

## 1. Potentiel chimique

### Exercice 1 : Influence de $T$ et $p$ sur le potentiel chimique de la moissanite

La moissanite, forme naturelle très rare du carbure de silicium SiC, a été identifiée dans la météorite Canyon Diablo, tombée en Arizona il y a environ 50000 ans. Le carbure de silicium est un matériau très dur, utilisé notamment comme substitut du diamant.

1. Calculer la variation du potentiel chimique de SiC lorsqu'on augmente, à température constante ( $T_0 = 298$  K), la pression de  $p_0 = 1$  bar à  $p_1 = 60$  bar.
2. Exprimer l'entropie molaire standard  $S_m^\circ(T)$  d'une phase condensée en fonction de la température et de l'entropie molaire standard évaluée à la température de référence  $T_0$ .
3. En déduire la variation du potentiel chimique de SiC lorsqu'on augmente, à pression constante ( $p_0 = 1$  bar), la température de  $T_0 = 298$  K à  $T_1 = 373$  K. Conclure.

Données pour le carbure de silicium à 298 K :

- $S_m^\circ(T_0) = 16,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $C_m^\circ = 26,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  : capacité thermique molaire standard, supposée indépendante de  $T$
- $\rho = 3,21 \text{ g.cm}^{-3}$  : masse volumique
- $M = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$  : masse molaire
- $\int \ln x \, dx = x \ln x - x$

### Exercice 2 : Evaporation d'une solution aqueuse de dichlore

Le dichlore  $\text{Cl}_2$  est légèrement soluble dans l'eau. On prépare au laboratoire une solution aqueuse de dichlore de concentration  $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . On la laisse à l'air libre à 25 °C sous une pression de 1 bar. On donne, à 25 °C :  $\mu_{\text{Cl}_2(g)}^\circ - \mu_{\text{Cl}_2(aq)}^\circ = -6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

1. Quels sont les deux états standard du dichlore intervenant dans ce contexte ?
2. Relier la pression partielle du dichlore et la concentration de la solution en dichlore à l'équilibre. La calculer, ainsi que la fraction molaire en  $\text{Cl}_2$  dans l'atmosphère.

### Exercice 3 : Partage du diiode entre l'eau et le tétrachlorométhane

On considère dans un premier temps une solution aqueuse de diiode diluée mais saturée en diiode  $I_2(s)$ .

1. Exprimer, à une température  $T$  donnée, la condition d'équilibre entre phases du diiode dissous  $I_2(aq)$  (soluté de concentration molaire  $c$ ) avec la phase solide  $I_2(s)$ . On fera apparaître les potentiels chimiques standard relatifs au soluté  $\mu_{I_2(aq)}^\circ(T)$  et au solide  $\mu_{I_2(s)}^\circ(T)$ .
2. Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à  $25^\circ C$  vaut :  $s = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , calculer la valeur du potentiel chimique standard  $\mu_{I_2(aq)}^\circ(298 \text{ K})$  dans l'eau du diiode.  
On pose  $\mu_{I_2(s)}^\circ = 0$  à  $25^\circ C$ .

On réalise, à  $25^\circ C$ , un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane  $CCl_4$  non miscible à l'eau. Aucune des deux phases n'est désormais saturée en diiode. La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à  $c_{orga} = 7,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

La concentration  $c_{aq}$  du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. On titre 100,0 mL de cette solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de concentration égale à  $1,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . L'équivalence est observée à  $V = 13,7 \text{ mL}$ .

3. Rappeler comment procéder pour déterminer une concentration molaire par spectrophotométrie.
4. Ecrire la réaction de titrage de la phase aqueuse. De quel type de réaction s'agit-il ? Comment repère-t-on l'équivalence ?
5. Dédurre des résultats des mesures la concentration  $c_{aq}$  du diiode dissous dans la phase aqueuse et la valeur du potentiel chimique standard  $\mu_{I_2(orga)}^\circ(298 \text{ K})$  du diiode dans  $CCl_4$ .
6. Exprimer le coefficient de partage  $K \stackrel{\text{def}}{=} \frac{c_{orga}}{c_{aq}}$  du diiode en fonction des potentiels chimiques standard  $\mu_{I_2(orga)}^\circ$  et  $\mu_{I_2(aq)}^\circ$ . Conclure.

Données à  $25^\circ C$  :  $E^\circ (I_2(aq)/I^-) = 0,62 \text{ V}$  ;  $E^\circ (S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$ .

### Exercice 4 : Montée de la sève dans les arbres

#### Document 1 : Mécanismes de la montée de la sève dans les arbres

Certains arbres comme les séquoias dépassent 100 mètres de hauteur, quel mécanisme est capable de faire monter un liquide aussi haut ? Bien des hypothèses ont été formulées : pression atmosphérique, capillarité, pression osmotique...

Si la pression atmosphérique qui s'exerce sur le sol et se transmet à la sève par l'intermédiaire des racines était responsable du phénomène, la hauteur maximale serait d'environ 10 mètres.

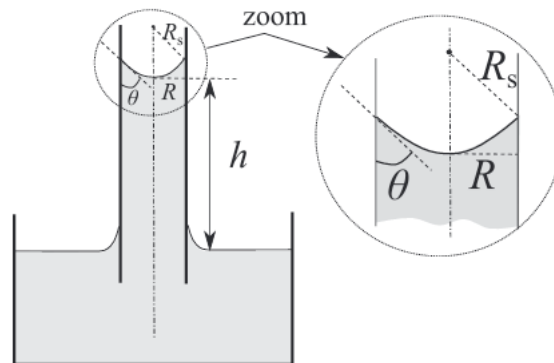
La capillarité qui permet à un liquide de monter dans un tube très fin, ne permettrait pas de monter de plus d'un mètre.

Les membranes des racines sont perméables à l'eau mais ne laissent pas passer les solutés (sels minéraux et autres substances) contenus dans la sève. L'eau extérieure aux racines va donc passer à travers la membrane pour rééquilibrer les concentrations en solutés, c'est l'osmose. Certains arbres, comme l'érable, ont au début du printemps, une sève très riche en sucres ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) qui peut atteindre 20 à 30 grammes par litre. Dans ce cas, la hauteur atteinte ne serait que d'une vingtaine de mètres. Aucun de ces mécanismes ne permet à lui seul d'expliquer la montée de la sève dans les grands arbres. Le mécanisme principal est la transpiration au niveau des feuilles où 90 % de l'eau de la sève s'évapore. L'eau évaporée est constamment remplacée par de l'eau en provenance des racines. Le moteur qui fait monter la sève est le Soleil. Le Soleil tire un fil de sève continu des

racines jusqu'aux feuilles. Il faut donc que la sève, qui est un liquide, puisse s'étirer suffisamment sans se rompre malgré tout. Etirer un liquide avec une force croissante finit par casser le liquide, il se forme des bulles de vapeur d'eau, c'est le phénomène de cavitation. Dans le canal où apparaît une micro-bulle l'ascension s'arrête, l'arbre subit une embolie et la sève doit suivre d'autres canaux.

## Document 2 : Capillarité et tension superficielle

A l'interface entre un liquide et un gaz, les forces de tension superficielle tendent à réduire la surface de contact et elles créent du côté concave (intérieur de la goutte) une surpression par rapport au côté convexe dont l'expression est, pour une interface sphérique :  $2\sigma/R_s$ ,  $\sigma$  est la constante de tension superficielle entre les deux phases et  $R_s$  est le rayon de l'interface sphérique. Lorsque l'on plonge un tube de verre fin très propre, cylindrique et de faible rayon  $R$  dans un liquide, on constate que celui-ci s'élève dans le tube d'une hauteur  $h$ .



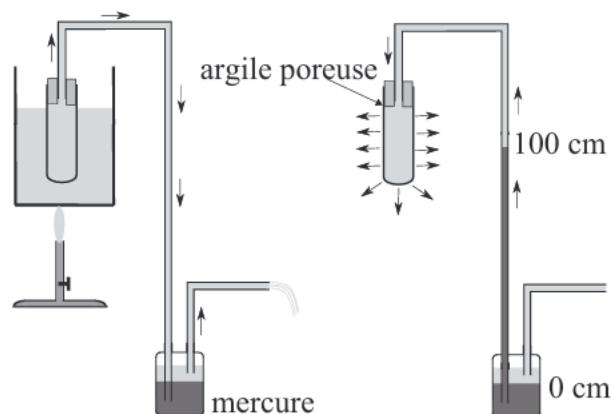
Le ménisque a la forme d'une calotte sphérique qui se raccorde aux parois avec un angle  $\theta$ .

Tension superficielle de l'eau à 20 °C :  $\sigma \approx 73.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ .

Rayon des canaux de xylème :  $R \approx 25 \mu\text{m}$  (conifères) à  $200 \mu\text{m}$  (chênes).

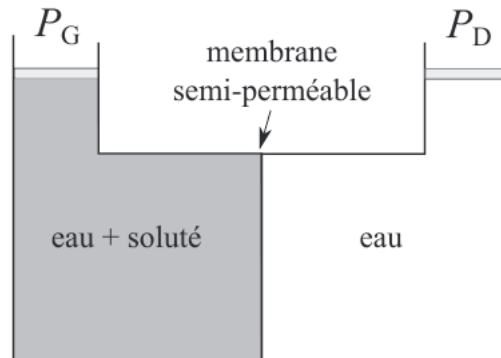
## Document 3 : La transpiration des plantes modélisée par l'expérience de J. Böhm

L'essentiel de la sève s'évapore dans l'atmosphère au niveau des feuilles. Un analogue de ce mode de transport est donné par l'expérience de J. Böhm (1893). Un récipient en argile poreuse est plongé dans un bain d'eau bouillante. L'eau du récipient est siphonnée, par l'intermédiaire d'un tube capillaire, au travers d'une bouteille contenant du mercure. Lorsque l'on retire le bain bouillant, on constate que l'eau reflue dans le tube en tirant à elle une colonne de mercure qui peut atteindre 1m de hauteur :



1. Rappeler la relation fondamentale de la statique des fluides et préciser l'expression de la pression à une profondeur  $z$  dans un fluide incompressible en fonction des données adéquates.

On considère un récipient, formé de deux compartiments, de même volume  $V$  et à la même température  $T$ , séparés par une membrane perméable au solvant A mais non aux solutés  $B_i$ . Le compartiment de gauche G contient une solution de sucres, celui de droite D le solvant pur. On notera  $\mu_A^*(T, P) = \mu_A^\circ(T) + V_{m,A}(P - P^\circ)$  le potentiel chimique du solvant A pur.



2. Montrer que, sous certaines hypothèses que l'on précisera, la surpression  $\pi = P_G - P_D$  qui s'exerce dans le compartiment G, appelée pression osmotique, est de la forme  $\pi = \frac{RT}{V} \sum n_i$  où  $n_i$  est la quantité de matière du soluté  $B_i$ .
3. Proposer une explication pour la valeur de 10 m donnée pour la hauteur maximale que pourrait atteindre la sève si la pression atmosphérique était responsable de la montée de la sève.
4. Estimer la pression osmotique de la sève par rapport à l'eau et la hauteur à laquelle la sève peut s'élever sous l'effet de cette surpression.
5. Exprimer la pression du liquide sous le ménisque de deux façons différentes et montrer la loi de Jurin :  $h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g R}$  où  $\rho$  est la masse volumique du liquide et  $g$  l'accélération de la pesanteur. Estimer la hauteur à laquelle la sève peut s'élever par capillarité.
6. Quelle est la pression dans le tube au niveau de l'interface eau – mercure dans le tube capillaire du document 3 ? En quoi est-ce remarquable ? On pourra utiliser les mmHg pour estimer la pression (la pression atmosphérique est égale à 760 mmHg).

### Exercice 5 : Osmose inverse

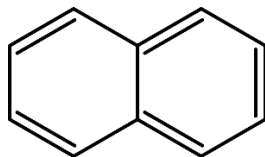
Pour purifier une eau de source trop minéralisée, traiter une eau saumâtre ou dessaler de l'eau de mer afin de la rendre potable, on utilise fréquemment la technique de l'osmose inverse.

Deux compartiments communiquent par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules d'eau. Le compartiment (1) ne contient que de l'eau pure et est maintenu à la pression  $P_1$ . Le compartiment (2) contient de l'eau salée et est maintenu à la pression  $P_2$ .

Calculer la surpression minimale à exercer sur une eau de mer contenant  $35 \text{ g.L}^{-1}$  de NaCl pour réaliser l'osmose inverse à température ambiante.

## 2. Changement d'état d'un corps pur

### Exercice 6 : Sublimation du naphthalène



Le naphthalène  $C_{10}H_8$ , noté « A », est un composé chimique vendu dans le commerce sous forme de boules dites de naphthaline. Placées dans les armoires, ces boules servent d'insecticide, en particulier contre les mites, car le naphthalène se sublime.

1. Quels sont les états standard pour A solide et A vapeur ?
2. Quelle est la pression d'équilibre de sublimation du naphthalène à l'équilibre à 20 °C ?
3. Que peut-on dire a priori de la pression partielle du naphthalène ? Peut-il y avoir équilibre entre phases ? Interpréter l'efficacité du procédé.

Données à 20 °C :  $\mu_{A(s)}^\circ = 27,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ;  $\mu_{A(g)}^\circ = 27,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$

### Exercice 5 : Du graphite au diamant

Le carbone existe sous deux formes, dites « variétés allotropiques » : le graphite et le diamant.

Données à 298 K :

- Potentiels chimiques standard :  $\mu_{\text{diamant}}^\circ = 2,9 \cdot 10^2 \text{ J.mol}^{-1}$  ;  $\mu_{\text{graphite}}^\circ = 0,0 \text{ J.mol}^{-1}$
- Masses volumiques :  $\rho_{\text{diamant}} = 3,51 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  ;  $\rho_{\text{graphite}} = 2,25 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .

1. Quelle est la variété allotropique stable à 298 K sous 1 bar ? Commenter.
2. Exprimer les potentiels chimiques du diamant et du graphite sous une pression  $P$  quelconque en fonction de leurs volumes molaires respectifs, supposés constants.
3. A quelle pression minimale la forme la plus stable doit – elle être soumise pour se transformer en l'autre forme à 298 K ?

### Exercice 6 : Verre d'eau dans un réfrigérateur

Un utilisateur place un verre d'eau dans un réfrigérateur. Il constate au bout de quelques jours que le niveau de l'eau dans le verre a baissé. Dans le cadre d'une utilisation normale du réfrigérateur, au bout de combien de temps le verre sera-t-il vide ?

Donnée : pression de vapeur saturante de l'eau en mbar en fonction de la température en °C



### Exercice 7 : Mesure expérimentale d'une enthalpie de vaporisation

Un récipient calorifugé est placé sur le plateau d'une balance. Le récipient contient de l'eau maintenue à ébullition à 100 °C par une résistance électrique parcourue par un courant d'intensité constante. La vapeur s'échappe du récipient par un orifice vers l'atmosphère de pression constante.

Après avoir taré le récipient, on repère la position de l'aiguille sur la balance, qui servira de point origine. On ajoute une masse de 2,0 g sur le plateau contenant le récipient. On applique aux bornes de la résistance de valeur  $R = 2 \Omega$  une tension constante égale à  $U = 5,0 \text{ V}$ . Le retour de l'aiguille à sa position origine est obtenu au bout de  $t = 400 \text{ s}$ .

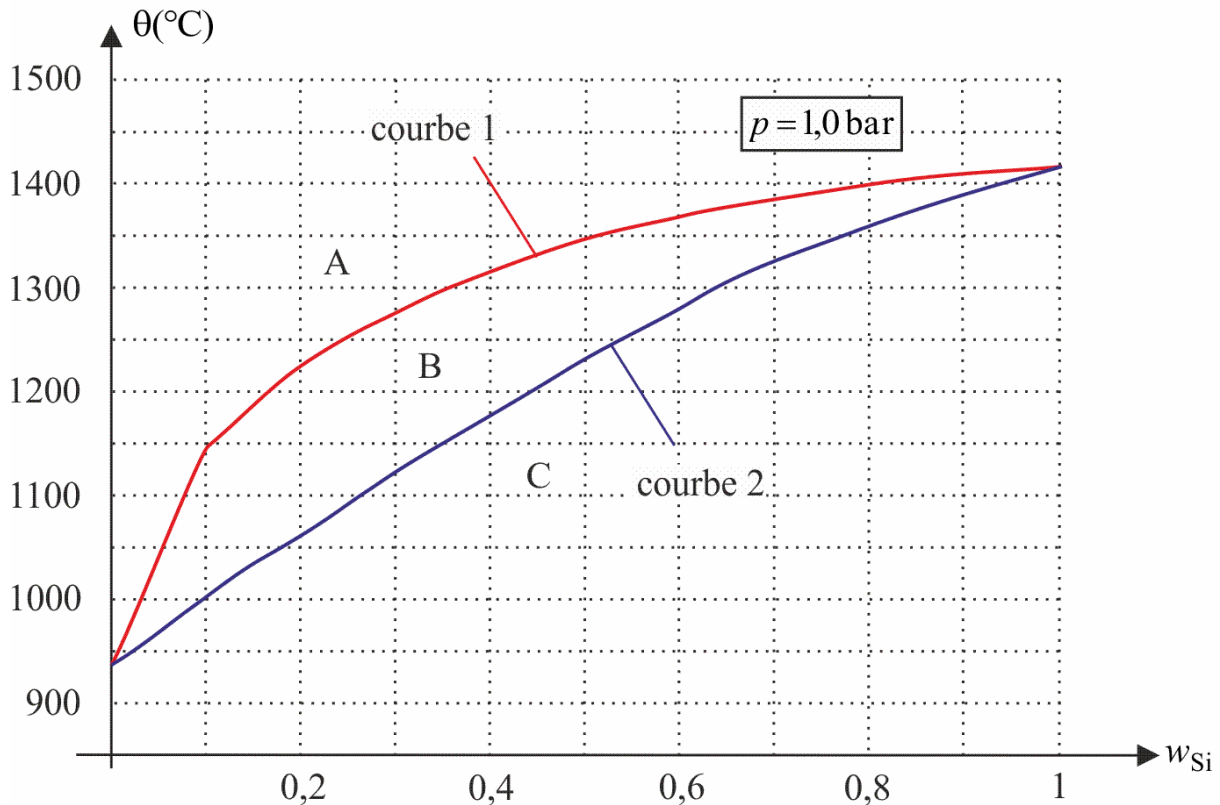
1. Estimer la chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau à 100 °C.
2. Critiquer la méthode de calcul et le résultat obtenu.

Donnée : Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau à 100 °C (d'après les tables) :  
 $\Delta_{vap}H^\circ = 40,80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### 3. Binaires liquide – solide

#### Exercice 8 : Binaire silicium – germanium

Le diagramme de phases solide-liquide binaire Ge-Si obtenu à pression atmosphérique est donné ci-dessous :



1. Donnez les températures de fusion du germanium et du silicium à la pression de 1 bar.
2. Identifier chaque zone du diagramme (A, B et C) et calculer la variance dans chaque domaine. Comment se nomment les courbes 1 et 2 ?
3. On considère un alliage obtenu en mélangeant 8,43 g de silicium et 12,65 g de germanium.
  - Calculer la fraction massique de silicium dans le mélange.
  - On chauffe cet alliage. À quelle température apparaît la première goutte de liquide ? Quelle est sa composition ?
  - Cet alliage est maintenant chauffé à  $1275^{\circ}\text{C}$ . Déterminer les masses des phases en présence et la masse de chaque constituant de chaque phase à cette température.

#### Exercice 9 : Purification du silicium par fusion de zone

Après un premier traitement chimique, on obtient du silicium pur à 99,9%, mais cela reste très inférieur à la pureté nécessaire pour des applications en électronique (taux d'impuretés en mol de l'ordre de  $10^{-9}$ ). On procède alors à une purification par fusion de zone : on déplace un anneau chauffant entourant le barreau de silicium à purifier le long du barreau, ce qui provoque la fusion locale d'une petite zone d'épaisseur  $e$ .

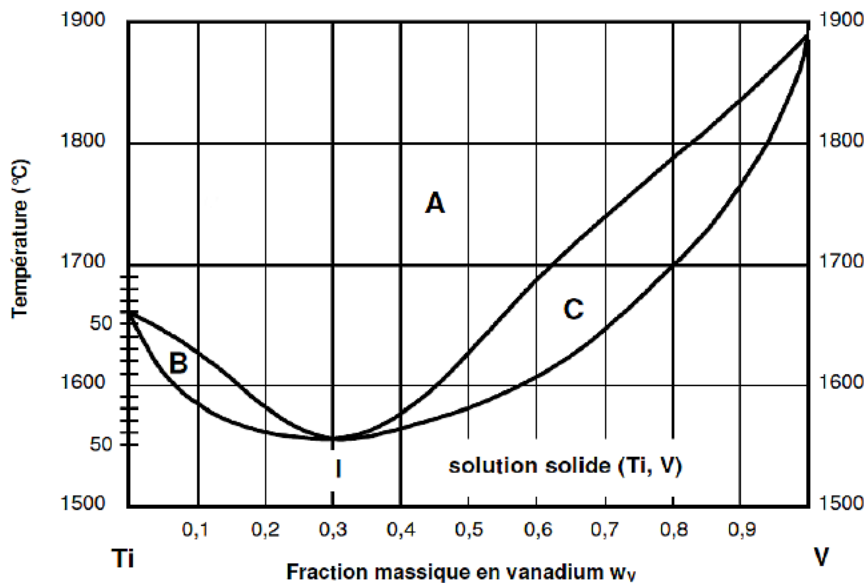
1. Pour une impureté donnée, quelle condition doit vérifier le coefficient de ségrégation  $K = \frac{x_l}{x_s}$  supposé constant, où  $x_l$  et  $x_s$  désignent les fractions molaires en impureté dans les phases liquide et solide, de part et d'autre du front séparant les deux phases ? En déduire l'allure que doit avoir le diagramme de phases silicium – impureté  $T(x_{\text{impur}})$  pour  $x_{\text{impur}} \ll 1$ . Comment

cela se traduit – il quant aux températures de fusion du silicium pur et de l'impureté pure si le diagramme est à un seul fuseau ?

2. Reporter sur la portion de diagramme tracée précédemment le chemin décrivant l'évolution du mélange lors de la fusion puis lors de la recristallisation après avancée de l'anneau chauffant de la distance  $e$ . Que vaut alors la fraction molaire en impureté du solide après achèvement de ces transformations ? Que peut-on dire de la fraction molaire en impureté du barreau de silicium après un passage complet de l'anneau  $x_{s,1}$  ?
3. On considère les impuretés suivantes ( $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ ) :
  - Bore B :  $x_B = 40 \text{ ppm}$  ;  $K_B = 1,2$
  - Antimoine Sb :  $x_{Sb} = 0,2 \text{ ppm}$  ;  $K_{Sb} = 35$
  - Indium In :  $x_{In} = 0,1 \text{ ppm}$  ;  $K_{In} = 2000$
 Combien de fois faut-il réitérer le processus pour atteindre la pureté requise ?

### Exercice 10 : Alliages titane – vanadium

Les alliages de titane et de vanadium sont utilisés dans le secteur aéronautique pour la réalisation des réacteurs et trains d'atterrissage. Le diagramme binaire isobare solide-liquide simplifié, limité aux hautes températures, est représenté ci-dessous pour une pression de  $P = 1 \text{ bar}$ .



1. La solution solide (Ti, V) est-elle idéale ?
2. Identifier le nombre et la nature des phases en présence dans chaque domaine. Préciser la propriété remarquable du mélange ayant la composition du point remarquable I ( $w_V = 0,3$ ).

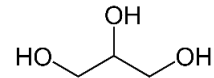
Un mélange liquide est préparé à  $1700 \text{ °C}$  à partir de  $100 \text{ kg}$  de vanadium et  $900 \text{ kg}$  de titane.

3. Le mélange liquide est refroidi sous  $P = 1 \text{ bar}$ . Déterminer la température d'apparition du premier cristal et déterminer la composition massique de ce premier cristal de solide.
4. Indiquer la nature et la composition massique des phases en équilibre à  $1600 \text{ °C}$  et calculer les masses de titane et de vanadium dans chacune des phases.
5. À  $T = 1600 \text{ °C}$ , on ajoute de manière isotherme du vanadium au mélange précédent. Déterminer la masse de vanadium qu'il faut ajouter pour faire disparaître le dernier cristal de solide.



### Exercice 11 : Le glycérol comme ingrédient d'un liquide antigel

On s'intéresse au diagramme isobare liquide-solide du mélange binaire eau (1) – glycérol (2), tracé sous une pression  $P = 1$  bar. L'eau et le glycérol sont totalement miscibles à l'état liquide et non miscibles à l'état solide. Ce diagramme présente un point eutectique à 240 K pour une fraction massique en glycérol voisine de 0,65.



- Justifier la miscibilité totale de l'eau et du glycérol à l'état liquide.
- Tracer l'allure du diagramme binaire eau-glycérol. On portera en abscisse  $\omega_2$ , la fraction massique en glycérol. Préciser la nature des phases en présence dans les différents domaines.

Le tableau suivant donne la température de début de solidification de quelques mélanges liquides eau-glycérol, mesurée expérimentalement pour des fractions massiques en glycérol  $\omega_2$  comprises entre 0,010 et 0,400.

$\omega_2$	0,010	0,050	0,100	0,120	0,160	0,200	0,280	0,320	0,360	0,400
$T$ (K)	273,0	272,1	271,1	270,3	269,1	267,7	264,4	262,4	260,2	257,7

- Donner l'expression du potentiel chimique de l'eau dans les phases liquide et solide. On introduira  $x_2$  la fraction molaire du glycérol dans le liquide et on supposera le mélange liquide idéal.
- Établir l'équation de la portion du liquidus correspondant à l'équilibre de l'eau dans les phases liquide et solide. Exprimer cette équation sous la forme  $\frac{1}{T} = f(x_2)$ ,  $T$  étant exprimée en K. L'enthalpie standard de fusion de l'eau sera supposée constante.

*Indication* : on utilisera, en les justifiant, les relations suivantes :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\mu_\ell^\circ}{T} \right) = -\frac{H_{m,\ell}^\circ}{T^2} \quad \text{et} \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{\mu_s^\circ}{T} \right) = -\frac{H_{m,s}^\circ}{T^2}$$

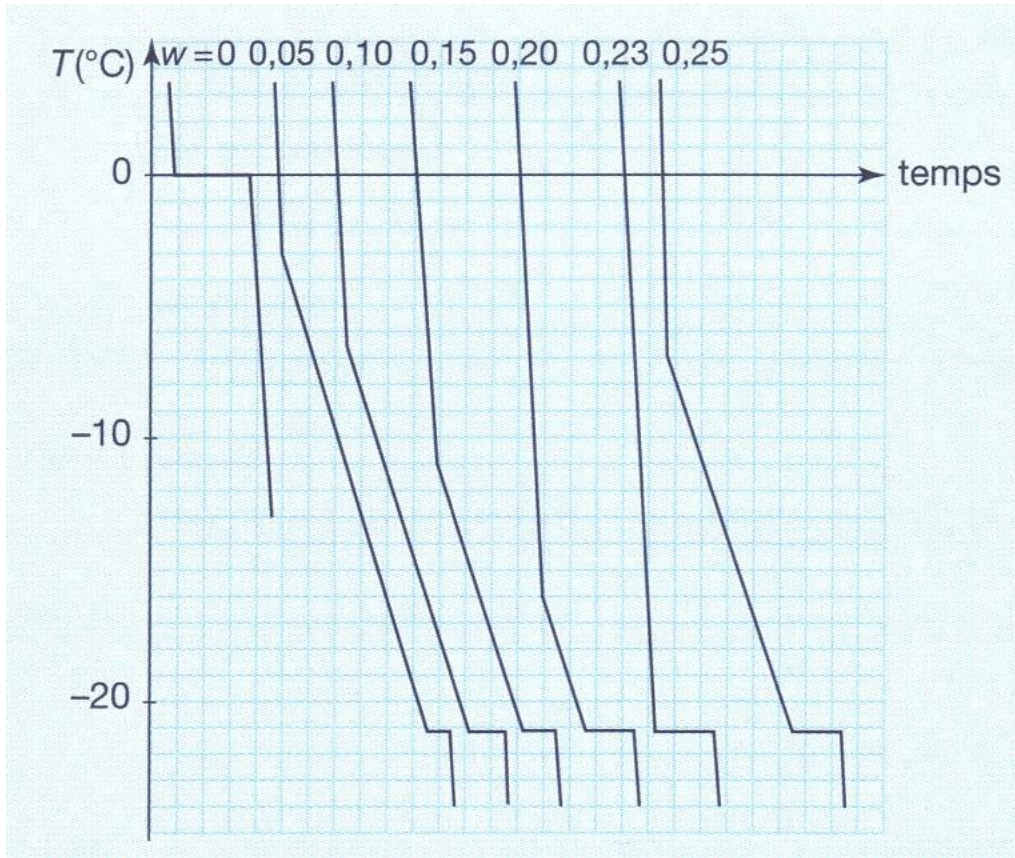
- Exprimer la fraction molaire  $x_2$  en fonction de la fraction massique  $\omega_2$  et des masses molaires  $M_1$  de l'eau et  $M_2$  du glycérol.
- Confronter les valeurs expérimentales de température de début de solidification mesurées pour les fractions massiques 0,05 et 0,4 aux valeurs données théoriquement par l'équation du liquidus. Commenter.
- À  $T = 267,7$  K, on considère 1,00 kg d'un mélange de composition massique globale en glycérol  $\omega_2 = 0,100$ . Positionner le point représentatif de ce système sur le diagramme représenté en 2. Déterminer la nature et la masse de chacune des phases en présence.
- Expliquer pourquoi le glycérol peut être utilisé dans la composition des liquides antigel pour éviter le givrage des pare-brise et dans les circuits de refroidissement des voitures.

*Données pour l'eau (1) et le glycérol (2) :*

- Températures de fusion sous 1 bar :  $T_{f1} = 273,0$  K ;  $T_{f2} = 291,0$  K
- Masses molaires :  $M_1 = 18$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M_2 = 92$  g.mol<sup>-1</sup>
- Enthalpie molaire standard de fusion de l'eau à 25 °C :  $\Delta_{fus}H^\circ = 6,00$  kJ.mol<sup>-1</sup>

## Exercice 12 : Salage des routes en hiver

Le chlorure de sodium est parfois utilisé pour constituer des mélanges réfrigérants glace-sel. La figure suivante représente un réseau de courbes d'analyse thermique pour des mélanges de différentes fractions massiques en sel  $w$ , sous  $P = 1$  bar.



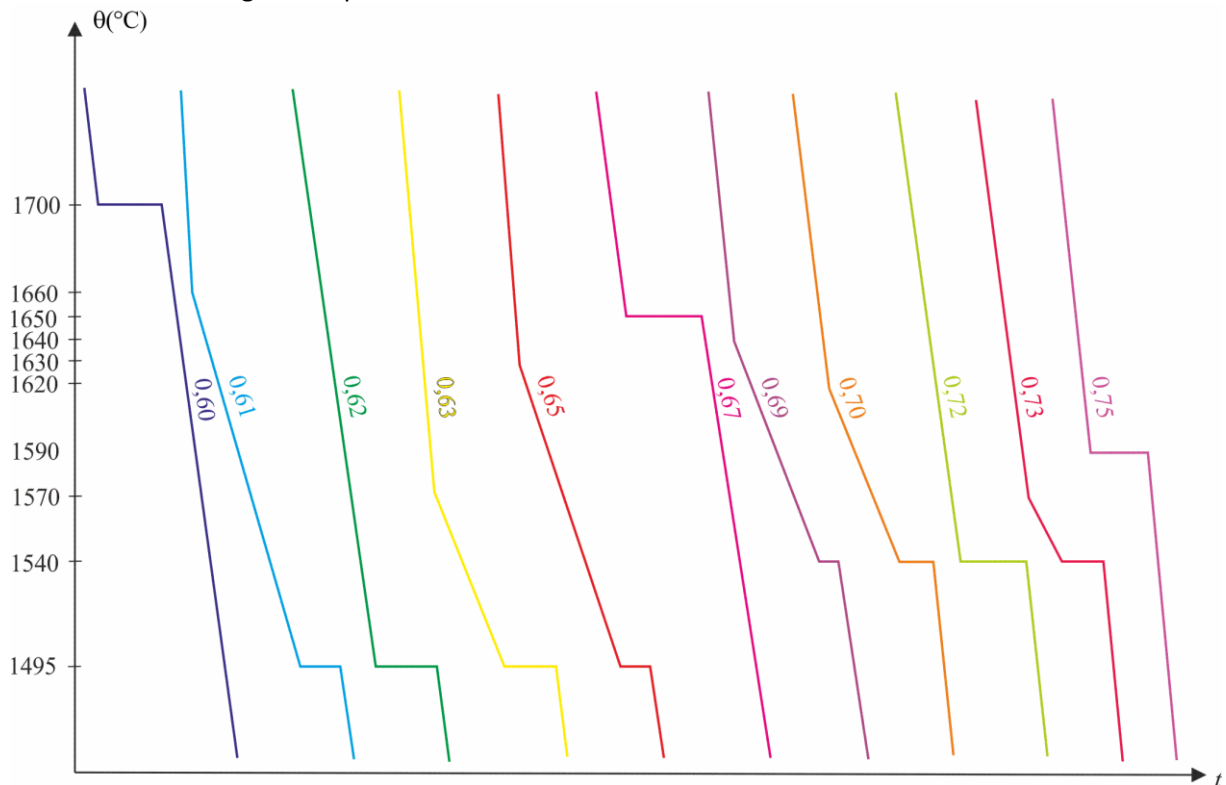
1. Tracer le diagramme binaire liquide isobare  $T = f(w)$  pour des mélanges eau-NaCl de fraction massique  $w$  variant entre 0 et 0,25. Identifier les différents domaines délimités par les courbes.

On met en présence 95 g de glace à 0 °C et 5 g de NaCl(s) à 0 °C. On observe rapidement une fusion partielle de la glace et la dissolution de NaCl dans l'eau liquide formée.

2. Représenter cette transformation dans le diagramme tracé en 1.
3. Quelle hypothèse proposez-vous quant à la transformation évoquée ci-dessus ? Quelle fonction d'état reste constante au cours de cette évolution ?
4. En négligeant l'enthalpie de dissolution de NaCl dans l'eau, exprimer la relation liant la température finale  $T_f$  atteinte par le mélange et la fraction massique  $w_{\text{NaCl}}^l$  de NaCl dans la phase liquide.
5. En superposant le graphe de cette relation  $T_f = g(w_{\text{NaCl}}^l)$  au diagramme tracé en 1, calculer numériquement la température d'équilibre  $T_e$  atteinte par le mélange, la fraction massique  $w_{\text{NaCl}}^l$  de NaCl dans la phase liquide ainsi que la masse de glace fondue.
6. Conclure quant à l'intérêt pratique de saler les routes en hiver. Quelle est la température minimale en-dessous de laquelle cette technique devient inopérante ?

### Exercice 13 : Alliages aluminium – hafnium

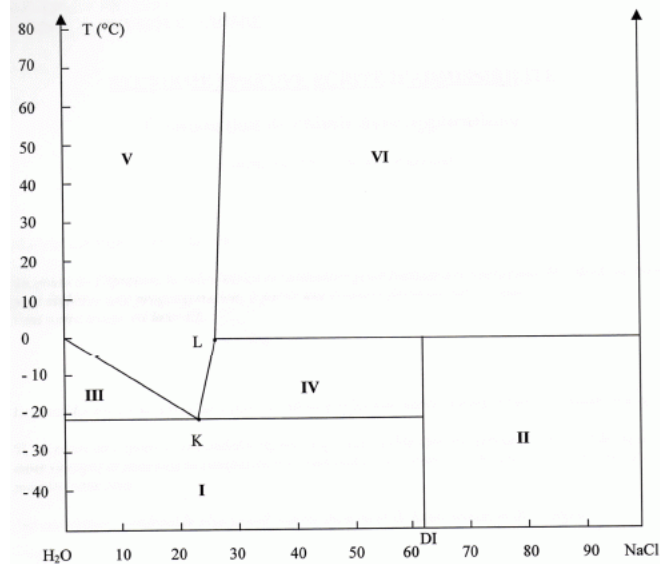
L'aluminium s'allie à de nombreux composés. Sa légèreté et son coût modéré le rendent particulièrement intéressant pour certaines applications où un poids élevé est un handicap, comme en aéronautique. Le hafnium a la particularité de ne pas laisser passer les neutrons d'où les applications dans l'industrie nucléaire pour arrêter les réacteurs. Du fait aussi de sa haute température de fusion, il est utilisé dans les briques réfractaires. Avec l'aluminium, il rentre dans la composition de nouveaux alliages, comme les alliages « superplastiques » au zirconium. On s'intéresse ici au système binaire aluminium / hafnium (de symbole Hf). On désire construire le diagramme isobare de cristallisation de ce système binaire sachant que les solides sont tous non miscibles entre eux et que le liquide est homogène. Pour cela on étudie les courbes de refroidissement de différents mélanges aluminium - hafnium avec une fraction molaire en aluminium comprise entre 0,60 et 0,75. Les différentes courbes sont rassemblées figure ci-après :



1. À l'aide de ces courbes, tracer le diagramme binaire isobare  $T(x)$  du système aluminium – hafnium pour une fraction molaire  $x$  en aluminium comprise inclusivement entre 0,60 et 0,75 et une température comprise entre 1480°C et 1720°C.  
L'échelle sera la suivante : en abscisses, 10 cm  $\leftrightarrow$  0,1 ; en ordonnées : 10 cm  $\leftrightarrow$  200°C.
2. Pour chaque domaine du diagramme binaire, donner la nature des phases en présence. Indiquer le ou les composés définis trouvés dans cette partie du diagramme binaire.
3. Pour  $x = 0,62$  et  $x = 0,72$ , on observe un point particulier. Comment s'appelle ce point ? Quelle particularité possède le mélange liquide à cette fraction molaire ?
4. Pour les courbes de refroidissement où  $x = 0,60$ ,  $x = 0,62$  et  $x = 0,69$ , décrire ce qui se passe, et calculer la variance du système pour chaque partie de ces courbes.

## Exercice 14 : Récolte du sel marin

On donne le diagramme binaire liquide-solide  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{NaCl}$  pour une pression de 1 bar :



1. Rappeler ce qu'est une solution saturée. Comment préparer une solution aqueuse saturée en sel ? Quelle est généralement l'influence de la température sur la solubilité d'un composé dans l'eau ?
2. Le solide DI correspond au dihydrate  $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_2$ . La grandeur physique portée en abscisse est-elle une fraction massique ou une fraction molaire ? Les masses molaires de  $\text{NaCl}$  et de l'eau valent respectivement  $58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
3. Préciser la nature des phases se trouvant dans les différents domaines.
4. A quel endroit du diagramme peut-on lire la valeur de la solubilité de  $\text{NaCl}$  dans l'eau ? Comment évolue-t-elle avec la température ?
5. DI est un composé défini. Qu'obtient-on quand on élève la température du composé défini DI ?

A l'échelle du globe, l'eau de mer est une solution aqueuse à 2,7 % en masse de sel. On s'intéresse aux techniques mises en place dans deux régions du monde pour récolter le sel.

6. Dans les régions côtières chaudes, le sel est récupéré par évaporation de l'eau sous les actions combinées du soleil et du vent. En considérant une température voisine de  $20^\circ\text{C}$ , expliquer ce principe de récupération avec le diagramme.

Jusqu'en 1966, le sel de la Mer Blanche (Russie) était obtenu en deux temps : d'abord, pendant l'hiver, l'eau de mer subissait une forte chute de température. Les conditions hivernales très dures entraînaient une sublimation des cristaux de glace  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ . Le solide DI était alors obtenu pur. Ce dernier voyait sa température remonter vers  $5^\circ\text{C}$  au printemps.

7. On considère un refroidissement hivernal lent de  $+10^\circ\text{C}$  à  $-30^\circ\text{C}$ . Représenter le parcours des points représentant les différentes phases présentes au cours du refroidissement. Quelle masse de solide DI obtient-on si on est parti de 1000 kg d'eau de mer ? Ce solide est-il le seul obtenu ?
8. Après sublimation de la glace, que devient DI quand la température atteint  $5^\circ\text{C}$  ? Quelles sont les phases en présence ? Quelle masse de sel pur récolte-t-on à partir des 1000 kg d'eau de mer ?