

# Changements d'état

## I. CORPS PUR

- a) Indiquer l'allure générale du diagramme d'état d'un corps pur. Préciser la signification de chaque courbe, sa pente.  
b) Déterminer la température du point triple de l'ammoniac.  
c) Hors programme a priori  
Calculer la valeur des enthalpies molaires de sublimation, de fusion et de vaporisation de  $\text{NH}_3$ .

On donne l'expression des pressions de vapeur saturantes au-dessus du solide ( $P_s^*$ ) et du liquide ( $P_l^*$ ) avec P en Pa et T en K :

$$\text{Ln}(P_s^*) = 23,03 - 3754 / T$$

$$\text{Ln}(P_l^*) = 19,49 - 3063 / T$$

- La pression de vapeur saturante du magnésium en équilibre avec le magnésium liquide dans l'intervalle de température compris entre le point de fusion (650 °C) et le point d'ébullition (1105 °C) est donné par :

$$\log P = -7550 / T - 1,41 \log T + 14,91 \quad (P \text{ en Pa et } T \text{ en K})$$

Vérifier l'accord avec la température d'ébullition donnée ci-dessus.

## II. MÉLANGE IDÉAL

- Le mélange benzène-toluène est un mélange idéal. À 30°C, leurs pressions de vapeur saturante sont :  $P^*(\text{PhH}) = 15,35 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  ;  $P^*(\text{PhMe}) = 4,68 \cdot 10^3 \text{ Pa}$   
Déterminer la composition de la phase vapeur en équilibre avec un mélange liquide équimolaire.

Rappel : les constituants d'un mélange idéal suivent la loi de Raoult.

- On dissout dans l'éther,  $\text{Et}_2\text{O} = \text{E}$ , un composé organique A de formule  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})_n$  ( $n \in \mathbb{N}$ ). La solution obtenue est idéale ; les constituants d'un mélange idéal suivent la loi de Raoult.

a) Exprimer  $P_{\text{tot}}$  en fonction de  $x_A^{\text{liq}}$ ,  $P_A^*$  et  $P_E^*$ .

b) À la température considérée, A est peu volatil et on a  $P_A^* \ll P_E^*$ . Exprimer en fonction de  $x_A^{\text{liq}}$ , la variation relative de  $P_{\text{tot}}$  lorsqu'on dissout une faible quantité de A dans E.

c) À 20°C, on dissout 9,5 g de A dans 100 g de E. On donne  $P_E^* = 440,0 \text{ mmHg}$  et on mesure  $P_{\text{tot}} = 430,1 \text{ mmHg}$ . En déduire  $M_A$  et n.

## III. BINAIRES

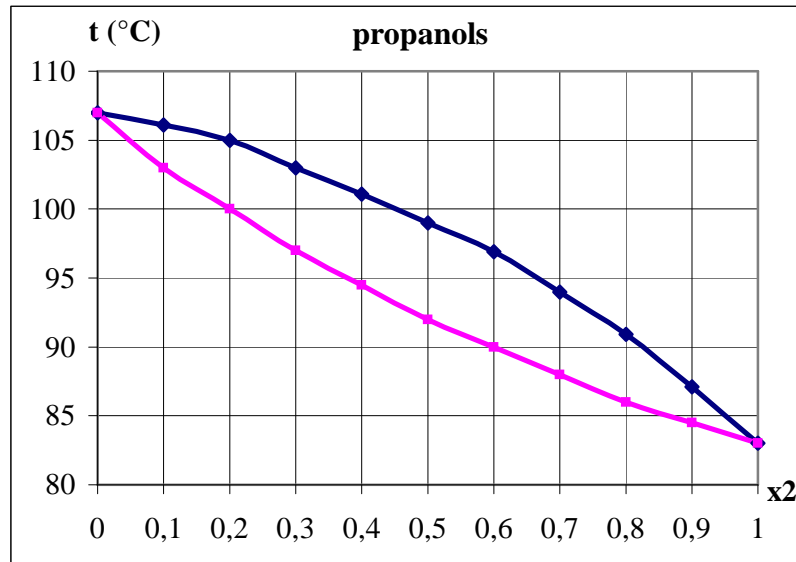
- Le diagramme binaire isobare du mélange binaire formé par le propan-2-ol (noté 2) et du 2-méthylpropan-2-ol (noté 1) est donné ci-dessous. La composition est donnée en fraction molaire.

On donne les masses molaires de (1) et (2) :  $M_1 = 74 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_2 = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ .

a) Déterminer les températures d'ébullition de ces deux alcools. Identifier la courbe d'ébullition et la courbe de rosée.

b) On chauffe, sous 1,0 bar, un mélange A contenant 1,5 mol de (2) et 3,5 mol de (1). Déterminer :

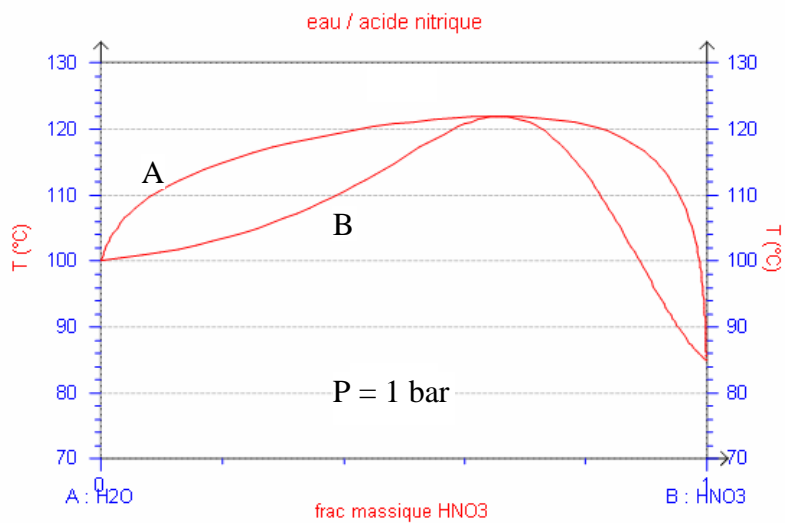
- i) La température à laquelle commence l'ébullition, et la composition de la première bulle de vapeur qui se forme.
  - ii) La température à laquelle se termine l'ébullition, et la composition de la dernière goutte de liquide qui disparaît.
  - iii) Les quantités de vapeur et de liquide en équilibre à 100 °C, et la composition de chacune des phases (en mol de chaque constituant).
- c) Déterminer la température à laquelle commence l'ébullition et la composition de la première bulle de vapeur qui se forme lorsqu'un mélange liquide de composition, en fraction massique,  $w_2 = 0,40$ , est chauffé.



2. Règle des moments

On donne le diagramme d'ébullition du système HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O sous pression normale, sur lequel on a porté en abscisse la fraction massique  $\omega_{\text{HNO}_3}$  du mélange et en ordonnée T en °C.

Un échantillon du mélange obtenu par la préparation industrielle de l'acide nitrique est constitué en tout de 4 moles dont 0,3 mole d'acide.



- a) Calculer la fraction massique globale en acide de ce mélange.
- b) On chauffe le système à 110°C, calculer la masse de la phase liquide. Les abscisses des points A et B sont respectivement égales à 0,07 et 0,34.

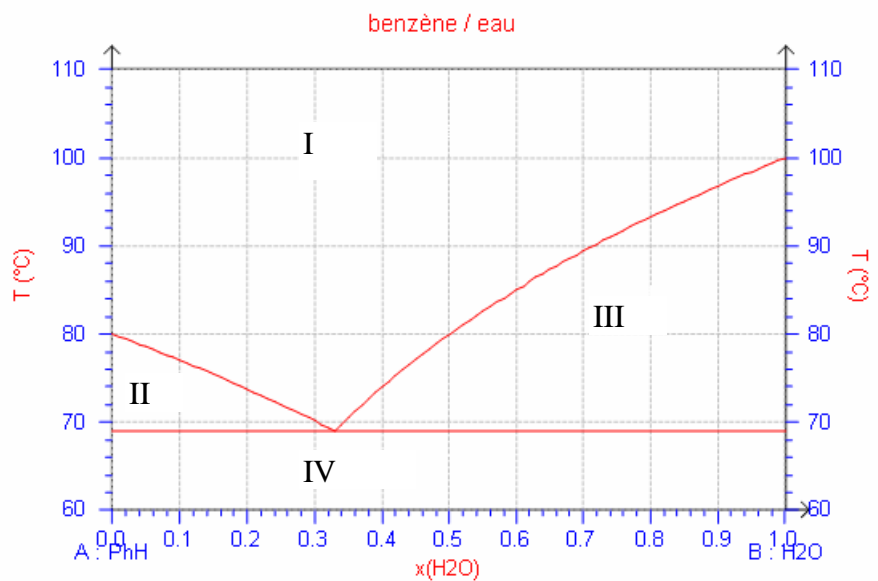
3. Entraînement à la vapeur d'eau

L'eau et le benzène sont totalement non miscibles à l'état liquide.

- a) Quelle est la température d'ébullition du benzène pur ? Indiquer ce que représentent les points des domaines I, II, III et IV.
- b) On chauffe sous P = 1 atm, un mélange équimolaire eau-benzène. À quelle température faut-il porter le mélange pour observer le début de l'ébullition ? Quelle est alors la

composition de la vapeur ? Cette vapeur est éliminée au fur et à mesure de sa formation.

Indiquer comment varie au cours de cette opération, la composition de la vapeur ainsi que celle du liquide ? Quel est l'intérêt de cette technique ?



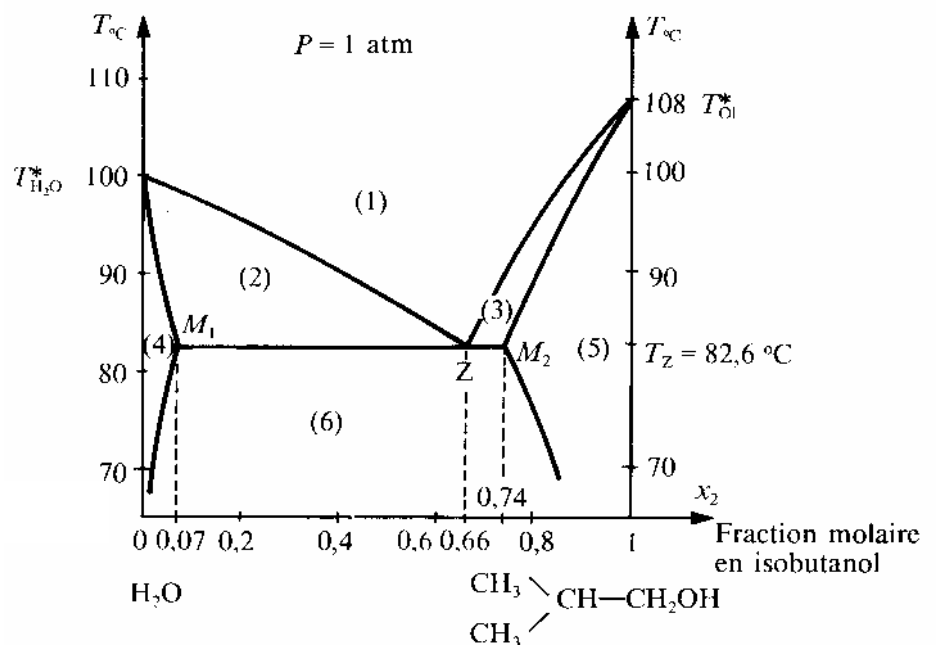
4. Le diagramme binaire eau / 2-méthylpropan-1-ol présente des portions de courbes de démixtion.

a) À quelles phases correspondent les différents domaines numérotés de (1) à (6) ? Quelle est leur composition ? Nommer les courbes.

b) Quelle est la nature du distillat obtenu lorsqu'on fait bouillir successivement un milieu liquide et que l'on condense les premières vapeurs émises à 70 °C :

- iv) de composition  $x_2 = 0,8$
- v) de composition  $x_2 = 0,4$
- vi) de composition  $x_2 = x_Z = 0,66$

Pour chacun des cas précédents, donner les proportions de chaque phase du distillat s'il est biphasique à 70 °C.

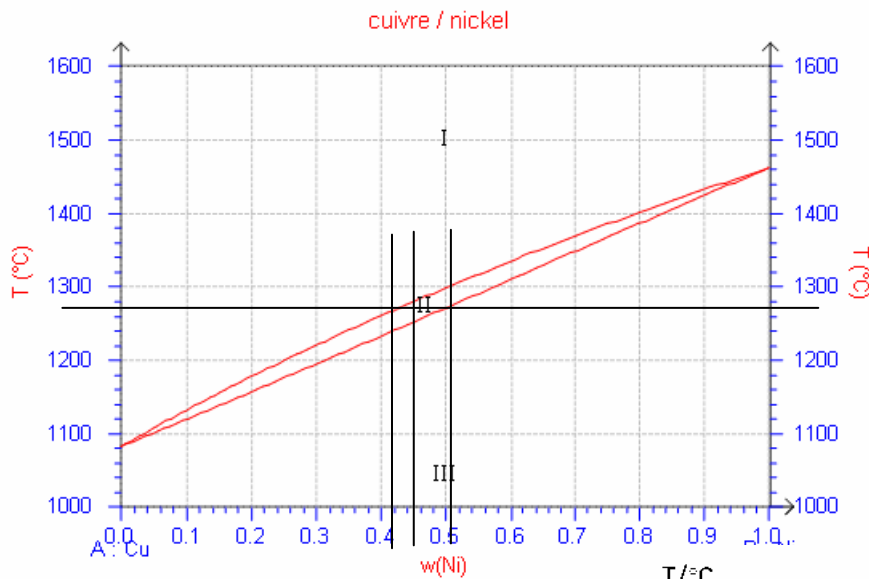


5. Cuivre-Nickel

On considère ci-dessous le diagramme de solidification des alliages Cuivre-Nickel sous  $P = 1$  bar.

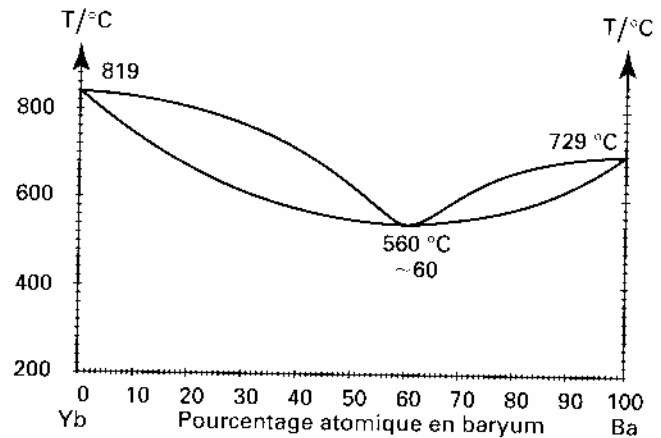
a) Quelle est la nature des phases dans les domaines (I), (II) et (III) ?

- b) On refroidit lentement de 1400 à 1100 °C un alliage Ni-Cu à 45 % en masse de nickel. Donner l'allure de la courbe de refroidissement et calculer pour cet alliage le rapport des masses des deux phases présentes à 1275 °C. On lit les abscisses 0,42, 0,45 et 0,51 pour les points concernés.



6. Le binaire ytterbium-baryum

- a) a) Quelles sont les caractéristiques de ce binaire ? Préciser les phases en présence et la variance dans chacune des parties du diagramme.
- b) On chauffe de 500 °C à 700 °C un solide tel que  $X(\text{Ba}) = 0,60$ . Donner l'allure de la courbe  $T = f(t)$  sachant que l'apport de chaleur par unité de temps est constant..



7. Les températures d'apparition des cristaux pour différents échantillons mélanges de naphtalène (N) et de paradichlorobenzène (P) sont les suivantes. N et P sont deux solides immiscibles.

X(P)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
t (°C)	80	75	69	62	54	45	34	34	43	49	53

- a) Établir le diagramme de cristallisation  $t = f(X(P))$  où  $X(P)$  est la fraction molaire en (P). Légender les différents domaines.
- b) Calculer la variance du système dans chaque domaines et sur le palier eutectique.
- c) Tracer la courbe de refroidissement, entre 70 et 20 °C, d'un mélange liquide tel que  $X(P) = 0,3$ .
- d) Calculer la masse de chacune des phases présentes à 50 °C et la masse de chaque constituant dans chaque phase si on est parti d'une mole de mélange à  $X(P) = 0,3$ .  
 $M(N) = 128 \text{ g.mol}^{-1}$   $M(P) = 147 \text{ g.mol}^{-1}$

8. Naphtalène – Naphtol

Construire à l'aide des renseignements suivants, le diagramme d'équilibre solide-liquide du

mélange Naphtalène-Naphtol, à  $P = 760 \text{ mm Hg}$ .

$x(\text{naphtalène})$	0,25	0,50	0,75
température de début de cristallisation	$86^\circ\text{C}$	$68^\circ\text{C}$	$71^\circ\text{C}$
$T_f(\text{naphtol}) = 96^\circ\text{C}$	$T_f(\text{naphtalène}) = 80^\circ\text{C}$	$T_E = 61^\circ\text{C}$ et $x_E = 0,6$	
$M(\text{naphtalène}) = 128 \text{ g.mol}^{-1}$	$M(\text{naphtol}) = 144 \text{ g.mol}^{-1}$		

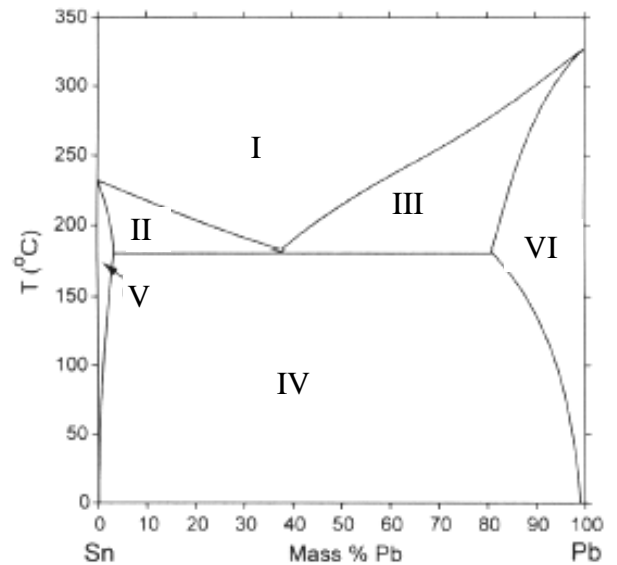
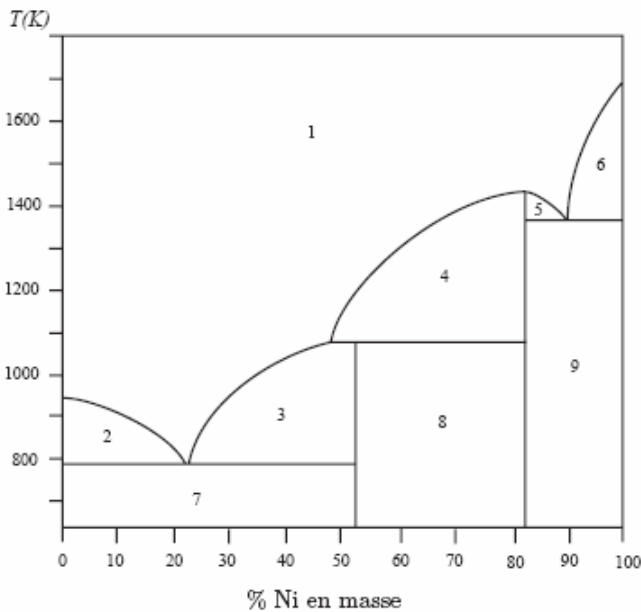
On refroidit très lentement, 50 g d'un mélange liquide, initialement pris à  $100^\circ\text{C}$ , constitué de 40 g de naphtol et de 10 g de naphtalène. A quelle température, lue sur le diagramme, apparaissent les premiers cristaux ? Quelle est leur nature ?

Donner l'allure de la courbe de refroidissement de ce mélange.

Calculer la masse de chacune des phases en présence ainsi que la masse éventuelle de naphtalène et de naphtol dans chacune d'elle pour  $T = 75^\circ\text{C}$  et  $T = 50^\circ\text{C}$ .

9. Miscibilité partielle Pb-Sn

- Indiquer le nombre et la nature des phases ainsi que la nature des constituants dans les différents domaines.
- Ce diagramme met en évidence un alliage eutectique. Donner sa composition qualitative et quantitative en phases homogène.
- Tracer et commenter la courbe d'analyse thermique de l'alliage à 10 % de Sn entre  $350$  et  $100^\circ\text{C}$ .
- Quelles sont les masses des constituants de 100 kg d'alliage à 40 % de Sn à  $183^\circ\text{C}$  ? Quelle est l'aspect micrographique de cet alliage ?



10. Composés définis

On donne le diagramme de solidification des alliages nickel-magnésium. Déterminer la formule des composés définis de titre respectifs 54 % et 83 %.

$\text{Ni} = 59 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $\text{Mg} = 24 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Quels sont les phases et les constituants d'un alliage à 8 % de Mg à  $1000^\circ\text{C}$  ?