

CHAPITRE II

LES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

T₁ : 1^{ère}

1 – CONVENTIONS ET PRINCIPES

Le principe de la distillation consiste à exploiter la différence de composition entre la phase vapeur (V) et la phase liquide (L) en équilibre. Il est donc nécessaire d'étudier ces équilibres avant d'aborder le calcul d'une colonne à distiller.

Nous nous limiterons au cas des mélanges à deux constituants : binaire A-B.

En distillation, on raisonne toujours par rapport au composé le plus volatil noté A.

Les paramètres à prendre en considération sont la pression, la température et la composition du mélange. Pour la composition on adopte généralement la fraction molaire notée x pour le liquide et y pour la vapeur

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad x_A + x_B = 1$$

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad y_A + y_B = 1$$

avec n_A : nombre de moles du constituant A
 n_B : nombre de moles du constituant B

2 – DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DE PHASE (P, T, COMPOSITION)

2.1. Diagramme isobare $P = \text{cte}$

Sur ce diagramme (figure 1) les phases liquide et vapeur en équilibre sont respectivement représentées par deux points distincts du système fermé (L + V) à $T = T_1$ (S,H) et à $T = T_2$ (R,Q). Pour une composition initiale d'un mélange liquide x_0 , l'augmentation de la température de T_1 à T_2 déplace le point S en R et le point H en Q : la composition globale n'a pas changée $P(x_0)$ mais les fractions molaires du constituant le plus volatil sont alors x_2 pour la phase liquide et y_2 pour la phase vapeur.

à $T < T_1$ à $T = T_1$ à $T = T_2$ à $T = T_3$ à $T > T_3$

Etude de

Si L :

V :

N :

Bilan su

CHAPITRE II

LES ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

1- CONVENTIONS ET PRINCIPES

Le principe de la distillation consiste à exploiter la différence de composition entre la phase vapeur (V) et la phase liquide (L) en équilibre. Il est donc nécessaire d'étudier ces équilibres avant d'aborder le calcul d'une colonne à distiller.

Nous nous limiterons au cas des mélanges à deux constituants : binaire A-B.

En distillation, on raisonne toujours par rapport au composé le plus volatil noté A.

Les paramètres à prendre en considération sont la pression, la température et la composition du mélange. Pour la composition on adopte généralement la fraction molaire notée x pour le liquide et y pour la vapeur

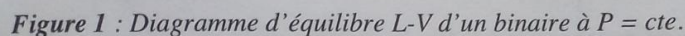
avec n_A : nombre de moles du constituant A

n_B : nombre de moles du constituant B

2-DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE DE PHASE (P.T. COMPOSITION)

2.1. Diagramme isobare $P = \text{cte}$

Sur ce diagramme (figure 1) les phases liquide et vapeur en équilibre sont respectivement représentées par deux points distincts du système fermé (L + V) à $T = T_1(S,H)$ et à $T = T_2(R,Q)$. Pour une composition initiale d'un mélange liquide X_0 , l'augmentation de la température de T_1 à T_2 déplace le point S en R et le point H en Q: la composition globale n'a pas changée $P(X_0)$ mais les fractions molaires du Constituant le plus volatil sont alors X_2 pour la phase liquide et y_2 pour la phase vapeur.



à $T = T_1$: 1^{ère} bulle de vapeur de composition y_1 en équilibre avec le liquide de composition x_0 . Les points P et R sont confondus en S qui est en équilibre avec H

à $T = T_3$: dernière goutte liquide de composition x_3 : les points P et Q sont confondus en U qui est en équilibre avec F

Etude du domaine biphasique

Si L : nombre de mole du mélange liquide,
 V : nombre de mole du mélange vapeur
 N : nombre de mole du mélange initial } Bilan global du système fermé, $N = L + V$

Bilan sur le composé le plus volatil à $T = T_2$

$$\frac{L}{V} = \frac{y_2 - x_0}{x_0 - x_2} = \frac{PQ}{PR} \quad (1)$$

Règle des segments inverses

T_A et T_B : températures d'ébullition des constituants purs

Figure 1 : Diagramme d'équilibre L-V d'un binaire à $P = \text{cte}$.

à $T < T_1$: le mélange est liquide (L), les points P, Q et R sont confondus en I

à $T = T_1$: 1ère bulle de vapeur de composition y_1 en équilibre avec le liquide de composition x_0 . Les points P et R sont confondus en S qui est en équilibre avec H

à $T = T_2$: équilibre entre la phase liquide (L) et la phase vapeur (V); les points P, Q et R sont distincts

à $T = T_3$: dernière goutte liquide de composition x_3 : les points P et Q sont confondus en U qui est en équilibre avec F

à $T > T_3$: le mélange est vapeur (V), les points P, Q et R sont confondus en J

Etude du domaine biphasique: Bilan global du système fermé, $N = L + V$

Si L: nombre de mole du mélange liquide

V: nombre de mole du mélange vapeur

N: nombre de mole du mélange initial

Bilan sur le composé le plus volatil à $T = T_2$

$$N x_0 = L x_2 + V y_2$$

$$L x_0 + V x_0 = L x_2 + V y_2$$

Règle des segments inverses

Cette règle des moments permet d'évaluer graphiquement la proportion molaire du constituant le plus volatil dans les phases liquide et vapeur pour un mélange de composition initiale x_0 selon la valeur $T_1 \leq T \leq T_3$.

2.2. Diagramme isotherme : $T = \text{cte}$

Si l'on fixe la température, on analyse alors la variation des pressions avec la composition, soit pour les pressions suivantes :

- P_A : pression partielle du constituant A qui traduit la pression du système si le constituant A était seul dans l'enceinte fermée
- P^{sat} : pression de vapeur saturante qui traduit la tendance des molécules à s'échapper de la phase liquide pure
- P : pression du mélange c'est-à-dire la pression de la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide

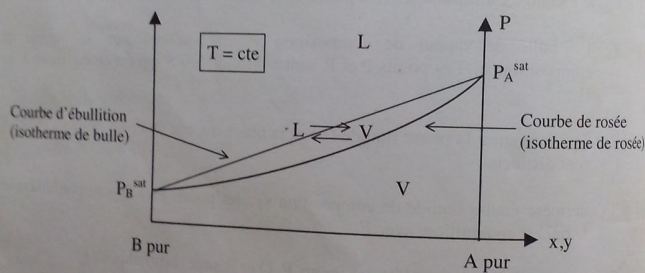


Figure 2 : Diagramme d'équilibre L-V d'un binaire à $T = \text{cte}$.

Lorsque le mélange est idéal il répond à la loi de Raoult ($P_A = y_A P = x_A P_A^{\text{sat}}$) et l'isotherme de bulle est alors une droite. Ceci traduit le fait qu'au sein du mélange A-B, les énergies d'interaction binaires entre les constituants de même nature E_{AA} , E_{BB} ou de nature différente E_{AB} sont égales : $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$. De sorte que la proportion respective des constituants n'intervient ni sur le volume occupé par le mélange ni sur la pression qui s'exerce sur ce milieu.

En fait le volume occupé par le mélange dépend de la taille des molécules A et B et de leur proportion respective. En revanche la distance entre les constituants identiques ou de nature différente est la même et n'est pas modifiée lorsque la proportion des constituants varie. Cela s'exprime par une relation de proportionnalité entre la pression partielle d'un constituant et sa pression de vapeur saturante ; le coefficient de proportionnalité est sa fraction molaire. La pression totale du mélange P_T varie alors linéairement avec la composition molaire. La pression totale du mélange P_T varie alors linéairement avec la composition molaire entre P_B^{sat} et P_A^{sat} . En résumé, dans le cas d'une solution

idéale, le diagramme est également symétrique par rapport à la ligne $P = P_A^{\text{sat}}$ nous allons le montrer.

2.3. Diagramme de

En distillation, on cherche à séparer les constituants d'un mélange par la composition de la phase vapeur que l'on obtient à l'équilibre avec la phase liquide.

Figure 3 : C

Cette règle des moments permet d'évaluer graphiquement la proportion molaire en constituant le plus volatil dans les phases liquide et vapeur pour un mélange de composition initiale x_0 selon la valeur T_1 , T , T_3

2.2. Diagramme isotherme : $T = \text{cte}$

si l'on fixe la température, on analyse alors la variation des pressions avec la composition, soit pour les pressions suivantes :

P_a : pression partielle du constituant A qui traduit la pression du système si le constituant

A était seul dans l'enceinte fermée

P_{sat} : pression de vapeur saturante qui traduit la tendance des molécules à s'échapper de la phase liquide pure

P : pression du mélange c'est-à-dire la pression de la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide

Figure 2: Diagramme d'équilibre L-V d'un binaire à $T = \text{cte}$.

Lorsque le mélange est idéal, il répond à la loi de Raoult ($P_A = Y_A P_{\text{sat}}$) et l'isotherme de bulle est alors une droite. Ceci traduit le fait qu'au sein du mélange A-B, les énergies d'interaction binaire entre les constituant de même nature E_{AA} , E_{BB} ou de nature différente E_{AB} sont égales : $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$. De sorte que la proportion respective des constituants n'intervient ni sur le volume occupé par le mélange ni sur la pression qui s'exerce sur ce milieu.

En fait, le volume occupé par le mélange dépend de la taille des molécules A et B et de leur proportion respective. En revanche la distance entre les constituants identiques ou de nature différente est la même et n'est pas modifiée lorsque la proportion des constituants varie. Cela s'exprime par une relation de proportionnalité entre la pression partielle d'un constituant et sa pression de vapeur saturante; le coefficient de proportionnalité est sa fraction molaire. La pression totale du mélange P_t varie alors linéairement avec la composition entre P_B et P_A . En résumé, dans le cas d'une solution

idéale, le diagramme isobare est alors un fuseau symétrique ; la courbe isotherme de rosée est également symétrique et la courbe d'équilibre $y = f(x)$ est alors une hyperbole comme nous allons le montrer par la suite.

2.3. Diagramme des titres molaires à $P = \text{cte}$: courbe de partage $y = f(x)$

En distillation on exploite les caractéristiques du domaine biphasique afin de séparer les constituants et l'on utilise une courbe qui rend compte de la variation de la composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide $y = f(x)$ que l'on obtient à partir du diagramme isobare (figure 3).

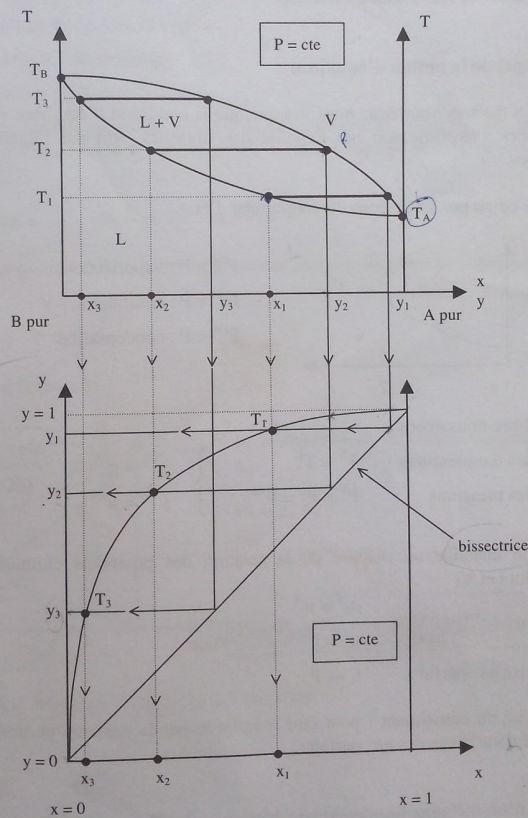


Figure 3 : Courbe de partage L-V d'un mélange binaire à pression constante.

idéale, le diagramme isobare est alors un fuseau symétrique ; la courbe isotherme de rosée est également symétrique et la courbe d'équilibre $y = f(x)$ est alors une hyperbole comme nous allons le montrer par la suite.

2.3. Diagramme des titres molaires à $P = \text{cte}$: courbe de partage $y = f(x)$

En distillation on exploite les caractéristiques du domaine biphasique afin de séparer les constituants et l'on utilise une courbe qui rend compte de la variation de la composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide $y = f(x)$ que l'on obtient à partir du diagramme isobare (figure 3).

Figure 3 : Courbe de partage L-V d'un mélange binaire à pression constante.

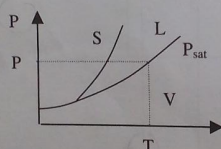
A partir des phases (L et V) à l'équilibre sur le diagramme binaire isobare on obtient les compositions des phases aux températures T_1 , T_2 et T_3 . La courbe de partage est construite à partir des compositions (x, y) par l'intersection des compositions à l'équilibre des phases liquides (verticales) et celles des compositions des phases vapeurs (horizontales) en s'appuyant sur la bissectrice du diagramme. Les points T_1 , T_2 et T_3 de la courbe $y = f(x)$ représentent donc les compositions des phases vapeur et liquides en équilibre à différentes températures $T_1 (x_1, y_1)$, $T_2 (x_2, y_2)$ et $T_3 (x_3, y_3)$. Il en est de même de tous les points de la courbe $y = f(x)$.

3 - EQUILIBRE DES PHASES

3.1. Rappel de la notion d'équilibre

La thermodynamique nous indique que la condition d'équilibre entre 2 phases à T et P fixées s'exprime soit par l'égalité des fugacités, soit par l'égalité des potentiels chimiques.

- Pour le corps pur on dispose du diagramme d'état



$P^{sat} > P$: vaporisation

$P^{sat} = P$: équilibre L - V

$P^{sat} < P$: condensation

A l'équilibre nous avons :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Egalité des températures} \\ \text{Egalité des pressions} \end{array} \right\} \begin{array}{l} T^V = T^L \\ P^V = P^L = P^{sat} \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} g^{VS} = g^{LS} \\ \mu^{VS} = \mu^{LS} \end{array} \right. \Rightarrow (dG)_{T,P} = 0$$

- Pour le mélange on dispose de la relation des potentiels chimiques pour chaque constituant i et $\forall i$

$$\mu_i^V = \mu_i^L$$

$$\text{ou } f_i^V = f_i^L$$

$$\text{\$ pour les gaz parfaits } f_i \rightarrow P_i$$

La fugacité du constituant i peut être remplacée par la pression partielle du constituant considéré dans le cas des gaz parfaits.

3.2. Cas d'un mélange binaire idéal : benzène-toluène
hexane-heptane
eau légère - eau lourde

A partir des phases (L et V) à l'équilibre sur le diagramme binaire isobare on obtient les compositions des phases aux températures T_1, T_2 et T_3 . La courbe de partage est construite à partir des compositions (x, y) par l'intersection des compositions à l'équilibre des phases liquides (verticales) et celles des compositions des phases vapeurs (horizontales) en s'appuyant sur la bissectrice du diagramme.

Les points T_1, T_2 et T_3 de la courbe $y = f(x)$ représentent donc les compositions des phases vapeur et liquides en équilibre à différentes températures T_i (X_1, Y_1), T_2 (X_2, Y_2) et T_3 (X_3, Y_3). Il en est de même de tous les points de la courbe $y = f(x)$.

3 - EQUILIBRE DES PHASES

3.1. Rappel de la notion d'équilibre

La thermodynamique nous indique que la condition d'équilibre entre 2 phases à T et P fixées s'exprime soit par l'égalité des fugacités, soit par l'égalité des potentiels chimiques.

. Pour le corps pur on dispose du diagramme d'état

$p_{\text{sat}} > P$: vaporisation

$p_{\text{sat}} = P$: équilibre L-V

$p_{\text{sat}} < P$: condensation

. Pour le mélange on dispose de la relation des potentiels chimiques constituant i et V_i

La fugacité du constituant i peut être remplacée par la pression partielle du constituant considéré dans le cas des gaz parfaits.

3.2. Cas d'un mélange binaire idéal : benzène-toluène/

hexane-heptane/ eau légère-eau lourde

3.2.1. Loi de Raoult

Les forces d'interaction sont identiques entre les molécules en présence $E_{AB} = E_{AA} = E_{BB}$

Un mélange binaire qui est idéal à T fixée suit la loi de Raoult dans le domaine de concentration considéré (équation 2).

$$P_A = y_A P_T = x_A P_A^{\text{sat}} \quad \text{à T fixée} \quad (2)$$

P_A : pression partielle du constituant A : pression du constituant A s'il occupait seul tout le volume du mélange

y_A : fraction molaire de A dans la vapeur

P_T : pression totale à T du mélange

x_A : fraction molaire de A dans le liquide

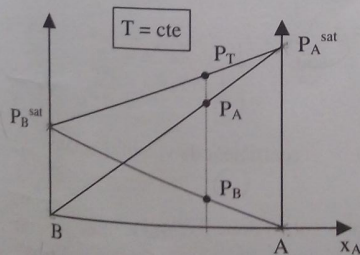
P_A^{sat} : pression de vapeur saturante de A à la température du mélange qui traduit la tendance des molécules à s'échapper de la phase liquide pure à la température considérée

De même pour B on a $P_B = y_B P_T = x_B P_B^{\text{sat}}$

Ainsi les pressions partielles des constituants varient linéairement avec la composition.

On a par ailleurs $\Sigma P_i = P_T$

Conclusions pour le liquide



La pression totale P_T varie linéairement avec x_A .

$$P_A = x_A P_A^{\text{sat}}$$

$$P_B = x_B P_B^{\text{sat}} = (1 - x_A) P_B^{\text{sat}}$$

$$P_T = P_A + P_B = x_A (P_A^{\text{sat}} - P_B^{\text{sat}}) + P_B^{\text{sat}} \quad (3)$$

$P_T = f(x_A)$: droite d'ébullition du mélange à T constant

3.2.1. Loi de Raoult

Les forces d'interaction sont identiques entre les molécules en présence $E_{AB} =$

$E_{AA} = E_{BB}$

Un mélange binaire qui est idéal à T fixée suit la loi de Raoult dans le domaine de concentration considéré (équation 2).

$P_A = y_A P_T = X_A P_{A \text{ sat}}$ à T fixée

(2)

P_A : pression partielle du constituant

A : pression du constituant A s'il occupait seul tout le volume du mélange

y_A : fraction molaire de A dans la vapeur

P_T : pression totale à T du mélange

X_A : fraction molaire de A dans le liquide

$P_{A \text{ sat}}$: pression de vapeur saturante de A à la température du mélange qui traduit la tendance des molécules à s'échapper de la phase liquide pure à la température considérée

De même pour B on a: $P_B = y_B P_T = X_B P_{B \text{ sat}}$

Ainsi les pressions partielles des constituants varient linéairement avec la composition.

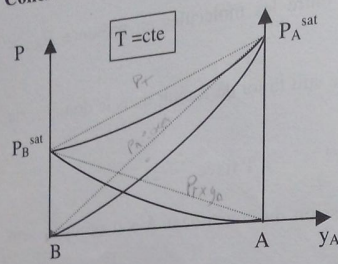
Conclusions pour le liquide

La pression totale P_t varie linéairement avec X_A .

$P_T = P_A + P_B = X_A (P_{A \text{ sat}} - P_{B \text{ sat}}) + P_{B \text{ sat}}$

$P_T = f(X_A)$: droite d'ébullition du mélange à T constant

Conclusions pour la vapeur



Le liquide est en équilibre avec la vapeur

$$P_A^{\text{sat}} x_A = P_T y_A = P_A$$

$$\text{Soit : } x_A = \frac{P y_A}{P_A^{\text{sat}}}$$

$$\text{Relation pour le liquide : } x_A = \frac{P_T - P_B^{\text{sat}}}{P_A^{\text{sat}} - P_B^{\text{sat}}}$$

On obtient pour la vapeur

$$P_T = \frac{P_A^{\text{sat}} P_B^{\text{sat}}}{y_A (P_B^{\text{sat}} - P_A^{\text{sat}}) + P_A^{\text{sat}}}$$

$$(4) \quad y_A \rightarrow 0 \Rightarrow P_T \rightarrow P_B^{\text{sat}}$$

$$y_A \rightarrow 1 \Rightarrow P \rightarrow P_A^{\text{sat}}$$

Cette relation de type hyperbole donne la variation de la pression totale dans la vapeur en fonction de y_A , $P_T = f(y_A)$, et les pressions de vapeur saturante des corps purs.

En pratique, le long d'une colonne à distiller, la température est variable car on travaille à P_T sensiblement constante. Néanmoins ces deux relations peuvent nous permettre de tirer d'autres informations utiles en distillation.

3.2.2. Coefficient de volatilité relative α_{AB}^0 des solutions liquides idéales

A partir des relations précédentes on peut écrire :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{P y_A}{P y_B} = \frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A^{\text{sat}} x_A}{P_B^{\text{sat}} x_B}$$

soit

$$\frac{y_A x_B}{y_B x_A} = \frac{P_A^{\text{sat}}}{P_B^{\text{sat}}}$$

On pose le rapport

$$\frac{P_A^{\text{sat}}}{P_B^{\text{sat}}} = \alpha_{AB}^0$$

$$(5) \quad \text{coefficient de volatilité relative}$$

α_{AB}^0 est toujours > 1 car A est le constituant le plus volatil donc $P_A^{\text{sat}} > P_B^{\text{sat}}$

$$\text{et } \alpha_{BA}^0 = \frac{P_B^{\text{sat}}}{P_A^{\text{sat}}} = \frac{1}{\alpha_{AB}^0}$$

Ainsi si les pressions de vapeur saturantes de chaque constituant pur P_A^{sat} et P_B^{sat} varient fortement avec la température, il n'en est pas de même de leur rapport α_{AB}^0 qui peut être considéré comme invariable dans le domaine compris de composition entre les points d'ébullition des produits purs T_A et T_B à la pression totale (P_T) constante.

Conclusions pour la vapeur

Cette relation de type hyperbole donne la variation de la pression totale dans la vapeur en fonction de y_A , $P_T = f(y_A)$, et les pressions de vapeur saturante des corps purs.

En pratique, le long d'une colonne à distiller, la température est variable car on travaille à P_T sensiblement constante. Néanmoins ces deux relations peuvent nous permettre de tirer d'autres informations utiles en distillation.

3.2.2. Coefficient de volatilité relative α_{AB} des solutions liquides idéales

A partir des relations précédentes on peut écrire :...

α_{AB} est toujours > 1 car A est le constituant le plus volatil donc $P_A^{\text{sat}} > P_B^{\text{sat}}$

Ainsi si les pressions de vapeur saturantes de chaque constituant pur P_A^{sat} et P_B^{sat} varient fortement avec la température, il n'en est pas de même de leur rapport α_{AB} qui peut être considéré comme invariable dans le domaine compris de composition entre les points d'ébullition des produits purs T_A et T_B à la pression totale (P_T) constante.

3.2.3. Constante de volatilité K_V - Coefficient de partage

On pose
$$\left. \begin{aligned} \frac{y_A}{x_A} &= \frac{P_A^{\text{sat}}}{P_T} = K_{VA} \\ \text{et} \quad \frac{y_B}{x_B} &= \frac{P_B^{\text{sat}}}{P_T} = K_{VB} \end{aligned} \right\} \alpha_{AB}^{\circ} = \frac{K_{VA}}{K_{VB}}$$

Les constantes K_V sont tabulées ou reportées sur des diagrammes $K_V = f(T)$ à $P = \text{cte}$. Cette grandeur est très utile dans les distillations de composants multiples.

3.2.4. Equation de la courbe $y = f(x)$

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_A}{P_B} &= \frac{P y_A}{P y_B} = \frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A^{\text{sat}} x_A}{P_B^{\text{sat}} x_B} \\ \frac{P_A^{\text{sat}}}{P_B^{\text{sat}}} &= \alpha_{AB}^{\circ} \\ x_A + x_B &= 1 \\ y_A + y_B &= 1 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{y_A}{1 - y_A} &= \alpha_{AB}^{\circ} \frac{x_A}{1 - x_A} \\ y &= \frac{\alpha_{AB}^{\circ} x_A}{(\alpha_{AB}^{\circ} - 1) x_A + 1} \quad (6) \end{aligned}$$

équation de la courbe d'équilibre pour un mélange idéal : hyperbole

On peut abandonner les indices en sachant que le constituant le plus volatil est A.

Tracé de la courbe $y = f(x)$ à $x = 0$ et $x = 1$ pour α constant $\forall (x, y)$

$$\frac{dx}{dy} = \frac{\alpha^{\circ}}{[(\alpha^{\circ} - 1)x + 1]^2} \quad \text{à } x = 0 \quad \frac{dy}{dx} = \alpha^{\circ} \quad y = \alpha^{\circ} x + K \quad y = 0 \Rightarrow K = 0$$

$$\Rightarrow y = \alpha^{\circ} x$$

$$\text{à } x = 1 \quad \frac{dx}{dy} = \frac{1}{\alpha^{\circ}} \quad y = \frac{1}{\alpha^{\circ}} x + K' \quad y = 1 \Rightarrow K' = \frac{\alpha^{\circ} - 1}{\alpha^{\circ}}$$

$$\Rightarrow y = \frac{1}{\alpha^{\circ}} x + \frac{\alpha^{\circ} - 1}{\alpha^{\circ}}$$

3.2.5. Conclusions

Les mélanges idéaux qui ont le même coefficient de volatilité conduisent à la même courbe d'équilibre.

3.2.3. Constante de volatilité K_v -Coefficient de partage

Les constantes K_v sont tabulées ou reportées sur des diagrammes $K_v = f(T)$ à $P = \text{cte.}$

Cette grandeur est très utile dans les distillations de composants multiples.

3.2.4. Equation de la courbe $y = f(x)$

équation de la courbe d'équilibre pour un mélange idéal : hyperbole

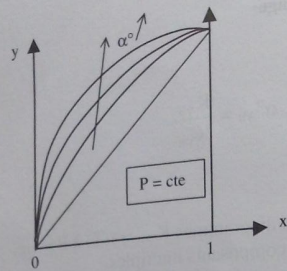
On peut abandonner les indices en sachant que le constituant le plus volatil est A.

Tracé de la courbe $y = f(x)$ à $x = 0$ et $x = 1$

pour a constant $V(x,y)$...

3.2.5. Conclusions

Les mélanges idéaux qui ont le même coefficient de volatilité conduisent à la même courbe d'équilibre.



Plus la courbe $y = f(x)$ s'éloigne de $y = x$ plus la distillation est facile car la différence de volatilité (P^{sat}) entre les constituants est grande

$$\Rightarrow \alpha^o \uparrow$$

3.3. Cas des mélanges binaires non idéaux $E_{AB} \neq E_{AA} \neq E_{BB}$

3.3.1. Coefficient de volatilité d'un mélange liquide non idéal : α_{AB}

L'écart à l'idéalité conduit à de nouvelles relations. Si on considère un gaz parfait donc idéal et un liquide non idéal, on a les relations :

$$P_A = y_A P_T = \gamma_A x_A P_A^{\text{sat}}$$

$$P_B = y_B P_T = \gamma_B x_B P_B^{\text{sat}}$$

$$\gamma \neq 1$$

γ mesure l'écart à l'idéalité

$$\gamma_i = \frac{a_i}{z_i}$$

γ_i : coefficient d'activité du constituant i
 z_i : fraction molaire du constituant liquide

a_i : activité du constituant

avec par définition $a_i = \frac{f_i}{f_i^*}$

f_i : fugacité du constituant i dans le mélange à T et P considérées

f_i^* : fugacité du constituant i pur à la même T et P que le mélange et dans le même état physique

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{\gamma_A P_A^{\text{sat}}}{\gamma_B P_B^{\text{sat}}} \cdot \frac{x_A}{x_B}$$

↓

$$\frac{y_A \cdot x_B}{y_B \cdot x_A} = \frac{\gamma_A P_A^{\text{sat}}}{\gamma_B P_B^{\text{sat}}}$$

par ailleurs

$$\frac{P_A^{\text{sat}}}{P_B^{\text{sat}}} = \alpha_{AB}^o$$

$$\alpha_{AB} = \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \cdot \alpha_{AB}^o \quad (7)$$

A étant le constituant le plus volatil

Plus la courbe $y = f(x)$ s'éloigne la distillation est facile car la différence de volatilité (P_{sat}) entre les constituants est grande...

3.3. Cas des mélanges binaires non idéaux EAB # EAA EBB

3.3.1. Coefficient de volatilité d'un mélange liquide non idéal : AAB

L'écart à l'idéalité conduit à de nouvelles relations. Si on considère un gaz parfait donc idéal et un liquide non idéal, on a les relations :

Y_i : coefficient d'activité du constituant i

Z_i ; fraction molaire du constituant liquide

a_i : activité du constituant

f_i : fugacité du constituant i dans le mélange à T et P considérées

f_i^* : fugacité du constituant i pur à la même T et P que le mélange et de physique

A étant le constituant le plus volatil

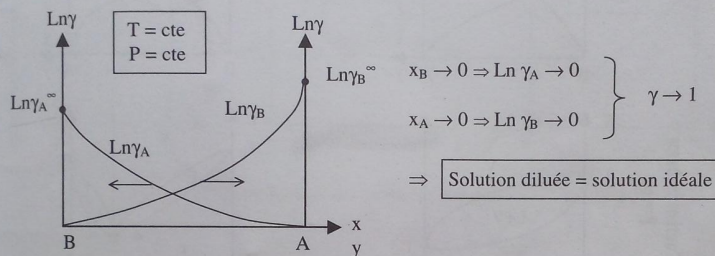
3.3.2. Equation donnant γ en fonction de la concentration

Les coefficients d'activité γ_A et γ_B varient avec la nature des composés A et B mais également avec la composition du mélange liquide.

A T et P fixés, la relation de Gibbs Duhem conduit à

$$d \ln \gamma_B = - \frac{x_A}{x_B} d \ln \gamma_A$$

On remarque donc que pour un binaire γ_A n'est pas indépendant de γ_B .



Les valeurs des γ sont toutes deux positives ou toutes deux négatives selon la nature des interactions (attractions ou répulsions) entre les molécules semblables et des molécules de nature différente.

3.3.3. Déviations à l'idéalité

Elles dépendent de la nature des constituants donc des énergies mises en jeu dans le mélange (E_{AB} , E_{AA} et E_{BB}) mais également des températures d'ébullition T_A et T_B des constituants purs.

- Pour les faibles déviations à l'idéalité (figure 4), elles sont positives ou négatives : la courbe d'équilibre est une hyperbole légèrement déformée.

- Pour les homoazéotrope (figures 4 et 5) on distingue deux cas :

- Cas général : il s'agit de mélanges homogènes pour lesquels, à une composition donnée H, le liquide et la vapeur en équilibre ont la même composition. Ces azéotropes apparaissent lorsque les températures d'ébullition des constituants purs sont proches.

- Cas des isomères optiques : les pressions de vapeur saturante des isomères optiques sont les mêmes $P_A^{\text{sat}} = P_B^{\text{sat}}$ de sorte que $\alpha^\circ = \frac{P_A^{\text{sat}}}{P_B^{\text{sat}}} = 1$

3.3.2. Équation donnant y en fonction de la concentration

Les coefficients d'activité Y_A et Y_B varient avec la nature des composés A et B mais également avec la composition du mélange liquide.

A T et P fixés, la relation de Gibbs Duhem conduit à...

On remarque donc que pour un binaire Y_A n'est pas indépendant de Y_B ...

Les valeurs des y sont toutes deux positives ou toutes deux négatives selon la nature des interactions (attractions ou répulsions) entre les molécules semblables et des molécules de nature différente.

3.3.3. Déviations à l'idéalité

Elles dépendent de la nature des constituants donc des énergies mises en jeu dans le mélange (EAB, EAA et EBB) mais également des températures d'ébullition T_A et T_B des constituants purs.

. Pour les faibles déviations à l'idéalité (figure 4), elles sont positives ou négatives : la courbe d'équilibre est une hyperbole légèrement déformée.

. *Pour les homoazéotrope (figures 4 et 5) on distingue deux cas :*

- Cas général : il s'agit de mélanges homogènes pour lesquels, à une composition donnée H, le liquide et la vapeur en équilibre ont la même composition. Ces azéotropes apparaissent lorsque les températures d'ébullition des constituants purs sont proches.

- Cas des isomères optiques : les pressions de vapeur saturante des isomères optiques sont les mêmes $P_A^{sat} = P_B^{sat}$ de sorte que $a_o = \dots$

Conséquences : Le mélange est idéal, la courbe d'équilibre répond à l'équation

$$y = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)x + 1} \text{ avec } \alpha = 1 \text{ de sorte que } y = x.$$

Le liquide et la vapeur en équilibre auront le même titre quelque soit la composition $\Rightarrow$ il n'est donc pas possible de séparer des isomères par distillation. Les diagrammes binaires des deux isomères A et B sont :

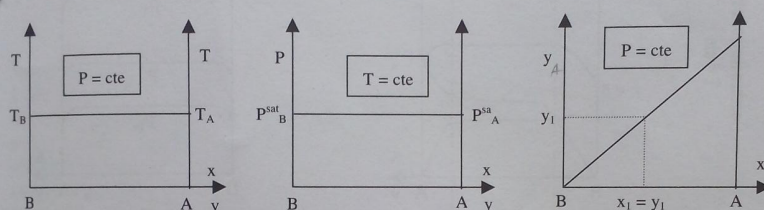


Figure 5 : Cas des isomères optiques.

• Hétéroazotropes (figure 6)

Lorsque l'écart à l'idéalité augmente, les deux constituants à des compositions données font apparaître un domaine de non miscibilité : c'est le cas lorsque l'un des constituants est fortement polaire. On a alors 3 phases en présence ($\phi = 3$), 2 constituants ($C = 2$), et en utilisant l'expression de la variance on obtient $V = C + 2 - \phi = 2 + 2 - 3 = 1$. Lorsque $V = 1$ cela signifie que si la composition est fixée tous les autres paramètres sont fixés.

On peut distinguer l'immiscibilité partielle : butanol ($T_A = 116^\circ$) ; eau ($T_B = 100^\circ$) et l'immiscibilité totale : eau ($T_A = 100^\circ$) benzène ($T_B = 80,1^\circ$) ; avec H ($T = 69^\circ\text{C}$).

Le point H donne la composition de la vapeur (y) quelque soit la composition des deux liquides, solution 1 et solution 2.

Conséquences : Le mélange est idéal, la courbe d'équilibre répond à l'équation...

Le liquide et la vapeur en équilibre auront le même titre quelque soit la composition il n'est donc pas possible de séparer des isomères par distillation. Les diagrammes binaires des deux isomères A et B sont :

$P = \text{cte}$

$T = \text{cte}$

$P = \text{cte}$

Figure 5 : Cas des isomères optiques.

• *Hétéroazotropes (figure 6)*

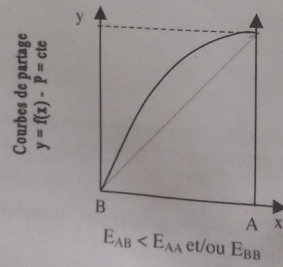
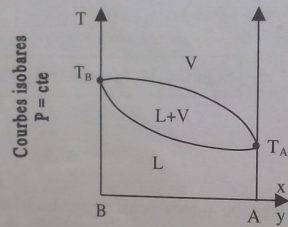
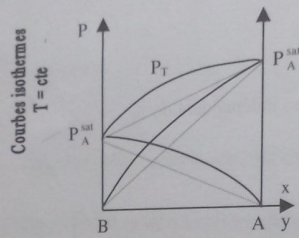
Lorsque l'écart à l'idéalité augmente, les deux constituants à des compositions données font apparaître un domaine de non miscibilité : c'est le cas lorsque l'un des constituants est fortement polaire. On a alors 3 phases en présence ($Q = 3$), 2 constituants ($C = 2$), et en utilisant l'expression de la variance on obtient $V = C + 2 - Q = 2 + 2 - 3 = 1$. Lorsque $V = 1$ cela signifie que si la composition est fixée tous les autres paramètres sont fixés.

On peut distinguer l'immiscibilité partielle : butanol ($T_a = 116^\circ$); eau ($T_B = 100^\circ$) et l'immiscibilité totale : eau ($T_A = 100^\circ$) benzène ($T_g = 80,1^\circ$); avec H ($T = 69^\circ\text{C}$).

Le point H donne la composition de la vapeur (y) quelque soit la composition des deux liquides, solution 1 et solution 2.

Faible déviation à l'idéalité
($T_A \neq T_B$)

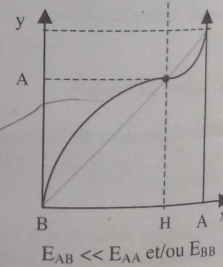
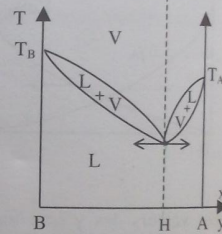
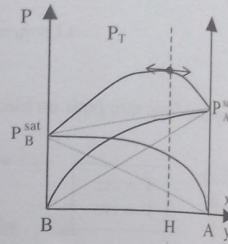
Déviation positive



Méthanol-eau
Acétone-benzène
Acétone-eau

Forte déviation à l'idéalité
Homoazéotropes ($T_A \approx T_B$)

Homoazéotrope positif



Ethanol-eau
Acétone-méthanol
Acétone-hexane

Figure 4 : Binaires à faible et forte déviation à l'idéalité : cas des homoazéotropes

Faible déviation à l'idéalité (TA ≠ TB)

EAB < EAA et/ou EBB Méthanol-eau Acétone-benzène Acétone-eau

Forte déviation à l'idéal Homoazeotropes (TA=TR)

EAB << EAA et/ou EBB Ethanol-eau Acétone-méthanol Acétone-hexane

Figure 4 : Binaires à faible et forte déviation à l'idéalité : cas des homozéotropes

Forte déviation à l'idéalité
Hétéroazéotropes ($T_A \approx T_B$)
cas des constituants polaires

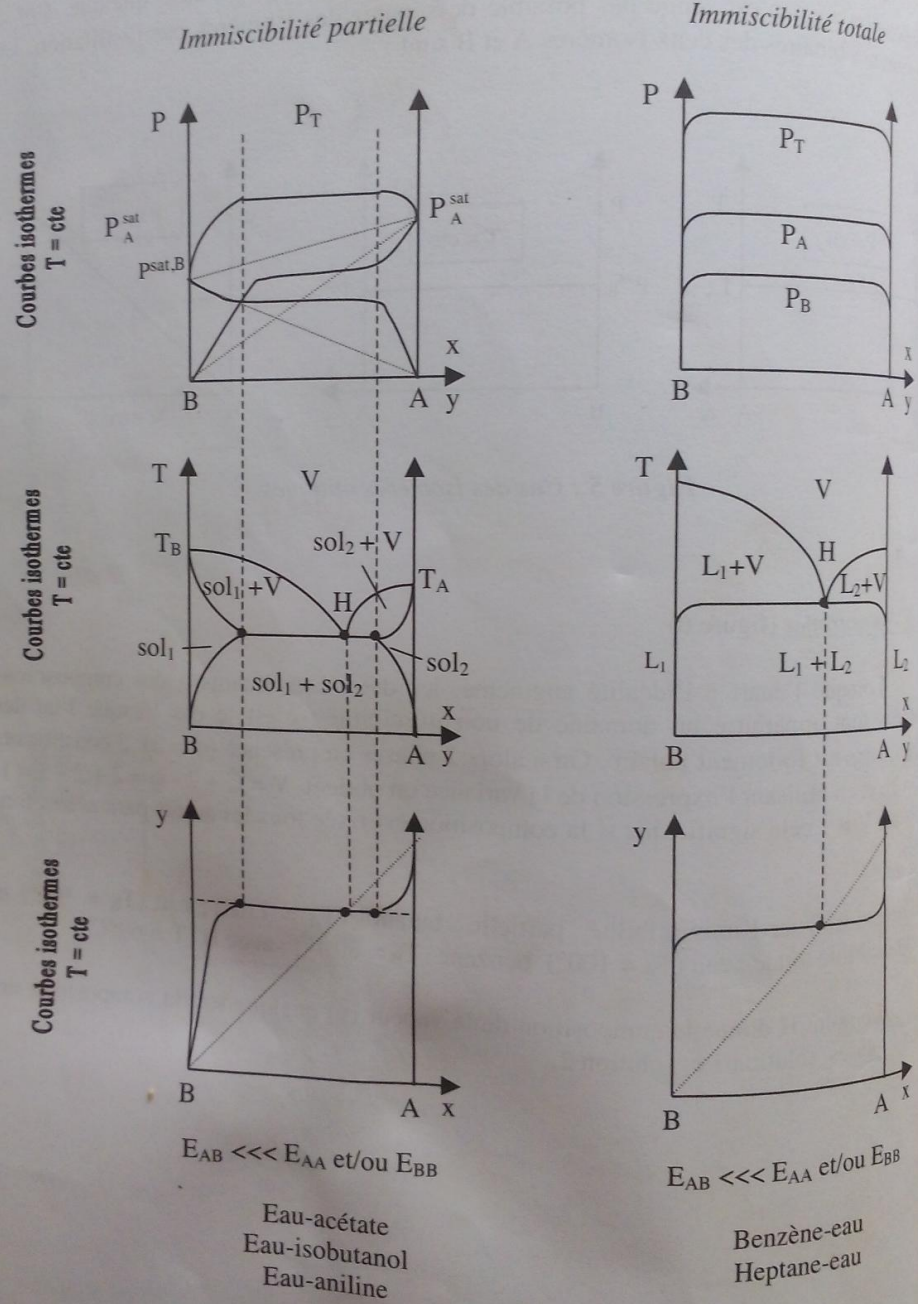


Figure 6 : Binaires à forte déviation à l'idéalité et immiscibles : cas des hétéroazéotropes

Forte déviation à l'idéalité Hétéroazéotropes ($T_A = T_B$) cas des constituants polaires

Immiscibilité totale/ EAB $\ll$ EAA et/ou EBB/ *Benzène-eau Heptane-eau*

Immiscibilité partielle/ EAB $\ll$ EAA et/ou EBB/ Eau-acétate Eau-isobutanol Eau-aniline

Figure 6 : Binaires à forte déviation à l'idéalité et immiscible: cas des hétéroazéotrope