

Niveau CPGE (PSI)

Prérequis

- Potentiel chimique
- Variance
- Thermochimie
- Thermodynamique des systèmes monophasés

Bibliographie

- [6] : industrie-tech - con article l'élige niveau-rykel par protéger les plateformes retro lires de la corrosion.
- [1] Andy BURROWS et al. *Chimie 3*. de boeck, 2012.
- [2] Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique*, deuxième édition. Hermann, 2002.
- [3] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- [4] Reggie L. HUDSON, Vicki Perez OSBURN et Robert BRASHEAR. « A eutectic mixture with medicinal applications ». In : *Journal of Chemical Education* 67.2 (fév. 1990), p. 156. DOI : 10.1021/ed067p156.1. URL : <https://doi.org/10.1021/ed067p156.1>.
- [5] Tristan RIBEYRE. *Chimie PC*. de boeck, 2014.
- TODO : tracer de vrais diagrammes (ChimGéné ou VLE-Calc) pour les slides

Remarques

- Bien utiliser les fractions massiques et non molaires, seules celles-là sont au programme de PSI.
- Corps simple : un seul élément.
- Corps pur : un seul constituant.

Introduction

Expérience

Lancer le tracé de la courbe de refroidissement.

← Daumarie p. 164

voir annexe par rmcrg-00 sur protocole!

1 Corps pur

1.1 Diagramme de phase

- Corps pur : constitué d'une seule espèce chimique
- Pour un système monophasé : $dG = -SdT + VdP + \mu^* dn$
- On considère maintenant la coexistence de deux phases, par exemple solide et liquide.
- Extensivité de l'enthalpie libre : $dG = dG_\alpha + dG_\beta$ [3] p38

enthalpie
phase α phase β .

- hyp! - T, P fixes
- système fermé

↳ voir [3] p. 38 pour arriver à $\mu_i^s(T,P) = \mu_i^l(T,P)$
 $ds = 0$ si équilibre

avec expression

$$dG = (\mu_a^l - \mu_a^g) dn_a$$

avec $dG < 0$
évolution
naturelle.

[3] p38

- Condition d'évolution, dire dans quelle phase vont les constituants. Équilibre : égalité des potentiels chimiques (c'est crucial pour la suite!).
- Diagramme de phase : phase en fonction de T et p , frontières pour $\mu_a^*(T, p) = \mu_b^*(T, p)$ donc $p = f(T)$. Noter l'existence d'un point triple et d'un point critique.

à définir après.

Écran

Diagramme de phase de l'eau - sur slide

Transition : Que se passe-t-il si on se déplace dans ce diagramme?

5:30 1.2 Variance et courbe d'analyse thermique

- Définition de la variance. on le calcule en décomptant le nb. de paramètres intensifs \ominus nb. relations entre paramètres indep.
- Calcul de la variance dans le diagramme : 2 dans une zone (paramètres p, T, x^l et x^s , relations $x^s = 1, x^l = 1$), 1 sur une frontière (car $\mu^s = \mu^l$) et 0 au point triple. On laisse x^l et x^s ici afin d'anticiper la suite.
- Forme d'une courbe d'analyse thermique : palier à la frontière, c'est le tracé de ces courbes qui permet de remonter au diagramme. — tracer la courbe d'analyse
- Préciser qu'on sera toujours dans le cas isobare dans la suite. (phase cond. vides)

[3] p 115

Transition : On a étudié un seul corps pur, voir ce qu'il se passe pour des mélanges. Montrer l'eutectique de menthol/phénol : c'est plus compliqué que ça n'en a l'air...

Expérience

Point eutectique de menthol/phénol [4]

line papier - 1 pers.
composition 50%
T_{eutectique} : - 30°C

Eau :
 $p = 600 \text{ Pa}$
 $T = 0,01^\circ \text{C}$

point
triple

10:40 2 Mélanges miscibles

2.1 Courbes d'analyse thermique

- On développe l'exemple du mélange Cu/Ni.
- Mélange miscible : une seule phase solide. On a soit des alliages de substitution soit des alliages d'insertion. — les définir (site interactif ou compilation dans Meille [5] p 20)
- On trace à nouveau les courbes d'analyse thermique, pour différentes valeurs de fraction massique. — voir [3] — expliquer comment on trace le diagramme [3] p 242
- Étude de la variance : pour le mélange, on a une pente non nulle, on en déduit que l'on a plus de degrés de liberté.
- Coexistence liquide et solide à deux constituants : $dG = \mu_1^s dn_1^s + \mu_1^l dn_1^l + \mu_2^s dn_2^s + \mu_2^l dn_2^l$ et $dn_i^s = -dn_i^l$ par conservation de la masse donc on a égalité des potentiels chimiques entre les deux phases pour chaque constituant (et pas entre constituants!).
- Calcul de la variance :
 - Paramètres : $p, T, w_1^l, w_1^s, w_2^l, w_2^s$
 - Relations : $w_1^l + w_2^l = 1, w_1^s + w_2^s = 1, \mu_1^l = \mu_1^s$ et $\mu_2^l = \mu_2^s$ on fixe $p \Rightarrow v = 1$ - palier
 - Donc $v = 2$
- Pour seulement une phase, $v = 3$. (seul relation $w_1 + w_2 = 1$)
- Voir [5] p 33 pour une analyse « nouveau programme » de la variance dans les courbes d'analyse thermique. Le raisonnement est fait en fractions molaires pour les diagrammes liquide-vapeur, mais il est facile d'adapter.

"mélange de 2 composants qui ne cessent pas ensemble"

site
contre
corrosion
[6]

Écran

Courbes de refroidissement d'un mélange de solides miscibles. Elles ne fonctionnent pas sur ChimGéné, donc il faut les montrer sur slide. \rightarrow les dessiner.

Transition : Obtenir un diagramme de phases avec ceci, indiquant w plutôt que p car c'est ce sur quoi on peut facilement jouer.

2.2 Diagrammes à simple fuseau

- Développer l'exemple du diagramme binaire Ag/Au (et utiliser ces noms au lieu des indices 1 et 2). Tracer d'abord les axes seuls pour $w = 0$ et $w = 1$: ce sont ceux d'un corps pur. Les relier par le fuseau : on obtient le diagramme binaire.
- Définitions de solidus, liquidus
- Les relier aux courbes d'analyse thermique, montrer le tracé du diagramme

— faire
sur
slide
et
tableau.

[3] p 248

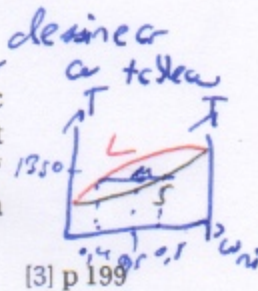
Écran

- Courbes de refroidissement et diagramme binaire sur ChimGéné
- Lien entre courbes de refroidissement et diagramme binaire.

Transition : On maîtrise la position d'un point sur le diagramme. Comment à partir de cette position peut-on remonter à la composition du système?

2.3 Composition du système

- Théorème de l'horizontale : le solidus et le liquidus sont les courbes $w^s(T)$ et $w^l(T)$, donc ce sont sur celles-ci que l'on lit les fractions massiques. Une façon plus claire de le voir est que sur une horizontale, T et p sont fixées et $v = 2$ (entre les deux courbes). Ainsi w^l et w^s sont fixées et ce pour tout w , donc on peut obtenir w^l sur la courbe où $w = w^l$ et w^s sur la courbe où $w = w^s$. Voir [3] p 249.
- Composition du premier cristal, de la première goutte lorsqu'on chauffe.
- Théorème des moments : preuve de [3] page 191 adaptée à liquide-solide, avec les fractions massiques. — changer n par m et g par w
- Utiliser ces théorèmes pour calculer la composition d'un système.



[3] p 199

[3] p 249

2.4 Diagrammes à double fuseau

- Exemple de Cu/Au : tracer le diagramme sur ChimGéné
- Définition du point indifférent. Celui-ci semble se comporter comme un corps pur.

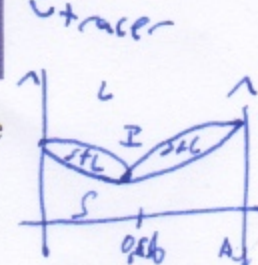
calcul de variance : $x: \{T, w^s, w^l\} \Rightarrow V=0$
 $y: \{w^s = w^s, w^l = w^l, w^s + w^l = 1\}$

Écran

Diagrammes miscibles à deux fuseaux.

$$x_{Au} = 0,56$$

[3] p 251



Transition : Cas des solides non miscibles? Il nous faut quand même bien expliquer l'expérience du menthol... (en effet, les solides menthol et phénol ne sont pas miscibles)

3 Mélanges non miscibles

3.1 Courbes d'analyse thermique

$$m_{Cu} = m_{Ni} = 100g$$

$$w_{Ni} = 0,5$$

81

$$\frac{m^L}{m^S} = \frac{m^S}{m^L} = \frac{w_{Ni}^L - w_{Ni}^{tot}}{w_{Ni}^{tot} - w_{Ni}^S} = \frac{0,18 - 0,5}{0,5 - 0,4} = 3$$

$$m^L \neq m^S = m^{tot} = 200g \Rightarrow 4m^S = 200g$$

$$\Rightarrow m^S = 50g \text{ et } m^L = 150g$$

alors :

$$m_{Ni}^L = w_{Ni}^L \cdot m^L = 0,18 \cdot 150 = 27g$$

$$m_{Cu}^L = 10g$$

Expérience

Courbes d'analyse thermique du mélange Pb/Sn ([2] p 172).

- Prendre corps pur, eutectique et idéalement une composition random en préparation
- Autre composition random face au jury (prendre une des compositions de [2])
- Si possible, superposer les points obtenus avec la courbe théorique. Le point de l'eutectique n'est apparemment pas très convaincant.

28:07

- Solides non miscibles : 2 phases solides.
- Interpréter les différentes parties de la courbe (voir [5] p 37) : dans le liquide, on a une seule phase donc $\nu = 3$, dans la zone $L + S_1$ on a équilibre du constituant 1 entre solide et liquide ($\nu = 2$), à la frontière on a équilibre de 1 et 2 entre solide et liquide ($\nu = 1$), et dans la zone solide on a $\nu = 2$.
- Calcul plus précis pour la frontière :
 - Paramètres p, T, w_1^l, w_2^l (w_1^{s1} et w_2^{s2} valent 1)
 - Relations $w_1^l + w_2^l = 1, \mu_1^l = \mu_1^{s1}, \mu_2^l = \mu_2^{s2}$
 - donc $\nu = 1$
- Tracé du diagramme complet, phases en présence, eutectique.
- Le mélange à l'eutectique n'est pas un corps pur car évolue selon p

eutectique: Grec \rightarrow qui fond bien.

Écran

Diagramme à miscibilité nulle.

3.2 Composés définis - solide

Écran

Zn.

Diagramme Mg/Si ([5] p 45). Le composé défini mis en jeu, Mg_2Si , est un matériau prometteur pour la réalisation de générateurs thermoélectriques.

- Définition : phase solide nouvelle, à stchiométrie bien définie, formée à partir de deux espèces.
- La lecture s'effectue comme si on superposait deux diagrammes côte à côte.

3.3 Application au traitement des routes en hiver**Attention**

Le programme de PSI ne concerne que les « alliages métalliques », donc cette partie doit être supprimée et il ne faut la présenter que dans le cas (plutôt improbable) où on a trop de temps...

Écran

Diagramme à miscibilité nulle de NaCl et H_2O

- Les explications se trouvent dans [3] page 253
- Deux solides : H_2O et $NaCl \cdot 2H_2O$ (composé défini). L'eutectique est à ($w = 0.23, T = -21^\circ C$). On a donc formation de glace à $T < 0^\circ C$ dès qu'il y a ajout de NaCl.

prendre eutectique
et une
compo
random.

se-leur faire
eutectique face
au jury.
expliquer
ce qui se passe.

Voir cours par calcul
de variance.

— plomb et cin. sur slide.

[3] p 252

$$aMg(c) + bSi(c) = Mg_aSi_b(c)$$

$$x_{Mg} = \frac{b}{a+b} = \frac{2}{3} \Rightarrow a=1, b=2 \rightarrow Mg_2Si$$

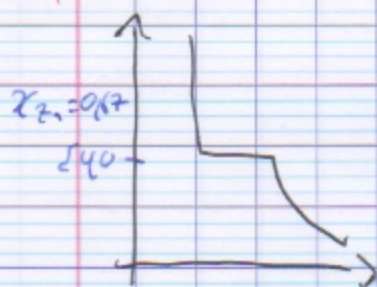
$\rightarrow Mg_2Si$

[cours PSI/PSI⁺
[5] p 43 course]

p. 247.

nécessite cours
de
chimie.

4



$$a Mg(e) + b Zn(l) = Mg_{2n} Zn_b (s)$$

$$x_{Zn} = \frac{b}{a+b} = \frac{2}{3}$$

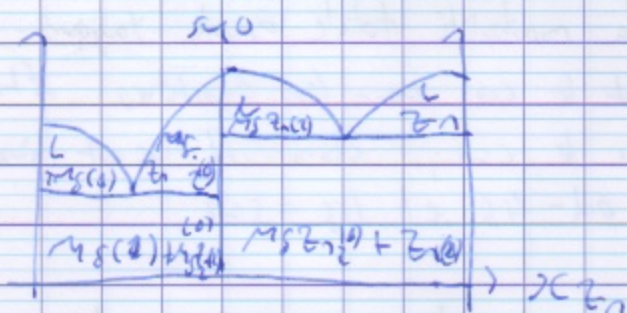
$$b=2 \text{ et } a=1 \Rightarrow MgZn_2(s)$$

retracer le diagramme binaire de ces $MgZn$ (plus + 0.4)

↳ l'expliquer brièvement → juste position de 2 métaux binaires

On utilise le fluorine de l'horizontale pour trouver la composition des phases

30:20



$$V = 3 - 3 = 0$$

21:20 Conclusion

argente de Gallium Gs $Ar_3 \rightarrow$ acv - conducteur

$\left. \begin{matrix} \text{Fe-Al} \\ \text{Ni-Mn} \end{matrix} \right\} \text{perovskite}$

Questions

Par quoi ça se voit de côté la pression ?

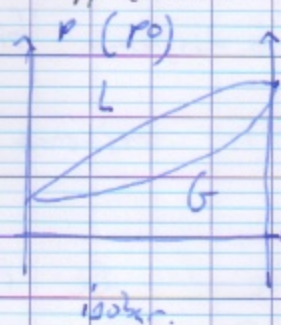
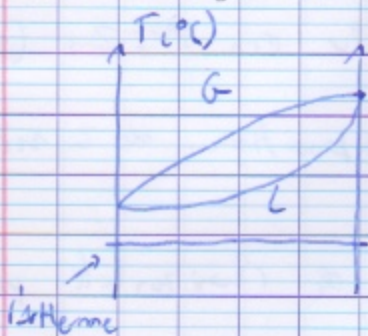
on a parfois en phases condensées \Rightarrow P n'influence pas !

Que peut-on faire pour les binaires liquide-vapeur ?

diagrammes isobares \rightarrow P fixe

isothermes \rightarrow T fixe

Les 2 diagrammes sont très différents ?



Est-ce que la miscibilité totale existe toujours en phase liquide ?

non, c'est le cas pour les systèmes étudiés mais

pas toujours le cas, selon il faut juxtaposer les binaires ord-lis et lis-sol.

peut-on passer d'une fraction molaire à une fraction massique ?

Cu-Ni :

$$x_{Ni} = \frac{n_{Ni}}{n_{Ni} + n_{Cu}}$$

$$= \frac{\frac{m_{Ni}}{M_{Ni}}}{\frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} + \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}}}$$

Conclusion

Ouverture sur les diagrammes partiellement miscibles et liquide-vapeur.

Remarques

- Revoir les diagrammes à miscibilité partielle pour être prêt à répondre aux questions.
- Pour plus d'informations sur les calculs, et pour voir de beaux graphes, voir [1] chapitre 18.

Expérience 1 - Titre : Diagramme binaire d'un mélange plomb étain**Référence complète :** Daumarie p 164Équation chimique et but de la manip : Acquérir la courbe de refroidissement d'un mélange plomb-étain (immiscible à l'état solide), pour plusieurs rapport de mélange, en les faisant passer de l'état liquide à l'état solide, afin de tracer le diagramme binaire.Remarques : Pour faire fondre le mélange, ne pas hésiter à rapprocher la flamme le plus près possible du godet, et à "touiller" le mélange avec la pointe du thermocouple.

⚠ L'acquisition de la température se fait pendant la phase de refroidissement, donc le mélange va "emprisonner" le thermocouple en se solidifiant, donc il faut le re-faire fondre pour libérer le thermocouple (qu'il faut alors très vite "gratter" avec une spatule métallique pour retirer le métal qui peut rester collé).

Ne pas jeter les métaux après la manip : ils coûtent cher et peuvent resservir.

Les deux solides sont immiscibles, mais à une échelle potentiellement microscopique. Ne pas s'étonner, donc, de ne pas voir deux phases à l'oeil nu à l'état solide.

Phase présentée au jury : Lancer le chauffage d'un des mélanges 5 minutes avant le début de la leçon, de sorte qu'il soit fondu au moment où la leçon débute. On peut alors couper le chauffage et "lancer" l'acquisition de la courbe d'analyse thermique. Les autres courbes sont faites en préparation.Durée de la manip : Compter 15-20 minutes par mélange pendant la préparation. 1 minute pendant la leçon pour lancer la dernière.diminuer de moitié les gtes
du protocole par gte se rendent!**Expérience 2 - Titre :** Mélange phénol-menthol → Ref [4]**Référence complète :**Équation chimique et but de la manip : Manip qualitative. En mélangeant du menthol avec du phénol (tous deux solides à température ambiante), on obtient un liquide. Ceci illustre l'abaissement cryoscopique. Faire ça dans une coupelle sous la flexcam.Remarques : Le phénol est un peu toxique. Eviter d'en respirer trop.Durée de la manip : 1 minute**Compétence «Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté»****Question posée :** Vous êtes témoin de l'exclusion d'un élève en situation de handicap, comment réagissez-vous ?**Réponse proposée :** La réponse apportée doit être graduée en fonction de la gravité de la situation et de la nature du handicap. L'élève handicapé peut bénéficier d'aménagements spécifiques, qui doivent être déterminés avec l'aide de la direction et de l'infirmière scolaire. Les autres élèves seront amenés à coopérer pour permettre d'intégrer au mieux l'élève handicapé.