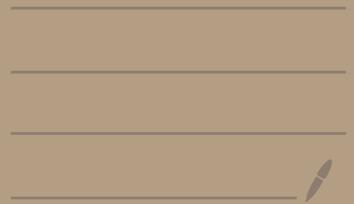


# CC20 Corps purs et diagrammes binaires.

---



\* Niveau : **PSI** (Seule filière hors PC où on le voit).

\* Programme :

Transformation chimique.	
<b>2. Potentiel thermodynamique</b> Enthalpie libre d'un système.	Justifier que l'enthalpie libre $G$ est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées. Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
<b>3. Identités thermodynamiques pour un système monophasé de composition variable</b> Identités thermodynamiques. Potentiel chimique.	Citer les expressions des différentielles de $U, H, G$ . Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
<b>4. Changement d'état du corps pur</b> Potentiel chimique du corps pur.	Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases.	Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme ( $P, T$ ).
Variance.	Définir et déterminer la variance d'un système polyphasé en équilibre.
Évolution d'un système sous plusieurs phases.	Prévoir le sens de l'évolution d'un corps pur diphasé hors d'équilibre.
<b>5. Mélanges</b> Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange ; enthalpie libre d'un système chimique.	Citer l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.  Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques.

<b>6. Changement d'état des alliages métalliques</b> Diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide : - avec miscibilité totale des solides ; - avec miscibilité nulle des solides, avec ou sans composé défini à fusion congruente.	<b>Approche documentaire :</b> à partir de documents sur la pression osmotique, discuter de l'influence de la pression sur le potentiel chimique et d'applications au laboratoire, dans l'industrie, ou dans la vie courante.  Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre deux phases pour, à composition en fraction massique donnée : - décrire le comportement d'un mélange binaire lors d'une variation de température en traçant l'allure de la courbe d'analyse thermique. - déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ; - donner la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les masses dans chaque phase ; - identifier les compositions relatives aux mélanges indifférents, eutectiques et aux composés définis et leur intérêt dans l'utilisation des alliages métalliques.
Théorème des moments chimiques.	

\* Sources : [1] FOSSET "Chimie tout-en-un PC-PC", Demod.

[2] FOSSET "Chimie tout-en-un PSI-PSI", Demod.

[3] L'atelier "Fusion et solidification des alliages de bijouterie." <https://www.cookson-clal.com/le-blog/fusion-et-solidification-du-metall/>

[4] H. Prepa "Chimie 2<sup>ème</sup> année PC-PC"

## • Plan:

### I) Changement d'état des corps purs.

1) Equilibre d'un corps pur sous plusieurs phases.

2) Variance.

3) Application: courbe d'analyse thermique.

### II) Diagrammes binaires solide/liquide.

1) Miscibilité totale à l'état solide.

2) lecture du diagramme.

3) Miscibilité nulle à l'état solide.

• Prérequis: → corps pur, phase

→ potentiel chimique d'un corps pur.

→ potentiel thermodynamique enthalpie libre.

→ Identités thermodynamiques.

→ fractions molaires / massiques.

- Idee : Associer la leçon sur les différences de comportement des corps purs et des mélanges binaires les des changements d'état.

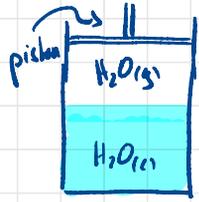
⇒ Commencer la leçon par la préparation de la courbe de refroidissement du corps pur et d'un mélange binaire.

L'idée est que les 2 courbes soient prêtes pour la fin du I, afin de pouvoir traiter le I)3) et de se servir de la courbe du mélange binaire pour faire une transition avec le II.

+ Ça permet de manipuler ce chimie dès le début.

# I) Changement d'état d'un corps pur.

## 1) Equilibre d'un corps pur avec plusieurs phases.



$T, P$  fixés.  
Système fermé  
 $\Rightarrow m_1 + m_2 = m_0$

A  $T = C^{cte}, P = C^{cte}$

$$dG = \mu_1^+(T, P) dm_1 + \mu_2^+(T, P) dm_2$$

Or  $m_1 + m_2 = m_0 \Rightarrow dm_1 = -dm_2$

Peut être en trop dans la leçon, on peut le mettre en prérequis et passer plus de tps sur des applications.

Ainsi  $dG = (\mu_1^+(T, P) - \mu_2^+(T, P)) dm_1$

Critère d'évolution pour une transf. à  $T$  et  $P$  fixés :

- Stade pour s'organiser du temps
- $dG \leq 0 \Rightarrow$  • Si  $\mu_1^+(T, P) \geq \mu_2^+(T, P) \Rightarrow dm_1 \leq 0 \Rightarrow$  formation de gaz.
  - Si " " " $\leq$ " " " $\Rightarrow \geq 0 \Rightarrow$  formation de liquide.
  - A l'équilibre :  $\mu_1^+(T, P) = \mu_2^+(T, P)$

En généralité : lorsque un corps pur est en équilibre avec plusieurs phases, il y a égalité des potentiels chimiques de chaque phase.

## 2) Variance.

Système  $\left\{ \begin{array}{l} m \text{ constituants chimiques différents.} \\ q \text{ phases distinctes.} \end{array} \right.$

Variance: Nbre minimal de paramètres intensifs et indépendants nécessaires à la description complète de ce système.

Paramètres intensifs:  $T, P, x_i^\phi \leftarrow$  fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase  $\phi$ .

$$\Rightarrow N = 2 + m q$$

$\left\{ \begin{array}{l} T \text{ et } P \end{array} \right.$

Les paramètres doivent être indépendants: soit  $R$  le nombre de relations liant les paramètres intensifs entre eux.

$$\Rightarrow v = N - R = \underline{\text{variance}}$$

La variance représente le nombre de paramètres que l'on peut faire varier sans que le système change de nature.

Exemple:  $\rightarrow$  eau liquide:  $\left. \begin{array}{l} m = 1 \\ q = 1 \\ R = 1 \quad (x_{\text{eau}}^l = 1) \end{array} \right\} \Rightarrow v = 2$

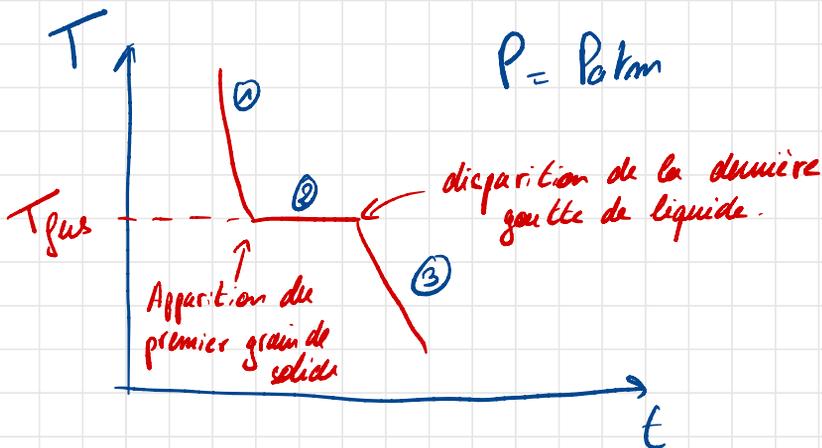
$\rightarrow$  équilibre eau liquide / vapeur:  $\left. \begin{array}{l} m = 1 \\ q = 2 \\ R = 3 \\ \left\{ \begin{array}{l} x_{\text{eau}}^l = 1 \\ x_{\text{eau}}^g = 1 \end{array} \right. \\ \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g) \end{array} \right\} \Rightarrow v = 2 + 2 - 3 = 1$

→ équilibre 3 phases  $\Rightarrow v = 0$

Slide avec un diagramme de phase : on explique que les frontières entre les phases sont des droites et que le point triple est unique.

### 3) Application : courbe d'analyse thermique.

→ Courbe analyse thermique de l'étain ou de l'acide stéarique  $\Delta$  A lancer au début de leçon.



① :  $v_1 = 2 + 1 - 2 = 2$

$v_2 = 2 + 2 - 4 = 0 \Rightarrow T = C^{ste}$

$P = P_{atm}$  ← Variance réduite, peut être le faire en 2 temps.  
 $x^l = 1$   
 $x^s = 1$   
 $\mu_i^* = \mu_i^s$

$v_3 = 1$

## II Diagrammes binaires solides liquides.

Transition avec la courbe d'analyse thermique expérimentale du mélange binaire choisi.

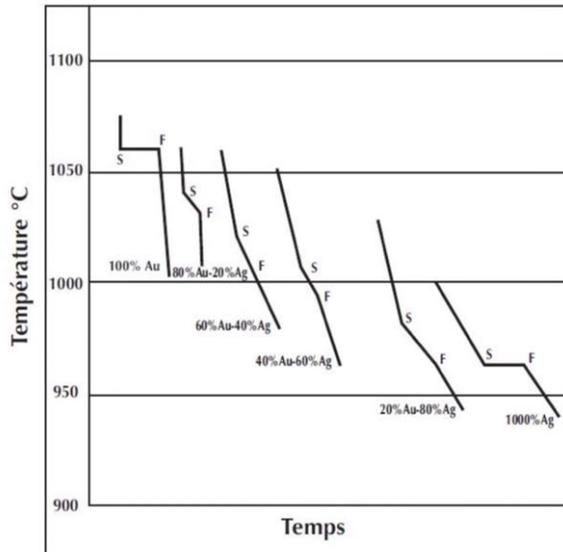
### 1) Miscibilité totale à l'état solide.

On s'intéresse à un système composé de 2 constituants non réactifs totalement miscibles à l'état solide (alliage ou solution solide).

Exemple : Au - Ag, Cu et Ni  
Même colonne du TP  $Z=28$   $Z=29$

On peut expliquer la miscibilité totale à l'état solide par la proximité des éléments considérés dans le TP.

Intéressons nous à l'alliage Au - Ag :



Courbes de refroidissement d'alliage Au-Ag.

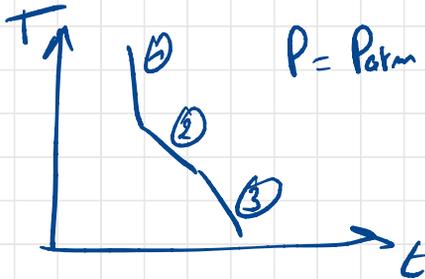
Issue de [3]

Observations :  $\rightarrow$  Plateaux pour les corps purs.

$\rightarrow$  Ruptures de pente pour les alliages.

$\rightarrow$  La température évolue pendant le changement d'état.

Calculs de la variance pour un mélange binaire :



• En (1) :  $\begin{cases} m = 2 \\ q = 1 \end{cases}$  Relations :  $P = P_{atm}$ ,  $x_{Au} + x_{Ag} = 1$   
 $\Rightarrow \nu = 2 + 2 - 2 = \underline{2}$

• En (2) :  $\begin{cases} m = 2 \\ q = 2 \end{cases}$  Relations :  $P = P_{atm}$ ,  $x'_{Au} + x'_{Ag} = 1$   
 $x''_{Au} + x''_{Ag} = 1$   
 $Au_{(s)} \rightleftharpoons Au_{(l)}$   
 $Ag_{(s)} \rightleftharpoons Ag_{(l)}$   $\left. \vphantom{\begin{matrix} x'_{Au} + x'_{Ag} = 1 \\ x''_{Au} + x''_{Ag} = 1 \\ Au_{(s)} \rightleftharpoons Au_{(l)} \\ Ag_{(s)} \rightleftharpoons Ag_{(l)} \end{matrix}} \right) R = 5$   
 $\Rightarrow \nu = 2 + 4 - 5 = 1$

• En (3) :  $\nu = 2$

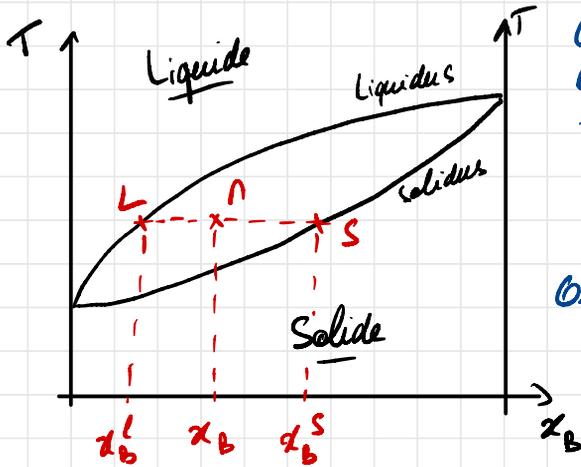
• Sur slide : mettre comment on construit un DB à partir des codes d'analyse thermique.

A dire: → l'idée est de cartographier l'espace des phases du mélange afin de pouvoir prédire la nature du système en f° des premières expérimentales.

→ liquide et solide.

## 2) lecture d'un diagramme binaire.

On considère un système binaire biphasique liquide (solide).



Constituant A :  $M_A$   
Constituant B :  $M_B$ .

Composition globale, de travail, fixée par l'expérimentateur.

On travaille à la température  $T$ .

### Thm de l'horizontale :

Le fuseau délimité par le solidus et le liquidus correspond à une zone d'équilibre liquide / solide : un système dans cette zone a une variance réduite de 1.

⇒ Si on fixe  $T$ , la composition du système est entièrement déterminée.

⇒ Tout système (dans le fuseau) à la température fixée de l'horizontale aura la même composition.

⇒ On peut donc lire la composition des phases aux intersections entre l'horizontale et les courbes.

On sait maintenant déterminer la composition de chacune des phases mais pas leurs quantités.

En utilisant les compositions précédemment déterminées et la conservation de la matière globale, on montre :

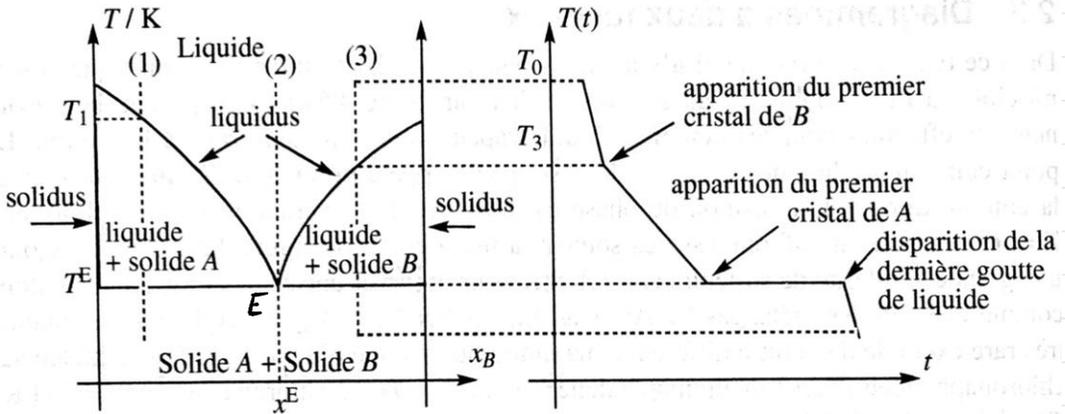
$$m^L NL = m^S NS \quad \equiv \text{théorème des moments.}$$

Exemple d'application dans [4] p. 178

### 3) Miscibilité nulle à l'état solide.

⇒ Ajouter les points de la courbe d'analyse thermique à ceux réalisés en préparation pour construire le diagramme binaire.

Dire qu'on obtient un diagramme qui a une allure sensiblement différente du diagramme précédent.



point E : "Eutectique" du grec "qui fond bien"

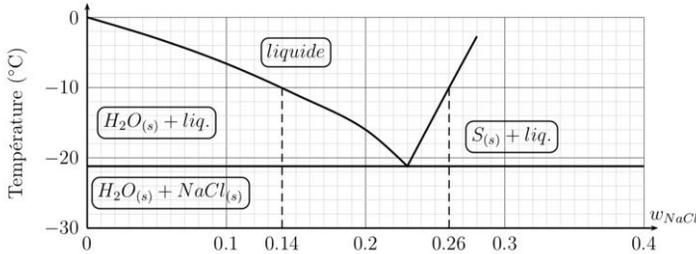
On a  $T^E < T_{fus,A}, T_{fus,B}$ .

## Commentaires :

En-dessous de la ligne triphasique on a deux phases solides de composé pur, au-dessus du liquidus on a un mélange liquide monophasé et entre les deux on a un mélange de deux phases : une phase liquide et une phase solide de composé pur. On remarque alors la présence d'un point particulier, commun à la ligne triphasique et le liquidus : c'est l'eutectique. Il est défini par ses coordonnées  $(x_E, T_E)$ . Lorsqu'un mélange liquide refroidit, il cristallise un des composés purs de manière à ce que la composition du liquide restant se rapproche de la composition eutectique (montrer le trajet). Une fois arrivé à cette composition, les deux composés cristallisent simultanément à température constante  $T_E$  jusqu'à épuisement du liquide. Ainsi, dans tous les cas on observera un palier horizontal sur les courbes de refroidissement.

## Exemple : Salage des routes.

À  $-10^\circ\text{C}$ , l'eau est sous forme solide, il peut alors apparaître des plaques de verglas sur les routes. Pour améliorer l'adhérence des véhicules sur la route, il faut faire fondre la glace. En ajoutant du sel, on obtient un mélange binaire. D'après le diagramme,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaCl}$  forment un mélange binaire avec miscibilité nulle des solides. L'eutectique est obtenu pour une fraction massique de  $w_E = 23\%$  en  $\text{NaCl}$  et une température de  $T_E = -21,2^\circ\text{C}$ . À cette composition  $w_E$  précise, et au-dessus de cette température  $T_E$  le mélange est liquide.  $T_E$  est la température limite au-dessus de laquelle le salage des routes est encore possible à condition d'obtenir la bonne fraction massique...



**Rq**  $S_{(s)}$  n'est pas du  $\text{NaCl}$  solide pur mais une forme dihydratée  $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_2$ . Cette connaissance n'est pas nécessaire pour expliquer l'intérêt du salage des routes.

Pour éviter la formation de plaques glissantes, il faut empêcher l'existence des formes solides  $S_{(s)}$  ou  $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ . D'après le diagramme, pour avoir le mélange sous forme liquide, à  $-10^\circ\text{C}$ , il faut que la fraction massique de  $\text{NaCl}$  soit comprise entre 14% et 26%

Extrait de "Mélanges binaires"  
édition Ellipses.

# Annexe: protocole manip.

## Estérifications E2 et E3

On peut faire ici le même traitement qu'à la section précédente et obtenir une valeur de  $K_{\text{const}}$  qui sera identique ou très proche à celle déterminée pour E1. On montre ainsi que la constante d'équilibre est indépendante de la quantité initiale de réactifs (ce sont l'avancement et le rendement qui changeront).

## Hydrolyse H

En dressant un bilan similaire ici on peut obtenir la constante d'équilibre pour l'hydrolyse  $K_{\text{hydro}}$ , qui sera l'inverse de  $K_{\text{ester}}$ . Le rendement de l'hydrolyse sera aussi complémentaire à celui de l'estérification.

## Remarques

- L'éthanol absolu (pour limiter la quantité d'eau apportée) contient quelques ppm de benzène et il donc doit être manipulé avec des gants.
- On suppose correcte la concentration de la soude ; on pourrait la doser avec une solution d'acide oxalique préparée précisément par pesée.
- Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint, on peut remettre le mélange réactionnel à chauffer à reflux pendant 30 minutes puis en doser à nouveau 5 mL; le volume équivalent devrait demeurer inchangé.
- Le chauffage à reflux se justifie ici par le caractère presque athermique de l'estérification (enthalpie de réaction quasi nulle : la constante de réaction ne dépend pas de la température en première approximation). La température jouera sur la vitesse mais pas la position de l'équilibre.
- En réalité, ici, l'acide sulfurique peut s'associer avec l'eau et donc la quantité d'acide introduite va avoir une influence sur la position de l'équilibre (ce qui ne devrait pas être le cas pour un catalyseur). Il faut donc veiller à toujours introduire rigoureusement la même quantité d'acide sulfurique dans les différentes expériences pour s'affranchir de cet effet et aboutir au même équilibre à chaque fois.

## Etude du binaire durène/phénanthrène

### Capacités expérimentales et théoriques en jeu :

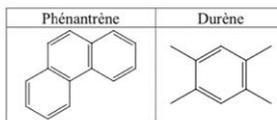
Relever une courbe d'analyse thermique à l'aide du logiciel LatisPro  
Tracer un diagramme binaire solide/liquide à partir de relevés expérimentaux

### Référence

« Binary Solid-Liquid Phase Diagrams of Selected Organic Compounds – A Complete Listing of 15 Binary Phase Diagrams », J. Gallus et al., Journal of Chemical Education, 2001, Vol. 78 No. 7, p 961.

### Principe de l'expérience

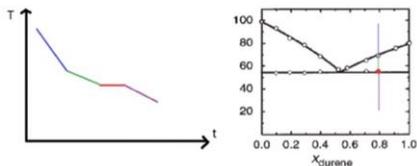
Dans cette manipulation on va chercher à tracer expérimentalement un diagramme binaire solide/liquide pour un mélange de deux composés organiques non miscibles à l'état solide et parfaitement miscibles à l'état liquide, le durène et le phénanthrène (représentés ci-dessous).



$\Delta$  CPA

Grâce à un thermocouple et au logiciel d'acquisition LatisPro, la courbe d'analyse thermique en refroidissement du mélange binaire (à partir d'un mélange liquide à chaud) pourra être suivie pour différentes fractions molaires de durène et permettra de positionner différents points sur une verticale du diagramme comme illustré ci-contre.

4



La première rupture de pente dans le refroidissement correspond au passage d'une des portions du liquidus, puis la seconde conduit au palier eutectique et enfin la troisième correspond à un refroidissement global des solides.

### Produits et matériel nécessaires

- Durène (CAS : 95-93-2, M = 134,2 g/mol,  $T_m = 79,2$  °C)
- Phénanthrène (CAS : 85-01-8, M = 178,2 g/mol,  $T_m = 101$  °C)

Carte d'acquisition LatisPro munie d'un adaptateur pour suivre des variations de température (matériel de physique P70.20) et d'un thermocouple de type K

Tubes à essai peu profonds, cristalliseur ou grand béccher, plaque chauffante (avec thermocouples pour la rétroaction si possible)

### Manipulation

Calculer et peser précisément des masses de durène et de phénanthrène de sorte à avoir une quantité totale de solide d'environ 2 g pour chaque expérience pour chacune des fractions molaires en durène suivantes :

$$x_{\text{durène}} = \{0,1 ; 0,3 ; 0,45 ; 0,55 ; 0,65 ; 0,8\}$$

Les transvaser dans un tube à essai puis le plonger dans un bain d'eau chauffé au voisinage de l'ébullition à l'aide d'un thermocouple rétroactif.

Une fois les solides fondus, plonger un thermocouple de type K dans le mélange et le laisser équilibrer sa température quelques instants. Démarrer LatisPro et connecter le thermocouple à l'adaptateur puis au canal 1 de la carte d'acquisition.

Après quelques minutes et si le liquide est bien homogène, paramétrer une acquisition de température de 10 minutes sur LatisPro. Lancer l'acquisition et lever le tube hors de l'eau de plusieurs centimètres pour le refroidir.

S'il reste du temps, on pourra s'intéresser aux fractions molaires extrêmes du diagramme ( $x_{\text{durène}} = 0$  et 1), mais le point à zéro risque d'être difficile à obtenir vu que l'on utilise un bain d'eau et non d'huile.

### Exploitation

Tracer le diagramme en plaçant les points en température correspondant aux différentes valeurs de ruptures de pentes observées sur chaque verticale associée à une fraction molaire en durène.

Comparer les coordonnées de l'eutectique à leur valeur dans la littérature ( $x_{\text{durène}} = 0,54$  ;  $T_e = 55$  °C).

**Rappel :** La fraction massique en  $i$  notée  $w_i$  s'obtient à partir de la fraction molaire  $x_i$  correspondante d'après la formule :

$$w_i = \frac{M_i x_i}{\sum_k M_k x_k}$$

avec  $\sum_k w_k = 1$  et  $\sum_k x_k = 1$ . D'où :

$$w_{\text{dur.}} = \frac{1}{1 + \frac{M_{\text{phen}}}{M_{\text{dur}}} \left( \frac{1}{x_{\text{dur}}} - 1 \right)}$$