

3.c/ Le mélange eutectique est le mélange solide qui fond à la plus basse température, ici à 185 °C. En pratique, ce mélange précis sert pour la soudure des métaux au fer à souder !

EXERCICE 2 : CONSTRUCTION DU DIAGRAMME BINAIRE D'UN OLEUM

1/ Ces mélanges présentent deux uniques changements de pente, délimitant un palier de changement d'état isobare : **la transition liquide/solide se fait à température constante.**

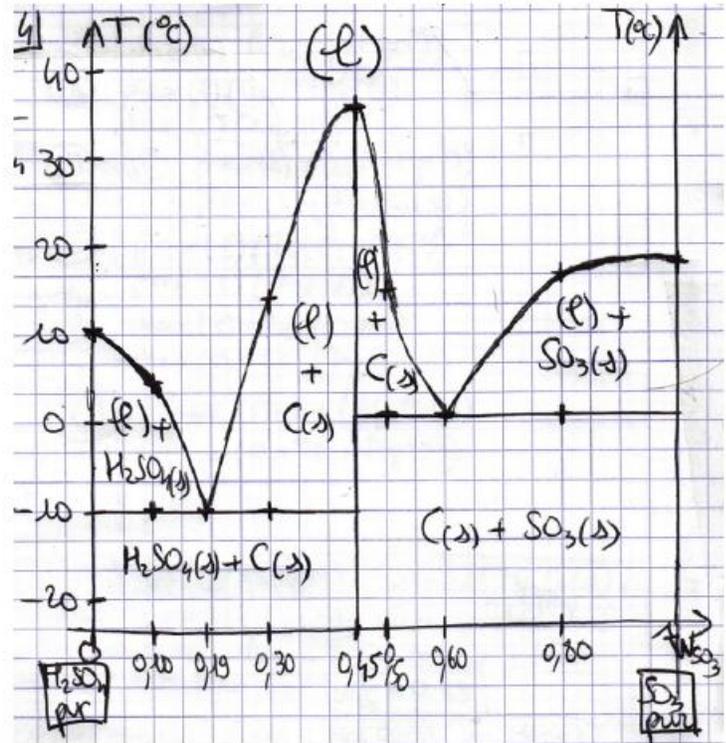
Pour $w = 0,19$ et $w = 0,60$, on retrouve ce palier de changement à basse température lors du refroidissement des autres mélanges de composition voisine : c'est un **palier eutectique**. Les mélanges désignés sont donc des **mélanges eutectiques**.

Pour $w = 0,45$, le palier se fait à « haute température » et n'est observé pour aucun autre mélange. On a donc à faire à un **composé défini**.

2/ Calcul du nombre de degrés de liberté pour le composé défini $C = (SO_3)_a(H_2SO_4)_b$, en cours de cristallisation :

Le composé défini est en équilibre avec $SO_3(l)$ et $H_2SO_4(l)$.

- Nombre de paramètres intensifs de description (PID) : 5 ($P, T, x_C^s, x_{SO_3}^l, x_{H_2SO_4}^l$).
- Nombre de relations à l'équilibre entre PID : 3 ($x_C^s = 1, x_{SO_3}^l + x_{H_2SO_4}^l = 1$, relation de Guldberg et Waage pour l'équilibre de fusion : $(SO_3)_a(H_2SO_4)_b(s) = a SO_3(l) + b H_2SO_4(l)$)
- Nombre de relations particulières : 2 ($P = 1$ bar et $\frac{x_{SO_3}^l}{x_{H_2SO_4}^l} = \frac{a}{b}$).



Le nombre de degrés de liberté est $L = 5 - 3 - 2 = 0$. Ainsi, le composé défini change d'état à température constante, ce qui est bien observé.

3/ $x_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_3} + n_{H_2SO_4}} = \frac{m_{SO_3}/M_{SO_3}}{m_{SO_3}/M_{SO_3} + m_{H_2SO_4}/M_{H_2SO_4}} = \frac{w_{SO_3}/M_{SO_3}}{w_{SO_3}/M_{SO_3} + (1-w_{SO_3})/M_{H_2SO_4}} \approx 0,500$. Le composé défini est donc **$(SO_3)_1(H_2SO_4)_1(s)$** .

4/ voir ci-dessus.

EXERCICE 3 : LES ALLIAGES NICKEL-BORE

1/ Les composés définis ont pour formule brute Zn_aAs_b tel que $\frac{a}{b} = \frac{1-x_{As}}{x_{As}}$.

- Pour $x_{As} = x_1 = 0,40$, $\frac{a}{b} = \frac{0,60}{0,40} = \frac{3}{2}$ donc il a pour formule **Zn_3As_2** .
- Pour $x_{As} = x_2 = 0,67$, $\frac{a}{b} = \frac{0,33}{0,67} \approx \frac{1}{2}$ donc il a pour formule **$ZnAs_2$** .

2/ (l) : Zn + As (s₁) : Zn₃As₂ (s₂) : ZnAs₂ (s₃) : As (s₄) : Zn

| | | | | | | | | | |
|----------------|-----|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Domaine | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Phases | (l) | (l) + (s ₁) | (l) + (s ₁) | (l) + (s ₂) | (l) + (s ₂) | (l) + (s ₃) | (s ₁) + (s ₄) | (s ₁) + (s ₂) | (s ₂) + (s ₃) |

3/ Pour C : composé défini Zn₃As₂ en changement d'état. Le composé défini est en équilibre avec Zn(l) et As(l).

- Nombre de paramètres intensifs de description (PID) : 5 ($P, T, x_{Zn_3As_2}^s, x_{Zn}^l, x_{As}^l$).
- Nombre de relations à l'équilibre entre PID : 3 ($x_{Zn_3As_2}^s = 1, x_{Zn}^l + x_{As}^l = 1$, relation de Guldberg et Waage pour l'équilibre de fusion : $Zn_3As_2(s_1) = 3 Zn(l) + 2 As(l)$)
- Nombre de relations particulières : 2 ($P = 1$ bar et $\frac{x_{Zn}^l}{x_{As}^l} = \frac{3}{2}$).

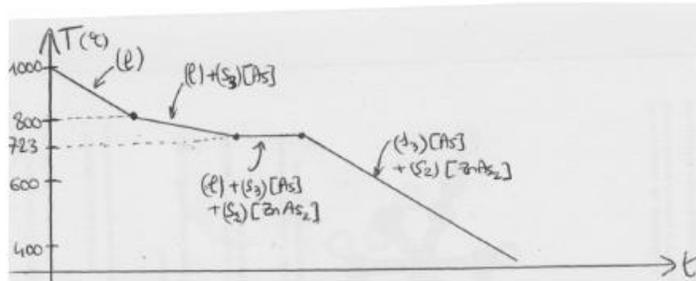
Le nombre de degrés de liberté est $L = 5 - 3 - 2 = 0$.

Pour E : $ZnAs_2(s)$ et $Zn_3As_2(s)$ sont en équilibre avec $Zn(l)$ et $As(l)$.

- Nombre de paramètres intensifs de description (PID) : 6 ($P, T, x_{Zn_3As_2}^1, x_{ZnAs_2}^2, x_{Zn}^1, x_{As}^1$).
- Nombre de relations à l'équilibre entre PID : 5 ($x_{Zn_3As_2}^1 = 1, x_{ZnAs_2}^2 = 1, x_{Zn}^1 + x_{As}^1 = 1$, relations de Guldberg et Waage pour les équilibres de fusion : $Zn_3As_2(s) = 3 Zn(l) + 2 As(l)$ et $ZnAs_2(s) = Zn(l) + 2 As(l)$)
- Nombre de relations particulières : 1 ($P = 1 \text{ bar}$).

Le nombre de degrés de liberté est $L = 6 - 5 - 1 = 0$.

3/ Calculons d'abord la fraction molaire en arsenic correspondant à $w_{As} = 0,87$: $x_{As} = \frac{n_{As}}{n_{As} + n_{Zn}} = \frac{m_{As}/M_{As}}{m_{As}/M_{As} + m_{Zn}/M_{Zn}} = \frac{w_{As}/M_{As}}{w_{As}/M_{As} + (1-w_{As})/M_{Zn}} \approx 0,85$.



4/ Le composé défini solide s'échauffe jusqu'à la **température de fusion, voisine de 1010 °C** : il y a alors deux phases en présence (phase solide du composé défini et phase liquide mélange de As et Zn). Le changement d'état se fait à cette température avant que le liquide qui en résulte se réchauffe.

EXERCICE 4 : LES ALLIAGES TITANE-VANADIUM

1/ A : phase liquide homogène (l) (mélange Ti + V)

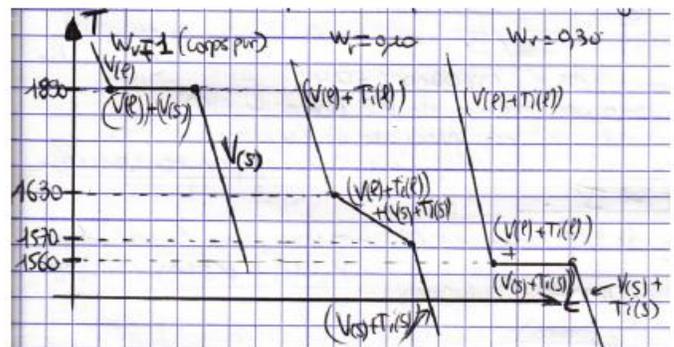
B et C : (l) + solution solide (s) (mélange Ti + V)

2/ Une solution solide est un mélange de deux solides miscibles qui forment une unique phase homogène.

3/ Ce mélange est dit « indifférent ». Il fond à température constante sous pression fixée, et à composition des phases solide et liquide égales et constantes.

4/ Pour le mélange indifférent en changement d'état :

- Nombre de paramètres intensifs de description : 6 ($P, T, w_V^s, w_V^l, w_{Ti}^s, w_{Ti}^l$)
- Nombre de relations indépendantes à l'équilibre : 4 ($w_V^s + w_{Ti}^s = 1, w_V^l + w_{Ti}^l = 1$, relations de Guldberg et Waage pour les équilibres de phase $V(s) = V(l)$ et $Ti(s) = Ti(l)$)
- Relations supplémentaires : 2 (P est fixée à 1 bar et $w_V^s = w_{Ti}^l$ lors du changement d'état).



Cela donne un nombre de degrés de liberté nul : la température est forcément fixée lors du changement d'état.

5/ La température d'apparition du premier cristal se lit sur le liquidus : 1620 °C environ. A l'horizontale sur le solidus, on lit la composition du premier cristal qui apparaît : $w_V^s(1620 \text{ °C}) \approx 0,04$.

6/ Le mélange étudié a pour fraction massique en vanadium : $w_V = \frac{100}{100+900} = 0,100$. A 1600 °C, on se trouve en présence d'un solide de composition lue à l'horizontale sur le solidus : $w_V^s(1600 \text{ °C}) \approx 0,06$, et d'un liquide de composition lue à l'horizontale sur le liquidus : $w_V^l(1600 \text{ °C}) \approx 0,16$.

D'après le théorème des moments chimiques : $\frac{m^l}{m^s} = \frac{w_V - w_V^s}{w_V^l - w_V} \approx 0,67$. De plus, $m^l + m^s = 1000 \text{ kg}$. En combinant ces deux équations, on trouve : $m^l \approx 4,0 \times 10^2 \text{ kg}$ et $m^s \approx 6,0 \times 10^2 \text{ kg}$. Avec les fractions massiques dans les deux phases, on en déduit :

$$m_V^l = w_V^l \times m^l \approx 64 \text{ kg} \quad m_{Ti}^l = m^l - m_V^l \approx 3,4 \times 10^2 \text{ kg} \quad m_V^s = w_V^s \times m^s \approx 36 \text{ kg} \quad m_{Ti}^s = m^s - m_V^s \approx 5,6 \times 10^2 \text{ kg}$$

EXERCICES DE REFLEXION

EXERCICE 5 : ETUDE DU DIAGRAMME DE PHASE EAU-IODURE DE POTASSIUM

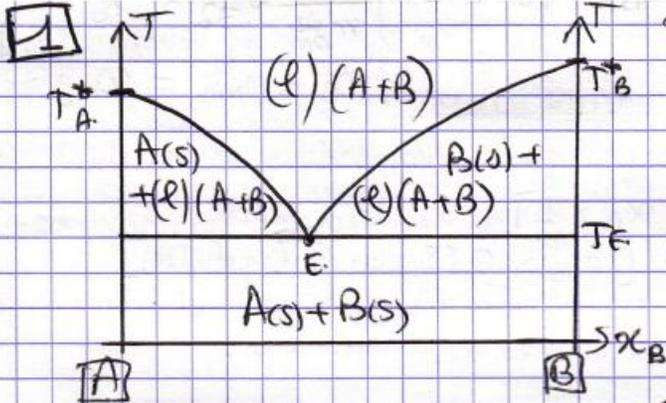


Diagramme à eutectique avec non miscibilité totale à l'état solide.

2 cf diagramme

3 On part du point ($w_{KI} = 0$, $\theta = 20^\circ\text{C}$):

4 $\text{H}_2\text{O}(l)$ pure, et sur l'horizontale

$\theta = 20^\circ\text{C}$, on se déplace à w_{KI}

croissant. On atteint la limite

III/IV, qui est la limite de solubilité

de $\text{KI}(s)$ dans l'eau:

→ Si $w_{KI} < 0,61$, on a une solution de KI dans $\text{H}_2\text{O}(l)$

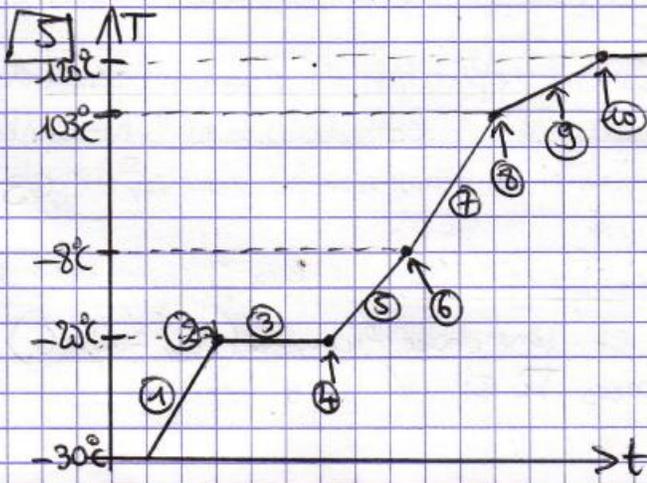
→ A partir de $w_{KI} = 0,61$, $\text{KI}(s)$ précipite et coexiste avec la solution saturée dont la composition est donnée par la courbe frontière entre III et IV.

⇒ Domaine (III): solution de KI dans $\text{H}_2\text{O}(l)$ → une phase liquide; $\text{H}_2\text{O}(l) + \text{KI}(l)$ (ou (aq))

⇒ Domaine (IV): solution de KI dans $\text{H}_2\text{O}(l)$ + $\text{KI}(s)$. (2 phases)

⇒ Domaine (II) [biphase entre H_2O pure (s) et III] ⇒ solution de KI dans $\text{H}_2\text{O}(l) + \text{H}_2\text{O}(s)$ (2 phases)

⇒ Domaine (I): $\text{KI}(s) + \text{H}_2\text{O}(s)$ (2 phases pures)



↳ Variance: $r = 4 - \text{nb de phases}$.

1 $\text{KI}(s)$ (φ_1) et $\text{H}_2\text{O}(s)$ (φ_2) se réchauffent ⇒ $r = 2$: T peut varier

2 1^{ère} goutte de liquide

3 liquide + $\text{KI}(s)$ + $\text{H}_2\text{O}(s)$ (3 phases) en équilibre ⇒ T fixée car P déjà fixée

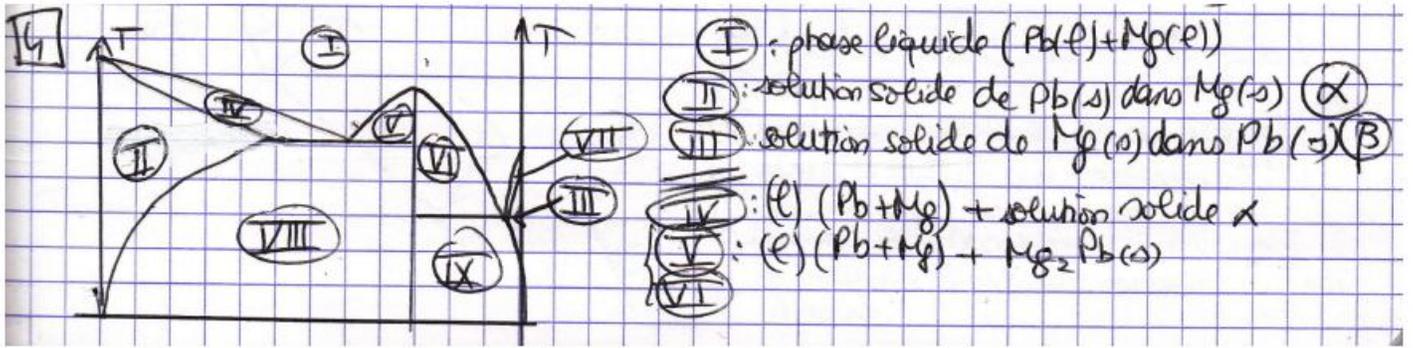
4 Fin de dissolution de $\text{KI}(s)$

5 liquide et $\text{H}_2\text{O}(s)$ en équilibre (2 phases, T peut varier), $\text{H}_2\text{O}(s)$ fond.

- ⑥ fin de fusion de $H_2O(s)$
 - ⑦ la solution se réchauffe ($\nu=3$, T varie librement)
 - ⑧ début de vaporisation de $H_2O(g)$.
 - ⑨ $H_2O(g)$ en équilibre avec la solution qui se vaporise (et s'enrichit en KI dissout).
 - ⑩ $KI(s)$ cristallise
 - ⑪ $H_2O(g)$ en équilibre avec une phase solide $KI(s)$ et la solution liquide ($\Rightarrow 3$ phases $\Rightarrow T$ fixée à p fixée).
 - ⑫ fin de cristallisation de $KI(s)$
 - ⑬ $H_2O(g)$ et $KI(s)$ se réchauffent.
- ⑥ On part du point de fusion de l'eau ($w_{KI}=0$ et $T=0^\circ C$). Tant que H_2O reste en équilibre de phase, le liquide a la composition du liquidus.
 A $-10^\circ C$, on lit $w_{KI}^L \approx 0,40$, et la glace a totalement disparu \Rightarrow
 $m_{H_2O} = 100g$. Donc: m_{KI} est tel que $w_{KI}^L = 0,40 = \frac{m_{KI}^L}{100 + m_{KI}^L}$
 \Rightarrow $m_{KI}^L \approx 67g$: il a fallu ajouter 67g de $KI(s)$ pour arriver à refroidir le mélange à $-10^\circ C$.

EXERCICE 6 : MELANGE MAGNESIUM-PLOMB

- ① Mélange non idéal en phase solide (en phase liquide probablement pas); miscibilité du Pb et du Mg en phase solide seulement partielle, mais totale à l'état liquide.
- ② On a un composé défini, $w_{Pb} \approx 81\%$. Si on prend pour formule $Mg_x Pb_y$:
 $w_{Pb} = \frac{m_{Pb}}{m_{Pb} + m_{Mg}} = \frac{n_{Pb} \times M_{Pb}}{n_{Pb} \times M_{Pb} + n_{Mg} \times M_{Mg}}$ avec $\frac{n_{Pb}}{n_{Mg}} = \frac{y}{x}$
 $\Rightarrow w_{Pb} = \frac{(y/x) M_{Pb}}{M_{Mg} + (y/x) M_{Pb}} \Rightarrow \frac{y}{x} = \frac{M_{Mg} \times w_{Pb}}{M_{Pb} (1 - w_{Pb})}$ A.N., $\frac{y}{x} \approx 0,97$
 \Rightarrow le composé défini a pour formule $Mg_2 Pb$
- ③ On a deux points eutectiques:
 \rightarrow [E1]: présence de deux phases solides $\left\{ \begin{array}{l} Mg_2 Pb(s) \\ \text{solution solide de Pb(s) dans Mg(s)} \end{array} \right.$ et d'une phase liquide ($w_{Pb} = w_{E1} \approx 0,66$) à $w_{Pb} \approx 0,41$ ($T_1 = 466^\circ C$)
 \rightarrow [E2]: présence de deux phases solides $\left\{ \begin{array}{l} Mg_2 Pb(s) \\ \text{solution solide de Mg(s) dans Pb(s)} \end{array} \right.$ + une phase liquide ($w_{Pb} = w_{E2} \approx 0,97$) à $w_{Pb} \approx 0,99$
- En ces points, $\nu = 4 - 3 = 1$ (3 phases en équilibre, voir cours...)



(VII) : (l) (Pb + Mg) + solution solide β | (X) : Mg₂Pb(s) + solution solide β
 (VIII) : Mg₂Pb(s) + solution solide α

[5] La plus grande fraction molaire de la solution solide α (Pb dans Mg(s)) est atteinte à 466°C : $w_{Pb}^{\alpha}(466^{\circ}C) \approx 0,41$

• La plus grande fraction molaire en magnésium de la solution solide β (Mg dans Pb(s)) est atteinte à $T_{E2} \approx 255^{\circ}C$: $w_{Mg}^{\beta}(255^{\circ}C) \approx 0,01$.

[6] Le point se trouve dans le domaine VIII.

↳ phase solide 1 : Mg₂Pb(s) pur

↳ phase solide 2 : solution solide α de Pb(s) dans Mg(s) à la composition $w_{Pb}^{\alpha} \approx 0,40$

Le théorème des moments s'écrit : $\frac{m_{Mg_2Pb}^{\beta} + m_{Mg_2Pb}^{\alpha}}{m_{\alpha}^{\beta} + m_{\alpha}^{\alpha}} = \frac{|w_{Pb}^{\alpha} - w_{Pb}|}{|w_{Mg_2Pb} - w_{Pb}|}$ avec

$w_{Pb} = 0,50$ et $w_{Mg_2Pb} = 0,81 \Rightarrow \frac{m_{Mg_2Pb}^{\beta} + m_{Mg_2Pb}^{\alpha}}{m_{\alpha}^{\beta} + m_{\alpha}^{\alpha}} \approx \frac{10}{31} \approx 0,32$

[7] On passe de solution solide α à la coexistence de cette solution solide à Mg₂Pb.

