
Devoir surveillé de thermodynamique chimique et statistique

- Ce DS est un mixte de plusieurs sujets. Comme dans tout mélange de sujets, il peut arriver que des questions soient en doubles : si vous avez l'impression d'avoir déjà répondu à une question, citez le numéro précis de la question et passez à la question suivante.
- Le sujet est assez long. Ça devrait vous éviter de vous ennuyer si vous bloquez. De plus cela permet de traiter différents aspects de la thermodynamique chimique selon ce que vous souhaitez travailler.
- Tachez d'être le plus clair possible dans les explications. Je n'ai pas marqué "justifier" à chaque question, mais c'est sous-entendu. La thermodynamique chimique comporte des parties mathématiques et calculatoires : tachez d'être rigoureux là-dessus (j'insiste, j'en tiendrai compte pour la correction).
- Les parties (1., 2., 3., ...) sont indépendantes, et dans la plupart des cas les sous-parties du premier problème (1.1., 1.2., 1.3., ...) le sont aussi (le préambule est nécessaire pour quelques questions des autres parties).
- Enfin, tachez de soigner votre copie svp, de l'aérer, de respecter le numéro des questions, de faire apparaître clairement quel est le résultat demandé (il n'y a pas besoin d'encadrer avec les verticales en rouge et les horizontales en vert : sautez une ligne et soulignez deux fois ça suffit...)

1. *Le potentiel chimique*¹

1.1. Préambule

Soit un système thermodynamique Ω dépendant de la température T , de la pression P et de la quantité de matière de ses N composants $n_1, \dots, n_N$. On définit l'enthalpie libre de Ω comme étant $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$, et on suppose que G est au moins deux fois dérivable sur l'ensemble des températures, pressions et compositions de Ω .

1.1.1. Exprimer la différentielle totale de G .

1.1.2. En déduire l'expression du potentiel chimique μ_i du composant i , puis de l'entropie S et du volume V du système Ω .

1.1.3. Démontrer la relation de Gibbs-Duhem sachant que :

$$G(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i$$

1.1.4. Que devient la relation précédente à T et P constants ? On donnera le résultat en fonction des fractions molaires x_i .

1.1.5. Exprimer en le justifiant $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i}$ en fonction du volume molaire partiel du composant i noté $V_{m,i}$.

1. Concours d'entrée aux ENS - PC Chimie 2008

1.2. Phase gazeuse - Le gaz parfait

1.2.1. Donner l'équation d'état du gaz parfait. On utilisera le volume molaire partiel V_m du gaz.

1.2.2. Montrer que le potentiel chimique du gaz parfait peut s'écrire sous la forme :

$$\mu(T, P) = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

où on précisera le nom et le sens de $\mu_0(T)$ sachant que $P_0 = 1$ bar.

1.2.3. Démontrer que le potentiel chimique d'un gaz parfait contenu dans un récipient fermé ne dépend que de la température.

1.2.4. Justifier physiquement le résultat précédent.

1.3. Phase gazeuse - Le gaz réel

On définit la fugacité f d'un gaz réel comme le produit d'un terme correctif ψ par la pression de ce gaz :

$$f = \psi P$$

La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède sous la pression P .

1.3.1. Comment peut-on appeler ψ et expliquer son origine physique ? Dans quel(s) cas a-t-on $\psi \rightarrow 1$?

1.3.2. Que représente $\mu_0(T)$ pour un gaz réel ?

Soit $Z = \left(\frac{PV_m}{RT} \right)$ le facteur de compression d'un gaz.

1.3.3. Calculer Z pour un gaz parfait.

1.3.4. Montrer que pour un gaz réel :

$$\ln \psi = \int_0^P \left(\frac{Z - 1}{P} \right) dP$$

1.3.5. Les interactions prépondérantes sont-elles attractives ou répulsives au sein du gaz quand $Z < 1$? Justifier. Vérifier la cohérence de la réponse si $Z > 1$.

On rappelle l'équation d'état du gaz de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{A}{V_m^2} \right) (V_m - B) = RT$$

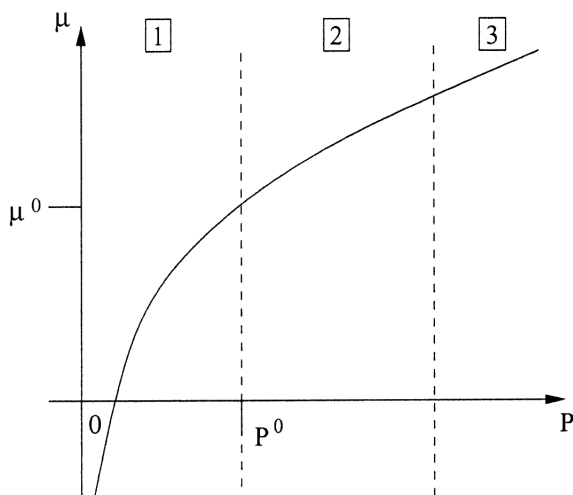
1.3.6. Que représentent A et B ? Expliquer qualitativement leur origine physique.

1.3.7. On suppose qu'on néglige les interactions *attractives* au sein du gaz réel de Van der Waals. Exprimer la fugacité f en fonction de P et T .

1.3.8. On suppose qu'on néglige les interactions *répulsives* au sein du gaz réel de Van der Waals. Exprimer la fugacité f en fonction de P et T . On supposera $\frac{AP}{(RT)^2} \ll 1$.

On donne sous $P = 10 \text{ atm}$ et $T = 27^\circ\text{C}$, pour l'argon $A_{Ar} = 1,80 \text{ atm.L}^2.\text{mol}^{-2}$ et $B_{Ar} = 3,00.10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}$.

- 1.3.9. Calculer ψ en négligeant les interactions *attractives*. Commenter.
- 1.3.10. Calculer ψ en négligeant les interactions *répulsives*. Commenter.
- 1.3.11. On donne le potentiel chimique du gaz parfait sur le graphe suivant, pour une température T fixée :



Reporter sur le graphe détachable en fin de sujet que vous rendrez avec la copie, l'allure de μ en fonction de P pour un gaz de Van der Waals à cette même température. On justifiera cette allure pour les zones [1], [2] et [3].

1.4. Phase condensée - Mélange de corps pur

Une phase condensée (solution liquide ou solution solide) n'existe que par la présence d'interactions entre les molécules qui la forment. Le calcul exact du potentiel chimique des constituants est donc généralement impossible et nécessite différentes approximations. On note x_i la fraction molaire du constituant i . On suppose que le potentiel chimique de ce constituant peut s'écrire sous la forme :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln(\gamma_i x_i)$$

où γ_i est son *coefficient d'activité*.

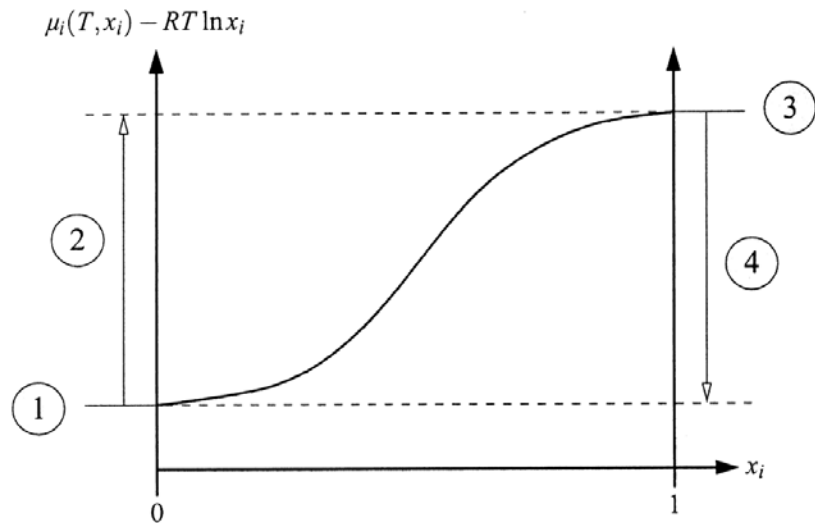
- 1.4.1. Exprimer $\mu_i^{ref}(T, P)$ en fonction de $\mu_i^0(T)$ et du volume molaire $V_{m,i}$.
- 1.4.2. En supposant que le volume molaire d'un constituant en phase condensée varie peu avec la température et la pression, estimer la variation du potentiel chimique de l'eau à 27°C passant de 1 bar à 10 bars (on considérera que le volume molaire de l'eau est constant).
- 1.4.3. Comparer cette variation à la différence de potentiel chimique causée par un mélange dont la fraction molaire d'eau passe de 1 à 0,9. Commenter (on prendra $\gamma_{eau} = 1$).

1.5. Phase condensée - États de référence

Le potentiel chimique d'un constituant est donc déterminé par le choix de $\mu_i^0(T)$ et par le calcul du coefficient d'activité γ_i . On utilise les conventions suivantes :

- 1.5.1. Pour un *État de Référence Corps Pur* (ERCP), on suppose que le potentiel chimique est "idéal" lorsque la fraction molaire du constituant i tend vers 1.
- 1.5.1.1. Ecrire $\mu_i(T, x_i)$ en fonction du potentiel chimique standard en ERCP $\mu_i^{0*}(T)$ et du coefficient d'activité en ERCP γ_i^* . On négligera les variations dues à la pression.

- 1.5.1.2. Quels sont le nom et le sens de $\mu_i^{0*}(T)$? De quelle information dispose-t-on sur γ_i^* ?
- 1.5.2. Pour un *État de Référence Infiniment Dilué* (ERID), on suppose que le potentiel chimique est "idéal" lorsque la fraction molaire du constituant i tend vers 0.
- 1.5.2.1. Ecrire $\mu_i(T, x_i)$ en fonction du potentiel chimique standard en ERID $\mu_i^{0\infty}(T)$ et du coefficient d'activité en ERID γ_i^∞ . On négligera les variations dues à la pression.
- 1.5.2.2. Quels sont le nom et le sens de $\mu_i^{0\infty}(T)$? De quelle information dispose-t-on sur γ_i^∞ ?
- 1.5.3. Donner les valeurs :
- des ordonnées ① et ③
 - des différences ② (en fonction de γ_i^∞) et ④ (en fonction de γ_i^0)
- indiquées sur le graphique ci-dessous.



1.6. Phase condensée - Solutions régulières

On considère un mélange binaire de benzène (composé 1, coefficient d'activité γ_1) et de tétrachlorure de carbone (composé 2, coefficient d'activité γ_2). On travaille ici à température et pression constantes.

- 1.6.1. Justifier que ces deux molécules peuvent se mélanger en toutes proportions dans l'état liquide.
- 1.6.2. En utilisant la relation de Gibbs-Duhem, expliciter la relation différentielle entre $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ et x_2 la fraction molaire de CCl_4 .

Le coefficient d'activité du benzène suit approximativement la relation :

$$\ln \gamma_1 = 0,13x_2^2$$

- 1.6.3. Quel est l'état de référence choisi dans ce cas pour le benzène ?
- 1.6.4. Exprimer γ_2 pour CCl_4 pris dans le même état de référence, en fonction de x_2 puis de x_1 .
- 1.6.5. Exprimer γ_2' pour CCl_4 pris dans l'autre état de référence, en fonction de x_2 puis de x_1 .

1.6.6. Calculer au premier ordre en x_2 les valeurs de γ_2 et γ'_2 pour CCl_4 infiniment dilué dans le benzène. Commenter.

1.7. Phase condensée - Pression osmotique

Soit un solvant (composant 1) et un soluté (composant 2) définis par $x_2 \ll x_1$ et $x_1 \simeq 1$. Par la suite, on prendra le solvant en ERCP (État de Référence Corps Pur) et le soluté en ERID (État de Référence Infiniment Dilué) pour l'écriture des potentiels standard. La pression standard sera prise à $P_0 = 1 \text{ atm}$ et la température sera considérée comme constante et égale à 300 K. On réalise le montage des Figures 1 et 2. Les compartiments gauche et droite sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules du solvant, et les pistons de chaque compartiment permettent d'y imposer la pression voulue.

État initial : les pistons fixent initialement la pression P_0 dans chacun des compartiments.

1.7.1. Expliquer pourquoi le système n'est pas à l'équilibre et justifier que les molécules de solvant passent de droite à gauche.

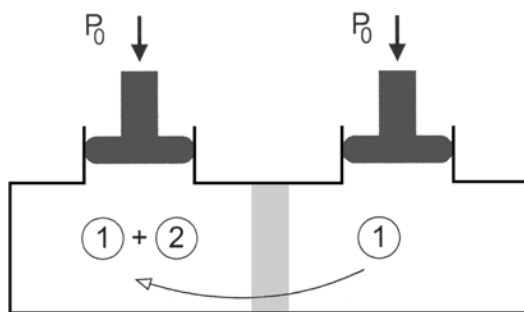


FIGURE 1 – Système initial hors équilibre

État final : pour s'opposer à la montée du liquide, on applique une surpression Π au compartiment de gauche. Π est appelée la *pression osmotique*.

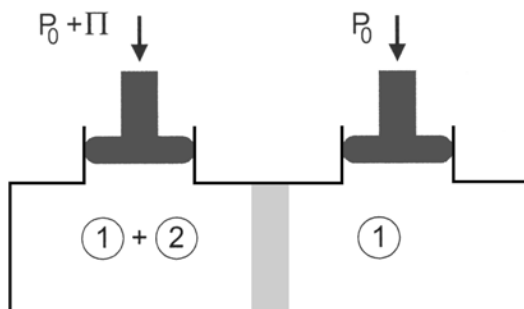


FIGURE 2 – Système initial en équilibre

1.7.2. Exprimer Π en fonction de x_2 et de $V_{m,1}$, le volume molaire du solvant, en supposant que $\Pi \ll P_0$.

1.7.3. Exprimer Π en fonction de C_2 , la concentration en soluté dans le compartiment gauche.

1.7.4. Les mesures expérimentales montrent que $\Pi = \Phi RTC_2$. Quelle est la signification physique du *coefficient osmotique* Φ ?

1.7.5. Démontrer que $\mu_1 = \mu_1^0 - RTV_{m,1}C_2\Phi$.

1.7.6. Montrer que dans ce cas, le coefficient d'activité du soluté γ_2^∞ peut se calculer comme :

$$\ln \gamma_2^\infty = \Phi - 1 + \int_0^{C_2} \frac{\Phi - 1}{C} dC$$

On écrira la relation de Gibbs-Duhem avec $x_1 \simeq 1$.

2. Les états non cristallins du carbone²

Le charbon actif est une forme amorphe et poreuse du carbone. Il est caractérisé par sa capacité à adsorber de grandes quantités de gaz (sa surface spécifique est de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$).

2.1. Décrire succinctement le phénomène d'adsorption à un niveau moléculaire. Préciser quelle est la différence entre les phénomènes de physisorption (adsorption physique) et de chimisorption (adsorption chimique).

La relation qui relie, pour une température donnée, la quantité de matière adsorbée à la pression du gaz est appelée *isotherme d'adsorption*. On supposera que la surface de l'adsorbant est constituée de sites M, tous équivalents, sur lesquels viennent se fixer les molécules de gaz. Le taux d'adsorption θ est défini comme suit :

$$\theta = (\text{nombre de sites occupés}) / (\text{nombre total de sites disponibles})$$

L'adsorption d'un gaz A est caractérisée par un équilibre dynamique :



avec les constantes de vitesse k_a pour l'adsorption et k_d pour la désorption.

2.2. Écrire l'expression des vitesses $d\theta/dt$ pour l'adsorption et la désorption. Montrer qu'à l'équilibre on peut écrire :

$$\theta = KP / (1 + KP) \text{ avec } K = k_a/k_d$$

Cette expression est appelée *isotherme de Langmuir*. Tracer schématiquement deux isothermes correspondants aux températures T_1 et $T_2 > T_1$.

2.3. Les données expérimentales ci-dessous ont été obtenues pour du monoxyde de carbone adsorbé sur du charbon à 220 K.

P/kPa	13.33	26.66	40.00	53.32	66.65	79.98	93.31
V/cm^3	10.3	19.3	27.3	34.1	40.0	45.5	48.0

V est le volume de gaz adsorbé. Montrer que l'équation de Langmuir s'ajuste correctement à ces résultats. Déterminer le volume de gaz correspondant à la couverture complète de la surface et la valeur de la constante K .

2.4. En supposant qu'une molécule adsorbée dans un site se trouve à une énergie potentielle $U = -\varepsilon$ par rapport aux molécules libres en phase gazeuse, on peut utiliser le formalisme

2. Concours de l'agrégation 1996A, adapté par V. Krakoviack

de la thermodynamique statistique et écrire la *fonction de partition* Q (dans l'ensemble canonique) de la phase adsorbée comme :

$$Q = \sum_{n=0}^M \frac{M!}{n!(M-n)!} e^{n\varepsilon/kT}$$

Justifier complètement cette écriture en partant de la définition de la fonction de partition Q .

- 2.5. Les termes de cette somme présentent un maximum pour $n = \langle n \rangle$, le nombre moyen de molécules adsorbées. En négligeant les fluctuations, on écrira :

$$Q \simeq \frac{M!}{\langle n \rangle!(M - \langle n \rangle)!} e^{\langle n \rangle \varepsilon / kT}$$

Déduire de cette expression l'énergie libre F de la phase adsorbée (on utilisera la formule de Stirling pour le calcul de factorielles dans l'approximation $\ln N! = N \ln N - N$).

- 2.6. Écrire l'équation qui relie le potentiel chimique à l'énergie libre F . Montrer que le potentiel chimique de la phase adsorbée s'écrit :

$$\mu = -\varepsilon + kT \ln \frac{\langle n \rangle}{M - \langle n \rangle}$$

- 2.7. Montrer que l'expression ci-dessus permet d'écrire le taux d'adsorption sous la forme :

$$\theta = \frac{e^{(\varepsilon+\mu)/kT}}{1 + e^{(\varepsilon+\mu)/kT}}$$

- 2.8. Montrer que l'on obtient une expression de θ similaire à celle de l'isotherme de Langmuir en écrivant que le potentiel chimique de la phase adsorbée est, à l'équilibre, égal au potentiel chimique de la phase gazeuse considérée comme un gaz parfait. Quelle est alors, dans ce formalisme statistique, l'expression de la constante K ?

- 2.9. Les fibres de carbone constituent une autre forme d'état solide non parfaitement cristallin du carbone. Elles font partie de la classe des *fibres chimiques*, au même titre que les fibres polyamides par exemple.

Décrire brièvement le procédé de mise en forme d'une fibre chimique (filage, étirage et texturation). Expliquer comment on peut comprendre ainsi les propriétés de résistance à la rupture et d'élasticité des fibres chimiques (le tout en moins de 200 mots!).

- 2.10. Le précurseur de la fibre de carbone est le polyacrylonitrile (PAN). La fibre PAN subit, dans une première étape, une cyclisation et oxydation partielle. Dans une deuxième étape, on procède à une carbonisation sous azote à 1000-1500°C, ce qui conduit à l'élimination des atomes d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. On obtient ainsi une fibre à haute résistance. Représenter les étapes chimiques de réticulation par cyclisation et oxydation puis celle de carbonisation.

3. Des diagrammes d'enthalpie libre aux diagrammes binaires isobares³

Nous allons montrer comment la connaissance des diagrammes d'enthalpie libre des mélanges, $G_m = f(x)$ dans lesquelles x représente la fraction molaire, établis à différentes températures permettent de retrouver les diagrammes binaires isobares $T = h(x)$, avec leurs différentes courbes solidus et liquidus pour les équilibres solide-liquide.

3.1. Rappel sur le potentiel chimique du corps pur

- 3.1.1. Quelles sont les influences respectives de la température et de la pression sur le potentiel chimique $\mu_B^*(T, P)$ d'un corps pur **B**?
- 3.1.2. En déduire la valeur de la différence : $\mu_B^*(T, P) - \mu_B^*(T_0, P_0)$.
- 3.1.3. Tracer sur un schéma la variation approchée de $\mu_B^*(T)$ en fonction de la température T à pression constante, en considérant que, dans chaque domaine de température étudié, la variation est linéaire. Préciser la nature de la phase (solide, liquide, gaz) la plus stable du corps pur selon la température. Quel niveau d'approximation a été utilisé pour assimiler les variations de $\mu_B^*(T)$ à des variations linéaires?

3.2. Enthalpie libre molaire G_m du mélange

Un système contient une mole de matière répartie suivant $1 - x$ mol de **A** et x mol de **B**, **A** et **B** étant dans le même état physique à la température T considérée.

- 3.2.1. Exprimer l'enthalpie libre molaire $G_{m,1}$ du mélange en fonction de μ_A^* , μ_B^* et de la fraction molaire x du composé **B** dans le mélange, dans le cas où **A** et **B** sont non miscibles dans leur état physique commun.
- 3.2.2. Exprimer l'enthalpie libre molaire $G_{m,2}$ du mélange en fonction de μ_A^* , μ_B^* et de x dans le cas où **A** et **B** sont miscibles dans leur état physique commun et forment une solution idéale.
- 3.2.3. Tracer les graphes des deux fonctions $G_{m,1}(x)$ et $G_{m,2}(x)$ sur la même figure. Quelles sont les valeurs de la dérivée de la fonction $G_{m,2}(x)$ lorsque $x \rightarrow 0$ et $x \rightarrow 1$?
- 3.2.4. Montrer que l'intersection avec l'axe $x = 0$ (respectivement $x = 1$) de la tangente en un point d'abscisse $x = x_0$ de la courbe $G_{m,2}(x)$ correspond au potentiel chimique μ_A (respectivement μ_B).

Exprimer alors la valeur de μ_A en fonction de $G_{m,2}(x_0)$, de x_0 et de $\left(\frac{\partial G_{m,2}(x)}{\partial x}\right)_{x=x_0}$.

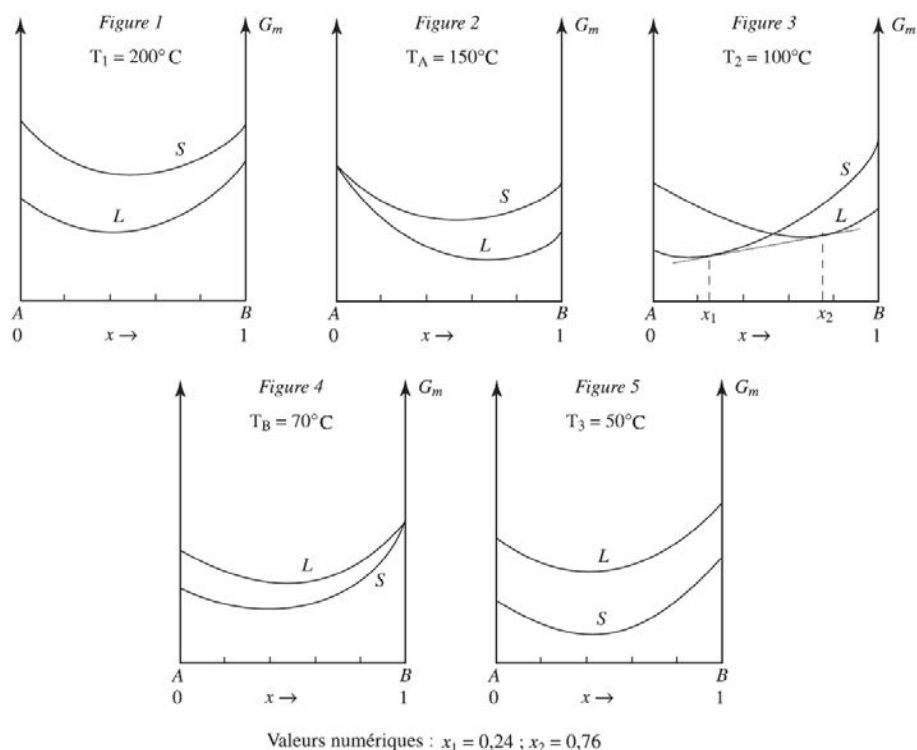
3.3. Les diagrammes $G_m(x)$ et les diagrammes isobares

On envisage des mélanges à l'état solide et à l'état liquide. Les températures de fusion des corps pur **A** et **B** sont notées T_A et T_B .

- 3.3.1. On étudie un premier mélange binaire dont la miscibilité des constituants est totale dans les deux phases liquide et solide. Les diagrammes des enthalpies libres du mélange à l'état liquide $G_{m,L}(x)$ et du mélange à l'état solide $G_{m,S}(x)$ à différentes températures sont donnés sur les figures (1) à (5). Ces schémas représentent l'enthalpie libre du mélange $(1-x)A + xB$ pour $0 \leq x \leq 1$ à différentes températures : $T_1 = 200^\circ\text{C}$; $T_A = 150^\circ\text{C}$; $T_2 = 100^\circ\text{C}$; $T_B = 70^\circ\text{C}$; $T_3 = 50^\circ\text{C}$.

3.3.1.1. Quelles sont les phases les plus stables aux différentes températures correspondant aux diagrammes (1), (2), (4) et (5)? Justifier votre réponse.

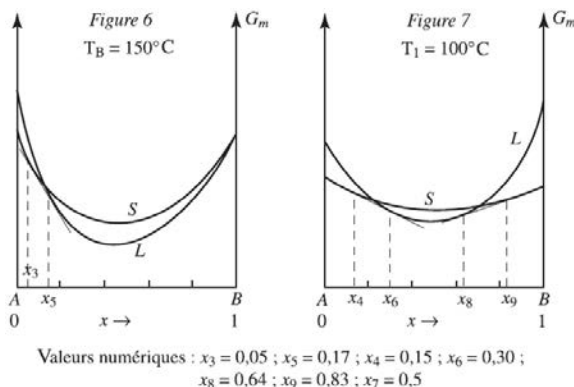
3.3.1.2. On étudie maintenant le diagramme (3) correspondant à la température $T_2 = 100^\circ\text{C}$.

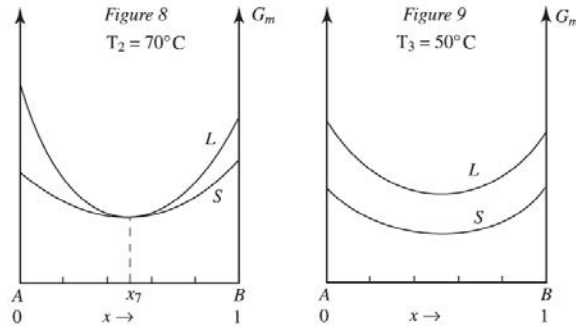


- (i) Montrer que construire la tangente commune aux deux courbes $G_{m,L}(x)$ et $G_{m,S}(x)$ est équivalent à établir l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les phases dont les compositions x_1 et x_2 sont données par les points de contact de la tangente commune ?
- (ii) Quelles sont les phases en présence selon les valeurs de x ? Justifier votre réponse.
- (iii) Quelle est l'expression de $G_m(x_0, x_1, x_2)$, enthalpie libre d'un mélange hétérogène de fraction molaire initiale x_0 telle que $x_1 < x_0 < x_2$?

3.3.1.3. En déduire l'allure du diagramme $T = f(x)$ pour ce binaire solide-liquide.

3.3.2. On étudie un deuxième mélange binaire dont la miscibilité des constituants est totale dans les deux phases liquide et solide. Les diagrammes des enthalpies libres du mélange à l'état liquide $G_{m,L}(x)$ et du mélange à l'état solide $G_{m,S}(x)$ à différentes températures sont donnés sur les figures (6) à (9). Les fractions molaires x_i indiquées sur les figures sont telles que $x_3 < x_4 < x_5 < x_6 < x_7 < x_8 < x_9$.



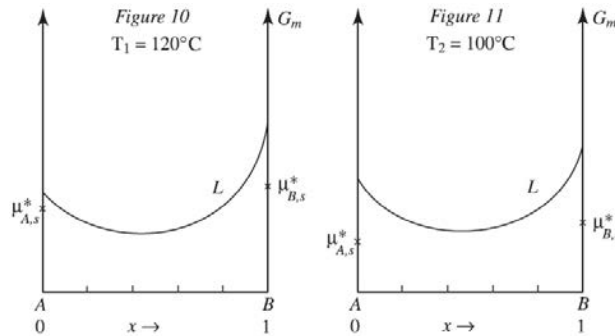


3.3.2.1. Quelles sont les phases stables selon la température, sachant que celles-ci varient suivant l'ordre : $T_A = 200^\circ\text{C}$; $T_B = 150^\circ\text{C}$; $T_1 = 100^\circ\text{C}$; $T_2 = 70^\circ\text{C}$; $T_3 = 50^\circ\text{C}$?

Les différentes fractions molaires remarquables seront indicées x_i avec $i > 3$ sur les figures.

3.3.2.2. En déduire l'allure du diagramme $T = g(x)$.

3.3.3. On étudie un troisième mélange binaire dont la miscibilité des constituants est totale à l'état liquide et nulle à l'état solide. Les diagrammes des enthalpies libres du mélange à l'état liquide $G_{m,L}(x)$ à différentes températures sont donnés sur les figures (10) et (11).



3.3.3.1. Préciser les phases stables et leurs limites de composition éventuelle suivant la température. Pour ce binaire, les températures d'étude ont pour valeurs : $T_A = 150^\circ\text{C}$; $T_B = 180^\circ\text{C}$; $T_1 = 120^\circ\text{C}$; $T_2 = 100^\circ\text{C}$.

3.3.3.2. Quelle est l'allure du diagramme des enthalpies libres du mélange pour les phases solide et liquide à la température de 90°C ?

3.3.3.3. En déduire l'allure du diagramme isobare $T = j(x)$.

3.3.3.4. (i) Quelle est la variance du système à la température T_2 ?

(ii) Donner la courbe d'analyse thermique réalisée à partir de la température de 160°C jusqu'à 90°C pour un système de fraction molaire initiale égale à 0,2.

3.3.4. On étudie maintenant la formation d'un composé défini $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$, dont on admettra que la miscibilité en phase solide est nulle avec les phases solides de $\mathbf{A}$ et de $\mathbf{B}$.

3.3.4.1. Donner l'allure du diagramme isobare $T = k(x)$, en précisant les phases en présence dans chaque domaine, pour le binaire solide-liquide formant le composé défini $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$, caractérisé par les températures suivantes : $T_A = 180^\circ\text{C}$; $T_B = 140^\circ\text{C}$; $T_{A_2B_3} = 160^\circ\text{C}$; $T_{E_1} = 100^\circ\text{C}$ pour $x_1 = 0.3$; $T_{E_2} = 120^\circ\text{C}$ pour $x_2 = 0.75$ (T_{E_1} et T_{E_2} correspondent aux températures des eutectiques intermédiaires).

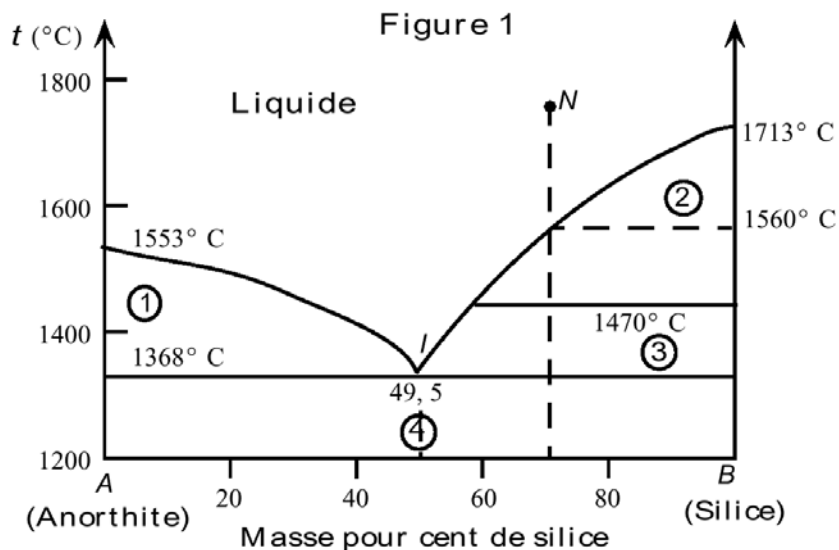
- 3.3.4.2. Déduire du diagramme précédent l'allure des diagrammes $G_m(x)$ pour la température de 162  C.
- 3.3.4.3. En supposant que la solution liquide a un comportement idéal, on cherche à déterminer l'enthalpie de formation du solide A_2B_3 selon l'équation bilan : $2A(l) + 3B(l) = A_2B_3(s)$.
- (i)   tablir l'expression de l'enthalpie libre de la réaction de formation du solide A_2B_3 à la température T en fonction de x, fraction molaire de B dans le mélange.
- (ii) En déduire l'expression de l'enthalpie de la réaction de formation du solide A_2B_3 au voisinage de la température de fusion de A_2B_3 .
Pour effectuer ce calcul, on pourra utiliser la variable u définie par $x = 0.6 + u$ et on envisagera de faibles variations de u au voisinage de la température de fusion de $A_2B_3(s)$.
- (iii) Comment peut-on déduire de l'expression précédente l'enthalpie de fusion de A_2B_3 ?

4. Diagrammes de phases de céramiques contenant du silicium⁴

Une céramique est définie ici comme un matériau non métallique. Les diagrammes de phases étudiés dans cette partie sont isobares.

4.1. Système anorthite-silice

L'*anorthite* est un silicate de formule $2SiO_2$, CaO , Al_2O_3 et la silice a pour formule SiO_2 . Le diagramme binaire solide-liquide est donné Figure 1. La silice présente ici deux variétés allotropiques à envisager : la *tridymite* si la température est inférieure à 1470  C et la *cristobalite* si la température est supérieure à 1470  C.



- 4.1.1. Préciser la nature des phases en présence dans les plages   1,   2,   3 et   4.
- 4.1.2. Que représente le point I à 1368  C et à 49,5% de silice ?

On étudie le refroidissement d'un mélange liquide à 70% en masse de silice.

4.1.3. À quelle température commence-t-il à se solidifier ? Quelle est alors la nature des cristaux déposés ?

On continue de refroidir jusqu'à 1368°C .

4.1.4. 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.

4.1.5. Lorsque la température arrive à 1368°C , calculer le rapport massique des phases solide et liquide qui coexistent.

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

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

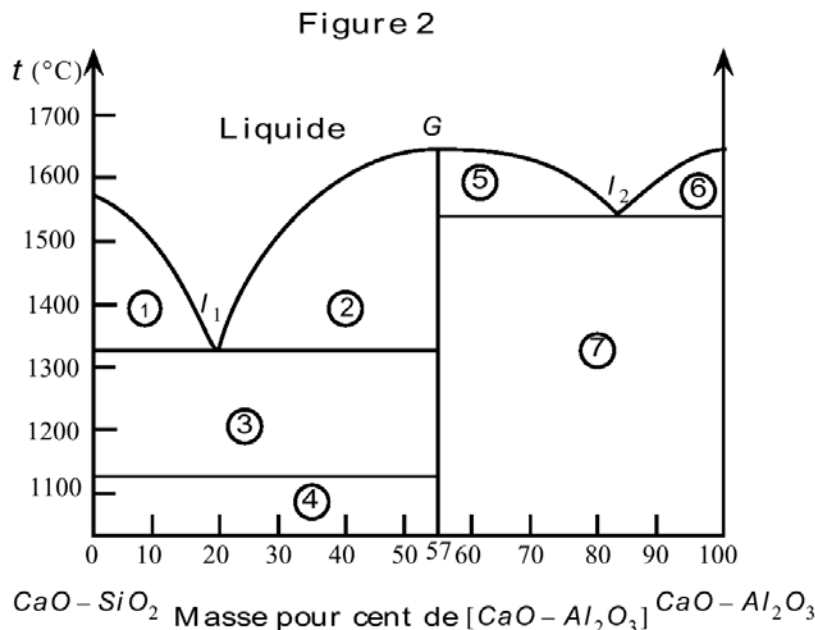
4.1.8. Quelle sera alors la composition globale du système solide, à 1280°C ?

4.1.9. Comment interpréter l'existence du segment horizontal à 1470°C sur la Figure 1 ? Justifier la réponse.

4.1.10. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique lors du refroidissement du liquide considéré précédemment depuis la température du point N jusqu'à 1200°C . Indiquer sans justification les valeurs de la variance et la nature des phases pour chaque partie de la courbe assimilée à des segments de droite.

4.2. Système silicate monocalcique-aluminate monocalcique

Les mélanges fondus de silicate monocalcique (CaO , SiO_2) et d'aluminate monocalcique (CaO , Al_2O_3) peuvent, par refroidissement, former des cristaux purs de silicate et d'aluminate et aussi des cristaux d'un composé appelé *gehlénite*. L'analyse du diagramme binaire solide-liquide de la Figure 2 permet d'interpréter ces résultats.



4.2.1. Donner la formule chimique de la gehlénite, sous la forme : $x \text{CaO}$, $y \text{SiO}_2$, $z \text{Al}_2\text{O}_3$ où (x,y,z) est un triplet de nombres entiers de valeurs minimales, que l'on déterminera.

4.2.2. Préciser la nature des phases en présence dans les plages ① à ⑦.

4.2.3. Indiquer, entre 1700°C et 1100°C , les allures des courbes de refroidissement de la température en fonction du temps, pour les mélanges liquides de compositions indiquées par celles des points I_1 , G et I_2 de la Figure 2.

Préciser les températures remarquables et les natures des phases en présence sur chaque portion de courbe ; justifier brièvement ces réponses.

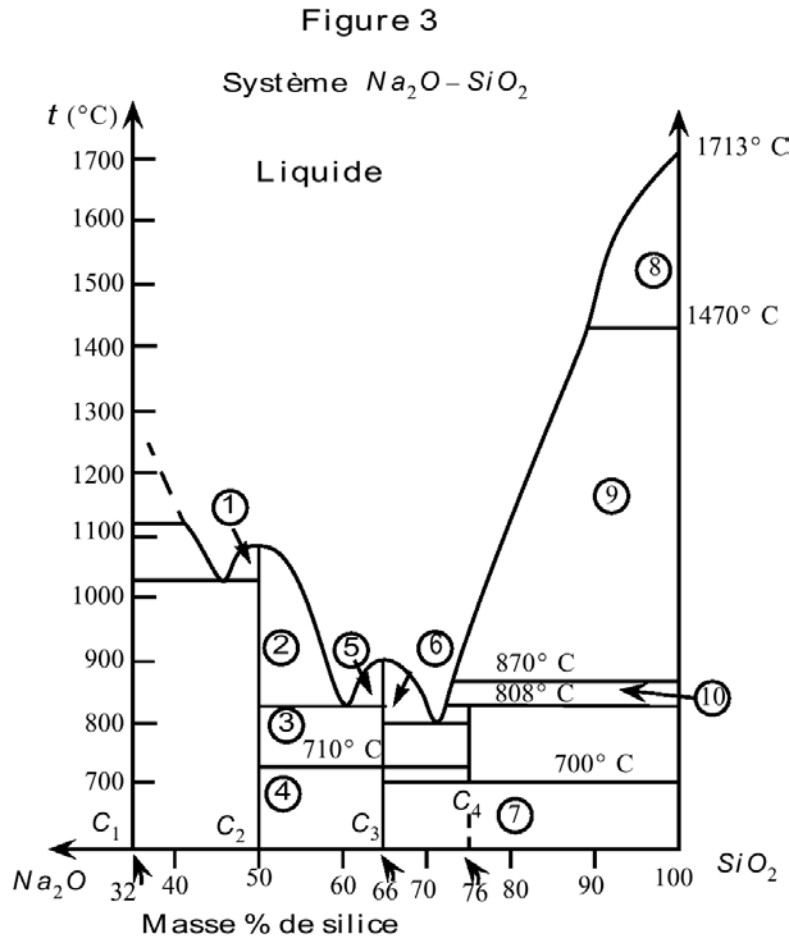
Données : le silicate monocalcique apparaît sous deux variétés allotropiques : la pseudo-wollastonite en dessous de 1125°C et la wollastonite au-dessus de 1125°C .

4.3. Application au travail du verre

Dans la fabrication du verre, on ajoute souvent à la silice de l'oxyde de disodium (Na_2O), appelé la "soude" des verriers. On précise que la silice présente, en fait, trois variétés allotropiques en fonction de la température :

- le quartz, si la température est inférieure à 870°C ,
- la tridymite si la température est comprise entre 870°C et 1470°C ,
- la cristobalite si la température est supérieure à 1470°C .

De même, l'oxyde de disodium présente deux structures différentes : $\text{Na}_2\text{O}(a)$ si la température est inférieure à 710°C et $\text{Na}_2\text{O}(b)$ si la température est supérieure à 710°C . L'allure du diagramme binaire solide-liquide est donnée à la Figure 3.



- 4.3.1. Quelles sont les formules chimiques écrites sous la forme $(x \text{ Na}_2\text{O}, y \text{ SiO}_2)$ des composés correspondant aux compositions données par les points C_1 , C_2 , C_3 et C_4 où (x,y) est un doublet de nombres entiers de valeur minimale que l'on déterminera.
- 4.3.2. Préciser la nature des phases en présence dans les plages ⑦ à ⑩.
- 4.3.3. Montrer que le travail du verre de silice ne peut s'effectuer à partir du quartz qu'au-dessus d'une température minimale de 1713°C , mais que l'ajout de l'oxyde de disodium dans un verre permet d'obtenir un verre sodique et de le travailler à une température bien plus basse que précédemment. Préciser, à l'aide du diagramme, cette température et la composition souhaitée du verre correspondant.

5. *Pour vos révisions des écrits...*

Vous pourrez regarder les sujets donnés par V. Krakoviack les années précédentes (il y a 3 ans et plus), ainsi que le sujet que j'ai donné l'an passé (qui comme celui-ci vient essentiellement de concours post-prépa). Je n'ai ici volontairement pris que très peu d'annales de l'agreg pour vous les laisser pour les révisions. La première partie de 2007A est très bien : la partie A.I vous permettra de vous exercer sur les diagrammes binaires, et je vous recommande en particulier A.II qui explique une méthode (l'analyse thermique différentielle) qui permet de mesurer un point de fusion de manière bien plus précise qu'un banc Köfler (et de remonter à des grandeurs thermodynamiques) : c'est une question classique de montage. Depuis 1998 en agreg, on trouve aussi de la thermodynamique chimique dans 2004C qui parle de transition de spin, dans 2005A pour des mesures d'énergies de liaison et dans 2009A mais assez peu ailleurs : est-ce un signe ?...

