

Représentation des Equilibres Fluide-Solide dans les Milieux Multiconstitués

Christelle GOUTAUDIER

Laboratoire Multimatériaux et Interfaces – UMR CNRS 5615

Université de Lyon – France

christelle.goutaudier@univ-lyon1.fr

Connaissance des Diagrammes de Phases

= représentation géométrique des conditions d'équilibre des différentes phases d'un système (constitué d'une ou plusieurs substances chimiques) en fonction de x , p , T



PROCEDE

COMPREHENSION

MISE AU POINT

OPTIMISATION



Procédé préparatif

- métallurgie
- synthèse inorganique
- solide organique
- croissance cristalline
- ...



Procédé séparatif

- extraction
- purification
- cristallisation sélective
- séparation d'énantiomères
- ...



I – REPRESENTATION DES SYSTEMES MULTICONSTITUES

REPRESENTATION DES COMPOSITIONS

- **Expression des compositions** : les variables normalisées

Fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^c n_i}$

Fraction massique $w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^c m_i}$

- **L'espace des compositions** : repère barycentrique. Le point mélange M est considéré comme le barycentre des points A, B, C :

$$\vec{M} = v_A \vec{A} + v_B \vec{B} + v_C \vec{C}$$

C
●

Ou encore en coordonnées cartésiennes :

$$\vec{AM} = v_B \vec{AB} + v_C \vec{AC}$$

●
A

●
B

REPRESENTATION DES SYSTEMES

Systeme unaire $C = 1$	$V_{\max} =$ $1 + 2 - 1 = 2$	Représentation 2D $P = f(T)$
---------------------------	---------------------------------	---



Diagramme complet

REPRESENTATION DES SYSTEMES

Systeme binaire $C = 2$	$V_{\max} =$ $2 + 2 - 1 = 3$	Représentation 3D $P T_x$
----------------------------	---------------------------------	--

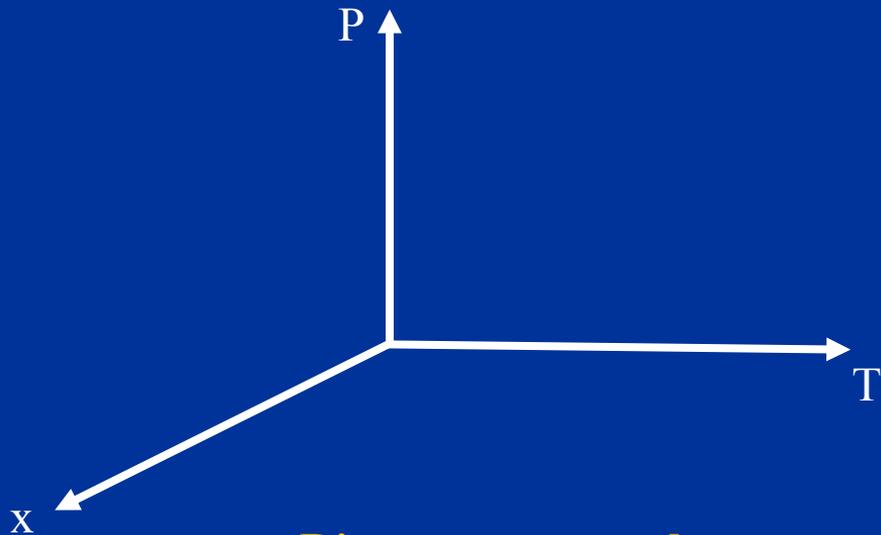
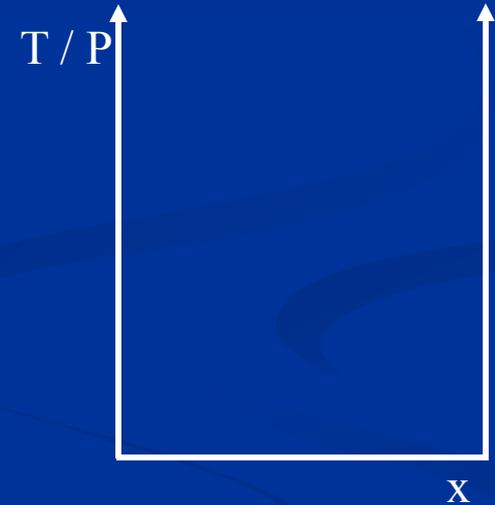


Diagramme complet



Section isobare ou isotherme

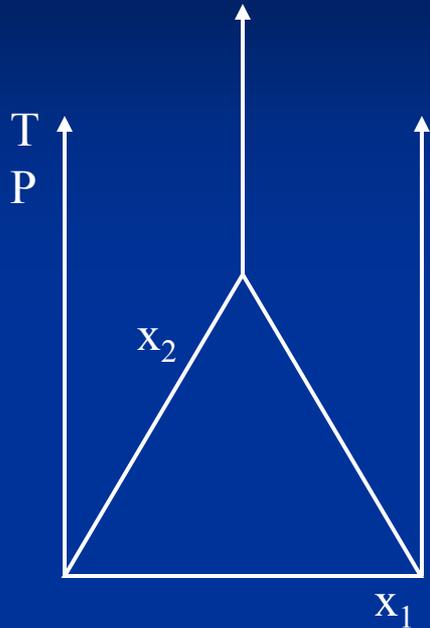
REPRESENTATION DES SYSTEMES

Systeme ternaire $C = 3$	$V_{\max} =$ $3 + 2 - 1 = 4$	Représentation $4D$ $PT_{x_1 x_2}$
-----------------------------	---------------------------------	--

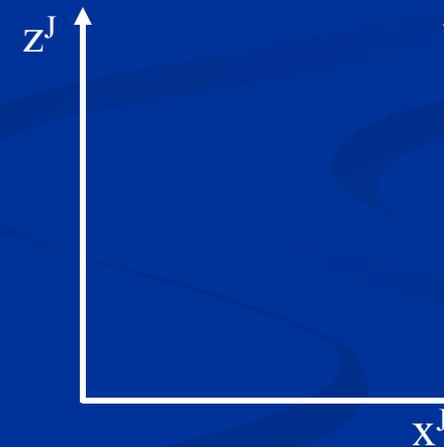
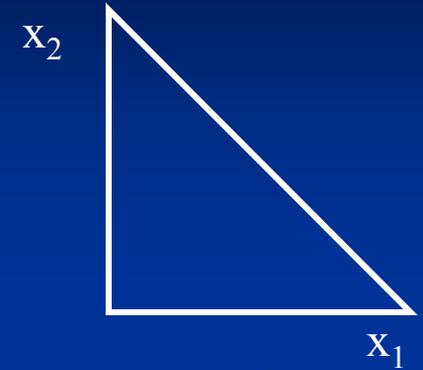
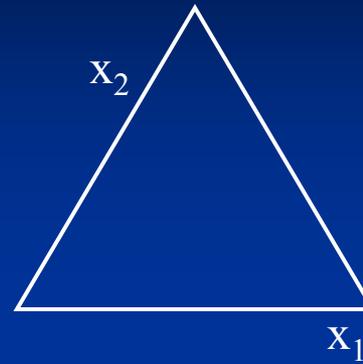
????

Diagramme complet

REPRESENTATION DES SYSTEMES TERNAIRES



Section isobare ou isotherme

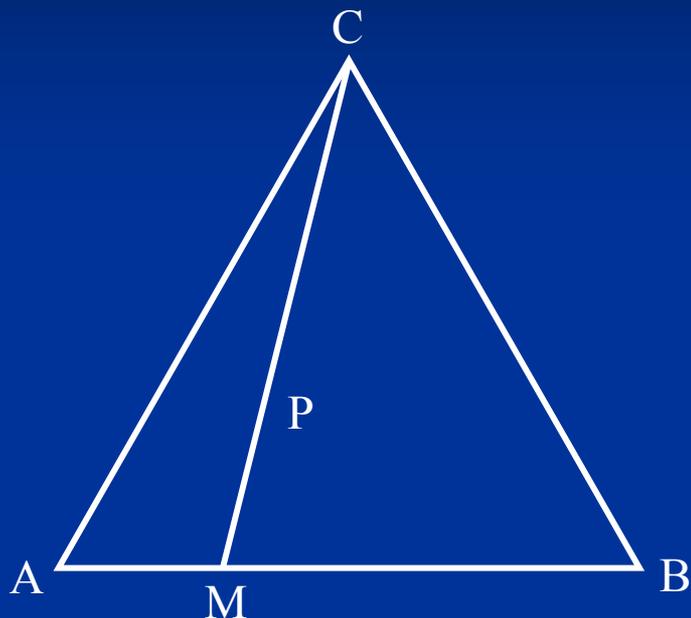


Sections isobare-isotherme

SECTION ISOPLETHE = EGALE ABONDANCE (1)

1^{er} cas : isoplèthe passant par un sommet

ex : Addition d'un élément C à l'alliage M = A + B

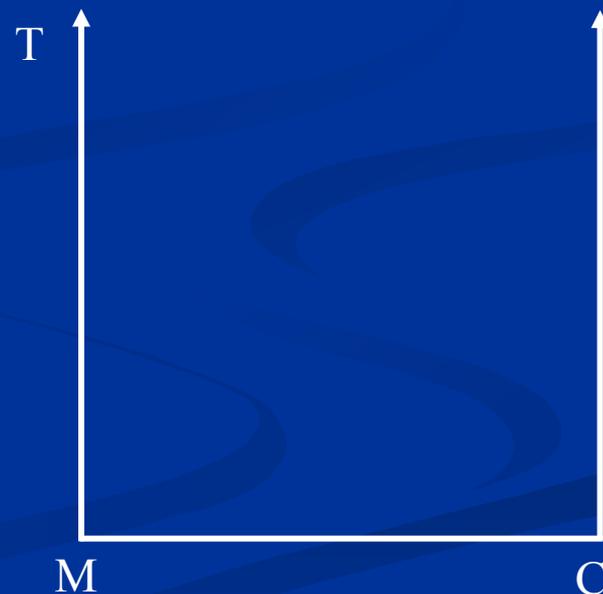


Coordonnées cartésiennes :

$$\vec{MP} = \left[\begin{array}{c} c \\ n + \end{array} \right] \vec{MC}$$

Isoplèthe MC :

$$w_A / w_B = \text{cte}$$



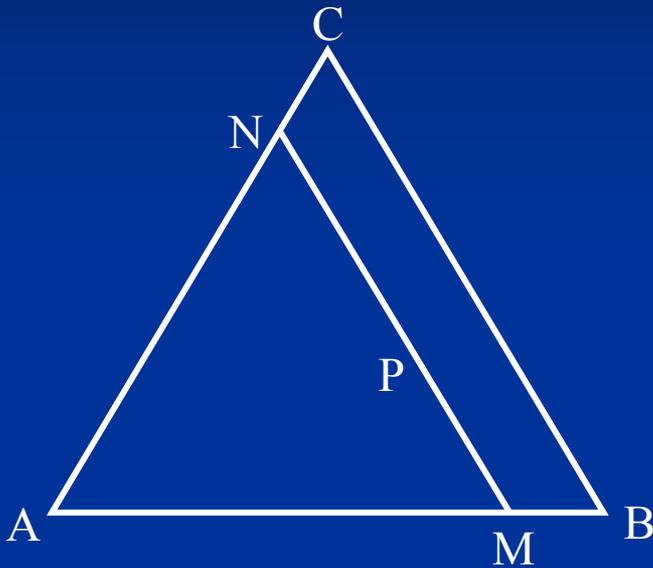
Coordonnées barycentriques :

$$(m + \) \vec{P} = n \vec{M} + \ ; \vec{C}$$

SECTION ISOPLETHE (2)

2ème cas : isoplèthe parallèle à un axe

ex : Influence des éléments B et C sur propriétés métal A



Coordonnées barycentriques :

$$(m + 1)\vec{P} = n\vec{M} + 1\vec{N}$$

Coordonnées cartésiennes :

$$\vec{MP} = \begin{bmatrix} n \\ n + 1 \end{bmatrix} \vec{MN}$$

Isoplèthe MN :

$$w_A = \text{cte}$$

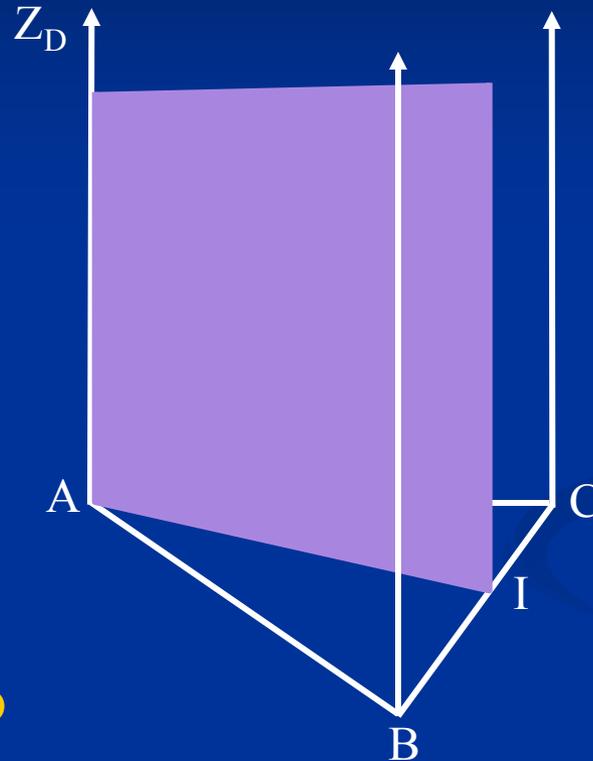


SECTION ISOPLETHE (3)

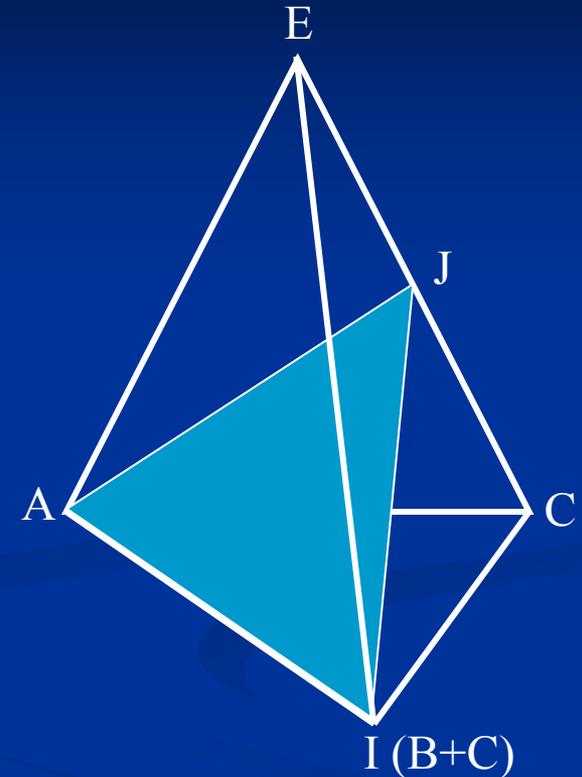
■ systèmes d'ordre élevé



Système quaternaire ABCD
Section AID



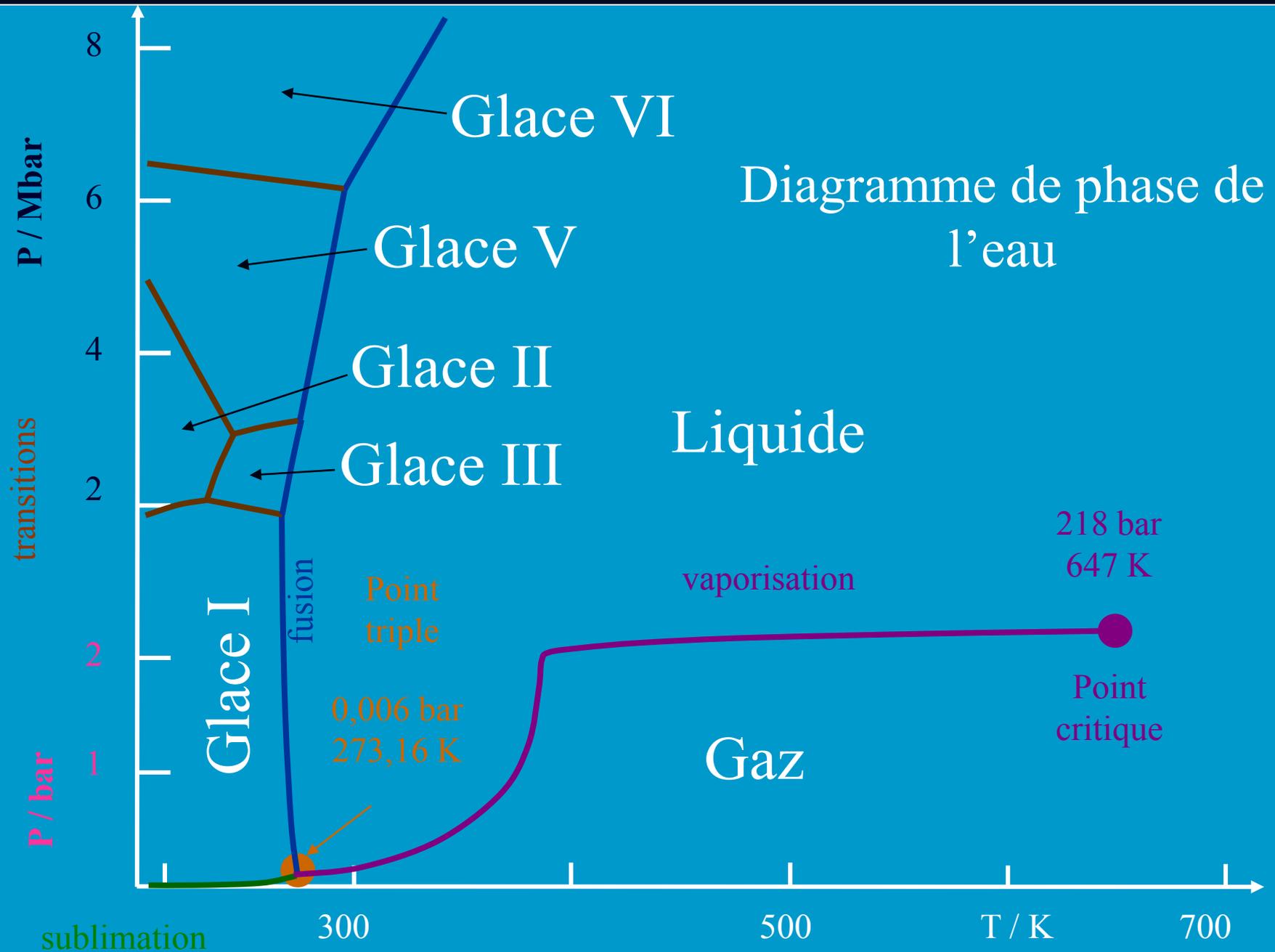
Système quaternaire Janëcke
Section AID



Système quinaire ABCDE
Section AIJ

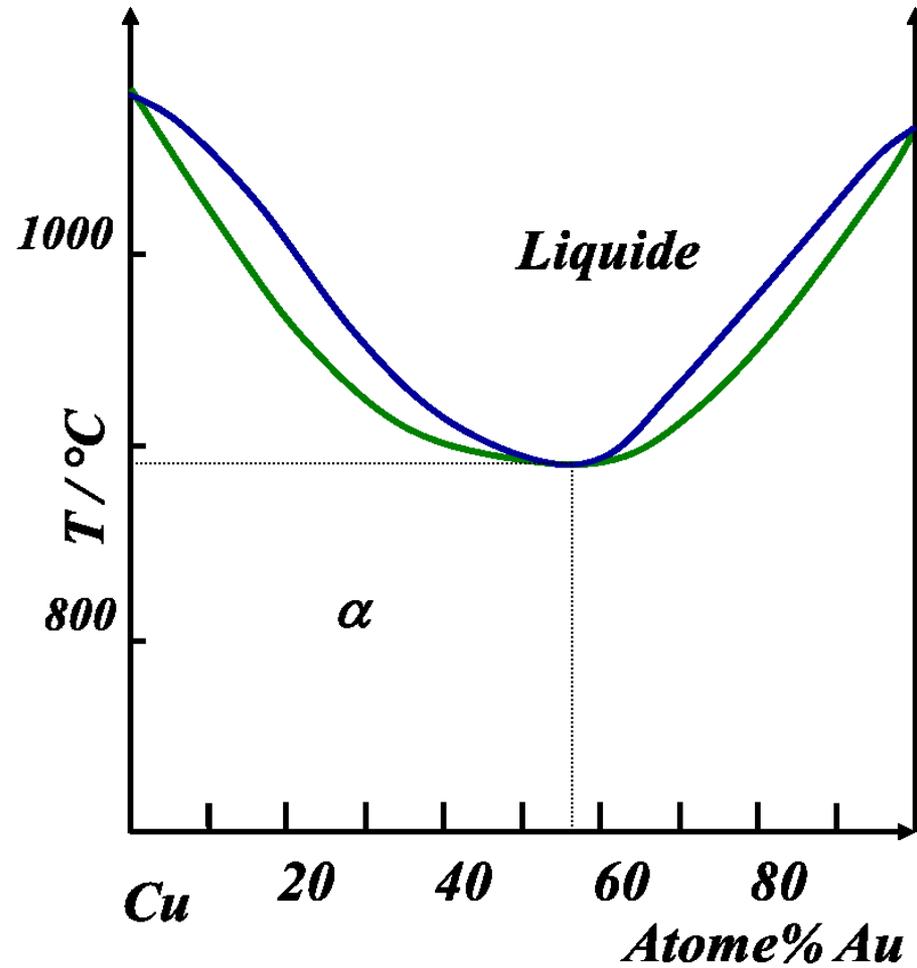
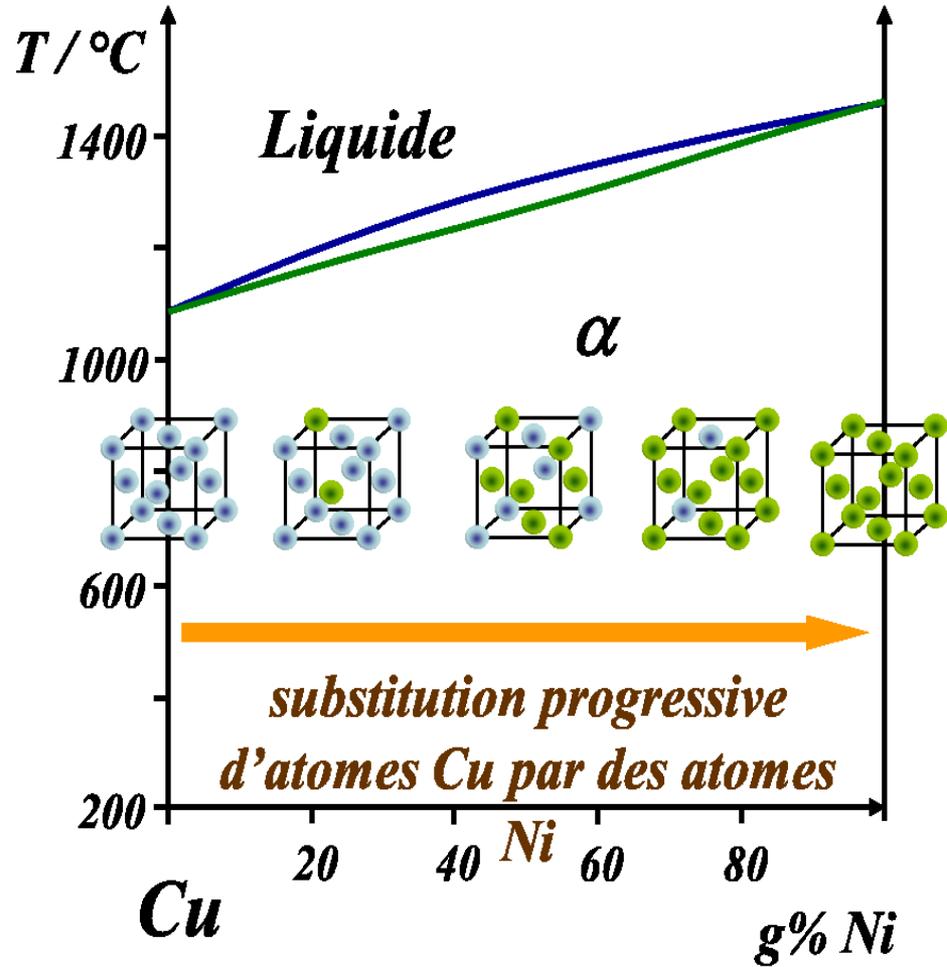
II – EQUILIBRES SOLIDE-FLUIDE DANS SYSTÈME UNAIRE

Diagramme de phase de l'eau



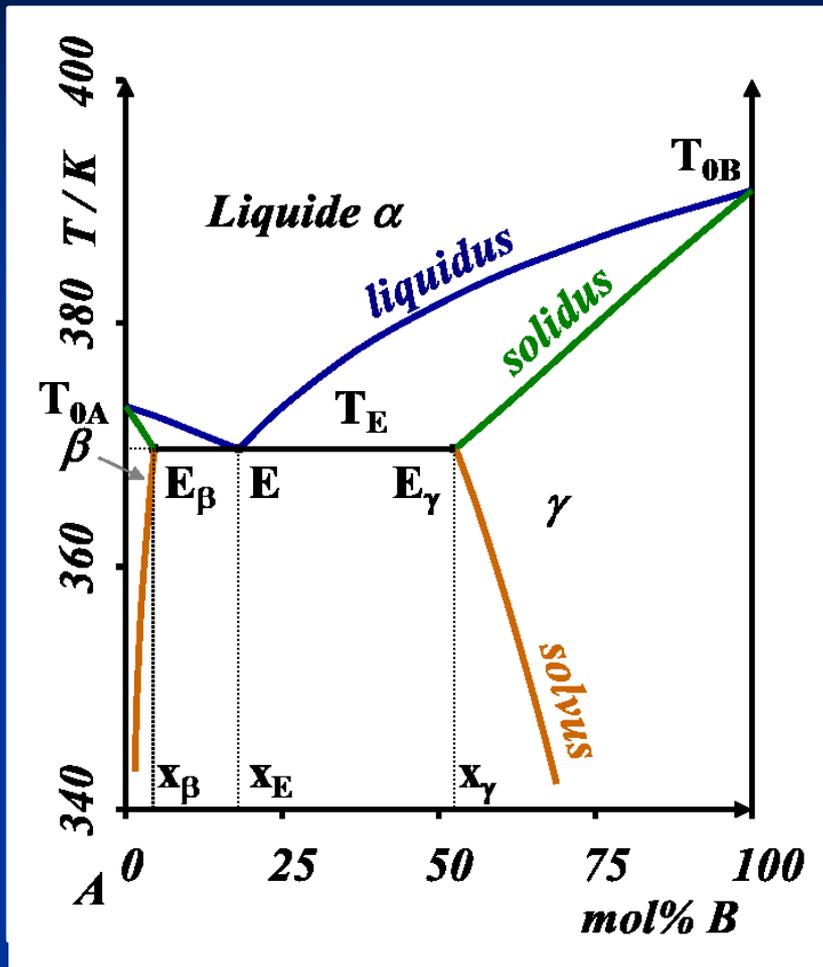
III – EQUILIBRES SOLIDE-FLUIDE DANS SYSTÈME BINAIRE

CAS DES SOLUTIONS SOLIDES



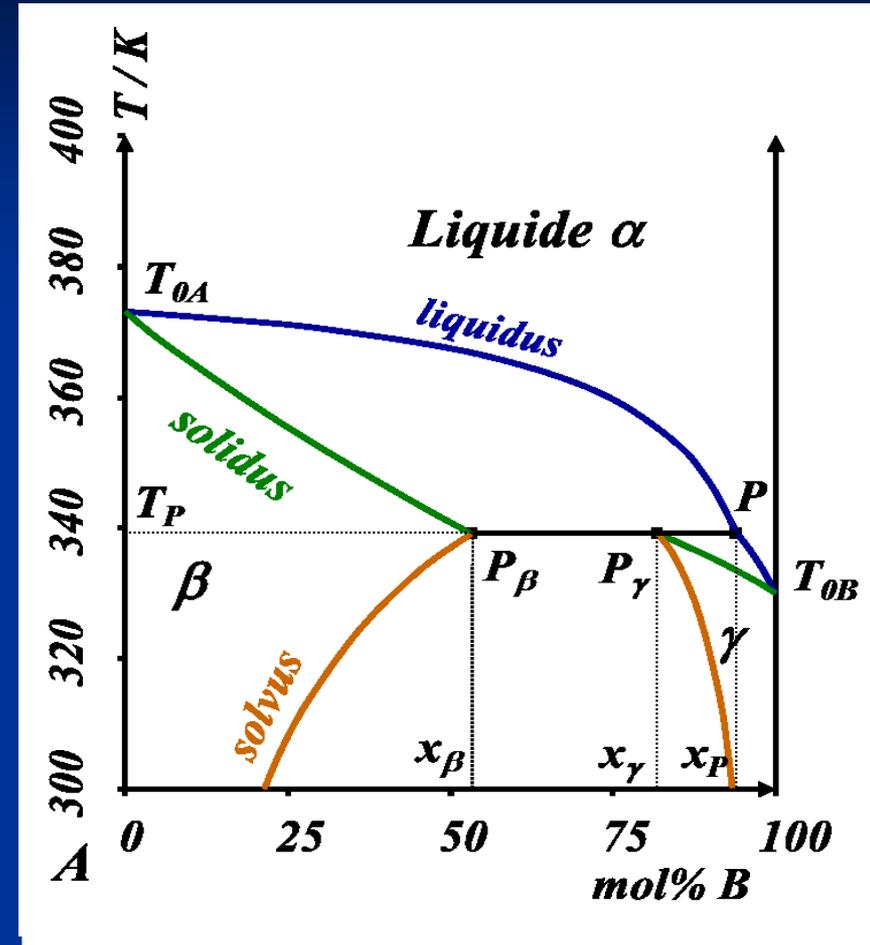
LES EQUILIBRES A TROIS PHASES

TYPE EUTECTIQUE



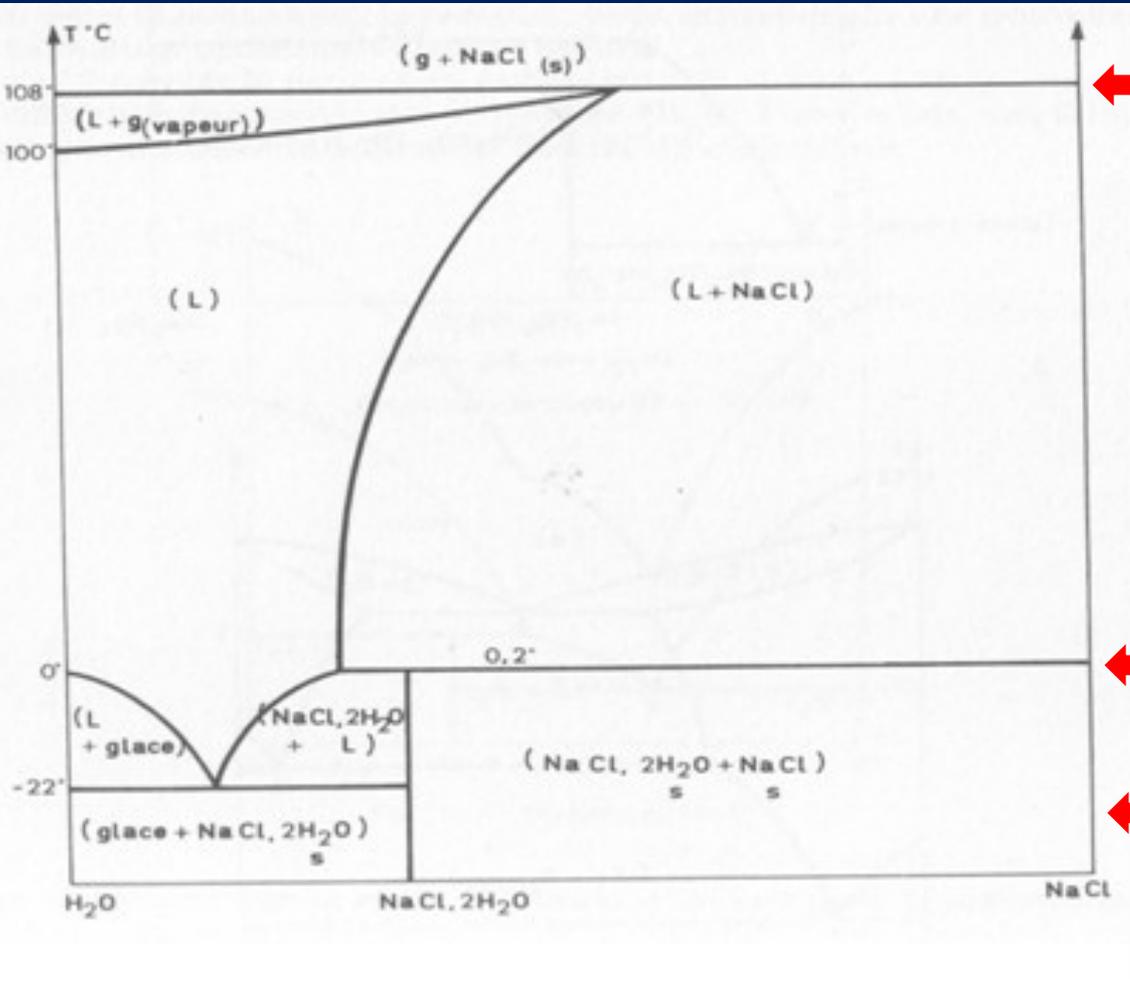
Liq

TYPE PERITECTIQUE



Liq

EXEMPLE 1 : SYSTÈME H₂O-NaCl

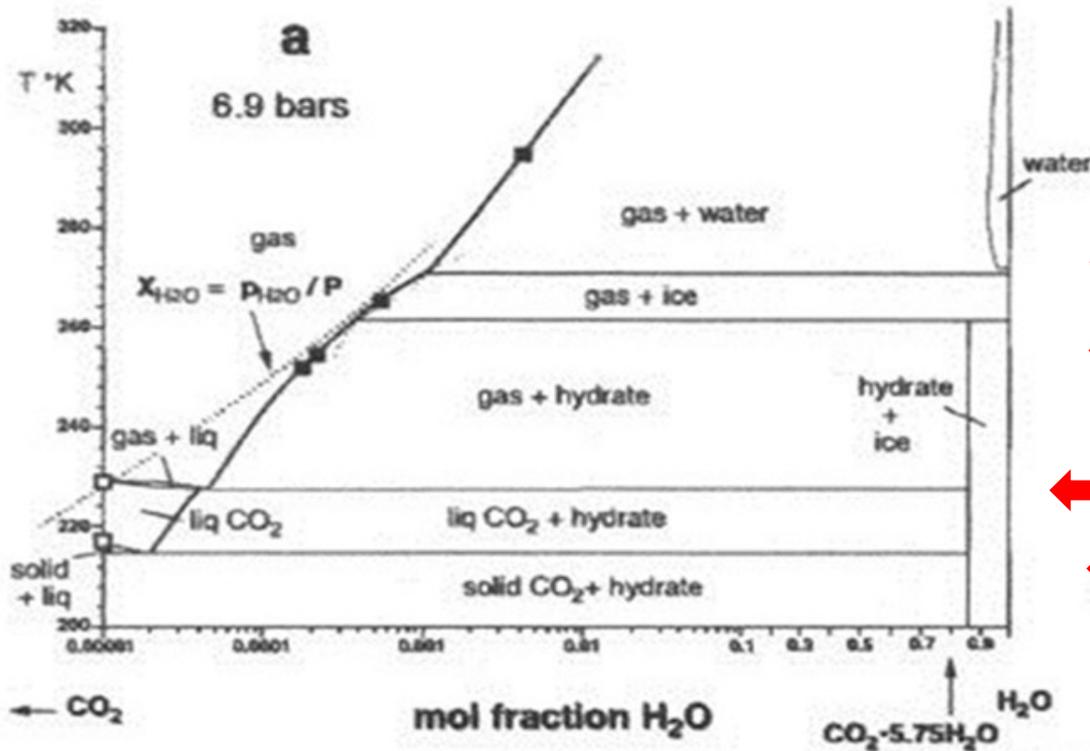


NaCl + Vap

Péritectique

Eutectique

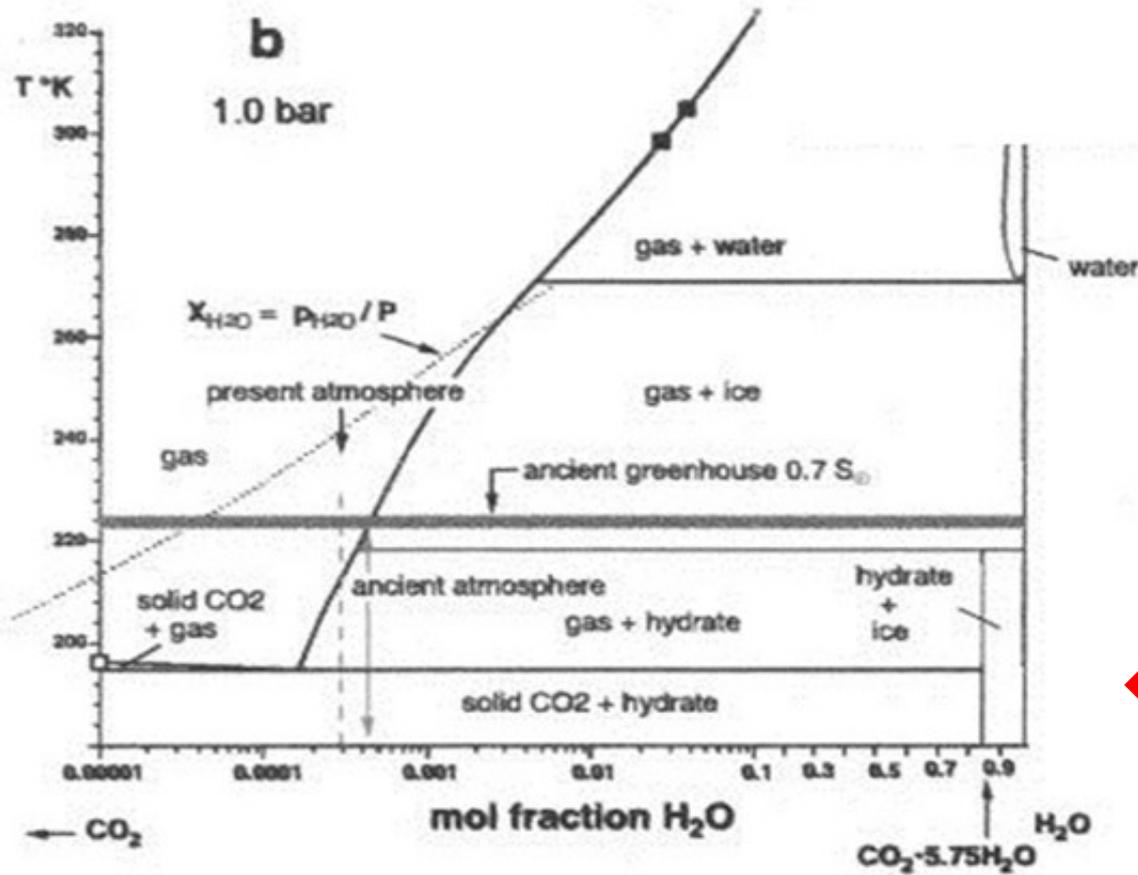
EXEMPLE 2 : SYSTÈME CO₂ - H₂O (6.9 bars)



- ← Liq ██████ az + Ice
- ← Gaz + Ice ██████ ydr.
- ← Gaz ██████ liq + Hydr.
- ← Eutectique

Selon J. Longhi

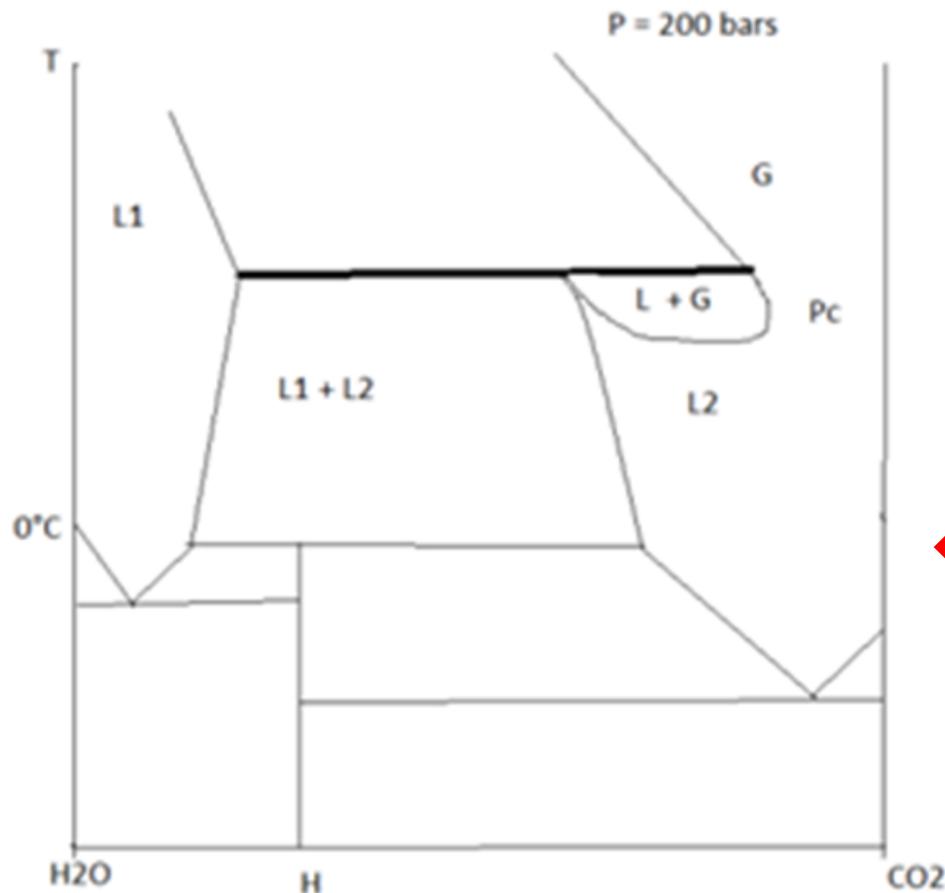
EXEMPLE 2 : SYSTÈME CO₂ - H₂O (1 bar)



← Gaz CO₂ + Hydr.

Selon J. Longhi

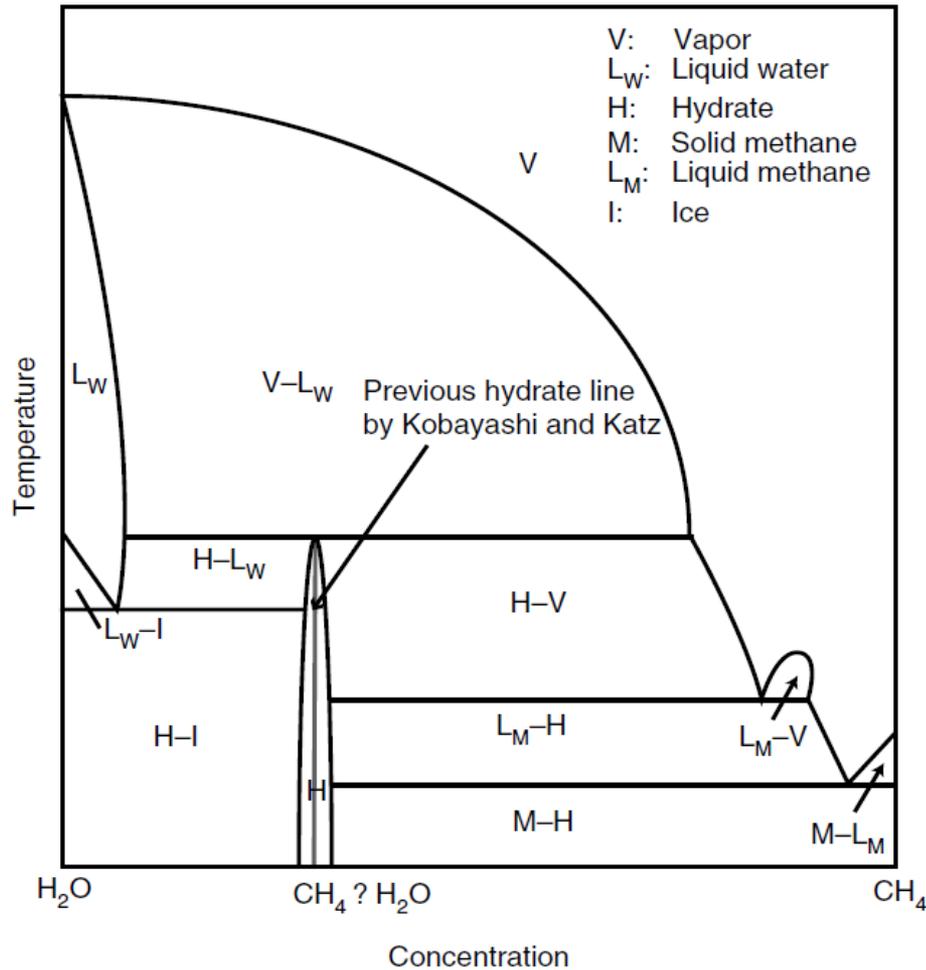
EXEMPLE 2 : SYSTÈME CO₂ - H₂O (200 bars)



L₁ + L₂ hydr.

Selon J. Longhi

EXEMPLE 3 : SYSTÈME H₂O – CH₄



← L_w + Vap hydr.

← Vap hydr. + L_m

← Eutectique

Selon Z. Huo



NOMENCLATURE DES EQUILIBRES 3 PHASES

Case	Type	Reaction	Name	Example	Reference
S/S/L	I	$S_1 + S_2 \rightleftharpoons L$	Eutectic	Ag - Cu	[1990 Mas]
	I	$S_1 + L \rightleftharpoons S_2$	Catatectic/Metatectic	Ca - Li	[1990 Mas]
	II	$L \rightleftharpoons S_1 + S_2$	**		
	II	$S_1 \rightleftharpoons S_2 + L$	Peritectic	Ag - Pt	[1990 Mas]
S/S/G	I	$S_1 + S_2 \rightleftharpoons G$	Euatmotic	CO ₂ - H ₂ O V ₃ Si - V ₅ Si ₃	[2006 Lon] [1987 Mye]
	I	$S_1 + G \rightleftharpoons S_2$	Catamotic		
	II	$G \rightleftharpoons S_1 + S_2$	**		
	II	$S_1 \rightleftharpoons S_2 + G$	Periatmotic	CO ₂ - H ₂ O	[2006 Lon]
L/L/G	I	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons G$	Heteroazeotropic	H ₂ O - C ₆ H ₆	[2012 DDB]
	I	$L_1 + G \rightleftharpoons L_2$	Catazeotropic		
	II	$G \rightleftharpoons L_1 + L_2$	**		
	II	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + G$	Perizeotropic	CO ₂ - H ₂ O	[2006 Lon]
S/L/L	I	$S + L_1 \rightleftharpoons L_2$	Monotectic	Bi - Zn	[1990 Mas]
	I	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons S$	**		
	II	$L_1 \rightleftharpoons S + L_2$	Paratectic	KI - SO ₂	[1966 Ric]1

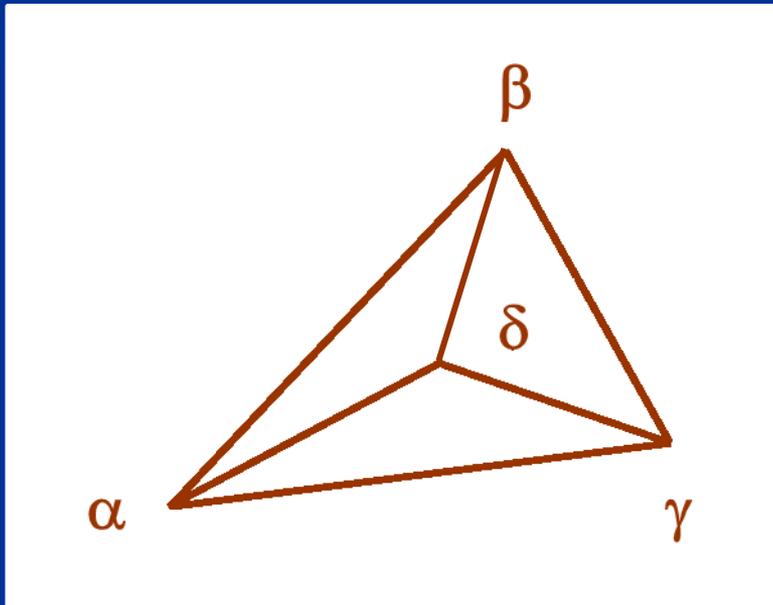
S/L/L	I	$S + L_1 \rightleftharpoons L_2$	Monotectic	Bi - Zn	[1990 Mas]
	I	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons S$	**		
	II	$L_1 \rightleftharpoons S + L_2$	Paratectic	KI - SO ₂	[1966 Ric]1
	II	$S \rightleftharpoons L_1 + L_2$	Syntectic	K - Zn	[1990 Mas]
S/S/S	I	$S_1 + S_2 \rightleftharpoons S_3$	Eutectoid	Fe - C	[1990 Mas]
		$S_1 + S_2 \rightleftharpoons S_2'$	Monotectoid	Al - Zn	[1990 Mas]
		$S_2 + S_2' \rightleftharpoons S_1$	Isoeutectoid	Fe - Cr	[1990 Mas]
	II	$S_1 \rightleftharpoons S_2 + S_3$	Peritectoid	Au - Cu	[1990 Mas]
		$S_2 \rightleftharpoons S_2' + S_1$	Paratectoid		
		$S_1 \rightleftharpoons S_2 + S_2'$	Syntectoid	C - U	[1992 Bak]
S/L/G	I	$S + L \rightleftharpoons G$	Zeoatmotic	CO ₂ - H ₂ O	[2006 Lon]
	I	$S + G \rightleftharpoons L$	Hygrotectic	CO ₂ - H ₂ O	[2006 Lon]
	I	$L + G \rightleftharpoons S$	**		
	II	$G \rightleftharpoons S + L$	**		
	II	$L \rightleftharpoons S + G$	Cryozeotropic	H ₂ O - NaCl	[1974 Ceo]
	II	$S \rightleftharpoons L + G$	Atmotectic	As - Sb	[1955 Zer]

Selon B. Legendre

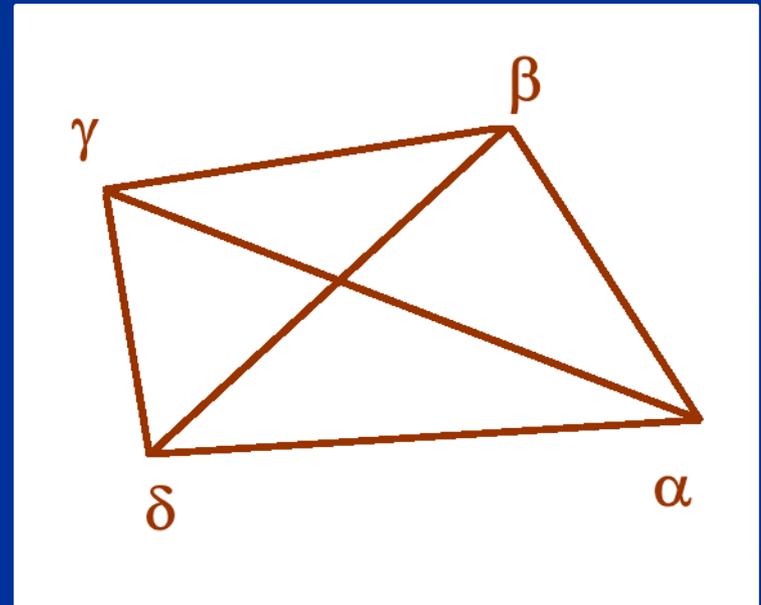
IV – EQUILIBRES SOLIDE-FLUIDE DANS SYSTÈME TERNAIRE

LES EQUILIBRES A QUATRE PHASES

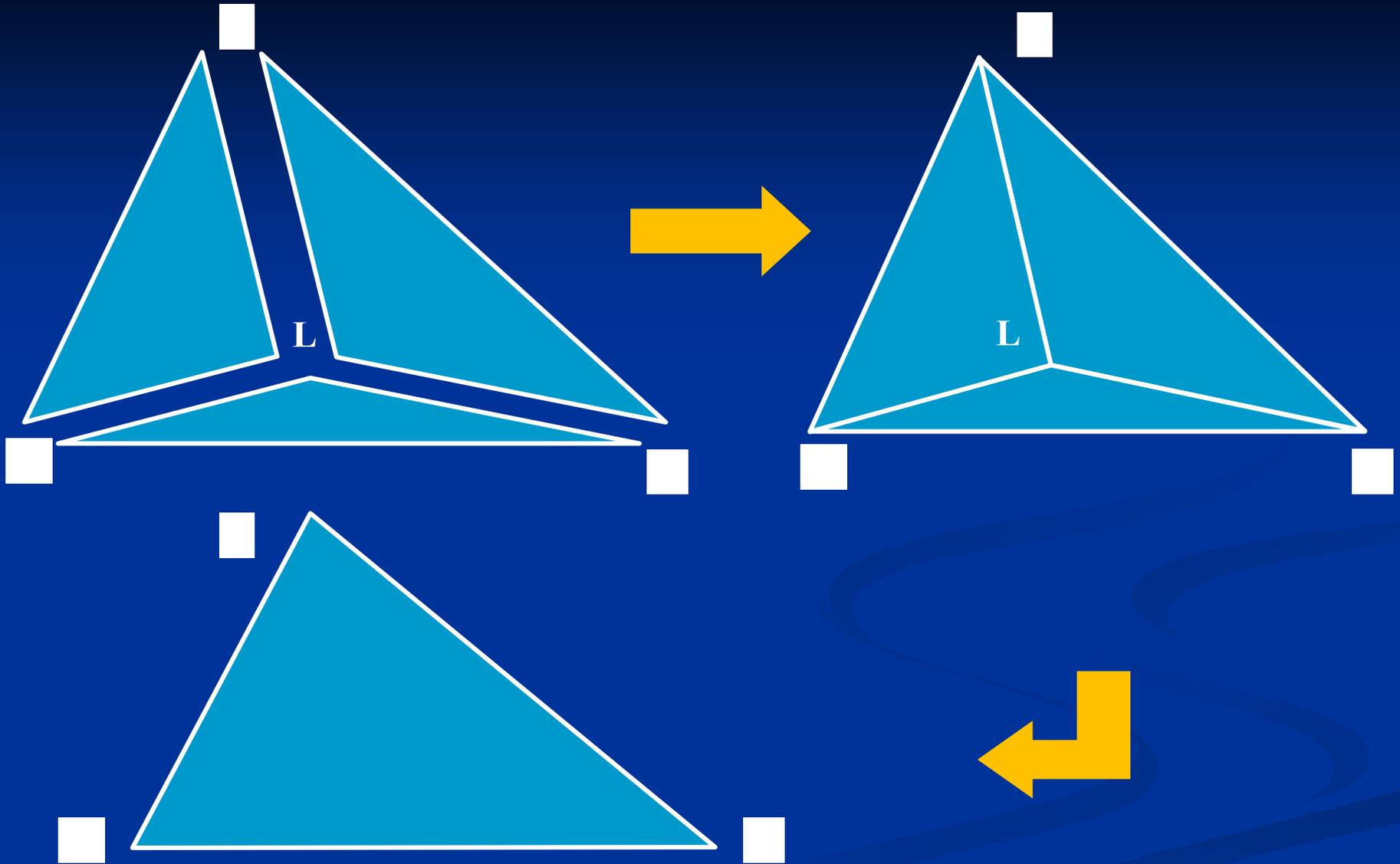
Dans le quadrilatère concave, la transformation est de type eutectique ou péritectique :



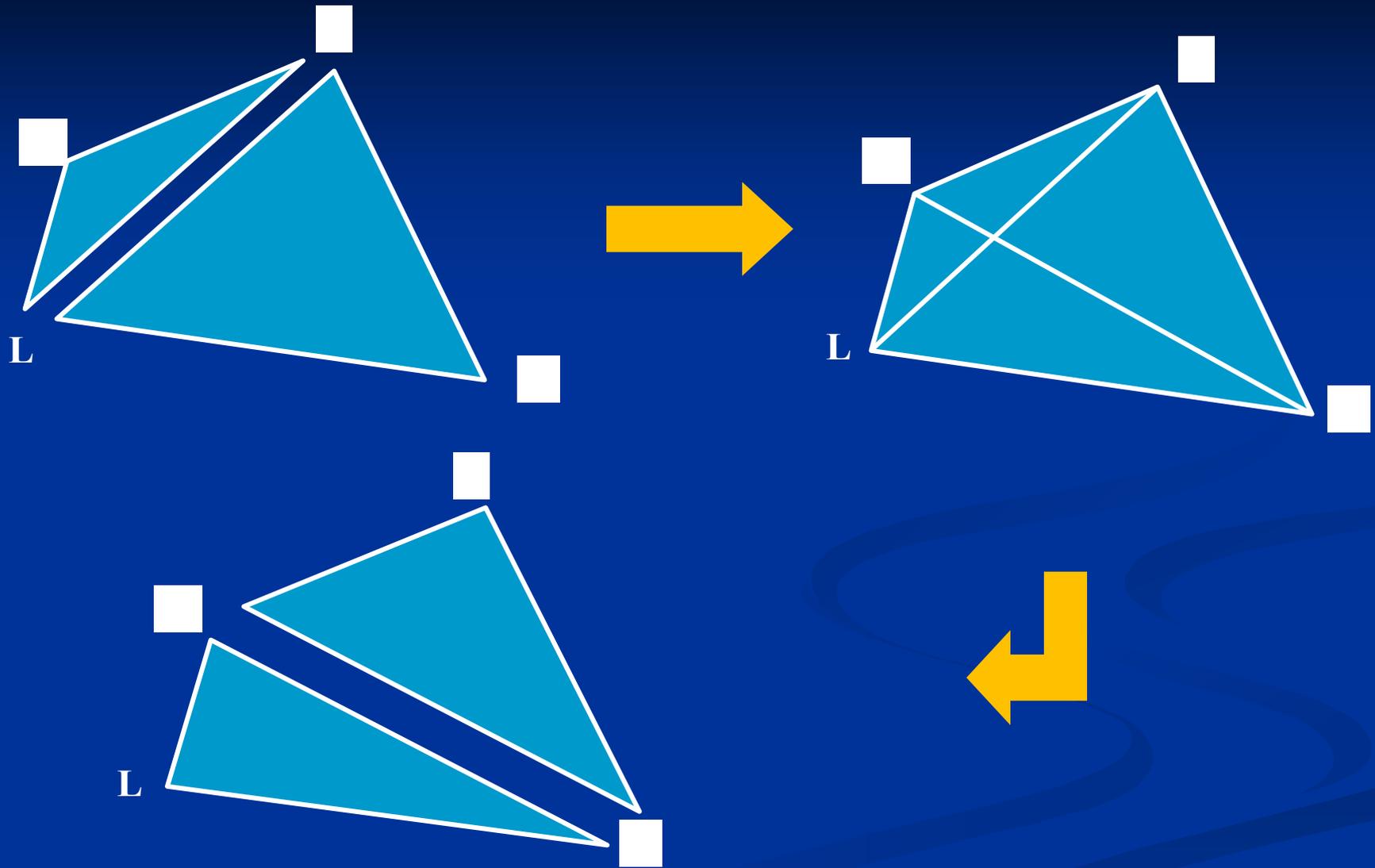
Dans le quadrilatère convexe, la transformation est transitoire :



Evolution de la transformation eutectique lors du refroidissement



Evolution de la transformation transitoire lors du refroidissement



EXEMPLE REALISATION (1)

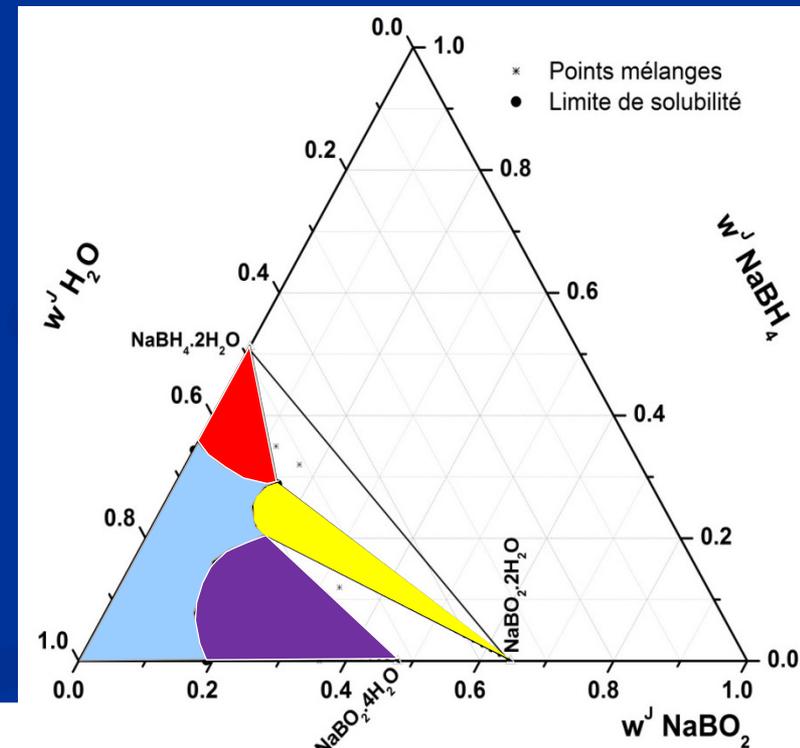
Contexte : développement d'une cartouche génératrice d'hydrogène pour applications mobiles



Contribution de l'équipe : stabilité des solutions de borohydure de sodium lors de la génération d'hydrogène par hydrolyse



Réalisation : Délimitation du domaine monophasé liquide de la solution dans la gamme de température ($-10 < T < 70 \text{ }^\circ\text{C}$) et de composition durant le fonctionnement de la cartouche



NaBH₄·2H₂O + Liquide **NaBO₂·4H₂O + Liquide** **NaBO₂·2H₂O + Liquide**

« La Thermodynamique des Phases Solides »
SFGP Ecole des Mines Paris – 8 décembre 2014

**Représentation des Equilibres Fluide-Solide
dans les Milieux Multiconstitués**

MERCI DE VOTRE ATTENTION

christelle.goutaudier@univ-lyon1.fr