

Master I: Physique

Corrigé type Propriétés physique des verres et céramiques 12/05/2024

- 1) Pour un germe homogène sphérique de rayon R , calculer la variation d'enthalpie libre de formation en distinguant la contribution volumique et la contribution superficielle. Tracer la courbe représentant la variation de l'énergie libre en fonction du rayon de germe. À l'équilibre, calculer le rayon critique R^* . Que devient les germes si $R > R^*$ et si $R < R^*$.

Réponse 1) 06 points

La nucléation est définie du point de vue thermodynamique par une variation d'enthalpie libre ΔG que l'on peut écrire sous la forme :

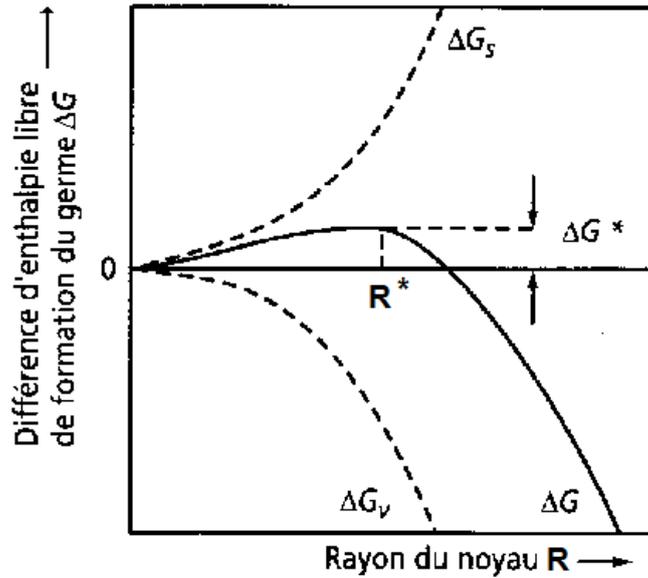
$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$$

Avec : ΔG_v l'énergie libérée lors de l'apparition du germe (<0)

ΔG_s l'énergie à fournir pour former une interface entre les germes en formation, solides, et le liquide restant (>0)

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta g_v + 4\pi R^2 \gamma$$

Si on trace la courbe de ΔG , ΔG_v et ΔG_s en fonction du rayon R des germes, on obtient le graphe suivant :



D'après le graphe, quand le rayon du germe est relativement petit, c'est le terme surfacique qui va prédominer dans la fonction ; il y aura opposition à la nucléation. A partir d'un certain rayon critique R^* en revanche, le germe libère assez d'énergie pour qu'il y ait propagation de la nucléation et de l'interface solide-liquide. L'enthalpie totale est dominée par le terme volumique, sa valeur est négative, traduisant un état de stabilité au sein de la phase. Le rayon critique R^* correspond donc au rayon minimal du germe pour franchir la barrière de potentiel ΔG^* . Il se déduit facilement de la formule de l'enthalpie libre précédente :

$$R^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g_v}$$

D'où :

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{\Delta g_v^2}$$

Si $R > R^*$, alors ΔG diminue et les germes grossissent, si $R < R^*$, alors ΔG augmente et les germes se redissolvent.

2) Donner la définition de joint de grains et est-ce que les matériaux non cristallins ont des joints de grains ?

Réponse 2) 03 points

Un joint de grains est l'interface entre deux cristaux de même nature dans une structure polycristalline.

Matériaux non cristallins n'ont pas de joints de grains ; puisque les matériaux non cristallins n'ont pas de grains (qui sont cristallins).

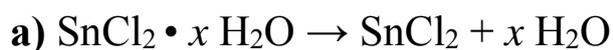
3) Un échantillon de chlorure d'étain hydraté $\text{SnCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ pesant 2.257 g est chauffé jusqu'à l'obtention du chlorure d'étain anhydre (SnCl_2) dont la masse est de 1.897 g.

a) Calculer la valeur de x . x indique le nombre de molécules d'eau par unité de SnCl_2 dans le cristal hydraté.

b) Calculer la perte de masse si on veut obtenir, par calcination, du SnO_2 à partir de ce chlorure d'étain hydraté.

$M(\text{Sn})= 118.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{Cl})= 35.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{O})=16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,
 $M(\text{H})=1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Réponse 3) 05 points



$$M_{\text{SnCl}_2} = 118.71 + 2 \times 35.5 = 189.71 \text{ g/mol.}$$

$$\frac{M_{\text{SnCl}_2}}{M_{\text{SnCl}_2 + x\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{SnCl}_2}}{m_{\text{SnCl}_2 + x\text{H}_2\text{O}}}$$

$$((189.71) / (189.71 + x \times 18)) = (1.897 / 2.257), \text{ Solution est : } x = 2.$$

Masse molaire de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est 225.71 g/mol

Masse molaire de SnO_2 est 150.71 g/mol



La perte de masse = $1 - (150.71/225.71) = 0.33228 = 33.228\%$

la perte de masse = $(2 \times 36.5 + 2 / 225.71) = 0.33228 = 33.228\%$

- 4) On envisage de fabriquer un verre au départ d'un mélange composé de 70 % molaire de SiO_2 , de 15 % molaire de CaO et de 15 % molaire de Na_2O . Sachant que, pour qu'un mélange d'oxydes donne un verre, il faut nécessairement que le rapport $n_{\text{O}}/n_{\text{Si}} < 2.5$ (n étant le nombre de moles), déterminer, en justifiant votre réponse, si la composition d'oxydes envisagée permet de produire du verre.

Réponse 4) 06 points

Dans 100 moles du mélange d'oxydes du verre de composition

$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$ il y a :

$100 \times 15/100 = 15$ moles de Na_2O soit :

30 moles de Na et 15 moles de O

$100 \times 15/100 = 15$ moles de CaO soit :

15 moles de Ca et 15 moles de O

$100 \times (100 - 15 - 15)/100 = 70$ moles de SiO_2 , soit

70 moles de Si et 140 moles de O

Nombre total de moles d'O : $15 + 15 + 140 = 170$

Nombre total de moles de Si : 70

Donc le rapport O/Si est égale a : $170/70 = 2.428$.

La composition d'oxydes envisagée permet de produire du verre puisque $n_{\text{O}}/n_{\text{Si}} < 2.5$.