

2019-2020

M1 – Physique Fondamentale

Chapitre 5 : Diagrammes binaires

Enseignante : D. Baklouti

donia.baklouti@ias.u-psud.fr

A- Equilibres liquide-vapeur

Equilibre physique de 2 corps purs A_1 et A_2 répartis entre 2 phases au moins :
1 phase gaz et 1 phase liquide au moins.

⇒ Paramètres intensifs du système : T, P

x_i^{vap} : titre de A_i en phase vapeur

x_i^{liq} : titre de A_i en phase liquide
(si liquides miscibles)

⇒ Le système diphasé est divariant : $v = (4 - 2) + 2 - 2 = 2$

⇒ 2 études/diagrammes envisagés :

⇒ Étude isotherme : $P = P(x_2)$ à T cste dans chaque phase

⇒ $P = P(x_2^{\text{vap}})$ et $P = P(x_2^{\text{liq}})$

⇒ Etude isobare : $T = T(x_2)$ à P cste dans chaque phase

⇒ $T = T(x_2^{\text{vap}})$ et $T = T(x_2^{\text{liq}})$

1/ Cas de la solution idéale

Solution idéale : les 2 gaz et les 2 liquides sont totalement miscibles, et les interactions A_1-A_1 , A_1-A_2 et A_2-A_2 sont identiques
exp : l'air ; mélange « dibromométhane, dibromopropane »

Si la solution liquide est idéale, alors A_1 et A_2 répondent à la loi de Raoult :

$$\Rightarrow P_1 = P_1^* x_1^{\text{liq}} \text{ et } P_2 = P_2^* x_2^{\text{liq}}$$

A T fixée, étudions $P = P(x_2^{\text{liq}})$ puis $P = P(x_2^{\text{vap}})$:

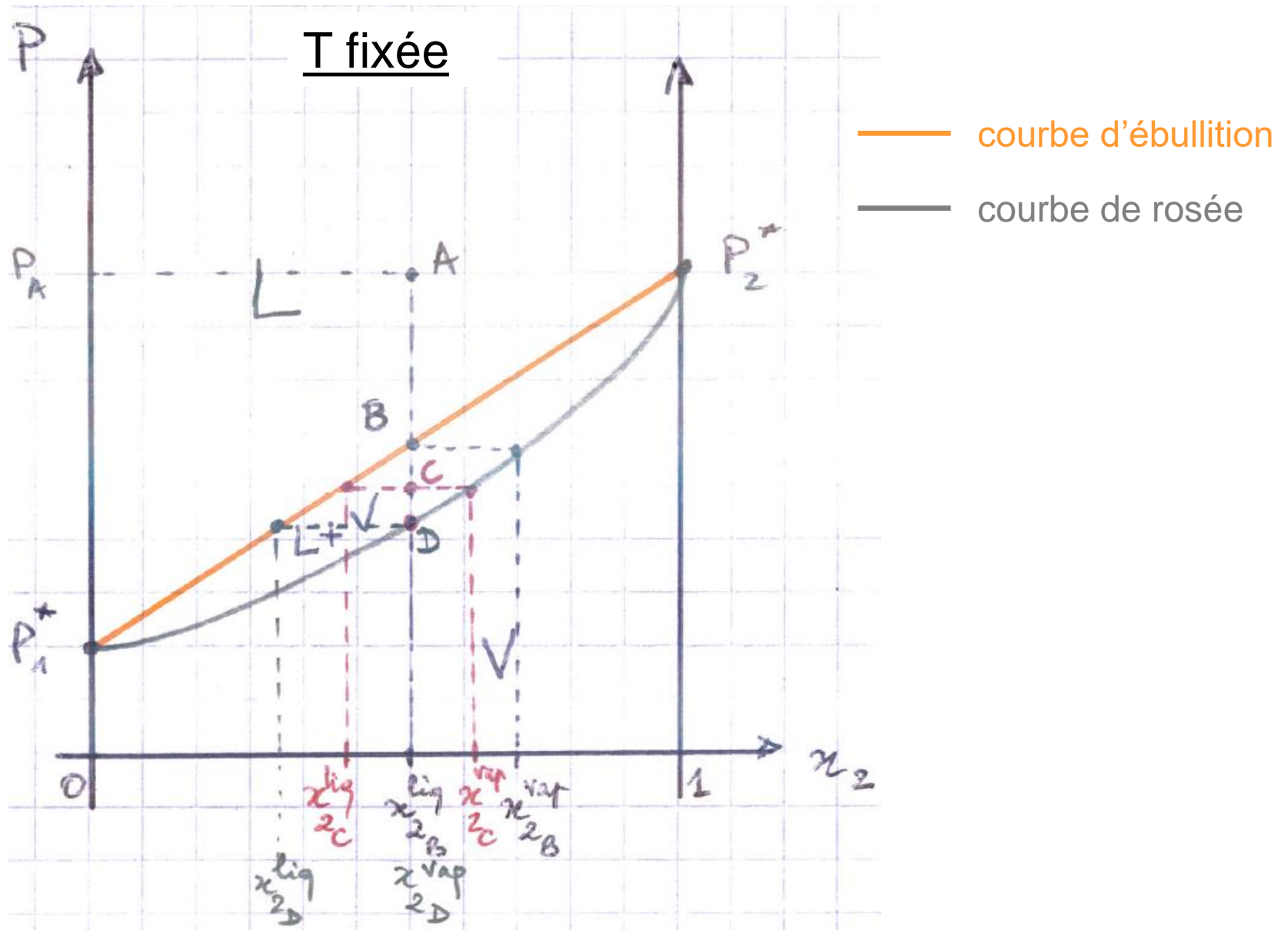
$$1) P_1 = P_1^* x_1^{\text{liq}} = P_1^* (1-x_2^{\text{liq}}) ; P_2 = P_2^* x_2^{\text{liq}} ; \text{ et } P = P_1 + P_2$$

$$\Rightarrow \boxed{P = P_1^* + (P_2^* - P_1^*) x_2^{\text{liq}}} \quad \text{équation courbe d'ébullition}$$

$$2) P_2 = x_2^{\text{vap}} \cdot P \text{ (loi de Dalton)} ; P_2 = P_2^* x_2^{\text{liq}} \text{ et } x_2^{\text{liq}} = (P - P_1^*) / (P_2^* - P_1^*)$$

$$\Rightarrow \boxed{P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_2^* - x_2^{\text{vap}} (P_2^* - P_1^*)}} \quad \text{équation courbe de rosée}$$

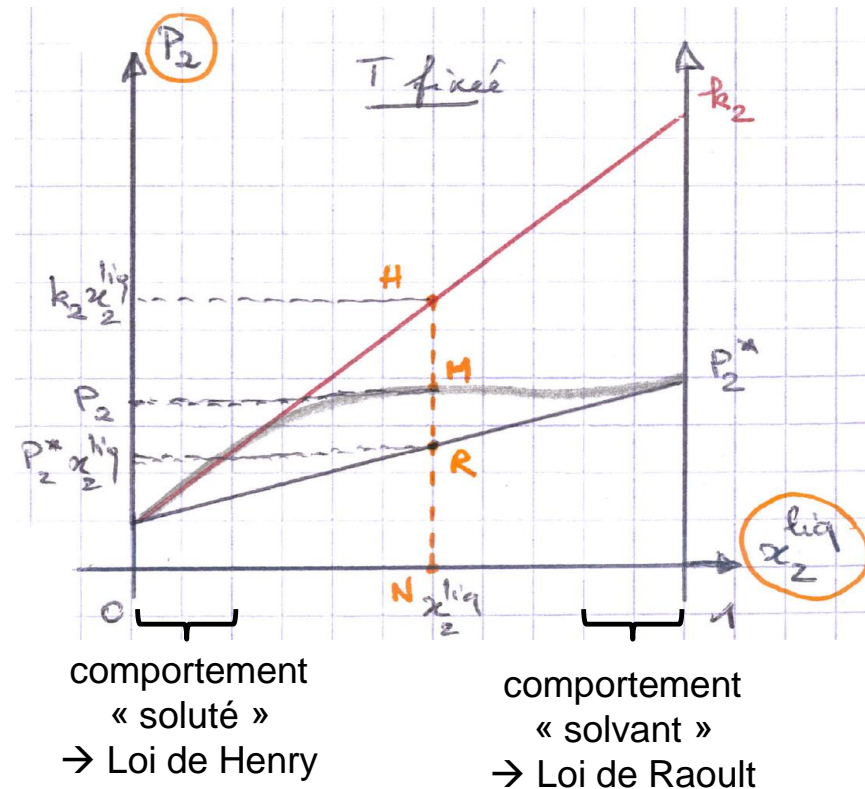
1/ Cas de la solution idéale



2/ Cas d'une solution réelle

Ici $k_2 > P_2^*$:

- Pour tout x_2^{liq} : $P_2 > P_2^* x_2^{liq}$
- Il y a un **écart positif à la loi de Raoult** : la pression partielle mesurée est toujours supérieure à celle qu'aurait A_2 si son comportement était idéal.
- Du fait de son comportement non idéal, A_2 a une **plus grande tendance à passer dans la phase gaz** : moindre interaction mixte 1-2 par rapport à 1-1 et 2-2.
- Un **écart négatif à la loi de Raoult** traduit une plus faible tendance à passer dans la phase vapeur ($P_2 < P_2^* x_2^{liq}$), donc **plus grande interaction 1-2**.



$$\frac{NM}{NH} = \frac{P_2}{k_2 \cdot x_2} = \gamma_2^H(x_2)$$

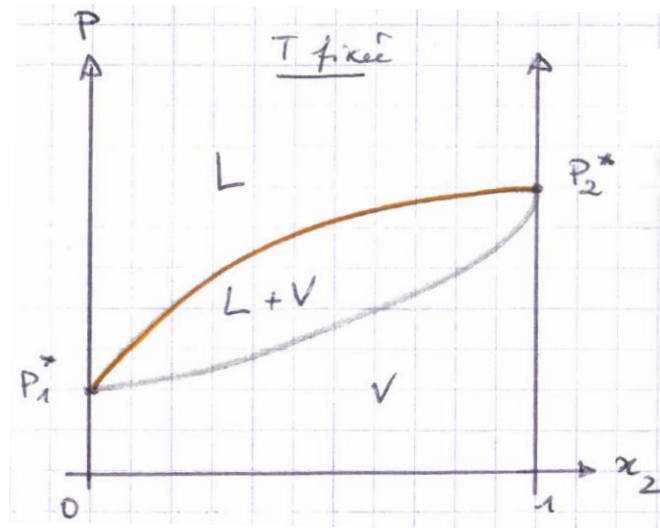
γ_2^H : coefficient d'activité traduisant l'écart de A_2 en solution à la loi de Henry
(→ réf. soluté infiniment dilué)

$$\frac{NM}{NR} = \frac{P_2}{P_2^* \cdot x_2} = \gamma_2^R(x_2)$$

γ_2^R : coefficient d'activité traduisant l'écart de A_2 en solution à la loi de Raoult
(→ réf. solvant pur)

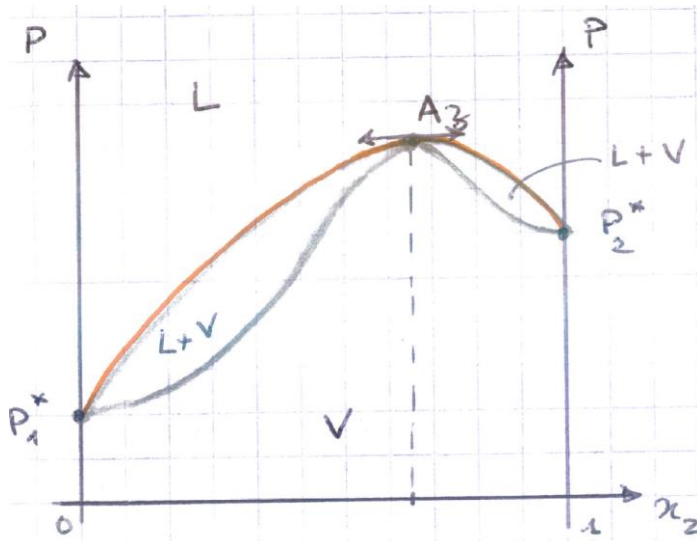
2/ Cas d'une solution réelle

Courbes isothermes



Diag. en fuseau simple

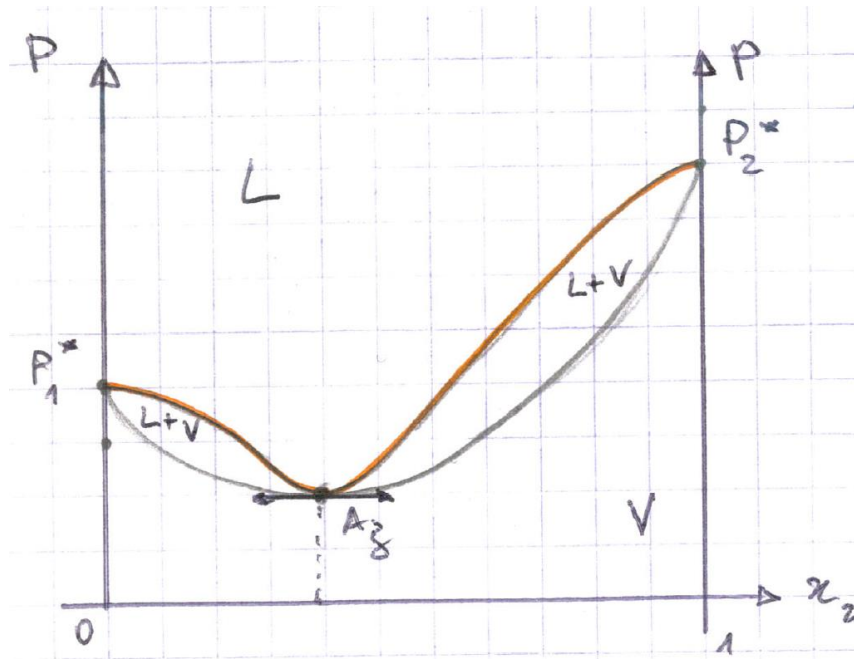
⇒ l'écart à l'idéalité est faible : les interactions 1-2 sont du même ordre de grandeur que 1-1 et 2-2.



⇒ écart à l'idéalité plus important et positif ($P_i > P_i^* x_2^{liq}$) : on obtient un maximum pour les 2 courbes d'ébullition et de rosée. Ce max est appelé azéotrope.

⇒ Azéotrope positif : écart maximal et positif à la loi de Raoult.

3/ Diagrammes liquides miscibles - vapeur

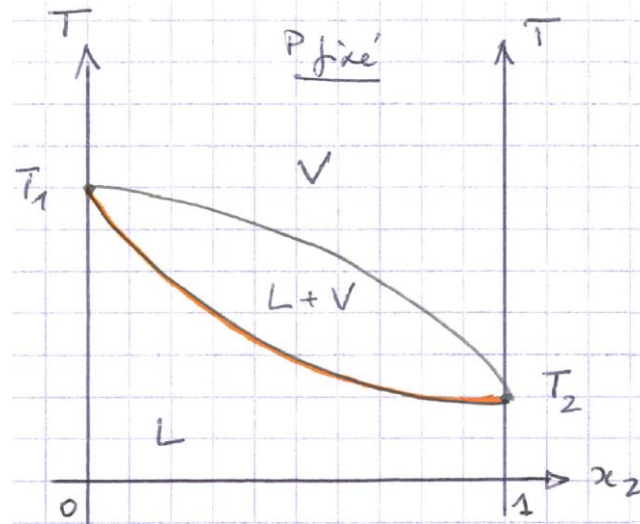


⇒ écart à l'idéalité plus important et négatif ($P_i < P_i^* x_2^{liq}$) : on obtient un minimum pour les 2 courbes d'ébullition et de rosée. Ce min. est également appelé **azéotrope**.

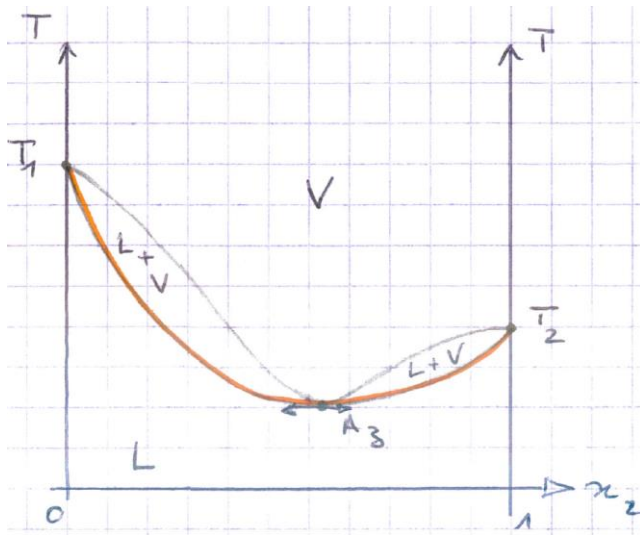
⇒ **Azéotrope négatif** : écart négatif à la loi de Raoult.

3/ Diagrammes liquides miscibles - vapeur

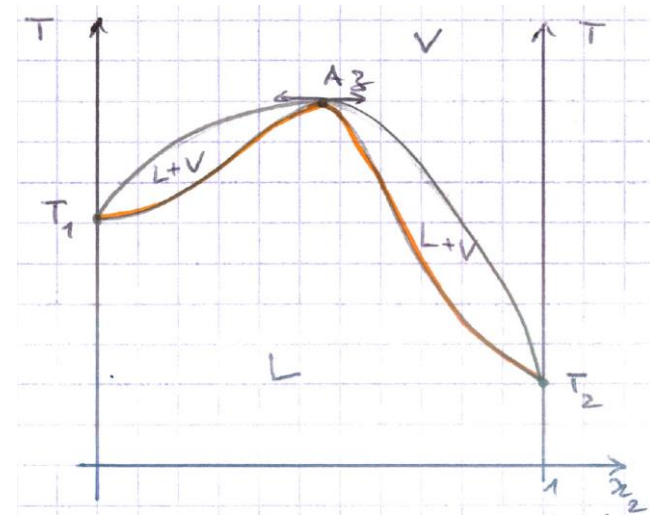
Courbes isobares



T_1 et T_2 : températures d'ébullition de A_1 et A_2 purs sous la pression envisagée
($T_1 > T_2$ si $P_1^* < P_2^*$ (A_2 plus volatil que A_1))



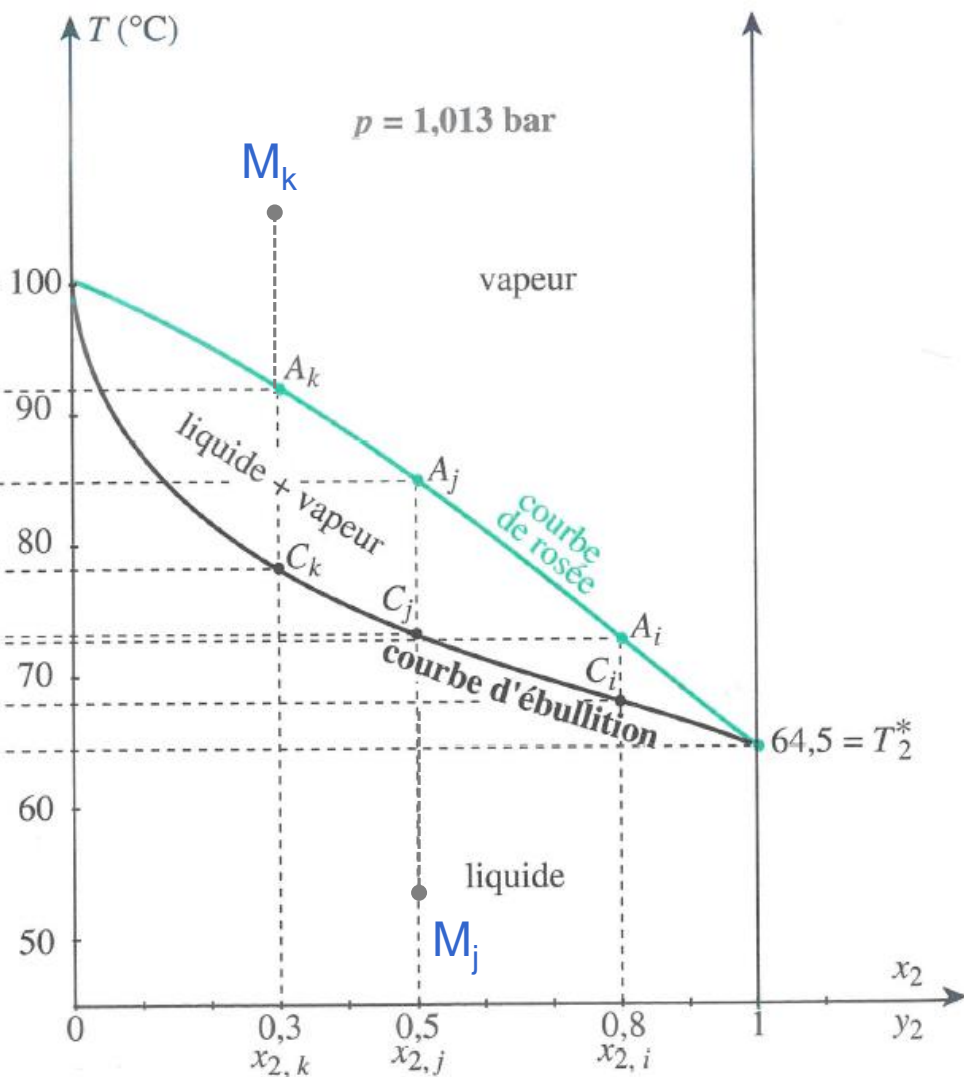
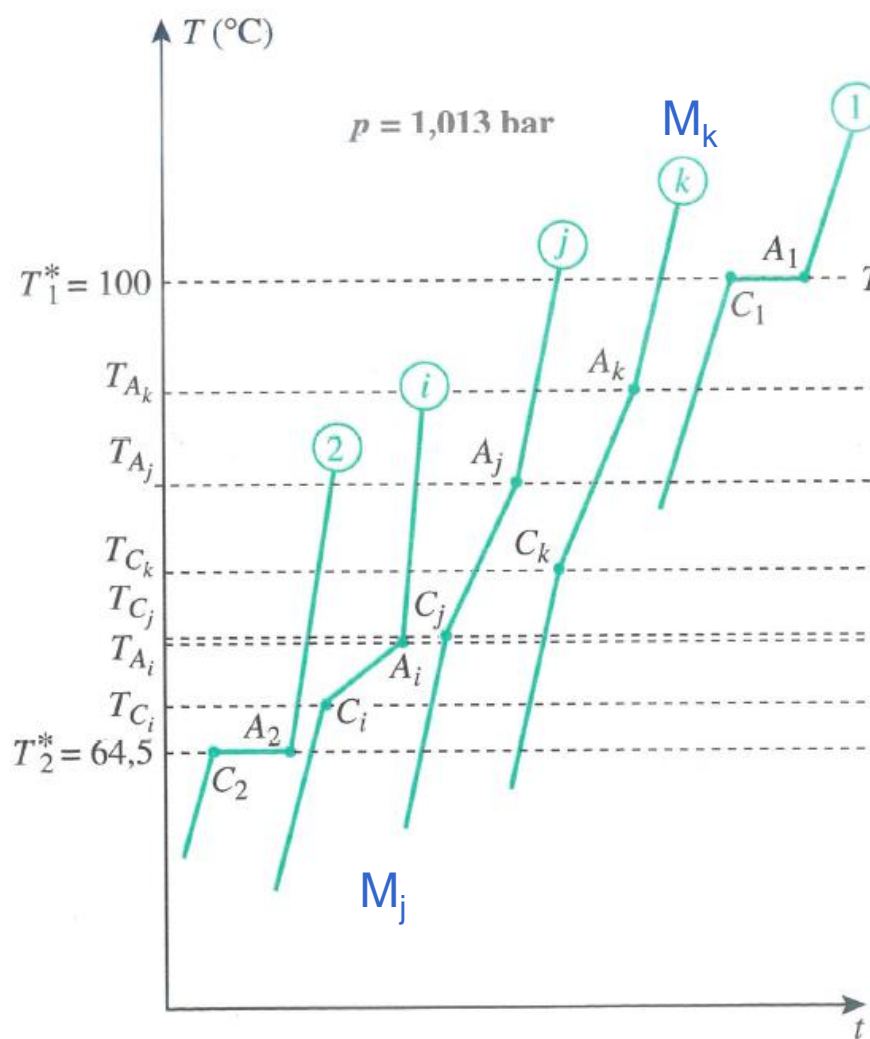
Ecart à l'idéalité important et positif
→ on obtient un minimum : **azéotrope**.



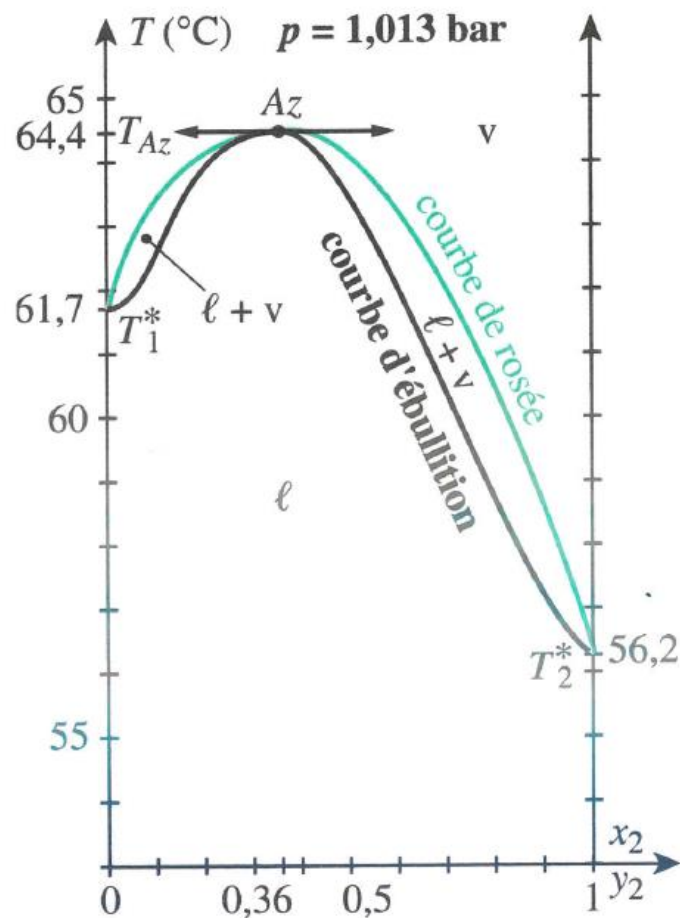
Ecart important et négatif à la loi de Raoult → maximum : **azéotrope**.

Courbes d'analyse thermique

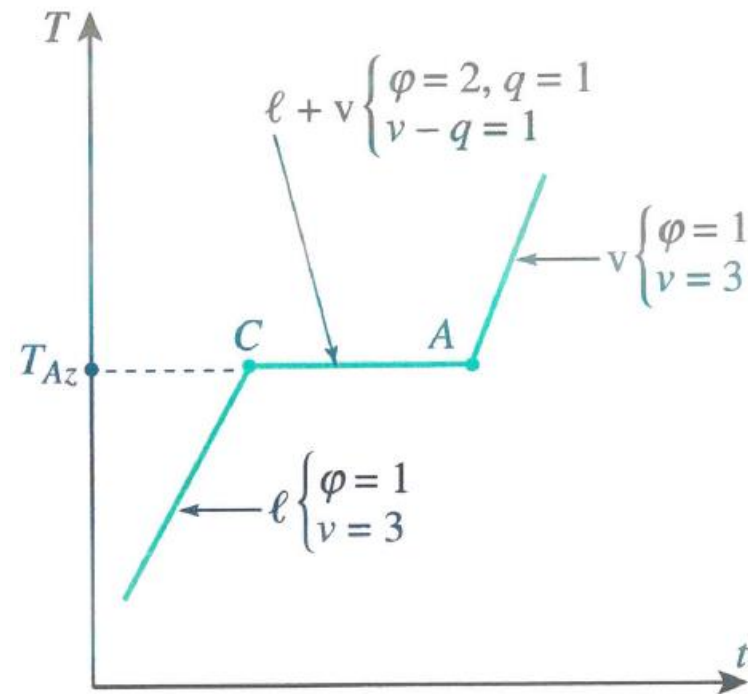
Mélange binaire $B_1 - B_2$



Courbes d'analyse thermique



Mélange binaire $B_1 - B_2$ avec azéotrope



Sous P fixée, un azéotrope bout à température cste pour donner une vapeur de même composition.

La courbe d'analyse thermique ressemble à celle du corps pur, mais pour l'azéotrope, sa composition dépend de P (ou T) fixée.

Théorème des moments

→ Permet de calculer en un point M du diag. les proportions entre les 2 phases.

n : quantité de matière totale en M

$$n = n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}}$$

Bilan de matière sur A_2 :

$$x_2 \cdot n = x_2 \cdot (n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}}) = x_2^{\text{liq}} \cdot n_{\text{liq}} + x_2^{\text{vap}} \cdot n_{\text{vap}}$$

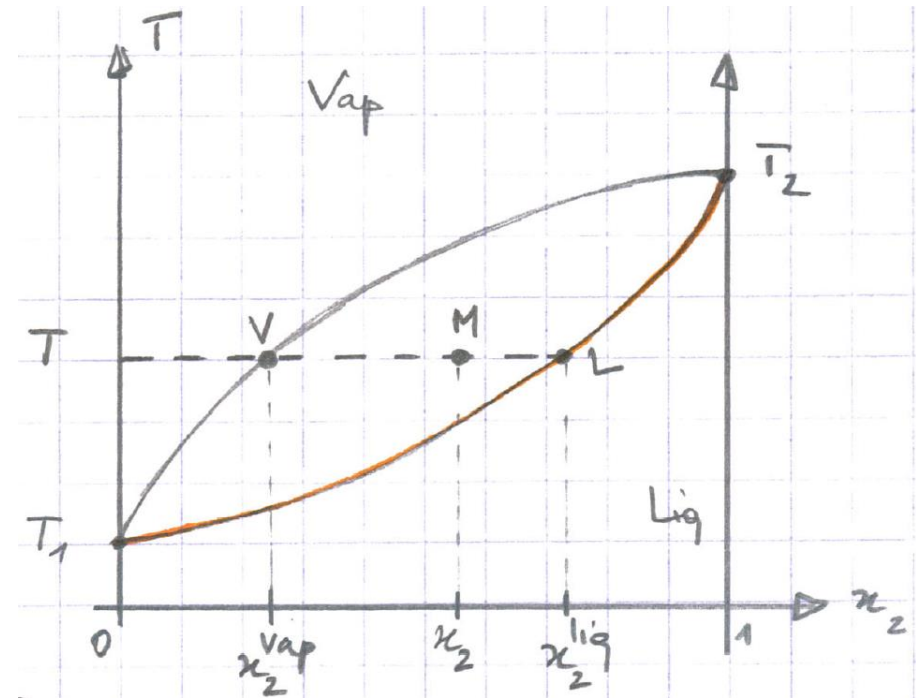
$$\Rightarrow n_{\text{vap}}(x_2 - x_2^{\text{vap}}) = n_{\text{liq}}(x_2^{\text{liq}} - x_2)$$

$$\Rightarrow n_{\text{vap}} VM = n_{\text{liq}} ML$$

$$\text{ou } \frac{n_{\text{vap}}}{n_{\text{liq}}} = \frac{ML}{VM}$$

$$\Rightarrow \frac{n}{n_{\text{liq}}} = 1 + \frac{n_{\text{vap}}}{n_{\text{liq}}} = \frac{VM}{VM} + \frac{ML}{VM} = \frac{VL}{VM}$$

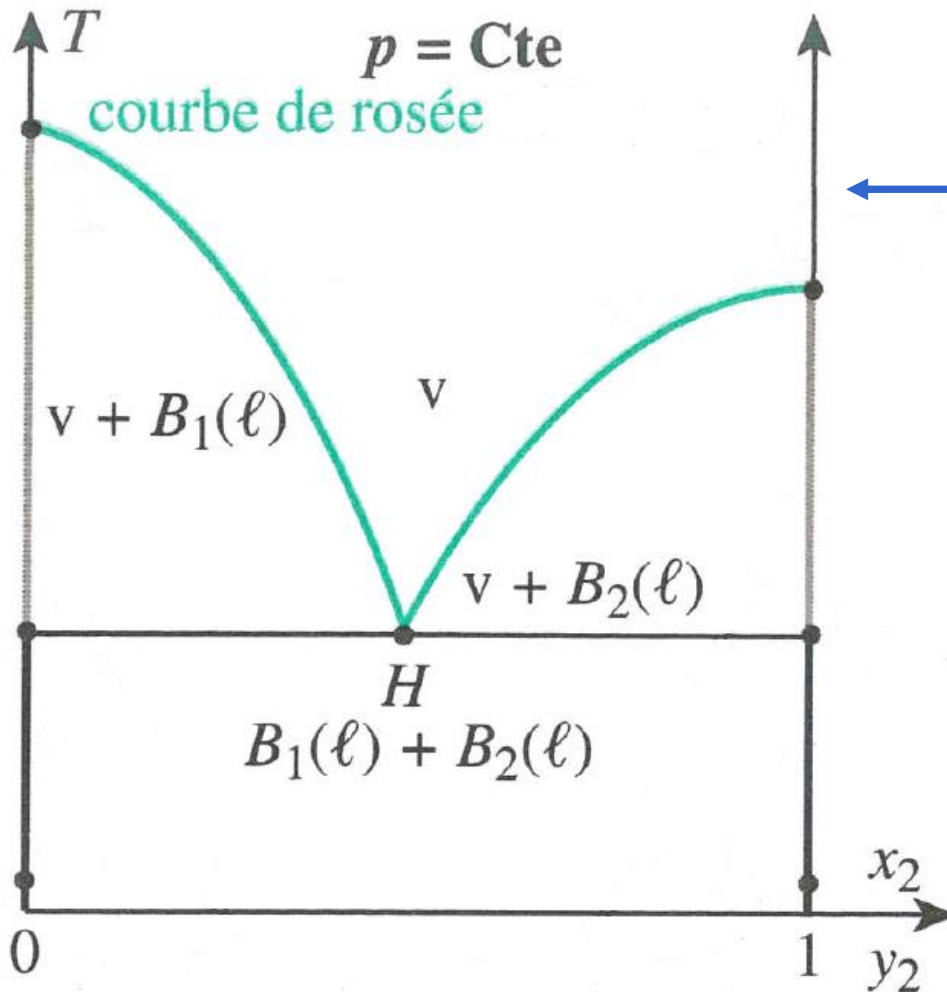
$$\Rightarrow \boxed{\frac{n_{\text{liq}}}{n} = \frac{VM}{VL}} \text{ et } \boxed{\frac{n_{\text{vap}}}{n} = \frac{ML}{VL}}$$



Rq : si diagramme en fonction de w_2 (fraction massique)

→ théorème des moments à appliquer avec les masses m_{liq} , m_{vap} et m .

4/ Diag. liquides non miscibles - vapeur



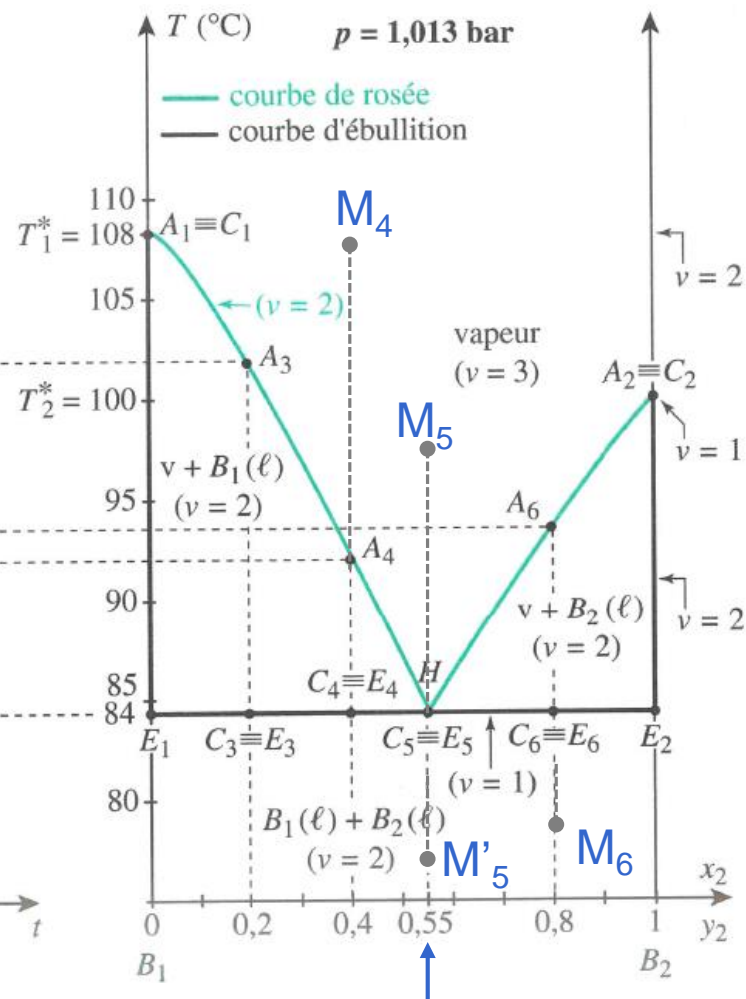
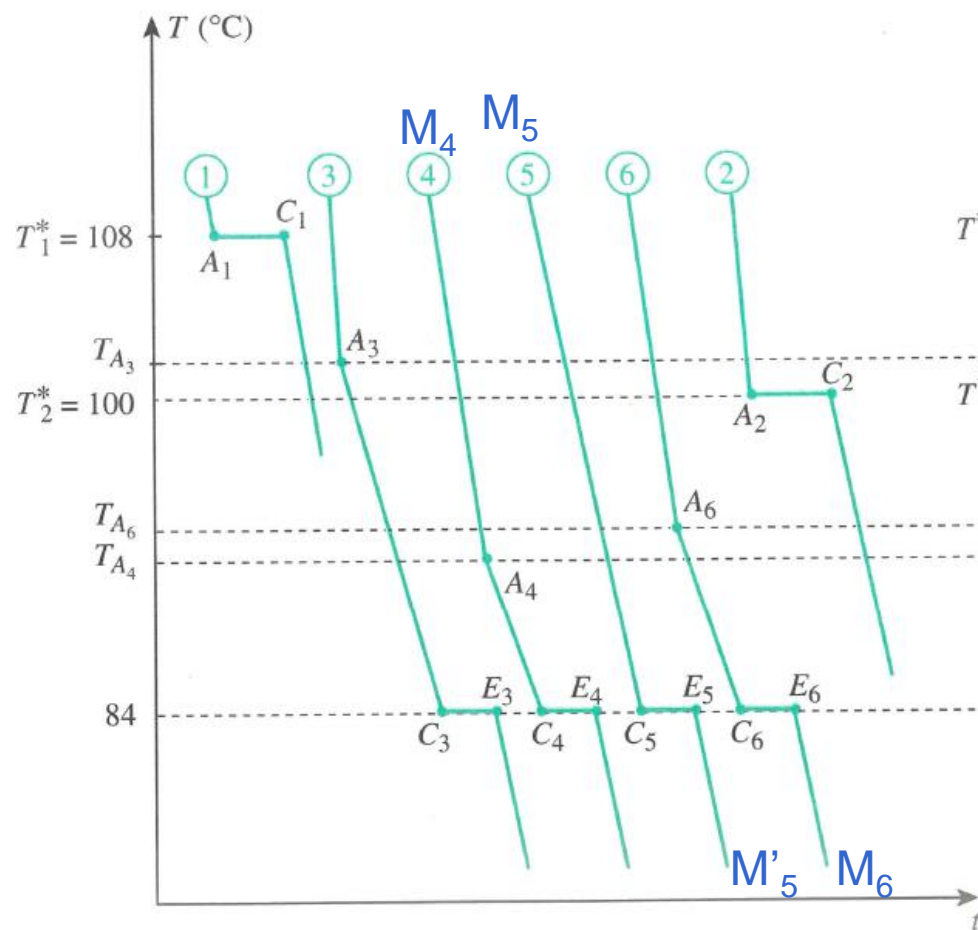
Mélange binaire $B_1 - B_2$ où les 2 liquides sont non miscibles et en équilibre avec la vapeur sous P cste.

H : point hétéroazéotropique

Droite horizontale passant par H : hétéroazéotrope.

Courbes d'analyse thermique

Mélange binaire $B_1 - B_2$



Lorsqu'on refroidit le mélange du point M_5 au point M'_5 , on garde la même composition, celle de l'hétéroazéotrope.

B- Equilibres solide-liquide

Equilibre physique de 2 corps purs A_1 et A_2 répartis entre 2 phases au moins :

- 2 liquides miscibles totalement = 1 phase liquide

- ou liquides partiellement miscibles → présence d'une courbe de
démixtion

- 2 solides miscibles = 1 phase solide (solution solide ou réelle)

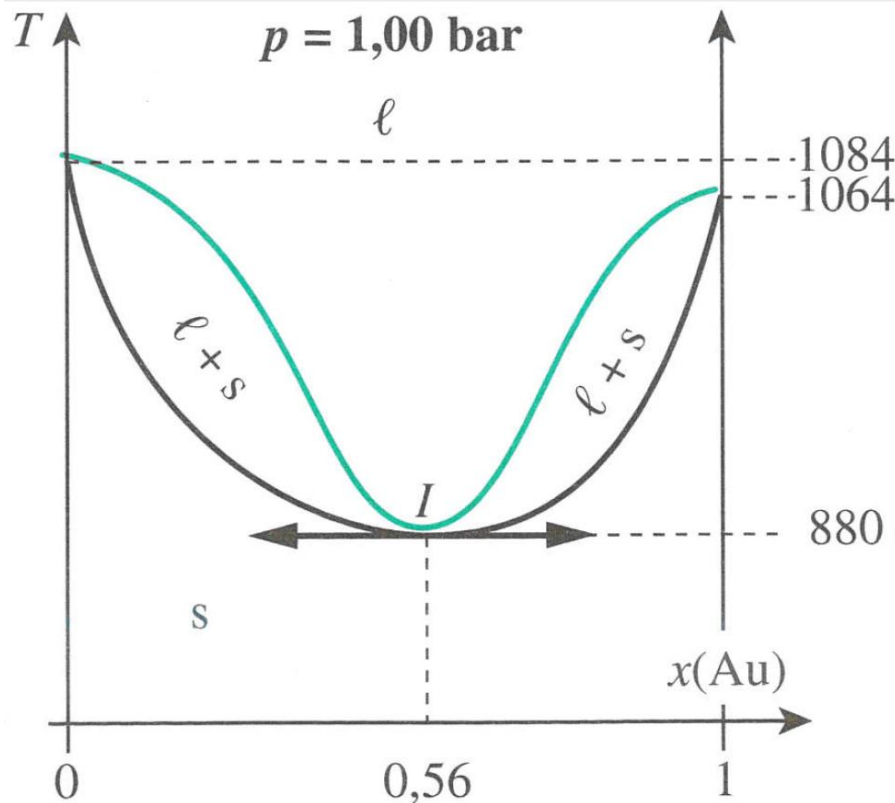
- ou solides non miscibles = 2 phases solides (avec ou pas présence
d'un composé défini)

Remarque :

L'influence de P sur une phase condensée étant négligeable, l'étude isobare dépend peu de P et l'étude isotherme est inutile.

1/ Binaires solides miscibles - liquide

Mélange binaire A_1 (Cu) – A_2 (Au)



Cas des solutions réelles :

Solidus et liquidus peuvent présenter un minimum \rightarrow point indifférent I

(le diag. avec maximum est très rare)

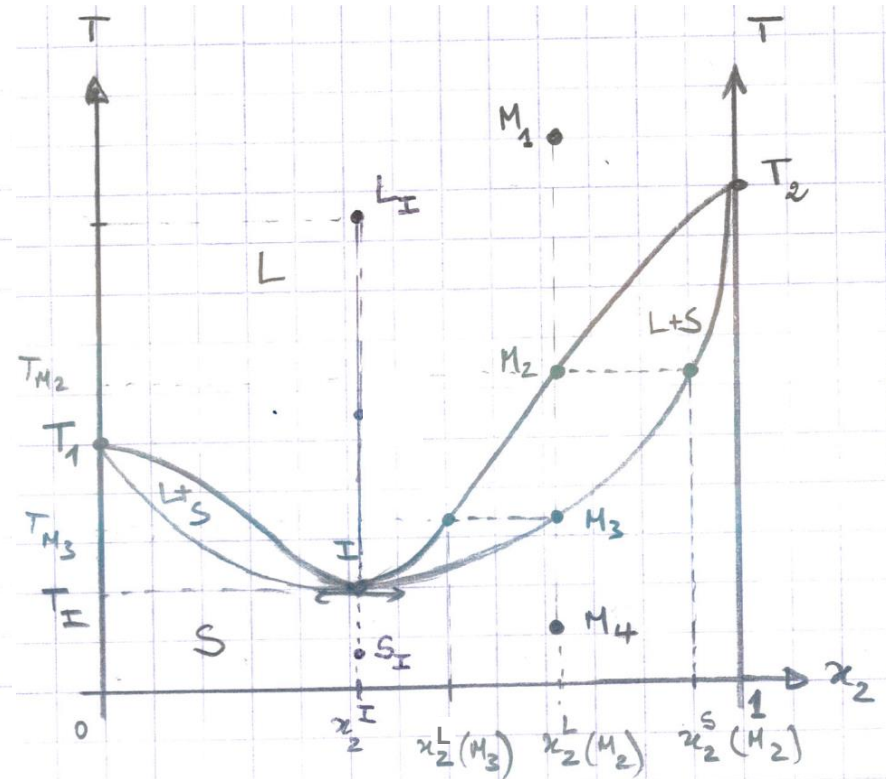
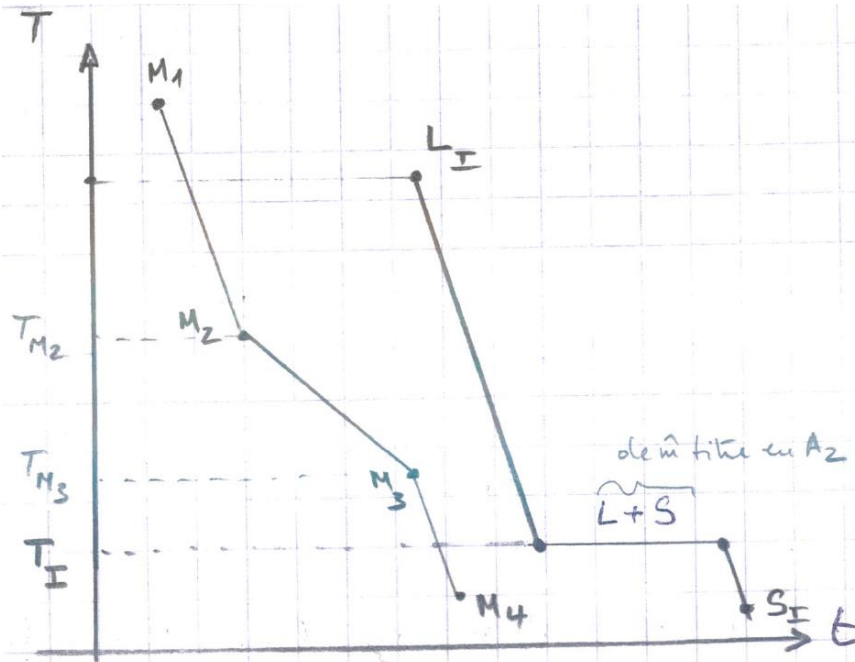
Un solide ayant la composition du point indifférent fond en donnant un liquide de même composition.

Aspect microscopique : ce cas correspond au cas de 2 métaux cristallisant dans le même système cristallin mais dont les rayons atomiques sont différents.

Lorsque les rayons des atomes sont voisins (cas Cu-Ag ou Ag-Au), la solution solide est idéale. Dans le cas Cu-Au, on s'éloigne de ce modèle ce qui conduit au diag. avec minimum.

Courbes d'analyse thermique

Mélange binaire $A_1 - A_2$

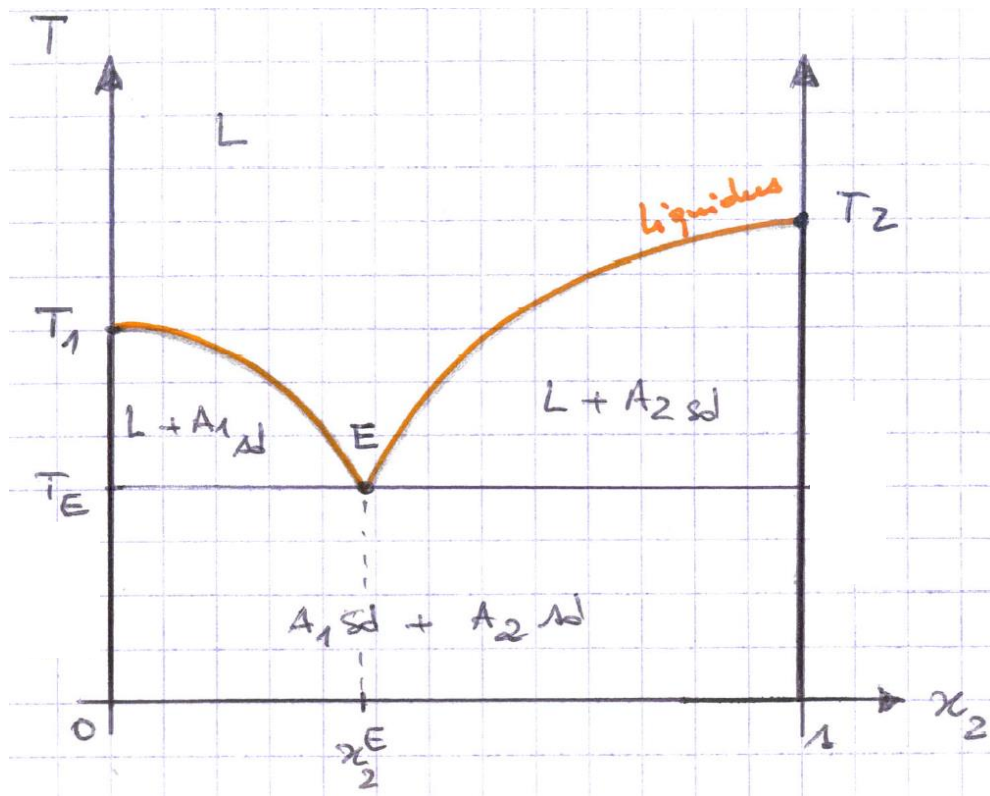


Refroidissement de la solution liq à partir de M_1 :

- En M_2 , la cristallisation commence et on obtient du solide de composition $x_2^S(M_2)$ en A_2 (plus riche en A_2 que le liq. de départ).
- La solidification étant exothermique, le refroidissement est plus faible et la courbe d'analyse thermique $T=f(t)$ présente un changement de pente en M_2 .
- La cristallisation se poursuit jusqu'au point M_3 .
- Au-delà de M_3 , le système redevient monophasique et le refroidissement redevient plus rapide.

2/ Binaires solides non miscibles - liquide

L'insolubilité à l'état solide de A_1 et A_2 provient d'une trop grande différence entre les caractéristiques géométriques et électroniques des 2 constituants.



E : Eutectique (point anguleux)

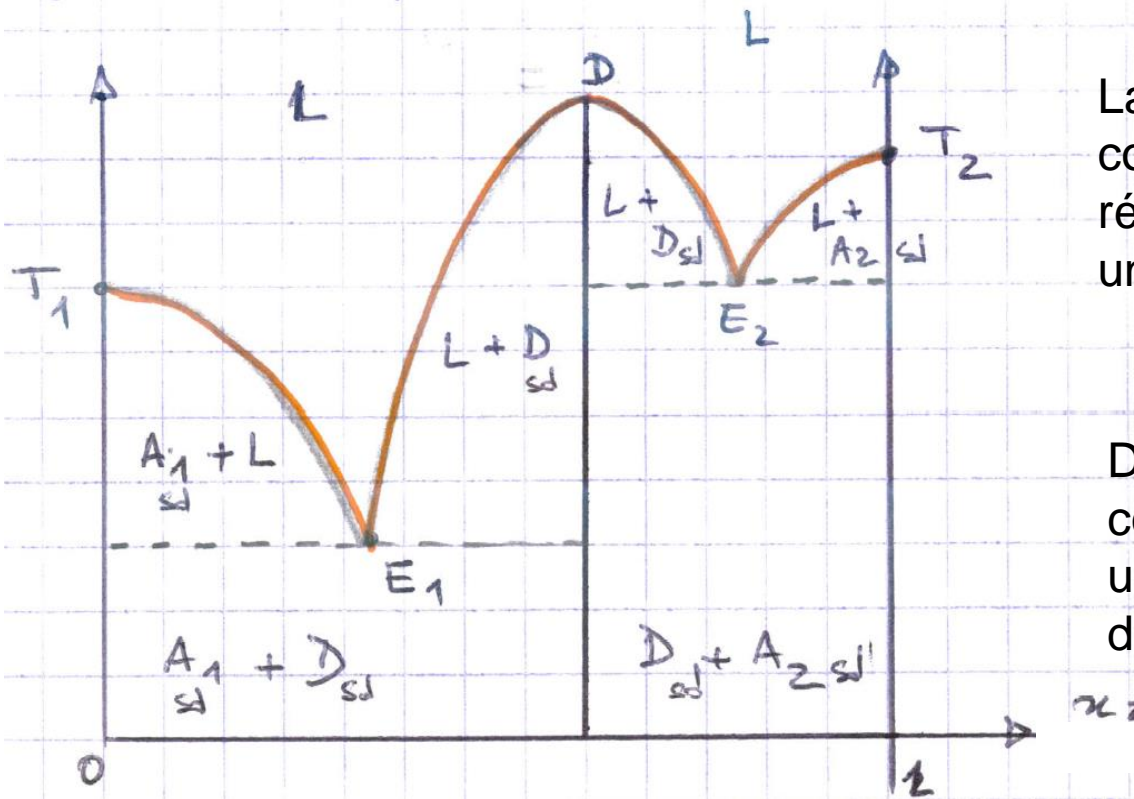
→ 3 phases en équilibre L , $A_{1\text{sd}}$ et $A_{2\text{sd}}$

Exp : binaire Bi – Cd

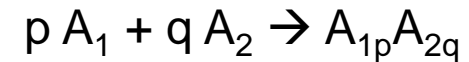
benzène - naphthalène

2/ Binaires solides non miscibles - liquide

Diagramme avec composé défini D, de formule $A_{1p}A_{2q}$



La formation du composé défini correspond à une véritable réaction chimique (ce n'est pas une simple condensation) :



D ($A_{1p}A_{2q}$) se comporte comme un corps pur \rightarrow le diag correspond à une sorte de juxtaposition de 2 diag. simples

Point D = **point de fusion congruent** (le solide se comporte comme un solide pur fondant en un liquide de même composition).

3/ Aspect théorique : étude du liquidus

On cherche $T = f(x_2^{liq})$: équation du liquidus dans le cas où les solides sont non miscibles.

Partie T_1E : équilibre entre A_1^{liq} et A_1^{sd}

$$\Rightarrow \mu_1^{liq} = \mu_1^{sd}$$

Or, solides purs : $\mu_1^{sd} = \mu_1^{\circ sd}$ ($a_1^{sd} = 1$)

et $\mu_1^{liq} = \mu_1^{\circ liq} + RT \ln(a_1^{liq})$

a_1^{liq} : activité de A_1 dans la phase liquide

Si la solution est idéale : $a_1^{liq} = x_1^{liq}$

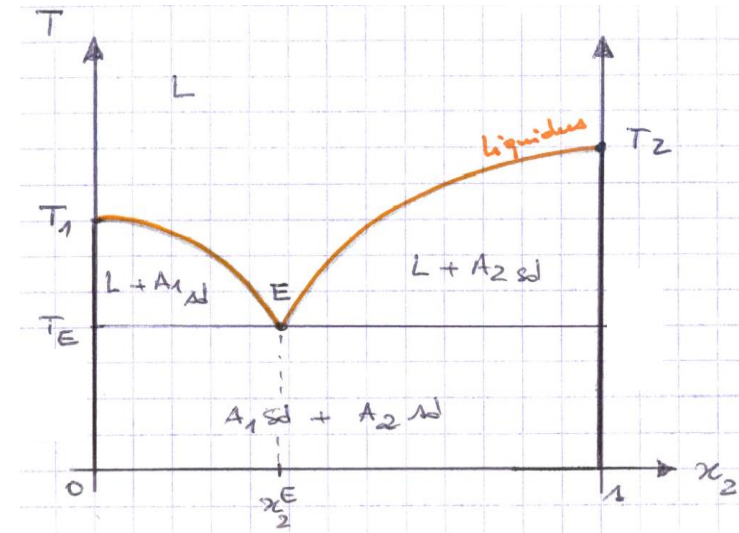
$$\Rightarrow \mu_1^{\circ liq} + RT \ln(a_1^{liq}) = \mu_1^{\circ sd}$$

$$\Rightarrow (\mu_1^{\circ liq} - \mu_1^{\circ sd})/T = -R \ln(a_1^{liq})$$

$$\Rightarrow R d(\ln(a_1^{liq})) = -d((\mu_1^{\circ liq} - \mu_1^{\circ sd})/T) = ((H_1^{\circ liq} - H_1^{\circ sd})/T^2)dT \quad (\text{Gibbs-Helmoltz})$$

Or, $H_1^{\circ liq} - H_1^{\circ sd} = \Delta H_{1fusion}^{\circ}$ enthalpie molaire de fusion

$$\Rightarrow d \left(\ln(a_1^{liq}) \right) = \frac{\Delta H_{1fusion}^{\circ}}{RT^2} dT$$



3/ Aspect théorique : étude du liquidus

$$\Rightarrow d \left(\text{Ln}(a_1^{liq}) \right) = \frac{\Delta H_{1fusion}^o}{RT^2} dT$$

On intègre en considérant l'enthalpie de fusion comme indépendante de T :

$$\text{Ln}(a_1^{liq}) = \frac{\Delta H_{1fusion}^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

pour T_1 , $a_1^{liq} = 1$ et pour T, $a_1^{liq} = \gamma_1 x_1^{liq}$

$$\text{Ln}(\gamma_1 x_1^{liq}) = \frac{\Delta H_{1fusion}^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) = \text{Ln}(\gamma_1 (1 - x_2^{liq}))$$

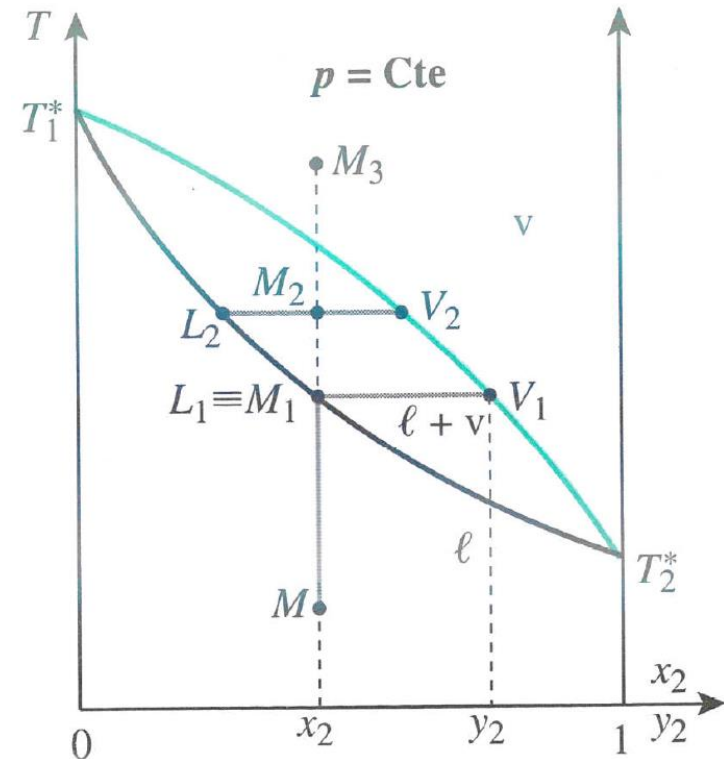
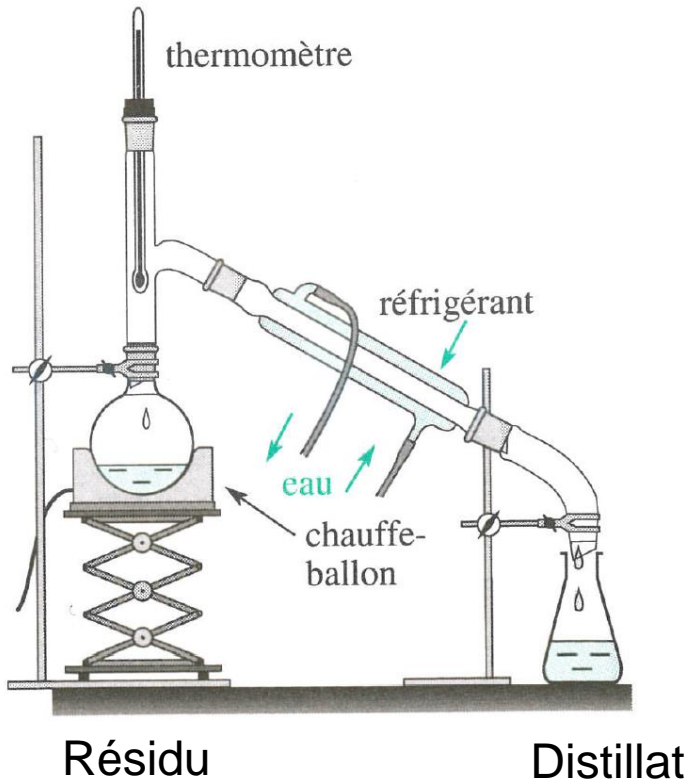
(la lecture de T pour une valeur connue de x_2^{liq} permet d'accéder à γ_1 et donc à a_1^{liq})

Partie T₂E : même chose

$$\text{Ln}(a_2^{liq}) = \frac{\Delta H_{2fusion}^o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right)$$

C- Application : la distillation

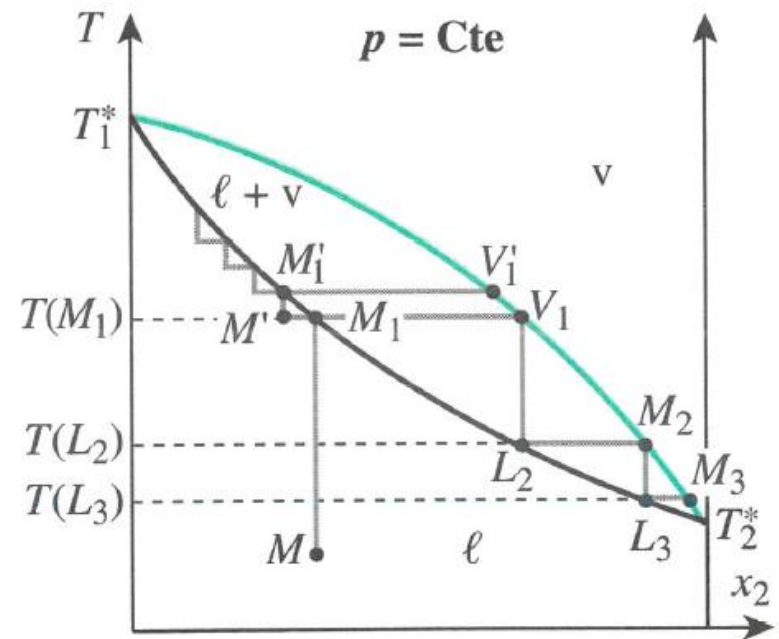
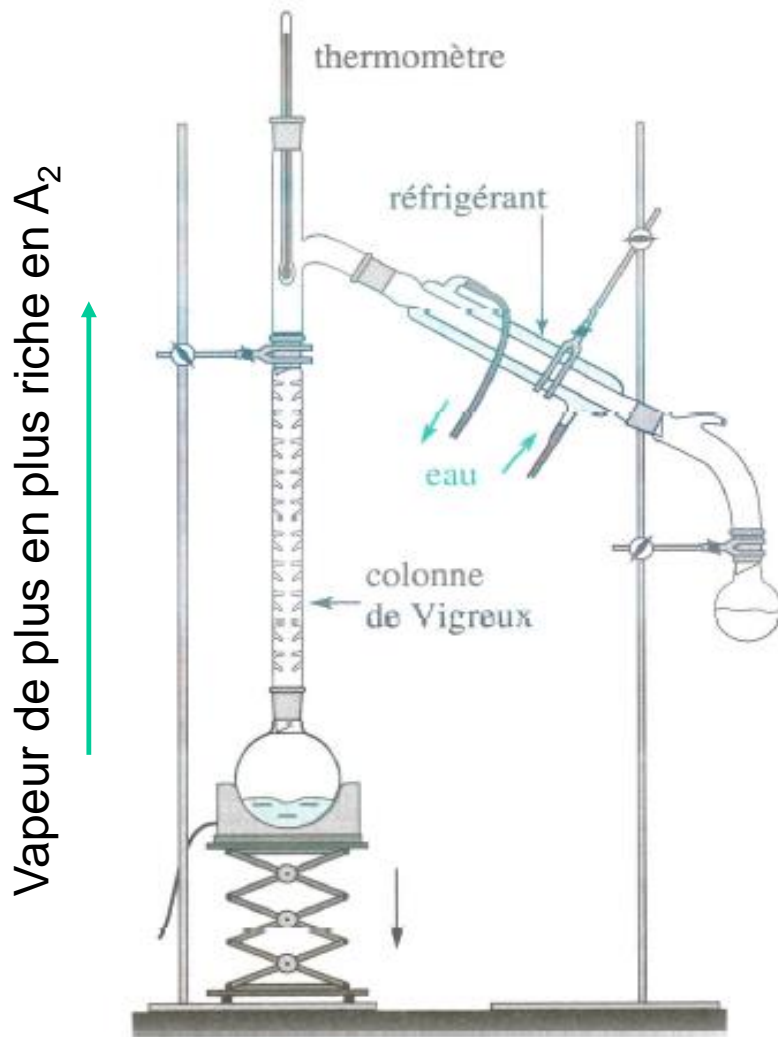
Distillation simple



Plus riche que le mélange de départ en élément le plus volatil (ici A_2)

Distillation fractionnée

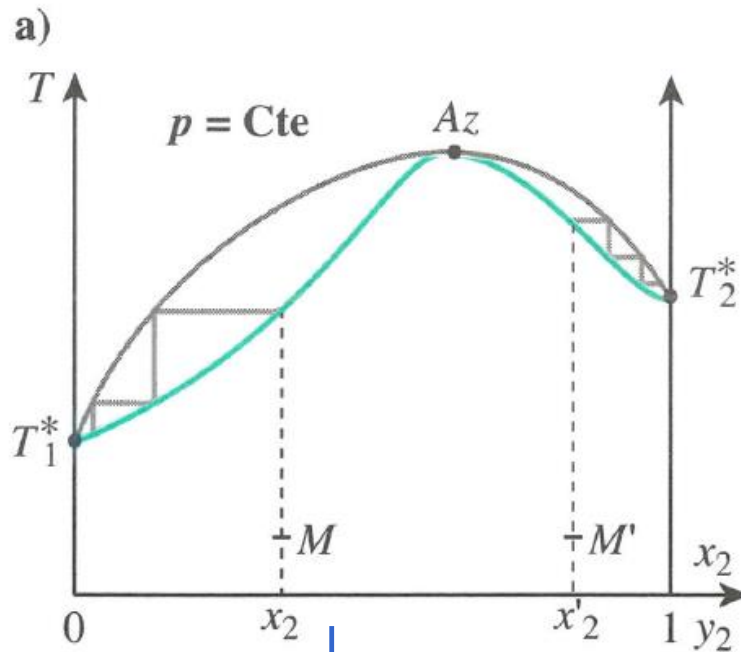
Distillation fractionnée



Si l'efficacité de la colonne le permet (plateaux théoriques), en fin de distillation :
distillat = A₂ pur et résidu = A₁ pur (ou mélange enrichi en A₁)

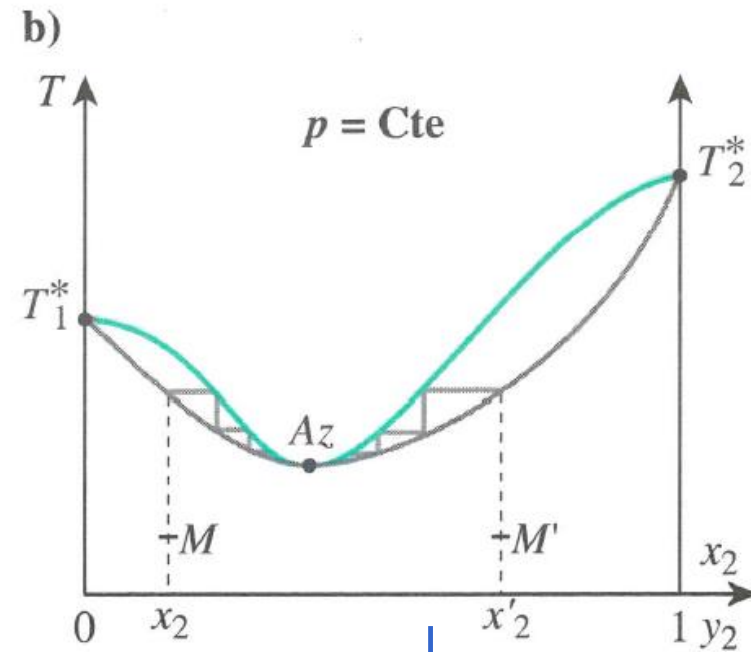
Distillation fractionnée

Cas des mélanges binaires avec azéotrope



Résidu = mélange azéotrope

Distillat = A_2 pur ou A_1 pur mais non récupéré entièrement puisqu'il en reste dans le résidu (ballon).



Distillat = mélange azéotrope

Résidu = A_2 pur ou A_1 pur mais non récupéré entièrement puisqu'il en reste dans le distillat.