

Chapitre VII: PROPRIETES COLLIGATIVES

(Application aux solutions diluées idéales)

A.BOUHAOUSS: FS-UM5R

INTRODUCTION:

Si on a une solution de **soluté B** dans le **solvant S**, il faut ajouter au potentiel chimique $\mu_{S,liq}^*$ du **solvant A pur**, la quantité: $RT \text{ Log } x_{S,liq} = RT \text{ Log } (1 - x_{B,liq})$.

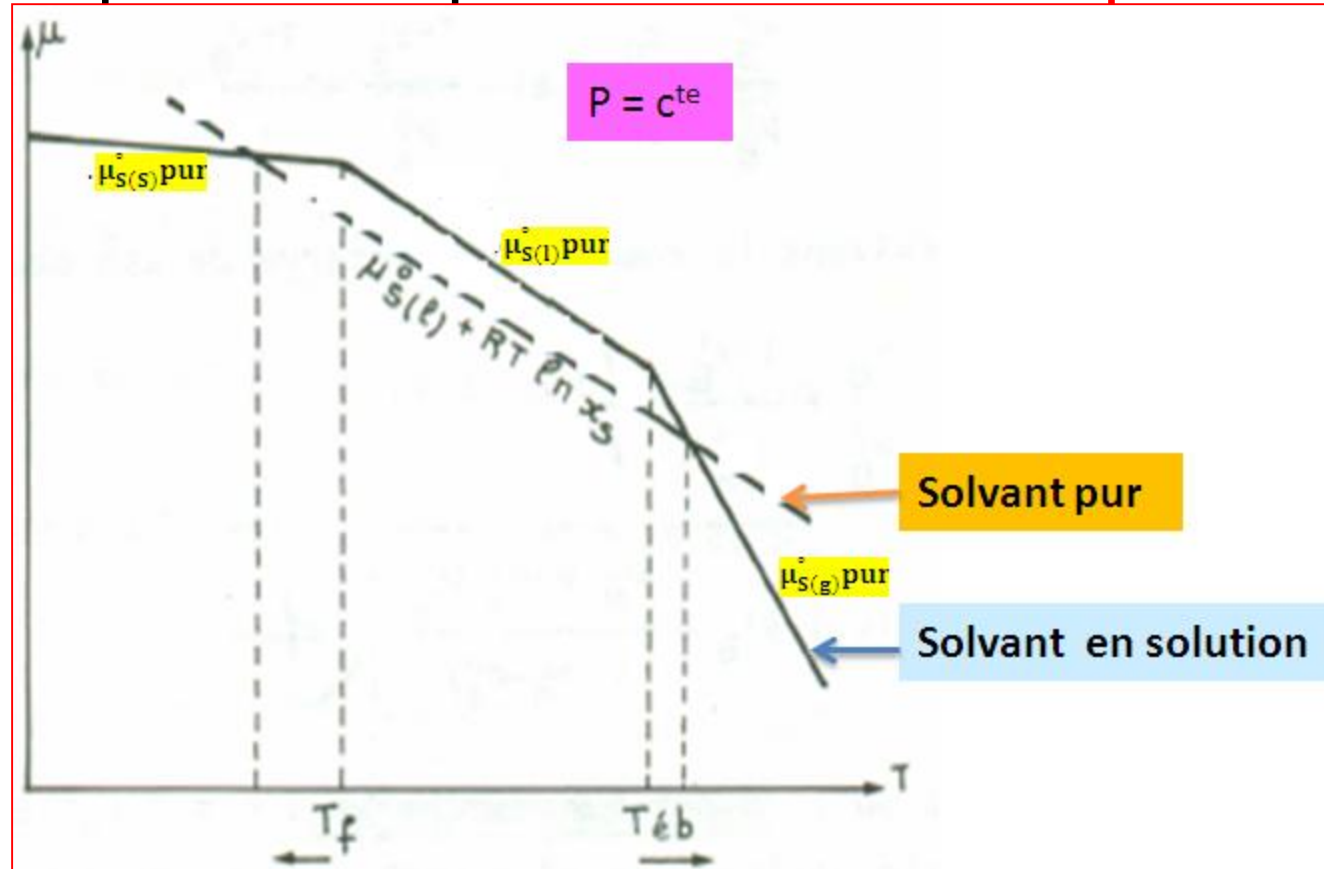
Le potentiel chimique du **solvant S** en solution devient alors:

$$\mu_{S,liq} = \mu_{S,liq}^* + RT \text{ Log } x_{S,liq} = \mu_{S,liq}^* + RT \text{ Log } (1 - x_{B,liq}).$$

Il y aura donc diminution du potentiel chimique du solvant entre **son état pur** et en **solution**

(diagramme ci-dessous), ce qui entraîne:

- * un abaissement de sa température de fusion (voir ci-après la cryoscopie),
- * une élévation de sa température d'ébullition (voir ci-après l'ébullioscopie).



VII-1- Propriétés colligatives et masses moléculaires: moléculaires:

Les propriétés colligatives sont surtout utilisées pour la mesure de masses moléculaires de solutés.

Notation: 1: solvant, et, 2: soluté.

Une propriété physique est dite colligative si sa mesure en solution diluée est proportionnelle à la fraction molaire x_2 du soluté, avec une constante de proportionnalité k indépendante de la nature du soluté: $Y = k.x_2$

On montre aisément que:

$$M_2 = \frac{k.M_1}{w_1} \cdot \frac{w_2}{Y}$$

Avec:

- M_2 : masse molaire du soluté,
- M_1 : masse molaire du solvant,
- k : constante indépendante du soluté,
- w_1 : masse utilisée du solvant,
- w_2 : masse utilisée du soluté,
- Y : propriété colligative.

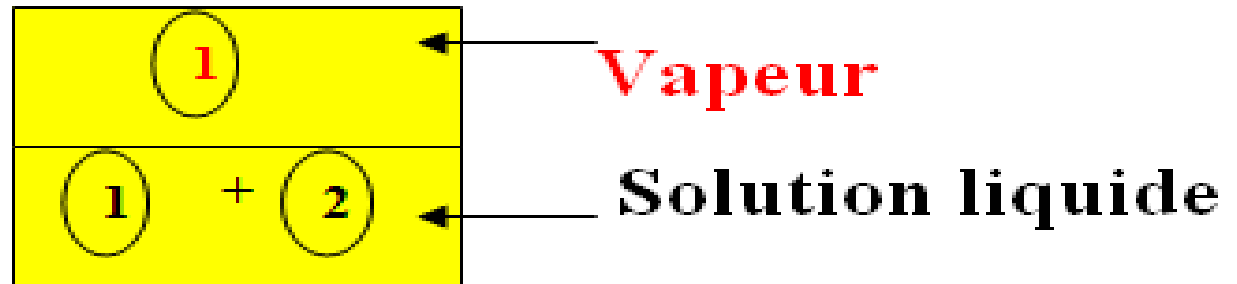
Deux hypothèses formulées: Le soluté non volatile & il n'est pas soluble dans le solvant solide

VII-2- Loi de la tonométrie: abaissement de la tension de vapeur de solvant:

La tonométrie concerne l'équilibre solution-vapeur à T constante:

Système d'étude $\equiv$ système binaire (1 : solvant, 2 : soluté)

On suppose que la **solution est diluée** et que le **soluté est non volatil**.



On a donc $P_{\text{tot}} = P_1 = x_1 P_1^0$ (loi de Raoult), |
(car: $P_2 = 0$: soluté non volatil)

$$\text{Or } x_1 = 1 - x_2$$

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} * , \quad \text{avec } \Delta P = P_1^0 - P_1$$

On constate que $\Delta P = P_1^0 - P_1 > 0 \Rightarrow P_1 < P_1^0$

Donc, d'après l'équation * l'abaissement relatif de la tension de vapeur du solvant est égal à la fraction molaire x_2^{liq} du soluté non volatil.

Remarque: utilisation de la molalité m_2 :

Comme: $x_2 = \frac{M_1}{1000} m_2$ (voir chapitre précédent)

$$\Rightarrow \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{p_1^0} = \frac{M_1}{1000} m_2$$

Application:

Connaissant l'abaissement de la tension de vapeur du solvant, on calcule la molalité m_2 et par suite la masse molaire M_2 du soluté, puisque : $m_2 = \frac{W_2}{M_2}$

W_2 : masse du soluté pour 1000 g de solvant, connue par pesée.

VII-3- Loi de cryoscopie (cryométrie):

La cryométrie concerne les équilibres: solide pur (solvant)- solution à P constante:

Objectif: étude de l'abaissement de la Température de fusion de solvant pur, par ajout d'un soluté B dilué.

Système d'étude: mélange binaire: A (solvant) + B (soluté)

Dans le cas où A est seul: pur: $A(\text{solide}) \rightleftharpoons A(\text{liquide})$

$$\Rightarrow \mu_A^{\text{sol}} = \mu_A^{\text{liq}} \Rightarrow \mu_A^{0,\text{sol}} = \mu_A^{0,\text{liq}}$$

à la température de fusion de A pur notée $T_{A,f}$

En ajoutant une petite quantité du soluté B, on a alors :

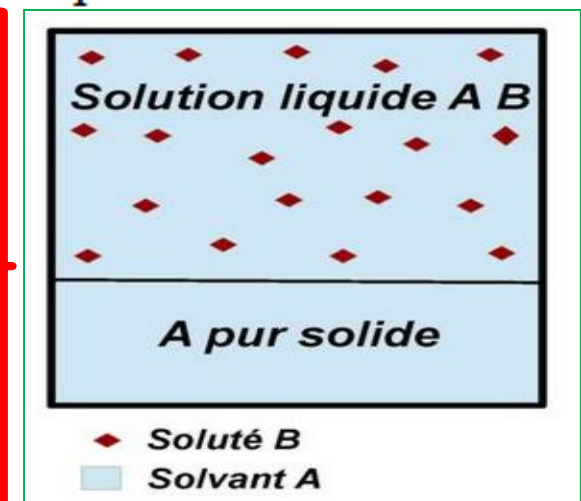
$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \text{ et l' } \rightleftharpoons \text{ s'établit à nouveau mais avec } T \text{ température}$$

de fusion du solvant dans le mélange.

$$\mu_A^{\text{sol}} = \mu_A^{\text{liq}}$$

$$\Rightarrow \mu_A^{0,\text{sol}} + RT \log x_A^{\text{sol}} = \mu_A^{0,\text{liq}} + RT \log x_A^{\text{liq}}$$

$$\text{on suppose que A solide formé est pur} \Rightarrow x_A^{\text{sol}} = 1$$



d'ou :

$$RT \log x_A^{liq} = \mu_A^{0,sol} - \mu_A^{0,liq} = -\Delta G_{A,f}^0 = -(\Delta H_{A,f}^0 - T \Delta S_{A,f}^0)$$

$$\text{à l'}\leftrightarrow \text{ on a : } \Delta G_{A,f}^0 = 0 \Rightarrow \Delta S_{A,f}^0 = \frac{\Delta H_{A,f}^0}{A_{A,f}}$$

On remplace, on aura donc :

$$\log x_A^{liq} = \frac{\Delta H_{A,f}^0}{R} \frac{(T - T_{A,f})}{T T_{A,f}}$$

avec $\Delta H_{A,f}^0 = L_{A,f}$ chaleur latente de fusion de A

En utilisant les hypothèses et les approximations nécessaires appliquées aux solution diluées, on montre que (voir cours dispensé):

$$x_B^{l_{liq}} = \frac{L_{A,f}}{R} \frac{(T_{A,f} - T)}{T_{A,f}^2}$$

On pose : $\Delta T = \theta = T_{A,f} - T$

ΔT est par définition appelée abaissement de la température de fusion du solvant. En effet, on constate que :

$$\Delta T = \underbrace{T_{A,f}}_{\text{A : pur}} - \underbrace{T}_{\text{A en solution diluée}} > 0. \Rightarrow T_{A,f} > T, \text{ d'où le mot abaissement}$$

On peut aussi écrire :

$$x_B^{liq} = \frac{L_{A,f}}{R} \frac{\Delta T}{T_{A,f}^2} * \text{ c'est la loi de Cryoscopie}$$

Qui s'écrit sous la forme :

$$\Delta T = \frac{R.T_{A,f}^2}{\Delta H_{A,f}^0} x_B^{liq} * \text{ avec } \underline{L_{A,f}} = \Delta H_{A,f}^0$$

On pose: $K_{A,f} = \frac{RT_{A,f}^2}{L_{A,f}}$ est appelée par définition **constante cryoscopique par rapport à la fraction molaire: x_B** .

La loi de la cryoscopie devient alors : $\Delta T = K_{A,f} x_B^{liq} *$

N.B: on peut aussi définir la loi de la cryoscopie par rapport à la molalité du soluté: m_2 :

Comme: $x_2 = \frac{M_1}{1000} m_2$

On démontre aisément que:

$$\Delta T = K_{f,1}' \cdot M_2 \quad \text{Avec: } K_{f,1}' = RT_{f,1}^2 M_1 / 1000 \cdot \Delta H_{f,1}^\circ$$

$K_{f,1}'$: constante cryoscopique relative à la molalité m_2 du soluté

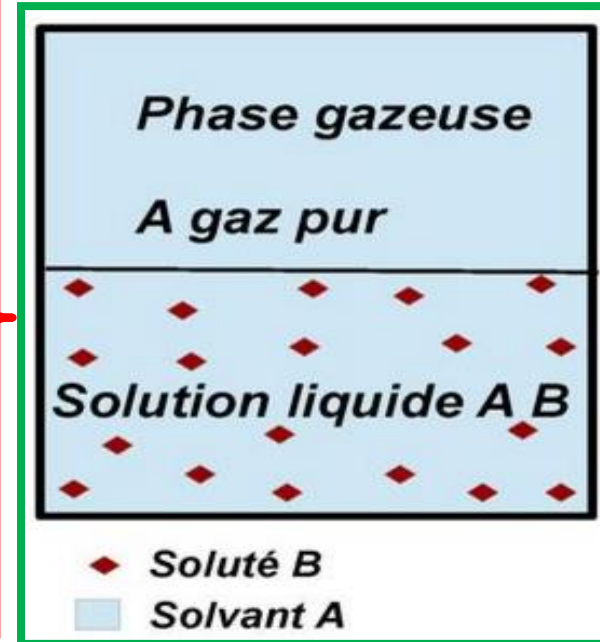
VII-4- Loi de l'ébullioscopie (Ebulliométrie):

L'ébullioscopie concerne les équilibres solution – vapeur à P constante:

Objectif: l'ajout d'une faible quantité de **soluté B non volatile** ($x_B^{\text{vap}} = 0$ ou $P_B = 0$) dans un solvant liquide pur A, augmente la température d'ébullition $T_{A,eb}$ de ce dernier (**voir diagramme ci-dessous: $\mu = f(T)$**)

On a ; $A(\text{liq}) \leftrightarrow A(\text{vap})$ ($\text{vap} \equiv G.P$)

$$\text{Donc ; } \mu_A^{\text{liq}} = \mu_A^{\text{vap}} \Rightarrow \mu_A^{0,\text{liq}} + RT \log x_A^{\text{liq}} = \mu_A^{0,\text{vap}}$$



En faisant le même calcul que celui de la cryoscopie, et en utilisant les approximations

des solutions diluées, on obtient :

$$x_B^{\text{liq}} = \frac{\Delta H_{A,eb}^0}{R} \frac{(T - T_{A,eb})}{T_{A,eb}^2} \quad * \text{ Loi ébullioscopique}$$

On pose : $K_{A,eb} = \frac{RT_{A,eb}^2}{\Delta H_{A,eb}^0}$: appelée par définition constante ébullioscopique relative à x_B^{liq}

On pose : $\Delta T = T - T_{A,eb}$ $\rightarrow \Delta T = K_{A,eb} x_B^{liq}$ * Loi ébullioscopique

Remarques :

i) Il faut remarquer que :

$$\Delta T = T - T_{A,eb} > 0 \rightarrow \underbrace{T}_A > \underbrace{T_{A,eb}}_{A : \text{pur}}$$

A dans le mélange

D'où l'élévation (ou augmentation) de la température d'ébullitions du solvant **A** lorsqu'il passe de l'état pur au mélange binaire avec le soluté **B** dilué ($x_B \rightarrow 0$) et non volatile ($P_B^0 = 0 \rightarrow P_{\text{tot}} = P_A$)

j) On peut utiliser, comme dans le cas de la cryoscopie, la molalité la loi ébullioscopique devient :

$$\Delta T = K_{A,eb} x_B = K_{A,eb} \frac{M_A}{1000} m_B = K'_{A,eb} m_B$$

Avec : $K'_{A,eb} = \frac{RT_{A,eb}^2 M_A}{\Delta H_{A,eb}^0 1000}$: constante d'ébulliométrie relative à la molalité.

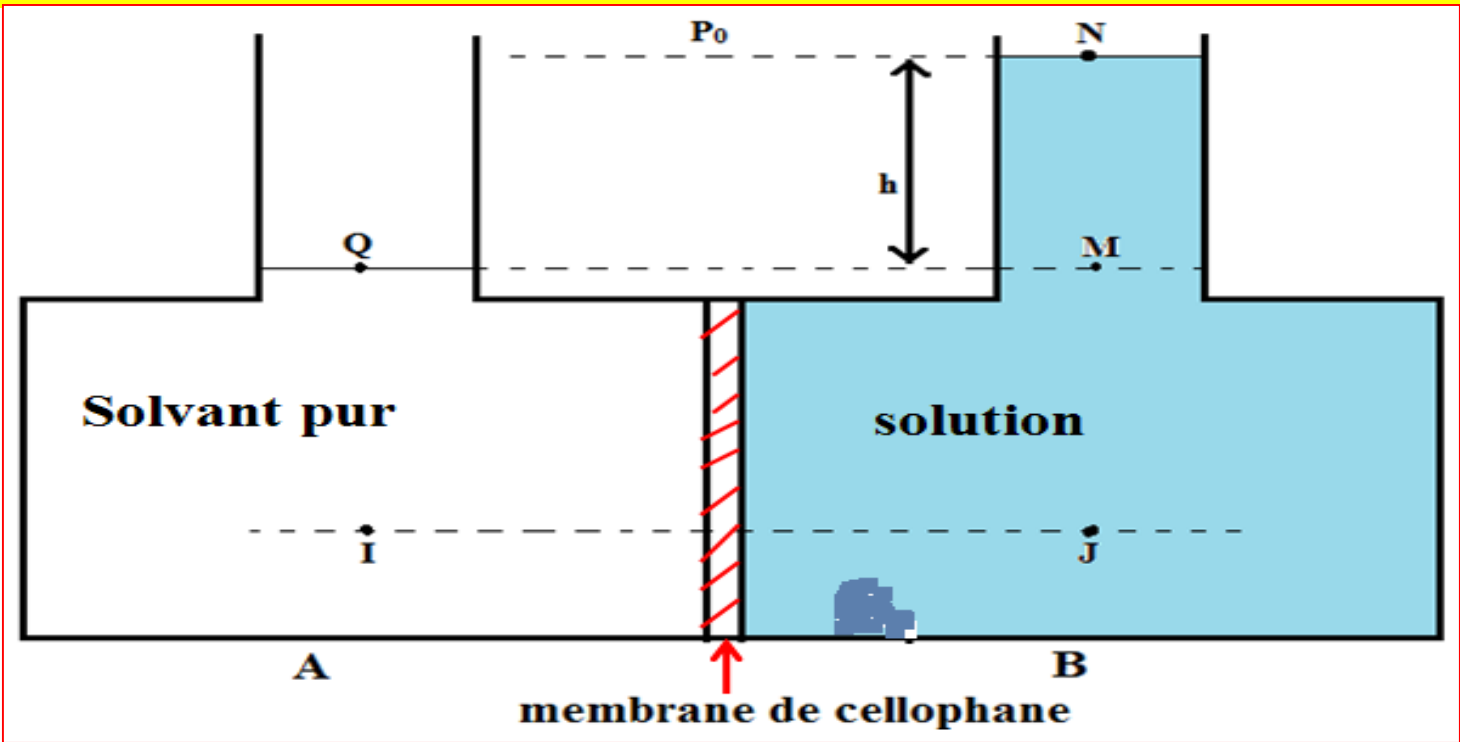
$\Delta H_{A,eb}^0$: chaleur Latente de vaporisation de **A** pur

Parmi les applications de l'ébulliométrie est la détermination de la masse molaire M_B du soluté **B** et la détermination de chaleur de vaporisation du solvant **A**,...

VII-5- LOIS DE L'OSMOMETRIE: Equilibre entre solutions-solvant pur à des pression différentes:

IX-4-a- Principe de fonctionnement de l'osmomètre (voir schéma ci-dessous):
Soient deux compartiments **A** (solvant pur: eau) et **B** (solution: solvant + soluté (sulfate de cuivre)), séparés par une membrane semi-perméable, elle permet le libre passage des molécules de solvant d'un compartiment vers l'autre, sans laisser passer les molécules du soluté.

Au début de l'expérience, cette solution est en équilibre avec le solvant pur.
Phénomène observé: au bout de 12 H, une dénivellation **h** se produit dans le tube contenant la solution. Le solvant dans le compartiment **A** reste incolore.
Conclusion: la diffusion du solvant a eu lieu à travers la membrane, mais pas du soluté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (ce qui est vérifié par l'absence de coloration du compartiment **A**)



VII-4-b- Osmose et pression osmotique:

L'osmose correspond au passage d'un **solvant**, noté **(1)** à travers une membrane semi-perméable. La présence du soluté près de la membrane dans le compartiment **B** diminue la pression du solvant contre la membrane et l'excès de pression dans le compartiment **A** tend à faire diffuser le solvant de **A** vers **B**.

IX-4-b-i- Interprétation thermodynamique:

IX-4-b-i- α - Déséquilibre thermodynamique : à $t = 0$ (temps initial) :

A **T** et **P** constantes, en deux points **I** et **J** à la même horizontale, le potentiel du **solvant (1)** est donné par :

- en **I** dans **A** : $\mu_1^A(T, P, x_1) = \mu_1^\circ(T, P)$
- en **J** dans **B** : $\mu_1^B(T, P, x_1) = \mu_1^\circ(T, P) + RT \ln x_1$

Or, $x_1 < 1$, donc : $\mu_1^A(T, P, x_1) > \mu_1^B(T, P, x_1)$

Il y donc passage du **solvant (1)** du compartiment **A** vers le compartiment **B**, c'est-à-dire dans le sens du potentiel chimique décroissant (voir chapitre III. §-III-7-b).

VII--4-b-i- β - Equilibre thermodynamique:

A l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques du solvant dans les deux compartiments **A** et **B**. Cette égalité est obtenue lorsqu'il existe dans le compartiment **B** une pression supplémentaire Π , appelée pression osmotique. Le flux du **solvant (1)** est arrêté.

En deux points **I** et **J** d'une même horizontale, à **T** donnée, la pression est, donc:

- **P** dans **A**,

- **P+ Π** dans **B**.

-En écrivant le potentiel chimique du **solvant (1)** dans chaque compartiment **A** et **B**, à l'équilibre, on a l'égalité:

$$\mu_1^A(T, P, x_1) = \mu_1^B(T, P + \Pi, x_1)$$

$$\rightarrow \mu_1^\circ(T, P + \Pi) - \mu_1^\circ(T, P) = -RT \ln x_1$$

Cette différence de potentiel représente la variation de $\mu_1^\circ(T, P)$ lorsque la pression varie de **P** à **P+ Π** .

On déduit alors (*Théorème des accroissements finis*):

$$V_1^\circ \Pi = -RT \ln x_1 = -RT \ln (1 - x_2) \approx -RT \cdot x_2 \approx -RT \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

$$\rightarrow n_1 \Pi V_1^\circ = n_2 RT \rightarrow \Pi V = n_2 RT$$

Ou bien: $\Pi = c_2 RT$: Loi de Van't Hoff relative à l'osmose.

Avec: $V = n_1 V_1^\circ$: volume de la solution diluée et (**m³**)

$c_2 = \frac{n_2}{V}$: concentration molaire du soluté. (**mole/m³**)

R: constante des gaz parfaits $R = 8,314$ (Joule/mole.K)

T: température absolue de la solution (°K).

Π : pression osmotique en Pascal (Pa)

Remarques:

i- Comme: $c_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{m_2}{V \cdot M_2} \Rightarrow \pi = \frac{m_2 RT}{M_2 V} = \frac{RT C'_2}{M_2}$ Avec : $\left\{ \begin{array}{l} C'_2 : \text{masse massique en g/litre} \\ \text{et: } (C_2 = \frac{C'_2}{M_2}) \end{array} \right.$ (C_2 : Concentration molaire (moles/litre))

On peut alors déduire la masse molaire M_2 du soluté

j- si la solution contient des ions dissociés, Π s'écrit: $\Pi = i \times c_2 \times R \times T$

Avec: i : coefficient de Van't Hoff: c'est le nombre d'ions dissociés dans le cas d'un électrolyte,

Application: la dialyse est une osmose mettant en jeu des composés ioniques ; cette technique exige des pressions osmotiques considérables.

Exemple de calcul de la pression osmotique: Quelle est la pression osmotique développée par rapport à l'eau pure pour une solution aqueuse de glucose 0.01 M à 25°C ?

$$\left. \begin{array}{l} i_{\text{glucose}} = 1 \\ c_{\text{glucose}} = 0.01 \text{ M} \\ R = 8.31 \text{ J/mol K} \\ T = 298 \text{ K} \end{array} \right\} \pi = i \cdot c_B \cdot R \cdot T \cdot 1000 = 1 \times 0.01 \times 8.31 \times 298 \times 1000 = 2.48 \times 10^4 \text{ Pa}$$

VII-4-j- Mesure de la pression osmotique Π (voir schéma I):

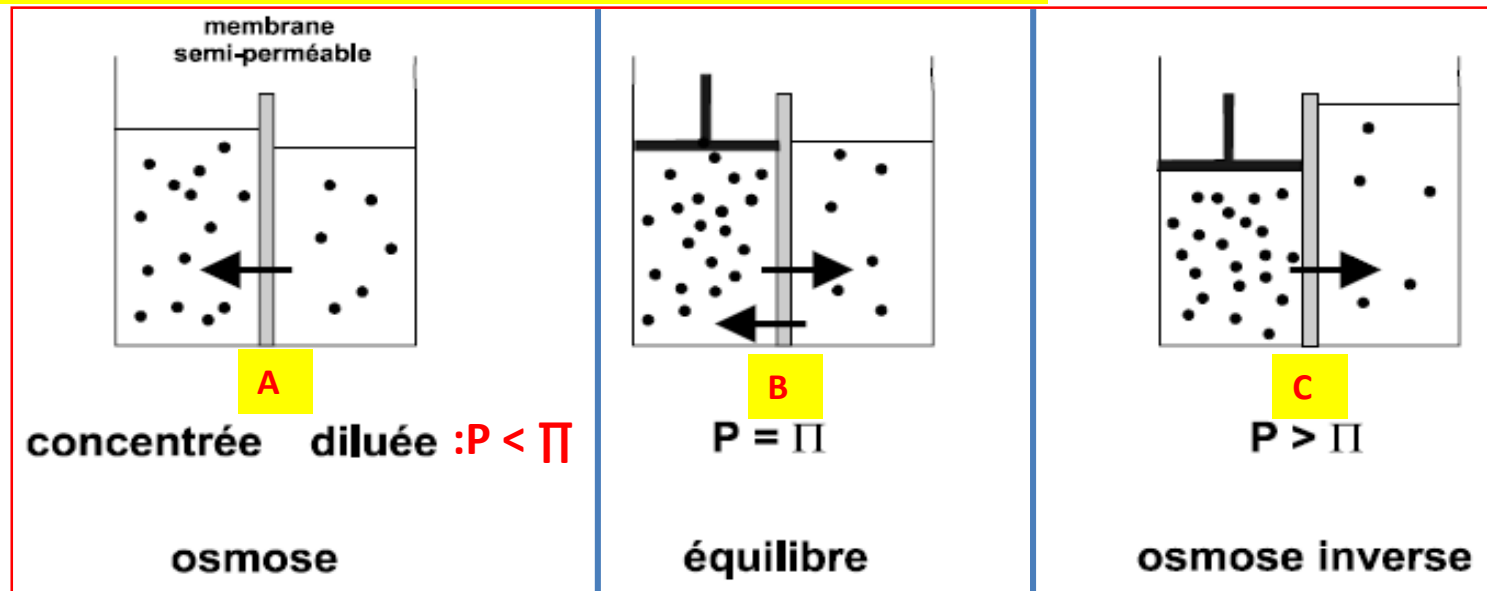
D'après la relation fondamentale de la statique des fluides entre les points M et N, on a : $P_M - P_N = h\rho g$

Où ρ est la masse volumique de la solution, supposée uniforme, et g l'accélération de la pesanteur.

Si p_0 est la pression de l'atmosphère :

$$P_M = P_Q + \pi, \quad \text{et} \quad P_Q = P_N = p_0 \quad \text{D'où: } \pi = h\rho g$$

VII-4-k- Osmose et osmose inverse (ultrafiltration):

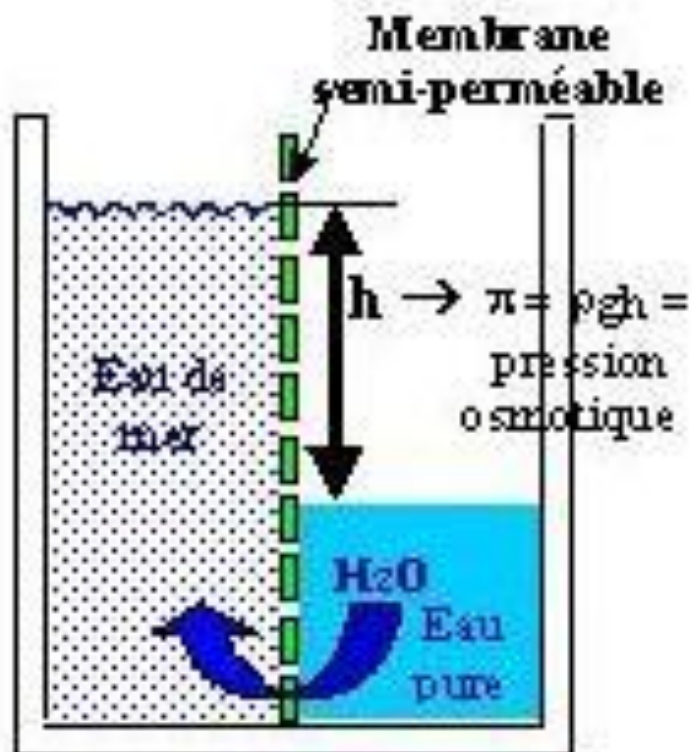


* Lorsque le solvant diffuse vers le compartiment le plus concentré: c'est le **phénomène d'osmose** (Schéma A).

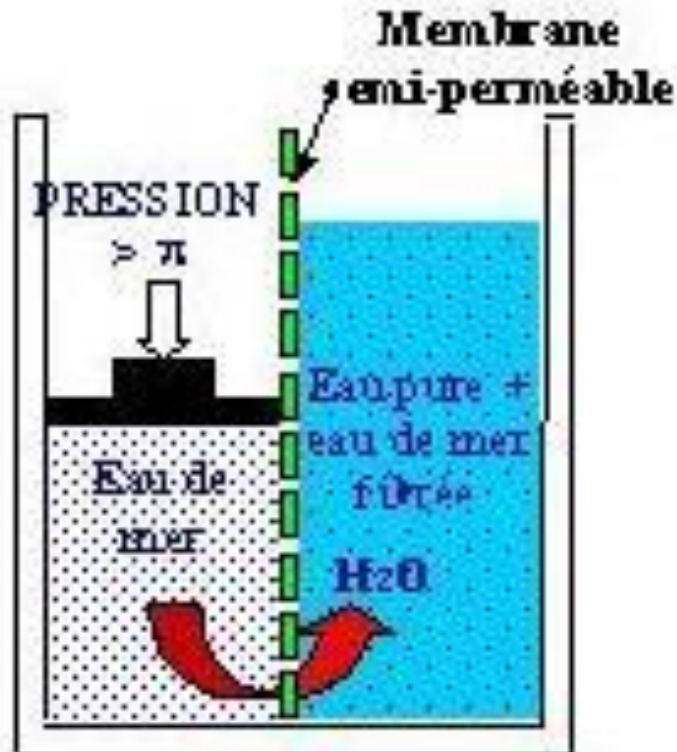
* La **pression osmotique** est la pression qu'il faut exercer sur le compartiment le plus concentré pour **annuler l'osmose** (Schéma B).

* Si on augmente la pression au-delà de π , le solvant diffuse du milieu le plus concentré vers le moins concentré, c'est le **phénomène d'osmose inverse**, ou **ultrafiltration** (Schéma C).

APPLICATION DE L'OSMOSE INVERSE AU DESSALEMENT DE L'EAU DE MER:



O S M O S E

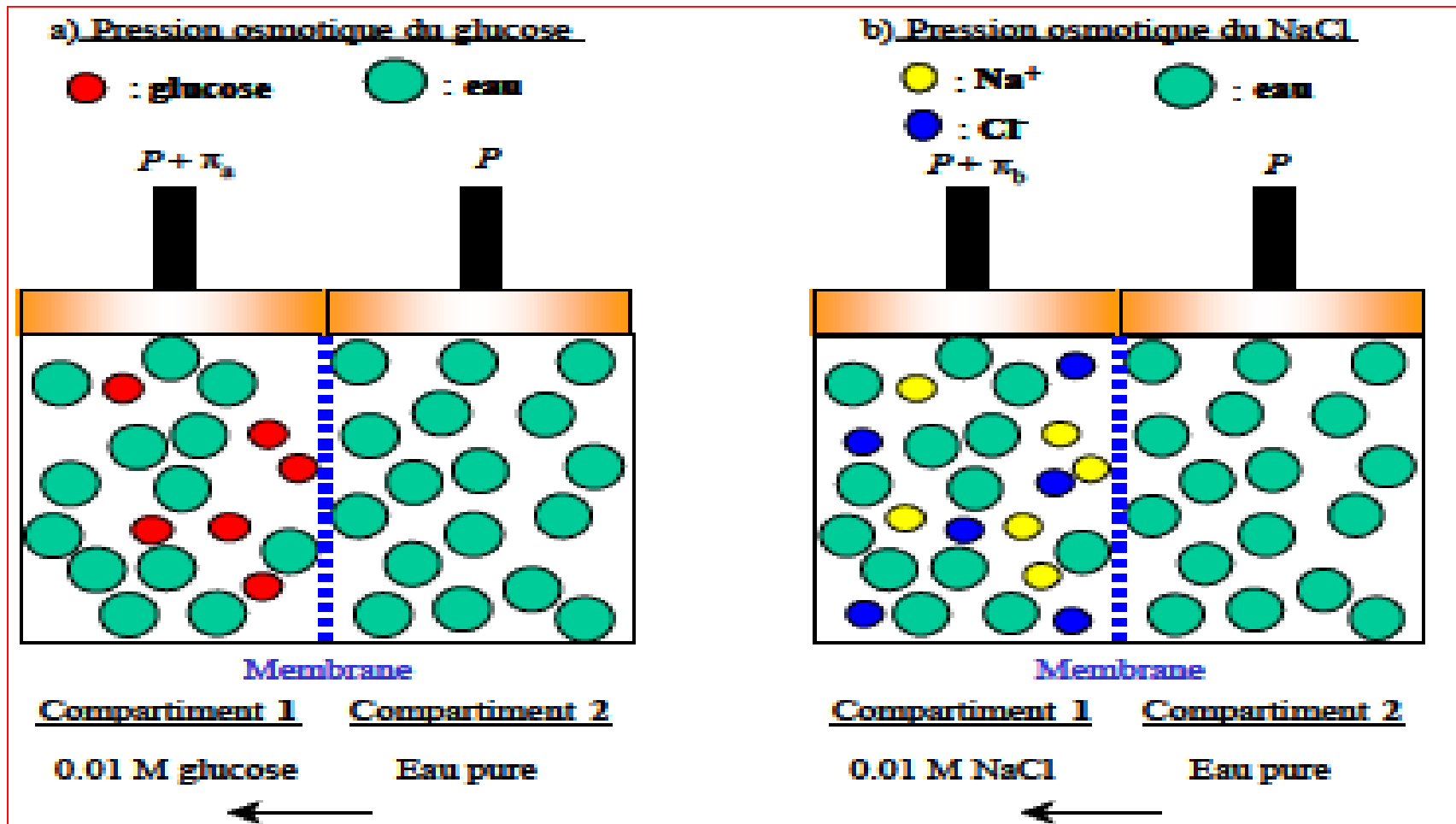


**OSMOSE
INVERSE**

VII-4-b- Différence de pression osmotique entre deux solutions

Quelle est la différence de pression osmotique entre une solution de glucose 0.01 M (solution a) et une solution de NaCl 0.01 M (solution b) à 25°C ?

On calcule d'abord les pressions osmotiques π_a et π_b de chaque compartiment par rapport à l'eau pure, puis on effectue la différence des deux pressions: $\Delta\pi = \pi_b - \pi_a$, en choisissant: $\pi_b > \pi_a$.



Flux de H_2O

$$i_{\text{glucose}} = 1$$

$$c_{\text{glucose}} = 0.01 \text{ M}$$

$$R = 8.31 \text{ J/mol K}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

Flux de H_2O

$$i_{\text{NaCl}} = 2$$

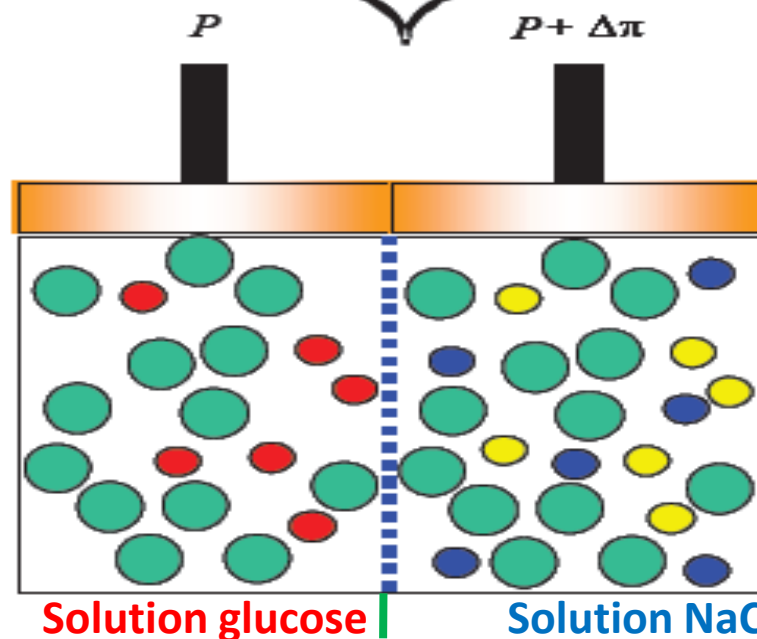
$$c_{\text{NaCl}} = 0.01 \text{ M}$$

$$R = 8.31 \text{ J/mol K}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\pi_a = i \cdot c_{\text{glucose}} \cdot R \cdot T \cdot 1000 = 2.48 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\pi_b = i \cdot c_{\text{NaCl}} \cdot R \cdot T \cdot 1000 = 4.96 \times 10^4 \text{ Pa}$$



D'où:

$$\Delta\pi = \pi_b - \pi_a = 4.96 \times 10^4 - 2.48 \times 10^4 = 2.48 \times 10^4 \text{ Pa}$$

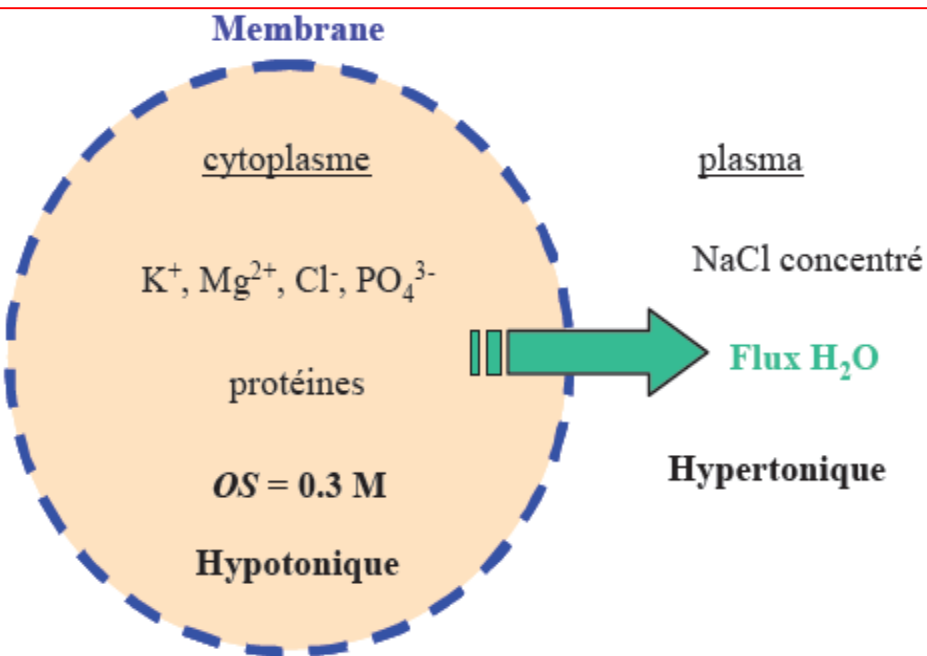
En conséquence: La **solution de NaCl** est hypertonique par rapport à la **solution de glucose** et l'eau tend à migrer du glucose (hypotonique 1) vers le compartiment hypertonique (NaCl 2). On doit donc appliquer une pression $\Delta\pi$ sur le compartiment 2 pour empêcher la migration du solvant:

$$\Delta\pi = \pi_{\text{NaCl}} - \pi_{\text{glucose}} = R \cdot T \cdot 1000 (i_2 c_2 - i_1 c_1) = 2.48 \times 10^4 \text{ Pa}$$

APPLICATIONS BIOLOGIQUES (extrait d'un recueil sur les propriétés diluées):

i- La salaison:

Si on plonge une cellule dans une solution saline concentrée (salaison), la pression osmotique qui se développe tend à faire migrer l'eau du cytoplasme vers l'extérieur de la cellule. La cellule se dessèche, ce qui est responsable de la destruction des bactéries, d'où l'utilisation de la salaison des poissons pour leur conservation.



Notation: OS: osmolarité

$$OS = i \times c$$

c: concentration molaire du soluté.

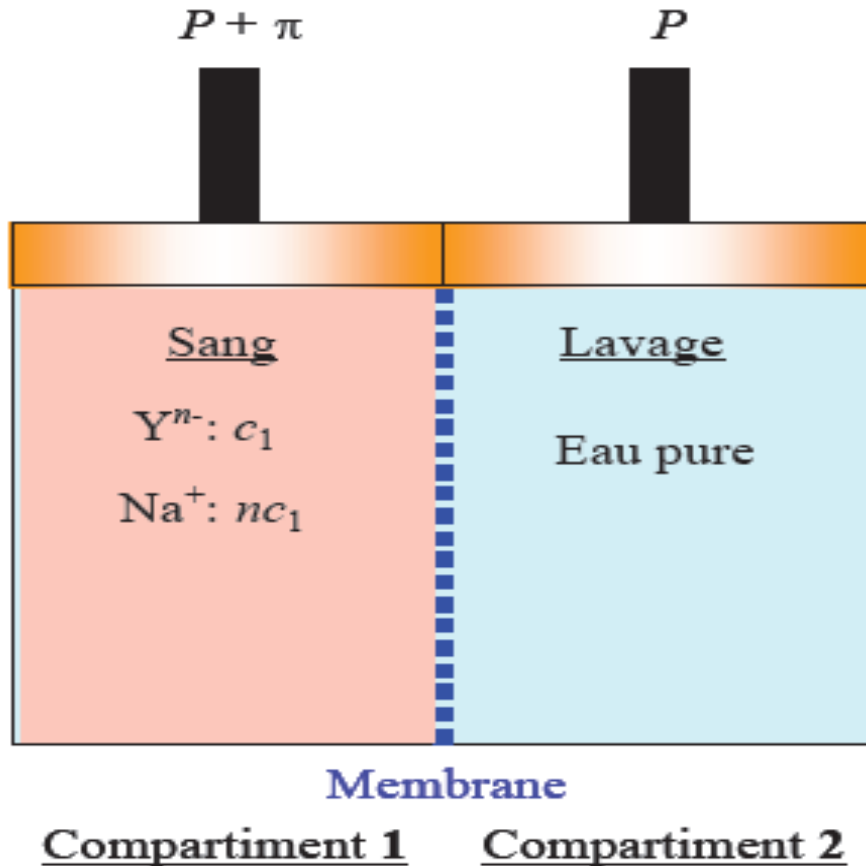
i: coefficient de van't Hoff = nombre de particules dissociées par unité formulaire de soluté.

j-La dialyse:

Lors d'une dialyse on utilise une membrane imperméable aux macromolécules mais perméable aux petites molécules (eau, urée) et aux ions (Na^+ , Cl^-). C'est le cas des capillaires sanguins où la pression osmotique est essentiellement réglée par la concentration des macromolécules.

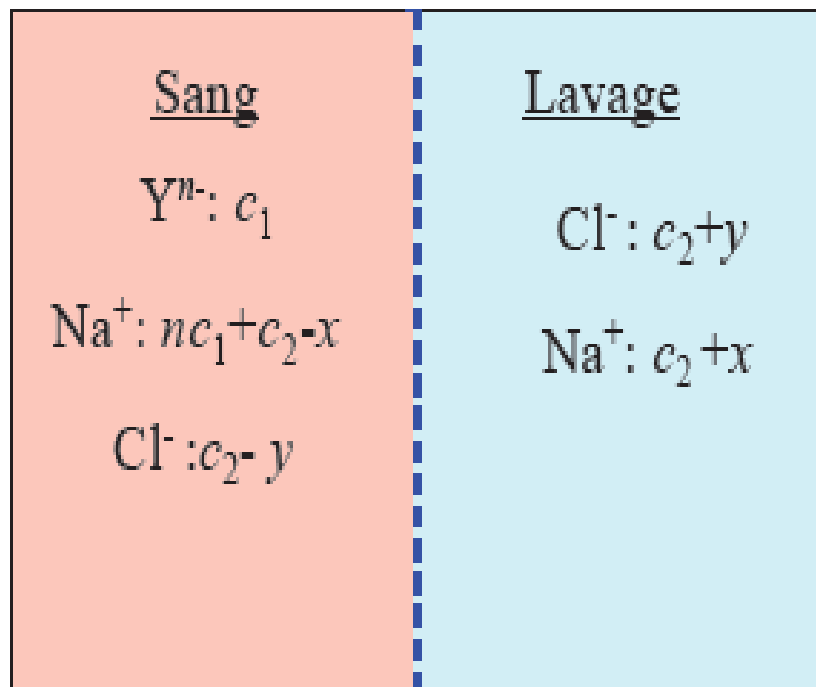
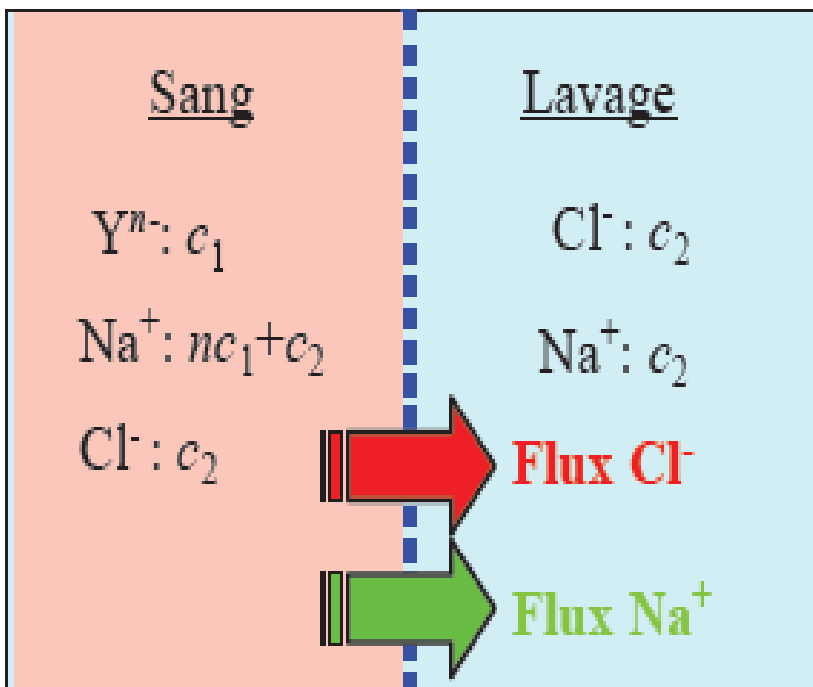
Considérons la dialyse d'un sang contenant des protéines sous forme de sel sodique $(\text{Na})_n\text{Y}$ à la concentration c_1 . Par rapport à l'eau pure, et avant diffusion de Na^+ à travers la membrane, on observe que le sang est hypertonique, la pression osmotique est:

$$\pi = (n+1) \cdot [\text{Y}^{n-}] \cdot R \cdot T \cdot 1000 = (n+1) \cdot c_1 \cdot R \cdot T \cdot 1000$$



Si on ajoute une quantité identique c_2 de **NaCl** dans les deux compartiments, les ions **Na⁺** et **Cl⁻** vont se distribuer entre les compartiments **1** et **2** jusqu'à ce que les potentiels chimiques de **NaCl** dans ces deux compartiments soient égaux :

$\mu(\text{NaCl})_1 = \mu(\text{NaCl})_2$. Un flux de cations et d'anions va migrer de **1** vers **2** (voir ci-après)



Membrane

Compartiment 1 Compartiment 2

Membrane

Compartiment 1 Compartiment 2

A l'équilibre, on peut montrer que :

1) $[Na^+]_1 - [Na^+]_2 > 0$: un léger excès de cations se trouve dans le compartiment contenant la protéine.

2) $[Cl^-]_1 - [Cl^-]_2 < 0$: un léger excès d'anion se trouve dans le compartiment de lavage.

3) La **pression** osmotique ne dépend plus de n , mais seulement de la concentration de la macromolécule.

Conclusions

En absence de sel ajouté : $\pi = (n + 1) \cdot [Y^{n-}] \cdot R \cdot T \cdot 1000 = (n + 1) \cdot c_1 \cdot R \cdot T \cdot 1000$

En présence d'un excès de sel : $\pi = R \cdot T \cdot 1000 \cdot [Y^{n-}] = c_1 \cdot R \cdot T \cdot 1000$



la pression osmotique est fortement réduite, c'est l'effet Donnan. Cet effet est important dans le cas des capillaires sanguins et lors de la dialyse rénale afin (i) de contrôler les échanges salins, (ii) de minimiser la pression osmotique et (iii) d'éviter une forte migration d'eau à travers les membranes.

VIII-1- Introduction:

La distillation fait partie des méthodes de séparation et de purification: elle est utilisée quand on dispose d'une solution, qui peut-être définie comme suit:

- La solution résulte de la dissolution d'un solide (soluté) dans un solvant, le plus souvent l'eau: dans ce cas on peut effectuer une distillation simple (dessalement de l'eau de mer,...)
- La solution est un mélange, par exemple de deux liquides (miscibles) dont les températures d'ébullition sont différents: dans ce cas, on effectue une distillation fractionnée (séparation des hydrocarbures en pétrochimie,...).

Remarque:

- La distillation simple (fig. 1) et la rectification sont deux techniques de séparation basées sur les différences de volatilité entre les constituants d'un mélange :Ex: pentane:36 °C + heptane: 98 °C).
- La rectification se distingue de la distillation simple par une colonne contenant une succession de plateaux à distillation, c'est la distillation fractionnée.

VIII-2-Distillation simple (élémentaire) sans colonne à plateaux:

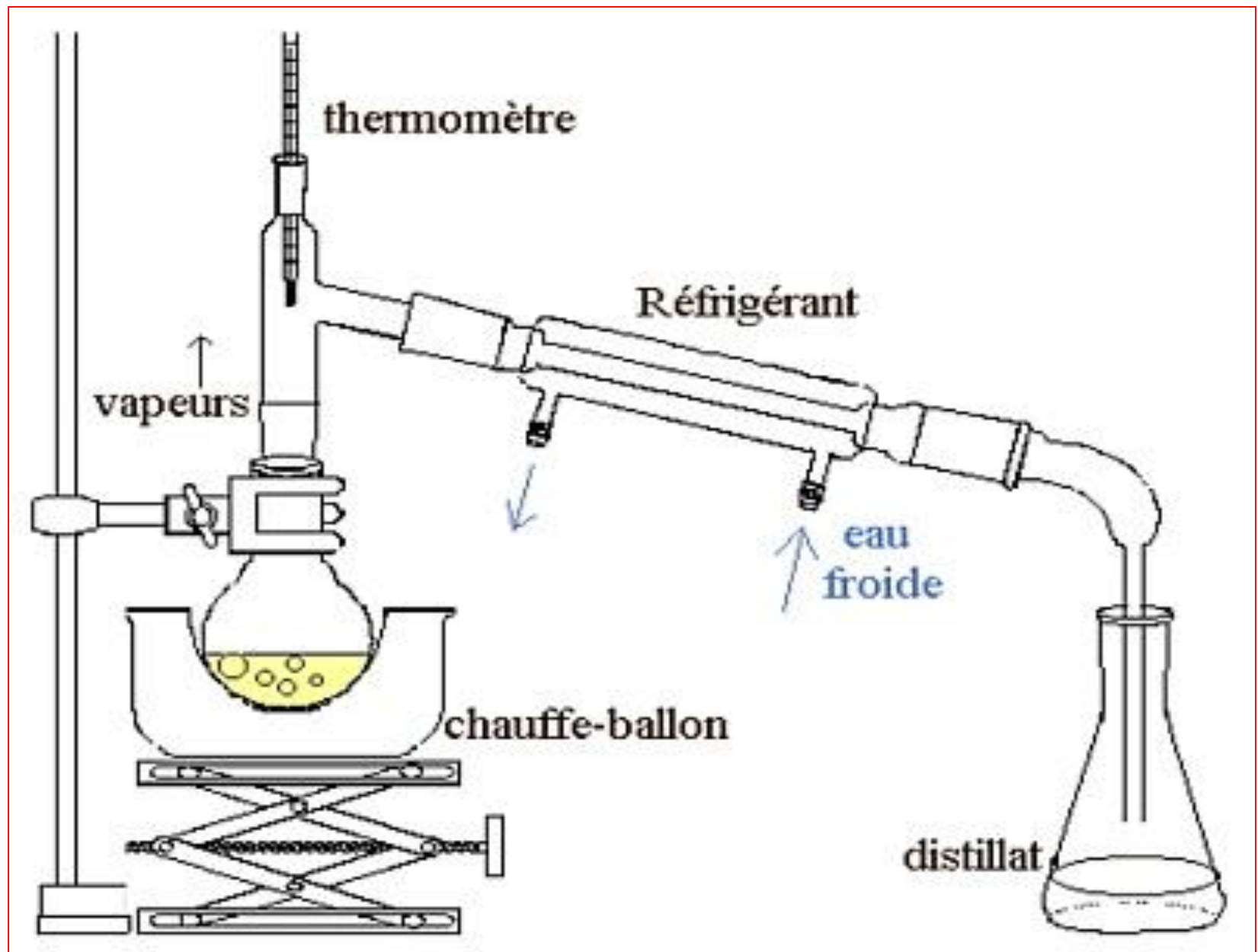
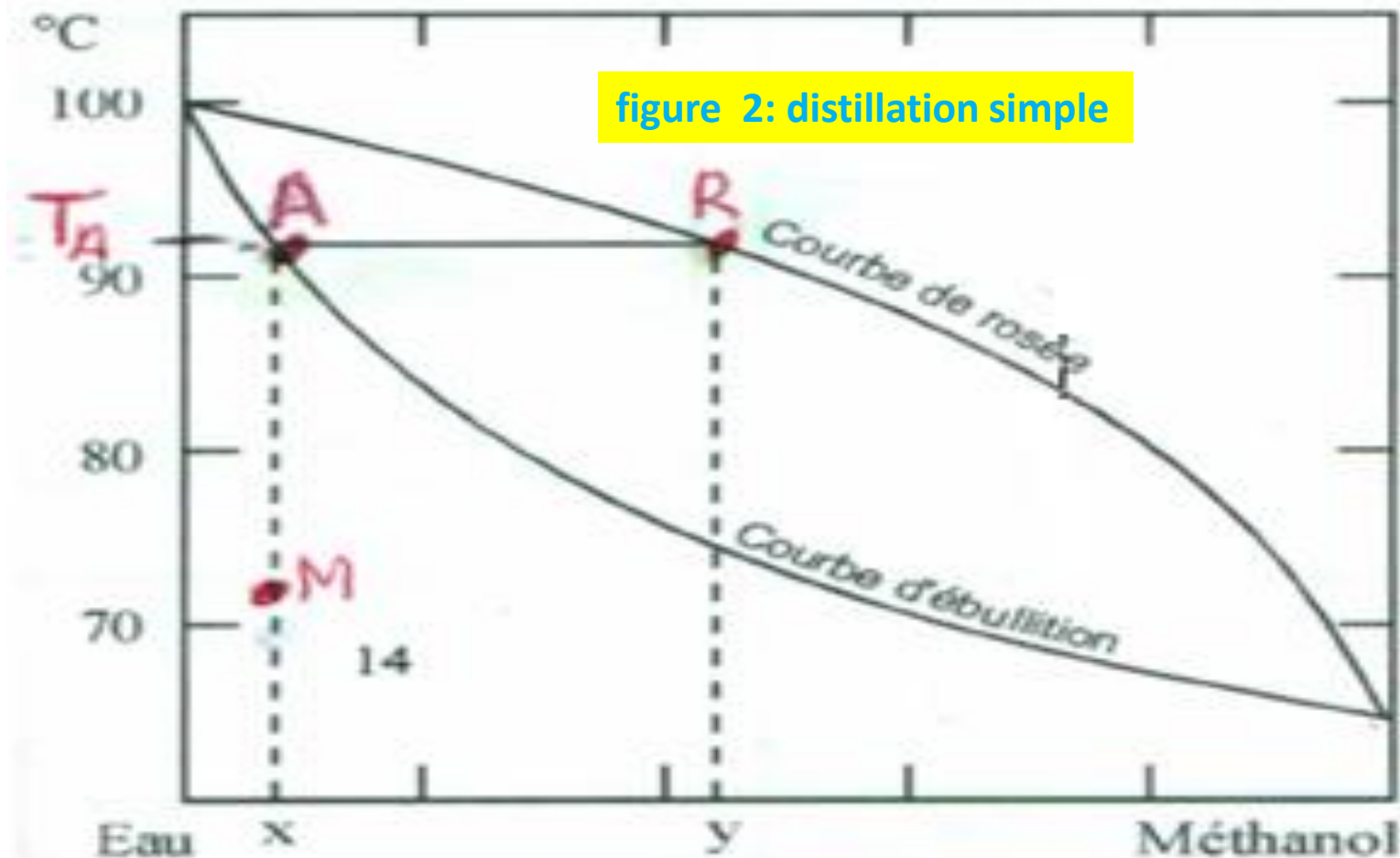


Figure 1: Montage-Laboratoire la distillation simple (élémentaire) sans colonne:

Exemple: mélange binaire: **eau + méthanol**: on cherche à séparer par **distillation**, le méthanol de l'eau. Pour comprendre **le principe** de cette **opération de séparation**, on utilise les diagrammes d'équilibre (voir ci-après):

La **figure 2** montre l'effet de la distillation simple. Soit **x** la composition d'un mélange binaire liquide (**point M**) à distiller. A la température **T_A**, le mélange se met à bouillir. La vapeur émise (**point R**) a pour composition **y**. Ces deux phases en **A** et **R** sont en équilibre. On constate bien que la **distillation simple** (**un seul palier A---B**) ne conduit pas au **méthanol pur**.



En conséquence, pour séparer le méthanol pur de ce mélange, il faudrait environ **4 distillations** en discontinu Ξ **4 plateaux** (voir figure 3), ce qui est difficile sur le plan pratique. Pour purifier à 100% le méthanol, on fait appel à la Rectification, appelée aussi la distillation fractionnée, en utilisant une **colonne à plateaux**: voir §-VIII-3).

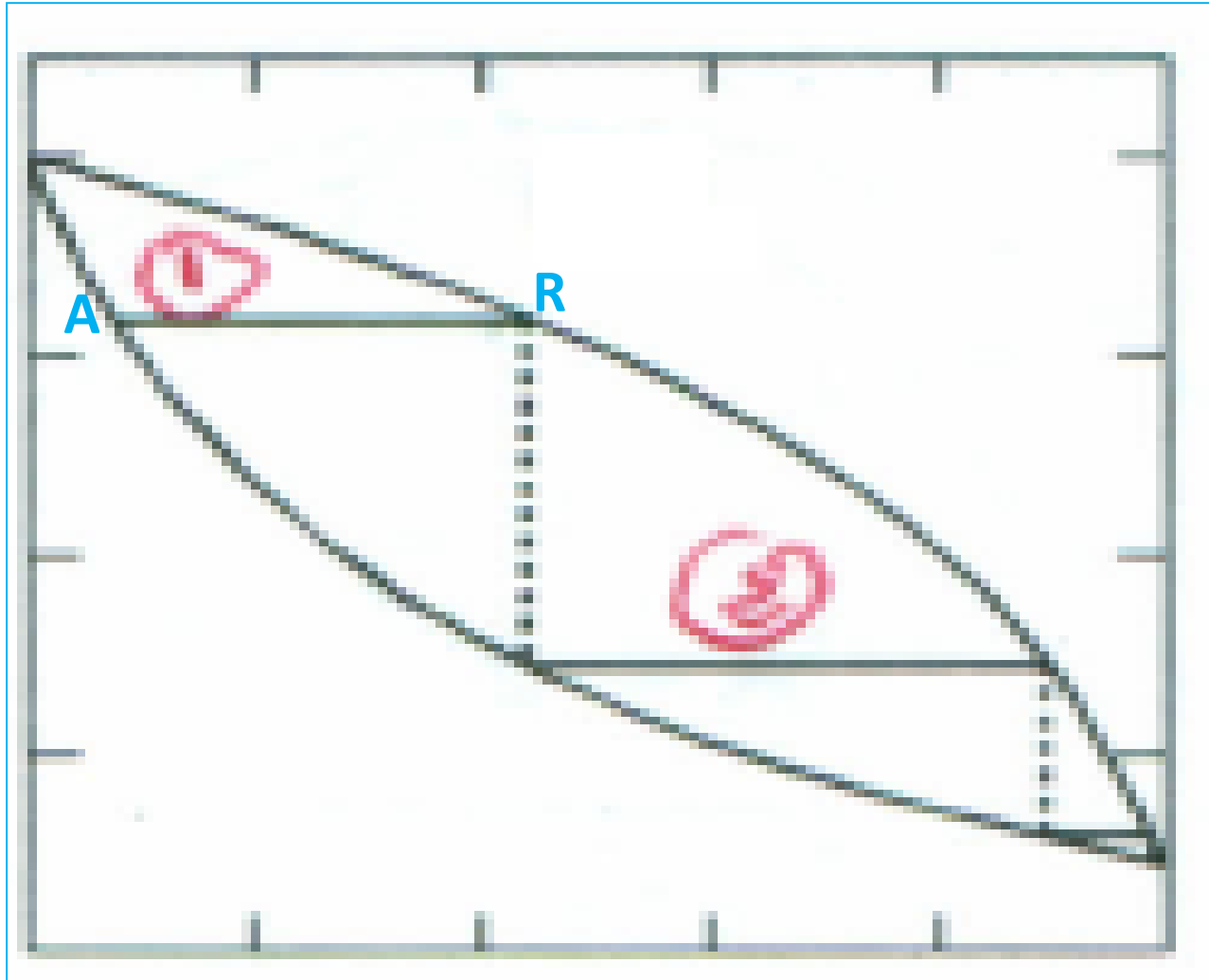


figure « : distillation fractionnée

VIII-3-Rectification (distillation fractionnée avec colonne à plateaux):

VIII-3-a- Principe de la rectification (distillation fractionnée):

N.B: Quand il est demandé de faire une purification d'un composé par rectification, cela sous-entend qu'il faut faire une distillation fractionnée, avec succession de plateaux.

La rectification (distillation fractionnée) s'effectue à l'aide d'une colonne à distiller qui permet l'établissement d'un grand nombre de transfert de matière entre une **phase vapeur montante** et un **phase liquide descendante** (provenant de la liquéfaction de la vapeur). Il y aura réalisation des équilibres: liquide-----vapeur, permettant d'obtenir une vapeur de plus en plus riche en constituant le plus volatile de bas vers le haut de la colonne (*voir: schéma de la colonne à plateaux : figure 4 et 5*)

L'une des principales applications industrielles des équilibres liquide-vapeur de mélanges est la séparation de constituants d'un mélange (**séparation des hydrocarbures en pétrochimie,...**).

VIII-3-b- Réalisation pratique de la rectification:

Pour effectuer les diverses ébullitions et condensations successives, on utilise une colonne à plateaux que l'on place au dessus d'un bouilleur contenant le mélange liquide (binaire par exemple) à séparer, et qui est porté à l'ébullition par une source de chaleur (*voir: schémas explicatifs de la colonne à plateaux en figure 4 et 5*)

Figure 4: Schéma d'une colonne à plateaux:

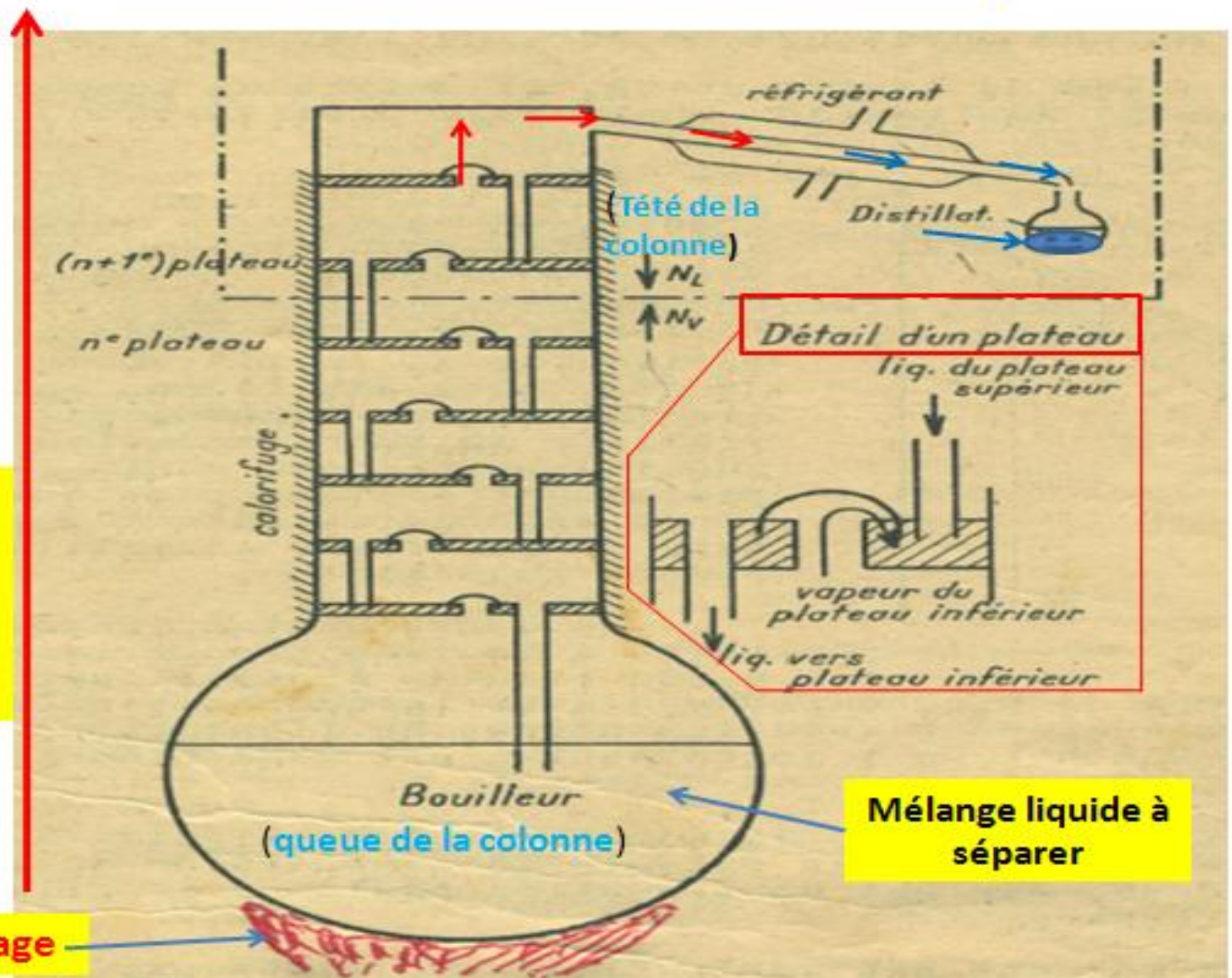
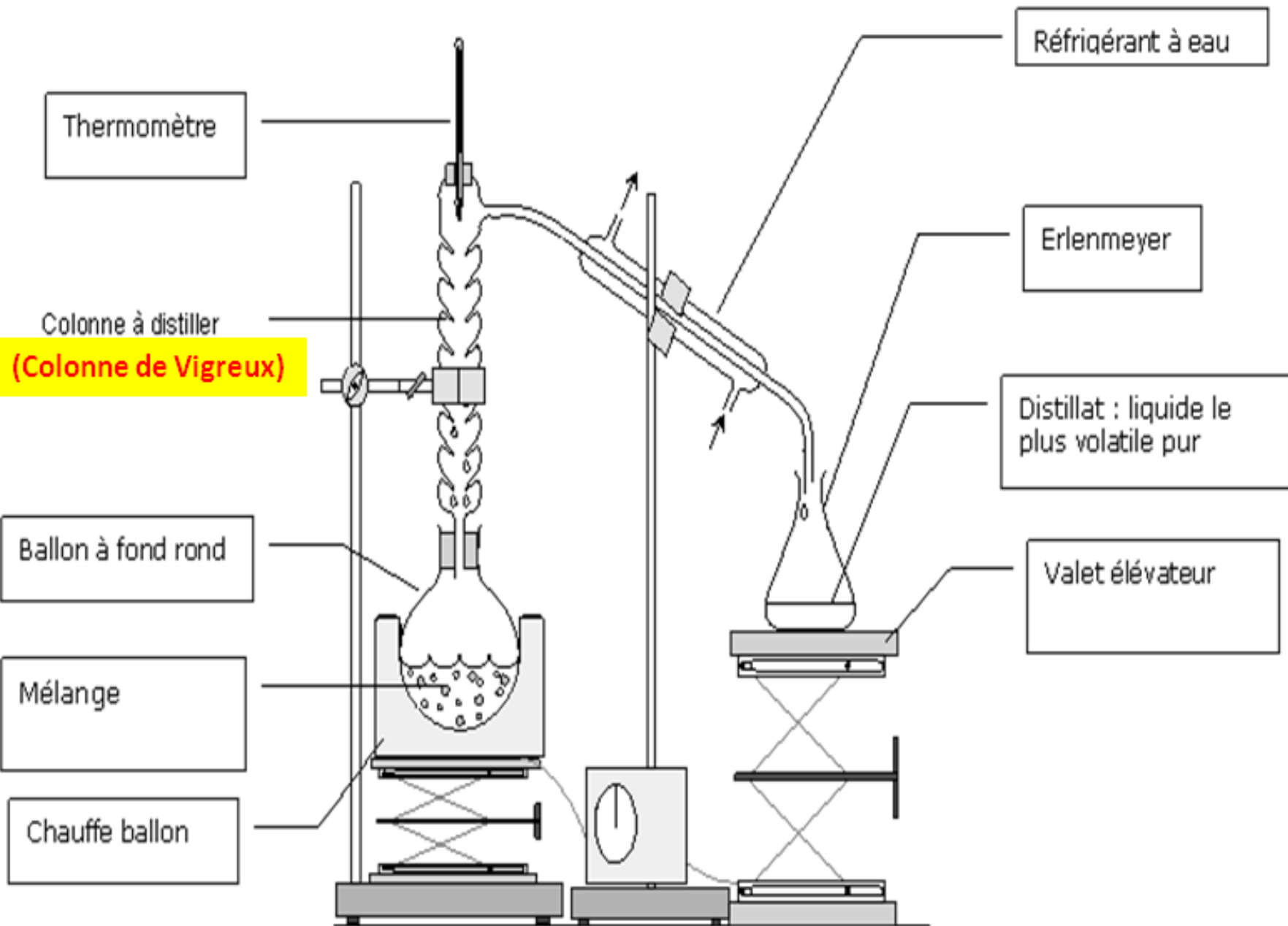


Figure 5: Montage-Laboratoire de la distillation fractionnée (**rectification**):



VIII-3-c- Aspect pratique de la distillation fractionnée: Application à la distillation d'un mélange binaire idéal:

La **figure 6** représente l'aspect appliqué de la distillation fractionnée de ce **mélange binaire**: 1+2. Les états d'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur sont indiqués par $M_1M'_1$, $M_2M'_2$,..... Les droites (paliers) ——— parallèles à l'axe des abscisses désignent les plateaux (voir schéma de la colonne à plateaux: **figure 4**).

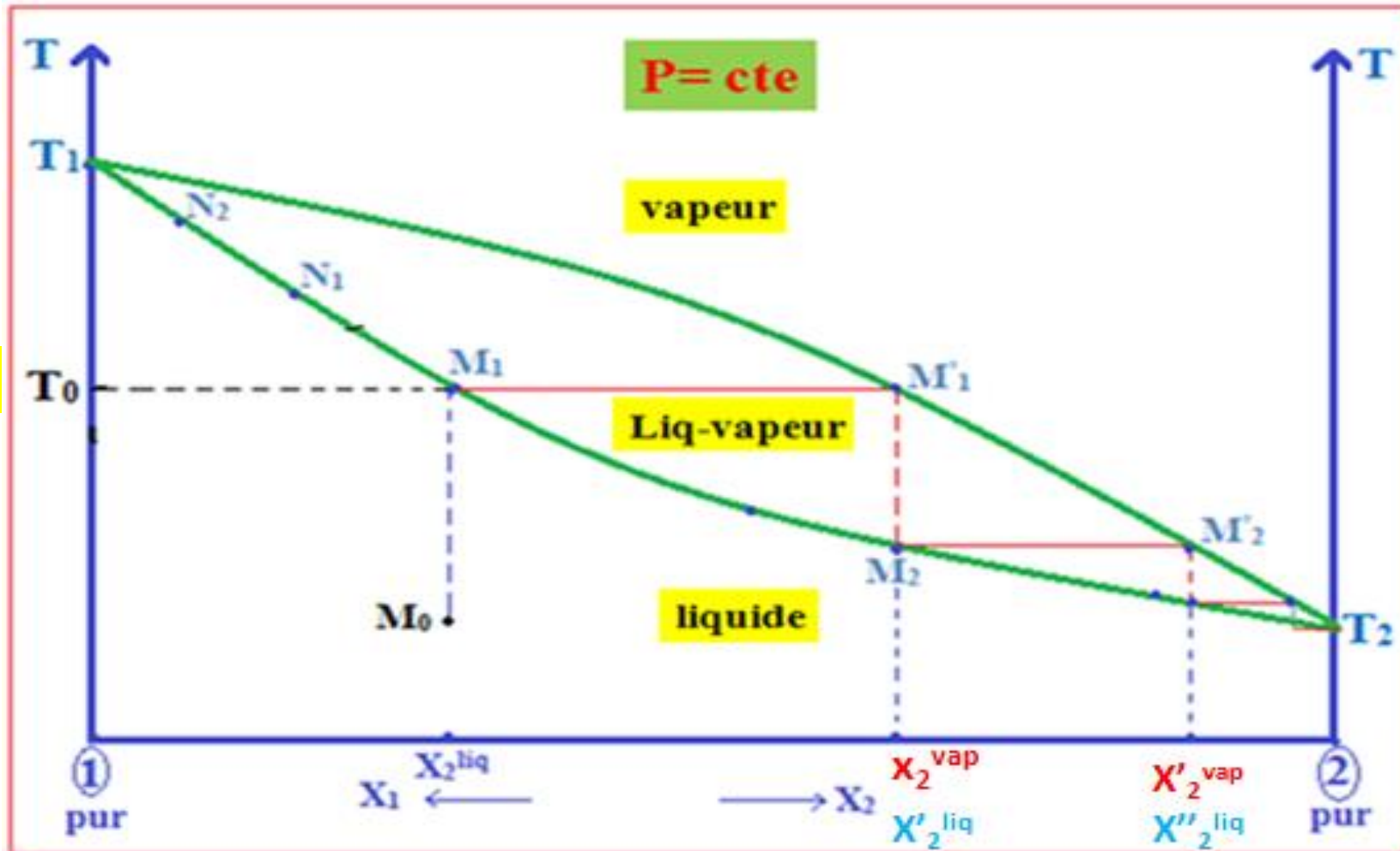


Figure 6

Commentaire sur la lecture du diagramme (figure 6):

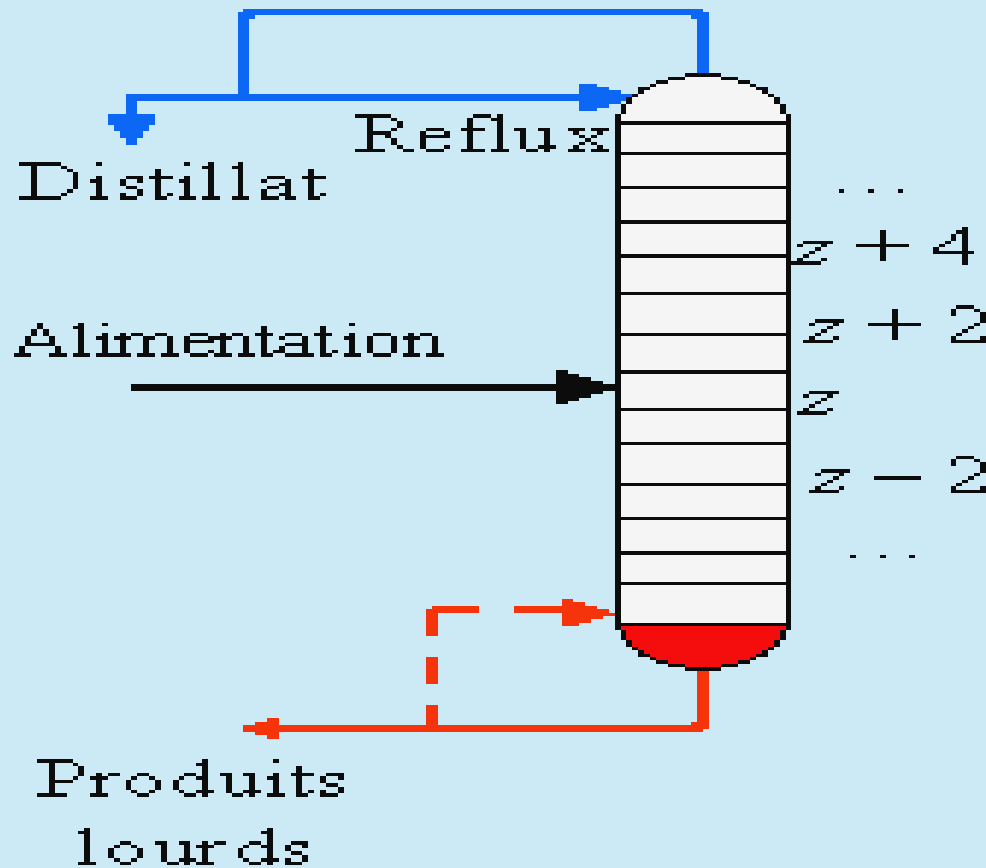
Soit un mélange binaire idéale (1) + (2), représenté par le point M_0 (Fig.6) de fraction molaire x_2^{liq} . Ce mélange commence à bouillir à la température T_0 (point M_1).

La vapeur qui se forme a une fraction molaire $x_2^{vap} = x_2'^{liq}$ correspondante au point M_1' (avec $x_2^{vap} > x_2^{liq}$): la vapeur contient davantage du constituant (2) le plus volatile (car $T_2 < T_1$): M_1M_1' définit le 1^{er} plateau.

Le processus des ébullitions et des condensations se succèdent dans les plateaux suivants: M_2M_2' : 2^{ème} plateau,..., n^{ième} plateau (ici $n = 4$), jusqu'à ce que le distillat soit pratiquement constitué du constituant (2) pur à la température T_2 , on réalise ainsi la distillation fractionnée. Si la vapeur est éliminée en continue par condensation (distillat) à la tête de la colonne (condenseur), le liquide restant dans le bouilleur à la queue de la colonne, s'enrichit en composé (1) le moins volatile ($T_1 > T_2$): la température d'ébullition s'élève régulièrement (point $N_1, N_2, \dots$) et tend vers T_1 (température d'ébullition de (1) pur).

VIII-3-d- Schéma général d'une colonne à plateaux de la rectification en industrie:

a-Schémas d'une colonne à plateaux de la rectification:



b-Agrandissement d'une partie de deux plateaux.

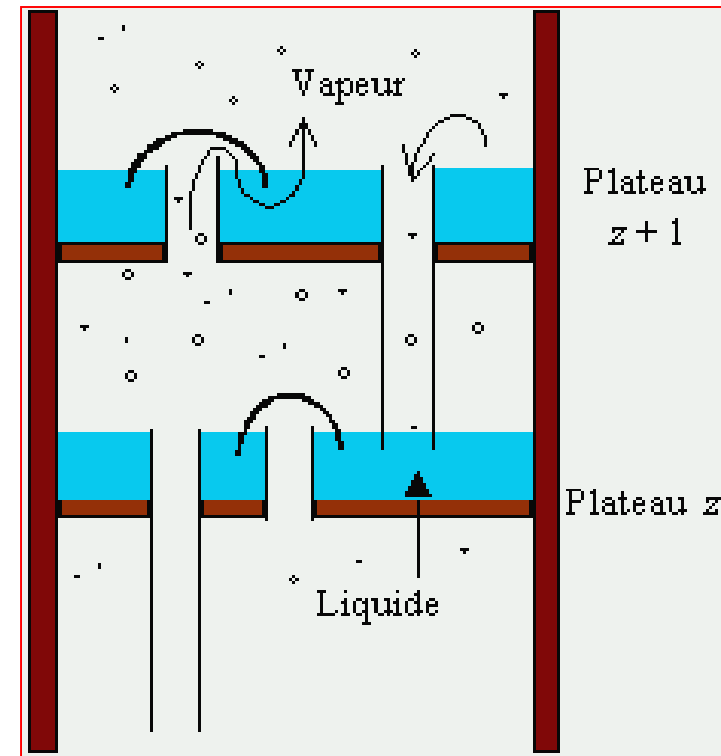


Figure 7:

VIII-3-e- Application de la distillation au raffinage du pétrole:

Dans l'industrie pétrolière par exemple (voir figure 8 ci-dessous), les colonnes à distiller peuvent compter **plusieurs centaines de plateaux** et mesurer **plus de 100 m de hauteur**. L'unité de distillation est l'une des parties des plus imposantes de la raffinerie de pétrole. Tout le pétrole qui arrive en majorité par bateaux doit être raffiné, c'est-à-dire séparé en

fractions de composition relativement homogène (Fig.8). Le pétrole brut (le brut) est introduit quelque part dans la colonne sur le plateau dont la composition correspond le plus à celle du pétrole à distiller. Au cours de la distillation, les produits les plus volatils montent vers le haut de la colonne et les plus lourds descendent vers le bas.

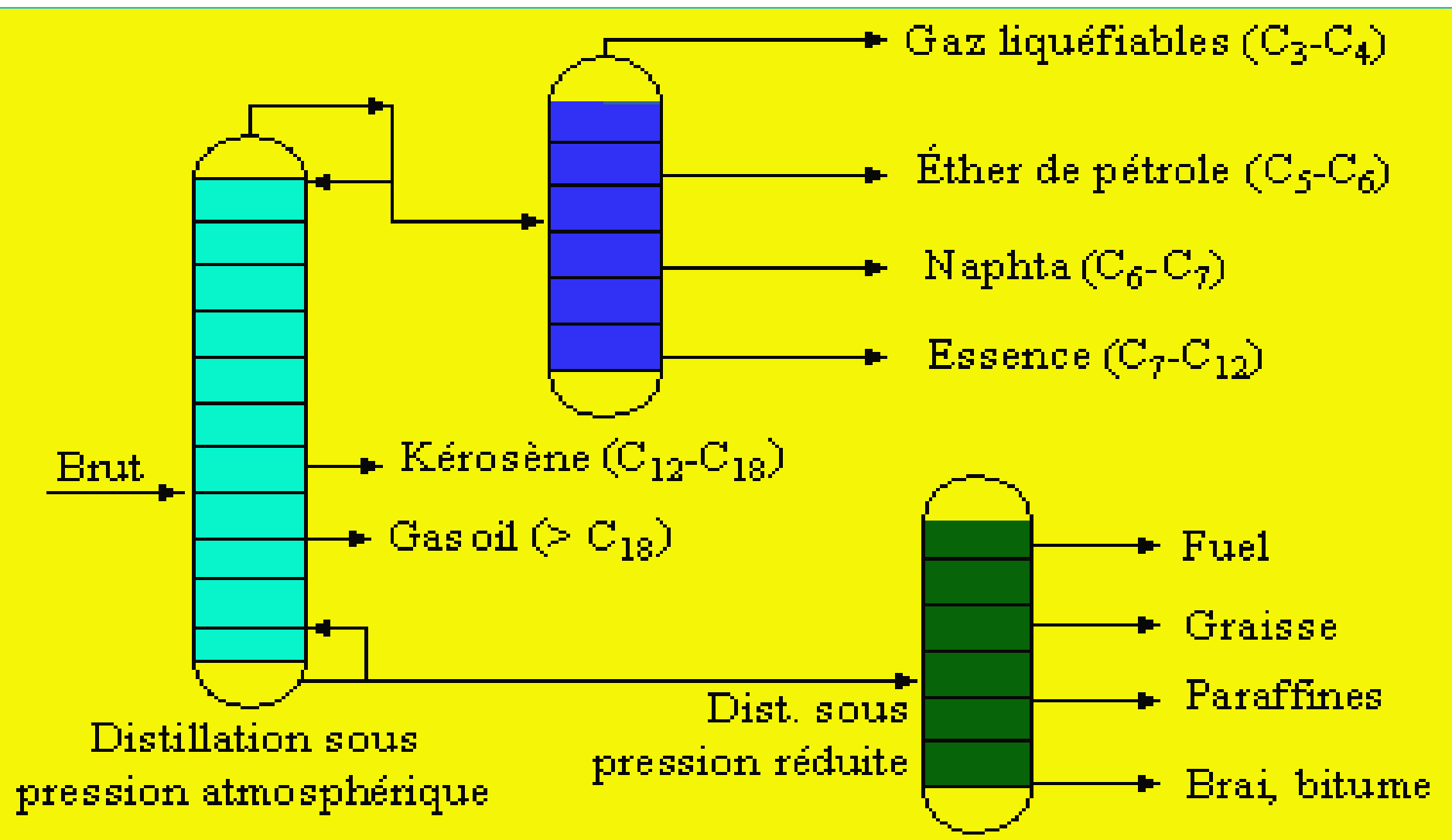


Figure 8: Description schématique du raffinage du pétrole brut

VIII-3-f- Efficacité de la colonne à plateaux :

Elle est exprimée en % et définie par la relation:

$$\text{Efficacité} = \frac{\text{nombre de plateaux théoriques}}{\text{nombre de plateaux réels}} \cdot 100$$

Remarque: le nombre de plateaux théoriques est repérable par construction sur le diagramme d'équilibre (liquide---vapeur) du mélange en fonction de la température (voir fig.6) par exemple.

VIII-3-g- Définition de la volatilité:

Pour un mélange binaire : A + B :

Les volatilités des composés A et B : v_A et v_B sont définies par :

$$v_A = y_A / x_A$$

et

$$v_B = y_B / x_B$$

Avec: x_i et y_i , sont respectivement les fractions molaires du constituant i dans la phase liquide et la phase vapeur.

Si la température d'ébullition de A, T_A , est inférieure à celle de B, T_B , on a alors $v_A > 1$ et $v_B < 1$.

La volatilité relative α est définie par :



$$\Rightarrow v_B = \frac{y_B}{x_B} = \frac{1 - y_A}{1 - x_A}$$
$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{y_A (1 - x_A)}{x_A (1 - y_A)}$$

VIII-3-h- Détermination du nombre de plateaux théoriques par la méthode de FENSKE:

En utilisant les équations du bilan de matière , on montre que:

$$n + 1 = \frac{\text{Ln} \left[\frac{y_n}{x_0} \left(\frac{1 - y_0}{1 - y_n} \right) \right]}{\text{Ln } \alpha}$$

C'est la formule de FENSKE.
(n: nombre plateaux théoriques)

On peut donc calculer le nombre de plateaux théoriques, si on connaît la composition du mélange initial (x_0 , y_0) et celle du mélange recherché (y_n). Cette formule n'est valide qu'à reflux total : c'est-à-dire au moment où il y a autant de liquide qui descend dans la colonne qu'il y a de vapeur à monter.

VIII-3-i- Détermination du nombre de plateaux théoriques par la Méthode de McCABE et THIELE:

On peut également utiliser le diagramme de **McCABE** et **THIELE** pour déterminer le nombre de plateaux théoriques de la colonne à distillation. Montrer comment ???

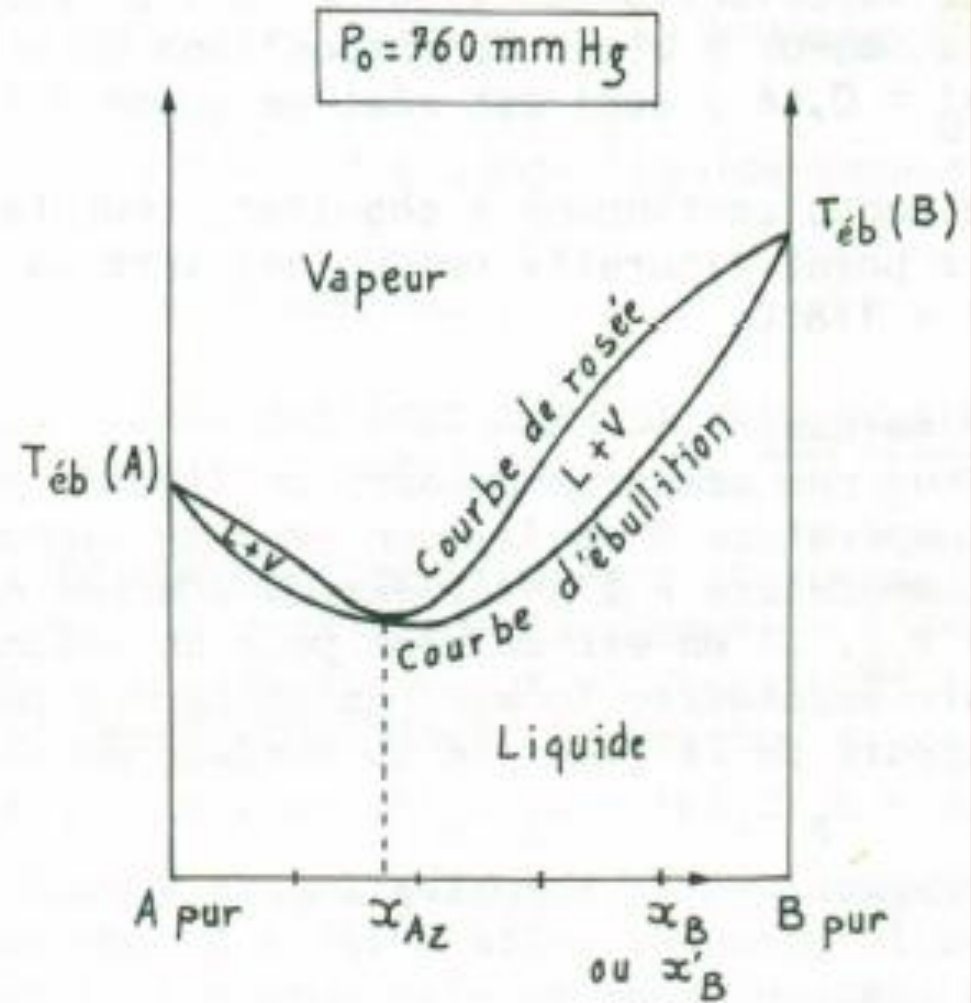
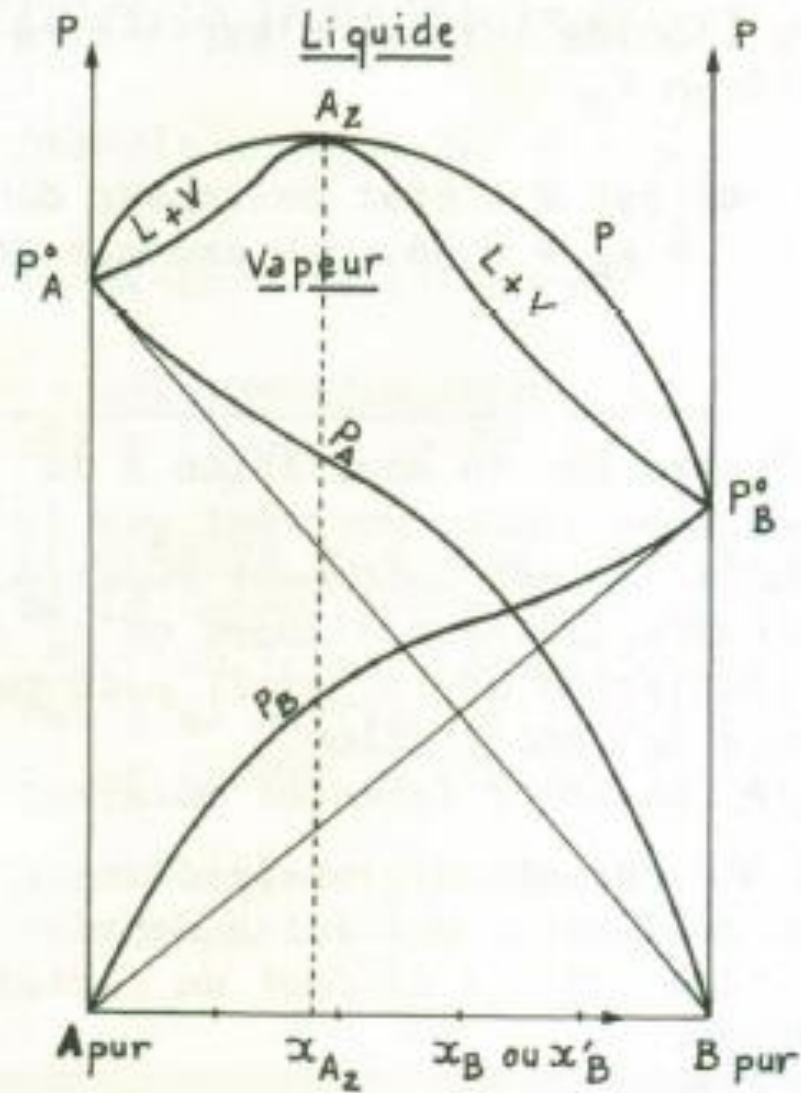
VIII-4-Distillation fractionnée d'un mélange binaire réel formant un azéotrope (mélange réel) avec extrémum (Théorème de Gibbs-Konovalov):

VIII-4-a- Rappel sur les Azéotropes (voir S_3):

Figure 9-a: Diagramme isotherme d'une solution à déviation positive

Figure 9-b: Diagramme isobare d'une solution à déviation positive

$$T = cte$$



On constate, qu'au maximum de pression totale (P_t) correspondra un minimum de température d'ébullition. Ce point est appelé Azéotrope (A_2) à maxima de pression ou à minima de température.

VIII-4-b- Théorème de Gibbs- Konovalov:

i- Enoncé: le théorème de Gibbs-Konovalov permet de démontrer que la composition de la vapeur est égale à celle du liquide pour un extrémum de pression dans un diagramme isotherme ou pour un extrémum de température dans un diagramme isobare.

J- Démonstration du théorème de Gibbs-Konovalov:

En utilisant la figure 9 et par application de la relation de Gibbs-Duhem, on montre effectivement que (voir cours dispensé), qu'au point azéotrope (A_z), on a:

$$\frac{x_A^{\text{liq}}}{x_B^{\text{liq}}} = \frac{x_A^{\text{vap}}}{x_B^{\text{vap}}}$$

Ou bien:

$$x_B^{\text{liq}} = x_B^{\text{vap}} \quad \text{et} \quad x_A^{\text{liq}} = x_A^{\text{vap}}$$

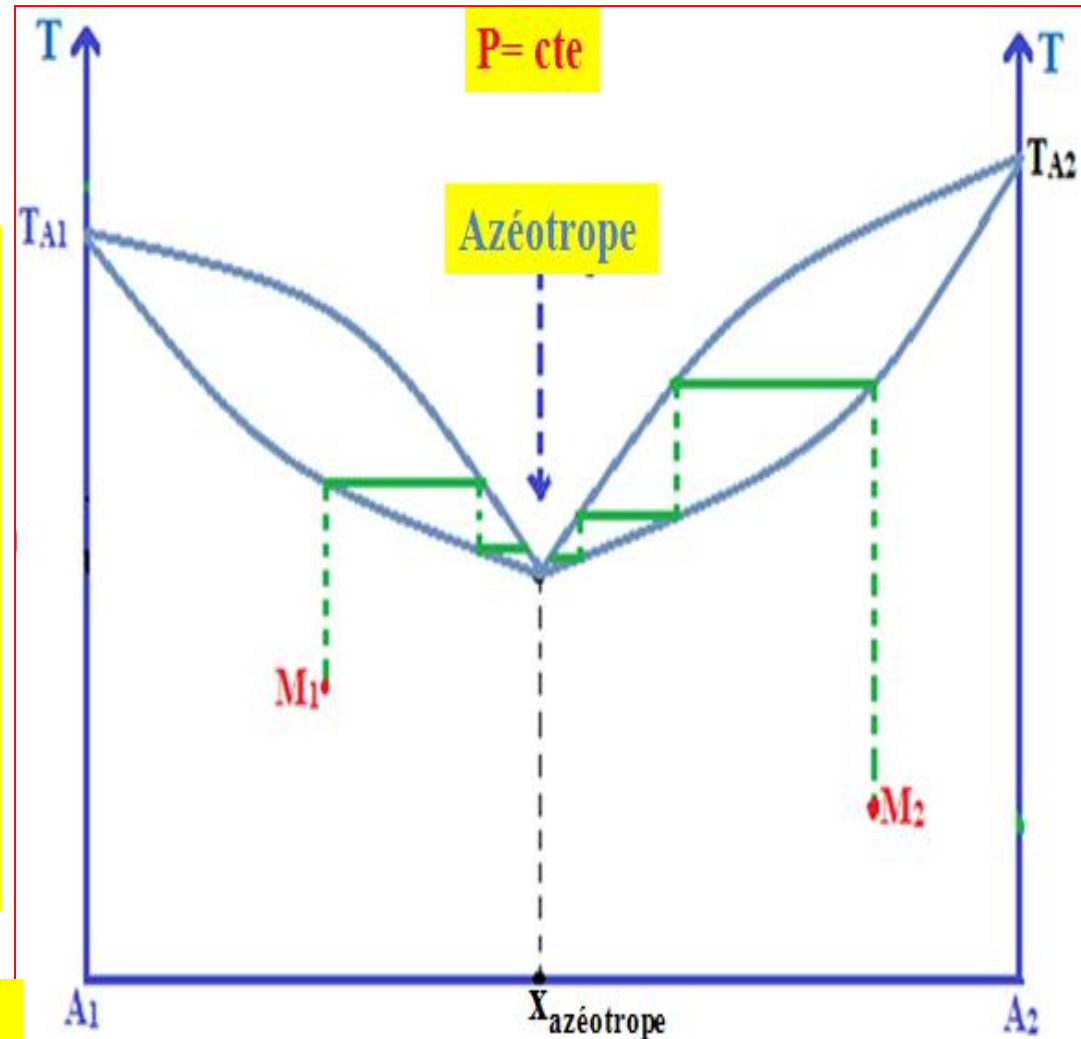
Remarque: La différence par rapport au mélange idéal déjà traité (figure 6), est que l'on n'arrive pas à séparer les deux constituants A_1 et A_2 , mais on obtient un corps pur A_i (A_1 ou A_2) à une extrémité de la colonne et l'azéotrope à l'autre extrémité.

VIII-4-c- cas l'azéotrope positif (figure 10): exemple: Eau- Ethanol:

L'azéotrope sera toujours le **produit de tête** (dans le distillateur) et **un** des deux constituants purs sera dans **la queue** (dans le bouilleur):

-Si on part de M_1 } Azéotrope: tête
 } A_1 : queue

-Si on part de M_2 } Azéotrope: tête
 } A_2 : queue

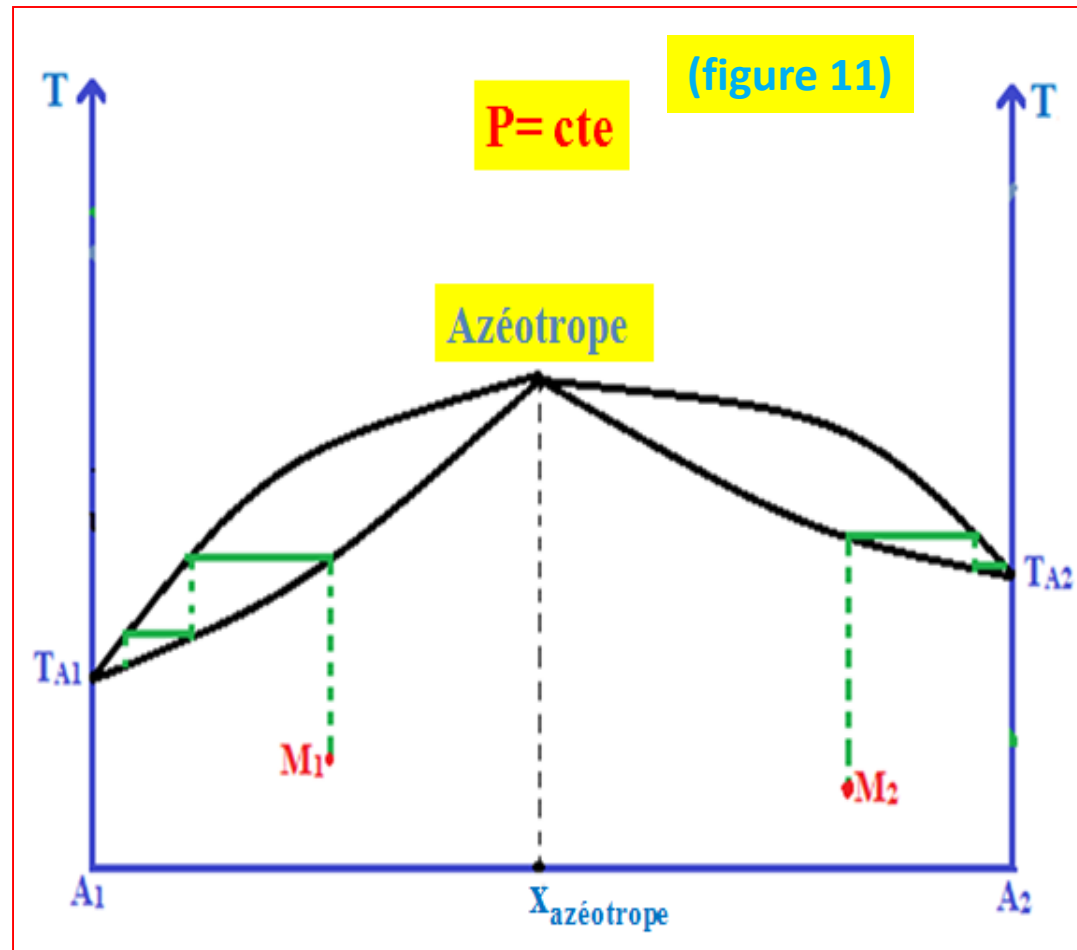


(figure 10)

VIII-4-d- Cas l'azéotrope négatif (figure 11): exemple: $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$:

L'**azéotrope** sera toujours le **produit de la queue** (dans le bouilleur) et **un** des deux constituants purs sera dans **la tête** (dans le distillateur):

- Si on part de M_1 } Azéotrope: queue
 } A_1 : tête
- Si on part de M_2 } Azéotrope: queue
 } A_2 :tête



VII-5- Quelques applications de la distillation fractionnée:

VIII-4- a- Dans l'industrie:

- Distillation de l'air liquide (Fabrication de N_2 et O_2 ,
- Distillation du pétrole brut,...

VIII-4- b- Au Laboratoire:

- Séparation des produits d'une réaction,
- Séparation des constituants d'un mélange naturel,...

VIII-5- Distillation d'un système hétérogène en phases liquides:

VIII-5-a- Entraînement à la vapeur d'eau: liquides non miscibles:

Lorsqu'un produit organique à extraire a une température d'ébullition trop haute, on peut l'entraîner par de la vapeur d'eau (voir schéma du montage dans la **figure 11**). L'entraînement à la vapeur d'eau ne peut pas avoir lieu que si les constituants entraînés sont insolubles dans l'eau (mélange hétérogène), sinon, il faudrait utiliser une extraction ou une distillation fractionnée, mais sans dégrader l'extrait.

Exemple: mélange binaire: **i** - H_2O . Avec le constituant **i** non miscible à l'eau et entraînable à la vapeur d'eau, On donc, en notant: $1 \in \text{H}_2\text{O}$ et $i \in i$:

$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2$ Par application de la **loi de RAOULT**, on déduit:

$P_{\text{tot}} = P_1^\circ + P_2^\circ$ (car $x_2^{\text{liq}} = 1$ et $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = x_1^{\text{liq}} = 1$: système hétérogène: chacun des deux constituants est considéré pur.)

En combinant la loi de **Raoult** et la loi de **Dalton** (Faire la démonstration) on montre que:



$$\frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} = \frac{x_{1\text{vap}}}{x_{2\text{vap}}} = \frac{n_{1\text{vap}}}{n_{2\text{vap}}}$$

On peut alors calculer: m_1 ou m_2 ou M_1 ou M_2 ,.....selon la question qui sera posée??

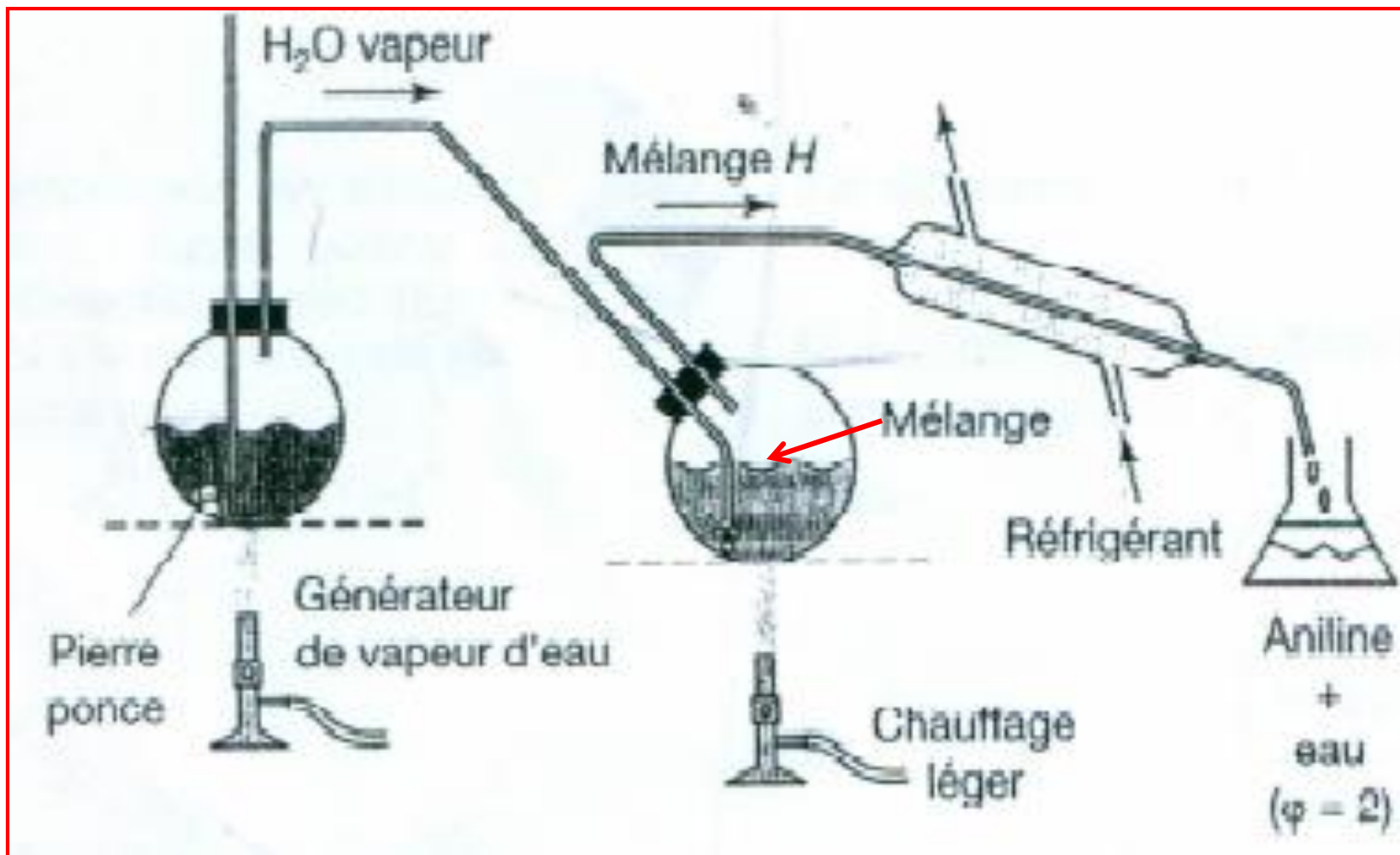


Figure 12: montage de l'entraînement à la vapeur d'eau (ex-situ)

VIII-5-b- HYDRODISTILLATION:

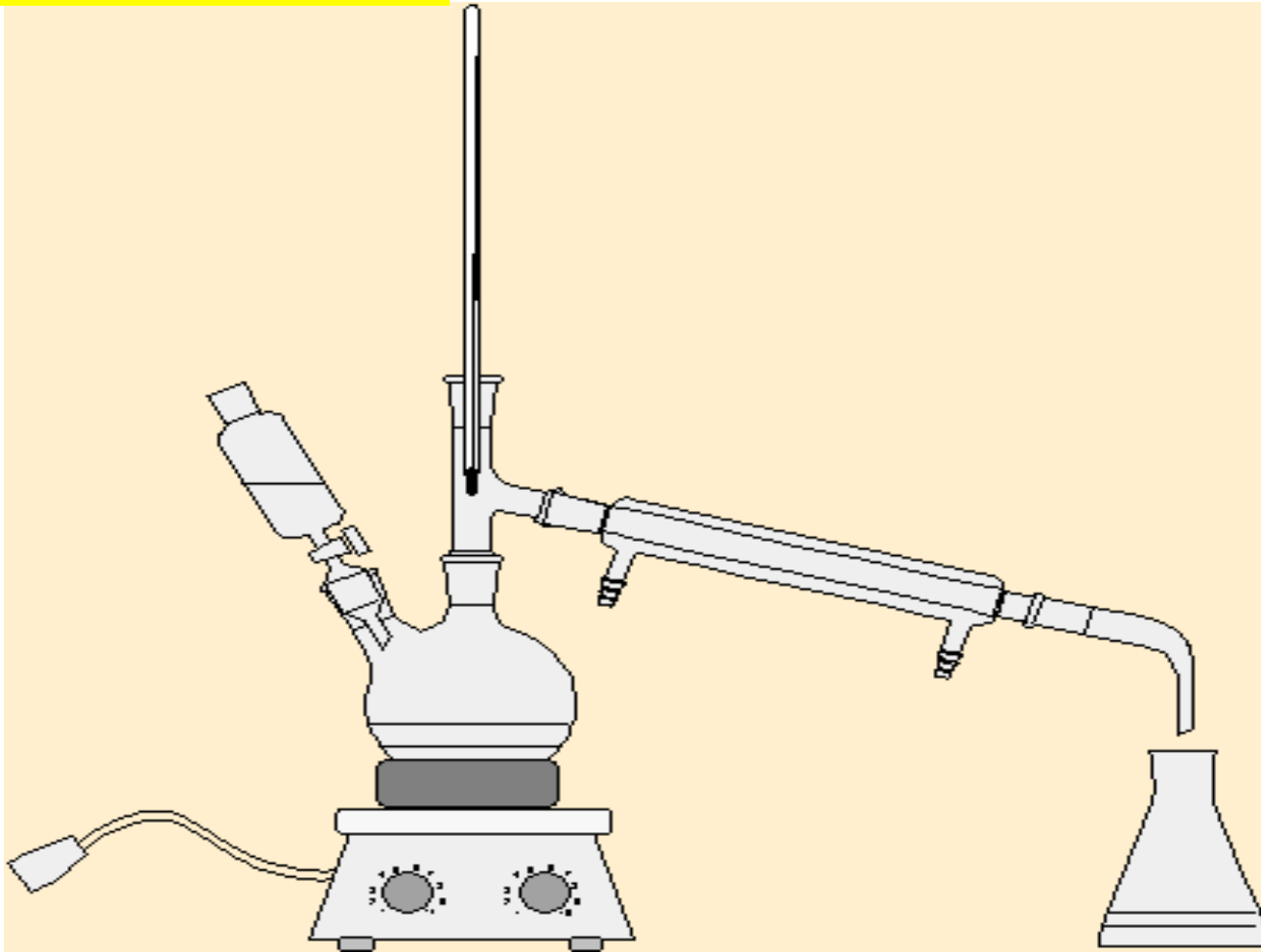
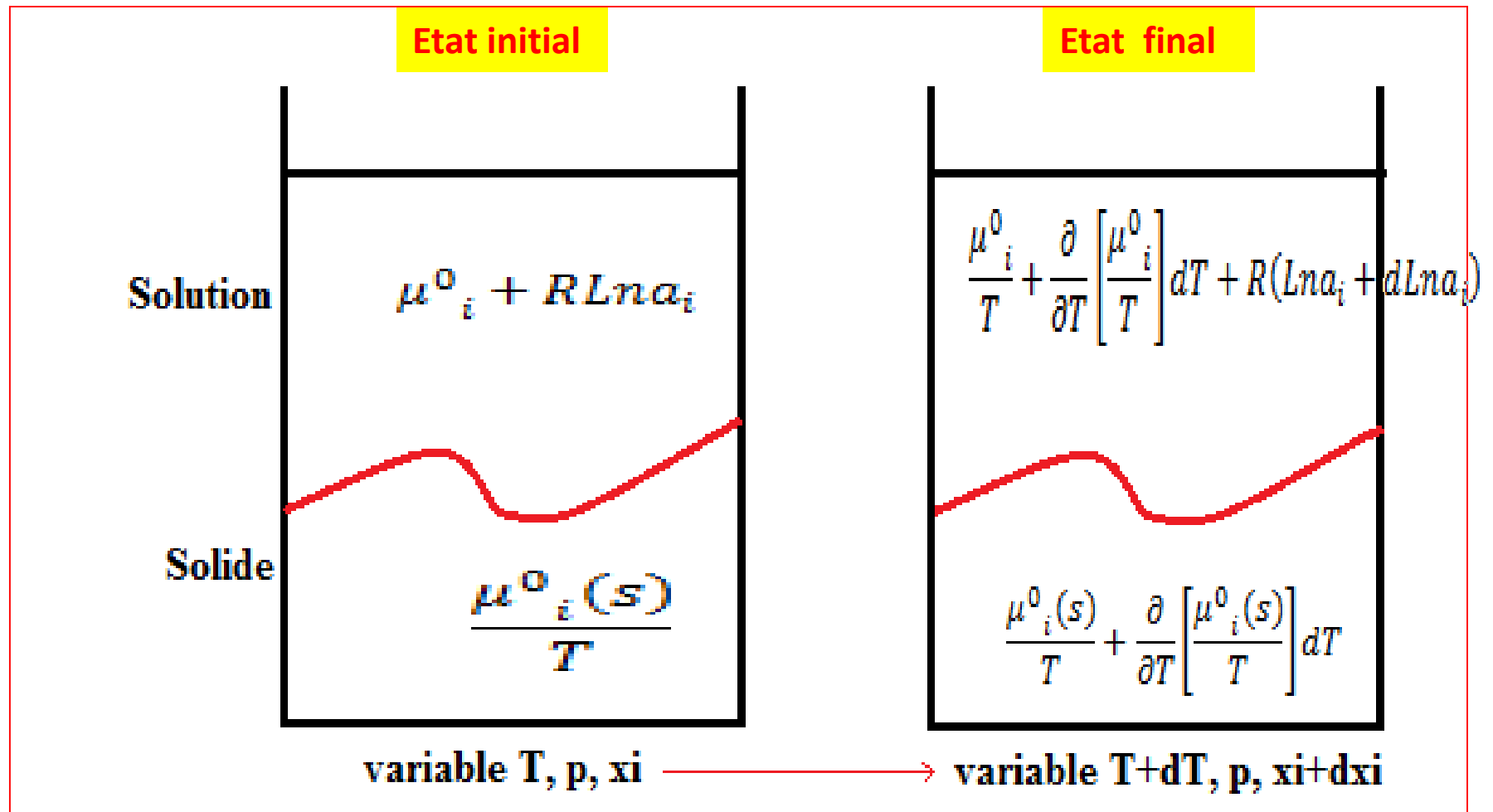


Figure 13: Montage de l'hydrodistillation (in-situ)

L'entraînement à la vapeur d'eau, **ex situ** et **in situ** (hydrodistillation) est utilisée pour l'extraction d'huiles essentielles à partir des liquides naturels prisonniers de leur support solide : **écorces** (cannelle, orange) , **racines** (gingembre) , **feuilles** (laurier , thym, menthe) , **fleurs** (lavande, parfum) , directement plongés dans l'eau , le tout mis à l'ébullition .

IX-1- Etude thermodynamique dans le cas général (réel):

Soit i le constituant présent seul à l'état solide en équilibre avec une solution:



Soit deux états d'équilibres voisins et écrivons l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases, ou plutôt de μ_i/T .

En égalant les variations de μ_i/T il vient

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) dT + R d(\ln a_i) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{0(s)}}{T} \right) dT$$
$$\text{D'où } \frac{d \ln a_i}{dT} = \frac{H_i^0 - H_i^{0(s)}}{RT^2}$$

$H_i^0 - H_i^{0(s)}$ est l'enthalpie de passage de l'état solide à l'état standard liquide pur.



$$\ln a_1^{liq} = \frac{L_{f1}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{fus}} - \frac{1}{T} \right)$$

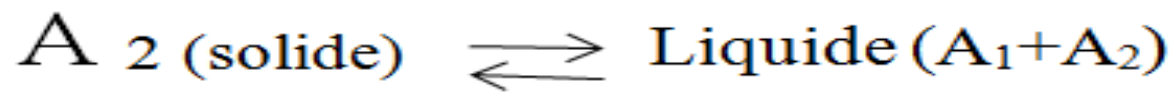
Avec: $L_{f,i} = H_i^{\circ}(\text{liq}) - H_i^{\circ}(\text{sol})$

Idem: pour $\ln a_2^{liq}$

IX-2-Cas des solution idéales: Etude d'un mélange de deux constituants non miscibles à l'état solide, totalement miscible à l'état liquide:

IX-2-a- Etablissement de l'équation des courbes:

- Soit l'équilibre suivant :



Sous une pression constante $P=1$ bar.

L'existence de cet équilibre impose l'égalité du potentiel chimique du composé A_2 dans le solide et dans le mélange liquide :

$$\mu_2^{0 \text{ liq}} + RT \ln x_2^{\text{liq}} = \mu_2^{0 \text{ sol}}$$

si le mélange liquide est idéal.

- Afin d'utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz, on divise par T chaque membre de cette équation, soit

$$RT \ln x_2^{\text{liq}} = \frac{\mu_2^{0 \text{ sol}} - \mu_2^{0 \text{ liq}}}{T}$$

Puis on divise par rapport à la température :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{0\text{ sol}} - \mu_2^{0\text{ liq}}}{T} \right) = - \frac{h_2^{0\text{ sol}} - h_2^{0\text{ liq}}}{T^2}$$

(relation de Gibbs-Helmholtz)

Avec:

$$h_2^{0\text{ sol}} - h_2^{0\text{ liq}} = -L_{f2}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} (R \ln x_2^{\text{liq}}).$$

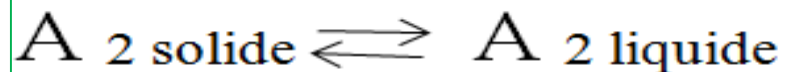
On obtient alors l'équation différentielle :

$$\frac{\partial}{\partial T} (R \ln x_2^{\text{liq}}) = \frac{L_{f2}}{T^2}$$

Par intégration on obtient:

$$\ln x_2^{\text{liq}} = - \frac{L_{f2}}{RT} + \text{constante}$$

On détermine cette constante lorsqu'on a l'équilibre suivant :



- C'est-à-dire quand: $x_2^{liq} = 1$

la température est alors celle de la fusion du composé:

$$A_2 : T = T_2^{fus}$$

$$\ln x_2^{liq} = \frac{L_{f,2}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{fus}} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{Equation: [1]} \quad \longrightarrow \quad \ln x_2^{liq} = \frac{L_{f,2}}{R} \left(\frac{T - T_{f,2}}{TT_{f,2}} \right)$$

- Pour l'équilibre: $A_{1\text{ solide}} \rightleftharpoons \text{Liquide (A}_1 + \text{A}_2)$

On peut évidemment démontrer le même type de relation soit:

Equation: [2]

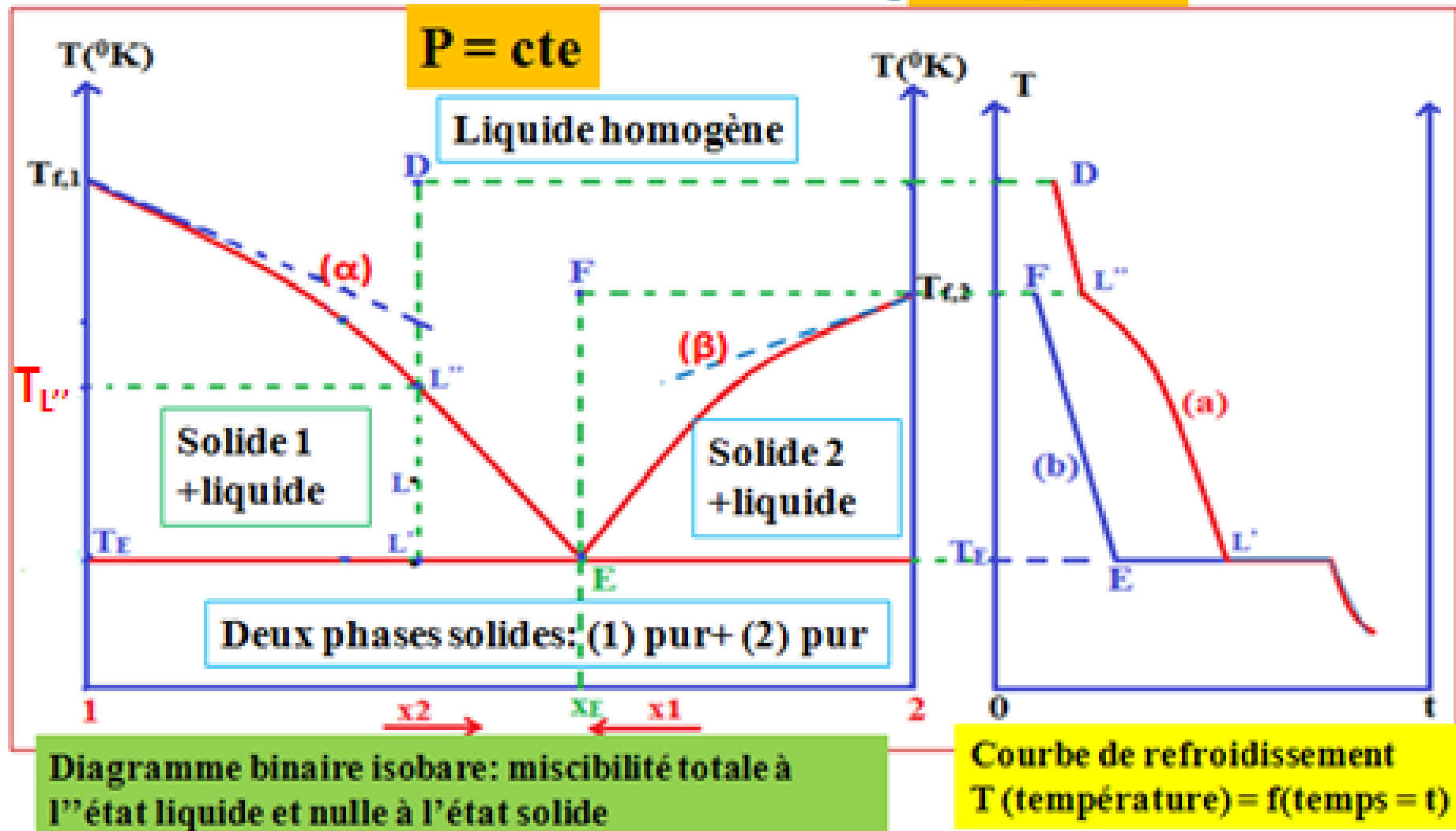


$$\ln x_1^{liq} = \frac{l_{f,1}}{R} \left(\frac{T - T_{f,1}}{TT_{f,1}} \right)$$

Remarque: Les équations [1] et [2] ont été utilisées pour les solutions diluées pour établir l'équation de la loi de la cryoscopie (voir chapitre VII). Cette loi est illustrée par les droites, en pointillé -----, données sur le diagramme suivant:

Les équations précédentes 1 et 2 permettent de tracer le diagramme binaire isobare: avec:

1 = α -naphtol
2 = naphthalène



La droite (α):: cryoscopie du naphthalène (2) dans le α -naphtol (1)
La droite (β):: cryoscopie du α -naphtol (1) dans le naphthalène (2)

Voir l'équation de la cryoscopie au Chapitre: VII

Lecture du diagramme binaire isobare:

- Donner la définition du liquidus et du solidus?
- Sur le diagramme isobare, indiquer l'emplacement des courbes liquidus et les courbes solidus (voir cours dispensé)?

Dans le diagramme isobare ci-dessus:

- au dessus du liquidus tout est liquide (1 phase),
 - au dessous du solidus tout est solide (2 phases),
 - entre le solidus et le liquidus, il y a en équilibre une phase solide (constituant (1) ou (2)) et une phase liquide contenant les deux constituants miscibles (1) et (2),
 - pour les points du segment isotherme $T = T_E$, il y a en équilibre le liquide contenant les deux constituants miscibles et les deux constituants solides non miscibles
- Ce diagramme montre que l'introduction d'un second constituant abaisse le point de fusion d'une substance pure (cas particulier: application de la cryoscopie en solution diluées (voir diagramme))
 - Etude du refroidissement d'un mélange liquide, repensent par le point D.
 - Le constituant 1 précipite quand la température atteint celle du point L' soit $T_{L'}$. Quand la température atteint T_E , les deux solides 1 et 2 coprécipitent dans les proportions de x_E , c'est l'eutectique (point E), dont la température de fusion est inférieure à celle de ces deux composants purs (1) et (2).
 - Il y a donc une seule température T_E où le liquide puisse coexister avec deux phases solides : c'est la température la plus basse où le liquide puisse exister.

Courbe de refroidissement $T = f(t)$:

- La courbe de refroidissement (ou courbe d'analyse thermique de refroidissement) consiste à refroidir un mélange de manière régulière.
- Les cassures d'une courbe (point L'' , $L'' \equiv E$) correspondent à l'apparition ou à la disparition d'une phase.
- La vitesse de refroidissement est défini par :

$$V_{ref} = \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (\text{deg/min})$$

Expliquer pourquoi:

$$V_{ref}(DL'') > V_{ref}(L''L') ??$$

IX-3- Définition de l'Eutectique:

- ✓ Le point E est appelé **Eutectique**
- ✓ Le mélange **euctectoïde** représente un agrégat de **microcristaux** des deux constituants **(1) + (2)**, et se comporte **comme un corps pur**.
- ✓ Les coordonnées (T_E et x_E) s'obtiennent à partir des équations précédentes [1] et [2], en écrivant les égalités suivantes:

$$\ln x_{2E}^{liq} = \frac{L_{f2}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{fus}} - \frac{1}{T_E} \right) \text{ et } \ln (1 - x_{2E}^{liq}) = \frac{L_{f1}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{fus}} - \frac{1}{T_E} \right)$$

➤ L'élimination, par exemple, de x_{2E} entre ces deux équations permet de calculer T_E .

VIII-4- Applications:

- **Identification des composés organiques:** soit **A** (connu) et **B** (inconnu) deux composés organiques dont la température de fusion **T** est identique; si le mélange des deux composés fond à une température **T' < T**, on peut conclure que ces deux composés sont différents, si **T = T'** il s'agit alors du même produit.
- On comprend bien que deux échantillons d'un même composé chimique contenant des impuretés, celui qui a la température de fusion la plus élevée et le plus pur.

➤ **Préparation industrielle de l'aluminium:** L'alumine pure fond à 2020 °C; dans l'industrie, on y ajoute un mélange adéquat, qui abaisse la température de fusion du mélange à 1000 °C et permet ainsi d'obtenir l'aluminium à l'état liquide.

➤ **Cas des solutions aqueuses de sels:** exemple: **solution aqueuse de NaCl**, de tels mélanges sont utilisés pour:

- réaliser commodément des mélanges réfrigérants,
- provoquer le dégel des routes en hiver, quand la température est inférieure à 0°C

**TRAVAILLER BIEN
BON COURAGE**