



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.**

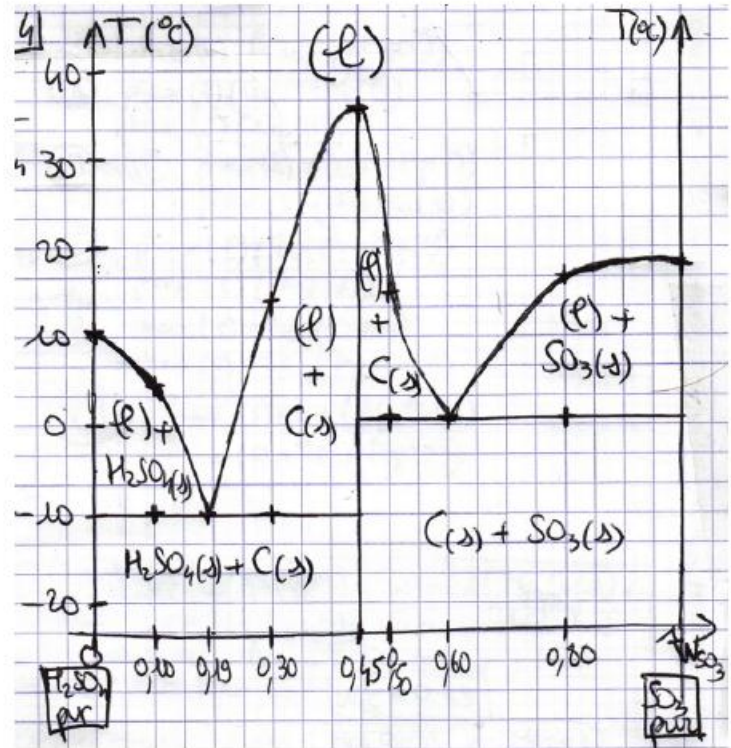
Pour  $w = 0,19$  et  $w = 0,60$ , on retrouve ce palier de changement à basse température lors du refroidissement des autres mélanges de composition voisine : c'est un **palier eutectique**. Les mélanges désignés sont donc des **mélanges eutectiques**.

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                      (s<sub>1</sub>) : Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>                      (s<sub>2</sub>) : ZnAs<sub>2</sub>                      (s<sub>3</sub>) : As                      (s<sub>4</sub>) : Zn

<b>Domaine</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Phases</b>	(l)	(l) + (s <sub>1</sub> )	(l) + (s <sub>1</sub> )	(l) + (s <sub>2</sub> )	(l) + (s <sub>2</sub> )	(l) + (s <sub>3</sub> )	(s <sub>1</sub> ) + (s <sub>4</sub> )	(s <sub>1</sub> ) + (s <sub>2</sub> )	(s <sub>2</sub> ) + (s <sub>3</sub> )

3/ Pour C : composé défini Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> 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  $\frac{x_{Zn}^l}{x_{As}^l} = \frac{3}{2}$ ).

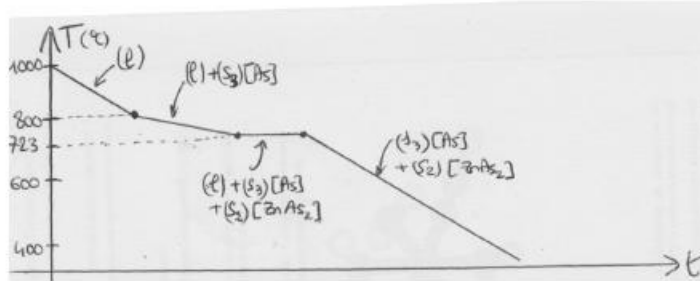
Le nombre de degrés de liberté est  $L = 5 - 3 - 2 = 0$ .

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)

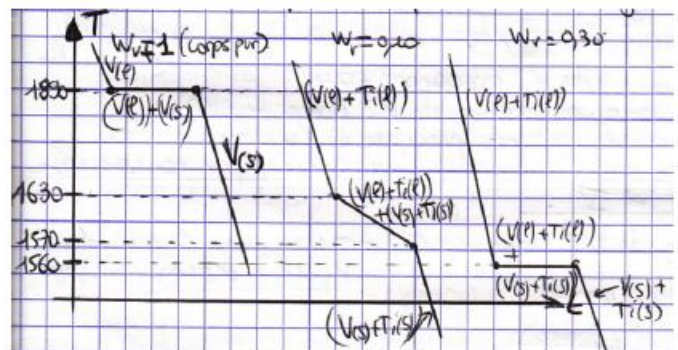
B et C : (l) + solution solide (s) (mélange Ti + V)

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 :  $\frac{m^l}{m^s} = \frac{w_V - w_V^s}{w_V^l - w_V^s} \approx 0,67$ . 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**

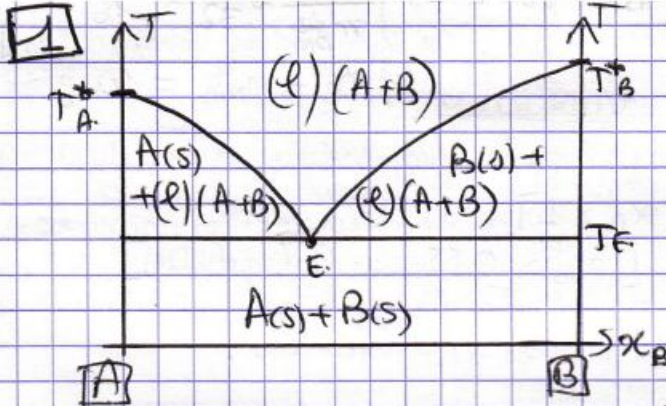


Diagramme à eutectique avec non miscibilité totale à l'état solide

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:

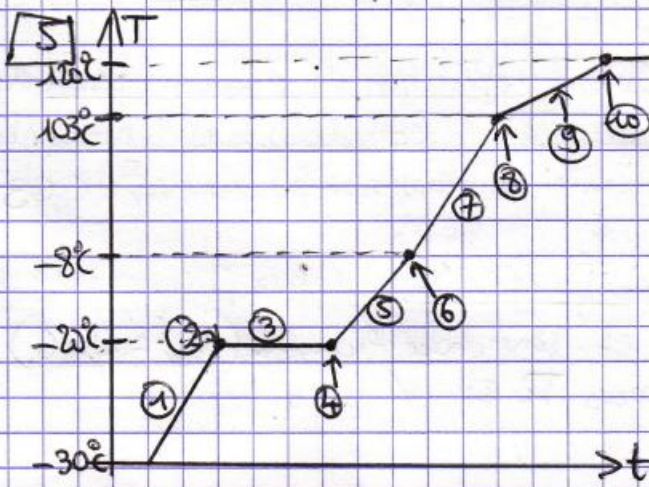
- Si  $w_{KI} < 0,61$ , on a une solution de KI dans  $\text{H}_2\text{O}(l)$
- A partir de  $w_{KI} = 0,61$ ,  $\text{KI}(s)$  précipite et coexiste avec la solution saturée dont la composition est donnée par la courbe frontière entre III et IV.

⇒ 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  $\text{H}_2\text{O}$  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)



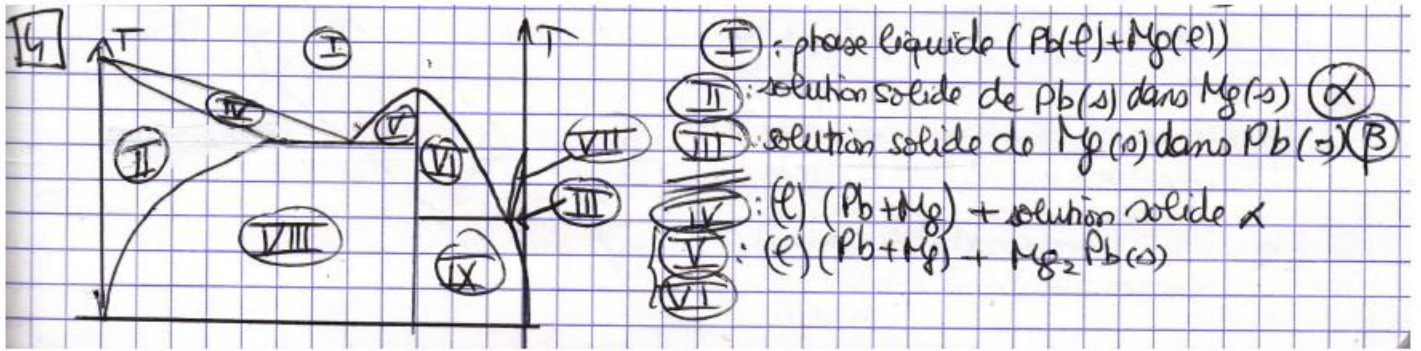
↳ Variance:  $r = 4 - \text{nb de phases}$ .

- 1  $\text{KI}(s)$  ( $\varphi_1$ ) et  $\text{H}_2\text{O}(s)$  ( $\varphi_2$ ) se réchauffent ⇒  $r = 2$ : T peut varier
- 2 1<sup>ère</sup> 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.,  $\frac{y}{x} \approx 0,4$   
 $\Rightarrow$  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) : (Pb+Mg) + solution solide β | (X) : Mg<sub>2</sub>Pb(s) + solution solide β  
 (VIII) : Mg<sub>2</sub>Pb(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 : Mg<sub>2</sub>Pb(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 :  $\frac{m_{Mg_2Pb}^{\beta}}{m_{\alpha}^{\beta}} = \frac{|w_{Pb}^{\alpha} - w_{Pb}|}{|w_{Mg_2Pb} - w_{Pb}|}$  avec

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

[7] On passe de solution solide α à la coexistence de cette solution solide à Mg<sub>2</sub>Pb.

