

Diagrammes binaires liquide-vapeur

Plan du chapitre

I. Cas du mélange liquide idéal

- I.1. Rappels sur le corps pur
- I.2. Diagramme binaire à fuseau simple
- I.3. Règle de l'horizontale
- I.4. Théorème des moments chimiques
- I.5. Application à la distillation
- I.6. Distillation fractionnée

II. Cas du mélange liquide non idéal totalement miscible

- II.1. Evolution de l'allure du diagramme binaire
- II.2. Analyse thermique

III. Cas du mélange liquide non totalement miscible

- III.1. Miscibilité partielle à l'état liquide
- III.2. Miscibilité nulle à l'état liquide
- III.3. Application à l'hydrodistillation

La distillation permet de purifier une espèce chimique dans un mélange liquide. Cette technique repose sur les propriétés physiques des entités en présence.

Dans ce chapitre, seuls les mélanges binaires (constitués de deux entités chimiques) sont considérés et on étudie uniquement les changements d'état liquide-vapeur. De plus, on suppose que les entités impliquées ne réagissent pas entre elles et que la pression du système est constante. On étudie ainsi des diagrammes binaires isobares permettant de prévoir la répartition de chaque espèce dans la ou les phase(s) liquide(s) et dans la phase vapeur.

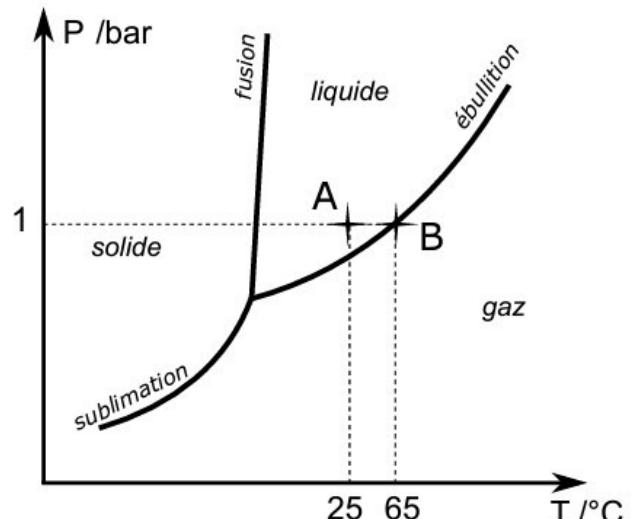
I. Cas Du Mélange Liquide Idéal

I.1. Rappels Sur Le Corps Pur

Le diagramme (P, T) d'un corps pur permet de déterminer son état physique pour un couple température, pression.

Si $P=1$ bar et $T=25$ °C, le méthanol (MeOH noté M) est liquide (point A).

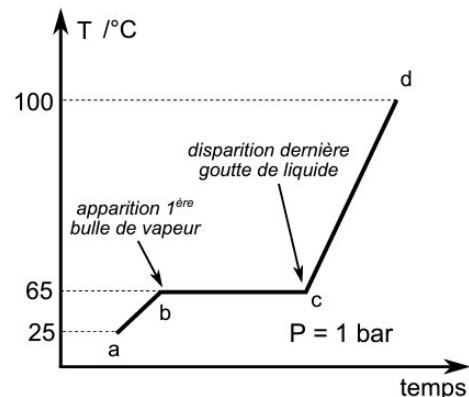
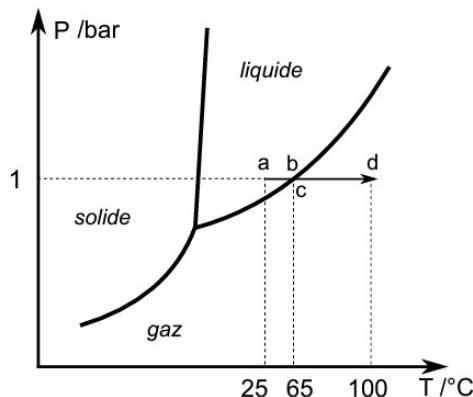
Sur les courbes de changement d'état, il y a un **équilibre entre les deux états physiques**.



Sur la courbe d'ébullition, il y a équilibre entre le méthanol liquide et le méthanol vapeur : $M^{\text{liq}} = M^{\text{vap}}$

Si $P=1$ bar, il y a vaporisation du méthanol pour $T=65$ °C (point B).

Lorsque le composé est chauffé à **puissance thermique constante**, on peut mesurer **l'évolution isobare de température en fonction du temps**. Sur le diagramme (P, T), cela correspond à un déplacement à l'horizontal (ici de a vers d). La courbe $T = f(t)$ obtenue est appelée **courbe d'analyse thermique**.



- a → b chauffage d'une phase liquide;
- b: apparition de la première bulle de vapeur;
- b → c: vaporisation du corps pur;
- c: disparition de la dernière goutte de liquide;
- c → d: chauffage d'une phase vapeur.

L'allure de la courbe d'analyse thermique peut être justifiée grâce au calcul du **nombre de degrés de liberté du système**.

Pendant le changement d'état ($b \rightarrow c$), le système contient à la fois une phase liquide et une phase vapeur. Le nombre de **degrés de liberté est nul** (cf. TCM3 et méthode 2). La température est alors constante: on parle de **palier de changement d'état**.

<i>Phase(s)</i>	2	Liquide notée liq; vapeur notée vap
<i>Paramètres intensifs</i>	4	$P; T; x_M^{\text{liq}}; x_M^{\text{vap}}$
<i>Relation(s)</i>	3	$x_M^{\text{liq}} = 1; x_M^{\text{vap}} = 1; \text{LAM}(M^{\text{liq}} \rightleftharpoons M^{\text{vap}})$
<i>Contrainte(s) extérieure(s)</i>	1	$P = \text{constante}$
Degré(s) de liberté	0	Conséquence : $T = \text{constante}$

I.2. Diagramme Binaire À Fuseau Simple

Considérons deux entités (1) et (2) en **mélange idéal** à l'état vapeur comme à l'état liquide.

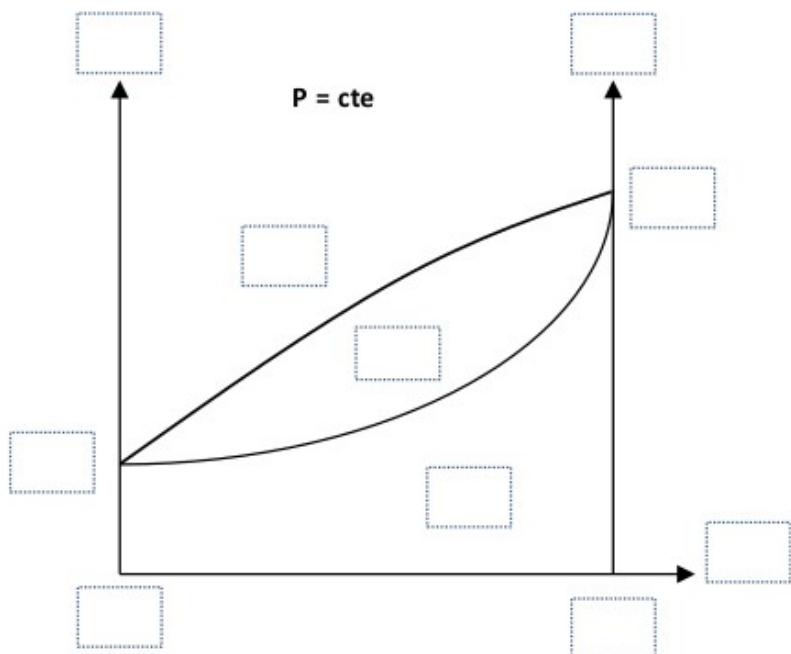
Mélange idéal

Au sein d'une phase, un mélange est idéal si toutes les interactions entre les entités sont identiques. Dans chacune des phases, les entités en mélange idéal sont **miscibles en toutes proportions**.

Mélange idéal	vapeur	liquide
Interactions	$(1)-(1) = (2)-(2) = (1)-(2) = 0$	$(1)-(1) = (2)-(2) = (1)-(2) \neq 0$
Exemples	$O_{2(g)} / N_{2(g)}$	benzène ($\text{PhH}_{(\ell)}$) / toluène ($\text{PhCH}_3_{(\ell)}$)

Remarque: Dans le cadre du programme, on considérera que tous les gaz sont parfaits et tous les mélanges de gaz parfaits sont idéaux.

Exemple d'allure de diagramme de phases liquide-vapeur isobare :



Application 1 : Légender le schéma ci-dessus

La composition d'un mélange binaire s'exprime en **fraction molaire** ou en **fraction massique**.

Fraction globale

- **Fraction molaire du constituant *i* dans le mélange** (sans unité):

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{totale}}} = \frac{n_i}{n_1+n_2} \quad \Rightarrow x_1 + x_2 = 1$$

- **Fraction massique du constituant *i* dans le mélange** (sans unité):

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{totale}}} = \frac{m_i}{m_1+m_2} \quad \Rightarrow w_1 + w_2 = 1$$

Remarque: Ces variables décrivent la composition globale du mélange sans se préoccuper des phases dans lesquelles se trouvent (1) et (2). Elles ne sont pas considérées dans le calcul du nombre de degrés de liberté.

Un mélange contient 20 mmol de méthanol ($M_M = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et 60 mmol d'eau ($M_E = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

- Fraction molaire: $x_M = \frac{n_M}{n_M+n_E} = 0,25 \quad x_E = \frac{n_E}{n_M+n_E} = 0,75$

- Fraction massique: $w_M = \frac{m_M}{m_M+m_E} = \frac{n_M \cdot M_M}{n_M \cdot M_M + n_E \cdot M_E}$

On peut exprimer la fraction massique d'une espèce à partir de sa fraction molaire :

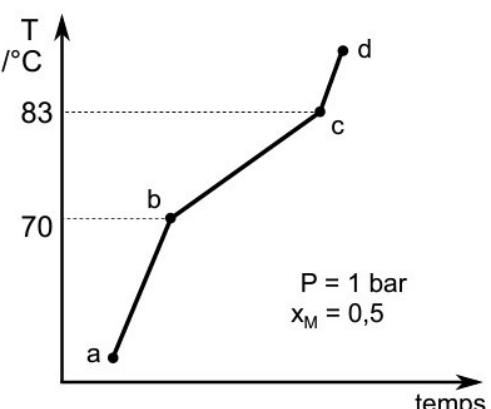
$$w_M = \frac{\frac{n_M \cdot M_M}{n_{\text{totale}}}}{\frac{n_M \cdot M_M}{n_{\text{totale}}} + \frac{n_E \cdot M_E}{n_{\text{totale}}}} = \frac{x_M \cdot M_M}{x_M \cdot M_M + (1-x_M) \cdot M_E} = 0,37$$

I.3. Principe De Construction Expérimentale D'un Diagramme Isobare

Courbes d'analyse thermique

Les diagrammes de phases isobares peuvent être construits à partir de courbes d'analyse thermique. Une courbe d'analyse thermique montre l'évolution temporelle de la température lors du refroidissement ou du chauffage isobare d'un mélange binaire.

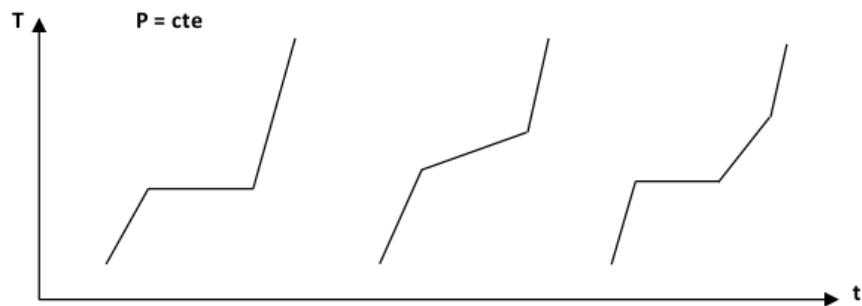
Pour un mélange binaire de composition molaire (ou massique) différente de 0 ou de 1, la courbe d'analyse thermique ne présente **pas de palier lors du changement d'état**. Ce comportement diffère de celui du corps pur.



Ci-contre la courbe de chauffage d'un mélange d'eau et de méthanol avec $x_M = 0,5$:

- a→b chauffage d'une phase liquide;
- b: apparition de la première bulle de vapeur;
- b→c: vaporisation du corps pur;
- c: disparition de la dernière goutte de liquide;
- c→d: chauffage d'une phase vapeur.

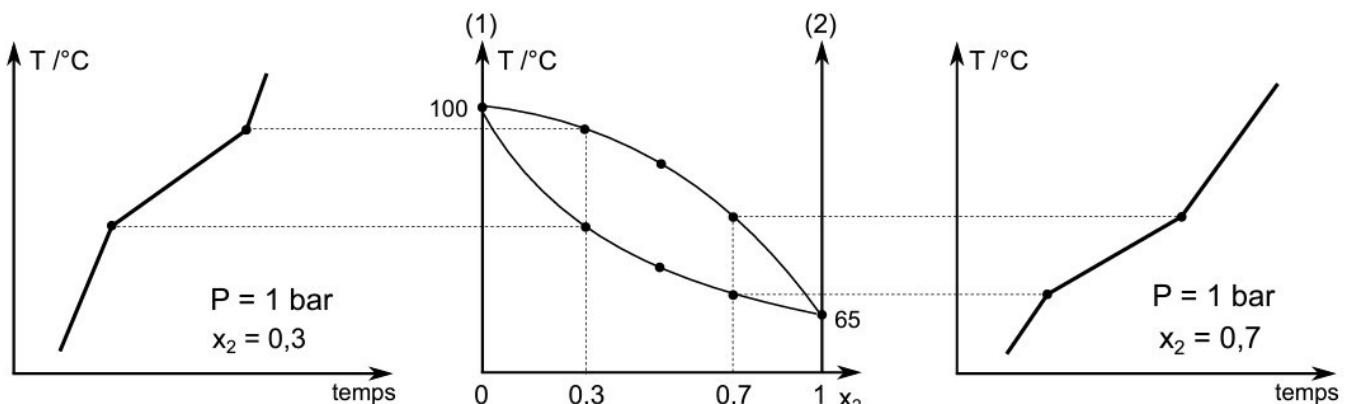
Allures possibles des courbes d'analyse thermique lors d'un chauffage isobare (corps purs ou mélanges)



Application 2 : Pourquoi note-t-on un ralentissement de la variation de température lors du changement d'état ?

Application 3 : Quand rencontre-t-on un palier de température sur une courbe d'analyse thermique ?

En traçant les **courbes d'analyse thermique pour diverses compositions**, on voit apparaître le diagramme binaire du mélange: un **diagramme en fuseau** caractéristique d'un mélange liquide idéal.



Application 4 : Construire le diagramme en fuseau suivant

Application 4 : Construire le diagramme en fuseau suivant

Ce diagramme binaire permet de prédire les phases en présence selon :

- la composition du système, indiquée par la **fraction molaire** ou **massique globale** d'un des constituants, portée en abscisse;
- la **température**, portée en ordonnée.

Application 5 : Tracer les courbes d'analyse thermique lors du chauffage isobare d'acide nitrique pur, d'un mélange eau-acide nitrique à 30 % en masse d'acide nitrique, d'un mélange eau-acide nitrique à 67 % en masse d'acide nitrique. L'abscisse du diagramme est une fraction massique.

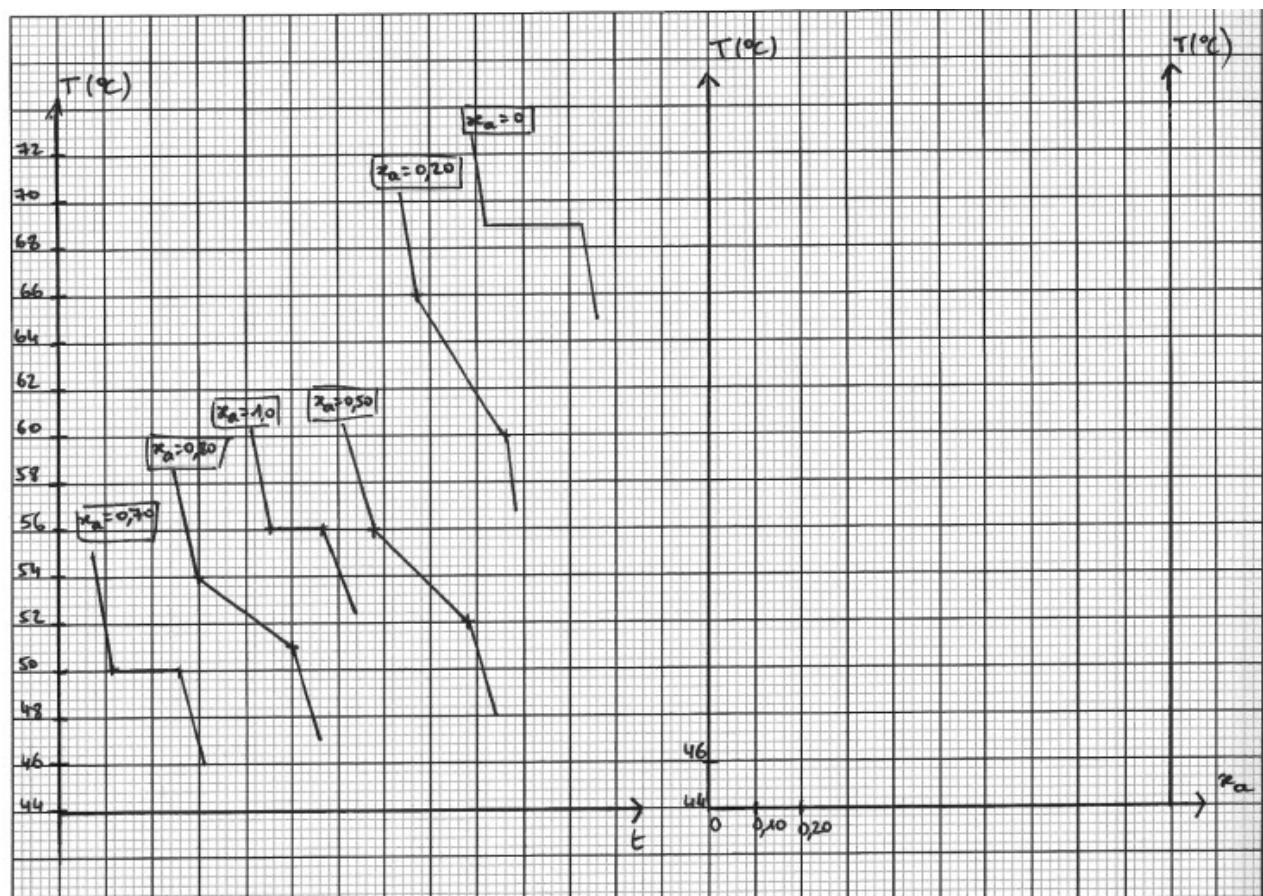
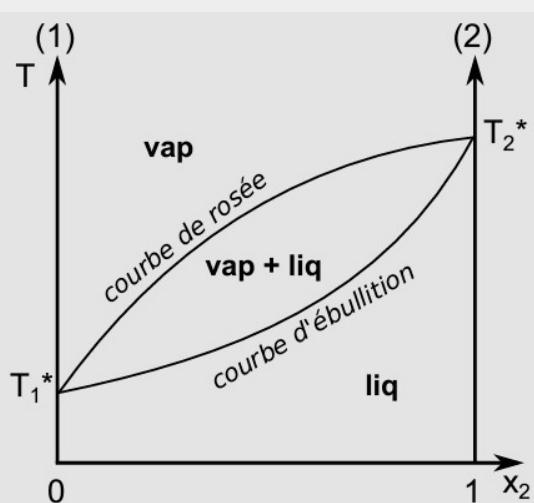


Diagramme binaire liquide-vapeur pour un mélange idéal à l'état liquide



Domaines:

- vap: une seule phase vapeur: $((1)+(2)\}^{vap}$;
- liq: une seule phase liquide: $\{(1)+(2)\}^{liq}$;
- vap + liq: coexistence d'une phase vapeur et d'une phase liquide.

Températures de vaporisation des corps purs

- T_1^* : température de vaporisation de (1);
- T_2^* : température de vaporisation de (2).

Courbes

- Courbe d'ébullition:** courbe $T = f(x_2)$ indiquant la température à laquelle un mélange liquide de composition x_2 commence à se vaporiser;
- Courbe de rosée:** courbe $T = g(x_2)$ indiquant la température à laquelle un mélange gazeux de composition x_2 commence à se liquéfier.

I.4. Règle De L'horizontale

Calcul du nombre de degrés de liberté à l'intérieur du fuseau, c'est-à-dire, lors du changement d'état (liquide-vapeur) d'un mélange binaire idéal eau-méthanol.

Phase(s)	2	liq; vap
Paramètres intensifs	6	$P; T; x_M^{\text{liq}}; x_M^{\text{vap}}; x_E^{\text{liq}}; x_E^{\text{vap}}$
Relation(s)	4	$x_M^{\text{liq}} + x_E^{\text{liq}} = 1; x_M^{\text{vap}} + x_E^{\text{vap}} = 1$ LAM($M^{\text{liq}} \rightleftharpoons M^{\text{vap}}$); LAM($E^{\text{liq}} \rightleftharpoons E^{\text{vap}}$)
Contrainte(s) extérieure(s)	1	$P = \text{constante}$
Degré(s) de liberté	1	Conséquences : $x_M^{\text{liq}} = f(T)$ et $x_M^{\text{vap}} = g(T)$

Ainsi à une température donnée, la composition de la phase liquide et de la phase vapeur sont fixées et indépendantes de la composition globale. En particulier :

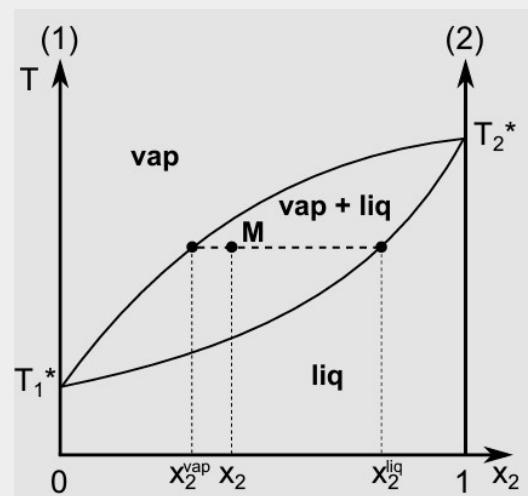
- sur la courbe d'ébullition (système quasi uniquement liquide), $x_M = x_M^{\text{liq}}$;
- sur la courbe de rosée (système quasi uniquement gazeux), $x_M = x_M^{\text{vap}}$

Règle de l'horizontale

Dans le domaine biphasique, **à une température donnée** (sur une ligne horizontale), les **compositions de chacune des phases** sont lues sur les courbes d'ébullition et de rosée.

$$x_2^{\text{vap}} = \frac{n_2^{\text{vap}}}{n^{\text{vap}}} = \frac{n_2^{\text{vap}}}{n_1^{\text{vap}} + n_2^{\text{vap}}} = 1 - x_1^{\text{vap}}$$

$$x_2^{\text{liq}} = \frac{n_2^{\text{liq}}}{n^{\text{liq}}} = \frac{n_2^{\text{liq}}}{n_1^{\text{liq}} + n_2^{\text{liq}}} = 1 - x_1^{\text{liq}}$$



Conséquence: pour un mélange binaire en équilibre liquide-vapeur, la vapeur contient toujours une **proportion plus grande du composé le plus volatil** (celui qui a la température de vaporisation la plus faible) par rapport à la phase liquide.

Remarque: Si le diagramme est gradué en fraction massique, il faut remplacer les quantités de matière par des masses et les fractions molaires par les fractions massiques.

Application 6 : Étude du diagramme isobare des phases liquide-vapeur de mélanges eau-ammoniac. Soit un mélange liquide constitué de 3,0 mol d'eau et 2,0 mol de d'ammoniac.

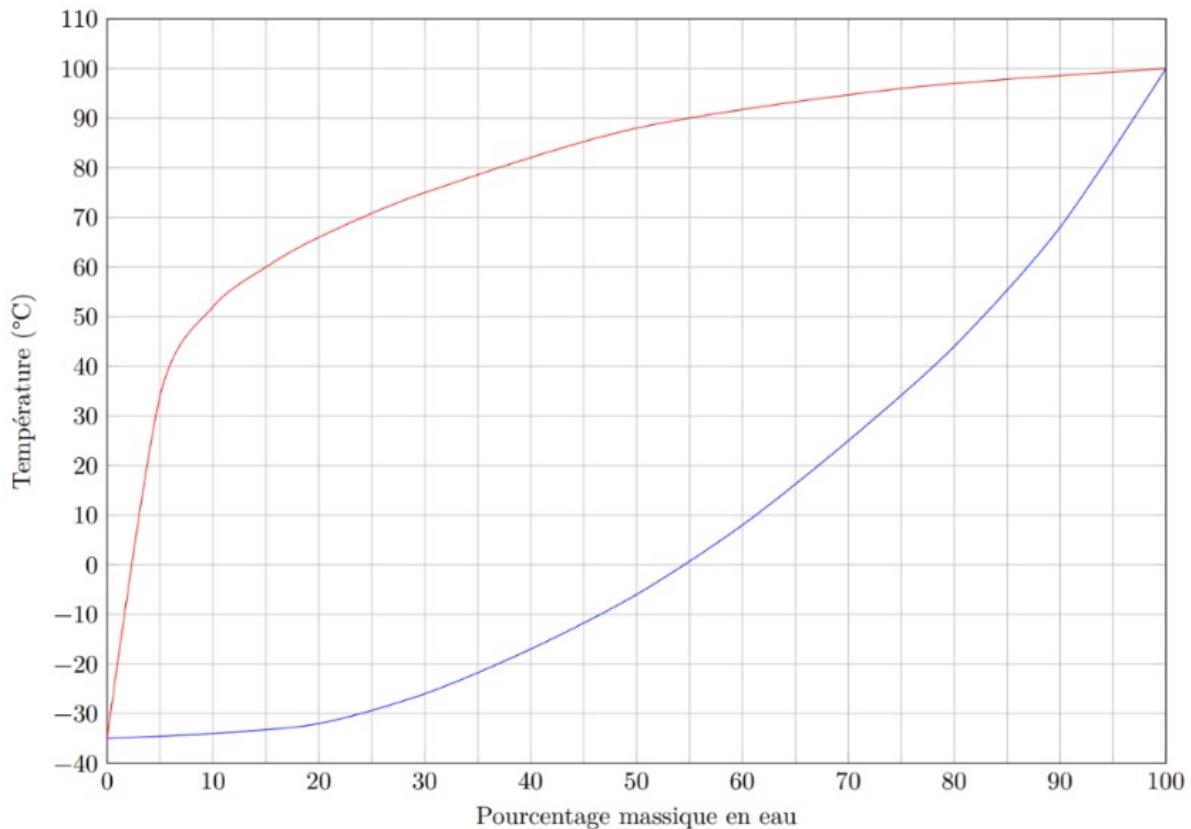
o Déterminer, par lecture graphique, la température de début d'ébullition et la composition de la première bulle de vapeur formée lors du chauffage isobare de ce mélange.

o À la température de 80°C, déterminer la composition des deux phases en présence. Ces deux phases ont-elles la même composition ? Calculer la variance du système.

o Déterminer, par lecture graphique, la température de fin d'ébullition et la composition de la dernière goutte de liquide.

Masses molaires : $\text{NH}_3 : 17,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O} : 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Diagramme isobare liquide-vapeur du mélange eau-ammoniac (1 bar) :



I.5. Théorème Des Moments Chimiques

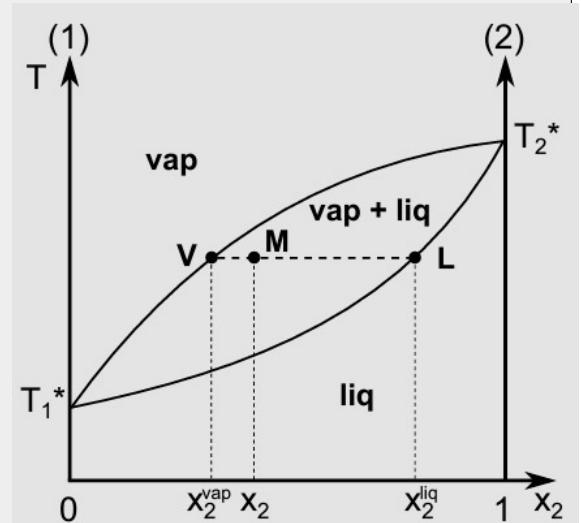
Théorème des moments chimiques

Pour un diagramme gradué en fraction molaire :

$$\frac{n^{liq}}{n^{vap}} = \frac{x_2 - x_2^{vap}}{x_2^{liq} - x_2} = \frac{VM}{ML}$$

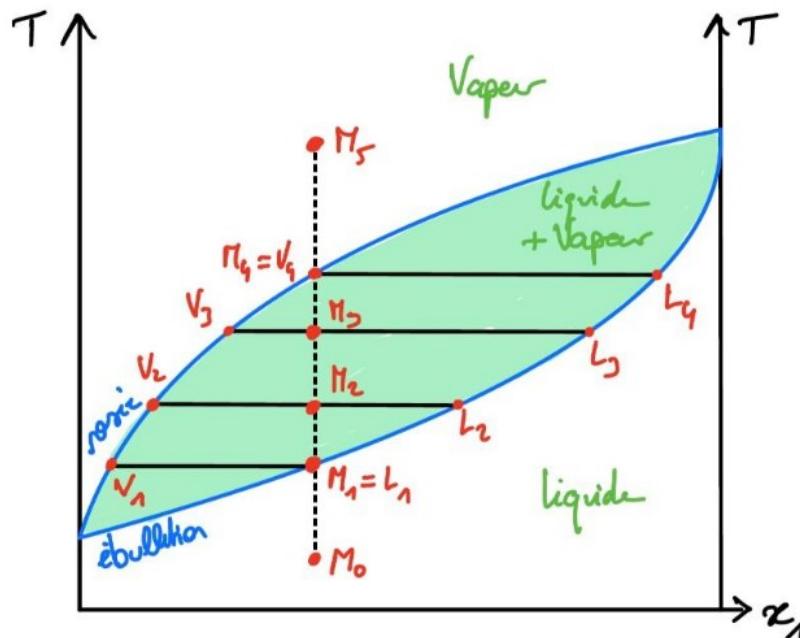
$$\frac{n^{liq}}{n_{total}} = \frac{x_2 - x_2^{vap}}{x_2^{liq} - x_2^{vap}} = \frac{VM}{VL}$$

$$\frac{n^{vap}}{n_{total}} = \frac{x_2^{liq} - x_2}{x_2^{liq} - x_2^{vap}} = \frac{ML}{VL}$$



Remarque: Si le diagramme est gradué en fraction massique, il faut remplacer dans les formules les quantités de matière par des masses et les fractions molaires par les fractions massiques:

Lors de la vaporisation intégrale d'un mélange initialement liquide, le point M est d'abord proche de l'extrémité L pour des températures faibles (la phase liquide est ultra-majoritaire), puis se rapproche de l'extrémité V pour des températures plus élevées (la phase vapeur devient ultra-majoritaire).



Application 7 : Démontrer le théorème des moments chimiques.

Soit un mélange de 50 moles d'eau et de 50 moles de méthanol porté à 57°C: $x_M=0,5$.

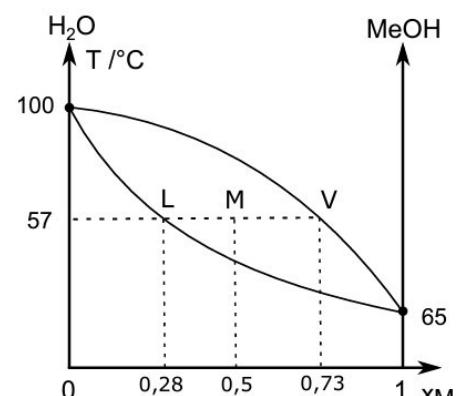
• Règle de l'horizontale:

$$x_M^{\text{liq}}=0,28 \quad x_M^{\text{vap}}=0,73$$

• Théorème des moments chimiques :

$$\frac{n^{\text{liq}}}{n^{\text{vap}}} = \frac{VM}{ML} = \frac{0,73 - 0,5}{0,5 - 0,28} = 1,05$$

On peut en déduire la quantité de chaque espèce dans chaque phase (cf. méthode 1).

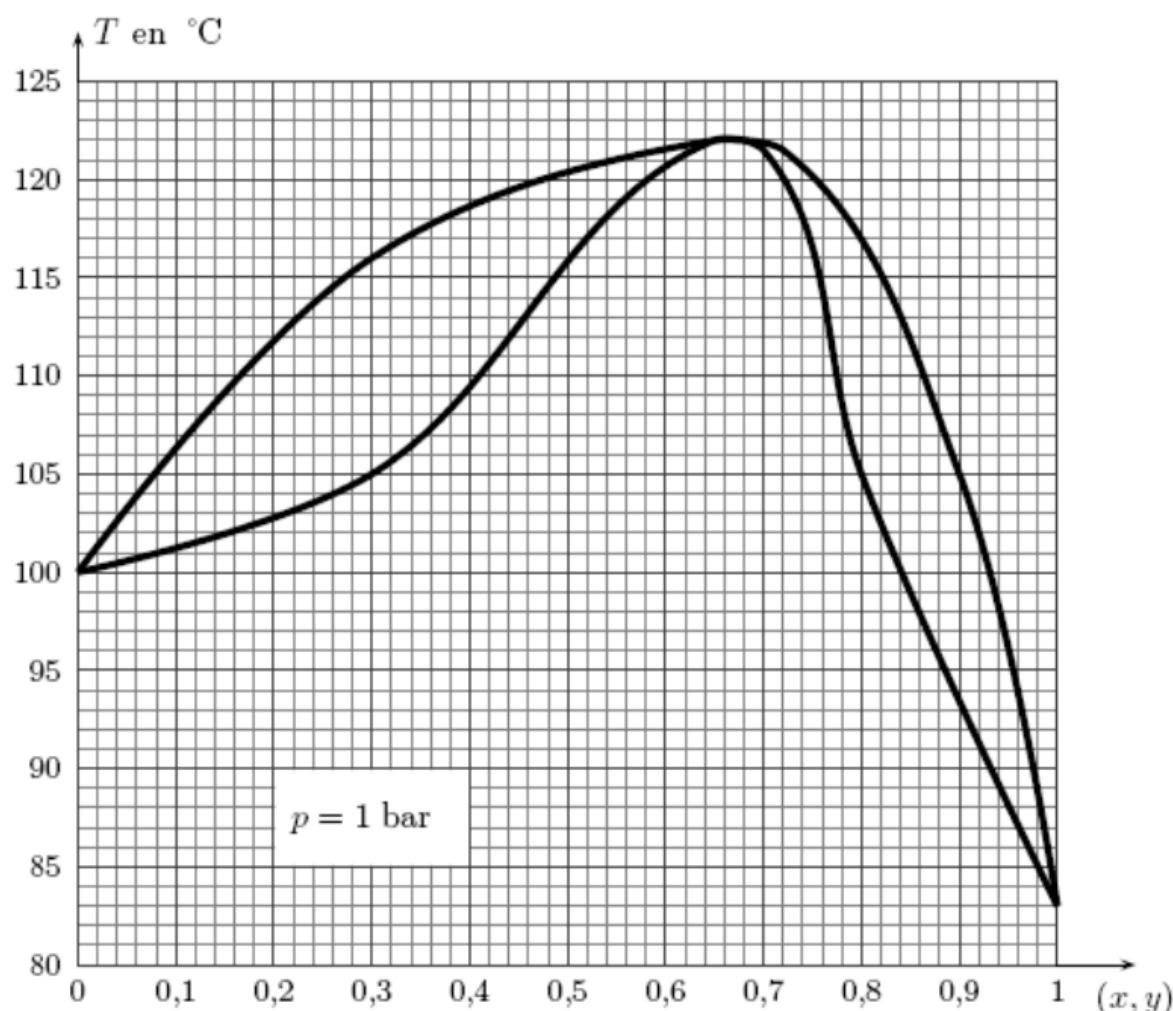


Application 8 : Soit un mélange liquide d'eau (Meau = 18 g·mol⁻¹) et d'acide nitrique (Mac = 63 g·mol⁻¹) constitué de 4,0 moles de matière au total et dont la fraction molaire en acide nitrique est égale à 0,30.

o D'après le diagramme, l'eau et l'acide nitrique sont-ils miscibles à l'état liquide ? Justifier.

o A 110 °C, déterminer :

- la composition de chacune des phases en présence,
- les quantités de matière totales dans chaque phase,
- la masse de chaque phase.

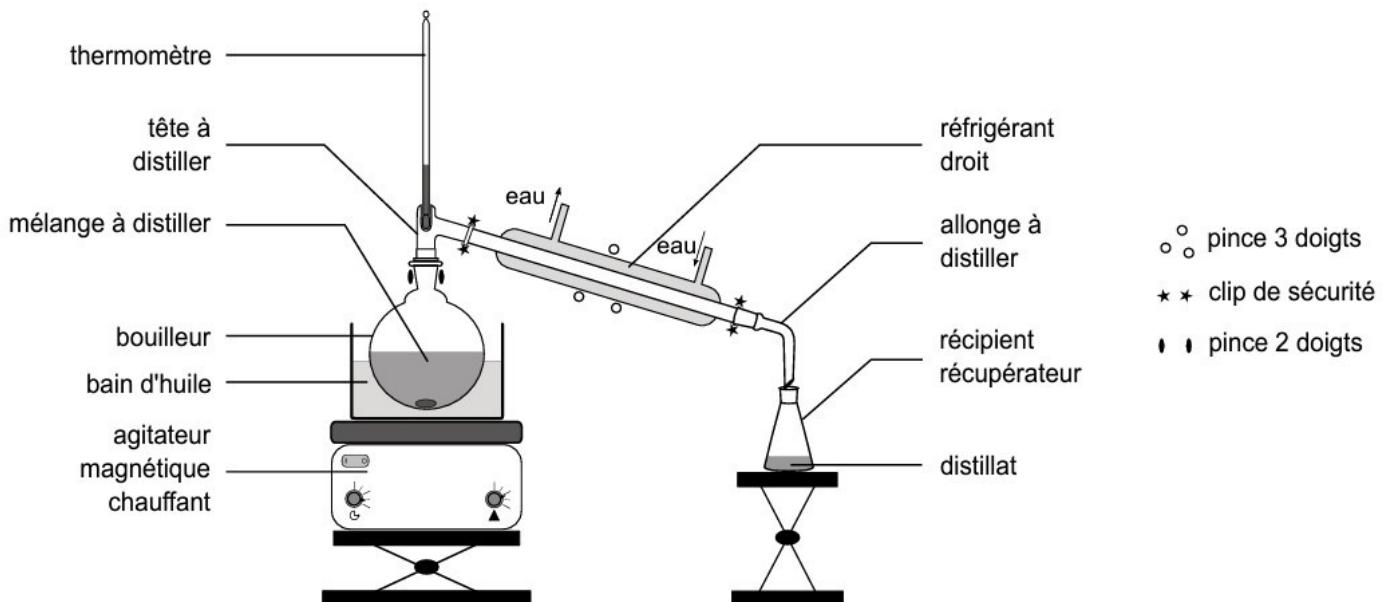


**Diagramme de phases isobare sous 1 bar pour le mélange eau-acide nitrique
(abscisses = fraction massique)**

I.6. Application À La Distillation

Pour séparer les constituants d'un mélange binaire liquide on effectue une **distillation**. Cette technique repose sur le fait que lorsque l'on vaporise un mélange binaire, la vapeur obtenue est plus riche en composé le plus volatile.

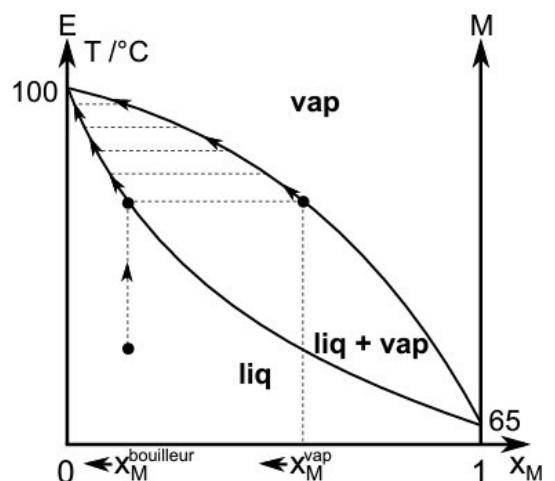
Le montage ci-dessous permet de réaliser une **distillation simple**. Le mélange à séparer est placé dans un **bouilleur**. Le **réfrigérant à eau** permet de **liquéfier les vapeurs** et de récupérer à sa sortie le **distillat**. Ce qui reste dans le ballon, à la fin de la distillation, est appelé **résidu**.



Le **système** est **ouvert**, la **composition** du mélange présent dans le bouilleur **varie** au cours de la distillation: **elle s'enrichit en composé le moins volatil**.

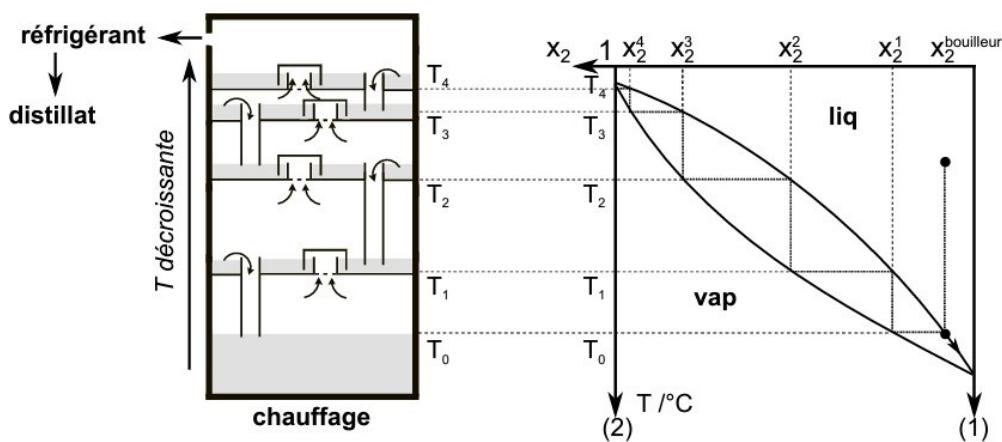
Un mélange liquide eau-méthanol de composition initiale en méthanol $x_M^{\text{bouilleur}}$ est chauffé à pression atmosphérique :

- la vapeur émise a la composition $x_M^{\text{vap}} > x_M^{\text{bouilleur}}$
- elle se liquéfie dans le réfrigérant pour donner un liquide de composition x_M^{vap}
- comme le système est ouvert, le mélange présent dans le bouilleur s'enrichit en eau: $x_M^{\text{bouilleur}}$ diminue;
- à la fin de la distillation, il n'y a que de l'eau pure dans le bouilleur et le distillat est un mélange d'eau et de méthanol.

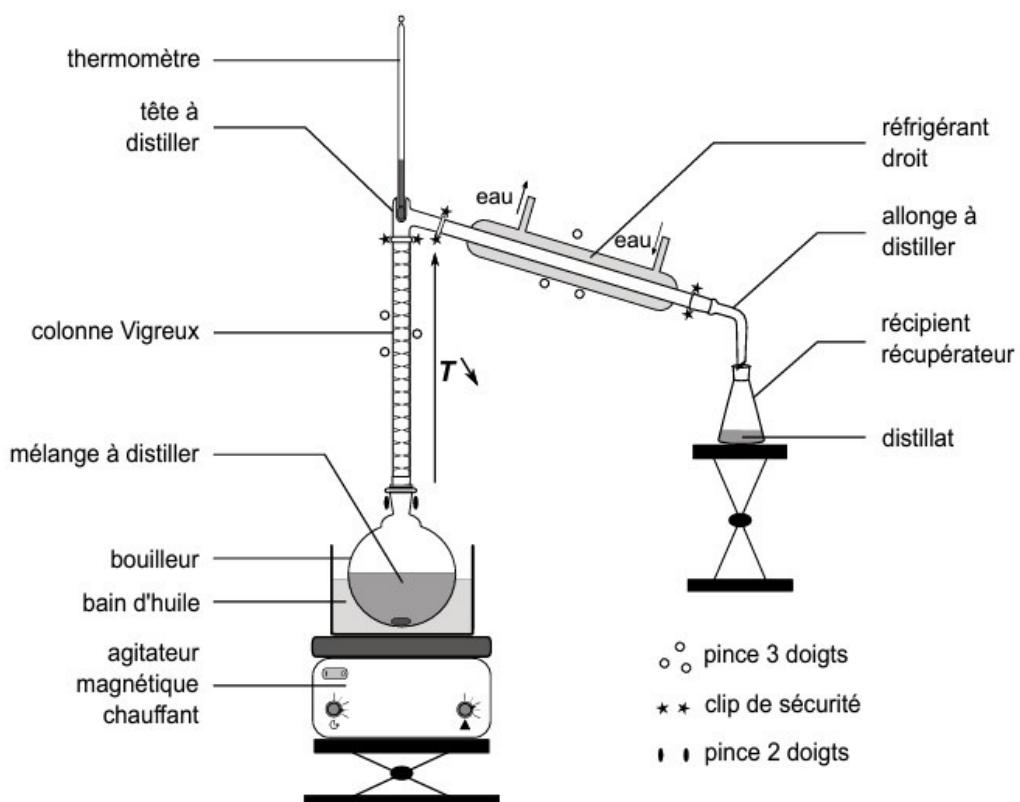


I.7. Distillation Fractionnée

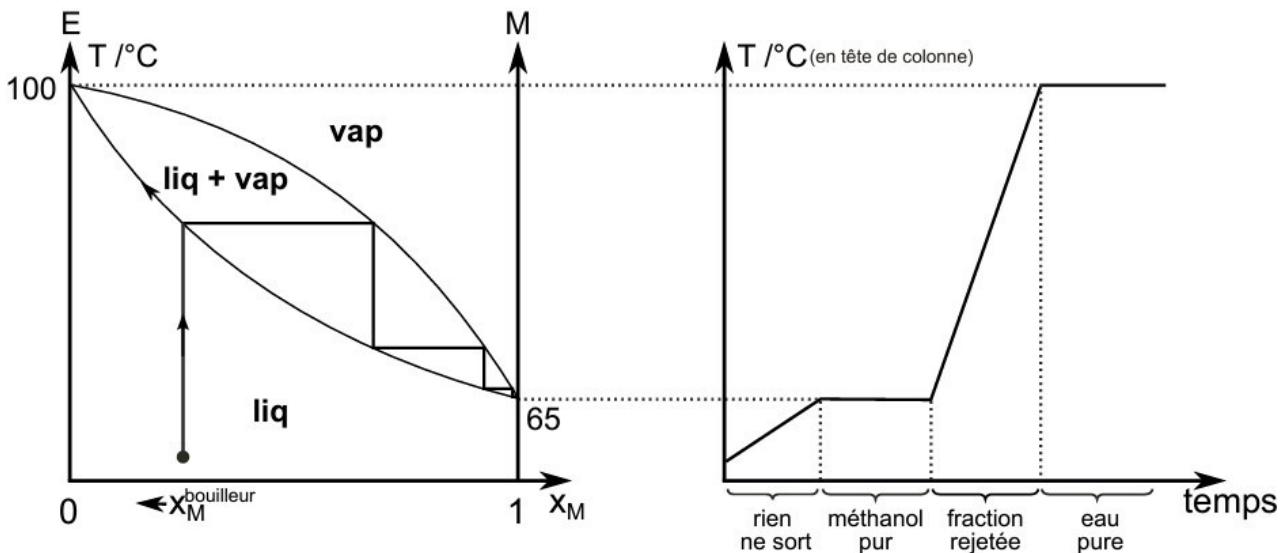
La **distillation fractionnée** est menée dans une **colonne à distiller** dans laquelle il y a **plusieurs plateaux de distillation**. Au niveau de chaque plateau a lieu une distillation simple: la **vapeur produite**, enrichie en composé le plus volatil, **passee au plateau supérieur** tandis que le **liquide**, enrichi en composé le moins volatil, **tombe au plateau inférieur**. Si le nombre de plateaux est suffisant, on récupère le **composé le plus volatil quasiment pur** en tête de colonne. Il est alors liquéfié dans un réfrigérant pour former le **distillat**.



Comme le constituant le plus volatil est éliminé du système, la **composition du bouilleur s'enrichit en constituant le moins volatil** jusqu'à ce qu'il soit pur. C'est alors ce constituant pur qui finit par monter dans la colonne. Lors de la distillation fractionnée, la température est mesurée au cours du temps de sorte à changer de récipient collecteur lorsque les constituants purs sortent de la colonne. Le thermomètre indique alors une température égale à leur température de vaporisation. Au laboratoire, à la place de la colonne à plateau, on utilise une **colonne Vigreux**, une colonne en verre qui contient des picots sur les parois.



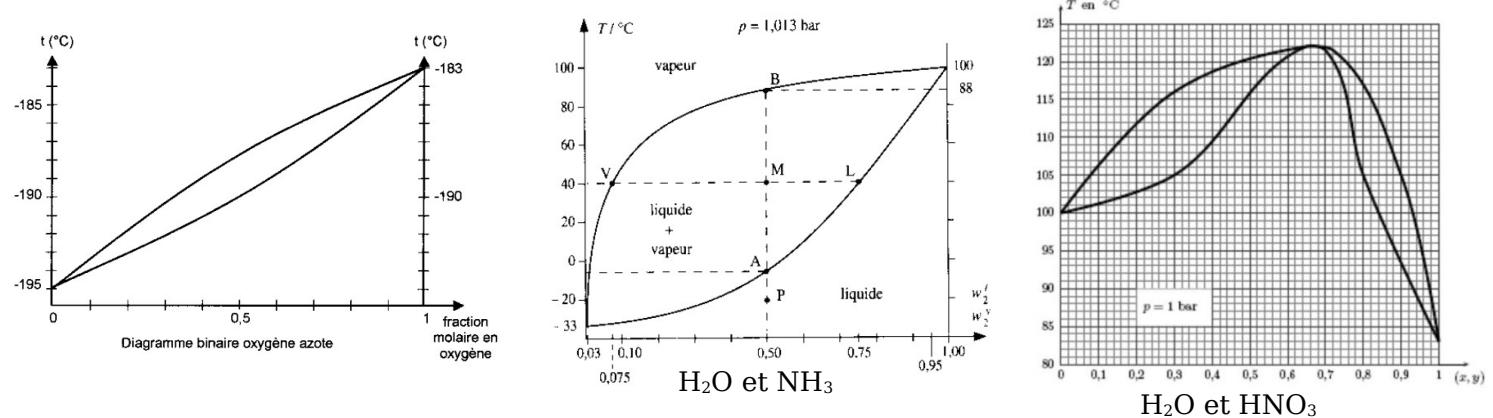
Distillation fractionnée d'un mélange liquide d'eau (E) et de méthanol (M).



II. Cas Du Mélange Liquide Non Idéal Totalement Miscible

II.1. Evolution De L'allure Du Diagramme Binaire

On note trois allures principales de diagrammes de phases liquide-vapeur :



L'allure du diagramme est liée à l'idéalité (ou non) du mélange. Cette situation doit être analysée en termes de nature et d'intensité des interactions intermoléculaires.

Si les interactions entre les deux espèces chimiques sont équivalentes en nature et intensité à celles ayant cours au sein des espèces chimiques pures, alors le mélange est idéal. Lorsqu'à l'état liquide, les interactions entre les deux entités du mélange binaire sont différentes des interactions au sein des corps purs, $(1)-(1) \neq (2)-(2) \neq (1)-(2)$, mais encore assez proches pour assurer la miscibilité des espèces, l'allure du diagramme binaire change (L'eau et l'ammoniac (NH_3) forment un **mélange binaire liquide légèrement non idéal** : l'eau engage plus de liaisons hydrogène avec elle-même qu'avec les molécules d'ammoniac ou que les molécules d'ammoniac entre elles) (Si l'écart par rapport à l'idéalité devient plus important, le diagramme fait apparaître **deux fuseaux** qui se rejoignent en un point appelé homoazéotrope).

En pratique, un mélange tend à être idéal lorsque les structures moléculaires des espèces chimiques mélangées sont très proches.

Du point de vue énergétique, l'idéalité est définie par la possibilité d'écrire le potentiel chimique de tous les constituants de la phase liquide sous la forme

$$\mu_i^l(T, P, \text{compo}) = \mu_{i, \text{pur}}^l(T, P) + RT \cdot \ln(x_i^l).$$

Les températures de début et de fin de changement d'état sont nécessairement impactées par la nature et l'intensité des forces intermoléculaires au sein des mélanges.

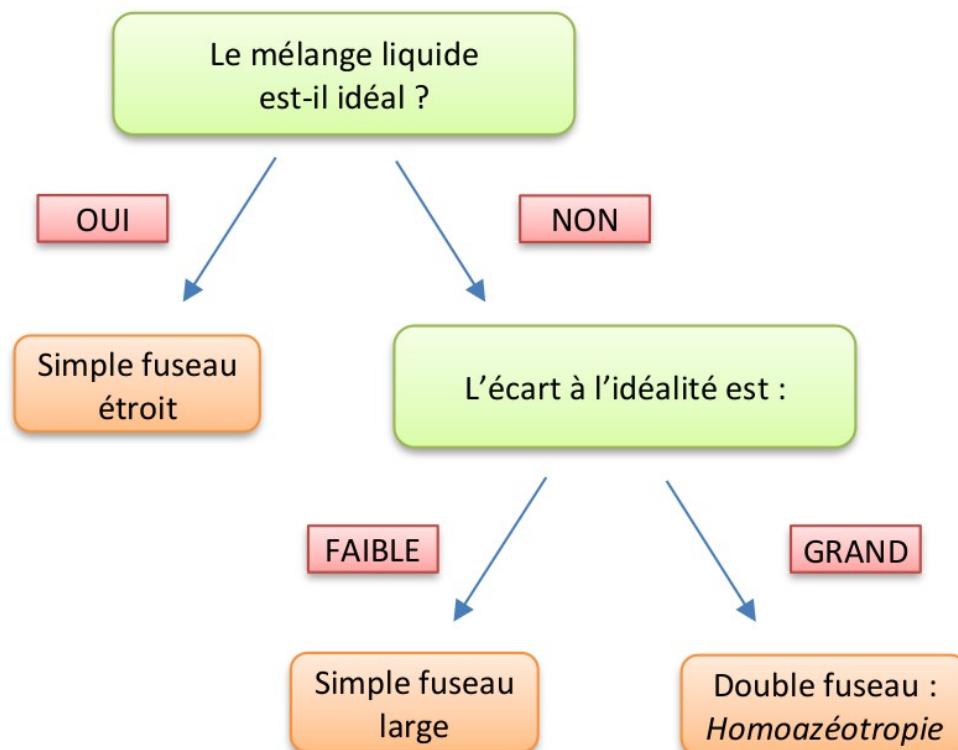
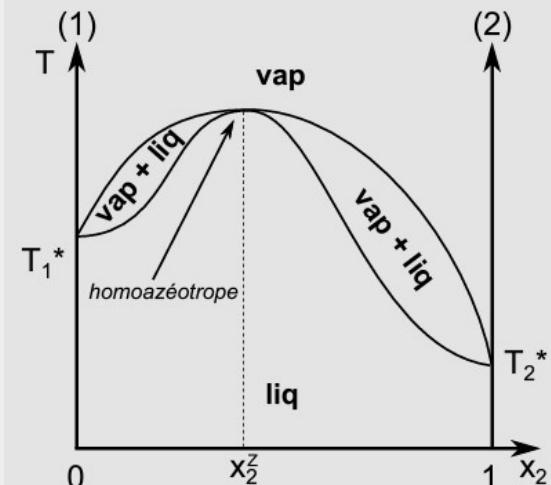
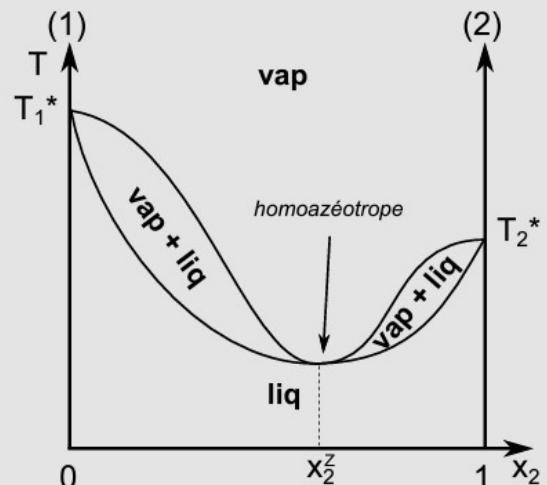


Diagramme binaire liquide-vapeur à homoazéotrope



Interactions (1)-(2)>(1)-(1)/(2)-(2)



Interactions (1)-(2)<(1)-(1)/(2)-(2)

L'homoazéotrope est un **extremum local commun** aux courbes de rosée et d'ébullition : $x_2^{liq} = x_2^{vap}$

L'homoazéotropie traduit un écart important au modèle du mélange liquide idéal malgré la miscibilité des deux espèces chimiques à l'état liquide.

Propriétés spécifiques au mélange homoazéotropique

- Le mélange homoazéotropique change d'état à température constante si la pression est fixée,
- Pendant le changement d'état, les deux phases, liquide et vapeur, conservent la même composition.

Application 9 : Montrer par des constructions graphiques que les deux propriétés citées sont effectivement spécifiques au mélange homoazéotropique.

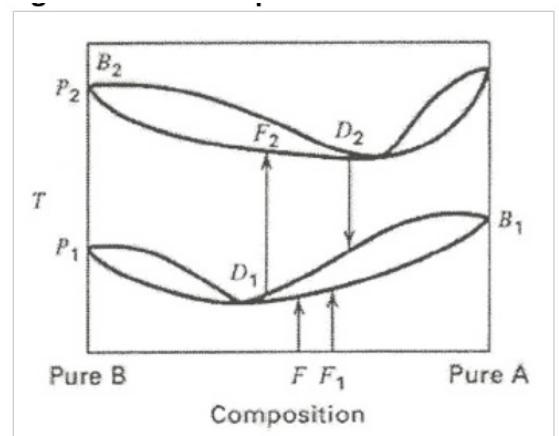
Application 10 : Justifier, par un calcul de variance, que la courbe d'analyse thermique d'un mélange homoazéotropique présente un palier de température lors du changement d'état sous pression constante.

Application 11 : Relier la nature (maximum ou minimum) de l'extrémum et l'intensité des forces intermoléculaires au sein du mélange en comparaison avec celles ayant cours au sein des espèces chimiques pures.

- Homoazéotrope à maximum: acétone-chloroforme (car il existe une liaison hydrogène entre le H du chloroforme et le O de l'acétone qui n'existe pas au sein des corps purs).
- Homoazéotrope à minimum: eau-éthanol (liaisons hydrogènes moins nombreuses entre eau et éthanol qu'entre molécules d'eau seules).

Le mélange homoazétropique présente, comme les corps purs, la propriété d'invariance de la température lors d'un changement d'état isobare ce qui conduit parfois à ce raccourci maladroit : « le mélange homoazétropique se comporte comme un corps pur ». Pourtant, il est aisé sur le plan expérimental de distinguer un corps pur d'un mélange homoazéotropique.

En effet, l'abscisse du point homoazéotrope dépend de la pression imposée : un mélange qui présente une propriété d'homoazéotropie à une valeur donnée de pression, la perd si l'on impose une nouvelle valeur de pression. Son changement d'état qui était isotherme à la première valeur de pression s'opère désormais sur une plage de température.



En revanche, le changement d'état isobare d'un corps pur reste isotherme quelle que soit la valeur de la pression imposée.

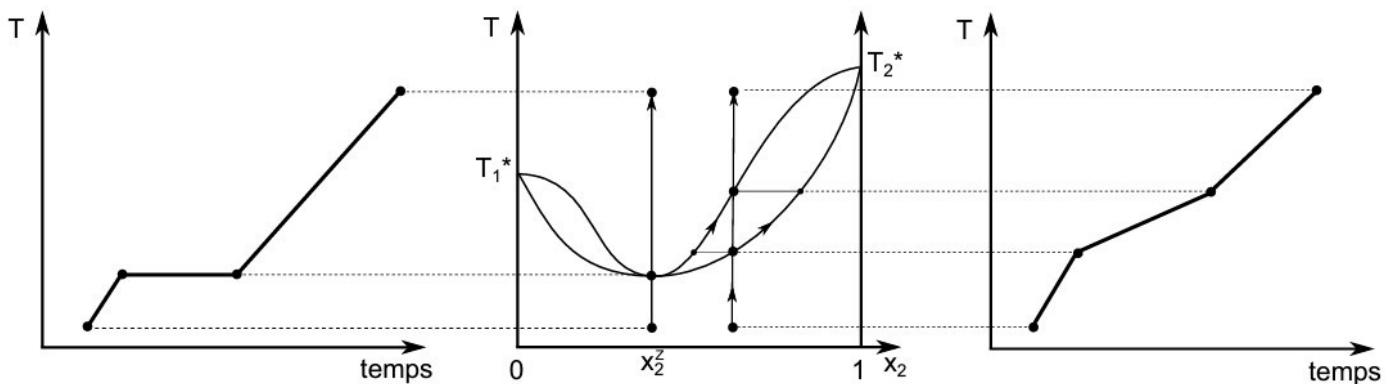
La règle de l'horizontale et le théorème des moments chimiques s'appliquent de la même façon pour un diagramme binaire à homoazéotrope que pour un diagramme binaire à fuseau simple.

II.2. Analyse Thermique

Un mélange **à la composition de l'homoazéotrope** x_2^Z des propriétés **semblables à celles d'un corps pur** lors du changement d'état :

- le liquide et la vapeur en équilibre ont **la même composition** x_2^Z
- la **température est constante**: la courbe d'analyse thermique présente un **palier** à la température de l'homoazéotrope (le nombre de degrés de liberté est nul).

<i>Phase(s)</i>	2	liq ; vap
<i>Paramètres intensifs</i>	6	$P ; T ; x_1^{\text{liq}} ; x_1^{\text{vap}} ; x_2^{\text{liq}} ; x_2^{\text{vap}}$
<i>Relation(s)</i>	5	$x_1^{\text{liq}} + x_2^{\text{liq}} = 1 ; x_1^{\text{vap}} + x_2^{\text{vap}} = 1 ; x_2^{\text{liq}} = x_2^{\text{vap}}$ LAM $((1)^{\text{liq}} \rightleftharpoons (1)^{\text{vap}})$; LAM $((2)^{\text{liq}} \rightleftharpoons (2)^{\text{vap}})$
<i>Contrainte(s) extérieure(s)</i>	1	$P = \text{constante}$
Degré(s) de liberté	0	Conséquence : $T = \text{constante}$



Pour un mélange dont la **composition diffère de celle de l'homoazéotrope**, la vaporisation de la phase liquide a lieu avec une **modification de la composition des phases liquide et vapeur au cours du temps** (dont les compositions se lisent sur les courbes d'ébullition et de rosée du fuseau traversé).

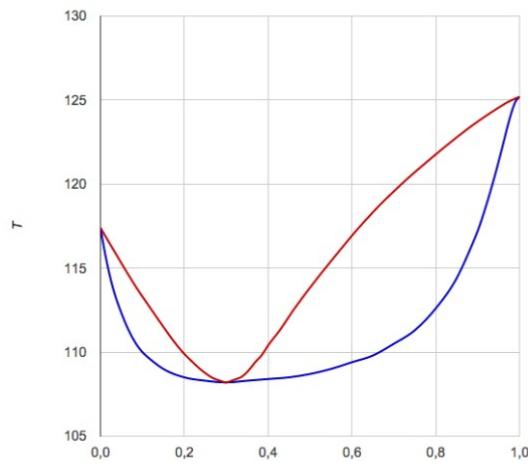
II.3. Distillation Fractionnée En Cas D'Homoazeotropie

Les situations d'homoazétropie ne permettent pas une séparation complète des constituants du mélange liquide au moyen d'une unique distillation fractionnée.

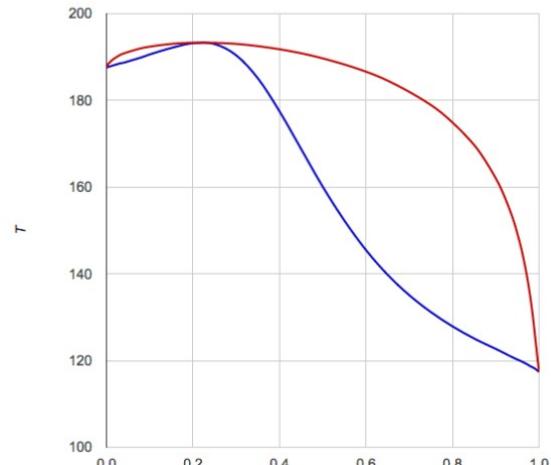
Application 12 : Identifier, à l'aide de constructions graphiques, les compositions du distillat et du résidu lors de distillations fractionnées de mélanges octane/acide éthanoïque et acide éthanoïque/propane-1,2-diol.

Diagrammes de phases isobares avec homoazéotrope

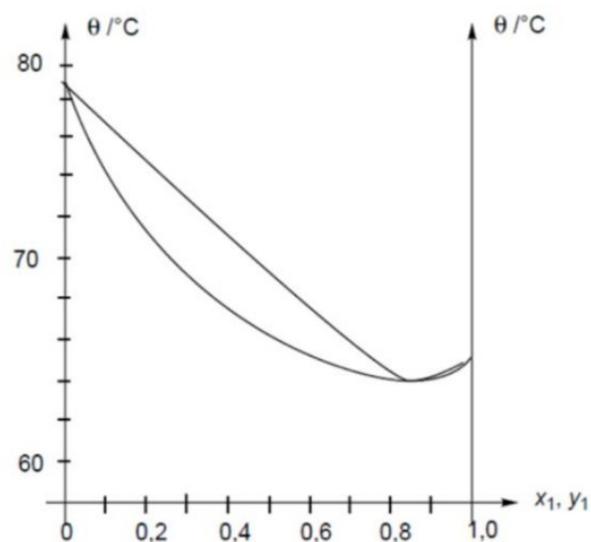
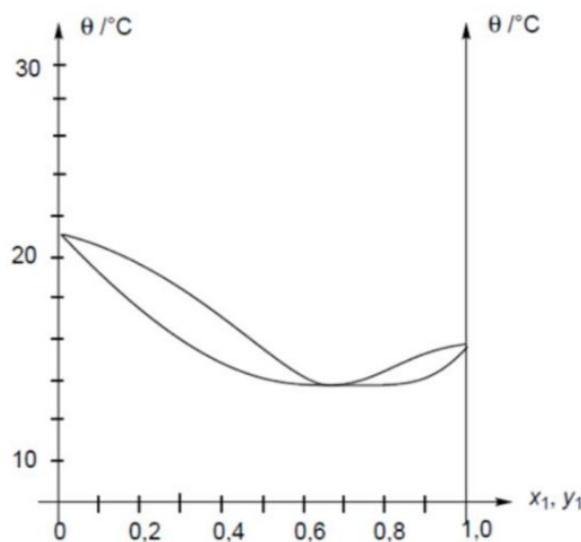
octane/acide éthanoïque (x : fr. mol. octane)



ac. éthanoïque/propane-1,2-diol (fr. mol. acide)



Applications 13 : À partir des diagrammes de phases liquide-vapeur isobares sous 1 bar et 0,1 bar, proposer une méthode pour séparer les constituants d'un mélange méthanol/butanone.

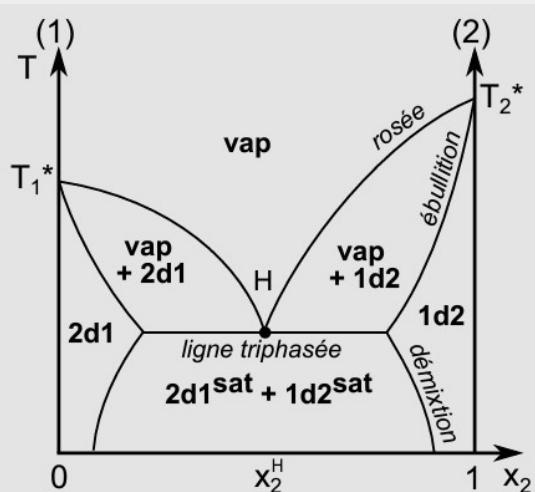


III. Cas Du Mélange Liquide Non Totalement Miscible

III.1. Miscibilité Partielle À L'état Liquide

Lorsqu'à l'état liquide les interactions (1)-(2) sont **nettement moins favorables** que les interactions (1)-(1) ou (2)-(2), le **mélange liquide homogène n'est pas toujours stable**. Pour certaines compositions, deux liquides apparaissent : il y a **démixtion**. Le diagramme binaire contient alors un domaine liquide biphasique, chaque phase liquide correspondant à une **solution de l'un des constituants dans l'autre**.

Diagramme binaire liquide-vapeur avec miscibilité partielle à l'état liquide

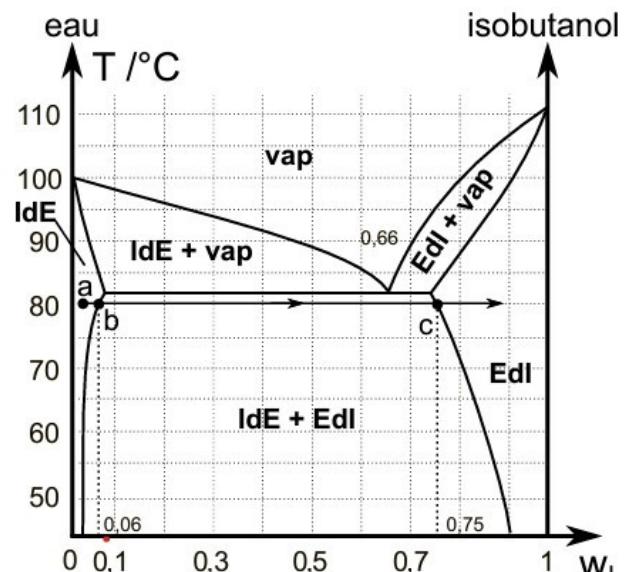


Légende:

- vap: $\{(1)+(2)\}^{\text{vap}}$;
- 2d1: solution liquide de (2) dans (1), éventuellement saturée;
- 1d2: solution liquide de (1) dans (2), éventuellement saturée;
- point H: point **hétéroazéotrope**.

Le mélange eau (E) - isobutanol (1) présente une miscibilité partielle à l'état liquide. Partant du point a, de l'isobutanol I est ajouté à 80 °C:

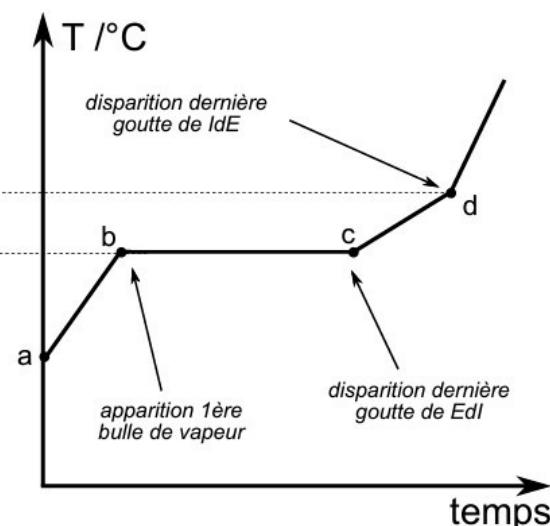
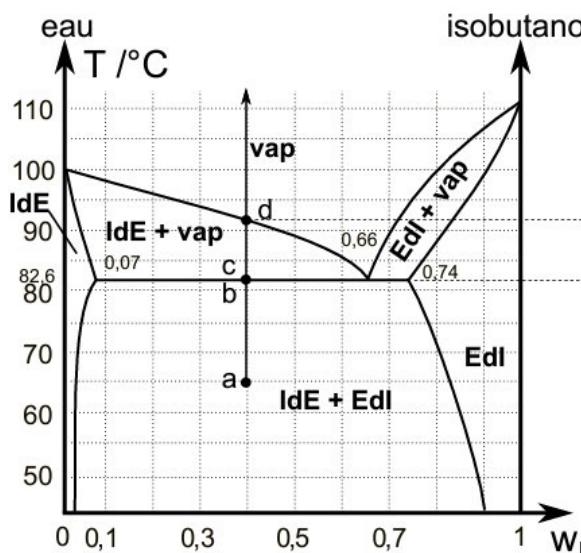
- a: système monophasique solution d'isobutanol (soluté) dans l'eau (solvant) notée IdE;
- b: l'eau n'étant pas apte à dissoudre l'isobutanol en toute proportion, une seconde phase liquide apparaît. C'est une solution d'eau (soluté) dans l'isobutanol (solvant) notée Edl. Les deux solutions sont **saturées** en solutés et ont la composition: $w_d = 0,06$ et $w = 0,75$;
- c: la solution d'eau dans l'isobutanol disparaît; reste une solution d'isobutanol dans l'eau.



Lorsque le système contient trois phases: une phase vapeur et deux solutions liquides saturées, on montre que le nombre de degrés de liberté est nul. Ainsi, la ligne triphasée est une **horizontale**.

Phase(s)	3	1d2 ; 2d1 ; vap
Paramètres intensifs	8	$P; T; x_1^{1d2}; x_1^{2d1}; x_1^{\text{vap}}; x_2^{1d2}; x_2^{2d1}; x_2^{\text{vap}}$
Relation(s)	7	$x_1^{1d2} + x_2^{1d2} = 1; x_1^{2d1} + x_2^{2d1} = 1; x_1^{\text{vap}} + x_2^{\text{vap}} = 1$ LAM $((1)^{1d2} \rightleftharpoons (1)^{2d1})$; LAM $((1)^{2d1} \rightleftharpoons (1)^{\text{vap}})$ LAM $((2)^{1d2} \rightleftharpoons (2)^{2d1})$; LAM $((2)^{2d1} \rightleftharpoons (2)^{\text{vap}})$
Contrainte(s) extérieure(s)	1	$P = \text{constante}$
Degré(s) de liberté	0	Conséquence : $T = \text{constante}$

Ainsi, la ligne triphasée est une **horizontale** dont la traversée conduit à un **palier de température** sur une courbe d'analyse thermique.



Les diagrammes binaires permettent, de plus, de déterminer, à une température donnée, la **solubilité d'une espèce A dans un liquide B** c'est-à-dire la **masse maximale** de A qui peut être dissoute dans 1 kg de B **à une température donnée**.

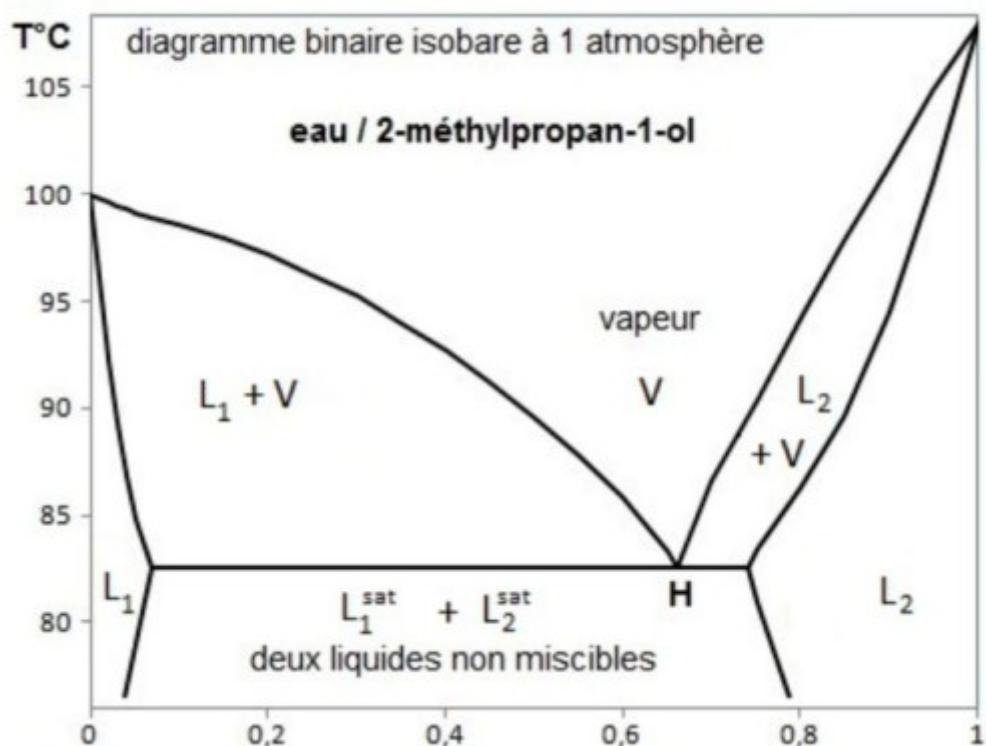
- La solubilité de l'eau dans l'isobutanol à 80 °C vaut (voir graphe ci-dessus):

$$S_E(80\text{ }^{\circ}\text{C}) = \frac{m_E^{Edl}}{m_I^{Edl}} = \frac{w_E^{Edl}}{w_I^{Edl}} = \frac{1 - w_I^{Edl}}{w_I^{Edl}} = \frac{1 - 0,75}{0,75} = 333 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$$

- Cette solubilité est maximale à 82.6°C où elle vaut : $S_E^{max} = \frac{1 - 0,74}{0,74} = 351 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$

Application 13 : Diagramme du mélange eau-tertiobutanol (2-méthylpropan-1-ol)

1. Identifier les domaines monophasés et diphasés sur le diagramme. Indiquer la composition des phases. Nommer les portions de courbes.
2. Indiquer par lecture graphique à 80 °C, les valeurs de la solubilité de l'eau dans le tertiobutanol et du tertiobutanol dans l'eau .
3. Donner l'allure des courbes d'analyses thermiques obtenues par refroidissement isobare à flux thermique constant à partir de systèmes initialement gazeux de compositions globales molaires en alcool égales à 0,2 et 0,9.



III.2. Miscibilité Nulle À L'état Liquide

Lorsque les espèces (1) et (2) ne sont **pas miscibles à l'état liquide**, le diagramme binaire ne présente plus de domaine correspondant aux solutions de 1d2 et de 2d1. De plus, le domaine sous la ligne triphasée correspond maintenant à une domaine de coexistence de deux **liquides purs**.

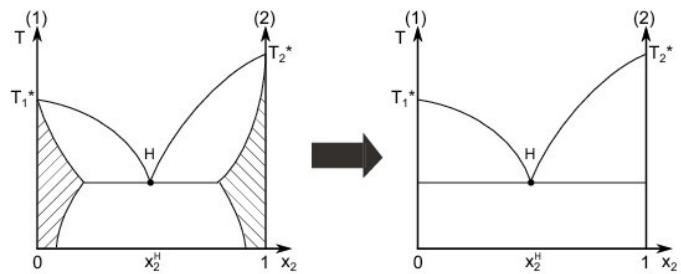
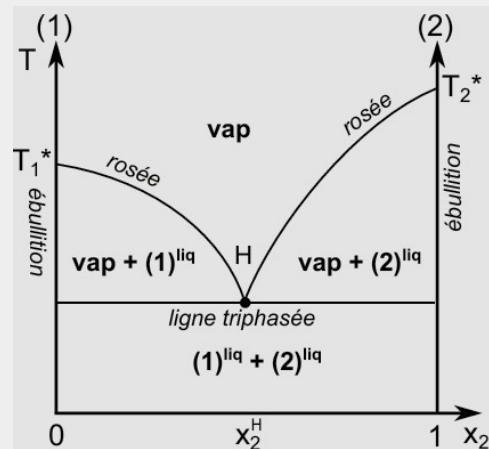


Diagramme binaire liquide-vapeur avec miscibilité nulle à l'état liquide



Légende:

- vap : $\{(1)+(2)\}^{\text{vap}}$;
- $(1)^{\text{liq}}$: phase liquide pure de (1);
- $(2)^{\text{liq}}$: phase liquide pure de (2);
- point H : point **hétéroazéotrope**.

Remarque: Il existe toujours une petite miscibilité entre deux liquides mais qui est parfois négligeable. La règle de l'horizontale et le théorème des moments chimiques sont toujours valables.

Le mélange eau (E) - toluène (T) présente une miscibilité nulle à l'état liquide.

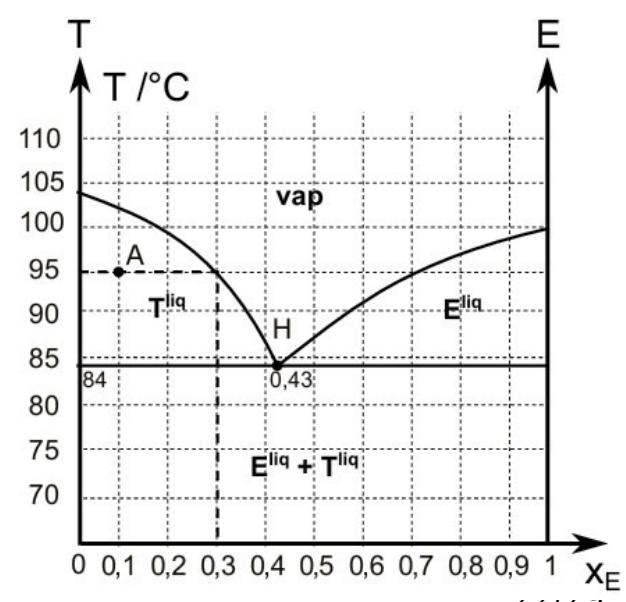
Un système contenant 10 mol de matière à 10% d'eau porté à 95 °C (point A) contient deux phases: une phase vapeur et du toluène liquide pur.

- Règle de l'horizontale:

$$x_E^{\text{vap}} = 0,3 \text{ et } x_E^{\text{liq}} = 0 \text{ (toluène liquide pur)}$$

- Théorème des moments chimiques :

$$n^{\text{vap}} = 10 \times \frac{0,1 - 0}{0,3 - 0} = 3,3 \text{ mol}$$

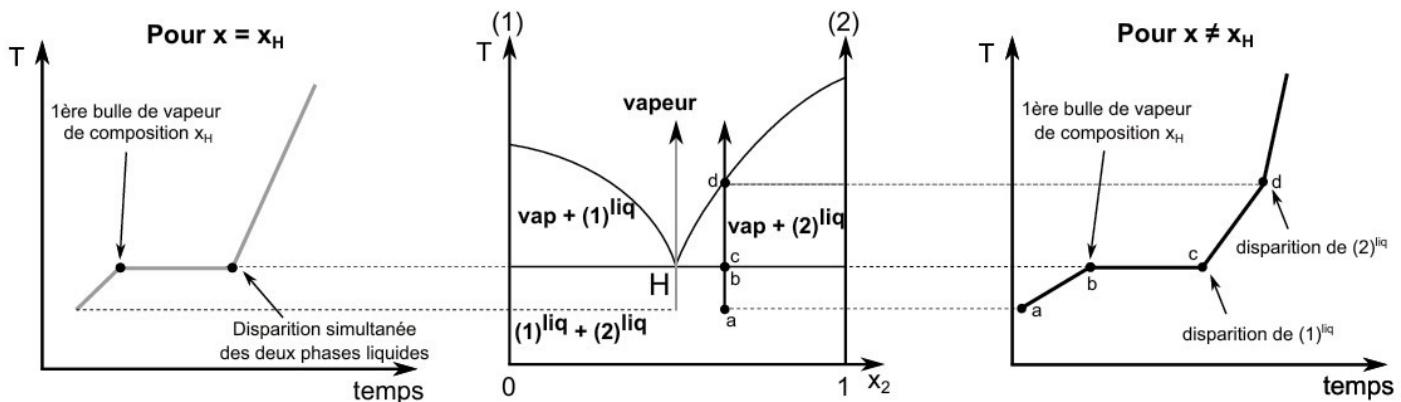


$$n_T^{\text{liq}} = 10 \times \frac{0,3 - 0,1}{0,3 - 0} = 6,7 \text{ mol}$$

Lorsque les 3 phases coexistent, c'est-à-dire sur la ligne triphasée, le nombre de degrés de liberté du système est nul.

<i>Phase(s)</i>	3	$(1)^{\text{liq}} ; (2)^{\text{liq}} ; \text{vap}$
<i>Paramètres intensifs</i>	6	$P ; T ; x_1^{\text{liq}} ; x_1^{\text{vap}} ; x_2^{\text{liq}} ; x_2^{\text{vap}}$
<i>Relation(s)</i>	5	$x_1^{\text{liq}} = 1 ; x_2^{\text{liq}} = 1 ; x_1^{\text{vap}} + x_2^{\text{vap}} = 1$ LAM $((1)^{\text{liq}} \rightleftharpoons (1)^{\text{vap}})$; LAM $((2)^{\text{liq}} \rightleftharpoons (2)^{\text{vap}})$
<i>Contrainte(s) extérieure(s)</i>	1	$P = \text{constante}$
Degré(s) de liberté	0	Conséquence : $T = \text{constante}$

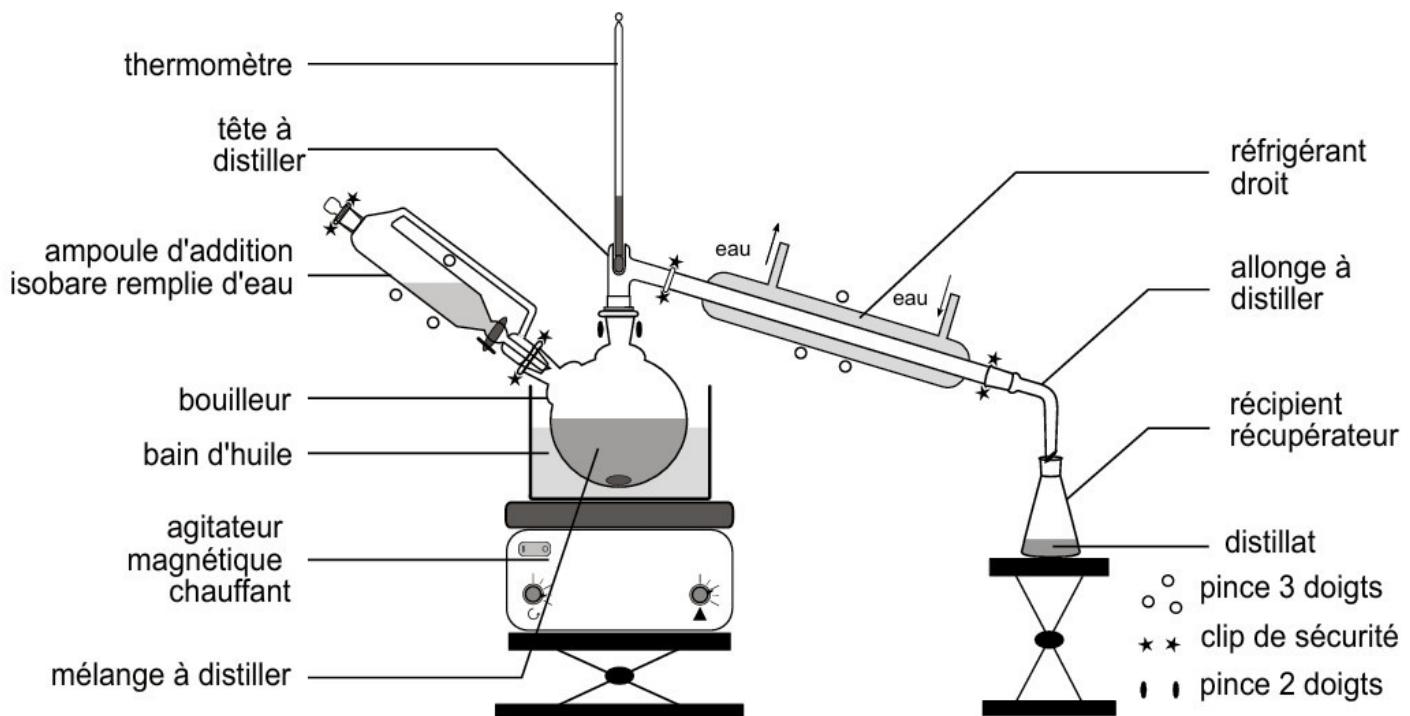
Les courbes d'analyse thermique diffèrent selon que la composition de départ est celle de l'hétéroazeotrope (analyse thermique de gauche) ou non (analyse thermique de droite). La vapeur a la composition de l'hétéroazéotrope quelle que soit la composition initiale du mélange.



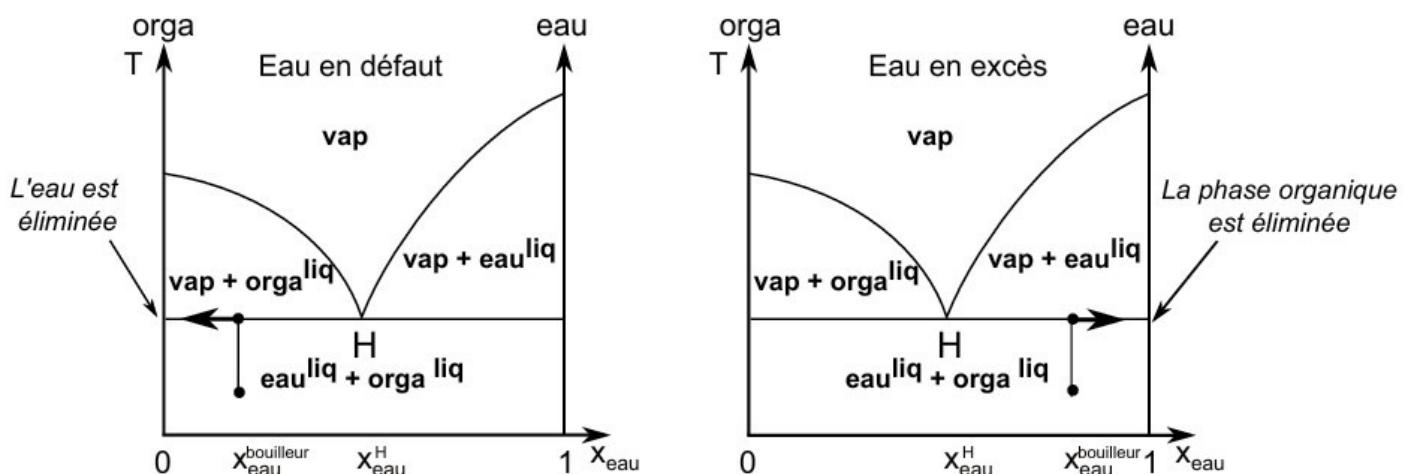
III.3. Application À L'hydrodistillation

L'**hydrodistillation** est une **technique d'extraction** basée sur la distillation d'un mélange de deux liquides non miscibles. Elle est notamment utilisée pour isoler des huiles essentielles à partir d'écorces, de graines ou de fleurs, comme l'eugénol (essence extraite du clou de girofle).

La technique consiste à **ajouter un excès d'eau** au composé organique, non miscible à l'eau, et à chauffer. Les vapeurs émises, à la composition de l'hétéroazéotrope, sont plus riches en composé organique que le système de départ. Elles sont liquéfiées par un réfrigérant à eau et recueillies après démixtion. On peut ensuite isoler l'huile essentielle par décantation.



Pour extraire entièrement le composé organique, il faut que le mélange de départ soit **plus riche en eau que l'hétéroazéotrope** sinon c'est l'eau qui est éliminée. L'ampoule d'addition isobare permet d'être toujours en excès d'eau.



Remarques:

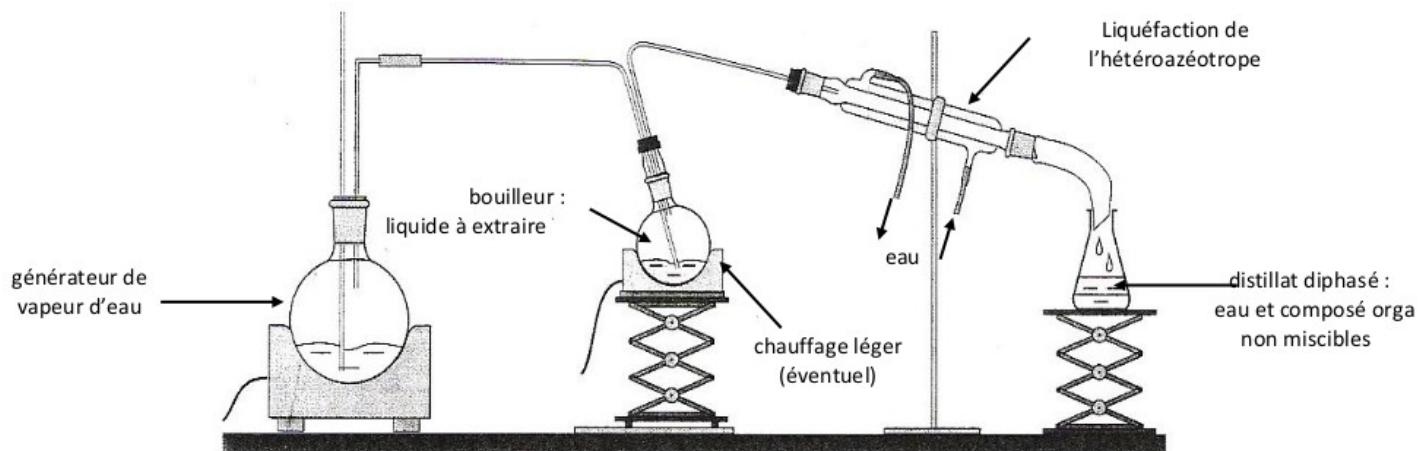
- L'hydrodistillation permet de récupérer des molécules thermosensibles. En effet, il suffit de chauffer le mélange à la température de l'hétéroazéotrope (qui est inférieur à celle de vaporisation des composés).
- Lors d'une hydrodistillation on n'utilise pas de colonne Vigreux. En effet, la vapeur émise et le liquide qui en résulte sont constamment à la composition de l'hétéroazéotrope.

III.4. Entrainement A La Vapeur

À la différence de l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur est mené en présence d'un défaut d'eau par rapport à l'espèce chimique organique. L'eau est apportée progressivement sous forme de vapeur chaude. La technique est particulièrement adaptée à l'extraction d'espèces chimiques organiques qui risqueraient d'être détruites par hydrolyse en présence d'un excès d'eau.

En revanche, comme dans l'hydrodistillation, la vapeur produite a la composition du mélange hétéroazéotropique tant que le mélange est diphasé, et ce, quelle que soit la proportion d'eau dans le mélange.

Il n'est pas toujours utile de disposer sous le bouilleur un appareil de chauffage intermédiaire puisque le mélange liquide diphasé bout à la température de l'hétéroazéotrope, inférieure aux températures d'ébullition des espèces pures.

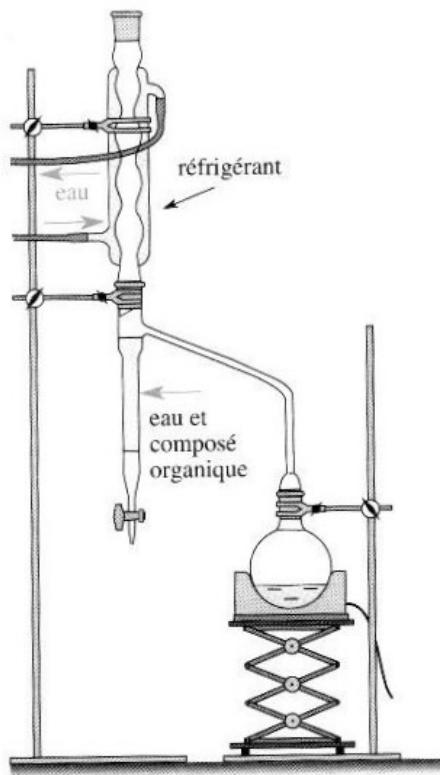


III.5. Montage De Dean-Stark

Très utilisé pour améliorer le rendement de transformations chimiques impliquant la production d'eau en tant que coproduit (acétalisation, estérification, etc.), le montage de Dean-Stark peut être vu comme un montage à reflux dans lequel le réfrigérant n'est pas positionné à la verticale du réacteur.

Critères de choix du solvant

- Non miscibilité avec l'eau (cyclohexane, toluène, etc.) de manière à produire à l'ébullition, une vapeur dont la composition est en première approximation celle du mélange hétéroazéotropique eau-solvant,
- Densité inférieure à celle de l'eau : en prenant soin de préalablement remplir le tube collecteur, l'eau vaporisée puis liquéfiée est piégée dans le bas du tube collecteur. Un système de trop-plein permet le retour de solvant vers le réacteur, l'eau n'y retournant pas puisque la phase aqueuse est positionnée sous le solvant.



Application 14 : Réalisation d'une estérification

Une estérification est réalisée en introduisant dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et d'un tube extracteur de Dean-Stark, 10 g de pentan-1-ol (0,10 mol), 8 g d'acide éthanoïque (0,12 mol), 0,5 g d'APTS (3 mmol) et 20 mL de cyclohexane (0,19 mol). Le tube extracteur est rempli avec 20 mL de cyclohexane supplémentaires. Déterminer si la quantité de cyclohexane introduite est suffisante pour extraire toute l'eau produite par formation de l'ester.

Données relatives à l'eau et au cyclohexane sous 1 bar

Coordonnées de l'hétéroazéotrope : $\theta = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $x_{\text{eau}} = 0,30$ (fraction molaire)

Température d'ébullition du cyclohexane : $81 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Température d'ébullition de l'eau : $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$

