

Equilibres liquide-vapeur

Exercice 1 (2,5 pts)

1/ Solution liquide A-B idéale si interactions intermoléculaires A-A, B-B, et A-B de même nature.
 D'où : Obéit à la loi de Raoult $p_A = x_A \cdot p_A^*$ et $p_B = x_B \cdot p_B^*$ (**loi de Raoult**) (0,25)
 La vapeur au-dessus du liquide est un gaz parfait (obéit à la **loi de Dalton**) (0,25)
 Pas de variation de volume de mélange, pas de chaleur de mélange. (0,25 x2)

2/ $v = 2 + 2 - 2 = 2$; 2 constituants A et B, 2 paramètres physiques (p et T), 2 phases (L et V).
 Si p_T et T fixées, les compositions des phases (paramètres chimiques) x_B et y_B sont fixées. (0,5)
 $x_A \cdot p_A^* + x_B \cdot p_B^* = p_T$ d'où $x_B = (p_T - p_A^*) / (p_B^* - p_A^*)$ et $y_B = x_B \cdot p_B^* / p_T$ (0,75 + 0,25)

Exercice 2 (8 pts)

1/ Tracé du diagramme (1) (-0,25 par erreur)

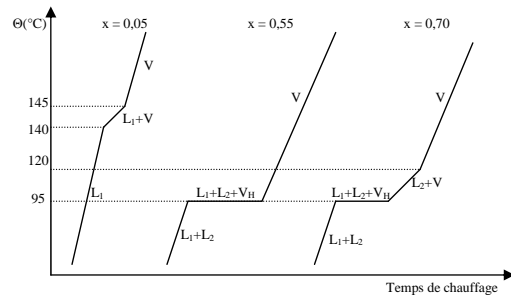
2/ Nom des courbes (démixtion, ébullition, rosée), nature(s) de la (ou des) phase(s) et variance dans chaque domaine, nom du point particulier (hétéroazéotrope) (2) (-0,25 par erreur ou omission)

3/ 2 moles à $x_D = 0,40$ à 80°C : domaine $L_1 + L_2$ avec $x_{L1} = 0,2$ et $x_{L2} = 0,9$
 Règle des moments chimiques : $n_{L1} = 1,429$ mol et $n_{L2} = 0,571$ mol (2 x 0,5)
 D'où $m_{L1} = 1,429 (0,2 \times 160 + 0,8 \times 125) = 188,7$ g (0,25)
 $m_{L2} = 0,571 (0,9 \times 160 + 0,1 \times 125) = 89,3$ g (0,25)

4/ 100 g à $w_D = 0,07$ à 65°C. Calcul de la fraction molaire en D, x_D , du mélange:
 7g de D soit $n_D = 7/160 = 0,044$ mol de D et 93g de C soit $n_C = 93/125 = 0,744$ mol de C,
 soit $x_D = 0,044 / 0,788 = 0,056$: il n'y a donc (cf diagramme) qu'une phase liquide L_1 à 65°C.
 Il faut atteindre $x_D = 0,13$ pour qu'un trouble apparaisse à 65°C.
 Soit n_D (ajouté) tel que : $(n_D(ajouté) + 0,044) / (0,744 + 0,044 + n_D(ajouté)) = 0,13$
 n_D (ajouté) = 0,065 mol à 0,067 mol et m_D (ajouté) = **10,5 à 10,7 g** (selon les arrondis) (0,5)

Ou calcul direct de $m_D(aj)$ telle que $0,13 = \frac{0,044}{0,788 + \frac{m_D(aj)}{160}}$ d'où $m_D(aj) = 10,7$ g

5/ Courbes d'analyse thermique ($x_D = 0,05$ $x_D = 0,55$ $x_D = 0,70$)



3 x 0,25 pour allures des courbes

3 x 0,25 pour les pentes relatives des "segments"

3 x 0,25 pour les températures aux ruptures de pente

3 x 0,25 pour les phases sur les "segments"

Equilibres liquide-solide

Exercice 1 (2 pts)

1/ Point eutectique : Coordonnées (T, x) du point pour lequel 3 phases (1 liquide et 2 solides) coexistent en équilibre (v = 1). Donc T et compositions des phases fixées à p fixée (v' = 0). (0,5)

Mélange eutectique = mélange des deux solides de point de fusion le plus bas.

2/ Loi de Raoult : $\Delta T = k_1 \cdot m_2$ Attention aux indices ! (0,25)

Conditions : solutions diluées (ou ΔT faible) (0,25)

($\Delta_{fus}C_p$ négligeables, solution liquide idéale, cristaux de solvant pur, ... non demandées)

3/ $m_2 = \frac{n_2}{m_1} = \frac{P_2}{M_2 \cdot m_1} = 0,781 \text{ mol.kg}^{-1}$ (2 x 0,25) (valeur + unité) (Rem : intermédiaire non demandé)

$k_1 = \frac{\Delta T}{m_2} = 1,86 \text{ K.kg.mol}^{-1}$ (2 x 0,25) (valeur + unité) (ou 0,75 + 0,25 si sans valeur précédente)

Exercice 2 (7,5 pts)

- 1/ 1 - Sol + Liq : Point de fusion Au
 2 - Au(s) + Si(s) + Liq : Point eutectique (I)
 3 - Sol + Liq : Point de fusion Si (-0,25 par erreur/omission)
 4 - Liq 5- Liq + Au(s) 6- Liq + Si(s) 7- Au(s) + Si(s)

2/ Définition : Liquidus et solidus : courbes de séparation entre domaines :

Liquidus = limite inférieure d'existence du liquide seul (0,25)

Solidus = limite supérieure d'existence du (ou des) solide(s) seul(s) (0,25)

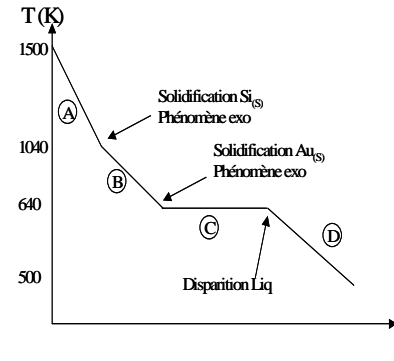
Accepter : **Liquidus** : courbe donnant la composition du liquide en équilibre avec le solide.

Solidus : courbe donnant la composition du solide en équilibre avec le liquide.

Tracé (voir diagramme) : **liquidus** : segments point 1 - point 2 et point 2 - point 3 (0,25)

solidus : horizontale à T_{eut} (absente si 2^{ème} définition) + les segments verticaux (T_{eut} - point 1) et (T_{eut} - point 3), (0,25 si accord avec la définition donnée)

3/ a/ M : $n_{Si} = 0,5$ mol et $n_{Au} = 0,5$ mol, $n_T = 1$ mol d'où $x_{Si} = 0,5$ (0,25)



- A: Liq (v=2)
- B: Liq + Si(s) (v=1)
- C: Liq + Si(s) + Au(s) (v=0)
- D: Si(s) + Au(s) (v=1)

0,25 pour l'allure du tracé,
 0,25 pour les températures,
 0,25 pour les natures des phases, 2 x 0,25 pour la justification des discontinuités (phénomènes exothermiques)

b/ Entre 1040 et 640°C, la composition du liquide varie de $x_{Si} = 0,5$ à $x_{Si} = 0,19$ (0,5) (liquidus)

c/ À T = 780 K, on aura 1 seule phase pour **0,150** ou 0,155 $\leq x_{liq} \leq 0,295$ ou **0,300** (2 x 0,25) (Accepter l'une ou l'autre des 2 valeurs max et min ci-dessus, en raison de l'épaisseur du liquidus)

Valeur max : pour $x_{liq} = 0,150$ $n_{Au}(ajouté) = 2,333$ mol et $m_{Au}(ajoutée) = 459,7$ g (0,25 + 0,25)

ou $x_{liq} = 0,155$ $n_{Au}(ajouté) = 2,226$ mol et $m_{Au}(ajoutée) = 438,5$ g

Valeur min : pour $x_{liq} = 0,300$ $n_{Au}(ajouté) = 0,667$ mol et $m_{Au}(ajoutée) = 131,3$ g (0,25 + 0,25)

ou $x_{liq} = 0,295$ $n_{Au}(ajouté) = 0,695$ mol et $m_{Au}(ajoutée) = 136,9$ g

Ou calcul direct de $m_{Au(aj)}$ telle que $x_{liq} = \frac{0,5}{1 + \frac{m_{Au(aj)}}{197}}$ d'où $m_{Au(aj)} = \frac{(0,5 - x_{liq}) \times 197}{x_{liq}}$

d/ On se déplace vers la gauche du diagramme (zone 5), au milieu du segment joignant les compositions des phases en présence soit $x_{Si} = 0,150$ et $x_{Si} = 0$. (0,25)

Donc on veut au final : $x_{Si(M)} = 0,075$ (0,25)

Pour $x_M = 0,075$, $n_{Au}(ajouté) = 5,667$ mol et $m_{Au}(ajouté) = 1113,3$ g (0,25 + 0,25)

(Ou calcul direct de la masse d'or ajoutée (cf formule de c))

e/ On veut $x_{Si} = 0,190$ (0,5)

soit $n_{Au}(ajouté) = 1,632$ mol et $m_{Au}(ajouté) = 321,4$ g (0,25 + 0,25)

(Ou calcul direct de la masse d'or)

Diagramme isobare L-S pour les mélanges Au-Si

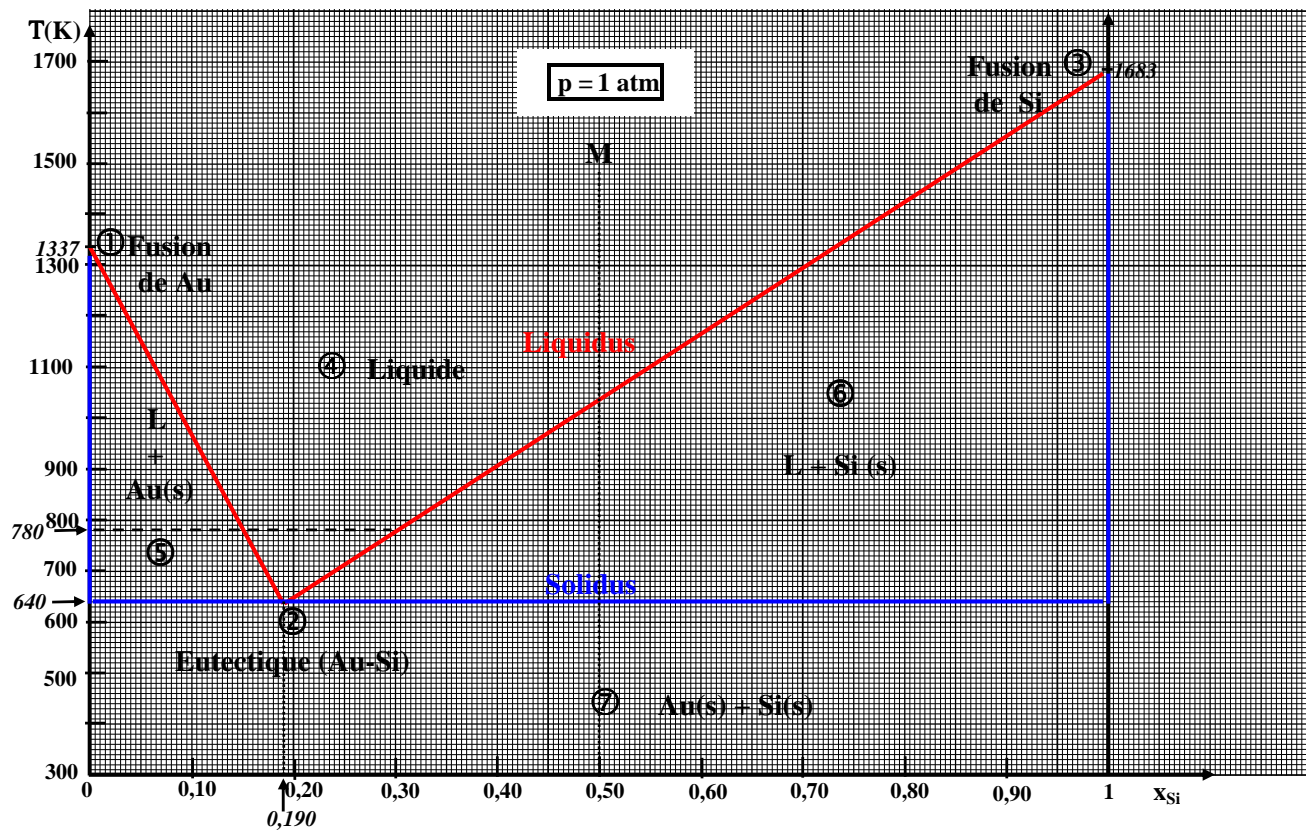
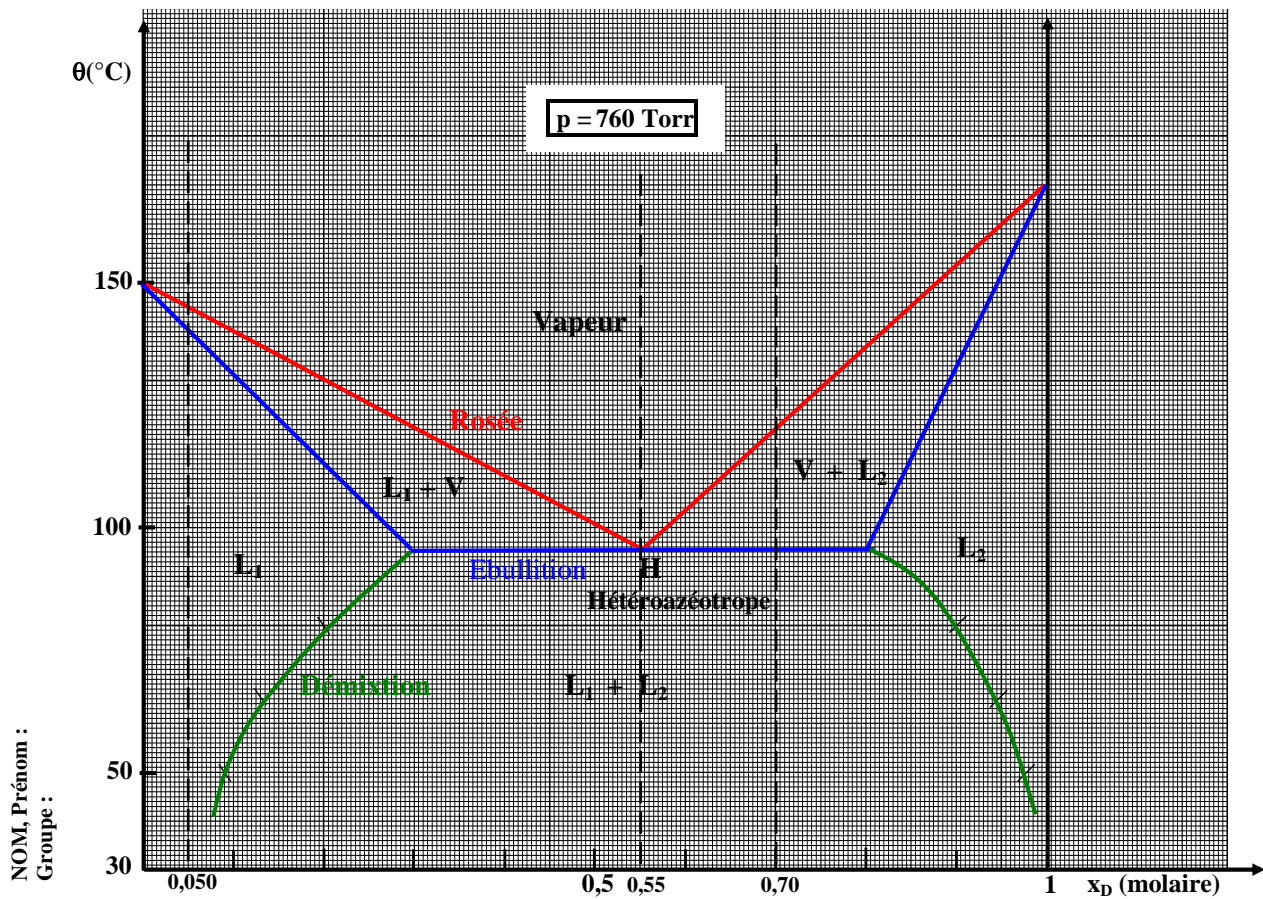


Diagramme isobare L - V pour les mélanges de C et D



Feuille à rendre (complétée) avec la copie.

NOM, Prénom :
Groupe :