

LC18-CORPS PURS ET MÉLANGES BINAIRES

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : MPSI

Bibliographie

✎ *Chimie Tout-en-un PC-PC**, **Fosset**

→ non miscibilité

Prérequis

➤ Dérivées

Expériences

☞ Mesures de pH diverses

☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1	Changement d'état du corps pur	2
1.1	Diagramme d'état : exemple de l'eau	2
1.2	Variance	3
2	Diagrammes binaires solide/liquide : miscibilité totale	4
2.1	Définition du problème et construction du diagramme	4
2.2	Description du diagramme	5
2.3	Écart à l'idéalité et apparition d'un point indifférent	5
3	Miscibilité nulle	5
3.1	Construction du diagramme	5
3.2	Description du diagramme	7
3.3	Composés définis	8

Remarques sur les leçons précédentes

2. Potentiel thermodynamique Enthalpie libre d'un système.	Justifier que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées. Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.	
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 ; - 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.
	Théorème des moments chimiques.	

FIGURE 1 – Extraits du programme de PSI

Eh ben ça a l'air assez tricky d'après les retours des années précédentes. Seulement diagrammes binaires solide/liquide au programme en PSI, et c'est bien la seule filière qui fait les diagrammes binaires. D'après les retours faut être hyper rigoureux sur les calculs de variance : pas de formule toute faite, et ne pas considérer que les fractions molaires sont des paramètres si les corps sont purs dans les phases. Miscibilité totale ou nulle mais pas de miscibilité partielle. Par contre faut chopper des livres nouveau programme ou de PC les diagrammes binaires étaient pas au programme avant. le plan est pas original tu verras.

Introduction



Refroidissement eau pure vs eau salée



Wo c pas pareil

1 Changement d'état du corps pur

1.1 Diagramme d'état : exemple de l'eau

Un **corps pur** est un système composé d'une seule espèce chimique. On distingue les **corps simples** qui ne sont composés que d'un seul élément comme le carbone graphite $C(s)$ ou le dioxygène gazeux $O_2(g)$, et les **corps composés** qui comportent plusieurs éléments comme l'eau $H_2O(l)$ ou le dioxyde de carbone $CO_2(g)$. Selon la température et la pression qu'on lui impose, un corps pur peut se présenter sous différents états appelés phases : solide, liquide, vapeur. Une **phase** est une région de l'espace où les paramètres intensifs (T, P dans le cas du corps pur) décrivant le système sont continus. On peut représenter les domaines d'existence des phases d'un corps pur dans un diagramme (P, T). Prenons l'exemple de l'eau :

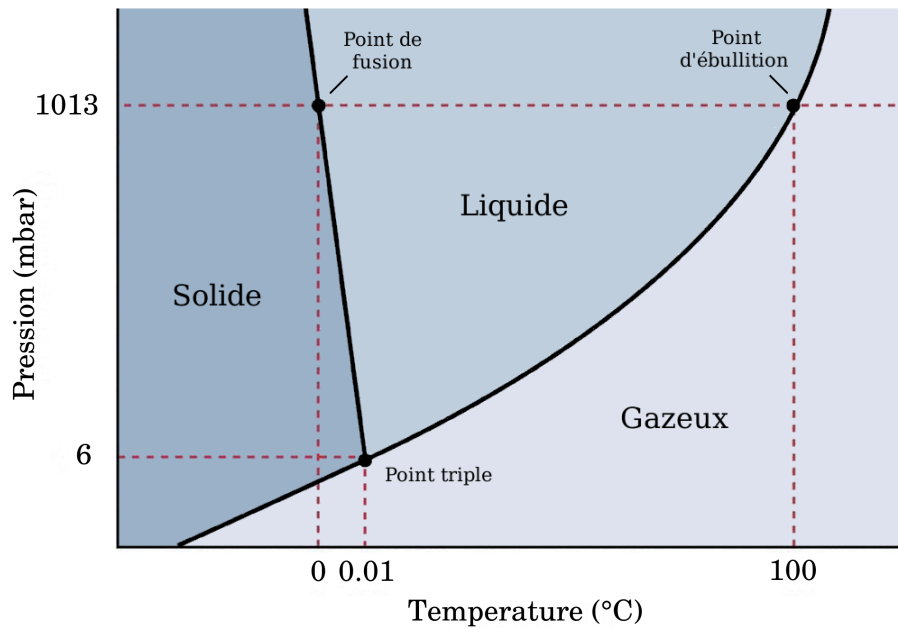
Dans les domaines d'existence des différentes phases, le système est monophasé. Sur les courbes qui séparent ces domaines les deux phases coexistent : ce sont des courbes d'équilibre. L'eau est un des seuls corps purs pour lequel la pente de la courbe d'équilibre solide-liquide dans le diagramme (P, T) est négative. Au point triple l'eau sous forme solide, sous forme liquide et sous forme gazeuse coexistent. On peut passer d'une phase à l'autre en faisant varier un paramètre de contrôle : c'est une **transition de phase**. Elle peut être causée par une variation de température comme quand on fait chauffer l'eau des pâtes au pesto, mais aussi par une variation de pression :



Bouillant de Franklin



On fait chauffer un ballon d'eau et on le ferme avant ébullition. Ensuite on fait couler de l'eau froide sur la partie



gazeuse du ballon : la vapeur d'eau condense, la pression baisse et l'eau liquide bout. Illustrer cette transition de phase sur le diagramme.

On observe sur ce diagramme l'influence de P et T sur l'état du corps pur. Mais pourquoi le changement d'état à T constante est spécifique au corps pur ?

1.2 Variance

Le point (P, T) unique de l'équilibre solide-liquide de l'eau montre que les degrés de liberté du système ne sont pas indépendants. Pour compter ces degrés de liberté on introduit la **variance** : on appelle variance d'un système physico-chimique de nature fixée (constituants et nombre de phases) le nombre de variables intensives indépendantes dont la connaissance suffit pour décrire entièrement l'état intensif du système. On la calcule de la manière suivante :

$$v = X - Y$$

où X est le nombre de variables intensives et Y le nombre de relations indépendantes entre ces variables intensives.

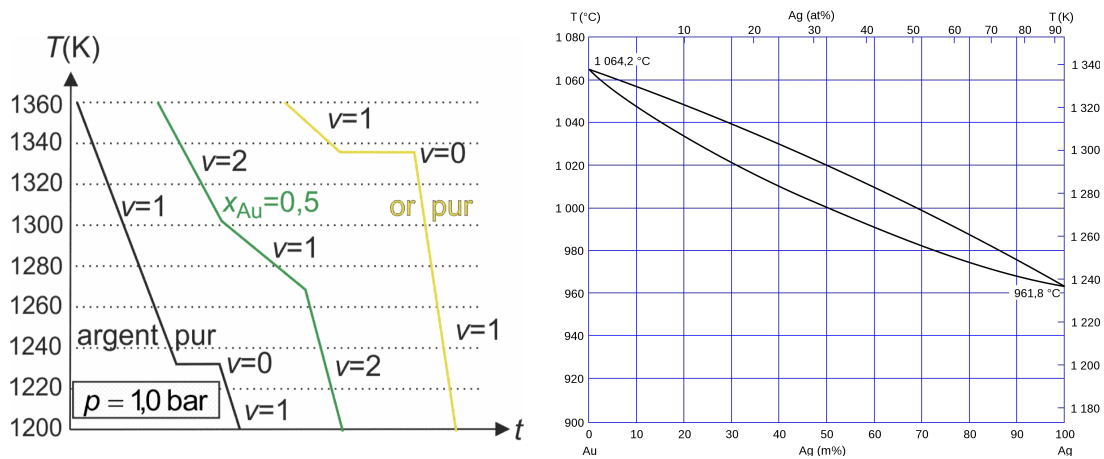
Examinons quelques exemples :

- $v = 0$ système zérovariant : toutes les variables ont une valeur unique, fixée par le système. Si on change la valeur de l'une d'entre elles, le système change de nature (ex : disparition d'un corps)
- $v = 1$ système monovariant : parmi les variables intensives il est possible d'en fixer une à une valeur donnée, alors toutes les autres sont fixées. Si on en fait varier une en bloquant toutes les autres, le système change de nature.

Calculons la variance au cours du changement d'état d'un corps pur : l'acide stéarique.

Courbe de refroidissement de l'acide stéarique

Enyre 3 et 4g dans un tube à essai, porter à 80°C puis laisser refroidir en agitant. Relever la T à $t = 0$ puis tous les degrés. À un moment un trouble apparaît, la température cesse d'être homogène on arrête.



avant solidification : $X = (T, P)$ (le corps est pur donc les fractions molaires ne sont pas des variables), $Y = 0$, $v = 2$.

Pendant le changement d'état : $X = (T, P)$, $Y = 1$ (vérification de l'équilibre liq-sol, $v = 1$. Or on trace la courbe de refroidissement à $P = \text{cste} = P_{atm}$. La variance réduite qui tient compte des paramètres fixés par l'expérience vaut donc $v' = v - 1 = 0$. Donc la température est fixée, ce qui explique l'apparition d'un palier de température pour les courbes de refroidissement isobares, et les courbes dans le diagramme (P, T) .

On comprend maintenant que la température d'ébullition du corps pur à pression fixée est fixée. D'après notre expérience d'intro quand notre système n'est plus un corps pur ce n'est plus le cas. Essayons de décrire l'influence de la composition

2 Diagrammes binaires solide/liquide : miscibilité totale

2.1 Définition du problème et construction du diagramme

On s'intéresse ici au changement d'état d'un mélange de deux (binaire) solides qui ne réagissent pas entre eux et totalement miscibles. On suppose le mélange idéal : les interactions entre les deux éléments sont thermodynamiquement équivalentes aux interactions au sein d'un élément. Pour simplifier, on va se placer à P constante, ce qui est souvent le cas en laboratoire. Nous allons étudier la transition entre la phase solide homogène appelée alliage (on parle aussi de solution solide), et la phase liquide homogène elle aussi (on suppose que la miscibilité est totale à l'état liquide aussi).

Ces hypothèses s'appliquent bien dans le cas de l'alliage AU-Ag. Pour étudier l'influence de la composition de l'alliage sur son changement d'état, on trace plusieurs courbes de refroidissement isobares, pour plusieurs composition de l'alliage.

Pour les composition différentes de celles des corps pur, on observe qu'après l'apparition du premier cristal de solide, la température ne reste pas constante pendant le changement d'état mais continue de baisser. On observe néanmoins une rupture de pente au début et à la fin du changement d'état.

Calculons la variance pour essayer de comprendre : cette fois ci la composition chimique du système peut varier, les variables de fraction molaire des phases en présence apparaissent dans les variables intensives.

1er segment : 1 phase liquide, $X = (P, T, x_{Au}^l, x_{Ag}^l) = 4$, $Y = (x_{Au}^l + x_{Ag}^l = 1)$, donc $v = 3$ et $v' = 2$ car la pression est fixée.

2eme segment : 1 phase liquide et une phase solide, $X = (P, T, x_{Au}^l, x_{Ag}^l, x_{Au}^s, x_{Ag}^s) = 6$, $Y = (x_{Au}^l + x_{Ag}^l = 1, x_{Au}^s + x_{Ag}^s = 1, \mu_{Au}^l = \mu_{Au}^s, \mu_{Ag}^l = \mu_{Ag}^s)$, donc $v = 2$ et $v' = 1$ car la pression est fixée. La variance n'est pas nulle donc la température peut varier. La rupture de pente observée s'explique par la solidification exothermique.

3eme segment : De même que pour le premier segment.

Pour différentes compositions, on décrit le changement d'état en relevant la température d'apparition du premier cristal, et la température de disparition de la dernière goutte de liquide. On rassemble ces points sur un diagramme isobare (x_{Au}, T) . Les températures d'apparition du premier cristal constituent une courbe appelée solidus, et celle de disparition de la dernière goutte de liquide le liquidus.

Nous avons ainsi construit le diagramme binaire isobare du mélange idéal Au-Ag. On peut l'exploiter pour connaître les températures de début et de fin de changement d'état liquide solide du système, mais aussi pour connaître la composition et les quantités des phases en présence dans le domaine biphasique.

2.2 Description du diagramme

Le fuseau délimité par le solidus et le liquidus correspond au domaine où la phase liquide et la phase solide coexistent. On peut déduire la composition des phases par la règle de l'horizontale (**au tableau**) : en se déplaçant à l'intérieur du fuseau on ne change pas la nature **intensive** du système donc on garde la même variance. Sachant que la variance réduite vaut 1, tout système à la température fixée de l'horizontale aura la même composition. On peut donc lire la composition des phases aux intersections entre l'horizontale et les courbes.

Exemple sur le diagramme Au-Ag

On sait déterminer la composition des phases mais pas leurs quantités. En utilisant les compositions précédemment déterminées et la conservation de matière globale pour les deux espèces, on peut démontrer la règle des moments :

$$n^l ML = n^s MS$$

AN sur le diag si on a le temps

Mais les systèmes idéaux c'est assez rare

2.3 Écart à l'idéalité et apparition d'un point indifférent

Dans certains cas, on ne peut plus négliger les différences d'interactions entre les deux corps. L'allure du diagramme est alors légèrement modifiée : on observe que le liquidus et le solidus se rejoignent en un extremum commun appelé point indifférent.

Ex : dessiner allure diag Au-Cu j'arrive pas à en trouver un bien sur internet RIP

Lors de sa fusion, un mélange de la composition de ce point engendrera un liquide de même composition que sa phase solide (cf règle de l'horizontale), d'où l'adjectif indifférent.

Cette contrainte ajoute une relation dans le calcul de la variance et si on fait le calcul on trouve $v' = 0$ pendant le changement d'état.

Sa courbe de refroidissement est identique à celle d'un corps pur. Cependant, la composition du point indifférent dépend de la pression : on peut le distinguer d'un corps pur en changeant la pression. À une autre pression, le mélange n'est pas indifférent et ne fond plus à T constante.

De part et d'autre de ce point, on peut toujours appliquer la règle de l'horizontale et des moments, comme si on avait un diagramme idéal de chaque côté.

Si on s'écarte encore du mélange idéal les solides ne sont plus miscibles : ex acide benzoïque et acide stéarique. Le diagramme n'a plus la même allure

3 Miscibilité nulle

⚡ Fosset PC-PC*

3.1 Construction du diagramme

Le cas où les deux composés ne sont pas miscibles en phase solide est assez courant. Dans ce cas là, on peut alors avoir par moment la coexistence de trois phases à l'équilibre : deux phases solides contenant chacune un composé pur et une phase liquide contenant un mélange homogène des deux composés. Quelle allure de la courbe de refroidissement attend-on alors ?

On part d'un mélange liquide homogène de deux composés A et B, on le refroidit :

- Première étape : $X = (T, P, x_A^l, x_B^l)$, $Y = 1$ ($x_A^l + x_B^l = 1$) on a donc $v = 3$ puis $v' = 2$. La température du système est donc libre de diminuer pendant le refroidissement.
- Deuxième étape : Un premier cristal de B apparaît. On a donc apparition d'une phase supplémentaire. $X = (T, P, x_A^l, x_B^l, x_B^s)$, $Y = 3$ ($x_A^l + x_B^l = 1$, équilibre sol-liq de B, et $x_B^s = 1$) donc $v = 2$ et $v' = 1$. La température du système est donc libre de diminuer pendant le refroidissement.
- Troisième étape : Un premier cristal de A apparaît. On a apparition d'une phase solide supplémentaire. $X = (T, P, x_A^l, x_B^l, x_B^s, x_A^s)$, $Y = 5$ ($x_A^l + x_B^l = 1$, équilibre sol-liq de B, équilibre sol-liq de A, $x_B^s = 1$ et $x_A^s = 1$). On a donc $v = 1$ et $v' = 0$ donc le système est zérovariant à pression fixée, le changement d'état s'opère donc à température constante.
- Quatrième étape : Disparition de la dernière goutte de liquide. $X = (T, P, x_B^s, x_A^s)$, $Y = 2$ ($x_B^s = 1$ et $x_A^s = 1$). On a donc $v = 2$ et $v' = 1$ donc la température du système est libre de rediminuer à nouveau.

On devrait donc obtenir des courbes de refroidissement de la forme suivante : **Dessin au tableau.** Ici on s'est placé dans le cas où le composé B est celui qui cristallisait en premier, mais cela dépend de la composition initiale du mélange liquide ! Vérifions tout ça expérimentalement :



Diagramme binaire du mélange acide benzoïque acide stéarique

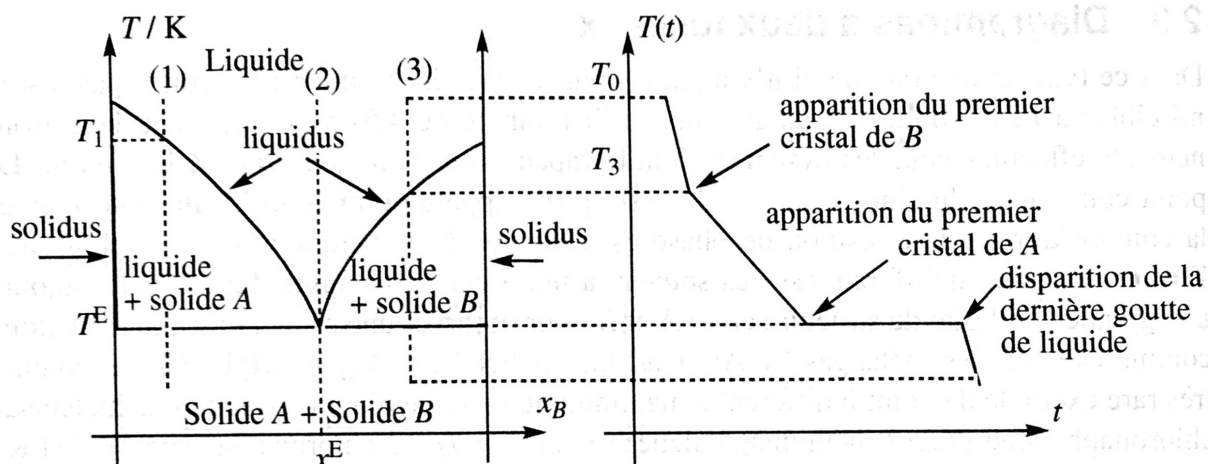
☛ TP thermo 2, rien sur Scholarvox ou à la BU



Mélange acide stéarique/acide benzoïque. Le deuxième présente un point de fusion plus élevé et une masse molaire plus faible, ce qui permet d'avoir des variations rapides de x pour une masse totale sensiblement similaire. Le premier acide pur est chauffé dans un bain à huile au-delà de 80 degrés, puis agité pendant le refroidissement afin d'éviter une surfusion : on a une courbe d'analyse thermique. On fait pareil pour une autre composition. Toutes ces courbes d'analyse thermique nous donne la bonne allure, et un eutectique autour de $x = 0.35$. Par manque de source, difficile de le comparer à des valeurs tabulées...

On obtient donc par correspondance, en rassemblant toutes les courbes, le diagramme ci-dessous composé de deux lobes et d'une ligne horizontale : on parle de ligne triphasique. On a alors de nouveau le liquidus et le solidus qui a une forme un peu particulière ici : ce sont des lignes verticales car la composition des phases solides est fixée !

Plus proprement on obtient ça :

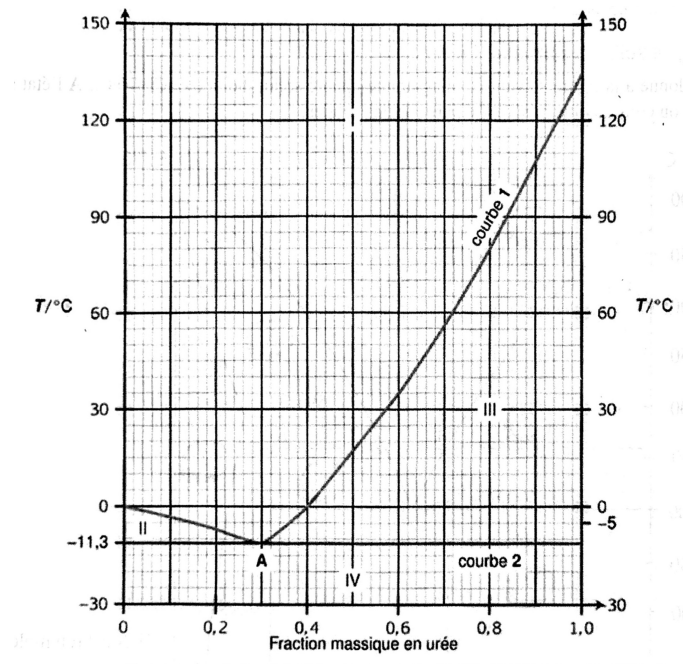


On retrouve le liquidus avec chaque "lobe" correspondant à un composé cristallisant en premier, le solidus et la ligne triphasique.

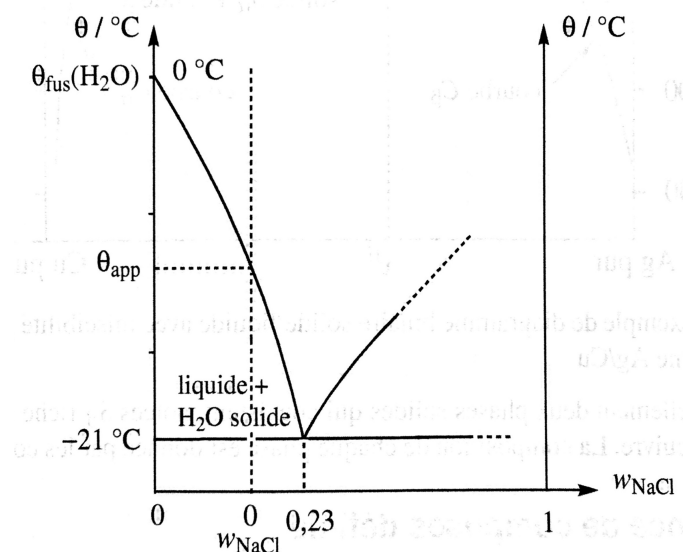
3.2 Description du diagramme

En-dessous de la ligne triphasique on a deux phases solides de composé pur, au-dessus du liquidus on a un mélange liquide monophasé et entre les deux on a un mélange de deux phases : une phase liquide et une phase solide de composé pur. On remarque alors la présence d'un point particulier, commun à la ligne triphasique et le liquidus : c'est l'eutectique. Il est défini par ses coordonnées (x_E, T_E) . Lorsqu'un mélange liquide refroidit, il cristallise un des composés purs de manière à ce que la composition du liquide restant se rapproche de la composition eutectique (montrer le trajet). Une fois arrivé à cette composition, les deux composés cristallisent simultanément à température constante T_E jusqu'à épuisement du liquide. Ainsi, dans tous les cas on observera un palier horizontal sur les courbes de refroidissement.

Lire ce diagramme est alors assez simple puisqu'il ne nécessite que la lecture d'un point au maximum (lorsqu'on est dans les lobes). **exemple sur le diagramme eau-urée**



Les propriétés des mélanges binaires peuvent être mises à profit. Par exemple, l'hiver on met du sel sur les routes humides :

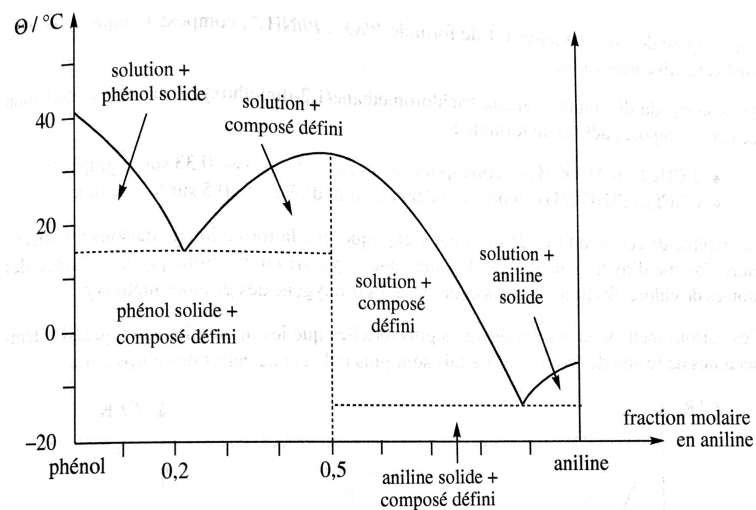


On voit qu'en ajoutant un peu de sel, on abaisse la température de solidification du mélange avec une température eutectique de -21°C ce qui permet d'éviter le gel.

3.3 Composés définis

En vrai ça passera pas, c'est plus de l'ouverture material

Parfois, on a affaire à des diagrammes plus compliqués. C'est le cas du mélange phénol-alanine :



On a en fait apparition d'espèces résultant de l'association des deux composés purs. Ces espèces apparaissent sur le diagramme comme des droites verticales qui scindent les domaines solides à l'intérieur du diagramme. Elles forment des nouvelles phases solides avec une structure microscopique particulière : ce n'est pas de la miscibilité c'est une nouvelle phase à part entière.

On a alors apparition de nouveaux domaines solides en-dessous du liquidus (**les montrer et les expliquer**). Basiquement, on retrouve un diagramme simple entre chaque phase solide (ici on a un peu deux diagrammes collés). On peut donc réinterpréter la ligne verticale du composé défini comme un solidus pour appliquer le théorème des moments chimiques. **Application ici dans un des domaines avec composé défini**

Remarques

- Pour les éléments qui interviennent dans les cas miscibilité totale/nulle, ça peut être intéressant de comparer leurs positions dans la classification périodique et de faire un commentaire qualitatif genre Cu est plus éloigné de Au que Ag donc les interactions Au-Cu s'écartent plus du mélange idéal que les Au-Ag, on peut comprendre que la miscibilité baisse.