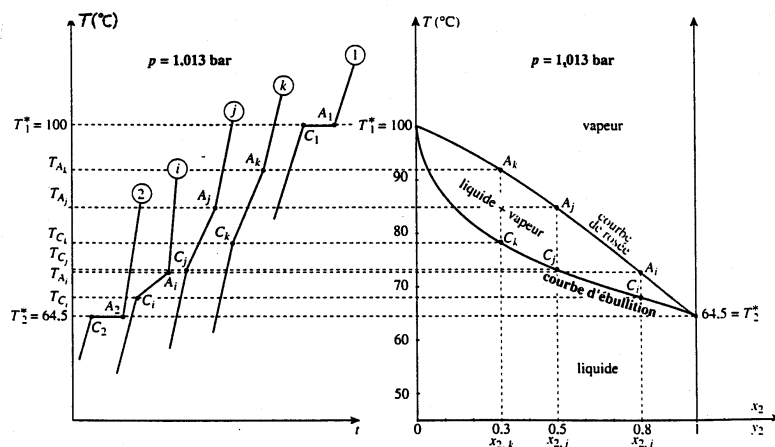


Tracé d'un binaire isoB

Expérience : on chauffe un mélange (ou un corps pur) en apportant une quantité de chaleur constante par unité de temps $\delta Q = Cte$



Application 1 :

1. Commenter les courbes à l'aide de la variance
2. Justifier le changement de pente lors de l'apparition de la première bulle de gaz

Lecture d'un binaire

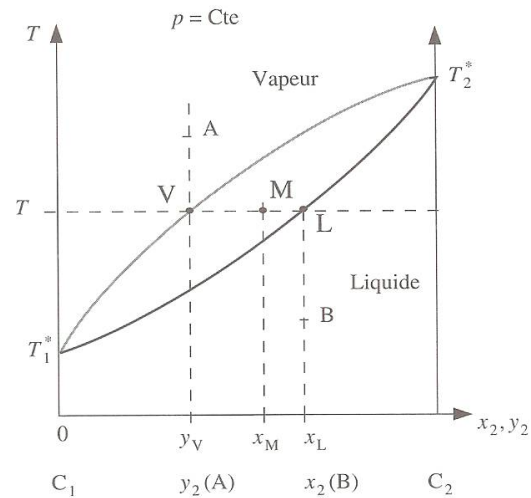
1. THEOREME DE L'HORIZONTALE

A T fixé, la variance est réduite à 0

Pour la trouver, on trace la droite d'ordonnée T et regarde l'intersection avec les courbes de rosée et d'ébullition :

- l'abscisse de l'intersection avec la courbe de rosée (point V) donne la composition de la phase vapeur : y_V en constituant 2.
- l'abscisse de l'intersection avec la courbe d'ébullition (point L) donne la composition de la phase liquide : x_L en constituant 2

Remarque : Marche avec tous les binaires (dont solide - liquide)



2. THEOREME DES MOMENTS CHIMIQUES (OU THEOREME DES SEGMENTS INVERSES)

Notations :

n la quantité de matière totale du système

n_L la quantité de matière totale de la phase liquide

n_V la quantité de matière totale de la phase gazeuse

Théorème des segments inverses : $n_L LM = n_V MV$ à toujours coupler avec conservation de la matière

Remarques :

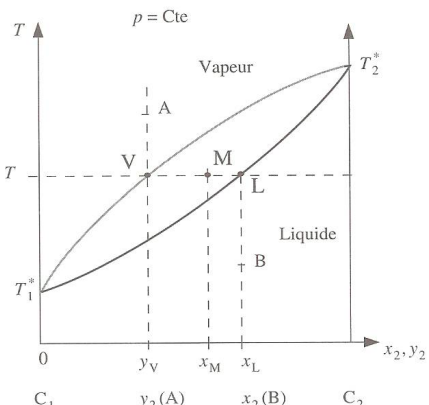
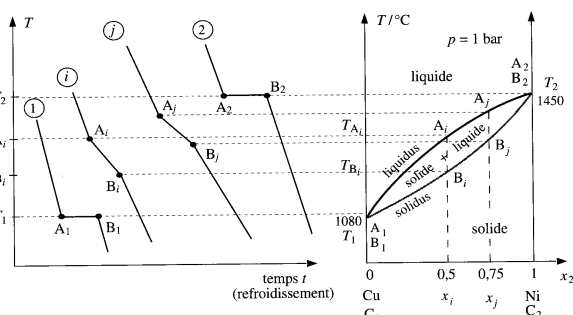
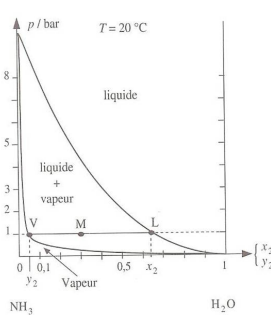
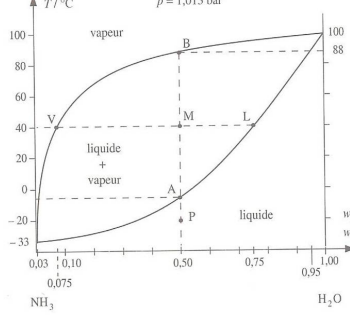
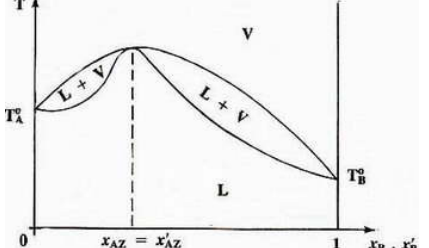
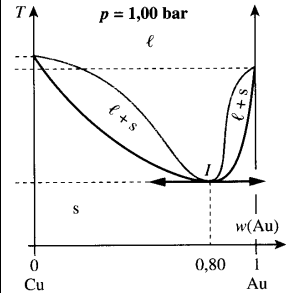
- Ce résultat est aussi valable pour un diagramme isotherme.

- Si le diagramme fait intervenir les fractions massiques : $m_L LM = m_V MV$ à coupler avec la conservation de la masse

Application 2 : Démontrer le théorème des segments inverses

Donc le théorème de l'horizontale suffit pour déterminer la composition d'une phase (fraction molaire ou massique). Le théorème des moments chimiques est nécessaire pour déterminer la quantité d'une phase

Différents types de binaire

| Type de binaire | Binaire LV | Binaire SL |
|---|--|--|
| Equation | <p>Courbe ébullition ($T = f(x_L)$) et courbe de rosée ($T = f(x_V)$)</p> $A_{(L)} \rightleftharpoons A_{(V)}$ $\text{Intégrer } d\ln\left(\frac{x_A^V p_{\text{tot}}}{x_A^L p^\circ}\right) = \frac{\Delta_{vap} H^\circ_A}{RT^2} dT$ | <p>Solidus ($T = f(x_S)$) et Liquidus ($T = f(x_L)$)</p> $A_{(S)} \rightleftharpoons A_{(L)}$ $\text{Intégrer } d\ln\left(\frac{x_A^L}{x_A^S}\right) = \frac{\Delta_{fus} H^\circ_A}{RT^2} dT$ |
| Miscibilité totale (mélange idéal) |  <p>Domaine L : $V = 2$ Domaine LV : $V_R = 1$ Domaine V : $V_R = 2$</p> |  <p>Domaine S : $V = 2$ Domaine LS : $V = 1$ Domaine L : $V = 2$</p> |
| Miscibilité totale (solution réelle) |   | |
| Miscibilité totale (écart à l'idéalité) |  <p>Point particulier : Azéotrope (ou homoazéotrope)</p> |  <p>Point particulier : Point indifférent</p> |

$$v_A = \frac{6}{T} - \frac{5}{2GW} = 2$$

$$\begin{matrix} x_{1L} & x_{1v} + x_{2v} = 1 \\ x_{2L} & x_{1L} + x_{2L} = 1 \end{matrix}$$

Or $x_{1v} = x_{1L}$ et P fixés : $v_{RA} = 0$

Domaine L : $V_R = 2$

Domaine LV : $V_R = 1$

Domaine V : $V_R = 2$

$$v_I = \frac{5}{T} - \frac{5}{2GW} = 1$$

$$\begin{matrix} x_{1L} & x_{1L} + x_{2L} = 1 \\ x_{1S} & x_{1S} + x_{2S} = 1 \end{matrix}$$

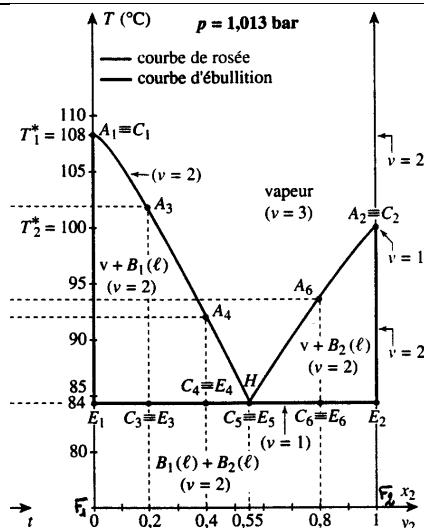
Or $x_{1S} = x_{1L}$ donc $v_{RI} = 0$

Domaine S : $V = 2$

Domaine LS : $V = 1$

Domaine L : $V = 2$

Miscibilité
nulle



Point particulier : Hétéroazéotrope

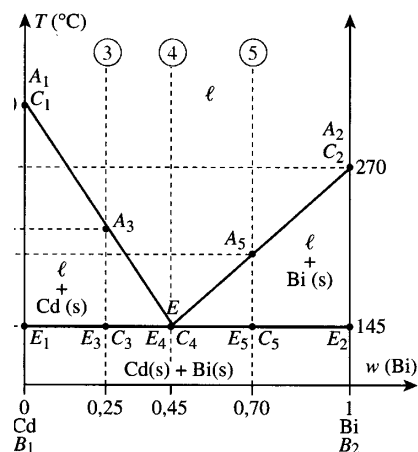
$$v_H = \frac{6}{T} - \frac{5}{2GW} = 1 \text{ donc } v_{RH} = 0$$

$$\begin{matrix} x_{1L} & x_{1v} + x_{2v} = 1 \\ x_{2L} & x_{1L} + x_{2L} = 1 \end{matrix}$$

Domaine L : $V = 1$

Domaine LV : $V_R = 1$

Domaine V : $V_R = 2$



Point particulier : Eutectique

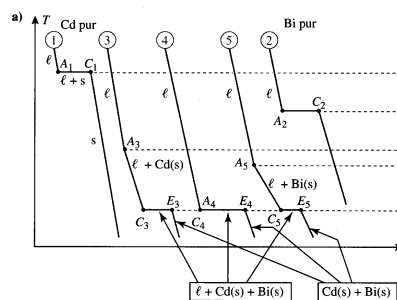
$$v_E = \frac{5}{T} - \frac{5}{2GW} = 0$$

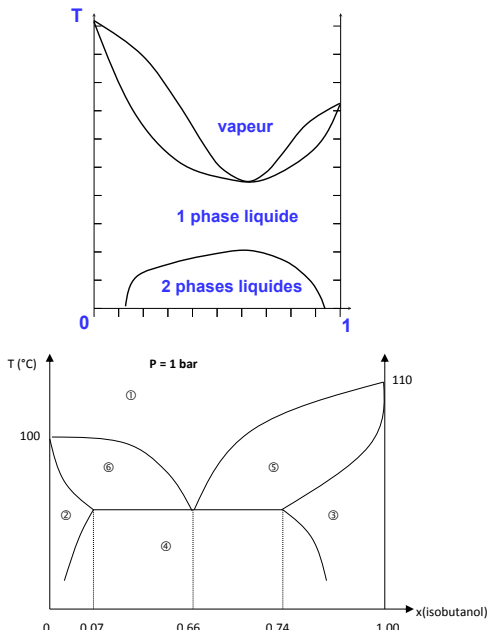
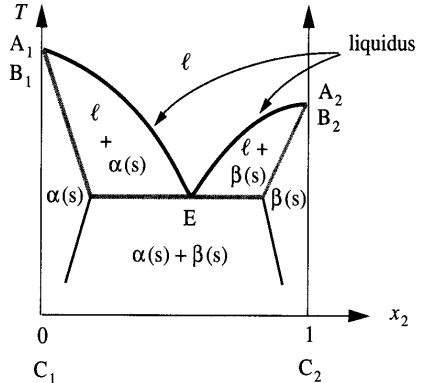
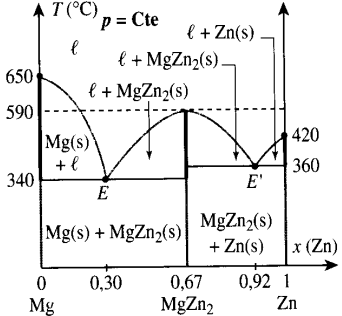
$$\begin{matrix} x_{1L} & x_{1L} + x_{2L} = 1 \\ x_{1S} & x_{1S} + x_{2S} = 1 \end{matrix}$$

Domaine S : $V = 1$

Domaine LS : $V = 1$

Domaine L : $V = 2$



| | | |
|------------------------------|---|--|
| <p>Miscibilité partielle</p> |  |  <p>Les solides C_1 et C_2 n'existent pas seuls dans leur phase. Il y a une solution solide de l'un dans l'autre.</p> |
| <p>Binaire à CD</p> | <p>N'existe pas</p> |  <p>Au moins 2 eutectiques : $v = 0$ Au moins 1CD : $v = 0$</p> $v_{CD} = \underbrace{4}_T - \underbrace{4}_{1GW} = 0$ $\underbrace{x_{1L}}_{x_{2L}} \underbrace{x_{2L}}_{x_{CD}} \underbrace{x_{CD}}_{x_A^L = x_A^{CD}} = 1$ <p>A la formation d'un CD, la quantité de matière ne se conserve pas donc pas de théorème des moments en molaire (marche en massique)</p> |

Applications 3 :

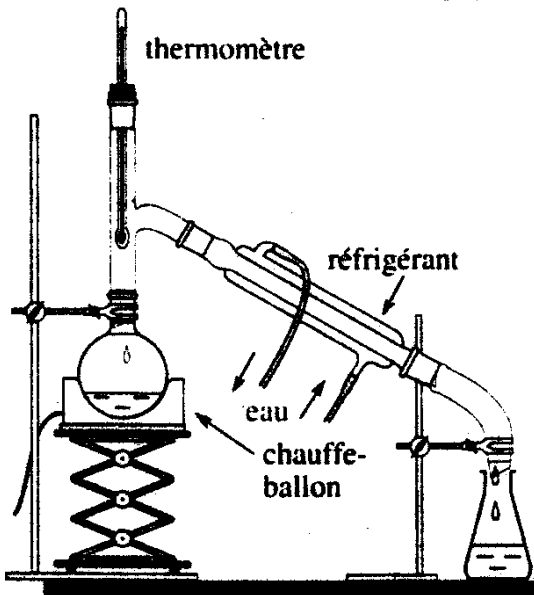
1. Déterminer l'équation des courbes dans le cas de miscibilité totale à l'état le plus condensé et miscibilité nulle.
2. Comment distinguer le mélange azéotrope d'un corps pur ?

Applications à la distillation

1. DISTILLATION

a. distillation simple (système ouvert)

Montage :

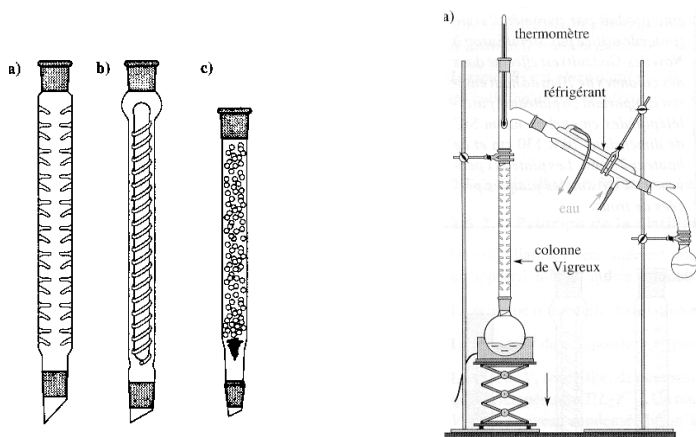


Application 4 : Expliquer le principe de la distillation simple

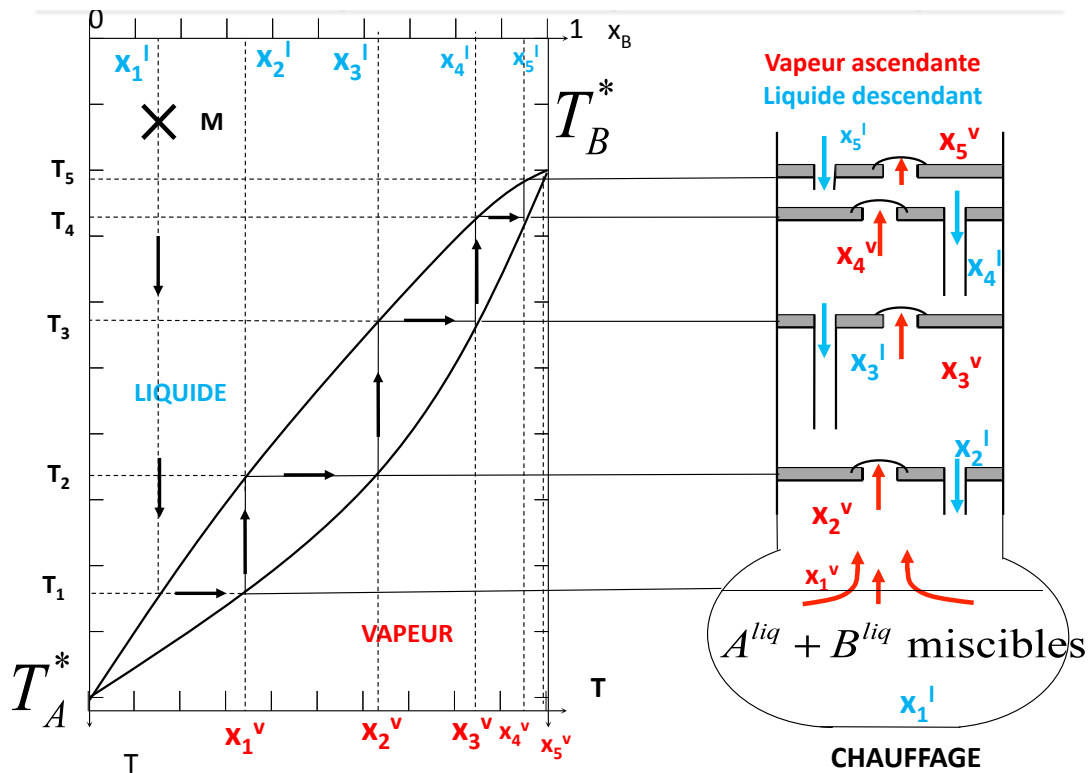
b. distillation fractionnée

Montage : on introduit entre le ballon et le réfrigérant une colonne à distiller, en général une colonne de Vigreux

(a). Il existe d'autres types de colonnes : à hélice (b) ou à garnissage (c).



Principe : il s'agit d'une suite de distillations élémentaires dans la colonne à distiller



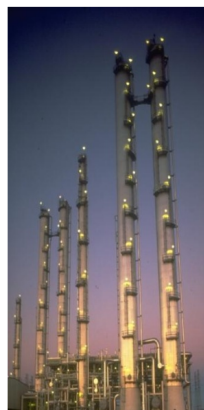
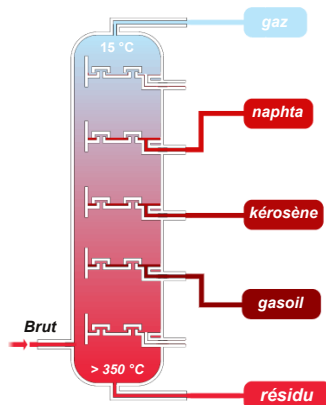
A la fin de la distillation, le liquide du ballon (le résidu) est constitué de A_1 pur et le distillat de A_2 pur.

Chaque horizontale du diagramme binaire où a lieu théoriquement l'équilibre liquide-vapeur constitue un **plateau théorique** de la colonne à distiller.

Application 5 : Expliquer le principe de la distillation simple

Plateaux théoriques : pour évaluer l'efficacité d'une colonne de distillation fractionnée, on lui associe un nombre de plateau théorique compris entre 5 et 10. En industrie, il s'agit de vrais plateaux.

Application au pétrole : le pétrole brut est un mélange d'hydrocarbures. On sépare par fraction le mélange selon la taille des alcanes constitutifs. Puis chaque fraction sera traitée selon leur utilisation : il s'agit du raffinage.



| NOM | Point d'ébullition | Nombre de Carbones | Applications |
|----------|--------------------|--------------------|------------------------------------|
| LPG | < 15°C | $C_2 - C_4$ | LPG Gaz de combustion |
| NAPHTA | 15 - 180°C | $C_5 - C_9$ | Essence moteur Pétrochimie |
| KEROSENE | 180 - 250°C | $C_{10} - C_{14}$ | Jet fuel |
| GASOIL | 250 - 350°C | $C_{15} - C_{25}$ | Mazout routier Mazout chauffage |
| WAX | 350 - 550°C | $C_{25} - C_{60}$ | Lubrifiants |
| RESIDU | > 500°C | > C_{60} | Fuel lourd Bitumes |

Application 6 : Expliquer le principe de la distillation fractionnée sur un binaire à azéotrope

Remarque : si la température d'ébullition du mélange est élevée, le chauffage risque de provoquer une dégradation du produit distillé. Dans de tels cas, on réalise une distillation sous vide (trompe à eau ou palette), ce qui permet, en abaissant la pression, de diminuer la température d'ébullition

2. HYDRODISTILLATION ET ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR

a. principe

Application 7 : Expliquer le principe de l'entraînement à la vapeur

Intérêt : extraire un composé organique de T_{eb} élevée (comme une essence naturelle).

Application :

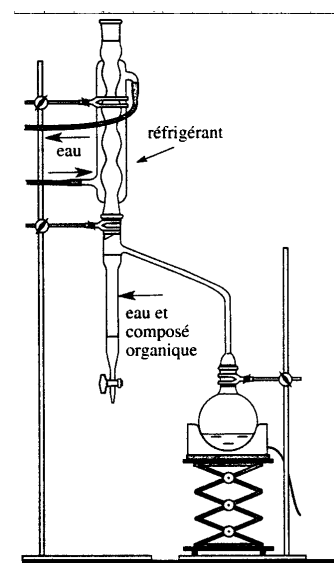
- Isolement des huiles essentielles de plantes pour une utilisation en parfumerie, pharmacie ou dans l'industrie alimentaire.
- Isolement ou élimination d'un composé organique situé dans un milieu très difficile à distiller (on rajoute de l'eau à ce milieu organique) ou à extraire directement avec un solvant.

Exemple : on broie des oranges dans un excès d'eau et on récupère par hydrodistillation le limonène.

b. montages d'hydrodistillation

Surtout pas de colonne de vigreux, il faut une colonne simple !!!!! Il ne faut pas de plateaux car la vapeur a toujours la composition de l'hétéroazéotrope. On ne ferait que ralentir la distillation en ajoutant des équilibres sur des plateaux dont liquide et vapeur auraient la composition de H.

- Montage classique : celui de la distillation simple
- Montage amélioré : le **Dean-Stark**. Il s'agit d'un montage de distillation simple sur lequel est greffé une ampoule à décanter qui permet de récupérer facilement les deux phases du distillat.



c. Montage pour l'entraînement à la vapeur

On injecte de la vapeur d'eau dans le deuxième ballon. L'eau se condense et chauffe alors le mélange. On distille alors la composition de l'hétéroazéotrope. Cette méthode est utilisée pour éviter tout risque de dégradation des molécules à extraire par un chauffage trop important.

