

LC11 – CORPS PURS ET MÉLANGES BINAIRES

19 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Correcteur
MR C

Niveau : PSI

Prérequis

- Équations d'état
- Potentiel Chimique

Expériences

- ☞ Bouillant de Franklin
- ☞ Courbe de refroidissement d'un mélange d'acide stéarique et d'acide benzoïque

Table des matières

1	Corps Purs	2
1.1	Changement de phase	2
1.2	Relation de Clausius-Clapeyron	2
1.3	Diagramme de phase	3
1.4	Variance	4
2	Mélanges Binaires	4
2.1	Mélanges miscibles à l'état solide	4
2.2	Théorème des moments chimiques	4
2.3	Mélanges non miscibles à l'état solide	5

1 Corps Purs

1.1 Changement de phase

Lorsqu'on fait chauffer un corps pur, par exemple de l'eau liquide, on constate que, arrivé à une certaine température T_{eb} , l'eau rentre en ébullition. Il y a passage de la phase liquide à la phase gazeuse.

Pour comprendre ce phénomène, intéressons nous à l'enthalpie :

$$H = U + PV \qquad dH = TdS + VdP + \mu^*dn \quad (1)$$

A pression constante, et hors changement de phase, l'enthalpie peut se ré-écrire plus simplement :

$$dH = TdS \qquad \frac{dS}{dH} = \frac{1}{T} \quad (2)$$

Ainsi, à pression et nombre de particules constantes, il existe une fonction $S(H)$ dont la pente est l'inverse de la température $1/T$.

En représentant ces fonctions pour deux états possibles (fig[1]), on comprend qu'il existe des situations pour lesquelles l'entropie est maximisée si la matière se trouve en partie dans un état A, en partie dans un état B. C'est la transition de phase.

Par ailleurs, la température est constante durant cette transition (dans le cas du corps pur).

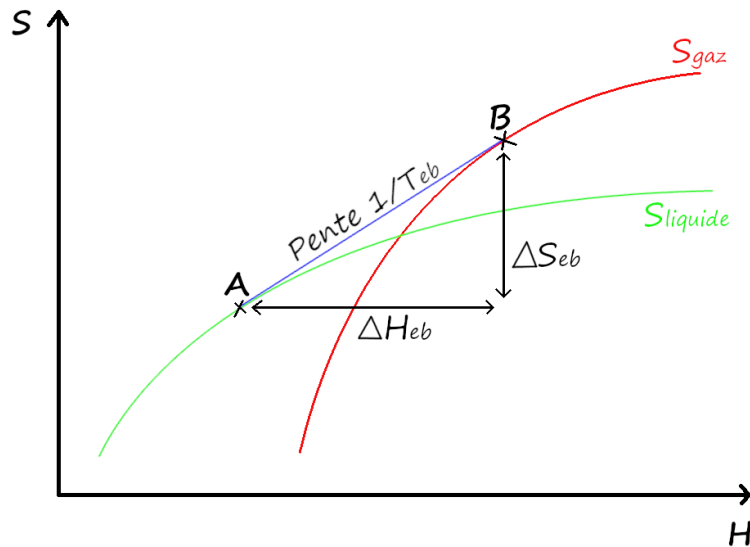


FIGURE 1 – Entropie et Enthalpie à pression constante

1.2 Relation de Clausius-Clapeyron

Intéressons nous à l'enthalpie libre :

$$G = H - TS \qquad dG = VdP - SdT + \mu^*dn \quad (3)$$

La quantité de particules n étant la seule variable extensive de $G(P, T, n)$, on a la relation suivante :

$$G(T, P, n) = nG_m(T, P) = n\mu^*(T, P) \quad (4)$$

$$dG_m = V_mdP - S_mdT = d\mu^* \quad (5)$$

On peut en déduire les deux égalités suivantes :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = -S_m \qquad \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V_m \quad (6)$$

Lors d'une transition de phase, les potentiels chimiques des deux phases sont égaux. Par ailleurs, il reste égaux tant qu'on se déplace le long d'une courbe d'équilibre. On a ainsi $d\mu^*_\alpha = d\mu^*_\beta$.

$$d\mu_\alpha^* = -S_{m_\alpha} dT + V_{m_\alpha} dP = -S_{m_\beta} dT + V_{m_\beta} dP = d\mu_\beta^* \quad (7)$$

On en déduit la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (8)$$

1.3 Diagramme de phase

Utilisons la relation de Clausius-Clapeyron démontrée si dessus pour en déduire la forme générale des diagrammes de phase.

En première approximation, on suppose que $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ ne dépend pas de la température. On suppose également que le volume des phases condensées est indépendant de la pression (phases incompressibles).

- La relation de Clausius-Clapeyron entre deux phases condensées (liquide/solide) :

$$P = P_0 + \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (9)$$

La pente de la courbe d'équilibre liquide/solide dépend directement de la variation de volume $\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}$. Dans la plupart des cas, la phase solide est plus dense que la phase liquide. La pente de la courbe d'équilibre $P(T)$ est alors positive. Il y a des exceptions pour lesquels la phase liquide est la plus dense. Dans ce cas la pente de la courbe d'équilibre est négative. C'est notamment le cas de l'eau (la glace flotte!).

- La relation de Clausius-Clapeyron entre une phase condensée et un gaz parfait :

Supposons que $\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta} \simeq \frac{nRT}{P}$ (le volume du gaz est supposé très grand devant celui de la phase condensée. On a alors :

$$P = P_0 \exp \left(\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} \left(\frac{1}{RT_0} - \frac{1}{RT} \right) \right) \quad (10)$$

- Allure générale des diagrammes de phases :

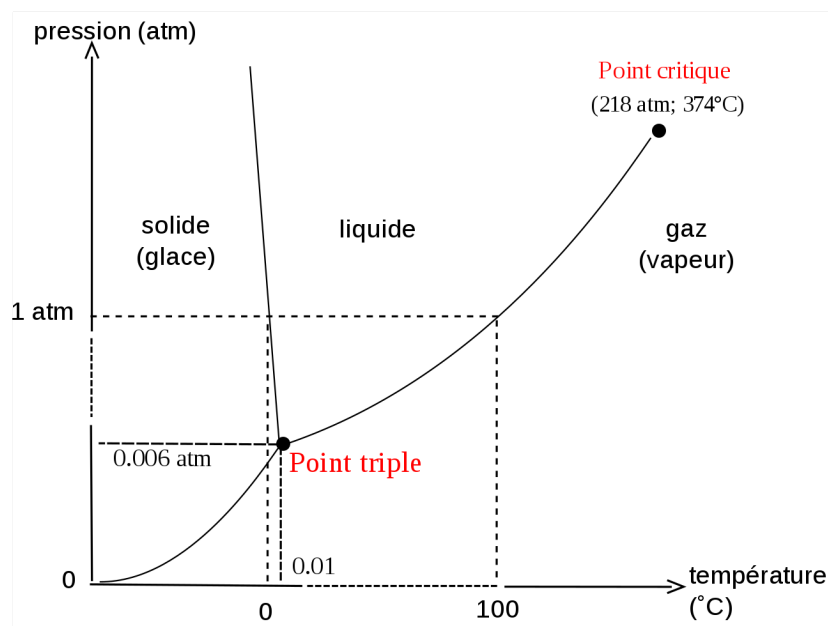


FIGURE 2 – Diagramme de phase de l'eau

Le point sur lequel les trois phases solide/liquide/gaz co-existent est nommé le point triple. La courbe d'équilibre liquide/gaz s'interrompt au point critique. Au delà de ce point, il n'est plus possible de faire la différence entre liquide et gaz (on parle de fluide supercritique).

1.4 Variance

La variance d'un système correspond au nombre de paramètres moins le nombre de contraintes :

$$v = c - r - k + 2 - \phi \quad (11)$$

avec c le nombre d'espèces chimiques, r le nombre de réactions indépendantes, k le nombre de contraintes imposées par l'opérateur (par exemple pression constante), et ϕ le nombre de phase. Le nombre 2 correspond aux deux degrés de liberté que sont la pression et la température.

Dans le cas d'un corps pur, $v = 1 - 0 - 0 + 2 - \phi = 3 - \phi$. Ainsi, la variance vaut 2 en cas de phase unique, 1 en cas de coexistence de deux phases (courbe d'équilibre) et 0 en cas de coexistence des trois phases (point triple).

2 Mélanges Binaires

2.1 Mélanges miscibles à l'état solide

Exemple d'un mélange or et argent :

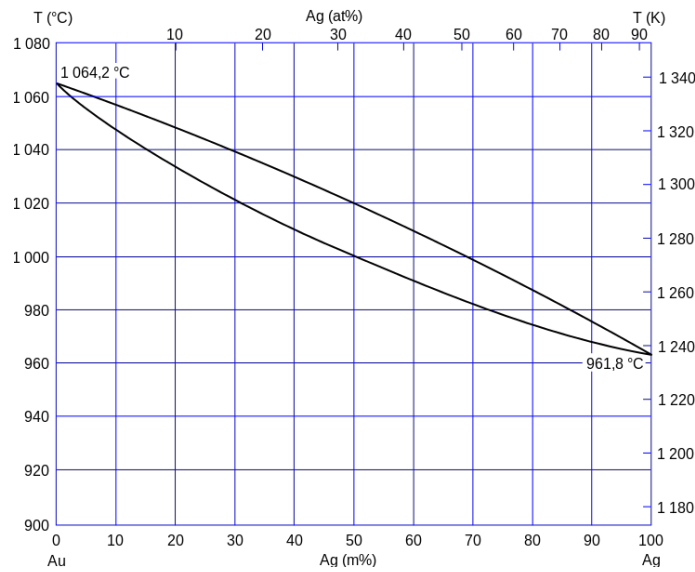


FIGURE 3 – Diagramme binaire Au Ag

Pour construire ce genre de graphe, on se place à pression constante (atmosphère), et on trace les courbes $x_{Ag}^s(T)$ et $x_{Ag}^l(T)$. Ces courbes se nomment respectivement le solidus et le liquidus.

Le solidus correspond à l'apparition (disparition) de la première (dernière) goutte liquide. Le liquidus correspond à l'apparition (disparition) du premier (dernier) grain solide.

Le théorème des moments chimiques s'applique directement sur ces diagrammes binaires.

2.2 Théorème des moments chimiques

Soit un mélange binaire de deux composants A et B , avec deux phases α et β en équilibre.

On définit les proportions suivantes :

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad x_B^\alpha = \frac{n_B^\alpha}{n_A^\alpha + n_B^\alpha} \quad x_B^\beta = \frac{n_B^\beta}{n_A^\beta + n_B^\beta} \quad (12)$$

La quantité totale de matière B :

$$n_B = x_B n = x_B^\alpha n^\alpha + x_B^\beta n^\beta = x_B (n^\alpha + n^\beta) \quad (13)$$

Nous obtenons finalement le théorème des moments chimiques :

$$\frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{x_B^\beta - x_B}{x_B - x_B^\alpha} \quad (14)$$

D'un point de vue géométrique, cela signifie que le point de coordonnée (x_B, T) est le barycentre des points (x_B^α, T) et (x_B^β, T) avec les poids respectifs n^α et n^β .

2.3 Mélanges non miscibles à l'état solide

Dans le cas d'un mélange non miscible à l'état solide (par exemple les acides stéarique et benzoïque), il n'y a pas qu'une phase solide, mais deux.

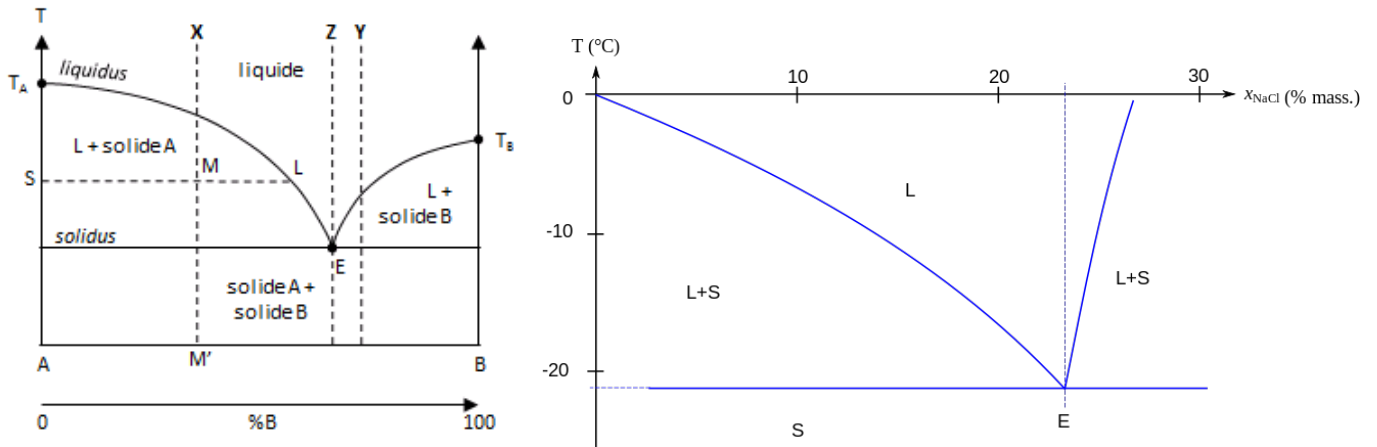


FIGURE 4 – Diagrammes binaires de solides non miscible. A droite : exemple du mélange sel/eau

Il en résulte deux courbes liquidus, chacune correspondant à la solidification d'un composant seul. C'est deux courbes se croisent en un point : l'eutectique. Le solidus est une droite horizontale définie par la température de l'eutectique T^E .

Expérience : courbe refroidissement d'un mélange acide stéarique/acide benzoïque (TP thermo 2)

Commentaires du jury

Leçon un peu courte (durée 39 min mais en prenant en compte les soucis techniques il y avait encore 2-3 min de temps de parole possible) et pas de conclusion, il faut absolument en faire une. Attention au vocabulaire utilisé. Il faut plus regarder le public et moins ses notes. Il peut être intéressant d'introduire les diagrammes binaires à partir des courbes d'analyse thermique. Il faut parler des composés définis et mélanges indifférents. Il faudrait aussi parler un peu plus des applications. Les expériences ne sont pas très originales mais conviennent très bien, il n'y a pas énormément de choix possibles de toute manière. Dans l'ensemble la structure générale du plan est bonne mais on peut l'améliorer en ajoutant les éléments mentionnés auparavant.

Questions du jury

- Quelles sont les caractéristiques (température, composition) de l'eutectique du mélange eau-sel ?
- Indiquer la variance pour les différentes parties du diagramme.
- Expliquer le phénomène de surfusion. Tracer la courbe d'analyse thermique correspondante.
- Peux-tu expliciter la composition des phases sur le diagramme binaire à miscibilité partielle que tu as tracé ?
- Peux-tu parler du théorème des moments ?
- Comment prédire quel type de diagramme binaire on va avoir ?
- Que se passe-t-il pour les diagrammes si on change la pression ?
- Pouvez-vous m'expliquer la surfusion ?
- Pouvez-vous me parler des points indifférents et des composés définis ?
- Quelle est la structure de l'acide stéarique ? Celle de l'acide benzoïque ? Son pK_a ?
- Pouvez-vous me parler des diagrammes liquide-vapeur ? Sont-ils différents ?
- Est-ce qu'on peut amener les diagrammes binaires via les courbes d'analyse thermique et non l'inverse ?
- Peux-tu me donner d'autres applications des diagrammes binaires, notamment en ce qui concerne la purification ?
- Comment situez-vous cette leçon ? Quelle serait le chapitre en amont et celui en aval ?
- Que feriez-vous comme TP ?
- QVR : En cours tu remarques un élève qui dort, que faire ?