

LC 20 : Corps purs et Mélanges binaires

Alexandre Pricoupenko

Niveau : PSI

Références :

Attention les diagrammes binaire en PSI ça date des "nouveaux programmes" de 2014!!

Grécias

Elément imposé : Tracer expérimentalement un (ou une partie d'un) diagramme binaire.

Prérequis :

Fractions molaires, massiques. Enthalpie libre d'un système. Identités thermodynamiques. Potentiel chimique.

- Expérience acide stéarique et acide benzoïque (énoncé TP ENS Lyon 2020-2021)
(ATTENTION ACIDE BENZOÏQUE SUPER VOLATIL ET TOXIQUE)

Rq : Attention Mélange Pb/Sn du Salazar Florilège de chimie pratique impossible : danger toxique
+ casse les thermomètres.

Table des matières

1	Changement d'état du corps pur	2
1.1	Evolution et équilibre d'un corps pur diphasé	2
1.2	Variance	3
1.3	Courbe de refroidissement d'un corps pur	3
2	Mélange et diagramme binaire solide-liquide	3
2.1	Miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide (cas usuel)	4
2.1.1	Allure du diagramme	4
2.1.2	Obtention expérimentale du diagramme	4
2.2	Un exemple d'application : acide stéarique - acide benzoïque	5
2.3	Miscibilité totale à l'état liquide et solide (cas rare)	6
2.4	Lecture des diagrammes binaires	8
2.4.1	Théorème de l'horizontale	8
2.4.2	Théorème des moments chimiques	8
3	Diagrammes plus complexes (si le temps le permet)	8
3.1	Miscibilité partielle	8
3.2	Composés définis	9
4	Questions (merci guillaume)	10
5	Commentaires	10
5.1	Remarques générales	12

Introduction

Prérequis + Objectifs de la leçon + Cours suivant cas plus complexes.

RQ générale : La LECON ICI EST TROP LONGUE → il faut faire des choix drastiques A priori ne pas passer trop de temps sur la première partie des corps purs, car ce qui est vraiment d'intérêt ici, ce sont les binaires !! Voir Remarques Correction ici : 5

1 Changement d'état du corps pur

- Corps pur : corps composé d'une seule espèce chimique (ex : corps pur simples (*Fe*, *Pb* ...), corps purs composés (*H₂O*, *NaCl*, acide stéarique, acide benzoïque ...))

- Phase : Région de l'espace dans laquelle les propriétés thermodynamiques varient de manière continue. Ex : Gaz, Liquide, Solide. (mentionner variétés allotropiques si au clair pour les questions)

1.1 Evolution et équilibre d'un corps pur diphasé

Soit un corps pur A présent sous deux phases à T et P fixée.

Tableau avancement (à t et t+dt) de $A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta$

On introduit donc $d\xi$ l'avancement élémentaire de la réaction

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = (\mu_\beta^* - \mu_\alpha^*)d\xi \quad (1)$$

L'évolution (i.e. hors-équilibre) correspond à $dG < 0$:

Si $\mu_\alpha^* > \mu_\beta^*$ alors $d\xi > 0$

Si $\mu_\alpha^* < \mu_\beta^*$ alors $d\xi < 0$

Important : Le transfert de matière se produit dans le sens des potentiels chimiques décroissants (cf pression osmotique en physique).

A l'équilibre : $dG = 0$ lorsque $\mu_\alpha^* = \mu_\beta^*$

Important : La coexistence de deux phases à l'équilibre impose l'égalité des potentiels chimiques.

Cela ne se produit que pour des couple bien particulier (P,T) :

$$\mu_\alpha^*(P, T) = \mu_\beta^*(P, T) \rightarrow P = f(T) \text{ notée } P^*$$

- Slide 1. On trace ainsi des diagramme de phase P, T

Cas normal et cas particulier eau et bore. Mentionner existence point triple (utile en métrologie pour étalonner ou calibrer des appareils) et point critique.

Rq : Particularité de la pente de fusion pour eau $P = f(T)$ pas croissant donc on peut liquéfier de l'eau solide en augmentant la pression (application : pain de glace fil masse on traverse de la glace sans le casser + glaçon qui flotte sur l'eau)

Si le temps le permet, relation de Clausius-Clapeyron en développant $d\mu_\alpha^*(P, T) = d\mu_\beta^*(P, T)$:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha})} \quad (2)$$

1.2 Variance

La variance v d'un système est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut fixer simultanément sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique ($\rightarrow$ nbre de degré de libertés pour l'expérimentateur)

X : Nombre de paramètres intensifs indépendants qui permettent de décrire le système

Y : Nombre de relations indépendantes qui lie ces grandeurs

$$v = X - Y \quad (3)$$

Rq : On parlera de variance réduite pour v quand l'expérimentateur fixe certaines grandeurs (ex : P ou T) (Attention, dans la littérature on la note alors souvent v' , mais ici on gardera la notation v)

Application corps pur à l'équilibre : variables intensives P, T donc $X = 2$

Si on a 1 phase $Y = 0$ (pas de contraintes particulières) donc $v = 2$.

Si on a 2 phases $Y = 1$ (car $P = f(T)$).

Si on a 3 phases $Y = 2$ (car un seul couple P,T).

1.3 Courbe de refroidissement d'un corps pur

La courbe de refroidissement correspond au graphe $T = f(t)$. On trace la courbe typique de refroidissement d'un corps pur.

- Slide 2. Exemple de l'acide stéarique pur ($C_{18}H_{36}O_2$) à $P = P^0$ (évolution isobare).

A retenir pour la suite : Une rupture de pente dans une courbe de refroidissement (isobare) est associée à l'apparition (ou disparition) d'une phase pouvant être illustrée par un changement de variance. On observe notamment un palier lorsque $v = 0$ (plus aucun degré de liberté).

- Au palier on peut lire $T = T_{fus}$ (3% d'erreur relative face à la valeur tabulée) (Rq : éventuelle retard à la cristallisation : surfusion cf ça coûte de l'énergie de créer l'interface solide-liquide)

Transition : Voilà pour les corps purs, qu'en est il des mélanges ?

2 Mélange et diagramme binaire solide-liquide

- Mélange binaire : Association de deux corps purs (notés A et B pour la suite)

- On ne s'intéressera qu'aux mélanges liquide-solide (intérêt : alliages métalliques), qu'on va étudier à pression constante $P = P^0$ (Intéressant car la pression a une très faible influence sur le comportement des phases condensées).

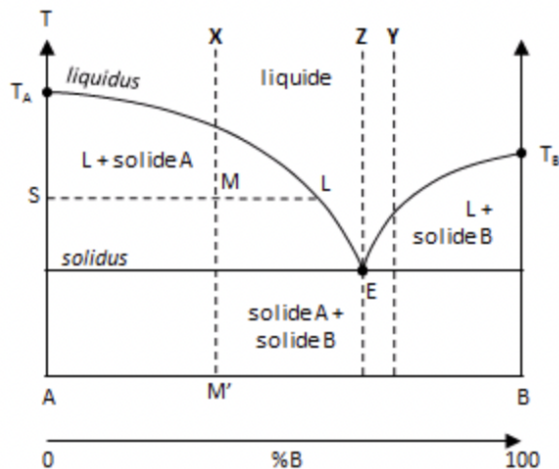
- On étudiera le mélange dans différentes proportions, i.e on fera varier la fraction molaire globale x_B ou massique globale w_B de B (resp. de A car $x_A + x_B = 1$ et $w_A + w_B = 1$).

But : Tracer un diagramme binaire, c'est à dire un diagramme de phase reflétant les propriétés d'équilibre d'un mélange binaire de deux corps A et B. On porte en abscisses la fraction molaire (ou massique) d'un des deux composés en abscisse et la température T en ordonnées.

Position du problème : Schéma tableau différence corps pur A (en rouge) - mélange (en vert question mark) - corps pur B. (en rouge) P constant

2.1 Miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide (cas usuel)

2.1.1 Allure du diagramme



Liquidus : Courbe qui sépare le domaine où le mélange est (à l'équilibre) entièrement liquide de celui où coexistent solide et liquide.

Solidus : Courbe qui sépare le domaine où le mélange est (à l'équilibre) entièrement solide de celui où coexistent solide et liquide.

Point E : Le point eutectique ("qui fond facilement" en grec), apparition simultanée des cristaux A et B.

→ On voit qu'on peut diminuer la température de fusion de 2 corps purs en faisant un mélange.

Application la plus connue : Slide 3. Salage des routes. Attention rmq correcteur : "Binaire $H_2O/NaCl$: plus complexe qu'il n'y paraît parce qu'à l'état liquide c'est $H_2O + Na^+ + Cl^-$ et non $H_2O + NaCl(l)$, certains se ratent ici littéralement. On ne montrera donc que la partie gauche de cette la Fig.2 en évitant de simplifier la partie droite."

2.1.2 Obtention expérimentale du diagramme

On utilise des courbe de refroidissement.

Slide 4. Corps pur (en rouge) ok.

Slide 5. Courbe mélange (en vert). On prend la courbe 2 par ex qu'on retrace au tableau.

A chaque rupture de pente on associe ce qu'il se passe physiquement (apparition cristaux A, apparition cristaux B, disparition du liquide) puis on illustre ça avec la variance (réduite) pour chaque morceau de pente :

- Variables intensives : $P, T, x_A^l, x_B^l, x_A^s, x_B^s$
- Variance $v = X - Y$

TROP LONG PAS LE TEMPS DE FAIRE LE CALCUL DE LA VARIANCE POUR TOUTES LES PENTES : une peut être et encore c'est chaud je crois ...

1ere pente : Refroidissement du Liquide

$$(P, T, x_A^l, x_B^l) \rightarrow X = 4$$

$$x_A^l + x_B^l = 1, P = P_0 \rightarrow Y = 2$$

$$v = 2$$

2e pente : Cristaux A + Liquide

$$(P, T, x_A^l, x_B^l, x_A^s) \rightarrow X = 5$$

$$x_A^l + x_B^l = 1, x_A^s = 1, \mu_A^s = \mu_A^l, P = P_0 \rightarrow Y = 4$$

$$v = 1$$

3e pente : Cristaux A + Cristaux B + Liquide

$$(P, T, x_A^l, x_B^l, x_A^s, x_B^s) \rightarrow X = 6$$

$$x_A^l + x_B^l = 1, x_A^s = 1, x_B^s = 1, \mu_A^s = \mu_A^l, \mu_B^s = \mu_B^l, P = P_0 \rightarrow Y = 6$$

$v = 0 \rightarrow$ La température est donc fixée (palier).

4e pente : Solide A + Solide B

$$(P, T, x_A^s, x_B^s) \rightarrow X = 4$$

$$x_A^s = 1, x_B^s = 1, P = P_0 \rightarrow Y = 3$$

$$v = 1$$

Raisonnement classique à savoir refaire !

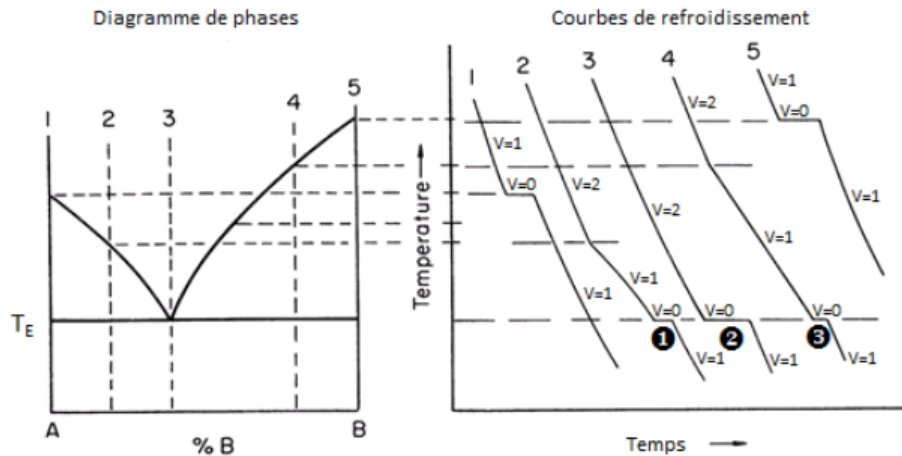


FIGURE 1 – Construction d'un diagramme binaire à partir des courbes de refroidissement

Retour Slide 5. On a une pente moins inclinée car la solidification est un processus exothermique. Pour toute composition de mélange on remarque un palier correspondant à la disparition du liquide à une température T_E constante en accord avec le solidus constant ici.

Slide 6. Cas spécial mélange eutectique (bleu). A rapprocher du corps pur (mais différent cf dépendance en pression). La durée du palier est maximale.

Slide 7. On explique alors comment on retrouve le diagramme de phase.

2.2 Un exemple d'application : acide stéarique - acide benzoïque

Pour illustrer les notions précédentes on se propose de tracer une partie du diagramme binaire d'un mélange de 2 corps purs, l'acide stéarique (noté A) et l'acide benzoïque (noté B), qu'on supposera répondre aux critères définis précédemment.

Comment ? Partant d'une certaine composition du mélange et de la phase liquide (en chauffant les solides), on va refroidir le système et on va relever les températures associées à la première cristallisation

(→ 1 point du liquidus) et la deuxième cristallisation (→ 1 point du solidus) si on se débrouille pas trop mal. Faire un schéma de ce qui est attendu.

Expérience : En préparation, peser précisément acide stéarique (environ 3 ou 4g), le porter à l'état liquide avec bain d'huile (chauffer vers 80°C, vu que $T_{fus} = 68,8^{\circ}C$). On fait la courbe de refroidissement du corps pur (on pourra la faire en live aussi cf partie avant). Pour le mélange on raisonne en titre massique pour faire le diagramme (plus simple). On rajoute donc à chaque fois un peu plus d'acide benzoïque dans le bécher contenant notre acide stéarique du début, on augmente un peu la température du bain d'huile mais pas trop (car dangereux + vapeurs toxiques acide benzoïque oklm) et pour chaque fraction massique de benzoïque on a accès à un point du liquidus (on peut pas aller plus loin car le mélange est alors galère à agiter donc inhomogénéité donc pas cool). Et bien sur cas de l'acide benzoïque seul.

On fait 1 courbe de refroidissement en live pour la manip' quantitative en prenant T toutes les 10 sec, attention à se laisser un petit peu de temps pour gérer la fixation du thermocouple. Pour ce qui est du mélange on se place clairement du côté stéarique pour un point de fusion pas trop élevé (donc plus rapide à atteindre) et bain huile et utilisation douteuse des gants et surtout surtout car l'acide benzoïque il fait des bonnes vapeurs toxiques oklm (N'allez clairement pas au dessus de 120°C, j'ai fait l'expérience croyez moi plus on est bas mieux c'est, et faites ça sous hotte, et l'acide benzoïque pur bah limite je me demande si on prend pas la valeur tabulée car il prend un sacré temps à se liquéfier et on a envie d'augmenter la température du bain mais encore une fois très mauvais délire!).

Pour plus de détails sur l'expérience : Fig.[3,4,5].

On trace la courbe en live sur Regressi (où on a préparé déjà le tableau avec incertitudes). Discussion incertitudes. On fait 3 modèles affines pour illustrer changement de pentes. On remonte à nos deux points (le liquidus avec le croisement des droites et le solidus avec le palier) qu'on rajoute au diagramme. Remarque : On aurait pu aussi les visionner à l'oeil nu ? A priori pourquoi pas. Discussion incertitudes.

OU si ça semble ne pas marcher, back up Slide 8,9,10 et on montre une courbe de refroidissement faite en préparation (à $w_B = 0.2$ c'est nice par ex) et on explique la méthode à adopter.

On fait donc plusieurs courbes de refroidissement (ou étude à l'oeil nu) et on a une partie du diagramme.

On montre enfin notre partie de diagramme binaire (avoir préparé le fichier regressi pour juste ajouter et sinon backup Slide 11)

Mini transition : Autres types de diagramme solide-liquide ?

2.3 Miscibilité totale à l'état liquide et solide (cas rare)

Il faut que les 2 solides aient la même structure cristalline et des rayons atomiques voisins pour qu'un atome d'un composé puisse se substituer à celui d'un autre dans son réseau cristallin. (Rq : on parle de solution solide de substitution, solides d'insertion beaucoup plus rares).

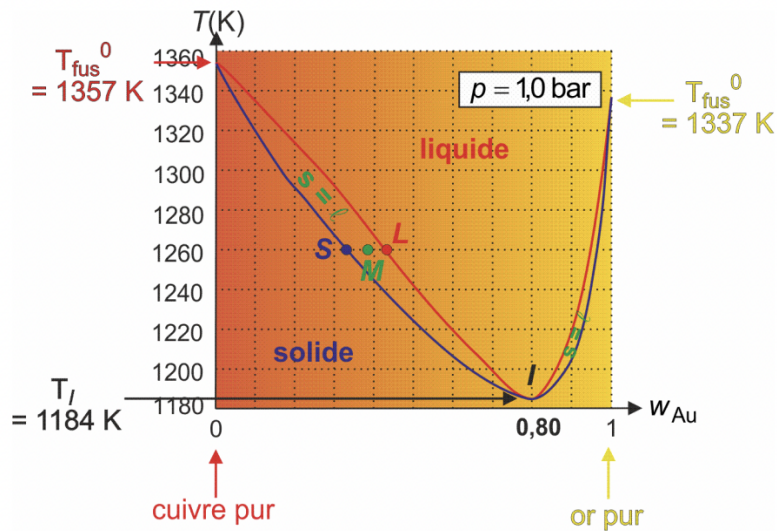
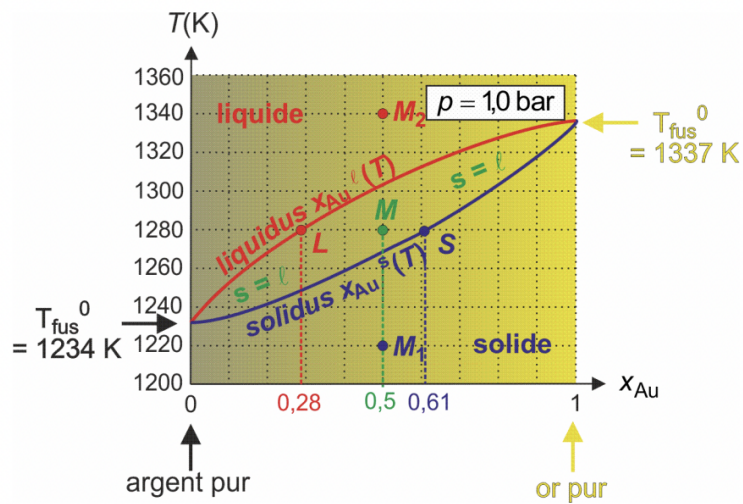
Une solution est dite solution idéale si les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques.

- **Mélange idéal** → Simple fuseau . Schéma Tableau.

Slide 12. Exemple Or/Argent (Au/Ag)

- **Mélange non-idéal** → 2 fuseaux. Schéma Tableau. Mention point indifférent I.

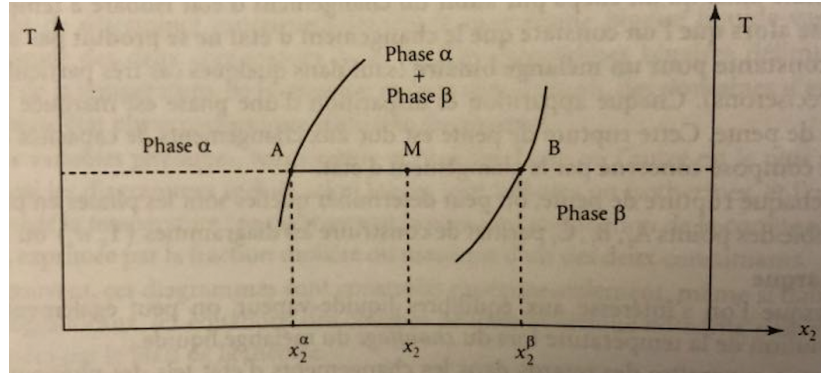
Slide 13. Exemple Or/Cuivre (Au/Cu)



Transition : On a vu qu'à partir d'une fraction molaire (ou massique) en un composé donné, on peut prédire deux températures de transition, correspondant à l'apparition d'une phase et à la disparition d'une autre mais on peut faire plus :

2.4 Lecture des diagrammes binaires

Considérons un mélange binaire A et B dans deux phases α et β en équilibre. Schéma Tableau.



2.4.1 Théorème de l'horizontale

La composition des 2 phases est donnée par l'intersection de l'horizontale isotherme avec les courbes séparant le domaine diphasé des domaines monophasé (voir schéma en haut).

Démo : $v = 1$ dans la région diphasique, donc sur cette portion d'isotherme, $v = 0$ et les paramètres intensifs sont donc fixés.

Attention : Applicable lorsque le système est diphasé.

2.4.2 Théorème des moments chimiques

Permet d'accéder aux proportions respectives (en moles ou en masse) des phases α et β pour un diagramme isobare.

Diagramme en fraction molaire :

$$n^\alpha \bar{A}M = n^\beta \bar{M}B \quad (4)$$

On a donc $n^\alpha(x_2 - x_2^\alpha) = n^\beta(x_2^\beta - x_2)$

Démo (à savoir pour les questions) :

$$n_2 = \begin{cases} x_2 n = x_2(n^\alpha + n^\beta) \\ n_2^\alpha + n_2^\beta = x_2^\alpha n^\alpha + x_2^\beta n^\beta \end{cases}$$

Diagramme en fraction massique :

$$m^\alpha \bar{A}M = m^\beta \bar{M}B \quad (5)$$

3 Diagrammes plus complexes (si le temps le permet)

3.1 Miscibilité partielle

Slide 14. Exemple Etain/Plomb (Sn/Pb).

→ Utile pour les soudures car on baisse la température de fusion de l'étain.

3.2 Composés définis

Slide 15. Exemple Mélange Magnésium/Zinc (Mg/Zn)

→ Il existe sur ce diagramme un solide différent de Mg(s) pur et Zn(s) pur : le solide $\text{MgZn}_2(\text{s})$, qui est appelé composé défini. Sa présence est due à une réaction chimique entre le zinc et le magnésium.

→ Il en résulte que le diagramme correspond à la juxtaposition de deux diagrammes isobares à eutectiques (sauf pour le liquide formé à partir de $\text{MgZn}_2(\text{s})$).

→ Le composé défini solide a une stœchiométrie bien définie (cf réaction chimique entre les deux corps). Dans notre exemple, réaction au point de fusion $\text{MgZn}_2(\text{s}) = \text{Mg}(\text{l}) + 2\text{Zn}(\text{l})$ (néanmoins déf pas clair des phases en jeu dans la réaction qui "définit" le composé défini ...)

→ Un classique : si on connaît par exemple x_B on peut remonter à l'expression probable du composé défini solide A_aB_b car $A_aB_b \rightarrow aA + bB$ donc $x_B = b/(a+b)$, et on choisit le plus petit couple d'entiers satisfaisant cette relation (un peu bancal donc, mais à savoir faire).

Un composé défini (solide) se définit de manière générale comme un composé dont la fusion se fait à température constante. On en distingue 2 types :

À point de fusion congruent : le liquide produit à son point de fusion a la même composition chimique. Autrement dit il y a possibilité d'équilibre entre le composé défini solide et le liquide de même composition.

Retour Slide 15. Cas de $\text{MgZn}_2(\text{s})$

À point de fusion non congruent : le liquide produit à son point de fusion n'a pas la même composition chimique. Autrement dit il y a possibilité d'équilibre entre le composé défini solide et le liquide de même composition.

Slide 16 exemple.

Conclusion

On peut transposer ce qu'on a fait avec les mélange liquide vapeurs mais pas au programme ici.

4 Questions (merci guillaume)

- Pourquoi on abaisse la température de fusion ?
- Pour les fuseaux à minimum / maximum ? Que dire des interactions ? *Il faut regarder l'ordre de grandeur des interactions AA, BB et AB. Quand c'est comparable, mais quand même un peu différent, on a de la non idéalité des mélanges.*
- Pourquoi cet ordre dans la présentation des courbes ? *Parce que c'est le cas le plus fréquent, puis on parle des cas rares. **attention**, il n'y a pas d'équilibre liquide vapeur en PSI*
- Point indifférent. Le cas avec un maximum de température ne se voit jamais. Quand on passe par un maximum, qu'est-ce que ça veut dire en termes d'interactions AA BB et AB ? les interactions de type AB sont plus grandes que celles AA et BB ? cas pour liquide gaz ? chloroforme acétone
- Avoir des impuretés dans un solide abaisse la température de fusion ? pourquoi ? *parce qu'on a des interactions de type AB vis à vis de AA qui sont plus faibles : ça diminue la cohésion*
- La miscibilité nulle existe t-elle ? *c'est une approximation*
- Pour la miscibilité partielle ? Cas plomb étain (température de fusion plus basse donc cool pour les soudures) refaire le schéma. comment on appelle la solution miscible ? *une solution solide* on la note comment ? *solution riche en l'un et une autre riche en l'autre* est ce que c'est la même phase solide dans tous les fuseaux ? *solution solide saturée*
- qu'est ce qui peut gêner les élèves ? qu'est ce que l'on voit quand deux liquides ne sont pas miscibles ? *on voit un ménisque,*
- quel l'ordre de grandeur de la taille des domaines de cristallisation ? *lors du micromètre*
- nom des alliages de deux solides non miscibles (ce sont des pseudo alliages : micro cristaux de l'un et de l'autre dans les deux phases mais pas de miscibilité).
- le cas de l'eau pour le diagramme P(T), quel exemple peut-on donner aux élèves pour qu'ils s'en souviennent ? *le pain de glace, le fil reste coincer dans la glace* un autre exemple ? *le patineur*
- le nombre de variables intensives : les élèves décomptent quoi ? *le nombre de variables intensives indépendantes : T, P, fractions molaires*
- Il n'y a pas de V ni de V' pourquoi ce choix : pour insister sur le sens physique
- Composé défini ?
- Dans le cas où on a un point indifférent, solide et on fait le changement d'état, quelle est la tête de la courbe d'analyse thermique ? *comme un corps pur* Avec deux graphes : corps purs et point indifférent, comment les différencier. Par changement de la pression, il n'y aura plus de plateau pour
- Pensez vous utiliser les réseau sociaux pour communiquer avec les élèves ? *il faut maintenir une certaine distance. Garder une posture de prof, une forme de sobriété. Slack par contre c'est plus pertinent pour pouvoir communiquer et interagir facilement en restant "professionnel"* Nom de tels logiciels ? Donneriez-vous votre adresse mail aux élèves ? *Mail pro*

5 Commentaires

- Il y a beaucoup de choses à faire mais on doit faire des choix. corps purs **et** diagrammes binaires. Il y a la miscibilité nulle, congruente et miscibilité totale.
- Essayer de condenser sur les corps purs. La partie thermodynamique est claire mais prend vraiment trop de temps
- On peut se permettre de donner l'allure des diagrammes PT pour gagner du temps
- Peut-être parler de l'équilibre chimique en pré-requis : cette leçon s'inscrit dans une précédente où on a développé les outils
- Pour la variance, ne pas mettre les fractions molaires dedans pas ouf : on met T, P et les xi. Dans le Y, ce ne sont que les relations intrinsèques au système. Faire une différence entre la variance et la variance réduite : relations dues au système et des relations pour lesquelles l'opérateur ajoute ses relations. Variance réduite = variance moins les relations introduites par l'expérimentateur.

- introduction du 2, point d'interrogation à la place des fuseaux, que ce passe-t-il ? commencer par miscibilité totale
- ne pas donner le binaire cash mais commencer le cas des courbes d'analyse thermique. Acquisition de température à lancer au début et on la laisse se tracer pendant que l'on parle
- Théorème des moments et théorème de l'horizontale pour pouvoir décrire un peu plus quantitativement ce qu'il se passe.
- Les courbes de liquidus se modélisent très bien : on écrit la constante d'équilibre et on se sert de la loi de Van't Hoff

Remarques Correcteur

5.1 Remarques générales

- Concernant le découpage, je pense qu'il faut en effet garder 10-15 (grand max) min sur le corps pur puis le reste sur les binaires.

- Il serait plus naturel de commencer avec la miscibilité totale.

- Utiliser la variance réduite au lieu de considérer la pression fixée dans le nombre de contraintes Y. (Notamment car tous les bouquins (ou presque ?) introduisent la notion de variance réduite.)

- Mieux d'introduire les courbes d'analyse thermique avant les diagrammes binaires.

- Il faut lancer la manip' plus tôt. Automatiser la manip avec latis pro bon délire. (voir remarques suivantes pour détails)

- Il y a d'autres mélanges qui peuvent être étudiés.

Voici deux autres références dans Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre F et J Girard, De Boeck

- * tracé binaire naphthalène - alpha naphthol (miscibilité nulle) p.321-330

- * tracé binaire naphthalène - bêta naphthol (miscibilité totale) p.331-338

- Pour la manipulation, je pense qu'il faut lancer une acquisition pour une vingtaine de min (en adaptant les masses du mélange) dès le début de la leçon. Ensuite on reprend les courbes d'analyses thermiques tracées pendant la préparation et on montre comment obtenir les températures du liquidus et solidus.

- Peut être plus de vidéoprojecteur pour gagner du temps.

Questions :

- Est ce qu'on peut prévoir analytiquement les courbes liquidus/solidus ?

élément de réponse : ça peut se faire avec la loi de van't Hoff. Exercice classique paraît-il. mais bon il me semble qu'il faut quand même une ou plusieurs grosse(s) hypothèse(s) sur le mélange !

- Comment prévoir miscibilité nulle et totale ?

élément possible réponse : miscibilité totale -> même colonne de la classification périodique et les rayons atomiques de chaque atome sont très proches

6 Remarques perso

- Cas 2 solides miscibles (liquide et solide). Point indifférent relation supplémentaire $x_A^{(l)} = x_A^{(s)}$ (cf relation entre les x , cette relation est équivalente à $x_B^{(l)} = x_B^{(s)}$). Grâce à elle, on calcule la variance réduit

- Règle des phases de Gibbs $v = c + 2 - \psi$ ie corps pur $v = 3 - \psi$ melange binaire $v = 4 - \psi$
- Acide stéarique $C_{18}H_{36}O_2$, acide gras = acide carboxylique à chaine alliphatique (chaine ouverte pas cyclique))
- Loi de la cryométrie :

L'abaissement de la température de solidification est proportionnel à la fraction molaire x du soluté.

$$\Delta T_{fus} = K_c x \quad (6)$$

- Attention : On ne peut pas appliquer le théorème des moments chimiques pour un composé défini si le diagramme binaire isobare est en fractions molaires (cf non conservation quantité matière). Par contre ok en fraction massiques (cf conservation de la masse).

- Principe de surfusion :

La surfusion est due à l'énergie de tension superficielle à l'interface solide-liquide.

De manière simplifiée, on peut considérer que dans un liquide libre d'impuretés, les petits germes de solide en voie de congélation sont instables car ils sont refondus par l'agitation thermique. Plus rigoureusement, l'énergie libérée par la solidification (chaleur latente de fusion) ne compense pas l'énergie dépensée pour créer l'interface solide-liquide. Le liquide continue donc à se refroidir sans solidifier. Cet état peut être déstabilisé par l'ajout d'impuretés microscopiques (poussière), flocculants ou un monocristaux (cristaux de glace dans le cas de l'eau), pouvant servir de noyaux de condensation, ou par un brassage qui stimule la formation de cristaux suffisamment gros pour ne pas refondre. (wiki)

Etat standard : Pour tout composé sous P, T et dans un état physique défini, l'état standard est un état conventionnel à la même température T de ce corps pur sous $P = 1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ (gaz $\rightarrow$ gaz parfait, état condensé $\rightarrow$ même état condensé sous $P=1\text{ bar}$)

A priori, on ne peut confondre $Z_m^*(T, P)$ avec Z_m^0 cf influence de P mais ok pour modelisation gaz parfait et état condensé, avec U et H qui ne dépendent alors que de T . Ce n'est plus vrai pour F_m et G_m par ex

Un acide gras saturé (AGS) est un acide gras ayant des atomes de carbone totalement saturés en hydrogène (voir figure). Chaque carbone porte le maximum d'hydrogènes possible. On ne peut pas ajouter d'hydrogène à la molécule : elle est saturée.

Toutes les liaisons entre les carbones sont simples (pas de liaisons doubles carbone-carbone).

Les gras saturés, un type de lipides, sont des triglycérides obtenus par réaction de trois molécules d'acides gras saturés sur une molécule de glycérol.

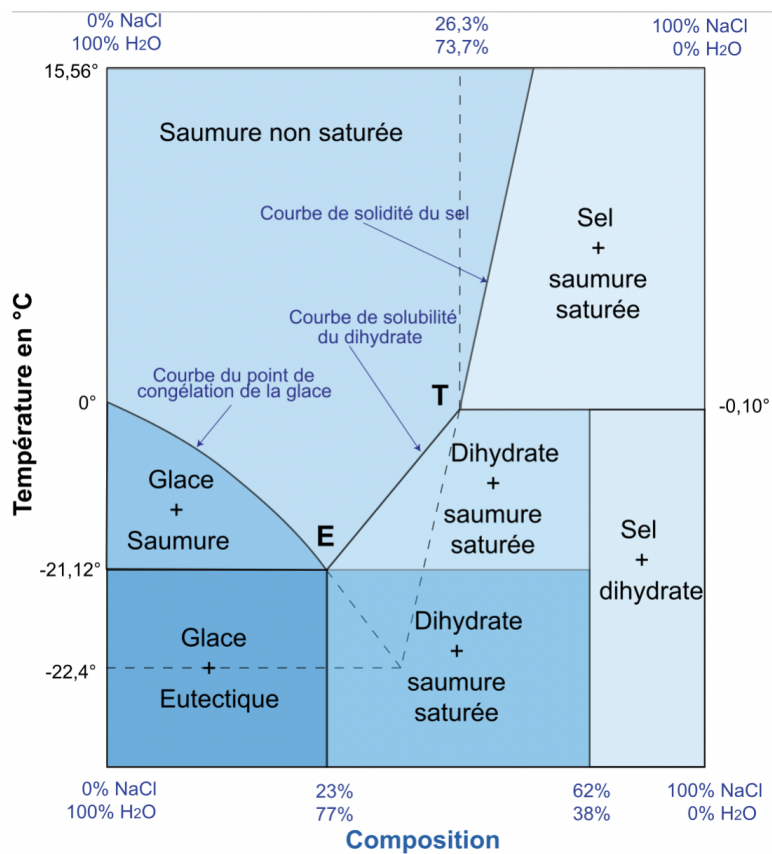


FIGURE 2 – Diagramme de phase sel-eau cf Wikipédia

3 – Corps purs et mélanges binaires

Objectifs

L'objectif de cette manipulation est de construire le diagramme binaire solide/liquide du mélange de deux acides. On va utiliser ici un acide passant à l'état liquide à faible température : l'acide stéarique ($M = 284,48 \text{ g.mol}^{-1}$, $\theta_{\text{fus}} = 68,8^\circ\text{C}$) et un second acide, à point de fusion plus élevé mais également à masse molaire environ de moitié afin de varier aisément les compositions de mélange sans trop affecter la masse totale : l'acide benzoïque ($M = 122,12 \text{ g.mol}^{-1}$, $\theta_{\text{fus}} = 122,35^\circ\text{C}$).

Mode opératoire

3.1 – Etude du corps pur

Peser précisément entre 3 et 4 g d'acide stéarique dans un tube à essais. Le faire fondre en portant le mélange au moins à 80°C (utiliser un bain d'huile à 200°C par exemple).

Sortir l'acide stéarique du bain et le laisser refroidir tout en l'agitant énergiquement (pour homogénéiser le milieu et éviter la surfusion). Relever la température au temps $t = 0$ puis noter la température et le temps tous les un ou deux degrés environ, sans cesser d'agiter. Noter quand un trouble dans le tube apparaît et constater l'état physique de l'acide stéarique. A ce moment, la température ne sera plus homogène dans le mélange qui ne peut plus être agité. On arrête donc l'expérience.

Tracer la courbe $T = f(t)$.

t (s)	15	41	60	77	96	117	143	180 +
T ($^\circ\text{C}$)	75	73	72	71	70	69	68	68

FIGURE 3 –

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

3.2 – Etude d'un mélange binaire

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

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

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

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

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

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

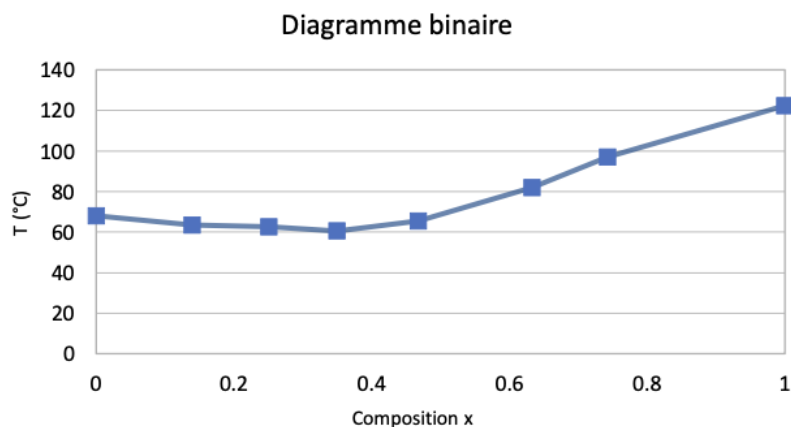
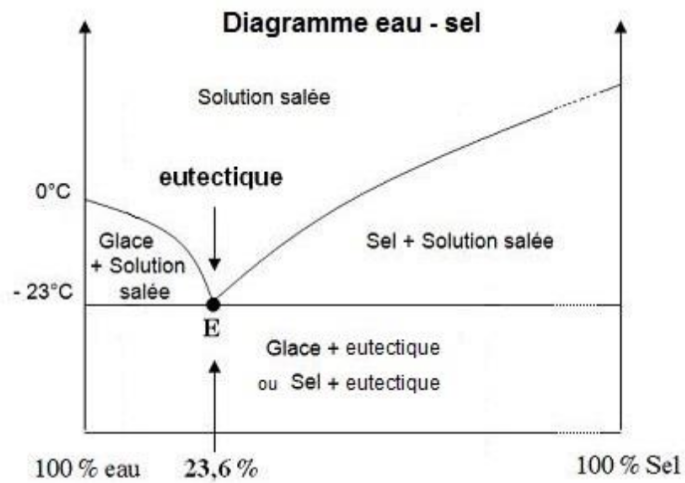


FIGURE 4 –

Discussion

On retrouve effectivement l'allure du diagramme binaire espéré entre les deux solides avec un léger eutectique (c.à.d. composition permettant un point de fusion minimum du mélange des deux espèces). On peut rappeler que c'est la raison pour laquelle on utilise du sel sur les routes afin d'abaisser le point de fusion de la glace.



On notera que l'expérience menée ne permet cependant pas d'observer les différentes zones de diagrammes situées entre l'isotherme de l'eutectique et la courbe de fonte. En effet, cette zone est censé présentant un mélange des deux composés dans lequel une des espèce est solide et l'autre liquide.

FIGURE 5 –