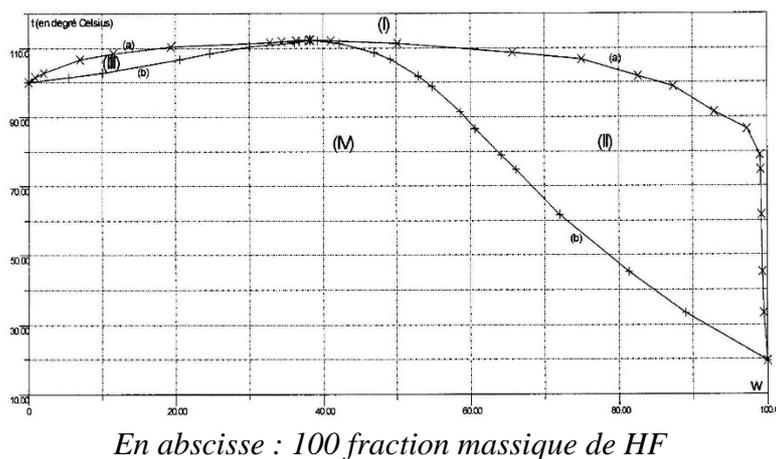


Devoir – 6 Octobre

Exercice 1

On donne le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau- fluorure d'hydrogène
Un mélange contenant 35,0 moles de HF et 15,0 moles d'eau est porté à 86,6 °C sous $P^o = 1,013$ bar.

Calculer la quantité de matière de chacun des constituants dans chacune des phases.



Le tableau ci-dessous rappelle quelques valeurs particulières relatives à ce diagramme.

Température (°C)	100	112,4	86,6	19,5
w_l	0	38,3	60,7	100
w_g	0	38,3	97,3	100

Masses molaires HF : 20 gmol^{-1} H₂O 18 gmol^{-1}

Exercice 2 :

Le carbone solide existe sous deux variétés allotropiques aux propriétés physico-chimiques très différentes : le *diamant* (dur, cassant, transparent, isolant) et le *graphite* (mou, noir, conducteur). On donne sur la figure 8 le diagramme d'état du carbone.

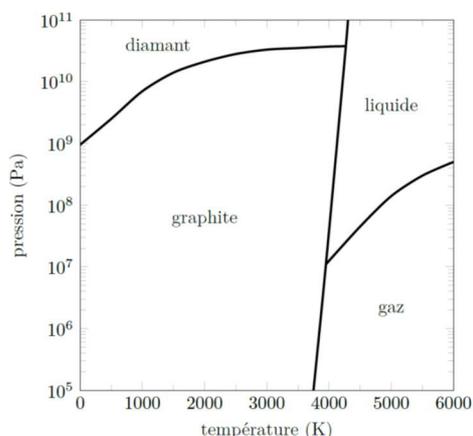


Figure 8 Diagramme de phases du carbone

II-1. Quelle est la forme stable du carbone à 0 °C sous 1 bar ?

II-2. Sous quelles pressions le graphite peut-il se transformer en diamant ? Où peut-on rencontrer de telles pressions ?

Structure cristallographique du diamant

Le diamant cristallise dans une structure cubique telle que les atomes de carbone forment un réseau cubique à faces centrées et occupent un site tétraédrique sur deux en alternance.

II-3. Dessiner la maille du diamant.

II-4. Quelle est la compacité de l'édifice en supposant qu'il y a tangence entre atomes de carbone les plus proches ?

II-5. La masse volumique du diamant vaut $3520 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. En déduire la distance séparant deux atomes de carbone.

Structure cristallographique du graphite et comparaison

Le graphite présente une structure en feuillets superposés de type ABAB. Au sein d'un même feuillet, les carbones ont une géométrie trigonale plane avec des angles de 120° et des longueurs de liaison de 141 pm. La maille hexagonale associée à la structure est représentée figure 9.

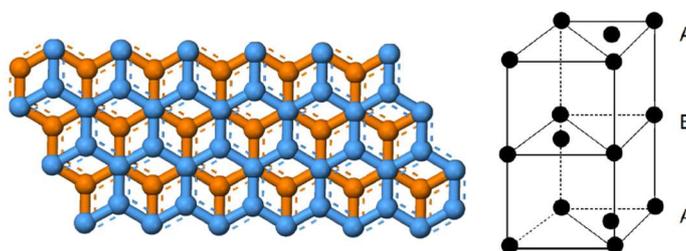


Figure 9 À gauche : représentation schématique des feuillets du graphite vus de dessus. À droite : maille hexagonale du graphite

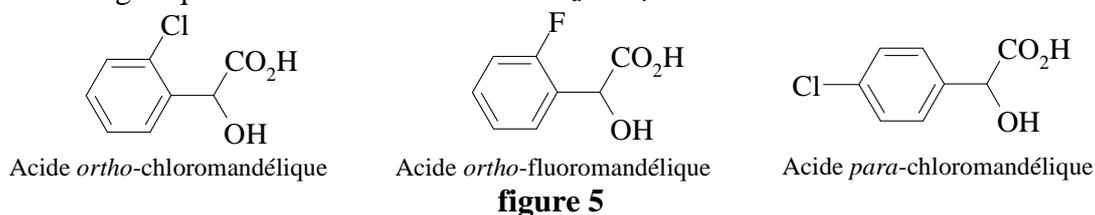
II2-6. Déterminer le nombre d'atomes en propre par maille.

II2-7. La densité du graphite étant comprise entre 2,09 et 2,23, en déduire une fourchette pour la distance entre deux feuillets.

II2-8. En comparant les différentes distances entre atomes de carbone rencontrées dans cette partie, discuter la nature des liaisons C-C dans le diamant, dans les feuillets du graphite et entre les feuillets du graphite. Commenter.

Exercice 3 : Dédoublément par cristallisation directe : utilisation des diagrammes binaires

On envisage la séparation de deux énantiomères (« dédoublément ») E_d et E_l d'un même couple, à partir d'un mélange liquide de ces deux énantiomères. On note x_d la fraction molaire en énantiomère E_d dans ce mélange, T^* la température de fusion (commune) des deux énantiomères, T_R la température de fusion du mélange racémique et L_{fus} la chaleur latente de fusion (commune) des deux énantiomères, supposée indépendante de la température. On cherche à savoir s'il est possible d'obtenir un solide constitué d'un énantiomère seul, en présence d'un mélange liquide des deux énantiomères E_d et E_l .



Les dédoublements étudiés concernent les acides *ortho*-chloromandélique, *ortho*-fluoromandélique et *para*-chloromandélique dont les structures sont données **figure 5** et les températures de fusion en fin d'énoncé. Pour un mélange binaire de deux énantiomères E_l et E_d , non miscibles à l'état solide, il existe deux principaux types de diagrammes solide-liquide à pression constante.

- Diagramme type conglomérat : présence d'un eutectique à l'abscisse $x_d = 0,50$ et à la température T_R .
- Diagramme type racémique vrai : existence d'un composé défini noté, E_{dl} , à l'abscisse $x_d = 0,50$, de température de fusion T_R et de deux eutectiques, à même température T_E et d'abscisses $x_d = a$ et $x_d = 1 - a$, où a dépend du composé étudié, avec $0 < a < 0,50$.

III1) Représenter l'allure de ces deux types de diagrammes binaires solide-liquide et identifier les phases présentes dans les différentes zones, en précisant leur composition.

III2) Cas du conglomérat

Lorsque le solide E_d pur est en équilibre avec un mélange liquide de E_d et E_l de fraction molaire $0,50 \leq x_d \leq 1$, supposé idéal, montrer que la relation donnant x_d en fonction de T , R (constante des gaz parfaits) peut s'écrire :

$$-R \ln(x_d) = L_{fus} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

En déduire la relation vérifiée par T_R : $\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T^*} - \frac{R \ln(0,5)}{L_{fus}}$

2a- Parmi les trois dérivés de l'acide mandélique étudiés dans cette partie, un seul possède un diagramme binaire du type conglomérat : identifier lequel en justifiant brièvement.

2b- On dispose d'un mélange liquide contenant une quantité de matière $n_d = 0,85$ mol d'énantiomère E_d et $n_l = 0,15$ mol d'énantiomère E_l de l'acide identifié à la question précédente. Justifier si on peut isoler l'énantiomère E_d et/ou l'énantiomère E_l . Dans l'affirmative, déterminer quelle est la quantité de matière maximale qui peut être isolée.

III3) Cas du racémique vrai

3a) Pour un des trois dérivés de l'acide mandélique étudiés dans cette partie, on trouve $T_E = 383$ K et $a = 0,19$. Identifier cet acide, en justifiant votre choix.

Justifier si on peut isoler l'énantiomère E_d et/ou l'énantiomère E_l à partir d'un mélange contenant $n_d = 0,85$ mol d'énantiomère E_d et $n_l = 0,15$ mol d'énantiomère E_l de cet acide. Dans l'affirmative, déterminer quelle est la quantité de matière maximale qui peut être isolée.

3b) Pour le dernier des trois dérivés de l'acide mandélique étudiés dans cette partie, on trouve $T_E = 360$ K et $a = 0,05$.

Justifier si on peut isoler l'énantiomère E_d et/ou l'énantiomère E_l à partir d'un mélange contenant $n_d = 0,85$ mol d'énantiomère E_d et $n_l = 0,15$ mol d'énantiomère E_l de cet acide. Dans l'affirmative, déterminer quelle est la quantité de matière maximale qui peut être isolée.

III4) Conclure sur la possibilité d'isoler un énantiomère pur par cette méthode et sur le rendement de cette opération, en fonction du type de diagramme binaire formé par le couple d'énantiomères considéré.

Données :

Températures de fusion d'un énantiomère (T^*) du mélange racémique (T_R) pour quelques acides.

Acide	T^* (K)	T_R (K)
<i>ortho</i> -chloromandélique	393	359
<i>ortho</i> -fluoromandélique	363	390
<i>para</i> -chloromandélique	394	394