

- leur utilisation dans des situations modèles ;
- leur application dans des situations de la vie de tous les jours.

1.2 Situation déclenchante

Une situation déclenchante qui fait toujours son effet est de présenter une coupelle de glace pilée fondante avec un thermomètre indiquant $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une coupelle contenant du chlorure de sodium à la température du laboratoire (mettre un thermomètre). Poser la question de ce qui va se passer si le sel et la glace sont mélangés, tant du point de vue de ce qui sera observé que de la température qui sera mesurée. La quasi-totalité des élèves prévoira que la glace fait fondre le sel et, en conséquence, que la température augmente ou reste stable. La réalisation de l'expérience montre que la conclusion sur la température est incorrecte car la température baisse en dessous de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ s'il y a assez de sel. Cela justifie que de nouvelles connaissances sont nécessaires pour expliquer ce phénomène. Cette expérience et la relation avec une séquence d'enseignement sur les diagrammes binaires sont détaillées ci-dessous.

2 Diagramme binaire solide-liquide

L'objet de la présente expérience est de réaliser le tracé d'un diagramme binaire dans le cas acide benzoïque/acide stéarique.

Ce diagramme devra délimiter, en fonction de la température et de la fraction molaire de l'un des deux constituants, les zones de stabilité des phases pouvant exister à l'équilibre.

L'important est de comprendre ce qui se passe pendant l'expérience, en remettant en place certaines idées partiellement fausses qui accompagnent souvent la physico-chimie dans ce domaine. Le choix des constituants du mélange a été guidé par des aspects expérimentaux : températures facilement accessibles, composés sans odeur, même à chaud ; diagramme typique.

Pour aborder une telle expérience, les élèves ont besoin de savoir qu'il faut éviter le phénomène de surfusion ; il est donc préférable qu'ils en aient entendu parler (voir chapitre 30, § 5). L'interprétation est riche et peut faire l'objet d'un développement du professeur. L'objectif dépasse largement le tracé du diagramme comme cela va être proposé ci-dessous.

2.1 Expérience

MATÉRIELS ET PRODUITS

Dispositif de chauffe, par exemple un bain d'huile [un bain d'huile est réalisé en mettant de l'huile de silicone dans un petit cristallisoir posé sur une plaque chauffante],

thermomètre numérique supportant 150 °C, tube à essai de gros diamètre et agitateur, acide stéarique ($M = 284,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\theta_{\text{fus}} = 68,8 \text{ °C}$), acide benzoïque ($M = 122,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\theta_{\text{fus}} = 122,35 \text{ °C}$).

Mode opératoire	Commentaires
<p>Peser précisément entre 4 et 5 g d'acide stéarique et les introduire dans un tube à essai. Peser par ailleurs environ 5 % de cette masse d'acide benzoïque et l'introduire dans l'acide stéarique.</p>	<p>5 % en masse d'acide benzoïque correspond à une fraction molaire de 0,1. Toutes les valeurs de fraction molaire entre 0,1 et 0,9 pourront être explorées.</p>
<p>Tremper le tube dans l'huile à 150 °C pour faire fondre l'ensemble. Avec une spatule creuse, remonter de l'huile chaude sur la paroi extérieure du tube, ce qui fait fondre les miettes de solide et les entraîne avec le reste.</p> <p>Plutôt que de faire une courbe de refroidissement du mélange, il est plus rapide et tout aussi précis de laisser refroidir le mélange en l'agitant énergiquement et de repérer la température à laquelle un trouble apparaît.</p> <p>L'expérience est répétée avec des masses croissantes d'acide benzoïque.</p>	<p>Il faut que la totalité des constituants soient dans le mélange fondu, et pas sur la paroi du tube. Et comme il n'y a pas de solvant, il n'est pas possible de « rincer » la paroi comme usuellement.</p> <p>La courbe de refroidissement est loin d'être la courbe en segment comme les livres théoriques sur le sujet le mentionnent.</p>

De nombreux étudiants ne sont pas familiarisés avec les fractions molaires. Leur calcul est donné dans le tableau 31.1.

Tableau 31.1 Calcul des fractions molaires.

	Acide stéarique	Acide benzoïque
Masse/g	4,10	0,284
Quantité de matière/mol	$n = \frac{4,10}{284,48} = 0,0144$	$n = \frac{0,284}{122,12} = 0,00233$
Fraction molaire $\frac{n_i}{n_1 + n_2}$ avec $i = 1$ ou 2	$\frac{14,4}{14,4 + 2,33} = 0,861$	$\frac{2,33}{14,4 + 2,33} = 0,139$

Les températures d'apparition des premiers cristaux sont résumées dans le tableau 31.2 et portées sur le diagramme figure 31.1.

Tableau 31.2 Températures d'apparition de la phase solide pour différents mélanges.

Température/°C	68,0	63,5	62,5	60,5	65,5	82,0	97,0	122,35
Fraction molaire d'acide benzoïque (sans unité)	0	0,139	0,251	0,350	0,438	0,633	0,743	1

2.2 Exploitation des données

DÉFINITION

Le tracé de la température à laquelle apparaît un trouble en fonction de la fraction molaire donne une courbe qui est, par définition, le **liquidus** du diagramme binaire.

Ce diagramme est complété par un trait horizontal à la température minimale (solidus) en pointillés sur la figure 31.1. Le fait que le solidus est horizontal n'est pas issu de l'expérience ci-dessus, il aurait fallu pour cela avoir des courbes de refroidissement plus exploitables. C'est un résultat général des situations où les deux constituants du mélange ne sont pas solubles l'un dans l'autre à l'état solide que nous utilisons ici pour compléter le diagramme.

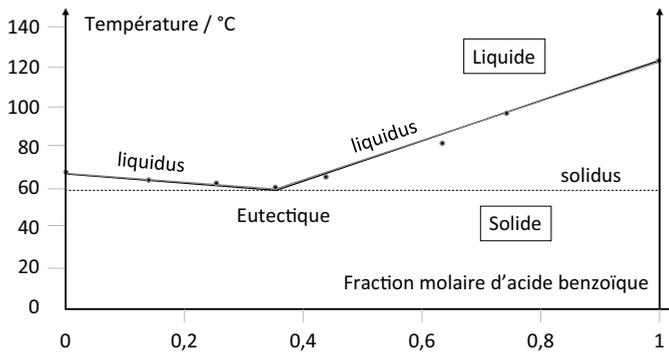


Figure 31.1 – Diagramme binaire du mélange acide stéarique – acide benzoïque.

Nous retiendrons les définitions suivantes des principales notions utilisées lors de cette expérience :

Diagramme binaire : représentation des limites (exprimées en température et en fraction molaire) des différentes phases d'un mélange de deux constituants.

Liquidus : limite inférieure de l'existence d'une unique phase liquide.

Solidus : limite supérieure de l'existence d'une unique phase solide.

Entre le solidus et le liquidus, le mélange contient une phase liquide et une phase solide.

Eutectique : c'est le point commun au liquidus et au solidus. C'est toujours un extremum d'au moins l'une des deux courbes (ici c'est le minimum du liquidus). Le mélange eutectoïde possède des propriétés particulières qui seront évoquées ci-dessous.

Dans ces définitions, nous avons supposé que la notion de phase était connue, et il est vrai que les étudiants ont une représentation correcte de cette notion. En revanche, ils sont moins à l'aise pour en énoncer une définition générale.

DÉFINITION

Nous dirons qu'une **phase** est une région de l'espace dont la sortie provoque la discontinuité d'au moins une propriété. Notons que cette définition ne suppose pas qu'une phase est homogène.

Illustrons cette définition avec quelques exemples :

- Entre les phases liquide et solide d'un même corps, il y a discontinuité de la masse volumique, de la viscosité, de l'indice de réfraction etc.
- Entre les deux phases liquides d'un mélange non miscible, les mêmes propriétés mentionnées dans l'exemple précédent sont discontinues.
- Au sein d'une même phase, si elle n'est pas homogène, toutes les propriétés sont fonction de l'endroit considéré, mais n'évoluent pas de façon discontinue.

2.3 Aspect pédagogique

L'exploitation d'une telle expérience peut s'articuler autour des objectifs suivants :

- Comment utiliser le diagramme pour répondre à des questions sur des mélanges de ces deux acides ?
- Comment comprendre le fonctionnement d'autres diagrammes quand on a compris le fonctionnement de cet exemple ?
- Comment interpréter des situations variées, éventuellement de la vie quotidienne, impliquant des mélanges de solides et de liquides ? C'est sur ce point qu'il est possible d'intéresser les élèves, en effet, les mélanges d'acides stéarique et benzoïque ne constituent pas, en soit, un sujet qui les passionne.

Examinons successivement ces trois points.

3 Utilisation d'un diagramme

Une façon d'aborder l'utilisation d'un diagramme peut être d'examiner ses relations avec des expériences. Pour cela nous allons nous intéresser à trois questions :

- Quelle est la composition du système lors du refroidissement d'un mélange ?