

LC18 CORPS PUR ET MÉLANGE BINAIRE

14 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L2

Programme

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.	Définir et déterminer la variance d'un système polyphasé en 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. Théorème des moments chimiques.	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. - 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

Bibliographie

➤ *Tout-en-un Chimie PC et PSI, Mesplède*

➤ JFLM

→ A PC pour un maximum d'explication mais PSI pour le programme!

→ Les expériences

Prérequis

➤

Expériences

☞

Table des matières

1.1	Définitions	2
1.2	Potentiel chimique (le problème avec cette partie,c'est le temps)	2
1.3	Diagramme de Clapeyron	3
2	Diagramme binaire : présentation	4
2.1	Présentation des diagrammes solides-liquides miscibles	4
2.2	Miscibles avec azéotrope	5
2.3	Non miscibles	5
3	Diagramme binaire : construction et application	5
3.1	Courbes de refroidissement	5
3.2	Composés définis (si y'a le temps)	6
3.3	Application : salage des routes	6

Introduction

Nous allons nous intéresser aux propriétés physiques d'un corps pur ou d'un mélange. Nous étudierons en particulier la température de changement d'état.

1 Corps pur

1.1 Définitions

Un corps pur est un corps composé d'un seul type de molécule

On distingue alors :

- Les corps purs simples : un seul type d'atomes (H_2 , O_2, \dots)
- Les corps purs composés : plusieurs types d'atomes (H_2O , CO_2, \dots)

1.2 Potentiel chimique (le problème avec cette partie, c'est le temps)

La partie sur les diagrammes binaires est clairement la plus importante... à voir...

Dans le cas d'un système ouvert, c'est-à-dire d'un système dont le nombre de molécules peut changer, l'énergie interne du système va dépendre de la quantité de matière n que l'on a. On définit donc le potentiel chimique, qui reflète cette dépendance par :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,S}$$

La différentielle de U s'écrit donc :

$$dU = -PdV + TdS + \mu dn$$

Néanmoins, la plupart du temps, on se place plutôt à une température et une pression fixées en chimie, donc on s'intéresse plutôt à l'enthalpie libre dont la différentielle vaut :

$$dG = VdP - SdT + \mu dn$$

Une définition alternative du potentiel chimique est donc :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T}$$

On admettra la relation

$$G = n\mu(T, P)$$

En différenciant :

$$\mu dn + n d\mu = v dP - S dT + \mu dn \Leftrightarrow d\mu = V_m dP - S_m dT$$

Y'a aussi la relation :

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

...

Peut être plus important :

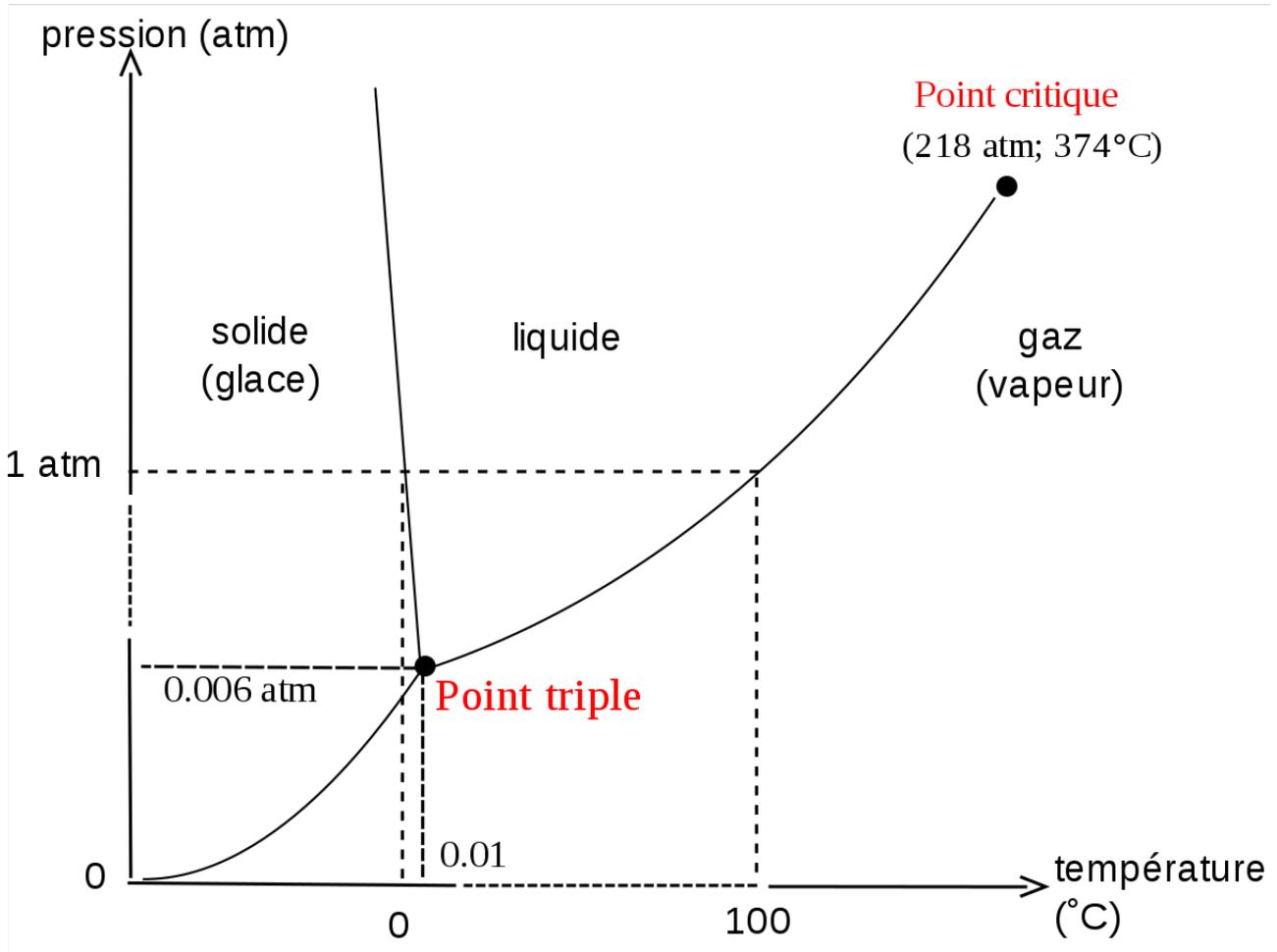
Si on a deux phases (α et β) en équilibre, le tout étant isolé. Ainsi, la conservation de la quantité de matière permet d'écrire : $dn_\alpha = dn_\beta$. Ensuite, on utilise l'extensivité de G :

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = (\mu_\alpha - \mu_\beta) dn_\alpha$$

Donc l'équilibre impose $\mu_\alpha = \mu_\beta$

1.3 Diagramme de Clapeyron

Afin de représenter les changements d'états d'un corps pur, on utilise ce qu'on appelle un diagramme de Clapeyron.



La position des phases possibles est intuitive. Pour le vocabulaire, on nomme :

- **La courbe de fusion** : c'est la courbe qui représente le domaine d'équilibre solide/liquide
- **La courbe de sublimation** : c'est la courbe qui représente le domaine d'équilibre solide/gaz
- **La courbe d'ébullition** : c'est la courbe qui représente le domaine d'équilibre gaz/liquide

Il y a aussi le point triple, qui correspond à la coexistence des trois phases. Afin de comprendre un peu mieux l'allure de ce diagramme, étudions un peu la variance du système.

Variance : Nombre de paramètres intensifs indépendants que peut fixer l'expérimentateur pour déterminer totalement l'équilibre du système.

La variance est facilement donnée par :

$$V = X - Y$$

où X est le nombre total de paramètres intensifs et Y le nombre d'équations **indépendantes** reliant ces paramètres.

La relation de Gibbs $V = N - 2 + \Phi$ est hors programme !

Exemple sur le diagramme :

- Quand on a une seule phase on a 0 relation et 2 paramètres : P et T. On peut donc bouger T et P comme on veut.
- Entre 2 phases : $V=1$

- Au point triple $V=0$



Expérience du bouillon de Franklin

🔗 JFLM TP6



On fait bouillir de l'eau dans un ballon dans un bain d'eau chaude. On bouche le ballon on attend que ça refroidisse un peu puis on verse de l'eau froide sur la paroi. L'eau froide condense l'eau, ce qui crée une dépression et donc un retour à ébullition. C'est pour ça que l'eau boue à plus faible température par exemple en haut de l'Everest.

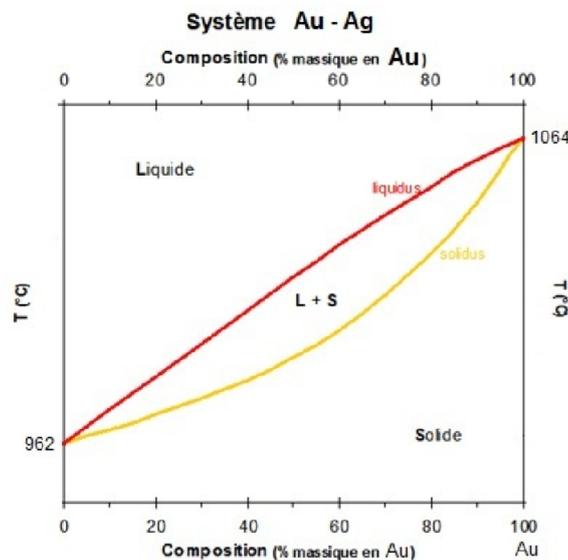
<https://www.youtube.com/watch?v=xbTbEVrJeyc>

Jusqu'ici, nous avons uniquement parlé de corps pur. Nous allons maintenant nous intéresser au cas d'un mélange de deux corps purs.

2 Diagramme binaire : présentation

2.1 Présentation des diagrammes solides-liquides miscibles

Dans le cadre du programme, nous ne nous intéresserons qu'au diagramme solide/liquide. Il existe plusieurs types de diagrammes mais commençons par un exemple simple : un diagramme à fuseau. Cela signifie que les solide sont miscibles et donc ne forme qu'une seule phase.



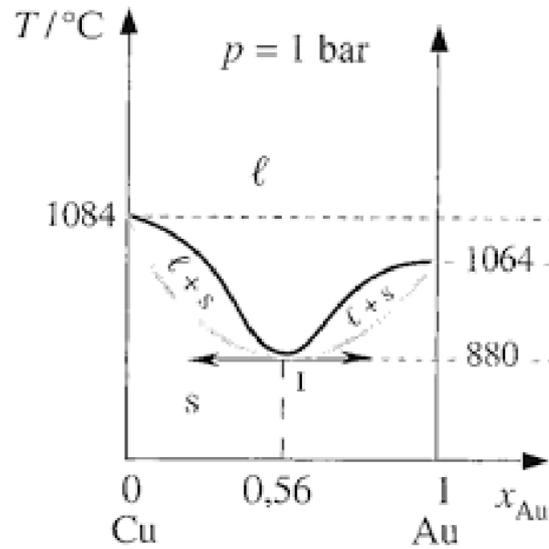
Dans le cadre du cours, nous considérerons des diagrammes pour lesquels la pression est fixée. On porte donc la température en ordonnée et la fraction massique ou molaire en abscisse. On remarque trois zones différentes dans ce diagramme :

- Basse température : Le système est entièrement à l'état solide.
- Haute température : Le système est à l'état liquide
- Le fuseau entre les deux : il y a coexistence entre une phase liquide et une phase solide

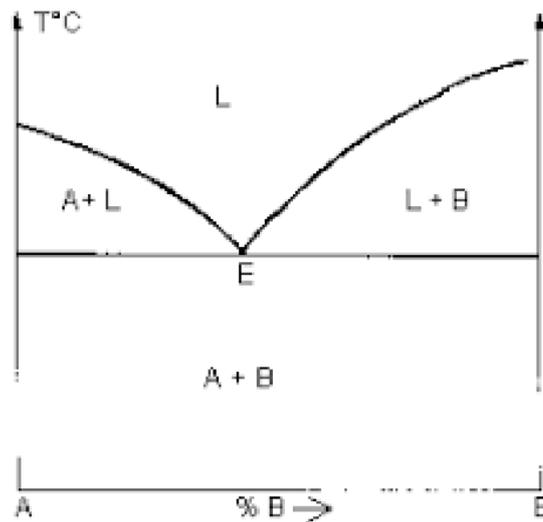
La droite haute du fuseau est la le liquidus : c'est la courbe qui marque l'apparition du premier cristal solide. La droite basse du fuseau et appelée liquidus et correspond à l'apparition de la première goutte.

On remarque par ailleurs que l'on a donc les température de fusion des corps pur à gauche et à droite du diagramme. Il existe d'autres types de diagrammes.

2.2 Miscibles avec azéotrope



2.3 Non miscibles



↓ La question qui se pose alors naturellement c'est : comment construire un tel diagramme ?

3 Diagramme binaire : construction et application

3.1 Courbes de refroidissement

Afin de construire ces diagrammes, on utilise ce qu'on appelle des courbes de refroidissement : on chauffe le mélange à une composition donnée jusqu'à n'avoir que du liquide puis on laisse refroidir en mesurant la température. Voilà ce que l'on obtient :

Questions

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 ?

Remarques

-