

# LC-20-Corps purs et mélanges binaires (CPGE)

Maud

12 juin 2022

## Pré-requis

- activité

## Références

- [1] Jean-Bernard Baudin, Bruno Fosset, Frédéric Lahitète, and Valéry Prévost. *Chimie : tout-en-un PC - PC\* le cours de référence. J'intègre*. Dunod, Paris, [nouvelle édition]. édition, 2009.
- [2] Florence Daumarie, Pascal Griesmar, and Solange Salzard. *Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées*. Collection enseignement des sciences 52. Hermann, Paris, 2e édition revue et augmentée. édition, 2002.
- [3] Pierre Grécias and Stéphane Rédoglia. *Chimie : PC, PC\**. Tec et Doc, Lavoisier, 2009.
- [4] Pierre Grécias and Stéphane Rédoglia. *Performances concours : PC, PC\* Chimie*. Tec et Doc, Lavoisier, 2014.
- [5] Tristan Ribeyre. *Chimie : PC-PC\*, 2e année un accompagnement au quotidien tout-en-un cours, exercices corrigés, approches documentaires conforme aux nouveaux programmes 2014*. Prépas Scientifiques. De Boeck, Louvain-la-Neuve, 2014.

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Corps pur</b>	<b>2</b>
1.1	Diagramme de phase . . . . .	2
1.2	Différentielle de l'enthalpie libre . . . . .	3
1.3	Propriétés du potentiel chimique du corps pur . . . . .	3
1.4	Equilibre physique du corps pur sous deux phases . . . . .	3
1.5	Variance et courbe d'analyse thermique . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Mélanges miscibles</b>	<b>4</b>
2.1	Diagrammes à simple fuseau . . . . .	4
2.2	Diagrammes à double fuseau . . . . .	5
2.3	Exploitation des diagrammes binaires . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Mélanges non miscibles</b>	<b>5</b>
3.1	Courbes d'analyse thermique . . . . .	5
3.2	Composées définis . . . . .	6
3.3	Application . . . . .	6
<b>4</b>	<b>Questions</b>	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>Commentaires</b>	<b>7</b>

### Remarque

Faut aller voir les rayons des atomes pour justifier les alliages de substitution/ d'insertion. Aller voir les diagramme a courbes de démixtion [5]

**Remarque**

J'ai pas de manip'... A part si on peut faire le mélange plomb/étain. Sinon on fait le mélange acide stéarique et acide benzoïque poly TP chimie 2020-2021

## Introduction pédagogique

Après le cours sur le premier principe et avant le second. "Ainsi l'introduction du potentiel chimique permet-elle de faire jouer à la quantité de matière un rôle comparable aux variables température et pression, déjà manipulées par les étudiants au cours de la première année. Le changement d'état physique d'un constituant chimique peut être traité avec le même formalisme que la transformation chimique. On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale  $\mu_i(T, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$  qui fait référence aux expressions des activités vues en première année. L'établissement de cette expression est hors programme. On se limite aux cas d'une espèce chimique pure, d'une solution aqueuse très diluée, ou d'un mélange idéal de gaz parfaits. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée pure est abordée uniquement en approche documentaire sur le thème de la pression osmotique. "

"Pour un système en équilibre, le calcul de la variance permet, via l'identification méthodique des variables intensives de description, une caractérisation de l'état intensif de celui-ci par la détermination de son « nombre de degrés de liberté ». L'utilisation du théorème de Gibbs ne relève pas du programme.

### Objectifs pour les profs

- rigueur dans la description d'un système physico-chimique, identifier les grandeurs pertinentes
- la notion de solutions solides
- les calculs de variance

### Objectifs pour les élèves

- faire la différence entre corps pur et corps simple
- savoir tracer qualitativement l'allure des diagrammes (P,T) pour les corps purs en général et l'exception de l'eau.

## Introduction générale

On montre en [vidéo](#) que le mélange eau-sel atteint des températures plus faible même à l'état liquide On peut faire l'intro sur le salage des routes l'hiver. On va essayer de comprendre ce phénomène.

Nous abordons désormais les systèmes de compositions variables par le plus simple d'entre eux : les corps purs. Les trois états usuels d'un corps purs sont l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux.

**Remarque**

Si on peut faire le plomb et l'étain, on va la [2] p.172

## 1 Corps pur

[3] p.29

### 1.1 Diagramme de phase

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<sub>2</sub> (g), et les corps composés qui comportent plusieurs éléments comme l'eau H<sub>2</sub>O(l) ou le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> (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).

## 1.2 Différentielle de l'enthalpie libre

Un corps pur est constitué d'une seule espèce chimique. Nous utilisons la fonction d'état enthalpie libre  $G(T, P, n)$ . Pour toute transformation élémentaire ( $dT, dp, dn$ ) du système (corps pur monophasé), nous pouvons écrire

$$dG = -S dT + V dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

. On retrouve l'identité thermodynamique pour un système fermé dans les deux premiers termes. On rappelle la définition du potentiel chimique

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

qui donne

$$dG = -S dT + V dP + \mu^* dn$$

. On note que \* est une notation pour désigner l'espèce chimique pur. On remarque que le potentiel chimique du corps pur représente son enthalpie libre molaire :  $\mu^* = G^*_{m(T,P)}$  en  $J \cdot mol^{-1}$ . Puisque  $G$  est extensif, on retrouve que  $G_{T,P,n} = n\mu^*_{T,P}$

## 1.3 Propriétés du potentiel chimique du corps pur

On a  $d\mu^* = \left( \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right)_T dP$ . A l'aide du théorème des dérivées croisées dans la différentielle de l'enthalpie libre de  $G$ , on obtient

$$\left( \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_{P,n} = - \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,P} = -S^*_{m(T,P)} \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right)_{T,n} = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} = V^*_{m(T,P)}$$

qui donne par la suite

$$d\mu^* = -S^*_m dT + V^*_m dP$$

. De ces expressions, on peut en déduire l'expression du potentiel chimique d'un corps pur. On ne détaillera pas le calcul ici (mais on le retrouve dans la ref). On obtient : la forme générale

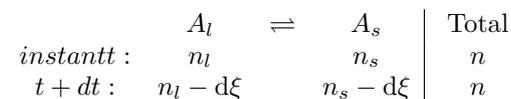
$$\mu_{(T,P)} = \mu^0_{(T)} + RT \ln a$$

où  $a$  est l'activité de l'espèce chimique (ici cette expression laisse sous entendre des approximations : GP). Dans le cas des phases condensées, l'activité vaut 1 donc on a une expression plus simple.

## 1.4 Equilibre physique du corps pur sous deux phases

On rappelle sur slide les noms des transformations physiques entre les 3 états.

On considère un corps pur, noté A sous deux phases, par exemple solide et liquide.



avec  $d\xi$  l'avancement élémentaire de la réaction de transition de phase.

On sait que la condition d'évolution d'un système est telle que  $dG_{T,P} < 0$  d'où les lignes suivantes :

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = \mu^*_\alpha dn_\alpha + \mu^*_\beta dn_\beta$$

$$dG = (\mu^*_\beta - \mu^*_\alpha) d\xi < 0$$

On en déduit si la réaction se fait dans le sens 1 que  $\mu^*_\alpha > \mu^*_\beta$ . Le transfert de matière entre phases se produit dans le sens des potentiels chimiques décroissants (on peut faire l'analogie avec le potentiel électrostatique par exemple). A l'équilibre on a donc  $\mu^*_\alpha = \mu^*_\beta$ . On voit bien ici une expression ne faisant intervenir que la pression et la température ce qui motive l'existence des diagrammes de Clapeyron qui représente la pression en fonction de la température pour les corps purs donc la courbe vérifie l'équation.

### Transition

Que se passe-t-il s'il on se déplace dans diagramme ? Par exemple, si notre système refroidit ?

## 1.5 Variance et courbe d'analyse thermique

[4] p.2 On projette un courbe de refroidissement d'un corps pur. Comme de l'eau ? On remarque que l'on a un pallier lors de la transition de phase. On va introduire une nouvelle grandeur qui va nous permettre de prévoir l'existence de pallier mais aussi de savoir le nombre de degrés de liberté accessibles par le système physico-chimique étudié.

### Définition

**Variance** : nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur peut choisir pour fixer totalement l'état d'équilibre du système.

On rappelle qu'un paramètre intensif est un paramètre non additif, indépendant de la quantité de matière.

**Comment calculer la variance d'un système physico-chimique ?** On définit usuellement par  $X$  le nombre de grandeur intensives et par  $Y$  le nombre de relation qui les lie. Par exemple, on l'exemple de l'eau liquide.

Système particularisé : l'expérimentateur choisit des conditions de travail particulières. À côté de la variance dans le cas général, il définit le nombre des paramètres intensifs qu'il reste libre de choisir, ce qui représente une variance réduite  $v'$  ou le nombre de degrés de liberté du système. Exemple : si l'expérimentateur impose de travailler sous pression fixée (pression atmosphérique par exemple), la variance  $v$  se trouve réduite d'une unité, le nombre de degrés de liberté est  $v' = v - 1$ . Finalement, la variance est le nombre maximale de degré de liberté d'un système. On se place dans le cas où le pression est fixée. On donne l'exemple de l'eau biphasique qui permet d'expliquer le pallier sur la courbe de refroidissement et on prend l'exemple du point triple. On peut reprendre les schémas au tableau de la page 2 de [4]. On montre qu'il s'agit des courbes d'analyse thermique qui permet de construire le diagramme (P,T).

### Transition

On a étudié un seul corps pu, voir ce qu'il se passe pour des mélanges.

## 2 Mélanges miscibles

*On utilise ChimGéné pour tracer les diagrammes*

### 2.1 Diagrammes à simple fuseau

On se limite dans la suite à des mélanges composés de deux corps purs à pression constante. Lorsque l'on parle de deux corps purs supposées non réactifs entre eux, on parle de **mélange binaire**. On désigne par **solution binaire** lorsque l'on a un mélange binaire où les deux corps purs sont totalement miscibles (phase homogène obtenue quelque soit les proportions). Dans notre étude, on verra que les mélanges totalement miscible à l'état liquide et la miscibilité à l'état solide sera discuter.

#### Hypothèses

- mélange binaire
- pression fixée
- pas de réaction entre les deux corps purs
- miscibilité totale à l'état liquide
- miscibilité totalement à l'état solide

On va étudier ici le mélange Cu/Ni.

Pour comprendre ce qu'il se passe, on regarde les courbes d'analyse thermique pour des systèmes physico-chimique dont les proportions entre les deux corps purs changent. On travaille avec des fractions massiques (et non molaires parce que c'est pas au programme). On donne la composition du système sur chaque portion de droite et on fait le calcul de la variance associée. **Étude de la variance** : pour le mélange, on a une pente non nulle, on en déduit que l'on a plus de degrés de liberté. **Coexistence liquide et solide à deux constituants** :  $dG = \mu_1^s dn_1^s + \mu_1^l dn_1^l + \mu_2^s dn_2^s + \mu_2^l dn_2^l$  et  $dn_i^s = -dn_i^l$  par conservation de la masse donc on a égalité des potentiels chimiques entre les deux phases pour chaque constituant (et pas entre constituants !). **Calcul de la variance** :

- Paramètre :  $p, T, w_1^l, w_1^s, w_2^l, w_2^s$

- Relations :  $w_1^l + w_2^l = 1, w_1^s + w_2^s = 1, \mu_1^l = \mu_1^s$  et  $\mu_2^l = \mu_2^s$
- donc  $v = 2$

### Transition

Ce sont grâce à ces courbes d'analyse thermique que l'on peut tracer le diagramme binaire associé au mélange.

On montre comment on trace le diagramme binaire (correspondance avec les ruptures de pente). On donne le nom des courbes entre le liquide et le mélange biphasique : le **liquidus** et l'autre le **solidus**. On complète les domaines du diagramme avec les espèces chimiques et leurs états physiques. **Solutions solides idéales** : Cu et Ni ont même structure cristalline et des rayons voisins. Ils forment une phase solide unique. Diagramme isobare ( $P_{atm}$ ) : en partant d'une solution solide, la courbe  $T = f(w_{Cu}^s)$  dite solidus donne la température de fusion « naissante » (1er goutte liquide). De même en partant d'une solution liquide, la courbe  $T = f(w_{Cu}^l)$  dite liquidus donne la température de cristallisation « naissante » (1er germe cristallin).

### Transition

On montre les courbes d'analyse thermique du Cuivre avec l'or et on se rend compte qu'il y a une courbe qui ne Les structures cristallines des deux corps purs à l'état solide sont parfois trop différentes et on voit apparaître un point particulier sur le diagramme binaire grâce à l'analyse thermique.

## 2.2 Diagrammes à double fuseau

**Solutions solides non idéales** : Cu et Au ont même structure cristalline mais des rayons un peu différents (miscibilité mais interactions de mélange). **Les écarts à l'idéalité** se traduisent par un extremum qui est toujours un minimum (mélange plus fusible que les corps purs).

**Point indifférent I** : une solution solide de composition  $w$  fond sans variation de composition, minimum commun du liquidus et solidus. En phases condensées, la composition de I ne varie quasiment pas avec la pression  $P$ . La courbe d'analyse thermique d'un système à une telle composition semble se comporter comme un corps pur.

## 2.3 Exploitation des diagrammes binaires

**Caractéristiques des corps purs** : lire sur les verticales  $x = 0$  et  $1$ , les températures d'ébullition des corps purs à la pression de travail.

**Domaine diphasé** : zone située à l'intérieur du fuseau. La composition du liquide suit la courbe d'ébullition et la composition de la vapeur la courbe de rosée.

**Théorème de l'horizontale** : sous  $P$  fixée, le choix de  $T$  supprime tout degré de liberté à un système diphasé  $G$ . On lit directement la composition de chaque phase en  $L$  et  $S$ . À une même température, la vapeur est plus riche que le liquide en composé le plus volatil. (*pas à leur programme officiellement*)

**Théorème des moments** : ce théorème permet de connaître la répartition de  $m_0$  de masse de mélange de point figuratif  $G$  entre phase liquide  $L$  et phase solide  $S$ . [1] p.33

### Transition

On a pu voir au cours de cours précédent de chimie que deux corps purs pouvaient ne pas être miscibles entre eux. Comment cela se répercute sur le diagramme binaire de ce mélange ?

## 3 Mélanges non miscibles

### 3.1 Courbes d'analyse thermique

On étudie ici le mélange Cadmium/Bismuth disponible sur ChimiGéné.

On montre que l'on a un plateau inhabituel dans les courbes d'analyse thermique. On montre pour plusieurs fraction massique. On affiche alors le diagramme binaire. On donne la composition de chaque domaine avec l'état physique de chaque espèce.

**Diagramme avec eutectique** : La coexistence de la phase liquide et des deux solides non miscibles ne peut se faire qu'à  $T_E$  fixée, la composition du liquide étant  $w_{Cd}^E$ . On prend la cas pour une fraction massique particulière et on détermine la variance pour les différentes pentes. **Solides non miscibles** : 2 phases solides. **Interpréter les**

**différentes parties de la courbe** [5] p.37 : dans le liquide, on a une seule phase donc  $v = 3$ , dans la zone L + S1 on a équilibre du constituant 1 entre solide et liquide ( $v = 2$ ), à la frontière on a équilibre de 1 et 2 entre solide et liquide ( $v = 1$ ), et dans la zone solide on a  $v = 2$ .

Pour la composition de l'eutectique, les courbes d'analyse thermiques montrent un palier au moment de la transition de phase comme on a pu le voir pour les corps purs mais ici la fraction massique correspondante évolue avec la pression.

Application : mélange eau-glace, extraction d'huile essentielle, mélanges réfrigérants.

### Transition

A miscibilité nulle, on peut remarquer des diagrammes binaires qui font intervenir des solides différents des corps purs : c'est ce qu'on appelle des composés définis.

## 3.2 Composés définis

On étudie ici le diagramme Mg/Zn. [4] P.9 On remarque que l'on a un maximum sur la courbe du liquidus en dehors des corps purs : on repère ici le composé défini.

### Définition

Composé défini : il résulte d'une réaction chimique à l'état solide par exemple :  $Mg_{(s)} + 2Zn_{(s)} = MgZn_2_{(s)}$

On remarque que pour une fraction massique correspondant au composé défini, on a un comportement de corps pur c'est à dire que le composé fond à pression fixée à une température fixée. En fonction du temps que l'on a on peut faire un calcul de variance. On dit que sa fusion est congruente (=situation dans laquelle un solide de composition définie se transforme en un liquide de même composition, cf. le théorème de l'horizontale). On peut voir un diagramme binaire comportant un composé défini comme la juxtaposition de deux diagrammes binaire solide/liquide non miscible dont l'une des deux espèces est le composé défini (moyen mnémotechnique pour pouvoir utiliser le théorème des moments et de l'horizontale).

### Remarque

On aura probablement en question ce qu'est une fusion non congruente : situation dans laquelle un solide de composition définie se transforme en un liquide et un autre solide (point péritectique), on pourra aller voir [ici](#) pour voir mieux ce que cela signifie sur un diagramme.

**Comment trouve-t-on la formule du composé défini ?** Pour 100 g de mélange. On a **A refaire!!!!!!!!!!!!**

## 3.3 Application

## 4 Questions

- Pourquoi on abaisse la température de fusion ?
- Pour les fuseaux à minimum / maximum ? Que dire des interactions ? *Il faut regarder l'ordre de grandeur des interactions AA, BB et AB. Quand c'est comparable, mais quand même un peu différent, on a de la non idéalité des mélanges.*
- Pourquoi cet ordre dans la présentation des courbes ? *Parce que c'est le cas le plus fréquent, puis on parle des cas rares. **attention**, il n'y a pas d'équilibre liquide vapeur en PSI*
- Point indifférent. Le cas avec un maximum de température ne se voit jamais. Quand on passe par un maximum, qu'est-ce que ça veut dire en termes d'interactions AA BB et AB ? les interactions de type AB sont plus grandes que celles AA et BB ? cas pour liquide gaz ? chloroforme acétone
- Avoir des impuretés dans un solide abaisse la température de fusion ? pourquoi ? *parce qu'on a des interactions de type AB vis à vis de AA qui sont plus faibles : ça diminue la cohésion*
- La miscibilité nulle existe-t-elle ? *c'est une approximation*
- Pour la miscibilité partielle ? Cas plomb étain (température de fusion plus basse donc cool pour les soudures) refaire le schéma. comment on appelle la solution miscible ? *une solution solide* on la note comment ? *solution riche en l'un et une autre riche en l'autre* est ce que c'est la même phase solide dans tous les fuseaux ? *solution solide saturée*

- qu'est ce qui peut gêner les élèves ? qu'est ce que l'on voit quand deux liquides ne sont pas miscibles ? *on voit un ménisque,*
- quel l'ordre de grandeur de la taille des domaines de cristallisation ? *lors du micromètre*
- nom des alliages de deux solides non miscibles (ce sont des pseudo alliages : micro cristaux de l'un et de l'autre dans les deux phases mais pas de miscibilité).
- le cas de l'eau pour le diagramme P(T), quel exemple peut-on donner aux élèves pour qu'ils s'en souviennent ? *le pain de glace, le fil reste coincer dans la glace un autre exemple ? le patineur*
- le nombre de variables intensives : les élèves décomptent quoi ? *le nombre de variables intensives indépendantes : T,P, fractions molaires*
- Il n'y a pas de  $V$  ni de  $V'$  pourquoi ce choix : pour insister sur le sens physique
- Composé défini ?
- Dans le cas où on a un point indifférent, solide et on fait le changement d'état, quelle est la tête de la courbe d'analyse thermique ? *comme un corps pur* Avec deux graphes : corps purs et point indifférent, comment les différencier. Par changement de la pression, il n'y aura plus de plateau pour
- Pensez vous utiliser les réseaux sociaux pour communiquer avec les élèves ? *il faut maintenir une certaine distance. Garder une posture de prof, une forme de sobriété. Slack par contre c'est plus pertinent pour pouvoir communiquer et interagir facilement en restant "professionnel"* Nom de tels logiciels ? Donneriez-vous votre adresse mail aux élèves ? *Mail pro*

## 5 Commentaires

- Il y a beaucoup de choses à faire mais on doit faire des choix. corps purs et diagrammes binaires. Il y a la miscibilité nulle, congruente et miscibilité totale.
- Essayer de condenser sur les corps purs. La partie thermodynamique est claire mais prend vraiment trop de temps
- On peut se permettre de donner l'allure des diagrammes PT pour gagner du temps
- Peut-être parler de l'équilibre chimique en pré-requis : cette leçon s'inscrit dans une précédente où on a développé les outils
- Pour la variance, ne pas mettre les fractions molaires dedans pas ouf : on met T,P et les xi. Dans le Y, ce ne sont que les relations intrinsèques au système. Faire une différence entre la variance et la variance réduite : relations dues au système et des relations pour lesquelles l'opérateur ajoute ses relations. Variance réduite = variance moins les relations introduites par l'expérimentateur.
- introduction du 2, point d'interrogation à la place des fuseaux, que ce passe-t-il ? commencer par miscibilité totale
- ne pas donner le binaire cash mais commencer le cas des courbes d'analyse thermique. Acquisition de température à lancer au début et on la laisse se tracer pendant que l'on parle
- Théorème des moments et théorème de l'horizontale pour pouvoir décrire un peu plus quantitativement ce qu'il se passe.
- Les courbes de liquidus se modélisent très bien : on écrit la constante d'équilibre et on se sert de la loi de Van't Hoff

## BO

<b>4. Changement d'état du corps pur</b>	
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.
<b>5. Mélanges</b>	
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.

	<b>Approche documentaire</b> : 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.
<b>6. Changement d'état des alliages métalliques</b>	
- 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.