

Fiche 1

Diagrammes binaires

Ressources utilisées

- MESPLÈDE, Thermodynamique et matériaux, PC, Les nouveaux précis/Bréal
- Cours de M.-P. REY-NONY, prise de notes et photocopié(s)
- Plan de V. WIECZNY
- DURUPHTY, HPrépa Thermodynamique chimique (TC) OU Chimie PC/PC*
- BOTTIN-MALLET, tome 2
- FOSSET, PC/PC*
- (BERNARD, Techniques expérimentales en chimie)
- (BURROWS, Chimie cube)

Remarque Possiblement avoir à changer de référence/prendre des scans si les livres ne sont pas disponibles... Les mêmes courbes doivent se trouver dans les GRÉCIAS T& D, certaines dans le ATKINS...

Introduction

Ce cours suit directement les cours de thermodynamiques ayant amenés à décrire les équilibres chimiques par les potentiels chimiques. On insiste ici sur la présence de plusieurs phases, ce qui implique d'être particulièrement rigoureux sur les états physiques des composés lorsqu'un équilibre est décrit.

Quelques généralités sont rappelées avant de donner des descriptions des diagrammes binaires isothermes (surtout, car ce ne sont pas les plus utilisés) et isobares. Il est utile de présenter à des élèves (mais pas forcément en leçon) les diagrammes binaires isothermes car leur tracé théorique est bien plus accessible. En revanche, pour se rattacher à l'expérimental et au tracé des diagrammes en laboratoire, les diagrammes isobares seront à privilégier.

Remarque On utilisera pour cela les courbes d'analyses thermique. À noter que dans certains ouvrages, les seules courbes d'analyses thermique présentées sont les courbes de refroidissement pour la construction des diagrammes binaires solide/liquide...

Bien sûr, les diagrammes liquide/vapeur et solide/liquide seront étudiés séparément, mais les outils utilisés seront les mêmes, ce qui permettra d'aller plus rapidement avec les élèves sur l'un ou l'autre des équilibres, suivant l'ordre choisi.

On essaiera au mieux d'intégrer des exemples précis, permettant éventuellement de discuter de la nature idéale ou non d'une solution, de la miscibilité partielle, totale ou nulle, et d'intégrer des interprétations de certaines applications.

Les connaissances attendues des élèves avant le cours sont les suivantes (et éventuellement à moduler suivant quelle portion est traitée en leçon) :

- changement d'état des corps purs, phase et équilibre de changement d'état [L1]
- Grandeurs intensives, extensives [L1]
- Propriétés des molécules et interactions [L1]

- Mise en œuvre expérimentale des techniques de séparation (distillation simple, fractionnée...) [L1/L2]
- Thermodynamique chimique, potentiel chimique [L2]
- Potentiel chimique et fraction molaire [L2]
- Cristallographie [L1]
- Calcul et signification de la variance [L2]

Les diagrammes binaires sont des outils permettant d'étudier le changement d'état d'un mélange de deux composés. Il s'agit du tracé de la température ou de la pression à l'équilibre de chacun des constituants entre deux phases, en fonction de la composition du mélange. On parle de diagrammes isothermes pour le tracé de $p = f(x)$ et de diagrammes isobares pour le tracé de $T = f(x)$.

1.1 Diagrammes binaires isothermes

S'inspirer très largement du MESPLÈDE.

1.1.1 Équilibres liquide–vapeur

Solution idéale, loi de RAOULT

Solution réelle, loi de HENRY

1.2 Diagrammes binaires isobares

1.2.1 Généralités

Un mélange binaire est un mélange de deux constituants A_1 et A_2 qui ne donnent lieu à aucune réaction chimique. La description du mélange se fait en précisant les phases en présence (par exemple, solide et liquide) et les fractions molaires des constituants dans chacune des phases.

On écrit par exemple la fraction molaire associée au constituant A_1 dans la phase liquide :

$$x_1^L = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} = \frac{n_1^L}{n^L}. \quad (1.1)$$

On travaillera ici avec des fractions molaires, mais on trouvera parfois les diagrammes gradués en fractions massiques :

$$w_1^L = \frac{m_1^L}{m_1^L + m_2^L} = \frac{m_1^L}{m^L} \quad (1.2)$$

avec la possibilité de passer de l'une des graduations à l'autre à l'aide de la relation :

$$x_1^L = \frac{1}{1 + \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{1}{w_1^L} - 1 \right)}. \quad (1.3)$$

On fait l'hypothèse que les gaz se comportent comme des gaz parfaits; les liquides et solides, quant à eux, pourront être considérés comme des :

- mélange idéal
- mélange non idéal
- miscibilité nulle
- miscibilité partielle

On utilisera aussi très souvent la notion de variance, déjà rencontrée en thermochimie :

$$V = X - Y, \quad (1.4)$$

où X et Y sont respectivement le nombre de paramètres intensifs et le nombre de relations. En plus de la variance, on insiste sur le fait de considérer une transformation isobare, donc à p fixée; le nombre de degrés de liberté est donc réduit de 1 (on parle aussi de variance particularisée).

1.2.2 Équilibre liquide–vapeur

Miscibilité totale en phase liquide

Dans le cas d'un mélange liquide non idéal, le potentiel chimie décrit plus haut s'écrit :

$$\mu_{A_1}^L = \mu_{A_1}^*(T, p) + RT \ln x_1^L \quad (1.5)$$

où on fera l'approximation que le potentiel chimique du corps pur est identifié au potentiel chimique standard (dépendance en pression supposée nulle...).

Présentation et construction expérimentale du diagramme

Remarque On prendra x pour les fractions molaires dans la phase liquide et y pour les fractions molaires dans la phase gazeuse.

Un mélange de deux liquides A_1 et A_2 est idéal si les interactions entre même espèce et entre les deux espèces sont de même nature. C'est en général le cas pour des composés dont les structures sont similaires.

Exemple C'est le cas de l'éthylbenzène et du styrène, qui ne diffèrent que de la multiplicité d'une liaison carbone-carbone. [À dessiner/projeter].

Expérimentalement, comment tracer un diagramme isobare ? Le principe de construction d'un diagramme binaire isobare repose sur l'utilisation de la courbe d'analyse thermique. La courbe d'analyse thermique est la courbe $T = f(t)$ pour un mélange binaire de fraction donnée x_1 (1.1). On la trace en faisant évoluer la température à pression constante pour un système constitué initialement d'un liquide homogène contenant le mélange entre les deux constituants.

- à l'apparition de la première bulle de vapeur, on note la température : on repère cette température par le point A, point où l'on observe un changement de pente pour la courbe $T = f(t)$.
- à la disparition de la dernière goutte de liquide, on note la température : on repère cette température par le point B, point où l'on observe un changement de pente pour la courbe $T = f(t)$.

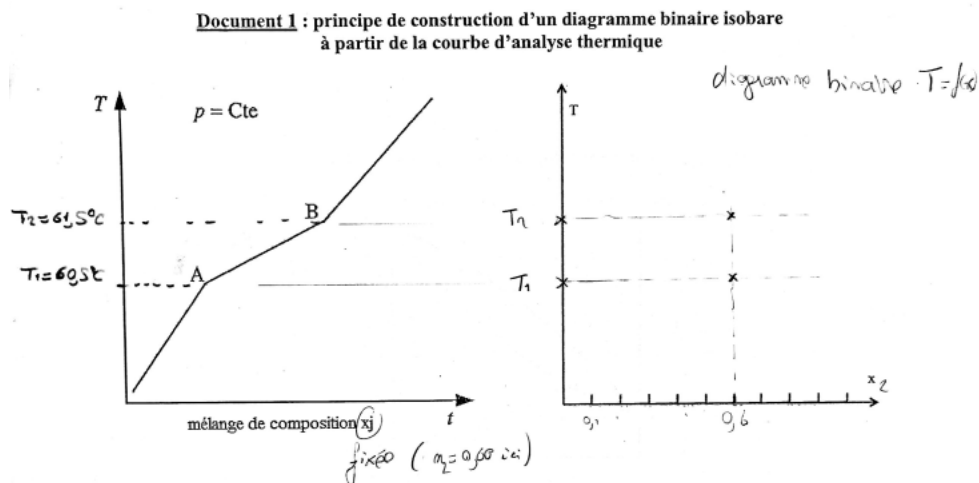


FIGURE 1.1 – Courbe d'analyse thermique, principe

Une composition donne une courbe d'analyse thermique qui donne deux points du diagramme binaire !

Remarque Savoir justifier le sens de la rupture de la pente ! Par exemple, ici, avant l'apparition de la première bulle de vapeur, l'énergie apportée contribue uniquement à l'augmentation de la température. Une fois que le mélange entre en ébullition, une partie de cette énergie contribue au changement d'état (endothermique ; et qui ne se fait pas à température fixe, puisqu'il ne s'agit pas d'un corps pur !) et donc l'élévation de la température est moindre.

La série des premiers points permet de tracer ce qu'on appelle la *courbe d'ébullition* et la série des seconds points permet de tracer ce qu'on appelle la *courbe de rosée*. [Tracer un diagramme monofuseau...]. Ces courbes représentent respectivement, pour chaque fraction, la température à laquelle apparaît la première bulle de vapeur et disparaît la dernière goutte de liquide.

Remarque On insiste sur la différence corps purs (aux extrémités du diagramme) / mélange binaire.

Pour comprendre pourquoi l'élévation de la température peut se faire même pendant le changement d'état, on peut s'intéresser à la variance du système.

Exemple Tracé du diagramme binaire isobare ($p = 50 \text{ mmHg}$) du mélange styrène (C1) éthylbenzène (C2). (Doc 1 MPRN).

Lecture du diagramme

Règle de l'horizontale Dans un domaine diphasique, à une température donnée, la composition de la phase gazeuse se lit sur la courbe de rosée et celle de la phase liquide se lit sur la courbe d'ébullition.

Exemple Diagramme binaire isobare du mélange eau-ammoniac (Doc 2 MPRN).

Théorème des moments chimiques Le théorème des moments chimiques permet de déterminer dans tout domaine diphasique, à une température donnée, les quantités de matières totales dans chaque phase (n^V et n^L donc) si le diagramme est gradué en fraction molaire.

La démonstration est la suivante : On a

$$n_2 = n_2^L + n_2^V \quad (1.6a)$$

$$x_{2,0}n_0 = x_2^L n_2^L + x_2^V n_2^V \quad (1.6b)$$

et on a

$$n_0 = n^L + n^V \quad (1.7)$$

donc

$$x_{2,0}(n^L + n^V) = x_2^L n_2^L + x_2^V n_2^V \quad (1.8a)$$

$$(x_{2,0} - x_2^V)n^V = (x_2^L - x_{2,0})n^L \quad (1.8b)$$

$$n^V MV = n^L ML \quad (1.8c)$$

Cas d'un mélange liquide non idéal

Dans le cas d'un mélange liquide non idéal, le potentiel chimie décrit plus haut s'écrit :

$$\mu_{A_1}^L = \mu_{A_1}^*(T, p) + RT \ln \gamma_1 x_1^L. \quad (1.9)$$

Ici, le coefficient γ_1 mesure l'écart à l'idéalité. Plusieurs allures sont possibles pour les diagrammes de mélanges non-ideaux (Doc 5). Le fuseau peut garder sa forme globale mais être plus large ; ou alors, on peut avoir une séparation en plusieurs fuseaux : c'est le cas des mélange binaires à homoazéotrope.

On note que les deux courbes, rosée et ébullition, ont simultanément soit un maximum soit un minimum. Cela se traduit par le théorème de GIBBS-KONOVALOV, qui donne que le point extremum (point homoazéotrope A) est tel que :

$$x_A^L = x_A^V \quad (1.10)$$

Remarque Les outils de lecture du diagramme sont exactement les mêmes que pour les monofuseaux !

Exemple Diagrammes binaires isobares eau-butan-1-ol, pour homoazéotrope à minimum ; eau-acide nitrique pour homoazéotrope à maximum (Doc 5 MPRN).

Miscibilité nulle en phase liquide

Construction : voir Doc 6, miscibilité nulle en phase liquide. Lecture : voir Doc 7 Comme précédemment, on peut commenter les ruptures de pente (variance et rationalisation en température).

Exemple Diagramme binaire isobare toluène-eau

Applications

Hydrodistillation/Entraînement à la vapeur ; DEAN-STARK... (voir BERNARD et diagramme eau-toluène, dont une modélisation est possible...)

1.2.3 Équilibre solide-liquide

Notion de miscibilité en phase solide

Lorsque des métaux cristallisent suivant la même structure cristalline et ont des rayons métalliques très voisins, ils donnent en général des alliages *monophasés*. Dans l'assemblage de l'un des métaux, tous les atomes peuvent être substitués par des atomes de l'autre métal sans que la structure cristalline ne soit changée. Les deux métaux sont dits totalement miscibles et forment une *solution solide de substitution*.

Au contraire, deux constituants dont la structure cristalline est très différente (cas souvent des solides cristallins non uniquement métallique... puisqu'ils ont des tailles différentes...) sont généralement très peu miscibles.

On retrouve, comme pour les équilibres liquide-vapeur, les mêmes types de diagrammes en miscibilité totale ou en miscibilité nulle !

Construction expérimentale du diagramme

De la même façon que pour les équilibres liquide-vapeur, on pourra utiliser les courbes d'analyse thermique (en général en refroidissement). Les températures associée au début de la cristallisation lors du refroidissement forment la courbe du *liquidus*. Les températures associée à la fin de la cristallisation lors du refroidissement forment la courbe du *solidus*.

Exemple Construction du diagramme binaire isobare Cuivre-Nickel, DURUPHY vert, TC, p. 168.

Remarque D'autres méthodes sont explicitées dans le FOSSET, p. 262 :

- méthodes calorimétriques, analogue à l'analyse thermique : l'analyse thermique différentielle, comparant à un corps connu ; la calorimétrie différentielle à balayage
- méthodes spectroscopique : microscopie optique ou diffraction des rayons X.

Cas avec écart à l'idéalité

Dans les cas de miscibilité totale, on a encore :

- écart à l'idéalité en monofuseau

Exemple FOSSET, PC/PC*, p. 264, diagramme binaire isobare du mélange Or-Platine.

- écart à l'idéalité à deux fuseaux : très très généralement, diagrammes à minimum

Exemple DURUPHY vert TC, Cuivre-AU, p. 170 ou FOSSET, PC/PC*, p. 257.

Remarque Le point analogue à l'homoazéotrope est appelé point indifférent ; on a toujours le théorème de GIBBS-KONOVALOV disant qu'en ce point extremum, les fractions molaires en phase solide et liquide sont égales.

Lecture du diagramme

Identique à liquide-vapeur.

Miscibilité nulle

Exemple Modélisation et expérience : le mélange durène-phénanthrène. Source : GALLUS. Après avoir exprimé ou présenté l'équation de SCHRÖDER VAN LAAR, on peut proposer de tracer le diagramme binaire du mélange à miscibilité nulle ! Voir script Python.

Remarque Le point analogue à l'hétéroazéotrope est appelé point eutectique !

Exemple Obtention du diagramme binaire isobare cadmium-bismuth, DURUPHY vert, TC, p. 179.

Remarque On pourra insister sur la micrographie et l'interprétation structurale des cristaux, DURUPHY, p. 185.

Notion de composé défini, point péritectique...

S'inspirer du BOTTIN-MALLET p. 111 et DURUPHY p. 186

Exemple Diagramme binaire magnésium-zinc, avec composé défini $MgZn_2$, dans ces mêmes pages.

Applications

— diagrammes monofuseau ou à point indifférent ;

Exemple Purification par cristallisation, cristallisation fractionnée, DURUPHY, vert TC, p. 176

— diagrammes à eutectique :

Exemple Salage des routes, DURUPHY p. 184, BOTTIN-MALLET p. 110

— conglomérats et racémates...

Exemple Voir FOSSET, p. 284, et équation de PRIGOGINE-DEFAY.

— fusion de zone (méthode de purification)

Exemple DURUPHY.

1.3 Propriétés colligatives et applications

Remarque Constantes ébulliométriques et cryoscopiques dans le BOTTIN-MALLET, p. 118.

1.4 Une façon de présenter les choses, par V. WIECZNY

Pour les diagrammes liquide-vapeur...

1. Diagrammes binaires liquide-vapeur, obtention et interprétation

Exemple Fil rouge utilisé : mélange eau-méthanol, HPrépa p. 202 (TC).
Courbes d'analyse thermique + tracé et commentaire du diagramme binaire.

- (a) Description d'un système physico-chimique binaires et variance
- (b) Des courbes d'analyse thermique au diagramme binaire
- (c) Composition des phases et théorème des moments chimiques

2. Diagrammes binaires isobares de constituants totalement miscibles

- (a) Allures des diagrammes et écart à l'idéalité

Exemple Diagrammes : dans le DURUPHY vert, TC.

- toluène-benzène, p. 203 : monofuseau
- eau-ammoniac, p. 204, monofuseau non idéal
- éthanol-eau, p. 205, bifuseau, homoazéotropique à minimum
- chloroforme-acétone, p. 205, bifuseau, homoazéotropique à maximum

- (b) Diagramme monofuseau et distillation du dioxygène

Attention : la phase liquide est toujours enrichie en le produit le moins volatil (à la température d'ébullition la plus haute) ; la phase gazeuse est enrichie en fonction du nombre de plateaux, qui sont descendants vers la température d'ébullition la plus basse.

Exemple Production industrielle du dioxygène liquide à partir de la distillation de l'air (O_2-N_2).
Données industrielles sur l'élémentarium.
Diagramme p. 99 du BOTTIN-MALLET, accompagné du schéma industriel. Explication de la distillation p. 97.

Remarque Ok, bien pour les monofuseaux : mais cas le moins idéal, homoazéotropique ?

- (c) Diagramme homoazéotropique

Exemple Diagramme binaire isobare du mélange acide nitrique-eau (à maximum)

Remarque Pour différencier un mélange à la composition de l'homoazéotrope d'un composé pur (puisque'ils ont une température d'ébullition constante) : on effectue la mesure en se plaçant à une pression différente ! (On pourrait éventuellement enrichir en l'un puis en l'autre des composés aussi, non ?)

3. Diagrammes binaires isobares de constituants non totalement miscibles

- (a) Miscibilité nulle et application
Mélange à hétéroazéotrope.

Exemple Courbes d'analyse thermique et diagramme binaire isobare pour le mélange eau-toluène, HPrépa TC p. 213.
Utilisation du DEAN-STARK, commenté dans le BERNARD (Techniques exp.).

Expression de SCHRÖDER-VAN LAAR, pas forcément à redémontrer (dire qu'on pourra le faire et TD) mais...

Remarque Démonstration se trouve dans les livres de prépa, comme le DURUPHY, dans le cas général (quatre équations quatre inconnues) de la résolution des courbes ; on passe à l'équation de SvL pour la miscibilité nulle en prenant les fractions molaires dans les liquides comme l'identité (phases séparées).

Remarque Facile à modéliser! Cf. `trace_binaire-liquide.py`.

Autre utilisation possible : hydrodistillation (abaisser la température d'ébullition...)

(b) Vers les diagrammes à miscibilité partielle

En réalité, la miscibilité est toujours partielle : qu'est-ce que ça change ?

Conclusion

Les diagrammes binaires présentent un grand intérêt dans la rationalisation et la recherche de nombreuses techniques expérimentales : de purification et de séparation principalement. Leur avantage particulier est que peu importe la complexité du diagramme (en particulier pour les diagrammes solide-liquide), les outils utilisés pour leur lecture sont toujours les mêmes : théorème de l'horizontale et des moments, appliqués à un domaine biphasique.

Dans la suite, en fin de licence/master, on pourrait aller vers l'utilisation de notions analogues pour la séparation d'énantiomères ainsi que vers l'utilisation de diagrammes ternaires où la solubilité dans le solvant considérée est aussi à considérer.