

Diagramme Liquide - Vapeur :

* Intro :

$$\text{C.C.P.} \begin{cases} m_1 = m_1(l) + m_1(v) \\ m_2 = m_2(l) + m_2(v) \end{cases}$$

$$M_1 + M_2 = M(l) + M(v) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} M(l) = m_1(l) + m_2(l) \\ M(v) = m_1(v) + m_2(v) \end{cases}$$

On définit la fraction molaire de A_1 et A_2 ~~dans le système~~ :

$$\begin{aligned} & \text{* Dans le système} \\ & \begin{cases} X_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \\ X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \end{cases} \quad ; \quad X_1 + X_2 = 1. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{* Dans la phase liquide :} \\ & \begin{cases} X_1(l) = \frac{m_1(l)}{m_1(l) + m_2(l)} \\ X_2(l) = \frac{m_2(l)}{m_1(l) + m_2(l)} \end{cases} \quad ; \quad X_1(l) + X_2(l) = 1. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{* Dans la phase vapeur :} \\ & \begin{cases} X_1(v) = \frac{m_1(v)}{m_1(v) + m_2(v)} \\ X_2(v) = \frac{m_2(v)}{m_1(v) + m_2(v)} \end{cases} \quad ; \quad X_1(v) + X_2(v) = 1. \end{aligned}$$

Rq : En utilisant la relation : $m_i = n_i \cdot M$

il est facile de relier la fraction massique à la fraction molaire :

$$X_1 = f(w_1) ??$$

$$X_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 \cdot M_1}{m_1 M_1 + m_2 M_1}$$

$$= \frac{m_1}{m_1 + m_2 \cdot \frac{M_1}{M_2}}$$

$$= \frac{w_1}{w_1 + w_2 \cdot \frac{M_1}{M_2}}$$

$$= \frac{w_1}{w_1 \left(1 - \frac{M_1}{M_2}\right) + \frac{M_1}{M_2}}$$

$$= \frac{M_2 w_1}{(M_2 - M_1) w_1 + M_1}$$

$$w_1 = f(X_1) ??$$

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

$$= \frac{m_1 M_1}{m_1 M_1 + m_2 M_2}$$

$$= \frac{X_1 \cdot M_1}{X_1 \cdot M_1 + X_2 \cdot M_2}$$

$$= \frac{M_1 X_1}{(M_1 - M_2) X_1 + M_2}$$

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= X_1(v) \cdot P \\ P_2 &= X_2(v) \cdot P \\ P &= P_1 + P_2 \end{aligned} \right\} \text{Loi de Dalton.}$$

- On appelle Pression de vapeur saturante : la pression de vapeur en équilibre avec la phase liquide pure désignée par P_1^* et P_2^*
- la Température de solution saturante de A_1 et A_2 notée resp T_1^* et T_2^* .

• Les mélanges binaires étudiés seront limités aux deux :

* $B_1(l)$ et $B_2(l)$ sont miscibles en toutes proportions.

* $B_1(l)$ et $B_2(l)$ sont totalement non miscibles.

- Les vapeurs $B_1(v)$ et $B_2(v)$ assimilés à un gaz parfait constituant une seule phase.

⇒ Les systèmes étudiés pourront présenter une, deux ou trois phases :

* Si $\phi = 1$: système monophasé $\left\{ \begin{array}{l} \text{liquides miscibles} \\ \text{vapeur seule.} \end{array} \right.$
 $v = 3$

* Si $\phi = 2$: système diphasé $\left\{ \begin{array}{l} \text{liquides miscibles en éq avec la vapeur} \\ \text{deux liquides non miscibles} \\ \text{d'un des liqs et la vapeur.} \end{array} \right.$
 $v = 2$

* Si $\phi = 3$: système triphasé $\left\{ \begin{array}{l} \text{liquides non miscibles en éq avec la vapeur} \end{array} \right.$
 $v = 1$

* soit on bloque la T soit la P .

⇒ on obtient :
• Diagrammes isobares : $T = h(x_2(l))$; $T = k(x_2(v))$
• Diagrammes isothermes : $P = f(x_2(l))$; $P = g(x_2(v))$

* **Mélange liquide idéal** : ~~cas~~ Phase liquide homogène
où les interactions entre les molécules sont de même
nature.

caractérisé par $\Delta V_{\text{mix}} = 0$.

" les interactions A_1-A_1 , A_2-A_2 et A_1-A_2 sont de même nature.

(3)

* Loi de Raoult: (théorique)

un mélange idéal est un mélange de constituants

B_i dont le potentiel chimique s'écrit:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i(l))$$

Énoncé de loi de Raoult:

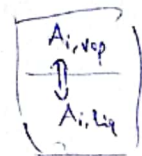
La pression partielle du constituant B_i , dans la phase vapeur, en équilibre avec un mélange liquide idéal est proportionnelle à la fraction molaire, $x_i(l)$, de ce constituant dans la phase liquide.

$$P_i = x_i(l) \cdot P_i^*$$

P_i^* : la pression de vapeur saturante du constituant B_i à la température T considérée.

~~* Équations des isothermes:~~

Démonstration de la loi de Raoult:



soit un mélange de 2 constituants en équilibre liquide $\leftrightarrow$ vapeur.

On sait que $\mu_{i,liq} = \mu_{i,liq}^0 + RT \ln(x_i)$, $\mu_{i,vap} = \mu_{i,vap}^0 + RT \ln\left(\frac{P_i}{p^0}\right)$

$$= \mu_{i,vap}^0 + RT \ln\left(\frac{P}{p^0}\right) + RT \ln(y_i)$$

à l'équilibre $\mu_{i,liq} = \mu_{i,vap} \Rightarrow \mu_{i,liq}^0 + RT \ln(x_i) = \mu_{i,vap}^0 + RT \ln\left(\frac{P_i}{p^0}\right)$ (A)

or pour un corps pur: $P_i = P = P^*$, $x_i = 1$.

(4)

Alors $P_{i,liq}^* = P_{i,vap}^* + RT \ln\left(\frac{P_i^*}{P^0}\right)$ (2)

En remplaçant (2) en (1) on a :

$$RT \ln\left(\frac{P_i^*}{P^0}\right) + RT \ln(x_i) = RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right).$$

$$\Leftrightarrow \frac{P_i^*}{P^0} \cdot x_i = \frac{P_i}{P^0} \quad \Leftrightarrow \boxed{P_i = x_{i(l)} \cdot P_i^*}$$

★ Equations des isothermes :

il s'agit de Tracer : * la courbe d'ébullition : $P = f(x_2) = f(x_{2(l)})$

* la courbe de rosée : $P = f(y_2) = f(x_{2(v)})$

★ $P = f(x_{2(l)})$: $P = P_1 + P_2 = x_{1(l)} \cdot P_1^* + x_{2(l)} \cdot P_2^*$

$$= x_{2(l)} \cdot P_2^* + (1 - x_{2(l)}) \cdot P_1^*$$

$$= (P_2^* - P_1^*) x_{2(l)} + P_1^*$$

$$\Rightarrow \boxed{P = (P_2^* - P_1^*) \cdot x_{2(l)} + P_1^*} \quad (1) \quad : \text{Droite.}$$

* $P = f(x_{2(v)})$; Loi de Dalton : $P_1 = x_{1(v)} \cdot P$; $P_2 = x_{2(v)} \cdot P$

~~$P_2 = x_{2(l)} \cdot P_2^*$~~ $P_2 = x_{2(l)} \cdot P_2^* = x_{2(v)} \cdot P \Leftrightarrow x_{2(l)} = \frac{P}{P_2^*} \cdot x_{2(v)}$

$$(1) \Rightarrow P = (P_2^* - P_1^*) \cdot \frac{P}{P_2^*} \cdot x_{2(v)} + P_1^*$$

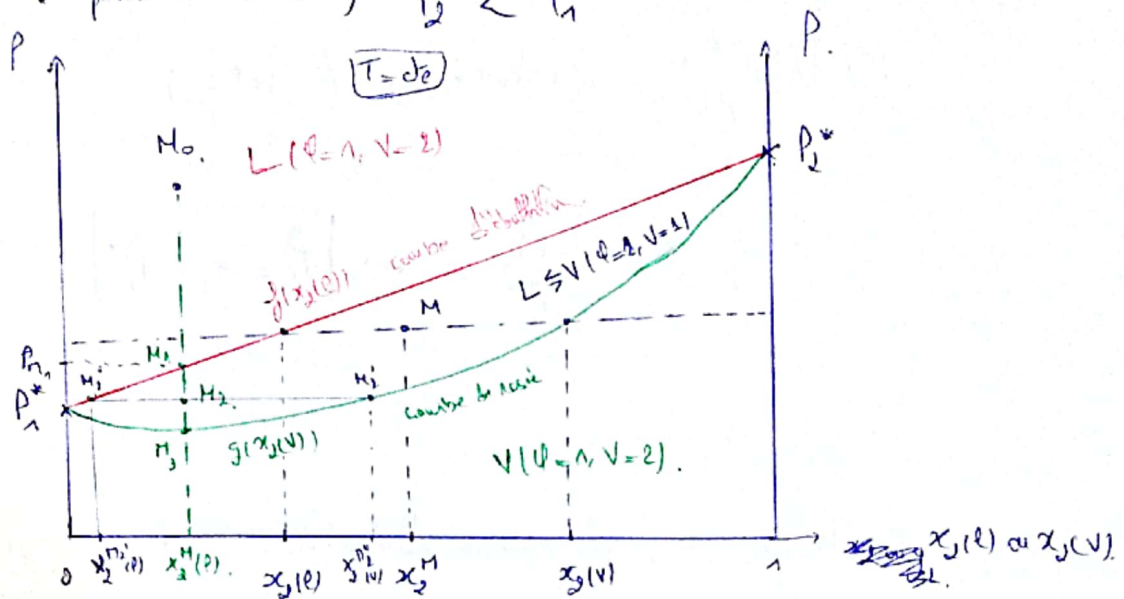
$$\Rightarrow P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_2^* - (P_2^* - P_1^*) x_{2(v)}} \quad : \text{hyperbole.}$$

(5)

• de coefficient(s) le plus volatil est celui :

• pour une $m T^0$; $P_2^* > P_1^*$.

• pour une $m P$; $T_2^* < T_1^*$.



* Pour $P > f(x_2(l))$: seule la phase liquide existe

• Pour $g(x_2(v)) < P < f(x_2(l))$: les phases liquide et vapeur sont en équilibre. (faisceau)

• Pour $P < g(x_2(v))$: seul la phase vapeur existe.

• Lecture du Diagramme :

• soit M_0 le point représentatif du système dans le diagramme.

(En M_0 le système est entièrement liquide).

• Représentons une détente isotherme :

lorsque la pression imposée par l'opération atteint P_1 , une première bulle de vapeur apparaît. la variance de système passe alors de $V=2$ à $V=1$ car la composition $x_2^{M_1(l)}$ est fixée. P_1 constitue la pression d'ébullition commençante à la temp T_1 .

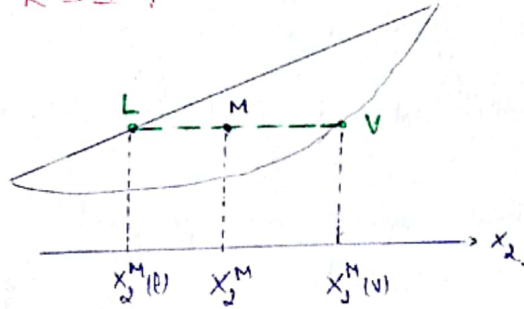
→ la courbe $P = f(x_2(l))$ donne la pression d'ébullition commençante pour tout mélange liquide → courbe d'ébullition.

• En M_3 la dernière goutte de liquide disparaît et le système redevient bivariable.

• En M_4 le système est entièrement gazeux.

Règle des segments inverse : RSI.

Démonstration :



$$m_2(l) = x_2(l) \cdot m(l)$$

$$m_2(v) = x_2(v) \cdot m(v)$$

$$m_2 = x_2 \cdot m = x_2 (m(l) + m(v)) \quad ; \quad m_2 = m_2(l) + m_2(v) \\ = x_2(l) \cdot m(l) + x_2(v) \cdot m(v).$$

Donc $x_2 m(l) + x_2 m(v) = x_2(l) m(l) + x_2(v) m(v).$

$$\Rightarrow (x_2 - x_2(l)) \cdot m(l) = (x_2(v) - x_2) \cdot m(v)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{m(l)}{m(v)} = \frac{x_2(v) - x_2}{x_2 - x_2(l)} = \frac{\overline{MV}}{\overline{ML}}} \quad (*)$$

or on sait que si $\frac{a}{b} = \frac{c}{d} \Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{c}{d} = \frac{a+c}{b+d}$

d'après (*): $\frac{m(l)}{\overline{MV}} = \frac{m(v)}{\overline{ML}} \Rightarrow \frac{m(l)}{\overline{MV}} = \frac{m(v)}{\overline{ML}} = \frac{m}{\overline{LV}}$

Donc $\boxed{m(l) = \frac{\overline{MV}}{\overline{LV}} \cdot m}$ et $\boxed{m(v) = \frac{\overline{ML}}{\overline{LV}} \cdot m}$

De même pour la fraction massique on aura,

$$\boxed{\frac{m(l)}{m(v)} = \frac{w_2(v) - w_2}{w_2 - w_2(l)} = \frac{\overline{MV}}{\overline{ML}}}$$

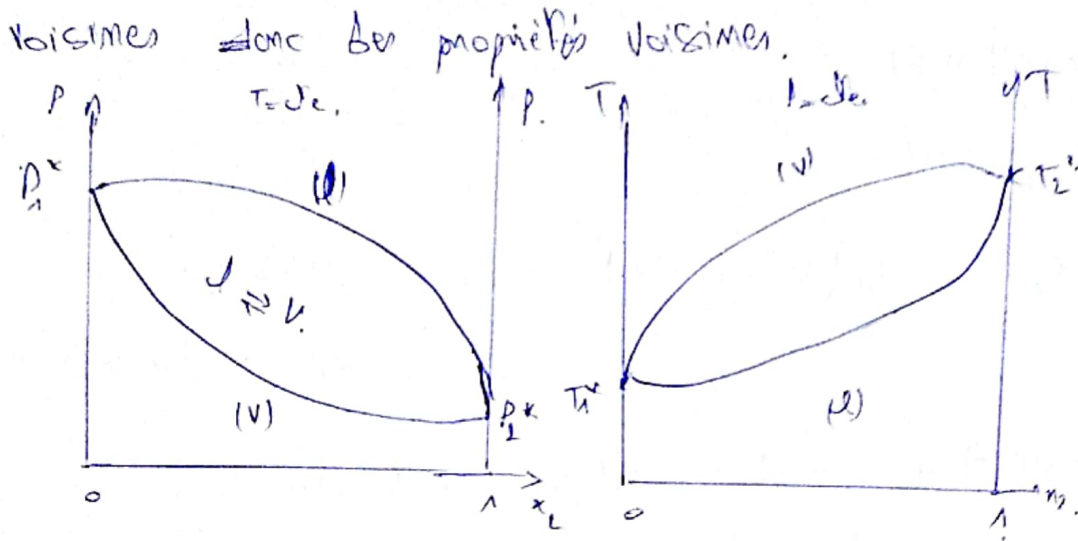
et donc $\boxed{m(l) = \frac{\overline{MV}}{\overline{LV}} \cdot m}$ et $\boxed{m(v) = \frac{\overline{ML}}{\overline{LV}} \cdot m}$

(9)

• Mélange diguibe réel: $\Delta V_{\text{mél}} \neq 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{mél}} \neq 0$.

• 1 seul fuséau:

• les mélanges constitués de substances ayant des structures voisines $\Rightarrow$ donc des propriétés voisines.

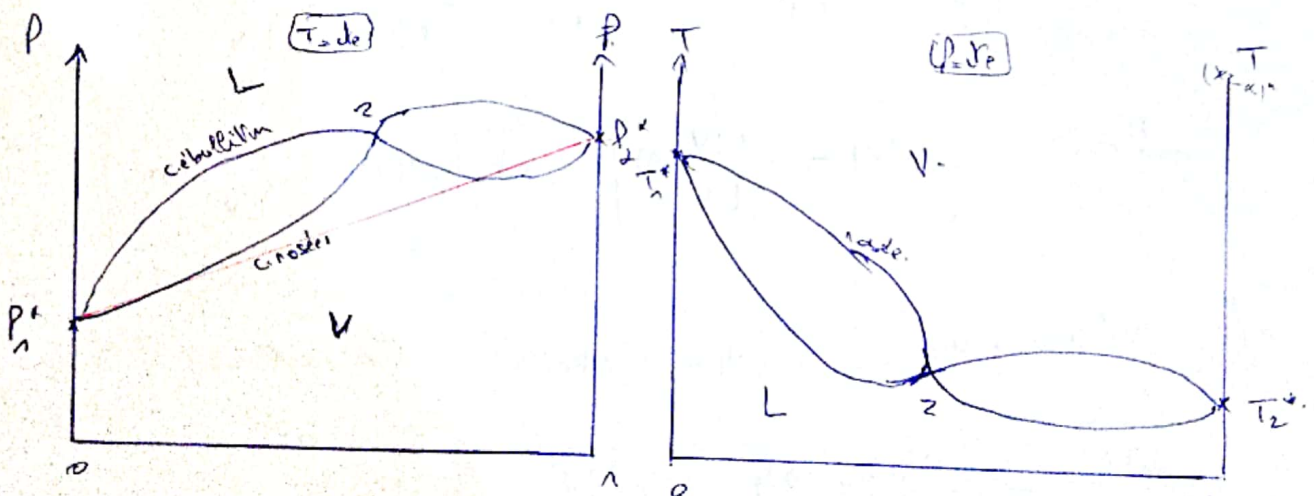


• 2 fuséaux: Lorsque les constituants du mélange binaire ont des structures ~~très~~ assez différentes, le mélange s'écarte de l'idéalité.

• Le mélange dont la composition correspond à l'extrémum est appelé azéotrope ou mélange azéotropique.

• Lorsque le diagramme isobare présente un maximum,

→ le diagramme isotherme présente un minimum et inversement.



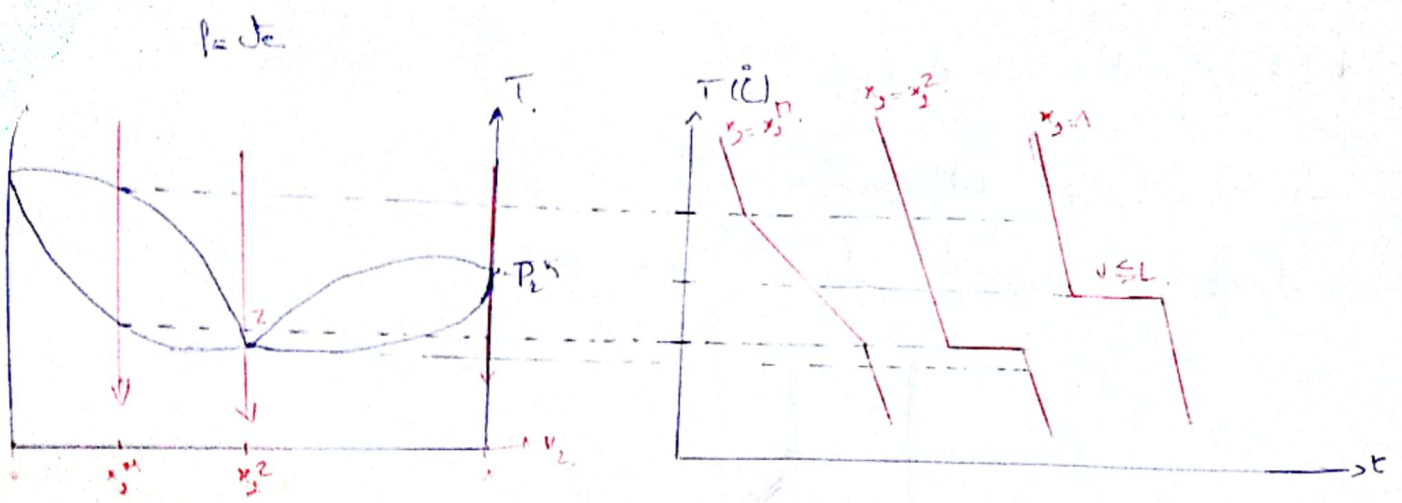
azéotrope avec $\Delta H_{\text{mél}} > 0$ positif
% d'idéalité

$\Rightarrow \Delta H_{\text{mél}} > 0 \Rightarrow$ endothermique.

→ met courbe du isotherme

miscibilité totale !!

8



- Pour un corps pur $v=0$.
- Pour mélange azéotrope $v=0$.

Différence : si on modifie la pression non seulement T_{A_2} est modifié mais généralement la composition de l'azéotrope x_{A_2} ce qui n'est pas le cas pour corps pur.

* Loi de Henry :

Lorsque on a écart de l'idéalité, on peut analyser deux situations extrêmes :

- $x_2 \rightarrow 1$: cas A_2 est le solvant

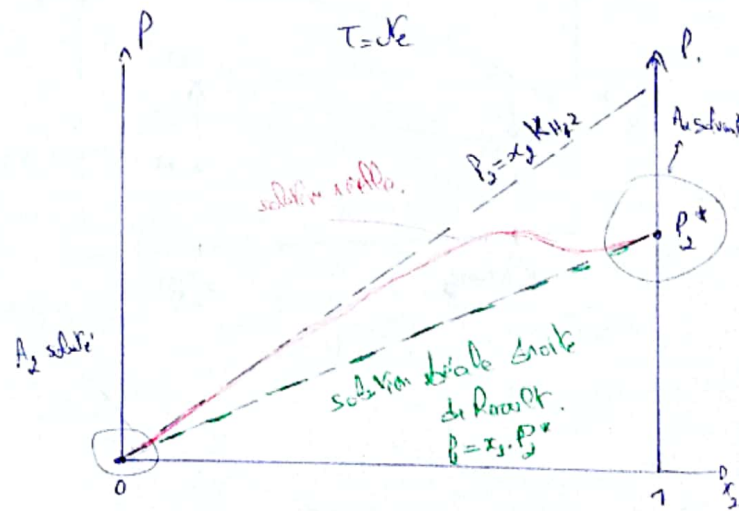
Dans ce cas, la loi de Raoult :

$$P_2 = x_2 P_2^* \text{ peut s'appliquer}$$

- $x_2 \rightarrow 0$: cas où A_2 est le soluté

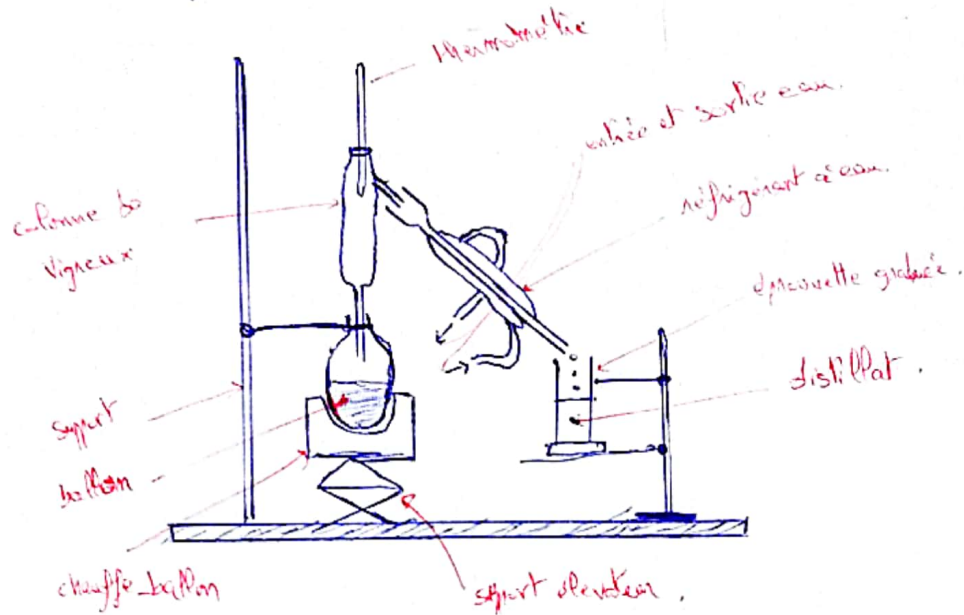
Dans ce cas la loi de Henry

$$P_2 = x_2 K_{H,2} \text{ peut s'appliquer}$$

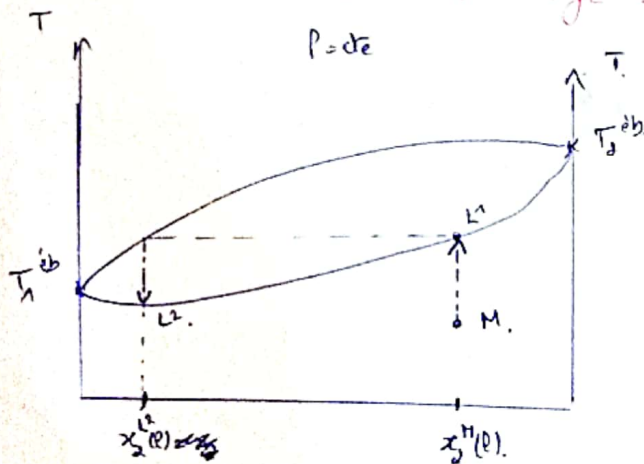


* Distillation fractionnée.

La distillation est une méthode de séparation des constituants dans un mélange de liquides miscibles par changement d'état.



* Distillation d'un mélange binaire sans azeotrope.



La distillation fractionnée

consiste à répéter cette opération plusieurs fois jusqu'à obtenir un

distillat ~~très~~ pur ou presque

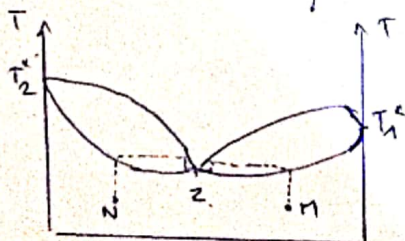
en composé le plus volatil

et un résidu (liq dans le ballon) pur ou

presque ~~très~~ en composé le moins volatil.

* avec Azeotrope.

La séparation totale n'est pas possible.



N: azeotrope: distillat
A2 pur: résidu.

M: azeotrope: résidu
A1 pur: distillat.

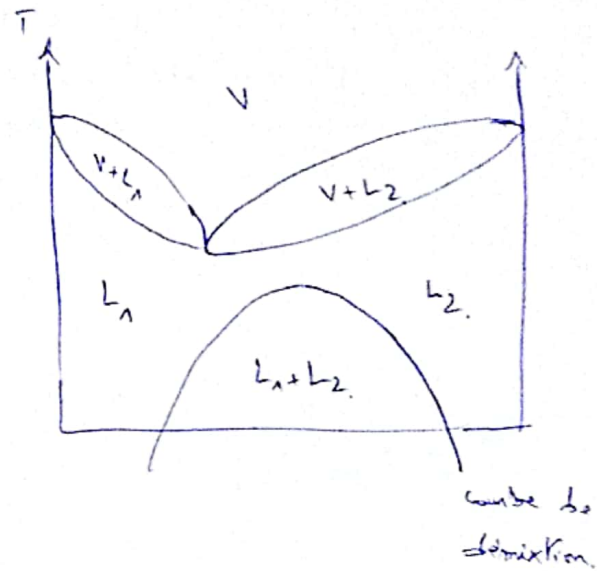


M: azeotrope: résidu

A1 pur: distillat

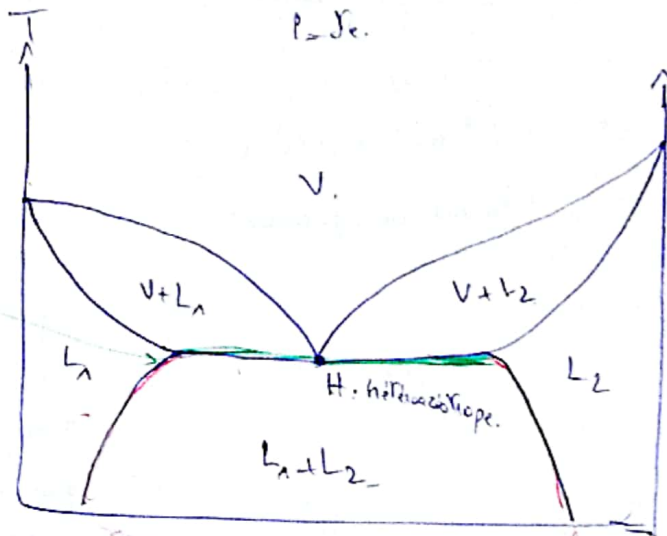
* Miscibilité partielle:

① Sans interférence:



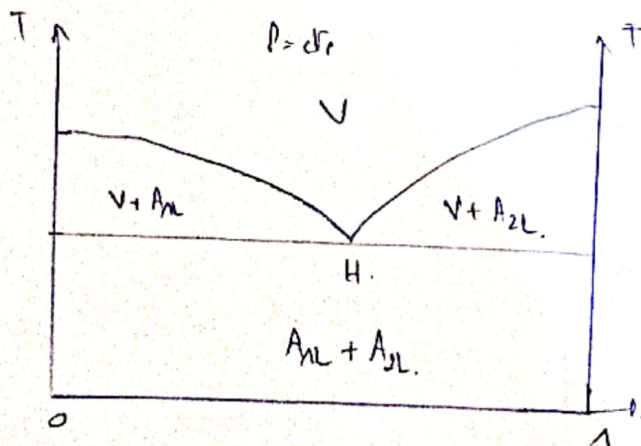
* avec interférence:

Le palier hétéroazeotrope
représente un mélange
triphasique (V, L_1, L_2)



courbe de démixion.

* Miscibilité nulle à l'état liquide:



$$\text{En H, } Q=3 \Rightarrow V=0.$$

Melange idéal ou réel de Liquide.

A_{liq} et A_{vliq} .

Melange idéal

Melange réel.

Totalement miscibles.
(fuseau ou 2 fuseaux)

Partiellement
miscibles

Non
miscibles

Diagramme isobare
sans influence
liq-vap.

Diagramme isobare
avec influence
liq-vap.