

LC18 - CORPS PURS ET MÉLANGES BINAIRES

25 octobre 2016

Les H₂O ? Je les attire, je les désoriente, je les fais fondre !

Pierre Ragueneau & Alexia Barbosa De Lima

NACL, GRAND SÉDUCTEUR

Niveau

CPGE

Commentaires du jury

- Retour sur l'épreuve de chimie. J'ai parlé du potentiel chimique, qui est désormais hors programme et je ne le savais pas, les correcteurs de chimie n'ont pas jugé bon de mentionner ce détail important. ATTENTION : les livres "nouveau programme" continuent d'utiliser le potentiel chimique!
- Rendez-vous avec le jury : Insister sur l'aspect physique d'une telle leçon physicochimique.

Bibliographie

⚡ *Tout-en-un Chimie PC et PSI, Mesplède*

→ PC pour la compréhension et l'approfondissement, PSI pour le programme. Seul les diagrammes liquide-solide sont au programme!

⚡ *Chimie PC, Gréacias*

→ Certaines définitions y sont plus précises

⚡ *Métaux et Alliages, Leiris*

→ Diagramme Fe-C et quelques explications simples aux premières pages

Prérequis

- fractions molaires et massiques
- Notions de thermodynamique (Potentiels et Grandeurs, réaction exo-endermique)
- Miscibilités
- Transformation physique

Expériences

- 👉 Ebullition de l'eau
- 👉 Diagramme Binaire Acide Stéarique/Acide Benzoïque

Table des matières

1	Corps Pur	2
1.1	Définition et diagramme	2
1.2	Variance	3
2	Mélange Binaire A-B	3
2.1	Diagramme et théorèmes associés	4
2.2	Courbes de refroidissement	4
2.3	Exploitation du diagramme binaire	6
2.3.1	Salage des routes : abaissement du point de fusion	6
2.3.2	Diagramme Fe-C : Structuration des aciers	6
3	Conclusion	7

Introduction

Nous nous intéresserons aux propriétés de la matière, qu'elle soit sous forme d'un corps pur ou d'un mélange. Précédemment nous avons déjà vu que la température était un paramètre de contrôle. Nous verrons ici comment la composition d'un système a aussi son importance. En particulier nous construirons un outil, le diagramme binaire, qui nous permettra de comprendre les propriétés des aciers ainsi que l'utilité du salage des routes.

↓ *On peut commencer par étudier le cas simple des corps purs*

1 Corps Pur

↻ Mesplède PC

1.1 Définition et diagramme

Définition :

Système composé d'un seul constituant (atome ou molécule). Il peut se présenter sous plusieurs phases : solide, liquide et vapeur.

On peut alors se demander ce qui contrôle leurs phases, les états dans lesquels ils se trouvent. Intuitivement, on pense à un paramètre important : la température. Par exemple H_2O : $T_{fus}=0^\circ C$ et $T_{éb}=100^\circ C$ dans les conditions « habituelles ». On illustre avec cette petite expérience que la température n'est pas le seul paramètre.

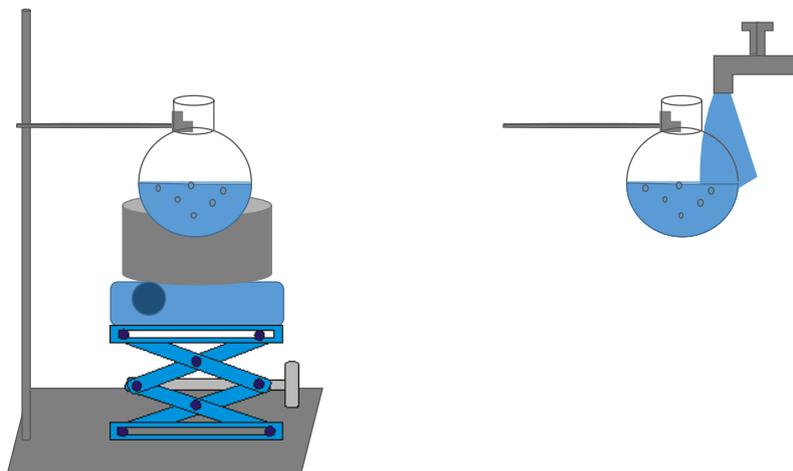


Ebullition de l'eau

↻ TP6 JFLM

⊖ 5 min

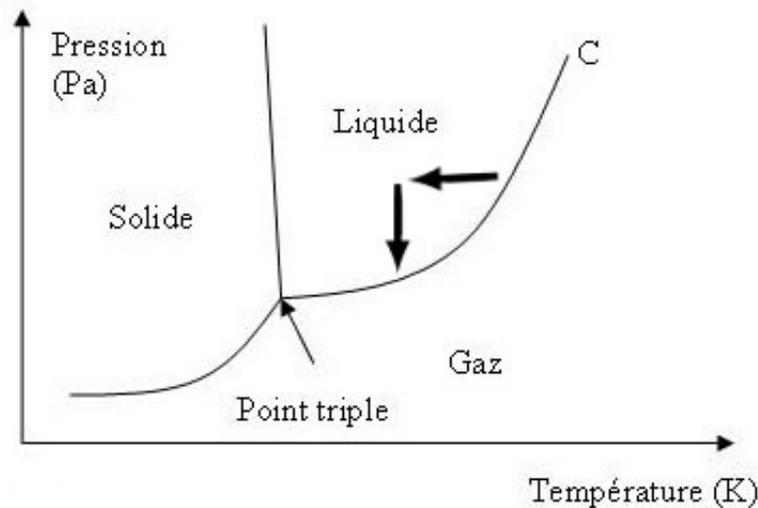
Le but de la manip est de montrer comment on peut faire bouillir de l'eau en dessous de sa température d'ébullition "usuelle" ($100^\circ C$)



- On commence par faire bouillir de l'eau dans un ballon. Une fois l'ébullition atteint, on enlève le ballon de la source de chaleur, on attend la fin de l'ébullition et on bouche. Penser à graisser le rodé.
- On met alors le ballon sous un jet d'eau froide, qui a pour but de refroidir le gaz dans le ballon pour créer une dépression. On observe ainsi l'eau bouillir en dessous de $100^\circ C$.

Grace à cette expérience, on peut voir qu'il y a aussi la pression qui influe sur la phase du corps pur, et on peut ainsi représenter ces dépendances dans un diagramme Pression/Température.

Explications : Les pentes des courbes de transition peuvent être comprises grâce à la relation de Clapeyron. On voit donc qu'une dépression, de la même façon qu'un échauffement, peut faire bouillir un liquide. (principe de l'évaporateur rotatif)



↓ Ces deux paramètres sont-ils indépendants ?

1.2 Variance

La variance représente le nombre de degré de liberté disponible à l'expérimentateur, c'est à dire le nombre de paramètres à fixer pour définir un état. Elle se calcul comme

$$v = N - C \quad (1)$$

où N est le nombre de paramètres intensifs a priori disponibles et C les contraintes qui lient ces paramètres intensifs.

On peut également montrer que la variance peut se mettre sous la forme (règle des phases de Gibbs) :

$$v = c + 2 - \phi \quad (2)$$

avec c le nombre de composants du système, ϕ le nombre de phases, et 2 représentant les deux grandeurs intensives P et T .

Calculons par exemple la variance à différents endroits de ce diagramme.

- Cas $v = 2$,
- Cas $v = 1$, changement d'état pour un P fixé, à $T = \text{const}$
- Cas $v = 0$, on ne peut modifier aucun paramètre, c'est le cas du point triple, où les trois phases coexistent.

Utilisation de la variance : Comprendre les courbes de refroidissement du changement d'état liquide-solide. A $P = \text{cste}$, T fixé car $v=1$. Tant que la transition n'est pas finie T est constant, d'où un refroidissement avec plateau.

↓ L'étude des corps purs nous ont permis de comprendre les mécanismes des transitions de phase. Voyons comment peut-on décliner cela sur le cas d'un mélange.

2 Mélange Binaire A-B

Définition

Mélange de deux corps purs non réactifs

2.1 Diagramme et théorèmes associés

Par rapport au corps pur, la composition du mélange — qui se résume à x_A — est un paramètre supplémentaire qui s'ajoute à P et T. Afin de simplifier les représentations on se limite à 2 paramètres. Dans la suite on n'étudiera seulement des diagrammes isobares, $P = Cste = 1atm$.

On présente ici le diagramme isobare d'un mélange idéal, en forme de fuseau. On remarque :

- Comportement du corps pur à $x_A = 0$ et 1.
- Contrairement au corps pur la fusion ne se produit pas à une température fixé car différence entre T_{fusion} . \Rightarrow fuseau.
- Définir liquidus (état de coexistence du liquide avec un petit grain de solide) et solidus (coexistence du solide avec une petite goutte de liquide)
- Définir solution solide de substitution et interstitielle

Comment utiliser le diagramme? On peut calculer la variance comme précédemment et voir qu'on obtient $v = 2$ à l'extérieur du fuseau et $v = 1$ sur les courbes et également à l'intérieur du fuseau car ce n'est pas un vrai état physique. Les états physiques dans le fuseau se lisent à l'horizontal sur les courbes, à l'aide de deux théorèmes. On a alors le **théorème de l'horizontal** qui nous donne la composition du composé A dans chaque phases :

$$n_L^A = x_L^A \cdot n_L \text{ et } n_S^A = x_S^A \cdot n_S$$

De plus, pour connaître la quantité de matière de chaque phase, on utilise le **théorème des moments** :

$$n_L \cdot (x_M - x_L) + n_S \cdot (x_M - x_S) = 0$$

"En se servant de plus de l'équation de conservation $n = n_S + n_L$, on peut ainsi trouver ces fractions."

↓ On peut maintenant se demander comment on obtient ce diagramme

2.2 Courbes de refroidissement

Comme dans le cas du corps pur les courbes de refroidissements $T = f(t)$ vont être affectés par une transition de phase. On aura en effet des transformations exothermiques et donc des ruptures de pente caractéristiques.

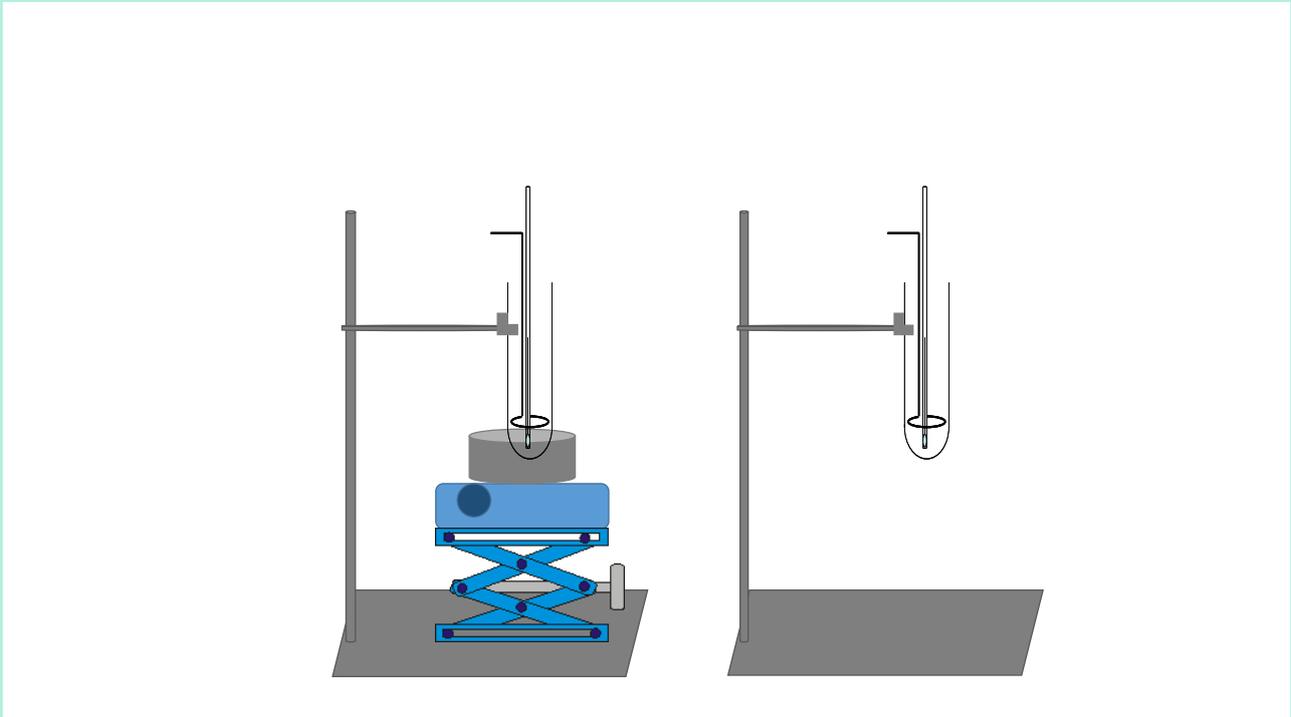


Diagramme Binaire Acide Stéarique/Acide Benzoïque

☞ TP7 JFLM

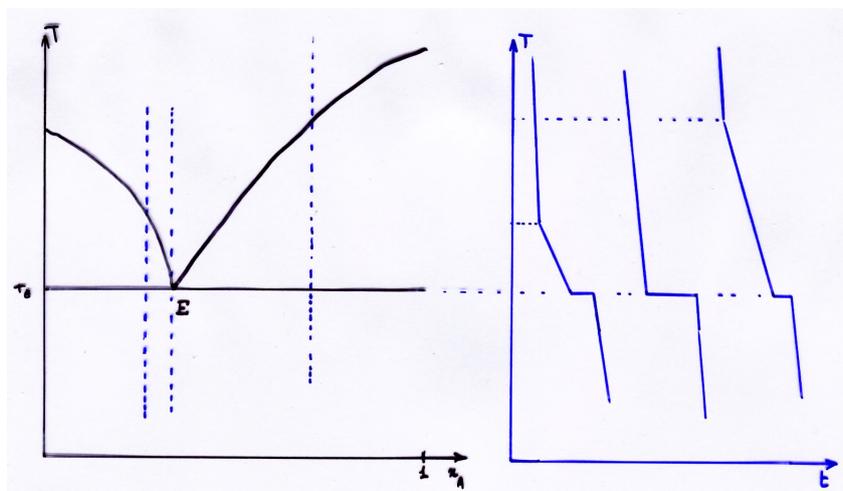
⊖ 10 min

Le but de la manip est de tracer une courbe de refroidissement pour une fraction molaire donnée, en ayant déjà tracé plusieurs en amont, et donc d'étudier toutes ces courbes et en déduire le diagramme binaire.



- On commence par chauffer le mélange des deux acides pour obtenir l'état liquide.
- On enlève ensuite la source de chaleur et on trace la température en fonction du temps.
- Rmq : Utiliser des tubes de faibles diamètre accélère le refroidissement. Les plus belles ruptures de pente s'obtiennent dans la zone du diagramme où le fuseau est large $x_{benzoïque} \approx 0.7$. L'agitateur est constitué d'un fil de fer façonné autour d'un agitateur en verre. Une courbe de refroidissement complète prend plus de 30 minutes à réaliser (pesée et vaisselle incluse).

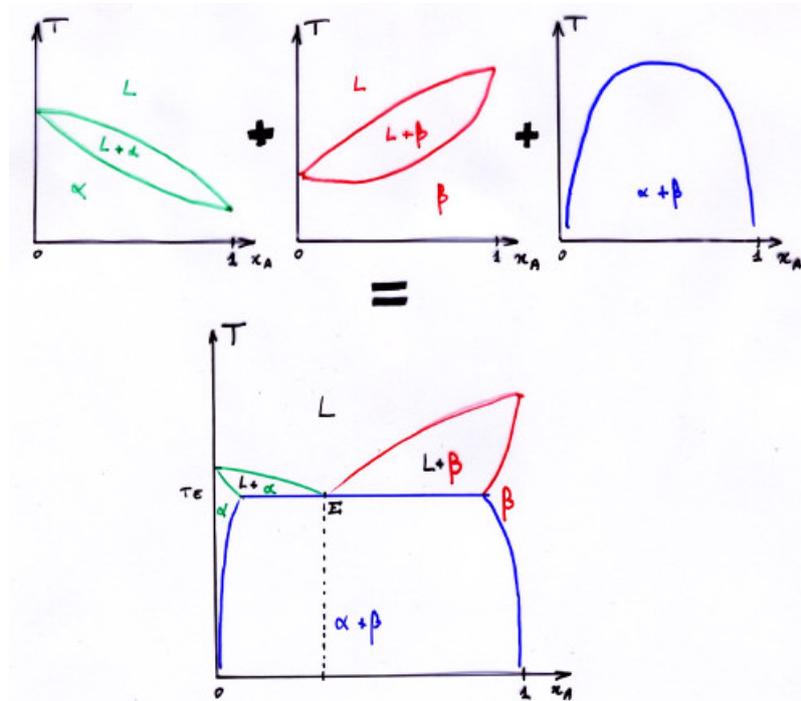
On donne le diagramme et on explique la construction sur transparent.



Correspondance diagramme binaire $\Rightarrow T = f(t)$: On refroidit le liquide jusqu'au liquidus. On forme le premier cristal de A (théorème), donc le liquide s'enrichit en B. La création de solide est exothermique, donc le température baisse moins rapidement. Arrivé à T_E le liquide est à la composition eutectique, ce liquide se transforme à une température fixe, d'où le plateau sur la courbe de refroidissement.

Correspondance $T = f(t) \Rightarrow$ diagramme binaire (car deux explications valent mieux qu'une) : Une rupture de pente est la signature d'une transformation dans le système. Cela marque le passage du liquidus ou du solidus. De plus un plateau montre que la transformation se fait à T donné, signature d'un corps pur ou du composé eutectique.

Ce diagramme à eutectique est différent du diagramme à fuseau d'un mélange idéal car les deux solides ne sont pas miscibles. On remarque que c'est la composition de deux fuseaux liquide-solide et d'un diagramme de miscibilité solide-solide. Le plateau que l'on observe et le point qui intercepte les deux fuseaux se nomme l'eutectique. Si les composés sont totalement non miscibles, on retrouve bien la diagramme expérimental.



"On pourrait s'attendre à avoir la courbe de refroidissement comme décrit précédemment, mais on remarque ici 4 fractions de droites. Lorsque l'on trace les courbes de refroidissement pour d'autres compositions, on obtient ces droites. On peut alors remarquer que toutes ces courbes donnent un palier vers 60°C et des températures différentes pour les premiers changements de pente. Si on regroupe toutes ces informations, on obtient le diagramme binaire suivant : "On peut également faire l'application numérique du théorème des moments sur ce diagramme pour étudier quantitativement les phases en présence lors du refroidissement à notre composition.

2.3 Exploitation du diagramme binaire

2.3.1 Salage des routes : abaissement du point de fusion

La solubilité de NaCl dans l'eau n'est pas infini. Les deux composés n'étant pas totalement miscibles le diagramme binaire présente donc un eutectique qui se traduit par un abaissement du point de fusion (allant jusqu'à -20°C). Connaissant le diagramme binaire le service public dépose sur les routes des quantités de sel en fonction de la quantité de glace à faire fondre et de la température.¹

↓ On peut prévoir la phase macroscopique d'un système à l'aide du diagramme binaire. L'exploitation du diagramme peut également nous renseigner sur la structure microscopique.

2.3.2 Diagramme Fe-C : Structuration des aciers

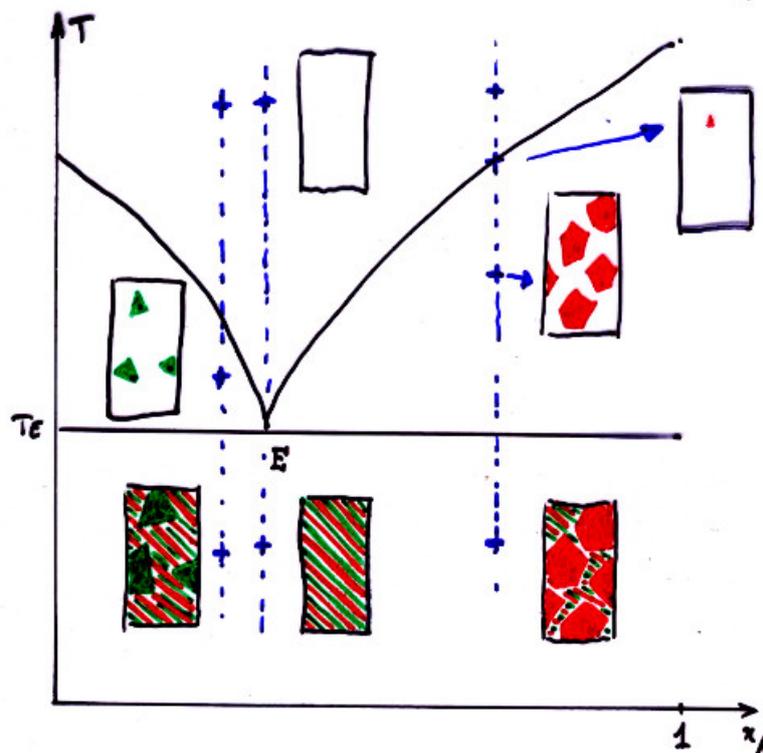
✦ Leiris

Les aciers sont des alliages fer-carbone dont les propriétés remarquables en font un matériau fondamental pour l'industrie. En effet le carbone se dissout dans les interstices du fer ($r_C \ll r_{Fe}$), ce qui en modifie les propriétés mécaniques. Bien qu'une étude complète de ces propriétés dépasse le cadre de ce cours², le diagramme binaire reste l'outil de base

1. Le principe de l'abaissement du point de fusion peut être illustré par d'autres exemples moins scolaires : Purification par fusion de zone (silicium ultra-pur pour l'électronique), les fondants dans les verres, alliage étain-plomb utilisé en brasage.

2. difficile de parler de métastabilité, de cinétique de diffusion, de transition allotropique ou encore d'effet de surface dans les solides ici

dans la compréhension des phénomènes. On reprend l'exemple du diagramme liquide-solide à eutectique, et on montre que la structure du solide formé dépend de sa composition par rapport à l'eutectique.



Retour au diagramme Fe-C : La phase γ se transforme (tout ou partie) par soit :

- un ciment de ferrite (solution solide comportant peu de carbone, propriété proche du fer) à gauche de l'eutectique.
- un ciment de cémentite Fe_3C (composé dur et fragile) à droite de l'eutectique.
- un ciment du composé eutectique perlite (structure lamellaire fine).

La composition de l'alliage peut donc changer la structure microscopique du matériau³. Il est crucial de contrôler cette structure en fonction de l'usage auquel l'acier est destiné.

3 Conclusion

Pour résumer la lecture de diagramme binaire liquide-solide permet de connaître l'état d'un mélange binaire. En particulier il est possible à l'aide des théorèmes énoncés de connaître les compositions et proportions des phases présentes. Nous avons montré qu'il est possible de construire ces diagrammes avec une analyse thermique. Ces diagrammes sont utilisables pour étudier aussi bien des propriétés macroscopiques (T_{fusion} du mélange $H_2O - NaCl$) que microscopique (structure de l'alliage $Fe - C$). De même le formalisme s'applique au-delà de la transition liquide-solide exigée au programme.

Commentaires

3. L'idée inverse est aussi vraie : Les géologues remontent à la composition des roches par l'observation de leurs structures. Voir le cas scolaire du mélange diopside-augite