

Exercice 1.

Etude préliminaire:

1. Composé défini au point G $\alpha(\text{CaO}, \text{ySiO}_2 + z\text{Al}_2\text{O}_3)$

On a par définition $x = y + z$

ou on lit

$$w_G = \frac{m(\text{CaO, Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{CaO, SiO}_2) + m(\text{CaO, Al}_2\text{O}_3)}$$

$$= \frac{z M(\text{CaO, Al}_2\text{O}_3)}{y M(\text{CaO, SiO}_2) + z M(\text{CaO, Al}_2\text{O}_3)}$$

$$\Rightarrow \frac{y}{z} = \frac{M(\text{CaO, Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{CaO, SiO}_2)} \left(\frac{1}{w_G} - 1 \right)$$

A-N : $M(\text{CaO, Al}_2\text{O}_3) = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{CaO, SiO}_2) = 116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

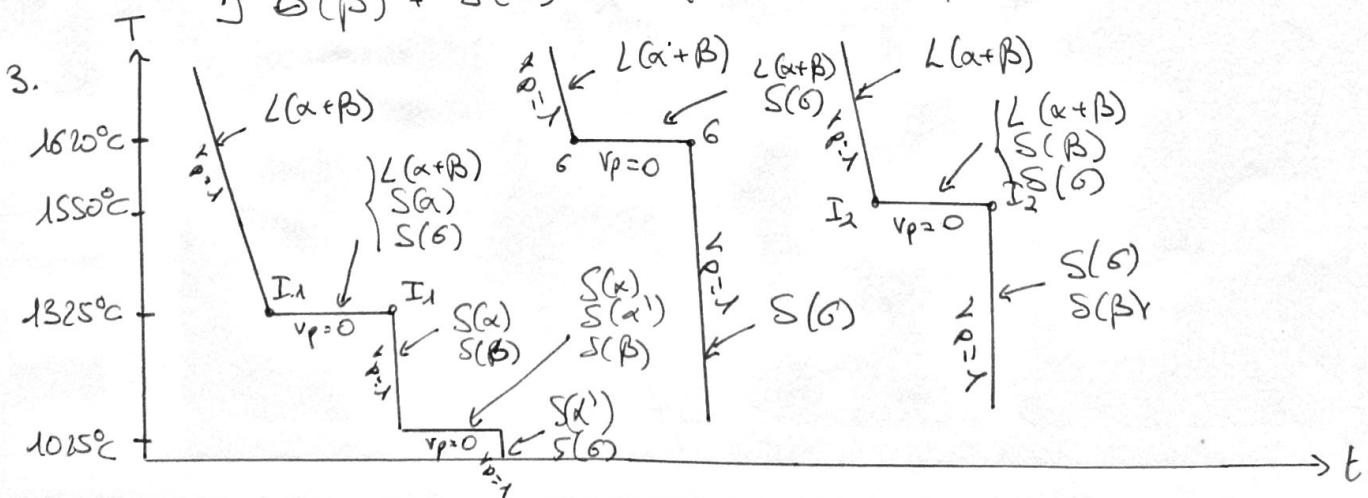
$$\frac{y}{z} = \frac{158}{116} \left(\frac{1}{0.57} - 1 \right) \approx 1$$

La ghenrite a pour formule $(2\text{CaO, SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$

2. On notera α = silicate monocalcique G = ghenrite
 β = aluminate monocalcique α' = pseudo-wallastonite

1]	$L(\alpha + \beta) + S(\alpha)$	2φ	$v = 2$	$v_p = 1$
2]	$L(\alpha + \beta) + S(G)$	2φ	$v = 2$	$v_p = 1$
3]	$S(\alpha) + S(G)$	2φ	$v = 2$	$v_p = 1$
4]	$S(\alpha) + S(G)$	2φ	$v = 2$	$v_p = 1$
5]	$L(\alpha + \beta) + S(G)$	2φ	$v = 2$	$v_p = 1$
6]	$L(\alpha + \beta) + S(\beta)$	2φ	$v = 2$	$v_p = 1$
7]	$S(\beta) + S(G)$	2φ	$v = 2$	$v_p = 1$

α' : autre variété solide de α
 \equiv variété allotropique



Applications au travail du verre

$$w(Cl) = \frac{x_k M(SiO_2)}{x_k M(Na_2O) + y_k M(SiO_2)}$$

$$\Rightarrow \frac{x_k}{y_k} = \frac{M(SiO_2)}{M(Na_2O)} \left(\frac{1}{w(Cl)} - 1 \right)$$

$$M(SiO_2) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(Na_2O) = 62 \text{ g.mol}^{-1}$$

A.N.:

$$C_1: \frac{x_1}{y_1} \approx \frac{2}{1}$$

$$C_3: \frac{x_3}{y_3} \approx \frac{1}{2}$$

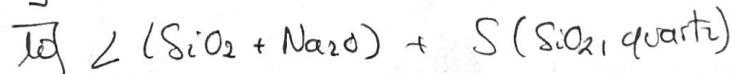
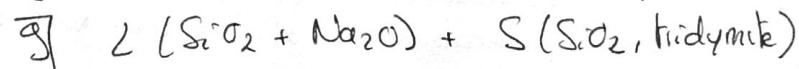
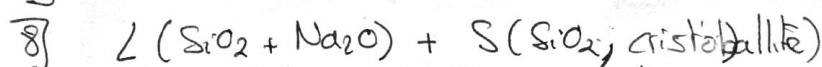
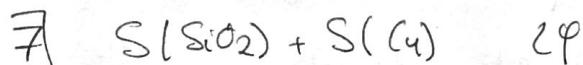
$$C_2: \frac{x_2}{y_2} \approx 1$$

$$C_4: \frac{x_4}{y_4} \approx \frac{1}{3}$$

d'où on a

$C_1: (2Na_2O; SiO_2)$
$C_2: (Na_2O; SiO_2)$
$C_3: (Na_2O, 2SiO_2)$
$C_4: (Na_2O, 3SiO_2)$

5)



6) En suivant l'axe $x_{SiO_2} = 1$, on voit que SiO_2 n'est fondu qu'à des températures $\geq 1713^\circ C$

La meilleure bourse de température est obtenue par un mélange eutectique C_3/C_4 avec $88 < 800^\circ C$ soit pour une composition $x_{SiO_2} = 0.72$.

Na_2O agit comme un fondant

Exercice 2 :

1) On a par construction

$$dG^f = -S^f dT + V^f dP + \sum_i \mu_i^f d\eta_i$$

avec $\mu_i^f \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G^f}{\partial \eta_i} \right)_{T, P, \eta_j \neq i}$

Pour éviter le calcul fastidieux de la dérivée, on peut se souvenir de la relation d'Euler

$$\boxed{G(T, P, \{\eta_i\}) = \sum_i \eta_i \mu_i(T, P)}$$

Donc

$$G^f = \eta_1 (\mu_1^{f0} + RT \ln(x_1)) + \eta_2 (\mu_2^{f0} + RT \ln(x_2))$$

$$+ \frac{ART \eta_1 \eta_2}{\eta_1 + \eta_2} \times \frac{\eta_1 + \eta_2}{\eta_1 + \eta_2}$$

$$= \eta_1 \underbrace{(\mu_1^{f0} + RT \ln(x_1) + ART x_1 x_2)}_{\mu_1^f} + \eta_2 \underbrace{(\mu_2^{f0} + RT \ln(x_2) + ART x_1 x_2)}_{\mu_2^f}$$

On retrouve bien la définition de G

$$\boxed{G^f(T, P, \eta_1, \eta_2) = \eta_1 \mu_1^f(T, P) + \eta_2 \mu_2^f(T, P)}$$

2) À l'équilibre

$$\boxed{\mu_1^f(T, P, \eta_1) = \mu_1^g(T, P_1)}$$

$$\boxed{\mu_2^f(T, P, \eta_1, \eta_2) = \mu_2^g(T, P_2)}$$

On prendra le modèle d'GP:

$$\mu_1^g(T, P_1) = \mu_1^{g0}(T) + RT \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right)$$

Pour le liquide, on peut faire apparaître α_1

$$\mu_1^f(T, P, \eta_1, \eta_2) = \mu_1^{f0}(T) + RT \ln(x_1) + RT \ln(x_1) \\ A x_1 x_2$$

avec $x_1 = e$

$$= \mu_1^{f0}(T) + RT \ln(\alpha_1 x_1)$$

$$= \mu_1^{f0}(T) + RT \ln(\alpha_1)$$

À l'équilibre

$$\mu_1^{g0} + RT \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right) = \mu_1^{f0} + RT \ln(\alpha_1)$$

$$\boxed{P_1 = \alpha_1 P_0 \exp \left\{ \frac{\mu_1^{f0} - \mu_1^{g0}}{RT} \right\}}$$

P_1^* est la pression de transition de phase à la température T du corps pur (1) c'est à dire $\begin{cases} x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0 \end{cases}$

$$a_1 \xrightarrow{CP} x_1 \rightarrow 1 \text{ car } \gamma_1 \approx 1$$

D'où $\boxed{\boxed{P_1^* = P^0 \exp \left\{ \frac{\mu_1^\text{op} - \mu_1^\text{og}}{RT} \right\}}}$

On trouve bien

$$\boxed{\boxed{P_1 = a_1 P_1^*}} \quad \text{avec } a_1 = \frac{x_1 e}{A x_1 x_2} \quad A \approx 1 - x_1$$

3) On a déjà étudié pour $x_1 \rightarrow 1$ (CP)

$$\text{Si } \begin{cases} x_2 \rightarrow 0 \\ x_1 \rightarrow 0 \end{cases} \Rightarrow a_1 \approx x_1$$

$$\boxed{\boxed{P_1 \approx x_1 P_1^*}}$$

Rq: Il s'agit de l'utilisation de ce modèle de loi idéale dans le potentiel où on trouve deux G.S qui ne sont plus au programme:

- Loi de Raoult: Gaz très dilué en (1)

$$\boxed{\boxed{P_1 = x_1 P_1^*}}$$

- Loi de Henry: Gaz très concentré en (1)

$$\boxed{\boxed{P_1 = x_1 k_{H1}}} \quad \text{à } k_{H1} = \gamma_1 P_1^*$$

4) Par addition des pressions partielles dans le GP

$$\bullet \quad P = P_1 + P_2$$

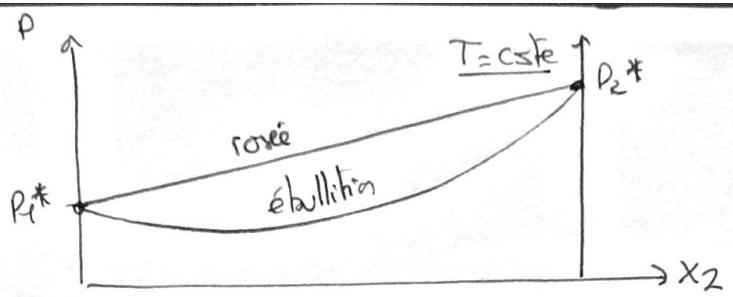
$$= x_1 P_1^* + x_2 P_2^*$$

$$\boxed{\boxed{P = P_1^* + (P_2^* - P_1^*) x_2}} \quad \text{courbe de rosé !}$$

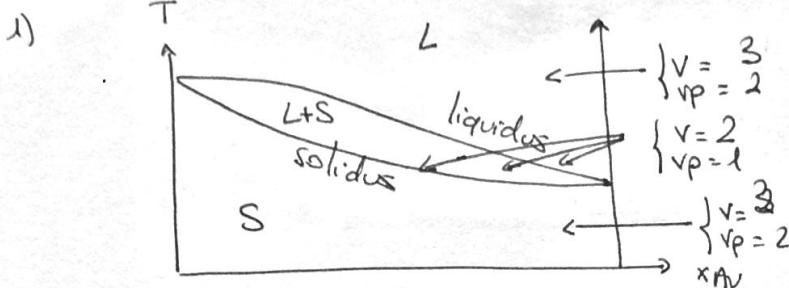
$$\bullet \quad \begin{aligned} P_1 &= x_1 P_1^* \stackrel{\text{Dalton}}{=} g_1 P \\ P_2 &= x_2 P_2^* \stackrel{\text{Dalton}}{=} g_2 P \end{aligned}$$

$$\text{donc } P = P_1^* + (P_2^* - P_1^*) \frac{g_2 P}{P_2^*}$$

$$\Rightarrow \boxed{\boxed{P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_2^* + (P_1^* - P_2^*) g_2}}} \quad \text{courbe d'ébullition}$$



Exercice 1:



Liquidus: Apparition du premier cristal de solide.
On y lit la composition $x_{\text{Au}}^L(T)$

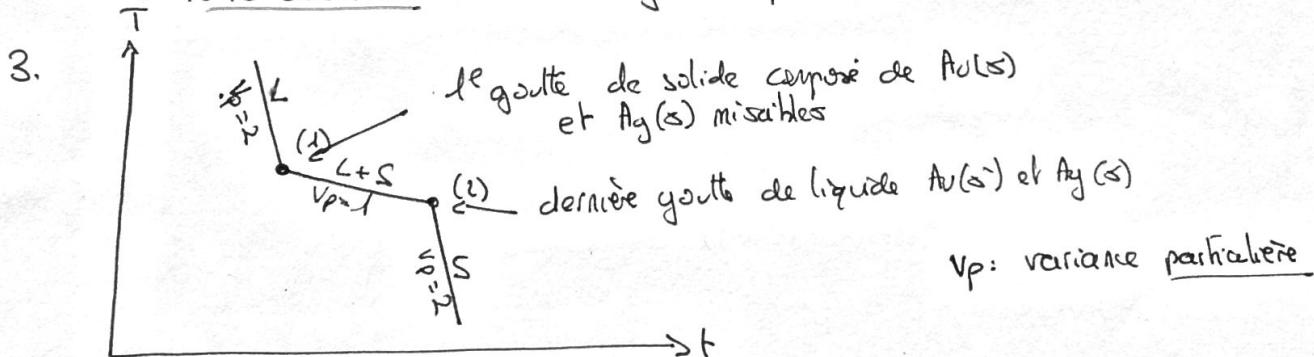
Solidus: Apparition de la première goutte de liquide
On y lit la composition $x_{\text{Au}}^S(T)$

2. On a

$$\underset{\text{r(Au)} \sim r(\text{Ag})}{\text{r(Au)}} \sim \underset{\text{r(Ag)} \sim 128 \text{ pm}}{\text{r(Ag)}} \quad (r(\text{Au}) \sim 124 \text{ pm})$$

• Modes de cristallisation identique : CFC

Rq: $\chi(\text{Au}) \neq \chi(\text{Ag})$, cet argument ne peut être cité
Forte anomalie de l'électronegativité pour l'or



$$4. \text{ On lit} \quad \begin{cases} x_{\text{Au}} = 0.60 \\ x_{\text{Au}}^S = 0.55 \\ x_{\text{Au}}^L = 0.70 \end{cases}$$

On est dans un mélange à 2 phases à 1200°C, on peut appliquer le théorème des moments

$$x^P = \frac{x_{\text{Au}} - x_{\text{Au}}^S}{x_{\text{Au}}^P - x_{\text{Au}}^S}$$

$$\text{A.N.: } x^P = \frac{0.6 - 0.55}{0.7 - 0.55} = 0.33$$

$$\text{On a } n^P = x^P (n_{\text{Au},0} + n_{\text{Ag},0}) = 6.6 \text{ mol}$$

avec

$$\begin{cases} n_{\text{Au}}^P = x_{\text{Au}}^P n^P = 4.6 \text{ mol} \\ n_{\text{Ag}}^P = n^P - n_{\text{Au}}^P = 2 \text{ mol} \end{cases}$$

$$\text{On a } n^S = n_{\text{Au},0} + n_{\text{Ag},0} - n^P$$

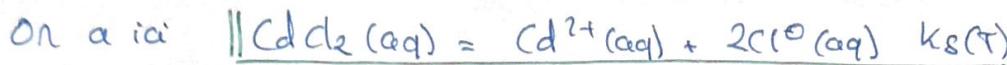
$$\underline{n^S = 13.4 \text{ mol}}$$

$$\text{avec } \begin{cases} \frac{n_{\text{Au}}^S}{n^S} = x_{\text{Au}}^S n^S = 7.4 \text{ mol} \\ \frac{n_{\text{Ag}}^S}{n^S} = n^S - n_{\text{Au}}^S = 5 \text{ mol} \end{cases}$$

Exercice 2 :

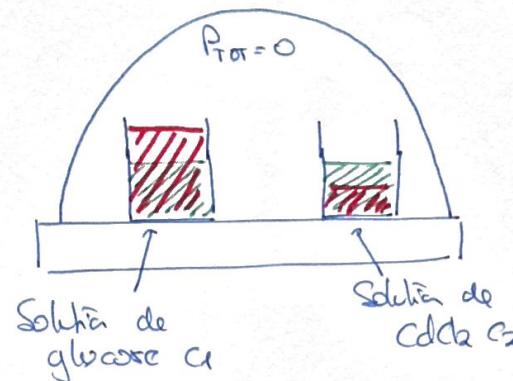
Electrolyte fort: Dissociation complète du sel après solubilité.

Electrolyte faible: Dissociation partielle



Hypothèse:

- $c_1 \gg c_2$
- $c_2 < s$: régime de sous-saturation



Initial

Final

avec c_1 : concentration initiale en glucose
 c_2 : concentration initiale du sel

Inhallement:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(1)}(T, c_1) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(1)}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_1}{c_0}\right)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(2)}(T, c_2) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(2)}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_2}{c_0}\right)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(1)} > \mu_{\text{H}_2\text{O}(2)}$$

On a donc apparié dion. Flux d'eau de (2) \rightarrow (1) afin d'abaisser le potentiel chimique de (2)

Équilibre:

		$\text{CdCl}_2 = \text{Cd}^{2+} + 2\text{Cl}^-$		TOTAL
EI	c_2	-	-	c_2
EF	$c_2(1-\alpha)$	$c_2\alpha$	$c_2\alpha$	$c_2(1+\alpha)$

À l'équilibre, on a

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(1)}(T, c_1(+\infty)) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(2)}(T, c_2(+\infty))$$

$$\text{On obtient } c_1(+\infty) = \frac{c_1 V_0}{V_0 + V_{\text{éq}}}$$

$$c_2(+\infty) = c_2(1+\alpha)$$

Véq: Volume ajouté entre l'état initial et l'état d'équilibre

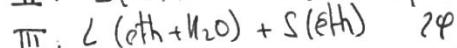
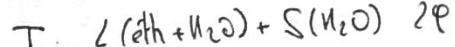
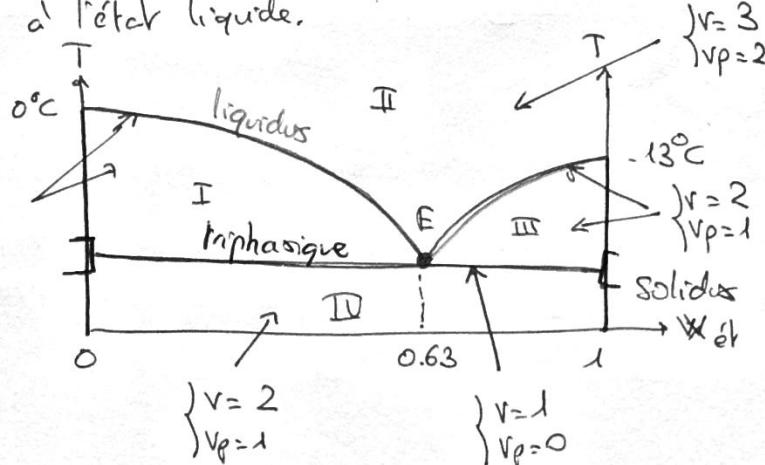
$$\text{On obtient } \alpha_{\text{éq}} = \frac{c_1}{c_2} \frac{V_0}{V_0 + V_{\text{éq}}} - 1$$

Exercice 1 :

1. Diagramme bininaire à miscibilité nulle à l'état solide et miscibilité complète à l'état liquide.

2.

$$\begin{cases} v=2 \\ v_p=1 \end{cases}$$



3. Il s'agit du point eutectique (E)

Il s'agit du point remarquable du macroscopiquement, au niveau de la fusion ou de la soliddification, le mélange se comporte comme un CP.

4. On est dans le domaine III car:

$$\begin{aligned} w_{\text{éth}} &= \frac{\text{Méth}}{\text{Méth} + \text{Meau}} = \frac{\text{Méth Méth}}{\text{Méth Méth} + \text{Meau Meau}} \\ &= \frac{x_{\text{éth}} \text{ Méth}}{x_{\text{éth}} \text{ Méth} + x_{\text{eau}} \text{ Meau}} = \frac{\text{Méth}}{\text{Méth} + x_{\text{eau}} \text{ Meau}} \quad \text{car } x_{\text{éth}} = x_{\text{eau}} = 0.5 \end{aligned}$$

$$\text{A.N.: } w_{\text{éth}} = \frac{62}{62 + 18} = 0.775$$

$$\begin{cases} w_{\text{éth}} = 0.775 \\ w_{\text{éth}}^f = 0.700 \\ w_{\text{éth}}^s = 1.000 \end{cases} \quad \text{avec } m_{\text{TOT}} = 5 \times 62 + 5 \times 18 = 400 \text{ g}$$

On est dans un domaine inphasique, on peut donc appliquer le théorème des menages

$$w^P = \frac{w_{\text{éth}} - w_{\text{éth}}^S}{w_{\text{éth}}^f - w_{\text{éth}}^S}$$

$$\begin{cases} w^P = \frac{0.775 - 1}{0.700 - 1} = 0.75 \\ w^S = 0.25 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{On a alors } m_{\text{éth}}^f &= w_{\text{éth}}^f \times m^P = w_{\text{éth}}^f \times \frac{P}{m_{\text{TOT}}} \\ &\stackrel{\text{A.N.}}{=} 0.7 \times 0.75 \times 400 = 210 \text{ g} \\ m_{\text{H}_2\text{O}}^P &= 0.3 \times 0.75 \times 400 = 90 \text{ g} \end{aligned}$$

$$m_{\text{éth}}^S = \underline{\underline{m_{\text{éth}} - m_{\text{éth}}^f}}$$
$$= 360 - 260 = \underline{\underline{100 \text{g}}}$$

$$m_{H_2O}^S = m_{H_2O} - m_{H_2O}^f$$
$$= 90 - 90 = \underline{\underline{0 \text{g}}} \quad (\text{comme attendu!})$$

5. En ajoutant éthan 1,2 diol, on arrive à avoir un mélange L ~~qui tient à des températures en dessous de 0°C.~~ On empêche l'eau de geler de cette manière.

Exercice 2:

1) Differentielle totale exacte de $G^\ddagger(T, P, n_{H_2O}^\ddagger, n_{CO_2}^\ddagger)$

$$\Rightarrow \boxed{dG^\ddagger = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_H^\ddagger, n_C^\ddagger} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_H^\ddagger, n_C^\ddagger} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_H^\ddagger}\right)_{T, P, n_C^\ddagger} dn_H^\ddagger + \left(\frac{\partial G}{\partial n_C^\ddagger}\right)_{T, P, n_H^\ddagger} dn_C^\ddagger}$$

2) Le caractère exclusif de G implique que $G \propto N$

On a alors

$$\boxed{G \hat{=} n_H^\ddagger \mu_H^\ddagger + n_C^\ddagger \mu_C^\ddagger \quad (\text{Euler})}$$

3) De Q2, on a

$$dG = \mu_H^\ddagger dn_H^\ddagger + \mu_C^\ddagger dn_C^\ddagger + n_H^\ddagger d\mu_H^\ddagger + n_C^\ddagger d\mu_C^\ddagger$$

Avec l'égalité avec la relation de Q1

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_H^\ddagger, n_C^\ddagger} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_H^\ddagger, n_C^\ddagger} dP = n_H^\ddagger d\mu_H^\ddagger + n_C^\ddagger d\mu_C^\ddagger \quad (G-P)}$$

On pose $V^\ddagger = \frac{\partial G}{\partial P}_{T, n_H^\ddagger, n_C^\ddagger}$

$$-S^\ddagger = \frac{\partial G}{\partial T}_{P, n_H^\ddagger, n_C^\ddagger}$$

$$\boxed{-S^\ddagger dT + V^\ddagger dP = n_H^\ddagger d\mu_H^\ddagger + n_C^\ddagger d\mu_C^\ddagger}$$

4) Dans le cadre du modèle du GP,

$$\boxed{\mu_{H_2O}(T, P) = \mu_{H_2O}^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \mu_{H_2O}^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + RT \ln(x_{H_2O})}$$

$$\boxed{\mu_{CO_2}(T, P_{CO_2}) = \mu_{CO_2}^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_0}\right) = \mu_{CO_2}^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + RT \ln(x_{CO_2})}$$

5) A l'équilibre thermodynamique,

$$\boxed{\mu_{H_2O(l)}(T) = \mu_{H_2O(g)}(T, P_{H_2O})}$$

$$\boxed{\mu_{CO_2(l)}(T) = \mu_{CO_2(g)}(T, P_{CO_2})}$$

6) Dans le cadre des phases incompressibles et inélastiques,

$$\boxed{\mu_{C,l}^0(T) + RT \ln(x_{CO_2}^l) = \mu_{C,g}^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_0}\right)}$$

En développant :

$$\boxed{P_{CO_2} = x_{CO_2}^l P_0 \exp\left\{\frac{\mu_{C,l}^0 - \mu_{C,g}^0}{RT}\right\}}$$

La pression de vapeur saturante correspond au cas du corps pur CO_2 c-à-d $x_{\text{CO}_2}^l \rightarrow 1$

$$\text{donc } \left| \left| P_{\text{CO}_2}^* = p_0 \exp \left(\frac{\mu_{\text{CO}_2(l)}^\circ - \mu_{\text{CO}_2(g)}^\circ}{RT} \right) \right| \right.$$

$$\text{Au bilan, } \left| \left| P_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2}^l P_{\text{CO}_2}^* \right. \right| \text{ Loi de Raoult}$$

7. On a

$$\mu_{\text{CO}_2(g)}(T, x_{\text{CO}_2}) = \mu_{\text{CO}_2(g)}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2}^*}{p_0} \right) + RT \ln(x_{\text{CO}_2}^l)$$

$\wedge T = \text{cste},$

$$d\mu_{\text{CO}_2(g)} = RT \frac{dx_{\text{CO}_2}^l}{x_{\text{CO}_2}^l}$$

$$\text{Or on a } x_{\text{CO}_2}^l + x_{\text{H}_2\text{O}}^l = 1 \Rightarrow dx_{\text{CO}_2}^l = -dx_{\text{H}_2\text{O}}^l$$

$$\text{donc } \left| \left| d\mu_{\text{CO}_2(g)} = -RT \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}^l}{x_{\text{CO}_2}^l} \right. \right|$$

8. $\wedge P, T$ fixés, en utilisant la relation de Gibbs - Helm, on a:

$$x_{\text{CO}_2}^g d\mu_{\text{CO}_2(g)} + x_{\text{H}_2\text{O}}^g d\mu_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 0$$

$$\Rightarrow d\mu_{\text{H}_2\text{O}(g)} = -\frac{x_{\text{CO}_2}^g}{x_{\text{H}_2\text{O}}^g} d\mu_{\text{CO}_2(g)}$$

$$\Rightarrow d\mu_{\text{H}_2\text{O}(g)} = RT \frac{x_{\text{CO}_2}^g}{x_{\text{H}_2\text{O}}^g} \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}^l}{x_{\text{CO}_2}^l}$$

$$\Rightarrow d\mu_{\text{H}_2\text{O}(g)} = RT \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}^l}{x_{\text{H}_2\text{O}}^l}$$

Or on a toujours avec le GP:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(g)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \right)$$

$$\Rightarrow d\mu_{\text{H}_2\text{O}(g)} = RT d\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \right)$$

On en tire

$$d\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \right) = \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}^l}{x_{\text{H}_2\text{O}}^l} = d\ln(x_{\text{H}_2\text{O}}^l)$$

En intégrant

$$\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \right) = \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}^l) + a \quad a \in \mathbb{R}, \text{ une constante}$$

$$\underline{P_{\text{H}_2\text{O}}} = x_{\text{H}_2\text{O}}^l e^{a-p_0} = \underline{\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{constante de Henry}}} x_{\text{H}_2\text{O}}^l$$

9) On a pu donner près de la température à T, P constant.
La constante K_{H_2O} est alors donc une fonction de T et P donc

$$\underline{K_{H_2O} = f(T, P)}$$

10) La solubilité est la concentration maximale d'espèce qui peut être dissoute pour une température donnée. Elle s'exprime en g.L⁻¹ ou mol.L⁻¹