

SYSTEMES BINAIRES A L'EQUILIBRE LIQUIDE / VAPEUR2

I.POSITION DU PROBLEME POSE 2

1.Définition d'un mélange binaire..... 2

Cadre de travail2

2. Objectifs et outils de l'étude des mélanges binaires 2

II – ETUDE DES EQUILIBRES LIQUIDES VAPEUR..... 2

1- Miscibilité totale des liquides 2

1-A- DESCRIPTION DU SYSTEME, NBE DE DEGRES DE LIBERTE 2

1-B- CHOIX DES TRACES ET LECTURE 3

1-C LES DIAGRAMMES BINAIRES DE L'EQUILIBRE LIQ / VAP EN MISCIBILITE TOTALE DES LIQUIDES..... 4

Lecture des diagrammes **COMPOSITIONS, DOMAINES, COURBES DE ROSEE ET D'EBULLITION**5

Lecture des diagrammes en terme de quantités de matière : **LE THEOREME DES MOMENTS**.....9

1-D- APPLICATION DES EQUILIBRES LIQUIDE / VAPEUR A LA DISTILLATION 10

Principe10

Réalisation pratique.....11

2- Miscibilité nulle des liquides..... 13

2-A- EQUILIBRE SOUS 3 PHASES (2 LIQ* + 1 VAP) : ZERO DEGRE DE LIBERTE 13

2-B LES AUTRES EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR EN CAS DE NON MISCIBILITE DES LIQUIDES 14

2-D- APPLICATIONS :ENTRAINEMENT A LA VAPEUR ET HYDRODISTILLATION, DEAN STARK 15

Mise en œuvre pratique.....17

3-Miscibilité partielle des liquides 18

3-A- DEGRES DE LIBERTE SELON LES EQUILIBRES REALISES 19

3-B- ALLURE DES DIAGRAMMES DE PHASE ET COURBES D'ANALYSE THERMIQUE..... 20

3-C CAS PARTICULIER D'UN DIAGRAMME LIQUIDE / LIQUIDE + LIQ / VAPEUR..... 21

ANNEXE 122

Démonstration du théorème des moments 22

SYSTEMES BINAIRES A L'EQUILIBRE LIQUIDE / VAPEUR

I. POSITION DU PROBLEME POSE

1. Définition d'un mélange binaire

Cadre de travail

On travaillera dans des conditions ISOBARES c'est-à-dire à P fixée.

On appelle système binaire un système à **deux** constituants. Les constituants ne réagissent pas entre eux (équilibres physiques entre phases envisagés seulement)

En phase vapeur les constituants sont forcément miscibles. En phase liquide, ils seront soit **totalelement miscibles** soit de **miscibilité nulle**, soit de **miscibilité partielle**. Il existe donc la possibilité que ces constituants soient chacun sous trois phases maximum. Nous construirons notre étude en différenciant les divers cas de miscibilité.

Équilibres LIQ / VAP <i>Les 2 VAPEURS sont totalelement miscibles</i>	Miscibilité totale des LIQUIDES	Mélanges idéaux ou proches de l'idéalité
		Fort écart à l'idéalité
	Miscibilité nulle des LIQUIDES	
	Miscibilité partielle des LIQUIDES	Mélanges non idéaux

Nous étudierons ces différents cas successivement.

2. Objectifs et outils de l'étude des mélanges binaires

Chaque fois qu'une phase est un mélange homogène des 2 espèces, se posent les questions suivantes :

- Quelle est la composition d'une phase homogène à l'équilibre avec une autre (ou plusieurs) autre(s) phase(s) à une température donnée?
- Comment évoluent les concentrations des diverses phases en équilibre en fonction de température?
- Comment obtenir ces courbes liant T et composition ? (On rappelle que par choix, $P = Cte$)

La composition de chaque phase sera caractérisée par les fractions molaires des constituants.

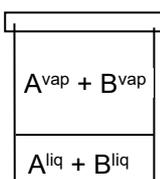
II – ETUDE DES EQUILIBRES LIQUIDES VAPEUR DE SYSTEMES BINAIRES

1- Miscibilité totale des liquides

Exemples : éther / alcool benzylique eau / éthanol propanone / éthanoate d'éthyle

Leur mélange liquide conduit invariablement à une seule et unique phase, pour toutes les proportions.

1-A- DESCRIPTION DU SYSTEME, NBE DE DEGRES DE LIBERTE



Les paramètres **intensifs** permettant de décrire le système sont :

- La pression P
- La température T
- Les fractions molaires dans chaque phase : x_A^{liq} , x_B^{liq} , x_A^{vap} , x_B^{vap}

Donc **N = 6**

Relations entre fractions molaires:

$$x_A^{liq} + x_B^{liq} = 1 \quad (\Rightarrow \text{ si } x_A^{liq} \text{ est connu, } x_B^{liq} \text{ est le complémentaire à 1 de } x_A^{liq} \text{ calculable de tête ! })$$

$$x_A^{vap} + x_B^{vap} = 1 \quad (\Rightarrow \text{ si } x_A^{vap} \text{ est connu, } x_B^{vap} \text{ est le complémentaire à 1 de } x_A^{vap} \text{ calculable de tête ! })$$

Relations d'équilibre :

$$\mu_A^{liq}(T,P) = \mu_A^{vap}(T,P) \quad \text{et} \quad \mu_B^{liq}(T,P) = \mu_B^{vap}(T,P)$$

Donc **Y = 4**

Choix de l'expérimentateur (imposé par le programme) : système ISOBARE ; P est donc fixé, choisi, et connu.

Donc **k = 1**

Ainsi **DL = N - Y - k = 6 - 4 - 1 = 1**

On montre donc qu'à **pression fixée**, la composition des phases en équilibre ne dépend que de la température :

Ainsi : $x_A^{vap} = \text{fonction}(T)$ $x_A^{liq} = \text{fonction}(T)$

($x_B^{vap} = 1 - x_A^{vap}$) ($x_B^{liq} = 1 - x_A^{liq}$)

se déduisent "de tête"

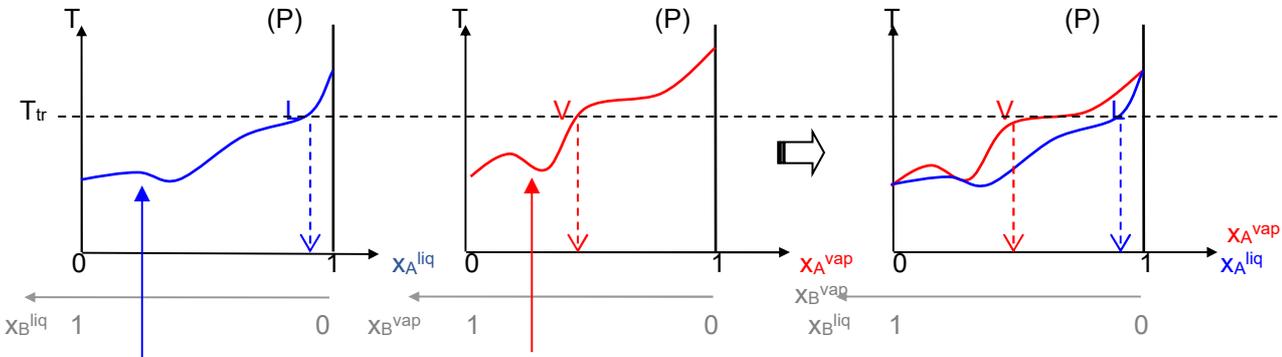
1-B- CHOIX DES TRACES ET LECTURE

Par commodité d'usage, ce sont les tracés inverses qui sont faits : T en ordonnée et x en abscisse.

Soit $T = f(x_A^{vap})$ $T = g(x_A^{liq})$

Où x_A^{vap} et x_A^{liq} sont les compositions, exprimées selon A, des 2 phases en équilibre à la température T.

Deux graphes devraient donc être tracés pour connaître la composition des deux phases en équilibre : ces deux graphes seront condensés en un seul appelé diagramme binaire :



Cette courbe (CCL) donne la composition de la phase liquide=l'abscisse du point L, à une température T_{tr} , lorsque cette phase liquide est en équilibre avec la phase vapeur .

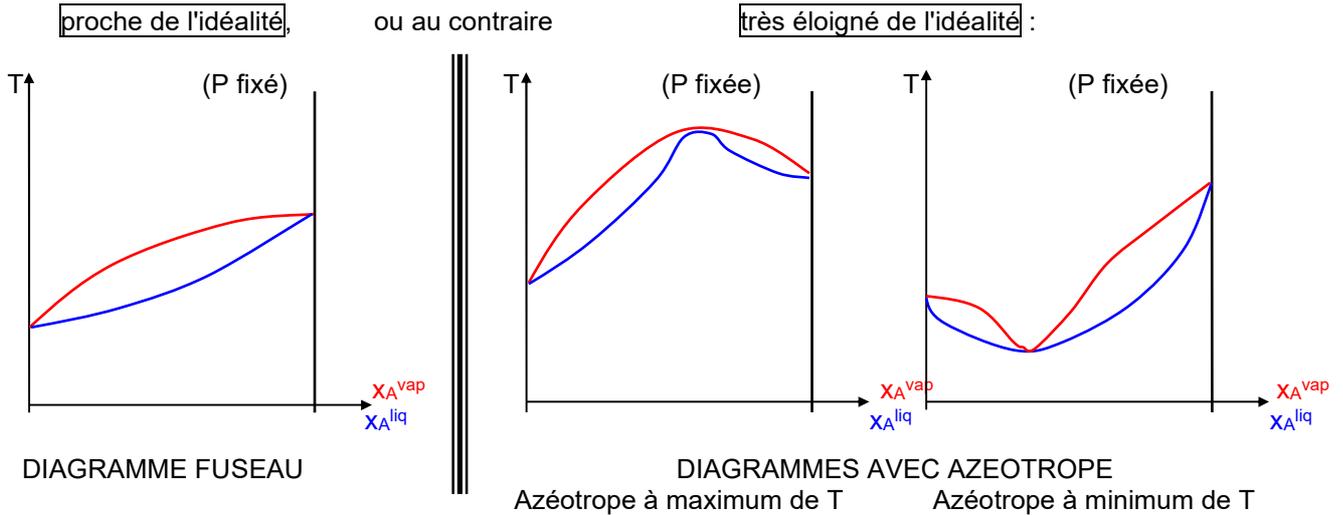
Cette courbe (CCV) donne la composition de la phase vapeur=l'abscisse du point V, à une température T_{tr} , lorsque cette phase vapeur est en équilibre avec la phase liquide .

L'ensemble des deux courbes, sur un même graphe, permet de trouver par le "théorème de l'horizontale", où l'horizontale est $T = T_{tr}$, la température de travail, la composition de chacune des phases en équilibre, par les abscisses des points extrêmes du segment formé par les intersections avec les courbes.

Les points L et V sont les points représentatifs des deux phases en équilibre l'une avec l'autre, à la température T_{tr}

1-C LES DIAGRAMMES BINAIRES DE L'EQUILIBRE LIQ / VAP EN MISCIBILITE TOTALE DES LIQUIDES

On rencontre 2 grands types de diagrammes, selon que le mélange homogène liquide (miscibilité totale) soit :



On appelle **point azéotrope**, le point commun aux deux courbes . En ce point, $x_A^{liq} = x_A^{vap}$ c'est-à-dire que les deux phases en équilibre ont la même composition. Cette composition s'appelle la **composition azéotrope**.

On appelle **mélange azéotrope**, un mélange de composition azéotrope, quelle que soit sa température.

La composition azéotrope dépend de la pression

(voir exercice)

Définition mathématique d'un mélange idéal / non idéal

On rappelle qu'un mélange est idéal si l'activité du constituant du mélange liquide est sa fraction molaire : $a_i^{liq} = x_i^{liq}$.

=> le potentiel chimique en mélange liquide idéal s'écrit :

Dans le cas où le mélange n'est plus idéal, $a_i^{liq} = \gamma \cdot x_i^{liq}$. Le mélange est proche de l'idéalité si γ est proche de 1 (faible correction) . Le mélange est très éloigné de l'idéalité si γ est très éloigné de 1.

Définition physico-chimique d'un mélange idéal / non idéal

Dans un mélange idéal, les interactions entre A et B sont identiques aux interactions entre A et A et B et B , ce qui se réalise pour des espèces chimiquement proches : 2 alcools de masse molaire proche, 2 alcanes de structure proche... Dans un mélange non idéal, les interactions entre A et B sont différentes des interactions à l'état pur. Soit les interactions seront plus répulsives qu'à l'état pur (mélange polaire / peu polaire), ou au contraire, plus attractives qu'à l'état pur (liaisons H plus nombreuses par exemple).

Par exemple, le mélange benzène / toluène est un mélange idéal., car ce sont 2 molécules apolaires, de structure chimique très proche, à 1 CH₃ près.

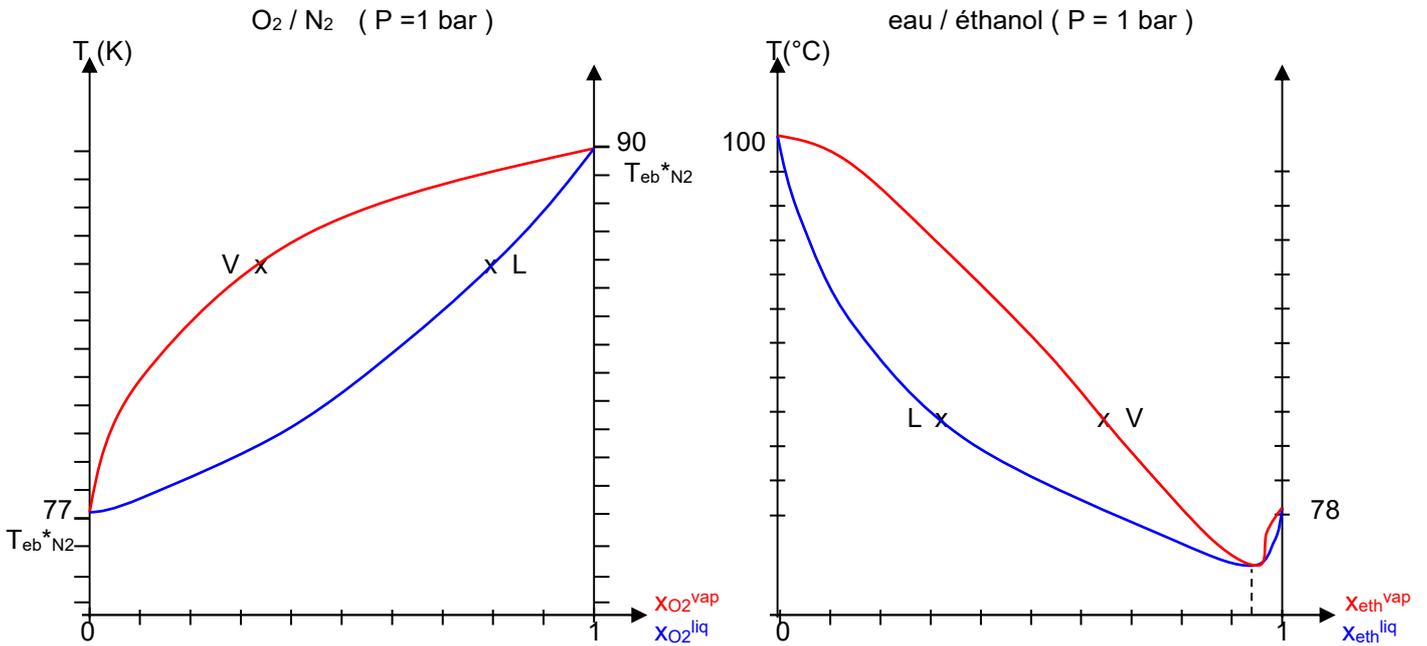
Le mélange eau / éthanol est un mélange NON idéal, en raison du groupe apolaire CH₃CH₂- qui rend les interactions eau/alcool très différentes des interactions eau/eau , ou des interaction éthanol/éthanol.

L'allure du diagramme à 1 fuseau est caractéristique d'un mélange proche de l'idéalité (ou idéal),

alors que l'allure du diagramme à 2 fuseaux, avec azéotrope, est typique d'un mélange non idéal.

Lecture des diagrammes : **COMPOSITIONS, DOMAINES, COURBES DE ROSEE ET D'EBULLITION**

Que signifient les points SUR les courbes ?



Un point sur une courbe a pour abscisse la composition de la phase correspondante, **lorsque cette phase est en équilibre avec l'autre phase**, à la même température, donnée par l'ordonnée du point.

A chaque point d'un courbe correspond donc le point de l'autre courbe, à la même température, **sur une horizontale**

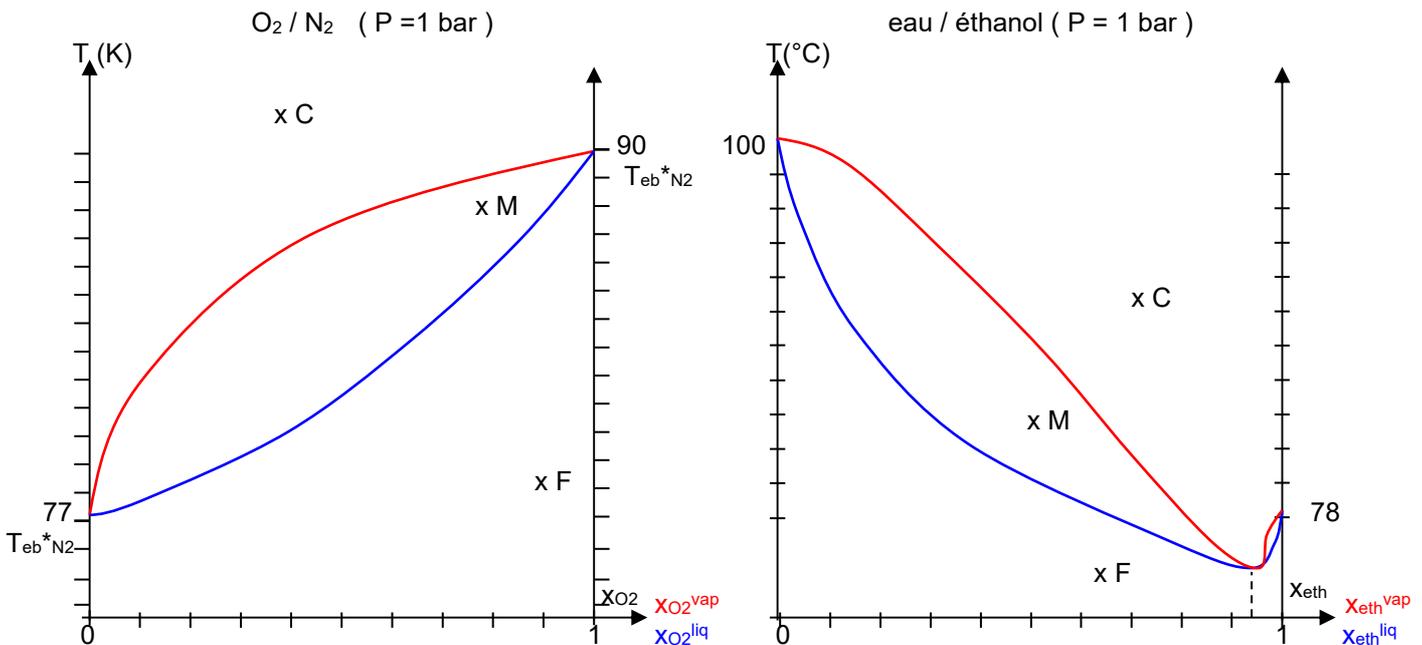
A 86 K , les 2 phases en éq. du mélange O_2/N_2 ont pour composition : de O_2 dans le liquide,

pour de O_2 dans la vapeur.

A $80,5^{\circ}\text{C}$, les 2 phases en éq. du mélange eau/éthanol ont pour composition : d'éthanol dans le liquide

Pour d'éthanol dans la vapeur.

Que signifient les points en dehors des courbes ?



On distingue 3 domaines distincts en dehors des courbes. Les points C, F, M sont caractéristiques de ces 3 domaines.

- Soit un mélange de composition x_F à une température basse T_F : l'expérience montre qu'il N'est PAS à l'équilibre liquide / vapeur, il est totalement sous phase liquide. Le point F est donc caractéristique d'un mélange totalement liquide, de composition x_F à la température T_F . Son domaine est indiqué sur le graphe par la mention Liq.
=> Le théorème de l'horizontale n'est pas applicable dans ce domaine

- Soit un mélange de composition x_C à une température T_C : l'expérience montre qu'il N'est PAS à l'équilibre liquide / vapeur, il est totalement sous phase vapeur. Le point C est donc caractéristique d'un mélange totalement vapeur, de composition x_C à la température T_C . Son domaine est indiqué sur le graphe par la mention Vap.
=> Le théorème de l'horizontale n'est pas applicable dans ce domaine

- Soit un mélange de composition x_M amené à la température T_M : l'expérience montre qu'il est BIPHASIQUE, à l'équilibre liquide + vapeur. Le **théorème de l'horizontale** nous dit qu'à cette température T_M , la phase liquide en équilibre avec une phase vapeur a pour composition l'abscisse du point L_M , alors que la phase vapeur en équilibre avec une phase liquide a pour composition l'abscisse du point V_M . Le domaine des fuseaux est donc un domaine d'équilibre liquide / vapeur, noté par la mention Liq + Vap, ou L + V.

Lorsqu'on définit un domaine, on parle d'un ensemble de points du graphe, dont chacun représente un mélange GLOBAL, caractérisé par sa composition (globale) et sa température. Ainsi, **l'axe des abscisses prend une troisième signification : x_A , composition du mélange global, qui sera, selon son domaine, sous une seule phase, liquide ou vapeur, ou sous deux phases.**

Lorsque le mélange est sous deux phases, M reste le point caractéristique de la "somme" des 2 phases, alors que L représente la phase liquide, et V représente la phase vapeur.

- Soit un mélange vapeur caractérisé par le point C, que l'on refroidit à composition constante (verticale descendante) : lorsqu'on atteint la température de croisement de la courbe $T = f(x_A^{vap})$, apparaît la première goutte de liquide, poétiquement de la rosée. $T_{croisement} = T_{rosée}$ du mélange vapeur initial représenté par C.

Ainsi cette courbe CCV s'appelle la **courbe de rosée**, qui renseigne sur la composition de la vapeur. Chaque point de la courbe de rosée = CCV a pour abscisse la composition de la phase VAPEUR, en équilibre avec une phase liquide, à la température donnée par son ordonnée.

Au-dessus de la courbe de rosée = CCV, la phase liquide n'existe pas. C'est donc la **courbe limite d'existence du liquide**.

- Soit un mélange caractérisé par le point F que l'on chauffe à composition constante (verticale montante), lorsqu'on atteint la température de croisement de la courbe $T = f(x_A^{liq})$, apparaît la première bulle de vapeur, soit l'ébullition. $T_{croisement} = T_{ébullition}$ du mélange liquide initial représenté par F.

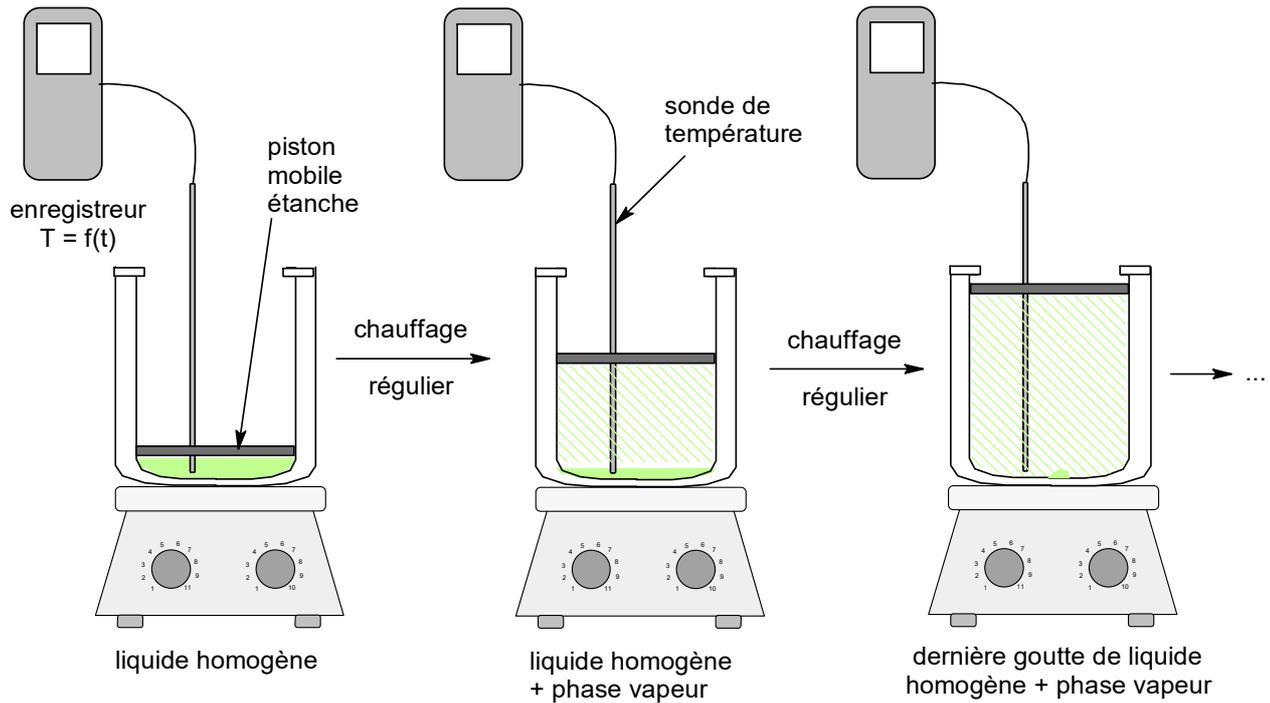
Ainsi cette courbe CCL s'appelle la **courbe d'ébullition**, qui renseigne sur la composition du liquide. Chaque point de la courbe d'ébullition = CCL a pour abscisse la composition de la phase LIQUIDE, en équilibre avec une phase vapeur, à la température donnée par son ordonnée.

En dessous de la courbe d'ébullition = CCL, la phase vapeur n'existe pas.

C'est donc la **courbe limite d'existence de la vapeur**.

Méthode de tracé de ces diagrammes : **LES COURBES D'ANALYSE THERMIQUE**

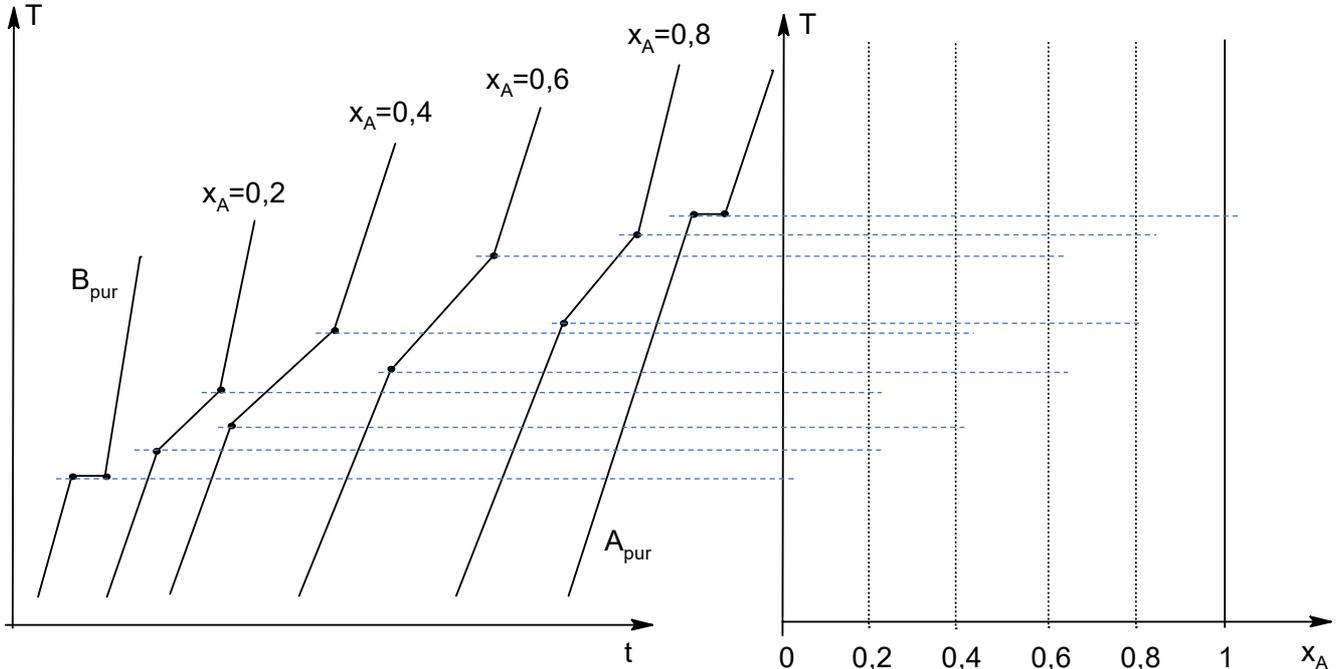
Étude liquide vapeur par élévation de température sous $P = 1 \text{ Bar}$



L'enregistreur de température permet alors de tracer la température T en fonction du temps t .

Le tracé $T = f(t)$ s'appelle une **courbe d'analyse thermique**.

On multiplie les expériences en travaillant avec les mélanges tous différents. On obtient alors un faisceau de courbes d'analyse thermique, pour un même mélange, dans des proportions différentes des 2 constituants.



- Le changement d'état du corps pur se produit à $T = \text{constante}$ (plateau de température sur la courbe d'analyse thermique). Il n'y a aucun degré de liberté pour le changement d'état du corps pur : $L = 0$
- Le changement d'état du mélange se produit à température variable : il y a bien 1 degré de liberté lors de l'ébullition d'un mélange : $L = 1$ (déjà dit en introduction sous une autre formulation)

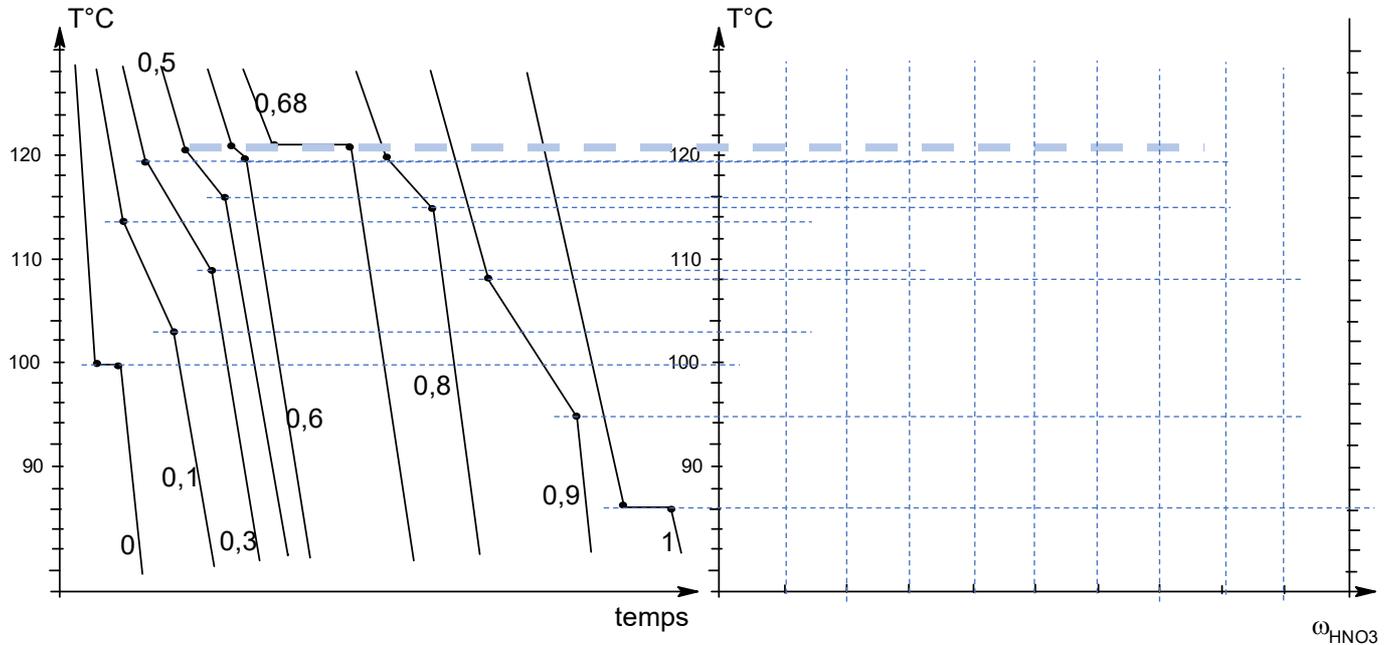
Pourquoi la pente $T = f(t)$ diminue-t-elle pendant le changement d'état liquide \rightarrow vapeur des mélanges ?

Cas d'un diagramme binaire avec Azéotrope :

Voici le faisceau de courbes d'analyse thermique obtenues par refroidissement de mélanges gazeux eau / acide nitrique.
Remarquer le palier de température pour le mélange à 68% massique d'acide nitrique.

Azéotrope vient du grec "qui bout sans changement" .

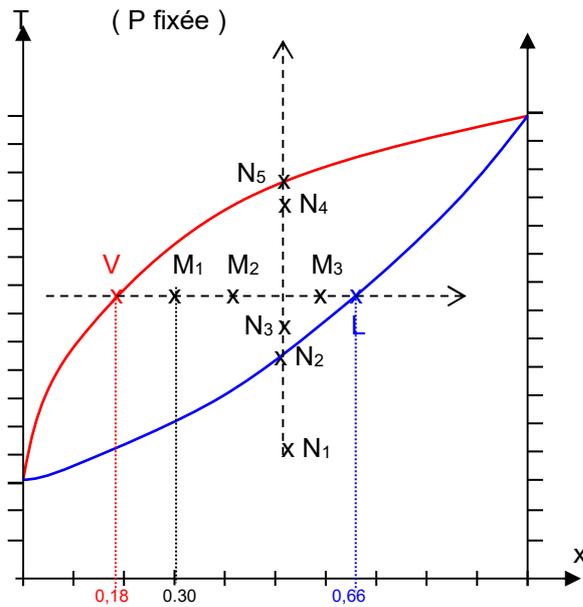
- 1- Justifier le palier de température lors des équilibres liquide vapeur d'un mélange azéotrope, par un calcul de degré de liberté. Justifier le terme choisi "azéotrope".
- 2- En déduire l'allure du diagramme binaire du mélange eau / acide nitrique, en fraction massique, notée ω , d'acide nitrique. Annotez les domaines.
- 3- Pourquoi les pentes $T = f(t)$ diminuent-elles pendant les changements d'état des mélanges ?
- 4- Rappeler les formules de calcul $\omega = f(x)$ et $x = f(\omega)$ où ω est la fraction massique et x est la fraction molaire.



Les valeurs indiquées sont les fractions massiques d'acide nitrique dans les mélanges eau / HNO_3

Lecture des diagrammes en terme de quantités de matière : LE THEOREME DES MOMENTS

Le diagramme apporte des renseignements en terme de composition. Mais quid des quantités de matière ?



Évolution par chauffage du mélange N₁

Au point N₂, la première bulle de vapeur apparaît.

Au point N₅ la dernière goutte de liquide disparaît.

Entre les points N₂ et N₅, un continuum de transformation liquide vapeur s'effectue de sorte que :

Le point N₃ est caractéristique d'un mélange encore très fourni en phase liquide, en présence d'une faible quantité de phase vapeur

Le point N₄ est caractéristique d'un mélange très fourni en phase vapeur, en présence d'un faible résidu de liquide.

On remarque que N₃ très fourni en liquide est proche de la courbe d'ébullition, courbe qui renseigne sur la composition du liquide

A contrario, N₄, très fourni en vapeur, est proche de la courbe de rosée, qui renseigne sur la composition de la vapeur.

Soient les points M₁, M₂, M₃ : ce sont des mélanges, de compositions globales différentes x₁, x₂, x₃, tous les 3 à l'équilibre liquide vapeur. **La phase vapeur et la phase liquide en équilibre sont les mêmes pour les 3 mélanges**
=> ce sont les **quantités relatives de liquide ou de vapeur qui distinguent les 3 systèmes en équilibre** :

- M₃ plus proche de la courbe d'ébullition est certainement plus riche en liquide qu'en vapeur.
- M₁ plus proche de la courbe de rosée est certainement plus riche en vapeur qu'en liquide.
- M₂ contient certainement des quantités proches de liquide et de vapeur.

Comment quantifier les quantités relatives de liquide ou de vapeur, pour un mélange global caractérisé par un point M dans le domaine d'équilibre entre les 2 phases ?

Réponse : Par **le théorème des moments** (voir démonstration en annexe 1) qui peut prendre 2 formes :

$$\frac{ML}{MV} = \frac{n^v}{n^l}$$

à coupler avec $n^L + n^V = N$

ou

$$\frac{MV}{VL} = \frac{n^L}{N} \quad \& \quad \frac{ML}{VL} = \frac{n^V}{N}$$

si le diag. est établi en fraction molaire

et

$$\frac{ML}{MV} = \frac{m^v}{m^l}$$

à coupler avec $m^L + m^V = M_{tot}$

ou

$$\frac{MV}{VL} = \frac{m^L}{M_{tot}} \quad \& \quad \frac{ML}{VL} = \frac{m^V}{N}$$

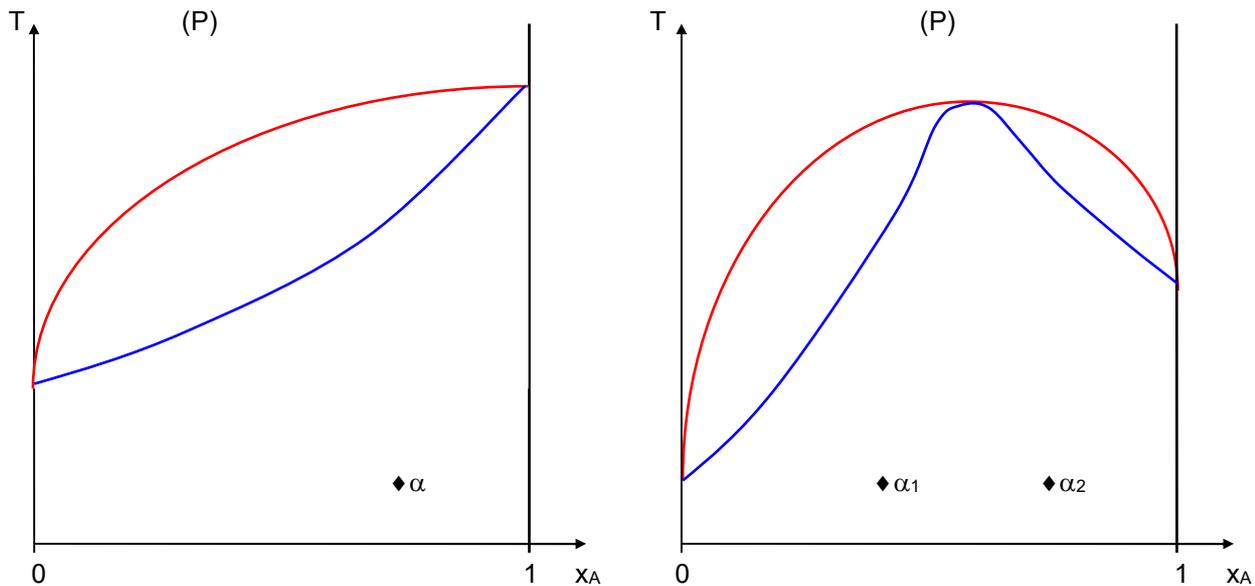
si le diag. est établi en fraction massique

Les distances ML, MV, VL s'expriment en valeur absolue de différence de fraction molaire ou massique (abscisses des points).

AN en M₁ : Quel est le pourcentage de liquide et de vapeur ? Quel est le pourcentage de B sous forme vapeur ? de A sous forme liquide ?

1-D- APPLICATION DES EQUILIBRES LIQUIDE / VAPEUR A LA DISTILLATION

Une distillation est une opération en **système OUVERT**, la composition globale du système à l'équilibre N'EST PAS CONSTANTE, car on élimine de la matière du système au fur et à mesure.

Principe

Soit un mélange binaire ne présentant pas de point azéotrope :

Amenons le mélange global α à l'ébullition infime. La vapeur formée est beaucoup plus riche en B, parce qu'il est le produit le plus volatil ($T_{\text{éb.}}(B) < T_{\text{éb.}}(A)$). Imaginons que nous ayons un moyen de recondenser cette vapeur qui devient alors un liquide de même fraction molaire. (fraction isolée => vocabulaire : **distillation fractionnée**)

On peut appliquer le traitement imposé à α à cette fraction = nouveau mélange : la nouvelle vapeur formée, toujours plus riche en B sera recondensée à son tour ...et ainsi de suite

Si l'opération est menée suffisamment de fois la dernière vapeur recondensée = **DISTILLAT liquide, sera du B**, le plus volatil, PUR.

L'élimination de vapeurs plus riches en B concentre le mélange source en A, de sorte que la première mise à ébullition se fait toujours à partir d'un mélange de plus en plus riche en A, dont la température d'ébullition augmente.

Le résidu non vaporisé sera A (le moins volatil) pur.

Cas d'un mélange binaire présentant un point azéotrope à maximum de température:

Partons d'un mélange caractérisé par α_1 : Le comportement est le même que précédemment : si l'opération est menée suffisamment de fois la dernière vapeur recondensée (**DISTILLAT liquide**) sera du B, le plus volatil, PUR.

MAIS si nous comparons ce qu'il advient du résidu non vaporisé nous constatons une différence de taille : En effet, si l'élimination de vapeurs plus riches en B concentre toujours le mélange source en A, de sorte que la première mise à ébullition se fait toujours à partir d'un mélange de plus en plus riche en A, à terme, en présence d'un point azéotrope le résidu liquide atteindra d'abord la concentration azéotrope : par définition, l'ébullition de ce mélange fournit une vapeur de même concentration, la distillation devient sans intérêt, et on l'arrêtera : **le résidu non vaporisé sera donc le mélange azéotrope**. S'il est certes possible d'obtenir B pur il ne pourra être totalement séparé de A.

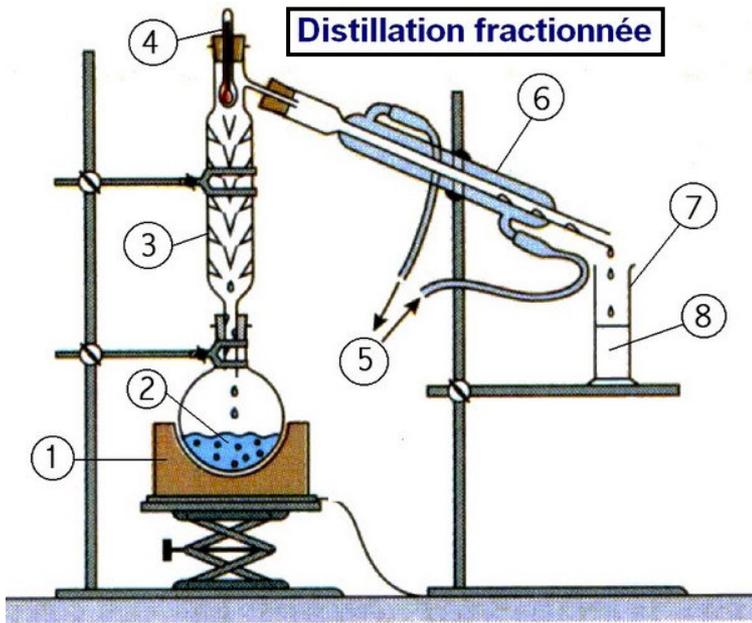
Si nous partons de α_2 les vapeurs formées seront plus riches en A, plus volatil que le mélange azéotrope. **Le distillat liquide sera du A, obtenu pur** mais ne pourra être totalement séparé de B. **Le résidu non vaporisé sera à nouveau le mélange azéotrope.**

Généralisation

Le distillat = "le point bas du fuseau"

Le résidu = "le point haut du fuseau"

Réalisation pratique

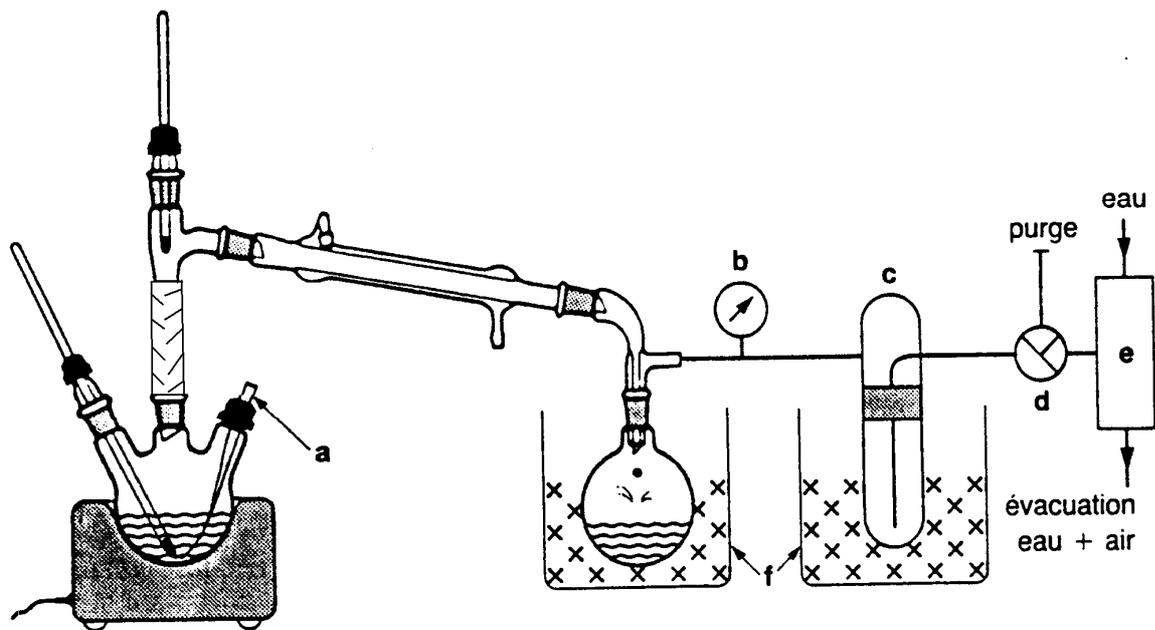


Ce schéma correspond à la réalisation en laboratoire : les concentrations varient continûment le long de la colonne de distillation ; on mesure son efficacité en termes de plateaux théoriques dont le nombre, selon les dispositifs, peut varier de 1 à 100. (< 10 en laboratoire)

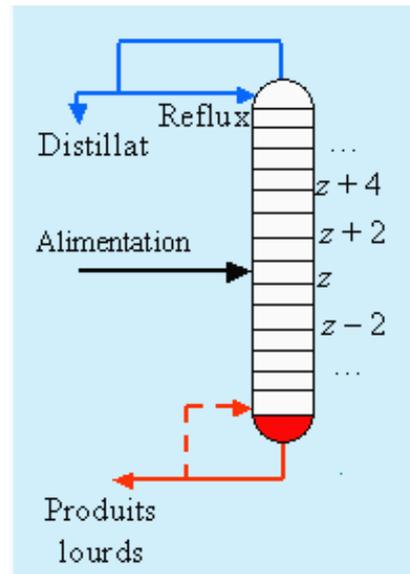
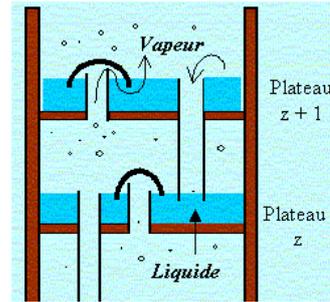
La séparation sera d'autant meilleure que les températures d'ébullition des composants du mélange (rappel : homogène) seront différentes.

Il arrive que les températures d'ébullition soient très élevées : La colonne sera alors inefficace car la vaporisation ne se fera plus à mi-colonne (l'air ambiant refroidit la colonne). Si une isolation thermique ne suffit pas on peut alors envisager une diminution de pression dans le système qui a pour effet de diminuer les températures de vaporisation (cours "Outils thermo de l'évolution").

Techniquement ceci est réalisé par un montage de distillation sous vide :



Industriellement on utilise des **colonnes à plateaux** réalisant exactement les opérations décrites dans la partie théorique. Les températures des plateaux peuvent être régulées, par système externe.



La distillation simple (sans colonne de vigreux)

Il s'agit de la distillation réalisée par le bouilleur de cru : la vapeur obtenue dans le ballon est recondensée aussitôt et le distillat recueilli.

Version moderne



Version traditionnelle (plusieurs passages nécessaires)

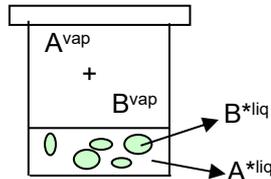


Remarque : certains appareils possèdent dans la partie gauche une colonne à plateaux (souvent sous forme d'un serpentín), pour les alcools plus forts (armagnac, cognac, calvados ou Vodka)

2- Miscibilité nulle des liquides

2-A- EQUILIBRE SOUS 3 PHASES (2 LIQ* + 1 VAP) : _____ DEGRE DE LIBERTE

Les liquides étant NON miscibles, et les vapeurs totalement miscibles, seule la phase vapeur est en mélange : L'équilibre observé devrait donc être celui-ci :



Calcul du nombre de degrés de liberté :

Les paramètres **intensifs** permettant de décrire le système sont :

- La pression P
- La température T
- Les fractions molaires dans la phase vapeur : x_A^{vap} , x_B^{vap} (valent 1 dans les phases liquides pures)

Donc **N = 4**

Relations entre fractions molaires:

$$x_A^{vap} + x_B^{vap} = 1 \quad (\Rightarrow \quad \text{si } x_A^{vap} \text{ est connu, } x_B^{vap} \text{ est le complémentaire à 1 de } x_A^{vap} \text{ calculable de tête !})$$

Relations d'équilibre :

$$\mu_A^{liq^*}(T,P) = \mu_A^{vap}(T,P) \quad \text{et} \quad \mu_B^{liq^*}(T,P) = \mu_B^{vap}(T,P)$$

Donc **Y = 3**

Choix de l'expérimentateur (imposé par le programme) : système ISOBARE ; P est donc fixé, choisi, et connu.

Donc **k = 1**

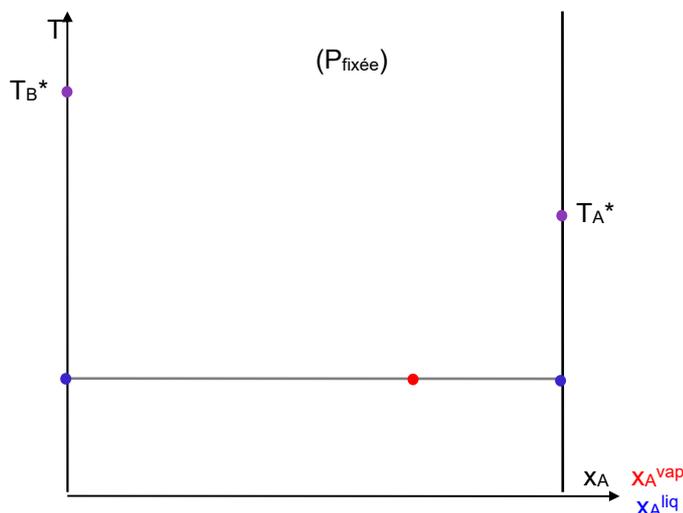
Ainsi **DL = N - Y - k = 4 - 3 - 1 = 0**

On prouve ainsi qu'il existe un **UNIQUE équilibre liquide vapeur sous 3 phases** .

- La vapeur en équilibre avec les 2 liquides purs simultanément présents est de composition **UNIQUE** : on l'appelle vapeur **HETEROAZEOTROPE**, de composition **HETEROAZEOTROPIQUE**.
- La température de cet équilibre est unique, on l'appelle la température **HETEROAZEOTROPE** T_H .

Graphiquement ,

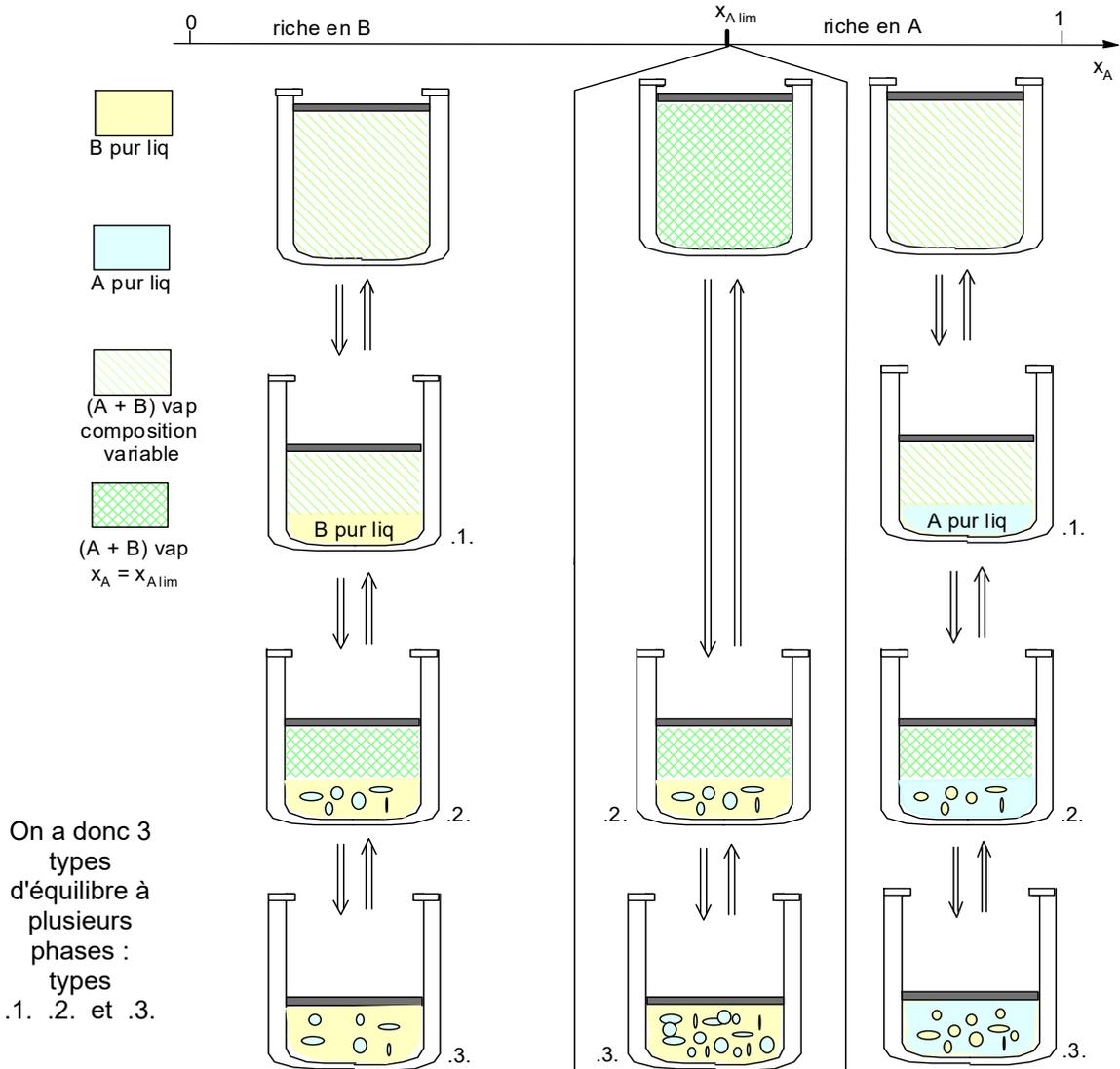
Le point représentatif de cette vapeur de composition unique, hétéroazéotrope, en équilibre avec les 2 liquides purs présents, à la température hétéroazéotrope, s'appelle le **POINT HETEROAZEOTROPE**.



2-B LES AUTRES EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR EN CAS DE NON MISCIBILITE DES LIQUIDES

En réalité, lorsque qu'on mélange 2 espèces A et B dont les liquides ne sont pas miscibles, d'autres situations d'équilibre existent.

Le comportement des mélanges est différent selon le domaine de composition pour le mélange global .



- Selon la composition initiale du système, différente de la composition hétéroazéotrope, le système peut exister sous 2 phases : l'un OU -exclusif- l'autre des liquides purs + une vapeur mélange de composition variable, l'autre liquide pur étant absent.
- Tant que les systèmes présentent 2 phases (1 liquide* et 1 vapeur mélange), la température est variable, et la composition de la phase vapeur varie en fonction de la température .

Le d° de liberté du système isobare est donc égal à 1 pour le mélange binaire sous 2 phases

N :

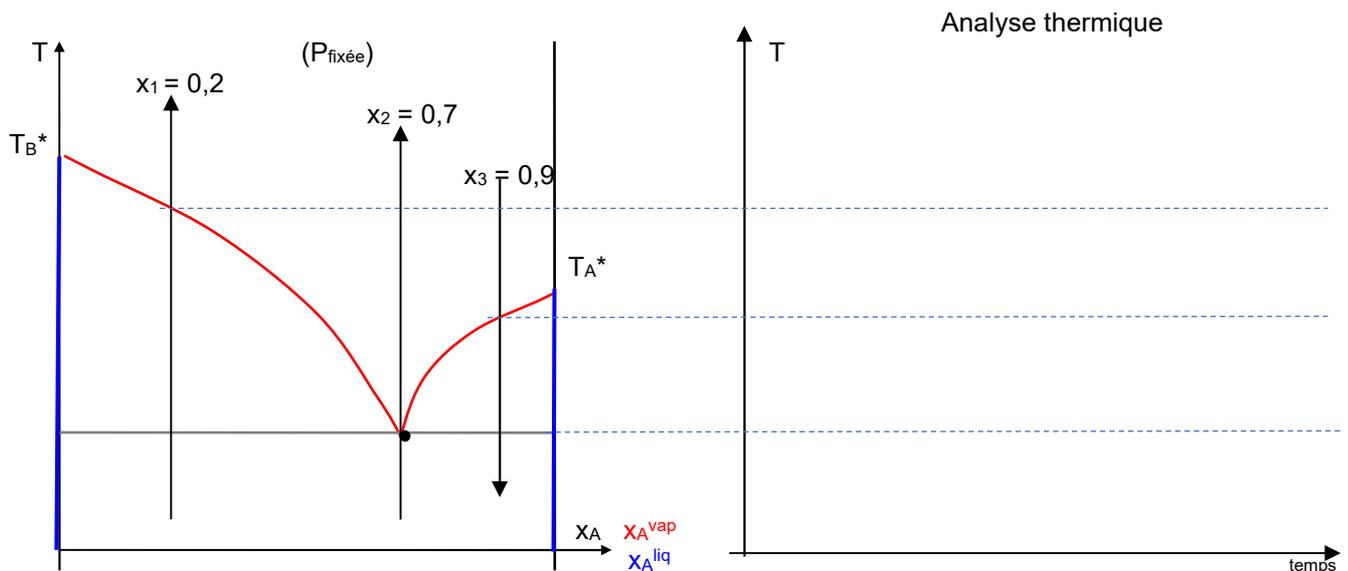
Y :

k :

DL =

- Dès que le système a 3 phases, la température est UNIQUE et fixe, température hétéroazéotrope, la composition de la vapeur est UNIQUE et fixe, composition hétéroazéotrope, représentée par le point hétéroazéotrope, car le nombre de degrés de liberté du système vaut 0.

Graphiquement :



Le segment $T = T_H$ est l'ensemble des points (système global) d'équilibre à trois phases.

La courbe rouge donnant la composition de la vapeur (CCV) est la courbe de rosée .

La courbe d'ébullition, définie comme la courbe d'apparition de la première bulle de vapeur est l'horizontale à T_H . la courbe d'ébullition ne donne pas ici de renseignement sur la composition des phases en présence (\neq CCL)

Les courbes qui décrivent la composition des phases liquides ne sont pas des courbes d'ébullition. Les CCL sont les 2 verticales à $x_A = 0$ et $x_A = 1$, tracées en dessous des T_i^* , températures d'ébullition des 2 corps purs.

Application du théorème des moments :

Méthode :

- Placer le point M représentant le mélange global à la température considérée.
- Tracer l'horizontale qui intercepte les 2 courbes, CCL =une verticale, et CCV, donnant 2 points dont les abscisses donnent les compositions des 2 phases en présence.
- Noter L et V les 2 points d'interception avec la CCL concernée et la CCV
- Ecrire l'équation du théorème des moments : $n^l / n^v = MV / ML$ et $n^l + n^v = N_{tot}$
ou $n^l / N_{tot} = MV / VL$ et $n^v / N_{tot} = ML / VL$

Ce théorème des moments peut aussi s'appliquer dans le domaine des 2 liquides. Les 2 points d'interception, avec les 2 CCL, seront alors notés L_1 , L_2 , liquides purs, et le théorème des moments appliqué de la même façon.

2-D- APPLICATIONS : ENTRAINEMENT A LA VAPEUR ET HYDRODISTILLATION, DEAN STARK

• **Extraction** : L'eau est le solvant privilégié pour extraire des espèces organiques non miscibles à l'eau. En cas d'un mélange Eau / Huile organique, l'huile organique peut être extraite de sa gangue solide (fleur, feuille, écorce) à une température $< 100^\circ\text{C}$ de telle sorte qu'il n'y a aucun risque de détruire l'essence naturelle par une température trop élevée. **L'eau est en excès** pour s'assurer d'épuiser l'huile organique.

• **Purification** : Soient A non miscible à l'eau contenant une impureté non miscible à l'eau (exemple typique, aniline Ph-NH_2 et son impureté Ph-NO_2). Il suffit que la température T_a de l'hétéroazéotrope eau aniline soit inférieure à la température T_b de l'hétéroazéotrope eau nitrobenzène, pour purifier l'aniline : la première vapeur qui s'élève du liquide à T_a ne contient que l'aniline + eau (et pas de nitrobenzène) .

L'eau est en excès pour épuiser le produit à extraire, purifié. Un **contrôle strict de la température** doit être effectué.

• **Dean-Stark : élimination d'eau** : Si de l'eau est le produit d'une réaction en milieu organique (exemples : estérification, acétalisation) , on peut ajouter un solvant très apolaire (typiquement le toluène) dans lequel l'eau n'est absolument pas miscible. Il existera un hétéroazéotrope, de composition en eau non négligeable, de sorte que la vapeur éliminée sera très riche en eau / au milieu dans lequel l'eau est produite. Éliminée en phase vapeur au fur et à mesure, l'équilibre est déplacé, jusqu'à un rendement quasi de 100% .

Le solvant apolaire est en excès pour épuiser l'eau formée éliminée

Mise en œuvre pratique

Entraînement à la vapeur

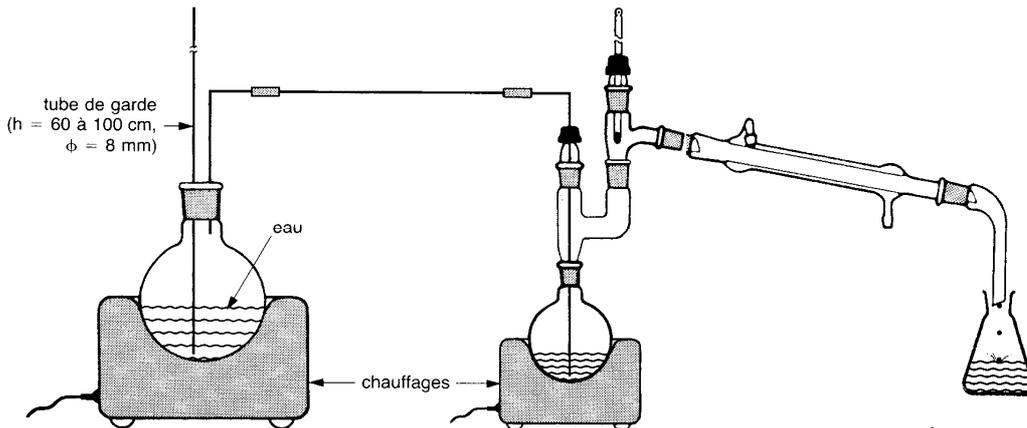


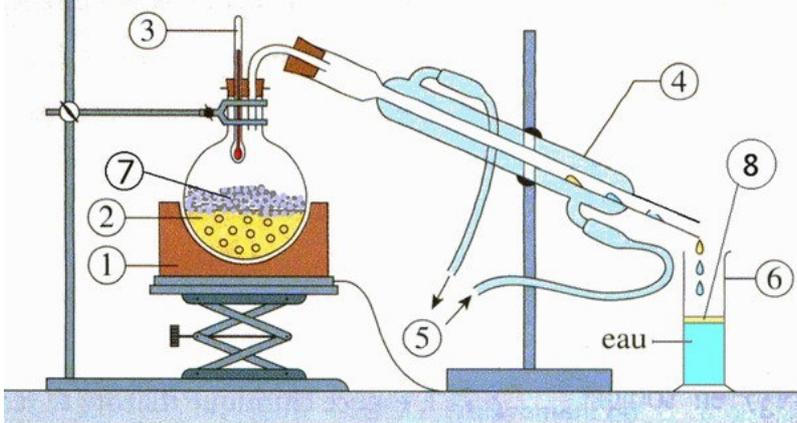
Figure 13.48 Exemple d'appareil pour entraînement à la vapeur non surchauffée

Imposons à un mélange binaire liquide biphasé eau/A de se trouver en présence de vapeur d'eau. Le système devient tri-phasé => $L = 0$ à P fixée. La température de l'équilibre et la composition de la phase vapeur sont imposées par le système : T_H et $x_A^{vap} = x_H$

La vapeur ne peut donc pas rester de la vapeur d'eau pure : Le produit A passe en phase vapeur de telle façon que celle-ci ait la composition **hétéroazéotropique**.

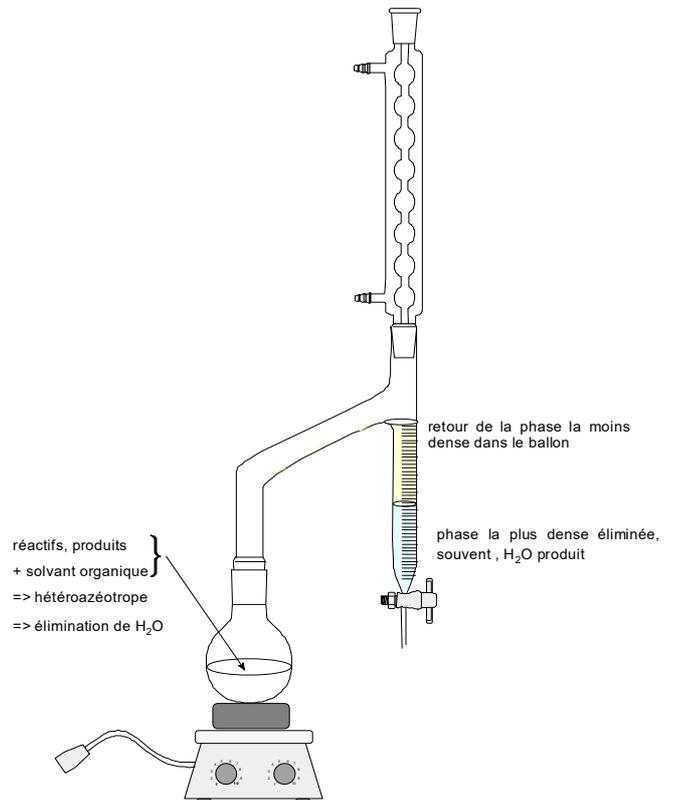
La température T_H du système ainsi créé est \ll à la température d'ébullition de A et $<$ à $T^{°eb}$ de l'eau pure. A cette température pourtant, A est passé en phase vapeur et est recueilli, pur, dans le distillat, liquide biphasique

Hydrodistillation ou distillation simple



Exemple de l'hydrodistillation de la lavande

Elimination d'eau grâce à un Dean-Stark :



3-Miscibilité partielle des liquides

Lorsque l'on prétend que 2 liquides sont non miscibles, c'est une approximation. En réalité, il existe toujours une miscibilité partielle, même très faible :

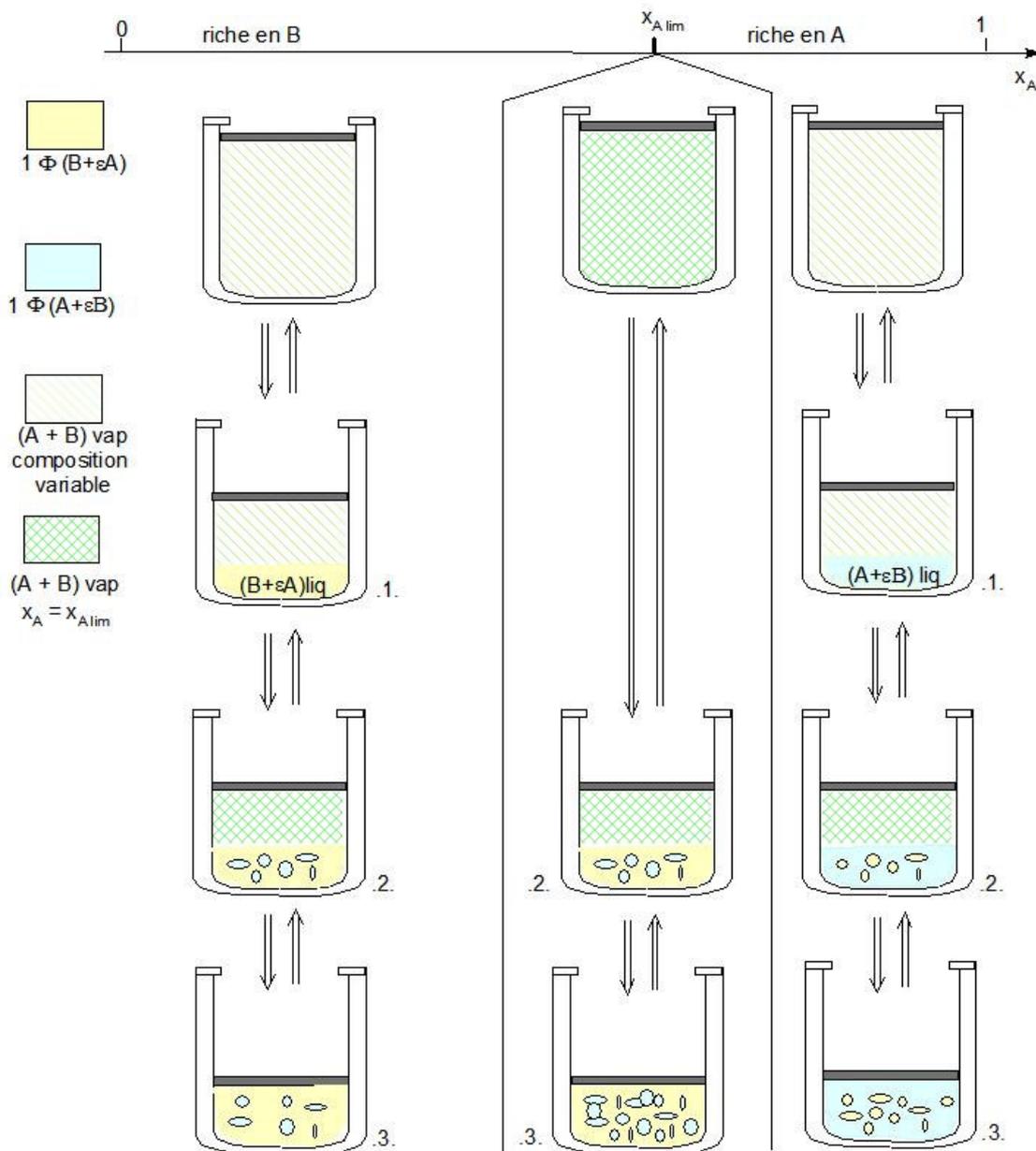
Exemple 1 : Mélangeons de l'eau et de l'huile dans une ampoule à décanter. Séparons soigneusement les 2 phases apparemment totalement non miscibles. Lavons-nous les mains avec l'eau recueillie : nous aurons une sensation de gras sur les mains : en effet une infime partie de l'huile s'est dissoute dans l'eau.

Mettons l'huile dans une poêle et chauffons : nous entendons quelques légers crépitements dus à l'ébullition des traces d'eau dissoute dans l'huile, qui fait crépiter l'huile.

Ainsi dans l'ampoule à décanter, avons-nous une phase (huile + ε eau) et une autre phase (eau + ε huile)

Exemple 2 : Lavons une phase étherée à l'aide d'une solution aqueuse. Eau et éther sont dits non miscibles. En réalité une faible quantité d'eau est dissoute dans l'éther, eau que nous éliminons par séchage au sulfate de magnésium anhydre. C'est aussi cette très faible solubilité qui oblige à traiter l'éther par du sodium avant une synthèse magnésienne. Ainsi, à l'équilibre dans l'ampoule à décanter, avons-nous une phase (éther + ε eau) et une deuxième phase (eau + ε éther)

Lorsque cette miscibilité partielle est non négligeable les diagrammes binaires sont modifiés : chaque phase liquide qui apparaît n'est plus pure. Les schémas proposés p 13 restent valides, SAUF que au lieu de A_{pur} on doit indiquer 1 phase homogène de $(A + \varepsilon B)$, et au lieu de B_{pur} , on doit indiquer 1 phase homogène de $(B + \varepsilon A)$:



3-A- DEGRES DE LIBERTE SELON LES EQUILIBRES REALISES

Équilibres (1) à 2 phases liq/vap : Phase vapeur mélange et 1 phase liquide mélange riche en A **ou** riche en B

- Listing des paramètres : $T, P, x_A^{vap}, x_B^{vap}, x_A^{liq}, x_B^{liq}$, soit $N = 6$
- Listing des relations : équilibre liq / vap pour B : $\mu_B^{vap}(T, P) = \mu_B^{liq}(T)$ ET $\mu_A^{vap}(T, P) = \mu_A^{liq}(T)$
 A et B en mélange dans la phase liquide : $x_A^{liq} + x_B^{liq} = 1$
 A et B en mélange dans la phase gaz : $x_A^{vap} + x_B^{vap} = 1$ soit $Y = 4$
- Listing des contraintes : On travaille à P fixée : 1 contrainte et c'est tout... => $k = 1$
- Calcul de DL = N - Y - k => **L = 1**

On garde donc 1 degré de liberté : On peut choisir 1 paramètre parmi les paramètres T, x_A^{vap} , x_B^{vap} , x_A^{liq} , x_B^{liq}

On choisit la température, qui pourra varier lors des équilibres à 2 phases :

On peut tracer une courbe du type $x_A^{vap} = f(T)$ (et alors $x_B^{vap} = 1 - x_A^{vap}$ est immédiat)

ET on trace aussi pour le liquide $x_A^{liq} = f(T)$ (et alors $x_B^{liq} = 1 - x_A^{liq}$ est immédiat)

Équilibres (2) à 3 phases liq/liq/vap :

Phase vapeur mélange, 1 phase liquide riche en A, et une 2^e phase liquide riche en B

- Listing des paramètres : $T, P, x_A^{vap}, x_B^{vap}, x_B^{liq 1}, x_B^{liq 2}, x_A^{liq 1}, x_A^{liq 2}$ soit $N = 8$
- Listing des relations : équilibres liq 1 / liq 2 pour B et A : $\mu_B^{liq 1}(T) = \mu_B^{liq 2}(T)$ ET $\mu_A^{liq 1}(T) = \mu_A^{liq 2}(T)$
 équilibre liq / vap pour B ET A : $\mu_B^{vap}(T, P) = \mu_B^{liq}(T)$ ET $\mu_A^{vap}(T, P) = \mu_A^{liq}(T)$
 A et B en mélange dans les phases liquides 1 : $x_A^{liq 1} + x_B^{liq 2} = 1$ ET $x_A^{liq 2} + x_B^{liq 2} = 1$
 A et B en mélange dans la phase gaz : $x_A^{vap} + x_B^{vap} = 1$ soit $Y = 7$
- Listing des contraintes : On travaille à P fixée : 1 contrainte ... => $k = 1$
- Calcul de DL = N - Y - k => **L = 0**

On n'a plus aucun degré de liberté : il existe un état d'équilibre UNIQUE à une température fixée par le système. Chaque liquide a une concentration fixée par le système, et la phase vapeur a une composition UNIQUE fixée par le système $x_A^{vap} = x_A^{vap \text{ lim}}$. On vérifie ici que 3 phases => DL = 0 à pression constante. On est au point HETEROAZEOTROPE.

Équilibres (3) à 2 phases liq / liq : Nouveauté : chacune des 2 phases est un mélange !

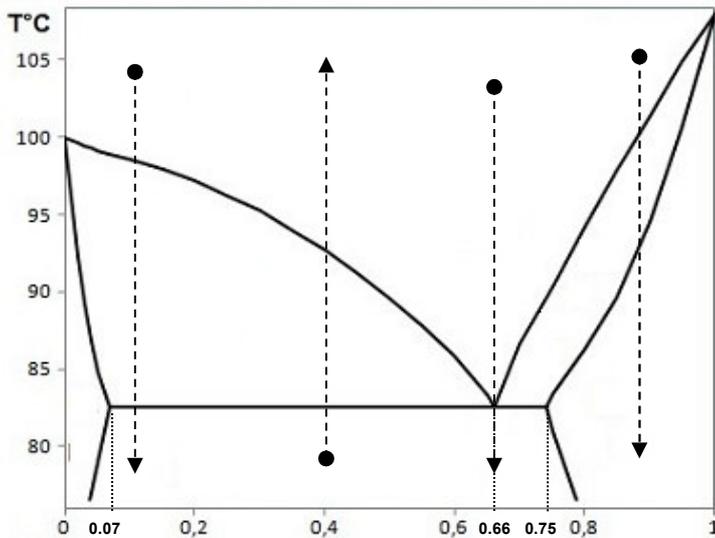
- Listing des paramètres : $T, P, x_B^{liq 1}, x_B^{liq 2}, x_A^{liq 1}, x_A^{liq 2}$ soit $N = 6$
- Listing des relations : équilibres liq 1 / liq 2 pour A et B : $\mu_B^{liq 1}(T) = \mu_B^{liq 2}(T)$ ET $\mu_A^{liq 1}(T) = \mu_A^{liq 2}(T)$
 A et B en mélange dans la phase liquide 1 : $x_A^{liq 1} + x_B^{liq 1} = 1$ ET $x_A^{liq 2} + x_B^{liq 2} = 1$
 donc $Y = 4$
- Listing des contraintes : On travaille à P fixée : 1 contrainte ... => $k = 1$
- Calcul de DL = N - Y - k => **L = 1** a priori on peut choisir 1 paramètre parmi les paramètres T et tous les $x_i^{liq j}$

On choisit la température, pour créer des équilibres du type 3 entre 2 phases liquides.

On peut alors tracer $x_A^{liq 1} = f(T)$ (et $x_B^{liq 1} = 1 - x_A^{liq 1}$) et $x_A^{liq 2} = g(T)$ (et $x_B^{liq 2} = 1 - x_A^{liq 2}$)

3-B- ALLURE DES DIAGRAMMES DE PHASE ET COURBES D'ANALYSE THERMIQUE

Voici le diagramme binaire isobare sous 1 bar du mélange eau / 2- méthyl propan-1 ol en x_{ol} .

**Exercice :**

1-Indiquer les phases présentes dans chaque domaine.

2-Repasser la courbe de rosée en rouge et la courbe d'ébullition en bleu.

On appelle courbes de DEMIXTION les courbes séparant les domaines liquides biphasique des domaines liquides monophasique :

3-Repasser les courbes de **demixtion** en vert.

4-On mélange 1 mole de 2-méthyl propan-1 ol et 9 moles d'eau. Préciser totalement l'état du mélange à 90°C et 80°C.

5-Quelle est la solubilité de l'eau dans le 2-méthyl propan-1 ol à 85°C ? Que se passe-t-il si on cherche à dissoudre plus d'eau à 85°C ?

6-Quelle est la solubilité maximale du 2-méthyl propan-1 ol dans l'eau, de l'eau dans le 2-méthyl propan-1 ol ? (préciser à quelle température) ?

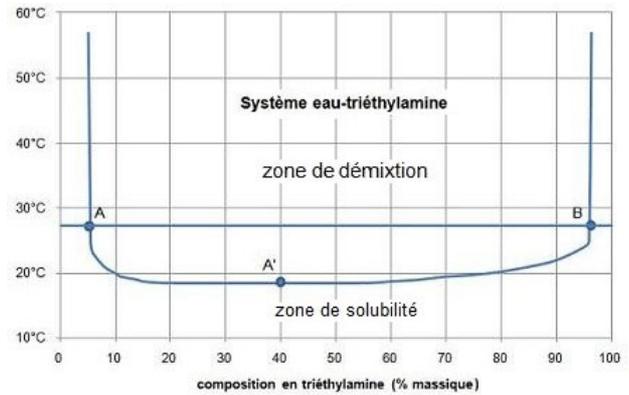
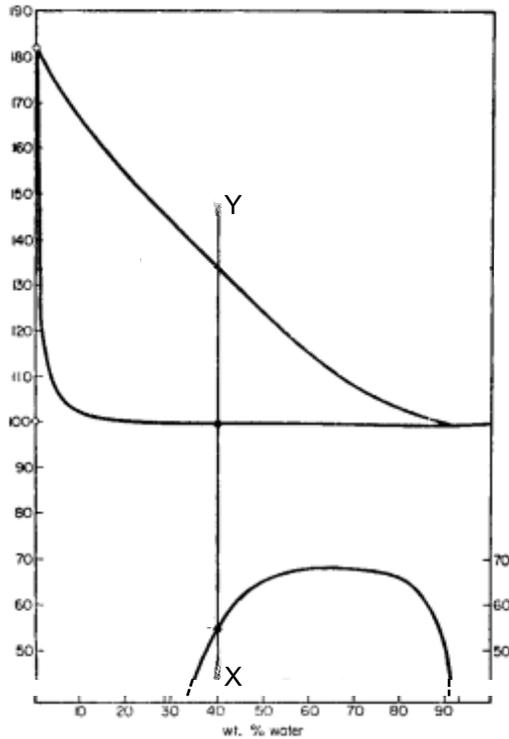
7-Quelle est la solubilité du 2-méthyl propan-1 ol dans l'eau à 80°C ? Que se passe-t-il si on ajoute un peu plus de 2-méthyl propan-1 ol à 80°C ?

8-Donner les courbes d'analyse thermique sur les verticales indiquées ($x_{ol} = 0,1 ; 0,4 ; 0,66 ; 0,9$), en précisant les natures des diverses transformations.

3-C CAS PARTICULIER DE DIAGRAMMES LIQUIDE / LIQUIDE (+ LIQ / VAPEUR)

On donne ci-dessous le diagramme de phases de mélanges eau phénol, partiellement miscibles à l'état liquide, de 45°C à 67°C, puis totalement miscibles au-delà de 67°C, appelée température critique supérieure de miscibilité. C'est un effet d'agitation (énergie cinétique) qui détruit les interactions de solvation intermoléculaires (énergies potentielles, ou de liaison A-A, B-B) qui maintenaient la non miscibilité.

Il arrive que la démixtion ait lieu par élévation de température : à basse température, la miscibilité est assurée par des "complexations de faible énergie", détruites par élévation de température. $T_{A'}$ est une température critique inférieure de miscibilité.

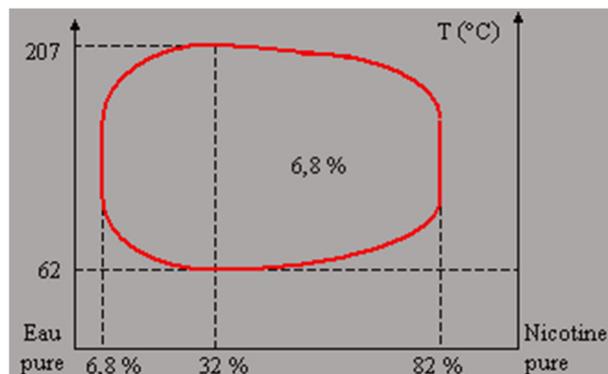


1. Identifier sur ce graphique les zones des différents états du système.
2. Identifier les courbes d'ébullition et de rosée et la courbe de DEMIXTION
3. Proposer la courbe d'analyse thermique du mélange X par élévation de température jusque Y.
4. Quelle est la solubilité du phénol dans l'eau à 50°C, et de l'eau dans le phénol à la même température ?

Destruction des interactions de solvation eau/eau et nicotine/nicotine

Dissociation des complexes par élévation de température
=> 2 phases

Solubilisation par complexes
Eau / nicotine



Le mélange nicotine eau présente les 2 types de miscibilité :

Définition

La **démixtion** est la séparation spontanée d'un mélange homogène en plusieurs phases non miscibles de compositions différentes.

ANNEXE 1

Démonstration du théorème des moments

Le but est de déterminer le nombre total de moles à l'équilibre, dans chaque phase:

Soit N le nombre total de moles d'un système étudié
 Soit $n^{\varphi 1}$ le nombre total de moles dans la phase $\varphi 1$
 Soit $n^{\varphi 2}$ le nombre total de moles dans la phase $\varphi 2$
 Soit n_A le nombre total de moles de A
 Soit n_B le nombre total de moles de B

Soit $n_A^{\varphi 1}$ le nombre de moles de A dans la phase $\varphi 1$
 Soit $n_A^{\varphi 2}$ le nombre de moles de A dans la phase $\varphi 2$
 Soit $n_B^{\varphi 1}$ le nombre de moles de B dans la phase $\varphi 1$
 Soit $n_B^{\varphi 2}$ le nombre de moles de B dans la phase $\varphi 2$

$$n_A = x_A \cdot N = x_A \cdot (n^{\varphi 1} + n^{\varphi 2}) = n_A^{\varphi 1} + n_A^{\varphi 2} = x_A^{\varphi 1} \cdot n^{\varphi 1} + x_A^{\varphi 2} \cdot n^{\varphi 2}$$

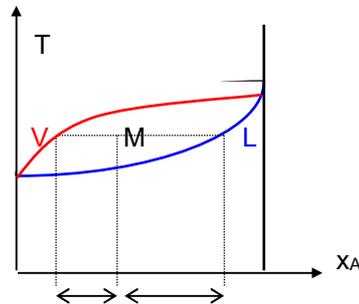
$$\Leftrightarrow x_A \cdot (n^{\varphi 1} + n^{\varphi 2}) = x_A^{\varphi 1} \cdot n^{\varphi 1} + x_A^{\varphi 2} \cdot n^{\varphi 2}$$

$$\Leftrightarrow n^{\varphi 1} (x_A - x_A^{\varphi 1}) = n^{\varphi 2} (x_A^{\varphi 2} - x_A)$$

$$\text{et } x_A \cdot N = x_A^{\varphi 1} \cdot n^{\varphi 1} + x_A^{\varphi 2} \cdot n^{\varphi 2} = x_A^{\varphi 1} \cdot n^{\varphi 1} + x_A^{\varphi 2} \cdot (1 - n^{\varphi 1})$$

$$N (x_A - x_A^{\varphi 2}) = n^{\varphi 1} (x_A^{\varphi 1} - x_A^{\varphi 2})$$

$$\Leftrightarrow \frac{n^{\varphi 1}}{n^{\varphi 2}} = \frac{x_A^{\varphi 2} - x_A}{x_A - x_A^{\varphi 1}}$$



$$\Leftrightarrow \frac{n^{\varphi 1}}{N} = \frac{x_A - x_A^{\varphi 2}}{x_A^{\varphi 1} - x_A^{\varphi 2}}$$

Si nous appliquons la formule précédente au cas étudié, liquide / vapeur, nous en simplifions l'expression en termes de "distances":

$$\frac{ML}{MV} = \frac{n^V}{n^L} \quad \text{ou} \quad \frac{MV}{VL} = \frac{n^L}{N}$$

Dans le cadre d'un graphe en fraction massique la démonstration est la même qui aboutit aux mêmes relations en remplaçant n par m masse des phases présentes.

$$\frac{ML}{MV} = \frac{m^V}{m^L} \quad \text{ou} \quad \frac{MV}{VL} = \frac{m^L}{M}$$

Connaissant par ailleurs les compositions de chacune des phases, grâce à la connaissance du rapport des quantités dans chacune de phases le système est totalement défini en tout point du diagramme.

Conséquences :

Un point représentatif d'un système biphasique, proche de la CCV = courbe de rosée, sera caractéristique d'un mélange essentiellement sous forme VAPEUR.....

Un point représentatif d'un système biphasique, proche de la CCL = courbe d'ébullition, sera caractéristique d'un mélange essentiellement sous forme LIQUIDE.....

Au centre des fuseaux, les mélanges en équilibre contiendront des quantités relativement équivalentes de chaque phase.

On notera aussi que la quantité d'une phase est indépendante de sa composition : on peut avoir très peu de phase liquide très riche en l'un des constituants, ou l'inverse... ou toute autre combinaison.

Le théorème des moments est valide, quelle que soit la nature des phases et leur miscibilité :