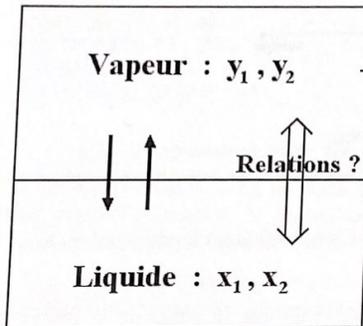


Chap.4 Diagrammes Binaires : Equilibres Liquide - Vapeur

Dans tout le cours, on considérera que la phase gazeuse est un mélange idéal de gaz parfaits.

1. SYSTEME CONSIDERE

On considère un mélange de deux composés A_1 et A_2 présents soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux ou alors simultanément en équilibre sous les deux états.



$$y_1 + y_2 = 1$$

P_1, P_2 : pressions partielles de A_1 et A_2 dans la phase vapeur.

P_1^*, P_2^* : pressions de vapeur saturante de A_1 et A_2 purs.

$$x_1 + x_2 = 1$$

Paramètres intensifs : P, T, x_2, y_2

Variance : $V = C + 2 - \phi = 4 - \phi$

- S'il n'y a qu'une seule phase : $V = 3$.
- S'il y a deux phases en équilibre : $V = 2$, donc en imposant deux paramètres, les deux autres sont imposés par les lois de la thermodynamique et l'état du système est parfaitement défini.

Expérimentalement, on fixe la pression P et on cherche les lois :

- $T = f(x_2)$ qui sera nommée : **courbe d'ébullition**
- $T = f(y_2)$ qui sera nommée : **courbe de condensation ou de rosée.**

2. SOLUTION IDEALE

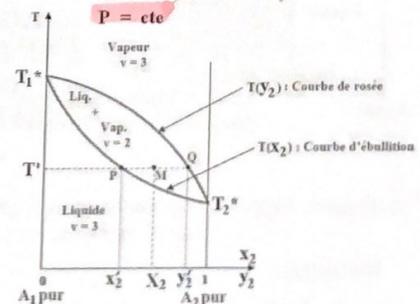
2.1 Diagramme isobare : $P = cte$

Ce diagramme présente une forme de fuseau dans lequel les courbes de rosée et d'ébullition délimitent trois régions :

- deux régions monophasiques, liquide ou vapeur, de variance $V = 3$
- une région intermédiaire diphasique (liquide + vapeur) de variance $V = 2$.

On peut noter que : $T_1^* > T_2^*$ car A_2 est plus volatil que A_1 .

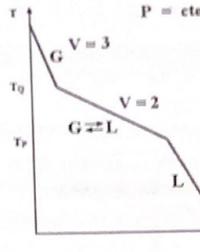
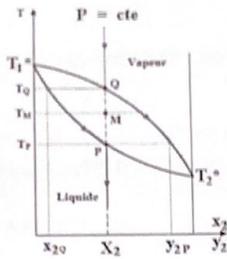
Lorsque le système présente deux phases à la pression T' (région centrale à l'intérieur du fuseau), la courbe d'ébullition donne la composition du liquide x_2' et la courbe de rosée donne la composition de la vapeur y_2' , le point représentatif du système global étant situé sur la droite pointillée dans la zone biphasique.



à T fixe le paramètre fixe

2.2 Courbe d'analyse thermique

Les diagrammes isobares sont construits à partir du tracé expérimental des courbes d'analyse thermique. Pour cela, on refroidit régulièrement un système de composition globale X_2 initialement à l'état de vapeur.



P, X_2 fixes
 $P, T, f(x_2), T, f(y_2)$
 $G \rightleftharpoons L$
 pente plus faible car la condensation est exothermique et donc ralentit le refroidissement

$T > T_Q$: une seule phase vapeur de composition $y_2 = X_2$.

$T = T_Q$: formation de la première goutte de liquide de composition x_{2Q} .

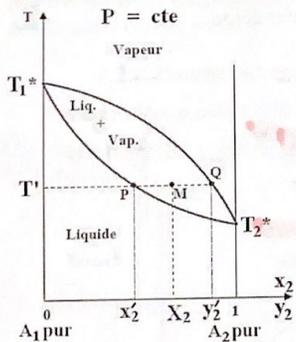
$T_P < T < T_Q$: la quantité de vapeur diminue, la quantité de liquide augmente. La vapeur est toujours plus riche que le liquide en le composé A_2 car $T_2^* < T_1^*$.

$T = T_P$: la dernière bulle de vapeur de composition y_{2P} se condense. Composition du liquide : $x_2 = X_2$.

$T < T_P$: on refroidit un liquide de composition $x_2 = X_2$ fixée.

On remarque que lors du changement d'état, il n'y a pas de palier mais que la pente de la courbe de refroidissement est plus faible car la condensation étant exothermique, elle s'oppose au refroidissement.

3. THEOREME DES MOMENTS



Lorsque deux phases sont en équilibre, ce théorème permet de relier la quantité de matière présente dans chaque phase (nombre de mole) avec la composition de chacune des phases (fraction molaire).

Démonstration dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur.

On note n^V et n^L les nombres de moles totales des phases vapeur et liquide, et x_2, y_2 et X_2 les fractions molaires respectives des phases liquide, vapeur et du système total.

On cherche alors à établir une relation entre les nombres de moles n^V et n^L et les fractions molaires x_2, y_2 et X_2 .

On peut alors exprimer le nombre de moles total du composé A_2 de deux façons :

$$n_2 = n_2^L + n_2^V = x_2' n^L + y_2' n^V \quad \text{et} \quad n_2 = X_2 (n^L + n^V)$$

d'où : $(X_2 - x_2') n^L = (y_2' - X_2) n^V$ soit :

$$n^L MP = n^V MQ$$

Remarques :

- Ce théorème est généralisable à tous les systèmes binaires idéaux ou réels, car on a seulement utilisé la propriété de conservation de la matière.
- Si on porte en abscisse le titre massique plutôt que la fraction molaire, le théorème s'applique alors avec les masses de chacune des phases : $m^L MP = m^V MQ$.

4. SOLUTION REELLE : LI

4.1 Miscibilité totale à l'é

4.1.1 Diagramme san

Lorsque les constituants du du modèle idéal, le diagramme d'un seul fuseau légèrement dé idéal.

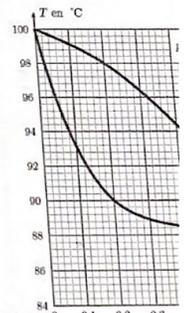
C'est le cas du mélange bir

4.1.2 Diagrammes

L'effet de l'écart à la lo l'écart est peu important, l pincement du fuseau et celui

Pour une valeur donnée **commune**. Le mélange de c comme un corps pur.

binaire isoba



Azéotr (écart positi

Un **azéotrope pos** minimum de températ

Calcul de variari contrainte thermodyn $x_{2Z} = y_{2Z}$ don particulier la tempér

curbes d'analyse thermique.
 ment à l'état de vapeur.

x_2 fixé
 $T = f(x_2), T = f(y_2)$
 $G \propto L$
 pente plus faible
 de la condensation
 est exothermique
 et donc ralentit
 le refroidissement

La vapeur est toujours plus
 du liquide : $x_2 = X_2$.

la pente de la courbe de
 du refroidissement.

théorème permet de relier
 ase (nombre de mole) avec
 molaire).

quide-vapeur.

stales des phases vapeur et
 es respectives des phases

re les nombres de moles n^V

les total du composé A_2 de

et $n_2 = X_2 (n^L + n^V)$

MQ

is, car on a seulement utilisé

le théorème s'applique alors

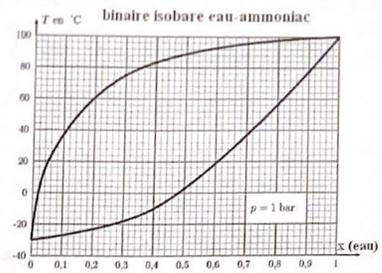
4. SOLUTION REELLE : LES DIFFERENTS DIAGRAMMES

4.1 Miscibilité totale à l'état liquide

4.1.1 Diagramme sans extremum

Lorsque les constituants du mélange réel s'écartent peu du modèle idéal, le diagramme binaire conserve une forme d'un seul fuseau légèrement déformé par rapport au modèle idéal.

C'est le cas du mélange binaire eau-ammoniac.

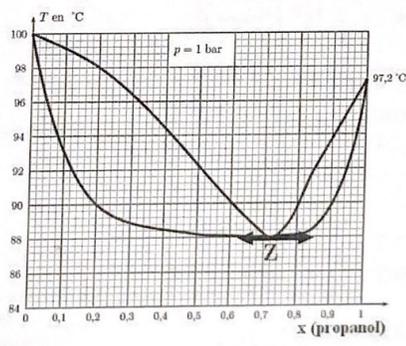


4.1.2 Diagrammes avec un extremum : AZEOTROPIE

L'effet de l'écart à la loi de Raoult est de déformer le fuseau liquide-vapeur par rapport au cas idéal. Si l'écart est peu important, le fuseau sera simplement déformé. Si l'écart est plus important il apparaît un pincement du fuseau et celui-ci se divise en deux fuseaux.

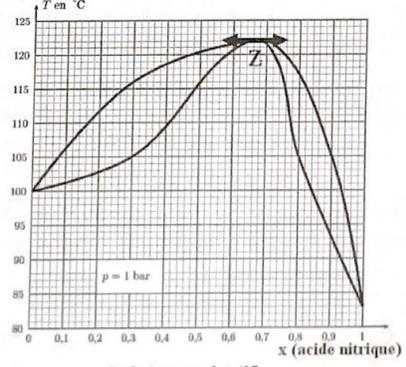
Pour une valeur donnée x_z les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent avec une **tangente horizontale commune**. Le mélange de composition x_z est appelé **azéotrope**. Il bout et se condense à la température fixe T_z comme un corps pur.

binaire isobare eau-propanol



Azéotrope positif
 (écart positif à la loi de Raoult)

binaire isobare eau-acide nitrique



Azéotrope négatif
 (écart négatif à la loi de Raoult)

Un **azéotrope positif** correspond à un **maximum de pression** dans le diagramme isotherme et donc à un **minimum de température** dans le diagramme isobare. Inversement pour un azéotrope négatif.

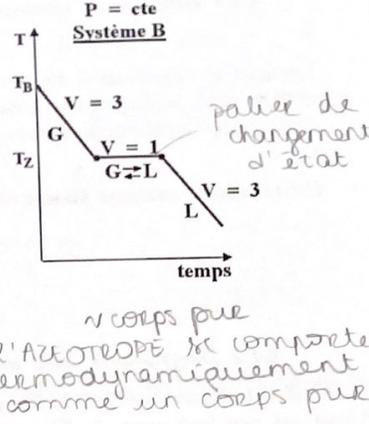
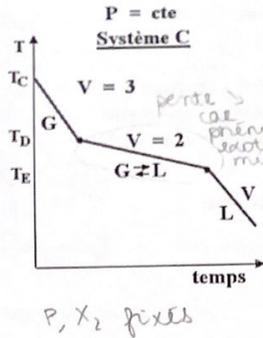
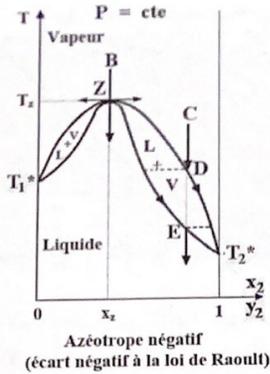
Calcul de variance à l'azéotrope : $V = 4 - \phi = 4 - 2 = 2$ **mais** dans ce cas particulier, il existe une contrainte thermodynamique supplémentaire : l'égalité des fractions molaires des phases liquide et gazeuse : $x_{2Z} = y_{2Z}$ donc la variance : **$V = 1$** . Comme on fixe la pression, alors tous les autres paramètres, en particulier la température, sont imposés.

→ démo sur 3 TD

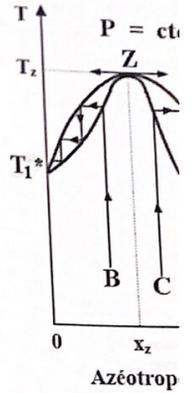
chaque fois qu'une phase apparaît/disparaît, V change de 2

4.1.3 Courbes d'analyse thermique

On observe un palier de changement d'état pour le système qui a la composition de l'azéotrope, car ce mélange particulier a le même comportement thermodynamique qu'un corps pur.



TOUJOURS
c) Cas d'un dia

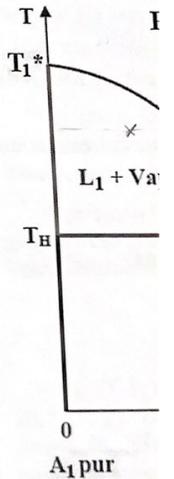
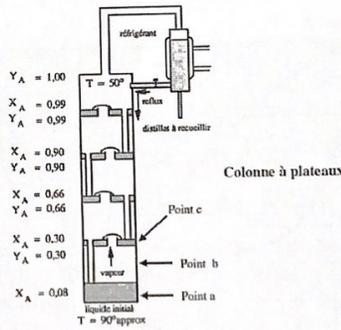
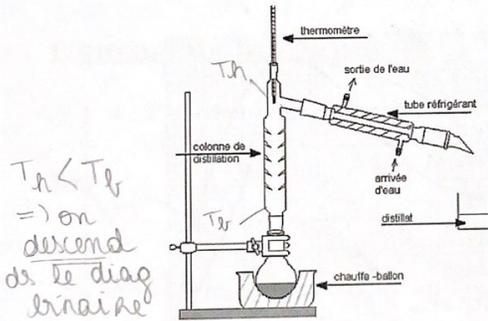


4.1.4 Application : distillation fractionnée

a) Principe

Le but de la distillation est de séparer deux composés liquides afin d'en obtenir un des deux purs, voire les deux purs si possible.

Au laboratoire, la distillation est réalisée au moyen d'une colonne vigreux, et dans l'industrie au moyen d'une colonne à plateaux. (⊕ gde : jusqu'à 30 m)

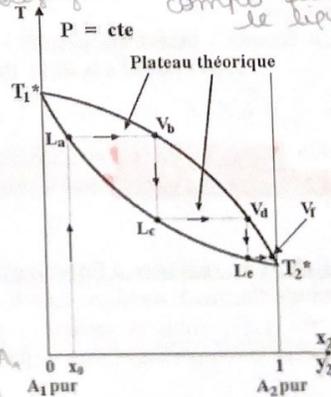


b) Cas d'un diagramme sans extremum

Dans une colonne à distiller on a un certain nombre d'étages (ou de plateaux) successifs dont les températures sont progressivement décroissantes. La vapeur provenant d'un étage donné se condense quand elle arrive à l'étage immédiatement supérieur.

Au cours de la progression dans les étages successifs la phase vapeur s'enrichit en le composé le plus volatil (voir figure). Le haut de la colonne doit être à une température contrôlée qui reste proche de T_2^* . Dans ces conditions la vapeur au niveau du dernier étage est très proche de A_2 pur. Il reste à la condenser en sortie pour obtenir comme **distillat** le corps A_2 quasi pur. Le résidu en bas de la colonne est du A_1 liquide presque pur.

la vapeur pure se dégage n'a pas la même compo pure le liquide



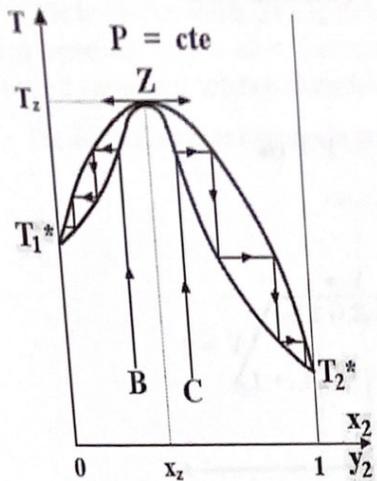
pièce ponce ds le ballon pour éviter les retards au changements d'états.

A la temp
donc :
soit :

TOUJOURS exalée descendant

éthanol : fermentat
sucré de les
plus de fruit

c) Cas d'un diagramme avec azéotrope



Azéotrope négatif

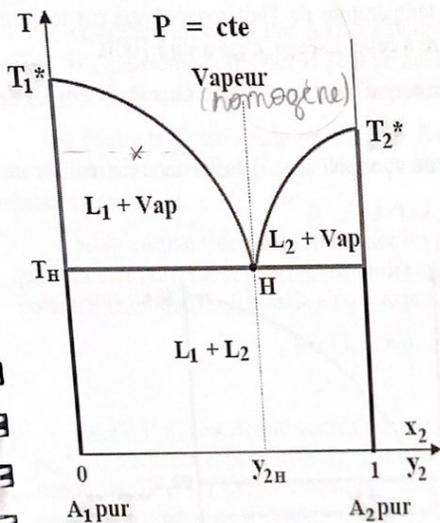
Cas B : distillat : A₁ pur, mais pour le résidu liquide, on ne peut pas dépasser la composition de l'azéotrope, car en ce point, il est en équilibre avec une vapeur de même composition, et ne peut donc plus être enrichi.

Cas C : distillat : A₂ pur, mais de même, le résidu ne peut pas être enrichi plus que la composition de l'azéotrope.

Dans le cas d'un azéotrope positif, la situation est inversée, car on récupère en haut de la colonne le mélange azéotropique comme distillat.

4.2 Miscibilité nulle à l'état liquide

4.2.1 Diagramme isobare



Dans ce cas on aura une phase vapeur et deux phases liquides L₁ pur et L₂ pur. Le diagramme binaire présente alors l'aspect représenté sur la figure ci-contre.

Le point H correspond à un **hétéroazéotrope**.

Les points situés sur l'horizontale passant par H sont représentatifs d'états du système où coexistent les trois phases L₁, L₂ et vapeur. La variance est alors :

$$V = c + 2 - \phi = 1.$$

La pression P étant choisie, la température T est fixée à T = T_H. Le système de composition x_H bout et se condense à la température fixe T_H.

A la température du point hétéroazéotrope H se produisent simultanément les deux équilibres :

$$A_1(l)_{pur} = A_1(g) \quad \text{et} \quad A_2(l)_{pur} = A_2(g)$$

donc : $P_1 = P_1^* = y_1 P$ et $P_2 = P_2^* = y_2 P$

soit : $P_1^* / P_2^* = y_1 / y_2 = n_1^V / n_2^V$ et : $y_1 + y_2 = 1$

$$y_{2H} = \frac{1}{1 + P_1^* / P_2^*}$$

le
poids

y₁

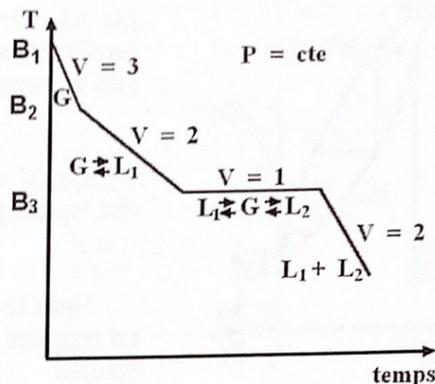
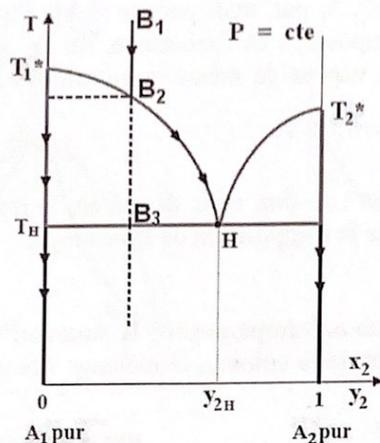
T₂*

1
x₂
y₂
2 pur

H. point triphasique \rightarrow 1^{ère} goutte A_2 pure.

4.2.2 Courbe d'analyse thermique

On refroidit régulièrement un système B_1 initialement sous forme de vapeur homogène.



démêchants classique : $MgSO_4$, $CaCl_2$, Na_2SO_4

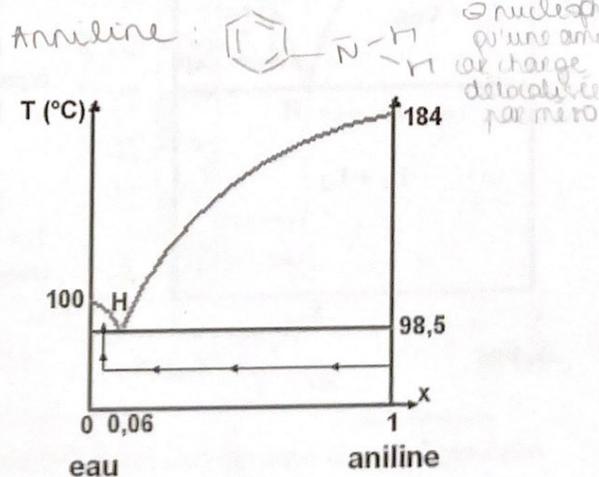
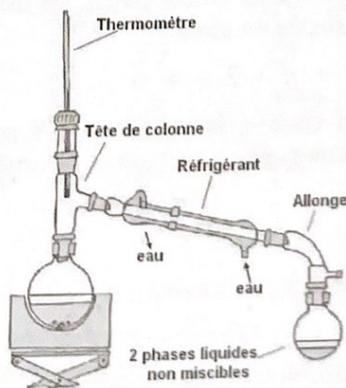
4.2.3 Application : entraînement à la vapeur (hydrodistillation)

Cette technique est utilisée pour extraire les huiles essentielles à partir des produits végétaux naturels, comme par exemple le parfum de la lavande, le limonène de l'écorce d'orange ou l'eugénol des clous de girofle.

Elle sert aussi à la fin de certaines synthèses pour extraire un produit organique (non miscible à l'eau) du milieu réactionnel, dans des conditions très douces puisque la température de l'hétéroazéotrope est toujours inférieure à celle des deux liquides, et dans le cas présent inférieure à celle de l'eau, c'est-à-dire $100^\circ C$.

On peut ainsi récupérer un produit organique fragile à température d'ébullition élevée sans avoir besoin de le distiller ce qui le dégraderait.

Le mélange des deux liquides non miscibles bout à température constante T_H , il suffit donc de réaliser un montage de distillation simple sans colonne vigreux :



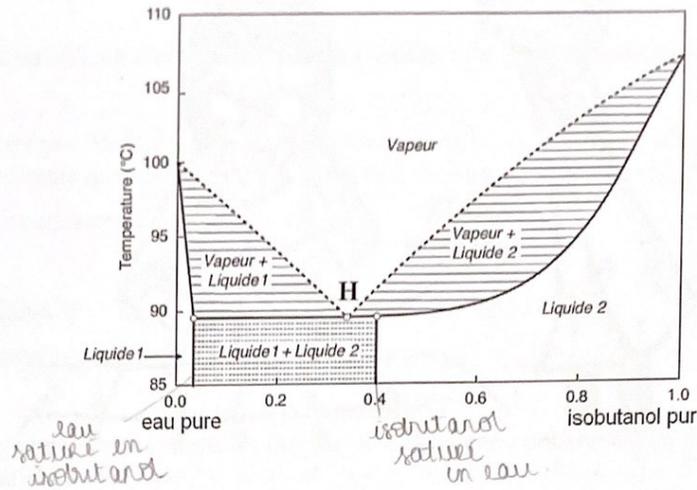
Dans le cas de la synthèse de l'aniline, il suffit d'ajouter suffisamment d'eau dans le mélange liquide afin de dépasser la composition de l'hétéroazéotrope H. Ainsi, à l'ébullition à $T_H = 98,5^\circ C$ va se dégager une vapeur homogène de titre $x_H = 0,06$ qui va démêler en deux liquides non miscibles par refroidissement dans le réfrigérant. Une ampoule à décanter suffit alors à les séparer.

L'eau ayant été mise en excès, c'est la phase liquide aniline qui disparaîtra la première. Lorsque la température monte à $100^\circ C$, l'opération est finie car on distille alors de l'eau pure. Les impuretés du milieu réactionnel qui n'ont pas été entraînées restent dans le ballon de départ.

4.3 Miscibilité partielle à l'état liquide

C'est le cas des mélanges eau-isobutanol qui ne sont miscible à l'état liquide que dans un certain domaine de composition. Il y a alors formation d'un liquide 1 qui est une solution d'isobutanol dans l'eau, et d'un liquide 2 qui est une solution d'eau dans l'isobutanol, ces deux phases liquides n'étant pas miscibles.

Par ailleurs, on note toujours la présence d'un hétéroazéotrope H.



4.4 Elévation du point d'ébullition et abaissement du point de fusion

On considère un corps pur A (par exemple l'eau) pouvant exister sous les trois phases vapeur, liquide et solide. Un deuxième corps pur B peut se mélanger au corps A en phase liquide (A est le solvant, B le soluté). On note x_B la fraction molaire de B en supposant : $x_B \ll 1$.

Par contre la phase solide reste A pur (A et B non miscibles en phase solide) et la phase vapeur également car B est beaucoup moins volatil que A aux températures considérées. C'est le cas, par exemple, de NaCl dissous dans l'eau.

A pression fixée, on peut représenter les potentiels chimiques μ_{AS}^* , μ_{AL}^* , μ_{AG}^* des phases solide, liquide et gaz de l'eau pure sur le diagramme ci-dessous. Lorsque l'on passe du liquide pur à la solution de B dans A, le potentiel chimique de A liquide a pour expression :

$$\mu_{AL}(T, P, x_A) = \mu_{AL}^*(T, P) + RT \ln(x_A) < \mu_{AL}^*(T, P)$$

$\mu_{AL}(T, P, x_A)$ est décalé verticalement vers le bas par rapport à $\mu_{AL}^*(T, P)$. Ceci a pour effet de faire passer la température de fusion de T_f à T'_f (abaissement du point de fusion) et de faire passer la température d'ébullition de T_e à T'_e (élévation du point d'ébullition).

