

# LC 18 : Corps purs et mélanges binaires

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

June 8, 2021

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Thermodynamique physique
- Changement d'état du corps pur
- Potentiel chimique et équilibre d'un système chimique

## Introduction

**Manip (1) : on introduit dans un bécher 1,1 gramme de menthol et 0,6 gramme d'acide laurique. On mélange avec une spatule, le solide commence à se liquéfier. (Même si à l'oeil il n'y pas moyen de le savoir, c'est bien un changement d'état et pas une réaction chimique.)**

On pourrait caractériser le mélange par spectroscopie pour s'en assurer. En faisant le mélange de deux corps purs, on observe que les propriétés physiques de changement d'état du mélange sont différentes de celles des corps purs seuls. C'est ce type de mélange qu'on va caractériser dans cette leçon.

## 1 Variance d'un système physico-chimique

### 1.1 Définition

- Définition de la variance
- Méthode de calcul de la variance
- Dire que dorénavant on travaillera à P fixé (on diminue la variance de 1)

## 1.2 Cas du corps pur

- Exemple eau liquide - eau gaz\*
- Faire le calcul de variance en faisant intervenir l'égalité des potentiels chimiques
- [Sur diapo](#) : Diagramme (P,T) d'un corps pur, avec la variance dans chaque phase et à leurs frontières.

## 1.3 Cas des mélanges binaires solide-liquide

- Définition mélange binaire
- [Sur diapo](#) : description des différentes phases ; introduction des notations des fractions massiques dans chaque phase et des fractions massiques globales.
- Calcul de la variance au changement d'état :
  - paramètres intensifs :  $w_1^s, w_2^s, w_1^l, w_2^l, P, T$
  - relations entre eux :  $\mu_1^l = \mu_1^s, \mu_2^l = \mu_2^s, w_1^l + w_2^l = 1$ , et on distingue les deux cas suivants :
    - \* les deux espèces sont dans une seule phase solide, donc  $w_1^s + w_2^s = 1$  et  $v = 2$
    - \* chaque espèce est seule dans sa phase solide, donc  $w_1^s = 1, w_2^s = 1$ , et  $v = 1$
- Dans la suite, on travaille à P fixée.

**Transition** : selon la miscibilité des solides, le calcul de variance ne donne pas le même résultat : le comportement du mélange lors d'un changement d'état sera donc différent, c'est ce qu'on va voir dans la suite.

## 2 Miscibilité totale à l'état solide

### 2.1 Courbe d'analyse thermique

- Définition d'une courbe d'analyse thermique. Evolution de la température en fonction du temps quand on soumet le système à transfert thermique par unité de temps constant
- On va travailler sur l'exemple d'un mélange binaire Cuivre-Nickel
- Montrer une courbe d'analyse thermique, en expliquer les différentes phase. Faire les calculs de variance sur chaque portion de pente, expliquer le lien pour déterminer dans quelle phase on se situe.

## 2.2 Diagramme binaire

- Définir le diagramme binaire
- Montrer comment on le construit à partir des différentes courbes d'analyses thermique
- Définir solidus et liquidus
- Donner le théorème de l'horizontale
- Donner le théorème des moments
- (Potentiellement faire une remarque sur ce qu'est une solution solide: alliage par substitution, par insertion)
- Reprendre l'exemple des cupro-nickels. Plus on est riche en nickel, plus la température de fusion est basse, donc plus le travail du métal sera aisé
- Mais l'intérêt des cupronickel sont leurs propriétés de résistance à la corrosion, notamment quand ils sont entre 10% et 30% en nickel. Ça donne de nombreuses applications pour créer des systèmes électroniques utilisables en mer pour des études de génie maritime.

## 3 Miscibilité nulle à l'état solide [3]

### 3.1 Tracé du diagramme

- Détailler le mélange adipique-benzoïque.
- Faire un calcul de variance sur une courbe d'analyse thermique
- Justifier le plateau.
- Montrer expérimentalement comment on acquiert une courbe d'analyse thermique
- Faire le traitement de données pour en obtenir le diagramme binaire.
- Montrer l'existence de l'eutectique.

### 3.2 Applications potentielles [2]

- Utilisation du mélange eau glycol pour les liquides de refroidissement
- L'utilisation de cryolithe pour abaisser la température de travail de l'alumine
- Mélange Eau-Sel pour dégeler les routes

## Conclusion

Ouverture vers les diagrammes binaires liquide-vapeur, distillation.

## Manipulations, Ressources

- (1) Mélange binaire menthol-acide laurique
- (2) Mélange binaire acide adipique/acide benzoïque (petits tubes + bain thermostaté) **OU** binaire palmitique/thymol (tubes double paroi + décapeur thermique).
- (3) Code python pour tracer un diagramme binaire sur <https://www.sci-phy.org/agreg>

## Bibliographie

- 1 De Boeck Spé PC tout en un, chap 3 et 5
- 2 H-prépa vert, Chimie PC-PC\*, chap 5 et 7
- 3 Phase behavior and solide-liquid equilibria of aliphatic and aromatic carboxylic acid mixtures, Kazuhiro Tamura, Tsuyoshi Kasuga, Tomoyuki Nakagawa, pour le mélange acide adipique-acide benzoïque.
- 4 Tunable hydrophobic eutectic solvents based on terpenes and monocarboxylic acids, pour le diagramme palmitique/thymol

## Notions sur lesquelles se refaire une petite culture

- Corps pur, simple, composé
- Potentiel chimique
- Miscibilité totale, partielle, nulle
- Mélanges binaires liquide-vapeur : solution idéale/réelle, cas de la miscibilité nulle (analogie avec solide-liquide), distillation fractionnée et hydrodistillation.
- La thermochimie en général.