

Cours 11 – Mélanges

Survol

- Exemple : le carbone
- Effets de mélange
- Phases non-mélangées
- Phases mélangées (parfait)
- Substances réelles
- Liquéfaction ou évaporation d'une phase mélangée

Le carbone

Le carbone solide (hors mis les nanotubes) existe sous deux formes : graphite (2.2 g/cm³) et diamant (3.5 g/cm³). L'empilement du diamant est plus compact et plus ordonné que celui du graphite : $S_{\text{diamant}} < S_{\text{graphite}}$. À pression atmosphérique, le graphite est plus stable que le diamant. L'énergie libre du diamant y est de 240 J/g plus élevée que celle du graphite. Cependant, à haute pression, la phase diamant devient plus stable. Pourquoi?

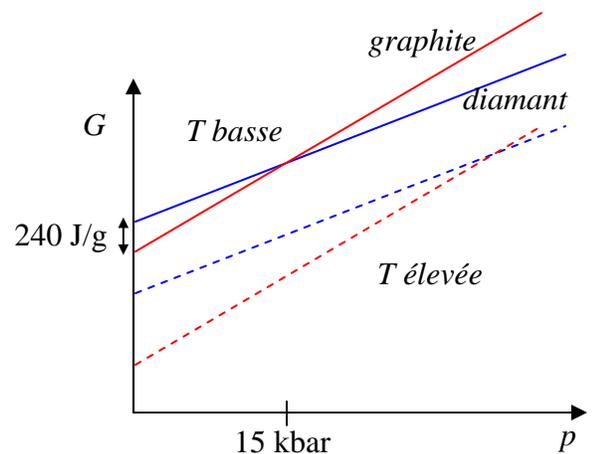
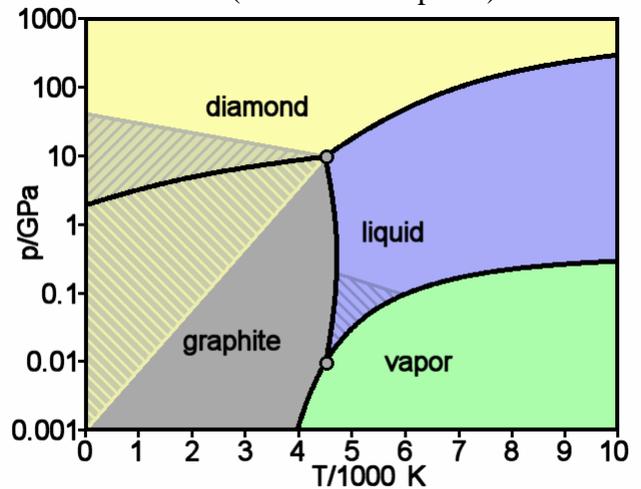
Au sixième cours, lorsque nous avons obtenu les relations de Maxwell, nous avons trouvé les deux relations suivantes

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad G = E - TS + pV$$

La première relation nous indique que la variation de G avec la pression est proportionnelle au volume d'une phase. La densité du graphite étant plus faible, son volume est plus grand que la phase diamant. Ainsi, si on trace l'évolution de G en fonction de la pression, on obtient le diagramme ci-contre, caractérisé par une pente plus prononcée pour la phase graphitique que la phase diamantaire. Au-delà de 15 kbar, la phase diamantaire est plus stable. Les différences restent petites et les phases sont donc métastables surtout à basse température quand la mobilité des atomes est réduite.

La seconde relation nous indique que la variation de G en fonction de la température est d'autant plus grande que l'entropie est grande. Ainsi, G diminuera plus vite avec T pour le graphite que pour le diamant. Il faudra donc une pression encore plus grande pour que le diamant soit la phase stable : pente positive dans le diagramme de phase.

Diagramme de phase du carbone
(Source : Wikipedia)



Ce dernier effet sera au cœur de nos discussions sur les changements de phases puisque l'entropie de la phase liquide est plus grande que celle de la phase solide. Ainsi, lors d'un changement de phase, la valeur de $G_{liquide}$ diminue plus rapidement avec T qui augmente que G_{solide} . Lorsque T est assez élevé pour que $G_{liquide}$ devienne plus petit que G_{solide} , le solide fond.

Le même raisonnement s'applique à une transition de phase liquide-vapeur ou solide-vapeur. L'énergie interne E est beaucoup plus élevée pour la phase vapeur car les molécules possèdent une plus grande énergie cinétique. À basse température, TS est petit et l'énergie libre est donc élevée par rapport aux autres phases. Par contre, l'entropie de la phase vapeur est beaucoup plus élevée que celle des autres phases. Avec T qui augmente, $E-TS$ diminuera beaucoup plus vite pour la phase vapeur que les phases condensées, et à partir d'une certaine température, $G_{vapeur} < G_{condensé}$, et la substance s'évaporerait.

Effets de mélange

Précédemment, nous avons examiné les changements de phase dans les substances homogènes. Nous avons pu voir comment la transition entre la phase gazeuse et condensée était le résultat du fait qu'un système en équilibre de température et pression avec un réservoir tend vers son minimum d'énergie libre de Gibbs.

Qu'arrive-t-il si nous mélangeons deux types d'atomes ou de molécules? Exemples:

N_2-O_2 :

- l'oxygène pur se liquéfie à 90.2 K
- l'azote pur se liquéfie à 77.4 K
- l'air (79% N_2 , 21% O_2) se liquéfie à 81.6 K pour former un liquide à 52% N_2 , 48% O_2

l'antigel :

- l'eau gèle à 0°C
- l'éthylène glycol gèle à -13°C
- un mélange moitié-moitié gèle à -31°C
- un mélange 44% eau, 56% éthylène glycol gèle à -49°C

la soudure :

- le plomb fond à 328°C
- l'étain fond à 232°C
- un mélange contenant 26% at (38% poids) de plomb fond à 183°C

Pourquoi?

Au dernier cours, nous avons vu en détail que l'énergie libre de Gibbs devait être égale pour deux phases en contact ensemble et à l'équilibre avec un réservoir à température T et pression p . Considérons à nouveau un système A constitué de deux phases A_1 et A_2 , mais cette fois, chaque phase étant d'un type de molécule différent.

Phases non-mélangées

Si les deux phases ne sont pas mélangées, on a simplement addition de l'énergie de Gibbs de chaque phase:

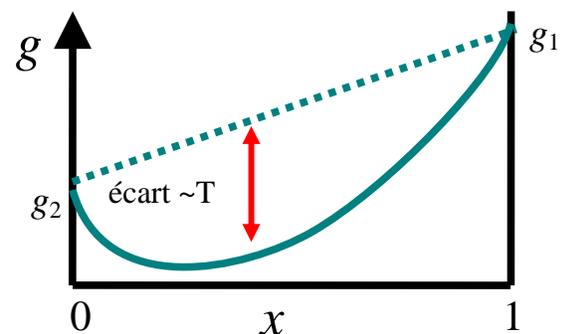
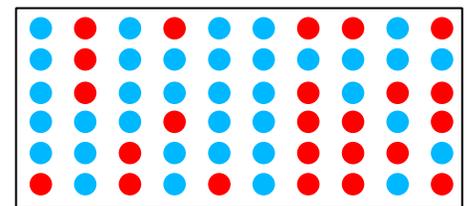
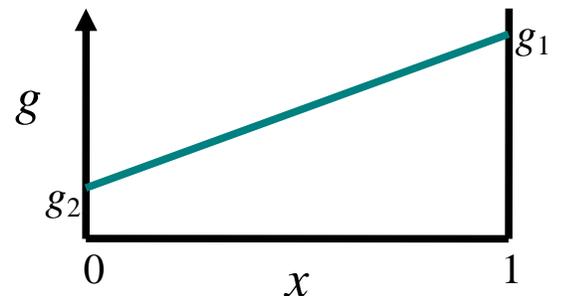
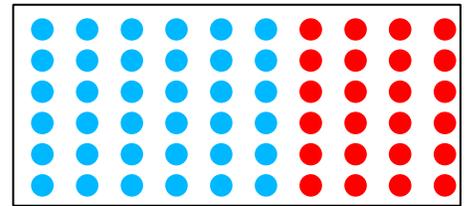
$$G = n_1 g_1 + n_2 g_2$$

$$\text{Soit } g = \frac{G}{n} = \frac{G}{n_1 + n_2}$$

$$\text{alors } g = x g_1 + (1-x) g_2, \quad x = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Phases mélangées

Cette fois, les nouvelles interactions entre atomes peuvent faire changer E et V mais surtout, S va changer à cause de l'augmentation drastique du nombre de configurations *différentes* possibles. Supposons à prime abord que E et V ne changent pas (mélange parfait), qu'advient-il de l'entropie?



La pente de g est donc toujours très grande près de $x=0$ et $x=1$ sauf si $T = 0$. Ceci implique que même pour des substances en principe immiscibles, il y aura toujours une certaine quantité d'impuretés d'une espèce dans l'autre: *la pureté parfaite est inatteignable*. En fait cela revient à atteindre $S_{\text{mélange}}=0$. Il est donc aussi difficile d'atteindre la pureté parfaite que $T=0$.

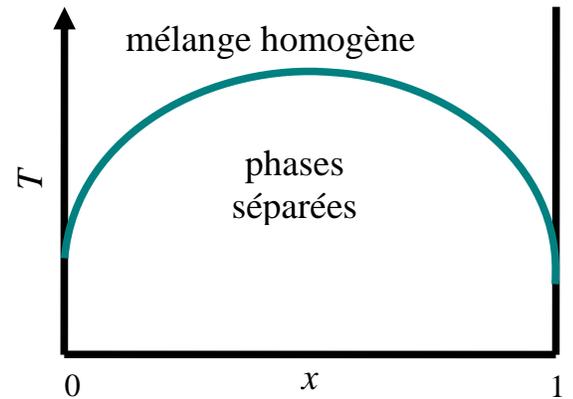
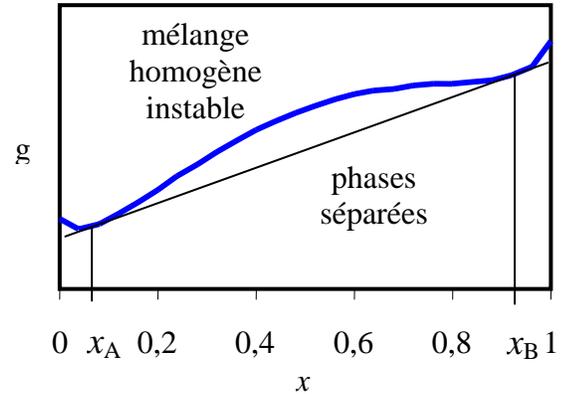
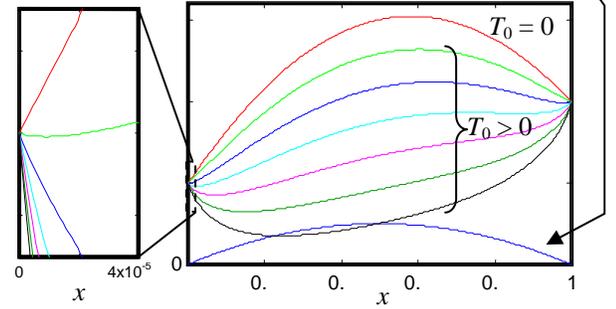
Substances réelles

En général, les substances ne sont pas parfaites, et E va changer en fonction de x à cause des interactions. En particulier, des effets d'affinité électronique ou de contrainte à cause de l'espacement entre les atomes.

Si on ajoute le terme associé à l'entropie de mélange, selon la température, il y aura progressivement diminution de g au centre :

- À haute température, les phases se mélangeront
- À plus basse température, il y aura des proportions plus stables que d'autres
- La limite à $x \rightarrow 0$ ou $x \rightarrow 1$ fait que la pente est toujours grande près de ces deux limites.
- Pour une plage de températures entre $0 < T < T_C$, il y aura deux "abaissements"
- Le mélange va donc préférer se séparer en deux phases :
 - o une phase avec une fraction x_A des molécules de type 1
 - o une phase avec une fraction x_B des molécules de type 1
 - o g suivra la tangente aux deux abaissements
- À haute température ($T > T_C$), il n'y a plus qu'un seul minimum, et le mélange est homogène.
- cf. Schroeder p. 140, Fig. 5.28

$$g = xg_1 + (1-x)g_2 + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + E$$

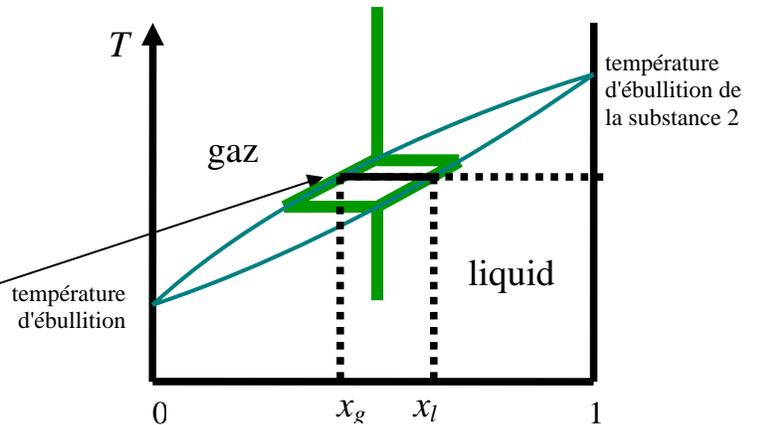


Liquéfaction ou évaporation d'une phase mélangée

Lors de la liquéfaction d'un mélange :

- La concentration de chaque substance évolue dans chaque phase.
- Il n'y a plus de point de fusion, plutôt une plage de fusion.

On montrera grâce à Matlab (mix.m) pourquoi on obtient le diagramme de phases ci-contre pour un mélange parfait. À température T , la phase gazeuse est constituée d'une fraction x_g de substance 2, et la phase liquide d'une fraction x_l de substance 2



Lors de la liquéfaction d'un mélange gazeux, on pourra déterminer la composition des phases suivant la **ligne épaisse**.

Conclusion

- Nous avons illustré le rôle important joué par l'entropie dans les mélanges;
- Pour la même raison qu'il est hautement improbable d'obtenir 100 faces en jouant à "pile ou face" avec 100 pièces, l'entropie diminue l'énergie libre d'une substance constituée d'un mélange d'atomes ou de molécules et tend à abaisser son point de fusion.