

LC18 : Corps purs et mélanges binaires

Prérequis :

—
—
—
—

Niveau : CPGE

Bibliographie :

 *HPrépa, PC, PC** ; A. Durupthy

[1]

Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

Table des matières

1	Le corps pur	2
1.1	Généralités	2
1.2	Variance	2
1.3	Mélange binaire de corps purs	3
2	Mélanges binaires avec miscibilité totale à l'état solide	4
2.1	Courbe d'analyse thermique	4
2.2	Lecture d'un diagramme binaire	5
2.3	Application : Purification par cristallisation	6
3	Mélanges binaires avec miscibilité nulle à l'état solide	6
3.1	Tracé expérimental	6
3.2	Diagramme binaire	7
3.3	Application : Abaissement de la température de fusion	7
4	Idées de manipulations :	8
4.1	Mélange de deux solides	8
4.2	Réalisation de courbes d'analyse thermique	8
5	Remarques et questions	8

Introduction

Expérience introductive (faire les pesées pour montrer que l'on ne mélange pas une masse quelconque de chaque solide ?)

Manip : Mélange de deux solides

Problématique

On se place dans toute la leçon à pression constante.

Proposition de plan :

Je n'aime pas trop les titres. Comment mettre plus en avant les corps purs ?

1 Le corps pur

1.1 Généralités

- Définition du corps pur
- Propriétés du corps pur : Selon les conditions de température et de pression, les corps purs présentent des propriétés physiques (point de fusion et d'ébullition, masse volumique, indice de réfraction, conductivité électrique, conductibilité thermique, solubilité) qui leur sont caractéristiques et qui permettent de les identifier. (Corps pur futura sciences)
- Les corps purs peuvent être présents sous différentes phases.
- Présentation du digramme (P,T) sur diapo
- Explication qualitative de la courbe d'analyse thermique
- Définition courbe d'analyse thermique
- **Manip : Tracé d'une courbe d'analyse thermique pour un corps pur.**
- Tracé de la courbe d'analyse thermique
- Existence d'un plateau
- Un corps pur change de phase à température constante.
- Exploitation de la manipulation : on relève la température de changement d'état

Prérequis :

☆ Ce qu'il faut écrire au tableau

Transition : Comment mettre en évidence le fait qu'au niveau du plateau on ne peut pas faire varier indépendamment la pression et la température ? Introduction de la notion de variance.

1.2 Variance

☆ **Variance :** Selon les conditions de température et de pression, les corps purs présentent des propriétés physiques (point de fusion et d'ébullition, masse volumique, indice de réfraction, conductivité électrique, conductibilité thermique, solubilité) qui leur sont caractéristiques et qui permettent de les identifier.

En pratique pour calculer la variance, on procède de la manière suivante :

Calcul de la variance : *a priori non indép.*

$$\nu = (\text{nombre de paramètres intensifs}) - (\text{nombre de relations})$$

déterminant le système *indépendantes*

Exemple : Dans le cas du corps :

$$\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(l)}$$

$$\nu = 2 - 1 = 1$$

\int_P \int_T $\left\{ \mu_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}_{(s)}} \right.$

Or à pression fixée $\Rightarrow \nu = 0$
on obtient la variance réduite

  pression fixée, au moment du changement d'état du corps pur, il n'y a aucun degré de liberté.

On peut faire le même genre de calcul pour les autres zones de la courbe d'analyse thermique.

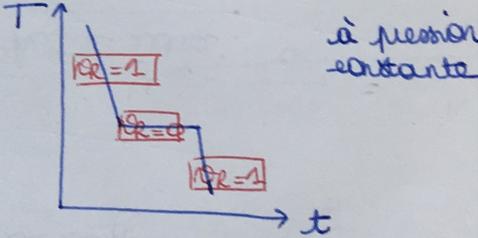


FIGURE 1 – ATTENTION : Ajouter entre parenthèses (P,T) pour les μ .

Transition : Que se passe-t-il si on mélange des corps purs ?

1.3 Mélange binaire de corps purs

☆ On considère un **mélange binaire**, c'est-à-dire constitué de deux corps purs sous deux phases, et a priori non réactifs.

Diapo : Définitions des notations (cf CR David Amblard)

On rappelle différentes hypothèses qui vont être faites pour l'étude des mélanges binaires :

- On se place à pression constante : $P = P_0$
- On considère des mélanges binaires constitué de phases liquides et/ou solides.
- Les phases sont considérées miscibles à l'état liquide, mais pas forcément à l'état solide.

PA's de réaction ?

L'expérience introductive fait intervenir un mélange binaire (on peut vérifier par spectro IR qu'il n'y a pas de réaction).

Ainsi, on observe que les mélanges binaires semblent avoir des propriétés physiques différentes des corps purs dont ils sont composés.

Transition : On va voir comment cela marche dans la suite et comment cela peut être utile en pratique. On a vu que les solides pouvaient être miscibles ou non. Etudions d'abord le cas où ils sont miscibles.

2 Mélanges binaires avec miscibilité totale à l'état solide

2.1 Courbe d'analyse thermique

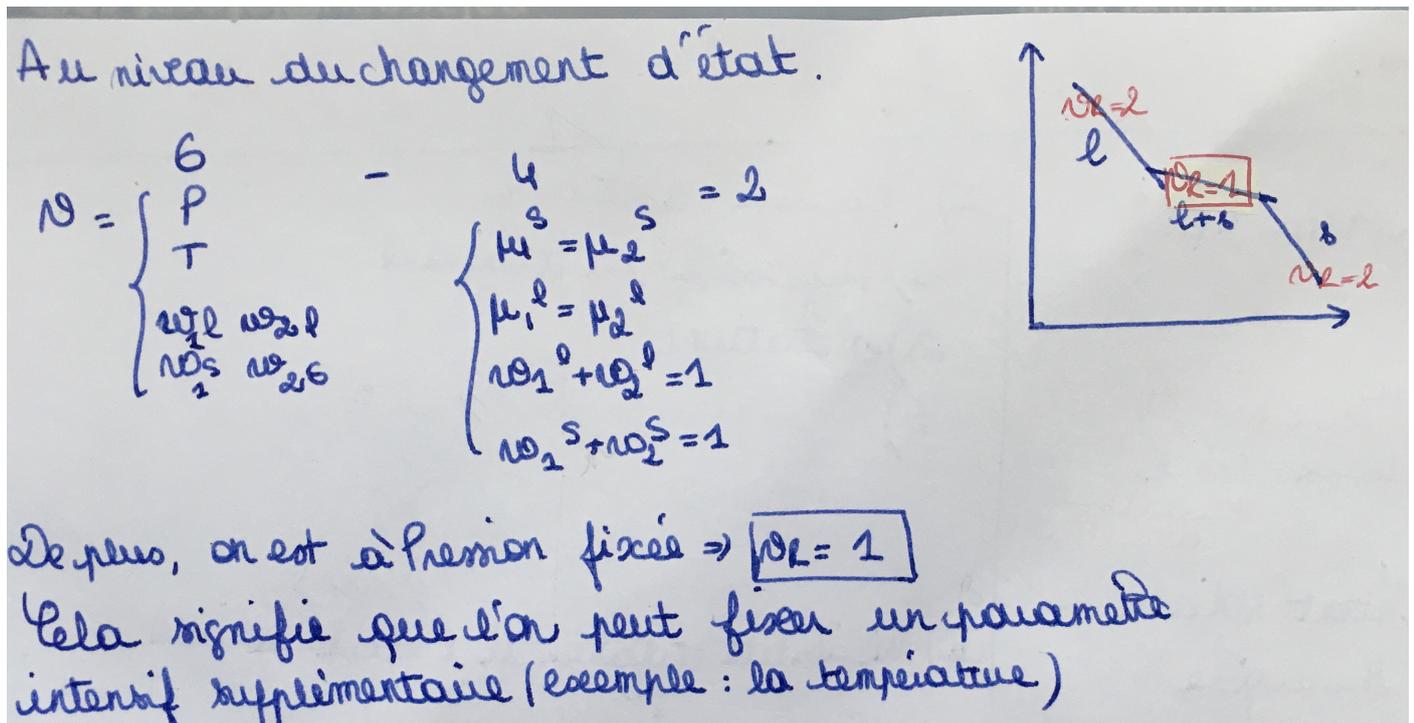
De la même manière que pour le corps pur, on va étudier le changement d'état grâce aux courbes d'analyse thermique.

Diapo : courbes d'analyses thermiques pour différentes fractions massiques (faire apparaître un puis dire mais si on trace pour une autre fraction massique est-ce que ça donne pareil ? non)
Explication des points A et C (apparition du premier grain de solide et disparition du dernier grain de solide)

On constate que :

☆ Un mélange binaire passe de l'état liquide à l'état solide à une température non fixe.

On peut calculer les variances sur les différentes phases du diagramme d'analyse thermique :

FIGURE 2 – ATTENTION : Ajouter entre parenthèses (P,T) pour les μ .

Pour résumer le comportement d'un mélange binaire, on va tracer des diagrammes binaires :

☆ **Diagramme binaire** : Diagramme présentant T en fonction de la fraction molaire ou massique (choix) d'un des composants (choix). On indique également les phases sur le diagramme.

On présente comment est construit un digramme binaire à partir d'un ensemble de courbes d'analyse thermique (exemple pour Cu/Ni (dans le [1] page 172) ou pour l'or et l'argent ?)

On va maintenant compléter le diagramme avec les phases (que l'on a normalement noté sur les courbes d'analyse thermique), et on définit le liquidus et le solidus :

☆ **Liquidus** : l'ensemble des points correspondant à l'apparition du premier grain de solide (lors du refroidissement) ou la disparition du dernier grain de solide (lors du chauffage).

Au dessus du liquidus, il n'existe qu'une phase liquide.

☆ **Solidus** : l'ensemble des points correspondant à la disparition de la dernière goutte de liquide (lors du refroidissement) ou l'apparition de la première goutte de liquide (lors du chauffage).

En dessous du solidus, il n'existe qu'une phase solide.

Entre le liquidus et le solidus, il y a équilibre entre une phase solide et une phase liquide comprenant chacune les deux constituants chimiques.

Transition : La lecture des diagrammes binaires permet de déterminer les compositions des différentes phases.

2.2 Lecture d'un diagramme binaire

Théorème de l'horizontale Lorsque les phases solides et liquides sont en équilibre, à pression constante et à température constante, la variance réduite est de 0, la composition des phases est fixée. On peut déterminer la composition de chaque phase grâce au théorème de

l'horizontale :

☆ **Théorème de l'horizontale** : Dans un diagramme isobare solide-liquide, la composition générale de la phase liquide (respectivement solide)   la température T est donnée par l'abscisse des points d'intersections de l'horizontale isotherme avec le liquidus (respectivement le solidus).

☆ *Exemple* :

[Diapo : theoreme de l'horizontale sur le diagramme de l'exemple precedent.](#)

On peut maintenant donner une nouvelle interprétation des courbes de liquidus et solidus (page 176 [1]) :

- liquidus : ensemble des points de coordonnées T et composition du liquide lorsque les phases liquide et solide sont à l'équilibre.
- solidus : ensemble des points de coordonnées T et composition du solide lorsque les phases liquide et solide sont à l'équilibre.

On ne connaît maintenant que les compositions globales de chaque phase, mais il nous faut aussi un moyen de connaître la composition à l'intérieur de chaque phase (solide et liquide).

On utilise pour cela le théorème des moments :

☆ **Théorème des moments** :

[Diapo : Diagrammes binaires avec les notations](#)

$$n^l \cdot ML = n^s \cdot MS \text{ ou } m^l \cdot ML = m^s \cdot MS$$

☆ *Exemple* :

Faire un exemple ?

Transition : Peut-on se servir de la connaissance du comportement de mélanges binaires en synthèse chimique ?

2.3 Application : Purification par cristallisation

explications page 180 [1]

Transition : On vient d'étudier le cas des mélanges totalement miscibles à l'état solide, mais que se passe-t-il si les solides sont non miscibles ? On va voir que l'on peut conserver une grande partie de ce que l'on vient de faire, mais il y a quand même certaines choses à adapter.

3 Mélanges binaires avec miscibilité nulle à l'état solide

3.1 Tracé expérimental

Comme on l'a fait précédemment, on part des courbes d'analyse thermique pour tracer le diagramme binaire associé.

Cette fois on va réaliser nous même les courbes d'analyse thermique.

Comme on l'a fait pour le corps pur, on le fait pour différentes fractions massiques d'un mélange de solide non miscibles.

[Diapo : Présentation de la manipulation](#)

Diapo : Resultats des courbes d'analyse thermique au diagramme binaire

On montre également le diagramme binaire que l'on s'attend à avoir (il est mieux et donc on travaille sur lui (ou un autre dans la suite?).

On pense à mettre les phases sur le digramme que l'on construit.

Transition : On voit que l'allure du digramme binaire est diff rent de celui que l'on a vu précédemment, on va donc détailler ce qui diffère de l'autre.

3.2 Diagramme binaire

On constate que les deux segments de courbe du liquidus se rejoignent en un point : point eutectique.

☆ **Point eutectique** : Point de rencontre des deux branches du liquidus.

Le point eutectique est associé à un mélange eutectique.

On peut revenir sur les courbes d'analyse thermique :

- Au mélange eutectique : la courbe d'analyse thermique à la même allure que celle d'un corps pur. C'est le cas que l'on avait pris en intro d'où l'interet d'avoir un mélange dans des proportions bien précises pour que les deux solides se liquifient en même temps (abaissement de la température de fusion). Le mélange eutectique change donc d'état physique à température constante. On peut aussi ajouter le calcul de la variance.
- On voit également un plateau (solidus) ce qui signifie que : lorsque les deux phases solides se déposent, la température reste constante. Vérification par un calcul de variance.

Echanger les deux comme  a on peut finir par l'expérience introductive et garder le suspense de la partie suivante? + Evoquer le fait que les théorèmes vus avant marchent toujours ici.

Transition : On a vu rapidement que dans l'expérience introductive, le mélange binaire a permis d'abaisser la température de fusion. On va voir plus généralement qu'il s'agit d'une application importante des mélange binaire.

3.3 Application : Abaissement de la température de fusion

Cas du sel sur les routes ou bien plomb-étain pour les soudures et éviter d'avoir à monter à des températures trop importantes qui pourraient endommager les composants.

Conclusion :

Ouverture sur les diagrammes avec composés définis?

Ou sur les diagrammes liquide/vapeur.

4 Idées de manipulations :

4.1 Mélange de deux solides

Objectif : Montrer que l'on peut abaisser la température de fusion par mélange binaire.

Produits	Matériel
Menthol	Mortier et pilon
Acide laurique	Spectro IR

En préparation :

- ✓ Faire un spectre de chaque produit
- ✓ Mélanger les deux solides (1,1g de menthol et 0,6g d'acide laurique) : on obtient un liquide :faire son spectre pour montrer qu'il n'y a pas de réaction.

En direct :

- ✓ Mélanger les deux solides (et les peser)

4.2 Réalisation de courbes d'analyse thermique

Objectif : Obtenir un diagramme binaire

Produits	Matériel
Acide palmitique	Bain thermostaté
Thymol	Tubes � essai
	Support � tubes
	thermocouples

En préparation :

- ✓ Faire les mesures en refroidissement pour différentes proportions
- ✓ Bien mélanger pendant le refroidissement
- ✓ TRacer les points pour le diagrammes binaire

En direct :

- ✓ Faire une courbe d'analyse thermique pour un des corps purs.

5 Remarques et questions

Remarques :

Questions :

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.	Prévoir le sens de l'évolution d'un corps pur diphasé hors d'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.

© Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013

35

<http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr>

	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.	Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre deux phases pour, à composition en fraction massique donnée : - décrire le comportement d'un mélange binaire lors d'une variation de température en traçant l'allure de la courbe d'analyse thermique. - déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ; - donner la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les masses dans chaque phase ; - identifier les compositions relatives aux mélanges indifférents, eutectiques et aux composés définis et leur intérêt dans l'utilisation des alliages métalliques.
Théorème des moments chimiques.	

FIGURE 3 – Programme de PSI