

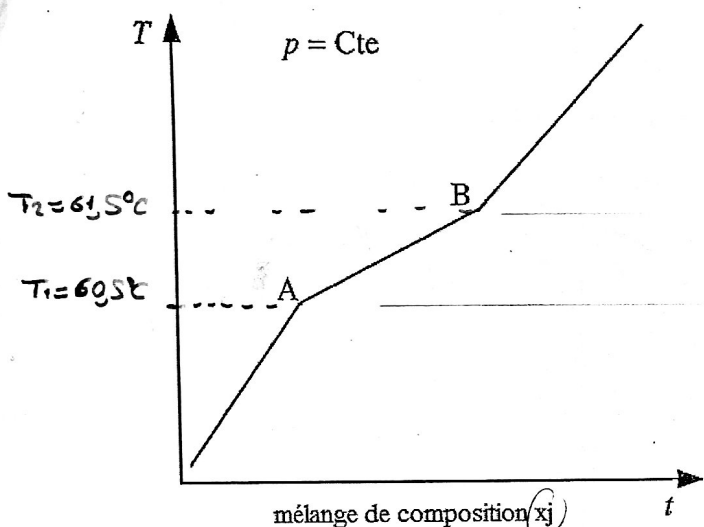
PC*2

Chapitre 4 : diagrammes binaires liquide-vapeur

Partie 1 : mélanges et transformations aspects thermodynamiques

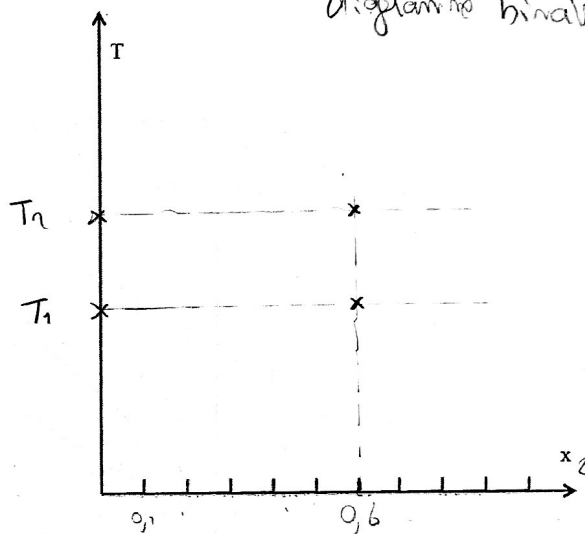
1.1 Changements d'état isobares de mélanges binaires

Document 1 : principe de construction d'un diagramme binaire isobare à partir de la courbe d'analyse thermique

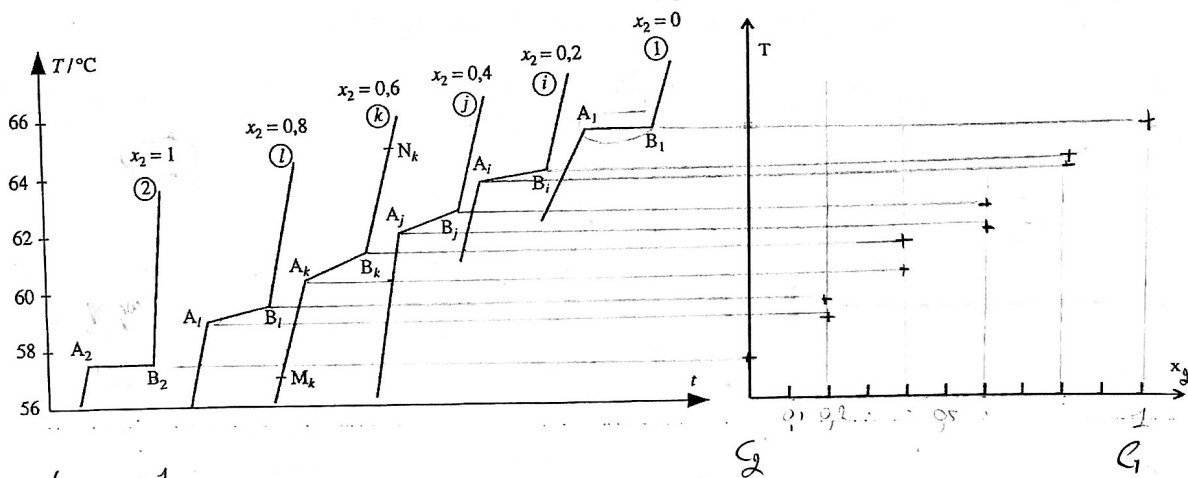


fixé ($n_2 = 0,56 \text{ mol}$)

diagramme binaire $T=f(x)$

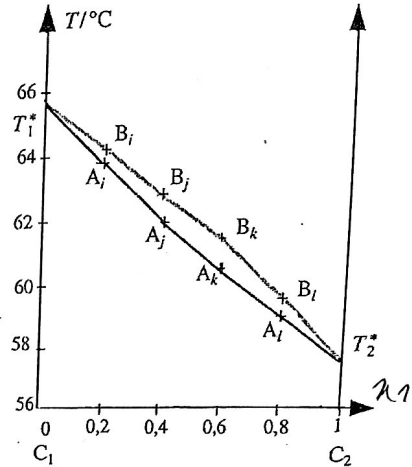
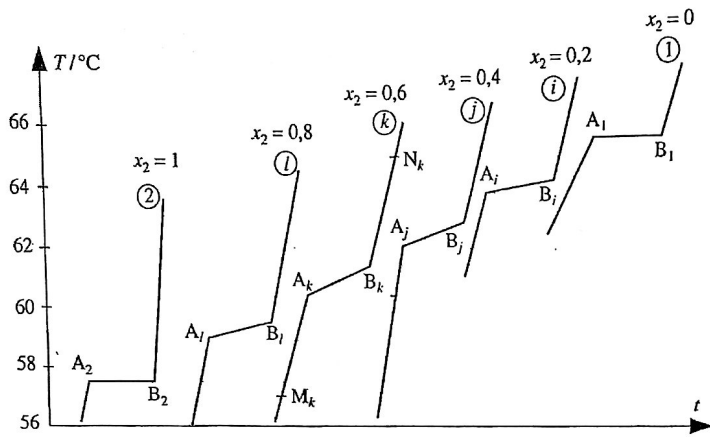


Exemple : diagramme binaire isobare styrène (C₁) - éthylbenzène (C₂) sous P = 50 mm Hg.

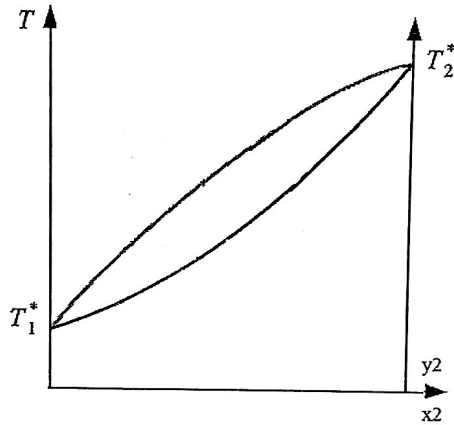


$C \begin{cases} x_2 = 1 \\ x_2 = 0 \end{cases}$
 changement d'état K pour
 $T = ct$

→
 tous →
 en x2

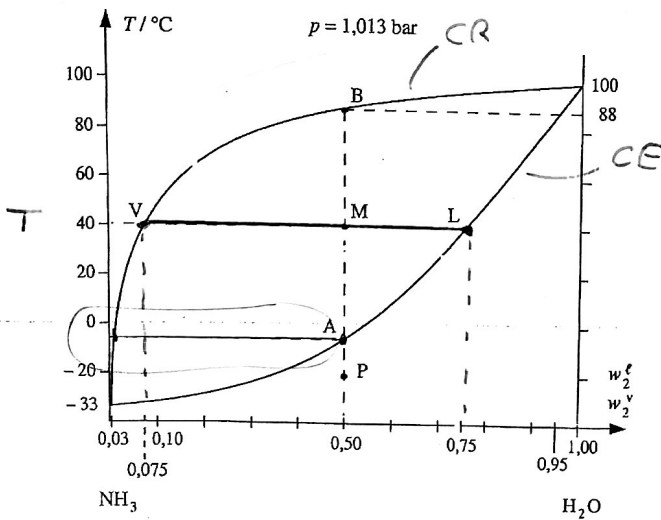


Document 2 : nature et composition des phases, nom des courbes



$R = \dots$
 $E = \dots$

exemple : lecture du diagramme binaire eau-NH₃

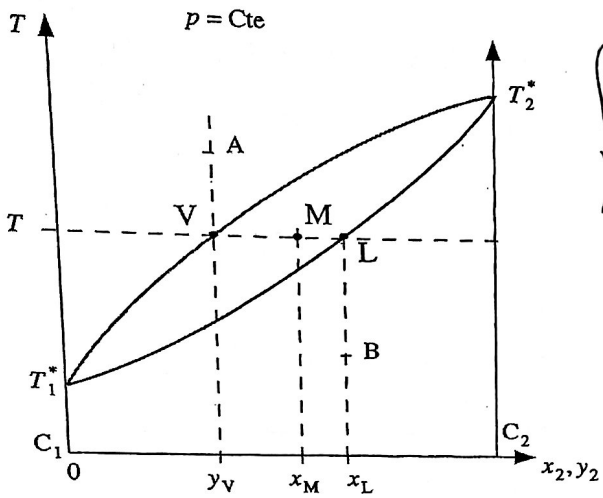


Attention: bien regarder ce qui est porté en abscisse..

à $T = 40^\circ\text{C}$,
 $w_2^L = 0,75$
 $w_2^V = 0,075$

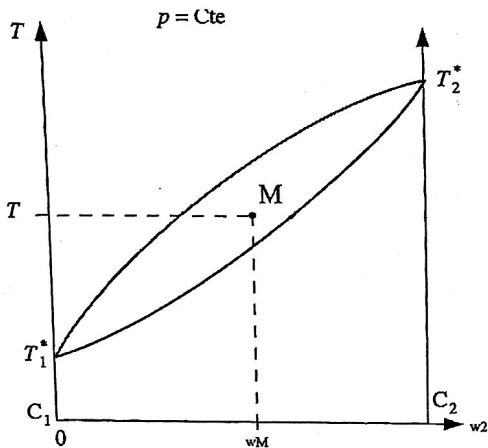
Rmq:
 (non en équilibre) /
 ou peut être produit

Document 3 : théorème des moments chimiques (diagramme gradué en fraction molaire x)



$$\left\{ \begin{array}{l} m^L ML = m^V MV \\ m_0 = m_L + m_V \end{array} \right. \text{Théorème}$$

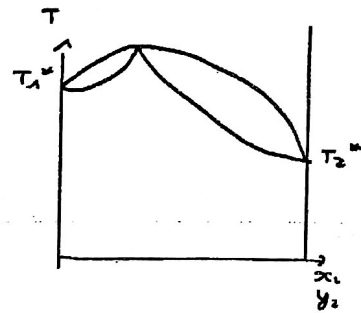
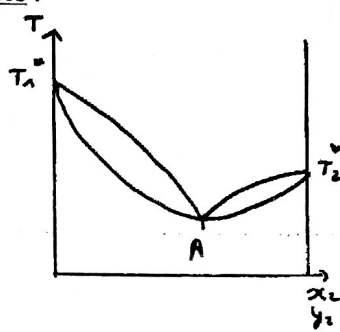
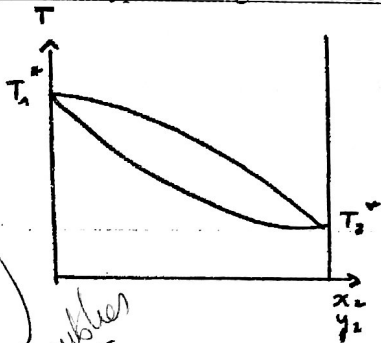
Document 4 : théorème des moments chimiques (diagramme gradué en fraction massique w)



$$\left\{ \begin{array}{l} m^L ML = m^V MV \\ m_0 = m_L + m_V \end{array} \right.$$

Document 5 : mélange liquide non idéal : les trois types de diagramme

Les trois types de diagrammes isobares :



homoazéotrope à minimum

homoazéotrope à maximum

A : homoazéotrope

à mo pas courbes

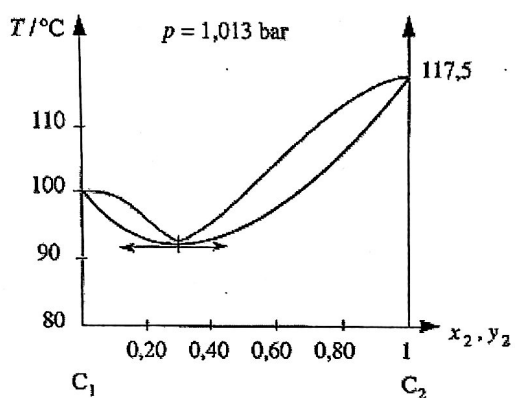
faible écart à l'idéalité

fermeur (peut être plus large)

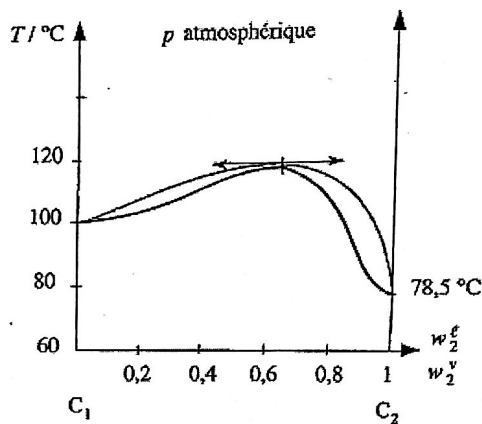
Exemples de diagrammes isobares avec homoazéotropes :

Eau - butan-1-ol : homoazéotrope à minimum

eau - acide nitrique : homoazéotrope à maximum

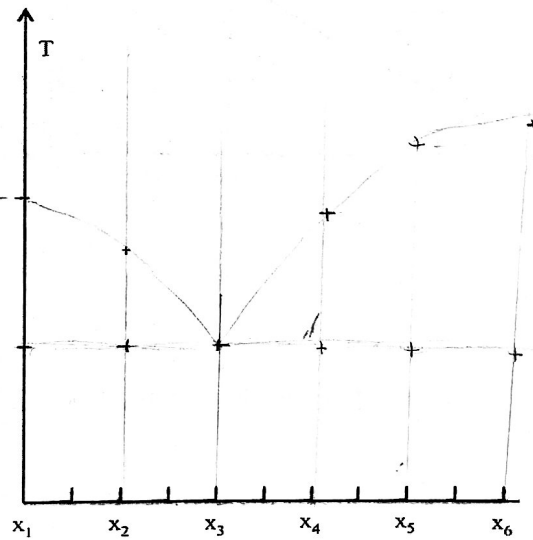
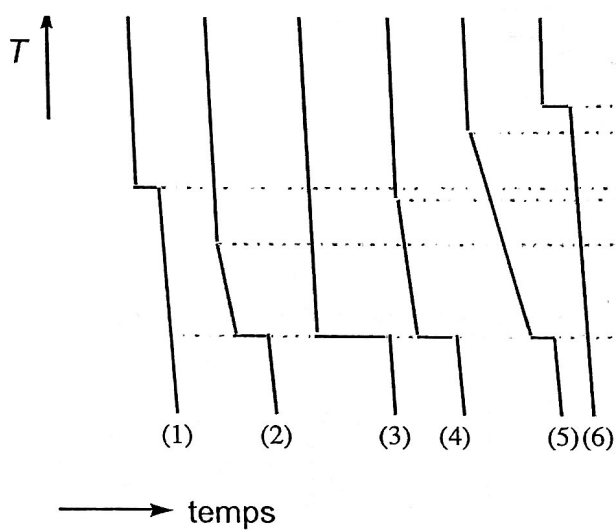


Coordonnées de l'homoazéotrope :
 $T_e = 92,3 \text{ °C}$ pour $P = 1,013 \text{ bar}$
 $x_e = 29\%$

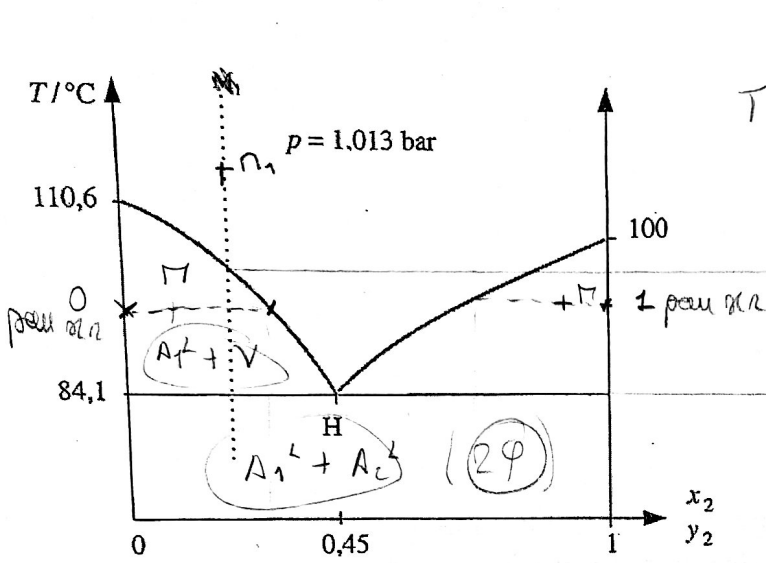


Coordonnées de l'homoazéotrope :
 $T_e = 120 \text{ °C}$ pour $P = 1,013 \text{ bar}$
 $w_e = 68\%$

Document 6 : miscibilité nulle en phase liquide
 tracé du diagramme à partir des courbes d'analyse thermique

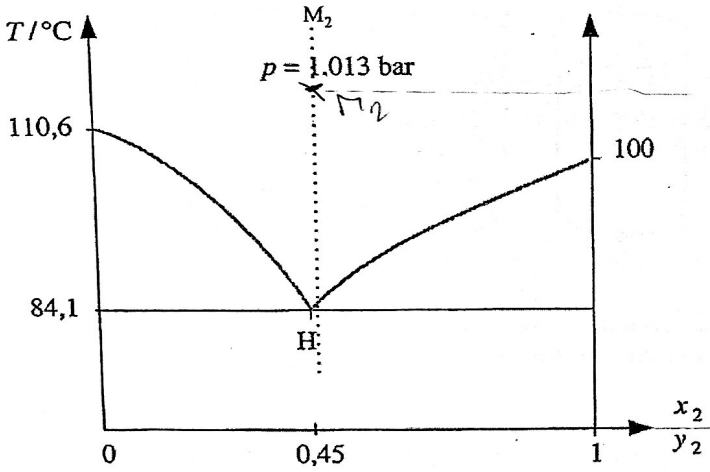


Document 7 : diagramme toluène - eau

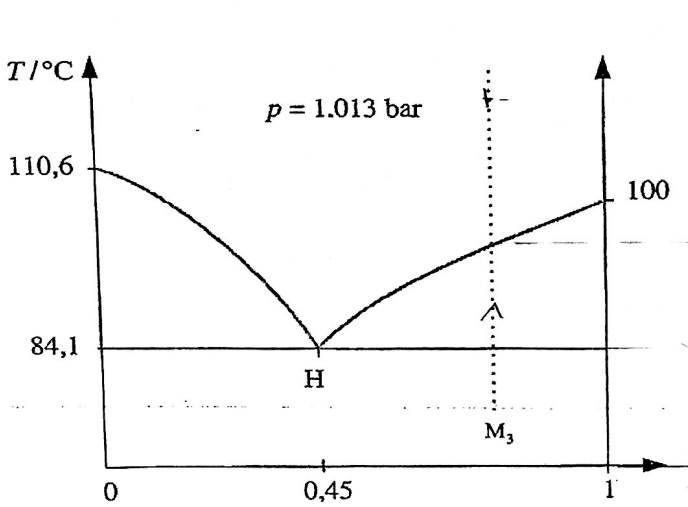


appauv^r de l'un A_1L
 Courbe d'analyse thermique en partant de M_1 : valeurs relatives des pentes ?
 $ddl = 1$
 appauv^r l'autre A_2L
 chgmt^r $A_2V \rightarrow A_2L$
 dispaiss^r de la bulle de vapeur
 $ddl = 0$

réact^r $V \rightarrow L$
 → extréma → p. base de la courbe
 $|p_2| < |p_1| \rightarrow T \text{ diminue}$

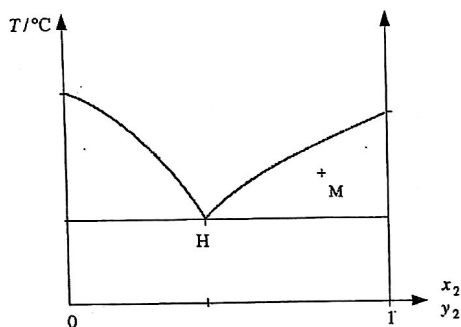


Courbe d'analyse thermique en partant de M_2 : qu'a-t-elle de particulier ?
 qV
 appaues simultanés A_1L, A_2L
 $ddl = 0$
 dispaiss^r de la bulle de vapeur.



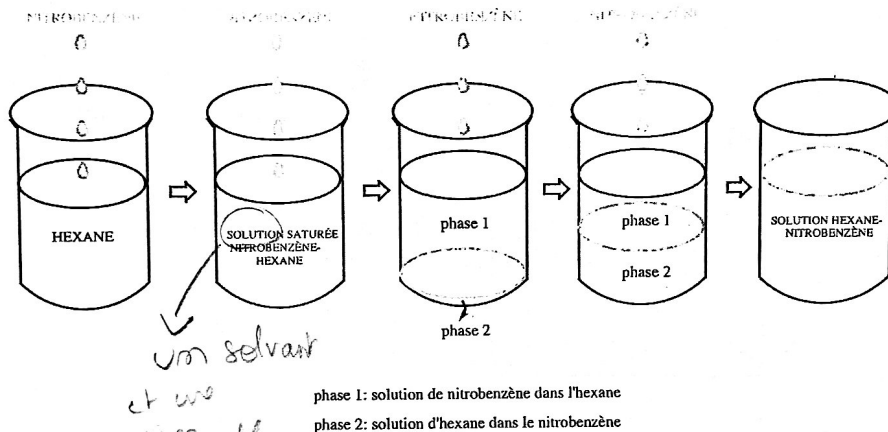
Courbe d'analyse thermique en partant de M_3 : valeurs relatives des pentes ?
 $ddl = 0$
 dispaiss^r de la bulle de vapeur A_2L
 chgmt^r d'état $L \rightarrow G$
 endo

Document 8 : théorème des moments chimiques



miscibles partiel

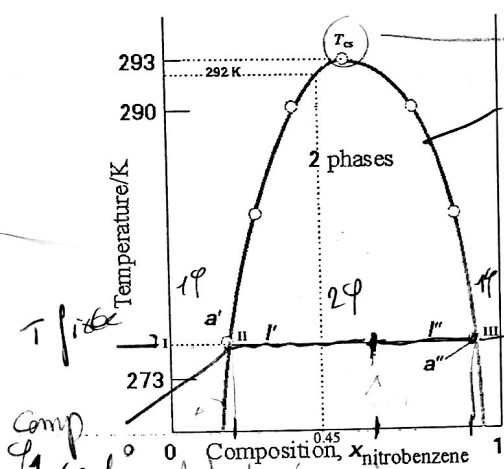
Document 9 : à $T = 275 \text{ K}$ et sous $P = 1 \text{ atm}$ On additionne peu à peu du nitrobenzène à de l'hexane pur



un solvant et une espèce en faibles prop

phase 1: solution de nitrobenzène dans l'hexane
phase 2: solution d'hexane dans le nitrobenzène

Interprétation : diagramme température-composition du système hexane – nitrobenzène



T_p° critique supérieur (au delà, miscibles. litt. total)

courbe de demisolvés

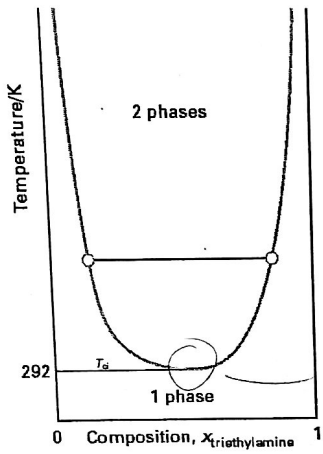
De plus

$$m_1 l' = m_2 l''$$

comp 1 (solu hexane dans nitrobenz.)
comp 2 (solu nitrobenz dans hexane)

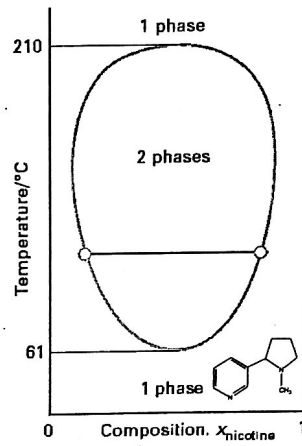
q non pures, on peut lire les comp

Mélange eau - triéthylamine



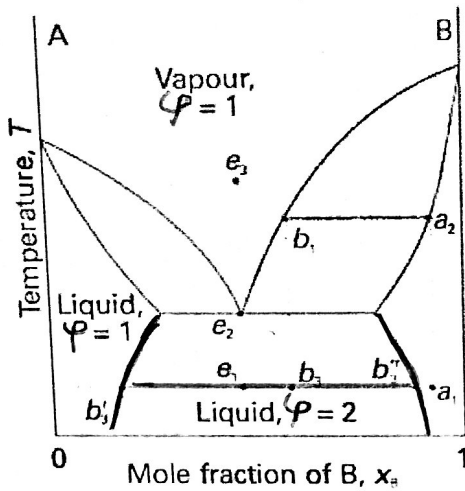
T_c critique inférieure (miscibilité totale)

Mélange eau - nicotine



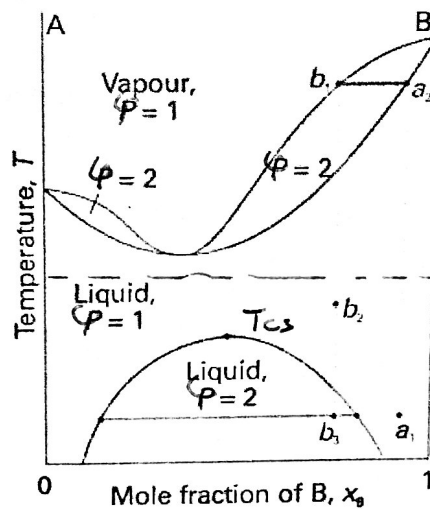
Document 10 : allure du diagramme binaire dans le cas d'une miscibilité partielle à l'état liquide
(Physical Chemistry, P. Atkins)

Diagramme fréquent



- courbe de demixtion

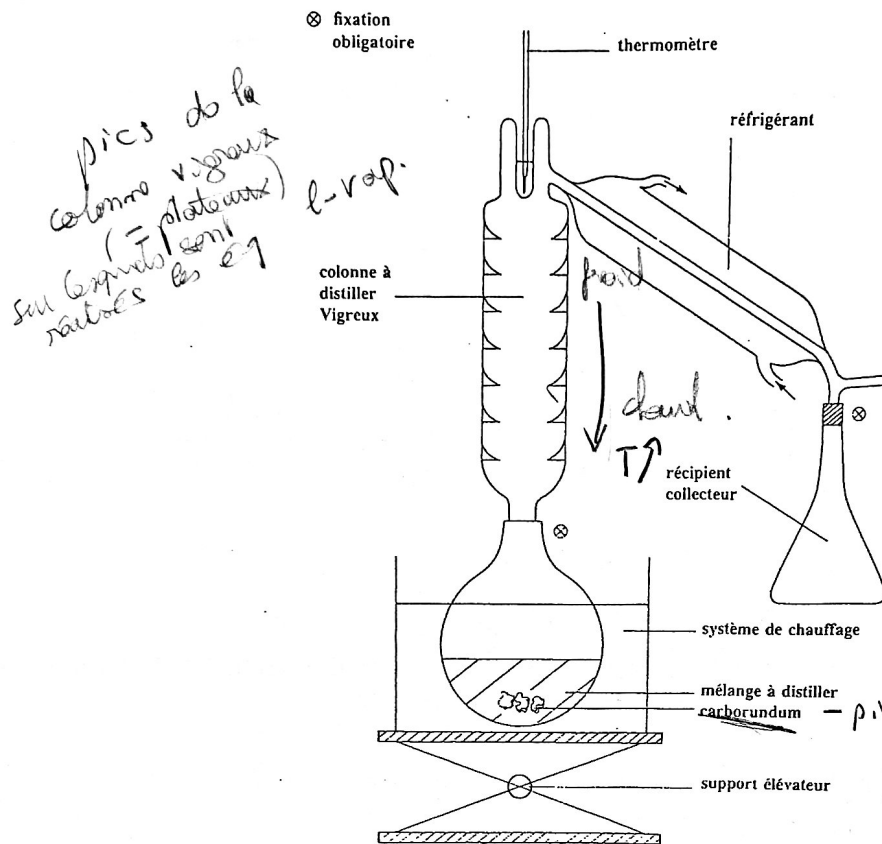
Autre allure de diagramme



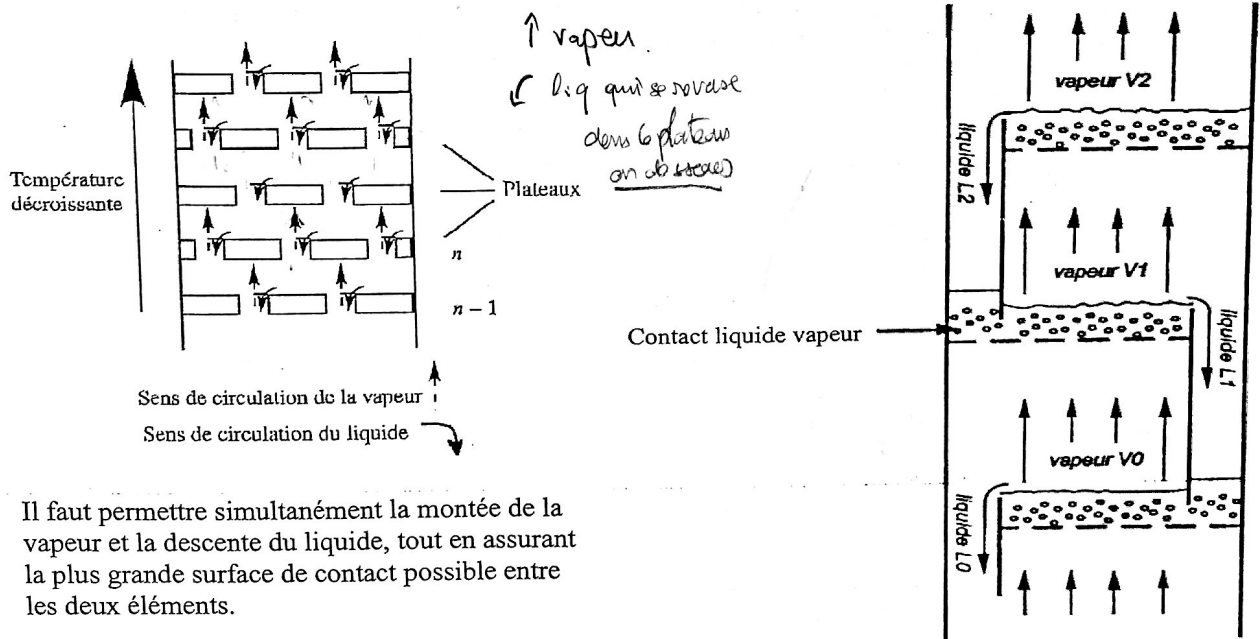
*DB classiq
auc non miscibilité
miscibilité*

voir légende.

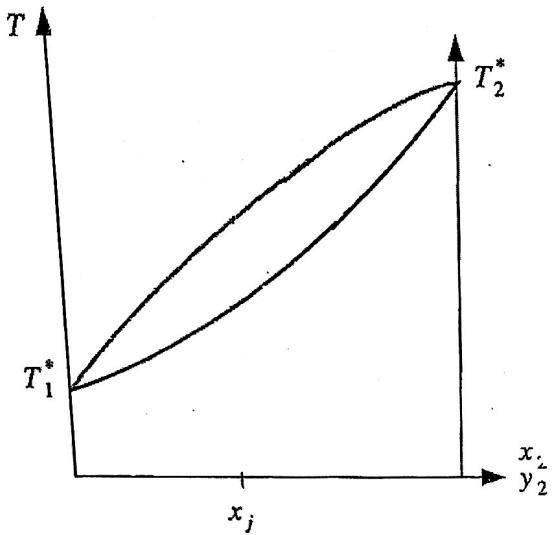
Document 11 : distillation fractionnée de liquides miscibles



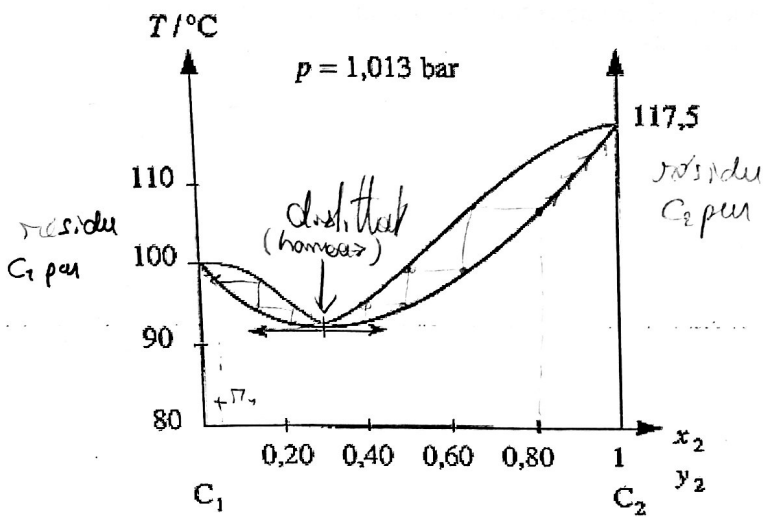
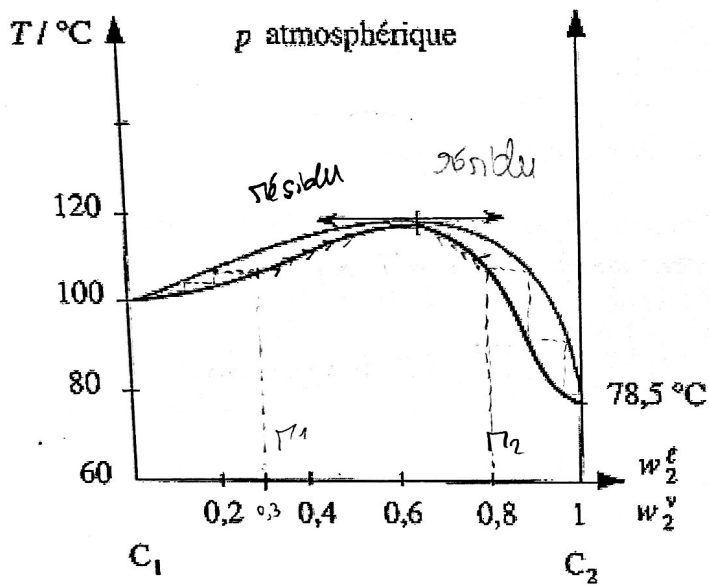
Distillation fractionnée industrielle :



Interprétation avec le diagramme binaire : cas de liquides miscibles sans azéotrope



Document 12 : distillation fractionnée pour des liquides miscibles avec azéotrope



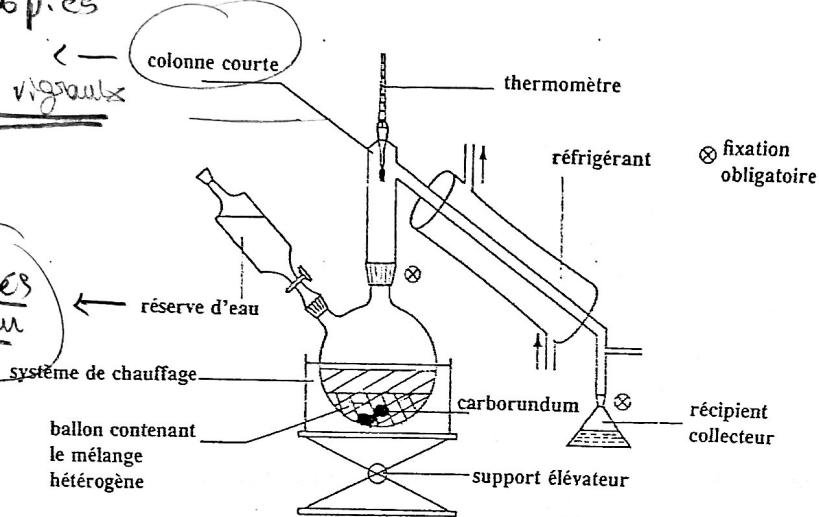
hydrodist

≠ =
entraîné
à la vapeur

Document 13 : distillation pour des liquides non miscibles
eau-composé organique ⇒ hydrodistillation (montage à connaître)

⊕ de pices
de la
colonne vigreux

excès
d'eau



Hydrodistillation (ou « entraînement à la vapeur *in situ* »)

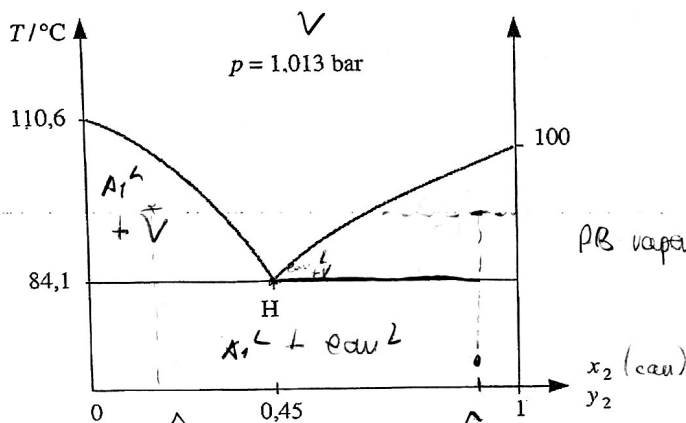
Mélange de composés organiques A₁ et A₂ que l'on veut séparer. On ajoute de l'eau ⇒ mélange de liquides non miscibles

Formation d'un hétéroazéotrope A₁-eau rendant le mélange plus volatil que les corps purs A₁ et eau, quelle que soit la composition. Le mélange bout ainsi à T < 100°C. La vapeur contient le composé organique A₁ qui forme avec l'eau l'hétéroazéotrope de plus faible T_{eb} (⊕ de dégradation)

On recueille le distillat composé de la phase organique A₁ + eau : on a bien séparé les composés organiques A₁ et A₂ de départ.

Cette technique n'est applicable qu'aux produits organiques peu sensibles à l'hydrolyse. Sinon : entraînement à la vapeur

Interprétation avec le diagramme binaire : pourquoi choisir une colonne droite et non pas une colonne Vigreux comme précédemment ?



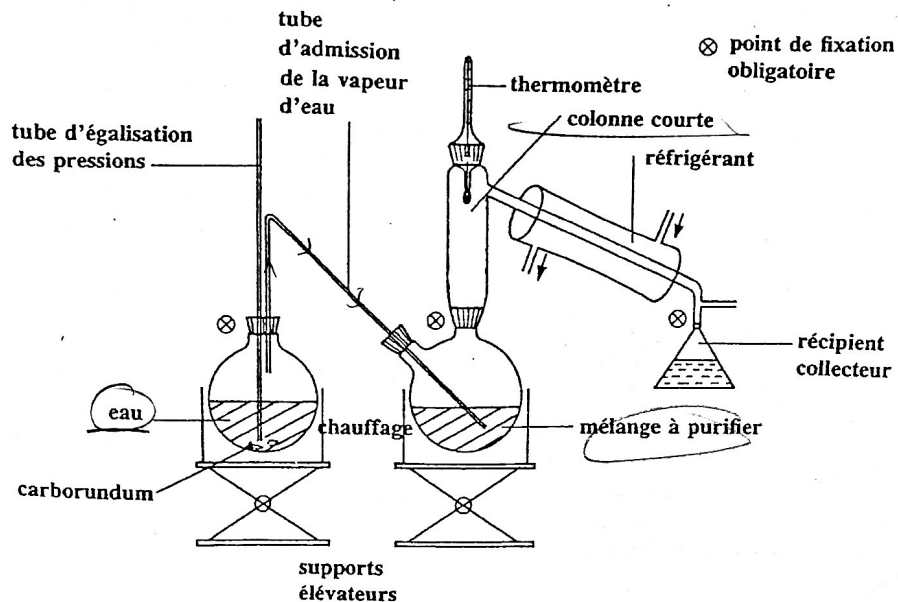
⇒ distillat de comp
xH



excès d'eau ⇒ il rest de l'eau pur à la fin

Document 14 : distillation pour des liquides non miscibles sensibles à l'hydrolyse entraînés à la vapeur d'eau

S: A_1^L ne doit pas être en contact long avec l'eau

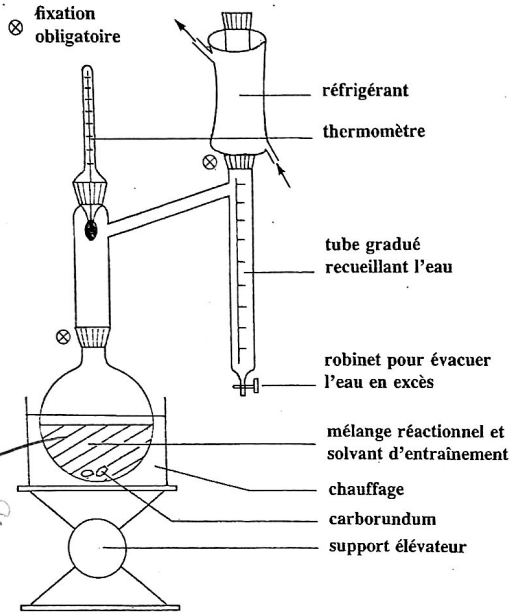


Entraînement à la vapeur « ex situ »:

Même principe que précédemment mais l'eau, vaporisée dans le récipient annexe, est envoyée sous forme de vapeur dans le mélange à séparer et le contact entre l'eau à ébullition et les produits organiques est très bref \Rightarrow évite la dégradation dans le cas de produits organiques pouvant subir une hydrolyse

**Document 15 : application au déplacement d'équilibre
appareil de Dean-Stark**

Permet de réaliser une distillation continue grâce au recyclage automatique du solvant d'entraînement, à condition que celui-ci soit le moins dense des deux constituants de l'hétéroazéotrope. Il est couramment utilisé pour extraire l'eau d'un mélange réactionnel à l'aide de toluène ou d'acétate d'éthyle, ou pour déplacer un équilibre qui libère de l'eau (estérification ou acétalisation).

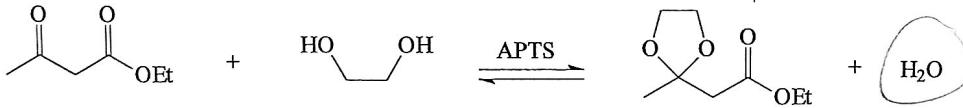


Choix du solvant d'entraînement :

- non miscible avec l'eau
- densité < 1 ⇒ recyclage dans le Dean-Stark
- non réactif avec les constituants organiques

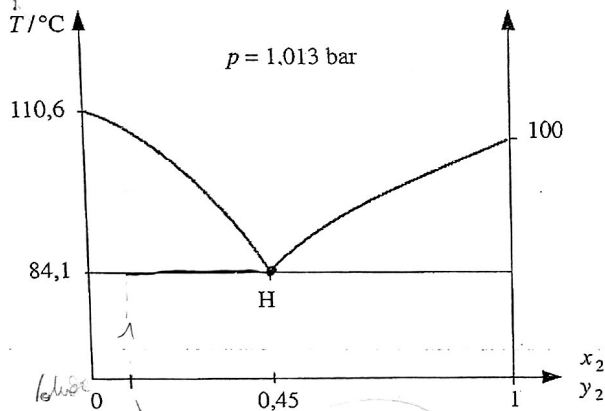
const org + eau + toluène

Rappel : acétalisation



à éliminer en faisant un hétéroazéotrope (avec toluène)

Interprétation avec le diagramme binaire :



Vapeurs H₂O

bcp de toluène

le solv

eau