LC 18 – Corps purs et mélanges binaires

23 mai 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 . . . 6

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 H_2. Sinon c'est un *corps pur composé* comme l'eau H_2O.

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*.

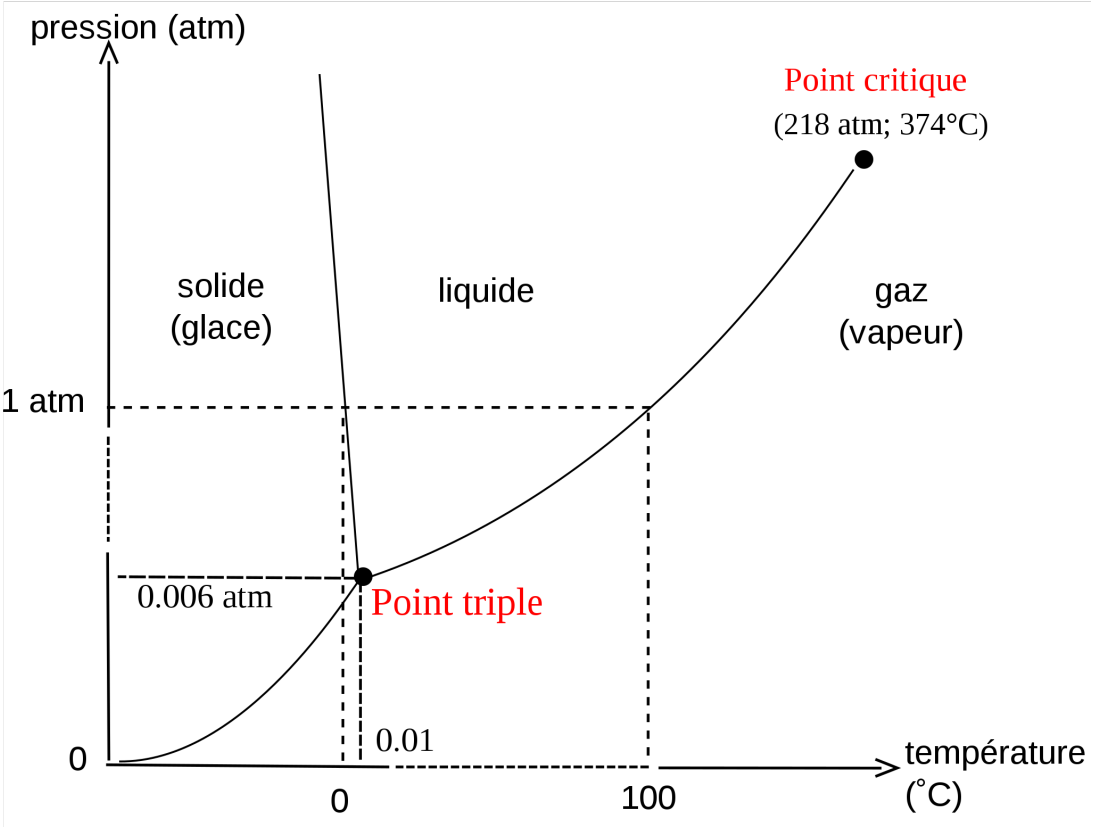

Fig. 1 : Diagramme de phase de l'eau Source

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

On 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 nombres de contraintes.

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

Corps pur diphasé , pour déterminer le système 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 :

$$v = c - r - k + 2 - \phi \tag{1.1}$$

- 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 :

$$x_\mathrm{A} = \frac{n_\mathrm{A}}{n_\mathrm{A} + n_\mathrm{B}} \tag{2.1}$$

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^s_A, x^s_B, x^l_A, x^l_B) ainsi 5 paramètres intensifs.
- Nombre de relations : $x^s_\mathrm{A} + x^s_\mathrm{B} = 1$, $x^l_\mathrm{A} + x^l_\mathrm{B} = 1$ et une relation pour chaque équilibre physique ($\mathrm{A(l)} = \mathrm{A(s)}$ et $\mathrm{B(l)} = \mathrm{B(g)}$) 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).

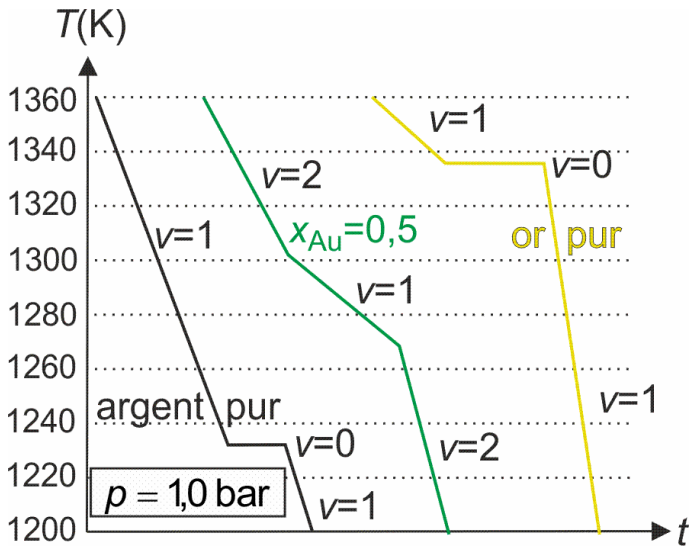

Fig. 2 : Courbe d'analyse thermique du mélange or-argent

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 $T \simeq 1300\,\mathrm{K}$). 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 $T \simeq 1270\,\mathrm{K}$). 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) :

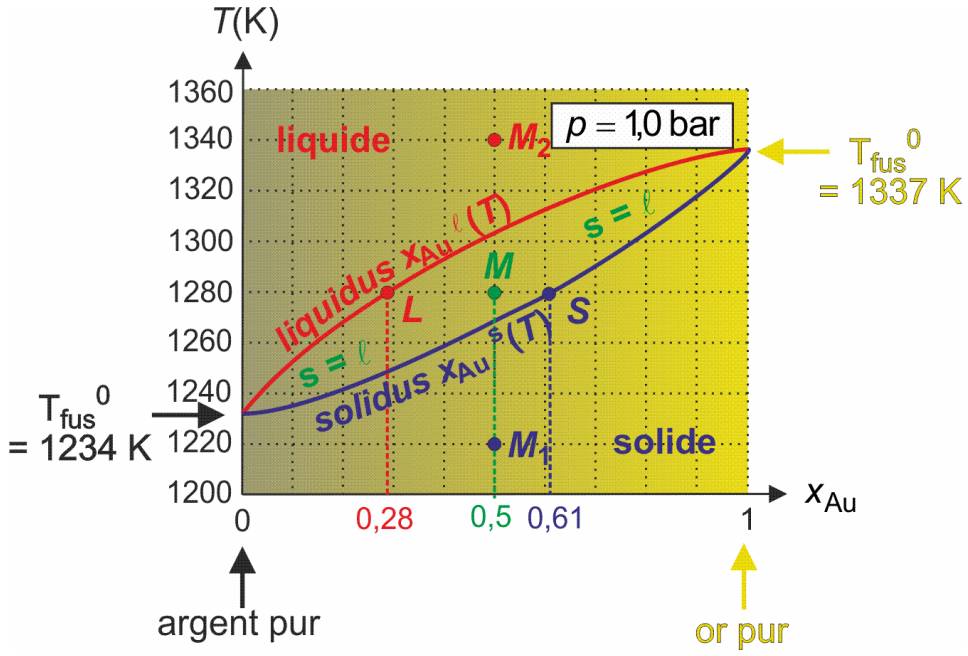

Fig. 3 : Diagramme binaire or-argent

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

On peut retrouver pour $x_{\text{Au}} = 0.5$ 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 pont 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 :

$$x^l_{\text{Au}} = \frac{n^l_{\text{Au}}}{n^l_{\text{Ag}} + n^l_{\text{Au}}}; x^s_{\text{Au}} = \frac{n^s_{\text{Au}}}{n^s_{\text{Ag}} + n^s_{\text{Au}}} \tag{2.2}$$

La quantité de matité totale en or donne :

$$n_{\text{Au}} = x_{\text{Au}} n = x^s_{\text{Au}} n^s + x^l_{\text{Au}} n^l = x_{\text{Au}}(n^s + n^l) \tag{2.3}$$

On obtient finalement le théorème des moments chimiques :

$$\frac{n^l}{n^s} = \frac{x^s_{\text{Au}} - x_{\text{Au}}}{x_{\text{Au}} - x^l_{\text{Au}}} \tag{2.4}$$

D'un point de vue géométrique cela revient à dire que le point de coordonnée (x_{Au}, T) est le barycentre des points (x^l_{Au}, T) et (x^s_{Au}, 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 *cristallisation 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'un miscibilité totale. Cela était du 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 mélange 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.

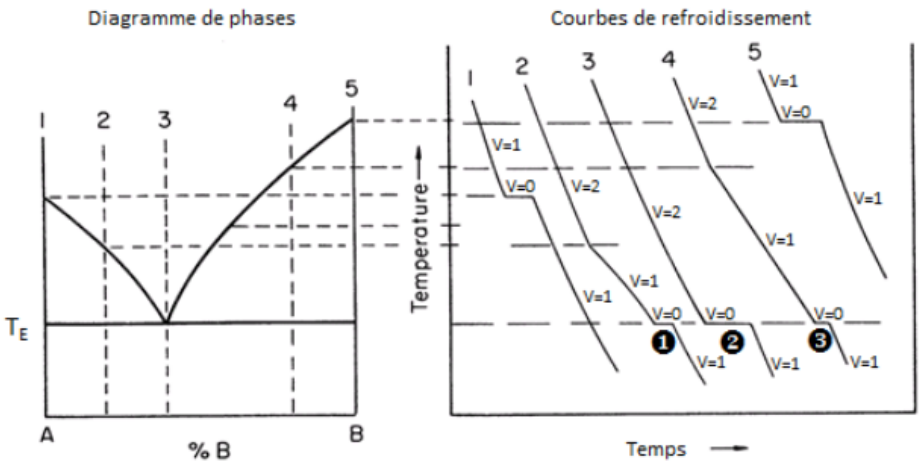

Fig. 4 : Courbes d'analyse thermique et diagramme binaire pour une miscibilité nulle à l'état solide

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 :

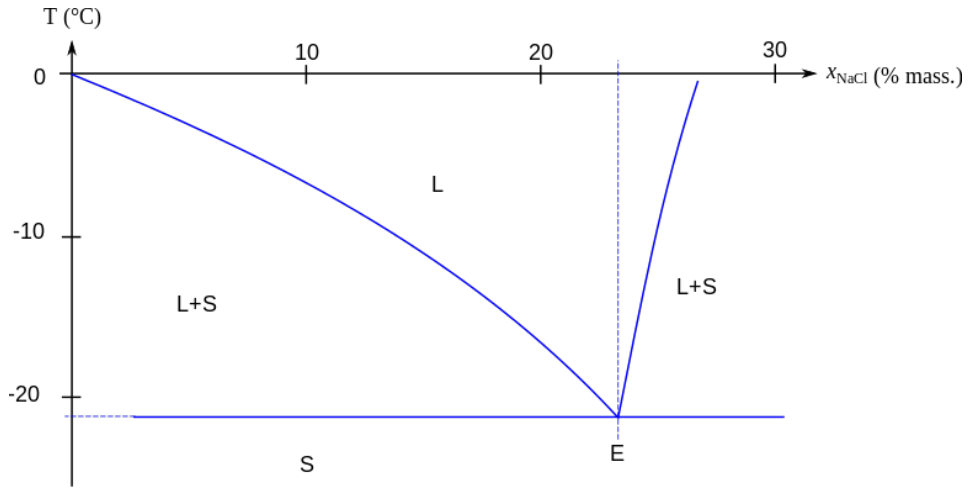

Fig. 5 : Diagramme binaire eau-sel

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

-

3.2 Commentaires

-