

TC3 – Équilibres de phases des mélanges binaires

1. Description des systèmes polyphasés

1.1. Rappels : variance ; application aux corps purs

1.2. Miscibilité en phase condensée

2. Diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur

2.1. Cas de la miscibilité totale

- 2.1.1. Analyses thermiques
- 2.1.2. Diagrammes isobares
- 2.1.3. Théorème des moments chimiques
- 2.1.4. Azéotropie
- 2.1.5. Distillations simple et fractionnée

2.2. Miscibilité nulle ou partielle en phase liquide

- 2.2.1. Analyses thermiques et variance
- 2.2.2. Diagrammes binaires
- 2.2.3. Distillation hétéroazéotropique, hydrodistillation

Exemple de démixtion : système eau-phénol

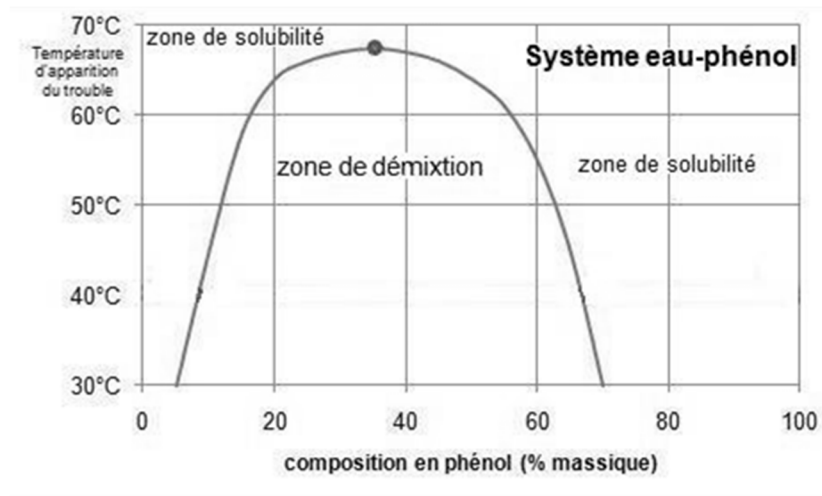
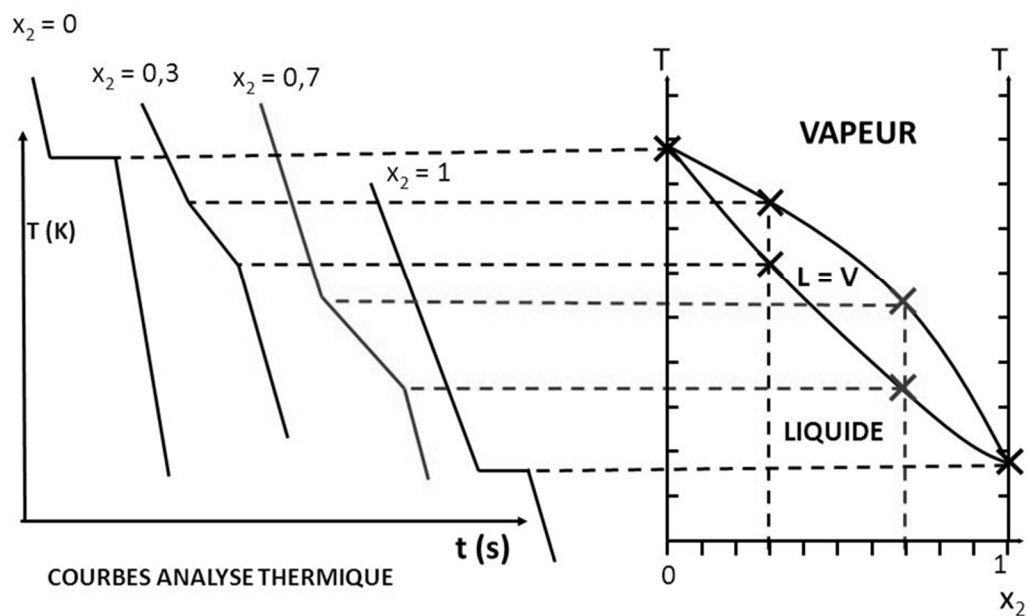


Diagramme isobare liquide-vapeur : cas de la miscibilité totale

Diagramme isobare $P = \text{constante}$



Distillation fractionnée

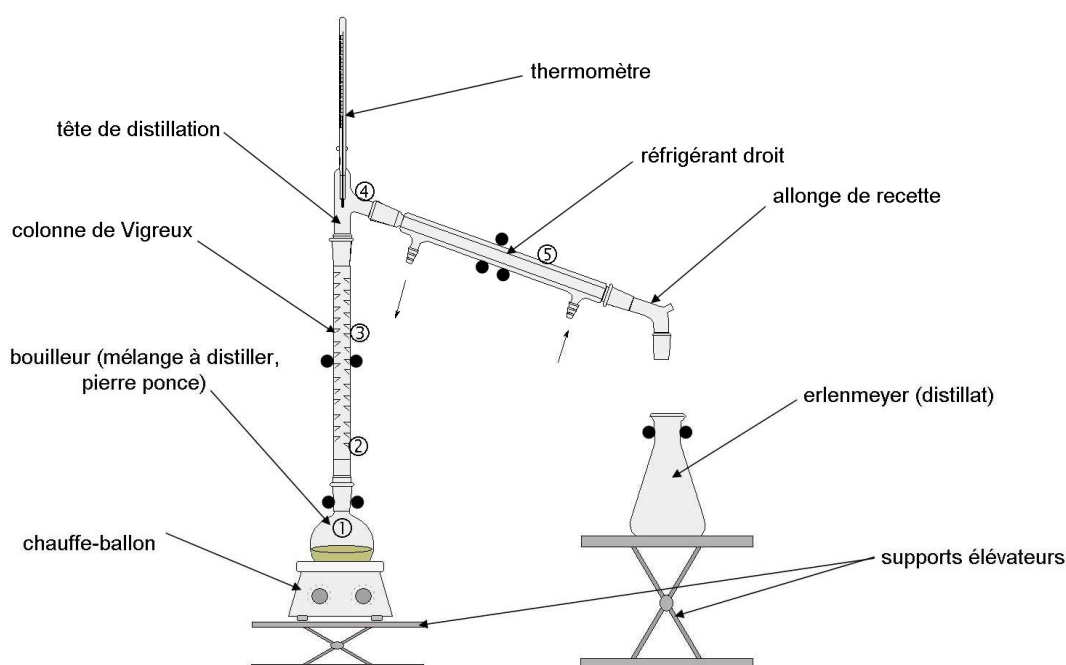
A. Objectifs

La distillation fractionnée a pour but de séparer des liquides miscibles ne formant pas d'azéotrope. C'est un procédé de purification qui intervient soit lors de la séparation de composés naturels (exemple : pétrole), soit à l'issue d'une synthèse.

L'avantage de la distillation fractionnée par rapport à la distillation simple est qu'elle permet une réelle séparation quand la distillation simple n'autorise qu'un enrichissement d'une solution.

Si le mélange forme un azéotrope, à minimum de température, on récupère un distillat à la composition de cet azéotrope, sinon, la nature du distillat dépend de la composition initiale.

B. Dispositif expérimental & protocole

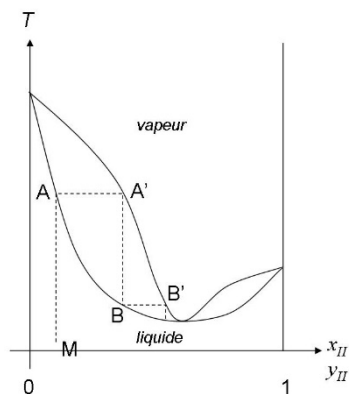


Le mélange à séparer est placé dans un ballon (bouilleur) surmonté d'une colonne de distillation (Vigreux par exemple). En tête de colonne, on place un réfrigérant droit en position inclinée de façon à permettre l'écoulement des liquides qui se condensent vers une allonge de recette. Un thermomètre est placé en tête de colonne de sorte que son réservoir soit placé au niveau de la jonction avec le réfrigérant (on mesure ainsi la température de l'équilibre liquide-vapeur du composé qui est récupéré dans le distillat).

On place quelques grains de pierre ponce dans le bouilleur de façon à assurer une agitation du milieu et à réguler l'ébullition (formation de petites bulles sur la surface poreuse de la pierre ponce).

On chauffe de façon à obtenir l'ébullition et que les vapeurs atteignent le haut de la colonne de Vigreux. Un premier récipient "poubelle" recueille le distillat tant que la température n'est pas stabilisée en tête de colonne. Lorsque la température est stable, on place un récipient propre pour recueillir le distillat qui est alors constitué d'un composé pur. Puis la température en tête de colonne chute à la fin de la distillation. On peut augmenter la puissance de chauffe si on souhaite obtenir un autre composé présent dans le mélange : on procède alors comme précédemment (récipient "poubelle" dans un premier temps, puis récipient propre pour collecter le distillat quand la température est stable).

C. Principe physique (cas général d'un azéotrope à minimum de température)



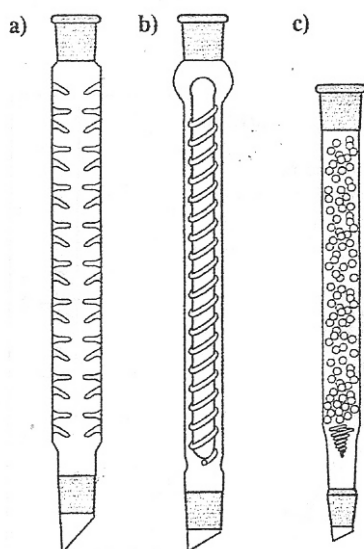
On considère un mélange M de composition initiale $x_M = x_A$ (cf. graphique ci-contre). Dans la zone ① du dispositif, on a ébullition commençante (points A et A') : la vapeur a la composition $y_{A'}$. Elle se recondense sur les points froides en bas de la colonne ② avec la même composition $y_{A'} = x_B > x_A$. L'apport de chaleur par les vapeurs montantes vaporise le liquide de composition x_B : on obtient une vapeur de composition $y_{B'}$ qui monte dans la colonne et le phénomène se reproduit tout le long de la colonne ③. Si la colonne est suffisamment haute, on a en ④ une vapeur de composé le plus volatil (ici l'azéotrope). Cette vapeur se condense en ⑤ et on récupère l'azéotrope liquide.

Comme en ① la vapeur est plus riche en composé II qu'en composé I, le point A se décale petit à petit au court de la distillation : le mélange liquide dans le bouilleur s'enrichit en composé I et en fin de distillation, on a I pur dans le bouilleur, c'est le résidu (sauf si le chauffage crée une dégradation des produits).

On note que la température s'abaisse quand on monte dans la colonne.

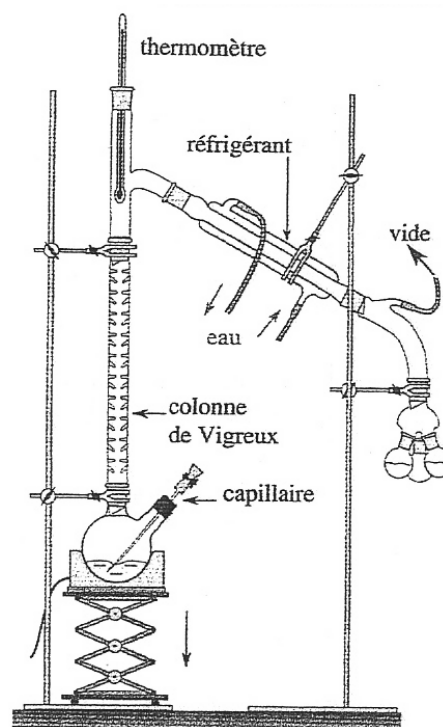
Dans le cas où il n'y a pas d'azéotrope, un raisonnement analogue montre qu'on récupère dans le distillat le composé le plus volatil, pur s'il y a suffisamment de paliers de type AA' ou BB' qui peuvent s'établir dans la colonne (colonne suffisamment grande).

Quelques exemples de colonnes de distillation de laboratoire :

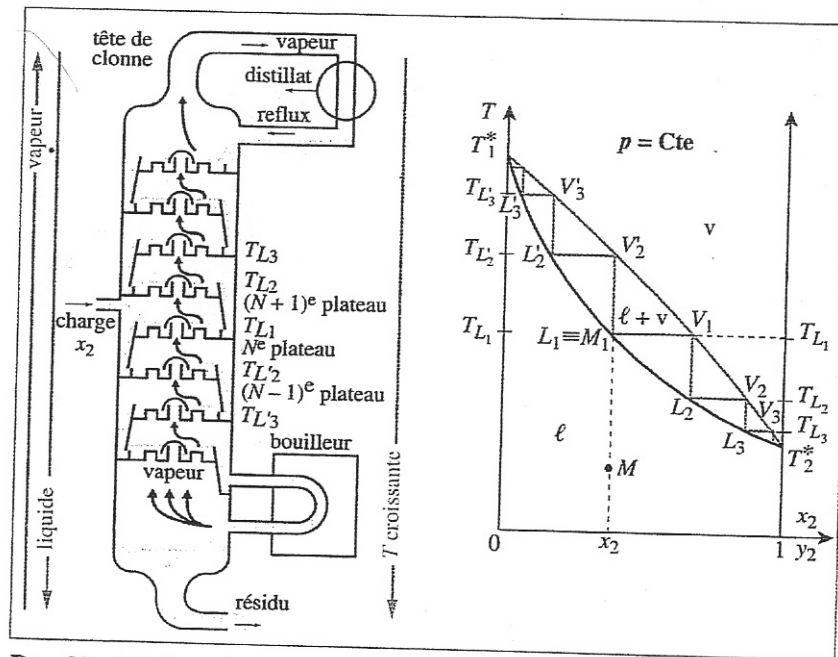


Doc. 24. Colonnes à distiller :
a) de Vigreux ;
b) Dufton ;
c) à garnissage.

Dispositif de distillation sous vide :



Colonne de distillation industrielle : principe



Doc. 23. a) Colonne à distiller à plateaux : schéma de principe.
b) Diagramme binaire correspondant.

Diagramme binaire liquide-vapeur toluène (B₁)-eau (B₂) : exemple de non miscibilité en phase liquide

