

LC19 : - Corps purs et mélanges binaires

May 16, 2019

Contents

1	Diagrammes des phases des corps purs	2
1.1	Définition :	2
1.2	Diagrammes des phases :	2
1.3	Variance	5
2	Mélange binaire et liquides parfaitement miscibles	6
2.1	Construction : Courbes de refroidissement	7
2.2	Solides parfaitement miscibles	8
2.3	Théorèmes :	9
2.4	Mélanges totalement miscibles exotiques :	11
3	Mélange binaire et solides non miscibles.	12
3.1	Non miscibilité à l'état solide :	12
3.2	Applications Banc Koffler et salage des routes	14
4	Annexe	15
4.1	Preuve de la formule de Clapeyron	15
4.2	Miscibilité partielle :	15
4.3	Composés définis :	16
4.4	Diagramme $Fe - C$: Structuration des aciers	16
4.5	Protocole : tracé des courbes de refroidissement	17
4.5.1	Objectifs :	17
4.5.2	Étude du corps pur :	18
4.5.3	Étude d'un mélange binaire	18
4.5.4	Discussion :	19
4.6	autres exemples :	20
4.6.1	Antigel	20
4.6.2	Distillation fractionnée :	20

- 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 physico-chimique.
- Ce n'est que dans le programme de PSI pour les binaires. Et **seul les solide liquides sont aux programmes.**

Bon courage !

Références :

- J'intègre *Chimie tout en un PSI – PSI** Fosset Pour les binaires.
- J'intègre *Chimie tout en un MPSI – PTSI* Fosset Pour les corps purs.

Niveau : CPGE (PSI)

Prérequis :

- Transformations physiques
- Miscibilité
- cristallographie
- Constante d'équilibre
- Fractions molaires, massiques

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 la conclusion du test de pureté au banc kofler ainsi que l'utilité du salage des routes.

1 Diagrammes des phases des corps purs

1.1 Définition :

! Définition : Corps pur

Système composé d'une seule espèce physico-chimique (atome ou molécule). Il peut se présenter sous plusieurs phases : solide, liquide et vapeur.

Exemples : $H_2O_{(l)}$, $CO_{2(g)}$, $C_{(graphite)}$, $O_{2(g)}$.

On distingue en particulier :

- Les **corps purs simples** qui sont composés d'un seul type d'atomes : $C_{(graphite)}$, $O_{2(g)}$, ...
- Les **corps purs composés** dont les constituants sont des composés de plusieurs atomes : $H_2O_{(l)}$, $CO_{2(g)}$, ...

1.2 Diagrammes des phases :

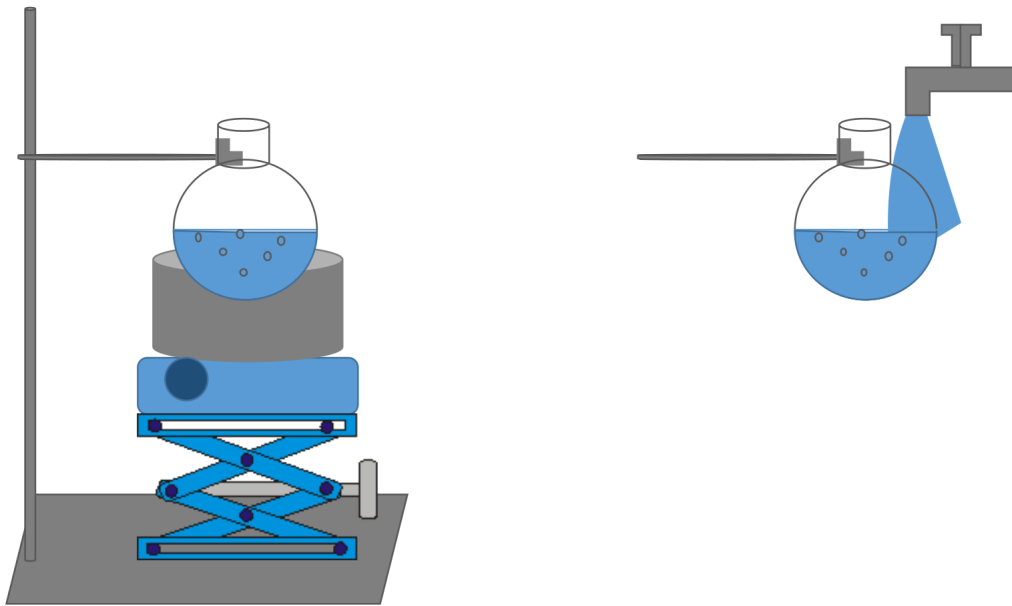
Fosset MPSI p.13

! Définition : Phases et transition

Une **phase** est une région de l'espace où les paramètres intensifs (T , P , x) décrivant le système sont continus

Une **transition de phase** désigne le passage d'une phase à une autre induite par la variation d'un paramètre de contrôle (T , P)

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 : $T_{fus} = 0\text{ °C}$ et $T_{eb} = 100\text{ °C}$ dans les conditions « habituelles ». On illustre avec cette petite expérience que la température n'est pas le seul paramètre.



🌸 Expérience : Bouilleur de Franklin

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 °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 °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 :

Ce diagramme se découpe en plusieurs zones appelées **domaines d'existence** où le système est **monophasé**. A basse pression et haute température, on a le gaz, à basse température le solide et au dessus le liquide.

Entre ses domaines d'existence, on a des courbes appelées **frontières**. A la frontière, les deux

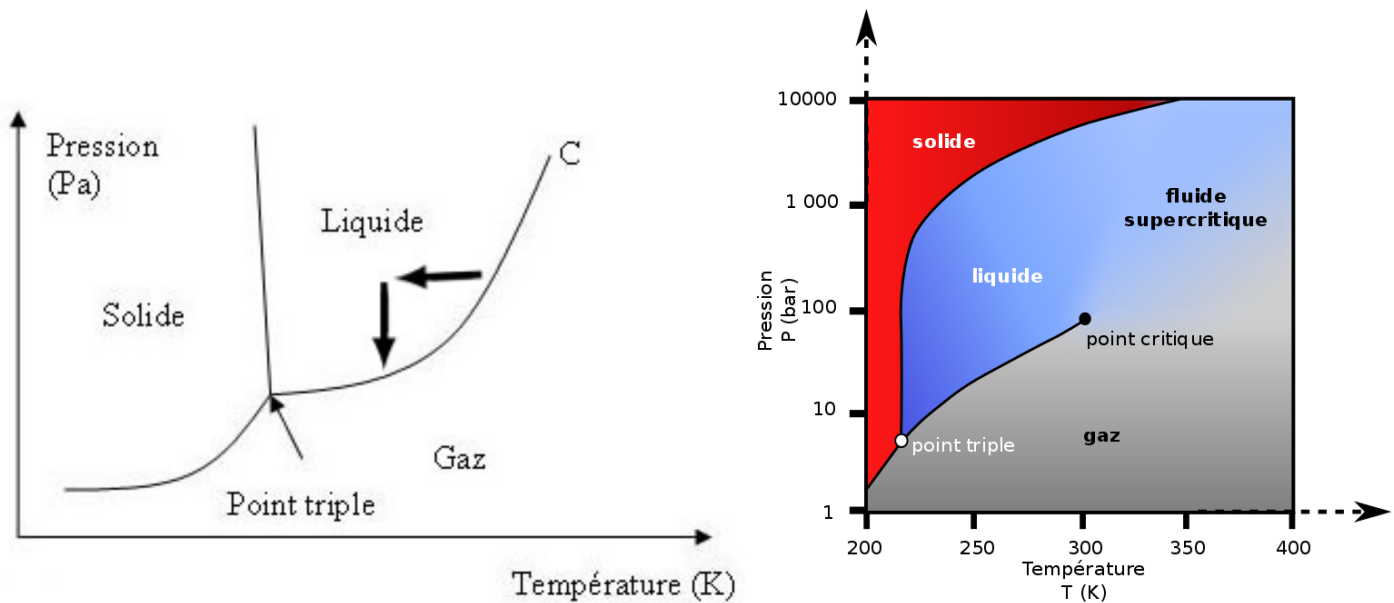


Figure 1: A gauche : diagramme de l'eau. A droite, diagramme du CO_2 . Les flèches sur le diagramme de l'eau indiquent la transformation suivie durant l'expérience du bouilleur de Franklin. Source : Wikipedia.org

phases de part et d'autre coexistent.

L'eau (le Bismuth aussi pour une raison obscure) a la particularité que sa courbe de coexistence liquide solide est décroissante. Ceci est dû au fait que la masse volumique de l'eau liquide est supérieure à celle de la glace¹. C'est pourquoi sous les lacs gelés, il y a souvent de l'eau liquide. (Certains poissons sont d'ailleurs adaptés à vivre au fond du lac où l'eau est la plus dense et est alors à 4°C)

On voit donc qu'une diminution de la pression, de la même façon qu'un échauffement, peut faire bouillir un liquide. (principe de l'évaporateur rotatif)

On peut remarquer que quelques points se distinguent² sur ce diagramme : le point triple où les trois phases coexistent et le point critique qui correspond à l'extrémité de la frontière liquide vapeur³.

¹Explications : Les pentes des courbes de transition peuvent être comprises grâce à la relation de Clapeyron :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{L(T)}{T\Delta v} = M(H_2O) \times \frac{L_{G \rightarrow L}(T)}{T(\rho^G - \rho_L)} \quad (1)$$

avec v le volume molaire et L l'enthalpie de changement d'état. M la masse molaire et les ρ les masses volumiques.

Attention à ne pas faire une droite en dessinant cette courbe, le Jury n'aime vraiment pas cela apparemment. Je ne trouve pas la vraie forme de cette frontière.

²Quelques valeurs :

Eau : T(273.15 K, 0.008 bar) C(647 K, 221.0 bar) Mais, à une telle température, K_e change beaucoup et l'eau devient hyper acide et corrosive ce qui détruit lentement les installations. C'est pourquoi on ne se sert de l'eau supercritique qu'en recherche fondamentale.

CO_2 : T(217 K, 5.11 bar) C(304 K, 72.8 bar) On utilise le CO_2 supercritique comme solvant "vert" pour l'extraction de la caféine du café (pour faire du Déca)

³Ici, la transition passe d'ordre 1 à ordre 2 au sens d'Errenfest Au dessus, on peut passer continûment de la phase "liquide" à la phase "gaz". On est dans l'état "fluide supercritique"

Tr

Ces deux paramètres sont-ils indépendants ? Pourquoi n'y a-t'il pas de surfaces TP de coexistence entre deux phases pour un corps pur ?
 Pour répondre, on va introduire un outil nouveau : la variance.

1.3 Variance

Grécias PC p.176

! Définition : Variance

La variance $\mathcal{V}$ 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 d'équilibre**.

$$\mathcal{V} = \mathcal{I} - \mathcal{R} \quad (2)$$

où $\mathcal{I}$ désigne le nombre de paramètres intensifs qui permettent de décrire le système et $\mathcal{R}$ désigne le nombre de relations existant entre ces grandeurs.

Quelques exemples : (**Peut-être à mettre sur transparents ?**) C'est surtout le cas de la frontière qui est intéressant.

- Pour le **corps pur à l'état totalement liquide** :

- **Variables intensives** : x le titre molaire en eau, T , P
 donc : $\mathcal{I} = 3$
- **Relations** : on a un corps pur donc $x = 1$
 donc $\mathcal{R} = 1$
- $\mathcal{V} = 2$

L'expérimentateur peut fixer deux paramètres intensifs : T et P ce qui explique qu'on ait une surface sur le diagramme : à une température choisie, on peut encore "librement" choisir la pression ou inversement.

- Pour le **corps pur à la frontière entre deux états par exemple solide S et liquide L** :

- **Variables intensives** : x^L et x^S le fractions molaires en eau dans chaque phase, T , P
 donc : $\mathcal{I} = 4$
- **Relations** : on a un corps pur dans chaque phase donc $x^L = \frac{n^L}{n_{tot}} = 1$, $x^S = \frac{n^S}{n_{tot}} = 1$,
 De plus, on a l'équilibre chimique entre les phases⁴ pour lequel l'équation de la transformation relie les n_i : Ici, elle est simple : $n^S + n^L = n$.
 donc $\mathcal{R} = 3$
- $\mathcal{V} = 1$

⁴Cela se traduit bien sûr par l'égalité des potentiels chimiques.

Une fois la pression choisie par exemple, la température de la transition est fixée. On a donc une courbe sur le diagramme. C'est aussi pourquoi on dit que les changements d'état des corps purs se font à température constante.

- Pour le point triple, là où les trois phases cohabitent :
 - **Variables intensives** : x^L et x^S et x^G les fractions molaires en eau dans chaque phase, T , P
donc : $\mathcal{I} = 5$
 - **Relations** : on a un corps pur dans chaque phase donc $x^L = \frac{n^L}{n_{tot}} = 1$, $x^S = \frac{n^S}{n_{tot}} = 1$, $x^G = \frac{n^G}{n_{tot}} = 1$
De plus, cette fois-ci, on a deux équilibres chimiques : entre L et S et L et G qui imposent deux nouvelles relations entre n^L , n^S et n^G
donc $\mathcal{R} = 5$
 - $\mathcal{V} = 0$

Le point triple existe à une pression fixée et une température fixée et **ce couple est absolument unique !**. Cela est fort pratique pour définir des échelles absolues de température ou pour faire l'étalonnage d'une sonde de platine...

Tr

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

2 Mélange binaire et liquides parfaitement miscibles

Fosset PSI p203.

! Définition : mélange binaire

| On appelle mélange binaire un mélange de deux corps purs non réactifs

- Ce qui va nous intéresser, c'est l'évolution de la courbe de refroidissement en fonction du titre molaire en l'une des espèces noté x_A ⁵
- Comme T et P sont facilement fixés par l'expérimentateur, on va fixer par exemple la pression et regarder la courbe $T(x_A)$ à P fixé.
- On verra que la variance est un outil bien pratique pour interpréter ces courbes.

En toute rigueur, il faut toujours donner la pression lorsqu'on trace un tel diagramme. Dans la suite, on prend $P = P^\circ$.

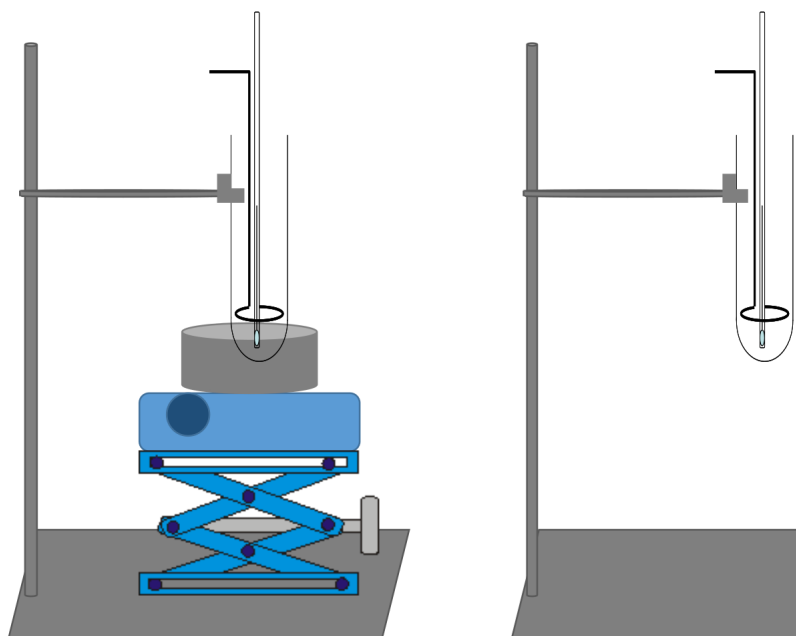
⁵Certains (cf Fosset PSI p207) préfèrent le titre massique $w_A = \frac{m_A}{m_{tot}}$:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{m_A/M(A)}{n_A/M(A) + n_B/M(B)} = \frac{w_A M(A)}{w_A M(A) + (1 - w_A) M(B)} \quad (3)$$

2.1 Construction : Courbes de refroidissement

Fosset PSI p203 et 2011.

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



Expérience : Diagramme Binaire Acide Stéarique/Acide Benzoïque

Voir annexe :

Le faire en préparation

Une courbe de refroidissement complète prend plus de 30 minutes à réaliser (pesée et vaisselle incluse).

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.
- la température peut être prise par Latys pro avec un thermocouple type K qui se branche à la carte d'acquisition.

Conseil : Utiliser des tubes de faibles diamètre accélère le refroidissement. Les plus belles rupture 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.

Analyse :

On va calculer la variance sur plusieurs positions de cette courbe : Pur cela, on complète un tableau sur transparent où on donne le nombre de phases et la variance pour chaque pente.

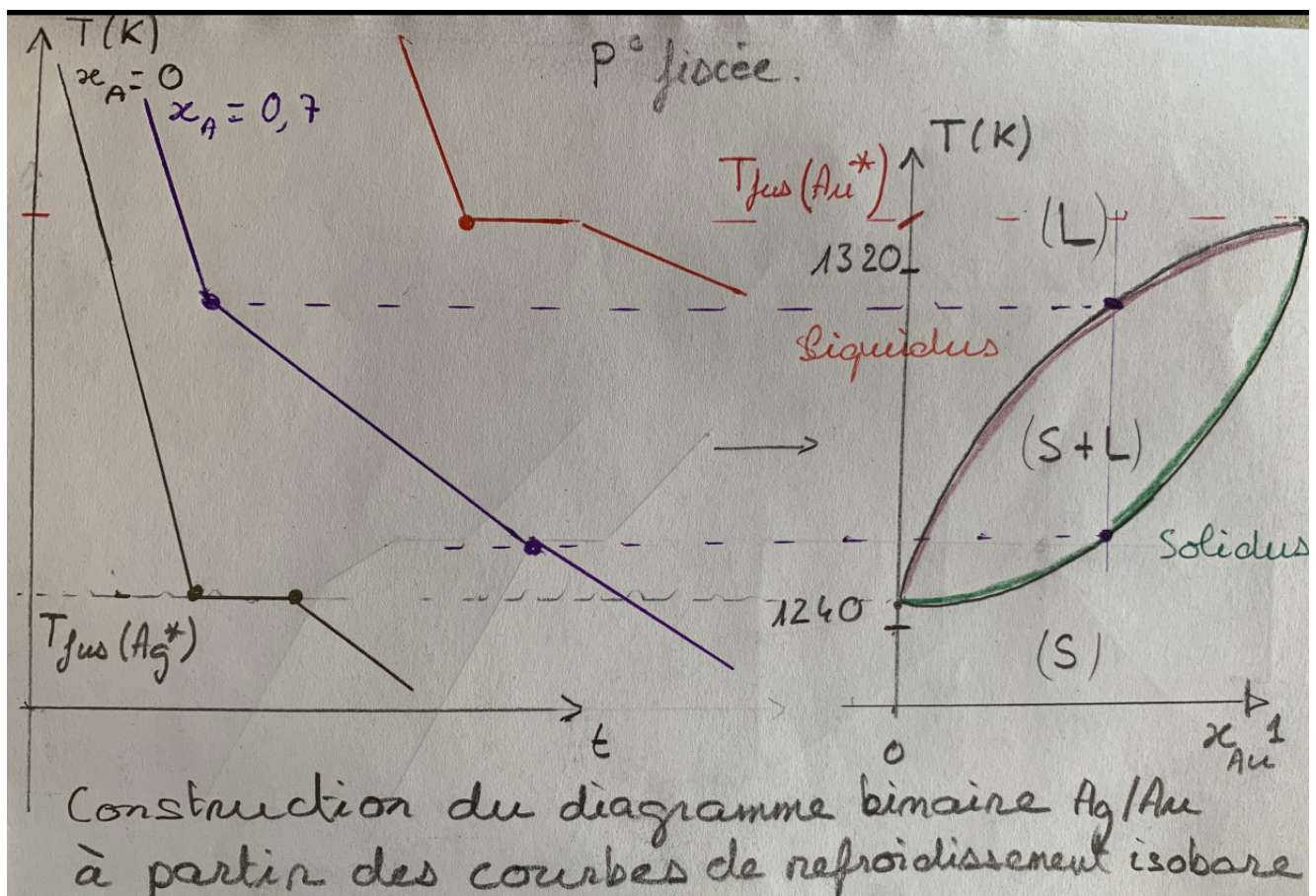
En pratique, on va observer des courbes très moches à cause de phénomènes de surfusion. Il faut alors extrapoler en prolongeant les courbes loin du point embêtant pour estimer la température du début du plateau.

On va garder nos courbes au chaud pour plupart : Pour l'instant, on s'intéresse au différent type de diagrammes possibles.

2.2 Solides parfaitement miscibles

On présente ici le diagramme isobare d'un mélange, entre Or et argent :

Figure 6.7 p218 Fosset PSI



Il est en forme de fuseau. Le solide est en bas, le liquide est en haut. Dans le fuseau, ces deux phases coexistent. En regard, quelques courbes de refroidissement.

On remarque :

- Comportement du corps pur à $x_{Au} = 0$ et 1. avec un plateau lors du changement d'état.

- Pour $x_{Au} = 0.7$ par exemple, et contrairement au corps pur la fusion ne se produit pas à une température fixée. fuseau.

Calculons la variance dans la zone $L + S$:

- **Variables intensives** : x_{Au} le titre total en Or, x_{Au}^L et x_{Au}^S les titres en Or dans chaque phase, T, P
donc : $\mathcal{I} = 5$
- **Relations** : Déjà x_{Au} est fixé par la préparation du mélange.
On a seulement fixé le titre total en Or donc : pour n^L (resp (n^S) la quantité de matière totale de liquide (resp solide) :

$$n^L \times x_{Au}^L + n^S \times x_{Au}^S = x_{Au} \times (n^L + n^S) \quad (4)$$

De plus, on a l'équilibre chimique : entre L et S et L qui imposent deux nouvelles relation.

donc $\mathcal{R} = 3$

- $\mathcal{V} = 2$

Or, on a dit que l'on a fixé la pression donc il reste un degré de liberté au système : c'est pour cela que la température peut varier lors du changement d'état et qu'il ne s'agit plus d'un plateau.

On définit :

! Définition : Variance

- **liquidus (état de coexistence du liquide avec un petit grain de solide)** C'est donc la courbe du haut, proche de la phase liquide.
- **solidus (coexistence du solide avec une petite goutte de liquide)**, C'est donc la courbe du bas, proche de la phase solide.

Ce sont ici les courbes qui composent le fuseau et délimitent le domaine d'existence $L + S$ ici. On les obtient en relevant les températures des ruptures de pentes lors du refroidissement.

La **phase solide** S est un mélange homogène des deux solides. Cela signifie que dans la maille élémentaire, on trouve des deux types de composés. Selon la taille des différents constituants, il peut s'agir de substitution ou bien d'addition interstitielle d'un composé dans la maille de l'autre. On parle de **solution solide**

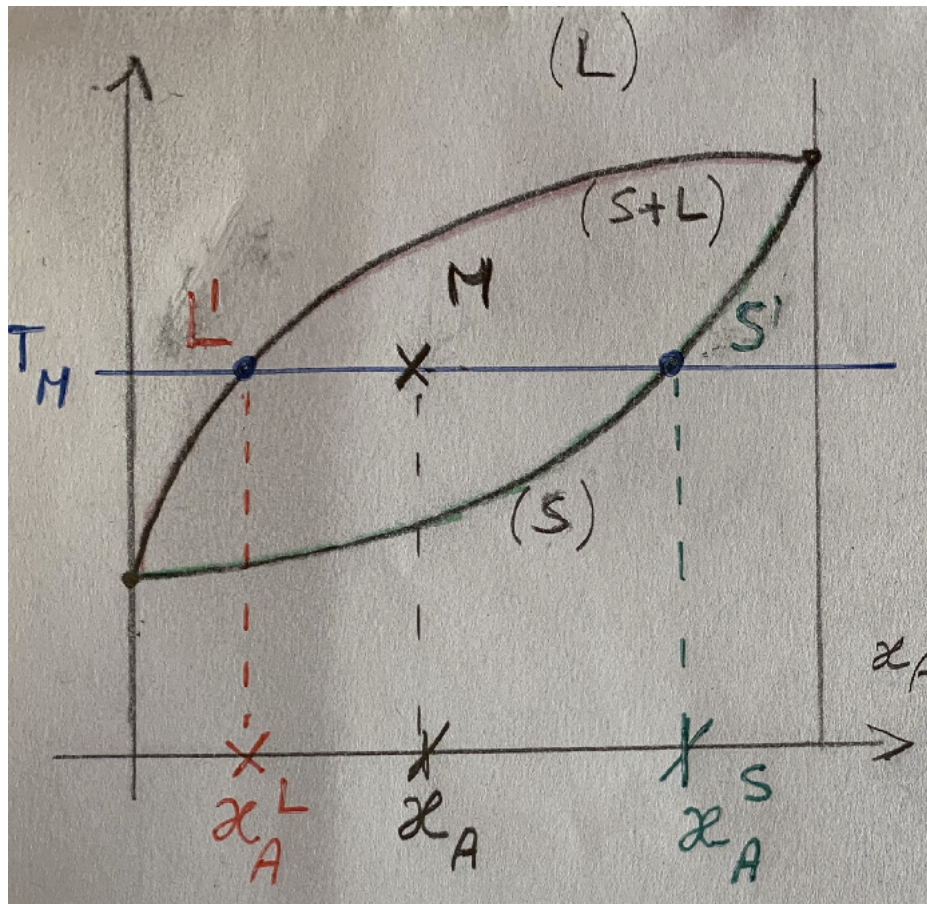
Comment utiliser le diagramme ?

2.3 Théorèmes :

! théorème de l'horizontale

Soit un point $M = (T_M, x_A^M)$ sur le diagramme : Soit $L' = (T_M, x_A^L)$ le point du liquidus d'ordonnée T_M et $S' = (T_M, x_A^S)$ le point du solidus d'ordonnée T_M .

on détermine la composition (fraction molaire en A) de chacune des deux phases, en traçant la droite horizontale passant par M . Cette droite coupe:



- La courbe solidus en S' dont l'abscisse est égale à la composition de la phase liquide, x_A^S
- La courbe liquidus en L' dont l'abscisse est égale à la composition de la phase solide, x_A^L

! Théorème des moments :

Soit un point $M = (T_M, x_A^M)$ sur le diagramme : Soit $L' = (T_M, x_A^L)$ le point du solidus d'ordonnée T_M et $S' = (T_M, x_A^S)$ le point du liquidus d'ordonnée T_M . On a^a :

$$(x_A - x_A^L)n^L = (x_A^S - x_A)n^S \iff LMn^L = MSn^S \quad (10)$$

^aPreuve :

$$x_A^L = \frac{n_A^L}{n_A^L + n_B^L} \quad x_A^S = \frac{n_A^S}{n_A^S + n_B^S} \quad (5)$$

La conservation de la matière de A donne, pour n^L et n^S les quantités totales en phase L et S :

$$n_A = n_A^L + n_A^S = x_A^L \times n^L + x_A^S \times n^S \quad (6)$$

De plus, encore par conservation de la matière :

$$n_{tot} = n^S + n^L \quad (= n_A + n_B) \quad (7)$$

$$x_A n = x_A^L n^L + x_A^S n^S \quad (8)$$

donc :

$$(x_A - x_A^L)n^L = (x_A^S - x_A)n^S \iff \frac{n^L}{n^S} = \frac{x_A^S - x_A}{x_A - x_A^L} \quad (9)$$

On a enfin la conservation de la matière :

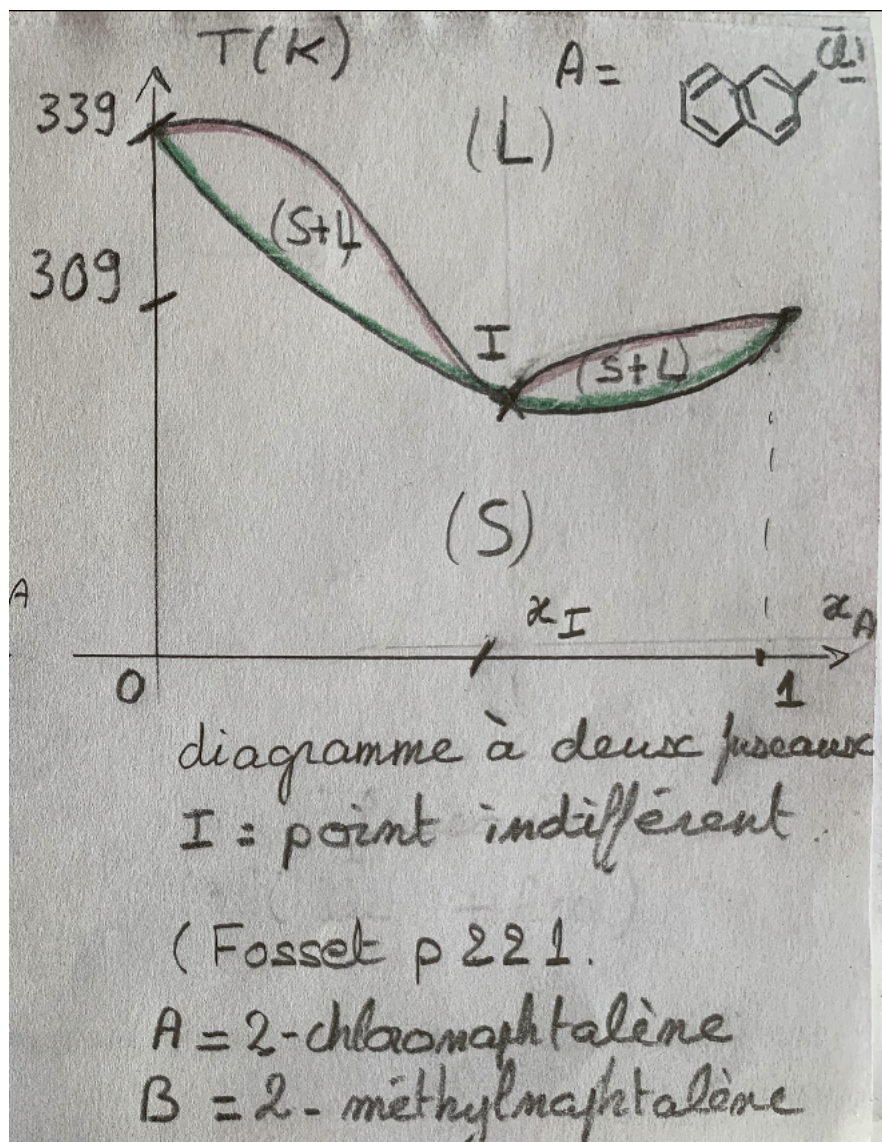
$$n = n^S + n^L \quad (11)$$

En utilisant ces trois lois et le diagramme, on obtient la composition du composé A dans chaque phases pour l'état M :

$$n_A^L = x_A^L \times n^L \quad n_A^S = x_A^S \times n^S \quad (12)$$

2.4 Mélanges totalement miscibles exotiques :

Mélanges 2 - chloronaphtalene 2 - méthylnaphtalene



! Définition : Point indifférent

Pour x_I , on observe un point d'intersection entre les courbes solidus et liquidus. On l'appelle Point indifférent.

Le changement d'état s'y déroule à température constante (le théorème des moments implique en effet que la composition dans chaque phase est x_I ce qui impose une variance de 1).

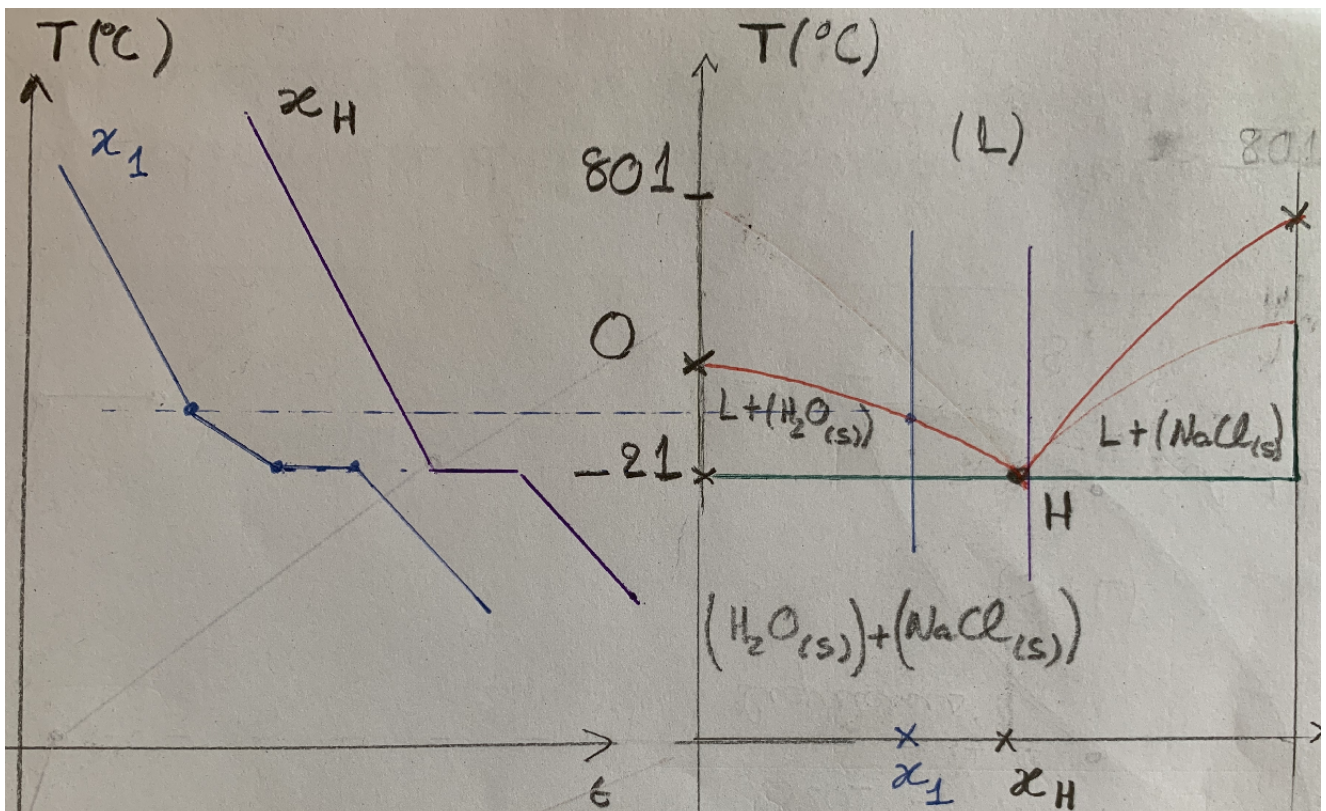
Lorsque la structure des deux composés est suffisamment proche. Il y en a aussi pour le cuivre et l'or par exemple.

3 Mélange binaire et solides non miscibles.

Attention, dans Fosset PSI, le diagramme eau/sel est en fraction massique.

3.1 Non miscibilité à l'état solide :

C'est un cas assez courant : le sel dans l'eau par exemple. On peut faire tout pareil avec le mélange acide benzoïque/ acide stéarique dont on a fait les courbes de refroidissement; Ici, je fais pour l'eau/sel mais c'est la même chose pour ce mélange là. A toi de voir :



Une fois de plus, la phase liquide est en haut. On la notera : $L = \{\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}\}_{(L)}$
A gauche et à droite les corps purs :

Comme on pourrait s'en douter puisque les solides sont non miscibles, on a tout en bas deux phases solides bien distinctes. On les notera $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{NaCl}_{(s)}$

On déduit immédiatement la composition dans les deux fuseaux. Par exemple : $L + H_2O_{(s)}$ à gauche.

On retrouve donc le liquidus en haut et le solidus en bas. Cependant, le solidus est tout plat.

On voit que ces deux courbes se rejoignent au point H

Point Eutectique :

Comme précédemment, le diagramme s'obtient en rassemblant des courbes de refroidissement pour différents titres molaires x . On constate expérimentalement que ces courbes présentent toutes (sauf corps purs et composés définis) un palier à la même température. T_K . C'est ce qu'on appelle le palier de l'Eutectique⁶.

De plus, à la composition de l'Eutectique, le refroidissement ressemble à celui d'un corps pur avec un palier à T_E . Quelle est la variance à ce point ?

- à ce point, trois phases coexistent : chaque solide S_1 et S_2 et le liquide L . On note x la fraction molaire en sel.
- **Variables intensives** : x^L et x^{S_1} et x^{S_2} , T , P
donc : $\mathcal{I} = 5$
- **Relations** : on a un corps pur dans chaque phase solide donc $x^{S_2} = 1$ et $x^{S_1} = 0$
Le liquide est (th de l'horizontale) tel que $x^L = x^E$
La transformation de fonte du liquide qui est homogène à x_E contraint les une relation entre les x^i ^{7, 8}
donc $\mathcal{R} = 4$
- $\mathcal{V} = 1$

Or, notre diagramme est tracé à pression constante. **Donc la température est bien fixée lors du refroidissement à l'Eutectique.** D'où le palier.

Maintenant, On va simplement décrire une courbe de refroidissement en utilisant le diagramme :

Prenons à gauche de l'Eutectique :

- D'abord on refroidit le liquide. La pente correspond à la capacité thermique du liquide.
- à la première rupture de pente, on observe la formation du premier cristal, de glace ici puisqu'on est à gauche de l'Eutectique. Puisque la formation de solide est exothermique, la pente diminue. On est à présent dans le fuseau de gauche où L et $H_2O_{(s)}$ coexistent.

⁶Vient du grec et veut dire "qui fond aisément"

⁷C'est plus facile à imaginer pour une valeur de l'Eutectique donnée : Si on avait un mélange de métaux : à l'état liquide, et qu'on avait l'eutectique à 0.33 en X par exemple, on saurait que la relation serait : $Y_2X_{(l)} = X_{(s)} + 2Y_{(s)}$ mais je n'ai pas trouvé un tel exemple.

⁸Cela se traduit bien sûr par l'égalité des potentiels chimiques avec un diagramme aussi simple.

Pendant ce temps, un rapide théorème de l'horizontale nous indique que la phase solide reste pure mais que la composition de la phase L se rapproche de la valeur x_E alors qu'on refroidit.

- Deuxième rupture de pente lorsque $x^L = x^E$. à ce moment là, on peut "oublier" la glace déjà formée : on a un liquide à x^E qui refroidit donc un plateau jusqu'à la disparition du liquide.
- Enfin, refroidissement des deux solides donc nouvelle pente.

3.2 Applications Banc Koffler et salage des routes

On remarque que pour un mélange impur, la température de fusion est toujours inférieure à celle du corps pur. C'est pourquoi au banc Koffler, quand on obtient une température trop basse⁹, on dit que le produit est impur.

Pourquoi saler les routes ? Ajouter du sel fait diminuer la température de fusion : donc l'eau salée reste liquide à -10°C ce qui évite d'avoir des routes gelées.

Pourquoi saler les routes ?

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 température¹⁰.

Conclusion :

On n'a cependant pas vu certaines subtilités dans les diagrammes. Les diagrammes rencontrés en métallurgie sont par exemple beaucoup plus complexes (composé définis, variétés allotropiques...). Ou pour les solide partiellement miscibles ?

⁹Si elle est trop haute, c'est qu'il restait du solvant plus volatil qui s'est évaporé et a alors refroidit notre banc localement et donc faussé l'étalonnage.

¹⁰Le 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.

4 Annexe

4.1 Preuve de la formule de Clapeyron

Ici repris de la LP15 pour une transition liquide gaz :

Pour une transition de phase d'ordre 1, on peut établir la relation de Clapeyron donnant l'évolution de la pression de changement d'état d'un corps pur en fonction de la température. Comme on est à pression fixée lors du changement d'état, c'est en fait G qui est le bon potentiel thermodynamique à considérer. L'équilibre entre les phases donne : $dG_1 = dG_2$. La transformation est adiabatique et il n'y a pas de travail échangé avec l'extérieur :

$V_2 dP_{1,2} - S_2 dT = V_1 dP_{1,2} - S_1 dT$ d'où :

$$\frac{dP_{1,2}}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L(T)}{T(V_2 - V_1)} \quad (13)$$

Donc :

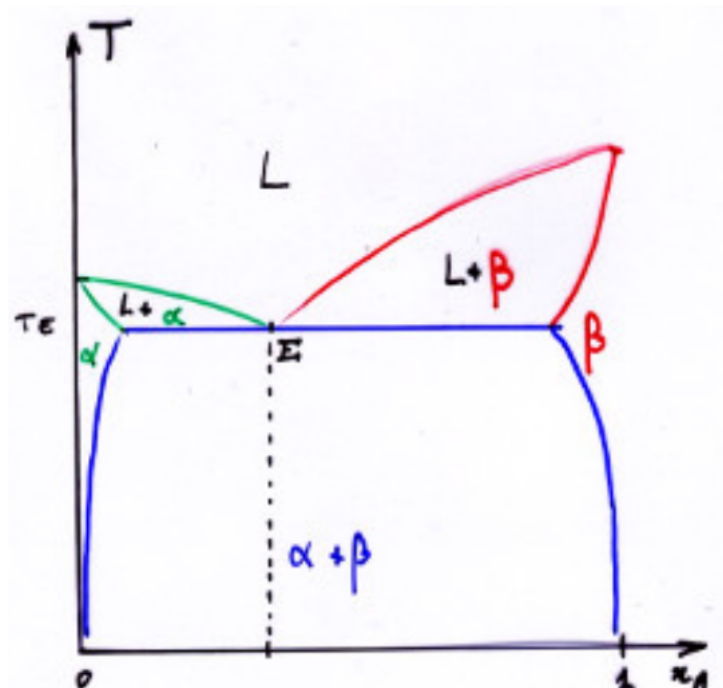
$$L(T) = T(V_2 - V_1) \frac{dP_{1,2}}{dT} \quad (14)$$

OdG Pour la transition liquide-gaz de l'eau, pour faire évaporer 1 kg d'eau, il faut dépenser $2,3 \cdot 10^6$ J, soit 6 fois plus qu'il n'en faut pour élever la température de cette même quantité d'eau de 0 à 100 °C.

Cela correspond aussi à l'énergie nécessaire pour monter une voiture au sommet de la Tour Eiffel. Elle est de 2264,76 kJ/kg pour l'eau à 1 Bar et 25 °C.

4.2 Miscibilité partielle :

Ce n'est pas au programme :



- α : { solution solide de A (soluté) dans une matrice solide de B }

- β : { solution solide de B (soluté) dans une matrice solide de A }
- L : phase liquide homogène liquide $\{(A + B)_{(l)}\}$

4.3 Composés définis :

! Définition : Composé défini

Les composés définis sont des composés dont le changement de phase se fait à température constante.

L'existence d'une verticale sur le diagramme binaire indique la présence d'un composé défini.

On distingue :

- les eutectiques : un eutectique fond à température constante, il se comporte comme un corps pur ;
- les eutectoïdes : les eutectoïdes subissent une transformation de phase solide-solide à température constante ; la seule différence avec les eutectiques est que la phase au-delà de la température limite n'est pas liquide ;
- les péritectiques : il y a une transformation solide $A \rightarrow$ solide B + liquide à température constante ;
- les péritectoïdes : il y a une transformation solide $A \rightarrow$ solide B + solide C à température constante.

Ce qu'il faut retenir, c'est :

! Définition : fusion congruente

On parle d'un composé défini à **fusion congruente** quand la fusion de ce composé défini, même partielle, mène à un liquide de même composition. Sur le diagramme, il s'agit d'une verticale qui s'arrête sur un point.

Dans les cas où la verticale donne lieu à une courbe, on parle de fusion non congruente.

4.4 Diagramme $Fe - C$: Structuration des aciers

On n'aura pas le temps de le faire :

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 cours¹¹, le diagramme

¹¹difficile de parler de métastabilité, de cinétique de diffusion, de transition allotropique ou encore d'effet de surface dans les solides ici

binaire reste l'outil de base 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.

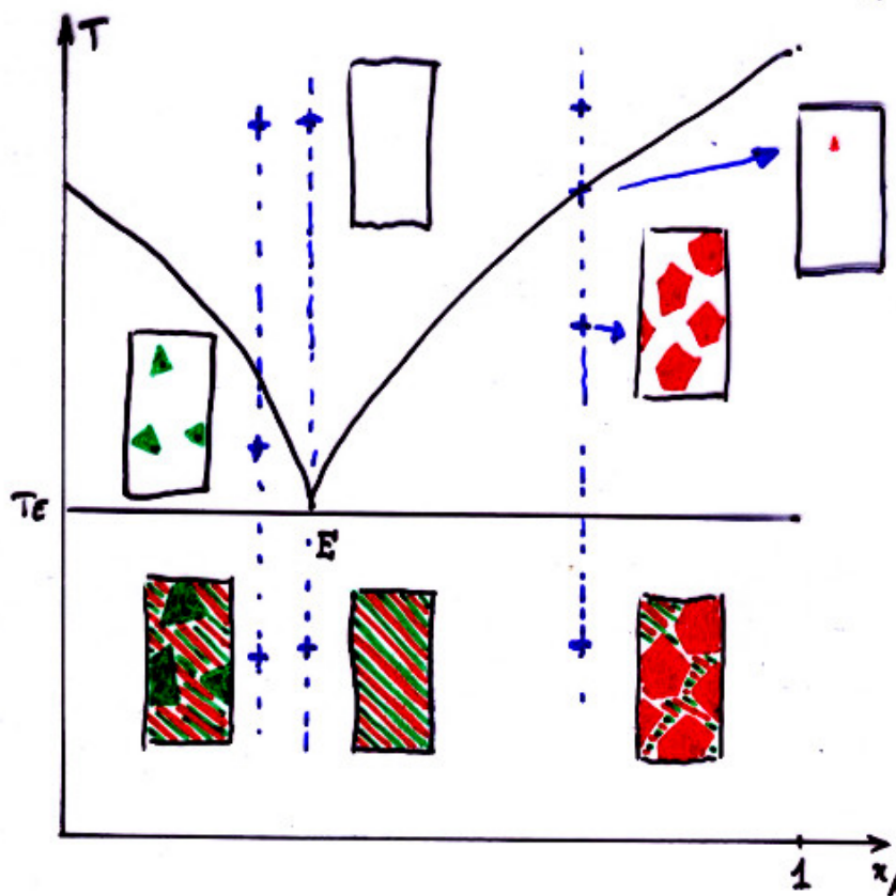


Figure 2: En légende : la fraction molaire totale en carbone.

Retour au diagramme $Fe - C$: La phase liquide 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 matériau¹². Il est crucial de contrôler cette structure en fonction de l'usage auquel l'acier est destiné.

4.5 Protocole : tracé des courbes de refroidissement

4.5.1 Objectifs :

Objectifs L'objectif de cette manipulation est de construire le diagramme binaire solide/liquide du mélange de deux acides. On va utiliser ici un acide passant à l'état liquide à faible température : l'acide stéarique ($M = 284,48 \text{ g mol}^{-1}$, $T_{fus} = 68,8 \text{ °C}$) et un second acide, à

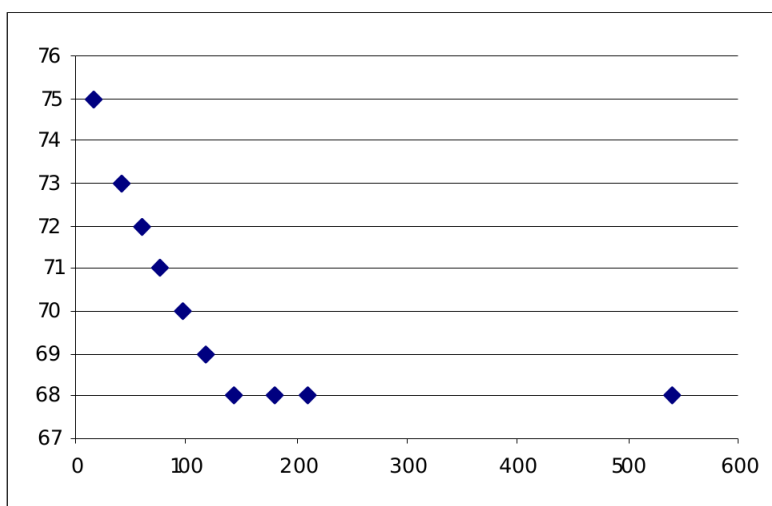
¹²L'idée inverse est aussi vraie : Les géologues remontent à la composition des roches par l'observation de leurs structures.

point de fusion plus élevé mais également à masse molaire environ de moitié afin de varier aisément les composition de mélange sans trop affecter la masse totale : l'acide benzoïque ($M = 122,12 \text{ g mol}^{-1}$, $T_{fus} = 122 \text{ °C}$).

4.5.2 Étude du corps pur :

Peser précisément entre 3 et 4 g d'acide stéarique dans un tube à essais. Le faire fondre en portant le mélange au moins à 80 °C (utiliser un bain d'huile à 200 °C par exemple). Sortir l'acide stéarique du bain et le laisser refroidir tout en l'agitant énergiquement (pour homogénéiser le milieu et éviter la surfusion). Relever la température au temps $t = 0$ puis noter la température et le temps tout les un ou deux degrés environ, sans cesser d'agiter. Noter quand un trouble dans le tube apparaît et constater l'état physique de l'acide stéarique. A ce moment, la température ne sera plus homogène dans le mélange qui ne peut plus être agité. On arrête donc l'expérience.

t (s)	15	41	60	77	96	117	143	180 +
T (°C)	75	73	72	71	70	69	68	68



La courbe habituelle de refroidissement thermique est observée, sauf qu'il n'est pas possible d'avoir des informations pertinentes sur la fin du palier de fusion de l'acide stéarique.

4.5.3 Étude d'un mélange binaire

Amener à nouveau l'acide stéarique à 80 °C puis peser précisément une petite masse connue (environ 5% de la masse d'acide stéarique) d'acide benzoïque et l'introduire dans l'acide stéarique après avoir enlevé l'agitateur et le thermomètre.

Pour mélanger les acides sans en perdre, on remontera avec l'agitateur un peu d'acide stéarique (liquide) au dessus des dépôt d'acide benzoïque sur les parois. Celui-ci va se solidifier. Puis, on va remonter de l'huile chaude de l'autre côté de la paroi avec une spatule pour que l'acide stéarique coule et entraîne l'acide benzoïque.

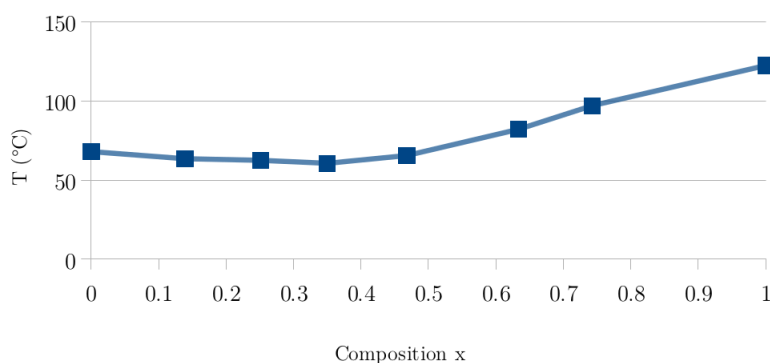
Cette fois-ci, une fois le mélange prêt, on se contente de noter la température à laquelle le mélange se solidifie.

On va répéter l'expérience avec différentes composition de mélange (donc masse d'acide benzoïque) afin de construire le diagramme (la dernière valeur est tabulée).

Espèce chimique	Acide stéarique	Acide Benzoïque
Masse introduite (g)	4.10	0.284
n (mol)	0.0144	0.0023
Fraction molaire x	0.861	0.139

$x_{\text{benzoïque}}$	0	0.139	0.251	0.350	0.468	0.633	0.743	1
T (°C)	68	63.5	62.5	60.5	65.5	82	97	122.35

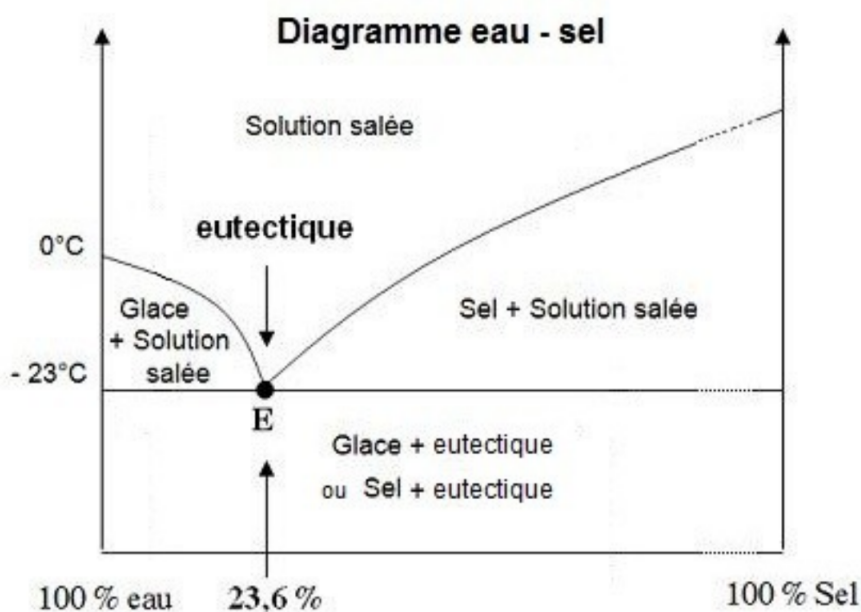
Diagramme binaire



4.5.4 Discussion :

On retrouve effectivement l'allure du diagramme binaire espéré entre les deux solides avec un léger eutectique (c.a.d composition permettant un point de fusion minimum du mélange des deux espèces).

On peut rappeler que c'est la raison pour laquelle on utilise du sel sur les routes afin d'abaisser le point de fusion de la glace.



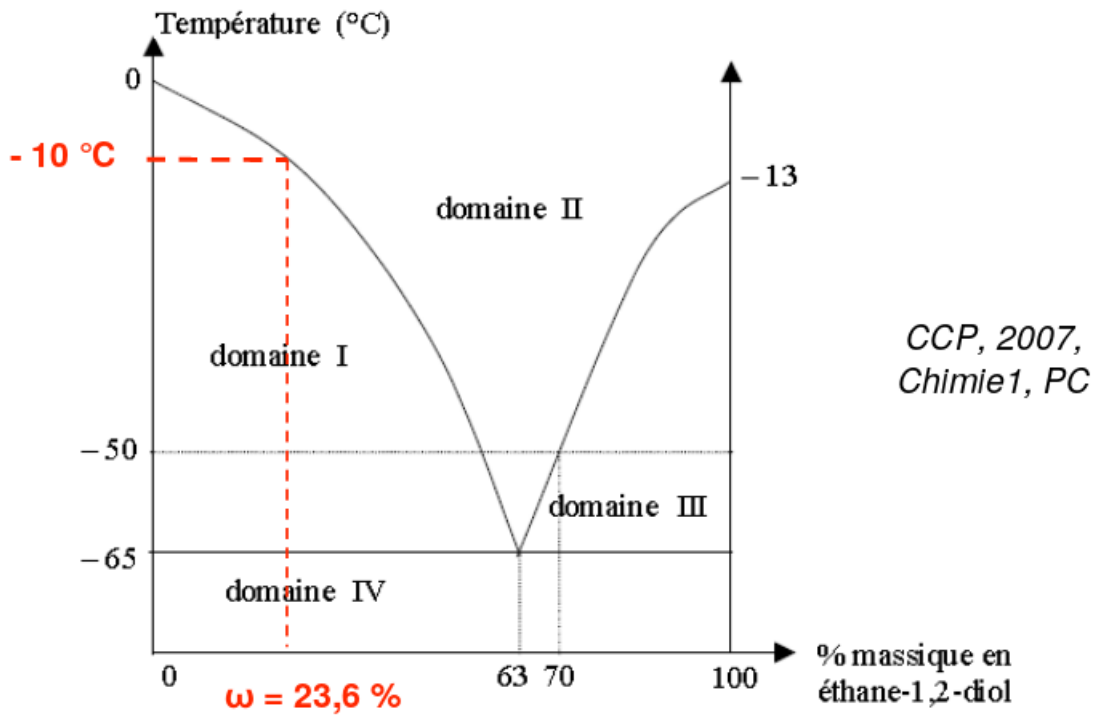
On notera que l'expérience menée ne permet cependant pas d'observer les différentes zones

de diagrammes situés entre l'isotherme de l'eutectique et la courbe de fonte. En effet, cette zone est censé présentant un mélange des deux composés dans lequel une des espèce est solide et l'autre liquide.

4.6 autres exemples :

4.6.1 Antigél

C'est un mélange eau glycérol.



4.6.2 Distillation fractionnée :

Hors programme. Car les liquide gaz sont hors programme. Il faut utiliser le théorème de l'horizontale tout le temps. Il permet de connaître le titre dans les gouttes.

Visualisation des plateaux théoriques : colonnes à plateaux

