

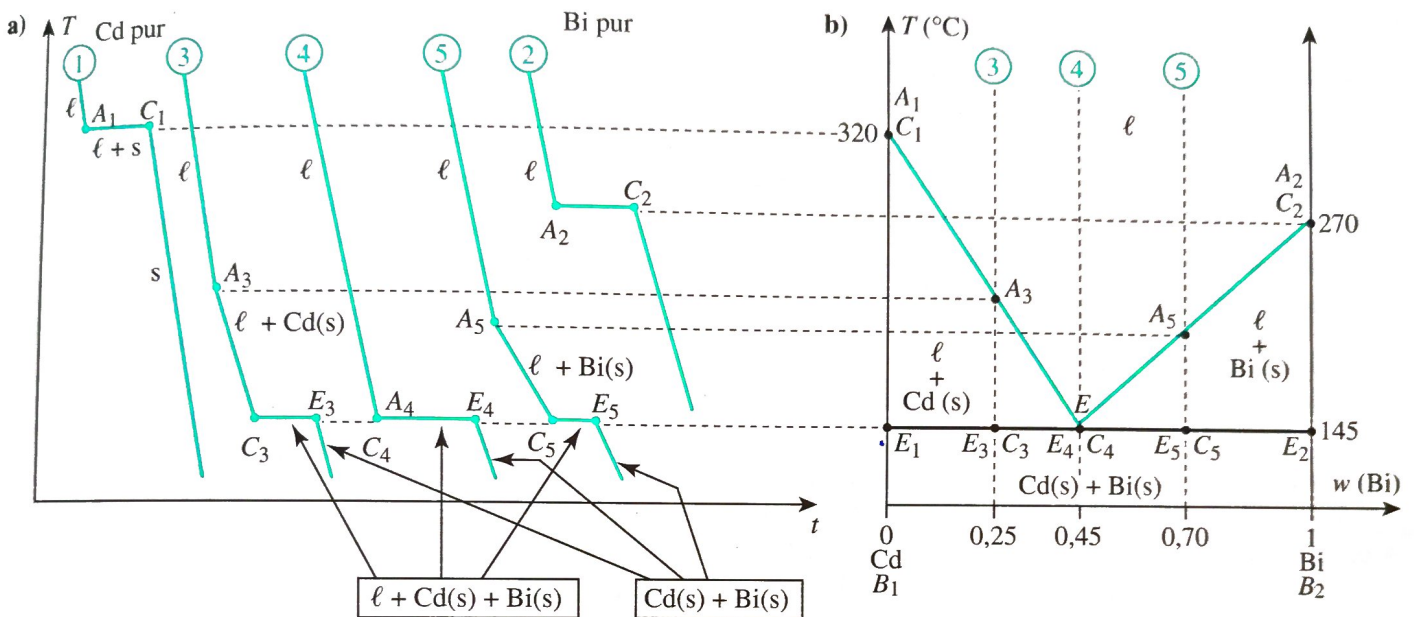
## 3.2. Obtention du diagramme binaire

### 3.2.1. Courbes d'analyse thermique

#### 3.2.1.1. Description

Le document 20a donne l'allure des courbes de refroidissement isobare, à partir du liquide :

- de cadmium, constituant  $B_1$  (courbe ①) ;
- de bismuth, constituant  $B_2$  (courbe ②) ;
- de mélanges cadmium-bismuth (courbes ③ à ⑤).



Doc. 20. a) Courbe d'analyse thermique. b) Diagramme binaire isobare solide-liquide.

Lors du refroidissement du mélange liquide de fraction massique  $w(\text{Bi}) = 0,25$ , (courbe ③) :

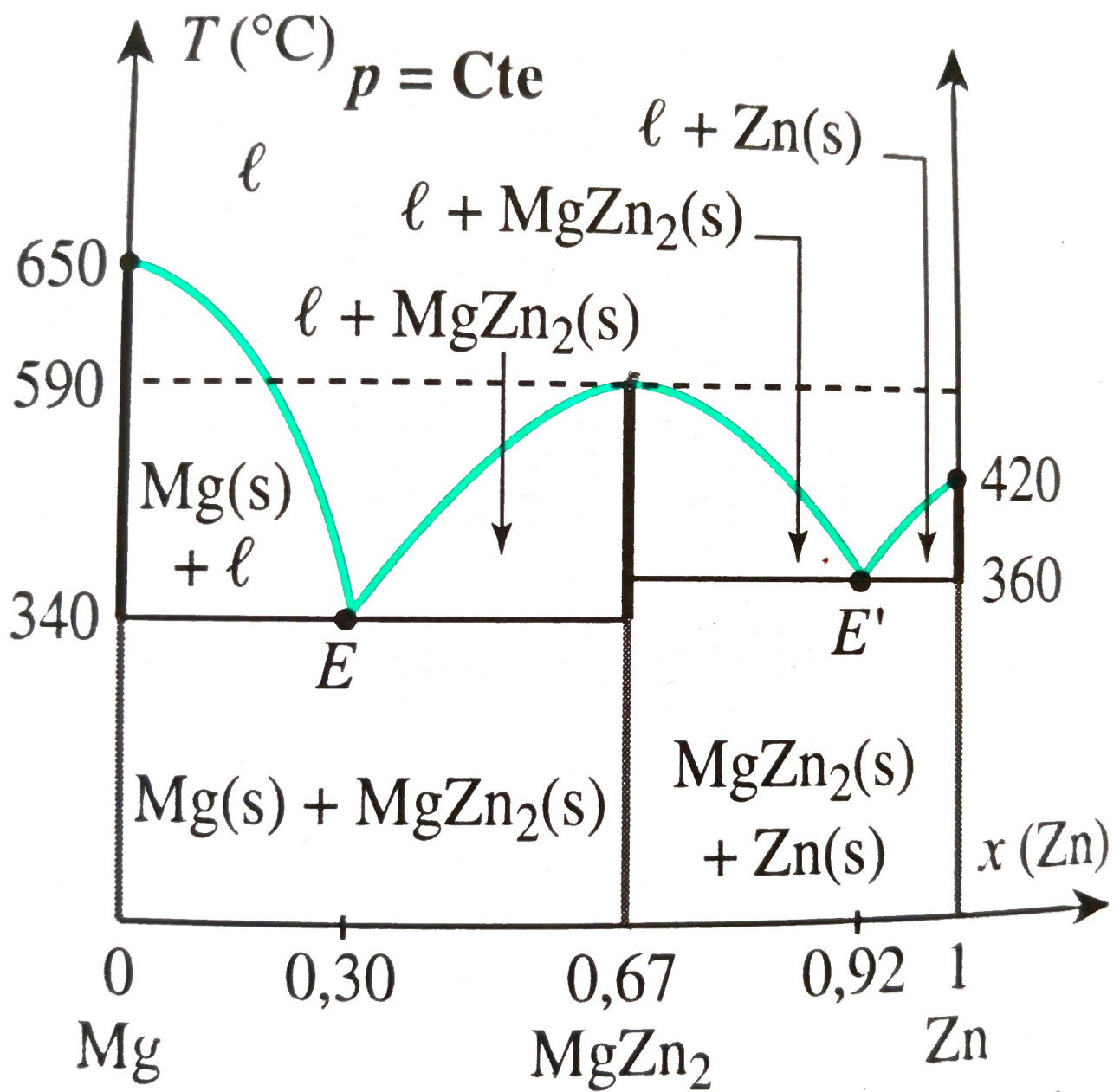
- en  $A_3$ , apparaissent les premiers cristaux de cadmium ; de  $A_3$  à  $C_3$ , il y a **formation de cadmium solide à température variable** ;
- de  $C_3$  à  $E_3$ , à **température constante**, il y a **formation simultanée de cristaux de cadmium et de bismuth** ; le liquide en équilibre a alors la composition du point  $E$  ;
- au-delà de  $E_3$ , il n'y a plus de liquide et les solides formés se refroidissent.

Lors du refroidissement du mélange liquide de fraction massique  $w(\text{Bi}) = 0,70$  (courbe ⑤), les phénomènes sont semblables aux précédents :

- en  $A_5$ , apparaissent les premiers cristaux de bismuth ; de  $A_5$  à  $C_5$ , il y a **formation de bismuth solide à température variable** ;
- de  $C_5$  à  $E_5$ , à **température constante**, se forment **simultanément des cristaux de cadmium et de bismuth** ; le liquide en équilibre a alors la composition du point  $E$  ;
- au-delà de  $E_5$ , il n'y a plus de liquide ; les solides formés se refroidissent.

Lors du refroidissement du mélange liquide de fraction massique particulière, ici  $w(\text{Bi}) = 0,45$ , (courbe ④) :

- en  $A_4$  (point confondu avec le point  $C_4$  correspondant), apparaissent simultanément les premiers cristaux de bismuth et de cadmium ; de  $C_4$  à  $E_4$ , à **température constante**, il y a **formation simultanée de cristaux de cadmium et de bismuth** ;
  - au-delà de  $E_4$ , il n'y a plus de liquide ; il y a refroidissement des solides formés.
- Les courbes d'analyse thermique peuvent être parcourues en sens contraire par chauffage des solides ainsi obtenus.



## 2.5. Applications

### 2.5.1. Purification par cristallisation. Cristallisation fractionnée

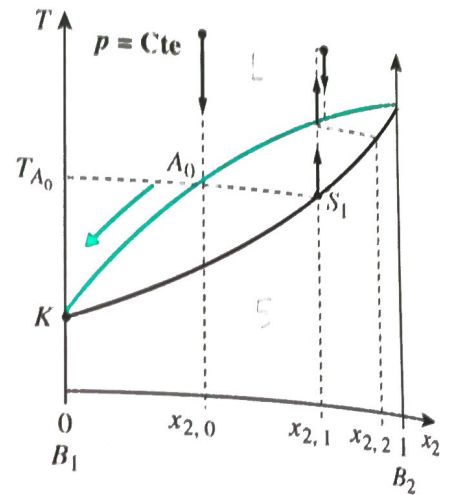
■ Considérons un mélange binaire dont le diagramme ne présente qu'un seul fuseau (*doc. 14*). Soit un mélange initial liquide de fraction molaire  $x_{2,0}$ . Par refroidissement, des cristaux apparaissent à la température  $T_{A_0}$ , dont la fraction molaire  $x_{2,1}$  est l'abscisse du point  $S_1$ .

Ces cristaux sont plus riches que le liquide initial en constituant  $B_2$ , dont la température de fusion est la plus élevée. Si ces cristaux sont séparés, puis fondus, le refroidissement de ce liquide donne des cristaux de fraction molaire  $x_{2,2}$ . En répétant plusieurs fois cette opération, il sera possible de récupérer des cristaux de  $B_2$  pur.

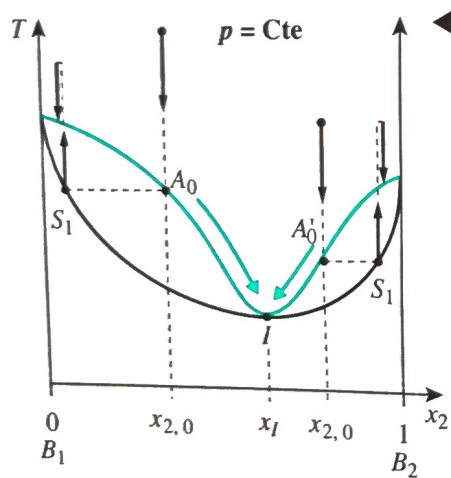
■ Par extraction régulière des cristaux formés et abaissement progressif de la température, le liquide s'enrichit en le constituant de température de fusion la plus basse (le plus « facilement fusible »), ici  $B_1$ . Le point représentatif du liquide se déplace sur le liquidus de  $A_0$  jusqu'au point  $K$ , représentatif de  $B_1$  pur.

■ Les constituants d'un mélange binaire, dont le diagramme est constitué d'un fuseau unique, peuvent ainsi être séparés. Il convient cependant de traiter les fractions intermédiaires pour récupérer le maximum de  $B_1$  et  $B_2$ .

■ Lorsque le diagramme présente un extremum, la séparation ne peut être complète, comme le suggère le diagramme du *document 15*.



**Doc. 14.** Séparation des constituants d'un mélange binaire dont le diagramme est constitué d'un fuseau unique. La flèche indique l'évolution de la composition du liquide lorsque les cristaux sont évacués au fur et à mesure de leur formation.



**Doc. 15.** Séparation des constituants d'un mélange binaire dont le diagramme est constitué de deux fuseaux avec un extremum. Les opérations sont les mêmes que celles décrites pour un diagramme en un fuseau (*doc. 14*).

Pour un mélange de fraction molaire inférieure à celle du point indifférent,  $I$ , l'élimination progressive des premiers cristaux conduit à un liquide de composition maximale en  $B_2$  égale à celle du point  $I$ .

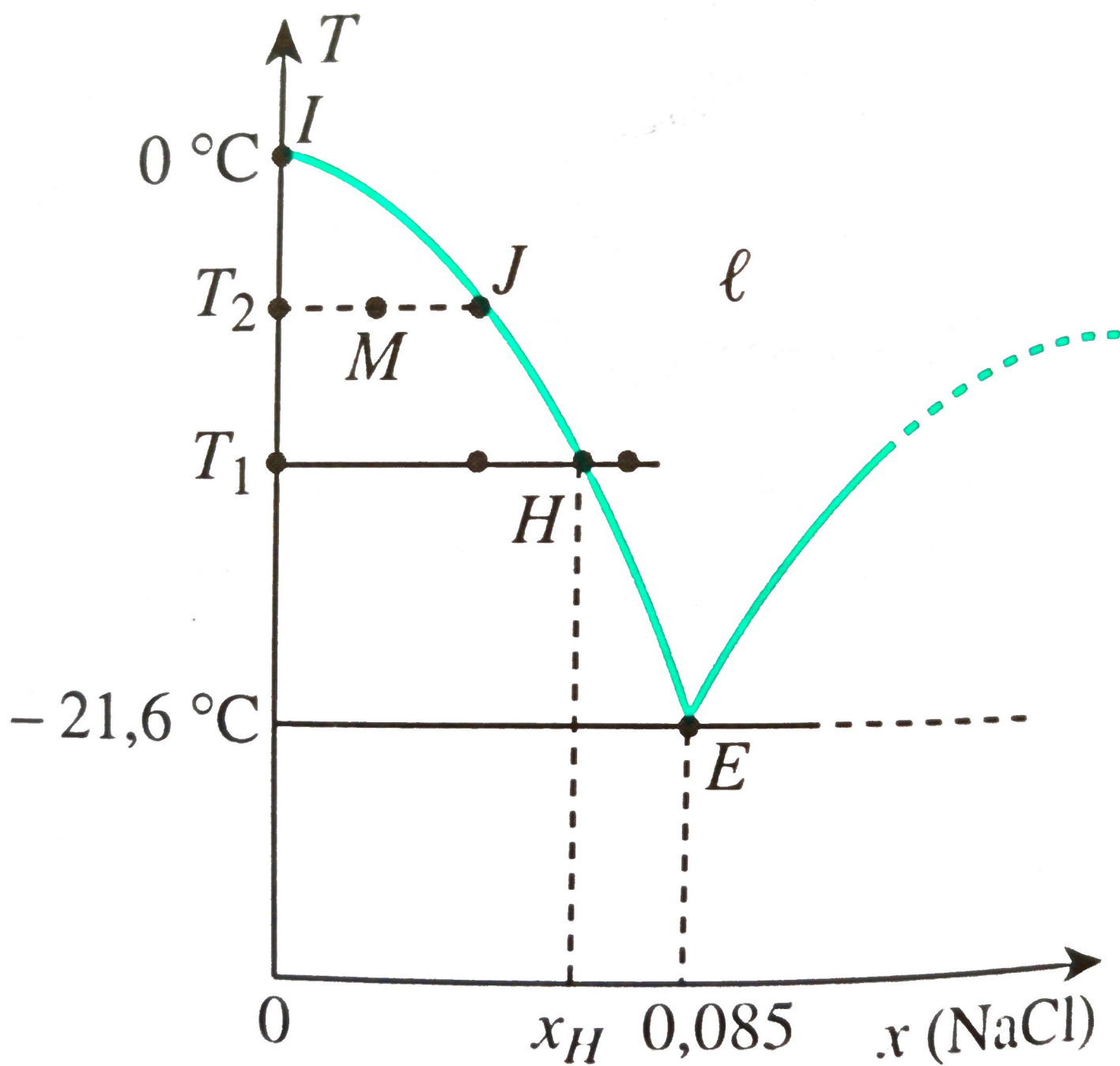
Pour un mélange de fraction molaire supérieure à celle du point indifférent  $I$ , l'enrichissement du liquide en  $B_1$  ne peut dépasser la composition du point  $I$ .

### 2.5.2. Purification par la méthode de la fusion de zone

■ Soit un constituant  $B_1$  et une impureté  $B_2$  en faible concentration, dont le début du diagramme a l'allure d'un fuseau descendant (*doc. 16a*).

À une température  $T$  inférieure à la température de fusion de  $B_1$  pur, le liquide est plus riche en l'impureté  $B_2$  que le solide avec lequel il est en équilibre.

■ Le barreau solide à purifier est chauffé jusqu'à fusion sur une très petite longueur (zone fondue) grâce à une bobine plate alimentée en courant alternatif de haute fréquence (*doc. 16b*).



**Doc. 26.** *Partie du diagramme binaire eau-chlorure de sodium.*

Tableau 4.1. Constantes ébulliométriques et cryométriques.

solvant	$K_{eb}$ (K · kg · mol <sup>-1</sup> )	$K_f$ (K · kg · mol <sup>-1</sup> )
eau	0,51	1,86
benzene	2,53	5,09
acide éthanoïque	3,07	3,62
tétrachlorure de carbone	4,95	29,8

■ Lors du réchauffement, aux points  $A_1, A_2, A_i, A_j, A_k, \dots$  disparaît la dernière goutte de liquide, aux points  $A_1, A_2, A_i, A_j, A_k, \dots$  disparaît la dernière goutte de liquide.

Par refroidissement des gaz correspondants, les courbes peuvent être parcourues en sens contraire.

■ Ces courbes rappellent que, à pression constante, un corps pur change d'état physique à température constante, et montrent que, à pression constante, un mélange binaire liquide passe de l'état liquide à l'état gazeux monophasé (ou de l'état gazeux à l'état liquide) à température non fixe : cette température évolue entre les températures  $T_{C_i}$  et  $T_{A_i}$  qui dépendent de la composition du mélange.

### 2.2.1.2. Interprétation de la courbe d'analyse thermique

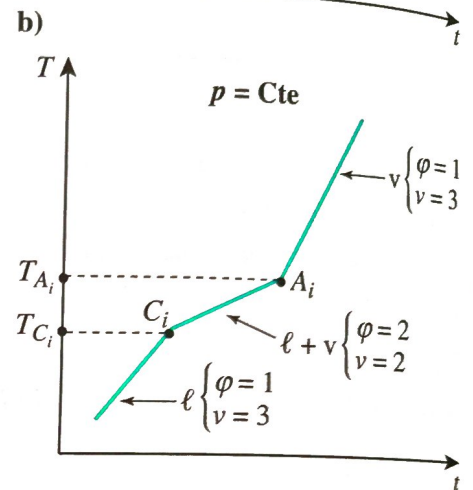
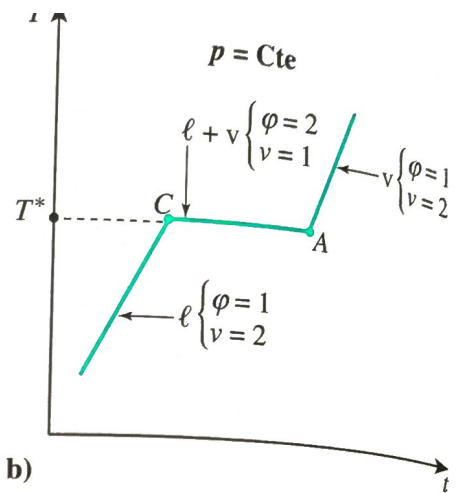
L'interprétation des courbes d'analyse thermique est similaire à celle des courbes d'analyse de pression effectuée au paragraphe 2.1.1.2. (la température remplaçant la pression) ; le document 10 rassemble les résultats obtenus.

### 2.2.2. Diagramme binaire isobare

#### 2.2.2.1. Obtention

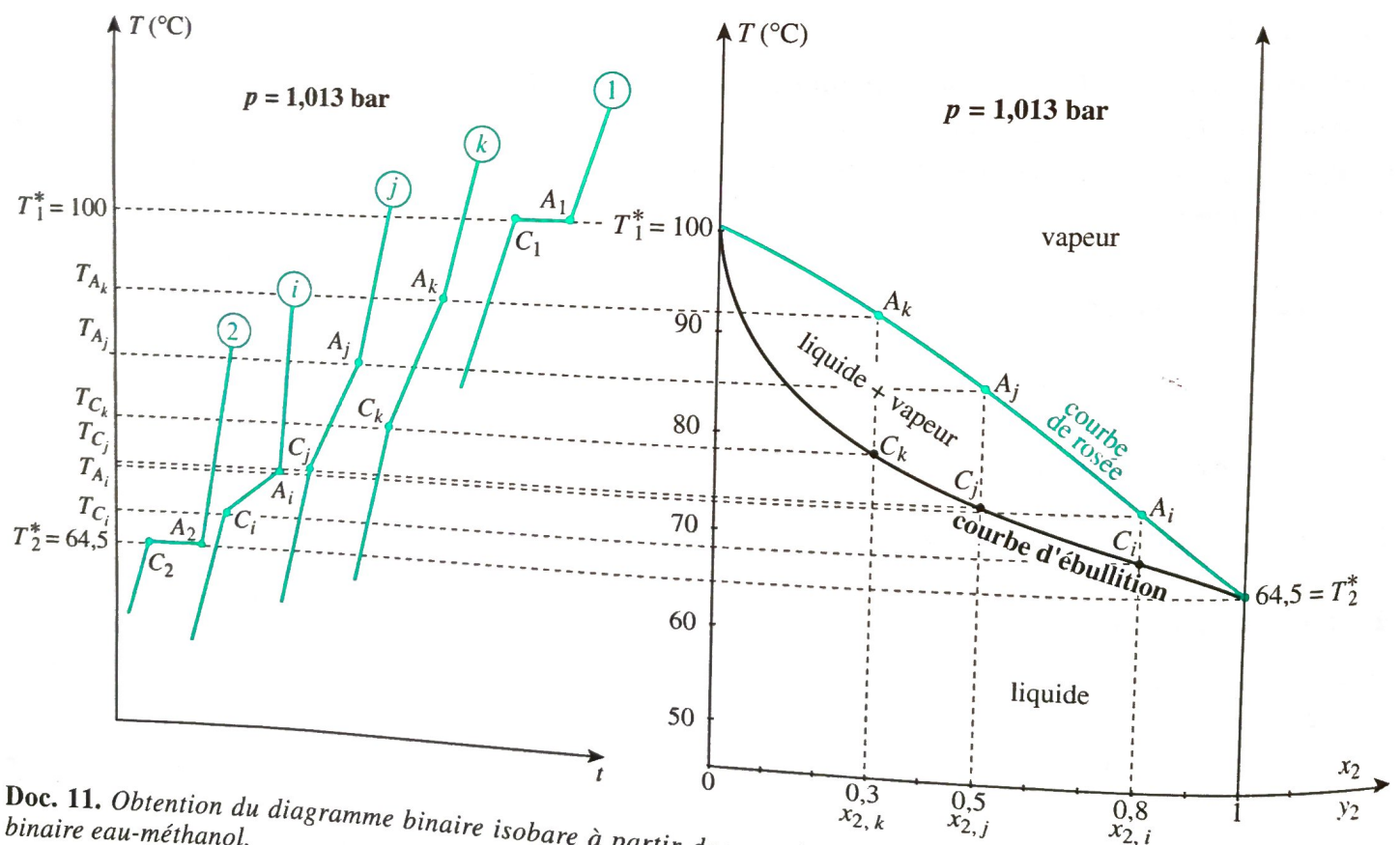
Le diagramme binaire liquide-vapeur est le diagramme donnant la température en fonction de la fraction molaire globale construit à partir de l'ensemble des points  $A_i$  et  $C_i$ , comme le montre le document 11.

Dans le cas du mélange binaire eau-méthanol, il est constitué d'un fuseau simple.



Doc. 10. Interprétation des courbes d'analyse thermique :

a) corps pur ; b) mélange binaire.



Doc. 11. Obtention du diagramme binaire isobare à partir des courbes d'analyse thermique : exemple du mélange binaire eau-méthanol.

$A_2$  jusqu'à atteindre la composition de l'azéotrope. A partir de cet instant, par définition du mélange azéotropique, la vapeur qui s'élève dans la colonne garde rigoureusement la composition  $z_2$ . L'ébullition peut donc se poursuivre, mais *sans modification ultérieure de la composition*.

En conclusion, on ne peut, au mieux, que récupérer une partie du constituant  $A_1$  avec le distillat, et isoler le mélange azéotropique dans le ballon.

Si le diagramme fait apparaître un azéotrope à minimum, le distillat recueilli est le mélange azéotropique, et il reste dans le ballon l'un des constituants à

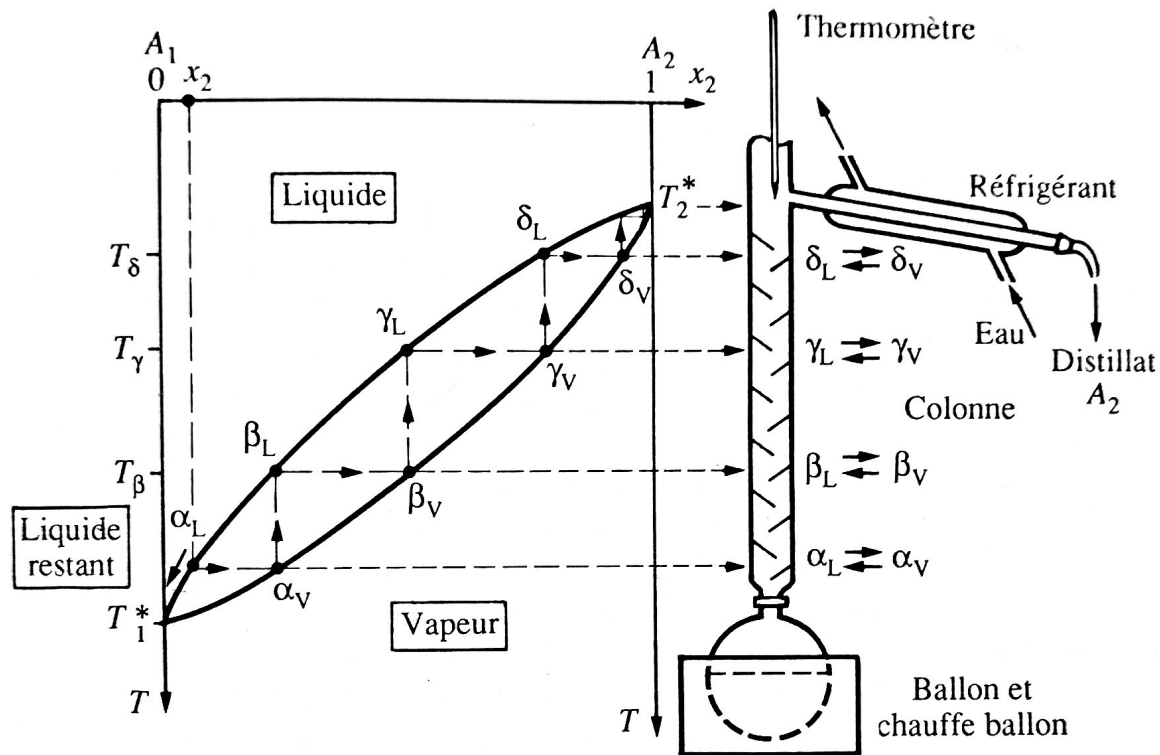


Fig. 4.8. Principe de la distillation fractionnée.

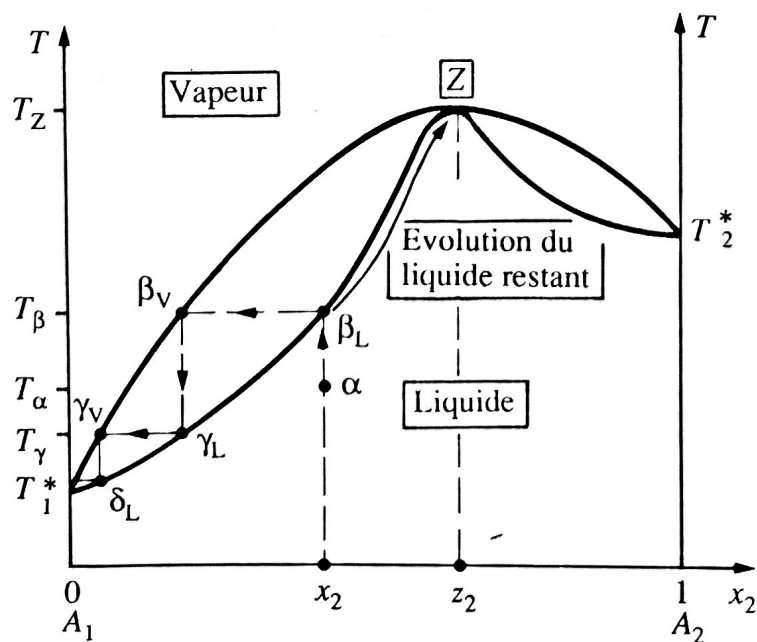


Fig. 4.9. Distillation d'un mélange avec azéotrope à maximum.

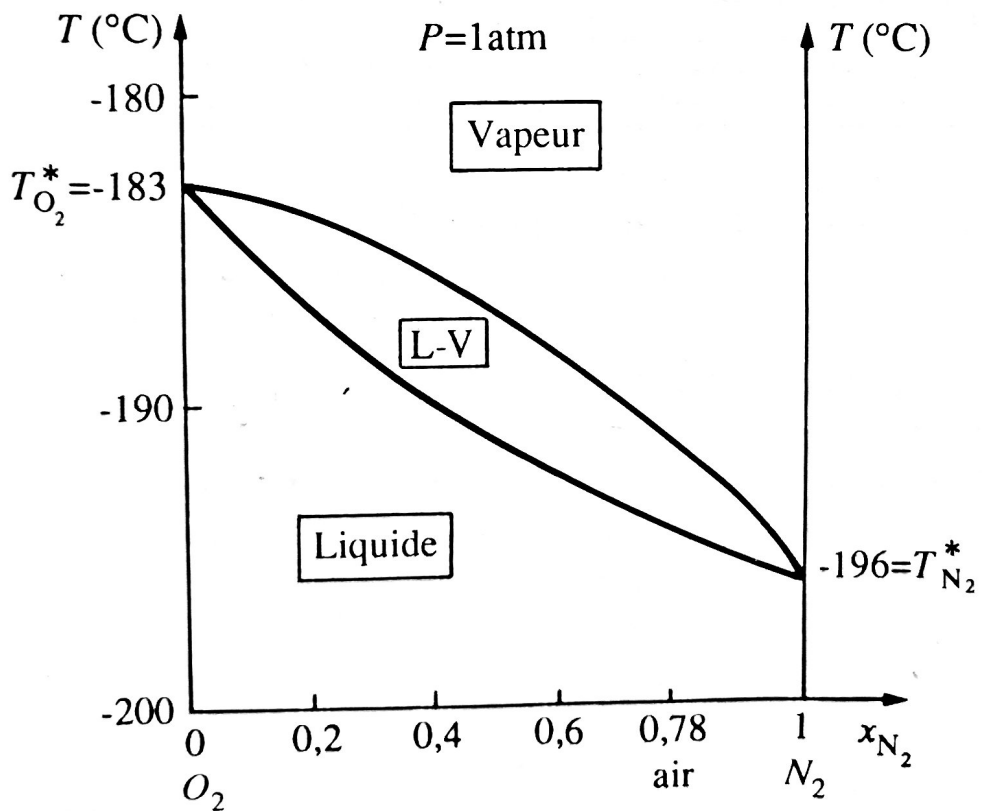
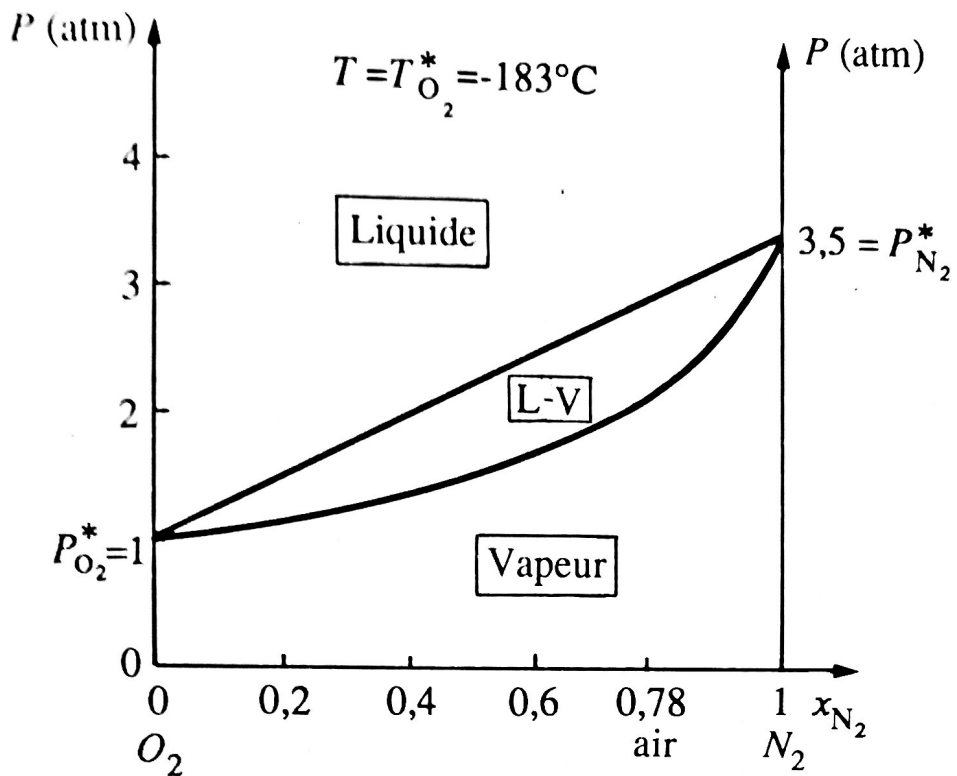
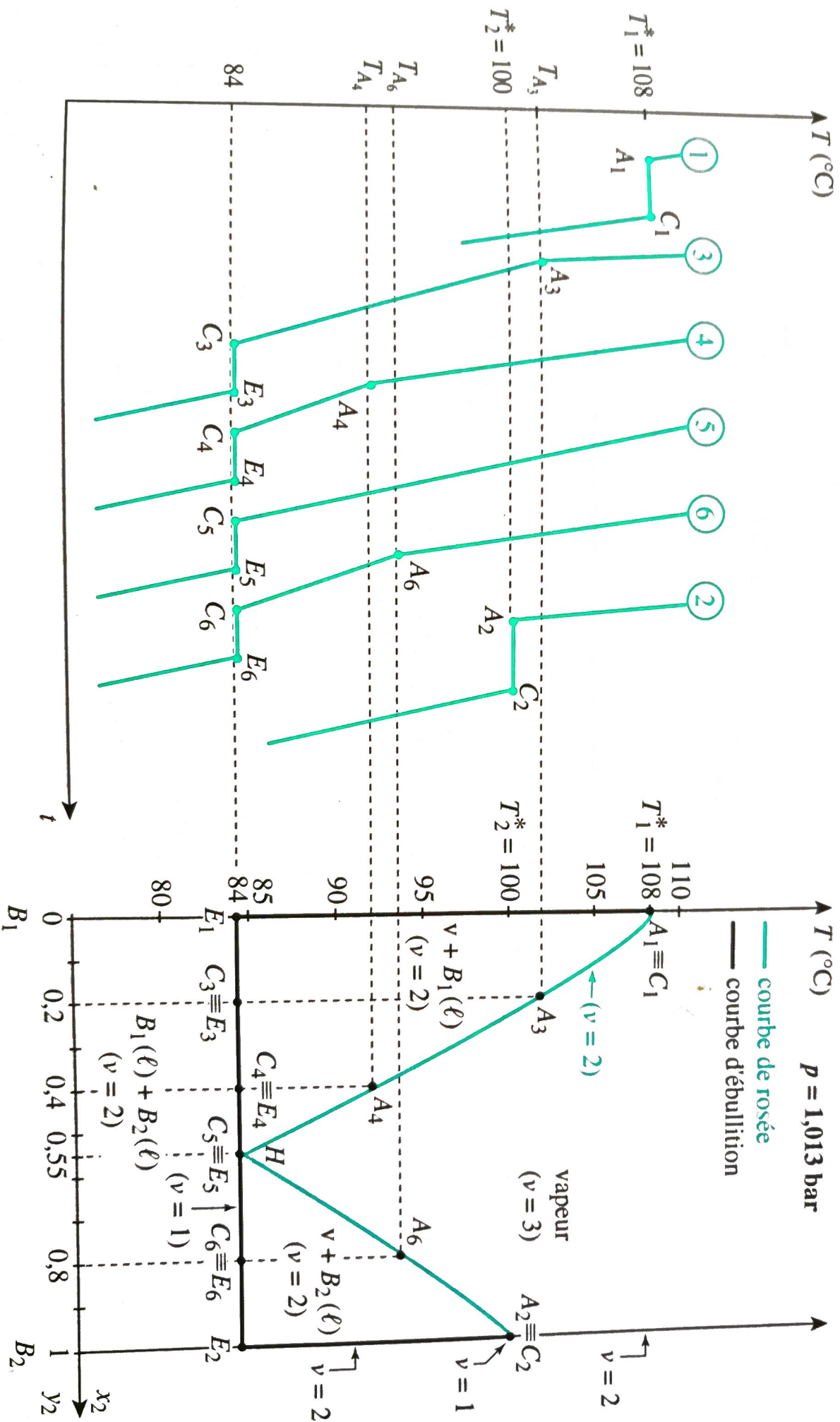


Fig. 4.10 a et 4.10 b. Diagrammes isotherme et isobare d'équilibres liquide-vapeur des mélanges  $O_2-N_2$ .



Doc. 30. Diagramme binaire isobare liquide-vapeur obtenu à partir des courbes d'analyse thermique : exemple du mélange binaire toluène ( $B_1$ )-eau ( $B_2$ ).