

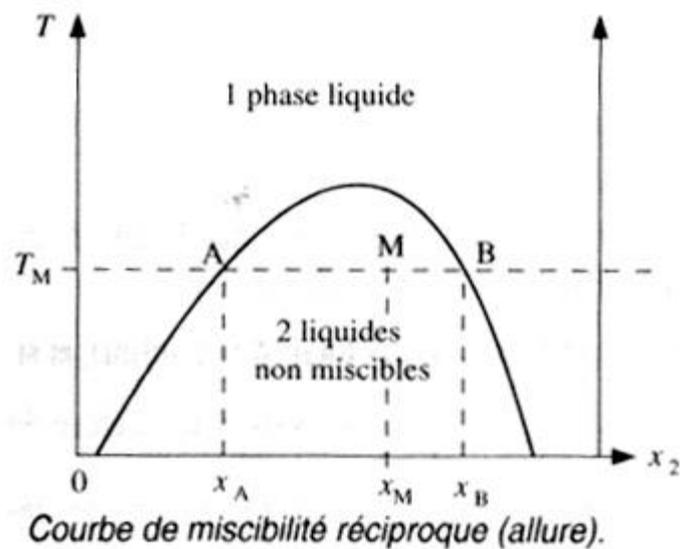
Chapitre III

Thermodynamique des équilibres liquide-liquide et liquide –solide

III.1 mélange binaire liquide-liquide

III.1.1 Diagramme binaire Liquide –Liquide

Pour les phases condensées seuls les diagrammes isobares ont un intérêt. La miscibilité des deux liquides dépend de T . La courbe qui donne la composition des deux phases liquides s'appelle la **courbe de démixtion**.

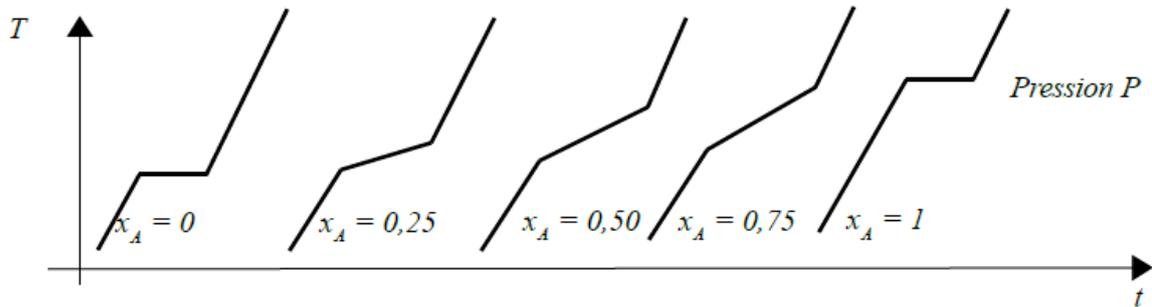


III.1.2 Diagramme binaire Liquide -Liquide interrompue par l'apparition de la phase gazeuse

La courbe de démixtion est interrompue par les courbes d'ébullition. Courbe de démixtion et d'ébullition montre la miscibilité partielle des deux liquides. Il y a aussi un hétéroazéotrope.

Au cours du changement d'état pour un mélange binaire, la composition de la phase vapeur et celle de la phase liquide ne dépendent que de T et P et sont indépendantes de la composition du mélange initial: $x_{A, V} = x_{A, V}(T, P)$ et $x_{A, L} = x_{A, L}(T, P)$

III.2 .3 Tracé du diagramme à partir des courbes d'analyse thermique



On a fait l'analyse thermique à P constante pour différents mélanges $A+B$

- On trace le diagramme isobare (courbes $T_e = T_e(P, x_A \text{ global})$ et $T_r = T_r(P, x_A \text{ global})$)
- Composition de la phase vapeur (fraction molaire) $x_{A, V}$ et celle de la phase liquide $x_{A, L}$ à la température T pour un mélange biphasé de composition globale x_A lues sur le diagramme.
- Équation de la courbe d'ébullition $T_e = T_e(P, x_{A, L})$
- Équation de la courbe de rosée $T_r = T_r(P, x_{A, V})$

III.2.4 .Règle des moments chimiques

Si la composition globale du mélange n'intervient pas dans la composition des phases, elle intervient dans leur importance respective.

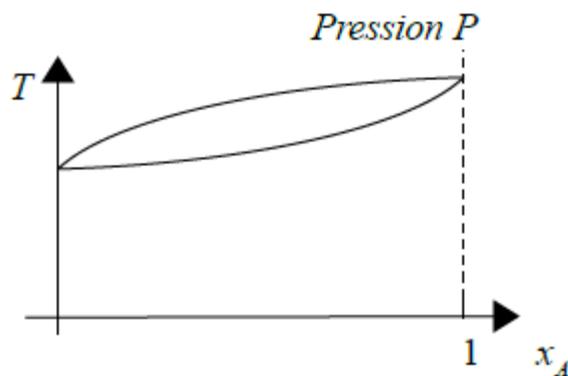
On suppose un mélange biphasé à la pression P et à la température T de composition globale x_A comportant n moles au total. On désigne par M le point (x_A, T) , par V le point

$(x_{A, V}(T, P), T)$, par L le point $(x_{A, L}(T, P), T)$. On désigne par n_L le nombre de

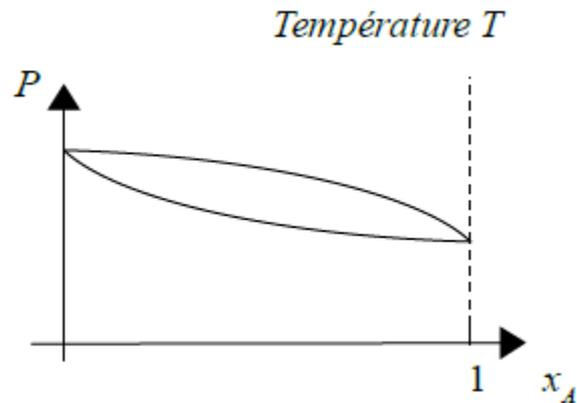
Mole liquide et par n_V le nombre de moles de vapeur. En écrivant le bilan molaire pour A on montre que $n_L V_M = n_V M_L$.

III.2 .5 Diagramme isotherme et diagramme isobare

Si le diagramme isobare de deux liquides a l'allure suivante:



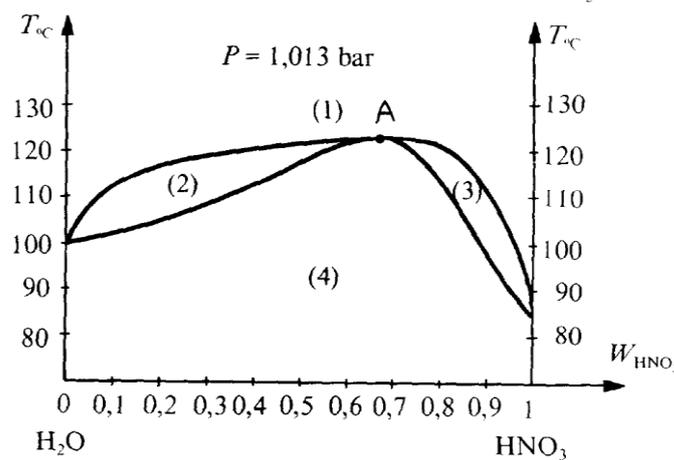
alors, le diagramme isotherme est le suivant:



cf: comparer la volatilité de A et de B

III.2 .5 Azéotrope

Diagramme binaire eau+acide nitrique



(Azéotrope à maximum de température)

Pour une certaine composition, le mélange semble se comporter comme un corps pur.

Étude de variance pour la composition de l'azéotrope. Relation supplémentaire rendant le variance nulle pendant le changement d'état.

Ce que l'on obtient aux deux extrémités de la colonne à distiller si on fait une distillation fractionnée. On ne peut séparer totalement eau et acide nitrique. Distillation fractionnée. Information très rapide sur le nombre de plateaux théoriques.

III.2 .6 Étude théorique d'un mélange binaire idéal

Principe des calculs théoriques pour un mélange binaire idéal en supposant que l'activité dans le mélange liquide est égale à la fraction molaire (cf: loi de Raoult -hors programme)

Lorsque les interactions moyennes à l'état liquide A-A , B-B , A-B sont de même importance, le mélange liquide est idéal. L'activité de A dans le liquide vaut $x_{A, L}$, l'activité de B dans le liquide est $x_{B, L}$.

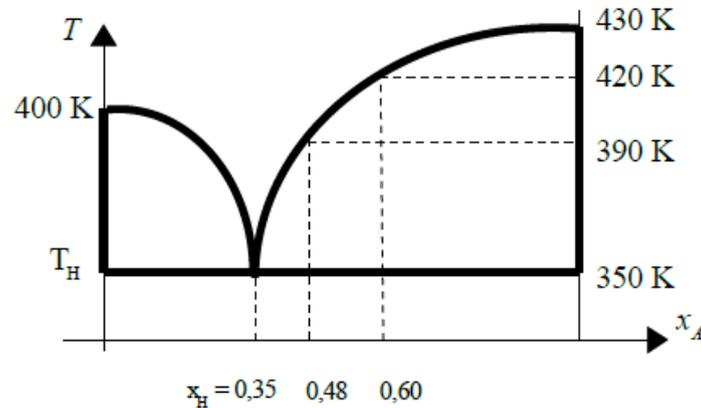
On se place à la température T et l'on considère l'équilibre $A^*(l)=A^*(g)$ et l'équilibre:
 $A_{\text{mélange}}(l)=A_{\text{mélange}}(g)$.

III.2 .7 Hétéroazéotrope

A

1 Diagramme

Diagramme isobare pour un mélange de deux liquides non miscibles



III.2 application à l'extraction liquide-liquide

Extraction liquide-liquide

Principe physico-chimique

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants par l'utilisation de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non-miscibles.

Généralement on met en contact intime la **solution d'alimentation**, contenant les constituants à séparer (**solutés**) avec un autre solvant appelé **solvant** qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme : **d'extrait**, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelé **raffinat**. En pratique l'utilisation d'un procédé liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- une mise en contact intime des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant ; à l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat , appelé **coefficient de distribution**, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.
- après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat)

Même si le principe de l'extraction liquide-liquide paraît simple, sa mise en place est assez complexe. Il faut successivement choisir le soluté, le système liquide-liquide, le procédé et enfin l'appareil qui donneront les meilleures performances.

Applications industrielles

L'essor industriel des procédés d'extraction liquide-liquide en chimie minérale a son origine dans les besoins de l'industrie nucléaire en sels de pureté exceptionnelle. Au cours de la période 1960-1970 on a assisté à l'application généralisée de cette technique à l'**hydrométallurgie**, favorisée par la mise au point d'un complexant spécifique du cuivre (chélate). Actuellement fonctionnent 200 unités industrielles hydrométallurgiques, assurant la récupération, la séparation et la purification de très nombreux métaux.

De plus l'extraction liquide-liquide est appliquée à la fabrication de l'acide phosphorique très pur, du brome, du nitrate de potassium, et des acides nitrofluorhydriques.

En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine).

III.3 mélange liquide-solide

III.3.1.Présentation des diagrammes binaires

III.3.1.1 Cadre de l'étude

On s'intéresse aux propriétés d'équilibre d'un système composé de deux constituants (métalliques) notés A et B.

On suppose que les constituants A et B :

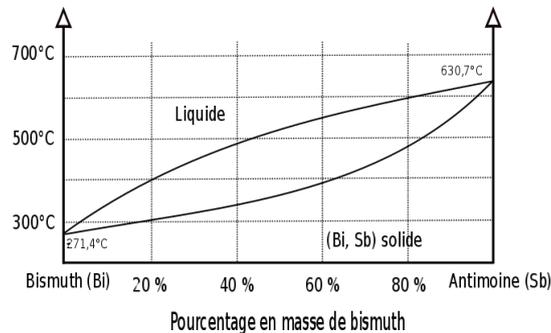
- ne réagissent pas chimiquement ;
- forment une seule phase à l'état liquide (miscibilité totale) ;
- sont répartis en une ou deux phases à l'état solide.

Le comportement du système dépend a priori des espèces en présence ainsi que des variables d'état température et pression.

Pour des phases condensées, l'influence de la pression est faible. On se limite pour la suite à des diagrammes isobares.

III.3.1.2 Diagramme binaire isobare

La figure ci-dessous présente le diagramme binaire isobare bismuth-antimoine.



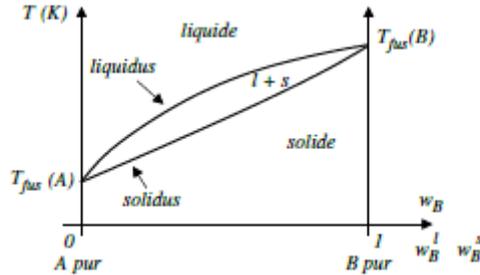
Un diagramme binaire isobare est une représentation graphique qui renseigne sur les phases présentes et leurs compositions en fonction de la température à pression fixée.

III.3.1.3 Description et notations

Le diagramme ci-dessous présente le cas d'un mélange idéal avec miscibilité totale à l'état solide.

Nous allons sur cet exemple donner les principales caractéristiques d'un diagramme binaire isobare.

La grandeur portée en ordonnée est la température.



***La grandeur portée en abscisse est la fraction massique du constituant B.

Cette abscisse a trois significations différentes selon les situations : w_B fraction massique de B dans la phase liquide, w_B^s fraction massique de B dans la phase solide, w_B fraction massique de B pour l'ensemble du système. $w_B = m_B / m_A + m_B$; $w_B^l = m_B^l / m_A + m_B^l$; $w_B^s = m_B^s / m_A + m_B^s$

Pour $w_B = 0$, on retrouve le cas de A pur et pour $w_B = 1$, B pur.

On peut également travailler avec les fractions molaires même si le programme suggère de privilégier les fractions massiques.

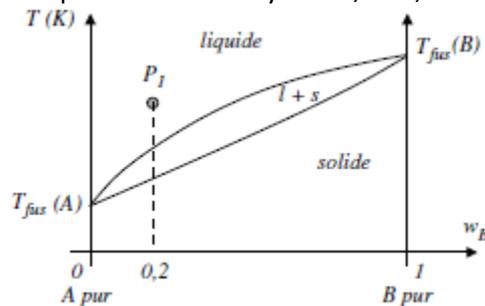
***Le diagramme est partitionné en trois domaines : la phase liquide seule, la phase solide seule (cette phase représente une structure cristalline avec une certaine proportion de A et de B), et un domaine pour lequel les deux phases coexistent.

***Le solidus correspond à l'apparition, lors du chauffage, de la première goutte de liquide, le liquidus à l'apparition, lors du refroidissement, du premier cristal de solide.

III.3.1.4 Composition des phases et théorème des moments chimiques

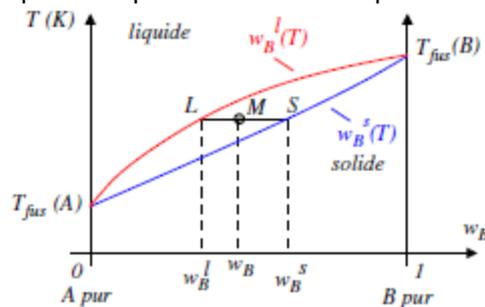
Système monophasé

Pour le point P1, le système est entièrement sous forme liquide. La projection de P1 sur l'axe des abscisses donne la fraction massique de B dans le système, ici 0,2.



Système diphasé

Un mélange où coexistent les phases liquide et solide est représenté par le point M :



La projection de M sur l'axe des abscisses donne la fraction massique de B dans le mélange : w_B .

**La projection du point S du solidus sur l'axe des abscisses donne la fraction massique de B dans la phase solide : w_B^s

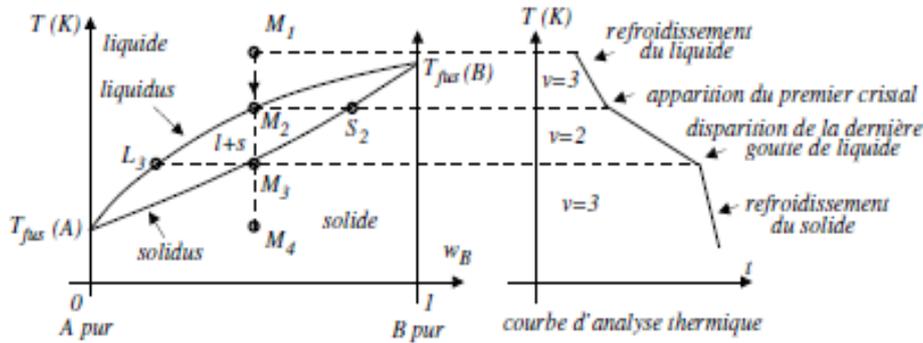
** La projection du point L du liquidus sur l'axe des abscisses donne la fraction massique de B dans la phase liquide : w_B^l

Théorème des moments : pour un système diphasé, m_l masse de la phase liquide et m_s masse de la phase solide vérifient l'égalité :
 $m_l \times ML = m_s \times MS$

III.3.2. Miscibilité totale à l'état solide

La miscibilité totale à l'état solide est assez rare, elle nécessite la proximité des deux éléments dans la classification périodique. On peut citer Ag=Au, Cu=Ni.

III.3.2.1 Diagramme à un seul fuseau



C'est en étudiant le refroidissement d'un mélange binaire que l'on peut accéder au diagramme binaire. Partant d'un mélange représenté par le point M1, on laisse le système se refroidir. Analysons la courbe donnant la température du mélange en fonction du temps.

****Refroidissement du liquide : M1M2.**

Ce système est décrit par 4 paramètres intensifs (P, T, w_A et w_B) liés par une relation $w_A + w_B = 1$, la variance vaut 3.

****Formation du solide : M2M3.**

Le point M2 marque l'apparition du premier cristal de solide. Entre M2 et M3 les deux phases coexistent.

Ce système est décrit par 6 paramètres intensifs (P, T, w_A , w_B , w_sA et w_sB) liés par quatre relations (somme des fractions massiques égale à 1 dans chaque phase, égalité des potentiels chimiques $\mu_A = \mu_sA$ et $\mu_B = \mu_sB$), la variance vaut 2.

Fixer la pression (le diagramme est isobare) ne suffit pas à spécifier l'équilibre et à imposer la température ; contrairement à un corps pur, la courbe de changement d'état n'est pas marqué par un palier.

La pente diminue en valeur absolue car la solidification est un processus exothermique qui libère de l'énergie et ralentit le refroidissement.

La composition du premier grain de cristal est donnée par l'abscisse du point S2.

Le premier cristal est plus riche en B que le mélange initial. B pur ayant une température de fusion plus élevée que A, il cristallise préférentiellement à A lors du refroidissement ce qui explique la richesse en B du premier grain de solide.

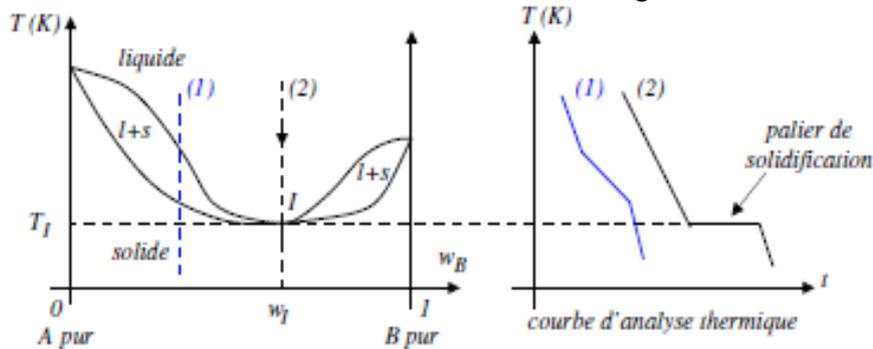
La composition de la dernière goutte de liquide est donnée par l'abscisse du point en B au cours du refroidissement.

****Refroidissement du solide : M3M4.**

On atteint le solidus, le liquide disparaît, la composition du solide est alors nécessairement identique à celle du liquide en M1.

III.3.2.2 Diagramme à deux fuseaux, point indifférent

Lorsque deux métaux forment un mélange non idéal en phase solide, le diagramme présente deux fuseaux et possède un extremum au point indifférent I. En ce point les phases liquide et solide coexistent avec la même composition. C’est le cas, par exemple, du diagramme Au/Cu. Ces diagrammes se lisent et s’utilisent exactement comme les diagrammes à un seul fuseau.

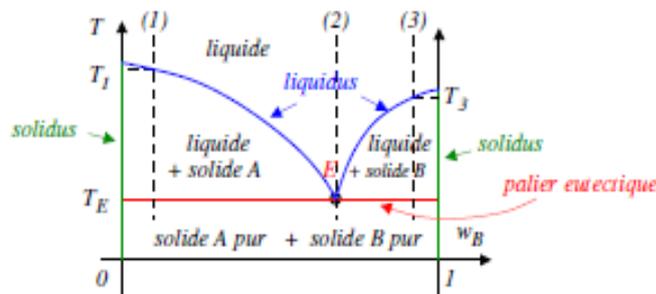


Un mélange indifférent (composition du point indifférent) se comporte comme un corps pur.

III.3.3 Miscibilité nulle à l’état solide

La non miscibilité à l’état solide est une situation très courante. Dans ces systèmes, la coexistence des trois phases (deux solides non miscibles et la phase liquide) se traduit par l’existence d’un point caractéristique appelé eutectique « qui fond bien ».

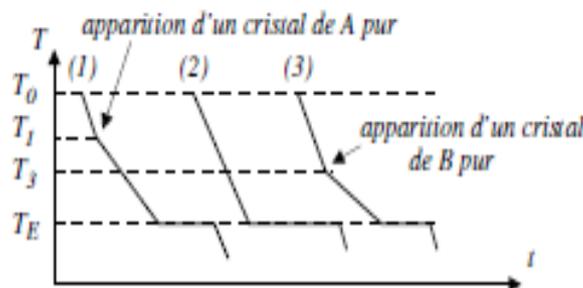
III.3.3.1 Diagramme binaire



Lorsque les trois phases sont présentes, les paramètres intensifs décrivant le système sont au nombre de 4 (pression, température et fractions massiques de la phase liquide) ; les relations liant ces paramètres sont au nombre de 3 : somme des fractions massiques égale à 1 dans la phase liquide, $\mu_A = \mu_{lA}$ et $\mu_B = \mu_{lB}$. La variance est donc égale à 1.

Le diagramme étant isobare, la pression est fixée. On ne peut plus choisir d’autres paramètres intensifs, température et fractions massiques sont imposées à celles du point eutectique E.

Analyse thermique



***Expérience 1 : lorsque la température atteint T₁, il y a apparition de cristaux purs de A. Le système entre dans le domaine biphasique (A solide pur et liquide).

Comme seul A cristallise, le liquide s’enrichit en B, le point représentatif de la phase liquide parcourt le liquidus.

Quand la température atteint T_E, la composition du liquide est celle de l’eutectique, le solide B apparaît. On observe la cristallisation simultanée des solides A pur et B pur. Pendant tout le processus, la température est bloquée à T_E.

***Expérience 2 : le liquide possède la composition de l'eutectique, il se refroidit jusqu'au point eutectique. Les deux solides cristallisent à la composition de l'eutectique.

On observe un palier de température.

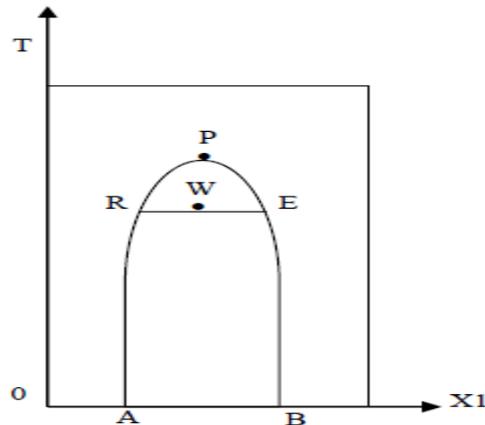
Une fois la cristallisation terminée, on observe le simple refroidissement des solides.

On note que, quelle que soit la composition initiale, il y a toujours un palier horizontal pour la courbe de refroidissement. Ceci différencie le diagramme à eutectique (miscibilité nulle à l'état solide) du diagramme à point indifférent (miscibilité totale à l'état solide, mélange non idéal).

Bien que le solide eutectique soit un système de deux phases pures, il cristallise selon un mélange homogène de microcristaux. Les deux phases peuvent être distinguées par microscopie.

III.4 diagrammes des activités et des solubilités

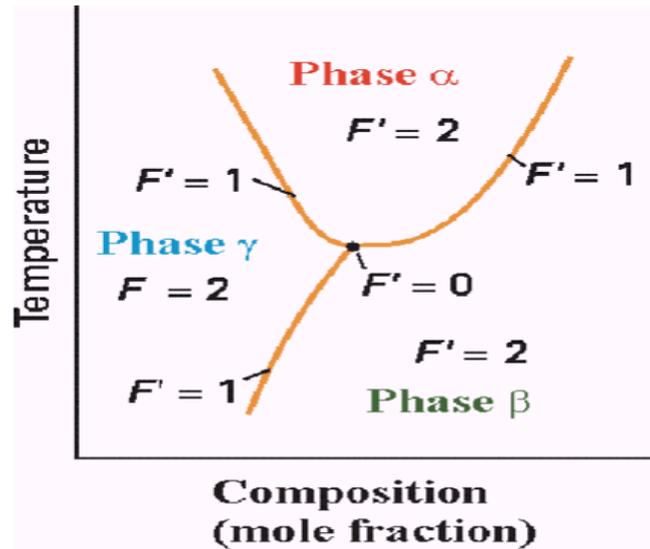
a/Pour l'équilibre binaire liquide-liquide



Pour le cas de la figure, le domaine d'immiscibilité est borné par une température maximale qu'on appelle température critique de la solution. La courbe [ARP] représente la solubilité de constituant (1) dans le constituant (2) en fonction de la température, et la courbe [PEB] représente la solubilité de constituant (2) dans le constituant (1), la surface comprise entre ces deux courbes indique la région où deux phases peuvent coexister en même temps et en dehors de cette région, on a miscibilité totale donc une seule phase.

b/Pour l'équilibre binaire liquide-solide

En effet La solubilité ne dépend pas seulement du coefficient d'activité du soluté (qui est une fonction des forces intermoléculaires entre soluté et solvant) mais également sur la fugacité de l'état standard auquel ce coefficient d'activité se réfère et sur la fugacité du solide pur. Le soluté peut être indiqué par l'indice 2. Considérons la dissolution partielle d'un soluté solide dans un solvant liquide.



Extrapolation de la pression de vapeur du liquide à partir du diagramme d'un constituant pur

c/Solubilité idéale

Le coefficient d'activité est égal à l'unité

d/Solubilité non-idéale

Le coefficient d'activité du soluté n'est pas égal à l'unité; dans les solutions non polaires, où seulement les forces de dispersion sont importantes.

III.5 application aux mélanges ternaires

III.5.1 Représentation des équilibres d'un mélange ternaire

La représentation dans le diagramme triangulaire équilatéral permet, en plaçant un point M, de trouver les compositions (en général le titre massique) de chacun des constituants du mélange ternaire.

Pour cela, il suffit de tracer à partir du point M des segments de droites parallèles aux bases et opposés aux sommets, et de lire les titres sur les axes formés par les bases.

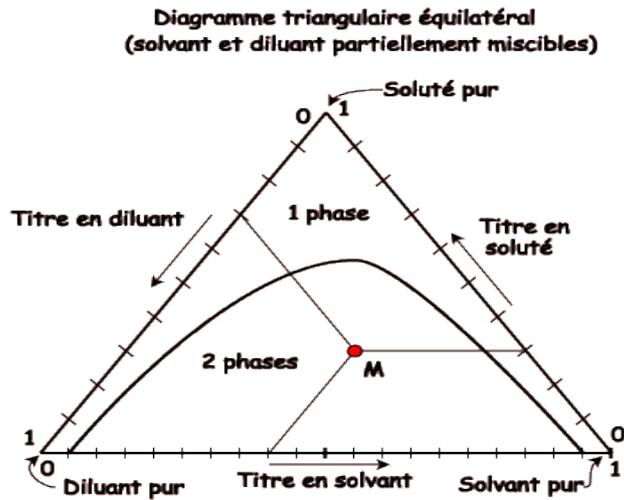
Chaque sommet représente un constituant pur du ternaire. Le sommet inférieur droit représente le solvant, le sommet supérieur représente le soluté. Le dernier sommet (inférieur gauche) représente évidemment le diluant.

Exemple de lecture pour le point M représenté:

- titre en solvant 40% (base inférieure)
- titre en soluté 30% (base côté droit)
- titre en diluant 30% (base côté gauche)

Rq: le titre en diluant est également le complémentaire à 100% des titres en solvant et soluté.

Sur ce diagramme, la courbe tracée à l'intérieur du triangle représente la limite de miscibilité des deux phases liquides. En dessous de la courbe, le mélange représenté par le point M est hétérogène et décante en deux phases liquides. Au dessus de la courbe, le mélange représenté par le point M serait homogène (le soluté solubilise ensemble solvant et diluant, normalement non totalement miscibles entre eux).



Pour représenter les équilibres du soluté dans chaque phase liquide, il convient de tracer dans la zone de non-miscibilité des droites nommées connodales, dont les extrémités représentent chacune des phases (points R et E, pour raffinat et extrait).

Ainsi, le mélange non homogène représenté par M décante en deux phases liquides homogènes, l'une représentée par le point R, riche en diluant et nommée raffinat, l'autre représentée par le point E, riche en solvant et nommée extrait.

Ces diagrammes sont établis expérimentalement pour un ternaire donné. On peut par exemple, en partant d'un mélange diluant+soluté de composition connue, rajouter du solvant jusqu'à apparition du point de trouble, ce qui donne un des points de la connodale.

Les points de la courbe de miscibilité situés sur la base inférieure du triangle donnent les miscibilités réciproques du solvant et du diluant (ici 5% de solvant dans le diluant et 5% de diluant dans le solvant). En cas d'immiscibilité totale, la courbe de miscibilité part des sommets inférieurs du triangle.

Rq: la représentation des mélanges ternaires dans le diagramme triangulaire équilatéral n'est pas au programme des BTS Chimie. On utilise alors la représentation dans le diagramme triangulaire rectangle, très similaire (voir ci-dessous).

