

Ch. T5A

Etude des équilibres liquide/vapeur des mélanges binaires

INTRODUCTION

I. RAPPELS : CHANGEMENTS D'ETAT D'UN CORPS PUR

- I.1. DIAGRAMME DE PHASES (P, T) D'UN CORPS PUR
- I.2. DIAGRAMME DE PHASES (P, v) D'UN CORPS PUR

II. GENERALITES SUR LES DIAGRAMMES BINAIRES LIQUIDE/VAPEUR

- II.1. CADRE DE L'ETUDE
- II.2. MISCIBILITE A L'ETAT LIQUIDE ?
- II.3. DESCRIPTION DES EQUILIBRES DE PHASES. VARIANCE

III. DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES AVEC MISCIBILITE TOTALE A L'ETAT LIQUIDE

- III.1. TRACE DU DIAGRAMME A PARTIR DE COURBES D'ANALYSE THERMIQUE
- III.2. LECTURE DU DIAGRAMME BINAIRE
- III.3. HOMOAZEOTROPIE : ECART IMPORTANT A L'IDEALITE

IV. DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES AVEC MISCIBILITE NULLE A L'ETAT LIQUIDE

V. DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES AVEC MISCIBILITE PARTIELLE A L'ETAT LIQUIDE

- V.1. PHENOMENE DE DEMIXTION
- V.2. ALLURE DES DIAGRAMMES BINAIRES
- V.3. DE LA MISCIBILITE PARTIELLE A LA MISCIBILITE NULLE

VI. DISTILLATION DE MELANGES : APPROCHE QUALITATIVE

- VI.1. GENERALITES
- VI.2. DISTILLATION D'UN MELANGE HOMOGENE
- VI.3. DISTILLATION D'UN MELANGE HETEROGENE. DISTILLATION HETEROAZEOTROPIQUE

CONCEPTS-CLES

Changement d'état l/v, variance, nombre de degrés de liberté, ébullition, rosée, miscibilité, démixtion, homoazéotrope, hétéroazéotrope, distillation simple, distillation fractionnée, distillation hétéroazéotrope, hydrodistillation.

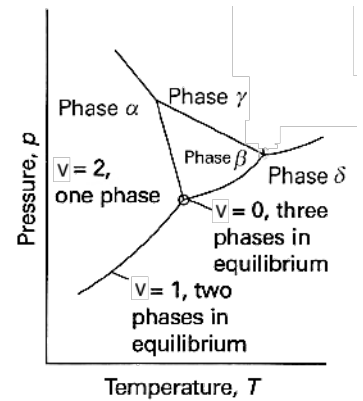
COMPETENCES ESSENTIELLES DEVELOPPEES

- **T51** : Construire un diagramme isobare d'équilibre liquide/vapeur d'un mélange binaire à partir d'informations relatives aux courbes d'analyse thermique [III-IV]
- **T52** : Décrire les caractéristiques des mélanges homoazéotropes et hétéroazéotropes [III-IV]
- **T53** : Dénumérer les degrés de liberté d'un mélange binaire à l'équilibre et interpréter le résultat [II-III-IV]
- **T54** : Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre l-v pour, à fraction molaire ou massique donnée, tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique en indiquant le nombre de degrés de liberté sur chaque partie de la courbe [III]
- **T55** : Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur pour, à fraction molaire ou massique donnée, déterminer les températures de début et de fin de changement d'état [III-IV]
- **T56** : Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur pour, à fraction molaire ou massique donnée, donner la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les quantités de matière/masses dans chaque phase [II-III]
- **T57** : Interpréter une distillation simple, une distillation fractionnée ou une distillation hétéroazéotrope à l'aide d'un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur [VI]

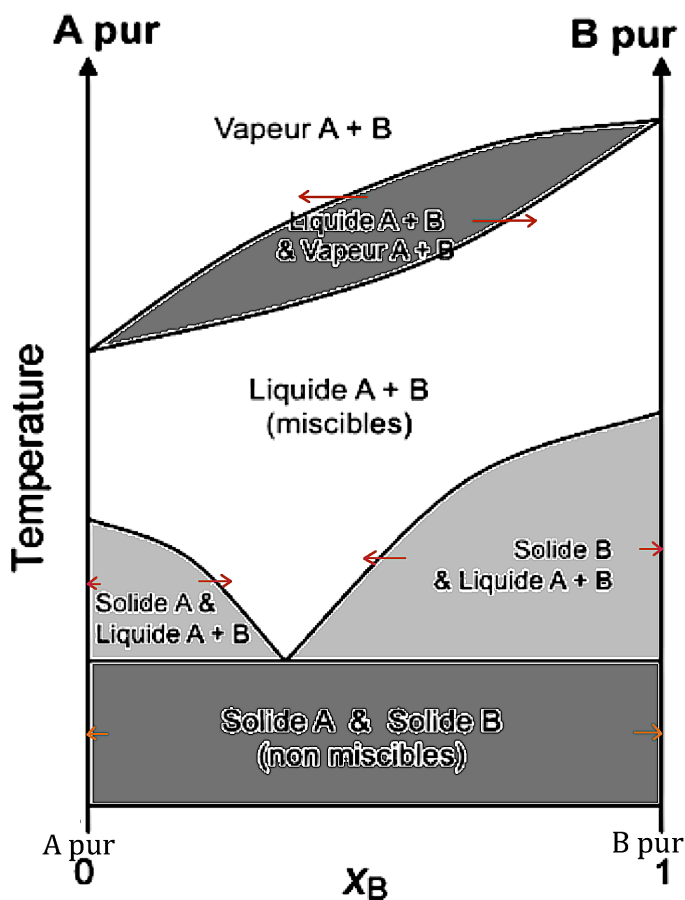
INTRODUCTION

L'étude des diagrammes de phases des corps purs a été menée en Physique en PCSI. Cette étude a montré qu'il n'est possible de faire coexister deux phases d'un corps pur à une pression donnée (par exemple sa phase liquide avec sa phase gazeuse) que si la température prend une valeur bien précise, qui dépend de cette pression.

Au laboratoire comme dans l'industrie, à l'issue d'une synthèse, les produits obtenus sont rarement purs. De nombreuses méthodes de purification sont donc mises en œuvre, dont les plus importantes sont les **purifications par changement de phase (distillation, sublimation,...)**. Leur étude détaillée suppose d'étudier les changements de phases des mélanges, dont les plus simples sont les **mélanges de deux constituants, c'est-à-dire les mélanges binaires** (produit à isoler + impureté, par exemple).



Cas d'un corps pur



Cette étude mène au tracé des diagrammes de changement de phases des mélanges binaires, dont un exemple est donné ci-contre.

Un « **diagramme binaire isobare** » est un diagramme de phases d'un mélange binaire de deux constituants, tracé à **pression fixée**.

En **abscisse** est portée la **fraction molaire ou massique globale** en l'un des constituants du mélange. En **ordonnée**, est portée la **température**.

Sur ce diagramme est précisée la **nature des phases en présence** dans un domaine donné de composition et de température, à pression fixée

Différences notables avec le diagramme de changement de phase d'un corps pur :

- plusieurs phases peuvent coexister sans que la contrainte d'une pression fixée n'oblige à la température d'avoir une valeur unique → **existence de domaines biphasiques**
- ici, les phases solides des deux constituants ne sont pas **miscibles**, alors que les phases liquides le sont. L'allure du diagramme en est considérablement modifiée. Tous les cas sont envisageables et seront explorés dans le chapitre T5.
- **les domaines biphasiques sont toujours encadrés, à l'horizontale, par deux domaines monophasiques, éventuellement réduits à une droite, qui correspondent à la composition de chacune des deux phases** (très important à retenir !).

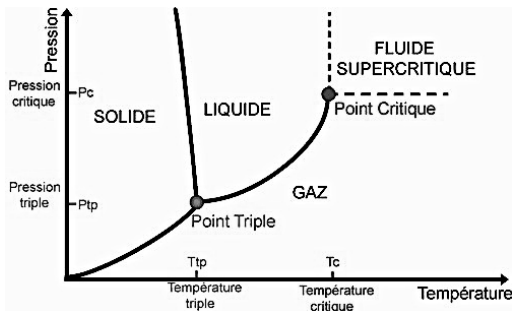
Dans ce chapitre, on se limite aux équilibres de phase des mélanges binaires mettant en jeu les états liquide et gazeux.

Les applications pratiques de ces équilibres de phase sont très importantes. Citons par exemple :

- dans l'industrie : la **distillation fractionnée** du pétrole brut ou de l'air liquide (obtention du dioxygène pur)... ;
- au laboratoire : la **purification par distillation fractionnée** de mélanges liquides, la **distillation hétéroazeotropique** (principe du montage de Dean-Stark) ou l'**hydrodistillation** (parfumerie).

I. RAPPELS : CHANGEMENTS D'ETAT D'UN CORPS PUR

I.1. DIAGRAMME DE PHASES (P,T) D'UN CORPS PUR



Prenons l'exemple de l'eau. Selon la pression et la température, le diagramme de phases (P,T) indique la ou les phase(s) thermodynamiquement stable(s). On distingue :

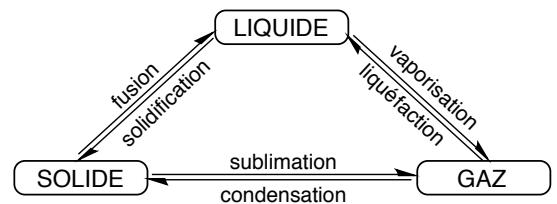
- des **domaines monophasés** où P et T peuvent varier indépendamment ;
- des courbes $P = f(T)$ qui sont des **courbes diphasées**, où P et T ne varient pas indépendamment (on les appelle à ce titre **courbes de changement d'état**) ;
- un **point triple** (P_{III}, T_{III}) unique, point triphasé où les trois phases coexistent (www.youtube.com/watch?v=BLRqpJN9zeA).

Interprétation : - domaines monophasés : trois paramètres intensifs de description (P, T, x^φ où φ est la phase en question), et une seule relation à l'équilibre : $x^\varphi = 1$ (corps pur). Le système est donc divariant.

- domaines diphasés : quatre paramètres intensifs de description ($P, T, x^{\varphi_1}, x^{\varphi_2}$) reliés par trois relations à l'équilibre : $x^{\varphi_1} = 1, x^{\varphi_2} = 1$ (corps purs), et une relation de Guldberg et Waage pour l'équilibre de changement d'état φ_1/φ_2 . Le système est donc monovariant.

- domaine triphasé : cinq paramètres intensifs de description (P, T, x^s, x^l, x^g) reliés par cinq relations à l'équilibre : $x^s = 1, x^l = 1, x^g = 1$ et deux relations de Guldberg et Waage indépendantes pour les équilibres l/g et s/l. Le système est donc zérovariant (ni P , ni T ne peuvent varier).

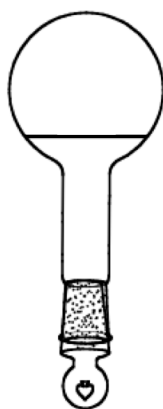
Les changements d'état sont au nombre de six (voir ci-contre). La liquéfaction et la vaporisation ne s'observent qu'en-deçà d'une **température critique** et d'une **pression critique**, au-delà desquelles on ne distingue plus l'état liquide de l'état gazeux, sous le nom d'un état **fluide supercritique** (voir les propriétés de CO₂ supercritique, explorées en chimie en PCSI).



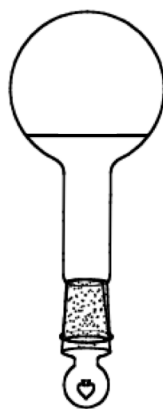
Expérience du bouillant de Franklin (www.youtube.com/watch?v=nxAdQ_8tC1U) : résolution de problème express en TP !

Comment faire bouillir de l'eau en refroidissant un récipient d'eau ?!

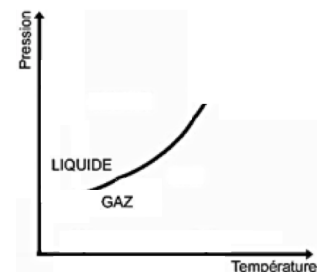
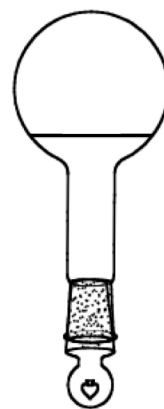
1 : Situation initiale



2 : Juste après refroidissement du sommet



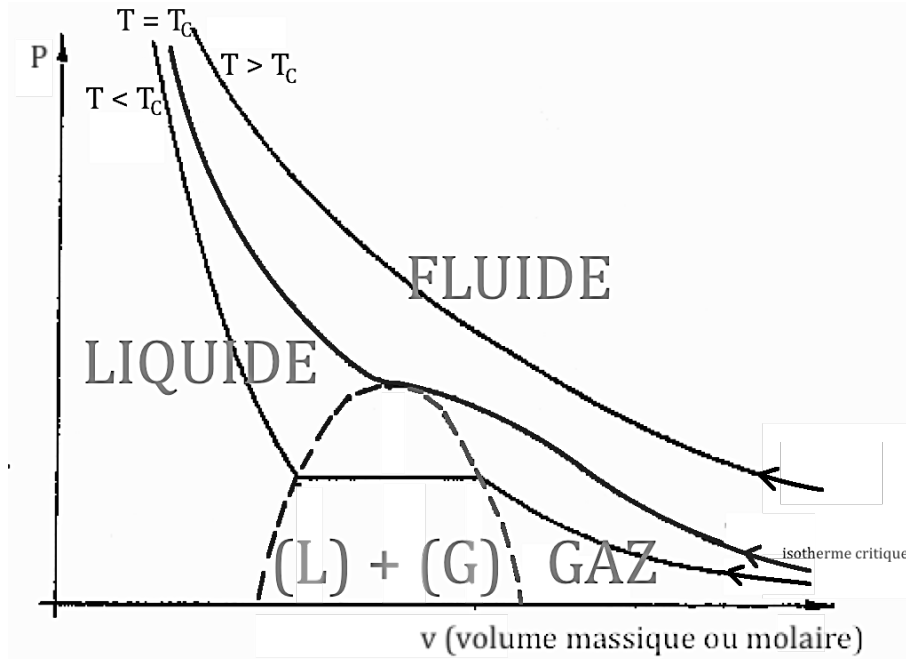
3 : Situation après rétablissement de l'équilibre



Ce phénomène illustre donc le déplacement d'une situation d'équilibre liquide-gaz sur la courbe de vaporisation.

I.2. DIAGRAMME DE PHASES (P,v) D'UN CORPS PUR

On se contente d'examiner la partie de ce diagramme mettant en jeu les équilibres liquide-gaz. On trace les isothermes d'Andrews, obtenus par compression du gaz à température constante :



On retrouvera les définitions suivantes plus tard pour les changements d'état liquide-vapeur des mélanges :

- **Courbe de rosée** : ensemble des points de début de liquéfaction de la phase gazeuse (première goutte de liquide)/ensemble des points de fin de vaporisation de la phase liquide (dernière goutte de liquide).

- **Courbe d'ébullition** : ensemble des points de début de vaporisation de la phase liquide (première bulle de vapeur)/ensemble des points de fin de liquéfaction de la phase gazeuse (dernière bulle de vapeur).

La pression de vapeur saturante P_{sat}^* est la pression d'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur, à température donnée.

II. GENERALITES SUR LES DIAGRAMMES BINAIRES LIQUIDE/VAPEUR

II.1. CADRE DE L'ETUDE

+ On considère un mélange de **deux constituants**, notés « i » = « 1 » ou « 2 », pouvant être sous forme liquide (**phase(s) liquide(s) (l) pouvant être multiples**) et/ou gazeuse (**phase vapeur (v) toujours unique**). Le mélange est supposé idéal en phase gazeuse (mais pas forcément en phase liquide). On suppose qu'il n'y a **pas de réaction chimique** entre 1 et 2 .

+ **On travaille toujours à pression fixée** : $P = P_{travail} = cte$.

+ Variables intensives de description :

Variable de description	Fractions molaires en phase liquide	Fractions molaires en phase vapeur	Fractions molaire globale	Fractions massiques en phase liquide	Fractions massiques en phase vapeur	Fractions massiques globale
Notations	x_2^l et $x_1^l = 1 - x_2^l$	x_2^v et $x_1^v = 1 - x_2^v$ (parfois y_2 et y_1)	x_2 (ou X_2) et $x_1 = 1 - x_2$ (ou X_2)	w_2^l et $w_1^l = 1 - w_2^l$	w_2^v et $w_1^v = 1 - w_2^v$	w_2 (ou W_2) et $w_1 = 1 - w_2$ (ou W_2)

Exemple (fraction molaire \Leftrightarrow fraction massique) : On considère un mélange eau/éthanol comprenant une phase liquide et une phase vapeur. Dans la phase liquide ($n^l = 2,0$ mol), $x_{eau}^l = 0,40$; dans la phase vapeur ($n^v = 3,1$ mol), $x_{EtOH}^v = 0,45$. On donne : $M(H_2O) = 18,0$ g mol⁻¹ et $M(EtOH) = 46,1$ g mol⁻¹.

- Calculer la fraction molaire globale en eau (X_{eau}) :
- Calculer la fraction massique en eau en phase liquide ($w_{\text{eau}}^{\text{l}}$) :

II.2. MISCIBILITE A L'ETAT LIQUIDE ?

Trois situations sont envisageables pour les diagrammes binaires :

	Description	Phases liquides
Miscibilité liquide totale	1(l) et 2(l) se mélangent, en toutes proportions	Une phase liquide (l) = mélange
Immiscibilité liquide totale	1(l) et 2(l) ne se mélangent pas du tout, à toute température : leur solubilité réciproque l'un dans l'autre est nulle	Deux phases liquides pures : (l_1) constituée de 1(l) pur, et (l_2) constituée de 2(l) pur
Miscibilité liquide partielle	1(l) n'est que partiellement soluble dans 2(l) , et inversement, du moins sur une certaine plage de température. Lorsque la saturation est atteinte, il y a démixtion et formation de deux phases liquides (situation générale, voir §V)	<u>Avant saturation</u> : une phase liquide (l) = mélange <u>Après saturation</u> : deux phases liquides (l_α) et (l_β) , qui sont des solutions contenant à la fois 1 et 2 .

T53

II.3. DESCRIPTION DES EQUILIBRES DE PHASES. VARIANCE

Ici, on explique que contrairement aux corps purs, à pression fixée, on puisse distinguer dans les diagrammes binaires isobares liquide/vapeur des domaines de température et de composition variables où plusieurs phases coexistent en équilibre. On passe en revue différentes situations.

a- SYSTEME MONOPHASE

- + Cas de figure : a/ 1 phase vapeur ($\varphi = v$) (**1+2** en mélange homogène, ou **1** pur, ou **2** pur)
OU b/ 1 phase liquide ($\varphi = l$) (**1+2** en mélange homogène *si les liquides sont miscibles*, ou **1** pur, ou **2** pur)

Nombre de paramètres intensifs de description :	Nombre de relations indépendantes :
Nombre de relations supplémentaires : $q = 1$ (P fixée)	Nombre de degrés de liberté :

$\Rightarrow T$ et $X_2 = x_2^\varphi$ peuvent varier indépendamment à pression fixée.

+ **Conclusion** : Dans un diagramme binaire isobare, un **système monophasé** forme

b- SYSTEME DIPHASE. THEOREME DE L'HORIZONTALE. THEOREME DES MOMENTS CHIMIQUES

+ **Cas de figure** : les deux phases, notées φ_α et φ_β , sont soit :

a/ 1 phase liquide (**1+2** en mélange homogène ou purs) + 1 phase vapeur (**1+2** en mélange homogène ou purs)

OU b/ 2 phases liquides (pures ou non, dans le cas de deux liquides non totalement miscibles), sans phase vapeur.

<i>Nombre de paramètres intensifs de description :</i>	<i>Nombre de relations indépendantes :</i>	
<i>Nombre de relations supplémentaires :</i> $q = 1$ (P fixée)	<i>Nombre de degrés de liberté :</i>	

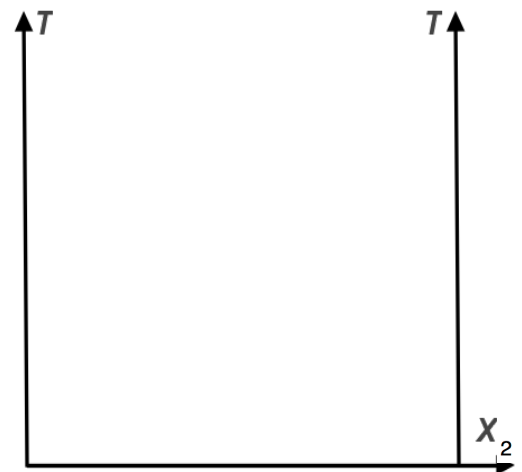
⇒ à T fixée, la composition des deux phases est fixée.

+ **Conclusion** : Dans un diagramme binaire isobare, un **système diphasé** (une phase liquide + une phase vapeur OU deux phases liquides non miscibles) forme

+ **Théorème de l'horizontale** :

P fixée

On considère un mélange se situant dans le domaine diphasé l + v ou $l_\alpha + l_\beta$. On fixe la température du mélange, et la pression l'est également. Le système étant divariant, la composition des phases est fixée. Elle est donc la même pour tout point du domaine diphasé à la température T . On en déduit :



T56

Théorème de l'horizontale :

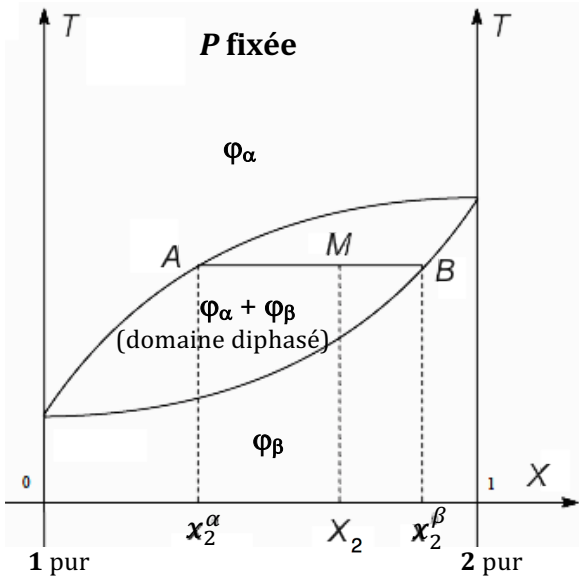
Pour un mélange diphasé $\varphi_\alpha + \varphi_\beta$ on lit, à température fixée T_1 :

-

- la composition de la phase φ_β à l'horizontale, à la limite du domaine diphasé $\varphi_\alpha + \varphi_\beta$ et du domaine monophasé φ_β : $x_2^\beta(T_1)$.

+ **Théorème des moments chimiques** : Soit une portion de diagramme faisant apparaître un **domaine diphasé**.

Au sein de ce domaine diphasé, si on se place à T et P constants, d'après l'étude précédente, la composition des deux phases φ_α et φ_β doit donc être fixée : $x_2^\alpha(P, T)$ et $x_2^\beta(P, T)$. Ces fractions molaires sont celles reportées sur le diagramme binaire, aux frontières du domaine (cf. *théorème de l'horizontale*) :



Problème posé :

On considère une quantité de matière n_{tot} d'un mélange binaire diphasé de composition globale X_2 , à la température T .

Quelle est la quantité de matière n_α de phase φ_α et n_β de phase φ_β ?

On a les deux relations suivantes :

$$\begin{cases} n_{tot} = n_\alpha + n_\beta & \text{(conservation de la matière totale)} \\ n_{tot} \cdot X_2 = n_\alpha \cdot x_2^\alpha + n_\beta \cdot x_2^\beta & \text{(conservation du constituant 2)} \end{cases}$$

En combinant ces deux relations, on trouve : $\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{(x_2^\beta - X_2)}{(X_2 - x_2^\alpha)}$

ce qui se traduit graphiquement par :

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{MB}{MA}$$

Théorème des moments chimiques (ou des « segments inverses ») :

NB important : Si le diagramme est gradué en fractions massiques, on aura $\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{MB}{MA}$.

Pour mémoriser :

c- SYSTEME TRIPHASE

+ Cas de figure : les trois phases sont 2 phases liquides (**1** et **2** non totalement miscibles) (l_α) et (l_β) + 1 phase vapeur (v)

NB : si **1** et **2** sont totalement non miscibles, (l_α) et (l_β) = **1**(l) et **2**(l).

<p>Nombre de paramètres intensifs de description :</p> <p>$P, T, x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_1^\beta, x_2^\beta, x_1^v, x_2^v$</p>	<p>Nombre de relations indépendantes :</p> <p>- $x_1^\alpha + x_2^\alpha = 1$ $x_1^\beta + x_2^\beta = 1$ $x_1^v + x_2^v = 1$</p> <p>- Relations de Guldberg et Waage pour les équilibres de phases indépendants suivants :</p> <p style="padding-left: 40px;">* de partage :</p> <p style="padding-left: 40px;">* de changement d'état :</p>
<p>Nombre de relations supplémentaires : $q = 1$ (P fixée)</p>	<p>Nombre de degrés de liberté :</p>

⇒ T et la composition des phases ne peuvent être fixés aléatoirement, à pression fixée.

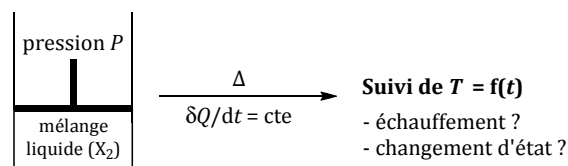
+ **Conclusion** : Dans un diagramme binaire isobare, un système triphasé est

III. DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES AVEC MISCIBILITE TOTALE A L'ETAT LIQUIDE

III.1. TRACE DU DIAGRAMME A PARTIR DE COURBES D'ANALYSE THERMIQUE

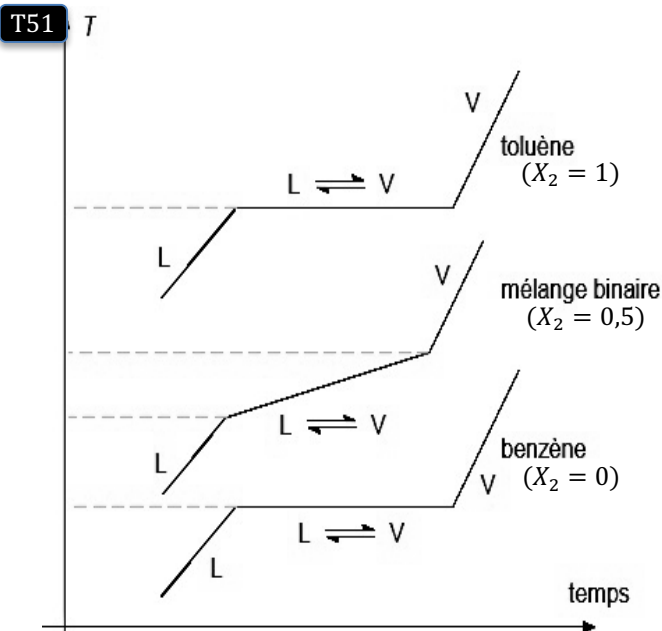
+ **Expérience** : chauffage isobare d'un mélange binaire

Partant d'un mélange liquide binaire de composition globale X_2 fixée, on le réchauffe à pression fixée et à flux thermique constant :



- à une certaine température, dite **température d'ébullition** $T_{éb}(X_2)$, le mélange entre en ébullition (**apparition d'une première bulle de vapeur**) ;
- sur une certaine gamme de température, le liquide est en équilibre avec une vapeur ; la température augmente moins rapidement, ce qui confirme l'existence d'un changement d'état ; la quantité de liquide ne cesse de diminuer au profit de la phase vapeur ;
- à une certaine température $T_{rosée}(X_2)$, il y a **disparition de la dernière goutte de liquide** ; la température continue d'augmenter, mais la seule phase vapeur est présente ;
- si on inverse le processus (refroidissement de la vapeur), une première goutte de liquide réapparaît à $T_{rosée}(X_2)$, ce qui justifie son appellation de **température de rosée**.

+ **Courbes d'analyse thermique et construction du diagramme binaire** : exemple du mélange benzène (1) - toluène (2)



*Courbes d'échauffement isobare ($P = P_{atm}$)
du mélange binaire benzène-toluène*

T55

Courbes d'ébullition et de rosée (définition) :* On appelle **COURBE D'EBULLITION*** On appelle **COURBE DE ROSEE****III.2. LECTURE DU DIAGRAMME BINAIRE**

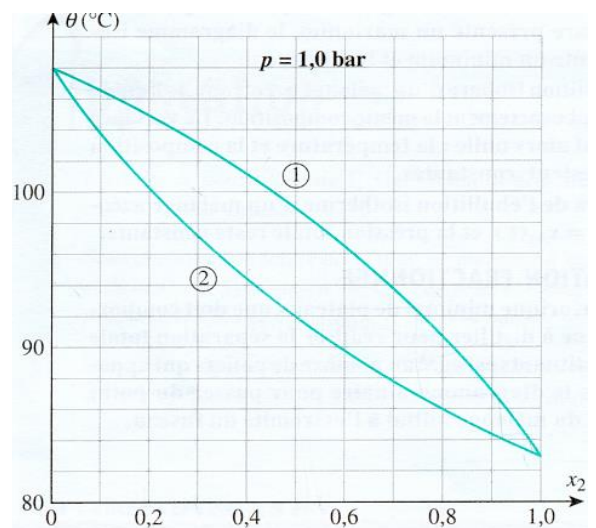
Les deux courbes du diagramme délimitent donc trois domaines séparés par les courbes d'ébullition et de rosée :

- domaine de $\underline{1}(v) + \underline{2}(v)$, **mélange homogène en phase vapeur (v)**
- **domaine diphasé (l) + (v)** (mélange [$\underline{1}(v) + \underline{2}(v)$] + [$\underline{1}(l) + \underline{2}(l)$])
- domaine $\underline{1}(l) + \underline{2}(l)$, **mélange homogène en phase liquide (l)**

Courbes d'ébullition et de rosée (propriété) :

Pour un mélange diphasé liquide/vapeur, à *température fixée*, on lit :

- la **composition de la phase (v)** à l'horizontale sur la **courbe de rosée** ($x_2^v = f(T)$ ou $w_2^v = f(T)$) ;
- la **composition de la phase (l)** à l'horizontale sur la **courbe d'ébullition** ($x_2^l = f(T)$ ou $w_2^l = f(T)$).

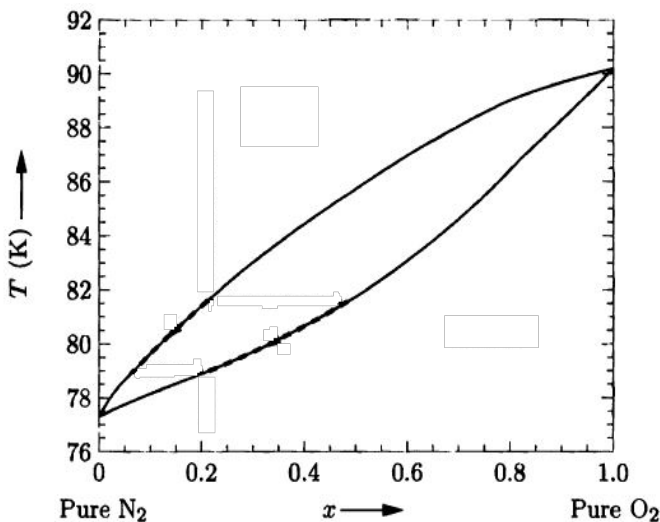


Tout cela découle bien évidemment du **théorème de l'horizontale**. Le **théorème des moments** permet en outre d'obtenir une information sur les quantités de matière (ou les masses) relatives des deux phases.

Exemple d'application directe : diagramme binaire isobare l/v du mélange N_2/O_2 ($P = 1$ bar)

T55

T56

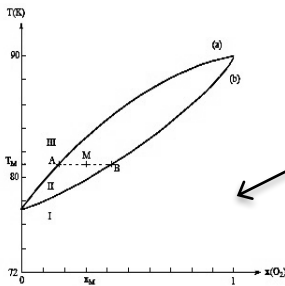


- Température de vaporisation de N_2 sous 1 bar :
- Légèrer chacun des trois domaines.
- Nommer les courbes (a) :
- (b) :
- On refroidit 1 mol d'air (20 % de O_2 , 80 % de N_2) jusqu'à 80 K. A quelle température une phase liquide est-elle apparue ? Donner sa composition.

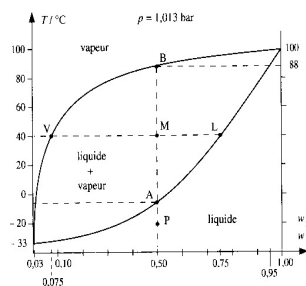
- A 80 K, quelle est la fraction molaire des deux phases en O₂ ? Quelle est la quantité de matière de phase liquide obtenue ?

III.3. HOMOAZEOTROPIE : ECART IMPORTANT A L'IDEALITE

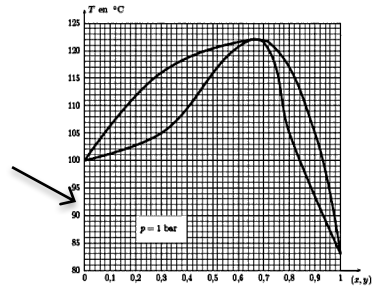
+ Lorsque les écarts à l'idéalité du mélange à l'état liquide deviennent plus importants, tout en conservant une miscibilité totale à l'état liquide, les diagrammes binaires isobares changent progressivement de forme :



O₂/N₂ : mélange liquide quasi-idéal



H₂O/NH₃ : mélange liquide s'écartant de l'idéalité



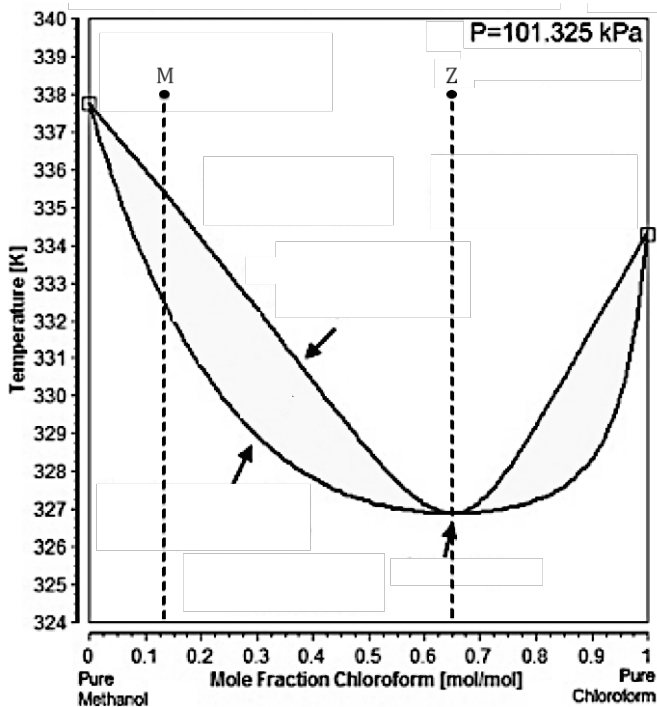
HNO₃/H₂O : mélange liquide franchement non idéal

Il y a donc apparition d'un extremum (minimum ou maximum) commun à la courbe de rosée et à la courbe d'ébullition quand l'écart à l'idéalité devient important. **Le domaine diphasé est scindé en deux fuseaux.**

+ Etude du diagramme binaire l/v du mélange méthanol (1) - chloroforme CHCl₃ (2)

T52 T54

Courbe de refroidissement isobare du mélange Z :



T52

Homoazéotrope d'un diagramme binaire l/v avec miscibilité totale à l'état liquide :

+ Dépendance en la pression de la composition de l'homoazéotrope H₂O-EtOH, W_{az} , et de la température azéotrope, T_{az} :

P (mmHg)	T_{az} (°C)	W_{az} (fraction massique en H ₂ O)
760	78,2	0,045
198	47,6	0,027
95	33,4	0,005

+ Explication du changement d'état à température constante **T53**

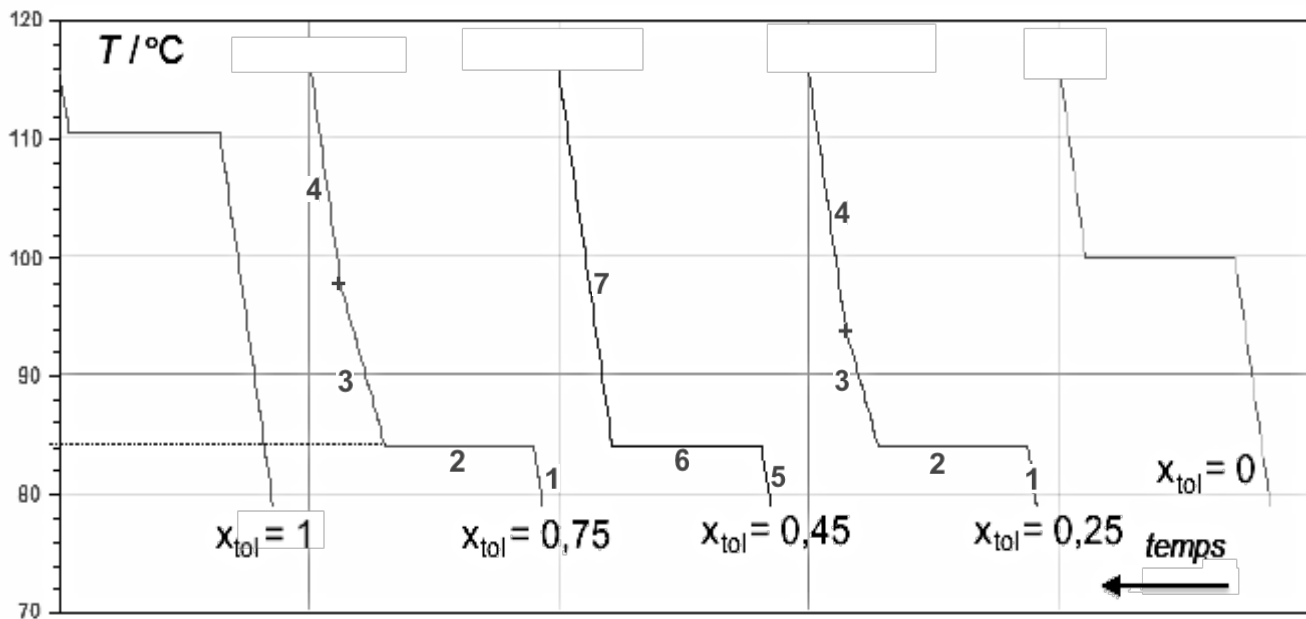
On considère le **mélange de composition homoazéotrope** X_{az} . Montrons que, **lors de son changement d'état**, le système a zéro degrés de liberté :

<i>Paramètres intensifs de description :</i>	<i>Relations indépendantes :</i>
<i>Relations supplémentaires :</i>	<i>Nombre de degrés de liberté :</i>

Lors du changement d'état liquide/vapeur de l'homoazéotrope à pression fixée, la température ne peut donc pas varier.

IV. DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES AVEC MISCIBILITE NULLE A L'ETAT LIQUIDE

Exemple : On réchauffe à pression constante un mélange liquide d'eau et de toluène, de fraction molaire en toluène X_{tol} . On enregistre la variation de T en fonction du temps. Avant que la phase vapeur n'apparaisse, on note que le mélange liquide est diphasé : l'eau et le toluène sont **totalemment non miscibles à l'état liquide**.



Description des phénomènes pour $x_{tol} \neq 0 ; 1$ et $0,45$:

1 :

1/2 :

2 :

2/3 :

3 :

3/4 :

4 :

Description des phénomènes pour $x_{tol} = 0,45$:

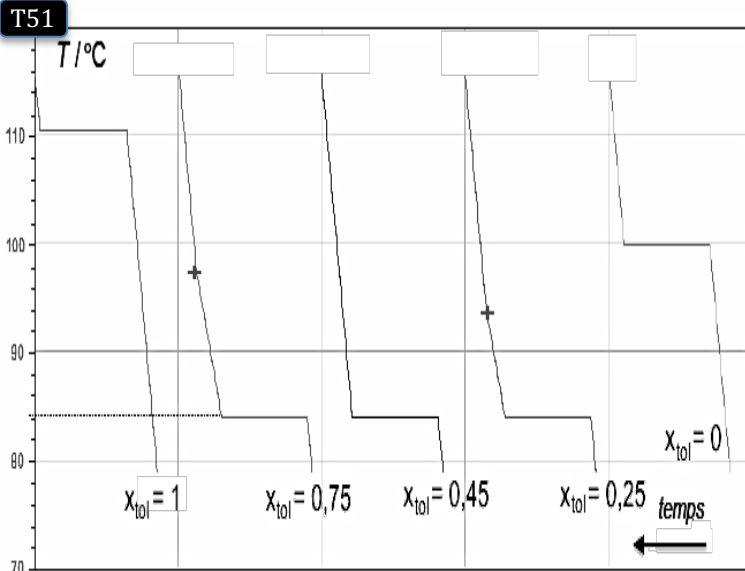
5 :

5/6 :

6 :

6/7 :

7 :

**T52**

Hétéroazéotrope d'un diagramme binaire l/v avec miscibilité nulle à l'état liquide :

T52 Remarque 1 : Pourquoi un hétéroazéotrope ?

T53 - Lorsque l'eau liquide et le toluène liquide sont en équilibre avec le mélange vapeur, c'est-à-dire en présence de trois phases, on sait qu'à pression fixée, tous les autres paramètres intensifs sont fixés à l'équilibre, soit la température et la composition de chacune des phases, sont déterminés :

$$T = T_H(P) \qquad x_{\text{tol}}^v = X_H(P) \qquad x_{\text{tol}}^{\text{eau}(l)} = 0 \qquad x_{\text{tol}}^{\text{tol}(l)} = 1$$

Cet état du système est décrit, pour la phase vapeur, par le point hétéroazéotrope H.

- Il n'y a pas que le mélange de composition initiale $X_{\text{tol}} = X_H$ qui passe par cet état spécifique. En effet, si l'on considère par exemple un mélange vapeur de composition quelconque ($X_{\text{tol}} > X_H$ par exemple), une phase liquide de toluène pur commence à apparaître à la température de rosée. La vapeur ne peut pas disparaître tant que de l'eau liquide ne se liquéfie pas, par conservation de la matière. A une certaine température (température d'ébullition), une seconde phase liquide d'eau pure apparaît donc : on se trouve alors en présence du système triphasé précédemment étudié, à l'origine d'un palier hétéroazéotropique de température. En particulier, l'apparition de cette phase liquide se produit donc quand la phase vapeur atteint la composition $x_{\text{tol}}^v = X_H(P)$.

T55 Remarque 2 : Où se trouve la courbe d'ébullition ?

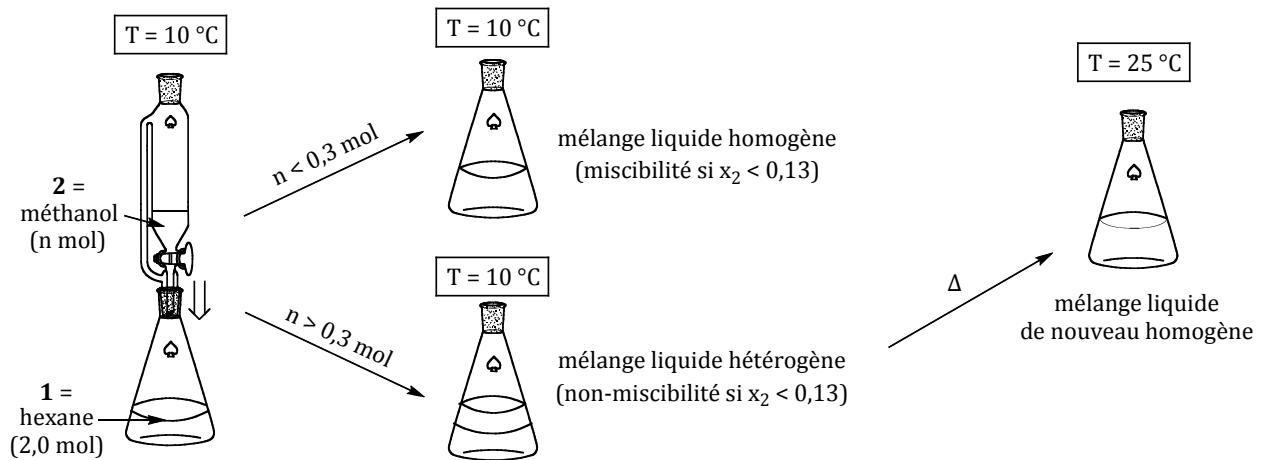
Si on prend en compte la définition de la courbe d'ébullition : pour $X_{\text{tol}} \in]0; 1[$, il s'agit de l'isotherme $T = T_H$ (ébullition de tout mélange hétérogène à cette température) ; pour $X_{\text{tol}} = 0$ ou 1 (corps pur), il s'agit des points de vaporisation des corps purs. On obtient donc une courbe d'ébullition discontinue.

Dans certains manuels, on prend aussi en compte la propriété de la courbe d'ébullition selon laquelle cette courbe donne la composition à T fixée des phases liquides pour chacun des domaines diphasés. La courbe d'ébullition comprend alors également les deux segments $\{X_{\text{tol}} = 0 \text{ pour } T \in]T_H; T_{\text{vap,eau}}^*]\}$ et $\{X_{\text{tol}} = 1 \text{ pour } T \in]T_H; T_{\text{vap,tol}}^*]\}$.

V. DIAGRAMMES BINAIRES ISOBARES AVEC MISCIBILITE PARTIELLE A L'ETAT LIQUIDE

V.1. PHENOMENE DE DEMIXION

+ Expérience :



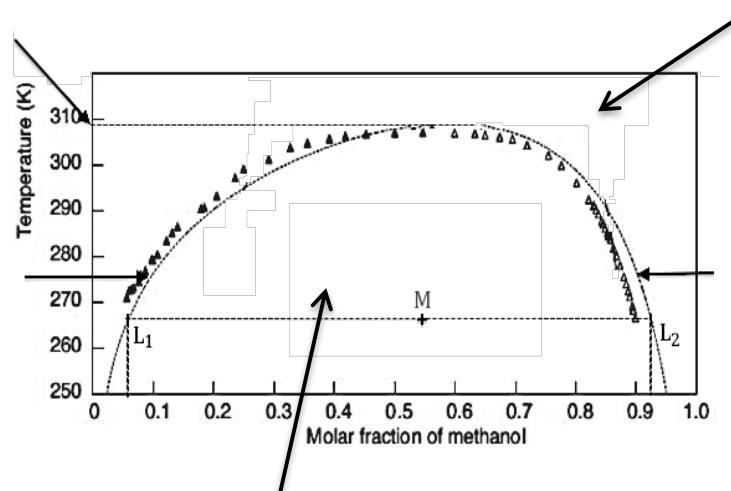
Conclusions : * A température fixée, il existe une solubilité maximale de 2 dans 1 (et réciproquement) :

- Si $x_2 < x_{2\text{sat}}$: 2 est totalement soluble dans 1, et ils forment une **solution homogène**
- Si $x_2 > x_{2\text{sat}}$: on observe le phénomène de démixion. Il y a existence de deux phases liquides : une solution de 2 dans 1, et une solution de 1 dans 2.

* **La fraction molaire de démixion dépend de la température T.**

* Souvent, au-delà d'une certaine température, 1 et 2 sont miscibles en toutes proportions.

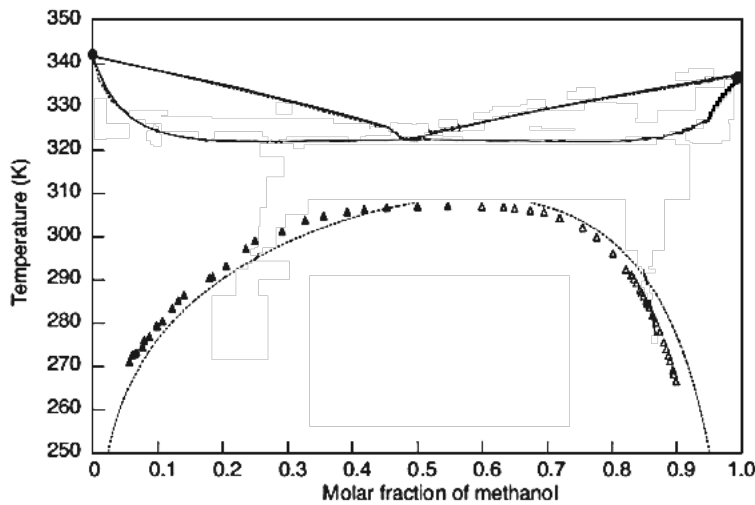
Courbe de démixion sans changement d'état :



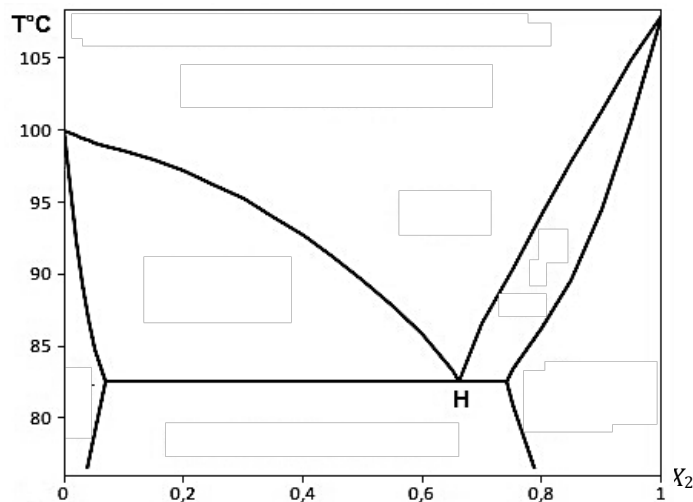
V.2. ALLURE DES DIAGRAMMES BINAIRES

Il s'agit de la composition du diagramme de démixtion avec un diagramme binaire liquide/vapeur de mélange non idéal, avec azéotrope (pour qu'il y ait démixtion, il faut que le mélange liquide soit fortement non idéal). Deux cas se présentent :

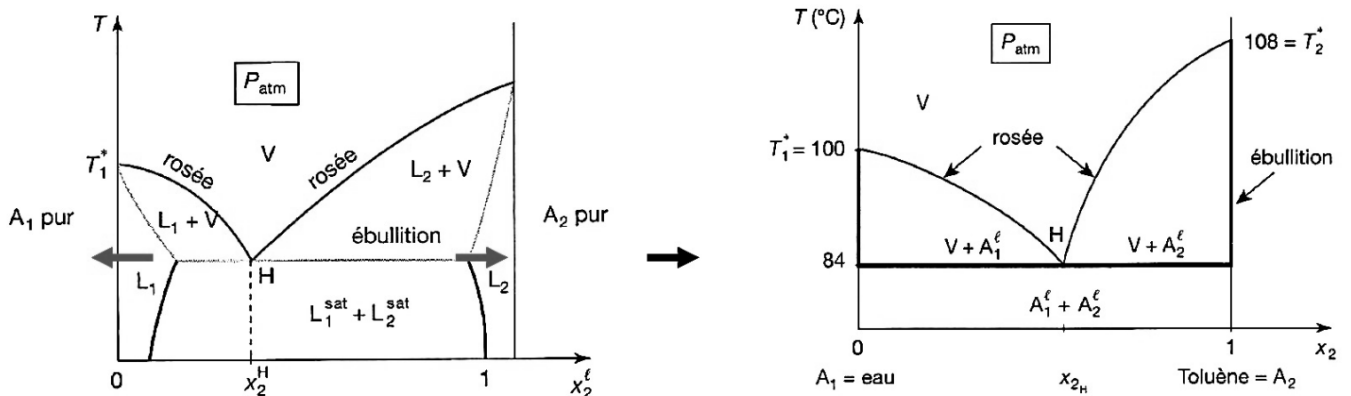
+ 1^{er} cas : $T_C < T_{az}$. Exemple du diagramme binaire hexane (1) / méthanol (2) → **diagramme à homoazéotrope**



+ 2^{ème} cas : $T_C > T_{az}$. Exemple du diagramme binaire eau (1) / 2-méthylpropan-1-ol (2) → **diagramme à hétéroazéotrope**



V.3. DE LA MISCIBILITE PARTIELLE A LA MISCIBILITE NULLE



VI. DISTILLATION DE MELANGES : APPROCHE QUALITATIVE

VI.1. GENERALITES

Définition : La distillation d'un mélange liquide, homogène ou hétérogène, est une opération visant à séparer les constituants de ce mélange, ou à purifier un de ceux-ci.

+ Cette opération usuellement employée dans l'industrie (pétrochimie...) consiste à vaporiser ce mélange sous pression constante dans un **bouilleur**. La vapeur, recondensée sous la forme d'un liquide (**distillat**), aura donc une composition *a priori* différente du liquide initial. Le liquide restant au niveau du bouilleur est appelé **résidu**.

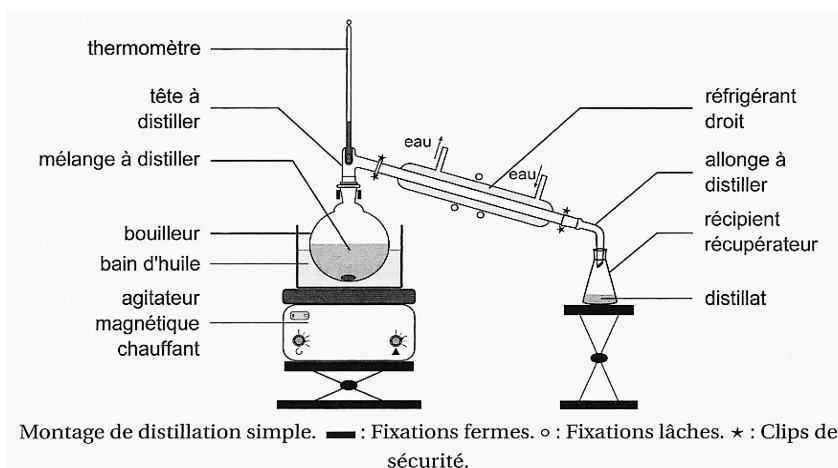
+ On distingue : - la **distillation simple**, où la vapeur formée est directement recondensée pour former le distillat ;
- la **distillation fractionnée**, où plusieurs étages de distillation sont incorporés dans un même dispositif.

VI.2. DISTILLATION D'UN MELANGE HOMOGENE

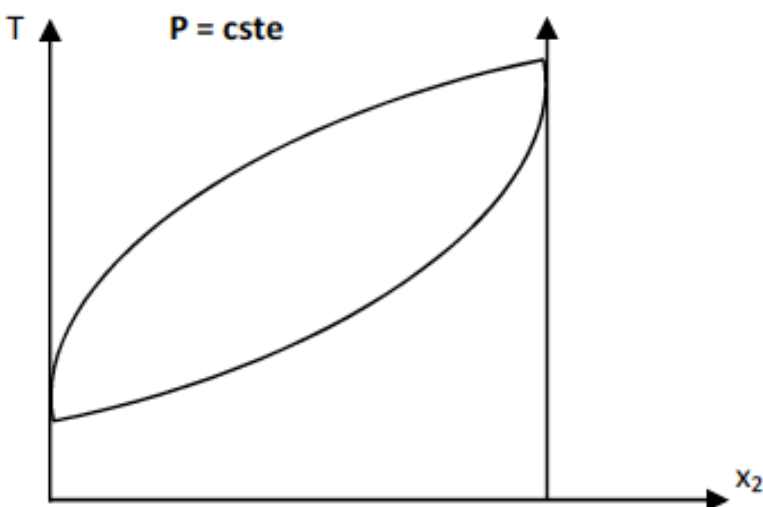
On s'intéresse dans un premier temps aux mélanges homogènes, dont la miscibilité est totale à l'état liquide.

a- DISTILLATION SIMPLE

+ Montage de laboratoire : le dispositif est ouvert à la pression atmosphérique au niveau de l'allonge à distiller.



T57 + Exploitation du diagramme binaire isobare :



La distillation simple permet d'enrichir le distillat récupéré en produit le plus volatil, d'autant plus que la différence de températures de vaporisation des deux constituants est élevée. En aucun cas il ne s'agit d'une purification.

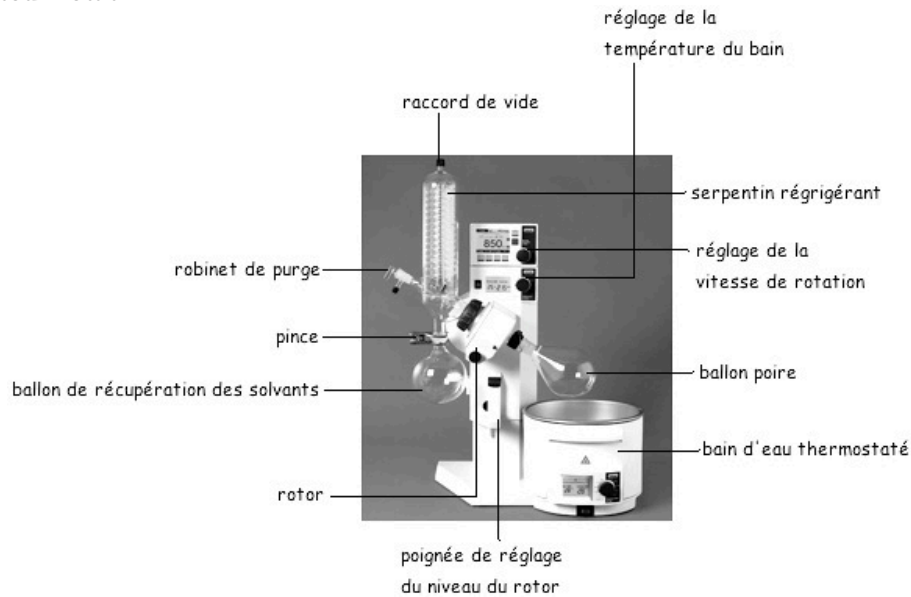
+ Intérêt pratique : Le **seul cas véritablement intéressant** est celui de la distillation d'un mélange d'un **produit organique peu volatil dans un solvant suffisamment volatil comme l'éther diéthylique** : le distillat ne contient pratiquement que le solvant, et le résidu que le produit organique...

+ Utilisation d'un montage sous pression réduite : permet d'**abaisser le point d'ébullition** du mélange binaire liquide.

→ distillation à une température accessible (modérée) de composés peu volatils

→ distillation à basse température de composés thermolabiles (se décomposant sous l'effet de températures élevées)

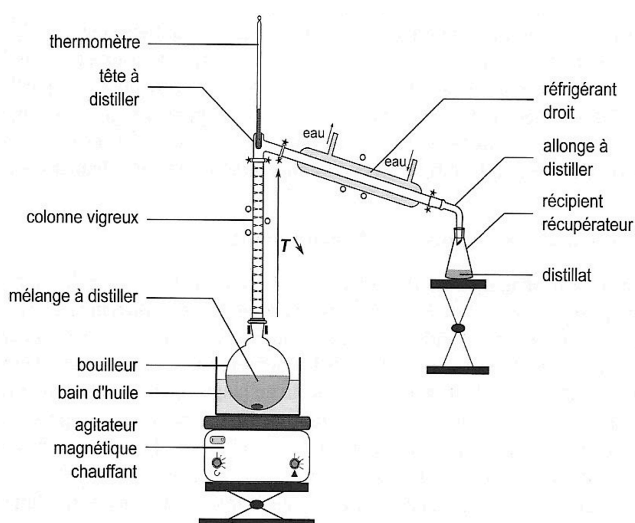
Montage : évaporateur rotatif



b- DISTILLATION FRACTIONNÉE

α- ETUDE QUALITATIVE

+ Montage de laboratoire :

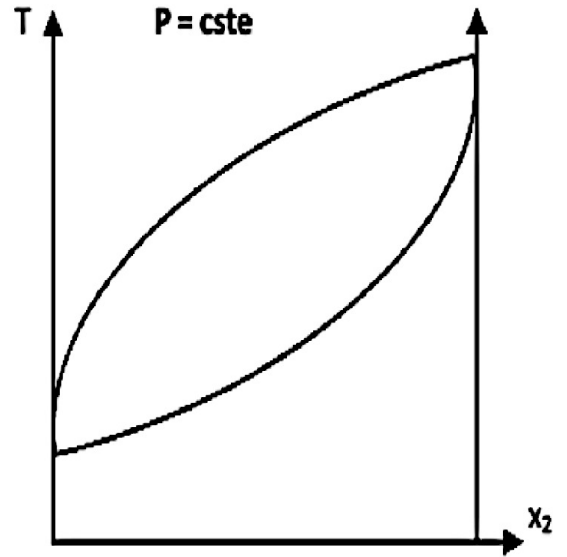


Montage de distillation fractionnée. ■ : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches. * : Clips de sécurité.

Montage permettant plusieurs distillations simples successives sur des étages (« plateaux ») successifs, constitués par les appendices internes de la colonne Vigreux :

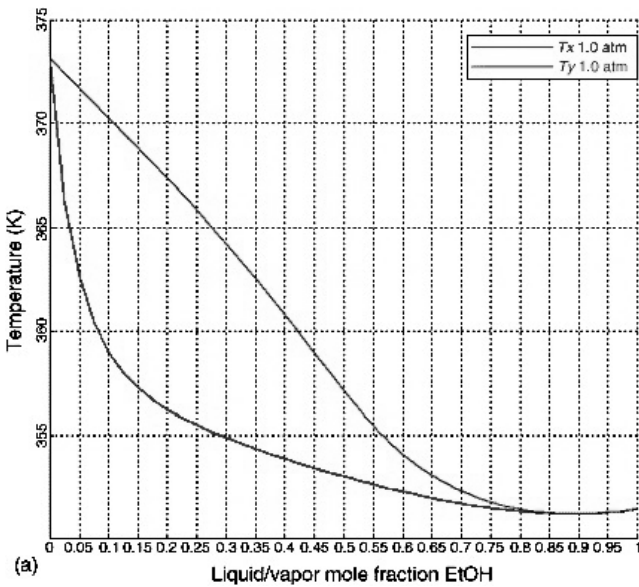
T57 + Exploitation du diagramme binaire isobare

→ Cas de mélanges à diagramme binaire à un fuseau :



→ Cas de mélanges à azéotropes : on ne peut jamais totalement séparer les deux constituants d'un mélange à homoazéotrope

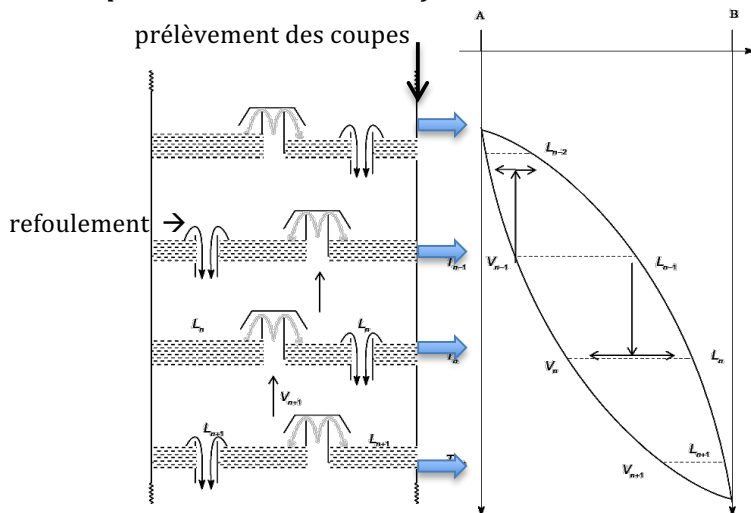
Exemple de la purification de l'éthanol d'un mélange éthanol/eau

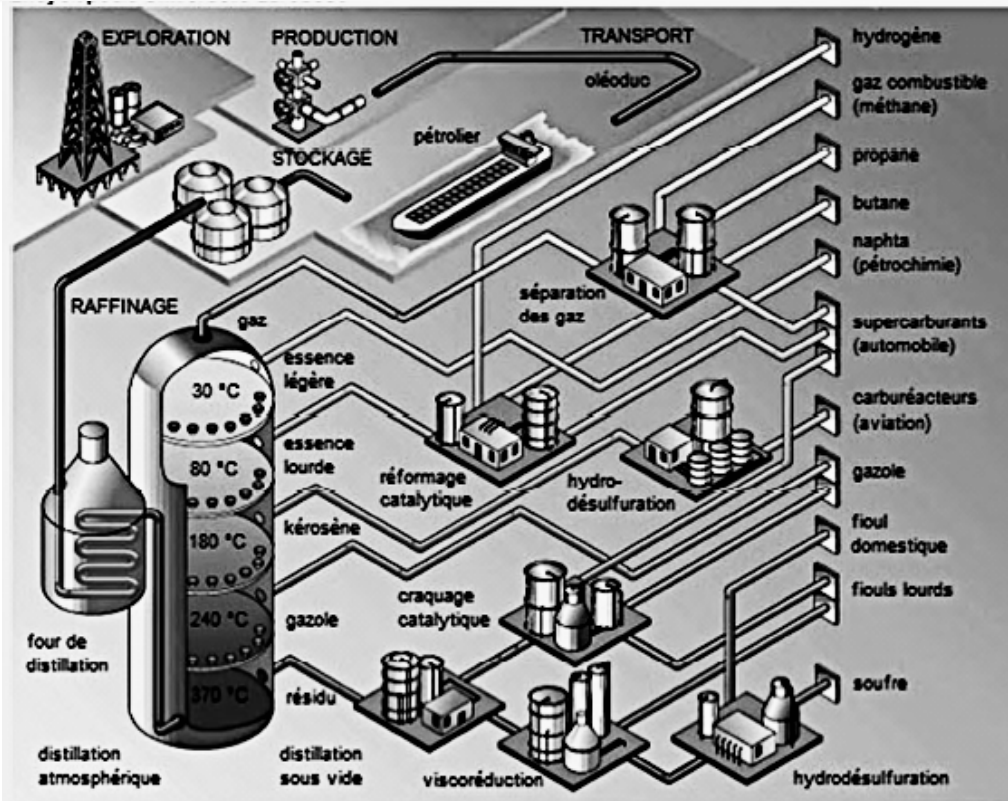


Homoazéotrope : $x_{az} = 89\%$ et $w_{az} = 96\%$

β - MISE EN ŒUVRE INDUSTRIELLE (PETROCHIMIE...)

Colonne à plateaux industrielle en reflux total





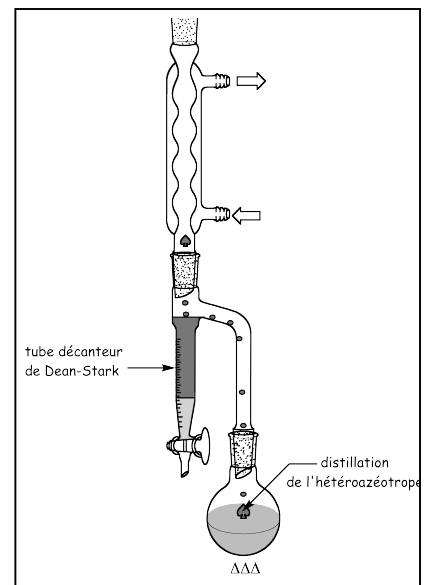
VI.3. DISTILLATION D’UN MELANGE HETEROGENE. DISTILLATION HETEROAZEOTROPIQUE

La distillation du mélange hétérogène consiste en la distillation du d’où le terme de **distillation hétéroazéotropique**.

On se limite aux cas où une distillation est utile, puisqu’une simple décantation du mélange hétérogène suffit *a priori*.

α- EXTRACTION EN CONTINU (CAS DU DEAN-STARK)

+ Mise en situation et objectif de la distillation hétéroazéotropique :



+ Montage et principe de fonctionnement :

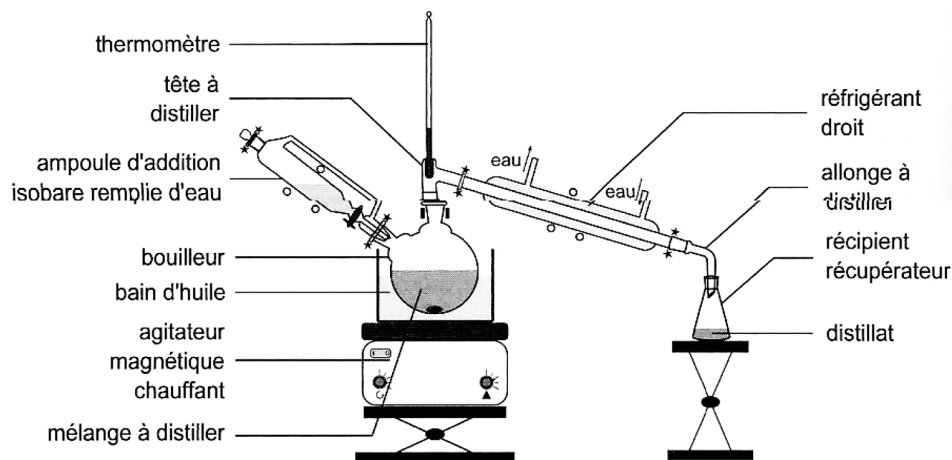
Le montage est identique à celui de la distillation simple classique. Cependant, **on intercale un décanteur de Dean-Stark entre le bouilleur et le condenseur**, dans le but de recycler l'un des deux composés entraînés par distillation. Le mélange hétéroazéotrope décante en deux phases dans le bras du décanteur, et la phase recyclée est la moins dense des deux. Il faut donc adapter le solvant à la situation afin que ce soit celui-ci qui soit recyclé !

β- HYDRODISTILLATION AVEC MACERATION A CHAUD

Le chauffage d'une matière végétale dans l'eau permet une extraction de composés organiques volatils (dite macération à chaud). Ces composés étant insolubles dans le solvant eau, mais en faible quantité, la décantation directe du mélange (en présence de matière végétale) serait difficile. L'hydrodistillation, qui est donc la distillation de l'hétéroazéotrope eau-composé organique, permet donc une séparation plus aisée à partir du distillat.

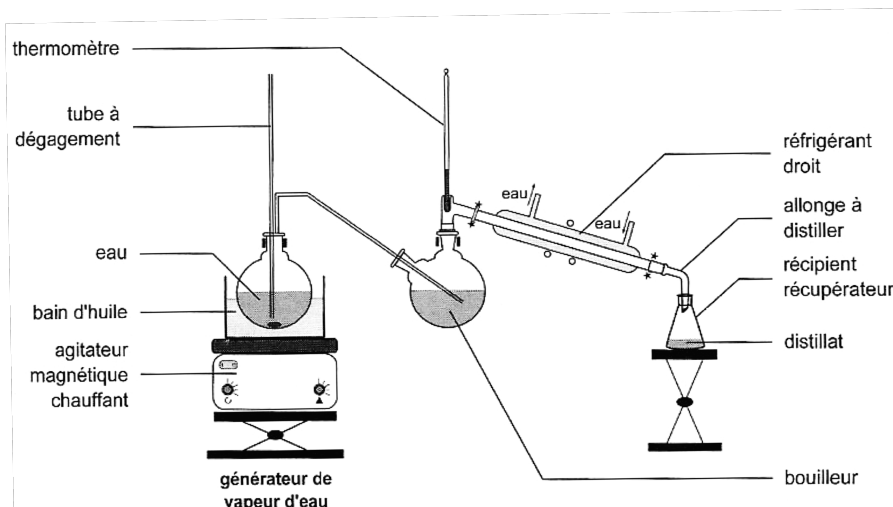
+ Montage et principe de fonctionnement :

Le montage d'hydrodistillation est un montage de distillation simple ; on adjoint en général une ampoule de coulée, permettant de verser de l'eau dans le bouilleur si celle-ci vient à y manquer en cours de distillation.

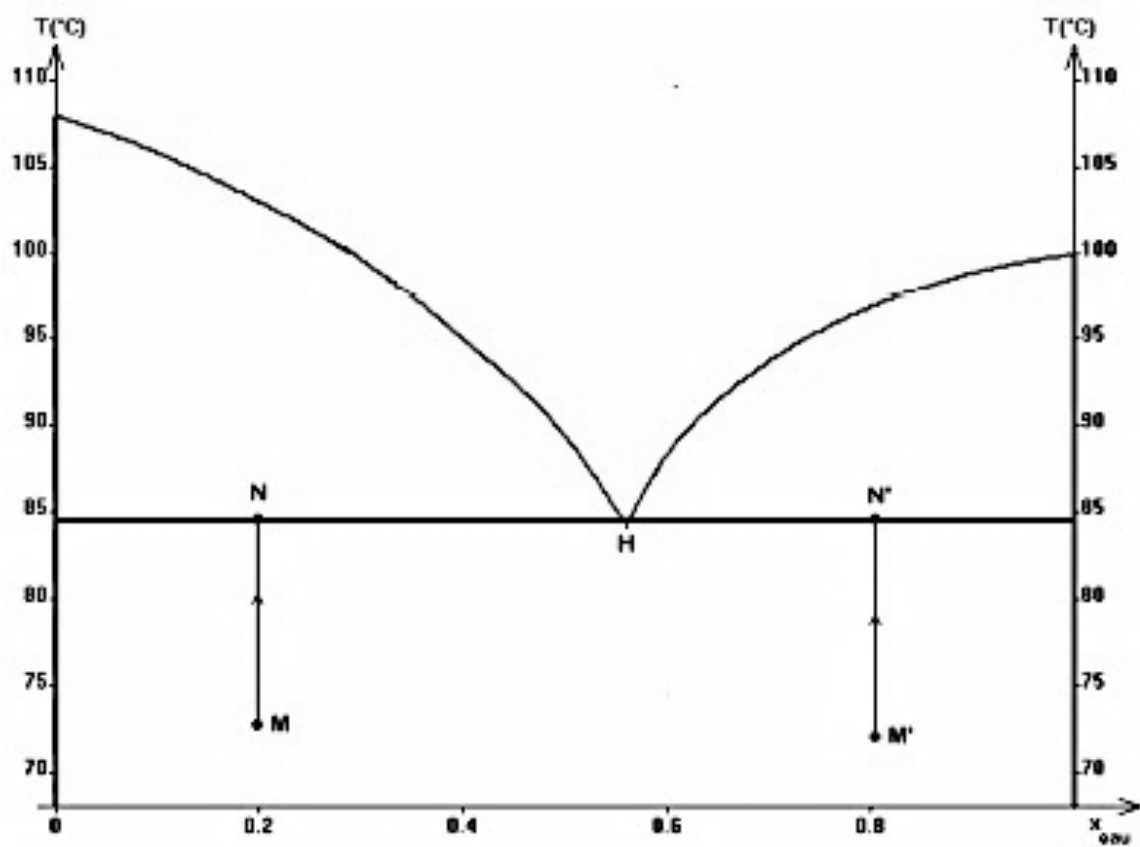


Montage d'hydrodistillation. ■ : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches. ★ : Clips de sécurité.

On peut aussi substituer le dispositif de chauffage par une arrivée de vapeur, générée dans une chaudière annexe, et qui chauffe le mélange au bouilleur autant qu'elle ne l'alimente en eau en cours de distillation. On parle alors d'**entraînement à la vapeur**. Ce dispositif permet de mieux homogénéiser le contenu du bouilleur et de ne pas créer de point chaud ; il est donc utilisé lorsque les **composés** à extraire sont **thermolabiles**, c'est-à-dire se dégradent à haute température.



Montage d'entraînement à la vapeur. ■ : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches. ★ : Clips de sécurité.

T57 + Exploitation du diagramme binaire isobare : distillation hétéroazéotropique

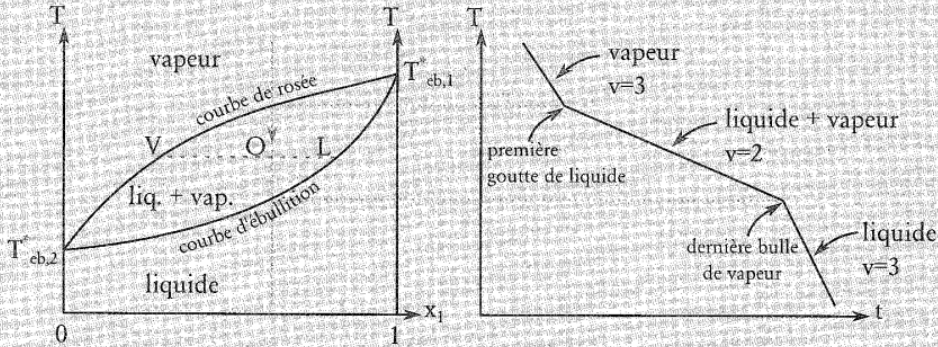
L'ESSENTIEL EN QUESTIONS...

1. Savez-vous reproduire les diagrammes de phases (P, T) et (P, v) d'un corps pur, et les commenter en nommant les différentes courbes et points particuliers et en utilisant la variance ?
2. Savez-vous déterminer le nombre de degrés de liberté d'un mélange binaire isobare liquide-vapeur selon les phases présentes dans le système à l'équilibre ?
3. Savez-vous aisément passer d'une description en fraction molaire à une description en fraction massique ?
4. Savez-vous comment lire, sur un diagramme binaire isobare, la composition des phases d'un mélange diphasé à température donnée (théorème de l'horizontale) ? Quelle information supplémentaire le théorème des moments chimiques apporte-t-elle ?
5. Quelle est l'allure de la courbe de refroidissement isobare d'un corps pur gazeux ?
6. Savez-vous donner l'allure et commenter (domaines, courbes) le diagramme binaire isobare liquide-vapeur d'un mélange proche de l'idéalité à l'état liquide ? Quelle est l'allure de la courbe de réchauffement isobare d'un tel mélange liquide ? Savez-vous obtenir l'allure du diagramme binaire à partir de telles courbes ?
7. Savez-vous définir ce qu'est un homoazéotrope ? Qu'en est-il de sa variance lors du changement d'état l-v ? Quelle est l'allure des diagrammes binaires isobares l-v de mélanges présentant un homoazéotrope ?
8. Dans le cas de deux liquides non-miscibles, savez-vous définir un mélange hétéroazéotropique ? Quelle est l'allure du diagramme binaire isobare l-v associé ? Pouvez-vous commenter (domaines et courbes) un tel diagramme ? Quelle est l'allure de la courbe de réchauffement isobare d'un mélange quelconque ? Quel est le nombre de degrés de liberté à l'ébullition de ce mélange ?
9. Savez-vous donner l'allure et commenter un diagramme binaire isobare l-v d'un mélange partiellement miscible à l'état liquide avec hétéroazéotrope ?
10. Savez-vous expliquer le principe d'une distillation simple, d'une distillation hétéroazéotropique et d'une distillation fractionnée à l'aide de diagrammes binaires isobares adaptés ?

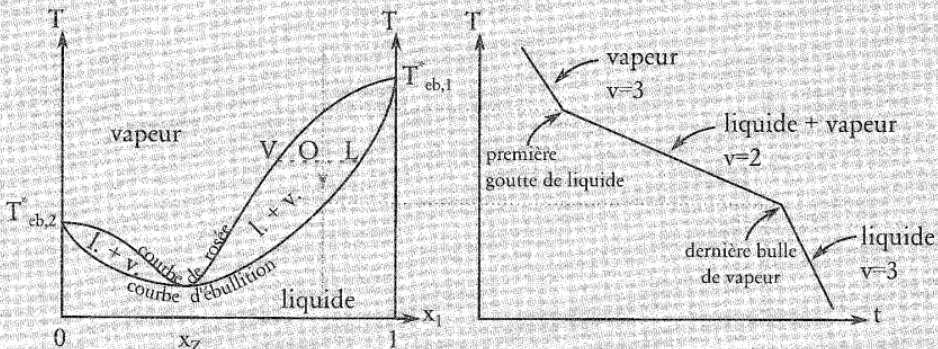
FICHE-BILAN

Mélanges binaires liquide-vapeur

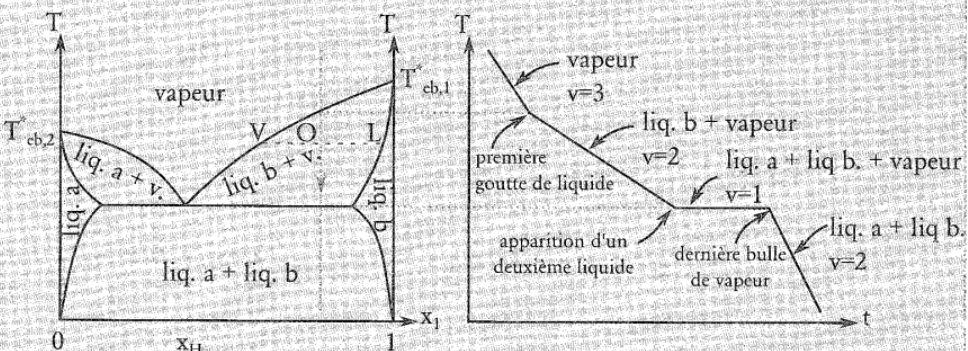
- Mélange idéal – interactions 1-2, 1-1 et 2-2 du même ordre de grandeur énergétique.
- Pour un mélange idéal, le diagramme binaire liquide-vapeur présente un seul fuseau.



- Théorème de l'horizontale : $x_V = x_1^{vap}$ et $x_L = x_1^{liq}$.
- Théorème des moments chimiques : $n^{liq} \overline{OL} + n^{vap} \overline{OV} = 0$.
- Pour un mélange non idéal, le diagramme binaire liquide-vapeur présente un maximum ou un minimum, appelé azéotrope, séparant deux fuseaux.



- Pour un mélange de deux liquides partiellement miscibles, le phénomène de démixtion entraîne l'apparition d'un domaine supplémentaire, deux phases liquides et d'un point remarquable appelé hétéroazéotrope.



- Pour un mélange de deux liquides non miscibles, comme l'eau et une molécule organique, le domaine avec un seul liquide a ou b n'existe pas.

(tiré de « Chimie tout en un PC/PC*, T. Ribeyre, éd. De Boeck »)