

# LC 18 : Corps purs et mélanges binaires

- Niveau : CPGE (PSI) • Prérequis : 1 et 2 principes thermo, potentiel thermo

## Introduction :

Manipulation sur un phénomène courant : le salage des routes. On prend un bain de glace à 0 °C, on mesure la température, on ajoute du sel, on mélange, on reprend la température : l'eau liquide est à une température inférieure à 0°C. On a donc abaissé le point de fusion de l'eau!

En premier lieu nous discuterons des changements d'état du corps pur. Puis on s'appuiera sur cette démarche pour étudier les mélanges solide liquide binaires.

Hypothèses dans lesquels on se place pour notre leçon :

- équilibre (pas de réactions)
- transformation isobare (P varie peu, P peu d'influence sur les phases condensées).

## I - Changement d'état d'un corps pur

Def.: Corps pur → 1 seule espèce chimique (solide, liquide ou gazeuse). A ne pas confondre avec 1 seule phase!

### a) Potentiel Chimique et condition d'équilibre

On a déjà vu que le potentiel chimique :  $\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$ .

On sait (Relation d'Euler) :  $G = \sum n_i \mu_i$  avec les potentiels qui sont fonctions de T et P.

- Pour un système monophasé, 1 seule espèce B et 1 seule phase :

$$G = n_B \mu_B$$

- Pour un système diphasé, 2 phases  $\alpha$  et  $\beta$ . G extensive donc :

$$G = n_\alpha \mu_\alpha + n_\beta \mu_\beta$$

On se place à l'équilibre chimique, T et P constant :



On considère le système fermé, la conservation de la matière donne  $dn_\alpha = -dn_\beta$ . On a :

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

On pose l'égalité sur les dn, et on sait qu'à l'équilibre  $dG = 0$ , on a donc comme condition d'équilibre :

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \quad (\text{Condition d'équilibre})$$

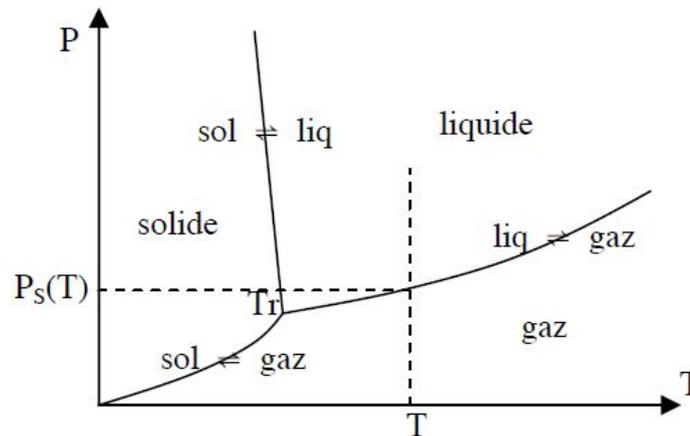
$$\text{car } dn_{\alpha} = -dn_{\beta}$$

Conclusion : Lorsqu'un corps pur est présent dans plusieurs phases, le pot. chim. est le même quelque soit la phase envisagée.

### b) Représentation des équilibres.

Le corps pur se présente sous une ou plusieurs de ses phases solides, liquide et gazeuse, en fonction des conditions de pression et de température. Si on rassemble sur un même graphique toutes les valeurs de P et T associé à la phase du corps pur on obtient le diagramme de phase.

Diagramme de phase de l'eau :



(en réalité celui de l'eau bien plus complexe que ça, on n'a représenté ici que les phases très connues).

- Chacune des zones correspond à la présence d'une seule phase. Les frontières (courbes) correspondent à la coexistences de plusieurs phases.
- Explication point triple (existence des trois phases donc  $\mu_l = \mu_g = \mu_s$ ), point critique (plus de distinction entre phase liquide et gazeuse, il a donc un potentiel chimique unique).

L'eau est le seul élément tel que que frontière solide liquide décroissante en fonction de la température, ceci est dû au fait que la masse volumique de l'eau solide est inférieur à celle de l'eau liquide.

On introduit comme outil mathématique la variance, c.à.d le nombre de paramètres intensifs indépendants qui caractérise notre équilibre.

La relation de Gibbs donne :

$$v = n + k - r - \phi$$

où :

- n le nombre de constituants physico-chimique

- $k$  = nb de paramètre que l'on peut fixer, max  $k = 2$  (P et T)
- $r$  = équations physicochimiques linéairement indépendantes
- $\varphi$  le nombre de phases.

Exemples sur le diagramme :

Pour la phase solide :  $v = 1+2-0-1$  donc  $v = 2$

Au point triple :  $v = 1+2-0-3 = 0$ ,

Sur une courbe  $v = 1$

La variance nous indique le nombre de paramètre que l'on peut faire varier sans rompre cet équilibre.

→ Explication principe de la cocotte minute avec le diagramme de l'eau (eau qui bout à une température plus élevée, genre 120 °C). En effet, si on modifie 1 des paramètres intensifs (P,T), l'autre restant constant, on a une rupture d'équilibre pour un système diphasé, et donc disparition d'une phase.

Dessiner et expliquer courbe de refroidissement liquide solide :

-pendant le refroidissement :  $v=2$

-palier (apparition du premier cristal de solide, puis du dernier) :  $v=1$

L'existence du plateau implique l'existence de chaleur latente !

### c) Chaleur latente

Prenons un changement d'état, par exemple la vaporisation de l'eau. On a vu qu'elle se réalisait à une température donnée (pour une pression donnée). Pour l'eau c'est 100°C à pression atmosphérique. Néanmoins, il faut continuer de fournir de l'énergie à notre eau liquide à 100°C pour qu'elle passe totalement à l'état gazeux : cette énergie est la chaleur latente.

**Def.:** La chaleur latente est l'énergie à fournir à 1 kilogramme de matière pour effectuer le changement d'état.

$$L = \Delta H_{vap}$$

L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut imaginer une transformation réversible pour effectuer le changement d'état. On obtient donc que à pression constante ( $dG = 0$ ) :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_v}$$

## II - Diagramme binaire

[http://lnspe2.fr/Cours\\_Chimie/Thermo06.pdf](http://lnspe2.fr/Cours_Chimie/Thermo06.pdf)

**Def** Mélange binaire : 2 composés dans un système fermé, pas de réactions chimiques autre que des changements d'états.

Nous, on s'intéresse ici uniquement à la transition solide-liquide, alors voyons la notion de miscibilité en phase solide .  
 On le répète mais on travail à P fixée.

### 1) 2 composants miscibles en phase solide

Diapo miscibilité

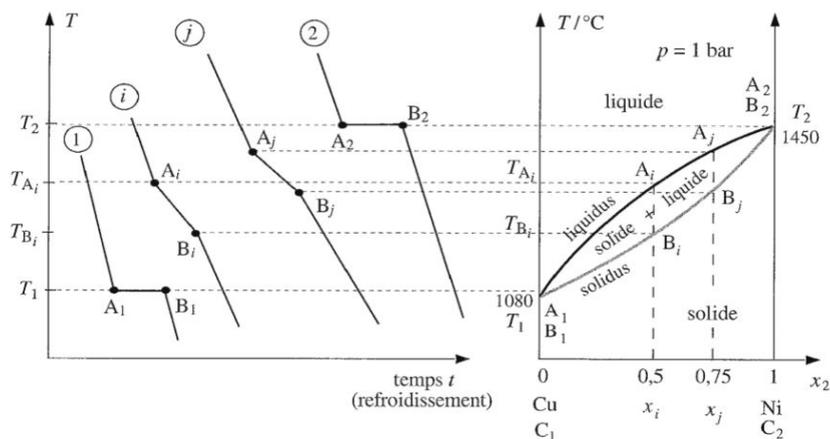
Par définition, la miscibilité en phase solide est la capacité à former des cristaux homogènes de composition intermédiaire entre les deux corps purs. S'obtient par cristallisation, et dépend du rayon atomique. On a des solutions solides de substitution si les rayons atomiques sont proches, et des solutions solides d'insertion sinon (atome dans les sites interstitiels).

Exemple : Ag/Au, Cu/Ni.

#### a) Courbe d'analyse thermique

Diapo suivante, diagramme binaire Cu-Ni :

• Exemple : diagramme binaire isobare Cu-Ni



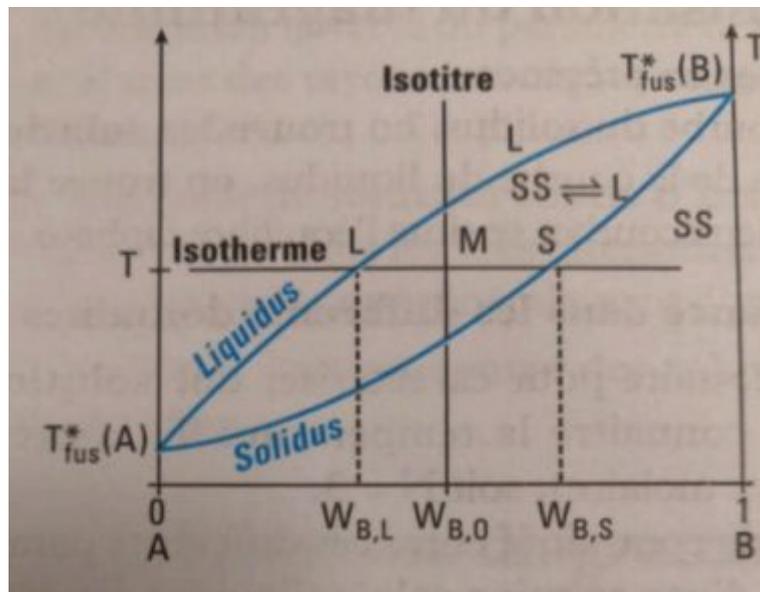
Explique comment on fabrique le diagramme binaire à partir des courbes d'analyse thermique pour différentes fraction massique/molaire. Expliquer apparition des premiers cristaux, liquidus, solidus. (Dans cette leçon, diagramme tous isobares ).

-Ne pas hésiter à expliquer rapidement notion de fraction molaire/massique.

-pendant le refroidissement :  $v=3$  (4 paramètre intensifs  $P, T, w_B(l), w_A(l)$  (ou solide), lié à la relation  $w_B(l)+w_A(l)=1$ )

-entre les 2 refroidissements (apparition du premier cristal de solide, puis du dernier) :  $v=2$  (6 paramètres intensifs  $P, T, w_B(l), w_A(l), w_B(s), w_A(s)$ , relié par 4 relations  $\mu_A(l)=\mu_A(s), \mu_B(l)=\mu_B(s), w_B(l)+w_A(l)=1$  et  $w_B(s)+w_A(s)=1$ )

**b) Théorème des moments chimiques.**



Expliquer la lecture du diagramme : celui ci est en fraction massique. On part d'un mélange monophasé (partons du liquide) dont on connaît les proportions initiales de chaque composant. On diminue la température en suivant la verticale (isotitre). On arrive sur le liquidus : le premier cristal apparaît, on a un système diphasé. Prenons un point M du système diphasé. On trace la droite horizontale, et les intersections nous donnent les fractions massiques du composé B dans chacune des phases. On peut en déduire celle de A en faisant simplement "1- $W_b$ ".

On a donc toutes les infos sur la proportion (massique sur le diagramme) de chaque élément dans chaque phase. Néanmoins, on ne sait pas les proportions massiques des phases

elle-mêmes. Pour cela, on utilise le théorème du moment chimique que l'on va démontrer :

Démonstration théo. du moment chimique

On part du point M. On avait initialement  $w_{B,0}$  en % massique en élément B, pour une masse totale  $m_0$ . On connaît pour M  $w_B^L$  et  $w_B^S$ .

On a :  $m_0 = m^L + m^S$  (Conservat° masse)

et  $m_B = m_B^L + m_B^S$  (Paire)

i.e. :  $w_{B,0} m_{tot} = w_B^L m^L + w_B^S m^S$

$$w_{B,0} (m^L + m^S) = w_B^L m^L + w_B^S m^S$$

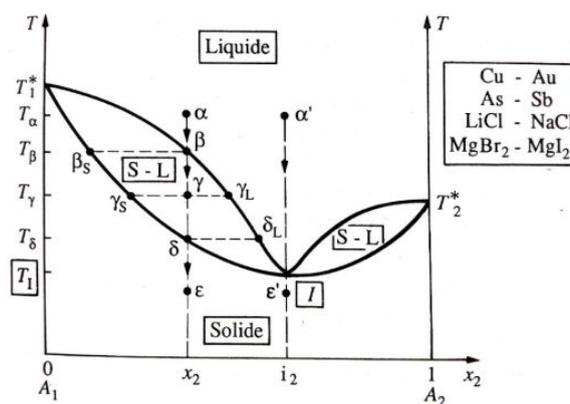
On aboutit à :

$$\frac{m^S}{m^L} = \frac{w_{B,0} - w_B^L}{w_B^S - w_{B,0}} \approx \frac{LM}{MS}$$

Et on sait  $m_0 = m^L + m^S$ , donc on peut trouver  $m^L$  et  $m^S$

Il peut être intéressant ici de faire une application numérique (cf [http://inspe2.fr/Cours\\_Chimie/Thermo06.pdf](http://inspe2.fr/Cours_Chimie/Thermo06.pdf))

**c) Diagramme binaire présentant un point indifférent.**



Les diagrammes ne sont pas nécessairement en fuseau et peuvent présenter un extremum (2 fuseaux) → Notion de point indifférent I. Pour ce point, le changement d'état se fait à température constante. La composition du mélange en solide et en liquide est la même au point I, les phases coexistent, cependant sa composition varie avec la pression permettant de le distinguer d'un corps pur.

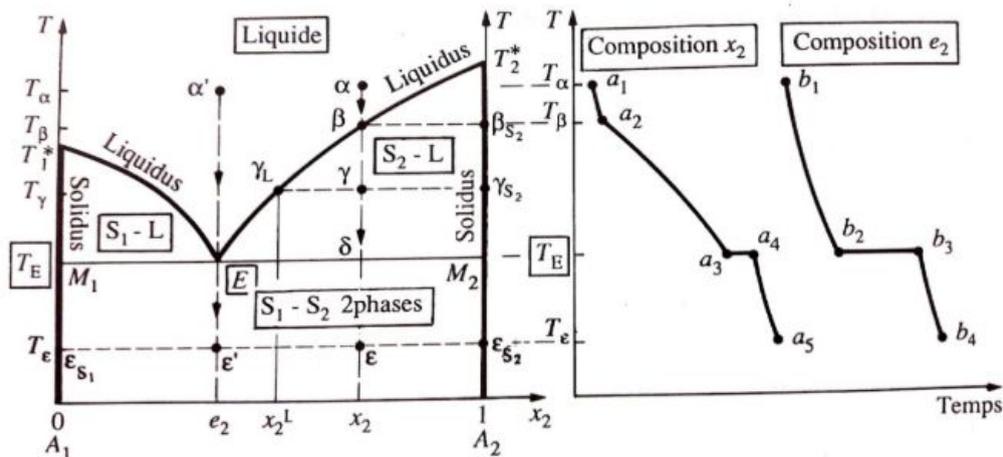
**2) 2 composants non miscibles en phase solide.**

[https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/plan\\_melanges\\_binaires.pdf](https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/plan_melanges_binaires.pdf)

La non miscibilité à l'état solide est une situation très courante . Exemple : Au/Cu  
 La manipulation qu'on présente ici aurait doit être lancée au début du cours. On montre ce que l'on est sensé obtenir.

Manipulation : On a "tracé" des courbes de refroidissement (dont une en directe) pour différentes fractions molaires, et on a construit un diagramme binaire. Intérêt de choisir naphtalène et  $\beta$ -naphtol : assez facile à mettre en place et sans grand danger (contrairement aux métaux...). Courbe pas parfaite car système pas homogène.

Présentation d'un réellement obtenu diagramme sur le diapo.



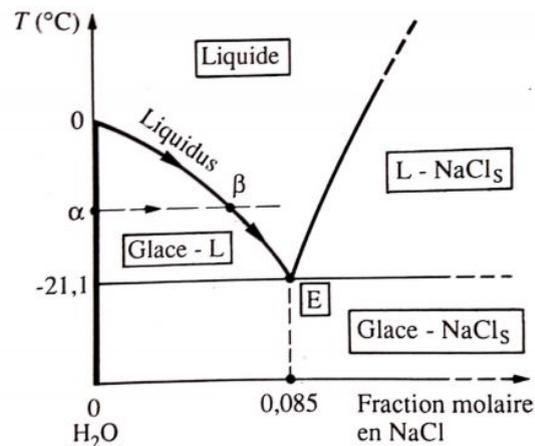
→ Bien expliquer lecture du diagramme, et les courbes de refroidissement (on constate que pour une compo quelconque on observe plus le palier qui est caractéristique d'un corps "pur").

La coexistence des 3 phases (2 solides non miscibles + liquide) se traduit par l'existence du point E, point particulier qu'on appelle Eutectique. Un mélange eutectique "fond facilement", c'est un mélange de 2 ou plusieurs phases qui fondent où se solidifient à  $T = \text{cst}$  et de manière uniforme, se comporte comme un corps pur du point de vue de la fusion!

Lorsque les 3 phases sont présentes, on peut calculer la variance : 4 paramètres intensifs décrivant le système (pression, température, et 2 fractions massiques de la phase liquide), et 3 relations liant ces paramètres (somme des fractions massiques = 1,  $\mu_A(s) = \mu_A(l)$  et idem pour B) → variance = 1 . Le diagramme étant isobare, la pression est fixée. On ne peut plus choisir d'autre paramètre intensif, donc T et fraction massique sont imposées à celle de E.

Si vous avez le temps ,vous pouvez traiter le composé défini, très bien fait à la fin de : [https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/plan\\_melanges\\_binaires.pdf](https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/plan_melanges_binaires.pdf).

Conclusion: Retour sur l'expérience d'introduction (eau/sel) :



→ Explique le salage des routes: l'eau et le sel forment un eutectique et permet ainsi d'éviter la formation de glace. Eutectique liquide à des température négatives modérés (pas en dessous de -21°C).

*Remarque :* Dans la portion de diagramme que l'on montre, l'eau et le sel sont totalement miscibles en phase liquide (plus vrai pour des concentrations plus élevées pour des raisons de solubilité.).

Pour conclure, Il est très important d'étudier les binaires solide-liquides puisque par exemple les alliages métalliques que l'on trouve partout sont des solutions binaires. Il est donc important d'en connaître les propriétés.

Il nous reste à voir diagramme à composé défini, miscibilité partielle et liquide/vapeur.

**Questions / Remarques :**

- Comment justifier que le potentiel ne dépend que de T,P et n? Identités thermodynamiques en partant de U.
- Concrètement c'est quoi la variance ? Nombre de paramètres intensifs que l'on peut changer sans rupture d'équilibre.
- Point critique ? <https://couleur-science.eu/?d=e594c0--point-critique-et-point-triple>  
Les densité du gaz et du liquide sont la même, on ne discerne plus les deux
- Démontrer l'équation de Clapeyron :

$$\mu_l(T; P) = \mu_v(T; P)$$

$$v_l dP - s_l dT = v_v dP - s_v dT$$

$$(v_l - v_v) dP = (s_l - s_v) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V}$$

-Dans les courbes d'analyse thermique non miscible, pourquoi pente plus faible à un moment ? Formation des cristaux est exothermique, donc libère de la chaleur qui réchauffe un peu.

-Comment on passe de fraction massique à fraction molaire ? Avec les masses molaires, ça se fait bien.

-Interprétez la montée en température à la fin de la surfusion.

-Quelle est la différence entre un eutectique et un corps pur sur une courbe d'analyse thermique ? Il y a un palier eutectique je dirais, et donc on peut le retrouver à différentes compositions.