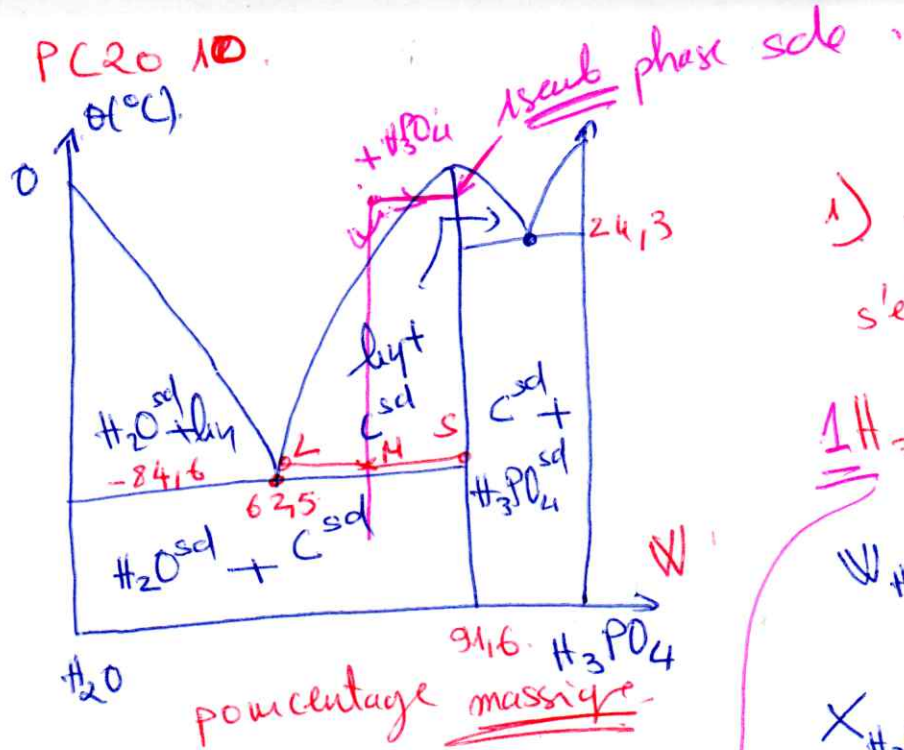
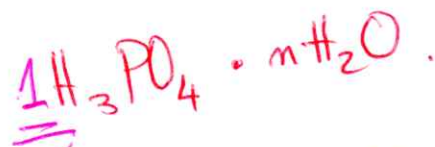




1) le composé intermédiaire
s'écrit sous la forme



$$W_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,916 \Rightarrow$$

$$X_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{W_{\text{H}_3\text{PO}_4} M_{\text{H}_2\text{O}}}{W_{\text{H}_3\text{PO}_4} M_{\text{H}_2\text{O}} + W_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}$$

$$\Rightarrow X_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,66 = \frac{1}{1+n} \Rightarrow n = 0,5$$



2) Fusion congruente

3) (1): liq (2) liq + $\text{H}_2\text{O}^{\text{sd}}$ (3) C^{sd} + $\text{H}_3\text{PO}_4^{\text{sd}}$

4) a. Températures.

Domaine de composition.

$T = -84,6^\circ\text{C}$ entre 0 et 91,6 %

$T = 24,3^\circ\text{C}$ entre 91,6 et 100 %

b) $T = -84,6^\circ$ eutectique

liq (62,5) $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}^{\text{sd}} + \text{C}^{\text{sd}}$

liq (91,6) $\Rightarrow \text{C}^{\text{sd}} + \text{H}_3\text{PO}_4^{\text{sd}}$

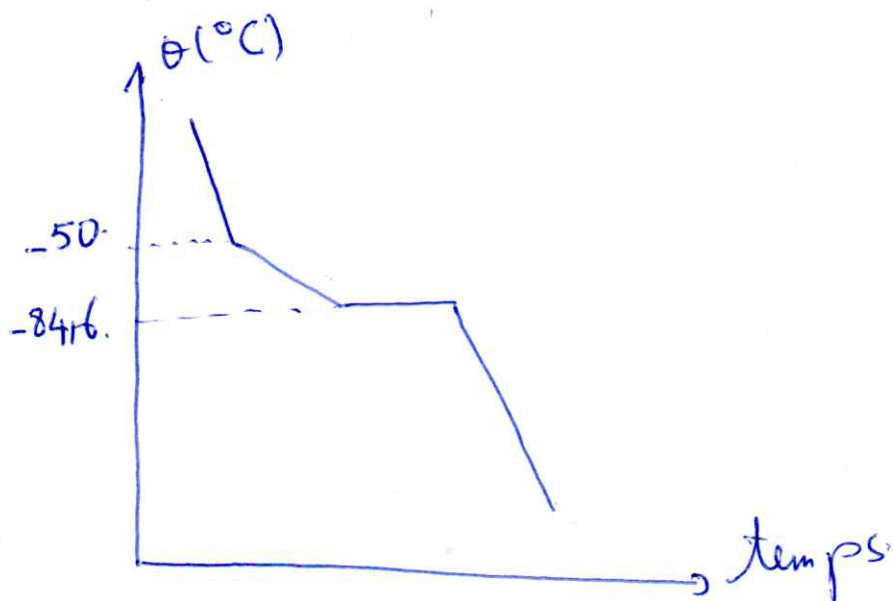
$T = 24,3^\circ\text{C}$

n

5) $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03 \text{ mol} \rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03 \times 18 = 0,54 \text{ g}$

$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,0129 \text{ mol} \rightarrow m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,0129 \times 98 = 1,26 \text{ g}$

$m_t = 1,8 \text{ g} \Rightarrow W_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 9,7$



b) $\frac{L}{M} \quad \frac{M}{S} \quad \frac{S}{L}$
 $0.625 \quad 0.7 \quad 0.916$

$$\frac{LM}{MS} = \frac{m^{sd}}{m^{eq}} = 0.347 \rightarrow m^{sd} = 0.347 m^{eq}$$

$$m^{sd} + m^{eq} = 1.8g = 1.347 m^{eq}$$

$$\rightarrow \begin{cases} m^{eq} = 1.336g \\ m^{sd} = 0.464g \end{cases}$$

c) $W'_{H_3PO_4} = \frac{m_{H_3PO_4} + m_{aj}}{m_t + m_{aj}} = 0.916$

$$1.26 + m_{aj} = 0.916 (1.8 + m_{aj})$$

$$\Rightarrow m_{aj} = \frac{0.916 \times 1.8 - 1.26}{1 - 0.916} = 4.62g$$

1) Les 2 liquides ne sont pas miscibles.

PC 98.

2) (1) $B^{liq} + Vap$ (2) Vap .

(3) $Vap + A^{liq}$ (4) $B^{liq} + A^{liq}$.

3) $T_B - I$: Roseb $T_A - I$: Roseb.
 $M - I - N$: ébullition

I : Hétéroazeotrope !

$$4) T_{eb}(A) = \frac{2213,53}{5,94}$$

$$T_{eb}(B) = \frac{1998,43}{4,94}$$

5) sur le palier on a A^{liq} pur et B^{liq} pur.
 P_A^* P_B^*

$$on a P_t = P_A + P_B$$

$$P^0 = P_A^* + P_B^* = P^0 \cdot 10$$

$$10^{5,94 - \frac{2213,53}{T_{MN}}} + P^0 \cdot 10^{4,94 - \frac{1998,43}{T_{MN}}}$$

$$10^{5,94 - \frac{2213,53}{T_{MN}}} + 10^{4,94 - \frac{1998,43}{T_{MN}}} = 1$$

on vérifie que $T_{MN} = 364K$

6) composition au pt I

4) Par décantation
ou par entraînement
à la vapeur.

$$\left\{ \begin{array}{l} x_A^{liq} = 1 \\ x_B^{liq} = 1 \\ x_A^{vap} = ? \end{array} \right.$$

$$x_B^{liq} = 1$$

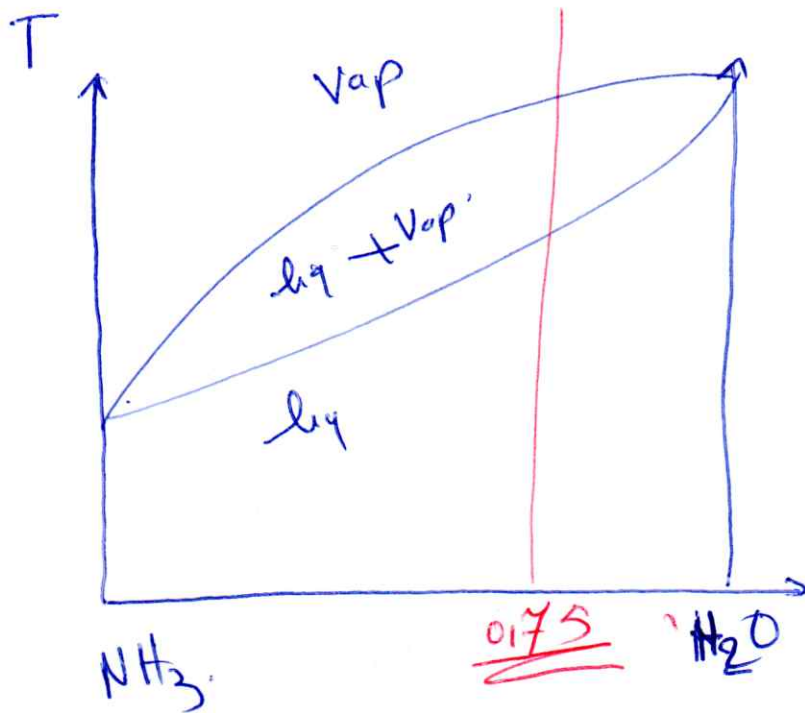
$$x_A^{vap} = ?$$

$$= \frac{P_A}{P_t} = \frac{P_A^*}{P^0}$$

$$= P^0 \cdot 10^{5,94 - \frac{2213,53}{364}}$$

= ... atm.

PT 2001



Donnée: $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$
 $\rho_s = 0,962 \text{ g/cm}^3$

on mélange

* $75 \text{ cm}^3 \text{ de } \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = 75 \text{ g}$

* 130 cm^3 d'une solution d'ammoniac à 40% en masse ($\rho_s = 0,962$).

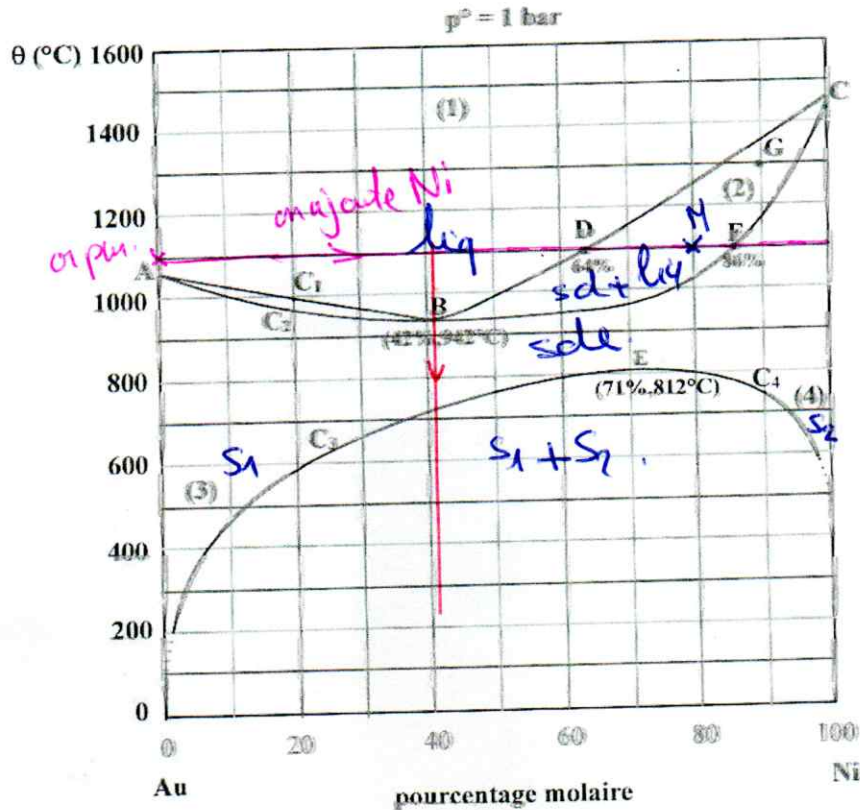
$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} \Rightarrow m_s = 0,962 \times 130$
 $m_s = 125 \text{ g} = \begin{cases} m_{\text{NH}_3} = 0,4 m_s \\ m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6 m_s \end{cases}$
 $m_{\text{H}_2\text{O}} = 75 \text{ g}$

$\Rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = 75 \text{ g}$

$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{75 + 7r}{7r + 12r} = 0,7r$

Problème II : diagramme binaire Or-Nickel

On considère le diagramme isobare solide-liquide du binaire Au-Ni :



1) Indiquer les phases existantes dans les domaines (1), (2), (3) et (4).

Domaine (1) : liquide
Domaine (2) : sol + liquide
Domaine (3) : S_1 : sol. sol de Ni ds Au.
Domaine (4) : S_2 : " " " " Au ds Ni

2) Dans quel domaine de température l'or et le nickel sont-ils totalement solubles ?

entre 812 et 942°C.

3) Que représentent les points A, B, C et E sur le diagramme ?

Point A : température de fusion standard de Au
Point B : pt in différent.
Point C : température de fusion standard de Ni
Point E : pt à partir duquel on a solubilité totale.

4) Nommer les courbes C_1 , C_2 , C_3 et C_4 sur le diagramme.

Courbe C_1 : liquidus
Courbe C_2 : solidus
Courbe C_3 : courbe de solubilité de Ni ds Au
Courbe C_4 : " " " " Au ds Ni

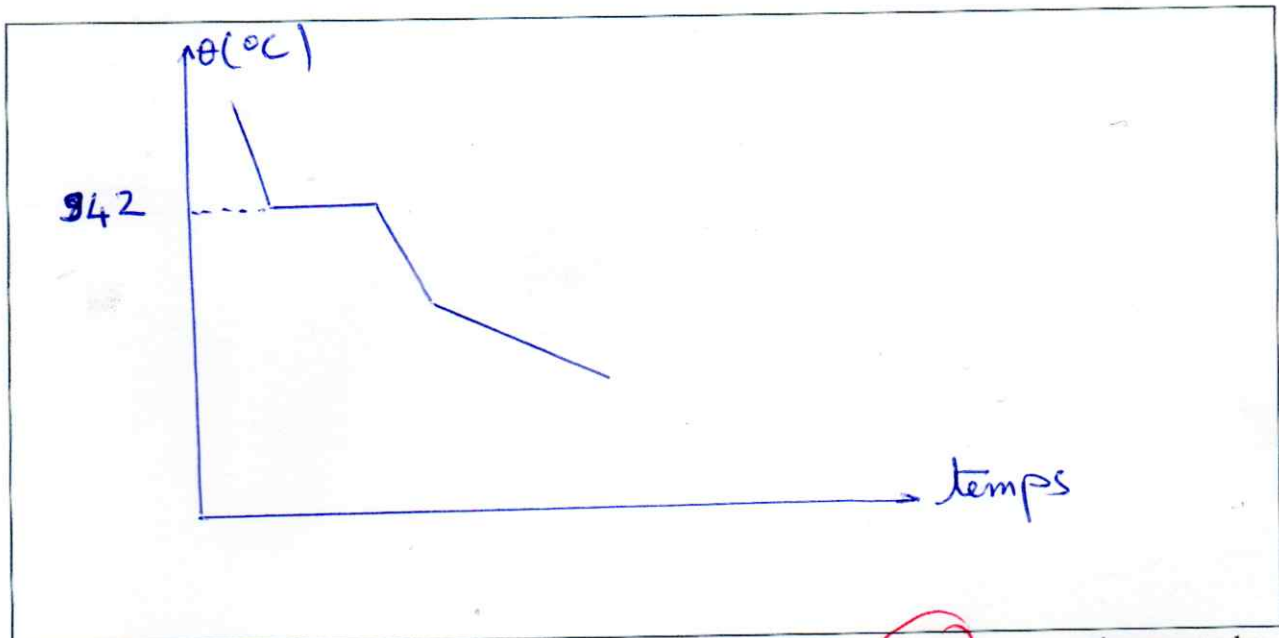
5) Donner, au point A, les expressions des potentiels chimiques du constituant pur dans les deux phases en équilibre.

au pt a on a $Au^{sd} \rightleftharpoons Au^{liq}$
 $\mu_{Au}^{sd} = \mu_{Au}^{o, sd}$
 $\mu_{Au}^{liq} = \mu_{Au}^{o, liq}$

6) Ecrire la (ou les) relation(s) que doivent vérifier les potentiels chimiques de l'or et du nickel dans le cas du système représenté par le point G sur le diagramme.

$Ni^{sd} = Ni^{liq}$ $\mu_{Ni}^{sd} = \mu_{Ni}^{liq}$	$Au^{sd} = Au^{liq}$ $\mu_{Au}^{sd} = \mu_{Au}^{liq}$
--	--

7) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement de 1100°C jusqu'à 600°C pour un mélange 42% molaire en Ni.



8) A la température de 1100 °C maintenue constante, on ajoute progressivement des quantités croissantes du nickel à 0,50 mL d'or pur.

8.a) Décrire les phénomènes observés.

pour $x_{Ni} = 0,64$, on a apparition des 1^{er} cristaux de
 pour $x_{Ni} = 0,86$, on a disparition de la dernière gtt de liq.
 pour $0,64 < x_{Ni} < 0,86$, existe liq $\rightleftharpoons$ sd (m^{liq} et m^{sd}).

ou on mélange 2 volumes. } Données ρ ou V_m



8.b) Donner l'expression puis calculer les quantités (en moles) des phases obtenues lorsqu'on a versé 1,33 mL de Ni.

$\rho_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{V_{Ni}} = \frac{n_{Ni} M_{Ni}}{V_{Ni}}$ $n_{Ni} = \frac{\rho_{Ni} V_{Ni}}{M_{Ni}} =$ $n_{Au} = \frac{\rho_{Au} V_{Au}}{M_{Au}} =$ $n_f =$ $X_{Ni} = 0,8$	$\begin{array}{c} L \quad M \quad S \quad X_{Ni} \\ 0,64 \quad 0,8 \quad 0,86 \end{array}$ $\frac{ZM}{NS} = \frac{n^{sd}}{n^{eq}} =$ $n^{sd} + n^{eq} =$ $\left\{ \begin{array}{l} n^{sd} = \\ n^{eq} = \end{array} \right.$
---	--

Problème III : diagramme E-pH de l'or

Construction du diagramme de Pourbaix

On se propose de construire le diagramme E-pH de l'or en considérant les espèces chimiques suivantes : $Au_{(sd)}$, $Au^{3+}_{(aq)}$ et $Au(OH)_{3(sd)}$.

La concentration de l'espèce Au^{3+} en solution est prise égale à $C_{tra} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Etablir l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $Au(OH)_{3(sd)}$.