

---

Equilibres de phases dans le cas des mélanges binaires

---

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Mélange binaire-Théorème des moments chimiques</b>	<b>2</b>
1.1	Définitions . . . . .	2
1.2	Variance . . . . .	2
1.3	Théorème des moments chimiques . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Solution liquide idéale</b>	<b>3</b>
2.1	Définitions . . . . .	3
2.2	Loi de Raoult . . . . .	4
2.3	Diagramme isotherme . . . . .	4
2.4	Théorème de l'horizontale . . . . .	5
2.5	Diagramme isobare . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Mélange binaire réel</b>	<b>7</b>
3.1	Miscibilité totale à l'état liquide -Azéotropie . . . . .	7
3.1.1	Définition . . . . .	7
3.1.2	Ecart aux lois de Raoult . . . . .	7
3.1.3	Lois limites . . . . .	8
3.1.4	Diagrammes isothermes . . . . .	8
3.1.5	Diagrammes isobares . . . . .	9
3.1.6	Courbes d'analyses thermiques . . . . .	9
3.2	Miscibilité nulle à l'état liquide -Hétéroazéotropie . . . . .	10
3.2.1	Diagramme isobare . . . . .	10
3.2.2	Courbes d'analyses thermiques . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Utilisation pratique</b>	<b>11</b>
4.1	Distillation fractionnée . . . . .	11
4.2	Entraînement à la vapeur d'eau ou hydrodistillation . . . . .	12

# 1 Mélange binaire-Théorème des moments chimiques

## 1.1 Définitions

• **Définition 1** : On appelle mélange binaire un mélange de deux corps purs  $A_1$  et  $A_2$  supposés non réactifs entre eux

• **Définition 2** : On appelle solution binaire un mélange de deux corps purs  $A_1$  et  $A_2$  qui sont totalement miscibles à l'état liquide

## 1.2 Variance

### ► Cas d'une solution binaire

$$\nu = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - 1 = 3$$

pour déterminer totalement le système, il est nécessaire de connaître les trois paramètres : la pression  $P$ , la température  $T$ , la composition de  $A_1$   
la composition de  $A_2^l$  est :

$$x_2^l = 1 - x_1^l$$

### ► Cas d'une solution binaire en équilibre avec la vapeur

- on note  $x_1^l$  et  $x_2^l$  les fractions molaires de  $A_1$  et  $A_2$  dans la phase liquide
- $x_1^v$  et  $x_2^v$  sont les fractions molaires de  $A_1$  et  $A_2$  dans la phase vapeur
- $\nu = 4 - \varphi = 4 - 2 = 2$
- la connaissance de deux paramètres intensifs détermine notre système
- les relations entre les paramètres de composition

$$x_1^v + x_2^v = 1 \quad \text{et} \quad x_1^l + x_2^l = 1$$

- on note  $\mu_1^l$  et  $\mu_2^l$  les potentiels chimiques de  $A_1$  et  $A_2$  dans la phase liquide
- $\mu_1^v$  et  $\mu_2^v$  sont les potentiels chimiques de  $A_1$  et  $A_2$  dans la phase vapeur
- l'équilibre liquide vapeur impose

$$\mu_1^l = \mu_1^v \quad \text{et} \quad \mu_2^l = \mu_2^v$$

## 1.3 Théorème des moments chimiques

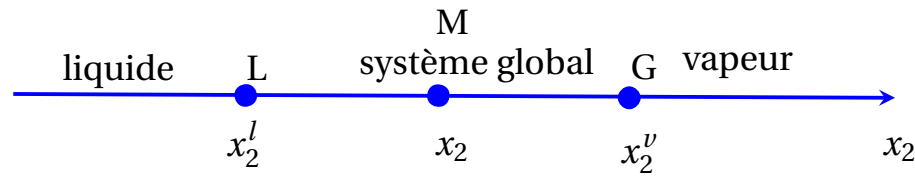
Considérons un mélange liquide ( $A_1^l, A_2^l$ ) en équilibre avec un mélange gazeux ( $A_1^g, A_2^g$ )

- le nombre de paramètres intensifs :  $P, T, x_1^l, x_2^l, x_1^v$  et  $x_2^v$
- il existe 4 relations entre les paramètres intensifs

$$x_1^l + x_2^l = 1 \quad \text{et} \quad x_1^v + x_2^v = 1$$

$$\mu_1^l = \mu_1^v \quad \text{et} \quad \mu_2^l = \mu_2^v$$

- $\nu = 4 - \varphi = 4 - 2 = 2$  : si on impose la pression et la température alors la composition des phases est parfaitement déterminée à l'équilibre liquide vapeur
- on note  $n, n^l, n^v$  les quantités de matière respectivement dans le système global, dans la phase vapeur et dans la phase liquide
- $n = n^l + n^v$



- $n_2 = n_2^l + n_2^v$  et  $x_2 = \frac{n_2}{n}$ ;  $x_2^l = \frac{n_2^l}{n^l}$ ;  $x_2^v = \frac{n_2^v}{n^v}$
- $x_2 n = x_2^l n^l + x_2^v n^v \Leftrightarrow x_2 (n^v + n^l) = x_2^l n^l + x_2^v n^v$
- $n^l (x_2 - x_2^l) = n^v (x_2^v - x_2)$
- $\overline{LM} = x_2 - x_2^l$  et  $\overline{MG} = x_2^v - x_2$

$$\frac{\overline{MG}}{\overline{LM}} = \frac{n^l}{n^v}$$

- le résultat peut s'écrire aussi sous la forme

$$n^l \overline{ML} + n^v \overline{MG} = 0$$

le résultat est connu sous la nom de théorème des moments relatifs aux quantités de matière

- $n^l \overline{LM} = n^v \overline{MG}$  et  $n^l + n^v = n$
- $\frac{n^l}{\overline{MG}} = \frac{n^v}{\overline{LM}} = \frac{n^l + n^v}{\overline{MG} + \overline{LM}} = \frac{n}{\overline{LG}}$

$$\frac{\overline{MG}}{\overline{LG}} = \frac{n^l}{n} \quad \text{et} \quad \frac{\overline{LM}}{\overline{LG}} = \frac{n^v}{n}$$

- **Remarque** : dans le cas de diagrammes relatifs aux titres massiques  $w_2$  le théorème des moments chimiques s'écrit sous la forme

$$m^l \overline{ML} + m^v \overline{MG} = 0$$

$$\frac{\overline{MG}}{\overline{LG}} = \frac{m^l}{m} \quad \text{et} \quad \frac{\overline{LM}}{\overline{LG}} = \frac{m^v}{m}$$

## 2 Solution liquide idéale

### 2.1 Définitions

• **Solution idéale** : Une solution liquide de  $(A_1, A_2)$  est dite idéale si les interactions mutuelles  $A_1 \leftrightarrow A_2$  sont de même nature que les interactions propres  $A_1 \leftrightarrow A_1$  et  $A_2 \leftrightarrow A_2$ , donc absence des nouvelles interactions dues au mélange.

• **Autrement** : une solution idéale correspond à un mélange de deux liquides s'effectuant sans variation de volume et sans effet thermique.

• **Pression de vapeur saturante  $P^*$**  : la pression de la vapeur saturante  $P^*$  correspond à la pression d'équilibre liquide vapeur d'un corps pur

- Théoriquement une solution est idéale si le potentiel chimique de chaque constituant  $A_i$  s'écrit sous la forme

$$\mu_i^l(T, P) = \mu_{(i,l)}^0(T) + RT \ln x_i^l$$

## 2.2 Loi de Raoult

Considérons l'équilibre liquide - vapeur du mélange ( $A_1, A_2$ )

- à l'équilibre :  $\mu_1^l = \mu_1^v$  et  $\mu_2^l = \mu_2^v$
- $\mu_1^l = \mu_1^{0l}(T) + RT \ln x_1^l$
- $\mu_1^v = \mu_1^{0v}(T) + RT \ln \frac{P_1}{P_0}$
- dans le cas où  $A_1$  est pur :  $A_1^l \rightleftharpoons A_1^v$  : dans ce cas  $x_1^l = 1$  et l'équilibre est caractérisé par la pression de vapeur saturante  $P_1^*$
- $\mu_1^{0l} = \mu_1^{0v} + RT \ln \frac{P_1^*}{P_0} \Leftrightarrow \mu_1^{0v} - \mu_1^{0l} = -RT \ln \frac{P_1^*}{P_0}$
- $RT \ln x_1^l = RT \ln \frac{P_1}{P_0} - RT \ln \frac{P_1^*}{P_0} = RT \ln \frac{P_1}{P_1^*}$

$$P_1 = x_1^l P_1^*$$

la formule présente la loi de Raoult

- de même on peut établir facilement que

$$P_2 = x_2^l P_2^*$$

• **Loi de Raoult** : À température fixée, la pression partielle de chaque constituant dans la phase vapeur est proportionnelle à sa fraction molaire dans la phase liquide.

$$P_1 = x_1^l P_1^* \text{ et } P_2 = x_2^l P_2^*$$

## 2.3 Diagramme isotherme

### ► Courbe d'ébullition

• **Définition** : la courbe d'ébullition représente les variations de la pression  $P$  en fonction de la fraction molaire liquide  $x_2^l$  :  $P = f(x_2^l)$

$$P = P_1 + P_2 = x_1^l P_1^* + x_2^l P_2^* = x_2^l (P_2^* - P_1^*) + P_1^*$$

donc l'équation de la courbe d'ébullition est

$$P = x_2^l (P_2^* - P_1^*) + P_1^*$$

il s'agit d'une droite

### ► Courbe de rosée

• **Définition** : la courbe de rosée représente les variations de la pression  $P$  en fonction de la fraction molaire vapeur  $x_2^v$  :  $P = f(x_2^v)$

- loi de Dalton

$$P_1 = x_1^v P \text{ et } P_2 = x_2^v P$$

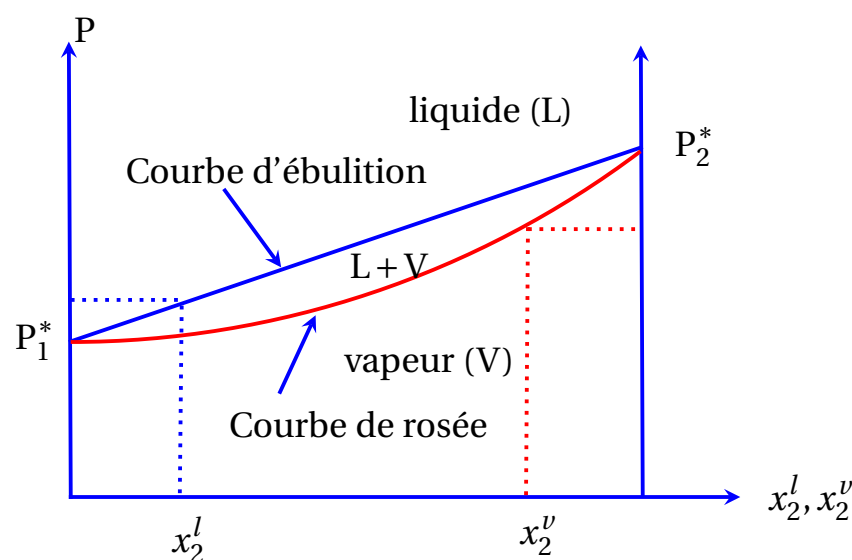
- Loi de Raoult :  $P_1 = x_1^l P_1^*$  et  $P_2 = x_2^l P_2^*$  et  $x_1^l + x_2^l = 1$ ;  $x_1^v + x_2^v = 1$
- $\frac{P_2}{P_1} = \frac{x_2^v P}{(1 - x_2^v) P} = \frac{x_2^v}{1 - x_2^v} = \frac{x_2^l P_2^*}{(1 - x_2^l) P_1^*}$

- $P = P_1 + P_2 = (1 - x_2^l)P_1^* + x_2^l P_2^* \Rightarrow x_2^l = \frac{P - P_1^*}{P_2^* - P_1^*}$
- l'équation de la courbe de rosée est

$$P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_2^* + x_2^v (P_1^* - P_2^*)}$$

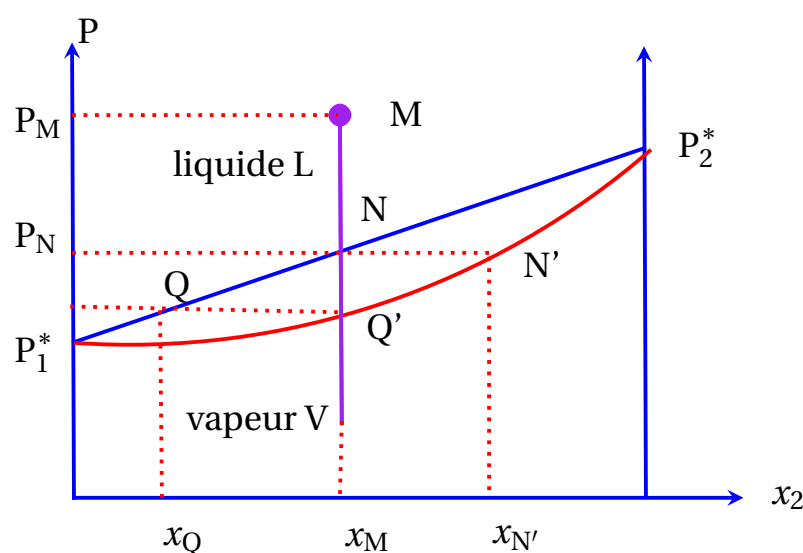
il s'agit d'une partie d'hyperbole

- pour la représentation graphique on suppose que  $P_2^* > P_1^*$ , on dit que **A<sub>2</sub> est plus volatil que A<sub>1</sub>**



## 2.4 Théorème de l'horizontale

- Partons d'un mélange liquide M (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>) de composition initiale caractérisée par  $x_2 = x_M$
- on diminue la pression du mélange M progressivement



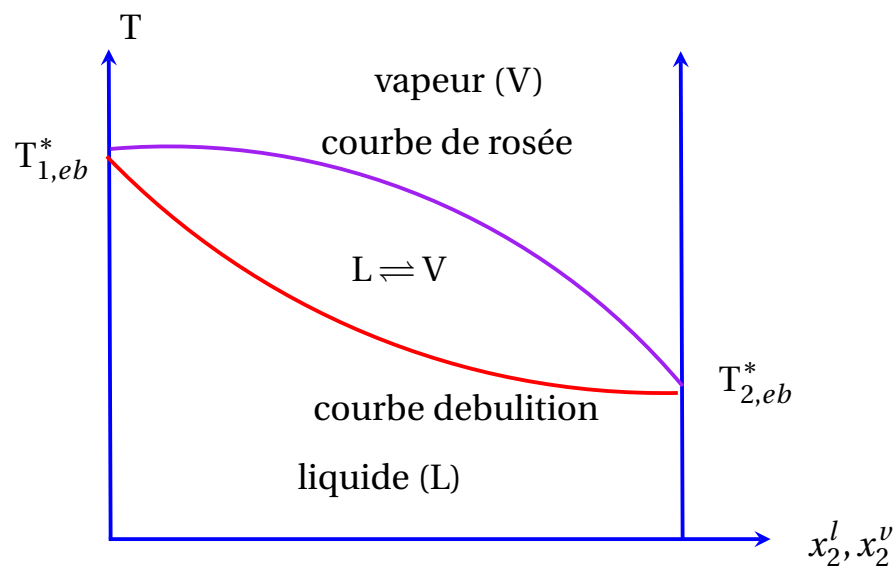
- la première bulle de vapeur apparaît au point N (qui appartient à la courbe d'ébullition), et sa composition est donnée par le point correspondant de la courbe de rosée (N') donc  $x_2^v = x_{N'}$
- si on continue à diminuer la pression, il y a une transformation progressive du liquide en vapeur

- lorsqu'on atteint le point  $Q'$  (sur la courbe de rosée), tout le liquide a été vaporisé et la dernière goutte de liquide a pour composition  $x_2^l = x_Q$

• **Théorème de l'horizontale** : À tout point du domaine diphasé ( $l + v$ ), à température et pression fixées, on peut, en traçant une horizontale, associer deux points respectivement de la courbe d'ébullition et de rosée qui donneront la composition de la phase liquide et de la phase vapeur.

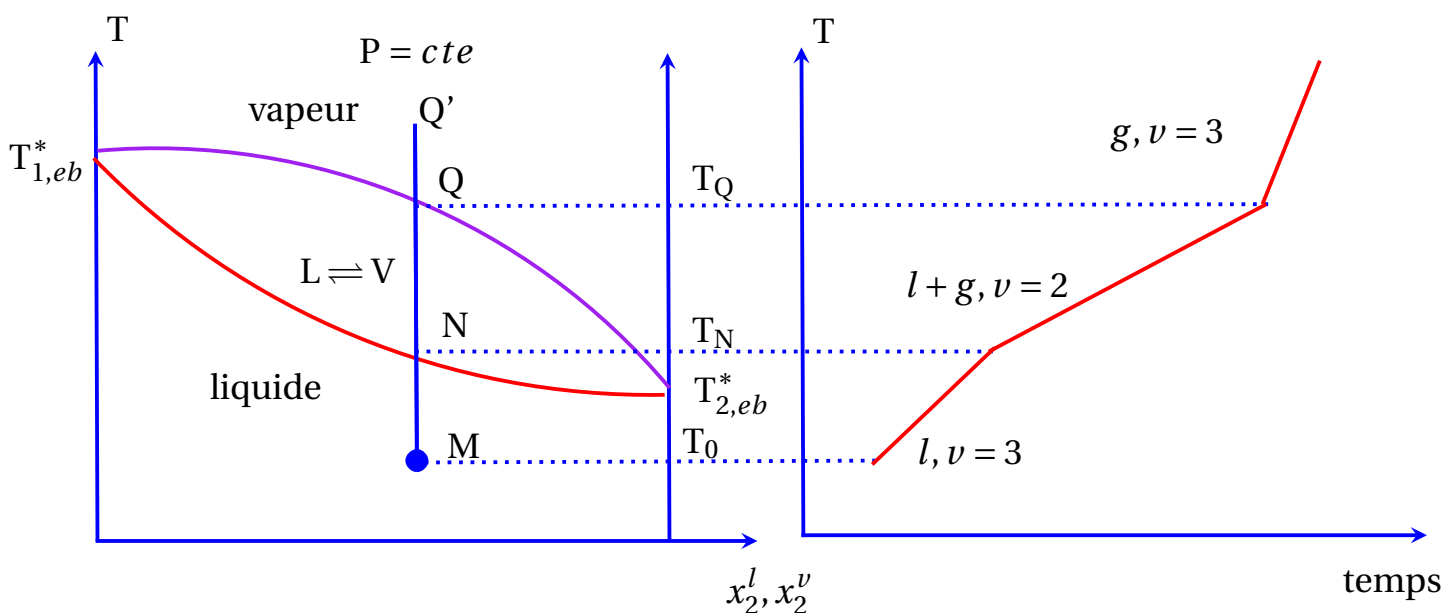
## 2.5 Diagramme isobare

- le diagramme isobare du mélange binaire comprend deux courbes : la courbe de rosée  $T = f(x_2^v)$  et la courbe d'ébullition  $T = f(x_2^l)$
- l'expérience détermine l'allure de cette courbe



### ► Courbe d'analyse thermique

- soit un mélange binaire totalement liquide à la température  $T_0$
- On chauffe le mélange à  $p = cte$  on obtient la courbe d'analyse thermique



- les changements de pente apparaissent aux points N, Q car il y a un changement de phase dans ces points
- au point N : l'apparition de la première bulle de vapeur
- au point Q : disparition de la dernière goutte de liquide

### 3 Mélange binaire réel

#### 3.1 Miscibilité totale à l'état liquide -Azéotropie

##### 3.1.1 Définition

• **Solution réelle** : Dans une solution réelle, les interactions entre les molécules différentes peuvent devenir fortes, ce qui se traduit par des écarts aux lois des mélanges parfaits

- le potentiel chimique de  $A_i$  dans une solution réelle se met sous la forme :

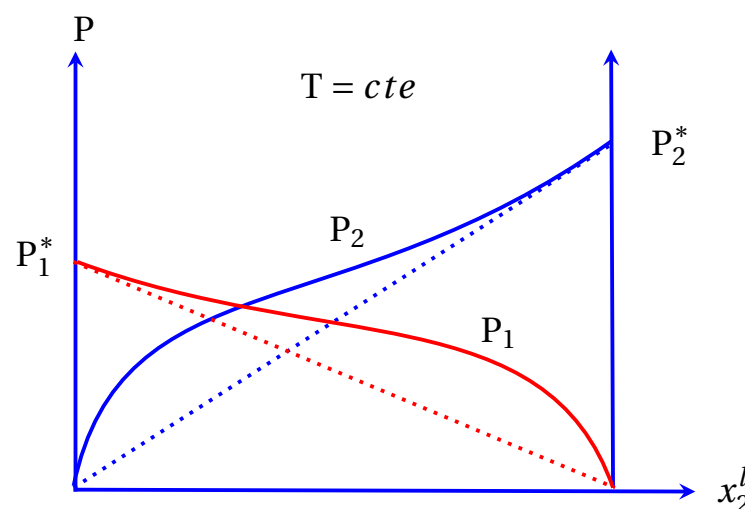
$$\mu_i^l = \mu_i^{0l}(T) + RT \ln(\gamma_i x_i^l)$$

- $a_i = \gamma_i x_i^l$  : l'activité du constituant  $A_i$  dans le mélange, et  $\gamma_i$  représente le coefficient d'activité
- Remarque** : si  $x_i^l \rightarrow 1$  :  $A_i$  se comporte comme solvant et les interactions avec les autres constituants sont négligeables, donc  $A_i$  se comporte de façon idéale :  $\gamma_i \approx 1$ ;  $a_i = x_i^l$   
La définition précédente du potentiel chimique correspond à une référence corps pur :

$$\lim_{x_i^l \rightarrow 1} \gamma_i = 1$$

##### 3.1.2 Ecart aux lois de Raoult

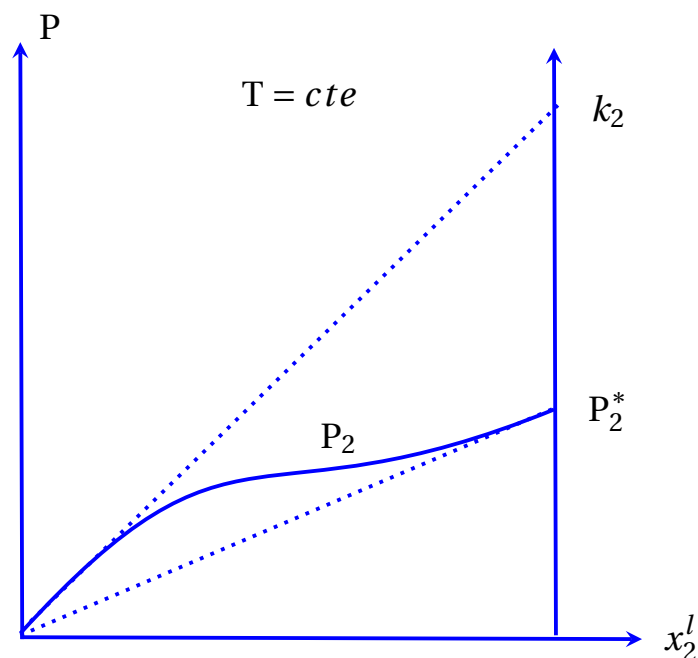
- Prenons l'exemple mélange l'eau+éthanol
- L'étude expérimental des pressions partielles de vapeur en fonction de la composition de la phase liquide ( $x_2^l = x_{ethanol}^l$ ) donne le diagramme suivant



- le diagramme montre qu'il y a des  $P_i$  sont supérieures aux valeurs prévues par la loi de Raoult : on dit qu'il y a écart positif à la loi de Raoult
- dans ce cas les interactions  $A_1 \leftrightarrow A_2$  sont plus faibles que les interactions  $A_1 \leftrightarrow A_1$  et  $A_2 \leftrightarrow A_2$
- Remarque** : il existe des cas contraires : cohésion plus forte de la phase liquide provoquant un écart négatif à la loi de Raoult comme le cas du mélange propanone et trichlorométhane

### 3.1.3 Lois limites

Reprenons l'exemple du mélange eau+méthanol



- on constate que si  $x_2^l \rightarrow 1$  (l'éthanol joue la rôle du solvant) la loi de Raoult reste valable

$$x_2^l \rightarrow 1; P_2 = x_2^l P_2^*$$

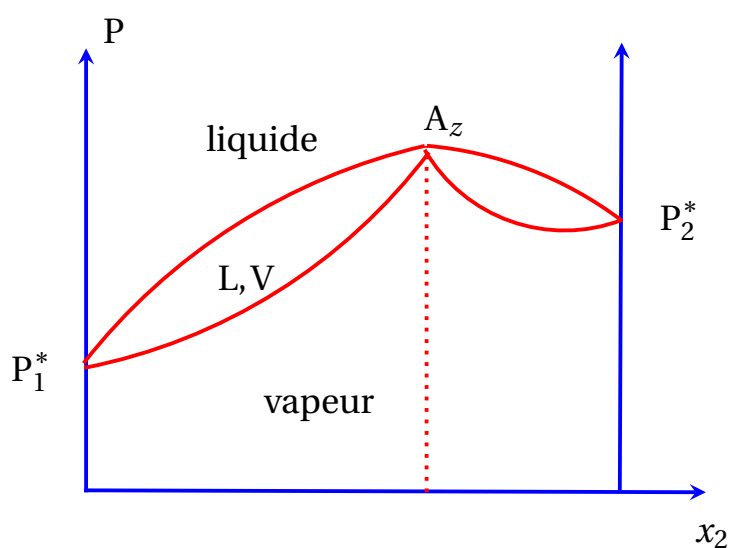
- si  $x_2^l \rightarrow 0$  : loi de Henry

$$P_2 = x_2^l \cdot k_2$$

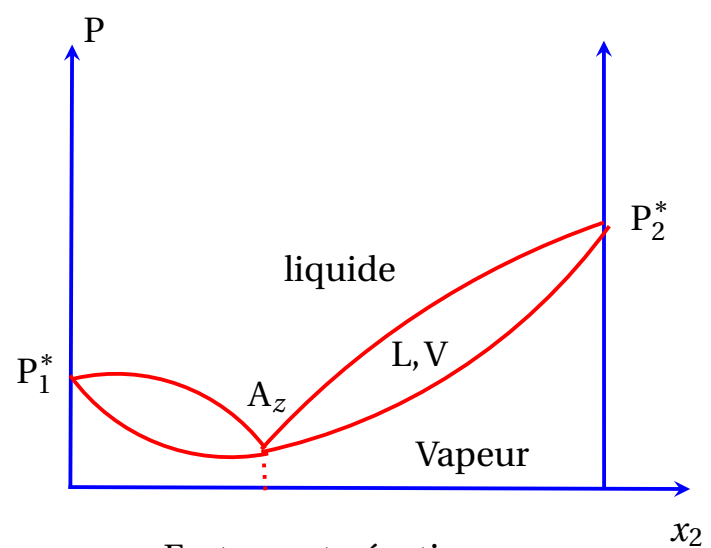
$k_2$  : constante homogène à la pression s'appelle constante de Henry

### 3.1.4 Diagrammes isothermes

- les courbe d'ébullition et de rosée passent par un extremum ,appelé **azeotrope**  $A_z$



Forts écart positive  
azéotropie positive

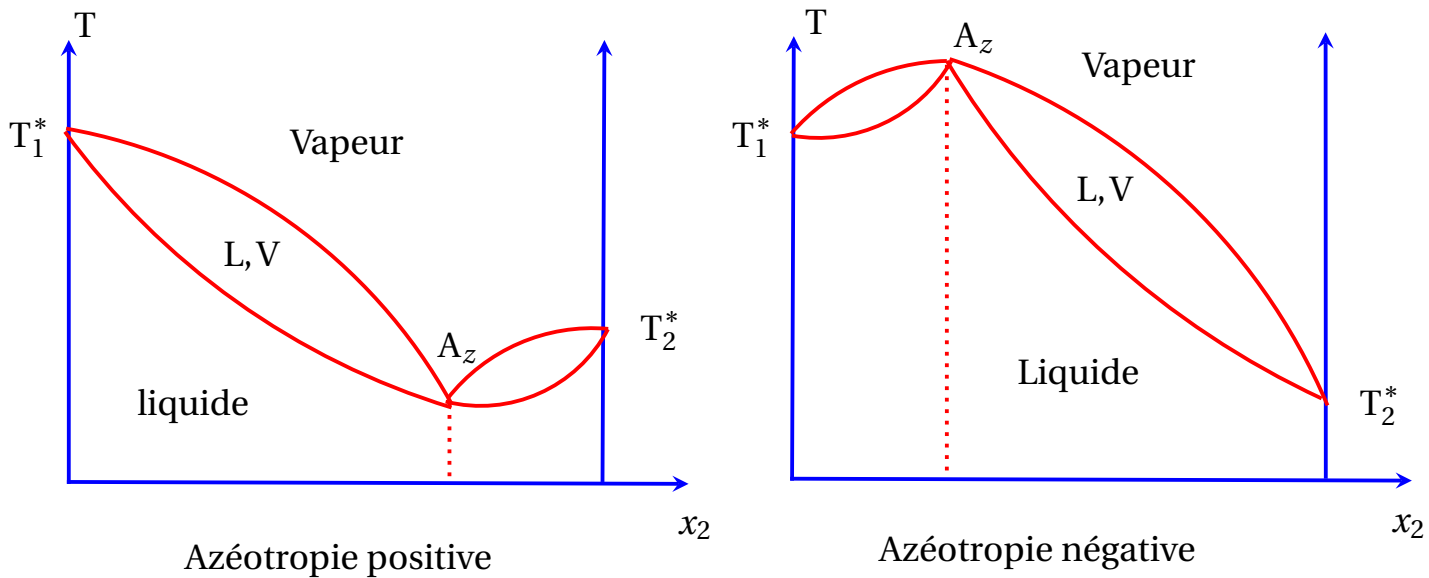


Forts écart négative  
azéotropie négative



### 3.1.5 Diagrammes isobares

les courbes d'ébullition et de rosée passent par un maximum  $A_z$



• **Théorème de Gibbs-Konovalov** : Aux points d'extremum de la pression de vapeur ou de la température d'ébullition, les compositions de la vapeur et de liquide sont identiques.

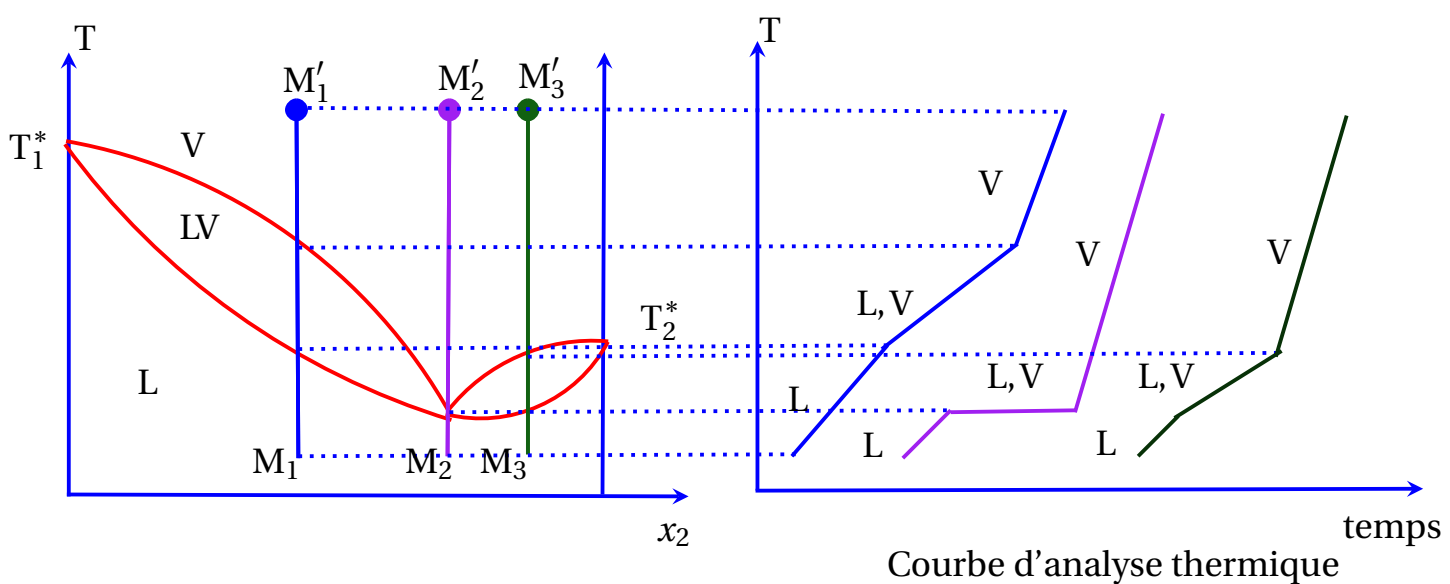
• **Azéotropie** : On appelle mélange azéotropique (azéotropie) un mélange binaire qui bout à température constante, la vapeur et le liquide ont alors la même composition

- azéotropie positive : maximum de  $P$  (écart positif) = minimum de  $T$
- azéotropie négative : minimum de  $P$  (écart négatif) = maximum de  $T$

• Au contraire d'un corps pur la composition de l'azéotrope varie avec la pression

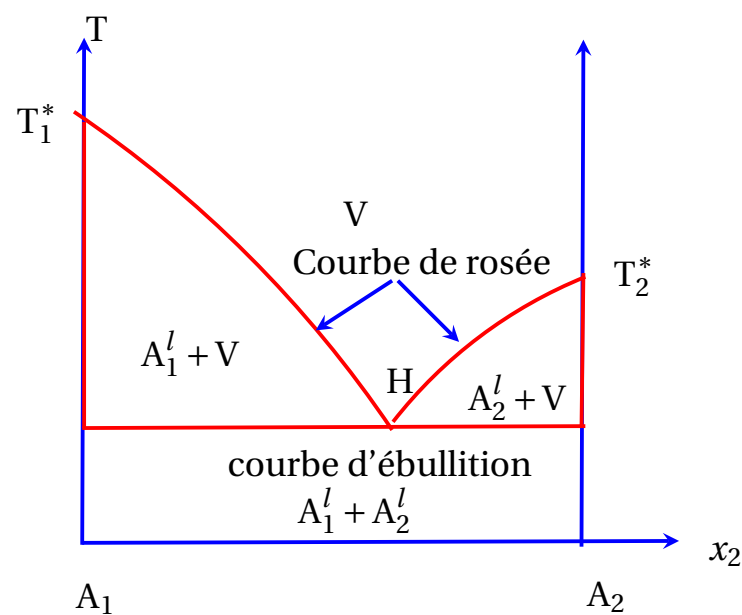
### 3.1.6 Courbes d'analyses thermiques

- Considérons les 3 mélanges : mélange  $M_1$  au point  $M_1$ , mélange  $M_2$  au point  $M_2$  et mélange  $M_3$  au point  $M_3$ , initialement les trois mélanges sont portés à la température  $T_0$
- on augmente progressivement la température on obtient les courbes suivantes



### 3.2 Miscibilité nulle à l'état liquide -Hétéroazéotropie

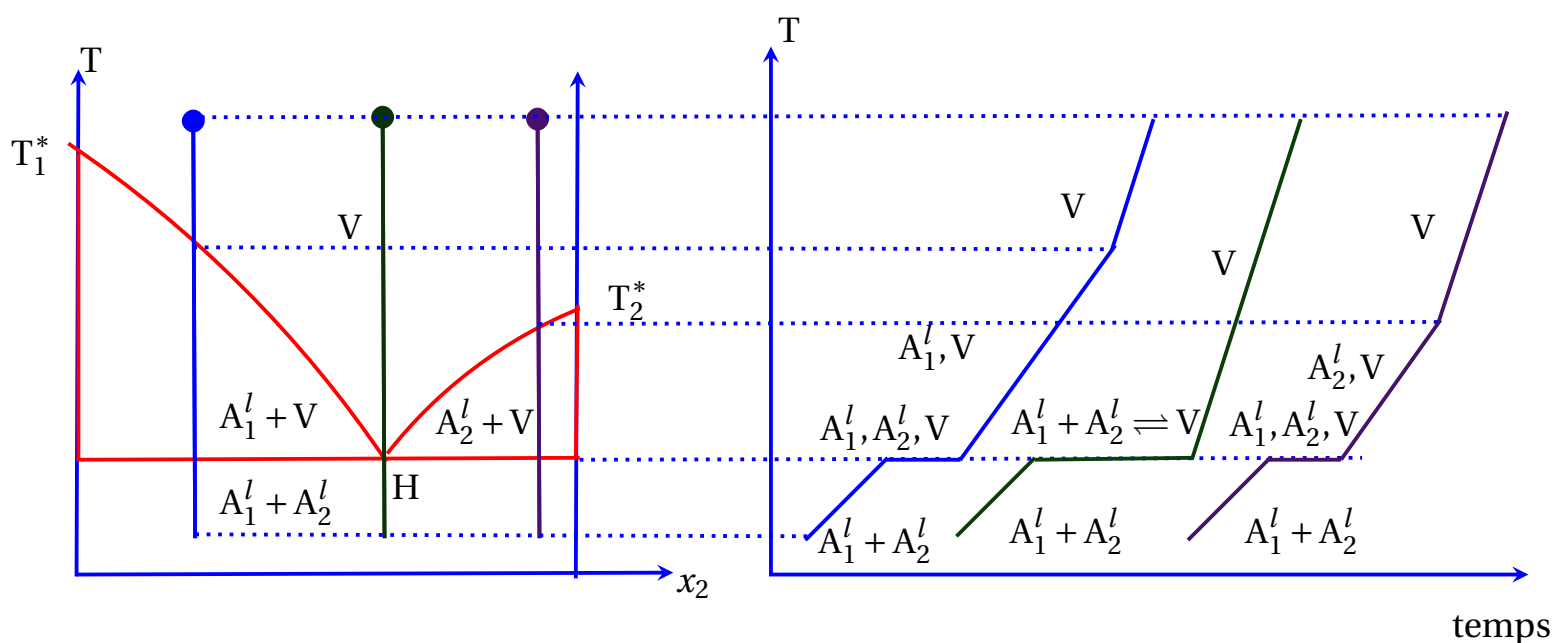
#### 3.2.1 Diagramme isobare



- l'hétéroazéotrope H est le point triple du diagramme isobare :  $A_1^l + A_2^l \rightleftharpoons V$

• **mélange hétéroazéotropique** : un mélange hétéroazéotropique est un système hétérogène qui bout à température constante inférieure à celle de chacun des deux corps purs.

#### 3.2.2 Courbes d'analyses thermiques



- **Remarque** : un mélange hétéroazéotropique donne un palier horizontal au changement d'état, mais on ne peut pas le confondre avec un corps pur car la solution obtenue est hétérogène.

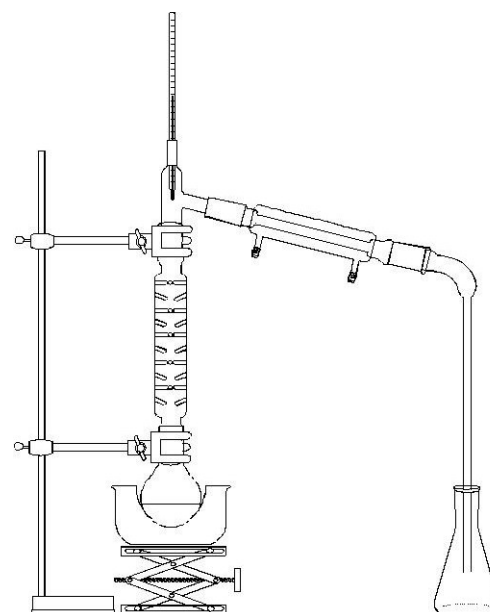
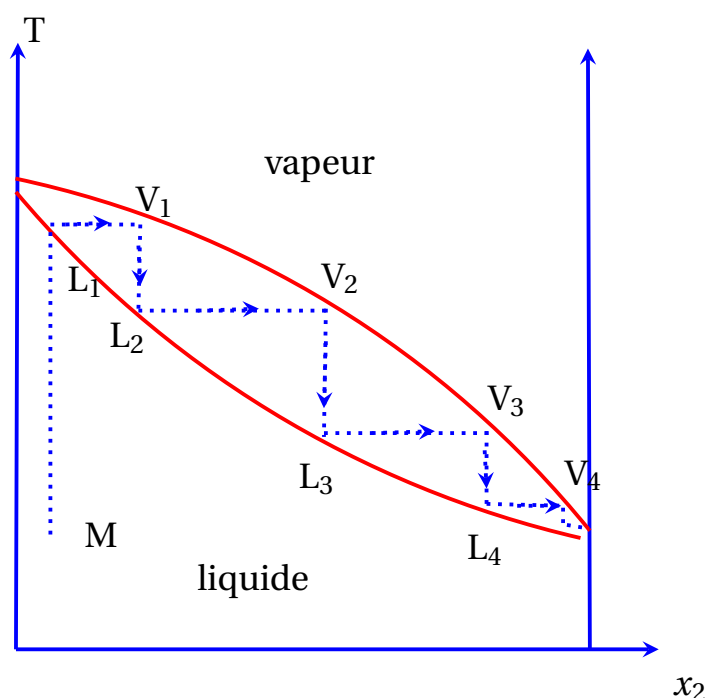
## 4 Utilisation pratique

### 4.1 Distillation fractionnée

- la distillation fractionnée est une méthode de séparation des constituants d'un mélange homogène liquide par changement d'état liquide-vapeur

le montage est constitué de :

- un ballon monocol
- colonne à pointes
- réfrigérateur à eau

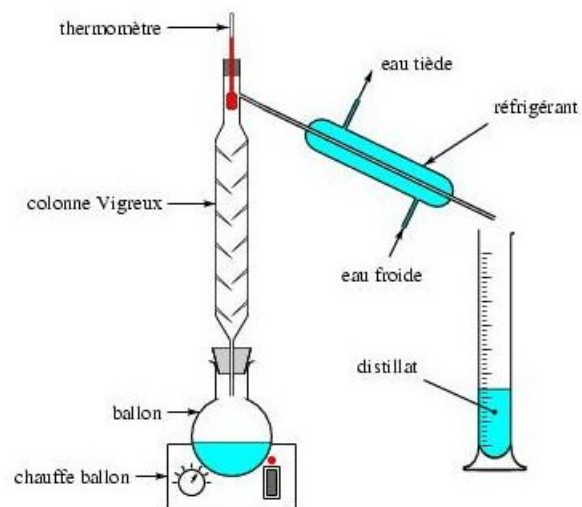


- il s'établit un gradient de température et un double flux de matière au niveau de chaque pointe : condensation avec rechute de liquide, et ascension d'une vapeur toujours plus riche en composé le plus volatile ( $A_2$ ).
- considérons un mélange initialement liquide en M
  - par chauffage isobare, le liquide entre en ébullition en  $L_1$ , la vapeur ( $V_1$ ) étant plus riche du composé le plus volatile  $A_2$  et s'élevant dans la colonne à distiller
  - la condensation de cette vapeur régénère un liquide de composition  $L_2$  et une vapeur toujours plus riche en  $A_2$  ...
  - il se produit dans la colonne un enrichissement de la vapeur en  $A_2$ , et si sa hauteur et son efficacité sont suffisantes, on obtient en tête de colonne  $A_2$  sous forme de vapeur pur que l'on évacue par un réfrigérant.

### 4.2 Entraînement à la vapeur d'eau ou hydrodistillation

Lorsque la substance à isoler a une température d'ébullition élevée, sa purification par distillation fractionnée présente des risques de dégradation. Le choix d'un solvant non miscible permet de provoquer l'ébullition du mélange hétéroazeotrope à une température  $T_H$  inférieure à celle des deux corps purs, cette méthode s'appelle l'hydrodistillation.





### Distillation fractionnée

**ATTENTION :**  
Les T° et %ages ci-dessous sont fictifs.  
Ils sont là juste pour donner un exemple et  
ne sont pas corrects scientifiquement.

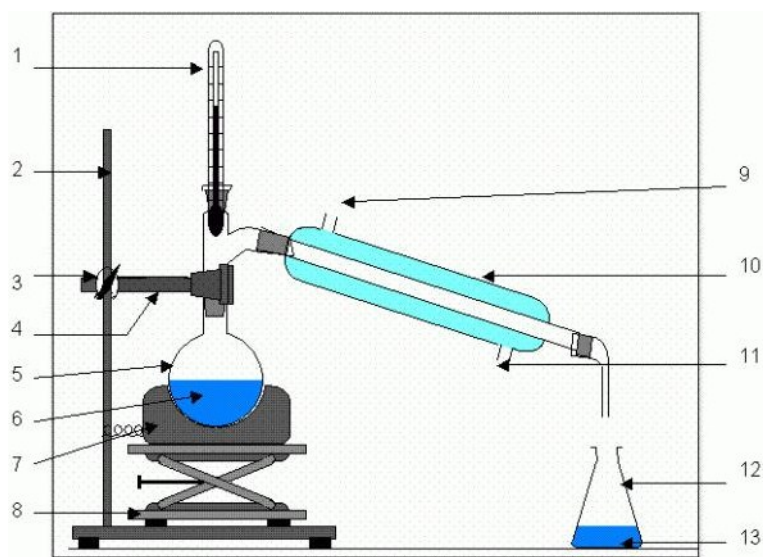
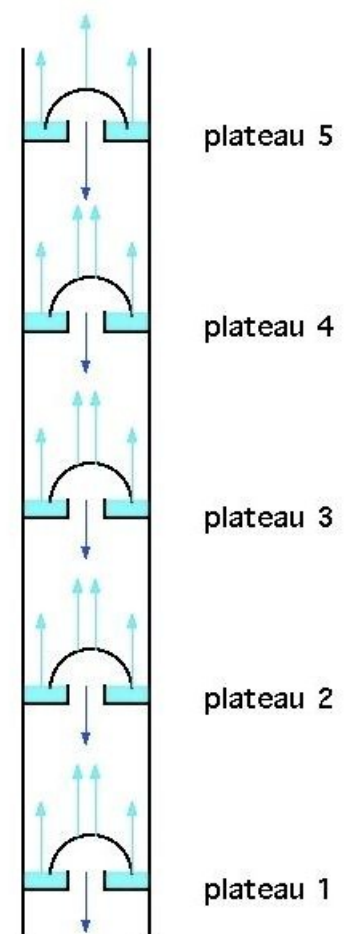
78°C : 95%alc & 5% Eau

80°C : 85%alc & 15% Eau

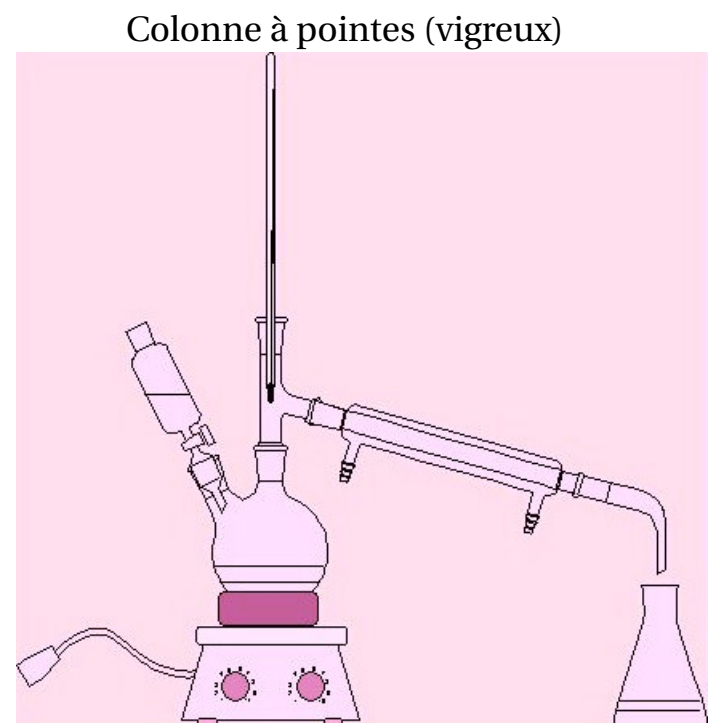
82,5°C : 70%alc & 30% Eau

85°C : 30%alc & 70% Eau

90°C : 0,08%alc & 92% Eau



### Distillation simple



### Hydrodistillation