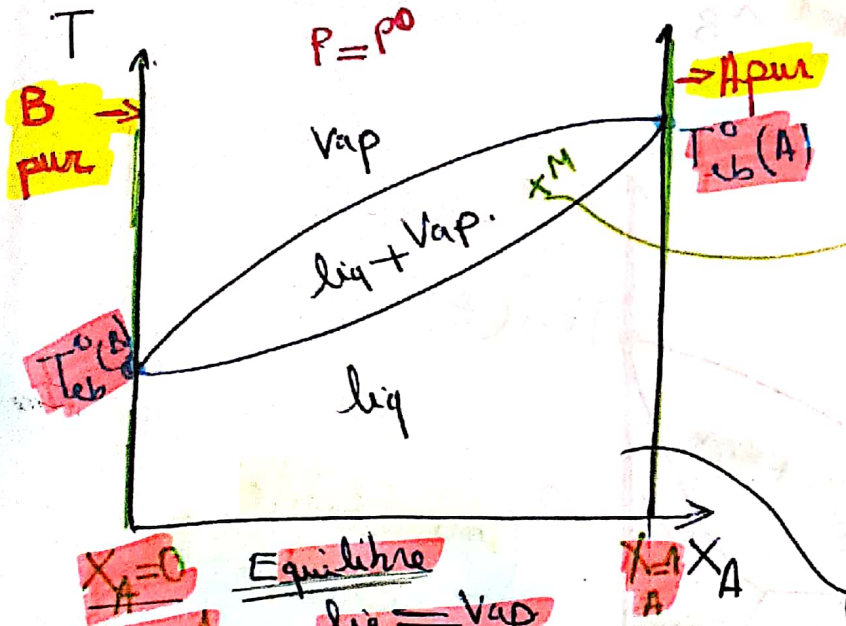
Diagramme Binaire

↳ 2 constituants A et B.

on représente $T = f(X_{A \text{ ou } B})$ sous $P = cste$ ou $P = f(X_{A \text{ ou } B})$ à $T = cste$.

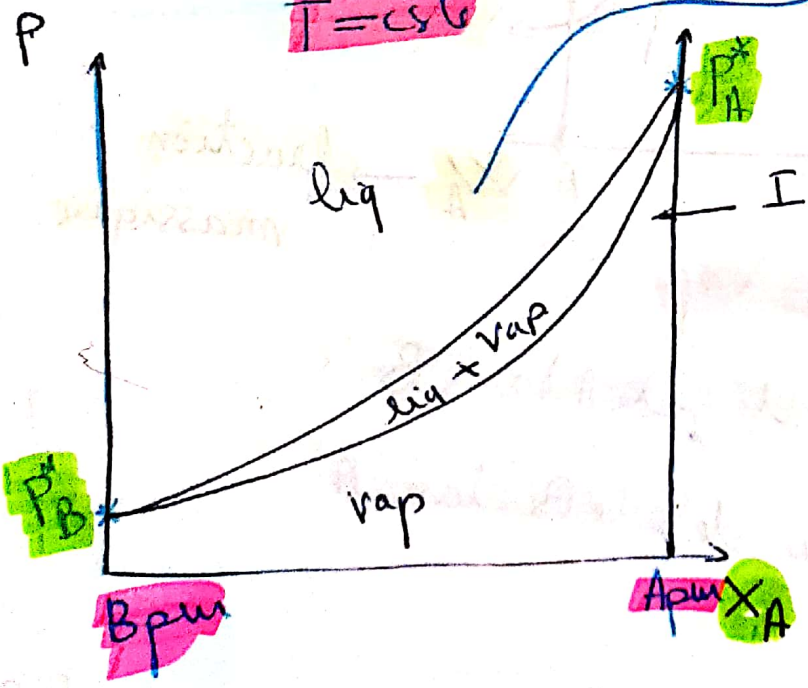


au pt M on a équilibre liq ⇌ Vap

$$\begin{cases} \mu_A^{liq} = \mu_A^{vap} \\ \mu_B^{liq} = \mu_B^{liq} \end{cases}$$

وعند التوازن

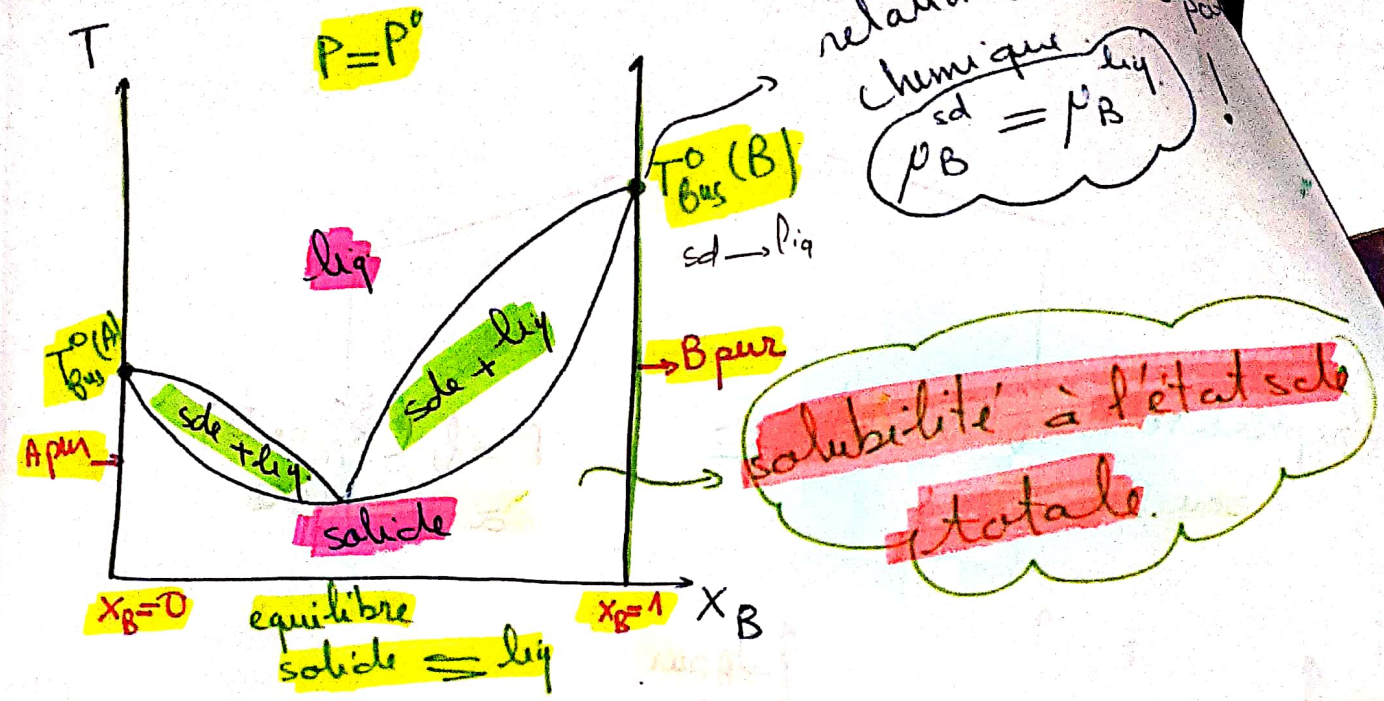
miscibilité totale.



حسب النتيجة

miscibilité totale.

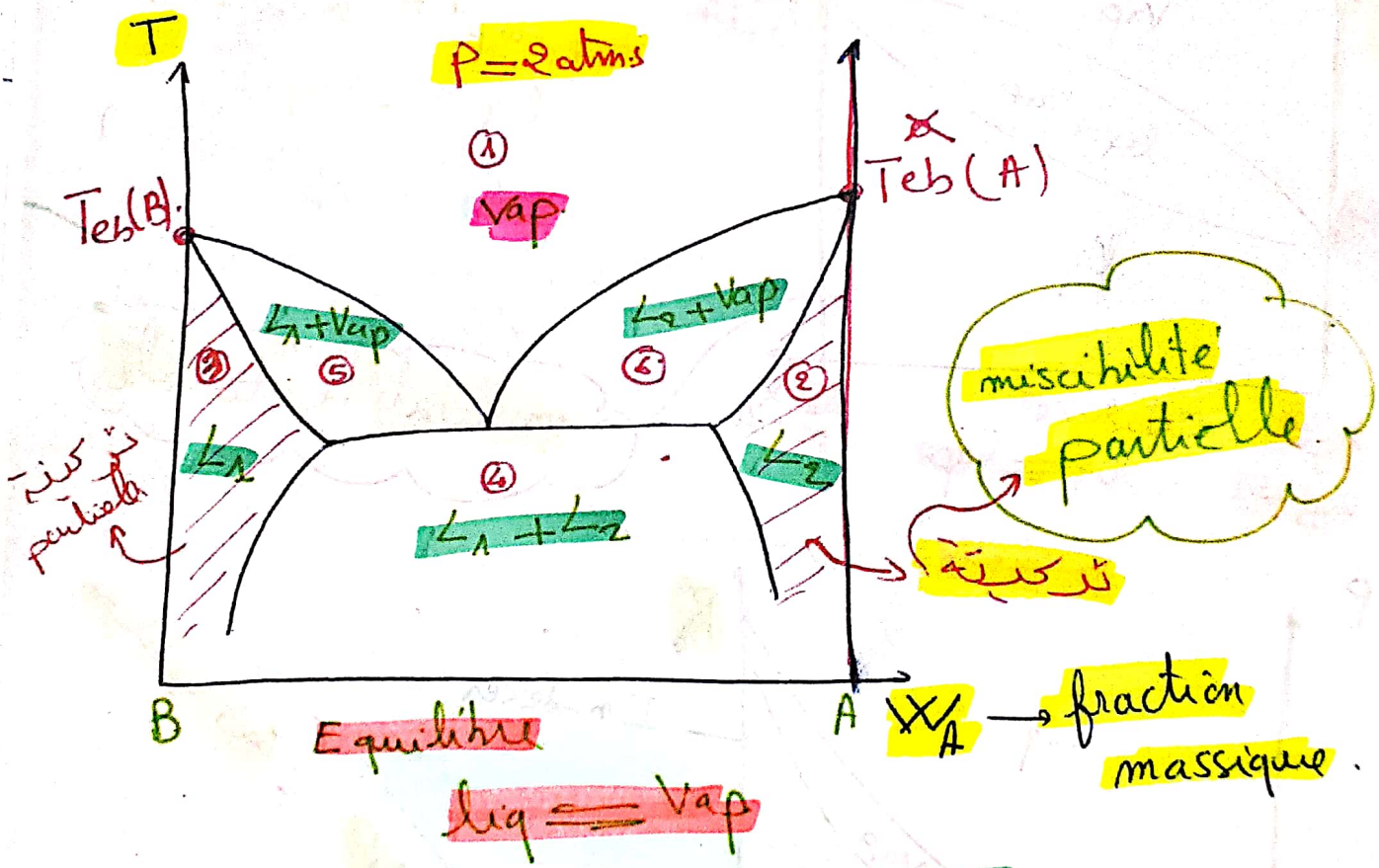
Scanné avec CamScanner



relation entre les pot chimique

$\mu_B^{sd} = \mu_B^{liq}$!

solubilité à l'état solide totale.



miscibilité partielle

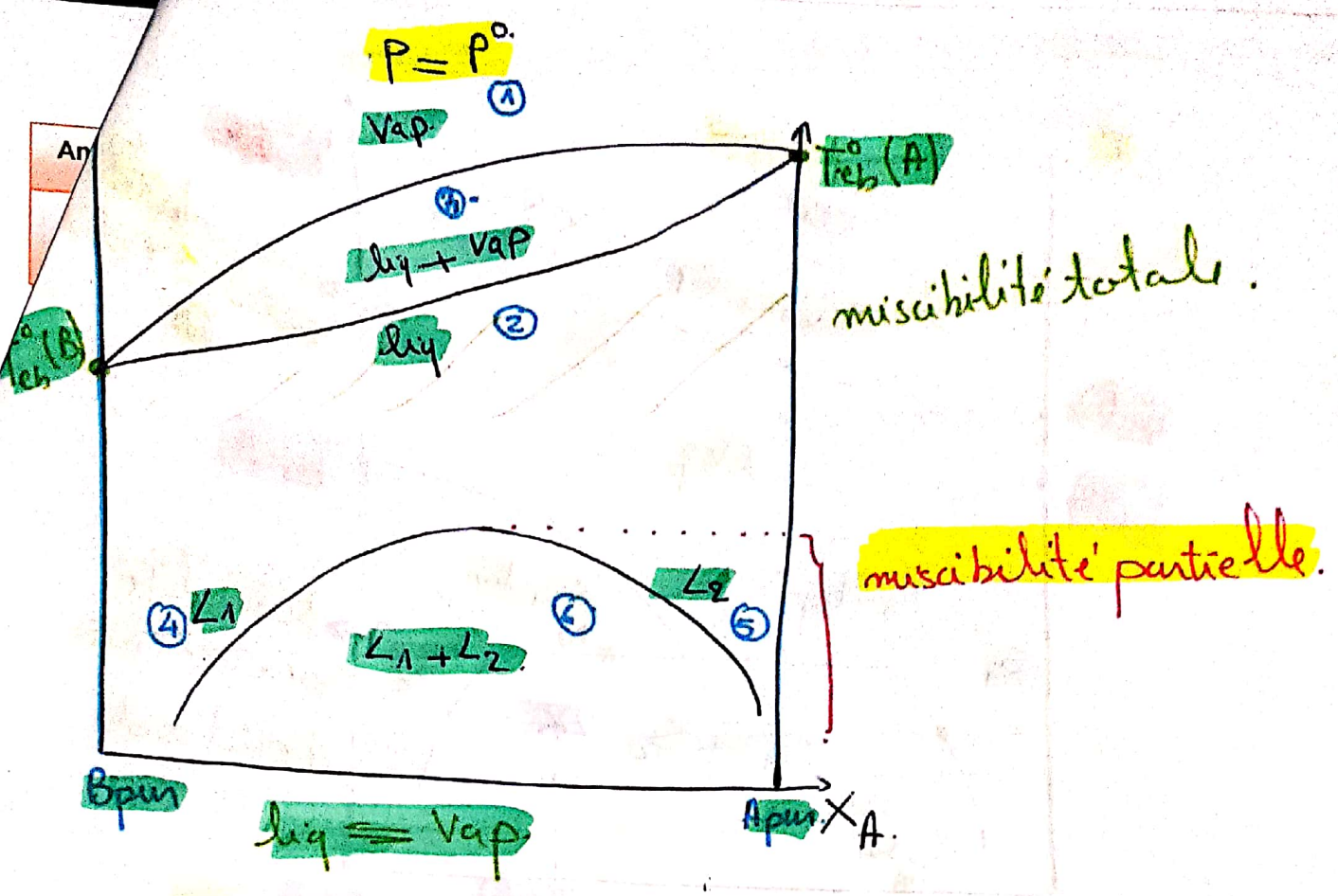
تركيبة غير قابلة

تركيبة

L_1 : solution liquide de A dans B.

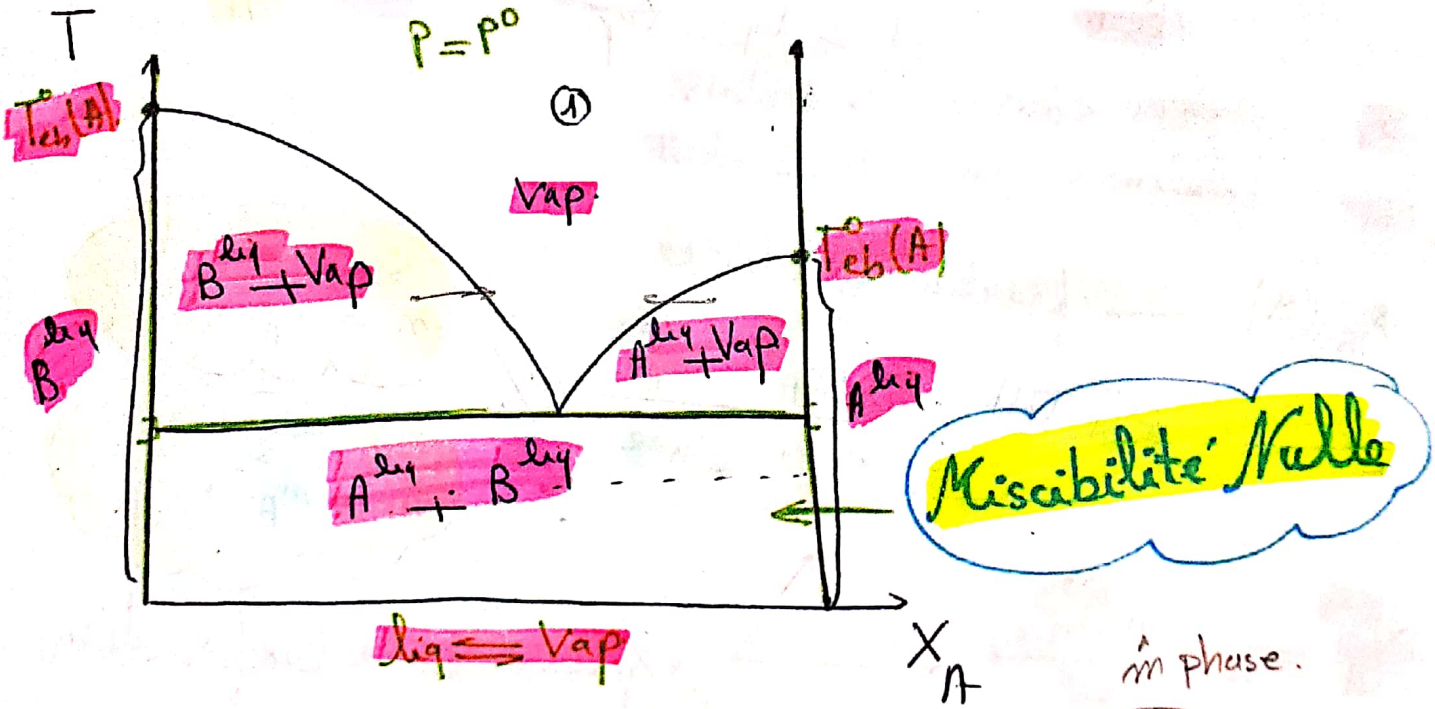
L_2 : solution liquide de B dans A

Scanné avec CamScanner



miscibilité totale.

miscibilité partielle.



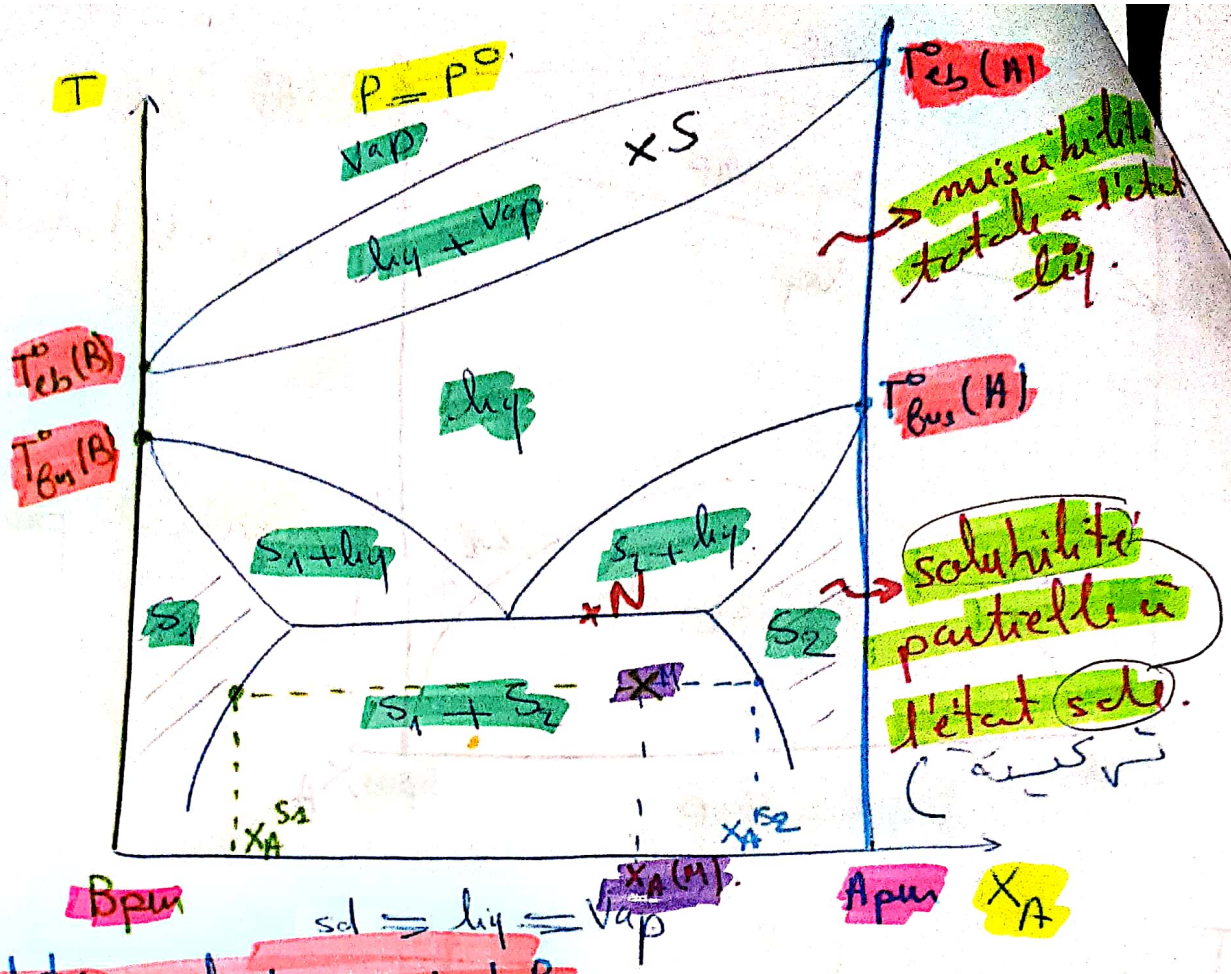
Miscibilité Nulle

Rq $X_A^{\varphi_1} = \dfrac{n_A^{\varphi_1}}{n_A^{\varphi_1} + n_B^{\varphi_1}}$

Ŝi phase.

$X_A^{\varphi_1} + X_B^{\varphi_1} = 1$

Scanné avec CamScanner



→ miscibilité totale à l'état liq.

→ solubilité partielle à l'état sd.

S_1 : solution solide de A dans B.

S_2 : solution " de B dans A.

$X_A(M)$ → fraction globale.

$$X_A(M) = \frac{n_A^{S_1} + n_A^{S_2}}{n^{S_1} + n^{S_2}}$$

$$n^{S_1} = n_A^{S_1} + n_B^{S_1}$$

$$n^{S_2} = n_A^{S_2} + n_B^{S_2}$$

$$X_A^{S_1} = \frac{n_A^{S_1}}{n^{S_1}}$$

$$X_A^{S_2} = \frac{n_A^{S_2}}{n^{S_2}}$$

expression de la fraction molaire.

Scanné avec CamScanner

Expression de la fraction molaire au pt N. global.

$$x_A(N) = \frac{n_A^{S_1} + n_A^{S_2} + n_A^{liq}}{n_t = n^{S_1} + n^{S_2} + n^{liq}}$$

Donner la relation entre les potentiels chimiques de A et B au pt S (s'il s'agit d'un mélange liq I otéct.

on a équilibre liq $\rightleftharpoons$ vap

$$\begin{cases} \mu_A^{liq} = \mu_A^{vap} \\ \mu_B^{liq} = \mu_B^{vap} \end{cases}$$

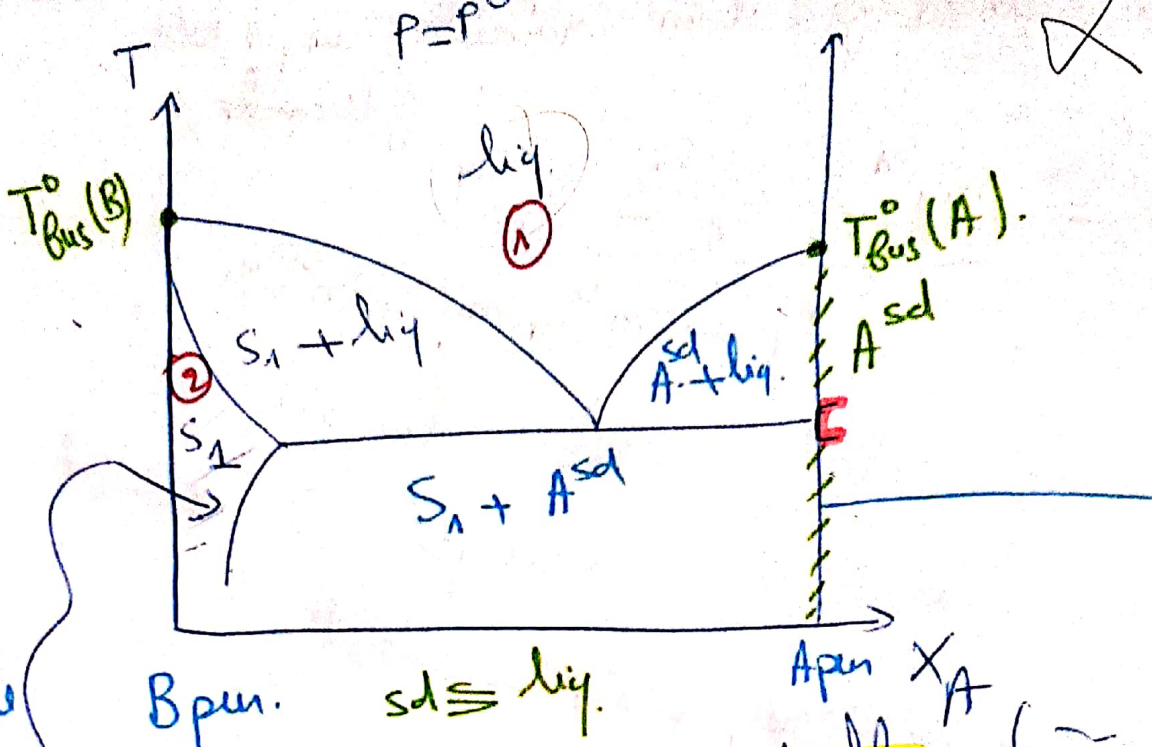
Donner l'expression des potentiels chimiques de A dans les 2 phases.

$$\mu_A^{liq} = \mu_A^{o,liq} + RT \ln x_A^{liq}$$

$$\mu_A^{vap} = \mu_A^{o,vap} + RT \ln \frac{P_A}{P^0}$$

P_A : Pression Partielle.

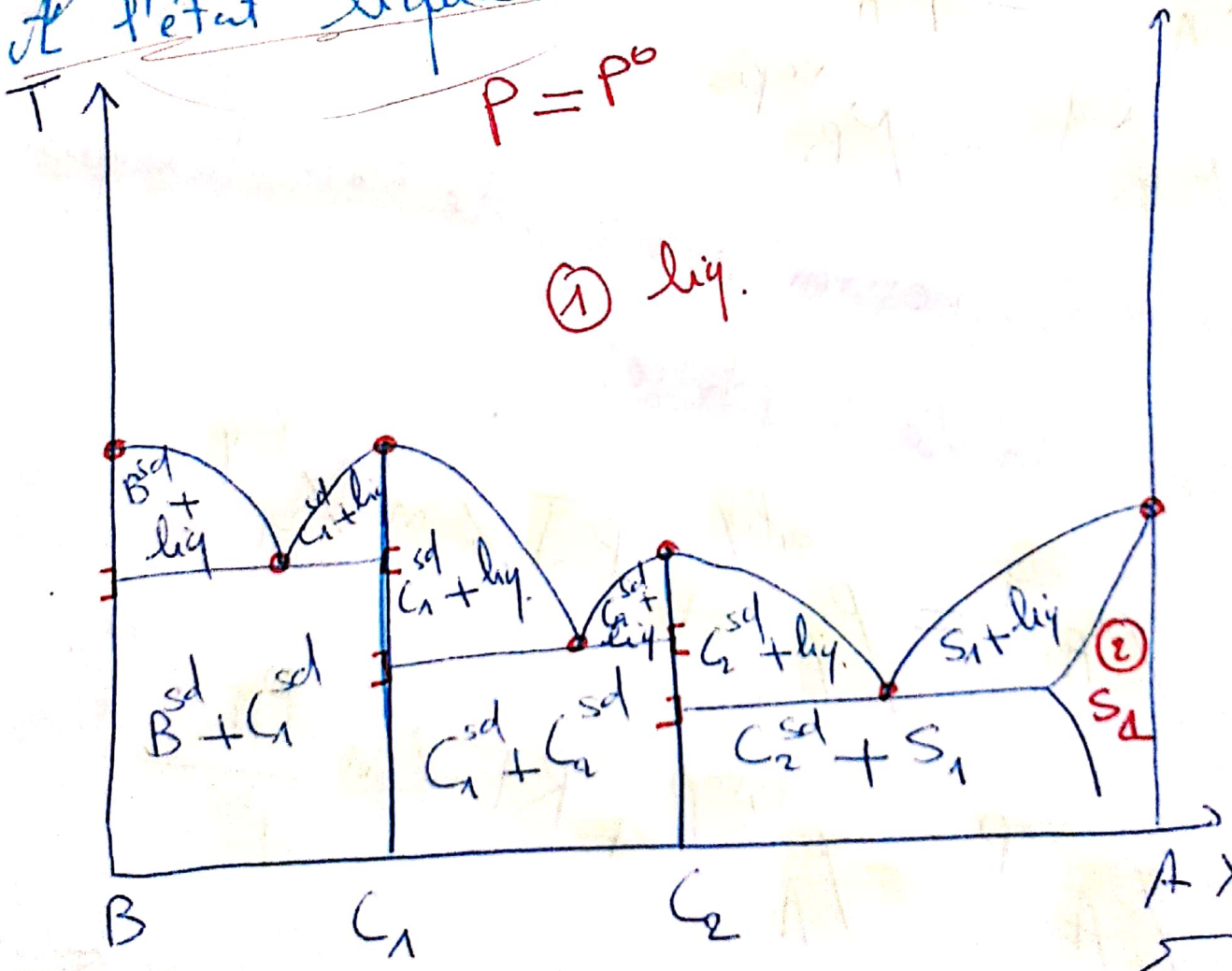
Scanné avec CamScanner



A l'état solide :

- solubilité de A dans B partielle (تركيبة).
- solubilité de B dans A nulle (pas تركيبة).

A l'état liquide : Miscibilité totale.

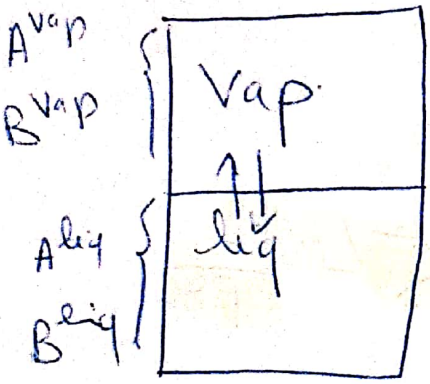


Scanné avec CamScanner

I - Equilibre liq ⟺ vap

A l'équi liquide { Miscibilité totale { Idéal / Réel } ; Miscibilité partielle ; Miscibilité nulle.

(1) Miscibilité totale (liquide)



$$x_A^{vap} = \frac{n_A^{vap}}{n^{vap}} \qquad x_B^{vap} = \frac{n_B^{vap}}{n^{vap}}$$

$$P_A = x_A^{vap} P_t \qquad P_B = x_B^{vap} P_t$$

$$x_A^{liq} = \frac{n_A^{liq}}{n^{liq}}$$

$$n^{liq} = n_A^{liq} + n_B^{liq}$$

$$x_B^{liq} = \frac{n_B^{liq}}{n^{liq}}$$

Rq $x_A^{liq} + x_B^{liq} = 1$

$$x_A^{vap} + x_B^{vap} = 1$$

$\hat{m}$ phase

$$\sum x_i = 1$$

Scanné avec CamScanner

a) Mélange Idéal :

① Donner l'expression de la pression partielle de A en fonction de la fraction molaire de A à l'état liquide.

2→ $P_A = f(x_A^{liq})$??

on a equilibre $liq \rightleftharpoons vap$

$$\mu_A^{liq} = \mu_A^{vap}$$

↓

$$\mu_A^{o,liq} + RT \ln x_A^{liq} = \mu_A^{o,vap} + RT \ln \frac{P_A}{P^o} \quad (1)$$

lorsque A est pur $\begin{cases} x_A^{liq} = 1 \\ P_A = P_A^* \end{cases}$ on remplace.

$$(1) \Rightarrow \mu_A^{o,liq} = \mu_A^{o,vap} + RT \ln \frac{P_A^*}{P^o}$$

d'où $\mu_A^{o,vap} + RT \ln \frac{P_A^*}{P^o} + RT \ln x_A^{liq} = \mu_A^{o,vap} + RT \ln \frac{P_A}{P^o}$

$$\Rightarrow \boxed{P_A = P_A^* x_A^{liq}}$$

Raoult (Idéal)

Scanné avec CamScanner

racer la variation de la pression partielle de A en fonct de x_A^{liq} à T = cste.

$$P_A = P_A^* x_A^{liq}$$

$$\begin{cases} x_A^{liq} = 0 & P_A = 0. \\ x_A^{liq} = 1 & P_A = P_A^* \end{cases}$$

② Tracer $P_B = f(x_A^{liq})$

$$P_B = P_B^* x_A^{liq} \quad \text{(Raoult)}$$

$$P_B = P_B^* (1 - x_A^{liq}).$$

③ Tracer $P_t = f(x_A^{liq})$.

$$P_t = P_A + P_B$$

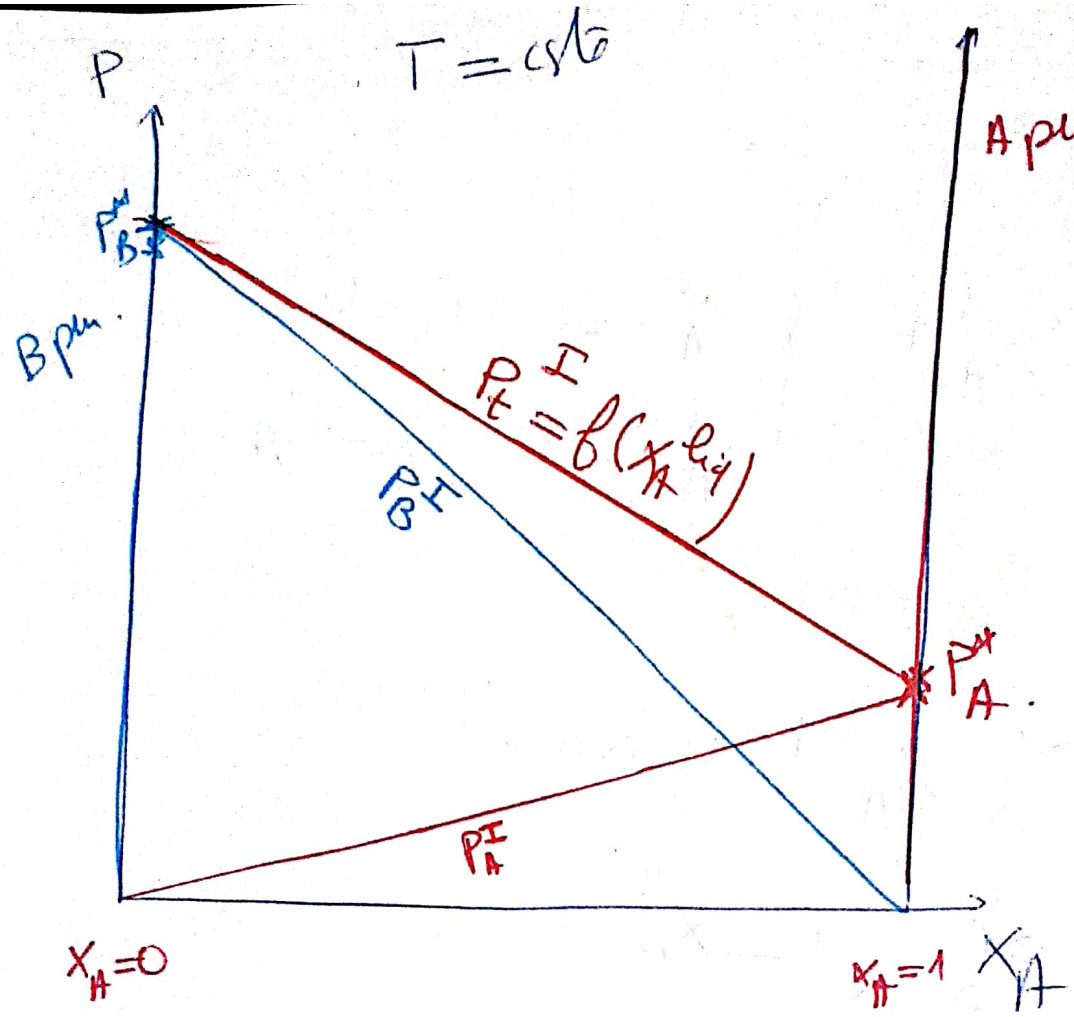
$$= P_A^* x_A^{liq} + P_B^* (1 - x_A^{liq})$$

$$P_t = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A^{liq}$$

↳ courbe d'ébullition.

Droite

Scanné avec CamScanner



Rq

$$x_A^{liq} = \frac{P_t - P_B^{sat}}{P_A^{sat} - P_B^{sat}}$$

Idéal.

tjrs

on a $P_A = x_A^{vap} P_t = P_A^{sat} x_A^{liq}$

$$x_A^{vap} = y_A = \frac{P_A^{sat} x_A^{liq}}{P_t}$$

Scanné avec CamScanner

Année univer

on a. $\ln P_A^{sat} = a - \frac{b}{T}$.

$\ln P_B^{sat} = a' - \frac{b'}{T}$.

on a equilibre liq $\rightleftharpoons$ vap sous $P = 2$ atms.

1) Completer le tableau:

T	300	400	----
y_A			
x_A			

$x_A = x_A^{liq}$ $\quad y_A = x_A^{vap}$

on ~~dit~~ Calcule x_A^{liq}, ensuite x_A^{vap}

on a $x_A^{liq} = \frac{P_t - P_B^{sat}}{P_A^{sat} - P_B^{sat}}$ / $P_A^{sat} = \exp\left(a - \frac{b}{T}\right)$.

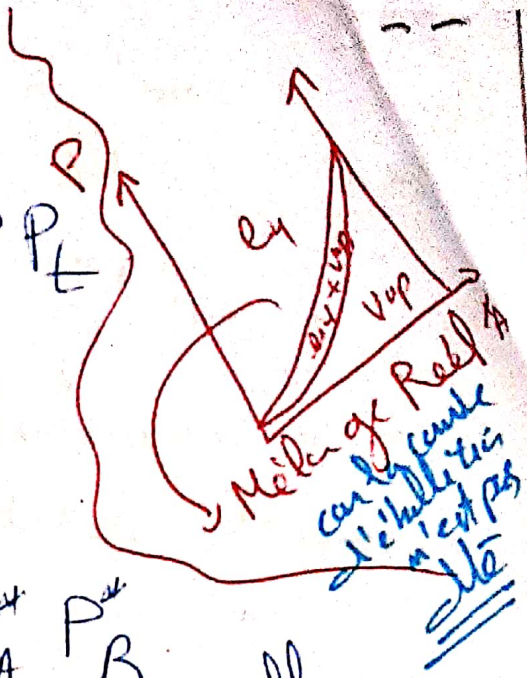
$P_B^{sat} = \exp\left(a' - \frac{b'}{T}\right)$

$x_A^{vap} = \frac{P_A^{sat} x_A^{vap}}{P_t}$.

P_11_

Scanné avec CamScanner

④ Tracer $P_t = f(x_A^{vap})$



on a $P_A = P_A^* x_A^{liq} = x_A^{vap} P_t$

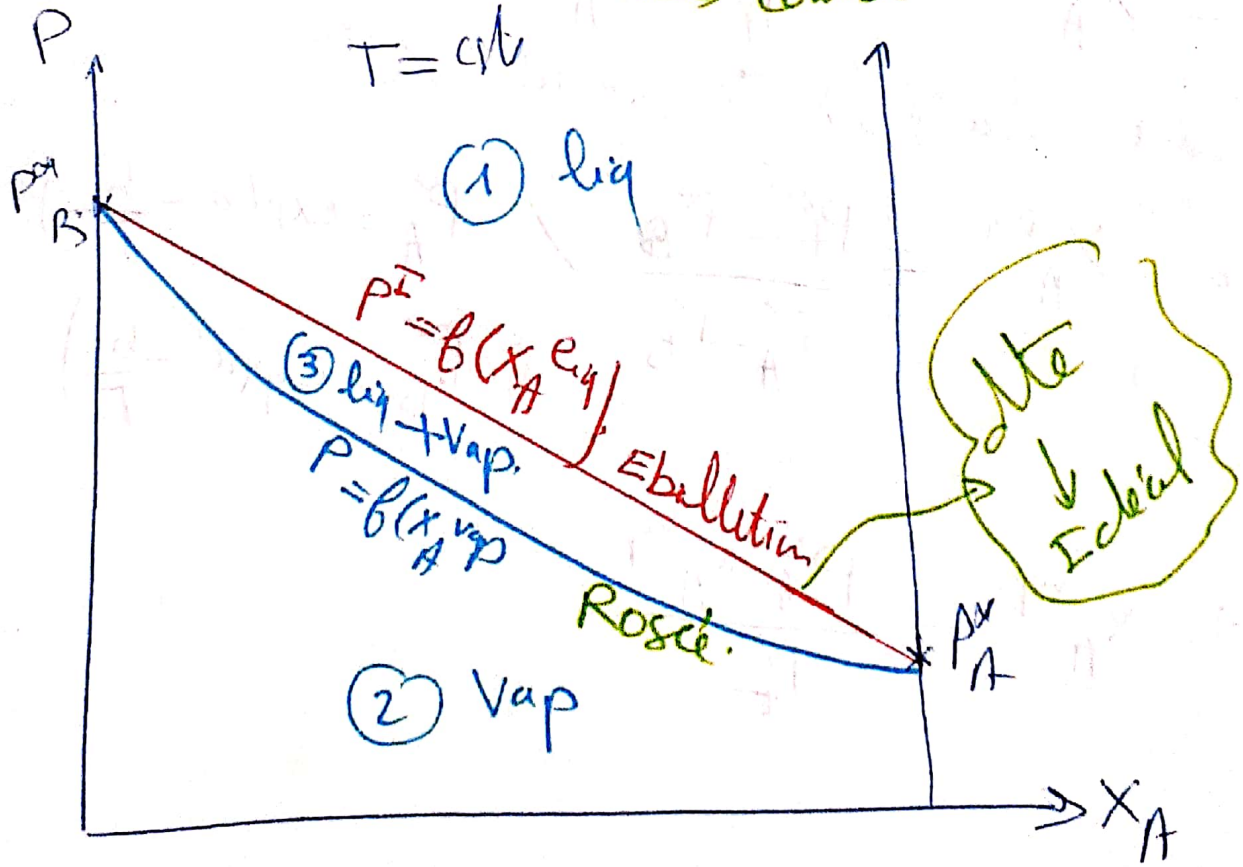
$$\rightarrow x_A^{vap} P_t = \frac{P_A^* (P_t - P_B^*)}{P_A^* - P_B^*}$$

$$x_A^{vap} (P_A^* - P_B^*) P_t = P_A^* P_t - P_A^* P_B^*$$

$$\Rightarrow \boxed{P_t = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* - (P_A^* - P_B^*) x_A^{vap}}}$$

→ allure hyperbole.

→ courbe de Roseb.



Scanné avec CamScanner

Série 11 : DIAGRAMME BINAIRE

Exercice 1

On considère le diagramme binaire liquide vapeur du système N_2-O_2, température en fonction de la fraction molaire x_{O_2} à pression constante (P=1,013 bar) donné sur **figure 1.**

1) Quel est le corps le plus volatil ?

2) On refroidit de l'air sous la pression atmosphérique. L'air est un mélange binaire de dioxyde et de diazote tel que $x_{O_2} = 0{,}21$.

a) Quelle est la température de liquéfaction commençante de l'air ?

b) Quelle est la fraction molaire en dioxygène de la première goutte de liquide ?

c) A quelle température l'air est-il totalement liquéfié?

Quelles sont alors les compositions du liquide et de la vapeur ?

d) On part de 1000 moles d'air. Quelle est la composition du système à 80 K ?mole de

i) Déterminer le nombre de mo chaque phase.

ii) déterminer le nombre de môle de O_2 dans chaque phase.

3) On procède à une distillation fractionnée d'un mélange liquide O_2-N_2 à 15% molaire en O_2.

Qu'obtient-on comme résidu et comme distillat ? Justifier.

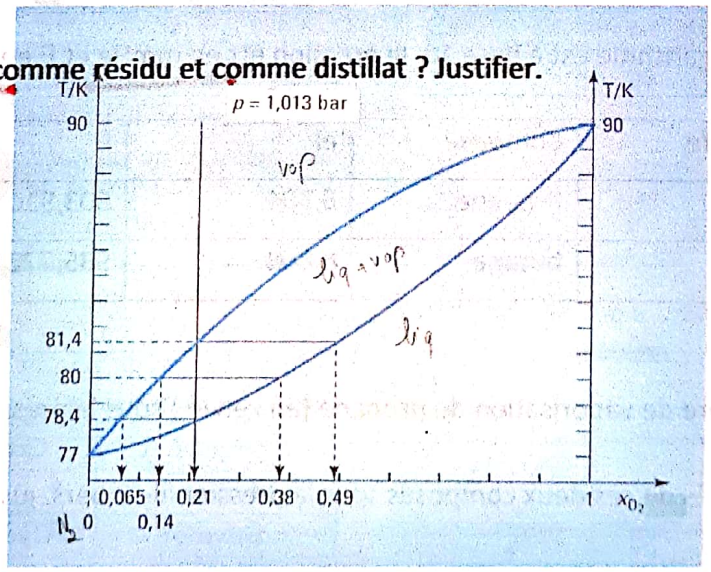


Figure 1 : Diagramme binaire liquide vapeur du système N_2-O_2

Scanné avec CamScanner

Exercice 2

Donnée:

Masse molaires atomique (g/mol) : C = 12 , H = 1

Donnés :

- ***Température de vaporisation du butane sous p= 2 bar : Tvap (butane) = 292,03K***
- ***Pression de vapeur saturante du propane à 260,03K : p*= 3,1bar***
- ***Pressions de vapeur saturantes du butane***

T(K)	*P*(bar)*
284,03	*1,53*
260,03	*0,61*

Conversions :

p=1bar = 10^5 Pa = 750mmHg

T(K) =θ(°C)+ 273,15 ***$\log_{10}(X) = Ln(X) / Ln(10)$***

Diagramme du corps pur

les pressions de vapeurs saturantes du propane (noté A) et du butane (noté B), liquides suivent la loi d'Antoine:

$$\log_{10}(P_i^*) = e_i - \frac{f_i}{d_i+\theta}$$

Dans cette relation le logarithme est à base 10, la pression est en mmHg et θ en °C.

repère	*formule*	*Composé*	ei	fi	di
A	C_3H_8	Propane	6,804	803,810	246,990
B	C_4H_{10}	butane	6,808	935,770	238,789

1) Calculer la température de vaporisation du propane (en kelvin) sous la pression p=2 bar.

2) Comparer les volatilités de ces deux composés sous la pression de 2 bars. justifier la réponse.

3) Afin de pouvoir appliquer la relation de clapeyron plus facilement, nous proposons de convertir l'équation d'Antoine en unités (S.I) et d'utiliser les logarithmes népériens :

Scanné avec CamScanner

$$\text{Ln}(P_i^*) = e'_i - \frac{f'_i}{d'_i+T}$$

dans cette relation le logarithme est népérien, la pression est en Pa et T en K.

Montrer que, dans le cas du propane pur, la nouvelle expression de la pression de vapeur saturante s'écrit comme suit :

$$\text{Ln}(P_i^*) = 20{,}56 - \frac{1850.84}{-26.16+T}$$

4) On se propose d'étudier les propriétés du propane (A) pur à la température 284,03K.

a) Calculer la pression de vapeur saturante (en Pa) du propane à cette température.

b) Si on assimile la phase gazeuse à un gaz parfait, calculer , à 284,03K, le volume molaire du propane (A) pur dans la phase gazeuse saturée.

c) Donner l'expression puis calculer à 284,03K, l'enthalpie molaire de vaporisation du propane $\Delta_{vap}H^*_{m,A}$; sachant que le volume molaire du propane (A) pur dans la phase liquide saturée est égal à $Vm^{*liq} = 86$ cm^3/mol

Diagramme binaire

Le gaz de pétrole liquéfiés carburant (GPL-C) sont constitués d'un mélange de propane C_3H_8 et de butane C_4H_{10} . Ils servent de combustibles et sont stockés et manipulés sous la forme de liquides sous pression . ils sont incolores et leurs vapeurs sont plus denses que l'air .

Partie A

Dans cette partie on se propose de tracer le diagramme binaire isobare liquide -vapeur du système propane (A)- butane (B).

Les résultats des modélisations effectuées sous la pression de 2 bar , sont regroupés dans le tableau suivant:

T(K)	292,03	284,03	275,03	260,03	251,03	?
x_A	0,00	?	0,23	0,56	0,86	1,00
y_A	0,00	0,31	0,57	?	0,97	1,00

A l'équilibre on définit la constante "Ki" appelée coéficient d'équilibre , comme étant le rapport des fractions molaires en phase vapeur et liquide:

Scanné avec CamScanner

$$K_i = \frac{yi}{xi}$$

1) Montrer que dans le cas d'une solution idéale en équilibre avec un mélange de gaz parfaits ce coefficient s'ecrit sous la forme :

$$K_i = \frac{p^\circ}{p}$$

2) Calculer sous la pression p = 2 bar, les valeurs des coefficients d'équilibre K_A pour le propane A et K_B pour le butane B aux températures de 284,03 K et 260,03K.

T(K)	K_A	K_B
284,03 K		
260,03K		

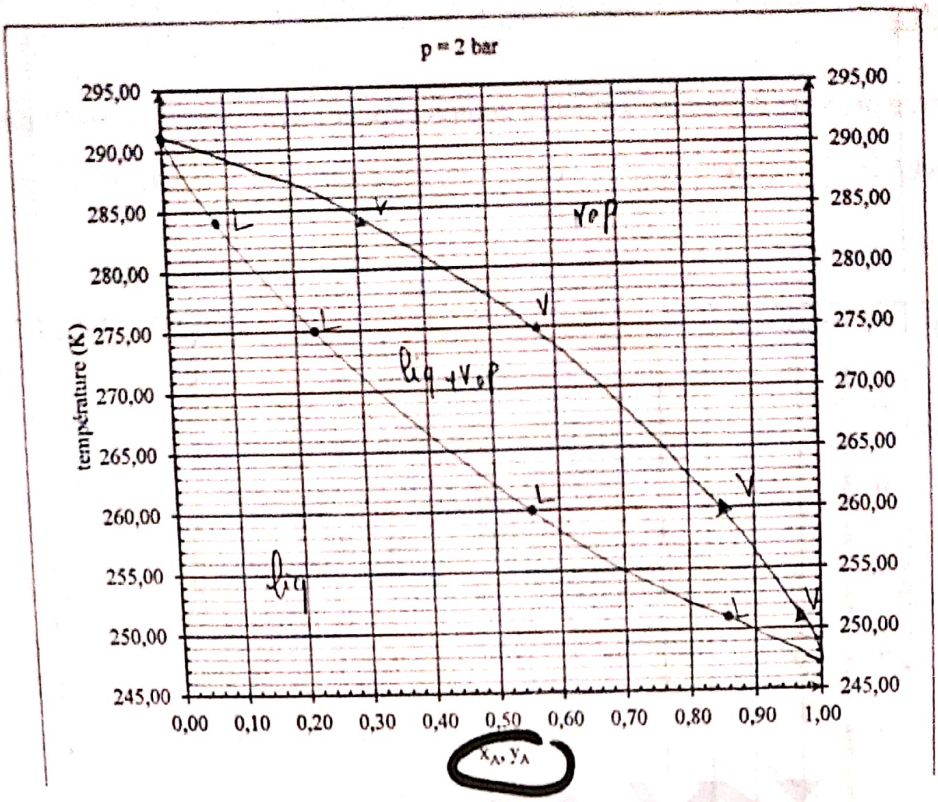
3) Etablir l'expression donnant la composition de la phase liquide xA à l'équilibre en fonction de K_A et K_B.

4) Compléter les valeurs manquantes du tableau suivant.

T(K)	292,03	284,03	275,03	260,03	251,03	?
x_A	0,00	?	0,23	0,56	0,86	1,00
y_A	0,00	0,31	0,57	?	0,97	1,00

5) Placer tous les points qui manquent dans le diagramme ci-dessous et tracer ensuite les courbes d'équilibre liquide - vapeur du système propane A - butane B.

Scanné avec CamScanner



Partie B

6) Nommer les courbes obtenues et indiquer la nature de chacune des phases présentes dans les différents domaines .

7) Considérons un mélange liquide de fraction massique WA = 0.82

a) A quelle température commence la vaporisation de ce mélange si l'on chauffe à pression constante égale à 2 bar.

b) Quelle est la composition de la première bulle de gaz formée à cette température.

8) une phase gazeuse de fraction molaire yA = 0,57 et un liquide de fraction molaire xA = 0.2 peuvent-il exister en équilibre sous la pression de 2 bar. Si oui à quelle température.

9) Sous la pression 2 bar, un mélange gazeux de composition 60% molaire en butane contenant 5 moles de butanes et propane est refroidi à pression constante.

a) Déterminer la température à laquelle 50% du mélange initial est condensé.

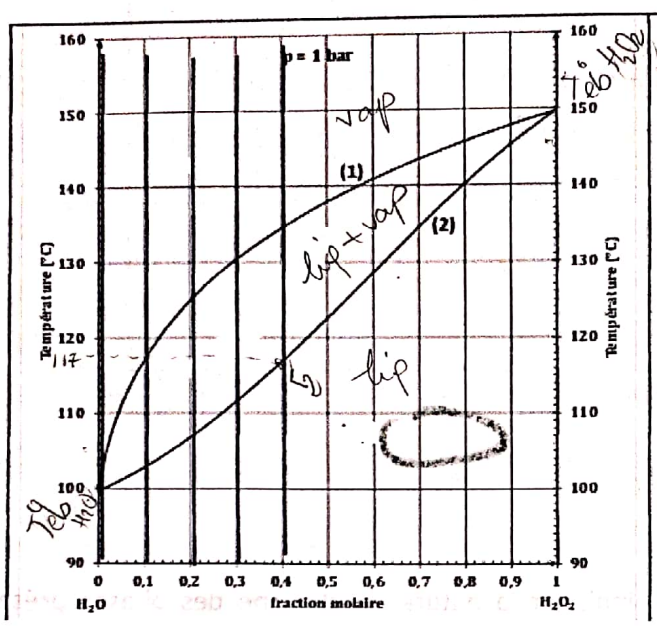
b) Déterminer le nombre de moles de propane liquide à cette température.

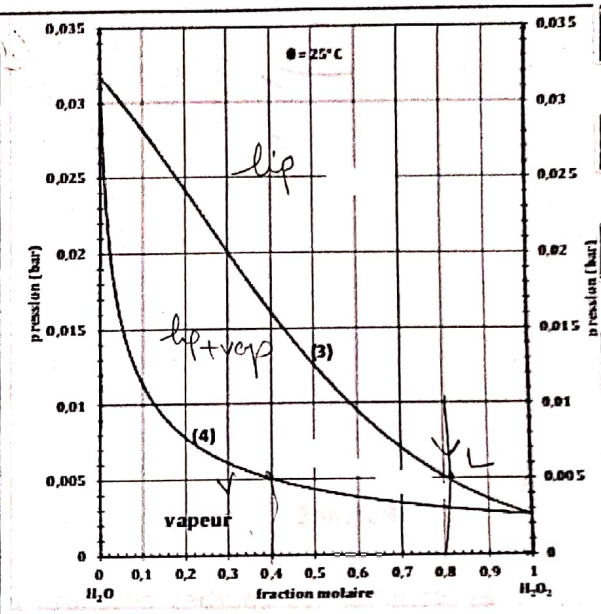
c) Combien reste-t-il de moles de butane dans la phase gazeuse.

Scanné avec CamScanner

Exercice N 3

on se propose d'étudier l'équilibre liquide-vapeur du mélange eau (H_2O)-peroxyde de dihydrogène (H_2O_2) appelé aussi eau oxygénée. Les diagrammes isobare et isotherme sont donnés ci-dessous





1) Indiquer sur les deux diagrammes la nature des phases en présence dans chaque domaine.

2) Nommer les courbes (1), (2), (3) et (4).

3) 3-a) Quelle est la température d'ébullition standard de H_2O_2 pur ?

3-b) Quel est le liquide le plus volatil ? Justifier la réponse.

3-c) Le mélange liquide eau-eau oxygénée est-il idéal ? Justifier la réponse.

4) À pression constante (p = 1 bar), on chauffe 10^{-3} mol d'un mélange (eau + eau oxygénée) liquide noté L_1 , de fraction molaire initiale $(X_{H2O2})_{init}$. Lorsqu'on atteint la te mpérature de début de l' ébullition, le liquide L_1, émet de la vapeur de composition $Y(H_2O_2)_{émis}$. Le liquide noté L_2 de même composition que cette vapeur a une température d'ébullition standard égale à 117°C.

4-a) Quelle est la composition du liquide L_2 ?

4-b) En déduire la composition du liquide L_1 : $(X_{H2O2})_{init}$

5) À température constante égale à 25°C, on fait diminuer la pression d'un mélange liquide (eau + eau oxygénée) de composition X_{H2O2}=0,8.

Scanné avec CamScanner

5-a) À quelle pression **p1** observe-t-on l'apparition de la première bulle de vapeur ?

5-b) Quelle est la composition de cette vapeur en H_2O_2 ?

5-c) Déterminer la fraction molaire globale $X_{H2O2}glob$ du système diphasé maintenu à la température de 25°C et sous la pression p_1, sachant que la quantité de matière (nombre de mole) totale est égale à 10^{-3} mol et celle de la vapeur est égale à $2,5\ 10^{-4}$ mol.

Exercice N 4 ✓

Étude du système HF-UF_6

Données numériques :

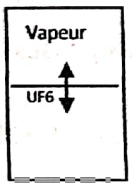
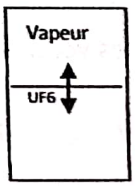
Constante des gaz parfaits : $R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$: $UF_6 = 352,02$; F=19 ; H= 1

Conversion : ~~1bar~~ = 10^5 Pa = 760 mmHg et 1 cmHg = 10 mmHg
1,013 bar

On supposera que les gaz ont un comportement parfait et que les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans les domaines considères et que l'effet de la pression est négligeable sur les équilibres entre phases considérées.

Diagramme des phases de hexafluorure d'uranium UF_6 pur

		Équilibre liquide - vapeur	Équilibre solide - vapeur
	Système		
a)	phénomène		
b)	Fraction molaire en phase liquide	X_{UF6}=	

Scanné avec CamScanner

c)	Fraction molaire en phase vapeur	y_{UF6}=	
d)	Expression du potentiel chimique en phase Vapeu	μ_{UF6}^{vap} =	μ_{UF6}^{vap}
e)	Expression du potentiel chimique en phase liquide ou solide	μ_{UF6}^{liq} =	μ_{UF}^{sd} =
f)	Condition d'équilibre		
	Tension de vapeur mmHg	$\log_{10}(p) = 7{,}538 - \frac{1511}{T(K)}$	$\log_{10}(p) = 10{,}646 - \frac{2559}{T(K)}$

1/ Compléter le tableau suivant :

2/ Calculer la température de sublimation standard de UF_6.

3/ Déterminer les conditions (p et T) pour que UF_6 coexiste sous les trois phases liquide, vapeur et solide.

4/ Etablir les expressions puis calculer à la température du point triple :

4-a) l'enthalpie de vaporisation de UF_6.

4-b) l'enthalpie de fusion de UF_6 sachant que l'enthalpie de sublimation est de 48,99Kj.mol^{-1}.

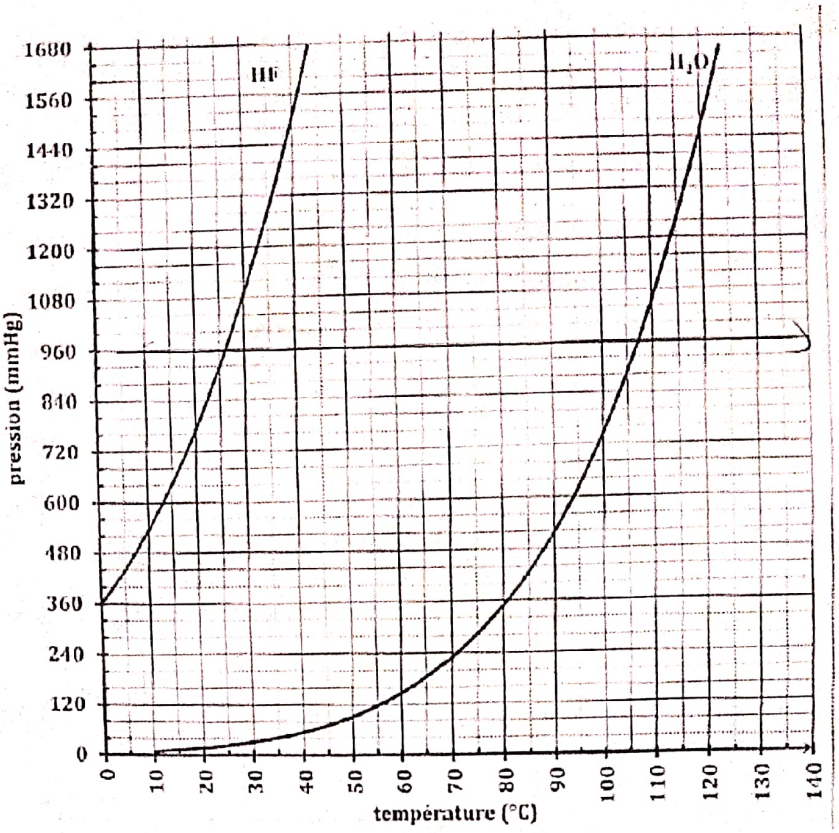
5) En un point de coordonnées θ= 50°C et p=533,43 mmHg appartenant à la courbe de sublimation les volumes molaires de UF6 dans les deux phases sont :

$V^{sd}_{m.UF6}$=7,132×10^{-5}m^3.mol^{-1} et $V^{vap}_{m.UF6}$=1,81×10^{-2}m^3.mol^{-1}

Considérons une mole d'UF_6 placée dans un système fermé de volume V=0,1 litre maintenu à θ= 50°C et p=533,43 mmHg. Déterminer le volume de la phase solide V^{sd}_{UF6}. Et celui de la phase vapeur V^{vap}_{UF6}.

II- Sur la figure ci dessous , on donne en fonction de la température (en °C) , les pressions de vapeur saturante (en mmHg) de l'eau liquide et du fluorure d'hydrogène liquide :

Scanné avec CamScanner



1) Déterminer graphiquement les températures d'ébullition de H2O et de HF sous 1,013 bar.

2) quel est le composé le plus volatil? justifier?

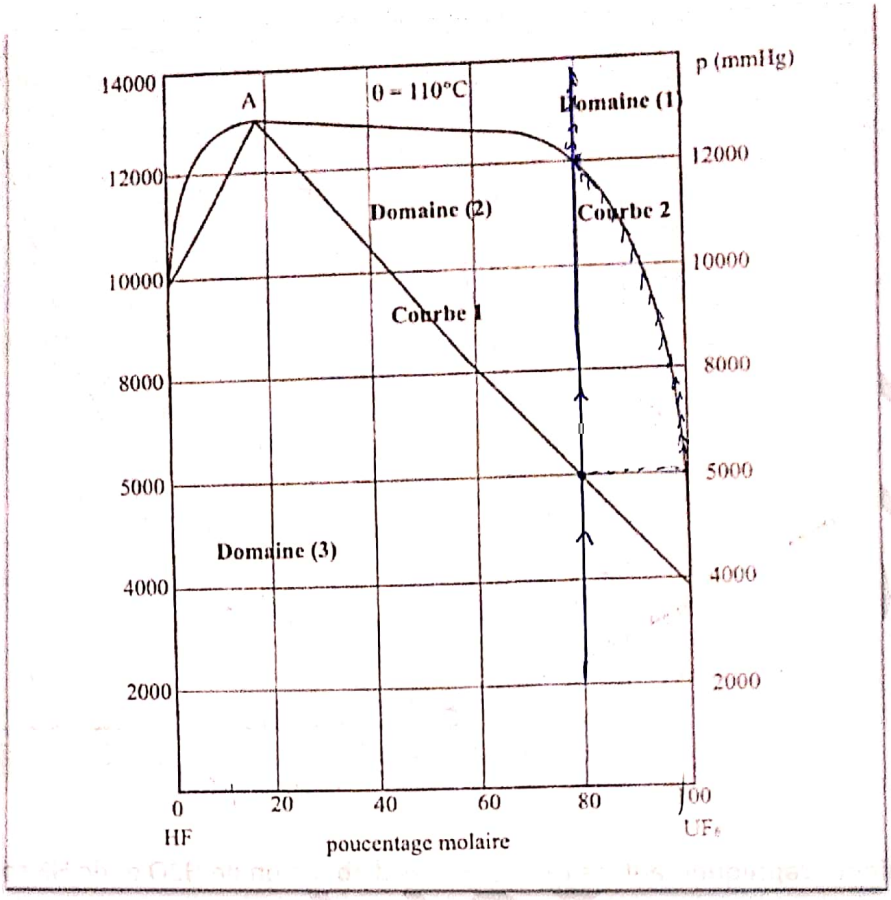
3) Quel est l'effet d'une diminution de la pression sur les points d'ébullition d'eau et de fluorure d'hydrogène?

4) Dans quelle phase l'eau est stable à ($\theta 1$= 110°C, P1 = 1120mmHg) et ($\theta 2$= 105°C, P2 = 840mmHg)

Diagramme binaire

Le diagramme binaire liquide-vapeur du système HF-UF_6 à la température de 110°C est représente ci-dessous. (En abscisse est porté le pourcentage en molaire UF_6 et en ordonnée la pression en mmHg).

Scanné avec CamScanner



6-a) Préciser les phases présentes dans les différents domaines du diagramme, numérotés de(1) à (3).

6-b) Indiquer le nom des courbes frontières.

Courbe 1 :

Courbe 2 :

6-c) Quelles sont les différences entre un mélange azéotropique tel que le point « A » et un corps pur.

6-d) On procède à une distillation fractionnée d'un mélange liquide UF_6-HF à 15% molaire en UF_6.

Qu'obtient-on comme résidu et comme distillat ? Justifier.

7)Représenter l'allure de la courbe d'analyse de pression obtenue lors de la compression progressive de la vapeur de composition %y UF_6= 80%, entre 4000 mmHg et 14000 mmHg.

Scanné avec CamScanner

8) En maintenant la pression constante égale à 8000 mmHg et à la température de 110°C, on ajoute progressivement d'UF_6 à un système considère de 1g de HF pur. Donner l'expression puis calculer la masse minimale d'UF_6 qu'il faut ajouter pour obtenir un système biphasé.

9) On augmente la pression sur un mélange gazeux de composition molaire en HF= 20% de 2000 jusqu'à 14000 mmHg.

9-a) Représenter sur le diagramme le chemin suivi par le point représentatif de la phase liquide au cours de cette compression.

(à effectuer sur le diagramme précèdent)

9-b) Une mole de ce mélange est portée à 8000 mmHg, à la température 110°C. Déterminer :

i) les quantités de matière des phases en équilibre sous cette pression.

ii) la quantité de matière de HF contenue dans chacune des phases

Exercice N 5

A- ATOMISTIQUE

1) Donner la structure électronique de l'atome d'argent dans son état fondamental.

2) En déduire, la position de l'élément dans le tableau périodique .

3) L'argent donne naissance à l'ion Ag+.

4) Le cuivre est situé au dessus de l'argaent dans la classification périodique . en déduire son numéro atomique et donner sa structure électronique à l'état fondamental.

	Cu	
Pd	Ag Z = 47	Cd

B- Cristallographie

En présence du dioxygène , l'argent s'oxyde pour donner l'oxyde argenteux Ag2O . Dans cet oxyde les anions O2- occupent une maille cubique centrée. Les coordonnées réduites des cations Ag+ sont : (1/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 1/4, 3/4) ; (3/4, 3/4, 3/4)

Scanné avec CamScanner

5) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.

6) En se limitant à une seule maille , représenter la trace des ions sur le plan de la famille (0 2 0) le plus proche de celui passant par l'origine.

7) Déterminer le nombre de groupements formulaires par maille.

8) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de cet oxyde (en g/cm^3)

C- Diagramme Binaire

On donne :

Constante d'Avogadro N = 6,02 10^{23} mol^{-1}.

Masses molaires en (gmol-1) Ag= 108 , O = 16, Cu =63.5

Paramètre de la maille cubique de Ag_2O: a = 472pm.

I- Mélange Idéal

L'argent(noté A) et le cuivre noté B sont deux composés miscibles en phase liquide et ayant un comportement idéal. En phase gazeuse, le mélange est considéré comme un gaz parfait.

1) Sachant que la phase gazeuse est en équilibre avec le mélange liquide.

a) Etablir l'expression partielles p_A de A en fonction de la fraction molaire dans la phase liquide X_B.

b) Donner l'expression de la pression partielle de B en fonction de XB.

c) Déduire l'expression de la courbe d'ébullition isotherme.

2) Représenter sur la figure ci-dessous , les courbes $p_A = f(X_B)$ et $p_B = f(X_B)$

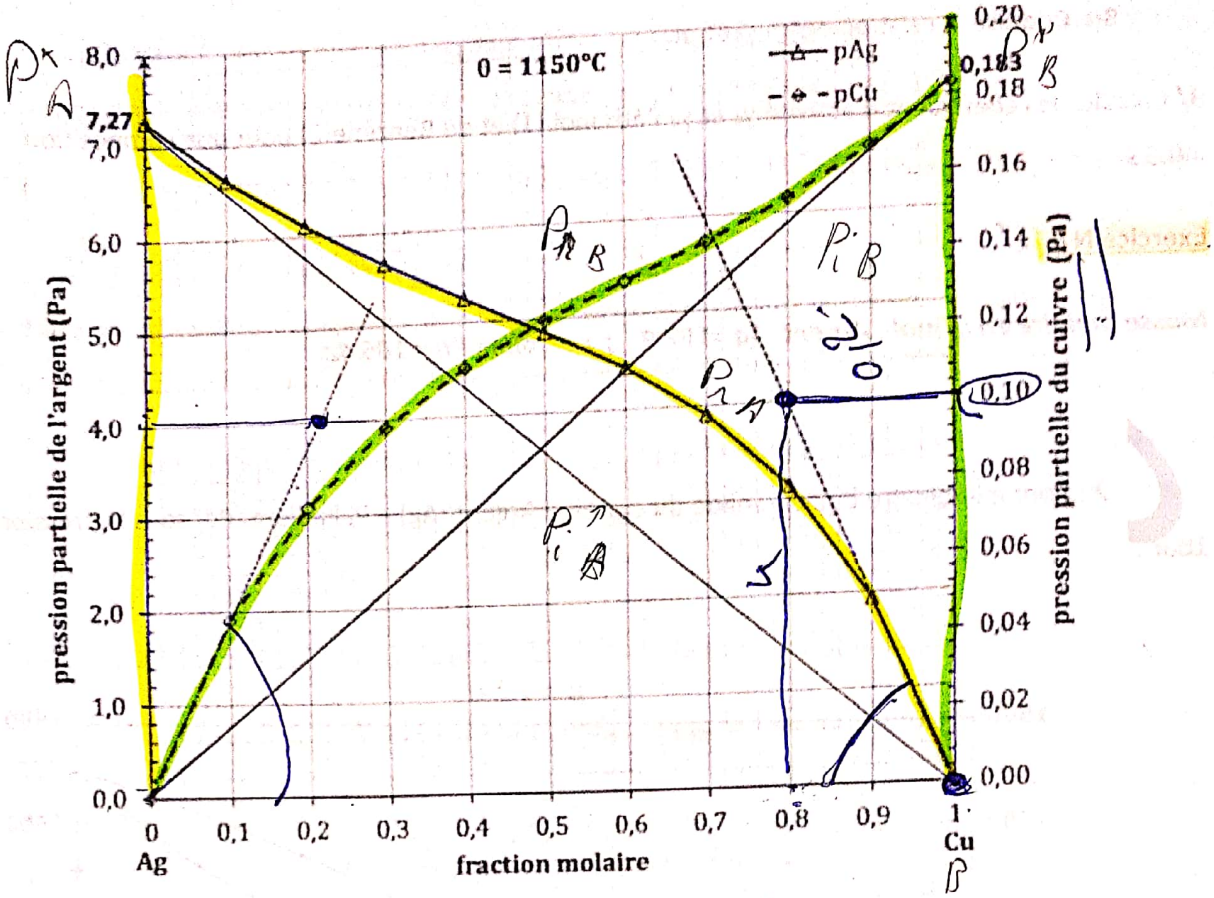
3) Quel est le composé le plus volatil? Justifier la réponse.

II- Mélange Réel

Le mélange réel s'éloigne ce pendant de l'idéalité précédente et on obtient un diagramme binaire liquide vapeur isotherme à un seul fuseau mais déformé.

A l'aide des mesures expérimentales effectuées à 1150°C on a pu construire les courbes donnant les variations des pressions de vapeur P_A et P_B en fonction de la fraction molaire en phase liquide X_B.

Scanné avec CamScanner



4) Le mélange cuivre argent se fait-il avec absorption ou dégagement de chaleur? justifier?

5) Déterminer les constantes d'henry de A et de b à 1150°C.

6) Une solution diluée d'argent A dans le cuivre B de fraction massique $W_A = 0,005$ est mise en équilibre avec sa vapeur à 1150°C.

a) Donner l'expression puis calculer les fractions molaires XA et XB dans la phase liquide.

b) Déterminer les fractions molaires X_A et X_B dans la phase vapeur si on considère qu'a cette composion l'argent A suit la loi d'Henry.

7) Est il possible de séparer l'argent et le cuivre à 1150°C. Justifier la réponse.

8/ On se propose d'étudier l'équilibre liquide –vapeur d'un constituant 'i' dans un mélange binaire.

8-a- Rappeler l'expression du potentiel chimique μ_i^{gaz} de ce constituant en fonction de son potentiel chimique standard à la température T, en supposant que la phase gazeuse est parfaite.

8-b- Rappeler aussi la relation entre le potentiel chimique μ_i^{liq} de ce constituant et son coefficient d'activité γ_i (référence corps pur) dans le cas où le mélange est supposé non idéal.

Scanné avec CamScanner

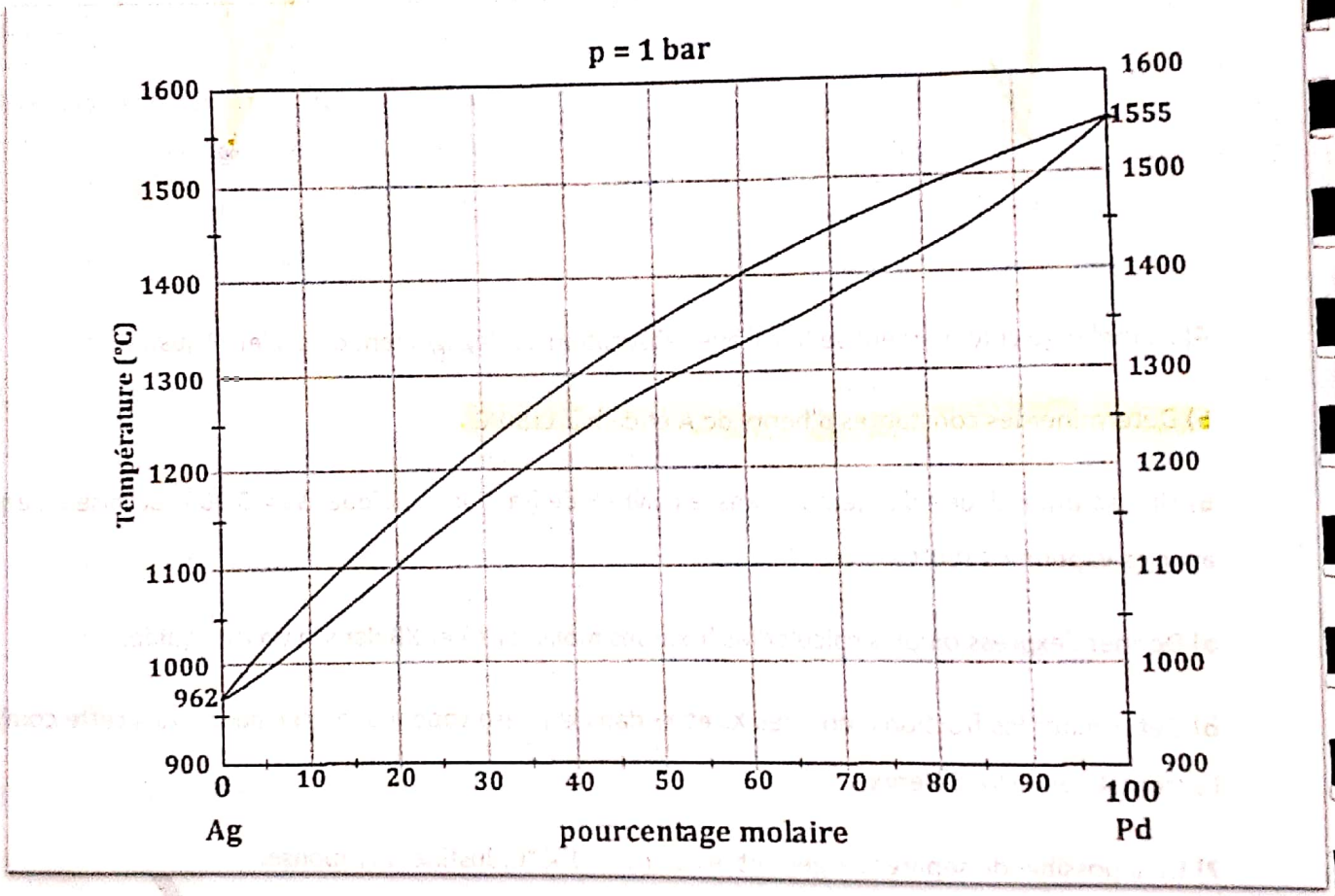
8-c-Déduire la relation entre γ_i et pi.

9/ Calculer les coefficient d'activité γ_1 et γ_2 l'éthanol (1) et du Benzène(2) pour une composition x_1 = 0.55.

Exercice N 6 ✓

Masse molaire en g/mol : Argent Ag =107.9 ; Paladium Pd = 106.42

On donne le binaire liquide-solide du système Argent (Ag) – Palladium (Pd) sous la pression de 1bar .



1) Indiquer sur le diagramme la nature des phases en présence dans chaque domaine.

2) On considère 10 moles d'alliage à 70% (pourcentage molaire) du paladium.

2-a) Comment doit on choisir la température pour avoir un système diphasé à l'équilibre.

Scanné avec CamScanner

2-b) On choisit une température égale à 1400°C . Donner , à l'équilibre les quantités de matière du paladium présentes respectivement dans la phase solide et dans la phase liquide .

3) A partir du diagramme binaire, déterminer les températures de fusion sous 1 bar de l'argent pur $\theta fus(Ag)$ et du paladium pur $\theta fus(Pd)$.

4) Dans ce qui suit on considère que la solution solide argent-paladium se comporte comme une solution Idéale. On note X_{Ag}^{liq} la fraction molaire de l'argent dans cette solution liquide .

4-a) Donner l'expression du potentiel chimique μ_{Ag}^{liq} de l'argent liquide de la solution en fonction de X_{Ag}^{liq} , T et $\mu^*_{Ag}{}^{liq}$. On rappelle que $\mu^*_{Ag}{}^{liq}$ désigne le potentiel chimique de l'argent liquide pur à la température T.

4-b) la fraction massique de l'argent dans cette solution est notée W_{Ag}^{liq}

i) Montrer que le potentiel chimique μ_{Ag}^{liq} s'écrit sous la forme :

$$\mu_{Ag}^{liq} = \Gamma^{liq}(T,P) - R \times T\, Ln\left(1 + \frac{1-W_{Ag}^{liq}}{k \times W_{Ag}^{liq}}\right)$$

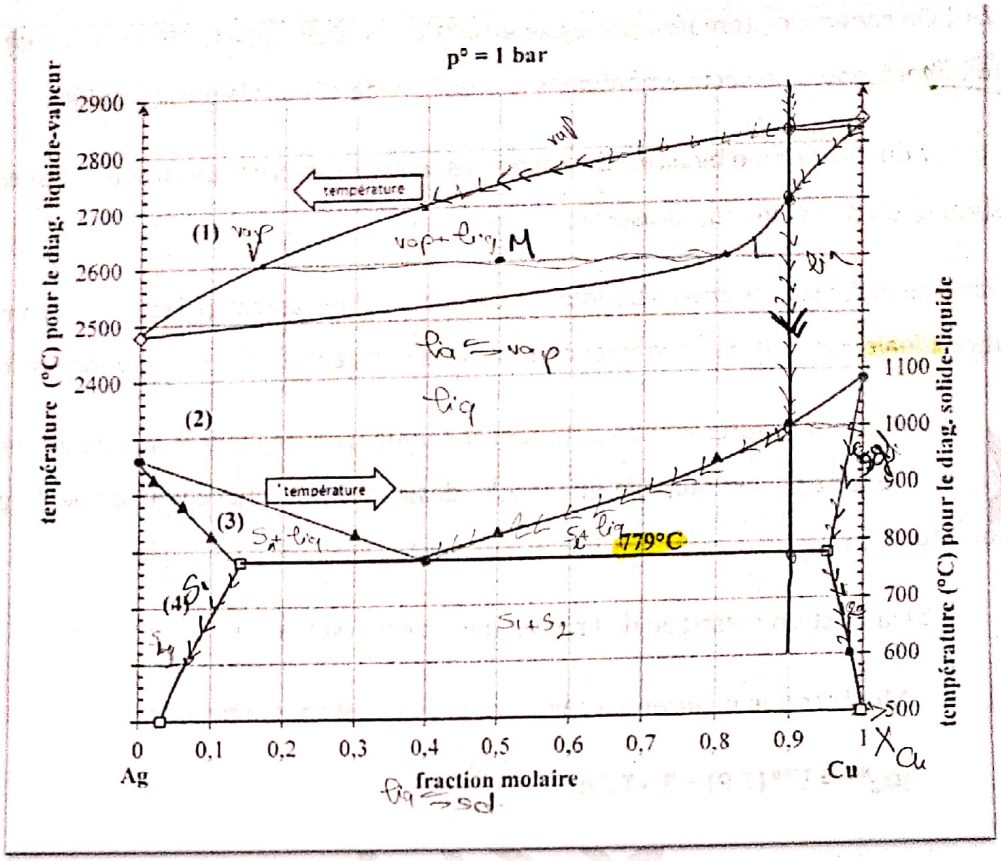
ii) Déduire l'expression de k en fonction des masses molaires M_{Ag} et M_{Pd}.

iii) Identifier la fonction Γ^{liq}.

Exercice N 7 ✓

On donne les diagrammes d'équilibre liquide- solide et liquide - vapeur des mélanges argent- cuivre sous la pression de 1bar.

Scanné avec CamScanner



1) Indiquer la nature des phases présentes dans les domaines numérotés de (1) à (4).

Domaine (1) :	**Domaine (3) :**
Domaine (2) :	**Domaine (4) :**

2) Un mélange formé de 1,7 g d'argent et de 1g de cuivre pris initialement à 2400 °C est chauffé.

2-a) Dans quel état physique se trouve le mélange considéré à la température 2400°C.

2-b) A quelle température apparaissent les premières bulles de vapeur?

2-c) Donner les expressions puis calculer les quantités de matière de la vapeur et du liquide en équilibre à 2600°C?

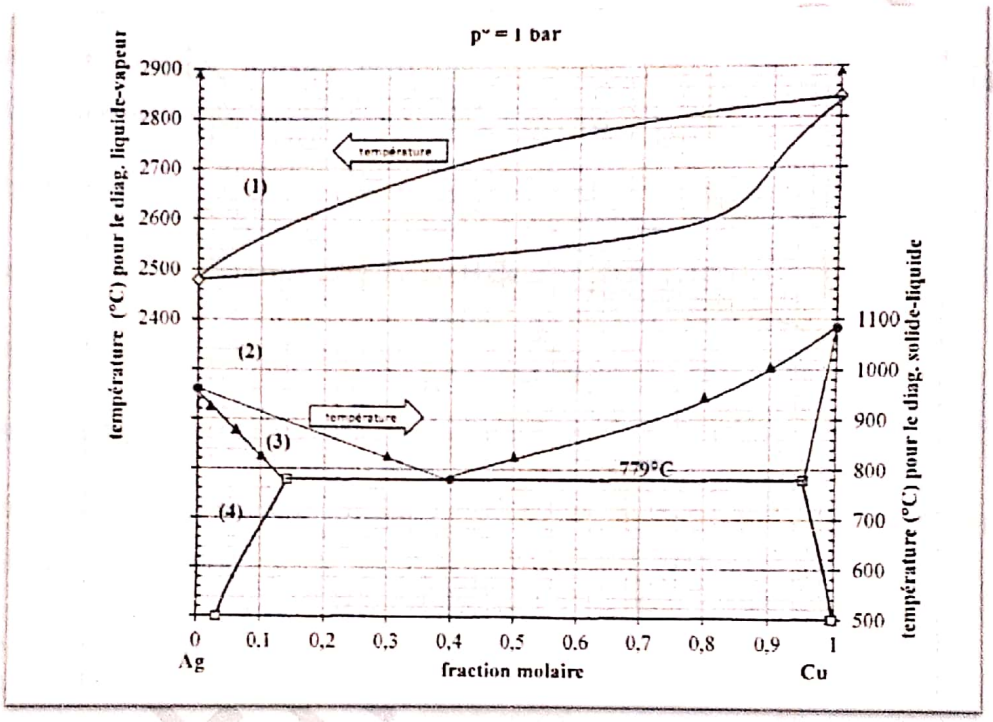
2-d) Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide, si on continue à chauffer ce mélange?

Scanné avec CamScanner

2-e) On porte le système précédent à la température de 2900°C , puis on ajoute 0,127 mol de cuivre en phase vapeur. le système ainsi obtenu et ensuite refroidi jusqu'à 600°C;

i) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique de ce refroidissement .

ii) Représenter sur le diagramme ci-dessous par trois couleurs différentes les chemins suivis par les points représentatifs solide(s), liquide et vapaur au cours du refroidissement.



3) Ecrire l'équation de l'équilibre obtenu su le palier invariant à 779°C tout en précisant le nom de la transformation.

4) Une des solutions solides Cu-Ag cristallise dans une structure cubique à faces centrées

Les atomes d'argent sont de coordonnées réduites (0, 0, 0) ; et les atomes de cuivre occupent les centres des faces du cube.

4-a) Représenter en perspective la maille et sont contenue.

4-b) En se limitant à une seule maille , représenter la trace de (s) atome(s) sur le plan de la famille (0 2 0) le plus proche de celui passant par l'origine?

4-c) Donner l'expression puis calculer :

Scanné avec CamScanner

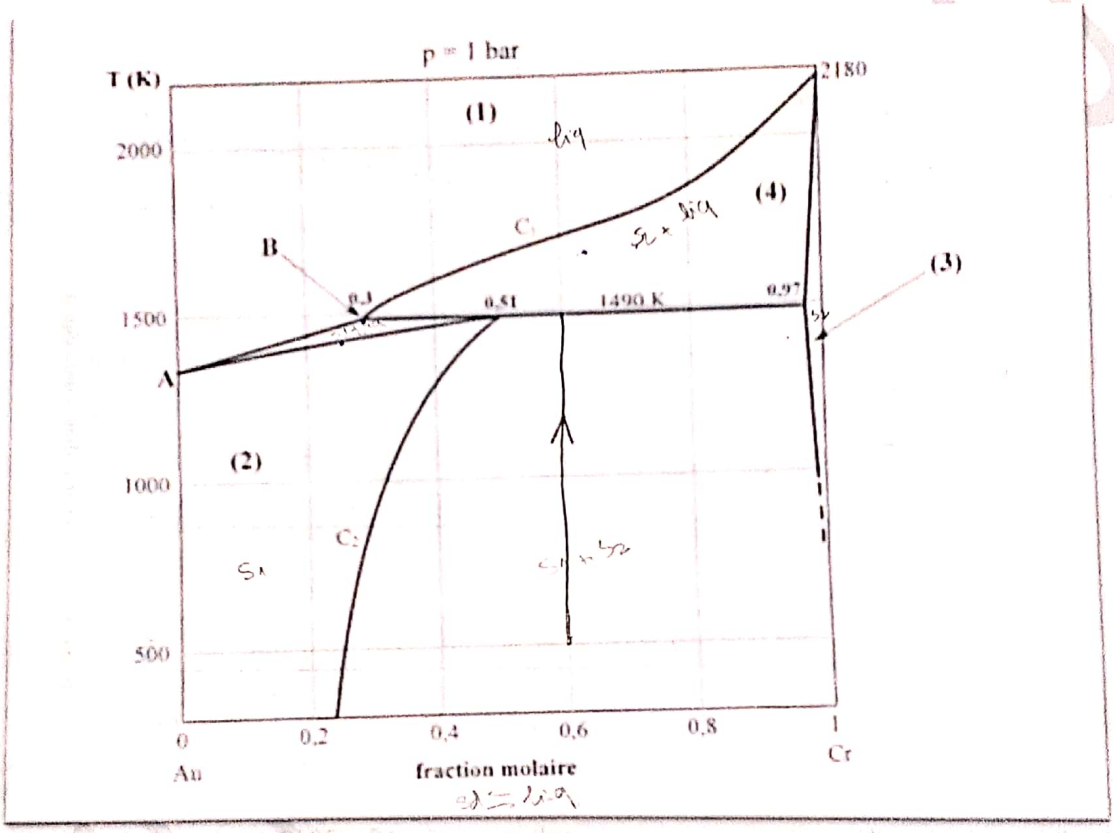
i) Le paramètre "a " de la maille, sachant que les atomes de natures différentes sont tangents.

ii) La masse volumique en $g.cm^{-3}$

Exercice N 8 ✓

Masse molaire en g/mol : or Au =197 ; Cr = 52

On considère le diagramme isobare solide liquide du binaire Au-Cr.



1) Indiquer sur le diagramme la nature des phases en présence dans chaque domaine.

2) Que représentent les points A et B sur le diagramme ?

3) Nommer les courbes C1 et C2 sur le diagramme.

4) calculer la masse du chrome qu'il faut ajouter à 1 g d'or pour obtenir un mélange de fraction molaire $X_{Cr} = 0,4$.

5) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissiment de 2000 jusqu'à 1000K d'un mélange de 40% en Cr.

6) Ecrire et nommer l'équation qui a eu lieu à 1490K.

Scanné avec CamScanner

7) Une mole du mélange solide de composition 60% molaire en Cr initialement à 500K, est chauffé, à pression constante, jusqu'à 1490K. Il apparait alors 0,05 mol de liquide.

7-a) Donner l'expression de la fraction molaire globale en Cr du mélange initial.

7-b) Donner les compositions des phases en équilibre à 1490K.

7-c) Donner la nouvelle expression de la fraction molaire globale en Cr du mélange à 1490K.

7-d) Déterminer les quantités en moles des phases présentes à 1490K.

Exercice N 9

L'allure approximative du diagramme binaire isobare (p=1bar) solide –liquide du système CaF_2 – $Ca_3(PO_4)_2$ est donnée (figure 3)

1. Que représentent les axes verticaux situés aux pourcentages massiques 0 et 100 % sur le diagramme.

2. Donner au point B la relation entre les potentiels chimiques de $Ca_3(PO_4)_2$

3. Indiquer la nature des phases présentes dans les domaines I, II et III.

4. Sachant que le composé défini « C » est la fluoroapatite de formule $Ca_5(PO_4)_3F$.

-a- Donner l'expression puis la valeur du pourcentage massique en $Ca_3(PO_4)_2$ correspondant à la verticale sur le diagramme de la figure 3.

-b- Quelle est la nature de sa fusion.

5. Préciser les températures pour lesquelles on a le maximum de phases en équilibre. Ecrire l'équation de chaque équilibre obtenu et donner le nom de la transformation correspondante.

6. Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement lent jusqu'à 1000°C, des systèmes représentés par les points A_1, A_2, A_3 et A_4 sur le diagramme de la figure ci dessous.

7. On refroidit lentement 10 g du mélange représenté par le point A_2 jusqu'à (1200+ ε)°C ; ε étant très faible

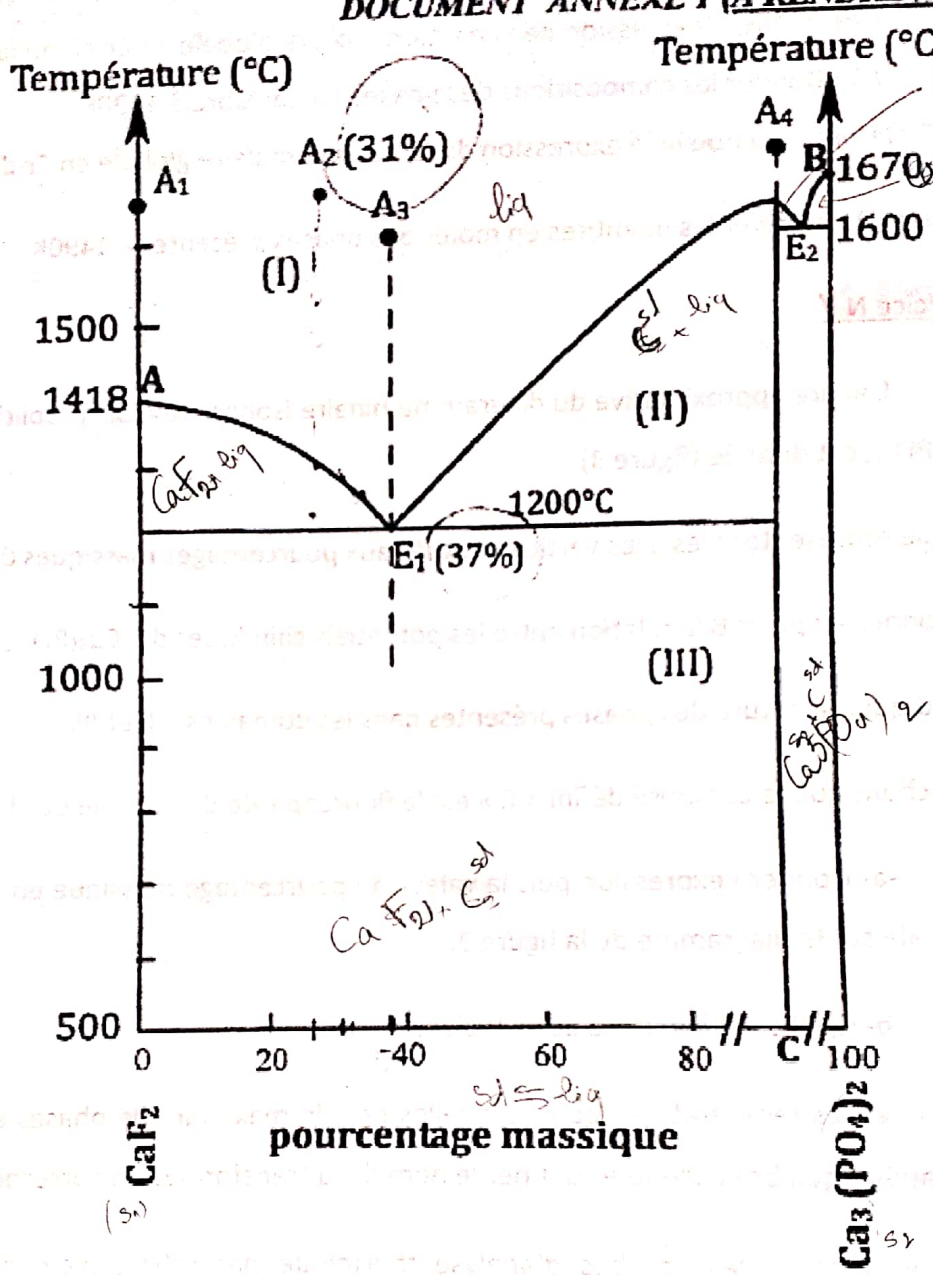
7-a- Déterminer la température de début de solidification de ce mélange

7-b- Déterminer la nature et les masses des phases présentes à (1200+ ε)°C.

7-c- Représenter sur le diagramme le chemin suivie par les points représentatifs de la ou des phase(s) solide(s) au cours de ce refroidissement.

Scanné avec CamScanner

DOCUMENT ANNEXE 1 (A RENDRE AVEC LA C



Allure approximative du diagramme liquide-solide du système CaF_2-$Ca_3(PO_4)_2$.

Scanné avec CamScanner

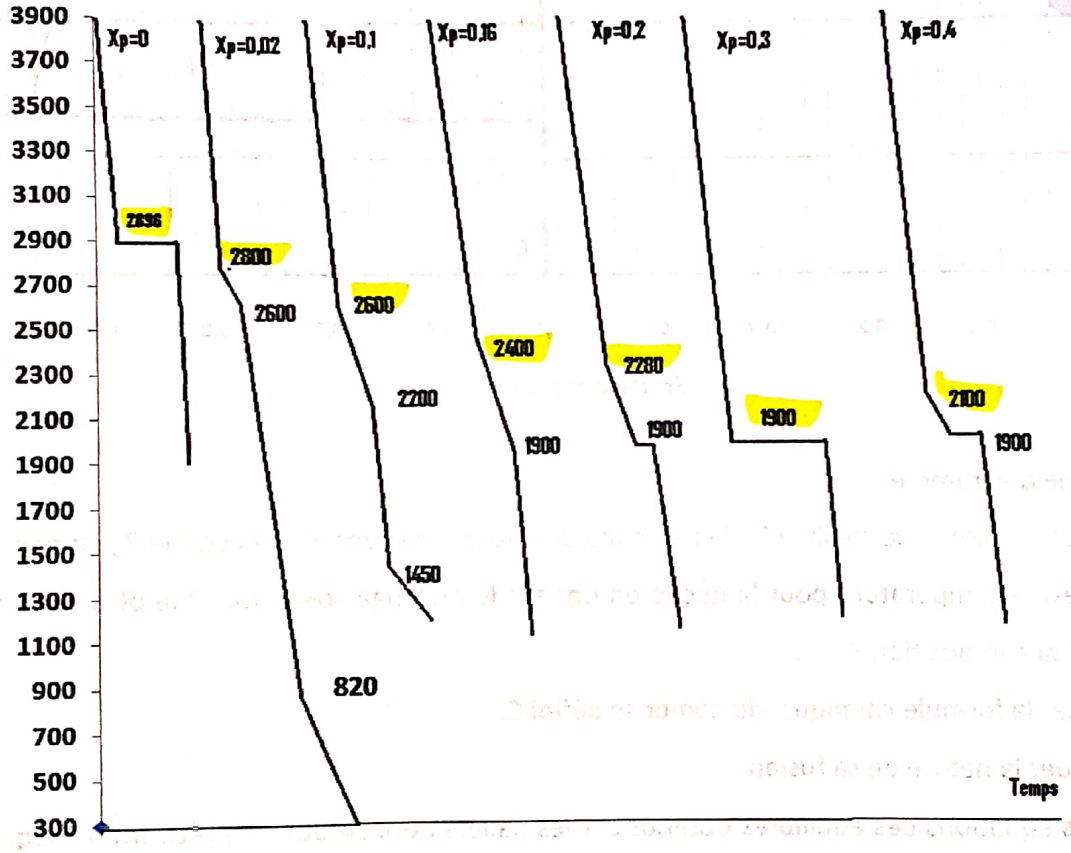
Exercice N 10 ✓

Données :

Masses molaires atomiques en g/mol : Molybdène Mo= 95,94 et phosphore P = 30,97

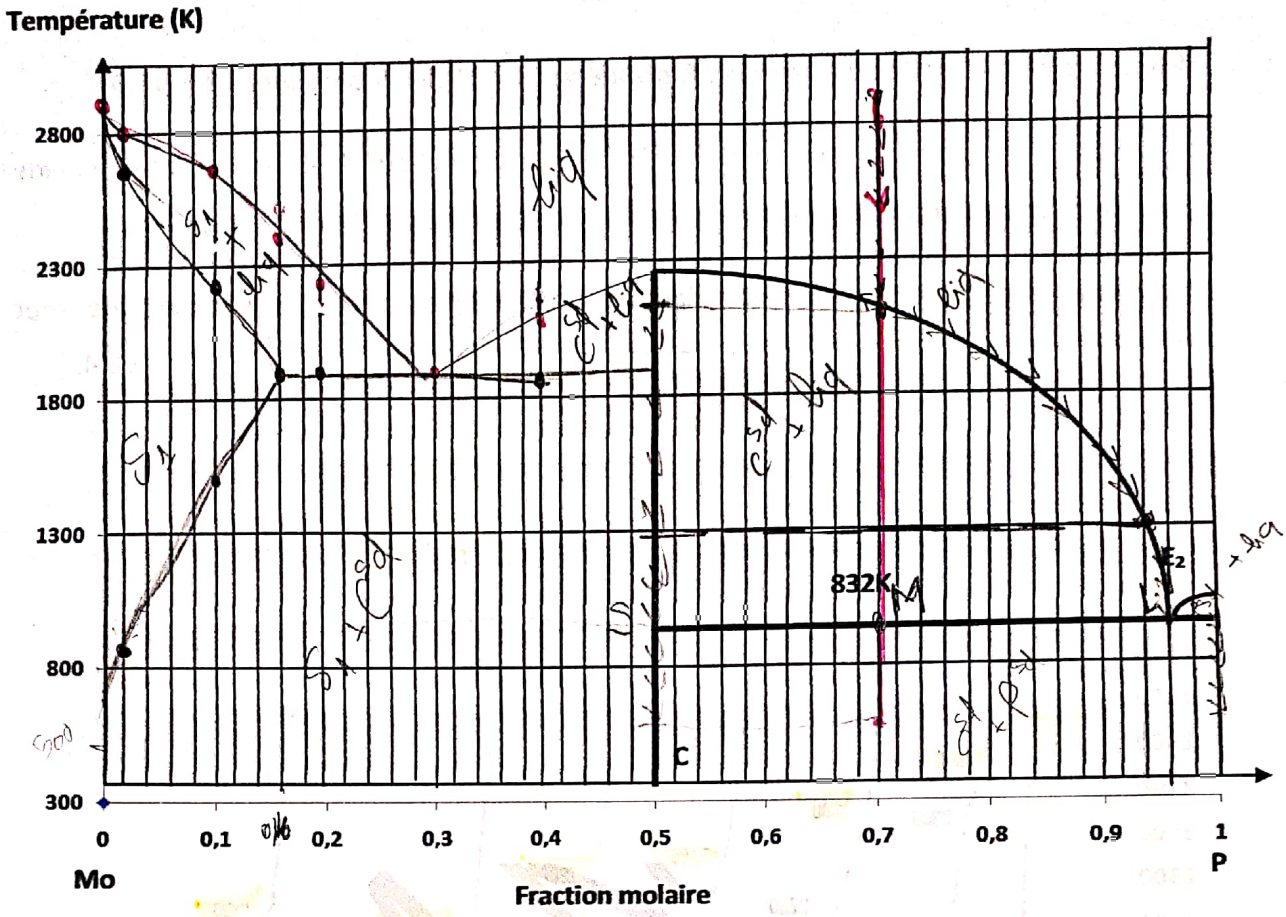
On se propose de compléter le diagramme d'équilibre de phases solide - liquide du binaire Molybdène (Mo)-phosphore (P), sous une pression constante (p=1bar).

On donne ci-dessous les courbes d'analyses thermiques de refroidissement de sept mélanges, initialement liquides pour des fractions molaires en phosphore comprises entre 0 et 0,4.



1) Compléter le diagramme ci-dessous.

Scanné avec CamScanner



Indexer le diagramme

2) Que peut-on dire de la solubilité à l'état solide du phosphore dans le molybdène ? justifier.

3) Quelle est la température pour la quelle on obtient le mélange solide Mo-P le plus riche en P ? Préciser sa composition ?

4) a) Préciser la formule chimique du composé défini C.

b) Indiquer la nature de sa fusion.

5) Ecrire les équations des équilibres obtenus sur les paliers horizontaux en précisant à chaque fois le température et le nom de la transformation.

6) On refroidit 10 g d'un mélange M de composition 43% massique en phosphore de 2800 K jusqu'à 500K.

a) Donner l'expression de la fraction molaire du phosphore au point M.

b) Calculer sa valeur ?

c) Représenter sur le diagramme, le trajet suivi par le point représentatif de la phase liquide au cours du refroidissement.

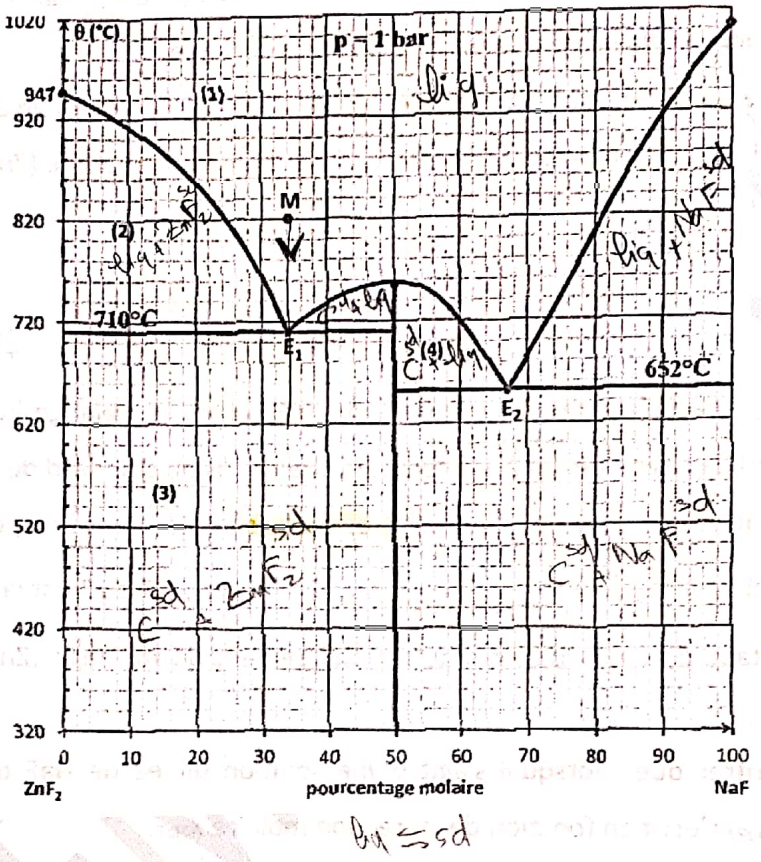
Scanné avec CamScanner

d) Calculer la masse de chacune des phases présentes lorsque la température atteint 1300K.

e) A quelle température doit-on opérer pour récupérer le maximum de C solide ? justifier ?

Exercice N 11

Le diagramme binaire liquide – solide du mélange ZnF_2- NaF, sous la pression p= 1bar, est représenté sur la figure ci-dessous.



1) Déterminer la formule du composé intermédiaire apparaissant dans ce diagramme et préciser son comportement à la fusion.

2) Donner la nature des phases dans les domaines numérotés de (1) à (4) sur le diagramme.

Domaine (1) :

Domaine (2) :

Domaine (3) :

Domaine (4) :

3) Il apparait sur le diagramme un point E1.

a) Quel est le nom de ce point ?

b) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique lors du refroidissement de 820°C à 620°C, du mélange liquide représenté par le point M. Préciser les phénomènes observés sur chaque traçon.

Scanné avec CamScanner

4) Soit un mélange solide constitué par 7,39g de ZnF_2 et 2g de NaF. Ce mélange est porté à la fusion puis refroidi à $\theta = 720°C$.

a) Préciser la nature des phases en équilibre à cette température.

b) Déterminer la composition et la quantité de matière de chacune des phases en équilibre à 720°C.

5) a) Peut on obtenir du fluorure de zinc à partir d'un mélange ZnF_2- NaF titrant 20% en mole NaF. Si oui décrire brièvement et clairement le mode opératoire à suivre.

b) A quelle température doit on procéder pour obtenir le maximum de ZnF_2 pur.

6) La branche du liquidus relative à l'équilibre entre un mélange liquide (ZnF_2+NaF) et le solide ZnF_2 pur est décrite par la relation :

$$\text{Ln}\,(X_{ZnF2}) = \frac{\Delta fus°ZnF2}{R}\left(\frac{1}{T°fu(ZnF2)} - \frac{1}{T}\right)$$

Où X_{ZnF2} désigne la fraction molaire de ZnF_2 dans le mélange liquide et $\Delta_{fus}H°_{ZnF2}$ l'enthalpie standard de fusion de ZnF2 à la température de fusion standard de ZnF2 pur $T°_{fus,ZnF2}$.

a) Montrer que pour des solutions **très diluées** de NaF dans ZnF_2, on peut établir la relation :

$XNaF = \frac{\Delta fus°ZnF2}{R} \times \frac{\Delta T}{(T°fus(ZnF2))^2}$ où $\Delta T = T°_{fus,ZnF2} - T$ où T est la température d'apparition des cristaux de ZnF_2 pur lors du refroidissement du mélange (ZnF_2 + NaF) de fraction molaire X_{NaF}.

b) Montrer que , lorsqu'il s'agit d'une solution diluée de NaF dans ZnF_2, la molalité de NaF (m_{NaF}) s'écrit en fonction de la fraction molaire X_{NaF}.

$$m_{NaF} = \frac{XNaF \times 1000}{MZnF2}$$

c) Donner l'expression puis calculer la valeur de la constante cryoscopique Kcr du solvant ZnF_2 définie par $\Delta T = Kcr \times m_{NaF}$.

Exercice N 12 fipc

Sur la figure 5 est présenté le diagramme d'équilibre solide – liquide du système vanadium « V» -zirconium « Zr» à pression normale.

1. Donner la signification des températures T1 = 2183K, T2 = 2128K et T3 = 1136K.

2. Quelle est la nature de la miscibilité solide – solide ? justifier.

3. Que représentent les points C et D .

Scanné avec CamScanner

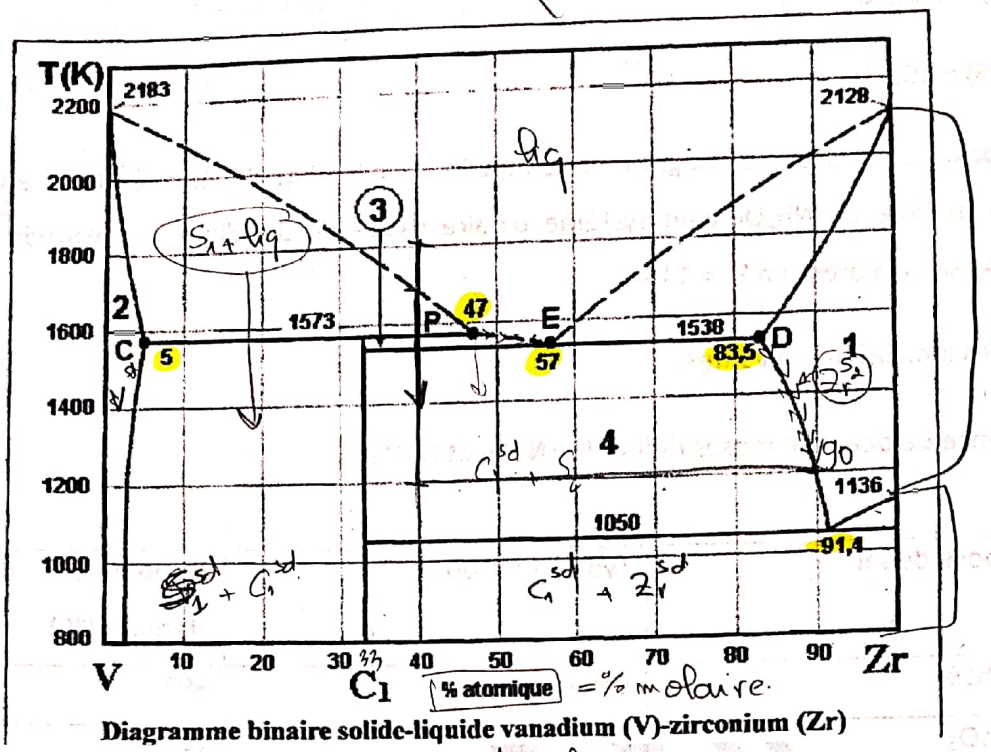


Diagramme binaire solide-liquide vanadium (V)-zirconium (Zr)

4. Quel est le type de fusion du composé intermédiaire stœchiométrique C1 ? Donner les caractéristiques de ce composé.

5. Trouver sa formule.

6. Indexer les domaines numérotés de 1 à 4.

7. Quel est le nom de la courbe représentée en trait discontinu ?

8. Nommer et écrire les équilibres qui se produisent à 1573K et 1538K.

9. Etablir les expressions puis calculer les masses de vanadium (m_V) et de zirconium (m_{Zr}) à mélanger pour avoir m = 100g de mélange de composition $X_{Zr} = 0,4$.

10. Ce mélange est porté à 1800K puis refroidi à 1200K.

a) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique qui accompagne ce refroidissement .

b) Indiquer la valeur de la variance , les phases en présence et l'évolution de la composition de ces phases sur chaque branche de la courbe.

c) Interpréter les différents changement de pente de la courbe d'analyse thermique.

d) Justifier l'allure de chaque portion de la courbe en se basant uniquement sur la valeur de la variance.

Scanné avec CamScanner

Exercice N 13

θ°fus (Na2O) = 1132°C

θ°fus (Nb2O5) = 1512°C

On se propose de tracer le diagramme d'équilibre solide-liquide température en fonction du pourcentage molaire en Nb_2O_5 d'un système binaire oxyde de disodium - pentoxyde de diniobium (Na_2O- Nb_2O_5) sous la pression P° = 1 bar.

on dispose des indications suivantes:

- Présence de deux composés définis Na_3NbO_4 et $NaNbO_3$.

Composé défini	Type de fusion	Température de fusion standard(°C)
Na_3NbO_4	Congruente	992
$NaNbO_3$	Congruente	1412

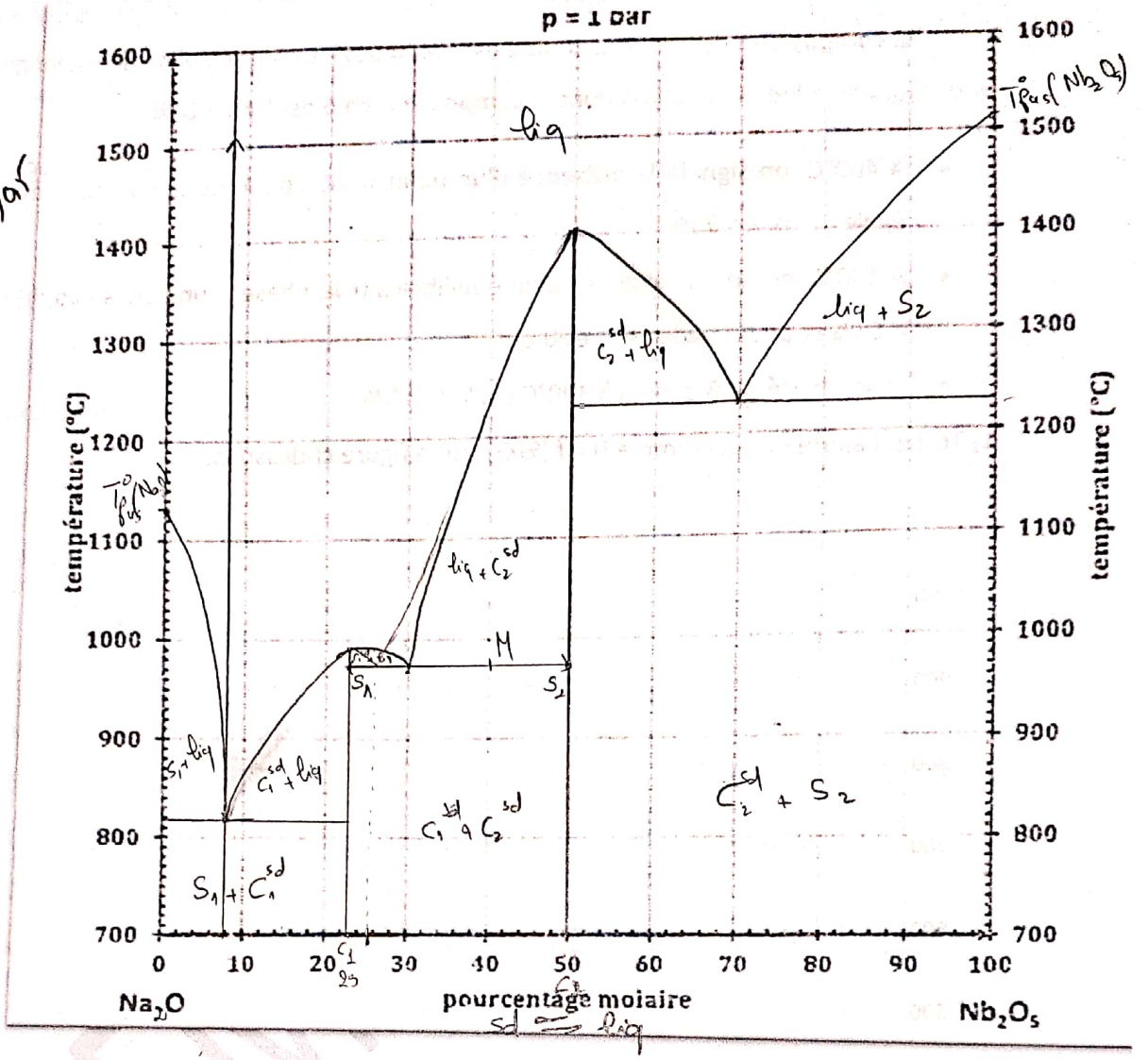
- Existence de trois paliers invariants définis par les équilibres :
  - A 820°C : liquide (%X Nb_2O_5) =8%) ↔ $Na_2O_{(sd)}$ + $Na_3NbO_{4\ (sd)}$
  - A 975°C : liquide (%X Nb_2O_5) =30%) ↔ $NaNbO_{3(sd)}$ + $Na_3NbO_{4\ (sd)}$
  - A 1230°C : liquide (%X Nb_2O_5) =70%) ↔ $NaNbO_{3(sd)}$ + $Nb_2O_{5\ (sd)}$

1) Quelles seraient les positions des composés définis dans le diagramme binaire étudié? justifier la réponse.

Construction du diagramme

1. Tracer l'allure du diagramme θ(°C) = f ((%X Nb_2O_5) sur la figure ci-dessous.
2. Indiquer sur le diagramme les phases présentes dans chacun des domaines.
3. Tracer sans commenter l'allure de la courbe d'analyse thermique du chauffage entre 700 et 1500°C du mélange de composition 8% molaire en Nb_2O_5.
4. Un mélange constitué de 4 moles de $Nb_2O_{5(sd)}$ et 6 moles de $Na_2O_{(sd)}$ est chauffé jusqu'à fusion complète puis refroidi lentement.
5. Quelles sont les phases obtenues à 800°C? Déterminer leurs quantités de matière.

Scanné avec CamScanner



Exercice 14

On se propose de tracer le diagramme d'équilibre solide-liquide température en fonction du pourcentage atomique en B $\theta = f(\%X_B)$ d'un système binaire A - B sous la pression $P^\circ = 1$ bar.

on dispose des indications suivantes:

- Température de fusion de A = 700°C
- Température de fusion de B = 500°C
- Présence de deux composés définis AB et AB_2

Composé défini	observations	température (°C)
AB	Fusion Congruente	900
AB_2	Fusion non Congruente	400

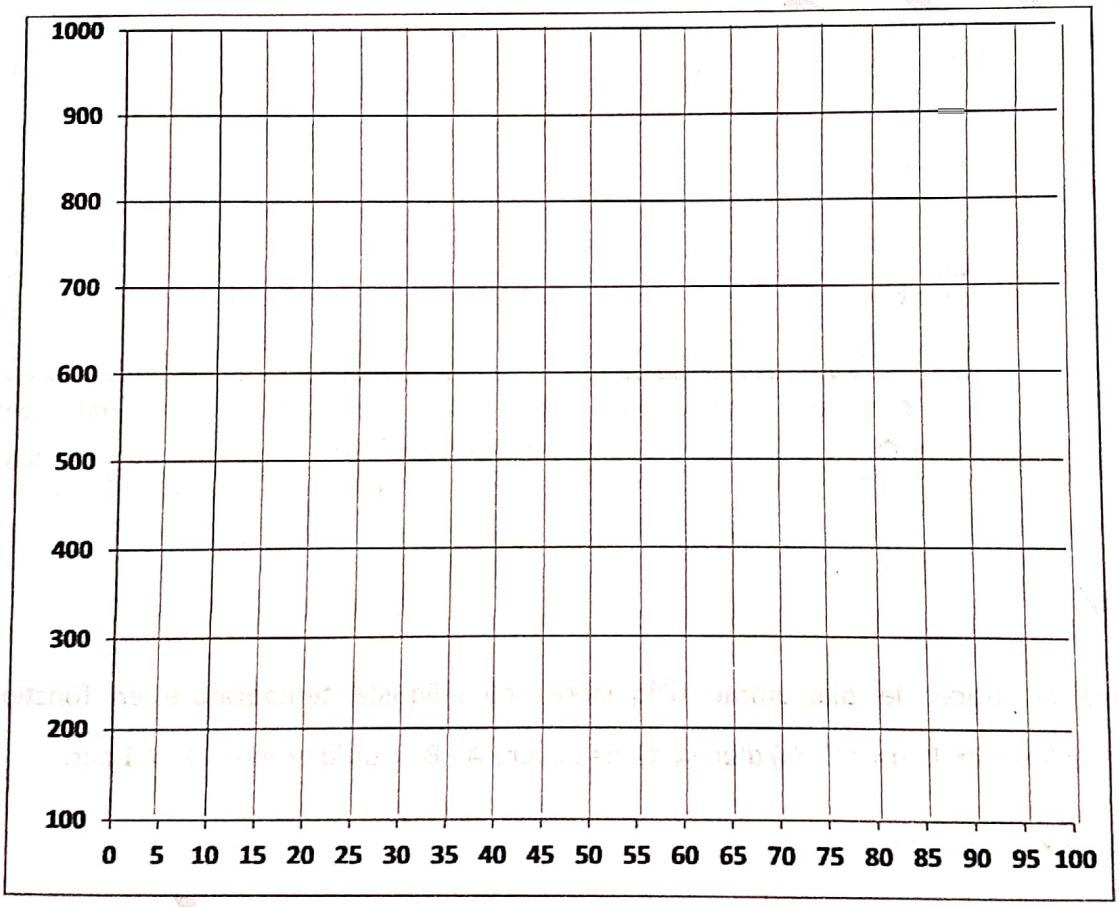
Scanné avec CamScanner

- A 600°C : on a un eutectique :

la composition de la phase liquide est $\%X_B = 30\%$. La partie solide du mélange renferme AB pur et une solution solide de B dans A dont la composition en B est $\%X_B = 10\%$.

- A 400°C on signale la présence d'un point péritectique où la composition en phase liquide est égale $\%X_B = 75\%$
- A 200°C on note l'existence d'un équilibre à trois phases : une phase liquide de composition $\%X_B \simeq 85\%$ et deux solides AB_2 et B purs.
- la solubilité de B dans A à 300°C est $\%X_B = 5\%$

1) Tracer l'allure du diagramme $\theta = f(\%X_B)$ sur la figure ci-dessous.



Pourcentage molaire en B

2/ Un mélange contenant 10 moles de ces corps où $\%X_B = 72,5\%$ est chauffé à 800°Cpuis refroidi jusqu'à une température très légèrement inférieure à 400°C.

a) Indiquer sur le diagramme le point représentatif des phases enmoles. présence.

Scanné avec CamScanner

b) Déterminer à cette température et pour chacune des phases :

i) la composition en B.

ii) le nombre total de

Exercice 15 Pt 2014 ✓ $M_{Nb} = 93$

On se propose de tracer la partie du diagramme d'équilibre solide-liquide température en fonction du pourcentage atomique en oxygène $\theta = f(\%X_O)$ d'un système binaire Nb - O sous la pression

on dispose des indications suivantes:

- Température de fusion de Nb = 2468°C
- Présence de trois composés définis NbO, NbO_2 et Nb_2O_5.

Composé défini	observations	température (°C)
NbO	Fusion Congruente	~~1645~~ 1945
NbO_2	Fusion Congruente	1915
Nb_2O_5	Fusion non Congruente = péritectique	1512

- Existence de trois paliers invariants définis par les équilibres :

  - A 1915°C : liquide (%W O) =10,5%) ↔ solution solide riche en Nb (%XO = 4%) + $NbO_{(sd)}$
  - A 1810°C : liquide (%X O) =60,7%) ↔ $NbO_{(sd)}$ + NbO_2 (sd)
  - A 1512°C : liquide (%X O) =73%) + NbO_2 (sd) ↔ Nb_2O_5 (sd)

1) Quelles seraient les positions des composés définis dans le diagramme binaire étudié? justifier la réponse.

2) Conversion

2-a Donner la formule de conversion de l'échelle des pourcentages massiques (%WO) à l'échelle des pourcentages atomiques (%XO).

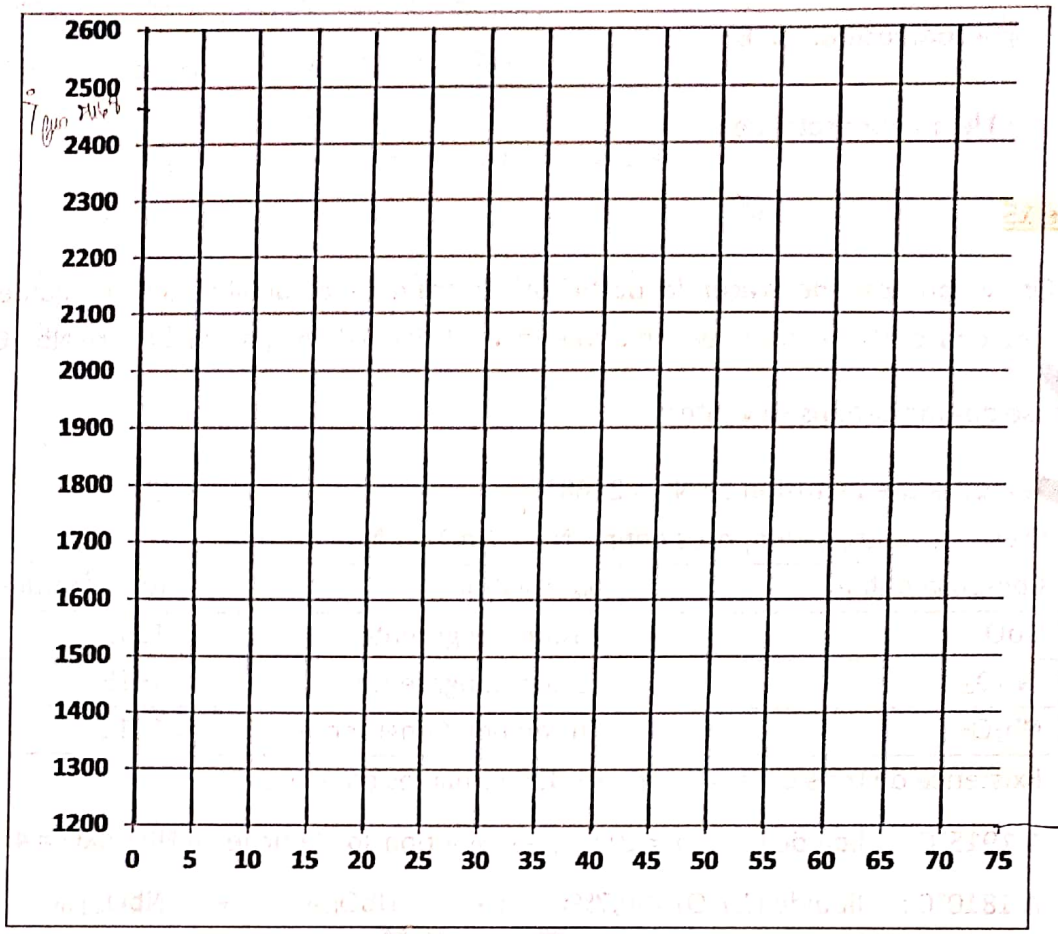
2-b Application: Déterminer le pourcentage atomique en oxygène du liquide correspondant au palier à 1915°C.

3) Tracer l'allure du diagramme $\theta = f(\%X_O)$ sur la figure ci-dessous.

4) On refroidit un mélange liquide renfermant 2,25 moles de O et 1,5 moles de Nb jusqu'à la température 1600°C. Quelles sont les phases obtenues à 1600°C? Déterminer leurs quantités de matière.

Scanné avec CamScanner

Température (°C)

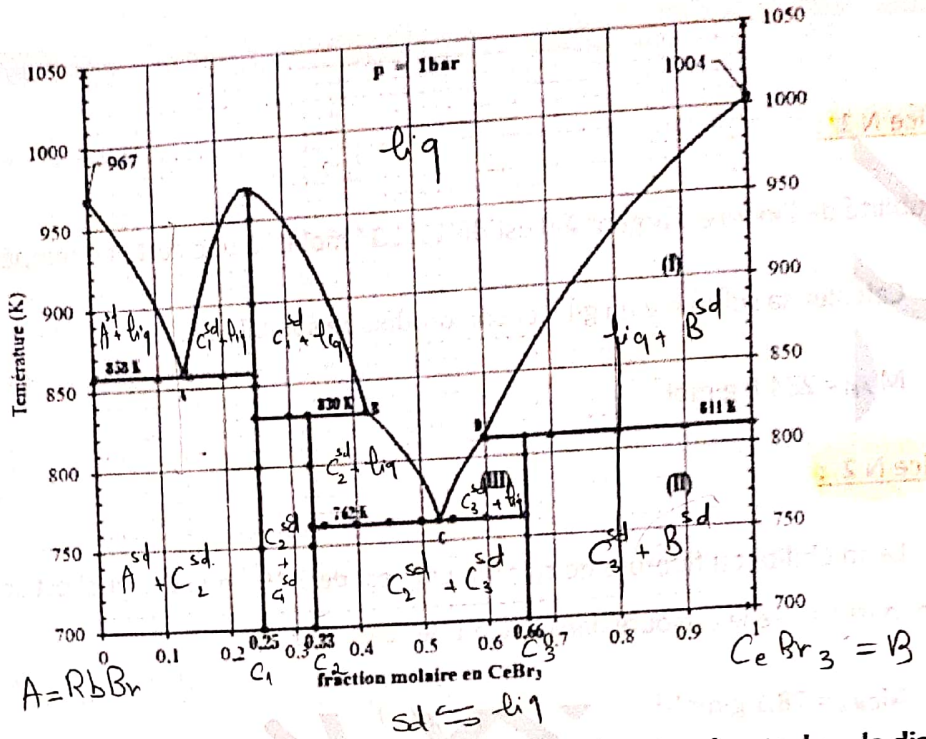


Pourcentage atomique en O : % X_O

Scanné avec CamScanner

EVALUATION

La figure ci-des sous représente le diagramme d'équilibre solide-liquide du système RbBr-$CeBr_3$.



1/ Déterminer la formule de chacun des composés intermédiaires définis présents dans le diagramme.

2/ Indiquer la nature de fusion de chacun des composés définis.

3/ Quelles sont les phases présentes dans les domaines I, II, III.

4/ Ecrire les équations des équilibres invariants à 858K et 811K en précisant la nature de la transformation.

5/ On part d'un mélange liquide contenant 79 g de RbBr et 20,2g de $CeBr_3$. On redroidit ce mélange de 1000K jusqu à la température 800K.

a/ Placer le point représentatif M1 du mélange initial sur le diagramme.

b/ Représenter sur le diagramme les chemins suivis par les points représentatifs des phases liquide et solides au cours de ce refroidissement.

c/Donner l'allure de la courbe de refroidissement relative à ce mélange (de 1000K jusqu'à 800K).

d/ Calculer la quantité de matière dans chaque phase à la température 800K.

6/ a/ Comment peut on procéder pour obtenir du $CeBr_3$ solide pur à 750K, à partir du mélange solide de composition X_{CeBr3} = 0,8.pur?

b/ A quelle température doit-on procéder pour obtenir la quantité de matière maximale de CeBr3 solide ? justifier la réponse?

Scanné avec CamScanner

série Binaire :

Ex2

1) $\log P^*_A = 6,804 - \frac{803,81}{246,99 + \theta(°C)}$ (P^* en mmHg)

$P_A = 2 \text{ bar} = 1500 \text{ mmHg}$.

$\longrightarrow \theta°_C = \frac{803,81}{6,804 - \log 1500} - 246,99$

$\theta°C = -25,43°C$

$\longrightarrow$ **$T(K) = 247,72K$**.

2). $T_{eb}(\text{prop}) = 247,72K <$ $T_{eb}(\text{but}) = 292,03K$ $\Rightarrow$ Le propane est plus volatil que le butane.

3) $T(K) = \theta(°C) + 273,15$

$\longrightarrow$ **$\theta(°C) = T(K) - 273,15$**

$P^*(\text{mmHg}) = P^*(\text{Pa}) \frac{750 \text{ (mmHg)}}{10^5 \text{ Pa}}$.

$\text{Ln } P^*_A = 2,3 \log P^*_A$.

Scanné avec CamScanner

$$\Rightarrow \ln P^*_A = 2{,}3 \times 6{,}804 - \frac{2{,}3 \times 803{,}81}{246{,}99 + \theta(°C)}$$

$$\ln P^*_A(mmHg) = 15{,}649 - \frac{1850{,}84}{246{,}99 + T(K) - 273{,}15}$$

$$\ln P^*(Pa)\,\frac{\times 750}{10^5} = 15{,}649 - \frac{1850{,}84}{T(K) - 26{,}16}$$

$P^*(Pa) \longrightarrow P^*(mmHg)$

$10^5 \longrightarrow 750$

$$\longrightarrow \ln P^*(Pa) = 20{,}56 - \frac{1850{,}84}{-26{,}16 + T(K)}$$

$\rightarrow \Delta H_{vap} = f(T)$

4) $T = 284{,}03\,K$.

a). $\ln P^*_A = 20{,}56 - \frac{1850{,}84}{-26{,}16 + 284{,}03}$

$$P^*_A = 6{,}48\,10^5\,Pa.$$

Scanné avec CamScanner

$$V_m^{vap} = \frac{RT}{P_A^*} \qquad R = 8,314 \ J\,mol^{-1}\,K^{-1}$$

P_A^* ⟶ S.I

$$V_m^{vap} = \frac{8,314 \times 284,03}{6,48\ 10^5}$$

$$V_m^{vap} = 3,64\ 10^{-3}\ m^3/mol$$

enthalpie de vaporisation ⇓ Clapeyron

c)

$$\frac{dP_A^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{T(V_m^{vap} - V_m^{liq})}$$

1/

2/

3.

4

t

!

$$Ln\ P_A^* = 20,56 - \frac{1850,84}{-26,16 + T(K)}$$

on dérive.

$$\frac{dP_A^*}{P_A^*} = \frac{1850,84}{(-26,16+T)^2}\,dT$$

$$\frac{dP_A^*}{dT} = \frac{1850,84 \times P_A^*}{(-26,16+T)^2} = \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{T(V_m^{vap} - V_m^{liq})}$$

Scanné avec CamScanner

$$\frac{\Delta H^\circ}{vap} = \frac{1850{,}84 \times P_A^{sat} \; T(V_m^{vap} - V_m^{liq})}{(-26{,}16 + T)^2}$$

S.I $\Rightarrow$

$$\frac{\Delta H^\circ}{vap} = 1{,}82 \; 10^4 \; J\,mol^{-1}.$$

Partie 2

on a. $K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{x_i^{vap}}{x_i^{liq}}$.

1) Mélange idéal.

$\rightarrow P_i = x_i^{liq} P_i^* = x_i^{vap} \times P_t$.

$\Rightarrow K_i = \frac{P_i^*}{P}$ / $P = P_t$.

2) A 284,03 K $P_A^* = 6{,}48$ bar. ; $P_B^* = 1{,}53$ bar.

A 260,03 K $P_A^* = 3{,}1$ bar ; $P_B^* = 0{,}61$ bar.

T(K)	K_A	K_B.
284,03	3,24	0,76.
260,03	1,55	0,33

Scanné avec CamScanner

3) $K_A = \frac{y_A}{x_A^{liq}}$ $\quad K_B = \frac{y_B}{x_B^{liq}} = \frac{1-y_A}{(1-x_A^{liq})}$.

$$\Rightarrow K_B = \frac{1 - K_A x_A^{liq}}{1 - x_A^{liq}}$$

$$K_B(1 - x_A^{liq}) = 1 - K_A x_A^{liq}$$

$$K_B - K_B x_A^{liq} = 1 - K_A x_A^{liq}$$

$$\longrightarrow \boxed{x_A^{liq} = \frac{1 - K_B}{K_A - K_B}}$$

2ème méthode

$$P = P_A + P_B$$

$$= P_A^{\circ} x_A^{liq} + P_B^{\circ}(1 - x_A^{liq})$$

$$x_A^{liq} = \frac{P - P_B^{\circ}/P}{\frac{P_A^*}{P} - \frac{P_B^{\circ}}{P}} = \frac{1 - K_B}{K_A - K_B}$$

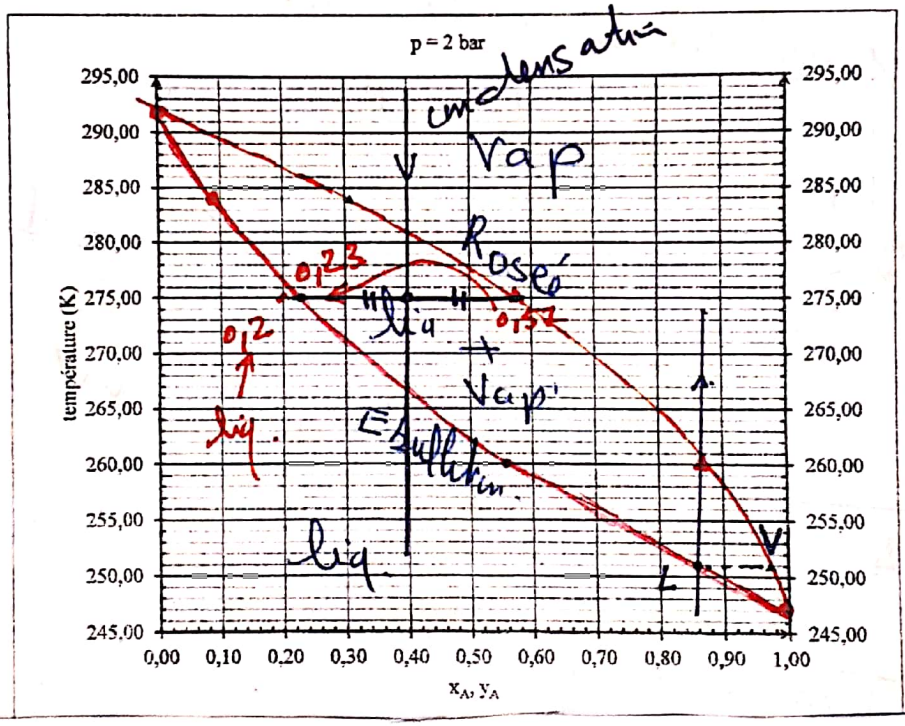
Scanné avec CamScanner

4)

T(K)	292,03	284,03	275,03	260,03	251,03	247,7 ↑
x_A →	0	0,09	0,23	0,56	0,86 ↑	1 ↑
y_A	0	0,31	0,57	0,86	0,97	1

Temp d'ébullition du propane sous P = 2 bar

$t(L) \Rightarrow p + V$



7) a/ $W_A = 0,82 \rightarrow X_A = \dfrac{W_A M_B}{W_A M_B + W_B M_A}$

$X_A = 0,86$ (L) → pt. d'ébullition.

T = 251,03 K (d'après le tableau).

Scanné avec CamScanner

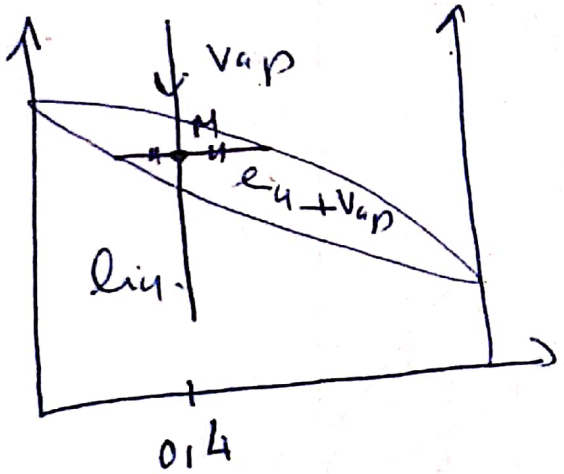
b) D'après la courbe de Kosee (p, T, V).

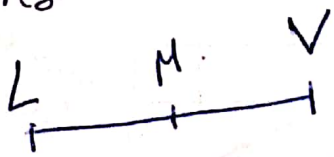
$x_A^{vap} = 0,97$ (V).

8) Nm, d'après le tableau une phase Vapeur de composition $y_A = 0,57$ est en équilibre avec une phase liq de $x_A^{liq} = 0,23$

9) $x_B = 0,6 \Rightarrow x_A = 0,4$

a) on a 50% est condensé : c.a.d $n^{liq} = n^{vap}$.





$$\frac{LM}{MV} = \frac{n^{vap}}{n^{liq}} = 1.$$

$\Rightarrow M = L * V$.

$T = 275,03$ K.

b) $n^{liq} = n^{vap}$

$n^{liq} + n^{vap} = 5$ moles

$\Rightarrow n^{liq} = n^{vap} = 2,5$ mol.

Scanné avec CamScanner

$$x_A^{liq} = 0,23 = \frac{n_A^{liq}}{n^{liq}} \Longrightarrow$$

$$n_A^{liq} = 0,23 \times 2,5 = 0,58 mol.$$

c) $x_A^{vap} = 0,57 \longrightarrow x_B^{vap} = 0,43 = \frac{n_B^{vap}}{n^{vap}}$

$$\longrightarrow n_B^{vap} = 0,43 \times 2,5 = 1,08 mol.$$

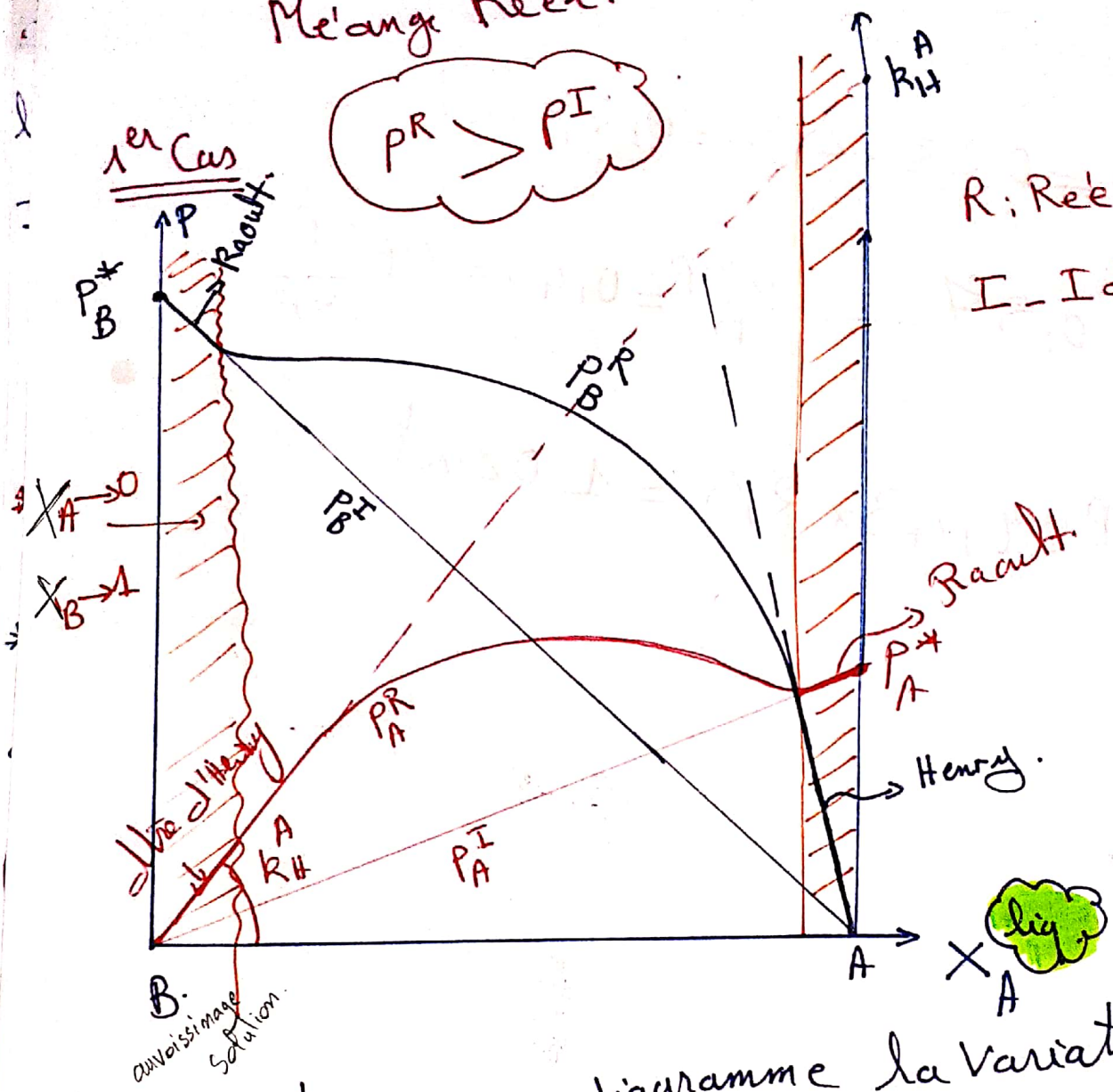
Scanné avec CamScanner

Miscibilité totale :

Mélange Réel.

$P^R > P^I$

1er Cas



R : Réel

I – Idéal

on représente sur ce diagramme la variation de la pression partielle de A et B en fonction de la fraction molaire de A à l'état liquide à T = cst.

Scanné avec CamScanner

Mélange Idéal

- Intéraction hétérogènes entre les molécules A et B. ≃
Intéractions homogènes entre A-A et B-B.

$$I_{A-B} \simeq I_{A-A} \simeq I_{B-B}$$

* $\Delta V_{melange} = V_f - V_i = 0$

* Le mélange se fait avec aucun changement thermique

$\Delta H_{mel} = 0$.

Mélange Réel.

* avec écart (+) ($p^R > p^I$)

* $p^R > p^I \longrightarrow$.

* $I_{A-B} < I_{A-A}$ et I_{B-B}

* $\Delta_{mel} V > 0$.

* Le mélange se fait avec absorption de chaleur.

$\Delta_{mel} H > 0$.

* Avec écart (-) $p^R < p^I$

* $I_{A-B} > I_{A-A}$ et I_{B-B}

* $\Delta_{mel} V < 0$.

* $\Delta_{mel} H < 0$.

Scanné avec CamScanner

Questions.

1.) Tracer P_A et $P_B = f(x_A^{liq})$ dans le cas d'un mélange Idéal.

2) ~~Discuter~~ s'agit-il d'un mélange Idéal?

Le mélange est réel car la pression ne suit pas la loi de Raoult:

3) Le mélange se fait avec absorption ou avec ~~dégagement~~ de Chaleur.

on a écart(+) ($P^R > P^I$) donc le mélange se fait avec absorption de Chaleur $\Delta H_{mel} > 0$.

4) Discuter l'allure du diagramme lorsque

$x_A^{liq} \longrightarrow 0$ et $x_A^{liq} \longrightarrow 1$.

Raoult.

$x_A^{liq} \longrightarrow 0$: A se comporte comme un soluté, la Pression suit la loi d'Henry : $P_A = K_H^A \, x_A^{liq}$.

Raoult gén

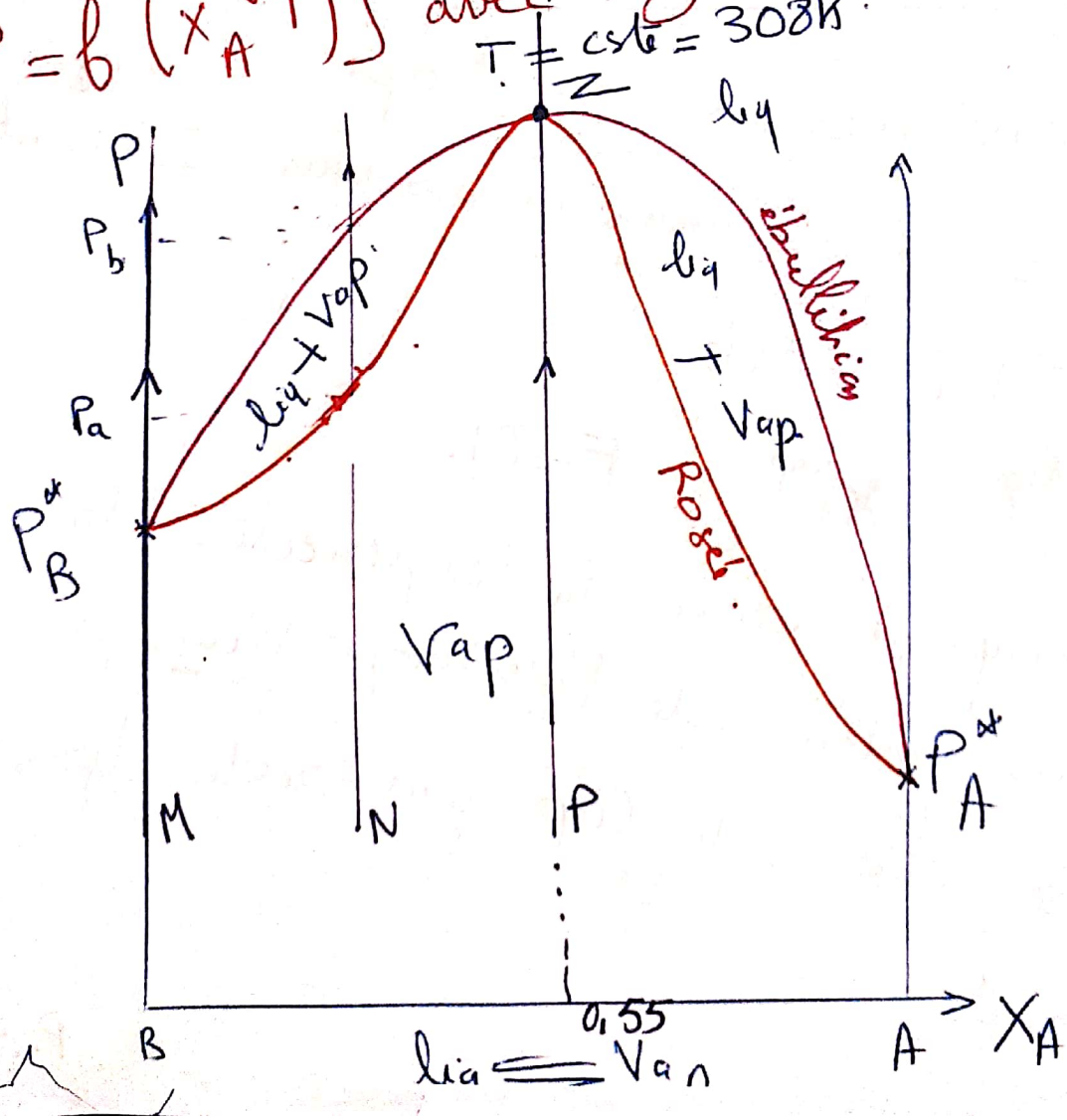
$x_B^{liq} \longrightarrow 1$: B se comporte comme un solvant, la pression suit la loi de Raoult $P_B = P_B^{*} \, x_B^{liq}$.

Scanné avec CamScanner

$x_A^{liq} \longrightarrow 1$ A : se comporte comme un solvant ;
la Pression suit la loi de Raoult $P_A = P_A^* x_A^{liq}$

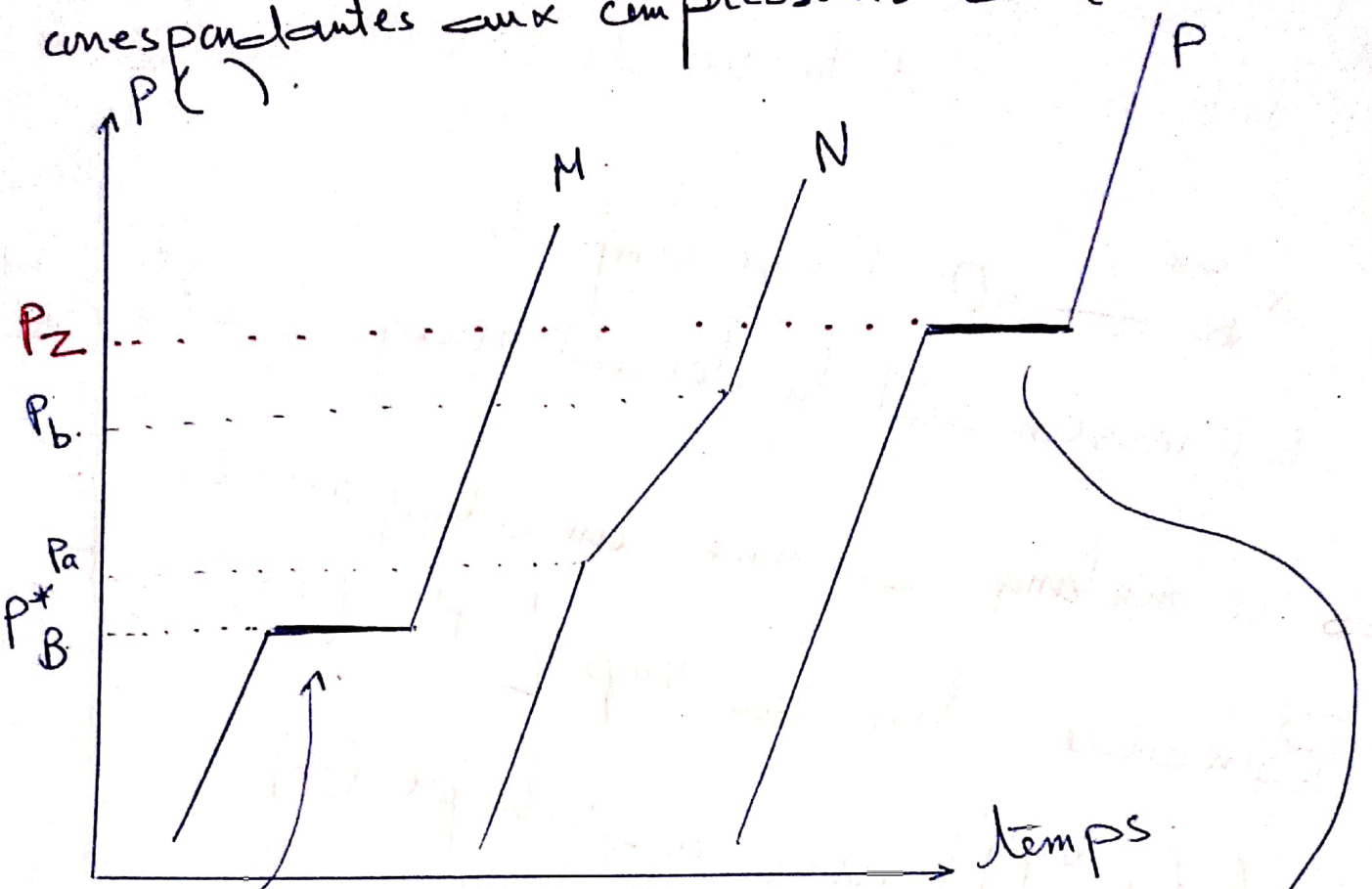
$x_B^{liq} \longrightarrow 0$ B se comporte comme un soluté,
la Pression suit la loi d'Henry $P_B = k_H^B x_B^{liq}$.

$\Rightarrow$ ce mélange donne un diagramme
Binaire liq $\rightleftharpoons$ vap. [$P = f(x_A^{liq})$ et
$P = f(x_A^{vap})$] avec azéotrope (+).



Scanné avec CamScanner

Tracer les courbes d'analyse → Pression correspondantes aux compressions de (M, N et P).

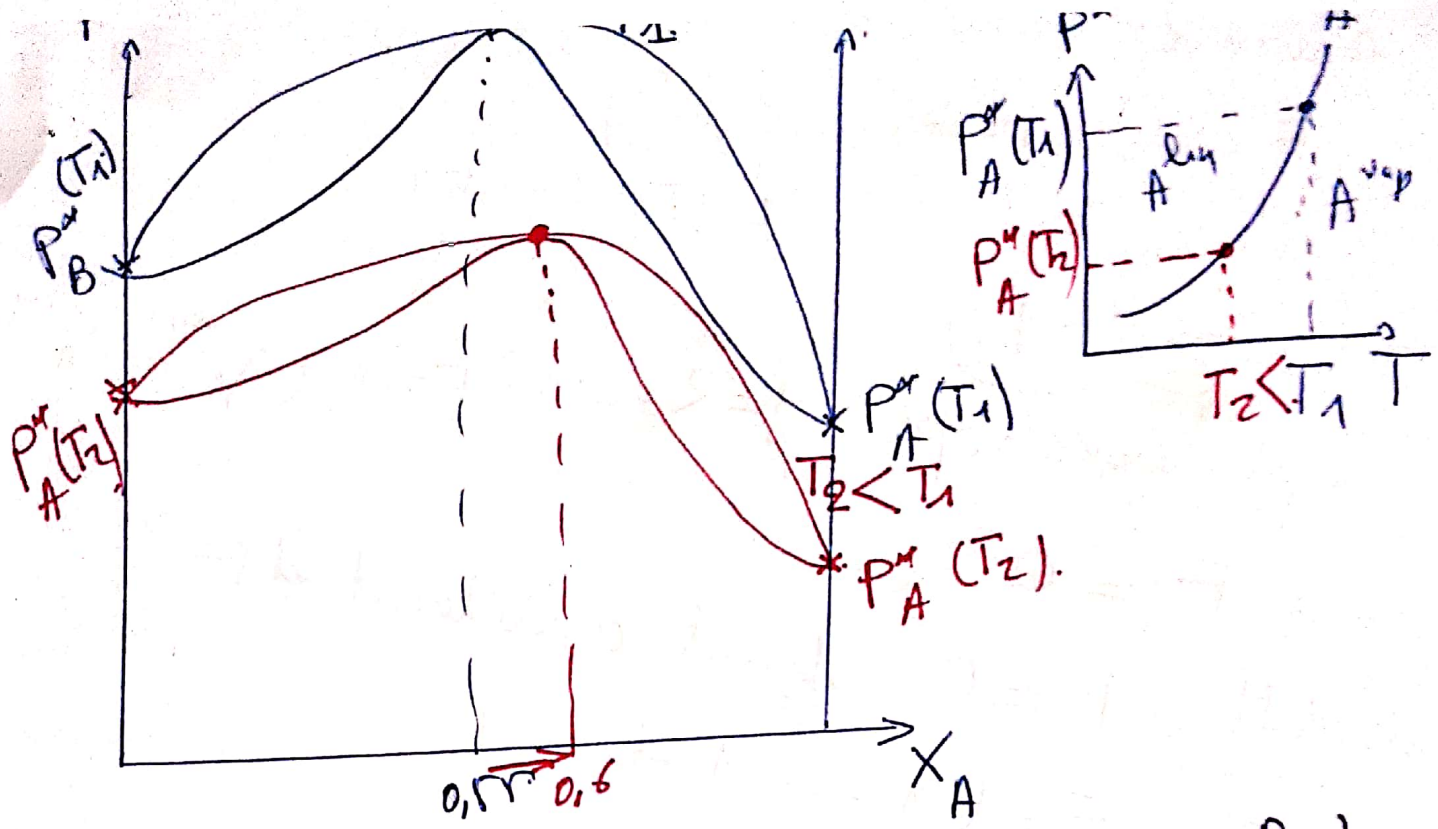


Caractéristiques de l'azéotrope.

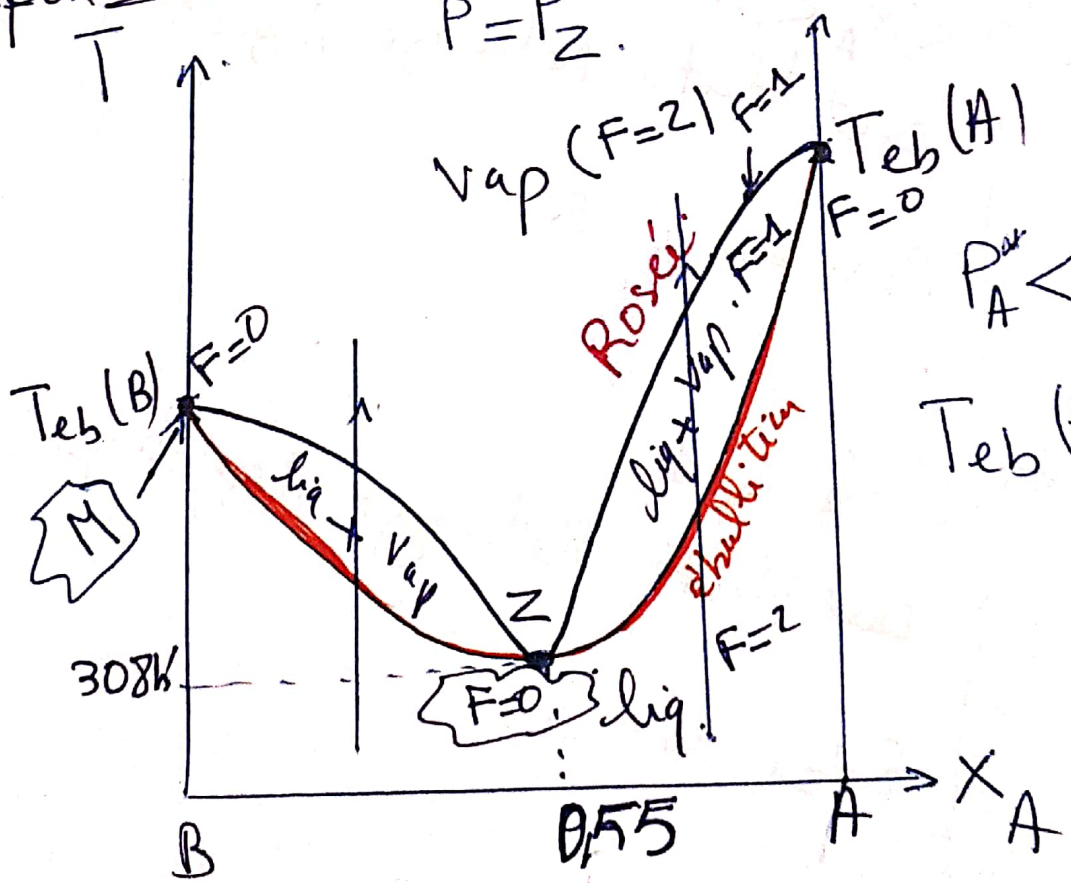
Il bout

- Il se comporte comme un corps pur. Il bout à T et P = cste.
- $X_A^{liq} = X_A^{vap}$ (F=0)
- lorsqu'on varie la température la fraction molaire de l'azéotrope varie par contre celle du corps pur reste tjrs = 1.

Scanné avec CamScanner



Tracer le diagramme Isobare ($P = P_2$) correspondant :



Scanné avec CamScanner

Variance:

$$F = (c - r - k) + (P - \varphi).$$

$c = 2$; $k = 0$; $r = 0$; $P = 1$ (Tout P = cte).

$$F = 3 - \varphi.$$

au pt azéotrope : $\varphi = 2$. d'où $r = 1$ ($X_A^{vap} = X_A^{liq}$)

$\rightarrow F = 0$.

au pt M : $F = 0$. 1 seul constituant et $\varphi = 2$

$$F = (1 - 0 - 0) + (1 - 2).$$

$F = 0$.

on réalise une distillation fractionnée :

pour $0 < X_A < 0{,}55$.

- Distillat : Mélange Azéotrope
- Résidu : B.

$0{,}55 < X_A < 1$.

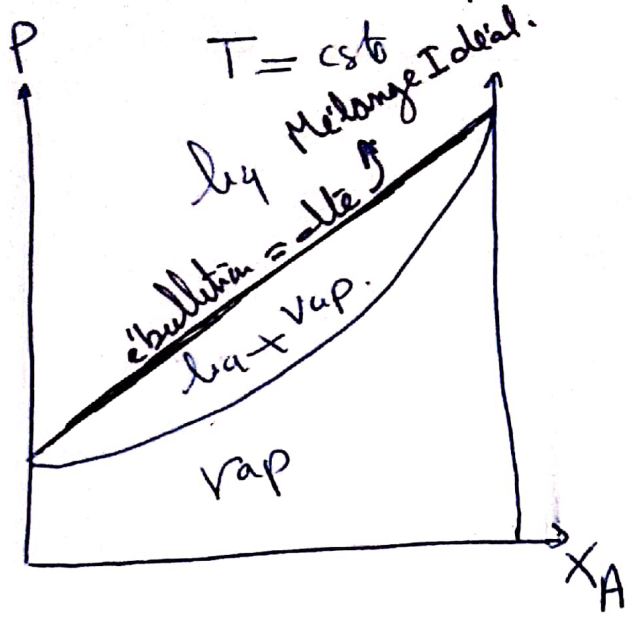
- Distillat : Mélange Azéotrope.
- Résidu : A.

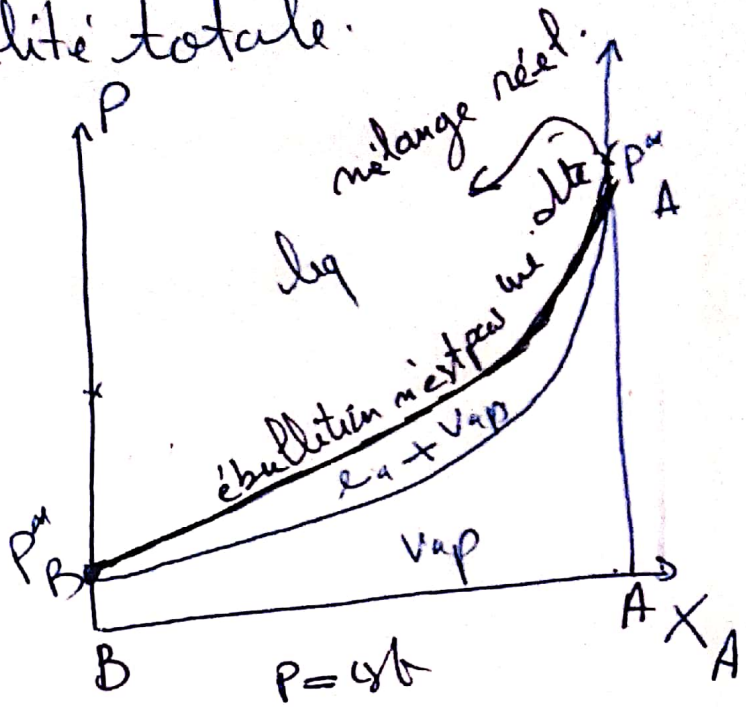
لي يلي الأقل T_{eb}

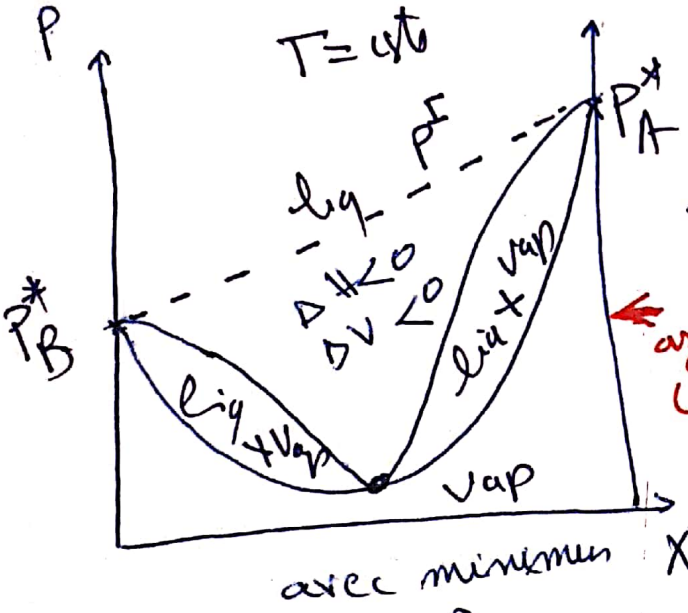
Scanné avec CamScanner

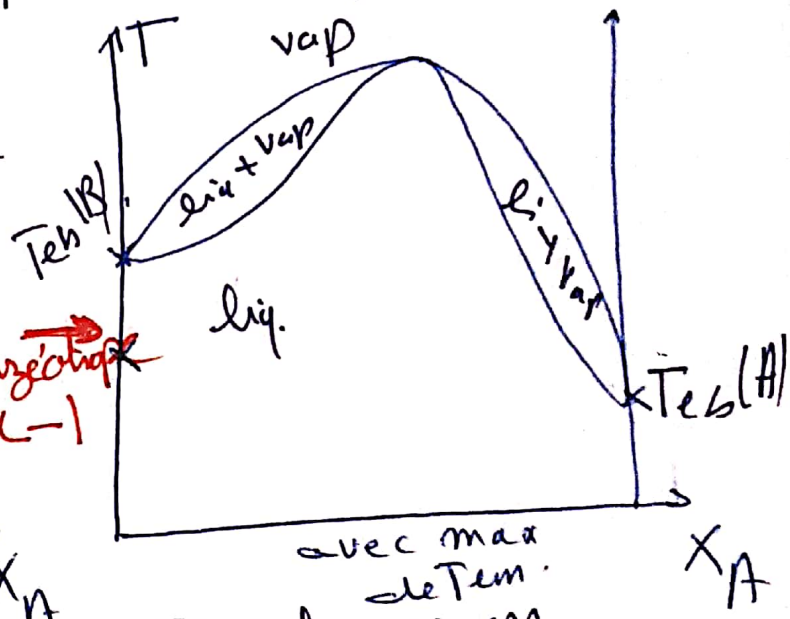
Conclusion :

Miscibilité totale.

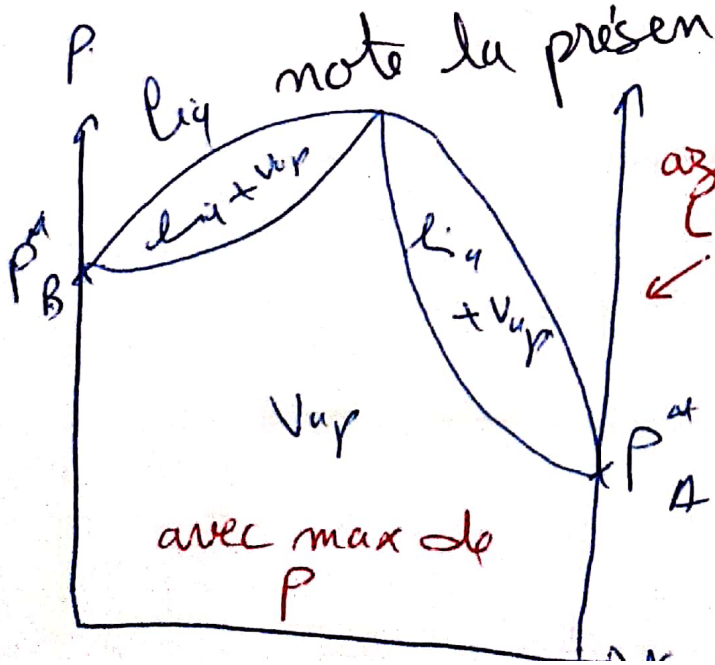


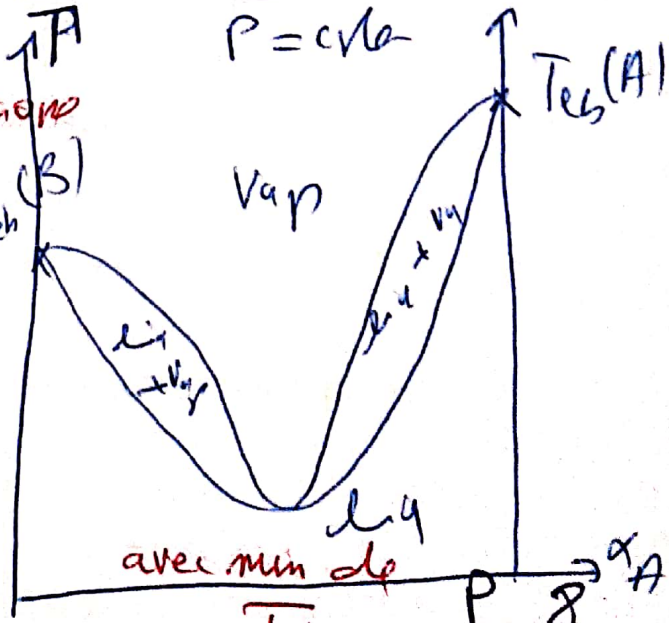






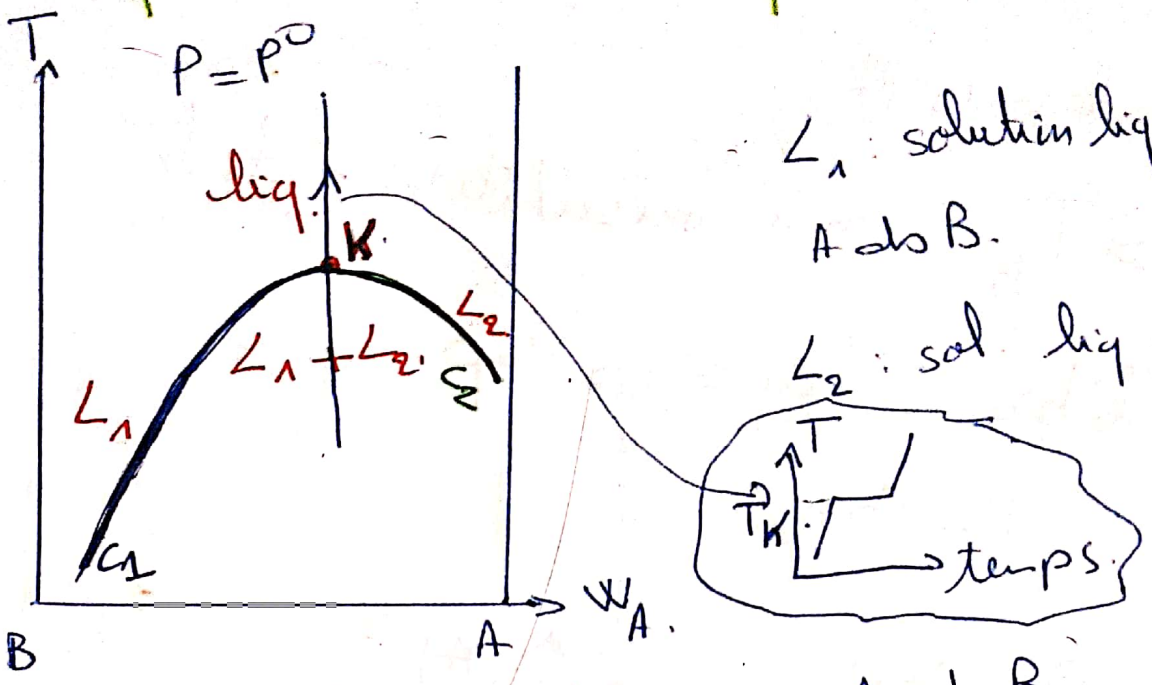
Mélange Réel car on note la présence de l'azéotrope.





Scanné avec CamScanner

Equilibre liq ⇌ liq.



C_1 : courbe de solubilité de A dans B.
ou " " démixion " " "
↳ (liq).

C_2 : courbe de solubilité de B dans A.

Nature de Miscibilité.

$T < T_K$:

- La présence de la courbe de solubilité du côté de B montre que A est partiellement miscible dans B.
- La présence de la courbe de miscibilité

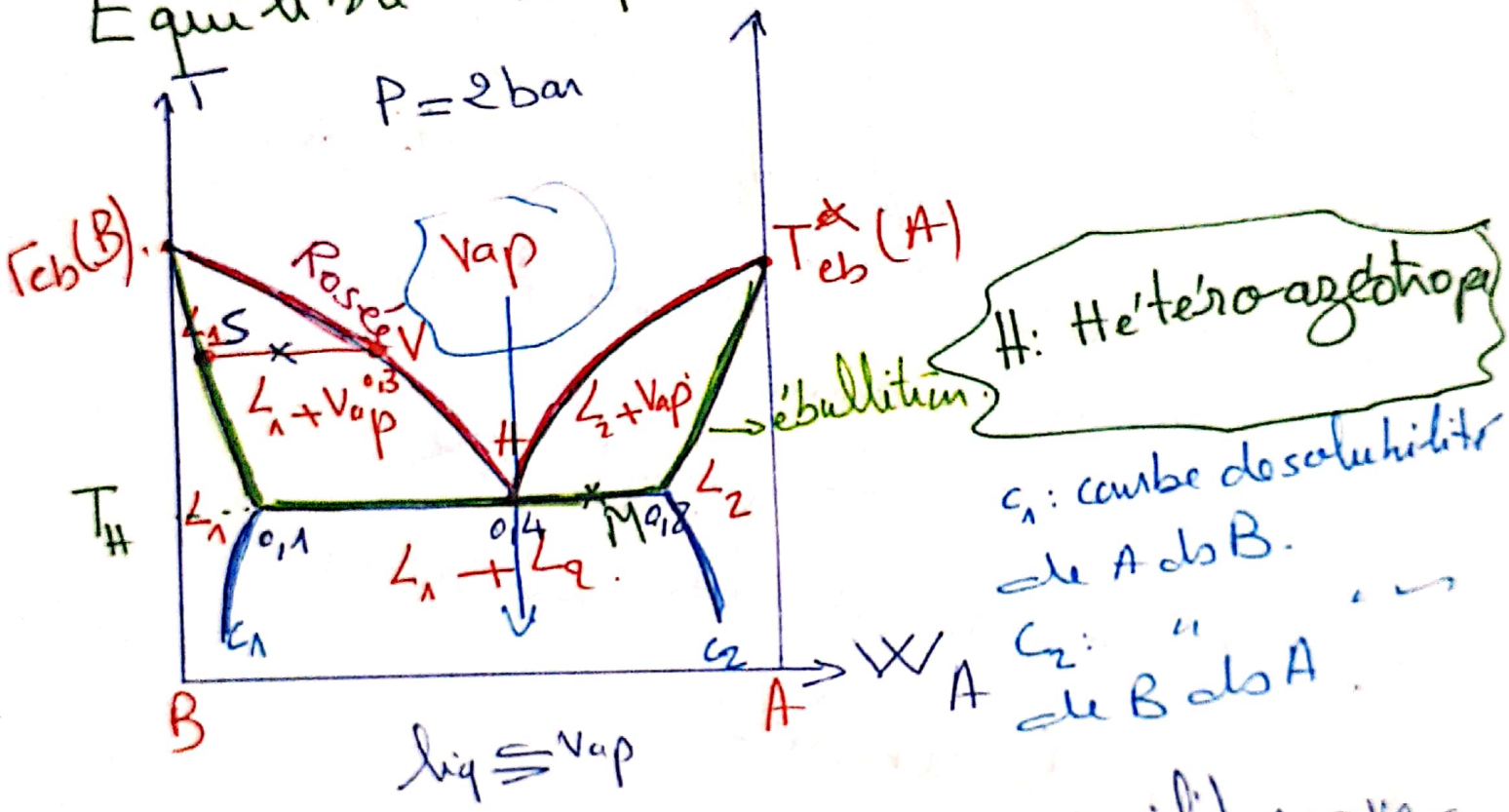
Scanné avec CamScanner

du côté de B moins que B est partiellement

miscible dans A.

$T > T_K$: on a miscibilité totale.

Equilibre liq $\rightleftharpoons$ Vap.



H : Hétéro azéotrope

c_1 : courbe de solubilité de A dans B.

c_2 : " de B dans A.

sur le palier ($T = T_H$) on a équilibre avec le maximum de phases (3 phases :

Vap, L_1 et L_2)

Scanné avec CamScanner

Nature de Miscibilité :

- La présence de la cuve de solubilité du coté de B moins que A est partiellement miscible de B

- La présence de " " " du coté de A moins que B est partiellement miscible de A.

Composition au pt M :

$$\begin{cases} w_A^{L_1} = 0,1 \\ w_A^{L_2} = 0,8. \\ w_A^{Vap} = 0,4. \end{cases}$$

Ecrire l'equation pour $T = T_H$.

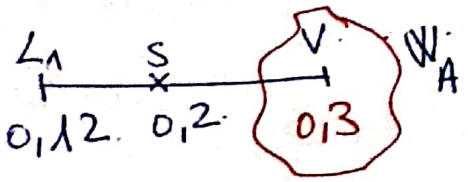
$$Vap(0,4) \rightleftharpoons L_1(0,1) + L_2(0,8).$$

L_1 sol riche en B ; L_2 sol riche en A.

au pt (S) on a équilibre entre 2 phases L_1 et Vap.

Scanné avec CamScanner

a). Calculer au pt S, la pression P_A et P_B.



$P_A = X_A^V \times P_t = 0,2 \times 2 = 0,4$ bar.

$P_t = 2$ bar.

$W_A^{vap} = 0,3 \Longrightarrow X_A^{vap} = \dfrac{W_A M_B}{W_A M_B + W_B M_A} = 0,2$

$P_t = P_A + P_B \Longrightarrow P_B = P_t - P_A$.

$= 2 - 0,4 = 1,6$ bar.

b). Volume total.

$PV = n^{vap} RT$.

$V = \dfrac{n^{vap} RT}{P}$.

n_{vap} ??

$$\begin{cases} n_t = n^{L_1} + n^{vap}. \\ \dfrac{\overline{L_1 S}}{\overline{SV}} = \dfrac{n^{vap}}{n^{L_1}}. \end{cases}$$

$$\begin{cases} n^{vap} = \_\_ \text{ mol} \\ n^{liq} = \_\_ \text{ mol} \end{cases}$$

Scanné avec CamScanner

+ 2 = 0

plication.

$T^\circ_{eb}(A) = 1500°C$.

$T^\circ_{eb}(B) = 1200°C$.

à $T = 1000°C$ on a équilibre.

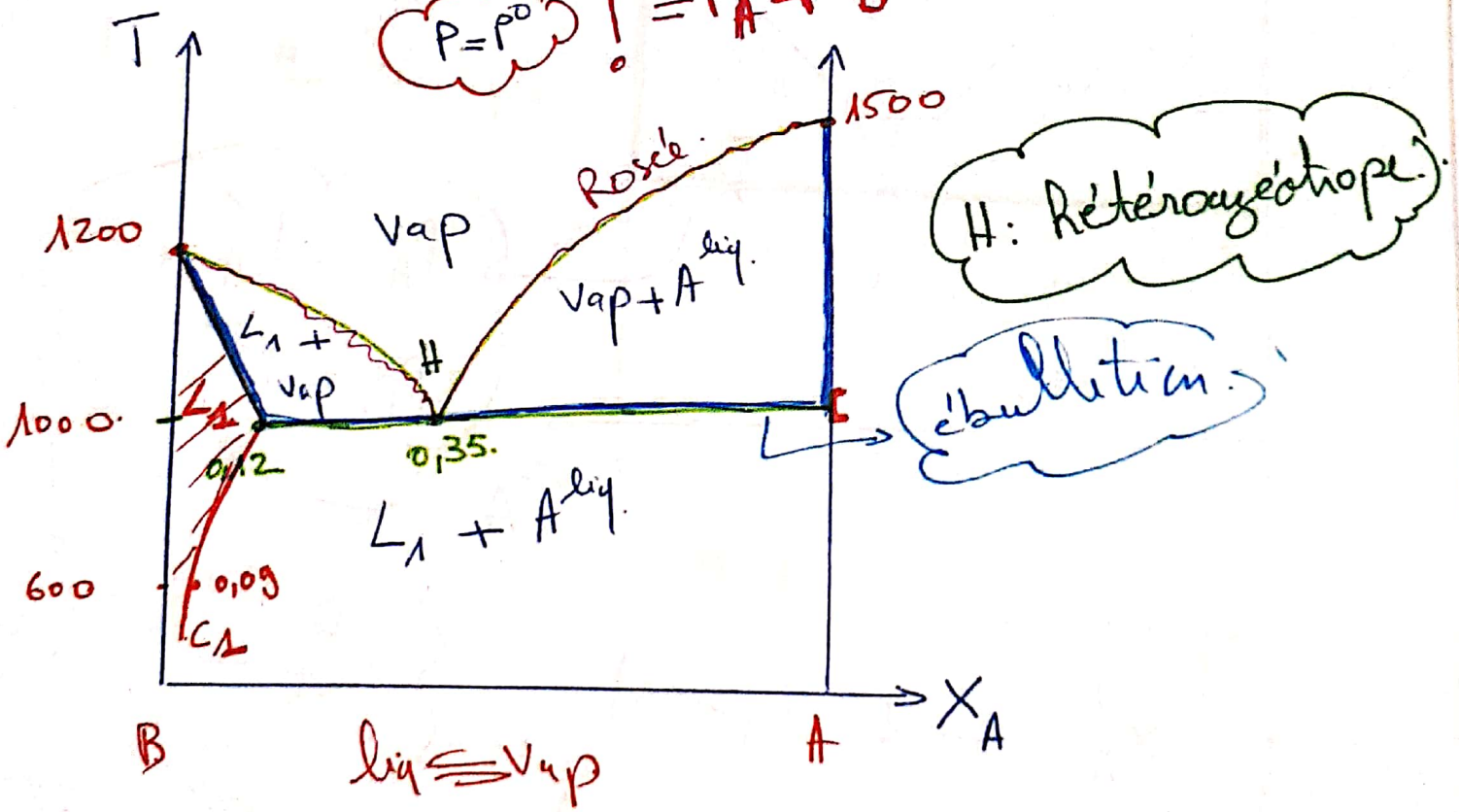
$Vap(0,35) \rightleftharpoons A^{liq}$ + sol riche en B(0,12).

0,35 : fraction

à $T = 600°C$, la sol de A et B est

$X_A = 0,09$.

$P = P^\circ$! $= P_A + P_B$



H : Hétéroazéotrope.

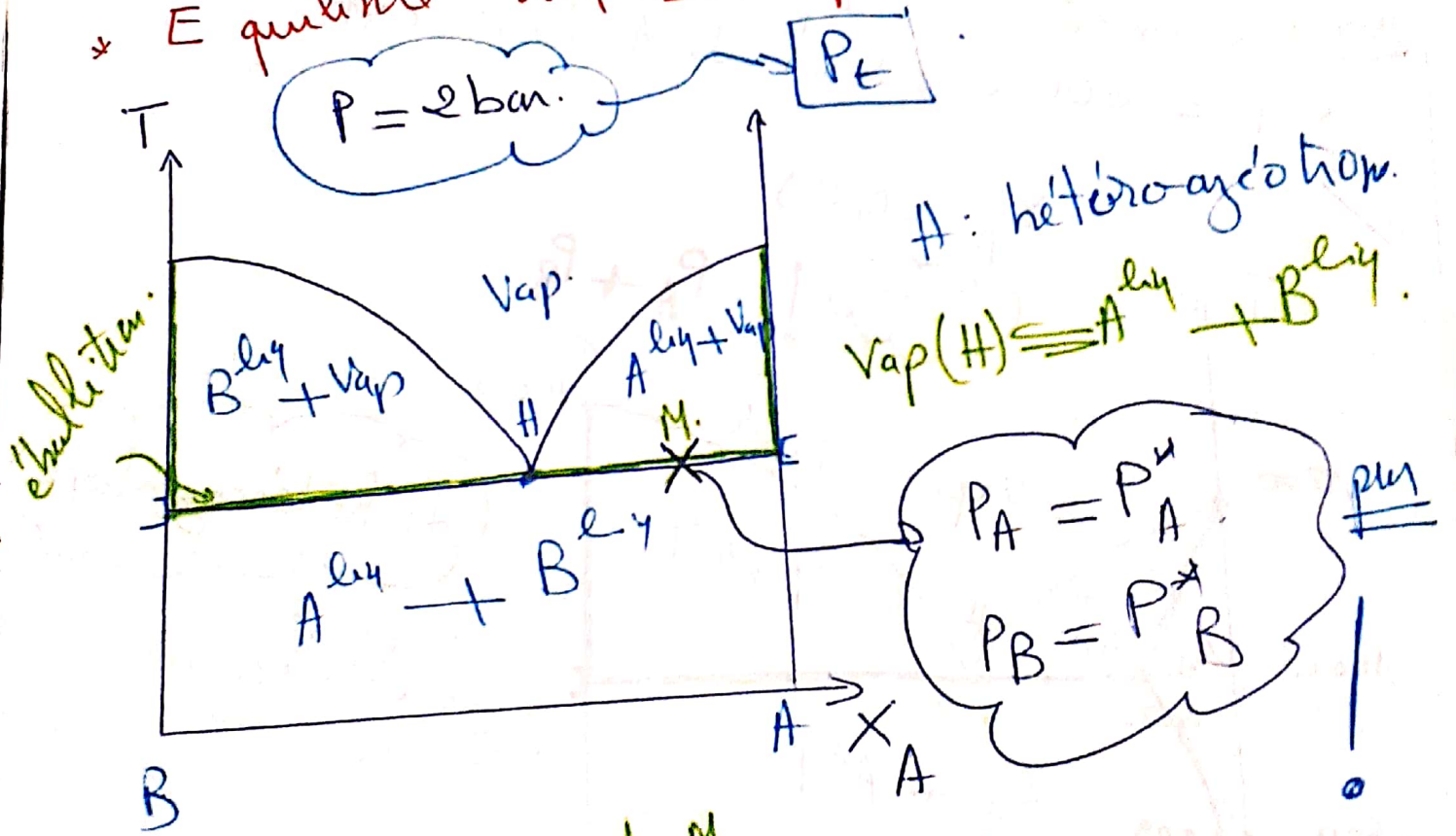
ébullition.

Scanné avec CamScanner

Quelle est la nature de miscibilité ??

- La présence de la courbe de solubilité du côté de B mais que A est partiellement miscible dans B
- L'absence de la courbe de solubilité du côté de A montre que B est non miscible dans A.

* Equilibre liq ⇌ vap



composition en pt M.

$$\begin{cases} X_A^{liq} = 1 \text{ (pur)} \\ X_B^{liq} = 1 \text{ (pur)} \\ X_A^{Vap} = ?? \text{ (H)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_t = P_A + P_B \\ P_t = P^*_A + P^*_B \end{cases}$$

$T = T_H$

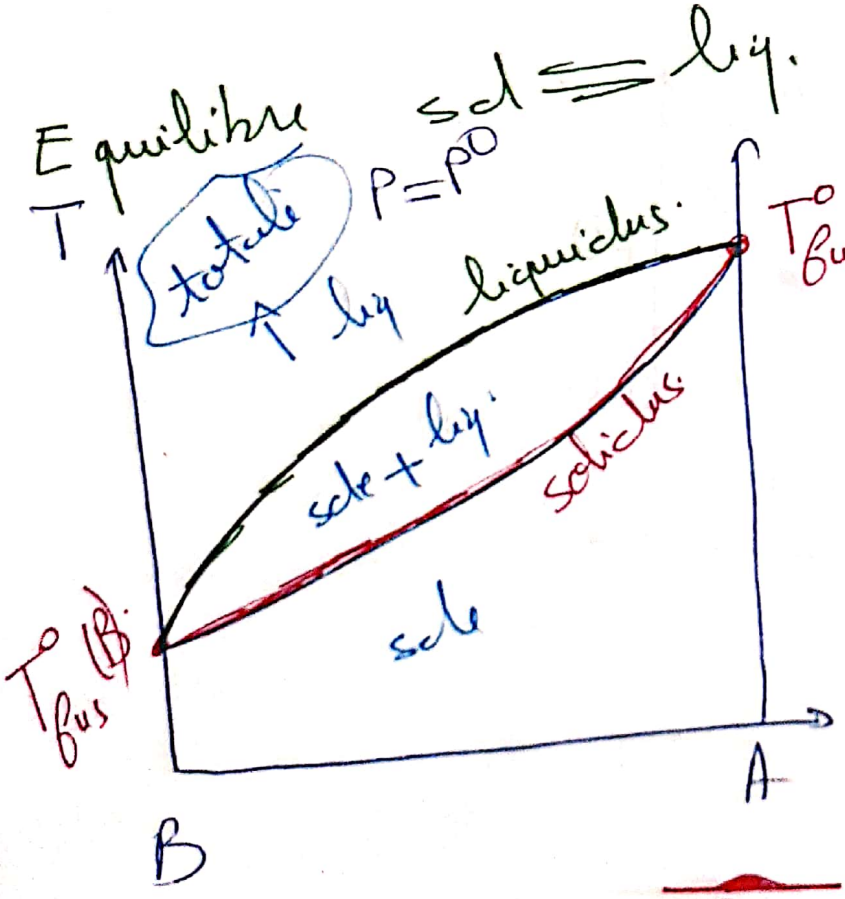
Scanné avec CamScanner

Quelle est la nature de miscibilité.

- L'absence des 2 courbes de solubilité' de part et d'autre de A et B montre que la miscibilité est nulle.

$$P_A = P^*_A = X_A^{vap} \times P_t \quad (T = T_H)$$

$$X_A^{vap} = \frac{P^*_A}{P_t}$$



Mélange Idéal.
(Fuseau bien étroit.

Scanné avec CamScanner

Mélange Idéal $\begin{cases} R_A \simeq R_B \\ A \text{ et } B \text{ cristallisent dans la} \\ \text{même structure} \end{cases}$

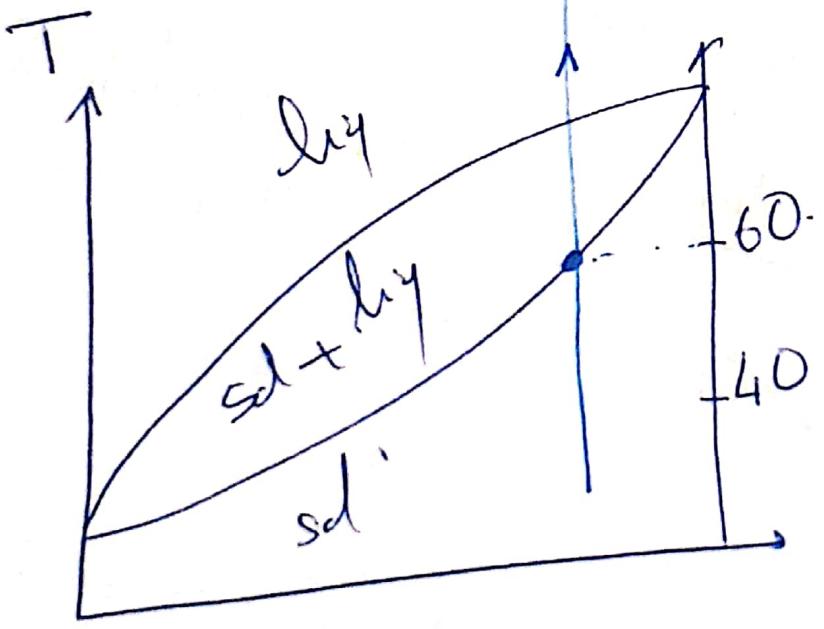
Liquidus ⟶ température de solidifi-

cation ⟶ liq → sd. ↓

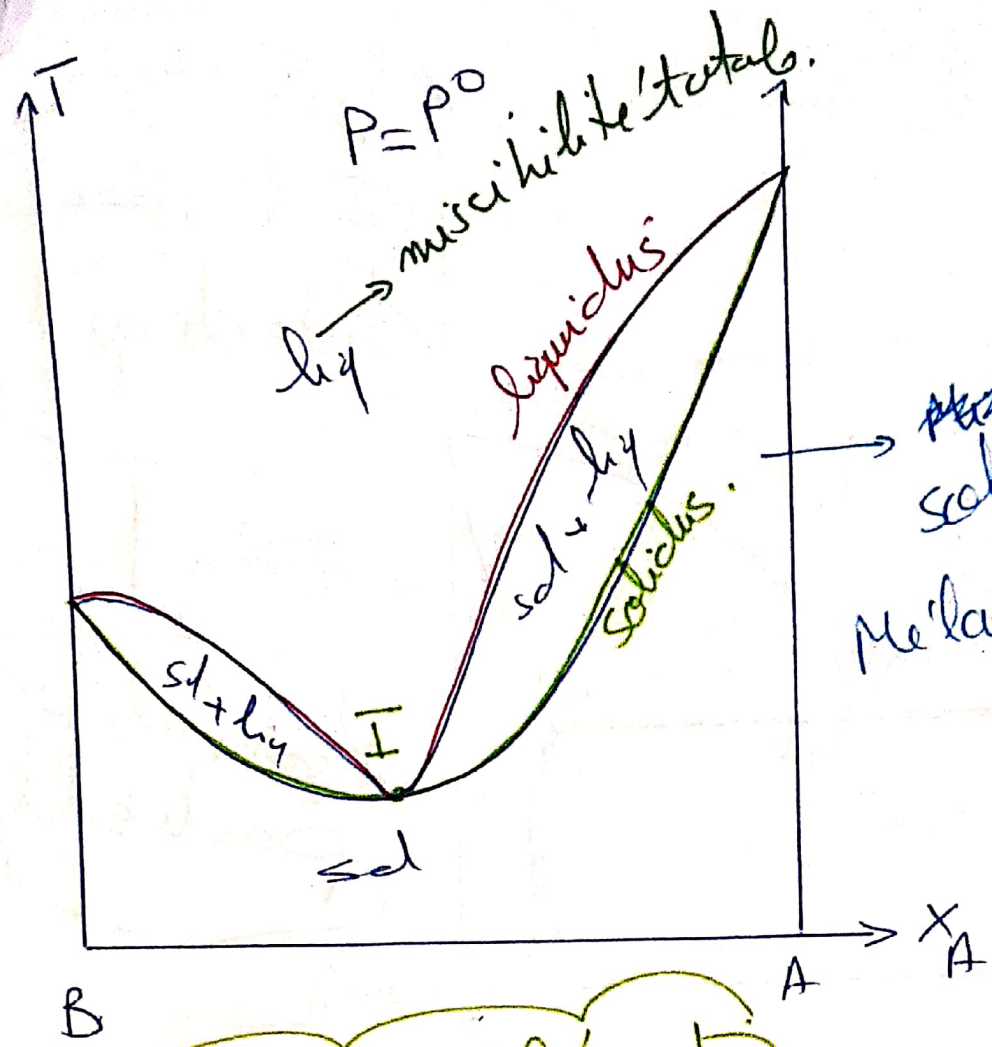
solidus ⟶ température de fusion.

(sd ⟶ liq).

un mélange fond à T = 60°C.



Scanné avec CamScanner



solubilité totale

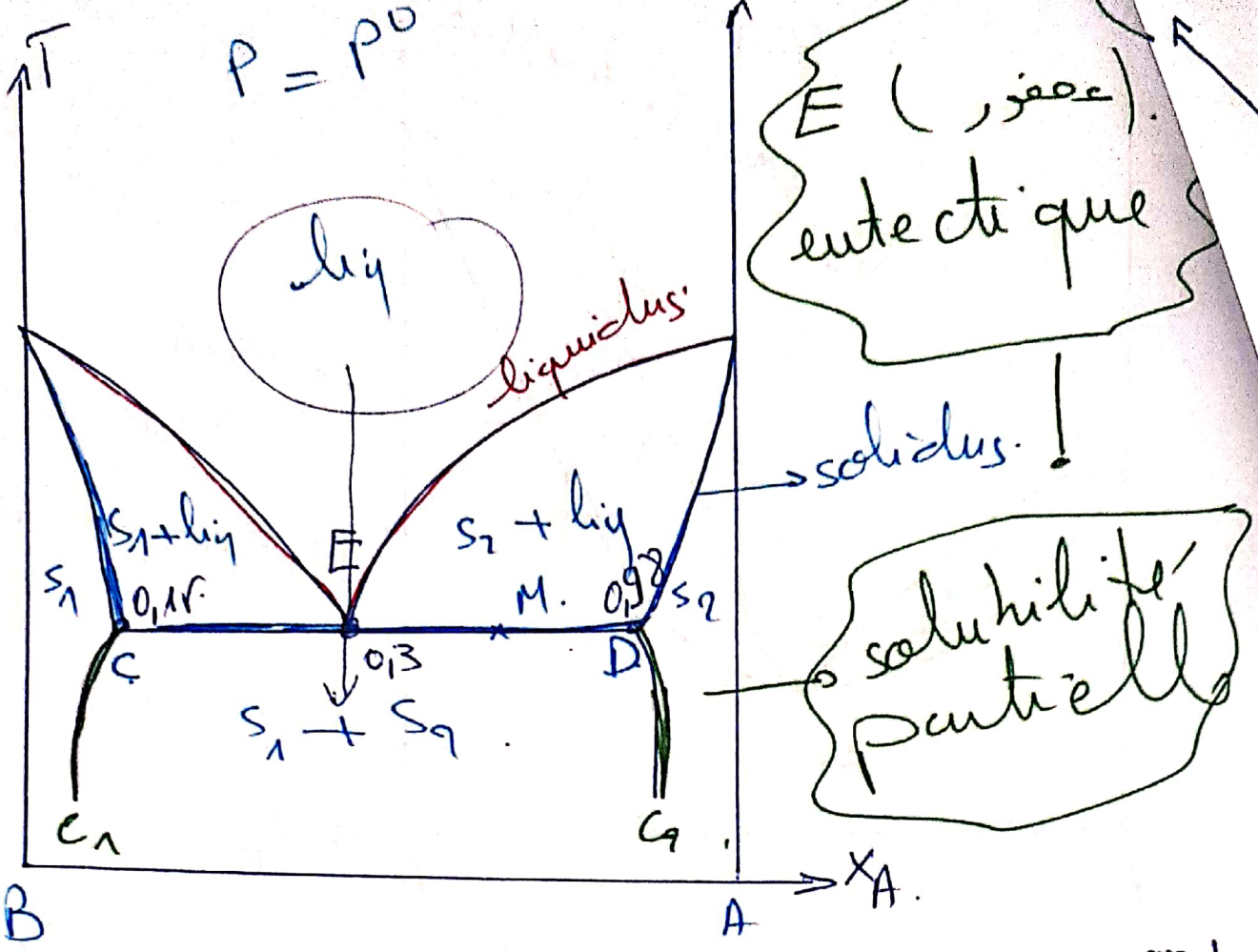
Mélange Réel.

I : pt indifférent

- Il fond à T = cste.
- $X_A^{liq} = X_A^{sol}$ (F = 0).
- lorsqu'on varie la P, la fraction molaire ne varie pas.

Représenter l'allure du diagramme sans changement P = 10 bar.

Scanné avec CamScanner



$T = T_E$. $liq(0,3) \rightleftharpoons S_1(0,1r) + S_2(0,98)$.

liq en équilibre avec 2 sols → 300c ↓ eutectique.

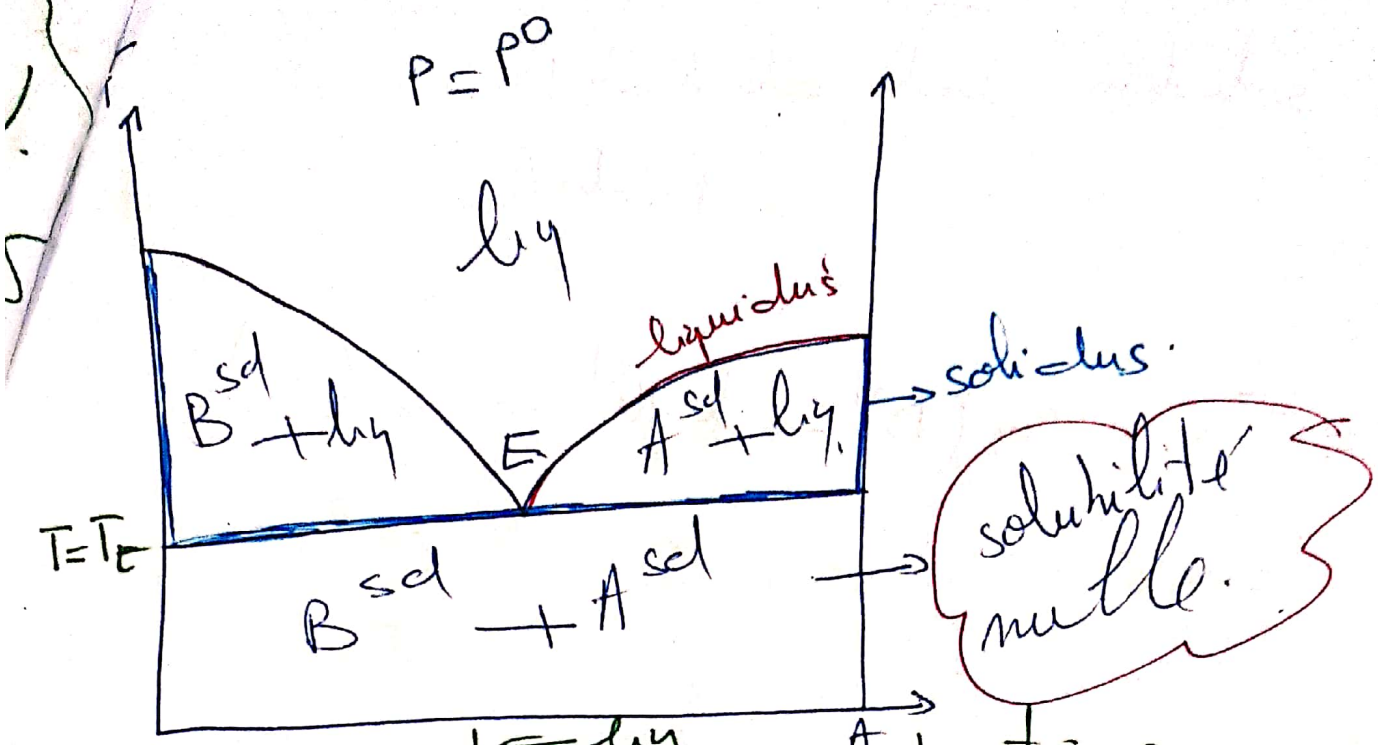
E

C : phase sol la plus riche en A

" " B.

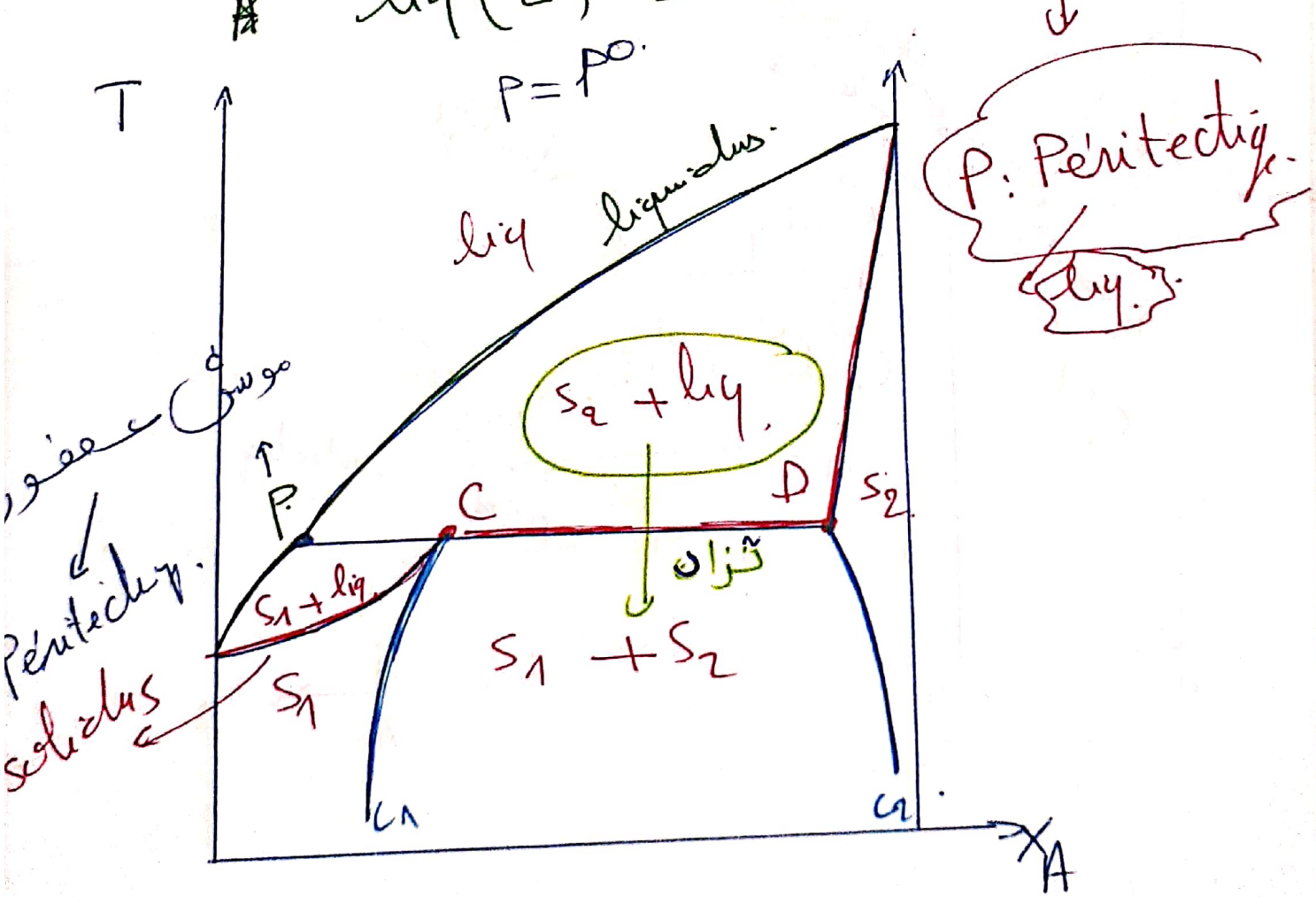
D " "

Scanné avec CamScanner



$T = T_E$: équilibre eutectique.

$liq(E) \rightleftharpoons A^{liq} + B^{liq}$. ⊠



Scanné avec CamScanner

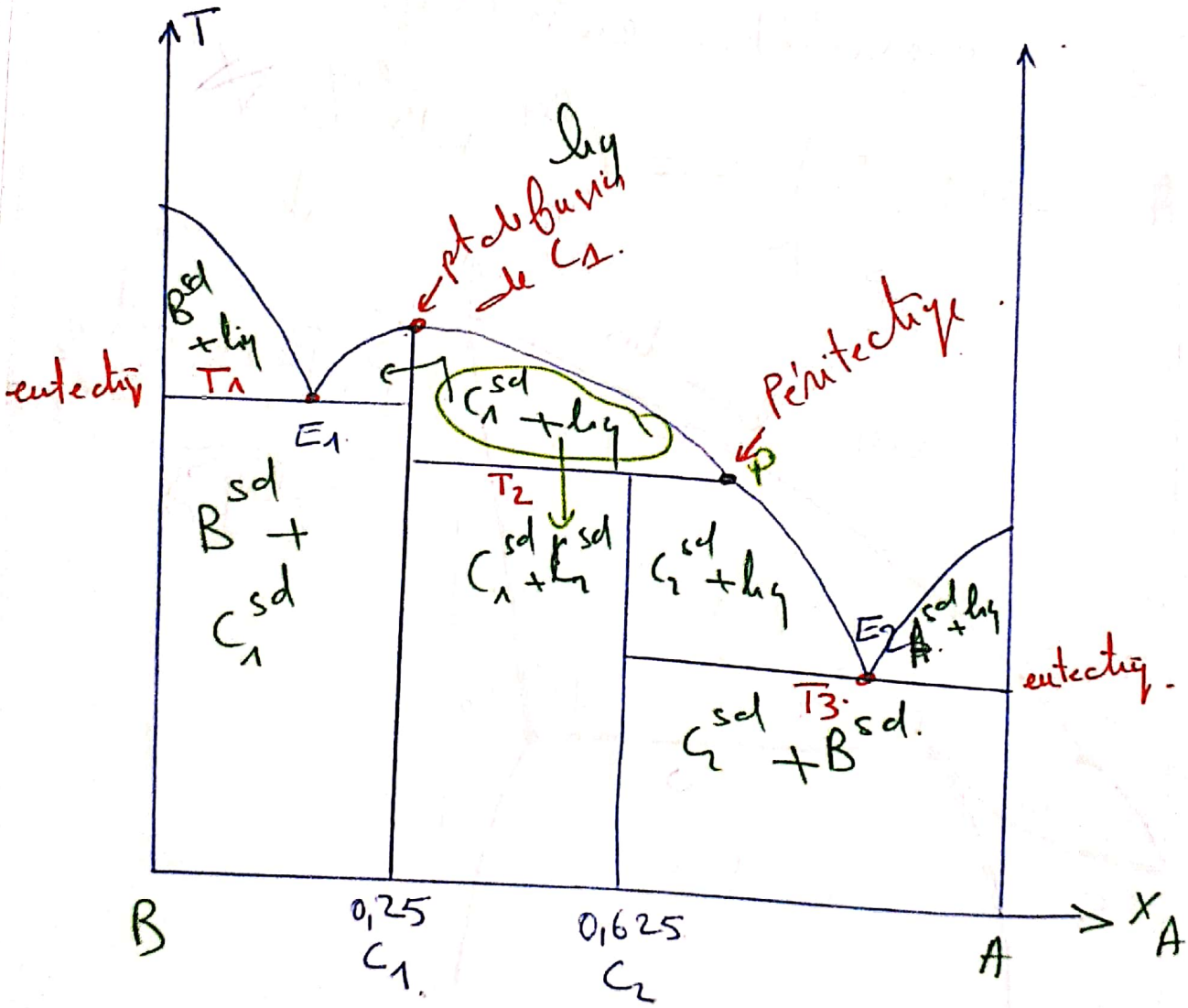
S_1 : solution solide de A dans B

S_2 : " " " B dans A.

$T = T_p$ $\quad S_2(D) + liq(P) \rightleftharpoons S_1(C)$.

C : phase solide la plus riche en A.

D : " " " B.



Scanné avec CamScanner

$T = T_1$ eutectique.

$liq(E_1) \rightleftharpoons B^{sd} + C_1^{sd}$

$T = T_2$: Péritectique.

$liq(P) + C_1^{sd} \rightleftharpoons C_2^{sd}$.

$T = T_3$: eutectique.

$liq(E_2) \rightleftharpoons C_2^{sd} + B^{sd}$.

C_1 : composé intermédiaire défini.

à Fusion Congruente car il

fond à $T = cste$ (T, temps).

$C_1 : A_x B_y$ $\quad X_A = \frac{x}{x+y} = 0,2$ $\rightarrow \frac{x}{y} = \frac{1}{3}$

$X_B = \frac{y}{x+y} = 0,7$

AB_3.

Scanné avec CamScanner

C_2 : composé intermédiaire défini à Fusion Non congruente car il se décompose avant la fusion pour donner C_1^{sol} et liq.

C_2 : $A_x B_y$. $X_A = \frac{x}{x+y} = 0,62$

$X_B = \frac{y}{x+y} = 0,37$

$\frac{x}{y} = 1,666 = 1 + 0,666 = 1 + 2/3$

$\frac{x}{y} = \frac{5}{3} \Longrightarrow$ A_5B_3.

Rq si on a un ou des composés intermédiaire $\Longrightarrow$ équilibre et $sol \rightleftharpoons liq$.

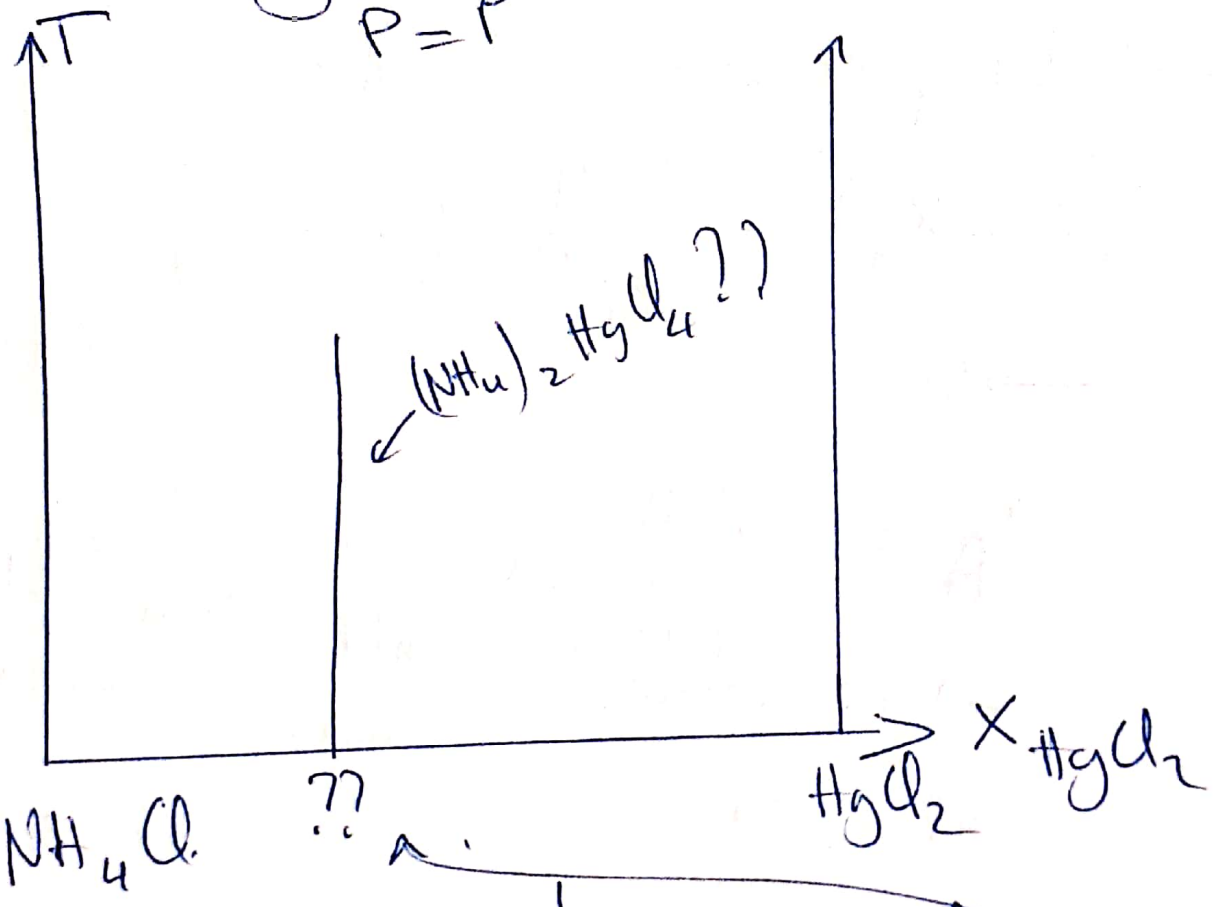
Scanné avec CamScanner

on donne le complexe $(NH_4)_2HgCl_4$

mposé intermédiaire :

Détermine la position de ce composé

sur le diagramme $P = P^0$



$2\,NH_4Cl + 1\,HgCl_2 \longrightarrow (1)\ (NH_4)_2HgCl_4$

C : $(NH_4Cl)_2\,(HgCl_2)_1$

$X_{HgCl_2} = \frac{1}{3} = 0,33$

Scanné avec CamScanner

on considère une sol très diluée de A dans B.

⇒ A : soluté
B : solvat

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad n_A \ll$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_B}$$

on donne $\ln X_B = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(- \quad\right)$.

Donner l'expression de X_A.

$$\ln(1 - X_A) = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(- \quad\right).$$

$X_A \longrightarrow 0$

$$-X_B = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(- \quad\right).$$

Molalité d'un soluté = nbre de mole du soluté / masse solvant (kg).

$$mol(A) = \frac{n_A}{m_B}.$$

on a $X_A = \frac{n_A}{n_B = \frac{m_B}{M_B}}$

$$= \frac{n_A}{m_B} \; M_B \longrightarrow kg.$$

mol A

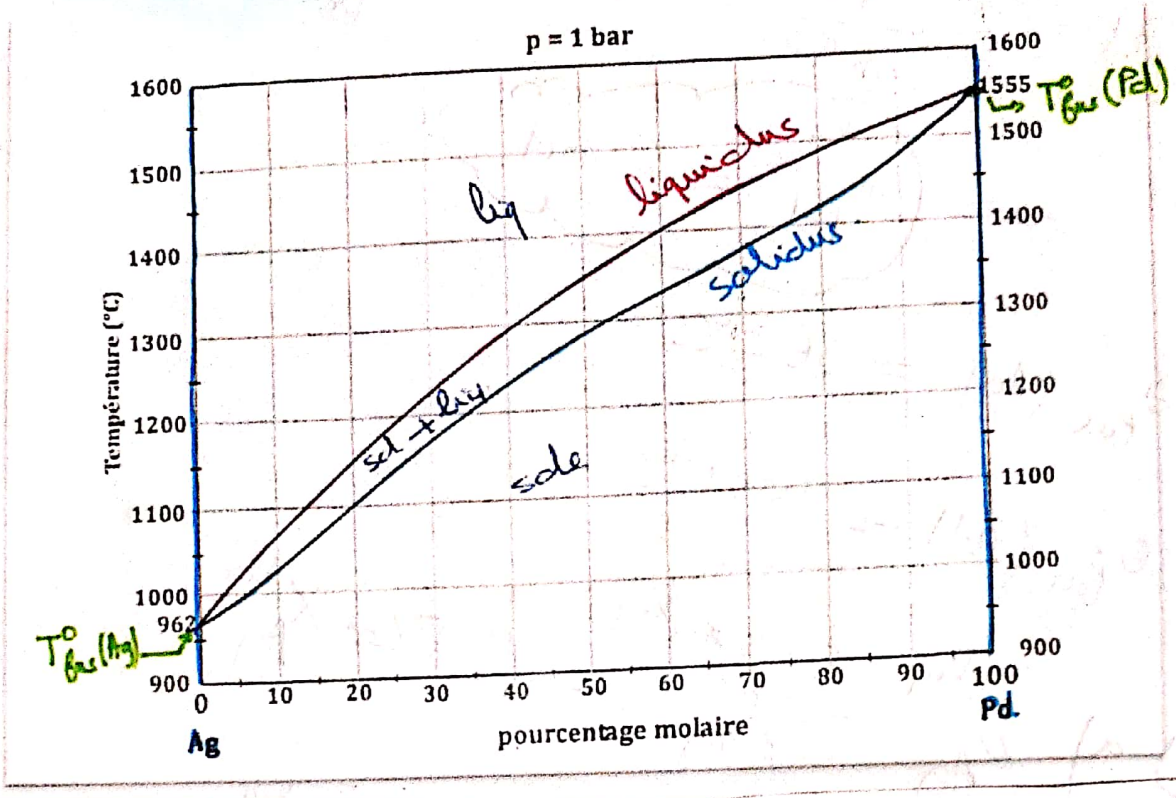
1000

$$\Rightarrow mol(A) = \frac{1000 \times X_A}{M_B}$$

!

Scanné avec CamScanner

Exercice n°6



1) Voir diagramme

2) a) entre 1375 et 1450°C.

b) à T = 1400°C

L M S

0,6 0,7 0,75 X_{Pd}

$$\begin{cases} \dfrac{\overline{LM}}{\overline{MS}} = \dfrac{n^{sd}}{n^{liq}} = \dfrac{0,1}{0,05} = 2 \\ n^{sd} + n^{liq} = 10 \text{ mol} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n^{sd} = 6,67 \text{ mol} \\ n^{liq} = 3,33 \text{ mol.} \end{cases}$$

$$X_{Pd}^{sd} = \frac{n_{Pd}^{sd}}{n^{sd}} \Longrightarrow$$

$$n_{Pd}^{sd} = 0,75 \times 6,67.$$

$$n_{Pd}^{sd} = 5 \text{ mol.}$$

Scanné avec CamScanner

$$x_{Pd}^{liq} = \frac{n_{Pd}^{liq}}{n^{liq}} = 0,6 \Longrightarrow n_{Pd}^{liq} = 0,6 \times 3,3$$

$$\Longrightarrow \boxed{n_{Pd}^{liq} = 2\ mol}$$

3) $\theta_{fus}(Ag) = 962°C$.

$\theta_{fus}(Pd) = 1555°C$

4) a) $\mu_{Ag}^{liq} = \mu_{Ag}^{*,liq} + RT \ln x_{Ag}^{liq}$.

b) $\mu_{Ag}^{liq} = \mu_{Ag}^{*,liq} + RT \ln \frac{W_{Ag}^{liq} M_{Pd}}{W_{Ag}^{liq} M_{Pd} + W_{Pd}^{liq} M_{Ag}}$

$= \mu_{Ag}^{*,liq} - RT \ln \frac{W_{Ag} M_{Pd} + W_{Pd} M_{Ag}}{M_{Pd} W_{Ag}}$

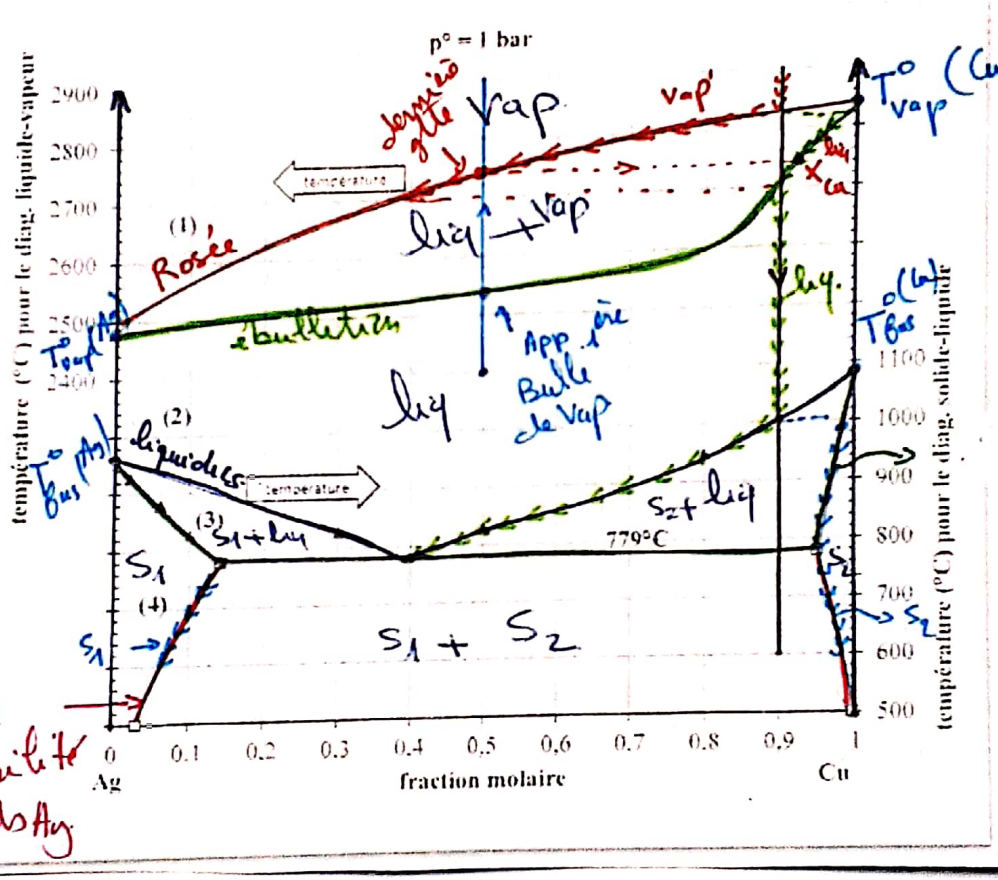
$= \mu_{Ag}^{*,liq} - RT \ln 1 + \frac{(1 - W_{Ag})}{\frac{M_{Pd}}{M_{Ag}} (1 - W_{Ag})}$

Scanné avec CamScanner

ii) $K = \frac{M_{Pd}}{M_{Ag}}$.

iii) $\mu^{liq} = \mu^{*}_{Ag}(T,P)$.

Ex 87.



courbe de solubilité de Cu dans Ag

1) (1) : vapeur (2) liquide

(3) : S_1 + liquide.

(4) S_1 : solution solide de Cu dans Ag.

Scanné avec CamScanner

2) a) $n_{Cu} = \frac{1}{63,5} = 0,015$ mol

$n_{Ag} = \frac{1,7}{108} = 0,015$ mol

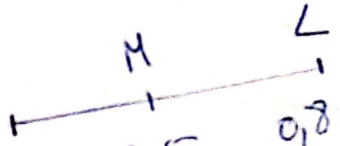
$\rightarrow n_t = 0,03$ mol

$\Rightarrow X_{Cu} = \frac{0,015}{0,03} = 0,5.$

$\grave{a}$ $T = 2400°C \Rightarrow$ liquide

b) $T = 2540°C.$

c) $T = 2600°C.$



$$\begin{cases} \frac{VM}{ML} = \frac{n^{liq}}{n^{vap}} = 1,13. \\ n^{liq} + n^{vap} = 0,03 \text{ mol} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} n^{liq} = 0,016 \text{ mol} \\ n^{vap} = 0,014 \text{ mol.} \end{cases}$$

d) $X_{Cu}^{liq} = 0,92.$

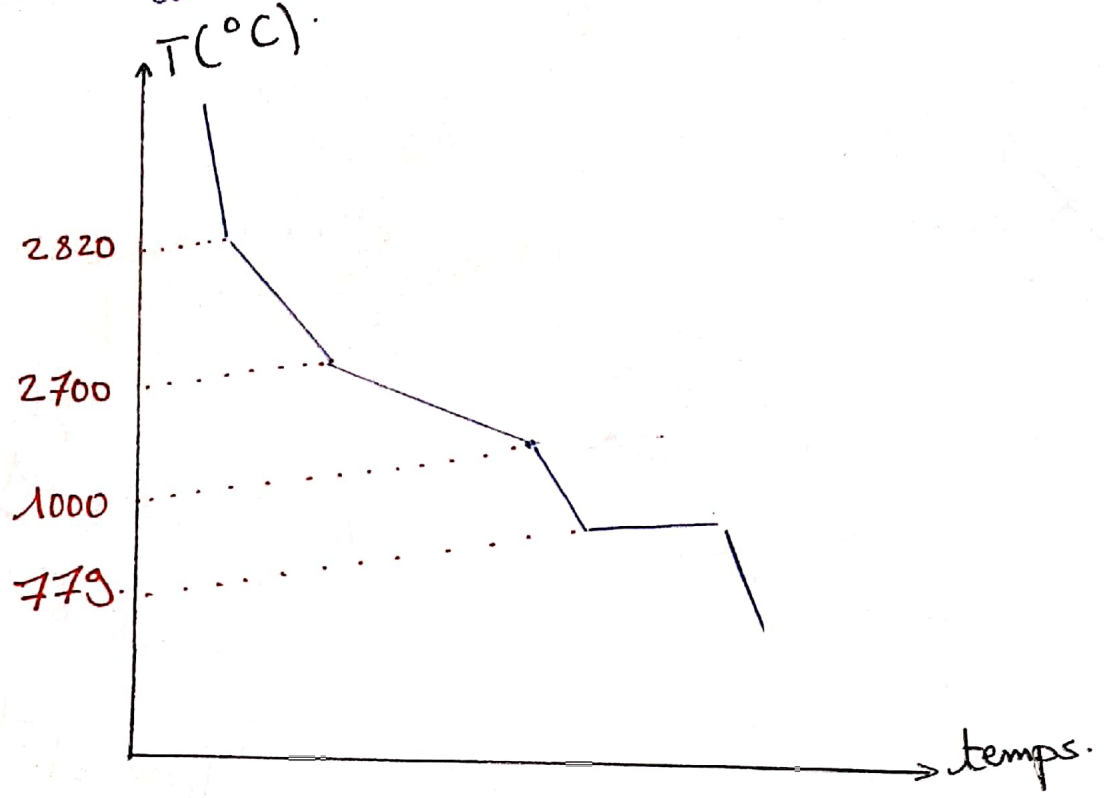
i) on ajoute 0,127 mol de Cu $\Rightarrow$ la fraction molaire change.

Scanné avec CamScanner

$x'_{Cu} = \frac{n'_{Cu}}{n'_t}$ / $n'_{Cu} = 0,015 + 0,127$

$n'_t = 0,03 + 0,127$.

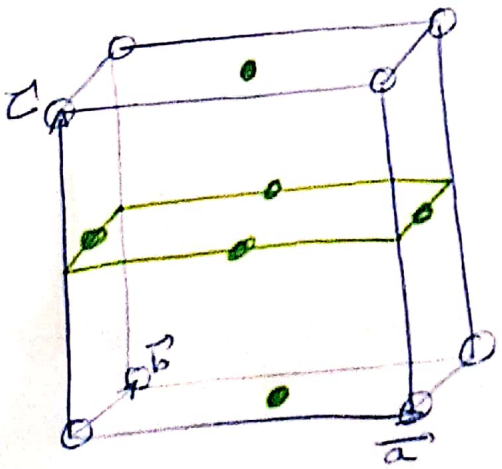
$\rightarrow x'_{Cu} = 0,9$.



3) $T = 779°C$ $liq(0,4) \rightleftharpoons S_1(0,14) + S_2(0,96)$.

transformation eutectique.

4).

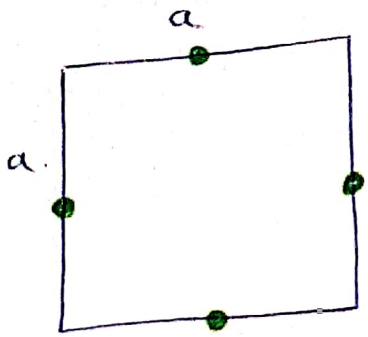


○ Ag.

● Cu.

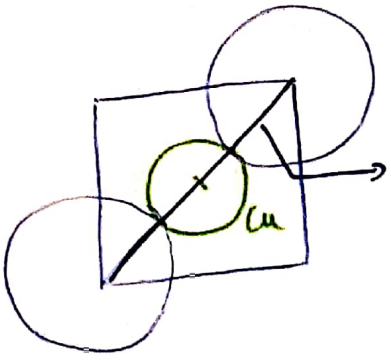
Scanné avec CamScanner

b)



• Cu

c)



$a\sqrt{2} = 2(R_{Ag} + R_{Cu})$.

$a = \sqrt{2}(R_{Ag} + R_{Cu})$

$a = 385\ pm$.

ii) $\rho = \dfrac{Z\, M_{AgCu_3}}{N\, a^3}$ ← cm.

$Z_{Ag} = 1$

$Z_{Cu} = 3$ → $Z = 1$

Formule $AgCu_3$

$1\ pm = 10^{-12}\ m$

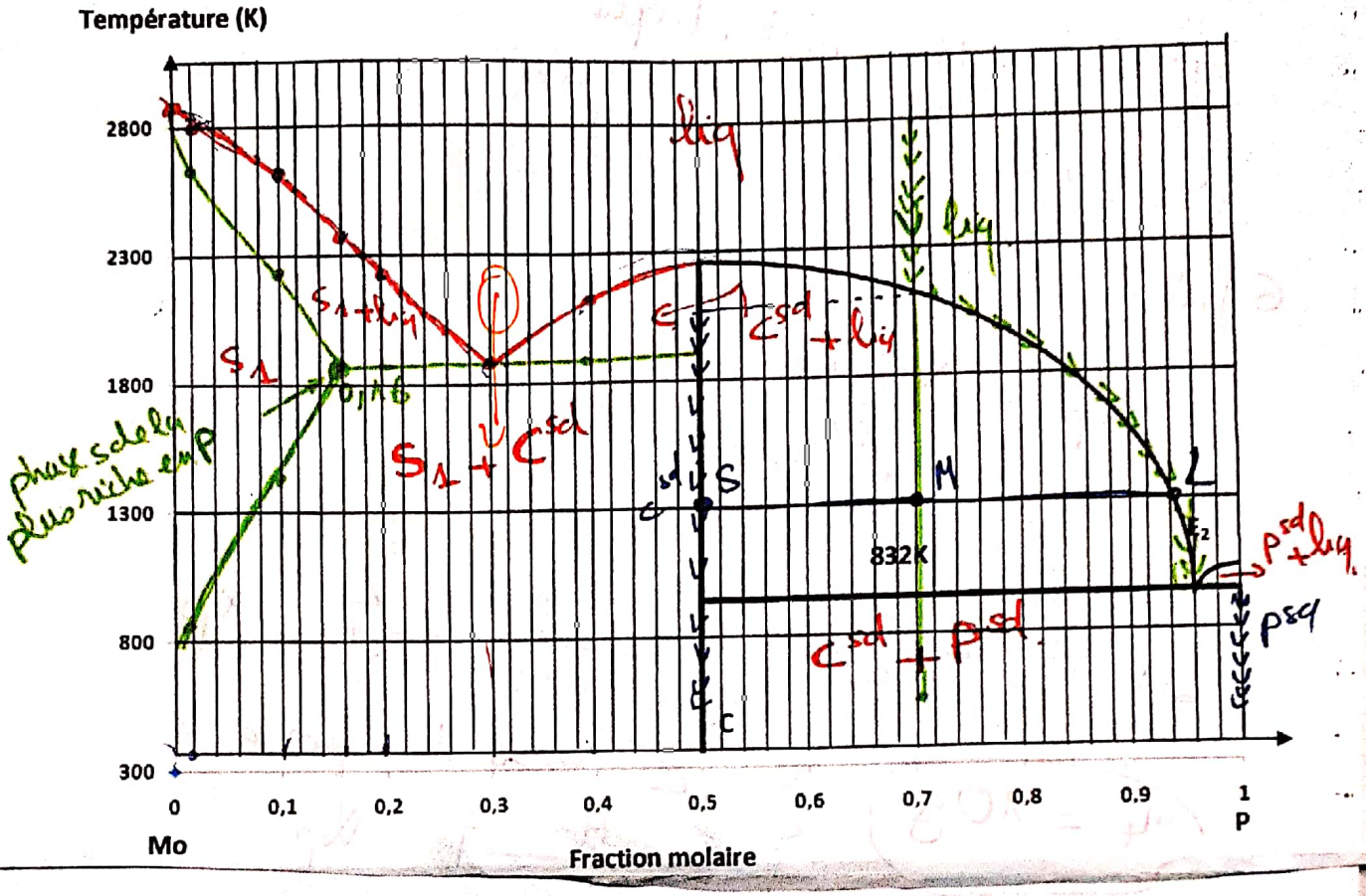
$= 10^{-10}\ cm$

$= \dfrac{1\,(108 + 3\times 63{,}5)}{6{,}02\ 10^{23}\ 385^3\ (10^{-10})^3}$

$= 8{,}69\ g/cm^3$.

Scanné avec CamScanner

Exercice n°10



2) La présence de la courbe de solubilité du côté de Mo montre que P est partiellement soluble dans Mo

3) T = 1900K $\quad X_P = 0,16$

4) a) C : $Mo_n P_y$ $\quad X_P = 0,5 = \frac{x}{x+y} \longrightarrow n = y = 1$

$X_{Mo} = 0,5 = \frac{y}{x+y}$

MoP

b) Fusion Congruente.

Scanné avec CamScanner

5) $T = 1900K$ eutectique

$liq(0,3) \rightleftharpoons S_1(0,16) + C^{sd}$

$T = 832K$ eutectique

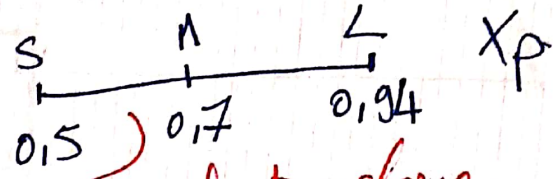
$liq(0,94) \rightleftharpoons C^{sd} + p^{sd}$

6) a) $W_p = 0,43$

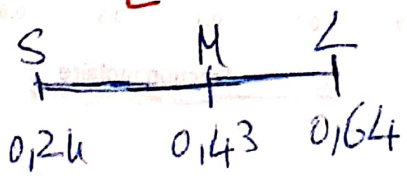
$$X_p = \frac{W_p M_{M_0}}{W_p M_{M_0} + W_{M_0} M_p}$$

b) $X_p = 0,7$

c) Voir diagramme.



on le transforme.



d) $T = 1300K$

$m_t = 10g$

$$W_p = \frac{X_p M_p}{X_p M_p + X_{M_0} M_{M_0}}$$

$$\begin{cases} \frac{SM}{ML} = \frac{m^{liq}}{m^{sd}} = \frac{0,43 - 0,24}{0,64 - 0,43} \\ m^{sd} + m^{liq} = 10g \end{cases}$$

$$\begin{cases} m^{sd} = \\ m^{liq} = \end{cases}$$

d).

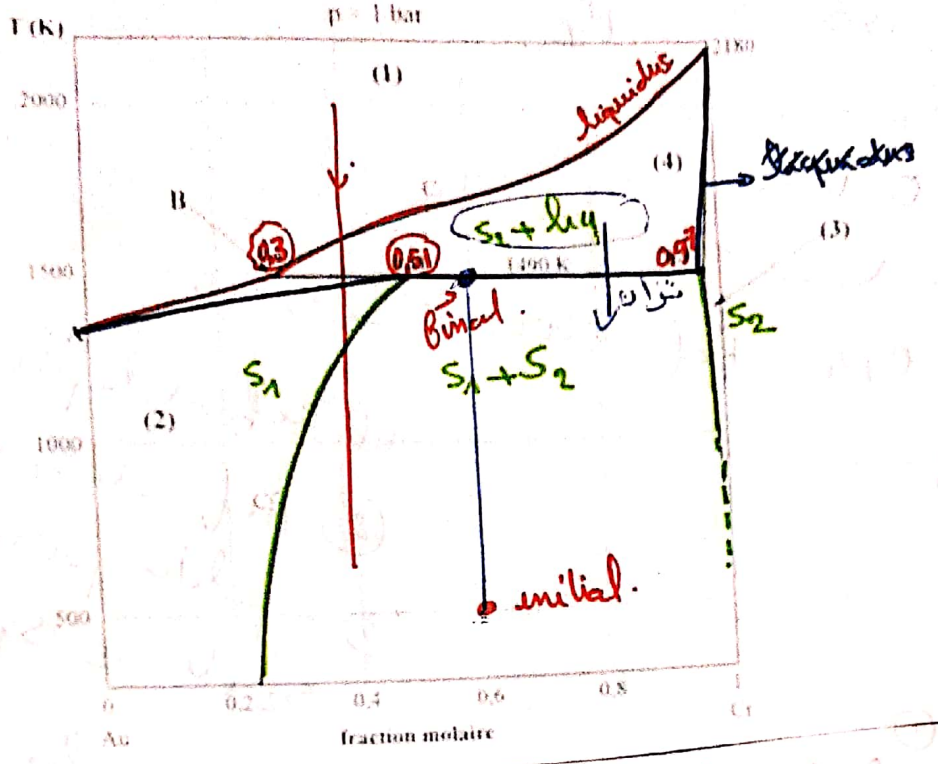


$\frac{SM}{ML} = \frac{n^{liq}}{n^{sd}}$ plus T↓ plus le segment $\frac{}{ML}$ ↗ ($\overline{SM}$ = cst)

- d'où n^{liq} ↓ et n^{sd} ↗

ona le max de C^{sd} pour $T = 832 + \varepsilon$.

Scanné avec CamScanner



1) (1) : liquide (2) S_1 sol sol de Cr dans Au

(3) S_2 sol sol de Au dans Cr ; (4) S_2 + liq.

2) A : température de fusion standard de A.

B : pt peritectique.

3) C_1 liquidus

C_2 : courbe de solubilité de Cr dans Au

4) $x_{Cr} = 0,4 = \frac{n_{Cr}}{n_t}$ → $n_{Cr} = \frac{0,4}{0,6} n_{Au}$

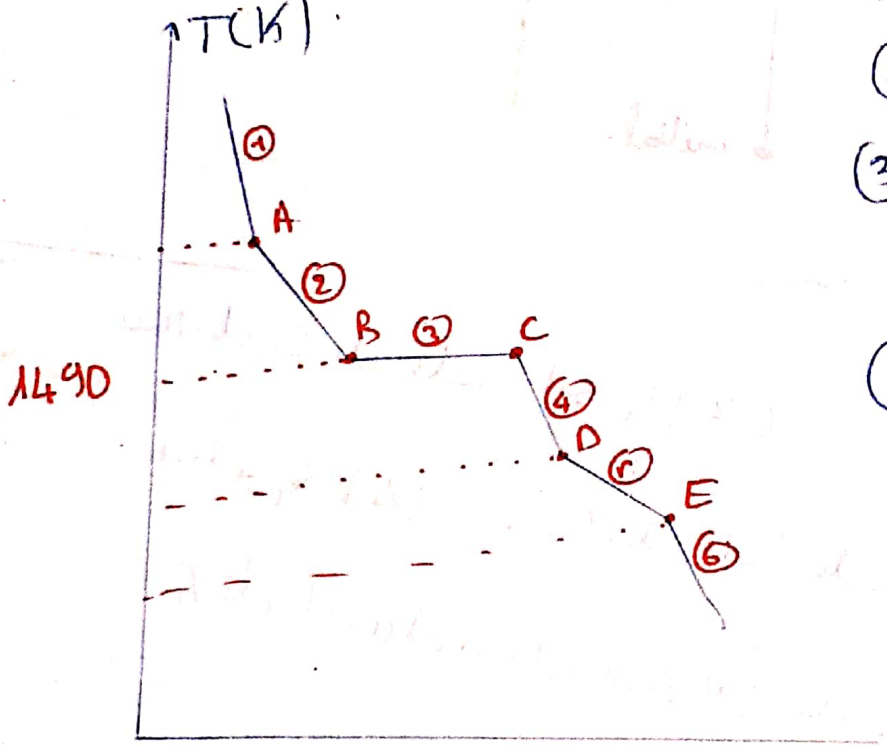
$x_{Au} = 0,6 = \frac{n_{Au}}{n_t}$

Scanné avec CamScanner

$$m_{Cu} = \frac{0,4}{0,6} \cdot \frac{m_{Au} M_{Cu}}{M_{Au}}.$$

$$m_{Cu} = 0,18\ g$$

5). $X_{Cu} = 0,4$ Ref 2000K ⟶ 1000K.



① Ref de la phase liq.

② Ref de S_2 et liq (≡)

③ équilibre péritectique
$S_2 + liq \equiv S_1$.

④ Ref S_1 + liq.

⑤ Ref S_1

⑥ Ref $S_1 + S_2$.

A: app du premier cristal S_2.

B: app " " S_1.

C: disparition du dernier cristal S_2.

D: ~~apparition premier~~ disparition de la dernière goutte liq.

E: app du premier cristal S_2.

Scanné avec CamScanner

$= 1490K$ transformation péritectique.

$$liq\,(0,3) + S_2(0,97) \rightleftharpoons S_1\,(0,51).$$

7) a) $n_t = 1\,mole$. $X_a = 0,6$. $500 \longrightarrow 1490$.

(initial)

$$X_a = \frac{n_a^{S_1} + n_a^{S_2}}{n_t = n^{S_1} + n^{S_2}}.$$

b) $T = 1490K$. (Final)

$$X_a^{S_1} = 0,51 = \frac{n_a^{S_1}}{n^{S_1}}$$

$$X_a^{S_2} = 0,97 = \frac{n_a^{S_2}}{n^{S_2}}$$

$$X_a^{liq} = 0,3 = \frac{n_a^{liq}}{n^{liq}}.$$

c) $$X_a = \frac{n_a^{liq} + n_a^{S_1} + n_a^{S_2}}{n_t = n^{S_1} + n^{S_2} + n^{liq}} = 0,6.$$

d) $n^{S_1} + n^{S_2} + n^{liq} = 1$ ou $n^{liq} = 0,05$.

$\Longrightarrow$ $n^{S_1} + n^{S_2} = 0,95\,mol$. (1)

Scanné avec CamScanner

$$n_{Ca}^{liq} + n_{Ca}^{S_1} + n_{Ca}^{S_2} = 0,6$$

$$n_t = 1.$$

$$0,3\, n^{liq} + 0,51\, n^{S_1} + 0,97\, n^{S_2} = 0,6$$

$$0,51\, n^{S_1} + 0,97\, n^{S_2} = 0,6 - 0,3 \times 0,05 \quad (2)$$

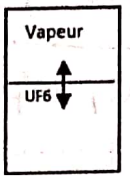
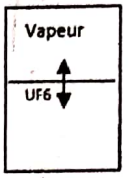
$$\Rightarrow$$

$$\begin{cases} n^{S_1} = 0,73 \text{ mol} \\ n^{S_2} = 0,22 \text{ mol} \\ n^{liq} = 0,05 \text{ mol} \end{cases}$$

Scanné avec CamScanner

Exercice n°4 P67

1/ Compléter le tableau suivant :

		Équilibre liquide - vapeur	Équilibre solide - vapeur
	Système		
a)	phénomène	vaporisation	sublimation
b)	**Fraction molaire en phase liquide**	$x_{UF6} = 1$	
c)	**Fraction molaire en phase vapeur**	$y_{UF6} = 1$	
d)	**Expression du potentiel chimique en phase Vapeu**	$\mu_{UF6}^{vap} = \mu_{uf_6}^{o,Vap} + RT\ln\frac{P^{vap}}{P^o}$	$\mu_{UF6}^{vap} = \mu_{uf_6}^{o,Vap} + RT\ln\frac{P^{vap}}{P^o}$
e)	**Expression du potentiel chimique en phase liquide ou solide**	$\mu_{UF6}^{liq} = \mu_{uF_6}^{o,liq}$	$\mu_{UF}^{sd} = \mu_{uF_6}^{o,sd}$
f)	Condition d'équilibre	$\mu^{liq} = \mu^{Vap}$	$\mu^{sd} = \mu^{Vap}$
	Tension de vapeur mmHg	$\log_{10}(p) = 7{,}538 - \frac{1511}{T(K)}$	$\log_{10}(p) = 10{,}646 - \frac{2559}{T(K)}$

2) $\log P^o = 10{,}646 - \frac{2559}{T^o_{eb}}$

$\Rightarrow T^o_{eb} = \frac{2559}{10{,}646 - \log 760} = 329{,}5\,K$

Scanné avec CamScanner

3) $7,538 - \frac{1511}{T_{tri}} = 10,646 - \frac{2559}{T_{tri}}$

$$T_{tri} = \frac{2559 - 1511}{10,646 - 7,538}$$

$$T_{tri} = 337,194\,K$$

$$P_{tri} = 10^{7,538 - \frac{1511}{337,19}}$$

$$P_{tri} = 1133\ mmHg$$

4) Vaporisation : $liq \rightleftharpoons Vap$

$$V_m^{vap} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(V_m^{vap} - V_m^{liq})} \ll$$

$$\int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \int_{T_{eb}}^{T} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT_{eb}} - \frac{\Delta_{vap}H}{RXT}$$

Scanné avec CamScanner

$$\log P = \log P^\circ + \frac{\Delta_{vap}H}{2{,}3RT_{eb}} - \frac{\Delta_{vap}H}{2{,}3RxT}$$

$$\Delta_{vap}H = 2{,}3 \times 8{,}314\,10^{-3} \times 1511.$$

$$\Delta_{vap}H = 28{,}89 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

b) $\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H$

$$\Longrightarrow \Delta_{fus}H = 48{,}99 - 28{,}89$$

$$\Delta_{fus}H = 20{,}1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5)
$$\begin{cases} n_t = n^{liq} + n^{vap} \\ V_t = V^{liq} + V^{vap} \end{cases}$$

$$V_m^{liq} = \frac{V^{liq}}{n^{liq}}$$

$$V_m^{vap} = \frac{V^{vap}}{n^{vap}}$$

$$\begin{cases} 1 \text{ mol} = n^{liq} + n^{vap} \\ V_t = n^{liq} V_m^{liq} + n^{vap} V_m^{vap} \end{cases}$$

$$\longrightarrow V_t = \left(1 - n^{vap}\right) V_m^{liq} + n^{vap} V_m^{vap}$$

Scanné avec CamScanner

$$n^{vap} = \frac{V_t - V_m^{liq}}{V_m^{vap} - V_m^{liq}}$$

$$n^{vap} = \frac{0,1 \times 10^{-3} - 7,132\,10^{-5}}{1,81\,10^{-2} - 7,132\,10^{-5}}$$

$$\begin{cases} n^{vap} = 0,002 \text{ mol} \\ n^{liq} = 0,998 \text{ mol} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} V^{vap} = 0,02 \times 1,81\,10^{-2} \\ \quad = 0,036\,10^{-2}\,m^3 \\ V^{liq} = 0,998 \times 7,132\,10^{-5} \\ \quad = 7,117\,10^{-5}\,m^3 \end{cases}$$

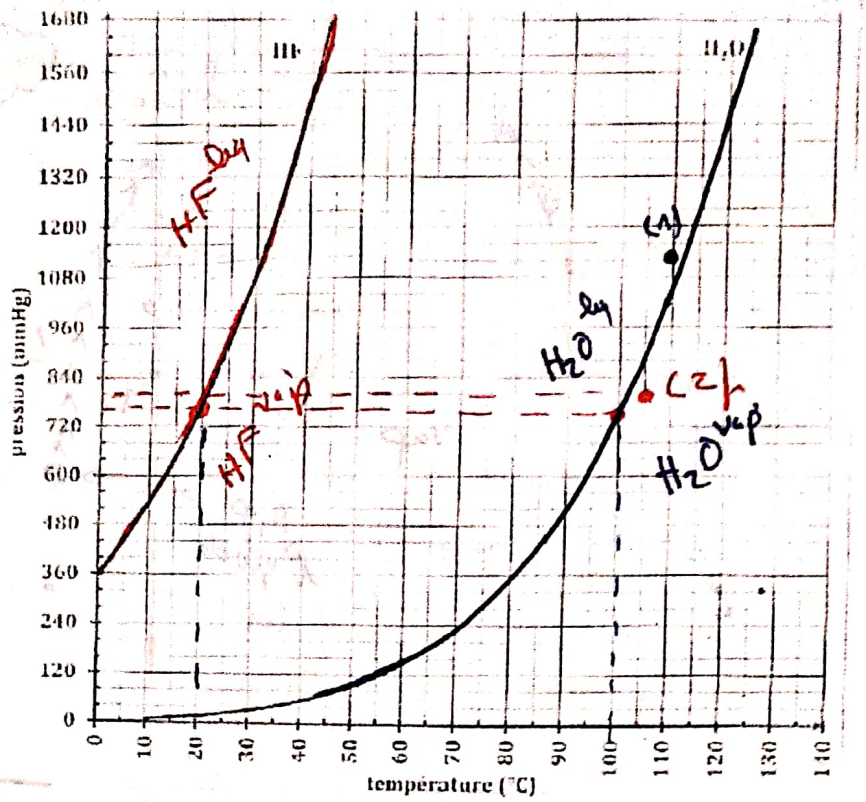
Rq Calculer l'enthalpie libre de ce système $\rightarrow$ $G = \sum_i n_i \mu_i$

$$G = n^{liq} \mu^{liq} + n^{vap} \mu^{vap}$$

$$\mu^{vap} = \mu^{0,vap} + RT \ln \frac{P^*}{P^0}$$

$$\mu^{liq} = \mu^{0,liq} \leftarrow \text{pur}$$

Scanné avec CamScanner



1) $P° = 1{,}013 \text{ bar} = 760 \text{ mm Hg}$

$\theta°_{vap}(HF) = 20°C$

$\theta°_{vap}(H_2O) = 100°C$

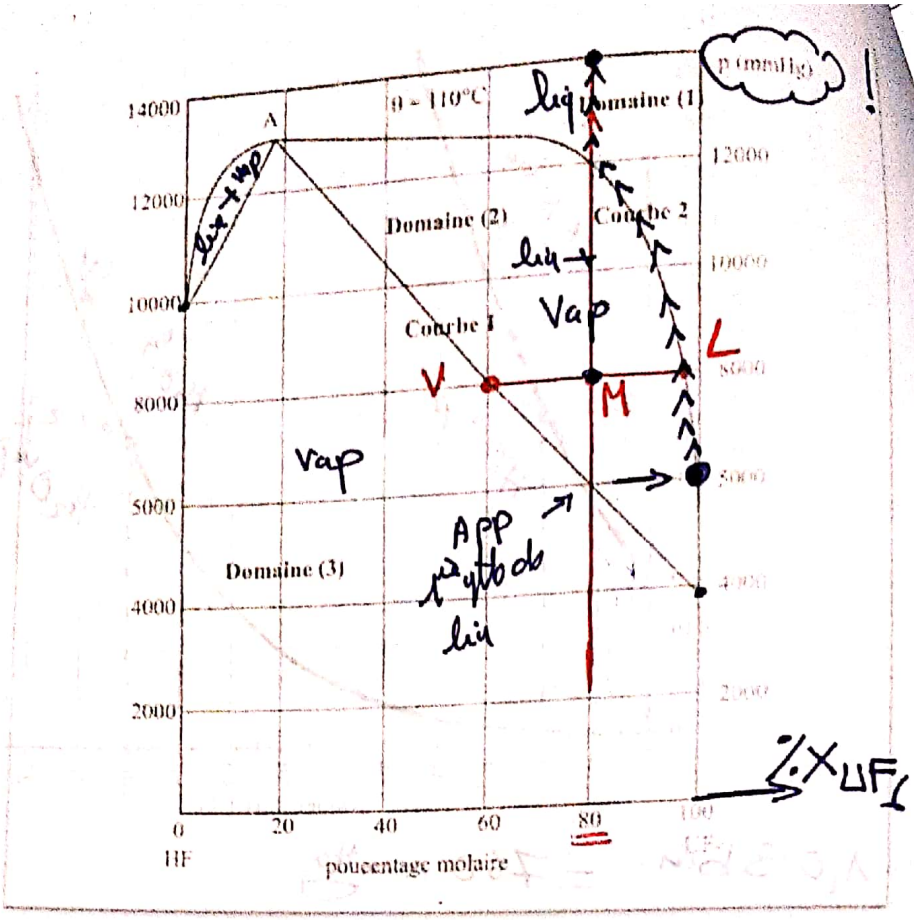
2) $\theta°_{vap}(HF) < \theta°_{vap}(H_2O \Rightarrow HF$ est plus Volatil.

3) plus la Pression ↘, plus la température d'ébullition ↘

4) $\begin{cases} \theta_1 = 110°C. \\ P_1 = 1120°C \end{cases} \longrightarrow H_2O^{liq}$.

$\begin{cases} \theta_2 = 105°C. \\ P_2 = 840 \text{ mm Hg} \end{cases} \longrightarrow H_2O^{vap}$

Scanné avec CamScanner

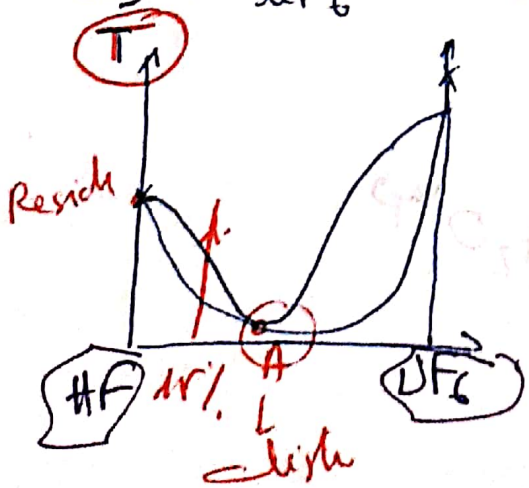


6) b) (1) : Rosée

(2) : ébullition

c) lorsqu'on varie la température la fraction molaire de l'azéotrope varie par contre celle du Corps pur reste $\chi_{gaz} = 1$.

d) $\%X_{UF_6} = 15\%$



Distillat : possède la temp d'ébullition la plus basse : azéotrope.

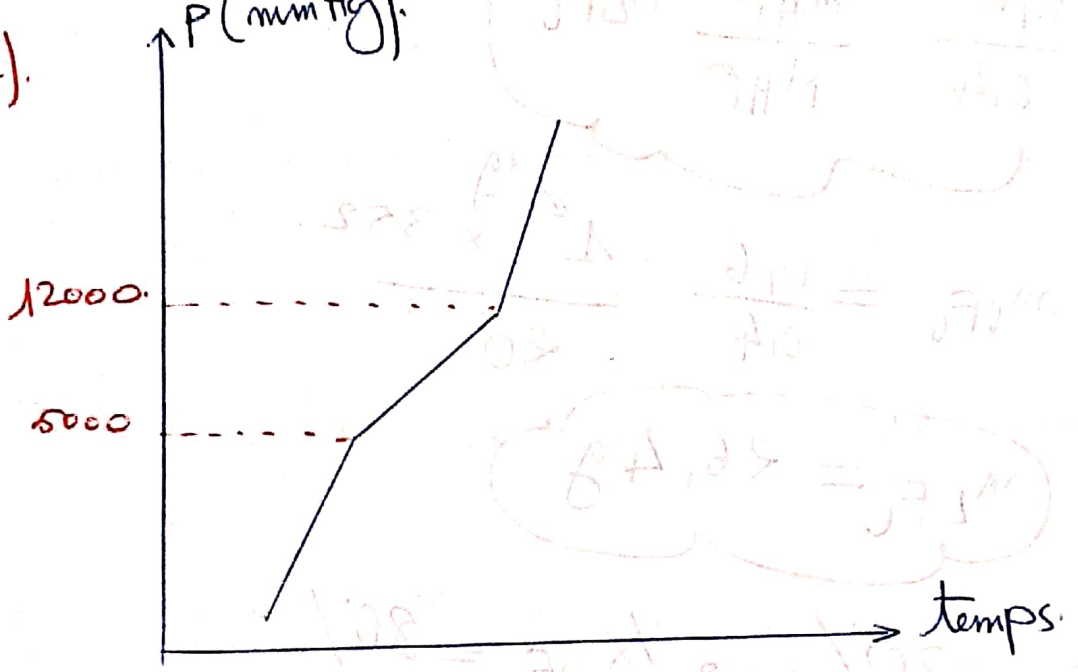
Résidu HF

Scanné avec CamScanner

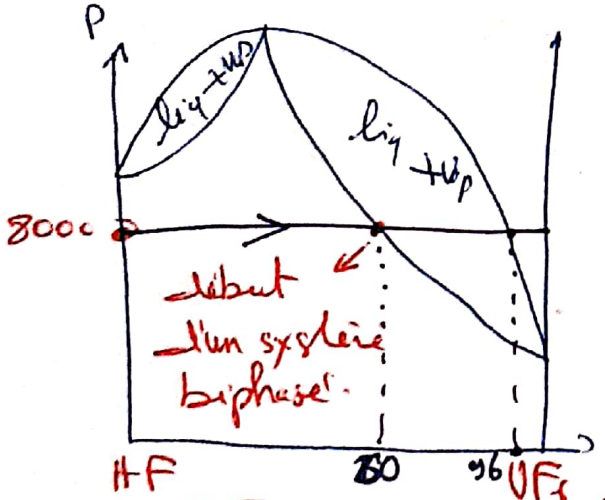
Q4 Quel est la nature du mélange ?

on note la présence de l'azéotrope → c'est un mélange Réel.

7).



8) on ajoute à P = cste ⇒ axe horizontal.



on a HF pur

on a un domaine biphasé à partir de

$$X_{UF_6} = 0,6 = \frac{n_{UF_6}}{n_t}$$

$$X_{HF} = 0,4 = \frac{n_{HF}}{n_t}$$

$$\rightarrow \frac{n_{UF_6}}{n_{HF}} = \frac{0,6}{0,4}$$

Scanné avec CamScanner

$$\frac{m_{UF_6}}{M_{UF_6}} = \frac{0,6}{0,4}\,\frac{m_{HF}}{M_{HF}}$$

$$m_{UF_6} = \frac{0,6}{0,4}\,\frac{m_{HF}}{M_{HF}}\,M_{UF_6}$$

A.N $\quad m_{UF_6} = \frac{0,6}{0,4}\,\frac{1\,kg \times 352}{20}$

$$m_{UF_6} = 26,4\,g$$

g) $\%X_{HF} = 20\% \longrightarrow \%X_{UF_6} = 80\%$

b) $n_t = 1\,mol$. $M(80\%\ ; 8000\,mm\,Hg)$.

V — M — L $\quad X_{UF_6}$

0,6 — 0,8 — 0,96.

i) $\frac{\overline{VM}}{\overline{ML}} = \frac{n^{liq}}{n^{vap}} = \frac{0,2}{0,16}$

$$\begin{cases} n^{liq} = 1,25\,n^{vap} \\ n^{liq} + n^{vap} = 1\,mol = 2,25\,n^{vap} \end{cases}$$

Scanné avec CamScanner

$n^{vap} = 0,144$ mol.

$n^{liq} = 0,56$ mol

ii) $X^{liq}_{UF_6} = 0,96 \longrightarrow X^{liq}_{HF} = 0,04 = \frac{n^{liq}_{HF}}{n^{liq}}$.

$\longrightarrow n^{liq}_{HF} = 0,0224$ mol.

$X^{vap}_{UF_6} = 0,6 \longrightarrow X^{vap}_{HF} = 0,4 = \frac{n^{vap}_{HF}}{n^{vap}}$.

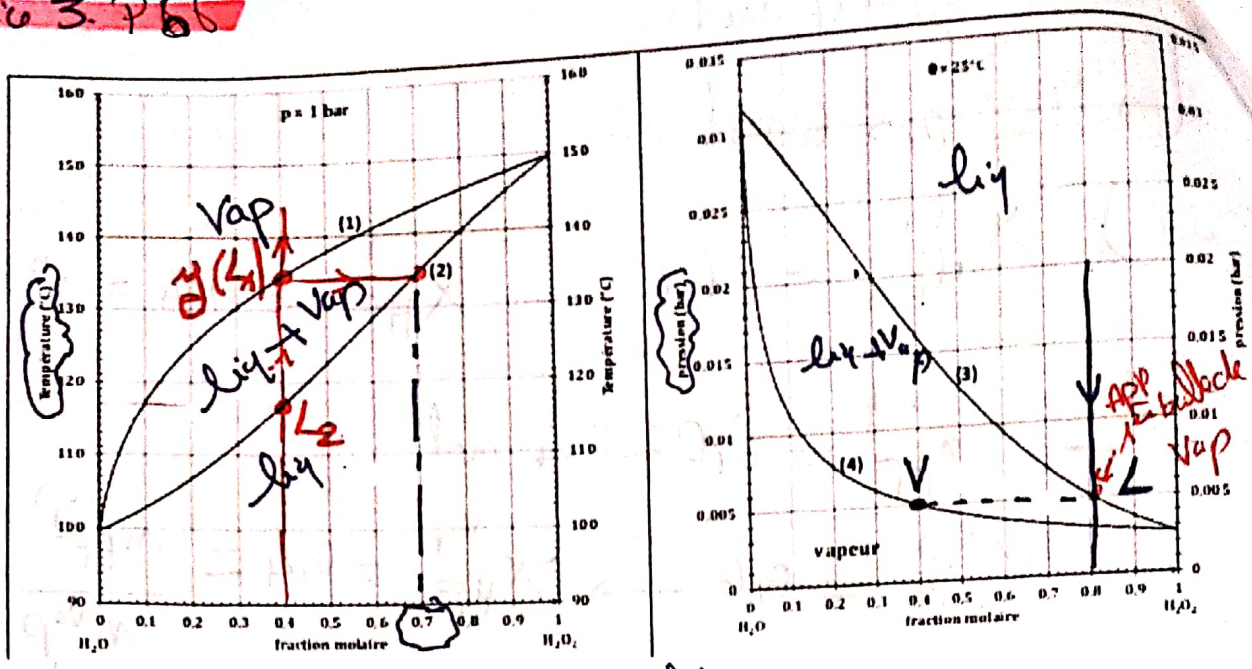
$\longrightarrow n^{vap}_{HF} = 0,4 \times 0,144 = 0,176$ mol.

Rq : est ce qu'on peut séparer entre les 2 corps purs HF et UF_6 ??

Non, car ils/s le diagramme est formé par 2 fuseaux.

Scanné avec CamScanner

Exercice 3. P66



2) (1). Rosée (2) ébullition

(3) · ébullition (4). Rosée

3) a) $T^\circ_{eb}(H_2O_2) = 150°C$.

b) $T^\circ_{eb}(H_2O) < T^\circ_{eb}(H_2O_2)$ → H_2O est plus volatil.

c) Le mélange est réel car la courbe d'ébullition pour le diagramme isotherme n'est pas une droite.

4) un liquide L_2 possède une temp d'ébullition 117°C ↓ courbe d'ébullition.

axe Vertical.

Scanné avec CamScanner

on projete sur la courbe d'ébullition.

$\Longrightarrow X_{H_2O_2}(L_2) = 0,4$.

b) La vapeur de L_1 possède la même fraction que L_2.

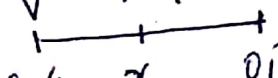
$y(L_1) = X(L_2) = 0,4$

on projete sur la courbe d'ébullition

$X(L_1) = 0,7$.

5) a) $P_1 = 0,005$ bar.

b) $y_{H_2O_2} = 0,4$



c) $n^{vap} = 0,25\,10^{-3}$ mol $\quad n_t = 10^{-3}$ mol

$n^{liq} = 0,75\,10^{-3}$ mol.

$$\frac{VM}{MZ} = \frac{n^{liq}}{n^{vap}} = \frac{3}{1} = \frac{x - 0,4}{0,8 - x}$$

$3x = 0,8 - x \Rightarrow 4x = 3,2$

$x = 0,7$.

Scanné avec CamScanner

ex1

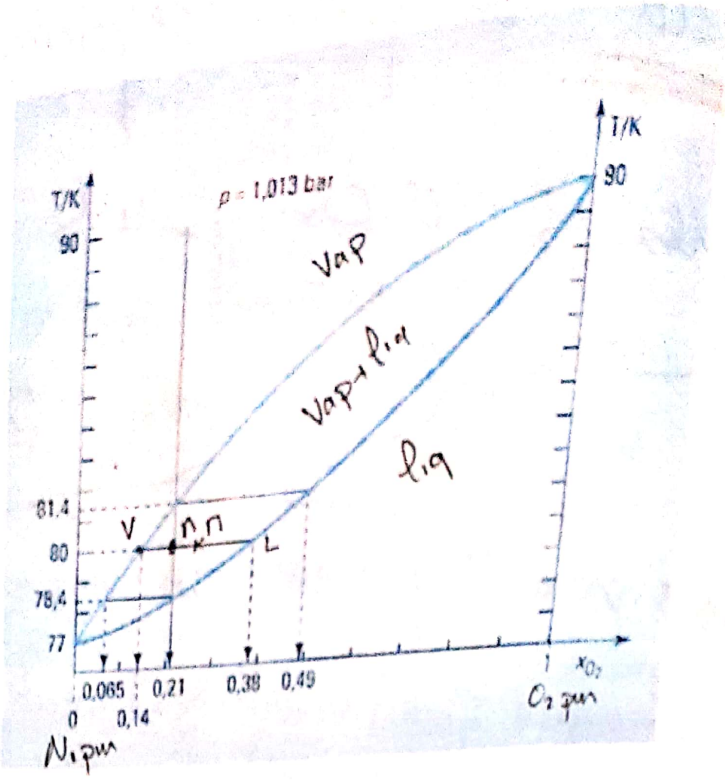


Diagramme binaire liquide vapeur du système N_2-O_2

1) Quel est le corps le plus volatil ?

$T°_{eb}(O_2) = 90\,K$ $\quad T°_{eb}(N_2) < T°_{eb}(O_2)$

$T°_{eb}(N_2) = 77\,K$ $\quad N_2$ est plus volatile

2) On refroidit de l'air sous la pression atmosphérique. L'air est un mélange binaire de dioxyde et de diazote tel que $x_{O_2} = 0,21$.

a.) Quelle est la température de liquéfaction commençante de l'air ?

$T = 81,4\,K$

b) Quelle est la fraction molaire en dioxygène de la première goutte de liquide ?

Scanné avec CamScanner

on projete sur la courbe d'ébullition.

$X_{O_2}^{liq} = 0,49$

3) A quelle température l'air est-il totalement liquéfié?
Quelles sont alors les compositions du liquide et de la vapeur ?

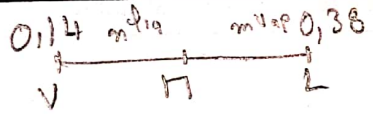
$T = 78,4$

$X_{O_2}^{liq} = 0,21$

$X_{O_2}^{vap} = 78,4$

4) On part de 1000 moles d'air. Quelle est la composition du système à 80 K ?

a) Déterminer la composition des phases présentes à 80 K ?



$X_{O_2}^{vap} = 0,14$

$X_{O_2}^{liq} = 0,38$

b) Calculer la quantité (en moles) de la phase vapeur et de la phase liquide.

$\frac{V\Pi}{\Pi L} = \frac{n^{liq}}{n^{vap}} = \frac{0,07}{0,17} \Rightarrow n^{liq} = 0,411\, n^{vap}$

$n^{liq} + n^{vap} = 1000 \Rightarrow n^{liq} = 290,8$ mol

$n^{vap} = 709,2$ mol

c) Le nombre de mole de N2 dans chaque phase

$X_{N_2}^{liq} = 0,62 = \frac{n_{N_2}^{liq}}{n^{liq}} =$

$X_N^{vap} = 0,86 = 1 - 0,14 = \frac{n\, N_2^{vap}}{n^{vap}} =$

Scanné avec CamScanner

5) Quelle est la nature du mélange

Ideal car le fuseau est bien étroit

6)

On se propose d'étudier l'équilibre liquide –vapeur d'un constituant 'i' dans un mélange binaire.

6-a- Rappeler l'expression du potentiel chimique μ_i^{gaz} de ce constituant en fonction de son potentiel chimique standard à la température T, en supposant que la phase gazeuse est parfaite.

$$\mu_i^{gaz} = \mu_i^{0,gaz} + RT\ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$$

6-b- Rappeler aussi la relation entre le potentiel chimique μ_i^{liq} de ce constituant.

$$\mu_i^{liq} = \mu^{0,liq} + RT\,Rm\,X_i^{liq}$$

6-c-Déduire la relation entre **P*i** et **Pi**.

équilibre liq vap

$\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap}$

$$\mu_i^{0,gaz} + RT\ln\frac{P_i}{P^0} = \mu_i^{0,liq} + RT\ln X_i^{liq}$$

i est pur

$X_i^{liq} = 1$ $\quad \gamma = 1$

$P_i = P^*$

$$\mu^{0,liq} = \mu^{0,gaz} + RT\ln\frac{P_i^*}{P^0}$$

$$\mu^{0,gaz} + RT\ln\frac{P_i}{P^0} = \mu^{0,gaz} + RT\ln\frac{P^*}{P^0} + RT\ln$$

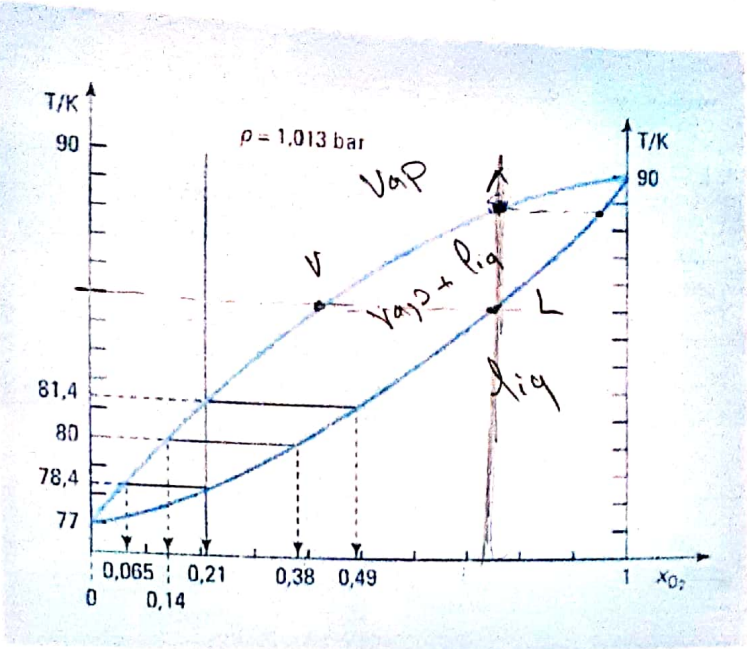
$$\ln\frac{P_i}{P^0} = \ln\frac{P^* X_i}{P^0}$$

$$\frac{P_i}{P^0} = \frac{P^* X_i}{P^0}$$

$$P_i = P^* X_i$$

Raoult

Scanné avec CamScanner



1. un mélange commence à bouillir a T= 85°C. En déduire :

a) La composition du mélange liquide et celle de la première bulle de vapeur qui apparait.

$X_{O_2}^{liq} = 0,72$

$X_{O_2}^{VAP} = 0,4$

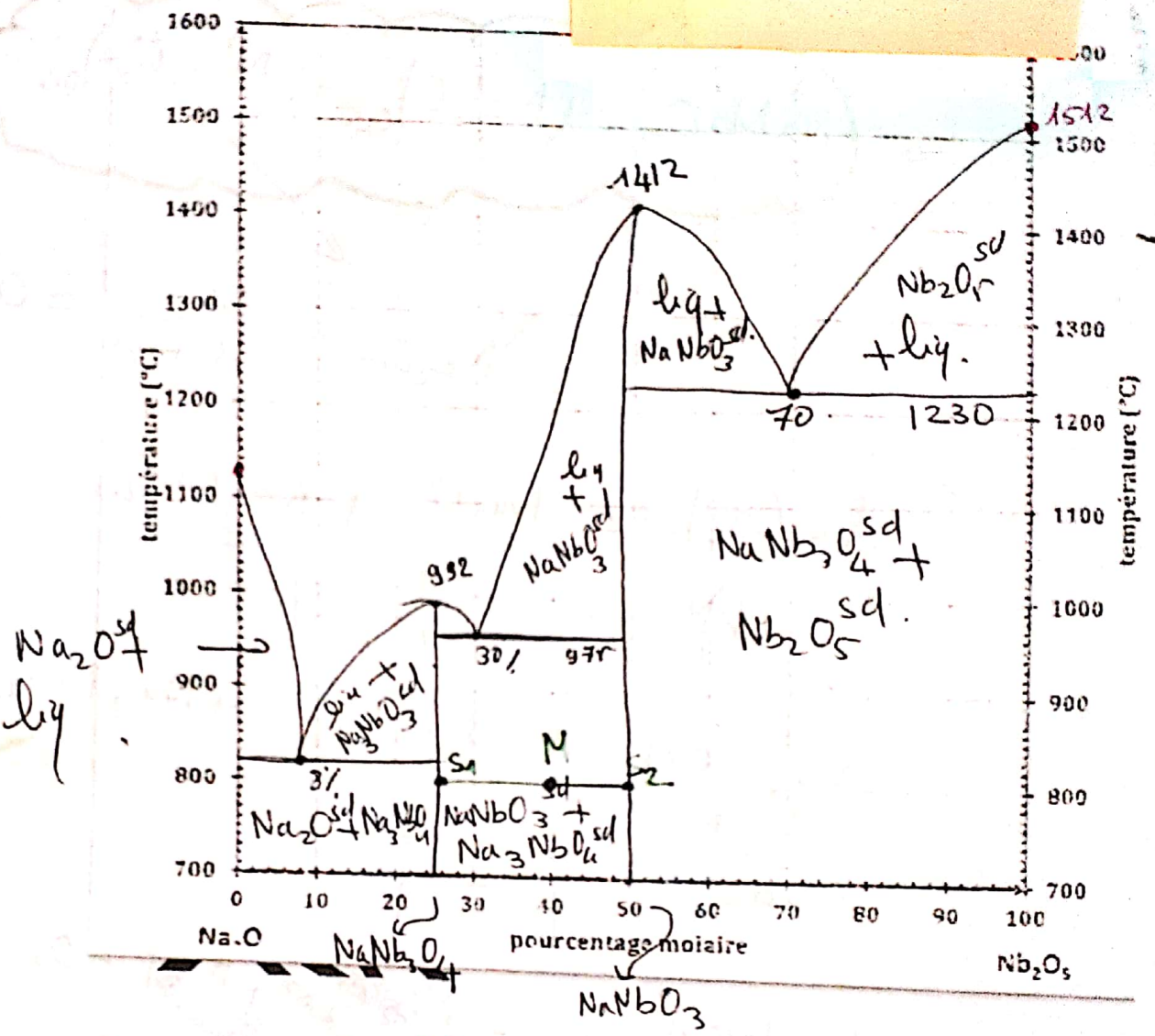
b) La composition de la dernière goutte de liquide qui disparait.

$X_{O_2}^{VAP} = 0,4$

$X_{O_2}^{liq} = 0,95$.

Scanné avec CamScanner

Exercice n°13. P 86



1) Composés intermédiaires:

$$\frac{3}{2}\,Na_2O + \frac{1}{2}\,Nb_2O_5 \longrightarrow 1\,Na_3NbO_4.$$

↳ Idou $Na_3NbO_4 : (Na_2O)_{1,5}\,(Nb_2O_5)_{0,5}$.

$$X_{Nb_2O_5} = \frac{0,5}{2} = 0,25$$

Scanné avec CamScanner

$\frac{1}{2}Na_2O + \frac{1}{2}Nb_2O_5 \longrightarrow 1NaNbO_3$

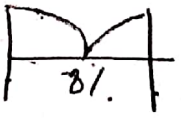
4)

$\Rightarrow$ $NaNbO_3 : (Na_2O)_{0,5}\ (Nb_2O_5)_{0,5}$

$$X_{Nb_2O_5} = \frac{0,5}{0,5+0,5} = 0,5$$

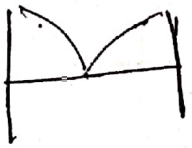
$liq\ (8\%) \rightleftharpoons \underbrace{Na_2O}_{\text{عنصر}} + \underbrace{Na_3NbO_4}_{\text{عنصر}}$ $820^{\circ}C$

(8%) عنصر

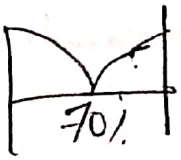


$liq\ (30\%) \rightleftharpoons NaNbO_3 + Na_3NbO_4.$

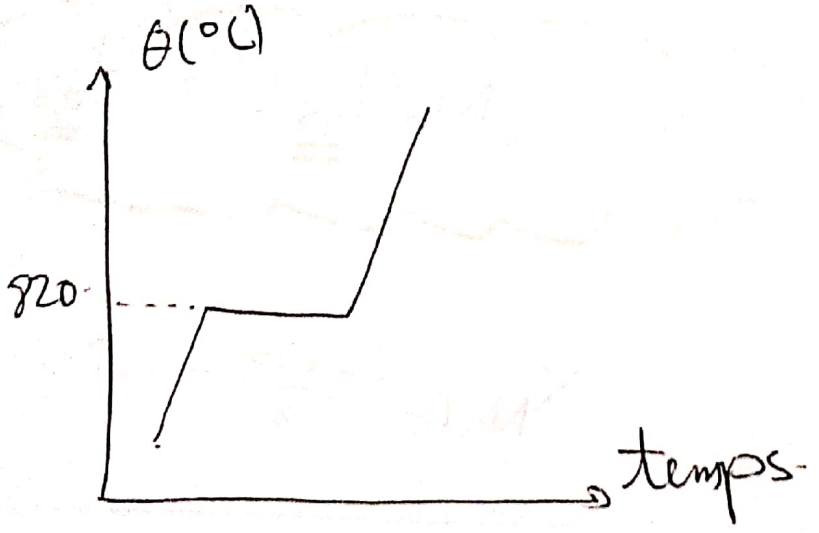
عنصر



$liq\ (70\%) \rightleftharpoons Nb_2O_5 + NaNbO_3$



3)



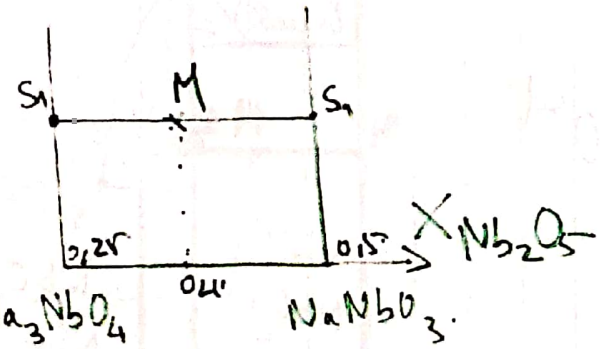
Scanné avec CamScanner

4) on mélange ⟹ on calcule $X_{Nb_2O_5}$

$n_{Nb_2O_5} = 4$ moles $n_{Na_2O} = 6$ moles.

$n_t = 10$ moles.

$X_{Nb_2O_5} = \frac{4}{10} = 0,4$



$(Na_2O)_{1,5r}(Nb_2O_5)_{1,r}$ $(Na_2O)_{0,5r}(Nb_2O_5)_{0,r}$

$\frac{S_1M}{MS_2} = \frac{n^{sd_2}}{n^{sd_1}} = \frac{0,15}{0,1} = 1,5 \Longrightarrow n^{sd_2} = 1,5\, n^{sd_1}$

$n^{sd_1} + n^{sd_2} = 2,5\, n^{sd_1} = 10$ mole.

$\begin{cases} n^{sd_1} = 4 \text{ moles} \\ n^{sd_2} = 6 \text{ mol} \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} n_1^{sd} = \frac{4}{1,5+0,5} = 2 \text{ mol} \\ n_2^{sd} = \frac{6}{0,5+0,5} = 3 \text{ mol}. \end{cases}$

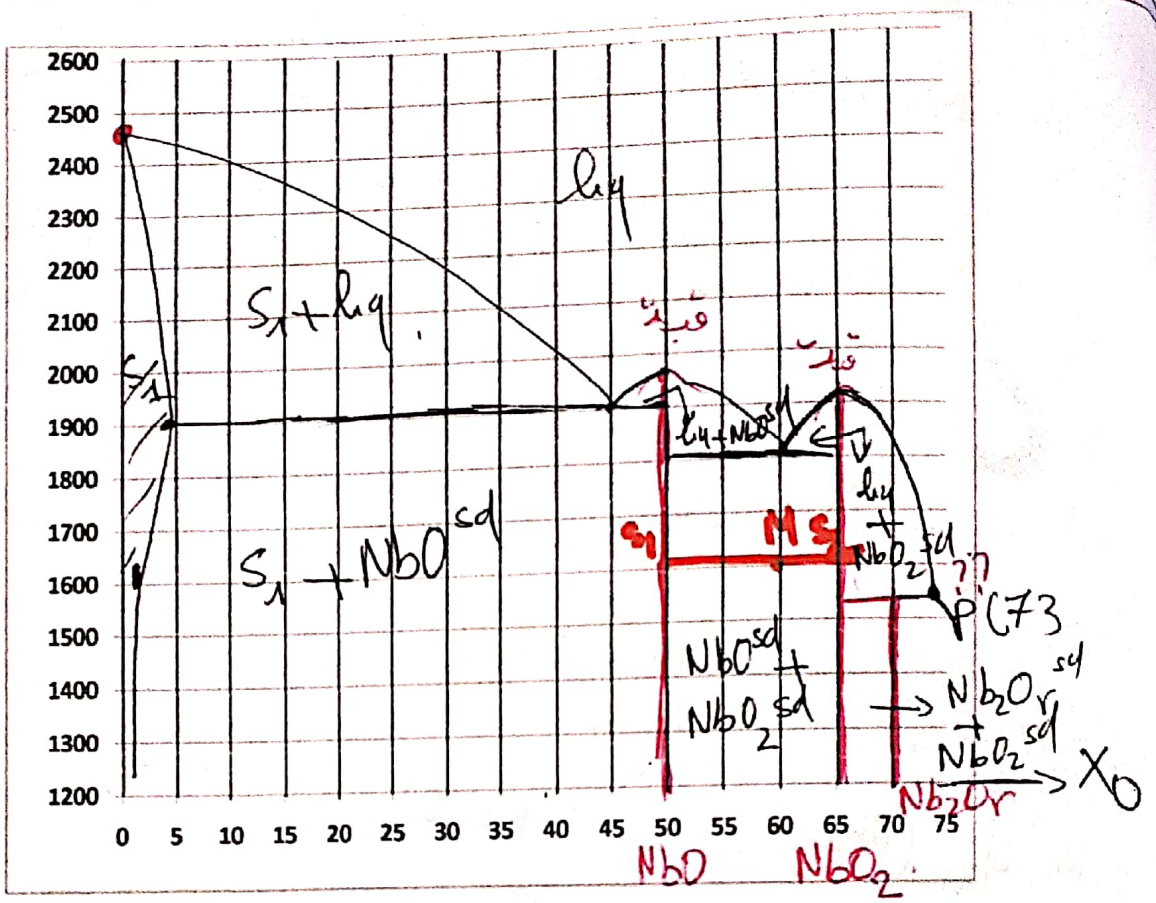
sd c^{sd} sd

$n \longrightarrow n = \frac{n}{x+y}$ ..

Scanné avec CamScanner

Ex 15 p 88

à corriger : NbO → Fusim congruent 1945



Pourcentage atomique en O : % X_O

1) $NbO_{1\,1}$ → $X_O = \frac{1}{2} = 0,5$ → Fusim congruent 1941 r

NbO_2 → $X_O = \frac{2}{3} = 0,66$ à 1915 r

Nb_2O_5 → $X_O = \frac{5}{7} = 0,71$ non congruent

<Jr12> !

Nb_2O_5

Scanné avec CamScanner

2) a) $X_0 = \dfrac{W_0 M_{Nb}}{W_0 M_{Nb} + W_{Pb} M_O}$

b) Application $T = 1915^\circ C$. (4ℓ)

liq ($W_0 = 10,5$) ⇌ sol sd riche en Nb + NbO

S_1 (0,4).

تركيبة

A.N $X_0 = \dfrac{10,5 \times 95}{10,5 \times 95 + (100 - 10,5) \times 16}$

$X_0 = 0,4$.

liq (0,4) ⇌ S_1 (0,4) + NbO 1915

عفور ← تركيبة 74%

liq (60,7%) ⇌ $NbO_{sd} + NbO_{2\,sd}$. 1810

عفور ←

P1

liq (73%) + $NbO_{2\,sd}$ ⇌ Nb_2O_5

← Péritectique.

P_{73}

P_5

Scanné avec CamScanner

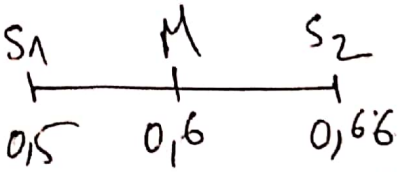
4) $n_O = 2,2r$ mol. $n_{Nb} = 1,5$

$\Rightarrow \boxed{n_t = 3,7r \text{ mol.}}$

$\Rightarrow X_O = \frac{2,2r}{3,7r} = 0,6.$

$\Rightarrow M\ (0,6\ ;\ 1600).$

Phases obtenues. $NbO^{sd} + NbO_2^{sd}$.



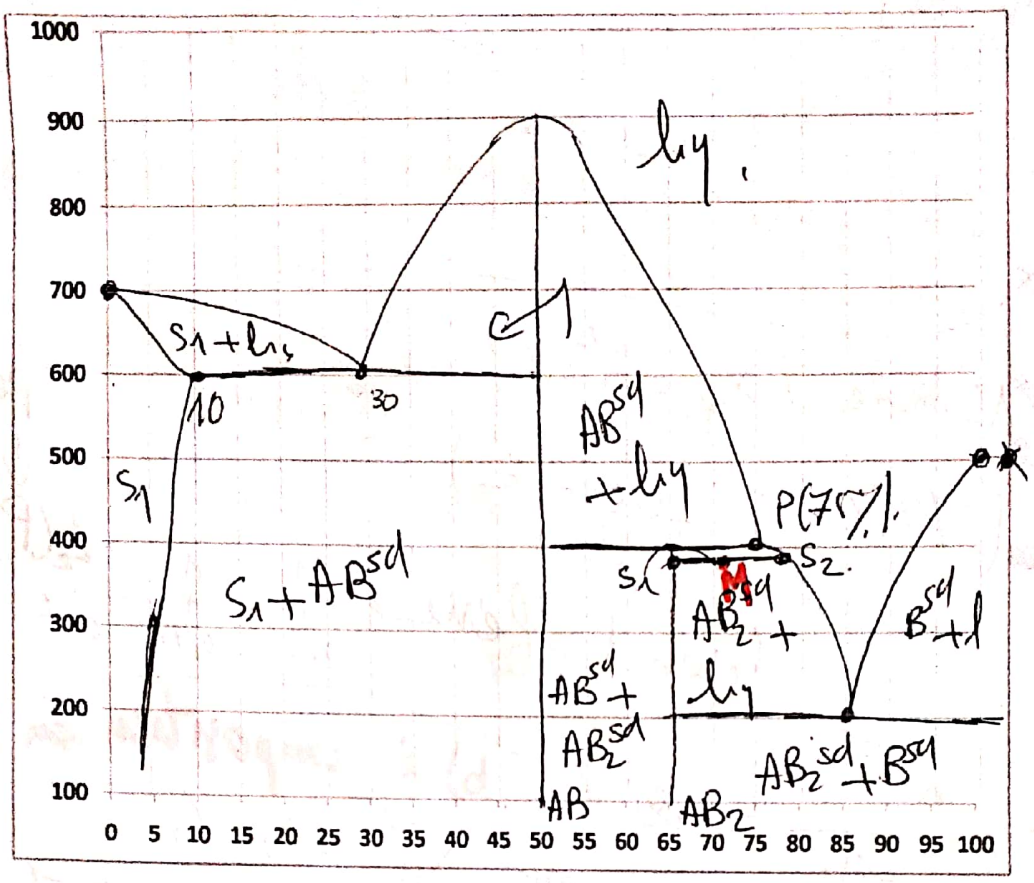
$\frac{\overline{S_1M}}{\overline{MS_2}} = \frac{n^{sd_2}}{n^{sd_1}} = \frac{0,1}{0,06} = 1,66.$

$\Rightarrow \begin{cases} n^{sd_2} = 1,66\, n^{sd_1} \\ n^{sd_1} + n^{sd_2} = 3,7r = 2,66\, n^{sd_1} \end{cases}$

$\Rightarrow \begin{cases} n^{sd_1} = 1,31 \text{ mol } (Nb_1O_1) \longrightarrow n^{Nb_1O_1} = \frac{1,31}{2} = 0,655 \text{ mol.} \\ n^{sd_2} = 2,43 \longrightarrow n^{Nb_1O_2} = \frac{2,43}{3} = 0,812 \text{ mol} \end{cases}$

Scanné avec CamScanner

Ex 44



Pourcentage molaire en B

$AB_{1\,1} \longrightarrow X_B = \frac{1}{2} = 0,5 \Longrightarrow$ ici (900.

$AB_2 \longrightarrow X_B = \frac{2}{3} = 0,66 \Longrightarrow$ (400) non congruent

T = 600°C eutectique.

$liq(30\%) \rightleftharpoons AB^{sd} + S_1(10\%)$.

2 → ; ففز

T = 400°C ⟶ pt Peritectique P 75%

Scanné avec CamScanner

à T=200°C

une phase liq (8r%) en équilibre avec 2 sds (AB_2 et B)

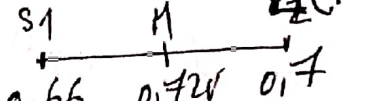
8r% عصفرة

2) $n_t = 10$ mcles % $X_B = 72,r\%$

M(72,r ; 400 − ε)

légèrement inférieure

Peri



$$\frac{\overline{S_1M}}{\overline{ML}} = \frac{n^{liq}}{n^{sd_1}} = 2,36$$

b) i composition en B

$X_B^{sd} = 0,66$

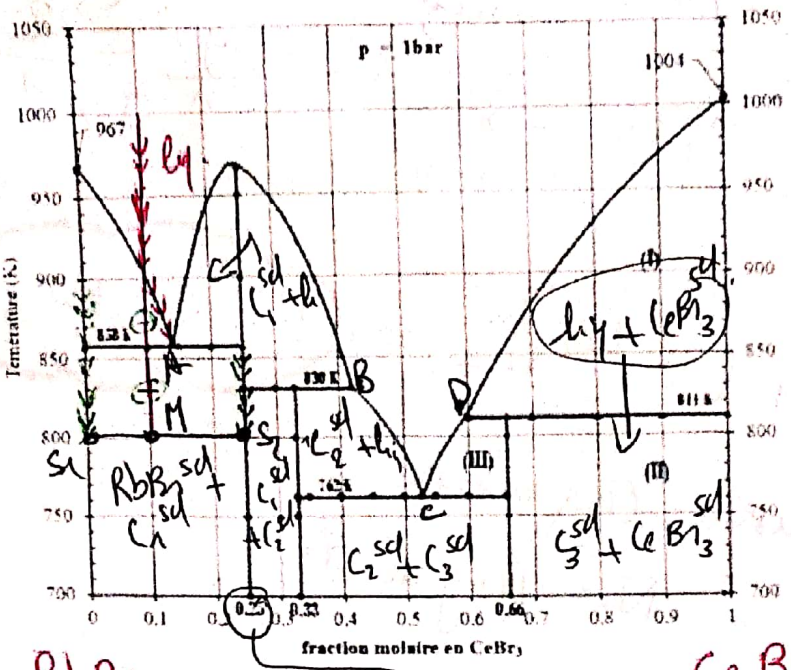
$X_B^{liq} = 0,7$!

$$\begin{cases} n^{liq} = 2,36\, n^{sd_1} \\ n^{liq} + n^{sd_1} = 10 \text{ mcles} = 3,36\, n^{sd_1} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n^{sd_1} = 2,97 \text{ mcles} \longrightarrow n^{A_1B_2}_{sd} = \frac{2,97}{3} \simeq 1 \text{ mol} \\ n^{liq} = 7,03 \text{ mol} \end{cases}$$

Scanné avec CamScanner

5) Evaluation :



1) C_1 : $(RbBr)_n (CeBr_3)_y$

* $X_{CeBr_3} = 0,25 = \frac{y}{n+y}$ $\Rightarrow \frac{y}{n} = \frac{1}{3}$

$X_{RbBr} = 0,75 = \frac{n}{n+y}$

C_1 : $(RbBr)_3 (CeBr_3)_1 \Rightarrow$ Rb_3CeBr_6

* $X_{CeBr_3} = 0,33 = \frac{y}{n+y}$ $\rightarrow \frac{y}{n} = \frac{1}{2}$.

$X_{RbBr} = 0,66 = \frac{n}{n+y}$

$(RbBr)_2 (CeBr_3)_1 \Rightarrow$ Rb_2CeBr_5

Scanné avec CamScanner

* $X_{CeBr_3} = 0,66 = \frac{y}{x+y}$ $\rightarrow \frac{y}{x} \simeq \frac{2}{1}$

$X_{RbBr} = 0,33 = \frac{x}{x+y}$

$(RbBr)_1 (CeBr_3)_2 \Rightarrow$ $RbCe_2Br_7$!

2) C_1 : Fusion Congruente.

C_2 " Non Congruente

C_3 " "

3). I : $liq + CeBr_3^{sd}$

II : $C_3^{sd} + CeBr_3$

III : $liq + C_3^{sd}$.

4) $T = 858K$ eutectique.

$liq(A) \rightleftharpoons RbBr^{sd} + C_1^{sd}$.

$T = 811K$: Peritectique!

$liq(D) + CeBr_3^{sd} \rightleftharpoons C_3^{sd}$.

Scanné avec CamScanner

$m_{RbBr} = 7g$ g.

$m_{CeBr_3} = 20,2g$

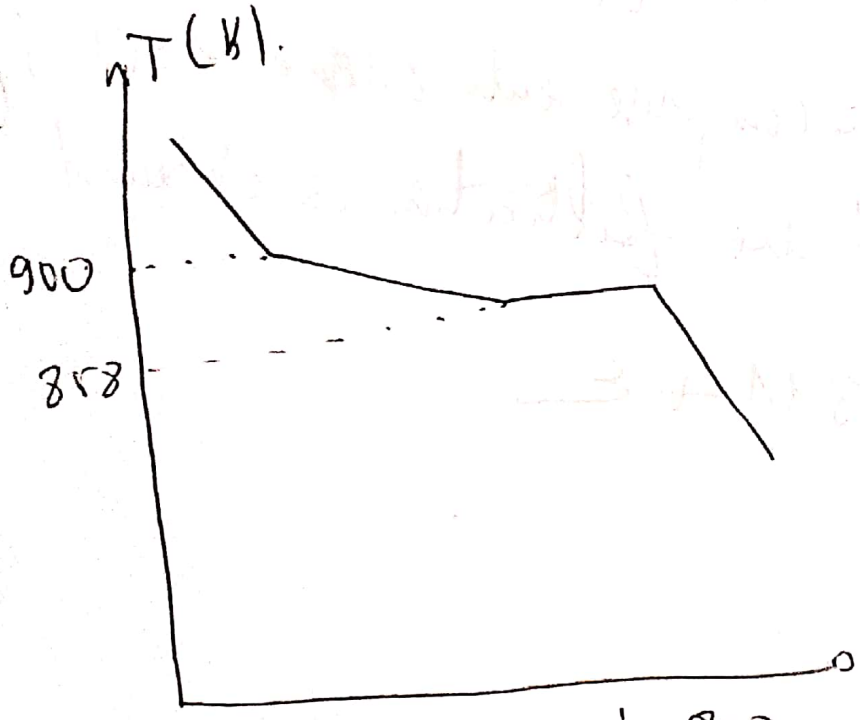
a) $n_{RbBr} = \frac{7g}{M_{RbBr}} = \frac{7g}{165,47}$ → $n_f = 0,53$ mo

$n_{CeBr_3} = \frac{20,2}{380,12} =$

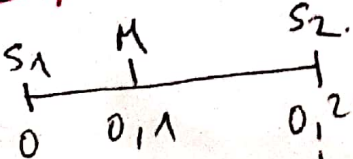
$X_{CeBr_3} = 0,1$

b) Réf 1000 → 800

c)



d) T = 800K.



X_{CeBr_3}

C1 !

P_11

$$\frac{S_1 M}{M S_2} = \frac{n^{sd_2}}{n^{sd_1}}$$

$n^{sd_1} + n^{sd_2} = 0,53 \text{ mol}$.

$$\begin{cases} n^{sd_1} = 0,32 \text{ mol} = n^{RbBr^{sd}} \\ n^{sd_2} = 0,21 \text{ mol} \longrightarrow X \end{cases}$$

$$C_1^{sd} = \frac{0,24}{3+1} = 0,06 \text{ mol}.$$

$C_1 : (RbBr)_3 (CeBr_3)_1$.

6) a) il faut chauffer le mélange à une température comprise entre 311 et 930 K ; puis on fait une filtration à chaud.

b) à $T = 811 + \varepsilon$

Scanné avec CamScanner

Ex5

1) $_{47}Ag$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{5s^2 4d^{10}}$.

2) $n = 5 \longrightarrow 5^{ème}$ période.

$N_v = 11\,\bar{e}$ de Valence $\longrightarrow 11^{ème}$ colonne.

3) Ag^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{5s^0} 4d^{10}$

$ms^1 (m-1)d^{10}$

4) 1ère méthode.

$Z_{Cu} = Z_{Ag} - 18$.

$= 29$

Z. Cu	$n = 4$
^{47}Ag	$n = 5$

$4s^1 3d^{10}$

$-1\,(5s^1 4d^{10})$

2ème méthode. C.V de Cu est $4s^1 3d^{10}$.

$Z_{Cu} = 2 + 8 + 8 + 11 = 29$.

$n_1 \rightarrow n_2 \rightarrow 8$

$n_2 \rightarrow n_3 \rightarrow 8$

$n_3 \rightarrow n_4 \rightarrow 18$

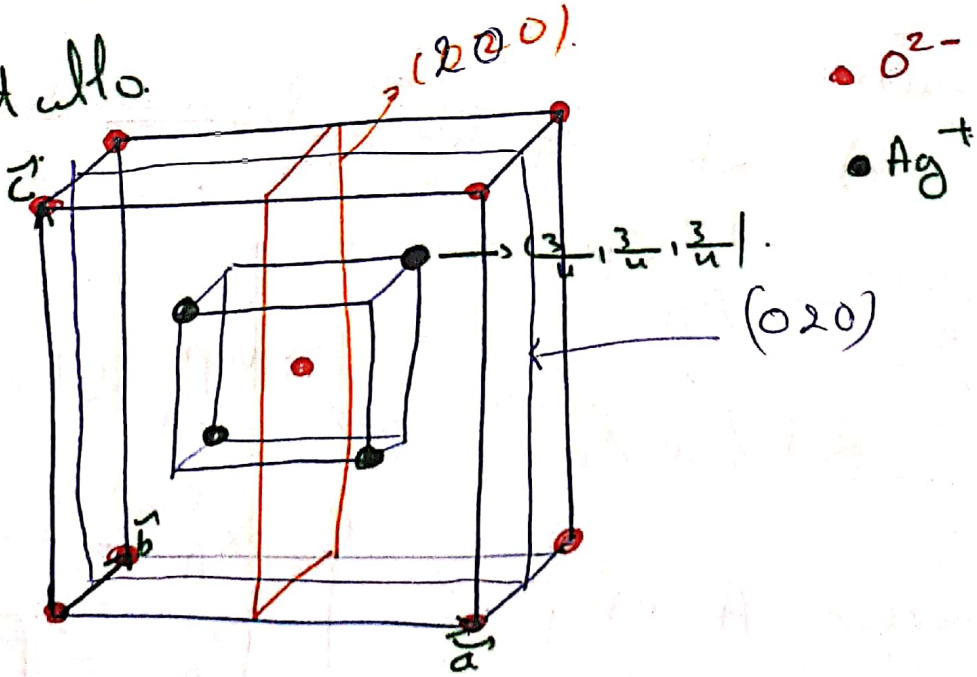
$n_4 \rightarrow n_5 \rightarrow 18$

$n_5 \rightarrow n_6 \rightarrow 32$

$n_6 \rightarrow n_7 \rightarrow 32$

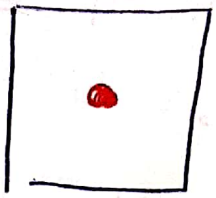
① ② configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

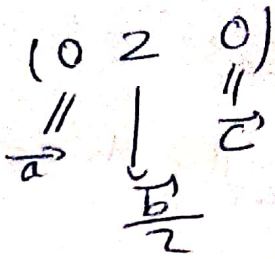
B. Cristallo.



Scanné avec CamScanner

6)





7) $Z_{Ag^+} = 4$ $\longrightarrow$ $Z = 2 = n_{g/m}$.

$Z_{O^{2-}} = 2$ Formule $= Ag_2O$

8) $\rho = \dfrac{Z\, M_{Ag_2O}}{\mathcal{N}\, a^3}$.

$a = 472\,pm$
$= 4,72\,\text{Å}$.

$= \dfrac{2\,(2 \times 108 + 16)}{6,02\,10^{-23}\; 4,72^3\; 10^{-24}}$.

$\rho = 7,33\ g/cm^3$

Binaire

A) 1). a) équilibre liq $\rightleftharpoons$ vap

$\mu_A^{liq} = \mu_A^{vap}$

$\mu^{0,liq} + RT \ln X_A^{liq} = \mu^{0,vap} + RT \ln \dfrac{P_A}{P^0}$. (1)

lorsque A est pur $\begin{cases} X_A^{liq} = 1. \\ P_A = P_A^* \end{cases}$

Scanné avec CamScanner

$$\Rightarrow \mu^{0,liq} = \mu^{0,vap} + RT \ln \frac{P_A^*}{P^0}.$$

$$(1) \Rightarrow \mu^{0,vap} + RT \ln x_A^{liq} + RT \ln \frac{P_A^*}{P^0} = \mu^{0,vap} + RT \ln \frac{P_A}{P^0}$$

$$\Rightarrow P_A = P_A^* x_A^{liq}.$$

$$\boxed{P_A = P_A^* \left(1 - x_B^{liq}\right)}.$$

b) $P_B = P_B^* x_B^{liq}.$

c) courbe d'ébullition $\Rightarrow \boxed{P_{\text{ébull}} = f(x_B^{liq})}$

$$P = P_A + P_B$$

$$= P_B^* x_B^{liq} + P_A^* \left(1 - x_B^{liq}\right).$$

$$\boxed{P = P_A^* + \left(P_B^* - P_A^*\right) x_B^{liq}}.$$

!

courbe de Rosée $\Rightarrow \boxed{P = f(x_B^{vap})}$

Rq.

$$P_B = P_B^* x_B^{liq} = x_B^{vap} P_{\text{ébull}}.$$

Scanné avec CamScanner

$$P_B^* \frac{(P_t - P_A^*)}{P_B^* - P_A^*} = x_B^{vap} P_t$$

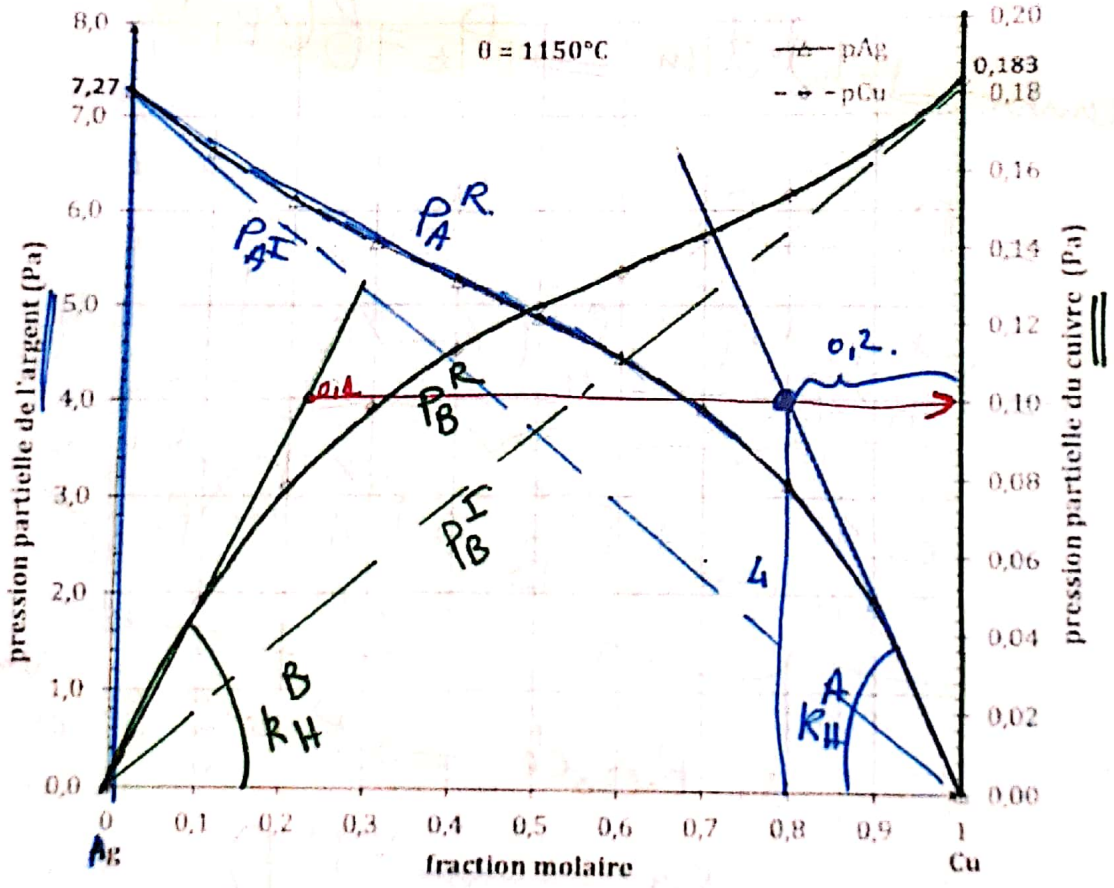
$$\Rightarrow \boxed{P_t = \frac{P_A^* P_B^*}{P_B^* - (P_B^* - P_A^*) x_B^{vap}}}$$

(soluté → Henry, solvant → Raoult)

2) voir fig.

3) $P_A^* > P_B^* \Rightarrow$ A est plus volatil que B

$\Leftarrow$ $T_{eb}(A) < T_{eb}(B)$



Scanné avec CamScanner

4). écart (+) $P^{Réel} > P^{Idéal}$. $\Delta V > 0$

$\Rightarrow \Delta H_{mel} > 0$, Le mélange se fait avec absorption de Chaleur.

$I^{e}_{A-B} < I_{A-A}$ et I_{B-B} interaction

écart (−) : $\Delta H < 0$, $\Delta V < 0$, $I_{A-B} > I_{A-A}$ et I_{B-B}

5). $k^{H}_{Ag} = \frac{4}{0,2} = 20$ Pa.

$k^{H}_{Cu} = \frac{0,1}{0,22} = 0,45$ Pa.

6) sol diluée de A dans B (soluté (Henry) $x_A \longrightarrow 0$.

$x_B \longrightarrow 1$ ↳ solvant (Raoult).

a) $x_A = \frac{w_A M_B}{w_A M_B + w_B M_A}$

$\begin{cases} x_A = 0,003 \\ x_B = 0,997 \end{cases}$

b) $P_B = x_B^{liq} P_B^{*} = x_B^{vap} P_t$.

$x_B^{vap} = \frac{x_B^{liq} P^{*}_B}{P_t}$.

or $P_t = P_A + P_B$.

$P_A = k_H^{A} x_A^{liq}$

$P_B = P^{*}_B x_B^{liq}$.

Scanné avec CamScanner

$P_A = 0,06$ Pa. $\Longrightarrow P_t = 0,242$ Pa.

$P_B = 0,182$ Pa

$\Longrightarrow$ $y_B = x_B^{Vap} = 0,25$.

7) Il s'agit d'un seul fuseau $\Longrightarrow$ on peut séparer chaque constituant tout seul par distillation fractionnée.

Scanné avec CamScanner