

3.1.3 Enoncé du problème (1996)

Le diagramme solide-liquide du système A-B est représenté par la figure ci-dessous.

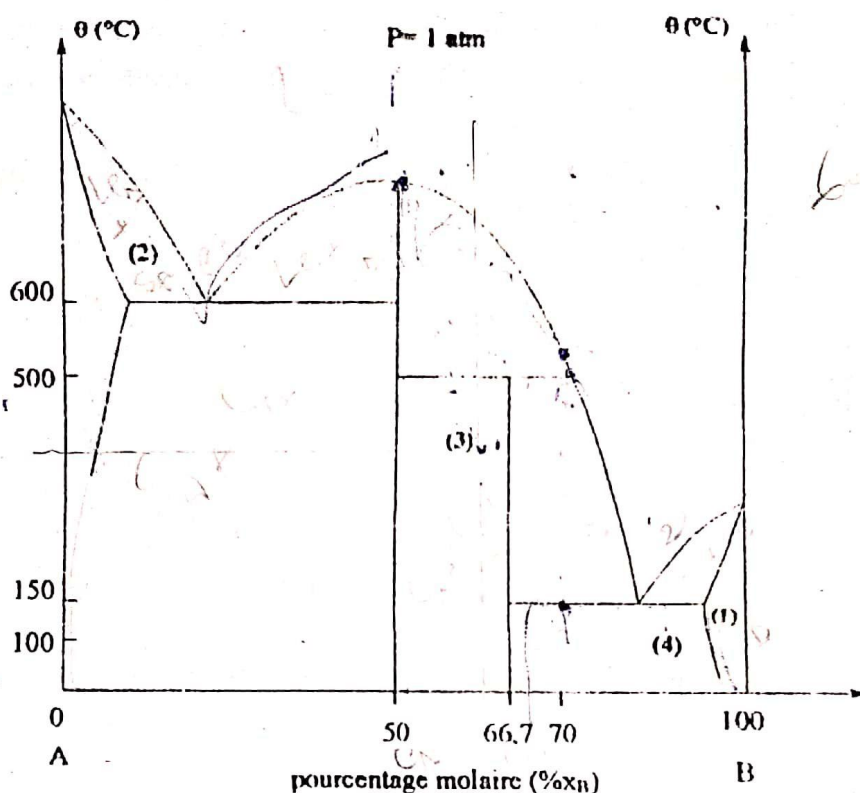


diagramme d'équilibre solide-liquide du système A-B.

- Combien A et B peuvent-ils donner de composés définis ? donnez leurs formules chimiques.
- Quelles sont les phases en présence dans chacun des domaines numérotés de (1) à (4) ?
- Ecrire les équilibres invariants dans les paliers de température 600°C, 500°C et 150°C.
- On refroidit un mélange constitué de 10 mol de B et 4,28 mol de A de 800°C à 100°C. Tracez la courbe d'analyse thermique et expliquez les différents phénomènes observés au cours de ce refroidissement.
- On refroidit un mélange liquide refermant 2,25 mol de B et 1,5 mol de A jusqu'à la température de 400°C.
 - Quelles sont les phases en présence à cette température ?

- (b) Quel est le pourcentage molaire de B dans chacune d'elles ?
- (c) Déterminez le nombre de moles de chacune des phases.
- (d) Déterminez le nombre de moles de B dans chaque phase.

3.1.4 Corrigé du problème (1996)

1. Les composés A et B donne deux composés définis :

composition	formule chimique
50% A et 50% B	AB
33,30% A et 66,7% B	AB ₂

2.

- * Domaine (1) : une phase solide : (S_β : A en solution solide dans B).
- * Domaine (2) : deux phases : une phase solide : (S_α : B en solution solide dans A) et une phase liquide.
- * Domaine (3) : deux phases solides : AB_(sd) et AB_{2(sd)}.
- * Domaine (4) : deux phases solides : S_β et AB_{2(sd)}

3. Les équilibres invariants :

température	palier	équilibre
600°C	eutectique	liquide (E_1) = S_α + AB _(sd)
500°C	péritectique	liquide (P) + AB _(sd) = AB _{2(sd)}
150°C	eutectique	liquide (E_2) = S_β + AB _{2(sd)}

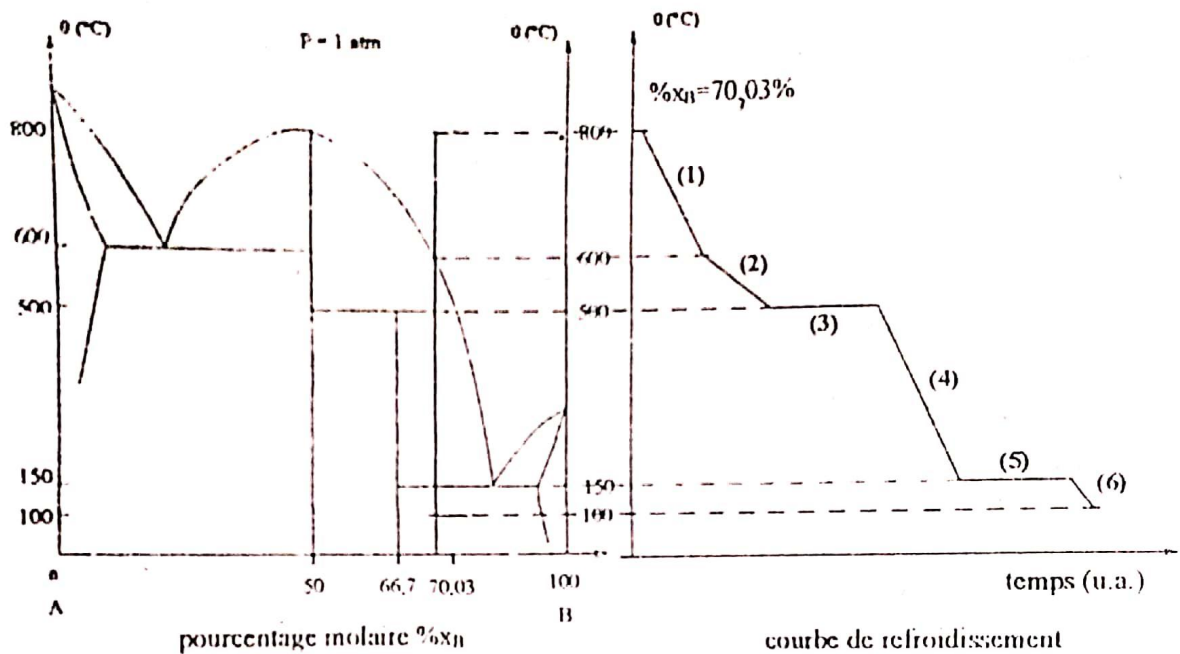
4. Commençons par calculer le pourcentage molaire en B :

$$\%x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \times 100$$

Application numérique :

$$\%x_B = \frac{10}{10 + 4,28} \times 100 = 70,03\%$$

D'où la courbe d'analyse thermique :



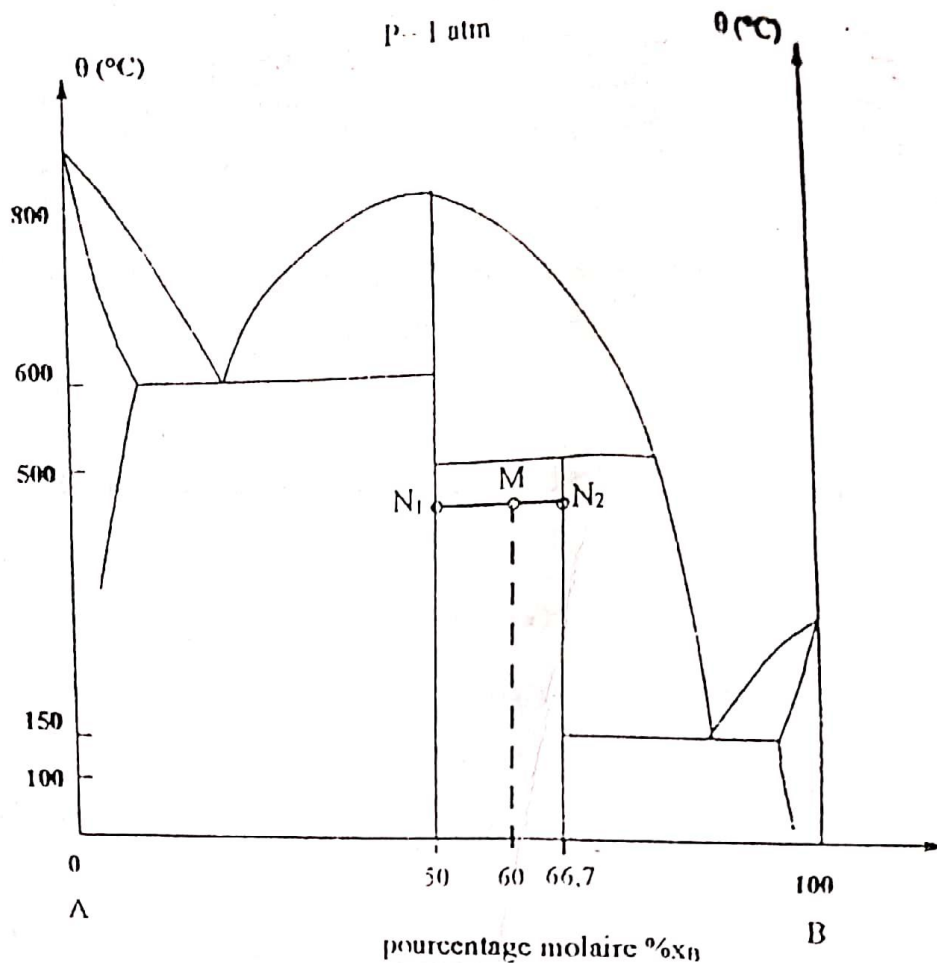
- * À $\theta = 600^\circ\text{C}$: apparition des premiers cristaux AB.
- * À $\theta = 500^\circ\text{C}$: apparition des premiers cristaux AB_2 .
- * À $\theta = 150^\circ\text{C}$: apparition de la solution solide de A dans B.

5. Calcul du pourcentage molaire en B :

$$\%x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \times 100$$

Application numérique :

$$\%x_B = \frac{2,25}{2,25 + 1,5} \times 100 = 60\%$$



- (a) Le point M de coordonnée ($\%x_M = 60\%$, $\theta = 400^\circ\text{C}$) appartient à un domaine diphasé, (la phase solide AB notée sd_1 et la phase solide AB_2 notée sd_2).

Le pourcentage molaire en B au point M :

$$(\%x_B)_M = \%x_M$$

- (b) D'après la figure ci-dessus, l'isotherme $\theta = 400^\circ\text{C}$ coupe les deux axes verticales aux deux points N_1 et N_2 d'abscisses respectives :

$$(\%x_B^{sd_1})_{N_1} = \%x_{N_1}^{sd_1} = 50\% \text{ et } (\%x_B^{sd_2})_{N_2} = \%x_{N_2}^{sd_2} = 66,7\%.$$

Avec, $\%x_{N_1}^{sd_1}$ et $\%x_{N_2}^{sd_2}$ désignent respectivement, le pourcentage molaire en B au point N_1 dans la phase solide 1 et le pourcentage molaire en B au point N_2 dans la phase solide 2.

- (c) Les quantités du solide $n^{sd_1} = n_{AB}$ et du deuxième solide $n^{sd_2} = n_{AB_2}$ satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n^{sd_1}}{n^{sd_2}} = \frac{(\%x_M - \%x_{N_2}^{sd_2})}{(\%x_{N_1}^{sd_1} - \%x_M)} = \frac{(60 - 66,7)}{(50 - 60)} = 0,67 \\ n^{sd_1} + n^{sd_2} = 3,75 \text{ mol} \end{array} \right.$$

La résolution de ce système fournit :

$$n^{sd_1} = 1,5 \text{ mol et } n^{sd_2} = 2,25 \text{ mol.}$$

(d)

* La phase solide 1 c'est-à-dire AB titrant 50% molaire en B :

$$(\%x_B^{sd_1})_{N_1} = \frac{n_B^{sd_1}}{n^{sd_1}} \times 100 \text{ d'où } n_B^{sd_1} = \frac{(\%x_B^{sd_1})_{N_1}}{100} \times n^{sd_1}$$

Application numérique :

$$n_B^{sd_1} = \frac{50}{100} \times 1,5 = 0,75 \text{ mol.}$$

* La phase solide 2 c'est-à-dire AB₂ titrant 66,7% molaire en B :

$$(\%x_B^{sd_2})_{N_2} = \frac{n_B^{sd_2}}{n^{sd_2}} \times 100 \text{ d'où } n_B^{sd_2} = \frac{(\%x_B^{sd_2})_{N_2}}{100} \times n^{sd_2}$$

Application numérique :

$$n_B^{sd_2} = \frac{66,7}{100} \times 2,25 = 1,5 \text{ mol.}$$

2AMZ

liquide vapeur

3.1.7 Enoncé du problème (2001)

On considère le diagramme d'équilibre liquide-vapeur eau-ammoniac représenté par la figure ci-dessous.

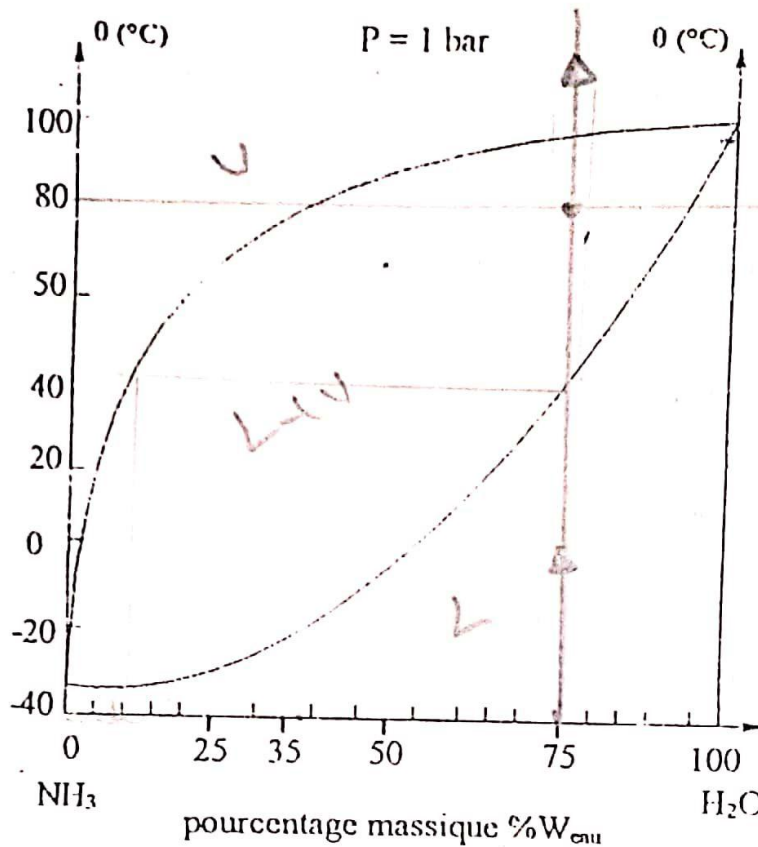


diagramme d'équilibre liquide-vapeur $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

On chauffe une solution formée par le mélange de 75 cm^3 d'eau et de 130 cm^3 d'une solution d'ammoniac à 40% en masse d'ammoniac.

1. Déterminer :

- Le pourcentage massique en eau de la solution initiale.
- La température d'apparition de la première bulle de vapeur et sa composition.
- La température de fin de vaporisation. Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide ?

2. Le mélange initial est porté à la température de 80°C . Déterminer à cette température :

- (a) La variance du système et préciser la **signification** de la valeur trouvée.
- (b) La composition de chacune des phases **en présence**.
- (c) La masse de chacune des phases.
- (d) La masse d'eau dans chacune des phases.

Données :

Masse volumique de l'eau : $\rho_1 = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$.

Masse volumique d'une solution d'ammoniac à 40% en masse d'ammoniac : $\rho_2 = 0,962 \text{ g.cm}^{-3}$.

3.1.8 Corrigé du problème (2001)

1.

(a) Par définition, le pourcentage massique en eau :

$$\%W_{eau} = \frac{m_{eau}}{m_{Tot}} = \frac{m_{eau}}{m_{eau} + m_{NH_3}} \times 100 \quad (1)$$

Cherchons la masse de l'eau : m_{eau}

Nous avons d'une part 75 mL d'eau :

$$(m_{eau})_1 = \rho_1 \times V_1 = 1 \times 75 = 75 \text{ g}$$

D'autre part l'eau qui provient de la solution aqueuse d'ammoniac :

Dans 130 mL de solution de masse :

$$m_{solution} = \rho_2 \times V_2 = 0,962 \times 130 = 125,06 \text{ g}$$

Il y a $125,06 \times \frac{40}{100} = 50,024 \text{ g}$ de NH_3 et le reste c'est de l'eau.

D'où

$$\begin{aligned} (m_{eau})_2 &= m_{solution} - m_{NH_3} \\ &= 125,06 - 50,024 = 75,036 \text{ g d'eau} \end{aligned}$$

La masse totale de l'eau :

$$\begin{aligned} m_{eau} &= (m_{eau})_1 + (m_{eau})_2 \\ &= 75 + 75,036 = 150,036 \text{ g} \end{aligned}$$

Il vient alors,

$$m_{Tot} = m_{eau} + m_{NH_3} \quad (2)$$

Application numérique :

Des relations (1) et (2) on tire le pourcentage massique en eau :

$$m_{Tot} = 150,036 + 50,024 = 200,060g$$

$$\%W_{eau} = \frac{150,036}{150,036 + 50,024} \times 100 = \frac{150,036}{200,06} \times 100 = 75\%$$

- (b) La température d'apparition de la première bulle de vapeur est 38°C (d'après le diagramme). La composition de la phase vapeur est 7% en H_2O (d'après le diagramme).
- (c) La température de fin de vaporisation est 96°C (d'après le diagramme). La composition de la phase liquide environ 98% en eau (d'après le diagramme).

2.

- (a) D'après la règle des phases : $\varpi = C + 2 - \varphi - k - r$

Où C , φ , k et r désignent respectivement le nombre de constituants, le nombre de phases ; le nombre de relations imposées par les équilibres chimiques et le nombre de relations imposées par l'expérimentateur.

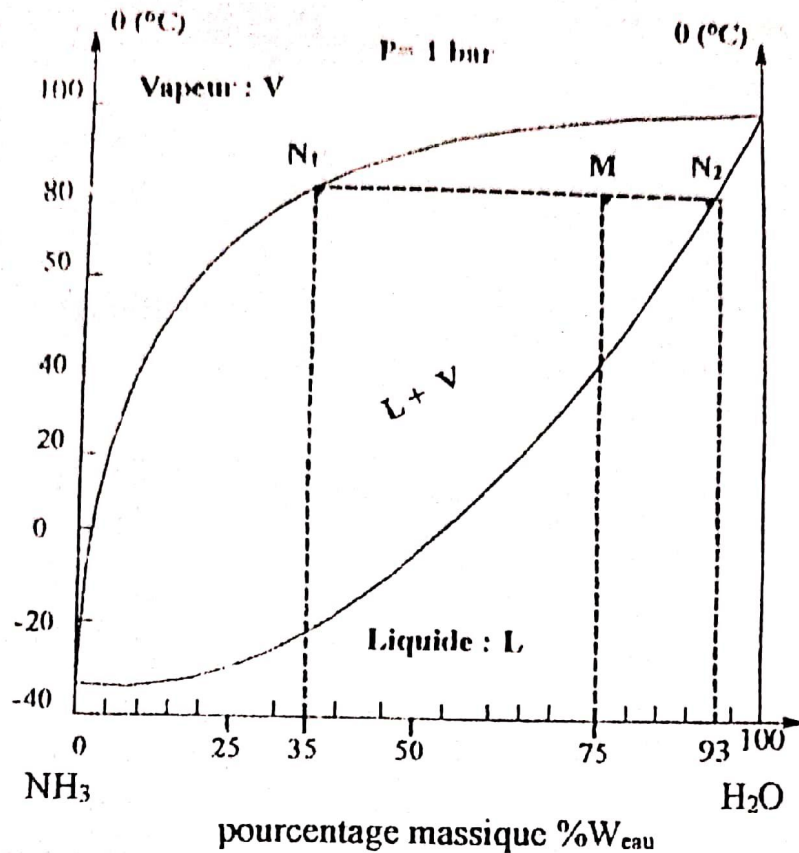
Application numérique :

$$\varpi = 2 + 2 - 2 - 0 - 0 = 2$$

$\varpi = 2$, la pression étant constante on a un seul degré de liberté.

- (b) D'après le diagramme, deux phases : une phase liquide titrant 93% en eau et une phase vapeur titrant 35% en eau.

(c)



Le point M ($\%W_M = 75\%$, $\theta = 80^\circ C$) appartient à un domaine diphasé, (une phase liquide notée L et une phase vapeur notée V).

Le pourcentage massique en H₂O au point M

$$(\%W_{eau})_M = \%W_M.$$

D'après le diagramme l'isotherme $\theta = 80^\circ C$ coupe les courbes de rosée et d'ébullition aux deux points N_1 et N_2 d'abscisses respectives : $(\%W_{eau}^V)_{N_1} = \%W_{N_1}^V = 35\%$ et

$$(\%W_{eau}^L)_{N_2} = \%W_{N_2}^L = 93\%.$$

Avec, $\%W_{N_1}^V$ et $\%W_{N_2}^L$ désignent respectivement, le pourcentage massique en eau au point N_1 dans la phase vapeur et le pourcentage massique en eau au point N_2 dans la phase liquide.

Les masses du liquide m^L et de vapeur m^V satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m^V}{m^L} = \frac{(\%W_M - \%W_{N_2}^L)}{(\%W_{N_1}^V - \%W_M)} = \frac{(75 - 93)}{(35 - 75)} = 0,45 \\ m^V + m^L = 200,06 \text{ g} \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :

$$m^V = 62,09 \text{ g et } m^L = 137,97 \text{ g}$$

(d) D'après 2. (b), la phase liquide titrant 93% en eau :

$$(\%W_{eau}^L)_{N_2} = \frac{m_{eau}^L}{m^L} \times 100 = 93\%$$

D'où,

$$m_{eau}^L = \frac{93 \times m^L}{100} = 128,31 \text{ g}$$

La phase gaz titrant 35% en eau. (d'après le diagramme) :

$$(\%W_{eau}^V)_{N_1} = \frac{m_{eau}^V}{m^V} \times 100 = 35\%$$

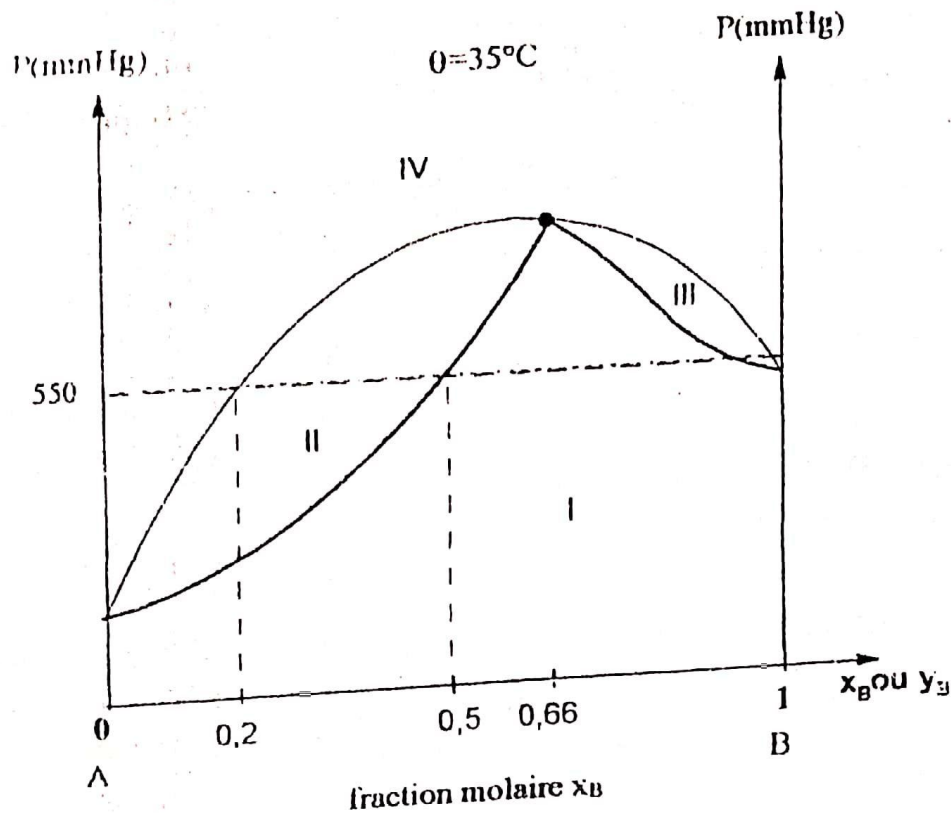
$$m_{eau}^V = \frac{35 \times m^V}{100} = 21,73 \text{ g}$$

RAMZI

$S_2(77,5) + 1$

3.2.5 Enoncé du problème (2003)

Le diagramme binaire isotherme liquide-vapeur de la propanone (symbolisé par A) et du sulfure de carbone (symbolisé par B) à la température de 35°C est représenté par la figure ci-dessous.



La composition est exprimée en fraction molaire du composé B. Soit x_B la fraction molaire de B dans la phase liquide et soit y_B la fraction molaire dans la phase gaz.

1. Le mélange de propanone et de sulfure de carbone est-il un mélange idéal ?
2. Indiquer la nature des phases dans les domaines I, II, III et IV.
3. (a) Comment appelle-t-on le mélange de composition $x_B = 0,66$ dans ce système ?
(b) Citer deux propriétés importantes de ce mélange.
4. (a) Tracer en fonction du temps la courbe de compression d'un mélange gazeux de A et de B dont la fraction molaire en B est $y_B = 0,2$. Indiquer sur chaque portion de la courbe la valeur de la variance et la nature des phases en présence.

- (b) Interpréter les différents changements de pente observés sur la courbe de compression.
5. Un mélange liquide formé de A et de B commence à bouillir sous la pression de 550 mmHg à la température de 35°C . Déterminer :
- La fraction molaire du composé B (x_B) au moment de l'ébullition.
 - La fraction molaire du composé B (y_B) dans la première bulle de vapeur.
6. Un mélange liquide formé de 7 mol de A et de 3 mol de B est détendu jusqu'à la pression de 550 mmHg à la température de 35°C .
- Déterminer les quantités de matière de la phase liquide et de la phase vapeur à cette pression.
 - Déterminer la quantité de matière du composé B dans la phase gaz dans le système à l'équilibre sous cette pression.

3.2.6 Corrigé du problème (2003)

- Non, le mélange de propanone et de sulfure de carbone n'est pas idéal.
-

domaine	phase
I	vapeur
II	liquide + vapeur
III	liquide + vapeur
IV	liquide

- Le mélange de composition $x_B = 0,66$, est un mélange azéotropique.

Taxipho
AC
Route Manze
en Face Ecole d

(b) Le mélange azéotropique :

* Bout à pression constante.

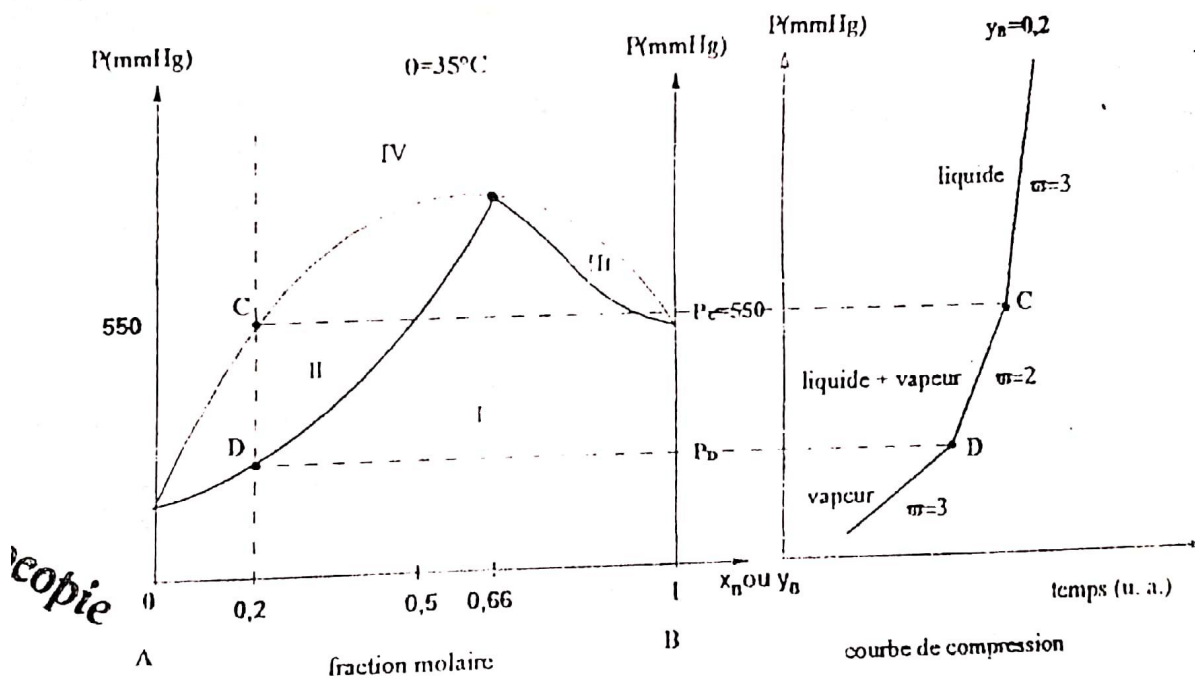
* La fraction molaire de l'azéotrope **varie avec un** changement de pression.

* La vapeur émise à l'équilibre a la même **compo-**sition que le liquide :

$$(y_B)^{Az} = (x_B)^{Az}$$

4.

(a) La courbe de compression d'un mélange gazeux de A et de B dont la fraction molaire en B : $y_B = 0,2$.



(b) Au point C, disparition de la dernière bulle de vapeur et au point D, apparition de la première goutte du liquide (figure ci-dessus).

5. (a) La fraction molaire du composé B au moment de l'ébullition : $x_B = 0,2$

(b) La fraction molaire du composé B dans la première bulle de vapeur : $y_B = 0,5$

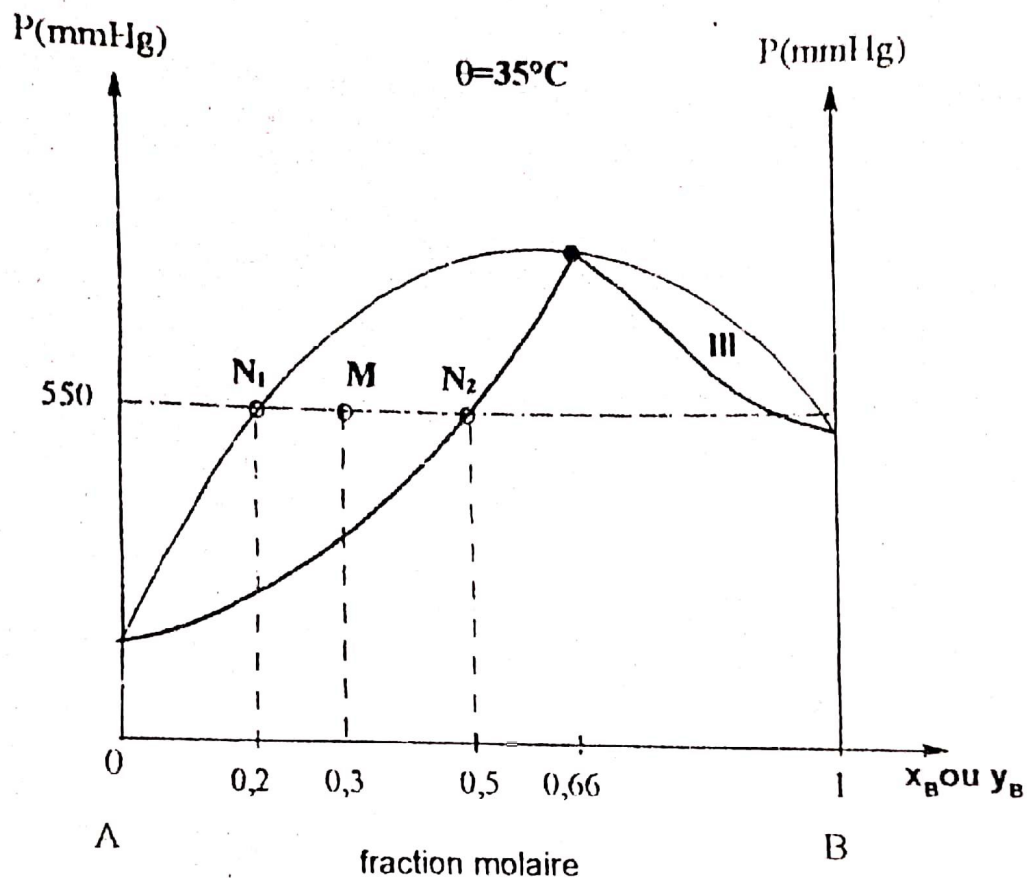
6. Le mélange liquide est formé de : $n_A = 7$ mol et $n_B = 3$ mol

La fraction molaire de B :

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A}$$

Application numérique :

$$x_B = \frac{3}{3 + 7} = 0,3$$



(a) Le point M ($x_M = 0,3$, $P = 550$ mmHg) appartient à un domaine diphasé, (une phase liquide et une phase vapeur).

La fraction molaire en B au point M :

$$(x_B)_M = x_M.$$

D'après le diagramme l'isobare $P = 550$ mmHg coupe les courbes d'ébullition et de rosée aux deux points N_1 et N_2 d'abscisses respectives :

$$(x_B)_{N_1} = x_{N_1} = 0,2 \text{ et } (y_B)_{N_2} = y_{N_2} = 0,5.$$

Avec, x_{N_1} et y_{N_2} désignent respectivement, la fraction molaire en B au point N_1 dans la phase liquide et la fraction molaire en B au point N_2 dans la phase vapeur.

3.2 Section MP

Les quantités de matière du liquide n^L et de vapeur n^V satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n^V}{n^L} = \frac{x_M - x_{N_1}}{y_{N_2} - x_M} = \frac{0,3 - 0,2}{0,5 - 0,3} = \frac{1}{2} \\ n^V + n^L = 10 \text{ mol} \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :

$$n^V = 3,34 \text{ mol et } n^L = 6,66 \text{ mol}$$

(b) La quantité de matière de B dans la phase vapeur :

$$n_B^V = y_B \times n^V$$

Application numérique :

$$n_B^V = 0,5 \times 3,34 = 1,67 \text{ mol}$$

solide liquide

3.1.11 Enoncé du problème (2003)

On considère le diagramme liquide-solide simplifié or-antimoine (Au-Sb) à pression constante représenté par la figure ci-dessous. Les pourcentages atomiques en antimoine sont portés en abscisse.

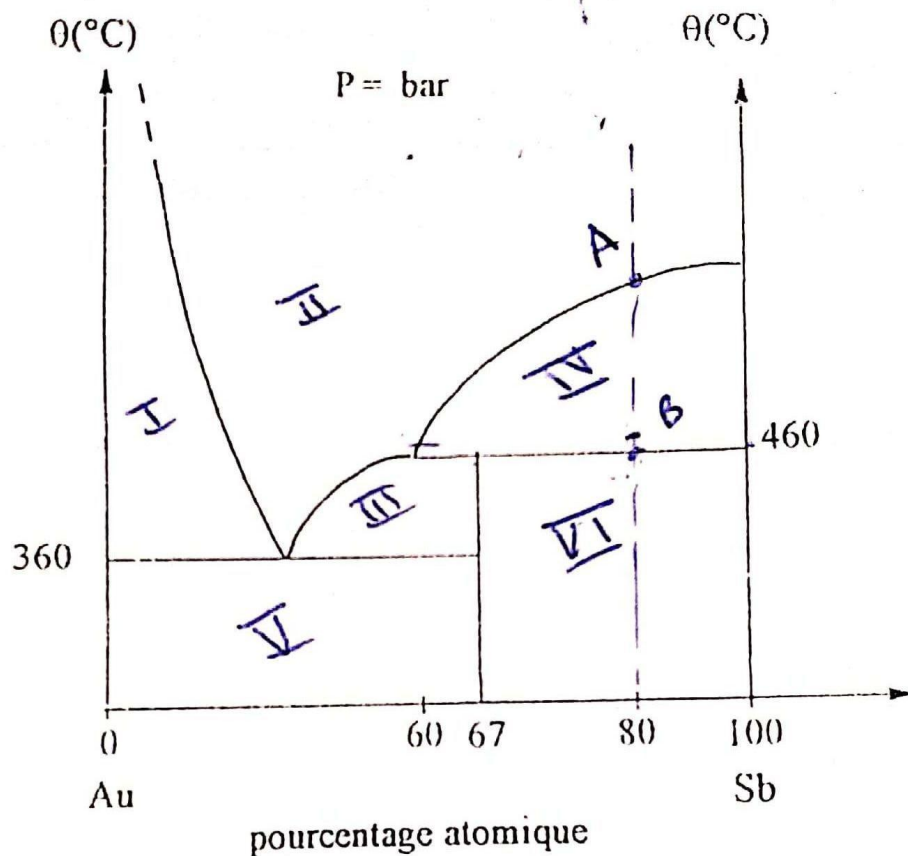


diagramme d'équilibre liquide-solide du système Au-Sb.

1. Les mélanges or-antimoine forment-ils un composé défini ?
Dans l'affirmative préciser sa formule.
2. Reproduire le diagramme sur la copie de l'examen et indiquer dans chaque domaine la nature des phases et l'état physique correspondant.
3. (a) Donner l'allure de la courbe de refroidissement d'un mélange titrant 80% en pourcentage atomique en antimoine.
(b) Préciser pour chaque portion de la courbe de refroidissement :
 - i. La nature des phases en présence.

ii. La transformation qui a lieu.

(c) Cinquante moles de ce mélange à l'état liquide sont refroidies jusqu'à une température égale à :

i. $(460 + \varepsilon)^\circ\text{C}$ avec ε très inférieure à 1. Déterminer la quantité de matière d'antimoine dans chacune des deux phases en équilibre à cette température.

ii. $(460 - \varepsilon)^\circ\text{C}$ avec ε très inférieure à 1. Déterminer la quantité de matière du composé défini à cette température.

3.1.12 Corrigé du problème (2003)

1. Oui, les mélanges Au-Sb forment un composé défini à fusion **non congruente** de formule Au_uSb_v

D'après le diagramme $\%x_{Sb} = 67\%$ d'où $x_{Sb} = 0,67$

On sait que :

$$x_{Sb} = \frac{v}{u + v}$$

$$(u + v) \times x_{Sb} = v$$

d'où :

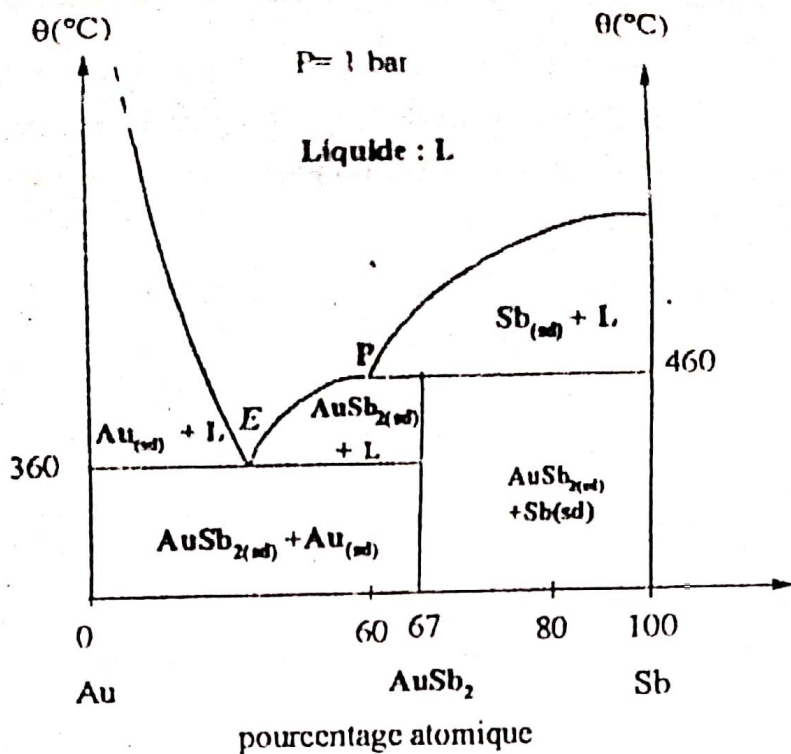
$$\frac{v}{u} = \frac{x_{Sb}}{(1 - x_{Sb})}$$

Application numérique :

$$\frac{v}{u} = \frac{0,67}{1 - 0,67} = \frac{2}{1}$$

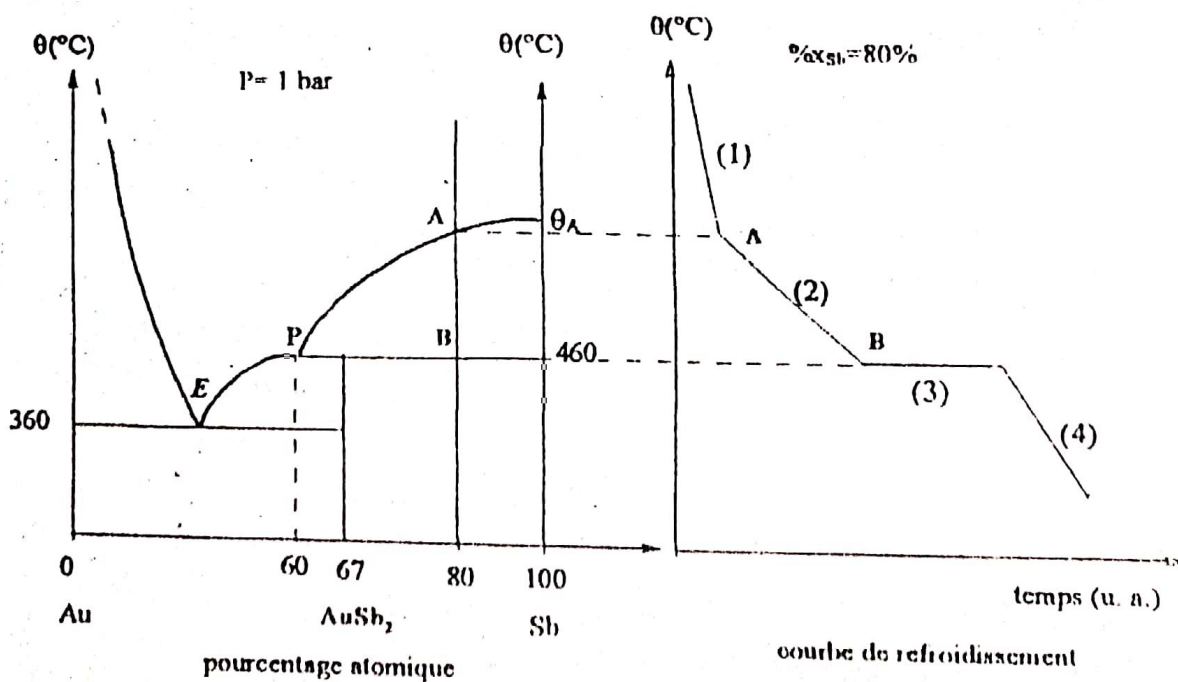
Il vient alors, $v = 2$ et $u = 1$ d'où la formule du composé défini est : $AuSb_2$.

2.



3.

(a) Allure de la courbe de refroidissement :



(b) i.

portion de la courbe	nature des phases en présence
(1)	liquide
(2)	liquide et $Sb_{(sd)}$
(3)	liquide (60% Sb), $Sb_{(sd)}$ et $AuSb_{2(sd)}$
(4)	$Sb_{(sd)}$ et $AuSb_{2(sd)}$

ii.

portion de la courbe	transformation qui a lieu
(1)	pas de transformation
(2)	liquide = $Sb_{(sd)}$
(3)	liquide (60% Sb) + $Sb_{(sd)}$ = $AuSb_{2(sd)}$
(4)	pas de transformation

(c) i.

Le point M' ($\%x_{M'} = 80\%$, $\theta_1 = (460 + \varepsilon)^\circ C$) appartient à un domaine diphasé, (une phase liquide notée L et une phase solide Sb notée sd_1).

Le pourcentage molaire en Sb au point M'

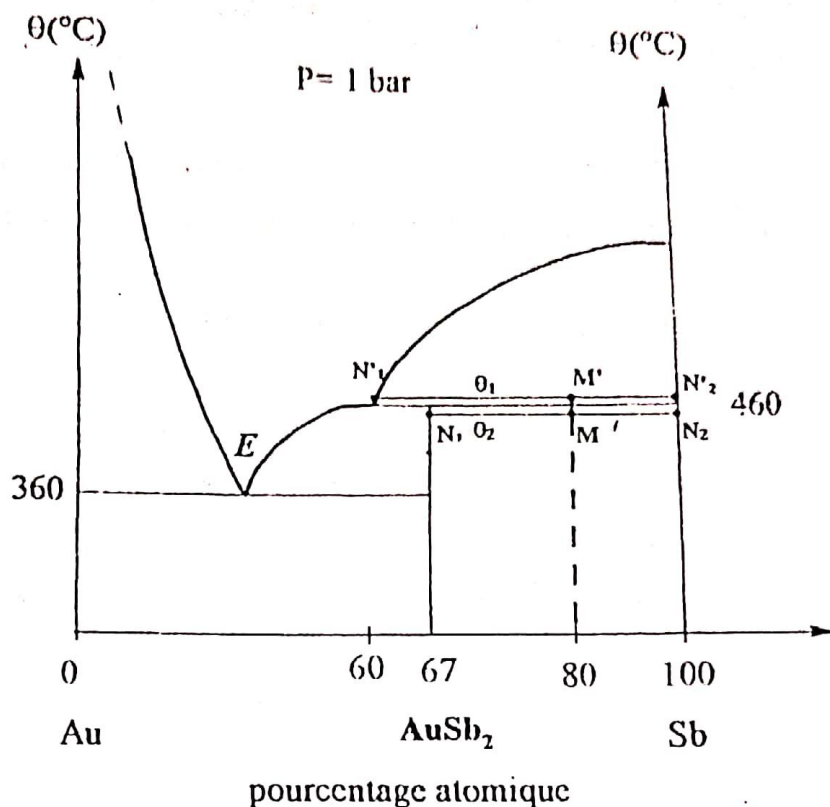
$$(\%x_{Sb})_{M'} = \%x_{M'}.$$

D'après le diagramme l'isotherme $\theta_1 = (460 + \varepsilon)^\circ C$ coupe les courbes aux deux points N'_1 et N'_2 d'abscisses respectives :

$$(\%x_{Sb}^L)_{N'_1} = \%x_{N'_1}^L = 67\% \text{ et}$$

$$(\%x_{Sb}^{sd_1})_{N'_2} = \%x_{N'_2}^{sd_1} = 100\%.$$

Avec, $\%x_{N'_1}^L$ et $\%x_{N'_2}^{sd_1}$ désignent respectivement, le pourcentage molaire en Sb au point N'_1 dans la phase liquide et le pourcentage molaire en Sb au point N'_2 dans la phase solide.



Les quantités de matière du liquide n^L et du solide n^{sd_1} satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n^{sd_1}}{n^L} = \frac{\%x_{M'} - \%x_{N'_1}^L}{\%x_{N'_2}^{sd_1} - \%x_{M'}} = \frac{80 - 60}{100 - 80} = 1 \\ n^{sd_1} + n^L = 50 \text{ mol} \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :

$$n^{sd_1} = 25 \text{ mol et } n^L = 25 \text{ mol}$$

Les quantités de matière de Sb dans les deux phases sont obtenues en utilisant les relations suivantes :

$$n_{Sb}^{sd_1} = \frac{\%x_{Sb}^{sd_1}}{100} \times n^{sd_1} \text{ et } n_{Sb}^L = \frac{\%x_{Sb}^L}{100} \times n^L$$

Application numérique :

$$n_{Sb}^{sd_1} = \frac{100}{100} \times 25 = 25 \text{ mol.}$$

$$n_{Sb}^L = \frac{60}{100} \times 25 = 15 \text{ mol.}$$

- ii. Le point M ($\%x_M = 80\%$, $\theta_2 = (460 - \epsilon)^\circ\text{C}$) appartient à un domaine diphasé, (une première phase solide AuSb_2 notée sd_1 et une deuxième phase solide Sb notée sd_2).

Le pourcentage molaire en Sb au point M

$$(\%x_{\text{Sb}})_M = \%x_M.$$

D'après le diagramme l'isotherme $\theta_2 = (460 - \epsilon)^\circ\text{C}$ coupe les deux verticales aux deux points N_1 et N_2 d'abscisses respectives : $(\%x_{\text{Sb}}^{\text{sd}_1})_{N_1} = \%x_{N_1}^{\text{sd}_1} = 67\%$

$$\text{et } (\%x_{\text{Sb}}^{\text{sd}_2})_{N_2} = \%x_{N_2}^{\text{sd}_2} = 100\%.$$

Avec, $\%x_{N_1}^{\text{sd}_1}$ et $\%x_{N_2}^{\text{sd}_1}$ désignent respectivement, le pourcentage molaire en Sb au point N_1 dans la phase sd_1 et le pourcentage molaire en Sb au point N_2 dans la phase solide sd_2 .

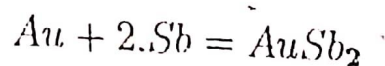
Les quantités de matière du solide n^{sd_1} et du deuxième solide n^{sd_2} satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n^{\text{sd}_1}}{n^{\text{sd}_2}} = \frac{\%x_M - \%x_{N_2}^{\text{sd}_2}}{\%x_{N_1}^{\text{sd}_1} - \%x_M} = \frac{80 - 100}{67 - 80} = 1,54 \\ n^{\text{sd}_1} + n^{\text{sd}_2} = 50 \text{ mol} \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :

$$n^{\text{sd}_1} = 30,31 \text{ mol et } n^{\text{sd}_2} = 19,69 \text{ mol.}$$

Le composé intermédiaire $\text{AuSb}_{2(\text{sd})}$ doit être traité comme un mélange de deux constituants de base :



D'après cette équation on peut écrire :

$$n_{\text{Au}} = n_{\text{AuSb}_2}$$

$$\text{Or } n^{\text{sd}_1} = n_{\text{Sb}}^{\text{sd}_1} + n_{\text{Au}}^{\text{sd}_1} = 30,31 \text{ mol.}$$

$$n_{\text{Au}}^{\text{sd}_1} = n^{\text{sd}_1} - n_{\text{Sb}}^{\text{sd}_1}$$

$$n_{\text{Au}}^{\text{sd}_1} = 30,31 - n_{\text{Sb}}^{\text{sd}_1}$$

$$n_{\text{Sb}}^{\text{sd}_1} = n^{\text{sd}_1} \times \frac{(\%x_{\text{Sb}}^{\text{sd}_1})_{N_1}}{100}$$

Application numérique :

$$n_{Sb}^{sd_1} = 30,31 \times \frac{67}{100} = 20,31 \text{ mol.}$$

D'où,

$$n_{Au}^{sd_1} = 30,31 - 20,31 = 10 \text{ mol}$$

Il vient alors $n_{AuSb_2} = 10 \text{ mol}$