

# LC 18 – Corps pur et mélange binaire

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

## Niveau : CPGE PSI (et pas MP)

### Commentaires du jury

### Extraits du programme

4. Changement d'état du corps pur 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.	Définir et déterminer la variance d'un système polyphasé en équilibre.
5. Mélanges 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. Approche documentaire : 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.
6. Changement d'état des alliages métalliques . Diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide : - avec miscibilité totale des solides ; - avec miscibilité nulle des solides, avec ou sans composé défini à fusion congruente. Théorème des moments chimiques.	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

### Bibliographie

- ↪ *Chimie tout-en-un PSI, J'intègre, Fosset, Baudin*, → (j'ai pris le PC parce que confinement) **Lahitète**
- ↪ *Chimie PC, Grécias* → bien
- ↪ *Chimie PSI, Livre de prépa* → Pour bien suivre le programme
- ↪ *Expériences de chimie : aspects pédagogiques et séquences d'enseignement, Dunac, Le Maréchal* → manip acide stéarique + acide benzoïque
- ↪ *JFLM pour le diagramme binaire ??* *[todo]* vérifier ref →

**Prérequis**

- Fractions molaires et massiques
- Potentiel chimique
- Notions de thermodynamique (Potentiels et Grandeurs, réaction exo-endermique)
- Transformation physique
- Miscibilité

**Expériences**

- 🔥 Exp 1
- 🔥 Exp 2

**Table des matières**

<b>1 Corps pur</b>	<b>4</b>
1.1 Approche expérimentale . . . . .	4
1.2 Diagramme de phase et variance . . . . .	5
1.3 Aspects thermodynamiques . . . . .	7
<b>2 Diagrammes binaires solide/liquide : miscibilité totale</b>	<b>8</b>
2.1 Variance d'un système binaire à miscibilité totale . . . . .	8
2.2 Diagramme binaire en miscibilité totale . . . . .	9
2.3 Utilisation du diagramme . . . . .	10
<b>3 Diagrammes binaires solide/liquide : miscibilité partielle</b>	<b>11</b>
3.1 Description du diagramme binaire . . . . .	11
3.2 Composés définis . . . . .	13

## Préparation

Préparation : essayer de trouver plus d'applications rapides pour la partie diagramme binaire

Plan : c'est pas grave de ne pas faire les composés définis, il faut faire des applications

Manip :

Passage : se montrer très pédagogique

Questions : démo formule de clapeyron, loi cryométrie, allure diagramme miscibilité partielle, allure diagramme variété allotropiques, passage fraction molaire/massique,

## Placement

En PSI. En CPGE, le corps pur est vu en première année dans le cours de physique. Les binaires sont vus en deuxième année et en chimie. [Le potentiel chimique est bien au programme de MP/PSI, contrairement à un retour de 2015](#). Non abordé : point indifférent, miscibilité partielle (HP).

## Introduction

**Changement d'état du corps pur** Comme on en fait l'expérience au quotidien, l'état physique d'une espèce chimique dépend plusieurs paramètres. En cuisine, on sait que l'eau bout à  $100^{\circ}\text{C}$ . Cependant, on oublie souvent de préciser que c'est à pression atmosphérique 1 bar. En effet, l'eau bout à  $85^{\circ}\text{C}$  au sommet du mont Blanc. Une conséquence pratique est que le temps de cuisson doit être allongé. Pourquoi? La pression n'est pas la même : elle est de 0.5 bar.

**Mélange binaire** La situation est différente lorsqu'on ne considère pas des corps purs. A pression atmosphérique, on peut jouer sur la composition de l'eau en versant du sel sur les routes pour diminuer la température de solidification. Ainsi, une modification de composition, modifie les caractéristiques des changements d'états. C'est d'ailleurs utilisé dans la mesure du point de fusion au banc Kofler : des impuretés modifient la température de fusion d'un composé.

On lance la manip pour la fin :

### Prémanip : Eau pure/eau salée (optionnel)

🔗 Vidéo Youtube

**Présentation** Vidéo : <https://youtu.be/-nCDcsb43Uk?t=79> On a des gobelets avec différentes teneur en sel. On attend 4 heures et on sort les gobelets du congélateur. **ODG**: un congélateur refroidit à  $-20^{\circ}\text{C}$

**Résultat** <https://youtu.be/-nCDcsb43Uk?t=147> Celui avec 4 cuillères de sel est liquide, les autres sont solides. 🚫 Il faut s'assurer avoir attendu assez longtemps, donc ne pas avoir d'effets cinétiques pour conclure sur la thermodynamique.

**Alternative expérimentale** Pendant l'intro, on remplit deux tubes à essai avec de l'eau et dans l'un deux on rajoute du sel. On les plonge dans de l'eau + glace. On peut alors demander ce qu'il va se passer, si les élèves s'attendent à une différence et pourquoi. L'eau pure se solidifie mais l'eau salée reste liquide

### PréManip

En même temps, en disant que l'on va en avoir besoin pour comprendre, on lance le refroidissement de l'acide stéarique pur (=eau) et du mélange acides stéarique/benzoïque

**Objectif** Dans cette leçon, on va présenter les paramètres Comment peut-on savoir sous quelle forme une substance donnée va se trouver? Quels paramètres influent sur cette propriété? Cette leçon est l'occasion de revenir sur la notion de changement d'état vu en physique en première année. On va repartir du cas du corps pur, notamment pour pouvoir réintroduire des notions utiles pour décrire des systèmes plus complexes : les systèmes binaires. Cela va permettre de comprendre le salage des routes, mais aussi rôles des impuretés dans le test du banc Kofler.

## 1 Corps pur

### 1.1 Approche expérimentale

**Définition : corps pur** système composé d'une seule espèce physico-chimique (atome ou molécule). Il peut se présenter sous plusieurs phases (solide, liquide, vapeur). Exemple : un bloc de cuivre, l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  mais l'eau peut s'autoprotolyser, l'air n'est pas un corps pur (19%  $\text{O}_2$ , 80%  $\text{N}_2$ ), .

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

### Bouillon de Franklin

🔗 Vidéo Youtube

**Présentation** On fait bouillir de l'eau assez violemment, on enlève du chauffage et on bouche vite pendant que cela fume. Puisque le système refroidit au contact de l'air, l'ébullition s'arrête. Lorsqu'on verse de l'eau à température ambiante sur le ballon, l'ébullition reprend. Pourtant, l'eau ne peut que refroidir le système. *L'idéal est de mettre le bouchon en même temps qu'on coupe le chauffage. Si on met le bouchon avant, il risque de sauter, si on*

*le met trop tard, de l'air entre dans le ballon*

**Interprétation** C'est un effet de pression. Lorsqu'on a bouché le récipient, le gaz dans le ballon est essentiellement composé de vapeur d'eau à pression atmosphérique. En refroidissant le ballon, cette vapeur d'eau se liquéfie, ce qui baisse la pression. On peut le voir en montrant qu'il est très difficile d'enlever le bouchon. La température d'ébullition est abaissée, l'ébullition reprend.

**Applications** High-altitude cooking takes longer than sea-level cooking. For example, at 1,524 metres (5,000 ft), cooking time must be increased by a fourth to achieve the desired result. (Conversely, a pressure cooker can be used to decrease cooking times by raising the boiling temperature. À 20 000 m environ, l'eau entre en ébullition à la température du corps humain. C'est donc une barrière infranchissable pour l'homme sans dispositif de pressurisation (vêtement à pressurisation partielle, scaphandre, ou cabine pressurisée).

**Conclusion** Une dépression, de la même façon qu'un échauffement, peut faire bouillir un liquide. *C'est le principe de l'évaporateur rotatif*

On comprend donc que la pression est un second paramètre important! Continuons alors notre étude : est-il possible de faire varier les deux paramètres indépendamment? Pour le savoir, on va regarder l'évolution de la température d'un système maintenu à pression constante lors de son refroidissement.

### Solidification de l'eau

**Présentation** Vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=wk2MtUUBBVA> On fait refroidir de l'eau et on mesure la température. 🚫 C'est la première fois qu'on rencontre une courbe d'analyse thermique! La fusion a lieu à température fixe pour l'eau distillée, à 0°C à pression atmosphérique imposée. On observe la métastabilité : il est possible de refroidir l'eau liquide sous 0°C car la solidification a besoin d'un point de nucléation pour s'amorcer.

**Bonus : alternative expérimentale avec l'acide stéarique** On a fait fondre de l'acide stéarique seul, on le fait refroidir en faisant l'acquisition de la température en direct (on peut peut-être l'avoir lancé au début de la présentation). On s'arrête quand on voit que la solution est trouble, la solution n'est alors plus homogène.

Comment formaliser les observations?

## 1.2 Diagramme de phase et variance

**Diagramme de phase : exemple de l'eau** Nous supposons que chaque phase du corps pur étudié est homogène. *On ne considère pas de gradient de pression hydrostatique par exemple.* Or toute phase homogène d'un corps pur est décrite par la donnée des deux paramètres intensifs indépendants P et T. On vient de voir que température et pression sont des paramètres influant sur la forme physique sous laquelle on trouve un corps pur. Ainsi pour caractériser les corps purs, on utilise le diagramme d'état (T,P) qui est la représentation graphique des conditions de températures T et de pression P auxquelles les différentes phases sont thermodynamiquement stables. **Montrer le diagramme d'état de l'eau (simplifié).** Garder à l'esprit l'allure du vrai diagramme : **Vrai diagramme** 🚫 **Avoir conscience que la courbe solide/liquide n'est pas vraiment une droite.** A l'ordre le plus bas, Clapeyron donne  $dP/dT \propto 1/T$  donc une forme en log est attendue mais sur un domaine petit toute courbe ressemble à une droite.

**Domaines et courbes** Pour attribuer les domaines, lorsque la pression augmente (à température fixée), on se déplace vers les états condensés et lorsque la température augmente (à pression fixée), on se déplace vers l'état le moins ordonné.

- A faible pression et à température élevée, l'eau est à l'état de vapeur.
- A faible température et à haute pression, l'eau est à l'état solide.
- A pression et température élevées, l'eau est à l'état liquide.

La pression et la température ne peuvent varier indépendamment que lorsqu'une seule phase est présente. Lorsqu'il y a coexistence de plusieurs phases, le système est contraint de se trouver sur des courbes, qui sont des objets à 1 dimension, contre le diagramme de phase qui est à 2 dimensions. Le diagramme comporte trois courbes séparant les domaines d'existence des trois phases principales du corps pur (solide, liquide, gaz) :

- courbe de fusion : équilibre entre la phase solide et liquide.
- courbe de sublimation : équilibre entre la phase solide et gaz.
- courbe de vaporisation : équilibre entre la phase liquide et gaz.

**Point triple de l'eau** Les courbes d'équilibre se croisent au point triple de l'eau, lieu de coexistence des 2 phases. Autrefois utilisé pour définir le kelvin. Le point triple de l'eau a pour coordonnées :  $(p, T) = (273, 15K, 0.008)$  bar. *Aujourd'hui, le Kelvin est fixé par la définition de la seconde, de la constante de Planck et de la constante de Boltzmann.*  $\triangleleft$  Lemarchand chap XII. *La géométrie au voisinage du point triple est contrainte : deux courbes d'équilibre successives ne pouvant pas avoir un angle supérieur à 180 degrés entre elles.*

**Tracé d'un diagramme de phase** On trace expérimentalement un diagramme de phase en répétant les courbes d'analyse thermiques précédentes, en repérant les plateaux de température associés aux changements d'états. **On peut faire un dessin au tableau, qui ressemble aux courbes d'analyse thermique suivantes.**

**Bonus : cas particulier de l'eau et de l'argent, du bismuth, gallium, germanium...** la courbe solide liquide a une pente négative. Cela vient de la relation de Clapeyron et du fait que la masse volumique de l'eau liquide est supérieure à celle de l'eau solide. Conséquences : Un glaçon et les icebergs flottent. Dans un lac gelé, l'eau liquide est en dessous. 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 . Sans ce mécanisme, la vie dans les lac d'hiver est compromise. Il y a des conséquences pour les roches et les bâtiments. La cryoclastie (« froid », et , « briser, rompre ») ou gélivation, ou gélifraction, est un processus géomorphologique de météorisation des roches, provoqué par les cycles de gel et de dégel de l'eau. En passant de la phase liquide à la phase solide, le volume de l'eau augmente d'environ 9 %. La glace contenue dans le réseau poreux des roches peut donc exercer des pressions disruptives importantes au sein de la masse rocheuse. Cela peut conduire à la détérioration des bâtiments.

**Bonus : lyophilisation**  $\triangleleft$  Wikipedia (super schéma) Habituellement dans le cas dans un séchage atmosphérique, on fait le passage liquide vers vapeur. La lyophilisation consiste à passer par l'état solide et d'effectuer une sublimation. La lyophilisation consiste à retirer l'eau d'un produit à l'aide de la solidification de l'eau puis une sublimation sous vide de la glace sans passage par l'état liquide. La vapeur d'eau (ou de tout autre solvant) quitte le produit et on la capture par congélation à l'aide d'un condenseur, ou piège froid. La glace libre (interstitielle) est évacuée, sans effet d'ébullition (pas d'eau en phase liquide). Cette technique permet de conserver à la fois le volume, l'aspect et les propriétés du produit traité. Elle peut avoir lieu naturellement (séchage en montagne), ou, plus rapidement, dans un lyophilisateur.

**Bonus : eau supercritique** Mais, à une telle température,  $K_e$  change beaucoup et l'eau devient riche en H+ donc corrosive, ce qui détruit lentement les installations. C'est pourquoi on ne se sert de l'eau supercritique qu'en recherche fondamentale.

↓ Pour formaliser le fait que la coexistence de plusieurs phases a lieu sur des courbes d'équilibre, qui sont des objets à 1 dimension, contre le diagramme de phase qui est à 2 dimensions, on introduit en thermodynamique le concept de variance.

**Définition : Variance**  $\triangleleft$  Grécias La variance d'un système est le nombre de paramètres intensifs et indépendants qui caractérisent cet état. Autrement dit, c'est le nombre maximum de paramètres que l'opérateur peut fixer librement sans rompre l'équilibre. Dans un diagramme de phase, on distingue :

- Les zones où une seule phase est présente, qui ont une variance de 2.
- Les courbes d'équilibre entre deux phases, qui ont une variance de 1.
- Le point (unique!) d'équilibre entre trois phases, qui a une variance nulle

**Interprétation du bouillon de Franklin sur la diagramme de phase**  $\triangleleft$  Cours de M. Melzani, avec diagrammes!  $\color{red}$  En fait c'est délicat à interpréter car le système n'est pas toujours à l'équilibre. On interprète avec des flèches le bouillon de Franklin sur le diagramme de phase

- Point 1. On a fait bouillir de l'eau à pression ambiante. Lorsque le ballon est bouché et retourné, il y a une phase liquide, et au dessus une phase riche en vapeur d'eau. Le système est donc à l'équilibre liquide-vapeur, sur la courbe  $p_{sat}(T)$  à  $p_{sat} = 1$  bar.
- Point 2. On verse de l'eau froide du coté du gaz : ceci refroidit la vapeur, et elle se liquéfie en partie. la vapeur se liquéfie, ceci fait diminuer la pression dans le ballon. On a alors un état qui n'est pas à l'équilibre : on a du liquide et de la vapeur mais on est en dehors de la courbe  $p = p_{sat}(T)$ .
- Point 3. Le système relaxe vers l'équilibre thermodynamique donc vers la courbe  $p = p_{sat}(T)$ . Pour cela, il faut qu'il augmente sa pression : ceci se fait à l'aide de l'ébullition, qui refait passer de l'eau liquide à l'état gazeux et augmente ainsi le nombre de mole de gaz, et donc la pression dans le ballon. L'ébullition étant endothermique, ceci fait diminuer la température et aide donc également à rejoindre la courbe de saturation. Le système retourne donc sur la courbe  $p = p_{sat}(T)$  et l'ébullition cesse.

**Détermination de variance**  $\neq$  fiche Laura. Pour calculer une variance, on donne une méthode générale. On fait le bilan : paramètres intensifs-relations les reliant. Il y a donc des relations entre paramètres intensifs lorsqu'il y a coexistence, comme les équilibres chimiques (sauf qu'ici ce sont des équilibres physiques).

↓ Comment déterminer théoriquement une variance ? Quelles sont les relations qui existent ?

### 1.3 Aspects thermodynamiques

On met tout cela sur transparent pour gagner du temps

On étudie ici un système fermé contenant une quantité de matière totale  $n_0$  d'un corps pur, qui peut être divisé en deux phases notées  $A$  et  $B$ . La quantité de matière dans chaque phase  $n_A$  et  $n_B$  est variable. Or, pour un système dont la quantité de matière évolue à  $T$  et  $P$  fixés, on sait que la variation d'enthalpie libre est donnée par  $dG_i = dn_i \mu_i^*$  où  $i$  désigne la phase considérée, et  $\mu_i^*$  est le potentiel chimique du corps pur dans cette phase. Ici, on a donc une variation de l'enthalpie libre totale donnée, par additivité, par

$$dG = dn_A \mu_A^* + dn_B \mu_B^*$$

Le système étant fermé, on a  $n_A + n_B = n_0 \Rightarrow dn_A + dn_B = 0$  : toute la matière qui part d'une phase va dans l'autre. On a donc finalement

$$dG = (\mu_A^* - \mu_B^*) dn_A$$

Cette relation nous permet de comprendre (et donc de prédire) un peu mieux le diagramme de phase vu précédemment. En effet, à  $T$  et  $P$  fixés, on sait que  $G$  est le bon potentiel thermodynamique pour décrire le système : l'évolution va donc se faire de manière à minimiser  $G$ . Trois cas sont alors possibles :

- Si  $\mu_A^*(T, P) > \mu_B^*(T, P)$ , la minimisation de  $G$  va entraîner  $dn_A < 0$  : la phase  $A$  va se vider au profit de la phase  $B$ . Les potentiels chimiques étant des variables intensives, qui ne peuvent donc dépendre que de variables intensives, cet inégalité ne va pas changer lorsque la quantité de matière dans chaque phase change. La phase  $A$  va donc entièrement disparaître.
- Si  $\mu_A^*(T, P) < \mu_B^*(T, P)$ , la phase  $B$  va entièrement disparaître au profit de  $A$ .
- Pour que les deux phases coexistent, il est nécessaire que les potentiels chimiques soient égaux,  $\mu_A^*(T, P) = \mu_B^*(T, P)$ .

#### Conséquence sur la variance

- Pour un système monophasé, les paramètres intensifs sont  $T, p$ , la variance est de 2.
- Lors d'un changement d'état où deux phases coexistent, cela entraîne donc une relation implicite entre  $T$  et  $P$ , ce qui explique la variance de 1 pour ces équilibres. Si la pression est fixée à la pression atmosphérique donc il ne reste plus de degrés de liberté, la température reste constante. En effet, la variance compte le nombre de paramètres intensifs indépendants. Ici, on a trouvé une relation entre  $T$  et  $P$ , qui constituaient nos deux variables intensives : elles ne sont plus indépendantes, et la variance est donc de 1.
- Lors d'un équilibre de 3 phases, on a deux équations d'égalité de potentiels chimiques, ce qui impose que  $T$  et  $P$  sont fixés de manière unique. *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...*

**Bonus : formule de Clapeyron** L'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre donne la formule de Clapeyron.

Maintenant que l'on a bien compris ce qu'il fallait étudier pour un système composé d'un unique composant, on va se pencher sur le cas d'un mélange contenant deux composants, appelé mélange binaire. On revient sur la manip d'intro. On voit que l'eau liquide a changé d'état, alors que l'eau avec du sel est restée telle quelle.

## 2 Diagrammes binaires solide/liquide : miscibilité totale

**Définition : mélange binaire**  $\triangleleft$  Grécias. Un mélange binaire est un mélange de deux corps purs non réactifs entre eux.

Les solides et les liquides peuvent être miscibles ou non miscibles entre eux. Nous allons commencer par étudier le cas (le plus simple ?) de la miscibilité totale.

### 2.1 Variance d'un système binaire à miscibilité totale

**Miscibilité totale** Le cuivre ( $Z=28$ ) et le nickel ( $Z=29$ ) sont miscibles à l'état solide et à l'état liquide. Ils sont proches dans le tableau périodique. *Exemple : laiton Cu-Zn, Cu-Ni, Ag-Cu, Ag-Au, Cu-Au (point indifférent) à relier avec leur proximité dans le tableau périodique. Mais ce n'est pas toujours le cas. Dans le laiton, l'ajout de zinc abaisse la température du point de fusion de l'alliage ainsi que sa conductivité électrique, mais en augmente la dureté et la résistance mécanique*

#### Courbe d'analyse thermique Cuivre/Nickel

On montre la courbe sur diapo. Lorsque le cuivre et le nickel sont purs, on voit un plateau de changement d'état. Lorsqu'ils sont mélangés, on voit qu'il y a des ruptures de pentes lors de l'apparition du solide et la disparition du liquide, mais pas de plateau. Cela signifie donc que la variance n'est pas égale à 1 dans ce système.

**Bonus : modèle des courbes d'analyses thermiques**  $\triangleleft$  Fosset. En faisant un modèle conducto-convectif des transferts de chaleur, la température évolue en exponentielle décroissante (ordre 1). Sur des temps courts, c'est une évolution linéaire. Pendant la cristallisation, il faut prendre en compte un terme source de chaleur latente. Il faut refroidir assez vite pour observer une rupture de pente (c'est mieux dans un bain eau-glace qu'à l'air), sinon cela commence à ressembler à une exponentielle, on risque de ne plus détecter les ruptures de pente.

Vérifions-le à l'aide d'une analyse de variance.

**Variance d'un mélange binaire à miscibilité totale**  $\triangleleft$  Fosset PSI p220. Combien de paramètres intensifs indépendants faut-il pour décrire notre système en général ? Par rapport au corps pur, la composition du mélange joue un rôle. On introduit les fractions molaires/massiques.

- Si une seule phase est présente, on a 4 variables intensives ( $T, P, x_1, x_2$ ) et une relation entre eux ( $x_1 + x_2 = 1$ ) la variance est donc de 3
- Si deux phases sont présentes (solide et liquide, à miscibilité totale), on a 6 variables intensives ( $T, P, x_1^l, x_2^l, x_1^s, x_2^s$ ) mais quatre relations entre elles :  $x_1^l + x_2^l = 1, x_1^s + x_2^s = 1, \mu_1^l = \mu_1^s, \mu_2^l = \mu_2^s$ . On a donc une variance de 2 dans ce cas.

**Conclusion** Le changement d'état isobare d'un corps pur se fait à température constante. Le changement d'état isobare d'un binaire se produit sur un intervalle de température.

## 2.2 Diagramme binaire en miscibilité totale

**Définition : diagramme binaire** Un diagramme binaire est une représentation graphique donnant les propriétés d'équilibre d'un mélange binaire.

**Diagramme binaire** Comment peut-on alors représenter les états d'équilibre sur un diagramme? On a vu que la variance est de 2 ou 3. En général, il faudrait un diagramme 3D, par exemple  $(T, P, x_1)$  sur lequel des surfaces 2D viendraient indiquer les équilibres entre deux phases. Puisque la 3D n'est pas particulièrement pratique à représenter, on va très souvent n'utiliser que des coupes 2D dans ce graphe, par exemple en se plaçant toujours à  $P$  fixée. *Souvent,  $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ , sauf en géochimie où les pressions sont supérieures. Mais l'effet de la pression est moindre pour les phases condensées, objets de notre étude.* On a alors un diagramme 2D  $(T, x_1)$  à  $P$  fixée : le diagramme binaire.

**Diagramme binaire expérimental** On montre la correspondance entre courbes d'analyse thermique et diagramme de phase. sur l'exemple du Cu-Ni page 5 de <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/diagramme/site/html/cours.pdf> Comme pour le corps pur, faire des courbes d'analyse thermique permet de cartographier l'espace des phases. Ici, à pression fixée, on peut reporter sur le diagramme  $(T, x)$  les zones de phase liquide solide ou diphasées.

↓ On va maintenant justifier théoriquement l'existence de ces courbes avec une analyse de variance.

**Solidus, liquidus** A pression fixée, la variance réduite est de 2 pour un système monophasé et de 1 pour un système diphasé. Il existe donc des courbes  $T(x_{l,coex}^1)$  et  $T(x_{s,coex}^1)$  correspondant à la coexistence des deux phases : le liquidus et le solidus.

Le liquidus  $T(x_{l,coex}^1)$  donne la composition  $x_{l,coex}^1$  de la phase liquide à température donnée. Le liquidus  $T(x_{s,coex}^1)$  donne la composition  $x_{s,coex}^1$  de la phase solide à température donnée.

On pourrait recopier l'allure du binaire sur transparent pour ajouter les domaines au fur et à mesure. Cela permet surtout de faire les solidus/liquidus en une couleur et d'indiquer en abscisse les trois natures :  $x^1$ ,  $x_{s,coex}^1$  pour le solidus avec le même code couleur et  $x_{l,coex}^1$  pour le liquidus avec le même code couleur, cf. diapo pour l'inspiration, mais vaut mieux le faire en live.

### Allure du diagramme, théorème de l'horizontale

- En abscisse, on indique les fractions molaires ou massique. En  $x = 0$  et en  $x = 1$ , ce sont les corps purs. En fait, l'abscisse a trois natures différentes. Elle peut être une fraction molaire (de A ou de B), dans la phase liquide ou dans la phase solide. Elle peut aussi être une fraction molaire globale traduisant la composition de l'ensemble du système.
- En ordonnée, on indique la température. En  $x = 0$  et en  $x = 1$ , on lit la température de fusion des corps purs.
- La miscibilité totale à l'état liquide implique une phase liquide homogène ou solution liquide. La miscibilité totale à l'état solide implique une phase solide homogène ou solution solide *aussi appelé alliage*. **On rajoute les phases.**
- La partie du diagramme correspondant à un système biphasé est celui dans le fuseau. Un point  $(T, x)$  dans ce fuseau ne décrit que partiellement le système car il n'existe pas de phase correspondant à cette composition globale : les compositions des deux phases en présence se lisent sur des courbes solidus/liquidus. Les courbes d'équilibre sont le liquidus et le solidus . **Lecture du diagramme de phases** Pour un système biphasique, on lit la composition du système (espèces en présence et composition quantitative) en regardant l'intersection de l'horizontale avec les courbes de phase ("théorème de l'horizontale"). **On insiste : à composition globale fixée, choisie par l'expérimentateur lorsqu'il mélange du Cu et du Ni, le système se déplace sur une verticale. A température fixée, il faut regarder l'horizontale. On lit la composition sur le solidus et liquidus, mais la nature de l'abscisse change, c'est la fraction en phase liquide ou solide qu'on regarde en abscisse.**
- *Cu et Ni sont à côté dans le tableau périodique (Au et Ag même colonne). On observe un diagramme en forme de fuseau. Le fuseau est étroit car c'est proche du mélange idéal.*

↓ On a va faire le lien entre les courbes d'analyse thermique et les diagramme binaires.



**Lien entre les courbes d'analyses thermiques et le diagramme binaire** Supposons qu'on parte d'une composition massique globale initiale  $x_0 = 0.65$  : 65% de cuivre et de 35% de nickel.

- Le mélange initialement liquide refroidit. La composition du liquide est constante égale à  $x_0$ , jusqu'à ce qu'on atteint le point du liquidus qui correspond à cette composition.
- A l'atteinte du liquidus, les premiers cristaux d'une phase solide apparaissent. **Le liquidus est donc le lieu d'apparition/disparition du premier cristal** Sur la courbe d'analyse thermique, cela se traduit par une rupture de pente : la cristallisation est exothermique  $\rightarrow$  la pente est plus faible pendant une cristallisation. La phase liquide a toujours une composition proche de  $x_0$ , alors que la phase  $\alpha$  solide est de composition beaucoup plus riche en nickel. L'intersection de la barre isotherme avec le liquidus permet de déterminer cette composition.
- La température continuant à s'abaisser, le mélange cristallise de plus en plus. La composition de la phase liquide suit le liquidus puisque le système est à l'équilibre entre plusieurs phases. Ainsi, le liquide s'appauvrit en nickel et s'enrichit en cuivre **On fait des flèches, cf. diapo**. La phase solide suit le solidus et s'appauvrit aussi en nickel et s'enrichit en cuivre.
- Lorsque la température atteint celle du solidus, les dernières traces de phase liquide se solidifient. La phase solide  $\alpha$  a rejoint la composition initiale  $x_0$ . Lorsque la température de AB est inférieure au solidus, il n'existe qu'une seule phase, une phase solide  $\alpha$ , homogène sur l'ensemble de l'alliage et de composition  $x_0$ .  $c_p^{solide} < c_p^{liq}$  en général et  $c_p T \sim P \cdot t$  ( $P$  la puissance apportée)  $\rightarrow$  la pente est plus raide pour les phases solides. *En effet, un gaz stocke principalement de l'énergie sous forme d'énergie cinétique de translation. Un solide stocke l'énergie sous forme vibrationnelle. Un liquide stocke de l'énergie des deux manières. Comme la température reflète l'énergie cinétique de translation (ou tout autre mode de stockage) et que le liquide peut répartir l'énergie sous plus de formes, sa capacité calorifique est plus élevée. En effet, il faut apporter plus d'énergie pour augmenter l'énergie cinétique.*

De manière générale, on observe des ruptures de pente à l'apparition/disparition d'une phase. Il y a possibilité de métastabilité, surfusion. *Lorsque le processus de cristallisation débute et sa vitesse peut être suffisamment rapide pour que le dégagement de chaleur se traduise par une remontée de température.* Dans ce cas, il faut effectuer une extrapolation de droites.

**Bonus : méthodes d'analyse thermique** La diffusion lente dans les solides fait que l'équilibre thermodynamique est difficilement atteint dans les solides.

*Méthodes calorimétriques* (i) Analyse thermique différentielle (DTA). On apporte la même énergie par unité de temps à l'échantillon et à un solide de référence. En comparant les températures, on détecte les processus endo/exothermiques. (ii) Calorimétrie différentielle à balayage. (DSC) On mesure l'énergie par unité de temps à apporter pour imposer une évolution (généralement linéaire) de la température et on compare avec une référence.

*Méthodes spectroscopiques* (i) Microscopie optique. On polit la surface et on observe à l'aide d'un microscope optique. Les phases de nature différente ont des pouvoirs réflecteurs différents. Si plusieurs phases coexistent, la surface apparaît comme une mosaïque. La mesure des surfaces respective et la connaissance de la composition globale permettent un traitement quantitatif. (ii) Diffraction des rayons X. L'analyse des structures par diffraction des rayons X permet d'accéder aux paramètres géométriques (angles et distances). Dans le cas de formation de phases solides homogènes (alliage par substitution), si le solide étudié est homogène (= une seule phase solide présente), l'étude de la figure de diffraction permet la mesure des paramètres géométriques et montre une évolution continue du paramètre de maille avec la composition de la phase. La figure de diffraction est en revanche profondément modifiée lorsqu'une seconde phase apparaît, c'est-à-dire lorsque le solide étudié est en fait un mélange de deux phases de structures différentes.

**Bonus : diagramme à point indifférent** Le mélange Au-Cu s'écarte du mélange idéal. Les interactions entre les deux corps purs ne sont pas négligeables. Il y a un point indifférent : le changement d'état se fait à P et T constant, le liquide et le solide ont la même composition. Pour le différentiel d'un corps pur, on pourrait changer P. *Théorème de Gibbs-Konovalov : Si le liquidus possède un extremum, celui-ci est commun au solidus.*

### 2.3 Utilisation du diagramme

**Informations du diagramme de phase** Les courbes du diagramme de phases déterminent (1) les limites de domaines dans lesquels peuvent exister des phases, (2) la composition et (3) les proportions de ces différentes phases.

*Présenter le plus tôt possible le théorème des moments car il permet une meilleure description des phénomènes qui se produisent lors d'un refroidissement dans la mesure où il permet de rendre compte de l'évolution des quantités des*

deux phases au cours de la transformation.

**Application 1 : trouver la composition du système, théorème des moments chimique**  $\nabla$  Fosset PSI. Le mélange est diphasé (divariant). A P fixé, si on fixe la température, la composition du mélange est fixée. Le théorème des moments relie les fractions molaires totales en B aux quantités de matières totales dans les phases  $L$ ,  $S$ . Pour le démontrer, on écrit la quantité de matière d'un constituant de deux manières (fraction molaire totale et somme des fractions molaires dans chaque phase) Remplacer A et B par un exemple concret :  $n_{Cu} = x_{Cu}(n^L + n^S) = x_{Cu}^L n^L + x_{Cu}^S n^S \rightarrow n^S/n^L = (x_{Cu}^L - x_{Cu})/(x_{Cu} - x_{Cu}^S)$ . Interprétation graphique/mécanique avec les leviers : la proportion de chaque phase est proportionnelle au bras de levier. On peut faire une application à un point qu'on choisit : par exemple ( $x = 0.5, T = 1300K$ ) où  $n^S/n^L \sim 1$ . Il y a répartition équitable entre les deux phases. On revient sur la courbe de refroidissement : au fur et à mesure qu'on refroidit, la phase solide s'enrichit.

**Bonus : application 2 : purification par fusion de zone** Wikipedia pour une présentation, Princeton pour l'interprétation avec le diagramme binaire et Grenoble pour un énoncé de TD. Vidéo : [https://youtu.be/ZAYAe\\_0imlo?t=82](https://youtu.be/ZAYAe_0imlo?t=82) La méthode de la zone fondue est une technique de purification des solides. Elle permet d'obtenir du silicium pur à 99,999% en masse. On va présenter son principe à partir du diagramme binaire vu précédemment. Supposons que l'on a un mélange solide de deux composés, l'un que l'on souhaite avoir pur (A) et l'autre qui correspond à des impuretés (B). Que se passe-t-il lorsque l'on fait chauffer une petite zone de cet échantillon? On crée alors une zone liquide riche en impuretés, tandis que la zone solide est appauvrie en impuretés. On déplace ensuite la zone liquide le long du matériau à purifier, et on la laisse recristalliser uniquement au bord. Le bord du matériau est alors riche en impureté, mais tout le reste a été appauvri en impuretés. En recommençant plusieurs fois, on peut obtenir un matériau extrêmement pur (chemin en "escalier"). C'est cette technique qui est utilisée par exemple en électronique, pour obtenir du silicium très pur permettant de faire des puces et autres transistors. *Le diagramme binaire est analogue à celui de la distillation, éventuellement fractionnée.*

**Application 3 : antigel dans les circuits de refroidissement, dans le lave vitres** Le glycérol ou l'éthylène glycol (ou éthane-1-2-diol) peut être utilisé dans la composition des liquides antigel dans les circuits de refroidissement des voitures. Le système de refroidissement de votre voiture régule sa température interne. Il l'empêche de geler en hiver et le moteur de surchauffer pendant toute l'année. La température de solidification est assez basse pour ne pas geler en hiver. D'autres produits tels que le lave-vitre peuvent mentionner des ingrédients antigel ou la possibilité de faire fondre la glace.

**Application 4 : électrometallurgie de l'aluminium** L'ajout d'un "fondant" pour rendre l'alumine liquide : en fait remplacer l'alumine seul par un mélange proche de la composition eutectique et liquide à une température bien inférieure à la température de fusion de l'alumine).

Jusqu'ici, nous avons considéré que les solides étaient miscible, on a pris que des éléments proches dans le tableau périodique. Que ce passe-t-il si on prend des éléments avec des propriétés très différentes ? Ils sont non miscibles. Quel est alors leur diagramme binaire ?

## 3 Diagrammes binaires solide/liquide : miscibilité partielle

### 3.1 Description du diagramme binaire

**Point eutectique** On s'intéresse au cas où les phases solides ne sont pas miscibles entre elles. Dans ce cas, il existe un moment dans le refroidissement où l'on va avoir un équilibre entre 3 phases : la phase liquide, et les deux phases solides non-miscibles. Cet équilibre a 3 phases est alors monovariant. On fait le calcul de variance en live, en considérant les solides comme seuls dans leur phase. Dans un diagramme à P fixé, on aura donc nécessairement un point d'équilibre des 3 phases, que l'on appelle point eutectique. Le diagramme correspondant est le suivant. On montre un diagramme binaire eau urée.

**Diagramme binaire eau-urée** On le montre et/ou on le dessine.

**Urée** L'urée  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  ou carbamide joue un rôle important dans le métabolisme des composés azotés chez les animaux et est la principale substance contenant de l'azote dans l'urine des espèces urotéliques comme les mammifères. L'urée est largement utilisée en agriculture comme engrais azoté. C'est également une importante matière première pour l'industrie chimique.

**Point eutectique** Au niveau du point eutectique, l'équilibre s'établit entre trois phases : une phase liquide d'une part, et deux phases solides d'autre part. Les compositions des 3 phases sont données par : les 2 extrémités du plateau eutectique (phases 1 et 2) et le point eutectique (phase 3).

**Courbe de refroidissement**  $\triangleleft$  Dunod Fosset. **On commente les courbes qu'on a préparées sur transparent** Pour l'expérience (1), lorsque la température atteint celle du liquidus, il y a apparition de cristaux de A pur : le point représentatif entre dans le domaine biphasique (liquide + A solide pur). Comme A seul cristallise, le liquide restant s'enrichit en B : le point représentatif de la composition de la phase liquide décrit l'arc correspondant du liquidus. Quand la température atteint celle de l'eutectique, la composition de la phase liquide est alors celle de l'eutectique et B solide apparaît. La cristallisation de A pur et de B pur est alors simultanée et dans des proportions qui assurent la constance de la composition de la phase liquide à la composition de l'eutectique. Lorsque la phase liquide disparaît, on observe le simple refroidissement des deux solides purs (A et B). Dans le cas de non-miscibilité à l'état solide, il y a toujours un palier horizontal lors de l'étude des courbes de refroidissement.

**Allure du diagramme binaire** Le liquidus est formé par les deux courbes se coupant au point eutectique. En toute rigueur, le solidus n'est composé que des portions verticales  $x = 0, x = 1$  (voir notes électroniques).

**Intérêt des alliages eutectiques** Le mot eutectique vient du grec "qui fond bien". Un des intérêts de ces alliages eutectiques est de pouvoir être utilisé en brasage. Le brasage est l'assemblage de deux matériaux à l'aide d'un métal d'apport ayant une température de fusion plus faible que celle des matériaux à assembler. En électronique, le métal d'apport était généralement constitué de 60% d'étain et de 40% de plomb en masse afin de produire un mélange presque eutectique (point de fusion inférieur à 190°C). En microélectronique, les puces en silicium peuvent être assemblées au support préalablement doré en utilisant l'eutectique Au-Si. L'intérêt du mélange eutectique est d'atteindre une température de fusion plus basse : contrairement au soudage, il n'y a pas fusion des bords assemblés *i.e.* les métaux de base à joindre ne fondent pas.

**Bonus : aspects microscopiques du mélange eutectique**  $\triangleleft$  **Fin de poly** *Les géologues remontent à la composition des roches en observant leur structure.* Microscopiquement, un mélange de composition eutectique est la juxtaposition microscopique de zones de composition  $\alpha$  (riche en A) et  $\beta$  (riche en B), qui sont les extrémités du palier eutectique. En fonction des composants, l'aspect d'un eutectique peut présenter différentes morphologies, en lamelles, en bâtonnets, en globules ou aciculaire. Le mécanisme de formation peut être expliqué de la façon suivante : un premier germe de cristallisation va se former à l'interface du liquide. Ce germe peut être par exemple très riche en argent  $\alpha$ . Pour atteindre la composition eutectique, il va rejeter le cuivre en excès dans son voisinage immédiat. Ce cuivre va à son tour se solidifier en phase  $\beta$  et rejeter alors l'argent en excès. Cet argent forme une nouvelle couche  $\alpha$ ... Cette succession alternée de solidification de deux types cristallins différents donne cet aspect caractéristique des alliages eutectiques.

**Bonus : aspect microscopiques des mélanges hypo/hypereutectiques**  $\triangleleft$  **Fin de poly** On voit des grains de nature  $\alpha$  et des grains semblables à l'alliage eutectique (remplacer  $\alpha$  par  $\beta$  si on est de l'autre côté).

**Bonus : dendrites** Au cours du refroidissement, les parois du moule sont les zones les plus froides, où habituellement débute la solidification. Cette solidification avance normalement selon un front unique et rejette et enrichit le liquide en contact avec du soluté. Parfois, une croissance localisée du front solide permet de percer cette couche enrichie de soluté pour se retrouver en contact à nouveau avec un liquide riche en solvant. Il y a alors rapidement cristallisation et ce relief va croître rapidement sous forme arborescente pour former des « dendrites ».

**Bonus : ségrégation** Pour qu'un alliage soit homogène, il est nécessaire que le refroidissement se produise lentement pour que la diffusion entre les différentes phases puisse se produire. Ainsi lors du refroidissement dans une transformation eutectique, lorsqu'une phase  $\alpha$  primaire se forme dans le liquide, la taille de ce solide fait qu'au cours de la solidification totale, l'extérieur peut diffuser mais le cœur de cet  $\alpha$  primaire conserve un gradient de concentration élevé en solvant.

**Application : salage des routes**  $\triangleleft$  Dunod PC page 269. L'adhérence des pneumatiques des véhicules est beaucoup plus faible sur la glace que sur le bitume. Afin d'éviter de nombreux accidents, les services d'entretien des routes dispersent sur les chaussées des quantités importantes de chlorure de sodium (ou d'autres sels) afin d'éviter la formation de glace lorsqu'il est prévu que la température devienne inférieure à 0 °C en milieu humide. La justification de cette action se comprend par l'analyse du diagramme binaire liquide/solide du système eau/chlorure de sodium **donné sur diaporama**. Comme la température de fusion du chlorure de sodium est beaucoup plus élevée que celle de l'eau, on se contente de tracer le diagramme binaire solide/liquide eau/chlorure de sodium pour des systèmes riches en eau. Il s'agit d'un diagramme avec eutectique pour la fraction massique 0,23 en chlorure de sodium, les deux solides pouvant se former étant l'eau à l'état solide ou l'hydrate (un composé défini) de formule  $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La température

de l'eutectique étant de  $-21^{\circ}\text{C}$ . Pour le traitement des routes en hiver. En fonction de la température annoncée, les services publics utilisent cette information pour choisir la quantité de sel : il ne faut dépasser l'eutectique sinon la température de fusion remonte. De plus, le salage ne fonctionne plus sous la température de l'eutectique de  $-21^{\circ}\text{C}$ . En Sibérie, la température atteint régulièrement  $-40^{\circ}\text{C}$ . Le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  forme un eutectique avec l'eau de  $-50^{\circ}\text{C}$  et sa dissolution est exothermique (peu commun). *En plus, on pourrait montrer comment le calculer avec la loi de la cryométrie mais c'est un peu hors programme. Comme la solubilité augmente avec la température, la loi de Van't Hoff donne que la dissolution est endothermique.*

**Application : impuretés et banc Kofler** Au banc Kofler, si on trouve une température de fusion plus faible, cela peut indiquer la présence d'impuretés.

**Bonus : applications de l'abaissement du point de fusion** Purification par fusion de zone, les fondants dans les verres, alliage étain-plomb utilisé en brasage.

Il arrive également parfois pour les solides que certaines compositions soient particulièrement favorisées, notamment si elles correspondent à des alliages stables entre solides. Du point de vue des diagrammes binaires, on parle alors de composés définis.

## 3.2 Composés définis

**Composé défini** Deux composés A et B peuvent s'associer pour former des phases solides nouvelles, dont la structure microscopique est profondément différente de celles des corps purs pris individuellement. Un composé défini est un corps correspondant à une nouvelle phase solide dont la structure est différente de celle des corps purs. Exemple :  $\text{MgZn}_2(\text{s})$ . Du point de vue des diagrammes binaires, un composé défini correspond à une ligne verticale à une composition donnée.

**Point commun et différence avec le corps pur** Un composé défini se comporte comme un corps pur, il fond à température fixée à pression constante. Mais à la différence d'un corps pur, il ne donne pas  $\text{MgZn}_2(\text{l})$  mais  $\text{Mg}(\text{l})$  et  $2\text{Zn}(\text{l})$ . On dessine une courbe de refroidissement

**Lecture du diagramme, modification du théorème des moments** Pour lire ce diagramme, on voit donc que les équilibres de phases se font entre des phases différentes : liquide et corps pur, ou liquide et composé défini, selon l'endroit où l'on est dans le diagramme. Il faut également faire attention à la règle des moments ! En effet, celle-ci provient de la conservation du nombre d'atomes d'un composé donné, donc si l'alliage contient (par exemple) 2 atomes du composé, la phase compte 2 fois plus...

**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.

**Intérêts des composés définis** Les composés définis ont une haute température de fusion. Ils peuvent avoir des propriétés électroniques de semi-conducteurs ( $\text{InSb}$ ,  $\text{GaAs}$ ). Ils sont durs et peuvent être utilisés dans les outils de coupe. Ils correspondent à des droites verticales dans le diagramme. Structure différente des corps purs (ex : transfert de proton dans phénol/aniline, liaison hydrogène  $\rightarrow$  liaisons plus faibles que les corps purs  $\rightarrow$  température d'ébullition plus basse).

**Variance à la fusion d'un composé défini** Composé défini à point de fusion congruent : quand il fond il donne une unique liquide de même composition. A sa fusion, la variance réduite est de 0 car : il y a  $C = 3$  constituants et  $\phi = 2$  phases et **2 relations** : l'équilibre chimique  $A_nB_m(\text{s}) = nA(\text{l}) + mB(\text{l})$  ET une relation de stoechiométrie  $nX_A^L = mX_B^L$ .

Point de fusion non congruent (reconnu avec un "T") : si on réchauffe le composé défini à partir d'une température où il est solide, on observe une fusion pour donner un nouveau solide et une phase liquide de composition donnée par le point péritectique (en bord de ligne triphasique). Attention, lors de la fusion d'un composé défini, il n'y a pas conservation de la quantité de matière  $\text{MgZn}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{Zn}_2$ . Donc on ne peut pas appliquer le théorème des moments en fraction molaire. Cependant, il y a conservation de la masse, on peut l'appliquer en fraction massique.

**Bonus : conglomérats et racémates**  $\triangleleft$  Dunod, analyse documentaire. Les mélanges d'énantiomères présentent différents types de diagrammes binaires solide-liquide. Selon l'allure générale du diagramme binaire solide-liquide du mélange, on distingue les solutions solides, les conglomérats et les racémates. Pour une solution solide, il y a miscibilité.

Pour un conglomérat, les deux énantiomères sont non-miscibles (diagramme binaire S/L non miscible). La température de fusion à l'eutectique  $x = 0.5$  est inférieure à celle des énantiomères. Pour un racémate, il y a un composé défini  $x = 0.5$ . La température de fusion est quelconque mais diminue localement en s'éloignant de l'eutectique. Microscopiquement, les phases solides des racémates sont constituées de cristaux achiraux (par association des deux énantiomères dans la maille cristalline). À la différence des conglomérats, les racémates sont des mélanges d'énantiomères non séparables par tri des cristaux.

**Bonus : différents types de composés définis** On distingue :

- les eutectiques : un eutectique fond à température constante, il se comporte comme un corps pur
- les eutectoides : comme l'eutectique sauf qu'une phase solide se transforme simultanément en deux nouvelles phases solides.
- les péritectiques : il y a une transformation solide A  $\rightarrow$  solide B + liquide AB à température constante
- les péritectoides : il y a une transformation solide A  $\rightarrow$  solide B + solide C à température constante.

## Conclusion

On a compris à l'aide de cette leçon qu'il existait une vraie différence de comportement entre le cas d'un mélange et les corps purs, à travers le concept théorique de variance et la mesure expérimentale de courbes d'analyse thermiques, qui assemblés, donnent le diagramme binaire. On peut exploiter ces informations à l'échelle industrielle : les alliages de métaux sont ainsi utilisés depuis des millénaires pour leurs propriétés bien différentes des métaux purs. Par exemple, rajouter du carbone (moins de 2%) dans le fer donne l'acier et permet d'améliorer ses propriétés mécaniques.

**Application dans les voitures** Le glycérol ou l'éthylène glycol (ou éthane-1-2-diol) peut être utilisé dans la composition des liquides antigels dans les circuits de refroidissement des voitures. Le système de refroidissement de votre voiture régule sa température interne. Il l'empêche de geler en hiver et de surchauffer pendant toute l'année. Avec l'huile de moteur, le liquide de refroidissement/antigel est le liquide le plus important de votre véhicule. En effet, si l'un d'eux venait à manquer, le moteur pourrait connaître des pannes irréparables. C'est pour cette raison qu'il est important de vérifier le niveau du liquide de refroidissement/antigel tout au long de l'année. La température de solidification est assez basse pour ne pas geler en hiver. D'autres produits tels que le lave-vitre peuvent mentionner des ingrédients antigels ou la possibilité de faire fondre la glace.

**Ouverture** On peut étendre le formalisme aux diagrammes binaires liquide/vapeur. On peut aussi parler des applications qu'on a pas mentionnées (fondants), parler des alliages, leurs propriétés mécaniques, des aspects microscopiques...

## Compléments

### Questions

- **Variété allotropique** Qu'est-ce qu'une variété allotropique ? Variété d'un corps simple ayant la capacité d'exister sous plusieurs formes moléculaires (cis/trans...) ou cristallines différentes. Exemples ? Carbone diamant, carbone graphite. Eau a une vingtaine de variétés allotropiques. Représentations sur le diagramme d'état ? [https://fr.wikipedia.org/wiki/Allotropie#/media/Fichier:Diagramme\\_Etat\\_S\\_simplifi%C3%A9.tif](https://fr.wikipedia.org/wiki/Allotropie#/media/Fichier:Diagramme_Etat_S_simplifi%C3%A9.tif) Peut-on avoir un équilibre entre plusieurs variétés allotropiques, la phase gazeuse et la phase liquide ? Il faudrait compter la variance, elle serait négative donc ce n'est pas possible.
- **Diagramme de l'eau** Vous avez tracé une droite pour l'équilibre solide-liquide, est-ce que c'en est vraiment une ? Pourquoi ? Il faut regarder la formule de Clapeyron. Plus haut la courbe de fusion fait un virage à droite. A part la glace qui flotte, d'autres cas où intervient les propriétés spécifiques de la masse volumique de l'eau : cryoclasticité : les roches/batiments sont endommagés par les cycles gel dégel.
- **Diagramme eau/sel** ? Dans le diagramme binaire eau-sel, qu'a-t-on dans la partie en bas "solide" ? (de la glace avec dedans des cristaux de sels, puisque non miscibles) Vous avez utilisé dans la démo de Clapeyron une relation entre l'enthalpie standard et la différence des volumes molaires, vous pouvez la démontrer ? Sur le diagramme à deux fuseaux, vous pouvez indiquer la nature de chaque phase dans chaque partie. Dans le cas des solides non miscibles, où sont le solidus et le liquidus ?

- **Salage des routes** Comment faire un mélange réfrigérant ? Pourquoi la température baisse-t-elle dans ce mélange ? L'ajout de sel sur les routes verglacées fait-elle baisser aussi T ? La dissolution de NaCl est-elle endo ou exothermique ? Influence sur le salage des routes ? Comme la solubilité augmente avec la température, la loi de Van't Hoff donne que la dissolution est endothermique. Est-ce qu'on peut saler les routes en Sibérie ? Non trop froid comparé à la température de l'eutectique.
- L'abaissement cryoscopique dépend-il de la nature du sel ? Pas la loi de la cryométrie.
- Pourquoi la température de fusion d'un solide impur est-elle inférieure à celle du produit pur ?
- **Analyse thermique** Expliquez le phénomène de surfusion sur les courbes de refroidissement. Barrière énergétique due à la tension de surface. Dans quelles hypothèses on se place pour le tracé de ces courbes ? Perte thermique constante. Pourquoi la température remonte ? Pourquoi la droite solide/liquide est beaucoup plus pentue que les deux autres courbes. Pourquoi la vitesse de refroidissement diminue-t-elle quand un solide apparaît ? La cristallisation est exothermique. De plus, en général,  $C_{p,liquide} > C_{p,solide}$ . Le refroidissement du solide a tendance à être plus rapide que celle du liquide. Pourquoi les courbes d'analyse thermique sont-elles constituées de segments de droite ? temps courts, tout ressemble à une droite. Pourquoi les pentes sont-elles différentes ?  $C_p$ , cristallisation exothermique. Pourquoi dans la courbe expérimentale c'est pas une droite ? Exponentiel, ou pas des pertes constantes. Quelle est la différence entre un eutectique et un corps pur sur une courbe d'analyse thermique ? (Je pense qu'ils attendaient juste la différence de température du palier).
- Est-ce ça pose problème de refroidir à température ambiante pour la courbe d'analyse thermique de l'étain ? Cela commence à ressembler à une exponentielle, on risque de ne plus détecter les ruptures de pente. Est-ce que ça donnerait la même chose en refroidissant dans la glace ? Comment le delta Q/dt doit-il être ? assez grand pour voir les ruptures de pente.
- **Lyophilisation** Habituellement dans le cas dans un séchage atmosphérique, on fait le passage liquide vers vapeur. La lyophilisation consiste à passer par l'état solide et d'effectuer une sublimation. Comment fait-on des aliments lyophilisés ? La lyophilisation consiste à retirer l'eau d'un produit à l'aide de la surgélation puis une sublimation sous vide de la glace sans passage par l'état liquide. La vapeur d'eau (ou de tout autre solvant) quitte le produit et on la capture par congélation à l'aide d'un condenseur, ou piège froid. Cette technique permet de conserver à la fois le volume, l'aspect et les propriétés du produit traité. Elle peut avoir lieu naturellement (séchage en montagne), ou, plus rapidement, dans un lyophilisateur.
- **Fraction molaire/massique** démonstration pour passer de la fraction molaire à la massique - redémonstration d'un morceau de Clapeyron (que j'avais juste décrit à l'oral)
- Possibilité d'une coexistence de plusieurs phases solides d'un même corps pur ? Oui Allotropie.
- **Notations** Vous avez noté la fraction massique avec un x, est-ce une bonne idée ? Vous avez choisi de noter les constituants A et B, les phases alpha et beta, je trouve que c'est une très mauvaise idée. Etes-vous sûr de votre relation de Clapeyron ? Comment s'utilise-t-elle ?
- **Urée, diagramme eau/urée** Quelle est la formule brute de l'urée ? Pouvez-vous tracer la molécule au tableau ? Qu'est-ce que le solidus ? Tracer le pour ce que vous avez appelé une non-miscibilité à l'état solide (il est confondu avec les axes et c'est le plateau ?)
- **Diagramme liquide/vapeur** Distillation fractionnée ? Equivalent des eutectique ? Point indifférent ? Hétéroazéotrope, homoazéotrope.
- **Mélange idéal** Qu'est-ce qu'un mélange idéal ? Les interactions sont identiques.
- **Potentiel chimique** Pendant le changement d'état du corps pur, comment savez-vous que les courbes du potentiel chimique en fonction de la température ou de la pression ont des pentes croissantes (ou décroissantes) ? Regarder entropie molaire et volume molaire. Quelle est l'unité du potentiel chimique ? Dans le cas du mélange idéal, comment s'exprime le potentiel chimique de l'une quelconque des espèces à l'intérieur du fuseau ?  $\mu_{L,1} = \mu_{L,1}^o + RT \ln x_{L,1}$  Qu'est-ce qui vous permet de relier la courbe du potentiel chimique en fonction de la température à la chaleur latente de changement d'état ? Formule de Clapeyron ?
- **Théorèmes des diagrammes binaires** Expliquez le théorème de l'horizontale. -Comment le théorème des moments chimiques s'exprime-t-il pour un graphique en fraction massique ?
- **Pédagogie** Justifiez pédagogiquement d'avoir montré des diagrammes binaires avant des courbes d'analyse thermique.
- Qu'est-ce qu'une grandeur intensive ? définition physique, et pas par la négative -du genre "grandeur qui NE dépend PAS de la quantité de matière".

- Comment observer un point triple au lycée? un fluide supercritique?
- Pourquoi peut-on observer simultanément et dans les mêmes conditions (P,T) du graphite et du diamant? Le diamant est métastable.
- **Origine du terme « moments » dans le théorème du même nom?**
- Principe de la distillation
- Qu'est-ce qu'un mélange idéal? - Comment calculez-vous la variance d'un mélange à deux constituants sous plusieurs phases? - [Sur la courbe d'analyse thermique dans le cas des solides non miscibles]: pouvez-vous décrire ce qu'il se passe concrètement à chaque phase? - Pourquoi les courbes d'analyse thermique sont-elles constituées de segments de droite? Pourquoi les pentes sont-elles différentes? Pourquoi dans la courbe expérimentale c'est pas une droite? - Pendant le changement d'état du corps pur, comment savez-vous que les courbes du potentiel chimique en fonction de la température ou de la pression ont des pentes croissantes (ou décroissantes)? Comment pouvez-vous prévoir de quel côté du changement d'état les pentes sont les plus grandes? Qu'est-ce qui vous permet de relier la courbe du potentiel chimique en fonction de la température à la chaleur latente de changement d'état? - Qu'est-ce qu'un composé défini (comme j'avais pas eu le temps de l'aborder)? - Dans le cas des solides non miscibles, où sont le solidus et le liquidus? - Quelle est l'unité du potentiel chimique? - Dans le cas du mélange idéal, comment s'exprime le potentiel chimique de l'une quelconque des espèces à l'intérieur du fuseau?
- Notion de variétés allotropiques? Exemples? Représentations sur le diagramme d'état? Peut-on avoir un équilibre entre plusieurs variétés allotropiques, la phase gazeuse et la phase liquide? Vous avez tracé une droite pour l'équilibre solide-liquide, est-ce que c'en est vraiment une? Pourquoi? Dans le diagramme binaire eau-sel, qu'a-t-on dans la partie en bas "solide"? (de la glace avec dedans des cristaux de sels, puisque non miscibles) Est-ce qu'on peut saler les routes en Sibérie? Vous avez utilisé dans la démo de Clapeyron une relation entre l'enthalpie standard et la différence des volumes molaires, vous pouvez la démontrer? Sur le diagramme à deux fuseaux, vous pouvez indiquer la nature de chaque phase dans chaque partie?
- expliquez le phénomène de surfusion sur les courbes de refroidissement. Dans quelles hypothèses on se place pour le tracé de ces courbes? Pourquoi la température remonte? Comment fait-on des aliments lyophilisés? Pourquoi la droite solide/liquide est beaucoup plus pentue que les deux autres courbes? Pourquoi avoir fait l'analyse de la variance du mélange binaire AVANT de regarder les courbes de refroidissement? Est-ce que ce n'est pas un peu bof sur le plan pédagogique?
- Vous avez donné deux formules pour la variance, laquelle un élève devrait-il retenir? (pas celle appliquée aux mélanges binaires)
- démonstration pour passer de la fraction molaire à la massique - redémonstration d'un morceau de Clapeyron (que j'avais juste décrit à l'oral) - possibilité d'une coexistence de plusieurs phases solides d'un même corps pur? (idem pour solides et gaz) - à part la glace qui flotte, d'autres cas où intervient les propriétés spécifiques de la masse volumique de l'eau - calculs de variances à plusieurs endroits (qu'est-ce qui est habituellement fixé?) - reparler du lien entre courbes de refroidissement et construction du diagramme binaire - pourquoi a-t-on des surfaces pour les domaines monophasés et des lignes pour les domaines diphasés dans le P/T?
- Nter la fraction massique avec un x, est-ce une bonne idée? Etes-vous sûr de votre relation de Clapeyron? Comment s'utilise-t-elle? Qu'est-ce que le solidus? Tracer le pour ce que vous avez appelé une non-miscibilité à l'état solide. Pouvez-vous revenir sur le calcul de la variance? Qu'est-ce que la variance? Pourquoi la pente p(T) pour l'équilibre solide liquide de l'eau est-elle décroissante? (J'ai parlé de structure lacunaire de la glace) Vous pensez vraiment qu'un élève comprendrait un tel argument? (J'ai donc parlé des icebergs ...) Quelle est la formule brute de l'urée? Pouvez-vous tracer la molécule au tableau? Qu'est-ce qu'un composé défini?
- Retour sur la variance et la notion de système physico-chimique. Questions sur le mélange eau/éthanol (10 + 10 ≠ 20) au niveau microscopique. Retour sur la distillation fractionnée : On obtient 100% d'éthanol à la fin? Comment faire pour en avoir 100%?
- Qu'est-ce qu'un corps pur? Qu'est-ce que le potentiel chimique? T, p, n sont des variables intensives ou extensives? Variance : compter toutes les variables, seulement les intensives? "Analogie" intensif à la quantité de matière? (fraction molaire) 🍷 **Je suis élève de prépa, pourquoi utiliser le potentiel chimique et pas  $\Delta rG$ ? parce qu'ici y a pas de réaction chimique!** Pourquoi  $dG$  et pas  $\Delta G$ ? Réexpliquer la cristallisation fractionnée? Autre exemple de binaire et application ressemblant à la cristallisation fractionnée? Point indifférent, eutectique?
- Expliquez le théorème de l'horizontale. -Comment le théorème des moments chimiques s'exprime-t-il pour un graphique en fraction massique? -Interprétez la montée en température à la fin de la surfusion. -Quelle est la différence entre un eutectique et un corps pur sur une courbe d'analyse thermique? (Je pense qu'ils attendaient

juste la différence de température du pallier). -Est-ce ça pose problème de refroidir à température ambiante pour la courbe d'analyse thermique de l'étain ? Est-ce que ça donnerait la même chose en refroidissant dans la glace ? Comment le  $dQ/dt$  doit-il être ? -Justifiez pédagogiquement d'avoir montré des diagrammes binaires avant des courbes d'analyse thermique. -Qu'est-ce qu'une grandeur intensive (ils voulaient une définition physique, et pas par la négative -du genre "grandeur qui NE dépend PAS de la quantité de matière").

## Commentaires

- Deux constituants dans une seule phase correspondent à une variance générale de 3 (à P fixée, on peut choisir indépendamment la température et la composition de cette phase). Les systèmes monophasés correspondent à des vraies surfaces. Deux constituants simultanément présents dans deux phases correspondent à une variance générale de 2. Donc, à P fixée, le choix de T impose les compositions de deux phases, se lisant sur les courbes (liquidus et solidus, théorème de l'horizontale). La partie du plan comprise dans le fuseau est une pseudo-surface (terme personnel et non officiel) correspondant à un système biphasé ; un point (T, x) dans ce fuseau ne décrit que partiellement le système car il n'existe pas de phase correspondant à cette composition globale : les compositions des deux phases en présence se lisent sur des courbes.
- Présenter le plus tôt possible le théorème des moments car il permet une meilleure description des phénomènes qui se produisent lors d'un refroidissement dans la mesure où il permet de rendre compte de l'évolution des quantités des deux phases au cours de la transformation.
- Applications possibles : Le salage des routes ou l'antigel dans les circuits de refroidissement.  
La purification par recristallisation  
L'électrometallurgie de l'aluminium (ajout d'un "fondant" pour rendre l'alumine liquide : en fait remplacer l'alumine seul par un mélange proche de la composition eutectique et liquide à une température bien inférieure à la température de fusion de l'alumine).
- On peut avoir besoin du potentiel chimique. On peut s'en passer en indiquant que l'équilibre d'une espèce entre deux phases correspond à une relation entre des paramètres intensifs.

## Passage

### Plan

Préparation : Diagramme binaire acide stéarique/acide benzoïque, prendre des points.

Niveau : CPGE. Prérequis : thermochimie, variance. I) Le corps pur 1) Définition 2) Potentiel chimique 3) Changement d'état II) Mélange binaire 1) Variance 2) Diagramme binaire 3) Application

I) 1) Définition du corps pur : matière constitué d'une seule espèce chimique. Deux types : corps pur simple : un seul élément au sens du tableau périodique, typ. gaz nobles. Corps pur composé, exemple : l'eau  $H_2O$ . 2) Potentiel chimique. Définition : dérivée partielle de l'énergie interne  $U$  par rapport à la quantité de matière. Grandeur intensive. En chimie, les conditions expérimentales sont généralement à température et pression fixée  $\rightarrow \mu = \partial G / \partial n_{T,P}$ . Si ce sont des conditions différentes, il faut changer de potentiel thermodynamique. Ex :  $\mu = \partial H / \partial n_{S,P} = \partial U / \partial n_{S,V}$ . Expression de la différentielle du potentiel chimique  $d\mu = V_m dP - S_m dT$  en partant de  $G = \mu N$  et  $dG = -SdT + VdP$ . Application au gaz parfait :  $\partial \mu / \partial P = V_m = RT/P$ . On intègre entre la pression standard et une pression  $P$ .  $\mu(T, P) - \mu^\circ(T) = RT \ln(P/P^\circ)$ . On reconnaît l'activité du gaz parfait. Généralisation à toute espèce :  $\mu_i(T, P) - \mu_i^\circ(T) = RT \ln(a_i)$ . 3) Changement d'état. Diapo avec le diagramme (P,T) générique. Le potentiel chimique va donner les frontières entre les phases. Calcul : équilibre entre deux phases : à l'équilibre,  $dG = 0$  donc  $\mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta dn_\beta = 0$  (T et P constants). A l'équilibre  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ . Egalité des potentiels chimiques entre les deux phases. Démonstration de la relation de Clapeyron, dans le cas de la vaporisation, pour la phase liquide, effet de la pression négligée. Sans intégrer,  $P = P^\circ \exp(\mu_l(T) - \mu_g(T)/RT)$ .

Transition ?

II) Mélange binaire. 1) Variance. Calcul pour un mélange binaire, à la main. 2) Diagramme binaire solide liquide. Dans le cadre du programme. Les propriétés thermodynamiques des phases condensées varient peu avec la pression donc on se place dans le cas d'un diagramme isobare. Sinon il faut du matériel plus sophistiqué que la verrerie de TP. Sur diapo, exemples typiques de diagrammes solide/liquide : idéal/eutectique. Solidus, liquidus. Construction : courbe de refroidissement, brisures de pente, plateau : variance réduite nulle.

Manip : acquisition avec un thermocouple. (TP acide stéarique/benzoïque). Modélisation par des droites, ne pas prendre les points près des ruptures : le capteur met du temps à se thermaliser, la température peut ne pas être homogène et celle mesurée par le capteur peut ne pas être représentative.

Théorème des moments : comme en thermodynamique (prérequis).

Application : ajout de sel aux routes : on diminue la température de liquéfaction du mélange. C'est plus générale : loi de la cryoscopie. En métallurgie, diagramme Fe/C (acier). En ajoutant du carbone, on solidifie le carbone et ça le rend plus résistant.

### Questions

Pourquoi on chauffe pas, au lieu de refroidir pour construire le diagramme ? Si deux solides sont miscibles, on va pas le voir si on les colle juste, il faut chauffer et refroidir le mélange.

Pentes de la courbe de refroidissement ? Proportionnel aux capacités calorifiques.

Est-ce que le flux de chaleur reçu par le système pendant le refroidissement est constant ?

Qu'est-ce qu'on utilise au Canada ou en Russie quand la température à  $-21$  Celcius *i.e.* en dessous de l'eutectique eau/sel ? Chlorure de césium, chlorure de calcium. Ça pollue beaucoup le césium.

Est-ce qu'on peut prévoir que les deux solides sont non miscibles ? Dans l'exemple ? Pour or/argent ? Même valence ?

En traçant  $P(x)$  en iso-T, est-ce que l'allure du diagramme change ? Les fuseaux sont inversés.

Quand on voit un plateau, comment on fait pour savoir si on a un plateau eutectique ou un corps pur ? On modifie la pression et on voit si ça change.

Autre définition du potentiel chimique, autre qu'avec les dérivées partielles des potentiels thermo ?

Est-ce que l'expression donnée du potentiel chimique est la plus générale possible ?

Exemple qui illustre l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un corps pur ? La fabrication du diamant.

Avantage d'utiliser fraction molaire plutôt que massique ? Au programme, plutôt massique car calcul direct expérimentalement : on le pèse à la balance.

Qu'est ce qu'un composé défini ? Les composés définis sont des composés solides 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 peut citer comme exemple  $MgZn_2$ . Le composé défini a une stoechiométrie bien définie. Le solide  $MgZn_2$  fond à une température constante et le liquide a la même composition que le solide mais il n'est pas constitué de particules de  $MgZn_2$  mais de particules de zinc et de magnésium. Le cuivre (Cu) et l'étain (Sn) forment aussi des composés définis. A la fusion, on trouve 1 solide, le composé défini, au lieu de 2 pour le point eutectique.

Applications : Iceberg : eau douce.

Vous êtes confronté au nouveau programme et vous ne l'aimez pas. Que faire ? Exprimer mécontentement aux syndicats. Les élèves d'abord même si ça réduit la qualité de l'enseignement si on y croit moins. Mais liberté pédagogique permet de se l'approprier. Il ne faut pas le faire disparaître aux élèves.

Checker le programme avant de passer pour contester si un jury dit que le potentiel chimique n'est pas au programme.

Pour une miscibilité totale, il faut des rayons métalliques du même ordre de grandeur et des structures cristallines identiques.

## Commentaires

Nous : prendre plus d'exemples concrets ? Pentes du diagramme ?

Qu'est-ce qui est important pour l'élève ? Lecture du diagramme, différence entre corps pur et mélange, typ. sur l'allure des courbes d'analyse thermique.

Alliage d'insertion, de substitution.

Ouverture : pour les PSI, utilité des diagrammes solide liquide pour l'étude des alliages, leurs comportements, phénomènes de corrosion, caractéristiques mécaniques.

Alternative : partie sur la lecture des diagrammes.