

Binaires LV & SL - Potentiel Chimique

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

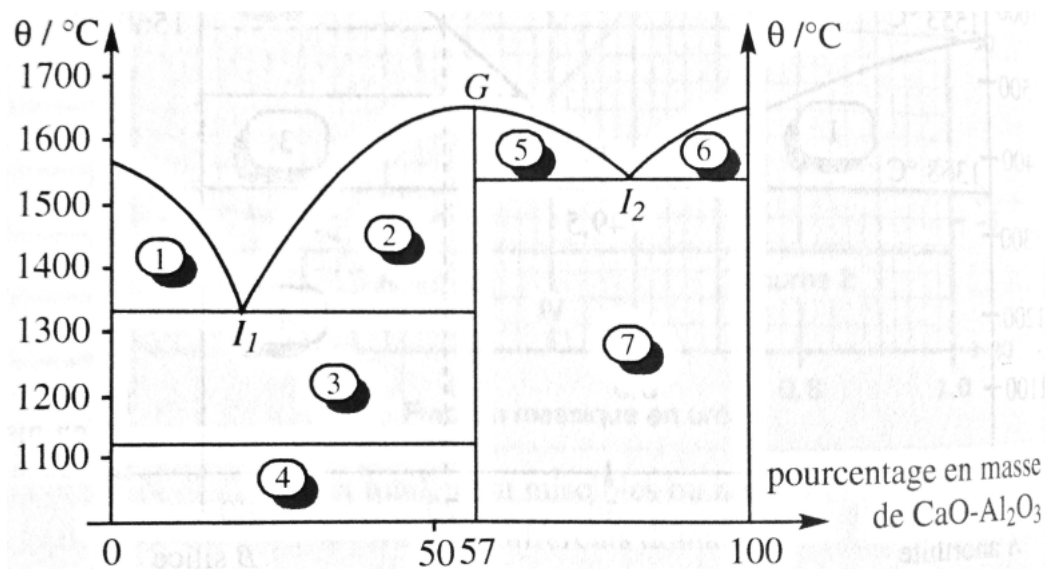
2018-10-10

Question de cours :

Dosages acido-basique : méthodes de suivi et d'exploitation des courbes.

Exercice 1 : Silicate/aluminate monocalcique (inspiré de Centrale-Supélec 2001)

Etude préliminaire Le mélange $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ est un mélange ternaire dont l'étude revient à celle d'un mélange binaire dans le cadre de cet exercice. Les corps purs supposés présents dans le mélange sont notés sous la forme (CaO, SiO_2) et (CaO, Al_2O_3) ; nous parlerons respectivement de silicate monocalcique et d'aluminate monocalcique. Les mélanges fondus de silicate monocalcique et d'aluminate monocalcique peuvent, par refroidissement, fournir des cristaux purs de silicate et d'aluminate et aussi des cristaux d'un composé appelé gehlénite. L'analyse du diagramme binaire solide-liquide de la figure ci-dessous permet d'interpréter ces résultats.



- 1 Donner la formule chimique de la gehlénite, sous la forme $xCaO, ySiO_2, zAl_2O_3$ où (x, y, z) est un triplet de nombres entiers de valeurs minimales, que l'on déterminera.
- 2 Préciser la nature et nombre de phases en présence dans les plages 1 à 7 ainsi que la variance et la variance particulière associée à chaque domaine.
- 3 Indiquer, entre 1700 °C et 1100 °C, les allures des courbes de refroidissement de la température en fonction du temps pour les mélanges de composition indiquée par celles des points I_1 , G et I_2 . Préciser les températures remarquables et les natures des phases en présence sur chaque portion de la courbe ; justifier brièvement ces réponses.

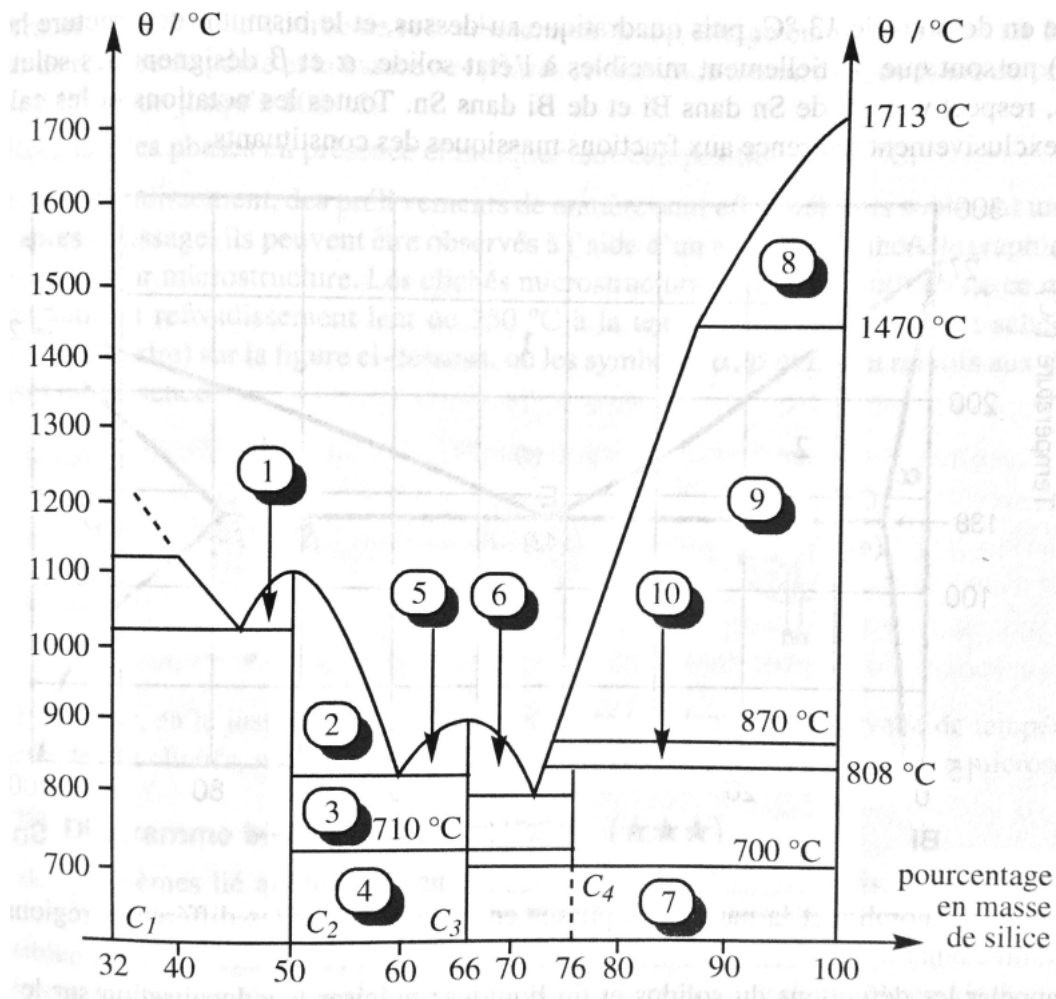
Données : Le silicate monocalcique apparaît sous deux formes allotropiques : la pseudo-wallastonite en dessous de 1125 °C et la wollastonite au-dessus de 1125 °C.

Masse molaire en g mol^{-1} : $\text{Ca} : 40$; $\text{Si} : 28$; $\text{Na} : 23$; $\text{Al} : 27$; $\text{O} : 16$

Application au travail du verre Dans la fabrication du verre, on ajoute souvent à la silice de l'oxyde de disodium Na_2O , appelé "soude des verriers". On précise que la silice présente en fait trois variétés allotropiques en fonction de la température.

- le quartz si $T < 870^\circ\text{C}$
- le tridymite si $870 < T < 1470^\circ\text{C}$
- le cristobalite si $T > 1470^\circ\text{C}$

De même, l'oxyde de disodium présente deux structures différentes $\text{Na}_2\text{O}(a)$ si θ (°C) est inférieur à 710 °C et $\text{Na}_2\text{O}(b)$ si θ (°C) est supérieur à 710 °C. L'allure du diagramme binaire solide-liquide du système oxyde de disodium/silice est donné à la figure précédente.



- 4 Quelles sont les formules chimiques écrites sous la forme suivante ($x\text{Na}_2\text{O}, y\text{SiO}_2$) des composés correspondant aux compositions données par les points C_1 , C_2 , C_3 et C_4 où x, y est un couplet de nombre entiers de valeur minimale que l'on déterminera.
- 5 Préciser la nature des phases en présence dans les plages 7 à 10.
- 6 Montrer que la travail du verre de silice ne peut s'effectuer à partir du quartz qu'au-dessus d'une température minimale de 1710 °C, mais l'ajout de l'oxyde de disodium dans un verre permet d'obtenir un verre sodique et de le travailler à une température bien plus basse que précédemment. Préciser à l'aide du diagramme cette température et la composition souhaitées du verre correspondant.

Exercice 2 : Etude du modèle des solutions régulières

L'enthalpie libre, à une température donnée ($T = cste$), du mélange non idéal de deux liquides vaut :

$$G(n_1, n_2) = n_1 \cdot \left[\mu_1^o + RT \ln\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) \right] + n_2 \cdot \left[\mu_2^o + RT \ln\left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) \right] + ART \frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2} \quad (1)$$

où A est une constante réelle, n_1 et n_2 les quantités de matière respectives de l'espèce (1) et (2)

- 1 Rappeler la relation entre μ_i et G et rappeler son origine. Exprimer μ_1 en fonction de la fraction molaire x_1 .
- 2 Le mélange précédent est en équilibre avec le mélange de vapeurs (1), et (2) est assimilé à un mélange parfait. Calculer P_1 en fonction de x_1 et de P_1^* (pression de vapeur saturante de (1) à T). Montrer que P_1 suit une loi de la forme :

$$P_1 = a_1 \cdot P_1^* \quad (2)$$

où vous définirez a_1 en fonction de A et x_1 .

- 3 Etudier les lois limites de la question Q.2 pour une fraction molaire de l'espèce (1) proche de 0 et une proche de 1.
- 4 La pression totale est P . Calculer P en fonction de x_2 (la fraction molaire de (2) dans le liquide) puis en fonction de y_2 (la fraction molaire de (2) dans le gaz). Tracer l'allure des courbes de rosée et d'ébullition (vous pouvez prendre pour valeur $P_1^* = 1$ bar, $P_1^* = 2$ bar, $A = -3$. Indiquer les phases des différents domaines présents.

Binares LV & SL - Potentiel Chimique

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

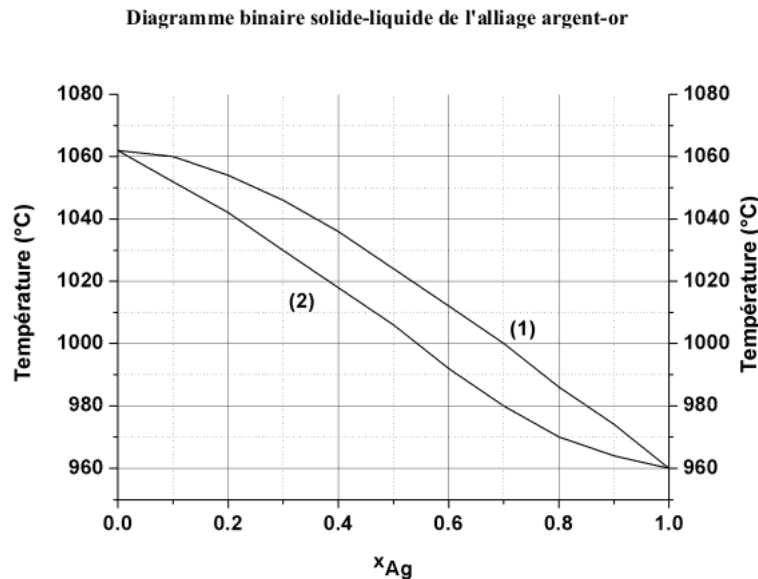
2018-10-10

Question de cours :

Potentiel chimique : origine et expression.

Exercice 1 : Diagramme binaire argent-or (inspiré de CCP 2013)

Le diagramme binaire solide-liquide de l'alliage argent-or sous une pression de 1 bar est représenté ci-dessous. La fraction molaire en argent est représentée en abscisse.



- 1 Quels sont les noms des courbes (1) et (2) de ce diagramme ? A quoi correspondent-elles ? Préciser la variance (normale + particulière) et la nature des phases.
- 2 L'argent et l'or sont-ils miscibles à l'état solide ? A partir de vos connaissances de chimie du solide, justifier pourquoi.
- 3 Tracer la courbe d'analyse thermique pour le refroidissement isobare d'un mélange initialement liquide, de fraction molaire en argent égale à 0.5. Commenter.
- 4 Un mélange initialement solide de fraction molaire $x_{Ag} = 0.6$ contenant 20 moles d'argent et d'or est porté à la température de 1000 °C sous 1 bar. Quelle quantité d'argent, exprimée en mol, se trouve sous forme liquide ? Quelle quantité d'or exprimée en mol, reste-t-il dans le solide ?

Exercice 2 : Dissociation des electrolytes (problème ouvert)

L'objectif de l'expérience ci-dessous est de déterminer le taux de dissociation de l'électrolyte ($CdCl_2$). Pour faciliter la compréhension de l'exercice, vous commencerez par bien distinguer le terme electrolyte fort vs faible.

On remplit un becher avec 1 litre d'une solution de concentration c_1 en glucose. On remplit un autre becher avec 1 litre d'une solution de concentration c_2 en $CdCl_2$. On supposera $c_1 \gg c_2$. On les place dans une cloche à vide que l'on enclenche. Après un temps suffisamment long, on observe un état stationnaire.

Que s'est-il passé ? Comment déterminer le taux de dissociation de l'électrolyte ?

Binares LV & SL - Potentiel Chimique

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

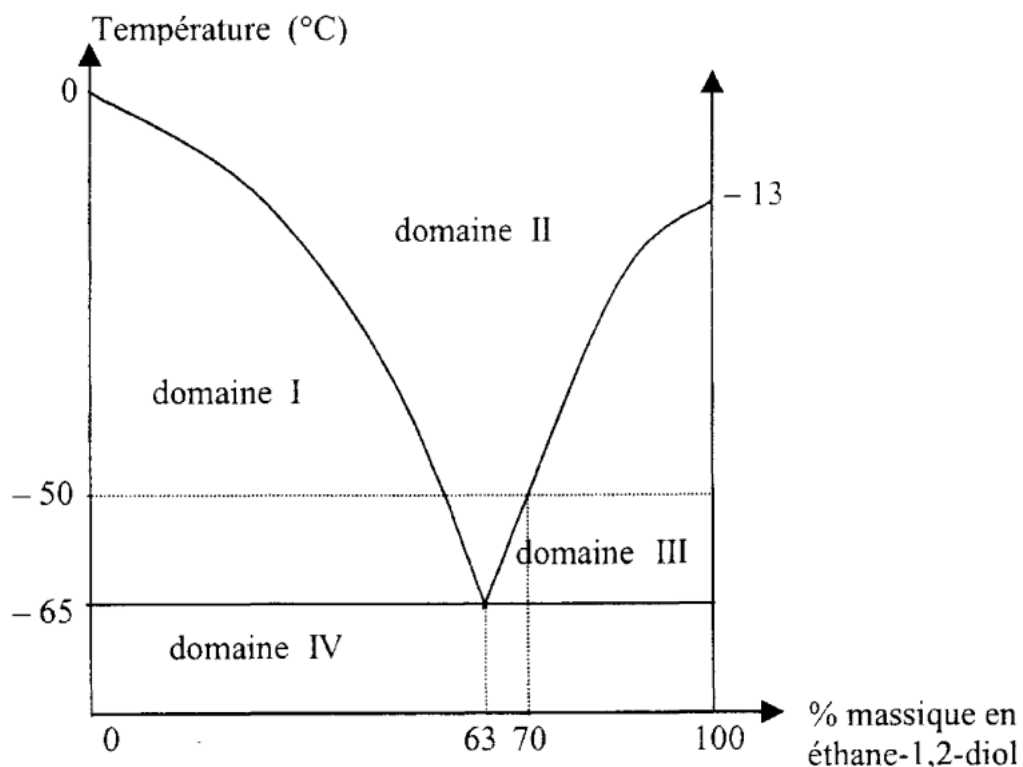
2018-10-10

Question de cours :

Utilisation expérimentale des diagrammes binaires liquide-vapeur : relation entre la forme des diagrammes et montages expérimentaux.

Exercice 1 : Etude du diagramme simplifié eau-éthane-1,2-diol (inspiré de CCP 2007)

Le diagramme binaire simplifié liquide-solide, sous une pression $P^o = 1$ bar, d'un mélange éthane-1,2-diol $C_2H_6O_2$ - eau H_2O est représenté à la figure ci-dessous.

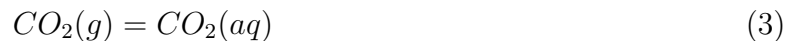


- 1 D'après l'allure du diagramme binaire, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale à l'état liquide. Même question à l'état solide.
- 2 Indiquer le nombre, la nature des phases et déterminer la variance (classique et particulière) dans les domaines et courbes I à IV du diagramme. Indiquer le nom des courbes.
- 3 Il apparaît sur le diagramme un point remarquable. Indiquer le nom donné à ce point. Quelle est la propriété physique remarquable du mélange correspondant ?

- 4 On considère à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous $P^o = 1\text{ bar}$, un mélange composé de 5 mol d'eau et de 5 mol d'éthane-1,2-diol. Indiquer dans quel domaine du diagramme se trouve le point représentatif du système. Déterminer la masse d'eau et d'éthane-1,2-diol solide et liquide.
- 5 Une des principales applications courantes de l'éthane-1,2-diol est de servir d'antigel dans les radiateurs de voiture. Expliquer pourquoi en vous appuyant du diagramme binaire.
- Données : $M(H) = 1.0\text{ g mol}^{-1}$, $M(C) = 12.0\text{ g mol}^{-1}$, $M(O) = 16.0\text{ g mol}^{-1}$

Exercice 2 : Etude de la solubilité du CO_2 (inspiré de ENS BCPST 2006)

L'équilibre étudié est la dissolution du dioxyde de carbone gazeux dans la phase aqueuse :



Le système étudié est fermé. La phase gaz et la phase liquide sont idéales et se comportent comme le système de référence décrit ci-après :

- Le système de référence utilisé pour la phase aqueuse est le système des solutions infiniment diluées pour lequel le dioxyde de carbone est un soluté et l'eau le solvant.
 - Le système de référence utilisé pour la phase gazeuse est le système parfait de gaz parfaits.
- 1 En utilisant le fait que l'enthalpie libre de la phase Φ , $G^\Phi(T, P, n_{H_2O}^\Phi, n_{CO_2}^\Phi)$ est une différentielle totale exacte, exprimer la différentielle de G^Φ pour chaque phase Φ en introduisant le potentiel chimique du CO_2 et de H_2O .
 - 2 L'enthalpie libre est une grandeur extensive. En déduire l'expression de G^Φ en fonction de n_i^Φ et de μ_i^Φ pour chaque phase Φ . (relation d'Euler)
 - 3 En déduire la relation de Gibbs-Duhem pour chaque phase Φ :

$$V^\Phi dP - S^\Phi dT = n_{H_2O}^\Phi \cdot d\mu_{H_2O}^\Phi + n_{CO_2}^\Phi \cdot d\mu_{CO_2}^\Phi \quad (4)$$

Dans la suite du problème, le système sera considéré à température et pression constantes.

- 4 Donner l'expression du potentiel chimique du constituant i en phase gazeuse en fonction de la pression partielle P_i
- 5 Le système étudié est à l'équilibre thermodynamique. En déduire une relation entre les potentiels chimiques de l'eau et/ou du dioxyde de carbone dans les différentes phases.
- 6 En déduire la relation appelée loi de Raoult entre la pression P_{CO_2} , la fraction molaire en phase liquide $x_{CO_2}^l$ et la pression de vapeur saturante $P_{CO_2}^*$.
- 7 En déduire l'expression de la différentielle du potentiel chimique $\mu_{CO_2}^g$ en fonction de $R, T, dx_{H_2O}^l$ et de $x_{CO_2}^l$.
- 8 En utilisant les résultats précédents, montrer que la pression partielle en dioxyde de carbone peut s'écrire (loi de Henry) :

$$P_{H_2O} = k_H \cdot x_{H_2O}^l \quad (5)$$

- 9 De quel(s) paramètre(s) dépend k_H (constante de Henry) ?

La loi de Henry permet d'exprimer la solubilité des gaz (pas uniquement du CO_2) en solution.

- 10 Donner la définition de la solubilité

Binares LV & SL - Potentiel Chimique

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-10-10

Problème Complémentaire : Etude du potentiel chimique d'un gaz (inspiré de ENS PC 2008)

Dans cette partie, on étudie le potentiel chimique d'un gaz. **Le Gaz Parfait**

- 1 Donner l'équation d'état du gaz parfait. On utilise le volume molaire V_m du gaz.
- 2 Démontrer la relation du potentiel chimique pour un gaz parfait, corps pur en fonction d'un état standard de référence à $P^o = 1$ bar

Le gaz réel : la fugacité On définit la fugacité f d'un gaz réel comme le produit d'un terme correctif Ψ par la pression P de ce gaz :

$$f = \Psi \cdot P \quad (6)$$

La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz si il était parfait, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède sous la pression P .

- 3 Comment peut-on expliquer l'origine du coefficient Ψ ? Dans quel(s) cas, $\Psi \xrightarrow{1}$?
 - 4 Quel représente $\mu^o(T)$ pour un gaz réel ?
- Soit $Z = \frac{PV_m}{RT}$ le facteur de compression d'un gaz.

- 5 Calculer Z pour un gaz parfait.
- 6 Montrer que pour un gaz réel :

$$\ln(\Psi) = \int_0^P \frac{Z - 1}{P'} dP' \quad (7)$$

On précise que $\mu(T, P) = \mu(T, P^o) + \int_{P^o}^P V_m dP'$

- 7 Les interactions prépondérantes sont-elles attractives ou répulsives au sein d'un gaz quand $Z < 1$? Justifier.

Le gaz réel : modèle de Van Der Waals On rappelle l'équation d'état du gaz de Van Der Waals :

$$\left(P + \frac{A}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - B) = RT \quad (8)$$

- 8 Que représente A et B ? Expliquer qualitativement leur origine physique.
- 9 On suppose qu'on néglige les interactions attractives au sein du gaz réel de Van Der Waals. Exprimer la fugacité en fonction de P et T .
- 10 On suppose qu'on néglige les interactions répulsives au sein d'un gaz réel de Van Der Waals. Exprimer la fugacité en fonction de P et T . On supposera $\frac{AP}{(RT)^2} \ll 1$. On donne, sous $P = 10$ bar et 27°C , pour l'Argon : $A_{Ar} = 1.8 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$ et $B_{Ar} = 3.00 \cdot 10^{-2} \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$.
- 11 Calculer Ψ en négligeant les interactions attractives. Commenter. On donne le résultat au premier ordre non nul en B .

- 12 Calculer Ψ en négligeant les interactions répulsives. Commenter. On donnera le résultat au premier ordre non nul en A .
- 13 On donne le potentiel chimique du gaz parfait sur le graphe suivant, pour une température T fixée. Compléter ce graphe en y ajoutant l'allure de μ en fonction de P pour un gaz de Van Der Waals à cette même température. On justifiera cette allure pour les zones 1, 2 et 3.

Données : $R \approx 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$e^x \approx 1 + x + O(x^2)$$

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x + O(x^2)$$

Binaires LV & SL - Potentiel Chimique

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-10-10

Exercice Complémentaire : Etude du diagramme de phase Al-Mg (inspiré de CCP 2012)

Le diagramme de phases aluminium-magnésium présente les points remarquables suivants (voir tableau ci-dessous). La fraction molaire en aluminium, x_{Al} ($0 \leq x_{Al} \leq 0,60$), ainsi que la température de fusion correspondante à cette composition sont indiquées pour une pression fixée à 1 bar :

	x_{Al}	θ_{fus} (en °C)
Magnésium	0.00	650
Eutectique E_1	0.30	440
Composé défini D_1	0.40	460
Eutectique E_2	0.55	455
Composé défini D_2	0.60	470

- 1 Quelles sont les formules des composés définis D_1 et D_2 ?
- 2 Représenter, pour $0 \leq x_{Al} \leq 0.60$, l'allure du diagramme de phases solide-liquide magnésium/aluminium en indiquant clairement la composition et la température des points remarquables.
- 3 Qu'appelle-t-on eutectique ? Tracer l'allure de la courbe de refroidissement isobare pour un mélange liquide ayant la composition de leutectique E_1 . Indiquer, pour chaque portion de cette courbe, la variance et les phases en présence.
- 4 Tracer l'allure de la courbe de refroidissement isobare pour un mélange liquide de fraction molaire en aluminium, $x_{Al} = 0.35$. Indiquer, pour chaque portion de cette courbe, la variance et les phases en présence.