

LC II = Corps purs et mélange binaire

Tout en chimie (bas), les mixtures (CP, PT)

Nos = CPGE (PSI)

Bibli : site aqez - remigereau.e-monst.a

Pré requis = Principe 1 et 2 Therm
Potentiel Thermo.

Dumad Exp de Chimie DUNAL
le marchand SB

SVT no 573

doc 1 et 2

Chimie de l'air CP PT H papa Dumphy

Bottin Ballet Cours de Chimie Tome 1 Annal 1988

" " " le annal Annal 1991

Intro

Remarque sur un phénomène caustic : le zéro des recuits.

On prend un bain de glace à 0°C , on mesure la T° , on ajoute du sel, on mélange, on reprend la T° : l'eau liquide est à une $T^{\circ} < 0^{\circ}\text{C}$

On a donc abaissé le pt de fusion de l'eau!

En premier lieu nous discuterons des changements d'état du corps pur. Puis on s'appuiera sur cette démarche pour étudier les mélanges à l'état liquide binaire

Hypothèse au cours de la leçon

- équilibre (pas de réaction)

- équilibre interne (P varia pur, P par d'influence sur les phases condensées).

⚠ Remip a' faire au début → mélange binaire

I) Changement d'état d'un corps pur

• Def corps pur = une seule espèce chimique (solide, liquide ou gazeux)
Ne pas confondre avec une seule phase!

1) Potentiel chimique et conduite d'équilibre

On a déjà vu $\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j}$

$\mu \rightarrow$ variation d'énergie molaire due à la variation de la quantité de cette espèce.

	$dU = -p dV + T dS + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$	NRS molaire) pour les questions
$F = U - TS$	$dF = -p dV - S dT + \sum \mu_i dn_i$	NRS libre	
$H = U + pV$	$dH = V dp + T dS + \sum \mu_i dn_i$	Enthalpie	
$G = H - TS$	$dG = V dp - S dT + \sum \mu_i dn_i$	enthalpie libre	

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{V, S, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{V, T, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{p, S, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p, T, n_{j \neq i}}$$

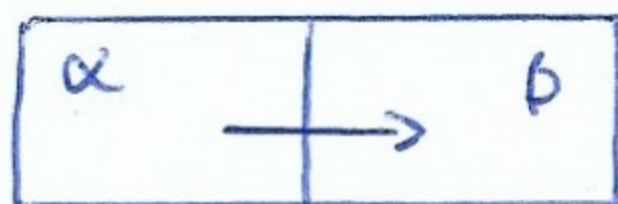
On peut (relat° d'Euler) : $G = \sum n_i \mu_i$ avec $\mu_i = \mu(T, P)$

- Syst. monophasé : 1 seule espèce B et 1 seule phase : $G = n_B \mu_B$

- Syst. diphasé : 2 phases α et β . G s'écrit donc :

$$G = n_\alpha \mu_\alpha + n_\beta \mu_\beta$$

On se place à l'éq chimique. T et P cste



On considère le syst. fermé, la conservation de la matière donne $dn_\alpha = -dn_\beta$
Alors

$$dG = \mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta dn_\beta$$

On pose l'égalité sur les dn et on voit qu'à l'éq. $dG=0$ on a abus la condit° d'éq :

$$p_a = p_b \quad \text{car } dn_a = -dn_b$$

→ Lorsqu'un corps pur est présent dans plusieurs phases, le potentiel chimique est le même quel que soit la phase envisagée.

question : $G = \sum n_i \mu_i$ permet de déterminer l'enthalpie libre d'un mélange à partir de sa composition et des potentiels chimiques de ses constituants.

• pour un GP $\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln(P/P^0)$

↳ démo : corps pur $dG = VdP - SdT \rightarrow dp = dG_m = V_m dP - S_m dT$

alors $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \mu(T, P) = \mu(T) + RT \ln(P)$

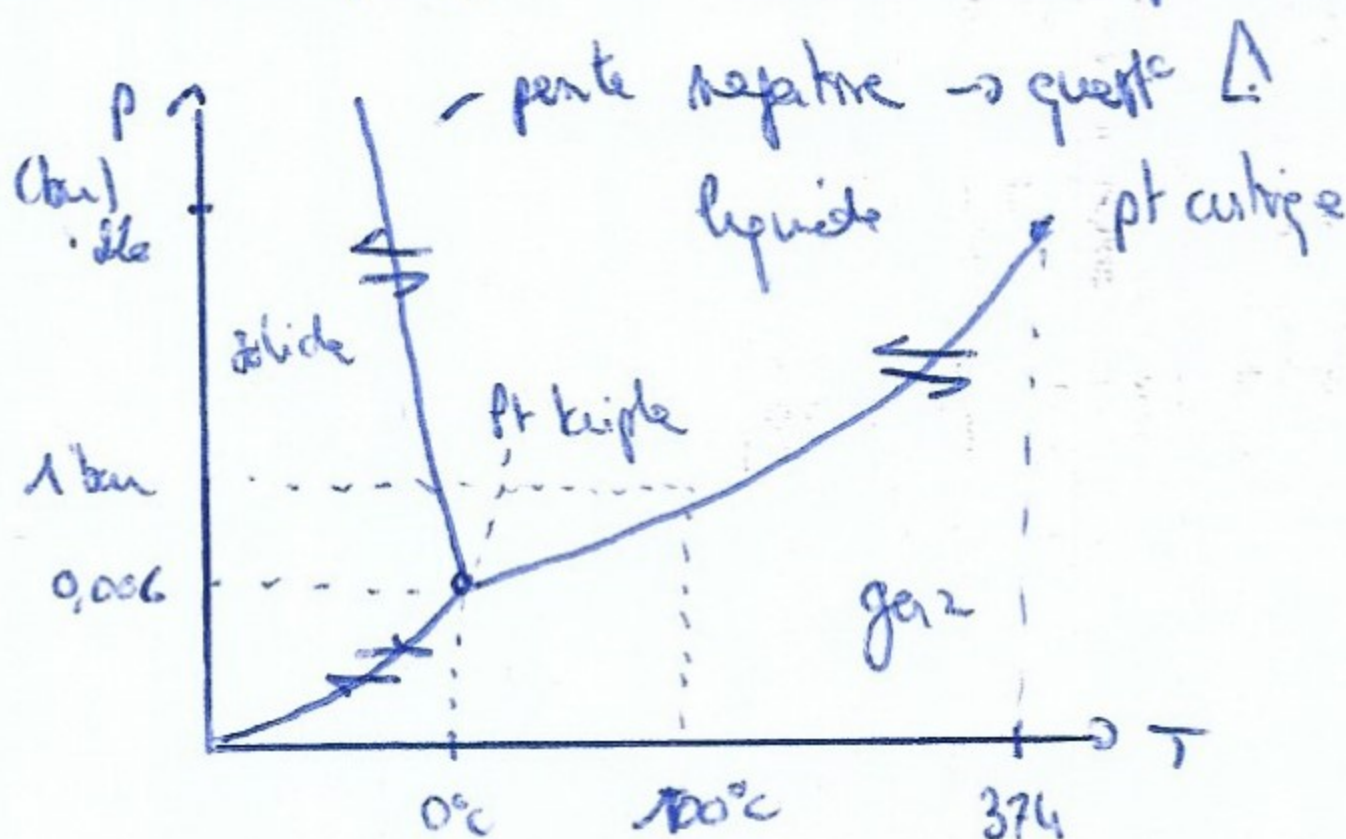
$\mu(T, P^0) = \mu^0$

↳ voir pour les mélanges

2) Représentation des équilibres

Le corps pur se présente sous une ou plusieurs de ses phases solides, liquide et gazeuse, en fonction des conditions de press° et de T°. Si on rassemble sur un même graphique toutes les valeurs de P et T associées à la phase du corps pur on obtient le diagramme de phase.

Pour l'eau :



en réalité celui de l'eau est plus complexe que cela !

- chacune des zones correspond à la présence d'une seule phase. Les frontières (courbes) correspondent à la coexistence de plusieurs phases.

- pt triples = coexistence des 3 phases ($\mu_s = \mu_l = \mu_g$)

- pt critique : plus de distinction entre phase liquide et gaz → potentiel chimique unique

l'eau est le seul élément tel que la frontière liquide-solide ^{est} décroissante en fonction de la T°. Cela est dû au fait que le volume molaire de l'eau solide est inférieur à celui de l'eau liquide → voir doc.

Comment caractériser notre équilibre à trois le nbre de paramètres intensifs indépendants?

Relat° de Gibbs valable : $v = m + k - r - \varphi$

m = nbre de constituants physico-chimie

k = nbre de paramètres que l'on peut fixer $\text{max } k = 2$ (P et T)

r = eq physicochimiques linéairement indépendants

φ = nbre de phases

Ex sur le diagramme : phase solide $v = 1 + 2 - 0 - 1 \rightarrow v = 2$

pt triple $v = 1 + 2 - 0 - 3 = 0$

sur une courbe $v = 1$

↳ valable indique le nbre de paramètres que l'on peut faire varier sans rompre cet équilibre

→ explicat° principe de la coexistence avec le diagramme de l'eau (eau qui bout à une T° plus élevée $\sim 120^\circ\text{C}$). En effet si on modifie 1 des paramètres intensifs (P, T) l'autre reste constant, on a une rupture d'équilibre pour un syst. diphasé et donc disparition d'une phase \rightarrow voir p. 100

△ question = connaître les chgt de phase

↳ donner et expliquer courbe de refroidissement liquide - solide :

pendant le refroidissement $v = 2$

plateau (appart au 1^{er} cristal plus du dernier) $v = 1$

→ l'existence du plateau implique l'existence de chaleur latente

3) Chaleur latente

Prendre un chgt de phase : vaporisat° de l'eau

Cela se fait à une T° donnée pour une press donnée $T = 100^\circ\text{C}$ à $p = 1 \text{ bar}$

Neanmoins il faut continuer de fournir de l'énergie à notre eau liquide à 100°C pour qu'elle passe totalement à l'état gazeux : cette énergie est la chaleur latente

↳ Def : énergie à fournir à 1 kg de matière pour effectuer le chgt d'état

$L = \Delta H_{\text{vap}}$ △ voir dans wiki + formule de Clapeyron

L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut imaginer une transformation réversible pour effectuer le chgt d'état. On obtient donc que à press° conste ($dp=0$):

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_v} \rightarrow \text{dém. wiki}$$

II) Diagramme binaire

Def: Alliage binaire: 2 composés dans un syst. fermé, pas de react° chimiques autre que des chgt d'états

Nous on s'intéresse ici uniquement à la caract° solide-liquide, alors voyons le not° de miscibilité en phase solide

On le récite = P cste ici

1) 2 Composés miscible en phase solide

Exm: solut° solide de substitut° / miscibles
solut° " d'insert°

Par défaut, la miscibilité en phase solide est la capacité à former des cristaux homogènes de composés intermédiaires entre les 2 corps purs. S'obtient par cristallité, et dépend du rayon atomique. On a des solut° solides de substitut° si les rayons atomiques et proches, et des solut° solides d'insert° sinon (atomes dans les sites interstitiels).

Ex = Ag/Au, Cu/Ni

a) Cours d'analyse thermique

Recher diagramme binaire Cu-Ni (legon = diagramme tous cobon)

Explique comment on fabrique le diagramme binaire à partir des courbes d'analyse thermique pour ≠ fractions mass / molaires.

Explique apparit les cristaux, liquides, solides

Explique not° de fract° molaire / massique

• Pendant le refroidissement : $v=3$ 4 paramètres intensifs $P, T, w_B(L), w_A(L)$
 (ou solide) lié à la relation $w_B(L) + w_A(L) = 1$

• Entre les 2 refroidissements (appart. du 1^{er} cristal puis du dernier)

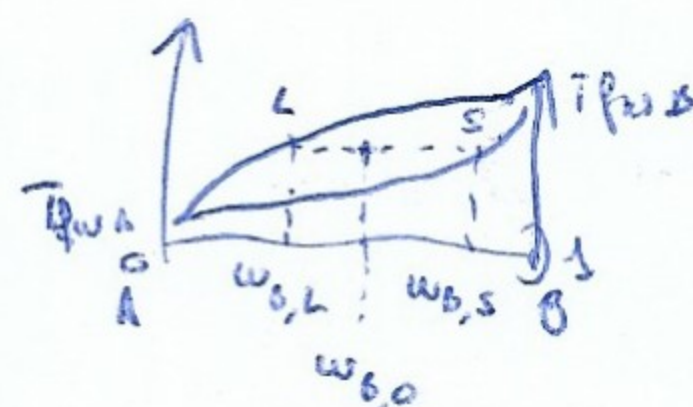
$v=2$ (6 paramètres intensifs $P, T, w_B(L), w_B(S), w_A(L), w_A(S)$)

lié rel^o $p_A(L) = p_A(S)$ $p_B(L) = p_B(S)$ $w_A(L) + w_B(L) = 1$ $w_A(S) + w_B(S) = 1$

b) Théorème des moments chimiques

Penser à l'écoulement & diagramme

↳ expliquer abaissement pointé manrique etc...



On part d'un mélange monophasé (partir du liquide) dont on connaît les proportions initiales de chaque composant. On diminue la T^o en suivant la verticale (isobtie)

On arrive sur le liquide : 1^{er} cristal \rightarrow syst. diphasé.

Prendons un pt M du système diphasé. On trace la droite horizontale, et les intercepts nous donnent les fact^o manriques du comp^o B dans chaque phase.

On en déduit pour A $\rightarrow 1 - w_B$

\rightarrow On a les imp sur le point^o (manrique) de chaque élément dans chaque phase. Néanmoins on ne sait pas les proportions manriques des phases elle-m^{es}

\rightarrow Théorème du moment chimique que l'on démontre

On part du pt M. On avait initialement $w_{B,0}$ en fact^o manrique en élém^t B, pour une masse totale m_0 . On connaît pour M w_B^L et w_B^S

$$m_{\text{tot}} = m^L + m^S \quad (\text{conservat^o masse}) \quad m_0 = m_B^L + m_B^S$$

$$w_{B,0} m_{\text{tot}} = w_B^L m_B^L + w_B^S m_B^S$$

$$\rightarrow w_{B,0} (m^L + m^S) = w_B^L m^L + w_B^S m^S$$

$$\rightarrow \frac{m^S}{m^L} = \frac{w_{B,0} - w_B^L}{w_B^S - w_{B,0}} \approx \frac{L}{S}$$

on sait que $m_0 = m^L + m^S$

\rightarrow faire application numérique avec ce qui est donné.

c) Diagramme binaire présentant un pt. indifférent

△ Partir à l'eau diagramme binaire de fusées (Cu/Au)

Les diagrammes ne st pas forcément en fusées et peuvent présenter un eutectum (2 fusées) \rightarrow point indifférent \pm

\rightarrow pour ce point le chpt d'état se fait à T^0 cste.

La compo^o du mélange en solide et en liquide est le m^e au pt \pm
 \rightarrow les phases coexistent

Cependant sa compo varie avec la pression permettant de le distinguer d'un corps pur!

2) 2 composants non miscibles en phase solide

La non miscibilité à l'état solide est une situation très courante : Au/Cu

△ Partir à l'ence^e au début \rightarrow pour avoir un pt

\rightarrow p 469 Annexe 2 Donne des le manuel

On a tracé des courbes de refroidissement (dont une en direct) pour \neq fact^o mélangé et on construit un diagramme binaire

Courbe pas parfaite car système pas homogène

Présentation d'un refroidissement obtenu \rightarrow écan

\rightarrow Explique lecture du diagramme et les courbes de refroidissement

(On constate que pour une compo quelconque on observe plus le palier qui est caractéristique d'un corps pur).

La coexistence des 3 phases (2 solides non miscibles + liquide) a conduit pour l'existence du pt E \rightarrow pt eutectique

Un mélange eutectique "fond facilement", c'est un mélange de 2 ou plusieurs phases qui fondent ou se solidifient à $T = cste$ et de manière uniforme, se comporte comme un corps pur du pt de vue de la fusion.

Lorsque les 3 phases sont présentes, on peut calculer la variance : le paramètre intensif décrivant le syst. (P, T et 2 fact^o massiques de la phase liquide) et 3 relations lient ces paramètres (somme des fact^o massiques = 1, $p_A^{(s)} = p_A^{(l)}$ et idem pour B) $\rightarrow v = 1$

Le diagramme étant isobare, $P = cste$. On ne peut plus choisir d'autre paramètre intensif donc T et fact^o mélange sont imposés à celles de E.

Si on a le temps \rightarrow complexé ~~les~~ défini \rightarrow de d

Conclus^o = Retour sur l'expérience d'inter (eau/xl)

Eau \rightarrow mélange binaire eau NaCl_s

\rightarrow Explique le selage des routes = l'eau et le sel forment un eutectique et permet ainsi d'éviter la formation de glace. Eutectique liquide a des T° négatives modestes (pas en dessous de -21°C).

R_g = Dans le patron de diagramme que l'on mentionne, l'eau et le sel sont totalement miscibles en phase liquide (plus vrai pour des concentrat^o plus élevés pour des raisons de solubilité)

Pour conclure il est très important d'étudier les binaires solide-liquide puisque par exemple les alliages métalliques que l'on trouve partout sont des solut^o binaires. Il est donc important d'en connaître les propriétés

Il nous reste à voir diagramme à complexé défini, miscibilité partielle et liquide vapeur.

voir question au site biblio

Demo Clapeyron

$$\mu_L(T, P) = \mu_V(T, P)$$

$$V_L dP - S_L dT = V_V dP - S_V dT$$

$$(V_L - V_V) dP = (S_L - S_V) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T_{\text{vap}}} \frac{\Delta H}{\Delta V}$$