



A41 – Outils d'étude des diagrammes de phases liquide-vapeur de mélanges binaires

Cette partie du programme traite du **changement d'état de mélanges binaires**, c'est-à-dire de **mélanges constitués de deux espèces chimiques inertes chimiquement l'une vis-à-vis de l'autre**.

Le seul cas au programme est le changement d'état liquide-vapeur. Les deux constituants du mélange seront considérés :

- soit totalement miscibles,
- soit totalement non miscibles,
- soit partiellement miscibles à l'état liquide

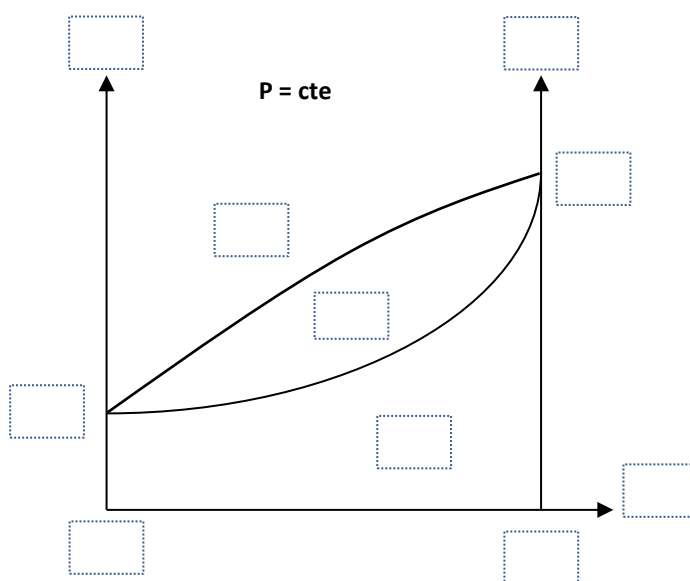
La miscibilité totale à l'état vapeur est toujours acquise.

Ce premier chapitre introduit les outils d'étude de ces diagrammes.

1 – Présentation d'un diagramme de phases isobare liquide-vapeur

Les diagrammes de phases isobare relatifs à des mélanges binaires relient les températures de début et de fin de changement d'état à la composition du mélange. Les compositions des phases sont exprimées soit à l'aide de fractions molaires, soit à l'aide de fractions massiques. La conversion d'une fraction molaire en fraction massique (et inversement) peut être facilement réalisée ce qui permet facilement de passer d'un diagramme molaire à un diagramme massique (et inversement).

Exemple d'allure de diagramme de phases liquide-vapeur isobare :



Détermination d'une fraction massique (inconnue) à partir de la fraction molaire (connue)

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{n_1 \cdot M_1}{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2} \Rightarrow w_1 = \frac{x_1 \cdot M_1}{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2} \Rightarrow w_1 = \frac{x_1 \cdot M_1}{x_1 \cdot (M_1 - M_2) + M_2}$$

Détermination d'une fraction molaire (inconnue) à partir d'une fraction massique (connue)

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{m_1 \cdot M_2}{n_1 \cdot M_2 + n_2 \cdot M_1} \Rightarrow x_1 = \frac{w_1 \cdot M_2}{w_1 \cdot M_2 + w_2 \cdot M_1} \Rightarrow x_1 = \frac{w_1 \cdot M_2}{w_1 \cdot (M_2 - M_1) + M_1}$$

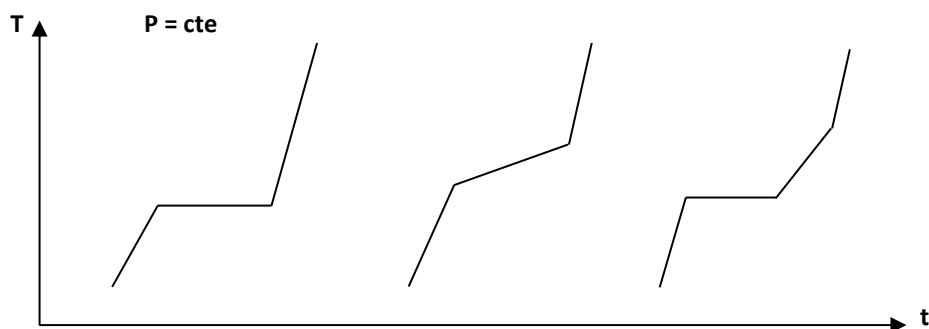
2 - Principe de construction expérimentale d'un diagramme isobare

2.1. COURBES D'ANALYSE THERMIQUE

Les diagrammes de phases isobares peuvent être construits à partir de courbes d'analyse thermique¹. Une courbe d'analyse thermique montre l'évolution temporelle de la température lors du refroidissement ou du chauffage isobare d'un mélange binaire.

Ces courbes d'analyse thermique font apparaître des ruptures de pentes marquant le début ou la fin d'un changement d'état.

Allures possibles des courbes d'analyse thermique lors d'un chauffage isobare (corps purs ou mélanges)



Pourquoi note-t-on un ralentissement de la variation de température lors du changement d'état ?

¹ Il existe d'autres méthodes pour construire un diagramme de phases liquide-vapeur (voir TD).

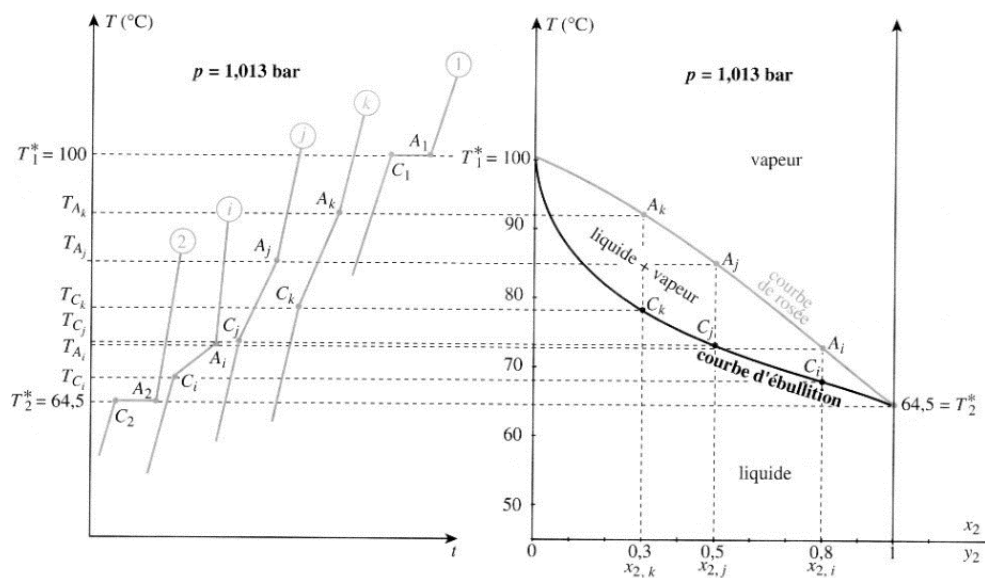


Quand rencontre-t-on un palier de température sur une courbe d'analyse thermique ?

2.2. CONSTRUCTION D'UN DIAGRAMME

Un diagramme de phases isobare peut être construit à partir d'une collection de courbes d'analyse thermique $T = f(t)$. Les compositions des mélanges associés aux courbes d'analyse thermique doivent permettre de couvrir une large gamme de compositions incluant les corps purs et des mélanges de compositions intermédiaires.

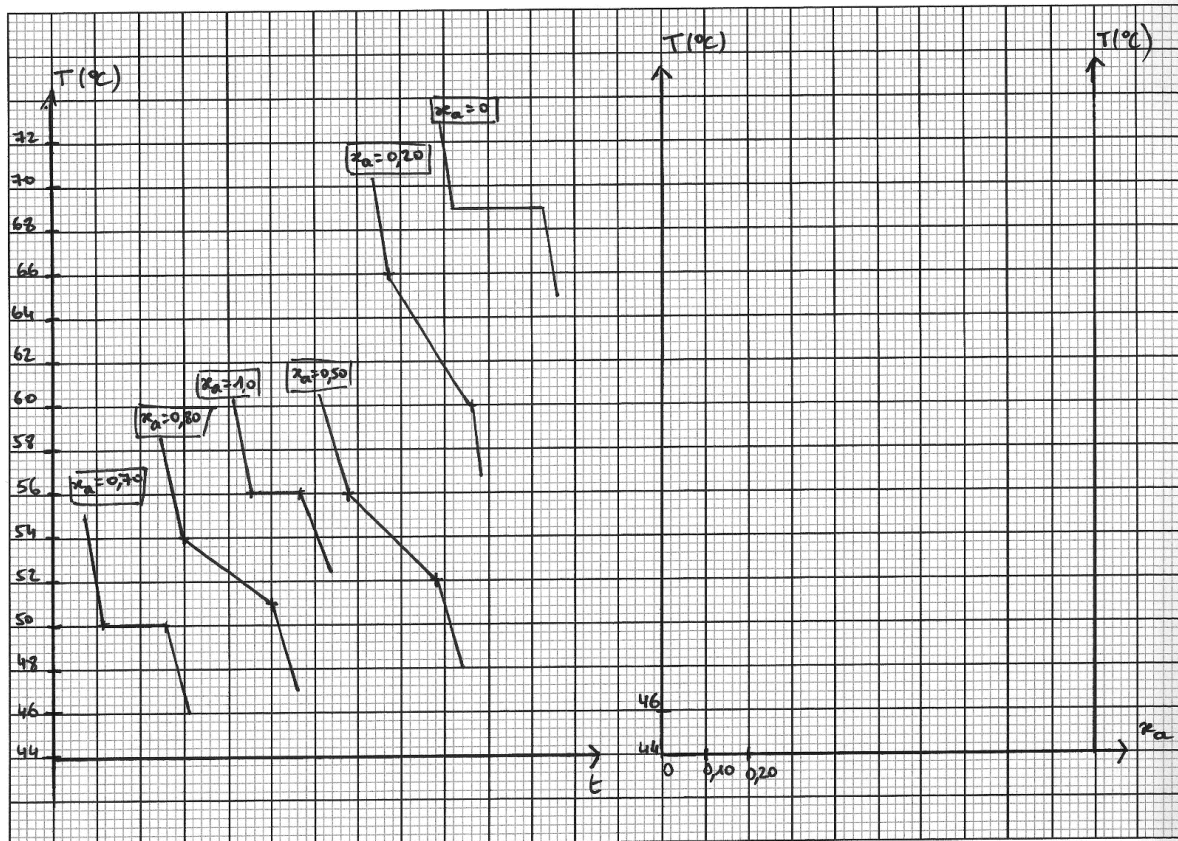
Pour chaque composition, les températures de début et de fin de changement d'état sont reportées sur un diagramme $T = f(x_i)$. Le passage au diagramme de phases s'accompagne donc de la **perte des informations temporelles**.



Principe de construction du diagramme de phases isobare eau-méthanol sous pression atmosphérique



Construire le diagramme de phases isobare du mélange acétone-hexane sous pression $P = 1,0$ bar



3 – Lire des températures de début et fin de changement d'état

Le diagramme étant construit en reportant les températures de début et de fin de changement d'état en fonction de la composition du mélange, il est possible, de manière symétrique, de déduire d'un diagramme les températures d'ébullition commençante (ou finissante) et de vaporisation commençante (ou finissante) en fonction de la composition du mélange.

Nom des courbes frontières

En conservant les appellations introduites pour les diagrammes de Clapeyron (P, v) des corps purs :

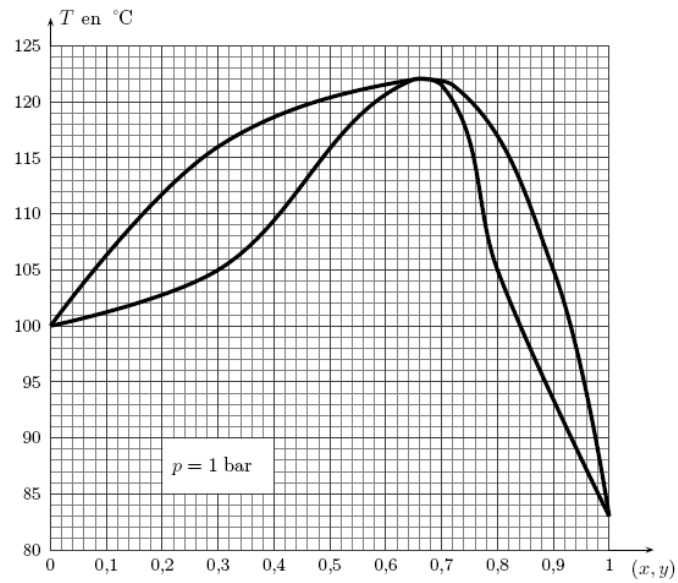
- la frontière entre le domaine liquide et le domaine diphasé « liquide + vapeur » est appelée **courbe d'ébullition** : elle caractérise la formation de la première bulle de gaz (resp. la disparition de la dernière bulle de gaz) lors d'un chauffage (resp. refroidissement),
- la frontière entre le domaine vapeur et le domaine diphasé « liquide + vapeur » est appelée **courbe de rosée** : elle caractérise la formation de la première goutte de liquide (resp. la disparition de la dernière goutte de liquide) lors d'un refroidissement (resp. chauffage).

Caractère non instantané d'un changement d'état

Un changement d'état n'est jamais instantané ! Si c'était le cas, les transferts thermiques en jeu devraient être associés à des durées nulles, ce qui impliquerait une puissance thermique échangée infinie, situation physiquement irréaliste.



Tracer les courbes d'analyse thermique lors du chauffage isobare d'acide nitrique pur, d'un mélange eau-acide nitrique à 30 % en masse d'acide nitrique, d'un mélange eau-acide nitrique à 67 % en masse d'acide nitrique. L'abscisse du diagramme est une fraction massique.



4 – Lire une composition relative (proportions des espèces dans chaque phase)



Théorème de l'horizontale

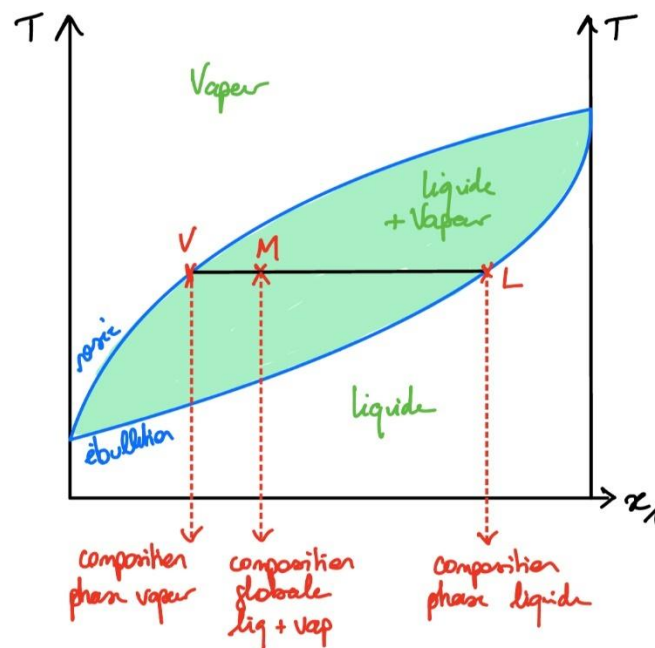
Soit un système caractérisé par un point M appartenant à un **domaine diphasé** du diagramme de phases. Soient L et V les points d'intersection du segment horizontal passant par M avec les courbes d'ébullition et de rosée délimitant le domaine auquel appartient M.

Les abscisses des points L et V renseignent sur les compositions respectives des deux phases :

- Point V (intersection avec la courbe de rosée) : composition de la phase vapeur,
- Point L (intersection avec la courbe d'ébullition) : composition de la phase liquide.

La courbe de rosée $T = f(x_i^v)$ ou $x_i^v = g(T)$ relie la température et la composition de la phase vapeur.

La courbe d'ébullition $T = f(x_i^l)$ ou $x_i^l = g(T)$ relie la température et la composition de la phase liquide.



Justification du théorème de l'horizontale

La variance d'un système constitué d'un mélange binaire sous deux phases est égale à 2 (voir démonstration dans le chapitre A42). Par ailleurs, la pression est imposée lors du tracé d'un diagramme de phases isobare. Enfin, tracer un segment horizontal sur le diagramme revient à imposer la valeur d'un second paramètre intensif, la température.

Dans ces conditions, le système ne dispose plus de degré de liberté : les valeurs de toutes les grandeurs intensives à l'équilibre sont fixées. En particulier, les compositions des deux phases (fractions molaires, fractions massiques) sont fixées et uniques.

Par conséquent, tous les mélanges diphasés sous cette pression et à cette température sont caractérisés par les mêmes valeurs de fractions molaires/massiques pour les phases liquide et vapeur en présence.

Ces compositions particulières peuvent être déterminées en étudiant les cas limites : si le point M est déplacé jusqu'à l'extrémité V du segment, alors le système est constitué ultra-majoritairement d'une phase gaz à l'exception d'une micro-goutte de liquide. La composition du système et celle de la phase vapeur sont identiques. Cette composition de phase gaz est par conséquent celle de tous les mélanges diphasés sous cette pression et cette température.

On obtient une conclusion analogue en déplaçant le point M à l'extrémité L du segment.



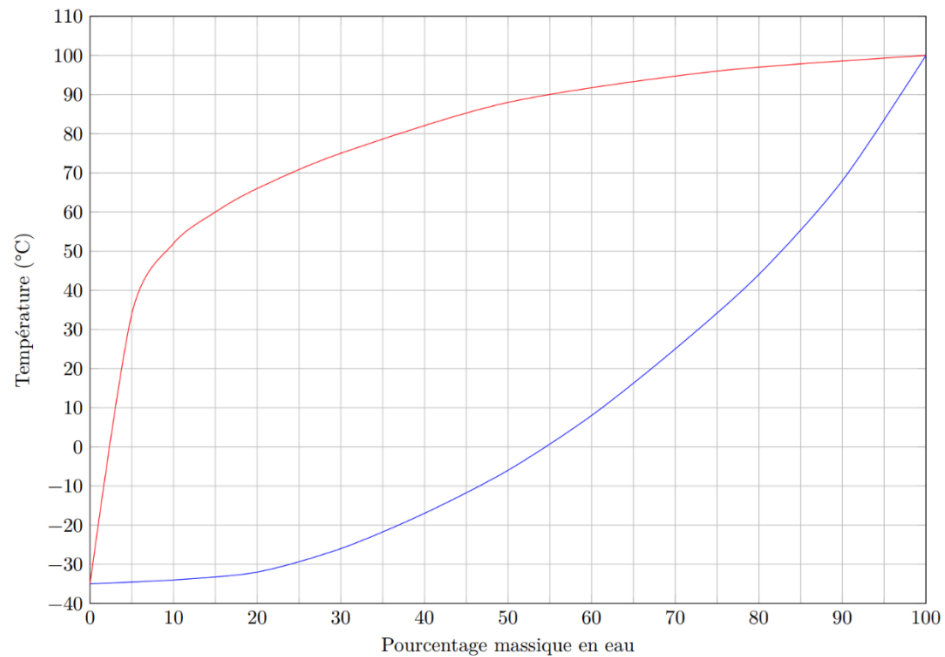
Étude du diagramme isobare des phases liquide-vapeur de mélanges eau-ammoniac.

Soit un mélange liquide constitué de 3,0 mol d'eau et 2,0 mol de d'ammoniac.

- Déterminer, par lecture graphique, la température de début d'ébullition et la composition de la première bulle de vapeur formée lors du chauffage isobare de ce mélange.
- À la température de 80°C, déterminer la composition des deux phases en présence. Ces deux phases ont-elles la même composition ? Calculer la variance du système.
- Déterminer, par lecture graphique, la température de fin d'ébullition et la composition de la dernière goutte de liquide.

Masses molaires : NH_3 : $17,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; H_2O : $18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Diagramme isobare liquide-vapeur du mélange eau-ammoniac (1 bar) :



5 - Obtenir une composition absolue (quantité de matière ou masse de chaque phase)



Théorème des moments chimiques

Soit un système caractérisé par un point M appartenant à un **domaine diphasé** du diagramme de phases isobare. Soient L et V les points d'intersection du segment horizontal passant par M avec les courbes d'ébullition et de rosée délimitant le domaine auquel appartient M.

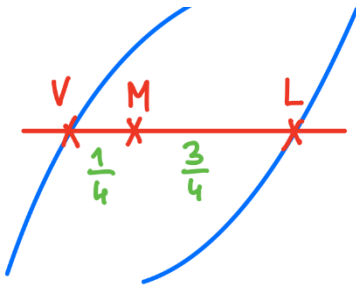
Si l'**abscisse** du diagramme est une **fraction molaire**, les **quantités de matière totales** dans la phase liquide (n_{tot}^l) et dans la phase vapeur (n_{tot}^v) sont reliées par la relation :

$$n_{tot}^l \cdot ML = n_{tot}^v \cdot MV$$

Si l'**abscisse** du diagramme est une **fraction massique**, les **masses totales** des phases liquide (m_{tot}^l) et vapeur (m_{tot}^v) sont reliées par la relation :

$$m_{tot}^l \cdot ML = m_{tot}^v \cdot MV$$

Ainsi, plus le point M, représentant la composition globale du système, est proche de l'extrémité L (resp. V) du segment, plus la phase liquide (resp. vapeur) est abondante.



- 1) M est plus proche de l'extrémité V
→ la phase vapeur est plus abondante que la phase liquide
- 2) Comparaison des longueurs des segments
→ la phase vapeur a une masse ou une quantité de matière selon l'abscisse du diagramme, trois fois plus importante que la phase liquide.

Application : lors de la vaporisation intégrale d'un mélange initialement liquide, le point M est d'abord proche de l'extrémité L pour des températures faibles (la phase liquide est ultra-majoritaire), puis se rapproche de l'extrémité V pour des températures plus élevées (la phase vapeur devient ultra-majoritaire).

