

LC18 - Corps purs et mélanges binaires

Clément (de la Salle et Colléaux)

26 juin 2020

Niveau : CPGE (PSI)

Bibliographie

- *J'intègre Chimie PSI tout-en-un*, **Fosset** → La base... Mais pas tant que ça :'(
- *Chimie tout-en-un PC*, **Fosset** → Va beaucoup plus loin mais attention au hors programme! (Chap.3 - 4)
- *Expériences de chimie*, **Dunac & JFLM** → Chap.30 - 31 Vraiment une belle découverte!
- Cours de M. VÉROT →
- Petite vidéo → Le bouillant de FRANKLIN

Prérequis

- Potentiel chimique (vu en MP sans jamais faire de diagrammes binaires donc OK) ☹
- Fractions massique et molaire
-

Expériences

Table des matières

Table des matières	1
1 Corps purs	4
1.1 Équilibre entre deux phases	4
1.2 Variance	5
1.3 Diagramme de phase (P, T)	6
2 Mélanges binaires	7
2.1 Équilibre entre deux phases (ou "courbe de refroidissement")	7
2.2 Variance	8
3 Diagrammes binaires	9
3.1 Construction du diagramme	9
3.2 Différents types de diagrammes	11
3.3 Lecture du diagramme	11

Mole, masse molaire.

Corps purs et mélanges :
concentration molaire, fraction
molaire, pression partielle.
Composition d'un système
physico-chimique.

Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs
physiques pertinentes.

FIGURE 2 – Programme de TSI

Programme

Gros problème, on a trouvé ça dans les programmes officiels... Mais dans les bouquins de prépa (J'intègre), rien sur les diagrammes binaires ! Va falloir se rabattre sur des bouquins de PC mais du coup c'est clairement plus au programme !

Système physico-chimique

Constituants physico-chimiques.

Corps purs et mélanges : concentration molaire,
fraction molaire, pression partielle.
Composition d'un système physico-chimique.
Composition chimique du système dans l'état final :
état d'équilibre chimique, transformation totale.

Recenser les constituants physico-chimiques
présents dans un système.

Décrire la composition d'un système à l'aide des
grandeurs physiques pertinentes.

Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou
dans un mélange dans le cas de solutions
aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz
parfaits avec référence à l'état standard.

Exprimer le quotient réactionnel.

Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un
système chimique.

Identifier un état d'équilibre chimique.

Déterminer la composition chimique du système
dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre
chimique et de transformation totale, pour une
transformation modélisée par une réaction
chimique unique.

FIGURE 1 – Programme de MPSI (rien en MP)

Introduction

But

Les corps purs sont plutôt étudiés en physique... Passer plus de temps sur
les mélanges binaires !

En 2019 la correctrice recommandait même de mettre "corps purs" en pré-requis... Bon on va éviter de foutre la moitié du titre de la leçon à la trappe, mais ça donne l'idée de la répartition du temps entre les deux parties. Parce que non : on n'a pas eu l'originalité de faire autre chose que

1. Corps purs
2. Mélanges binaires
3. Diagrammes binaires

Ah oui, on a quand même séparer mélanges et diagrammes parce que sinon ça pas très aéré et ça permet vraiment de mettre une grande importance sur les diagrammes en eux mêmes...

3. Identités thermodynamiques pour un système monophasé de composition variable	
Identités thermodynamiques. Potentiel chimique.	Citer les expressions des différentielles de U, H, G. Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
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. 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.
Théorème des moments chimiques.	– 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.

FIGURE 3 – Programme de PSI

Manip' : Glace et sel

Petite expérience contre-intuitive pour des élèves qui n'ont encore jamais entendu parler de diagramme binaire :

<https://youtu.be/eoTMwQn83nY?t=99>

1 Corps purs

But

Faut passer le moins de temps possible ici (ça veut pas dire qu'il faut tracer ^^). Tout ce qui est présenté ici, doit pouvoir être mis en relief et re-discuter dans les deux parties suivantes.

1.1 Équilibre entre deux phases

On commence très académiquement par des petites définitions oklm

Définition : Corps pur et phase

Un **corps pur**, est une substance qui n'est constituée que d'un seul type d'atome ou de molécule. On parle de **phase**, pour désigner la zone de l'espace, où la matière est uniforme par sa composition chimique et son état physique.

Dans cette première partie, la notion de phase traduit simplement une uniformité de l'état physique (puisqu'on parle de la composition chimique d'un corps pur... Bon).

On sait qu'il existe des équilibres entre ces phases, par exemple si on amène de l'eau à 100°C , on verra une phase liquide, en équilibre avec une phase gazeuse.

On se propose alors d'étudier la courbe de refroidissement d'un corps pur (comme l'eau) (on peut aussi la faire en direct avec la naphthalène) :

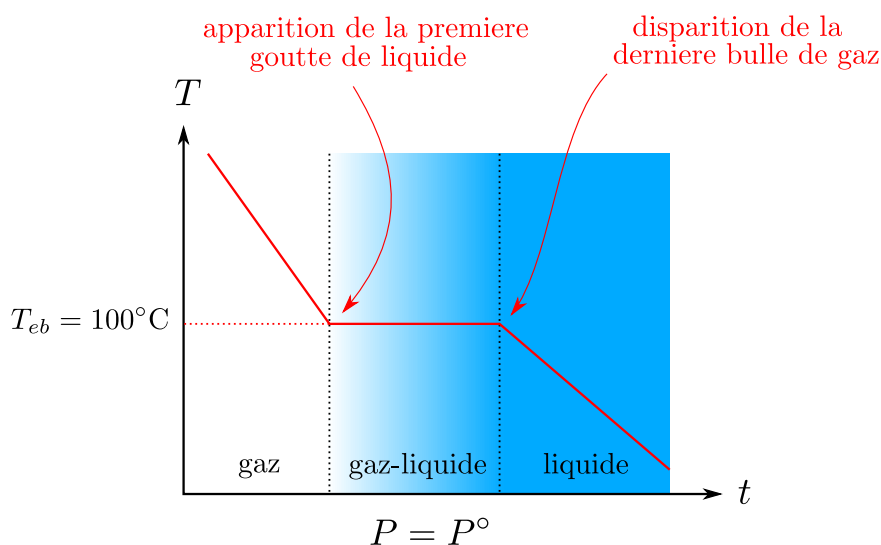


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de la courbe de refroidissement de l'eau

Retard

Vérot conseille de mentionner la possibilité d'avoir un retard à la cristallisation (on descend plus bas puis on remonte plus que le palier)

Discuter un peu de la courbe... Insister sur le fait qu'à l'équilibre gaz-liquide, si on fixe $P = P^\circ$, alors la température est fixée également (on n'a aucun degré de liberté), d'où l'existence d'un plateau. Sur ce plateau, le transfert d'énergie sert à transformer la matière et non pas à abaisser la température.

1.2 Variance

♣ *J'intègre PSI chap.6 p.157*

♣ *Dunac p.486*

Essayons d'être plus quantitatif sur la notion de degré de liberté... Ou plutôt de variance !

Définition : Variance

La **variance** 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.

Elle se définit par les variables intensives indépendantes du système N auquel on retire le nombre de contraintes R :

$$v = N - R$$

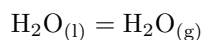
N Dans le cadre de cette première partie, les degrés de liberté sont la pression P et la température T :

$$N = 2$$

R — Si le corps pur est présent sous une seule phase, alors il n'y a aucune contrainte particulière. On peut très bien choisir de fixer la pression et la température, indépendamment l'une de l'autre :

$$R = 0 \implies v = 2$$

— Si le corps pur existe sous forme de deux phases, il existe un équilibre :



On a donc, **À L'ÉQUILIBRE**, une contrainte supplémentaire entre les paramètres intensifs contenus dans l'agilité des potentiels chimiques (ou alors utiliser $Q = K^\circ$ pour ne pas parler de potentiel chimique...)

$$R = 1 \implies v = 1$$

C'est pour ça que si on choisit de fixer la pression, alors forcément la température ne pourra pas être choisie.

L'étape importante, c'est de dire que

Les potentiels chimiques sont égaux dans chaque phase à l'équilibre.

Magouille Astuce

Bon là on voit que ça pue, vu que déjà quand on fait bouillir de l'eau, la phase gazeuse n'est pas pure (présence de diazote et de dioxygène). Donc il faudrait introduire les

pressions partielles : $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{N_2} et P_{O_2} ce qui fait trois paramètres intensifs en plus...
 Mais on a aussi l'égalité des potentiels chimiques de N_2 et O_2 plus la contrainte :

$$P = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2}$$

Donc trois contraintes en plus, donc on retombe sur nos patates!

Mais bon, tout ça c'est plutôt pour la suite de la leçon :)

1.3 Diagramme de phase (P, T)

On peut illustrer la dépendance de la température d'ébullition avec la pression grâce à notre ami FRANKLIN

Manip' : Expérience de FRANKLIN

↪ JFLM n° ??? p. ???

Faire bouillir de l'eau dans un ballon bien fermé. Après ébullition, laisser à température ambiante et constater que l'eau ne boue plus. Passer le ballon sous un robinet d'eau froide (ou un chiffon trempé) en versant l'eau du côté gaz. L'eau doit se remettre à bouillir!
 Baisser le température du gaz, c'est baisser sa pression tmtc.

On peut aussi montrer cette vidéo (merci le confinement).

Ainsi, la température d'ébullition est fixée par la pression ou réciproquement, on peut dire que la pression d'ébullition est fixée par la température. On peut donc s'amuser à tracer dans un espace (P, T), la courbe de transition $P_{eb} = f(T)$.

On peut même faire de même pour chaque transition : pour tout type d'équilibre entre deux phase, la variance se calcule comme précédemment et vaut $v = 1$. On peut donc définir une pression de transition en fonction de la température :

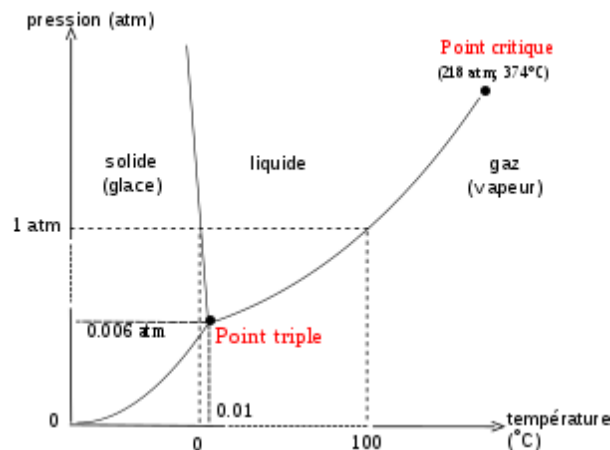


FIGURE 1.2 – Diagramme PT de l'eau

On retrouve les valeurs connues de transition de l'eau à pression ambiante.

- On remarque l'existence d'un point triple, unique lieu où l'on peut observer les trois phases simultanément... Dans le calcul de la variance, il faut ajouter une contrainte d'égalité de potentiel ($\mu_l = \mu_s = \mu_g$ ça fait bien DEUX égalité et pas trois!) et donc $v = 0$. Ça veut qu'on ne peut ni choisir P , ni T , le point triple est fixé (ce qui est pratique notamment en métrologie pour étalonner ou calibrer des appareils).

- Le long des lignes de transition, on a vu que $v = 1$
- Dans le reste du diagramme, on peut sélectionner librement à la fois P et T donc $v = 2$.

Point critique

Inutile d'en parler, donc peut-être trouver un schéma qui l'expose moins...

Cas de l'eau

Peut-être faire mention du fait que la courbe P_{fus} est décroissante, ce qui est rarissime et directement lié au fait que l'eau est l'un des seuls solides à flotter dans son liquide :

$$\frac{dP_{\alpha \leftrightarrow \beta}}{dT} = \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha})}$$

C'est la formule de CLAUSIUS-CLAPEYRON avec α et β les deux phases mises en jeu.

2 Mélanges binaires

Mais le quotidien d'un chimiste n'est pas uniquement remplis de simples corps purs. Rien que mélanger deux acides et hop la solution n'est plus un corps pur et il faut tout recommencer..enfin presque! Une telle solution avec deux acides est appelée **mélange binaire**

Et avant toute chose, définissons les termes du sujet :

Définition : Mélange binaire

Un **mélange binaire** est un système de deux corps purs non-réactif entre eux

Et comme les corps purs, ces mélanges binaires peuvent changer d'état. Nous ne nous intéresserons par la suite uniquement aux transition solide-liquide (au diable les équilibres liquide-vapeur HP).

2.1 Équilibre entre deux phases (ou "courbe de refroidissement")

Pour étudier ces mélanges binaires et leur changement d'état solide-liquide, nous allons tracer expérimentalement la courbe de refroidissement d'un mélange binaire le tiré du labo de chimie, le mélange binaire acide stéarique / acide benzoïque. Ces deux acides sont non miscibles à l'état solide. La courbe de refroidissement est réalisée de manière isobare, à $P = P_{atm}$

Expérience : Tracé d'une courbe de refroidissement d'un mélange binaire

TP, JFLM

⊖ 5 - 10 min

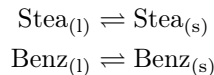
- Préparer de l'acide stéarique liquide : peser précisément 3 à 4 g dans un tube à essais et le faire fondre à 80 degrés dans un bain d'huile à 200 degrés.
- En fonction de la masse d'acide stéarique prise, peser de l'acide benzoïque pour avoir une fraction molaire de 0.7 en benzoïque (on va le tracer en fraction molaire mais c'est à 0.7 en molaire que ça le fuseau est le plus large)
- On porte le mélange à 150 degrés et on mesure sa température pendant son refroidissement (accélééré dans un bain d'eau) pour avoir la courbe de refroidissement $T(t)$ (automatiser la

mesure de T ?)

— Avec une flexcam on montre l'apparition de cristaux à la rupture de pente

2.2 Variance

Pour étudier cette courbe de refroidissement on va utiliser la variance de ce mélange et doit donc prendre en compte les deux équilibres :



Nous pouvons maintenant commencer notre calcul de variance : $v = N - R$ dans la première région, où tout est liquide

- N : variables indépendantes : $x_{\text{Stea}}^l, x_{\text{Benz}}^l, P, T$
- R : relations entre variables : $x_{\text{Stea}}^l + x_{\text{Benz}}^l = 1$

on a donc une variance de $v = 4 - 1 = 3$ et comme la pression est fixée la variance réduite est de $2 > 0$, le système peut évoluer librement, ce qui explique l'évolution libre de T

Dans la deuxième région, il apparaît des cristaux, des cristaux de Benz (justifier avec le fait que y en a plus ?), le calcul de la variance donne donc ($x_{\text{Benz}}^s = 1$ car non miscibilité donc on le met pas) :

- N : variables indépendantes : $x_{\text{Stea}}^l, x_{\text{Benz}}^l, P, T$
- R : relations entre variables : $x_{\text{Stea}}^l + x_{\text{Benz}}^l = 1, \mu_{\text{Benz}}^l = \mu_{\text{Benz}}^s$

la variance réduite est toujours positive (1) donc le système est toujours libre d'évoluer.

Montrer alors une courbe obtenue en préparation où on est allé jusqu'au palier et préciser que ça correspond à l'apparition de cristaux de Stea. On peut alors calculer la variance réduite encore une fois ($x_{\text{Benz}}^s = x_{\text{Stea}}^s = 1$ car non miscibilité donc on les met pas) :

- N : variables indépendantes : $x_{\text{Stea}}^l, x_{\text{Benz}}^l, P, T$
- R : relations entre variables : $x_{\text{Stea}}^l + x_{\text{Benz}}^l = 1, \mu_{\text{Benz}}^l = \mu_{\text{Benz}}^s, \mu_{\text{Stea}}^l = \mu_{\text{Stea}}^s$

la variance réduite est ici de 0 ce qui explique le palier de température : l'état du système est fixé et ne peut plus évoluer. À la fin du palier

Ce raisonnement sur l'étude du refroidissement avec la variance est à savoir refaire car il permet de prévoir ces courbes de refroidissement et que c'est explicitement au programme...

Ce qu'on vient de faire de très intéressant c'est qu'on vient de déterminer le comportement du mélange binaire pour la transition solide-liquide mais à une seule composition déterminée par la fraction massique de Benz. Le but est donc maintenant de déterminer le comportement du mélange pour n'importe quelle fraction massique de Benz : dans cet objectif on va développer un nouvel outil, le **diagramme binaire**.

3 Diagrammes binaires

3.1 Construction du diagramme

On a vu que les mélanges présentaient des courbes de refroidissement différentes des corps purs, chaque brusque de pente pouvant être associée soit à l'apparition d'une phase, soit à la disparition d'une autre.

Mais les températures de transition dépendent aussi des fractions massiques de chaque constituant ! On peut alors tracer ces évolutions des températures de transition en fonction de la fraction massique d'un constituant dans un **diagramme binaire**.

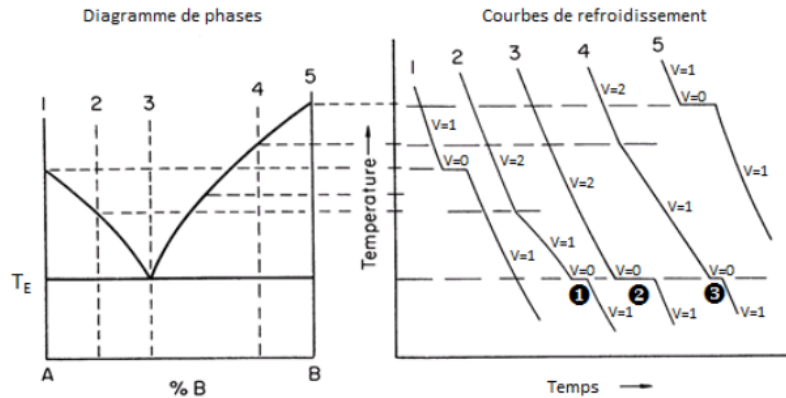


FIGURE 3.1 – Construction d'un diagramme binaire à partir des courbes de refroidissement

Pour construire un diagramme binaire, il faut donc tracer toutes les courbes de refroidissement à différentes fraction massique d'un composé. Expérimentalement c'est comme ça que sont déterminés les diagrammes binaires et on se propose de faire de même (montrer les courbes réalisées à différentes composition)

Tracer alors un diagramme solide-liquide sans miscibilité au tableau et identifier les différentes zones / courbes / points.

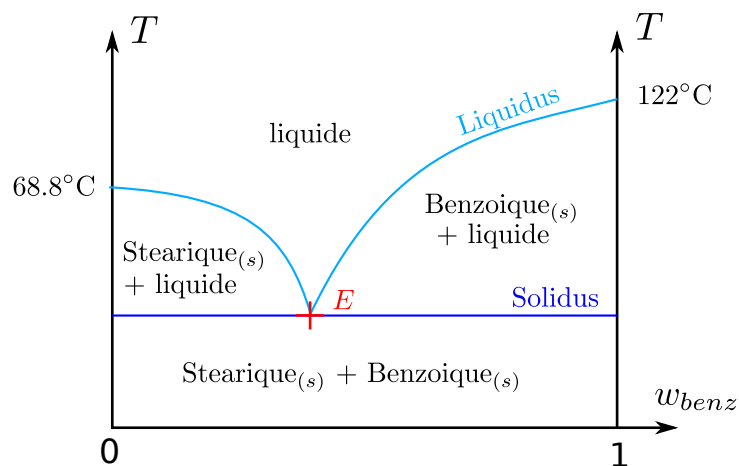


FIGURE 3.2 – Représentation schématique du diagramme binaire de l'acide benzoïque dans l'acide stéarique.

Définition : Liquidus

Le **liquidus** associe à chaque composition du mélange sa température de première cristallisation (lors du refroidissement du liquide) et sa température de fin de fusion (lors du chauffage du solide).

Définition : Solidus

Le **solidus** associe à chaque composition du mélange sa température de fin de cristallisation (lors du refroidissement du liquide) et sa température de début de fusion (lors du chauffage du solide).

Le point E est appelé **eutectique** et le plateau **plateau eutectique**. Comme il n'y a pas de fuseau, à la composition eutectique le mélange se comporte comme un corps pur avec notamment la même courbe de refroidissement.

Sallage des routes

On remarque que pour ce type de diagramme, lorsque l'on part d'un composé pur, l'ajout d'impureté diminue toujours la température de fusion. C'est pour ça qu'on fout du sel sur les routes, l'eau ainsi légèrement enrichie en sel voit sa température de fusion diminuer ce qui l'empêche de geler !

Alliage Fer-carbone

↳ *Leiris*

Les aciers sont des alliages fer-carbone. Le carbone se dissout dans les interstices du fer, ce qui modifie ses propriétés mécaniques. La structure de l'alliage dépend de la composition par rapport à l'eutectique... C'est très simplifié car on va évidemment pas rentrer dans les détails de phase allotropiques etc.

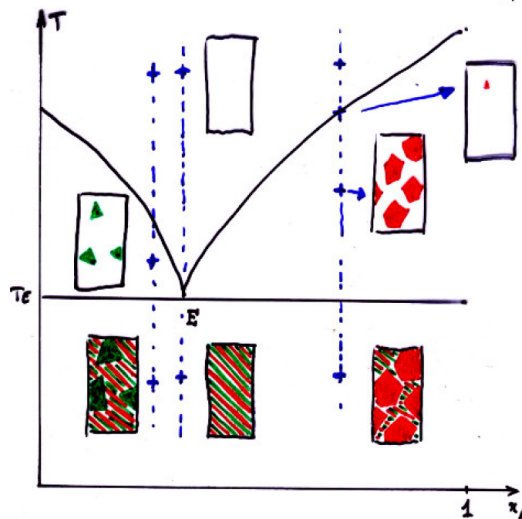


FIGURE 3.3 – Représentation simplifiée du diagramme Fe-C

Ainsi, on a différentes structures microscopiques :

Gauche de E Ciment de ferrite (propriétés proches du fer)

Droite de E Ciment de cémentite Fe_3C (composé dur et fragile)

Vers E Un ciment du composé eutectique perlite (structure lamellaire fine)

La composition de l'alliage est donc importante pour contrôler les propriétés mécaniques... Et réciproquement, il est possible de remonter à la composition des roches

en observant leur structure cristalline.

Plus d'utilisations

Pour plus de détails d'utilisation, consulter [☛ Dunac p.481](#)

3.2 Différents types de diagrammes

La forme du diagramme binaire des acides Benz et Stea est caractéristique des espèces sans miscibilité à l'état solide : on l'a bien vu dans les calculs, on a pris $x_{\text{Benz}}^s = x_{\text{Stea}}^s = 1$. Ce cas de figure est répandu (exemples eau/sel et fer/carbone qu'on traitera plus tard) mais n'est pas universel : l'argent et l'or sont notamment totalement miscibles à l'état solide (ce qui permet les alliages par substitution) :

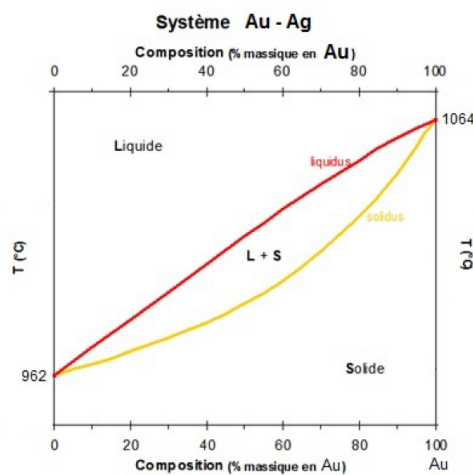


FIGURE 3.4 – Diagramme binaire Argent-Or

On observe des similitudes et des différences avec le diagramme Benz/Stea déjà représenté :

- aux extrémités du diagramme on retrouve les comportements des corps purs (logique)
- on retrouve le liquide aux hautes températures et le solide aux basses températures (logique)
- MAIS on a ici un seul fuseau délimité par le **liquidus** (en haut) et le **solidus** (en bas) qui délimitent le système diphasé et la phase correspondante donc pas de plateau (ce qu'on peut voir sur les courbes de refroidissement)

Les éléments miscibles à l'état solide peuvent aussi présenter des diagrammes plus originaux :

Il est important de préciser que les diagrammes à miscibilité totale s'obtiennent aussi grâce aux courbes de refroidissement :

3.3 Lecture du diagramme

Lorsqu'on nous donne un diagramme binaire, on peut en faire plusieurs exploitations...

Déjà on a vu qu'à partir d'une fraction massique en un composé donné, on peut prédire les deux températures de transition, correspondant à l'apparition d'une phase et à la disparition d'une autre.

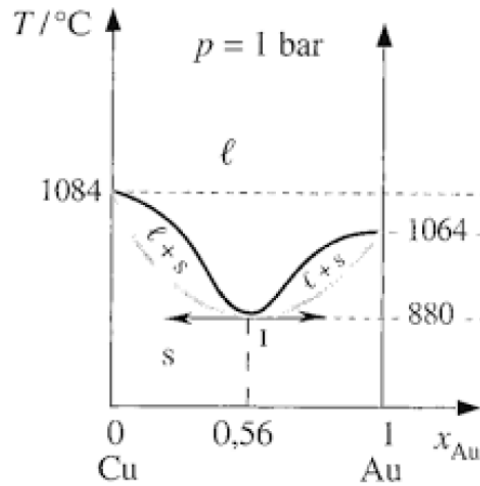


FIGURE 3.5 – Diagramme binaire Cuivre-Argent

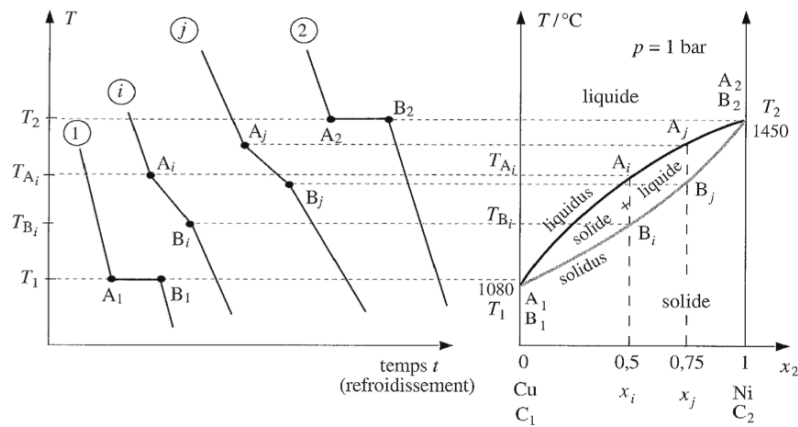


FIGURE 3.6 – Diagramme binaire Cuivre-Nickel - Ce diagramme à un fuseau s'obtient encore et toujours par les droites de refroidissement

Théorème de l'horizontale

Mais ce n'est pas, tout, on peut également prédire les compositions de chaque phase : à une température donnée, l'intersection de l'horizontale avec le solidus nous donne directement la fraction massique en acide benzoïque dans le solide et l'intersection avec le liquidus la fraction massique dans le liquide. C'est le **théorème de l'horizontale** (dédicace à Nacim évidemment).

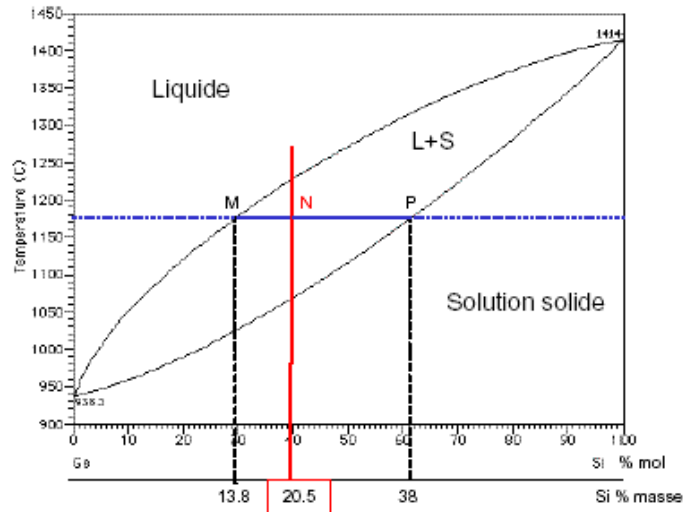


FIGURE 3.7 – Application du théorème de l'horizontale

Théorème des moments

Il est également possible, à partir des fractions massiques précédemment déterminées de connaître la proportion de liquide et de solide... Déjà on sent bien que plus N se rapproche de M, plus on a de liquide (et vers P, c'est du solide).

Notons m_{Au} et m_{tot} les masses totale en or et masse totale supposées connues. Supposons que l'on connait également w_{Au} la fraction totale en or :

$$w_{Au} = \frac{m}{m_{Au} + m_{Ag}}$$

Le théorème de l'horizontale, nous permet alors de déterminer w_{Au}^{liq} et w_{Au}^{sol} les concentrations massiques en or dans chacune des phases.

On cherche à déterminer m^{liq} et m^{sol} respectivement les masses totale de liquide et de solide... On peut écrire d'une part

$$\begin{aligned} m_{Au} &= m_{Au}^{liq} + m_{Au}^{sol} \\ m_{Au} &= w_{Au}^{liq} m^{liq} + m_{Au}^{sol} \end{aligned}$$

Et d'autre part

$$\begin{aligned} m_{Au} &= w_{Au} m_{tot} \\ m_{Au} &= w_{Au} (m^{liq} + m^{sol}) \end{aligned}$$

Ainsi par identification, on trouve le **théorème des moments**

$$\frac{m^{liq}}{m^{sol}} = \frac{w_{Au}^{sol} - w_{Au}}{w_{Au} - w_{Au}^{liq}} = \frac{NP}{MN}$$

On donne un tel nom à ce théorème car il fait penser au théorème des moments en physique (imaginer un planche en équilibre sur un pivot en N... Il faut que les poids des points M et P soient proportionnés en fonction de l'emplacement du pivot pour que la planche reste à l'équilibre horizontal.)

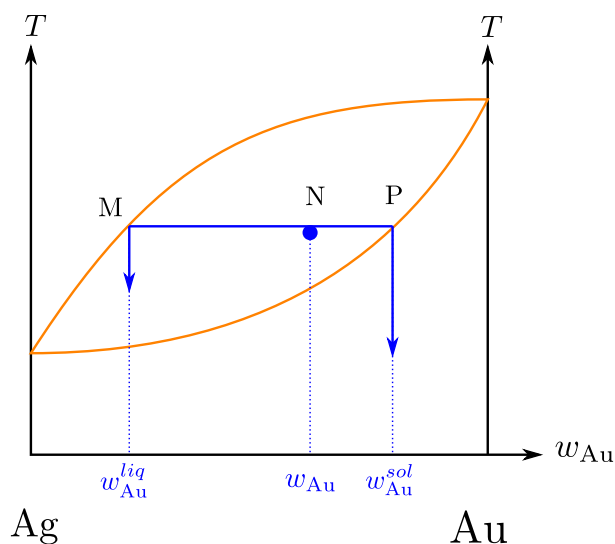


FIGURE 3.8 – Illustration du théorème des moments. La taille des flèches correspond au poids relatifs des points M et P.

Ainsi, connaissant la seule fraction massique du système diphasé, les théorèmes de l'horizontale et des moments nous donnent facilement de précieuses informations :

- le théorème de l'horizontale donne accès aux fractions massiques (du composé porté en abscisse) dans chacune des phases présentes (liquide et solide)
- le théorème des moments donne accès aux masses du composé porté en abscisse dans chacune des deux phases présentes (liquide et solide)

Si il reste du temps faire un équivalent de la distillation solide/liquide

Conclusion

Liquide-vapeur pas au programme mais même principe et permet de comprendre la distillation ! Aller hop l'ouverture pour avoir des questions...

Questions

Lire ➤ *Dunac Chap.32 - 33 : Questions d'oral* (théorie et pratique)

connaissez-vous la 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 ? (que voulez-vous répondre à ça ?)

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 ?

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 ? 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 ?

- ★ Composé défini à fusion congruente ?

Composé défini quand il fond, la composition du liquide est égale à la composition du composé défini

- ★ Miscibilité partielle ?

Courbe de démixtion avec les solutions solides, l'eutectique touche pas en $x = 0$ et 1

- ★ Intérêt en PSI ?

Étude des alliages (donc

- ★ Refroidir à droite ou à gauche du composé défini ça change quoi ?

L'espèce dont les grains sont plus gros,

- ★ Au Canada, ils utilisent quoi ?

Chlorure de Césium

- ★ Comment passer de la fraction molaire à la fraction massique

- ★ Acier ?

Carbone et Fer, 5% de Fer en masse

- ★ On observe des espèces qui ne sont pas sur le diagramme, pourquoi ?

*Le diagramme c'est thermo, une espèce peut mettre un temps infiniment long à disparaître **

- ★ Impureté particulièrement reloue ?

Soufre

- ★ Courbe de traction d'un acier dur ?

Déformation en fonction de la contrainte, ça commence par du linéaire (module d'Young) et si l'acier est cassant on a une brisure

- ★ Pour quel composé on s'intéresse au point critique ?

CO₂ solvant (extraction caféine)

- ★ Quel-s type-s d'activité-s envisager avec les étudiants ?

Donner des courbes d'analyse thermique et demander de retracer le diagramme binaire.

- ★ C'est quoi un corps composé ? Différence avec un mélange ?

Opposé de corps composé = corps simple. Opposé de mélange = corps pur.

- ★ Comment justifier la pente négative sur le diagramme de l'eau ?

Lié à la masse volumique de la glace, plus faible que celle de l'eau liquide.

- ★ Quelle relation thermo relie la pente de la courbe à ces paramètres ?

Relation de CLAPEYRON, on part d'un point de la courbe et on se déplace de (dP, dT) on écrivant les égalités des potentiels chimiques en chaque point.

- ★ C'est quoi le nom de "chaleur latente" dans le programme ?

Enthalpie de fusion.

- ★ Comment on choisit les paramètres intensifs pour le calcul de la variance ?

cf. formule de GIBBS

- ★ Comment expliquer à un élève les formules théoriques d'évolution d'un système pas à l'équilibre ($dG \leq 0$ donc si $\mu_\alpha < \mu_\beta$, on a $dn_\alpha > 0$).

Analogie électrique (différence de potentiel induit un courant).

- ★ Expression du potentiel chimique d'un gaz ou d'un liquide ?

$$\mu = \mu^{\circ 0} + RT \ln a$$

- ★ Qu'est-ce que ça donne si on utilise ces expressions pour l'équilibre liquide gaz ?

- ★ Ça dépend de quoi un potentiel standard ?

- ★ Tu parles d'une variance de 3 (cas général d'un mélange binaire) pourquoi tracer des diagrammes avec deux axes ?

On se place à P fixée, mais il existe aussi des diagrammes 3D

- ★ Étymologie de **eutectique** ?

"Qui fond bien" car sa température de fusion est plus faible (cf. bronze = cuivre / étain facile à faire fondre donc largement utilisé \implies âge de bronze, naissance d'une civilisation !)

★ Décrire microscopiquement à quoi ressemble le matériaux issu d'un refroidissement dans le cas de solides non-miscibles pour $w = 0.1$.

Des grains de solide dans l'autre solide. Attention, la cinétique n'est pas prise en compte dans les courbes, c'est pour ça qu'on n'a pas deux belles phases séparées. Trempe en forge : création de matrice fer-carbone (petit morceaux donc plus résistant et plus flexible)

★ Sur les courbes de refroidissement, la pente est moins raide dans la zone correspondant à un mélange... Pourquoi ?

Solidification exothermique.

★ **Valeur de la république** : Possibilité de faire une scéance entièrement en anglais, tu le fais ? Est-ce qu'il y a quelque chose de particulier à faire pour enseigner dans une classe européenne ?

Remarques

- Faire explicitement la conversion entre fractions sur un exemple
- Le III est plus pertinent que le I (traiter un exemple)