**LC 18 : Du corps purs au mélanges binaires**

**Niveau :** CPGE (2ème année)

**Prérequis :** potentiel chimique, Corps pur diphasé en équilibre (1ère année), thermochimie.

**[1]** Tout en un chimie PC-PC\* ,de Boeck

**[2]** Tout en un chimie PC-PC\*, Dunod

**[3]** Florilège de chimie 2ème édition, Florence Daumarie et al., Hermann (2002).

**[4]** A eutectic mixture with medicinal applications, ReggieL. Hudson, Vicki Perez Osburn, and Robert Brashear. J. Chem.Educ.,1990,67(2), p156. [l[ien](https://sci-hub.tw/10.1021/ed067p156.1)]

1. **Changement d’état d’un corps pur**
2. **Mélanges miscibles**
3. **Mélanges avec miscibilité nulle**

On ne parlera que des diagramme solide-liquide dans cette leçon.

Lancer : Expérience 1 : Courbe de refroidissement mélange Pb/Sn **[3]p172**

* lancer pour un mélange non fait en préparation.

**Intro :**

Nous allons dans cette leçon utiliser les outils de la thermodynamique pour décrire les changements d’états des corps purs ou des mélanges binaires comme le mélange Pb/Sn dont nous venons de lancer le tracer de la courbe d’analyse thermique.

Pour cela nous allons tout d’abords introduire les outils quantitatifs de la thermodynamique chimique dans le cas du corps pur.

1. **Changement d’état du corps pur**

Rappel **: Un corps pur est un corps constitué d’une seule espèce chimique.**

1. **Evolution et équilibre d’un corps pur diphasé [2]p38**

Pour un système monophasé on peut définir la variation élémentaire d’enthalpie libre de ce système comme : **: dG = −SdT + V dP + µ\*dn**

Si on considère maintenant la coexistence de 2 phases α et β (par exemple solide et liquide) l’extensivité de l’enthalpie libre donne :

**dG = dGα + dGβ = µ\*α  dn α + µ\*β  dn β**

**or la variation totale de quantité de matière du corps pur est dn = dn α + dn β = 0 car le système est fermé ( pas de transfère de matière) et qu’il n’y a pas de création de matière (par de réaction chimique).**

**Donc dG = ( µ\*α  - µ\*β  ) dn α**

**Le système va évoluer, à T et P fixées de sorte que dG≤0 et à l’équilibre entre les deux phases on aura égalité des potentiels chimique du corps pur dans les deux phases :**

**0 = ( µ\*α  - µ\*β  ) dn α 🡪 µ\*α  = µ\*β  à l’équilibre**

On peut introduire le **Diagramme de phase** dans l’étude de l’évolution thermochimique d’un corps pur : **c’est un graphe qui présente les différentes phases en fonction de T et P, les frontières séparant deux phases sont définies par l’égalité des potentiels chimiques de l’espèce dans les deux phases.**

**~Slide : diagramme de phase de l’eau**

* sur les courbes : coexistences de deux phases
* Au point triple : coexistence des 3 phases : il n’existe qu’un couple (T,P) pour l’eau tel que les 3 phases soient présentes.

Transition : que ce passe-t-il thermodynamiquement lorsque l’on se déplace dans le diagramme ?

1. **Variance et courbe d’analyse thermique [1]p 17 et [2] p115**

**Variance : Nombre maximal de paramètres intensifs que l’on peut choisir librement à l’équilibre, sans rompre l’équilibre.**

Dans le cas de l’équilibre entre deux phases, lorsque l’on modifie plus de paramètre que la variance nous le permet, la rupture d’équilibre s’exprime par la disparition d’une des deux phases.

La variance peut être définie en établissant la liste des **X paramètres intensifs décrivant totalement le système et des Y relations qui existent entre ces paramètres**.

**Alors V = X- Y**

Calcule de la variance pour le diagramme de phase de l’eau :

**Pour H20(l) = H20(s) :**

* **Paramètres intensifs : P, T, ws(H20),wliq(H20) 🡪 X=4**

**V=1**

* **Relations : ws(H20)=1 , wliq(H20)=1 et à l’eq µliq (H20)= µs(H20) 🡪 Y = 3**

où w = fraction massique = 1 car corps pur

idem pour H20(l) = H20(g) et H20(g) = H20(s)

Donc pour une pression, il n’existe qu’une valeur de température pour laquelle les deux phases coexistent, d’où la courbe !

**Pour l’équilibre entre les 3 phases :**

* **Paramètres intensifs : P, T, ws(H20),wliq(H20), wgaz(H20) 🡪 X=5**

**V=0**

* **Relations : ws(H20)=1 , wliq(H20)=1, wgaz(H20) =1, à l’eq µliq (H20)= µs(H20) et µliq (H20)= µgaz(H20) 🡪 Y = 5**

Pour une pression, l’équilibre entre les 3 phases n’existe que pour une valeur de température **🡪 défini le point triple.**

Les digrammes de phases sont construits grâce aux **courbes d’analyse thermique** : On note l’apparition ou la disparition des phases lorsque la température baisse pour une pression choisie. Par exemple pour l’étain :

**~Slide : courbe analyse therm pour l’étain (expérimentale si possible) sinon chimgéné**

Noter le palier car corps pur + relever Tfus pendant le palier : coexistence des deux phases 🡪 frontière sur le diagramme de phase.

Transition : On a étudié le cas simple du corps pur, mais que se passe-t-il pour des mélanges ?

Expérience 2 : Mélange eutectique phénol/menthol (flexcam) **[4]**

Dans une boite de pétrie, mettre d’un coté du méthanol (solide) et de l’autre de lu phénol (solide). prendre quelques grain de chaque et les rassembler au milieu : le mélange devient liquide à température ambiante : les intéractions entre espèces vont affecter sensiblement la phénologie des changement d’état.

On voit que dans le cas des mélanges ça va être plus compliqué.

Pour les solides il y a à priori deux situations possibles : le cas des mélanges miscibles et le cas des mélanges non miscibles.

On ne parle pas du cas de miscibilité partiel mais il est à connaitre.

1. **Mélanges miscibles**

Pour que des solides soient miscibles (une seule phase solide) il faut qu’ils aient une grande proximité structurelle, on obtient alors un alliage d’insertion ou de substitution. **[1]p21**

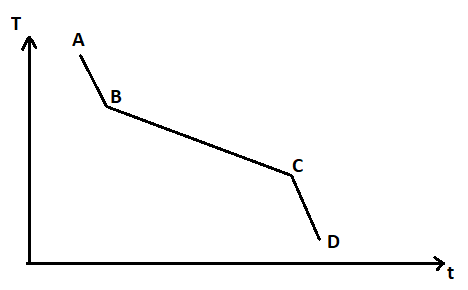
Transition : nous allons construire et étudier le diagramme binaire d’un mélange miscible sur l’exemple du système **cuivre-nickel**.

1. **Courbes d’analyse thermique**

Pour le mélange Cu-Ni :

* Tracer plusieurs courbe d’analyse therm pour différentes valeur de fraction massique (apparition du premier cristaux, disparition de la dernière goutte) . (**Chimigéné)**
* Dessiner une courbe au tableau.

On va rationnaliser les changements de pente observés en termes de phases en présence et de degrés de liberté du système **[1]p33**



**De A à B une phase liquide : X = {T ; P ; wCuliq ; wNiliq} = 4**

**V=3**

**Y = { wCuliq + wNiliq=1}=1**

**De C à D une phase liquide : X = {T ; P ; wCuS ; wNiS} = 4**

**V=3**

**Y = { wCuS + wNiS=1}=1**

**De B à C : une phase liquide et une phase solide :**

**X = { T ; P ; wCuliq ; wNis; wCus ; wNiliq} = 6**

**V=2**

**Y={ wCuliq + wNiliq = 1 ; wCus + wNis= 1 ; µliqCu= µSCu; ; µliqNi= µSNi} = 4**

On voit que l’apparition ou la disparition d’un phase provoque une évolution du nombre de degré de liberté ( variance ) dont dispose l’opérateur, et se traduit par une rupture de pente sur les courbes d’analyse thermique.

Transition : Le diagramme de phase se construit à partir de ces courbes d’analyse thermique, c’est ce que nous allons faire maintenant à une pression fixée.

1. **Diagramme binaire isobare d’un mélange idéal**

Pour différentes valeurs de la fraction massique en Nickel, on construit le diagramme binaire en relevant les valeur des température correspondants aux ruptures de pentes.

Le faire pour 3 valeurs de wNi prise au hasard, relever les T et les mettre sur un diagramme binaire qu’on dessinera.

En le faisant pour un très grand nombre de fraction massique en Nickel entre 0 et 1 on obtient ce diagramme binaire :

**~Slide : construction d’un diag binaire**

On obtient un diagramme à un faisceau typique d’un mélange idéal !

**Solidus : courbe de l’apparition du premier cristaux** (dessiner sur le diag)

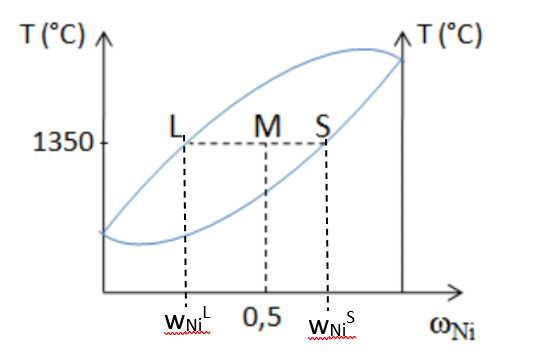
**Liquidus : courbe de l’apparition de la première goutte de liquide** (dessiner sur le diag)

Transition : On sait maintenant comment construire un diagramme binaire, nous allons maintenant voir comment l’utiliser pour déterminer la composition du système.

1. **Composition du système [1]p23**

Dessiner un diagramme binaire à un faisceau pour illustrer les 2 thm suivant.

Lorsque nous avons un mélange de composition globale fixée et connue, c’est à dire **wNi** fixé dans le cas précédent, nous pouvons déterminer la fraction massique de la phase liquide et de la phase solide. Le solidus représente la fraction massique en Ni dans la phase solide et le liquidus la fraction massique en Ni dans la phase liquide. On peut alors définir un théorème :



**wSNi = 0,8**

**wNiL = 0,4**

**Théorème de l’horizontal : En traçant l’horizontal passant par le point représentatif du système (T = 1350 °C ; wNi=0.5), l’abscisse correspondant à l’intersection entre le solidus et cet horizontal donne la fraction massique en Ni dans la phase solide wNiS et l’abscisse de l’intersection entre cet horizontal avec le liquidus, la fraction massique en Ni dans la phase liquide wNiliq.**

Avec chimiegéné déterminer wNiS  et wNiliq pour la configuration choisie ( = 0,8 et 0,4 ).

Pour pouvoir déterminer la **masse de nickel dans chacune des phases**, il nous faut déterminer la masse totale de chaque phase **mliq et mS**.

Pour cela nous allons exploiter la conservation de la matière en faisant apparaitre les info que nous disposons : **wNiS , wNiliq et wNi.**

**~Slide : théorème des moments chimiques**

**Théorème des moments chimiques : mS . |MS| = mliq . |ML| ou encore**

Pour le système précédant, **sachant que mtot = 100g on a :**

**mS + mliq = mliq(1+ ) = 100g et**

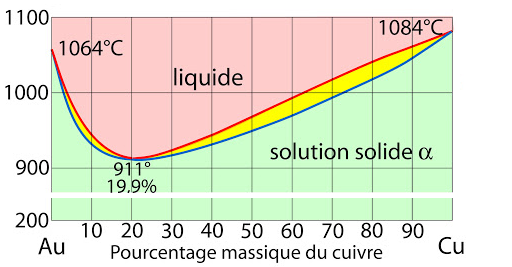
donc **mliq = = 25 g et mS = 75 g**

**on en déduit mliqNi = 0,4 \* 25 = 10 g et mSNi = 0,8 \* 75 = 60 g**

Transition : On a vu le cas d’un mélange idéal de deux solides, cad lorsque les interactions entre les entités de la même espèce et les interactions inter-espèces sont du même ordre de grandeur. On va s’intéresser au cas non idéal à travers l’exemple du diagramme binaire de Cu-Au.

1. **Solution solide non-idéale : Cu-Au**

**~Tracé du diagramme binaire Cu-Au avec Chimigéné**

Diagramme à double fuseau : typique d’un mélange non idéal de solides miscibles.

**Point indifférent : point pour lequel la composition de la phase solide et liquide est la même.**

Transition : Avec cette étude, on n’explique pas l’expérience menthol/phénol car ils sont non miscibles à l’état solide. On va donc étudier le cas où les phases solides sont non-miscibles.

1. **Mélanges avec miscibilité nulle**
2. **Courbes d’analyse thermique**

Expérience 1 : Courbe d’analyse thermique Pb/Sn **[3]p172**

* prendre corps pur, eutectique et composition random en préparation
* devant le jury composition random
* Si possible, superposer les points obtenus avec la courbe théorique. Le point de l’eutectique n’est apparemment pas très convaincant.

On a donc ici le cas de deux phases solides non miscibles.

Détermination de la variance pour les différentes parties de la courbe expérimentale trouvée :

* Dans la partie liquide : une seule phase donc comme précédemment : V=3
* **Dans la partie L+S1 : X= {T ; P ; wliq1; wliq2; wS11} = 5 et Y = { wS11= 1 ; wliq1+ wliq2=1 ; µ1liq= µ1S1} = 3 🡪 V=2**
* **Dans la partie L+S1+S2  : X= {T ; P ; wliq1; wliq2; wS11; wS22} = 6 et Y = { wS11= 1 ; wS22= 1 ; wliq1+ wliq2=1 ; µ1liq= µ1S1; µ2liq= µ2S2} = 5 🡪 V=1** 🡪 A P fixé , il n’existe qu’une température et qu’une composition de la phase liquide pour laquelle les 3 phases sont à l’équilibre **🡪 Point eutectique**
* Dans la partir S1+S2:deux phases donc comme précédemment : V=2

**~Slide : Diagramme binaire à miscibilité nulle (Pb-Sn)**

Lorsque la fraction massique en étain correspond à la composition de l’eutectique, la courbe d’analyse thermique présente une pente puis un plateau puis une pente : comme un corps pur. **~Ecran : courbe expérimentale**

Or l’eutectique n’est pas un corps pur et l’allure de sa courbe d’analyse thermique dépend de la pression à laquelle elle est effectuée.

On peut donc interpréter l’expérience introductive du mélange phénol/menthol : lorsque l’on mélange les deux solides, on va avoir une certaine proportion de l’un et de l’autre. Si on se trouve au point de l’eutectique, on voit qu’une phase aqueuse va se former. Mais même si on n’est pas à l’eutectique, la température nécessaire pour avoir une phase liquide est plus petite que la température de fusion de chaque solide. D’où l’apparition d’une phase liquide à des T<Tfus. **[2]p253**

Regarder le cas du dessalement des routes à la même page.

1. **Composés définis ( Si il y a du temps) [1]p45**

**Composé défini : phase solide nouvelle, à stœchiométrie bien définie, formée à partir de deux espèces.** Il se comporte comme un corps pur : la température lors du changement d’état est constante.

Par exemple le diagramme binaire Mg-Si met en évidence un composé défini : Mg2Si

**~Slide : Diagramme Mg-Si**

La lecture d’un tel diagramme s’effectue comme si on superposait deux diagrammes côte à côte.

La seule différence entre un corps pur et un composé défini est qu’à l’état liquide les atomes constitutifs sont séparés : Mg2Si(s) = 2 Mg(l) +Si(l).

Ce composé défini est un matériau prometteur pour la réalisation de générateur thermoélectrique.

**CCL :** Tout au long de la leçon nous nous sommes intéressé aux diagrammes liquide/solide à miscibilité totale et nulle mais de tels diagrammes peuvent également être établir pour l’équilibre liquide/gaz et pour des phases ) miscibilité partielles.

miscibilité partielles **[1] p 38 et [2] p 254**