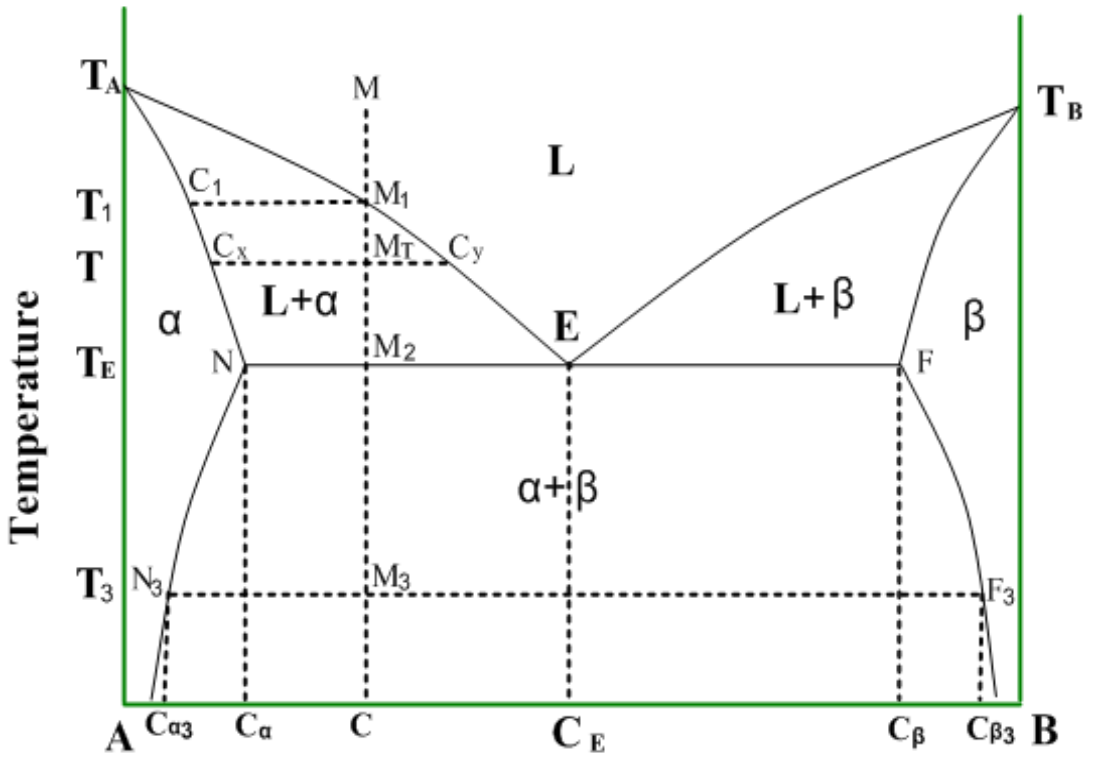
a) Diagramme de phase eutectique

Les métaux sont complètement solubles à l'état liquide et entièrement insolubles à l'état solide. Ce type de diagramme de phase est un «hybride» du diagramme avec solution solide et liquide complète et diagramme eutectique



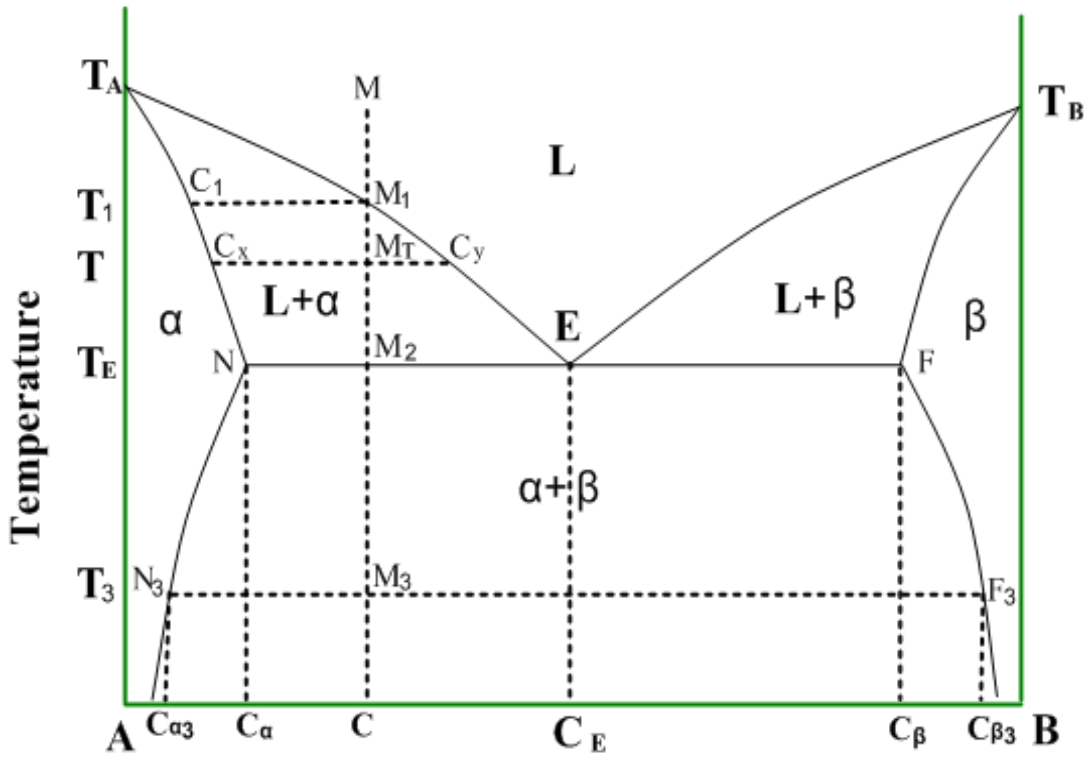
- Lorsque la température de l'alliage est supérieure à T_1, il existe une seule phase liquide (point M sur le diagramme).

- Lorsque la température atteint la valeur T_1 (point M_1 sur la courbe liquidus), la solidification commence. Selon la courbe de Solidus, les premiers cristaux solides (cristaux primaires) de la phase α ont la composition C_1.



- Un refroidissement supplémentaire de l'alliage provoque un changement de la composition de la phase liquide selon la courbe de liquidus et lorsque la température de l'alliage atteint une certaine valeur intermédiaire T (position M_T), la phase liquide de la composition C_y et la phase a solide de la composition C_x sont en équilibre.

- À la température égale à T_E (température eutectique), la formation des cristaux primaires s'arrête et la phase liquide restante, de composition C_E (composition eutectique), se transforme en un mélange finement divisé de petits cristaux solides de phase α et de phase β (eutectique transformation de phase). A cette température, tous les cristaux de phase α ont la composition C_α et tous les cristaux de phase β ont la composition C_β.

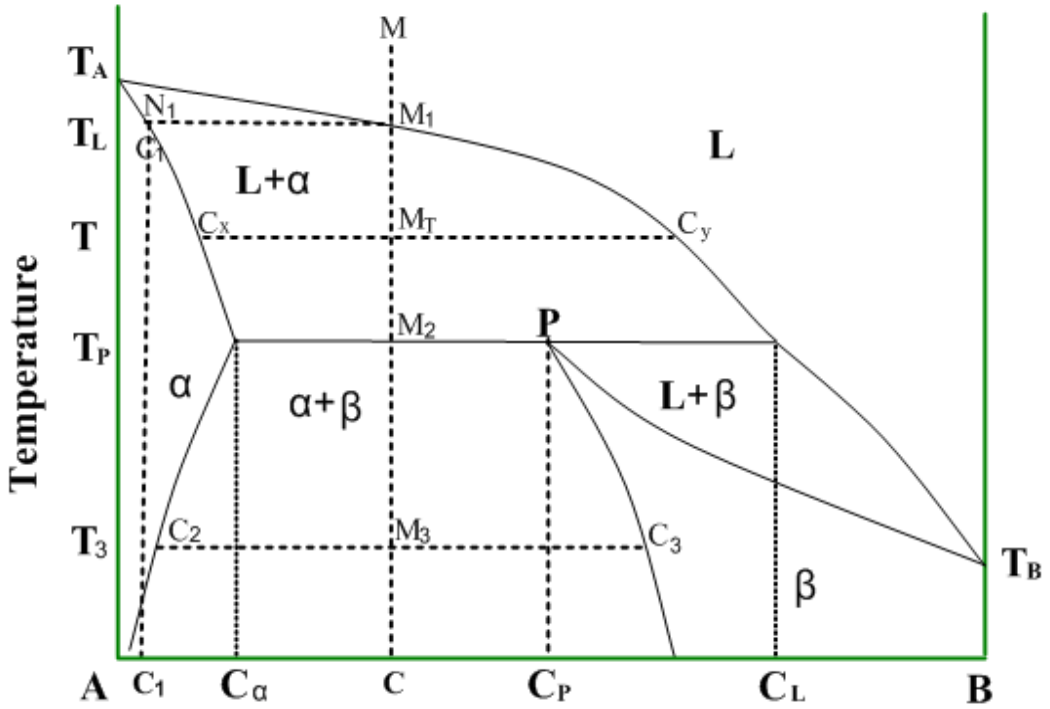


- Les quantités relatives des cristaux primaires de phase α et du mélange eutectique peuvent être calculées par la règle du levier

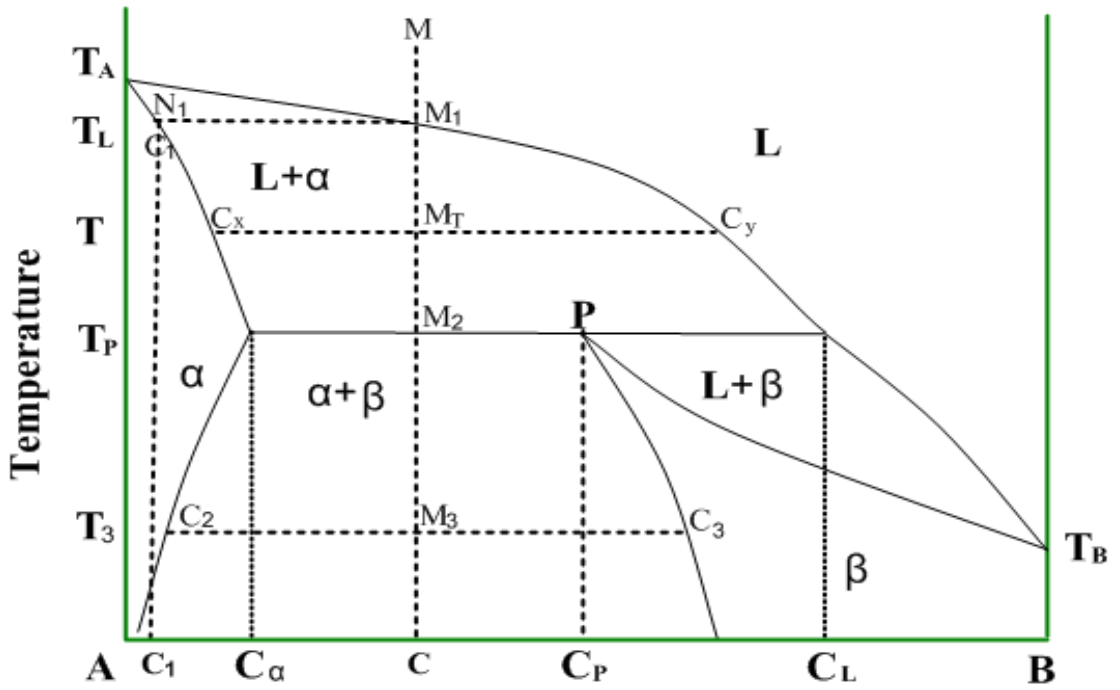
$$\frac{m_p}{m_E} = \frac{C_E - C}{C - C_\alpha} \qquad \frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{C - C_\beta}{C - C_\alpha}$$

b) diagramme de phase péritectique

Parfois, une phase de solution solide, qui s'est déjà formée, et la phase liquide résiduelle réagissent et forment une autre phase de solution solide ou composé intermétallique, ayant une composition entre les compositions du liquide et du premier solide. Il s'agit de la transformation péritectique (réaction péritectique).Un exemple de diagramme de phase avec transformation péritectique est présenté sur la figure:

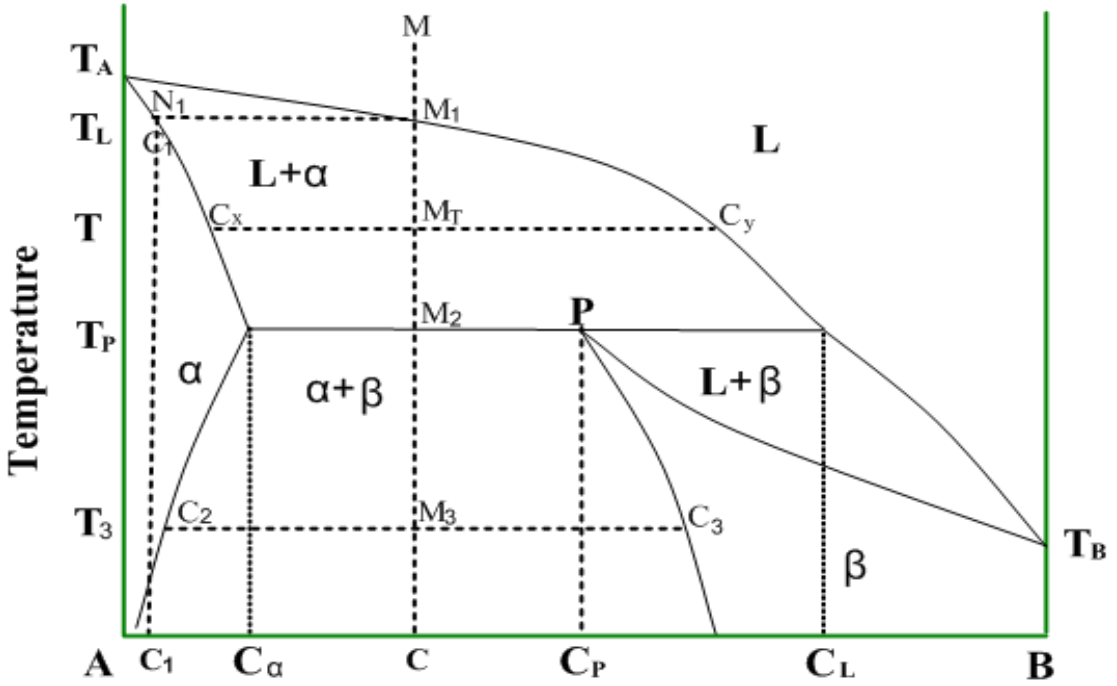


- Lorsque la température de l'alliage est supérieure à T_L, il existe une seule phase liquide (point M sur le diagramme).
- Lorsque la température atteint la valeur T_L (point M1 sur la courbe liquidus), la solidification commence. Selon la courbe de Solidus (point N1), les premiers cristaux solides (cristaux primaires) de la phase α ont la composition C1.



- Un refroidissement supplémentaire de l'alliage provoque un changement de la composition de la phase liquide selon la courbe de liquidus et lorsque la température de l'alliage atteint une certaine valeur intermédiaire T (position MT), la phase liquide de la composition Cy et la phase a solide de la composition Cx sont en équilibre.

- À la température égale à T_P (température péritectique), la formation des cristaux de phase α s'arrête et la phase liquide restante, ayant la composition CL (point péritectique) réagit avec les cristaux de phase α, formant la phase β de la composition CP (transformation de phase péritectique) .

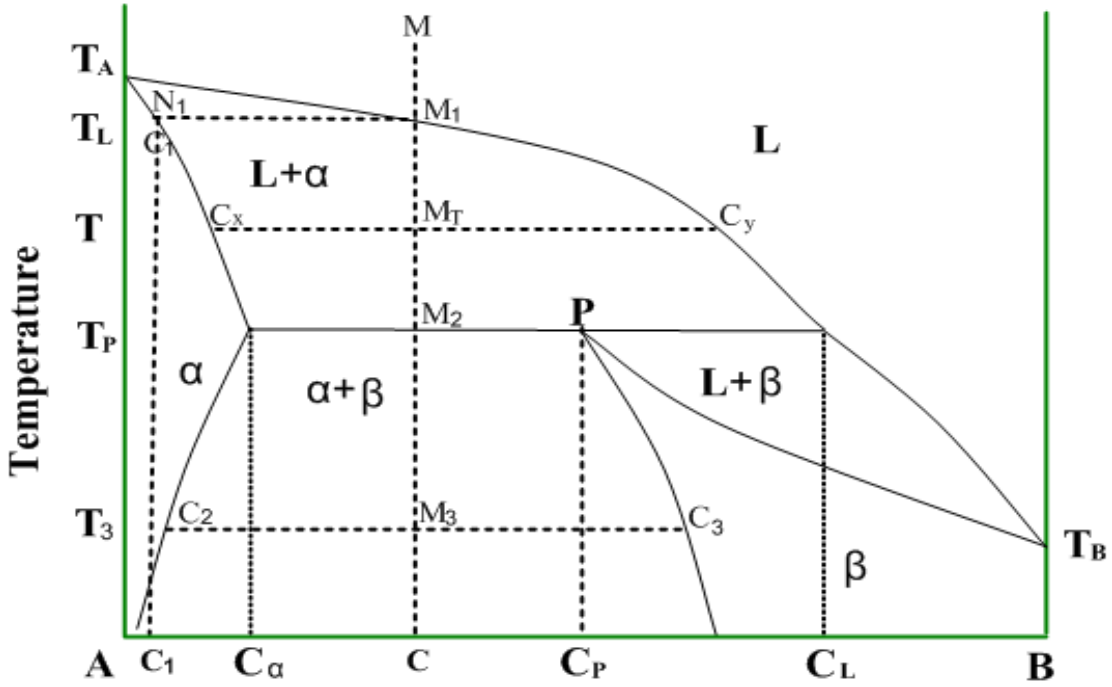


- Le point péritectique est le point sur un diagramme de phase où une phase α préalablement précipitée réagit avec la phase liquide produisant une nouvelle phase β solide. À ce stade, deux courbes de liquidus se croisent à la température péritectique.

- Juste en dessous de la température péritectique TP, l'alliage se compose de deux phases solides: la phase α et la phase β, dont les quantités relatives sont déterminées par la «règle du levier»:

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{C_P - C}{C - C_\alpha}$$

- Pendant un refroidissement supplémentaire, les phases de solution solide (phase α et phase β) changent leurs compositions selon les courbes de soldus correspondantes. A la température T3, les cristaux de phase α ont la composition Cα et tous les cristaux de phase β ont la composition Cβ.



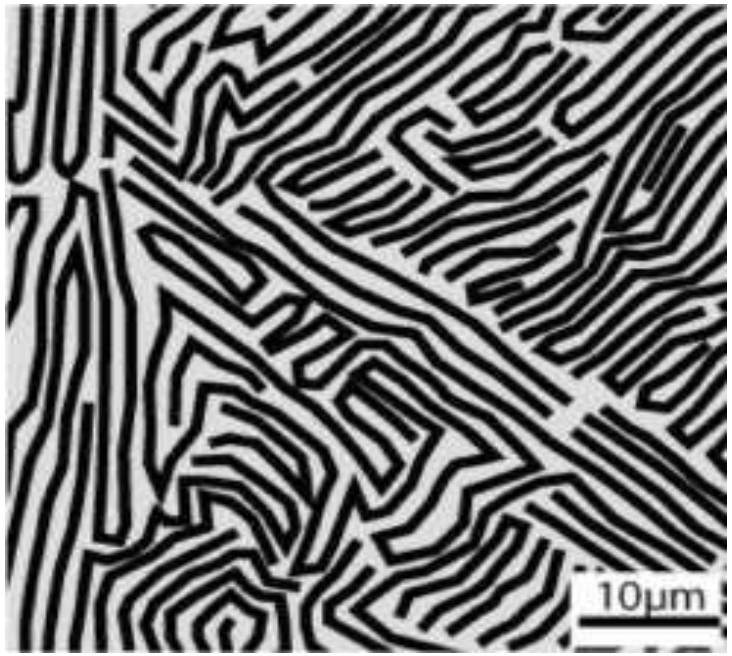
- Si la composition de l'alliage est exactement égale à CP, la phase α et la phase liquide sont complètement consommées dans la réaction péritectique.

- Si la composition d'alliage C est supérieure à CP, il reste une certaine phase liquide après la réaction péritectique. Ce liquide restant se transforme en phase β pendant le refroidissement supplémentaire.

4. Les alliage

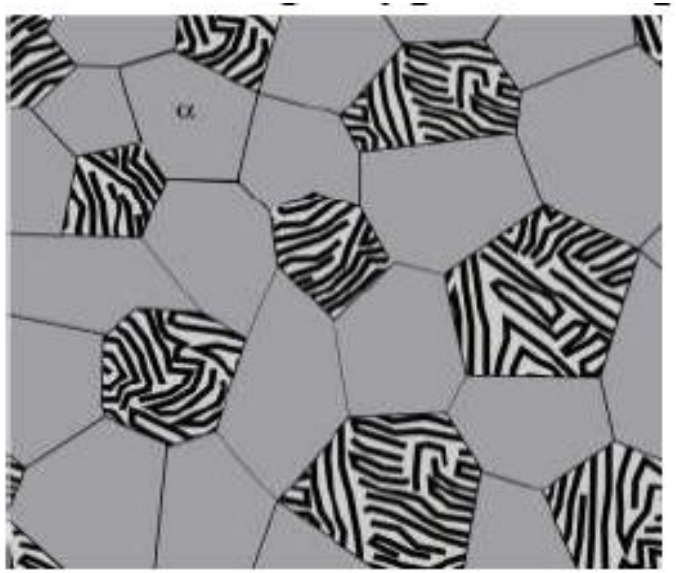
1. alliage eutectique

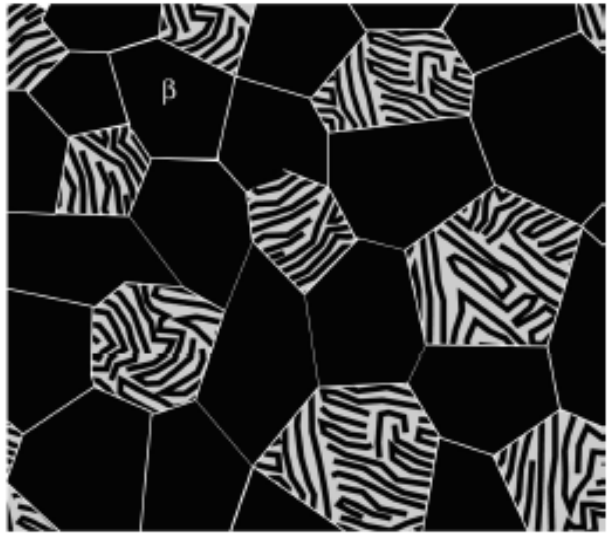
La solidification d'un alliage eutectique à partir de la phase fondue ou liquide produit deux phases solides composites, contrairement au cas plus simple où la phase liquide se solidifie en une seule phase solide. Les deux phases solides sont caractérisées par des concentrations de soluté différentes; les concentrations à l'équilibre dans chaque phase sont données par le diagramme de phase du système eutectique, qui donne les relations entre température et concentration en soluté pour chacune des phases thermodynamiques du système.



2. alliage hypoeutectique

Dans le cas ce type d'alliage(hypoeutectique), lorsque la température descend sous la température de fusion (le niveau du liquidus), il y a apparition des petites grains de structure riche en métal (A) dans un liquide plus riche en métal (B). Lorsque la température passe sous la température eutectique, l'ensemble se solidifie avec un mélange de grains de nature α et de grains semblables à l'alliage eutectique Fig. II.14 appelés α primaire proeutectique car ils se sont formés avant l'apparition de l'eutectique. Le phénomène identique se produit pour les alliages hypereutectiques, avec apparition des grains β primaire puis de l'eutectique





Références bibliographique

[1] E. Darmois, La thermodynamique des solutions, J. Phys. Radium, 4 (1943) 129-142.

[2] I.M. KLOTZ, R.M. ROSENBERG, Basic Concepts and Methods, John Wiley & Sons, Inc.2008.

[3] E.B. Smith, Basic chemical thermodynamics, Imperial College Press2004.

[4] N.L. Bowen, The crystallization of haplobasaltic, haplodioritic, and related magmas, American Journal of Science, 4 (1915) 161-185.

[5] I.M. KLOTZ, R.M. ROSENBERG, Basic Concepts and Methods.

[6] M. Pesez, Méthodes et réactions de l'analyse organique: déterminations générales et recherches fonctionnelles, Masson1952.

[7] R. Moyer, M.M.-H.S.P. Company, M.-H.C.M.-H.S. Division, N.G. Society, McGraw-Hill Science, Macmillan/McGraw-Hill School Publishing Company2002.

[8] Glencoe/McGraw-Hill, Texas science, Glencoe/McGraw-Hill2002.

[9] N.A.f.R.i.S. Teaching, N.C.o.S.o.E. Science, N.C.o.E. Science, C.f.E.S. International, C.o.E.S. International, S.A.o.t.M. States, A.f.t.E.o.T.i. Science, Science Education, W.G. Whitman1964.

[10] H.S. Taylor, S. Glasstone, A Treatise on Physical Chemistry: States of matter, D. Van Nostrand Company, Incorporated1942.

[11] M.-H. Staff, Glencoe Science: The Nature of Matter, Teacher, McGraw-Hill Education2001.