

Exercice 1 (Agro Veto 2007)

En premier lieu il est nécessaire de déterminer la fraction massique en HF du mélange :

$$w = \frac{m_{HF}}{m_{HF} + m_{eau}} = \frac{n_{HF} M_{HF}}{n_{HF} M_{HF} + n_{eau} M_{eau}} \quad \text{On en déduit : } \boxed{w = 0,722}$$

Le point de coordonnées ($w = 0,72$, $T = 86,6$ °C) se trouve dans le domaine II : il a coexistence d'en phase liquide et d'une phase vapeur .

La composition de la phase vapeur est lue sur a courbe de rosée (cf tableau) : $w_g = 0,973$

La composition de la phase liquide est lue sur la courbe d'ébullition (cf tableau) : $w_l = 0,607$

Soit m la masse totale du système : $m = 15 \cdot 18 + 35 \cdot 20 = 270 + 700 = 970$ g

En utilisant le théorème des segments inverses , on obtient

$$\frac{m^l}{m} = \frac{0,973 - 0,722}{0,973 - 0,607} = 0,686$$

$$\boxed{m^l = 665,42 \text{ g et donc } m^g = 970 - 665,42 = 304,58 \text{ g}}$$

	Phase liquide	Phase vapeur	total
HF	$m = w^l m^l =$ $0,607 \cdot 665,42 = 403,90 \text{ g}$ $n = m/M_{HF} = 403,9/20 = \underline{20,2}$	$m = w^g m^g =$ $0,973 \cdot 304,58 = 296,35 \text{ g}$ $n = m/M_{HF} = 296,35/20 = \underline{14,8}$	$m = 403,9 + 296,35 = 700,25 \text{ g}$ $n = 20,2 + 14,8 = \underline{35}$
H ₂ O	$m = (1 - w^l) m^l =$ $(1 - 0,607) \cdot 665,42 = 261,51$ $n = m/M_{eau} = 261,51/18 = \underline{14,5}$	$m = (1 - w^g) m^g =$ $(1 - 0,973) \cdot 304,58 = 8,22 \text{ g}$ $n = m/M_{H_2O} = 8,22/18 = \underline{0,45}$	$m = 261,51 + 8,22 = 269,73 \text{ g}$ $n = 14,5 + 0,45 \approx \underline{15}$

Exercice 2 : Centrale , MP , 2017

II1. Par lecture du diagramme de phases , la variété allotropique la plus stable est le **graphite** .

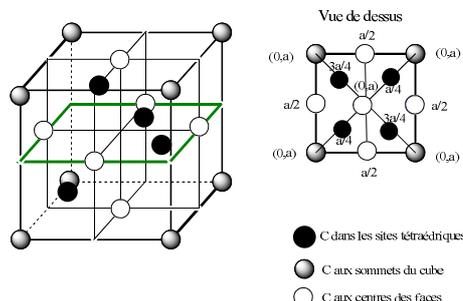
II2. L'équilibre entre le diamant et le graphite est établi pour les température et pression coordonnées des points sur la courbe séparant leurs domaines .

Par exemple , pour $T = 1000 \text{ K}$, le diamant ne peut exister que pour une pression de l'ordre de 10^{10} Pa . Ces pressions extrêmement élevées peuvent être observées lors des éruptions volcaniques , au fond des océans ..

Une pression de l'ordre de 500 GPa a été obtenue à l'aide d'une cellule à enclumes de diamant :

<https://planet-terre.ens-lyon.fr/ressource/cellule-diamant.xml>

II3. Représentation de la maille diamant :



Contact entre 2 atomes de carbone :
diagonale d'un cube d'arête $a/2$

$$2R_C = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

II4. Par définition, la compacité s'exprime selon : $Compacité = \frac{Volume\ occupé}{Volume\ offert}$

On se place dans une maille et on assimile les atomes de C à des sphères dures et indéformables, on a alors :

$$compacité = \frac{8 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = 8 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{8} \right)^3 = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} ; \quad \boxed{compacité = 0,34}$$

Cette valeur de compacité est nettement plus faible que celle des structures compactes égale à 0,74. (valeur à connaître)

II5. En considérant comme échantillon une maille, la masse volumique s'exprime selon :

$$\mu_{diamant} = \frac{masse\ d'une\ maille}{volume\ d'une\ maille} = \frac{n M_C}{N_A a^3}$$

$$Avec\ n = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$$

$$D'où \quad \boxed{a = \sqrt[3]{\frac{8M_C}{\mu_{diamant} N_A}}} \quad \text{et} \quad \boxed{d = 2R_C = \frac{a\sqrt{3}}{4}}$$

A.N.

$$\mathbf{a = 356\ pm}$$

$$\boxed{\mathbf{d = 154\ pm}}$$

Cette valeur s'identifie à la valeur moyenne de la longueur d'une liaison simple C-C dans les composés organiques

Structure cristallographique et comparaison

II-6. Nombre d'atomes par maille : les atomes situés sur les sommets comptent pour 1/8, ceux situés sur les arêtes pour 1/4, ceux situés sur les faces supérieure et inférieure pour 1/2 :

$$\boxed{n(C) = 8 \cdot \frac{1}{8} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4}$$

II-7. Densité : la seule difficulté est le calcul du volume de la maille et d'établir la correspondance entre les feuillets et la maille à base losange représentée.

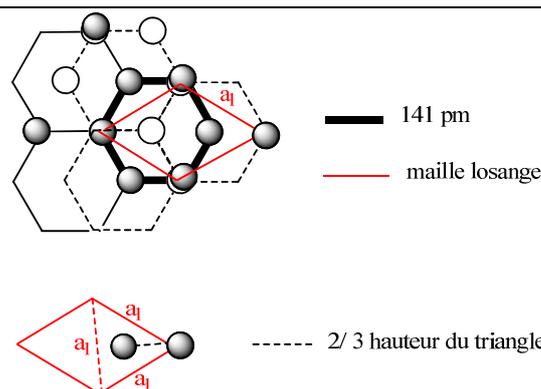
Il s'agit d'une **maille à base losange**, le losange pouvant être décomposé en deux triangles équilatéraux de côté a_l tel que

$$\frac{2 a_l \sqrt{3}}{3 \cdot 2} = 141\ pm \quad \text{soit} \quad \frac{a_l \sqrt{3}}{3} = 141\ pm \quad a_l = 244\ pm$$

Volume de la maille = surface de la base losange * c

$$Avec\ surface\ du\ losange\ 2 \cdot \frac{1}{2} a_l \left(a_l \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = a_l^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$Volume\ de\ la\ maille\ V = a_l^2 c \frac{\sqrt{3}}{2} = a_l^2 d \sqrt{3} \quad \text{si } d \text{ désigne la distance entre deux feuillets } (c = 2d)$$



$$Ainsi\ la\ masse\ volumique\ s'exprime\ selon \quad \rho = \frac{4M_C}{N_A a_l^2 d \sqrt{3}}$$

$$Pour\ \rho = 2,09 \cdot 10^3\ kg\ m^{-3},\ on\ trouve : \quad d = 369\ pm \quad \text{et pour } \rho = 2,23 \cdot 10^3\ kg\ m^{-3} \quad d = 346\ pm$$

$$\boxed{346\ pm < d < 369\ pm}$$

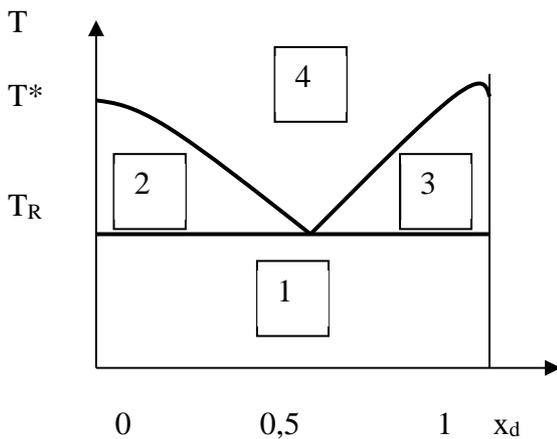
Ainsi d_{C-C} graphite dans un feuillet = 141 pm < d_{C-C} diamant = 154 pm : la liaison carbone-carbone est plus forte dans le graphite . (distance du même ordre de grandeur que celle observée pour le benzène , à caractère partiellement double)

d_{C-C} graphite entre deux feuillets = $d > 154$ pm : on ne peut pas envisager des liaisons covalentes entre atomes de feuillets consécutifs

Exercice 3 : Centrale, PC , 2012

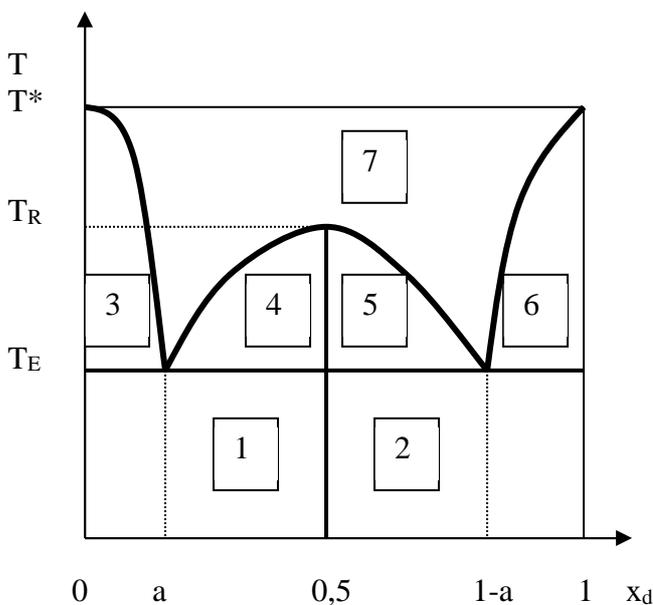
III1) Allure des diagrammes

Diagramme de type conglomérat : on n'observe qu'un eutectique



Domaine	Nombre de phases	Nature des phases
1	2 phases solides	(E _d) et (E _i)
2	1 phase solide 1 phase liquide	(E _i) (E _d , E _i)
3	1 phase solide 1 phase liquide	(E _d) (E _d , E _i)
4	1 phase liquide	(E _d , E _i)

Diagramme de type racémique vrai : on a un composé défini . On suppose qu'il s'agit d'un composé défini à fusion congruente



Domaine	Nombre de phases	Nature des phases
1	2 phases solides	(E _i) (E _{dl})
2	2 phases solides	(E _d) (E _{dl})
3	1 phase solide 1 phase liquide	(E _i) (E _d , E _i)
4 et 5	1 phase solide 1 phase liquide	(E _{dl}) (E _d , E _i)
6	1 phase solide 1 phase liquide	(E _d) (E _d , E _i)
7	1 phase liquide	(E _d , E _i)

Remarque : on peut avoir $T_R > T^*$

III2) Cas du conglomérat

a) Le liquidus est la courbe représentant les variations de T avec une fraction molaire en phase liquide .

Ainsi , on cherche ici une relation entre T et x_d.

1ere méthode : On peut utiliser la modélisation chimique de la fusion et considérer la réaction $E_{d(s)} = E_{d(l)}$, on a alors

$K^\circ = x_d^1$ et l'intégration de la relation de Van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ avec $\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{fus}} H^\circ$ et $K^\circ(T^*) = 1$ pour E_d pur

2^{ème} méthode : La coexistence de E_d sous deux états physique conduit à la condition d'équilibre $\mu_d^l = \mu_d^s$
A l'état solide, l'énantiomère E_d est pur. Si l'influence de la pression est négligeable :

$$\mu_d^s = \mu_d^{s*}(T, P) \approx \mu_d^{s*\circ}(T)$$

A l'état liquide, l'énantiomère E_d se trouve en mélange avec l'énantiomère E_l . le mélange étant supposé idéal, le potentiel chimique de l'énantiomère E_d s'exprime, par définition, selon

$$\mu_d^l = \mu_d^{l*}(T, P) + RT \ln(x_d)$$

Si l'influence de la pression est négligée : $\mu_d^l = \mu_d^{l*\circ}(T) + RT \ln(x_d)$

L'égalité des potentiels conduit alors à $\mu_d^{s*\circ}(T) - \mu_d^{l*\circ}(T) = RT \ln(x_d)$

Soit encore $-\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T) = RT \ln(x_d)$

Or d'après la relation de Gibbs-Helmholtz : $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_{\text{fus}} G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T^2}$

Par intégration $\frac{\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T)}{T} - \frac{\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T^*)}{T^*} = \int_{T^*}^T -\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T^2} dT = \Delta_{\text{fus}} H^\circ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$

D'autre part si on se place à $T = T^*$, l'équilibre E_d (solide) \rightleftharpoons E_d (liquide) est réalisé, soit $\Delta_{\text{fus}} G(T^*) = 0$ et

$\Delta_{\text{fus}} G(T^*) = \Delta_{\text{fus}} G^\circ(T^*) + RT \ln Q_r$ avec $Q_r = \text{activité}(E_d \text{ liquide pur}) / \text{activité}(E_d \text{ solide pur}) = 1$

Finalemment $\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T^*) = 0$ Et $\frac{\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T)}{T} = \Delta_{\text{fus}} H^\circ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$

On en déduit
$$-R \ln(x_d) = \Delta_{\text{fus}} H^\circ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

T_R est la température d'intersection des deux branches du liquidus, c'est-à-dire la température pour laquelle $x_d = 0,5$. T_R vérifie donc

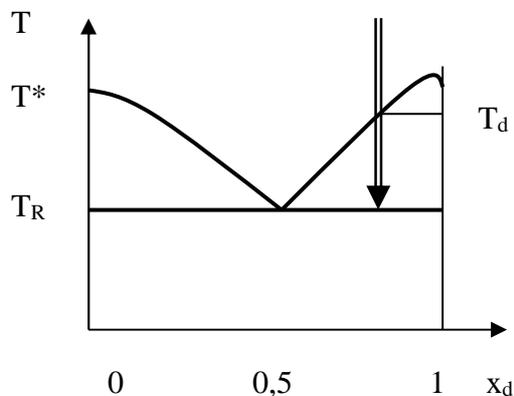
$$-R \ln(0,5) = \Delta_{\text{fus}} H^\circ \left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T^*} \right) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{T_R} = \frac{1}{T^*} - \frac{R \ln(0,5)}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}$$

2a- Conformément à la relation précédente et à l'allure du diagramme, dans le cas du conglomérat, on doit avoir $T_R < T^*$; ceci n'est observé que pour **l'acide orthochloromandélique**

2b- Pour le mélange liquide considéré, la fraction molaire en énantiomère E_d est $x_d = (0,85 / (0,85 + 0,15)) = 0,85$.

Ce mélange se trouve à droite de l'eutectique.

Par refroidissement du mélange liquide, il est alors possible d'isoler de l'énantiomère E_d pur à l'état solide :



- ⊙ Pour $T = T_d$ le premier cristal apparaît et il n'est constitué que de E_d .
- ⊙ Pour $T_R \leq T < T_d$; l'énantiomère E_d continue à cristalliser pur.
- ⊙ L'énantiomère E_l ne commence à cristalliser que pour $T = T_R$

La quantité maximale de E_d solide pur que l'on peut isoler est la quantité recueillie jusqu'à $T = T_R$

On a alors en phase liquide, $x_d = 0,5$ et **cette phase liquide contient la totalité de l'énantiomère E_l** , c'est-à-dire 0,15 mole; on en déduit la quantité d'énantiomère E_d présent en phase liquide : 0,15 mole. Par conséquent, en phase solide, on a

$$0,85 - 0,15 = 0,7 \text{ mole de } E_d \text{ pur}$$

III3) Cas du racémique vrai

a) En se référant à l'allure générale du diagramme donnée ci-dessus, on doit avoir **$T_E < T_R$ et $T_E < T^*$** .
Ces deux conditions ne sont vérifiées que pour **l'acide parachloromandélique**

On envisage le refroidissement du mélange liquide de composition $x_d = 0,85$: là encore l'énantiomère E_d est le premier à cristalliser pur, on peut l'isoler à condition de ne pas refroidir à une température inférieure ou égale à $T_E = 383 \text{ K}$.

La quantité maximale de solide E_d pur est obtenue pour $T = T_E$; on a alors pour le liquide présent en équilibre $x_d = x_E = 1 - 0,19 = 0,81$

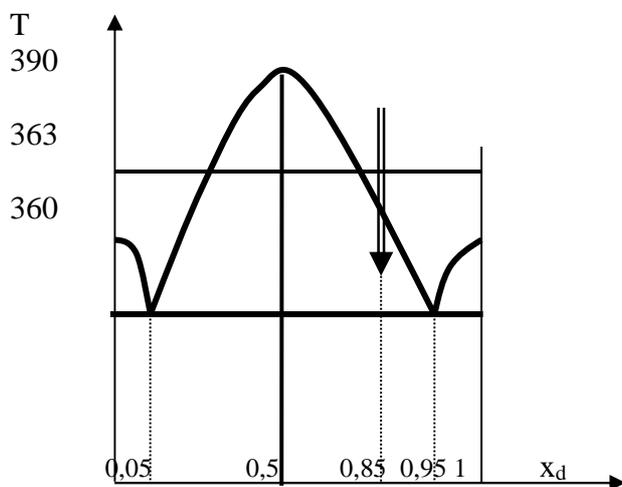
$$\text{D'où } 0,81 = \frac{n_d^l}{n_d^l + n_l^l}, \text{ or } n_l^l = 0,15, \text{ d'où } n_d^l = \frac{0,81 n_l^l}{(1 - 0,81)} = \frac{0,81 * 0,15}{0,19} = 0,639 \approx 0,64$$

Et enfin **$n_d^s = 0,85 - 0,64 = 0,21 \text{ mole}$**

La quantité d'énantiomère pur solide est dans ce cas plus faible.

b) Pour le troisième acide, on a un eutectique à $x_d = 1 - 0,05 = 0,95$

Le diagramme binaire est alors



Dans ce cas le premier solide à cristalliser est le mélange racémique. Il ne sera alors pas possible d'avoir un énantiomère pur

III4) Synthèse des résultats

	Acide ortho chloromandélique	Acide para chloromandélique	Acide orthofluoromandélique
Type de diagramme	Conglomérat	Racémique vrai	Racémique vrai
Enantiomère isolé	E_d	E_d	Aucun
Quantité maximale isolée	0,7	0,21	
Rendement	0,7 / 0,85 82 % Cas le plus favorable	0,21/0,85 24,7 %	