

# LC 18 : Corps purs et mélanges binaires

Charles Goulas, Patrick Banon

27 janvier 2021

## Contents

<b>1</b>	<b>Variance d'un système physico-chimique</b>	<b>2</b>
1.1	Définition . . . . .	2
1.2	Cas du corps pur . . . . .	2
1.3	Description des mélanges binaires solide-liquide . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Miscibilité totale à l'état solide</b>	<b>3</b>
2.1	Courbe d'analyse thermique . . . . .	3
2.2	Lecture du diagramme binaire . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Miscibilité nulle à l'état solide</b>	<b>3</b>
3.1	Courbe d'analyse thermique . . . . .	3
3.2	Tracé expérimental . . . . .	4
3.3	Applications . . . . .	4



# Développement de la leçon

Niveau : CPGE

Prérequis : changement d'état du corps pur, potentiel chimique, fractions massiques

Introduction :

**Expérience :** on introduit dans un bécher 1,1 gramme de menthol et 0,6 gramme d'acide laurique. On mélange avec une spatule, le solide commence à se liquéfier. Même si à l'oeil il n'y pas moyen de le savoir, c'est bien un changement d'état et pas une réaction chimique. On pourrait caractériser le mélange par spectroscopie pour s'en assurer.

En faisant le mélange de deux corps purs, on observe que les propriétés physiques de changement d'état du mélange sont différentes de celles des corps purs seuls. C'est ce type de mélange qu'on va caractériser dans cette leçon.

## 1 Variance d'un système physico-chimique

### 1.1 Définition

**Variance :**  $v$  = nombre de paramètres intensifs - nombre de relations indépendantes entre eux.

Interprétation : la variance est le nombre de degré de liberté du système.

### 1.2 Cas du corps pur

Exemple de l'équilibre  $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s)$  :

paramètres intensifs :  $P$  et  $T$

relation entre eux :  $\mu_{H_2O(l)}(P, T) = \mu_{H_2O(s)}(P, T)$

$v = 2 - 1 = 1$

**Slide :** Diagramme (P,T) d'un corps pur, avec la variance dans chaque phase et à leurs frontières

### 1.3 Description des mélanges binaires solide-liquide

**Définition :** un mélange binaire est un système constitué de deux espèces chimiques.

**Slides :** introduction des notations des fractions massiques dans chaque phase et des fractions massiques globales

Variance d'un mélange binaire solide-liquide lors du changement d'état :

paramètres intensifs :  $w_1^l, w_2^l, w_1^s, w_2^s, P, T$

relations entre eux :  $\mu_1^l = \mu_1^s, \mu_2^l = \mu_2^s, w_1^l + w_2^l = 1$  et on distingue les cas suivants :

- les deux espèces sont dans une seule phase solide, donc  $w_1^l + w_2^s = 1$  et  $v = 2$
- chaque espèce est seule dans sa phase solide, donc  $w_1^s = 1, w_2^s = 1$  et  $v = 1$

On travaillera à P fixée.

**Transition :** selon la miscibilité des solides, le calcul de variance ne donne pas le même résultat. Le comportement du mélange lors d'un changement d'état sera donc différent. On commence par le cas le plus simple, celui où les solides sont totalement miscibles à l'état solide.

## 2 Miscibilité totale à l'état solide

### 2.1 Courbe d'analyse thermique

**Définition :** c'est l'évolution de la température en fonction du temps lors du refroidissement du mélange. Elle est obtenue expérimentalement.

Dessin d'une courbe d'analyse thermique, sur laquelle on indique les phases présentes, les températures d'apparition des premiers cristaux et la disparition de la dernière goutte liquide, ainsi que la variance pendant le changement d'état (calcul du I.3). Celle-ci permet d'expliquer que le changement d'état ne se fait pas nécessairement à température constante. Il y a quand même une pente plus faible car la solidification est exothermique.

**Définition :** un diagramme binaire est un diagramme  $(T, w_1)$  indiquant les phases d'un mélange binaire. **Slides :** [exemple de construction du diagramme binaire Cuivre-Nickel à partir des courbes d'analyse thermique](#)

### 2.2 Lecture du diagramme binaire

Composition des phases : théorème de l'horizontale (figure 1). Le calcul de variance en I.3 permet de justifier ce théorème.

Masse de chaque phase : théorème des moments

$$m^l ML = m^s MS \quad (1)$$

Démonstration :

$$m_{Ni} = w_{Ni} m = w_{Ni} (m^l + m^s) \quad (2)$$

$$= m_{Ni}^l + m_{Ni}^s = w_{Ni}^l m^l + w_{Ni}^s m^s \quad (3)$$

**Transition :** Dans le cas où les espèces sont totalement miscibles à l'état solide, on sait construire et lire un diagramme binaire. Lorsque les espèces ne sont pas miscibles à l'état solide, on a les mêmes résultats, sauf que l'allure des diagrammes est différente.

## 3 Miscibilité nulle à l'état solide

### 3.1 Courbe d'analyse thermique

Dessin d'une courbe d'analyse thermique du mélange cadmium-bismuth, en indiquant l'apparition du Cd(s) puis du Bi(s). Avec la variance on justifie le plateau car les deux phases solides

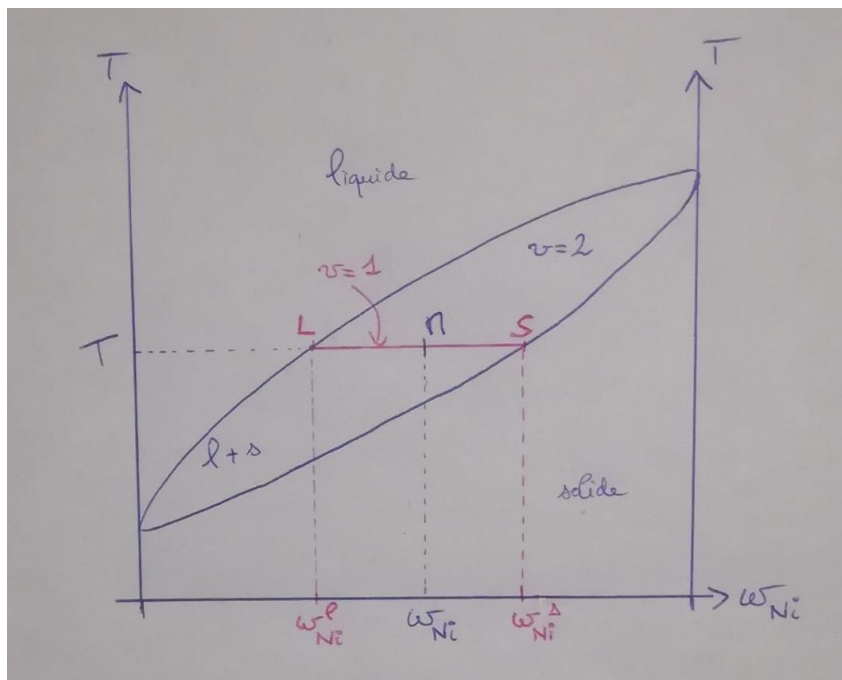


Figure 1: Théorème de l'horizontale

sont présentes.

Le diagramme binaire se construit de la même manière à partir des courbes, et a pour allure la figure 2. Le point E s'appelle l'eutectique. Un mélange à la composition de l'eutectique change d'état à température constante.

### 3.2 Tracé expérimental

**Slides :** explication de l'expérience d'acquisition de courbes d'analyses thermique du mélange acide sébacique - acide adipique.

Analyse d'une courbe d'analyse thermique en live avec Regressi. Tracé du diagramme binaire avec un programme python.

### 3.3 Applications

- salage des routes en hiver. **Slides :** photo d'une saleuse et diagramme partiel eau chlorure de sodium. Le diagramme partiel eau chlorure du sodium présente un eutectique à  $-21^{\circ}\text{C}$ . On peut faire fondre la neige en ajoutant du sel tant qu'il ne fait pas trop froid.
- électrolyse de l'aluminium. **Slide :** photos de bauxite et d'aluminium, températures auxquelles les mélanges sont liquides. L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fond à  $2050^{\circ}\text{C}$ . Pour faciliter son électrolyse, on ajoute de la cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (à environ 80% en masse). Le mélange est liquide à  $950^{\circ}\text{C}$ .

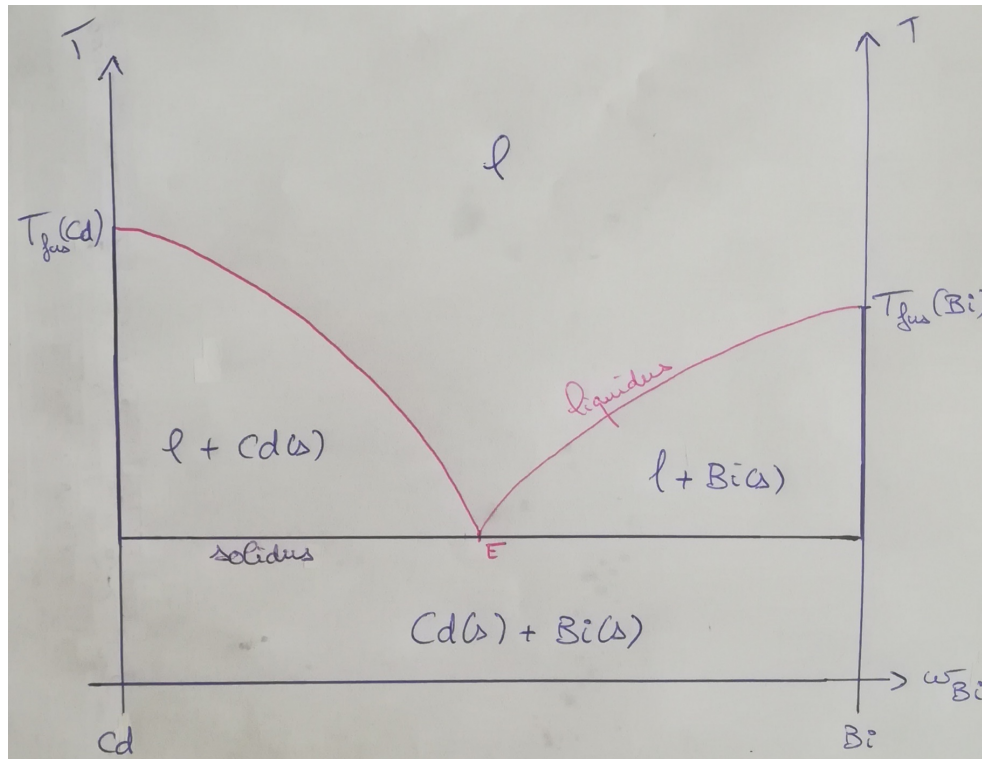


Figure 2: diagramme binaire à miscibilité nulle des espèces solides

**Conclusion :** Ouverture sur les diagrammes liquide-gaz qui sont sensiblement identiques, et présentent aussi une application de distillation fractionnée.

## Questions

**Pourquoi faire des diagrammes binaires, quelles différences y a-t-il avec le corps pur ?**

Le mélange a des propriétés physiques et chimiques différentes de celles des corps purs seuls. A l'échelle microscopique, pour un mélange binaire de deux espèces A et B, les interactions entre A et A, entre B et B, et entre A et B sont différentes, ce qui influence le comportement macroscopique du mélange.

**Du coup c'est quoi un mélange idéal ?**

Quand les interactions A-A, B-A, et B-B sont identiques.

**C'est quoi un mélange de deux solides miscibles ?**

C'est un alliage, on distingue les alliages de substitution, dans lesquels des atomes/molécules de A sont remplacés par les atomes/molécules de B, et les alliages d'insertion, dans lesquels on insère B dans des sites tétraédriques/octaédriques du cristal de A.

**Définition d'un corps pur. Est-ce qu'un composé défini est un corps pur ?**

Un corps pur est un système constitué d'une seule espèce chimique. Un composé défini est un corps pur.

**Pourquoi on fait des courbes de refroidissement ?**

Le chauffage est plus difficile à mettre en oeuvre. En effet on cherche un apport en chaleur  $\delta Q$  constant, pour que  $T(t)$  soit des portions de droite. Même si en réalité pour un refroidissement dans un tube au contact de l'air, on n'a pas  $\delta Q$  constant, et une courbe  $T(t)$  en portions d'exponentielles décroissantes.

**Un exemple de miscibilité partielle à l'état solide ?**

Le mélange étain - plomb, utilisé pour la soudure en électronique.

**Y a-t-il besoin de gants pour l'acide laurique et le menthol ?**

Non, à justifier avec les pictogrammes.

**Quelle spectroscopie utiliser pour caractériser l'acide laurique et le menthol ?**

Spectroscopie IR par exemple, qui permettra d'identifier l'alcool et l'acide carboxylique.

**Allure d'un diagramme présentant un composé défini. Qu'est-ce qu'un composé défini à "fusion congruente" ?**

Un composé défini  $A_aB_b$  est à fusion congruente si, lors de la fusion du composé défini, la phase liquide et la phase solide ont la même composition en A et en B.

## Commentaires du correcteur

Pour l'intro et aussi pour pendant la leçon, il manque cruellement un ancrage des mélanges binaires dans la vie courante ou dans l'industrie, autrement dit pourquoi c'est intéressant ce qu'on va étudier. On peut parler des alliages métalliques intéressants pour leurs propriétés mécaniques, physiques ou chimiques. Par exemple (ça n'a pas été donné par le correcteur mais je vous le met quand même) :

- l'acier, résistance mécanique accrue par rapport au fer
- l'acier inoxydable, peu sensible à la corrosion
- le bronze, le laiton
- le mélange 60% de plomb, 40% d'étain en masse, sert pour la soudure de composés électroniques

L'expérience introductive est bien, il faut donner les températures de fusion des corps purs. Il ne faut pas enlever ses lunettes quand on manipule, même si elles sont pleines de buée et qu'on voit que dalle.

Je n'ai pas donné la définition de la variance mais un moyen de la calculer. Une définition correcte est : la variance est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système. La partie cas du corps pur est bien.

Dire dès le début que les mélanges considérés seront isobares pour pas s'embêter ensuite. Cela permet d'avoir la relation  $P = P_0$ , où  $P_0$  est une constante, dans les calculs de variance. Donc on fait -1 à toutes les variances que j'ai calculées.

Il faut être plus précis sur le cadre de l'étude : un mélange binaire, à pression constante, contenant des phases solides et/ou liquides, dont les espèces sont miscibles à l'état liquide mais pas forcément à l'état solide. (je pense que ça viendrait dans le 1.3 entre la définition d'un mélange binaire et les slides introduisant les fractions massique, et ça doit pouvoir se faire sur une slide aussi).

Les courbes d'analyses thermiques sont à mettre sur slide. Les définitions de solidus et de liquidus sont indispensables et doivent apparaître au tableau. Le théorème des moments a été déjà vu dans le cas du diagramme (P,V) du corps pur, donc pas la peine de le démontrer vu que la démo est la même. Faire une application numérique du théorème des moments sur un fil rouge ou sur un exemple.

Une bonne application des diagrammes binaires à miscibilité totale est la purification par cristallisation, la cristallisation fractionnée. Ça fonctionne sur le même principe que la distillation fractionnée. Plus de détails dans le H-prépa.

Tel quel, la manip n'est pas présentable devant un jury (en même temps je me suis défendu comme une chèvre, notamment j'ai analysé une courbe moche en live alors que j'en avais des plutôt belles, et j'ai pas fait de calcul d'incertitudes proprement). Bien que la manip soit pourrie pour l'instant, Laure-Lise pense que ça se présente si on le défend bien. Le correcteur propose d'augmenter les quantités, en agitant et en utilisant des thermomètres qui ne sentent pas l'agitation magnétique. Ou alors utiliser un mélange naphthalène - naphthol (y a d'ailleurs un protocole sur zotero correspondant à ce mélange)

## Expériences

**Expérience introductive :** Le mélange met 2-3 minutes à se liquéfier complètement, on peut revenir dessus pendant le I pour montrer le liquide. Les masses sont calculées pour correspondre à l'eutectique du mélange acide laurique - menthol, qui correspond à une fraction molaire de 0,3 en acide laurique.

**Courbes d'analyse thermique du mélange acide sébacique - acide adipique :** D'après l'article sur ce mélange, l'eutectique est à 0.71 en fraction massique d'acide sébacique. On a donc préparé les mélanges suivants en fraction massique d'acide sébacique : 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.71, 0.8, 0.9, 1. Il n'y a pas de protocole écrit mais voici ce qu'on a fait :

On met les mélanges dans des tubes doubles parois, qu'on pose sur des portes éprouvettes. On met les thermocouples dans le mélange, et on ouvre le logiciel PicoLog pour suivre la température. On chauffe au décapeur thermique (on en prend deux ça va plus vite) jusqu'à 170°C environ pour être large, sachant que la température de fusion la plus haute, celle de l'acide adipique, est à 153°C. Ensuite on met les tubes double paroi dans un grand bécher avec du coton au fond pour pas casser un tube ou le bécher, on calorifuge à l'aluminium et on attend le refroidissement. A ce moment la DSI éteint l'ordi, donc on recommence le chauffage.

Pour l'analyse des courbes, on a cherché la 1ère rupture de pente, qui donne la température du liquidus à cette composition. Si il y a un retard à la solidification qui empêche la lecture

de la rupture de pente on a fait une régression linéaire de la pente après le retard à la fusion, et on lit la température de changement de pente au croisement entre cette droite de régression et la courbe. Pour la température du solidus on a regardé la température du plateau, mais il n'est pas toujours visible. Le programme python place les points et permet de faire coller un diagramme derrière en jouant sur les paramètres des équations de courbe. Pour retrouver ces équations, intégrer la loi de Van't Hoff (H-prépa).

Il est important de bien homogénéiser les mélanges. Si on a le temps, on peut faire deux cycles chauffage/refroidissement, le premier servant à homogénéiser puisqu'on passe par un état liquide.

## Bibliographie

- **H-prépa vert, Chimie PC-PC\*, chapitres 5 et 7** : c'est un frère ce bouquin. Y a tout ce qu'il faut pour le cours et pour les courbes d'analyse thermiques et les diagrammes sur les slides.
- **"Phase Diagram of a System of Adipic, Glutaric, and Sebacic Acids" A.V.Kolyado, S.M.Alenova, and I.K.Garkushin** : article que Laure-lise nous a donné et qui traite de trois mélanges binaires, dont celui qui nous intéresse.