

Chapitre 6

Diagrammes binaires d'équilibres de phases liquide-vapeur et liquide-liquide

(6 H de cours + 2 H de TD)



Ce polycopié de cours annule et remplace les versions précédentes.

A.U. 2021-2022

Généralités

Qu'est-ce qu'une phase?

C'est l'état physique (solide, liquide ou gazeux) sous lequel on trouvera un constituant A ou un mélange de constituants (mélange binaire A+B par exemple).

Pour définir une phase, il faut s'assurer que le système est bien homogène (mêmes propriétés physiques et chimiques en tout point).

Miscibilité des liquides*

Lorsqu'on mélange deux liquides à pression constante, trois cas peuvent se présenter:

La miscibilité peut être totale (démixtion nulle/solubilité totale): on obtient une seule phase liquide quelque soit la température et la composition du mélange (cas des mélanges idéaux par exemple).

Exemples: Toluène-Benzène, Acide nitrique-Eau

La miscibilité peut être limitée (Miscibilité partielle/ solubilité partielle):

suivant la température, et la composition du mélange, le milieu liquide peut être mono ou diphasé.

Exemples: eau-phénol ; eau-triéthylamine ; eau-éther...

La miscibilité peut être nulle (Solubilité nulle / démixtion complète): le milieu liquide obtenu est diphasé quelque soit la température et la composition du mélange à la pression considérée : ces deux liquides sont dits non miscibles ou insolubles.

Exemples: eau-mercure ; eau-toluène

*Miscibilité de deux liquides: capacité de deux liquides à former un mélange homogène.

Loi de Raoult : $P_i = x_i P_i^\sigma$



Enoncé de la loi de Raoult

Dans le cas d'un mélange liquide idéal volatil, la pression partielle P_i d'un constituant A_i dans la phase vapeur est proportionnelle à sa fraction molaire x_i dans la phase liquide. Le coefficient de proportionnalité est la pression de la vapeur du constituant pur en équilibre avec son liquide pur, noté P_i^σ . Cette pression est appelée encore: pression de vapeur saturante du constituant A_i ou tension de vapeur saturante.

$$P_i = x_i P_i^\sigma$$

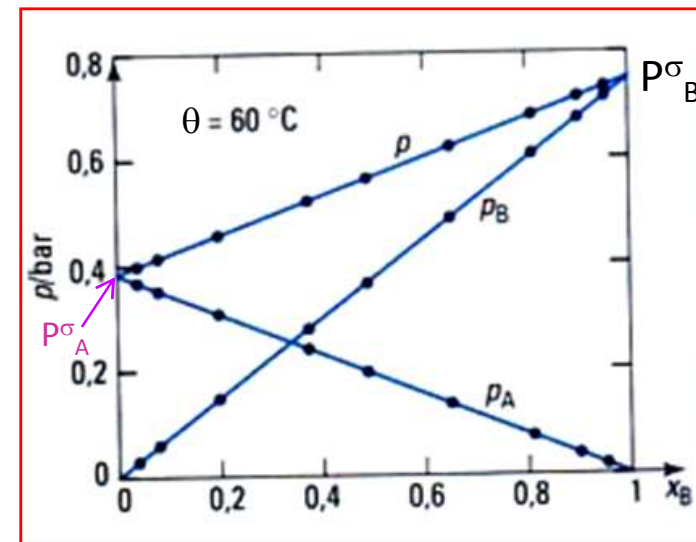
Représentation graphique de la loi de Raoult pour le mélange binaire idéal triéthylènamine (A) – hexane (B) :

A 60°C, les pressions de vapeur saturante de triéthylènamine et de l'hexane valent respectivement 0,3843 bar et 0,7583 bar.

L'hexane est plus volatil que le triéthylènamine car $P_B^\sigma > P_A^\sigma$

Remarques:

- ◆ Dans le cas d'un mélange idéal, la miscibilité est totale (miscibilité en toutes proportions)
- ◆ Pour un composé non volatil : $P^\sigma = 0$



Mélange binaire idéal
triéthylènamine (A) – hexane (B) :
 $P = P_A + P_B$, P_A et P_B en fonction de x_B

Démonstration de la loi de Raoult

Dans ce paragraphe on se propose de **démontrer la loi de Raoult, en utilisant les potentiels chimiques**, en écrivant l'équilibre d'un constituant A_i :

- entre le mélange liquide idéal et le mélange gazeux idéal.
- entre le liquide pur et sa vapeur.

► **équilibre d'un constituant A_i entre le mélange liquide idéal et le mélange gazeux idéal :**

$$A_i \text{ (dans le mélange liquide idéal)} = A_i \text{ (dans le mélange gazeux idéal)}$$

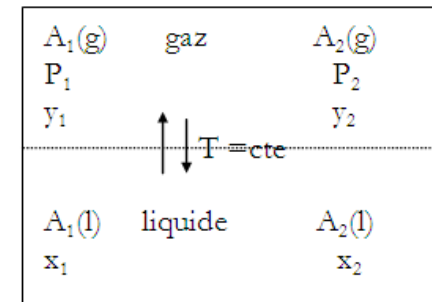
pour A_i dans le mélange gazeux idéal: $\mu_i^{\text{gaz}} = \mu_i^{0,\text{gaz}} + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$

pour A_i dans le mélange liquide idéal:

Lorsqu'on néglige l'influence de la pression sur la phase condensée

$$\mu_i^{\text{liq}} = \mu_i^{0,\text{liq}} + RT \ln x_i \quad x_i: \text{la fraction molaire du constituant } A_i \text{ dans la phase liquide}$$

A l'équilibre: $\mu_i^{\text{liq}} = \mu_i^{\text{gaz}}$ ► $\mu_i^{0,\text{liq}} + RT \ln x_i = \mu_i^{0,\text{gaz}} + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (1)$



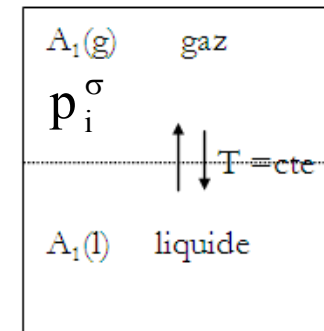
► **équilibre d'un constituant entre le liquide pur et sa vapeur**

$$A_i \text{ (liquide pur)} = A_i \text{ (vapeur pure)}$$

pour A_i liquide pur: Lorsqu'on néglige l'influence de la pression $\mu_i^{*,\text{liq}} = \mu_i^{0,\text{liq}}$

pour A_i vapeur pure: $\mu_i^{*,\text{gaz}} = \mu_i^{0,\text{gaz}} + RT \ln \frac{p_i^\sigma}{p^0}$

A l'équilibre: $\mu_i^{*,\text{liq}} = \mu_i^{*,\text{gaz}}$ ► $\mu_i^{0,\text{liq}} = \mu_i^{0,\text{gaz}} + RT \ln \frac{p_i^\sigma}{p^0} \quad (2)$



(1)-(2) ► $RT \ln x_i = RT \ln \frac{p_i}{p^0} - RT \ln \frac{p_i^\sigma}{p^0} \iff \ln x_i = \ln \frac{p_i}{p_i^\sigma} \implies p_i = x_i p_i^\sigma$

C'est la loi de Raoult



Mélanges liquides idéaux

Definition: Un mélange binaire (A-B) liquide idéal est un mélange dont la moyenne des énergies des interactions hétérogènes A-B en mélange est égale à celle des interactions homogènes A-A et B-B dans les liquides purs. Il faut pour cela que les molécules soient assez semblables (exemples: O₂ et N₂; triéthylènamine et hexane)

Propriétés: Un mélange liquide idéal est un mélange pour lequel :

► Le volume total (après mélange) est égale à la somme des volumes des constituants à l'état pur (avant mélange) quelque soit la composition : $\Delta V_{\text{mél}} = V_{\text{après mél}} - V_{\text{avant mél}} = 0$

► Sa formation est athermique (se fait sans échange de chaleur):

$$\Delta_{\text{mél}} H = H_{\text{après mél}} - H_{\text{avant mél}} = 0$$

► La pression de vapeur, à température constante, de chaque constituant est proportionnelle à sa fraction molaire dans la phase liquide: $p_i = x_i p_i^*$ (loi de Raoult)

Mélanges binaires liquides réels

Définition: Un mélange binaire (A-B) liquide réel est un mélange dont la moyenne des énergies interactions hétérogènes A-B en mélange et celle des interactions homogènes A-A et B-B dans les liquides purs ne sont pas égales.

Propriétés:

► $\Delta_{\text{mél}} H \neq 0$ (enthalpie de solubilisation): le mélange se fait avec échange de chaleur avec le milieu extérieur.

$\Delta_{\text{mél}} H < 0$: le mélange des deux liquides se fait avec dégagement de la chaleur $\Rightarrow$ mélange exothermique.

$\Delta_{\text{mél}} H > 0$: le mélange des deux liquides se fait avec absorption de la chaleur $\Rightarrow$ mélange endothermique.

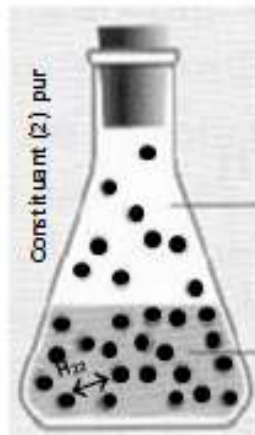
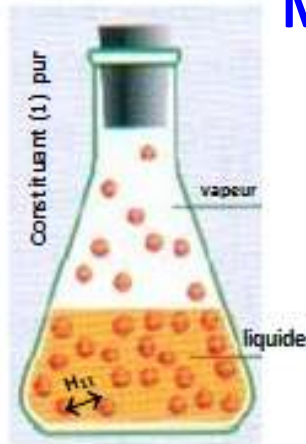
► $\Delta V_{\text{mél}} \neq 0$: le mélange se fait avec variation du volume

► L'écart à l'idéalité est d'autant plus important que ΔH s'écarte de zéro : ces mélanges **n'obéissent pas à la loi de Raoult.**

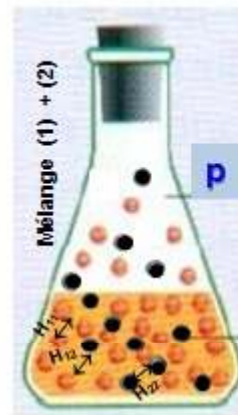
Mélanges liquides réels avec $\Delta_{\text{mél}} H < 0$ ($H_{\text{après mél}} < H_{\text{avant mél}}$)

Le dégagement de la chaleur indique que les constituants sont en mélange **plus stable** qu'à l'état pur,

les interactions entre les molécules des constituants sont plus fortes (formation de liaisons hydrogène par exemple), les molécules sont donc plus stables et par conséquent **moins volatil**.



avant mélange



après mélange

mélange réel

avec $\Delta_{\text{mél}} H < 0$

$$H_{\text{après mél}} < H_{\text{avant mél}}$$

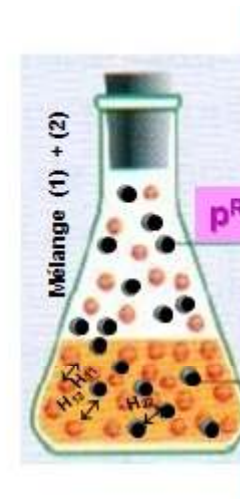
$$(H_{12} < (H_{11} + H_{22})/2)$$

mélange idéal

$$\Delta_{\text{mél}} H = 0$$

$$H_{\text{après mél}} = H_{\text{avant mél}}$$

$$(H_{12} = (H_{11} + H_{22})/2)$$



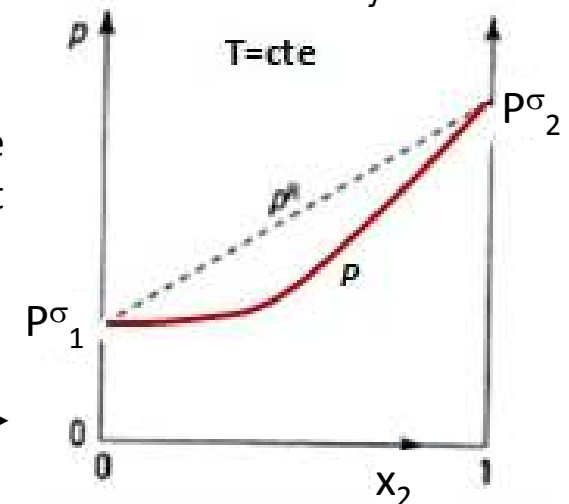
NB: H_{ij} : La moyenne de l'énergie d'interaction entre une molécule de i et une molécule de j .

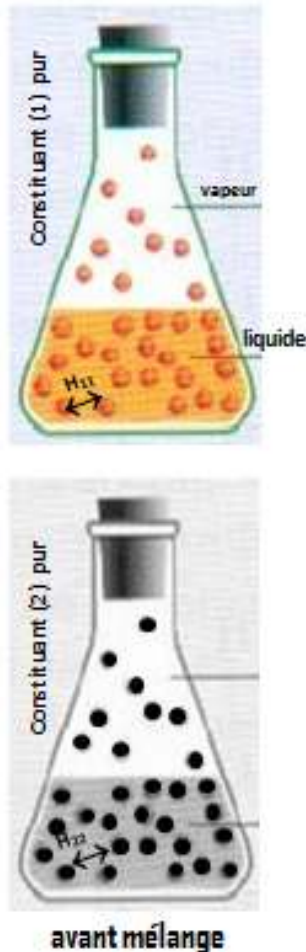
La pression au-dessus de la **solution liquide** est **plus faible** que celle prévue par Raoult et on observe **un écart négatif** par rapport à la loi de Raoult.

Exemples :

acétone - trichlorométhane
eau - ammoniac

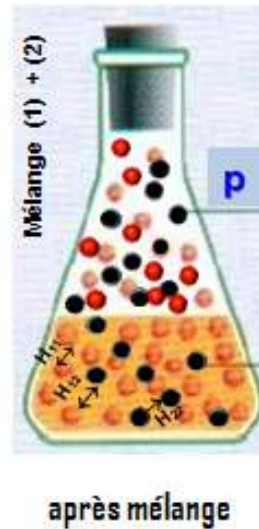
Courbe d'ébullition isotherme d'un binaire présentant un écart négatif ► par rapport à la loi de Raoult





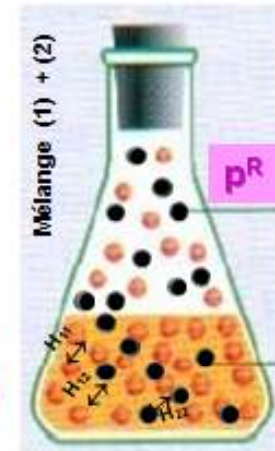
Mélanges liquides réels avec $\Delta_{\text{mél}} H > 0$ ($H_{\text{après mél}} > H_{\text{avant mél}}$)

L'absorption de la chaleur lors du mélange indique que les constituants de la solution obtenue sont en **état de plus grande énergie**, les molécules sont instables et peuvent s'échapper facilement de l'état liquide pour passer à l'état gazeux.



mélange réel
avec $\Delta_{\text{mél}} H > 0$
 $H_{\text{après mél}} > H_{\text{avant mél}}$
 $(H_{12} > (H_{11} + H_{22})/2)$

mélange idéal
 $\Delta_{\text{mél}} H = 0$
 $H_{\text{après mél}} = H_{\text{avant mél}}$
 $(H_{12} = (H_{11} + H_{22})/2)$



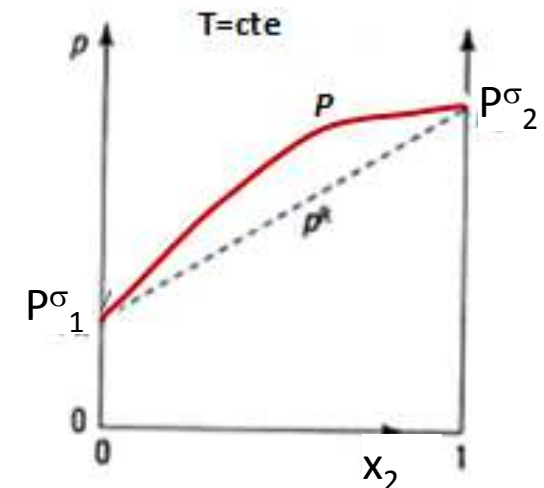
NB: H_{ij} : La moyenne de l'énergie d'interaction entre une molécule de i et une molécule de j .

La pression au-dessus de **la solution obtenue** est plus grande que celle prévue par la loi de Raoult donc observe un écart positif par rapport à la loi de Raoult.

Exemples :

cyclohexane – tétrachlorure de carbone
eau – éthanol
benzène – cyclohexane

Courbe d'ébullition isotherme d'un binaire présentant un écart positif par rapport à la loi de Raoult



Loi de Henry (solution réelle)

si $x_A \rightarrow 1$: A est le solvant, B est le soluté ($x_B \rightarrow 0$).
La courbe donnant p_A se confond avec la loi de Raoult,

la courbe $p_B = f(x_B)$ est quasiment rectiligne ,
soit : $p_B = k_{HB} x_B$

k_{HB} est appelée constante de Henry

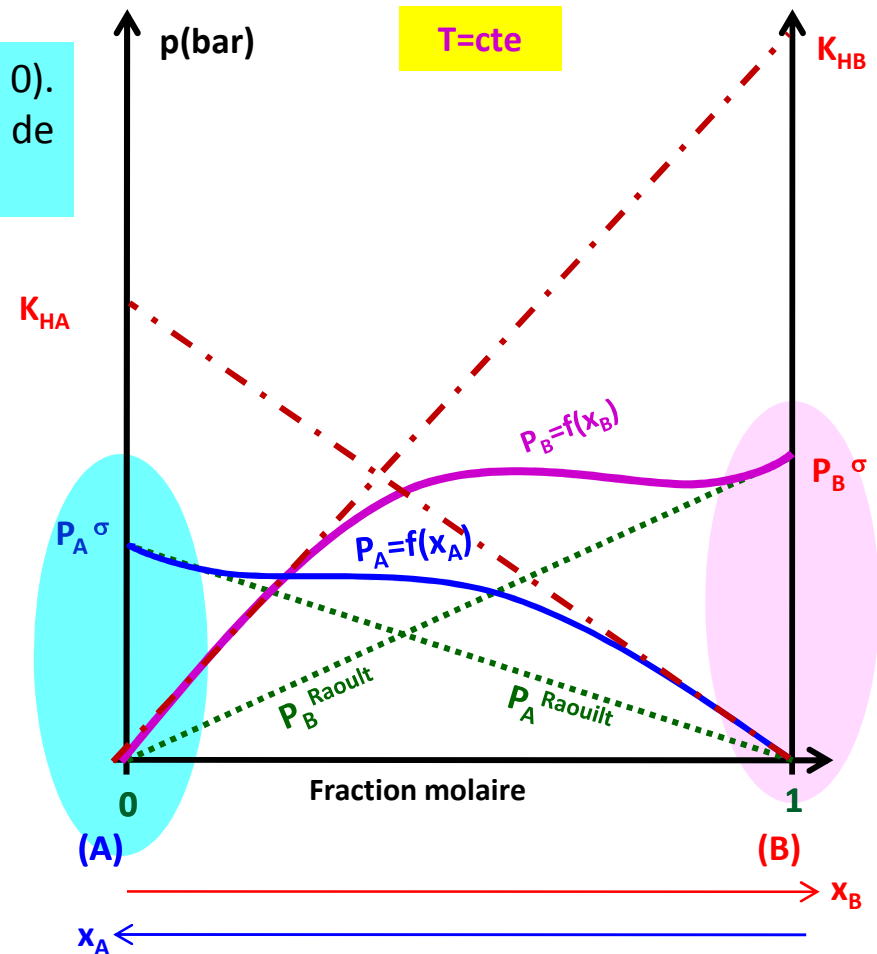
si $x_B \rightarrow 1$ alors B est le solvant, A est le soluté ($x_A \rightarrow 0$). La courbe donnant p_B se confond avec la loi de Raoult,

la courbe $p_A = f(x_A)$ est quasiment rectiligne,
soit : $p_A = k_{HA} x_A$

Dans une solution binaire réelle infiniment diluée :

- * le solvant obéit à la loi de Raoult : $p_i = x_i p_i^\sigma$
- * le soluté suit la loi de Henry: $p_i = k_{Hi} x_i$

l'unité de k_{Hi} dans le SI est le Pascal ;
 $k_H = f(\text{solvant, soluté, } T)$



Mélange binaire réel fictif (A) – (B) :
 p_A et p_B en fonction de x_B

Remarque : Dans le cas d'une solution réelle très diluée, les grandeurs ΔV et ΔH sont très faibles. On peut donc considérer qu'une solution réelle infiniment diluée se comporte comme une solution idéale.

Diagrammes binaires d'équilibres de phases liquide-vapeur et liquide-liquide

Qu'est-ce qu'un diagramme de phase?

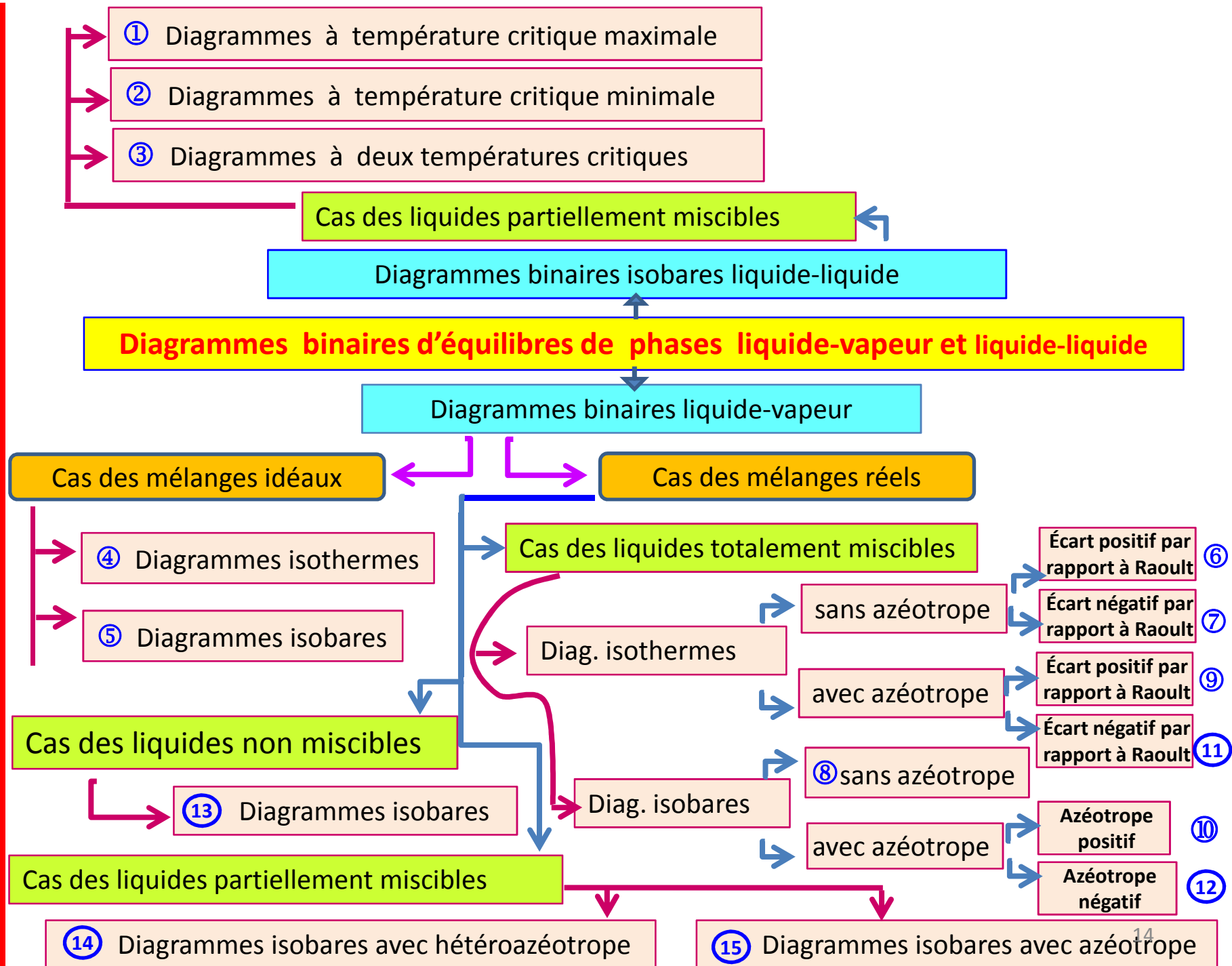
- L'état d'un **corps pur** est défini par T et $p \Rightarrow p = f(T)$ est un diagramme bidimensionnel
- L'état d'un mélange de deux corps purs (mélange binaire) est défini par T , p et x_i (ou bien w_i)
 $\Rightarrow$ $p = f(T, x_i)$ et $T = f(p, x_i)$ sont des diagrammes tridimensionnels

En pratique, il est commode d'utiliser les diagrammes isobares $T = f(x_i)$ ou les diagrammes isothermes $p = f(x_i)$

Un diagramme de phase, ou diagramme de phases, est une représentation graphique des domaines de l'état physique (phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs) en fonction de variables choisies.

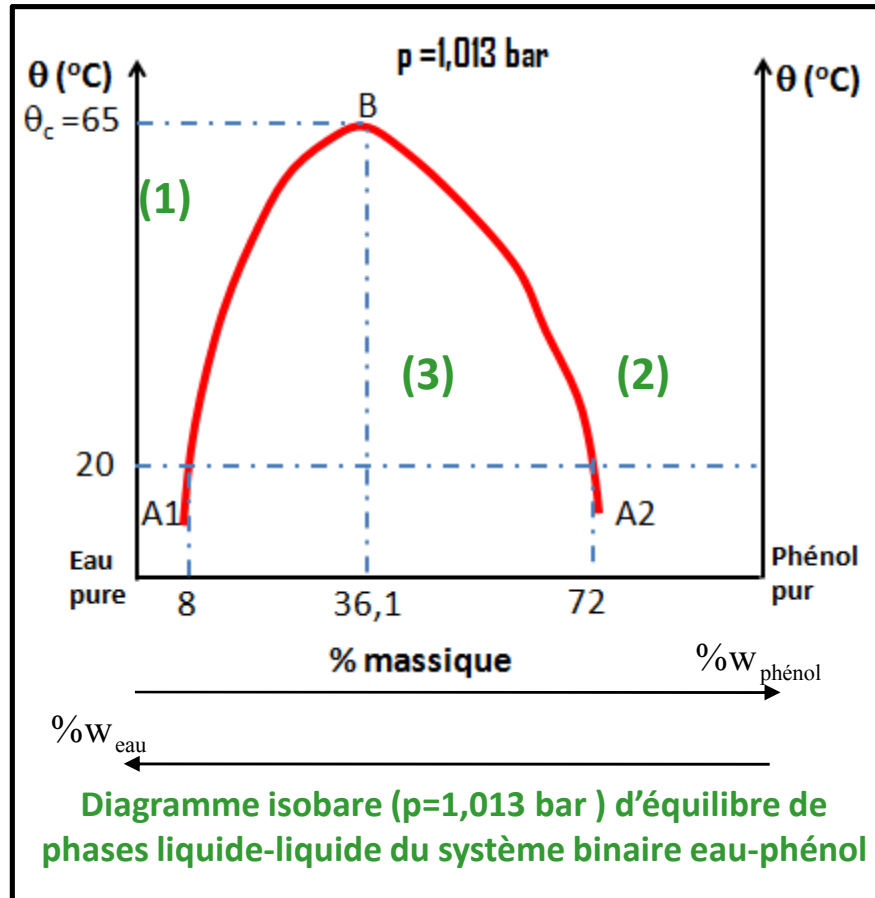
Les diagrammes de phase permettent de :

- définir la nature des phases solides, liquides et gazeuses à l'équilibre ;
- déterminer les proportions relatives des phases à l'équilibre en fonction de T , de P et de la composition globale du mélange;
- prévoir et de comprendre les phénomènes de changement d'état.



① Diagrammes binaires isobares liquide-liquide avec température critique maximale

Exemple:



la **solubilité** correspond à la **concentration** d'une solution **saturée**

$$\% \text{ massique en phénol: } \%W_{\text{phénol}} = \frac{m_{\text{phénol}}}{m_{\text{phénol}} + m_{\text{eau}}} \times 100$$

$$\%W_{\text{phénol}} + \%W_{\text{eau}} = 100$$

La courbe ($A_1B A_2$) s'appelle **courbe de démixtion**

A_1B : Courbe de solubilité du phénol dans l'eau

Exemples:

la solubilité du phénol dans l'eau à 20°C est égale à 8% (càd dans 100g (eau+ phénol) il y a 8g du phénol)

la solubilité du phénol dans l'eau à 65°C est égale à 36,1%

La solubilité croît avec la température.

A_2B : Courbe de solubilité de l'eau dans le phénol

Exemples:

la solubilité de l'eau dans le phénol à 20°C est égale à 28%

la solubilité de l'eau dans le phénol à 65°C est égale à 63,9%

La solubilité croît avec la température.

La température critique: $\theta_c = 65^\circ\text{C}$

Indexation:

$\theta > \theta_c$: Les deux liquides sont totalement miscible.

$\theta \leq \theta_c$:

-Domaine **(1)**: une solution liquide riche en eau (ou bien solution du phénol dans l'eau): phase α

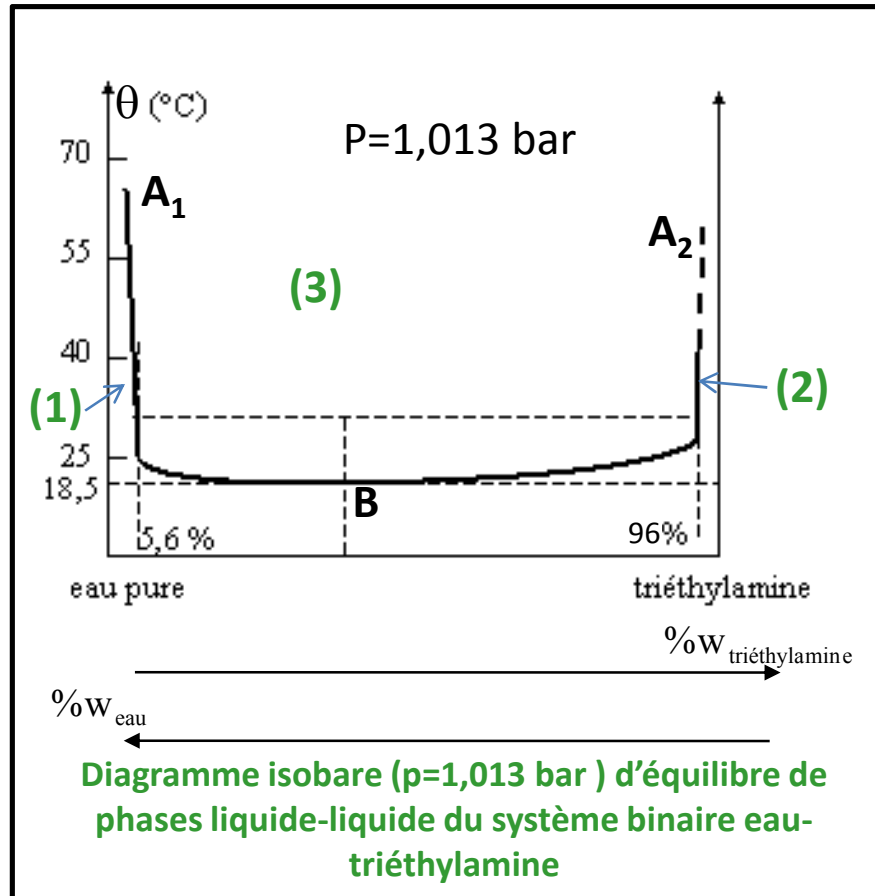
-Domaine **(2)**: une solution liquide riche en phénol (ou bien solution d'eau dans le phénol): phase β

-Domaine **(3)**: deux phases : α saturée en phénol + β saturée en eau

Le domaine **(3)** s'appelle lacune de miscibilité **15**

② Diagrammes binaires isobares liquide-liquide avec température critique minimale

Exemple:



la **solubilité** correspond à la **concentration** d'une solution **saturée**

% massique en triéthylamine:

$$\%W_{\text{triéthylamine}} = \frac{m_{\text{triéthylamine}}}{m_{\text{triéthylamine}} + m_{\text{eau}}} \times 100$$

$$\%W_{\text{eau}} = 100 - \%W_{\text{triéthylamine}}$$

La courbe ($A_1B A_2$) s'appelle **courbe de démixtion**

A_1B : **Courbe de solubilité du triéthylamine dans l'eau**

A_2B : **Courbe de solubilité de l'eau dans le triéthylamine**

La solubilité décroît avec la température.

La température critique: $\theta_c = 18,5^\circ \text{C}$

Indexation:

$\theta < \theta_c$ Les deux liquides sont totalement miscible.

$\theta \geq \theta_c$

Domaine (1): une solution liquide riche en eau (ou bien solution de triéthylamine dans l'eau): phase L1

Domaine (2): une solution liquide riche en triéthylamine (ou bien solution d'eau dans le triéthylamine): phase L2

Domaine (3): deux phases : L1 saturée en triéthylamine + L2 saturée en eau

Le domaine (3) s'appelle lacune de miscibilité

Variance: $F = C - r - k + 2 - \varphi$

$$C = 2; r = 0 \text{ et } k = 0 \Rightarrow F = 4 - \varphi$$

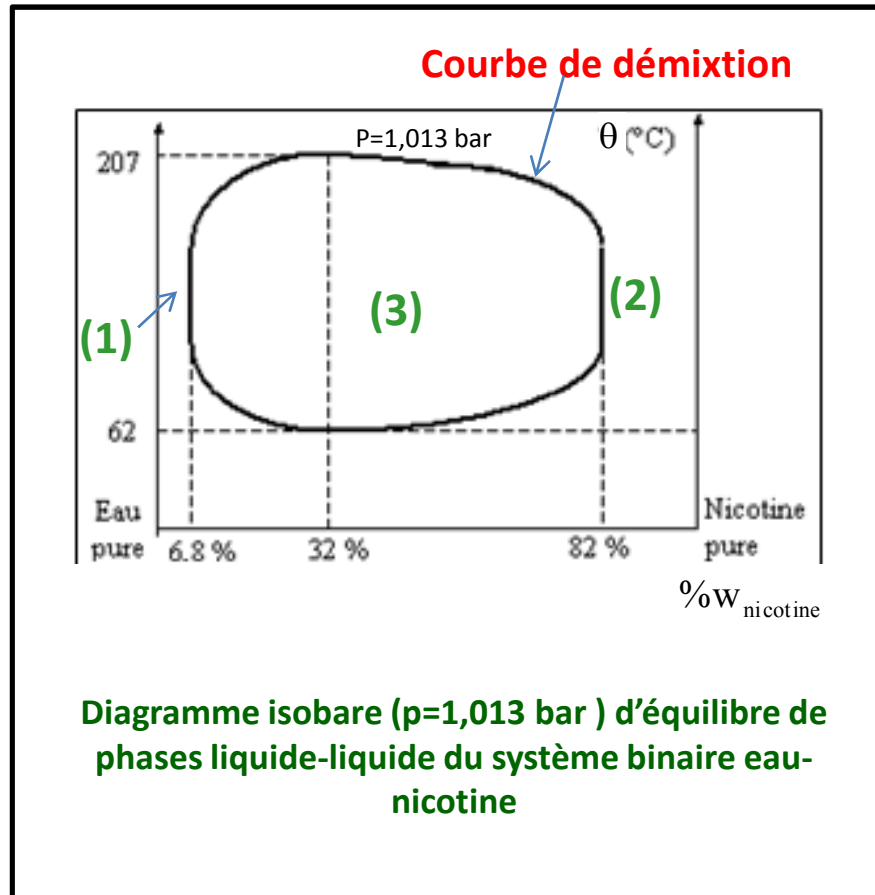
Domaines (1) et (2): $F=3$ Domaine (3): $F=2$

NB: pour les systèmes situés sur les verticales

$\%w=0$ et $\%w=100$; $F=3-\varphi$ car ($C=1$)

③ Diagrammes binaires isobares liquide-liquide avec deux températures critiques l'une minimale et l'autre maximale

Exemple:



Température critique minimale: $\theta_{c1}=62^{\circ}\text{C}$

Température critique maximale: $\theta_{c2}=207^{\circ}\text{C}$

$\theta < \theta_{c1}$ et $\theta > \theta_{c2}$:

Les deux liquides sont totalement miscible.

Indexation:

$\theta_{c1} \leq \theta \leq \theta_{c2}$:

-Domaine (1): une solution liquide riche en eau (ou bien solution de nicotine dans l'eau): phase L1

-Domaine (2): une solution liquide riche en nicotine (ou bien solution d'eau dans la nicotine): phase L2

-Domaine (3): deux phases : L1 saturée en nicotine + L2 saturée en eau

Le domaine (3) s'appelle lacune de miscibilité

Variance: $F = C - r - k + 2 - \varphi$

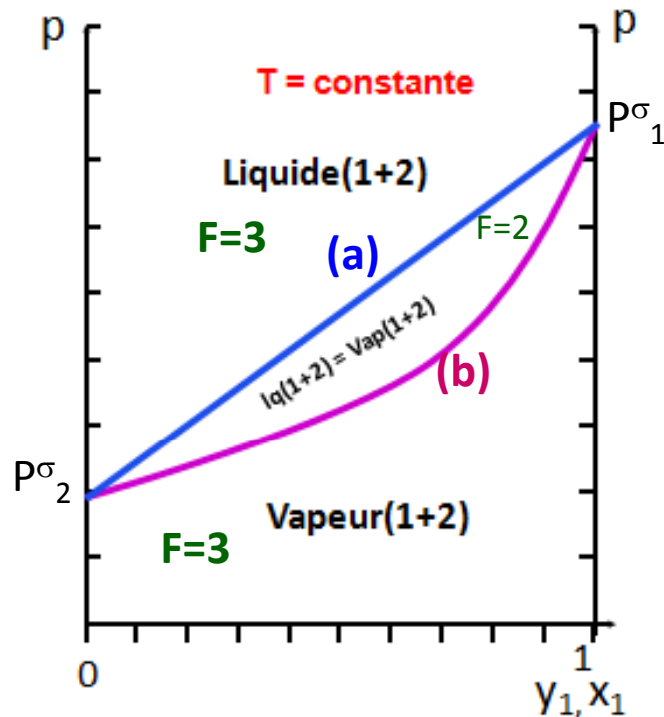
$C = 2; r=0 \text{ et } k=0 \Rightarrow$

$$F = 4 - \varphi$$

Domaines (1) et (2): $F=3$ Domaine (3): $F=2$

④ Diagrammes binaires isothermes d'équilibre de phases liquide-vapeur des systèmes idéaux

Exemple:



Allure du diagramme isotherme ($T=cste$) d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire (1-2) idéal.

NB: x_1 et x_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase liquide. $x_1 + x_2 = 1$
 y_1 et y_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase gazeuse. $y_1 + y_2 = 1$

03/12/2021

Système idéal $\Rightarrow$ les deux liquides (1) et (2) sont totalement miscible.

Courbe (a: segment de droite): Courbe d'ébullition (ou de vaporisation) $P=f(x_1)$

Cette courbe est la séparation entre le domaine du liquide et le domaine biphasé liquide-vapeur.

Définition : la courbe d'ébullition peut être défini comme étant le lieu d'apparition des premières bulles de gaz lors de détente isothermes. *Elle nous renseigne sur la composition de la phase liquide.*

Courbe (b: branche d'hyperbole): Courbe de rosée $P=f(y_1)$

Cette courbe est la séparation entre le domaine de la vapeur et le domaine biphasé liquide-vapeur

Définition: la courbe de rosée peut être défini comme étant le lieu d'apparition des premières gouttes de liquide lors de compressions isothermes . *Elle nous renseigne sur la composition de la phase vapeur.*

P_{σ_1} : pression de vapeur saturante du constituant (1)

P_{σ_2} : pression de vapeur saturante du constituant (2)

$P_{\sigma_1} > P_{\sigma_2} \Rightarrow$ le composé (1) est plus volatil que le composé (2)

Indexation: (voir diagramme)

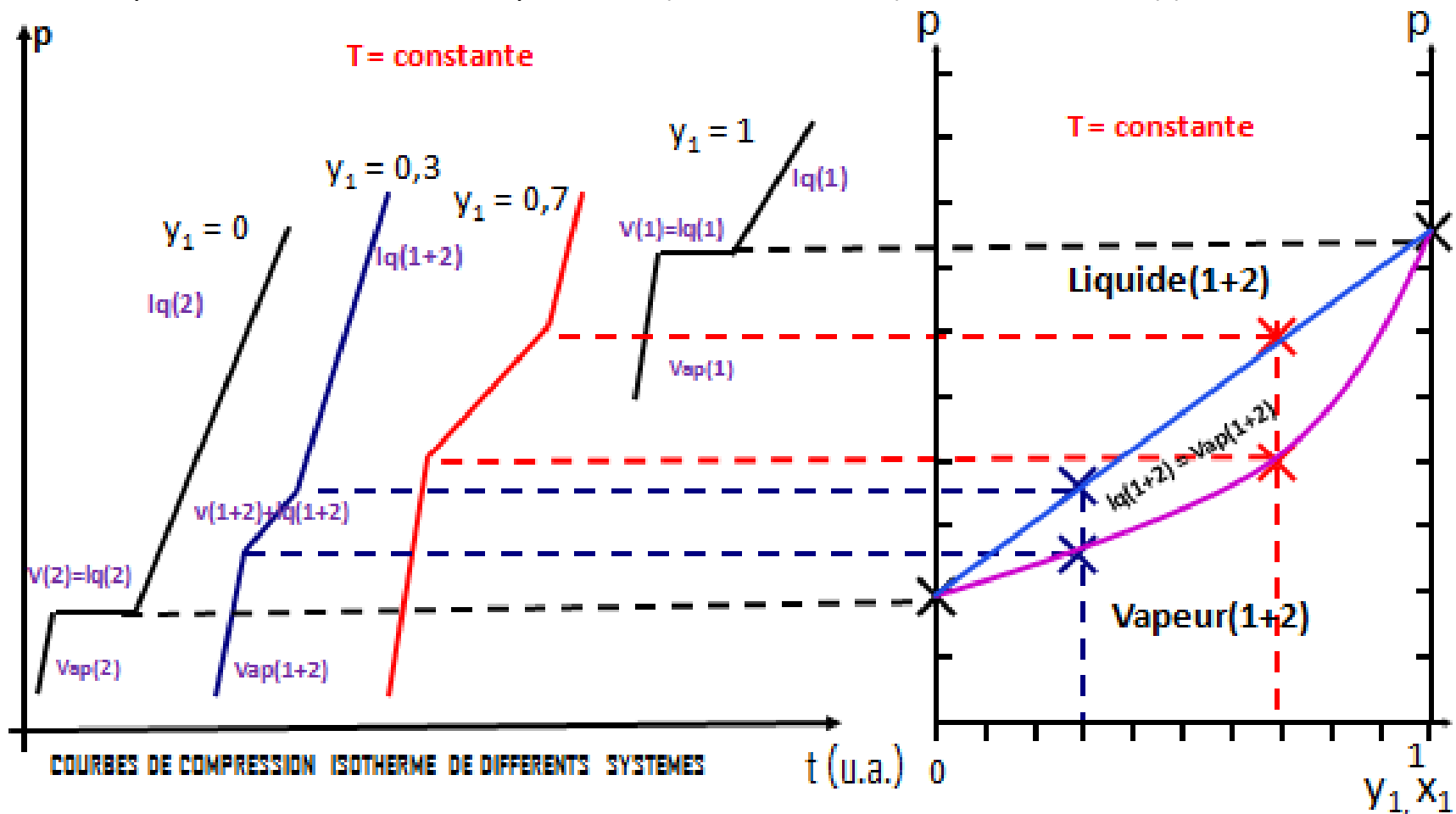
Variance: $F = C - r - k + 2 - \varphi$

$C = 2; r=0$ et $k=0 \Rightarrow$

$F = 4 - \varphi$

Comment obtenir expérimentalement un diagramme binaire isotherme?

Les **diagrammes** binaires **isothermes** , $P = f(\text{composition en fraction molaire ou massique})$, sont obtenus à partir des courbes de compressions (ou de détente) isothermes $P = f(t)$.



NB: x_1 et x_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase liquide. $x_1 + x_2 = 1$
 y_1 et y_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase gazeuse. $y_1 + y_2 = 1$

NB: Pour la clarté de la figure nous avons assimilé les différentes branches des courbes de compression à des segments de droites.

03/12/2021

Application n° 1:

À la température de 27°C, les pressions de vapeur saturantes du Benzène(noté 1) et du Toluène (noté 2) sont respectivement : $p_1^s = 123 \text{ mmHg}$ et $p_2^s = 33 \text{ mmHg}$. La pression totale p de la vapeur en équilibre isotherme avec la solution parfaite varie avec la fraction molaire de chacun des constituants. **Le Benzène et le Toluène forment des solutions qu'on peut considérer comme idéales.** On note x_1 et x_2 les fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase liquide et y_1 et y_2 les fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase gazeuse.

- 1/ Déterminer l'équation de la **courbe d'ébullition** $p = f(x_1)$ à 27°C.
- 2/ Déterminer l'équation de la **courbe de rosée** $p = f(y_1)$ à 27°C.
- 3/ Tracer les courbes $p = f(x_1)$ et $p = f(y_1)$ sur un même graphe. On distinguera 3 régions.
Echelle : abscisse : 1cm $\rightarrow$ 0,1 unité ; ordonnée : 1cm $\rightarrow$ 20 mmHg
- 4/ Indexer le diagramme obtenu
- 5/ Déterminer la variance des systèmes dans chaque domaine
- 6/ a/ Décrire le(s) phénomène(s) observé(s) lors de la compression isotherme d'un mélange binaire gazeux (Benzène(1) - Toluène (2)): M_0
 b/ Identifier le chemin suivi par le point représentatif :
 i/ du mélange global ii/ de la phase liquide iii/ de la phase vapeur
- 7/ Les expériences suivantes sont réalisées à la température constante de 27 °C :
 a/ On comprime progressivement un mélange gazeux, de pression initiale $p_0 = 20 \text{ mmHg}$, constitué de benzène (de % molaire 70%) et de toluène (30%) ; déterminer :
 i/ la pression sous laquelle la vapeur commence à se liquéfier ;
 ii/ la composition (en fraction molaire) de la première goutte du liquide formé ;
 iii/ la pression sous laquelle la vapeur disparaît.
 b/ On détend un mélange **équimolaire** benzène-toluène entièrement liquide. Déterminer :
 i/ à quelle pression le liquide commence à bouillir ;
 ii/ la composition (en fraction molaire) de la première bulle de vapeur formée.

Solution de l'application n° 1:

1/ Equation de la **courbe d'ébullition** $p = f(x_1)$

La pression totale: $p = p_1 + p_2$

Mélange idéal ► les constituants (1) et (2) obéissent à la loi de Raoult: $p_1 = x_1 p_1^\sigma$ et $p_2 = x_2 p_2^\sigma$

d'où $p = x_1 p_1^\sigma + x_2 p_2^\sigma$

comme $x_1 + x_2 = 1$ donc $x_2 = 1 - x_1$ d'où $p = x_1 p_1^\sigma + (1 - x_1) p_2^\sigma \Rightarrow p = (p_1^\sigma - p_2^\sigma) x_1 + p_2^\sigma$

$$p = 90 x_1 + 33 \quad (p \text{ en mmHg})$$

► la courbe d'ébullition est un segment de droite

2/ Equation de la **courbe de rosée** $p = f(y_1)$

$p_1 = x_1 p_1^\sigma$ (loi de Raoult) et $p_1 = y_1 p$ (loi de Dalton)

$$y_1 p = x_1 p_1^\sigma \Rightarrow p = \frac{x_1}{y_1} p_1^\sigma$$

$$\begin{aligned} \text{Or d'après 1/} \quad x_1 &= \frac{p - p_2^\sigma}{p_1^\sigma - p_2^\sigma} \Rightarrow p = \frac{(p - p_2^\sigma) p_1^\sigma}{(p_1^\sigma - p_2^\sigma) y_1} && \Leftrightarrow p (p_1^\sigma - p_2^\sigma) y_1 = (p - p_2^\sigma) p_1^\sigma \\ &&& \Leftrightarrow p ((p_1^\sigma - p_2^\sigma) y_1 - p_1^\sigma) = - p_2^\sigma p_1^\sigma \\ &&& \Leftrightarrow p = \frac{p_2^\sigma p_1^\sigma}{p_1^\sigma - (p_1^\sigma - p_2^\sigma) y_1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow p = \frac{4059}{123 - 90 y_1} \quad (p \text{ en mmHg})$$

► la courbe de Rosée est une branche d'hyperbole

3/ 4/ Représentation graphique

Courbe d'ébullition $p = f(x_1)$

$$p = 90 x_1 + 33 \text{ (p en mmHg)}$$

x_1	0	1
$p(\text{mmHg})$	33	123

Courbe de rosée $p = f(y_1)$

$$p = \frac{4059}{123 - 90 y_1} \text{ (p en mmHg)}$$

y_1	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p(\text{mmHg})$	33	38,66	46,65	58,83	79,59	123

$$5/ \quad F = C - r - k + 2 - \varphi$$

$$C = 2 \quad r = 0 \quad k = 0$$

$$F = 4 - \varphi$$

NB: pour les systèmes situés sur les verticales $x_1=0$ et $x_1=1$ $F=3-\varphi$ car ($C=1$) $\Rightarrow$
au points **A** et **B**: $F = 1$. Pour le reste des systèmes: $F = 2$

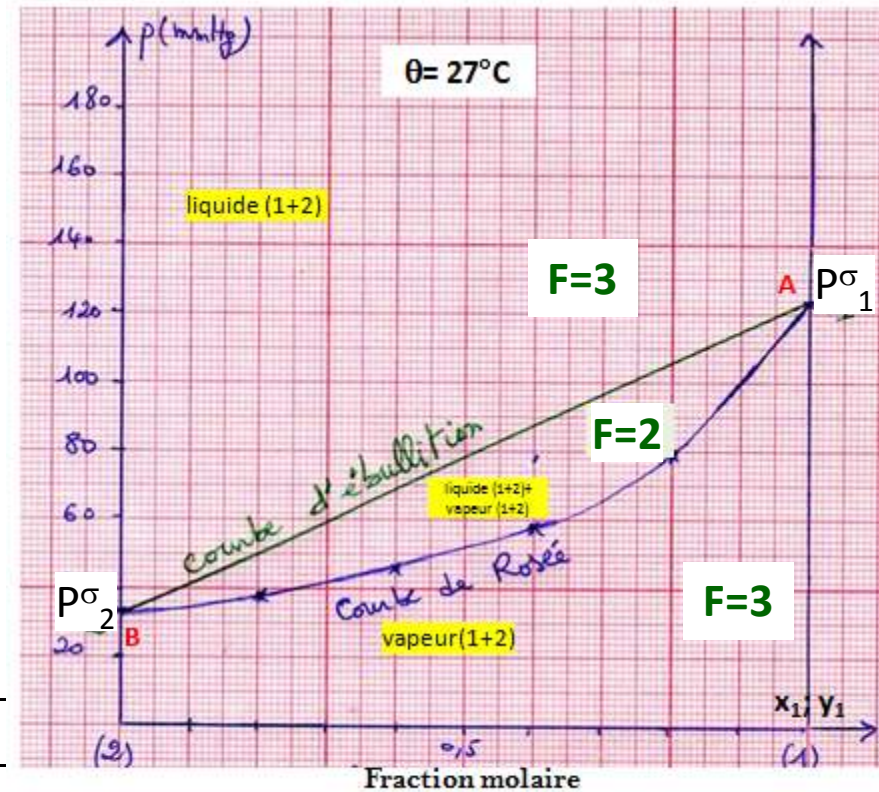
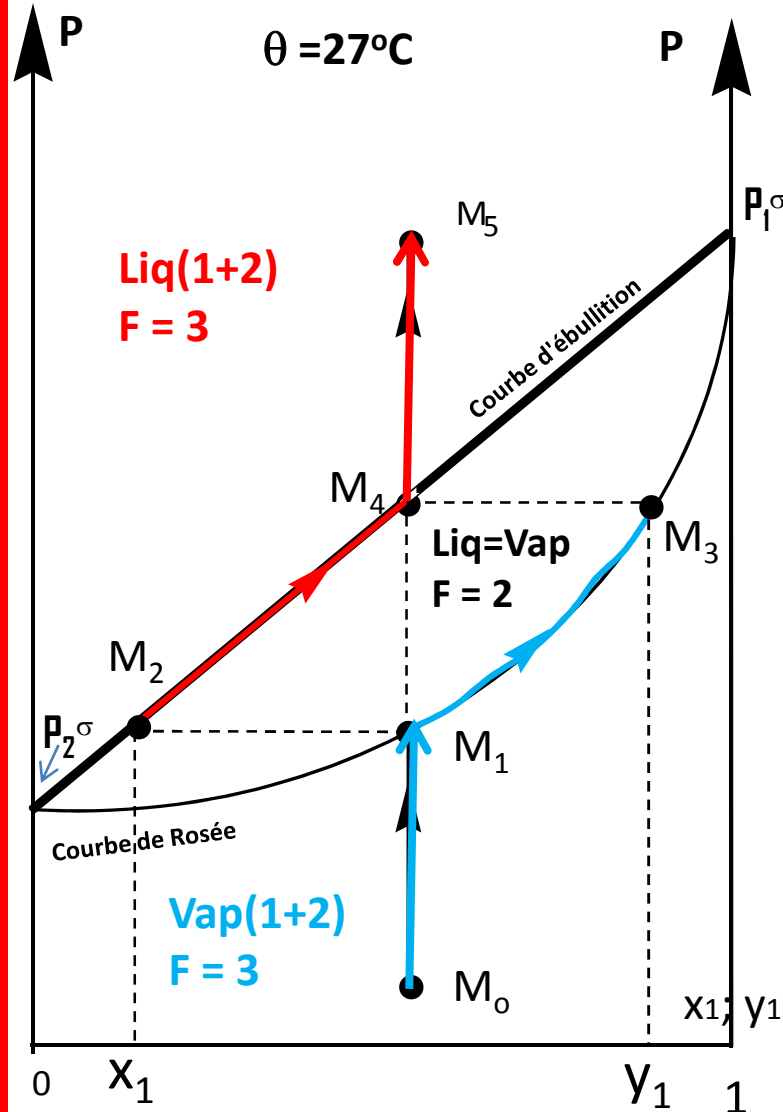


Diagramme d'équilibre de phases isotherme
liquide - vapeur du système binaire idéal
Benzène (noté 1) –Toluène (noté 2)

6/a/Compression isotherme d'un mélange gazeux : cas du mélange représenté par le point M_0



NB: x_1 et x_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase liquide. $x_1 + x_2 = 1$
 y_1 et y_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase gazeuse. $y_1 + y_2 = 1$

- De M_0 à M_1 , le système reste monophasé (vapeur) et la composition du système n'évolue pas.
- En M_1 , la première goutte de liquide apparaît. Sa composition est donnée par l'abscisse de M_2 , la composition de la vapeur étant donnée par l'abscisse de M_1 .
- De M_1 à M_4 , on poursuit la compression. Le système est diphasé. La composition de la phase gazeuse évolue avec l'abscisse des points de M_1 à M_3 , celle de la phase liquide avec l'abscisse des points M_2 à M_4 . **Au cours de cette compression, le liquide et la vapeur s'enrichissent en (1) composé le plus volatil,**
- En M_4 , il reste **une bulle de vapeur**, sa composition est donnée par l'abscisse du point M_3 . La composition de la phase liquide est donnée par l'abscisse du point M_4 .
- De M_4 à M_5 , le système est **monophasé (liquide)**. Sa composition n'évolue plus, le point représentatif du système se déplaçant sur la verticale de l'abscisse initial. Cette composition est la même que celle de la vapeur initiale.

b/

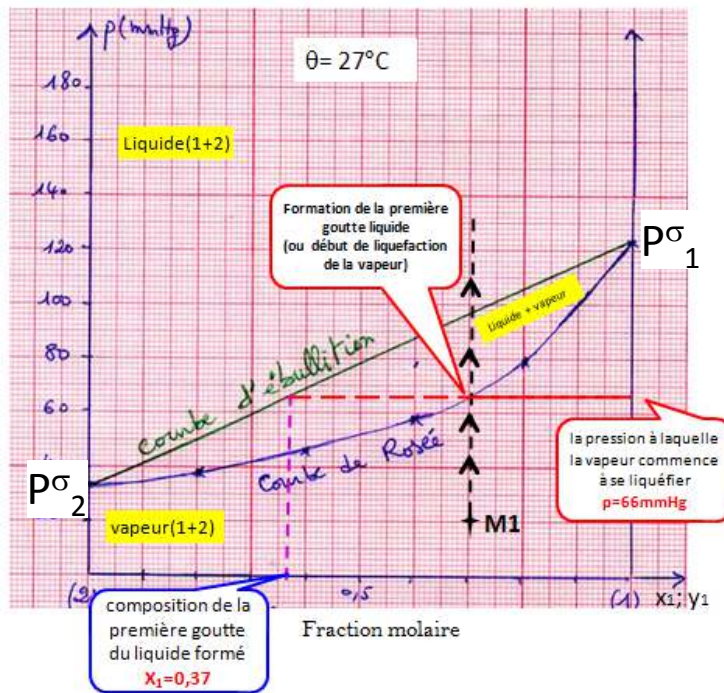
- ◆ $M_0 M_1 M_4 M_5$: chemin de liquéfaction du mélange global ou trajet du point représentatif du mélange global.
- ◆ $M_0 M_1 M_3$: Chemin suivi par la phase gazeuse
- ◆ $M_2 M_4 M_5$: Chemin suivi par la phase liquide

7/

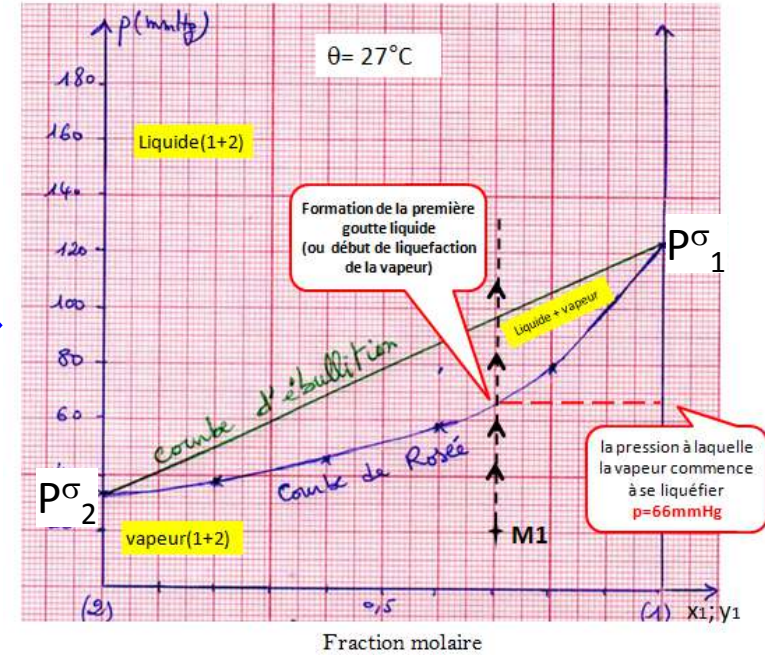
a/ On comprime progressivement un mélange gazeux, de pression initiale $p_0 = 20$ mmHg, constitué de benzène (de % molaire 70%) et de toluène (30%) ;

i/ la vapeur commence à se liquéfier sous une pression $p = 66$ mmHg

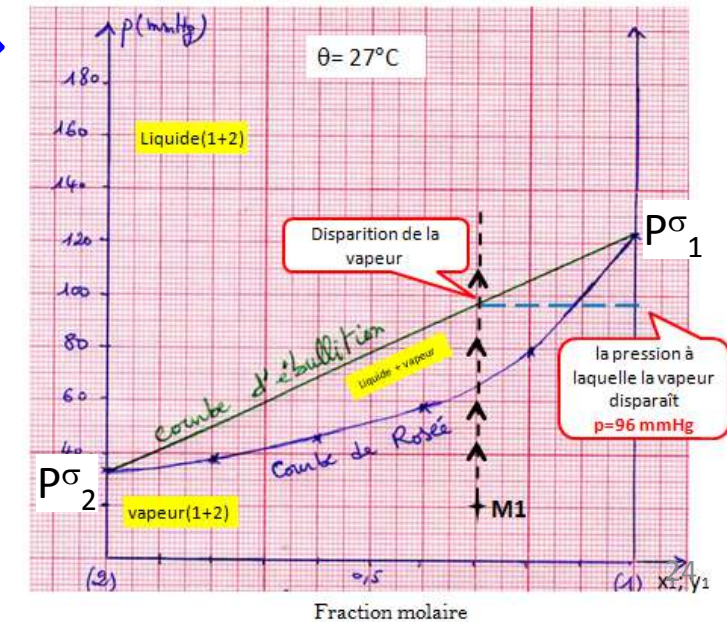
ii/ la composition (en fraction molaire) de la première goutte du liquide formée: $x_1=0,37$



NB: La courbe d'ébullition (ou de vaporisation) $p=f(x_1)$ permet de déterminer la composition de la phase liquide en équilibre avec la vapeur.



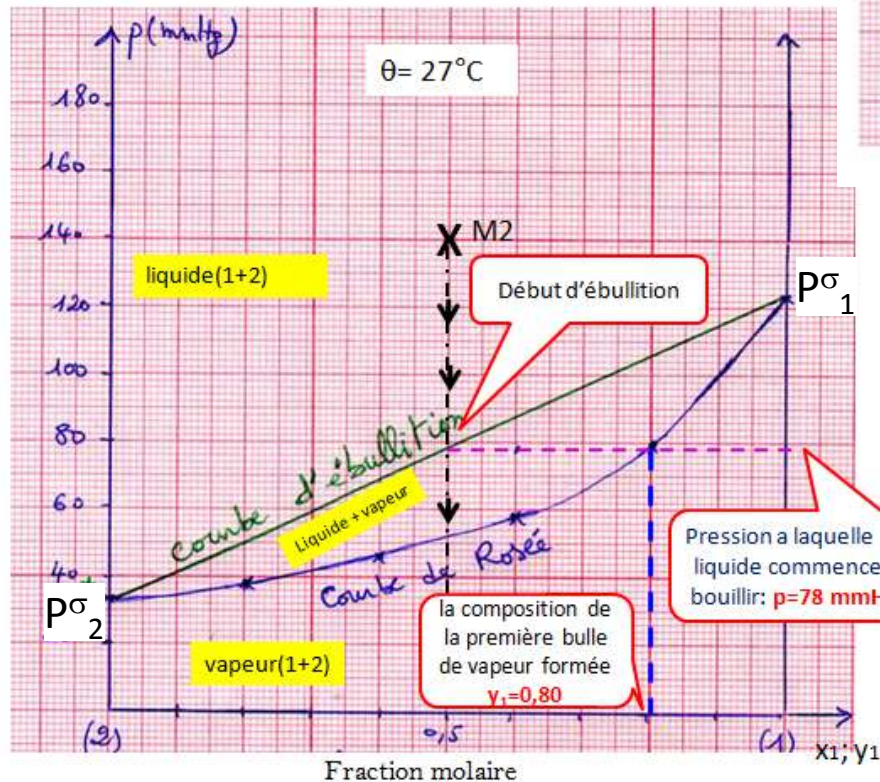
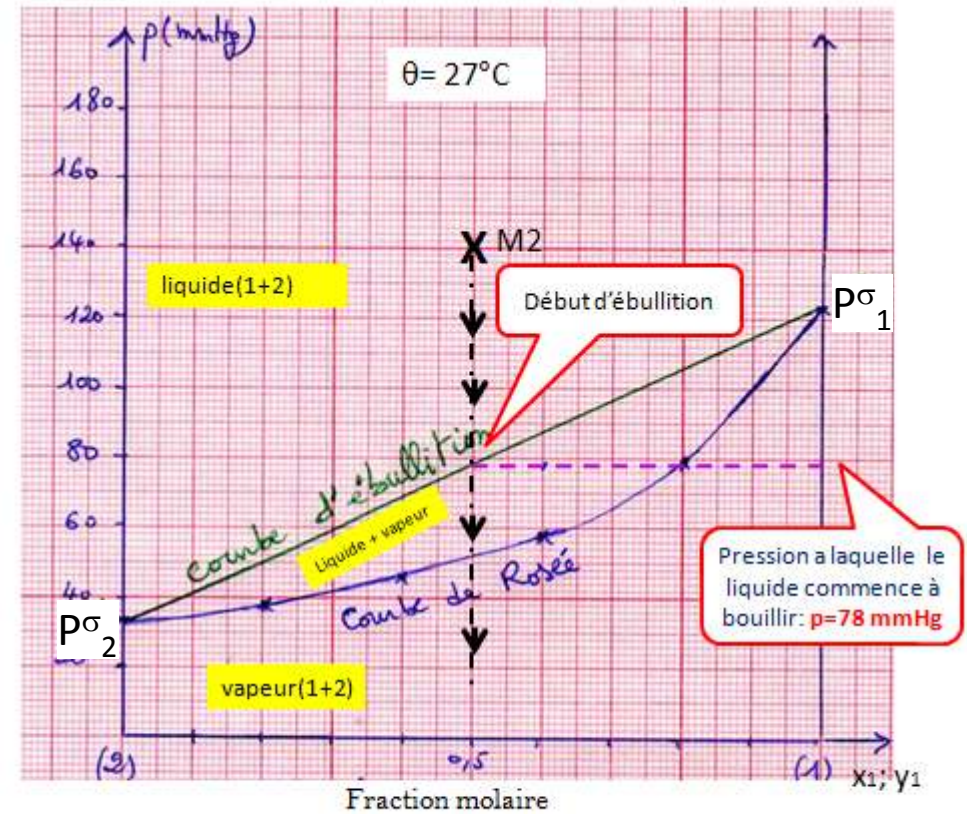
iii/ la pression sous laquelle la vapeur disparaît: $p=96$ mmHg



7/

b/ On détend un mélange **équimolaire** benzène-toluène entièrement liquide : $x_1=x_2=0,5$

i/ Le liquide commence à bouillir sous une pression $p = 78 \text{ mmHg}$

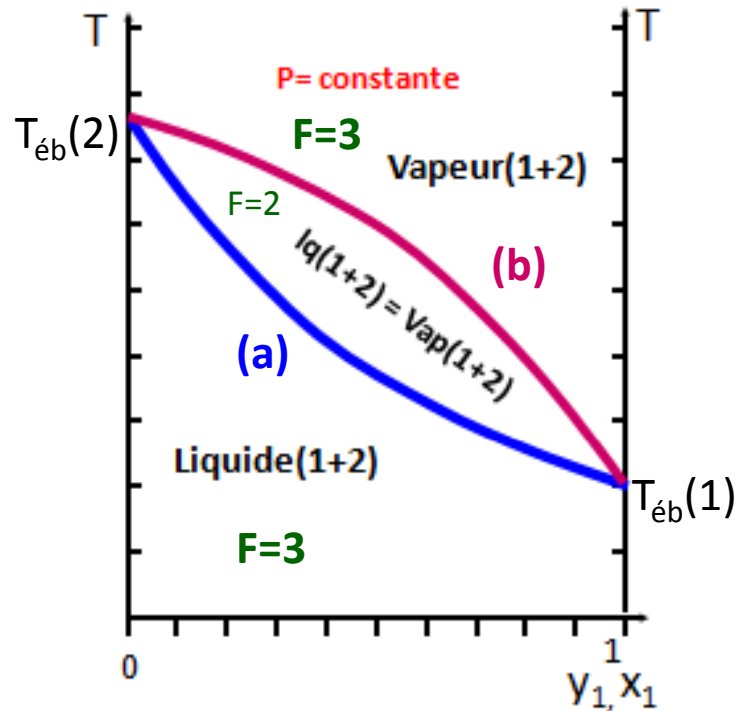


ii/ La composition (en fraction molaire) de la première bulle de vapeur formée : $y_1=0,80$

NB: La courbe de Rosée $p=f(y_1)$ permet de déterminer la composition de la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide.

⑤ Diagrammes isobares d'équilibre de phases liquide-vapeur des systèmes binaires idéaux

Exemple:



Allure du diagramme isobare ($P=\text{cste}$) d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire fictif (1-2) idéal.

NB: x_1 et x_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase liquide. $x_1 + x_2 = 1$
 y_1 et y_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase gazeuse. $y_1 + y_2 = 1$

Système idéal $\Rightarrow$ les deux liquides (1) et (2) sont totalement miscible.

Courbe (a): Courbe d'ébullition (ou de vaporisation) $T=f(x_1)$
 $\Rightarrow$ Elle permet de déterminer la composition de la phase liquide en équilibre avec la vapeur.

Courbe (b): Courbe de rosée $T=f(y_1)$
 $\Rightarrow$ Elle permet de déterminer la composition de la phase vapeur en équilibre avec le liquide

Le diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire idéal est un diagramme à un seul fuseau fin (ou étroit) et symétrique.

$T_{\text{éb}}(1)$: température d'ébullition du constituant (1)

$T_{\text{éb}}(2)$: température d'ébullition du constituant (2)

$T_{\text{éb}}(1) < T_{\text{éb}}(2) \Rightarrow$ le composé (1) est plus volatil que le composé (2)

Indexation: (voir diagramme)

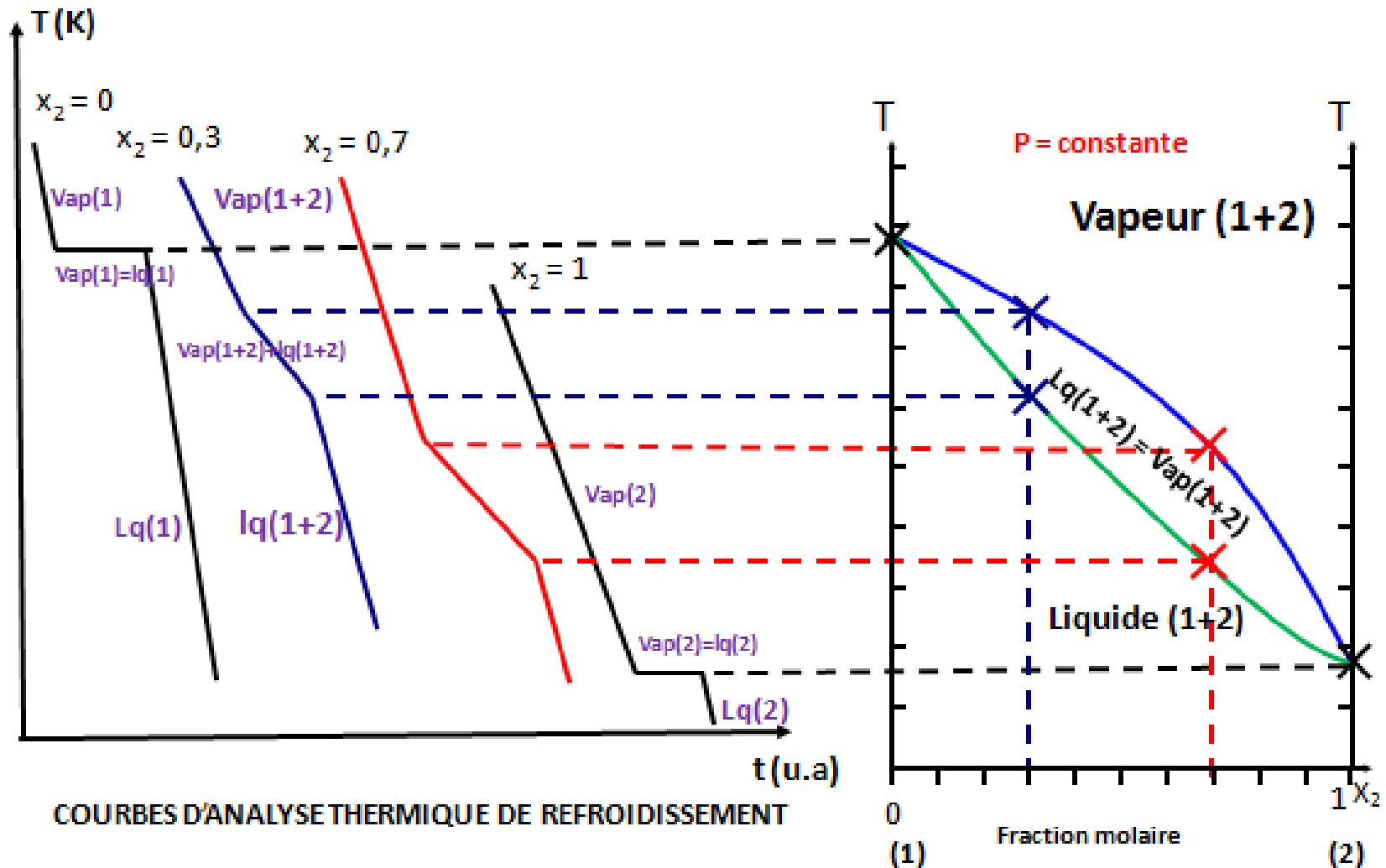
Variance: $F = C - r - k + 2 - \varphi$

$C = 2; r=0$ et $k=0 \Rightarrow$

$$F = 4 - \varphi$$

Comment obtenir expérimentalement un diagramme binaire isobare?

Les **diagrammes** binaires **isobares**, $T = f(\text{composition en fraction molaire ou massique})$, sont obtenus à partir des courbes d'analyses thermiques à P cte, $T = f(t)$, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement.



NB: x_1 et x_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase liquide. $x_1 + x_2 = 1$
 y_1 et y_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase gazeuse. $y_1 + y_2 = 1$

Allure du diagramme isobare ($P = \text{cste}$) d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire fictif (1-2) idéal.

Application n° 2:

Le benzène (noté 1) et le toluène (noté 2) forment des solutions qu'on peut considérer comme idéales. Les pressions de vapeur du benzène et du toluène purs à plusieurs températures sont données dans le tableau suivant :

$\theta(^{\circ}\text{C})$	$P^{\sigma}_1 \text{ (bar)}$	$P^{\sigma}_2 \text{ (bar)}$
79,4	1,000	0,381
88,0	1,285	0,501
94,0	1,526	0,616
100,0	1,801	0,742
110,0	2,318	1,000

- 1/** À chacune des températures, calculer la composition du mélange liquide qui bout à une pression externe de 1 bar.
- 2/** Quelle est la composition (en fraction molaire) de la phase vapeur formée à chaque température?
- 3/** Tracer le diagramme de phases liquide-vapeur isobare à $p=1$ bar $\{\theta = f(x_1) \text{ et } \theta = f(y_1)\}$ pour ce système.

Echelle: abscisse: 1cm $\rightarrow$ 0,1 unité ordonnée: 1cm $\rightarrow$ 5°C (domaine : 70 à 110 °C)

Solution de l'application n° 2:

1/ Composition du mélange liquide

La pression totale: $p = p_1 + p_2$

Mélange idéal ► les constituants (1) et (2) obéissent à la loi de Raoult:

$$p_1 = x_1 p_1^\sigma \quad \text{et} \quad p_2 = x_2 p_2^\sigma$$

$$\text{d'ou} \quad p = x_1 p_1^\sigma + x_2 p_2^\sigma$$

Comme $x_1 + x_2 = 1$ donc $x_2 = 1 - x_1$

$$p = x_1 p_1^\sigma + (1 - x_1) p_2^\sigma$$

$$x_1 = \frac{p - p_2^\sigma}{p_1^\sigma - p_2^\sigma}$$

$$x_2 = 1 - x_1$$

2/ Composition de la phase vapeur

$p_1 = x_1 p_1^\sigma$ (loi de Raoult) et $p_1 = y_1 p$ (loi de Dalton)

$$y_1 p = x_1 p_1^\sigma$$

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^\sigma}{p}$$

$$y_2 = 1 - y_1$$

$\theta (^\circ\text{C})$	x_1	x_2
79,4	1	0
88	0,63	0,37
94	0,42	0,58
100	0,24	0,76
110	0	1

$\theta (^\circ\text{C})$	y_1	y_2
79,4	1	0
88	0,81	0,19
94	0,64	0,36
100	0,43	0,57
110	0	1

3/

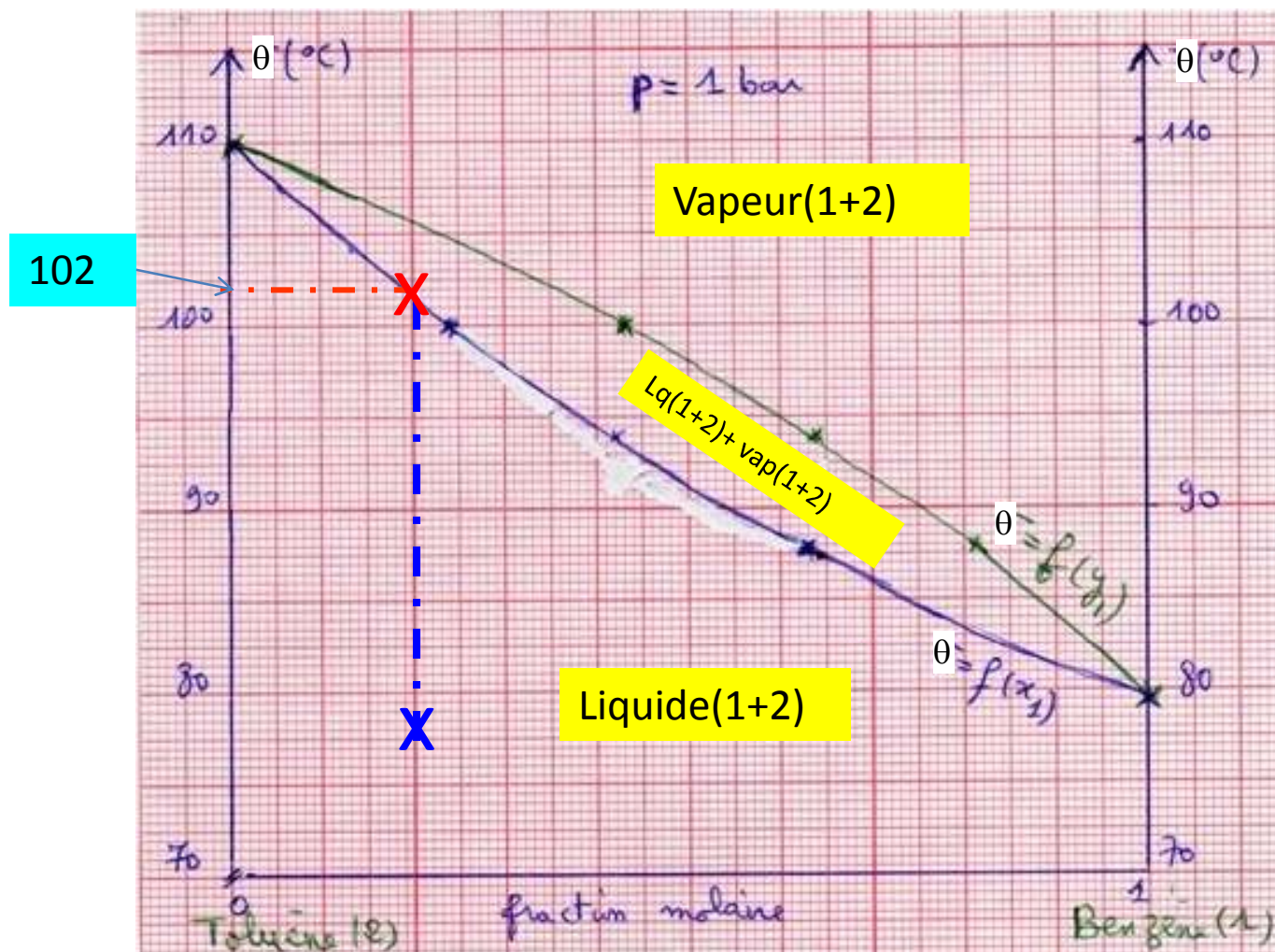


Diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-vapeur
du système Benzène-Toluène

⇒ Le diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire idéal est un diagramme à un seul fuseau fin (ou étroit) et symétrique.

4/ La température d'ébullition d'une solution ayant une fraction molaire de benzène égale à 0,2 est $\theta = 102\text{ °C}$ (voir diagramme)

Théorème des moments chimiques (ou règle des segments inverses)

En tout point A situé à l'intérieur du fuseau, nous sommes en présence du mélange de deux phases (α et β). Le mélange comporte n^α mol es de la phase α et n^β moles de la phase β . Le théorème des moments chimiques nous renseigne sur les proportions respectives de la phase α et de la phase β .

On désigne par (au point A):

	B_1	B_2	Total
Phase α	n_1^α	n_2^α	n^α
Phase β	n_1^β	n_2^β	n^β
mélange	n_1	n_2	n_0

x_{1A}^α : fraction molaire de(B_1) dans la phase α

x_{1A}^β : fraction molaire de(B_1) dans la phase β

x_{1A} : fraction molaire de(B_1) dans Le mélange (B_1+B_2)

$$n_0 = n_1 + n_2 = n^\alpha + n^\beta$$

$$n_1 = X_{1A} n_0 = X_{1A} n^\alpha + X_{1A} n^\beta \quad (1)$$

$$n_1 = X_{1A}^\alpha n^\alpha + X_{1A}^\beta n^\beta \quad (2)$$

$$(1) = (2) \text{ donne } n^\alpha (X_{1A}^\alpha - X_{1A}) = n^\beta (X_{1A}^\beta - X_{1A}) \Rightarrow$$

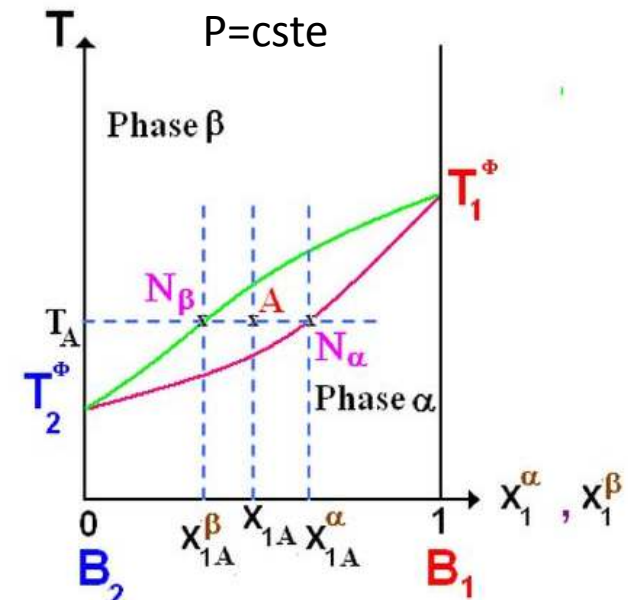
$$\frac{n^\beta}{n^\alpha} = \frac{X_{1A}^\alpha - X_{1A}}{X_{1A} - X_{1A}^\beta} = \frac{\overline{N_\alpha A}}{\overline{AN_\beta}} = \frac{N_\alpha A}{N_\beta A} \quad \text{ou bien} \quad n^\beta N_\beta A = n^\alpha N_\alpha A$$

cette relation peut s'écrire autrement:

$$\frac{n^\beta}{n^\beta + n^\alpha} = \frac{N_\alpha A}{N_\alpha N_\beta}$$

Si la composition est donnée en fraction massique, on peut écrire: ►

$$\frac{m^\beta}{m^\alpha} = \frac{N_\alpha A}{N_\beta A} = \frac{w_{1A}^\alpha - w_{1A}}{w_{1A} - w_{1A}^\beta}$$



Allure du diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire fictif B_2-B_1 .

Règle des segments inverses
ou

Théorème des moments chimiques

Application n° 3:

Le diagramme isobare liquide-liquide du système binaire Eau (noté **E**)- Nicotine (noté **N**) est donné sur la figure ci-contre. La composition est exprimée en pourcentage massique en Nicotine.

1. Dans quel(s) domaine(s) de température la nicotine et l'eau sont :

a. Partiellement miscibles ?

$$\theta \in [62 ; 207 \text{ }^{\circ}\text{C}]$$

b. solubles en toutes proportions?

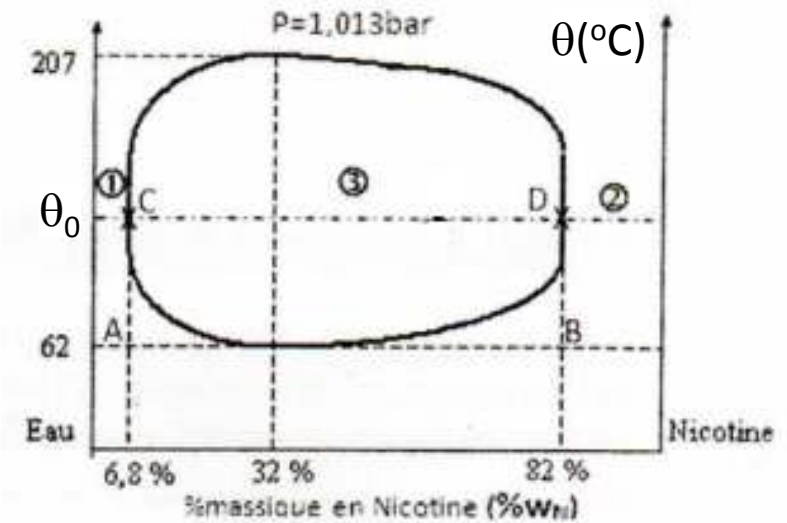
$$\theta < 62^{\circ}\text{C} \text{ et } \theta > 207^{\circ}\text{C}$$

2. Préciser la nature des phases présentes dans chacun des domaines ①, ② et ③.

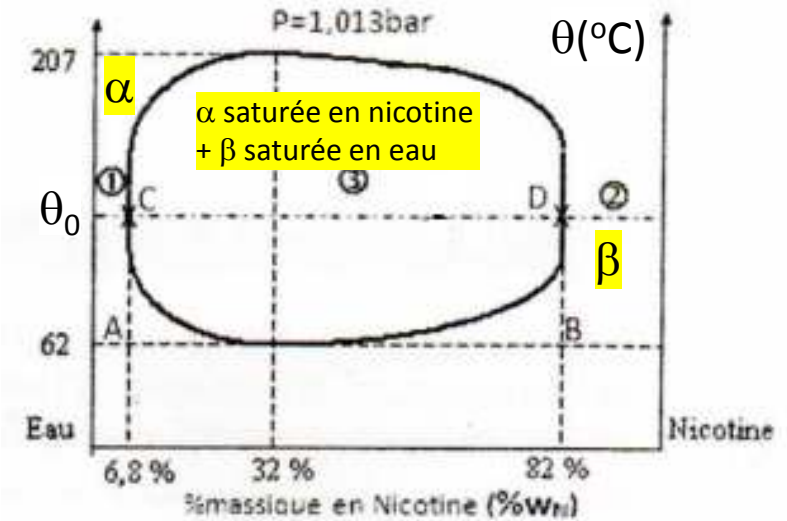
①: Solution de nicotine dans l'eau : α

②: Solution d'eau dans la nicotine : β

③: α saturée en nicotine + β saturée en eau



3. Sachant que le point A, sur le diagramme, est le point représentatif d'un mélange eau-nicotine de masse égale à 100g. calculer la masse de nicotine qu'il faut ajouter pour obtenir un mélange dont le point représentatif est le point B.



Mélange initial (point A): $\%w_N = 6,8$

Masse totale : $m_t = 100g$

Masse initiale de la nicotine : $m_N^o = 6,8g$

Masse initiale de l'eau : $m_E^o = m_t - m_N^o = 93,2g$

Mélange final (point B): $\%w_N = 82$

Masse totale : $m_t = 100 + m_N^{aj}$

Masse de la nicotine : $m_N^o + m_N^{aj}$

Masse de l'eau : $m_E = m_E^o = 93,2g$

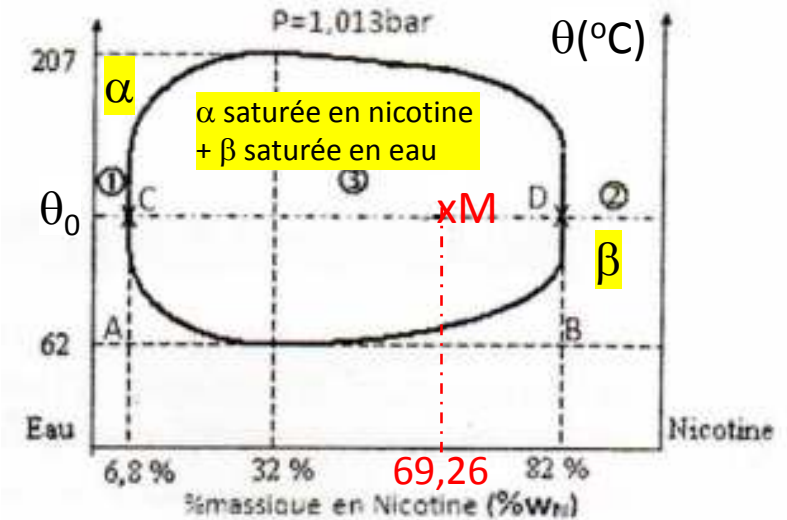
Au point B:

$$\%w_N = \frac{m_N}{m_N + m_E} \times 100 = \frac{m_N^o + m_N^{aj}}{m_N^o + m_N^{aj} + m_E^o} \times 100$$

$$m_N^{aj} = \frac{\%w_N \times m_E^o}{100 - \%w_N} - m_N^o \quad \text{AN: } m_N^{aj} = 417,78 \text{ g}$$

4. Un mélange constitué de 5 moles de nicotine et 20 moles d'eau est porté à la température θ_0 .

a. Quel est le pourcentage massique en nicotine des phases en équilibre à cette température ?



Pourcentage massique en nicotine dans le mélange initial:

$$\%w_N = \frac{m_N}{m_N + m_E} \times 100 = \frac{n_N \times M_N}{n_N \times M_N + n_E \times M_E} \times 100$$

$$AN: \%w_N = 69,26$$

Le point M ($\%w_N=69,26$; θ_0) se projette dans le domaine ③ donc le système est biphasé : α saturée en nicotine + β saturée en eau

$$\%w_N^\alpha = 6,8$$

$$\%w_N^\beta = 82$$

b. Déterminer la masse de la nicotine dans chacune des phases.

Il faut calculer les masses des deux phases qui existe au point M (m_α et m_β) puis la masse de la nicotine dans chacune des phases (m_N^α et m_N^β).

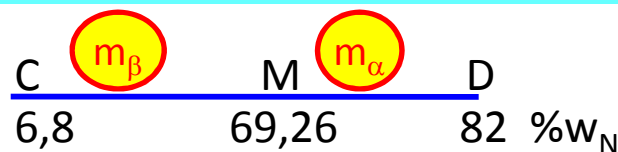
$$m_\alpha = ? \quad m_\beta = ?$$

Conservation de la masse:

$$m_\alpha + m_\beta = m_N + m_E = n_N \times M_N + n_E \times M_E$$

$$AN: m_\alpha + m_\beta = 1171,15$$

Théorème des moments chimiques (ou règle des segments inverses:

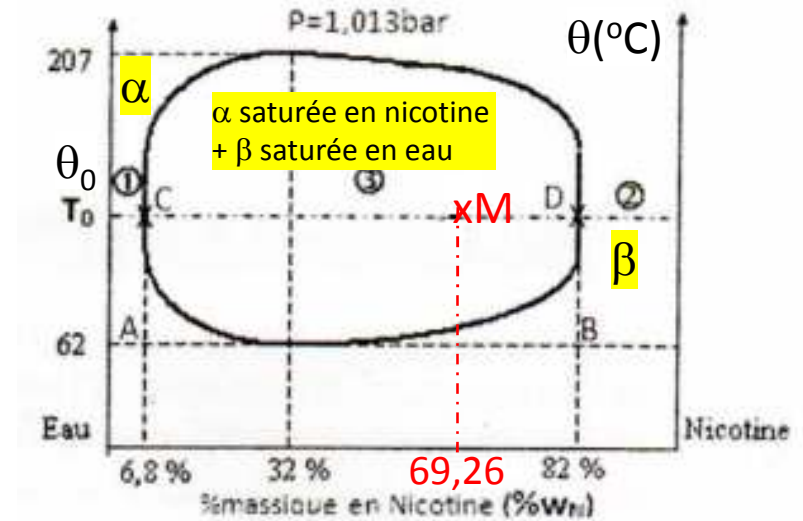


$$m_\alpha MC = m_\beta MD$$

$$\text{ou} \quad \frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{MD}{MC} \Rightarrow$$

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{\%w_N(D) - \%w_N(M)}{\%w_N(M) - \%w_N(C)}$$

$$AN: \frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{82 - 69,26}{69,26 - 6,8} \cong 0,204$$



Données : Masses molaires : eau : $18,00 \text{ g mol}^{-1}$; Nicotine : $162,23 \text{ g mol}^{-1}$

$$\begin{cases} \frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} \cong 0,204 \\ m_{\alpha} + m_{\beta} = 1171,15 \end{cases}$$

$$\Rightarrow m_{\alpha} = 198,50\text{g} \quad \text{et} \quad m_{\beta} = 972,65\text{g}$$

$$m_N^{\alpha} = ?$$

$$m_N^{\alpha} = \%w_N^{\alpha} \times m_{\alpha}$$

$$\text{AN: } m_N^{\alpha} = 13,50\text{g}$$

$$m_N^{\beta} = ?$$

Première méthode:

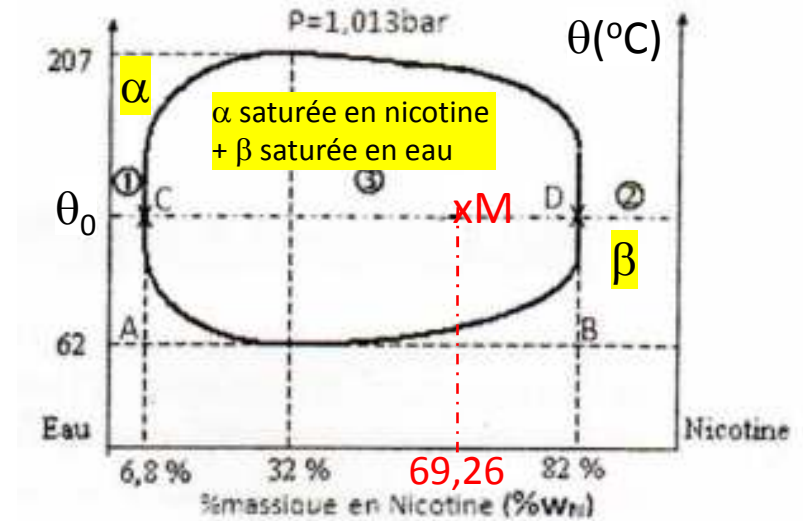
$$m_N^{\beta} = \%w_N^{\beta} \times m_{\beta}$$

$$\text{AN: } m_N^{\beta} = 797,57\text{g}$$

Deuxième méthode:

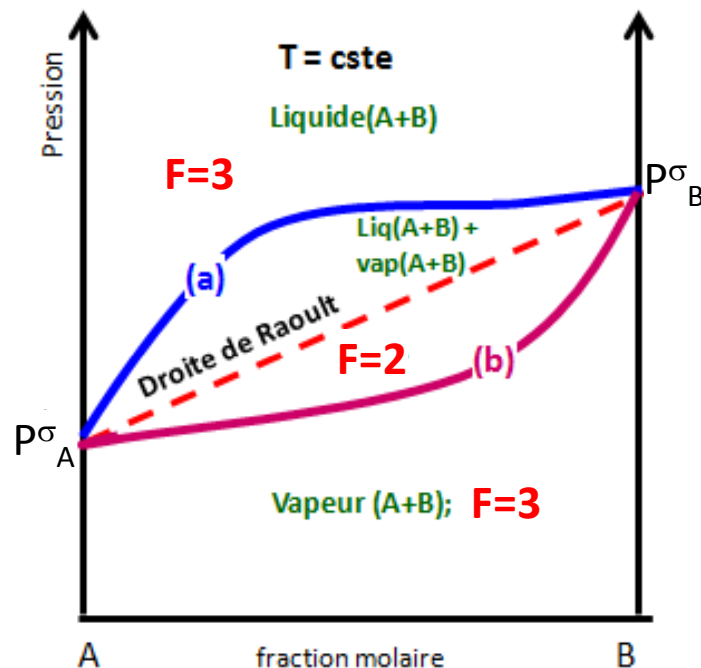
$$m_N^{\beta} = m_N - m_N^{\alpha}$$

$$\text{AN: } m_N^{\beta} = 797,57\text{g}$$



⑥ Diagrammes isothermes d'équilibre de phases liquide-vapeur, sans azéotrope, des systèmes binaires réels dont les liquides sont totalement miscibles avec un écart positif par rapport à loi de Raoult.

Exemple:



Allure du diagramme isotherme d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire fictif A-B.

NB: x_A et x_B : fractions molaires respectives de (A) et (B) dans la phase liquide. $x_A + x_B = 1$
 y_A et y_B : fractions molaires respectives de (A) et (B) dans la phase gazeuse. $y_A + y_B = 1$

Les deux liquides (A) et (B) sont totalement miscibles mais les mélanges présentent un faible écart par rapport à l'idéalité.

Courbe (a): Courbe d'ébullition (ou de vaporisation) $P=f(x_B)$

Courbe (b): Courbe de rosée $P=f(y_B)$

Le diagramme isotherme d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire réel présentant un faible écart par rapport à l'idéalité est un diagramme à un seul fuseau non symétrique et élargi. La courbe d'ébullition n'est plus une droite comme dans le cas des systèmes idéaux.

P_A^σ : pression de vapeur saturante du constituant (A)

P_B^σ : pression de vapeur saturante du constituant (B)

$P_B^\sigma > P_A^\sigma \Rightarrow$ le composé (B) est plus volatil que le composé (A)

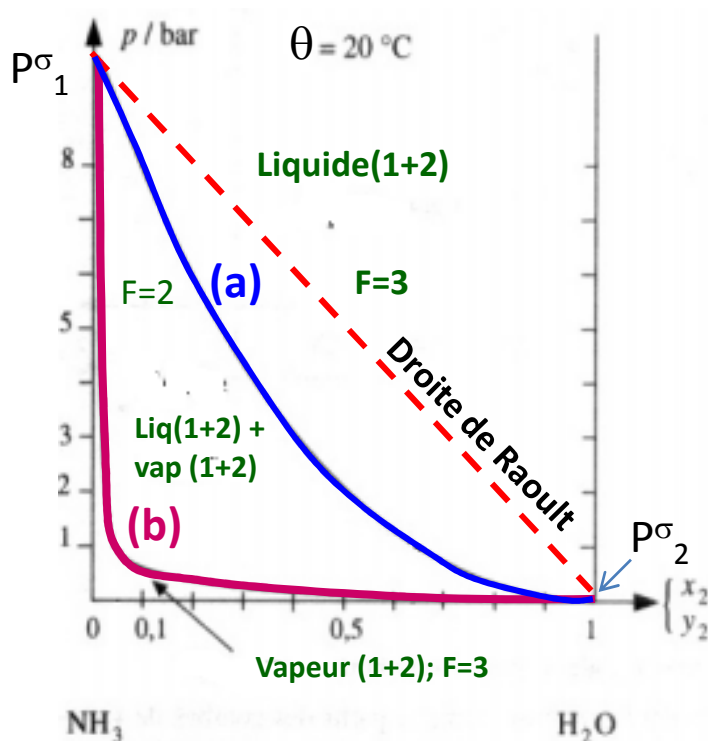
Indexation: (voir diagramme)

Variance: $F = 4 - \phi$

Le mélange des deux liquides (A et B) se fait avec absorption de la chaleur ($\Delta_{\text{mel}}H > 0$) car le courbe d'ébullition isotherme se trouve au dessus de la droite de Raoult (Déviation positive par rapport à la loi de Raoult)

⑦ Diagrammes isothermes d'équilibre de phases liquide-vapeur , sans azéotrope, des systèmes binaires réels dont les liquides sont totalement miscibles avec un écart négatif par rapport à loi de Raoult.

Exemple:



Allure du diagramme isotherme ($\theta=20^{\circ}\text{C}$) d'équilibre de phases liquide-vapeur du système binaire eau (notée 2)- ammoniac (noté 1) .

NB: x_1 et x_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase liquide. $x_1 + x_2 = 1$
 y_1 et y_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase gazeuse. $y_1 + y_2 = 1$

Les deux liquides (1) et (2) sont totalement miscible mais les mélanges présentent un faible écart par rapport à l'idéalité.

Courbe (a): Courbe d'ébullition (ou de vaporisation) $P=f(x_2)$

Courbe (b): Courbe de rosée $P=f(y_2)$

Le diagramme isotherme d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire réel présentant un faible écart par rapport à l'idéalité est un diagramme à un seul fuseau non symétrique et élargi. La courbe d'ébullition n'est plus une droite comme dans le cas des systèmes idéaux.

P_1^{σ} : pression de vapeur saturante du constituant (1)

P_2^{σ} : pression de vapeur saturante du constituant (2)

$P_1^{\sigma} > P_2^{\sigma} \Rightarrow$ le composé (1) est plus volatil que le composé (2)

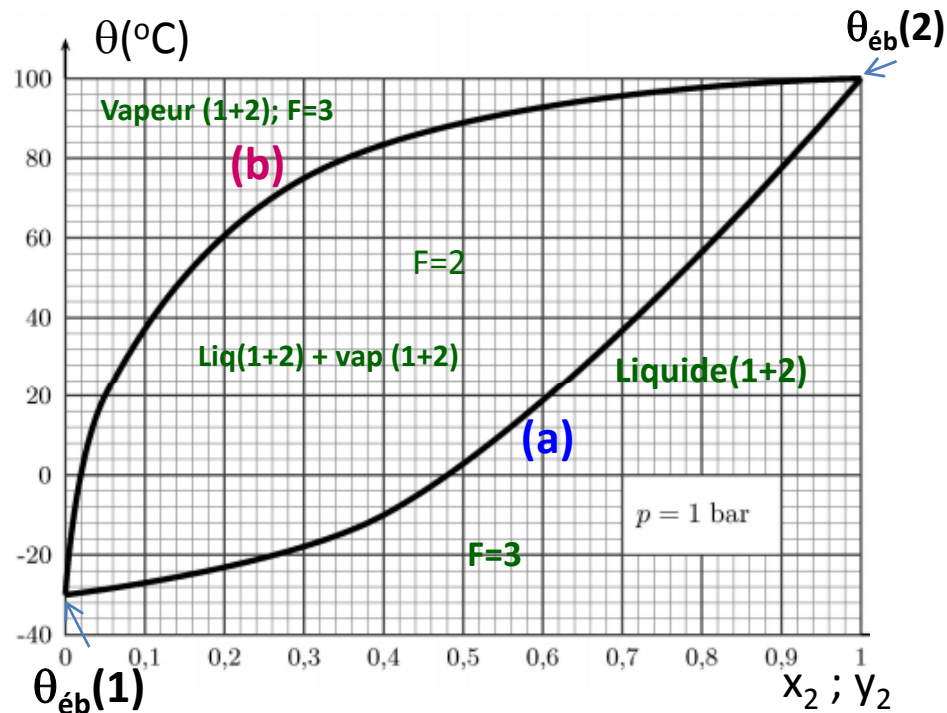
Indexation: (voir diagramme)

Variance: $F = 4 - \phi$

Le mélange des deux liquides (1 et 2) se fait avec dégagement de la chaleur ($\Delta_{\text{mel}}H < 0$) car le courbe d'ébullition isotherme se trouve en dessous de la droite de Raoult (Déviation négative par rapport à la loi de Raoult)

⑧ Diagrammes isobares d'équilibre de phases liquide-vapeur des systèmes binaires réels, sans azéotrope, dont les liquides totalement miscibles avec un faible écart par rapport à l'idéalité.

Exemple:



Allure du diagramme isobare ($P=1$ bar)
d'équilibre de phases liquide-vapeur du système
binaire eau (notée 2)- ammoniac (noté 1) .

NB: x_1 et x_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase liquide. $x_1 + x_2 = 1$
 y_1 et y_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase gazeuse. $y_1 + y_2 = 1$

Les deux liquides (1) et (2) sont totalement miscibles mais les mélanges présentent un faible écart par rapport à l'idéalité.

Les écarts à l'idéalité sont dus aux différences de taille et de forme et des interactions existantes entre les molécules des deux constituants

Courbe (a): Courbe d'ébullition (ou de vaporisation) $\theta=f(x_2)$

Courbe (b): Courbe de rosée $\theta=f(y_2)$

Le diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire réel présentant un faible écart par rapport à l'idéalité est un diagramme à un seul fuseau non symétrique et élargi.

$\theta_{éb}(1) = -30$ °C (lue sur le diagramme)

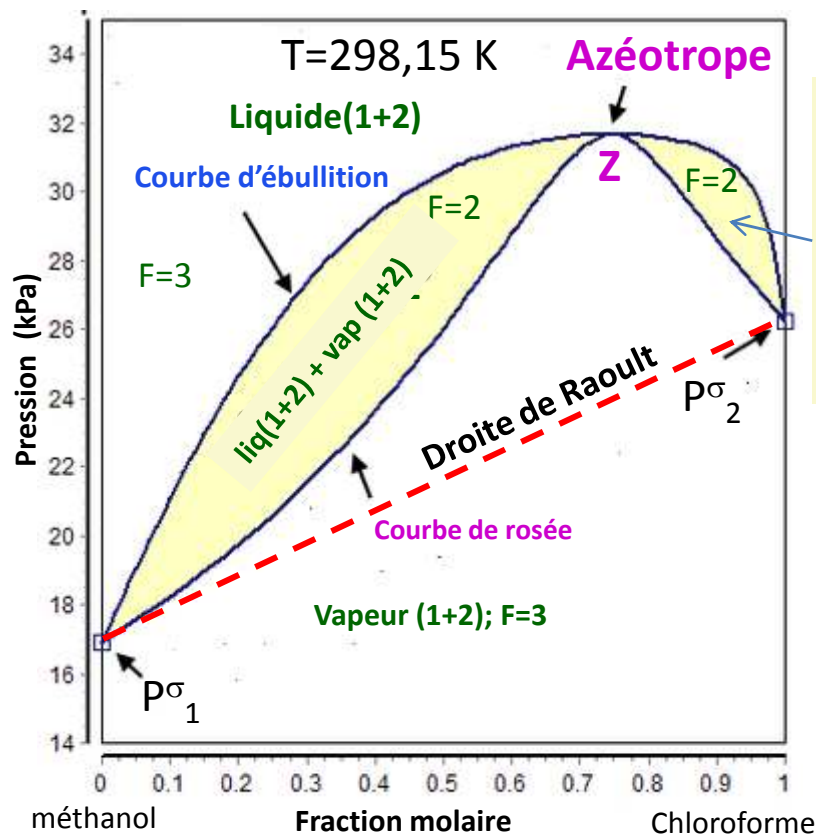
$\theta_{éb}(2) = 100$ °C (lue sur le diagramme)

Indexation: (voir diagramme)

Variance: $F = 4 - \varphi$

⑨ Diagrammes isothermes d'équilibre de phases liquide-vapeur , avec azéotrope, des systèmes binaires réels dont les liquides sont totalement miscibles avec un écart positif par rapport à loi de Raoult.

Exemple:



Allure du diagramme isotherme d'équilibre de phases liquide-vapeur du système binaire chloroforme (notée 2)- méthanol (noté 1) .

Les deux liquides (1) et (2) sont totalement miscible. La présence de l'azéotrope montre que les mélanges présentent une forte déviation (ou un important écart) par rapport à l'idéalité.

Le diagramme isotherme d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire réel présentant une forte déviation par rapport à l'idéalité est un diagramme à deux fuseaux.

$P_2^{\sigma} > P_1^{\sigma} \Rightarrow$ le composé (2) est plus volatil que le composé (1)

Le mélange liquide de composition égale à celle de l'extremum Z est appelé **mélange azéotropique**

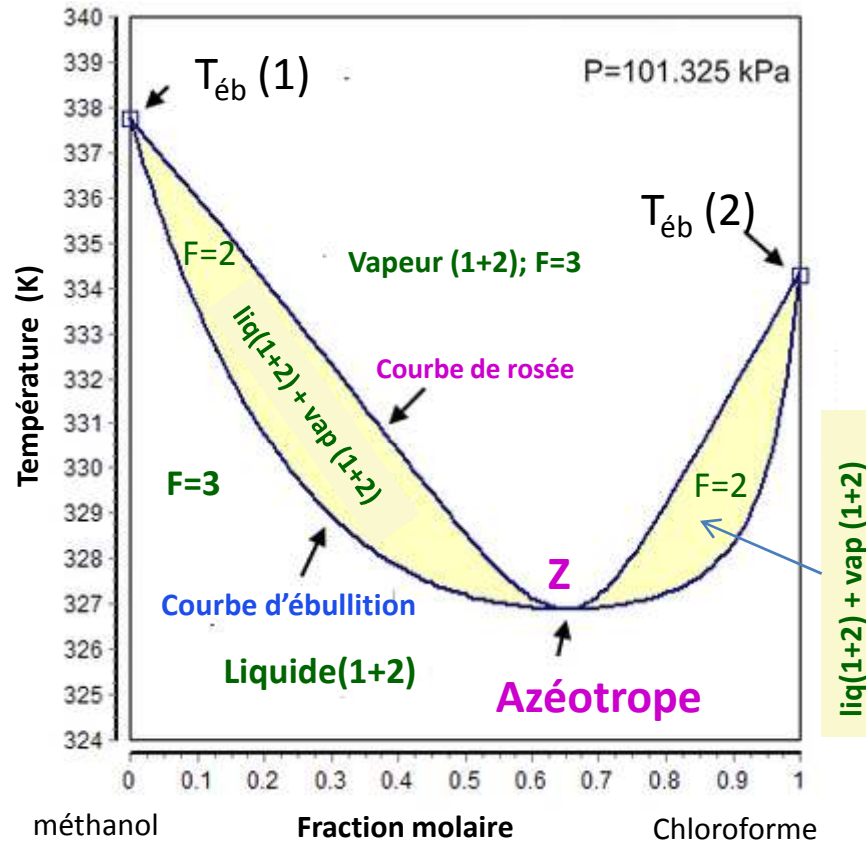
L'azéotrope est un extremum commun des courbes d'ébullition et de rosée (donc la tangente commune est horizontale).

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

Le mélange des deux liquides (1 et 2) se fait avec absorption de la chaleur ($\Delta_{\text{mel}}H > 0$) car le courbe d'ébullition isotherme se trouve au dessus de la droite de Raoult (Déviation positive par rapport à la loi de Raoult)

⑩ Diagrammes isobares d'équilibre de phases liquide-vapeur des systèmes binaires réels avec azéotropes positifs

Exemple:



Allure du diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-vapeur du système binaire chloroforme (notée 2)- méthanol (noté 1) .

Les deux liquides (1) et (2) sont totalement miscible. La présence de l'azéotrope montre que les mélanges présentent une forte déviation (ou un important écart) par rapport à l'idéalité.

Le diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire réel présentant une forte déviation par rapport à l'idéalité est un diagramme à deux fuseaux.

$T_{éb}(1) > T_{éb}(2) \Rightarrow$ le composé (2) est plus volatil que le composé (1)

Le mélange liquide de composition égale à celle de l'extremum Z est appelé **mélange azéotropique**

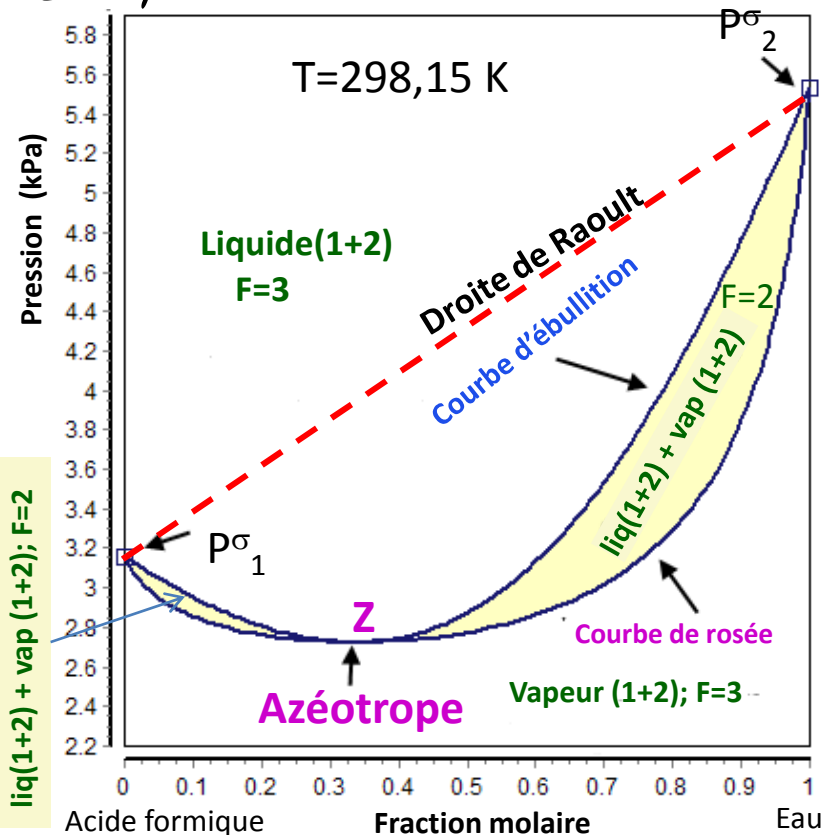
L'azéotrope est un extremum commun des courbes d'ébullition et de rosée (donc la tangente commune est horizontale).

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

Un mélange azéotropique est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre.

11 Diagrammes isothermes d'équilibre de phases liquide-vapeur, avec azéotrope, des systèmes binaires réels dont les liquides sont totalement miscibles avec un écart négatif par rapport à loi de Raoult.

Exemple:



Allure du diagramme isotherme d'équilibre de phases liquide-vapeur du système binaire acide formique (noté 1)- eau (notée 2) .

NB: x_1 et x_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase liquide. $x_1 + x_2 = 1$
 y_1 et y_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase gazeuse. $y_1 + y_2 = 1$

$P^{\sigma}_2 > P^{\sigma}_1 \Rightarrow$ le composé (2) est plus volatil que le composé (1)

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

Le mélange des deux liquides (1 et 2) se fait avec dégagement de la chaleur (mélange exothermique; $\Delta_{\text{mel}}H < 0$) car le courbe d'ébullition isotherme se trouve au dessous de la droite de Raoult (Déviation négative par rapport à la loi de Raoult)

Variance au point Z:

$$F = C - r - k + 2 - \varphi$$

$$C=2; k=0; r=?; \varphi=?$$

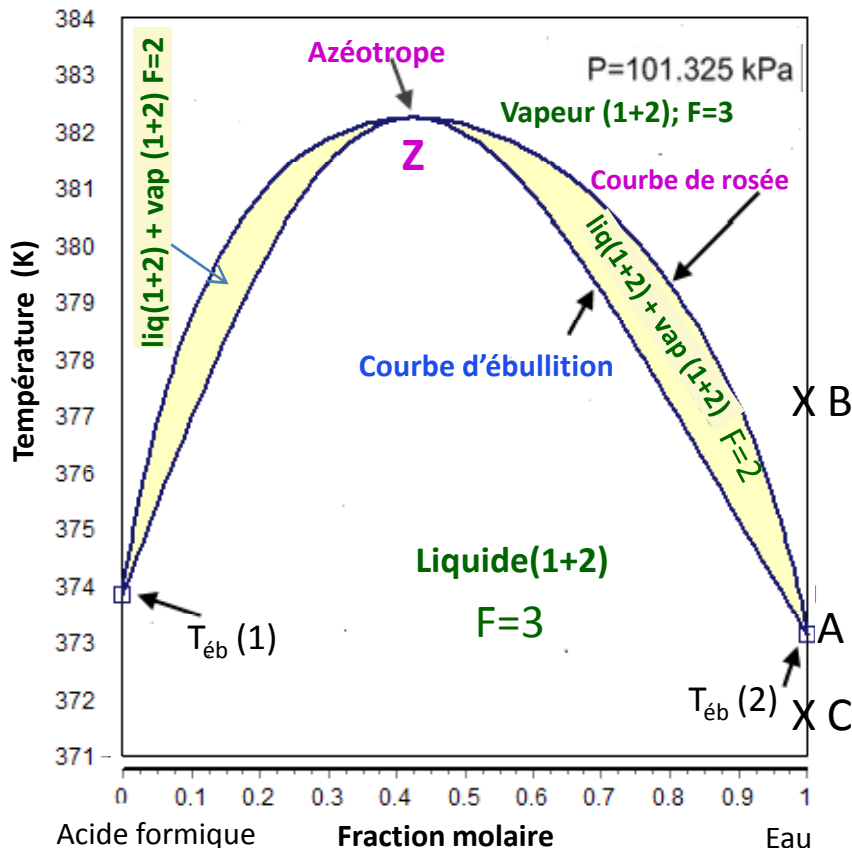
Au point Z on a deux phases: liquide(1+2) + vapeur (1+2)
 $\Rightarrow \varphi=2$

Un mélange azéotropique est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre : $x_2 = y_2$ (relation particulière) $\Rightarrow r=1$

$$F(\text{au point Z})=2-1-0+2-2=1$$

12 Diagrammes isobares d'équilibre de phases liquide-vapeur des systèmes binaires réels avec azéotropes négatifs

Exemple:



Allure du diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-vapeur du système binaire acide formique (noté 1)- eau(notée 2) .

NB: x_1 et x_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase liquide. $x_1 + x_2 = 1$
 y_1 et y_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase gazeuse. $y_1 + y_2 = 1$

$T_{éb} (2) > T_{éb} (1) \Rightarrow$ le composé (1) est plus volatil que le composé (2)

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

Propriétés du mélange azéotropique:

- Il se comporte comme un corps pur. Il change d'état à température constante si P est fixée et inversement.
- la composition de la phase liquide est identique à celle de la phase vapeur $x_2 = y_2$
- La composition de l'azéotrope varie avec un changement de pression (cas des diagrammes isobares) ou de température (cas des diagrammes isothermes), ce qui n'est pas le cas pour un corps pur

NB: pour les systèmes situés sur les verticales $x_2=0$ et $x_2=1$ on a $F=3-\phi$ car ($C=1$; corps pur) $\Rightarrow$

Au point A: On a l'équilibre d'ébullition:

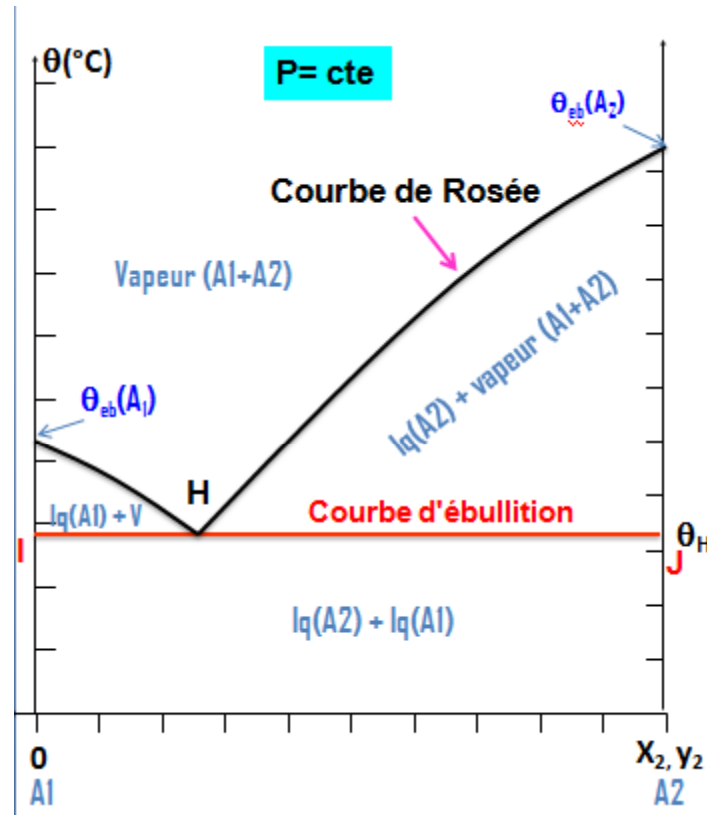
$$eau_{(lq)} = eau_{(vap)} \Rightarrow \phi = 2 \text{ d'où } F = 1$$

Au point C, on a de l'eau_(lq) $\Rightarrow \phi = 1$ d'où $F = 2$

Au point B, on a de l'eau_(vap) $\Rightarrow \phi = 1$ d'où $F = 2$

13 Diagrammes isobares d'équilibre de phases liquide-vapeur des systèmes binaires réels -cas des liquides non-miscibles

Exemple:



Allure du diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire A2-A1 (les deux liquides sont non-miscibles).

NB: x_1 et x_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase liquide. $x_1 + x_2 = 1$
 y_1 et y_2 : fractions molaires respectives de (1) et (2) dans la phase gazeuse. $y_1 + y_2 = 1$

A_1 et A_2 : deux liquides insolubles l'un dans l'autre. (généralement un de ces liquides est polaire et le deuxième est apolaire)

Chaque liquide garde ses propriétés puisqu'il n'est pas affecté par l'autre et il se comporte comme s'il était seul. Par conséquent, chacun garde sa propre pression de vapeur saturante.

Le point anguleux **H**: **point Hétéroazéotrope**

Au point H: coexistence des trois phases, à θ_H et sous $p = p_A^{\sigma} + p_A^{\sigma}$:

$$\begin{array}{lcl} Q > 0 & & \\ lq(A1) + lq(A2) & = & \text{Vapeur (A2+A1)} \\ Q < 0 & & \end{array}$$

Au point Hétéroazéotrope : $F = 4 - 3 = 1$

IJ: palier Hétéroazéotropique

NB: En tout point de l'isotherme $\theta = \theta_H$, à l'exception de I et J, la variance est égale à 1.

Aux points I et J : $F = 3 - \phi = 3 - 1 = 2$

Application n°3:

Le diagramme binaire isobare toluène (noté **t**)-eau (noté **e**) est donné sur la figure ci-contre, en fonction de la fraction molaire d'eau. On note x_e et x_t les fractions molaires respectives en eau et en toluène dans la phase liquide et y_e et y_t les fractions molaires respectives en eau et en toluène dans la phase vapeur.

1/ Comment appelle-t-on le point H ? Préciser ses coordonnées.

2/ On étudie un mélange liquide formé de 3 moles d'eau et de 7 moles de toluène.

a/ Quelle la composition (en fraction molaire) du mélange pour la température de 80 °C.

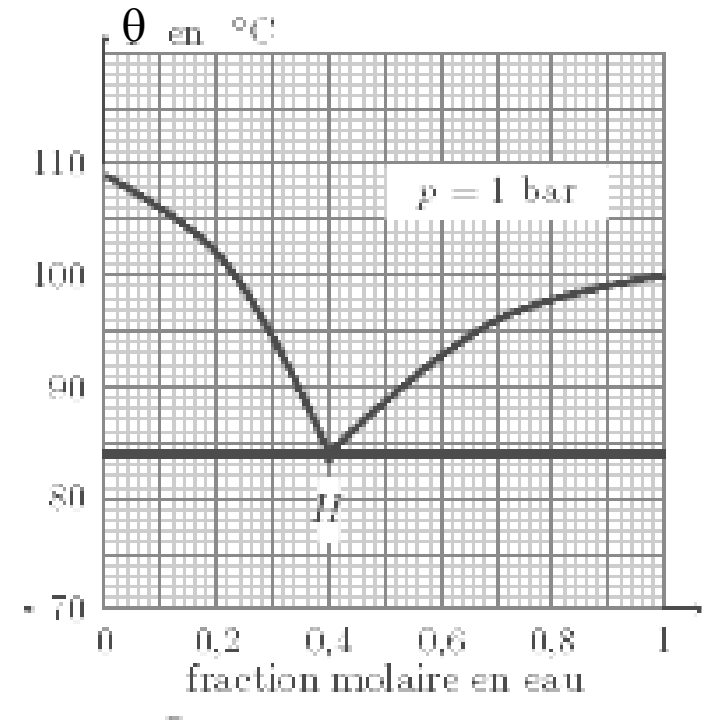
b/ A partir de 80 °C, on élève à pression constante la température progressivement.

i/ A quelle température la première bulle de vapeur apparaît-elle ? Quelle est sa composition (en fraction molaire) ?

ii/ Quel est le liquide qui disparaît le premier ? A quelle température la dernière goutte de ce liquide disparaît-elle ? Quelle est alors la composition (en fraction molaire) de la vapeur ?

iii/ A quelle température la dernière goutte de liquide disparaît-elle ?

3/ Tracer les courbes de refroidissement pour des mélanges de vapeur de composition $y_e = 0,3$ et $y_e = x_H$. Préciser les températures de changement de pente, les espèces en équilibre et les phénomènes observés.



Solution de l'application n° 3:

1/ H: point hétéroazéotrope

ses coordonnées sont $y_e = 0,4$ et $\theta = 84^\circ\text{C}$

2/ a/ la composition globale en eau dans

l'ensembles des 2 phases liquides est: 0,3

A 80°C , le mélange est diphasé : eau(lq) + toluène(lq) (deux liquides non miscibles) donc sa composition: $x_e=1$ et $x_t=1$.

b/ i/ la première bulle de vapeur apparaît à $\theta = 84^\circ\text{C}$

sa composition: $y_e = y_H = 0,4$

ii/ * le liquide qui disparaît le premier : l'eau

* la dernière goutte de ce liquide (eau) disparaît à $\theta = 84^\circ\text{C}$

* la composition de la vapeur : $y_e = y_H = 0,4$

iii/ la dernière goutte de liquide (toluène) disparaît à $\theta = 95^\circ\text{C}$.

3/ Branche 1: refroidissement de la vapeur (e+t)

Point A: Apparition de la première goutte du toluène liquide

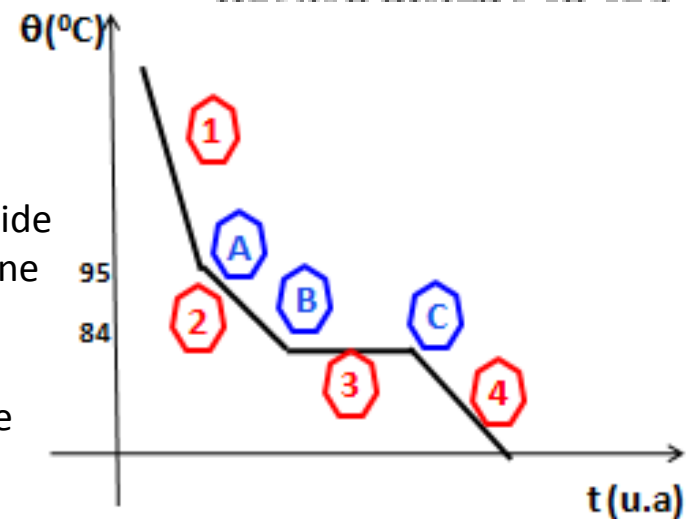
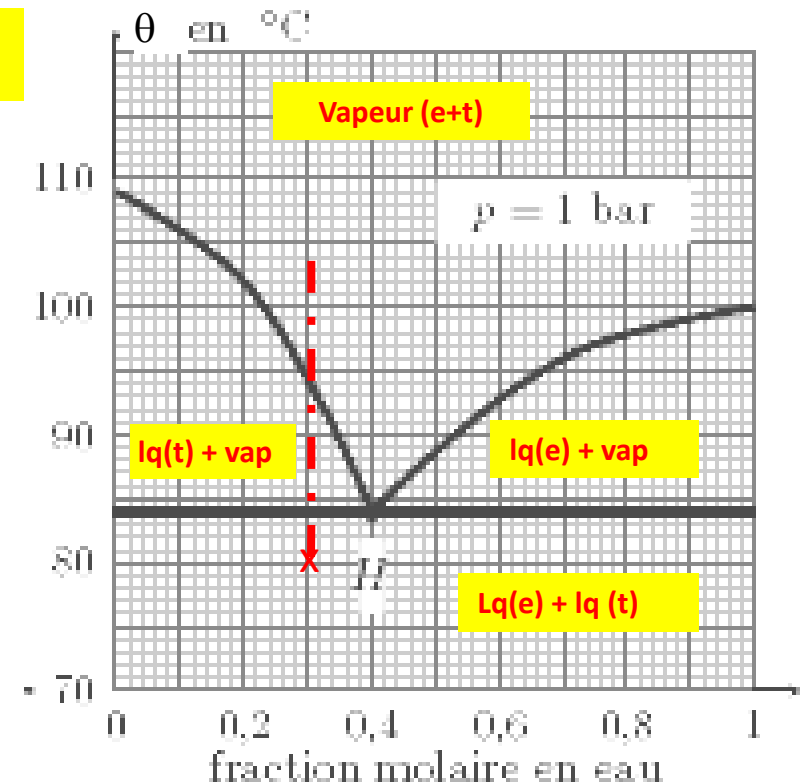
Branche 2: refroidissement de la vapeur (e+t) et du toluène liquide

Point B: Apparition de la première goutte d'eau liquide

Branche 3: suite de formation d'eau liquide et du toluène liquide

Point C: Disparition de la dernière bulle de vapeur (e+t)

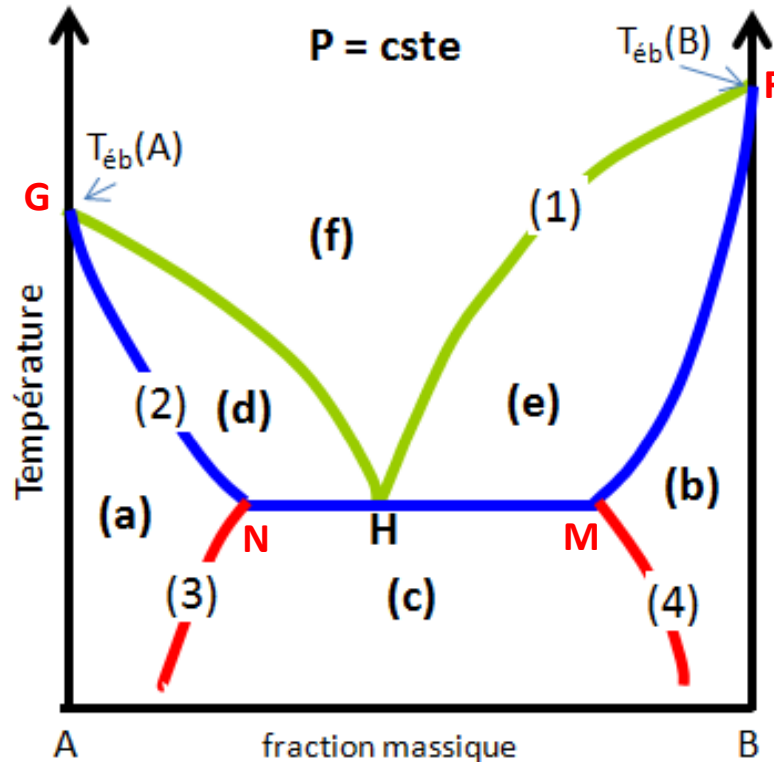
Branche 4: refroidissement d'eau liquide et du toluène liquide



courbe de refroidissement pour le mélange de vapeur de composition $y_e = 0,3$

14 Diagrammes isobares d'équilibre de phases liquide-vapeur des systèmes binaires réels, avec hétéroazéotrope, -cas des liquides partiellement miscibles.

Exemple:



Allure du diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire A-B (les deux liquides sont partiellement miscibles).

On désigne par : ω_A^{liq} et ω_B^{liq} : fractions massiques respectives de (A) et (B) dans la phase liquide.

$$\omega_A^{liq} + \omega_B^{liq} = 1$$

w_A^{vap} et w_B^{vap} : fractions massiques respectives de (A) et (B) dans la phase gazeuse. $\omega_A^{vap} + \omega_B^{vap} = 1$

La courbe de démixtion est interrompue par la courbe d'ébullition.

- Courbe 1, $T = f(\omega_B^{vap})$: Courbe de rosée
- Courbe 2, $T = f(\omega_B^{liq})$: Courbe d'ébullition
- Courbe 3: Courbe de solubilité de B dans A
- Courbe 4: Courbe de solubilité de A dans B
- Courbes (3+ 4) : Courbe de démixtion

Point anguleux H: **point Hétéroazéotrope**

Domaine	Phase(s)	F
a	Solution de B dans A: α	3
b	Solution de A dans B: β	3
c	α saturée en B + β saturée en A	2
d	α + vapeur(A+B)	2
e	β + vapeur(A+B)	2
f	Vapeur (A+B)	3
Point H	$\alpha + \beta$ +vapeur(A+B)	1

Point N: solubilité maximale de B dans A

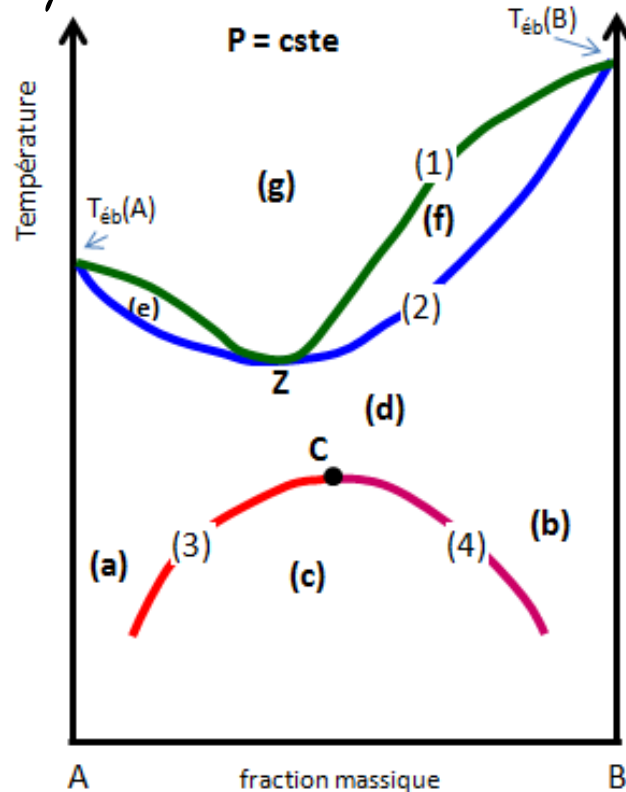
Point M: solubilité maximale de A dans B

Point F: point d'ébullition de B

Point G : point d'ébullition de A

15 Diagrammes isobares d'équilibre de phases liquide-vapeur des systèmes binaires réels, avec azéotrope, -cas des liquides partiellement miscibles.

Exemple:



Allure du diagramme isobare d'équilibre de phases liquide-vapeur d'un système binaire A-B (les deux liquides sont partiellement miscibles).

On désigne par : ω_A^{liq} et ω_B^{liq} : fractions massiques respectives de (A) et (B) dans la phase liquide.

$$\omega_A^{liq} + \omega_B^{liq} = 1$$

ω_A^{vap} et ω_B^{vap} : fractions massiques respectives de (A) et (B) dans la phase gazeuse. $\omega_A^{vap} + \omega_B^{vap} = 1$

La courbe de démixture et la courbe d'ébullition ne se coupent pas.

- Courbe 1, $T = f(\omega_B^{vap})$: Courbe de rosée
- Courbe 2, $T = f(\omega_B^{liq})$: Courbe d'ébullition
- Courbe 3: Courbe de solubilité de B dans A
- Courbe 4: Courbe de solubilité de A dans B
- Courbes (3+ 4) : Courbe de démixture

Point Z: **point azéotrope**

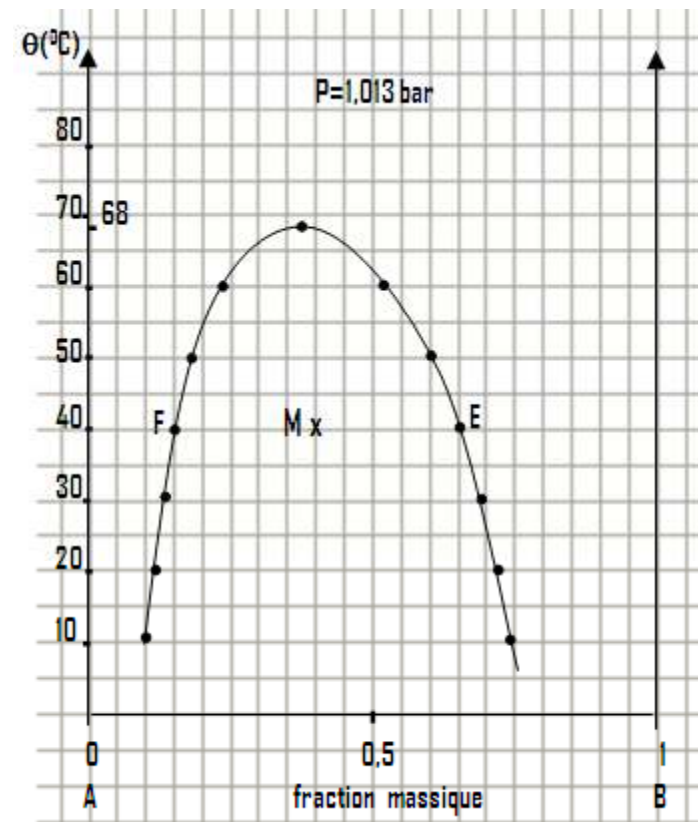
Domaine	Phase(s)	F
a ($T < T_C$)	Solution de B dans A: α	3
b ($T < T_C$)	Solution de A dans B: β	3
c	α saturée en B + β saturée en A	2
d ($T > T_C$)	Liquide(A+B)	3
d	Liquide(A+B) + vapeur (A+B)	2
e	Liquide(A+B) + vapeur(A+B)	2
f	Vapeur (A+B)	3
Point Z	$\alpha + \beta$ + vapeur(A+B)	1

Point C: point critique

Application n°4:

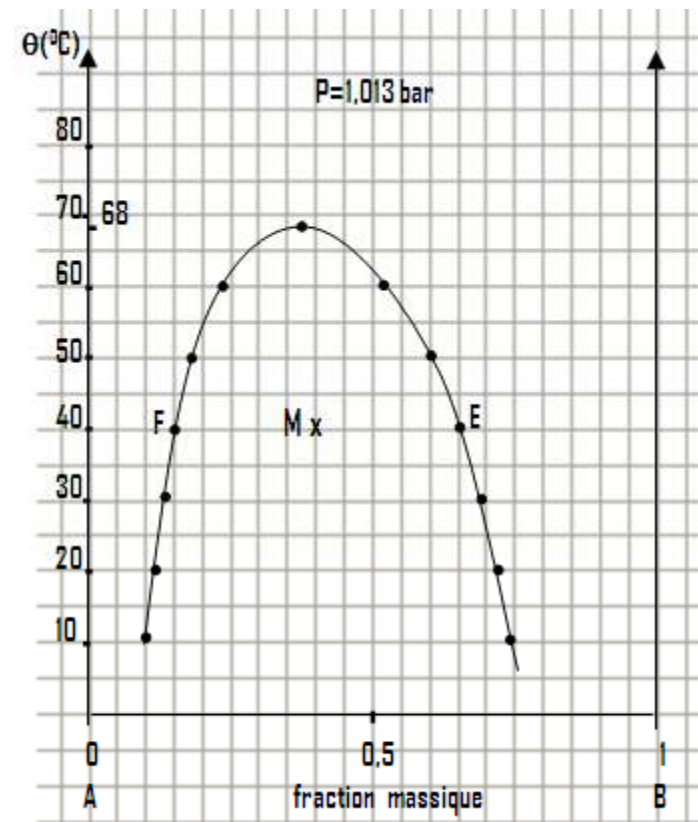
Le diagramme isobare liquide-liquide d'un système binaire A-B est donné sur la figure ci-après. La composition est exprimée en fraction massique de B.

1. Déterminer la température critique du système
2. A partir de quelle température le mélange à 15% en masse de B commence-t-il à se présenter sous un état homogène ?
3. On mélange 40g de B et 60g de A à 40°C. Déterminer à cette température :
 - a. La composition en A de chacune des deux phases en présence. On appellera L_1 la phase la plus riche en A et L_2 celle la plus riche en B.
 - b. La masse de la phase L_1
 - c. La masse de A dans la phase L_2
4. Déterminer la solubilité de A dans B (en gramme A par 100g de B) à 50 °C.



Solution de l'application n° 4:

1. $\theta = 68^\circ\text{C}$
2. $\theta = (40 + \varepsilon)^\circ\text{C}$; ε positif infiniment petit
3.
 - a. $w_B = 40 / (40 + 60) = 0,4$ donc le point représentatif du mélange étudié est le point M sur le diagramme. Ce point appartient au domaine biphasé : L1 + L2
 $w_A^{L1} = 0,85$ et $w_A^{L2} = 0,35$
 - b. Conservation de la masse :
 $m_{L1} + m_{L2} = m_A + m_B = 100\text{g}$
 Règles des segments inverses :
 $m_{L1} / m_{L2} = ME / MF$
 AN : $m_{L1} / m_{L2} = (0,65 - 0,4) / (0,4 - 0,15) = 1$
 $\Rightarrow m_{L1} = m_{L2} = 50\text{g}$
 - c. $m_A^{L2} = w_A^{L2} m_{L2}$
 AN :
 $m_A^{L2} = 0,35 \times 50 = 17,5\text{ g}$
4. A 50°C , $w_B = 0,6$
 $w_B = m_B / m_B + m_A$ avec $m_B = 100\text{g}$
 $m_A = (1 - w_B) m_B / w_B$
 AN : $m_A \approx 66,67\text{g}$



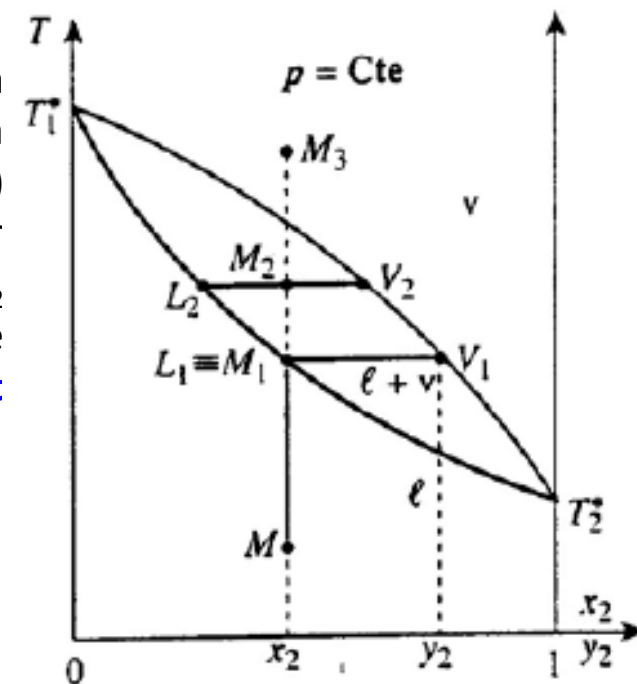
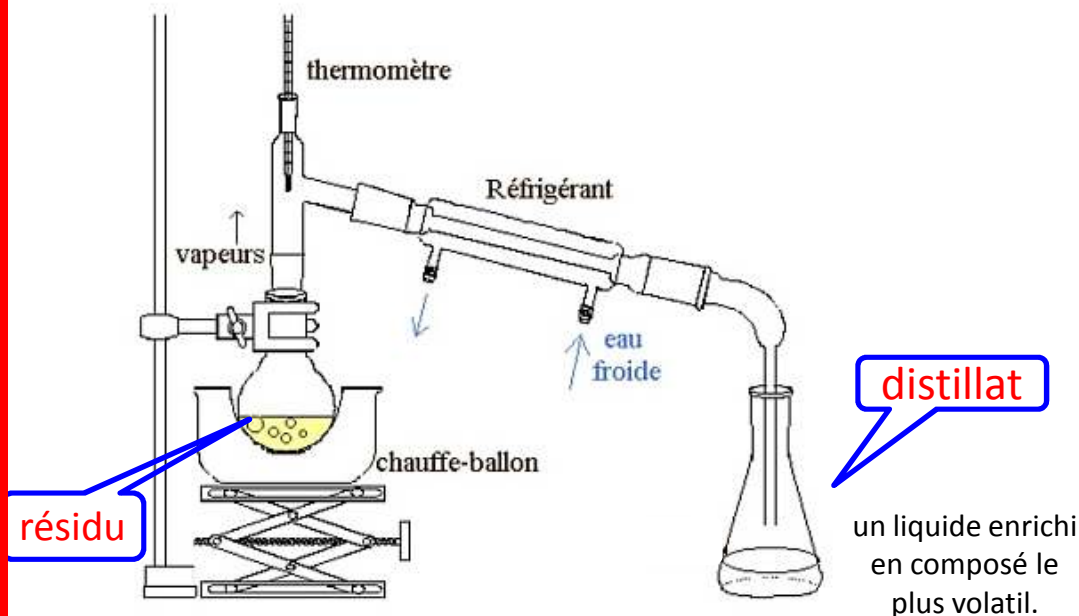
Application des diagrammes à miscibilité totale à l'état liquide: la distillation

Applications des diagrammes binaires liquide-vapeur: la distillation

La distillation est une technique visant à séparer deux constituants miscibles d'un mélange liquide. Il existe deux façons de la réaliser : la distillation simple (rapide mais peu efficace) et la distillation fractionnée (bien plus performante)

1. Distillation simple (distillation élémentaire)

Un liquide de composition x_2 est chauffé ; en M_1 apparaît la première bulle de vapeur de composition y_2 (point V_1). La vapeur est plus riche en constituant le plus volatil (ici A_2) que le liquide avec lequel elle est en équilibre. Cette vapeur condensée donne un liquide, **le distillat**, plus riche en A_2 que le liquide de composition x_2 , alors que dans le ballon le liquide s'en est appauvri. **Les deux constituants ne sont cependant pas complètement séparés.**

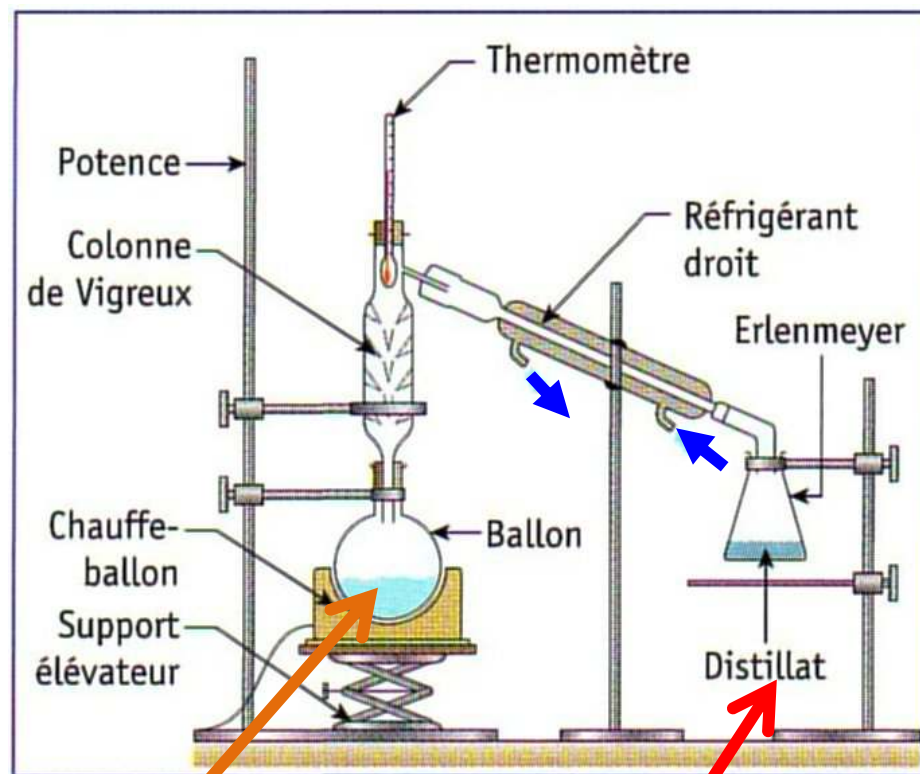


La distillation simple ne comporte pas de colonne Vigreux, on l'utilise pour distiller des solvants volatils ou des composés possédant des températures d'ébullition très différentes.

Applications des diagrammes binaires liquide-vapeur: la distillation

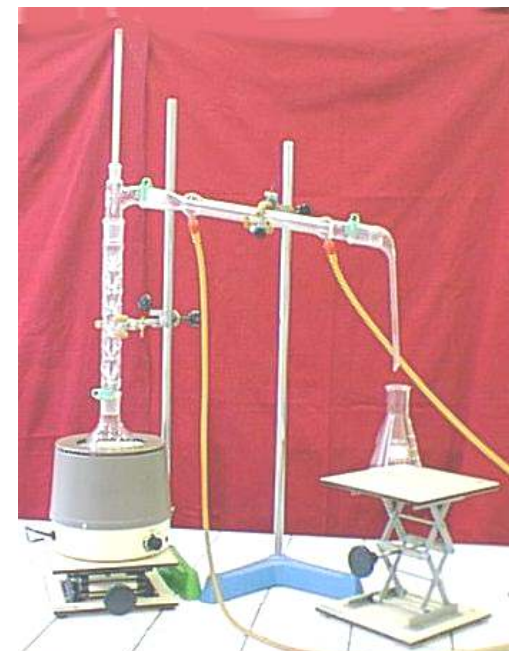
2. Distillation fractionnée

Une distillation fractionnée est une suite de distillations élémentaires dans un appareil unique appelé **colonne à distiller**, par exemple une **colonne de Vigreux** dans laquelle les pointes de verre favorisent les équilibres successifs liquide-vapeur. Dans ce type de distillation, on peut totalement séparer un mélange de deux constituants



Résidu: le composé
le moins volatil

Le composé le
plus volatil



Dispositif de la distillation fractionnée
utilisé au laboratoire

→ **Différence avec distillation simple:** Ajout d'une colonne de distillation qui crée un gradient de température

→ **Conséquence de l'intercalation de la colonne de distillation :** pendant l'ascension dans la colonne, la température du mélange vapeur diminue petit à petit. Sa composition évolue donc pendant la montée, avant sa liquéfaction.

Applications des diagrammes binaires liquide-vapeur: la distillation

Distillation d'un mélange liquide binaire avec azéotrope

Dans ce cas, on ne peut pas séparer complètement les constituants A_1 et A_2 .

► Dans le cas d'un azéotrope à maximum de température:

Pour le mélange M :

Le distillat sera constitué d'une partie du constituant A_1 (dans l'erenmeyer)

Le résidu: le mélange azéotrope (dans le ballon)

Pour le mélange M' :

Le distillat sera constitué d'une partie du constituant A_2 (dans l'erenmeyer)

Le résidu: le mélange azéotrope (dans le ballon)

► Dans le cas d'un azéotrope à minimum de température:

Pour le mélange M :

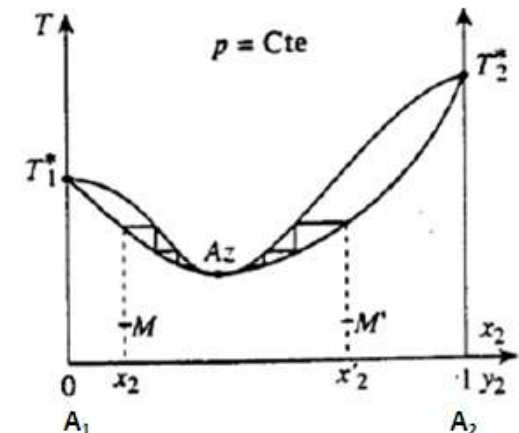
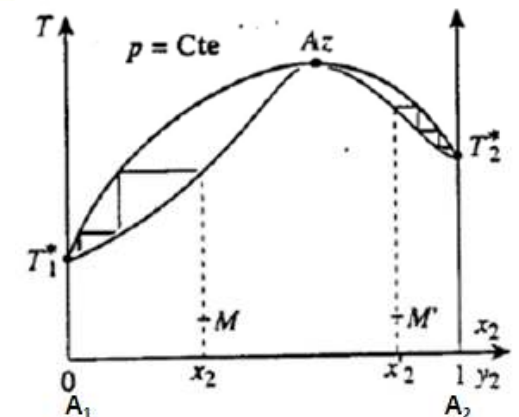
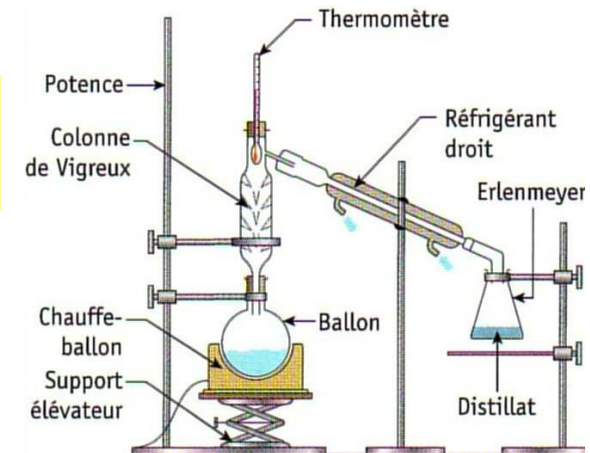
Le distillat : le mélange azéotrope (dans l'erenmeyer)

Le résidu une partie du constituant A_1 (dans le ballon)

Pour le mélange M' :

Le distillat : le mélange azéotrope (dans l'erenmeyer)

Le résidu: une partie du constituant A_2 (dans le ballon)

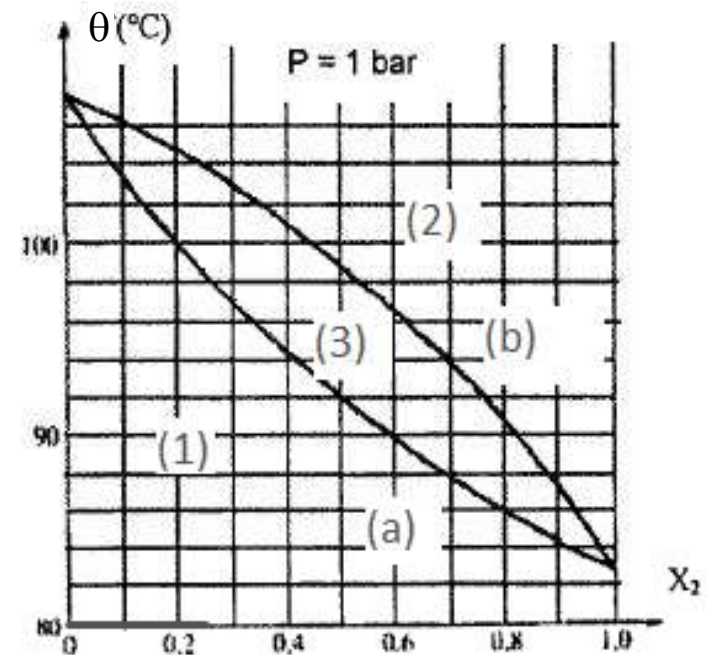


Application n°5:

Le diagramme de phases liquide-vapeur isobare du système binaire 2-méthylpropan-2-ol (noté 1) - propan-2-ol (noté 2) est donné ci-contre. La composition est donnée en fraction molaire (x pour la phase liquide et y pour la phase vapeur).

1. Indexer le diagramme.
2. On chauffe, à 100 °C et sous 1,0 bar, un mélange contenant 1,5 mol de (2) et 3,5 mol de (1). Déterminer la (les) quantité(s) de matière de (1) dans la (les) phase(s) en présence à cette température.
3. Déterminer la température à laquelle commence l'ébullition et la composition (en fraction molaire) de la première bulle de vapeur qui se forme lorsqu'un mélange liquide de composition, en fraction massique, $w_2 = 0,40$ est chauffé.
4. Quel est la nature du distillat et du résidu à la fin de la distillation fractionnée d'un mélange équiolaire?
5. Donner l'allure du diagramme de phases liquide-vapeur isotherme du même système binaire sans changement de la volatilité relative des deux composés limites.

Données : $M_1 = 74 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_2 = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.



Solution de l'application n° 5:

1.

Domaines	1	2	3
Phase(s)	Liquide (1+2)	Vapeur (1+2)	Liquide (1+2) + vapeur (1+2)

2. D'après le diagramme : $x_2^0 = 0,3$; $y_2 = 0,45$; $x_2 = 0,2$ Règle des segments inverses : $\frac{n^l}{n^v} = \frac{y_2 - x_2^0}{x_2^0 - x_2} = \frac{0,45 - 0,3}{0,3 - 0,2} = 1,5$ Conservation de la matière : $n = n^l + n^v = 5 \text{ mol}$

$$\Rightarrow n^v = 2 \text{ mol}; \quad n^l = 3 \text{ mol}$$

La quantité de matière du constituant (1) dans chaque phase :

$$n_1^v = y_1 \times n^v = (1 - y_2)n^v \quad \text{AN: } n_1^v = 1,1 \text{ mol}$$

$$n_1^l = x_1 \times n^l = (1 - x_2)n^l \quad \text{AN: } n_1^l = 2,4 \text{ mol}$$

3. $w_2 = 0,4$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{m_2}{m_2 + m_1 \times \frac{M_2}{M_1}} = \frac{\frac{m_2}{m_1 + m_2}}{\frac{m_2 + m_1 \times \frac{M_2}{M_1}}{m_1 + m_2}} = \frac{w_2}{w_2 + w_1 \times \frac{M_2}{M_1}} = \frac{1}{1 + \frac{(1-w_2)}{w_2} \times \frac{M_2}{M_1}} \quad \text{AN: } x_2 = 0,45$$

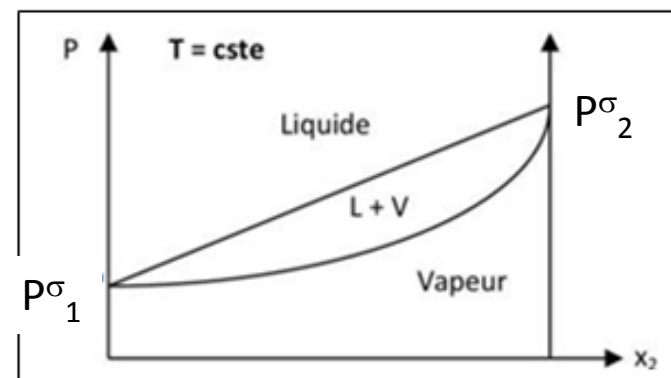
$$\theta_{\text{eb}}^0 = 93^\circ\text{C}; \quad y_2 = 0,75$$

4. Distillat : constituant 2

Résidu : constituant 1

5. Voir figure ci-contre :

Le système 2-méthylpropan-2-ol – propan 2-ol est idéal car le diagramme isobare correspondant est un diagramme à un seul fuseau symétrique.



①

A quelle condition peut-on utiliser le théorème des moments chimiques ?

Le théorème des moments chimiques s'applique lorsque le système est diphasé.

Attention : pas d'application du théorème des moments chimiques sur le(s) segment(s) horizontal(aux) qui constitue(nt) le(s) seul(s) domaine(s) **triphasé(s)** du diagramme.

②

**Faire très attention à l'abscisse du diagramme
(fraction molaire ou massique).**

Pourquoi faut-il faire attention à l'abscisse du diagramme ?

La formulation du théorème des moments chimiques dépend de la nature, molaire ou massique, de l'abscisse :

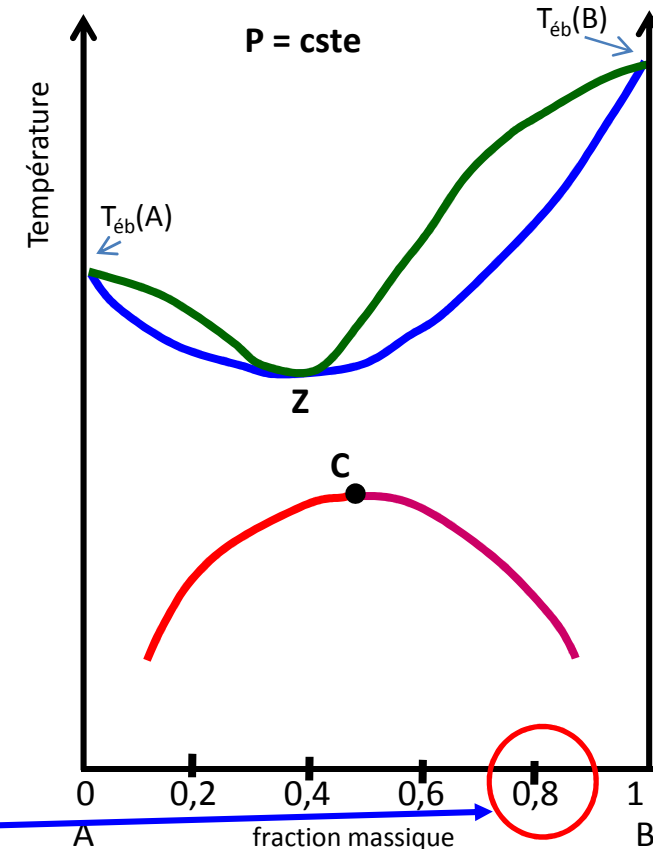
Abscisse = fraction molaire (ou %molaire)	→ théorème formulé avec des nombres de moles	$n_{\alpha} MN_{\alpha} = n_{\beta} MN_{\beta}$
Abscisse = fraction massique (ou % massique)	→ théorème formulé avec des masses	$m_{\alpha} MN_{\alpha} = m_{\beta} MN_{\beta}$

③

Attention de ne pas
inverser les compositions
en A et B,
ici 100% de A est à gauche
et 100% de B est à
droite .

$$w_B = 0,8 ; w_A = 0,8$$

$$w_A = 1 - w_B = 0,2$$



④

Dans les diagrammes binaires à double fuseau (avec azéotrope), la nature des phases est la même dans les deux fuseaux. Ce n'est pas le cas dans les diagrammes avec segment horizontal (hétéroazéotrope).

⑤

Lors de l'utilisation du théorème des moments chimiques, il faut repérer soigneusement les compositions des phases en équilibre. Un faible écart sur le relevé d'une fraction molaire (ou fraction massique) peut conduire à un écart important sur la quantité de matière de chaque phase.

⑥

Le composé le plus volatil est celui de température d'ébullition ($T_{éb}$) la plus basse ou de pression de vapeur saturante ($P^σ$) la plus élevée.