

Série N° 12 — Semaine du 1er Décembre 2025
Corrosion, diagrammes de phases

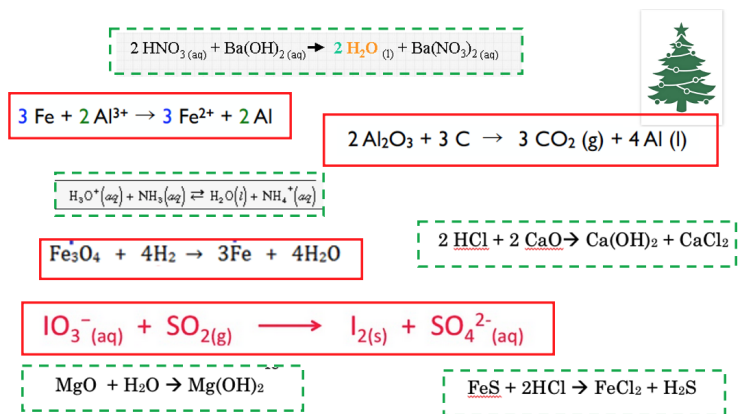
1. **Vrai ou faux ?**

- | | Vrai | Faux |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a. Lors de la galvanisation, on dépose une couche de Zn sur l'acier car le Zn est plus noble et s'oxyde donc moins vite que l'acier. <i>Faux : le Zn a un potentiel standard inférieur à celui du Fer, donc il s'oxydera plus vite que l'acier, et c'est pour cela qu'on l'utilise comme couche sacrificielle de protection, pour éviter que l'acier ne rouille en premier.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| b. Quand une surface métallique s'oxyde, si le gain de poids par unité de surface est positif et linéaire en fonction du temps, cela signifie que l'oxyde ne protège pas correctement la surface métallique. <i>Vrai : voir les transparents du cours, cela signifie que la couche d'oxyde est poreuse et que le métal continue donc à se transformer en oxyde à la même vitesse.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| c. En général, si le potentiel d'électrode d'un couple oxydo-réduction d'un métal est inférieur à celui de l'hydrolyse de l'eau, alors cela signifie que ce métal pourra se corroder dans l'eau. <i>Vrai : voir la liste des potentiels, dans ce cas comme vu en cours, l'hydrolyse de l'eau en présence d'oxygène (potentiel a 0.4) est celle qui permet la corrosion de beaucoup de métaux, et la réaction d'oxydation du métal peut aussi se passer sans oxygène mais avec un potentiel de -0.83, et de l'hydrogène gazeux sera dégagé, et cela oxydera seulement les métaux qui se trouvent en dessous (Mn, Al, Mg, etc..).</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| d. Si on met 40% d'éthanol (en poids) dans le liquide lave-vitre de la voiture, on devrait être ok pour nettoyer le pare-brise même si la température extérieure descend à -30°C. <i>Vrai : voir le diagramme de phase eau-éthanol, on est encore dans la phase liquide avec cette composition là et à cette température là..c'est bien pour cela qu'il y a toujours de l'alcool dans le lave-vitre, mais on tend plutôt à mettre de l'alcool dénaturé ou du méthanol.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| e. La solidification d'un système binaire se fait toujours à une seule température d'équilibre. <i>Faux : pour les systèmes binaires, la solidification se fait en général sur une gamme de températures, c'est à dire avec une zone biphasée Liquide-solide qui a un degré de liberté 1 (NDL=1+NC-NP=1+2-2 = 1, en considérant la pression déjà fixée). La température n'est donc pas fixée et peut varier. Cela serait vrai seulement dans quelques cas particuliers comme à la composition eutectique par exemple.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |

- | | Vrai | Faux |
|--|-------------------------------------|--------------------------|
| <p>f. Si on considère l'alliage Fer-Carbone, la ferrite qui est Cubique Centrée et l'austénite qui est Cubique Face Centrée sont deux phases différentes du même système formé de deux constituants <i>Vrai : voir les transparents du cours. Deux phases solides d'un même alliage, si elles ont des formes cristallines différentes (aussi cela peut être les mêmes, mais avec des paramètres de maille différents, comme la ferrite et la phase δ dans l'acier) sont considérées comme deux phases différentes.</i></p> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <p>g. L'invariant eutectique dans un système binaire est une droite à température constante (température de l'invariant) représentant un domaine où coexistent trois phases. <i>Vrai : l'invariant est bien une droite où coexistent trois phases, par exemple une phase liquide et deux phases solides. Pour un système binaire à pression constante on a : $NDL=1+NC-NP=3-NP$ et ce degré de liberté ne peut pas être négatif. On a donc au maximum trois phases en coexistence.</i></p> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <p>h. La règle des phases de Gibbs nous permet de définir la variance V comme 2 plus de nombre de composants moins le nombre de phases en présence. C'est une indication du nombre de degrés de liberté du système, par exemple si je peux varier la pression et la température autour du point donné sans changer de phase. <i>Vrai : c'est bien la définition de cette règle.</i></p> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

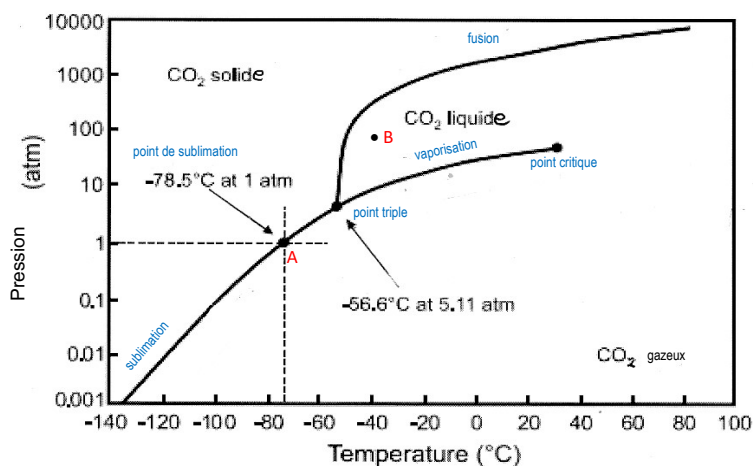
2. Bonne pioche

Parmi les réactions suivantes prises sur internet, lesquelles sont des réactions d'oxydoréduction, lesquelles sont acide-base, et lesquelles ne sont ni l'une ni l'autre? Sur le dessin, les réactions acide-base sont entourées en vert traitillé, et les réactions d'oxydoréduction sont entourées en rouge. Le sapin de Noël n'est pas une réaction. Notez que pour la réaction avec Fe_3O_4 , appelé magnétite, celui ci est en fait un mélange de FeO et de Fe_2O_3 . Donc le fer y est avec un degré d'oxydation +2 et +3.



3. Diagramme de phases du dioxyde de carbone

Le diagramme de phase du dioxyde de carbone est donné ici avec les réponses.



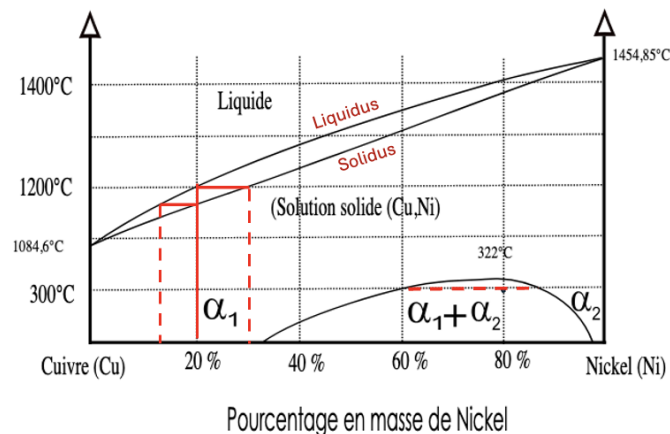
- Indiquez dans le diagramme où se trouve le point triple, le point critique, la courbe de vaporisation, la courbe de fusion et de sublimation. *Voir diagramme.*
- Dans quelles conditions les 3 phases, solide, liquide et gaz sont-elles présentes en même temps? *Elles sont présentes à -56.6°C et 5.11 atm ce qui correspond au point triple (et ces valeurs sont en fait déjà écrites sur le diagramme)*
- Comment s'appelle le point A indiqué dans le diagramme? Quelles sont les variances possibles? Expliquer la réponse. *Le point A est*

le point de sublimation (solide et gaz en équilibre) à 1atm. Selon la règle des phases ($C = 1$ composant est CO_2 , $P = 2$, deux phases en même temps) il y a seulement une variance $V = 1$. C'est-à-dire si on change la température on doit aussi changer la pression pour rester sur la courbe de sublimation. On peut choisir seulement une variable, l'autre est automatiquement fixée si on veut rester sur cette courbe.

- d. Quelle variance a-t-on au point B? Expliquer la réponse. Le point B est situé dans la phase liquide. Avec $C = 1$ (l'eau) et $P = 1$ (phase liquide) on a la variance $V = 2$. Donc la température et la pression peuvent changer indépendamment sans changer la phase.
- e. Quelle pression doit au moins avoir, de sorte que l'on puisse déterminer un point d'ébullition du CO_2 ? Pour être sur la courbe de vaporisation, il faut au moins une pression de 5.11atm.

4. Diagramme de phase Cuivre Nickel

La figure ci-dessous montre le diagramme de phase Cuivre Nickel (en fraction molaire de Ni), ces deux éléments sont totalement miscibles à l'état solide et forment une phase cristallographique que l'on appelle α , tant que l'on est au dessus de $322^\circ C$, en dessous de cette température pour certaines compositions on voit apparaître deux phases α_1 et α_2 . En étudiant ce diagramme (et notez bien que l'axe des températures est tronqué car on a retiré tout ce qui se passe entre $1000^\circ C$ et $322^\circ C$ car ce n'était pas intéressant, vu que rien ne se passe), veuillez répondre aux questions suivantes :



- a. Quelle est la température de fusion du Cuivre pur et du Nickel pur? La température de fusion du Cuivre pur est $1084,6^\circ C$ et et du Nickel pur est $1454,85^\circ C$, on peut les trouver en regardant les 2 axes verticaux Cu pur (0%Ni) et 100% Ni.

- b. Identifier les courbes de liquidus et de solidus.

Les courbes de liquidus et de solidus sont sur le dessin en rouge, elles correspondent respectivement, si on prend une composition donnée et que l'on refroidit à partir du liquide au point d'apparition d'un peu de solide dans le liquide, et au point de disparition de la dernière goutte de liquide avant solidification totale.

- c. On considère un mélange liquide de Cuivre et de Nickel que l'on refroidit, mais dont on ne connaît pas la composition. On observe qu'il commence à solidifier à 1200°C . Sans rien calculer, juste en lisant sur le diagramme : Quelle est la composition moyenne de cet alliage ? Quelle est la composition du premier petit morceau de solide qui se forme juste en dessous de cette température-là ? Quelle est la température qui correspond à la fin de la solidification de cet alliage, si on refroidit depuis 1200°C ? Et la composition de la dernière goutte de liquide à la fin de la plage de température de solidification ?

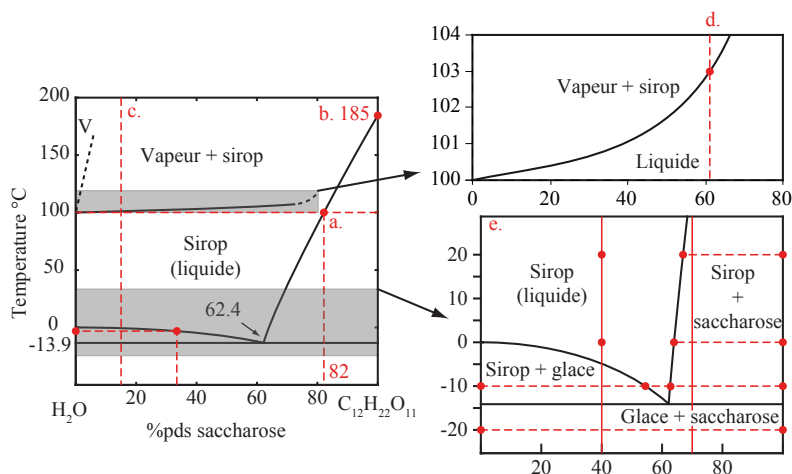
Le mélange liquide de Cuivre et de Nickel commence à solidifier à 1200°C . La composition du mélange est donc 20% de Ni, à voir sur la figure directement, et celle du premier morceau de solide qui apparaît est de 30% de Ni. La température de fin de solidification de cet alliage est de 1160 environ, et la composition de la dernière goutte qui disparaît est de 12% de Ni environ, selon lecture sur le diagramme.

- d. Que se passe-t-il pour un alliage de composition 80 % de Ni, quand il est refroidi à 300°C ?

Le cuivre et le nickel ne sont plus miscibles, on entre dans un gap de miscibilité, c'est à dire une zone biphasée, avec la coexistence de deux phases solides α_1 et α_2 , de compositions respectives environ 60% de Ni, et 87% de Ni à 300°C , voir sur le diagramme.

5. Diagramme de phases eau-sucre

Voici le diagramme de phases eau-saccharose (sucre) donné ci-dessus. A l'aide de ce diagramme, répondez aux questions suivantes.



- a. Combien de sachets de sucre de 5 g peut-on dissoudre dans une tasse de thé de 3 dl à 100° ? On lit sur le diagramme de phases que la solubilité maximale de sucre dans l'eau à 100 °C est $C_{sucre} = 82\%$ pds. La définition de la concentration est :

$$C_{sucre} = \frac{m_{sucre}}{m_{eau} + m_{sucre}}$$

On sort alors :

$$m_{sucre} = \frac{C_{sucre} \cdot m_{eau}}{(1 - C_{sucre})} = 1367 \text{ g}$$

Puisqu'un sachet contient 5 g de sucre, on constate qu'on peut dissoudre plus de 273 sachets dans 3 dl d'eau chaude. Il faudra toutefois changer de contenant, puisque les 1.767 kg de sirop concentré obtenus correspondent à un volume de 1.26 l environ ($\rho \approx 1.4 \text{ kg l}^{-1}$).

- b. Quelle est la température de fusion du sucre ? La température de fusion du sucre se lit directement à 185 °C.
- c. On peut produire du vin doux en pratiquant la technique du vin de glace, qui consiste à attendre un jour de gel pour récolter le raisin et de le presser quand il est encore gelé. Expliquez pourquoi cette technique donne un vin plus sucré que si on le récolte avant les premières gelées (on prendra l'hypothèse qu'un grain de raisin est composé principalement d'eau et de 15%pds (pds signifie en poids) de sucre).
Un grain de raisin contient environ 15%pds de sucre. Selon le diagramme de phases, à une telle concentration et à une température de quelques degrés en dessous de zéro, le grain se trouve dans un état biphasé *Sirop + glace*, avec un sirop concentré à plus de 30%pds et de la glace pure. En pressant le raisin congelé, le vigneron élimine une partie de l'eau qu'il contient et obtient un moût plus concentré.

- d. Au Canada, le sirop d'érable ne peut être mis en vente légalement que s'il a une densité d'au moins 66% pds. Un producteur constate que son sirop bout à 103°. Peut-il le vendre ?

Sur la partie agrandie du diagramme de phase, on lit sur la courbe d'équilibre *Liquide — Vapeur + sirop* qu'un sirop qui bout à 103 °C a une composition d'environ 62%pds, soit bien en dessous de la limite autorisée.

- e. On prépare deux sorbets, l'un avec 40% pds de sucre et l'autre avec 70% pds. Décrivez leur structure à 20°, 0°, -10° et -15°.

À 20 °C, le sorbet à 40%pds est un sirop, tout comme à 0 °C. Un peu en dessous de 0 °C, de la glace pure se forme (de petits cristaux si le sorbet est bien brassé) de la même façon que dans les grains de raisins. Au fur et à mesure que la température diminue, le sirop se concentre en suivant la ligne d'équilibre *Sirop + glace — sirop*, jusqu'à environ 55%pds à -10 °C. Il évolue de la même façon jusqu'à la température eutectique (-13.9 °C), où le sirop restant (à 64%pds) se solidifie sous la forme de glace et de sucre.

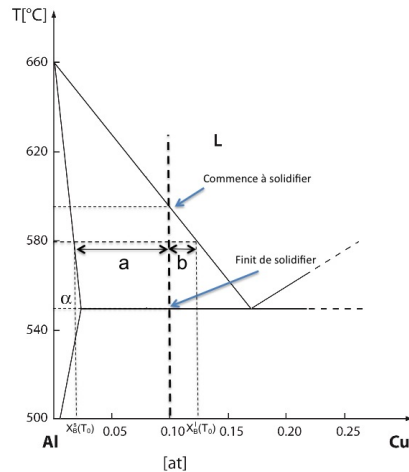
Quant au sorbet à 70%pds, il est biphasé à 20 °C (tout le sucre n'est pas dissout). En diminuant la température, la structure ne change pas vraiment : la solubilité du sucre diminue juste quelque peu. Le sirop est donc un peu moins concentré et il y a de plus en plus de sucre cristallisé. Lorsque la température eutectique (-13.9 °C) est atteinte, le sirop restant (à 64%pds) se solidifie sous la forme de glace et de sucre, et la structure n'évolue plus à de plus basses températures.

6. Alliage Al-Cu

Dans le système Al-Cu, comme vous pouvez le voir sur la figure jointe, l'eutectique entre la phase α et θ (cette dernière, on ne la voit pas sur la figure) se situe à $X_E = 17\%$ et $T_E = 548$ °C. La limite de solubilité du cuivre dans l'aluminium est à $X_\alpha = 2.5\%$ et la température de fusion de l'aluminium pur est $T_f = 660$ °C. On considère un alliage de composition $C_0 = 10at.\%$.

- a. A quelle température cet alliage commence-t-il à solidifier ? A quelle température est-il totalement solidifié ?

Comme montré sur la figure, l'alliage commence à solidifier à 595 °C environ, et termine quand il atteint la température eutectique $T_E = 548$ °C. On pourrait aussi calculer cette valeur en connaissant les valeurs des températures et compositions aux points de fusion et eutectique.



- b. Déterminez graphiquement les concentrations du liquidus et du solidus (X_ℓ et X_s) et calculez la fraction de solide (atomique) χ_s à partir de la loi des leviers pour cet alliage si il est maintenu à 580 °C. Sur le graphique, on trouve que à 580 °C, on a environ $X_\ell = 0.125$ [fraction atomique de Cu] et $X_s = 0.022$ [fraction atomique de Cu]. En utilisant la loi des leviers, on trouve :

$$\chi_s(T) = \frac{X_\ell(T) - X_0}{X_\ell(T) - X_s(T)} = \frac{0.125 - 0.1}{0.125 - 0.022} = 0.24$$

On a donc 24% de fraction d'alliage solide à cette température.

- c. Calculez la fraction de **liquide** à la température juste un tout petit peu au dessus de l'eutectique pour ce même alliage. A la température eutectique, on peut aussi appliquer la loi des leviers à la température eutectique :

$$\chi_\ell = \frac{X_0 - X_\alpha}{X_E - X_\alpha} = \frac{0.1 - 0.025}{0.17 - 0.025} = 51\%$$

Et si on descend juste en dessous de cette température, tout à coup tout le liquide restant va solidifier, il restera un mélange de deux phases, α et θ .

- d. Finalement, si vous voulez préparer 1kg de cet alliage, quelles masses d'Aluminium et de Cuivre purs devrez vous préparer ? On vous donne la masse molaire de l'Alu : $M_{Al} = 27g/mol$ et du Cuivre $M_{Cu} = 63.5g/mol$.

On connaît la fraction atomique, il faut trouver la fraction massique de l'alliage. Pour cela, on pose : $C_{Cu} = (X_{Cu}M_{Cu}) / (X_{Cu}M_{Cu} + X_{Al}M_{Al}) = (0.1 \times 63.5) / (0.1 \times 63.5 + 0.9 \times 27) = 0.2$. Il faut donc 20% massique de cuivre, et 80 d'Aluminium, donc 200g de Cu et 800 g d'Al.