

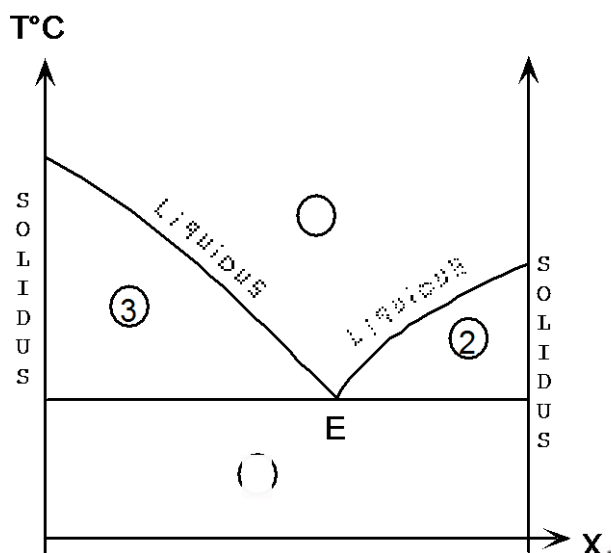
Construction et utilisation des diagrammes binaires Liquide/Solide

I. Principe.

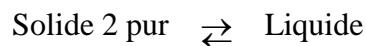
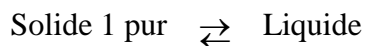
Il s'agit de construire le diagramme binaire liquide – solide isobare du système **acide salicylique et acide benzoïque**

Le diagramme isobare du système binaire acide salicylique / acide benzoïque présente l'allure donnée figure 1. Il est caractérisé par :

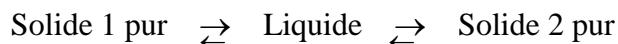
- une miscibilité totale en phase liquide.
- une miscibilité nulle en phase solide.



La cryoscopie nous apprend qu'on abaisse le point de fusion d'un corps pur en le mélangeant à un autre. Ceci explique l'allure des courbes constituant le Liquidus, caractérisant les températures de cristallisation d'un des deux composés de la phase liquide pour une composition donnée du mélange liquide. Ces courbes traduisent les équilibres biphasés suivants :



Ces courbes se rencontrent en E, appelé point eutectique : en ce point les deux équilibres ci-dessus doivent être réalisés simultanément, soit :



Il apparaît donc à la fois des cristaux de 1 et des cristaux de 2. Au cours de la cristallisation de l'eutectique, la composition de la phase liquide ne varie pas : le système se comporte alors comme un corps pur caractérisé par une température de cristallisation T_E constante jusqu'à la fin de la cristallisation.

Nous nous proposons de construire expérimentalement ce diagramme. Pour déterminer les points correspondants au Liquidus, on repère les différentes températures de début de cristallisation pour différentes compositions de la phase liquide à l'aide des courbes de refroidissement (température = $f(\text{temps})$), lors du passage des phases liquide à solide. Pour des compositions proches de la composition eutectique, ces courbes permettent également de déterminer la température de l'eutectique.

En théorie, les courbes de refroidissement ont l'allure donnée figure 2 (trait plein).

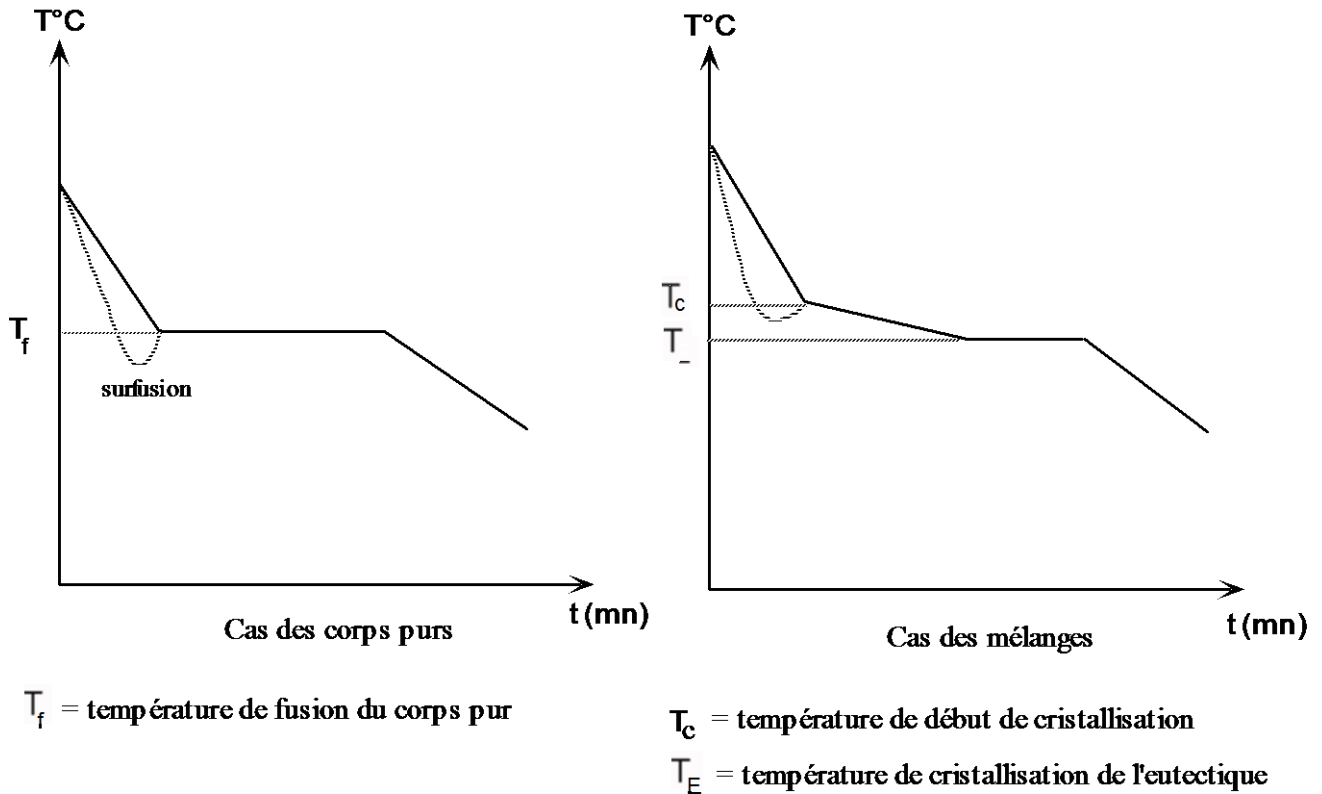


FIGURE 2

Pour les corps purs (1 pur, 2 pur) ou pour la composition eutectique : un premier segment de droite (caractérisant le refroidissement de la phase liquide), un palier (caractérisant l'équilibre de cristallisation) puis un deuxième segment de droite (caractérisant le refroidissement de la phase solide).

Pour des compositions différentes des corps purs ou de la composition eutectique : un premier segment de droite (caractérisant le refroidissement de la phase liquide), un deuxième segment de droite de pente différente (caractérisant la cristallisation avec modification de la composition de la phase liquide au cours de la cristallisation d'un des corps), un palier (lorsque la composition de la phase liquide a atteint la composition eutectique) et un troisième segment de droite (caractérisant le refroidissement de la phase solide).

Remarque : le palier correspondant à la température de l'eutectique n'est en général bien visible que pour des compositions initiales proches de la composition eutectique.

En pratique, les courbes présentent en plus en général un phénomène dit de "surfusion" (courbe pointillée) : le système atteint une température inférieure à sa température de début de cristallisation tout en restant liquide. La température remonte ensuite et la cristallisation commence. Ce phénomène, lié à la vitesse de refroidissement, est variable d'une expérience à l'autre.

II. Partie expérimentale.

La composition du mélange est définie par la fraction molaire en acide benzoïque X_1 . Les fractions suivantes ont été étudiées :

$$X_1 : 0 \quad 1$$

Les courbes de refroidissement $T = f(t)$ correspondantes vous sont données figure 3.

Au cours du TP, vous complétez ces données en étudiant les fractions molaires suivantes :

$$X_1 : 0,2 \quad 0,4 \quad 0,5 \quad 0,6 \quad 0,7 \quad 0,8$$

a) Préparation des échantillons :

- Calculer les masses d'acide benzoïque (1) et d'acide salicylique (2) à mélanger pour obtenir 5 grammes d'un mélange de fraction molaire X_1 à étudier.

- Ce mélange devra ensuite être introduit dans un tube à essais (parfaitement propre et sec) dans lequel on fera l'étude de la courbe de refroidissement. Pour cela, faire la pesée des deux composés dans un petit bécher. Liquéfier le mélange en chauffant doucement le bécher au bec Bunsen. Lorsque le mélange est liquide et bien homogène, transvaser rapidement son contenu dans le tube à essais.

Remarque 1 : la masse totale de mélange introduite dans le tube à essais n'est pas importante du moment que la fraction molaire est celle que l'on désire étudier. On ne se préoccupera donc pas des pertes au cours des transvasements.

b) Etude des courbes de refroidissement :

Les mélanges considérés sont solides à température ambiante. On amènera le mélange en phase liquide par un chauffage léger, du tube à essais contenant la fraction molaire à étudier, au bec Bunsen.

Aussitôt que la totalité du mélange est liquide, introduire le tube dans le calorimètre (dont le fond est

protégé par de la laine de verre). L'utilisation d'un calorimètre est indispensable car elle permet un refroidissement suffisamment lent des tubes et un suivi correct des courbes de température.

Une fois le tube installé, poser délicatement le thermomètre au fond du tube, puis le remonter très légèrement avant de fixer ce dernier sur un support.

Lorsque la température de commencement désirée est atteinte (voir conditions ci-dessous pour chacun des tubes), enclencher le chronomètre et noter la température du mélange toutes les minutes. Arrêter l'expérience lorsque les courbes obtenues permettent de déterminer les informations voulues : pour cela, il est indispensable de tracer les courbes $T = f(t)$ au fur et à mesure.

A la fin de l'expérience, réchauffer légèrement le tube afin de faire fondre à nouveau le mélange et de pouvoir retirer le thermomètre. Rincer le thermomètre à l'acétone et l'essuyer avant de l'introduire dans un autre tube.

Résultats et interprétation des résultats.

A l'aide des différentes courbes de refroidissement, déterminer :

- les températures de cristallisation des corps purs et de début de cristallisation des mélanges.
- la température de cristallisation de l'eutectique

Avec l'ensemble des données, construire le diagramme binaire température - composition ($T = f(X_1)$) du système acide salicylique / acide benzoïque et :

- Préciser la composition du mélange eutectique,
- Préciser sur le graphe la nature des phases pour chaque domaine du diagramme,
- Représenter sur le graphe les courbes du liquidus et du solidus.

Déterminer la variance du système dans chaque domaine et au point eutectique.

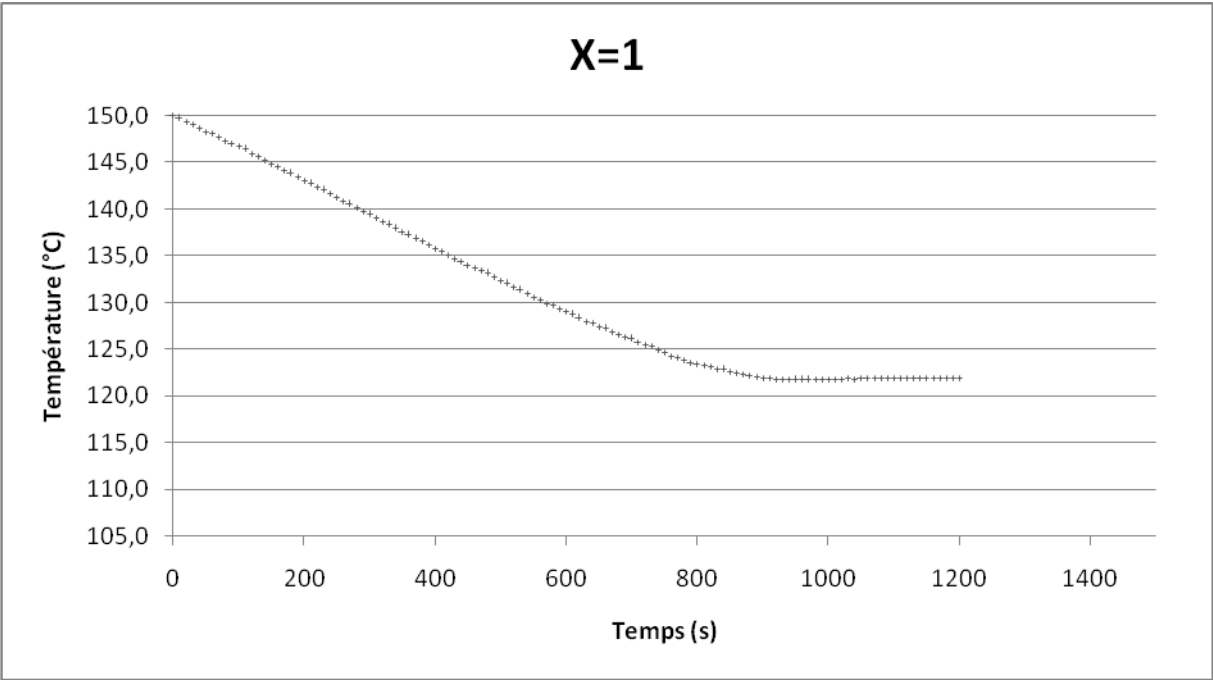
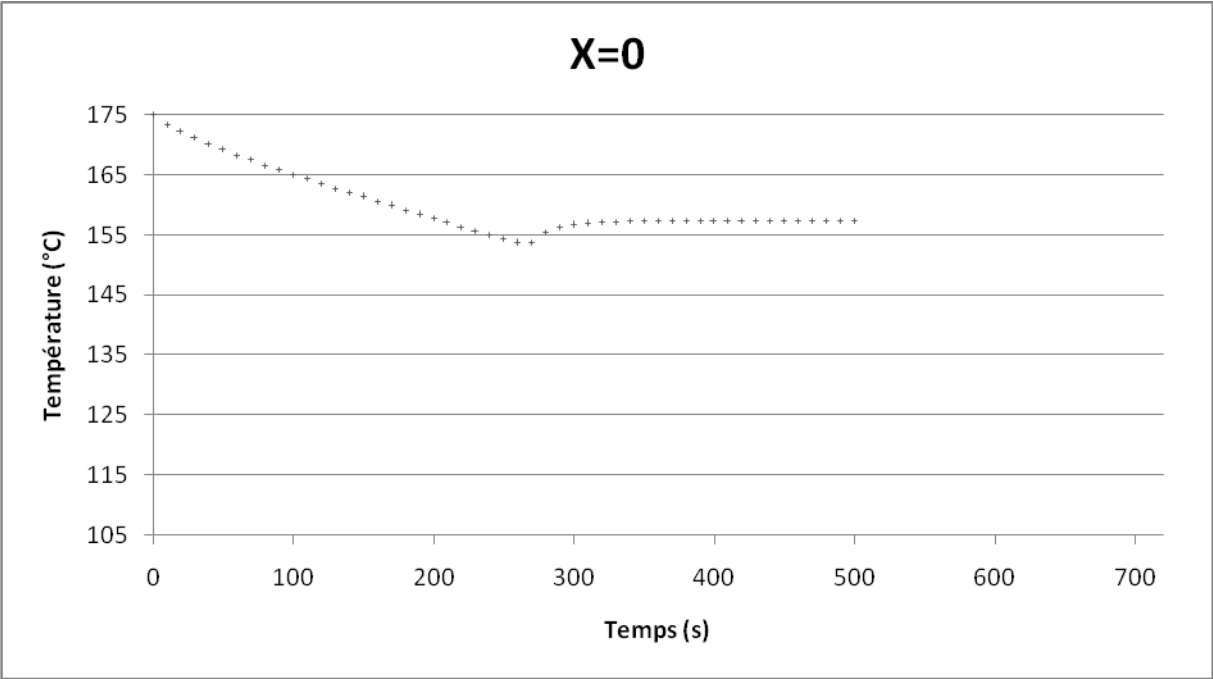


FIGURE 3

Etude d'un mélange liquide binaire par réfractométrie.

1) Notions théoriques

1.1 Réfraction et indice de réfraction

Lorsqu'une radiation lumineuse rencontre l'interface de deux milieux transparents, par exemple l'interface air-verre, elle subit un changement de vitesse à partir du point¹ d'où elle quitte le premier milieu pour pénétrer le second. Une des conséquences de cette variation de vitesse est que toute radiation, qui frappe obliquement la surface de séparation des deux milieux, subit une déviation appelée réfraction.

L'indice de réfraction, n , d'un milieu transparent est défini par le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, c , et sa vitesse dans ce milieu, v_1 :

$$n = \frac{c}{v_1}$$

Du fait des difficultés associées aux mesures dans le vide, les déterminations expérimentales de l'indice de réfraction sont effectuées par rapport à l'air : on procède à une correction qui tient compte de la faible différence introduite. L'indice de réfraction d'un liquide est habituellement compris entre 1,300 et 1,700.

Expérimentalement, l'indice de réfraction est défini par le rapport entre les sinus de l'angle d'incidence, i , et de l'angle de réfraction, r :

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

Les angles d'incidence et de réfraction sont respectivement définis par l'angle formé, au point d'incidence, par la normale à la surface et la direction des rayons incident et réfracté (figure 1).

¹ Le point où le rayon lumineux incident frappe l'interface est appelé point d'incidence.

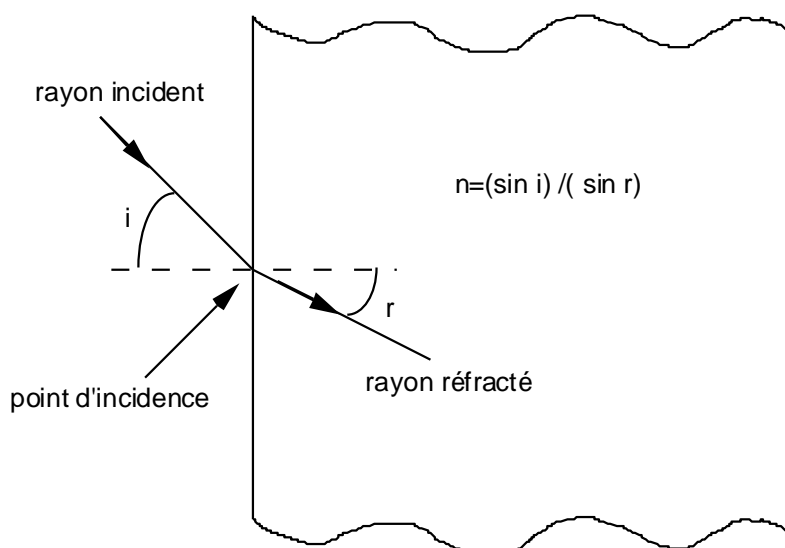


Figure 1 : Angles d'incidence, i , et de réfraction, r .

L'indice de réfraction varie avec la température et la longueur d'onde de la lumière ; on fait généralement suivre le symbol, n , d'un indice supérieur représentant la température et d'un indice inférieur qui identifie la nature de la longueur d'onde de référence. Le plus souvent, la raie D du sodium à 589 nm. Dans les dictionnaires de constantes et les publications scientifiques, l'indice de réfraction est habituellement rapporté à 20°C et s'écrit ainsi : n_D^{20} .

L'indice de réfraction diminue avec un accroissement de la température : près de 20°C, cette diminution est d'environ 0,00045 par degré. Pour ramener à 20°C la lecture de l'indice de réfraction, n^t , mesuré à une autre température, on applique la formule suivante :

$$n^{20} = n^t + 0,00045 (t - 20^\circ\text{C})$$

1.2 Usages de la mesure de l'indice de réfraction

La détermination de l'indice de réfraction peut servir aux deux fins suivantes :

➡ identifier un liquide organique et contrôler sa pureté.

La mesure est précise à 0,0001 : la présence d'impuretés, même en très faible quantité, peut modifier considérablement l'indice de réfraction. Ainsi, lors d'une préparation en laboratoire, pour un liquide isolé par purification, il est rare de pouvoir trouver les deux dernières décimales de la valeur rapportée dans un dictionnaire de constantes. Par exemple, si l'indice de réfraction d'un liquide pur est de 1,3865, il est normal de n'obtenir que 1,3847 après son isolement par les méthodes courantes de purification.

➔ déterminer la composition d'un mélange

Si deux liquides A et B forment un mélange idéal, il existe une relation linéaire entre l'indice de réfraction du mélange et sa composition exprimée en fraction molaire (figure 2) :

$$n = n_A x_A + n_B x_B$$

Le plus souvent, il est préférable de tracer la courbe d'étalonnage de l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire (figure 2), car la linéarité est rarement respectée du fait de la non idéalité des solutions.

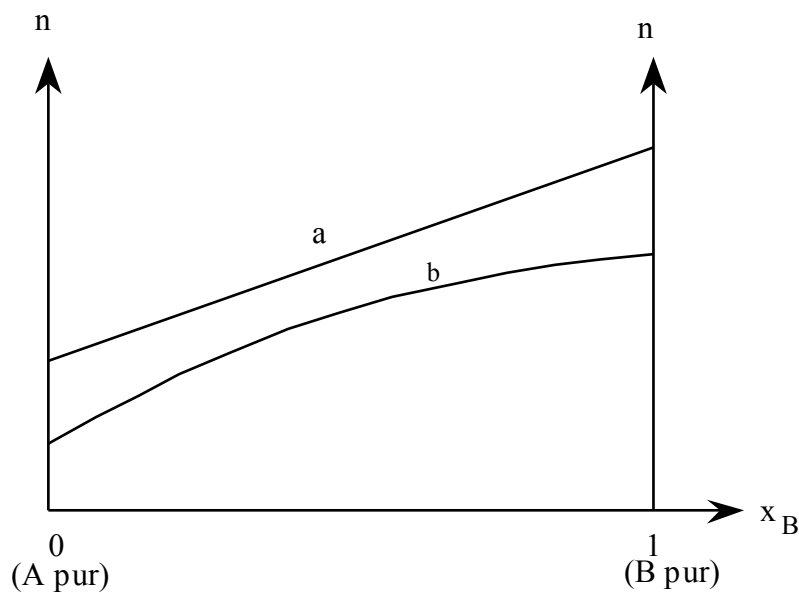


Figure 2 : graphiques de l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire de B.
(a) solution idéale (b) solution non idéale

1.3 Réfractomètre

L'appareil employé pour mesurer l'indice de réfraction est le réfractomètre. Le type d'appareil le plus répandu est le réfractomètre d'ABBE qui possède les avantages suivants :

- la source lumineuse est la lumière blanche, mais des prismes compensateurs permettent de déterminer l'indice de réfraction équivalent à celui de la raie D du sodium ;
- la lecture est directe et d'une précision d'environ 0,0002 ;
- quelques gouttes seulement d'échantillon sont requises ;
- la température des prismes peut être réglée.

Le système optique du réfractomètre est basé sur la mesure de l'angle d'incidence² limite à l'interface du liquide et d'un prisme en verre au plomb. Dans le réfractomètre, le faisceau lumineux incident rase l'une des faces de deux primes entre lesquels un peu de liquide est retenu. L'observateur règle l'incidence de ce faisceau au voisinage de l'angle limite de manière à ce qu'une partie du rayon soit réfléchi et l'autre réfractée. Il voit alors dans un oculaire une zone sombre (rayon réfléchi) et une zone claire (rayon réfracté). La ligne de séparation des deux zones, correspondant à l'angle limite, est amenée sur un repère. La valeur de l'indice de réfraction déduite de cet angle, est directement lisible sur le réfractomètre.

Le système optique du réfractomètre d'ABBE est schématisé à la figure 3 :

- la lumière, S, traverse un premier prisme, P₁, dont la surface supérieure est dépolie ;
- les rayons dispersés traversent ensuite une mince couche du liquide, frappent la face polie du prisme, P₂, et se réfractent ; après réflexion, ils traversent une série de prismes compensateurs, C, dont le réglage permet d'obtenir une ligne nette entre une zone éclairée et une zone sombre ;
- l'oculaire, O, fixé au-dessus de l'appareil, permet de voir cette ligne de séparation et de l'ajuster au centre d'un réticule, R, au moyen d'un bouton, B, situé sur le côté droit de l'appareil ;
- deux échelles sont visibles par l'oculaire³ :
 - l'échelle supérieure, graduée de 1,300 à 1,700, indiquant la valeur de l'indice de réfraction ;
 - l'échelle inférieure, graduée de 0 à 85, donnant, en pourcentage, la teneur en matières sèches des jus sucrés (car la réfractométrie est un moyen de contrôle de routine dans l'industrie sucrière).

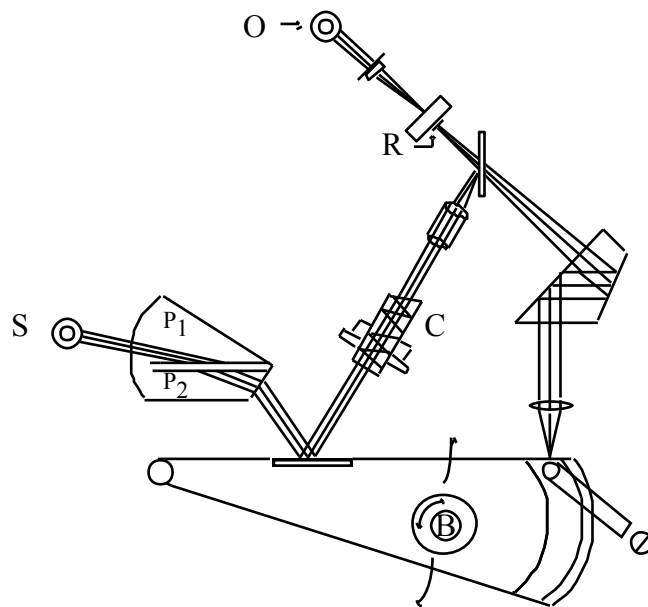


Figure 3 : Schéma du système optique du réfractomètre d'ABBE.

² Lorsque la lumière passe d'un milieu plus réfringent (indice le plus élevé) à un autre moins réfringent, l'angle d'incidence limite est celui qui donne un angle de réfraction de 90°. Pour un angle d'incidence supérieur, il y a réflexion totale. Pour une radiation de longueur d'onde donnée, la valeur de l'angle limite est donc dépendante de l'indice de réfraction.

³ Certains appareils présentent deux oculaires, chacun correspondant à l'une des deux échelles.

1.4 Utilisation du réfractomètre

Précautions

La surface des prismes est fragile et il est facile de les rayer. C'est pourquoi, on doit prendre les précautions suivantes quand on se sert d'un réfractomètre :

- éviter de toucher le prisme avec la pointe du compte-gouttes au moment de déposer l'échantillon.
- nettoyer les prismes avec du papier très doux ou du coton hydrophile imbibé d'alcool ou d'éther de pétrole selon la nature de l'échantillon.

Mode d'emploi général

Pour mesurer l'indice de réfraction d'un échantillon liquide, on suit les étapes suivantes :

- mettre en marche le système de contrôle de la température ;
- allumer l'appareil ;
- déposer quelques gouttes d'échantillon entre les deux faces des prismes ;
- regarder dans l'oculaire et tourner le bouton de réglage de l'indice de réfraction pour amener les zones sombre et éclairée au centre du réticule (figure 4) ;
- si nécessaire, ajuster les prismes compensateurs pour obtenir une ligne nette entre les deux zones ;
- noter la valeur de l'indice de réfraction d'après le point de rencontre du trait vertical avec l'échelle supérieure (figure 5).

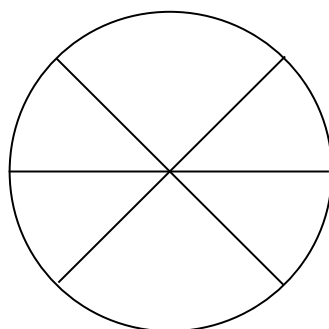


Figure 4 : ajustement des zones d'ombre et éclairée au centre du réticule.

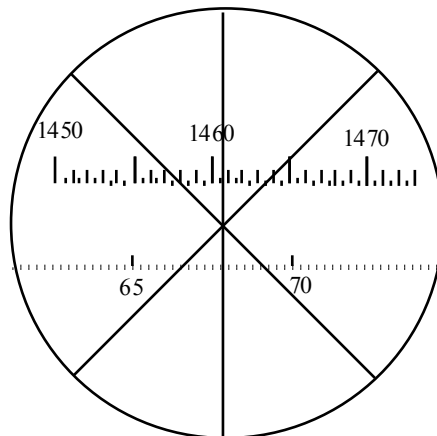


Figure 5 : Exemple de lecture de l'indice de réfraction : 1,4606

2) Manipulation

Détermination de la composition d'un mélange

On détermine la composition d'un mélange de deux liquides en traçant la courbe d'étalonnage de l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire.

Pour cela, on mesure l'indice de réfraction de mélanges à différentes concentrations. On porte ces données en graphique et on détermine par interpolation la composition du mélange inconnu.

Mode opératoire

Préparer les mélanges du tableau 1 à l'aide de deux burettes.

Volume d'eau / mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Volume d'éthanol / mL	9	8	7	6	5	4	3	2	1

- Mesurer l'indice de réfraction de l'eau, de l'éthanol et de chaque mélange.
- Tracer sur papier millimétré, la courbe de l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire. Le mélange est-il idéal ? Justifier. Aurait-on pu le prévoir ? Pourquoi ?
- Déterminer la composition de la boisson alcoolisée proposée à partir du graphique.
- Vérifier alors les indications portées sur l'étiquette. Justifier les éventuels écarts obtenus.

Données : $d_{\text{éthanol}} = 0,816$; $d_{\text{boisson alcoolisée}} = 0,954$