

Corps purs et mélanges binaires

6 juin 2021

Document en construction.

Leçon de niveau prépa : on prendra la classe de PSI.

Manip-support. suivi de l'évolution en température au cours du temps d'un mélange de β -naphtol et de naphthalène lors de son refroidissement (ruptures de pente et paliers aux changements d'état). Pour le corps pur, courbe d'analyse thermique de l'eau pendant la chauffe (palier lors de la fonte de la glace). Alternative : binaire eau-KCl (voir poly de TP Unisciel en bibliographie)

Prérequis. Thermodynamique chimique : potentiel chimique.

A développer : Variance, diagrammes binaires, mélanges solide/liquide, point eutectique, mélange idéal, théorème des moments, composés définis

Nous allons étudier le comportement aux changements d'état des corps purs ainsi que ceux des mélanges binaires. Comportement particulier aux changements d'état des mélanges binaires : mélanges de deux corps purs ne réagissant pas entre eux.

1 Changement d'état d'un corps pur

Un corps pur est donc un corps constitué d'une seule espèce chimique.

1.1 Enthalpie libre, potentiel chimique

On fait appel à l'enthalpie libre, et au potentiel chimique. Pour le corps pur :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu^*dn$$

Et on trouve le potentiel chimique du corps pur qu'on notera μ^* . Application du lemme de Schwarz :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{p,T} = -S_m$$

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} = V_m$$

Et ainsi :

$$d\mu^* = V_m dp - S_m dT$$

Pour un gaz parfait pur : $\frac{\partial \mu^*}{\partial p} = V_m = \frac{RT}{p}$; pour une phase condensée, $\mu^*(T, p) = \mu^{*\circ}(T) + RT \ln(a)$;

Application aux changements d'état Présenter l'exemple de l'eau/la glace. Equation de la réaction, tableau d'avancement. Pour un corps présent sous deux phases α et β , l'enthalpie libre étant additive, on écrit :

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = -(S_\alpha + S_\beta)dT + (V_\alpha + V_\beta)dp + \mu_\alpha^*dn_\alpha + \mu_\beta^*dn_\beta$$

A température et pression constante cela se résume à :

$$dG = \mu_\alpha^*dn_\alpha + \mu_\beta^*dn_\beta$$

Sachant que, si le système est fermé, $dn_\alpha = -dn_\beta$:

$$dG = (\mu_\alpha^* - \mu_\beta^*)dn_\alpha$$

L'évolution du système est telle que dG doit être négatif ce qui impose que si $\mu_\alpha^* > \mu_\beta^*$; $dn_\alpha < 0$; cela signifie qu'à terme toute la matière de la phase α passe dans la phase β puisque le potentiel chimique est intensif (la quantité de matière dans la phase n'influe pas sur le potentiel chimique). La situation inverse se produit pour $\mu_\alpha^* < \mu_\beta^*$.

Ceci implique que la coexistence de deux phases suppose l'égalité des potentiels chimiques entre ces deux phases.

Par exemple, pour un équilibre entre de l'eau liquide et de l'eau solide :
 $\mu_l^*(T, p) = \mu_s^*(T, p)$

Les potentiels chimiques dépendant de la température et de la pression, On peut créer le diagramme (P,T) de l'eau. Les frontières sont les points où les potentiels sont identiques, on observe les différentes transitions de phase de l'eau.

L'état d'équilibre d'un système : défini par certaines valeurs de paramètres intensifs. Combien de paramètres à fixer pour obtenir l'équilibre désiré, etc. ?

1.2 Variance

La variance indique le nombre de paramètres intensifs indépendants à choisir pour déterminer un état d'équilibre (nombre nécessaire et suffisant). On la calcule en répertoriant le nombre de paramètres *intensifs* du système et en lui soustrayant le nombre de relations mathématiques entre ces paramètres.

Dans une seule phase : on peut choisir librement la température et la pression. Calcul de variance : X : T, P, $x(H_2O)$; Y : $x(H_2O) = 1$; X - Y = 2.

Pour avoir la coexistence de deux phases, la pression et la température sont fixés (fixer la pression fixe la température et inversement). Calcul de variance : X : T, P, x_l , x_s ; Y : $x_l = 1$, $x_s = 1$, et égalité des potentiels chimiques (température et pression). En conséquence $v = 1$. On ne peut choisir qu'un seul paramètre.

Sous trois phases : point triple, variance nulle (T, P, x_s , x_l , x_g ; $x_s = 1$, $x_g = 1$, $x_l = 1$, potentiel liquide = potentiel gaz, potentiel solide = potentiel gaz)

On fait le lien avec les paliers de température : lorsqu'on chauffe, de manière isobare un liquide, la variance vaut 1 et on a un seul degré de liberté pour le système : la température augmente. On finit par avoir apparition d'une seconde phase, et la variance diminue : on n'a plus de degré de liberté. On a un palier de température.

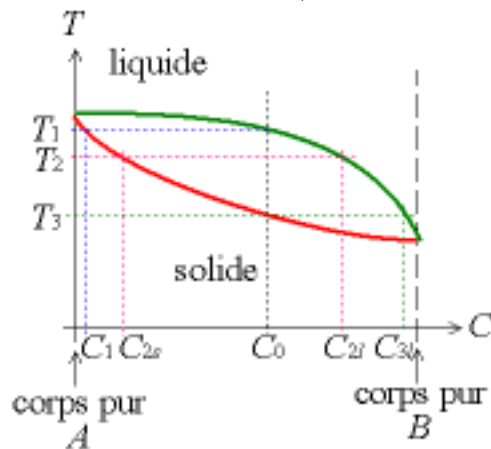
2 Changement d'état d'un mélange binaire

On s'intéresse maintenant au comportement aux changements d'état des mélanges : on considèrera des mélanges binaires, c'est-à-dire des mélanges contenant deux espèces chimiques qui ne réagissent pas (chimiquement) entre elles.

Calcul de la variance correspondant à deux phases : $v = 2$ ($T, p, x_{al}, x_{as}, x_{bl}, x_{bs}$; somme des $x = 1$ dans chaque phase, potentiels chimiques identiques pour 1 composé entre les 2 phases donne 4 relations).

Pour 1 phase : T, p , les deux fractions molaires. Somme des fractions égale à 1. ça fait $v = 3$.

Analyse du diagramme binaire : état physique du mélange. Etats et phases répertoriés en fonction de la fraction molaire globale en un composé et de la température. Diagramme isobare. Présence d'un fuseau. Liquidus, solidus, phase L+G. On retrouve aux extrémités les propriétés des corps purs. Théorème des moments (proposer une démonstration).



Théorème des moments Lorsqu'on se trouve dans la zone L+G, le mélange existe sous deux phases : une solide et une liquide. Les fractions molaires des constituants ne sont pas les mêmes dans les deux phases : on les lit en projetant sur le liquidus et le solidus à la température considérée.

On peut utiliser le théorème des moments chimiques :

Conservation des quantités de matière dans les deux phases : $n_a = x_a^l n^l + x_a^s n^s$ et $n_b = x_b^l n^l + x_b^s n^s$; on a également $n^l = n_a^l + n_b^l$ et $n^s = n_a^s + n_b^s$

En employant les fractions molaires globales (les deux phases à la fois) :

$$x_b n = x_b^l n^l + x_b^s n^s = x_b (n^l + n^s); (x_b - x_b^l) n^l = (x_b^s - x_b) n^s$$

Et ainsi :

$$\frac{n^l}{n^s} = \frac{x_b^s - x_b}{x_b - x_b^l}$$

On retrouve quelque-chose de similaire à la condition d'équilibre d'un levier en mécanique, d'où le nom.

Pourquoi la rupture de pente quand le solide se forme ou fond ? La cristallisation est exothermique ! La variance supérieure à 1 permet à la température de varier.

2.1 Autres cas de diagrammes binaires

Le diagramme binaire qu'on a présenté ici (Ag/Au) correspond à un cas idéal : une solution parfaitement homogène, dans les deux phases : mélange idéal. C'est un cas assez rare. D'autres allures de diagrammes binaires existent.

Fuseaux déformés (ex. Au/Pt).

Cas à deux fuseaux : on a un point indifférent, pour lequel palier de température. Du reste c'est pareil qu'avec les diagrammes à fuseaux.

Cas de non-miscibilité à l'état solide : C'est une situation courante. L'allure est plus complexe. Points eutectiques : apparition simultanée de A et de B.

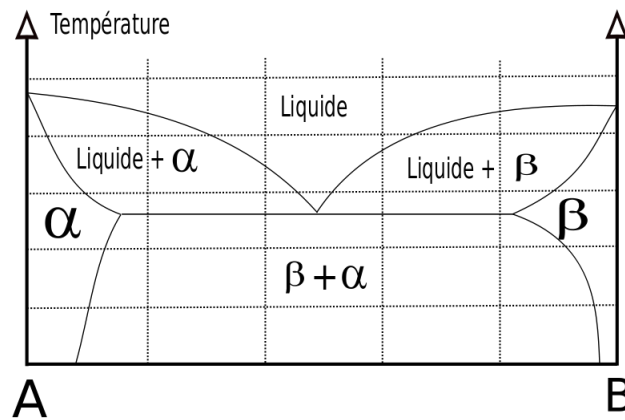


Figure créée par Romary sur Wikimedia Commons

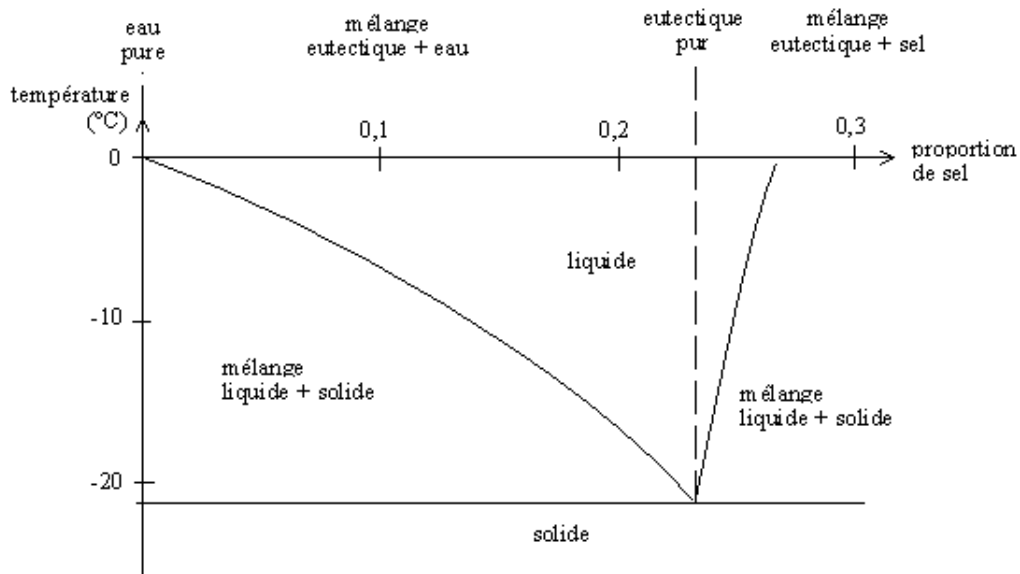


Figure créée par Christophe Dang Ngoc Chan sur Wikimedia Commons.

Le point eutectique du mélange eau/NaCl est exploité pour dégeler les routes en hiver. Un eutectique est un mélange qui du point de vue de la fusion se comporte comme un corps pur. Il fond pour donner un mélange liquide qui a la même composition que le solide (les deux espèces sont à la même proportion que dans le solide) ; il présente donc un palier de température lors de la fusion.

Composés définis. Il existe des diagrammes binaires à l'allure plus complexe :

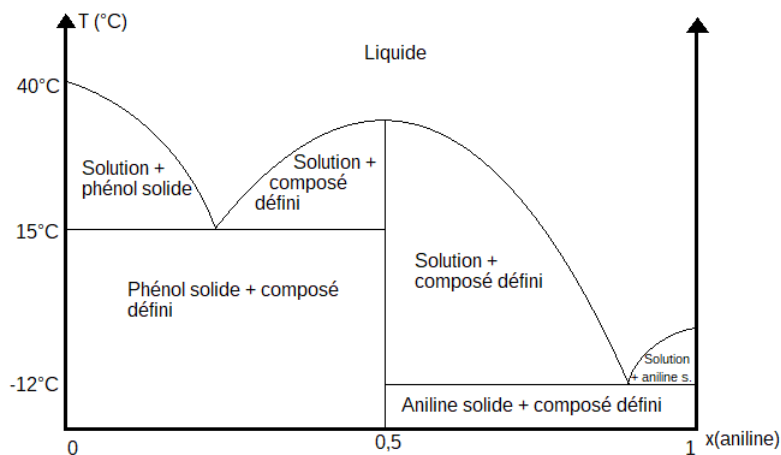


Diagramme binaire schématique du mélange aniline-phénol

Figure inspirée de *Chimie PSI/PSI* Tout-en-un*.

On constate que pour une fraction molaire particulière, on a comme une frontière séparant deux diagrammes identiques aux précédents : c'est ce qui arrive lorsque les espèces s'associent pour donner une nouvelle phase solide, dont la composition peut être déterminée avec la fraction molaire. La structure microscopique diffère grandement de celles des corps purs pris isolément. On a ce qu'on appelle un composé défini à fusion congruente (sur la figure, pour une fraction molaire en aniline égale à 0,5).

Conclusion

Comportement particulier qui s'explique par la variance, etc.

La métallurgie : comportement des alliages métalliques.

Bibliographie

- Bach, S., Buet, F. et Volet, G. (2008). *CAPES de Sciences physiques : Tome 2 : Chimie*. Belin.
 Fosset, B. Baudin, J.-B. et Lahitète, F. (2017). *Chimie PSI/PSI* Tout-en-un*. Dunod, collection J'intègre.
https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon_chimie/LC18_corps_purs_melanges_binaires/LC18%20-%20Corps%20purs%20et%20m%C3%A9langes%20binaires%20%28S.%20E1%20Mard%29.pdf
https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/plan_melanges_binaires.pdf
https://ressources.unisciel.fr/sillages/chimie/thermodynamique/res/8_2008-2009_binaire-eau-KCl.pdf