

Diagrammes de phases

isobare (T-composition)
et isotherme (P-composition)

des Systèmes binaires

Marie-Paule Bassez

<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb>

PLAN

1. La règle des phases
2. Composition d'un mélange
3. Système binaire isobare liquide-liquide
4. Système binaire isobare liquide-vapeur
5. Système binaire isotherme liquide-vapeur
6. Système binaire isobare liquide-solide

1. La règle des phases

- Une **phase** est une région de la matière en tout point uniforme par sa composition chimique et par son état physique.
- Un **constituant** d'un système est une espèce chimique (ions ou molécules) présente dans le système.
- Le nombre de **constituants indépendants C** d'un système est le nombre de constituants chimiquement indépendants nécessaires pour définir la composition de toutes les phases présentes dans le système.
- La **variance v** d'un système est le nombre de variables qui peuvent être modifiées indépendamment sans changer le **nombre de phases P** et en conservant le système dans son état d'équilibre thermodynamique.

Willard Gibbs (1839-1903), en 1878 a établi la **règle des phases**:

$$v = C - P + 2$$

Ex: de l'eau pure en ébullition: $C = 1$: un seul constituant; $P = 2$: phases liquide et vapeur; donc $v = 1$. C'est un système monovariant. Une seule variable, T ou Pression peut changer en laissant le système eau liq / eau vap à l'équilibre.

2. Composition d'un mélange

- **fraction molaire** x_i du constituant i : $x_i = n_i / n_t$ (aussi exprimée y_i)
 n_i = quantité de matière du constituant i , en mol
 n_t = quantité de matière totale, de tous les constituants
- **fraction massique** y_i : $y_i = m_i / m_t$ (m= masse) (aussi exprimée x_i)
- **pression partielle** P_i : $P_i = x_i \cdot P$
 x_i = fraction molaire du constituant i dans le mélange gazeux
 P = pression totale de tous les constituants

3. Système binaire isobare liquide-liquide

cas de **2 constituants liquides partiellement miscibles**

(qui ne se mélangent pas en toutes proportions à toutes les températures
= processus de démixtion représenté à l'intérieur de la courbe).

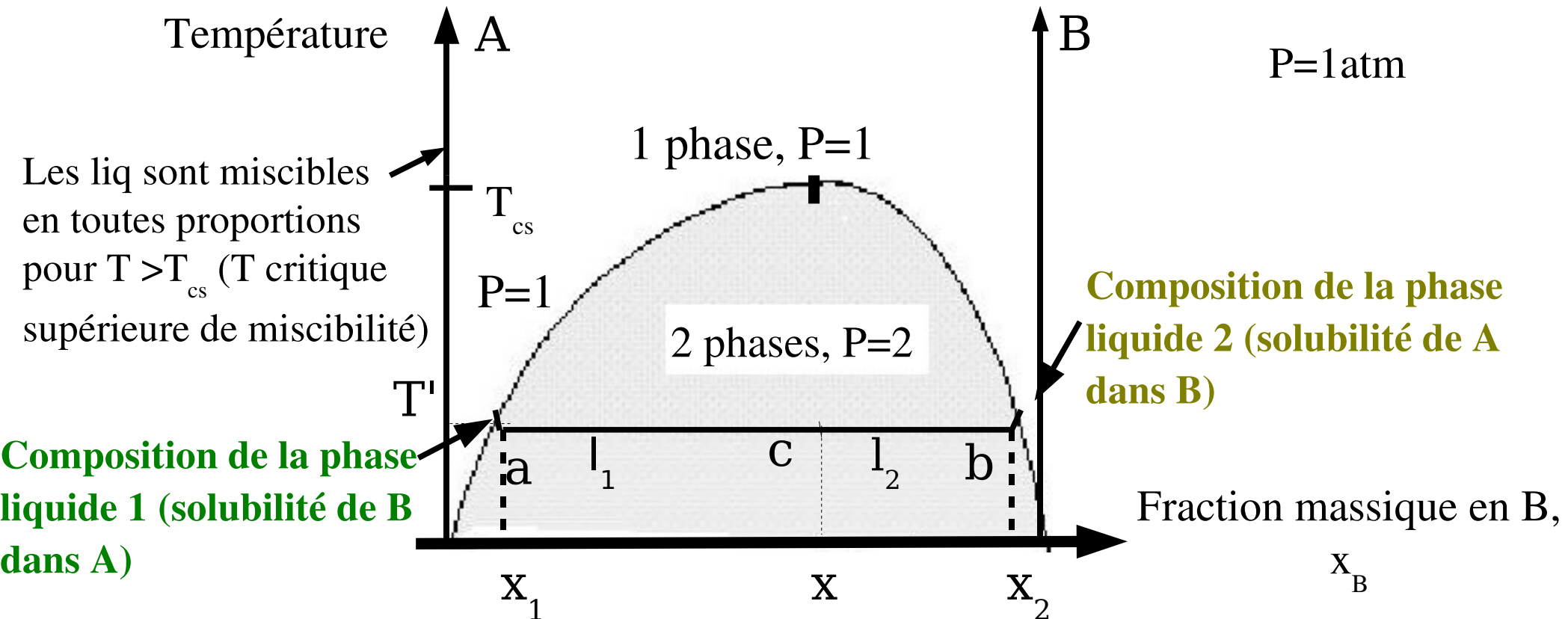


Fig. Diagramme isobare température-composition d'un mélange de deux liquides partiellement miscibles ou **courbe de démixtion**

Cette courbe de solubilité indique la composition en B des 2 phases liquides en équilibre
(Rem.: à une pression différente, cette courbe expérimentale est différente)

Règle des moments chimiques

Soit un liquide B ajouté à un liquide A, à P cte et à une température T'. B commence par se dissoudre entièrement. Il existe une seule phase. Au point a la solubilité de B est atteinte, B ne se dissout plus dans A et des additions supplémentaires induisent la formation d'une 2ème phase liquide. Pour la composition c, de fraction massique x en B il existe deux phases en équilibre de composition a et b. Au point b, A se dissout dans B pour redonner une seule phase. La règle des moments chimiques donne la composition de ce système biphasé:

En c, le système a une masse totale m et une fraction massique x en B.

- Les 2 phases qui se séparent ont des masses: m_1 et m_2

Loi de conservation de la masse: $m = m_1 + m_2$

- Les 2 phases ont des fractions massiques en B: x_1 et x_2

Le constituant B se trouve dans la phase de masse m_1 avec la fraction massique x_1 et dans la phase de masse m_2 avec la fraction massique x_2 .

Loi de conservation du constituant B: $xm = x_1 m_1 + x_2 m_2$

- Donc: $x(m_1 + m_2) = x_1 m_1 + x_2 m_2$ et $m_1(x - x_1) + m_2(x - x_2) = 0$
 $m_1 / m_2 = (x_2 - x) / (x - x_1) = bc / ca$ ou $m_1 \cdot ca = m_2 \cdot bc$ ou $m_1 \cdot l_1 = m_2 \cdot l_2$

$$m_1 \cdot l_1 = m_2 \cdot l_2$$

Les masses relatives des 2 phases sont proportionnelles aux longueurs des 2 segments de droite $ca = l_1$ et $cb = l_2$

- Dans le cas où la composition est indiquée en quantité de matière (mol):

$$n_1 \cdot l_1 = n_2 \cdot l_2$$

quantité de matière dans la phase 1 $\cdot l_1 =$ quantité de matière dans la phase 2 $\cdot l_2$

ex: Diagramme de phases liq-liq du mélange hexane-nitrobenzène

(inspiré de P. Atkins 2004, p205 et <http://www.esi.umontreal.ca/~badiaa/CHM1995/> équilibres-2)

50g d'hexane (0,58 mol C_6H_{14}) sont mélangés à 100g de nitrobenzène (0,81 mol $C_6H_5NO_2$) à 273K. Quelle est la composition des phases?

- La fraction molaire en nitrobenzène est:

$$x_N = 0,81 / (0,81 + 0,58) = 0,58$$

- Le point M ($x_N = 0,58$, 273K) est situé dans la région à 2 phases en équilibre.

- La ligne de composition horizontale coupe la courbe de démixtion ou frontière des phases en $x_N = 0,09$ et $x_N = 0,95$.

- Les quantités de matière de chaque phase sont données par la règle des moments: $n_1 \cdot l_1 = n_2 \cdot l_2$

$$n_1 / n_2 = l_2 / l_1 = (0,95 - 0,58) / (0,58 - 0,09) = 0,75 \quad \mathbf{n_1 = 0,75 \cdot n_2}$$

- avec $\mathbf{n_1 + n_2 = 1,39 \text{ mol}}$, $\mathbf{n_1(\text{tot}) = 0,60 \text{ mol}}$, $\mathbf{n_2(\text{t}) = 0,79 \text{ mol}}$

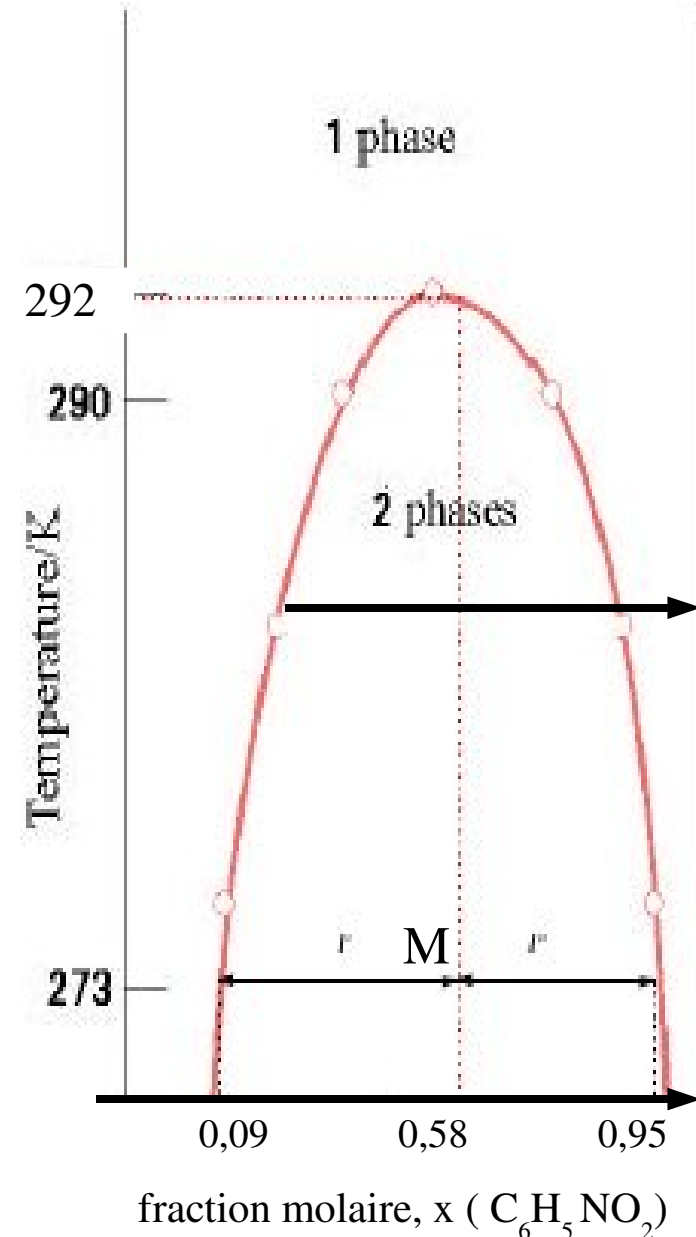
$$x_N = 0,09 = n_N / n_1,$$

donc dans la **phase 1** il y a $\mathbf{n_N = 0,054 \text{ mol}}$ de $C_6H_5NO_2$

$$x_N = 0,95 = n_N / n_2,$$

donc dans la **phase 2** il y a $\mathbf{n_N = 0,75 \text{ mol}}$ de $C_6H_5NO_2$

La phase liquide 1 riche en hexane est 0,75 fois moins abondante que la phase liquide 2 riche en nitrobenzène.



4. Système binaire isobare liquide-vapeur

cas de **2 constituants complètement miscibles**

Les **diagrammes binaires isobares** (à 2 constituants A et B), $T = f(\text{composition en fraction molaire ou massique})$, sont dessinés à partir des courbes de température obtenues en fonction du temps à $P \text{ cte}$, $T = f(t)$, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement.

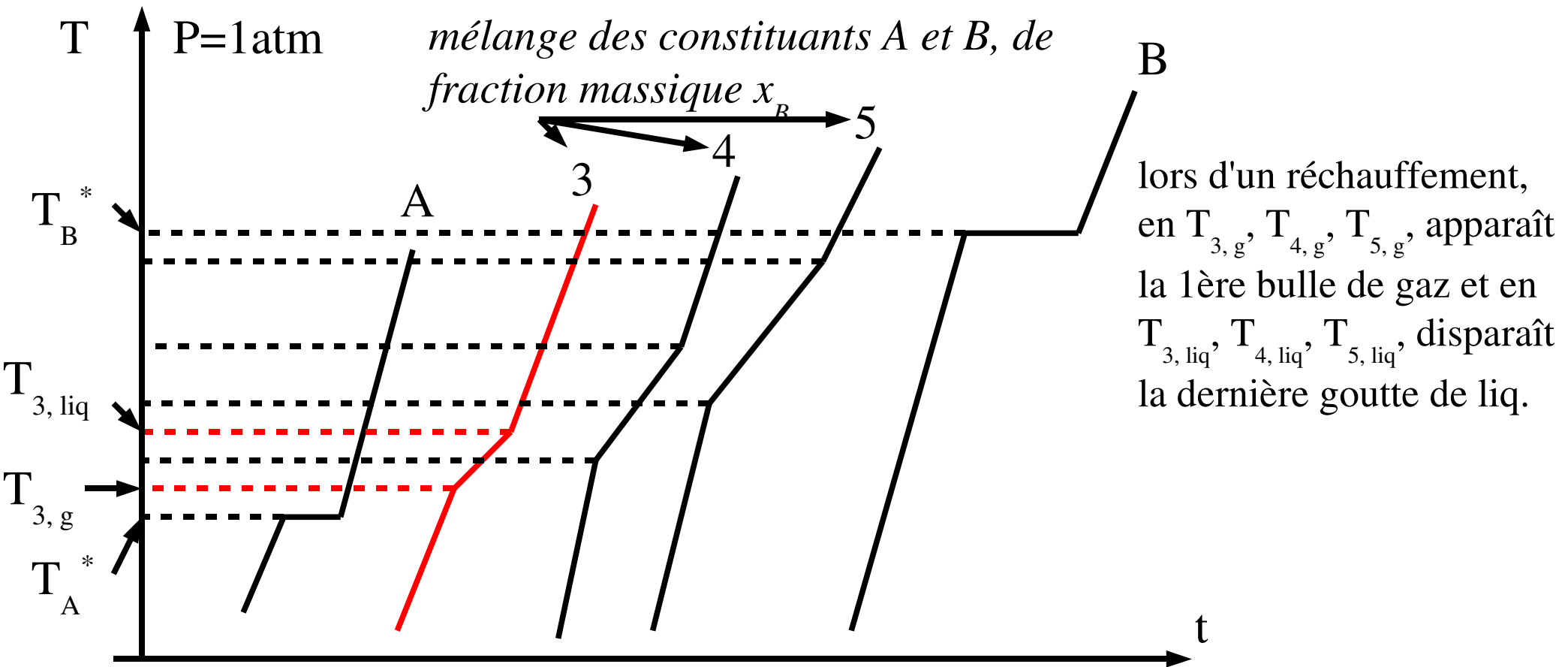


fig. Courbes d'analyse thermique

Les courbes d'analyse thermique montrent que: à pression constante,

- un corps pur change d'état (liq-gaz) à T cte
- un mélange binaire liquide passe de l'état liquide à l'état gazeux, à T non cte. Ces températures varient en fonction de la fraction massique. Elles dépendent de la composition du mélange.

Le diagramme binaire isobare température-composition d'un mélange de 2 liquides totalement miscibles est dessiné à partir des courbes d'analyse thermique: Les points $T_{3,g}$, $T_{4,g}$, $T_{5,g}$ et $T_{3,liq}$, $T_{4,liq}$, $T_{5,liq}$ sont reportés en fonction de la fraction massique (ou molaire) en B: x_B .

- L'ensemble des points $T_{3,g}$, $T_{4,g}$, $T_{5,g}$ forme la **courbe d'ébullition**. Elle indique la température d'ébullition commençante lors d'un chauffage et la température de fin de liquéfaction lors d'un refroidissement.
- L'ensemble des points $T_{3,liq}$, $T_{4,liq}$, $T_{5,liq}$ forme la **courbe de rosée**. Elle indique la température de fin d'ébullition lors d'un chauffage et la température de liquéfaction commençante lors d'un refroidissement.

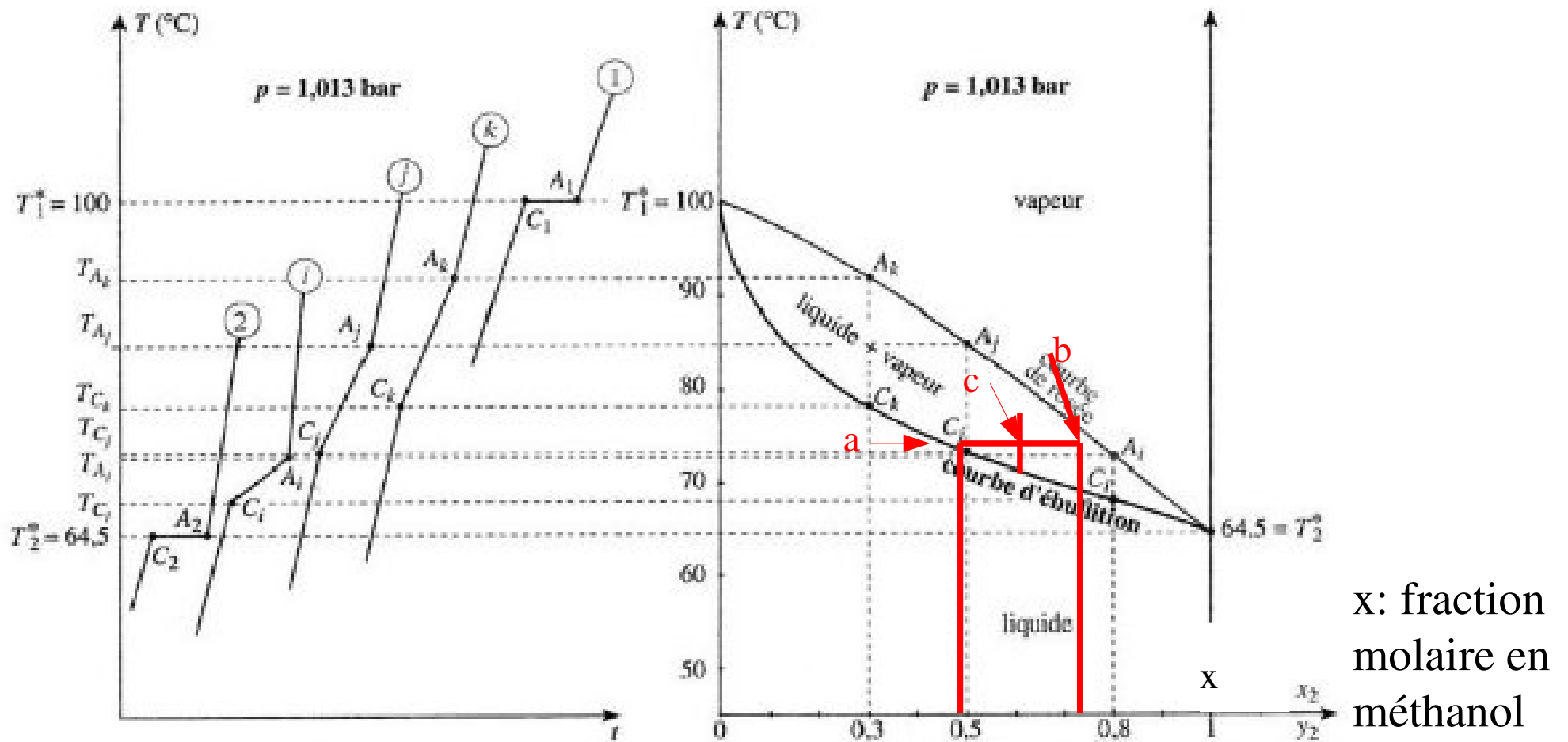


fig. Dessin du **diagramme binaire isobare du mélange eau-méthanol**

à partir des courbes d'analyse thermique

(*Thermodynamique chimique, A. Durupthy, HPrépa, 2A PC-PC*, 1996*

et <http://www.phduigou.com/diagramme liq-vap>)

$$n^{\text{liq}} \cdot ca = n^{\text{g}} \cdot bc$$

n^{liq} = quantité de matière totale en eau et méthanol (en mol) dans la phase liquide

n^{g} = quantité de matière totale en eau et méthanol (en mol) dans la phase vapeur

Le diagramme binaire isobare montre parfois un extremum et 2 fuseaux.
 Le mélange dont la composition correspond à l'extremum est appelé **azéotrope**.
C'est un mélange azéotropique.

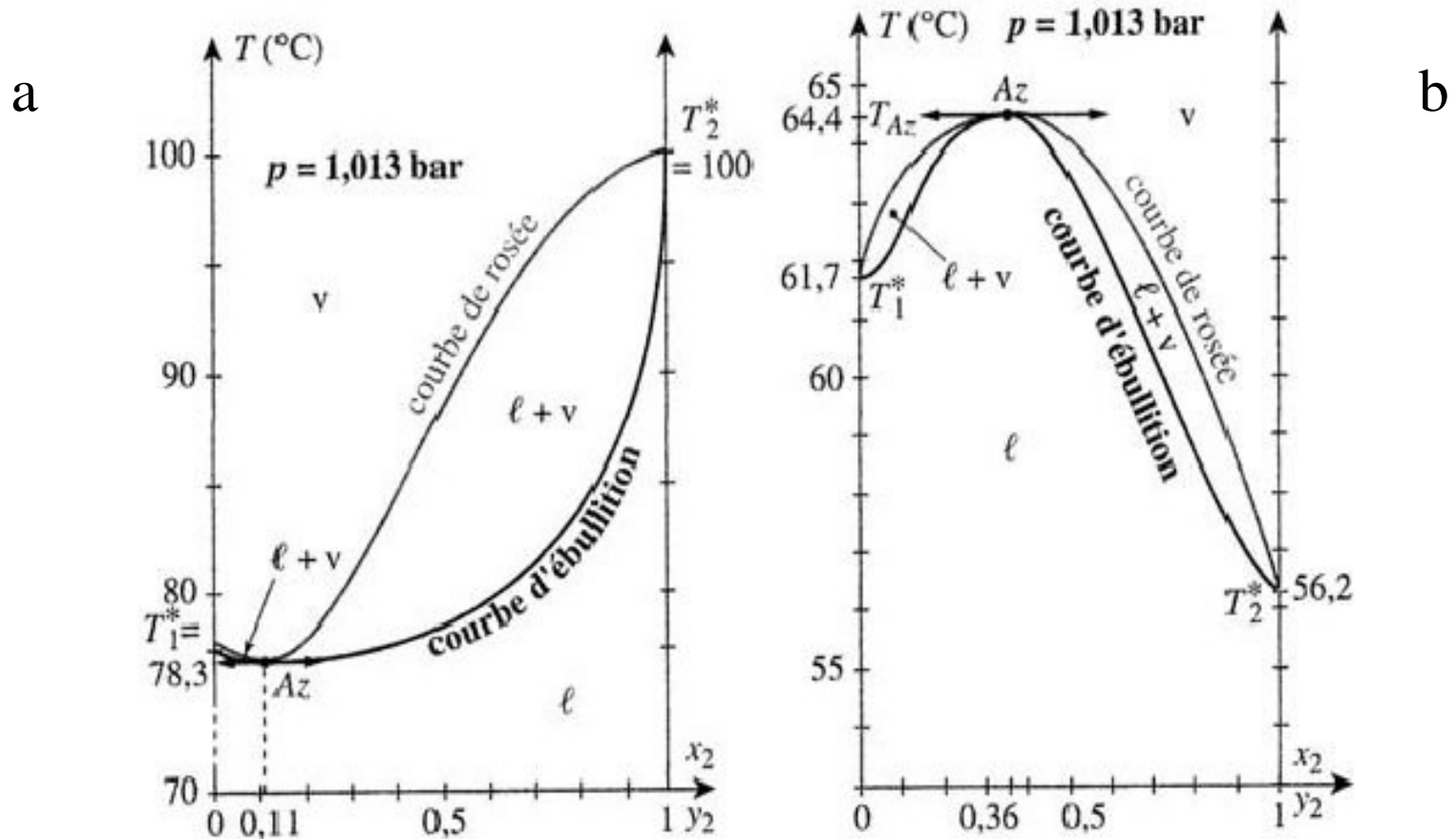


fig. Diagrammes binaires isobares

a) du mélange éthanol-eau (x = fraction molaire en eau)

b) du mélange chloroforme-acétone (x = fraction molaire en acétone)

(*Thermodynamique chimique, A. Durupthy, HPrépa, 2A PC-PC*, 1996*

et [http://www.phduigou.com/diagramme liq-vap](http://www.phduigou.com/diagramme_liq-vap))

5. Système binaire isotherme liquide-vapeur

5.1 Diagrammes binaires isothermes

Ces diagrammes, $P = f(\text{composition: fraction molaire ou massique})$, sont dessinés à partir des courbes de pression obtenues en fonction du temps, à T cte, lors d'une détente ou d'une compression.

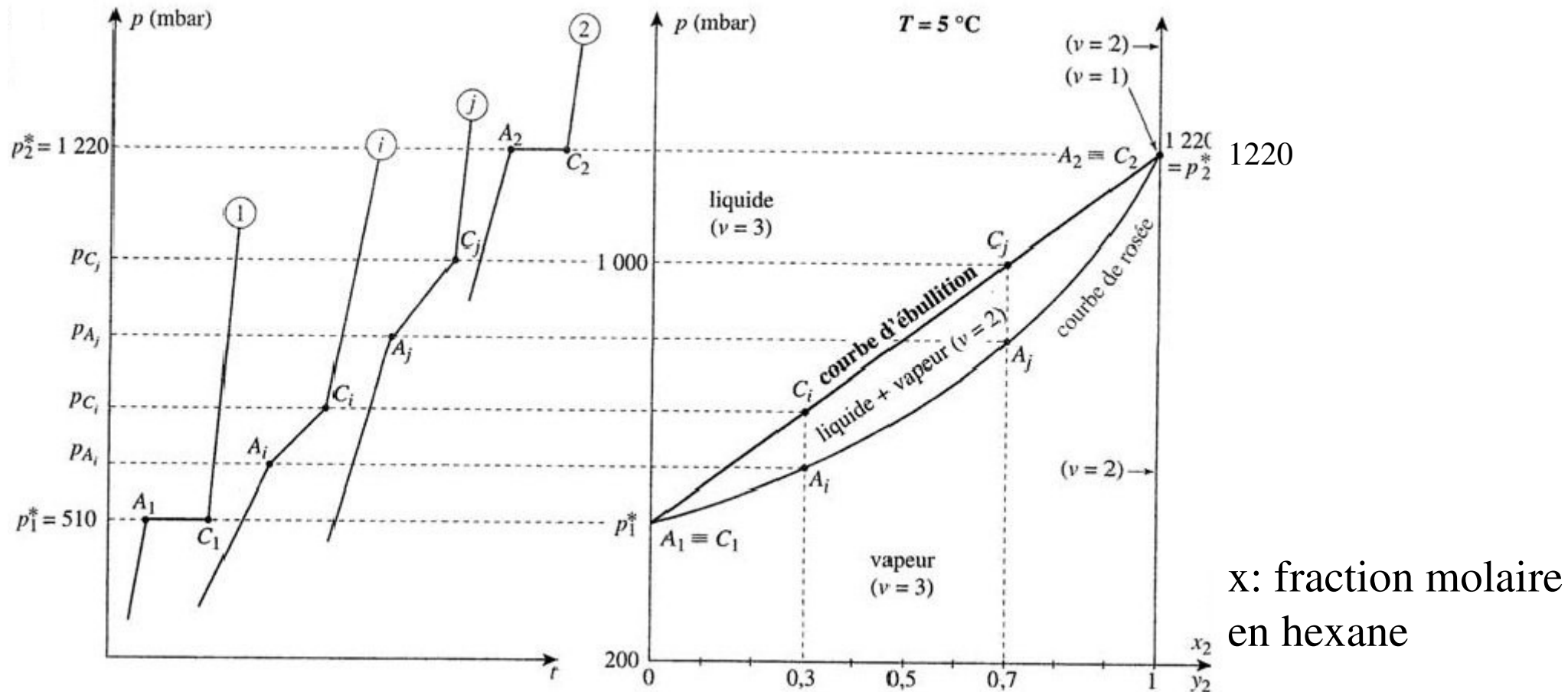


fig. **Diagramme binaire isotherme du mélange heptane-hexane à 5°C**

à partir des courbes d'analyse $P = f(t)$

(*Thermodynamique chimique, A. Durupthy, HPrépa, 2A PC-PC*, 1996*

et http://www.phduigou.com/diagramme_liq-vap)

- Les structures de l'heptane et de l'hexane sont semblables. **Le mélange a un comportement idéal** et la courbe d'ébullition du diagramme isotherme est une droite.
- Le mélange ammoniac-eau ne montre **pas de comportement idéal** et dans le diagramme binaire isotherme, la courbe d'ébullition n'est pas une droite et le fuseau n'est pas aussi étroit. (x = fraction molaire en eau).

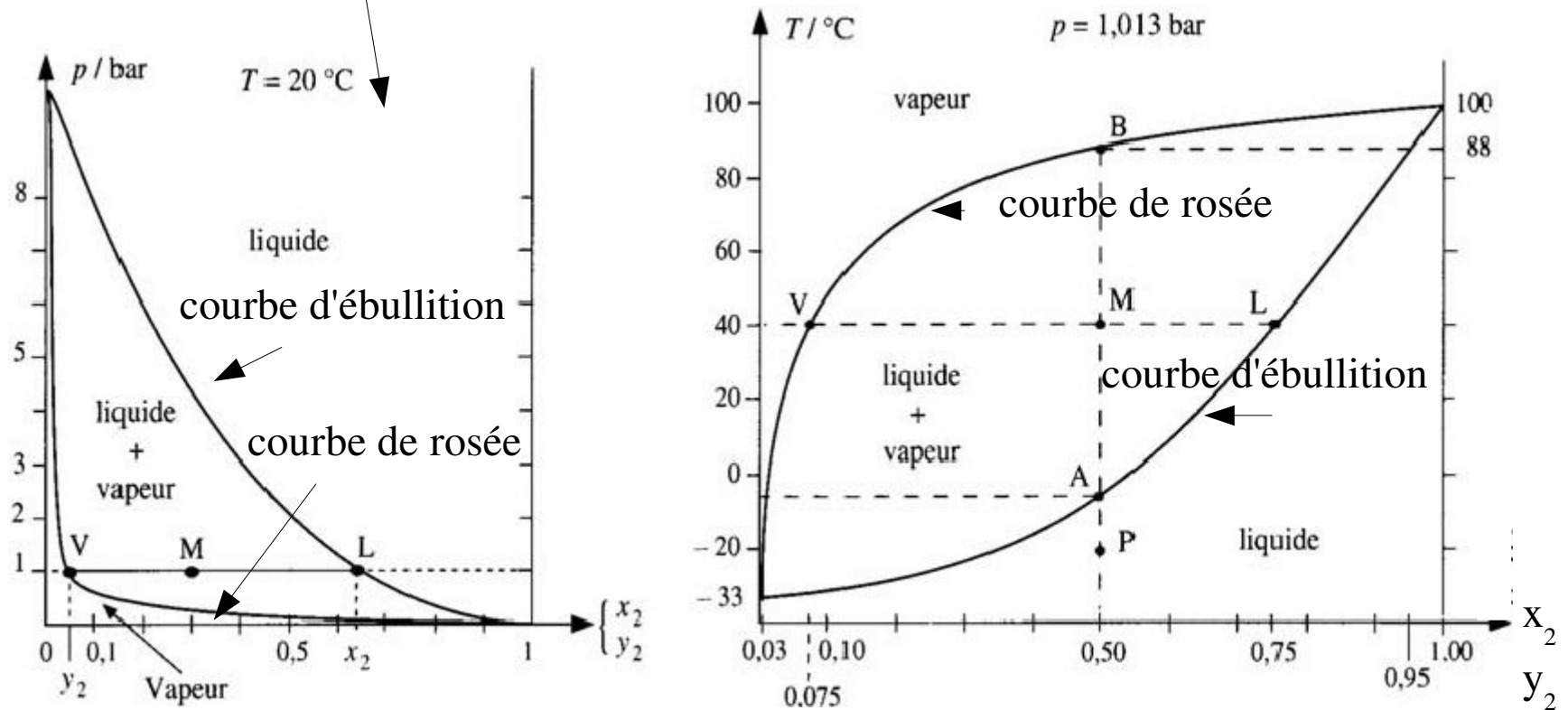


fig. diagrammes liquide-vapeur isotherme et isobare du mélange ammoniac-eau
 (Thermodynamique chimique, A. Durupthy, HPrépa, 2A PC-PC*, 1996
 et [http://www.phduigou.com/diagramme liq-vap](http://www.phduigou.com/diagramme_liq-vap))

5.2 Diagramme P_{vap} -composition de solutions idéales

Des molécules de taille identique, de structures semblables montrent des interactions comparables: benzène-toluène et CCl_4 - SiCl_4 sont des exemples de mélange binaire idéal.

x_A = fraction molaire de A dans la solution.

P_A = pression ou tension de vapeur partielle de A au dessus de la solution de fraction molaire x_A , c.a.d. pression de vap partielle en équilibre avec la solution.

P_A^* = pression de vapeur du constituant A pur.

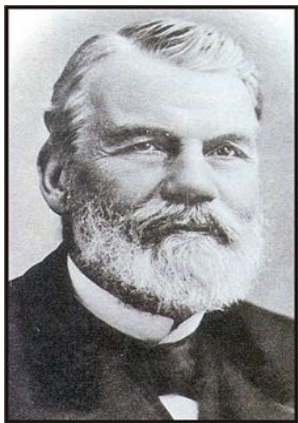
$$P_A = x_A \cdot P_A^* \quad \text{loi de Raoult}$$

$$P = P_A + P_B \quad \text{loi de Dalton}$$

P = pression de vapeur totale au dessus de la solution

P_A = pression partielle que le constituant A occuperait

s'il occupait seul le volume total = $n_A RT/V$



François Marie Raoult
1830-1901 français

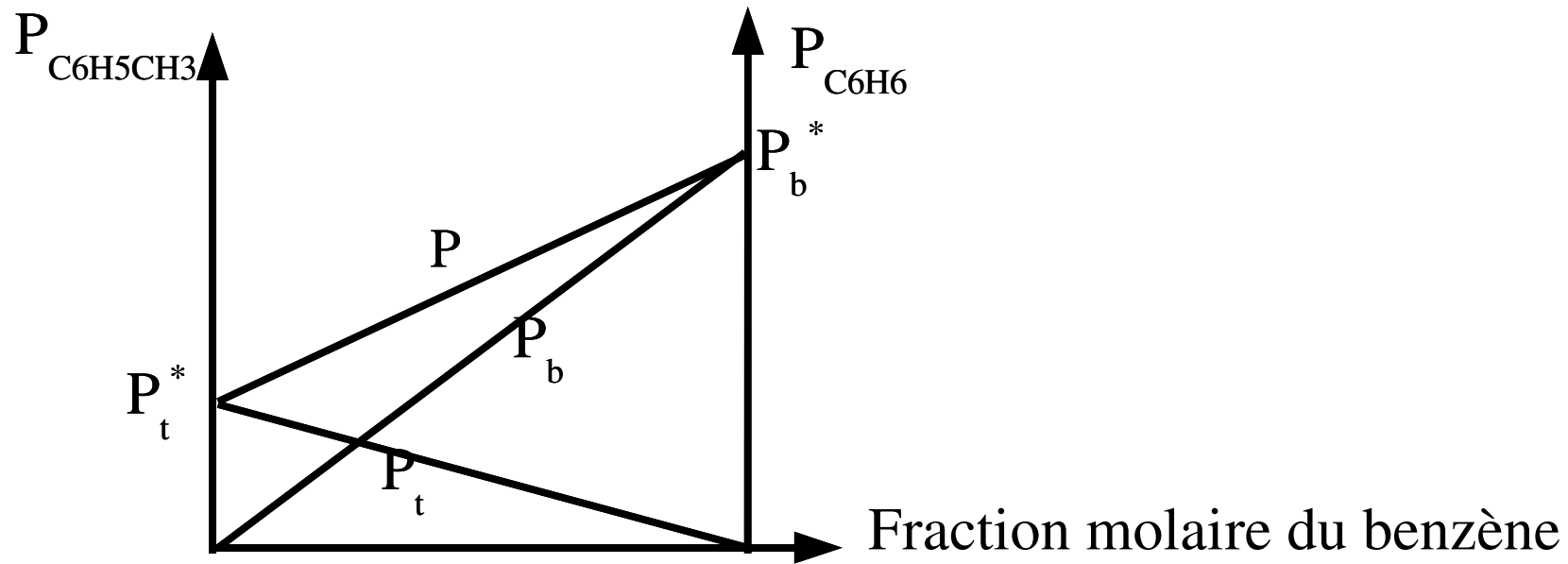


Fig: pression de vapeur des constituants et pression de vapeur totale P du système presque idéal benzène-toluène

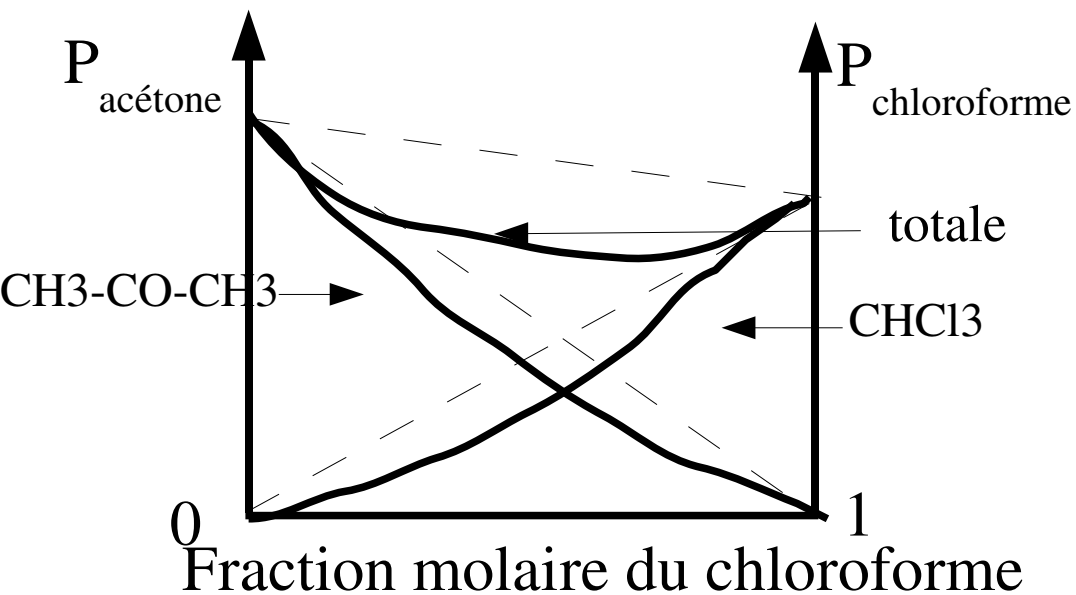
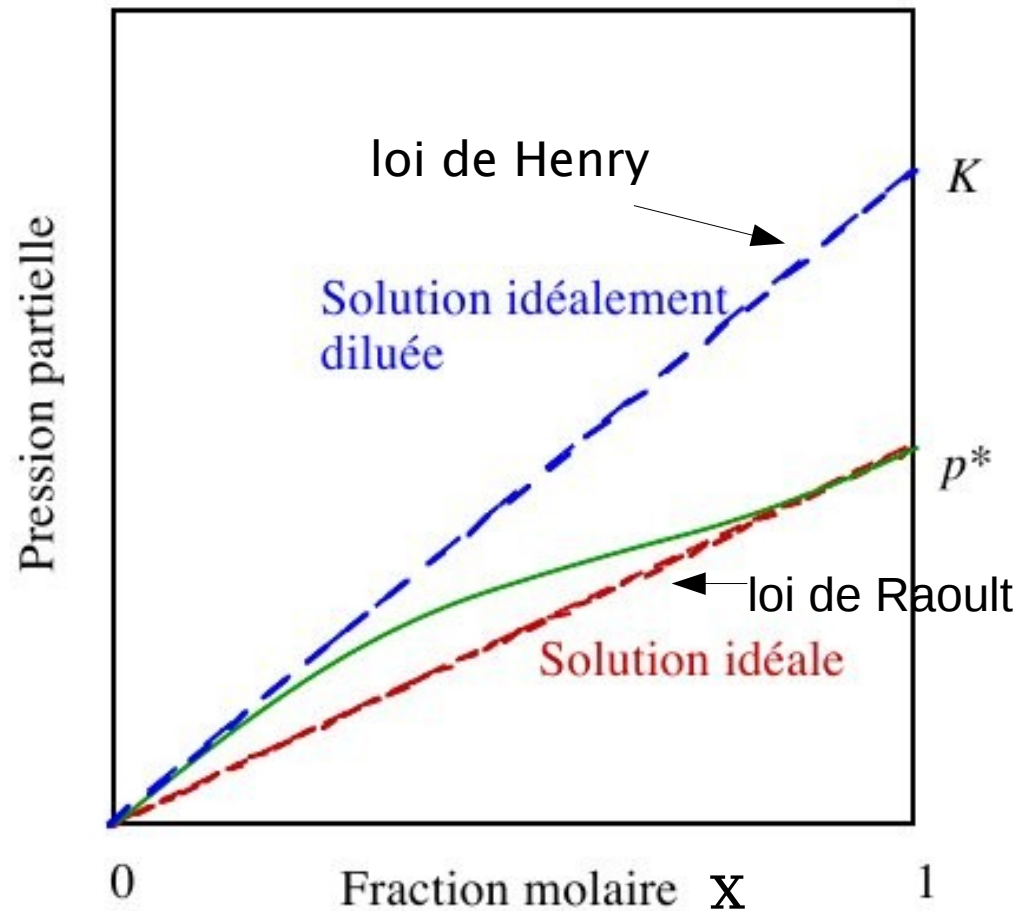


Fig. Diagramme de pression de vapeur du système non idéal acétone - chloroforme avec minimum de la P_{totale}

La loi de Raoult est une bonne approximation pour le solvant (côté fraction molaire = 1)

Fig. diagramme isotherme
(P-composition) d'un composé



Ce diagramme montre l'application

- de la **loi de Raoult au solvant** (tangente à la courbe du côté des fractions molaires = 1) $P_i = x_i \cdot P_i^*$

- Et de la **loi de Henry au soluté** (tangente à la courbe du côté des fractions molaires $\rightarrow 0$) loi de Henry: $P_i = x_i \cdot K_i$

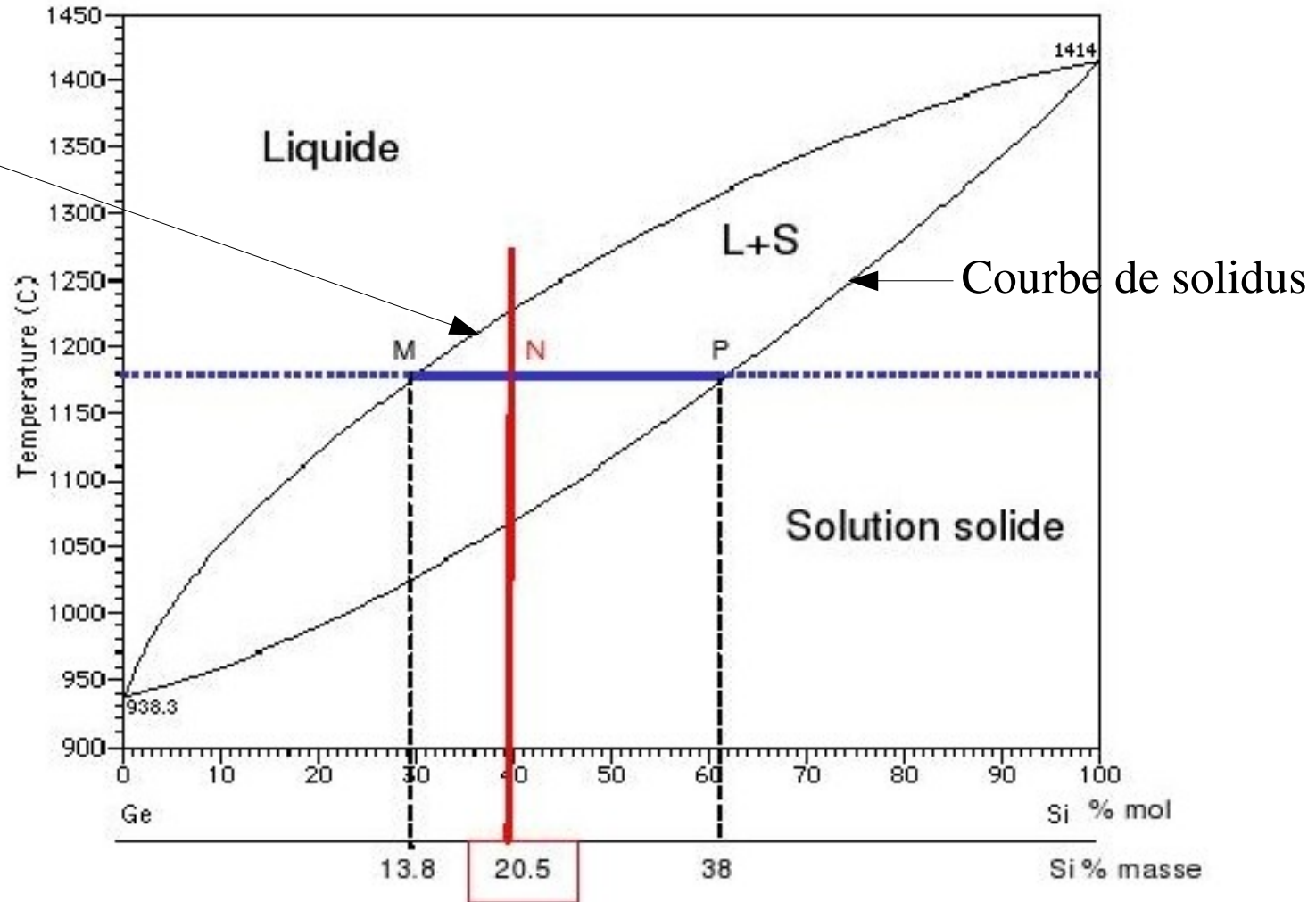
William Henry
anglais 1775-1836



6. Système binaire isobare liquide-solide

Courbe de liquidus
au dessus de laquelle il
n'existe que du liquide

Fig. Diagramme binaire
isobare liq-sol pour 2 **sol.**
totalelement miscibles
et leurs **liq. tot. miscibles**



Soit à 1180°C 100g d'un mélange de Ge-Si, à 20,5% en masse de silicium. La composition du mélange en phase liquide et en phase solide est: $m_1 / m_2 = (x_2 - x) / (x - x_1) = NP / MN$

$$m_1 / m_2 = (38 - 20,5) / (20,5 - 13,8) = 2,61 \quad (m - m_2) = 2,61 m_2 \quad \text{et} \quad m_2 (2,61 + 1) = m = 100g$$

$m_2 = 27,7$ g de solide à 38% en masse de Si et $m_1 = 72,3$ g de liquide à 13,8% en masse de Si.

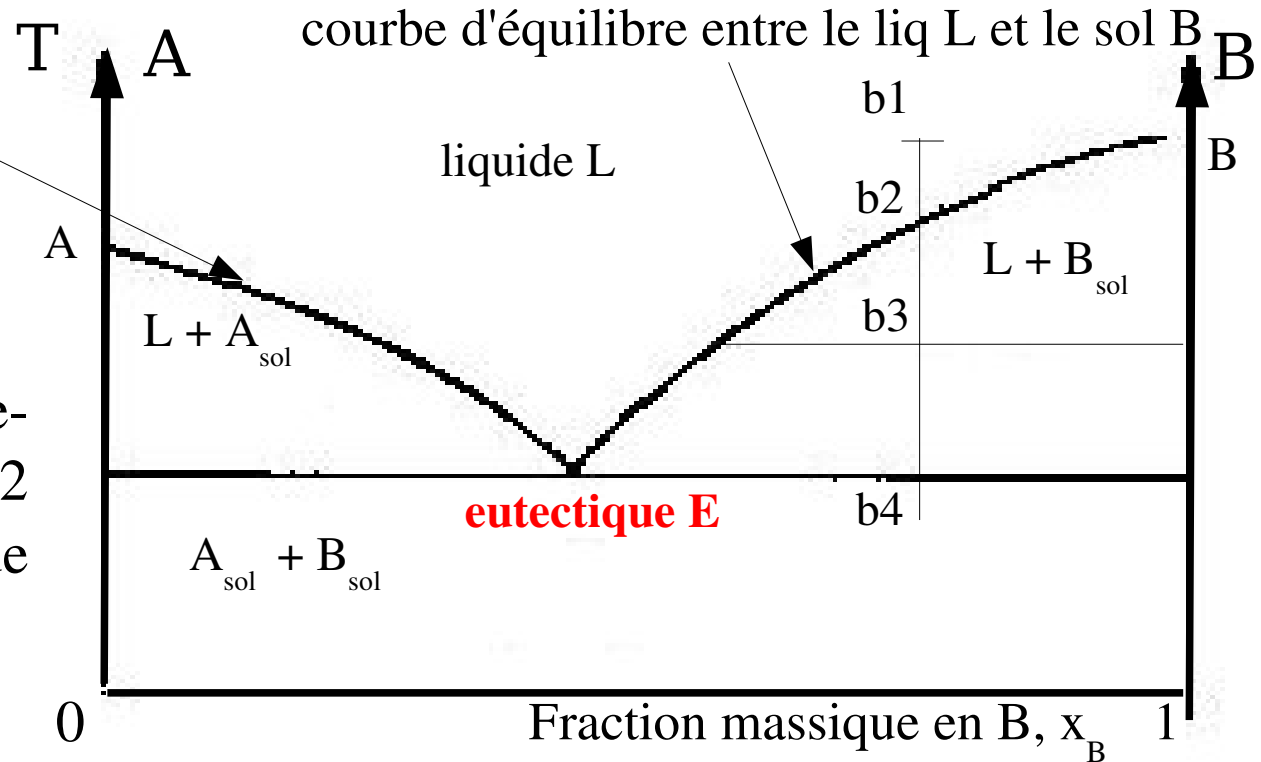
<http://subaru2.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deug/CHIM201A/phases.html>

<http://www2.cegep-st-laurent.qc.ca/depar/chimie/chimiweb/webchimie/deug/sem3/phases.html>

Systeme binaire isobare liquide-solide avec formation d'un mélange eutectique

courbe d'équilibre (liquidus) entre le liq L et le sol A

Fig Diagramme température-composition des phases de 2 solides non miscibles et de leurs liquides miscibles.



Soit un liquide formé de 2 constituants A et B complètement solubles l'un dans l'autre et dont les phases solides sont uniquement des formes cristallines pures de A et B. La courbe d'équilibre (liquidus) AE indique les températures d'équilibre entre la solution liquide de composition variée et le solide pur A. La ligne horizontale indique la limite en dessous de laquelle aucune phase liquide n'existe.

- au point b1, le système liquide se refroidit. Au point b2, sur le liquidus BE, le solide B pur est en équilibre avec la solution et il commence à se former.
- Le refroidissement continue; de plus en plus de solide B se forme. La solution s'enrichit en A. Sa T et sa composition diminuent selon BE.
- En b3 la composition en sol.B et en liq. en éql. est donnée par la règle des moments.
- En b4 la solution est en équilibre avec B sol et avec A sol. La température reste constante jusqu'à ce que le système soit complètement transformé en 2 phases solides.
- Le point E est le point de rencontre des 2 courbes du liquidus. C'est le point **eutectique**. Un mélange eutectique a le point de fusion le plus bas. Un liquide de composition eutectique se solidifie à température fixe. Un solide de composition eutectique(eutektos=facilement fondu) fond sans variation de composition à une température plus basse que tout autre mélange.
- Règle des phases: $v = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$. Si la transformation est isobare, P est fixé. Il reste un degré de liberté. Si on choisit T, les fractions massiques de A et B sont fixées. Si on choisit x, T est fixé.
- Les diagrammes liq-sol sont souvent isobares car la pression a peu d'influence sur les équilibres liquide-solide.

Bibliographie

- G.M. BARROW, *Chimie Physique*, Masson 1976.
- André DURUPHTY, Claude MESNIL, Thérèse ZOBIRI, *Thermodynamique chimique*, 2A PC-PC*, H-Prépa, Hachette 1996.
- Peter W. ATKINS, Julio de PAULA, *Chimie-Physique*, DeBoeck, 2004
- compléments:
http://depts.washington.edu/chemcrs/bulkdisk/chem456A_win04/ chapitre 9.
http://wwwens.uqac.ca/chimie/Thermochimie/Chap_htm/CHAP_8.html