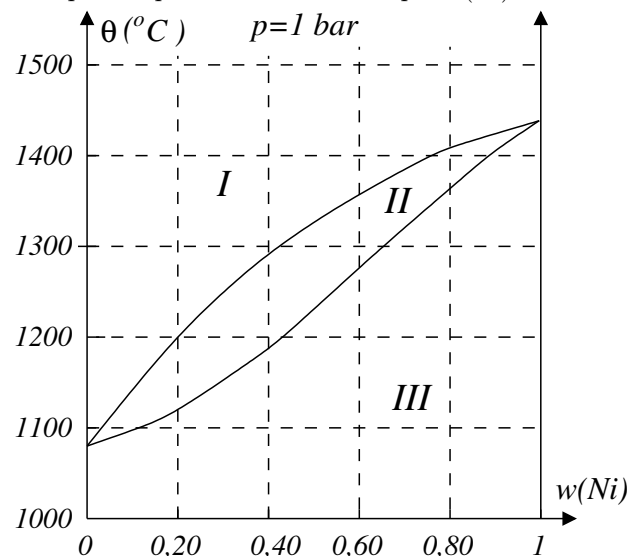


TD04 : binaires liquide/solide

Miscibilité totale à l'état solide

Bin001. Système cuivre-nickel (*)

Le diagramme binaire isobare solide-liquide du système cuivre-nickel est donné ci-dessous. La composition est exprimée par la fraction massique $w(\text{Ni})$ en nickel.



- Déterminer les températures de fusion de ces deux métaux.
- Identifier les deux courbes, les trois domaines qu'elles définissent et la variance au sein de chacun d'eux.
- Un mélange liquide de cuivre et de nickel commence à se solidifier à 1200°C , en déduire :
 - la composition du mélange et celle du premier cristal qui apparaît ;
 - la composition de la dernière goutte de liquide qui disparaît.
- Un mélange liquide de cuivre et de nickel a une fraction molaire en élément cuivre $x^l(\text{Cu}) = 0,40$. Déterminer :
 - la composition du mélange en fraction massique ;
 - la température de début de solidification du mélange ;
 - la composition, en fraction massique, de la dernière goutte liquide qui disparaît.

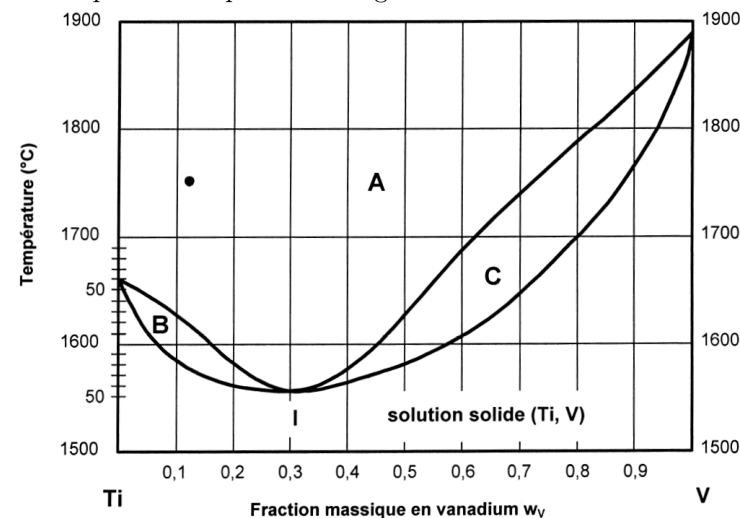
Données : $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponses : 1 - $\theta_{fus}(\text{Cu}) = 1080^\circ\text{C}$, $\theta_{fus}(\text{Ni}) = 1440^\circ\text{C}$; 3 - (a) $w(\text{Ni}) = 0,20$, $w^s(\text{Ni}) = 0,44$; (b) $w^l(\text{Ni}) = 0,06$; 4 - (a) $w_{\text{Cu}} = 0,42$; (b) $\theta = 1350^\circ\text{C}$; (c) $w^l(\text{Ni}) \simeq 0,34$.

Bin002. Diagramme binaire vanadium/titane (**)

Les alliages de titane et de vanadium sont utilisés dans le secteur aéronautique, pour la réalisation des réacteurs et des trains d'atterrissage.

Le diagramme binaire isobare solide-liquide et limité aux hautes températures est représenté sur la figure ci-dessous, avec en abscisse la fraction massique en vanadium, w_v , et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius.



- Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines A, B et C.
- Un point remarquable I apparaît sur ce diagramme binaire pour une fraction massique en vanadium $w_v = 0,3$ et une température $T = 1560^\circ\text{C}$. Préciser la propriété physique remarquable du mélange correspondant.
- Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement pour des fractions massiques en vanadium respectivement de $w_v = 1,0$, $w_v = 0,1$ et $w_v = 0,3$. Justifier votre réponse par un calcul de variance pour cette dernière courbe d'analyse thermique.
- Lors du refroidissement, à partir de 1750°C , du mélange représenté sur le diagramme par le point (\bullet), donner la température d'apparition du premier cristal de solide et déterminer la composition massique de ce premier cristal de solide.
- Un mélange liquide titane-vanadium est préparé à partir de 100 kg de vanadium et de 900 kg de titane. Ce mélange est porté à 1600°C . Indiquer la nature et la composition en fraction massique des phases en équilibre à cette température. Calculer les masses de vanadium et de titane dans chacune des phases.

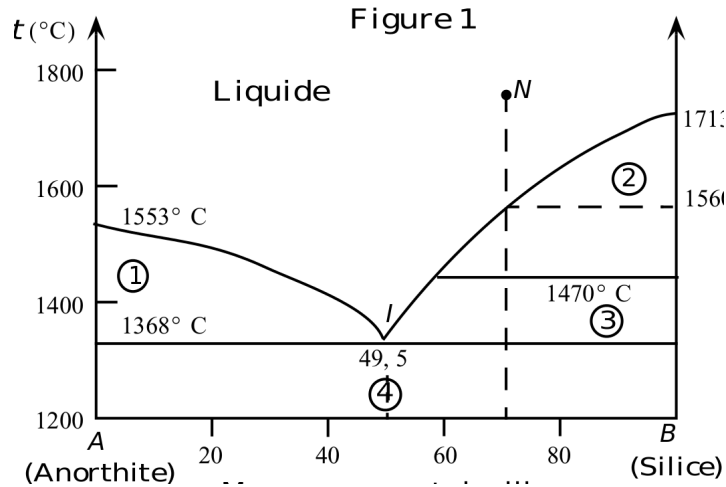
Réponses : 4 - $\theta \simeq 1620^\circ$, $w_v^s = 0,04$; 5 - la phase solide représente 600 kg avec 36 kg de vanadium et 564 kg de titane; la phase liquide représente 400 kg avec 64 kg de vanadium et 336 kg de titane.

Miscibilité nulle à l'état solide

Bin003. Système anorthite-silice (**)

L'anorthite est un silicate de formule : $2SiO_2, CaO, Al_2O_3$ et la silice a pour formule SiO_2 .

Le diagramme binaire isobare solide-liquide en fonction de la fraction massique en silice est donné à la figure 1. La silice présente ici deux variétés allotropiques la tridymite si la température est inférieure à $1470^\circ C$ et la cristobalite si la température est supérieure à $1470^\circ C$.



1. Préciser la nature des phases en présence dans les plages 1, 2, 3 et 4.
2. Que représente le point I à $1368^\circ C$ et à $49,5\%$?
On étudie le refroidissement d'un mélange liquide à 70% de silice en masse.
3. À quelle température commence-t-il à se solidifier? Quelle est alors la nature des cristaux déposés?
On continue de refroidir jusqu'à $1368^\circ C$.
4. Lorsque la température arrive à $1368^\circ C$, calculer le rapport massique des phases solide et liquide qui coexistent.
5. Pourquoi, pendant un certain temps, tout en continuant de refroidir, la température reste égale à $1368^\circ C$?
6. Montrer, à l'aide d'un calcul de variance, que, après cristallisation totale, la température peut à nouveau baisser si on continue à refroidir.
7. Quelle sera alors la composition globale du système solide, à $1280^\circ C$?
8. Comment interprétez-vous l'existence du segment horizontal à $1470^\circ C$ sur la figure 1?

Réponses : 3 - $T = 1560^\circ C$, cristaux de silice (forme cristobalite); 4 - $\frac{m_s}{m_l} = 0,68$; 7 - $w_{SiO_2} = 0,7$

Bin012. Diagramme binaire Aluminium-Magnésium (**)

1. Atomistique :

- (a) Écrire la configuration électronique du magnésium, Mg ($Z = 12$) et de l'aluminium, Al ($Z = 13$), dans leur état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence du magnésium et de l'aluminium.
- (b) Préciser la place du magnésium et de l'aluminium (période et colonne) dans la classification périodique.
- (c) Quels sont les nombres d'oxydation les plus courants du magnésium et de l'aluminium? Justifier votre réponse.

2. Le diagramme de phases aluminium-magnésium présente les points remarquables suivants (voir tableau ci-dessous).

La fraction molaire en aluminium, x_{Al} ($0 \leq x_{Al} \leq 0,60$), ainsi que la température de fusion correspondante à cette composition sont indiquées pour une pression fixée à 1 bar :

	x_{Al}	Température de fusion ($^\circ C$)
Magnésium	0,00	650
Eutectique E_1	0,30	440
Composé défini D_1	0,40	460
Eutectique E_2	0,55	455
Composé défini D_2	0,60	470

- (a) Quelles sont les formules des composés définis D_1 et D_2 ?
- (b) Représenter, pour $0 \leq x_{Al} \leq 0,60$, l'allure du diagramme de phases solide-liquide magnésium/aluminium en indiquant clairement la composition et la température des points remarquables.
- (c) Qu'appelle-t-on eutectique? Tracer l'allure de la courbe de refroidissement isobare pour un mélange liquide ayant la composition de l'eutectique E_1 . Indiquer, pour chaque portion de cette courbe, la variance et les phases en présence.
- (d) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement isobare pour un mélange liquide de fraction molaire en aluminium, $x_{Al} = 0,35$. Indiquer, pour chaque portion de cette courbe, les phases en présence.

Données :

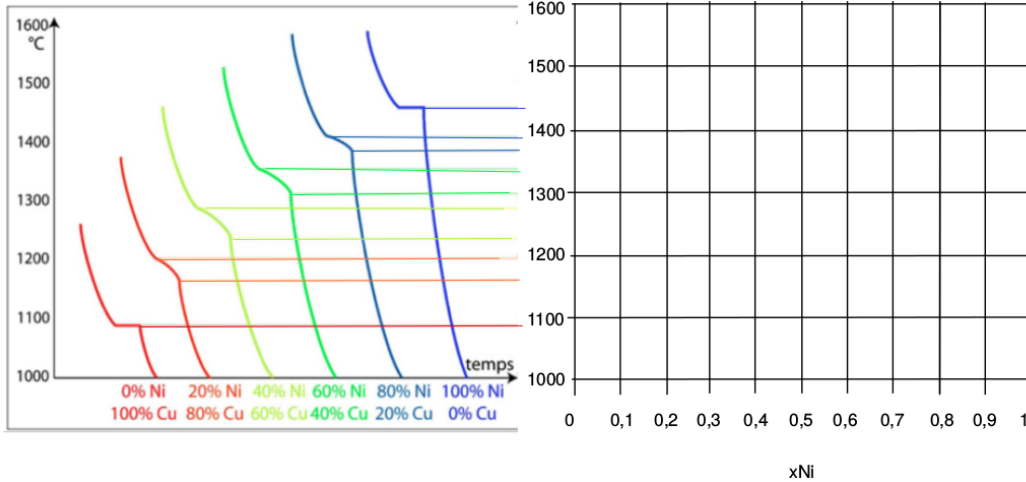
- Température de fusion sous 1 bar : $T_f(Al) = 930 K$;
- Numéros atomiques : Mg : 12; Al : 13

Réponses : 1 - (a) Mg : 2 électrons de valence, Al : 3 électrons de valence; 2 - (a) : $D_1 = Al_2Mg_3$, $D_2 = Al_3Mg_2$

Pour aller plus loin

Bin013. Diagramme binaire cuivre-nickel (**)

Le cuivre et le nickel sont deux métaux qui peuvent former des alliages en toutes proportions. Ces alliages possèdent une très grande capacité de déformation à froid, ils résistent bien à la corrosion et sont aussi employés pour les monnaies.



1. A partir des courbes d'analyses thermiques obtenues pour des compositions qui sont à chaque fois précisées, tracer le diagramme binaire Solide/Liquide de Cu et Ni. Expliquez votre démarche.
2. Sur ce diagramme, nommer les deux courbes tracées et indiquer la nature des phases dans chaque domaine.
3. Indiquer, de façon approximative, la valeur de la température de fusion du nickel pur.

Réponse : 3 - $T_f \simeq 1460^\circ\text{C}$

Bin006. Diagramme Benzène-Naphtalène (***)

Pour le benzène (1) comme pour le naphtalène (2), les capacités thermiques isobares du liquide et du solide sont voisines. Les températures de fusion valent $T_1 = 279\text{ K}$ (benzène) et $T_2 = 353\text{ K}$ (naphtalène). Les enthalpies molaires de fusion sont égales $L_1 = 9,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (benzène) et $L_2 = 19,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (naphtalène).

Le mélange liquide de benzène et de naphtalène est idéal. Par contre, les deux solides ne sont pas miscibles. On appelle x_1 la fraction molaire en benzène et x_2 celle en naphtalène.

1. Écrire l'égalité des potentiels chimiques du benzène dans la phase liquide et dans la phase solide.
2. En dérivant par rapport à la température $R \ln(x_1)$ puis en intégrant par rapport à la température, montrer que :

$$\ln(x_1) = \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

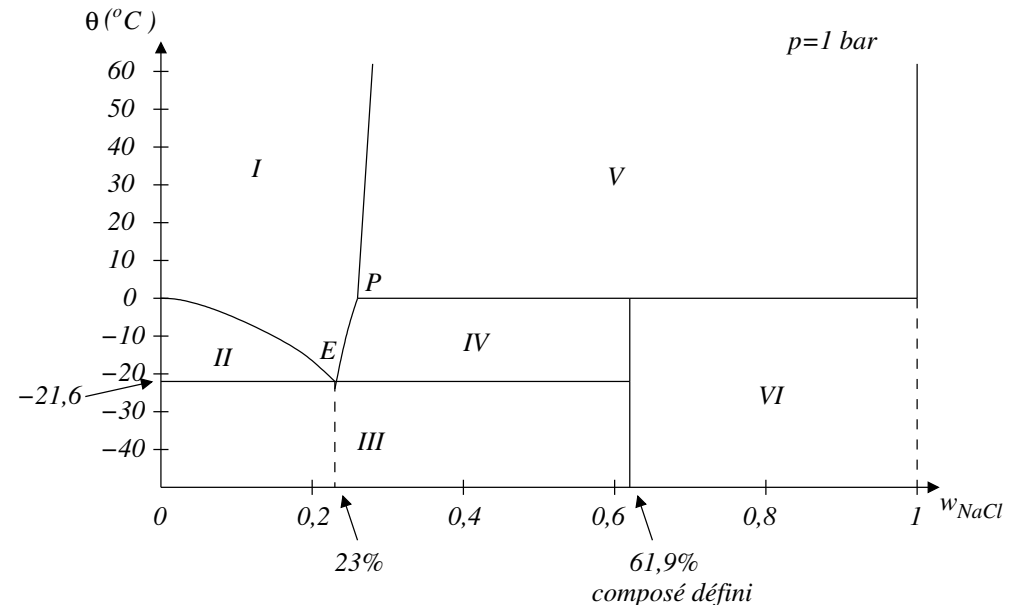
$$\text{On donne } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_1^{\circ, \text{sol.}} - \mu_1^{\circ, \text{liq.}}}{T} \right) = -\frac{h_{1,m}^{\circ, \text{sol.}} - h_{1,m}^{\circ, \text{liq.}}}{T^2}.$$

3. Montrer de la même façon que $\ln(x_2) = \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right)$
4. Dédire des deux questions précédentes, les deux équations donnant $T = f(x_2)$. Proposer une allure de ces courbes dans le diagramme T en ordonnée et x_2 en abscisse.
5. On appelle eutectique le point d'intersection des deux courbes précédentes. Déterminer la composition $x_e = x_2$ (eutectique) de l'eutectique et la température T_e de celui-ci. On utilisera une méthode numérique.
6. Proposer une allure définitive du diagramme binaire solide-liquide.

Réponses : 4 - $T = \frac{1}{1/T_1 - R \ln(1-x_2)/L_1}$ et $T = \frac{1}{1/T_2 - R \ln(x_2)/L_2}$;
5 - $x_e = 0,135$, $T_e = 270\text{ K}$

Bin015. Transitions de phase de l'eau salée (***)

On donne le diagramme binaire solide-liquide $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$. On donne la masse molaire de NaCl $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de l'eau $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.



1. Les solides ne sont pas miscibles, et il existe un composé défini de composition massique $w_{\text{NaCl}} = 61,9\%$. Déterminer la stœchiométrie de ce composé défini.

2. Identifier les espèces et leur phase dans les domaines numérotés de I à VI.
3. Peut-on observer la fusion du composé défini ? (on parle de composé à point de fusion non congruent).
4. Soient 100 g de mélange contenant 12,5 g de NaCl. À quelle température ce mélange commence-t-il à se solidifier ? Quelle est la nature du solide qui apparaît ? À quelle température finit-il de se solidifier ? Quelle application cela a-t-il ?
5. Évaluer la masse maximale de sel que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau à température ambiante. Quelle est l'influence de la température sur cette quantité ?
6. On réalise à 25°C une solution d'eau salée de masse $m = 981$ g de fraction massique $w_{\text{NaCl}} = 12\%$. Quelles masses d'eau et de NaCl a-t-on dû mélanger ?
On porte ce mélange à -40°C . Déterminer les masses d'eau et de NaCl dans toutes les phases présentes.

Réponses : 1 - $\{\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}\}$; 2 - **domaine I** : une phase liquide : eau salée (saumure); **domaine II** : une phase liquide : eau salée et une phase solide : eau solide (glace); **domaine III** : deux phases solides pures, eau solide et composé défini solide; **domaine IV** : une phase liquide : eau salée et une phase solide : composé défini; **domaine V** : une phase liquide : eau salée et une phase solide : sel solide; **domaine VI** : deux phases solides : composé défini solide et sel solide.

4 - $T = -10^{\circ}\text{C}$, glace, $T_E = -21,6^{\circ}\text{C}$; 5 - $m_{max} = 0,35$ kg; 6 - $m_{\text{NaCl}} = 118$ g et $m_{\text{H}_2\text{O}} = 863$ g; glace solide : 791 g; composé défini : 118 g de $\text{NaCl}_{(s)}$ et 73 g de $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$.