

Corps purs et mélanges binaires

Niveau : CPGE (PSI)

Prérequis : 1^{er} principe de la thermodynamique, potentiels thermodynamiques, équilibres, fraction massique

Biblio : Tout-en-un Chimie PSI, Florilège

Expériences : courbes de refroidissement Pb-Sn dont corps pur et eutectique (lancer un chauffage 5 minutes avant début leçon), mélange phénol-menthol (A eutectic mixture with medicinal applications).

Intro : on sait que les corps peuvent exister sous différents états, notamment solide ou liquide, et on est familier avec les changements d'état. On va étudier les changements d'états des corps purs et des mélanges pour identifier les points communs et différences fondamentales. On étudiera notamment le mélange plomb-étain dont on lance l'analyse thermique. On se limitera aux transformations isobares car la pression ne joue pas un rôle crucial pour les phases condensées et qu'elle est souvent fixée par l'atmosphère. Une phase désigne un arrangement des constituants d'un milieu dont les propriétés (mécaniques, thermodynamiques, magnétiques, électriques) varient continûment. On va commencer par l'étude du changement d'état, entre phases liquide et solide, du corps pur.

I – Changement d'état d'un corps pur

1) Evolution et équilibre d'un corps pur diphasé

Un corps pur est constitué d'une seule espèce chimique (eau, fer, dihydrogène... à l'opposé d'un mélange). On connaît l'identité thermodynamique liée à l'enthalpie libre ou μ^* se réfère au corps pur $dG = -SdT + VdP + \mu^*dn$. Pour un équilibre solide-liquide, exemple $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s)$ on peut écrire (extensivité, T et P constantes) $dG = \mu_s^*dn_s + \mu_l^*dn_l$. Pour un système fermé sans réaction $dn_s + dn_l = 0$ d'où $dG = (\mu_l^* - \mu_s^*)dn_l$. Le système va évoluer de telle sorte que $dG \leq 0$ donc si $\mu_l^* > \mu_s^*$ alors $dn_l < 0$ et la phase liquide perd de la matière (comme le potentiel chimique est intensif il ne dépend pas de la quantité de matière donc ça reste vérifié et toute la matière passe dans la phase solide), si $\mu_l^* < \mu_s^*$ alors la phase solide perd en matière. A l'équilibre ($dG=0$) on a égalité des potentiels $\mu_l^*(T, P) = \mu_s^*(T, P)$, il existe alors une relation entre la pression et la température. La frontière entre 2 états, comme pour l'eau **slide** est caractérisée par la pression et la température et on y a égalité des potentiels chimiques. Pour une pression fixée, l'équilibre correspond à une unique température. On va chercher à décrire cet équilibre avant d'étudier l'évolution d'un corps.

2) Analyse thermique

Variance : nombre maximal de paramètres intensifs indépendants que l'opérateur est libre de fixer. Si on a X paramètres intensifs et Y relations entre ces paramètres, $v = X - Y$ ($= 2 + n - r - p - \phi$ hors programme). Pour l'équilibre eau solide – eau liquide on a P, T, w_l , w_s soit X=4 et $w_l=1$, $w_s=1$, $\mu_l^* = \mu_s^*$ soit Y=3 donc $v=1$ équilibre monovariant on ne peut faire varier qu'un paramètre à l'équilibre (on suit une courbe sur le diagramme), idem pour les autres équilibres mais pour le point triple on a P, T, w_l , w_s , w_g soit X=5 et $w_s=w_l=w_g=1$, $\mu_l^* = \mu_s^* = \mu_g^*$ soit Y=5 donc $v=0$ on ne peut rien faire varier d'où le point (dans le cas monophasé on a X=3 et Y=1 donc on se déplace bien sur une surface). On construit les diagrammes de phases grâce aux courbes d'analyse thermique : on relève les températures d'apparition/disparition de phases à une pression donnée. Montrer courbe de refroidissement pour l'étain pur, $v=2$ au début et

à la fin mais $v=1$ au palier (frontière donc équilibre), relever température de fusion et décrire ruptures de pentes. On peut se demander ce qu'il se passe dans le cas d'un mélange, en particulier binaire. Mélange phénol-menthol sous hotte, ça devient liquide : l'interaction entre espèces complique les choses.

II – Solides miscibles

1) Construction d'un diagramme binaire

Si deux solides sont parfaitement miscibles, on peut obtenir des alliages. **Slide** courbes pour le mélange cuivre-nickel (cas idéal). On n'observe plus de plateau lorsque le corps n'est pas pur, $v=3$ au début et à la fin et $v=2$ à l'équilibre entre phases solide et liquide, en fait $v=4-\phi$. Ces courbes permettent d'établir sous quelle phase se présente le système à pression, température et fraction massique données : diagramme binaire isobare. Expliquer construction **slide**, fuseaux, solidus (courbe d'apparition du premier grain de solide), liquidus (courbe de disparition de la dernière goutte de liquide), domaines solide et liquide homogènes au dessus et en dessous, températures de fusion aux extrémités.

2) Exploitation du diagramme binaire

Théorèmes de l'horizontale et des moments chimiques. Exemple pour l'or et l'argent **slide**. On considère 100g d'argent à $w_{Ag}=0.6$ et $T=1000^\circ\text{C}$. Horizontale : $w_{Ag}=0.5$ et $w_{Au}=0.5$. Moments : $0.1\text{ml}=0.1\text{ms}$ donc $\text{ml}=\text{ms}$, or $\text{ml}+\text{ms}=m/w_{Ag}=167\text{g}$ donc $\text{ml}=83.5\text{g}$ puis $\text{ml}_{Ag}=0.5*83.5=41.8\text{g}$, $\text{ms}_{Ag}=0.5*83.5=41.8\text{g}$, $\text{ml}_{Au}=83.5-41.8=41.7\text{g}$, $\text{ms}_{Au}=83.5-41.7=41.8\text{g}$. On n'explique pas le cas du menthol car non miscibilité à l'état solide.

III – Solides non miscibles

1) Analyse thermique

Courbes Pb/Sn, 3 ruptures de pente sauf à une composition précise où on a un plateau et le mélange se comporte comme un corps pur, on passe du liquide au solide directement, c'est l'eutectique. Sur une courbe non eutectique, variance 3 (une phase liquide) puis 2 (apparition d'un solide) puis 1 (apparition du deuxième solide) puis 2 (2 phases solides). Construction diagramme **slide**.

2) Diagramme binaire

Allure **slide**. Identifier point eutectique, c'est différent de ce qu'on avait avant mais il y a toujours un solidus et un liquidus. Retour expérience, le menthol et le phénol fondent autour de 40°C mais à -30°C à l'eutectique (fraction environ 50%).

Conclusion : **slide**. Changement d'état des corps purs et des mélanges miscibles ou non, application au salage des routes et aux alliages comme pour les instruments.

Questions : liquide-vapeur, miscibilité partielle, composés définis, démonstration théorèmes, fraction molaire, potentiel chimique, enthalpie libre, corps simple, grandeur standard, volume molaire et potentiel, fonction d'état, refroidissement, Schröder - Van Laar - Le Châtelier, surfusion, point indifférent, abaissement cryoscopique, alliages, théorèmes quand c'est non miscible, purification.