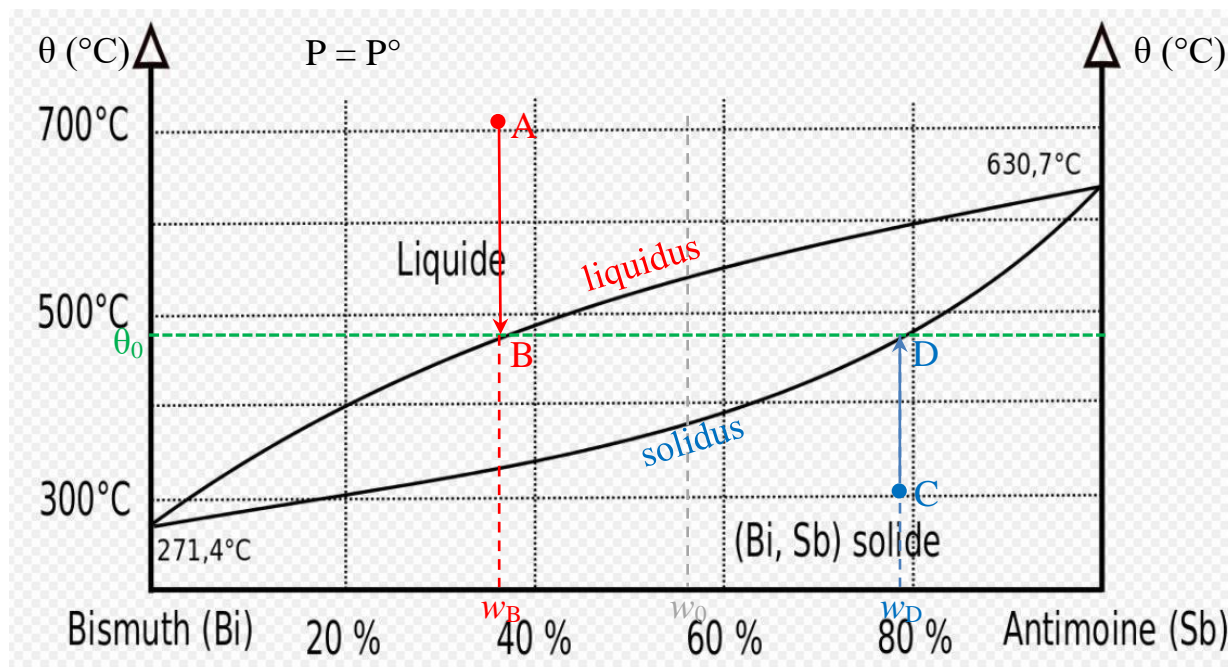


TD7 : Mélanges Binaires

Rappels

Théorème (ou règle) de l'horizontale

Considérons le diagramme binaire isobare solide-liquide bismuth-antimoine (totalement miscibles en phase solide et liquide) ci-dessous :



Considérons deux phases liquide et solide en équilibre à la température θ_0 .

Notons B et D les intersections de l'horizontale $\theta = \theta_0$ avec le liquidus et le solidus, w_B et w_D leurs abscisses w_0 la composition globale du système (en Sb).

La variance pour un tel système à l'équilibre est donnée par $\nu = X - Y$ avec :

- Variables intensives : $T, P, w_S(\text{Bi}), w_S(\text{Sb}), w_L(\text{Bi}), w_L(\text{Sb}) \Rightarrow X = 6$
- Relations indépendantes entre variables intensives : $w_S(\text{Bi}) + w_S(\text{Sb}) = 1 ; w_L(\text{Bi}) + w_L(\text{Sb}) = 1 ;$ lois de GW relatives à $\text{Bi}(s) = \text{Bi}(l)$ et $\text{Sb}(s) = \text{Sb}(l) \Rightarrow Y = 4$

Donc $\nu = 6 - 4 = 2$: le système est *divariant* (il y a deux variables intensives indépendantes à l'équilibre) : ce qui signifie que $w_S(\text{Bi}), w_S(\text{Sb}), w_L(\text{Bi})$ et $w_L(\text{Sb})$ ne dépendent que de T et P . Sur l'horizontale $\theta = \theta_0$, T et P sont fixées, donc $w_S(\text{Bi}), w_S(\text{Sb}), w_L(\text{Bi})$ et $w_L(\text{Sb})$ sont fixées pour $w_B \leq w_0 \leq w_D$.

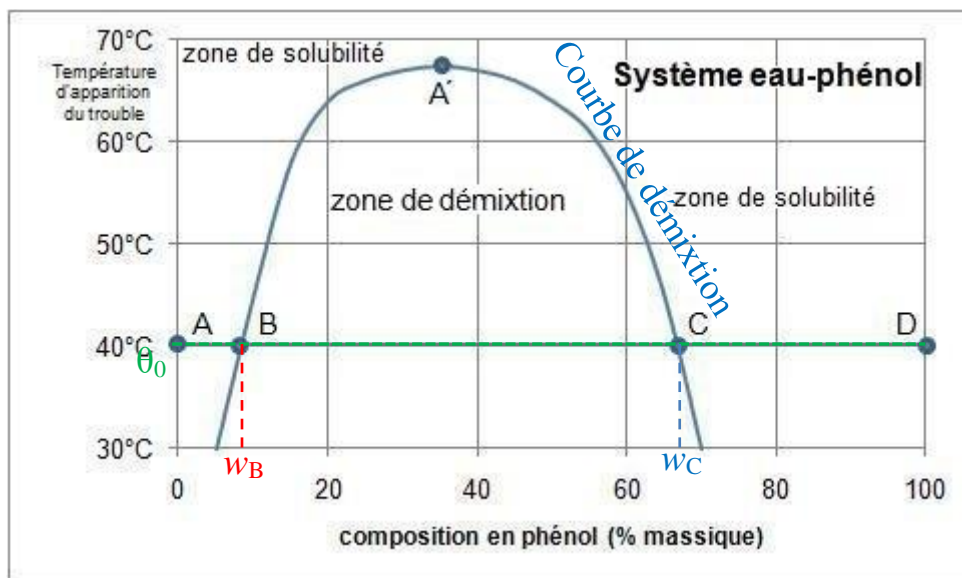
Or, si on considère le chauffage d'un solide de composition w_D (point initial C), lorsque la température atteint θ_0 (point final D), il y a apparition de la première goutte de liquide. En considérons que l'apparition de la première goutte de liquide ne change pratiquement pas la composition du solide, on a $w_S(\text{Sb}) = w_D$.

De même, si on considère le refroidissement d'un liquide de composition w_B (point initial A), lorsque la température atteint θ_0 (point final B), il y a apparition du premier cristal de solide. En considérons que l'apparition du premier cristal de solide ne change pratiquement pas la composition du liquide, on a $w_L(\text{Sb}) = w_B$.

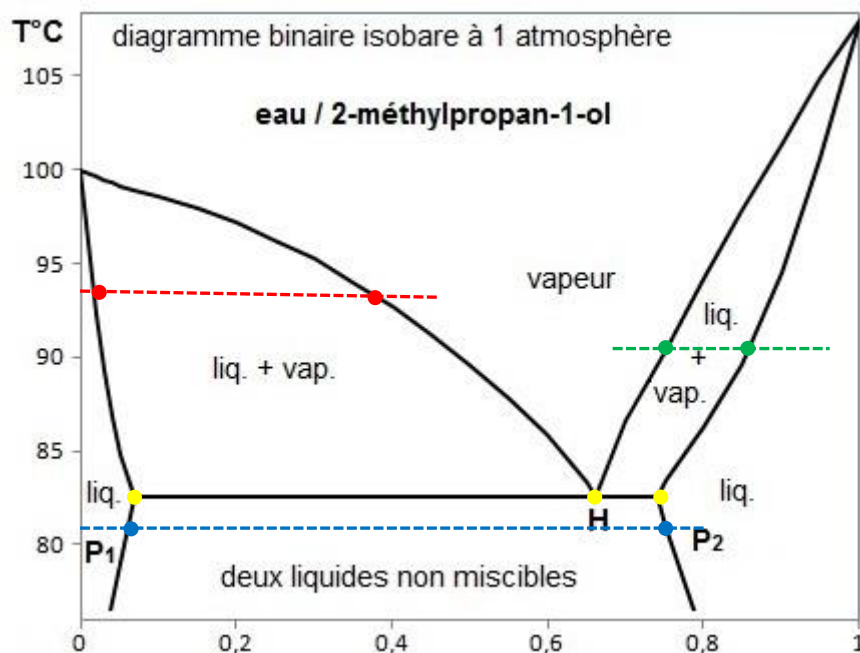
Ainsi, pour $w_L \leq w_0 \leq w_S$: $w_L(\text{Sb}) = w_B$ et $w_S(\text{Sb}) = w_D$.

Le diagramme binaire isobare liquide-liquide eau-phénol (partiellement miscibles) est représenté ci-après.

Par un même raisonnement que précédemment, pour $w_B \leq w_0 \leq w_C$, il y a équilibre entre deux liquide L_1 et L_2 dont les compositions sont données par : $w_{L1}(\text{phénol}) = w_B$ et $w_{L2}(\text{phénol}) = w_C$.



Le diagramme binaire isobare liquide-vapeur eau-2-propan-1-ol (partiellement miscibles à l'état liquide) est représenté ci-dessous.

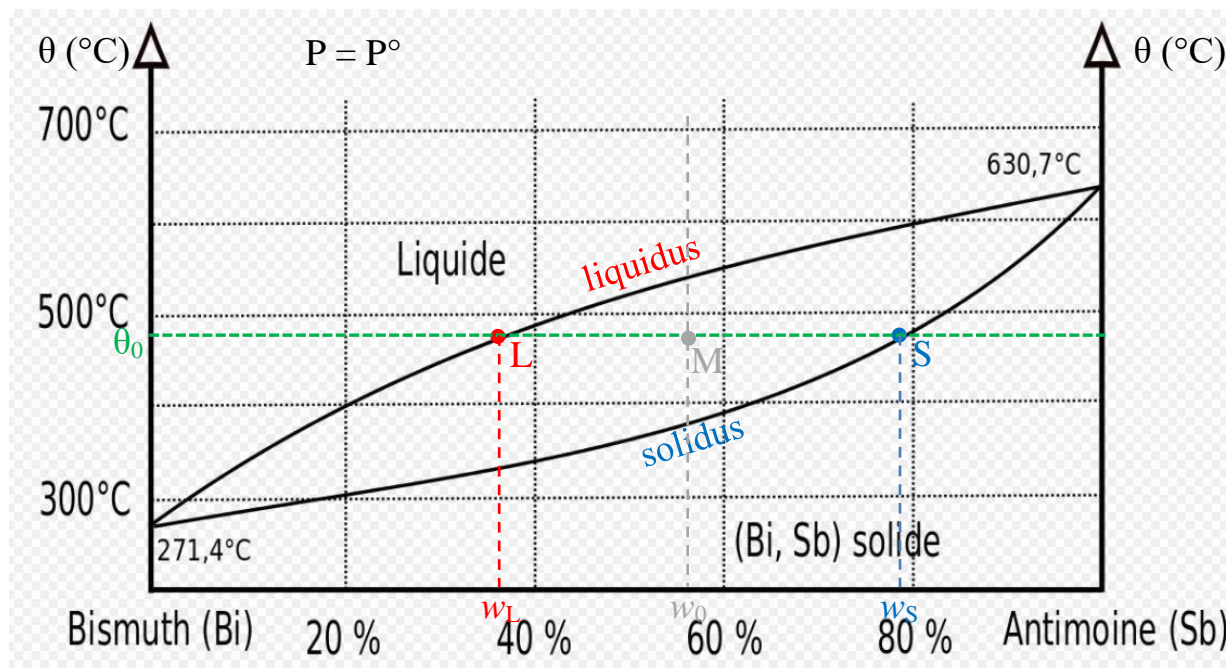


Par un même raisonnement que précédemment, les compositions de deux phases en équilibre (liquide-liquide ou liquide-vapeur) sont données par l'intersection de l'horizontale correspondant à la température considérée et les deux courbes délimitant le domaine où coexistent ces deux phases.

Lorsque trois phases sont en équilibre, le système est monovariant et comme P est fixée, la composition de chacune des trois phases est fixée tant que ces trois phases coexistent. Tout ce qui est vu avant s'applique à ceci près que l'horizontale $\theta = \theta_0$ n'a pas d'intersection (au sens mathématique) avec la courbe d'ébullition mais rencontre son point anguleux (ou point de rebroussement) H (pour hétéroazéotrope).

Théorème des moments chimiques

Considérons le diagramme binaire isobare solide-liquide bismuth-antimoine (totalement miscibles en phase solide et liquide) ci-dessous :



Considérons deux phases liquide et solide en équilibre à la température θ_0 .

Notons L et S les intersections de l'horizontale $\theta = \theta_0$ avec le liquidus et le solidus, w_L et w_S leurs abscisses et w_0 la composition globale du système (en Sb), correspondant au point M.

La conservation de la masse d'antimoine s'écrit :

$$\begin{aligned} m_{tot}(Sb) &= m_S(Sb) + m_L(Sb) \Rightarrow w_0 \cdot m_{tot} = w_S \cdot m_S + w_L \cdot m_L \\ \Rightarrow w_0 \cdot (m_S + m_L) &= w_S \cdot m_S + w_L \cdot m_L \Rightarrow m_L \cdot (w_0 - w_L) = m_S \cdot (w_S - w_0) \\ \Rightarrow \frac{m_L}{m_S} &= \frac{w_S - w_0}{w_0 - w_L} = \frac{MS}{ML} \end{aligned}$$

Exercice 1 : Autour du calcium

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium CaCO_3 . Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents... Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

Diagramme de phases calcium-magnésium

Le diagramme de phases isobare ($P = 1,0$ bar) solide-liquide simplifié des mélanges calcium-magnésium est représenté à la figure 1 ci-dessous. Ce diagramme fait apparaître une phase solide particulière notée C. La composition des mélanges est donnée en fraction massique en magnésium notée $w(\text{Mg})$.

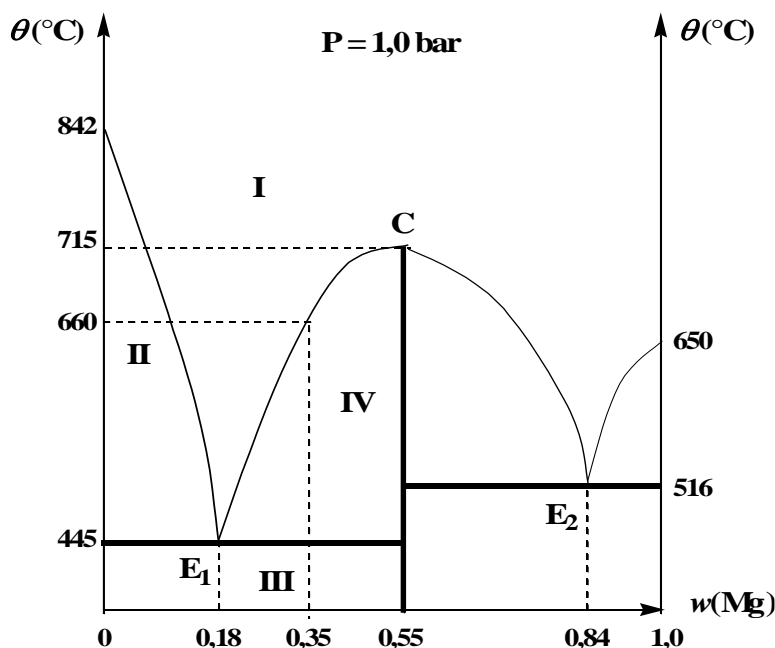


Figure 1 - Diagramme de phases isobare solide-liquide du calcium-magnésium ($P = 1,0 \text{ bar}$)

- 1) Quel nom donne-t-on au solide **C** de fraction massique en magnésium $w(\text{Mg}) = 0,55$?
 Quelle est sa composition chimique ?

On donne $M(\text{Mg}) = 24,30 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g mol}^{-1}$

C est un *composé défini*. Il est constitué à 55 % *en masse* de magnésium. Ainsi :

$$x_{\text{Mg}} = \frac{n_{\text{Mg}}}{n_{\text{Mg}} + n_{\text{Ca}}} = \frac{\frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}}}{\frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}} + \frac{m_{\text{Ca}}}{M_{\text{Ca}}}} = \frac{\frac{w_{\text{Mg}} \cdot m_{\text{tot}}}{M_{\text{Mg}}}}{\frac{w_{\text{Mg}} \cdot m_{\text{tot}}}{M_{\text{Mg}}} + \frac{(1 - w_{\text{Mg}}) \cdot m_{\text{tot}}}{M_{\text{Ca}}}} = \frac{1}{1 + \frac{M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Ca}}} \cdot \frac{(1 - w_{\text{Mg}})}{w_{\text{Mg}}}}$$

$$x_{\text{Mg}} = \frac{1}{1 + \frac{24,30}{40,08} \cdot \frac{0,45}{0,55}} \approx 0,67$$

D'où :

$$x_{\text{Mg}} = \frac{n_{\text{Mg}}}{n_{\text{Mg}} + n_{\text{Ca}}} = \frac{\frac{n_{\text{Mg}}}{n_{\text{Ca}}}}{\frac{n_{\text{Mg}}}{n_{\text{Ca}}} + 1} \Rightarrow \frac{n_{\text{Mg}}}{n_{\text{Ca}}} \cdot (1 - x_{\text{Mg}}) = x_{\text{Mg}} \Rightarrow \frac{n_{\text{Mg}}}{n_{\text{Ca}}} = \frac{x_{\text{Mg}}}{1 - x_{\text{Mg}}} \approx 2,02$$

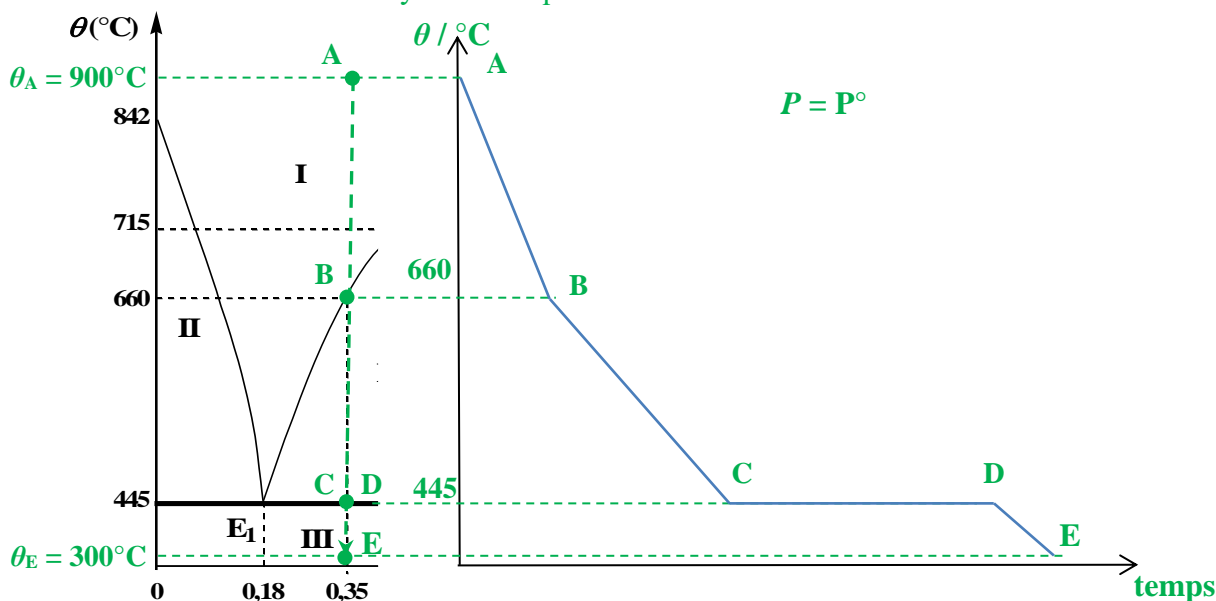
Soit une formule brute CaMg_2 pour le composé défini **C**.

- 2) Indiquer la nature et la composition des différentes phases des domaines notés **I** à **IV**.

Domaine	Nombre de phases	Nature des phases	Composition
I	1	Liquide	Liquide homogène contenant $\text{Ca}(\ell)$ et $\text{Mg}(\ell)$ noté L
II	2	Liquide	Liquide L
		Solide	$\text{Ca}(\text{s})$
III	2	Solide	$\text{Ca}(\text{s})$
		Solide	$\text{CaMg}_2(\text{s})$
IV	2	Liquide	Liquide L
		Solide	$\text{CaMg}_2(\text{s})$

- 3) Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique, pour un refroidissement isobare de 900 °C à 300 °C, d'un mélange de fraction massique $w(\text{Mg}) = 0,35$. Préciser les valeurs de la température aux ruptures de pente et les phénomènes observés au cours de ce refroidissement. Justifier les pentes relatives des portions de cette courbe.

Allure de la courbe d'analyse thermique :



Allure de la courbe de refroidissement isobare pour $w_{\text{Mg}} = 0,35$

- **A → B** : refroidissement du liquide homogène **L** *système monophasé*
- En **B** : apparition du premier cristal de $\text{CaMg}_2(\text{s})$ (phénomène *exothermique* donc le refroidissement du système *ralentit*) *le système devient diphasé*
- **B → C** : refroidissement des deux phases en équilibre **L** et $\text{CaMg}_2(\text{s})$, équation de la transformation : $\text{Ca}(\text{L}) + 2 \text{Mg}(\text{L}) = \text{CaMg}_2(\text{s})$ *système diphasé*
- En **C** : apparition du premier cristal de $\text{Ca}(\text{s})$ *le système devient triphasé*
- **C → D** : refroidissement des trois phases en équilibre **L**, $\text{CaMg}_2(\text{s})$ et $\text{Ca}(\text{s})$, équations des transformations : $\text{Ca}(\text{L}) + 2 \text{Mg}(\text{L}) = \text{CaMg}_2(\text{s})$ et $\text{Ca}(\text{L}) = \text{Ca}(\text{s})$ *système triphasé*
- En **D** : disparition de la dernière goutte de liquide **L** *le système devient diphasé*
- **D → E** : refroidissement des deux phases $\text{CaMg}_2(\text{s})$ et $\text{Ca}(\text{s})$ *système diphasé**

Calcul de la variance pour les différentes portions de cette courbe :

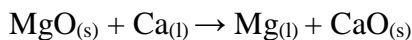
Domaine	Variables intensives	X	Relations indép. entre var. int.	Y	ν
A → B	$T, P, x_{\text{Ca}}^{\text{L}}, x_{\text{Mg}}^{\text{L}}$	4	$x_{\text{Mg}}^{\text{L}} + x_{\text{Ca}}^{\text{L}} = 1$	1	$4 - 1 = 3$
B → C	$T, P, x_{\text{Ca}}^{\text{L}}, x_{\text{Mg}}^{\text{L}}$	4	$x_{\text{Mg}}^{\text{L}} + x_{\text{Ca}}^{\text{L}} = 1 + 1$ loi de GW	2	$4 - 2 = 2$
C → D	$T, P, x_{\text{Ca}}^{\text{L}}, x_{\text{Mg}}^{\text{L}}$	4	$x_{\text{Mg}}^{\text{L}} + x_{\text{Ca}}^{\text{L}} = 1 + 2$ lois de GW	3	$4 - 3 = 1$
D → F	T, P	2	Aucune	0	$4 - 2 = 2$

Remarques : dans le tableau ci-dessus, ν = variance et GW = loi de GULBERG et WAAGE relative à $\text{Ca}(\text{L}) + 2 \text{Mg}(\text{L}) = \text{CaMg}_2(\text{s})$ ou à $\text{Ca}(\text{L}) = \text{Ca}(\text{s})$.

Comme la pression est fixée dans cette expérience, tant que $\nu \geq 2$, la température du système *peut varier*. Par contre si $\nu = 1$, le système est *monovariant* et comme la pression

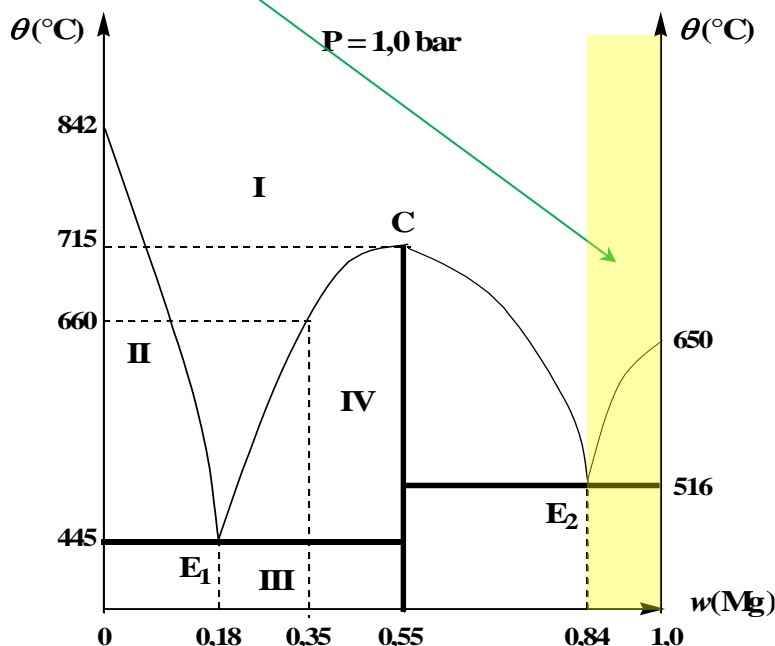
est constante, tous les autres paramètres intensifs, qui peuvent être exprimés en fonction de la pression, sont aussi constants. C'est le cas pour le système étudié lors de la pause eutectique C→D où le système est triphasé et la température reste constante = T(E₁).

La réduction de l'oxyde de magnésium MgO par du calcium liquide peut être réalisée à haute température selon la transformation d'équation :



- 4) Est-il intéressant d'utiliser un excès de calcium pour obtenir du magnésium solide pur après refroidissement ? Justifier qualitativement votre réponse.

D'après le diagramme binaire ci-dessous, on obtient du magnésium solide pur après refroidissement si $x_{\text{Mg}} > 0,84$. En supposant que la présence de MgO(s) et CaO(s) ne change rien aux (ou changent peu les) conclusions du diagramme binaire ci-dessus, il ne faut donc pas utiliser un excès de calcium pour obtenir du magnésium solide pur après refroidissement.



Calcination du carbonate de calcium

Document 1 - Le four à chaux

L'oxyde de calcium CaO ou « chaux vive » et l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ ou « chaux éteinte » sont utilisés depuis l'Antiquité en construction pour réaliser des mortiers, des enduits ou des badigeons de mur. La chaux est également utilisée dans l'agriculture pour assécher et détruire des matières organiques riches en eau ou comme protection des arbres fruitiers.

L'oxyde de calcium CaO est obtenu par calcination du carbonate de calcium CaCO₃ solide réalisée à température élevée dans des fours à chaux. Cette transformation s'accompagne d'un dégagement gazeux. Les anciens fours à chaux ou chaufour étaient d'imposantes constructions, de forme cylindrique et avaient une large paroi intérieure le plus souvent revêtue de briques. Grâce à la pierre calcaire qui était réduite en petits morceaux, on pouvait obtenir de la chaux. Le four était alimenté par son ouverture située en haut (appelée le gueulard) dont une rampe permettait le plus souvent l'accès.

Les chaufourniers alternaient les lits de pierre et de charbon pour le remplir au maximum. Du bois était apporté au pied du bâtiment pour assurer la mise à feu. Le chaufournier devait alors maintenir une température supérieure à 1 000 K, tout en alimentant le four en pierre calcaire et en entretenant le feu.

Une fois la cuisson faite, la *chaux* était récupérée grâce à une ouverture basse du four appelée l'ébraisoir. La *chaux vive* était alors *éteinte* dans une fosse adjacente à l'aide d'une grande quantité d'eau, le plus souvent à l'aide de canalisations provenant d'une *rivière* voisine. La *chaux éteinte* était par la suite placée dans des *barils* avant d'être utilisée en *maçonnerie*.

Extraits de l'article Wikipédia *Four à chaux* (décembre 2014)

<http://fr.wikipedia.org/wiki/Four%20C3%A0%20chaux?oldid=111638372>

- 5) Écrire l'équation de la réaction de calcination du carbonate de calcium en oxyde de calcium présentée dans le document 1.



- 6) Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.

La variance du système est $v = X - Y$, où X est le nombre total de paramètres intensifs décrivant le système, et Y le nombre de relations *indépendantes* entre ces paramètres intensifs.

$X = 2$ (P et T), et $Y = 1$ (loi de GULDBERG et WAAGE : $Q_r(\text{eq}) = P(\text{CO}_2)/P^\circ = K^\circ(T)$ dans le cas idéal). Ce qui donne $v = 1$. Le système à l'équilibre est donc monovariant. On en déduit que la pression et la température du système à l'équilibre chimique *sont liées*.

- 7) Calculer, à l'aide des grandeurs fournies dans les données numériques (cf. Table 1, page 3), l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ ainsi que l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1 000 K. Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.

D'après la loi de HESS, à $T = 1000 \text{ K}$:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CaO}(\text{s})) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3(\text{s}))$$

Soit : $\Delta_r H^\circ(T) = -600 - 350 + 1100 = 150 \text{ kJ mol}^{-1}$: $\Delta_r H^\circ(T) > 0$ donc cette réaction est **endothermique** dans le sens direct et donc, d'après la loi de VAN 'T HOFF, elle est thermodynamiquement favorisée par des températures *élevées*.

D'autre part, à $T = 1000 \text{ K}$: $\Delta_r S^\circ = S^\circ_m(\text{CaO}(\text{s})) + S^\circ_m(\text{CO}_2(\text{g})) - S^\circ_m(\text{CaCO}_3(\text{s}))$

Soit : $\Delta_r S^\circ(T) = 105 + 270 - 225 = 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$: $\Delta_r S^\circ(T) > 0$ ce qui est cohérent avec le fait que pour cette réaction, il y a augmentation de la quantité de matière gazeuse *dans le sens direct* i.e. $\sum \nu_k(g) = +1 > 0$. Cette réaction est donc favorisée par des « basses » pressions. En effet, à l'équilibre chimique :

$$Q_r(\text{eq}) = \frac{P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}}{P^\circ} = K^\circ(T)$$

Donc, pour un état quelconque du système :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \ln Q_r = RT \cdot \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ(T)} \right) = RT \cdot \ln \left(\frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}} \right)$$

Donc, si on impose $P(\text{CO}_2) < P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$, à tout moment $\Delta_r G < 0$ et donc, d'après le critère thermodynamique d'évolution spontanée à T et P constantes donne : $\Delta_r G \cdot d\xi < 0 \Rightarrow d\xi > 0$

- 8) Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenu à 1 000 K ?

La réaction étudiée est *endothermique* donc il faut chauffer pour que la température soit maintenue à 1000 K. Il n'est donc pas possible que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenu à 1 000 K.

- 9) Justifier, grâce aux informations fournies dans ce sujet et aux grandeurs thermodynamiques déjà calculées ou calculables, que la température à l'intérieur du four à chaux doit être maintenue au-dessus de 1 000 K.

La pression en CO_2 est fixée par la pression atmosphérique à une valeur voisine de 1,0 bar. Dans ce cas :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \ln Q_r = \Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \ln \left(\frac{P(\text{CO}_2)}{P^\circ} \right) \approx \Delta_r G^\circ(T)$$

Si $\Delta_r G^\circ(T) < 0$ alors, d'après le critère thermodynamique d'évolution spontanée à T et P constantes : $\Delta_r G \cdot d\xi = \Delta_r G^\circ(T) \cdot d\xi < 0 \Rightarrow d\xi > 0$, ce que l'on veut. Or :

$$\Delta_r G^\circ(T) < 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T) < 0 \Rightarrow T > \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{\Delta_r S^\circ(T)} = \frac{150000}{150} = 1000 \text{ K}$$

La température à l'intérieur du four à chaux doit être maintenue au-dessus de 1 000 K pour que le système évolue dans le sens direct.

- 10) Commenter le texte, notamment les éléments en gras, du document 1, en écrivant les équations des transformations chimiques évoquées et en utilisant certaines grandeurs fournies dans les données numériques (cf. Table 1, ci-dessous).

« Les chauxourniers alternaient les lits de pierre et de **charbon** pour le remplir au maximum. Du bois était apporté au pied du bâtiment pour assurer la mise à feu. »

On suppose qu'on peut modéliser le charbon comme du carbone graphite, l'équation de la réaction de combustion du charbon peut donc s'écrire : $\text{C}(\text{gr}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$

D'après la loi de HESS, à $T = 1000 \text{ K}$: $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$ car les deux réactifs sont dans leur état standard de référence et $\nu(\text{CO}_2(\text{g})) = +1$.

Soit : $\Delta_r H^\circ(T) = -350 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$ donc cette réaction est **exothermique** dans le sens direct. La combustion du charbon est d'ailleurs « plus exothermique que la calcination du carbonate de calcium en oxyde de calcium n'est endothermique ($\Delta_r H^\circ(T) = 150 \text{ kJ mol}^{-1}$) » donc la combustion du charbon est adaptée pour maintenir une température de four supérieure à 1000 K.

« La **chaux vive** était alors **éteinte** dans une fosse adjacente à l'aide d'une grande quantité d'eau, le plus souvent à l'aide de canalisations provenant d'une rivière voisine »

Équation de réaction : $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standard S_m° à 1 000 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ mol^{-1})	S_m° (en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
CaO(s)	- 600	105
CaCO ₃ (s)	- 1 100	225
CO ₂ (g)	- 350	270
O ₂ (g)	0	205

Table 1 - Tableau d'enthalpies standard de formation et d'entropies molaires standard

Exercice 2 : Propriétés des alliages platine-rhodium

- 1) Dans le diagramme binaire Pt-Rh présenté dans le document 2, que peut-on dire de la miscibilité des deux éléments à l'état solide ? Reproduire succinctement l'allure du diagramme et nommer chacune des deux courbes et identifier chacun des domaines du diagramme, en déterminant le nombre de degrés de liberté (ou variance réduite) pour le domaine situé dans le fuseau central.

Le diagramme du document 2 est un fuseau déformé qui ne présente pas d'eutectique : donc Pt et Rh sont **totalelement miscibles à l'état solide** (on parle d'ailleurs au début du document 2 d'alliages platine-rhodium). Les deux courbes sont le liquidus (courbe supérieure) et le solidus (courbe inférieure).

• Phases en présence dans les trois domaines du diagramme binaire Pt-Rh :

Au-dessus du liquidus : présence d'une seule phase liquide contenant Rh(l) et Pt(l), notée **L** par la suite (domaine monophasé)

En-dessous du solidus : présence d'une seule phase solide contenant Rh(s) et Pt(s), notée **S** par la suite (domaine monophasé)

Entre le liquidus et le solidus : présence des deux phases en équilibre **L** et **S** (domaine diphasé)

• Calcul de la variance réduite dans le fuseau central :

Le système, contenant une phase solide **S** et une phase liquide **L**, est décrit par 6 variables intensives : T, P, les fractions molaires en phase solide x_{Pt}^S et x_{Rh}^S , les fractions molaires en phase liquide x_{Pt}^L et x_{Rh}^L . Il existe entre ces variables intensives 4 relations *indépendantes* :

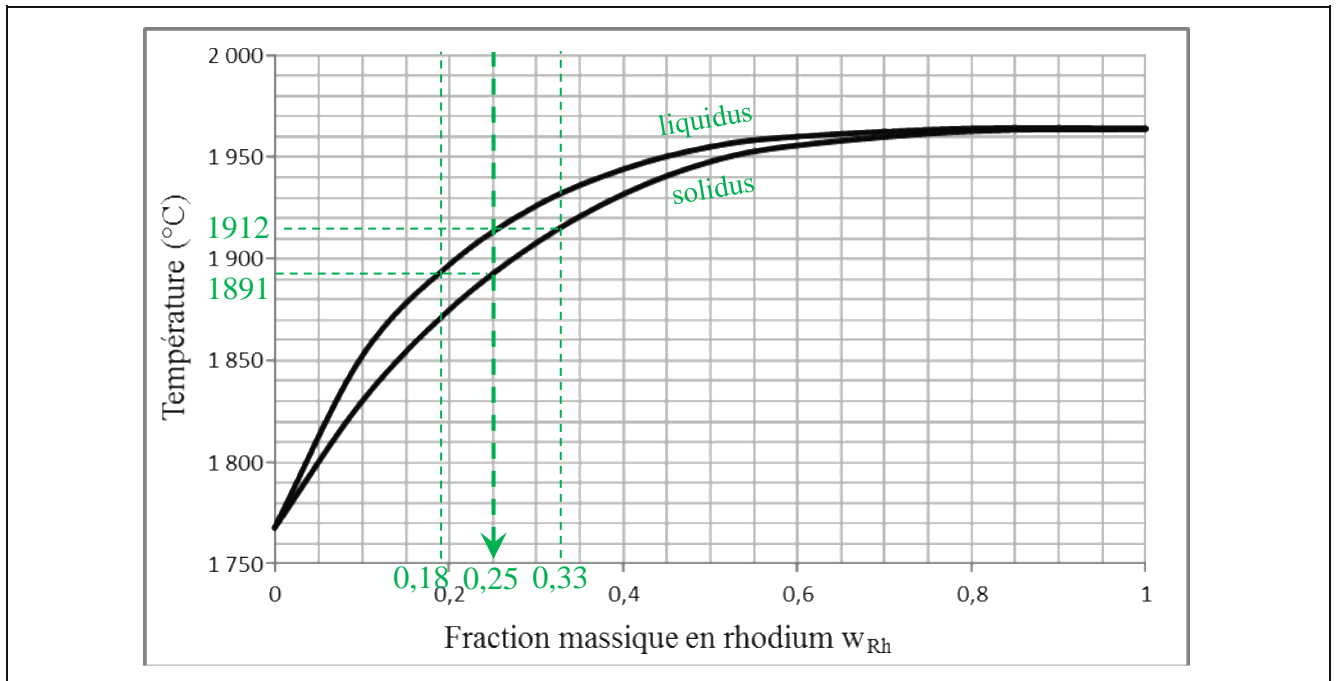
- $x_{Pt}^S + x_{Rh}^S = 1$ et $x_{Pt}^L + x_{Rh}^L = 1$
- À l'équilibre : $\frac{x_{Pt}^L}{x_{Pt}^S} = K_1(T)$ pour Pt(s) = Pt(l) et $\frac{x_{Rh}^L}{x_{Rh}^S} = K_2(T)$ pour Rh(s) = Rh(l)

Ainsi, la variance $v = X - Y = 6 - 4 = 2$ est égale à 2. La variance réduite, compte-tenu du fait que la pression est fixée à $P^\circ = 1,0$ bar, donne **un nombre de degrés de liberté égal à 1**. Le système est ainsi « pseudo-monovariant » et donc *si la température est fixée, alors la composition de chacune des phases est fixée*.

Document 2 - Présentation des alliages Pt-Rh

Les alliages platine-rhodium sont des alliages de substitution qui ont plusieurs utilités : ils servent souvent de catalyseurs comme lors de la synthèse de l'acide nitrique (**document 2**, page 4), mais également pour la fabrication de thermocouples permettant des mesures de températures élevées (jusqu'à 1 800 °C). L'alliage Pt75Rh25 (où 75 et 25 représentent des pourcentages massiques) est utilisé dans les verreries industrielles. Ce dernier est synthétisé selon le mode opératoire suivant : 25 kg de rhodium solide d'une part et 75 kg de platine solide d'autre part sont finement broyés, portés à la température de 2 000 °C, puis mélangés ; le mélange ainsi obtenu est homogénéisé puis refroidi lentement jusqu'à température ambiante.

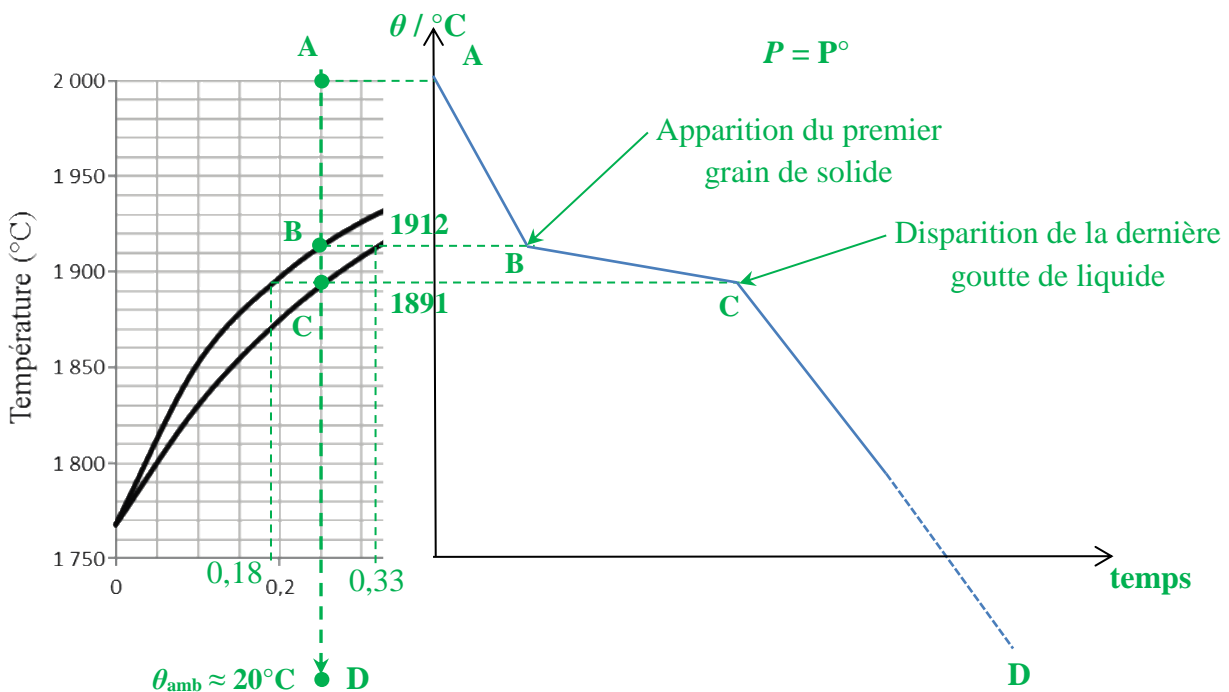
Le diagramme binaire solide-liquide isobare du système platine-rhodium est représenté ci-dessous, pour une pression $P^\circ = 1,0$ bar, avec en abscisse la fraction massique en rhodium w_{Rh} et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius :



2) Lors de l'étape de refroidissement de l'alliage décrit dans le document 2 de 2 000 °C jusqu'à température ambiante, décrire les phénomènes observés et tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique, en justifiant les éventuelles ruptures de pente. On précisera, sans les justifier, la température des points remarquables et la composition du système (phases présentes, fractions massiques) en ces mêmes points.

Pour $w(\text{Rh}) = 0,25$: on observe trois portions de droite pour la courbe d'analyse thermique du refroidissement de 2000 °C jusqu'à la température ambiante.

Allure de la courbe d'analyse thermique :



Entre 2000°C et 1912°C : refroidissement du liquide homogène L de composition $w_{\text{Rh}}^{\text{L}} = 0,25$
 À 1912°C : le liquide a la composition initiale : $w_{\text{Rh}}^{\text{L}} = 0,25$ et le premier grain de solide S a la composition obtenue par le théorème de l'horizontale (lecture à l'intersection du solidus et de l'horizontale $\theta = 1912^\circ\text{C}$) soit graphiquement $w_{\text{Rh}}^{\text{S}} \approx 0,33$.

Entre 1912°C et 1891°C : refroidissement de deux phases, une phase liquide **L** et une phase solide **S**, dont les compositions varient quand la température change.

La rupture de pente de la courbe $\theta = f(t)$ à 1912 °C s'explique par le fait que les solidifications d'équations $Pt(\ell) = Pt(\text{alliage})$ et $Rh(\ell) = Rh(\text{alliage})$ sont *exothermiques*.

À 1891 °C : disparition de la dernière goutte de liquide **L** dont la composition est obtenue par le théorème de l'horizontale (lecture à l'intersection du liquidus et de l'horizontale $\theta = 1891^\circ\text{C}$) soit graphiquement $w_{Rh}^L \approx 0,18$. La fraction massique de Rh en phase solide vaut $w_{Rh}^S = 0,25$.

En-dessous de 1891°C : le système contient une phase solide **S** de composition $w_{Rh}^S = 0,25$. On observe une rupture de pente de la courbe $\theta = f(t)$ à 1891°C car le changement d'état (solidifications *exothermiques*) est terminé.

Remarque : étant donné l'épaisseur du tracé des courbes (liquidus et solidus), les températures de rupture de pente sont forcément déterminées graphiquement à plus ou moins quelques °C.

- 3) En raisonnant à partir de la notion d'affinité chimique, discuter du choix de la faible pression dans le four à catalyseur ① présenté dans le **document 3 (ci-après)**. En utilisant les données, justifier l'échauffement observé lors de cette étape.

Considérons la réaction d'équation : $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) = 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

À l'équilibre chimique :

$$Q_r = \frac{x_{\text{NO}}^4 x_{\text{H}_2\text{O}}^6}{x_{\text{NH}_3}^4 x_{\text{O}_2}^5} \cdot \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ} = K^\circ(T) \Rightarrow \frac{x_{\text{NO}}^4 x_{\text{H}_2\text{O}}^6}{x_{\text{NH}_3}^4 x_{\text{O}_2}^5} = K^\circ(T) \cdot \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}}$$

Donc, si P_{tot} diminue, alors $\frac{x_{\text{NO}}^4 x_{\text{H}_2\text{O}}^6}{x_{\text{NH}_3}^4 x_{\text{O}_2}^5}$ augmente *i.e* le système évolue dans le sens direct : **une pression faible est donc favorable à la combustion de l'ammoniac dans le four ①**.

D'après la loi de HESS (à 650°C) :

$$\Delta_r H^\circ(\text{F}) = 6 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}), \text{F}) + 4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NO}(\text{g}), \text{F}) - 4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g}), \text{F}) - 5 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g}), \text{F})$$

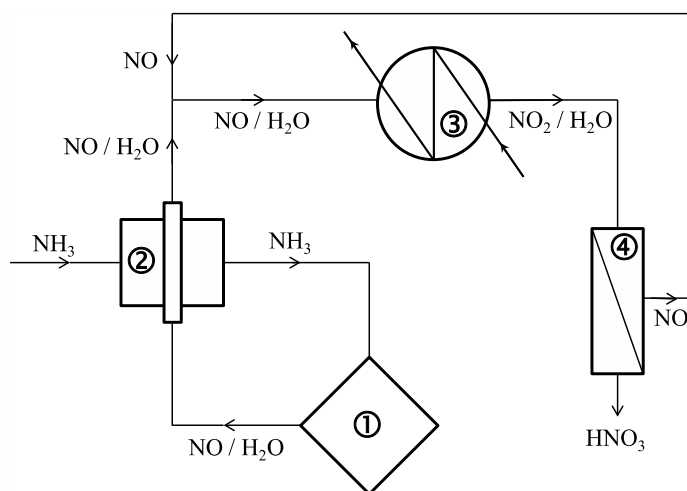
$$\Delta_r H^\circ = -6 \times 241,8 + 4 \times 90,2 + 4 \times 45,9 - 5 \times 0 = -906,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Remarque : $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g}), \text{T}) = 0,0 \text{ J mol}^{-1}$ car $\text{O}_2(\text{g})$ est le corps pur simple correspondant à l'état standard de référence de l'élément oxygène.

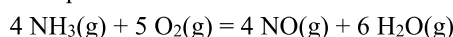
$\Delta_r H^\circ < 0$ donc la réaction est *exothermique dans le sens direct*, d'où l'**échauffement** du milieu lors de cette étape.

Document 3 - Synthèse de l'acide nitrique

L'acide nitrique HNO_3 est un composé très important dans l'industrie chimique. Il est notamment utilisé pour fabriquer des engrais comme le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . Son procédé de synthèse, à partir de l'ammoniac NH_3 , a été breveté en 1902 par Wilhelm OSTWALD ; le schéma simplifié du procédé industriel est présenté ci-dessous :



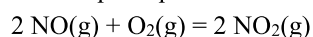
① est un four à catalyseur Pt-Rh dans lequel a lieu la combustion de l'ammoniac NH_3 à pression constante $P = 1,0$ bar et à haute température selon la réaction :



La température optimale d'action du catalyseur est de 650°C . Il faut éviter un échauffement excessif et donc avoir une durée de contact très faible d'environ 1 ms.

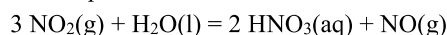
② est un échangeur de chaleur permettant de refroidir les gaz sortants du four ① et de préchauffer l'ammoniac entrant dans le four.

③ est un réacteur au sein duquel la température du monoxyde d'azote est abaissée à 100°C , lui permettant de réagir avec le dioxygène atmosphérique selon la réaction :



Ce réacteur ③, parfaitement agité de volume $V = 100$ L et supposé isotherme, est alimenté par un débit volumique constant $D = 50$ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ en monoxyde d'azote de pression à l'entrée $P(\text{NO})_0 = 1,0$ bar. En régime permanent, on observe que la pression $P(\text{NO})_1$ au sein de ce réacteur est constante au cours du temps.

④ est une cuve séparatrice contenant de l'eau dans laquelle le dioxyde d'azote est dissous à température ambiante pour former de l'acide nitrique fumant selon la réaction :



- 4) En raisonnant à partir de la notion d'affinité chimique, justifier les conditions de température permettant de réaliser quantitativement l'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote dans le réacteur ③ présenté dans le **document 2**.

Pour effectuer la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, dont l'équation est écrite ci-dessous, on abaisse la température de 650°C à 100°C :



D'après la loi de HESS (à 650°C) :

$$\Delta_r H^\circ(\text{F}) = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2(\text{g}), \text{F}) - 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NO}(\text{g}), \text{F}) = 2 \cdot (33,2 - 90,2) = -114,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

D'après la loi de VAN 'T HOFF (thermodynamique) :¹

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \Rightarrow \frac{dK^\circ(T)}{dT} = \underbrace{\frac{K^\circ(T)}{RT^2}}_{>0} \cdot \Delta_r H^\circ(T)$$

Donc $\frac{dK^\circ(T)}{dT}$ a même signe que $\Delta_r H^\circ(T)$, soit ici < 0 : K° est donc une fonction décroissante de T et donc on baisse la température pour favoriser thermodynamiquement d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote.

Données :

Enthalpies standard de formation (supposées indépendantes de la température)

Espèce	H ₂ O(g)	NH ₃ (g)	NO ₂ (g)	NO(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-241,8	-45,9	33,2	90,2

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 3 : Étude des alliages indium-gallium

L'indium métal est aussi utilisé dans des mélanges qui peuvent être liquides à température ambiante. C'est le cas des mélanges indium-gallium. Le diagramme isobare solide-liquide du système binaire indium-gallium est représenté sur la **figure 2** ci-dessous, w_{In} désignant la fraction massique en indium.

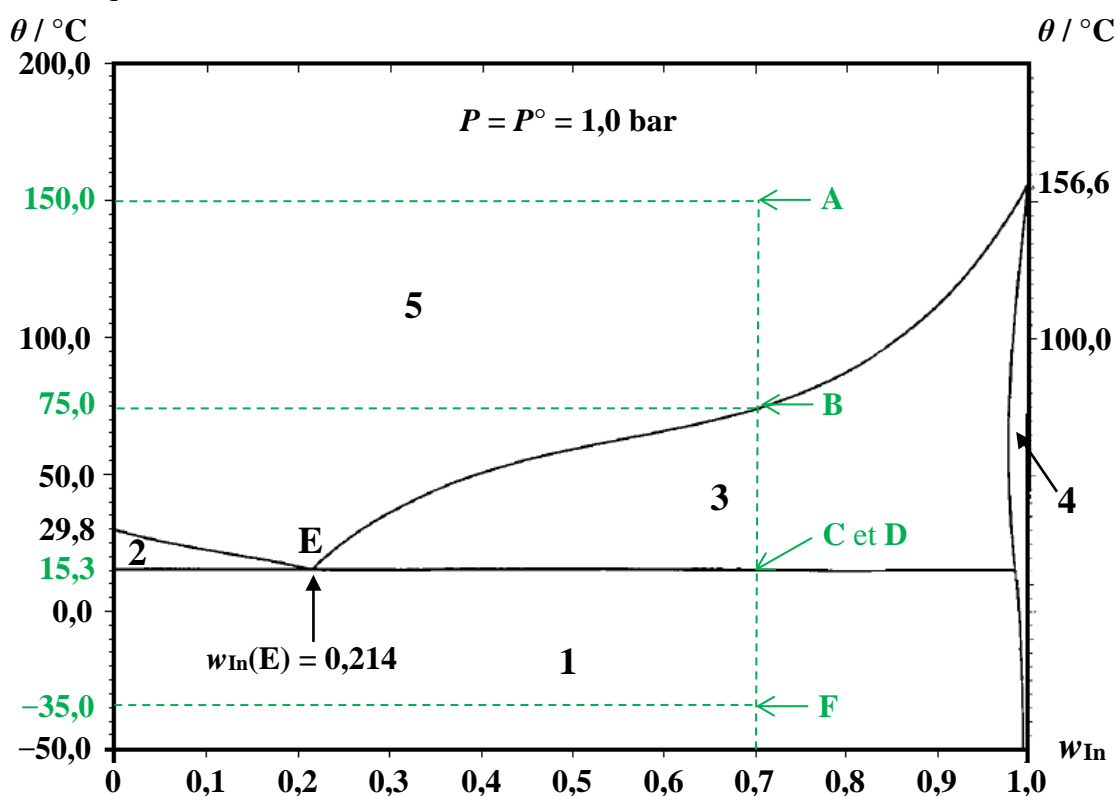


Figure 2 - Diagramme isobare solide-liquide du système binaire indium-gallium

¹ Loi thermodynamique proposée en 1884 par le chimiste néerlandais Jacobus Henricus VAN 'T HOFF (1852-1911, 1^{er} prix NOBEL de chimie en 1901 « en reconnaissance des services extraordinaires qu'il a rendus par la découverte des lois de la dynamique chimique et de la pression osmotique dans les solutions ») dans son livre « Études de dynamique chimique ».

- 1) Pour chaque domaine numéroté de **1** à **5** sur la **figure 2**, indiquer le nombre et la nature des phases en présence.

Domaine	Nombre de phases	Nature des phases	Composition
1	2	Solide	Ga(s)
		Solide	<i>Solide homogène</i> contenant Ga et In, noté S
2	2	Solide	Ga(s)
		Liquide	<i>Liquide homogène</i> contenant In(l) et Ga(l) noté L
3	2	Solide	Solide S
		Liquide	Liquide L
4	1	Solide	Solide S
5	1	Liquide	Liquide L

- 2) Comment s'appelle un mélange binaire indium-gallium tel que $w_{\text{In}} = 0,214$? Qu'y a-t-il de remarquable pour un tel mélange ?

Un mélange binaire indium–gallium tel que $w_{\text{In}} = w_{\text{E}} = 0,214$ s'appelle un mélange **eutectique**. La **fusion** d'un mélange eutectique se fait à **température constante lorsque la pression est fixée**. Si on change la pression, w_{E} et la température de fusion changent.² Sous $P = P^\circ = 1,00$ bar, l'eutectique indium-gallium a pour composition globale $w_{\text{In}} = w_{\text{E}} = 0,214$ et sa fusion a lieu à $15,3^\circ\text{C}$.

L'allure de la courbe de refroidissement isobare d'un mélange indium-gallium de composition globale $w_{\text{In}} = 0,700$ est représentée sur la **figure 3** ci-dessous.

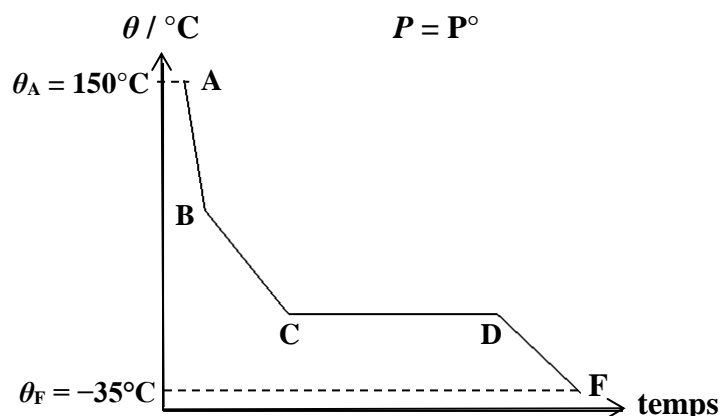


Figure 3 - Allure de la courbe de refroidissement isobare pour $w_{\text{In}} = 0,700$

- 3) Préciser pour les domaines BC et CD, la valeur de la variance du système binaire à l'équilibre. En déduire une justification du fait que la température varie ou non dans ces domaines. Préciser la valeur des températures θ_{B} et θ_{CD} correspondant respectivement au point B et au domaine CD.

B → C : on a équilibre entre un solide **S** et un liquide **L** (système **diphase**) :

- Le système est décrit par **six** paramètres intensifs : $w_{\text{Ga}}^{\text{S}}, w_{\text{In}}^{\text{S}}, w_{\text{Ga}}^{\text{L}}, w_{\text{In}}^{\text{L}}, T$ et P
- Il y a **quatre** relations indépendantes entre ces paramètres intensifs :

$w_{\text{Ga}}^{\text{L}} + w_{\text{In}}^{\text{L}} = 1$, $w_{\text{Ga}}^{\text{S}} + w_{\text{In}}^{\text{S}} = 1$ et les conditions d'équilibre (ou égalité des potentiels chimiques) correspondant aux équations de réaction $\text{Ga(L)} = \text{Ga(S)}$ et $\text{In(L)} = \text{In(S)}$

Donc la variance $v = X - Y = 6 - 4 = 2$. La pression est fixée ($P = P^\circ$), donc le nombre de degrés de liberté $= 2 - 1 = 1 > 0$, donc la température **peut varier** dans ce domaine.

² Lors du changement d'état, w_{E} correspond à la composition du liquide formé ainsi qu'à la **composition globale** des deux phases solides.

C → D : on a équilibre entre un solide **S**, un liquide **L** et Ga(s) (**système triphasé**) :

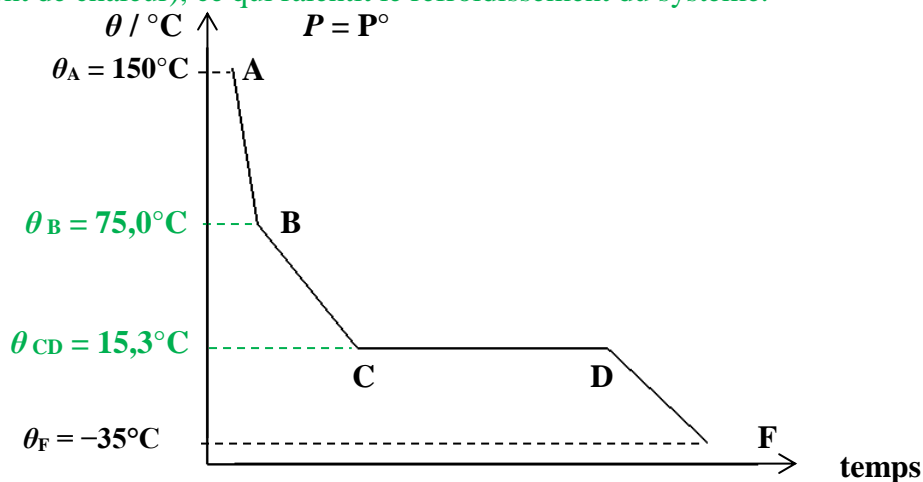
- Le système est décrit par **six** paramètres intensifs : $w_{Ga}^S, w_{In}^S, w_{Ga}^L, w_{In}^L, T$ et P
- Il y a **cinq** relations indépendantes entre ces paramètres intensifs :

$w_{Ga}^L + w_{In}^L = 1, w_{Ga}^S + w_{In}^S = 1$ et les conditions d'équilibre correspondant aux équations de réaction : $Ga(L) = Ga(S), In(L) = In(S)$ et $Ga(L) = Ga(s)$

Donc $v = 6 - 5 = 1$. La pression est fixée ($P = P^\circ$), donc le nombre de degrés de liberté = $1 - 1 = 0$, donc la température **ne peut pas varier** dans ce domaine (pause eutectique). Comme on peut le voir dans le diagramme de la figure 2, $\theta_B = 75,0^\circ C$ et $\theta_{CD} = 15,3^\circ C$.

4) Expliquer pourquoi le refroidissement du système est plus lent dans le domaine BC que dans le domaine AB.

Entre **B** et **C** se produit la formation d'un solide $S_{Ga/In}$. Cette solidification est **exothermique** (dégagement de chaleur), ce qui ralentit le refroidissement du système.



Exercice 4 : Système anorthite-silice (examen thermochimie 2023-2024)

L'anorthite est un silicate de formule : $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 2\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ et la silice a pour formule : SiO_2 . Le diagramme binaire solide-liquide anorthite-silice est représenté sur la figure 1 ci-dessous. La silice présente ici deux variétés allotropiques : la tridymite, si la température est inférieure à 1470°C , et la cristobalite, si la température est supérieure à 1470°C .

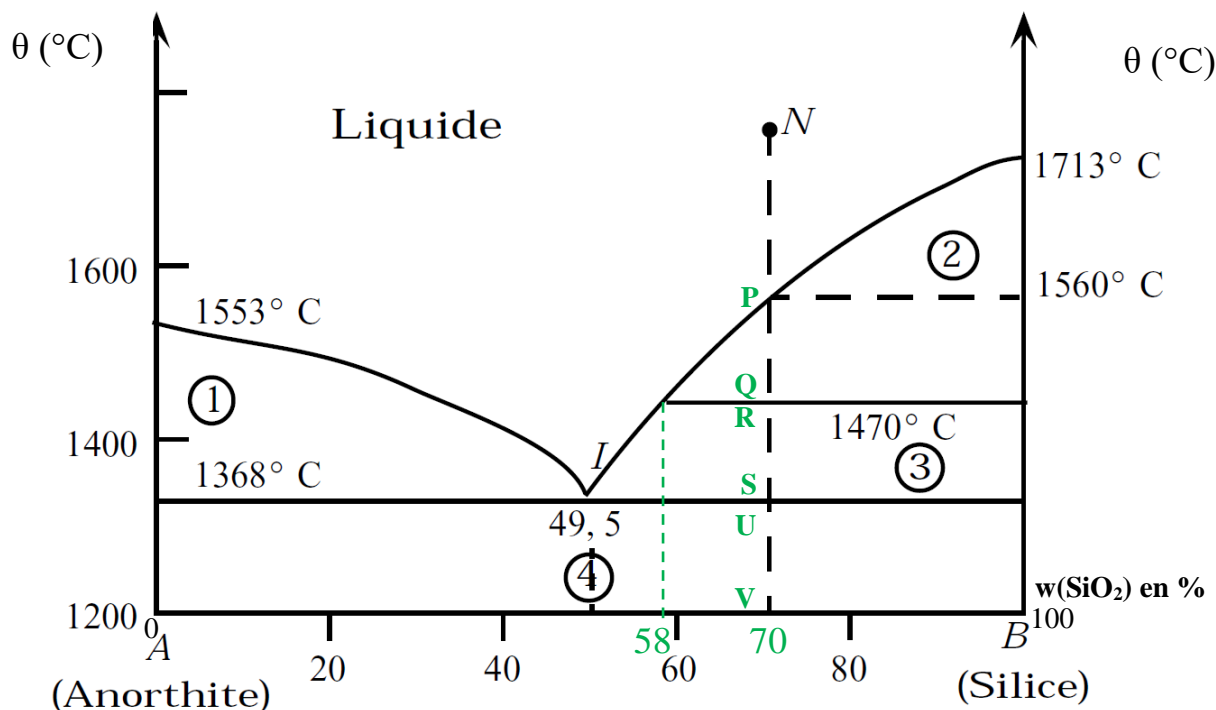


Figure 4

1) Préciser la nature des phases en présence dans les domaines 1, 2, 3 et 4.

Remarque :
On note A l'anorthite.

Domaine	Nombre de phases	Nature des phases	Composition
1	2	Liquide	A(l) + SiO ₂ (l)
		Solide	A(s) anorthite
2	2	Liquide	A(l) + SiO ₂ (l)
		Solide	SiO ₂ (s) cristobalite
3	2	Liquide	A(l) + SiO ₂ (l)
		Solide	SiO ₂ (s) tridymite
4	2	Solide	A(s) anorthite
		Solide	SiO ₂ (s) tridymite

2) Que représente le point I à 1368°C et à 49,5% ?

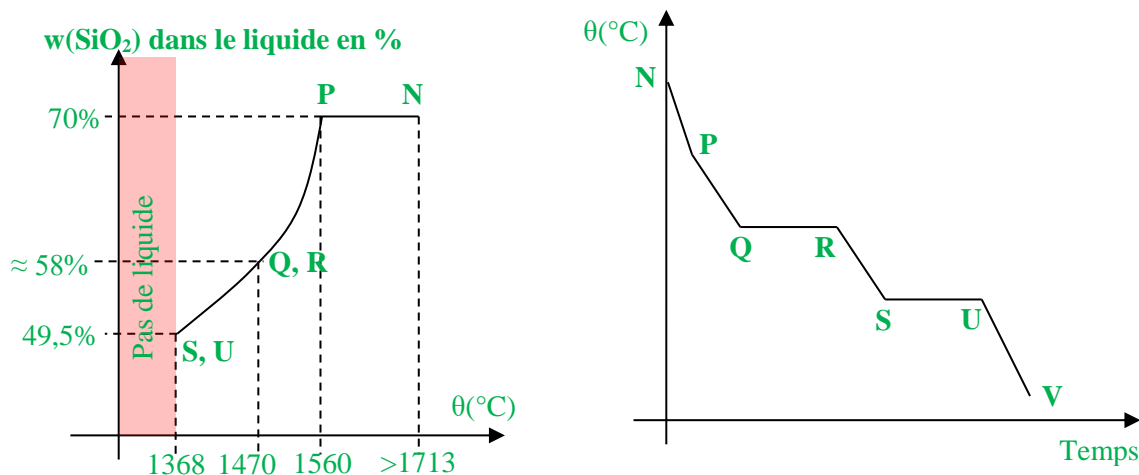
Le point I est un point *eutectique*. En ce point, le système est *triphase* : les trois phases sont une phase liquide contenant A(l) + SiO₂(l), et deux solides *non miscibles* A(s) et SiO₂(s) tridymite. Un tel système change d'état à *température constante* (lorsque la pression extérieure est constante) et la phase liquide contient 49,5 % de SiO₂(s) tridymite en masse.

On étudie le refroidissement d'un mélange liquide à 70% de silice en masse : L'état initial du système correspond au point N et le système est refroidi jusqu'à 1368°C .

3) À quelle température commence-t-il à se solidifier ? Quelle est alors la nature des premiers cristaux qui apparaissent ?

Lors du refroidissement du mélange initialement homogène et liquide (dont l'état initial correspond au point N dans le diagramme ci-dessus), le début de solidification se produit à 1560°C. Les premiers cristaux qui apparaissent sont constitués de SiO₂(s) cristobalite.

- 4) Donner l'allure qualitative de la courbe de refroidissement $\theta = f(t)$ ainsi que la courbe indiquant la variation de la composition du liquide en fonction de la température, depuis la température du point N. Préciser, la (les) nature (s) du (des) solide (s) en équilibre avec le liquide au cours de ce refroidissement. *Cf ci-dessous*
- 5) Donner l'allure qualitative de la courbe indiquant la variation de la composition du liquide en fonction de la température, depuis la température du point N. Donner, pendant ce temps, la (les) nature (s) du (des) solide (s) en équilibre avec le liquide.



- N → P : refroidissement d'un liquide homogène ($w(\text{SiO}_2)$ dans le liquide = 70%)
 - Au point P : apparition du premier *cristal* (= premier morceau de *solide*) de SiO₂(s) cristobalite (1560°C)
 - P → Q : cristallisation *exothermique* (donc le refroidissement *est plus lent*) de la cristobalite au détriment de la phase liquide. La composition du liquide suit la courbe du liquidus
 - Au point Q : apparition du premier *cristal* (= premier morceau de *solide*) de SiO₂(s) tridymite (1470°C)
 - Q → R : cristallisation de la tridymite au détriment de la cristobalite. La masse de liquide reste constante ainsi que sa composition : $w(\text{SiO}_2)$ dans le liquide $\approx 58\%$
 - Au point R : disparition du dernier cristal de cristobalite (1470°C)
 - R → S : cristallisation *exothermique* (donc le refroidissement *est plus lent*) de la tridymite au détriment de la phase liquide. La composition du liquide suit la courbe du liquidus
 - Au point S : apparition de l'anorthite A (1368°C)
 - S → U : co-cristallisation de A et de B_t au détriment du liquide de composition eutectique (49,5%)
 - Au point U : disparition du liquide (1368°C)
- 6) Lorsque la température arrive à 1368 °C, calculer le rapport massique des phases solide et liquide qui coexistent.

D'après le théorème des moments chimiques, à $\theta = 1368^\circ\text{C}$:

$$m_{\text{sol}}/m_{\text{liq}} = \text{IS}/\text{SB} = (49,5 - 70)/(70 - 100) = 0,68$$

- 7) Pourquoi, pendant un certain temps, tout en continuant de refroidir, la température reste égale à 1368 °C ?

Pour déterminer la valeur de la variance v , on utilise la formule $v = X - Y$ avec :

X = nombre de paramètres intensifs pouvant décrire le système : $T, P, x_{\text{A}}^{\text{l}}, x_{\text{SiO}_2}^{\text{l}}$ donc $X = 4$

$Y =$ nombre de relations *indépendantes* entre ces paramètres intensifs $x_A^\ell + x_{\text{SiO}_2}^\ell = 1$, lois de GW relatives à $\mathbf{A}(s) = \mathbf{A}(\ell)$ Et $\text{SiO}_2(s) = \text{SiO}_2(\ell)$ donc $Y = 3$

D'où $v = 4 - 3 = 1$. Le système est *monovariant*. Le diagramme étudié est isobare donc P est fixé. Ainsi on peut exprimer $\theta = f(P = \text{Cte})$ donc $\theta = \text{Cte}$.

8) Montrer, à l'aide d'un calcul de variance, que, après cristallisation totale, la température peut à nouveau baisser si on continue à refroidir.

$X =$ nombre de paramètres intensifs pouvant décrire le système : T, P donc $X = 2$

$Y =$ nombre de relations *indépendantes* entre ces paramètres intensifs : il n'y en a pas donc $Y = 0$. D'où $v = 2 - 0 = 2$. Le système est *divariant*. Le diagramme étudié est isobare donc P est fixé mais θ est alors libre de varier.

9) Quelle sera alors la composition globale du système solide, à 1280 °C ?

À 1280°C, il y a deux phases solides et globalement, en masse 70% de $\text{SiO}_2(\text{tridymite, s})$ et 30% de $\mathbf{A}(s)$.

10) Comment interprétez-vous l'existence du segment horizontal à 1470 °C sur la figure 4 ?

L'existence du segment horizontal à 1470 °C sur la figure 4, correspond à l'équilibre allotropique (transition polymorphique) $\text{SiO}_2(\text{cristobalite, s}) = \text{SiO}_2(\text{tridymite, s})$.

Exercice 5 : Utilisation d'alliages or-étain (AESP Option Physique, épreuve B 2024)

L'utilisation des microsystèmes électromécaniques (MEMS) est en forte croissance depuis quelques années. Leur intégration va des voitures aux jeux vidéo en passant par les têtes d'impression à jet d'encre, les montres et, bien entendu, les téléphones portables. Comme les appareils comprennent souvent plusieurs microsystèmes, ceux-ci se doivent d'être interconnectés les uns aux autres.

Ces nouvelles technologies consistent à réaliser les interconnexions par des trous passant au travers du substrat de silicium.

Pour ce faire, l'un des procédés de fabrication utilisé implique le remplissage des trous après avoir réalisé toutes les étapes de la fabrication des MEMS, mais avant les soudures. Il faut donc un matériau dont la température de fusion se situe entre 250°C et 375°C. Une solution est d'utiliser un alliage or-étain.

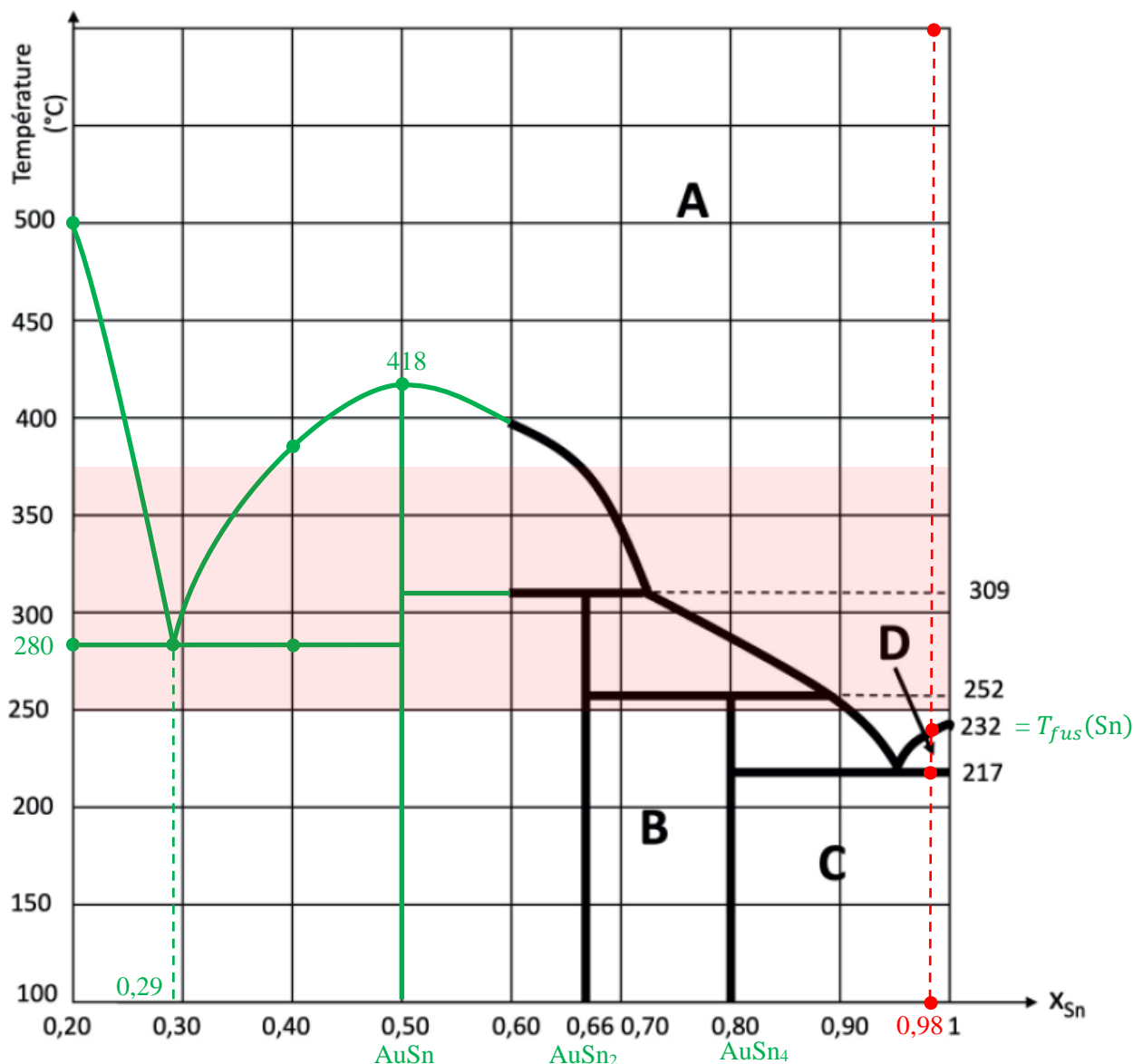


Figure 5 – Extrait du diagramme binaire liquide-solide Au-Sn pour x_{Sn} compris entre 0,60 et 1,0

Un extrait du diagramme binaire Au/Sn est donné dans figure 5 ci-dessus pour des fractions molaires en étain Sn comprises entre 0,60 et 1,0.

- 1) Déterminer la valeur de la température de fusion de l'étain pur. Nommer le point de coordonnées ($x_{Sn} = 0,95$; $\theta = 217^\circ\text{C}$).

$T_{fus}(\text{Sn}) = 232^\circ\text{C}$. Le point de coordonnées ($x_{Sn} = 0,95$; $\theta = 217^\circ\text{C}$) est un point *eutectique*.

Un segment vertical apparaît sur le diagramme à $x_{Sn} = 0,80$ entre $\theta = 100^\circ\text{C}$ et $\theta = 252^\circ\text{C}$.

- 2) Indiquer ce que représente ce segment et déterminer la formule du composé correspondant.

Le segment vertical sur le diagramme à $x_{Sn} = 0,80$ entre $\theta = 100^\circ\text{C}$ et $\theta = 252^\circ\text{C}$ correspond à un composé défini à point de fusion incongruent (ou non congruent).

Pour ce composé défini, $x_{Sn} = 0,80$ donc $x_{Au} = 0,20 \Rightarrow \frac{x_{Sn}}{x_{Au}} = \frac{n_{Sn}}{n_{Au}} = 4$ donc la formule de ce composé défini est AuSn_4 .

On souhaite compléter le diagramme pour $0,20 < x_{Sn} < 0,60$.

Dans ce but, on réalise des courbes d'analyse thermique de mélange or-étain de compositions données.

Ces courbes d'analyse thermique sont représentées dans la figure 6 ci-après. Les compositions sont exprimées en fraction :

- en quantité de matière d'étain, elles ont alors notées x_{Sn}
- en masse d'étain, elles ont alors notées w_{Sn}

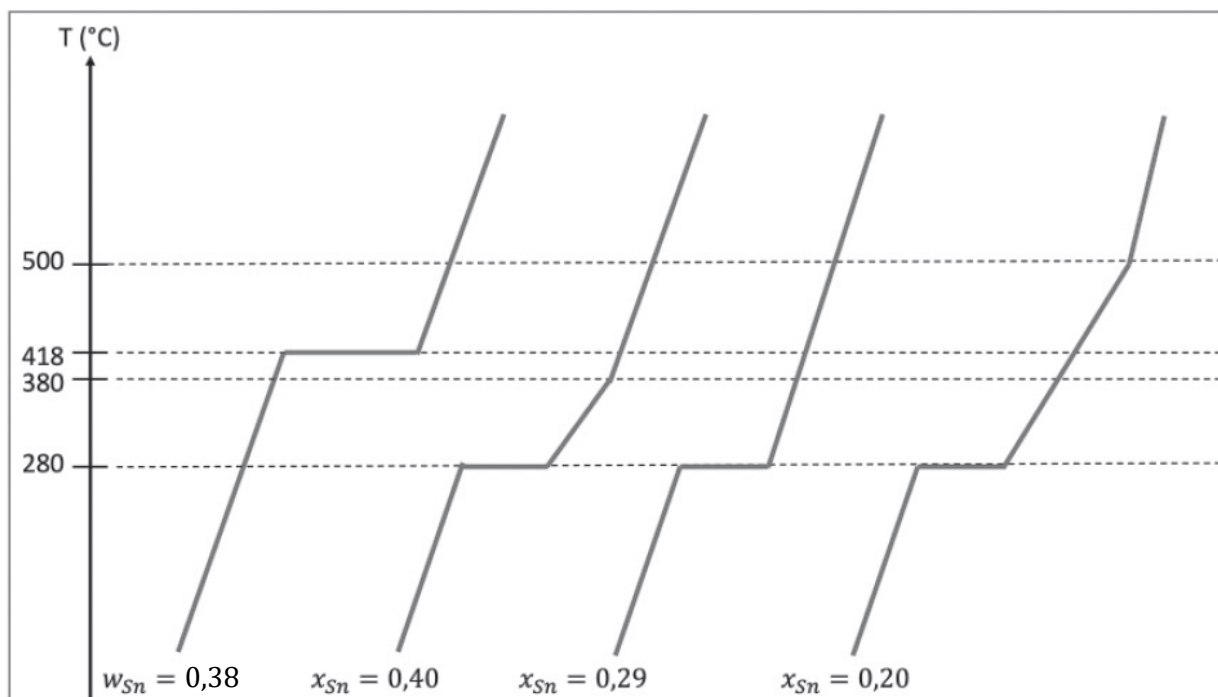


Figure 6 – Courbes d'analyse thermique de mélanges binaires Au/Sn

3) En expliquant la démarche, compléter le diagramme de la figure 5 et préciser la (ou les) nature(s) de la (ou des) phase(s) présente(s) dans chaque domaine noté **A**, **B**, **C** et **D**. On admettra qu'il n'existe qu'un seul composé défini entre $x_{Sn} = 0,20$ et $x_{Sn} = 0,60$.

Calculons la valeur de x_{Sn} pour $w_{Sn} = 0,38$:

$$x_{Sn} = \frac{n_{Sn}}{n_{Sn} + n_{Au}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{Au}}{n_{Sn}}} \Rightarrow \frac{n_{Au}}{n_{Sn}} = \frac{1}{x_{Sn}} - 1$$

Et

$$w_{Sn} = \frac{m_{Sn}}{m_{Sn} + m_{Au}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{Au}}{m_{Sn}}} \Rightarrow \frac{m_{Au}}{m_{Sn}} = \frac{n_{Au}}{n_{Sn}} \cdot \frac{M_{Au}}{M_{Sn}} = \frac{1}{w_{Sn}} - 1 \Rightarrow \left(\frac{1}{x_{Sn}} - 1\right) \cdot \frac{M_{Au}}{M_{Sn}} = \frac{1}{w_{Sn}} - 1$$

$$\Rightarrow \frac{1}{x_{Sn}} = 1 + \frac{M_{Sn}}{M_{Au}} \left(\frac{1}{w_{Sn}} - 1\right) \Rightarrow x_{Sn} = \frac{1}{1 + \frac{M_{Sn}}{M_{Au}} \left(\frac{1}{w_{Sn}} - 1\right)}$$

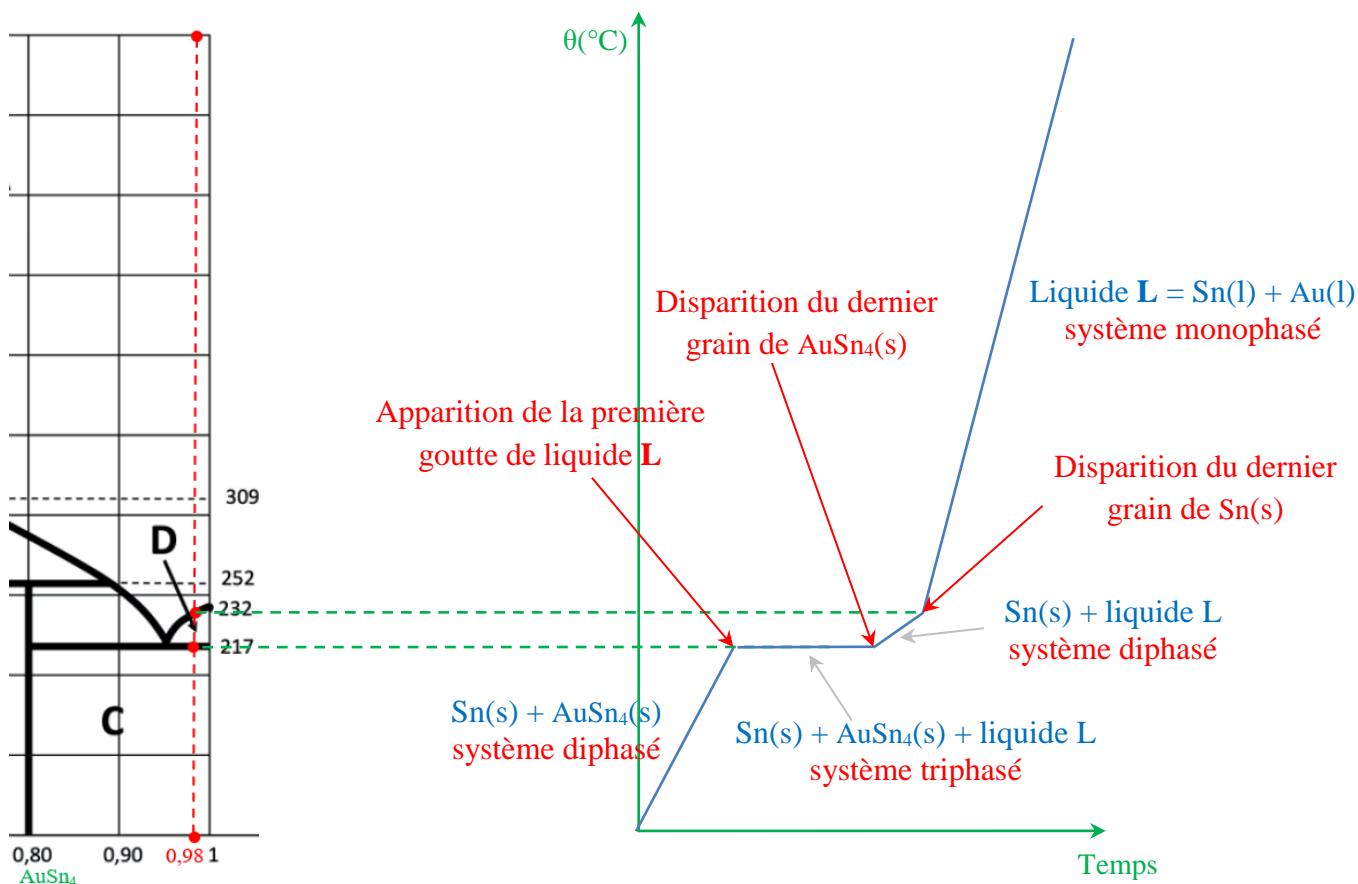
$$x_{Sn} = \frac{1}{1 + \frac{118,7}{197,0} \cdot \left(\frac{1}{0,38} - 1\right)} \approx 0,50$$

Le diagramme de la figure 6 fait apparaître trois composés définis :

- à $x_{Sn} = 0,80 \Rightarrow \frac{n_{Au}}{n_{Sn}} = \frac{x_{Au}}{x_{Sn}} = \frac{0,80}{0,20} = 4$ donc la formule de ce composé défini est $AuSn_4$
- à $x_{Sn} = 0,66 \Rightarrow \frac{n_{Au}}{n_{Sn}} = \frac{x_{Au}}{x_{Sn}} = \frac{0,66}{0,34} \approx 2$ donc la formule de ce composé défini est $AuSn_2$
- à $x_{Sn} = 0,50 \Rightarrow \frac{n_{Au}}{n_{Sn}} = \frac{x_{Au}}{x_{Sn}} = \frac{0,50}{0,50} = 1$ donc la formule de ce composé défini est $AuSn$

Domaine	Nombre de phases	Nature des phases	Composition
A	1	Liquide	Liquide homogène contenant Sn(l) et Au(l) noté L
B	2	Solide	AuSn ₄ (s)
		Solide	AuSn ₂ (s)
C	2	Solide	Sn(s)
		Solide	AuSn ₄ (s)
D	2	Solide	Sn(s)
		Liquide	Liquide L

4) Un mélange contenant 98% d'étain en quantité de matière, est chauffé à puissance constante entre 100°C et 600°C. Décrire les phénomènes observés, et donner l'allure de la température observée au cours du temps. Expliquer les changements de pente éventuellement observés.



- $100^{\circ}\text{C} \leq \theta \leq 217^{\circ}\text{C}$: **B** → **C** : chauffage du système *diphasé* Sn(s) + AuSn₄(s)
- $\theta = 217^{\circ}\text{C}$: apparition de la première goutte de liquide L = Sn(l) + Au(l) ⇒ le système devient *triphasé*.
 - Le système est alors décrit par **quatre** paramètres intensifs : x_{Sn}^{L} , x_{Au}^{L} , T et P
 - Il y a **trois** relations indépendantes entre ces paramètres intensifs : $x_{\text{Sn}}^{\text{L}} + x_{\text{Au}}^{\text{L}} = 1$ et les lois de GW correspondant aux équations de réaction :

$$\text{Sn(s)} = \text{Sn(l)} \text{ et } \text{AuSn}_4\text{(s)} = \text{Sn(l)} + 4\text{Au(l)}$$
 - Donc la variance $v = X - Y = 4 - 3 = 1$: le système est monovariant donc il n'y a qu'un seul paramètre intensif indépendant et donc θ dépend de P , ce que l'on peut écrire $\theta = f(P)$. Comme la pression est fixée ($P = P^{\circ}$), $\theta = f(P = \text{Cte})$ est constante (donc pente $d\theta/dP = 0$) tant que le système est triphasé : c'est la *pause eutectique*. La pause

eutectique se termine lorsque disparaît le dernier grain de $\text{AuSn}_4(\text{s})$: le système redevient *diphase*

- $217^\circ\text{C} \leq \theta \leq \approx 230^\circ\text{C}$: le système est alors décrit par **quatre** paramètres intensifs : x_{Sn}^{L} , x_{Au}^{L} , T et P et il y a **deux** relations indépendantes entre ces paramètres intensifs : $x_{\text{Sn}}^{\text{L}} + x_{\text{Au}}^{\text{L}} = 1$ et la loi de GW correspondant à l'équation de réaction : $\text{Sn}(\text{s}) = \text{Sn}(\text{l})$. Donc la variance $v = X - Y = 4 - 2 = 2$: le système est divariant donc θ peut varier *même si la pression est fixée*
- $\approx 230^\circ\text{C} \leq \theta \leq 600^\circ\text{C}$: chauffage du système *monophasé* $\text{Sn}(\text{l}) + \text{Au}(\text{l})$. La pente de ce domaine est plus grande que celle du domaine précédent car il n'y a plus la fusion de $\text{Sn}(\text{s})$ qui « absorbe » une partie de la chaleur fournie par l'expérimentateur.

5) Proposer alors, en expliquant votre réponse, un alliage Au-Sn qui possède les qualités requises pour la fabrication des MEMS.

Il faut, d'après l'énoncé, un matériau avec $250^\circ\text{C} < \theta_{\text{fus}} < 375^\circ\text{C}$.

C'est le cas de l'eutectique avec $x_{\text{Sn}} = 0,29$ où $\theta_{\text{fus}} = 280^\circ\text{C}$ (mais ce n'est pas le cas pour l'eutectique avec $x_{\text{Sn}} = 0,95$ où $\theta_{\text{fus}} = 217^\circ\text{C}$).

Données :

Masses Molaires

$$M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Au}) = 197,0 \text{ g mol}^{-1}$$