

# Jour n°1

## Question de cours 1

Variance d'un système à l'équilibre : degrés de liberté du système.

## Question ouverte 1

Les liquides de refroidissement utilisés dans les moteurs de voitures sont essentiellement constitués d'un mélange eau-éthylène glycol (éthane-1,2-diol) obtenus par dilution d'antigel concentré.

On peut lire sur la fiche technique d'un antigel concentré les informations suivantes :

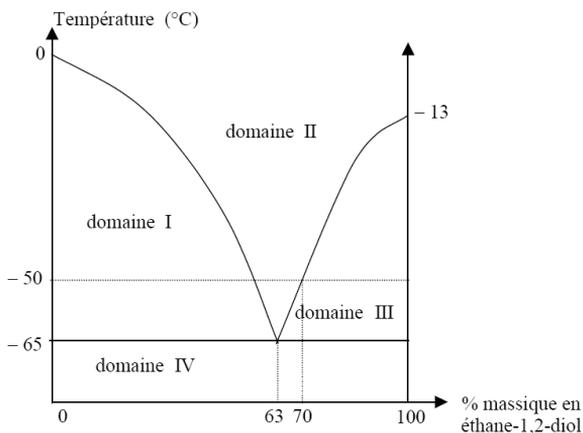
*ANTIGEL CONCENTRÉ est un antigel concentré organique à base de monoéthylène glycol (MEG) répondant aux cahiers des charges des plus grands constructeurs.*

*ANTIGEL CONCENTRÉ s'emploie dilué dans l'eau déminéralisée et constitue ainsi un liquide de refroidissement permanent utilisable toute l'année dans les moteurs, circuits de chauffage ou de climatisation, ...etc.*

*La protection contre le gel dépend de la proportion d'ANTIGEL CONCENTRÉ dans l'eau :*

% Volume d'ANTIGEL CONCENTRÉ	33	40	50
Température d'apparition des premiers cristaux (°C)	-20	-26	-37

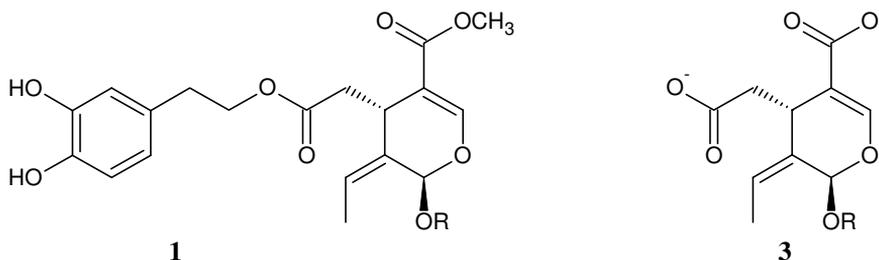
On donne également la masse volumique de l'éthylène glycol ( $\rho = 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) ainsi que le diagramme binaire eau-éthylène glycol en pourcentage massique :



Attribuer les domaines I à IV et commenter les informations données par le fabricant.

## Exercice 1

On s'intéresse à la synthèse de la molécule **1** représentée ci-dessous :



**1) a)** Donner la configuration absolue des carbones asymétriques de la molécule **1**. On suppose que R est une chaîne alkyle simple.

**b)** Donner la configuration des doubles liaisons de la molécule **1**.

**2) 1** est saponifié pour donner les molécules **2** et **3** (représentée ci-dessus) ainsi qu'un sous-produit.

**a)** Donner la structure du composé **2** ainsi que la nature du sous-produit formé.

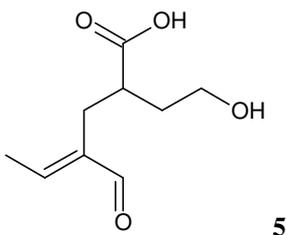
**b)** Rappeler le mécanisme de la saponification à l'aide d'une représentation simplifiée de **1**.

**3)** Le composé **3** est placé en milieu acide à chaud pour conduire au diacide carboxylique **3a** qui évolue spontanément en **4** ( $C_{10}H_{12}O_6$ ).

**a)** Représenter le composé **3a**.

**b)** Donner la structure du composé **4**.

**4)** Le composé **4** est ensuite transformé en **5** selon une suite de réactions non étudiées ici. Le chauffage de **5** en milieu acide conduit à **6** de formule brute  $C_9H_{12}O_3$ .



**a)** Identifier **6**. **6** est-il optiquement actif ?

**b)** Quel produit secondaire peut-on envisager ?

**c)** Lequel aurait le plus grand rapport frontal en CCM ?

Données :  $pK_a(\text{PhOH}/\text{PhO}^-) = 10$       Ph- représente le groupement phényle ( $C_6H_5-$ )

### Énoncé

Variance d'un système à l'équilibre : degrés de liberté du système.

### Analyse stratégique de l'énoncé

Il conviendra bien sûr de donner la définition de la variance et du degré de liberté d'un système, mais il faudra également illustrer ces deux notions sur un exemple.

Dans ce cas, autant le faire dans le cadre de la question ouverte, c'est-à-dire dans le cadre d'un équilibre solide-liquide dans le cas d'un mélange binaire avec miscibilité nulle à l'état solide et totale à l'état liquide.

### Corrigé

Considérons un système contenant des constituants chimiques (c'est-à-dire des espèces chimiques présentes dans des phases données) siège de transformations avec variation de la composition.

La variance (notée  $v$ ) d'un système est le nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs indépendants permettant de décrire les états d'équilibre de ce système physico-chimique.

Cela signifie que si l'on fixe la valeur de ces paramètres, les autres paramètres intensifs du système seront automatiquement fixés à l'équilibre.

Si l'on fixe la valeur de  $v$  paramètres intensifs, on aura un état d'équilibre.

Si l'on fixe moins de  $v$  paramètres intensifs, on peut avoir n'importe quel équilibre (il n'est pas défini).

Si on fixe plus de  $v$  paramètres intensifs, l'équilibre ne pourra être établi et il y a disparition ou apparition d'un constituant supplémentaire (espèce chimique ou phase). On dit que l'on a rupture d'équilibre.

On peut donc également définir la variance comme le nombre maximal de paramètres intensifs indépendants dont on peut fixer arbitrairement la valeur sans qu'il y ait rupture d'équilibre (c'est-à-dire apparition ou disparition d'un des constituants (espèce ou phase)).

Cela correspond, en ce sens, aux degrés de liberté du système.

Si certaines contraintes sont imposées dans le système (par l'opérateur par exemple), ou bien si certains paramètres intensifs (comme la pression par exemple) ne sont pas facteurs d'équilibre, on peut disposer d'un nombre réduit de paramètres intensifs sur lesquels on peut jouer pour modifier l'équilibre sans le rompre.

### Calcul de variance

On dispose de  $X$  variables intensives *a priori* non indépendantes disponibles pour décrire les états d'équilibre du système.

Ces variables sont reliées entre elles par  $Y$  relations indépendantes **à l'équilibre**.

Il suffit donc de connaître  $\nu = X - Y$  paramètres pour décrire totalement un des états d'équilibre du système.

- Détermination de  $X$

De manière générale, les variables intensives qui décrivent le système sont la pression, la température et la fraction molaire (ou massique, ou la pression partielle) de chaque constituant (sachant qu'une même espèce chimique présente dans deux phases différentes possède une fraction molaire associée à chaque phase).

- Détermination de  $Y$

- Pour chaque équilibre, on peut écrire la relation de Guldberg et Waage :  
 $K^\circ = f(P, x_{i \text{ éq}})$ .

Il y a donc autant de relations entre les fractions molaires et la pression à l'équilibre qu'il y a d'équilibres indépendants.

- Dans chaque phase, les fractions molaires doivent vérifier :  $\sum_i x_i = 1$ .  
On a donc autant de relations supplémentaires qu'il y a de phases.

Exemple : équilibre solide-liquide pour un mélange binaire (A et B) avec miscibilité nulle à l'état solide et totale à l'état liquide.

Le système est *a priori* décrit par 6 paramètres intensifs :  $P, T, x_{A(s)}, x_{B(s)}, x_{A(l)}, x_{B(l)}$ .

On a donc  $X = 6$ .

Lorsque les deux équilibres sont établis ( $A_{(l)} = A_{(s)}$  et  $B_{(s)} = B_{(l)}$ ), on peut écrire deux relations de Guldberg et Waage.

De plus  $\sum x_{i(l)} = 1$  dans la phase liquide, et  $x_{i(s)} = 1$  pour chaque phase solide (les solides sont non miscibles).

On a donc  $Y = 5$ .

La variance est égale à 1 : il existe une unique température d'équilibre à pression fixée. Si l'on impose la pression (qui est souvent la pression atmosphérique), on ne peut plus jouer sur aucun paramètre intensif pour modifier l'équilibre : on ne dispose d'aucun degré de liberté.

Pour un équilibre de fusion (solide-liquide), les phases étant considérées incompressibles, la pression influe très peu sur l'équilibre : il n'y a plus aucun degré de liberté pour modifier l'équilibre.

Énoncé

Les liquides de refroidissement utilisés dans les moteurs de voitures sont essentiellement constitués d'un mélange eau - éthylène glycol (éthane-1,2-diol) obtenus par dilution d'antigel concentré.

On peut lire sur la fiche technique d'un antigel concentré les informations suivantes :

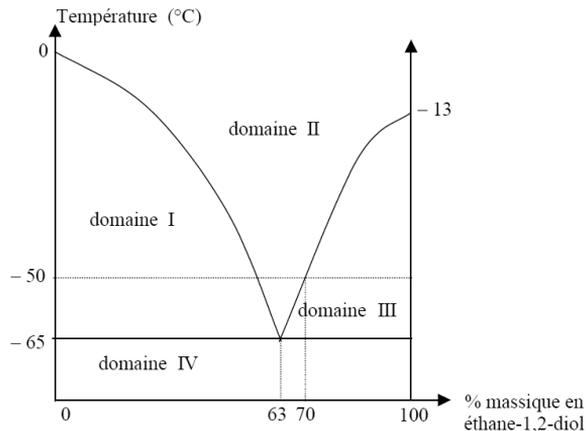
*ANTIGEL CONCENTRÉ est un antigel concentré organique à base de monoéthylène glycol (MEG) répondant aux cahiers des charges des plus grands constructeurs.*

*ANTIGEL CONCENTRÉ s'emploie dilué dans l'eau déminéralisée et constitue ainsi un liquide de refroidissement permanent utilisable toute l'année dans les moteurs, circuits de chauffage ou de climatisation, ...etc.*

*La protection contre le gel dépend de la proportion d'ANTIGEL CONCENTRÉ dans l'eau :*

% Volume d'ANTIGEL CONCENTRÉ	33	40	50
Température d'apparition des premiers cristaux (°C)	-20	-26	-37

On donne également la masse volumique de l'éthylène glycol ( $\rho = 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) ainsi que le diagramme binaire eau-éthylène glycol en pourcentage massique :



Attribuer les domaines I à IV et commenter les informations données par le fabricant.

## Analyse stratégique de l'énoncé

On nous demande de faire un commentaire sur des données lues sur une étiquette. On attend de nous que nous expliquions pourquoi ce produit est un antigel, et que nous déterminions si les données fournies dans le tableau sont en accord avec le diagramme fourni.

Pour justifier le caractère antigel, il faut interpréter le diagramme binaire fourni en utilisant le cours sur les diagrammes binaires solide-liquide.

↪ Il faudra dans un premier temps, grâce à l'allure du diagramme, rattacher l'étude à un type de système (miscibilité totale, partielle, ou nulle à l'état solide).

Pour vérifier la véracité des données du tableau, il faudra comparer ces valeurs avec celles lues directement sur le graphique.

↪ Cela nécessite dans un premier temps de convertir les fractions massiques en pourcentages volumiques, puis de savoir retrouver la température des premiers cristaux sur un diagramme binaire.

## Corrigé

### *1) Attribution des domaines*

On reconnaît, du fait de la présence d'une droite horizontale, un diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité nulle à l'état liquide.

Le **domaine I** correspond donc à un **mélange liquide contenant l'eau et l'éthylène glycol en équilibre avec de l'eau solide**.

Le **domaine II** correspond à un **mélange liquide contenant l'eau et l'éthylène glycol**.

Dans le **domaine III**, on retrouve un **mélange liquide contenant l'eau et l'éthylène glycol en équilibre avec de l'éthylène glycol solide**.

Enfin le **domaine IV** est associé aux **deux solides** (eau et éthylène glycol) non miscibles (2 phases).

#### Rapport du jury 2015

Enfin, on note une méconnaissance quasi-systématique du contenu des domaines dans les diagrammes binaires.

### *2) Interprétation de la fonction antigel*

Le constructeur indique que « *La protection contre le gel dépend de la proportion d'ANTIGEL CONCENTRÉ dans l'eau* ».

Pour protéger contre le gel, il faut éviter la formation d'eau solide (en effet le problème du gel est lié au fait que la glace possède une masse volumique plus faible que celle de l'eau ce qui a pour conséquence de faire éclater les canalisations contenant la glace).

D'après le diagramme, pour ne pas avoir d'eau solide, il faut se trouver dans les domaines II ou III.

À la limite (équilibre solide-liquide), on se trouve sur la courbe de liquidus. On peut donc utiliser le mélange liquide jusqu'à des températures de  $-65^{\circ}\text{C}$  sans avoir de solide, à condition de se placer à une fraction massique de 63%.

### 3) Validité des valeurs du tableau

Si l'on veut comparer les informations données par le fabricant avec celles données par le diagramme, il faut convertir les fractions volumiques en fractions massiques.

Prenons un pourcentage volumique de 33% en éthylène glycol par exemple, la fraction massique associée est donnée par :

$$w_{\text{MEG}} = \frac{m_{\text{MEG}}}{m_{\text{tot}}} = \frac{\rho_{\text{MEG}} \times V_{\text{MEG}}}{\rho_{\text{MEG}} \times V_{\text{MEG}} + \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{eau}}} = \frac{\rho_{\text{MEG}} \times \frac{V_{\text{MEG}}}{V_{\text{tot}}}}{\rho_{\text{MEG}} \times \frac{V_{\text{MEG}}}{V_{\text{tot}}} + \rho_{\text{eau}} \times \frac{V_{\text{eau}}}{V_{\text{tot}}}}$$

$$\text{Soit : } w_{\text{MEG}} = \frac{\rho_{\text{MEG}} \times \%V_{\text{MEG}}}{\rho_{\text{MEG}} \times \%V_{\text{MEG}} + \rho_{\text{eau}} \times (100 - \%V_{\text{MEG}})}$$

En prenant une masse volumique égale à  $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$  pour l'eau, la fraction massique de ce mélange vaut donc :  $w_{\text{MEG}} = \frac{1,1 \times 33}{1,1 \times 33 + 1 \times 77} = \frac{1,1}{3,1} = 35 \%$ .

Il est difficile de voir exactement la température associée à cette fraction massique, sur le diagramme, mais cela paraît en accord avec une température de  $-20^{\circ}\text{C}$  (il faut montrer la correspondance sur le diagramme dessiné au tableau).

### Techniques à mémoriser

♡ Il faut se souvenir que le jury attend que le candidat s'approprie le problème et formalise la problématique. Il faut donc préciser quel était le but de l'étude (problématique) et la méthode qui va permettre de répondre à cette problématique.

#### Rapport du jury 2015

L'étudiant doit montrer qu'il s'est d'abord approprié la problématique, il doit ensuite développer sa démarche et la mener à bien tout en ayant un regard critique sur ce qu'il propose.

♡ Il faut se souvenir qu'il faut retracer au tableau les figures qui nécessitent un commentaire, de façon à ce que le jury puisse suivre les explications.

#### Rapport du jury 2007

Prendre 2 minutes pour retracer au tableau le diagramme de l'énoncé, c'est tout bénéfique pour le candidat et l'examineur.

## Formulaire

- La **fraction massique** est définie comme le rapport entre la masse du constituant  $i$  dans la phase considérée et la masse totale de cette phase :

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}}.$$

Dans le cas d'un diagramme binaire, cela se traduit par :

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}.$$