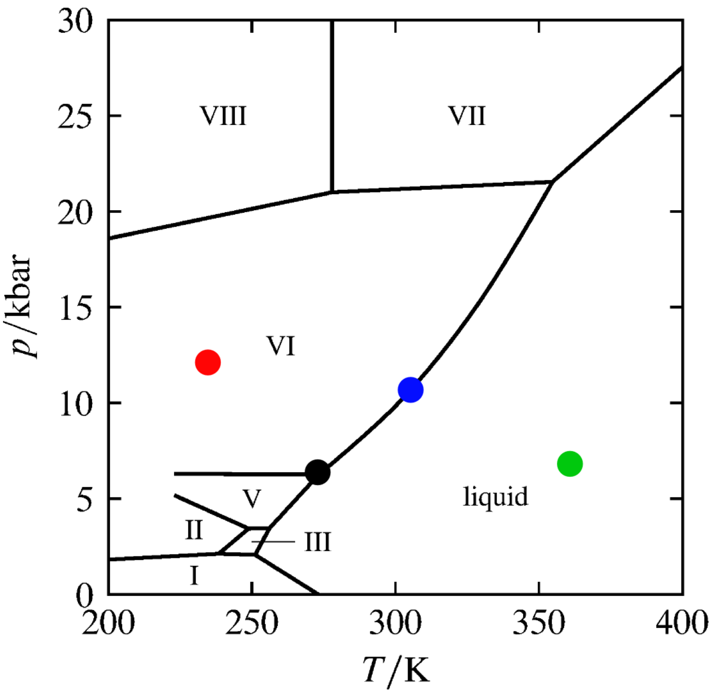
TD 5

Equilibre liquide-solide

Exercice 1 : Equilibre liquide-solide d'un corps pur

Diagramme de phase de H_2O

La figure ci-dessous présente le diagramme de phase de H_2O pour $T \in [200\,\mathrm{K}\,;400\,\mathrm{K}]$ et $P \in [0\,\mathrm{kbar}; 30\,\mathrm{kbar}]$.



On définit la variance $\mathcal{V}$ comme étant le nombre de paramètres intensifs et indépendants qui caractérisent un état d'équilibre. Dit d'une autre manière, c'est le nombre maximum de paramètres que peut fixer librement l'expérimentateur sans rompre l'équilibre.

1. Indiquer la position de la courbe de fusion et la décrire.

2. Donner la variance du système aux conditions indiquées par les points sur le diagramme de phase.

Relation de Clapeyron

3. Donner la définition du coefficient de compressibilité isentrope.

4. On considère que le liquide et le solide ont une compressibilité identique. Déterminer l'expression du volume molaire dans chaque phase en fonction de la pression.

5. Exprimer $P_{\text{fusion}} = f(T_{\text{fusion}})$ en considérant que le liquide et le solide ont une compressibilité identique et que l'entropie est constante le long de la ligne de fusion.

6. Qu'en déduisez-vous sur les relations entre volumes molaires de la glace et de l'eau liquide dans le cas de la glace I ? de la glace III ?

7. Mêmes questions en considérant que le liquide et le solide n'ont pas la même compressibilité. On considérera que la différence de volume molaire entre les 2 phases est une fonction linéaire de la pression.

Exercice 2 : Équilibre liquide-solide d'un mélange binaire idéal

Mélange idéal dans une phase donnée (i.e. solide ou liquide)

1. Définir un mélange idéal entre 2 pôles purs A et B.

2. Donner l'expression de x_B la proportion molaire de B dans le mélange en fonction des nombres de moles n_A de A et n_B de B

3. Représenter l'enthalpie molaire du mélange (A,B) en fonction de x_B.

4. On peut associer la formation du mélange à la réaction suivante : $n_A A + n_B B \rightarrow (n_A + n_B)(A, B)$ Exprimer l'enthalpie libre molaire du mélange $g_{(A,B)}$ en fonction de x_B et de l'entropie de configuration.

L'entropie de configuration ΔS est égale à :

$$\Delta S = k_B \ln \Omega \tag{1}$$

avec $k_B = R/\mathcal{N}_A$ la constante de Boltzmann et Ω l'ensemble des arrangements atomiques possibles dans le mélange (A,B).

5. Montrer que Ω peut s'écrire de la façon suivante :

$$\Omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \tag{2}$$

6. En déduire que : $\Delta s = -R[(1 - x_B)\ln(1 - x_B) + x_B \ln(x_B)]$

7. Exprimer $g_{(A,B)}$ en fonction des potentiels chimiques de A et de B dans les pôles purs, notés μ_A° et μ_B°, et de x_B.

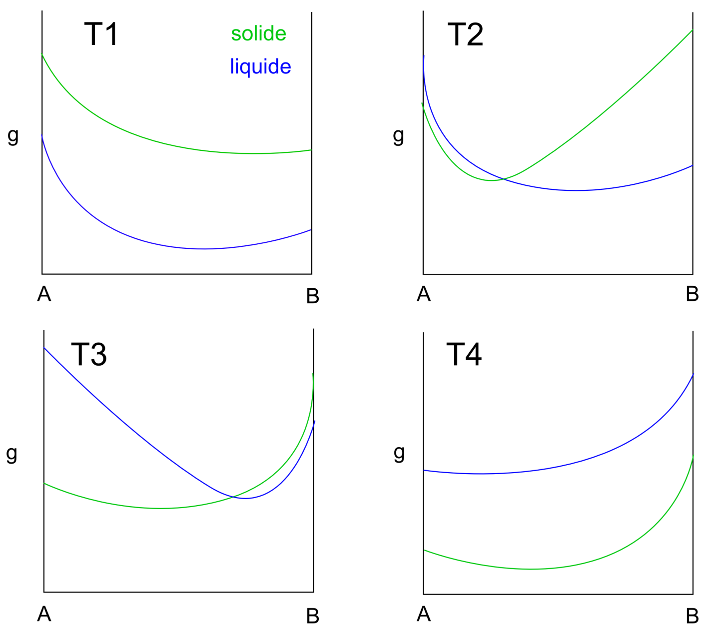
8. En déduire les expressions des potentiels chimiques des composants A et B dans le mélange tels que :

$$g_{(A,B)}(T, x_B) = (1 - x_B)\mu_A(T, x_B) + x_B \mu_B(T, x_B) \tag{3}$$

9. Montrer que, pour T fixé, la tangente de $g_{(A,B)}$ en x_B croise l'axe $x_B = 0$ (resp. $x_B = 1$) en $\mu_A(T, x)$ (resp. $\mu_B(T, x)$).

Equilibre liquide-solide d'un mélange binaire idéal

La figure ci-dessous montre les enthalpies libre molaires du liquide et du solide d'un mélange idéal (A,B) à 4 températures différences et à une pression constante P. En utilisant la méthode des tangentes communes, en déduire le diagramme $T = f(x_B)$ correspondant.



Donnée : *Formule de Stirling :* $\ln(N!) \simeq N \ln N - N$