

LC18 : CORPS PURS ET MÉLANGES BINAIRES

Niveau

CPGE PSI

Commentaires du jury

—

Bibliographie

—

pré-requis

- Potentiel chimique
- Enthalpie de changement d'état

Expériences

—

Table des matières

1	Diagramme des phases du corps pur	2
1.1	Equilibre entre 2 phases	2
1.2	Variance	2
1.3	Diagramme de phase	3
1.4	Relation de Clausius-Clapeyron	4
2	Construction expérimentale d'un diagramme binaire	4
2.1	Courbe d'analyse thermique	5
2.2	Construction du diagramme binaire	6
3	Études des diagrammes binaires	6
3.1	Diagramme binaires solides liquides : miscibilité totales	6
3.2	Théorème des moments chimique	7
3.3	Application : purification par cristallisation	8
3.4	Diagrammes binaires solides/liquides : miscibilité nulle	8
3.5	Composés définis	9
4	annexe	10

La leçon est longue : détailler le principe de calcul de variance et un seul calcul dans un cas concret. Ne pas démontrer le théorème des moments (dire "on le verra en TD"), ni la formule de Clapeyron. Pour les diagrammes binaires non miscibles, donner directement le diagramme et se concentrer sur l'eutectique. L'application sur la purification par cristallisation peut être sautée.

Introduction

On a déjà vu en MPSI ou PCSI la forme d'un diagramme de changement d'état pour un corps pur dans un diagramme PT. Aujourd'hui on va essayer de mieux le comprendre et d'aller plus loin en expliquant comment se comporte un mélange binaire. Cela va par exemple nous permettre de comprendre pourquoi sale les routes en hiver.

1 Diagramme des phases du corps pur

1.1 Equilibre entre 2 phases

Corps pur : un corps pur est un corps constitué que d'un seul type d'entité (atome ou molécule). Par exemple, le fer, l'eau (distillée).

Phase : une phase est une région de l'espace dans laquelle les propriétés thermodynamiques varient continuellement. Par exemple, on connaît l'eau sous forme gazeuse, liquide et solide. Pareil pour le fer même si le fer gazeux c'est moins courant.

Deux phases d'un même corps pur peuvent coexister : lorsqu'un glaçon flotte sur l'eau par exemple, ou lorsque l'eau de cuisson bout.

Intéressons-nous à ce qui se passe lorsqu'on refroidit un corps pur ; on peut considérer le cas de l'eau liquide, que l'on refroidit à moins de 0° . On trace l'évolution de la température au cours du temps, avec les hypothèses que le flux de chaleur est constant et que la pression est fixée. *Dessiner l'allure au tableau*. La courbe présente un palier lors du changement d'état. A ce palier, la température est fixée : pour une pression donnée, il existe une unique température de changement d'état.

Il peut y avoir un retard au changement d'état : la température descend en dessous de 0° , puis remonte au palier. Dans ce cas, on parle d'eau surfondue.

1.2 Variance

Lors du palier, on a l'impression que le système n'a pas de degré de liberté : impossible de changer la température tant que les 2 états subsistent ! Pour quantifier cette notion de degrés de liberté, on définit la notion de variance :

La variance :

La variance d'un système est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut fixer simultanément et indépendamment à l'équilibre thermodynamique.

Si on considère une systèmes avec X variables intensive et Y contraintes, la variance s'écrit :

$$v = X - Y$$

Il peut parfois être commode d'introduire la variance réduite $v_r = v - 1$ (on ne compte pas la pression comme variable intensive), notamment dans les cas d'un mélange liquide solide car la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

Calculons la variance dans les différents cas de notre courbe de refroidissement de l'eau :

— Dans la première partie on a de l'eau liquide pur :

— Les variables intensives : P,T

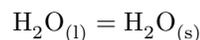
— Les contraintes : aucune

Donc la variance vaut $v = 2$. Ainsi, en fixant la pression (car on travaille à pression atmosphérique) la variance réduite $v_r = 1$ et la température peut varier tout en restant à l'équilibre

— Dans le cas de l'équilibre liquide solide :

— Variables intensives : P,T

— Contraintes : on a l'équilibre :



On a donc la contrainte d'égalité des potentiel chimique à l'équilibre (que l'on peut aussi voire comme l'équilibre de cette réaction). On a donc une contrainte

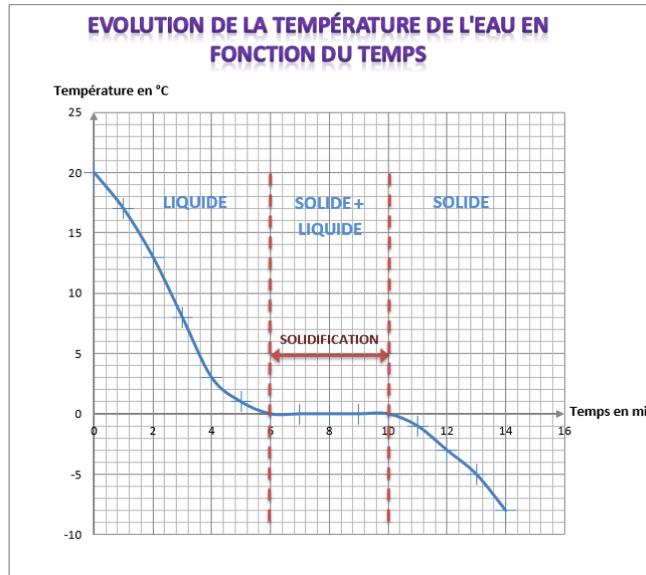


FIGURE 1 – Courbe de refroidissement de l'eau source

La variance vaut donc $v = 1$. Donc comme on travail à pression fixé ($v_r = 0$) et la température est fixé à l'équilibre. Tant qu'il y a un équilibre liquide solide pour un corps pur, à pression constante, la température de changement d'état est fixé.

— Le dernier cas correspond au premier

Transition : On peut résumé les observations expérimentales de refroidissement en un diagramme : le diagramme de changement d'état

1.3 Diagramme de phase

Un diagramme de phase est une représentation graphique des états d'un corps en fonction de variables thermodynamiques. On pense souvent au cas du diagramme de phase de l'eau, en coordonnées (P, T) , dont la courbe de solidification a la particularité d'avoir une pente négative.

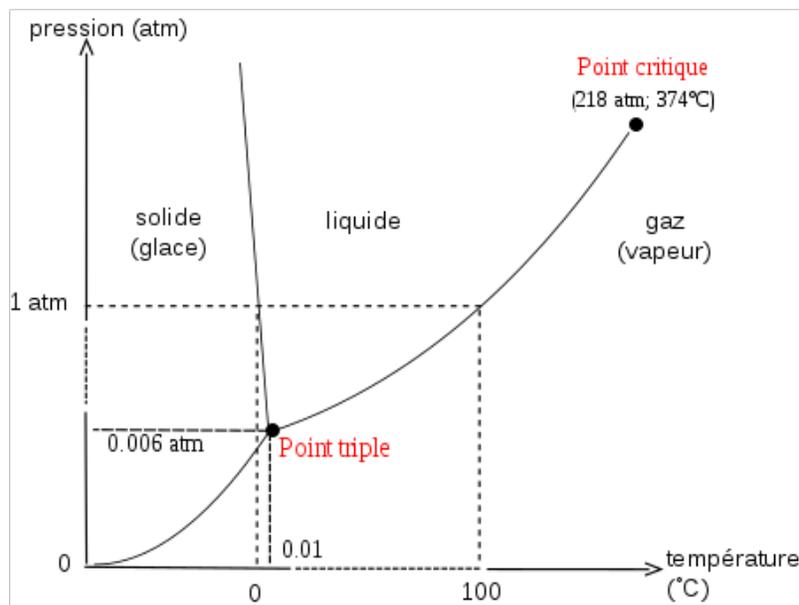


FIGURE 2 – Diagramme de phase, ou diagramme d'états de l'eau. Source : wikipédia.

Il y a quelques points particuliers sur le diagramme : le point triple, qui n'existe qu'à une seule pression et température ($P = 0.006 \text{ atm}$ et $T = 273.15 \text{ K}$); le point critique ($P = 218 \text{ atm}, T = 647 \text{ K}$), au delà duquel on ne distingue plus les phases liquide et gazeuse. Ces points n'existent qu'à des températures et pressions fixées, ce qui présente un grand intérêt en métrologie.

Notons qu'il peut exister plusieurs phases solides distinctes, non représentées sur le diagramme de phase de l'eau : on parle de variétés polymorphiques. Il y en a plus de 11 pour la glace.

Il est important d'avoir en tête que lorsque l'on regarde la courbe de changement d'état dans le diagramme de phase, si on se place sur la courbe alors on a un équilibre entre plusieurs phases, alors que si on est pas sur un point de la courbe alors il n'y a qu'une seule phase.

1.4 Relation de Clausius-Clapeyron

La relation de Clapeyron nous permet de connaître l'évolution de la pression saturante en fonction de la température :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

en considérant des grandeurs molaires.

Démonstration :

Différentielle de G :

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

Relation d'Euler :

$$G = \sum_i \mu_i n_i = \mu n$$

pour un corps pur.

D'où la relation de Gibbs Duhem :

$$nd\mu = TdS - VdP$$

A l'équilibre entre une phase liquide et une phase vapeur d'un même corps pur, il y a égalité des potentiels chimiques :

$$\mu^{liq} = \mu^{vap} \implies d\mu^{liq} = d\mu^{vap}$$

Donc en notant $v = \frac{V}{n}$ le volume molaire et $s = \frac{S}{n}$ l'entropie molaire,

$$v^{liq} dP - s^{liq} dT = v^{vap} dP - s^{vap} dT$$

On note alors :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

Bouillant de Franklin ?

2 Construction expérimentale d'un diagramme binaire

L'étude des corps pur n'est pas suffisante pour comprendre la diversité des composé que l'on considère en chimie. En effet, on a souvent affaire à des mélange :

Un mélange binaire est un système de deux corps pur qui ne réagissent pas entre eux.

Ici on se limite à l'étude des mélange binaire liquide/solide.

2.1 Courbe d'analyse thermique

Mélange binaire acide stéarique et benzoïque : TP, JFLM

- Préparer de l'acide stéarique liquide : peser précisément 3 à 4 g dans un tube à essais et le faire fondre à 80 degrés dans un bain d'huile à 200 degrés.
- En fonction de la masse d'acide stéarique prise, peser de l'acide benzoïque pour avoir une fraction molaire de 0.7 en benzoïque (on va le tracer en fraction molaire mais c'est à 0.7 en molaire que ça le fuseau est le plus large)
- On porte le mélange à 150 degrés et on mesure sa température pendant son refroidissement (accélééré dans un bain d'eau) pour avoir la courbe de refroidissement $T(t)$

Bien suivre le TP pour les tips pour récupérer un max de solide !

On montre une seule courbe de refroidissement et on commente : On se rend compte qu'il n'y a plus de palier de température, mais que l'équilibre liquide solide se fait avec une pente sur la courbe de refroidissement. On observe des ruptures de pentes, et un palier horizontal.

Nous pouvons exploiter la notion de variance définie plus haut.

On attend une courbe de refroidissement ayant la forme suivante :

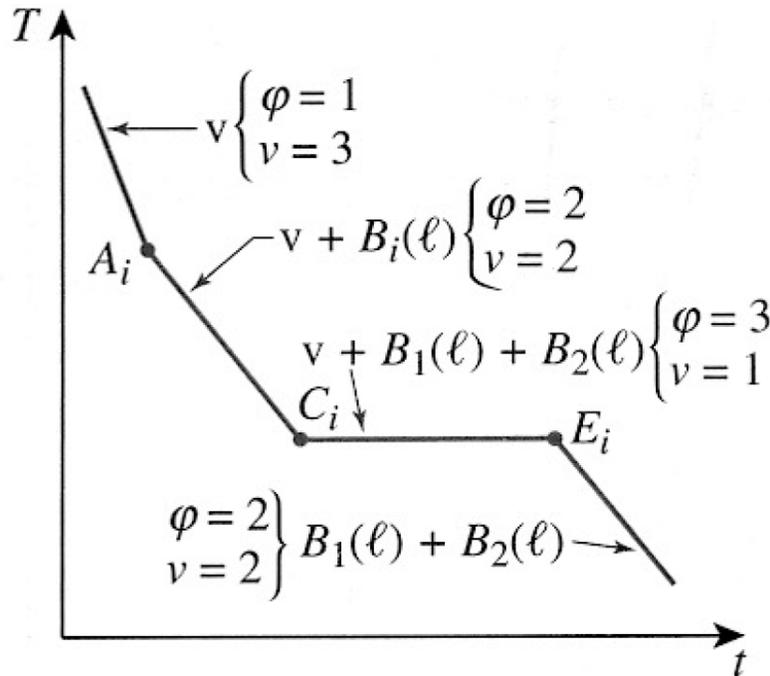


FIGURE 3 – source Hprepa PC

- A haute température, on a un mélange de liquide des deux acides
 - Les variables intensives sont : P, T, x_{stea}^l et x_{benz}^l
 - Les contraintes sont : $x_{stea}^l + x_{benz}^l = 1$ et c'est tout
 On a donc une variance de $v = 3$ (la variance réduite $v_r = 2$) la température peut donc diminuer à pression fixé
- A une température intermédiaire, on a une brisure de pente et le système est dans un mélange liquide solide
 - Les variables intensives sont : $P, T, x_{stea}^l, x_{benz}^l, x_{stea}^s$
 - Les contraintes sont : $x_{stea}^l + x_{benz}^l = 1, x_{stea}^s = 1$ car les solides sont seuls dans leurs phases car ils sont non miscible, et on a en plus l'équilibre :

$$\text{Stea}_{(s)} = \text{Stea}_{(l)}$$

On a donc égalité des potentiels chimiques (ou $K=Q$ à l'équilibre) (Si on est dans l'autre partie du diagramme on a l'équilibre à la place :

$$\text{Benz}_{(s)} = \text{Benz}_{(l)}$$

- On a donc égalité des potentiels chimique (ou $K=Q$ à l'équilibre). On a donc 3 contraintes
 La variance vaut donc $v = 2$ (la variance réduite vaut 1). On observe donc une pente de température.
- On observe ensuite un palier. Au niveau de ce palier, il y a coexistence de toutes les espèces :
 - Les variables intensives sont : $P, T, x_{stea}^l, x_{benz}^l, x_{stea}^s, x_{benz}^s$
 - Les contraintes sont : $x_{stea}^l + x_{benz}^l = 1, x_{stea}^s = 1$ et $x_{benz}^s = 1$ car les solides sont seuls dans leurs phases car ils sont non miscible, et on a en plus l'équilibre :

$$Stea_{(s)} = Stea_{(l)}$$

On a donc égalité des potentiels chimique (ou $K=Q$ à l'équilibre) et on a en plus :

$$Benz_{(s)} = Benz_{(l)}$$

- On a donc égalité des potentiels chimique (ou $K=Q$ à l'équilibre). On a donc 5 contraintes
 La variance vaut donc $v = 1$ (la variance réduite vaut 0). On observe donc un palier de température.
- Le cas solide à basse température les deux solides sont non miscibles
 - Les variables intensives sont : P, T, x_{stea}^s et x_{benz}^s
 - Les contraintes sont : $x_{stea}^s = 1$ et $x_{benz}^s = 1$

On a donc une variance de $v = 2$ est une variance réduite de 1

On peut expliquer la brisure de pente par le fait qu'une partie de l'énergie sert au changement d'état et donc plus à refroidir le mélange.

2.2 Construction du diagramme binaire

On reporte les nouveau points avec ceux fait en préparation et on prie pour que ca marche...

On a réaliser expérimentalement un diagramme binaire. On peut commenter en fonctions des problèmes expérimentaux.

3 Études des diagrammes binaires

Maintenant que l'on a vu comment faire un diagramme binaire, nous allons essayer d'apprendre a les lire et de comprendre toutes les informations qu'il recèlent. Pour commencer il existe deux types de diagrammes en fonction de la miscibilité des espèces. Le diagramme que l'on a construit correspond à un diagramme pour des espèces non miscible en phase solide. Cependant, il est possible que les espèces solides soit miscible. C'est ce que nous allons commencer par étudier.

3.1 Diagramme binaires solides liquides : miscibilité totales

On considère l'exemple de Cuivre ($Z = 28$) et de Nickel ($Z=29$). Il sont miscible à l'état solide et à l'état liquide. Leur proximité dans le tableau périodique explique leur miscibilité solide. La miscibilité entre métaux est pratique pour fabriquer toute sorte d'alliages.

Si on prend un mélange quelconque de cuivre et de nickel, on se rend compte qu'il n'y a plus de palier de température, mais que l'équilibre liquide solide se fait avec une pente sur la courbe de refroidissement. On observe des ruptures de pentes, mais pas de palier horizontal.

Bonus Nous pouvons exploiter la notion de variance définie plus haut.

- A haute température, on a un mélange de liquide cuivre et nickel
 - Les variables intensives sont : P, T, x_{Cu}^l et x_{Ni}^l
 - Les contraintes sont : $x_{Cu}^l + x_{Ni}^l = 1$ et c'est tout
- On a donc une variance de $v = 3$ (la variance réduite $v_r = 2$) la température peut donc diminuer à pression fixé
- A une température intermédiaire, on a une brisure de pente et le systèmes est dans un mélange liquide solide
 - Les variables intensives sont : $P, T, x_{Cu}^l, x_{Ni}^l, x_{Cu}^s$ et x_{Ni}^s
 - Les contraintes sont : $x_{Cu}^l + x_{Ni}^l = 1, x_{Cu}^s + x_{Ni}^s = 1$, et on a en plus les équilibres :

$$Cu_{(s)} = Cu_{(l)}$$

On a donc égalité des potentiels chimique (ou $K=Q$ à l'équilibre) et

$$Ni_{(s)} = Ni_{(l)}$$

On a donc égalité des potentiels chimique (ou $K=Q$ à l'équilibre). On a donc 4 contraintes

La variance vaut donc $v = 2$ (la variance réduite vaut 1). On observe donc une pente de température.

— Le cas solide à basse température est équivalent avec celui totalement liquide

On peut expliquer la brisure de pente par le fait qu'une partie de l'énergie sert au changement d'état et donc plus à refroidir le mélange. **Fin du bonus**

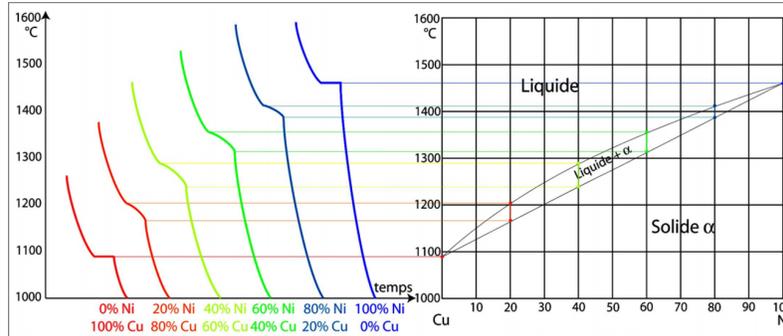


FIGURE 4 – Construction du diagramme de phase de l'alliage CuNi (Source P.Millet)

Il faut prendre le temps de nommer les courbes comme sur le schéma suivant. Le liquidus est la courbe où l'on voit l'apparition du premier grain de solide. Le solidus est la courbe où l'on voit l'apparition de la première goutte de liquide.

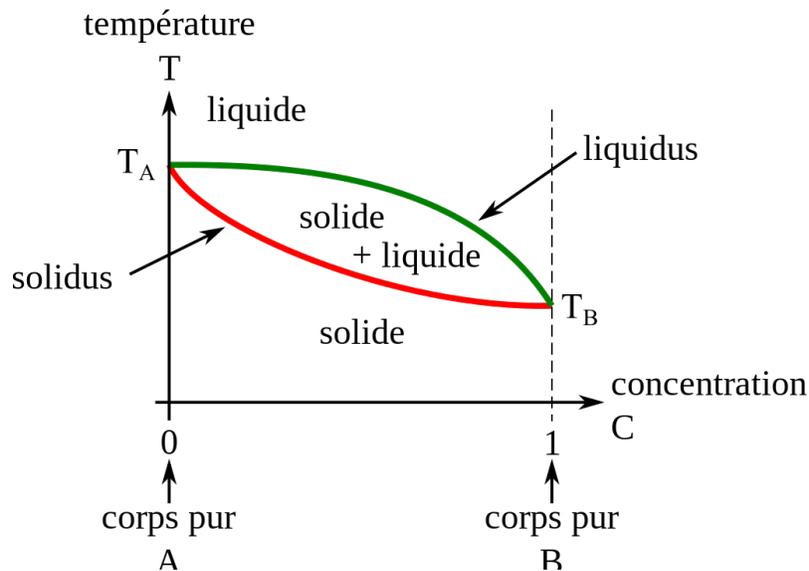


FIGURE 5 – Diagramme binaire isobare solide-liquide avec miscibilité totale à l'état solide.

3.2 Théorème des moments chimique

Les diagramme binaires nous permettent de remonter à la composition de chaque phase. A une température donné, l'intersection de l'horizontale avec le solidus nous donne la fraction massique en cuivre dans le solide et l'intersection avec le liquidus nous donne la fraction massique en cuivre dans le liquide. Cette propriété est appelé théorème de l'horizontale.

On peut également déterminer la proportion de liquide et de solide. pour cela on utilise le **théorème des moments chimique**. On note m_{cu} la masse totale en cuivre et m_{tot} la masse totale. On a la relations suivantes (on suppose w_{cu} connue) :

$$w_{cu} = \frac{m_{cu}}{m_{tot}}$$

Le théorème de l'horizontale nous donne w_{cu}^l et w_{cu}^s . On a donc :

$$m_{cu} = w_{cu}(m^l + m^s)$$

$$m_{cu} = w_{cu}^l m^l + w_{cu}^s m^s$$

On trouve alors le théorème des moments :

$$\frac{m^l}{m^s} = \frac{w_{cu}^s - w_{cu}}{w_{cu} - w_{cu}^l} = \frac{MS}{ML}$$

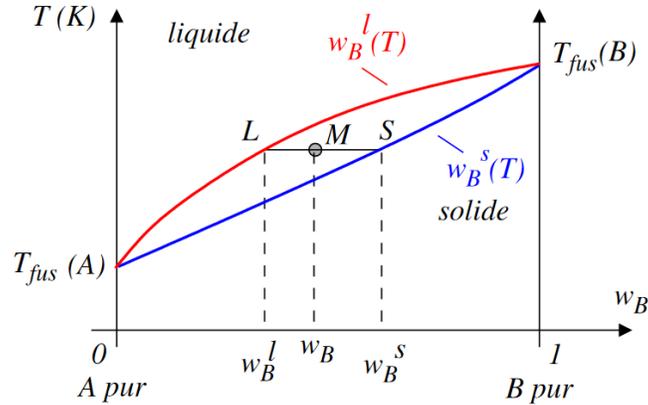


FIGURE 6 – source

3.3 Application : purification par cristallisation

Une des applications des diagrammes binaires est la possibilité de purifier des solides, et ce même lorsqu'ils sont miscibles aux états liquide et solide.

Là il faut dessiner sur un diagramme et parler en même temps. Partons d'un mélange solide de 2 corps miscibles A et B, avec un titre x de A. On chauffe : le point correspondant sur le diagramme monte. Apparaît la première goutte de liquide : sa composition est plus riche en B que le solide.

Si on effectue cela en filtrant, le liquide, riche en B, s'échappe. On peut ensuite faire cristalliser ce solide : on a un solide plus riche en B que le solide de départ.

Ce principe est celui d'une distillation !

On peut alors recommencer le procédé avec le solide obtenu : c'est une cristallisation fractionnée.

3.4 Diagrammes binaires solides/liquides : miscibilité nulle

Les métaux sont souvent miscibles (au moins partiellement) entre eux, mais en général les solides ne sont pas miscibles.

En partant des courbes de refroidissement, on aboutit à ce type de diagramme :

On remarque qu'il existe un palier, un peu comme dans le cas des corps purs, sauf qu'il y a déjà un changement de pente lorsqu'on commence à refroidir du solide.

Pour une composition particulière, on observe même un palier identiquement au cas des corps purs. Cette composition est appelée **composition eutectique** (du grec : "qui fond bien" : en effet, 2 solides collés fondent d'abord à leur composition eutectique.). Le point correspondant du diagramme est le point eutectique.

Variance au point eutectique :

En ce point, les variables intensives sont P , T , et les titres de A et B dans la phase liquide et la phase solide. Les relations dont on dispose sont : $x_A^l + x_B^l = 1$, $x_A^s = 1$, $x_B^s = 1$, les équilibres entre phases liquides et solides. Comme on doit prendre en compte simultanément les équilibres entre A et B liquide et solide, la variance est bien nulle. Il faut bien noter qu'à cette composition, le mélange se comporte comme un corps pur.

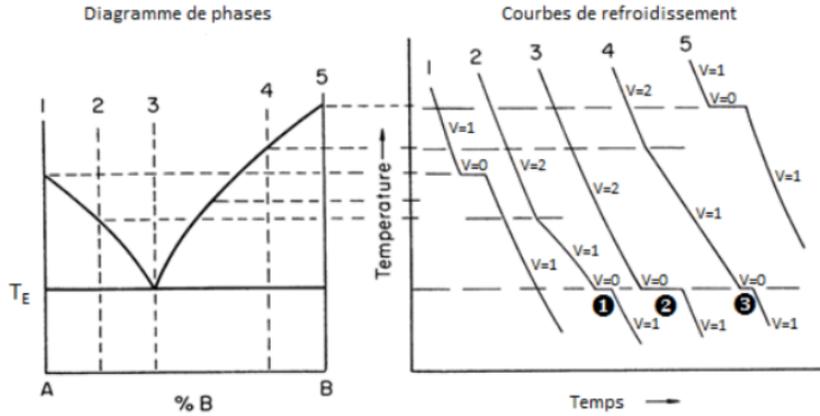


FIGURE 7 – Courbe de refroidissement et palier eutectique.

3.5 Composés définis

Deux composés A et B peuvent s'associer pour former des phases solides nouvelles, dont la structure microscopique est profondément différente de celles des corps purs pris individuellement. Un **composé défini** est un corps correspondant à une nouvelle phase solide dont la structure est différente de celle des corps purs. Exemple : $\text{MgZn}_2(\text{s})$. Du point de vue des diagrammes binaires, un composé défini correspond à une ligne verticale à une composition donnée.

Il se comporte comme un corps pur du point de vu du changement d'état si ce n'est que le liquide est de la forme Mg et 2Zn. On lit le diagramme de la même façon.

Fusion congruente : On parle d'un composé défini à fusion congruente quand la fusion de ce composé défini, même partielle, mène à un liquide de même composition. Sur le diagramme, il s'agit d'une verticale qui s'arrête sur un point.

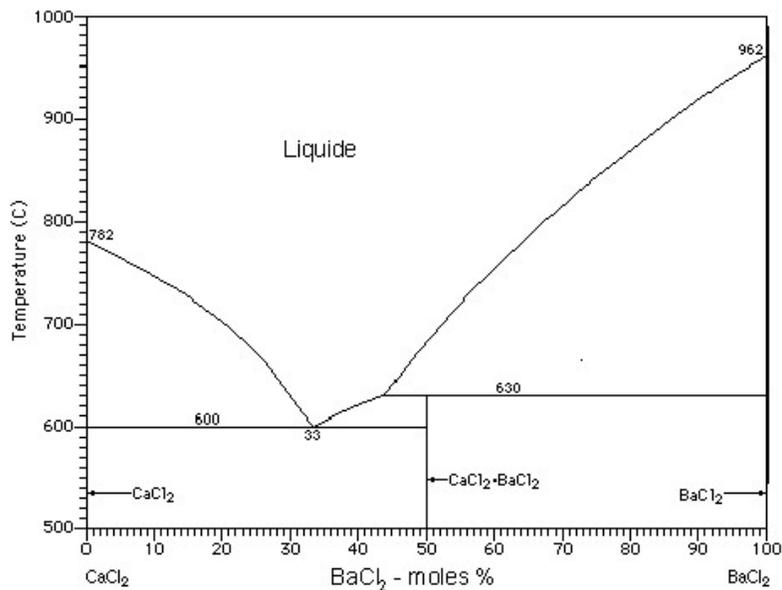


FIGURE 8 – Diagramme binaire isobare $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$ avec composé défini.

Conclusion

On a présenté aujourd'hui les diagrammes de phases des corps purs et les diagrammes binaires. Leur construction provient de courbes de refroidissement. La méthode de calcul de variance, le théorème des moments chimiques (qu'on apprendra à démontrer en TD ?) et la lecture des diagrammes sont des éléments fondamentaux. Il faut bien retenir les 2 types qu'on a évoqué aujourd'hui : les cas miscibles et non miscibles. Notons enfin que le même genre de diagramme peut être construit pour les mélanges binaires liquide-vapeur, mais ne sont pas au programme.

4 annexe

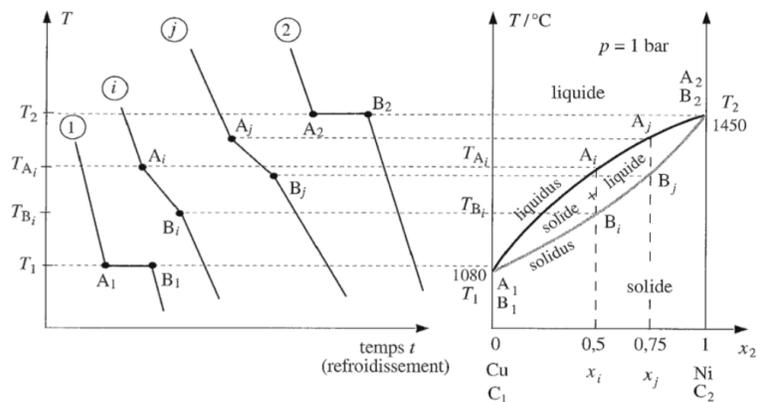


FIGURE 9 – Autre image du diagramme binaire cuivre nickel