

## LC11: Corps purs et mélanges binaires (PSI)

---

Mathias Péault

### Pré-requis: Thermodynamique

1. Premier et deuxième principe
2. Potentiel thermodynamique
3. Enthalpie libre

*Les manip: Courbe de refroidissement*

## INTRODUCTION

Il existe de nombreux exemples en Chimie permettant de démontrer, d'observer, que le mélange de deux constituants physico-chimiques ne se comporte pas, ne possède pas les mêmes propriétés que ces deux corps purs mis côte à côte. En particulier, des différences vont s'observer lors des phénomènes de transitions de phase (ou changements d'état). Nous connaissons tous cet exemple: en hiver, lorsque arrive les températures négatives, on voit ces machines qui mettent du sel sur les routes pour empêcher la formation de verglas (je rappelle que l'eau gèle à 0°C à pression atmosphérique). Quel rôle vient jouer le sel ? Pourquoi mélanger le sel à l'eau? Un cas similaire peut être cité en ce qui concerne les soudures pour lesquelles on utilise -encore un peu- un alliage étain/plomb. Pourquoi cet alliage et non pas utiliser directement l'étain pur ou le plomb pur ? (Bon le plomb pur il faut éviter). Objectif de la leçon: L'objectif de la leçon, ça va être de mettre en parallèle les changements d'états de corps pur et de mélanges binaires pour en identifier les différences fondamentales, les modéliser et ainsi exploiter les propriétés de ces derniers pour répondre à des problématiques inverse à savoir séparer un constituant d'un mélange et purifier par exemple des métaux précieux contenant des impuretés (distillation, extraction, purification) (on ne parlera que de mélange solide/liquide ici).

### 1 PARTIE 1: CHANGEMENT D'ÉTAT D'UN CORPS PUR

Un corps pur est un système thermodynamique ne comportant qu'une seule espèce chimique, qui peut être présente sous différents phases. Il est dit simple s'il est constitué d'un seul élément chimique (comme par exemple le dioxygène, le diazote) ou composé s'il est constitué de plusieurs éléments chimiques comme l'eau.

#### 1.1 POTENTIEL CHIMIQUE

On considère un système thermodynamique constitué d'un corps pur dont la quantité de matière peut varier. En chimie, les réactions et transformations se déroulent de manière générale sous contrôle de température et de pression (souvent dans les conditions ambiantes pour lesquelles ces paramètres sont considérées comme constants). Le potentiel thermodynamique naturel associé est alors l'enthalpie libre  $G(T,P,n)$ . Sa différentielle s'écrit:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn \quad (1.1)$$

On peut alors définir le potentiel chimique du corps pur comme:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn \quad (1.2)$$

Ainsi pour le système ouvert considéré, on peut directement identifier, à température et pression constantes:

$$dG = \mu dn \quad (1.3)$$

Puisque  $G$ , l'enthalpie libre, est extensive on peut alors définir  $G_m$  l'enthalpie libre molaire:

$$G(T, P, n) = n G_m(T, P) \quad (1.4)$$

variable intensive (!) qui ne dépend donc plus que de  $P$  et de  $T$  et qui coïncide finalement avec le potentiel chimique:

$$G_m(T, P) = \mu(T, P) \quad (1.5)$$

Ainsi une différence de potentiel chimique va induire ici des échanges de matière, échanges qui peuvent avoir lieu lors d'un changement d'état.

## 1.2 ÉQUILIBRE D'UN CORPS PUR

On va maintenant appliquer la notion de potentiel chimique à la description des changements d'états d'un corps. On considère un système fermé qui contient une certaine quantité de matière  $n$  d'eau pure, présente sous deux phases, liquide et solide, contenant chacune  $n^l$  et  $n^s$  moles d'eau (SCHEMA). On considère le système à l'équilibre, on peut alors écrire:



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

En vertu du Second Principe de la thermodynamique, à Température et Pression fixées (conditions de la salle), un système évolue spontanément en minimisant  $G$ , donc selon:

$$dG < 0 \quad (1.6)$$

Pour ce système  $G$  s'écrit:

$$G = G^l + G^s = n^l \mu^l + n^s \mu^s \quad (1.7)$$

En utilisant l'avancement de la réaction,  $\xi$ , tel que:  $d\xi = -dn^l = dn^s$  on peut alors réécrire simplement:

$$dG = (\mu^s - \mu^l) d\xi < 0 \quad (1.8)$$

On comprend que si  $\mu^s < \mu^l$ , alors  $d\xi > 0$ : des molécules passent de la phase liquide vers la phase solide. Ce changement de phase permettant au système d'atteindre un état plus stable thermodynamiquement. **Le transfert de matière se fait dans le sens des potentiels chimiques décroissants.**

L'équilibre, lui est obtenu lorsque  $G$  est minimale, soit  $dG=0$ . Ceci 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:

$$\mu^s(T, P) = \mu^l(T, P) \quad (1.9)$$

Cette égalité implique l'existence d'une relation entre température et pression  $P=f(T)$  pour les différents équilibres entre deux phases: solide/gaz, solide/liquide, liquide/gaz (Relation de **Clausius-Clapeyron**. (On projette un voire deux diagrammes  $P,T$  en insistant sur la frontière liquide solide inhabituelle pour l'eau. On parle du point critique et du point triple.)

### 1.3 VARIANCE

On comprend à partir de ces diagrammes qu'un état d'équilibre particulier d'un système peut s'obtenir en agissant/contrôlant directement les paramètres intensifs. Seulement, selon l'état d'équilibre désiré le nombre de paramètres à contrôler/fixer peut être amené à changer. On introduit alors un nombre appelé variance.

La variance, c'est le nombre, nécessaire et suffisants de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur peut contrôler/fixer pour atteindre un état d'équilibre désiré du système. On traduit cette définition par la relation suivante:

$$V = X - Y \quad (1.10)$$

avec X, le nombre de paramètres intensifs (température, pression) et Y le nombre de relation entre eux à l'équilibre. Appuyons-nous sur la diagramme de phase de l'eau et cherchons à calculer la variance dans plusieurs cas:

- si l'eau se trouve à l'équilibre dans une phase unique, on peut choisir librement, nous expérimentateur, la température et la pression sur une surface de paramètres définis sans modifier la nature de l'équilibre. Les variables intensives sont P et T et aucune relation ne les relie. On a donc  $V = 2 - 0 = 2$ . La variance d'un corps pur monophasé est égale à 2, le système thermodynamique est dit divariant. Ainsi, si l'on refroidit de manière isobare un corps pur monophasé la température va diminuer librement. (début d'un tracé ?)
- Elle diminue librement, oui mais pas éternellement, uniquement jusqu'à l'interface entre deux phases. À l'équilibre entre deux phases (sol/liq par exemple), on passe d'une surface de paramètres, à une courbe seule pour laquelle un couple de points (P,T) permet un tel équilibre. On ne peut alors plus choisir qu'un seul paramètre, on voit que si l'on fixe la pression, la valeur de la température est alors nécessairement fixée. Calculons une nouvelle fois la variance: Les variables intensives du corps pur biphasé sont P, T ainsi que  $x^l(\text{H}_2\text{O})$  et  $x^s(\text{H}_2\text{O})$  les fractions molaires d'eau liquide et d'eau solide, décrivant la composition des sous-systèmes. Les relations de contraintes sont au nombres de 3. Il y a tout d'abord, on en a déjà parlé: l'égalité des potentiels chimiques et bien sur les conditions évidentes sur les fractions molaires:  $x^l(\text{H}_2\text{O})=1$  et  $x^s(\text{H}_2\text{O})=1$ . La phase liquide contient uniquement de l'eau sous forme liquide et la phase solide ne contient que de l'eau sous forme solide. On a donc  $V = 4 - 3 = 1$ . On ne peut plus choisir qu'un seul paramètre intensif pour cet état d'équilibre. Ainsi si l'on poursuit le chauffage isobare précédemment évoque, à partir du moment où la glace commence à fondre, on obtient un système à deux phases avec plus aucun degré de liberté! La température est elle aussi fixée et cela se traduit par un palier de température, celle-ci n'évolue plus jusqu'à la fin de la transition d'état.
- Enfin si l'équilibre est en équilibre sous trois phases, on est en présence du point triple. Il y alors 5 variables intensives : P, T et les 3 fractions molaires et 5 relations qui lient ces paramètres: 2 conditions d'égalité des potentiels chimiques entre 2 phases et les 3

relations sur les fractions molaires. On a donc  $V=5-5=0$ . Les conditions d'observation du point triple ne laissent pas de place au choix.

### 1.3.1 MANIP

Tracer et présenter la courbe de refroidissement de l'acide acétique glacial. On plonge de l'acide acétique glacial pur (dans TAE) dans un vase Dewar 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 min (faut agiter !). On constate un palier à  $T=T_{fusion}$  lors de la cohabitation (solide/liquide). Discussion variance.

## 2 PARTIE 2: MÉLANGE BINAIRE SOLIDE/LIQUIDE

### 2.0.1 MANIP

Tracer et présenter la courbe de refroidissement de l'acide acétique glacial MAIS cette fois avec quelques gouttes d'eau. On constate un palier à  $T=T_{fusion}$  lors de la cohabitation (solide/liquide) MAIS la température n'est pas constante! Pour bien voir la rupture de pente, elle doit se faire à une température suffisamment éloignée de celle du bain de glace fondante. La rupture de pente correspond à l'apparition du premier cristal solide. Conclusion: on voit que le phénomène physique ne peut pas être décrit de la même façon que pour un corps pur. On va avoir besoin de généraliser les concepts de la partie 1 pour des mélanges.

Un mélange binaire est un mélange de deux corps purs supposés non réactifs entre eux. On peut citer comme exemple les alliages métalliques (comme le bronze, alliage de cuivre et d'étain) ou simplement de l'eau salée. On va s'intéresser -comme indiqué dans le titre- à un système thermodynamique composé d'un mélange binaire liquide-solide, toujours fermé. On considère toujours exclusivement des transformations isobares.

### 2.1 THERMODYNAMIQUE

On va généraliser la notion de potentiel chimique à un mélange de plusieurs constituants. On repart de l'expression de l'enthalpie libre. Puisque  $G$  est extensive, elle s'écrit:

$$G(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^N n_i G_{m,i} = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad \text{avec} \quad \mu_i(T, P, n_i) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (2.1)$$

Le potentiel chimique de l'espèce  $i$  dans un mélange est une grandeur intensive, qui ne dépend que de la composition (en fraction molaire  $x_i$  ou massique  $w_i$  de chaque constituant) de la pression et de la température. Dans une phase  $\phi$  donnée, le potentiel chimique de l'espèce  $i$  s'exprime:

$$\mu_i^\phi(T, P, x_i) = \mu_i^{\circ, \phi}(T) + RT \ln(a_i^\phi) \quad (2.2)$$

avec  $\mu_i^{\circ,\phi}$ , le potentiel chimique standard, grandeur qui ne dépend que de la température, et  $a_i^\phi$  l'activité chimique de l'espèce  $i$  dans la phase  $\phi$ . Dans le cas où on a un mélange idéal (interaction 1-1 et 1-2 équivalentes) en phase condensée (donc liquide ou solide), l'activité est simplement la fraction molaire  $x_i^\phi$ . (Si on avait mis 1 on reviendrait au cas du corps pur).

Ainsi, 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. La composition de la phase liquide et de la phase solide variant au cours de la transformation, la température d'équilibre associée diminue alors. La perte de ce palier horizontal indique par conséquent que la disparition de la dernière goutte liquide ne s'effectue pas à la même température et donc que l'équilibre est retrouvé non plus sur une température unique mais sur un intervalle bien défini de température en fonction de la composition initiale du mélange. Le diagramme (P,T) n'est alors plus adapté et on fait alors intervenir un nouvel outil descriptif: le diagramme binaire.

## 2.2 MÉLANGES BINAIRES HOMOGÈNES

Il existe plusieurs types de diagrammes en fonction des propriétés du mélange étudié. On commence par étudier un cas simple, le mélange binaire homogène idéal. On commence par supposer une miscibilité totale des deux espèces (c'est à dire une seule phase quelque que soit les proportions du mélange) en phase solide. De tels mélanges dits homogènes sont rares: les éléments doivent être voisins dans la classification périodique, posséder des structures cristallines similaires et des rayons atomique similaires. Malgré tout, si ces conditions sont respectées, cela ne garantit pas le caractère homogène du mélange.

### 2.2.1 MÉLANGE IDÉAL: EXEMPLE DES CUPRONICKELS

On montre un diagramme, on discute des axes. Température et fraction massique ou molaire de l'une des deux espèces, on note la température de fusion des corps purs. On définit le solidus (apparition du premier cristal en refroidissant) et le liquidus (apparition de la première goutte en chauffant/ frontière liquide-diphasique). On discute les phases en présence dans chaque zone. On discute de la façon d'obtenir/construire des diagrammes:

1. On trace des courbes d'analyse thermique pour des compositions de mélange différentes (comme pour les corps purs). Attention cependant celles-ci n'ont pas la même allure que celle que l'on peut obtenir avec un corps pur;
2. OU alors on peut écrire les différentes condition d'équilibre en utilisant le potentiel chimique (mais c'est hors programme), ce nous permet de calculer des relations qui décrivent comment placer le solidus et le liquidus sur le diagramme binaire.

On trace ensuite un modèle schématique de courbe de refroidissement à composition constante. On fait le lien avec la variance (peut-être un calcul complet).

Enfin on explique comment lire un diagramme. Règle de l'horizontale, ainsi que règle des moments.

### 2.2.2 MÉLANGE NON-IDÉAL

Dans le cas d'un mélange non-idéal, le fuseau peut être déformé. Dans certains cas, le diagramme présente deux fuseaux connectés en un point, c'est le point indifférent de coordonnées bien précises,  $x_I$  et  $T_I$ . Pour un mélange de composition  $x_I$ , la transition d'état se déroule à température constante exactement comme un corps pur: phase liquide et phase solide auront la même composition. (HOP on montre un exemple).

### 2.2.3 MISCIBILITÉ NULLE OU PARTIELLE ET SI VOUS VOULEZ COMPOSÉS DÉFINIS

On introduit l'eutectique, on réexplique comment comprendre le diagramme avec un exemple bien choisi: discussion évolution température et des phases. J'ai pris l'eau salée pour revenir sur l'utilisation du sel dans la manip.

## CONCLUSION

Revenir brièvement sur ce que l'on a fait, à savoir relier les outils de MPSI avec la thermodynamique et la description précise du système chimique avec l'enthalpie libre. Revenir sur cette idée de réaction du milieu est opposition à la perturbation (principe de Le Chatelier). Expliquer que si la réaction du milieu aux perturbations extérieures, cela ouvre un champ de possibilités d'optimisation des réactions. (maximiser produit pour profit ou minimiser pour ne pas mourir ou pour éviter de produire de la cannelle car c'est dégueulasse, la France vous remerciera). Insister sur le fait, qu'ici, on se place dans un contexte purement thermodynamique et que la cinétique est négligée (prendre l'exemple d'une réaction exothermique favorisée à très faible  $T$  qui peut éventuellement se confronter au problème de blocage cinétique) idée de COMPROMIS.