

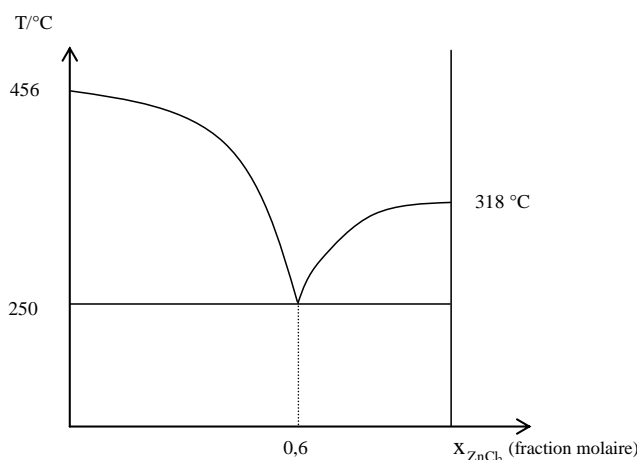


Diagrammes binaires solide-liquide

Vérification du cours

1. Binaire $\text{AgCl} - \text{ZnCl}_2$

Le diagramme binaire relatif aux transitions de phase liquide-solide isobares ($P = 1,0 \text{ bar}$), pour des mélanges de chlorure d'argent AgCl et chlorure de zinc ZnCl_2 présente l'allure suivante :

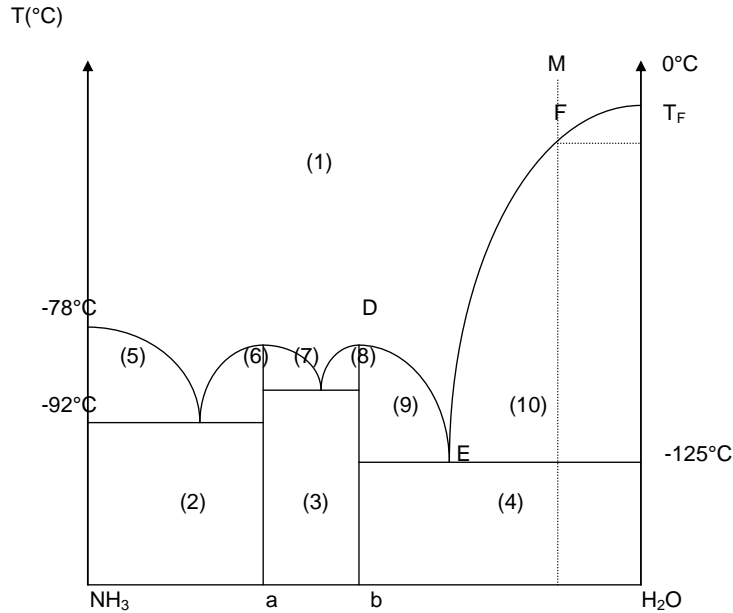


1. Reproduire ce schéma sur votre copie et indiquer la signification des domaines : nature des phases présentes et composition de celles-ci.
2. Dessiner l'allure des courbes d'analyse thermique, entre 500 °C et 200 °C , lors du refroidissement régulier d'un mélange contenant initialement $4,0$ moles de chlorure de zinc et $6,0$ moles de chlorure d'argent, puis d'un mélange contenant $6,0$ moles de chlorure de zinc et $4,0$ moles de chlorure d'argent.

2. Mélanges eau-ammoniac

La figure suivante représente l'allure du diagramme binaire de cristallisation des mélanges eau - ammoniac sous une pression P égale à P° . Les compositions a et b correspondent respectivement à $33,3$ et 50% de moles d'eau dans le mélange.

1. Quelle est la formule des composés associés aux compositions a et b ?
2. Indiquer la nature des phases dans les domaines notés 1 à 10.
3. Quelle est la variance du système aux points notés D, E et F de la figure ?
4. On plonge une solution ammoniacale (point M de la figure) contenant 80% d'eau dans une enceinte maintenue à la température constante de -196 °C . Quelle sera l'allure de la courbe de refroidissement au cours du temps : courbe température $T = f(t)$? Justifier totalement son allure : origine des ruptures de pente et variation ou non de la température.



3. Etude d'alliages

- 1) **Les alliages cuivre - nickel.** Ce sont des alliages très courants qui, suivant leur composition, sont utilisés pour le transport des matériaux corrosifs, la construction mécanique ou la fabrication de pièces de monnaie.
 - a) Indiquer l'état physique et la nature des alliages dans les trois domaines du diagramme.
 - b) Calculer les pourcentages en masse du liquide et du solide contenus dans l'alliage Cu-Ni à 40 % de Ni en masse à la température de 1250°C, ainsi que la composition en masse de ces deux phases.
 - c) Donner l'allure de la courbe de solidification d'un alliage à 40% de Ni en masse.
 - d) Les alliages Cu-Ni sont-ils homogènes ou hétérogènes ?

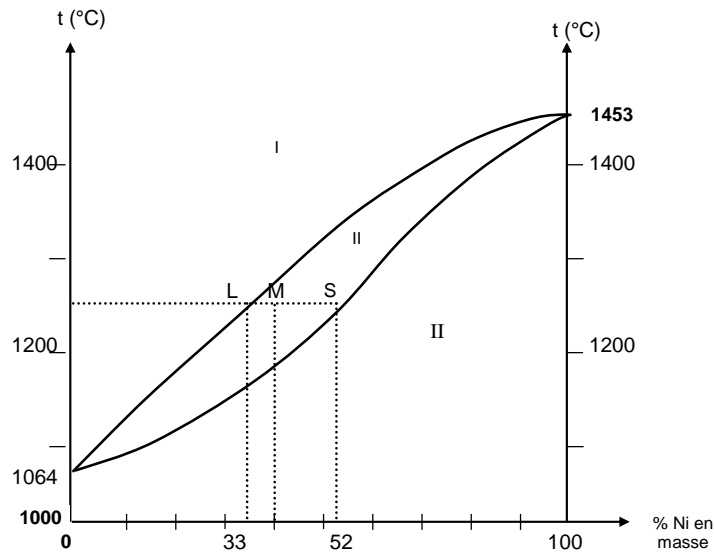
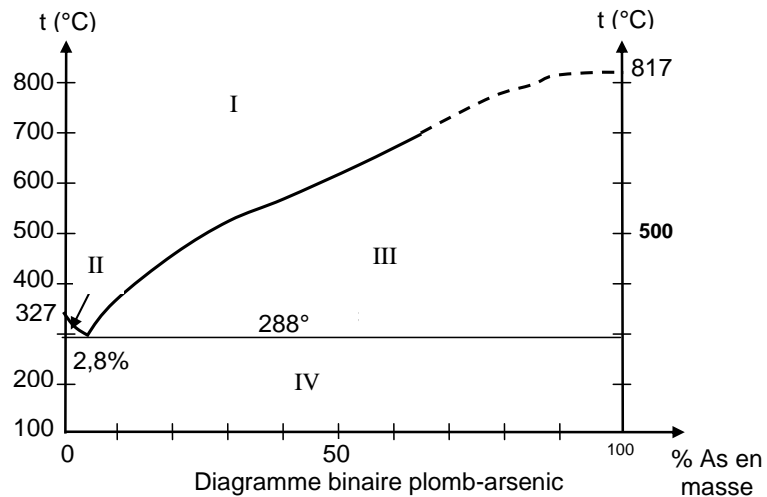


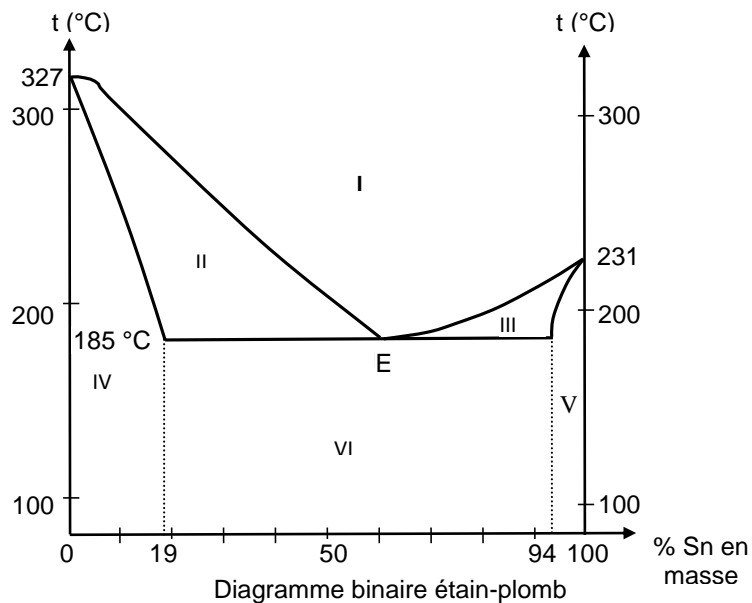
Diagramme binaire cuivre-nickel

- 2) **Les alliages plomb – arsenic.** Ces alliages sont utilisés en particulier pour fabriquer des plombs de chasse (alliage à 1 % d'arsenic).
 - a) Indiquer l'état physique et la nature des alliages dans les quatre domaines du diagramme.
 - b) Qu'a de particulier l'alliage correspondant à la composition 2,8 % d'arsenic en masse ? Comment s'appelle-t-il ? Donner l'allure de la courbe de solidification de cet alliage.
 - c) Les alliages Pb-As sont-ils homogènes ou hétérogènes ?



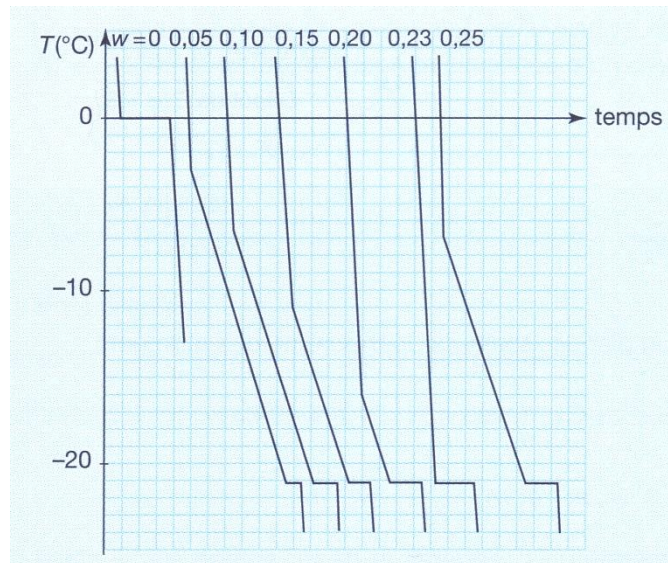
3) **Les alliages étain – plomb.** Ce sont des alliages très fusibles utilisés pour la brasure.

- Indiquer l'état physique et la nature des phases dans les 6 zones du diagramme donné en annexe.
- Quel est le nom du point remarquable noté « E » ? Indiquer la composition de la (ou les) phase(s) solide(s) en ce point.
- Calculer les proportions des 2 phases de l'alliage eutectique solide à une température juste inférieure à la température du segment horizontal.
- On peut distinguer 3 sortes d'alliage solide : à moins de 19% de Sn, entre 19 et 94% de Sn et à plus de 94% de Sn ; le(s)quel(s) est(sont) homogène(s) ?



4. Diagramme isobare à partir des courbes d'analyse thermique

Le chlorure de sodium est parfois utilisé pour constituer des mélanges réfrigérants glace-sel. La figure suivante représente un réseau de courbes d'analyse thermique pour des mélanges de différentes fractions massiques en sel w , sous $P = 1$ bar.

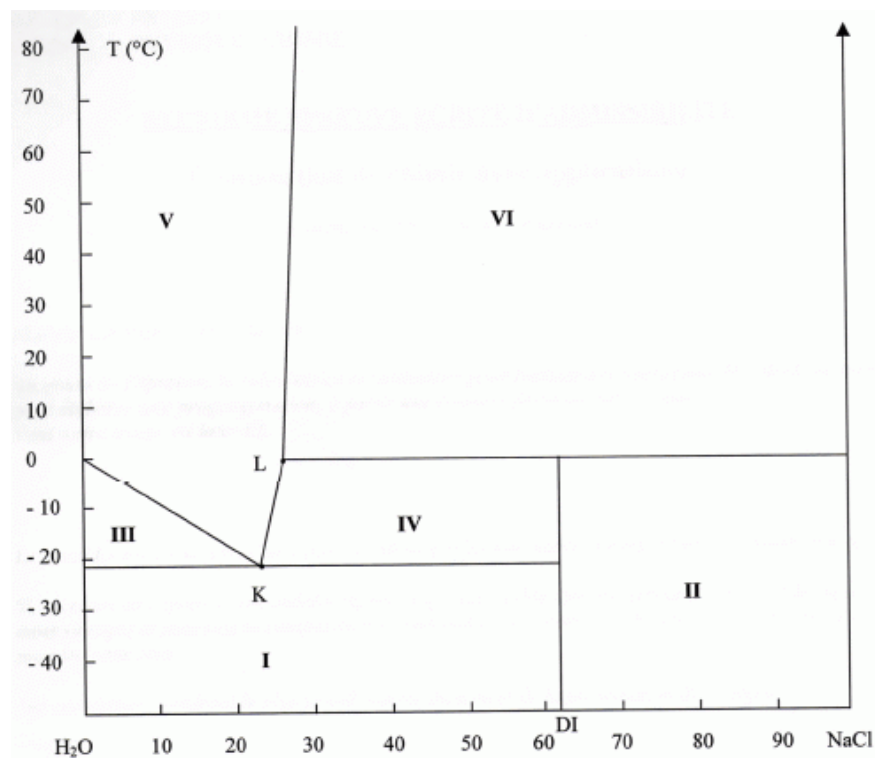


1. Tracer le diagramme binaire liquide isobare $T = f(w)$ pour des mélanges eau-NaCl de fraction massique w variant entre 0 et 0,25 en justifiant votre réponse.
2. Au laboratoire de chimie organique, comment obtenir un bain réfrigérant de température négative ?

Exercice pour approfondir

5. Récolte du sel à partir de l'eau de mer (plus difficile)

On donne le diagramme binaire liquide-solide $H_2O - NaCl$ pour une pression de 1 bar.



1. Questions préparatoires :
 - a) Rappeler ce qu'est une solution saturée. Comment préparer une solution aqueuse saturée en sel ?
 - b) Quelle est généralement l'influence de la température sur la solubilité d'un composé dans l'eau ?
 2. Le solide DI correspond au dihydrate $\{\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}\}$. La grandeur physique portée en abscisse est-elle une fraction massique ou une fraction molaire ? Les masses molaires de NaCl et de l'eau valent respectivement $58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 3. Préciser la nature des phases se trouvant dans les différents domaines.
 4. DI est un composé défini. Qu'obtient-on quand on élève la température du composé défini DI ?
- A l'échelle du globe, l'eau de mer est une solution aqueuse à 2,7 % en masse de sel. On s'intéresse aux techniques mises en place dans deux régions du monde pour récolter le sel.
5. Dans les régions côtières chaudes, le sel est récupéré par évaporation de l'eau sous les actions combinées du soleil et du vent. En considérant une température voisine de 20°C , expliquer ce principe de récupération avec le diagramme.
 6. Jusqu'en 1966, le sel de la Mer Blanche (Russie) était obtenu en deux temps : d'abord, pendant l'hiver, l'eau de mer subissait une forte chute de température. Les conditions hivernales très dures entraînaient une sublimation des cristaux de glace $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Le solide DI était alors obtenu pur. Ce dernier voyait sa température remonter vers 5°C au printemps.
 - a) On considère un refroidissement hivernal lent de $+10^\circ\text{C}$ à -30°C . Représenter le parcours des points représentant les différentes phases présentes au cours du refroidissement. Quelle masse de solide DI obtient-on si on est parti de $1,0\cdot 10^3 \text{ kg}$ d'eau de mer ? Ce solide est-il le seul obtenu ?
 - b) Après sublimation de la glace, que devient DI quand la température atteint 5°C ? Quelles sont les phases en présence ? Quelle masse de sel pur récolte-t-on à partir des 1000 kg d'eau de mer ?