Table des matières

1	Objectifs pédagogiques de la LC	1
2	Objectifs et messages forts de la LC (aspect disciplinaire)	1
3	Introduction générale de la leçon	1
4	Plan réalisé lors de la LC	2
4.1	Miscibilité totale à l'état solide	2
4.2	Miscibilité nulle à l'état liquide	2
5	Autre proposition de plan	3
5.1	Généralités sur les diagrammes binaires	3
5.2	Miscibilité totale à l'état solide	3
5.3	Miscibilité nulle à l'état solide	3
6	Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon	4
7	Expériences illustratives et exploitation pédagogique	4
8	Subtilités de la leçon, remarques des correcteurs et points disciplinaires essentiels	4
9	Bibliographie pour construire la leçon	4
10	Critique des choix pédagogiques de la leçon	4

1 Objectifs pédagogiques de la LC

- ▷ Décrire le comportement d'un mélange binaire de composition donnée lors d'une variation de température et tracé de la courbe d'analyse thermique.
- ▷ Déterminer les températures de début et de fin de changement d'état
- ▷ Donner la compositions des phases en présence à température donnée, 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.

2 Objectifs et messages forts de la LC (aspect disciplinaire)

- ▷ Description de l'obtention de courbes d'analyse thermique.
- ▷ Obtention du diagramme binaire à partir des courbes d'analyse thermique.
- ▷ Étude des diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide à miscibilité totale et nulle, avec ou sans composé défini.
- ▷ Utilisation du théorème des moments chimiques et de la conservation de la masse pour retrouver les masses dans chaque phase.
- ▷ Intérêt des mélanges binaires dans la vie courante et surtout dans les alliages métalliques

3 Introduction générale de la leçon

Pré-requis :

- ▷ Variance
- ▷ Fraction molaire et massique

Dans le domaine de la métallurgie, on travaille souvent à des températures très élevées pouvant aller jusque 1000-1500°C. Pour pouvoir travailler plus facilement avec les métaux, les métallurgistes essayent de réduire les température de fusion de ces matériaux. Pour ce faire ils utilisent des mélanges dans des proportions particulières.

Illustration de cette idée avec le mélange Menthol/acide laurique.

4 Plan réalisé lors de la LC

4.1 Miscibilité totale à l'état solide

► Diagramme binaire

Présentation du diagramme : grandeurs sur les axes (Température et fractions molaires ou massiques), phases en présence.

Définition du Liquidus et du Solidus.

► Théorème de l'horizontale

A tout point M du domaine diphasé, à T et P donnés, on peut, en traçant une droite horizontale (T = constante), associer deux points S sur le Solidus et L sur le Liquidus, donnant la composition du solide et du liquide.

Exemple sur le diagramme binaire

► Théorème des moments

Présentation des étapes de la démonstration du théorème sur diapo.

Énoncé du théorème : Pour un point M diphasé du diagramme binaire, on a $n_L ML = n_S MS$ ou $m_S MS = m_L ML$.

Calcul des masses de solide et de liquide pour une composition de $x = 0.6$, une masse totale de 1kg à $T = 000K$.

4.2 Miscibilité nulle à l'état liquide

► Diagramme binaire

Phases en présence, Liquidus, Solidus.

Théorème de l'horizontale pour les deux lobes.

Calcul de la variance à l'eutectique.

Définition du mélange eutectique : Mélange de plusieurs corps purs qui fond ou se solidifie à température constante et de manière uniforme. Il se comporte donc comme un corps pur.

► Application à l'abaissement de température

Retour sur le mélange Menthol/acide laurique, calcul de la fraction massique de l'eutectique à partir de sa fraction molaire.

Exemple du diagramme binaire étain-plomb. Diagramme à miscibilité partielle (donc pas au programme) mais présente aussi un point eutectique. L'ajout du plomb dans l'étain permet de diminuer la température de fusion du mélange.

► Courbes d'analyse thermique

Jusque là on a fait une étude "statique" à température constante, on va voir comment la température évolue lors du refroidissement du mélange.

Mesure expérimentale d'une courbe d'analyse thermique (d'un corps pur). Explication des différentes zones (entre les ruptures de pentes).

Présentation des courbes d'analyse thermique pour différentes compositions du mélange thymol/acide palmitique, points particuliers et mise en relation avec le binaire.

Explication de la méthode inverse pour tracer la courbe d'analyse thermique à partir du diagramme binaire.

5 Autre proposition de plan

5.1 Généralités sur les diagrammes binaires

► Courbes d'analyse thermiques

Présentation de l'obtention d'une courbe d'analyse thermique en refroidissement et réalisation de la courbe pour un mélange par trop loin de l'eutectique.

Analyse de la courbe obtenue : rupture de pente, plateau,...

Présentation des courbes obtenues en préparation : points particuliers, calculs de variance (pour expliquer le plateau par exemple).

► Construction du binaire

Explication de la construction : tracé de $T_f(x)$ et $T_l(x)$ (ou $T_f(w)$ et $T_l(w)$).

Définition du Solidus et Liquidus.

Transition didactique : On a vu comment construire un diagramme binaire, maintenant on va voir comment les analyser.

5.2 Miscibilité totale à l'état solide

► Diagramme binaire

Phases en présence dans chaque partie du diagramme, liquidus, solidus,

► Théorèmes d'analyse du diagramme binaire

Théorème de l'horizontale, exemple sur le diagramme.

Théorème des moments, démonstration sur diapo, exemple de calcul.

► Courbes d'analyse thermiques

Exemple de construction d'une courbe d'analyse thermique à partir du binaire.

Transition didactique : Dans le cas de la miscibilité totale on a pas réussi à avoir une température de fusion du mélange qui est plus faible que la température de fusion des deux corps purs. On va donc s'intéresser au cas opposé.

5.3 Miscibilité nulle à l'état solide

► Diagramme binaire

Liquidus, solidus, T_f des corps purs

Théorème de l'horizontale pour trouver les phases en présence dans chaque lobe.

Définition de l'eutectique.

► Application à l'abaissement de la température de fusion

Retour sur l'exemple d'introduction. Tracé des courbes d'analyse thermique des corps purs et de l'eutectique.

Exemple du diagramme binaire Étain-plomb (miscibilité partielle donc pas au programme mais comporte tout de même un point eutectique).

6 Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon

- ▷ Ouverture sur les alliages (?) : obtention de température plus faibles pour l'alliage que pour les deux métaux seuls, ce qui permet une manipulation plus facile. Propriétés physique et mécaniques différentes : les alliages peuvent être plus résistants que les métaux purs seuls.
- ▷ Si non abordées dans la LC, possible de mentionner les diagrammes binaires à composés défini. Applications ?

7 Expériences illustratives et exploitation pédagogique

- ▷ Pour introduire la LC, le mélange menthol-acide laurique présente un eutectique, dont la température est plus faible que la température ambiante alors que les deux espèces pures sont solides à température ambiante. Le mélange des solides se liquéfie donc lorsque les deux espèces sont mises en contact.
- ▷ Courbe d'analyse thermique pour le mélange acide sébacique-acide adipique dont l'eutectique est à 0.71 (massique). Prendre un mélange proche de l'eutectique pour pas avoir besoin d'attendre trop longtemps le plateau eutectique.

8 Subtilités de la leçon, remarques des correcteurs et points disciplinaires essentiels

Questions de l'examineur :

- ▷ **Quel est le principe de la distillation fractionnée ?** Colonne de Vigreux
- ▷ **Comment obtenir de l'alcool à 100% ?** Il est possible de passer par un mélange ternaire pour modifier la position de l'azéotrope. Sinon, synthèse de l'éthanol.
- ▷ **Comment fonctionne un thermocouple, et dans quelle gamme de température ?** Fonctionnement avec l'effet Seebeck. Les thermocouples K (ceux utilisés pendant la leçon vont de 0°C à 800°C).
- ▷ **Quelles sont les composition des mélanges suivants ?** Bronze : cuivre-étain, Laiton : cuivre-zinc, Inox : chrome-fer-carbone, Fonte : fer-carbone.
- ▷ **Combien le menthol a-t-il de stéréoisomères ?** La molécule possède 3 centres stéréogènes et pas de symétrie donc $2^3 = 8$ stéréoisomères. **Température de fusion des énantiomères ?** C'est la même. **Celle des diastéréoisomères ?** Elle peut être différente. **Comment séparer des énantiomères ?** Dédoublage racémique. **Dans le cas du menthol, comment faire ?** Ici, le OH peut devenir un COOR, ou un sel de diastéréoisomère.
- ▷ **Comment obtenir les équations des courbes du diagramme binaire ?** Par intégration de la loi de Van't Hoff.

Remarques de l'examineur :

- ▷ Détailler les calculs pour la conversion massique-molaire et le calcul des masses.
- ▷ Le diagramme binaire eau-sel pour le salage des routes peut être rogné sur la partie intéressante s'il est utilisé.
- ▷ Il faut préciser les hypothèses de solution idéale dans le cas de la miscibilité totale (interaction A-A = A-B).

9 Bibliographie pour construire la leçon

- ▷ Chimie tout-en-un PSI/PSI*, Fosset, Dunod

10 Critique des choix pédagogiques de la leçon

Dans cette leçon, j'ai choisi de ne pas parler des diagrammes binaires à composés définis car il y a déjà bien assez de choses à dire sur les binaires sans composés définis.

Pour les expérience, elles sont classique et marchent plutôt bien, même si les courbes d'analyse thermique prennent beaucoup de temps. Il faudrait aussi voir s'il est possible de faire les courbes dans agiter avec le thermocouple.

Après discussion avec l'examineur sur le plan, on en est arrivé au second plan qui semble plus logique pour cette leçon, en amenant le diagramme binaire à partir des courbes d'analyse thermique. Cela permet aussi de placer la manip quantitative au début de la leçon et être sur d'avoir le temps de présenter l'expérience et les résultats de préparation.