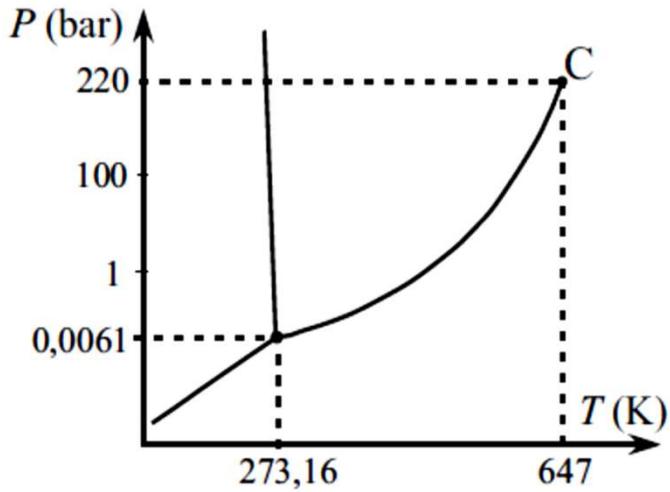


Chapitre T2 : Diagrammes binaires isobares liquide-vapeur

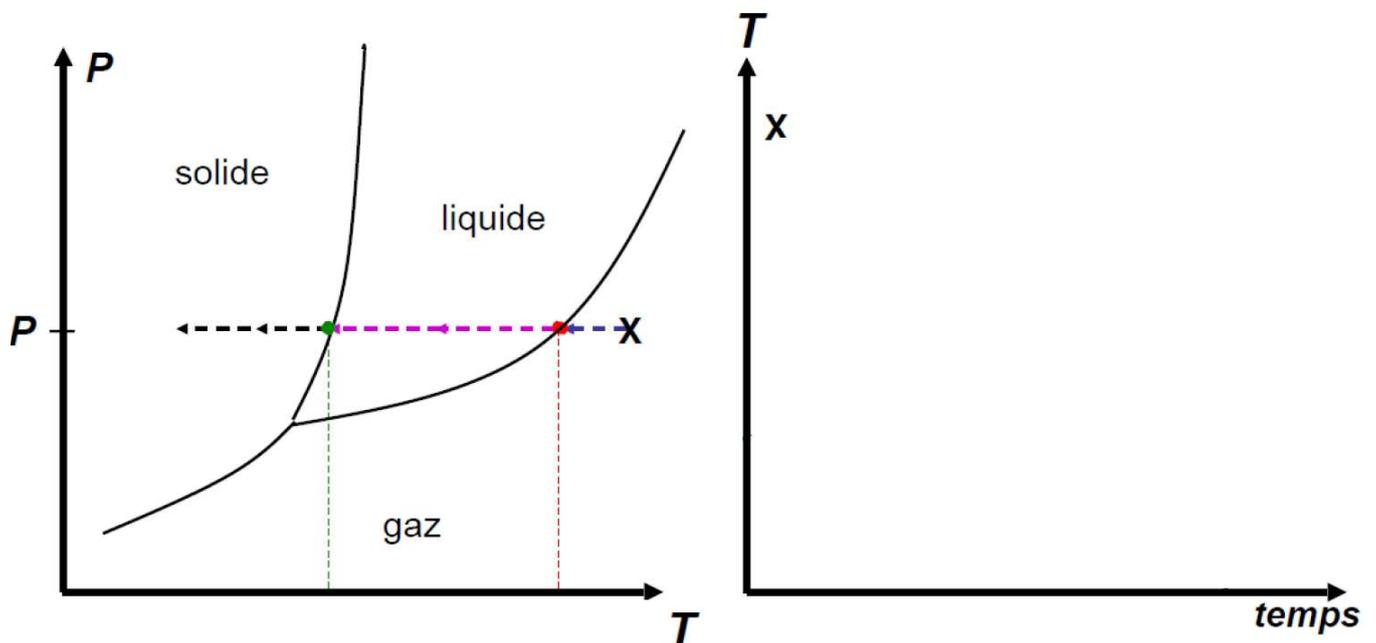
I. Rappels sur le corps pur

1. Diagramme de phase du corps pur et calcul de variance



	Variables intensives	Contraintes physiques	Contraintes chimiques	Contrainte supplémentaire	ν et ν'
α					
β					
γ					

2. Courbe d'analyse thermique $T = f(t)$



II. Préambules à l'étude des binaires LV

1. Notations

- n_1^l : quantité du constituant 1 sous forme liquide ;
- n_1^v : quantité du constituant 1 sous forme vapeur ;
- n_2^l : quantité du constituant 2 sous forme liquide ;
- n_2^v : quantité du constituant 2 sous forme vapeur.

◇ Si on note n_1 et n_2 les quantités totales des constituants 1 et 2, n^l et n^v les quantités totale de liquide et de vapeur :

$$n_1 =$$

$$n_2 =$$

$$n^l =$$

$$n^v =$$

◇ Fractions molaires :

$$x_1 =$$

$$x_1^v =$$

◇ Fractions massique :

$$w_1 =$$

$$w_1^l =$$

2. Conversion $x_1 \leftrightarrow w_1$

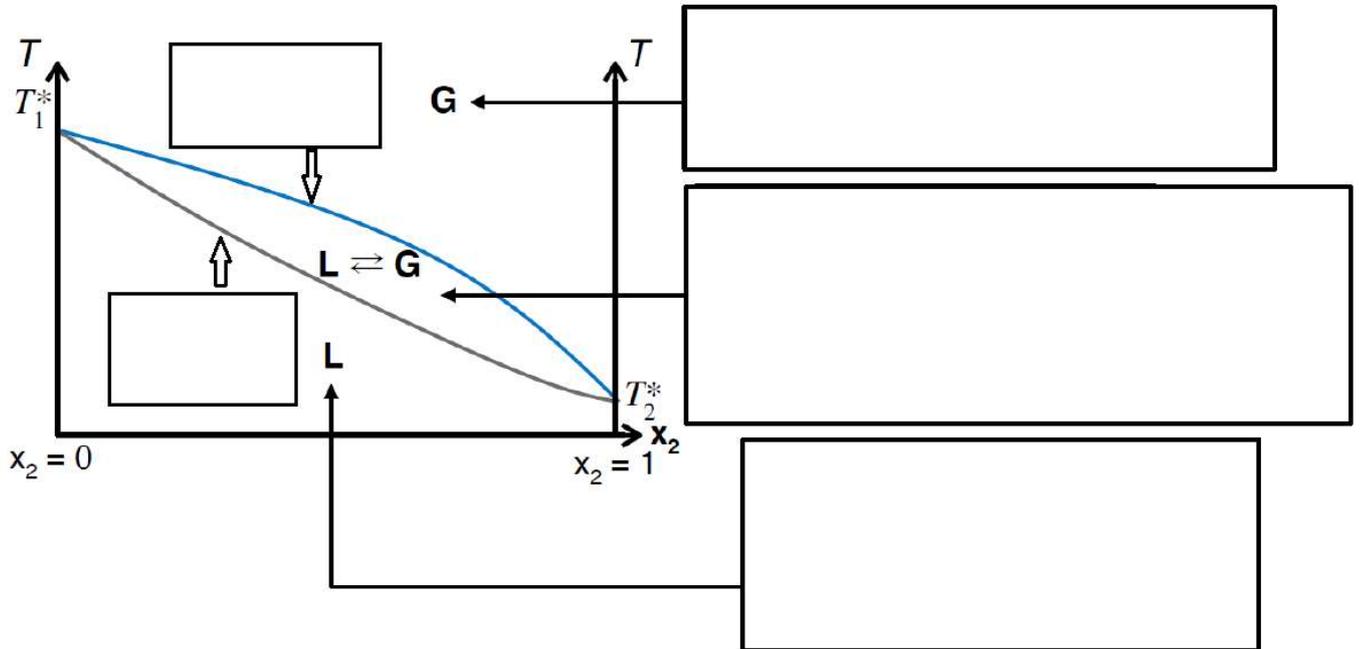
Exercice d'application n°1 : Soit un mélange eau-éthanol tel que $x_{\text{et}}^v = 0,20$. Calculer w_{et}^v sachant que $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{EtOH}) = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III. Binaires LV : miscibilité TOTALE en phase liquide

Système binaire : système de deux constituants chimiques A_1 et A_2 pouvant exister sous plusieurs phases, sans réaction chimique. Dans tout le chapitre, on travaille à P fixé. La température T et la composition du mélange varient.

1. Cas du mélange IDÉAL

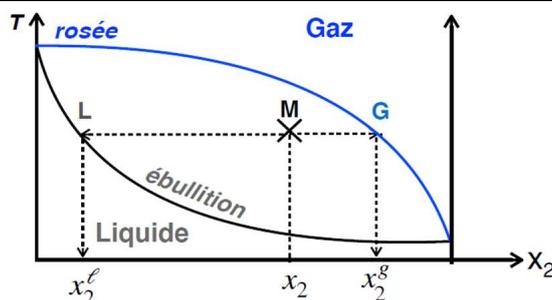
a. Description et calcul de variance



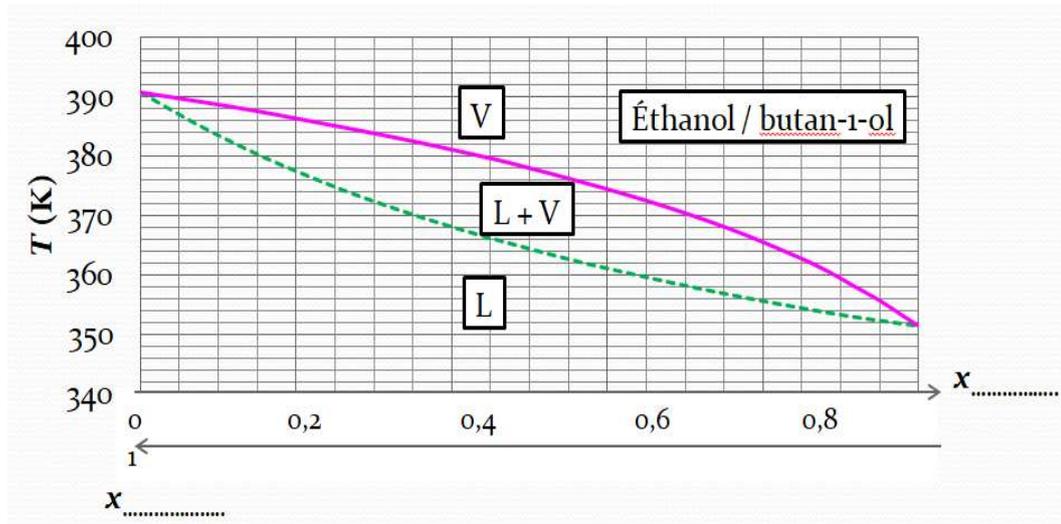
- Sur la courbe de rosée :
- Sur la courbe d'ébullition :

b. Théorème de l'horizontale

- Pour les mélanges monophasés, l'abscisse donne la composition en fraction molaire.
- Pour les mélanges **biphasés**, on utilise **le théorème de l'horizontale** : Pour tout mélange biphasé, la composition de chacune des phases est donnée par le tracé d'un segment horizontal et ses intersections avec la courbe d'ébullition (pour la composition de la phase liquide) et la courbe de rosée (pour la composition de la phase vapeur).

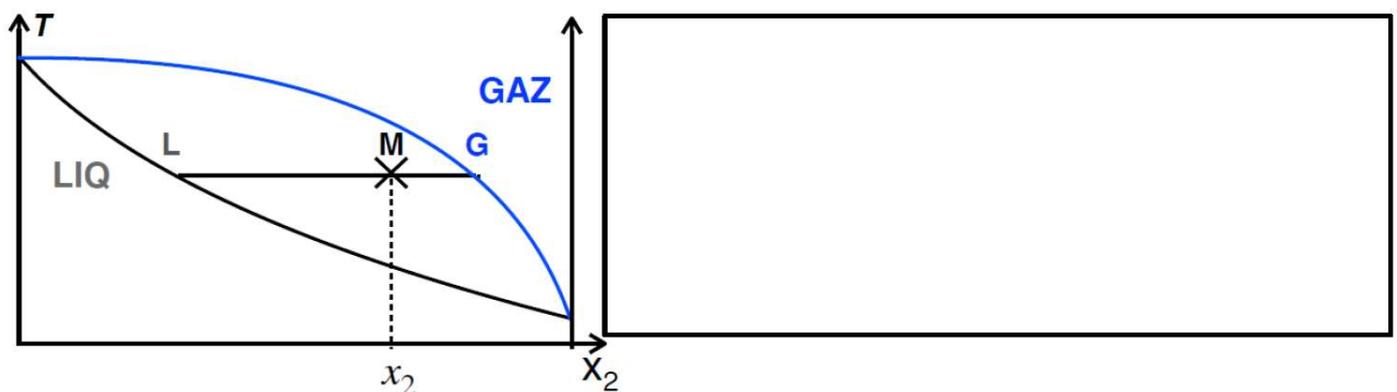


Exercice d'application n°2 : Soit un mélange liquide de fraction molaire $x_{\text{butan-1-ol}} = 0,40$ à 350 K que l'on porte à 365 K. Donner la composition précise (en fraction molaire) du mélange obtenu.



c. Théorème des moments

• **Théorème des moments :** pour calculer en M les quantités n^l et n^g de chacune des phases.



Démonstration :

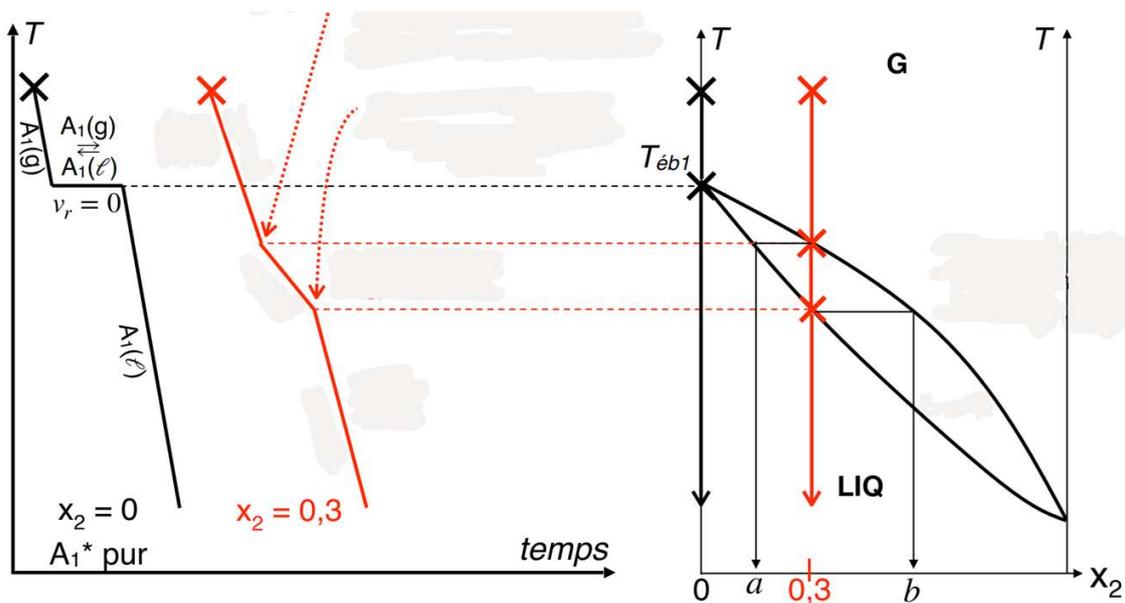
• Relation équivalente dite des **segments inverses** :

Attention ! Avec un diagramme gradué en fraction molaire on calcule les quantités de liquide et de gaz. Évidemment, avec un diagramme gradué en fraction massique, on calcule les masses de liquide et de gaz !

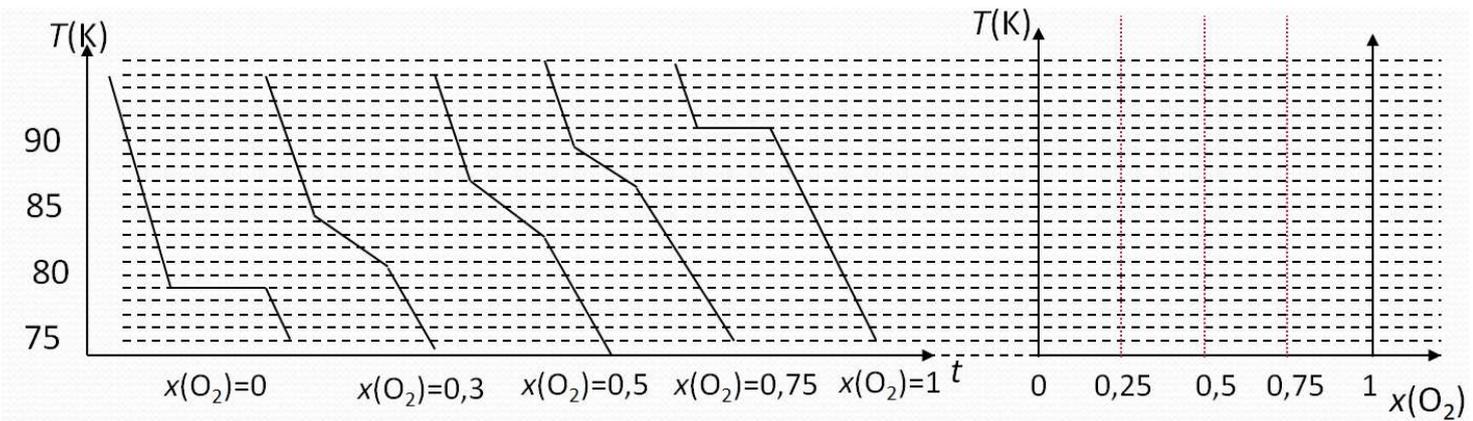
Exercice d'application n°3 : Soit un mélange liquide composé de 6,0 mol d'éthanol et 4,0 mol de butan-1-ol que l'on porte à 365 K. Déterminer la composition molaire de chacune des phases.

d. Courbes d'analyse thermique

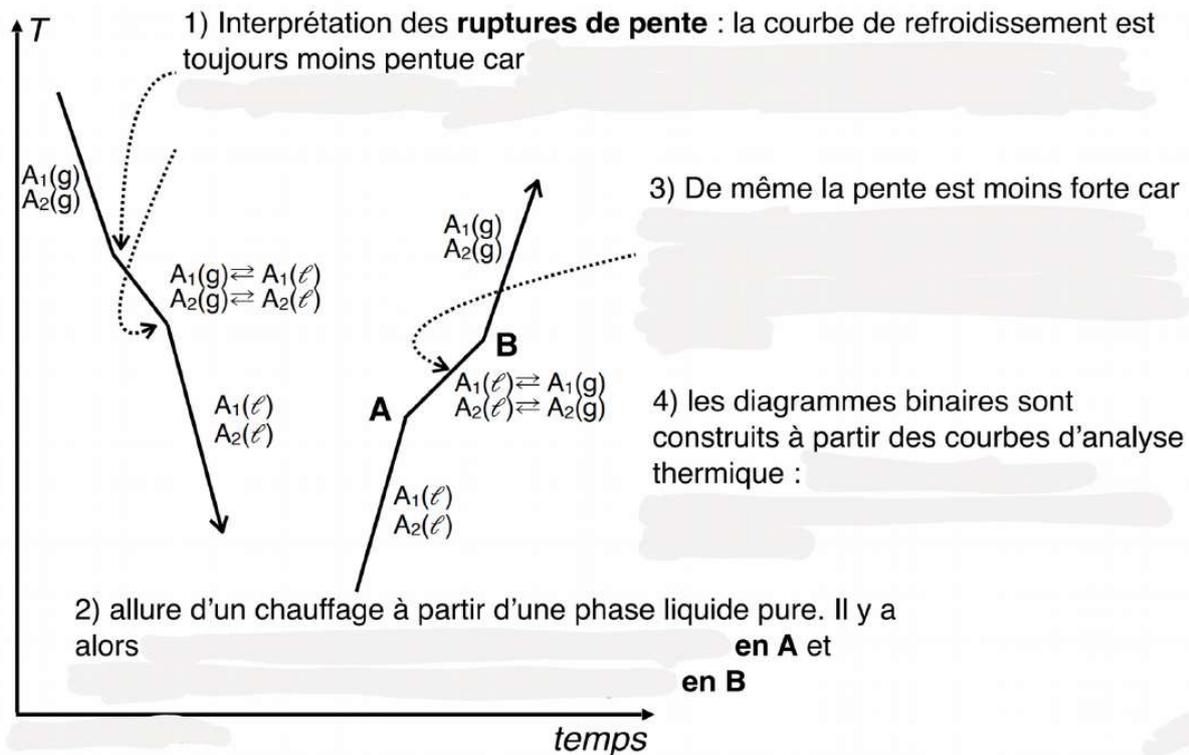
- On s'intéresse aux courbes de refroidissement isobare, c'est-à-dire le tracé de la température du système en fonction du temps lors qu'on refroidit le système à pression constante.
- Idée essentielle pour le système binaire : comme la variance réduite n'est pas nulle dans le domaine biphasé, T peut varier donc il n'y a pas de palier de température !



Exercice d'application n°4 : Tracer le diagramme binaire à partir des courbes d'analyses thermique.



• Questions classiques :



2. Cas du mélange NON IDÉAL

a. Mélange idéal ou non idéal

Il y a plusieurs types de diagrammes isobares à miscibilité totale selon la nature des interactions intermoléculaires existant dans le milieu.

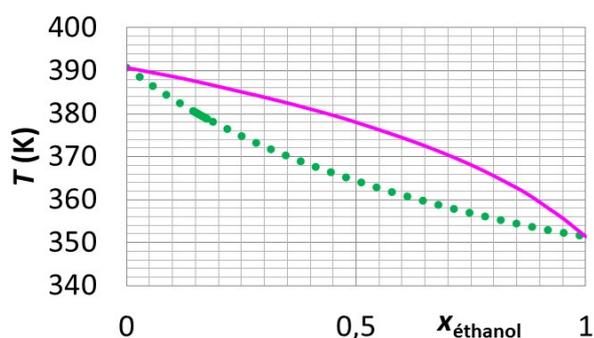
Il existe 3 types d'interactions intermoléculaires dans un mélange :

- A_1/A_1 ;
- A_2/A_2 ;
- A_1/A_2 .

Un mélange sera considéré comme idéal si :

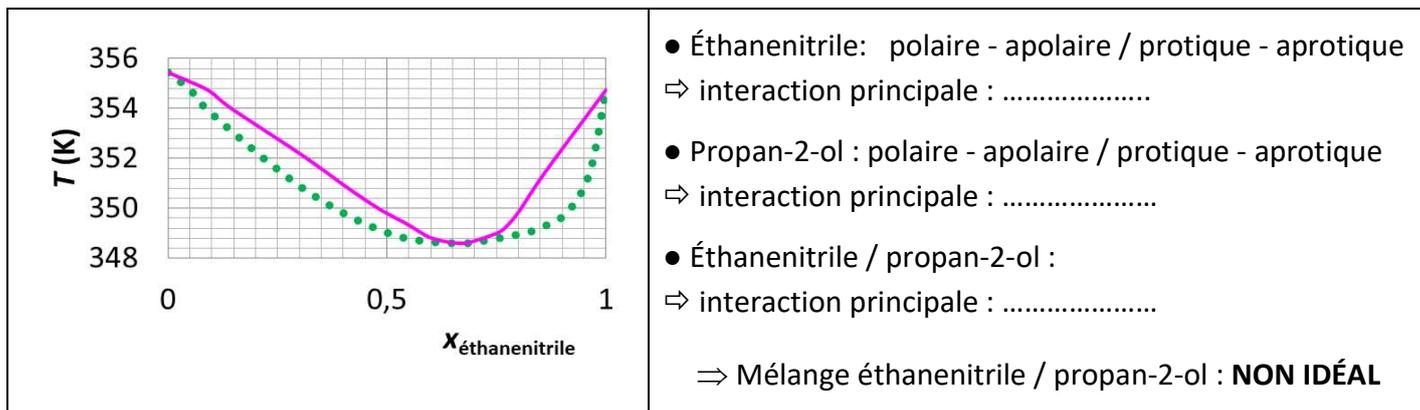
- Les 3 interactions sont de même nature ;
- les 3 interactions ont le même odg énergétiquement.

Exemple 1 : Éthanol / butan-1-ol

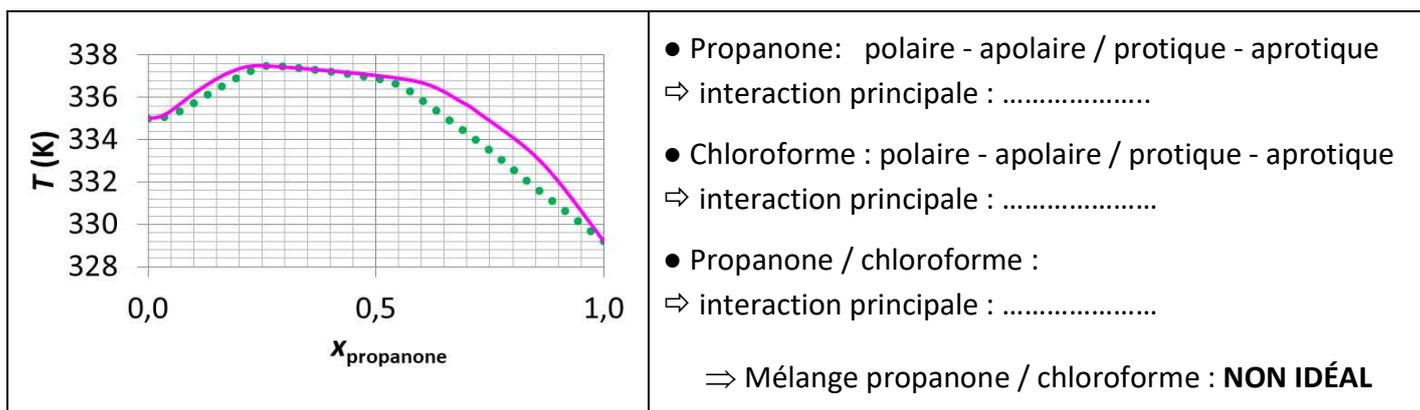


- Éthanol : polaire - apolaire / protique - aprotique
⇒ interaction principale :
 - Butan-1-ol : polaire - apolaire / protique - aprotique
⇒ interaction principale :
 - Éthanol / butan-1-ol :
⇒ interaction principale :
- ⇒ Mélange éthanol / butan-1-ol : **IDÉAL**

Exemple 2 : Éthanenitrile / propan-2-ol



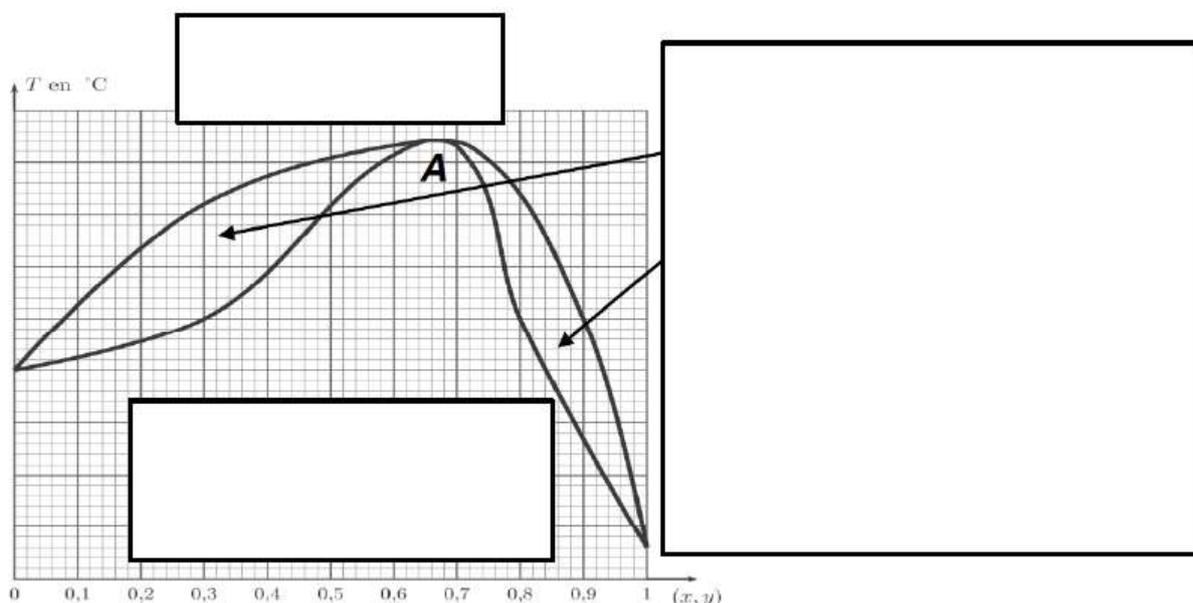
Exemple 3 : Propanone / chloroforme



Conclusions :

- Mélange homogène idéal = diagramme à 1 fuseau fin et symétrique
- Mélange homogène NON idéal = diagramme à 2 fuseaux ou diagramme à 1 fuseau large et dissymétrique.
- Dans les diagrammes à deux fuseaux il existe un maximum (exemple 3) ou un minimum (exemple 2). Ce point particulier est appelé **HOMOAZÉOTROPE** ou **AZÉOTROPE**.

b. Description et variance



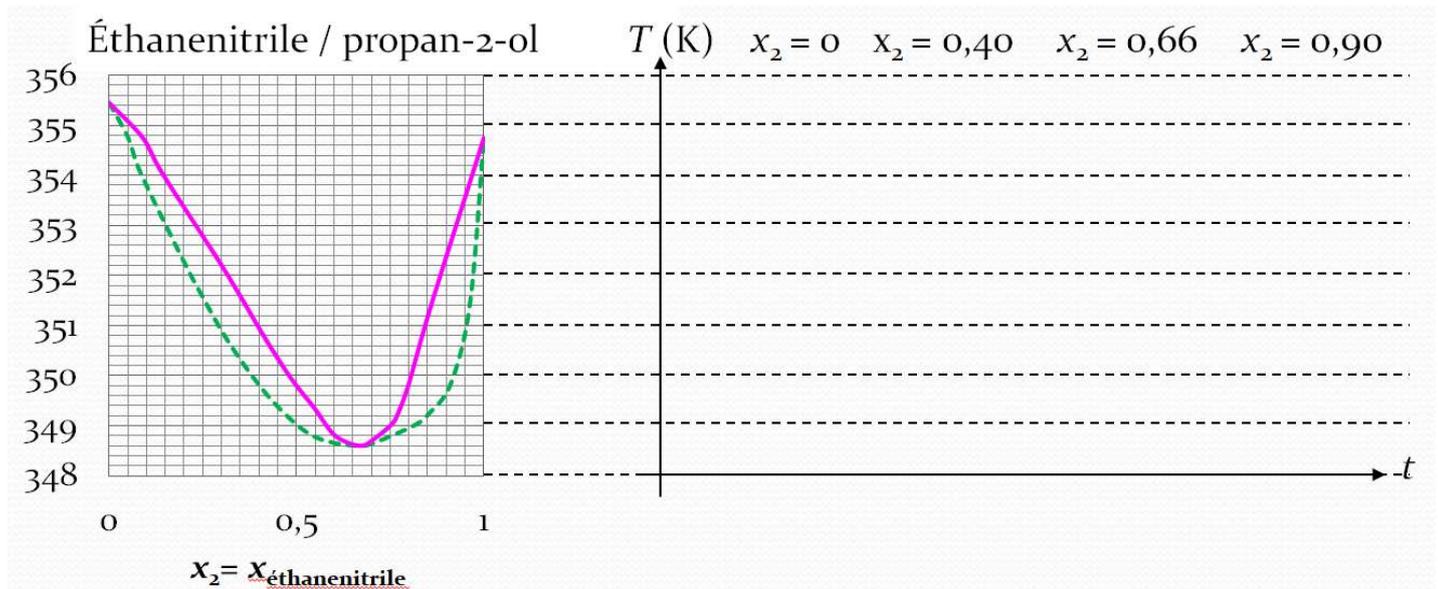
Propriété importante : Le point (homo)azéotrope est l'extremum commun des courbes de rosée et d'ébullition. D'après le théorème de l'horizontale appliqué en A : $x_2^l = x_2^g$ et donc nécessairement $x_1^l = x_1^g$.

	Variables intensives	Contraintes physiques	Contraintes chimiques	Contrainte supplémentaire	ν et ν'
A (AZÉOTROPE)					

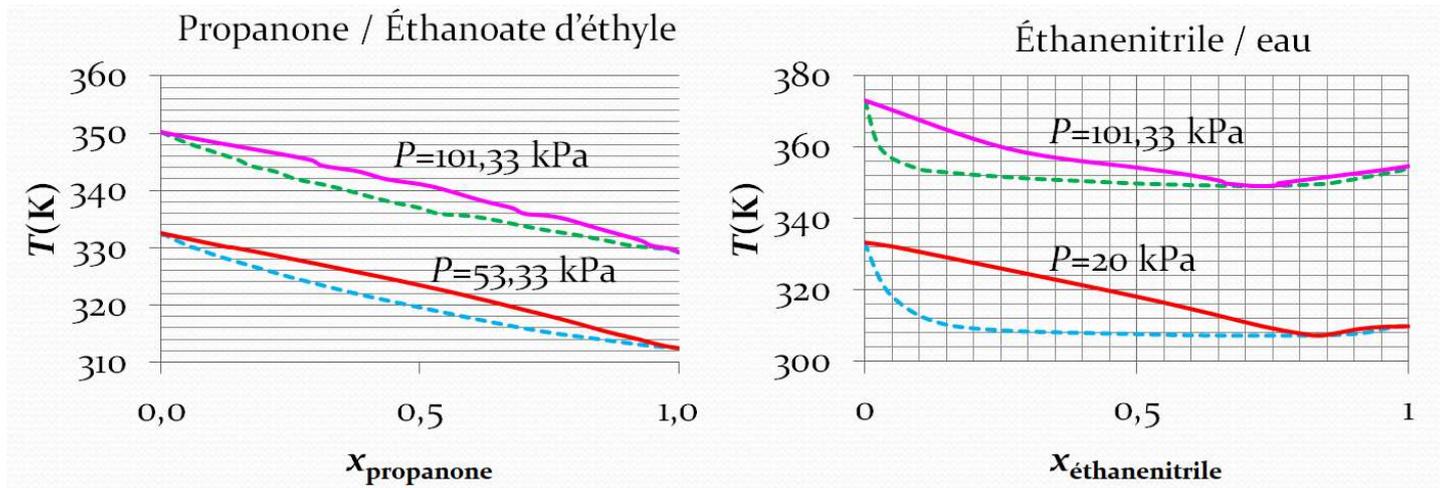
Au point homoazéotrope, il y a zéro degré de liberté à $P = \text{cte}$: un mélange homoazéotrope change d'état à **température constante** (il se comporte comme un corps pur).

c. Courbes d'analyse thermique

Exercice d'application n°5 : Tracer les courbes de réchauffement des 4 échantillons entre 348 K et 356 K. Justifier les changements de pente.



d. Influence de la pression



Si on diminue la pression P :

- ⇒ les $T_{éb}$ diminuent ;
- ⇒ les fuseaux sont plus larges ;
- ⇒ change la composition de l'homoazéotrope.

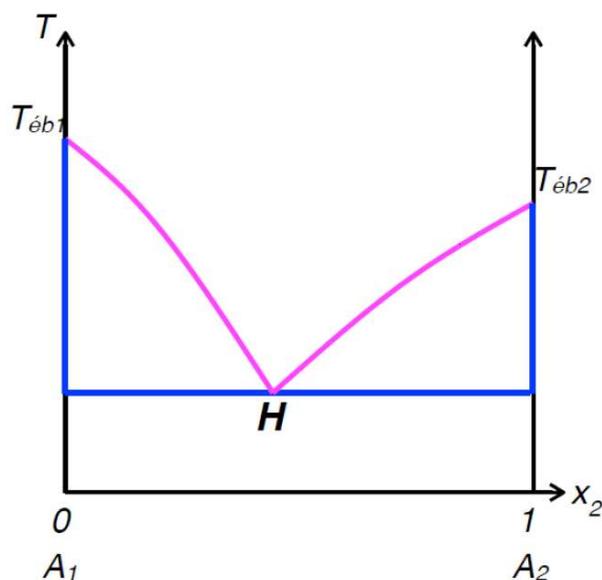
IV. Binaires LV : miscibilité NULLE en phase liquide

1. Description et variance

Dans le cas de deux composés A_1 et A_2 de natures très différentes on a une miscibilité nulle à l'état liquide.

Exemple : eau / hexane ;

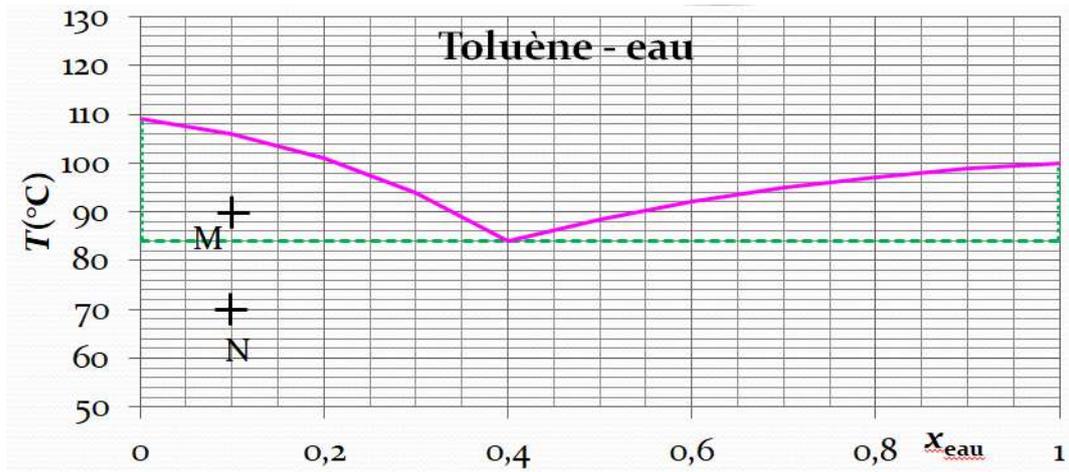
- l'eau est :
- l'hexane est :



Il faut reconnaître l'allure de ces binaires grâce à leur allure caractéristique : présence d'un segment horizontal passant par un point H appelé **HÉTÉROAZÉOTROPE**.

Le **théorème de l'horizontale** s'applique pour tous les domaines biphasés : $L_1 + V$; $L_2 + V$ et $L_1 + L_2$.

Exercice d'application n°6 : Soit le diagramme binaire toluène – eau ci-dessous.



1. Donner la composition (en fraction molaire) du mélange au point M :

2. Donner la composition du mélange au point N :

3. Décrire les phénomènes lorsque l'on chauffe l'échantillon au point N :

• Calculs de variance :

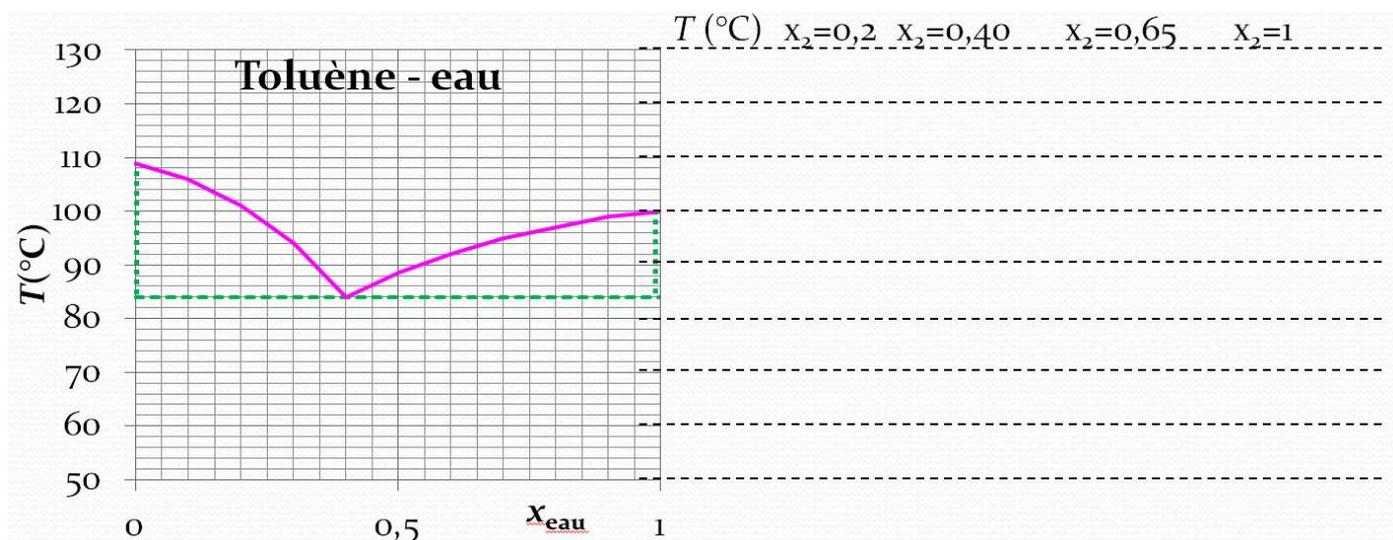
	Variables intensives	Contraintes physiques	Contraintes chimiques	Contrainte supplémentaire	v et v'
$L_1 + L_2$					
$L_1 + V$ ou $L_2 + V$					
V					
H (HÉTÉROAZÉOTROPE) ou Sur le segment HORIZONTAL					

On retiendra que sur le segment horizontal passant par H :

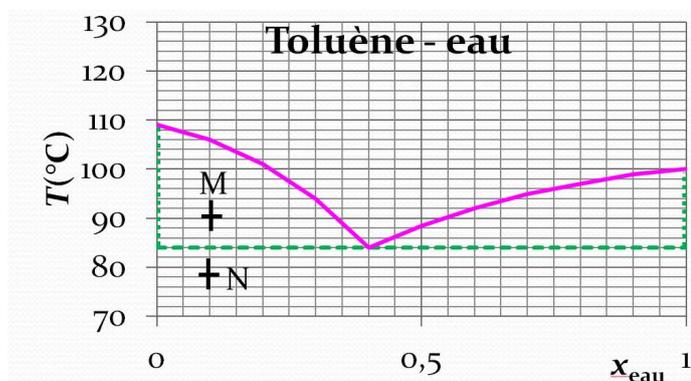
- Le système est triphasé et a zéro degré de liberté à P fixé.
- T est donc fixé à la température T_H de l'hétéroazéotrope.
- La composition de la phase gaz est donc la même en tout point : $x_2^g = x_2^H$

2. Courbes d'analyse thermique

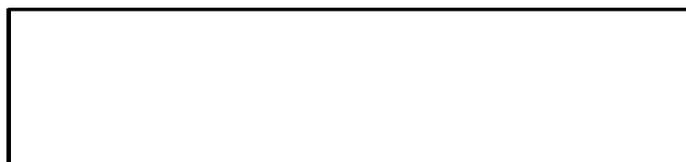
Exercice d'application n°5 : Tracer les courbes de réchauffement des 4 échantillons entre 75 °C et 83 °C. Justifier les changements de pente.



3. Théorème des moments

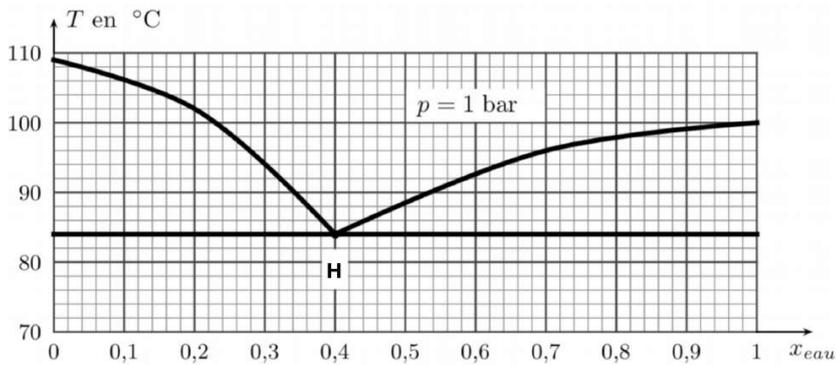


- Relations équivalentes :



Exercice d'application n°6 : Soit le diagramme binaire isobare eau/toluène (PhCH_3) ci-dessous. Dans un récipient clos maintenu à pression de 1 bar, on chauffe un mélange de 3,0 mol d'eau et de 7,0 mol de toluène, initialement à 20°C.

1. Représenter l'évolution de T au cours du temps.
2. Préciser la composition en % de la première goutte de vapeur et de la dernière bulle de liquide ?
3. Quelle est la composition précise du mélange précédent lorsqu'il atteint la température de 90 °C ?



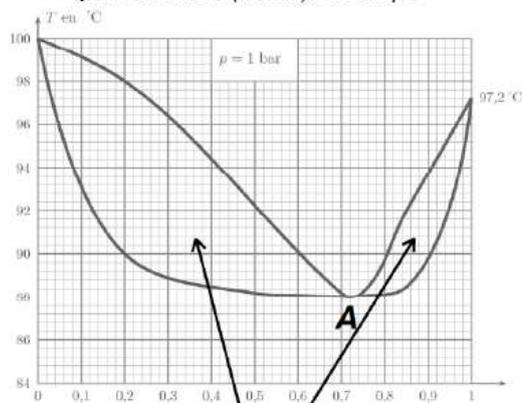
1.

2.

3.

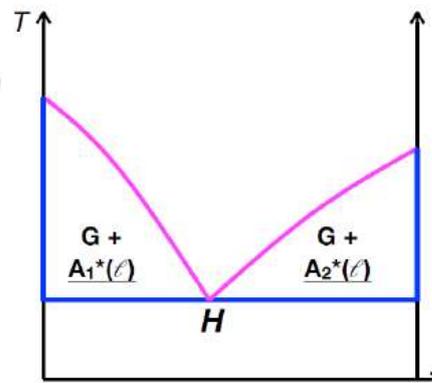
4. Confusions fréquentes à éviter

Miscibilité totale à l'état liquide :
parfois avec (homo)azéotrope



Dans les deux fuseaux, il y a **les 2 constituants dans les 2 phases** :
 $G = A_1(g), A_2(g)$; $L = A_1(\ell), A_2(\ell)$

Miscibilité nulle à l'état liquide :
toujours avec hétéroazéotrope



Dans les deux fuseaux, il y a
 $G = A_1(g) + A_2(g)$ mais **seulement 1 des deux liquides purs !**

Dans les deux cas, en A et en H, le système à 0 degré de liberté ($\nu_r = 0$) : le changement d'état se fait à T constante donc palier de T sur l'analyse thermique et comportement de corps pur... mais pas pour les mêmes raisons !

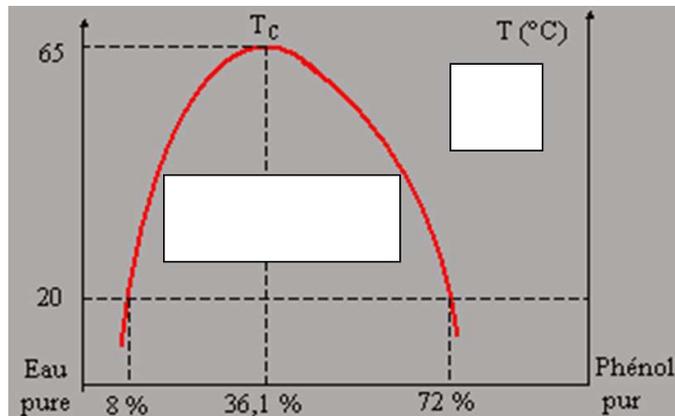


V. Binaires LV : miscibilité PARTIELLE en phase liquide

1. Solubilité et démixion

• Il existe des composés partiellement miscibles (la solubilité va dépendre de la température). Le passage d'une phase liquide à deux phases liquides s'appelle la **démixion**.

• Diagramme en fraction massique :

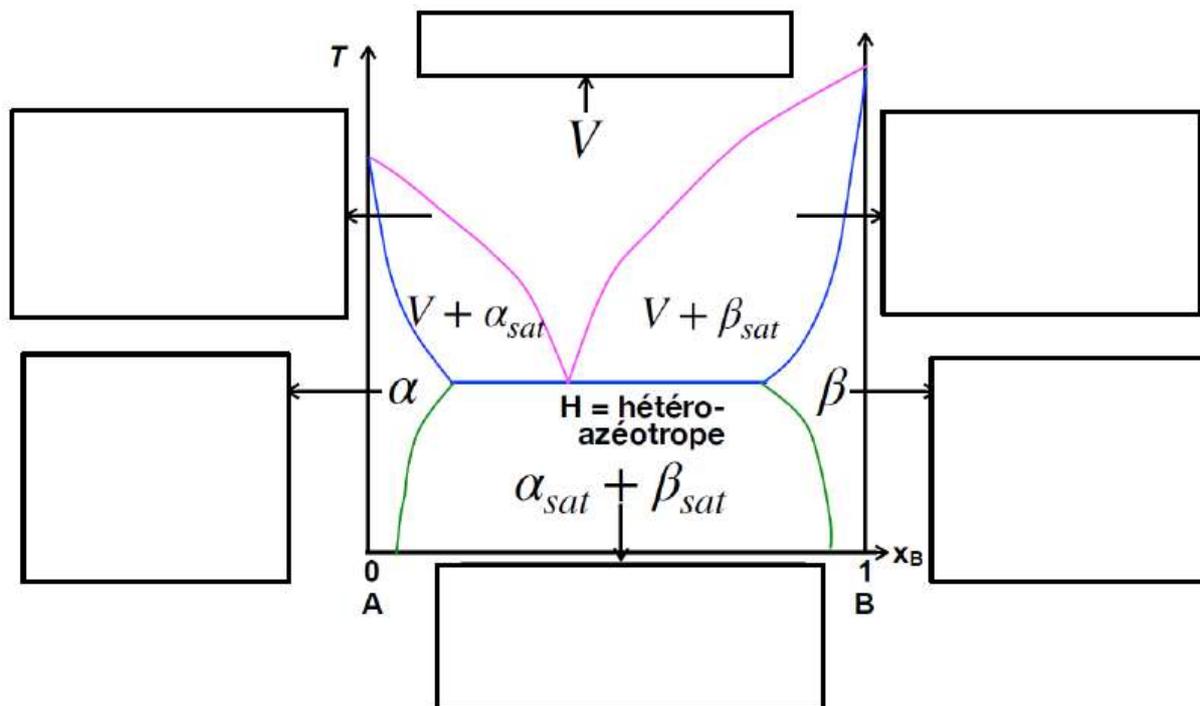


- L =
- $\alpha_{sat} =$
- $\beta_{sat} =$

• Le théorème de l'horizontale s'applique dans les zones biphasiques. Exemple : si on part d'un mélange de composition $w_{PhOH} = 0,361$ à 20°C on a deux phases :

- Solution aqueuse α_{sat} saturée phénol :% en masse de
- Solution organique β_{sat} saturée en eau : % en masse de

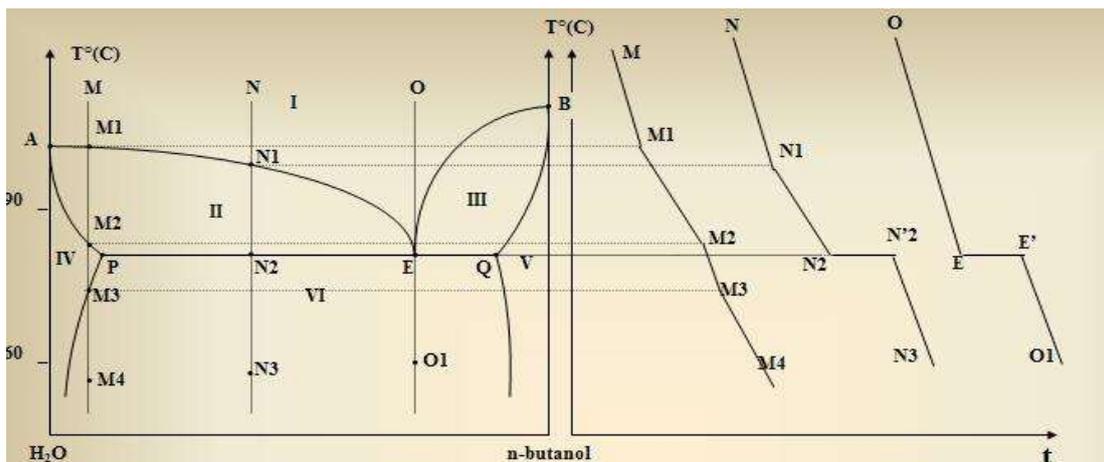
2. Description



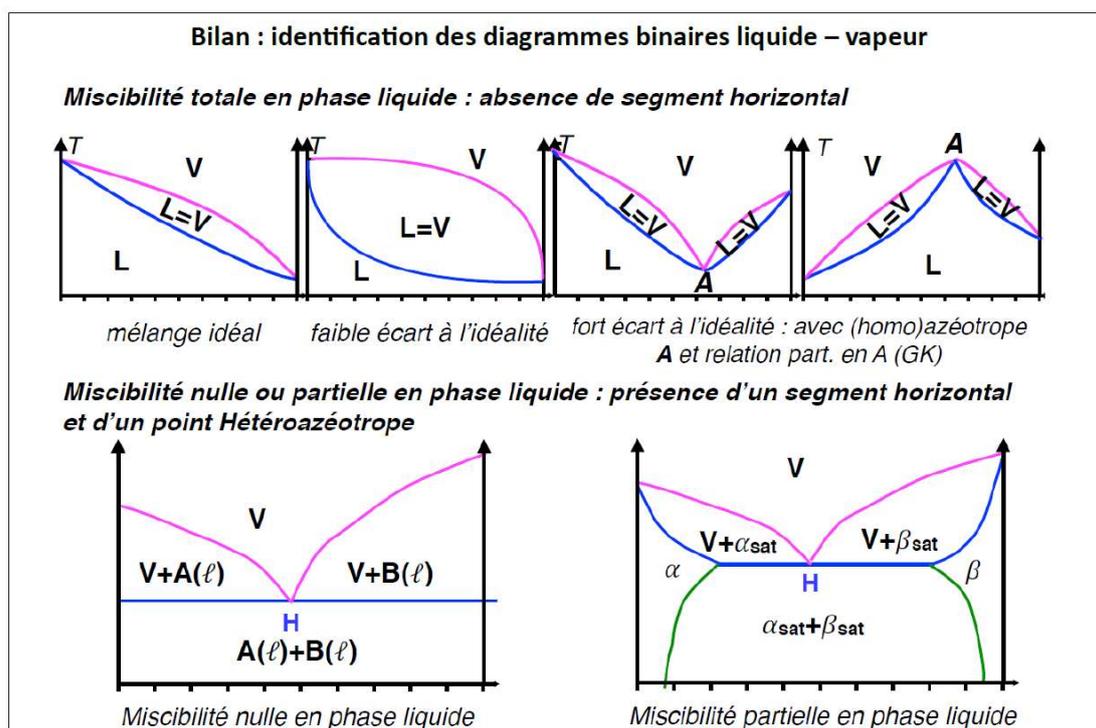
Sans surprise, la composition d'un système appartenant à l'un des 3 domaines biphasés s'obtient en appliquant le **théorème de l'horizontale** et le **théorème des moments**.

3. Courbes d'analyse thermique

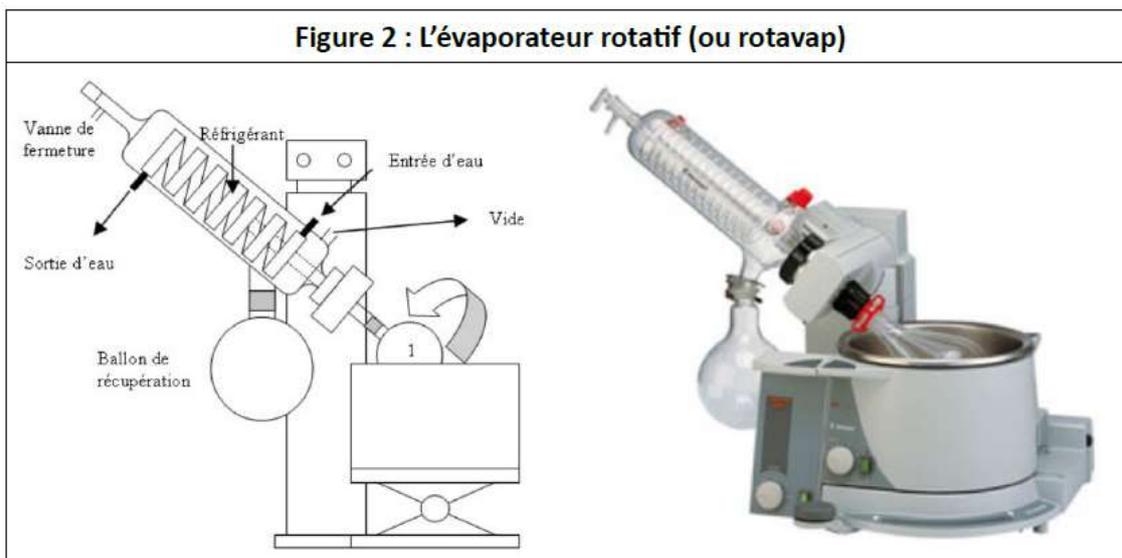
Tout est identique aux diagrammes précédents :



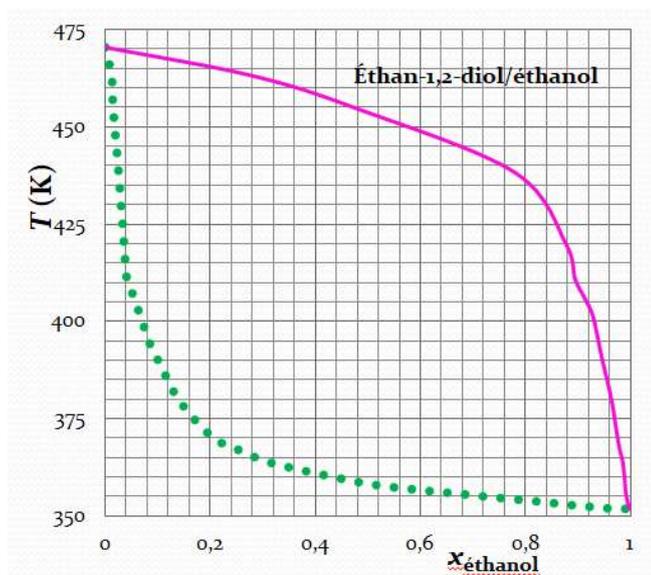
4. Bilan



● **Utilisation en chimie organique :** procédé adapté pour séparer un composé très volatil (solvant) avec des composés très peu volatils (espèce chimique synthétisée). C'est le principe de fonctionnement de l'évaporateur rotatif où la distillation est faite sous pression réduite pour accélérer la distillation et éviter de dégrader les composés thermolabiles.

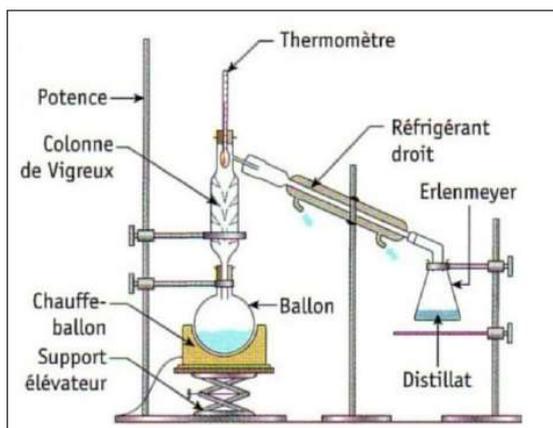


Exercice d'application n°7 : On distille un échantillon de fraction molaire en éthanol 0,80. Quelle est la composition de la première bulle de distillat, celle du résidu et la température de distillation ?

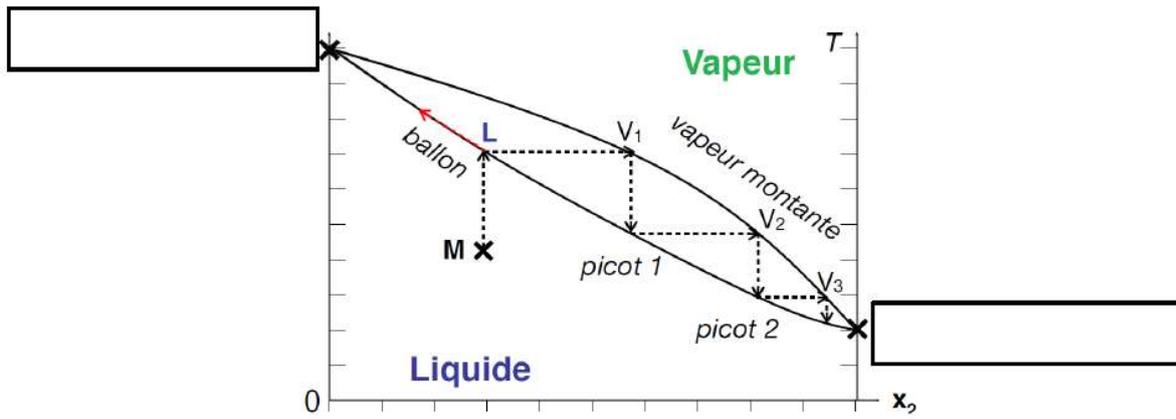


b. Distillation fractionnée

● **Montage :** La colonne de vigreux constituée de picots sur lesquels les vapeurs se recondensent puis se revaporisent améliore la séparation.



● Principe simplifié :



.....

.....

.....

.....

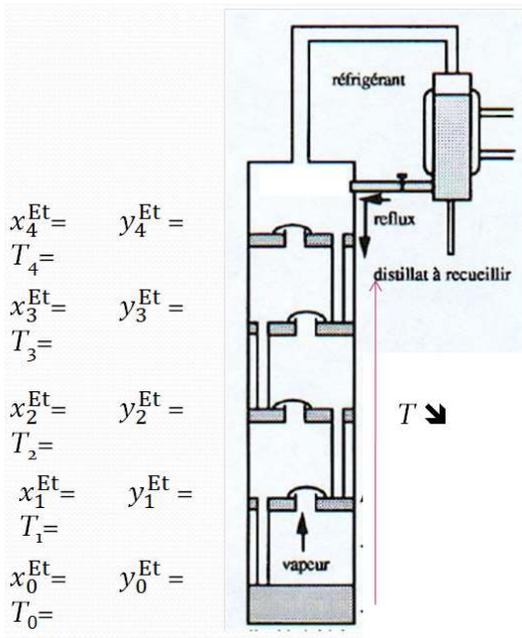
.....

.....

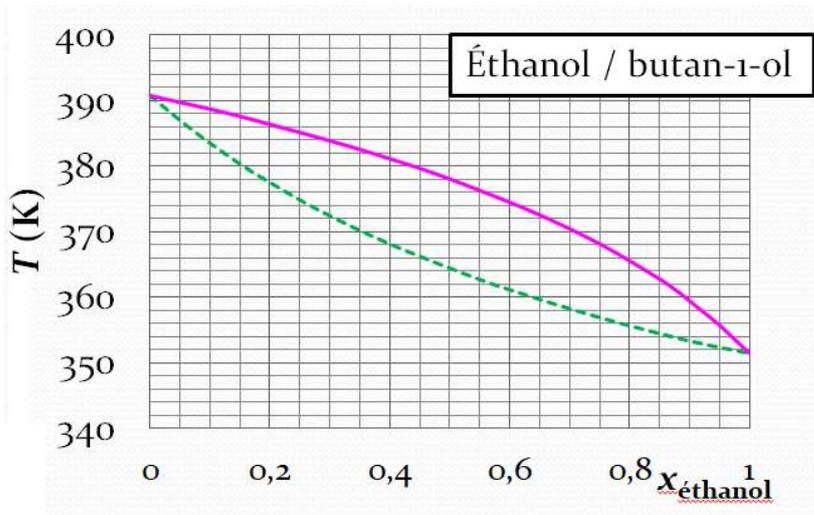
.....

.....

Exercice d'application n°8 : À l'aide d'une colonne à plateaux (procédé industriel représenté ci-dessous, on distille un échantillon (mélange éthanol / butan-1-ol) de fraction molaire en éthanol 0,35. Déterminer la composition du distillat, de la phase liquide ainsi que la température de chaque plateau. On notera x_i^{Et} la fraction molaire d'éthanol dans la phase liquide et y_i^{Et} la fraction molaire d'éthanol dans la phase gazeuse.

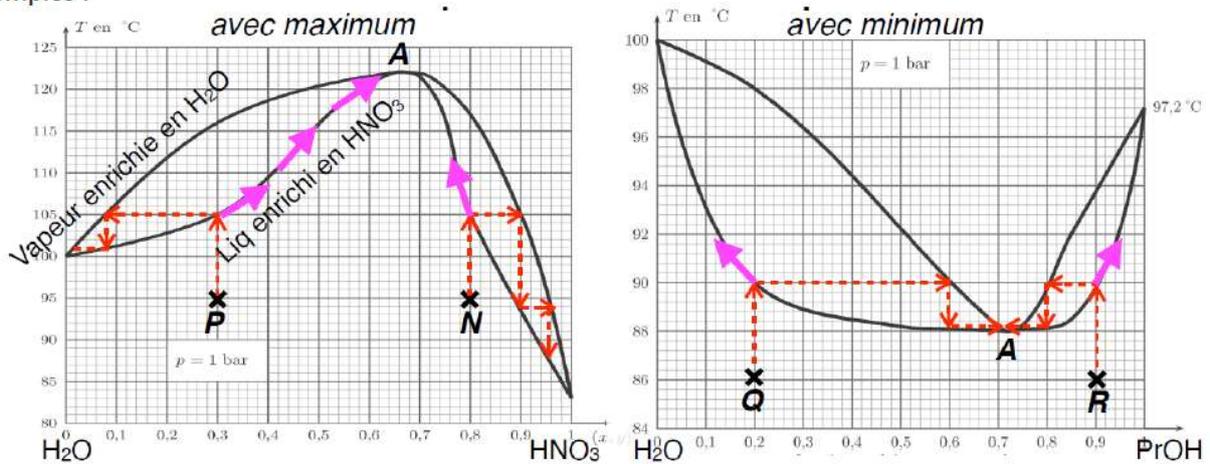


- $x_4^{Et} =$ $y_4^{Et} =$
- $T_4 =$
- $x_3^{Et} =$ $y_3^{Et} =$
- $T_3 =$
- $x_2^{Et} =$ $y_2^{Et} =$
- $T_2 =$
- $x_1^{Et} =$ $y_1^{Et} =$
- $T_1 =$
- $x_0^{Et} =$ $y_0^{Et} =$
- $T_0 =$



b. Distillation fractionnée en présence d'un azéotrope

Exemples :



- Il faut savoir prévoir le résultat de la distillation fractionnée d'un mélange donné :

	Distillat	Résidu
P		
N		
Q		
R		

- Aucun enrichissement n'est possible une fois arrivé à l'azéotrope car la vapeur émise a strictement la même composition que le liquide !

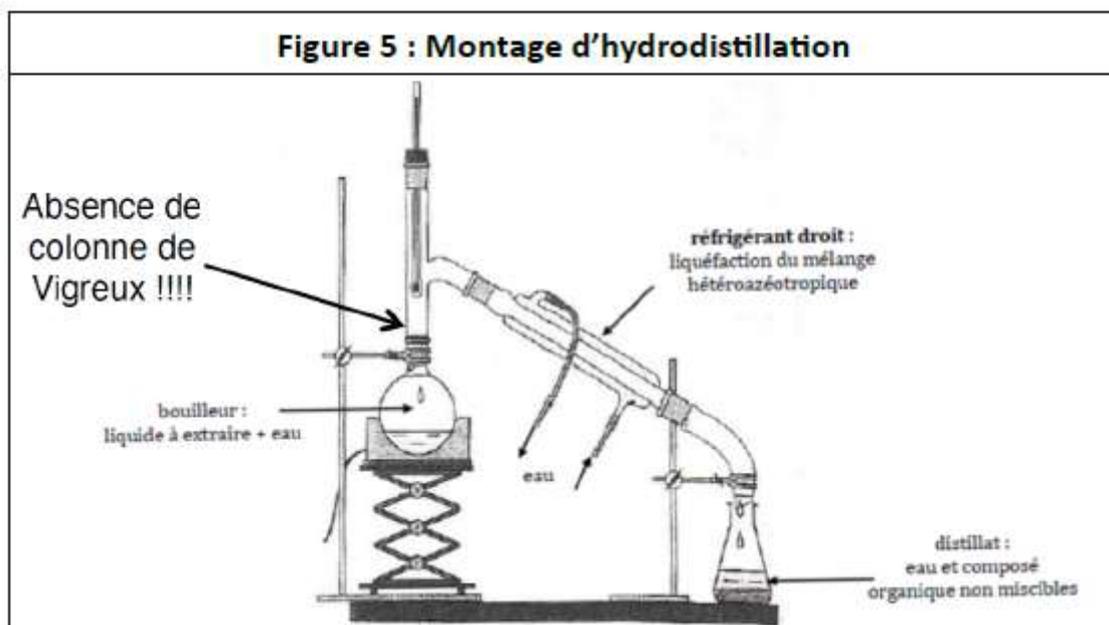
3. Distillation de mélanges hétérogènes

a. Hydrodistillation et entraînement à la vapeur

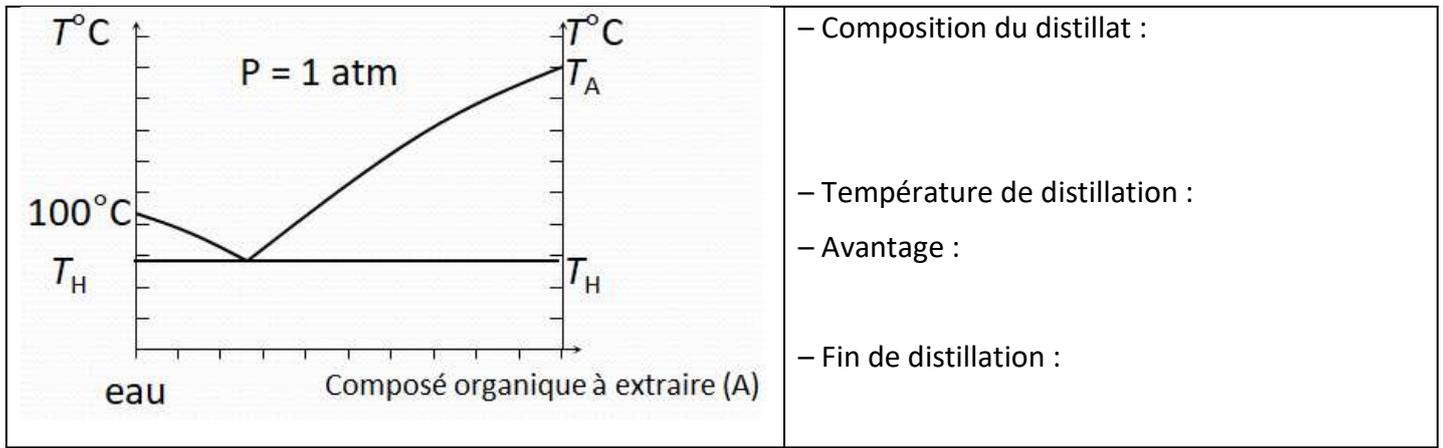
L'**hydrodistillation** est une distillation d'un mélange contenant de l'eau en excès et un composé d'intérêt liquide non miscible à l'eau (souvent possédant une $T_{éb}$ très élevée, ce qui empêche sa distillation classique).

- Exemple :** obtention d'une huile essentielle à partir de produits naturels.

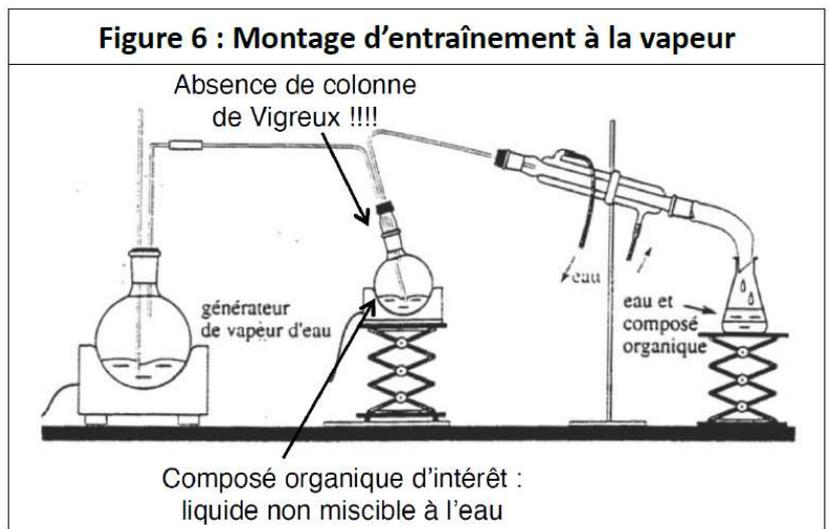
- Montage :**



● **Principe :**



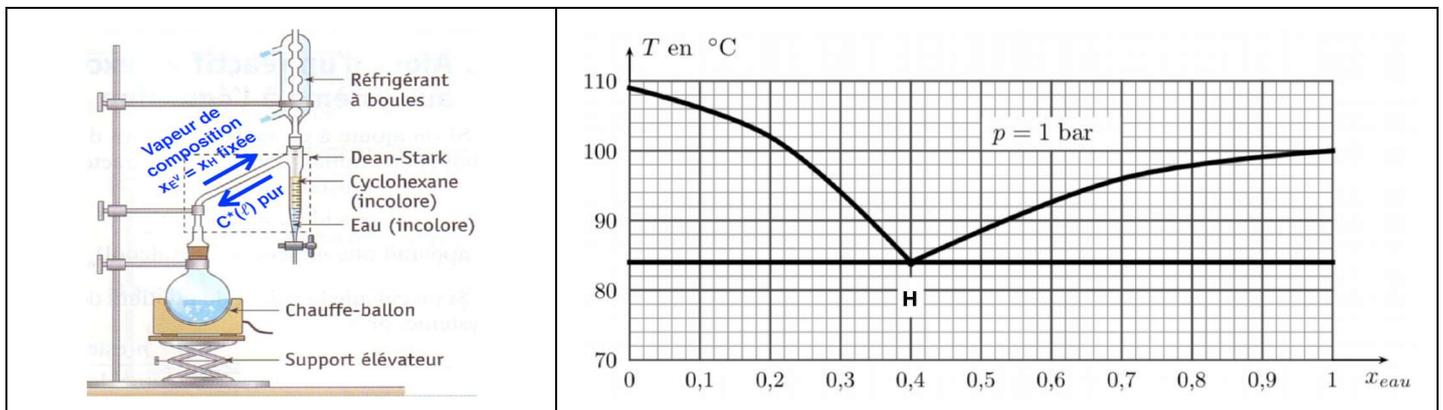
● Le principe de l'**entraînement à la vapeur**, est exactement le même que celui de l'hydrodistillation mis à part que la vapeur est générée ex situ. Ce montage est utilisé lorsqu'on ne peut pas chauffer directement le composé organique.



b. Montage Dean Stark

Le montage **Dean Stark** permet d'éliminer l'eau d'un milieu réactionnel en utilisant un excès de solvant non miscible à l'eau ET moins dense que l'eau. Le but est de déplacer un équilibre en faveur du produit (ex : estérification de Fischer ou acétalisation).

Exemples à connaître : **cyclohexane et toluène.**



Attention, erreur fréquente (qu'on trouve même dans l'illustration ci-dessus!) : il faut **impérativement** remplir préalablement le tube de solvant pour que le volume de solvant dans le ballon reste constant.

1 :

2

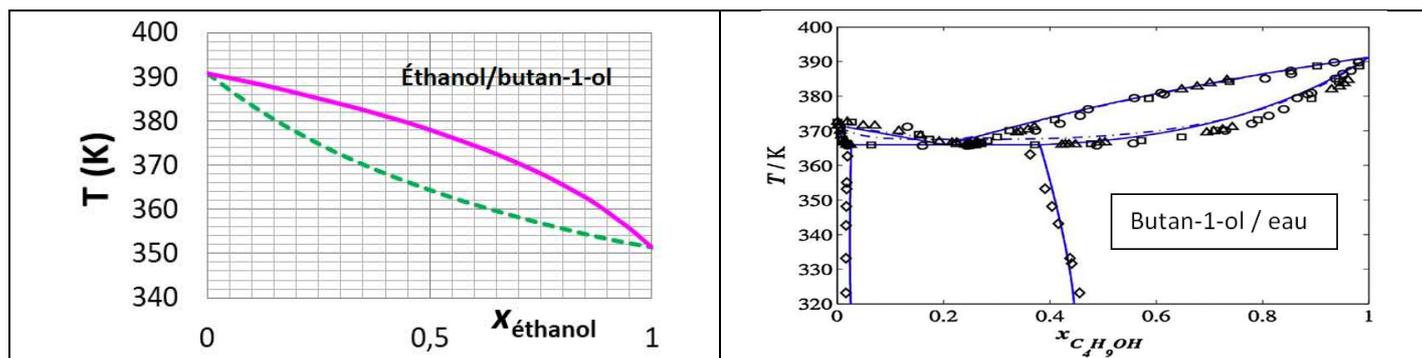
3

4

5

4. Calcul de solubilité

Ne concerne que les cas de miscibilité totale ou partielle. On cherche la miscibilité de A_1 dans le liquide A_2 à la température T .



◇ En fraction molaire ou fraction massique :

- On lit la composition de la phase liquide sur la courbe d'ébullition ou de démixtion.
- On jongle entre les données massiques et molaires :

$$x_1 = \frac{w_1}{w_1 + (1 - w_1) \frac{M_1}{M_2}}$$

$$w_1 = \frac{x_1}{x_1 + (1 - x_1) \frac{M_2}{M_1}}$$

Exemples :

- Solubilité à 380 K de l'éthanol dans l'eau : $x_2 =$
- Solubilité à 340 K de l'eau dans le butan-1-ol : $x_2 =$
- Solubilité du butan-1-ol dans l'eau : $x_2 =$

◇ En concentration massique : si on connaît la masse volumique de la solution (ou la densité)

- $s_{1,\text{mass}} = \frac{m_1^L}{V}$
- $w_1^L = \frac{m_1^L}{m^L}$ et $\rho = \frac{m^L}{V} \Rightarrow m_1^L = w_1^L \times \rho \times V$
- $\boxed{s_{1,\text{mass}} = w_1^L \times \rho}$ (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

◇ En concentration molaire : si on connaît la masse volumique de la solution (ou la densité) :

- $s_{1,\text{mol}} = \frac{n_1^L}{V}$
- $\rho = \frac{n_1^L \times M_1 + n_2^L \times M_2}{V} \Rightarrow V = \frac{n_1^L \times M_1 + n_2^L \times M_2}{\rho}$
- $s_{1,\text{mol}} = \frac{\rho \times n_1^L}{n_1^L \times M_1 + n_2^L \times M_2}$
- $x_1^L = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} \Rightarrow n_1^L = \frac{x_1^L}{1 - x_1^L} \times n_2^L$
- $s_{1,\text{mol}} = \frac{\rho \times \frac{x_1^L}{1 - x_1^L}}{\frac{x_1^L}{1 - x_1^L} \times M_1 + M_2} \Rightarrow \boxed{s_{1,\text{mol}} = \frac{\rho \times x_1^L}{x_1^L \times M_1 + (1 - x_1^L) \times M_2}}$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)