

Chapitre IV : Les systèmes binaires

VI.1 Equilibres entre phases

On appelle phase un milieu homogène en propriétés physico-chimiques (en particulier en composition). La matière peut se trouver sous différentes phases: vapeur, liquide, solides (différentes phases solides peuvent être possibles pour un même mélange, si deux structures cristallines différentes peuvent exister).

Les mélanges peuvent dans des conditions particulières de température et de pression, donner lieu à l'apparition simultanées de plusieurs phases, qui tendent vers un état d'équilibre: les équilibres entre phases sont d'une très grande importance pratique, parce les différents constituants se répartissent en général de façon différente entre les phases, ce qui permet de concevoir des procédés de séparation.

Considérons un tel mélange, caractérisé par des nombres de moles globaux N , et supposons que, dans des conditions de température et de pression fixées, ce mélange se sépare en deux phases (pour fixer les idées, nous supposons qu'il y a une phase liquide et une phase vapeur à l'équilibre). Chacune des phases a sa propre composition, caractérisée par des nombres de moles $N^{(L)}$ et $N^{(V)}$ et par bilan matière:

$$N = N^{(L)} + N^{(V)}$$

La température et la pression des deux phases à l'équilibre sont égales (voir le schéma).

Si le système global est fermé (les normes.....

système ouvert, et nous pouvons écrire l'enthalpie libre du système global comme la somme des enthalpies libres de chacune:

$$G = G^{(L)}(T, P, \underline{N}^{(L)}) + G^{(V)}(T, P, \underline{N}^{(V)})$$

Pour écrire l'équilibre, écrivons la condition $d_{TP}G = 0$ (voir le cours sur l'enthalpie libre):

$$d_{TP}G = d_{TP}G^{(L)} + d_{TP}G^{(V)} = 0$$

Avec d'après $dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$ (voir le cours le Potentiel chimique).

$$d_{TP}G^{(L)} = \sum_{i=1}^c \mu_i^{(L)} dN_i^{(L)}$$

$$d_{TP}G^{(V)} = \sum_{i=1}^c \mu_i^{(V)} dN_i^{(V)}$$

On le système globale étant fermé (et non-réactif), les nombres de moles totaux de chaque constituant doivent se conserver:

$$dN_i = dN_i^{(L)} + dN_i^{(V)} = 0$$

La différentielle isotherme isobare de l'enthalpie libre du système s'écrit finalement:

$$d_{TP}G = \sum_{i=1}^c (\mu_i^{(L)} - \mu_i^{(V)}) dN_i^{(L)}$$

Cette différentielle doit être nulle quelle que soit la perturbation élémentaire réversible apportée à l'état d'équilibre, en particulier on peut imaginer de ne faire transférer que l'un seul des constituants du mélange. Il faut donc que chacun des termes de la somme soit nul, c'est-à-dire:

$$\forall i \in [1, \dots, c]: \mu_i^{(L)} = \mu_i^{(V)}$$

Lorsque plusieurs phases sont à l'équilibre, chaque constituant a le même **potentiel chimique** dans toutes les phases.

Supposons maintenant une transformation réelle à température et pression constantes, partant d'un état de non-équilibre, par exemple d'un état dans lequel pour un constituant particulier, on ait:

$$\mu_i^{(L)} > \mu_i^{(V)}.$$

L'enthalpie libre du système doit diminuer pour atteindre l'équilibre, c'est-à-dire que:

$$d_{TP}G = (\mu_i^{(L)} - \mu_i^{(V)}) dN_i^{(L)} < 0$$

Ce qui impose: $dN_i^{(L)} < 0$ le constituant i a tendance à passer de la phase liquide vers la phase vapeur.

Ce résultat se généralise:

Un constituant a spontanément tendance à passer de la phase dans laquelle son **potentiel chimique** est le plus élevé vers la phase dans laquelle son **potentiel chimique** est le plus faible.

Ce transfert continue jusqu'à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque les potentiels chimiques sont les mêmes entre les deux phases.

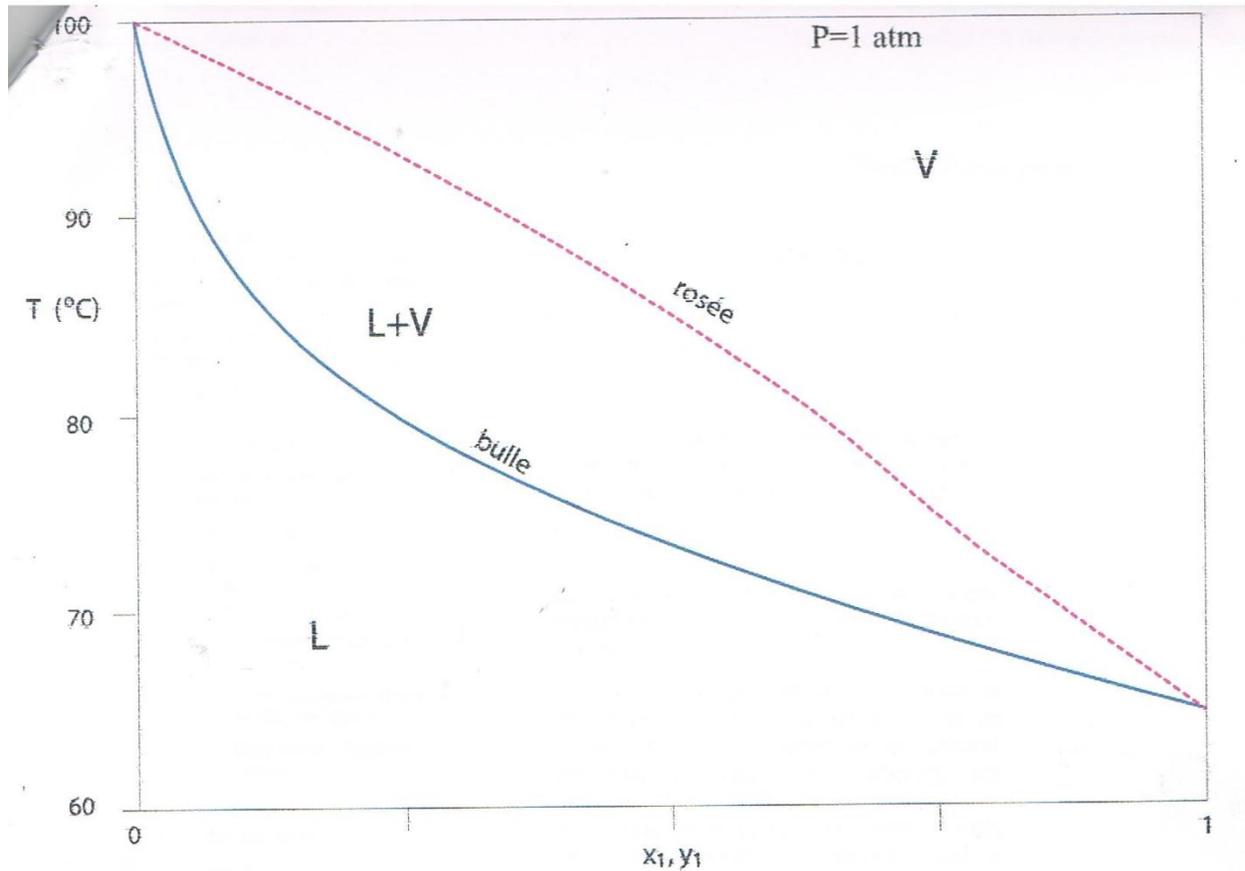


Diagramme d'équilibre isobare méthanol-eau

Azéotropie

Définition

Un azéotrope est un équilibre liquide-vapeur tel le liquide et la vapeur aient la même composition.

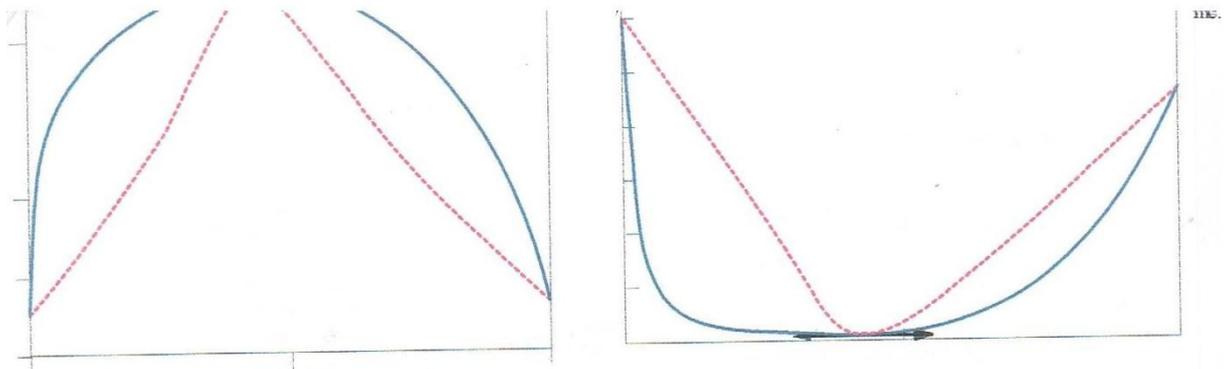
La situation *d'azéotropie* est assez fréquente, et a d'importantes implications pratiques.

L'azéotrope est, par définition, un point de rencontre entre la courbe de *bulle* et de *rosée*. Ces deux courbes ne se croisent pas (sur un diagramme isotherme, par exemple, la courbe de *bulle* reste toujours au dessus de la courbe de *rosée*), mais elles sont simplement tangentes l'une à l'autre.

Azéotropie: binaire propanol (1) - eau (2)

On peut démontrer qu'un azéotrope est forcément un extremum commun des courbes **bulle** et de **rosée** (donc que la tangente commune est horizontale)..

- on parle d'azéotrope positif lorsque qu'il s'agit (d'un maximum dans le diagramme isotherme- (ou un minimum dans le diagramme isobare).



VI.2 Diagramme d'équilibre isotherme

Considérons un mélange binaire, c'est-à-dire formé de deux constituants, qui peuvent tous les deux se partager entre les phases liquide ou vapeur.

On a l'habitude (mais ce n'est pas impératif) de numéroter les constituants par ordre de volatilité décroissante. Le composé le plus volatil à l'état de corps pur est celui qui a le plus tendance à passer en phase vapeur, c'est-a-dire:

- celui qui, à température donnée, a la pression de saturation la plus élevée.
- ou celui qui, à pression donnée à la température d'ébullition la plus basse.

L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire:

L'équilibre liquide-vapeur d'un tel mélange peut être représenté par 4 variables intensives: la température T, la pression P, la **fraction molaire** du constituant 1 en phase liquide, x_1 et la **fraction molaire** du constituant 1 en phase vapeur y_1 .

Ces variables sont reliées par les deux équations d'équilibre qui décrivent l'égalité des **potentiels chimiques** des deux constituants entre les deux phases:

$$\mu_1^{(L)}(T, P, x_1) = \mu_1^{(V)}(T, P, y_1)$$

$$\mu_2^{(L)}(T, P, x_1) = \mu_2^{(V)}(T, P, y_1)$$

Remarque:

Remarquez au passage que le **potentiel chimique** du constituant 2 s'exprime en fonction de la **fraction molaire** du constituant 1: cela ne doit pas vous troubler puisque les **fractions molaires** ne sont pas indépendantes, $x_1 + x_2 = 1$ et $y_1 + y_2 = 1$. On choisit donc l'une des **fractions molaires**, par exemple celle du constituant 1, pour décrire la composition de chaque phase.

On a donc 4 variables reliées par 2 relations: on ne peut donc choisir indépendamment que deux variables pour qu'il y ait équilibre-vapeur. On dit que la variance du système est égale à 2.

Remarque: Ce résultat se généralise à un system non réactif de constituants pouvant se partager entre φ phases, on montre que la variance d'un tel système est:

$$v = c + 2 - \varphi$$

Cola signifie en particulier que si on impose la température d'un mélange binaire, la pression P d'équilibre liquide-vapeur et la composition Y_1 de la vapeur sont des fonctions de X_L . Ces fonctions se déterminent expérimentalement, elles sont caractéristiques du mélange considéré.

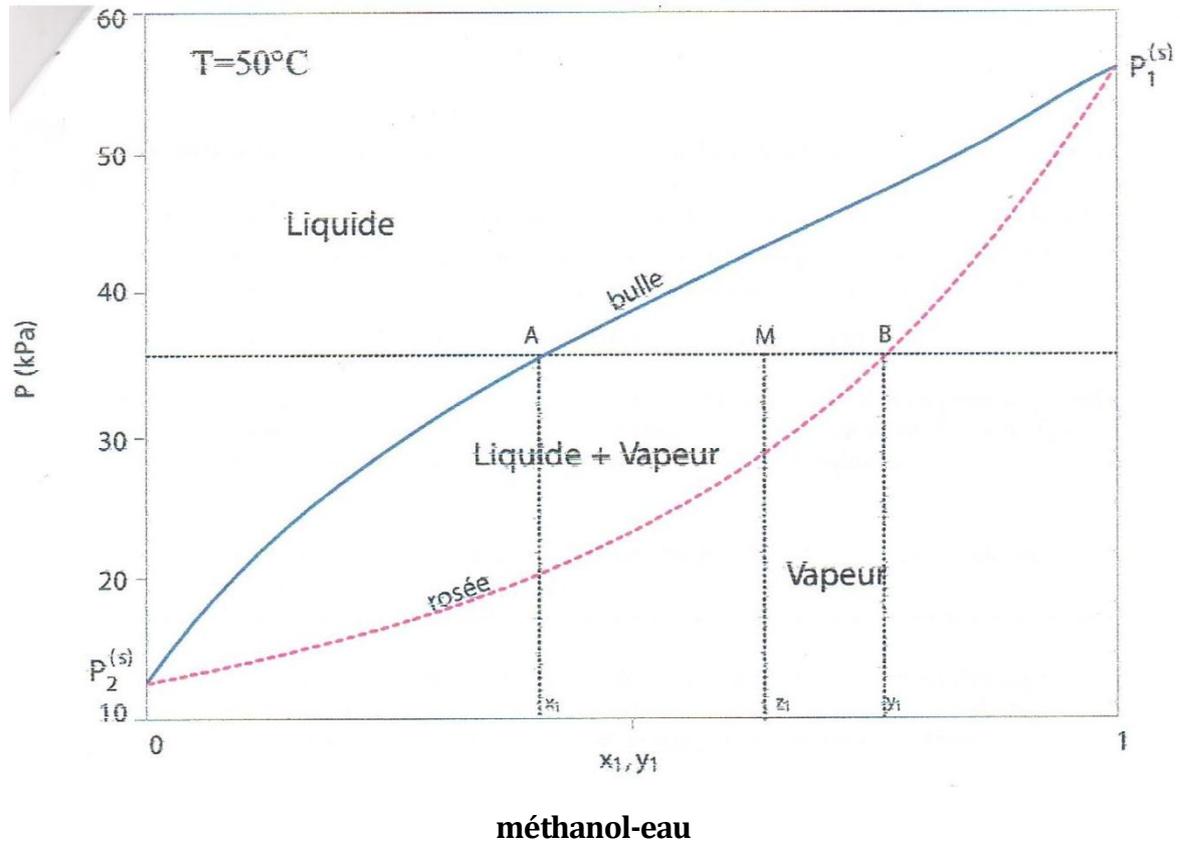
- Pour $x_1 = 0$ et $y_1 = 0$ on a l'équilibre liquide-vapeur du corps (2) pur, la pression d'équilibre est bien sur la pression de saturation du corps (2) pur, soit $P_2^{(s)}(T)$.
- Pour $x_1 = 1$ et $y_1 = 1$ on a l'équilibre liquide-vapeur du corps (1) pur, la pression d'équilibre est donc la pression de saturation du corps (1) pur, soit $P_1^{(s)}(T)$.

Cette lentille est -un véritable diagramme de phase: soit un système de composition globale à la température T pour laquelle on dispose du diagramme et a fa pression P . On lui fait correspondre un point représentatif dans le diagramme, et le domaine dans lequel il se trouve nous renseigne sur l'état du système.

- si le point se trouve "au dessus" de la courbe de **bulle** (donc à pression élevée, le system est à l'état liquide.
- si le point se trouve en dessous de la courbe **rosée** (à basse pression), le système est vapeur.
- si le point se trouve entre les courbes de **bulle** et de **rosée**, il y a équilibre liquide-vapeur; les compositions des phases liquide et vapeur se lisent sur les abscisses-correspondant aux courbes de **bulle** et de **rosée** a la pression considérée.

Methanol

m



VI.3 Exemple (d'un mélange idéal)

Considérons, pour commencer le mélange méthanol (1) - éthanol (2) - propanol (3): ce mélange, forme de trois alcools, se comporte à peu près comme un mélange idéal.

Les équilibres liquide-vapeur de ce mélange sont décrits par la température T , pression P , la composition de la phase liquide (x_1, x_2, x_3) et la composition de la phase vapeur (y_1, y_2, y_3) . Notons tout de suite que la composition de la phase liquide n'est en réalité décrite que par deux variables indépendantes, par exemple x_1, x_2 puisque $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. Il en va de même pour la phase vapeur.

Nous avons déjà vu que la variance d'un tel équilibre est $v = c + 2 - \varphi$ où c est le nombre de constituants et φ le nombre de phases. Un équilibre liquide vapeur ternaire a donc une variance égale à 3.

Nous pouvons donc, par exemple, choisir indépendamment la température T et la composition de la phase liquide x_1, x_2 . Mais une fois ce choix fait, il y aura une seule

pression a laquelle un équilibre liquide vapeur pourra avoir lieu (pression de **bulle**) et la composition de la vapeur équilibre avec to liquide sera aussi fixée.

Dans le cas de noire mélange liquide idéal, et si nous admettons que la phase vapeur peut être considère comme un gaz parfait, les équations d'équilibre sont:

$$x_1 P_1^{(S)}(T) = y_1 P$$

$$x_2 P_2^{(S)}(T) = y_2 P$$

$$x_3 P_3^{(S)}(T) = y_3 P$$

On voit que si T , x_1 et x_2 sont fixes, on peut trouver analytiquement la pression d'équilibre.

