

Table des matières

18 Diagrammes binaires liquide-vapeur	2
I Rappels sur les corps purs	2
I.1 Diagramme (P, T)	2
I.2 Diagramme (P, v)	3
II Généralités sur les diagrammes binaires	3
II.1 Outils de description des mélanges binaires	4
II.2 Tracé expérimental d'un diagramme binaire	5
II.3 Tracé théorique d'un diagramme binaire (HP)	5
II.4 Outils de lecture d'un diagramme binaire	6
III Miscibilité totale et mélange idéal	7
III.1 Mélange idéal	7
III.2 Présentation	8
III.3 Courbes d'analyse thermique	9
III.4 Exemple d'application	10
IV Miscibilité totale et mélange non idéal	11
IV.1 Présentation	11
IV.2 Courbes d'analyse thermique	12
V Méthodes de distillation avec miscibilité totale	13
V.1 Distillation simple	13
V.2 Distillation fractionnée	14
VI Miscibilité nulle	16
VI.1 Phénomène de démixtion (Rare)	16
VI.2 Influence de la démixtion sur les diagrammes binaires liquide vapeur (Rare)	17
VI.3 Présentation du diagramme binaire	18
VI.4 Courbes d'analyse thermique	18
VII Miscibilité partielle	19
VII.1 Présentation du diagramme binaire	19
VII.2 Courbes d'analyse thermique	19
VII.3 Application	20
VIII Méthodes de distillation avec miscibilité partielle ou nulle	20
VIII.1 Hydrodistillation	20
VIII.2 Entraînement à la vapeur	21
VIII.3 Montage de Dean-Stark	22
IX Introduction aux diagrammes binaires solide-liquide (HP)	24
IX.1 Adaptation de la nomenclature	24
IX.2 Notion de composé défini	24

Chapitre 18

Diagrammes binaires liquide-vapeur

I Rappels sur les corps purs

I.1 Diagramme (P, T)

Quasiment tous les diagrammes (P, T) ont tous l'allure suivante :

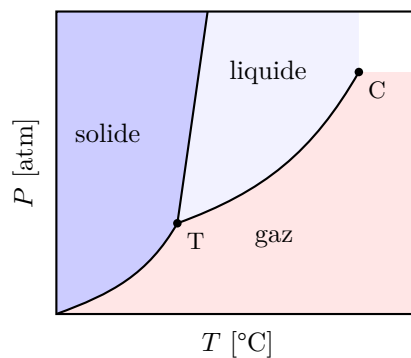


FIGURE 18.1 – Diagramme (P, T) de quasiment tous les corps purs

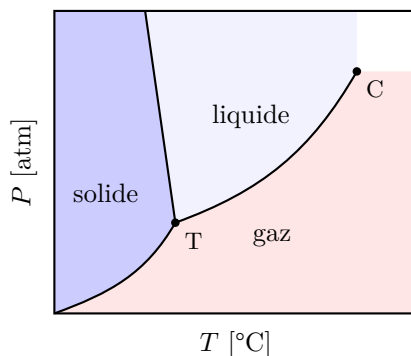
où les deux points remarquables sont :

- T : le point triple : à cette pression et cette température les trois formes (solide, liquide et gaz) coexistent.
- C : le point critique : au-delà de T_c et P_c , un nouvel état de la matière est présent : le fluide supercritique. Il n'est plus possible de différencier entre le liquide et le gaz.

Remarque : La pente de la frontière entre le liquide et le solide est dans la plupart du temps positive, et très grande (ici elle est exagérée).

L'exception la plus connue est le diagramme (P, T) de l'eau, qui lui a une pente de la frontière entre le liquide et le solide négative (et très grande).

Remarque : La pente est vraiment très grande : cf le point triple de coordonnées $(0.01^\circ\text{C}, 6 \text{ mbar})$ et l'ébullition à température ambiante de coordonnées $(0^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$.

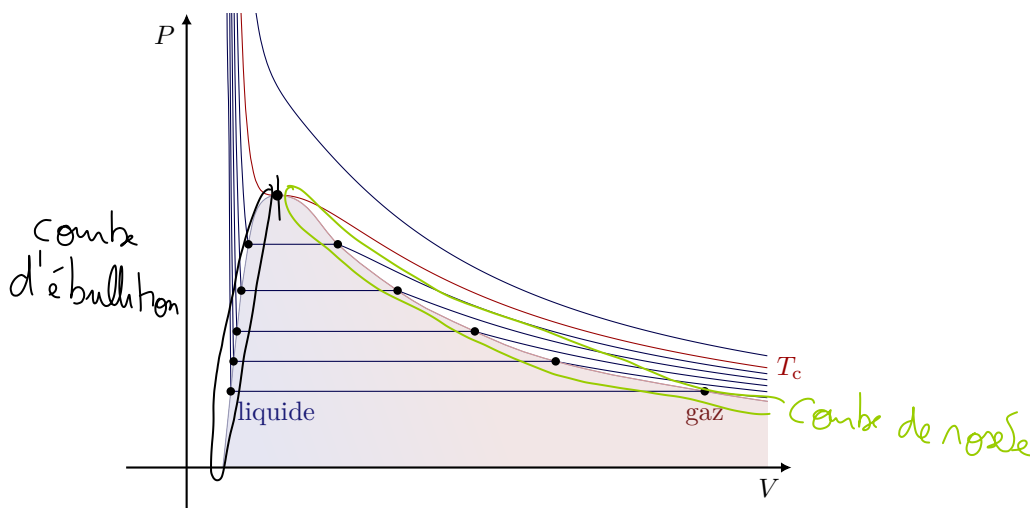
FIGURE 18.2 – Diagramme (P, T) de l'eau

Comment se souvenir de cette propriété ? L'expérience du fil lesté qui traverse le bloc de glace.

On pose sur un bloc de glace un fil fin lesté par deux poids assez lourds. La glace en contact avec le fil est soumise à une grande pression, et donc redevient liquide (à cause de sa pente négative et non positive). Ainsi, comme la glace devient liquide au contact du fil, au fur et à mesure, le fil finit par traverser tout le bloc.

I.2 Diagramme (P, v)

Représentons un diagramme de Clapeyron (P, v) pour l'équilibre liquide-vapeur, et un réseau d'isothermes (appelées isothermes d'Andrews).

FIGURE 18.3 – Diagramme (P, v)

Remarques :

- On reconnaît la **courbe d'ébullition** et la **courbe de rosée**.
- Pour les isothermes endocritiques ($T < T_c$), on distingue 3 domaines : liquide, liquide + vapeur et vapeur.
- Pour les isothermes hypercritiques ($T > T_c$), il n'y a plus de distinction entre liquide et vapeur : c'est le fluide supercritique.
- Isotherme critique ($T = T_c$) : c'est l'isotherme au point critique.

II Généralités sur les diagrammes binaires

Définition : Un mélange de deux corps purs non réactifs entre eux est appelé un **mélange binaire**.

Dans tout ce chapitre, on se limitera à des mélanges composés de **deux** corps purs à **pression constante**. On parlera alors de **diagramme binaire isobare**.

Remarques :

- Il y a toujours miscibilité totale à l'état gazeux.
- Pour les états liquides et solides, la miscibilité peut être totale, nulle ou partielle.
- (HP) Les diagrammes binaires isotherme existent aussi, mais ne sont plus du tout au programme depuis 2013.

II.1 Outils de description des mélanges binaires

II.1.a Fraction molaire et massique

Comme nous allons nous intéresser aux diagrammes binaires, nous allons ne considérer que deux éléments.

Définition :

- Fraction molaire (globale) : $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, et $x_1 = 1 - x_2$
- Fraction molaire en phase liquide : x_1^l ($= 1 - x_2^l$)
- Fraction molaire en phase vapeur : x_1^v ($= 1 - x_2^v$). Parfois noté y_1
- Fraction massique (globale) : $w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$ (et $w_2 = 1 - w_1$)
- Fraction massique en phase liquide : w_1^l
- Fraction massique en phase vapeur : w_1^v .

Méthodes de calcul (ne pas citer sans la démontrer) :

- Détermination d'une fraction massique (inconnue) à partir de la fraction molaire (connue) :

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{n_1 M_1}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{x_1 M_1}{x_1 M_1 + x_2 M_2} = \frac{x_1 M_1}{x_1 (M_1 - M_2) + M_2}$$

- Détermination d'une fraction molaire (inconnue) à partir de la fraction massique (connue) :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{m_1 M_2}{m_1 M_2 + m_2 M_1} = \frac{w_1 M_2}{w_1 M_2 + w_2 M_1} = \frac{w_1 M_2}{w_1 (M_2 - M_1) + M_1}$$

II.1.b Variance

Définition :

La **variance** de l'ensemble des états d'équilibres d'un système physico-chimique en équilibre est le nombre nécessaire et suffisant de **variables intensives indépendantes** dont l'expérimentateur doit fixer la valeur pour atteindre un état d'équilibre de ce système physico-chimique.

Calcul de la variance :

- X est le nombre de variables intensives qui décrivent le système à l'équilibre : P, T et x_i la fraction molaire de chaque constituant physico-chimique B_i ;
- Y est le nombre de relations indépendantes entre les X variables intensives ;
- on définit alors la variance V comme $V = X - Y$

Les composantes de X dans ce chapitre :

- P et T comme toujours

- La fraction molaire de chaque constituant, en liquide ET/ou en gazeux : s'il y a les deux, alors les variables sont x_1^l , x_2^l , x_1^v et x_2^v .

Les relations dans le Y dans ce chapitre :

- LA PRESSION : pour rappel la pression est fixée.
- Phase liquide : $x_1^l + x_2^l = 1$
- Phase vapeur : $x_1^v + x_2^v = 1$
- Équilibre entre phase liquide et phase vapeur d'un constituant (1 (l) = 1 (g)) : $K^\circ = \frac{x_1^v P}{x_1^l P^\circ}$.
- Une composition particulière (azéotrope).

Remarque : Certains différencient la variance, qui est le nombre de variables que l'expérimentateur peut fixer, du **nombre de degrés de liberté**, qui est la variance moins ce que l'expérimentateur a déjà fixé (ici la pression).

Cependant tous les sujets de concours parlent de variance, en demandant implicitement le nombre de degrés de liberté.

Remarque : Certains livres de mauvaise facture vantent les mérites d'une certaine formule ($V = 4 - \varphi$, avec φ le nombre de phases présentes), qui en plus de ne pas fonctionner tout le temps, ne rapport pas de points aux concours.

Tous les rapports de jury attestent qu'un calcul de variance par « une formule magique » ne rapportent aucun point. *Cela vaut aussi en thermochimie.*

II.2 Tracé expérimental d'un diagramme binaire

Les diagrammes de phases isobares peuvent être construits à partir de courbes d'analyse thermique. Une courbe d'analyse thermique montre l'évolution temporelle de la température lors du refroidissement ou du chauffage constant ($\delta Q = k \times dt$) isobare d'un mélange binaire.

Intérêt : Ces courbes d'analyse thermique font apparaître des ruptures de pentes marquant le début ou la fin d'un changement d'état.

Exemple : Diagramme binaire liquide-vapeur eau ($T_{eb} = 100^\circ\text{C}$) - méthanol ($T_{eb} = 65^\circ\text{C}$) :

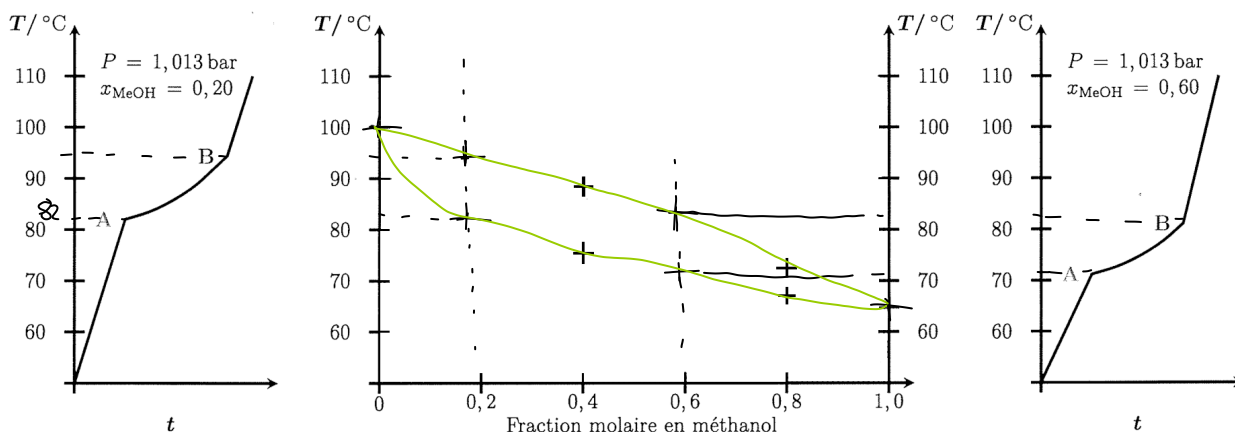


FIGURE 18.4 – Courbes d'analyse thermique et diagramme binaire

On reconnaît alors les courbes d'ébullition et de rosée.

II.3 Tracé théorique d'un diagramme binaire (HP)

Cf chapitre 24.

II.4 Outils de lecture d'un diagramme binaire

II.4.a Théorème de l'horizontale

Soit un système caractérisé par un point M appartenant à un domaine diphasé du diagramme de phases. Soient L et V les points d'intersection du segment horizontal passant par M avec les courbes d'ébullition et de rosée délimitant le domaine auquel appartient M.

Les abscisses des points L et V renseignent sur les compositions respectives des deux phases :

- Point V (intersection avec la courbe de rosée) : composition de la phase vapeur,
- Point L (intersection avec la courbe d'ébullition) : composition de la phase liquide.

Représentation schématique :

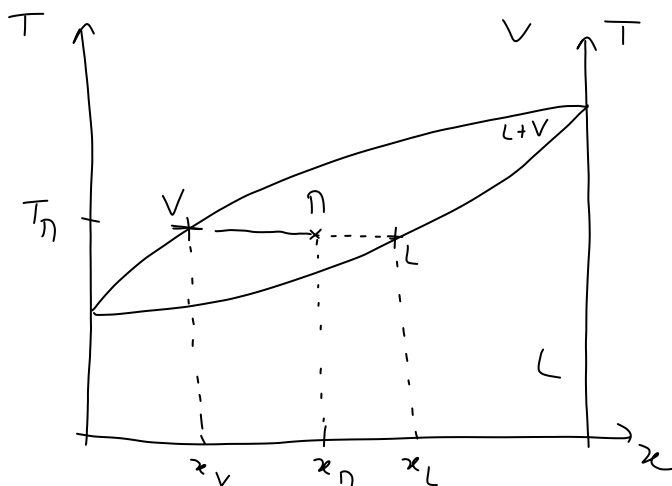


FIGURE 18.5 – Théorème de l'horizontale

Remarque : Cet énoncé se généralise à tout domaine diphasé, pas uniquement lorsque c'est un mélange liquide + vapeur.

Démonstration : Chiant et inutile.

Utilisation :

- Connaître la composition de la vapeur et du liquide pour un point M dans le domaine diphasé.
- *Astuce :* Ce théorème nous permet aussi implicitement de savoir de quoi est constitué le domaine diphasé. En regardant la phase de ce qu'il y a à gauche, et la phase de ce qu'il y a à droite, on sait que dans ce domaine on a un mélange des deux. (*Cette astuce était surtout utile pour les diagrammes binaires solide-liquide.*)

II.4.b Théorème des moments chimiques

Soit un système caractérisé par un point M appartenant à un domaine diphasé du diagramme de phases isobare. Soient L et V les points d'intersection du segment horizontal passant par M avec les courbes d'ébullition et de rosée délimitant le domaine auquel appartient M.

- Si l'abscisse du diagramme est une fraction molaire, les quantités de matière **TOTALES** dans la phase liquide (notée n^l) et dans la phase vapeur (notée n^v) sont reliées par la relation :

$$\frac{n^l}{n^v} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LM}}$$

$$\Leftrightarrow n^l(x_L - x_M) = n^v(x_M - x_V)$$

soit :

$$n^l(x_M - x_L) + n^v(x_M - x_V) = 0 \quad (18.1)$$

Vous apprenez la formulation que vous voulez, tant qu'elle est juste.

- Si l'abscisse du diagramme est une fraction massiques, les masses **TOTALES** dans la phase liquide (notée m^l) et dans la phase vapeur (notée m^v) sont reliées par la relation :

$$m^l(w_M - w_L) + m^v(w_M - w_V) = 0 \quad (18.2)$$

Démonstration :

On a les deux relations suivantes :

$$\begin{aligned} n_{tot} &= n^l + n^v && \text{par la conservation de la matière totale} \\ n_{tot}x_M &= n^lx_L + n^vx_V && \text{par la conservation du constituant en abscisse du diagramme} \end{aligned}$$

Interprétation : Plus le point M, représentant la composition globale du système, est proche de l'extrémité L (resp. V) du segment, plus la phase liquide (resp. vapeur) est abondante.

Méthode : On vous demandera souvent, à partir des quantités initiales en composé A et B (notées n_A et n_B) de donner la quantité de vapeur et de liquide (notées resp. n^v et n^l), ainsi que leur composition.

1. La première équation est la conservation de la matière totale : $n_{tot} = n^v + n^l$, avec $n_{tot} = n_{A,ini} + n_{B,ini}$, donc connu
2. La deuxième équation est le théorème des moments chimiques : $n^l(x_M - x_L) + n^v(x_M - x_V) = 0$
3. On a deux équations et deux inconnues, on résoud soit à la main, mais ça va beaucoup plus vite à la calculatrice (aller dans résolution d'un système linéaire à deux variables)
4. On détermine n_A^v , n_A^l , n_B^v et n_B^l avec des formules simples comme par exemple : $n_A^v = n^v x_{A,V}$

III Miscibilité totale et mélange idéal

III.1 Mélange idéal

Définition : Un mélange est idéal lorsque les énergies des interactions entre les molécules 1-1, 1-2 et 2-2 sont toutes de même nature et du même ordre de grandeur.

Il suffit alors de savoir de quel type se font les liaisons entre les molécules : liaisons hydrogène ou liaison de Van der Waals? Et tout cela suit le principe de « qui se ressemble s'assemble. »

Application :

PREMIER CAS :

- Éthanol : polaire - apolaire / ~~protique~~ aprotique
L'interaction intermoléculaire principale est : liaisons H
- Butan-1-ol : polaire - apolaire / ~~protique~~ aprotique
L'interaction intermoléculaire principale est : liaison H
- Éthanol / Butan-1-ol : interaction moléculaire principale : liaison H
Ainsi : le mélange éthanol / butan-1-ol est un mélange idéal.

DEUXIÈME CAS :

Liaison H : ~ 10-50 kJ/mol

Liaisons de Van der Waals :

- polaire - polaire : Keesom 0,5 à 3 kJ/mol
 - polaire - apolaire : Debye
 - apolaire - apolaire : London
- VdW moins fort que liaison H

- Propan-2-ol : polaire - apolaire / protique - aprotique
L'interaction intermoléculaire principale est : *liaison H*
- Ethanenitrile : polaire - apolaire / protique - aprotique
L'interaction intermoléculaire principale est : *Keesom*
- Propan-2-ol / Ethanenitrile : interaction moléculaire principale : *liaison H*
Ainsi : le mélange propan-2-ol / éthanitrile est un mélange non idéal.

TROISIÈME CAS :

- Propanone polaire - apolaire / protique - aprotique
L'interaction intermoléculaire principale est : *Keesom*
- Chloroforme (CHCl_3) polaire - apolaire / protique - aprotique
L'interaction intermoléculaire principale est : *Keesom*
- Propanone / Chloroforme : interaction moléculaire principale : *Keesom* $\rightarrow E \propto \mu_1 \mu_2$
Cependant les forces d'interaction ne sont pas du même ordre de grandeur : $\mu(\text{propanone}) = 2.88 \text{ D}$
 $\neq \mu(\text{CHCl}_3) = 1.04 \text{ D}$.
Ainsi : le mélange propanone / chloroforme est un mélange non idéal.

III.2 Présentation

Un diagramme binaire liquide-vapeur avec miscibilité totale et un mélange idéal a une forme de grain de riz :

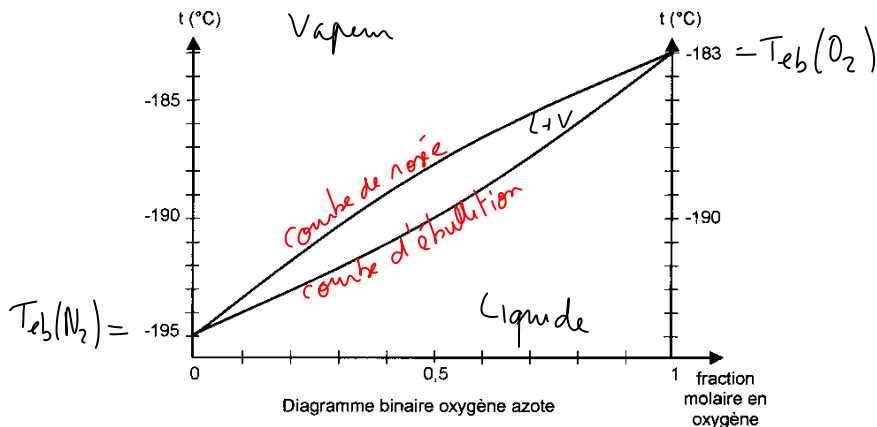


FIGURE 18.6 – Diagramme binaire dioxygène-diazote

Attribution des domaines :

- Pour de hautes températures, on a de la vapeur.
- Pour de basses températures, on a du liquide.
- Au milieu, dans le domaine diphasé, le théorème de l'horizontale nous dit que nous avons liquide + vapeur.

Nom des courbes :

- La courbe délimitant la frontière entre liquide et liquide+vapeur est appelé la **courbe d'ébullition**.
- La courbe délimitant la frontière entre vapeur et liquide+vapeur est appelé la **courbe de rosée**.

III.3 Courbes d'analyse thermique

III.3.a Corps pur ($x = 0$ ou $x = 1$)

Les calculs de variance sont très rarement demandés, mais les courbes d'analyse thermique sont très fréquentes !

On va procéder des calculs de variance :

Lorsque qu'il n'y a que du liquide ou que de la vapeur :

- $X : P, T, x_{A,l}$ (fraction molaire du composé A dans le liquide)
- $Y : 1$ phase ($x_{A,l} = 1$)
- $V = 3 - 1 = 2$, or on est en isobare donc la variance vaut 1.

Lorsqu'il y a liquide + vapeur :

- $X : P, T, x_{A,l}, x_{A,v}$
- $Y :$
 - 2 phases ($x_{A,l} = 1, x_{A,v} = 1$),
 - mais un équilibre entre les deux phases ($\mu(A,l) = \mu(A,v)$ ou $K^\circ(T) = \frac{P}{P^\circ}$)
- $V = 4 - 3 = 1$, or on est en isobare donc la variance vaut 0 : la température est forcément **constante**.

Remarque : On retrouve que nécessairement la température est constante dans les isothermes vues dans la première partie.

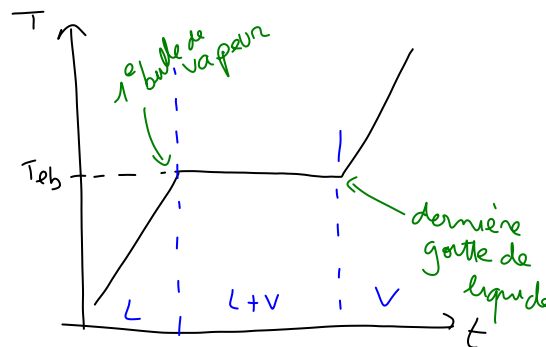


FIGURE 18.7 – Courbe d'analyse thermique d'un corps pur

III.3.b Mélange $x \neq 0$ ou 1

Calcul de variance (dans le domaine diphasé) :

- $X : P, T, x_{A,l}, x_{A,v}, x_{B,l}, x_{B,v}$
- $Y : 2$ phases ($x_{A,l} + x_{B,l} = 1, x_{A,v} + x_{B,v} = 1$), deux équilibres entre les deux phases ($\mu(A,l) = \mu(A,v)$ et $\mu(B,l) = \mu(B,v)$)
- $V = 6 - 4 = 2$, or on est en isobare donc la variance vaut 1.

On sait maintenant que la droite est affine, et non une constante, mais est-elle plus ou moins pentue que lorsque c'est uniquement du liquide ou de la vapeur ?

Lorsque l'on a un mélange liquide+vapeur, l'énergie apportée par la réaction ne sert plus uniquement à réchauffer le mélange, mais maintenant aussi à vaporiser (dans le cas d'un chauffage, ou liquéfier dans le cas d'un refroidissement) les composés A et B.

Ainsi, la courbe est **moins pentue** lorsque le domaine est diphasé.

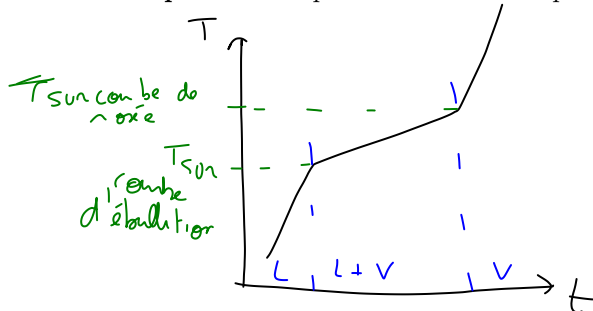


FIGURE 18.7 – Courbe d'analyse thermique d'un mélange

III.4 Exemple d'application

d'après X-ENS PC 2011

On s'intéresse au diagramme binaire $\text{TiCl}_4 / \text{SiCl}_4$. Les fractions molaires respectives des composés TiCl_4 et SiCl_4 en phase liquide seront notées x_{Ti} et x_{Si} et les fractions molaires en phase gazeuse y_{Ti} et y_{Si} .

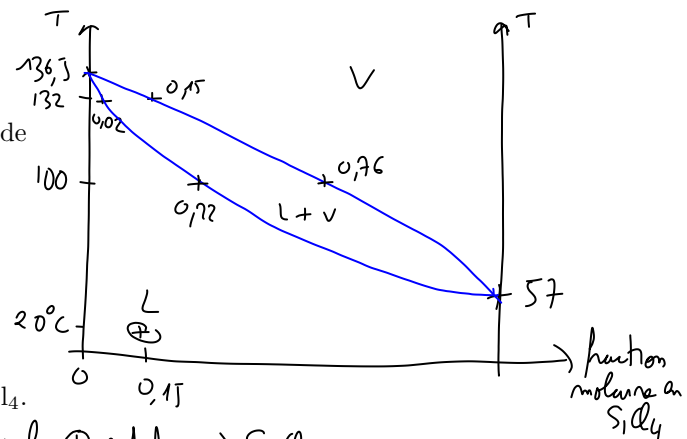
Le tableau 18.1 présente les coordonnées de différents points du diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange binaire $\text{TiCl}_4 / \text{SiCl}_4$ sous une pression P° pression standard, $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

$\theta / ^\circ\text{C}$	57	65	75	89	100	108	115	125	132	136.5
x_{Si}	1	0.76	0.54	0.33	0.22	0.15	0.10	0.05	0.02	0
y_{Si}	1	0.98	0.94	0.86	0.76	0.65	0.54	0.33	0.15	0

TABLEAU 18.1 – Coordonnées de différents points du diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange binaire $\text{TiCl}_4 / \text{SiCl}_4$ sous la pression P° .

QUESTIONS :

- Donner l'allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur de ce mélange binaire.



- Donner les températures d'ébullitions de TiCl_4 et de SiCl_4 .

Quel est le composé le plus volatil ? $\rightarrow$ celui avec T_{ob} la $\oplus$ petite $\Rightarrow \text{SiCl}_4$

$$T_{\text{eb}}(\text{TiCl}_4) = 136,5^\circ\text{C} \quad (x_{\text{SiCl}_4} = 0)$$

$$T_{\text{eb}}(\text{SiCl}_4) = 57^\circ\text{C} \quad (x_{\text{SiCl}_4} = 1)$$

Soit un mélange constitué initialement de 15 mol de SiCl_4 et 85 mol de TiCl_4 à $\theta = 20^\circ\text{C}$ dans une enceinte fermée maintenue à la pression P° .

Déterminer :

- l'état physique initial du mélange ; $x_{\text{SiCl}_4} = \frac{15}{15+85} = 0,15 \rightarrow$ liquide

- la température de début d'ébullition du mélange, et la composition de la première bulle de vapeur ;

on cherche T tq $x_{\text{Si}} = 0,15 \rightarrow T_{\text{début d'ébullition}} = 108^\circ\text{C}$

la 1^{re} bulle de vapeur a une composition de $y_{\text{Si}} = 0,65$ (th de l'horizontale)

- la composition et les quantités de matière de chacune des deux phases si le mélange est porté à 115°C ;

D'après les données à 115°C , $x_{\text{SiCl}_4}^{\text{L}} = 0,10$ et $x_{\text{SiCl}_4}^{\text{V}} = y_{\text{Si}} = 0,54$

$$\begin{cases} m^{\text{L}}(0,15 - 0,10) + m^{\text{V}}(0,15 - 0,54) = 0 \\ m^{\text{L}} + m^{\text{V}} = m_{\text{tot}} = 85 + 15 = 100 \text{ mol} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{th des moments chimiques} \\ \text{conservation de la matière} \end{array}$$

par calculatrice

$$\begin{cases} m^{\text{L}} = 88,6 \text{ mol} \\ m^{\text{V}} = 11,4 \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m_{\text{SiCl}_4}^{\text{L}} = x_{\text{SiCl}_4}^{\text{L}} m^{\text{L}} = 8,86 \text{ mol} \\ m_{\text{TiCl}_4}^{\text{L}} = (1 - x_{\text{SiCl}_4}^{\text{L}}) m^{\text{L}} = m^{\text{L}} - m_{\text{SiCl}_4}^{\text{L}} = 79,74 \text{ mol} \\ m_{\text{SiCl}_4}^{\text{V}} = x_{\text{SiCl}_4}^{\text{V}} m^{\text{V}} = m_{\text{SiCl}_4, \text{ini}}^{\text{V}} - m_{\text{SiCl}_4}^{\text{L}} = 6,2 \text{ mol} \\ m_{\text{TiCl}_4}^{\text{V}} = (1 - x_{\text{SiCl}_4}^{\text{V}}) m^{\text{V}} = m^{\text{V}} - m_{\text{SiCl}_4}^{\text{V}} = m_{\text{TiCl}_4, \text{ini}}^{\text{V}} - m_{\text{SiCl}_4}^{\text{L}} = 5,2 \text{ mol} \end{cases}$$

6. la température à laquelle s'achève la vaporisation.

on cherche T tel que $y_{s,} = 0,15 \rightarrow T = 132^\circ\text{C}$

IV Miscibilité totale et mélange non idéal

IV.1 Présentation

Une miscibilité totale mais un mélange non idéal peut se caractériser par deux types de diagrammes :

— les diagrammes à simple fuseau mais pas fin et dissymétrique

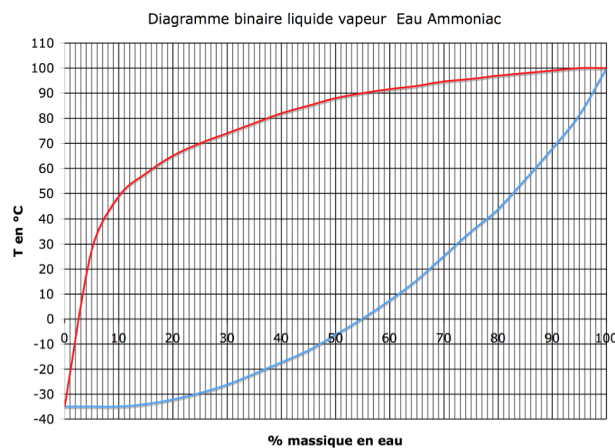


FIGURE 18.8 – Diagramme binaire isobare eau-ammoniac

— les diagrammes à double fuseau, contenant un point particulier : l'**homoazéotrope**, ou azéotrope (point noté Z).

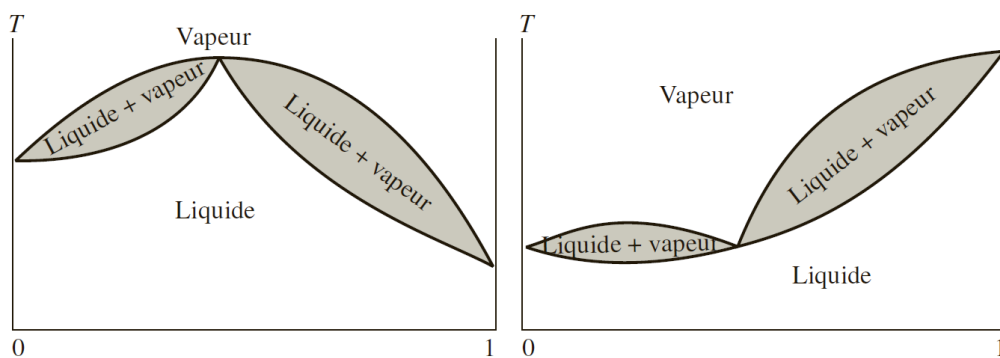
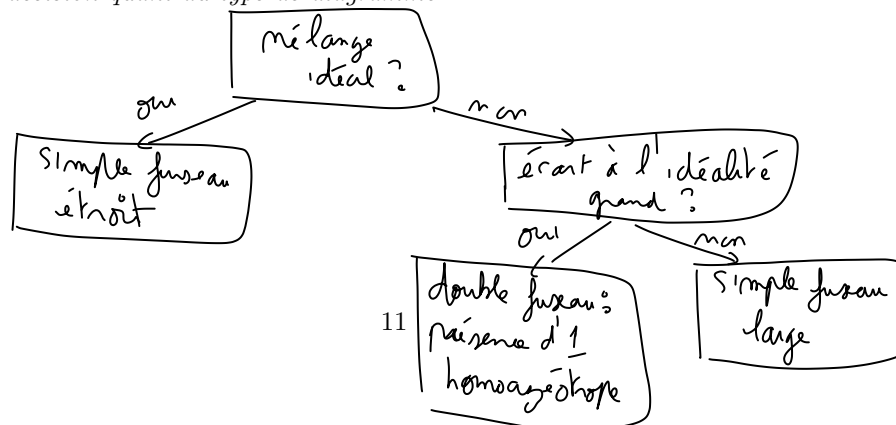


FIGURE 18.9 – Diagrammes binaires avec homoazéotrope

Organigramme de décision quant au type de diagramme



IV.1.a Diagramme à homoazéotrope

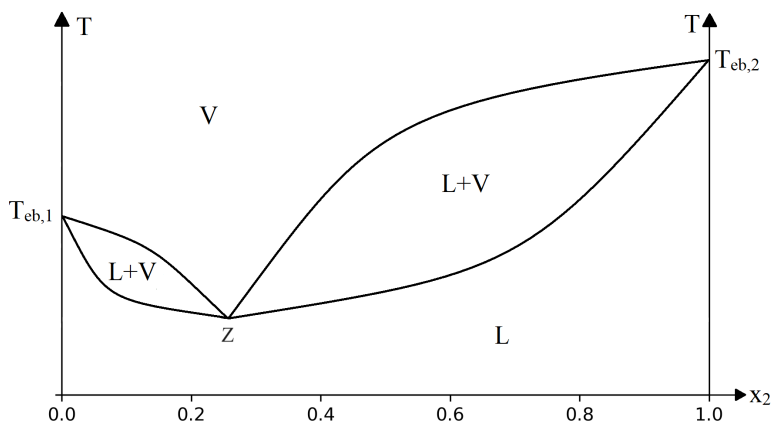


FIGURE 18.10 – Diagramme binaire avec homoazéotrope

On retrouve comme précédemment les courbes d'ébullition et de rosée.

Remarque : Le mot « azéotrope » est construit sur les racines grecques *zeo* pour *zein* (bouillir) et *tropos* (tourner, changer) avec le préfixe privatif *a* : soit **qui bout sans changer**, sous-entendu de composition et de température.

Remarque (Très HP) : On peut plus ou moins prédire si l'homoazéotrope est à minimum ou à maximum en regardant les interactions. Par exemple, si les interactions 1-2 sont plus fortes que 1-1 et 2-2, alors le mélange aura une température d'ébullition plus haute, donc un homoazéotrope à maximum.

IV.2 Courbes d'analyse thermique

La forme des courbes reste la même pour :

- les corps purs ($x = 0$ et $x = 1$)
- le domaine diphasé : $0 < x < x_Z$ et $x_Z < x < 1$.

Cependant, il nous reste à déterminer la courbe d'analyse thermique pour la composition de l'homoazéotrope $x = x_Z$.

Calcul de la variance au point Z :

- $X : P, T, x_{A,l}, x_{A,v}, x_{B,l}, x_{B,v}$
- $Y :$
 - 2 phases ($x_{A,l} + x_{B,l} = 1, x_{A,v} + x_{B,v} = 1$),
 - deux équilibres entre les deux phases ($\mu(A,l) = \mu(A,v)$ et $\mu(B,l) = \mu(B,v)$)
 - ET $x_{A,l} = x_{A,v} = x_Z$ à cause de l'homoazéotrope.
- $V = 6 - 5 = 1$, or on est en isobare donc la variance vaut 0 : la température est donc **constante**.

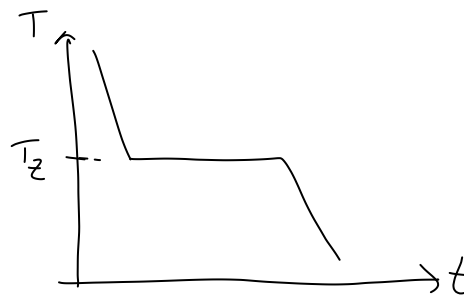


FIGURE 18.11 – Courbe de refroidissement isobare à la composition de l'homoazéotrope

α) **Différentier un homoazéotrope et un corps pur (Très rare)** Il suffit de changer la pression : la fraction molaire de l'azéotrope x_Z dépend de la pression.

P / bar	1	3.44	6.89	13.78	20.68
T / K	351.5	385.75	408.55	437.35	455.75
x_Z (éthanol)	0.894	0.882	0.874	0.862	0.852

TABLEAU 18.2 – Évolution de l'homozéotrope pour le mélange eau-éthanol



FIGURE 18.11 – Représentation schématique des évolutions

V Méthodes de distillation avec miscibilité totale

V.1 Distillation simple

α) Montage

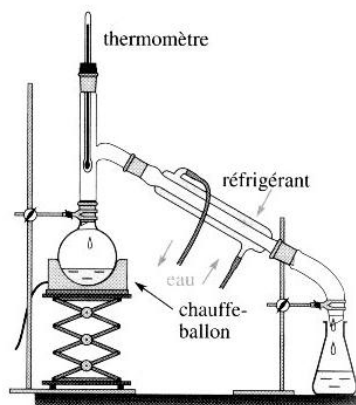


FIGURE 18.12 – Montage de distillation simple

β) Diagramme binaire et utilité

En chauffant un mélange avec une certaine fraction molaire en composé A notée x , on obtient en lisant sur la courbe une vapeur plus ou moins enrichie en A que le liquide de départ.

Ainsi, une distillation simple sert à **enrichir un mélange en le composé le plus volatil**.

C'est ce procédé qui est utilisé dans l'**évaporateur rotatif**.

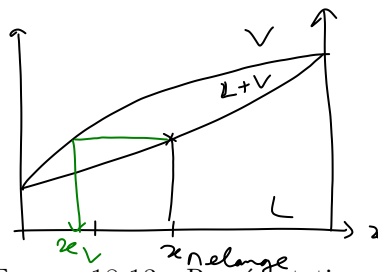
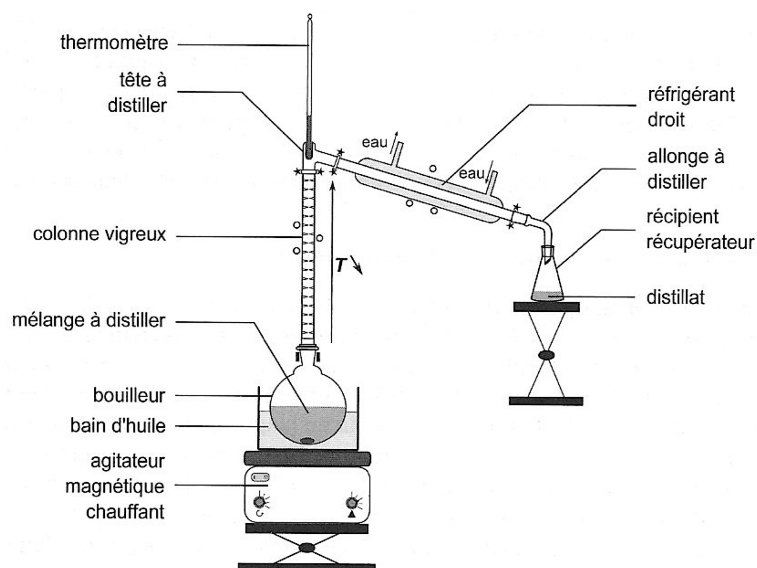


FIGURE 18.13 – Représentation sur un diagramme binaire du procédé de distillation simple

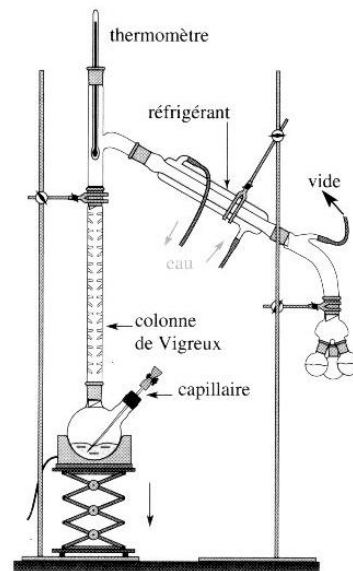
V.2 Distillation fractionnée

α) Montage



Montage de distillation fractionnée. — : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches. ★ : Clips de sécurité.

(a) Montage de distillation simple à pression atmosphérique



(b) Montage de distillation simple sous pression réduite

FIGURE 18.13 – Montages de distillation fractionnée

Remarque :

- Il est nécessaire d'agiter en continu le contenu du ballon : cela favorise la formation de bulles. Sinon, une trop grosse bulle peut se former, et la moindre secousse risque de faire exploser le système.

β) Diagramme binaire et utilité : si mélange idéal

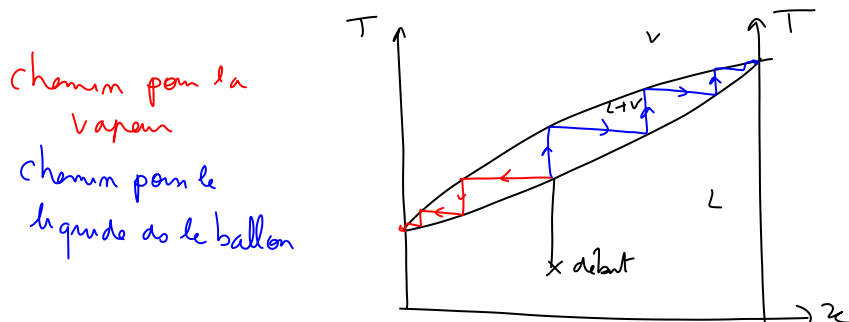


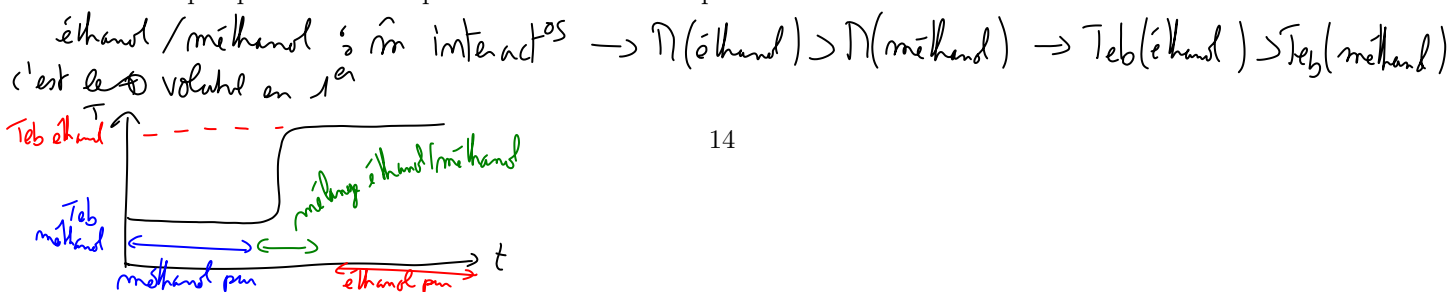
FIGURE 18.14 – Représentation sur un diagramme binaire idéal du procédé de distillation fractionnée

Si notre colonne de Vigreux est assez grande, on peut se rapprocher très fortement des composés purs.

APPLICATION :

Donner l'évolution de la température en haut de la colonne si on distille un mélange méthanol/éthanol.

Préciser quel produit est récupéré en fonction du temps.



γ) Diagramme binaire et utilité : si mélange non idéal

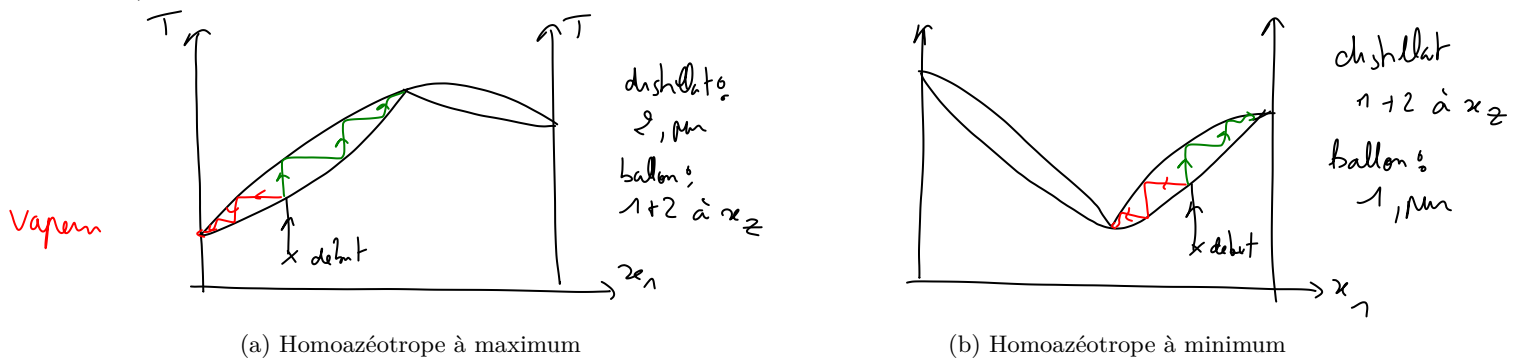


FIGURE 18.15 – Représentation sur un diagramme binaire non idéal du procédé de distillation fractionnée

Remarque :

- Contrairement au cas du diagramme binaire idéal, on ne peut pas obtenir tout le 1 pur d'un côté et tout le 2 pur d'un autre côté.
- Ainsi, ce mélange peut servir à extraire un composé pur d'un mélange.

APPLICATION :

Qu'obtenons-nous en distillant un mélange de 2.0 moles d'acétone et 8.0 de chloroforme sachant qu'il s'agit d'un homoazeotrope à maximum à $x_Z = 0.34$ en acétone.

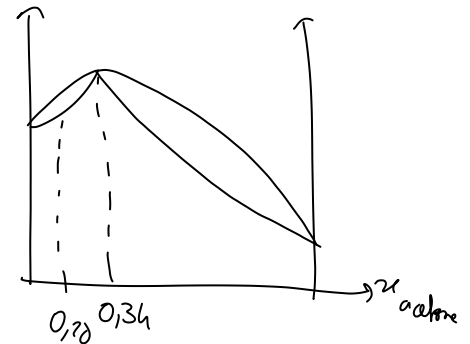
$$x_{\text{acétone}} = \frac{2,0}{2,0 + 8,0} = 0,20 < x_Z$$

distillat : chloroforme pur ; ballon : mélange homoazeotrope
 ↳ toute l'acétone est présente

DS le ballon : $n_{\text{acétone}} = 2,0 \text{ mol}$

$$x_Z = \frac{n_a}{n_a + n_c} \Rightarrow n_c = \frac{1 - x_Z}{x_Z} n_a = 3,9 \text{ mol}$$

DS le distillat : $n_{\text{chloroforme}} = 8,0 - 3,9 = 4,1 \text{ mol}$



δ) Procédé industriel

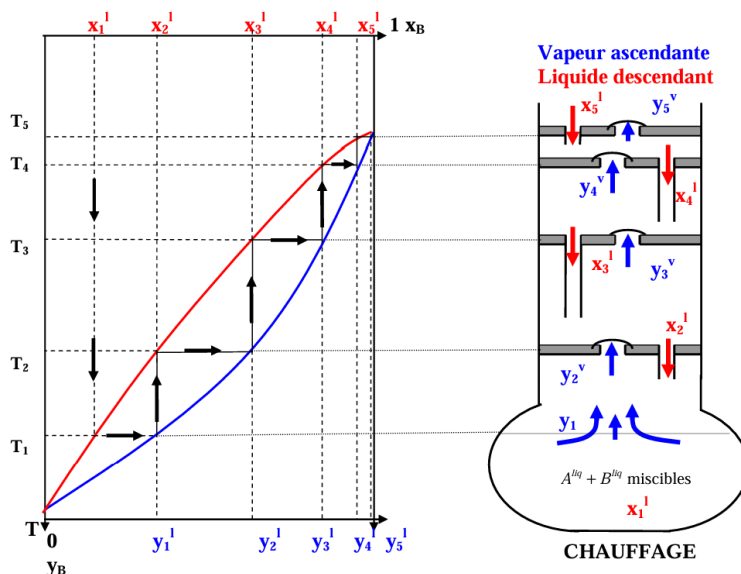


FIGURE 18.16 – Colonne à plateaux et principe

Remarque : Les colonnes sont en général assez hautes : pour le raffinement de pétrole, on utilise une cinquantaine de plateaux et une colonne d'environ 20 mètres de haut.

VI Miscibilité nulle

VI.1 Phénomène de démixtion (Rare)

Considérons un mélange d'eau et de phénol. Si l'eau est très majoritaire, elle va solubiliser l'intégralité du phénol. Et réciproquement si on met un peu d'eau dans du phénol pur. Cependant, au-delà d'une certaine limite (la solubilité), deux phases liquides vont apparaître.

Cette valeur de solubilité va dépendre de la température. La représentation graphique de cette courbe est un diagramme binaire liquide-liquide, la courbe étant appelée **courbe de démixtion**.

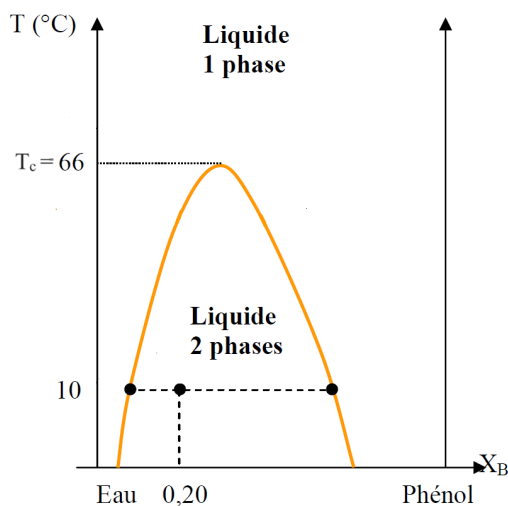


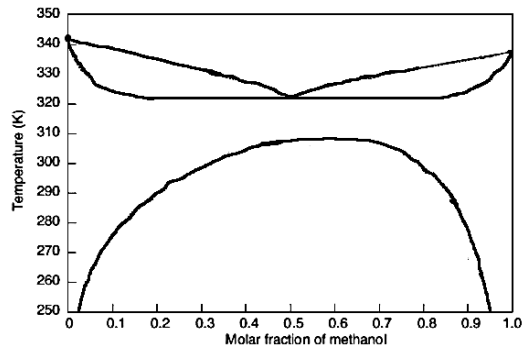
FIGURE 18.17 – Courbe de démixtion

Remarque (HP) : Certaines courbes de démixtion sont incurvées dans l'autre sens (eau/tréthylamine), ou ont une courbe fermée (eau/nicotine).

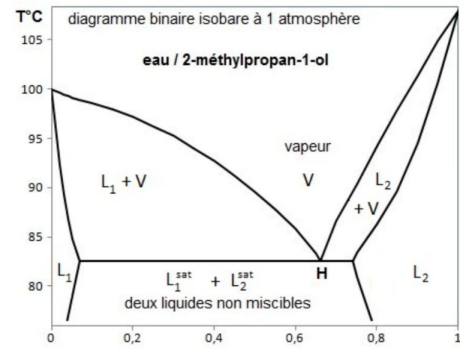
VI.2 Influence de la démixtion sur les diagrammes binaires liquide vapeur (Rare)

$\alpha)$ **Homoazéotrope ou hétéroazéotrope ?** En fonction de la valeur de la température critique de miscibilité T_c et de la température de l'homoazéotrope T_Z , on distingue deux cas :

- Si $T_c < T_Z$: c'est un diagramme à homoazéotrope (comme avant)
- Si $T_c > T_Z$: c'est un diagramme à hétéroazéotrope.



(a) Avec homoazéotrope



(b) Avec hétéroazéotrope

FIGURE 18.18

$\beta)$ **De la miscibilité partielle à la miscibilité nulle** *Remarque :* Les cas de la miscibilité nulle et de la miscibilité totale sont des cas limites. De nombreux systèmes binaires présentent une miscibilité partielle.

Cependant, lorsque la solubilité est vraiment très très faible, on peut approximer un diagramme de miscibilité partielle à une miscibilité nulle.

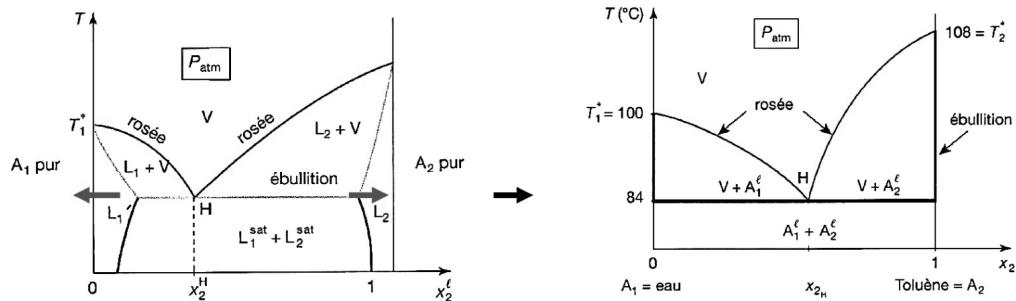


FIGURE 18.19 – Modèle idéal de la miscibilité nulle

VI.3 Présentation du diagramme binaire

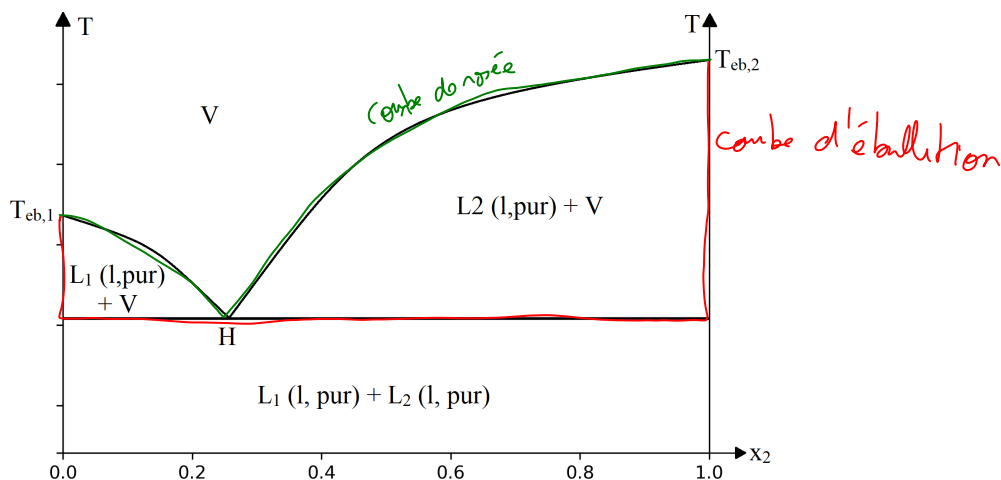


FIGURE 18.20 – Diagramme binaire isobare avec miscibilité nulle

On note la présence d'un point caractéristique H , appelé **hétéroazéotrope**.

Remarque : La courbe d'ébullition a une forme un peu bizarre, mais cela vient du fait que l'on considère un cas non réaliste.

VI.4 Courbes d'analyse thermique

On connaît déjà la forme des courbes pour certains points :

- Pour $x = 0$ et 1 , ce sont des corps purs
- Pour $x = x_H$, on a la même courbe que pour un homoazéotrope (qui est la même courbe que pour un corps pur)

Cependant, il nous reste à déterminer la courbe d'analyse thermique pour $x \in]0, x_H[\cup]x_H, 1[$.

Dans les domaines monophasés (liquide et vapeur), on connaît déjà la forme de la courbe. De même pour le domaine diphasé. Il reste à connaître l'allure de la courbe sur la courbe d'ébullition, où on a un domaine triphasé.

Calcul de la variance :

- $X : P, T, x_{A,l}, x_{A,v}, x_{B,l}, x_{B,v}$
- $Y :$
 - 3 phases, dont deux liquides non miscibles ($x_{A,l} = 1$ et $x_{B,l} = 1, x_{A,v} + x_{B,v} = 1$),
 - deux équilibres entre les deux phases ($\mu(A, l) = \mu(A, v)$ et $\mu(B, l) = \mu(B, v)$)
- $V = 6 - 5 = 1$, or on est en isobare donc la variance vaut 0 : la température est donc **constante**.

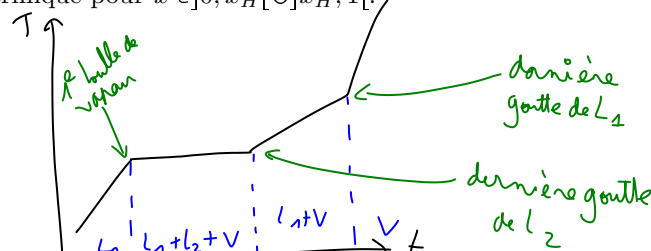


FIGURE 18.21 – Courbe de chauffage isobare à la composition $x_2 < x_{2,Z}$

VII Miscibilité partielle

VII.1 Présentation du diagramme binaire

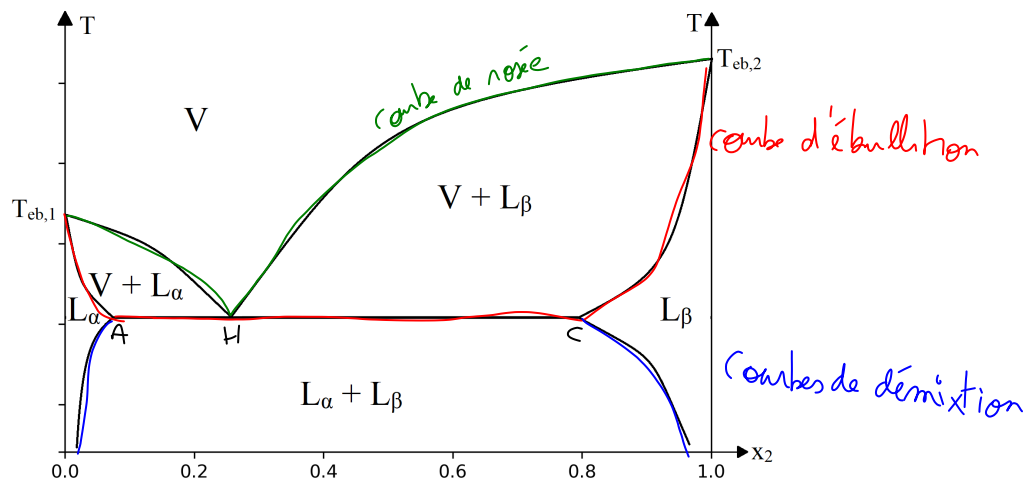


FIGURE 18.21 – Diagramme binaire isobare avec miscibilité partielle

Notations :

- L_α est composée d'un peu de liquide 2 dans du liquide 1, et L_β est un mélange avec un peu de liquide 1 dans du liquide 2. (Les proportions vont dépendre de la solubilité d'un liquide dans l'autre.)
- On note A et C les points extrémaux de la droite horizontale (palier hétéroazéotrope).

VII.2 Courbes d'analyse thermique

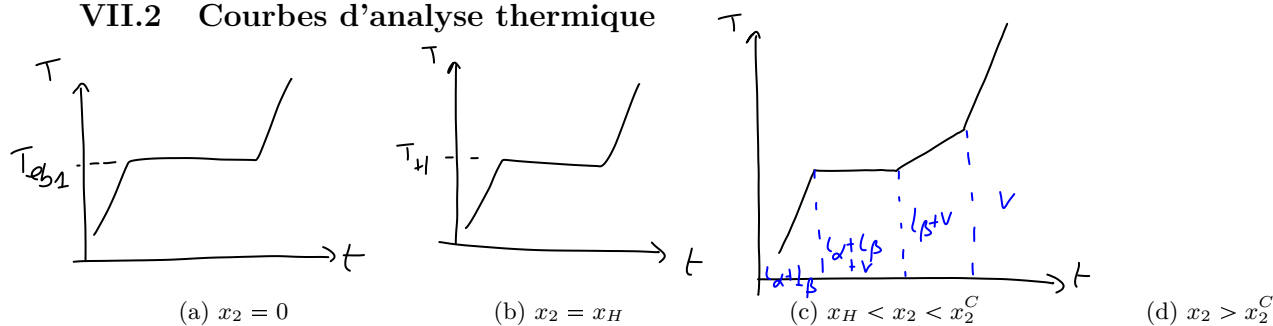
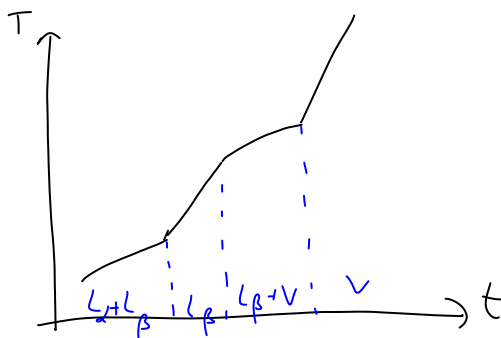


FIGURE 18.22 – Courbes d'analyse thermique (chauffage isobare)



VII.3 Application

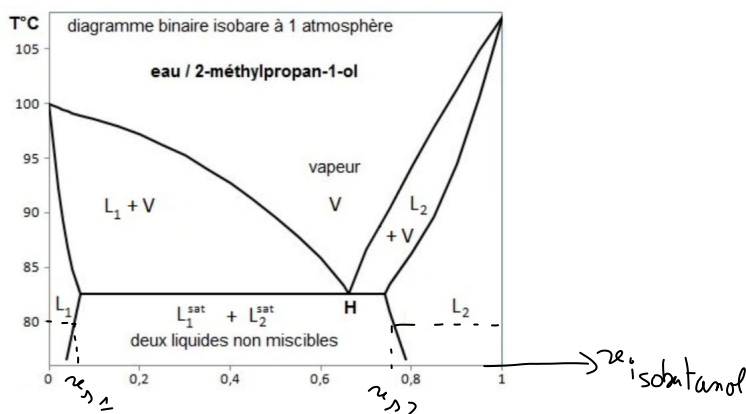


FIGURE 18.23 – Diagramme binaire du mélange eau / isobutanol (2-méthylpropan-1-ol)

QUESTION : Indiquer par lecture graphique à 80°C, les valeurs de la solubilité de l'eau dans l'isobutanol (en mol/L) et de l'isobutanol dans l'eau (en g pour 100 g d'eau).

Données : $M_i = 74$ g/mol ; $M_e = 18$ g/mol ; $\rho_i = 0.8$ g · cm⁻³.

$$s(\text{eau ds iso}) \rightarrow \text{lié à } x_{s2} \quad \lambda = \frac{n_{\text{eau}}}{V} = \frac{\rho_i n_{\text{eau}}}{\rho_i n_{\text{iso}}}$$

$$x_{s2} = \frac{n_{\text{iso}}}{n_{\text{iso}} + n_{\text{eau}}} \Leftrightarrow x_{s2} = \frac{1}{1 + \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{iso}}}} \Leftrightarrow \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{iso}}} = \frac{1}{x_{s2}} - 1 = \frac{1 - x_{s2}}{x_{s2}}$$

$$\lambda = \frac{\rho_i}{\rho_i} \frac{1 - x_{s2}}{x_{s2}} = 3,0 \text{ mol/L}$$

$$s(\text{iso ds eau}) \rightarrow \text{lié à } x_{s1} \quad \lambda = \frac{n_{\text{iso}}}{n_{\text{eau}}} \quad \left(\lambda = \frac{n_i}{n_e} \frac{x_{s1}}{1 - x_{s1}} \right) \quad \lambda = \frac{\rho_i}{\rho_e} \frac{x_{s1}}{1 - x_{s1}} = 21,6 \text{ g d'isobutanol pour 100 g d'eau}$$

VIII Méthodes de distillation avec miscibilité partielle ou nulle

VIII.1 Hydrodistillation

Principe :

L'hydrodistillation est une méthode de distillation simple impliquant un mélange de deux espèces chimiques non miscibles à l'état liquide, dont l'une est l'eau.

Montage :

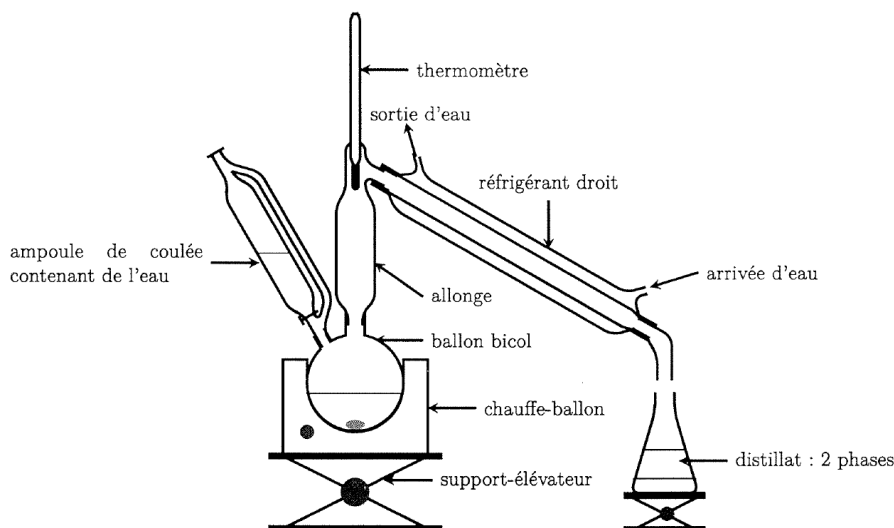
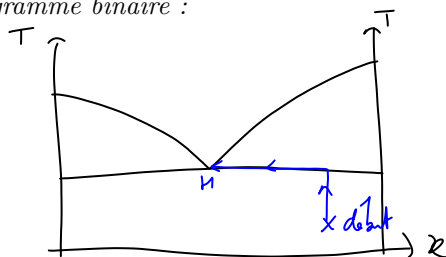


FIGURE 18.24 – Montage expérimental de l'hydrodistillation

Distillat :

La phase vapeur produite conserve la composition du mélange hétéroazéotropique tant que les deux espèces chimiques sont présentes à l'état liquide. L'hydrodistillation est conduite en présence d'un excès d'eau pour s'assurer de l'extraction complète du matériel organique recherché. Le point hétéroazéotrope constituant le minimum de la courbe de rosée, il est absolument inutile de procéder à une distillation fractionnée en introduisant une colonne de distillation car l'installation d'un gradient de température ne modifierait pas la composition de la phase vapeur distillée.

Schématisation sur un diagramme binaire :**VIII.2 Entraînement à la vapeur***Principe :*

À la différence de l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur est mené en présence d'un défaut d'eau par rapport à l'espèce chimique organique. L'eau est apportée progressivement sous forme de vapeur chaude.

Montage :

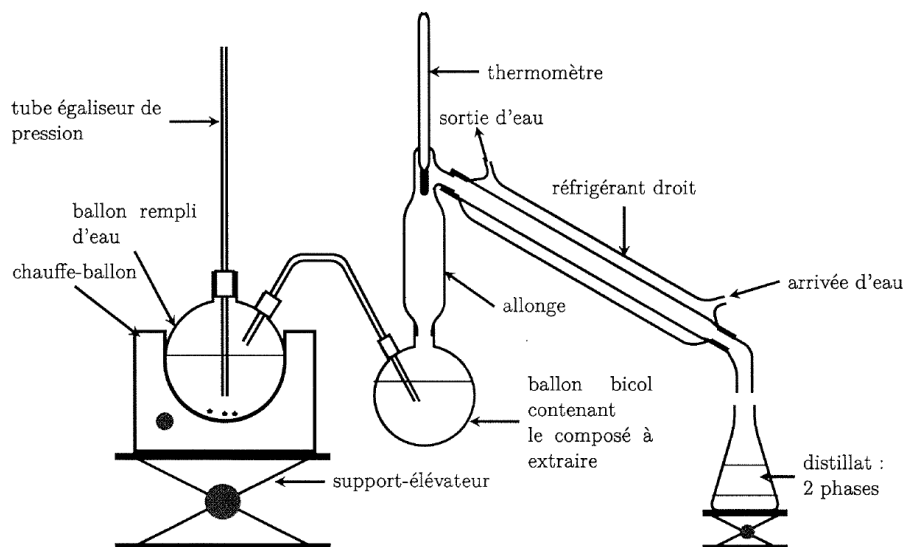


FIGURE 18.25 – Montage expérimental de l'entraînement à la vapeur

Différence avec l'hydrodistillation :

La technique est particulièrement adaptée à l'extraction d'espèces chimiques organiques qui risqueraient d'être détruites par hydrolyse en présence d'un excès d'eau, ou à cause du chauffage (pour faire bouillir b'eau).

Distillat :

Comme dans l'hydrodistillation, la vapeur produite a la composition du mélange hétéroazéotropique tant que le mélange est diphasé, et ce, quelle que soit la proportion d'eau dans le mélange.

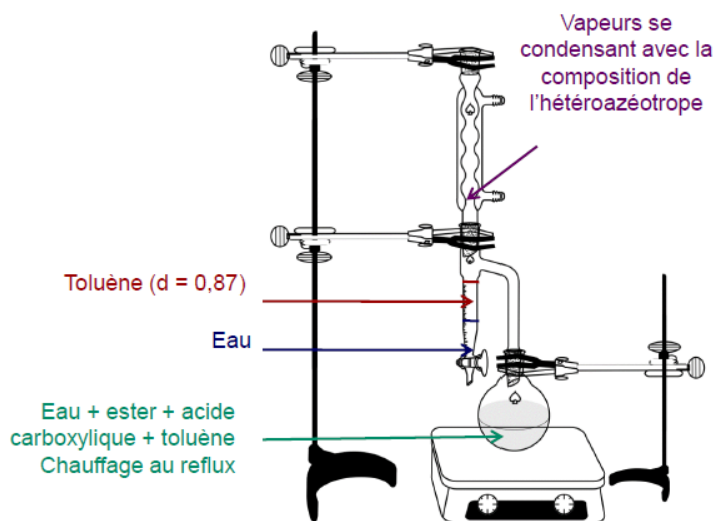
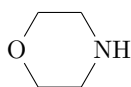
VIII.3 Montage de Dean-Stark

FIGURE 18.26 – Montage de Dean-Stark

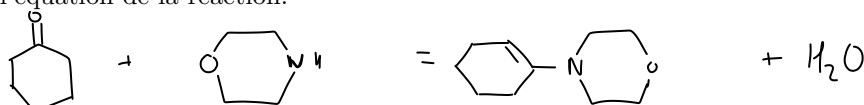
APPLICATION : d'après Centrale PC 2013

L'énamine C (4-(1-cyclohexényl)morpholine) est synthétisée à partir de la cyclohexanone et de morpholine dont la formule est donnée ci-dessous :

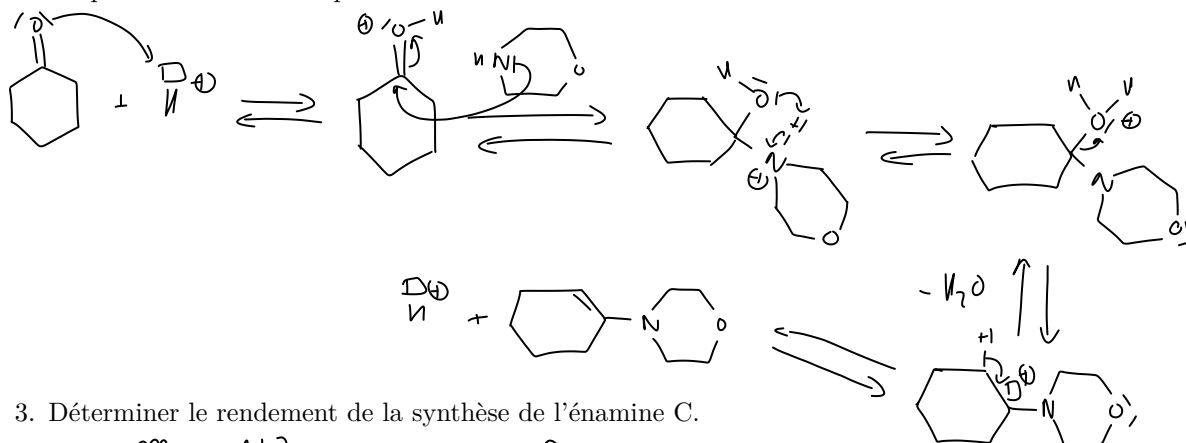


La préparation s'effectue selon le mode opératoire suivant : une solution préparée par dissolution dans 300 mL de toluène (ou méthylbenzène) de 147 g de cyclohexanone, de 157 g de morpholine et de 2 g d'acide paratoluènesulfonique est chauffée pendant 2 heures dans un ballon surmonté par un tube décanteur de Dean et Stark. Après distillation azeotropique, extraction et purification, 200 g d'énamine C sont isolés.

1. Donner l'équation de la réaction.



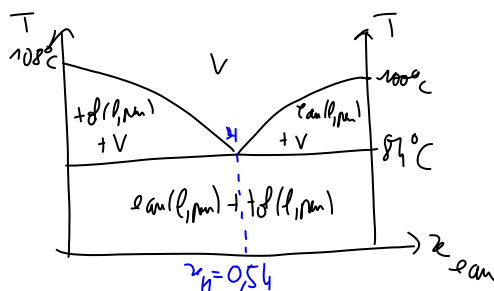
2. Proposer un mécanisme pour la formation de l'énamine C.



3. Déterminer le rendement de la synthèse de l'énamine C.

$$\left. \begin{aligned} n_{cy} &= \frac{m}{M} = \frac{147}{98} = 1,5 \text{ mol} \\ n_{morph} &= \frac{m}{M} = \frac{157}{87} = 1,8 \text{ mol} \\ n_{enamine} &= \frac{m}{M} = 1,2 \text{ mol} \end{aligned} \right\} r = \frac{1,2}{1,5} = 80\%$$

4. Sachant que les coordonnées de l'hétéroazeotrope sont 0.54 (exprimée en fraction molaire en eau) et 84°C sous une pression de 1 bar, tracer l'allure du diagramme binaire isobare eau-toluène, en supposant que ces espèces sont totalement non miscibles à l'état liquide. Compléter le diagramme avec la nature des phases présentes dans différents domaines.



5. Quel est l'intérêt de la distillation azeotropique dans le cadre de la synthèse de l'énamine C ?

On enlève l'eau au fur et à mesure de sa formation, donc on déplace l'équilibre du sens de la formation du produit.

6. Calculer le volume minimal V de toluène (V exprimé en mL) nécessaire à l'obtention de 200 g d'énamine après distillation azeotropique.

200 g d'énamine $\rightarrow 1,2 \text{ mol} \rightarrow$ on aura formé 1,2 mol d'eau

Ds le distillat/boutte on a un mélange eau/toluène à la composition de l'hétéroazeotrope

$$\text{donc } x_H = \frac{n_{eau}}{n_{tol} + n_{eau}} \Rightarrow n_{tol} = \frac{1 - x_H}{x_H} n_{eau} = 1,0 \text{ mol} \rightarrow V_{tol} = 106 \text{ mL}$$

7. Proposer des conditions opératoires permettant de régénérer la cyclohexanone à partir de l'énamine C.

excès d'eau avec hydrolyse acide

Données :

- Densité du toluène : 0.87
- Température d'ébullition sous 1.00 bar : eau 100°C ; toluène 108°C
- Masses molaires : cyclohexanone 98 g/mol ; morpholine 87 g/mol ; énamine C 167 g/mol ; eau 18 g/mol ; toluène 92 g/mol.

IX Introduction aux diagrammes binaires solide-liquide (HP)

IX.1 Adaptation de la nomenclature

On a les mêmes allures de diagramme sauf que la nomenclature est différente :

Diagramme liquide-vapeur	Diagramme solide-liquide
Température d'ébullition	Température de fusion
Courbe d'ébullition	Courbe du solidus
Courbe de rosée	Courbe du liquidus
Homoazéotrope	Point indifférent
Hétéroazéotrope	Eutectique

IX.2 Notion de composé défini

Il se peut que les deux composés du mélange binaire réagissent pour former une troisième espèce : le **composé défini**.

Un composé défini possède une stœchiométrie bien définie et est un composé à part entière. D'ailleurs, on déterminera sa stœchiométrie à l'aide du diagramme binaire.

Exemple :

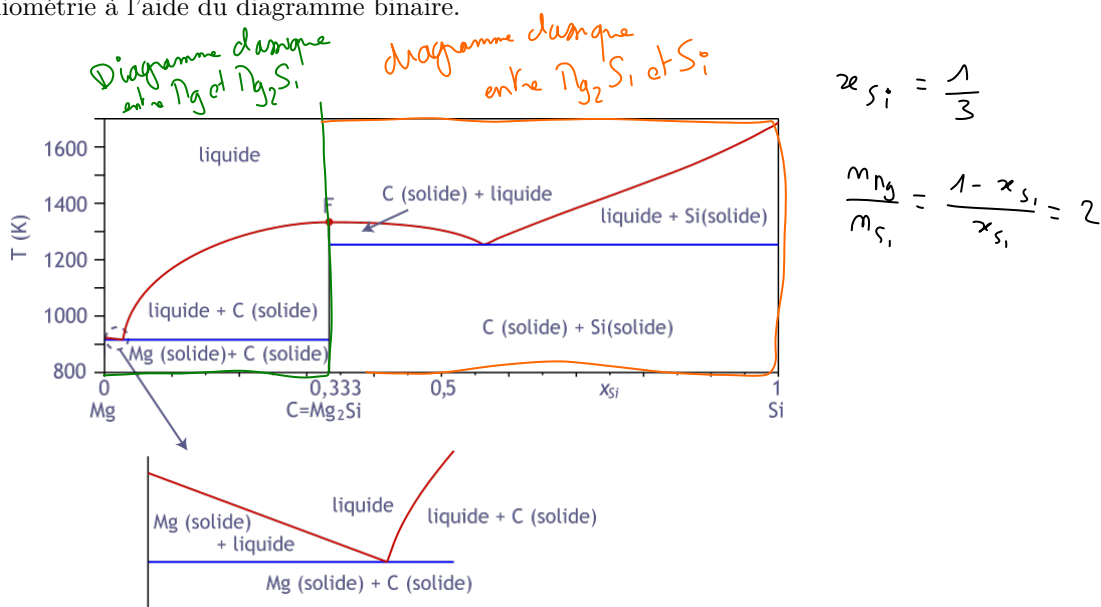


FIGURE 18.27 – Diagramme binaire solide-liquide magnésium/silicium

Méthode de lecture :

Un diagramme binaire à composés définis se lit de manière analogue à un diagramme classique à eutectique, sur chacune des parties.