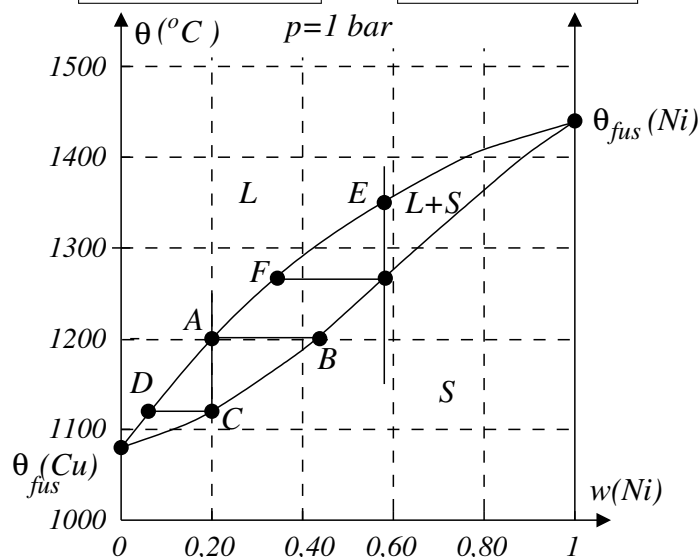


TD04 : binaires liquide/solide (correction)

Bin001. Système cuivre-nickel (*)

- Pour déterminer les températures de fusion des corps purs, il faut se placer sur les verticales $w = 0$ et $w = 1$:

$$\theta_{fus}(Cu) = 1080^{\circ}\text{C} \quad \text{et} \quad \theta_{fus}(Ni) = 1440^{\circ}\text{C}$$



- Le domaine (I) correspond à la phase liquide seule (variance 3 : 4 variables intensives, P , T et les deux fractions molaires reliées entre elles par $\sum_i x_i = 1$), le domaine (III) à la phase solide seule (variance 3), le domaine (II) à la coexistence des phases liquide et solide (variance 2 : 6 variables intensives, P , T , et deux fractions molaires dans chacune des phases reliées entre elles par quatre relations, les deux relations sur les fractions molaires et l'égalité des potentiels chimiques de Ni dans les deux phases et de Cu dans les deux phases).

La courbe supérieure est le **liquidus**, qui correspond lors d'un refroidissement à l'apparition du premier cristal, la courbe inférieure est le **solidus**, qui correspond lors du refroidissement à la disparition de la dernière goutte de liquide.

3. Refroidissement :

- D'après le diagramme, la solidification commence à 1200°C pour un mélange de fraction massique $w(Ni) = 0,20$ (point A). La composition du premier cristal qui apparaît est celle du point B, $w^s(Ni) = 0,44$.

- La composition de la dernière goutte de liquide est $w^l(Ni) = 0,06$, point D.

4. Étude d'un mélange :

- Il s'agit de relier la fraction massique à la fraction molaire :

$$w_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{m_{Cu} + m_{Ni}} = \frac{n_{Cu}M_{Cu}}{n_{Cu}M_{Cu} + n_{Ni}M_{Ni}}$$

Il reste à diviser le numérateur et le dénominateur par $n_{Cu} + n_{Ni}$ pour faire apparaître les fractions molaires :

$$w_{Cu} = \frac{x_{Cu}M_{Cu}}{x_{Cu}M_{Cu} + (1 - x_{Cu})M_{Cu}} = \frac{0,40 \times 63,5}{0,40 \times 63,5 + 0,60 \times 58,7}$$

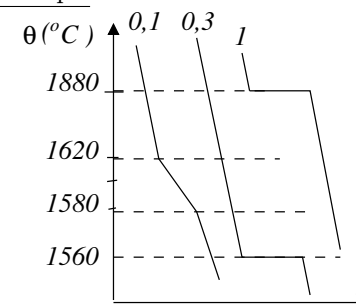
On en déduit $w_{Cu} = 0,42$, donc $w_{Ni} = 0,58$.

- La solidification démarre pour $\theta = 1350^{\circ}\text{C}$ (point E).

- La composition de la dernière goutte de liquide qui disparaît est donnée par le point F, $w^l(Ni) \simeq 0,34$.

Bin002. Diagramme binaire vanadium/titane (**)

- Domaine A : la phase liquide ; domaines B et C : les phases liquide et solide.
- Le point I est appelé « point indifférent ». Un mélange à cette composition se comporte comme un corps pur, le changement d'état s'effectue à température fixée dans le cas isobare.
- Courbes d'analyse thermique :



Dans le cas du mélange à la composition du point indifférent et du corps pur, on observe un palier de changement d'état.

Dans le cas de $w_v = 0,3$, au point I, on dénote 6 variables intensives P , T et les quatre fractions massiques liées par 5 relations : somme des fractions molaires égale à 1 pour la phase liquide et solide (2), égalité des potentiels chimiques du vanadium dans les deux phases et de même pour le Titane (2), et $w^s(Ti) = w^l(Ti)$ (le solide cristallise dans la même composition que le liquide au point indifférent), la variance est égale à 1.

La pression étant fixée (diagramme isobare), la température est imposée lors du changement d'état.

- L'apparition de la phase solide se produit pour $\theta \simeq 1620^{\circ}\text{C}$. Le premier cristal solide a pour composition $w_v^s = 0,04$ (intersection de l'horizontale avec le solidus).
- La composition initiale impose $w_v = 0,1$. L'équilibre se situe à l'intersection des droites $w_v = 0,1$ et $\theta = 1600^{\circ}\text{C}$. L'intersection de l'horizontale $\theta = 1600^{\circ}\text{C}$ avec le

solidus ($w_v^s = 0,06$) et le liquidus ($w_v^l = 0,16$), permet d'appliquer le théorème des moments :

$$m^s MS = m^l ML \Rightarrow \frac{m^s}{m^l} = \frac{0,16 - 0,10}{0,10 - 0,06} = 1,5$$

Sachant que $m^s + m^l = 1000$ kg, on en déduit : $m^s = 600$ kg et $m^l = 400$ kg.

La phase solide représente 600 kg avec $m_v^s = 0,06 \times 600 = 36$ kg de vanadium et 564 kg de titane.

La phase liquide représente 400 kg avec $m_v^l = 0,16 \times 400 = 64$ kg de vanadium et 336 kg de titane.

Bin003. Système anorthite-silice (**)

1. Domaine 1 : liquide + anorthite solide; domaine 2 : liquide + silice solide (forme cristobalite); domaine 3 : liquide + silice solide (forme tridymite); domaine 4 : silice solide + anorthite solide.
2. Le point I correspond au mélange eutectique.
3. L'apparition des premiers cristaux correspond à l'intersection de la verticale pointillée avec le liquidus pour une température $T = 1560^\circ\text{C}$.
Les cristaux formés sont des cristaux de silice (forme cristobalite).
4. On applique le théorème des moments chimiques :

$\frac{m^s}{m^l} = 0,68$

5. On se trouve à la température et à la fraction de l'eutectique pour la phase liquide, la solidification s'effectue comme celle d'un corps pur à température fixée pour un refroidissement isobare.
6. Le système est constitué de deux phases solides pures, le nombre de grandeurs intensives de description est de 2 : P, T et elles ne sont liées par aucune relation, **la variance est donc égale à 2**.
La pression étant fixée, il reste un paramètre libre à choisir, **la température n'est pas imposée**.
7. À 1280°C , la conservation de la matière impose que la composition du système soit égale à la composition initiale $w_{SiO_2} = 0,7$.
8. Le segment horizontal correspond au changement d'état associé au passage de la silice de la forme cristobalite à la forme tridymite.

Bin012. Diagramme binaire Aluminium-Magnésium (**)

1. Atomistique :
 - (a) Mg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, 2 électrons de valence;
Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, 3 électrons de valence.
 - (b) Mg et Al dans la troisième ligne, respectivement 2^e et 3^e colonne.

(c) En formant des ions, les entités acquièrent la structure du gaz rare le plus proche :



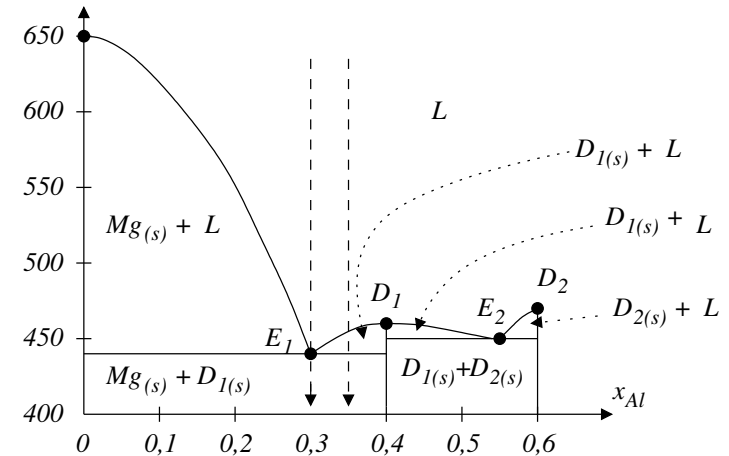
2. Diagramme binaire :

(a) Pour D_1 : 40% d'aluminium en mol d'où $D_1 = \text{Al}_2\text{Mg}_3$.

Pour D_2 : 60% d'aluminium en mol d'où $D_2 = \text{Al}_3\text{Mg}_2$.

(b) À l'aide du tableau, on obtient :

$T(\text{degré Celsius})$



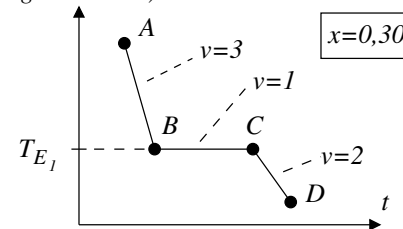
(c) Le point eutectique correspond à l'équilibre simultanée des trois phases : la phase liquide et les deux phases solides.

De A à B : il y a une unique phase liquide homogène. les grandeurs intensives sont la pression, la température et les deux fractions molaires dans la phase liquide, il y a une relation entre ces grandeurs $\sum_i x_i = 1$, donc $v = 3$.

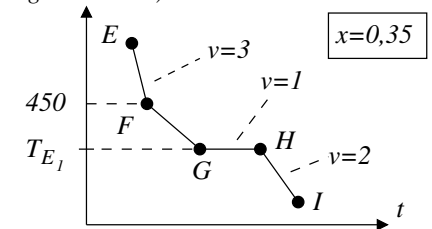
De B à C : il y a une phase liquide et les deux phases solides $\text{Mg}_{(s)}$ et $\text{D}_{1(s)}$. Il faut ajouter les deux relations d'équilibre $\text{Mg}_{(s)} = \text{Mg}_{(l)}$ et $\text{Al}_{(s)} = \text{Al}_{(l)}$, on a alors $v = 1$. La pression étant fixée, la température l'est aussi.

De C à D : il y a les deux phases solides pures $\text{Mg}_{(s)}$ et $\text{D}_{1(s)}$. Il y a simplement deux grandeurs intensives P et T , $v = 2$.

$T(\text{degré Celsius})$



$T(\text{degré Celsius})$

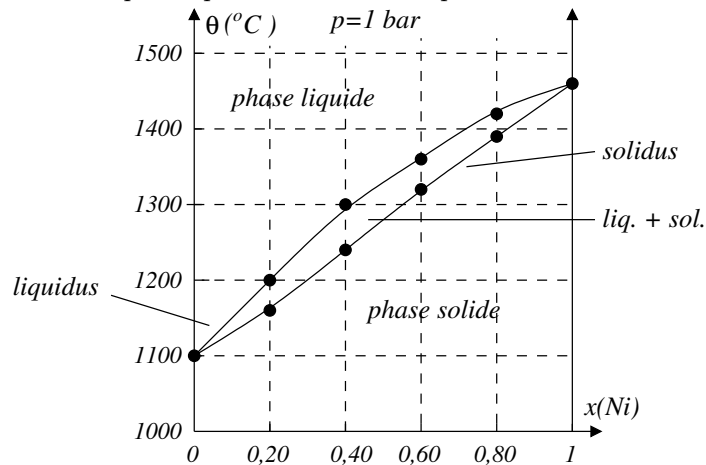


(d) Cf. courbe de droite ci-dessus. Les phases présentes sont :

- de E à F : 1 phase liquide homogène ;
- de F à G : 1 phase liquide homogène et $D_{1(s)}$;
- de G à H : 1 phase liquide homogène, $D_{1(s)}$ et $Mg_{(s)}$;
- de H à I : $D_{1(s)}$ et $Mg_{(s)}$.

Bin013. Diagramme binaire cuivre-nickel (**)

1. On est en présence d'une miscibilité totale à l'état solide. Les seuls paliers sont en effet observés pour les corps purs, il n'y a pas de palier eutectique. Pour chaque fraction molaire, partant d'une température élevée, le changement de pente correspond à l'apparition de la phase solide (liquidus), le second changement de pente correspond à la disparition de la dernière goutte de phase liquide (solidus). On relie alors les points pour construire le liquidus et le solidus.



2. Cf. diagramme ci-dessus.
3. La température de fusion du nickel correspond au plateau de changement d'état pour le nickel pur : $T_f \simeq 1460^\circ\text{C}$.

Bin006. Diagramme Benzène-Naphtalène (***)

1. On dénote par 1 le benzène et 2 le naphtalène. Le benzène est une phase pure sous forme solide et un composé dans un mélange dans la phase liquide. On en déduit à l'équilibre :

$$\mu_1^{\circ, \text{sol.}}(T) = \mu_1^{\circ, \text{liq.}}(T) + RT \ln(x_1)$$

2. L'équation précédente peut se réécrire :

$$R \ln(x_1) = \frac{\mu_1^{\circ, \text{sol.}} - \mu_1^{\circ, \text{liq.}}}{T}$$

En dérivant par rapport à T et en utilisant l'indication de l'énoncé, on en déduit :

$$\frac{\partial}{\partial T} [R \ln(x_1)] = -\frac{h_{1,m}^{\circ, \text{sol.}} - h_{1,m}^{\circ, \text{liq.}}}{T^2} = \frac{L_1}{T^2}$$

En effet l'enthalpie de changement d'état correspond bien à la différence entre l'enthalpie molaire du benzène liquide pur et l'enthalpie molaire du benzène solide pur.

On intègre alors cette équation en supposant que l'enthalpie de changement d'état est indépendante de la température et en utilisant le fait que $x_1(T_1) = 1$ (T_1 correspond à la température de fusion du benzène donc à la situation corps pur).

$$\int_{T_1}^T \frac{\partial}{\partial T'} [R \ln(x_1)] dT' = \int_{T_1}^T \frac{L_1}{T'^2} dT'$$

$$R \ln[x_1(T)] - R \ln[x_1(T_1)] = L_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \ln(x_1) = \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

3. Avec une méthode identique et en raisonnant sur le naphtalène, on en déduit :

$$\ln(x_2) = \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right)$$

4. Avec $x_1 = 1 - x_2$, on obtient les deux équations :

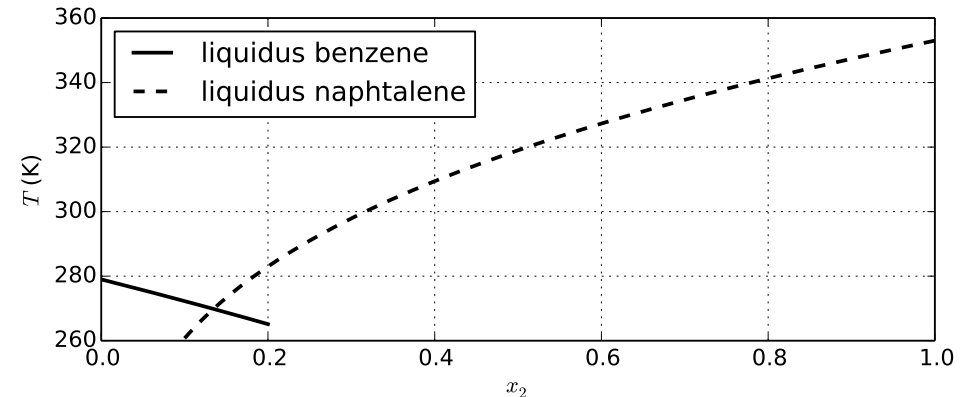
$$\ln(1 - x_2) = \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{et} \quad \ln(x_2) = \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right)$$

Ces deux équations permettent d'exprimer la température en fonction de x_2 :

$$T = \frac{1}{1/T_1 - R \ln(1 - x_2)/L_1} \quad \text{et} \quad T = \frac{1}{1/T_2 - R \ln(x_2)/L_2}$$

La première équation représente la courbe du liquidus associée à l'apparition du benzène solide, la seconde équation la courbe du liquidus associée à l'apparition du naphtalène solide.

À l'aide de python, on obtient les courbes suivantes :



5. L'eutectique correspond à l'intersection des deux courbes. En exprimant qu'au point d'intersection la température est donnée par l'une quelconque des deux équations, on obtient l'équation implicite portant sur x_2 :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{R}{L_1} \ln(1 - x_2) = \frac{1}{T_2} - \frac{R}{L_2} \ln(x_2)$$

Pour résoudre cette équation, on peut considérer la fonction f :

$$f : X \rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{R}{L_1} \ln(1 - X) - \frac{1}{T_2} + \frac{R}{L_2} \ln(X)$$

Il reste alors à chercher le zéro de cette fonction pour $X \in]0,1[$ (X représente une fraction molaire). Notons que la figure précédente permet déjà de situer le zéro entre 0,1 et 0,2.

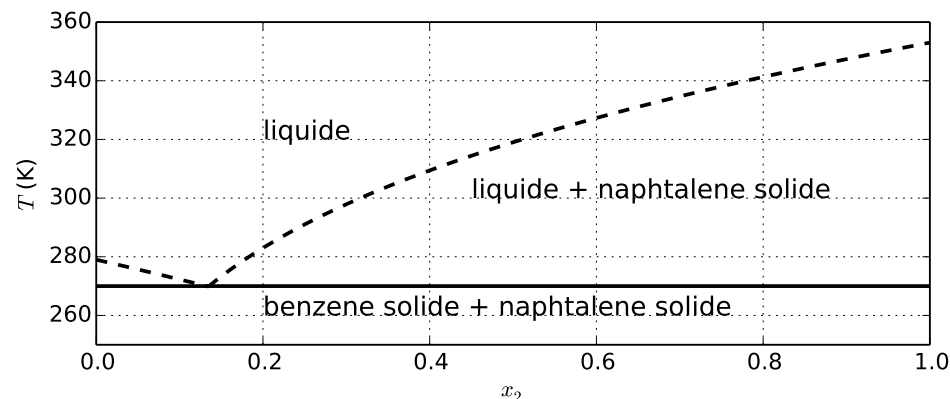
En utilisant la méthode de recherche d'un zéro par dichotomie, on peut proposer le code suivant :

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
L1, L2, T2, T1, R=9900., 19100., 353., 279., 8.314
def Fonction(X):
    return 1/T1-(R/L1)*np.log(1-X)-(1/T2-(R/L2)*np.log(X))
def dichotomie(f,a,b,epsilon):
    if f(a)*f(b)>0:
        raise Exception('pas de zero')
    while abs(a-b)>epsilon:
        c=(a+b)/2
        if f(a)*f(c)>0:
            a=c
        else:
            b=c
    return (a+b)/2
dichotomie(Fonction,0.1,0.2,0.001)
```

On obtient $x_e = 0,135$ et une température $T_e = 270 \text{ K}$ (la température est obtenue en reportant la valeur de $x_2 = x_E$ dans une des équations $T = f(x_2)$).

6. On en déduit le diagramme binaire avec la composition des différents domaines.

Le domaine situé au voisinage de 270°C pour des fractions molaires $0 < x_2 < x_e$ contient la phase liquide homogène et le benzène solide.



Bin015. Transitions de phase de l'eau salée (***)

1. Il s'agit de relier fraction molaire et fraction massique :

$$x_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{n_{H_2O} + n_{NaCl}} = \frac{\frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}}}{\frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} + \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}} = \frac{w_{NaCl}}{w_{NaCl} + w_{H_2O} \times M_{NaCl}/M_{H_2O}}$$

Application numérique :

$$x_{NaCl} = \frac{0,619}{0,619 + 0,381 \times 58,5/18} = 0,33$$

Ce qui donne pour le composé défini $\{\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}\}$.

2. Identification des domaines :

- domaine I : une phase liquide : eau salée (saumure) ;
- domaine II : une phase liquide : eau salée et une phase solide : eau solide (glace) ;
- domaine III : deux phases solides pures, eau solide et composé défini solide ;
- domaine IV : une phase liquide : eau salée et une phase solide : composé défini ;
- domaine V : une phase liquide : eau salée et une phase solide : sel solide ;
- domaine VI : deux phases solides : composé défini solide et sel solide.

3. La verticale passant par $w_{NaCl} = 61,9\%$ n'atteint pas le liquidus : le composé défini se décompose en saumure et $\text{NaCl}_{(s)}$ avant de fondre.

4. On part d'une fraction massique $w_{NaCl} = 12,5\%$. Pour cette fraction massique, on constate que la glace apparaît pour $T = -10^\circ\text{C}$. Le solide termine de solidifier à la température de l'eutectique $T_E = -21,6^\circ\text{C}$.

Le dépôt de sel sur les routes l'hiver permet de repousser l'apparition de la glace à des températures plus basses.

5. À température ambiante $T = 20^\circ\text{C}$, la frontière entre le domaine I (eau salée) et le domaine VII (eau salée et $\text{NaCl}_{(s)}$) est associée à $w_{NaCl} = 26\%$, on en déduit :

$$\frac{m_{sel}}{m_{sel} + m_{eau}} = 0,26 \Leftrightarrow m_{sel} = \frac{0,26}{0,74} m_{eau}$$

C'est à dire pour une masse d'eau d'un kilogramme, une masse de sel :

$$m_{max} = 0,35 \text{ kg}.$$

La pente de la frontière étant positive, **la fraction massique, et donc la solubilité limite, augmente avec la température.**

$$6. m_{NaCl} = 0,12 \times m \Rightarrow m_{NaCl} = 118 \text{ g} \text{ donc } m_{H_2O} = 863 \text{ g}.$$

À -40°C , on est en présence de deux phases : glace et composé défini. Le théorème des moments conduit à :

$$m_g \times 12 = m_{c.d.} \times (61,9 - 12) \Leftrightarrow m_g = 4,16 \times m_{c.d.}$$

Avec une masse totale $m = 981 \text{ g}$:

$$m = m_g + m_{c.d.} = m_g \left(1 + \frac{1}{4,16}\right) \Rightarrow m_g = \frac{981}{1 + 1/4,16} = 791 \text{ g}$$

Le reste de la masse est dans le composé défini : $m_{c.d.} = 190 \text{ g}$ sachant qu'il y a avait initialement 118 g de NaCl . En conclusion :

— glace solide : 791 g ;

— composé défini : 118 g de $\text{NaCl}_{(s)}$ et 73 g de $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$.