

# LC18: Corps purs et mélange binaires

Niveau: PSI

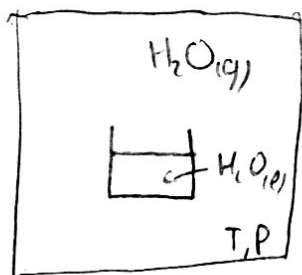
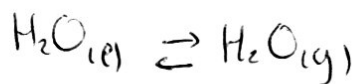
Pré-requis: Thermo physique (potentiel thermo, variables d'état)  
Thermo chimie (variance, état standard)

Vie de ts les jours: alliages métalliques

I) Changement d'état du corps pur

1) Condition d'équilibre du CP diphasé

→ Défini à  $(T, P)$  fixe



Ensemble à  $P, T$  constant  
Potentiel thermodynamique

$$G = H - TS$$

État d'équilibre  $\rightarrow G$  minimal  $\Rightarrow$   $dG = 0$

• CP monophasé

$$dG = dH - Tds - SdT$$

$$= du + PdV + VdP - Tds - SdT$$

$$du = \delta Q + \delta W \quad (\text{1er principe})$$

$$= Tds - PdV \quad (\text{2nd principe})$$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT \quad \leftarrow \text{Directement cette formule}$$

• CP diphasé

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_T dn_i$$

et  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \Rightarrow$  potentiel chimique

$$\text{A } T, P \text{ constant } dG = \mu_e dn_e + \mu_g dn_g$$

$$dn_e = -dn_g = dn$$

$$dG = \mu_{cdn} - \mu_g dn = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_p = \mu_g}$$

Condition d'équilibre du G-P diphasé

### 2) Expression du potentiel chimique

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = V_m$$

$$d\mu_i = \frac{RT}{P} dP$$

$$\int_{P_0}^P d\mu_i = \int_{P_0}^P RT \ln \frac{dP}{P}$$

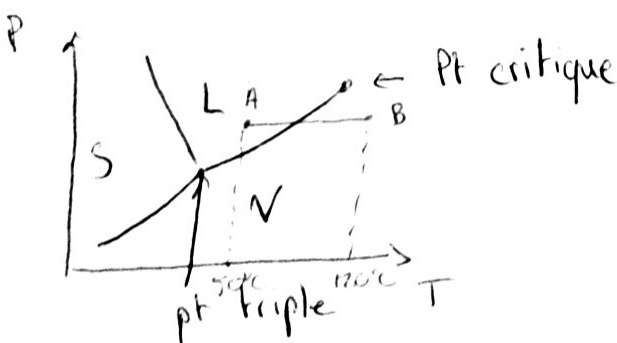
$$\boxed{\mu_i(T, P) = \mu_i(T, P_0) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

### Phase condensée

$$\mu_i(T, P) = \mu_0(T, P_0) + V_m (P - P_0)$$

Potentiel chimique PC

### 3) Diagramme de phase du CP



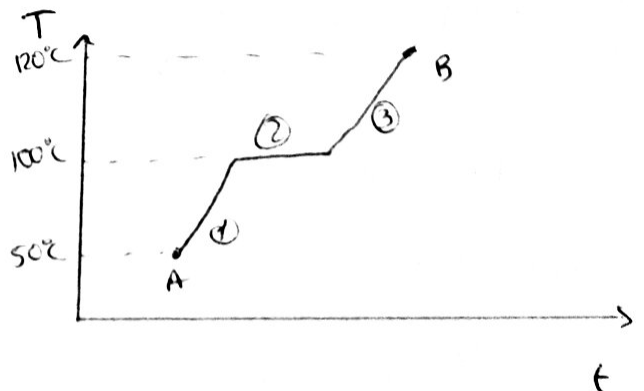
$$\mu_s = \mu_l = \mu_v$$

$$v = X - Y$$

Nb

X: variables intensives

Y: Relations ou contraintes sur les variables intensives



(1)

X: ~~variables~~  
T, P

Y: ~~relations~~ = 1

$$v = 3 - 2 = 1$$

② X:  $x_{eau(l)}$   
 $x_{eau(g)}$   
 $P, T$

Y:  $x_{mo(l)} = 1$   
 $x_{eau(g)} = 1$   
 $H_2O(l) \leftrightarrow H_2O(g) \quad K$

$V = 4 - 3 = 1$   
 On perd 1 degré de liberté

II) Les mélanges binaires

1) Définition

Deux corps purs en phase condensée non réactif entre eux.

Exemple: Sn(s), Pb(s)

2) Expression du potentiel chimique

$O_2, N_2$

$$\mu(T, P, x_{O_2}) = \mu_0(T, P_0, x_{O_2}) + RT \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)$$

$= \mu_0(T) + RT \ln x_{O_2}$  → Ne pas mettre cette expression  
 ↑ activité en  $O_2$

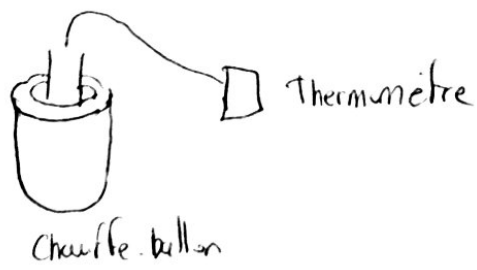
Phase condensée

$$\mu_i(P, T, x_{Pb}) = V_m(P - P_0) + \mu_0(T, P_0, x_{Pb}) + RT \ln(x_{Pb})$$

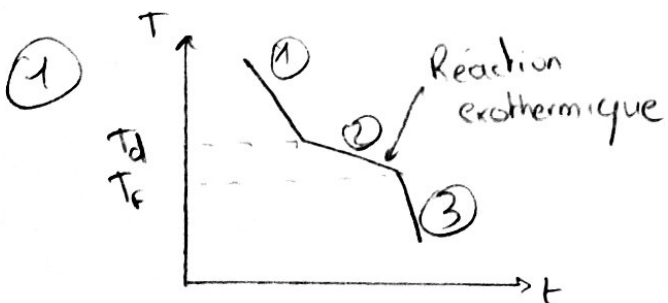
3) Diagramme binaire isobare

① Miscibilité totale à l'état solide (CuNi)

② Miscibilité nulle à l'état solide (SnPb)



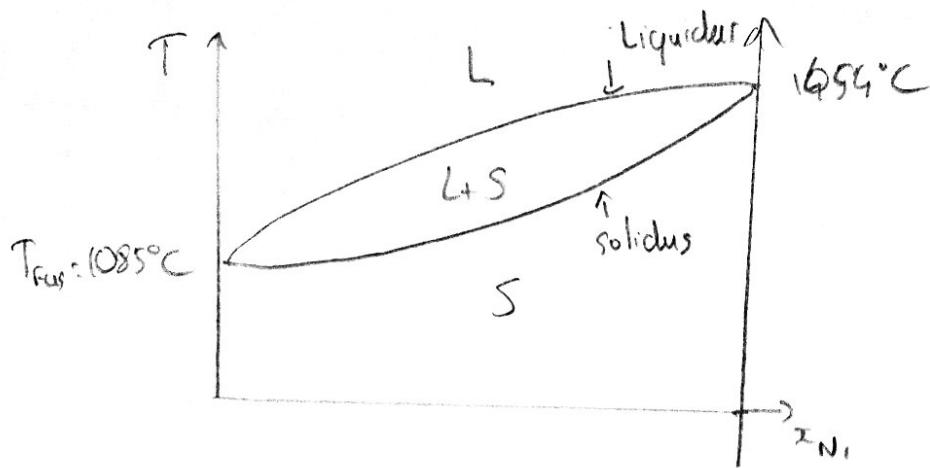
Pour SnPb



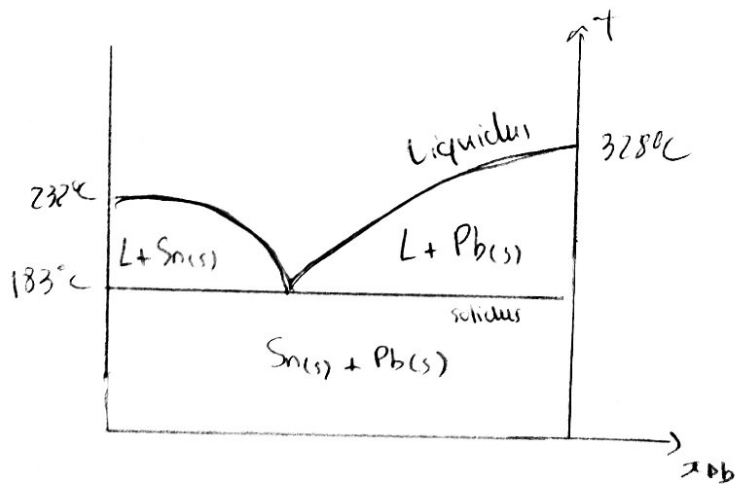
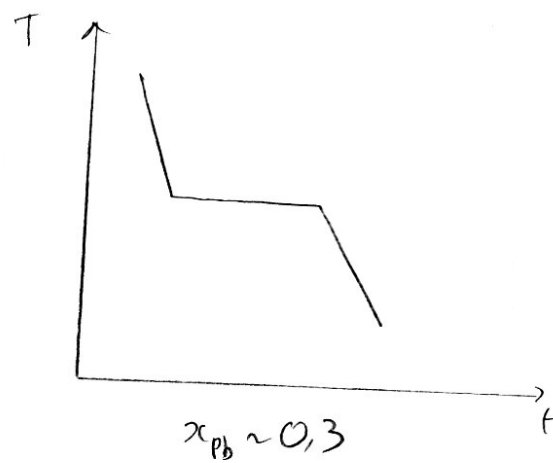
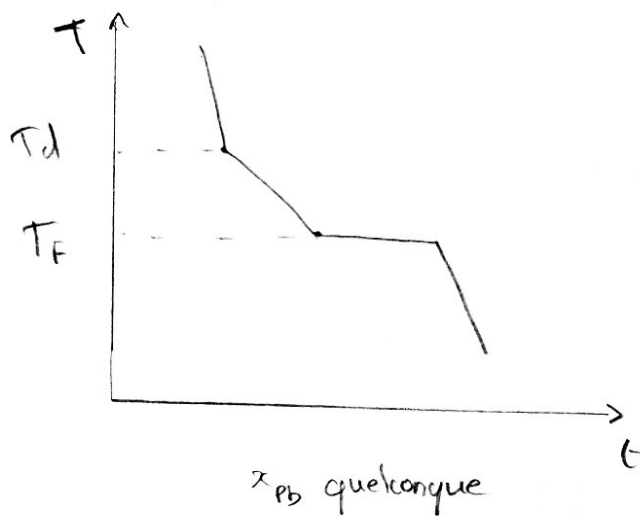
- ①  $v = 3$
- ②  $v = 2$
- ③  $v = 3$

2 paramètres pr définir l'état du système.

$$\{x_i, T\}$$



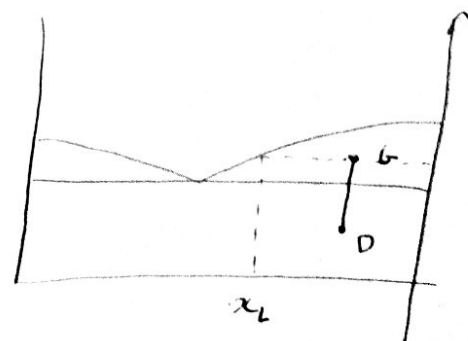
② : Analyse thermique : m<sup>1</sup> protocole



4) Analyse des diagrammes

• Théorème de l'horizontalité

Systeme  $n_{TOT} = 10 \text{ mol}$   
 $T_D = 100^{\circ}\text{C}$   
 $T_G = 200^{\circ}\text{C}$



correspond à la fraction molaire de la phase liquide

$$x_L = 0,64$$

$x_S$  :

" solide

$$x_S = 1$$

• Théorème des moments chimiques

$$\text{Au départ } \begin{cases} n_{Pb} = x_{Pb}^{mol} \times n_{tot} = x_{Pb}^{mol} (n_L + n_S) \\ n_{Pb} = x_L \times n_L + x_S \times n_S \end{cases}$$

$$n_L = n_0 \frac{GS}{LS}$$

$$n_S = n_0 \frac{GL}{LS}$$

$$n_L = n_0 \frac{11}{22} = \frac{1}{2} n_0$$

$$n_S = n_0 \frac{11}{22} = \frac{1}{2} n_0$$

CONCLUSION

Questions

•  $H_2O_{(l)} = H_2O_{(s)}$

• Fleche  $\Rightarrow$  (mésométrie)

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, i}$$



Fusion avec  $v=1$   
 on ne choisit qu'un  
 paramètre, ici la  
 température pression  
 $\Rightarrow$  Température fixe.

$$\begin{cases} X: (x_{Pb(s)}, x_{Sn(s)}, x_{Pb(l)}, x_{Sn(l)}) \\ P, T \\ Y: \begin{cases} P_{b(s)} = P_{b(l)} \\ S_{n(s)} = S_{n(l)} \\ x_{Pb(l)} + x_{Sn(s)} = 1 \\ x_{Pb(s)} = 1 \\ x_{Sn(s)} = 1 \end{cases} \end{cases}$$