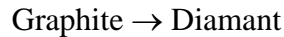


TD N°01

Exercice 1:

En admettant que la variation de volume au cours de la transformation suivante :



Ne dépend pas de la pression et de la température, les volumes atomiques du graphite et du diamant sous 1 atm et à 298 K, sont respectivement de 5,30 cm³ et 3,42 cm³.

1. Calculer l'enthalpie libre de la transformation donnée en fonction de la pression ;
2. Calculer la pression d'équilibre à 298, 500, 800, 1000 et 1200 K ;
3. Peut-on obtenir du diamant, en comprimant à 298 K du graphite pur jusqu'à 30000 atm.

Données :

T/K	298	500	800	1000	1200
ΔG_T° [cal/atm]	692	873	1195	1432	1683

Exercice 2:

Un des procédés de préparation de Ca consiste à traiter la chaux (CaO) par le chlore, en présence de carbone, pour obtenir du chlorure de sodium anhydre ; suivi d'une électrolyse du chlorure fondu dans un bain à 800°C et une pression de 1 atm.

1. Ecrire les réactions mises en jeu dans ce procédé ;
2. Déterminer la tension minimale d'électrolyse qui permette d'obtenir du Ca à la cathode.

Les données relatives à tous les éléments sont regroupées dans le tableau suivant :

	Etat	ΔH_{F298}°	S_{298}°	$T_f(^\circ C)$	$\Delta H_f(\frac{kcal}{mole})$	$T_{éb}(^\circ C)$
Ca	S	0	10	850	2,3	1494
C	gr	0	1,4			
CaO	S	-151,5	9,5			
CaCl ₂	S	-190,0	27,2	782	6,8	
Cl ₂	g	0	53,3			

Exercice 03 :

A T = 1500°C, les pressions d'équilibre de CO₂ et de CO au dessus du Graphite pur sont telles que : $K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = 9290$, à cette même température le carbone se dissout dans le fer liquide pour donner une solution C(1)/Fe(2), où l'activité du fer est bien représentée par l'expression : $\ln a_2 = \ln(1 - x_1) - 6,68x_1^2$

Cette solution dépose du graphite pur dès que x₁ dépasse la saturation en carbone estimée à 0,201.

1. Ecrire la réaction pour chaque équilibre ;
2. Déterminer la valeur K_p correspondant à un mélange de CO/CO₂ en équilibre, à la fois avec une solution saturée en graphite et une solution de titre x₁=0,025.

TD N°02

Exercice 1:

Le diagramme de phase solide/liquide du système Cd(1)/Pb(2) présente un eutectique à la température de 520,9 K et une composition de 0,716 en plomb.

Les propriétés thermodynamiques de Cd dans les alliages liquides sont en général représentées par des développements de Margules tels que :

$$h_1^{ex}(x_1) = (1 - x_1)^2 \sum_{i=0}^n A_i x_1^i$$

$$s_1^{ex}(x_1) = (1 - x_1)^2 \sum_{i=0}^n B_i x_1^i$$

- 1- Etablir les relations permettant de déterminer $h_1^{ex}(x_1)$ et $s_1^{ex}(x_1)$
- 2- Calculer l'activité du plomb au point eutectique ;
- 3- En déduire qu'il existe une solution solide de Cd dans Pb, pour $x_2 > 0,716$, en équilibre avec la phase liquide ;
- 4- En supposant cette solution idéale, quelle serait sa composition à la température de l'eutectique (T_E) ?

	T_f (K)	ΔH_f° (J/mol)	C_{pl}° (J/mol.K)	C_{ps}° (J/mol.K)
Pb	600,6	4774	30,7	29,0
Cd	594,1	6108,6	29,7	29,1

Exercice 02 :

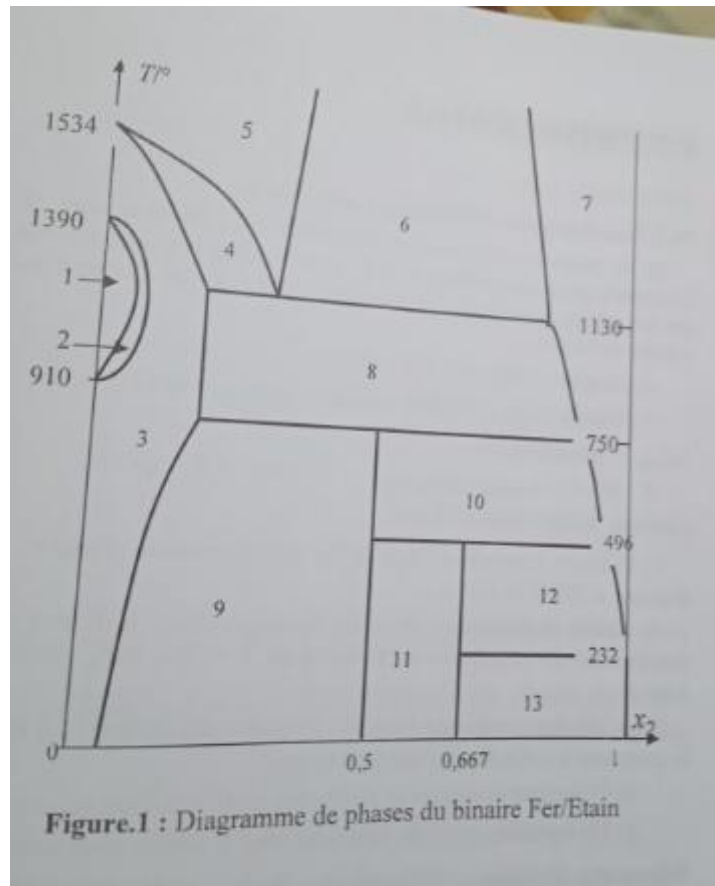
L'analyse élémentaire d'une solution aqueuse de 2 g d'un composé $C_xH_yO_z$ dans 100 ml d'eau, a donné les % suivants : 38,7% de C ; 9,7 % de H₂ et 51,5 % de O₂. La solution est solidifiée à -0,65 °C et la constante molale de l'eau est égale à 1,794.

- 1- Déterminer la formule brute du composé ;
- 2- Calculer sa masse molaire ;
- 3- En déduire la formule exacte du produit.

TD N°03

Exercice 1:

Les différentes zones du diagramme de phases du binaire Fe(1)/Sn(2) sont données par le schéma de la figure 1. Donner la nature des phases dans chacune des zones notées de 1 à 13.



Exercice 02 :

Soient 2 corps solides (1) et (2), ayant pour températures de fusion respectives T_1° et T_2° avec des entropies de fusion égales toutes les deux à la valeur de la constante des gaz parfaits R , dont le diagramme de fusion une eutectique simple (E) à la température T_E et un titre molaire x_{1E} à l'état solide sont totalement immiscibles.

- 1- Tracer qualitativement le diagramme de phase liquide/solide en précisant la nature des équilibres ;
- 2- Donner pour le liquide à T_E et x_{1E} :
 - a. Les valeurs des activités et des coefficients d'activité ;
 - b. Les valeurs des énergies de Gibbs partielles et totales d'excès.

Données : $T_1^\circ = 600 \text{ K}$; $T_2^\circ = 900 \text{ K}$, $T_{E1}^\circ = 300 \text{ K}$ et $x_{1E} = 0,6$

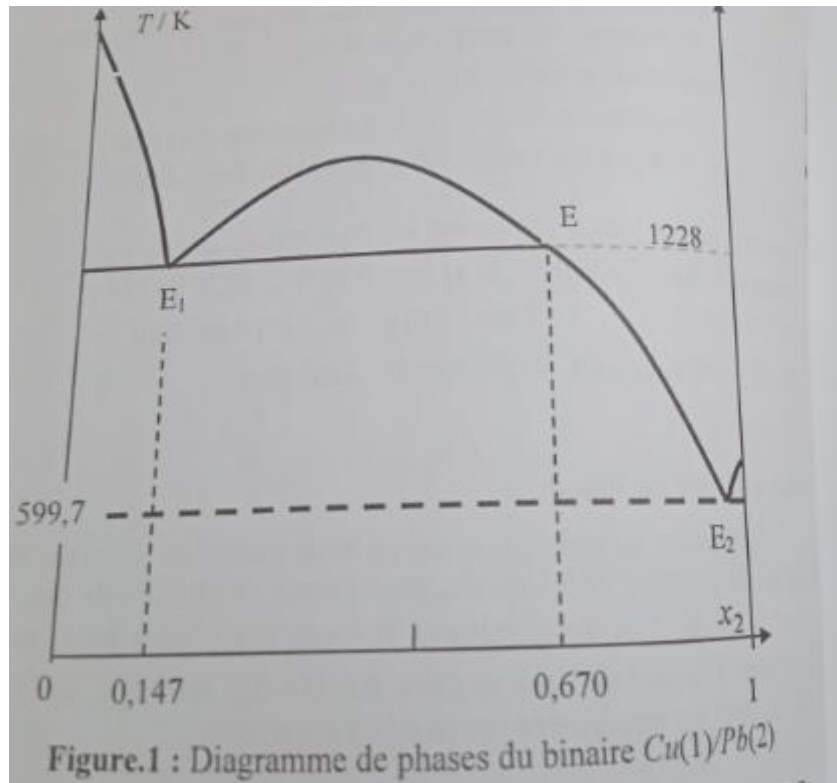
TD N°04

Exercice 1:

Pour purifier un mélange de cuivre et de plomb on lui ajoute du sulfure de plomb (PbS) solide, pour former du sulfure de cuivre (Cu₂S) solide. Les deux sulfures forment des phases pures non miscibles, l'enthalpie libre d'excès des solutions liquides Cu(1)/Pb(2) est représentée par la relation suivante :

$$\frac{g^{ex}}{RT} = x_2(1 - x_2)(A + Bx_2)$$

- 1- Calculer à partir des données fournies par le diagramme de phases, les valeurs de A et B à 1228 K ;
- 2- Calculer la valeur limite du coefficient d'activité du cuivre dans le plomb à 1400K.



	Cu	Pb	Cu ₂ S	PbS
T _f /K	1357	600,6	/	/
ΔH _f ^o (cal/mol)	3120	1140	/	/
ΔH _f ^o (cal/mol à 1400K)	/	/	-21300	-11000

Exercice 02 :

L'étude expérimentale de l'équilibre liquide/solide du binaire In(1)/Sb(2) a donné les résultats suivants :

x_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
T/K	613,0	684,5	729,5	755,5	764,0	775,5	742,1	808,0	862,5

Où T est la température à laquelle une phase solide commence à se former en refroidissant la solution.

Ils montrent la formation à l'état solide du composé InSb pur à partir de la solution, de ce fait le système 2 eutectiques : le premier très proche de In pur, se déplace à 428,1 K et le second se situe à $x_2 = 0,688$ et $T = 733,6$ K ; les deux éléments se déposent à l'état pur.

Par ailleurs le liquide a été étudié par électrochimie et par calorimétrie, ces résultats à $T = 900$ K ont permis de bien représenter les deux grandeurs d'excès par :

$$h^{ex} = -3076x_1x_2 \text{ et } g^{ex} = -3717x_1x_2$$

- 1- Donner un tracé qualitatif du diagramme et indiquer la nature des phases présentes dans chacun des domaines ;
- 2- Donner en fonction de x_1 , x_2 et T l'expression de l'enthalpie libre molaire totale d'excès susceptibles de décrire la solution liquide et en déduire les expressions des coefficients d'activité γ_1 et γ_2 ;
- 3- Ecrire les équations d'équilibre de la solution liquide avec l'un ou l'autre des corps solides, puis :
 - a. En déduire x_2 de l'eutectique dont la température est égale à 426,1 K ;
 - b. Examiner si les coordonnées du second eutectique vérifient l'équation trouvée ?
- 4- On désigne par ΔG_f° l'enthalpie de formation de InSb solide à partir de In et Sb solides :
 - a. Ecrire l'expression de ΔG_f° de la même réaction donnant InSb à partir des éléments purs liquides ;
 - b. Déterminer, en fonction de x_1 , x_2 et T, l'expression de l'affinité de la formation de InSb solide à partir de la solution de In et Sb ;
 - c. Ecrire la relation thermodynamique valable le long de la courbe de dépôt de InSb ;
 - d. Montrer que la connaissance de la courbe de dépôt de InSb conduit à celle de ΔG_f° en fonction de T ; en déduire alors ΔH_f° et ΔS_f° du composé InSb ;
- 5- Calculer l'enthalpie de fusion de InSb ;
- 6- a) Peut-on définir une activité de In et Sb dans les mélanges solides en équilibres de In avec InSb et de Sb avec InSb ?
 - b) Si oui, calculer la valeur de ces activités à 300 K.

Bon courage
Pr. H. MADANI