

CHAPITRE N° 13

DIAGRAMMES BINAIRES

TABLE DES MATIÈRES

1	Diagramme de phases du corps pur	1
2	Construction expérimentale des diagrammes binaires	2
3	Outils d'exploitation des diagrammes binaires	3
3.1	Théorème de l'horizontale	3
3.2	Théorème des moments (inverses)	4
4	Allure(s) générale(s) des diagrammes binaires liquide-liquide	6
5	Allure(s) générale(s) des diagrammes binaires liquide-vapeur	8
5.1	Changement d'état d'un mélange binaire	8
5.2	Binaires liquide-vapeur pour deux constituants totalement miscibles	8
5.3	Binaires liquide-vapeur pour deux constituants totalement immiscibles	9
5.4	Binaires liquide-vapeur pour deux constituants partiellement miscibles	11
6	Application : distillation(s)	13
6.1	Distillation simple	13
6.2	Distillation fractionnée	16
À l'issue de ce cours		17

1. DIAGRAMME DE PHASES DU CORPS PUR

On peut utiliser la notion de variance pour comprendre un peu mieux le **diagramme de phases** du corps pur, c'est-à-dire l'identification de la phase la plus stable pour un corps pur A donné en fonction de la température T et de la pression P. Pour le corps pur A, un calcul de la variance v donne :

$$v = X - Y = (2 + \phi) - (\underbrace{\phi}_{x_A^{\phi p} = 1} + \underbrace{(\phi - 1)}_{\mu_A^{\phi p} = \mu_A^{\phi q}}) = 3 - \phi$$

avec ϕ le nombre de phases mises en jeu. On retrouve donc les résultats expérimentaux suivants :

- pour un corps pur sous une seule phase, il est possible de faire varier $v = 2$ paramètres intensifs sans rompre l'équilibre. Un corps pur peut donc exister sous une unique phase pour un ensemble de couples (T, P), ce qu'on retrouve au travers de l'existence de domaines de stabilité sur un diagramme de phases ;

- pour un corps pur sous deux phases, il est possible de faire varier $v = 1$ paramètre intensif sans rompre l'équilibre. À partir d'une situation d'équilibre diphasique du corps pur, la température T sera imposée par un choix de la pression P (et *vice versa*), ce qu'on retrouve au travers de l'existence de frontières entre deux domaines de stabilité, ce qui traduit un équilibre diphasique;
- pour un corps pur sous trois phases, il est impossible de modifier un paramètre intensif sans rompre l'équilibre puisque $v = 0$. Il existe donc un unique point du diagramme de phases, appelé « point triple », de température T_{triple} et de pression P_{triple} fixées, pour lequel un équilibre triphasique peut être observé.

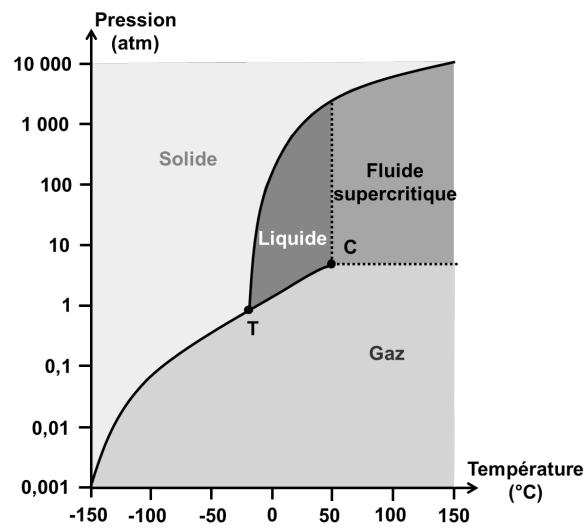


Fig. 1 – diagramme de phases du dioxyde de carbone CO₂

2. CONSTRUCTION EXPÉRIMENTALE DES DIAGRAMMES BINAIRES

On s'intéresse ici à l'étude des **diagrammes binaires**, c'est-à-dire à l'état physique d'un mélange de deux constituants A et B sous différentes phases. Afin de décrire le système, trois paramètres intensifs sont *a priori* pertinents :

- la température T du système;
- la pression P du système;
- la composition du mélange, celle-ci pouvant être indiquée en choisissant comme variable la fraction molaire (x_A ou x_B) ou la fraction massique (w_A ou w_B) de l'un des deux constituants.

Nota : le choix de la fraction molaire x_A (resp. x_B) conditionne la fraction molaire x_B (resp. x_A) puisque $x_A + x_B = 1$ (le mélange ne comportant que deux espèces). Le raisonnement est identique si l'on considère les fractions massiques w_A et w_B .

⚠ ATTENTION ⚠

Ne pas confondre la composition globale du mélange, indiquée – par exemple – par la fraction molaire x_A en espèce A, et la fraction molaire $x_A^{\varphi_p}$ en espèce A dans la phase φ_p .

Afin de pouvoir représenter facilement ce type de diagramme, on fixe :

- soit la température T du système : on obtient alors un **diagramme binaire isotherme** du mélange A / B;
- soit la pression P du système : on obtient alors un **diagramme binaire isobare** du mélange A / B.

Dans le cadre de ce cours, on ne s'intéressera qu'aux diagrammes binaires isobares (puisque on travaille usuellement à $P \approx P^\circ$ au laboratoire).

Voici ci-dessous, à titre d'exemple, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange acétonitrile (éthanenitrile) CH_3CN / chloroforme (trichlorométhane) CHCl_3 , obtenu expérimentalement. Sur ce diagramme :

- G désigne un domaine où tous les constituants se trouvent en phase gaz ;
- L désigne un domaine où tous les constituants se trouvent en phase liquide ;
- $L \rightleftharpoons G$ désigne un domaine où deux phases (liquide et gaz) contenant, chacune, les deux constituants en équilibre.

Afin d'obtenir expérimentalement ce type de diagramme, on réalise un ensemble de **courbes d'analyse thermique** :

- on prépare un mélange de composition connue (fraction molaire x fixée) ;
- le mélange est chauffé jusqu'à ce qu'on obtienne une unique phase gaz ;
- on laisse le système refroidir tout en mesurant l'évolution temporelle $T = f(t)$ de la température. Les ruptures de pente, en lien avec une modification de la capacité calorifique standard à pression constante C_p du système, traduisent l'apparition / la disparition de l'une des phases en présence.

Les courbes d'analyse thermique obtenues pour les trois compositions indiquées sur le diagramme ($x_{\text{CHCl}_3} = 0$; $x_{\text{CHCl}_3} = 0,5$; $x_{\text{CHCl}_3} = 1$) sont représentées ci-dessous :

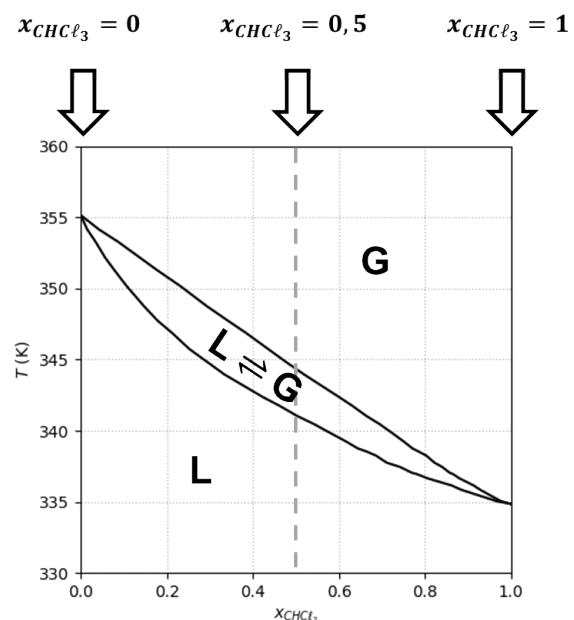


Fig. 2 – diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange acétonitrile / chloroforme

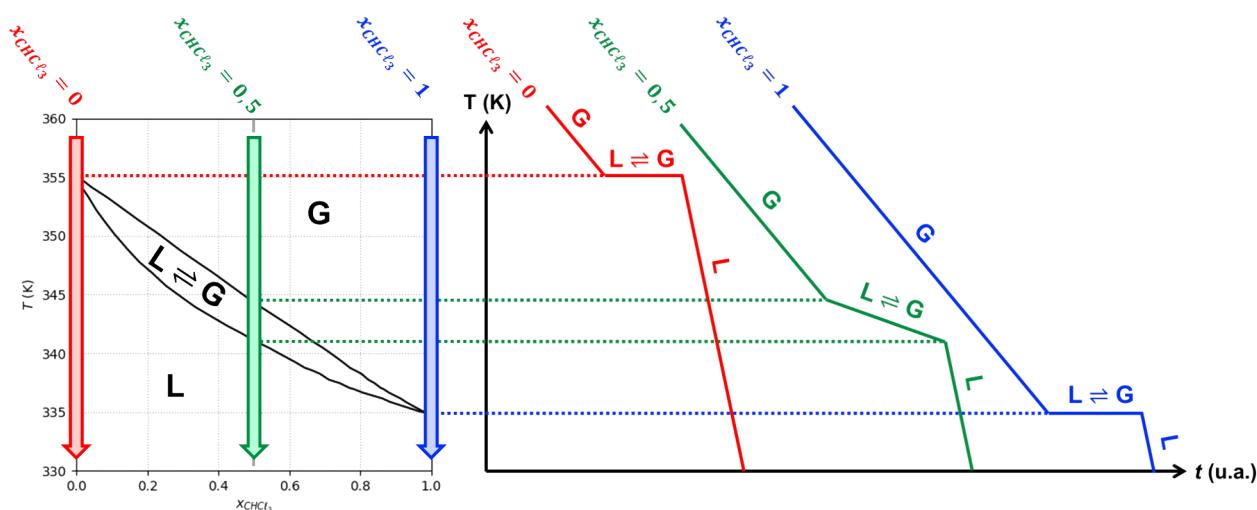


Fig. 3 – courbes d'analyse thermique obtenues pour différentes compositions du mélange acétonitrile / chloroforme

⇒ Pour s'entraîner : exercice 13.01

3. OUTILS D'EXPLOITATION DES DIAGRAMMES BINAIRES

3.1. Théorème de l'horizontale

Comme on peut le constater dans le diagramme binaire proposé en exemple, un diagramme binaire peut faire apparaître des **domaines biphasiques** au sein desquels les constituants A et B étudiés peuvent se trouver dans l'une et/ou l'autre des deux phases φ_p et φ_q en équilibre.

Dans un domaine biphasique, un calcul de la variance v du système conduit à :

$$\begin{array}{ll} \text{Paramètres intensifs :} & T, P, x_A^{\varphi_p}, x_B^{\varphi_p}, x_A^{\varphi_q}, x_B^{\varphi_q} \\ \text{Relations :} & x_A^{\varphi_p} + x_B^{\varphi_p} = 1 \quad ; \quad x_A^{\varphi_q} + x_B^{\varphi_q} = 1 \quad ; \quad \mu_A^{\varphi_p} = \mu_A^{\varphi_q} \quad ; \quad \mu_B^{\varphi_p} = \mu_B^{\varphi_q} \end{array} \quad X = 6 \quad Y = 4$$

soit :

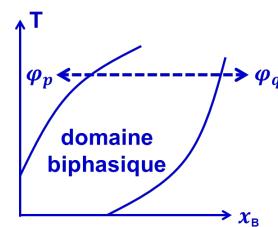
$$v = X - Y \stackrel{\text{A.N.}}{=} 6 - 4 = 2$$

Sachant qu'on fixe la pression P du système (on travaille dans le cadre de l'étude d'un diagramme binaire isobare), la variance réduite \bar{v} est égale à 1.

En fixant un autre paramètre intensif, on détermine donc totalement l'état du système au sein d'un domaine biphasique d'un diagramme binaire. Par exemple, en fixant la température T du système, la composition $\{x_A^{\varphi_p}; x_B^{\varphi_p}; x_A^{\varphi_q}; x_B^{\varphi_q}\}$ de chacune des phases en présence est également fixée. Graphiquement, ce résultat signifie que la composition des phases en présence peut être lue en traçant une ligne horizontale à la température T considérée – ce résultat est parfois désigné sous le nom de « **théorème de l'horizontale** » :

Théorème de l'horizontale

Dans un domaine biphasique d'un diagramme binaire, la composition des deux phases en présence peut être obtenue graphiquement en traçant une droite horizontale à la température T de travail. La composition de chacune des deux phases est obtenue par lecture de la fraction molaire (utilisée en abscisse) au niveau de l'intersection entre la droite horizontale tracée et la frontière délimitant le domaine biphasique.



⇒ Pour s'entraîner : exercice 13.02

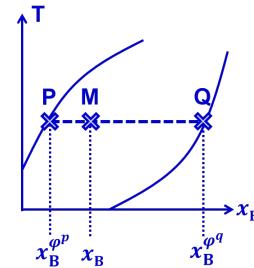
3.2. Théorème des moments (inverses)

Il est possible d'aller plus loin dans l'interprétation de la composition d'un mélange biphasique en utilisant le **théorème des moments inverses** (ou **théorème des moments chimiques**). Ce théorème donne accès aux quantités de matière présentes dans chacune des deux phases en équilibre :

Théorème des moments inverses

On considère un domaine biphasique traduisant l'équilibre entre les phases φ_p et φ_q d'un diagramme binaire A / B. Le rapport des quantités de matière présentes dans chacune des phases φ_p et φ_q peut être déterminée graphiquement selon la relation :

$$\frac{n^{\varphi_p}}{n^{\varphi_q}} = \frac{\overline{MQ}}{\overline{MP}} = \frac{x_B^{\varphi_q} - x_B}{x_B - x_B^{\varphi_p}}$$



Démonstration

Par conservation de la matière en B dans la totalité du système :

$$\begin{aligned} n_B &= n_B^{\varphi_p} + n_B^{\varphi_q} \\ &= x_B^{\varphi_p} \times n^{\varphi_p} + x_B^{\varphi_q} \times n^{\varphi_q} \end{aligned}$$

Par ailleurs, par définition de la fraction molaire x_B du mélange :

$$\begin{aligned} n_B &= x_B \times n \\ &= x_B \times (n^{\varphi_p} + n^{\varphi_q}) \end{aligned}$$

avec n la quantité de matière totale dans le mélange.

En combinant ces deux égalités :

$$x_B^{\varphi_p} \times n^{\varphi_p} + x_B^{\varphi_q} \times n^{\varphi_q} = x_B \times n^{\varphi_p} + x_B \times n^{\varphi_q}$$

d'où :

$$(x_B^{\varphi_p} - x_B) \times n^{\varphi_p} = (x_B - x_B^{\varphi_q}) \times n^{\varphi_q}$$

soit :

$$\frac{n^{\varphi_p}}{n^{\varphi_q}} = \frac{x_B - x_B^{\varphi_q}}{x_B^{\varphi_p} - x_B}$$

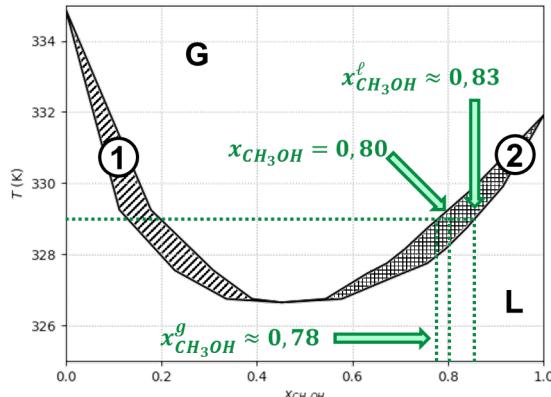
Nota : ce résultat peut, bien entendu, être adapté au cas d'un diagramme binaire pour lequel on considère la composition en masse w_B (et non en nombre x_B) du mélange :

$$\frac{m^{\varphi_p}}{m^{\varphi_q}} = \frac{\overline{MQ}}{\overline{MP}} = \frac{w_B - w_B^{\varphi_q}}{w_B^{\varphi_p} - w_B}$$

Application

Le tétrahydrofurane C_4H_8O (THF) et le méthanol CH_3OH sont deux composés organiques miscibles en toutes proportions.

On fournit ci-contre le diagramme binaire isobare du mélange THF / méthanol, enregistré sous une pression constante $P = 80$ kPa. Le domaine marqué **G** correspond à une phase gaz, tandis que le domaine marqué **L** correspond à une phase liquide.



► Déterminer la température d'ébullition $T_{eb}(THF)$ du THF.

Par lecture graphique en $x_{CH_3OH} = 0$, $T_{eb}(THF) = 335$ K (environ).

► Préciser l'état du système (nombre de phases, composition de chacune d'entre elles) dans les domaines **L** et **G**.

Comme les deux constituants sont miscibles en toutes proportions, les domaines **L** et **G** correspondent tous les deux à des mélanges monophasiques (respectivement en phase liquide et en phase gaz) contenant chacun les deux espèces (THF et méthanol).

► Préciser l'état du système (nombre de phases, composition de chacune d'entre elles) dans les domaines ① et ②.

Les domaines ① et ② constituent tous les deux des domaines biphasiques (bordés par les domaines monophasiques **L** et **G**). Par application du théorème de l'horizontale, on constate que chacun de ces deux domaines correspond à un mélange biphasique constitué d'une phase liquide (contenant les deux espèces) et d'une phase gaz (contenant les deux espèces).

On prépare un mélange liquide contenant $4,0 \cdot 10^{-1}$ mol de THF et $1,60$ mol de méthanol. Ce mélange est lentement porté (puis maintenu) à une température $T = 329$ K sous une pression $P = 80$ kPa.

- Déterminer l'état du système (nombre de phases, composition de chacune d'entre elles exprimée en quantités de matière) obtenu à l'issue de ce protocole.

La fraction molaire en méthanol $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ du mélange est donnée par :

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CH}_3\text{OH}) + n(\text{THF})} \stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{1,60}{0,40 + 1,60} = \boxed{0,80}$$

À la température $T = 329$ K, un mélange de cette composition se situe dans le domaine ②. Par application du théorème des moments inverses :

$$\frac{n^g}{n^\ell} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}^\ell - x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{CH}_3\text{OH}} - x_{\text{CH}_3\text{OH}}^g}$$

Sachant par ailleurs que :

$$n^g + n^\ell = n_{\text{tot}} = n(\text{CH}_3\text{OH}) + n(\text{THF})$$

on déduit que :

$$\begin{aligned} n^\ell &= \frac{n_{\text{tot}}}{1 + \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}^\ell - x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{CH}_3\text{OH}} - x_{\text{CH}_3\text{OH}}^g}} \stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{1,60 + 0,40}{1 + \frac{0,83 - 0,80}{0,80 - 0,78}} \text{ mol} = 0,80 \text{ mol} \\ \implies n^g &= n_{\text{tot}} - n^\ell \stackrel{\text{A.N.}}{=} (1,60 + 0,40) - 0,80 \text{ mol} = 1,20 \text{ mol} \end{aligned}$$

La composition exacte de chaque phase est donnée par :

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_3\text{OH}}^\ell &= x_{\text{CH}_3\text{OH}}^\ell \times n^\ell \stackrel{\text{A.N.}}{=} 0,83 \times 0,80 \text{ mol} = \boxed{0,66 \text{ mol}} \\ n_{\text{THF}}^\ell &= n^\ell - n_{\text{CH}_3\text{OH}}^\ell \stackrel{\text{A.N.}}{=} 0,80 - 0,66 \text{ mol} = \boxed{0,14 \text{ mol}} \\ n_{\text{CH}_3\text{OH}}^g &= x_{\text{CH}_3\text{OH}}^g \times n^g \stackrel{\text{A.N.}}{=} 0,78 \times 1,20 \text{ mol} = \boxed{0,94 \text{ mol}} \\ n_{\text{THF}}^g &= n^g - n_{\text{CH}_3\text{OH}}^g \stackrel{\text{A.N.}}{=} 1,20 - 0,94 \text{ mol} = \boxed{0,26 \text{ mol}} \end{aligned}$$

Nota : on retrouve bien :

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}}^g + n_{\text{THF}}^g + n_{\text{CH}_3\text{OH}}^\ell + n_{\text{THF}}^\ell \stackrel{\text{A.N.}}{=} 0,66 + 0,14 + 0,94 + 0,26 \text{ mol} = 2,00 \text{ mol} = n_{\text{tot}}$$

⇒ Pour s'entraîner : exercice 13.03

Ces différents outils (variance, théorème de l'horizontale, théorème des moments) peuvent être utilisés pour analyser n'importe quel diagramme binaire (peu importe la nature des phases en présence). Dans le cadre de ce cours, on se limitera à l'étude (plus simple) des binaires liquide-vapeur. Les concepts développés sont cependant transposables à n'importe quel(s) autre(s) état(s) de la matière.

4. ALLURE(S) GÉNÉRALE(S) DES DIAGRAMMES BINAIRES LIQUIDE-LIQUIDE

Afin de comprendre plus facilement le comportement des mélanges binaires liquide-vapeur, on s'intéresse dans un premier temps au comportement des mélanges binaires liquide-liquide (sans changement d'état). L'allure générale d'un diagramme binaire liquide-liquide dépend de la **miscibilité** entre les deux constituants A et B mis en jeu. Trois cas de figure peuvent être envisagés :

- soit les constituants A et B sont miscibles en toutes proportions : dans ce cas, le système est constitué d'une unique phase liquide **L** constituée des deux espèces A et B ;
- soit les constituants A et B sont immiscibles (non-miscibles) en toutes proportions : dans ce cas, le système est constitué de deux phases liquides **L_A** et **L_B** constituées, respectivement, uniquement de l'espèce A et uniquement de l'espèce B. À noter qu'on se trouve dans un domaine biphasique quelle que soit la fraction molaire en A du mélange et qu'on peut

donc appliquer les théorèmes de l'horizontale et des moments inverses à toute composition (différente de $x_A = 0$ ou de $x_A = 1$);

- soit les constituants A et B sont partiellement miscibles : dans ce cas, le diagramme binaire liquide-liquide fait apparaître différents domaines distincts. En effet :

- lorsque $x_A \ll x_B$: comme A est partiellement miscible avec B, on observe une *solution* (liquide) du soluté A dans le *solvant* B. Si on augmente la proportion de A dans le mélange (en travaillant à température et pression constantes), on finit par atteindre la **saturation** de la solution de A dans B ;
- lorsque $x_A \gg x_B$: les rôles sont inversés et on observe une *solution* (liquide) du soluté B dans le *solvant* A. Si on augmente la proportion de B dans le mélange (en travaillant à température et pression constantes), on finit par atteindre la saturation de la solution de B dans A ;
- lorsque x_A et x_B sont similaires : les solutions de A dans B et de B dans A sont toutes les deux saturées et coexistent. On parle alors de **lacune de miscibilité** pour désigner ce domaine biphasique.

La courbe définissant la frontière entre les domaines monophasique et biphasique(s) d'un diagramme binaire liquide-liquide est appelée **courbe de démixtion** ou **solvus**. Quatre cas de démixtion peuvent être rencontrés :

- (a) la miscibilité entre les espèces A et B augmente avec la température T (cas le plus fréquent). On observe alors un domaine biphasique aux basses températures, qui finit par disparaître si on chauffe le mélange. C'est par exemple le cas du mélange eau / phénol ;
- (b) la miscibilité entre les espèces A et B diminue avec la température T. On observe alors un domaine biphasique aux températures élevées, qui finit par disparaître si on refroidit le mélange. C'est par exemple le cas du mélange eau / triéthylamine ;
- (c) la miscibilité entre les espèces A et B diminue puis augmente avec la température T (cas très peu courant). On observe alors un domaine biphasique aux températures intermédiaires, qui disparaît si on refroidit ou si on chauffe le mélange. C'est par exemple le cas du mélange THF / eau.
- (d) la miscibilité entre les espèces A et B augmente puis diminue avec la température T (cas très peu courant). On observe alors un domaine biphasique aux basses températures et aux températures élevées, celui-ci pouvant disparaître pour des températures intermédiaires. C'est par exemple le cas du mélange benzène / soufre ;

L'allure générale des diagrammes binaires liquide-liquide obtenus pour chacune de ces différentes situations est représentée ci-dessous :

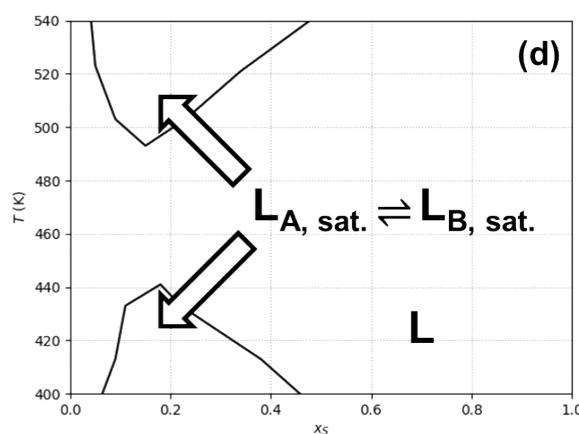
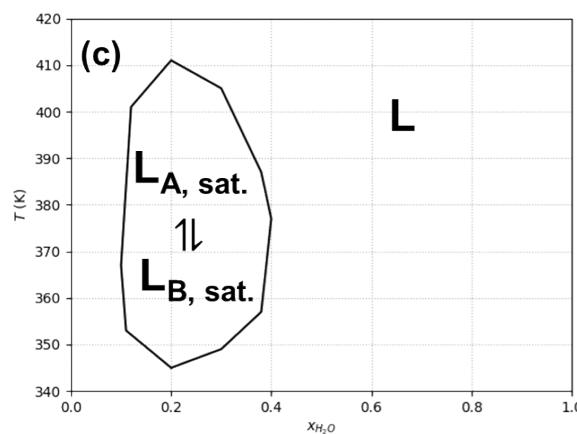
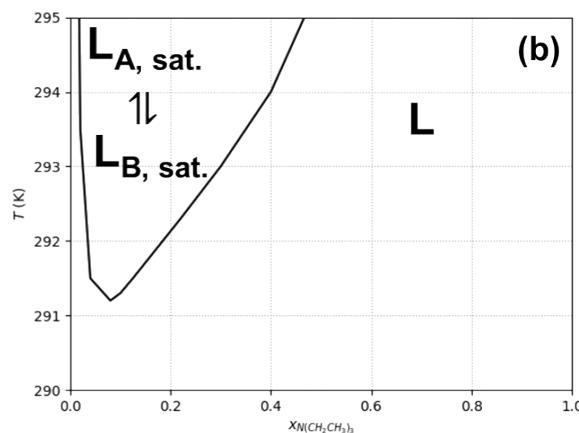
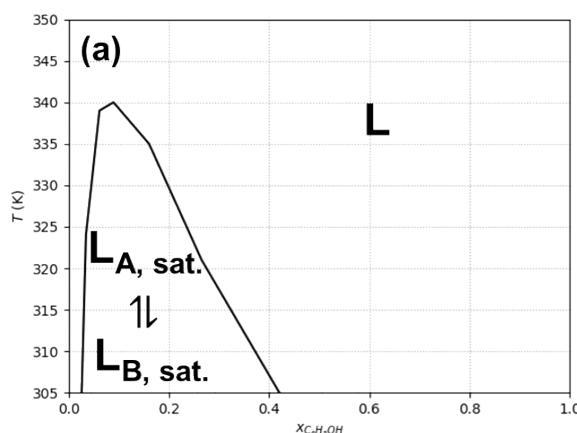


Fig. 4 – exemples de diagrammes binaires isobares liquide-liquide avec démixtion de phases. Le domaine **L** désigne une unique phase liquide (homogène) contenant les deux espèces, tandis que le(s) domaine(s) $\text{L}_{\text{A}, \text{sat.}} \rightleftharpoons \text{L}_{\text{B}, \text{sat.}}$ désigne(nt) deux phases liquides à saturation. Le *solvus* est représenté en trait plein.

- (a) binaire eau / phénol ; (b) binaire eau / triéthylamine ; (c) binaire THF / eau ; (d) binaire benzène / soufre.

5. ALLURE(S) GÉNÉRALE(S) DES DIAGRAMMES BINAIRES LIQUIDE-VAPEUR

5.1. Changement d'état d'un mélange binaire

On s'intéresse désormais aux diagrammes binaires (isobares) faisant intervenir un changement d'état liquide \leftrightarrow gaz. Le comportement d'un mélange de plusieurs constituants lors d'un changement d'état se distingue de celui du corps pur : tandis que le changement d'état du corps pur se fait à une température T bien définie (pour une pression P fixée), celui d'un mélange peut s'étaler sur une gamme de température (pour une composition chimique donnée), ce qu'on peut retrouver par le calcul de variance effectué précédemment.

Dans le diagramme binaire liquide-vapeur d'un mélange A / B, on distingue ainsi :

- ▶ la **courbe d'ébullition** $T_{\text{ébullition}} = f(x)$ correspondant à la température (minimale) de début d'ébullition lors du chauffage d'un mélange de composition x donnée ;
- ▶ la **courbe de rosée** $T_{\text{rosée}} = f(x)$ correspondant à la température (maximale) de début de liquéfaction lors du refroidissement d'un mélange de composition x donnée.

Expérimentalement, on constate que l'allure des courbes d'ébullition et de rosée dépend fortement de la miscibilité des espèces A et B.

Nota : les espèces considérées sont toujours totalement miscibles en phase gaz. On parle bien, ici, de miscibilité en phase condensée (liquide).

5.2. Binaires liquide-vapeur pour deux constituants totalement miscibles

On considère un mélange binaire constitué de deux espèces A et B totalement miscibles à l'état liquide. L'allure du diagramme binaire liquide-vapeur A / B obtenu dépend des différences entre les interactions $A \leftrightarrow A$, $B \leftrightarrow B$ et $A \leftrightarrow B$:

- ▶ si les interactions $A \leftrightarrow A$, $B \leftrightarrow B$ et $A \leftrightarrow B$ sont très similaires (c'est-à-dire qu'on tend vers un mélange idéal), on observe un **diagramme en fuseau (simple)**. C'est, par exemple, le cas du binaire liquide-vapeur éthanol / méthanol représenté ci-dessous.

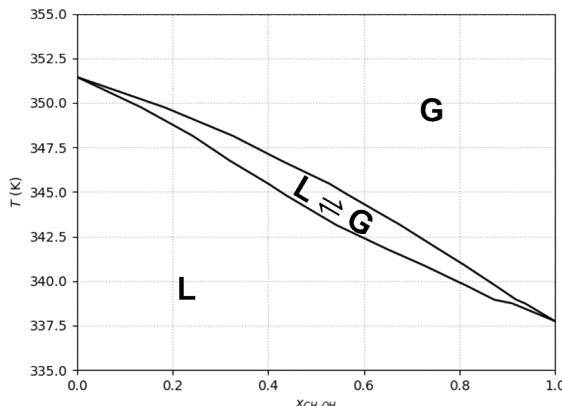


Fig. 5 – diagramme binaire liquide-vapeur éthanol / méthanol

- ▶ si les interactions $A \leftrightarrow A$, $B \leftrightarrow B$ et $A \leftrightarrow B$ sont suffisamment différentes (c'est-à-dire qu'on s'éloigne du mélange idéal), on observe un **diagramme à fuseau double**. C'est, par exemple, le cas du binaire liquide-vapeur propanone / hexane représenté ci-contre.

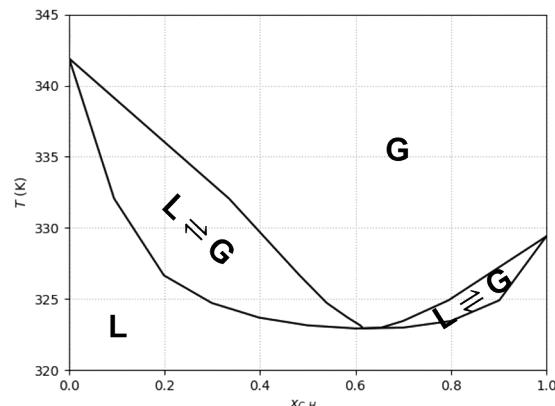


Fig. 6 – diagramme binaire liquide-vapeur propanone / hexane

Un diagramme à fuseau double fait apparaître un **point azéotrope** :

Mélange azéotrope

Un mélange azéotrope est un mélange liquide pour lequel le changement d'état liquide \leftrightarrow gaz se fait à température $T_{\text{changement d'état}}$ constante (pour une composition $x_{\text{azéotrope}}$ fixée et à pression P fixée). Le comportement d'un mélange azéotrope lors d'un changement d'état liquide \leftrightarrow gaz est donc celui du corps pur. Le point azéotrope correspond au point de coordonnées ($x_{\text{azéotrope}}, T_{\text{changement d'état}}$).

Dans le cas d'un binaire liquide-vapeur à miscibilité totale, on parle de **point homoazéotrope**. Dans le cas d'un azéotropisme positif, le point azéotrope correspond à un minimum de température pour les courbes d'ébullition et de rosée ; dans le cas d'un azéotropisme négatif, le point azéotrope correspond à un maximum de température pour les courbes d'ébullition et de rosée.

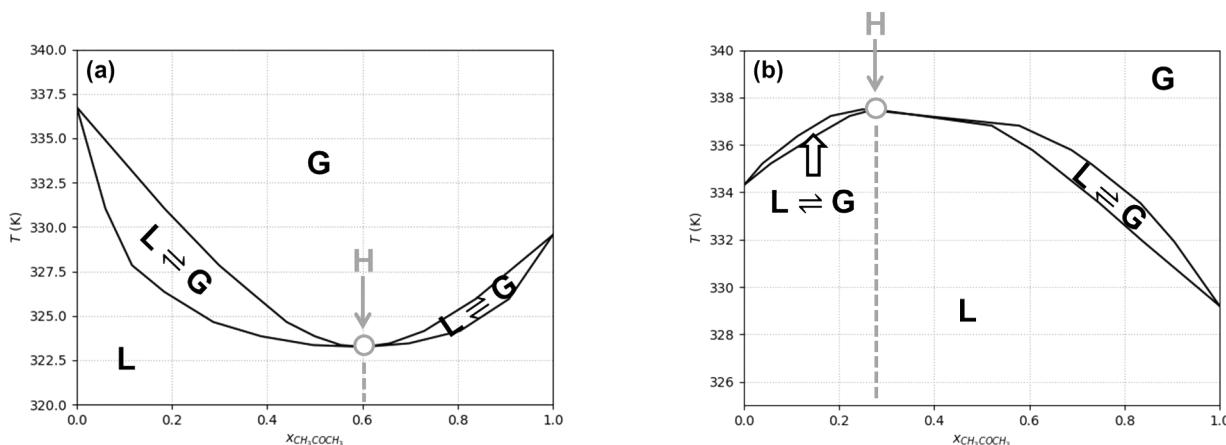
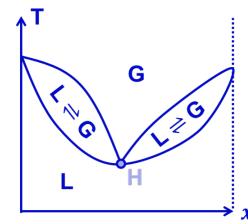


Fig. 7 – exemples de binaires liquide-vapeur présentant un point homoazéotrope (noté **H**).
 (a) binaire hex-1-ène / propanone (azéotropisme positif);
 (b) binaire trichlorométhane / propanone (azéotropisme négatif).

diagramme binaire liquide-vapeur pour deux constituants totalement miscibles

Le diagramme binaire liquide-vapeur associé à un mélange de deux constituants totalement miscibles présente une structure de fuseau simple (ou double) au sein duquel (desquels) le mélange est biphasique. Un diagramme à fuseau double est caractérisé par l'existence d'un point homoazéotrope au niveau duquel les courbes d'ébullition et de rosée coïncident.



⇒ Pour s'entraîner : exercice 13.04

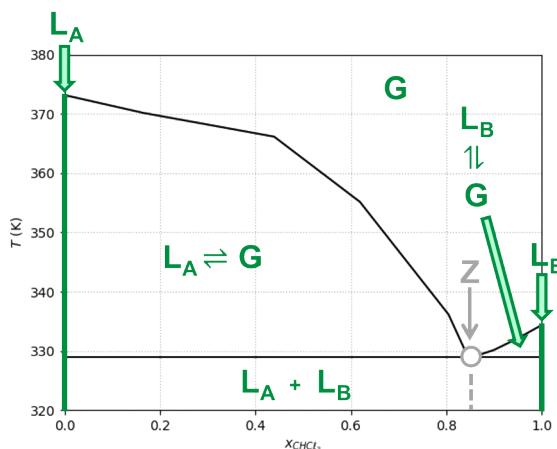
Nota : un diagramme binaire liquide-vapeur associé à un mélange totalement miscible peut – exceptionnellement – présenter plusieurs points homoazéotropes (on parle alors de « polyazéotropie »). C'est notamment le cas du binaire benzène / hexafluorobenzène (qui présente deux points azéotropes).

5.3. Binaires liquide-vapeur pour deux constituants totalement immiscibles

On considère un mélange binaire constitué de deux espèces A et B totalement immiscibles à l'état liquide. Ce type de diagramme est obtenu lorsque les interactions $A \leftrightarrow A$, $B \leftrightarrow B$ et $A \leftrightarrow B$ sont drastiquement différentes, conduisant ainsi à une ségrégation des deux espèces en phase condensée.

Application

On considère un mélange binaire constitué d'eau H_2O et de trichlorométhane CHCl_3 (chloroforme) dont on fournit le diagramme isobare (ci-contre). En première approximation, l'eau et le trichlorométhane sont totalement immiscibles en phase liquide, quelle que soit la température.



- Proposer une explication à l'observation expérimentale d'immiscibilité totale entre l'eau H_2O et le trichlorométhane CHCl_3 .

Les interactions $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ (liaisons hydrogène) sont très différentes des interactions $\text{CHCl}_3 \cdots \text{CHCl}_3$ (interactions de VAN DER WAALS), ce qui peut expliquer leur immiscibilité totale.

- Pour chacun des domaines numérotés de ① à ④, indiquer le nombre de phases en présence ainsi que la nature de chacune de ces phases (état physique et composition chimique).

- ① une phase gaz **G** contenant les deux espèces;
- ② une phase gaz **G** contenant les deux espèces en équilibre avec une phase liquide **L_A** pure (ne contenant que H_2O);
- ③ une phase gaz **G** contenant les deux espèces en équilibre avec une phase liquide **L_B** pure (ne contenant que CHCl_3);
- ④ une phase liquide **L_A** pure (ne contenant que H_2O) coexistante avec une phase liquide **L_B** pure (ne contenant que CHCl_3).

- Quelle est la composition du système au point noté Z? Déterminer la variance v , puis la variance réduite \bar{v} , du système en ce point.

Le point Z se situe à la frontière entre les domaines ① à ④. Il correspond donc à la coexistence de trois phases (**G**, **L_A** et **L_B**). En ce point, un calcul de la variance v du système conduit à :

Paramètres intensifs : $T, P, x_A^{\text{L}_A}, x_B^{\text{L}_A}, x_A^{\text{L}_B}, x_B^{\text{L}_B}, x_A^{\text{G}}, x_B^{\text{G}}$

Relations : $x_A^{\text{L}_A} = 1 ; x_B^{\text{L}_A} = 0 ; x_B^{\text{L}_B} = 1 ; x_A^{\text{L}_B} = 0 ; x_A^{\text{G}} + x_B^{\text{G}} = 1$

$$\mu_A^{\text{L}_A} = \mu_A^{\text{G}} ; \mu_B^{\text{L}_B} = \mu_B^{\text{G}}$$

$$X = 8$$

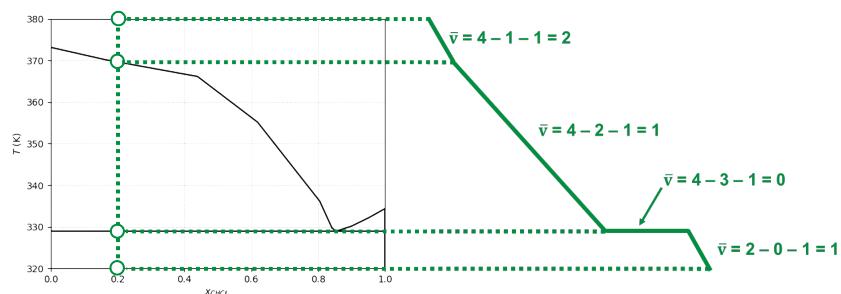
$$Y = 7$$

soit :

$$v = X - Y \stackrel{\text{A.N.}}{=} 8 - 7 = 1$$

Sachant qu'on fixe la pression P du système (on travaille dans le cadre de l'étude d'un diagramme binaire isobare), la variance réduite \bar{v} est égale à 0.

- Représenter qualitativement la courbe d'analyse thermique obtenue en refroidissant un mélange de composition (fixée) $x_{\text{CHCl}_3} = 0,20$ depuis la température $T_{\text{initial}} = 380 \text{ K}$ jusqu'à la température $T_{\text{final}} = 320 \text{ K}$. Préciser la variance réduite \bar{v} du système sur chaque domaine de la courbe de refroidissement.



- Même question en partant d'un système de composition $x_{\text{CHCl}_3}(Z) = 0,85$.

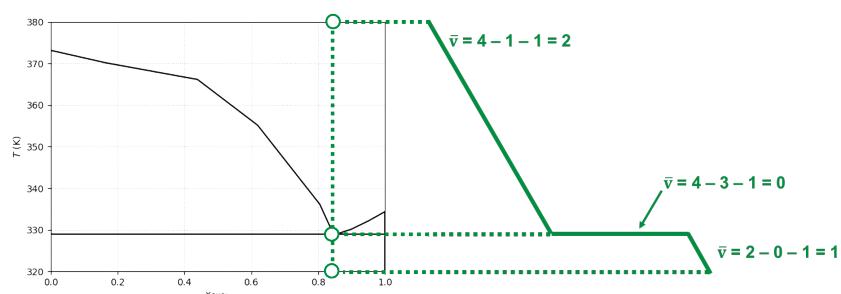
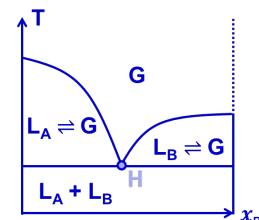


Diagramme binaire liquide-vapeur pour deux constituants totalement immiscibles

Le diagramme binaire liquide-vapeur associé à un mélange de deux constituants totalement immiscibles présente un palier en-deçà duquel le système est constitué des deux liquides purs. Le point hétéroazéotrope est un point azéotrope où coïncident les trois phases (les deux phases liquide pures et la phase gaz). De part et d'autre du point hétéroazéotrope, on trouve deux domaines biphasiques traduisant l'équilibre entre chaque liquide pur et la phase gaz.

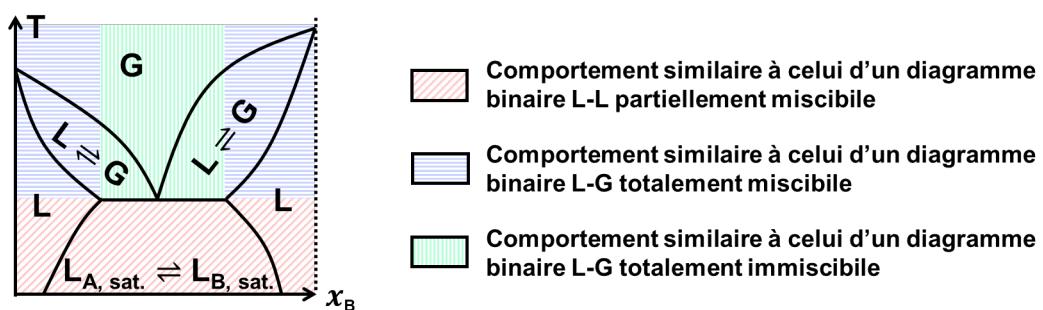


⇒ Pour s'entraîner : exercice 13.05

5.4. Binaires liquide-vapeur pour deux constituants partiellement miscibles

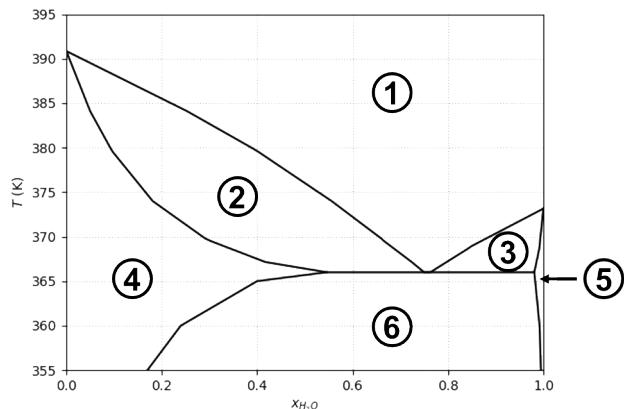
On considère un mélange binaire constitué de deux espèces A et B partiellement immiscibles à l'état liquide. L'allure générale de ce diagramme peut être interprétée de la manière suivante :

- à des températures suffisamment faibles, il n'y a pas de changement d'état : on retrouve la courbe de démixtion entre les espèces A et B;
- à des températures élevées, pour des fractions molaires en espèce A (resp. en espèce B) suffisamment faibles, il n'y a pas de saturation de la phase liquide : on retrouve l'allure d'un diagramme binaire totalement miscible;
- à des températures élevées, pour des fractions molaires intermédiaires en espèce A ou B, il n'y aurait saturation des phases liquides en l'absence de changement d'état : on retrouve l'allure d'un diagramme binaire totalement immiscible.



Application

Le butan-1-ol $C_4H_{10}O$ d'eau H_2O sont deux composés partiellement miscibles à l'état liquide. On fournit ci-contre le diagramme binaire isobare du mélange butan-1-ol / eau réalisé à pression ambiante.

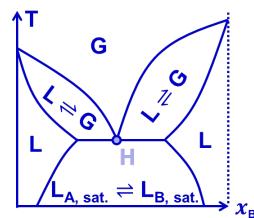


► Pour chacun des domaines numérotés de ① à ⑥, indiquer le nombre de phases en présence ainsi que la nature de chacune de ces phases (état physique et composition chimique).

- ① une phase gaz G contenant les deux espèces ;
- ② une phase gaz G contenant les deux espèces en équilibre avec une phase liquide L contenant les deux espèces ;
- ③ une phase gaz G contenant les deux espèces en équilibre avec une phase liquide L contenant les deux espèces ;
- ④ une phase liquide L contenant les deux espèces (solution liquide riche en butan-1-ol $C_4H_{10}O$) ;
- ⑤ une phase liquide L contenant les deux espèces (solution liquide riche en eau H_2O) ;
- ⑥ une solution liquide $L_{C_4H_{10}O, \text{sat.}}$ de butan-1-ol $C_4H_{10}O$ (solvant) saturée en eau H_2O (soluté) coexistante avec une solution liquide $L_{H_2O, \text{sat.}}$ d'eau H_2O (solvant) saturée en butan-1-ol $C_4H_{10}O$ (soluté).

diagramme binaire liquide-vapeur pour deux constituants partiellement miscibles

Le diagramme binaire liquide-vapeur associé à un mélange de deux constituants partiellement miscibles présente un *solvus* à basse température (en-dessous de la ligne triphasique) délimitant un domaine biphasique correspondant aux deux solutions liquides à saturation. Le point hétéroazéotrope est un point azéotrope où coïncident les trois phases (les deux solutions liquides à saturation et la phase gaz).

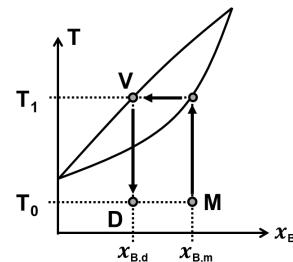


⇒ Pour s'entraîner : exercice 13.06

6. APPLICATION : DISTILLATION(s)

6.1. Distillation simple

L'utilisation de diagrammes binaires permet d'expliquer le principe de la technique de **distillation** permettant d'enrichir un mélange liquide en un constituant. On considère tout d'abord un mélange de deux espèces A et B, totalement miscibles à l'état liquide, formant un fuseau simple (sans point azéotrope) :

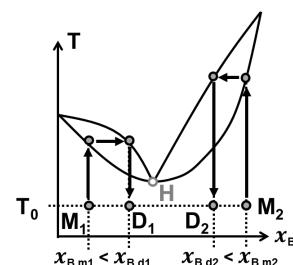


Dans cet exemple, l'espèce A est plus volatile que l'espèce B ($T_{eb}(A) < T_{eb}(B)$).

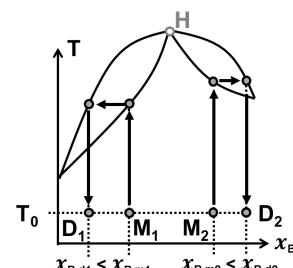
En chauffant un mélange de composition initiale $x_{B,m}$ initialement à l'état liquide à la température T_0 (point M), on forme une première bulle de vapeur à la température T_1 . La vapeur ainsi formée est enrichie en espèce la plus volatile (ici, l'espèce A), ce qu'on retrouve bien par le théorème de l'horizontale. On obtient donc une vapeur de composition $x_{B,d}$ à la température T_1 (point V). Si l'on refroidit cette vapeur jusqu'à la température initiale T_0 , on récupère un mélange de composition $x_{B,d}$ (point D).

Les résultats présentés ici (enrichissement de la phase vapeur en espèce la plus volatile) sont – bien entendu – à adapter à la forme du fuseau considéré :

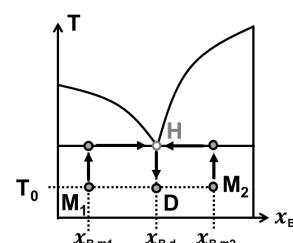
- dans un diagramme binaire liquide-vapeur présentant un point homoazéotrope *positif* (la température du point homoazéotrope est plus *basse* que les températures d'ébullition des deux corps purs A et B), la composition de la vapeur formée s'approche de celle du point homoazéotrope ;



- dans un diagramme binaire liquide-vapeur présentant un point homoazéotrope *négatif* (la température du point homoazéotrope est plus *haute* que les températures d'ébullition des deux corps purs A et B), la composition de la vapeur formée s'éloigne de celle du point homoazéotrope ;



- dans un diagramme binaire liquide-vapeur présentant un point hétéoazéotrope, la composition de la vapeur formée est celle du point hétéoazéotrope.



Un montage de **distillation simple** permet de réaliser cette opération :

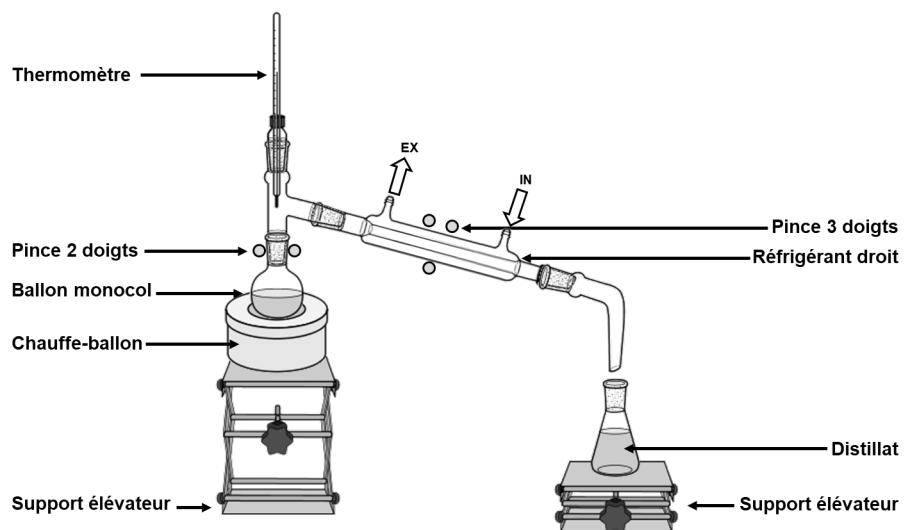


Fig. 8 – schéma d'un montage de distillation simple

Les vapeurs générées passent la tête de colonne et sont refroidies, puis liquéfiées dans un **réfrigérant droit** (ou **réfrigérant de LIEBIG**). Le liquide collecté est appelé **distillat**, par opposition au **résidu** qui reste dans le ballon.

Le principe de la distillation peut être mis à profit de différentes manières :

- lors d'une synthèse organique, il est courant de collecter le produit d'intérêt en solution dans un solvant organique. En choisissant un solvant de synthèse nettement plus volatil que le composé d'intérêt, il est possible d'éliminer celui-ci au moyen d'un **évaporateur rotatif** : le solvant organique, plus volatil, est éliminé par évaporation tandis que le composé d'intérêt, moins volatil, est collecté dans le résidu restant dans le ballon. Il est également possible de travailler sous pression réduite afin de diminuer la température d'ébullition du mélange et – ainsi – de limiter les risques de détérioration du composé d'intérêt en raison du chauffage ;

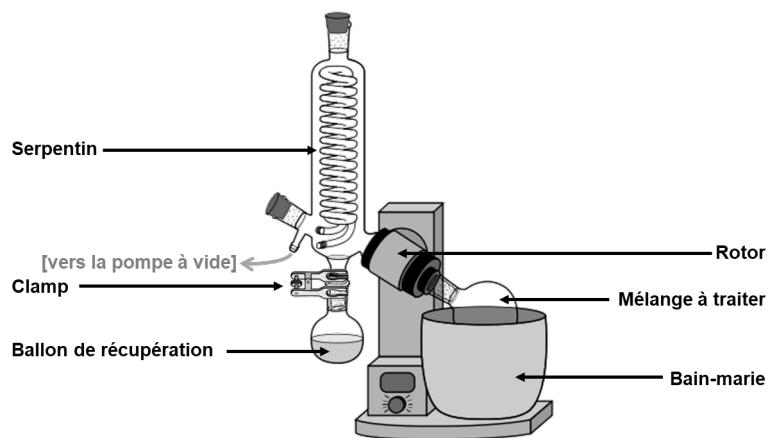


Fig. 9 – schéma d'un évaporateur rotatif (sous pression réduite)

- lors de la formation d'eau en milieu organique, comme – par exemple – lors d'une réaction d'acétalisation, il est possible d'éliminer l'eau formée au cours de la synthèse en utilisant un **appareil de DEAN-STARK**. L'eau, non-miscible avec le milieu organique, est éliminée en phase vapeur puis collectée au niveau de la burette de l'appareil de DEAN-STARK. Un solvant organique (moins dense que l'eau) initialement placé dans la burette est alors chassé par l'eau depuis la burette vers le ballon. Ce type de dispositif permet de déplacer l'équilibre chimique dans le sens de formation de l'eau, d'après le principe de modération de LE CHATELIER ;

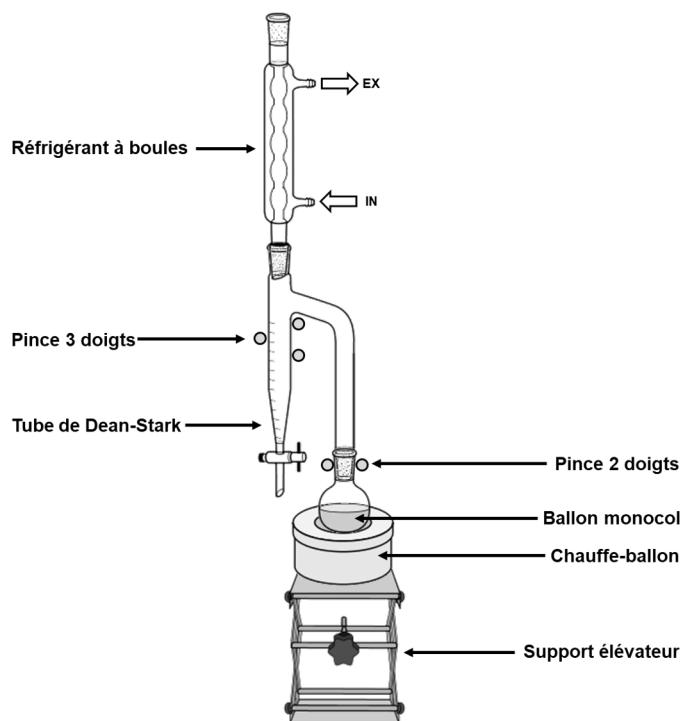


Fig. 10 – schéma d'un montage de DEAN-STARK

Nota : il existe également des dispositifs de DEAN-STARK modifiés permettant de travailler avec des solvants organiques (non-miscibles avec l'eau) plus denses que l'eau permettant d'aboutir au même résultat.

- de la même manière, en portant à ébullition un mélange biphasique contenant de l'eau et une phase organique (non-miscibles), il est possible de générer une vapeur à la température (plus faible) de l'hétéroazéotrope et d'extraire ainsi des composés organiques fragiles qui supporterait mal un chauffage plus marqué. Les montages d'**hydrodistillation** et d'**entraînement à la vapeur** exploitent ce phénomène afin d'extraire – par exemple – des huiles essentielles de mélanges organiques.

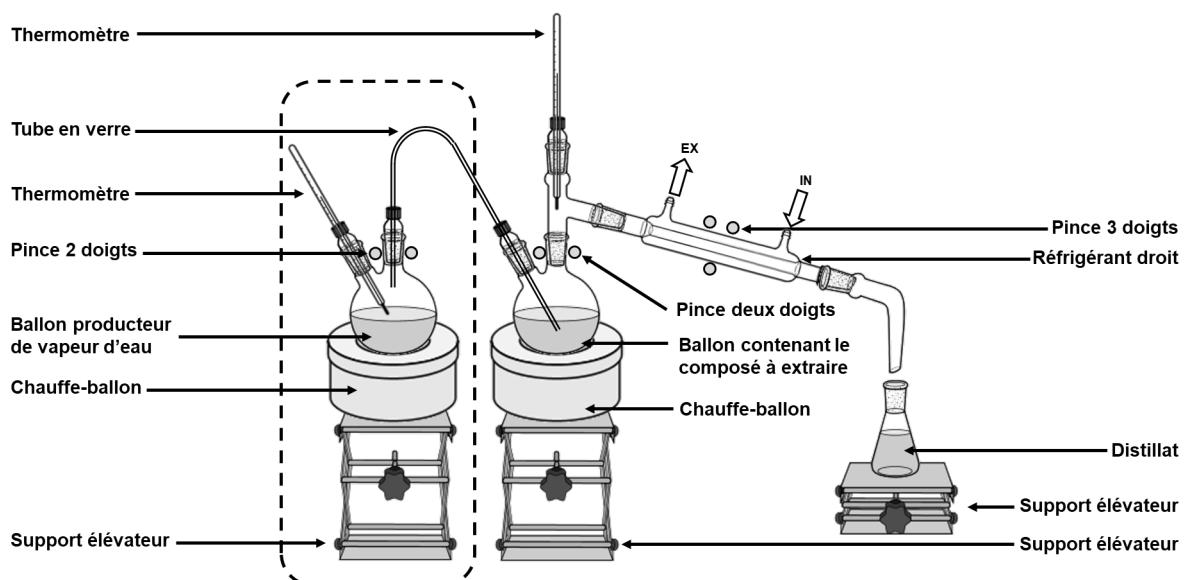
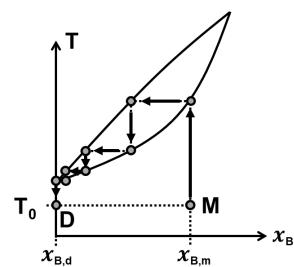


Fig. 11 – schéma d'un montage d'entraînement à la vapeur. Dans le cas d'un montage d'hydrodistillation, le ballon producteur de vapeur (partie du montage entourée en pointillés, fixée sur le col latéral du ballon principal) est remplacé par une simple ampoule de coulée remplie d'eau distillée

- etc.

6.2. Distillation fractionnée

En répétant l'opération de distillation, on constate qu'on peut continuer la séparation (partielle) des deux espèces A et B entamée lors d'une distillation simple : en réalisant une nouvelle distillation simple à partir du distillat, on obtient un nouveau distillat de composition différente :



D'un point de vue pratique, répéter l'opération de distillation simple n'est pas pratique – on utilise plutôt un montage de **distillation fractionnée** :

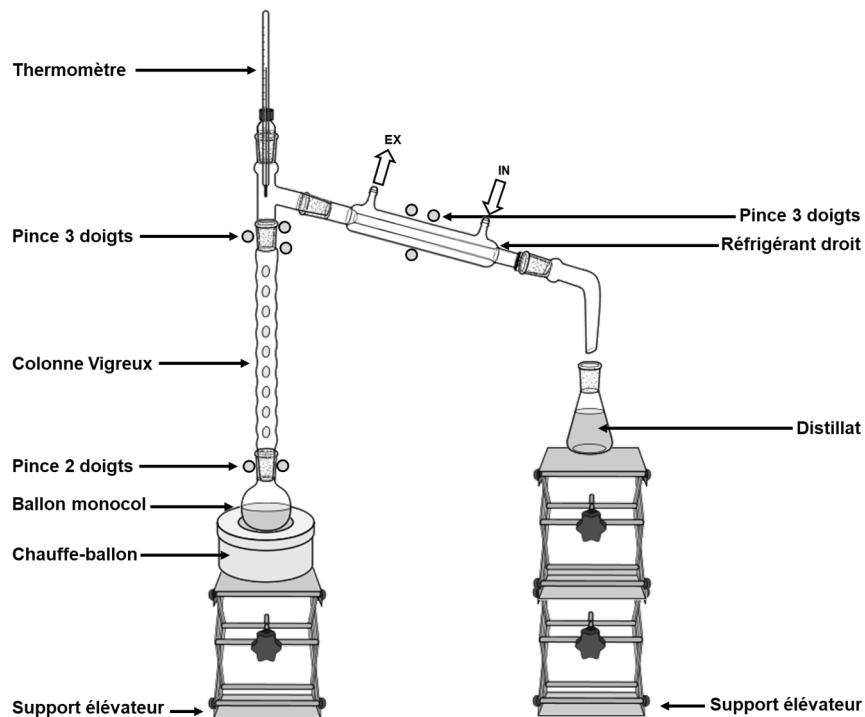
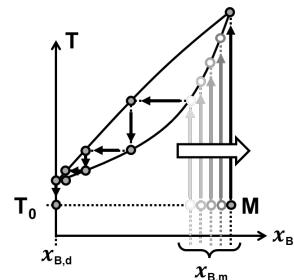


Fig. 12 – schéma d'un montage de distillation fractionnée

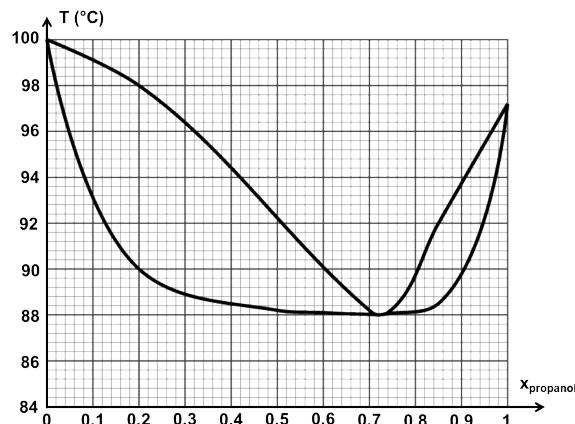
La **colonne VIGREUX** utilisée dans un montage de distillation fractionnée joue le rôle de **plateaux**, permettant ainsi aux vapeurs générées de se recon denser, conduisant alors de nouveaux équilibres liquide / vapeur sur chacun des plateaux, chaque plateau se trouvant à une température légèrement différente (et plus basse que celle du mélange à ébullition dans le ballon).

Au cours de la distillation (fractionnée ou non), la composition du résidu est également modifiée en raison de la différence de composition entre le contenu du ballon et la vapeur générée. Ainsi, si la vapeur générée est plus riche en constituant B que le mélange initial, le résidu sera enrichi en constituant A (et *vice versa*) :



Application

On considère le diagramme binaire liquide-vapeur du mélange eau H_2O / propan-1-ol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (ci-contre), enregistré sous une pression constante $P^\circ = 1$ bar. On part d'un mélange eau H_2O / propan-1-ol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ à 10 % (en nombre) en eau qu'on chauffe peu à peu dans un montage de distillation fractionnée.



► À quelle température observe-t-on le début de l'ébullition du mélange ?

Par lecture graphique, le mélange de composition initiale $x_{\text{propanol}} = 0,90$ commence à bouillir à une température $T_{eb} = 88,8$ °C.

► Quelle est la composition de la première bulle de vapeur formée ?

Par application du théorème de l'horizontale, la première bulle de vapeur formée a pour composition $x_{\text{propanol}}^g = 0,80$.

► Comment évolue la composition du résidu au fur et à mesure de la distillation ?

Comme on forme une vapeur (donc un distillat) plus pauvre en propan-1-ol, le résidu s'enrichit progressivement en propan-1-ol au cours de la distillation.

► Comment évolue la composition du distillat au fur et à mesure de la distillation ?

La composition du distillat correspondant à la composition de la vapeur en tête de colonne, c'est-à-dire la composition du point homoazotrope : celle-ci ne change pas au cours de la distillation.

► Peut-on isoler le propan-1-ol avec ce type de montage ? Si oui, où collecte-t-on le propan-1-ol pur en fin de distillation ?

Le résidu va s'enrichir en propan-1-ol jusqu'à obtenir du propan-1-ol pur en fin de distillation. On collecte donc le propan-1-ol pur dans le ballon que l'on chauffe.

► Même question en partant, cette fois, d'un mélange de composition initial $x_{\text{propanol}} = 0,20$.

En partant de $x_{\text{propanol}} = 0,20$, la vapeur formée a la composition du point homoazotrope tandis que la composition du résidu tend vers de l'eau pur ($x_{\text{propanol}} = 0$). Aucune des deux solutions (résidu ou distillat) n'évolue vers du propan-1-ol pur : il n'est pas possible d'obtenir du propan-1-ol pur en partant de cette composition initiale avec ce type de montage.

⇒ Pour s'entraîner : exercice 13.07

À l'issue de ce cours

À l'issue de ce cours, je suis capable :

- de proposer une approche expérimentale permettant de tracer un diagramme binaire ;
- de tracer l'allure d'un diagramme binaire à partir des courbes d'analyse thermique correspondantes, et *vice versa* ;

- d'énoncer et d'appliquer le théorème de l'horizontale à un domaine biphasique ;
- d'énoncer et d'appliquer le théorème des moments inverses à un domaine biphasique ;
- de décrire et d'analyser un diagramme binaire liquide-liquide fourni, et de maîtriser le vocabulaire associé (*solvus*) ;
- de décrire et d'analyser un diagramme binaire liquide-vapeur fourni, et de maîtriser le vocabulaire associé (courbe d'ébullition, courbe de rosée, fuseau simple, fuseau double, point azéotrope) ;
- d'identifier la miscibilité totale, nulle ou partielle de deux liquides à partir du diagramme liquide-vapeur fourni (nombre de fuseau(x), présence d'un point homoazéotrope ou hétéroazéotrope, etc.) ;
- d'exploiter les propriétés d'un point azéotrope ;
- de proposer le schéma d'un montage de distillation simple, et d'expliquer le fonctionnement de ce montage ;
- de proposer le schéma d'un évaporateur rotatif, et d'expliquer le fonctionnement de ce montage ;
- de proposer le schéma d'un montage de DEAN-STARK, et d'expliquer le fonctionnement de ce montage ;
- de proposer le schéma d'un montage d'entraînement à la vapeur, et d'expliquer le fonctionnement de ce montage ;
- de proposer le schéma d'un montage de distillation fractionnée, et d'expliquer le fonctionnement de ce montage .

Version corrigée de ce document :

