

Diagrammes binaires solide-liquide

1) Structure du corps simple soufre

Le corps simple soufre à l'état solide est formé de molécules S_n . On cherche à déterminer la valeur de n à partir de mesures de températures de cristallisation. Pour cela, on utilise du naphthalène. Quand on dissout $m_2 = 0,95$ g de soufre dans $m_1 = 52,21$ g de naphthalène, la température de cristallisation diminue de $0,49$ °C.

On considérera qu'en phase liquide, le naphthalène et le soufre forment une solution idéale et que les deux solides sont totalement immiscibles.

a) Représenter l'allure du diagramme binaire relatif à deux composés A_1 et A_2 totalement miscibles à l'état liquide et totalement immiscibles à l'état solide, en précisant brièvement la nature des domaines apparaissant dans ce diagramme.

b) Donner et commenter brièvement l'allure de la courbe de refroidissement relative au corps pur A_1 , puis celle relative à une solution diluée de A_2 dans A_1 considéré comme solvant.

c) Exprimer la condition d'équilibre du constituant A_1 présent dans la phase solide et la phase liquide et en déduire l'équation $T(x_1)$ de la courbe appelé liquidus pour des systèmes dilués en A_2 (x_1 est la fraction molaire en A_1).

d) Utiliser l'équation obtenue pour déterminer x_2 (fraction molaire en A_2), puis la masse molaire M_2 du soufre et enfin la valeur de n .

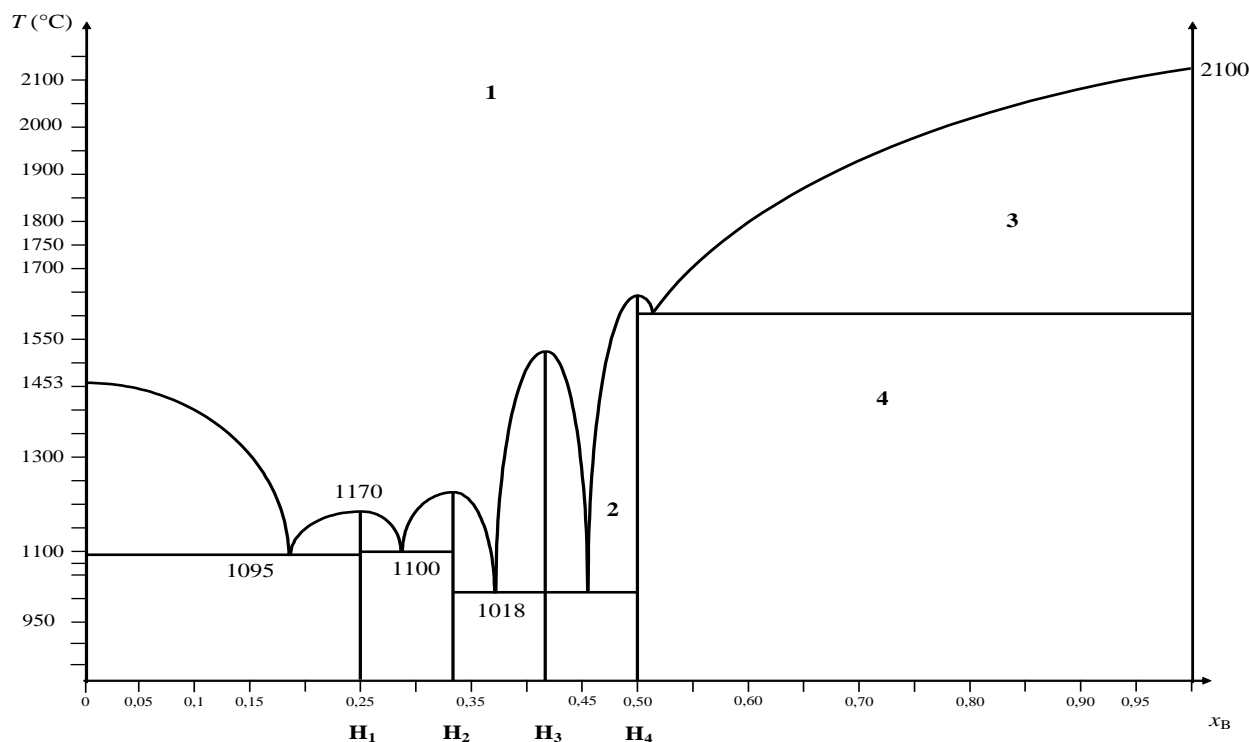
e) Proposer une formule développée pour la molécule de soufre sachant que les atomes de soufre présentent tous le même environnement électronique. Prévoir et représenter sa géométrie.

On donne, pour le naphthalène, la masse molaire : $128,2$ g.mol⁻¹, la température de cristallisation sous un bar : $80,2$ °C et l'enthalpie molaire de fusion (considérée indépendante de la température) : $19,1$ kJ.mol⁻¹.
Masse molaire du soufre : $32,06$ g.mol⁻¹ ; constante des gaz parfaits : $R = 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹.

2) Composés nickel - bore

Données : Températures de fusion sous $p = 1$ bar : Ni : 1453 °C ; Ni : $58,7$ g.mol⁻¹ ; B : $10,8$ g.mol⁻¹.
Enthalpies standard de fusion : Ni : $17,48$ kJ.mol⁻¹.

Les alliages nickel-bore sont utilisés pour le brasage des aciers inoxydables. La figure ci-dessous donne l'allure du diagramme binaire Ni - B (x_B est la fraction molaire en bore).



a) Comment nomme-t-on les composés tels que H_1 , H_2 , H_3 et H_4 ?

b) Expliciter la formule des composés H_2 et H_4 .

- c) Préciser la nature des phases en équilibre dans les parties 1, 2, 3 et 4 du diagramme.
- d) On part du composé H_2 solide. On élève progressivement la température. Décrire les phénomènes observés.
- e) Un mélange liquide de nickel et de bore a un pourcentage massique en bore de 45 %. On refroidit progressivement 100 g de ce mélange. Décrire les phénomènes observés. On précisera les températures particulières. Représenter le diagramme d'analyse thermique au cours de ce refroidissement. On supposera que l'on enlève toujours la même quantité de chaleur par unité de temps.
- f) Au cours du refroidissement étudié à la question 5, donner à 800 °C la nature et la composition des phases en présence. La composition sera exprimée en nombre de moles de chaque constituant présent dans chaque phase.

Équilibres binaires liquide-vapeur

Données : Par hypothèse, les différents composés envisagés se comportent, à l'état vapeur, comme des gaz parfaits. Les volumes molaires des liquides seront supposés constants dans les domaines de température et de pression envisagés et négligeables devant les volumes molaires des gaz. $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Masse molaire en g.mol^{-1} : hexane : 86, toluène : 92, benzène : 78, naphthalène ($C_{10}H_8$) : 128 et eau : 18. Température d'ébullition du benzène sous 1,013 bar : 80°C, du naphthalène sous 1,013 bar : 217,9°C, fusion du naphthalène sous 1,013 bar : 80,5°C, d'ébullition de l'eau sous 1,013 bar : 100°C.

Les enthalpies standard de vaporisation des différents composés seront supposées constantes dans les domaines de température et de pression envisagés.

Enthalpie de vaporisation du toluène : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 33,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$; du benzène : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 30,72 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

1) Étude de l'équilibre liquide-vapeur hexane-toluène

Le système hexane - toluène ne constitue pas un mélange idéal. Le tableau ci-après présente les résultats établis lors de l'étude expérimentale de l'équilibre liquide-vapeur du système hexane (indice h) - toluène (indice t) à pression atmosphérique. Il donne en particulier les compositions, exprimées en fractions molaires, des phases liquide (x_h) et vapeur (y_h) en équilibre à la température θ (°C) sous une pression de 1,013 bar, supposée constante.

$100 x_h$	0,0	10,0	19,6	28,0	39,2	46,4	50,8	64,0	77,0	82,2	86,9	100,0
$100 y_h$	0,0	31,0	48,4	59,3	69,7	75,1	77,7	84,8	90,7	93,0	94,8	100,0
θ (°C)	110,56	100,95	94,40	89,80	85,35	82,40	81,00	76,75	73,50	72,15	71,15	68,75

- a) Construire sur la feuille de papier millimétré jointe le diagramme binaire isobare du mélange hexane-toluène. Identifier les courbes obtenues.
- b) Indiquer les températures d'ébullition de l'hexane et du toluène sous une pression de 1,013 bar. Quel est le composé le plus volatil ?
- c) Déterminer et commenter la valeur de la variance dans chacun des domaines délimités par les courbes du diagramme.
- d) Est-il possible de séparer un mélange d'hexane et de toluène par distillation isobare ? Expliquer et donner le schéma précis et annoté du montage d'une distillation sous une pression de 1,013 bar.

Un mélange contenant 20 moles d'hexane et 20 moles de toluène est porté à 85,35°C sous une pression de 1,013 bar.

- e) Situer sur le diagramme isobare construit précédemment le point M représentatif de ce mélange.
- f) Déterminer le nombre de moles de mélange à l'état liquide et le nombre de moles de mélange à l'état vapeur à cette température.
- g) Quelle est la quantité d'hexane dans la phase vapeur à cette température ? Quelle est la quantité de toluène dans la phase liquide à cette température ?

2) Étude de l'équilibre liquide-vapeur benzène-toluène

- a) Contrairement aux mélanges hexane-toluène, les mélanges benzène-toluène peuvent être considérés comme des mélanges idéaux. Calculer la pression partielle du benzène à 80°C au-dessus d'un mélange de benzène et de toluène contenant 30 % en masse de toluène.
- b) La pression totale au-dessus de ce même mélange est-elle supérieure ou inférieure à la pression de 1,013 bar ? Justifier qualitativement.

c) Calculer la pression totale au-dessus de ce mélange de benzène et de toluène.

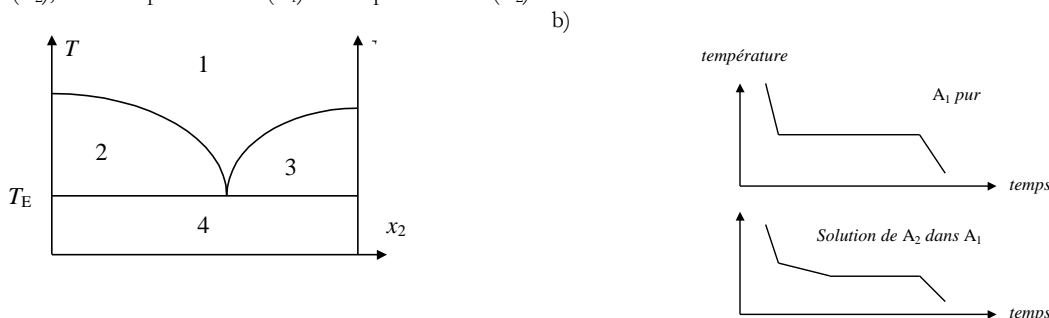
3) Équilibre liquide-vapeur de deux liquides non miscibles, eau et naphthalène

Le naphthalène ($C_{10}H_8$) est un composé organique dont la température d'ébullition sous la pression de 1,013 bar, indiquée plus haut, est élevée. La purification de tels composés par distillation isobare classique est souvent techniquement difficile et on envisage plutôt le procédé d'hydrodistillation.

On envisage la distillation sous une pression de 1,013 bar d'un mélange d'eau et de naphthalène. Sous cette pression le mélange bout à $97,8^\circ C$. Sachant qu'à cette température la pression de vapeur saturante du naphthalène est de 0,033 bar, calculer le pourcentage massique de naphthalène dans le distillat.

Diagrammes binaires solide-liquide

1) a) 1 → une phase liquide (A_1+A_2), 2 → une phase liquide (A_1+A_2) et une phase solide (A_1), 3 → une phase liquide (A_1+A_2) et une phase solide (A_2), 4 → une phase solide (A_1) et une phase solide (A_2).



c) La condition d'équilibre du constituant A_1 présent dans la phase solide et la phase liquide s'écrit : $\mu_1^L = \mu_1^S$ soit $\mu_1^{OL} + RT \ln x_1^L = \mu_1^{OS}$ ou encore : $\Delta_{fus}G_1^\circ + RT \ln x_1^L = \Delta_{fus}H_1^\circ - T \Delta_{fus}S_1^\circ + RT \ln x_1^L = 0$. Or, $\Delta_{fus}H_1^\circ = T_{1fus}^\circ \Delta_{fus}S_1^\circ$

d'où : $\Delta_{fus}H_1^\circ - \Delta_{fus}H_1^\circ \frac{T}{T_{1fus}^\circ} + RT \ln x_1^L = 0$ c'est-à-dire : $\frac{\Delta_{fus}H_1^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1fus}^\circ} \right) \approx \frac{\Delta_{fus}H_1^\circ}{R} \left(\frac{T_{1fus}^\circ - T}{(T_{1fus}^\circ)^2} \right) = -\ln(1-x_2^L) \approx x_2^L$

d) L'application numérique s'écrit : $\frac{19100}{8314} \times \frac{0,49}{35335^2} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_2}{M_2} + \frac{m_1}{M_1}} = \frac{1}{1 + \frac{m_1}{m_2} \times \frac{M_2}{M_1}} = \frac{1}{1 + \frac{52,21}{0,95} \times \frac{M_2}{1282}}$; d'où $M_2 = 256,4 \text{ g.mol}^{-1}$ et $n = 8$. e)

2) a) Les composés tels que H_1 , H_2 , H_3 et H_4 sont des composés définis.

b) Formule des composés H_2 et H_4 : H_2 (33 % de B) : Ni_2B ; H_4 : NiB .

c) 1 : une phase liquide {B + Ni} ; 2 : une phase liquide {B + Ni} et une phase solide { H_4 } ; 3 : une phase liquide {B + Ni} et une phase solide {B} ; 4 : une phase solide { H_4 } et une phase solide {B}.

d) La température du système monophasique solide { H_2 } augmente jusqu'à environ $1250^\circ C$, puis on observe un palier correspondant à la liquéfaction ; le système est alors diphasique : une phase solide { H_2 } et une phase liquide {B + Ni} ; une fois que tout est liquide, la température augmente à nouveau ; le système ne contient qu'une seule phase liquide constituée d'un mélange de B et de Ni.

e) A partir des définitions de $w_B = \frac{n_B M_B}{n_B M_B + n_{Ni} M_{Ni}}$ et de $x_B = \frac{n_B}{n_B + n_{Ni}}$, on montre que : $\frac{1}{w_B} - 1 = \left(\frac{1}{x_B} - 1 \right) \frac{M_{Ni}}{M_B}$,

ce qui permet de calculer $x_B = 0,816$. Pour cette fraction molaire, le début de la solidification se situe vers $2050^\circ C$; on observe alors une pente plus faible jusqu'à $1600^\circ C$; on a alors un système diphasique : une phase liquide {B + Ni} et une phase solide {B} ; on observe ensuite un palier ; on a alors un système triphasique : une phase liquide {B + Ni}, une phase solide {B} et une autre phase solide { H_4 } ; on observe ensuite le refroidissement des deux phases solides.

f) On connaît les masses totales de Bore et de Nickel : $m_B = 45 \text{ g}$ et $m_{Ni} = 55 \text{ g}$; on peut ainsi écrire les équations suivantes (n_{H_4} et n_B sont les quantités respectives de H_4 et de B) : $55 = n_{H_4} \times 58,7$ et $45 = n_B \times 10,8 + n_{H_4} \times 10,8$; d'où $n_{H_4} = 0,937 \text{ mol}$ et $n_B = 3,230 \text{ mol}$.

Équilibres binaires liquide-vapeur

1) a) Hexane : $68,75^\circ C$, toluène : $110,56^\circ C$ (l'hexane est plus volatil que le toluène).

b) A l'intérieur du "fseau" : système diphasique et $v = 1$, à l'extérieur, système monophasique et $v = 2$.

c) oui, cf. cours.

d) $19,7 n_g = 10,8 n_l$ et $n_g + n_l = 40$ moles. D'où, $n_l = \frac{40}{1 + \frac{108}{197}} = 25,84$ moles et $n_g = \frac{40}{1 + \frac{197}{108}} = 14,16$ moles.

f) hexane (g) : $14,16 \times 0,697 = 9,87$ moles ; toluène(l) : $25,84 \times 0,608 = 15,71$ moles.

2) a) Fraction massique : $w_l = 0,30$. Comme $\frac{1}{w_l} - 1 = \frac{M_B}{M_l} \left(\frac{1}{x_l} - 1 \right)$, $x_l = 0,2665$; $p_b = x_b / p_b^* = 0,7335 \times 1,013 = 0,743 \text{ bar}$

b) $p = (p_i^* - p_b^*) x_l + p_b^* = (p_i^* - p_b^*) x_l + 1,013$. Comme $p_i^* < p_b^*$, $p < p_b^*$.

c) $p_l = x_l p_i^*$. Pour déterminer p_i^* , on utilise $\Delta_{vap}H_i^\circ \left(1 - \frac{T}{T_{vap,i}^\circ} \right) = RT \ln \frac{p_i^\circ}{p_i^*}$ d'où $p_i^* = 0,406 \text{ bar}$ et $p_l = 0,1083 \text{ bar}$. $p = p_l + p_b = 0,8513 \text{ bar}$.

3) $p = p_n^* + p_e^* = 1,013 \text{ bar}$, donc $p_e^* = 0,98 \text{ bar}$, $p_e^* = x_e^g p$ soit $x_e^g = \frac{0,98}{1,013} = 0,967$ et $x_n^g = \frac{0,033}{1,013} = 0,032$; $\frac{1}{w_n} - 1 = \frac{M_e}{M_n} \left(\frac{1}{x_n} - 1 \right)$ donne $w_n = 0,1932$.