

Changement d'état d'un corps pur

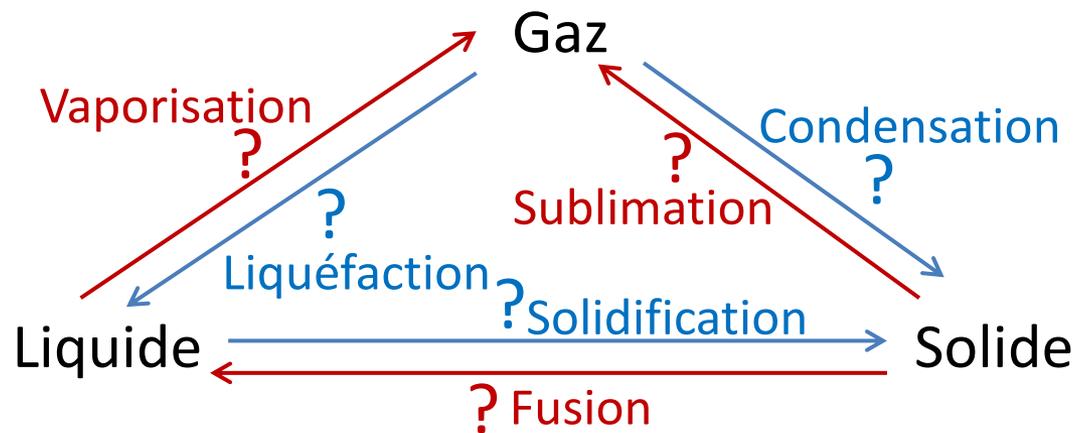
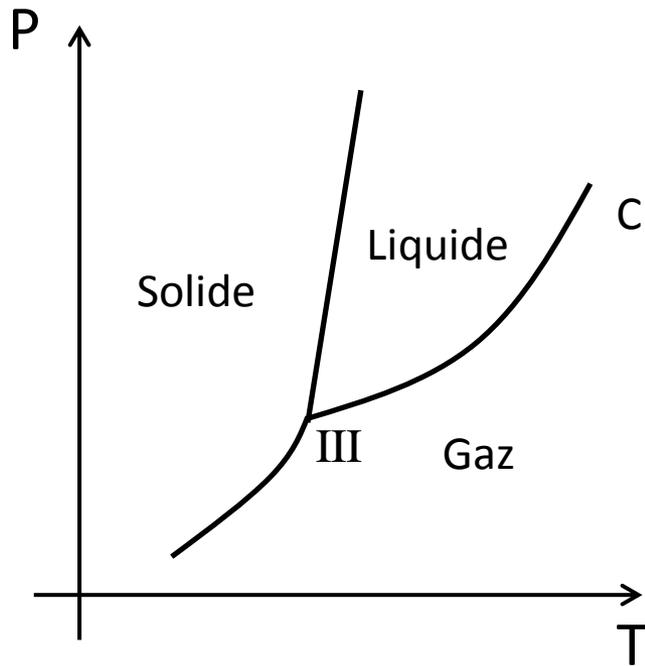
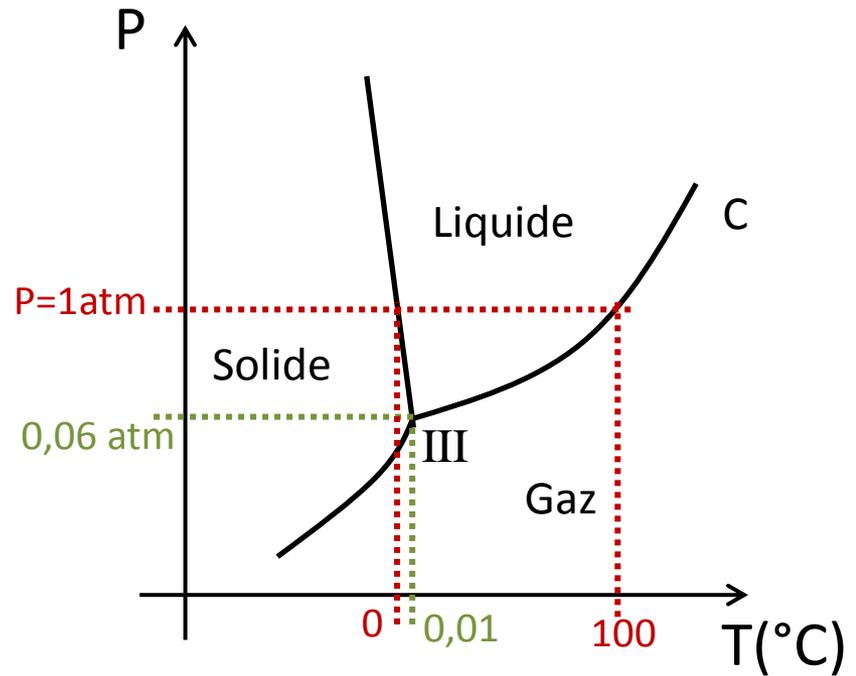


Diagramme d'équilibre (P,T) d'un corps pur



Cas usuel

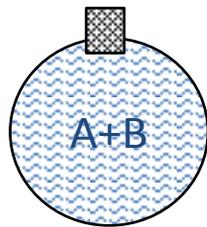


Cas de l'eau

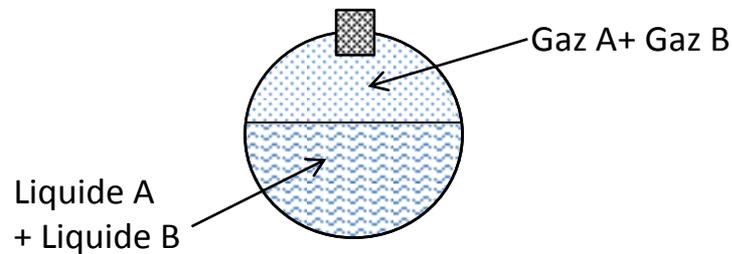
Système binaire = Mélange de deux corps purs A et B

Description des systèmes binaires dans différents états physique:

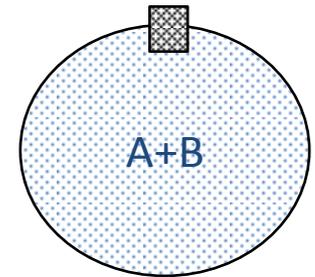
Cas de deux liquides miscibles :



Etat liquide:
Une phase liquide homogène



Système diphasé:
Une phase liquide homogène et
une phase gazeuse homogène



Etat gazeux:
Une phase gazeuse homogène

Système fermé \Rightarrow n , n_A et n_B sont fixées et donc x_A et $x_B=1-x_A$ sont fixées

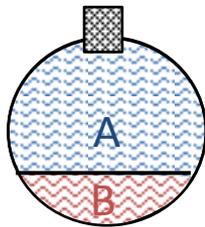
Dans le système diphasé $\Rightarrow x_A^l \neq x_A^g \neq x_A$ et $x_B^l \neq x_B^g \neq x_B$

Les compositions sont différentes dans la phase liquide et la phase vapeur, elles dépendent de la pression et de la température.

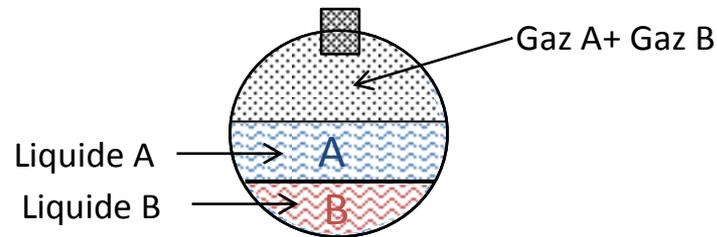
Système binaire = Mélange de deux corps purs A et B

Description des systèmes binaires dans différents états physique:

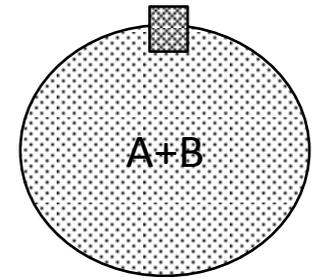
Cas de deux liquides non miscibles :



Etat liquide:
Deux phases liquides homogènes



Deux états physique:
Deux phases liquides homogènes
et une phase gazeuse homogène



Etat gazeux:
Une phase gazeuse homogène

Changement d'état d'un système binaire : diagramme binaire

Les diagrammes binaires permettent d'étudier le changement d'état (c'est-à-dire le passage de l'état liquide à l'état gazeux) d'un système binaire.

Ce changement d'état dépend des paramètres suivants :

- La température T
- La pression P
- La proportion relative de A et de B dans le mélange caractérisée par la fraction molaire (ou fraction massique) de A ou B dans le mélange.

Lorsque la pression est fixée :

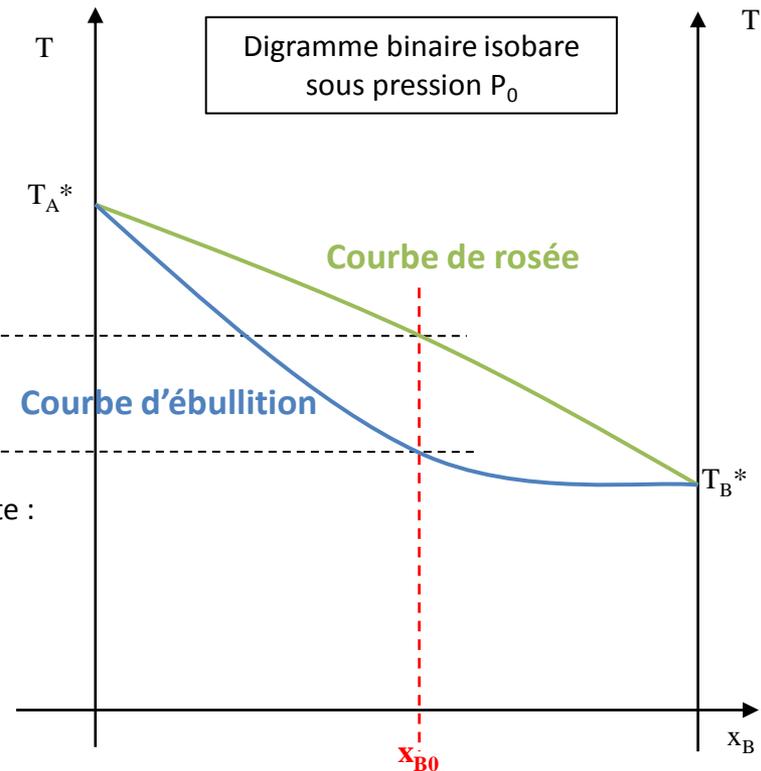
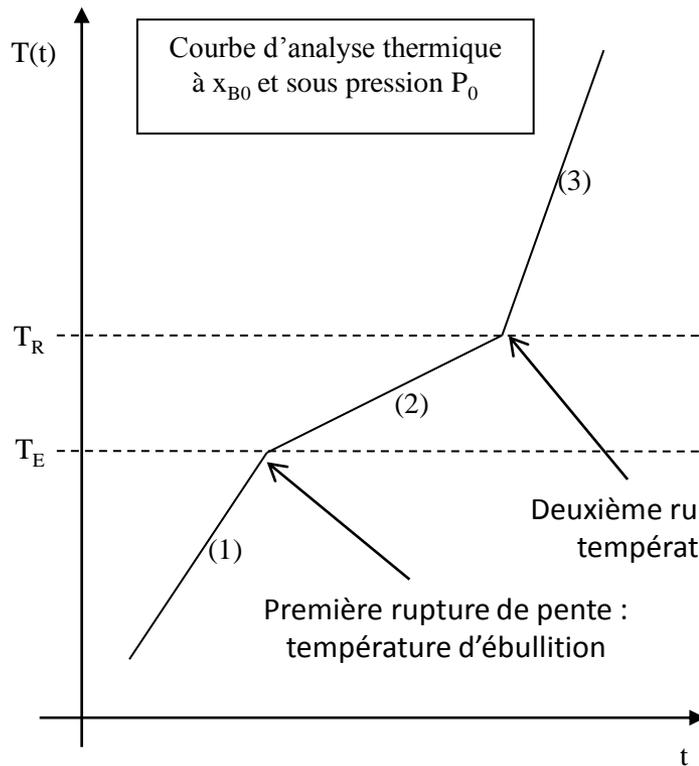
- Diagramme binaire **isobare** : l'état du système est étudié en fonction de la température et de la proportion de A ou B dans le mélange.

Lorsque la température est fixée :

- Diagramme binaire **isotherme** : l'état du système binaire est étudié en fonction de la pression et de la proportion de A ou B dans le mélange.

Obtention des diagrammes binaires isobares : courbe d'analyse thermique

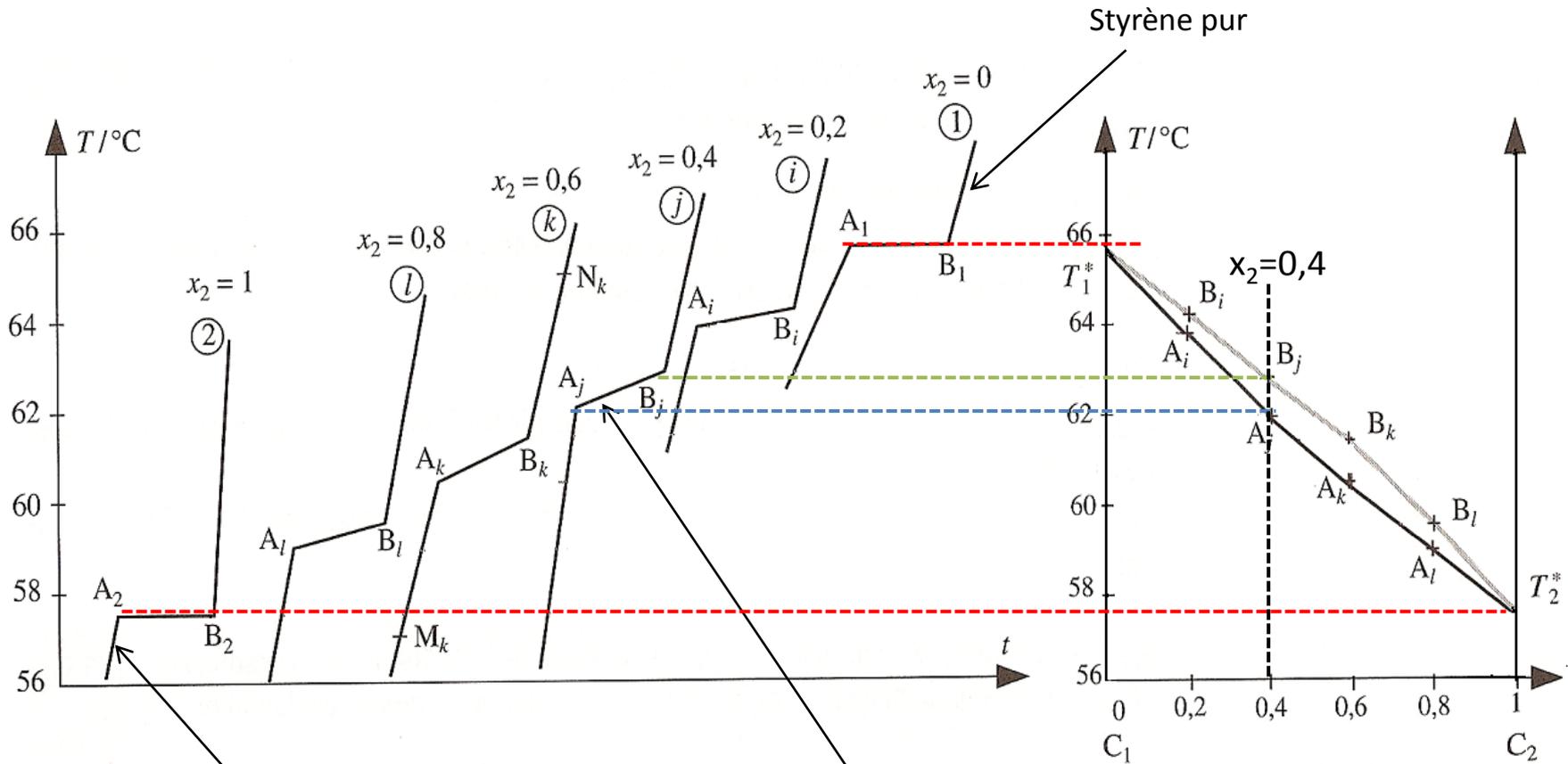
Courbe d'analyse thermique = Relevé de la température en fonction du temps.



Chaque rupture de pentes donne un point dans le diagramme binaire.

Ce qui permet d'obtenir la courbe d'ébullition et la courbe de rosée.

Exemple : obtention des courbes de rosée et d'ébullition pour le mélange styrène (1) - éthylbenzène (2) sous $P=50$ mmHg.



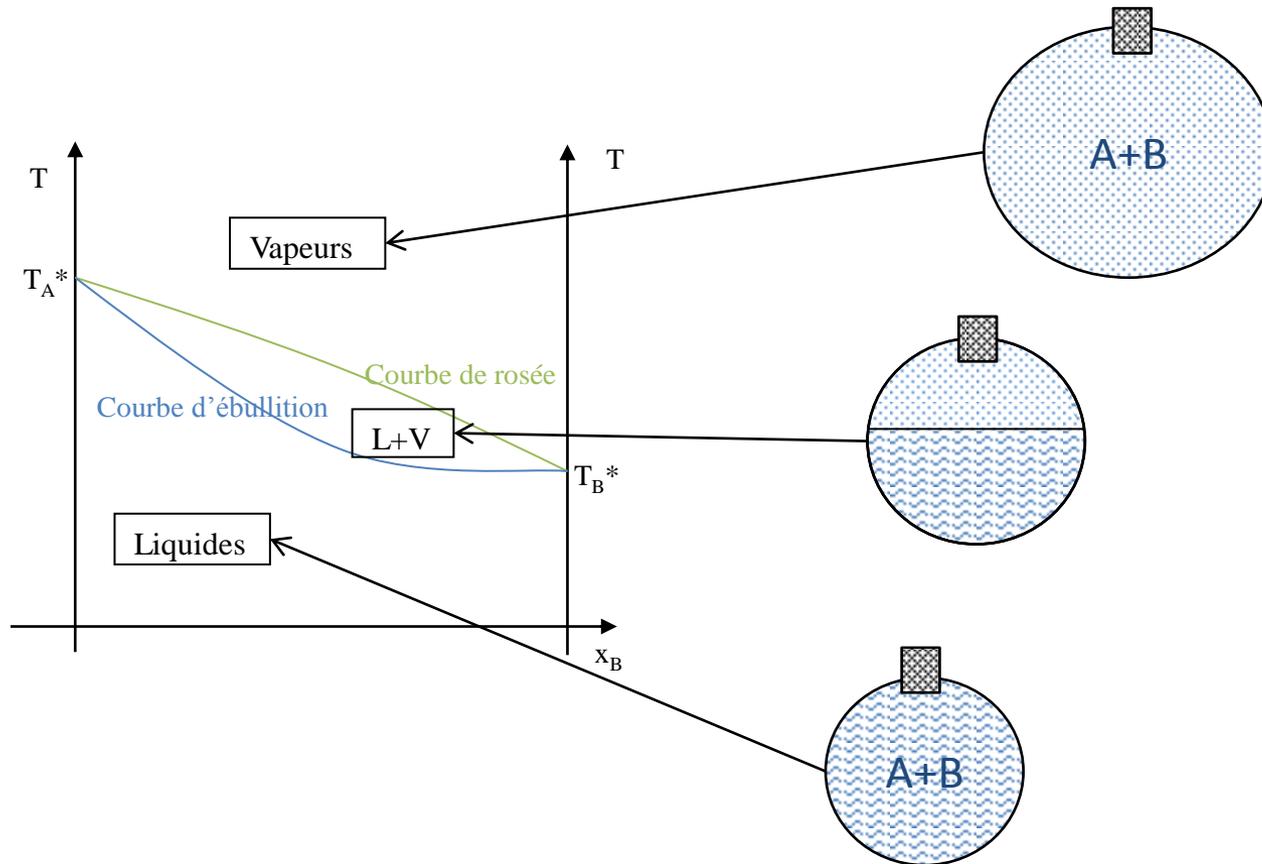
Courbe d'analyse thermique pour l'éthylbenzène pur : le changement d'état se fait à température constante.

Courbe d'analyse thermique pour un mélange contenant 60% de styrène: le changement d'état se fait entre T_E et T_R

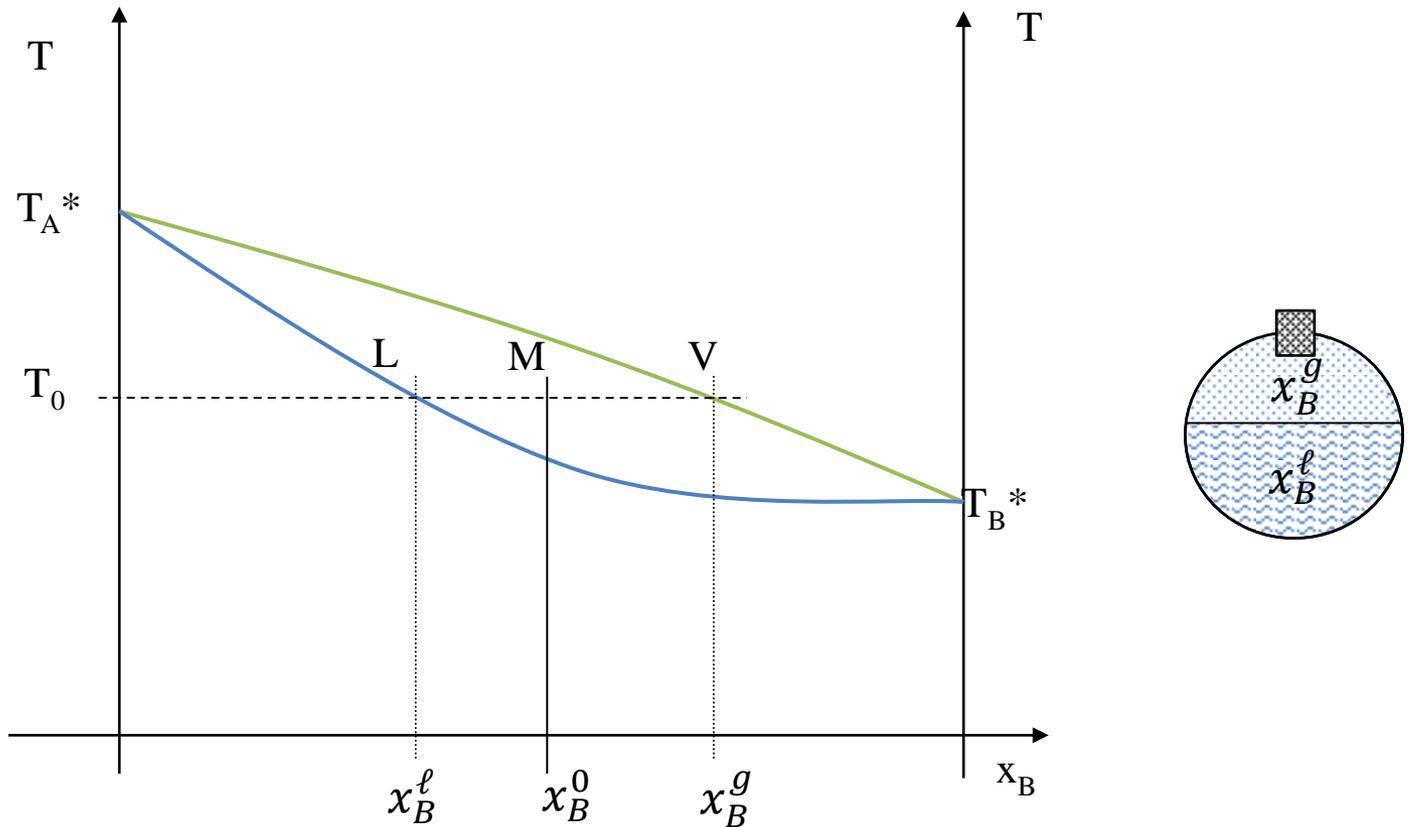
Lecture du diagramme isobare : les différentes zones du diagramme

La lecture du diagramme permet de connaître l'état et la composition du système en fonction de la température:

- En dessous de la courbe d'ébullition le système est monophasé liquide.
- Au dessus de la courbe de rosée le système est monophasé à l'état gazeux.
- Entre la courbe de rosée et la courbe d'ébullition le système comporte deux phases.



Lecture du diagramme isobare : composition du système diphasé

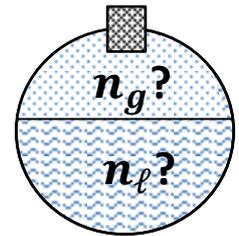
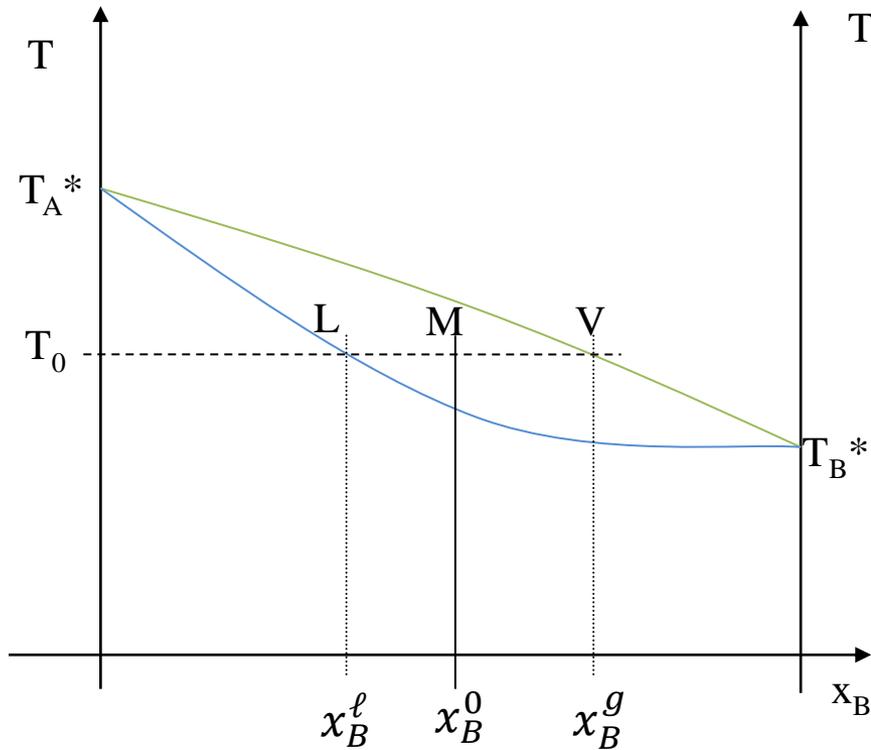


Composition globale du mélange binaire : x_B^0 . A la température T_0 ce mélange est biphasé.

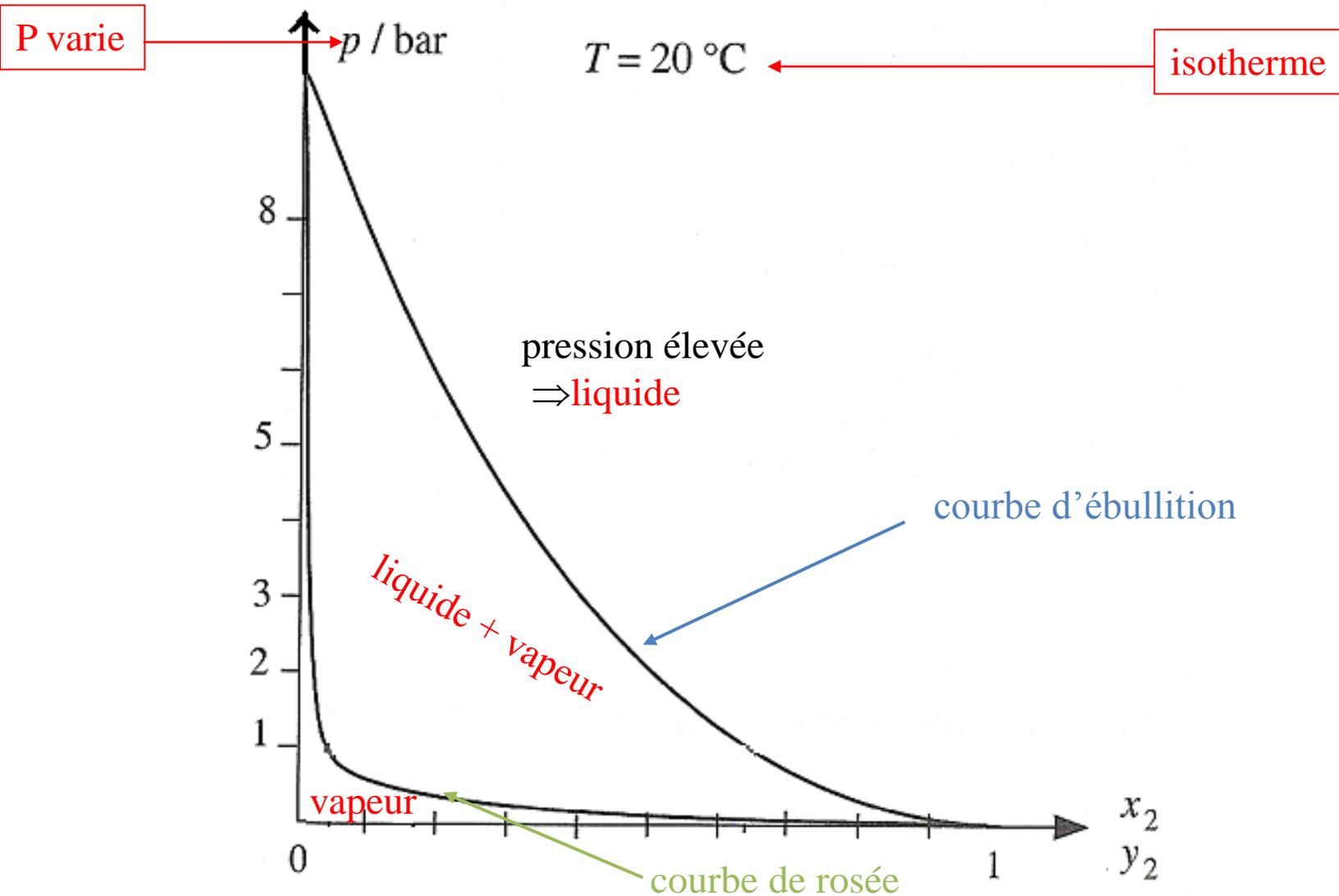
- La composition de la phase liquide est donnée par l'intersection avec la courbe d'ébullition : $x_B^l < x_B^0$
- La composition de la phase gazeuse est donnée par l'intersection avec la courbe de rosée : $x_B^g > x_B^0$

Théorème des moments chimiques : composition du système diphasé

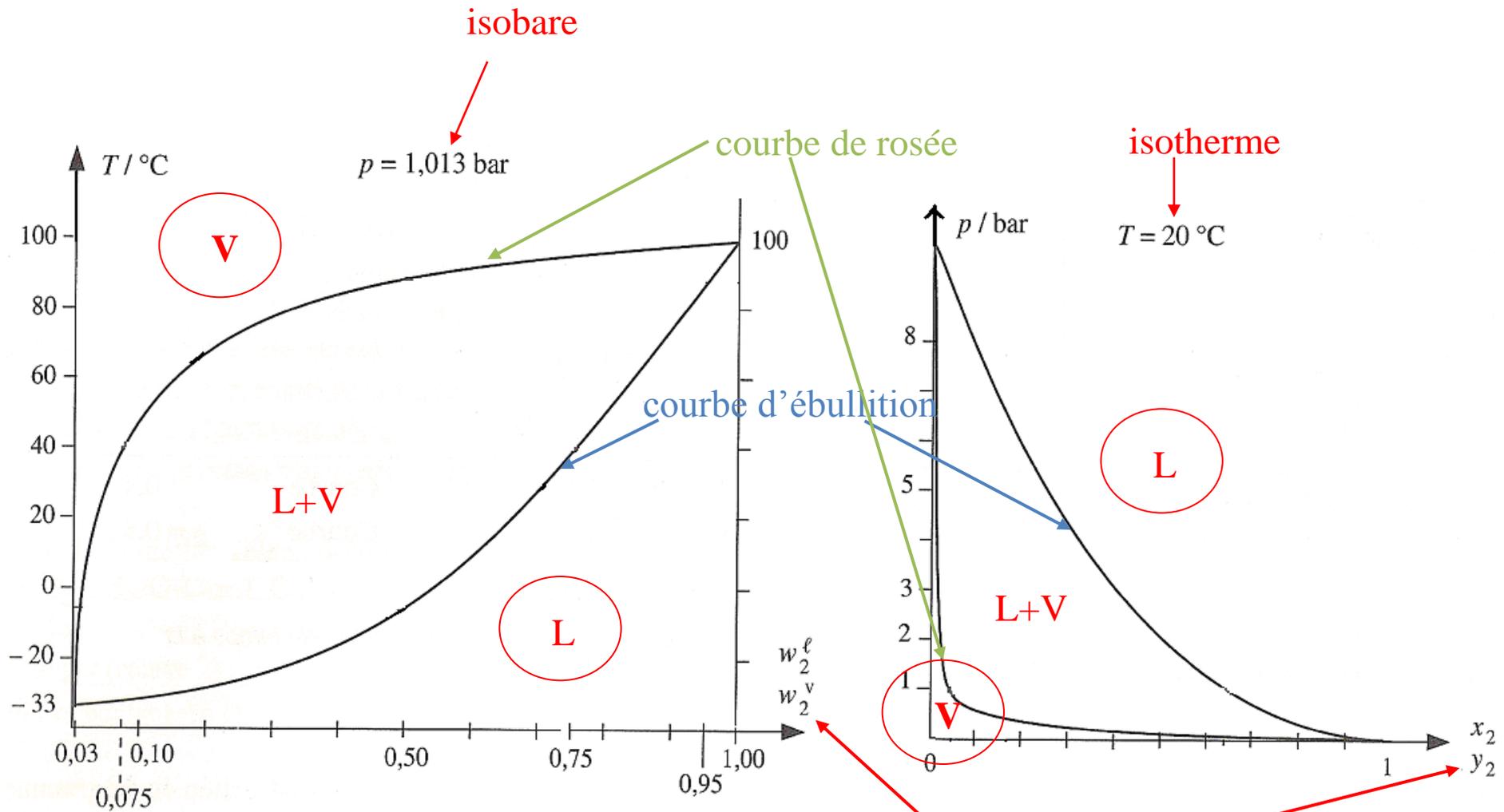
Le théorème des moments chimiques permet de déterminer les quantités de matière contenues dans les phases liquide et gazeuse : n_ℓ et n_g à partir des fractions molaires des phases liquide x_B^ℓ et gazeuse x_B^g et de la quantité de matière totale dans le système n .



Lecture du diagramme isotherme : les différentes zones du diagramme

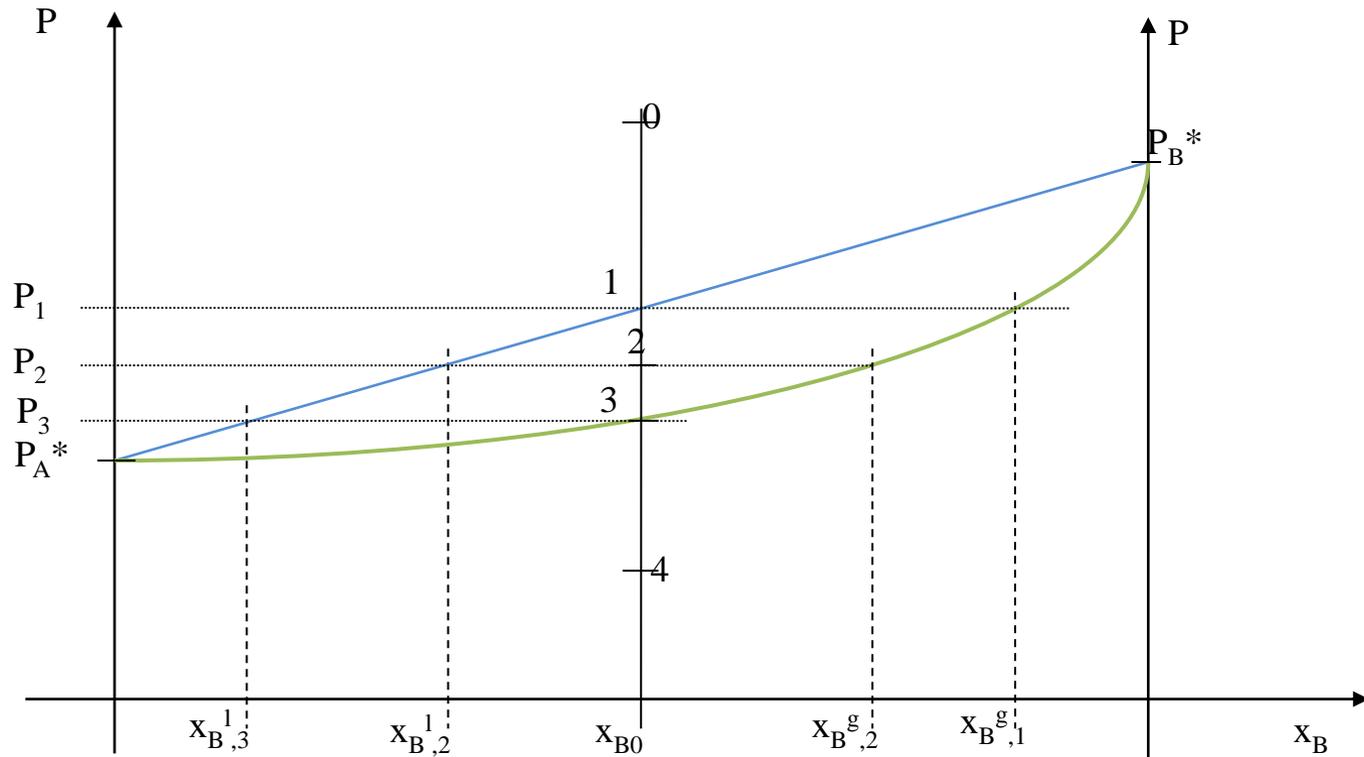


Comparaison des diagrammes isotherme et isobare pour le mélange $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$



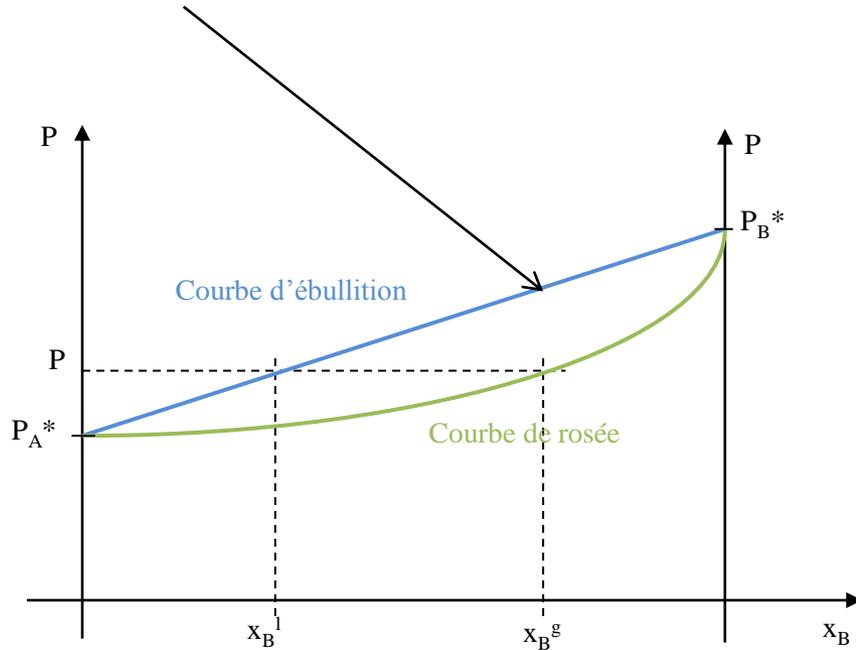
Attention ! fractions massique w ou molaire x ?

Evolution d'un mélange binaire à température constante



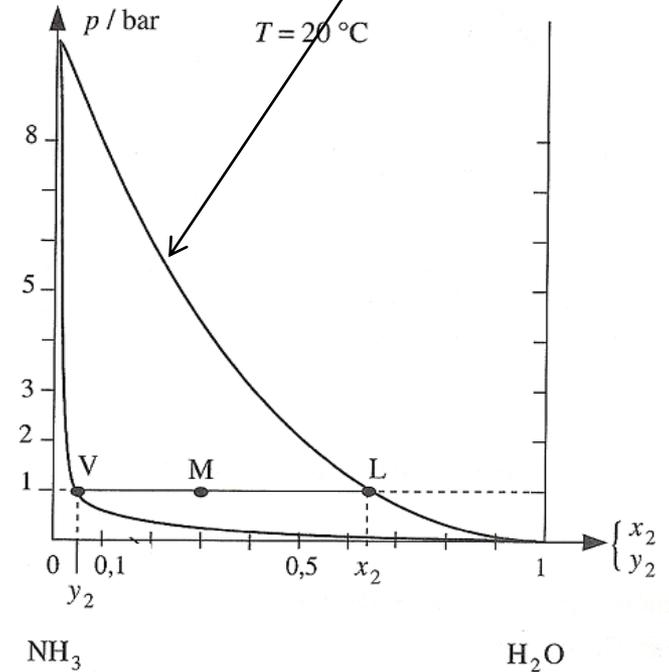
Diagrammes isothermes à un seul fuseau

La courbe d'ébullition est une droite



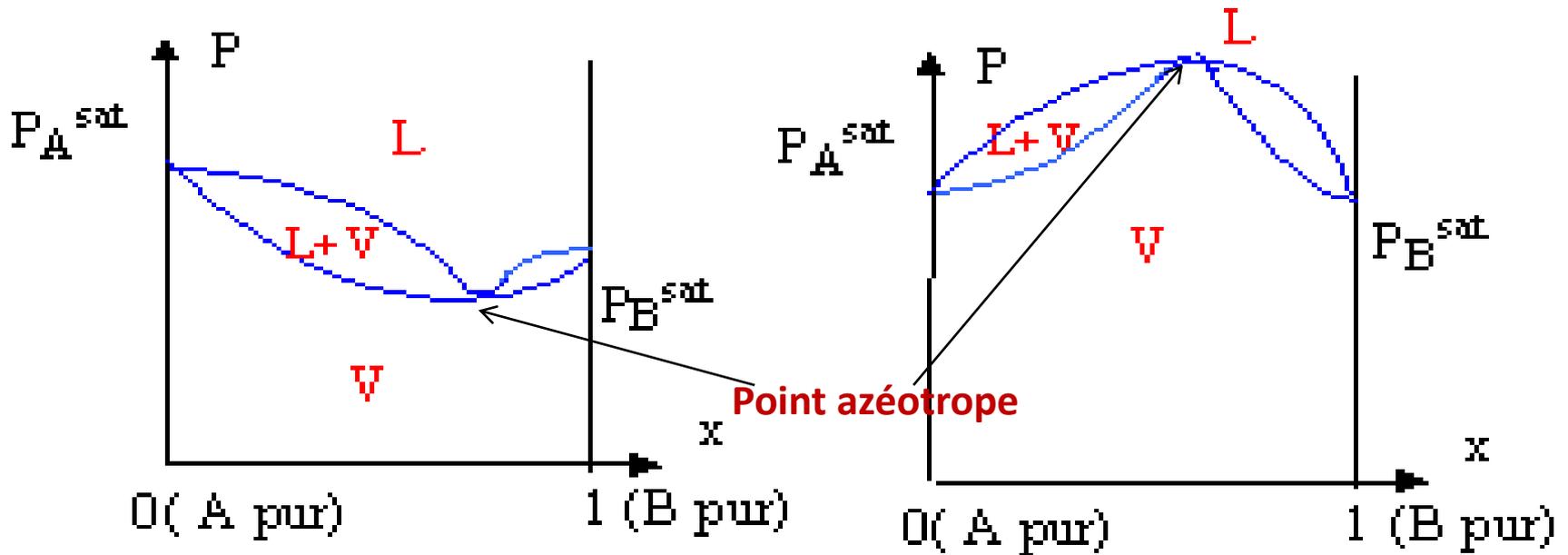
Modèle d'un mélange binaire idéal

La courbe d'ébullition n'est pas une droite



Modèle d'un mélange binaire réel,
Proche de l'idéalité

Mélange binaire avec un fort écart au modèle idéal : diagrammes binaire avec plusieurs fuseaux.



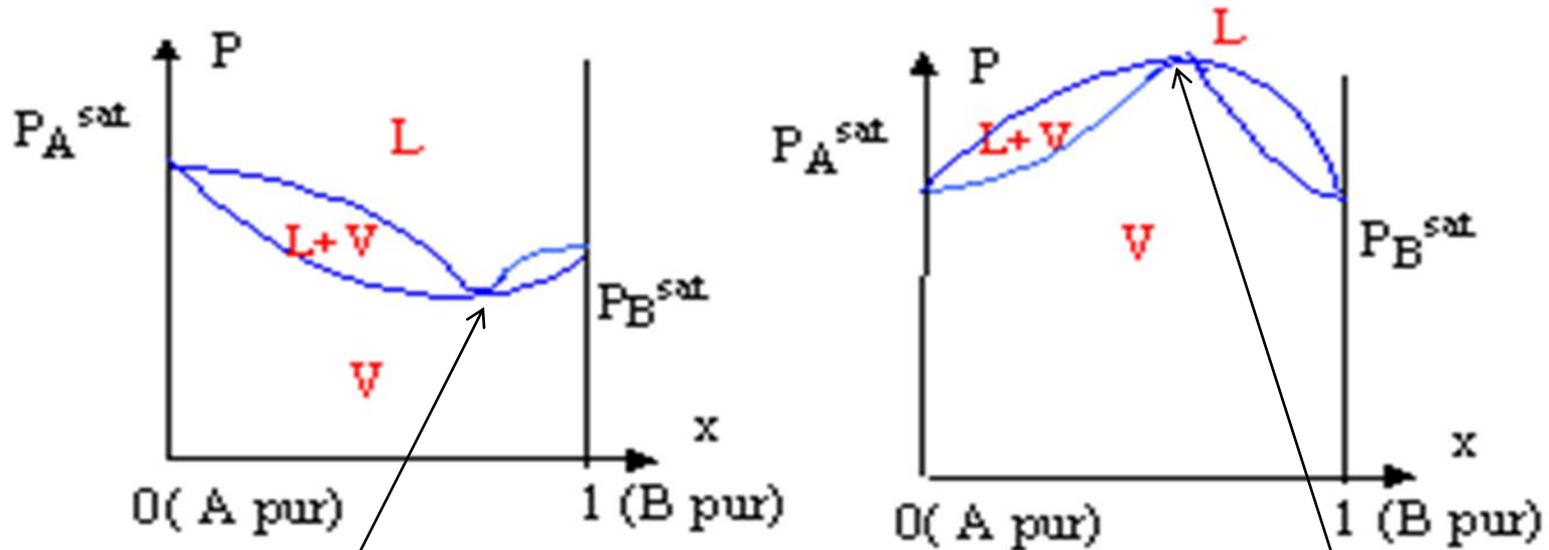
Dans les diagrammes à plusieurs fuseaux, les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent pour une valeur de x_B différentes de 0 ou 1.

Propriété : Ce point d'intersection correspond à un extremum commun de la courbe de rosée et de la courbe d'ébullition (les dérivées s'annulent au même point).

Les courbes de rosée et d'ébullition sont donc tangentes (tangente horizontale) au niveau de l'extremum commun.

Le point d'intersection est appelé **point azéotrope**.

Point Azéotrope = caractéristique de la nature des interactions entre les deux corps purs du mélange binaire.



Diagrammes binaires isothermes

Diagramme à minimum

Le passage de l'état liquide à l'état gazeux est plus difficile pour le mélange binaire que pour les corps purs A et B.

Interactions (liaisons) plus importantes entre A et B qu'entre A et A ou B et B.

➡ Interactions positives

Diagramme à maximum

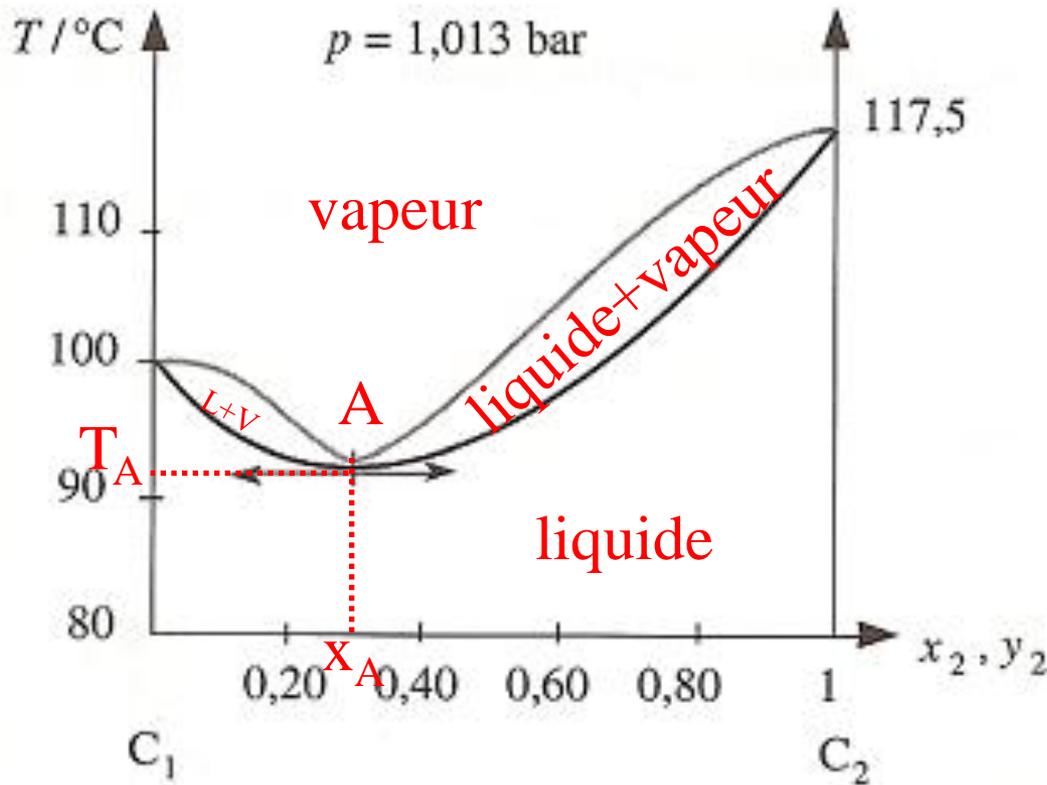
Le passage de l'état liquide à l'état gazeux est plus facile pour le mélange binaire que pour les corps purs A et B.

Interactions (liaisons) plus faibles entre A et B qu'entre A et A ou B et B.

➡ Interactions négatives

Point Azéotrope = caractéristique de la nature des interactions entre les deux corps purs du mélange binaire.

Diagramme isobare avec azéotrope pour le mélange eau/butan-1-ol



Coordonnées de l'azéotrope :
pour P atmosphérique

$$T_A = 92,3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$x_A = 29\%$$

(fraction molaire)

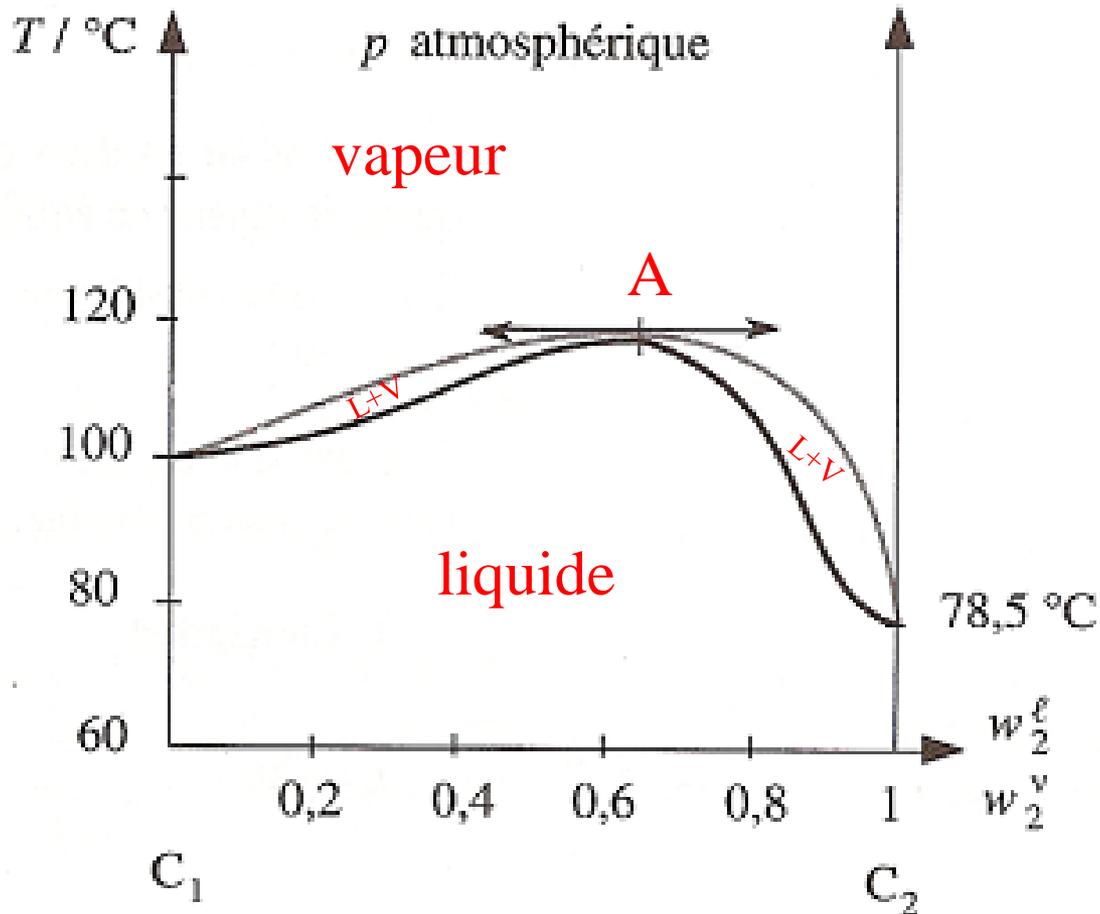
eau (C₁) – butan-1-ol (C₂) : azéotrope à minimum



Interactions négatives

Point Azéotrope = caractéristique de la nature des interactions entre les deux corps purs du mélange binaire.

Diagramme isobare avec azéotrope pour le mélange eau/ acide nitrique



Coordonnées de l'azéotrope :
pour P atmosphérique

$$T_A = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$w_A = 68\%$$

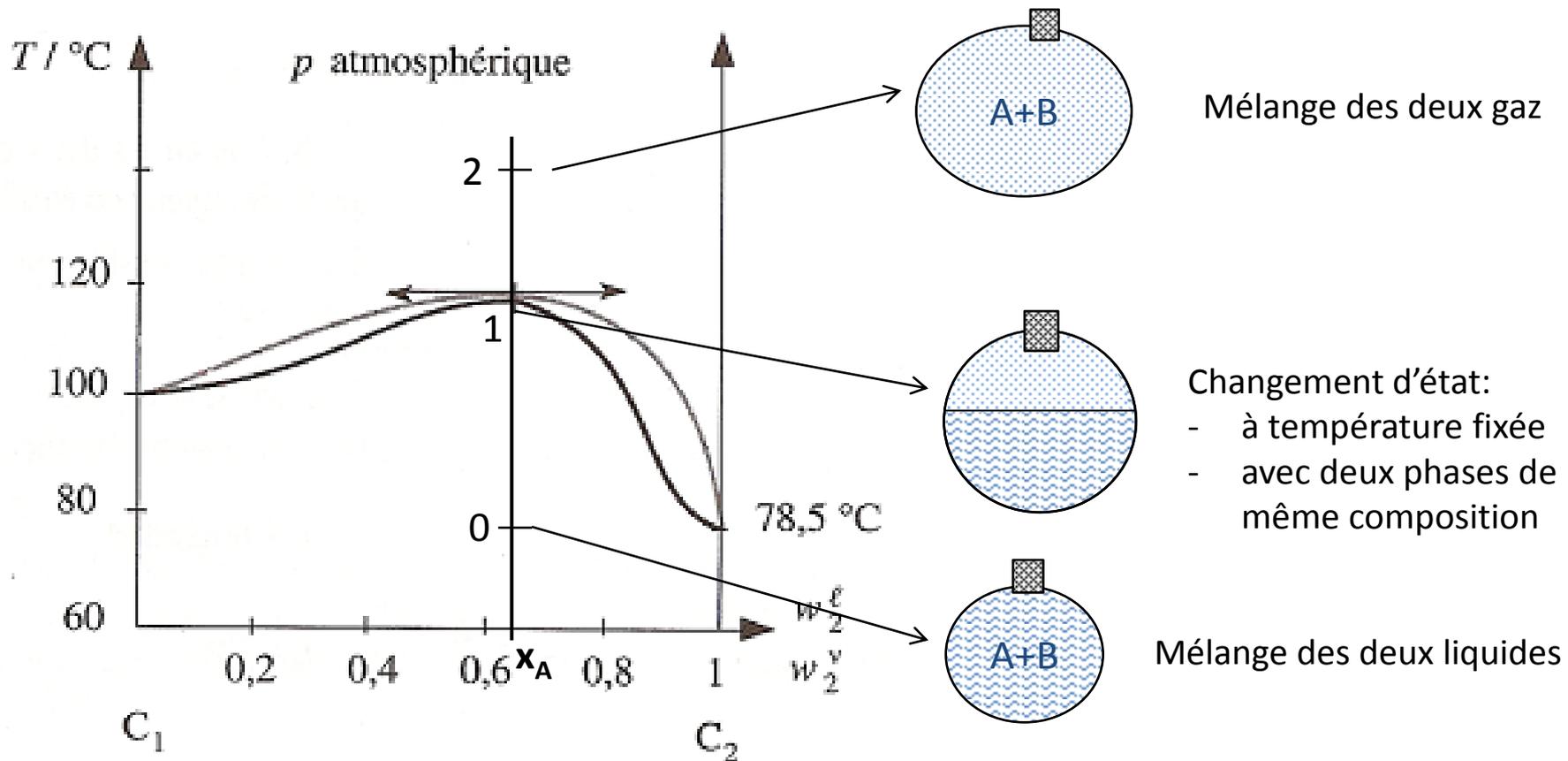
(fraction massique)

eau (C_1) – acide nitrique (C_2) : azéotrope à maximum



Interactions positives

Spécificité du changement d'état pour le mélange azéotropique



Le changement d'état pour un mélange azéotropique se fait comme pour un corps pur, à une température fixée, et lors du changement d'état $x_B^l = x_B^g$.

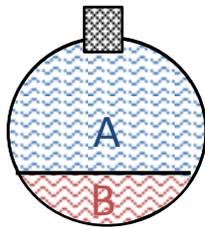
Courbe d'analyse thermique avec un palier horizontal.

Propriété : les coordonnées du point azéotrope dépendent de la pression P fixée.

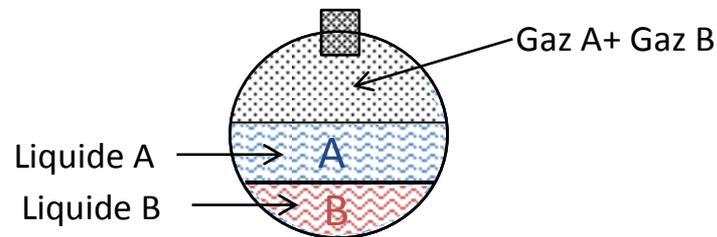
Système binaire = Mélange de deux corps purs A et B

Description des systèmes binaires dans différents états physique

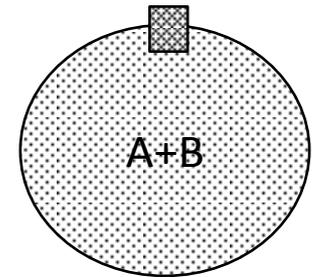
Cas de deux liquides non miscibles :



Etat liquide:
Deux phases liquides homogènes
Pas de fraction molaire pour la
phase liquide à introduire.

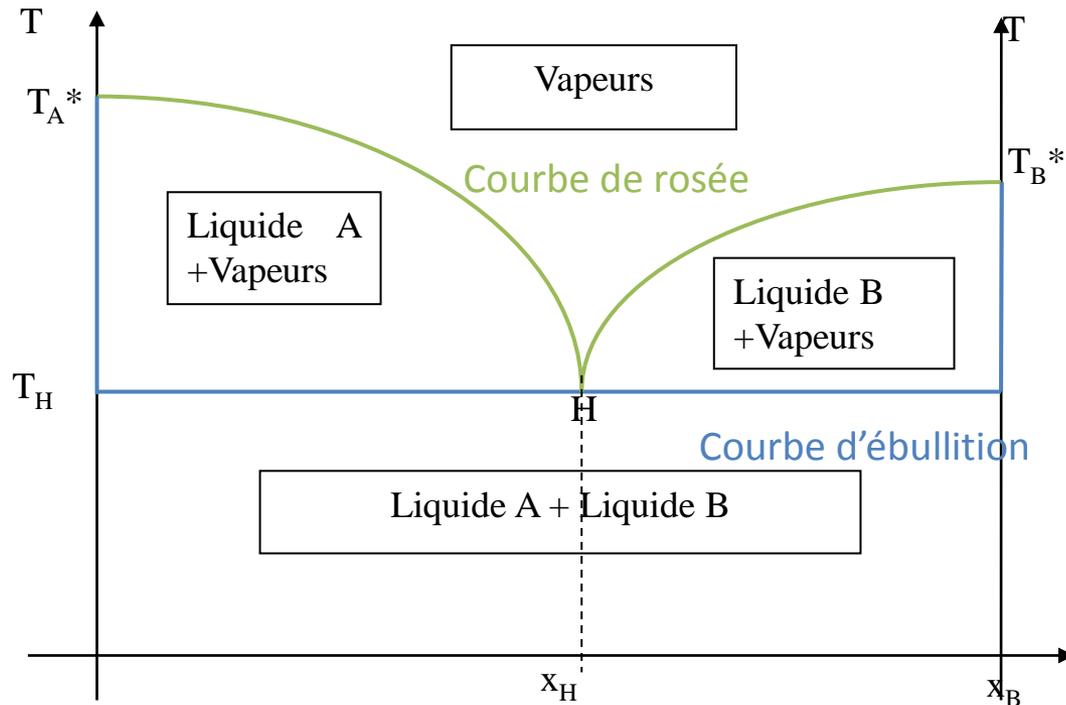


Deux états physique:
Deux phases liquides homogènes
et une phase gazeuse homogène



Etat gazeux:
Une phase gazeuse homogène

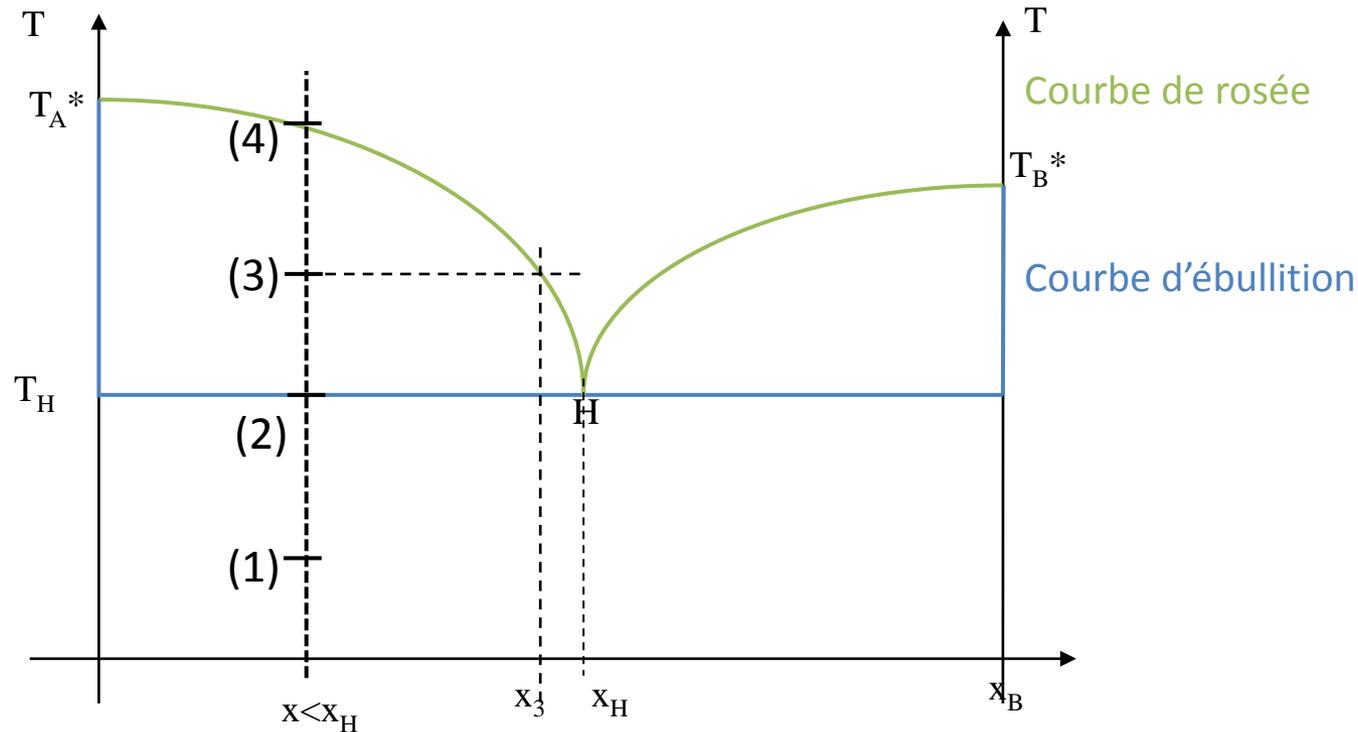
Liquides non miscibles : allure du diagramme binaire isobare



Les différents états physiques du système binaire

Point d'intersection entre la courbe de rosée et la courbe d'ébullition : point hétéroazéotrope

Liquides non miscibles : description du changement d'état ($x < x_H$)



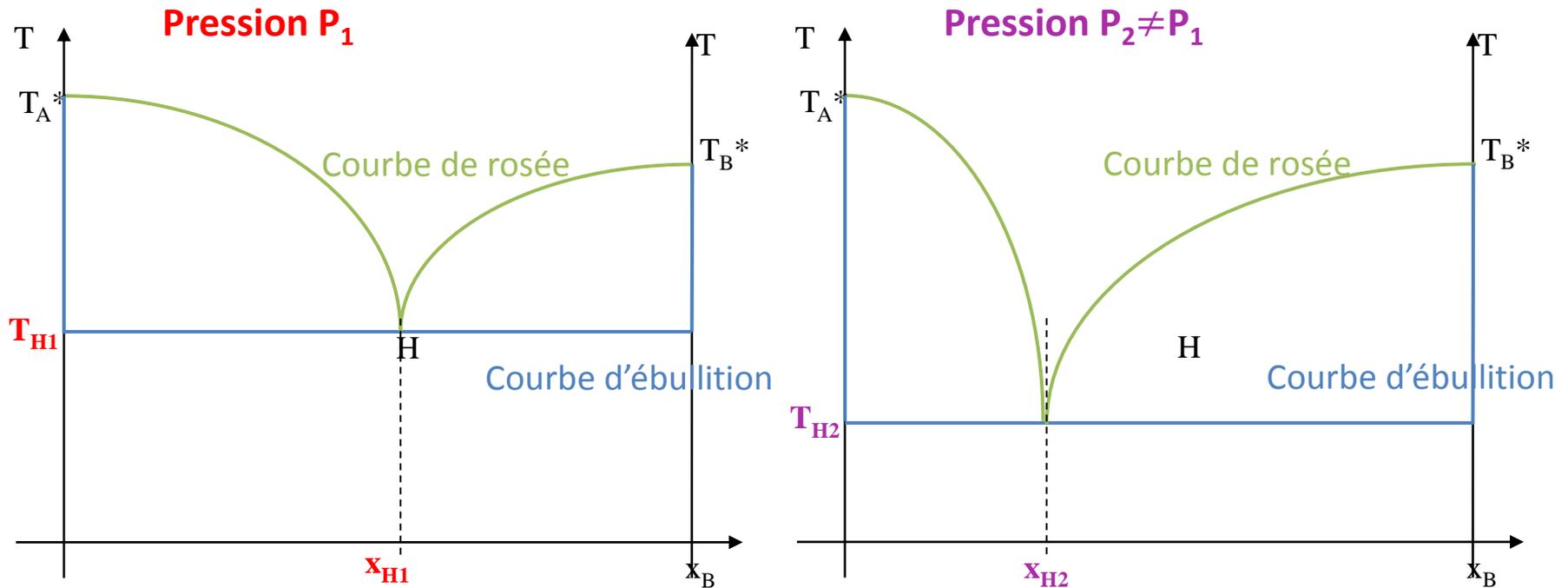
(1): Deux phases liquides

(2): Apparition de la première bulle de vapeur qui a la composition x_H de l'hétéroazéotrope, le système reste à la température de l'hétéroazéotrope T_H jusqu'à disparition de la phase B liquide.

(3): Une seule phase liquide de A. Composition de la phase gazeuse donnée par l'intersection avec la courbe de rosée : $x_3 < x_H$, plus riche en A que l'azéotrope.

(4) : Disparition de la dernière goutte de A.

Liquides non miscibles : description du changement d'état ($x=x_H$) Coordonnées de l'azéotrope



Les coordonnées du point hétéroazéotrope dépendent de la pression fixée:

$$x_{H1} \neq x_{H2} \text{ et } T_{H1} \neq T_{H2}$$

Le changement d'état du mélange hétéroazéotropique se fait à température fixée et la composition de la phase gazeuse est fixée.