

**TRES BONNE LEÇON à suivre, développer l'exemple sur slide.**

### Bibliographie :

- [1] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PCSI. Dunod, 2016.
- [2] Florence DAUMARIE, *Florilège de chimie pratique*, 2<sup>ème</sup> édition. Hermann, 2002.
- [3] Richard Taillet. *Dictionnaire de Physique*. De Boeck, 2017.
- [4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PC-PC\*. Dunod, 2014

### Expériences :

- Courbe d'analyse thermique d'un mélange plomb-étain
- Mélange phénol/menthol

### Prérequis :

- Potentiels thermodynamiques et potentiels chimiques
- Équilibres thermodynamiques
- Identité thermodynamique pour un système monophasé de composition variable

### **Plan :**

#### **I) Changement d'état d'un corps pur**

- 1.a) Potentiel chimique et condition d'équilibre
- 1.b) Variance
- 1.c) Courbe d'analyse thermique

#### **II) Cas de mélanges de solides miscibles**

- II.a) Variance et courbes d'analyse thermique
- II.b) Diagrammes à simple fuseau
- II.c) Utilisation des diagrammes binaires
- II.d) Diagrammes à double fuseau

#### **III) Cas de mélanges de solides non miscibles**

- III.a) Composés définis (s'il reste du temps)
- III.b) Applications au traitement des routes en hiver

### **Introduction :**

#### **Lancement de la courbe de refroidissement pour un mélange étain/plomb** [2]p.164

Faire l'acquisition des courbes de refroidissement en préparation (compter 15-20 minutes pour chaque courbe)

Lancer le chauffage d'un mélange 5 minutes avant le début de la leçon, de sorte qu'il est fondu au moment où la leçon commence.

Couper le chauffage et lancer l'acquisition de la courbe d'analyse thermique.

L'objectif de cette leçon va être de mettre en parallèle les changements d'états des corps purs et des mélanges pour en identifier les différences fondamentales.

Nous allons étudier notamment l'équilibre entre deux constituants chimiques A et B au cours d'un changement de phases. De plus, nous limiterons notre étude aux transformations isobares (pression constante) car pour l'étude de phases condensées, la pression ne joue pas un rôle essentiel et elle est souvent fixée par l'atmosphère extérieure.

## Définition phase

[3] En thermodynamique, une *phase* désigne un arrangement des constituants d'un milieu dans lequel les propriétés mécaniques, thermodynamiques, électriques et magnétiques varient continûment.

[2 :20]

### 1) Changement d'état d'un corps pur

**DEF :** [3] Un *corps pur* est constitué d'un seul type de composants (molécules ou atomes). Ex. de que des molécules d'eau ou de H

#### a. Potentiel chimique et condition d'équilibre

On connaît l'identité thermodynamique liée à l'enthalpie libre qui donne :

$$dG = -SdT + VdP + \mu^*dn$$

Dans cette expression l'astérisme est utilisé pour parler d'un corps pur.

On étudie un équilibre solide liquide (par exemple l'équilibre eau liquide/glace) :  $H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$

Par additivité de l'enthalpie libre et à température et pression constante, on a :

$$dG = \mu_s^* dn_s + \mu_l^* dn_l \text{ (au tableau)}$$

#### Hypothèses :

Système fermé,  $dn_s + dn_l = 0$

Donc,  $dG = (\mu_l^* - \mu_s^*)dn_l$ .

Rappel P constant !,

À l'équilibre (c'est-à-dire à pour qu'il y ait coexistence des deux phase),

$dG = 0$  et  $dn_l \neq 0$ , donc  $\mu_l^*(T, P) = \mu_s^*(T, P)$

Cette égalité implique qu'il existe une relation entre la pression et la température :  $T = f(P)$ .

Lien avec le diagramme (P,T) de l'eau : équilibre implique que l'on se déplace sur une frontière. Ainsi, pour une pression fixée (atmosphérique par exemple) il correspond une unique température.

## MONTREZ SLIDE DU DIAGRAMME DE L'EAU

Il est à noter que la coexistence des trois phases (gaz, liquide, solide) n'existe qu'au niveau d'un point du graphique appelé *point triple*.

Pour justifier ceci on utilise la variance.

#### b. Variance

1

**DEF variance :** On appelle *variance* le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur est libre de fixer.

7 :21

D'un point de vue mathématique, on l'obtient en faisant :  $v = X - Y$

X étant le nombre de paramètres intensifs

Y étant le nombre de relations entre ces paramètres

Retour sur le cas de l'équilibre entre l'eau solide et l'eau liquide (lien avec le diagramme (P,T) :

$$X = \{P, T, w_{H_2O}^l, w_{H_2O}^s\}$$
$$Y = \{w_{H_2O}^l = 1, w_{H_2O}^s = 1, \mu_l^* = \mu_s^*\}$$

*Egalité des potentiels chimiques car on étudie un équilibre !*

Donc la variance vaut  $\nu = 4 - 3 = 1$ . On parle d'équilibre monovariant. L'expérimentateur peut fixer un unique paramètre comme la pression ou la température.

(Skippable)

Retour sur le **point triple** (lien avec le diagramme (P,T) (Ceci peut être sauté):

$$X = \{P, T, w_{H_2O}^l, w_{H_2O}^s, w_{H_2O}^g\}$$
$$Y = \{w_{H_2O}^l = 1, w_{H_2O}^s = 1, w_{H_2O}^g = 1, \mu_l^* = \mu_s^*, \mu_l^* = \mu_g^*\}$$

*La variance vaut donc  $\nu = 5 - 5 = 0$ . L'expérimentateur ne peut donc fixer aucun paramètre s'il veut observer la coexistence des trois phases.*

*Dans le cas monophasé, on se déplace sur une surface est cela peut s'expliquer car :*

$$X = \{P, T, w_{H_2O}^l\}$$
$$Y = \{w_{H_2O}^l = 1\}$$

*Donc la variance vaut dans ce cas  $\nu = 3 - 1 = 2$ . L'expérimentateur peut donc fixer deux paramètres intensifs indépendants comme la pression et la température.*

**TRANSITION : COMMENT PEUT-ON EXPERIMENTALEMENT FAIRE APPEL A CETTE NOTION DE VARIANCE POUR COMPRENDRE CE QUI SE PASSE LORS DU REFROIDISSEMENT PAR EXEMPLE D'UN LIQUIDE ?**

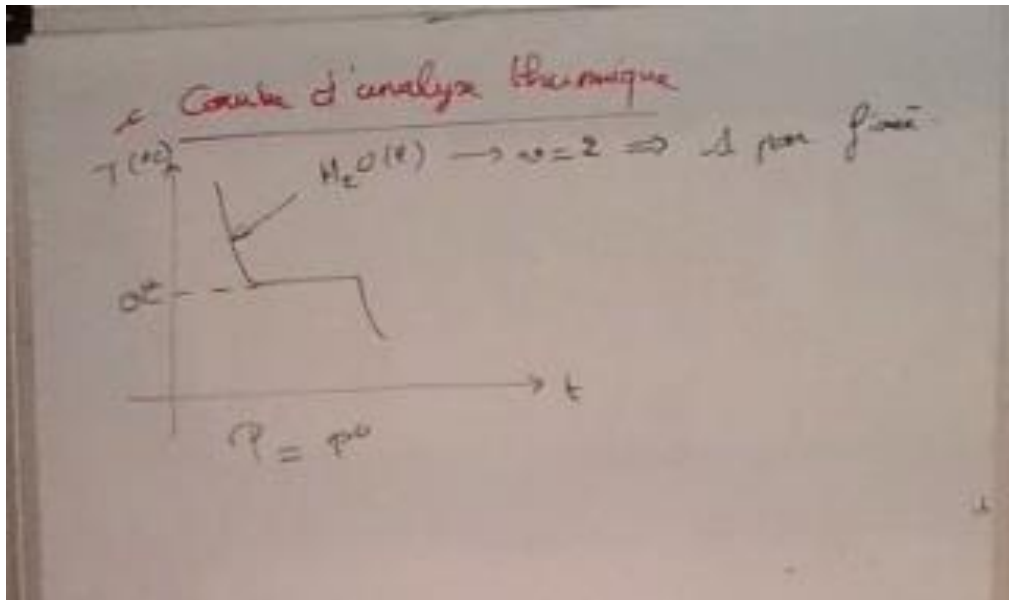
### c. Courbe d'analyse thermique

[10 :23]

Présentation de la courbe d'analyse thermique pour l'étain pur obtenue en préparation.

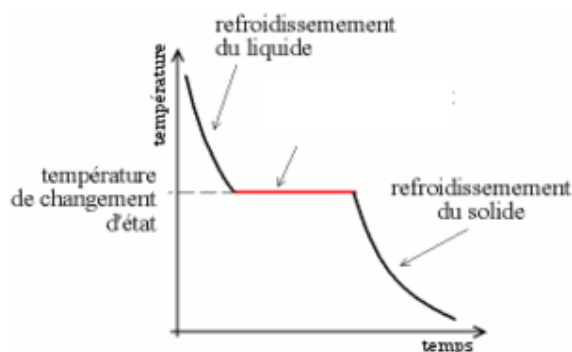
La courbe d'analyse thermique correspond au tracé de la température d'un système en fonction du temps.

Tracer au tableau l'allure de la courbe d'analyse thermique de l'eau ! le plateau est à 0 degrés.



L'analyse ci-bas est transposable à l'eau.

Présentation de la courbe d'analyse thermique pour l'étain pur obtenue en préparation.



On s'attend à une température de fusion de  $232^{\circ}\text{C}$  pour de l'étain pur.

Expliquer qu'on part à haute température d'un liquide seul qui se refroidit peu à peu.

Donc  $v = 3 - 1 = 2$  mais  $P$  fixée par l'extérieur donc seule la température évolue : refroidissement de la phase liquide jusqu'à l'apparition du premier grain de solide.

Sur le segment plat, système biphasé donc  $v = 1$

mais la pression est fixée donc pas d'évolution de la température.

À l'autre extrémité du segment, il n'y a plus de liquide, le système est à nouveau monophasé d'où une diminution de la température : le solide refroidit.

Ces courbes d'analyse thermique permettent de tracer les diagrammes ( $P$ , fraction massique) comme nous allons le voir par la suite.

### Mélange menthol/phénol :

*Menthol : irritant et phénol : corrosif, toxique et CMR (manipulation à faire sous hotte)*

À partir de deux solides à température ambiante, on obtient un liquide.

Montrer à la flexcam l'évolution.

Prévoir un mélange issu de la préparation au cas où.

**TRANSITION : NOUS AVONS ETUDIÉ QUE DES CORPS PURS MAIS QUE SE PASSENT-ILS DANS LE CAS DE MÉLANGES, COMME C'EST LE CAS DE LA MANIPULATION PRÉCÉDENTE ?**

**ON PEUT ÉVENTUELLEMENT MONTRER LA COURBE D'ANALYSE THERMIQUE D'UN MÉLANGE AUTRE QUE L'EUTECTIQUE ET OBSERVER QU'IL N'Y A PAS DE PLATEAU.**

## 2) Cas de mélanges de solides miscibles [14 :10]

On étudie dans la suite un système binaire (c'est-à-dire constitué de deux constituants), fermé, sans réaction chimique autre que le changement d'état et les deux solides sont parfaitement miscibles.  
**(écrire les hypothèses)**

Nous allons étudier dans un premier temps le cas d'un mélange Cu-Ni

### a. Variance et courbes d'analyse thermique

Nous allons utiliser une formule pour la variance :  $v = 4 - \phi$  où  $\phi$  est le nombre de phases (en pratique).

Cas d'un système monophasé :  $X = \{P, T, w_{Cu}^l, w_{Ni}^l\}$  et  $Y = \{w_{Cu}^l + w_{Ni}^l = 1\}$  donc  $v = 4 - 1 = 3$

Cas d'un système diphasé :

$X = \{P, T, w_{Cu}^l, w_{Ni}^l, w_{Cu}^s, w_{Ni}^s\}$  et  $Y = \{w_{Cu}^l + w_{Ni}^l = 1, w_{Cu}^s + w_{Ni}^s = 1, \mu_{Cu}^l = \mu_{Cu}^s, \mu_{Ni}^l = \mu_{Ni}^s\}$   
donc  $v = 6 - 4 = 6 - 2 - 2 = 4 - 2 = 2$

Dans tous les cas, il faut supprimer la pression qui est fixée par l'extérieur.

(Diapo) Courbe de refroidissement pour Cu et Nickel

Pour le cuivre seul (courbe 1) : on observe une courbe de refroidissement d'un corps pur dont la température de fusion est  $T_1 = 1\,080^\circ\text{C}$  : cuivre

Pour le nickel seul (courbe 2) : on observe une courbe de refroidissement d'un corps pur dont la température de fusion est  $T_2 = 1\,450^\circ\text{C}$  : nickel

La courbe i correspond à une certaine fraction massique de Cuivre, on observe :

Dans un premier temps, la diminution de la température d'une phase liquide contenant à la fois du cuivre et du nickel.

À la première rupture de pente, il y a apparition du premier grain de solide (point Ai) : il y a donc équilibre entre une phase liquide (contenant du cuivre et du nickel) et une phase solide (contenant du cuivre et du nickel)

À la seconde rupture de pente, il y a disparition de la dernière goutte de liquide (point Bi).

Sur le dernier segment, il y a donc qu'une phase solide contenant du cuivre et du nickel.

**TRANSITION : ON AIMERAIT BIEN OBTENIR A L'AIDE DE CES DIFFERENTES COURBES, UN DIAGRAMME PERMETTANT DE SAVOIR SOUS QUELLE PHASE SE PRESENTE LE SYSTEME DE FAÇON SYNTHETIQUE. POUR TRAVAILLER, TROIS PARAMETRES SONT INTERESSANTS : LA TEMPERATURE, LA PRESSION AINSI QUE LA FRACTION MASSIQUE (PUISQU'IL S'AGIT D'UN MELANGE BINAIRE). PUISQUE NOUS TRAVAILLONS A PRESSION FIXEE, NOUS ALLONS TRACER DES DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES.**

### b. Diagrammes à simple fuseau [17 :18]

(Diapo) Tracé d'un simple fuseau pour le mélange cuivre nickel : représentation avec la fraction massique en Nickel.

Définition du liquidus et du solidus :

Le *liquidus* est une courbe séparant un domaine liquide homogène à un domaine de coexistence entre liquide et solide.

Le *solidus* est une courbe séparant un domaine solide homogène à un domaine de coexistence entre liquide et solide.

### (Chimigné) Tracé du diagramme binaire Cu/Ni (si on a le temps, logiciel)

Revenir sur les températures lisibles sur les axes de fractions massiques nulle et entière. On trouve les températures de fusion des deux composés.

**TRANSITION : COMMENT A PARTIR DE LA COMPOSITION (DONC DE LA FRACTION MASSIQUE) D'UN SYSTEME ET DU DIAGRAMME SOMMES-NOUS CAPABLE DE REMONTER AUX COMPOSITIONS DES PHASES LIQUIDE ET SOLIDE ?**

#### c. Utilisation des diagrammes binaires

Pour étudier un système de composition donné, on se fixe sur l'abscisse donnant une certaine fraction massique. Puis ensuite, on étudie l'évolution de ce système en fonction de la température en fixant l'ordonnée sur l'échelle des températures. On obtient un point que l'on fait bouger dans le diagramme lorsque la température est modifiée.

[20 :34]

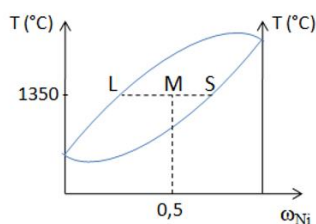
Les mettre sur slide cette partie, ça permettra d'aller plus vite.

Théorème de l'horizontale : le solidus  $w^s(T)$  et le liquidus  $w^l(T)$  permettent de remonter aux fractions massiques d'un constituant dans les phases liquide et solide.

Sur une horizontale, la température est fixée et la pression est également puisque nous étudions des diagrammes isobares et la variance vaut 2. Donc, avec ces contraintes, sur une horizontale, tout le système est déterminé car la variance réduite est nulle.

*Pourquoi l'horizontale ? on fixe P et on est dans le fuseau, on veut regarder la phase à T donc on fixe T, Var = 0 (4-2-T-P) ! (l'avoir en tête mais ne pas le dire)*

Théorème des moments chimiques :



Au tableau représenté (sans aucune valeur) un diagramme binaire Cu/Ni de la sorte en précisant bien les points, L, M, S. On fera attention à se placer en fraction massique.

Théorème des moments chimiques :  $m^l ML = m^s MS$

Donner  $m^l(w_{Ni} - w_{Ni}^l) = m^s(w_{Ni}^s - w_{Ni})$  directement. Démontrable mais on a pas le temps.

À ne pas faire si manque de temps :

Démonstration :

$$m = m^l + m^s = m_{Cu} + m_{Ni}$$

$$m_{Ni} = m_{Ni}^l + m_{Ni}^s = w_{Ni}(m_{Ni} + m_{Cu}) = w_{Ni}(m^l + m^s) = w_{Ni}^l m^l + w_{Ni}^s m^s$$

La dernière égalité donne :  $m^l(w_{Ni} - w_{Ni}^l) = m^s(w_{Ni}^s - w_{Ni})$

D'où :

Le théorème des moments inverses :  $\frac{m^l}{m^s} = \frac{w_{Ni}^s - w_{Ni}}{w_{Ni} - w_{Ni}^l} = \frac{MS}{ML}$  (aucune valeur n'étant algébrique)

Le théorème des moments chimiques :  $m^l ML = m^s MS$

Utiliser ces théorèmes pour l'appliquer à un exemple sur un diagramme simple fuseau comme celui du Au/Ag .

#### SLIDE ! FAIRE L'EXEMPLE AVANT POUR ALLER VITE EN LEÇON!

Partons, par exemple, d'une composition  $w_{Ag} = 0,6$  et on considère une masse  $m_{Ag} = 100\text{ g}$   
Appliquer le théorème de l'horizontale sur diapo.

Théorème des moments :

$$m^l(0,6 - 0,5) = m^s(0,7 - 0,6) \Leftrightarrow m^l \times 0,1 = m^s \times 0,1 \text{ et } m^l + m^s = 167\text{ g}$$

Ainsi,  $m^l \times 0,1 = 167 \times 0,1 - m^l \times 0,1 \Leftrightarrow m^l = \frac{167}{2} = 83,5\text{ g}$  et  $m^s = m - m^l = 83,5\text{ g}$

Théorème de l'horizontale :

$$w_{Ag}^l = 0,5 \text{ et } w_{Ag}^s = 0,7$$

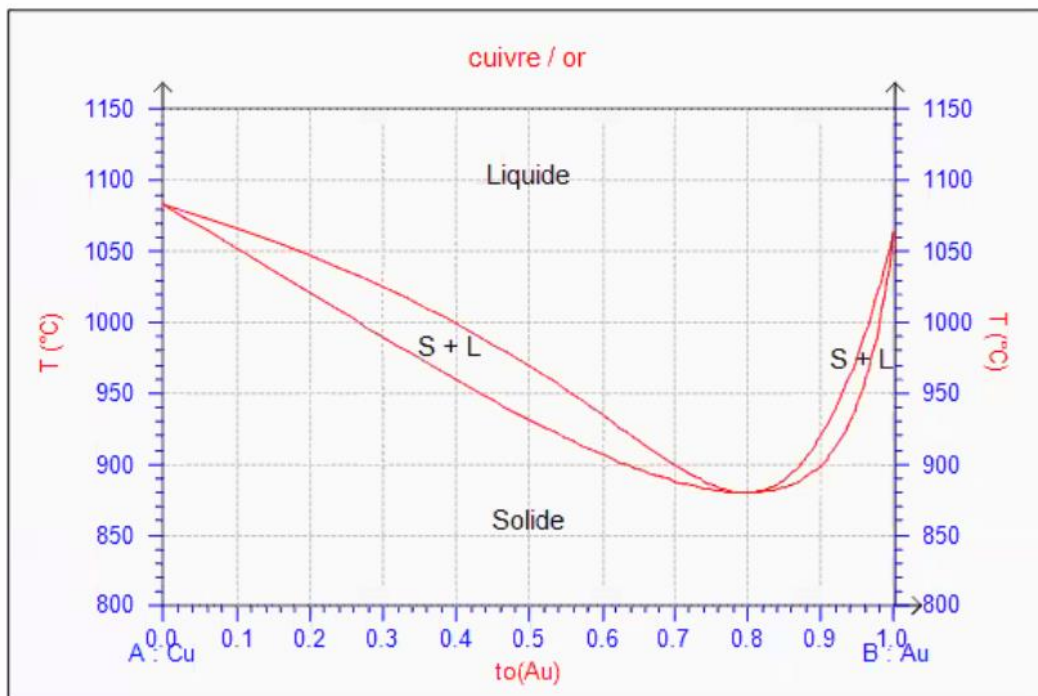
Donc  $m_{Ag}^l = 0,5 \times 83,5 = 41,8\text{ g}$  et  $m_{Au}^l = m^l - m_{Ag}^l = 83,5 - 41,8 = 41,7\text{ g}$

Et  $m_{Ag}^s = w_{Ag}^s \times m^s = 0,7 \times 83,5 = 58,5\text{ g}$  et  $m_{Au}^s = 83,5 - 58,5 = 25\text{ g}$ .

À partir du diagramme binaire, de la fraction massique en argent et de T on peut remonter aux différentes masses en argent en or solide et liquide.

#### d. Diagrammes à double fuseau

Certains diagrammes binaires sont un différents car il se présente sous la forme de deux fuseaux. C'est par exemple le cas du diagramme binaire Cu/Au.



Double fuseau car 2 fuseaux.

Le point commun au solidus et au liquidus est appelé *point indifférent*.

Dans le cas du diagramme étudié il est obtenu pour  $w_{Au} = 0,8$  et une température de 881 °C

Ainsi, pour cette composition particulière, le système passe d'une phase liquide (contenant du cuivre et de l'or) à une phase solide (contenant du cuivre et de l'or) sans passer par une phase de coexistence entre les phases solide et liquide. Un système ayant cette composition semble se comporter comme un corps pur.

La lecture et l'utilisation de ces diagrammes est identique à l'utilisation de diagramme constitué d'un unique fuseau. On ne le détaillera pas.

**TRANSITION : NOUS AVONS TRAITE JUSQU'À MAINTENANT LE CAS DES SOLIDES MISCIBLES. MAIS COMMENT PEUVENT ETRE MODIFIES CES DIAGRAMMES DANS LE CAS DE SOLIDES NON MISCIBLES COMME C'EST LE CAS DU MENTHOL ET DU PHENOL ?**

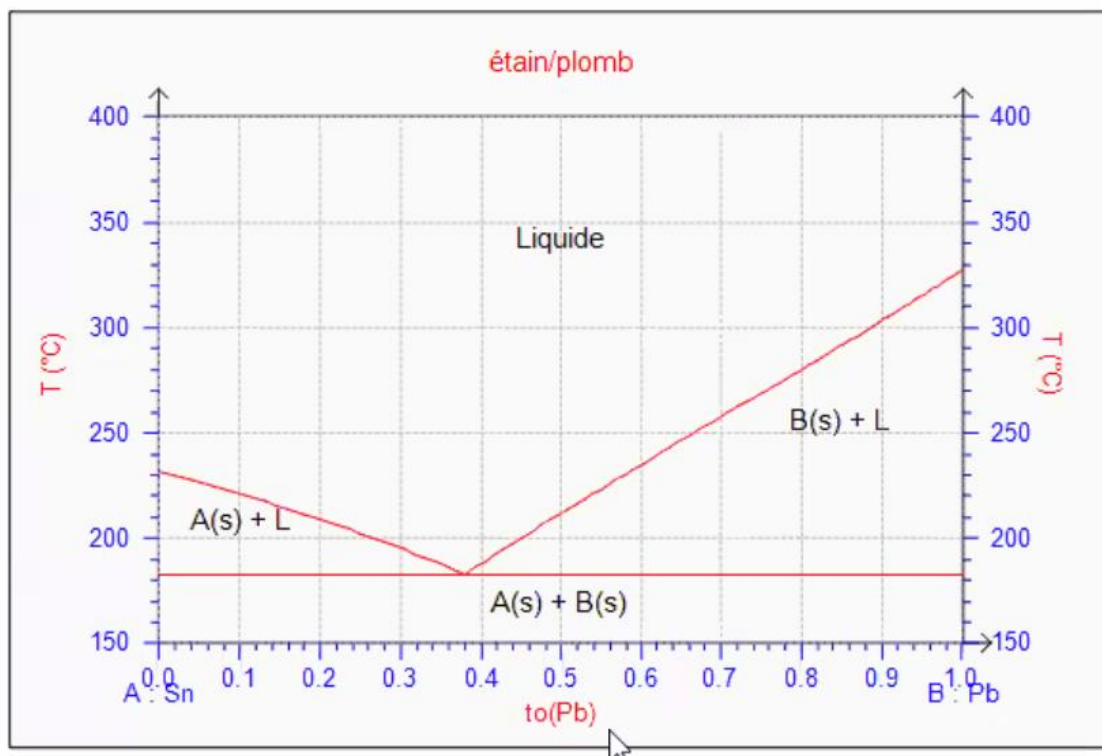
### 3) Cas de mélanges de solides non miscibles [30 :00]

Retour sur les courbes d'analyse thermique du mélange étain plomb lancée au début !.

Comparer certaines valeurs notamment :  $T_{fus}^{tab}(Pb) = 327,5^{\circ}C$ ,  $T_{fus}^{tab}(Sn) = 231,9^{\circ}C$  et  $T_{eut}^{tab} = 183^{\circ}C$  pour  $w_{Pb} = 38\%$ .

Deux solides sont *non miscibles* dans le cas où deux phases solides coexistent.

(Chimgéné) En préparation, à partir de la simulation Cadmium/Bismuth, modifier ce qu'il faut pour tracer le diagramme binaire étain plomb.



Interprétation des différentes parties de la courbe :

Phase liquide : une seule phase donc  $\nu = 4 - 1 = 3$

Zone  $L+S_1$  ou zone  $L+S_2$  : deux phases : solide (un seul) et liquide donc  $\nu = 4 - 2 = 2$

Au niveau des frontières, trois phases : liquide, deux solides, donc  $\nu = 4 - 3 = 1$



Dans la zone solide, deux phases solides :  $\nu = 4 - 2 = 2$

Tracé du diagramme à partir de courbes d'analyse thermique.

Présence d'un point particulier pour une composition donnée, ce point est appelé **eutectique**. Terme issu du grec qui signifie « qui fond facilement ».

La composition de l'eutectique varie en fonction de la pression contrairement au cas des corps pur. En fuchsia, on a représenté le liquidus et en rouge le solidus. (sur slide mais mauvais slide).

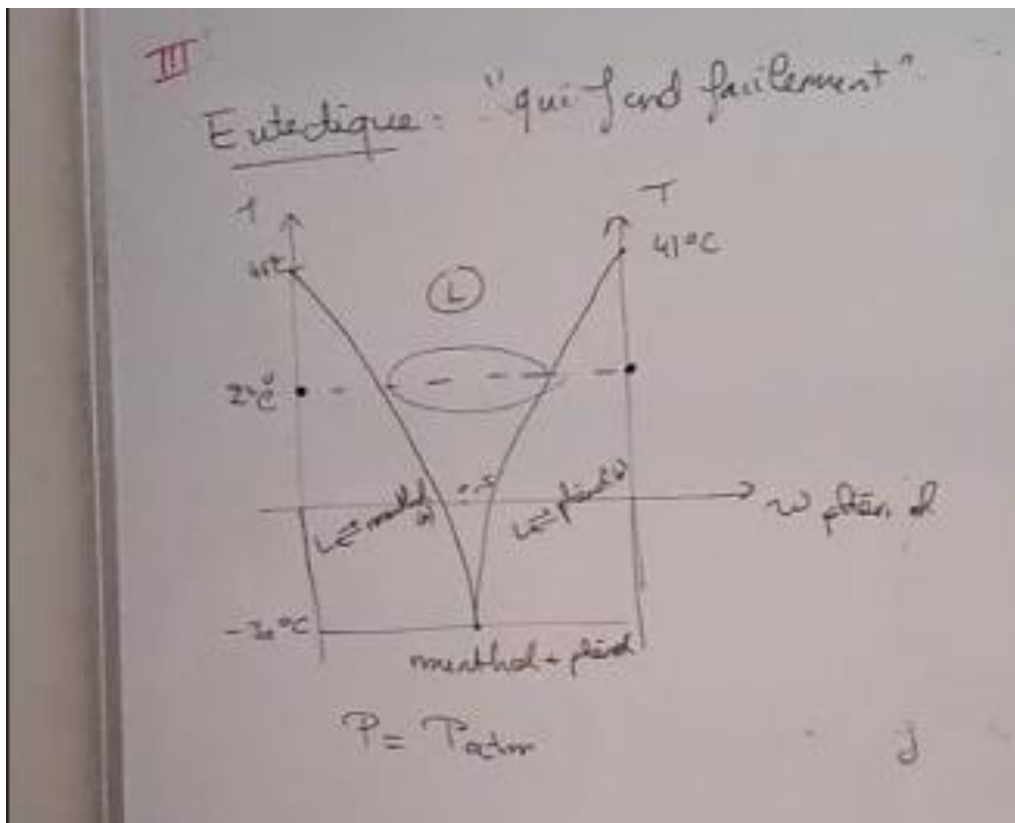
Retour sur menthol/phénol : il n'y a pas de données dans la littérature. Cependant d'après l'article :

Température de fusion du menthol :  $44^{\circ}\text{C}$

Température de fusion du phénol :  $41^{\circ}\text{C}$

Composition de l'eutectique : fraction molaire d'environ 0,5 et température de  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Dessiner le diagramme, on travaille à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , contact on se place dans zone entouré !



## Conclure

### a. Composés définis (s'il reste du temps)

Dans certains diagrammes, il peut y avoir apparition d'un composé défini à stœchiométrie bien définies, formée à partir des deux espèces (Mg/Si). Attention présentée en fraction molaire.

La lecture se faisant comme si on avait deux diagrammes superposés.

Le matériau  $\text{Mg}_2\text{Si}$  est prometteur pour la réalisation de générateurs thermoélectriques.

### b. Applications au traitement des routes en hiver [4] (s'il reste du temps)

L'adhérence des pneumatiques sur la route est plus faible sur la glace. Pour éviter des accidents, on utilise du sel pour éviter la formation de glace à  $0^{\circ}\text{C}$ .

La température de fusion du sel étant très supérieure à celle de l'eau, on représente (sur la diapo) uniquement des systèmes riches en eau.

Pour une fraction massique de sel  $w_{NaCl}^0$  la température d'apparition des cristaux de sel est bien inférieure à 0°C.

**CONCLUSION : AU COURS DE CETTE LEÇON, NOUS AVONS ETUDIÉ LE CHANGEMENT D'ÉTAT D'UN CORPS PUR AINSI QUE LA CONSTRUCTION DES DIAGRAMMES BINAIRES À MISCIBILITÉ NULLE OU TOTALE DE MÉLANGES SOLIDE-LIQUIDE.**

**ON PEUT S'INTÉRESSER PAR LA SUITE À DES DIAGRAMMES BINAIRES DE MISCIBILITÉ PARTIELLE (IL APPARAÎT DES COURBES DE DÉMIXION) OU À DES DIAGRAMMES BINAIRES LIQUIDE-VAPEUR (DONT LA CONSTRUCTION ET L'UTILISATION SONT SIMILAIRES À CE QUI A ÉTÉ VU, LES SEULS CHANGEMENTS SONT DANS LES NOMS) ET LEURS APPLICATIONS À LA DISTILLATION FRACTIONNÉE PAR EXEMPLE.**

A savoir, démonstration de K à partir de  $\Delta_r G^\circ = 0$

**Corp pur et corp simple, différence ?**

- H<sub>2</sub> corps pur et simple, CO<sub>2</sub> peut être corps pur mais pas corps simple.

**De quoi dépend le potentiel chimique ?**

P, T et activité du constituant (si c'est pas un gaz il dépendra peu de la pression car on suppose incompressible).

C'est quoi  $\mu^*$  par rapport à  $\mu$  standard ?

Simplement  $\mu$  corps purs de référence !, plus  $RT \ln(a_i)$ . ( $\mu$  de référence est égal à  $\mu$  standard + intégrale de p standard à P de  $V_m$  !)

**Lien entre potentiel standard et volume molaire ?**

$d\mu/dP = V_m$ , on démontre avec la différentielle de  $dG = SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i$   
Théorème de Schwartz,  $d(dG/dN)/dP$  à T,P cte =  $d(dG/dP)/dN$  à T,N cte

Alors  $d\mu/dP$  à T cte =  $V_m$

**Pourquoi on utilise souvent le raccourci T, P cte alors que dans les réactions chimiques souvent on bout ?**

C'est des fonctions d'états on s'en moque du chemin suivi. On prend un chemin hypothétique qui est simple à calculer.

**Pourquoi ne pas utiliser les fractions molaires ? Comment on passe de l'une à l'autre ?**

Hors programme et voir démonstration sur cours scanné (question classique).

**Droites dans le diagramme de refroidissement de l'eau, laquelle est plus pointue ?**

Ça dépend des capacités calorifiques.

**Comment obtenir les équations du solidus/liquidus ?**

On utilise les courbes de refroidissement, voir T des changement de pente. Si non on part de l'égalité des potentiels chimiques, on utilise la relation de Gibbs Hemholtz, et on reintegre ceci.

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Équation\\_de\\_Schröder-van\\_Laar](https://fr.wikipedia.org/wiki/Équation_de_Schröder-van_Laar) .

**Comment on peut expliquer l'existence de simple/double fuseau ?**

Double fuseau mélange non idéal (il existe aussi des fuseaux déformés quand on est légèrement non idéaux), si on est sûr d'avoir simple fuseau alors mélange idéal.