

LC 18(12) - Corps pur et mélanges binaires

30 novembre 2017

Fuxa Étienne & l'esprit de groupe

"Je fonds ! je foooonds !"

Juge Demort

Niveau : CPGE

Bibliographie :

- *Tout-en-un Chimie (MP/PSI/PT)*, Mesplède

- *Chimie PC/PC**, Grécias

Prérequis

- Fractions molaires et massiques
- Transitions de phases
- Potentiel chimique

Expériences

- Bouillant de Franklin
- Courbe de refroidissement acide benzoïque / acide stéarique

Table des matières

I. Corps pur

I.1. Variance

I.2. Diagramme de phases

II. Mélanges binaires et diagrammes solide/liquide

II.1. Définition et variance

II.2. Construction d'un diagramme solide/liquide isobare

II.3. Théorèmes de l'horizontale et des moments chimiques

II.4. Autres cas de miscibilité à l'état solide

Intro

Il est de notoriété publique que l'eau gèle à 0°C et boue à 100°C. Pourtant en période de grands froids, on est capable d'empêcher la formation de glace sur la route en y versant simplement du sel (afin de limiter les risques d'accidents, n'est pas vainqueur du trophée Andros qui veut !). Comment expliquer alors que l'eau ne reste pas à l'état solide à des températures négatives ? Pour répondre à cette question, nous reviendrons d'abord sur le corps pur avant de nous intéresser aux mélanges grâce à l'introduction des diagrammes de phases.

I. Corps pur

On appelle **corps pur** une matière composée d'une seule espèce chimique. On distingue :

- Les corps (purs) simples, composés d'un seul type d'atomes (ex : Fe, N₂)
- Les corps (purs) composés, composés d'atomes différents (ex : H₂O, NaCl)

I.1. Variance

Pour déterminer sous quelles conditions un corps pur peut être présent sous plusieurs phases (ou états) à l'équilibre thermodynamique nous introduisons la **variance**, qui se définit comme le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il est nécessaire de fixer pour décrire l'équilibre du système. On peut donc l'interpréter comme le nombre de degrés de liberté du système d'étude. La variance se déduit donc par la relation :

$$v = N - C$$

Où N est le nombre de paramètres intensifs et C le nombre de relations indépendantes les reliant. Dans le cas du corps pur, P et T sont ces paramètres intensifs. Pour obtenir le nombre de contraintes les reliant, rappelons qu'un équilibre entre deux phases implique l'égalité du potentiel chimique dans les deux phases pour chacun des constituants (ici, le corps pur).

- On n'a donc aucune contrainte pour un corps pur monophasé : $v = 2 - 0 = 2$.
- Pour un système diphasé (notons α et β les deux phases), l'équilibre impose donc la relation $\mu_{(\alpha)} = \mu_{(\beta)}$, d'où $v = 2 - 1 = 1$.
- Pour un système triphasé (notons γ la troisième phase), l'équilibre impose 3 relations :

$$\begin{cases} \mu_{(\alpha)} = \mu_{(\beta)} : (1) \\ \mu_{(\alpha)} = \mu_{(\gamma)} : (2) \\ \mu_{(\beta)} = \mu_{(\gamma)} : (3) \end{cases}$$

Cependant, seules deux de ces relations sont indépendantes puisque la 3ème s'obtient comme une combinaison linéaire des deux premières : (3) = (2) - (1). On en déduit alors $v = 2 - 2 = 0$.

En notant φ le nombre de phases, on peut généraliser pour un corps pur : $v = 3 - \varphi$.

I.2. Diagramme de phases

On peut tirer les conclusions suivantes du calcul de variance précédent :

- Pour un système monophasé, il faut fixer P et T indépendamment pour décrire l'équilibre du système ; l'équilibre d'une phase seule du corps pur est vérifiée sur l'ensemble d'un domaine (T, P) .

- On ne peut fixer qu'un seul paramètre (parmi P et T) indépendamment de l'autre pour décrire l'équilibre entre deux phases du corps pur. On déduit donc l'existence d'une courbe $P(T)$ permettant de décrire l'équilibre entre deux phases d'un corps pur.
- La variance d'un système triphasé du corps pur étant nulle, l'expérimentateur ne peut fixer aucun paramètre : cet équilibre est réalisé pour un unique couple de valeurs de P et T , noté (T_t, P_t) et dénommé point triple car situé à l'intersection des domaines d'existence des trois phases.

On peut illustrer expérimentalement le fait que l'équilibre entre deux phases existe à différentes températures, en faisant varier la pression du système. C'est le bouillant de Franklin :

EXPÉRIENCE : Bouillant de Franklin

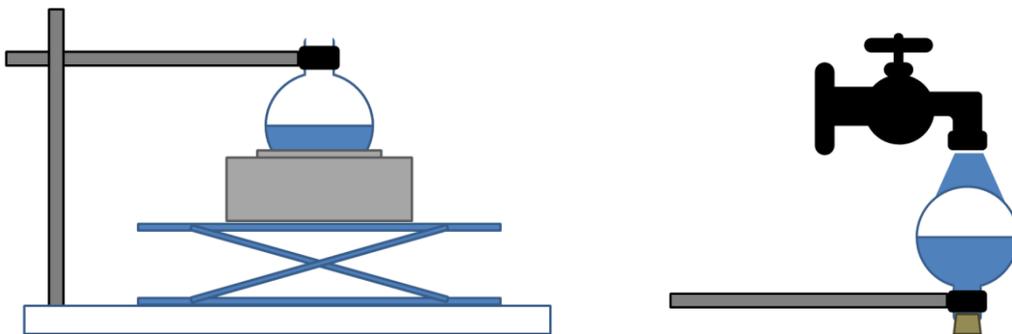
Matériel :

- 1 support-boy, 1 potence, 1 grande pince, 1 noix
- 1 chauffe ballon avec adaptateur 250 mL
- 1 ballon monocol 250 mL
- 1 bouchon plein

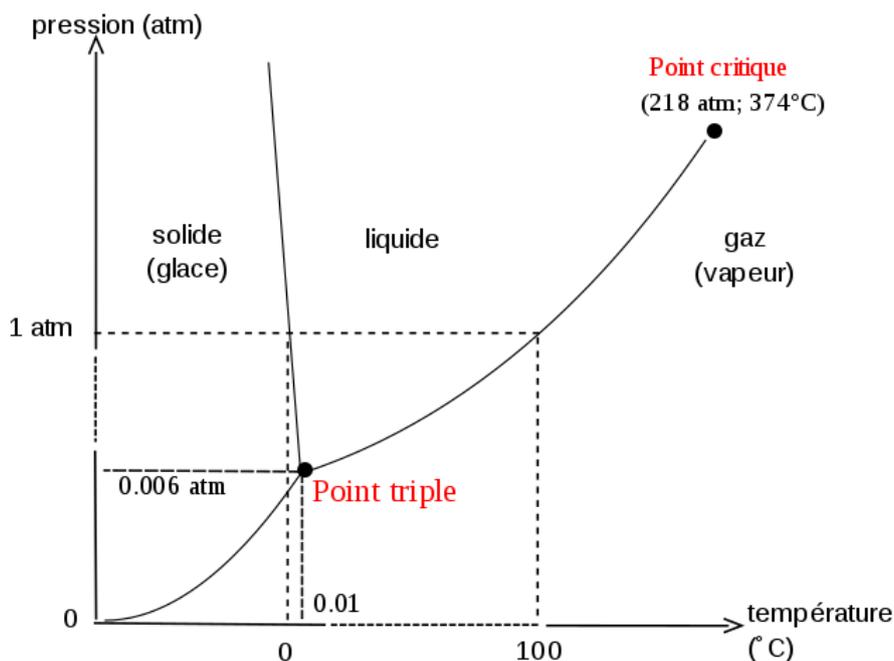
Protocole :

- Remplir le ballon d'eau distillée environ à moitié et porter à ébullition.
- Baisser (et couper) le système de chauffage, attendre quelques secondes et boucher le ballon. L'ébullition s'arrête.
- Attendre quelques secondes et retourner le ballon puis le placer sous un filet d'eau froide. On refroidit localement ce qui provoque la condensation de la vapeur d'eau dans le ballon et donc une chute de pression. L'ébullition reprend alors.

On peut répéter plusieurs fois l'opération pour re-observer l'ébullition.



Ces différentes observations sont alors reportées sur un diagramme de phases (P, T) (parfois appelé diagramme d'états). Voici par exemple le diagramme d'états de l'eau :



Notons en particulier l'existence d'un **point critique** (T_c, P_c), où s'arrête la courbe d'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse. Dans la région définie par $P > P_c$ et $T > T_c$, le corps est dans un état dit **fluide supercritique**. En particulier, le passage de l'état liquide (ou vapeur) à supercritique (et vice-versa) se fait sans observer de transition abrupte des propriétés du corps pur. Ceci est par exemple mis à profit dans le séchage supercritique :

- Élimination de l'eau par de circulation d'acétone liquide (miscibilité totale)
- Élimination de l'acétone par circulation de CO_2 liquide sous haute pression ($P > P_c$)
- Élévation de la température du CO_2 : passage à l'état supercritique
- Diminution de la pression : passage du CO_2 à l'état gazeux ; l'échantillon est séché.

Note : on utilise le CO_2 car son point critique est plus facilement accessible (31,1°C, 74 bar) que celui de l'eau, dont la température (374°C) pourrait dégrader l'objet à sécher.

→ L'étude du corps pur nous a permis d'introduire la variance et les diagrammes d'état, mais on ne sait toujours pas pourquoi on fait fondre le verglas en salant la route ! Appliquons donc ces notions à des systèmes composés cette fois de deux constituants.

II. Mélanges binaires et diagrammes solide/liquide

II.1. Définition et variance

On appelle **mélange binaire** un mélange de deux corps purs, notés A et B , non réactifs entre eux. À l'échelle microscopique, on sera alors en présence d'interactions $A \leftrightarrow A$, $B \leftrightarrow B$ et $A \leftrightarrow B$. Ce sont ces dernières qui expliquent qualitativement que le comportement physicochimique (propriétés mécaniques, réactivité chimique, température de fusion, ...) des constituants du mélange est modifié.

Revenons sur le calcul de la variance vu précédemment, cette fois dans le cas du mélange binaire.

- 2 nouveaux paramètres intensifs sont à prendre en compte pour chaque phase du système : les fractions molaires (ou massiques) en A et en B , notées $x_{A,(\alpha)}$ et $x_{B,(\alpha)}$ (ou $w_{A,(\alpha)}$ et $w_{B,(\alpha)}$).
- 1 relation pour chaque phase : $x_{A,(\alpha)} + x_{B,(\alpha)} = 1$.
- Pour chacun des deux constituants, on aura $(\varphi - 1)$ relations indépendantes entre les potentiels chimiques traduisant l'équilibre entre les phases en ayant noté φ le nombre de phases.

La variance vaut donc :

$$v = 2 + 2\varphi - \varphi - 2(\varphi - 1)$$

$$\boxed{v = 4 - \varphi}$$

Nous ne nous intéresserons ici qu'à des équilibres entre des phases solides et liquides. Or pour les phases condensées l'influence de la pression est souvent négligeable.

On préférera donc tracer les diagrammes de phases binaires en fonction de T et de la fraction molaire (ou massique) d'un des constituants, à pression fixée : on parle de diagramme binaire isobare.

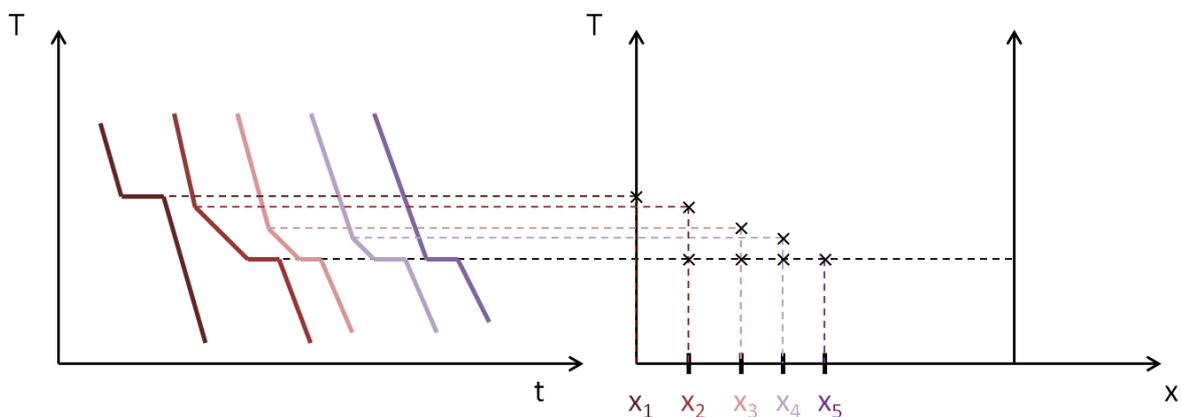
Si on considère P fixée, il est naturel de ne plus en tenir compte dans la liste des paramètres intensifs caractérisant l'équilibre du système. On définit donc la **variance réduite** : $v' = v - 1$, soit pour un mélange binaire composé de φ phases :

$$\boxed{v' = 3 - \varphi}$$

(Note : On peut mener le calcul dans le cas de N constituants réagissants selon r réactions indépendantes pour aboutir à la formule de Gibbs : $v = 2 + N - r - \varphi$)

II.2. Construction d'un diagramme solide/liquide isobare

La construction d'un diagramme de phases binaires se fait à l'aide de courbes d'analyse thermiques. En effet, une rupture de pente lors du refroidissement (on peut également raisonner avec un chauffage) d'un mélange depuis l'état liquide traduit la modification de la capacité thermique du système : c'est à dire de ses propriétés physicochimiques et donc l'apparition ou la disparition d'une ou plusieurs phases. Le tracé de courbes d'analyse thermiques pour différentes compositions du mélange permet donc de déterminer les domaines d'existence de phases dans un diagramme (x_A, T) .



La courbe d'analyse thermique seule ne renseigne pas sur les phases en présence ou leur nombre sauf dans le cas d'un palier de température. Seule l'allure du diagramme binaire ou une analyse microscopique du mélange le permet.

EXPÉRIENCE : Courbe d'analyse thermique d'un mélange acide stéarique / acide benzoïque

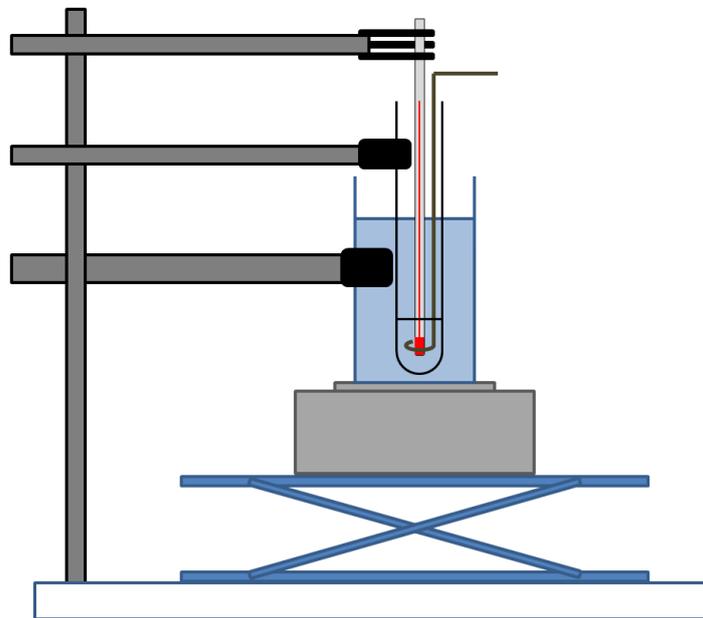
Matériel :

- 1 support-boy, 1 potence, 1 grande pince, 1 petite pince, 1 pince 3 doigts, 3 noix
- 1 bécher taille haute
- 1 tube à essai
- 1 plaque chauffante
- 1 chronomètre
- 1 thermomètre (propre !)
- 1 fil de fer (propre !)

Protocole :

- a) Peser et introduire une masse de chacun des deux acides dans le tube à essai*
- b) Faire fondre le mélange grâce à un bain marie, et attendre que le mélange atteigne environ 90°C
- c) Couper le dispositif de chauffage et le retirer. Enlever le bécher d'eau chaude (sans se brûler !)
- d) Suivre l'évolution de la température du mélange tout en agitant avec le fil de fer (6-7 min)

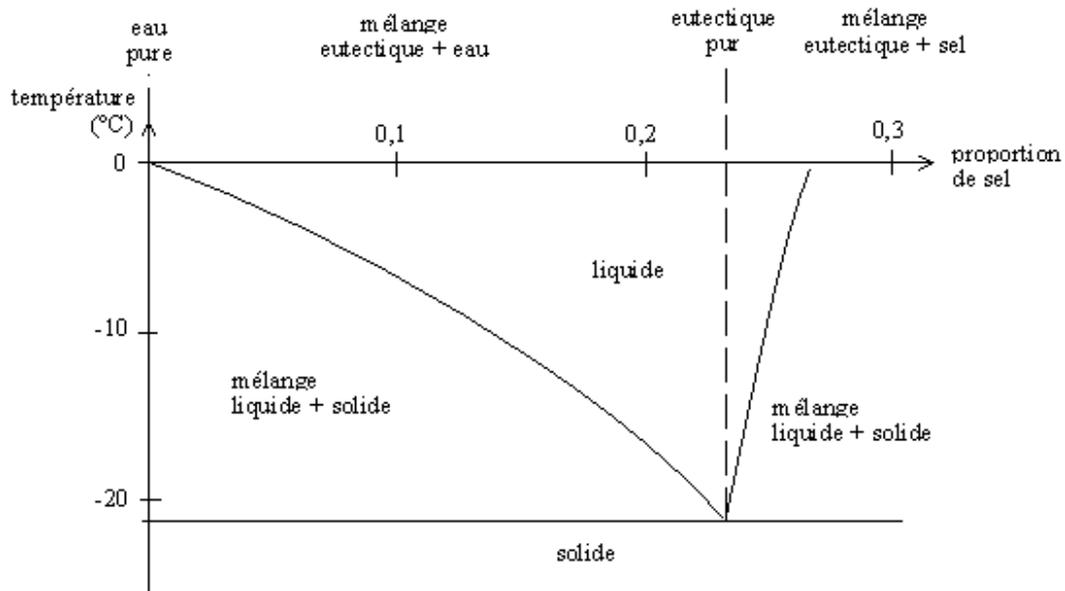
*4g / 0.3g environ permet de s'assurer d'être à gauche de l'eutectique, et donc d'avoir le domaine diphasé entre la température eutectique et celle du fusion de l'acide stéarique (env 69°C)



Les courbes obtenues (pendant la présentation et en préparation) permettent de tracer une portion de la courbe séparant le domaine du diagramme où le mélange est liquide monophasé de domaines dans lesquels on retrouve au moins une phase solide : cette courbe est le **liquidus** : courbe des températures d'apparition des premiers cristaux de solide lors du refroidissement d'un mélange binaire liquide. On définit de la même manière le **solidus** : la courbe d'apparition de la première goutte de liquide lors de la chauffe d'un mélange binaire de phases solides.

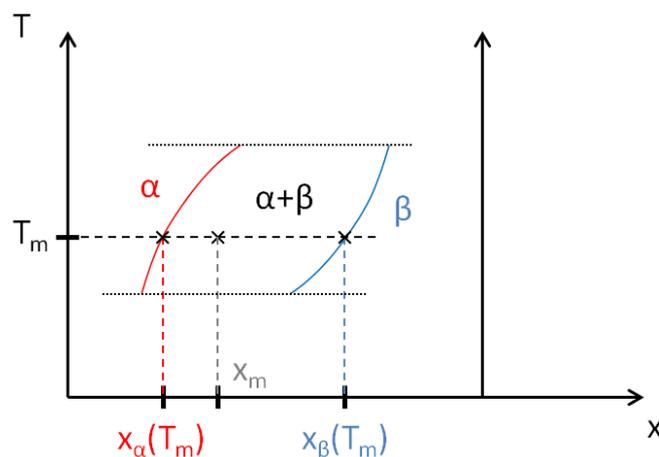
Le diagramme obtenu pour notre mélange montre un point singulier ($x_{A,E}, T_{E,}$) appelé **eutectique**. La température eutectique est la température à laquelle n'importe quel mélange solide (non pur) commence à fondre, tandis que la composition eutectique correspond à la composition de la première goutte de liquide formée. On remarque que la courbe d'analyse thermique d'un mélange eutectique est analogue à celle du corps pur.

Cette allure de diagramme est typique du cas où les deux constituants sont totalement non miscibles à l'état solide. Cette situation correspond par ailleurs au cas du mélange eau-sel (NaCl), dont la température eutectique est de $-21,2^{\circ}\text{C}$. Ceci signifie qu'à l'équilibre, le système ne peut pas être entièrement solide à une température supérieure à $-21,2^{\circ}\text{C}$. De la glace va donc fondre : on peut éliminer le verglas de la route !



II.3. Théorèmes de l'horizontale et des moments chimiques

Les diagrammes binaires isobares font apparaître des domaines pour lesquels le système est **diphase**, or dans ce cas la variance réduite vaut 1. C'est à dire qu'à température T_m donnée, les compositions des deux phases sont alors fixées. Ces dernières se déterminent aux abscisses des intersections entre la droite horizontale $T = T_m$ et les frontières du domaine biphasé sur le diagramme. C'est le **théorème de l'horizontale**.



Il est également possible de déterminer les proportions dans lesquelles le système se partage entre les deux phases du domaine en question. On note :

- x_m la fraction molaire globale du mélange en constituant A
- x_α (et x_β) la fraction molaire de la phase α (et β) en constituant A
- n_0 la quantité de matière totale du mélange
- n_A la quantité de matière de A
- $n_{A,\alpha}$ (et $n_{A,\beta}$) la quantité de matière de A dans la phase α (et β)
- n_α (et n_β) la quantité de matière totale dans la phase α (et β)

La quantité de matière totale de A s'écrit $n_A = x_m n_0 = n_{A,\alpha} + n_{A,\beta}$

Par ailleurs on a $n_{A,\alpha} = x_\alpha n_\alpha$ et $n_0 = n_\alpha + n_\beta$ d'où :

$$x_m(n_\alpha + n_\beta) = x_\alpha n_\alpha + x_\beta n_\beta$$

$$n_\alpha(x_m - x_\alpha) = n_\beta(x_\beta - x_m)$$

$$n_\alpha(x_m - x_\alpha) = (n_0 - n_\alpha)(x_\beta - x_m)$$

$$n_\alpha = n_0 \frac{x_\beta - x_m}{x_\beta - x_\alpha}$$

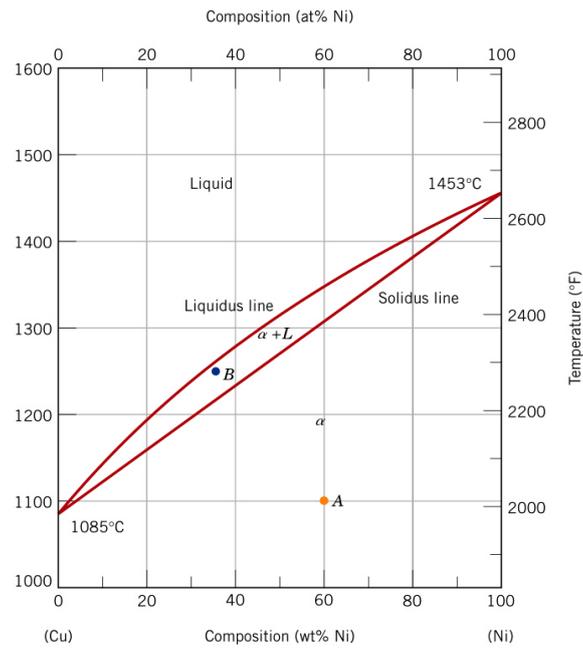
Ce résultat constitue le **théorème des moments chimiques**. On note par ailleurs qu'on peut substituer les masses aux quantités de matière pour obtenir un résultat analogue si on raisonne avec les fraction massiques.

▣ Ces théorèmes ne s'appliquent qu'à l'intérieur d'un domaine biphasé et surtout pas pour $T = T_E$ où l'on est en présence de 3 phases ▣

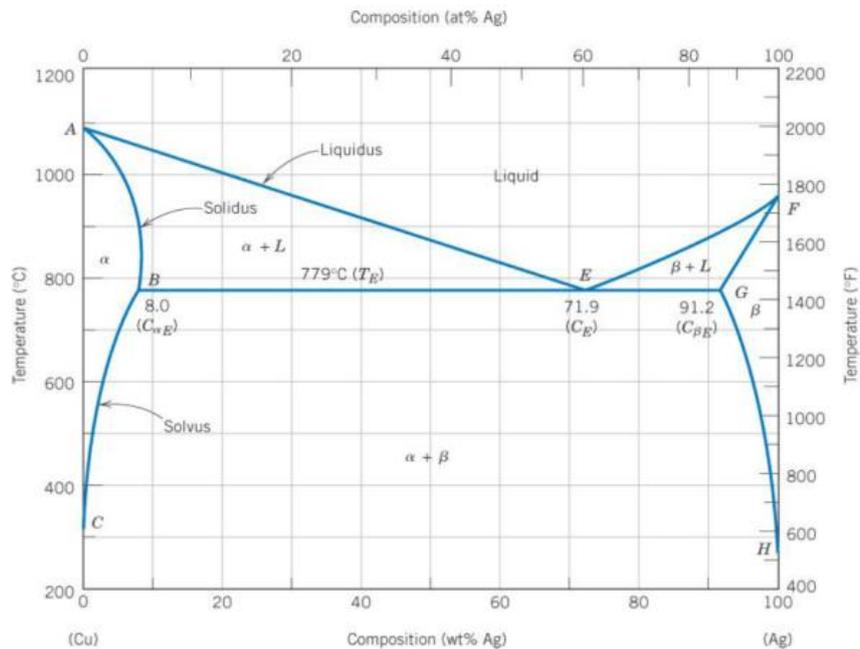
II.4. Autres cas de miscibilité à l'état solide

Si la non miscibilité totale à l'état solide est le cas le plus fréquent, ce n'est évidemment pas le seul rencontré !

- L'autre extrême est la miscibilité totale, que l'on rencontre lorsque les deux constituants cristallisent dans le même réseau et ont des rayons atomiques proches (notons par exemple le cas du mélange Cu-Ni). Les propriétés physicochimiques du mélange, et en particulier les températures de début et de fin de fusion, seront alors continues et on observera un fuseau dans le diagramme binaire :



- Enfin on rencontre le cas intermédiaire pour lequel la miscibilité est partielle à l'état solide, comme par exemple le cas des alliages Ag-Cu :



Les cas de miscibilité partielle ou totale peuvent être mis à profit par exemple dans la technique de purification de solides conducteurs (et surtout semiconducteurs) dite de fusion de zone : on va provoquer grâce à une spire de courant haute fréquence la fusion locale du matériau à purifier (souvent présent sous forme de lingot cylindrique) ; la composition du liquide en impuretés étant plus élevée que la composition du mélange, le solide s'appauvrit en impuretés. En déplaçant la spire le long du matériau, on va faire migrer celles-ci en bout de lingot : on pourra alors éliminer cette zone pour ne conserver que la partie purifiée.

S'il reste du temps, introduire les composés définis :

- *à fusion congruente (juxtaposition de 2 diagrammes binaires)*
- *à fusion non congruente : point péritectique*

Conclusion

Nous avons introduit dans cette leçon la variance, grandeur qui permet de caractériser le nombre de degrés de liberté d'un système physicochimique et d'en déduire l'influence des conditions expérimentales sur la coexistence de différentes phases. Ceci nous a permis par exemple de retrouver que les températures de changement d'état du corps pur sont fonctions de la pression, et ainsi de tracer des diagrammes de phases. On pourrait chercher à expliciter le lien analytique entre température et pression pour un tel équilibre, ce qui permettrait par exemple de discuter de l'expérience du regel de l'eau et de démontrer que contrairement à la croyance populaire cette expérience ne s'explique pas par une variation de T_{fus} avec la pression !

Nous avons ensuite présenté le principe de la construction expérimentale du diagramme de phases isobare solide/liquide d'un mélange binaire grâce aux courbes d'analyse thermique ainsi que les théorèmes de l'horizontale et des moments chimiques, essentiels à l'exploitation quantitative de tels diagrammes. Si nous avons présenté quelques applications des diagrammes binaires (salage des routes et purification par fusion de zone), le sujet reste vaste en particulier dans le cadre de la métallurgie : variétés allotropiques, modification des propriétés mécaniques ou chimiques des matériaux (dureté, aciers inox, ...). Il est également possible de les exploiter hors équilibre dans le cadre des trempes.

Espace détente (*grilles de sudoku non fournies*)