

CHAPITRE 12

LES DIAGRAMMES BINAIRES LIQUIDE-VAPEUR

I - DEFINITIONS

C'est l'étude de tous les états des systèmes faits à partir de deux constituants indépendants ($c = 2$), qui ne rentrent pas en réaction à température ou pression constantes :

La variance dans ce cas est :

$$v = c - r + a - \varphi = 2 - 0 + 1 - \varphi = 3 - \varphi.$$

Alors $0 \leq v \leq 2$;

$\varphi = 1$ d'où $v = 2$; le domaine est une surface.

$\varphi = 2$ d'où $v = 1$; le domaine est une courbe.

$\varphi = 3$ d'où $v = 0$; le domaine est un point.

II- EQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR ($L \rightleftharpoons V$)

II-1 Présentation : cas de deux liquides totalement miscibles

Soit une solution constituée de deux constituants A et B en équilibre avec sa vapeur à la pression P et à la température constante T.

P_A : pression partielle de A vapeur.

P_B : pression partielle de B vapeur.

$P_B + P_A = P$ pression totale.

$P_A ; P_B ;$ $X_A^V ; X_B^V$ Vapeur
$X_A^L ; X_B^L$ Liquide

$$X_A^L = \frac{n_A^L}{n_A^L + n_B^L} = \frac{n_A^L}{n^L} \text{ fraction molaire de A dans la phase liquide.}$$

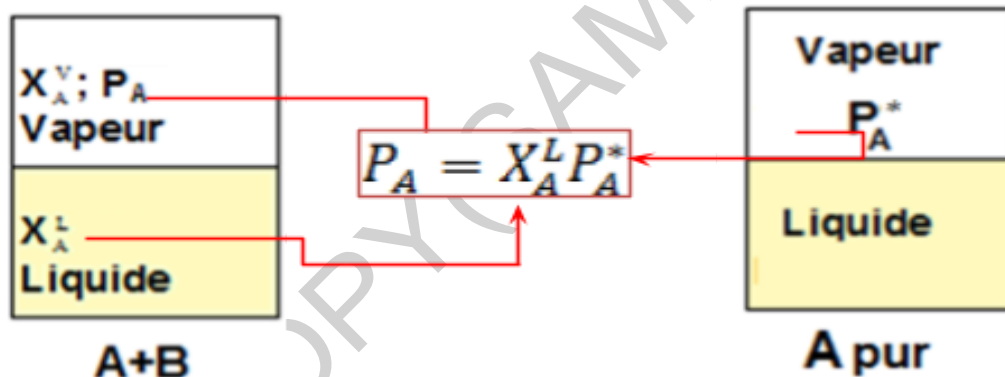
$$X_B^L = \frac{n_B^L}{n_A^L + n_B^L} = \frac{n_B^L}{n^L} \text{ fraction molaire de B dans la phase liquide.}$$

$$X_A^V = \frac{n_A^V}{n_A^V + n_B^V} = \frac{n_A^V}{n^V} \text{ fraction molaire de A dans la phase vapeur.}$$

$$X_B^V = \frac{n_B^V}{n_A^V + n_B^V} = \frac{n_B^V}{n^V} \text{ fraction molaire de B dans la phase vapeur.}$$

II-2 Solution idéale: Loi de Raoult

La pression partielle de A (P_A) est égale à la fraction molaire de A dans le liquide (X_A^L) multipliée par la pression saturante de A (P_A^*) à la température T. P_A^* est aussi appelée tension de vapeur de A pur. La loi de Raoult s'écrit :



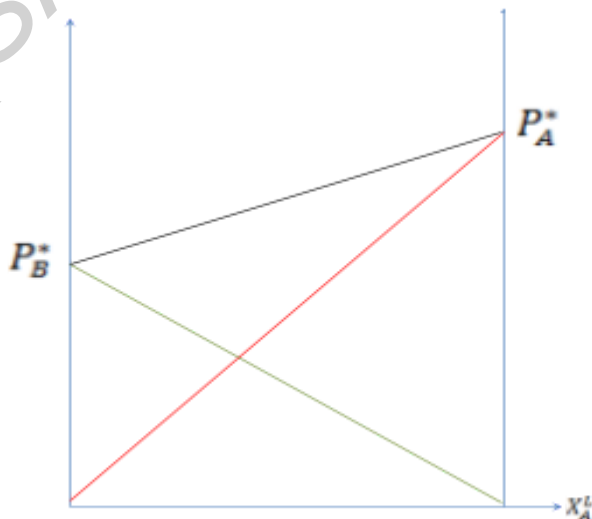
Sachant que $X_A^L + X_B^L = 1$:

d'où l'expression de la pression totale P :

$P = f(X_i^L)$ est une droite.

La phase vapeur est plus riche en composé le plus volatil que la phase liquide en équilibre à T donnée.

A plus volatil que B ; donc $P_A^* > P_B^*$



$$X_A^V = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{P_A^* X_A^L}{P_A^* + P_B^*} \text{ et } X_B^V = \frac{P_B}{P_A + P_B} = \frac{P_B^* X_B^L}{P_A^* + P_B^*}$$

d'où: $\frac{X_B^V}{X_B^L} = \frac{1 - X_A^V}{1 - X_A^L} < \frac{X_A^V}{X_A^L}$

d'où finalement pour une solution idéale :



II-3 Propriétés colligatives

Pour les solutions idéales, il y'a certaines propriétés qui sont déterminés par le nombre de molécules dissoutes, ce sont les propriétés colligatives : la pression osmotique, l'abaissement de la tension de vapeur, l'élévation du point d'ébullition et l'abaissement du point de congélation. Pour une solution idéale (diluée) de composition connue par la masse de substance dissoute par volume de solvant, on peut déterminer la masse molaire à partir de ces propriétés.

II-3-1 Abaissement de la température de fusion (cryoscopie)

La température de fusion du solvant pur est supérieure à la température de fusion de la solution (soluté et solvant).

A : Soluté ; S : Solvant

solvant dans la phase solide $S_{(sd)}$ $\rightleftharpoons$ solvant dans la phase liquide $S_{(liq)}$

Le potentiel chimique du solvant dans la phase solide $\mu_s(sd)$ est égal au potentiel chimique du solvant dans la phase liquide $\mu_s(liq)$.

$$\mu_s(liq) = \mu_s(sd)$$

$$\mu_s(liq) = \mu_s^{o*}(liq) + RT \ln \ln x_s$$

$$\mu_s(sd) = \mu_s^{o*}(sd)$$

$\mu_s^{o*}(liq)$ est le potentiel standard chimique du solvant pur liquide.

$\mu_s^{o*}(sd)$ est le potentiel standard chimique du solvant pur solide.

$$x_s = \frac{n_s}{n_s + n_A} \text{ fraction molaire du solvant.}$$

$$\mu_s^{o*}(sd) - \mu_s^{o*}(liq) = -\Delta_{fus} G^{o*} = RT \ln \ln x_s$$

Relation de Gibbs Helmholtz. $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{fus} G^{o*}}{T} \right) = - \frac{\Delta_{fus} H^{o*}}{T^2} = - R \frac{\partial}{\partial T} (\ln \ln x_s)$

Soit $\frac{\Delta_{fus} H^{o*}}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T} (\ln \ln x_s)$ et en integrant: $\int_{T_{fus}}^T \frac{\Delta_{fus} H^{o*}}{RT^2} dT = \int_{x_s=1}^{x_s} d(\ln \ln x_s)$

$$\ln \ln x_s = \frac{\Delta_{fus} H^{o*}}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right) \text{ Or } x_s + x_A = 1 \text{ d'où: } \ln \ln x_s = \ln \ln (1 - x_A) \approx -x_A = \frac{\Delta_{fus} H^{o*}}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_s}, \text{ or pour une solution diluée: } n_A + n_s \approx n_s \text{ d'où: } x_A = \frac{n_A}{n_s}$$

Dans le cas d'une solution diluée ; l'abaissement cryoscopique :

$$\Delta T = T_{fus} - T \text{ est faible et } T_{fus} \times T \approx T_{fus}^2 \text{ d'où } x_A = \frac{\Delta H_{fus}^{o*}}{RT_{fus}^2} \Delta T$$

La mesure de l'abaissement cryoscopique ΔT est utilisée pour déterminer la masse molaire du soluté.

$$x_A = \frac{n_A}{n_s} = \frac{\frac{m_A}{M_A} \text{ (masse molaire du soluté)}}{\frac{m_s}{M_s} \text{ (masse molaire du solvant)}} = \frac{m_A \times M_s}{M_A \times m_s} = \frac{\Delta H_{fus}^{o*}}{RT_{fus}^2} \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{m_A \times M_s}{M_A \times m_s} \frac{RT_{fus}^2}{\Delta H_{fus}^{o*}} = K_{cry} \frac{m_A}{M_A \times m_s}$$

On définit la molalité comme étant le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant :

$$m_A = \frac{n_A}{m_s} \text{ (molalité)}$$

avec K_{cry} est la constante cryoscopique caractéristique du solvant

exemples : Eau = 1.86 K. Kg.Mol⁻¹
Benzène = 5.09 K. Kg.Mol⁻¹
Méthanol = 1.85 K. Kg.Mol⁻¹

II-3-2 Augmentation de la température d'ébullition

La température d'ébullition du solvant pur est inférieure à la température d'ébullition de la solution (soluté et solvant).

A : Soluté ; S : Solvant

solvant dans la phase vapeur S_(g) $\rightleftharpoons$ solvant dans la phase liquide S_(liq)

Dans le cas d'une solution diluée ; l'élévation ébullioscopique :

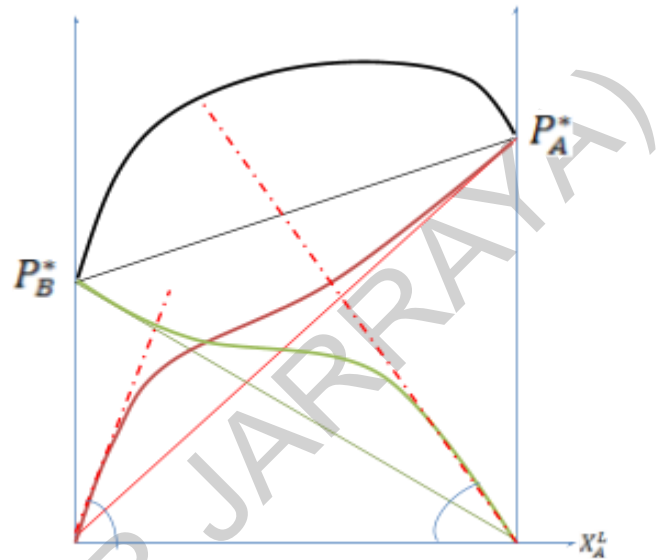
$$\Delta T = \frac{m_A}{M_A \times m_s} K_{eb}$$

avec $K_{éb}$ est la constante ébullioscopique caractéristique du solvant

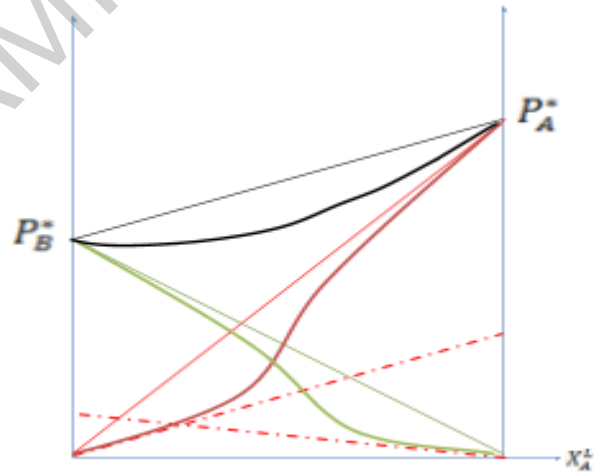
exemples : Eau = 0.512 K. Kg.Mol⁻¹
Benzène = 2.63 K. Kg.Mol⁻¹
Méthanol = 1.20 K. Kg.Mol⁻¹

II-4 Solution réelle - Loi d'Henry.

Les graphes de quelques mélanges binaires se traduisent par des écarts à l'idéalité. Les diverses pressions sont en effet inférieures ou supérieures à celles que donnerait, à la même composition la loi de Raoult.



Déviation positive du système exemple :
acétone-disulfure de carbone.



Déviation négative du système :
Exemple : acétone-chloroforme

L'examen de ces graphes montre que quelque soit le constituant considéré, $P_i = f(X_i^L)$ est rectiligne lorsque $X_i^L \rightarrow 0$. Cette propriété est valable pour les solutions diluées du constituant i appelé soluté.

$$X_B^L \rightarrow 0 \Rightarrow P_B = k_B \cdot X_B^L$$

La loi d'Henry signifie qu'au voisinage de $X_i^L = 0$ la dérivée $\frac{\partial P_i}{\partial X_i^L}$ tend vers une limite finie k_i appelée constante d'Henry.

On peut montrer qu'à partir de la relation de Gibbs Duhem ($\sum X_i d\mu_i = 0$) que dans une solution très diluée de soluté A dans un solvant B, si le solvant B obéit à la loi de Raoult le soluté A obéit forcément à la loi d'Henry.



Démonstration :

Si B obéit à loi de Raoult sa pression partielle est :

$$P_B = X_B^L \cdot P_B^* \quad \text{d'où} \quad \ln P_B = \ln X_B^L + \ln P_B^*$$

Soit en dérivant :

$$d \ln P_B = d \ln X_B^L = \frac{dX_B^L}{X_B^L} = - \frac{dX_A^L}{X_B^L}$$

Or les phases sont en équilibre : $\mu_A^L = \mu_A^V$ d'où $d\mu_A^L = d\mu_A^V$

Sachant que : $\mu_A^V = \mu_A^{oV} + RT \ln P_A$ et $\mu_B^V = \mu_B^{oV} + RT \ln P_B$

d'où : $d\mu_A^L = RT d(\ln P_A)$ et $d\mu_B^L = RT d(\ln P_B)$

Appliquons la relation de Gibbs-Duhem à la phase liquide :

$$X_B^L \cdot d\mu_B^L + X_A^L \cdot d\mu_A^L = 0$$

$$X_A^L d(\ln P_A) + X_B^L d(\ln P_B) = 0 \quad \text{d'où} \quad X_A^L d(\ln P_A) + X_B^L d(\ln(X_B^L \cdot P_B^o)) = 0$$

$$X_A^L d(\ln P_A) + X_B^L \left(\frac{dX_B^L}{X_B^L} \right) = 0 \quad \text{d'où} \quad X_A^L d(\ln P_A) + X_B^L \left(\frac{d(1-X_A^L)}{X_B^L} \right) = 0 \quad d(\ln P_A) = \frac{dX_A^L}{X_A^L} = d \ln X_A^L$$

D'où: $P_A = k_A \cdot X_A^L$ donc A suit la loi d'Henry

III- DIAGRAMMES BINAIRES : LIQUIDE-VAPEUR

III-1 miscibilité totale : Solution idéale

La pression totale peut être donnée, dans le cas général en fonction de X_A^L :

Et en fonction de X_A^V :

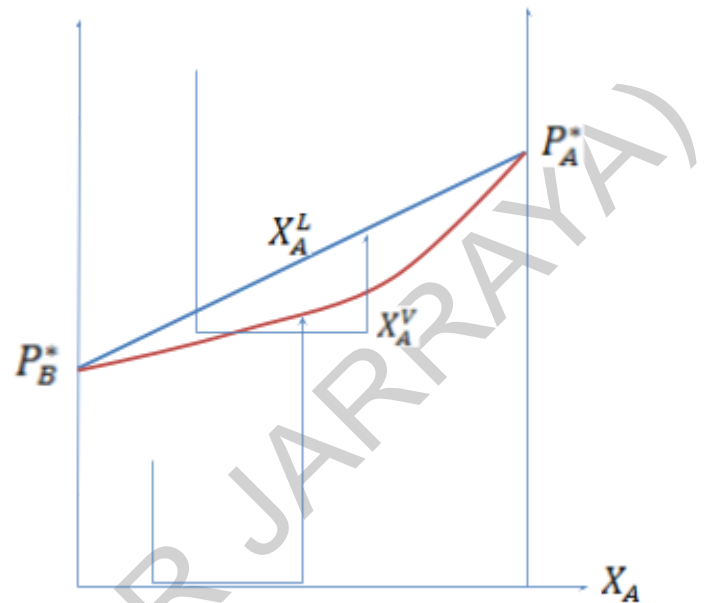
Le tracé des courbes

$P = f(X_A^V)$ et $P = f(X_A^L)$ conduit alors au diagramme isotherme du mélange idéal. On note la présence de trois domaines :

L : liquide seul, $v = 2$

L + V : liquide et vapeur ; $v = 1$

V : vapeur seule ; $v = 2$.

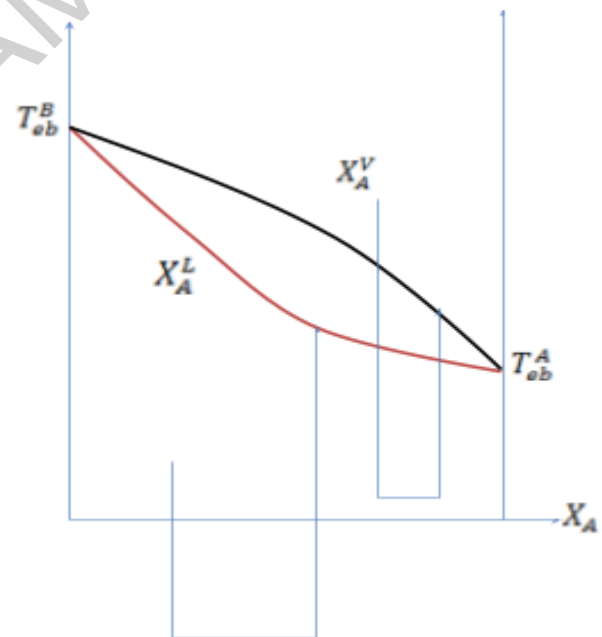


On peut tracer les courbes

$T = f(X_A^V)$ et $T = f(X_A^L)$ ce qui conduit alors au diagramme isobare du mélange idéal.

La courbe $T = f(X_A^L)$ constitue la courbe d'ébullition.

La courbe $T = f(X_A^V)$ constitue la courbe de rosée.



La courbe d'ébullition est la courbe de la température d'ébullition commençante du mélange liquide en fonction de sa composition.

La courbe de rosée est la courbe de la température de liquéfaction - commençante du mélange de vapeurs en fonction de sa composition.

III-3 Règle des segments inverses - règle des moments.

On l'utilise pour déterminer la quantité de liquide et de vapeur.

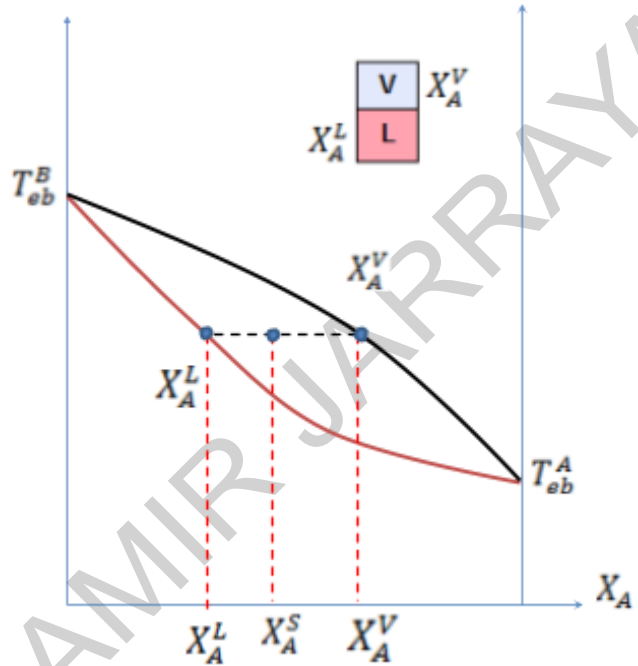
Le système S est caractérisé par X_A^S , X_A^V et X_A^L , ou nombre de moles de liquide n^L et nombre de mole de vapeur n^V .

$$X_A^L = \frac{n_A^L}{n_A^L + n_B^L} = \frac{n_A^L}{n^L}$$

$$X_A^V = \frac{n_A^V}{n_A^V + n_B^V} = \frac{n_A^V}{n^V}$$

$$\frac{SV}{SL} = \frac{X_A^V - X_A^S}{X_A^S - X_A^L}$$

d'où la règle des moments :



Attention : si le système S est caractérisé par les fractions massiques W_A^L , W_A^V et W_A^S .

Soient m^L et m^V des masses des phases respectivement liquide et vapeur, avec $m^L + m^V = m$. Le théorème des moments s'écrit :

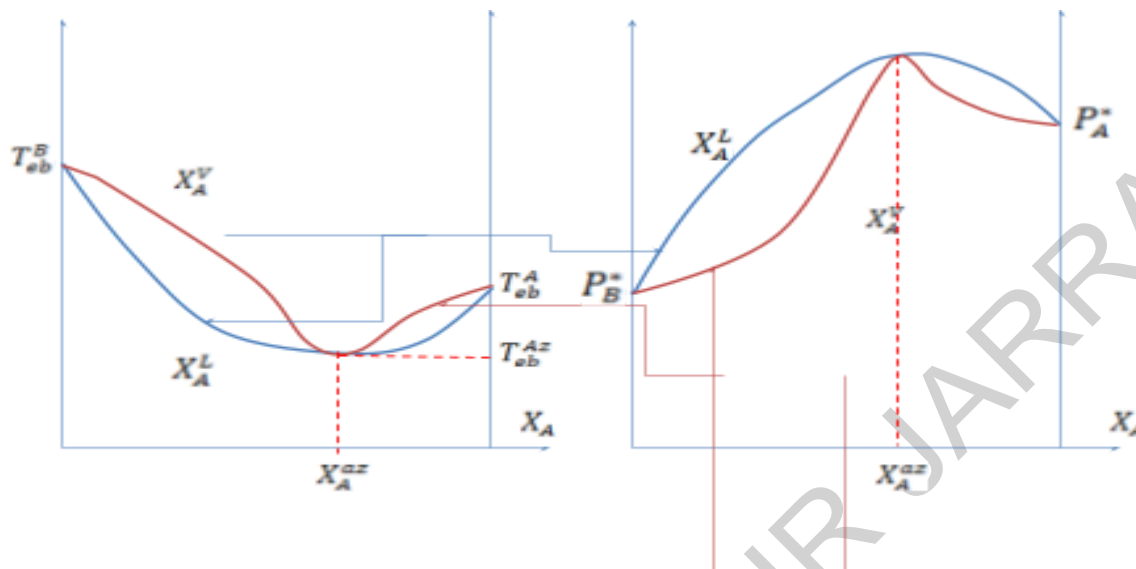
III-4 Solution réelle

Deux cas peuvent se présenter :

III-4-1 Isobare avec minimum : Azéotropisme positif

Les courbes d'ébullition et de rosée comportent un minimum commun. Le mélange liquide correspondant est appelé mélange azéotrope.

Au point de vue de l'ébullition l'azéotrope se comporte comme un corps pur. Les interactions entre les molécules A_i liquides sont diminuées par la présence des molécules B_i liquides (exemple : $A_i = \text{R-OH}$ et $B_i = \text{alcane}$. Les



molécules d'alcool soumises aux liaisons hydrogènes deviennent moins associées par interposition des molécules d'alcane); par conséquent la pression partielle de A_i sera supérieure à celle donnée par la relation de Raoult.

Lorsque le graphe isobare présente un minimum le graphe isotherme dispose d'un maximum et réciproquement.

III-4-2 Isobares avec maximum : Azéotropisme négatif

Le maximum est commun aux deux courbes d'ébullition et de rosée.

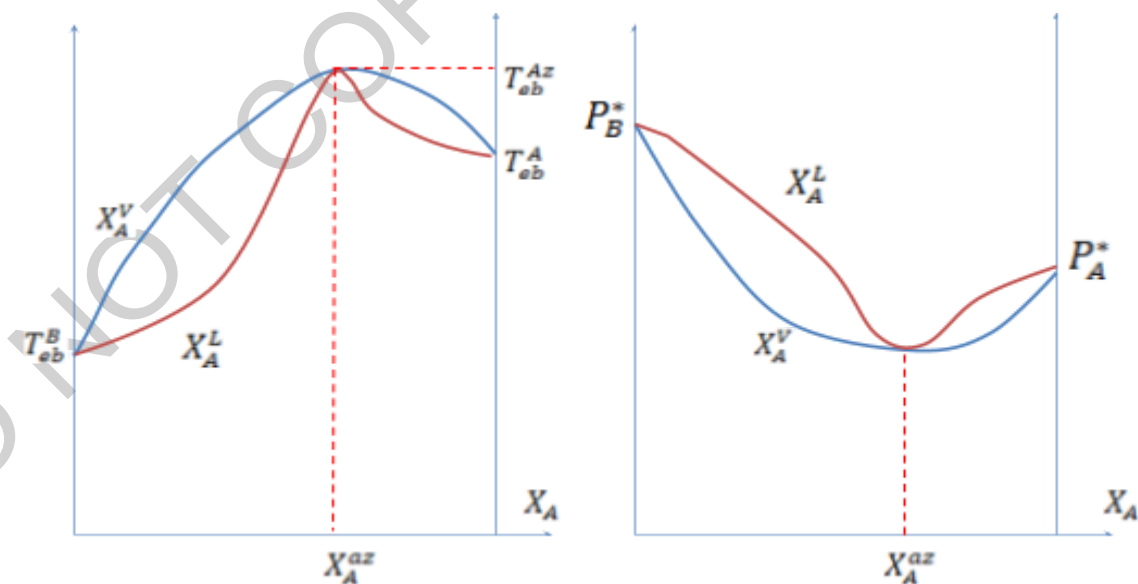
C'est le cas lorsque les molécules de A et B du binaire présentent des interactions mutuelles plus fortes en mélange, que à l'état pur.

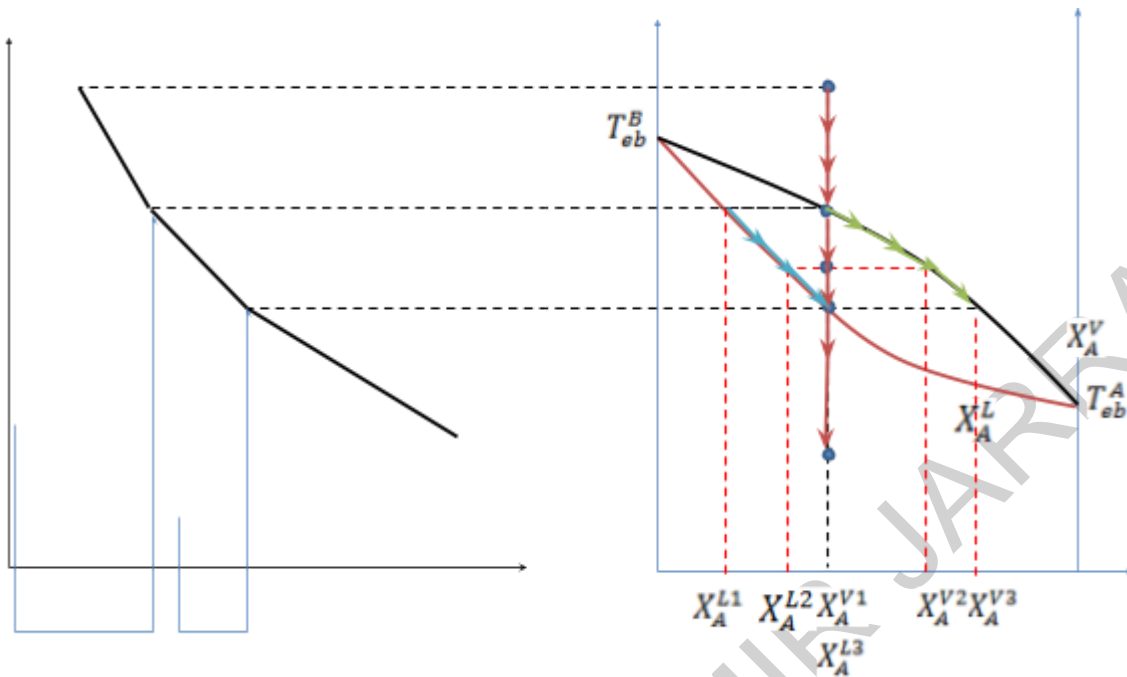
L'azéotropique négatif est très rare en chimie organique, mais de nombreuses solutions aqueuses d'acides minéraux le manifestent : eau - HBr ; eau - HNO_3 , eau - H_2SO_4 .

III-5 Les différentes courbes d'analyse thermique

III-5-1 Cas général

A l'aide de ce diagramme, il est possible de suivre le comportement du système binaire à la pression P , lorsque partant du système entièrement liquide (point M_0 sur le graphe) la température diminue progressivement :





Entre M_0 et M_1 le système est vapeur, la variance = 2, température peut varier sans que le système évolue.

Au point M_1 ($L \rightleftharpoons V$) apparaissent les premières

gouttes de liquide l'abscisse X_A^{L1} .

M_0 V X_A^{V0} M_1 V X_A^{V1} L X_A^{L1} M_2 V X_A^{V2} L X_A^{L2} M_3 V X_A^{V3} L X_A^{L3} M_4 L X_A^{L3}

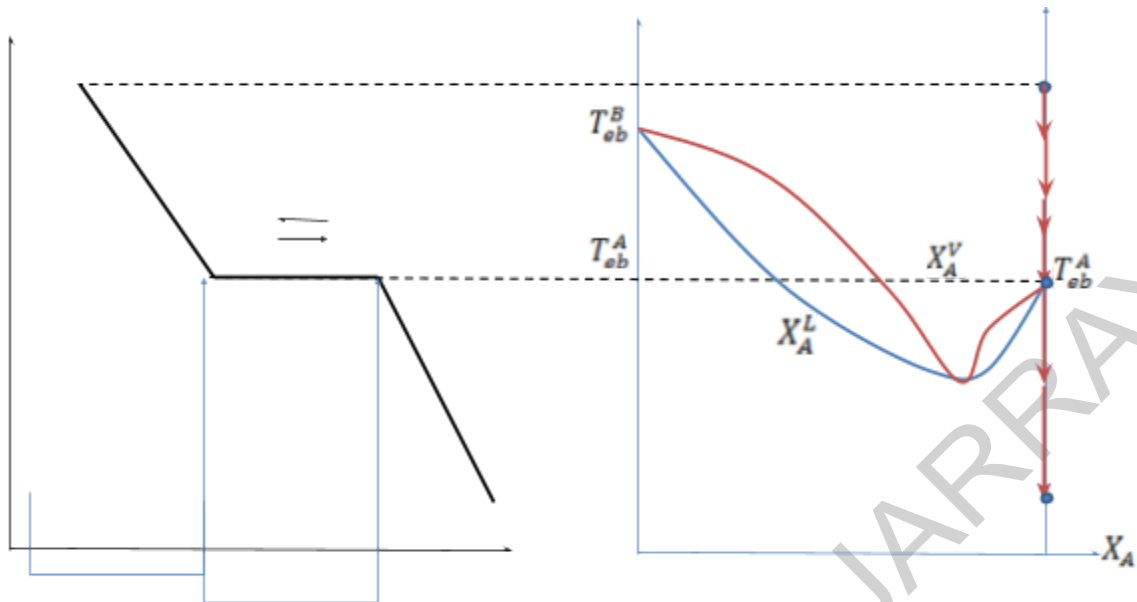
dont la composition est donnée par

Au point M_2 , le liquide est en équilibre avec la vapeur ($v = 1$) le système est totalement défini, la composition de la phase vapeur est donnée par X_A^{V2} alors que la composition de la phase liquide est donnée par l'abscisse de X_A^{L2} .

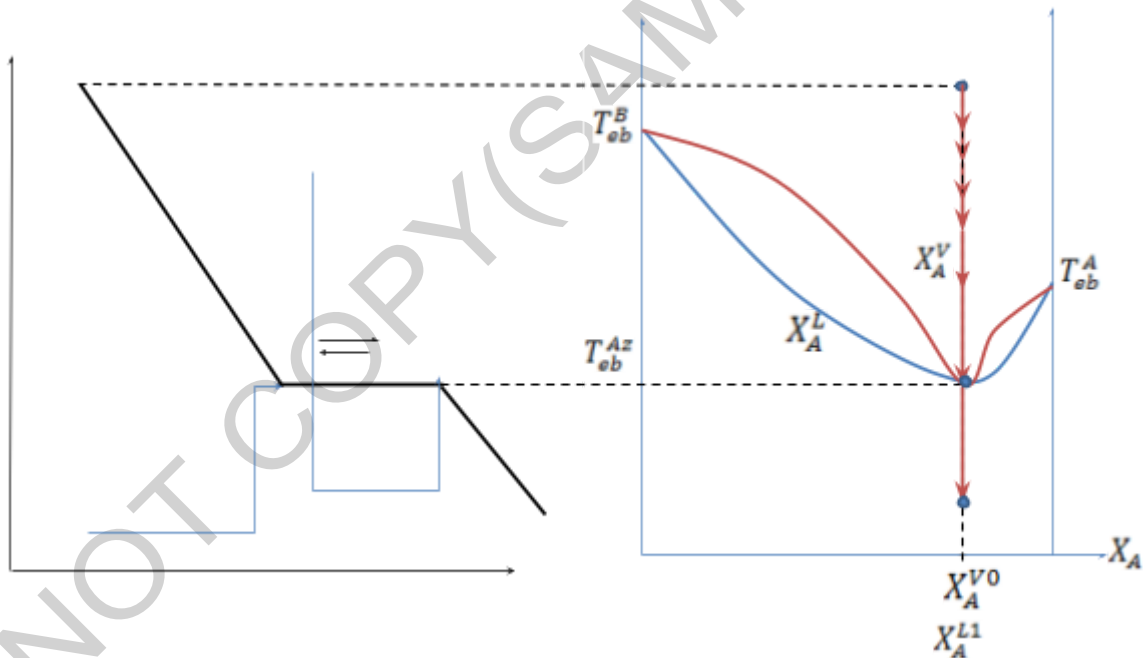
Au point M_3 la dernière bulle de vapeur disparaît.

Aux points M_4 tout le système est liquide, la variance = 2.

III-5-2 Cas du corps pur



III-5-3 Cas de l'azéotrope



Application directe du cours

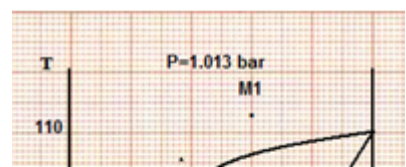
Application N°1



Sur la figure ci -contre est représenté le diagramme d'équilibre liquide - vapeur relatif au mélange de deux liquides A et B.

En utilisant ce diagramme, répondre aux questions suivantes :

LES DIAGRAMMES BINAIRES LIQUIDE-VAPEUR

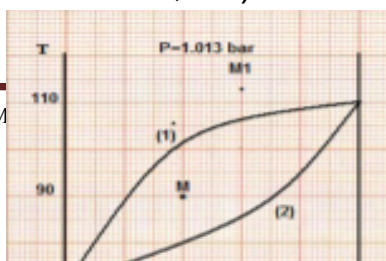


- 1°) Quelle est la température d'ébullition normale du liquide B pur ?
- 2°) Quel est le liquide le plus volatil ?
- 3°) Comment s'appellent les courbes (1) ou (2) ?
- 4°) les deux liquides A et B sont-ils miscibles en toutes proportions?
- 5°) A quelle température commence l'ébullition d'un mélange de fraction molaire $x_A = 0.2$, sous 1 atm ?
- 6°) Quelles sont, à 100°C et sous 1 atm, les compositions du liquide et de la vapeur en équilibre ?
- 7°) Indexer le diagramme.(sur le diagramme)
- 8°) A Quelle température se termine l'ébullition d'un liquide de fraction molaire $x_B = 0.30$ sous 1 atm ?
- 9°) A quelle température commence à se condenser une vapeur de fraction molaire $y_A = 0.6$ sous 1 atm ?
- 10°) A quelle température se termine la condensation d'une vapeur de fraction molaire $y_A = 0,6$ sous 1 atm ?
- 11°) Quelle est la composition de la première goutte de liquide (en équilibre avec la vapeur) formée lors de la condensation d'une vapeur de fraction molaire $y_A = 0.6$ sous 1 atm ?
- 12°) Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide (en équilibre avec la vapeur) restant lors de la vaporisation d'un mélange de composition $x_B = 0.20$ sous 1 atm ?
- 13°) Un mélange de fraction molaire $x_A = 0.40$ est porté à la température de 90°C, sous 1 atm . Sachant que ce mélange contient 100 moles de A, combien de moles de A sont transformées en vapeur à 90°C?
- 14°) Tracer la courbe d'analyse thermique au point M1
- 15°) Tracer la courbe d'analyse thermique du corps pur A



- 1°) $T_{eb}(B)=71^{\circ}C$. $T_{eb}(A)=110^{\circ}C$ 2°) B .
- 3°) Courbe d'ébullition: 2 ; Courbe de rosée : 1
- 4°) Oui ; 5°) $T=75^{\circ}C$. 6°) $X_A^V=0.36$, $X_A^L=0.87$

LES DIAGRAM



7°)

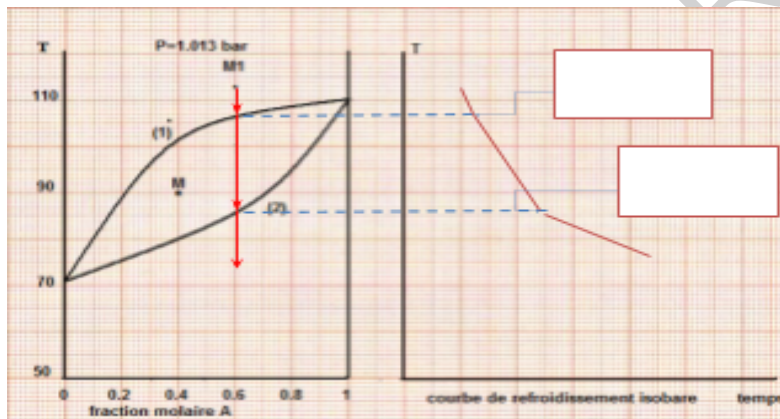
8°) $T=107.5^{\circ}\text{C}$; 9°) $T=106^{\circ}\text{C}$

10°) $T=86^{\circ}\text{C}$; 11°) $X_A^L = 0.94$; 12°) $X_A^L = 0.98$

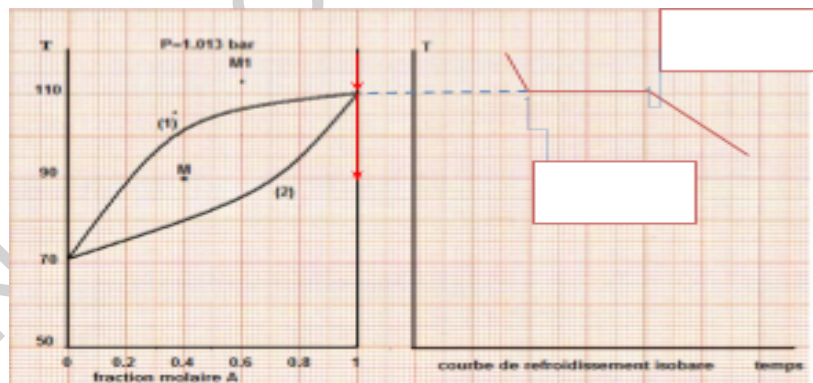
13°) $M_L \times n^L = M_V \times n^V$; $0.3 \times n^L = 0.2 \times n^V$; $0.4 = n_A/n^L + n^V$
 $n^L + n^V = 250$; d'où: $n^L = 100$ et $n^V = 150$

D'autre part: $X_A^V = n_A^V/n^V = 0.2$ D'où: $n_A^V = 30 \text{ mol}$

14°)



15°)



FIN