

Devoir maison 1 – à rendre le jeudi 3 octobre 2013 :

Potentiel chimique Diagrammes binaires

1. Mélange binaire diazote - dioxygène (CCP 2008)

Compte tenu des interactions mises en jeu entre les molécules de diazote et de dioxygène, leurs mélanges en toute proportion sont bien décrits en termes de mélanges idéaux, aussi bien à l'état gazeux (hypothèse des gaz parfaits) que liquide. Dans ce cadre, on envisage de construire le diagramme binaire O_2-N_2 qui trouve notamment une application pour la séparation de N_2 et O_2 par distillation de l'air liquide, permettant ainsi de produire du dioxygène pur. La pression standard sera notée P° et sera prise égale à 1 bar.

1. Quelle est la polarité des molécules de diazote et de dioxygène ? En déduire quel type d'interaction de van der Waals est possible entre ces molécules.
2. Pour un mélange idéal, rappeler l'expression du potentiel chimique $\mu_{i,\Phi}(T, P, x_{i,\Phi})$ d'une espèce i dans une phase Φ donnée en fonction de $\mu_{i,\Phi}^*(T, P)$ et $x_{i,\Phi}$, où $x_{i,\Phi}$ représente la fraction molaire du composé i dans la phase considérée.
3. Pour un constituant i présent dans une phase Φ donnée, donner la signification du terme $\mu_{i,\Phi}^*(T, P)$.

Pour alléger les notations, dans la suite, on prendra $i = 1$ pour le diazote et $i = 2$ pour le dioxygène.

4. On étudie la fonction potentiel chimique.
 - a) Rappeler à quelle grandeur molaire partielle est égale la fonction $\left(\frac{\partial \mu_{i,\Phi}^*}{\partial P}\right)_{T, n_j}$.
 - b) Pour un gaz parfait, exprimer cette grandeur molaire partielle en fonction de T et P , puis en déduire l'expression de $\mu_{i,g}(T, P, x_{i,g})$ en fonction de T , P , $x_{i,g}$ et des grandeurs standard.
 - c) Pour une phase liquide, considérée comme incompressible, exprimer $\mu_{i,l}(T, P, x_{i,l})$ en fonction de $V_{m,i,l}^*$ (volume molaire du corps pur i à l'état liquide), T , P , $x_{i,l}$ et des grandeurs standard. Donner la raison pour laquelle on pourra négliger dans la suite la contribution du terme dépendant de $V_{m,i,l}^*$.
5. On se place à T et P constantes.
 - a) Exprimer la différentielle de l'enthalpie libre dans les phases gaz et liquide dG_g et dG_l en fonction des potentiels chimiques du diazote et du dioxygène dont les variations des quantités de matière seront notées $dn_{1,g}$, $dn_{2,g}$, $dn_{1,l}$ et $dn_{2,l}$.
 - b) Dans le cas d'un système fermé à l'équilibre sous 2 phases, quelles relations existe-t-il entre ces variations de quantités de matière ?
 - c) En déduire les expressions qui relient les potentiels chimiques entre les deux phases pour O_2 et N_2 .
6. Montrer que les pressions partielles P_1 et P_2 en diazote et en dioxygène du mélange binaire vérifient des relations du type : $P_1 = P_{s1}(T) \cdot x_{1,l}$ et $P_2 = P_{s2}(T) \cdot x_{2,l}$, avec P_{si} la pression de vapeur saturante du constituant i . Quel nom porte la loi obtenue ? Comment s'expriment $P_{s1}(T)$ et $P_{s2}(T)$ en fonction des grandeurs standard et de la température T ? A quelles grandeurs correspondent $P_{s1}(T)$ et $P_{s2}(T)$?
7. On se propose de construire le diagramme d'équilibre liquide-gaz isotherme du binaire O_2-N_2 en fonction des fractions molaires $x_{1,g}$ et $x_{1,l}$ de N_2 en phase gaz et liquide à température T fixée.
 - a) Donner l'équation de la courbe d'ébullition exprimant la pression totale P en fonction de P_{s1} , P_{s2} et $x_{1,l}$.
 - b) Déterminer l'équation de la courbe de rosée exprimant P en fonction de P_{s1} , P_{s2} et $x_{1,g}$.
8. Tracer les courbes d'ébullition et de rosée sur le document-réponse fourni pour $T = 90$ K où $P_{s1} = 3,5$ bar et $P_{s2} = 1$ bar. Pour le tracé de la courbe de rosée, faire un tableau de valeurs de P à $T = 90$ K pour $x_{1,g} = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$. Indiquer dans chacune des parties du diagramme obtenu la nature des phases en équilibre.
9. En prenant comme composition molaire de l'air ($80\% N_2 + 20\% O_2$), à quelle pression faut-il comprimer l'air à $T = 90$ K, en système fermé, pour commencer à le liquéfier ? Déterminer graphiquement la composition de la première goutte de liquide ?

10. A quelle pression l'air est-il totalement devenu liquide et quelle est la composition de la dernière bulle de gaz ?

11. La distillation de l'air liquide nécessite aussi de connaître le diagramme binaire isobare du binaire O_2-N_2 . Celui-ci peut se construire à partir de la connaissance de l'évolution de $P_{s1}(T)$ et de $P_{s2}(T)$ sur un intervalle de température convenable. On rappelle la formule de Clapeyron pour un corps pur i :

$$\Delta_{vap}H_i^{\circ} = T(V_{m,i,g}^* - V_{m,i,\ell}^*) \frac{dP_{si}}{dT}$$

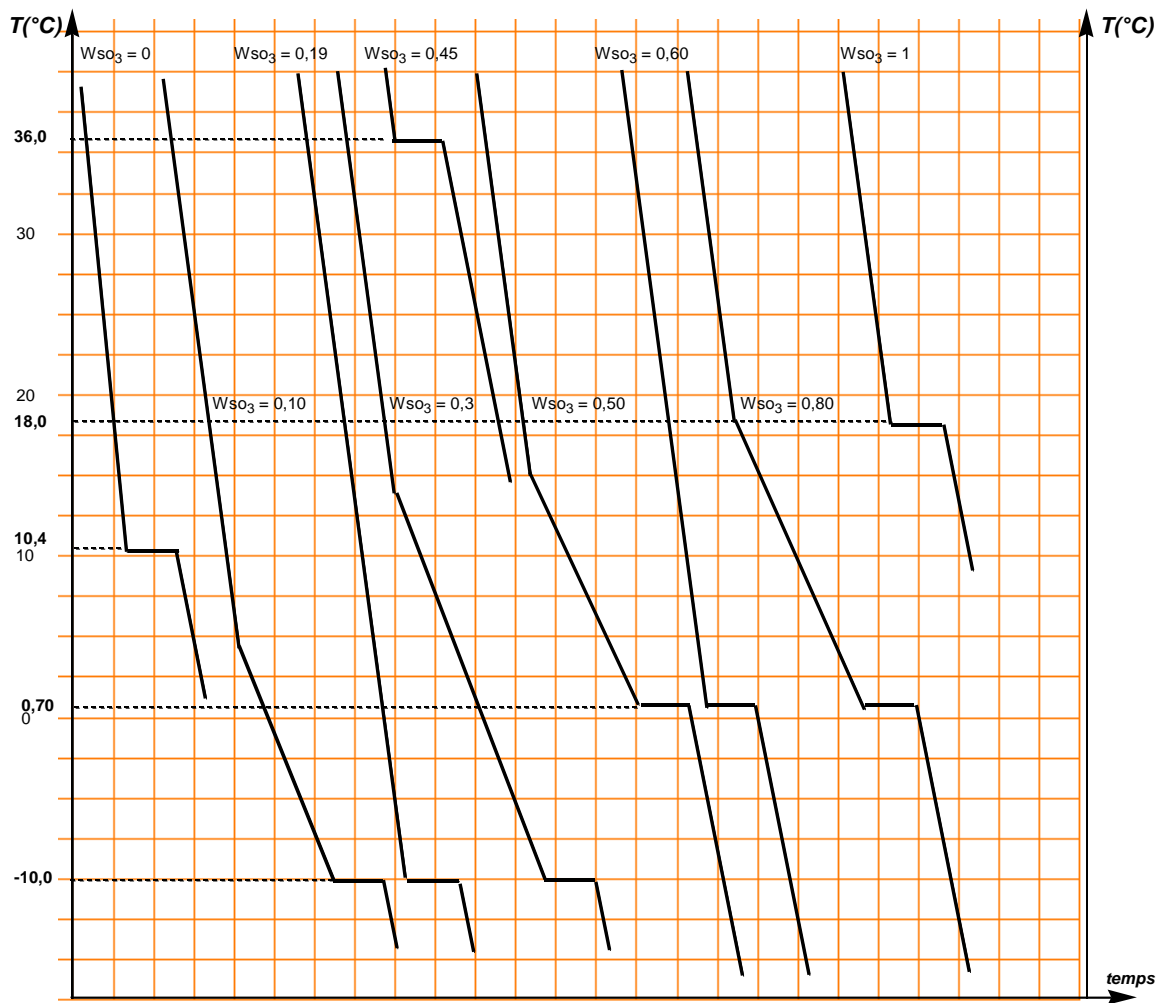
où $\Delta_{vap}H_i^{\circ}$ représente l'enthalpie molaire de vaporisation du corps i , qu'on supposera indépendante de la température sur le domaine étudié.

- Dans l'hypothèse de gaz parfaits et en négligeant le terme $V_{m,i,\ell}^*$ devant $V_{m,i,g}^*$ déterminer l'expression de $\frac{d \ln P_{si}}{dT}$ en fonction de $\Delta_{vap}H_i^{\circ}$, de T et de la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Dans les conditions standard de pression, la température d'ébullition du diazote pur est de 77 K. En déduire l'enthalpie molaire de vaporisation du diazote.

2. Etude du diagramme binaire solide-liquide $SO_3-H_2SO_4$ (CCP 2009)

On souhaite construire et exploiter le diagramme binaire solide-liquide de $SO_3-H_2SO_4$, mélange couramment utilisé en chimie organique pour effectuer une sulfonation d'un composé aromatique. On présente ci-après un réseau de courbes d'analyse thermique de refroidissement isobare (9 courbes au total) permettant de suivre l'évolution de la température d'un système $SO_3-H_2SO_4$, de différentes fractions massiques en SO_3 , indiquées à côté de la courbe correspondante. On note w_{SO_3} la fraction massique en SO_3 du mélange, la pression étant fixée à 1 bar.

- A quoi correspondent les points de rupture de pente observés sur les courbes d'analyse thermique de refroidissement isobare. Sur l'exemple de la courbe relative au mélange $w_{SO_3} = 0,10$, expliquer physiquement la raison d'une augmentation ou d'une diminution de la pente.
- Il apparaît pour les fractions massiques, $w_{SO_3} = 0,19$ et $0,60$, des courbes d'analyse thermique différentes des autres mélanges binaires.
 - A quoi correspondent ces mélanges ?
 - Quelle propriété physique remarquable présentent-ils ?
 - Justifier, pour ces deux mélanges, l'existence d'un palier dans la courbe d'analyse thermique.
- Mêmes questions pour la courbe d'analyse thermique de fraction massique, $w_{SO_3} = 0,45$.
- Calculer la valeur de la fraction molaire, x_{SO_3} , associée à la fraction massique, $w_{SO_3} = 0,45$. En déduire la composition de la phase solide apparaissant pour une température inférieure à 36°C en ce point du diagramme binaire solide-liquide.
- Construire, grâce au réseau de courbes, l'allure du diagramme binaire solide-liquide isobare $T=f(w_{SO_3})$ du mélange $SO_3-H_2SO_4$. Indiquer, le nombre et la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme.



Courbes d'analyse thermique de refroidissement isobare