

Corps purs et mélanges binaires

Niveau : CPGE

Prérequis : fraction massique, potentiel chimique, changement d'état du corps pur, diagramme de Clapeyron, théorème des moments

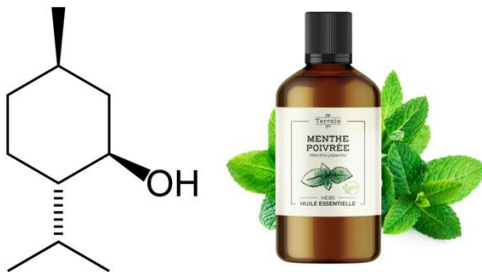
Introduction

Un corps pur est un constituant unique caractérisé par une formule chimique définie. Un mélange binaire est un mélange de deux corps purs A et B supposés non réactifs entre eux.

Expérience : on introduit dans un bécher 1,1 g de menthol et 0,6 g d'acide laurique. On mélange avec une spatule, le solide commence à se liquéfier. Même si à l'œil il n'y a pas moyen de le savoir, c'est bien un changement d'état et pas une réaction chimique. On pourrait caractériser le mélange par spectroscopie pour s'en assurer.

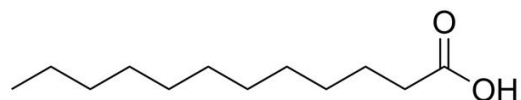
Menthol

1,1 g



Acide laurique

0,6 g



Le mélange met 2-3 minutes à se liquéfier complètement, on peut revenir dessus pendant le 1 pour montrer le liquide. Les masses sont calculées pour correspondre à l'eutectique du mélange acide laurique - menthol, qui correspond à une fraction molaire de 0,3 en acide laurique.

Expérience : mélange eau-glace dans un bécher, on mesure la température ($T = 0^{\circ}\text{C}$ environ), on ajoute du sel et on constate que la température diminue.

En faisant le mélange de deux corps purs, on observe que les propriétés physiques de changement d'état du mélange sont différentes de celles des corps purs seuls : ces différences de propriétés sont à la base des alliages. C'est ce type de mélange qu'on va caractériser dans cette leçon. Les mélanges seront considérés isobares.

I Variance d'un système physico-chimique

1) Définition

facteur d'équilibre : variable d'état intensive, qui, lorsque modifiée, déplace l'équilibre de la réaction.

Typiquement : P, T, fractions molaires...

Mais on ne peut pas tous les fixer arbitrairement ? Par exemple si on prend le cas de l'eau qui se vaporise, soit si on considère la réaction : $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, on ne peut pas fixer à la fois la température et la pression. Si on choisit un des deux, l'autre est directement déterminé. On définit alors la variance, notée v : nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système.

Pour calculer la variance : $v = X - Y$, avec X le nombre de paramètres intensifs décrivant le système et Y le nombre de relations indépendantes entre eux. On peut interpréter la variance comme le nombre de degrés de liberté intensifs.

Pour l'exemple ci-dessus : 2 paramètres intensifs et 1 relation entre les deux :

$\mu_{\text{H}_2\text{O}(l)}(P, T) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(s)}(P, T)$, on a donc $v = 1$, or la pression est fixée donc $v = 0$.

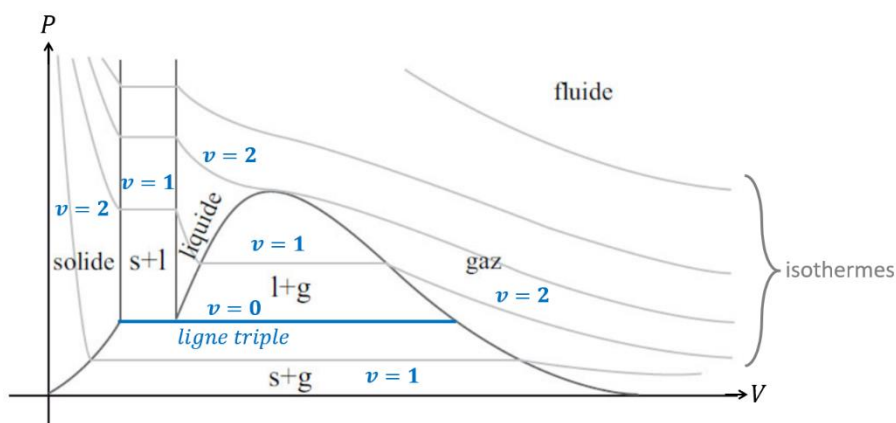
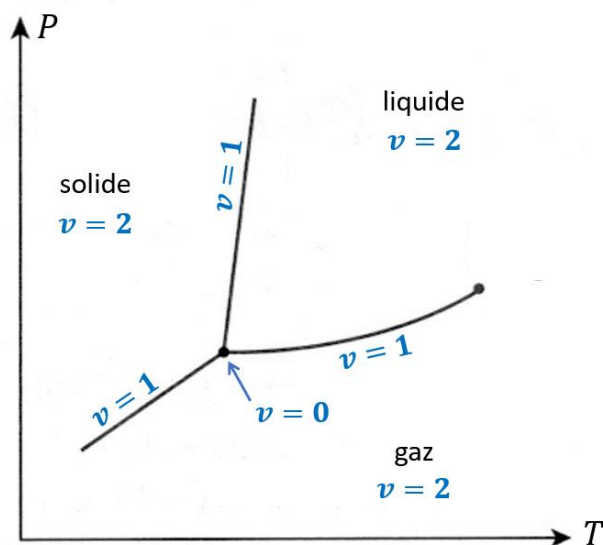


Diagramme de Clapeyron du corps pur

2) Diagrammes binaires liquide-solide

Un mélange binaire est un système constitué de deux espèces chimiques.

Description de l'équilibre binaire solide-liquide

Phases du système

- une seule phase liquide
- une ou deux phases solides
- une phase liquide en équilibre avec une ou deux phases solides

Description de l'équilibre binaire solide-liquide

Variables de composition

$$w_1^l = \frac{m_1^l}{m_1^l + m_2^l}$$

Fraction massique du constituant 1 dans la phase liquide

On définit de même w_2^l , w_1^s et w_2^s

Description de l'équilibre binaire solide-liquide

Variables de composition

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

Fraction massique **globale**
du constituant 1

On définit de même w_2

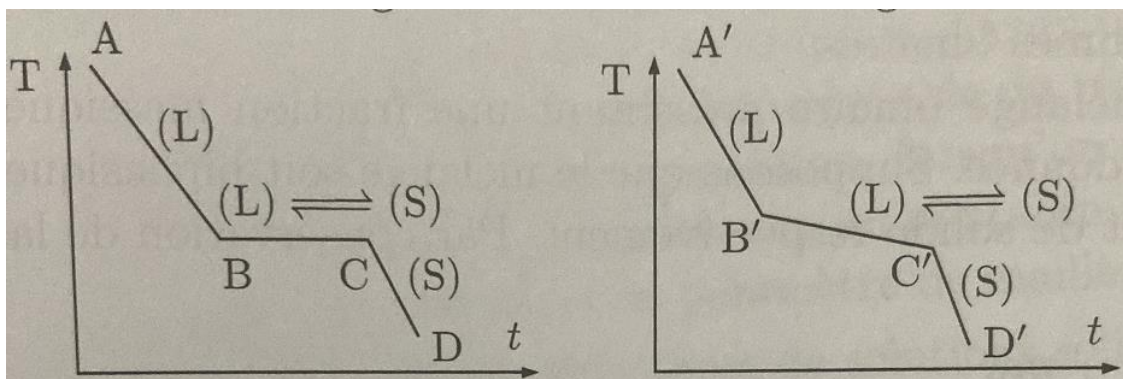
Variance d'un mélange binaire solide-liquide lors du changement d'état : les paramètres intensifs sont $w_1^l, w_2^l, w_1^s, w_2^s$ et T et les relations entre eux sont $\mu_1^l = \mu_1^s, \mu_2^l = \mu_2^s$ et $w_1^l + w_2^l = 1$. On distingue deux cas : si les deux espèces sont dans une seule phase solide alors $w_1^s + w_2^s = 1$ donc $v = 1$, si chaque espèce est seule dans sa phase solide alors $w_1^s = 1$ et $w_2^s = 1$ donc $v = 0$.

Selon la miscibilité des solides, le calcul de la variance ne donne pas le même résultat. Le comportement du mélange lors d'un changement d'état sera donc différent. Pour rappel, la miscibilité désigne la capacité de deux corps condensés à former un mélange homogène (pour les solides on ne peut pas obtenir une solution solide par un mélange mécanique des corps purs mais seulement par une réaction chimique ou par une cristallisation).

II Miscibilité totale à l'état solide

1) Courbe d'analyse thermique

Définition : c'est l'évolution de la température en fonction du temps lors du refroidissement du mélange. Elle est obtenue expérimentalement.



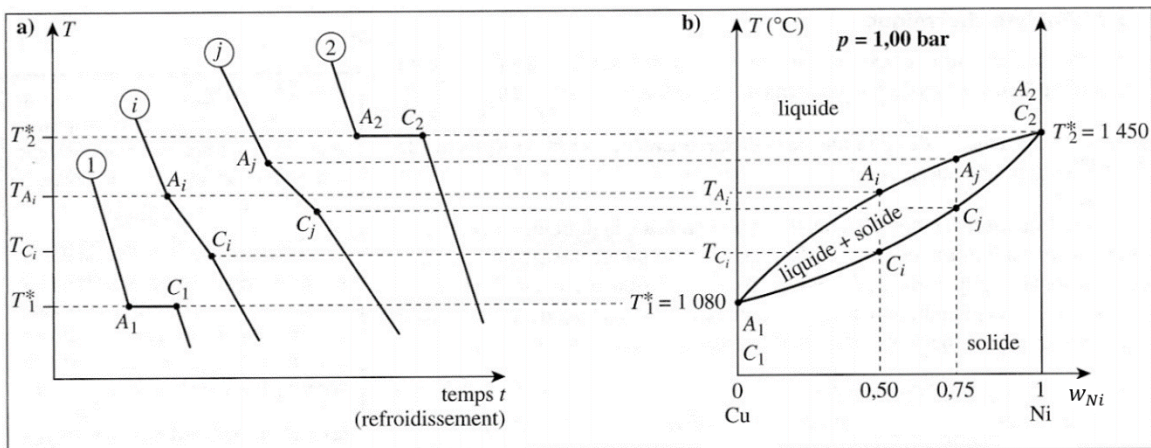
Dans le cas du corps pur (à gauche), la courbe d'analyse thermique a toujours la même allure, ce n'est pas le cas pour les systèmes binaires.

Les portions AB et A'B' représentent le simple refroidissement d'une unique phase, le liquide. De même, les portions CD et C'D' représentent le refroidissement d'une unique phase solide. Dans le cas du corps pur, la température du mélange est constante tant que les deux phases sont en équilibre (portion BC). Pour le mélange binaire, on observe rarement un palier de température. On note bien l'apparition d'un premier germe solide en B' et la disparition de la dernière goutte de liquide en C'. La portion B'C' est une zone où coexistent, en équilibre, deux phases distinctes : une solide et une liquide. La pente est (en valeur absolue) plus faible que pour les situations à une seule phase car une partie de l'énergie échangée permet le changement d'état de la phase liquide vers la phase solide (la solidification est exothermique).

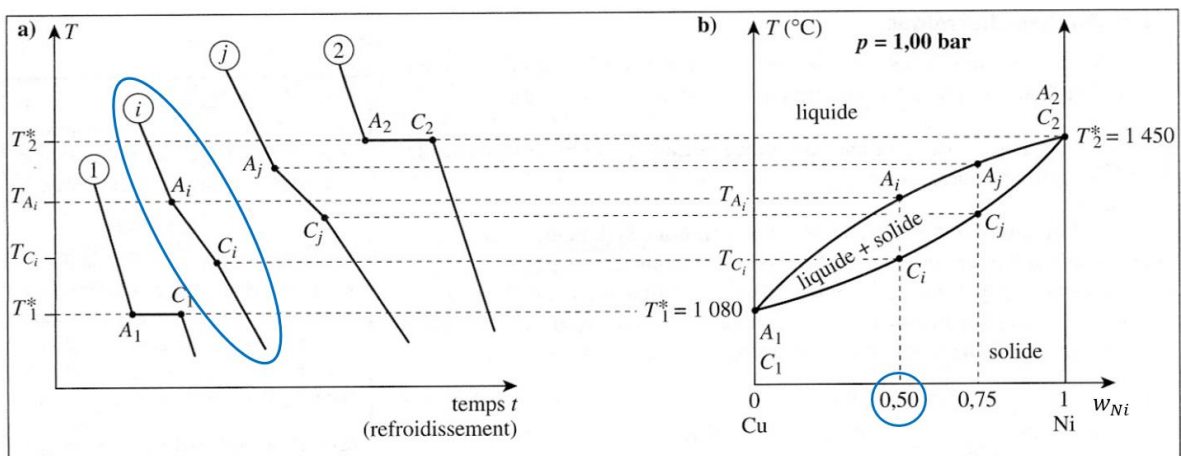
2) Diagramme binaire Cu-Ni

On s'intéresse à la construction d'un diagramme binaire dans le cas idéal (un seul fuseau) : Cu-Ni

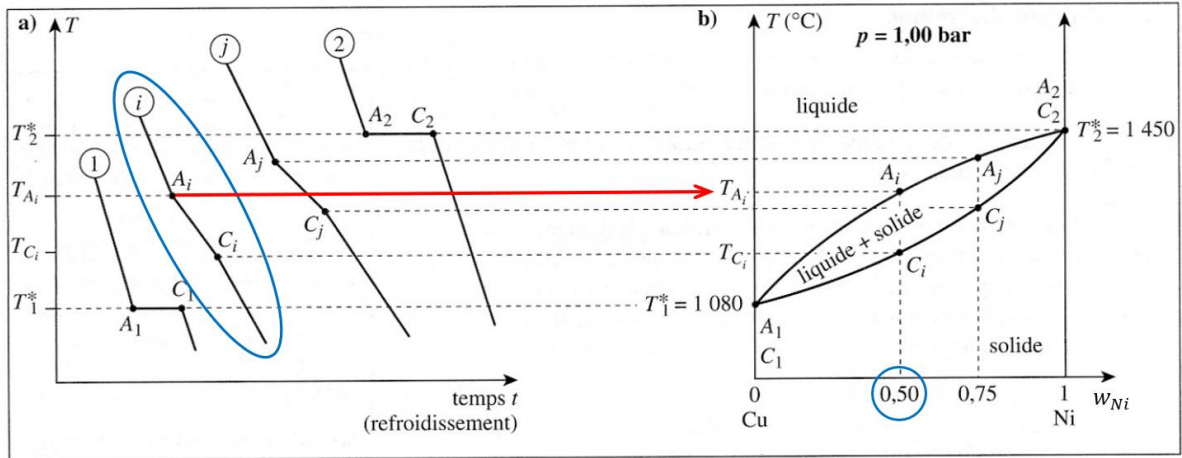
Construction du diagramme binaire Cuivre - Nickel



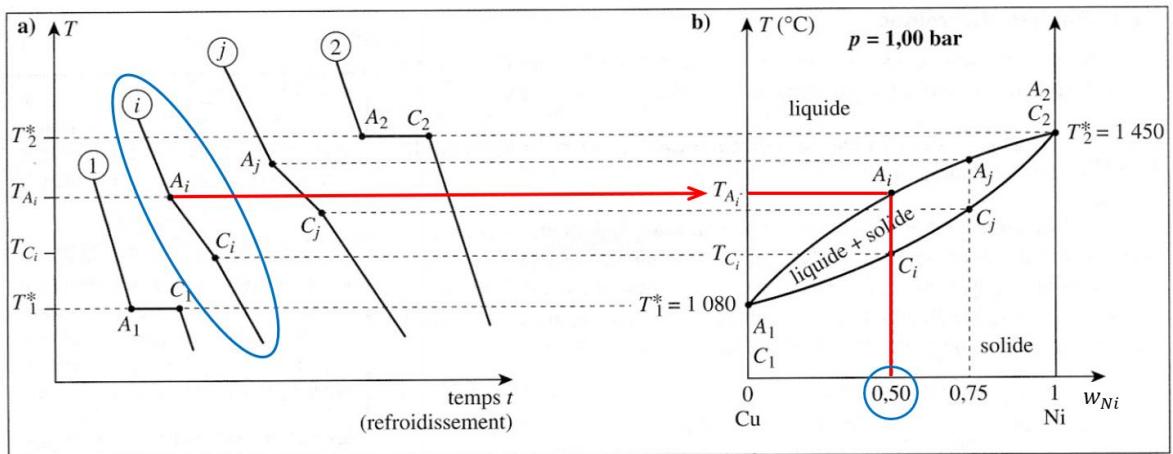
Construction du diagramme binaire Cuivre - Nickel



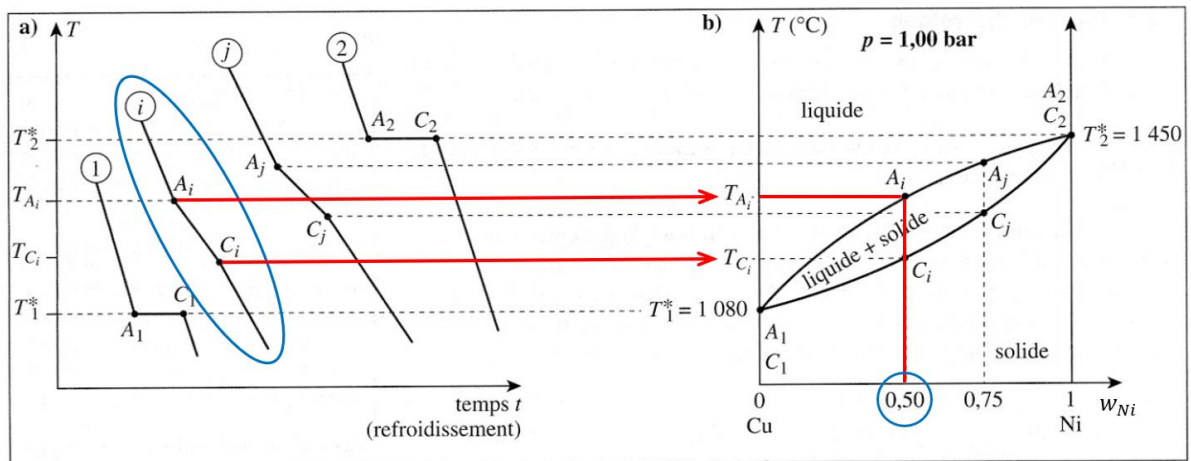
Construction du diagramme binaire Cuivre - Nickel



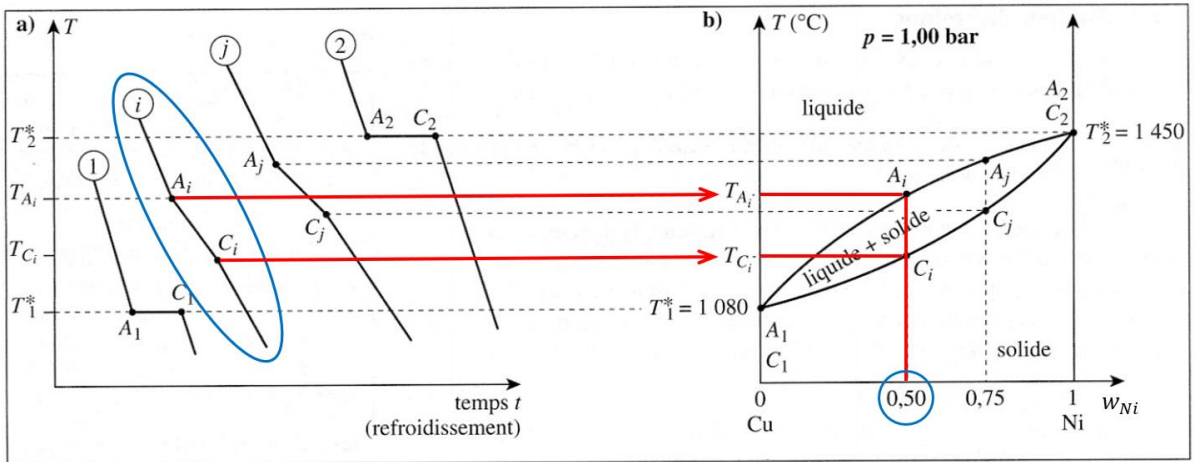
Construction du diagramme binaire Cuivre - Nickel



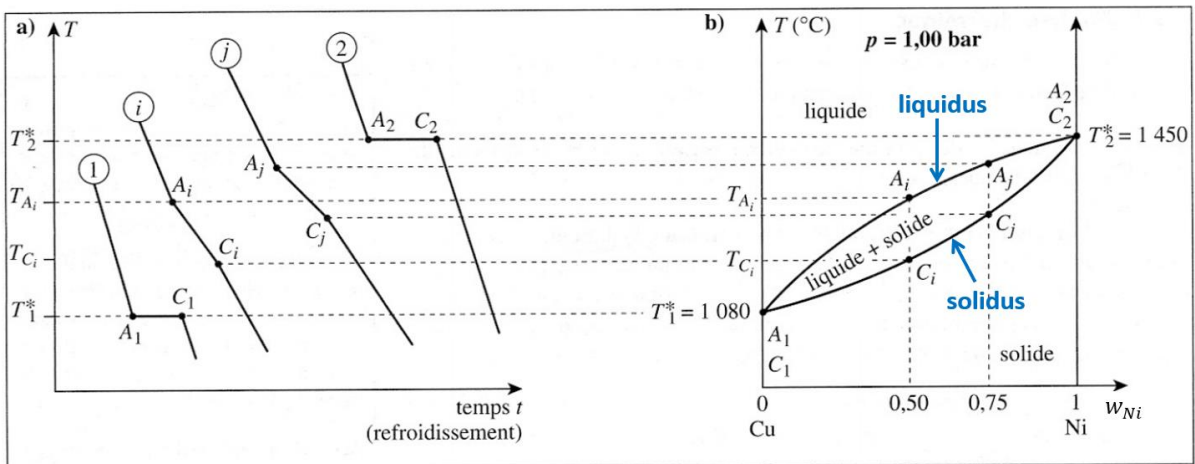
Construction du diagramme binaire Cuivre - Nickel



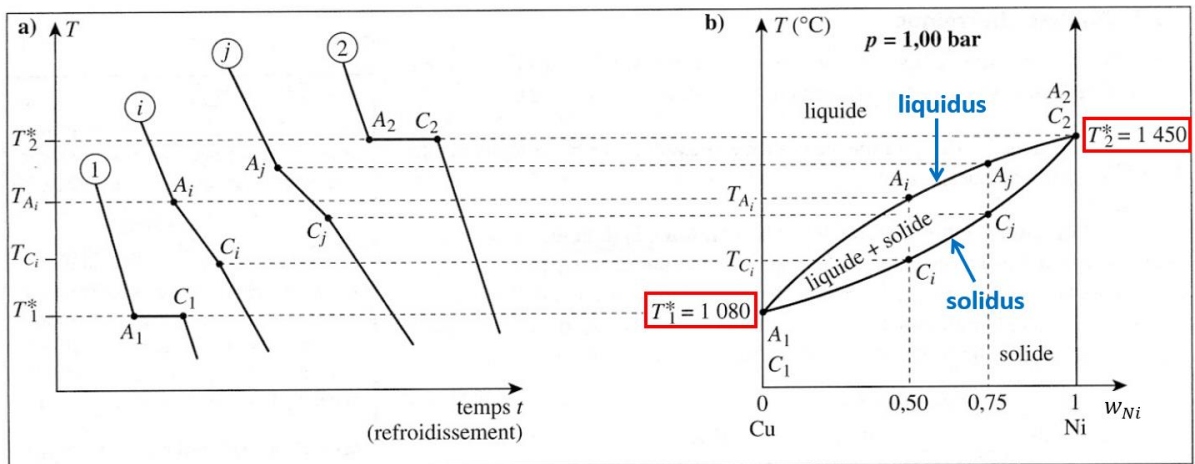
Construction du diagramme binaire Cuivre - Nickel



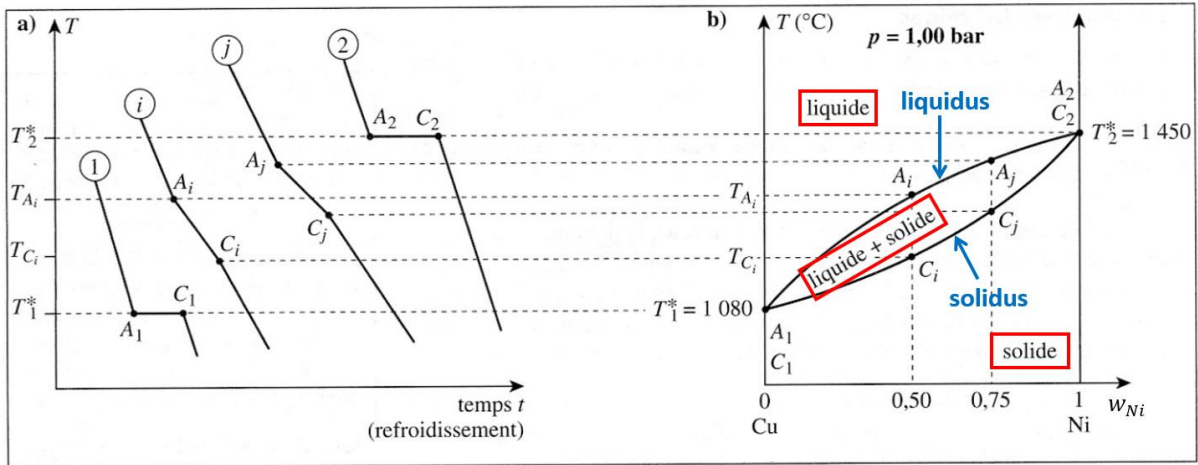
Construction du diagramme binaire Cuivre - Nickel



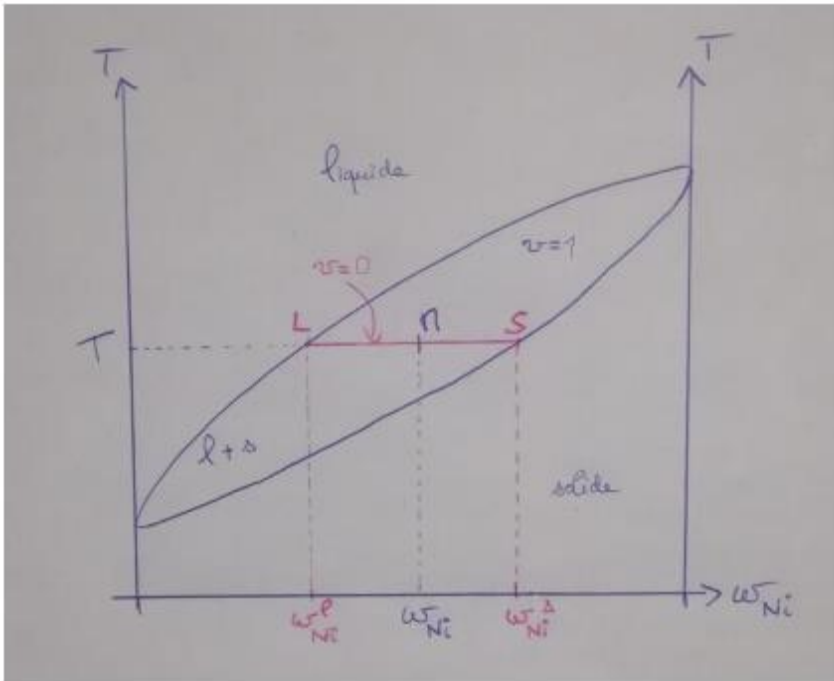
Construction du diagramme binaire Cuivre - Nickel



Construction du diagramme binaire Cuivre - Nickel



Pour avoir la composition des phases, on utilise le théorème de l'horizontale :



Pour avoir la masse de chaque phase, on utilise le théorème des moments : $m^l ML = m^s MS$

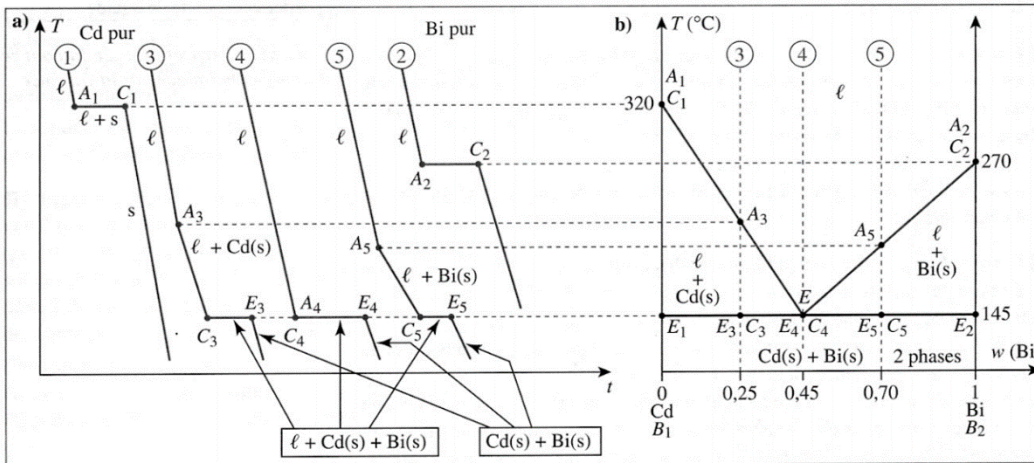
$$w^l = \frac{m^l}{m^s + m^l} = \frac{w_{Ni}^s - w_{Ni}^0}{w_{Ni}^s - w_{Ni}^l} \text{ et } w^s = \frac{m^s}{m^s + m^l} = \frac{w_{Ni}^0 - w_{Ni}^l}{w_{Ni}^s - w_{Ni}^l}$$

Dans le cas où les espèces sont totalement miscibles à l'état solide, on sait construire et lire un diagramme binaire. Lorsque les espèces ne sont pas miscibles à l'état solide, on a les mêmes résultats, sauf que l'allure des diagrammes est différente.

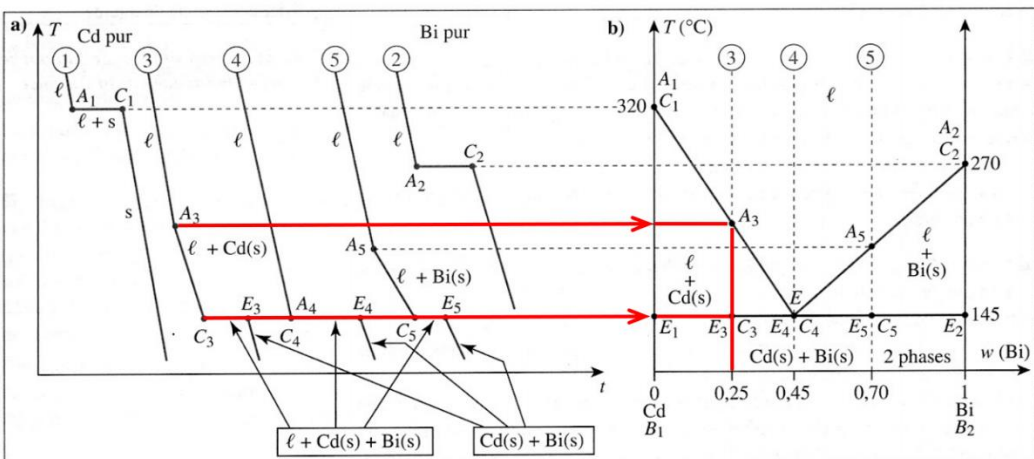
III Miscibilité nulle à l'état solide

1) Diagramme binaire Cd-Bi

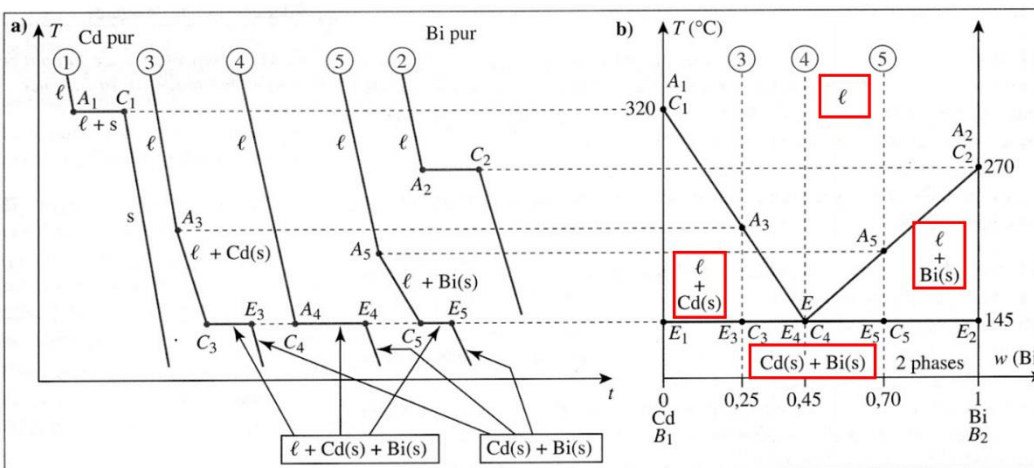
Construction du diagramme binaire cadmium-bismuth



Construction du diagramme binaire cadmium-bismuth



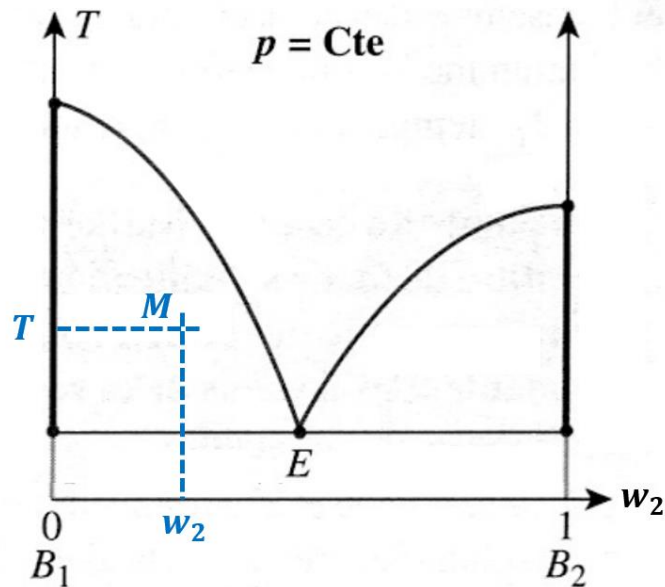
Construction du diagramme binaire cadmium-bismuth



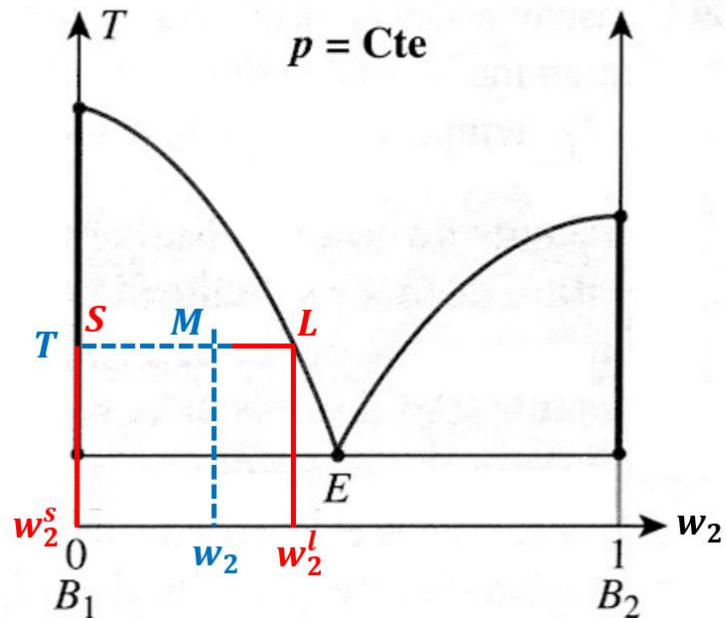
Cette fois, dans les zones de pente plus faible, il n'y a qu'un solide, $v = 1$. Il y a une zone où le changement de phase se fait à température fixée : les deux solides sont présents, $v = 0$.

On observe un point particulier pour lequel le changement se fait à température constante : l'eutectique (noté E). En ce point, le composé est appelé « composé défini ».

Miscibilité nulle : théorèmes de l'horizontale et des moments



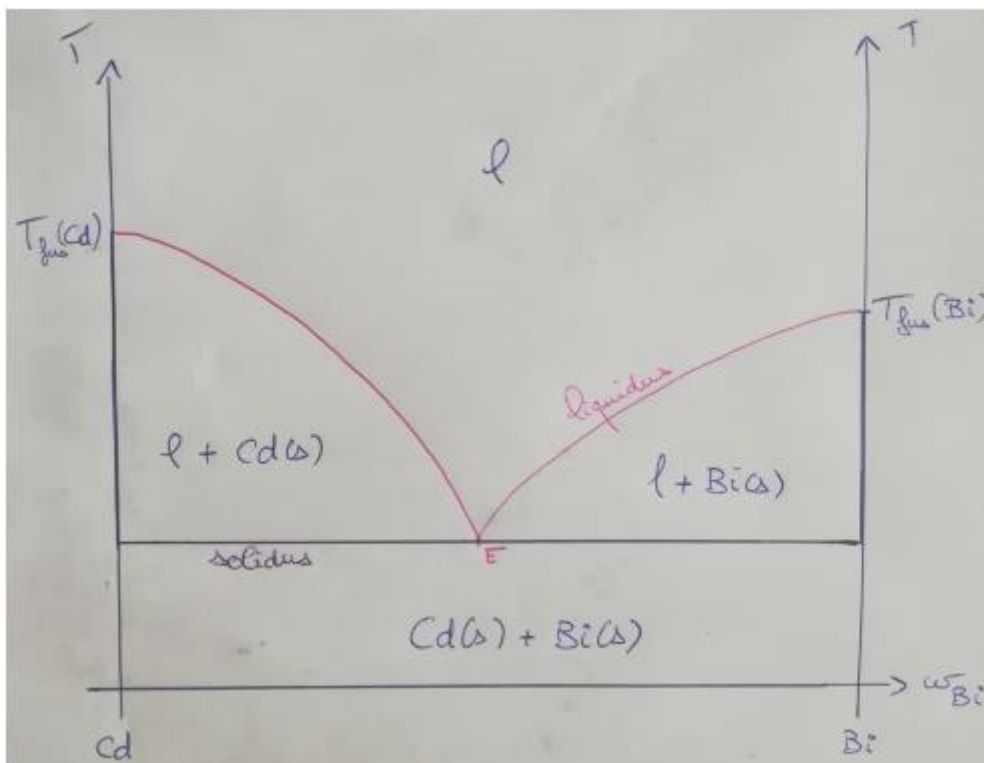
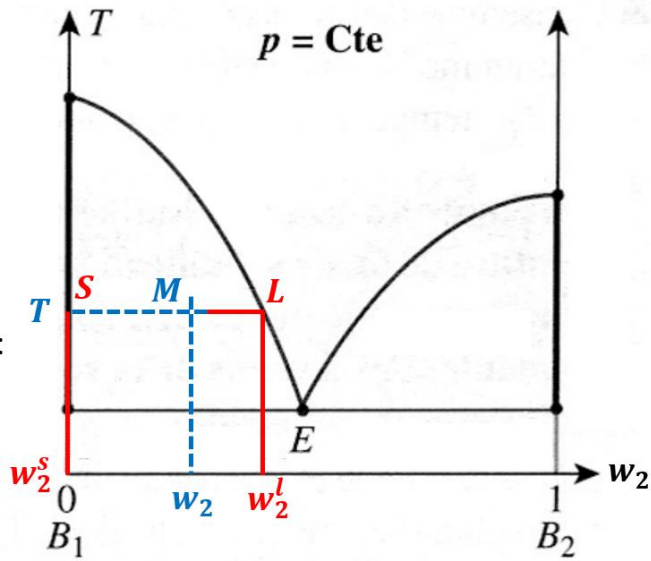
Miscibilité nulle : théorèmes de l'horizontale et des moments



Miscibilité nulle : théorèmes de l'horizontale et des moments

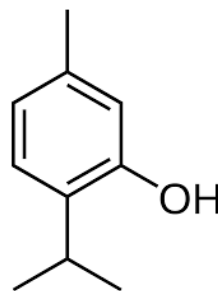
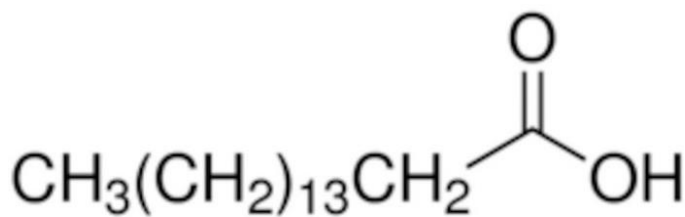
Théorème des moments :

$$m^l ML = m^s MS$$



2) Tracé expérimental

On va étudier le mélange binaire acide palmitique-thymol (acide palmitique à gauche, thymol à droite).



Expérience : On pèse les masses des deux solides pour produire différents mélanges binaires. Avec un papier de pesée, on introduit les différents mélange dans des tubes à essai. On insère les thermocouples dans les mélanges de solides. On place les tubes sur un support que l'on plonge dans un bain thermostaté à 80°C. On attend que les solides fondent et on enlève les tubes du bain. On agite continuellement les thermocouples pour avoir de belles courbes. On peut ralentir le refroidissement avec de l'aluminium pour les mélanges sans eutectique. On relève sur les courbes T_f , T_E et T_{liquidus} au niveau des ruptures de pente. En direct : faire la courbe de refroidissement de l'aide palmitique (1g) et montrer que l'on a bien un plateau. Tracer le diagramme binaire avec le programme Python.

$M(\text{acide palmitique}) = 256,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{thymol}) = 150,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

m(acide palmitique)	m(thymol)	x(acide palmitique)
0g	1g	0
0,159g	0,841g	0,1
0,350g	0,650g	0,24
0,479g	0,521g	0,35
0,631g	0,369g	0,5
0,872g	0,128g	0,8

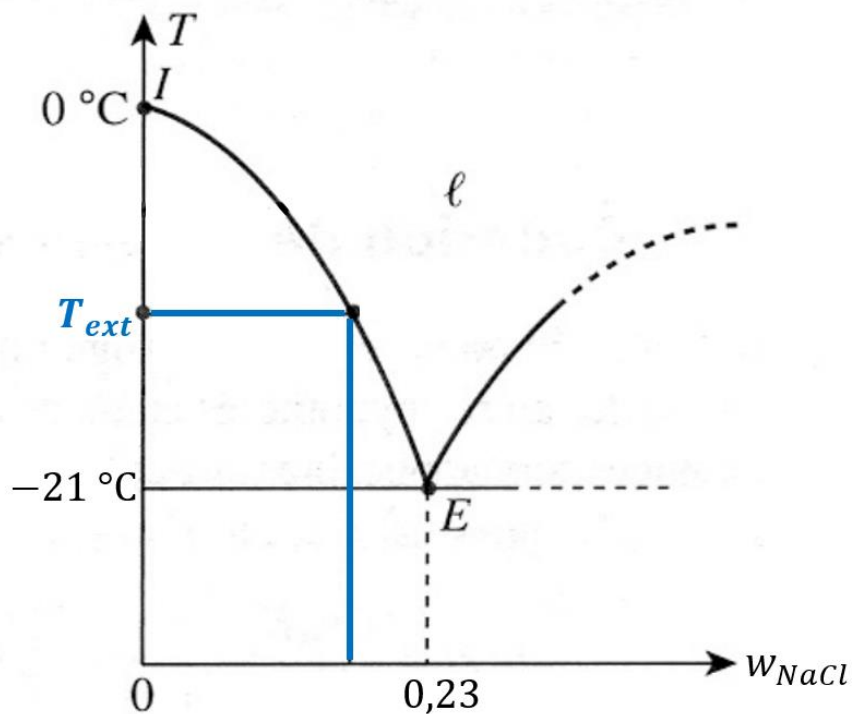
3) Applications

Salage des routes en hiver :

Salage des routes en hiver



Diagramme partiel eau – chlorure de sodium



On constate l'existence d'un eutectique à -21°C pour $w(\text{NaCl}) = 0,23$. Si $w(\text{NaCl}) < 0,23$ on constate que la phase d'eau solide (glace) n'apparaît que pour une température significativement basse. On note que même si des cristaux solides sont présents, l'adhérence des véhicules reste meilleure que sur une plaque de glace pure puisque l'on a un mélange solide-liquide.

Électrolyse de l'aluminium :



Minéral de bauxite,
contient de l'alumine Al_2O_3



Aluminium

Mélanges	Liquide à partir d'une température de
Alumine pur	2050°C
Alumine + cryolithe Na_3AlF_6 (80% environ)	960°C

L'alumine fond à $T = 2050^{\circ}\text{C}$. Pour faciliter son électrolyse, on ajoute de la cryolithe (à environ 80% en masse). Le mélange est liquide à 960°C .

Dans l'industrie : alliages métalliques : acier (résistance mécanique accrue par rapport au fer), acier inoxydable (peu sensible à la corrosion), bronze, laiton...

Conclusion

Dans cette leçon, nous avons vu comment créer et analyser des diagrammes binaires solide-liquide, mais il existe aussi des diagrammes binaires liquide-gaz. Ces derniers ont une application importante : la distillation fractionnée.

Bibliographie

-Tout en un, PSI-PSI*, Fosset, Dunod

Questions

- Pourquoi faire des diagrammes binaires, quelles différences y a-t-il avec le corps pur ?
 - ➔ Le mélange a des propriétés physiques et chimiques différentes de celles des corps pur seul. A l'échelle microscopique, pour un mélange binaire de deux espèces A et B, les interactions entre A et A, entre B et B, et entre A et B sont différentes, ce qui influence le comportement macroscopique du mélange.
- Qu'est-ce qu'un mélange idéal ?
 - ➔ Quand les interactions A-A, B-A, et B-B sont identiques.
- C'est quoi un mélange de deux solides miscibles ?
 - ➔ C'est un alliage, on distingue les alliages de substitution, dans lesquels des atomes/molécules de A sont remplacés par les atomes/molécules de B, et les alliages d'insertion, dans lesquels on insère B dans des sites tétraédriques/octaédriques du cristal de A.
- Définition d'un corps pur ? Est-ce qu'un composé défini est un corps pur ?
 - ➔ Un corps pur est un système constitué d'une seule espèce chimique. Un composé défini est un corps pur.
- Pourquoi on fait des courbes de refroidissement ?
 - ➔ Le chauffage est plus difficile à mettre en œuvre. En effet on cherche un apport en chaleur Q constant, pour que T(t) soit des portions de droite. Même si en réalité, pour un refroidissement dans un tube au contact de l'air, on n'a pas Q constant, et une courbe T(t) en portions d'exponentielles décroissantes.
- Un exemple de miscibilité partielle à l'état solide ?
 - ➔ Le mélange étain - plomb, utilisé pour la soudure en électronique.
- Quelle spectroscopie utiliser pour caractériser l'acide laurique et le menthol ?
 - ➔ Spectroscopie IR par exemple, qui permettra d'identifier l'alcool et l'acide carboxylique.
- Allure d'un diagramme présentant un composé défini. Qu'est-ce qu'un composé défini à « fusion congruente » ?
 - ➔ Un composé défini A_xB_y est à fusion congruente si, lors de la fusion de celui-ci, la phase liquide et la phase solide ont la même composition en A et en B.