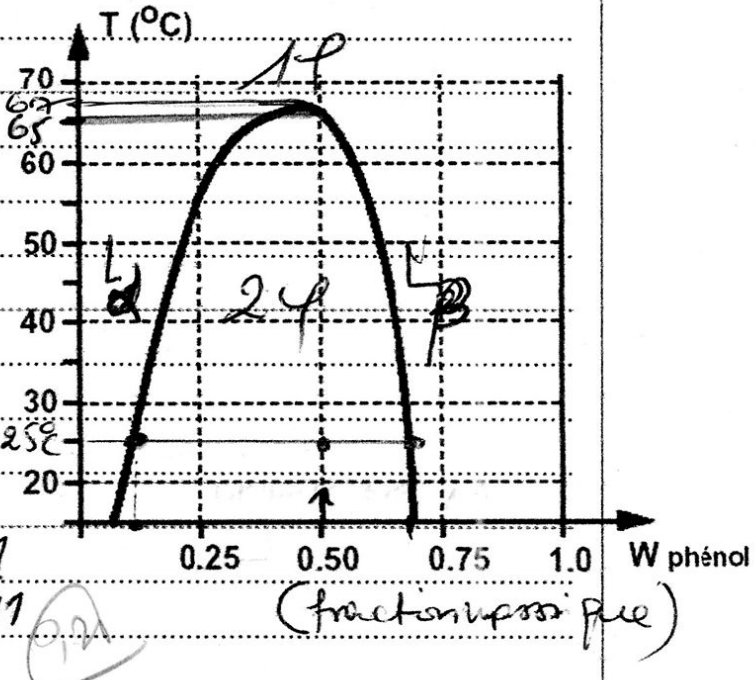
L3/4 (2025) Solution / Examen thermo des équilibres

Exo ①: Diagramme eau/phénol (Lip/Lip).

A) 1) $m_1 = 50\,g$, $m_2 = 50\,g$ } équimassique

$\Rightarrow \omega_1 = \omega_2 = \frac{50}{100} = 0,5$ (0,25)



L_α — M — L_β

0,11 — 0,5 — 0,7 (≈ 0,25)

$m_{tot} = 100\,g$ (0,25)

$\frac{m_{L_\beta}}{m_{tot}} = \frac{\overline{L_\alpha M}}{\overline{L_\alpha L_\beta}} = \frac{0,5-0,11}{0,7-0,11}$ (0,25) (0,25)

$\simeq 0,66 \Rightarrow m_{L_\beta} = 0,66 \times m_{tot}$

$= 0,66 \times 100 = 66\,g$ (0,25)

$\frac{m_{L_\alpha}}{m_{tot}} = \frac{\overline{ML_\beta}}{\overline{L_\alpha L_\beta}} = \frac{0,7-0,5}{0,7-0,11} \simeq 0,339$ (0,25)

$\Rightarrow m_{L_\alpha} = 0,339 \times 100 = 33,9\,g \simeq 34\,g$ (0,25)

(ou bien: $m_{L_\alpha} = m_{tot} - m_{L_\beta} = 100 - 66 = 34\,g$)

$m_{tot} = 100\,g$

riche en eau L_α : $m_{L_\alpha} = 34\,g$ — L_β riche en phénol : $m_{L_\beta} = 66\,g$

$m_{1\alpha} = 0,339 \times 34$ (0,25) — $m_{2\alpha} = 0,11 \times 34$ (0,25)

$m_{1\alpha} = 30,26\,g$ — $m_{2\alpha} = 3,74\,g$

L_β : ① eau : $m_{1\beta} = 0,3 \times 66 = 19,8\,g$ (0,25) ; ② phénol : $m_{2\beta} = 0,7 \times 66 = 46,2\,g$ (0,25)

↳ ou bien: $66 - 46,2 = 19,8\,g$

(2)

2) Pour obtenir une seule phase, il faut chauffer ce mélange à $T = 65°C$ (et plus) "à partir de 65°C." (0,25)

3) T° critique supérieure : $T_{cs} \simeq 67°C$: correspond à la T° de dissolution supérieure (les deux phases liquides deviennent identiques) (0,25)

à $T \geq T_{cs}$: le système est un mélange liquide binaire unique (homogène 1φ) (0,25)

Exo 2 : B) Diagramme Toluène/eau : (immiscible totalement)

1) A : 2φ liquide (0,25) C : Toluène(l) + V(eau + toluène) (2φ) (0,25)

B : eau(l) + Vapeur(eau + toluène) (2φ) (0,25) D : Vapeur (1φ) (0,25)

$T_{eb}(eau) = 100°C$ (0,25)

$T_{toluène}) = 110,6°C$ (0,25) (111°C : acceptée).

2) l'hétérozéotrope : H (0,45 , 84°C) (0,25) (0,25)

Variance : En ce pt, 3 phases sont présentes, (0,25)

(eau(liq) + Toluène (liq) + Vapeur) → eau(V) ; Toluène(V).

Donc : $V = (N - r) + 2 - \varphi$ (0,25) (devient 1 : puisque P = cste)

N : nbre de constituants = 4
r : nbre de relation = 2 (0,50)
φ = 3

$\Rightarrow V = (4 - 2) + 1 - 3 = 0$ (pt triple). (0,25)

Propriétés du pt H :

* le mélange des 2 liquides immiscibles bout à $T = \text{cste} = T_H$.
* la phase liquide a la même composition que la vapeur $x = y$.

3) eau / toluène (fraction molaire sur le diagramme)
① ②

$m_1 = 9\,g$, $M_1 = 18\,g/mole \rightarrow n_1 = \frac{m_1}{M_1} = 0,5$ mole

$m_2 = 9,2$; $M_2 = 92\,g/mole \rightarrow n_2 = \frac{m_2}{M_2} = 0,1$ moles

$\Rightarrow x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0,5}{0,6} = 0,833 \simeq 0,83 \rightarrow$ diagramme à $T = 25°C$

chauffer $\Rightarrow$

- la 1ère bulle de vapeur apparaît à $T_1 = 84°C$.

Elle a la composition de l'hétéroazéotrope $y = 0,45$.

- le liquide qui disparaît le premier est le Toluène à $T_2 = 84°C$ (à $T_2 = 84°C$ la dernière goutte de Toluène disparaît).

$\Rightarrow$ la vapeur a toujours la composition de l'hétéroazéotrope $y_2 = 0,45$

- à $T = 90°C$:

pour $x_M = 0,83$ en eau (composition initiale).

(V) — 0,83 — (L)

0,6 — M — 1

$\frac{n_L}{n_{tot}} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LV}} = 0,575 \Rightarrow n_L = 0,345$ mole

$\frac{n_V}{n_{tot}} = \frac{\overline{ML}}{\overline{VL}} = 0,425 \Rightarrow n_V = 0,255$ mole.

0,6 mole $= n_{tot} = n_L + n_V$ ✱

4

$n_{tot} = 0,6$ moles

$n_V = 0,255$ moles

$n_L = 0,345$ moles

$n_{V(toluène)} = 0,4 \times 0,255 = 0,102$ moles (0,2)

$n_{V(eau)} = 0,6 \times 0,255 = 0,153$ moles (0,2)

Toluène (2) → $n_{L(toluène)} = 0$ (0,2)

eau (1) → $x_{eau(\ell)} = 100\%$ ⇒ $n_{L(eau)} = 0,345$ mols (0,2)

→ On a bien en effet $n_{V(toluène)} = n_V - n_{V(eau)} = 0,255 - 0,153 = 0,102$ moles

Exercice 2 :

A)

1 - Le composé $MgZn_2$ est un composé défini à fusion congruente.

- On parle d'une fusion congruente si le composé reste stable sous forme solide jusqu'à sa température de fusion, sans se décomposer avant.

2 - Les critères de formation de la solution métallique solide idéale des deux métaux Ni-Cu :

Pour avoir une solution métallique solide idéale, il faut que :

- Les deux éléments soient proches l'un de l'autre au tableau périodique
- Les deux éléments doivent avoir des rayons atomiques rapprochés
- Le deux éléments cristallisent dans le même systèmes cristallin.
- Ne réagissent pas chimiquement et forme une seule phase à l'état solide et l'état liquide.

B)

1) La courbe de liquidus qui apparaît sur le diagramme indique la composition de la phase liquide en équilibre avec la phase solide. On peut donc donne la nature des phases et leur état dans les quatre domaines :

• Domaine II: As et Pb liquides;

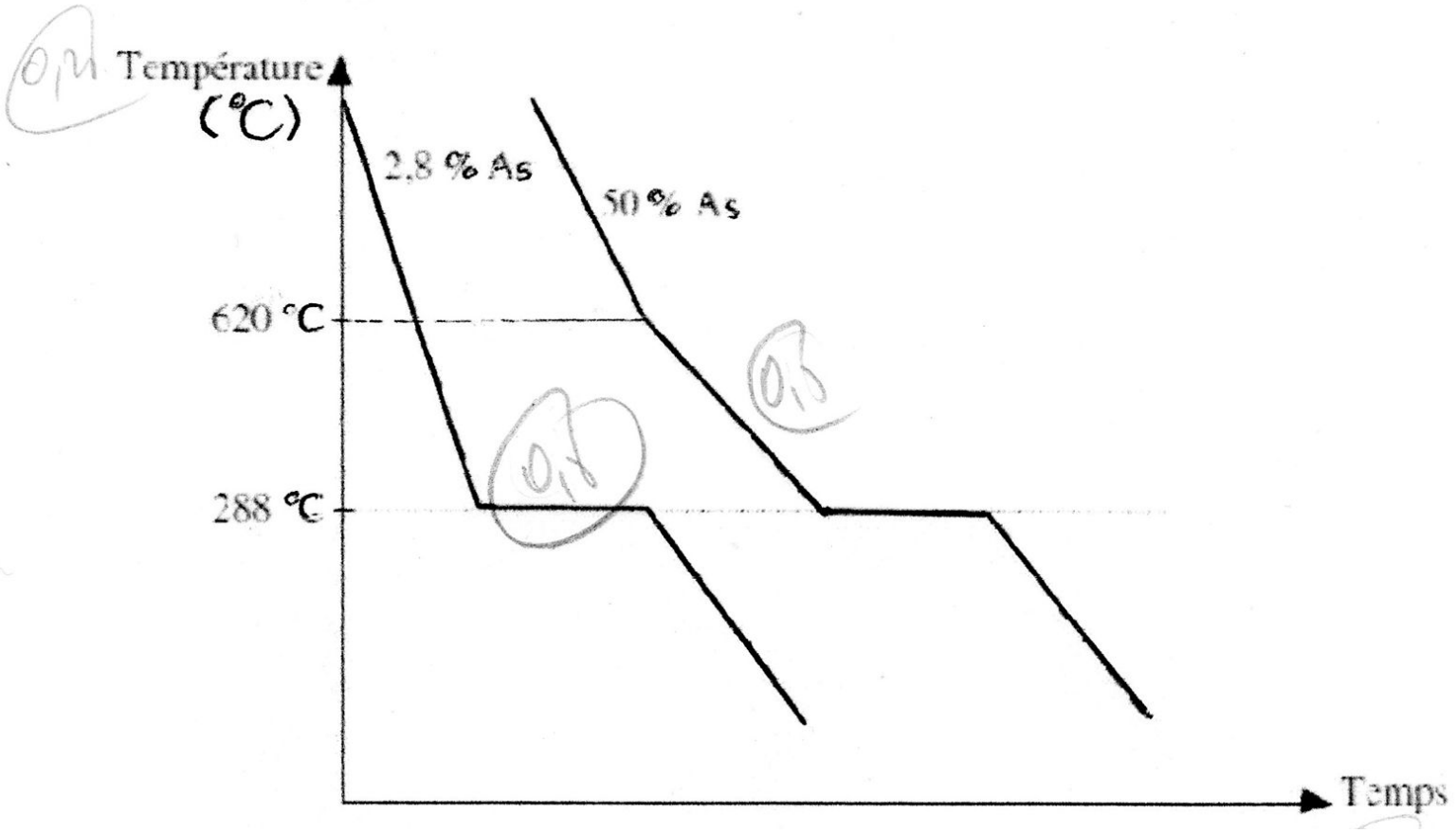
• Domaine I: liquide avec As et Pb, et Pb solide;

• Domaine III: liquide avec As et Pb, et As solide;

• Domaine IV: deux phases solides avec As et Pb.

2) Le fait qu'il existe deux phases solides dans le domaine IV montre que les alliages arsenic-plomb sont hétérogènes.

3) L'alliage à 2,8% d'arsenic correspond à l'eutectique, c'est-à-dire à la composition du liquide ayant la température de solidification la plus faible. Nous pouvons également dire que le mélange eutectique se solidifie à une température bien définie.

(6)

4) La différence dans les courbes de refroidissement viendra de la composition particulière de l'eutectique qui se solidifie en un seul palier, alors que le mélange à 50 % présentera un changement de pente avant d'atteindre le palier de solidification complète. En résumé, la courbe de refroidissement du mélange eutectique ressemble à celle d'un corps pur.