

## LC.18 Corps purs et mélanges binaires

Mathieu Sarrat et maria Ubero

11 juin 2020

## Niveau

- PSI

## Pré-requis

- Solides cristallins.
- Principes de la Thermodynamique.

## Matériel

- acide acétique glacial (pur) ;
- pissette d'acétone pour nettoyer la verrerie ;
- glace en bonne quantité ;
- Gros sel (500 g) pour faire un bain glace + sel (permet de descendre plus bas que 0) ;
- Freezer pour le mélange eau sel ;
- Petit vase Dewar ;
- Tubes à essais larges ;
- Tige pour agiter ;
- Thermomètre classique ;
- 1 capteur de température Eurosmart, carte d'acquisition et ordinateur portable avec Latis Pro ;

## Recommandations

- si on ne dispose comme source froide que du mélange glace/eau à 0°C, ne mettre que 5 gouttes d'eau dans 10 mL d'acide acétique glacial, pour avoir un point de fusion suffisamment éloigné de 0°C (et ainsi mieux voir la rupture de pente, le refroidissement étant d'autant plus lent que l'écart de température est faible entre le bain de glace et le système qu'on refroidit).

# Introduction

Dans notre expérience quotidienne, on sait que l'eau gèle à 0°C à pression atmosphérique. En hiver, dans les régions montagneuses, on met du sel sur les routes pour empêcher la formation de verglas lorsqu'il fait froid. Pourquoi mélanger du sel à de l'eau ? Lorsqu'on fait une soudure étain/plomb, on porte le métal à 183°C et il fond : or, à pression ambiante, l'étain fond à 232°C et le plomb à 327°C. Le mélange des deux métaux semble abaisser la température de fusion.

Un corps pur est un système thermodynamique ne comportant qu'une seule espèce chimique, à la différence d'un mélange qui en comporte plusieurs. Le comportement d'un mélange diffère notablement de celui d'un corps pur pour tout ce qui relève des changements d'état, et la fusion ne fait pas exception. L'objectif de cette leçon est de mettre en évidence puis de modéliser ces différences de comportement.

Peut être expérience intro avec eau - pression ? Mais c'est plutôt de la physique...

## 1 Changement d'état d'un corps pur

### 1.1 Potentiel chimique d'un corps pur

Jusqu'à présent, nous n'avons travaillé qu'avec des systèmes isolés ou fermés en thermodynamique. Raisonnons avec comme système un corps pur, **dont la quantité de matière  $n$  peut varier** : on parle de **système ouvert**. Le chimiste **contrôle en général température et pression** : l'**enthalpie libre**  $G(T, p)$  est le potentiel thermodynamique tout indiqué. Puisque  $G$  est extensive et que la quantité de matière peut varier,  $G$  dépend donc aussi  $n$ , variable indépendante de  $T$  et  $p$  :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn. \quad (1)$$

On définit le **potentiel chimique du corps pur** comme

$$\mu^*(T, p) \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}, \quad (2)$$

d'où pour l'évolution d'un corps pur système ouvert à température et pression constantes

$$dG = \mu^* dn. \quad (3)$$

Puisque  $G$  est extensive,

$$G(T, p, n) = nG_m(T, p) \quad (4)$$

où  $G_m$ , l'**enthalpie libre molaire**, variable intensive qui ne dépend donc plus que de  $T$  et de  $p$ . Si on différencie par rapport à  $n$ ,

$$dG = G_m(T, p)dn \quad \text{d'où} \quad G_m \equiv \mu^*(T, p). \quad (5)$$

**L'enthalpie libre molaire coïncide avec le potentiel chimique.**

Le potentiel chimique est une grandeur intensive jouant un rôle analogue à la température ou à la pression du point de vue de la thermodynamique. Entre deux systèmes :

- une différence de  $T$  induit des échanges thermiques,
- une différence de  $p$  induit des échanges de volume,
- une différence de  $\mu^*$  induit des échanges de matière.

Ces échanges de matière peuvent avoir lieu :

- **entre deux phases, lors d'un changement d'état**,
- entre espèces chimiques, lorsqu'il y a réaction.

Le cas des réactions chimiques sera développé dans une leçon ultérieure. On se limite dans cette leçon au cas des changements d'état.

## 1.2 Équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

On va maintenant appliquer la notion de potentiel chimique à la description des changements d'état d'un corps pur. Considérons comme système fermé une quantité de matière d'eau pure  $n$ , présente sous deux phases, par exemple liquide et solide, contenant chacune  $n^l$  et  $n^s$  moles d'eau. On modélise cette transformation par l'équation (**faire un schéma et un tableau d'avancement**)



et on a  $n = n^l + n^s$  par conservation de la matière.

**En vertu du Second Principe**, à  $T$  et  $p$  fixées, égales à  $T_{\text{ext}}$  et  $p_{\text{ext}}$ , un système évolue spontanément en minimisant  $G$ , donc selon :

$$dG \leq 0 \quad (7)$$

Par extensivité de  $G$  :

$$G = G^l + G^s = n^l \mu^{*,l} + n^s \mu^{*,s}, \quad (8)$$

et  $d\xi = -dn^l = dn^s$  d'où

$$dG = (\mu^{*,s} - \mu^{*,l}) d\xi \leq 0 \quad (9)$$

Si  $\mu^{*,s} < \mu^{*,l}$ ,  $d\xi > 0$  : des molécules passent de la phase liquide vers la phase solide. Changer de phase permet au système d'atteindre un état plus stable thermodynamiquement. Le transfert de matière entre phases se fait **dans le sens des potentiels chimiques décroissants**.

Pour qu'il y ait équilibre entre l'eau liquide et la glace il faut que l'enthalpie libre du système (eau + glace) soit **minimale par rapport à la variable interne  $d\xi$**  pour un couple  $(T, p)$  donné, donc

$$dG = (\mu^{*,s} - \mu^{*,l}) d\xi \leq 0 \quad (10)$$

Ce n'est possible que si le choix de la température et de la pression permet l'égalité des potentiels chimiques de l'eau et de la glace :

$$\mu^{*,s}(T, p) = \mu^{*,l}(T, p) \quad (11)$$

Cette égalité implique l'existence d'une relation entre température et pression  $p = f(T)$  pour les différents équilibres à deux phases : solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur (**relations de Clausius-Clapeyron**). On peut représenter ces courbes en dessinant un diagramme  $(p, T)$ .

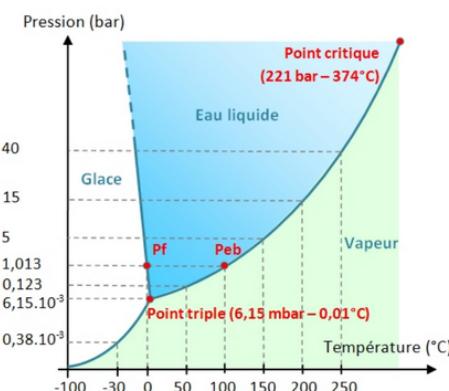


FIGURE 1 – Diagramme  $(p, T)$  de l'eau. On insistera sur la pente de la frontière liquide/solide, inhabituelle.

### 1.3 Variance

L'état d'équilibre d'un système est décrit à l'aide de paramètres. On peut donc **obtenir un équilibre particulier en fixant des paramètres intensifs. Combien de paramètres faut-il fixer pour obtenir l'équilibre désiré ?** On peut le savoir en introduisant une nombre appelé variance.

**La variance est le nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur peut choisir pour fixer totalement l'état d'équilibre du système** (sans rompre l'équilibre). On traduit cette définition par la relation suivante :

$$V = X - Y \quad (12)$$

avec  $X$  le nombre de paramètres intensifs (température, pression, composition) et  $Y$  le nombre de relations entre eux à l'équilibre.

Appuyons-nous sur le diagramme de l'eau et calculons la variance dans plusieurs cas :

- si l'eau se trouve à l'équilibre dans une phase unique (par exemple liquide), on peut choisir librement température et pression sans modifier la nature de l'équilibre. Les variables intensives sont  $P$  et  $T$ , sans relation entre elles :

$$V = 2 - 0 = 2. \quad (13)$$

On peut ainsi choisir librement  $T$  et  $p$ . En chauffant de manière isobare un solide ou un liquide, sa température augmente. Dans l'un des trois domaines figurant sur le diagramme, la phase stable est **celle dont le potentiel chimique est le plus faible sous les conditions considérées**.

Faire au tableau la courbe de refroidissement de l'eau liquide. Montrer dans une slide diagramme  $p,T$  et dessiner au même temps la partie correspondante sur un diagramme  $T,t$  le refroidissement et la compléter avec les points suivants!. Important : préciser les moments où il y a la première goutte de liquide, dernière, premier cristal...

- La température diminue librement jusqu'à l'interface entre deux phases. On se trouve sur la courbe pour laquelle le couple de points  $(p,T)$  permet un équilibre entre les deux phases. On ne peut alors plus choisir qu'un seul paramètre. Sur le diagramme cette transition correspond aux courbes. On voit alors qu'en fixant la pression, la température est fixée. Calculons la variance : les variables intensives sont du corps pur biphasé sont  $p$ ,  $T$ ,  $x^l(\text{H}_2\text{O})$ , et  $x^s(\text{H}_2\text{O})$  décrivant la composition des phases liquide et solide, sous-systèmes du corps pur. Les relations de contrainte sont trois :

$$x^l(\text{H}_2\text{O}) = 1, \quad x^s(\text{H}_2\text{O}) = 1 \quad \text{et} \quad \mu^{*,s}(T,p) = \mu^{*,l}(T,p), \quad (14)$$

$x^l(\text{H}_2\text{O}) = 1$  et  $x^s(\text{H}_2\text{O}) = 1$  car la phase liquide contient uniquement de l'eau sous forme liquide et la phase solide de l'eau sous forme solide. D'où la variance

$$V = 4 - 3 = 1. \quad \text{On ne peut plus choisir qu'un seul paramètre intensif.} \quad (15)$$

Lorsqu'on refroidit de l'eau liquide sous 1 bar et qu'elle commence à devenir solide, on obtient un système à deux phases avec aucun degré de liberté (la pression étant déjà choisie par l'expérimentateur). Cela se traduit par la présence d'un palier de température : on refroidit le système mais sa température n'augmente plus tant qu'il reste la phase liquide. La courbe obtenue en traçant  $T = f(t)$  est appelée **courbe d'analyse thermique**.

- si l'eau est en **équilibre sous trois phases** on est en présence du **point triple**. Les variables intensives sont au nombre de 5 ( $p$ ,  $T$ ,  $x(\text{H}_2\text{O}(l))$ ,  $x(\text{H}_2\text{O}(g))$ ,  $x(\text{H}_2\text{O}(s))$ ) et il y a 5 relations entre ces paramètres

$$x^l(\text{H}_2\text{O}) = 1, \quad x^g(\text{H}_2\text{O}) = 1, \quad x^s(\text{H}_2\text{O}) = 1 \quad (16)$$

ainsi que

$$\mu^{*,s}(T, p) = \mu^{*,l}(T, p) \quad \text{et} \quad \mu^{*,s}(T, p) = \mu^{*,g}(T, p), \quad (17)$$

d'où la variance

$$V = 5 - 5 = 0. \quad (18)$$

**Les conditions d'observation du point triple** sont fixées et **ne laissent pas de place au choix**, ni pour la pression, ni pour la température.

**MANIP :** Tracer et présenter la courbe de refroidissement de l'acide acétique glacial. On dit glacial para referirnos al acide acétique pur au laboratoire. Température de solidification : 17°. On met de l'acide acétique glacial (inflammable et corrosif, mettre des gants) dans un tube à essais qu'on met après dans une vase Deward rempli de glace fondante (beaucoup de glace bien fondante avec du sel pour descendre en dessous de 0) et on suit grâce à un capteur Latis Pro l'évolution de la température pendant 10 minutes approx (agiter!!). On constate un palier à  $T = T_{solidification}$  lors de la cohabitation (solide/liquide).

## 2 Mélanges binaires liquide-solide

Un mélange binaire est un mélange de deux corps purs supposés non réactifs entre eux, par exemple un alliage métallique (comme le bronze, alliage de cuivre et d'étain), ou l'électrum, un alliage précieux d'or et d'argent utilisé comme monnaie ou en décoration à l'Antiquité) ou encore de l'eau salée. On va s'intéresser exclusivement à des transformations isobares.

### 2.1 Refroidissement isobare d'un mélange binaire

On propose de suivre le refroidissement isobare d'un mélange acide acétique / eau : 10 mL d'acide pour 5 gouttes d'eau. **Manip :** refroidissement en direct d'un mélange acide acétique glacial/eau pour illustrer la disparition du palier horizontal (lors du changement d'état). Comparaison avec la courbe de refroidissement du corps pur précédemment tracée. Pour bien voir la rupture de pente, elle doit se faire à une température suffisamment éloignée de celle du bain de glace fondante. Éventuellement montrer le résultat obtenu en préparation pour gagner du temps. Dire que la rupture de pente correspond à l'apparition du premier cristal solide.

### 2.2 Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange

On va généraliser la notion de potentiel chimique à un mélange de plusieurs constituants. Puisque  $G$  est extensive

$$G(T, p, n_i) = \sum_{i=1}^N n_i G_{m,i} = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad \text{avec} \quad \mu_i(T, p, \{x_j\}) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i}. \quad (19)$$

Le potentiel chimique de l'espèce  $i$  dans un mélange est une grandeur intensive, qui ne dépend que de la composition (en fraction molaire  $x_j$  ou massique  $w_j$  de chaque constituant), de la pression et de la température.

Dans une phase  $\phi$  donnée, le potentiel chimique de l'espèce  $i$  s'écrit

$$\boxed{\mu_i^\phi(T, p, \text{comp}) = \mu_i^{\circ,\phi}(T) + RT \ln(a_i^\phi)} \quad (20)$$

avec  $\mu_i^{\circ,\phi}(T)$  le potentiel standard,  $a_i^\phi$  l'activité chimique de l'espèce  $i$  dans la phase  $\phi$ . Dans le cas où on a un mélange idéal en phase liquide ou gazeuse,

$$a_i^\phi = x_i^\phi. \quad (21)$$

Vérifier. Lorsque l'on applique la condition d'égalité des potentiels chimiques, un terme supplémentaire dépendant de la composition de chaque phase influe sur la température du système. Regarder ce que Mathias a écrit dans sa leçon !!! Le diagramme . Le diagramme p,T n'est alors plus adapté et on fait alors intervenir un nouvel outil descriptif : **le diagramme binaire**.

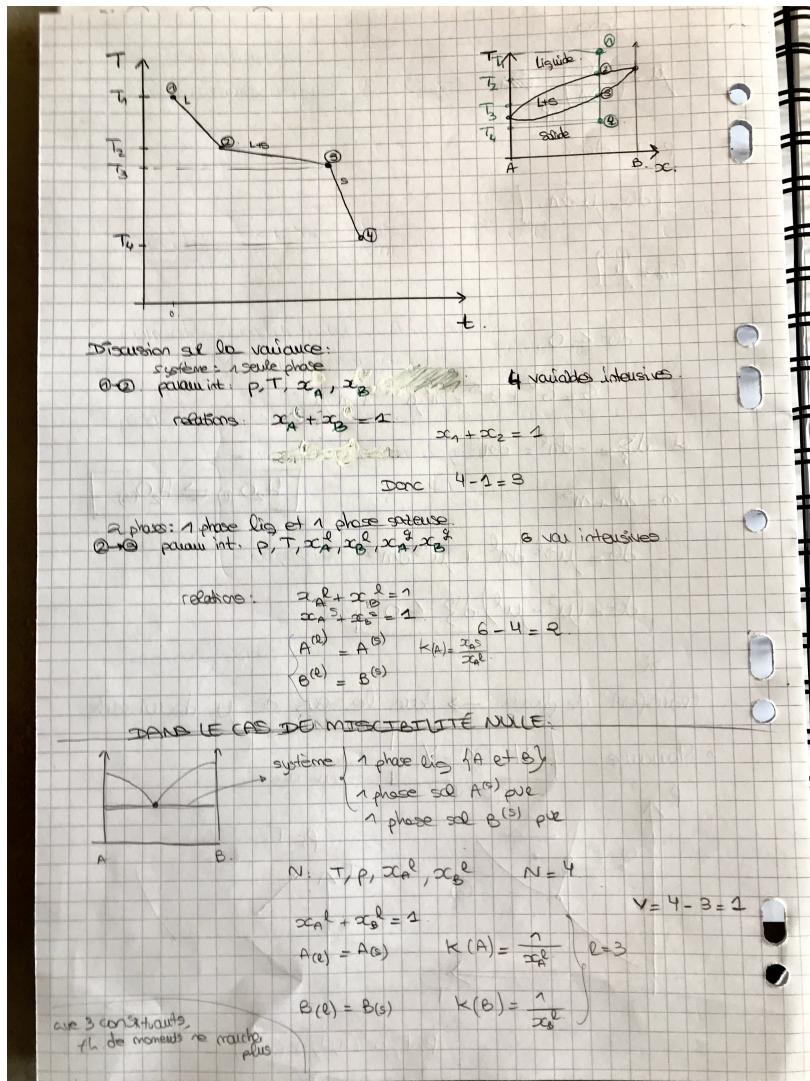
## 2.3 Mélanges binaires homogènes

On commence par supposer une **miscibilité totale des deux espèces en phase solide** (c'est à dire une seule phase quelque soit les proportions du mélange), ces mélanges dits homogènes sont rares : les éléments doivent être voisins dans la classification périodique (même ligne, colonne voisine ou l'inverse), avoir des structures cristallines similaires et des rayons atomiques compatibles. Ceci ne garantit cependant pas un mélange idéal (ex : Au/Pt).

### Mélange idéal : exemple des cupronickels

Montrer un diagramme binaire :

- Axes : température et fraction massique ou molaire en l'une des deux espèces ;
- On note la température de fusion des corps purs ;
- **Obtention des diagrammes :**
  - la première façon d'obtenir un tel diagramme est de tracer les courbes d'analyse thermique pour des compositions différentes. Leur allure est cependant différente de celle que l'on peut obtenir avec un corps pur ;
  - l'écriture des conditions d'équilibre en utilisant le potentiel chimique (hors programme) permet pour un mélange idéal de calculer des expressions pour les deux courbes présentes sur le diagramme : le **liquidus** et le **solidus** ;
  - définir **solidus** (apparition du premier cristal en refroidissant) et **liquidus** (frontière liquide-diphasique). Discuter les phases en présence dans chaque zone ;
- Tracer un modèle schématique de courbe de refroidissement sur un déplacement vertical, **commenter la variance** pour chaque section de la courbe. **Faire au tableau.**



- **Expliquer comment lire un diagramme.** Pour une composition totale du mélange, à une température donnée :
  - l'intersection entre l'horizontale passant par le point  $(x_B, T)$  et le liquidus donne la composition en B de la phase liquide ;
  - l'intersection entre l'horizontale passant par le point  $(x_B, T)$  et le solidus donne la composition en B de la phase solide ;
- **Règle des moments :**

$$n_B = x_B^l n^l + x_B^s n^s \quad \text{d'une part, et d'autre part} \quad n_B = x_B n = x_B(n^l + n^s) \quad (22)$$

d'où, en égalisant les deux expressions,

$$\boxed{\frac{n^l}{n^s} = \frac{x_B^s - x_B}{x_B - x_B^l}}. \quad (23)$$

### Mélange non-ideal : point indifférent

Dans le cas d'un mélange non idéal, le fuseau peut être déformé. Dans certains cas, le diagramme présente deux fuseaux connectés par un point, c'est le **point indifférent**, de coordonnées  $(x_I, T_I)$ . Un mélange de composition globale  $x_I$  changera d'état à température constante, tout comme un corps pur : phase liquide et phase solide auront la même composition. Montrer le diagramme Vanadium-Titane : le vanadium améliore la ductilité du titane, c'est à dire sa capacité à s'étirer sans se rompre. Ces alliages sont très utilisés en aéronautique pour la réalisation des réacteurs et des trains d'atterrissement.

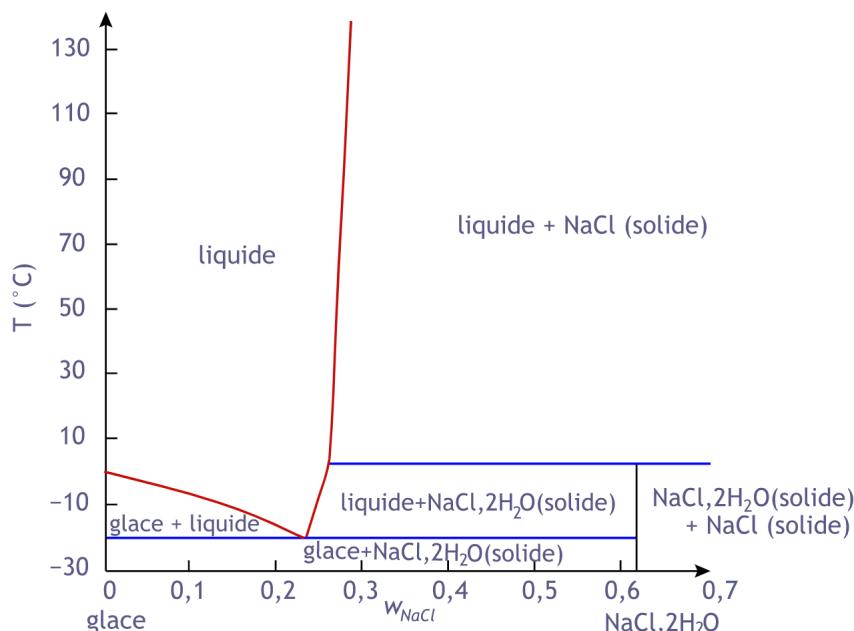
## 2.4 Mélanges inhomogènes

### Non-miscibilité à l'état solide

Cette situation est bien plus fréquente que la précédente. On va s'appuyer sur le mélange acide acétique eau.

- présentation des domaines : liquide, liquide + solide A, liquide + solide B, solide A + solide B ;
- ligne eutectique  $T^E$  : coexistence de trois phases, phase liquide de composition  $x_E$ , phase solide A pure et phase solide B pure ;
- point eutectique  $(x_E, T_E)$  : changement d'état type corps pur à composition  $x_E$  de la phase liquide constante ;
- courbes de refroidissement en vis à vis du diagramme pour une verticale passant par le point E et par une verticale passant à côté. Lors du passage par la ligne eutectique,  $T$  reste constante tant qu'il reste une goutte de liquide.

Application au salage des routes en période hivernale : diagramme eau/chlorure de sodium. Nécessité de rouler sur la glace pour la faire fondre, pour que l'eau se mélange au sel, le mélange ayant un point de fusion plus bas que l'eau pure.



### Question



On utilise NaCl pour saler les routes en hiver, afin de faire fondre la glace.

En-dessous de quelle température le salage des routes est-il inefficace ?

### ⊕ Solution

La température la plus basse où une phase liquide puisse exister est celle de l'**eutectique** ★, soit environ  $-21^\circ C$ . À cette température, il faut que la fraction massique de NaCl soit précisément déterminée (24%) pour qu'on n'ait que du liquide. En dessous de  $-21^\circ C$ , le sel ne peut plus servir à faire fondre la glace.

## Question



Si la température est de -10°C, quelles sont les quantités minimale et maximale de sel à répandre par kilogramme de glace ?

⊕ **Indice**

⊕ **Solution**

Tant la glace que NaCl,  $(H_2O)_2$  solide peuvent former des plaques glissantes, il faut donc empêcher ces formes solides d'exister : il faut donc que le mélange glace+sel soit entièrement liquide. À -10°C, cela est possible pour une fraction massique de NaCl comprise entre 0,14 et 0,26 (lecture sur le diagramme). Cela correspond à une masse de sel comprise entre 164g et 349g par kilogramme de glace.

## Composés définis

Apparition de phases solides nouvelles, de structure microscopique très différente de celle des corps purs pris individuellement : notion de composé défini. Pour illustrer, exemple du diagramme isobare Mg-Zn : remonter à la formule du composé défini et pointer la température de fusion du composé défini.

## Conclusion

Le potentiel chimique joue, en thermodynamique, un rôle similaire à la température et à la pression en cela qu'une différence de potentiel entre deux sous systèmes implique un transfert de matière du sous-système de potentiel le plus grand vers celui de potentiel le plus faible. C'est un outil précieux qui permet d'étudier les systèmes ouverts, ou les systèmes fermés dont la composition interne varie. Nous avons utilisé cette notion dans le cadre de l'étude du changement d'état du corps pur et des mélanges binaires.

Le changement d'état d'un mélange binaire diffère de celui d'un corps pur. Les diagrammes binaires, construits empiriquement par analyse des courbes de refroidissement représentent de façon synthétique un grand nombre d'information, par exemple l'existence et la composition des phases pour une température  $T$  et une pression  $p$  donnée.

Ouverture vers l'utilisation du potentiel chimique pour l'étude thermodynamique des réactions chimiques : prévision du sens d'évolution et de la composition à l'équilibre.

## Annexes

### 2.5 Protocole d'obtention des courbes de refroidissement

- Nettoyer la verrerie à l'acétone (pas à l'eau pour éviter qu'elle ne se mélange à l'acide), sécher à l'air comprimé.
- Sous la hotte, introduire 10 mL d'acide dans un tube à essai à 25°C, thermostaté dans un bêcher d'eau chaude.
- Mettre de la glace fondante dans le Dewar.
- Plonger toulilette et thermomètre dans le tube à essai.
- Plonger le tout dans le Dewar.
- Lancer l'acquisition, repérer le palier de température.

### Remarques

- touiller légèrement pour éviter la surfusion,
- impossible de trouver l'eutectique, température trop faible !
- travailler avec de faibles quantités d'eau (5 gouttes pour 10 mL maximum)

### A savoir

- Quand on obtient la courbe de refroidissement et on obtient un palier, on ne peut pas déduire que c'est un corps pur (car ce point pourrait être le point indifférent). Par contre si on a un corps pur, c'est sur que la courbe de refroidissement aura sera un palier.
- Lors du refroidissement d'un mélange on voit le palier qu'on obtenait quand on avait un corps pur incliné vers le bas (pente négative). Cette pente est négative car la solidification est exothermique donc le refroidissement est ralenti.
- Diagramme L+S miscibilité totale non idéal, l'intersection des deux fuseaux présentent toujours un minimum. (dans le cas des G+L il peut avoir maximum ou minimum).
- Les impuretés baissent la température de fusion sauf dans un cas très rare :

