

TD T5B**Etude des équilibres solide-liquide des mélanges binaires**

| COMPETENCES | ENTRAINEMENT |
|--|--------------------|
| Construire un diagramme isobare d'équilibre solide/liquide d'un mélange binaire à partir d'informations relatives aux courbes d'analyse thermique (T51) | Exo <u>2</u> |
| Décrire les caractéristiques des mélanges indifférents et eutectiques (T52) | Exo <u>1,4</u> |
| Dénombrer les degrés de liberté d'un mélange binaire à l'équilibre et interpréter le résultat | Exo <u>1,4</u> |
| Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide pour, à fraction molaire ou massique donnée, tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique en indiquant le nombre de degrés de liberté sur chaque partie de la courbe (T54) | Exo <u>1,3,4,5</u> |
| Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide pour, à fraction molaire ou massique donnée, déterminer les températures de début et de fin de changement d'état | Exo <u>1,3,4,5</u> |
| Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide pour, à fraction molaire ou massique donnée, donner la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les quantités de matière/masses dans chaque phase (T56) | Exo <u>1,3,4,6</u> |

WARNING ! LES ERREURS LES PLUS CLASSIQUES...

- Faire très attention à l'abscisse du diagramme (fraction molaire ou massique) !
- Très utile dans le cas de diagrammes de forme non « classique » : dans un domaine biphasique, la composition des phases est donnée par les deux courbes qui le délimitent. Les phases correspondantes ont la même nature que la phase du domaine adjacent, forcément monophasique.
- Lors du calcul du nombre de degrés de libertés d'un mélange indifférent en changement d'état, il ne faut pas oublier la relation supplémentaire (égalité de la composition globale des phases liquides et vapeur). De même dans le cas du changement d'état d'un composé défini, il est important de prendre en compte le fait que la composition de la phase liquide en équilibre a la même composition molaire que la stœchiométrie du composé défini.

QCM DE COURS

Préciser si les propositions suivantes sont vraies ou fausses, en justifiant la réponse :

- 1/ Un mélange indifférent fond toujours à température constante.
- 2/ Le solidus est toujours, dans les diagrammes binaires isobares, « au-dessous » du liquidus.
- 3/ Dans le cas de deux solides non miscibles, le seul point du diagramme pour lequel la température ne peut pas varier sans remettre en cause la description à l'équilibre est le point eutectique.
- 4/ La température de fusion d'un eutectique est toujours inférieure aux températures de fusion des constituants purs du mélange considéré.
- 5/ Sur un diagramme binaire isobare solide-liquide, l'existence d'un segment vertical indique la présence d'un mélange eutectique.
- 6/ Un composé défini se comporte comme un corps pur à la fusion.
- 7/ Par mélange de deux solides non miscibles, on peut obtenir à la même température une phase liquide.

EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 (*): ETUDE DE DIVERS MELANGES METALLIQUES

1/ Alliage cupronickel (Cu-Ni)

1.a/ Indiquer l'état physique et la nature des alliages dans les trois domaines du diagramme, I, II et III.

1.b/ Pourquoi peut-on qualifier le mélange solide cuivre-nickel d'alliage ?

1.c/ Pour un kilogramme d'alliage Cu-Ni à 40 % en masse en nickel, calculer les masses de la phase liquide et de la phase solide en équilibre à la température de 1250 °C (point M), ainsi que la masse de chacun des constituants dans chaque phase.

1.d/ Donner l'allure de la courbe de solidification d'un alliage à 40% de Ni en masse. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de changement d'état ?

2/ Mélange plomb-arsenic Pb-As

2.a/ Indiquer l'état physique et la nature des mélanges dans les quatre domaines du diagramme, I, II, III et IV.

2.b/ Les mélanges Pb-As sont-ils homogènes ou hétérogènes à l'état liquide ? à l'état solide ?

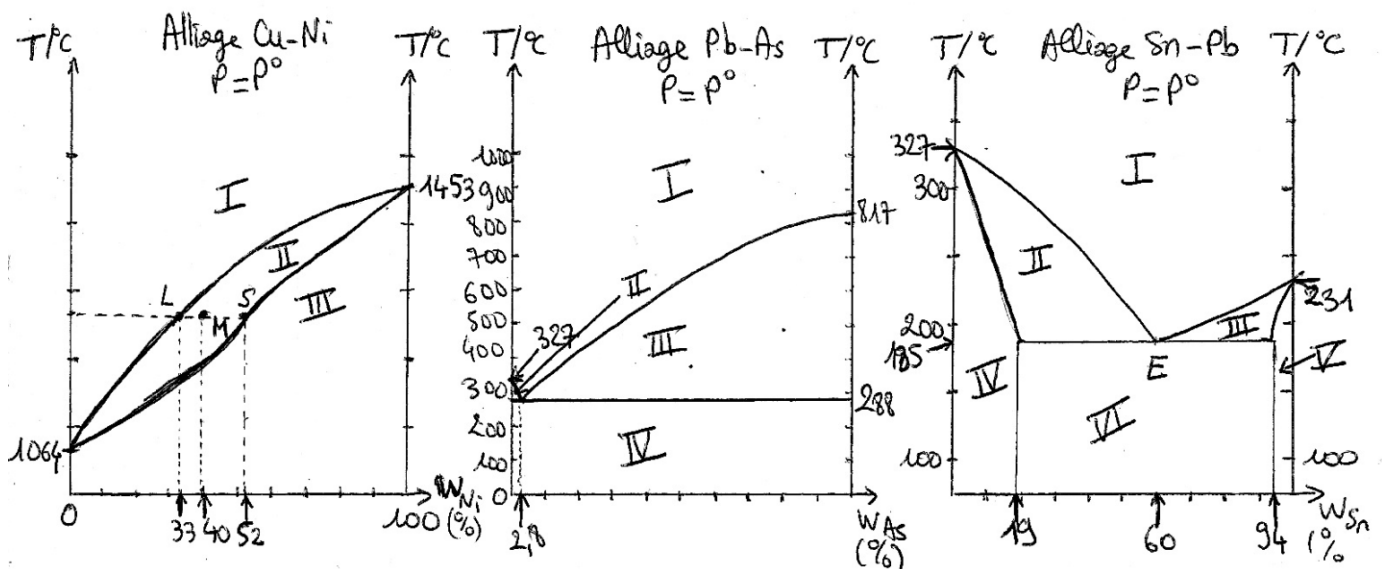
2.c/ Quelle est la caractéristique du mélange correspondant à la composition 2,8% d'arsenic en masse ? Comment s'appelle-t-il ? Donner l'allure de la courbe de solidification correspondante et justifier l'existence d'un palier de changement d'état.

3/ Mélange étain-plomb Sn-Pb

3.a/ Indiquer l'état physique et la nature des alliages dans les cinq domaines du diagramme, I, II, III, IV, V. Comment peut-on qualifier les deux solides Sn(s) et Pb(s) ?

3.b/ Calculer les proportions des deux phases du mélange eutectique à 150 °C. Quelle est leur composition.

3.c/ Quel est l'intérêt pratique du mélange eutectique ?



EXERCICE 2 (): CONSTRUCTION DU DIAGRAMME BINAIRE D'UN OLEUM (D'APRES CCP PC 2009)**

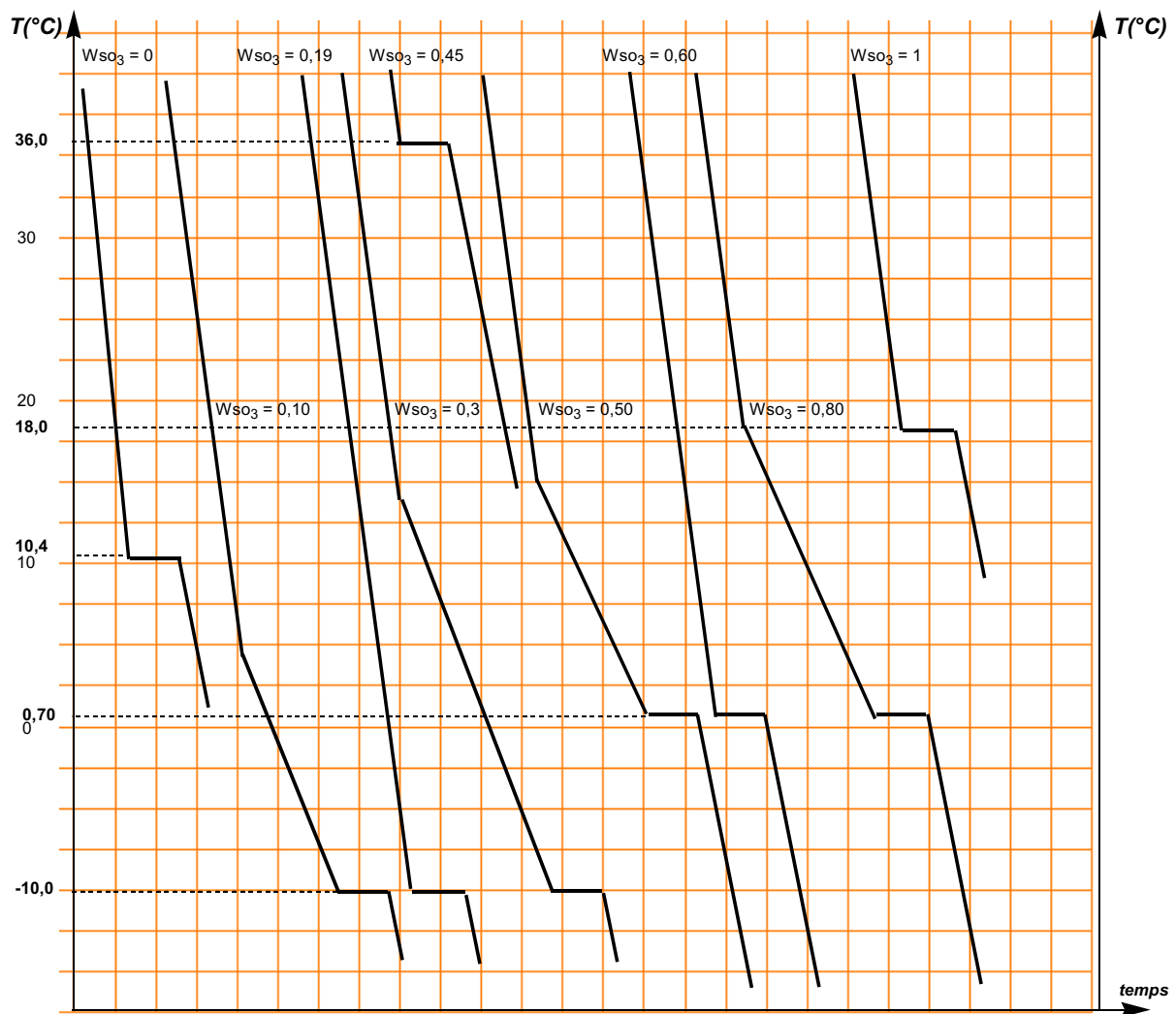
On souhaite construire et exploiter le diagramme binaire solide-liquide de $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, mélange couramment utilisé en chimie organique pour effectuer une sulfonation d'un composé aromatique. On présente ci-après un réseau de courbes d'analyse thermique de refroidissement isobare (9 courbes au total) permettant de suivre l'évolution de la température d'un système $\text{SO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, de différentes fractions massiques w_{SO_3} en SO_3 , indiquées à côté de la courbe correspondante. La pression est fixée à 1 bar.

1/ Il apparait pour les fractions massiques, $w_{\text{SO}_3} = 0,19 ; 0,45$ et $0,60$, des courbes d'analyse thermique remarquables. Quelle propriété physique remarquable présentent les mélanges correspondants ? Quel nom peut-on donner aux mélanges ayant ces trois compositions ?

2/ Justifier l'existence de cette propriété physique pour le mélange de fraction massique $w_{\text{SO}_3} = 0,45$.

3/ Calculer la valeur de la fraction molaire, x_{SO_3} , pour la fraction massique $w_{\text{SO}_3} = 0,45$, et en déduire la composition de la phase solide apparaissant pour une température inférieure à 36°C en ce point du diagramme binaire solide-liquide.

4/ Construire, grâce au réseau de courbes, l'allure du diagramme binaire solide-liquide isobare $T = f(w_{\text{SO}_3})$ du mélange $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Indiquer, le nombre et la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme.



Données : $M(\text{SO}_3) = 80,1 \text{ g mol}^{-1}$

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,1 \text{ g mol}^{-1}$

EXERCICE 3 (): ETUDE DES ALLIAGES ZINC-ARSENIC (CCP PC 2001)**

Le diagramme de cristallisation du mélange binaire zinc + arsenic, sous une pression de 1 bar, donné ci-dessous, montre l'existence de deux composés définis.

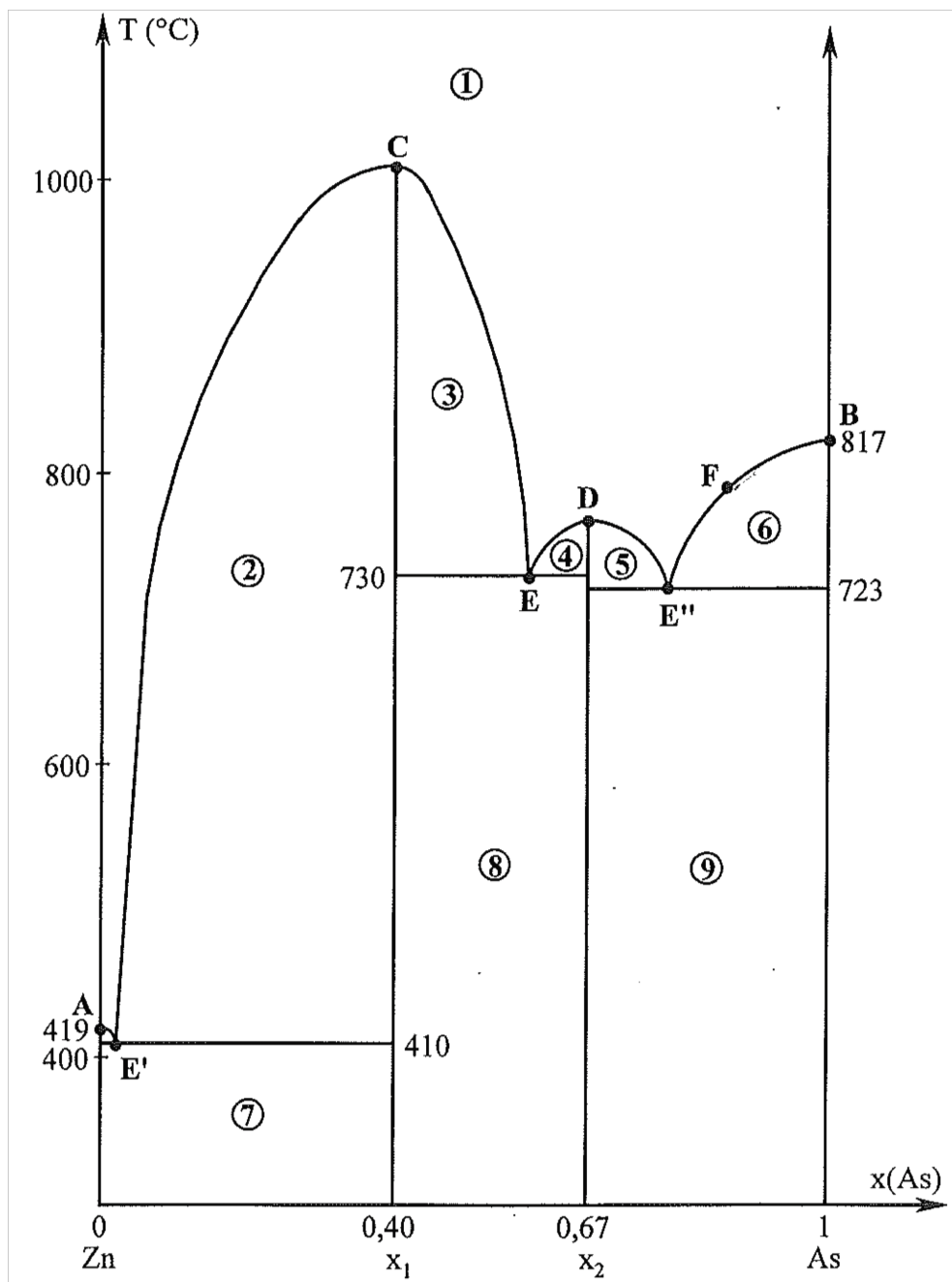
1/ Quelle est la formule brute de ces composés ?

2/ Préciser la nature des phases en équilibre dans les domaines du diagramme numérotées de 1 à 9.

3/ Déterminer le nombre de degrés de liberté des mélanges en C et en E.

4/ On introduit dans une enceinte maintenue à une température constante de 400 °C un liquide dont la fraction massique en arsenic est égale à 0,87 et la température égale à 1000 °C. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique du mélange, en précisant la nature des phases en présence.

5/ Le solide correspondant à $x_{As} = x_1 = 0,40$ est chauffé progressivement. Décrire les phénomènes observés.



Données : $M(As) = 74,92 \text{ g mol}^{-1}$

$M(Zn) = 65,38 \text{ g mol}^{-1}$

EXERCICE 4 (): LES ALLIAGES TITANE-VANADIUM (E3A PC 2011)**

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 simplifié et limité aux hautes températures est représenté ci-dessous sous une pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$, avec en abscisse la fraction massique en vanadium, w_V , et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius :

1/ Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines A, B et C.

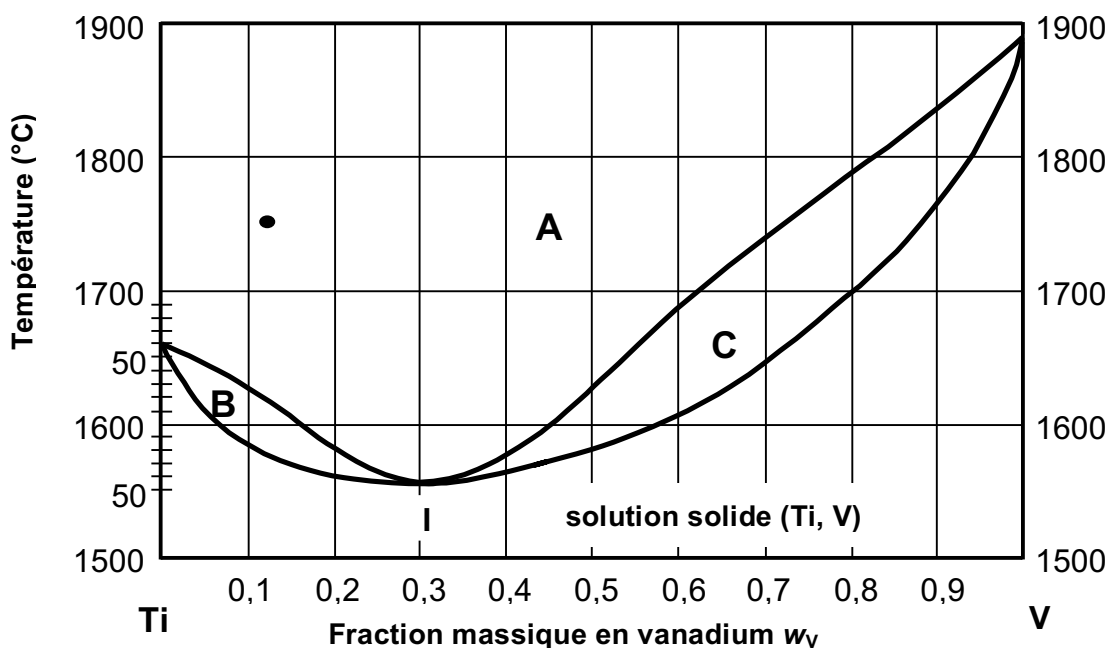
2/ Qu'est-ce qu'une solution solide ?

3/ Un point remarquable I apparaît sur ce diagramme binaire pour une fraction massique en vanadium $w_V = 0,30$ et une température $T = 1560 \text{ °C}$. Préciser le nom et les propriétés physiques remarquables du mélange correspondant.

4/ Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement pour des fractions massiques en vanadium respectivement de $w_V = 1,0$, $w_V = 0,10$ et $w_V = 0,30$. Justifier votre réponse par un calcul de variance pour cette dernière courbe d'analyse thermique.

5/ Lors du refroidissement, à partir de 1750 °C , du mélange représenté sur le diagramme par le point (●), donner la température d'apparition du premier cristal de solide et déterminer la composition en fraction massique de ce premier cristal.

6/ 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 titane et de vanadium dans chacune des phases.

**EXERCICES DE REFLEXION****EXERCICE 5 (****): ETUDE DU DIAGRAMME DE PHASE EAU-IODURE DE POTASSIUM (CENTRALE PC 2011)**

Les diagrammes de phases, de manière analogue aux diagrammes binaires, rendent compte de l'état physique de systèmes composés d'eau et de sels ioniques solubles dans l'eau, en fonction de la température et de la pression du système.

Le diagramme ci-après représente le diagramme de phases du système eau-iodure de potassium sous pression atmosphérique ; en abscisse est portée la fraction massique en iodure de potassium du mélange considéré, et en ordonnée, la température du système en degrés Celsius.

1/ Rappeler l'allure générale du diagramme binaire isobare solide-liquide de deux constituants A et B non miscibles à l'état solide et totalement miscibles en phase liquide.

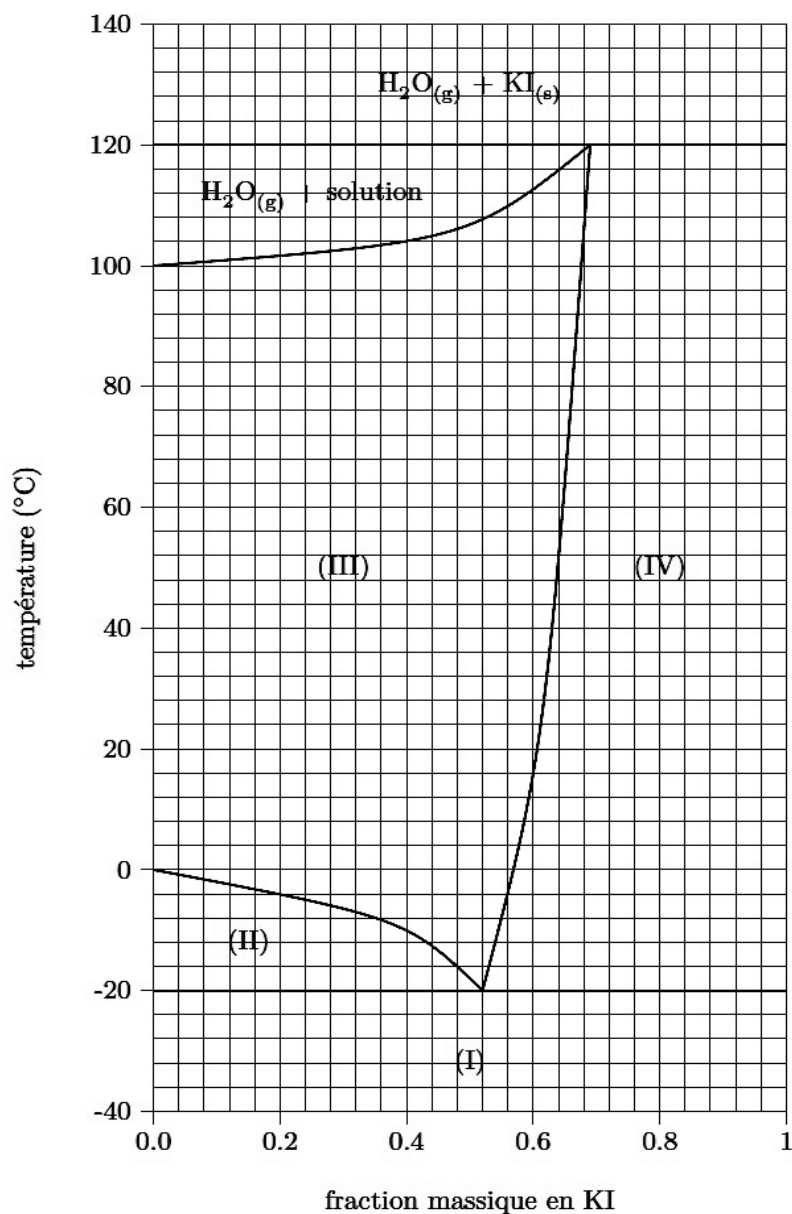
2/ Indiquer, dans chaque domaine de ce diagramme, les constituants présents ainsi que les phases sous lesquelles ils sont présents.

3/ On considère, à $\theta = 20\text{ °C}$, un récipient contenant un litre d'eau pure. On rajoute progressivement dans ce récipient des petites quantités de sel d'iodure de potassium KI(s) sans variation de volume. Décrire qualitativement ce qui se produit au fur et à mesure des ajouts de sel solide dans l'eau.

4/ Déduire des questions 2 et 3 les différentes phases présentes dans les domaines numérotés de I à IV dans le diagramme de phases fourni. Que représente la courbe délimitant les domaines (III) et (IV) ?

5/ Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique relative au chauffage, entre $\theta = -30\text{ °C}$ et $\theta = 130\text{ °C}$ et sous pression atmosphérique fixée, d'un mélange eau-iodure de potassium de fraction massique $W_t = 30\%$. On justifiera le tracé par des calculs de variance du système. Commenter chacun des points particuliers de la courbe.

6/ On considère un mélange initialement constitué uniquement de 40 g d'eau liquide et de 60 g de glace, sous pression atmosphérique. Quelle masse d'iodure de potassium solide faut-il rajouter au système, de manière isobare, afin d'amener le mélange à une température de -10 °C ?



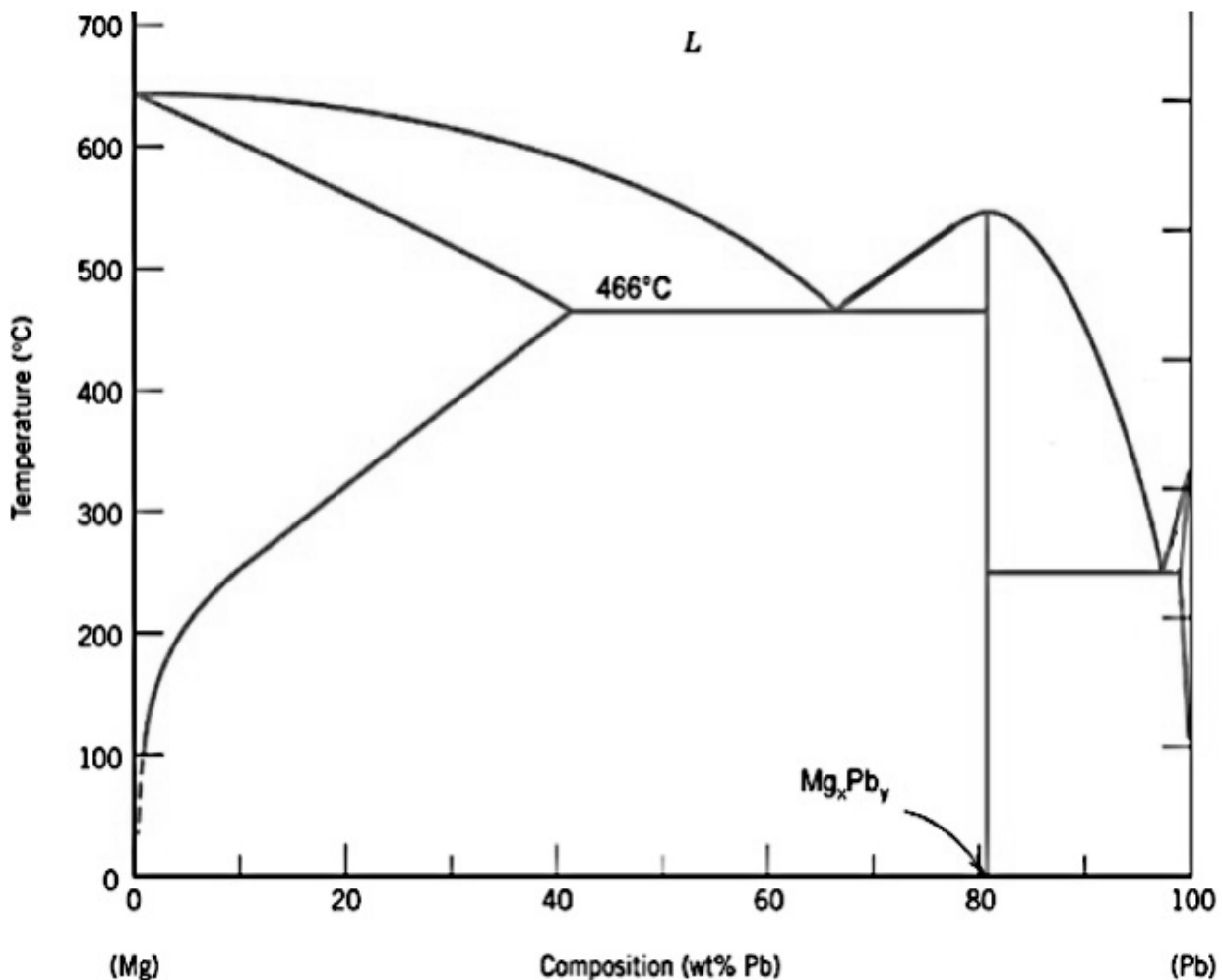
Données : $M(\text{H}) = 1,0\text{ g mol}^{-1}$

$M(\text{O}) = 16,0\text{ g mol}^{-1}$

$M(\text{KI}) = 166,0\text{ g mol}^{-1}$

EXERCICE 6 (*) : MELANGE MAGNESIUM-PLOMB**

On considère le diagramme de phases du mélange binaire plomb-magnésium, gradué en fraction massique.



1/ Commenter ce diagramme en terme d'idéalité du mélange et de miscibilité du plomb et du magnésium à l'état liquide et à l'état solide.

2/ Quelle est la formule chimique du composé défini Mg_xPb_y ?

3/ Combien y a-t-il de points eutectiques dans ce diagramme ? Indiquer la composition des phases en présence et la variance du système en ce(s) point(s).

4/ Préciser les phases en présence dans les différentes zones du diagramme.

5/ A quelle température la solubilité du plomb dans le magnésium est-elle maximale ? Même question pour la solubilité du magnésium dans le plomb.

6/ On considère un mélange à 50 % en masse des deux métaux. Déterminer la composition des phases en présence à 465 °C, ainsi que les proportions relatives de chacune de ces phases.

7/ Représenter schématiquement la structure du solide obtenu après refroidissement lent d'un alliage à 20 % de plomb en masse, de 465 à 20 °C.

Données : $M_{Pb} = 207,2 \text{ g mol}^{-1}$ $M_{Mg} = 24,3 \text{ g mol}^{-1}$