

# TM\_5 : ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR DES MÉLANGES BINAIRES

## VERSION ÉTUDIANTS

|                                                                                         |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction</b>                                                                     | <b>1</b>  |
| <b>I. Principe de construction d'un diagramme binaire</b>                               | <b>2</b>  |
| A. Rappel : Changement d'état d'un corps pur                                            | 2         |
| <b>B. Courbe d'analyse thermique pour un mélange binaire</b>                            | <b>4</b>  |
| C. Construction d'un diagramme binaire isobare à partir de courbes d'analyse thermique  | 5         |
| <b>II. Lecture d'un diagramme binaire isobare</b>                                       | <b>7</b>  |
| A. Composition de chaque phase : théorème de l'horizontale                              | 7         |
| B. Calcul de quantité de matière : théorème des moments chimiques                       | 8         |
| <b>III- Diagramme binaire isobare selon la miscibilité à l'état liquide</b>             | <b>9</b>  |
| A. Miscibilité totale à l'état liquide                                                  | 9         |
| a. Mélange idéal                                                                        | 9         |
| B. Miscibilité nulle à l'état liquide                                                   | 12        |
| C. Miscibilité partielle à l'état liquide                                               | 14        |
| <b>IV- Distillation : Approche qualitative</b>                                          | <b>17</b> |
| A. Distillation d'un mélange homogène : distillation simple et distillation fractionnée | 17        |
| 1. Distillation simple                                                                  | 17        |
| 2. Distillation fractionnée d'un mélange idéal                                          | 18        |
| 3. Distillation fractionnée d'un mélange avec azéotrope :                               | 20        |
| B. Distillation d'un mélange hétérogène : hydrodistillation                             | 20        |

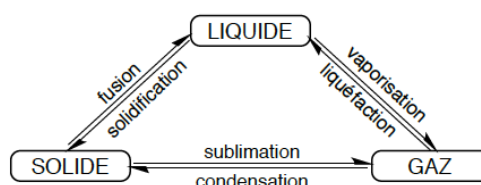
## INTRODUCTION

Au laboratoire, tout comme dans l'industrie, 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 d'état**, comme les **distillations**.

### Application :

- Dans l'industrie, la **distillation fractionnée du pétrole brut** afin de séparer les différentes coupes (essence, kérozène, gazole...) ou encore l'obtention du dioxygène pur par **distillation de l'air liquide**.
- Au laboratoire, la **distillation fractionnée** pour séparer deux liquides miscibles.

### • Rappel sur les changements d'état :



L'étude des **changements d'état des corps purs** a été menée en Physique en PCSI, à l'aide notamment des **diagramme (P,T)**. Selon la température et la pression, un tel diagramme permet de déterminer la ou les phases thermodynamiques stables.

• L'étude des processus de purification suppose de s'intéresser **aux changements d'état des mélanges**. Les mélanges les plus simples ne contiennent que deux constituants (le composé d'intérêt et son impureté par exemple) et sont appelés **mélanges binaires**.

**C'est à vous ! Description d'un mélange binaire :**

- Quelle est la fraction molaire d'un constituant A dans un mélange de deux éléments A et B ? Préciser éventuellement l'unité
- Quelle relation vérifie les fractions molaires d'un mélange ?
- Quelle est la fraction massique d'un constituant A dans un mélange de deux éléments A et B ? Préciser éventuellement l'unité
- Quelle relation vérifie les fractions massiques d'un mélange ?

Au cours d'une **distillation**, les changements d'états qui ont lieu sont la liquéfaction et la vaporisation, **équilibres entre une phase liquide et une phase gaz**. Ce sont donc sur ces équilibres de phase que nous baserons l'étude.

**Objectifs :**

- Construire et décrire un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur
- Interpréter une distillation simple, une distillation fractionnée, une hydrodistillation à l'aide des diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur

## I. PRINCIPE DE CONSTRUCTION D'UN DIAGRAMME BINAIRE

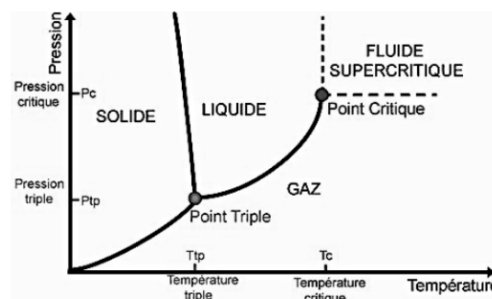
### A. RAPPEL : CHANGEMENT D'ÉTAT D'UN CORPS PUR

#### • Diagramme (P,T) pour un corps pur :

Le diagramme (P,T) d'un corps pur permet de **déterminer son état physique pour un couple température-pression** donné.

On distingue sur ce diagramme :

- Des **domaines monophasés** où P et T peuvent varier indépendamment
- Des courbes  $P = f(T)$  qui sont des courbes diphasées (appelée **courbe de changement d'état**) : P et T ne varient pas indépendamment
- Un **point triple**, unique point ( $P_{\text{triple}}$ ,  $T_{\text{triple}}$ ), où les trois phases coexistent



#### Interprétation : Rappel sur la notion de variance

Pour décrire un système physico-chimique, l'expérimentateur utilise un certain nombre de **paramètres intensifs**. La **variance** correspond au nombre minimal de paramètres intensifs dont l'expérimentateur doit indépendamment se donner les valeurs pour pouvoir caractériser complètement l'état d'équilibre du système chimique

$$v = X - Y$$

- X : nombre de paramètres intensifs de description du système.
- Y : nombre de relations entre ces paramètres. Parmi ces relations, on trouve les relations dues à l'existence de constantes d'équilibres ( $K^\circ = Q_r$ ) et les relations entre fractions molaires des constituants d'une même

phase ( $\sum_i x_i^\varphi = 1$ ).

**C'est à vous !** Donner la valeur de la variance dans les cas suivants en complétant après les “:”. Dans chaque cas, on considère une solution constituée uniquement d'une espèce A.

- **Lorsqu'une phase est en présence :**
  - Paramètres intensifs :
  - Relation entre les paramètres :
  - Valeur de la variance :
  - La température et la pression peuvent-elles varier de manière indépendante ?
  
- **Lorsque deux phases sont en présence :**
  - Paramètres intensifs :
  - Relation entre les paramètres :
  
  - Valeur de la variance :
  - La température et la pression peuvent-elles varier de manière indépendante ?
  
- **Lorsque trois phases sont en présence :**
  - Paramètres intensifs :
  - Relation entre les paramètres :
  
  - Valeur de la variance :
  - Combien de valeurs de P et T sont-elles possibles ?

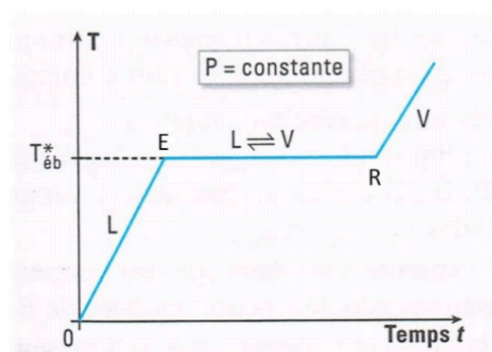
• **Tracé d'un diagramme (P,T) :**

Pour tracer un diagramme (P,T), on trace des **courbes d'analyse thermique** : on étudie la température en fonction du temps lors du refroidissement ou du chauffage (à puissance thermique constante) du corps pur.

On observe un **palier de température lors du changement d'état** pour  $T = T_{eb}^*$ .

Ce palier est justifié par le calcul de variance fait précédemment : lorsque la phase liquide et la phase vapeur sont en présence, si l'expérimentateur fixe la pression, la température est également fixée.

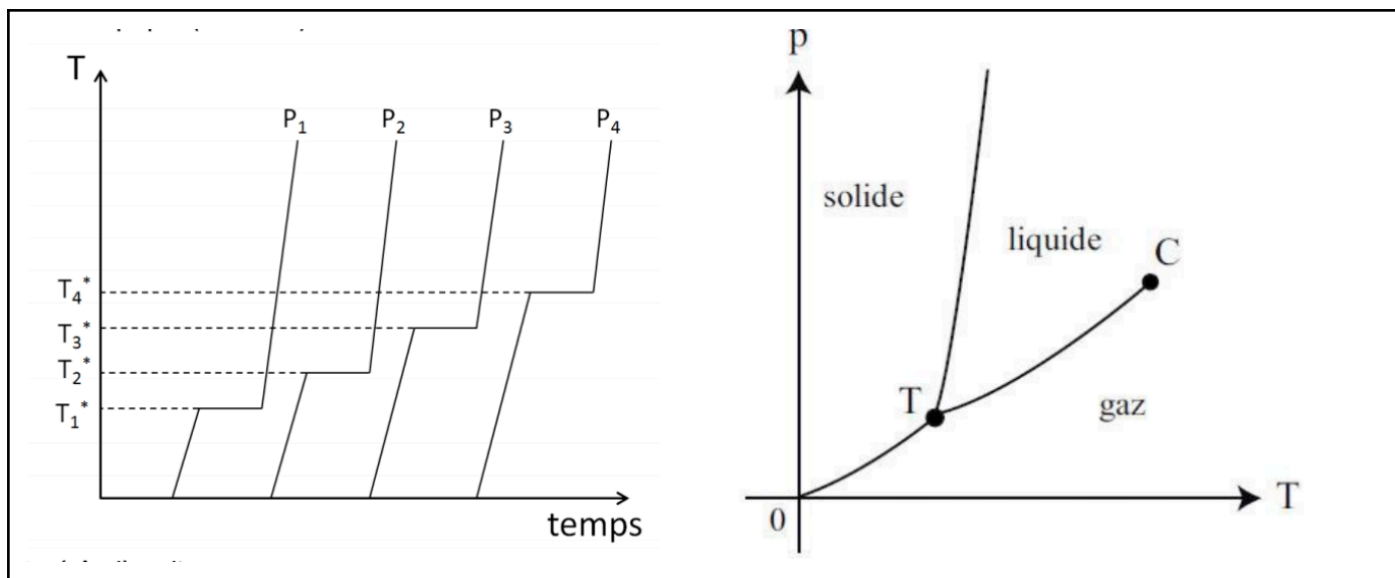
En traçant plusieurs courbes d'analyse thermique, à différentes pressions, on peut tracer le diagramme d'état (P,T) d'un corps pur :



**Point E :** Apparition de la première bulle de vapeur

**Point R :** Disparition la dernière goutte de liquide

**C'est à vous !** Montrer comment on peut retrouver la courbe d'équilibre liquide gaz à partir des valeurs fournies dans le diagramme de gauche.



Le diagramme (P,T) permet donc :

- de renseigner sur les valeurs du couple (P,T) pour chaque changement d'état
- prévoir l'état d'un corps pur si l'on connaît les conditions (P,T)
- prévoir qualitativement le comportement d'un corps pur lors d'une variation de (P,T)

Les diagrammes des mélanges de 2 corps purs auront des intérêts similaires à ceux des corps purs.

## B. COURBE D'ANALYSE THERMIQUE POUR UN MÉLANGE BINAIRE

On considère désormais un **mélange binaire**, c'est-à-dire un mélange de deux constituants notés A et B, pouvant être sous forme liquide ou sous forme gaz.

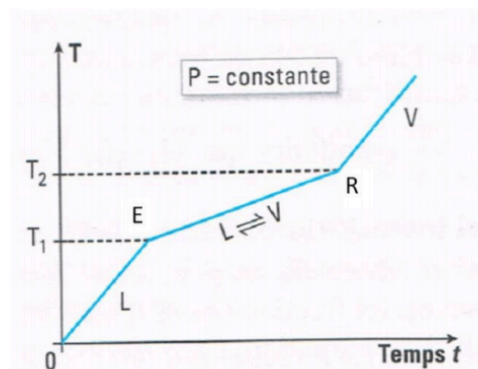
### Hypothèses :

- Il n'y a pas de réaction chimique entre A et B.
- La phase vapeur est unique, les deux gaz sont miscibles.
- Pour commencer, on suppose également que, sous forme liquide, les constituants A et B sont **miscibles**. Ainsi, la phase liquide contient les deux constituants.

Considérons, pour commencer, l'étude du chauffage isobare d'un mélange binaire liquide eau-méthanol, avec une fraction molaire en méthanol  $x_B = \frac{n_B}{n_{tot}} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 0,5$

### Chauffage d'un mélange binaire liquide

On n'observe plus de palier de température mais simplement une **rupture de pente** : la pente devient **moins importante**, ce qui est logique car la **vaporisation** est un **processus endothermique** (qui absorbe de la chaleur pour faire passer le système d'un état ordonné à un état moins ordonné).



Point E : Apparition de la première bulle de vapeur

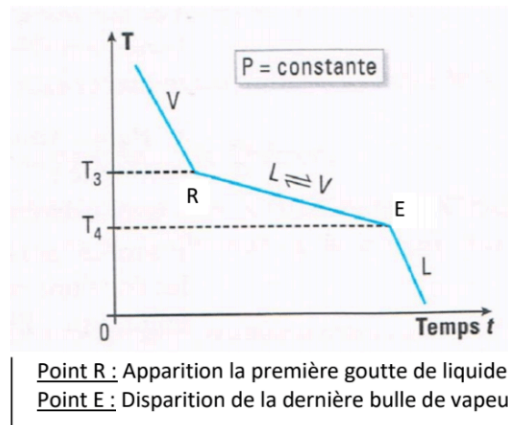
Point R : Disparition la dernière goutte de liquide

**C'est à vous ! Calcul de la variance entre les points E et R :**

- Paramètres intensifs :
- Relation entre les paramètres :
- Valeur de la variance :
- La température du système peut-elle varier lorsque l'expérimentateur fixe la pression ?

**Refroidissement d'un mélange binaire gazeux**

- On n'observe plus de palier de température mais simplement une **rupture de pente** : la pente devient **plus importante** (i.e elle passe d'une valeur très négative à moins négative) ce qui est logique car la **liquéfaction** est un **processus exothermique**

**C'est à vous ! Calcul de la variance entre les points R et E :**

- Paramètres intensifs :
- Relation entre les paramètres :
- Valeur de la variance :
- La température du système peut-elle varier lorsque l'expérimentateur fixe la pression ?

A partir de ces courbes, si l'on souhaite **tracer un diagramme (P,T)**, il faut se placer à **composition  $x_B$  constante**. On obtiendrait alors une variance de 1.

Pour étudier ces mélanges, il est en réalité plus intéressant de tracer un diagramme  $(T, x_B)$  à pression constante, ce qui est plus utile en pratique (en chimie, on travaille souvent à P constante).

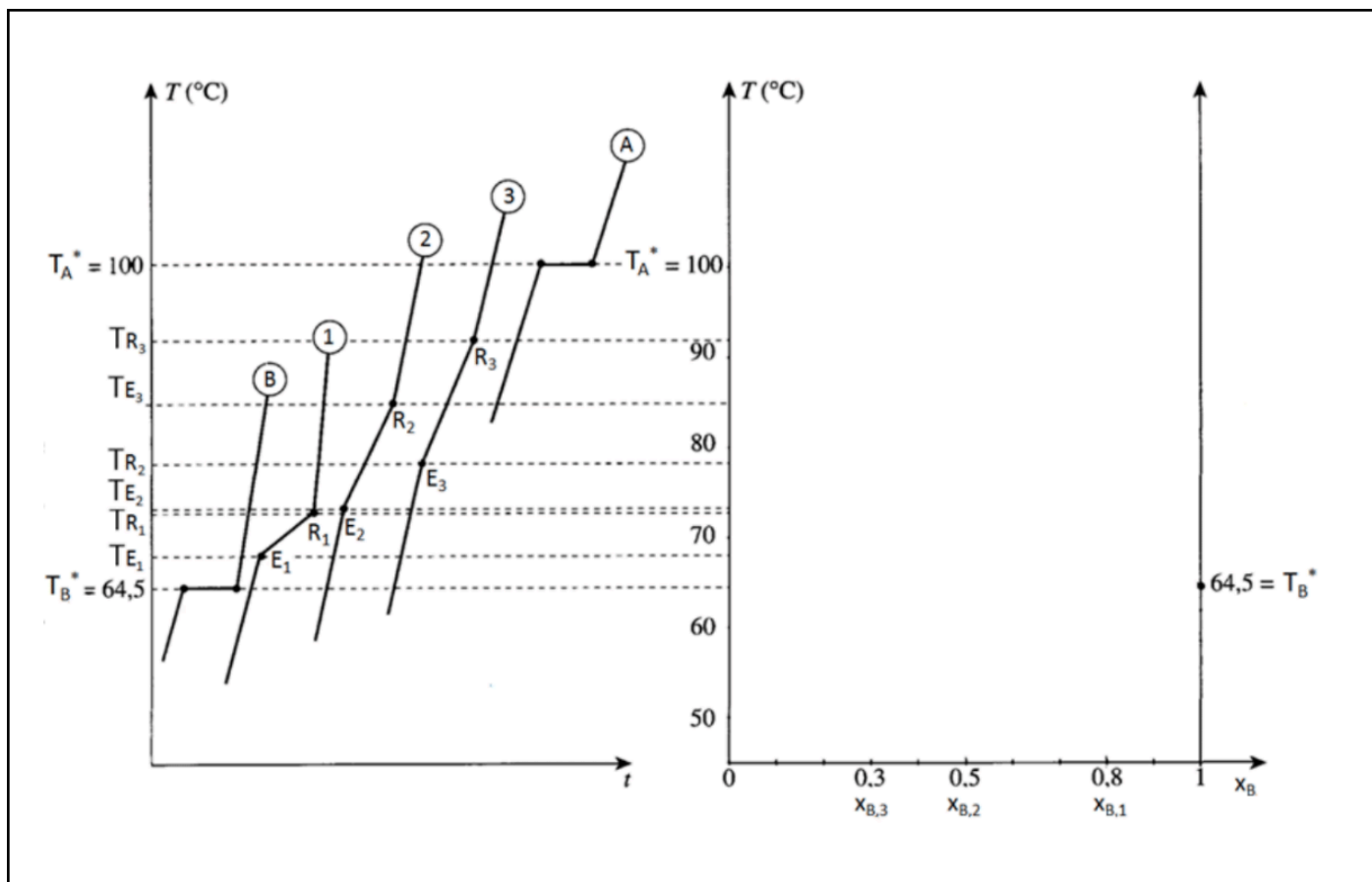
L'objectif est donc de tracer un **diagramme binaire isobare liquide/vapeur** à partir de plusieurs courbes d'analyse thermique, toujours à la **même pression** mais **en faisant varier  $x_B$** .

**C. CONSTRUCTION D'UN DIAGRAMME BINAIRE ISOBARE À PARTIR DE COURBES D'ANALYSE THERMIQUE****Exemple : Construction du diagramme binaire eau/méthanol**

L'étude est effectuée à pression atmosphérique  $p = p^\circ = 1,00$  bar. On trace les courbes d'analyse thermique pour 5 valeurs de fraction molaire en méthanol  $x_B$  :

$$x_B = 1 \text{ (méthanol pur)} ; x_B = 0,8 ; x_B = 0,5 ; x_B = 0,3 ; x_B = 0 \text{ (eau pure)}$$

**C'est à vous !** A partir des données fournies par la figure de gauche, tracer la courbe de rosée et d'ébullition sur la figure de droite. indiquer les domaines liquides, liquide + vapeur et vapeur



- Pour les **corps pur** (méthanol pur ou eau pure), on retrouve le **palier de température lors du changement d'état**, caractéristique d'un corps pur.  
On peut noter que dans ce cas, le méthanol est le liquide le plus volatil (puisqu'il a la température d'ébullition la plus basse).
- Pour les **mélanges binaires**, on observe des **ruptures de pentes lors des changements d'état**.  
La **première bulle de gaz** (point  $E_i$ ) apparaît à une température différente selon la composition du mélange binaire. Idem pour la dernière bulle de liquide qui disparaît à une température différente selon la composition du mélange.

#### Construction du diagramme binaire (à faire en parallèle sur le schéma de droite)

Un **diagramme binaire isobare** est un diagramme de phases d'un mélange binaire, tracé à pression fixée. En abscisse est portée la **fraction molaire ou massique globale** en l'un des constituant 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.

Le diagramme obtenu fait apparaître deux courbes :

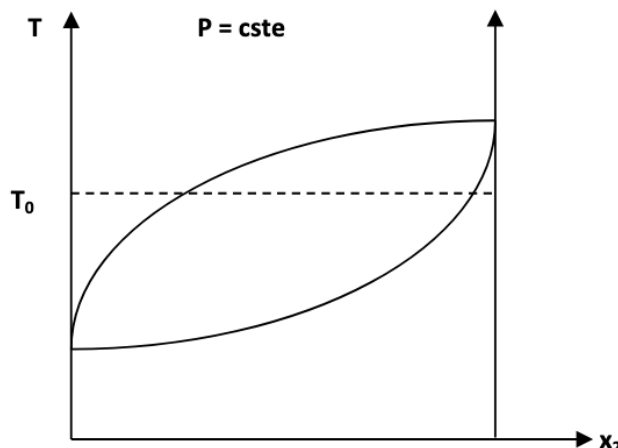
- La **courbe d'ébullition** correspond à l'ensemble des points  $(T, x)$  tels qu'on observe la première bulle de vapeur lors d'un chauffage du mélange binaire
- La **courbe de rosée** correspond à l'ensemble des points  $(T, x)$  tel qu'on observe la première goutte de liquide lors du refroidissement du mélange binaire

Remarque : Les diagrammes binaires ont des allures variées, qui traduisent la diversité des comportements des systèmes binaires. D'autres formes de diagramme binaire seront présentées dans la suite du cours (partie III.).

## II. LECTURE D'UN DIAGRAMME BINAIRE ISOBARE

### A. COMPOSITION DE CHAQUE PHASE : THÉORÈME DE L'HORIZONTALE

On considère un **mélange binaire diphasé à une température  $T_0$  et une pression  $P$  fixées**, dont on possède le diagramme binaire isobare.



#### **C'est à vous !** Calcul de la variance

- Paramètres intensifs :  $T, P, x_A^l, x_A^g, x_B^l, x_B^g$
- Nombres de relations entre les paramètres : **2 phases + 2 équilibres**
- Valeur de la variance :  $\nu = 2$
- Comme la température et la pression sont fixées, est ce que les paramètres intensifs  $x_A^l, x_A^g, x_B^l, x_B^g$  sont fixes ? **Oui,  $\nu'=0$  le système est complètement caractérisé.**

#### **Théorème de l'horizontale :**

A une température  $T$ , pour un mélange diphasé représenté par le point  $M(T, x)$ , on détermine la composition de chacune des phases en traçant la droite horizontale passant par le point  $M$ . Cette droite coupe :

- La courbe d'ébullition en L dont l'abscisse donne la composition de la phase liquide  $x_B^l$
- La courbe de rosée en V dont l'abscisse donne la composition de la phase vapeur  $x_B^g$

#### **C'est à vous !** Application :

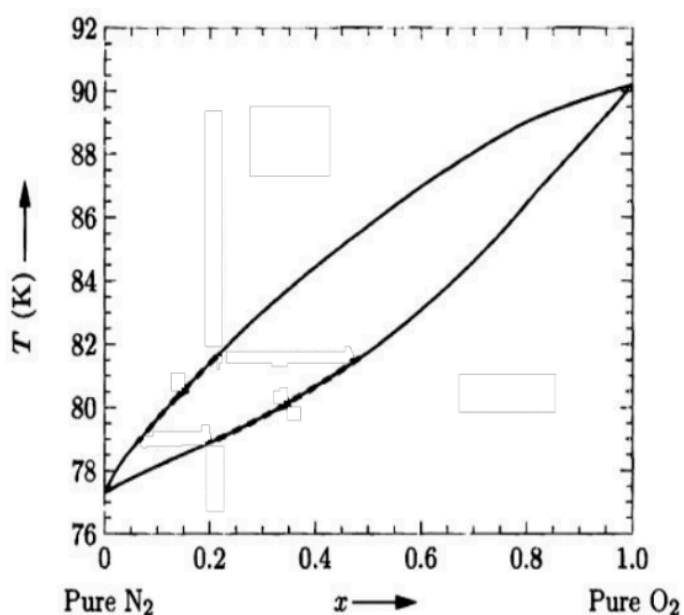
L'air peut être modélisé comme un mélange binaire idéal des deux constituants  $N_2$  (80%) et  $O_2$  (20%).

On donne son diagramme isobare sous pression atmosphérique.

1. Température de vaporisation du diazote sous pression atmosphérique ?

2. Légender chacun des trois domaines et nommer les courbes.

3. Déterminer les phases en présence et leur composition lorsqu'on étudie de l'air à la température  $T_1 = 76 \text{ K}$ ,  $T_2 = 80 \text{ K}$  et  $T_3 = 90 \text{ K}$ .

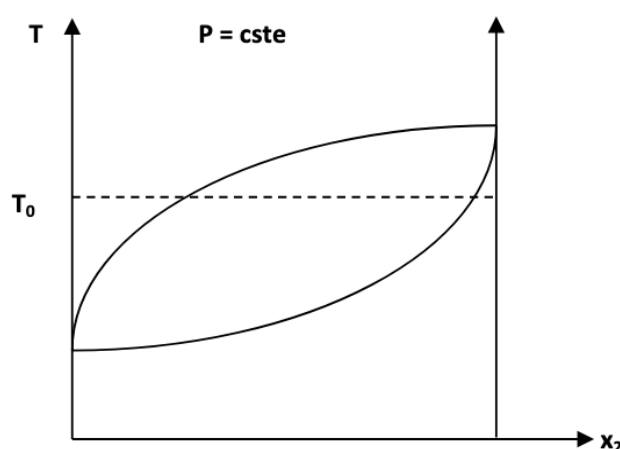


## B. CALCUL DE QUANTITÉ DE MATIÈRE : THÉORÈME DES MOMENTS CHIMIQUES

• On considère un **mélange binaire diphasé à une température  $T_0$  et une pression  $P$  fixées**, dont on possède le diagramme binaire.

On note  $n_0$  la quantité de matière totale du mélange et  $x_B = \frac{n_B}{n_0}$  la composition du mélange.

Le théorème de l'horizontale permet d'obtenir les compositions des phases  $x_B^l$  et  $x_B^g$ .



L'objectif est de **calculer la quantité de matière de la phase liquide et de la phase gaz**.

### Théorème des moments chimiques :

$$\frac{n^l}{n^g} = \frac{x_B^g - x_B}{x_B - x_B^l} = \frac{MV}{ML}$$

### Démonstration : On sait que :

- Conservation de la matière :  $n_0 = n^l + n^g$
- Conservation de la matière pour le constituant B :  $n_B = n_B^l + n_B^g \Rightarrow x_B n_0 = x_B (n^l + n^g) = x_B^l n^l + x_B^g n^g$

**C'est à vous !** Savoir refaire la démonstration précédente

Plus le point M représentatif du mélange est proche de la courbe de rosée, plus la matière est présente dans la phase gaz.

Plus le point M représentatif du mélange est proche de la courbe d'ébullition, plus la matière est présente dans la phase liquide.

Remarque : Si le diagramme est gradué en fraction massique, il faut remplacer dans la formule les fractions molaires par les fractions massiques et les quantités de matière par des masses.

**C'est à vous !** Application : Diagramme binaire de l'air



On porte 2 moles d'air à la température  $T = 80 \text{ K}$ . Déterminer les quantités de matières de chaque constituant dans chaque phase.

### III- DIAGRAMME BINAIRE ISOBARE SELON LA MISCIBILITÉ À L'ÉTAT LIQUIDE

Dans les parties précédentes du cours, nous avons supposé que les composés A et B constituant le mélange binaire étaient miscibles à l'état gazeux tout comme à l'état liquide.

- La phase gaz constitue une phase unique, homogène, réputée suivre le **modèle des gaz parfaits**. Dans tous les cas considérés, on supposera une **miscibilité totale des deux gaz**.
- À l'état liquide, trois cas peuvent en réalité être rencontrés :

| Situation                            | Signification                                                                                                                                                                | Nombre de phases liquides                                                                                                        |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Miscibilité liquide totale</b>    | A et B se mélangent parfaitement, en toute proportion.                                                                                                                       | Une phase liquide $L_{A+B}$                                                                                                      |
| <b>Miscibilité liquide nulle</b>     | A et B ne se mélangent pas, ils forment chacun une phase liquide pure.                                                                                                       | Deux phases liquides $L_A$ et $L_B$                                                                                              |
| <b>Miscibilité liquide partielle</b> | Tant que la saturation n'est pas atteinte, les deux liquides se mélangent pour ne former qu'une seule phase. Au-delà, il y a démixtion et formation de deux phases liquides. | <i>Avant saturation :</i><br>Une phase liquide $L_{A+B}$<br><br><i>Après saturation :</i><br>Deux phases liquides $L_A$ et $L_B$ |

#### A. MISCIBILITÉ TOTALE À L'ÉTAT LIQUIDE

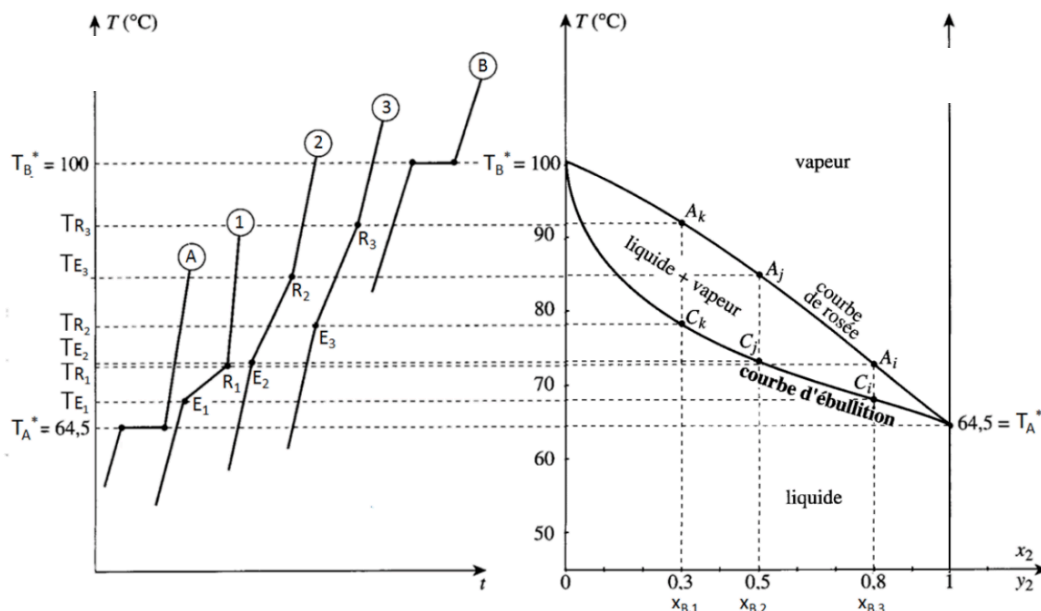
##### A. MÉLANGE IDÉAL

Un **mélange idéal** correspond à une situation où les structures moléculaires des deux composés A et B sont très proches. Ainsi, les interactions intermoléculaires qui s'établissent A-A, B-B et A-B sont de même nature et d'intensité comparable.

Remarque : Une définition plus rigoureuse consiste à dire que dans un mélange liquide idéal, le potentiel chimique de chacun des constituants se met sous la forme :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)$$

Il s'agit des diagrammes binaires isobares préalablement étudiés ! En effet, les mélanges eau-méthanol et diazote-dioxygène sont des mélanges idéaux.



Un diagramme binaire isobare pour un mélange idéal présente un seul fuseau. Les expressions analytiques des différentes courbes peuvent être déterminées à l'aide de l'étude des potentiels chimiques (*hors programme*).

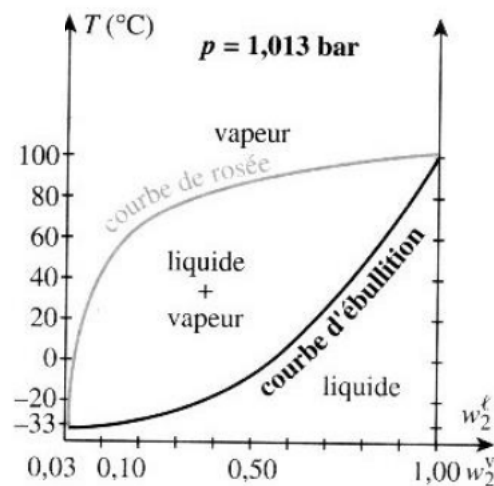
#### B. ÉCART À L'IDÉALITÉ

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 :

- Pour un **mélange liquide s'écartant de l'idéalité**, le diagramme binaire isobare ressemble à celui d'un mélange liquide idéal mais est **déformé** (en général, le **domaine diphasique s'élargit**).

Remarque : La distinction nette entre mélange idéal et mélange non idéal ne peut s'obtenir que par construction des courbes théoriques et comparaison avec le diagramme binaire obtenu expérimentalement.

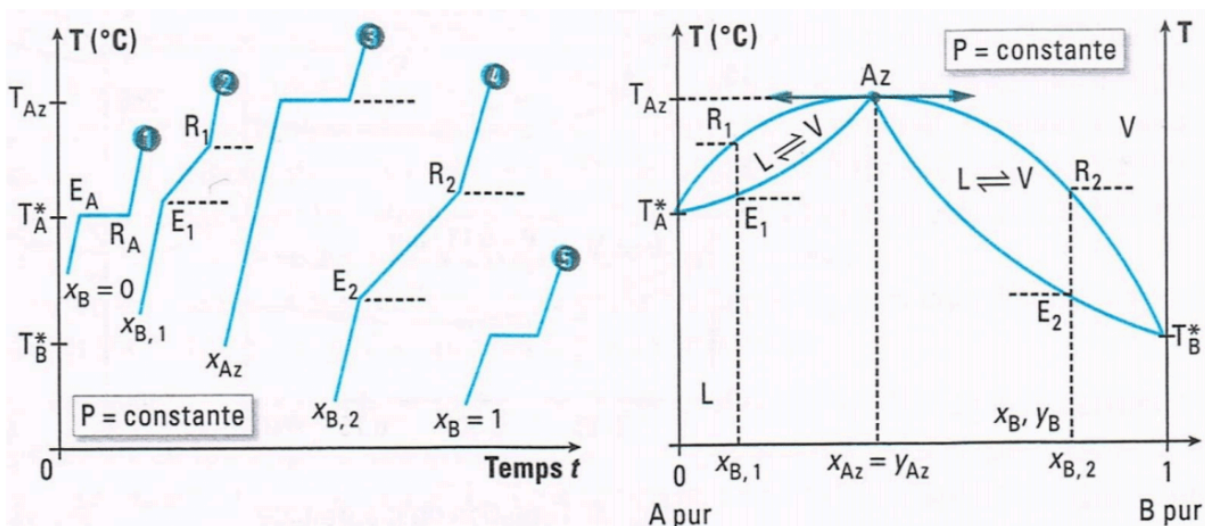
Exemple (ci-contre) : diagramme binaire isobare d'un mélange eau-ammoniac



Pour des mélanges liquides présentant une **forte déviation à l'idéalité** (mais toujours totalement miscibles à l'état liquide), il y a **apparition d'un extremum** (minium ou maximum) commun à la courbe de rosée et à la courbe d'ébullition. Le **domaine diphasé est scindé en deux fuseaux**. L'extremum des courbes de rosée et d'ébullition est nommé **homoazéotrope**.

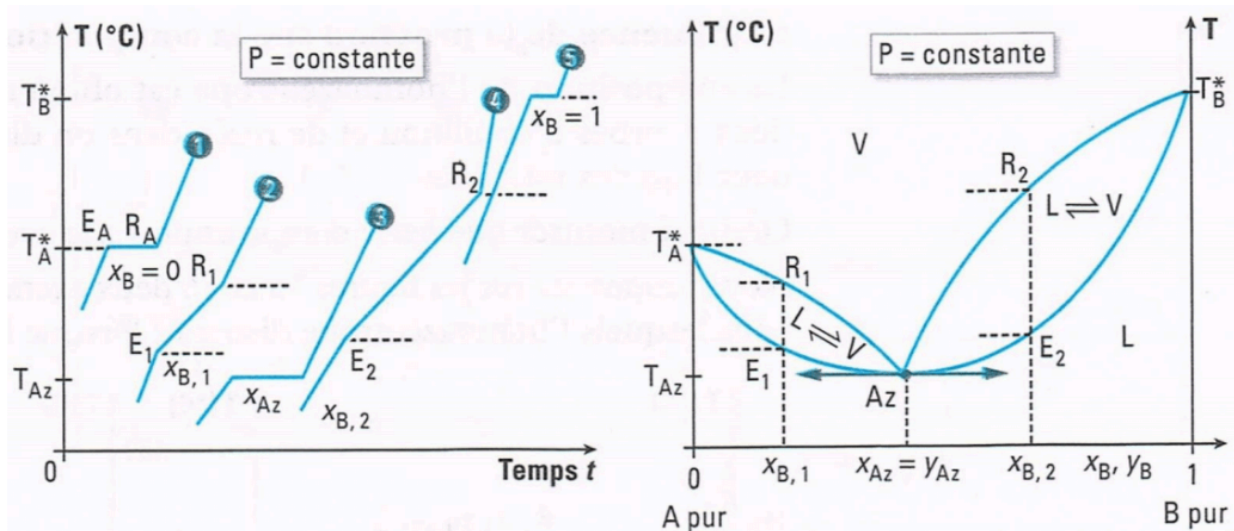
Étymologie : « homo » : mélange homogène, « zéo » : racine grecque *zein* = bouillir, « trope » (de tropos, changement) mais préfixe privatif « a » Un mélange homogène qui « bout sans changement ».

Le mélange dont la composition correspond à l'abscisse de l'azéotrope est appelé **mélange homoazéotropique**.

**Exemple 1 : Diagramme binaire isobare du mélange chloroforme (A) – acétone (B)**

Dans le mélange de composition  $x_{Az}$ , la cohésion entre les molécules est plus forte que dans l'acétone pure ou le chloroforme pur. Le mélange est donc moins volatil que les corps purs. En effet, il existe une liaison hydrogène entre le H du chloroforme et le O de l'acétone (absente dans les corps purs).

□ On parle d'un **diagramme binaire avec homoazéotrope à maximum**.

**Exemple 2 : Diagramme binaire isobare du mélange éthanol (A) – eau (B)**

Dans le mélange de composition  $x_{Az}$ , la cohésion entre les molécules est moins forte que dans l'eau pure ou l'éthanol pur (moins de liaisons hydrogène). Le mélange est donc plus volatil que les corps purs.

On parle d'un **diagramme binaire avec homoazéotrope à minimum**.

Un **mélange à la composition homoazéotrope** a des **propriétés semblables à celles d'un corps pur lors du changement d'état** :

- Le liquide et la vapeur ont la même composition  $x_{Az}$
- La température est constante lors du changement d'état, à pression fixée. La courbe d'analyse thermique présente un palier de température.

Explication du changement d'état à température constante en utilisant la variance :

Le système binaire considéré est supposé diphasé et on suppose qu'il a la composition du mélange homoazéotropique.

**C'est à vous !** Calculer la variance du mélange azéotropique

- Paramètres intensifs :
- Relations entre les paramètres :
- Valeur de la variance :
- Que vaut la variance réduite  $v'$  comme la pression est fixe ?
- Qu'en déduire de l'évaporation du mélange en imposant la pression ?

Comment distinguer un mélange azéotropique d'un corps pur ?Exemple : Étude du mélange binaire eau-éthanol

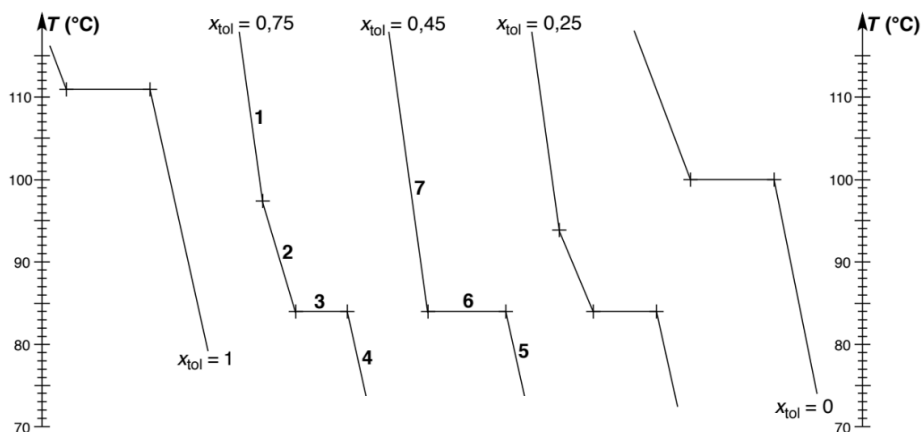
|                                      |       |        |        |        |        |
|--------------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| <b>P (bar)</b>                       | 1     | 3,44   | 6,89   | 13,78  | 20,68  |
| <b>T (K)</b>                         | 351,5 | 385,75 | 408,85 | 437,35 | 455,75 |
| <b><math>x_{Az}</math> (éthanol)</b> | 0,894 | 0,882  | 0,874  | 0,862  | 0,852  |

La **composition azéotropique dépend de la pression** : un mélange qui a la composition azéotropique à la pression  $p_1$  n'est plus la composition azéotropique à la pression  $p_2$ .

En faisant varier la pression et en traçant une courbe d'analyse thermique on peut distinguer un corps pur (qui changera toujours d'état à température constante), d'un mélange azéotropique, pour qui ce ne sera plus le cas.

**B. MISCIBILITÉ NULLE À L'ÉTAT LIQUIDE**

Considérons désormais un mélange binaire constitué de **deux liquides non miscibles**, par exemple l'eau et le toluène. On s'intéresse tout d'abord à l'allure des **courbes d'analyse thermique** pour ce mélange binaire. On considère le **refroidissement isobare d'un mélange gazeux eau-toluène**.

Description des phénomènes pour un mélange  $x_{\text{toluène}} = 0,75$ 

- Le liquide le plus volatil dans ce cas est l'eau, puisque sa température d'ébullition est plus faible.
- On s'intéresse au refroidissement du mélange gazeux. A l'intersection **1/2**, la première goutte de liquide apparaît. Ce liquide est du toluène pur (puisque le mélange est plus riche en toluène).
- Au niveau de la droite **3**, l'eau se liquéfie également. Nous sommes en présence de 3 phases (eau liquide, toluène liquide, phase gaz).

**C'est à vous !** Calculer la variance au niveau de la droite 3

- Paramètres intensifs :
- Relation entre les paramètres :
- Valeur de la variance :
- Combien de degré de liberté reste-t-il comme la pression est fixe ?

Le changement d'état se fait sur un **palier de température** (température d'ébullition du mélange notée  $T_H$ ). La **composition de la vapeur est fixée**.

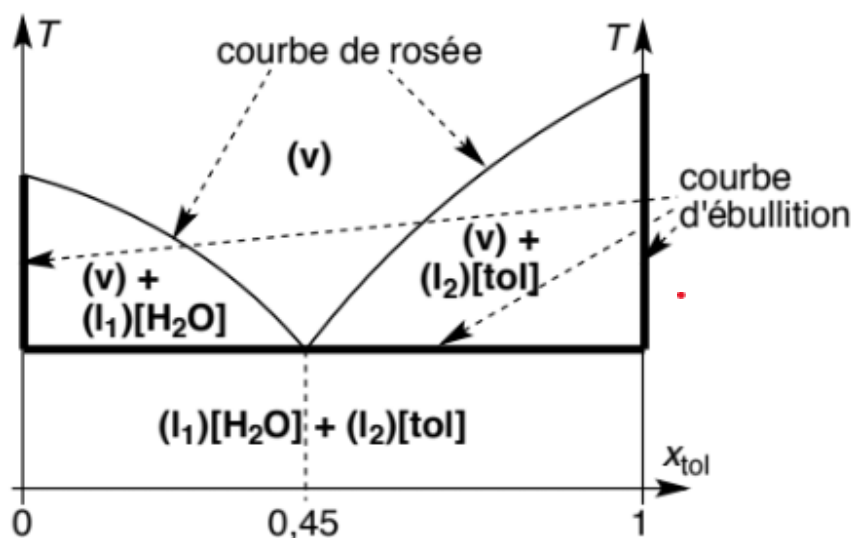
- A l'intersection **3/4**, la dernière bulle de gaz disparaît : présence de deux phases liquides non miscibles qui sont refroidis.

Quelque soit la composition du mélange binaire initial (avec une composition en A et en B non nulle), la coexistence des trois phases (toluène liquide, eau liquide et vapeur) s'observe toujours à la même température fixe ( $v=1$  à pression fixée donc  $v'=0$ ). On observe donc la même horizontale sur les courbes de refroidissement. Elle est nommée **ligne triphasique** dans le diagramme binaire.

- Pour un mélange de composition particulière  $x_{tol} = 0,45$ , le changement d'état se fait à température constante. Cela rappelle l'étude précédente : on parle ici d'un **mélange hétéroazéotrope**, puisque le mélange est hétérogène.

Au niveau de la ligne triphasique, le système n'a plus de degré de liberté. La composition de la vapeur est fixée. Ainsi, la **composition de la vapeur est celle du mélange hétéroazéotrope**.

**C'est à vous !** Dans le diagramme binaire pour un mélange de deux liquides non miscibles associé aux courbes de refroidissement données précédemment, placer les températures de 84°C, 100 °C, 111°C



**Remarque :** Selon les ouvrages, la définition de la courbe d'ébullition est variable : soit il s'agit de l'isotherme  $T = T_H$ , soit on suppose que la courbe d'ébullition donne la composition à  $T$  fixée des phases liquides pour chacun des domaines diphasés et l'on ajoute les deux segments verticaux.

**C'est à vous ! Application : Lecture du diagramme**

On refroidit à 90°C un mélange gazeux d'eau et de toluène tel que  $x_{\text{toluène}} = 0,7$ . Donner la composition des phases en présence à l'équilibre.

**Principe d'un appareil de Dean-Stark**

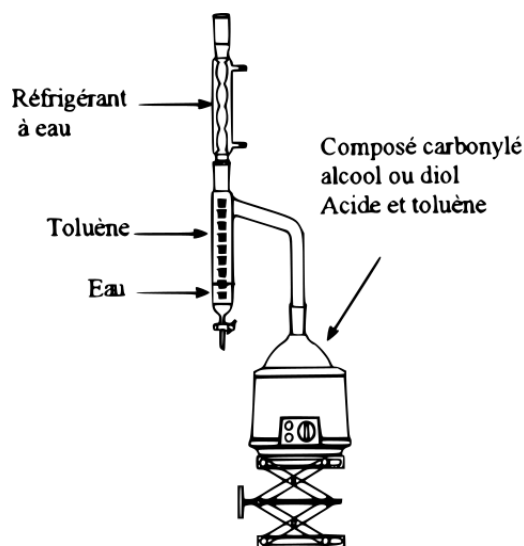
L'étude du diagramme binaire isobare du mélange eau-toluène permet de décrire avec davantage de précision le **fonctionnement d'un appareil de Dean-Stark**, appareil utilisé pour augmenter le rendement des réactions d'estérification et d'acétalisation.

Dès l'apparition des premières gouttes d'eau (sous-produit de la réaction), le mélange réactionnel est un mélange biphasé liquide (avec  $x_{\text{toluène}} > 0,45$ ). **L'ébullition débute à la température  $T_H =$**

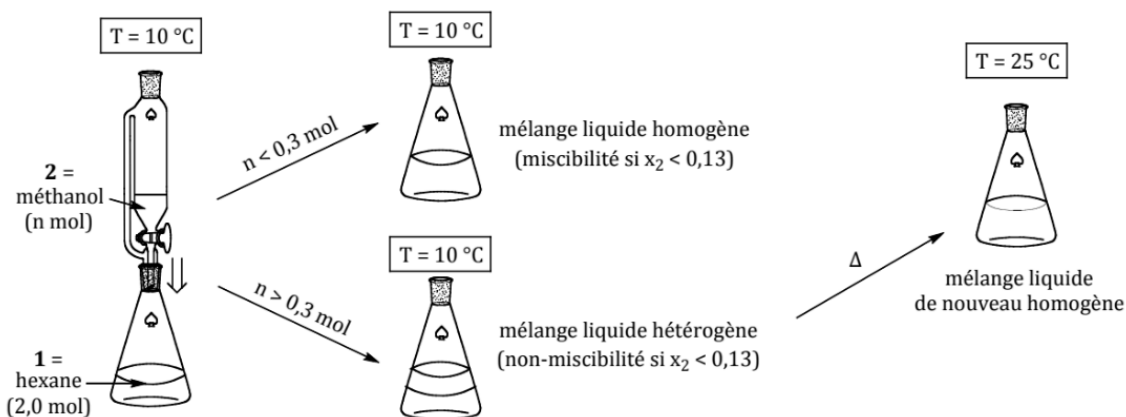
**84°C avec formation d'une phase vapeur tel que  $x_{\text{toluène}}^g = 0,45$  (composition de l'hétéroazéotrope).**

Cette vapeur, plus riche en eau que la phase liquide, monte dans l'appareil puis est liquéfiée par le réfrigérant à eau et retombe dans Dean-Stark. L'eau (plus dense que le toluène) tombe au fond du tube gradué, et le trop-plein de toluène retourne vers le ballon.

**La quantité d'eau dans le ballon diminue jusqu'à tendre vers 0.**



le

**C. MISCIBILITÉ PARTIELLE À L'ÉTAT LIQUIDE****Expérience d'introduction : mise en évidence de la miscibilité partielle de deux liquides**

A température fixée, il existe une **solubilité maximale du méthanol dans l'hexane** (et réciproquement).

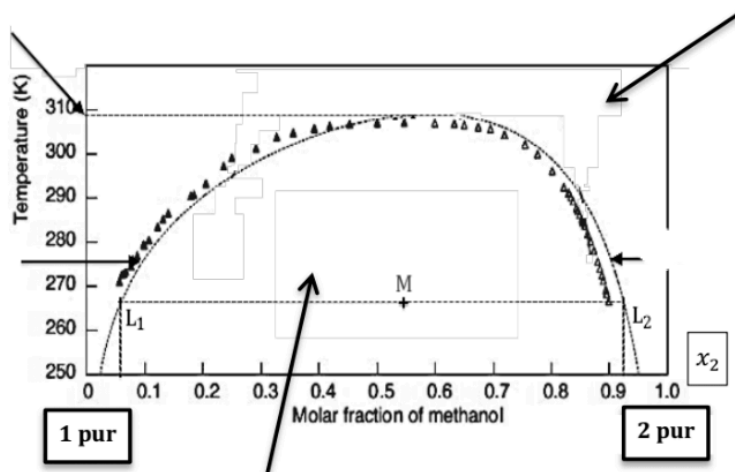
- Si  $x_2 < x_{2,sat}$ , le méthanol est totalement soluble dans l'hexane : on obtient une solution homogène de méthanol dans l'hexane.
- Si  $x_2 > x_{2,sat}$ , un phénomène de **démixtion** est observé. Il y a existence de deux phases liquides : une solution de méthanol dans l'hexane et une solution d'hexane dans le méthanol.



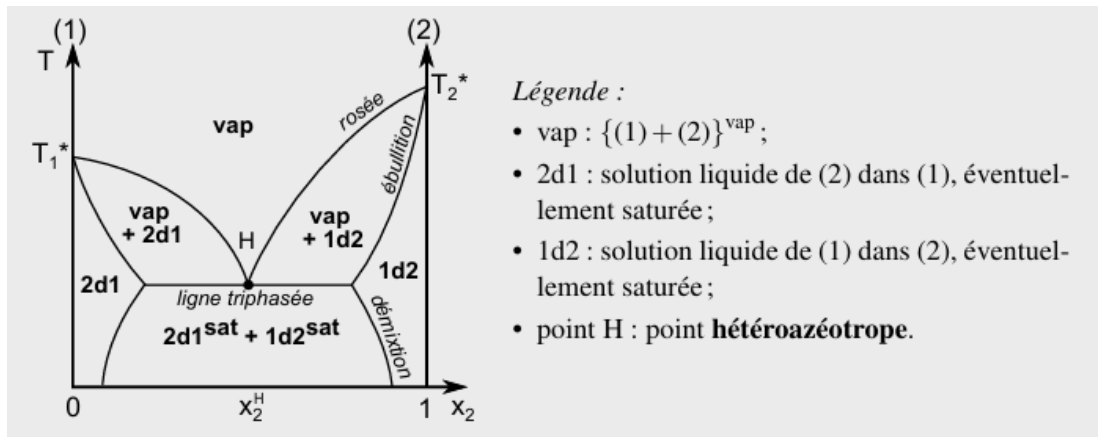
La fraction molaire de démixtion dépend de la température. La solubilité d'un constituant dans l'autre dépend donc de la température.

**C'est à vous !** Placer dans le diagramme isobare de démixtion pour ces 2 liquides présenté ci dessous, les points suivants :

- $T_1$  : température au delà de laquelle les 2 liquides sont miscibles en toutes proportions
- C : courbes de démixtion
- D1 : domaine où les deux phases liquides sont miscibles
- D2 : domaine dans lequel on a démixtion; c'est à dire qu'on a solution liquide de (1) dans (2) ainsi qu'une solution liquide de (2) dans (1)



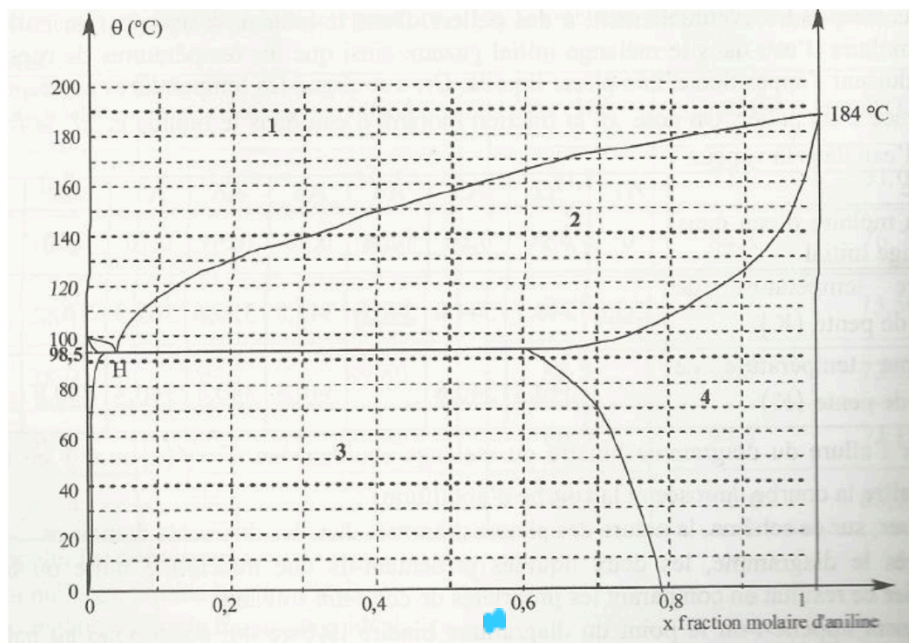
• En pratique, la courbe de démixtion est très souvent interrompue par le changement d'état pour des températures élevées. On obtient alors un **diagramme binaire isobare de miscibilité partielle**.



**C'est à vous ! Application :**

L'eau et l'aniline sont deux liquides partiellement miscibles l'un dans l'autre. Le diagramme binaire isobare à la pression atmosphérique pour le mélange eau-aniline est fourni ci-dessous :





1. Quel nom donne-t-on au point H ? **Hétéroazéotrope**

2. Préciser la nature des phases dans chaque domaine.

- (1) :
- (2) :
- (3) :
- (4) :

3. La solubilité de l'aniline dans l'eau à 25 °C est égale à 3,6 g d'aniline pour 100 g d'eau. La masse molaire de l'aniline est égale à 93,1 g/mol.

a) Calculer la fraction molaire de l'aniline à la saturation dans l'eau

b) Évaluer la fraction molaire de l'eau à saturation dans l'aniline à 25 °C.

#### Méthode pour tracer l'allure d'une courbe d'analyse thermique

1. Placer sur le diagramme binaire isobare le point représentant le système dans l'état initial puis **l'évolution verticale en température** correspondante (refroidissement ou chauffage).
2. A chaque fois que l'évolution verticale coupe une courbe il y a rupture de pente sur la courbe d'analyse thermique :
  - a. Si l'évolution en température **coupe une droite verticale ou un homoazéotrope**, il y a un **palier de température** sur la courbe d'analyse thermique.
  - b. Sinon, la **pente de la courbe d'analyse thermique** est **plus faible en valeur absolue** si un changement d'état a lieu.

#### **C'est à vous ! Question**

A 25 °C, on introduit 50 mL d'eau dans le ballon et on ajoute suffisamment d'aniline pour obtenir une fraction molaire en aniline égale à  $x_{\text{aniline}} = 0,50$ . On chauffe ce mélange. Les vapeurs recueillies sont condensées et récupérées. Décrire qualitativement l'évolution de la courbe d'analyse thermique.



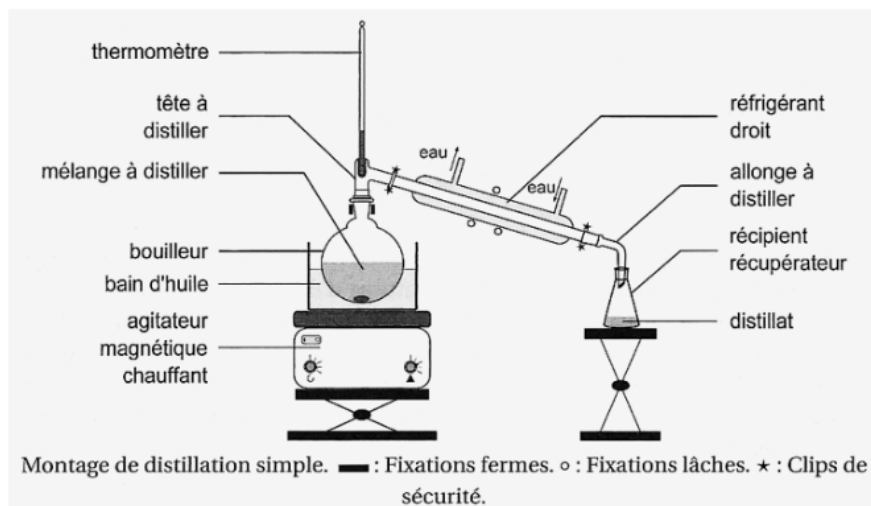
## IV- DISTILLATION : APPROCHE QUALITATIVE

La **distillation** d'un mélange liquide (homogène ou hétérogène) consiste à séparer les constituants du mélange en utilisant leur différence de température d'ébullition.

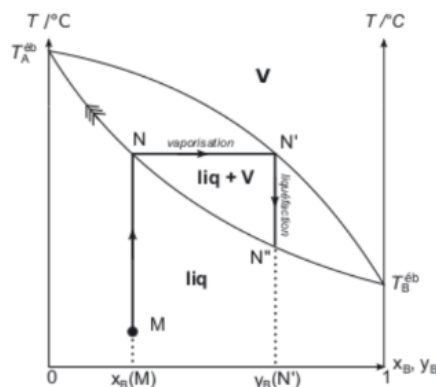
Cette opération peut être réalisée au laboratoire tout comme dans l'industrie. Le mélange est mis à ébullition dans le **bouilleur**. La vapeur, qui a une composition différente du liquide a priori, est recondensée sous la forme d'un liquide appelé **distillat**. Le liquide restant au fond du bouilleur est appelé **résidu**.

### A. DISTILLATION D'UN MÉLANGE HOMOGÈNE : DISTILLATION SIMPLE ET DISTILLATION FRACTIONNÉE

#### 1. DISTILLATION SIMPLE



**C'est à vous !** Explication à l'aide d'un diagramme binaire liquide-vapeur pour ces deux liquides miscibles :



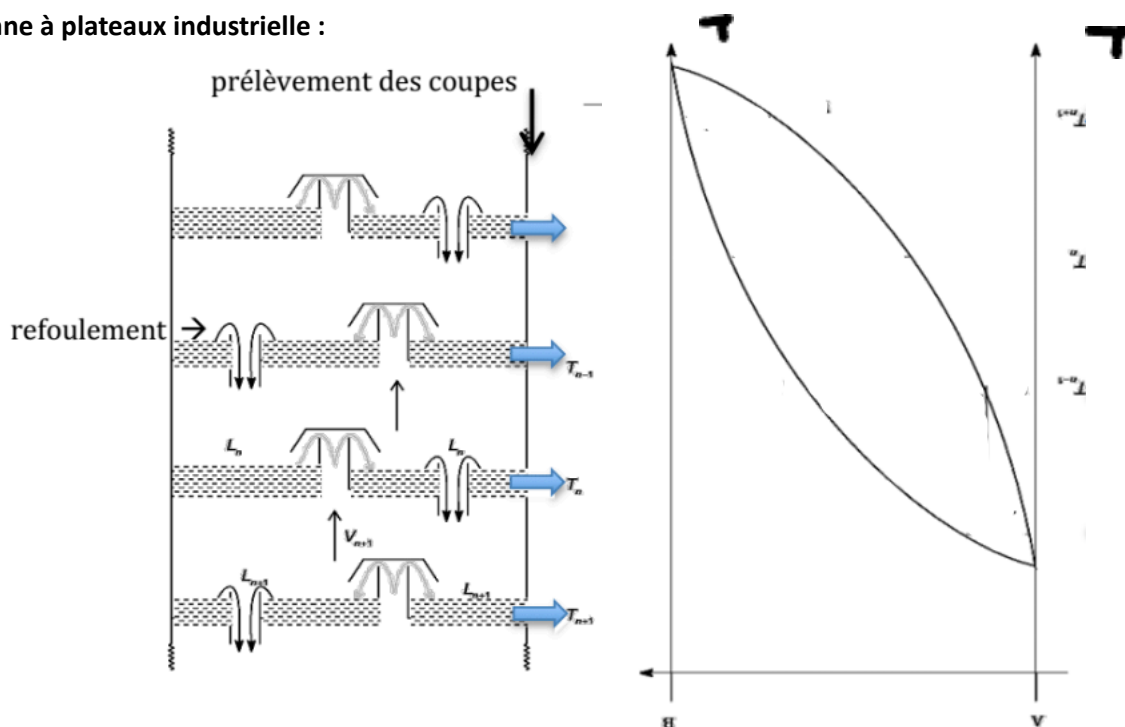
- On chauffe le liquide de composition  $x_M$ . Composition de la première bulle de vapeur ?
- Cette vapeur est condensée dans le réfrigérant pour donner le distillat. Composition du distillat ?
- Pourquoi ne faut-il pas chauffer trop fort/trop rapidement le bouilleur ?

**Bilan :**

- Avantages : Rapide
- Inconvénients : La séparation est imparfaite. Ce montage permet **d'enrichir le distillat en composé le plus volatil** (utilisé notamment pour la fabrication de l'eau de vie).
- Utilisation pratique : Une application intéressante est la distillation d'un mélange d'un produit organique peu volatil dans un solvant très volatil : le distillat ne contiendra presque pas de solvant ! C'est le principe de l'**évaporateur rotatif** : on travaille alors sous pression réduite pour abaisser le point d'ébullition du mélange binaire liquide.

**2. DISTILLATION FRACTIONNÉE D'UN MÉLANGE IDÉAL**

La distillation fractionnée permet d'effectuer une succession de distillations simples successives sur des étages (« plateaux ») successifs. Ce procédé est utilisé pour la **séparation des constituants du pétrole**.

**Colonne à plateaux industrielle :**

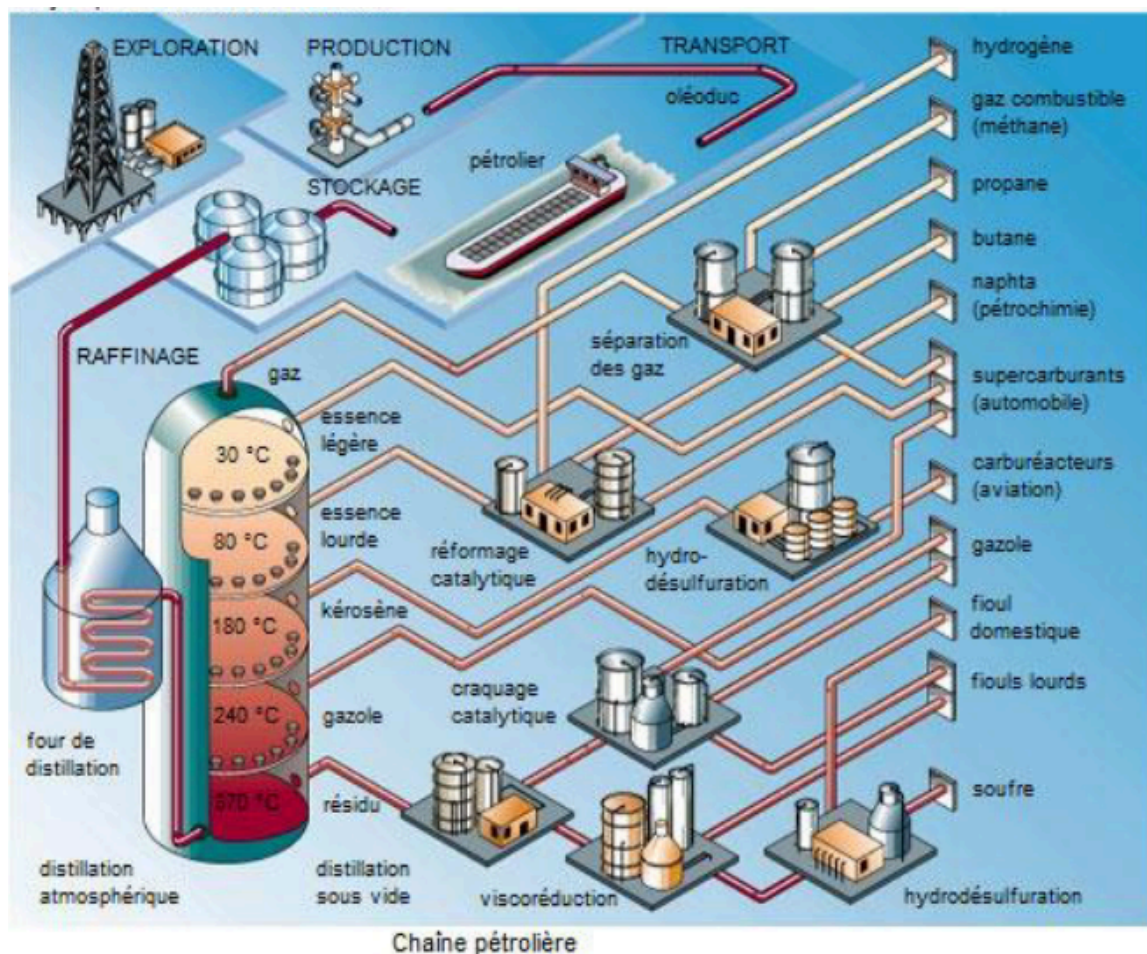
Différence avec la distillation simple : création d'un **gradient de température**

**C'est à vous !**

- Indiquer sur le schéma le gradient de température dans la colonne.
- Quelle est la composition du plateau inférieur (plateau 0) ?
- Le plateau inférieur est chauffé. La vapeur formée s'élève dans la colonne et se recondense sur le plateau 1 pour donner le liquide 1. Composition du liquide 1 ?
- Ce liquide 1 émet une vapeur qui se condense sur le plateau 2 pour donner le liquide 2. Composition ?
- Évolution de la composition de la vapeur en montant dans la colonne ?
- Composition du distillat s'il y a suffisamment de plateaux ?
- Évolution de la composition du liquide sur le plateau inférieur ?

Application : distillation sous pression atmosphérique du pétrole

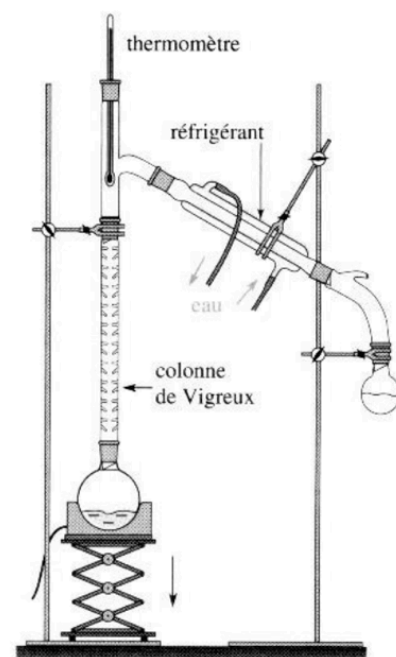
Le pétrole brut à distiller est introduit en bas de la colonne. Au fur et à mesure que l'on s'élève dans la colonne, la température décroît et le milieu s'enrichit en composés volatils. Les différentes phases liquides sont récupérées au niveau des différents plateaux : on parle de « coupes ».

Au laboratoire : Colonne de Vigreux

La **colonne de Vigreux** permet l'établissement du gradient de température. Le résidu récupéré en fin de distillation est le composé le moins volatil et le **distillat** est le **composé le plus volatil** : les deux composés ont bien été séparés.

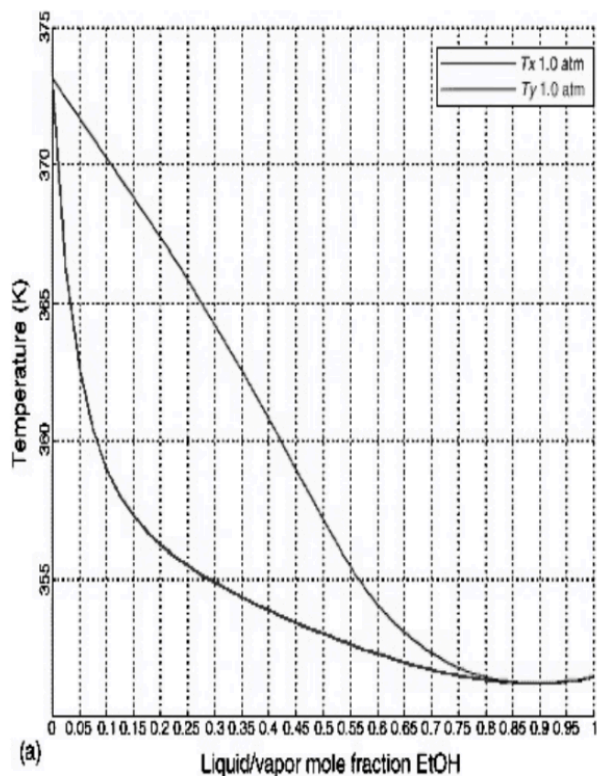
Remarque : La qualité de la séparation dépend de la colonne utilisée. Les colonnes de Vigreux classiquement utilisées au laboratoire peuvent séparer deux liquides miscibles dont la température d'ébullition diffère d'au moins 25°C.

En utilisant une pompe à vide, il est possible de réaliser la distillation sous pression réduite.



3. DISTILLATION FRACTIONNÉE D'UN MÉLANGE AVEC AZÉOTROPE :

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

**C'est à vous !** Questions :Homoazéotrope :  $x_{az} = 89\%$  et  $w_{az} = 96\%$ 

On souhaite séparer l'eau et l'éthanol par une distillation fractionnée.

Considérons un mélange initial contenant  $x_{\text{éthanol}} = 0,5$ .

- Composition du distillat ?
- Composition du résidu ?

Considérons un mélange initial contenant  $x_{\text{éthanol}} = 0,95$ .

- Composition du distillat ?
- Composition du résidu ?

Dans les deux cas, arrive-t-on à avoir une séparation complète; i.e. une phase eau pure et une phase éthanol pure ?

Remarque : C'est pour cela que l'éthanol commercial est l'éthanol à 95% (en masse !). L'obtention d'éthanol pur est bien plus compliquée (ajout de benzène et passage par un diagramme ternaire le plus souvent).

Données :  $M_{\text{EtOH}} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$ **C'est à vous !** Donner la fraction massique correspondant à la fraction molaire en éthanol de 0,89

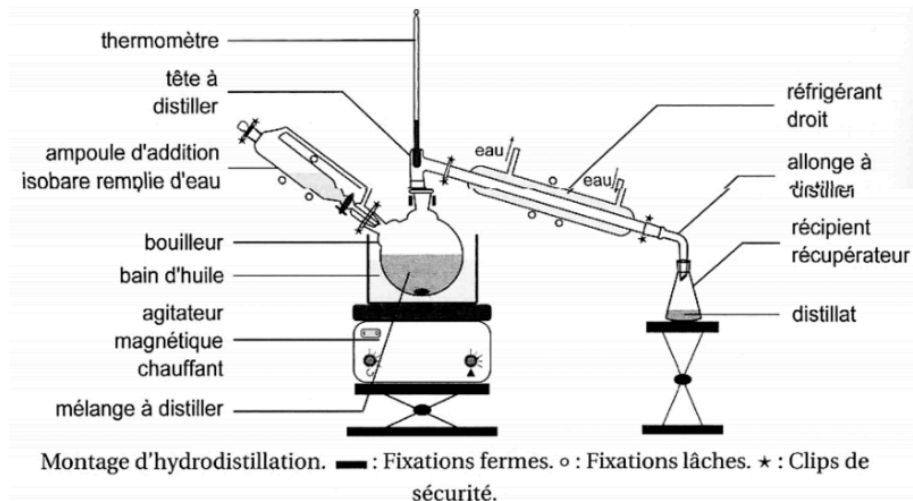
## B. DISTILLATION D'UN MÉLANGE HÉTÉROGÈNE : HYDRODISTILLATION

Le chauffage d'une matière végétale dans l'eau permet l'extraction des composés organiques volatils. Le composé organique d'intérêt extrait et l'eau sont **deux liquides non miscibles**.

Pour les séparer, une simple décantation ne suffit généralement pas puisque le composé organique est présent en beaucoup plus faible quantité que l'eau. Une **hydrodistillation** est alors réalisée pour **isoler le composé organique** d'intérêt.

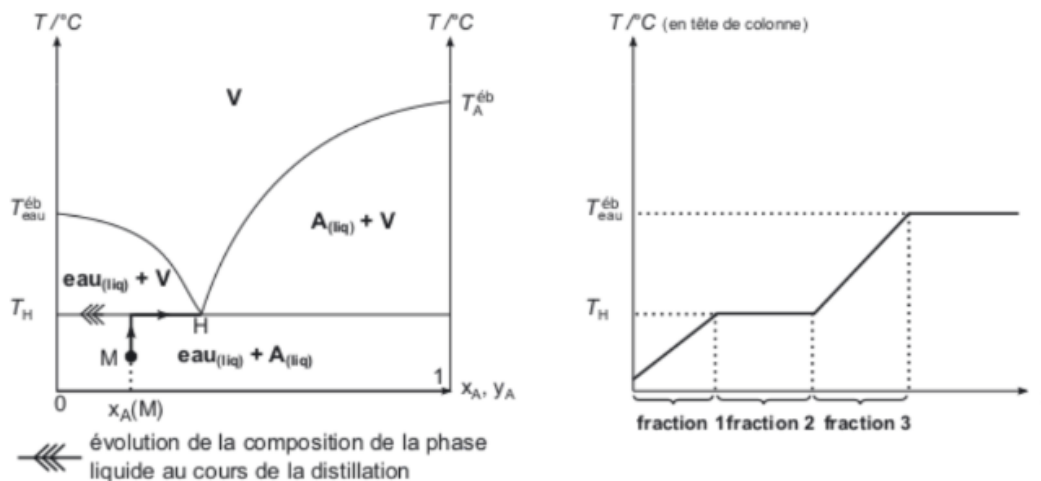
Cette technique est utilisée, notamment en parfumerie, pour l'extraction des huiles essentielles.

• Montage :



L'eau est ajoutée grâce à l'ampoule de coulée en large excès dans le bouilleur. L'ensemble est porté à ébullition.

**C'est à vous !** Explication à l'aide d'un diagramme binaire isobare pour deux liquides non miscibles :



Le point M correspond au mélange liquide dans le bouilleur.

- A quelle température le mélange va-t-il bouillir ?
- Quelle est la composition du distillat ?
- En fin d'hydrodistillation, quelle est la composition du résidu ?
- Comme repérer la fin de l'hydrodistillation ?
- Quel est l'aspect du distillat ?
- Récupération possible du composé d'intérêt pur ?

• Variante : Entraînement à la vapeur

L'entraînement à la vapeur est une technique proche qui consiste à injecter de la vapeur d'eau (générée de manière annexe) dans le liquide organique. Celui-ci, chauffé par cette vapeur d'eau, est distillé et emporté par elle.

L'intérêt de cette technique est d'exposer le composé organique moins longtemps à une température élevée, ce qui est important lors de l'extraction de composés se dégradant à haute température.

