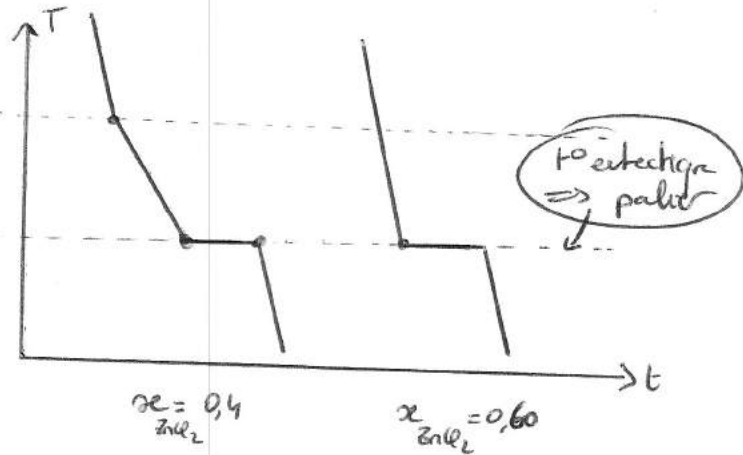
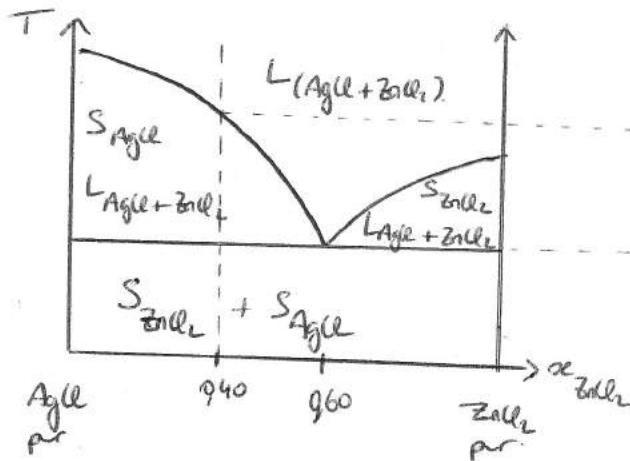




Diagrammes binaires solide-liquide

EXERCICE 1

Binaire AgI - ZnI₂



EXERCICE 2

① 2 composés définis.

a) $x_{H_2O} = 0,33 = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{NH_3}}$

$\Rightarrow n_{H_2O} = \frac{1}{2} n_{NH_3}$

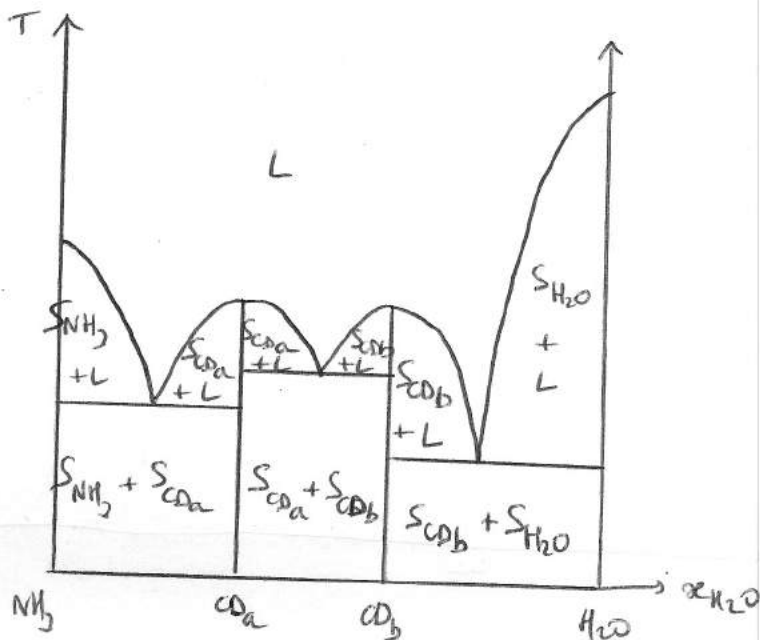
\Rightarrow Formule $(H_2O)(NH_3)_2(s)$ (CDa)

b) $x_{H_2O} = 0,50 = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{NH_3}}$

$\Rightarrow n_{H_2O} = n_{NH_3}$

\Rightarrow Formule $(H_2O)(NH_3)(s)$ (CDb)

②



△ L désigne tout le temps ici un mélange monophasé d'eau et d'ammoniac.

(le composé n'existe plus à l'état liquide)

①

③ **En D** se produit la fusion du composé défini b.

- Espèces présents: $(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $\text{NH}_3(\text{l})$
- Paramètres intensifs de description: $T, P, x_{\text{CO}_2}^{\text{s}}, x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}}, x_{\text{NH}_3}^{\text{l}} \Rightarrow X=5$.
- Relations entre ces paramètres lorsque le système est au point D.

$$Y=4 \left\{ \begin{array}{l} * \text{ Phase solide: } x_{\text{CO}_2}^{\text{s}} = 1. \\ * \text{ Phase liquide: } x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}} + x_{\text{NH}_3}^{\text{l}} = 1. \\ * \text{ Equilibre de fusion: } (\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{l}) \\ \Rightarrow \text{Relation de Gibbs-Duhem: } K^{\text{OCT}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}} \cdot x_{\text{NH}_3}^{\text{l}}}{1} \\ * \Delta \text{ la fusion de } \text{CO}_2 \text{ entraîne } \underline{\text{ici}} \text{ q'u } x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}} = x_{\text{NH}_3}^{\text{l}}. \end{array} \right.$$

- Variance: $\nu = X - Y = 1$
- P étant fixée, la température ne dispose pas de degré de liberté tant qu'il y a le système est en D.

En E 3 phases coexistent (palier eutectique).

- Espèces présents: $\text{CO}_2(\text{s}), \text{H}_2\text{O}(\text{l}), \text{NH}_3(\text{l})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.
- Paramètres intensifs de description: $T, P, x_{\text{CO}_2}^{\text{s}}, x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}}, x_{\text{NH}_3}^{\text{l}}, x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{s}} \Rightarrow X=6$
- Relations entre ces paramètres intensifs:

$$Y=5 \left\{ \begin{array}{l} * \Delta \text{ 2 phases solides pures: } x_{\text{CO}_2}^{\text{s}} = 1 \text{ et } x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{s}} = 1. \\ * \text{ 1 phase liquide (binaire): } x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}} + x_{\text{NH}_3}^{\text{l}} = 1. \\ * \text{ 2 équilibres de changement d'état:} \\ \rightarrow \text{ Fusion de l'eau solide: } \text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Rightarrow \underline{\text{GW}}. \\ \rightarrow \text{ Fusion de } \text{CO}_2: (\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)(\text{s}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{l}) \Rightarrow \underline{\text{GW}}. \end{array} \right.$$

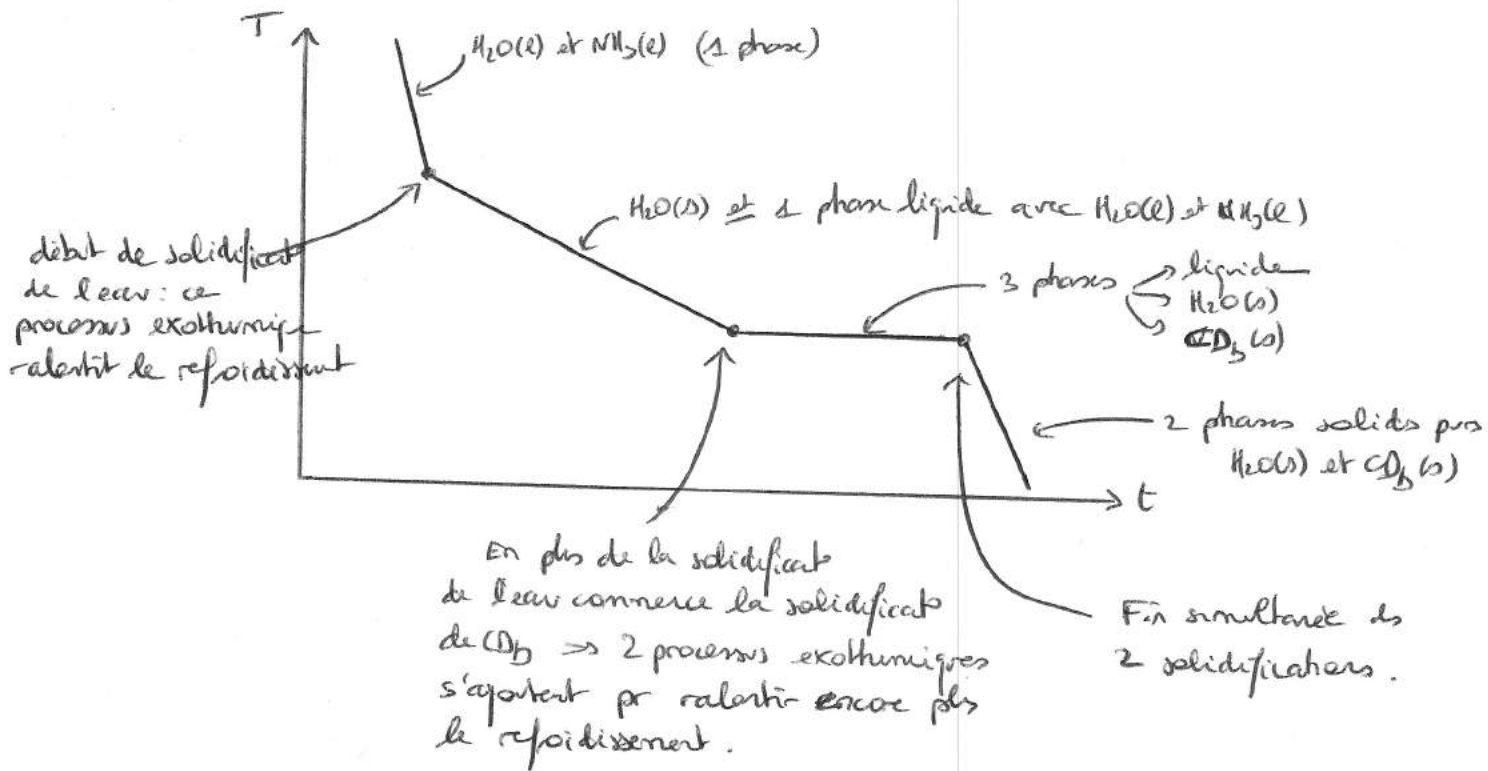
- Variance: $\nu = X - Y = 1$.
- la température reste constante tant qu'il y a le système associé est triphasé

En F, on est sur le liquide.

- Espèces présents: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}), \text{H}_2\text{O}(\text{s}), \text{NH}_3(\text{l}) \Rightarrow$ Variables intensives: $T, P, x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{s}}, x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}}, x_{\text{NH}_3}^{\text{l}}$
- Relations entre ces intensives: $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{s}} = 1$ et $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}} + x_{\text{NH}_3}^{\text{l}} = 1$
chgt d'état de l'eau \Rightarrow GW associé à $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

- $\nu = X - Y = 5 - 3 = 2 \Rightarrow$ Malgré la fixation de P, la température dispose d'un degré de liberté. ②

- ④ Variation de T? possible tant que le système n'est pas monovariant car, P étant fixée, la température ne dispose alors plus de degré de liberté pour varier.



EXERCICE 3 Etude d'alliages

① Alliages cuivre - nickel.

I \Rightarrow liquide (1 phase) avec Cu et Ni

II \Rightarrow 2 phases :
 - 1 liquide avec Cu et Ni
 - 1 solide avec Cu et Ni

III \Rightarrow 1 phase solide avec Cu et Ni

} miscibilité totale à l'état solide et à l'état liquide

② Abscisse massique \Rightarrow théorème des moments dynamiques en masse :

$$m_{\text{tot}}^L \pi_L = m_{\text{tot}}^S \pi_S \Rightarrow m_{\text{tot}}^L (0,40 - 0,23) = m_{\text{tot}}^S (0,52 - 0,40)$$

$$m_{\text{tot}}^L = m_{\text{tot}}^L + m_{\text{tot}}^S$$

$$m_{\text{tot}}^L = \frac{0,12}{0,07} m_{\text{tot}}^S = 1,7 \cdot m_{\text{tot}}^S$$

$$m_{\text{tot}} = m_{\text{tot}}^L (1,7 + 1)$$

$$m_{\text{tot}} = 2,7 m_{\text{tot}}^S$$

$$\boxed{m_{\text{tot}}^S = \frac{1}{2,7} m_{\text{tot}} = 0,37 m_{\text{tot}}}$$

la phase solide représente 37% de la masse totale.

la phase liquide représente donc 63% de la masse totale -

Le système étant diphasé, il est possible d'utiliser le théorème de l'horizontale

en norme

	Phase liquide : composée à 33% de nickel et 67% de cuivre
	Phase solide : composée à 52% de nickel et 48% de cuivre

(d) Les alliages Cu-Ni sont homogènes du fait de la miscibilité du cuivre et du nickel à l'état solide.

② Alliages plomb-arsenic

(a) I → liquide homogène (1 phase) avec Pb et As.

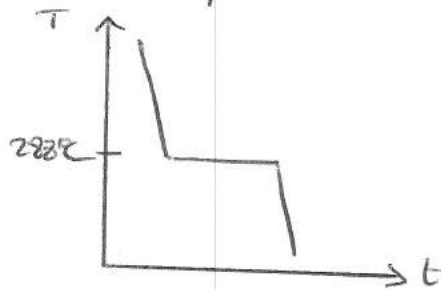
II → 2 phases : 1 solide (Plomb pur) et 1 liquide (avec As et Pb)

III → 2 phases : 1 solide (As pur) et 1 liquide (avec As et Pb)

IV → 2 phases solides pures (As solide d'une part et Pb solide d'autre part).

(b) C'est le mélange eutectique : sa seule particularité est de fondre à température constante. Pendant toute la durée du chauffage d'état, le liquide produit à la composition donnée par le point eutectique.

Solidification ⇒ t° diminue



(c) Les alliages plomb-arsenic sont hétérogènes du fait de la non-miscibilité de ces métaux à l'état solide.

③ Alliages étain-plomb

(a) I → liquide homogène avec Pb et Sn (1 phase)

II → 2 phases : 1 solide notée α et l'autre liquide (avec Pb et Sn)

III → 2 phases : 1 solide notée β et 1 liquide (avec Pb et Sn)

IV → 1 phase solide homogène α : solution solide de Sn dans le Pb.

V → 1 phase solide homogène β : solution solide de Pb dans le Sn.

VI → 2 phases solides (mélange hétérogène) : phase solide α
et phase solide β .

b) E = point eutectique.

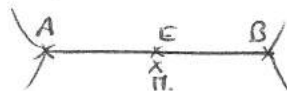
2 phases solides α et β coexistent avec le liquide homogène

contient 19% de Sn en masse

contient 94% de Sn en masse

lecteurs faits aux limites de solubilité.

c) En traçant une horizontale (mélange de phases) juste en-dessous du segment eutectique (le diagramme existe la courbe de limite de saturation, mais on peut supposer qu'à 1 la température inférieure à 185°C, cette courbe reste proche des extrémités à 19% et 94% repérés).



2 phases solides α et β .
Abscisse caractéristique

$$m_{\text{tot}}^{\alpha} MA = m_{\text{tot}}^{\beta} MB$$

$$m_{\text{tot}}^{\alpha} (0,60 - 0,19) = m_{\text{tot}}^{\beta} (0,94 - 0,60)$$

$$m_{\text{tot}}^{\alpha} = 0,83 m_{\text{tot}}^{\beta}$$

$$m_{\text{tot}} = m_{\text{tot}}^{\alpha} + m_{\text{tot}}^{\beta} \Rightarrow m_{\text{tot}} = 1,83 m_{\text{tot}}^{\beta} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} m_{\text{tot}}^{\beta} = 0,55 m_{\text{tot}} \\ m_{\text{tot}}^{\alpha} = 0,45 m_{\text{tot}} \end{cases}$$

La phase α représente 55% de la masse totale et la phase β en représente 45%.

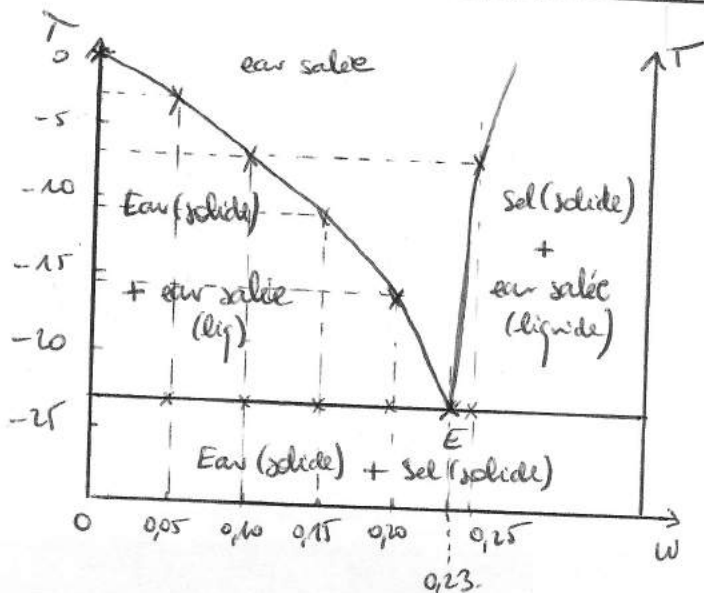
d) A moins de 19% d'étain \rightarrow 1 phase solide homogène.

Entre 19% et 94% d'étain \rightarrow 2 phases solides \Rightarrow non homogène.

Au-dessus de 94% d'étain \rightarrow 1 phase solide homogène.

EXERCICE 4

Tracé à partir de courbes d'analyse thermique



w	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,23	0,25
$T_{\text{début solid}}$	0°C	-3°C	-7°C	-11°C	-16°C	-23°C	-6°C
$T_{\text{fin solid}}$	0°C	-23°C	-23°C	-23°C	-23°C	-23°C	-23°C

Par avoir 1 bain dont la T_{st} inférieure à 0°C, il suffit de rajouter une bonne poignée de gros sel dans le bain eau-glace habituel. L'équilibre solide liquide de l'eau est à une T_{st} inférieure à 0°C qui concerne l'eau pure.
(domaine Eau (solide) + Eau salée (liquide))

EXERCICE 5 | Récolte du sel à partir de l'eau de mer

① Solution saturée: solution dans laquelle le solide dissous est en équilibre avec le solide non dissous.

Dans le cas des composés ioniques, l'équilibre concerné prend la forme



Par la préparation, on met du sel dans l'eau jusqu'à observer que le sel ne s'y dissout plus (il faut attendre longtemps pr être sûr d'être à l'équilibre).

② Généralement, la solubilité augmente avec la température.

quelques exceptions dont le carbonate de calcium (calcaire) qui est mieux dissous à froid.

③ Le composé défini DI est tel que $x_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{1+2} = \frac{1}{3} = 0,33$.

L'abscisse est donc massique (sinon DI serait placé à $x_{\text{NaCl}} = 0,33$).

Vérification $w_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1 \times M_{\text{NaCl}}}{1 \times M_{\text{NaCl}} + 2 \times M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{58,5}{58,5 + 2 \times 18,0} = 0,62 \Rightarrow \text{cohérent}$.

③ I $\rightarrow \{ \text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O} \} (\text{s}) + \text{Eau} (\text{l})$: 2 phases solides non miscibles.

II $\rightarrow \{ \text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O} \} (\text{s}) + \text{NaCl} (\text{s})$: " " " " "

III $\rightarrow \text{Eau} (\text{l}) + \text{liquide (eau + sel)}$: 2 phases.

IV $\rightarrow \text{DI} (\text{s}) + \underline{\hspace{10em}}$

V $\rightarrow \text{liquide (eau + sel = eau salée)}$

VI $\rightarrow 2 \text{ phases : NaCl (s) + liquide (eau + sel) = solution saturée en sel}$.

④ le chauffage de DI conduit ici au-delà de 0°C à obtenir un mélange diphasé : NaCl (s) et Eau salée (liquide).

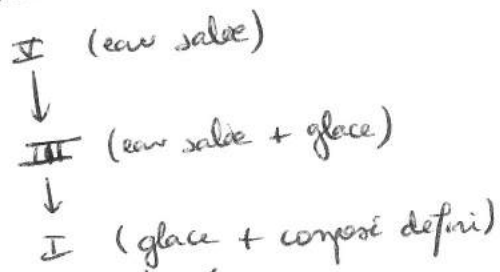
(Verticale puis arrivée ds le domaine VI).

⑤ l'eau salée de départ est ds le domaine V (2,7% de sel et $t^\circ = 20^\circ\text{C}$)

l'évaporation de l'eau entraîne une concentration du sel (appauvrissement en eau) : le pt figuratif du système se déplace vers la droite au fur et à mesure de l'évaporation \Rightarrow passage ds le domaine VI.

Eau salée + sel (solide) \rightarrow il suffit de les séparer.
(liquide)

⑥ a) Le point fixe du système fait le déplacement suivant pendant le refroidissement :



\downarrow
 Passe à l'état
 gazeux par
 sublimation

\Rightarrow A la fin de l'hiver, il ne reste que $\text{DI}(s)$.

$1.0 \cdot 10^3 \text{ kg}$ d'eau de mer contient $0,027 \times 1.0 \cdot 10^3 \text{ kg} = 27 \text{ kg}$ de NaCl .

% masse
de sel ds l'eau

soit 462 mol de NaCl

Dans le composé défini, par 1 mole de NaCl , il y a 2 moles d'eau.

\Rightarrow par 462 mol de NaCl , il y a 924 mol d'eau.

27 kg

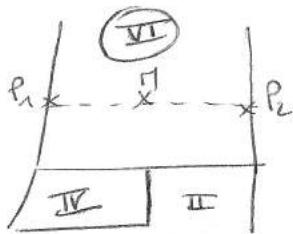
16,6 kg

43,6 kg de DI

\rightarrow sel solide si la
glace s'est bien
sublimée

⑦ A 50°C , le pt fixe du système E donne $\text{VI} \Rightarrow \text{NaCl}(s) + \text{eau salée}$

Système à phase \Rightarrow Théorème des moments chimiques



P_2 : abscisse $w_{\text{NaCl}} = 1 \Rightarrow \text{NaCl pur}$

Γ : représente la composition du système: $w = 0,62$

P_1 : abscisse $w_{\text{NaCl}} \approx 0,25 \Rightarrow$ eau salée composée
à 25% de sel

$$\begin{cases} m_1 \Gamma P_1 = m_2 \Gamma P_2 \\ m_1 + m_2 = 43,6 \text{ kg} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m_1 (0,62 - 0,25) = m_2 (1 - 0,62) \\ m_1 + m_2 = 43,6 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m_1 = 22,1 \text{ kg} \\ m_2 = 21,5 \text{ kg} \end{cases}$$

m_1 représente la masse de la phase liquide

m_2 représente la masse de la phase solide, ici le sel solide.

\Rightarrow obtenir de 21,5 kg de sel à partir d'une tonne d'eau de mer