

Concours MP 2009

- Les gaz sont supposés parfaits.
- Lorsqu'aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.
- On supposera que les volumes molaires des liquides sont indépendants de la pression et de la température..

Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- $\ln$: logarithme népérien.
- $\log_{10}$: logarithme à base 10.

Constantes physiques :

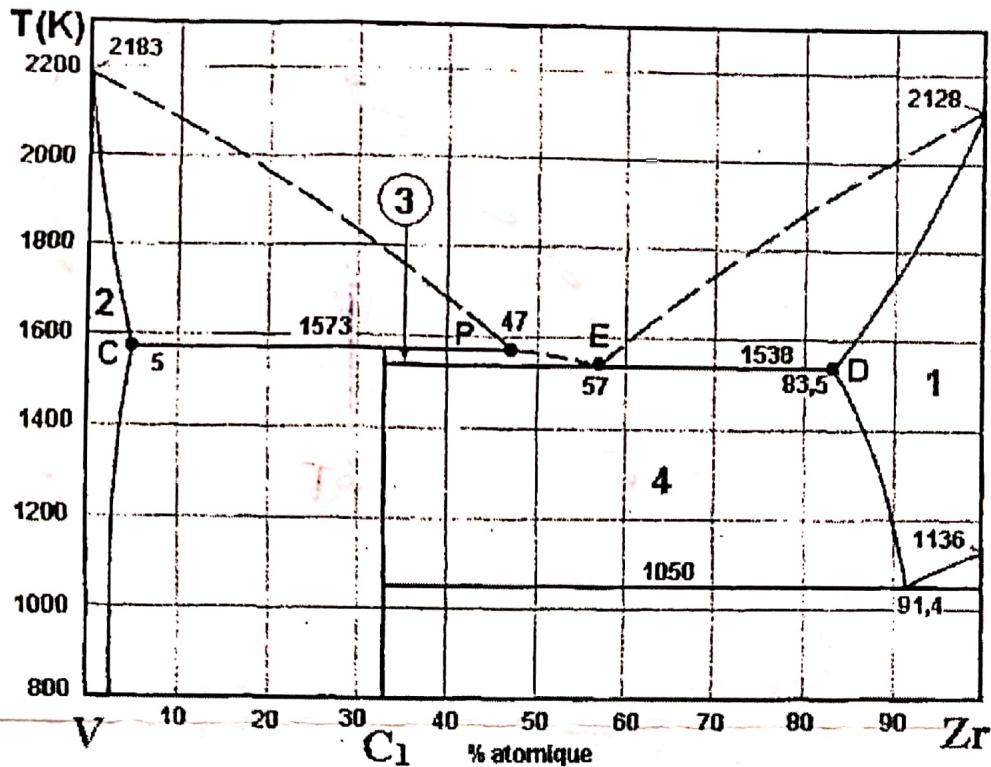
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Masse molaire atomique (g.mol^{-1}) : vanadium $M_v = 50,9$ et zirconium $M_{Zr} = 91,2$.
- Masse volumique de l'argent solide : $\rho = 10,55 \text{ g.cm}^{-3}$.

Partie VI : diagramme binaire Liquide/Solide

Sur la figure ci-dessous est présenté le diagramme binaire solide-liquide du couple vanadium (V)-zirconium (Zr) sous la pression normale.



1) Donner la signification des températures $T_1 = 2183 \text{ K}$, $T_2 = 2128 \text{ K}$ et $T_3 = 1136 \text{ K}$.

$T_1 = 2183 \text{ K}$ température de fusion de V
 $T_2 = 2128 \text{ K}$ " " " " Zr
 $T_3 = 1136 \text{ K}$ " de transition allotropique de Zr

2) Quelle est la nature de la miscibilité solide-solide ? Justifier.

Zr^a et Zr^B partiellement miscibles à l'état solide vu la présence d'une courbe de miscibilité solide-solide côté Zr
 V est partiellement miscible dans Zr^B vu la présence d'une courbe de miscibilité solide-solide côté V

V est immiscible dans Zr^a car absence de c. de miscibilité pour $T < 1136 \text{ K}$

3) Que représentent les points C et D ?

C représente le maximum de solubilité de Zr dans V
 D " " " " " " " " V " Zr^B

4) Quel est le type de fusion du composé intermédiaire stœchiométrique C_1 ? Donner les caractéristiques de ce composé.

C_1 a une fusion non congruente. Il est composé de 33% de Zr et se décompose à 1573 K pour donner un liquide à 47% de Zr et une solution sd à 5% Zr (en C)

5) Trouver sa formule.

$$x_{Zr}^{C_1} = 0,33 = \frac{n_{Zr}^{C_1}}{n_T} \quad \text{et} \quad x_V^{C_1} = 0,67 = \frac{n_V^{C_1}}{n_T}$$

$$\Rightarrow \frac{n_V^{C_1}}{n_{Zr}^{C_1}} = \frac{67}{33} = 2 \Rightarrow 2n_{Zr}^{C_1} = n_V^{C_1} \Rightarrow C_1 = ZrV_2$$

6) Indexer les domaines numérotés 1, 2, 3 et 4.

(1): S_{Zr} : solution sd riche en Zr
 (2) S_V : " " " "
 (3) L (liquide) + C_1 (composé intermédiaire)
 (4) C_1 + S_{Zr}

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

Il s'agit du liquidus.

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

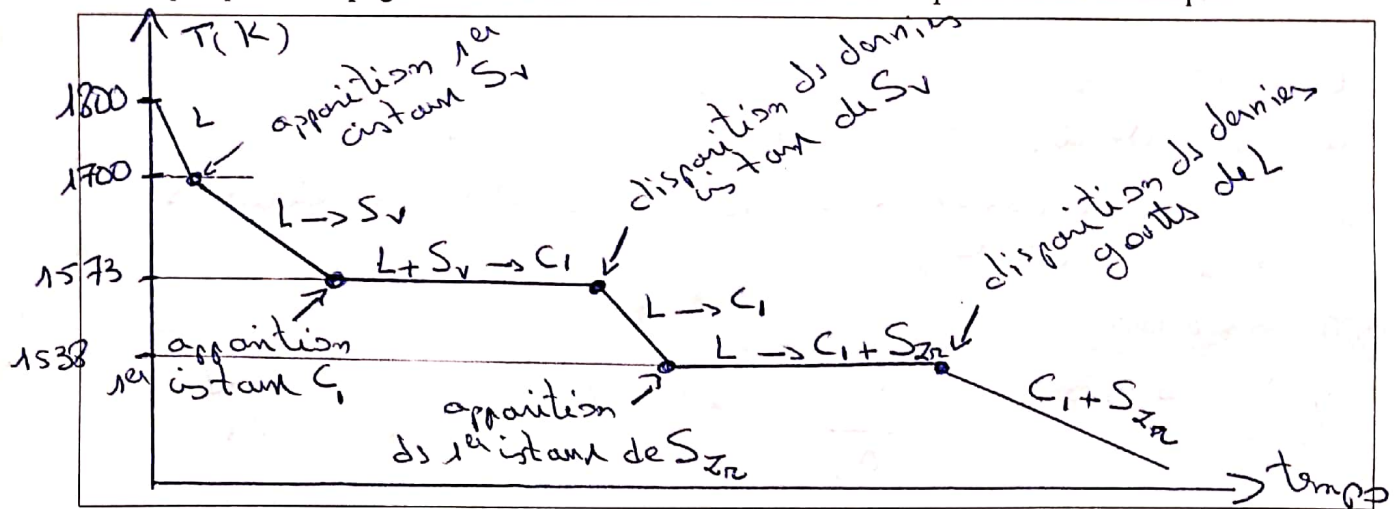
$T: 1573 K$ palier péritectique $L + S_V \rightleftharpoons C_1$
 $T = 1538 K$ " eutectique : $L \rightleftharpoons C_1 + S_{Zr}$

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

$$\begin{cases} x_{Zr} = 0,4 = \frac{n_{Zr}}{n_{Zr} + n_V} = \frac{1}{1 + n_V/n_{Zr}} = \frac{1}{1 + \frac{m_V/M_V}{m_{Zr}/M_{Zr}}} \\ m = m_{Zr} + m_V \end{cases}$$

$$\Rightarrow m_V = \frac{M_V m}{M_V + M_{Zr} \left(\frac{x_{Zr}}{1 - x_{Zr}} \right)} = 45,57 g \Rightarrow m_{Zr} = 54,43 g$$

10) Ce mélange est porté à 1800 K puis refroidi à 1200 K. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique qui accompagne ce refroidissement en commentant chaque accident thermique.



Concours PC 2017

Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant * signifie corps pur.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K.mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- $(R \times T) / F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$.
- Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

Masses molaire (g.mol^{-1}) :

Dysprosium (**Dy**) = 162,5 ; Brome (**Br**) = 80,0; Lithium (**Li**) = 7,0.

Potentiel standard redox à 298 K et à pH = 0 : $\text{Dy}^{3+}/\text{Dy}_{(\text{sd})}$: -2,35 V.

À 298 K,

- Produit de solubilité de $\text{Dy}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$: $K_s = 1,41 \cdot 10^{-22}$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

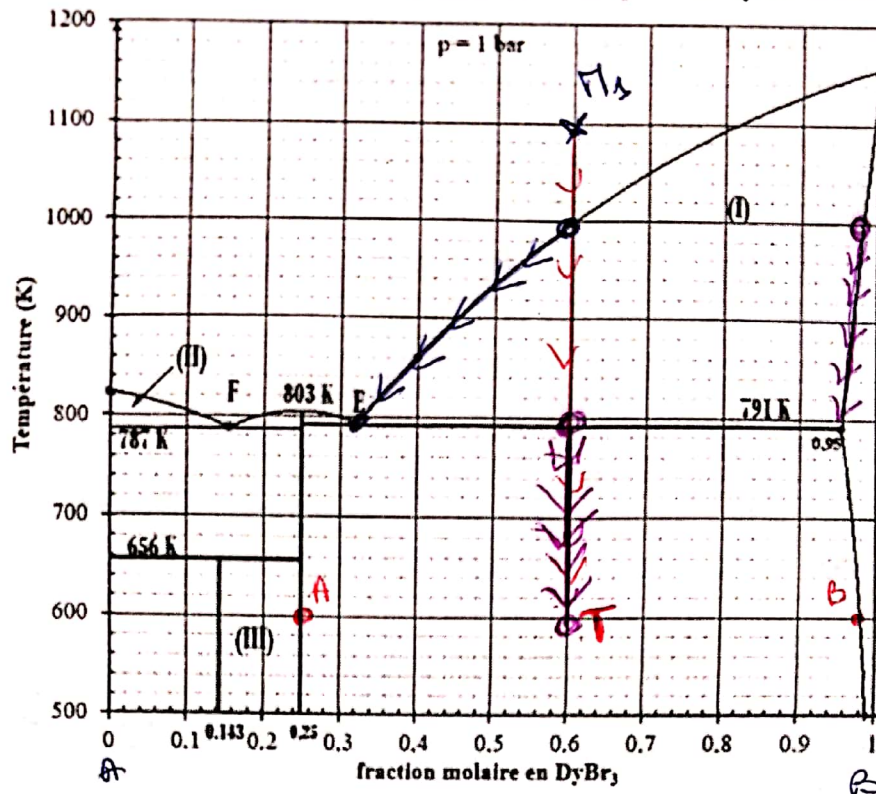
III. Diagramme d'équilibre solide-liquide LiBr-DyBr₃

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre solide liquide du système LiBr-DyBr₃.

⇒ Liq
⇒ sde
⇒ mélange

A = LiBr

B = DyBr₃



- 1) Déterminer la formule chimique de chacun des composés définis présents dans ce diagramme, 2) la nature de leur fusion et 3) les phases présentes dans les domaines (I), (II) et (III)

$$1) \quad x_B^{C_1} = 0,143 \quad \text{et} \quad x_A^{C_1} = 0,857 \quad \Rightarrow \quad \frac{n_A}{n_B} = \frac{857}{143} \approx 6$$

$$\Rightarrow \quad \frac{n_A}{6} = \frac{n_B}{1} \quad \Rightarrow \quad A_6 B_1 \Rightarrow C_1 = Li_6 Br_9 Dy$$

$$x_B^{C_2} = 0,25 \quad \text{et} \quad x_A^{C_2} = 0,75 \quad \Rightarrow \quad \frac{n_A}{n_B} = \frac{75}{25} = 3$$

$$\Rightarrow \quad \frac{n_A}{3} = \frac{n_B}{1} \quad \Rightarrow \quad A_3 B_1 \Rightarrow C_2 = Li_3 Br_6 Dy$$

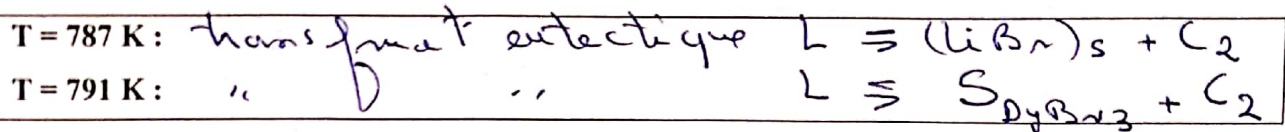
2) C₁ a fusion non congruente et C₂ a fusion congruente

3) (I) L (liquide) + S_B (s^o sol riche en B) (II) L + A₅ (solide pauvre en A) (III) C₁ + C₂

- 4) Quelle est la solubilité de LiBr dans DyBr₃ à la température 600 K ?

à 600 K le maximum de solubilité de A ds B correspond à $x_B = 0,98 \Rightarrow x_A = 0,02$

5) Donner pour chacune des températures suivantes, la nature de la transformation et l'équation correspondante.



6) On part d'un mélange liquide de masse totale 1000 g, contenant 126 g de LiBr et 874 g de DyBr, qu'on refroidit de la température 1100 K jusqu'à la température 600 K.

6-a) Déterminer la composition molaire du mélange initial et placer son point représentatif M1 sur le diagramme.

$$x_B = \frac{n_B}{n_T} = \frac{1}{1 + \frac{n_A}{n_B}} = \frac{1}{1 + \frac{m_A/M_A}{m_B/M_B}}$$

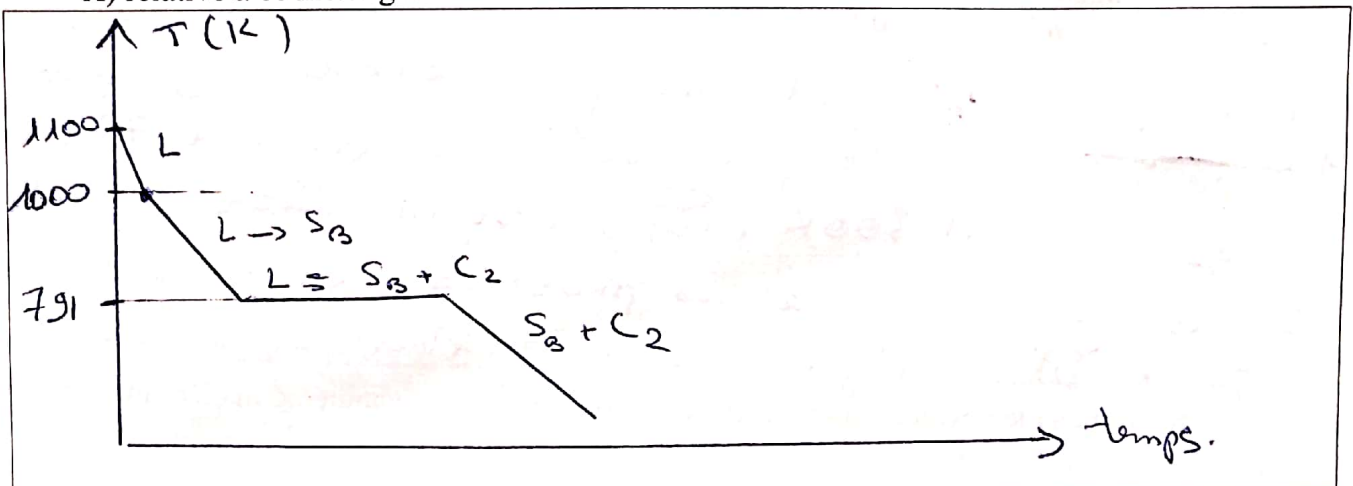
avec $M_A = 87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_B = 402,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Rightarrow x_B = 0,6$. (voir Diagramme pour le point M1 représentatif du mélange.)

6-b) Représenter sur le diagramme les chemins suivis par les points représentatifs des phases liquide et solide(s) au cours de ce refroidissement. (Utiliser des couleurs différentes).

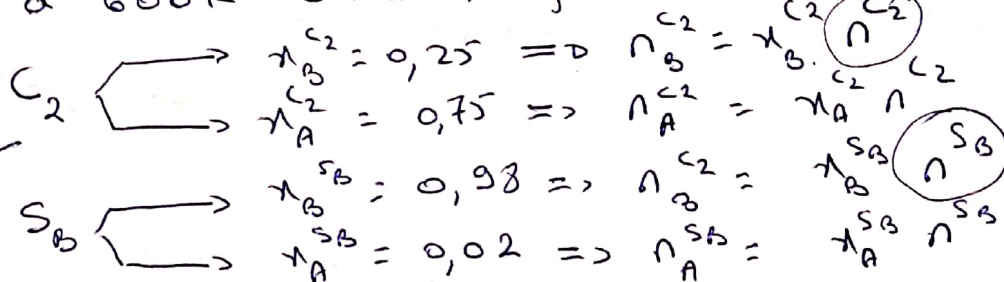
A répondre sur le diagramme.

6-c) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement (de 1100 K jusqu'à 600 K) relative à ce mélange.



6-d) Calculer la quantité de matière (en mole) des différents composés dans chaque phase à la température 600 K.

à 600 K on est en présence de 2 phases :



2 équations à 2 inconnues n^{C_2} et n^{S_B}

1^{ère} équation : Bilan de matière : $n^T = n_A^T + n_B^T \Rightarrow$

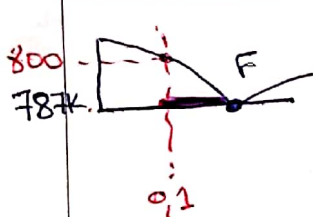
$$n^T = \frac{m_A^T}{M_A} + \frac{m_B^T}{M_B} = 3,62 \text{ mols}$$

2^{ème} équation : RSI mais imposant $n' = 4 n^{C_2}$
 $\overline{AT} n' = \overline{BT} n^{S_B}$ (voir diagramme)

$$\Rightarrow \begin{cases} 3,62 = n' + n^{S_B} \\ (0,6 - 0,25) n' = (0,98 - 0,6) n^{S_B} \end{cases} \Rightarrow \begin{aligned} n^{S_B} &= 1,73 \text{ mols} \\ n' &= 1,89 \text{ "} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow n_B^{C_2} = 0,118 \text{ mols}, n_A^{C_2} = 0,352 \text{ mols}, n_B^{S_B} = 1,695 \text{ mols} \text{ et } n_A^{S_B} = 0,035 \text{ mols}$$

7) 7-a) Comment peut-on procéder pour obtenir du LiBr solide pur à 700 K, à partir du mélange solide de composition $X_{DyBr_3} = 0,1$



Il faut chauffer le solide jusqu'à une température comprise entre 787 K et 800 K. On obtient alors 2 phases :

1 phase liquide (L) et une phase solide de (LiBr) pur. Il suffit alors de filtrer pour avoir le cristal.

7-b) A quelle température doit-on procéder pour obtenir la quantité de matière maximale de LiBr solide pur ? Justifier la réponse.

En chauffant jusqu'à 787 K car à cette température le segment représentant le barycentre solide (LiBr) est le plus grand (voir schéma en 7-a)