

**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
- Identité thermodynamique pour un système monophasé de composition variable

**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.

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

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

[3] Un *corps pur* est constitué d'un seul type de composants (molécules ou atomes).

**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'astérisque 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 :

$$dG = \mu_s^* dn_s + \mu_l^* dn_l$$

De plus pour un système fermé,  $dn_s + dn_l = 0$

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

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.

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*.

## b. Variance

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

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

$X$  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) :

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

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

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.

Retour sur le point triple (lien avec le diagramme (P,T) :

$$X = \{P, T, w_{H_2O}^l, w_{H_2O}^s, w_{H_2O}^g\}$$

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

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.

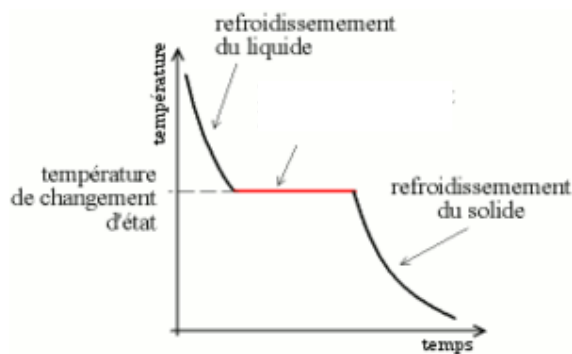
**TRANSITION : COMMENT PEUT-ON EXPERIMENTALEMENT FAIRE APPEL A CETTE NOTION DE VARIANCE POUR COMPRENDRE CE QUI SE PASSE LORS DU REFROIDISSEMENT PAR EXEMPLE D'UN LIQUIDE ?**

## c. Courbe d'analyse thermique

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'étain :



On s'attend à une température de fusion de 232°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

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.

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

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

Nous allons déterminer une formule pour la variance :  $v = 4 - \phi$  où  $\phi$  est le nombre de phases.

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 : 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.

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

**TRANSITION : ON AIMERAIENT BIEN OBTENIR À L'AIDE DE CES DIFFÉRENTES COURBES, UN DIAGRAMME PERMETTANT DE SAVOIR SOUS QUELLE PHASE SE PRÉSENTE LE SYSTÈME DE FAÇON SYNTHÉTIQUE. POUR TRAVAILLER, TROIS PARAMÈTRES SONT INTÉRESSANTS : LA TEMPÉRATURE, LA PRESSION AINSI QUE LA FRACTION MASSIQUE (PUISQU'IL S'AGIT D'UN MÉLANGE BINAIRE). PUISQUE NOUS TRAVAILLONS À PRESSION FIXÉE, NOUS ALLONS TRACER DES DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES.**

### b. Diagrammes à simple fuseau

(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

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

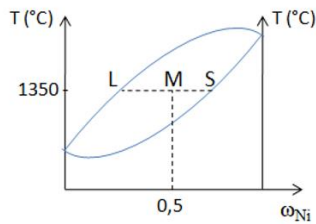
### c. Utilisation des diagrammes binaires

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.

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.

### 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 :  $m^l ML = m^s MS$

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 .

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 :

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

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

Théorème de l'horizontale :

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

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

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

#### **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.

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.

**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

Retour sur les courbes d'analyse thermique du mélange étain plomb.

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.

(Chimigné) 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<sub>1</sub> ou zone L+S<sub>2</sub> : 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.

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

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

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

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

#### 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 Mg<sub>2</sub>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  $0^{\circ}C$ .

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  $0^{\circ}C$ .

**CONCLUSION : AU COURS DE CETTE LEÇON, NOUS AVONS ETUDIE LE CHANGEMENT D'ETAT D'UN CORPS PUR AINSI QUE LA CONSTRUCTION DES DIAGRAMMES BINAIRES A MISCIBILITE NULLE OU TOTALE DE MELANGES SOLIDE-LIQUIDE.**

ON PEUT S'INTERESSER PAR LA SUITE A DES DIAGRAMMES BINAIRES DE MISCIBILITE PARTIELLE (IL APPARAÎT DES COURBES DE DEMIXION) OU A DES DIAGRAMMES BINAIRES LIQUIDE-VAPEUR (DONT LA CONSTRUCTION ET L'UTILISATION SONT SIMILAIRES A CE QUI A ETE VU, LES SEULS CHANGEMENTS SONT DANS LES NOMS) ET LEURS APPLICATIONS A LA DISTILLATION FRACTIONNEE PAR EXEMPLE.