

LC 18 – Corps purs et mélanges binaires

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : CPGE PSI

Bibliographie

✍ ,

→

Prérequis

•

Expériences

👤

Table des matières

| | |
|--|----------|
| 1 Corps pur | 2 |
| 1.1 Variance | 2 |
| 2 Diagramme isobare Solide-Liquide | 3 |
| 2.1 Généralités | 3 |
| 2.2 Miscibilité totale des solides | 4 |
| 2.3 Miscibilité nulle des solides | 5 |
| 3 Questions et commentaires | 6 |
| 3.1 Questions | 6 |
| 3.2 Commentaires | 8 |

Introduction

1 Corps pur

Définition Un *Corps pur* est une substance qui n'est composée que d'une seule *espèce chimique*. Si l'espèce est composé d'un seul type d'atomes, c'est un *corps pur simple*, comme Fe ou H₂. Sinon c'est un *corps pur composé* comme l'eau H₂O.

On sait que les corps pur changent de phase à *température constante* lorsque la pression est fixée.

On peut résumer les différentes transitions de phases possibles pour un corps pur dans son *diagramme de phase*.

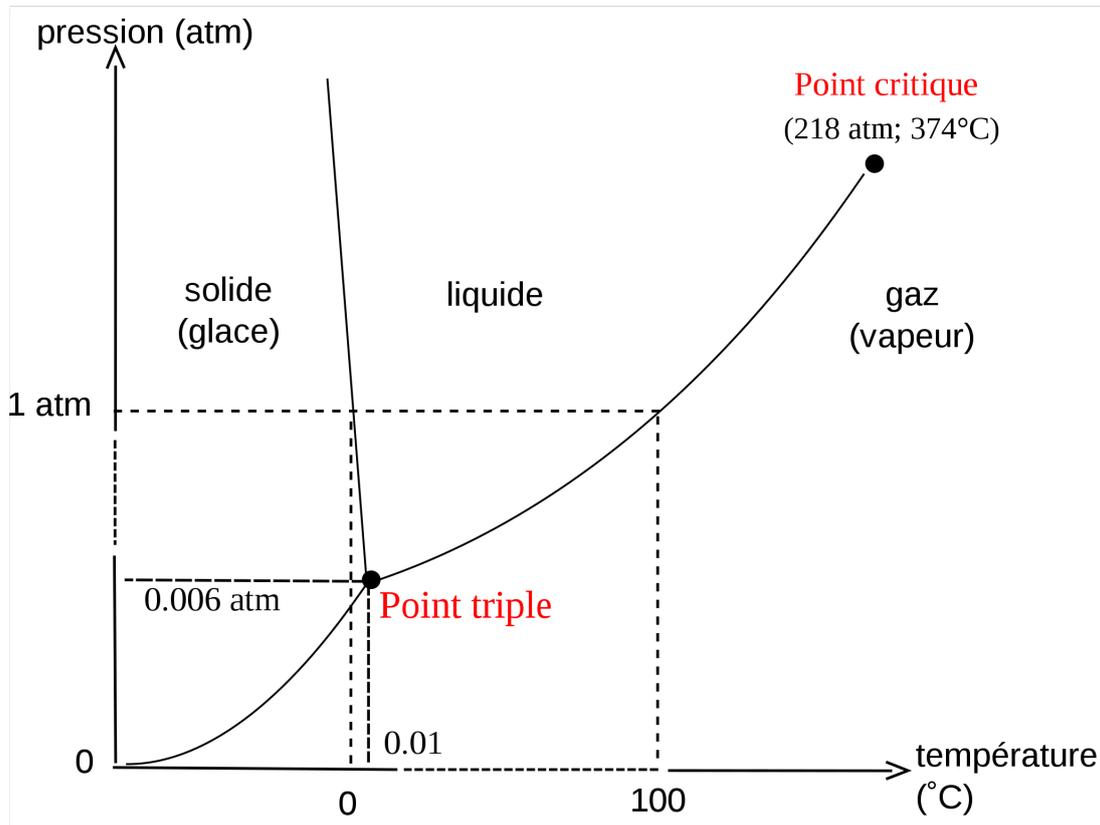


Fig. 1 : Diagramme de phase de l'eau [Source](#)

Le point où les trois phases coexistent est appelé le *point triple*, le point au-delà duquel on ne distingue plus la phase liquide de la phase gazeuse est le *point critique*, le fluide est alors dit *supercritique*.

☞ Parcourir le diagramme de phase, le bouillant de Franklin

La manip est décrite dans le poly de TP divers.

On est à l'équilibre liquide-gaz dans le ballon. Quand on refroidit le ballon en faisant couler de l'eau dessus, on fait condenser de la vapeur d'eau ce qui diminue la pression, la température d'ébullition à cette pression est plus faible. L'eau se met à bouillir.

1.1 Variance

Un outil important pour l'étude d'un système est la *variance*, c'est le nombre de paramètres libres du système, on le définit donc comme le nombre total de paramètres moins le nombre de contraintes.

Corps pur monophasé, pour déterminer le système il y a deux paramètres intensifs, T et P , la variance est de deux. La zone dans le diagramme de phase est une surface

Corps pur diphasé, pour déterminer le système il y a deux paramètres intensifs T et P et une relation : l'équilibre entre les deux phases donc la variance vaut $2 - 1 = 1$. Il y a une courbe dans le diagramme de phase qui correspond à l'équilibre. Si on fixe $P = P^0$ par exemple alors la température est fixée

Corps pur triphasé pour déterminer le système y a deux paramètres intensifs T et P et deux relation : l'équilibre entre les trois phases donc la variance vaut $2 - 2 = 0$. Il y a un unique point du diagramme de phase où les trois phases sont à l'équilibre : le point triple

La règle des phases de Gibbs permet de calculer la variance de manière systématique, on peut montrer qu'elle assure que :

$$v = c - r - k + 2 - \phi \quad (1.1)$$

- c est le nombre d'espèce chimique
- r est le nombre de réactions indépendantes
- 2 correspond aux deux paramètres que sont la pression et la température
- k est le nombre de paramètres fixés par l'opérateur, si $k \neq 0$ la variance est dite *particularisée*
- ϕ est le nombre de phases

Pour un corps pur la règle de Gibbs s'écrit $v = 3 - \phi$, on retrouve la variance qu'on a détaillé en raisonnant. L'étude de la variance va être d'importance pour l'étude des mélanges binaires.

↓ On a décrit les transitions de phase pour les corps pur, que se passe-t-il quand on met en contact de corps pur ?
On parle alors de mélange binaire.

2 Diagramme isobare Solide-Liquide

2.1 Généralités

Un mélange binaire solide-liquide est un mélange de deux corps purs A et B présents sous les deux phases. L'équilibre considéré est uniquement physique, il n'y a aucune réaction chimique à prendre en compte. Ici on s'intéresse uniquement aux mélanges solides-liquides, une étude similaire peut être faite pour les mélanges liquide-gaz. On supposera les liquides toujours parfaitement miscibles.

On négligera l'influence de la pression (phase condensée) que l'on fixera à $p = p^0 = 1$ bar.

Pour décrire la composition du système on utilisera la *fraction molaire*. La fraction molaire en composé A est :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (2.1)$$

On utilisera également parfois la fraction massique w_A qui n'est plus le rapport des quantités de matière mais des masses.

On peut donc calculer la variance réduite (P étant fixée) dans le cas où le mélange est diphasé :

- Nombre de paramètres d'état intensifs : T et les fractions molaires de chaque constituant dans chaque phase ($x_A^s, x_B^s, x_A^l, x_B^l$) ainsi 5 paramètres intensifs.
- Nombre de relations : $x_A^s + x_B^s = 1, x_A^l + x_B^l = 1$ et une relation pour chaque équilibre physique ($A(l) = A(s)$ et $B(l) = B(g)$) donc deux relations.

La variance réduite et donc $v = 5 - 2 - 2 = 1$ dans ce cas la.

Dans un premier temps on va s'intéresser au cas de solides totalement miscibles.

2.2 Miscibilité totale des solides

On va prendre l'exemple d'un mélange or-argent. Pour l'étudier et notamment voir les différences avec un corps pur on peut regarder les courbes d'analyse thermique de ce mélange pour différentes compositions (Figure 2).

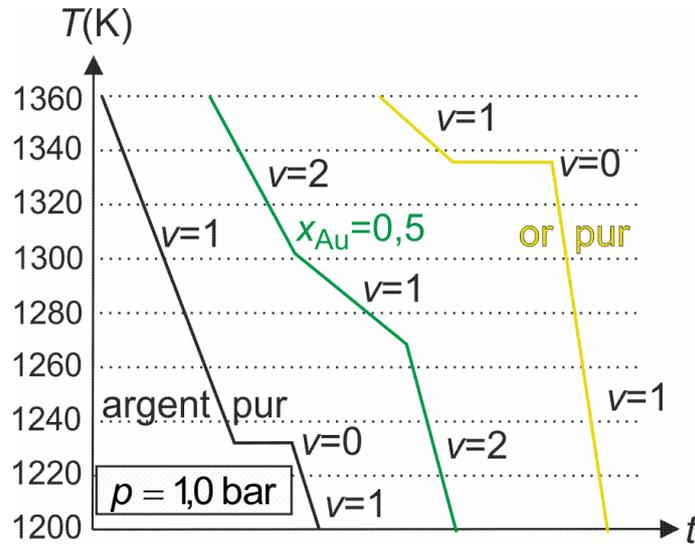


Fig. 2 : Courbe d'analyse thermique du mélange or-argent

On a donc aux extrémités les courbes correspondant au corps pur et au milieu une courbe d'analyse thermique correspondant à un mélange équimolaire or-argent. On retrouve les paliers de changement d'état pour les corps pur.

Par contre pour le mélange binaire on n'observe plus de palier de changement d'état ! La pente diminue mais ne devient plus nulle. En effet on a vu que pour un mélange binaire diphasé la variance réduite vaut 1, ainsi à pression fixée la température peut varier ! On remarque alors deux températures particulières :

- Formation du premier cristal de solide (pour $T \simeq 1300$ K). C'est la première rupture de pente. Ce point appartient à la courbe appelée *liquidus* qui correspond à tous les points d'apparition du premier cristal pour des compositions différentes.
- Disparition de la dernière goutte de liquide (pour $T \simeq 1270$ K). Ce point appartient à la courbe appelée *solidus*.

En traçant des courbes d'analyse thermiques pour plusieurs compositions on peut donc tracer le *solidus* et le *liquidus*. On peut donc construire le *diagramme binaire* du mélange or-argent (Figure 3) :

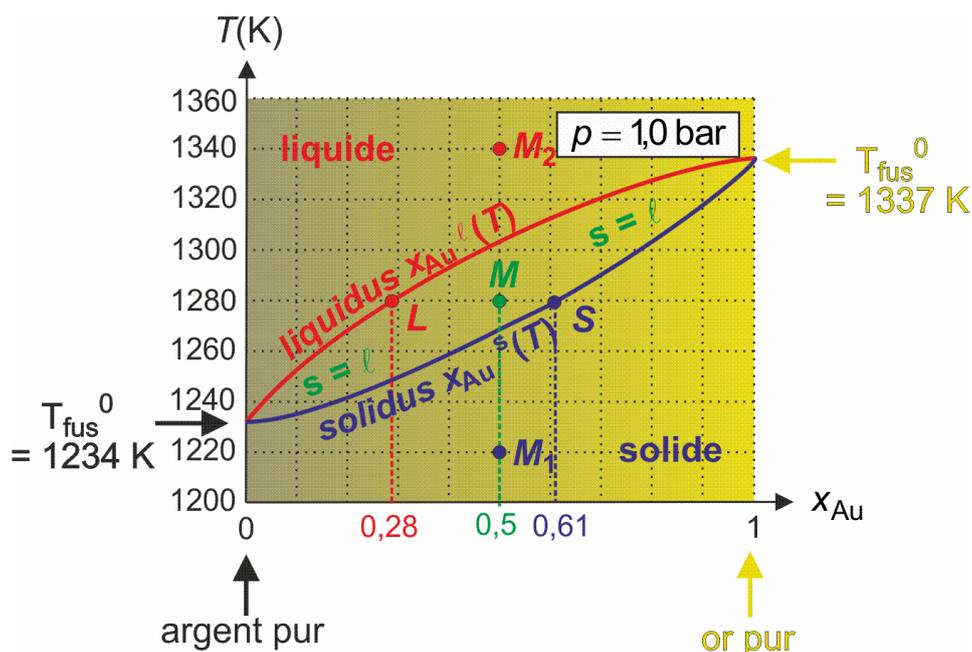


Fig. 3 : Diagramme binaire or-argent

On y distingue trois zones : une zone où les deux constituants sont liquides, une où ils sont solides et une zone d'équilibre solide-liquide.

On peut retrouver pour $x_{Au} = 0.5$ les températures remarquées sur la courbe d'analyse thermique.

On peut se poser la question suivante : étant donné un point dans la zone d'équilibre, comment connaître les compositions respectives des phases liquide et solide ? On utilisera pour cela le théorème de l'horizontale. L'intersection entre l'horizontale passant par le point considéré et le liquidus donne la composition de la phase liquide, l'intersection avec le solidus donne la composition de la phase solide.

Pour connaître la quantité relative des deux phases, on utilisera le théorème des moments chimiques :

Théorème des moments chimiques : On définit les quantités suivantes :

$$x_{Au}^l = \frac{n_{Au}^l}{n_{Ag}^l + n_{Au}^l}; x_{Au}^s = \frac{n_{Au}^s}{n_{Ag}^s + n_{Au}^s} \quad (2.2)$$

La quantité de matière totale en or donne :

$$n_{Au} = x_{Au} n = x_{Au}^s n^s + x_{Au}^l n^l = x_{Au} (n^s + n^l) \quad (2.3)$$

On obtient finalement le théorème des moments chimiques :

$$\frac{n^l}{n^s} = \frac{x_{Au}^s - x_{Au}}{x_{Au} - x_{Au}^l} \quad (2.4)$$

D'un point de vue géométrique cela revient à dire que le point de coordonnée (x_{Au}, T) est le barycentre des points (x_{Au}^l, T) et (x_{Au}^s, T) avec les poids respectifs n^l et n^s .

Une application de ces diagrammes est la compréhension de la purification d'un mélange de deux solides. Pour cela on peut utiliser la méthode de *crystallisation fractionnée*. On refroidit un mélange jusqu'au début de sa cristallisation. On prélève les cristaux formés (ici enrichis en or). On les fait fondre, puis on répète la première opération. À chaque fois on purifie le mélange en l'enrichissant en or.

2.3 Miscibilité nulle des solides

On s'était placé dans le cas particulier d'une miscibilité totale. Cela était dû au fait qu'or et argent sont sur la même colonne du tableau périodique et interagissent de manière très similaire (interaction Au-Au proches de Au-Ag et Ag-Ag). Ce n'est généralement pas le cas et les solides sont la plupart du temps non miscibles à l'état solide. Le solide est alors composé de cristaux composés que d'un seul solide. Cela va changer la forme du diagramme binaire. Pour les étudier nous allons faire comme précédemment en partant des courbes d'analyse thermique.

🔥 Mélange acide stéarique-benzoïque

On fait plusieurs mélanges et trace les courbes d'analyse thermique.

Les courbes d'analyse thermique ne ressemblent plus à ce que l'on avait dans le cas de la miscibilité totale.

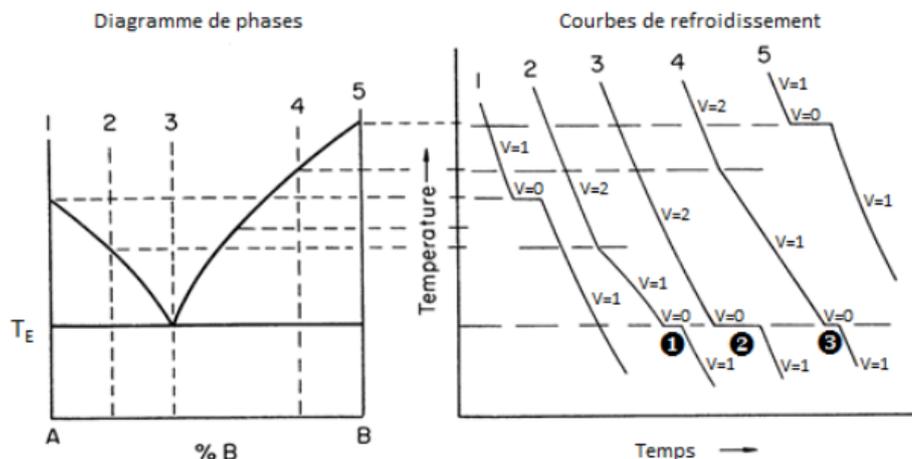


Fig. 4 : Courbes d'analyse thermique et diagramme binaire pour une miscibilité nulle à l'état solide

Il y a apparition de paliers sur les courbes d'analyse thermique correspondant au *palier eutectique* présent sur le diagramme binaire. Il y a également apparition du point E appelé *point eutectique*. Le changement d'état d'un mélange de composition x_E sera analogue au changement d'état d'un corps pur car il se fera à *température et composition* fixés.

Un exemple d'un tel diagramme est le diagramme binaire eau-sel :

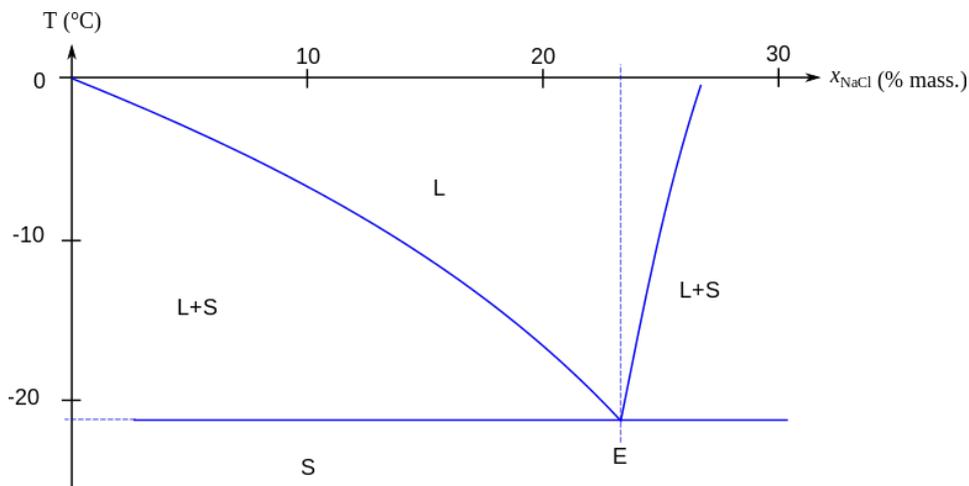


Fig. 5 : Diagramme binaire eau-sel

On donne ce les compositions des différentes zones du diagramme en invoquant le théorème de l'horizontale.

Le théorème des moments chimiques reste vrai.

Application au sel que l'on met sur les routes en hiver.

Conclusion

3 Questions et commentaires

3.1 Questions

- Tu parles des composés définis, t'as un exemple à donner ?

Le cuivre et le zinc peuvent faire un composé défini, je crois que c'est CuZn_2 . On observe un composé défini sur un diagramme binaire. À une composition précise, les deux espèces réagissent pour former un composé précis. Un composé défini se comporte comme un corps pur.

- Il y en a un dans un diagramme binaire qu'on a vu ?

Oui dans le mélange eau-sel.

- Que peut tu dire de sa fusion ?

C'est une fusion non congruente, il n'est pas stable jusqu'à sa fusion.

- Qu'est-ce-que tu appelles l'eutectique ?

C'est pas l'eutectique la ligne dont je parle mais c'est quand même une fusion non congruente.

- Est-ce-que le composé défini descend jusqu'en bas dans le diagramme binaire ?

Oui.

- Pédagogiquement, tu présentes un diagramme binaire avec un composé défini, sans vouloir en parler, tu peux commenter ?

J'aurais pu rogner sur la partie utile, mais ça peut aider pour motiver un prochain cours sur les composés définis.

- Pourquoi on appelle ça un eutectique et pas un hétéroazéotrope comme un binaire liquide-vapeur ?

Le comportement particulier est celui du changement d'état, comme pour un corps pur. C'est le même comportement que l'hétéroazéotrope. Si on change la pression, la position de l'hétéroazéotrope change.

- T'as commencé ta présentation en définissant ce qu'est un corps pur, pourquoi commencer par ça ?
C'est une notion avec laquelle les élèves sont à l'aise, redéfinir ça permet de bien se fixer le sujet et de se comprendre.
- T'as d'autres exemples de corps simples et composés.
Les métaux, le diiode est un corps pur simple, l'ammoniac est un corps pur composé.
- Quel est la définition de corps pur simple et corps pur composé ?
C'est un corps composé d'un seul type d'atome, comme I_2 .
- Quel est l'intérêt, à ce niveau de la progression, de faire la différence entre corps simple et corps composé ?
C'est une définition utile pour la culture scientifique, pour d'autres chapitres mais pas dans cette leçon.
- Pour quels autres chapitres ?
En thermochimie, pour les enthalpies de formations, le corps pur simple et le corps pur composé sont différents
- Comment faire pour rendre l'expérience du bouillant de Franklin plus visuelle ?
Avec un système optique pour projeter, ou en filmant avec une flexcam.
- Peux tu préciser la définition de la variance ?
Les paramètres indépendants doivent être *intensifs*. C'est important pour savoir quels paramètres énumérer.
- Pour tes calculs de variance un élève serait surpris parce que tu fais varier le caractère fixé de la pression selon ta partie.
Laisser la pression libre, en variance non réduite, montre qu'on peut faire varier P et T indépendamment. Quand on fait une analyse thermique, la pression est un paramètre implicite qui est fixé. Sinon on aurait un graphe en trois dimensions. J'ai voulu insister en rappelant que les diagrammes sont isobares.
- À pression et température standard, l'eau est liquide mais il y a de l'eau gazeuse dans l'air, pourtant je ne suis pas sur la courbe d'équilibre liquide-gaz, pourquoi ?
Il faut prendre en compte la pression en eau.
- Pour revenir sur le programme et sur ce sujet, tu as fait un certain nombre de choix, peux tu expliquer des choix ?
J'ai choisi de ne pas introduire les potentiels chimiques, ça permet de retrouver la forme du solidus et du liquidus.
- Quelle est la grandeur qui permet de faire la différence entre les diagrammes à pente de fusion négative ou positive.
C'est la différence de volume molaire qui joue.
- Qu'est-ce qui apparaît dans la formule de Clapeyron ?
Sur la courbe de coexistence, l'enthalpie de changement d'état est reliée à la différence de volume molaire.
- Presque. Il y a une chose pas au programme que tu as pas mal traité. C'est la formule de Gibbs. C'est une formule facile à retenir et qui permet de vérifier les calculs de variance avec la méthode au programme qui peut être fastidieuse.
- Au niveau de l'évaluation, tu ferais comment ? Quel type d'exercice ferais tu pour évaluer la maîtrise de la variance.
Je prendrais un diagramme binaire et je demanderais la variance avec le raisonnement.
- Cette leçon s'appelle corps pur et mélange binaire, tu as fait un traitement séparé. Y-a-t-il une manière plus holistique de présenter ces notions
Les courbes d'analyses thermiques, analysées par le prisme de la variance permettent de faire le lien entre les deux.
- Dans les courbes d'analyse thermique, on regarde les rupture de pente. Pourquoi la pente est-elle moins importante quand la variance est plus faible.
Une partie de l'énergie est apportée par le changement d'état qui est exothermique.
- T'as une expérience de cristallisation exothermique en tête ? Non. Ah si ! On fait traverser un fil de fer dans un bloc de glace. La fusion ne vient pas de la pesanteur mais de la cristallisation de la couche du dessus.

- La fraction molaire a-t-elle été vue auparavant ?
Je ne sais pas.
- Il manquait dans cette présentation, le lien d'analyse graphique entre les courbes d'analyse thermique et le diagramme binaire, peux-tu expliciter ce lien.
Les températures de rupture de pente permettent de retrouver le liquidus et le solidus.
- Comment tu peux améliorer cette partie ?
On fait courbe par courbe, chaque courbe apporte son lot de points.
- T'as introduit le théorème de l'horizontale et le théorème des moments sans les justifier, tu peux justifier le théorème de l'horizontale ? Pourquoi on se permet cette construction ?
Les deux phases sont à la même température car les deux phases sont à l'équilibre thermique.
- Sur quelle base physico-chimique repose le théorème des moments.
Il faut se dire que l'or se trouve dans le liquide et le solide et que le mélange total se trouve dans le liquide et le solide. C'est une conservation de la quantité de matière
- Y-a-t-il des moments ou ça marche pas ?
À ne pas utiliser quand il y a des composés définis. On utilise alors la fraction massique.
- Tu connais le nom de la famille Cu–Ag–Au. On s'en sert pour quoi ?
Non. On s'en est servi comme monnaie. C'est la famille des éléments de monnaie.
- Que penses-tu du nouveau programme de PCSI ? De quand il date ?
Cette année c'est la troisième année du nouveau programme. Je connais peu de différences avec l'ancien. Il y a des différences en TP, beaucoup plus d'utilisation de modules Arduino, qui permettent des manipulation à portée des élèves, ça permet une compréhension intuitive des choses.
- Si tu le trouvais nul tu ferais quoi ?
En étant prof de classe prépa, mon premier but c'est de préparer les élèves aux concours. Je regarderais l'évolution des sujets de concours, si une notion tombe beaucoup aux concours, même si je ne l'aime pas je la priviligiérais.
- Comment tu fais pour enseigner une notion que tu n'aimes pas ?
On peut ne pas forcément aimer une matière mais on peut l'enseigner.

3.2 Commentaires

- T'as pensé quoi de tout ?
J'aurais bien aimé ne pas mettre d'eau dans mon tube, j'ai fini à l'heure. J'aurais aimé faire une répèt, pour me rendre compte que j'avais besoin d'une baguette, et pour faire plus clair et concis dans certaines explications notamment le bouillant de Franklin.
- J'ai trouvé ça bien, je t'ai titillé sur des points que j'ai pas aimé. Au niveau timing c'est très bien, t'utiles des couleurs, c'est bien tenu, bien expliqué. Graphiquement c'est très bien. Sur les connaissances pas de gros soucis.
- J'ai été refroidi au niveau du traitement du programme, t'as choisi PSI, tu peux mettre juste L2. Si tu mets PSI tu est comparé au programme. Par exemple la définition du corps pur simple / composé, je trouve pas ça pertinent. Les règles de phase de Gibbs c'est explicitement hors programme. Tu donnes l'impression de faire du horps programme inconsciemment sans passer sur le programme. Y'a des choses qui se discutent. T'as décider de pas traiter le potentiel chimique, je trouve ça dommage mais bon ça se tient.
- Si j'étais toi je m'appuierai plus sur les programmes.
- Tu peux améliorer le lien entre les deux parties.
- J'enlèverai les définitions de corps purs simples et composés.
- Sur l'expérience du bouillant de Franklin, quand tu chauffes un ballon faut bouger un peu pour ne pas se brûler. Utilise une flexcam.

- T'as pas en tête la formule de Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{\Delta V} \quad (3.1)$$

- La fraction molaire est vue en MPSI, tu peux la mettre en MPSI. Y'a pas besoin de faire des rappels ici, t'as pas besoin de meubler.
- Pourquoi ne pas utiliser l'argent ou l'or par exemple, plutôt que des espèces abstraites A et B.
Pour rester général à ce moment et ne pas encore faire la distinction miscibilité nulle ou totale.
- Les paquets visqueux chauffe-main contiennent de l'acétate de sodium surfondu qui cristallise et chauffe. Ça illustre le caractère exothermique de la cristallisation.
- Au programme y'a totalement miscible et totalement immiscible et au milieu t'en parles pas. En parler ça peut peut-être aider à faire le lien
- Eutectique c'est « qui fond bien ». C'est comme l'hétéroazéotrope mais pour les solides.