

LC 18 Titre : Corps purs et mélanges binaires

Présentée par : Nathan Vaudry

Correcteur : Yann Arribard

Date : 06/02/2020

## Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

### Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Corps pur, équilibre de phase grâce à l'enthalpie libre, aux potentiels chimiques et à la variance, sur une courbe d'équilibre et le point triple.

Diagramme binaire liquide/solide : miscibilité totale ou nulle des solides. Point indifférent, solidus, liquidus, eutectique, composé défini à fusion congruente.

Théorème des moments chimiques, théorème de l'horizontale.

### Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan est correct mais les titres des parties II et III n'illustrent pas de transition claire avec la partie I. Chaque partie et sous partie était illustrer par un exemple ce qui est bien. Cependant les deux expériences étaient regroupées sur la fin de la partie II et la partie III.

### Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Lors de la démonstration théorique de l'équilibre entre 2 phases par les potentiels chimiques, il faut mieux décrire les grandeurs utilisées

Le calcul des quantités en masse avec le théorème des moments chimiques est bien fait.

Dans l'ensemble des diagrammes, attention au jonglage entre les fractions massiques et fractions molaires qui ne sont pas clairement présentés à chaque fois.

L'exemple des brasures pour l'application des eutectiques est moyennement maîtrisé.

### Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

#### Expérience 1 :

Mélange phénol/menthol : pour illustrer la fusion des solides après le mélange. La manipulation n'a pas de place claire dans la progression de la Leçon. La manipulation (sur la paillasse centrale !) a été faite en direct mais l'évolution du système étant lente, on a dû retourner au résultat plus tard. Il aurait fallu présenter à côté le résultat d'un mélange fait en préparation pour voir la différence.

### Expérience 2 :

Mélange Sn/Pb : utiliser pour illustrer l'eutectique par la présence d'un palier de température dans une courbe d'analyse thermique (refroidissement). L'expérience n'a pas été expliquée, seulement les résultats ont été présentés car la manipulation est trop longue pour être faite en direct.

### **Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :**

« Vous êtes témoin lors de séances de travaux pratiques de l'exclusion d'un élève en situation de handicap de son groupe. Comment réagissez-vous ? »

Ne pas oublier de répondre de façon graduelle : d'abord discussion avec les élèves concernés puis les collègues et le personnel concerné du lycée puis l'administration quand ça devient grave. Si on dit quelque chose de bizarre dans la précipitation, il faut rester concentré.

### **Propositions de manipulations – Bibliographie :**

Pour illustrer la transition de phase des corps purs :

Sois faire une courbe d'analyse thermique de l'eau (pas de bibliographie)

Sois étudier l'équilibre de vaporisation de

l'eau ([http://www.unilim.fr/pages\\_perso/frederic.louradour/Lv.PDF](http://www.unilim.fr/pages_perso/frederic.louradour/Lv.PDF), la manipulation doit exister dans un livre mais je n'en connais pas)

LC n°18 Titre : Corps purs et mélanges binaires

Présentée par : Nathan Vaudry

Correcteur : Yann Arribard

date : 06/02/2020

## Compte rendu leçon élève

### Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie PSI		DUNOD 2014	
Florilège de chimie pratique	Daumarie		
Site lycée Champollion PSI			

### Plan détaillé

Niveau : CPGE

Pré-requis : - États de la matière, paliers de changement d'état  
- Enthalpie libre standard, potentiel chimique, variance  
- Fractions molaires, massiques

#### I/ Corps purs

Intro : palier de changement d'état

Corps pur : corps composé d'une seule espèce chimique

##### 1) Potentiel chimique

Exemple : équilibre  $\text{H}_2\text{O}_{(s)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

$$dG = \mu^l dn_l + \mu^s dn_s \quad dn_l + dn_s = 0$$

$$dG = (\mu^l - \mu^s) dn_l \quad \text{Or } dG = 0$$

$$\rightarrow \mu^s(T, P) = \mu^l(T, P)$$

Or  $P = f(T)$  et  $P = P^\circ = 1 \text{ bar} \rightarrow T$  constante

##### 2) Variance

Def : Nombre de paramètres intensifs indépendants que l'on peut fixer.

Paramètres intensifs :  $X = \{P, T, x_{\text{H}_2\text{O}}^l, x_{\text{H}_2\text{O}}^s\}$

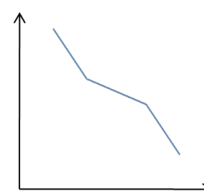
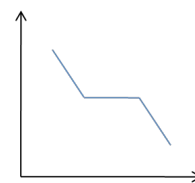
Relations :  $Y = \{x_{\text{H}_2\text{O}}^l = 1; x_{\text{H}_2\text{O}}^s = 1; \mu^l = \mu^s\} \rightarrow v = 4 - 3 = 1$

##### 3) Point triple

$X = \{P, T, x_{\text{H}_2\text{O}}^l, x_{\text{H}_2\text{O}}^s, x_{\text{H}_2\text{O}}^g\}$

$Y = \{x_{\text{H}_2\text{O}}^l = 1; x_{\text{H}_2\text{O}}^s = 1; x_{\text{H}_2\text{O}}^g = 1, \mu^l = \mu^s; \mu^l = \mu^g\}$

$$v = 5 - 5 = 0$$



#### II/ Miscibilité totale [10'40]

Mélange binaire = mélange de 2 composés qui ne réagissent pas entre eux.

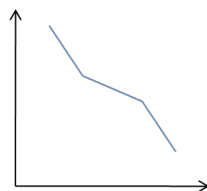
##### 1) Courbes d'analyse thermique

Courbe d'analyse thermique Cu-Ni :

$$X = \{T; w_{Ni}^l; w_{Ni}^s; w_{Cu}^l; w_{Cu}^s\}$$

$$Y = \{w_{Cu}^l + w_{Ni}^l = 1, w_{Cu}^s + w_{Ni}^s = 1, \mu_{Cu}^l = \mu_{Cu}^s, \mu_{Ni}^l = \mu_{Ni}^s\}$$

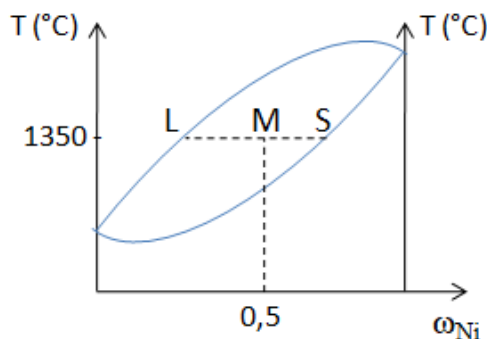
$$v = 5 - 4 = 1$$



## 2) Diagramme binaire (tracé sur ChimGéné)

Théorème de l'horizontale :

Théorème des moments chimiques :



$$\frac{m^l}{m^s} = \frac{\dot{M}S}{\dot{L}M} = \frac{\omega_S - \omega_M}{\omega_M - \omega_L} = \frac{0,8 - 0,5}{0,5 - 0,4} = 3$$

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

## 3) Mélange non idéal

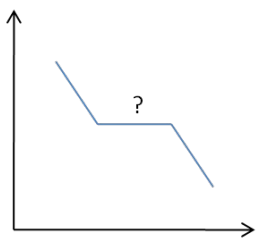
Cu-Au ( $x_{Au} = 0,56$ )

→ point indifférent

$$X = \{T, \omega_{Cu}^l, \omega_{Au}^l\}$$

$$Y = \{\mu_{Cu}^l = \mu_{Cu}^s, \mu_{Au}^l = \mu_{Au}^s, \omega_{Cu}^l + \omega_{Au}^l = 1\}$$

$$v = 3 - 3 = 0$$



Expérience : phénol-menthol.

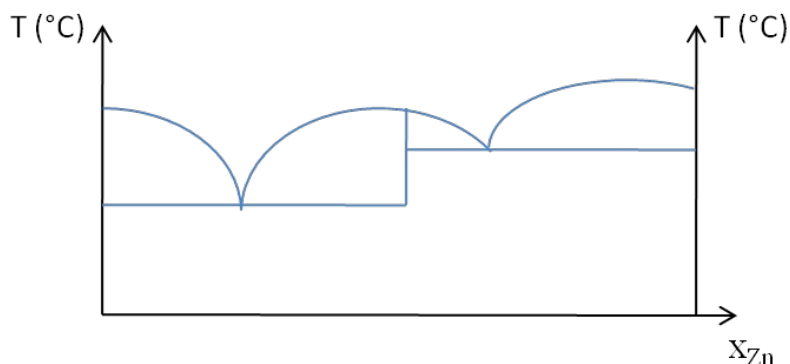
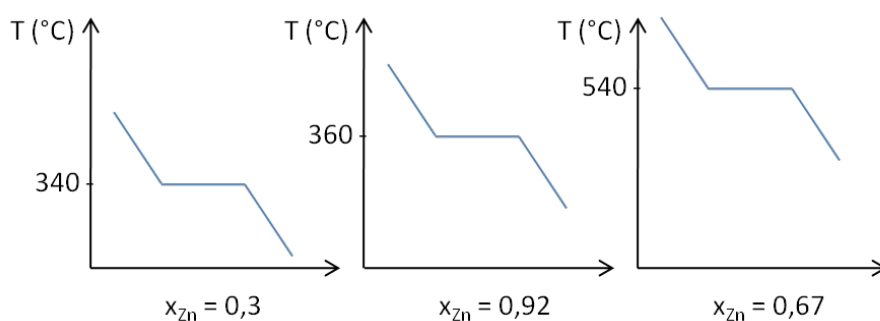
## III/ Miscibilité nulle [28']

### 1) Eutectique

Application : Brasure douce Sn-Pb

### 2) Composé défini

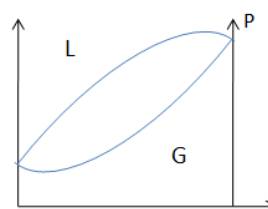
Exemple : MgZn



Applications : GaAs : semi-conducteur  
Fe<sub>3</sub>Al / Ni<sub>3</sub>Mn : ferro-magnétiques

### Questions posées

Quel est l'effet des variations de pression ? Pouvez-vous représenter un diagramme binaire isotherme ? →



Est-ce que les liquides sont toujours miscibles ?

*Non*

Comment passer d'une fraction massique à une fraction molaire ?

$$x_A = \frac{w_A}{w_A + (1 - w_A) \frac{M_A}{M_B}}$$

Que se passe-t-il s'il y a réaction entre composés ?

Risques chimiques ?

Qu'est-ce qu'une brasure ?

Expliquez le salage des routes ?

Quelle est la quantité optimale de sel ?

*Il en faut plus que la composition eutectique*

On peut faire ça en CPGE ?

*/!\ phénol dangereux → utiliser une flexcam*

### Commentaires

**Expérience 1 - Titre :** Diagramme binaire d'un mélange plomb-étain

**Référence complète :** Daumarie p 164

Équation 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.

**Expérience 2 - Titre :** Mélange phénol-menthol

**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.

LC 18 Titre : Corps Pur et Mélange Binaire

Présentée par : Rémy BONNEMORT

Correcteur : N. LEVY

Date : 06/05/2020

## Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

### Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le contenu de la leçon est bien balisé par le programme de CPGE. J'attire l'attention sur deux points essentiels : condition d'équilibre entre deux phases et variance. Cette leçon est l'occasion d'illustrer ces deux points.

Ensuite sur le contenu des binaires : être bien au clair sur les différents types de diagramme selon deux catégories : miscibilité nulle / miscibilité totale

### Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Parfait ; l'ensemble est cohérent, bien mené et complet.

### Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

L'exemple avec application sur l'utilisation du théorème des moments chimiques fut, à mon avis, trop fastidieux. S'il habille la leçon, celui-ci doit être concis avec un support sur slide par exemple.

Pour le reste, votre rigueur d'écriture de la thermochimie fait plaisir à voir ; c'est souvent sur ce point que les leçons de thermochimie présentent une faiblesse (dépendance de  $T$ ,  $P$  ? standard, pas standard ? grandeur de réaction ou variation ? etc etc ...)

### Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

#### Expérience 1 :

Mélange menthol/phénol : RAS purement illustratif

#### Expérience 2 :

Mélange Pb/Sn : analyse thermique : courbe de refroidissement, mise en évidence d'un eutectique.

Cette expérience est l'occasion d'illustrer pratiquement comment on obtient des binaires. Donc à commenter et à réaliser.

Il faut par contre bien prévoir le temps de fusion afin de présenter cette expérience au bon moment et donc de la lancer suffisamment à l'avance.

**Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :**

*Tu demandes le carnet de correspondance à un élève qui refuse de te le donner. Comment gérer la situation ?*

Points essentiels : être ferme mais pas « jusqu'au boutiste ». Donc si le refus est « tenace », différer par une convocation en fin de cours avec un délégué. Selon l'échange, un signalement auprès du CPE est envisageable.

**Propositions de manipulations – Bibliographie :**

JCE 1990 p. 156 : mélange phénol-menthol (2 solides) donne un liquide.



LC 18 Titre : Corps purs et mélanges binaires

Présentée par : Rémy BONNEMORT

Correcteur : Nicolas LEVY

date : 06/05/2020

## Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie Tout en un PCSI	Fosset et al	Dunod (2016)	[1]
Florilège de Chimie pratique	Daumarie	Hermann (2002)	[2]
Dictionnaire de physique	Taillet	De Boeck (2017)	[3]
Chimie tout en un PC	Fosset et al	Dunod (2016)	[4]

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : CPGE (PSI)</p> <p><b>Prérequis :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Premier principe de la thermodynamique</li><li>- Potentiels thermodynamiques</li><li>- Identité thermodynamique pour un systèmes monophasé de composition variable</li></ul> <p><b>Expériences :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Courbe d'analyse thermique d'un mélange plomb-étain</li><li>- Mélange phénol/menthol</li></ul> <p><b>Introduction :</b></p> <p><u>Lancement de la courbe de refroidissement pour un mélange étain/plomb [2]p.164</u></p> <p>Faire l'acquisition des courbes de refroidissement en préparation (compter 15-20 minutes pour chaque courbe)</p> <p>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.</p> <p>Couper le chauffage et lancer l'acquisition de la courbe d'analyse thermique.</p>

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] On appelle *corps pur* est constitué d'un seul type de composants (molécules ou atomes).

On distingue les *corps simples* qui sont des corps purs contenant qu'un élément ( $H_2$ ) des *corps composés* ( $H_2O$ ).

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

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

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

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^*(T, P^0) + RT \ln a_i$$

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 extensivité 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,  $dn_s + dn_l = 0$

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

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

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

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 :  $v = X - Y$

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) :

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

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

Donc la variance vaut  $v = 4 - 3 = 1$ . 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.

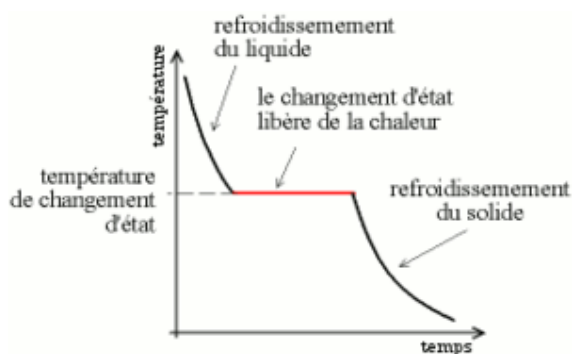
**Transition : comment peut-on expérimentalement faire appel à cette notion de variance pour comprendre ce qui se passe lors du refroidissement par exemple d'un liquide ?**

### 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 (ou de l'eau) :



On s'attend à une température de fusion de  $232^\circ\text{C}$  pour de l'étain pur et de  $0^\circ\text{C}$  pour l'eau.

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

Donc  $\nu = 3 - 1 = 2$  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  $\nu = 1$  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 étudié 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 observé 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. On obtient ainsi des alliages d'insertion ou de substitution.

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  $T_1 = 1080^\circ\text{C}$

Pour le nickel seul (courbe 2) : on observe une courbe de refroidissement d'un corps pur dont la température de fusion est  $T_2 = 1450^\circ\text{C}$ .

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 donc qu'une phase solide contenant du cuivre et du nickel.

**Transition : On aimerait 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 (puisque'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. Cette courbe permet de remonter à la fraction massique de Ni dans la phase liquide.

Le *solidus* est une courbe séparant un domaine solide homogène à un domaine de coexistence entre liquide et solide. Cette courbe permet de remonter à la fraction massique de Ni dans la phase solide.

(Chimgénée) 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 capables de remonter aux compositions des phases liquide et solide ?**

### c. Utilisation des diagrammes binaires

Présenter l'utilisation des théorèmes uniquement sur l'exemple et pas de façon générale.

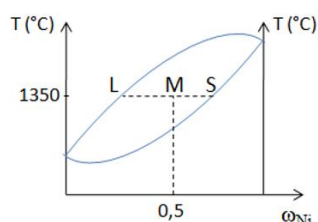
La diapositive permet de le présenter de façon générale.

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.

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

Démonstration :

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

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

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

D'où :

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

$$\text{Le théorème des moments chimiques : } m^l ML = m^s MS$$

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

*Remarque : on étudie ce diagramme car le fuseau du diagramme cuivre nickel est très plat sur chimogéné et donc difficilement utilisable. On pourrait tout de même faire une analyse avec des outils plus précis.*

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  $m_{Au}^s = 83,5 - 58,5 = 25 \text{ g}$ .

#### d. Diagrammes à double fuseau

Certains diagrammes binaires sont un peu différents car ils se présentent 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  $881^\circ\text{C}$ .

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 traité jusqu'à maintenant le cas des solides miscibles. Mais comment peuvent être modifiés ces diagrammes dans le cas de solides non miscibles comme c'est le cas du menthol et du phénol ?**

### 3) Cas de mélanges de solides non miscibles

#### a. Courbes d'analyse thermique

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

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

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

(Chimigéné) 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 ».

Dans le cas d'un diagramme liquide-vapeur, on parle d'*hétéroazéotrope*.

La composition de l'eutectique varie en fonction de la pression contrairement au cas des corps purs.

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 :  $44^{\circ}\text{C}$   
Température de fusion du phénol :  $41^{\circ}\text{C}$   
Composition de l'eutectique : fraction molaire d'environ 0,5 et température de  $-30^{\circ}\text{C}$ .

**Conclusion :** Au cours de cette leçon, nous avons étudié 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.

## Questions posées

### \* Quelle est la différence entre un corps simple et un corps pur ?

Les corps simples sont composés d'un seul élément chimique (par exemple  $H_2$ ), tandis que les corps purs englobent aussi les corps composés (comme  $CO_2$ ).

### \* Penses-tu que tes prérequis soient suffisants pour parler de la condition d'équilibre dans ton I ?

Rajouter les fonctions d'état (cf question sur les transformations iso- et monobares). (je ne crois pas que Nicolas en ait proposé d'autres ?)

### \* De quoi dépend le potentiel chimique ? de la température et de l'activité du constituant. Et toujours de la pression.

**Si ce n'est pas un gaz, est-ce qu'il dépend de la pression ?** Pour une phase condensée, on émet l'hypothèse que la pression ne varie pas.

### \* C'est quoi la différence entre $\mu^*$ et $\mu^\circ$ ?

$\mu^* = \mu^\circ + RT \ln(a_i)$  \* pour signifier qu'on a un corps pur

**De quoi dépend  $\mu^\circ$  ?** de la température. **Pas de la pression ?** Celle-ci est fixée à  $P^\circ = 1$  bar.

### Comment fait-on pour tenir compte de l'influence de la pression sur le potentiel chimique ?

En réalité,  $\mu = \mu_{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(a_i)$   $\mu_{\text{ref}}$  dépend de T et P.

### Quel est le lien entre le volume molaire et le potentiel chimique ? $V_m$ est la dérivée de $\mu$ par rapport à P à T constant. **Peux-tu le démontrer ?**

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

Théorème de Schwartz :  $\frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right) (T, P \text{ constants}) = \frac{\partial}{\partial N} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right) (T, N \text{ constants})$

$$V_m = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right) (T \text{ constant})$$

### \* Quelle est la différence entre une transformation isobare et une transformation monobare ?

Monobare :  $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$  et isobare :  $P_{\text{système}} = P_{\text{ext}}$  tout au long de la transformation.

De manière assez générale, les chimistes considèrent qu'on est à P constant, alors que ce n'est le plus souvent pas le cas. Pourquoi n'est-ce pas un problème de dire qu'on travaille à T et P constant ?

G est une fonction d'état, et étant donné que les fonctions d'état ne dépendent pas du chemin suivi, on peut imaginer un chemin où T et P sont constants.

### \* Pourquoi utiliser les fractions massiques et non molaires ? Les fractions massiques sont au programme de PSI, ce qui n'est pas le cas des fractions molaires.

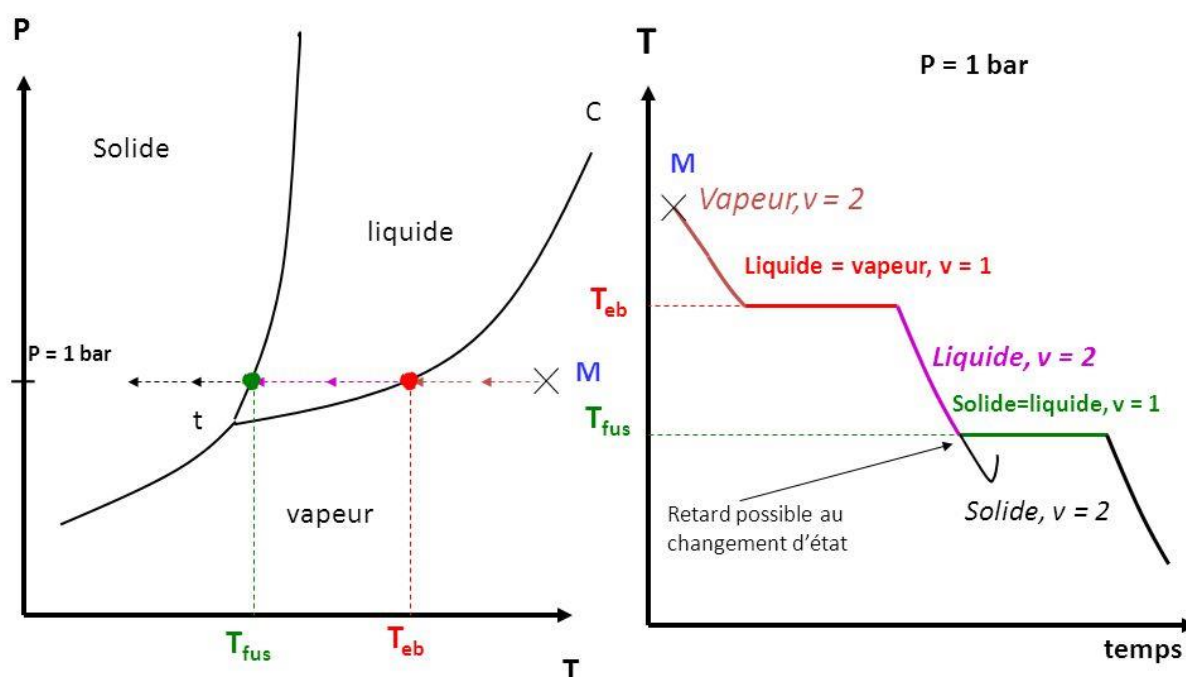
**Comment passe-t-on de l'une à l'autre ?**

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} \text{ et } w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}, \text{ donc } x_A = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} = \frac{w_A}{w_A + (1 - w_A) \frac{M_A}{M_B}}$$



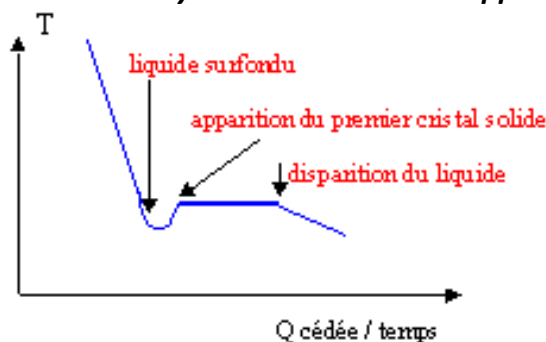
\* **Vis à vis de la courbe de refroidissement de l'eau, que dire des 2 droites pour l'eau liquide et l'eau solide ?** Ces deux droites ne sont pas parallèles car le refroidissement d'un liquide et d'un solide ne se font pas de la même façon. La droite de refroidissement du liquide est moins pentue (en valeur absolue) que celle du solide.

## Courbe d'analyse thermique isobare d'un corps pur



**De quoi dépendent ces pentes ?** Elles sont proportionnelles de la capacité thermique à  $P$  constante du composé : celle-ci est plus élevée pour un liquide que pour un solide, donc la pente liée au liquide est plus élevée.

\* **Parfois, quand on a une température positive et qu'on arrive à 0, on peut passer en dessous de 0 avant d'y revenir. Comment s'appelle ce phénomène ?**



C'est un retard à la solidification : une surfusion.

\* **Comment pourrions nous obtenir les équations des solidus et liquidus théoriquement ?**

Il faut écrire l'égalité des potentiels chimiques en fixant la pression (le diagramme étant isobare) : la méthodologie à adopter est alors l'écriture de l'équation de Schröder-Van Laar-Le Châtelier.

\* **Comment expliquer qu'on obtienne des simples ou doubles fuseaux?** Ils traduisent l'écart à l'idéalité : s'il n'y a qu'un fuseau, le mélange peut être idéal (mais pas forcément, il peut arriver qu'un autre fuseau soit tout petit et qu'on ne le voie pas). S'il y a deux fuseaux, le mélange n'est pas idéal.

\* **Au niveau de la transition du II au III avec l'expérience menthol phénol, pourquoi as-tu dit qu'on ne pouvait pas expliquer ce qu'on observait ?**

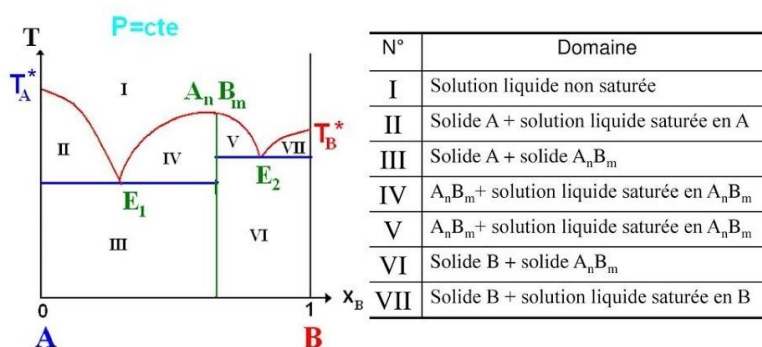
Ce n'est pas vrai, il faut seulement savoir que le menthol et le phénol ne sont pas miscibles. En effet, l'utilisation de diagramme doubles fuseaux pourrait permettre de conclure.

\* **Qu'appelle-t-on un composé défini ?**

Il s'agit d'une solution solide de composition définie. A quoi cela ressemble-t-il dans un diagramme ?

## 4- COMPOSÉ DÉFINI

Fusion congruente



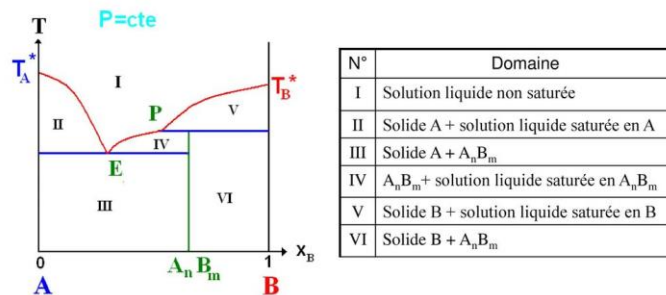
Réaction eutectique en  $E_1$  : Liquide  $E_1 \rightleftharpoons$  solide A + Solide  $A_n B_m$

Réaction eutectique en  $E_2$  : Liquide  $E_2 \rightleftharpoons$  Solide  $A_n B_m$  + Solide B

Tu nous as présenté un diagramme à composé défini avec point de fusion congruent. Il en existe aussi avec des points de fusion non congruents. Tu peux nous expliquer ce que c'est ?

## 4- COMPOSÉ DÉFINI

Fusion non-congruente

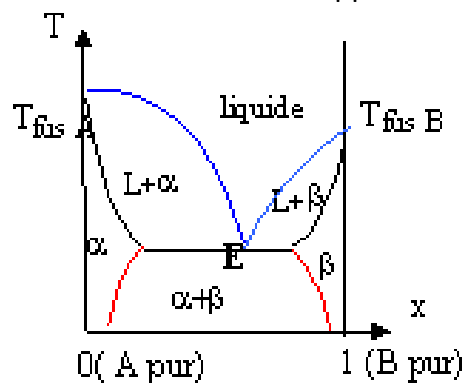


Réaction eutectique en E : Liquide E  $\rightleftharpoons$  solide A + Solide A<sub>n</sub>B<sub>m</sub>

Réaction péritectique en P : Solide A<sub>n</sub>B<sub>m</sub>  $\rightleftharpoons$  Solide B + Liquide P

**\* Tu nous as parlé de miscibilité partielle. Ça a quoi comme conséquence sur le diagramme binaire ?**

Des zones de démixtion apparaissent, et délimitent les solutions solides ( $\alpha$  et  $\beta$ ).



**\* Peut-on expliquer le principe de la recristallisation via les diagrammes binaires que tu nous as présenté ?**

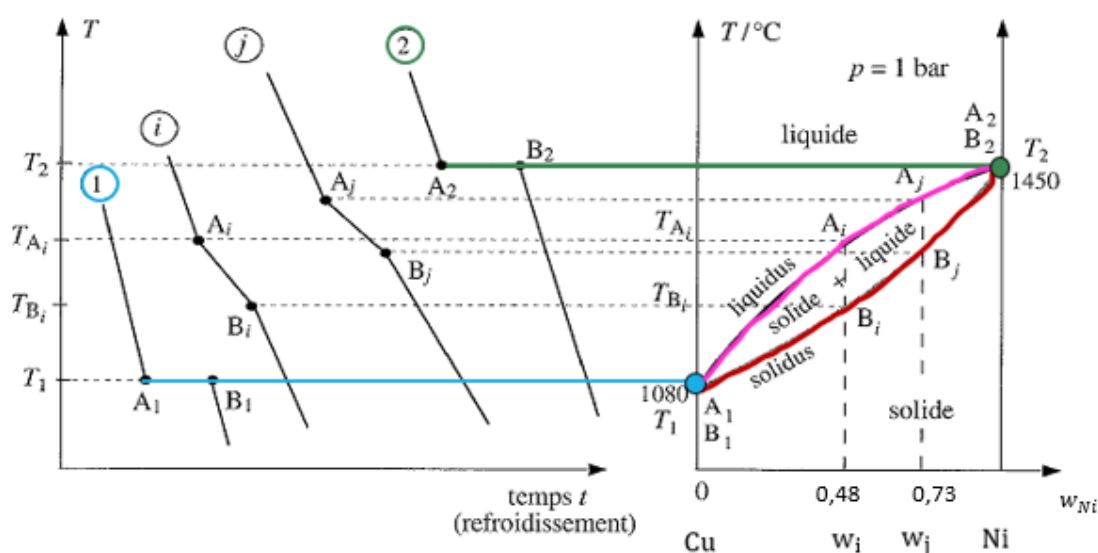
La recristallisation est basée sur la différence de solubilité entre deux solides et un liquide. Ainsi l'étude de diagrammes binaires n'a rien à voir avec la recristallisation.

### Commentaires

\* Il est possible de ne pas rédiger le passage sur le théorème des moments chimiques et de l'horizontale, que l'on peut afficher sur Slide. On peut ensuite passer directement à l'exemple. Cela peut permettre d'économiser du temps (4/5 minutes passées sur cette partie) pour parler des composés définis par exemple.

\*La variance réduite n'est pas au programme, mais si l'élève a compris ce qu'était la variance, il ne devrait pas avoir de problème avec la variance réduite. D'après Nicolas, le jury ne devrait pas tiquer.

\*Il serait mieux de trouver TOUS les diagrammes exprimés en fonction de la fraction massique (rappel : la fraction molaire n'est pas au programme de PSI). Il en reste un sur la Slide 4 : la version « corrigée » est ci-dessous. Les  $x$  ont été changés en  $w$



**Expérience 1 - Titre :** Obtention du diagramme binaire Plomb/ Etain

**Expérience 2 – Titre :** Mélange menthol/phénol

Voir ce qui s'est dit sur le précédent compte-rendu

**Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »**

**Question posée :** *Question AGIR : Tu demandes le carnet de correspondance à un élève qui refuse de te le donner. Comment gérer la situation ?*

**Réponse proposée :** On n'envenime pas la situation, il faut continuer le cours et régler le problème à la fin du cours. Si nécessaire, on peut avoir recours au CPE.

**Commentaires du correcteur :**

- Sur le moment, ne pas céder trop vite face à l'élève en réitérant la demande
- Ensuite, ne pas envenimer la situation en différant cela à la fin du cours en invitant l'élève à rester à la fin du cours (avoir un témoin – délégué par exemple)
- Si conduite non qualifiable et refus de l'élève après cette discussion, le prévenir qu'en tant que professeur j'en référerai au ou à la CPE.