

# Chapitre 4 : Equilibres binaires solide-liquide et liquide-gaz

## 1 Définitions

### 1.1 Cadre de l'étude

Etude de l'équilibre de deux constituants chimiques différents A et B au cours d'un changement de phase. On peut envisager les diagrammes solide-liquide et les diagrammes liquide-gaz.

Les variables à envisager sont la composition, la température et la pression.

Dans le cas des équilibres solide-liquide, la pression n'est pas la variable la plus influente si on reste autour de la pression atmosphérique ; les diagrammes étudient la température en fonction de la composition.

Dans le cas des équilibres liquide-gaz, on peut envisager les diagrammes :

- Température en fonction de la composition à pression constante (diagrammes isobares).
- Pression en fonction de la composition à température constante (diagrammes isothermes).

*ce sont des domaines différents*

Nous restreindrons le cadre de cette étude aux **diagrammes isobares**.

Il existe deux types de mélanges :

- Mélange idéal : si les interactions entre A et B au sein du mélange sont en moyenne les mêmes qu'entre A et A et entre B et B au sein des corps purs (= mélange dont les deux constituants suivent la loi de Raoult à l'équilibre liquide-vapeur du mélange).
- Mélanges non idéaux

### 1.2 Variables utilisées

Fractions molaires $x$	Fractions massiques $w$
$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b}$ $x_a + x_b = 1$	$w_a = \frac{m_a}{m_a + m_b}$ $w_a + w_b = 1$

Relation entre fraction molaire et fraction massique :

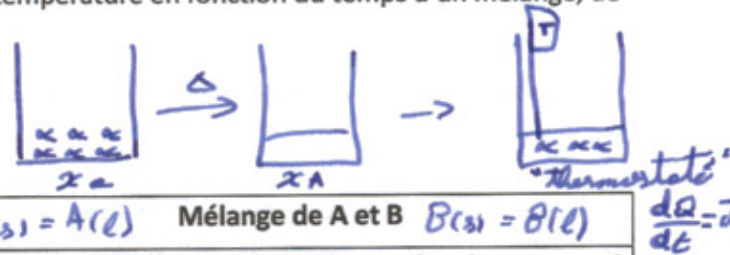
$$w_a = \frac{x_a M_a}{x_a M_a + x_b M_b} \quad \leftarrow x_b = 1 - x_a$$

## 2 Cas de la miscibilité totale dans les deux phases (dont mélanges idéaux)

### 2.1 Courbes d'analyse thermique et tracés des diagrammes

Analyse thermique : suivi expérimental de l'évolution de la température en fonction du temps d'un mélange, de composition connue, initialement dans une phase.

#### 2.1.1 Diagramme à un fuseau



nb de param intensif

	Corps pur A $A(s) = A(l)$	Mélange de A et B $B(s) = B(l)$
Variance	<p>Lors du changement d'état d'un corps pur A, la variance de l'équilibre se calcule :</p> <p><math>v = 1</math> (constituant) + 2 - 2 (phases) = 1.</p> <p><math>v = 4 - (2 + 1) \text{ équilibre} = 1</math></p> <p><math>T, P, x_A, x_B \rightarrow 2 \text{ phases}</math></p> <p>Le système est monovariant, pour une pression donnée le changement d'état se fait à une température fixe.</p> <p><math>v' = 0</math></p> <p><math>\rightarrow T \text{ fixée}</math></p> <p><math>\rightarrow \text{var réduite (P = fixée)}</math></p>	<p>- Si le système est dans une seule phase : <math>v = 2</math> (constituants) + 2 - 1 (phase) = 3, pour une pression déterminée, deux autres variables doivent être fixées pour définir l'équilibre. La température et la composition peuvent varier.</p> <p>- Si le système est diphasé : <math>v = 2</math> (constituants) + 2 - 2 (phases) = 2. Si la pression est fixée, pour une composition donnée, seule la température peut varier.</p> <p><math>v = 6 - (2 + 2)</math></p> <p><math>T, P, x_A, x_B, x_A, x_B</math></p>
Courbe d'analyse thermique	<p><math>v' = v - 1 = 0</math></p> <p><math>\rightarrow \text{var réduite}</math></p>	<p>solide - liquide</p> <p>apparition du 1er grain de solide</p> <p>disparition de la dernière goutte</p> <p>pende <math>&gt; -1</math> car chaleur = <math>v(T) + L_T</math></p>



On établit les courbes d'analyse thermique pour différents mélanges de composition connue.

On réalise le diagramme en reportant pour **chaque** valeur de composition du mélange  $x_b$  les valeurs des **deux** températures correspondantes :

- Dans le cas de l'équilibre liquide-gaz à l'apparition de la première goutte de liquide et à la disparition de la dernière bulle de gaz.
- Dans le cas de l'équilibre solide-liquide à l'apparition du premier grain de solide et à la disparition de la dernière goutte de liquide.

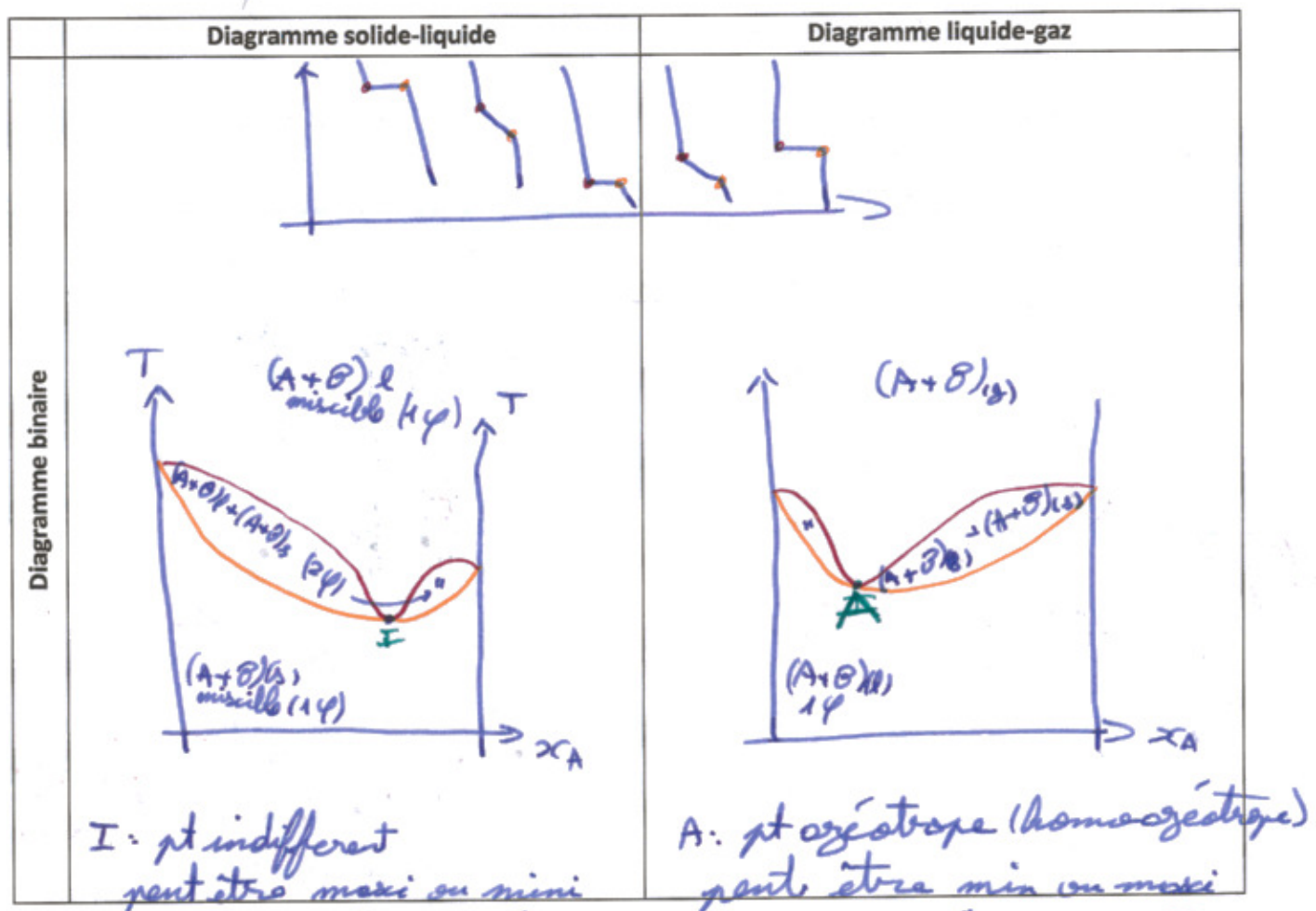
	Diagramme solide-liquide	Diagramme liquide-gaz
Diagramme binaire		
Courbes caractéristiques	<p><b>Liquidus</b> : fraction molaire de b dans la phase liquide <math>x_b^l = f(T)</math> <math>T = f(x_b^l)</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Lors du refroidissement d'un mélange liquide, lorsqu'on atteint le liquidus (point P), le premier grain de solide apparaît.</li> <li>- Lors du réchauffement d'un mélange initialement solide, en P le dernier grain de solide disparaît.</li> </ul> <p><b>Solidus</b> : fraction molaire de b dans la phase solide <math>x_b^s = f(T)</math> <math>T = f(x_b^s)</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Lors du réchauffement d'un mélange solide, lorsqu'on atteint le solidus (point Q), la première goutte de liquide apparaît.</li> <li>- Lors du refroidissement d'un mélange initialement liquide, en Q la dernière goutte de liquide disparaît.</li> </ul>	<p><b>Courbe de rosée</b> : fraction molaire de b dans la phase gazeuse <math>x_b^g = f(T)</math> <math>T = f(x_b^g)</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Lors du refroidissement d'un mélange gazeux, lorsqu'on atteint la courbe de rosée (point P), la première goutte de liquide apparaît.</li> <li>- Lors du réchauffement d'un mélange initialement liquide, en P la dernière goutte de liquide disparaît.</li> </ul> <p><b>Courbe d'ébullition</b> : fraction molaire de b dans la phase liquide <math>x_b^l = f(T)</math> <math>T = f(x_b^l)</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Lors du réchauffement d'un mélange liquide, lorsqu'on atteint la courbe d'ébullition (point Q), la dernière bulle de gaz apparaît.</li> <li>- Lors du refroidissement d'un mélange initialement gazeux, en Q la dernière bulle de gaz disparaît.</li> </ul>

Lecture du diagramme	Pour un mélange dans lequel coexistent le liquide et le solide (point M). La composition du liquide est donnée par l'abscisse du point <u>L</u> intersection de l'horizontale passant par M et du liquidus, la composition du solide est donnée par l'abscisse du point <u>S</u> intersection de l'horizontale passant par M et du solidus.	Pour un mélange dans lequel coexistent le gaz et le liquide (point M). La composition du gaz est donnée par l'abscisse du point <u>G</u> intersection de l'horizontale passant par M et de la courbe de rosée, la composition du liquide est donnée par l'abscisse du point <u>L</u> (intersection de l'horizontale passant par M et de la courbe d'ébullition).
----------------------	---	--

Rq: th de l'horizontale : variable = 1

### 2.1.1 Diagramme à deux fuseaux → plus idéal

Correspond à des mélanges réels présentant une forte déviation à l'idéalité (dans le cas liquide-vapeur), mais totalement miscibles à l'état le plus condensé.



plus souvent

plus souvent



V' en I ou A = 0 car il y a une relation suppl entre les param intensifs  
 $x_A^{second} = x_A^{(1st cond)}$   
 ⇒ chgt état à  $T = T_c$

selon que interaction avec A et B plus ou moins forte.

- chgt d'état comme un corps pur
- composition de Pt aze



## 2.2 Lecture des diagrammes :

### 2.2.1 Théorème de l'horizontal

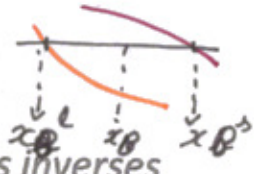
S'applique lorsque le point représentant l'état du système est dans un domaine diphasé (deux phases).

*↳ là que  $v' = 1$*

Voici le théorème énoncé dans le cas d'un diagramme liquide-vapeur :

A une température  $T$ , pour un mélange diphasé représenté par le point  $M (T, x_A)$ , on détermine la composition (fraction molaire en A) de chacune des deux phases, liquide et vapeur, en traçant la droite horizontale passant par  $M$ . Cette droite coupe :

- La courbe d'ébullition en L dont l'abscisse = composition de la phase liquide,  $x_{A,l}$
- La courbe de rosée en V dont l'abscisse = composition de la phase vapeur,  $x_{A,v}$



### 2.2.2 Théorème des moments chimiques ou des segments inverses

Démonstration faite pour le diagramme sol-liq (raisonnement identique pour le diagramme liq-vap)

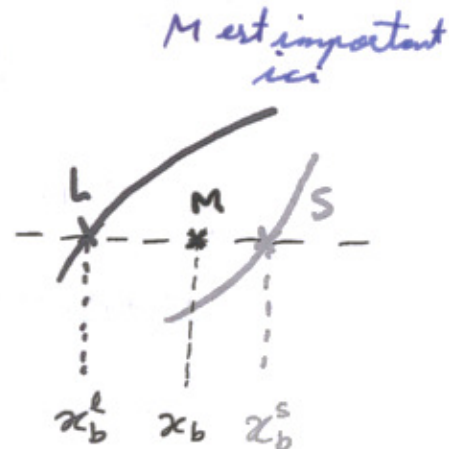
Lors d'un équilibre entre 2 phases (ne marche pas sur les paliers de l'hétéroazéotrope ou eutectique)

$$\begin{aligned} n &= n^l + n^s = n_a + n_b \\ n_b &= n_b^l + n_b^s = x_b n = x_b (n^l + n^s) = x_b^l n^l + x_b^s n^s \end{aligned}$$

$$\text{On peut transformer la dernière égalité en : } n^l (x_b - x_b^l) = n^s (x_b^s - x_b)$$

On peut tirer de cette expression :

- le théorème des moments inverses :  $\frac{n^l}{n^s} = \frac{x_b^s - x_b}{x_b - x_b^l} = \frac{MS}{ML}$
- le théorème des moments chimiques :  $n^l ML = n^s MS$



*si diag en fait massique*  $\frac{m^l}{m^s} = \frac{MS}{ML}$

## 3 Cas de la miscibilité totale dans une phase et nulle dans l'autre

*↳ la  $\ominus$  cond.*

*↳ la  $\oplus$  cond.*

Dans ce cas, on obtient un troisième type de courbe d'analyse thermique, lorsque le système est triphasé :

### 3.1 Courbes d'analyse thermique et tracés des diagrammes

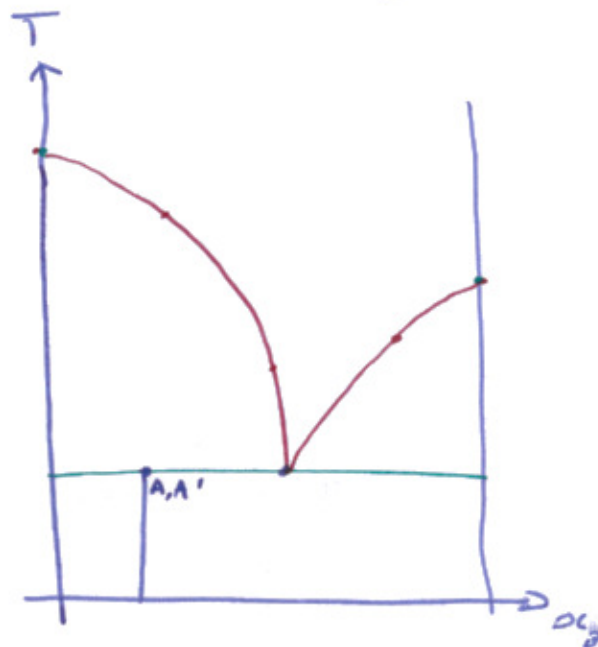
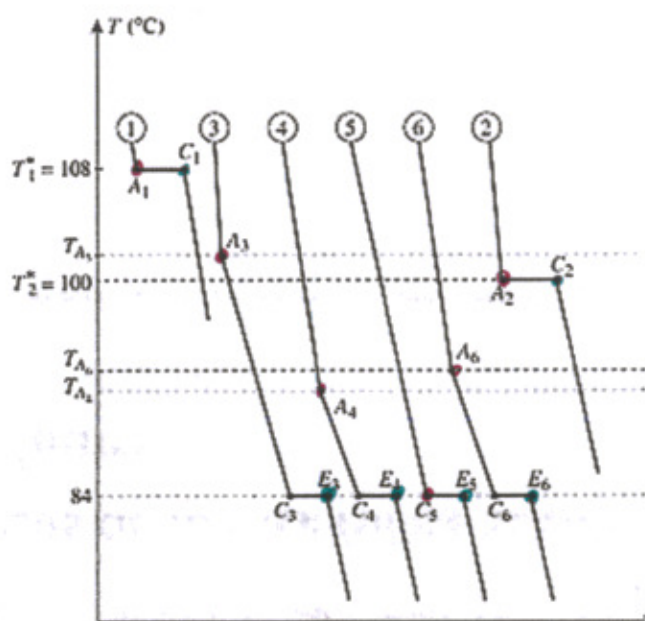


Diagramme solide-liquide	Diagramme liquide-gaz
<p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Liquidus —</li> <li>• Solidus — métallurgiste</li> </ul> </p> <p> <i>courbe donnant compo</i> → thermodynamique              Fusion d'un mélange de deux solides non miscibles quelle que soit les proportions des deux solides non miscibles :             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Température de début de fusion identique</li> <li>• Elle reste égale à celle du segment horizontal tant que l'un des constituants solides n'a pas été entièrement fondu.</li> <li>• Composition de la phase liquide formée : <math>x_E</math></li> </ul> </p> <p> <i>E: eutectique</i>  <i>→ "qui font lien"</i> </p>	<p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Courbe de rosée —</li> <li>• Courbe d'ébullition</li> </ul> </p> <p>             Chauffage d'un mélange de deux liquides non miscibles quelle que soit les proportions des deux liquides non miscibles :             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Température de début d'ébullition identique</li> <li>• Elle reste égale à celle du segment horizontal tant que l'un des constituants liquides n'a pas été entièrement vaporisé.</li> <li>• Composition de la vapeur formée : <math>x_H</math></li> </ul> </p> <p> <i>H: hétéroazeotrope</i> </p>



Point particulier	<p>Le liquidus présente un minimum appelé <b>eutectique</b> (« qui fond bien »).</p> <p>Sur le palier correspondant, il y a coexistence des 3 phases :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• A(s) pur</li> <li>• B(s) pur</li> <li>• (A+B)(l) à la composition <math>x_E</math></li> </ul>	<p>La courbe de rosée présente un minimum appelé <b>hétéroazéotrope</b></p> <p>Sur le palier correspondant, il y a coexistence des 3 phases :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• A(l) pur</li> <li>• B(l) pur</li> <li>• (A+B)(g) à la composition <math>x_H</math></li> </ul>
	<p>Variance en ce point (E ou H) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• paramètres intensifs : <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 4 constituants à l'équilibre : A dans les 2 phases, B dans les 2 phases</li> <li>○ T, P</li> </ul> </li> <li>• Relations : <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 2 égalités de potentiels chimiques (car un équilibre pour A et un pour B)</li> <li>○ 3 phases</li> <li>○ P fixée</li> </ul> </li> </ul> <p><math>V = 6 - 6 = 0</math></p> <p>Le changement d'état se fait donc à T constante</p>	
	<p>Courbe de refroidissement à l'eutectique :</p> <p>(1) : 1 phase liquide avec A et B miscibles  (2) : Coexistence des 3 phases : liquide (à la composition <math>x_E</math>) + 2 solides  (3) : 2 phases A(s) pur et B(s) pur</p>	<p>Courbe de refroidissement à l'hétéroazéotrope :</p> <p>(1) : 1 phase gaz avec A et B miscibles  (2) : Coexistence des 3 phases : gaz (à la composition <math>x_H</math>) + 2 liquides  (3) : 2 phases A(l) pur et B(l) pur</p>

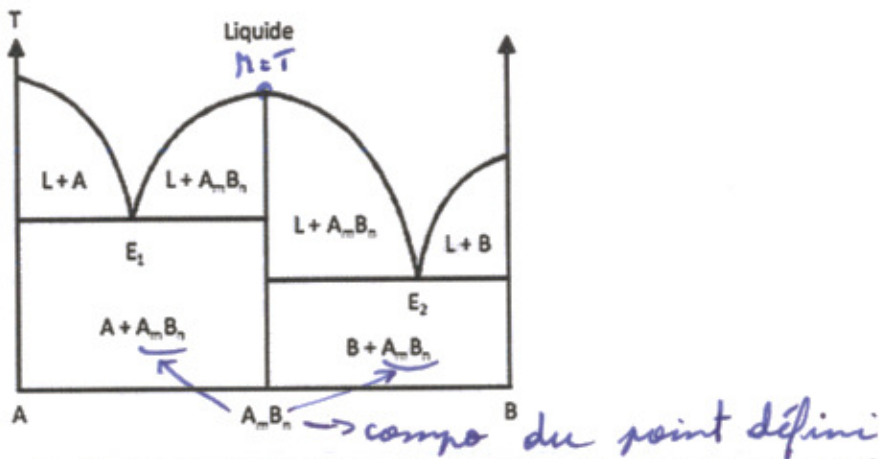
### 3.2 Composé défini (diagramme solide-liquide uniquement)

**Composé défini** : composé de formule  $A_aB_b$ , avec a et b entiers, qui a une température de fusion fixe comme un corps pur mais dont le liquide comporte les deux constituants A et B.

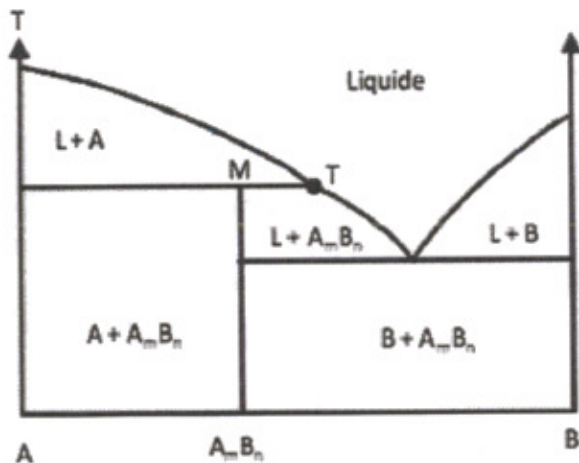
- **Composé défini à point de fusion congruent** : la phase liquide obtenue à sa fusion est de même composition que le solide.

Ce type de composé défini se comporte comme un corps pur (change d'état à T constante).

Le diagramme binaire obtenu peut se lire comme la juxtaposition de 2 diagrammes binaires à eutectiques : diagramme du mélange A et Composé défini ; diagramme du mélange Composé défini et B

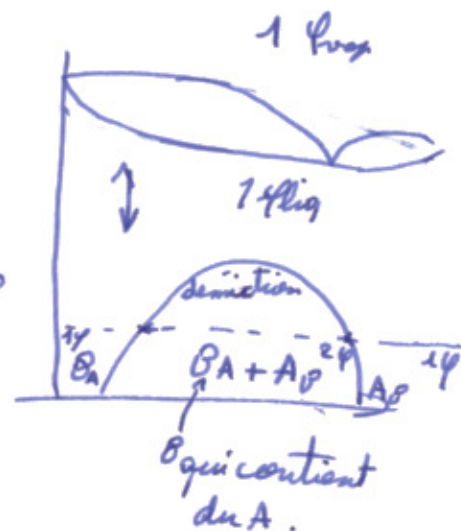
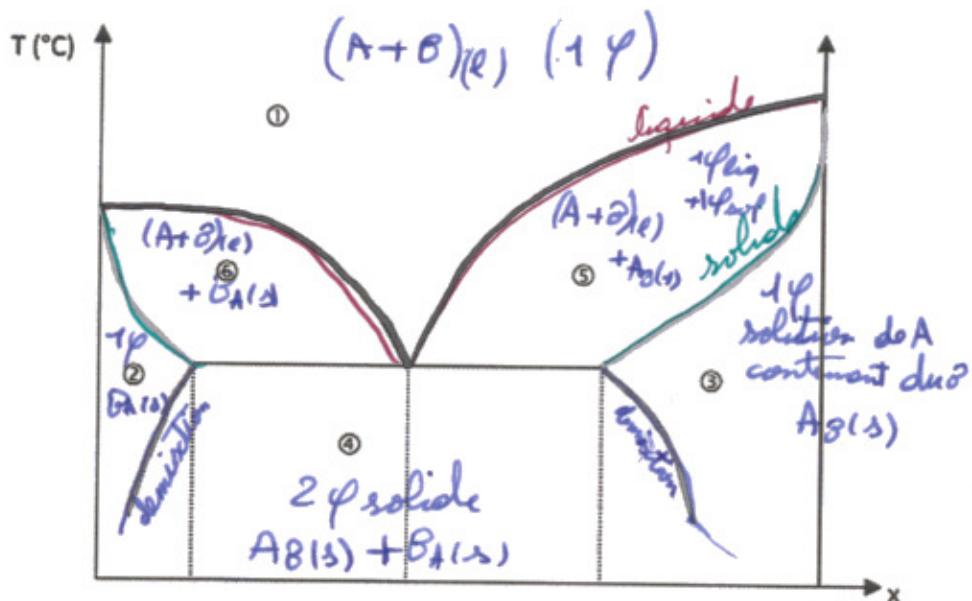


- **Composé défini à point de fusion non congruent** : phase liquide de composition différente de celle du composé défini (la fusion conduit à une phase liquide et un autre solide)



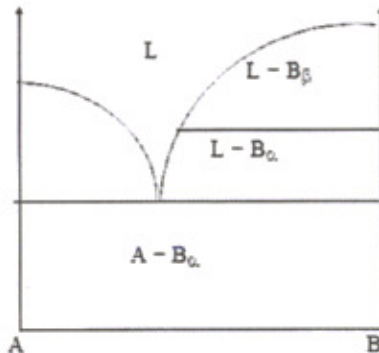
## 4 Miscibilité totale dans une phase et partielle dans l'autre





## 5 Autres cas

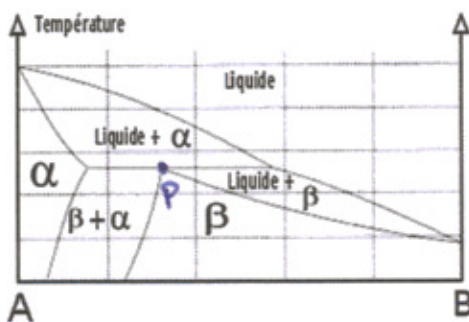
### 5.1 Présence de variétés allotropiques → que pour $\varphi_{\text{solide}}$



Dans le cas où le composé solide présente des **variétés allotropiques** (cristallisation dans des systèmes cristallins différents), la transition d'une variété allotropique à une autre se manifeste sur le diagramme :

- soit par une ligne horizontale, constituant la frontière entre les domaines des deux variétés allotropiques, lorsqu'il s'agit d'un corps pur ou d'un composé défini.
- Soit par une ligne quelconque, s'il s'agit d'une solution solide : puisque dans ce cas, la température de transition peut dépendre de la composition.

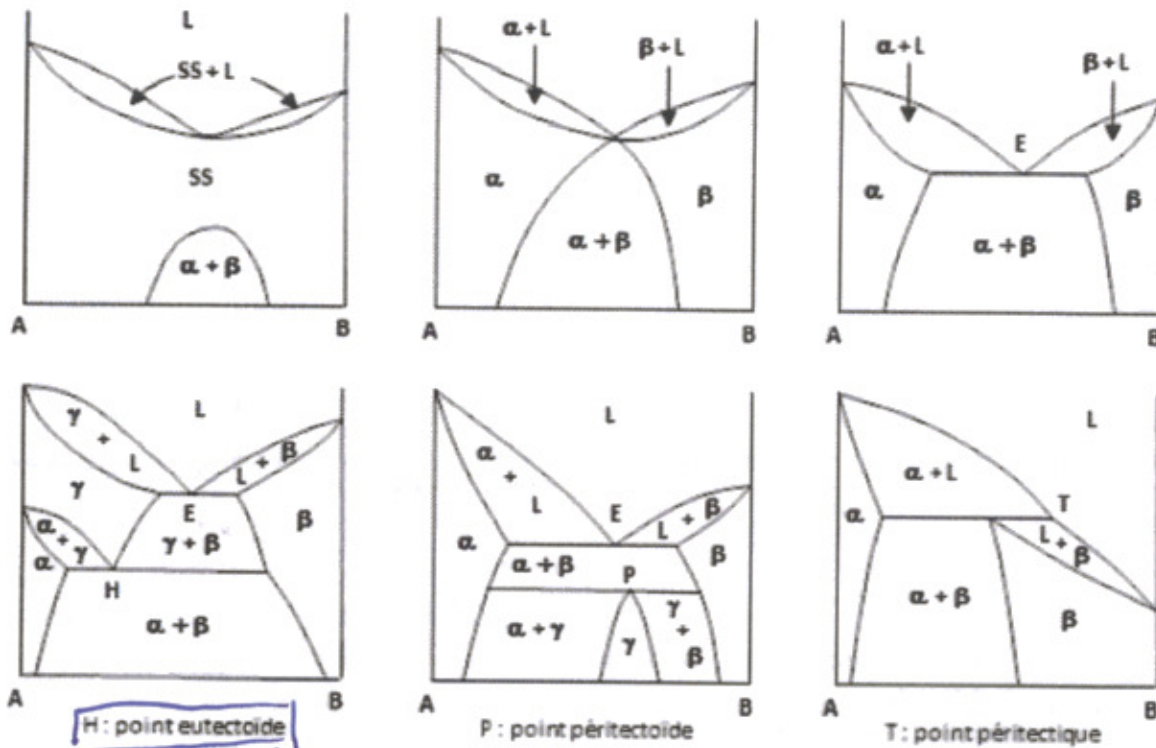
### 5.2 Diagramme à point péritectique



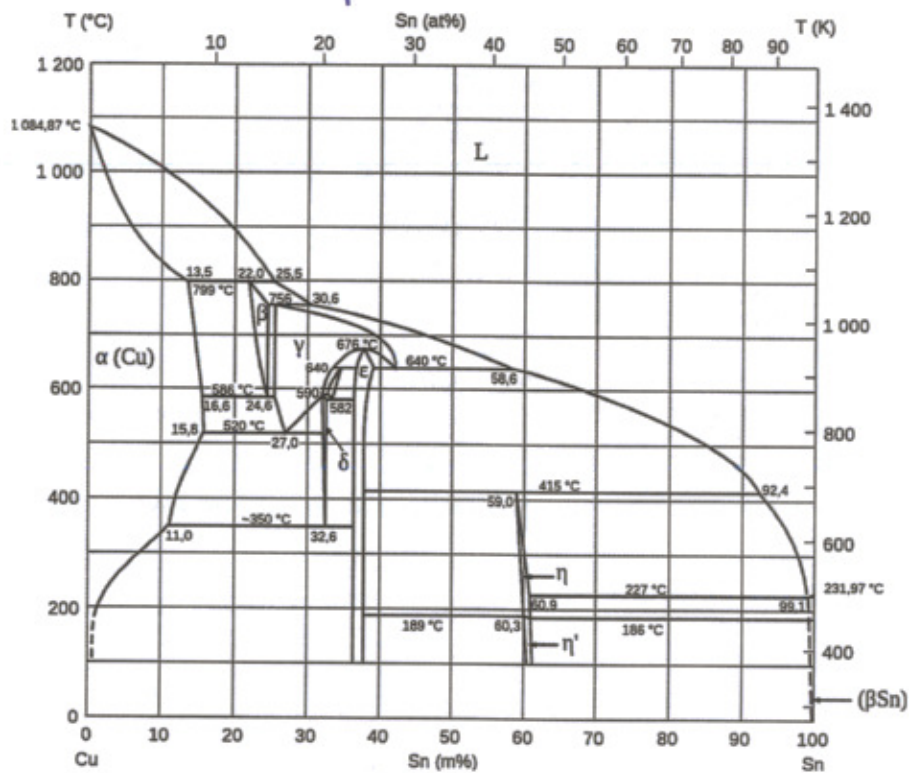
Lorsque les deux constituant A et B présentent un écart important entre les températures de fusion, il arrive que le point Eutectique se substitue par un autre point appelé péritectique P.



### 5.3 Quelques exemples rigolos

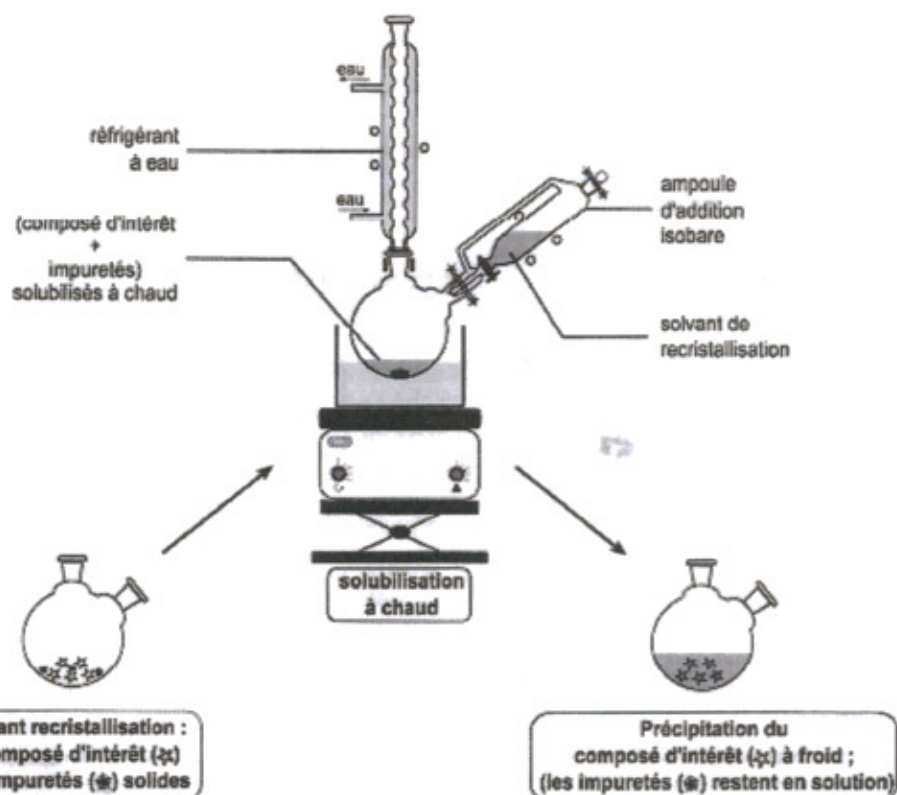


*diff avec eutectique au dessus S et pas L*



## 6 Applications

### 6.1 Purification d'un solide par recristallisation et vérification de la pureté d'un solide par mesure du point de fusion



Montage de recristallisation. — : Fixations fermes. o : Fixations lâches. \* : Clips de sécurité.

*T Verif pureté par  $T_{fus}$*



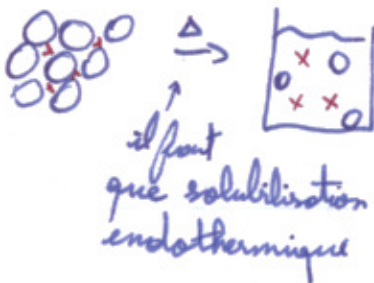
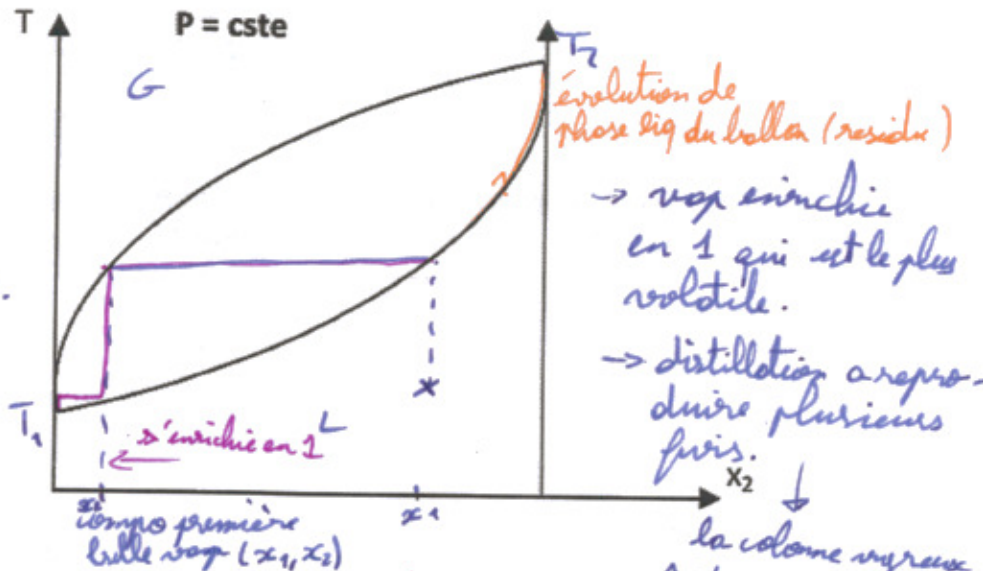
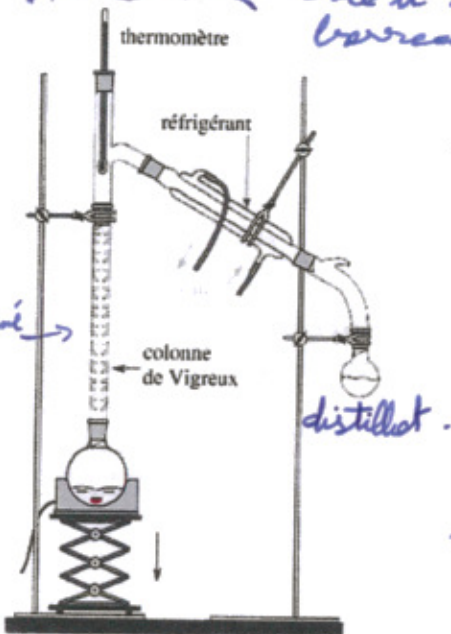
$$T_{fus}(\text{impureté}) < T_{fus}(\text{pur})$$



## 6.2 Séparer 2 liquides

### 6.2.1 Distillation simple et fractionnée

*à savoir résoudre avec le m<sup>e</sup> barreau échantillon*

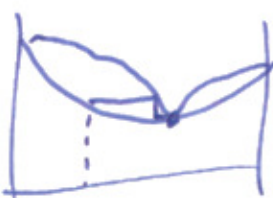


la colonne vigreux fait ça en faisant se condenser puis se vaporiser à nouveau

Rq: • il faut mettre juste ce qu'il faut de solvant sinon ne recristallisera pas.

• on ne fait pas une trappe pour que recr. lente pour ne pas emprisonner les impuretés

Pour diag:

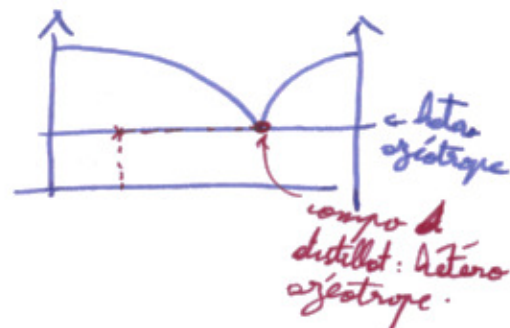
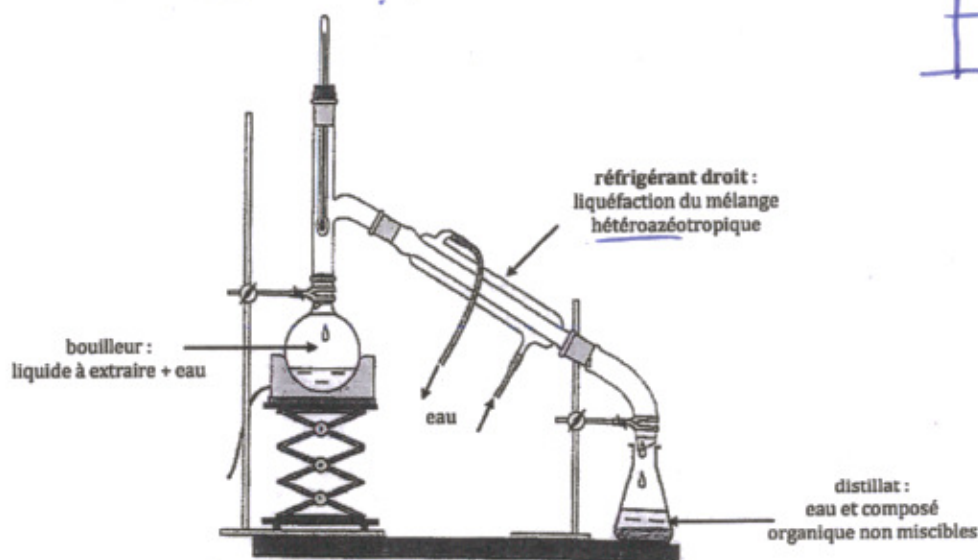


• distillat: composition → hétérogénéité  
• ballon: pur → mais pb de rendement.

## 6.2.2 Hydrodistillation et entraînement à la vapeur

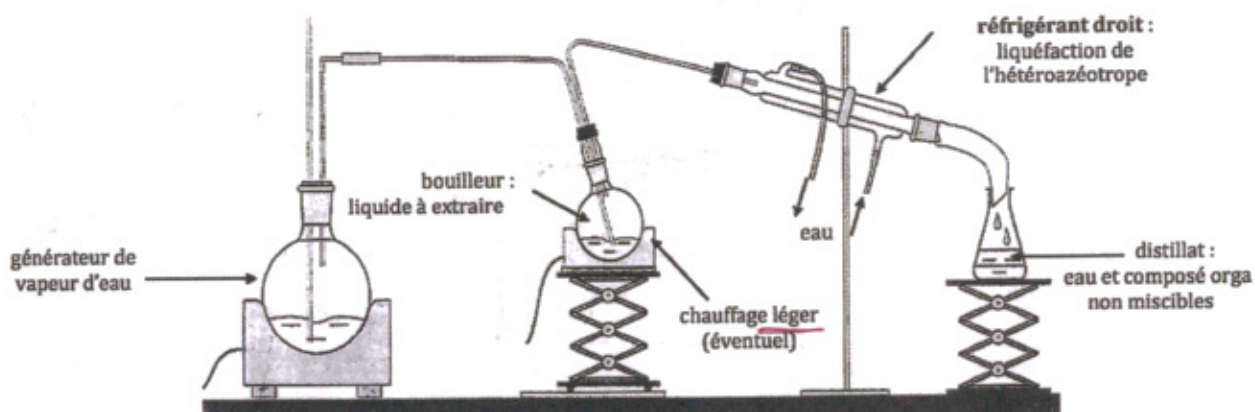
Hydrodistillation : même montage que la distillation simple

*extraction à la vapeur*



*Rq: si fusca plot  $\frac{H}{T}$   $\rightarrow$  on rajoute un 3<sup>ème</sup> liq non miscible avec un composé  $\rightarrow$  et on fait hydrodistillation*

Entraînement à la vapeur :

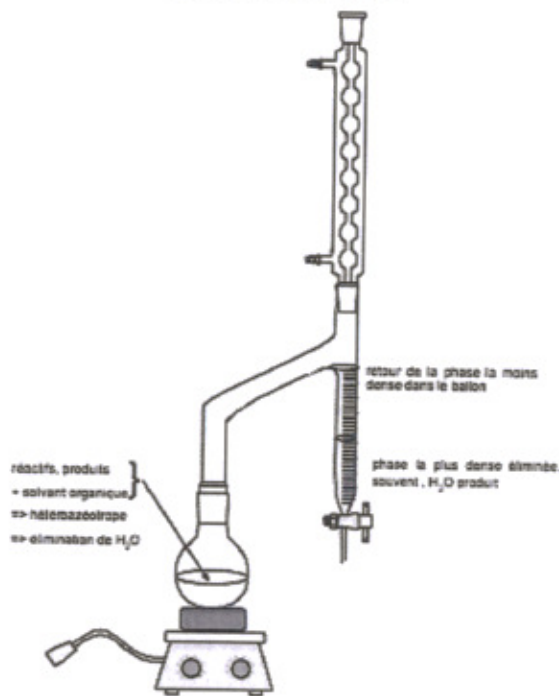


*Pour distiller composé pouvant se dégrader avec T,  
 $\rightarrow$  on décolle point de chauffe à l'extérieur*



Rq: estérification  $\rightarrow$  alcool primaire  $\rightarrow \gamma \approx 60\%$   
alcool tertiaire  $\rightarrow \gamma \approx 5\%$ .

Dean-Stark : élimination d'eau :



on rajoute un solvant organique qui fait un composé hétéroazeotrope avec l'eau. pour extraire eau le mieux possible.

$\rightarrow$  on récupère et en faisant la quantité d'eau on suit avec.

