

Travaux dirigés

# Équilibre des changements de phase

---

L3 Chimie

2021/2022

### Constantes utiles - Unités et facteurs de conversion

1 calorie	= 4.184 J
1 J	= 1 kg.m <sup>2</sup> .s <sup>-2</sup>
1 N	= 1 kg.m.s <sup>-2</sup> = 1 J.m <sup>-1</sup>
1 Pa	= 1 kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-2</sup> = 1 N.m <sup>-2</sup> = 1 J.m <sup>-3</sup>
1 atm	= 101 325 Pa = 1013.25 hPa = 1.01325 bar = 760 Torr = 760 mmHg = 14.69596 psi
1 W	= kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-3</sup> = J.s <sup>-1</sup>
R constante des gaz parfaits	= 8.31451 J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> = 0.0820578 L.atm.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
N <sub>A</sub> constante d'Avogadro	= 6.02214.10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>

### Unité du système international

Mètre	m
Kilogramme	kg
Seconde	s
Kelvin	K
Mole	mol
Joule	J
Newton	N
Pascal	Pa
Watt	W

### Expression de la concentration

Molarité	mol.L <sup>-1</sup>
Molalité	mol.kg <sup>-1</sup>

### Conditions normales de température et pression (CNTP)

Pression normale	1 atm
Température normale	273,14 K soit 0°C
Volume molaire d'un gaz	22,4 L.mol <sup>-1</sup>

*Remarque:* les anglo-saxons utilisent l'abréviation STP (Standard Temperature and Pressure conditions)

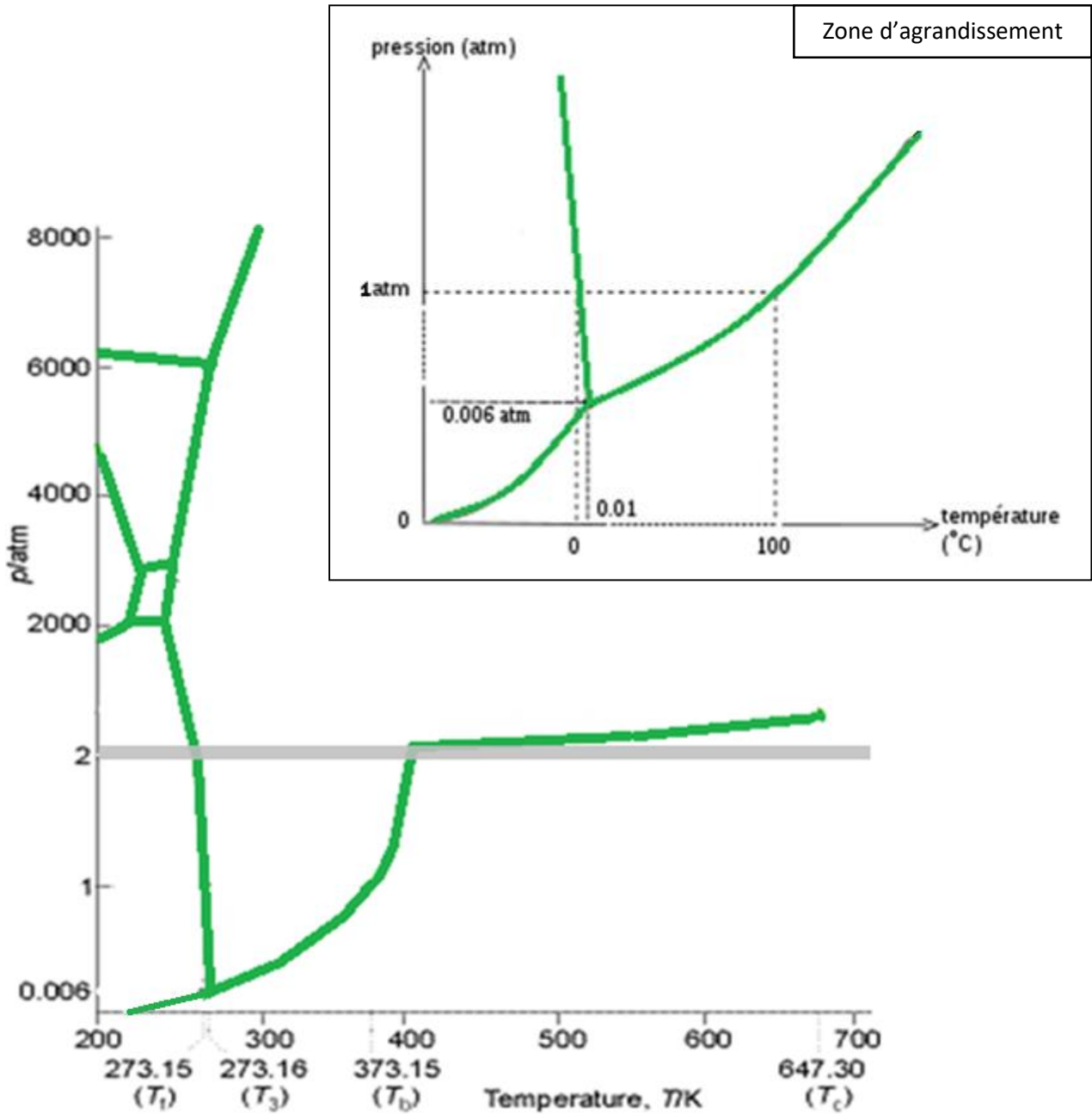
### Conditions standard (CS)

Pression standard	1 bar
Pas de température standard	

## I. EQUILIBRES DE CHANGEMENTS DE PHASE DES SUBSTANCES PURES

### *Exercice 1 : Diagramme de phase de l'eau*

Remplir et commenter le diagramme de phase de l'eau pure avec le nom des phases dans les différents domaines et le nom des points remarquables.



**Exercice 2 : Analyse thermique des transitions de phase**

Décrivez les changements physiques subis par un échantillon d'eau initialement à 1 atm et 400 K lorsqu'il est refroidi à pression constante jusqu'à 260 K. Donnez l'apparence de la courbe d'analyse thermique (température en fonction du temps).

**Exercice 3 : Stabilité des phases et transitions de phase**

Equilibre et potentiel chimique : Comment évolue le potentiel chimique en fonction de la pression de chaque côté du **point normal (1 atm)** d'ébullition de l'eau ? Les masses volumiques de l'eau liquide et gazeuse à 100°C sont respectivement 0,958 g/cm<sup>3</sup> et 0,598 g/L. Calculer la différence de potentiel chimique entre l'eau gazeuse et l'eau liquide à 1,2 atm et 100°C. Quelle est la phase stable sous ces conditions ?

**Exercice 4 : Position des frontières de phase**

Effet de la pression sur  $T_{\text{éb}}$  : A l'aide de la relation pression-altitude ci-dessous et des équations de Clapeyron, donnez la dépendance en pression et température de la température d'ébullition et prédisez la température d'ébullition de l'eau à 3000 m et 20°C.

- ♦  $P = P^{\circ} \exp(-Mgh/RT)$
- ♦ On donne l'enthalpie de vaporisation de l'eau  $\Delta H^{\circ}_{\text{vap}} = 40,7 \text{ kJ/mol}$ .

**Exercez-vous****Effet de la pression sur  $\mu$  et  $T_{\text{fus}}$  :**

- a) Calculez l'effet d'une augmentation de pression de 1,00 à 2,00 bars sur les potentiels chimiques de l'eau liquide et de l'eau solide à 273 K. On donne sous ces conditions la densité de l'eau solide  $\rho_{\text{sol}} = 0,917 \text{ g/cm}^3$  et celle de l'eau liquide  $\rho_{\text{liq}} = 0,999 \text{ g/cm}^3$ . Commentez ce résultat.
- b) Estimez l'ordre de grandeur de l'effet de ce changement de pression sur le point de fusion de l'eau. On donne l'entropie de fusion de l'eau à 273 K :  $\Delta S_{\text{fus}} = 22 \text{ J/K/mol}$ . Commentez ce résultat.

Réponses : a)  $\Delta\mu^{\text{sol}} = 1,96 \text{ J/mol}$  et  $\Delta\mu^{\text{liq}} = 1,80 \text{ J/mol}$

b)  $\Delta T = -7,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}$

**Congélation de l'éthanol**

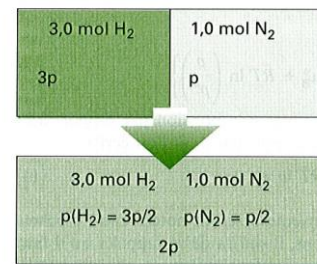
Lorsque l'éthanol gèle à -3,65°C, sa densité change de 0,789 g/cm<sup>3</sup> à 0,801 g/cm<sup>3</sup>. Son enthalpie de fusion est de 8,68 kJ/mol. Estimer le point de congélation du liquide à 100 MPa.

Réponse :  $T = 272,3 \text{ K}$

## II. THERMODYNAMIQUE DES MELANGES

### Exercice 5 : Calcul simple de fonctions de mélange

Soit un mélange en deux compartiments égaux (figure ci-contre), l'un contenant 3 mol de H<sub>2</sub> à 25°C et l'autre 1 mol de N<sub>2</sub> à la même température. Calculer l'enthalpie libre de mélange lorsqu'on retire la cloison de séparation. On suppose que les gaz sont parfaits.



### Exercice 6 : Calcul avancé ; les fonctions d'excès

Soit une solution binaire méthane-propane à  $T = 344,15$  K dont l'enthalpie libre d'excès a pu être représentée par une expression de type  $\Delta G^{\text{Excès}} = nRT A_{12} \chi_1 \chi_2$  avec un coefficient empirique  $A = 0,084$  et  $n$  le nombre totale de mole. Calculez les coefficients d'activité pour un mélange équimolaire. Le mélange est-il proche de l'idéalité ?

On donne les outils mathématiques suivants :

Dérivée de  $u(x)v(x) = u'(x)v(x) + u(x)v'(x)$

Dérivée de  $1/u(x) = -u'(x)/u(x)^2$

### Exercice 7: Les lois de Raoult

Rappeler les lois de Raoult relatives à la tonométrie, l'ébulliométrie et la cryométrie après avoir définie chacun de ces termes.

Quels sont les impacts de la présence d'un soluté sur les propriétés thermodynamiques ( $T_{\text{éb}}$ ,  $T_{\text{fus}}$  et  $P_{\text{vap}}$ ) d'un solvant ?

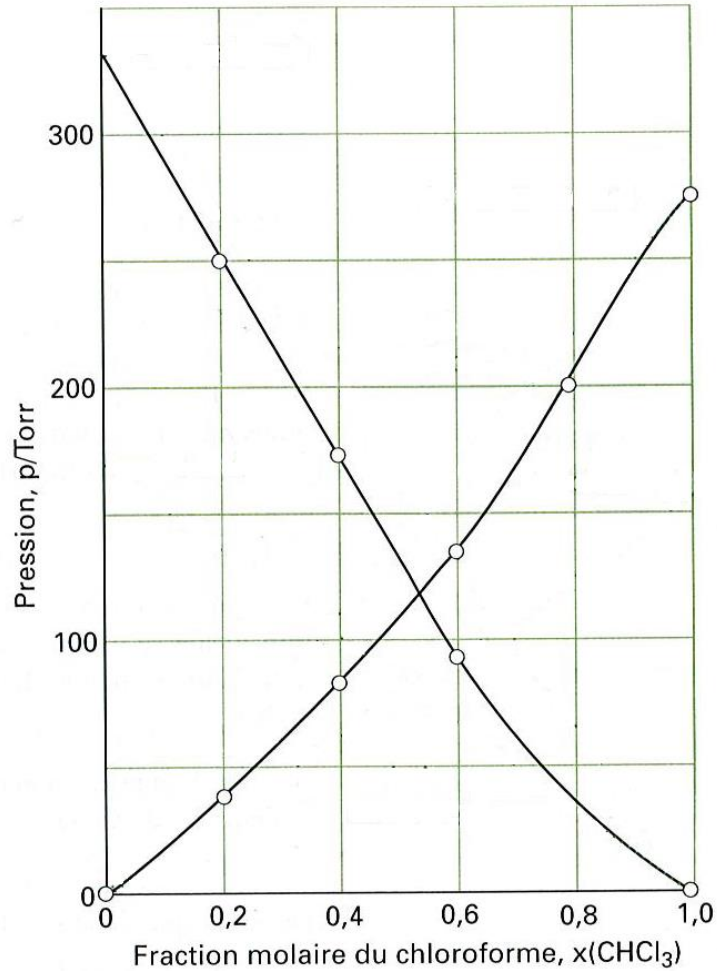
### Exercice 8 : Les lois de Raoult

La pression de vapeur saturante de chaque constituant d'un mélange de propanone et de trichlorométhane (chloroforme) a été mesurée à 35°C et reportée sur la figure page suivante.

Vérifier que le mélange suit la loi de Raoult pour le constituant excédentaire et la loi de Henry pour le constituant minoritaire. Déterminer les constantes de la loi de Henry.

### Exercice 9: Application de la loi de Henry

Evaluer la solubilité molaire (solubilité exprimée en mol/L) du dioxygène dans l'eau à 25°C et sous une pression partielle de 160 Torr (sa pression partielle dans l'atmosphère au niveau de la mer). La constante de la loi de Henry du dioxygène à 25°C vaut  $3,30 \cdot 10^7$  Torr.



### Exercez-vous

#### Entropie de mélange

L'air est un mélange de gaz (considérés comme parfaits) dont la composition est donnée ci-dessous. Calculez l'entropie de mélange lorsque de l'air synthétique est préparé à partir des gaz purs (et parfaits).

78%  $\text{N}_2$  - 21%  $\text{O}_2$  - 1%  $\text{H}_2\text{O}$

Réponse :  $\Delta_{\text{mél}}S = 4,718 \text{ J/K/mol}$

### III. Propriétés colligatives

#### Exercice 10: Pression de vapeur saturante

A 300 K, la pression de vapeur saturante du benzène ( $C_6H_6$ ) est 118,2 mmHg et celle du toluène ( $C_6H_5CH_3$ ) est 36,7 mmHg. Sachant que le mélange benzène-toluène étudié, formé avec des masses égales de constituants, est idéal, trouver les pressions partielles et la composition en masse de la vapeur.

#### Exercice 11: Ebullition

Lorsqu'on chauffe de l'eau pure, sous 1 atm, on constate que celle-ci bout à 100°C alors que pour l'eau salée (à 78,5 g sel/litre d'eau) l'ébullition ne survient qu'à 101°C. Vérifier si cette valeur correspond à celle prévue par la loi ébulliométrique de Raoult. Constante ébullioscopique de l'eau :  $K_{eb} = 0,51 \text{ K/kg/mol}$

#### Exercice 12: Cryométrie

Redémontrer la relation existant entre température de fusion d'un solvant sous les conditions standard et la présence d'un soluté exprimée (a) en fraction molaire (b) en molalité (kg/L).

Calculer la température de solidification d'un verre d'eau de volume 200 cm<sup>3</sup> sucré avec 10 g de glucose  $C_6H_{12}O_6$ .  $\Delta H_{fus(H_2O)} = 6 \text{ kJ/mol}$

Quel est l'impact de la présence d'un soluté sur la température de solidification ?

#### Exercez-vous

##### Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur du benzène est de 400 Torr à 60,6°C mais elle chute à 386 Torr lorsque l'on ajoute 19 g d'un composé organique non volatile dans 500 g de benzène. Calculez la masse molaire du composé présent.

Réponse :  $M = 82 \text{ g/mol}$

##### Cryométrie

- On dissout 13 g d'anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ) dans 0,7 L de benzène ( $C_6H_6$ ). Quelle est la température de début de congélation de la solution ?
- Quelle relation existe-t-il entre la constante cryométrique du solvant et sa chaleur latente de fusion ? Déduire des données la chaleur latente de fusion du benzène.

Données : une solution de 18 g de naphthalène ( $C_{10}H_8$ ) dans un litre de benzène commence à se solidifier à 4,70°C alors que le benzène pur se solidifie à 5,51°C. L'ensemble des opérations est effectué sous une pression constante de 1 atm. Masse volumique du benzène  $\rho_{C_6H_6} = 0,876 \text{ g/cm}^3$

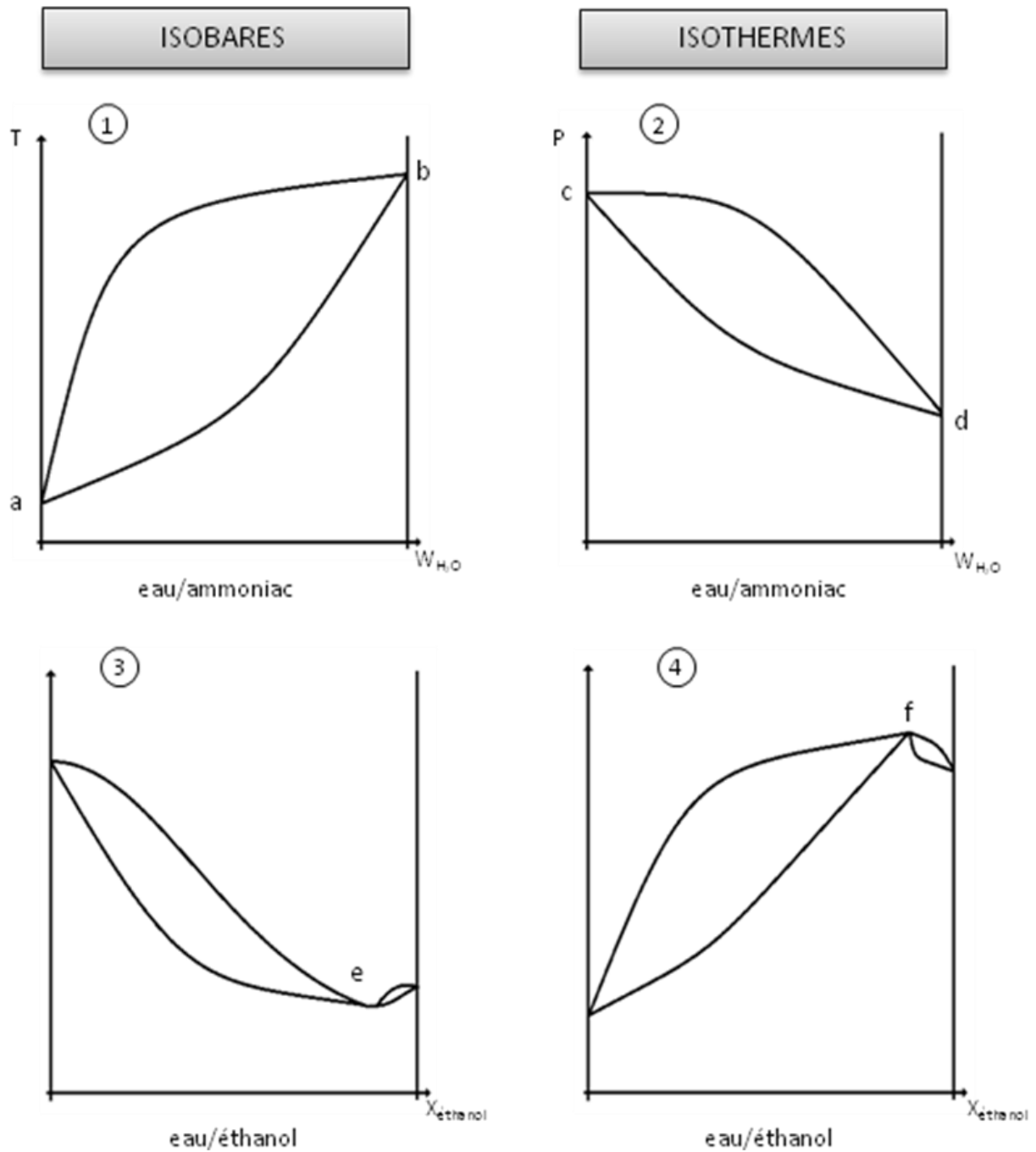
Réponses : a)  $T = 4,9 \text{ °C}$     b)  $L_f(\text{benzène}) = 9,9 \text{ kJ/mol}$

## IV. DIAGRAMMES DE PHASE DES MELANGES BINAIRES

### Exercice 13: Lecture des diagrammes binaires isobares et isothermes

A quelles phases correspondent les divers domaines plans de chaque diagramme isobare et isotherme ?

Nommer les courbes des diagrammes 1, 2, 3 et 4 et définir les points a, b, c, d e et f.





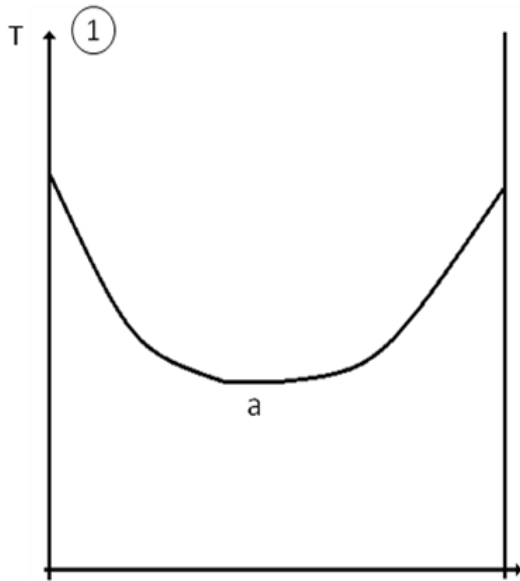
**Exercice 14: Lecture des diagrammes binaires complexes**

A quelles phases correspondent les divers domaines plans de chaque diagramme isobare?

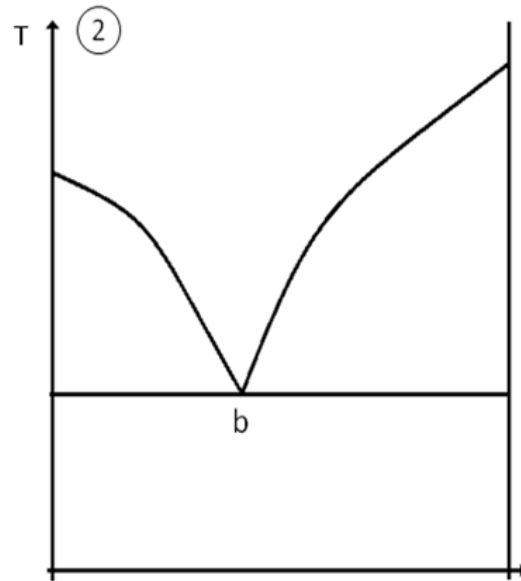
Nommer les courbes des diagrammes 1, 2, 3, 4 et définir les points a-e.

Quelles sont les particularités des points b et d?

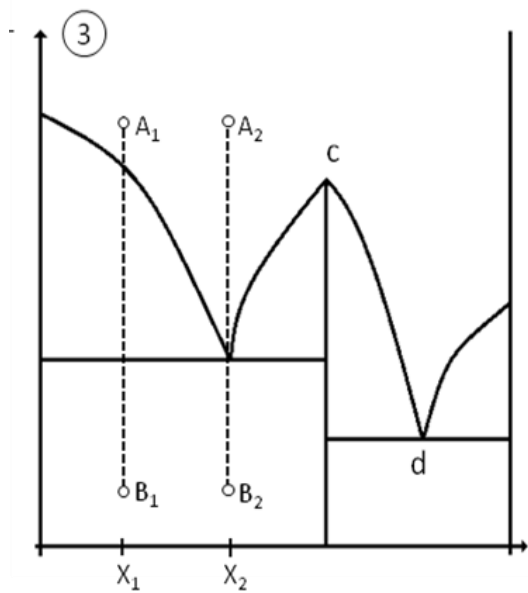
Tracer, d'après le diagramme 3, la courbe de refroidissement associée à l'abaissement de la température A-B, pour les mélanges de composition  $X_1$  et  $X_2$ .



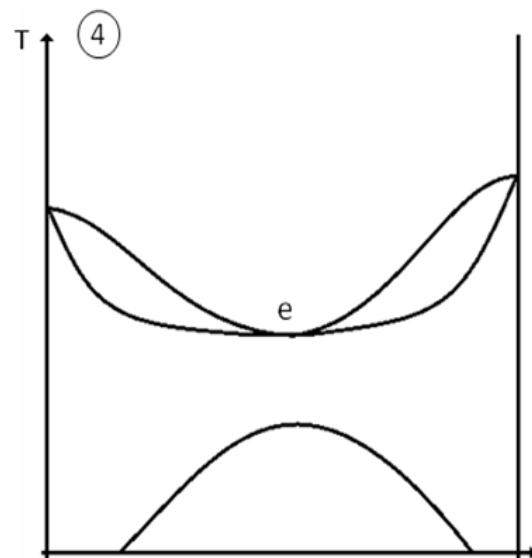
eau/méthylamine



eau/benzène



Mélange binaire A/B - diagramme solide/liquide



Mélange binaire A/B - diagramme liquide/gaz

**Exercice 15: Distillation fractionnée**

On effectue une distillation fractionnée d'un mélange eau/éthanol de composition initiale  $x = 0,20$  en éthanol. De quoi sont constitués le distillat (sortie de la colonne) et le résidu de distillation (liquide restant dans la chaudière) ?

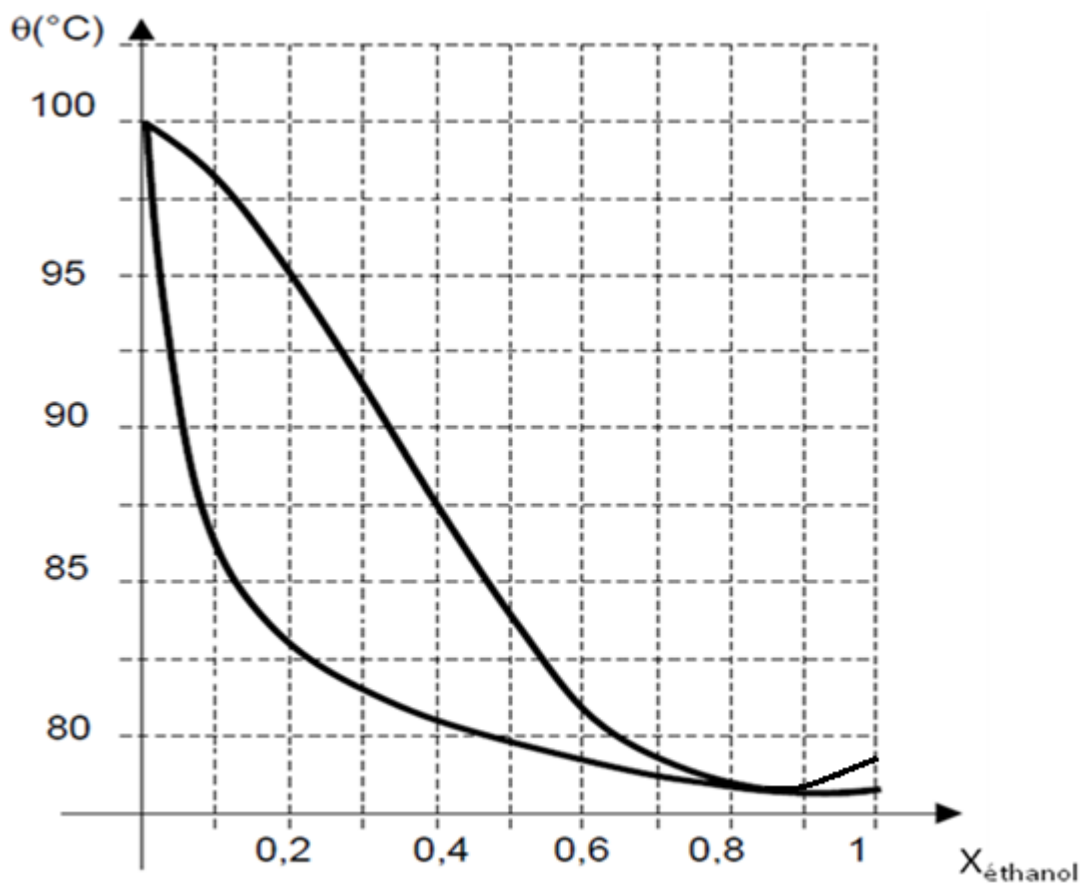
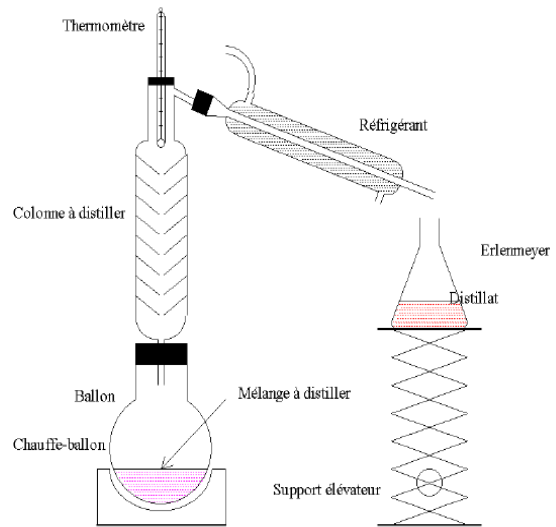


Diagramme isobare eau-éthanol (1 atm)

**Exercice 16: Tracé et lecture d'un diagramme binaire L/V**

Les données suivantes (T/Composition) ont été obtenues pour un mélange d'octane (O) et de méthylbenzène (M) à 760 Torr. Les températures d'ébullition sont 110,6°C et 125,6°C pour M et O respectivement.

$T/^{\circ}\text{C}$	110,9	112,0	114,0	115,8	117,3	119,0	121,1	123,0
$\chi_{\text{M}}^{\text{L}}$	0,908	0,795	0,615	0,527	0,408	0,300	0,203	0,097
$\chi_{\text{M}}^{\text{V}}$	0,923	0,836	0,698	0,624	0,527	0,410	0,297	0,164

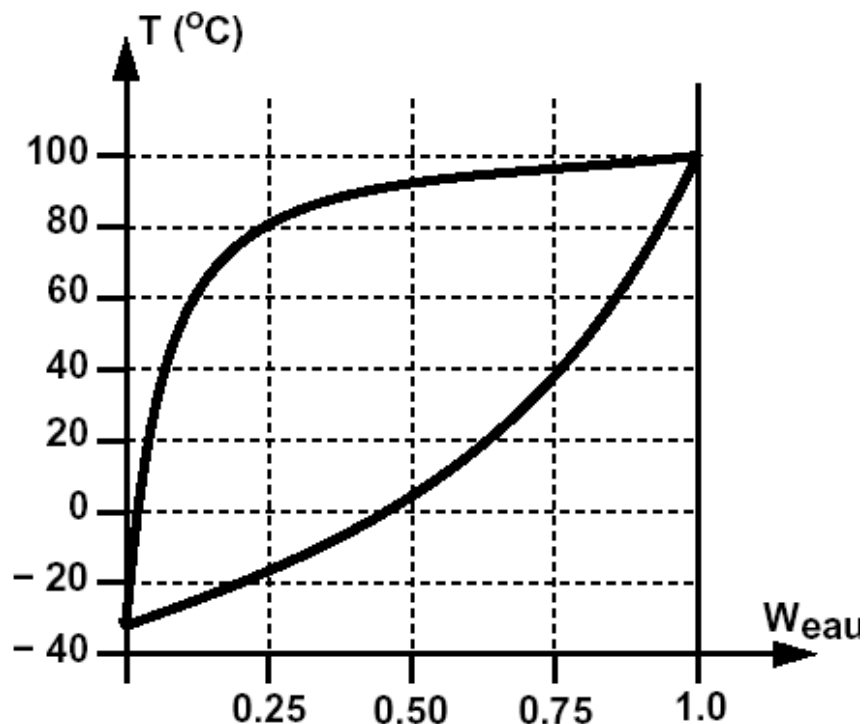
Tracer le diagramme binaire L/V isobare du mélange, Quelle est la composition de la vapeur en équilibre avec un liquide de composition  $\chi_{\text{M}}^{\text{L}} = 0,250$  ?  $\chi_{\text{O}}^{\text{L}} = 0,250$  ?

**Exercice 17: Lecture du diagramme L/V- loi des moments**

Un mélange liquide, de masse 200 g, contient 150 g d'eau et 50 g d'ammoniac. Sur la figure, l'axe des abscisses représente la fraction massique  $w$  en eau.

A quelle température apparaît la première bulle de vapeur ? Trouver la composition de cette dernière.

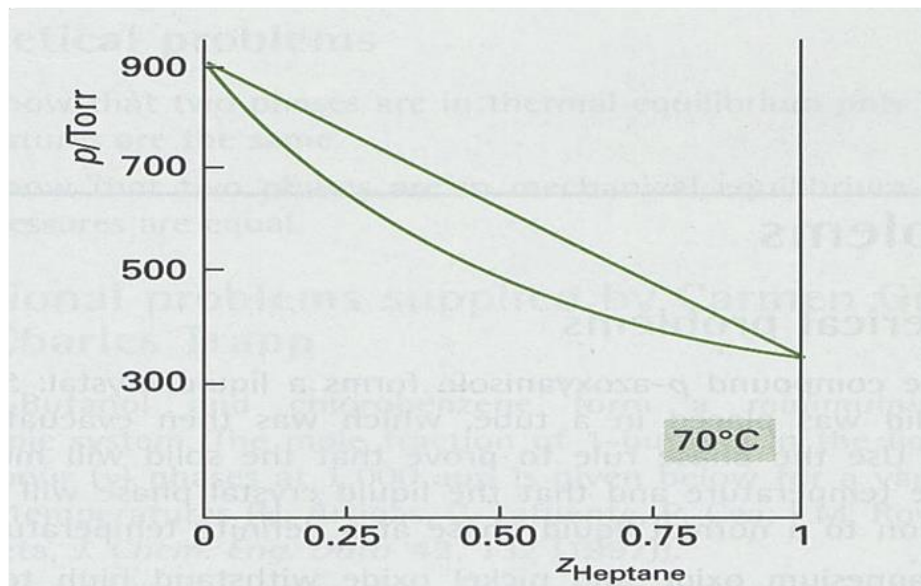
Quelle est, à 80°C, la composition (molaire et massique) du liquide et celle de la vapeur en présence ? En déduire la masse de chacune des phases.



**Exercez-vous****Lecture du diagramme L/V hexane-heptane**

La figure ci-dessous représente les phases déterminées expérimentalement pour la solution quasi-idéale constituée par l'hexane et l'heptane.

- Nommer les phases présentes dans chaque zone du diagramme.
- Pour une solution contenant 1 mole de chaque composant, estimez la pression de vapeur totale à 70°C lorsque la vaporisation, forcée par un abaissement de la pression totale, commence. Estimer à partir de la figure la fraction molaire d'hexane dans la phase gazeuse.
- Quelle est la pression de vapeur de la solution à 70°C lorsqu'il ne reste plus qu'une seule goutte de liquide ? Quelles sont les fractions molaires en présence ?



Réponses : b)  $P_{\text{vap}} = 625 \text{ Torr}$  ;  $x^{\text{v}_{\text{hep}}} = 0,3$     c)  $P_{\text{vap}} = 500 \text{ Torr}$  ;  $x^{\text{v}_{\text{hep}}} = 0,5$  ;  $x^{\text{L}_{\text{hep}}} = 0,75$

**Diagramme L/V avec azéotrope et distillation**

Le diagramme d'ébullition du système acide nitrique-eau sous pression normale  $P = 1,013 \text{ bar}$  est donné sur la figure ci-dessous, sur laquelle on a porté en abscisse, de gauche à droite, la fraction massique du mélange en acide nitrique. (La partie des courbes correspondant à  $\text{HNO}_3$  proche de 1 est tracée en pointillés car l'acide nitrique presque pur, peu stable, se décompose.)

- A quelles phases correspondent les divers domaines plans du diagramme ?
- Les opérations effectuées au cours de la suite du problème seront pratiquées sous une pression  $P = 1,013 \text{ bar}$ . Un échantillon du mélange obtenu par la préparation industrielle de l'acide nitrique est constitué, en tout, de  $n = 4$  moles; il comporte  $n_1 = 0,3$  moles d'acide nitrique.
  - Calculer la fraction massique globale  $\text{HNO}_3$  en acide nitrique et montrer qu'à 100°C le système est homogène liquide.

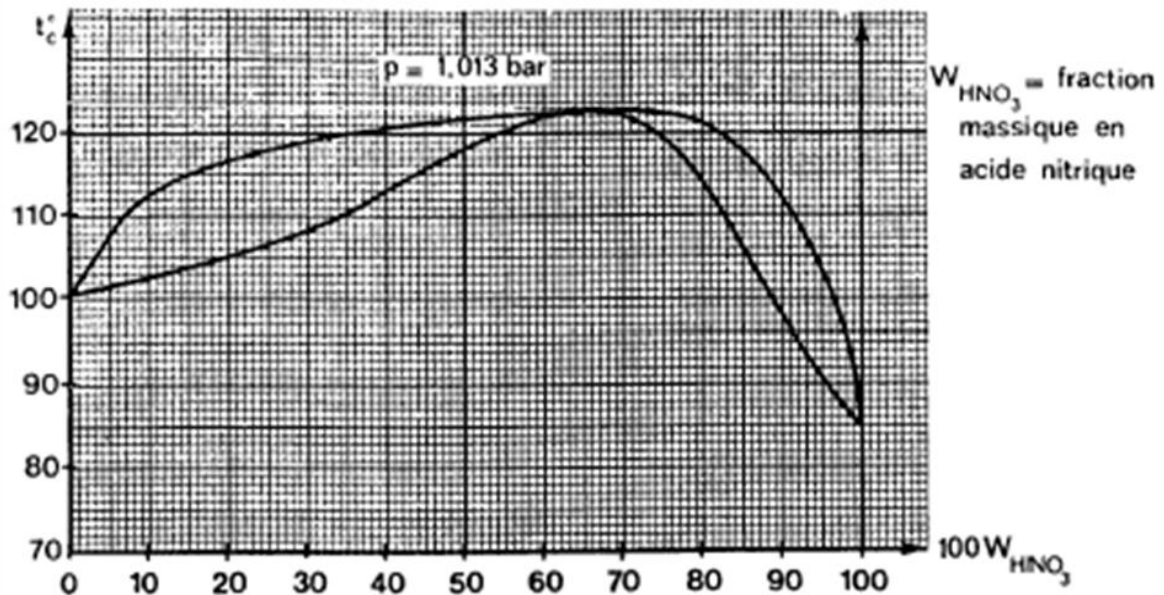
- A quelle température  $T$  faut-il porter l'échantillon pour qu'il commence à bouillir ?

c) En opérant en système fermé, on chauffe le système jusqu'à la température  $T = 110^\circ\text{C}$ . Quelles sont, à la température  $T$ , la masse  $m_L$  de la phase liquide et sa fraction massique  $w_{\text{HNO}_3}$  en acide nitrique ?

d) On constate que l'opération effectuée a enrichi la phase liquide en acide nitrique, mais que la masse de cette phase est évidemment inférieure à la masse initiale. Afin que la masse de phase liquide enrichie en acide nitrique reste notable, on effectue une distillation fractionnée de l'échantillon initial.

Figurer sur un diagramme analogue à celui qui est fourni la suite des opérations effectuées. Si l'appareil de fractionnement est suffisamment efficace, de quoi sont constitués :

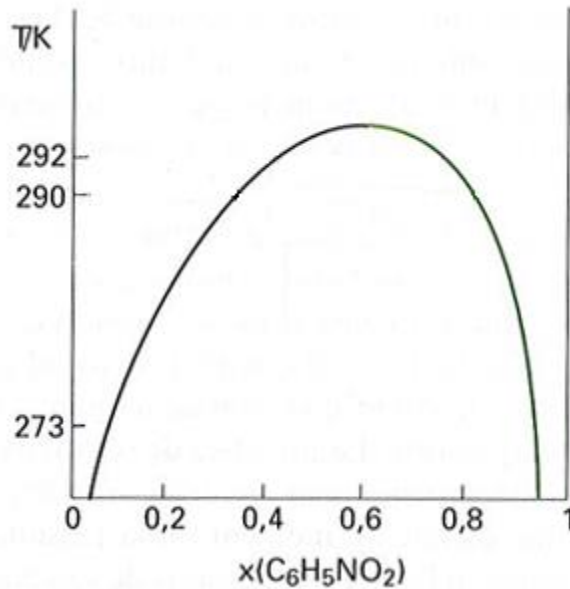
- le distillat ? (à la sortie de la colonne de fractionnement)
- le résidu de distillation ? (le liquide restant dans la chaudière)



Réponses : b)  $w_{\text{HNO}_3} = 0,22$  ;  $T_{\text{eb}} = 105^\circ\text{C}$  c)  $m_L = 45,8 \text{ g}$  ;  $w_{\text{HNO}_3} = 0,35$  d) distillat  $\rightarrow$  eau pure ; résidu  $\rightarrow$  mélange azéotrope

**Exercice 18: Diagramme de phases L/L**

On prépare un mélange de 50 g d'hexane (0,59 mol  $C_6H_{14}$ ) et de 50 g de nitrobenzène (0,41 mol de  $C_6H_5NO_2$ ) à 290 K. Quelle est la composition des phases et dans quelles proportions se trouvent-elles ? A quelle température doit-on chauffer l'échantillon pour obtenir une seule phase ?



**Exercice 19: Diagramme L/L eau-phénol**

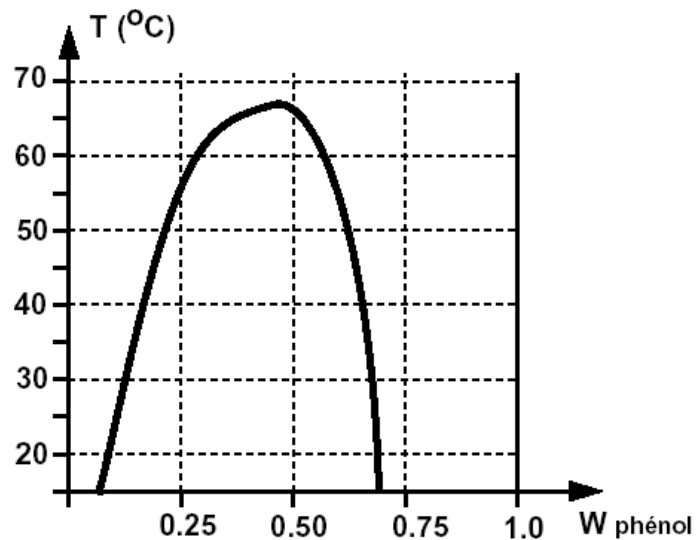
On mélange 50 g de phénol et 50 g d'eau à 25°C.

Placer le point figuratif sur le diagramme de solubilité eau-phénol

Calculer la composition des phases (1) et (2) et leur masse respective.

A quelle température faut-il chauffer ce mélange pour obtenir une seule phase ?

Quelle masse minimale d'eau à 25°C faut-il ajouter pour obtenir une seule phase ?



## Exercice 20 – Diagramme S/L naphthalène-/α-naphtol

Soit le système naphthalène/ α-naphtol.

1) Construction du diagramme.

1.1. Construire, à l'aide des données ci-dessous, le diagramme d'équilibre solide-liquide du mélange naphthalène ( $C_{10}H_8$ )/ α-naphtol ( $C_{10}H_8O$ ), réalisé sous une pression de 1 atm.

1.2. Préciser sur chaque domaine du diagramme la nature des phases présentes. On notera *N* le naphthalène, *αN* l'α-naphtol, *E* l'eutectique, *l* l'état liquide, *s* l'état solide. On indiquera en outre dans chaque domaine le nombre de phases présentes.

2) Lecture du diagramme

On refroidit très lentement 50 g d'un mélange liquide, initialement pris à 100°C, constitué de 40 g d'α-naphtol et de 10 g de naphthalène.

2.1. A quelle température, lue sur le diagramme construit en 1.1/ apparaissent les premiers cristaux ? Quelle est leur nature ?

2.2. Donner l'allure de la courbe de refroidissement de ce mélange (courbe donnant la température du mélange en fonction du temps).

2.3. Expliquer l'allure de cette courbe à partir des processus qui se produisent dans les différents domaines de température.

2.4. Calculer, en utilisant le diagramme construit en 1.1/, la masse de chacune des phases ainsi que la masse éventuelle de naphthalène et d'α-naphtol dans chacune d'elle, lorsque le mélange est refroidi à 75°C et lorsque le mélange est refroidi à 50°C.

Données :

Température  $T_c$  (en °C) du début de cristallisation de la phase liquide, homogène, au cours du refroidissement, pour divers mélanges de composition  $x$  exprimées en fractions molaires de naphthalène dans le mélange

$\chi$ (%)	25	50	75
$T_c$ (°C)	86	68	71

Température de fusion en Kelvin (K) :

Composés	Température de fusion
naphthalène	80
α-naphtol	96
Eutectique naphthalène α-naphtol	61

Composition molaire de l'eutectique : naphthalène 60%, α-naphtol 40%

### Exercice 21 – Construction et équations du binaire Naphtalène-Paradichlorobenzène

On s'intéresse au diagramme de phase solide-liquide du système binaire Naphtalène (N) – Paradichlorobenzène (PDCB). Ces deux composés sont non miscibles à l'état solide et totalement miscibles à l'état liquide. Le tableau ci-dessous regroupe les températures d'apparition des cristaux pour différentes compositions du système, données en fonction de la fraction molaire en PDCB.

On donne  $M_{PDCB} = 147 \text{ g/mol}$  et  $M_N = 128 \text{ g/mol}$ .

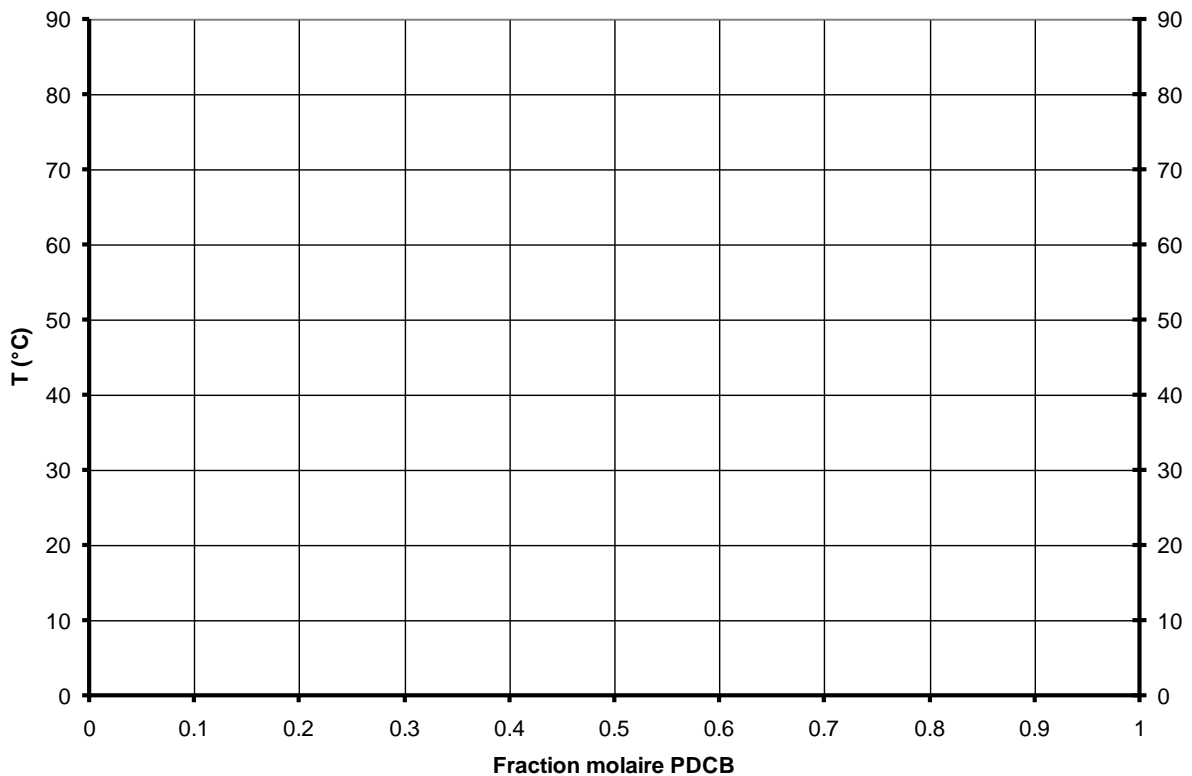
$$\Delta H^{\circ}_{\text{fusion}}(N) = 21,5 \text{ kJ/mol}$$

Température minimale de la phase liquide :  $26^{\circ}\text{C}$

Echant. n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\chi_{PDCB}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
T ( $^{\circ}\text{C}$ )	80	75	69	62	54	45	34	34	43	49	53

- 1) Etablir sur le graphique ci-dessous le diagramme binaire N-PDCB en légendant les domaines représentant les différentes phases du système.
- 2) Calculer la variance du système dans chaque domaine et au point eutectique. Donner les coordonnées et la signification de ce point.
- 3) On refroidit un mélange liquide dont la composition est celle de l'échantillon n°4. A partir de  $70^{\circ}\text{C}$  on retire au liquide une quantité de chaleur constante par unité de temps.
  - 3.1. Donner l'allure de la courbe de refroidissement  $T = f(t)$ . On prendra comme température finale  $20^{\circ}\text{C}$ .
  - 3.2. Sachant que l'échantillon a été obtenu en ajoutant du PDCB à 5 g de naphtalène pur, calculer la masse totale du mélange, la masse de chacune des phases ainsi que la masse de chaque constituant dans chaque phase lorsque l'on se trouve à  $50^{\circ}\text{C}$ .
- 4) Dans le cas idéal, l'équation de chaque branche du liquidus peut être déterminée à partir de l'équilibre de changement d'état solide-liquide de chaque composé.
  - 4.1. Ecrire la loi de Van't Hoff donnant la variation de  $K^{\circ} = f(T)$  pour l'équilibre d'un composé A.
  - 4.2. D'après la loi d'action de masse associée à cet équilibre, et en intégrant Van't Hoff entre un état où A est pur et un état où il est en mélange, donner l'équation de la branche A du liquidus.
  - 4.3. En supposant que A = naphtalène, le diagramme ci-dessous s'écarte-t-il beaucoup de l'idéalité ?





### Exercice 22 – Binaire Mg/Zn avec composé défini

L'étude du binaire Mg-Zn fait apparaître le composé MgZn qui fond à 590°C.

On donne :  $M_{Mg} = 24.3 \text{ g.mol}^{-1}$      $T_{Fusion} = 650^\circ\text{C}$

$M_{Zn} = 65.4 \text{ g.mol}^{-1}$      $T_{Fusion} = 420^\circ\text{C}$

Soit  $w$  le pourcentage massique de Zn :

Eutectiques :  $E_1$  à  $w = 53,6$  à  $T_{fusion} = 340^\circ\text{C}$

$E_2$  à  $w = 96,9$  à  $T_{fusion} = 360^\circ\text{C}$

$L_1 = 9040 \text{ J/mol}$ , chaleur molaire de fusion de Mg.

- 1) Tracer le diagramme binaire.
- 2) Préciser les significations des différents domaines, le nombre de phases et la variance.
- 3) 50 g de binaire ( $w = 0,3$ ) sont refroidis à partir de 600°C.
  - 3.1. Tracer la courbe de refroidissement
  - 3.2 Calculer la composition du système à 300°C
- 4) Etablir l'équation du liquidus, pour  $x$  voisin de zéro. En déduire l'abaissement de la température de solidification de Mg si on lui ajoute 1% de zinc en masse ( $w_{Zn} = 0,01$ ).

**Exercez-vous****Construction d'un diagramme S/L**

La table ci-dessous donne les températures de rupture de pente ainsi que les températures marquant une pause dans les courbes d'analyse thermique du mélange de deux métaux A et B. Construire un diagramme de phase consistant avec les données de ces courbes. Nommer les régions du diagramme, indiquez quelles phases et substances y sont présentes. Donner les noms probables des composés formés.

Fraction molaire de B (en%)	Température de changement de pente (°C)	Température de pause (°C)	Température de pause (°C)
0		1100	
10,0	1060	700	
20,0	1000	700	
30,0	940	700	400
40,0	850	700	400
50,0	750	700	400
60,0	670	400	
70,0	550	400	
80,0		400	
90,0	450	400	
100,0		500	

## V. ANNALES

### Diagramme S/L

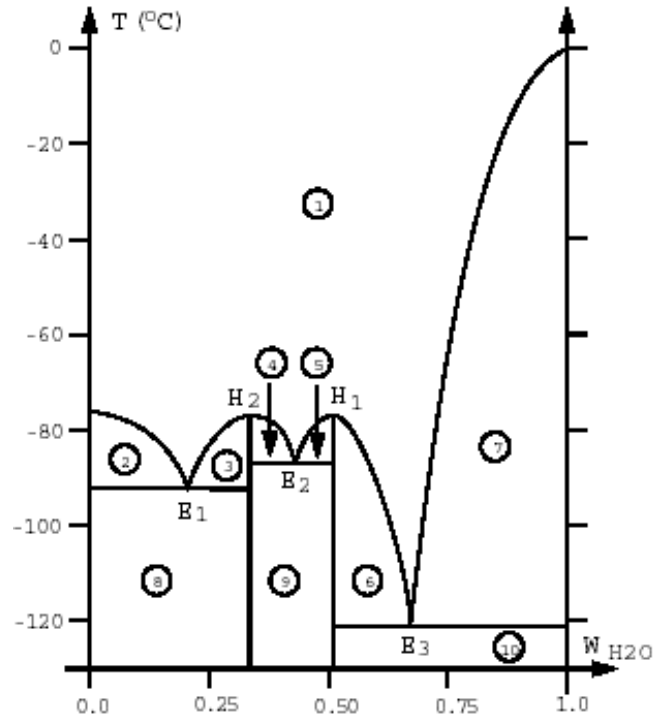
On considère le diagramme de congélation du mélange  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$  à la pression de 1atm, représenté sur la figure ci-dessous, dans lequel  $\text{H}_2\text{O}$  représente le pourcentage en masse de  $\text{H}_2\text{O}$  dans le mélange.

On sait que  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  peuvent former des hydrates, composés définis de formule générale  $n\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $n$  entier).

1) Etablir la formule chimique des deux composés définis aux points représentatifs  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_2$ .

2) Donner pour chacun des domaines 1 à 10 les phases présentes dans le système à l'équilibre.

3) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement entre de  $-70^\circ\text{C}$  à  $-130^\circ\text{C}$  (température  $T$  en fonction du temps  $t$ ) d'une solution dont la fraction massique en eau est 0,60. On opère sur 100 g de mélange : quelle est la masse de chacune des phases pour  $T < -122^\circ\text{C}$  ?



### Diagramme binaire Sn/Pb

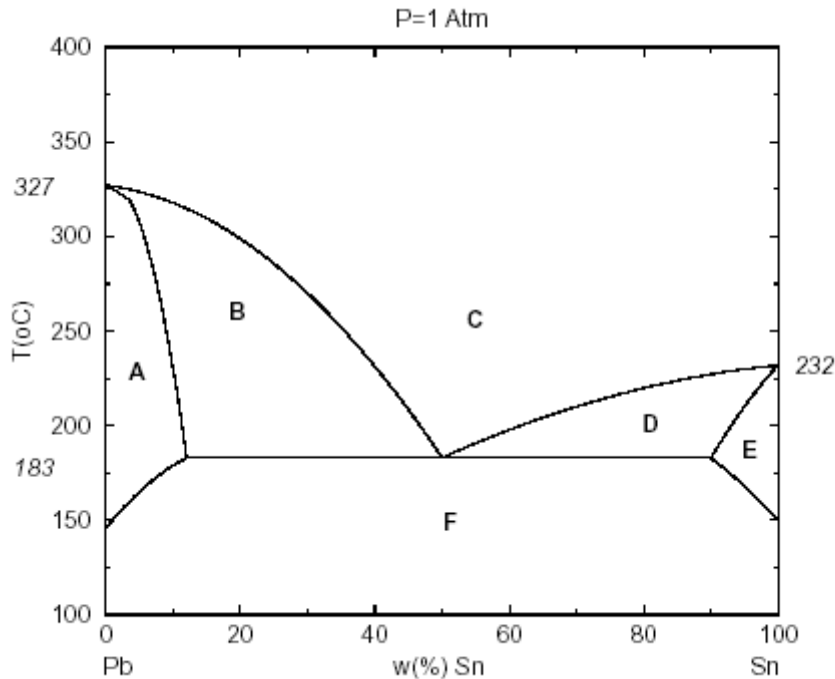
La figure ci-dessous représente, en fractions massiques  $w$ , le diagramme binaire Sn/Pb.

1) Indiquer à quelles phases correspondent chacun des domaines.

2) Soit 100 g d'un mélange initial Sn/Pb, dont la composition est 40% de Sn, que l'on veut purifier par cristallisation fractionnée. A cette fin, on porte le mélange à fusion puis on refroidit. On s'arrête à une température inférieure de  $10^\circ\text{C}$  à la température d'apparition des premiers cristaux. On sépare alors la phase solide présente dans le milieu.

2.1 Quelle est sa composition ? Quelle est sa masse ?

2.2 On chauffe à nouveau ce solide jusqu'à fusion puis on refroidit et recommence les opérations précédentes. Donner la composition et la masse de la phase solide obtenue lors de la 3<sup>e</sup> séparation effectuée depuis le mélange initial.



### ***Binaire eau-NaCl - Cryométrie***

On étudie la cristallisation de mélanges eau-NaCl. On réalise à 10°C plusieurs solutions de NaCl dans l'eau (fraction massique de NaCl notée  $w$ , en g de NaCl par g de mélange). On connecte chacune de ces solutions à une source de froid qui extrait chaque seconde la même quantité de chaleur et on trace leurs courbes de refroidissement  $T = f(\text{temps})$ .

On constate que toutes ces courbes présentent trois points anguleux qui ont les caractéristiques suivantes : l'ordonnée des deux derniers est toujours -21,1°C tandis que les coordonnées du premier varient avec la composition selon le tableau ci dessous :

$w$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,225	0,25	0,275	0,30	0,325
$T$ (°C)	-1,73	-4,84	-9,17	-14,87	-18,68	-16,26	-8,3	-1,38	+5,88

- 1) Tracer avec soin sur papier millimétré le diagramme binaire eau/NaCl, en vous limitant au domaine de composition massique allant de 0 à 0,35. Indiquer quelles sont les phases présentes dans chaque région du diagramme.
- 2) Tracer sur un même diagramme l'allure de la courbe de refroidissement des mélanges de composition  $w = 0,05$  et  $w = 0,25$ . Expliquer la forme générale des courbes de refroidissement et expliquer les différences entre ces deux courbes particulières.
- 3) Application: Soit une route couverte de 1 mm de verglas à -10°C. Quelle masse de sel NaCl doit-on répandre par mètre carré de route pour faire fondre la glace ? On admettra que la transformation est isotherme.

*On donne: masse volumique de la glace  $\rho = 0,916 \text{ g/cm}^3$ .*

- 4) Quelle masse de NaCl serait nécessaire si la température était -25°C ?

5, On effectue un changement de coordonnées pour exprimer la composition en fraction molaire  $x$  de NaCl.

5.1 Etablir l'expression générale qui relie  $x$  et  $w$ .

5.2 Retracer la courbe de cristallisation de la glace avec cette nouvelle unité en abscisse.

5.3 Evaluer la pente à l'origine de la courbe.

5.4 Y a-t-il une relation entre cette pente et la loi de la cryométrie ?

5.5 Les tables de constante indiquent que la chaleur latente de fusion de la glace est 80 calories par gramme de glace, Est-ce compatible avec la pente mesurée en 4.3 ?

*Données : Masse molaire en g/mol : H=1, O=16, Na=23, Cl=35,5,*