

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 moles de chaque phase.

ii) déterminer le nombre de moles 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.

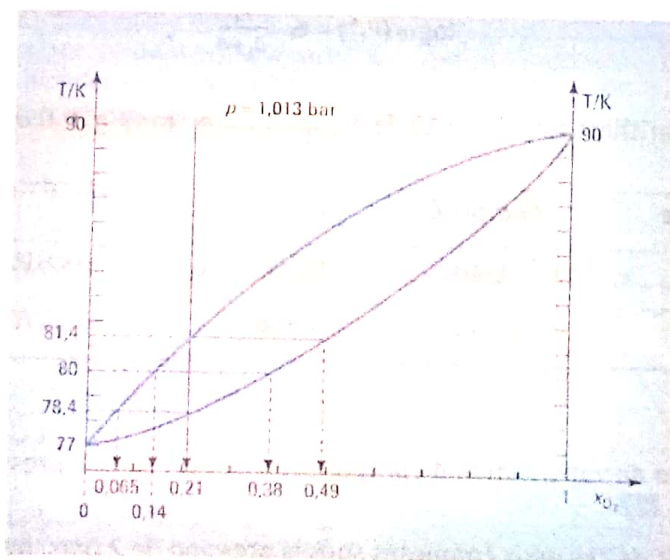


Figure 1 : Diagramme binaire liquide vapeur du système N_2-O_2

Exercice 2

Donnée:

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

Donnés :

- Température de vaporisation du butane sous $p = 2 \text{ bar}$: $T_{\text{vap}}(\text{butane}) = 292,03 \text{ K}$
- Pression de vapeur saturante du propane à $260,03 \text{ K}$: $p^* = 3,1 \text{ bar}$
- Pressions de vapeur saturantes du butane

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

Conversions :

$$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$$

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

$$\log_{10}(X) = \ln(X) / \ln(10)$$

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 $^{\circ}\text{C}$.

repère	formule	Composé	e_i	f_i	d_i
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 $p = 2 \text{ bar}$.
- 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 :

$$\ln(P_i^*) = e_i - \frac{f_{i1}}{d_{i1} + T}$$

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 :

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

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 $\Delta_{\text{vap}}H^*_{m,A}$; sachant que le volume molaire du propane (A) pur dans la phase liquide saturée est égal à $V_{m^* \text{liq}} = 86 \text{ cm}^3/\text{mol}$

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 "K_i" appelée coefficient d'équilibre, comme étant le rapport des fractions molaires en phase vapeur et liquide:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

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

$$K_i = \frac{p_i^*}{p}$$

$$p_{\text{total}} = p_i^* x_i$$

$$p_i = p_i^* \frac{y_i}{K_i} \Rightarrow K_i = p_i^* \frac{y_i}{p_i} = \frac{p_i^*}{p}$$

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.

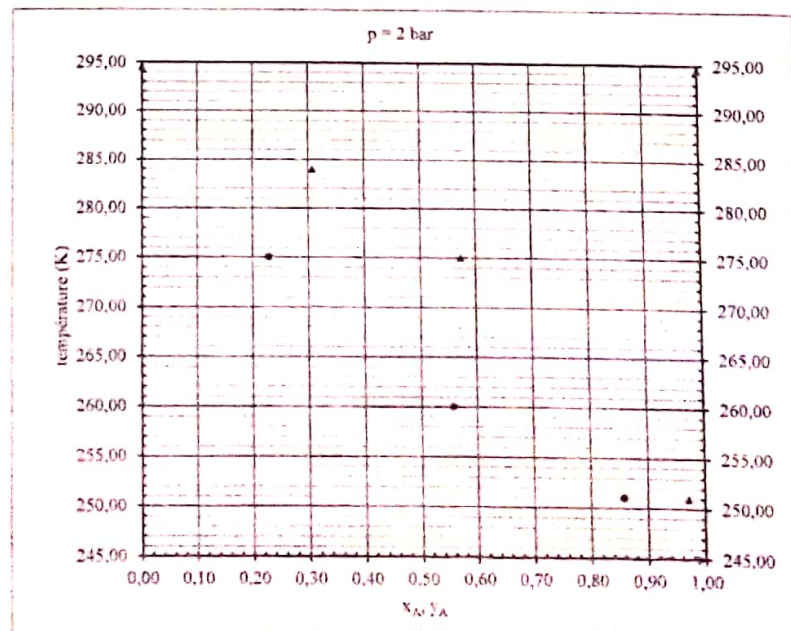
T(K)	K_A	K_B
284,03 K		
260,03K		

3) Etablir l'expression donnant la composition de la phase liquide x_A 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.



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 $W_A = 0.82$

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 $y_A = 0.57$ et un liquide de fraction molaire $x_A = 0.2$ peuvent-ils 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.

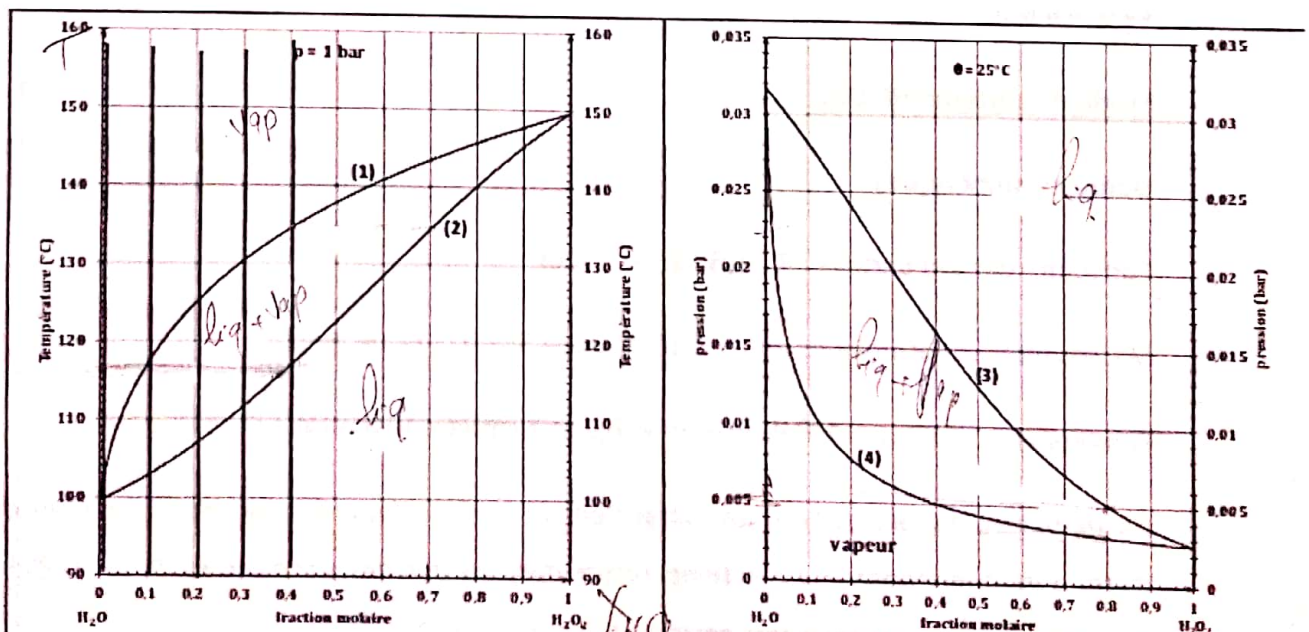
a) Déterminer la température à laquelle 50% du mélange initial est condensé.

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.

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).

(1), (2) isobaric

(3), (4) isothermic

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 ($p = 1 \text{ bar}$), on chauffe 10^{-3} mol d'un mélange (eau + eau oxygénée) liquide noté L_1 , de fraction molaire initiale $(X_{\text{H}_2\text{O}_2})_{\text{init}}$. Lorsqu'on atteint la température de début de l'ébullition, le liquide L_1 , émet de la vapeur de composition $Y(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{émis}}$. 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 : $(X_{\text{H}_2\text{O}_2})_{\text{init}}$

5) À température constante égale à 25°C , on fait diminuer la pression d'un mélange liquide (eau + eau oxygénée) de composition $X_{\text{H}_2\text{O}_2}=0,8$.

5-a) À quelle pression p_1 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 $X_{\text{H}_2\text{O}_2\text{glob}}$ 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 $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Exercice N 4

Étude du système HF-UF₆

Données numériques :

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

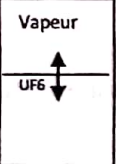
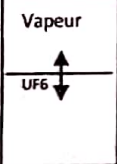
Masses molaires atomiques en ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $\text{UF}_6 = 352,02$; $\text{F}=19$; $\text{H}=1$

Conversion : $1,013 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$ et $1 \text{ cmHg} = 10 \text{ mmHg}$

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 considérés et que l'effet de la pression est négligeable sur les équilibres entre phases considérées.

Diagramme des phases de hexafluorure d'uranium UF₆ pur

1/ Compléter le tableau suivant :

		Équilibre liquide - vapeur	Équilibre solide - vapeur
	Système		
a)	phénomène		
b)	Fraction molaire en phase liquide	$X_{\text{UF}_6} =$	
c)	Fraction molaire en phase vapeur	$y_{\text{UF}_6} =$	
d)	Expression du potentiel chimique en phase Vapeur	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{vap}} =$	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{vap}} =$
e)	Expression du potentiel chimique en phase liquide ou solide	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{liq}} =$	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{sd}} =$
f)	Condition d'équilibre		
	Tension de vapeur mmHg	$\log_{10}(p) = 7,538 - \frac{1511}{T(K)}$	$\log_{10}(p) = 10,646 - \frac{2559}{T(K)}$

2/ Calculer la température de sublimation standard de UF₆.

3/ Déterminer les conditions (p et T) pour que UF₆ 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 .

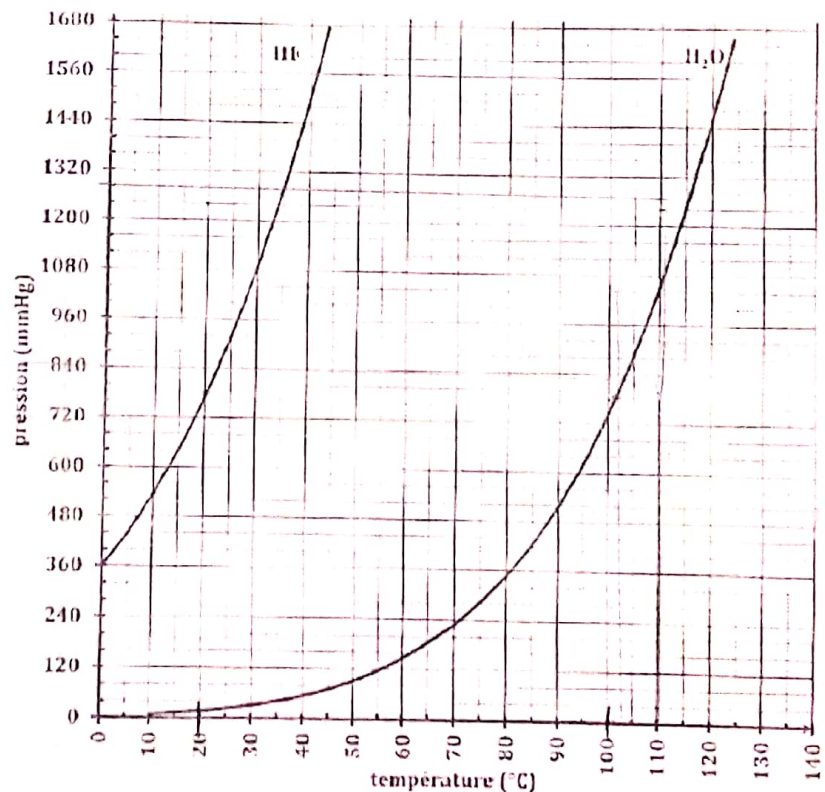
4-b) l'enthalpie de fusion de UF_6 sachant que l'enthalpie de sublimation est de $48,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5) En un point de coordonnées $\theta = 50^\circ\text{C}$ et $p = 533,43 \text{ mmHg}$ appartenant à la courbe de sublimation, les volumes molaires de UF_6 dans les deux phases sont :

$$V^{\text{sd}}_{\text{m},\text{UF}_6} = 7,132 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } V^{\text{vap}}_{\text{m},\text{UF}_6} = 1,81 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Considérons une mole d' UF_6 placée dans un système fermé de volume $V = 0,1$ litre maintenu à $\theta = 50^\circ\text{C}$ et $p = 533,43 \text{ mmHg}$. Déterminer le volume de la phase solide $V^{\text{sd}}_{\text{UF}_6}$. Et celui de la phase vapeur $V^{\text{vap}}_{\text{UF}_6}$.

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



1) Déterminer graphiquement les températures d'ébullition de H_2O et de HF sous 1,013 bar.

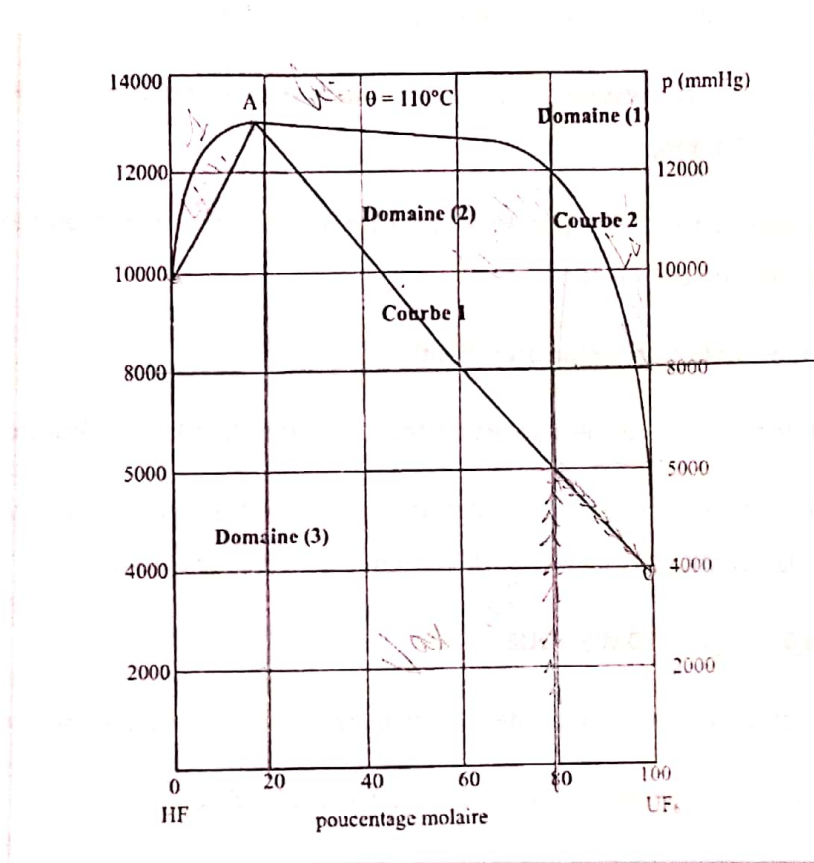
2) quel est le composé le plus volatil? justifier?

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 ($\theta_1 = 110^\circ\text{C}$, $P_1 = 1120\text{mmHg}$) et ($\theta_2 = 105^\circ\text{C}$, $P_2 = 840\text{mmHg}$)

Diagramme binaire

Le diagramme binaire liquide-vapeur du système HF-UF₆ à la température de 110°C est représenté ci-dessous. (En abscisse est porté le pourcentage en molaire UF₆ et en ordonnée la pression en mmHg).



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 UF₆-HF à 15% molaire en UF₆.

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.

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 considéré 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 précédent)

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^+ .

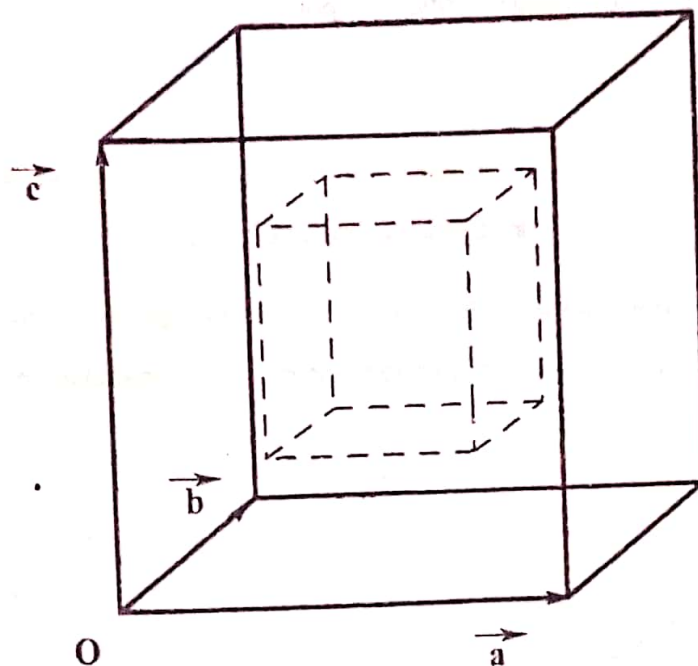
4) Le cuivre est situé au dessus de l'argent dans la classification périodique . en déduire son numéro atomique et donner sa structure électronique à l'état fondamental.

	Cu	
Pd	Ag $Z = 47$	Cd

B- Cristallographie

En présence du dioxygène , l'argent s'oxyde pour donner l'oxyde argenteux Ag_2O . Dans cet oxyde les anions O^{2-} occupent une maille cubique centrée. Les coordonnées réduites des cations Ag^+ sont : $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$

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 le plus proche de celui passant par l'origine. (0 2 0)

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 $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Masses molaires en (gmol^{-1}) $\text{Ag} = 108$, $\text{O} = 16$, $\text{Cu} = 63.5$

Paramètre de la maille cubique de Ag_2O : $a = 472 \text{ pm}$.

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 X_B .

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

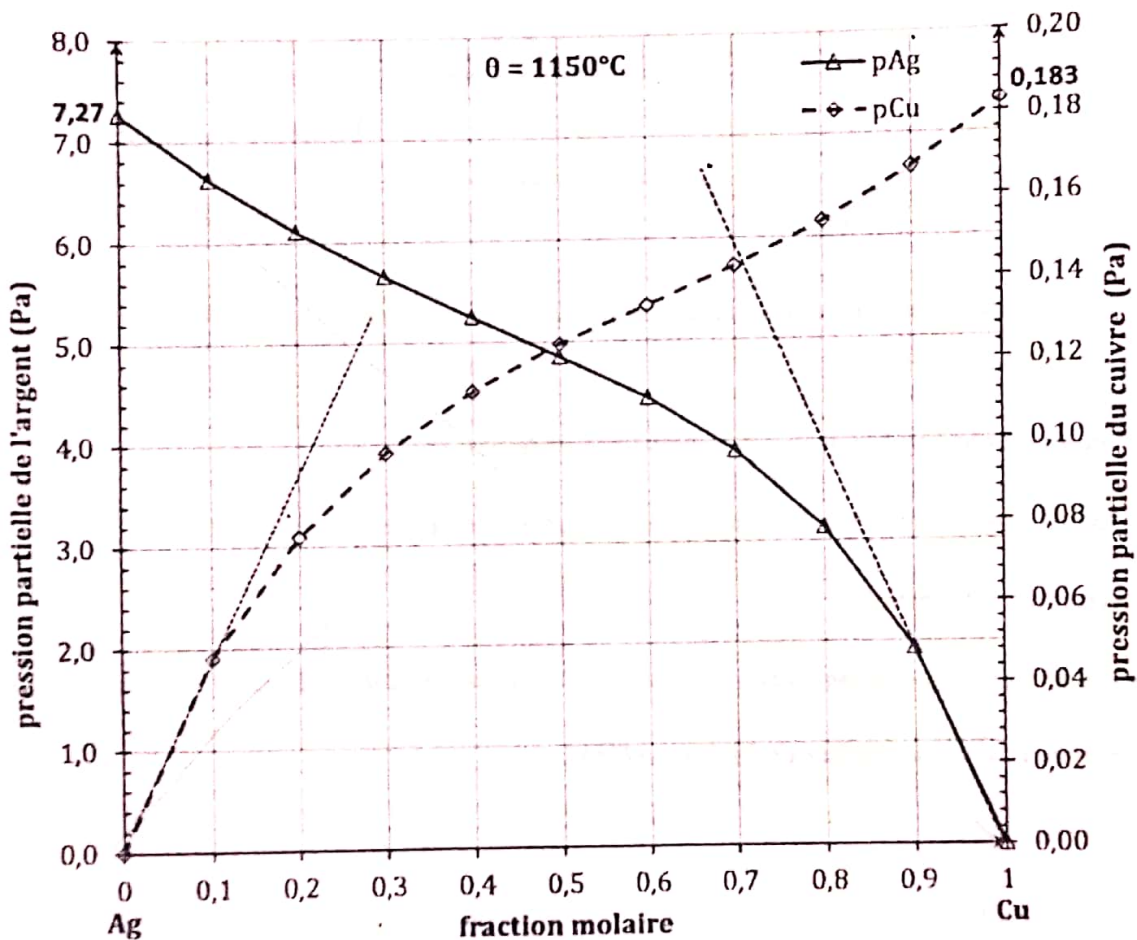
2) Représenter sur la figure ci-dessous , les courbes $p_A = f(X_B)$ et $p_B = f(X_B)$

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

II- Mélange Réel

Le mélange réel s'éloigne 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 .



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 X_A et X_B dans la phase liquide.

b) Déterminer les fractions molaires X_A et X_B dans la phase vapeur si on considère qu'à cette composition 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.

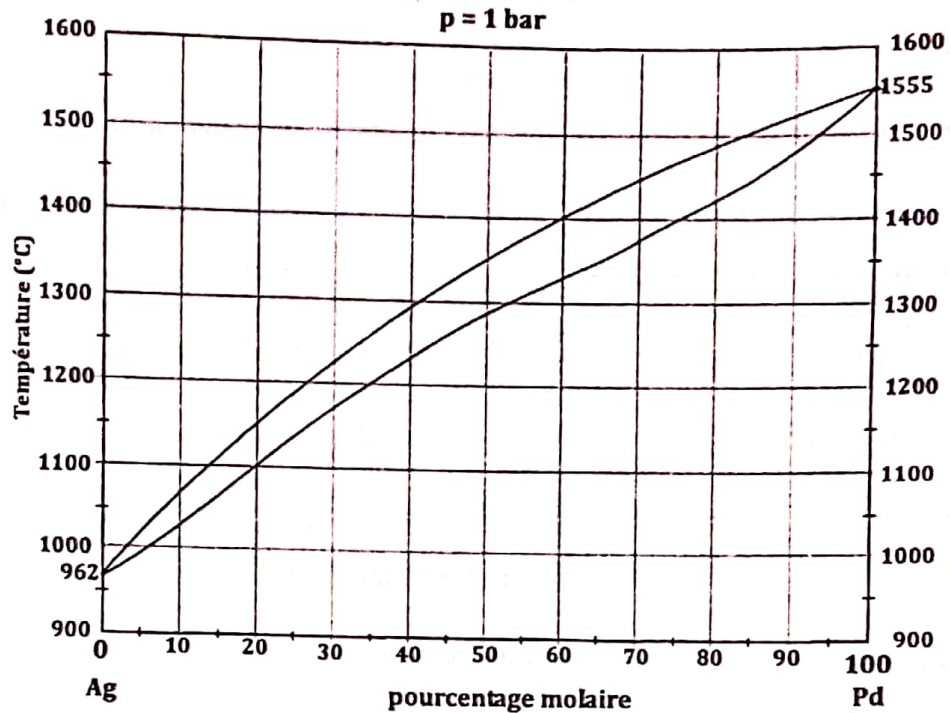
8-b- Rappeler aussi la relation entre le potentiel chimique μ_i^{liq} de ce constituant et son coefficient d'activité γ_i (référence corps pur) dans le cas où le mélange est supposé non idéal.

8-c- Dédurre la relation entre γ_i et p_i .

9/ Calculer les coefficients d'activité γ_A et γ_B pour une composition $x_B = 0.55$.

Exercice N 6 Masse molaire en g/mol : Argent Ag = 107.9 ; Palladium Pd = 106.42

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



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.

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 $\theta_{\text{fus}}(\text{Ag})$ et du paladium pur $\theta_{\text{fus}}(\text{Pd})$.

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

4-a) Donner l'expression du potentiel chimique $\mu_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$ de l'argent liquide de la solution en fonction de $X_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$, T et $\mu_{\text{Ag}}^{*\text{liq}}$. On rappelle que $\mu_{\text{Ag}}^{*\text{liq}}$ 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 $W_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$

i) Montrer que le potentiel chimique $\mu_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$ s'écrit sous la forme :

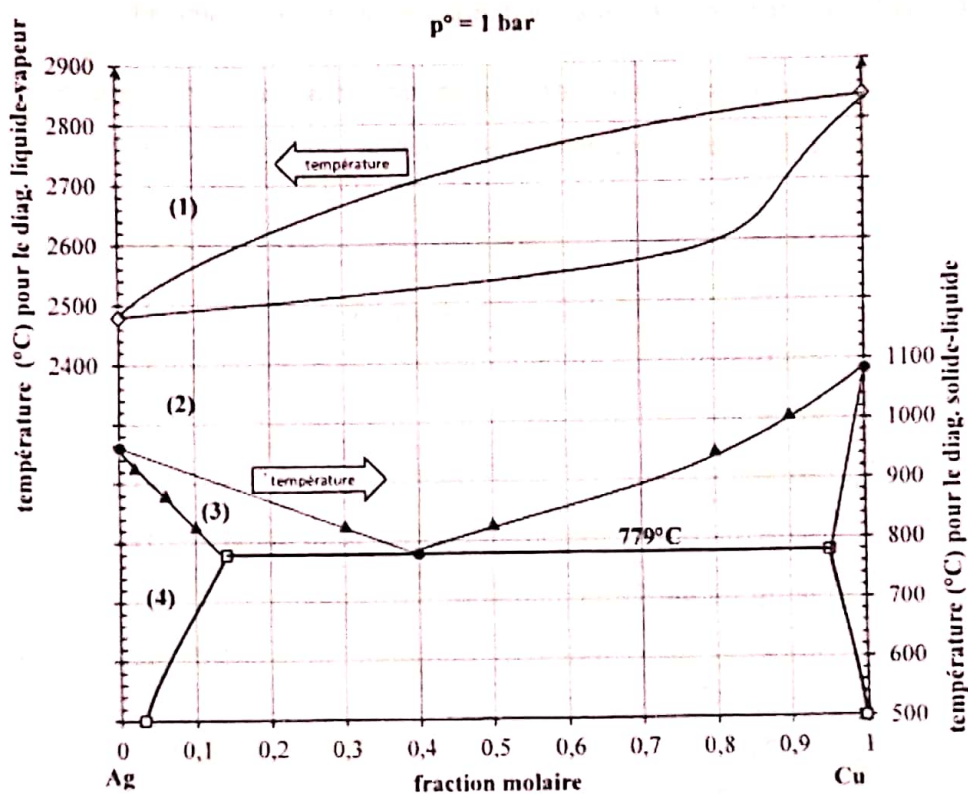
$$\mu_{\text{Ag}}^{\text{liq}} = \Gamma^{\text{liq}}(T, P) - R \times T \ln\left(1 + \frac{1 - W_{\text{Ag}}^{\text{liq}}}{k \times W_{\text{Ag}}^{\text{liq}}}\right)$$

ii) Dédurre 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.



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?

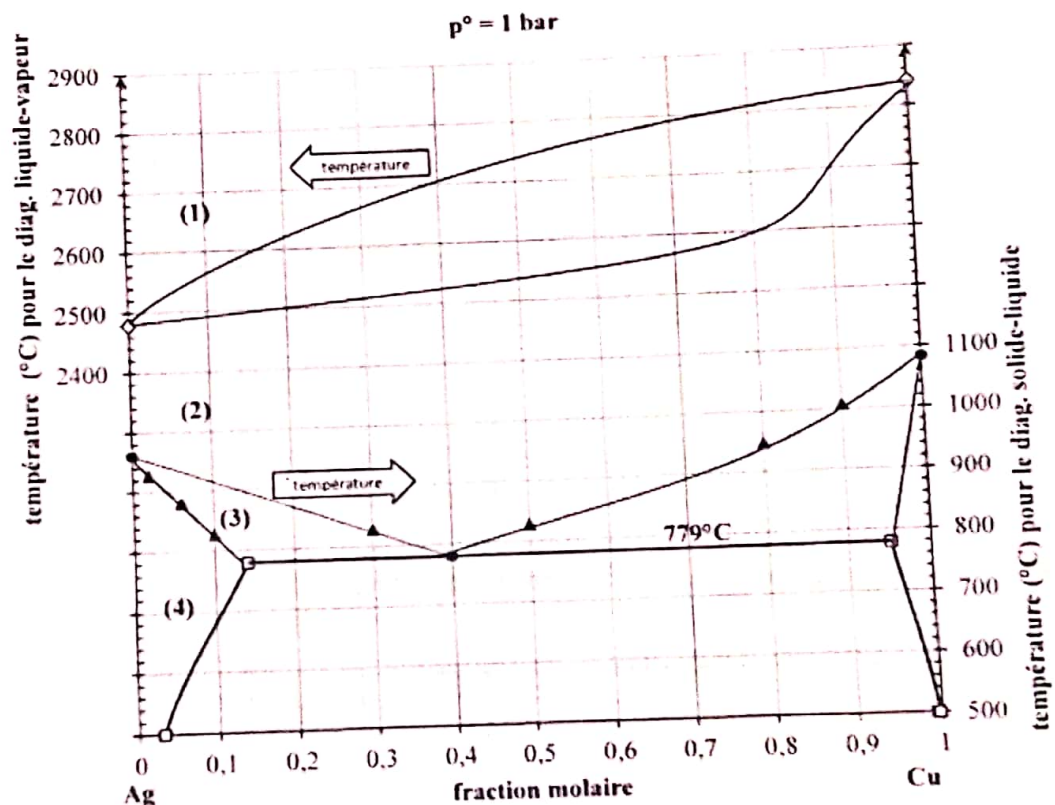
2-c) Donner les expressions puis calculer les quantités de matière de la vapeur et du liquide en équilibre à 2600°C?

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

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 est 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 vapeur au cours du refroidissement.



3) Ecrire l'équation de l'équilibre obtenu sur 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 son contenu.

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?

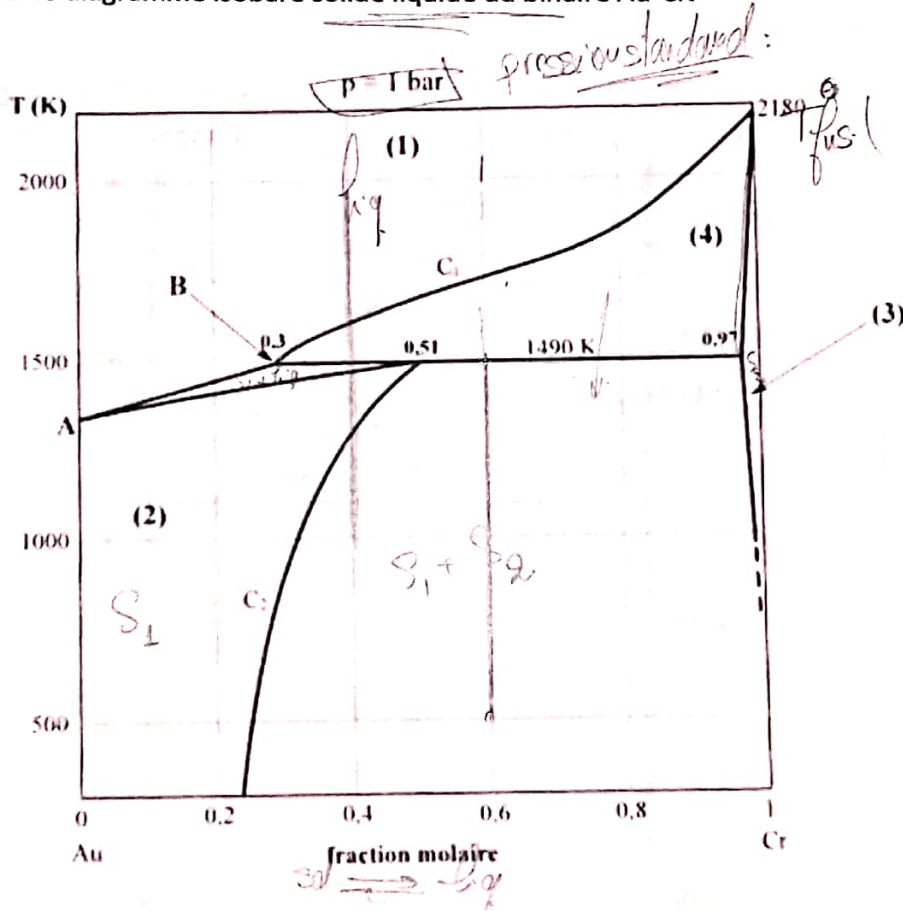
4-c) Donner l'expression puis calculer :

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

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 $X_{\text{Cr}} = 0,4$.
- 5) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement de 2000 jusqu'à 1000 K d'un mélange de 40% en Cr.
- 6) Ecrire et nommer l'équation qui a eu lieu à 1490 K .

7) Une mole du mélange solidé de composition 60% molaire en Cr initialement à 500K, est chauffé, à pression constante, jusqu'à 1490K. Il apparaît 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.

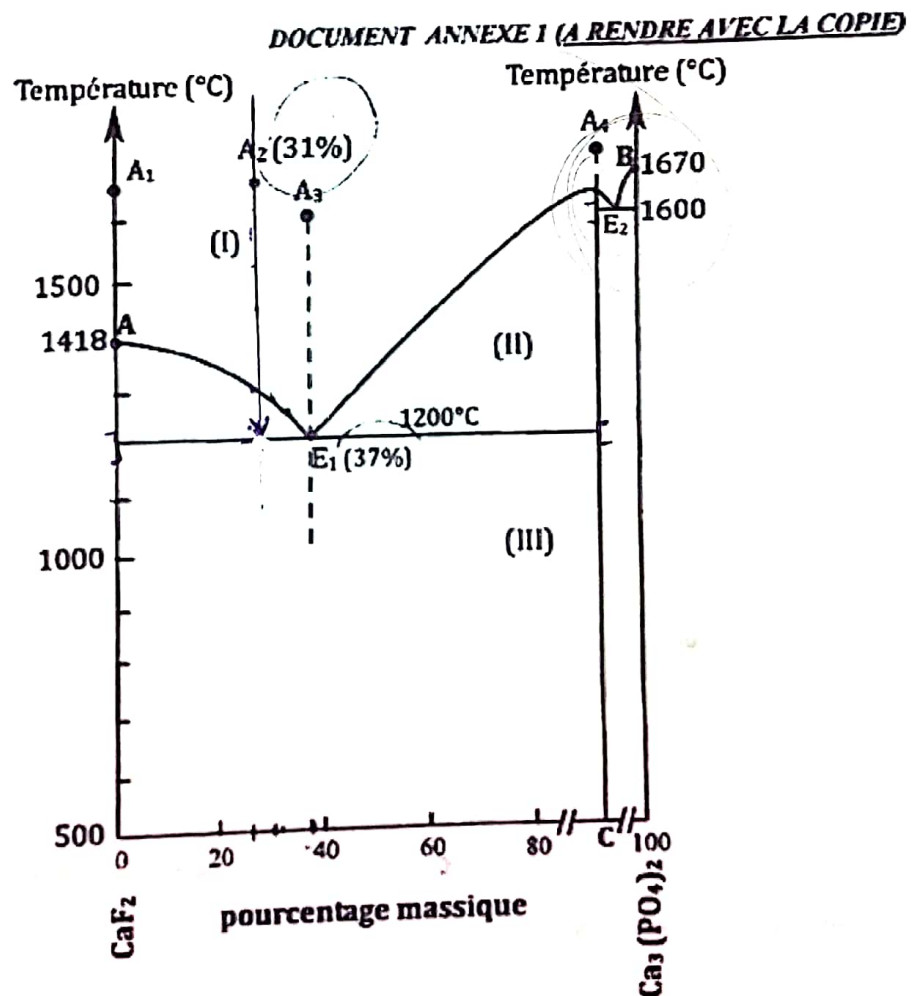
7-c) Donner la nouvelle expression de la fraction molaire globale en Cr du mélange à 1490K.

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

Exercice N 9

HP 2010

L'allure approximative du diagramme binaire isobare ($p=1\text{bar}$) solide-liquide du système $\text{CaF}_2 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est donnée ci dessous



Allure approximative du diagramme liquide-solide du système $\text{CaF}_2 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

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 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

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 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.
- a- Donner l'expression puis la valeur du pourcentage massique en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 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 $(1200 + \epsilon)^\circ\text{C}$; 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 $(1200 + \epsilon)^\circ\text{C}$.
 - 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.

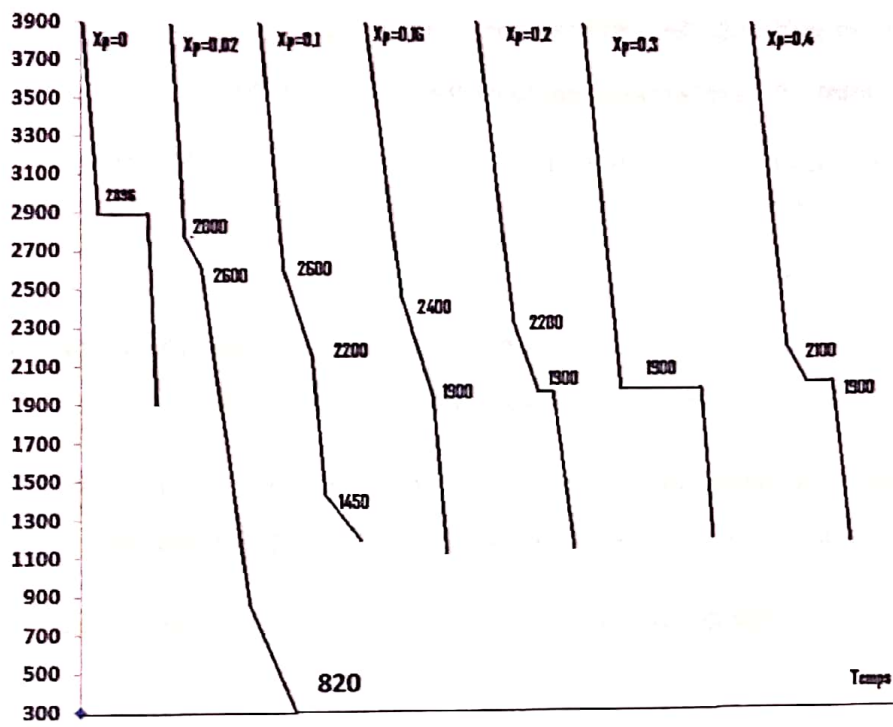
Exercice N 10

Données :

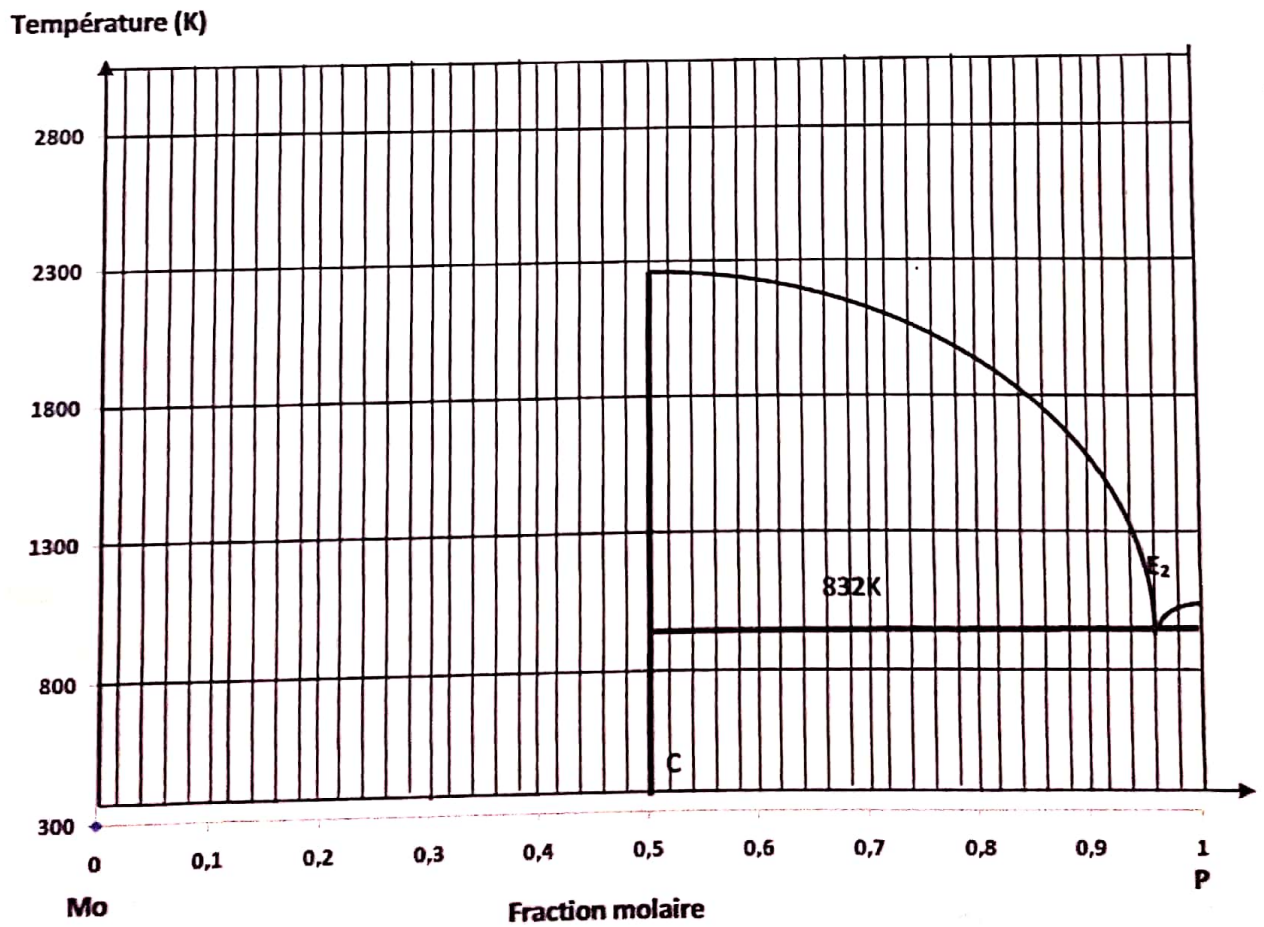
Masses molaires atomiques en g/mol : Molybdène $\text{Mo} = 95,94$ et phosphore $\text{P} = 30,97$

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

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.



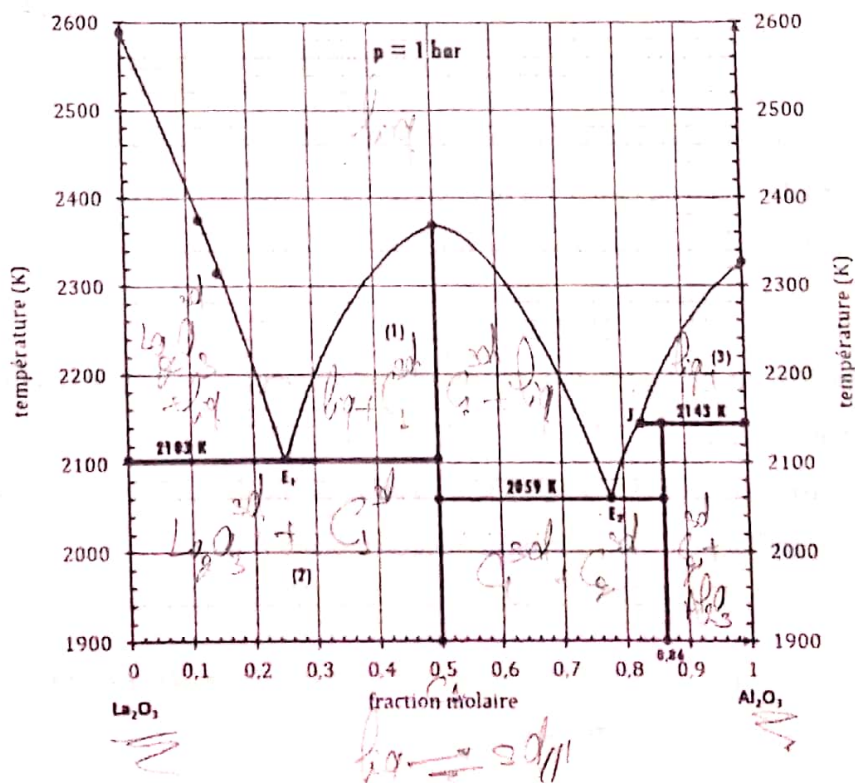
1) Compléter le diagramme ci-dessous.



- 1) 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.
 - 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 La_2O_3 - Al_2O_3 , sous la pression $p = 1 \text{ bar}$, est représenté sur la figure ci-dessous.



1) Déterminer la formule des composés intermédiaires apparaissant dans ce diagramme et préciser leur comportement à la fusion.

2) Donner la nature des phases dans les domaines numérotés de (1) à (3) sur le diagramme.

Domaine (1) :

Domaine (2) :

Domaine (3) :

3) Indiquer sur les segments invariants du diagramme et donner les équations -bilans des transformations correspondantes.

4) On considère un mélange de 1,32g de La_2O_3 et 0,62g de Al_2O_3 .

a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement de ce mélange à partir de la température 2500K jusqu'à la température 2000K. Préciser pour chaque tronçon les phases présentes et les transformations qui ont eu lieu.

b) Déterminer la composition et la quantité de matière de chacune des phases en équilibre à 2000°C.

5) a) Peut-on obtenir de La_2O_3 à partir d'un mélange $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ titrant 20% en mole La_2O_3 .

Si oui décrire brièvement et clairement le mode opératoire à suivre.

b) A quelle température doit-on procéder pour obtenir le maximum de La_2O_3 pur.

6) La branche du liquidus relative à l'équilibre entre un mélange liquide ($\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$) et le solide La_2O_3 pur est décrite par la relation :

$$\ln(X_{\text{La}_2\text{O}_3}) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{La}_2\text{O}_3}}{R} \left(\frac{1}{T^{\circ}_{\text{fus}}(\text{La}_2\text{O}_3)} - \frac{1}{T} \right)$$

Où $X_{\text{La}_2\text{O}_3}$ désigne la fraction molaire de La_2O_3 dans le mélange liquide et $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{La}_2\text{O}_3}$ l'enthalpie standard de fusion de La_2O_3 à la température de fusion standard de La_2O_3 pur $T^{\circ}_{\text{fus}, \text{La}_2\text{O}_3}$.

a) Montrer que pour des solutions très diluées de Al_2O_3 dans La_2O_3 , on peut établir la relation :

$X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{La}_2\text{O}_3}}{R} \times \frac{\Delta T}{(T^{\circ}_{\text{fus}}(\text{La}_2\text{O}_3))^2}$ où $\Delta T = T^{\circ}_{\text{fus}}(\text{La}_2\text{O}_3) - T$ où T est la température d'apparition des cristaux de La_2O_3 pur lors du refroidissement du mélange ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) de fraction molaire $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

b) Montrer que, lorsqu'il s'agit d'une solution diluée de Al_2O_3 dans La_2O_3 , la molalité de Al_2O_3 ($m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) s'écrit en fonction de la fraction molaire $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{X_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 1000}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

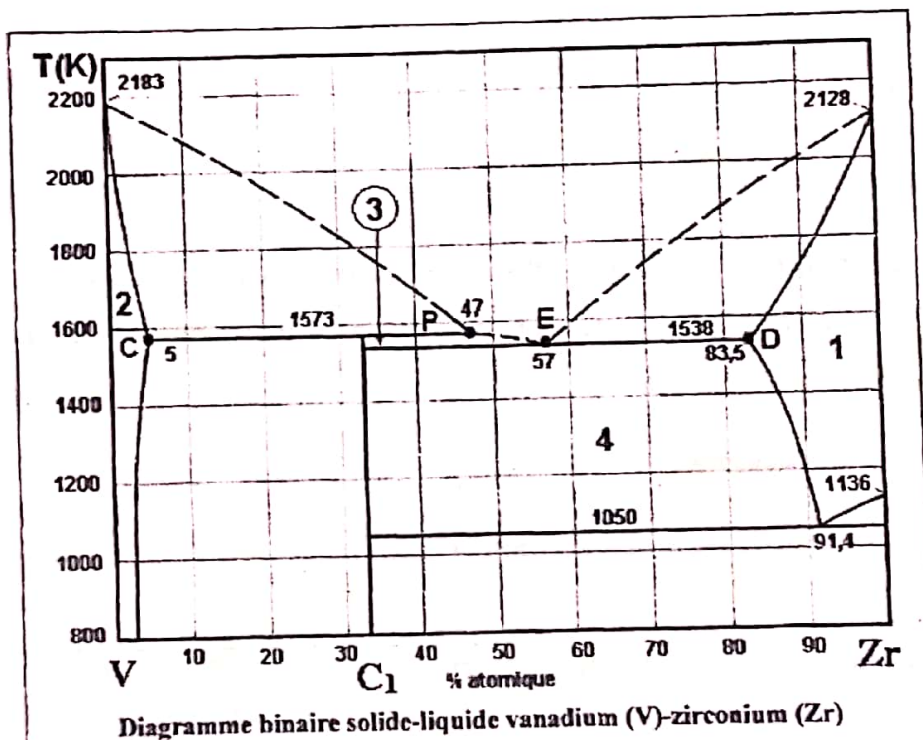
c) Donner l'expression puis calculer la valeur de la constante cryoscopique K_{cr} du solvant La_2O_3 définie par $\Delta T = K_{\text{cr}} \times m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

Exercice N 12

11/09/09

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 $T_1 = 2183\text{K}$, $T_2 = 2128\text{K}$ et $T_3 = 1136\text{K}$.
2. Quelle est la nature de la miscibilité solide – solide ? justifier.
3. Que représentent les points C et D .



4. Quel est le type de fusion du composé intermédiaire stœchiométrique C_1 ? 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 $1200K$.

- Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique qui accompagne ce refroidissement.
- 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.
- Interpréter les différents changement de pente de la courbe d'analyse thermique.
- Justifier l'allure de chaque portion de la courbe en se basant uniquement sur la valeur de la variance.

Exercice N 13

$\theta^{\circ}_{fus} (Na_2O) = 1132^{\circ}C$

$\theta^{\circ}_{fus} (Nb_2O_5) = 1512^{\circ}C$

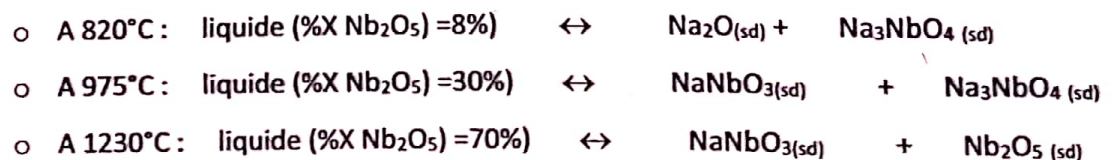
On se propose de tracer le diagramme d'équilibre solide-liquide température en fonction du pourcentage molaire en Nb_2O_5 d'un système binaire oxyde de disodium - pentoxyde de diniobium ($Na_2O-Nb_2O_5$) sous la pression $P^{\circ} = 1$ bar.

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($^{\circ}C$)
Na_3NbO_4	Congruente	992
$NaNbO_3$	Congruente	1412

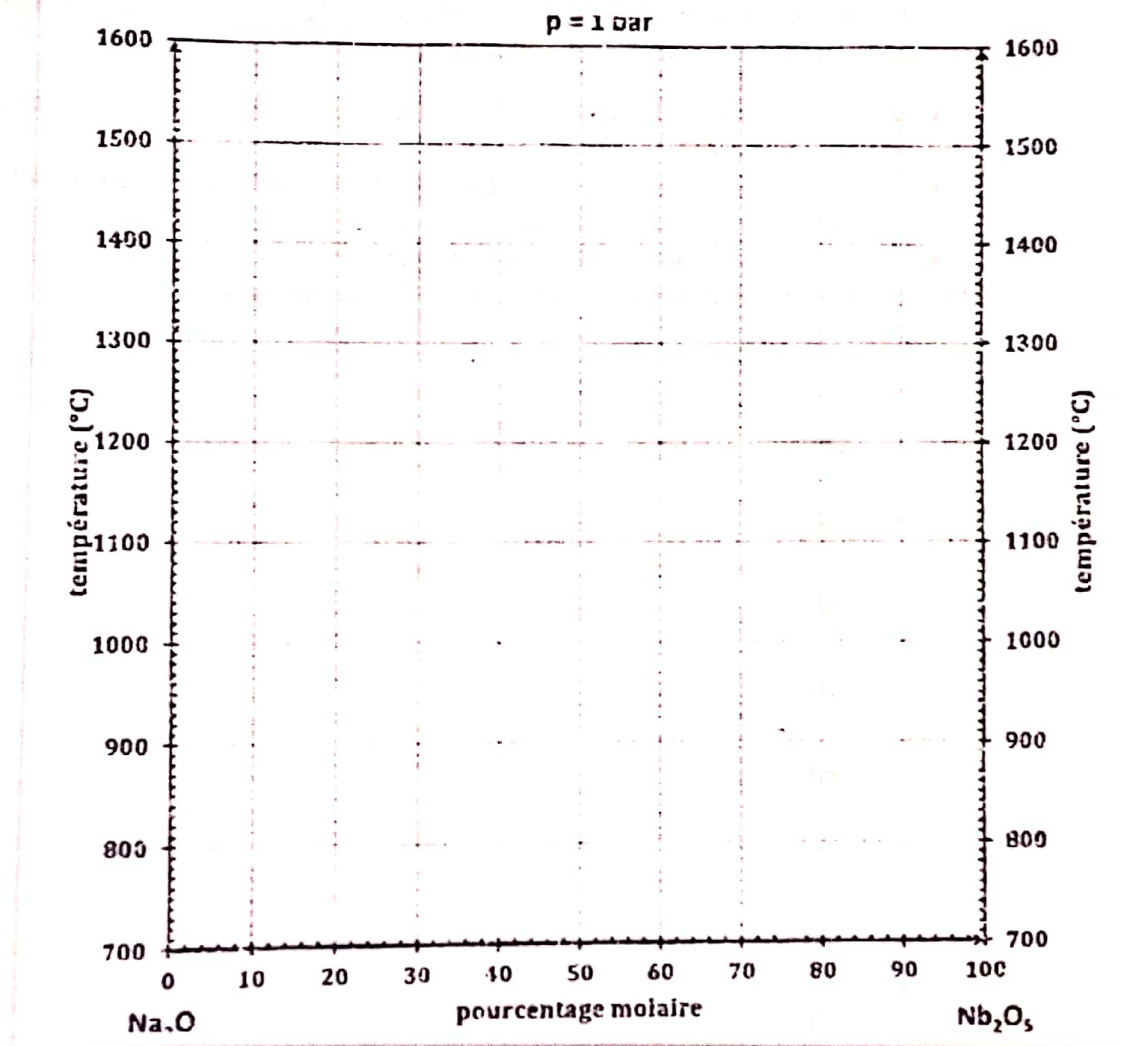
- Existence de trois paliers invariants définis par les équilibres :



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 $\theta(^{\circ}\text{C}) = f((\%X \text{ Nb}_2\text{O}_5))$ 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 $^{\circ}\text{C}$ du mélange de composition 8% molaire en Nb_2O_5 .
4. Un mélange constitué de 4 moles de $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{sd})$ et 6 moles de $\text{Na}_2\text{O}(\text{sd})$ est chauffé jusqu'à fusion complète puis refroidi lentement.
5. Quelles sont les phases obtenues à 800 $^{\circ}\text{C}$? Déterminer leurs quantités de matière.



Exercice 14

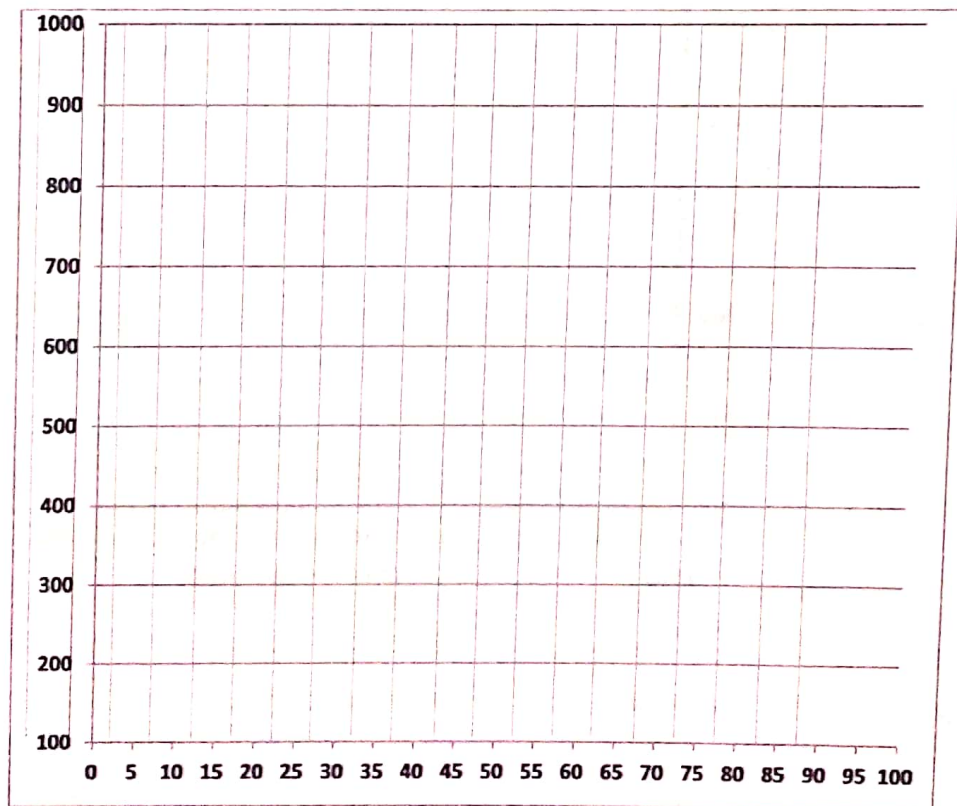
On se propose de tracer le diagramme d'équilibre solide-liquide température en fonction du pourcentage atomique en B $\theta = f(\%X_B)$ d'un système binaire A - B sous la pression $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$.

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 AB₂

Composé défini	observations	température (°C)
AB	Fusion Congruente	900
AB ₂	Fusion non Congruente	400

- 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 = 85% et deux solides AB₂ 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°C puis refroidi jusqu'à une température très légèrement inférieure à 400°C .

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

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

i) la composition en B.

ii) le nombre total de

Exercice 15

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, NbO₂ et Nb₂O₅.

Composé défini	observations	température ($^\circ\text{C}$)
NbO	Fusion Congruente	1945
NbO ₂	Fusion Congruente	1915
Nb ₂ O ₅	Fusion non Congruente	1512

- Existence de trois paliers invariants définis par les équilibres :

- A 1915°C : liquide ($\%W_O = 10,5\%$) $\leftrightarrow$ solution solide riche en Nb ($\%X_O = 4\%$) + NbO_(sd)
- A 1810°C : liquide ($\%X_O = 60,7\%$) $\leftrightarrow$ NbO_(sd) + NbO₂ (sd)
- A 1512°C : liquide ($\%X_O = 73\%$) + NbO₂ (sd) $\leftrightarrow$ Nb₂O₅ (sd)

La limite de solubilité de l'oxygène dans le solide Nb varie de ($\%X_O = 2,5$ à 1400°C) à ($\%X_O = 4$ à 1915°C)

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

2) Conversion

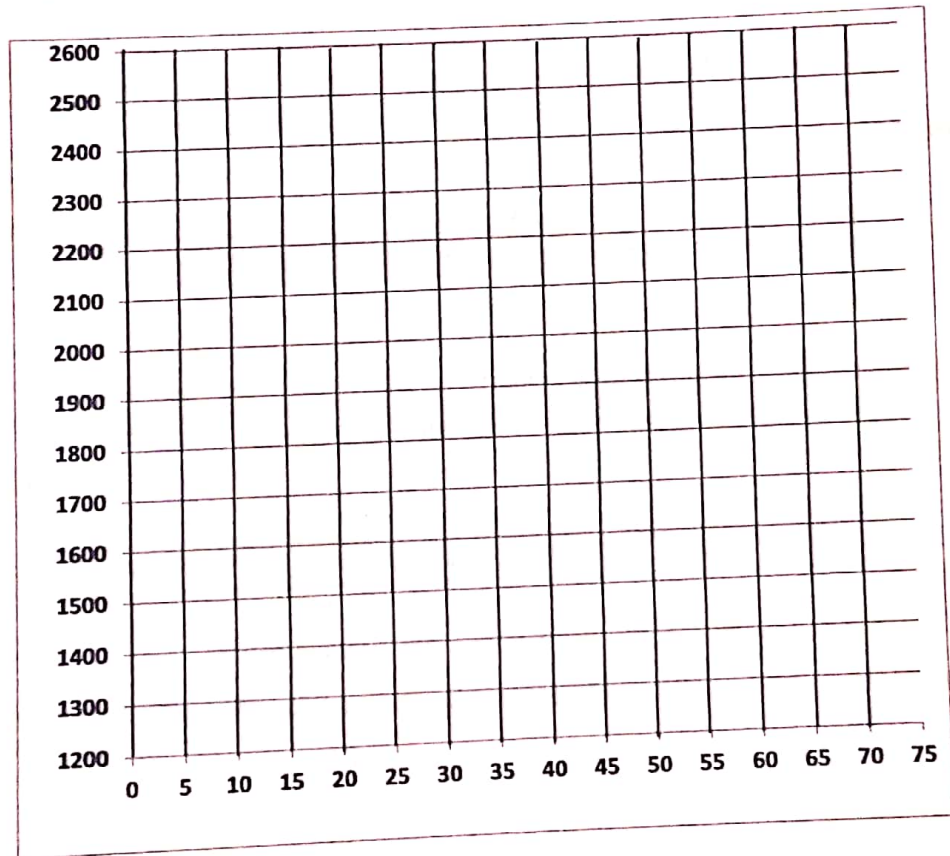
2-a Donner la formule de conversion de l'échelle des pourcentages massiques ($\%W_O$) à l'échelle des pourcentages atomiques ($\%X_O$).

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.

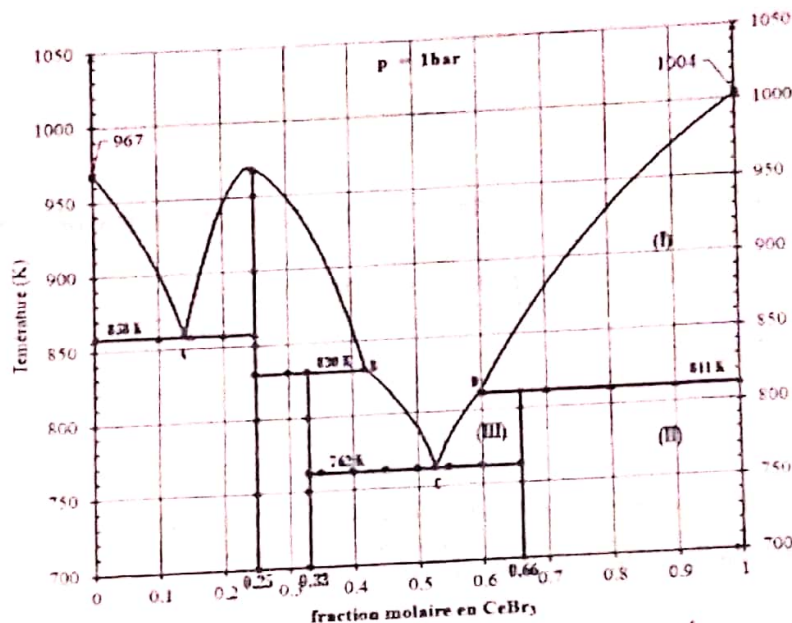
Température (°C)



Pourcentage atomique en O : % X_O

EVALUATION

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre solide-liquide du système $\text{RbBr}-\text{CeBr}_3$.



- 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 refroidit 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 $X_{\text{CeBr}_3} = 0,8$.pur?
- b/ A quelle température doit-on procéder pour obtenir la quantité de matière maximale de CeBr_3 solide ? justifier la réponse?