

# LC18 : Corps purs et mélanges binaires

Vincent Faragout et Tijani Id barkach

18 janvier 2015

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Généralités</b>	<b>3</b>
2.1	Description . . . . .	3
2.2	Variance . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Diagrammes binaires avec miscibilité totale à l'état liquide</b>	<b>4</b>
3.1	Cas d'un mélange idéal . . . . .	4
3.1.1	Courbes d'analyses thermiques et diagramme isobare . . . . .	4
3.1.2	Théorème des moments chimiques (ou des segments inverses) . . . . .	4
3.2	Cas d'une solution réelle . . . . .	5
3.2.1	Les différents types de diagramme . . . . .	5
3.2.2	Signification de l'azéotrope . . . . .	6
3.3	Application à la distillation . . . . .	6
3.4	Analogie avec l'équilibre liquide/solide . . . . .	8
<b>4</b>	<b>Diagrammes binaires avec miscibilité nulle à l'état liquide</b>	<b>8</b>
4.1	Étude du diagramme isobare : $P=\text{constante}$ . . . . .	8
4.1.1	Courbes d'analyse thermique et diagramme isobare . . . . .	8
4.1.2	Point hétéroazéotrope . . . . .	9
4.2	Application à l'hydrodistillation . . . . .	9
4.3	Analogie avec l'équilibre liquide/solide . . . . .	9
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>9</b>
<b>6</b>	<b>Questions et commentaires</b>	<b>10</b>

# 1 Introduction

Le chimiste peut être amené à séparer les constituants d'un mélange ou purifier le produit qu'il vient de synthétiser. Or parfois il est confronté à certains problèmes liés aux caractéristiques des corps purs comme la température d'ébullition.

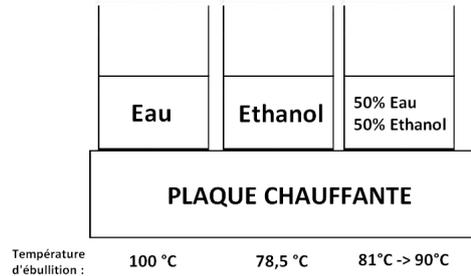


FIGURE 1: Expérience d'introduction

Le mélange n'a pas les mêmes propriétés que les corps purs. Ces mélanges vont être décrits par les diagrammes binaires.

## 2 Généralités

### 2.1 Description

Dans cette leçon on va s'intéresser à l'équilibre physique de deux constituants  $A_1$  et  $A_2$  formant un système fermé. Les deux constituants  $A_1$  et  $A_2$  sont répartis entre 1, 2 ou 3 phases. Ici on va principalement s'intéresser aux équilibres liquide-vapeur donc on aura 1 ou 2 phases liquides et/ou 1 phase vapeur notées en exposant l ou v.

On a un système fermé donc :

$$n = n_1 + n_2 = \text{constante}$$

De plus,  $n_1 = n_1^l + n_1^v$  et  $n_2 = n_2^l + n_2^v$  donc

$$n = n_1 + n_2 = n^l + n^v$$

On introduit les fractions molaires des deux constituants dans chacune des deux phases liquides ( $x_i^l$ ,  $i=1,2$ ) et vapeur ( $x_i^v$ ,  $i=1,2$ ) et fractions molaires totales ( $x_i$ ,  $i=1,2$ ). On introduit les fractions massiques ( $w_i^l, w_i^v, w_i$ ,  $i=1,2$ ). On travaillera dans cette leçon principalement avec les fractions molaires en sachant qu'on peut passer des fractions molaires aux fractions massiques.

### 2.2 Variance

La variance  $v$  d'un système en équilibre est donnée par :

$$v = (n-k-r) + 2 - \varphi$$

$$v = (n-R) + 2 - \varphi$$

avec  $n$  le nombre de constituants et  $R=k+r$ .  $k$  est le nombre de lois d'actions de masse correspondant aux  $k$  équilibres chimiques indépendants réalisés simultanément dans le milieu.  $r$  est le nombre de relations particulières à l'équilibre entre les paramètres intensifs des constituants d'une même phase, imposés par l'opérateur (souvent par le choix d'un mélange initial). 2 est le nombre de facteurs d'équilibre physique (Température et Pression en général).  $\varphi$  est le nombre de phases.

Dans notre cas  $n=2$  :  $A_1$  et  $A_2$ .  $R=0$  car il n'y a pas de réaction chimique, aucun équilibre chimique. Et on définit la variance réduite car l'étude se fait en maintenant soit  $T$  soit  $P$  constant donc :  $v = (n-R)+1-\varphi$ . D'où :

$$v = 3 - \varphi \quad (1)$$

### 3 Diagrammes binaires avec miscibilité totale à l'état liquide

#### 3.1 Cas d'un mélange idéal

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits, formant un mélange idéal et constituant une seule phase vapeur. Les liquides sont miscibles et sans interactions. Ils constituent une seule phase liquide.

##### 3.1.1 Courbes d'analyses thermiques et diagramme isobare

Cas où le constituant  $A_2$  est plus volatil que  $A_1$  :  $T_2^* < T_1^*$ .

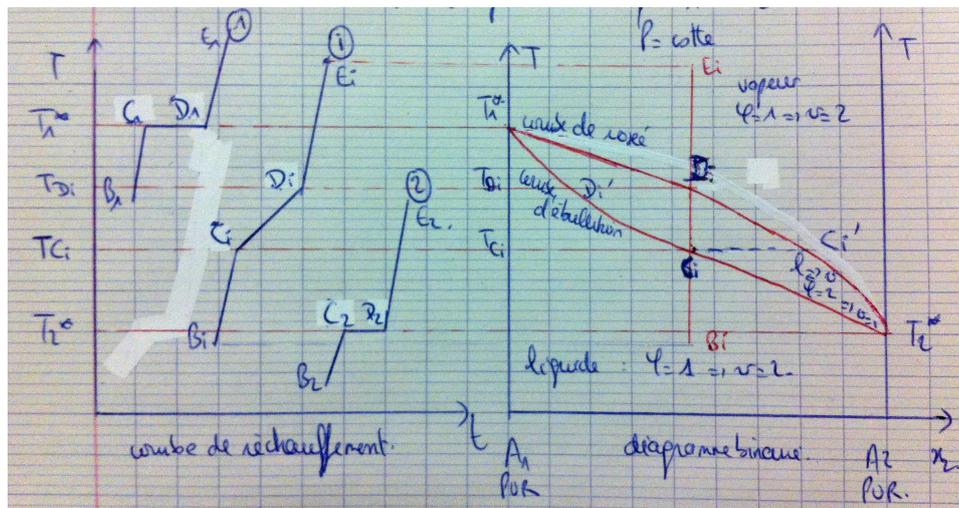


FIGURE 2: Courbes d'analyses thermiques et diagramme isobare. La courbe 1 correspond au réchauffement du corps pur  $A_1$ . La courbe 2 est l'analyse thermique du corps pur  $A_2$ . La courbe i représente le réchauffement du mélange binaire à la fraction molaire  $x_i$  en constituant  $A_2$ .

A pression constante un corps pur change d'état à température constante, c'est pourquoi on a un palier de changement d'état. Pour le mélange binaire  $B_i$  à la fraction  $x_i$  en  $A_2$  c'est différent. A partir du point  $B_i$ , on augmente  $T$ . Dans cet intervalle, on a uniquement une phase liquide : la variance vaut donc 2. En  $C_i$  apparaît la première bulle de vapeur dont la composition est donnée par  $C_i'$ .  $T_{C_i}$  est la température d'ébullition commençante. La variance passe de 2 à 1 car il y a équilibre liquide-vapeur. Quand on augmente encore la température, le liquide se vaporise, il y a de moins en moins de liquide et de plus en plus de vapeur. En  $D_i$ , il ne reste qu'une goutte de liquide dont la composition est donnée par  $D_i'$ .  $T_{D_i}$  est la température d'ébullition finissante. La variance passe de 1 à 2. Finalement quand on augmente encore la température il ne reste plus qu'une seule phase vapeur qui s'échauffe.

On voit donc que **contrairement à l'ébullition isobare d'un corps pur, l'ébullition isobare d'un mélange se fait à température variable**. On a pu voir cela dans la manipulation d'introduction. Par ailleurs, la courbe de rosée donne la composition de la phase vapeur et la courbe d'ébullition donne elle la composition de la phase liquide.

##### 3.1.2 Théorème des moments chimiques (ou des segments inverses)

Il donne les quantités de matière (ou de masse) de liquide et de vapeur en équilibre.

$$n^l \times \text{longueur du segment côté liquide} = n^v \times \text{longueur du segment côté vapeur}$$

$$n^l \cdot \overline{M_L M} = n^v \cdot \overline{M_L M_V} \quad (2)$$

Démonstration :

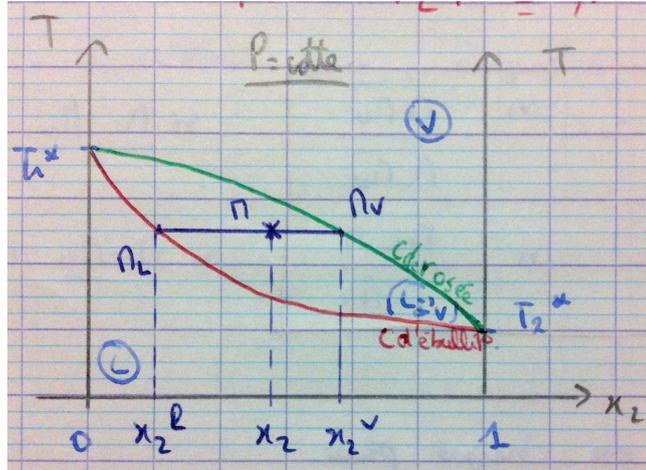


FIGURE 3: Diagramme binaire quelconque. M est un point représentatif d'un mélange binaire en équilibre liquide vapeur.

Quantité de matière de  $A_2$  dans le mélange = Quantité de matière de  $A_2$  dans la phase liquide + Quantité de matière de  $A_2$  dans la phase vapeur.

$$\begin{aligned} n_2 &= n_2^l + n_2^v \\ \Rightarrow x_2 n &= x_2^l n^l + x_2^v n^v \\ \Rightarrow x_2 (n^l + n^v) &= x_2^l n^l + x_2^v n^v \\ \Rightarrow n^l (x_2 - x_2^l) &= n^v (x_2^v - x_2) \\ \Rightarrow n^l \cdot \overline{M_L M} &= n^v \cdot \overline{M_L M_V} \end{aligned}$$

On a de même avec les masses :

$$m^l \cdot \overline{M_L M} = m^v \cdot \overline{M_L M_V}$$

## 3.2 Cas d'une solution réelle

### 3.2.1 Les différents types de diagramme

Expérimentalement on constate qu'on observe deux types de diagramme :

- Diagramme avec un seul fuseau : mélanges binaires très voisins de mélanges idéaux. Ils sont constitués de substances ayant des structures très voisines. Par exemple le toluène et le benzène ou l'eau et le méthanol.

- Diagramme avec deux fuseaux : Mélanges binaires dont les constituants ont des structures assez différentes. Par exemple l'éthanol et le cyclohexane. Dans ce cas les deux fuseaux présentent un extrémum commun (maximum ou minimum) pour les courbes d'ébullition et de rosée. Cet extrémum est appelé point (homo)azéotrope  $A_z$ .

### 3.2.2 Signification de l'azéotrope

Le mot "azéotrope" vient du grec et signifie bouillir sans changement d'état. Au point azéotrope, les phases liquides et vapeur ont la même composition. Et lors de l'ébullition isobare d'un mélange azéotrope, la température et la composition du système restent constantes.

**Il ne faut pas confondre un mélange azéotrope avec un corps pur.** Les coordonnées du point azéotrope dépendent de la pression alors qu'un corps pur reste un corps pur quelle que soit la pression.

Remarque : Le théorème des moments chimiques ne repose pas sur l'idéalité des solutions, il est donc encore valable avec des mélanges binaires réels.

### 3.3 Application à la distillation

Une distillation a pour but de séparer les deux constituants  $A_1$  et  $A_2$ . Il existe des distillations simples et des distillations fractionnées. La distillation fractionnée étant une succession de distillations élémentaires. La distillation simple ne peut pas séparer deux constituants d'un mélange.

Exemple de la distillation fractionnée du mélange éthanol-cyclohexane. Voici le transparent que l'on a affiché.

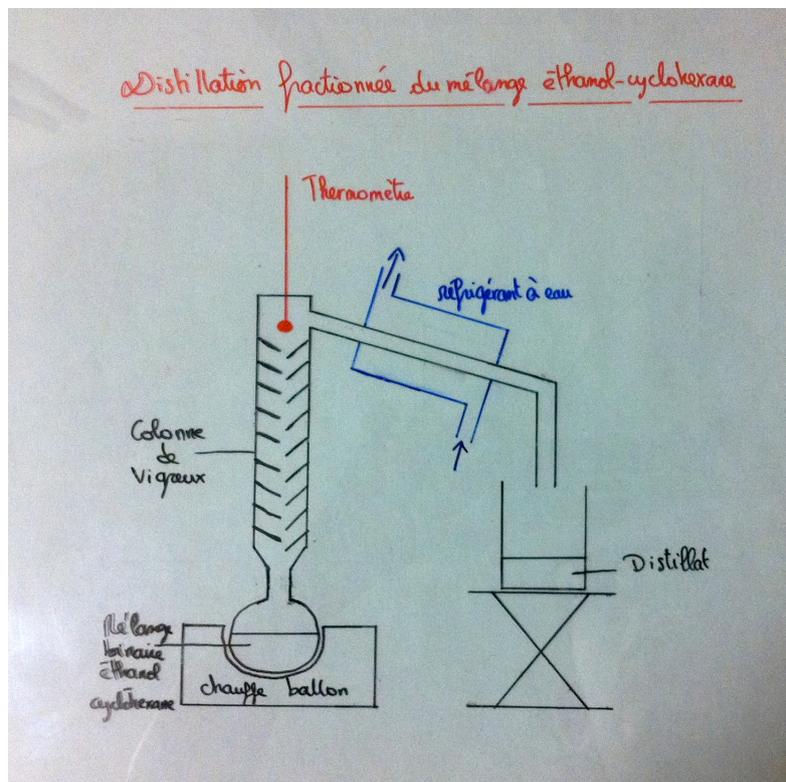


FIGURE 4: Transparent utilisé

$$M_{\text{éthanol}} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = M_2$$

$$M_{\text{cyclohexane}} = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = M_1$$

$$x_{2az} = 0.445 \implies 44.5\% \text{ en éthanol. Avec } T_{az} = 64.9^\circ.$$

On obtient donc le diagramme binaire suivant :

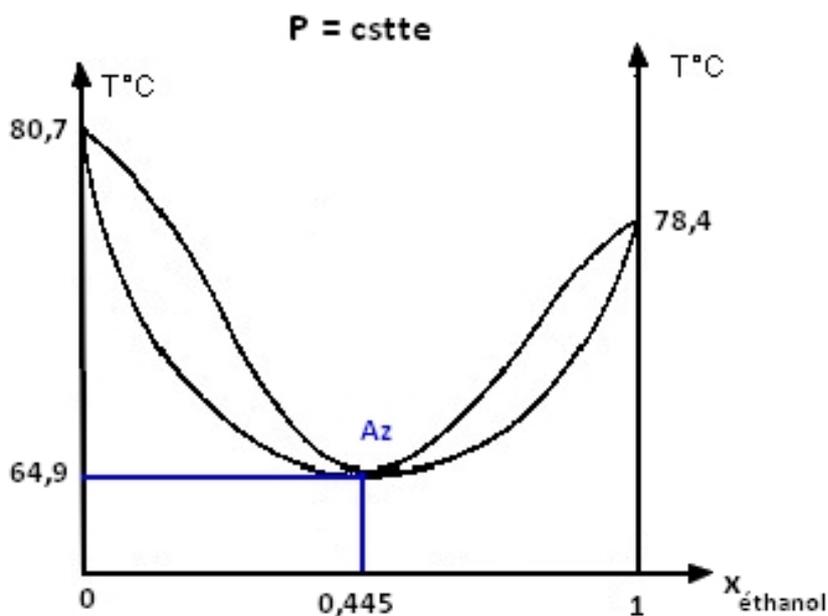


FIGURE 5: Diagramme binaire du mélange éthanol cyclohexane

Dans le ballon on mélange 5g d'éthanol et 60g de cyclohexane. On débute donc d'un fraction molaire de 0.132 et on réalise la manipulation.

**Principe de la distillation fractionnée :**

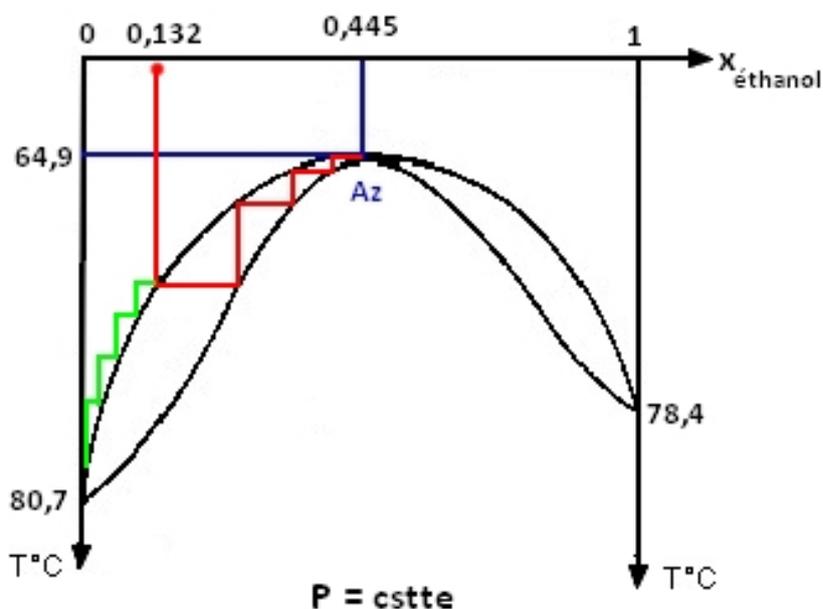


FIGURE 6: Principe de la distillation fractionnée

Lorsque la température augmente, en  $M_1$  la première bulle de vapeur apparaît. Au niveau du premier plateau, la vapeur se condense. On continue à chauffer : la quantité de vapeur augmente, s'élève dans la

colonne de Vigreux et se condense sur chaque plateau. On crée donc au sein de cette colonne un courant descendant de liquide et un courant ascendant de vapeur toujours en contact. La vapeur enrichit donc en éthanol et parallèlement le liquide s'appauvrit donc en éthanol. Dans le distillat on recueille le mélange azéotrope. En continuant à chauffer, tout l'éthanol présent dans le mélange s'évapore. A la température d'ébullition du cyclohexane, il reste uniquement ce composé dans le bouilleur. Pour identifier les différentes espèces que l'on a recueilli on utilise le réfractomètre.

### 3.4 Analogie avec l'équilibre liquide/solide

On peut aussi étudier les équilibres liquide/solide. On retrouve dans le cas de liquide miscible et de solide miscible les mêmes diagrammes binaires qu'avec les équilibres liquide/vapeur. C'est le cas lorsque les solides ont les mêmes structures cristallines et ont des propriétés voisines. On peut aussi faire l'analogie suivante.

Équilibre liquide/vapeur	Équilibre liquide/solide
vapeur	liquide
liquide	solide
courbe de rosée	liquidus
courbe d'ébullition	solidus
point azéotrope	point indifférent

TABLE 1: Analogie

## 4 Diagrammes binaires avec miscibilité nulle à l'état liquide

Lorsque les constituants  $A_1$  et  $A_2$  ont des structures très différentes, les liquides forment deux phases liquides distinctes : leur miscibilité est alors nulle.

### 4.1 Étude du diagramme isobare : $P = \text{constante}$

#### 4.1.1 Courbes d'analyse thermique et diagramme isobare

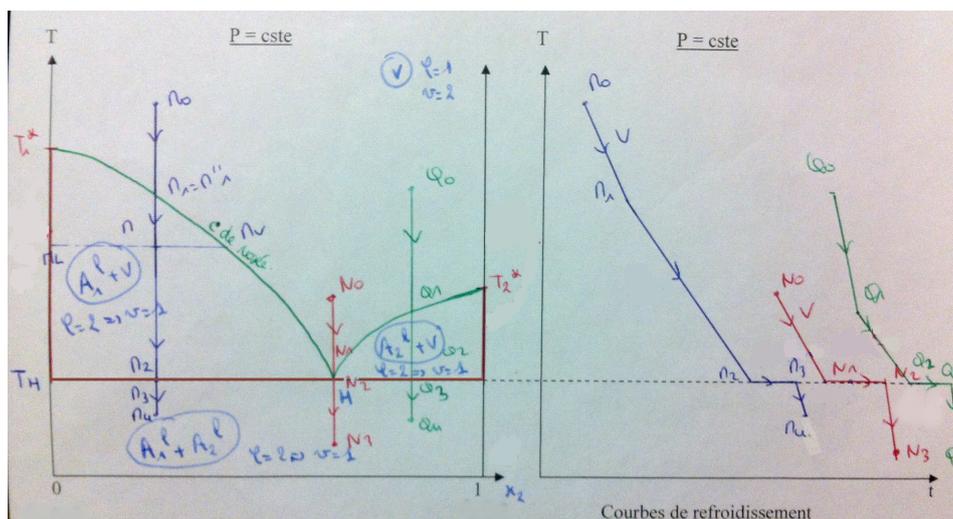


FIGURE 7: Diagramme isobare et courbes d'analyses thermiques.

On part de trois mélanges avec des compositions différentes et on refroidit la vapeur de ces mélanges. On part de la vapeur au point  $M_0$ . On refroidit. En  $M_1$  apparaît la première goutte de liquide  $A_1$ . Il y a rupture de pente car liquéfaction. Jusqu'au point  $M_2$ , le mélange s'enrichit en  $A_1^l$ . De  $M_2$  à  $M_3$ ,  $A_1$  et  $A_2$  se liquéfient simultanément à température constante. Après  $M_3$ , il n'y a plus de vapeur les

deux liquides se refroidissent. Pour une certaine composition en vapeur initiale le refroidissement de cette vapeur se passe différemment. De  $N_1$  à  $N_2$ , il y a liquéfaction simultanée des deux liquides à température constante. Puis les deux liquides sont refroidis.

Un mélange ayant cette composition est appelé mélange hétéroazéotropique. Pour le mélange vapeur initial  $Q_0$ , on a le même principe que le mélange initial  $M_0$ . On obtient donc le diagramme binaire ci dessus.

Les liquides ne sont pas miscibles : chaque liquide est seul et pur dans sa phase. Ce qui implique que la courbe d'ébullition est composé de 3 segments de droite (car  $(x_1^l=0 \text{ ou } 1)$  et  $(x_2^l=0 \text{ ou } 1)$  ). La courbe de rosée présente un point anguleux H qui l'hétéro azéotrope.

#### 4.1.2 Point hétéroazéotrope

Système ou il y a coexistence de trois phases : 2 phases liquides et une phase vapeur. La variance au point hétéroazéotrope est donc nulle ( $v_H=0$ ).  $x_H$  et  $T_H$  sont fixés par le choix de la pression.

Il existe une isotherme  $T_H$  définissant l'ensemble des systèmes triphasés du binaire ( frontière entre les phases liquides et vapeur, pour  $T < T_H$  il n'y a plus de vapeur).

Un mélange de deux liquides non miscibles entre en ébullition à quelque soit la composition du mélange initial. On a de plus  $T_H < T_1^*$  et  $T_H < T_2^*$  pour une pression P donnée.

### 4.2 Application à l'hydrodistillation

Une hydrodistillation est la distillation de deux liquides non miscibles, l'un étant l'eau et l'autre un composé organique. Par conséquent quelque soit la nature du liquide, le mélange bout à une température  $T_H$  inférieur aux températures d'ébullition des corps purs.

Si on veut par exemple extraire un composé organique  $A_2$  coexistant en solution avec de l'eau (composé  $A_1$ ), on chauffe le mélange. Il entre en ébullition à la température  $T_H$  et il se dégage de la vapeur composé d'eau et du composé  $A_2$  à la composition  $x_H$ . Après liquéfaction de cette vapeur on obtient deux liquides non miscibles. Par décantation on pourra séparer les deux composés. Ce type d'hydrodistillation est aussi appelé entrainement à la vapeur in situ.

Il existe aussi un entrainement à la vapeur ex-situ. Dans cette technique l'eau est chauffée dans une partie annexe et la vapeur d'eau dégagée va permettre de vaporiser le liquide organique et on récupère le même distillat que précédemment.

### 4.3 Analogie avec l'équilibre liquide/solide

Dans le cas où on a miscibilité total à l'état liquide et nulle à l'état solide, donc quand les deux solides n'ont pas la même structure cristalline on retombe sur le même type de diagrammes binaires. On peut faire l'analogie suivante :

Équilibre liquide/vapeur	Équilibre liquide/solide
vapeur	liquide
liquide	solide
courbe de rosée	liquidus
courbe d'ébullition	solidus
point hétéroazéotrope	point eutectique

TABLE 2: Analogie

## 5 Conclusion

En conclusion on peut retenir de cette leçon que les mélanges binaires ne sont pas des corps purs. On peut aussi retenir le théorème des moments chimiques et le principe de la distillation. Principe qui est d'ailleurs utilisé dans l'industrie par exemple pour obtenir de l'oxygène liquide ou de l'azote liquide. Ou encore dans le raffinage du pétrole.

## 6 Questions et commentaires

### Questions

1/ comment varie la température d'un liquide en présence d'impuretés ?

La température d'ébullition diminue.

2/ Retrouver théoriquement l'équation des courbes d'un diagramme isobare pour un mélange liquide vapeur ?

La démonstration est dans le H prépa p.218

3/ Donner la définition exacte de la variance.

voir 2.2 . La variance est le nombre de degrés de liberté lorsqu'aucune contrainte n'est imposée au système. C'est donc le nombre maximale de degré de liberté d'un système.

4/ Démontrer le théorème de Gibbs ?

La variance s'écrit :  $v = X - Y$  . C'est la différence entre le nombre X de variables intensives (P,T, $x_i$ ... ) a priori non indépendantes décrivant l'état d'équilibre d'un système physicochimique, et Y le nombre de relations indépendantes entre ces x variables.

Soit N le nombre de constituants physicochimiques : en attribuant à chaque constituant physicochimique un fraction molaire  $x_i$  ( $x_i=1$  pour un constituant seul dans sa phase), N est alors le nombre de fractions molaires. En considérant les deux variables intensives physiques pression totale P et température T. Ainsi  $X=N+2$ .

Soit r le nombre de relations de Gudberg et Waage indépendantes entre les variables intensives à l'équilibre. Pour chaque phase la somme des fractions molaires est égale à 1 : il en résulte  $\varphi$  relations si le système comporte  $\varphi$  phase. D'où  $Y = r + \varphi$ . Au finale on retombe sur le théorème de Gibbs.

$$v = (n-k-r)+2-\varphi \quad (2.2)$$

5) qu'est ce qu'un constituant physicochimique ? c'est une espèce donnée dans une phase donnée et, pour un solide ayant une structure cristallographique donnée, sur un site cristallographique donné. Exemple : Fe(l), Fe(s), ... .

6) Avec quelle condition expérimentale réalise-t-on une courbe d'analyse thermique ? A  $\Delta Q$  constant.

7) Expliquer les différences de pentes lors du refroidissement d'une vapeur, d'un liquide ou d'un solide ?

La vapeur se refroidit plus vite qu'un liquide. En effet les interactions entre molécules sont plus fortes dans un liquide. Liaisons hydrogènes, forces de Van der Waals, ... .

le liquide se refroidit plus lentement qu'un solide. On utilise un modèle de gaz d'électrons pour un solide. Par analogie avec un gaz il s'échauffe ou se refroidit plus vite qu'un liquide.

8) Quelle est le type d'interaction dans un mélange benzène toluène ?

Le benzène est une molécule apolaire. Interaction de van der Waals de type dipôles induits.

9) Quelle est la variance au niveau d'un azéotrope ?  $v=0$ .

### Commentaires

\* Pour la première manipulation, bien attacher la verrerie.

\* Pour la partie, faire plutôt une partie sur les mélanges binaires liquide solide/puis une analogie liquide/vapeur.

\* Une manipulation intéressante serait de construire une courbe d'analyse thermique avec quelques points.

\* Faire des transparents pour gagner du temps.

\* Bien maîtriser la notion de variance.

### Références

[1] H-prépa, Chimie 2<sup>e</sup> année PC – PC\*.

[2] Chimie organique expérimentale. Chavanne, Beaudouin,... Edition Modulo. p221.