

# Chapitre TRF 10

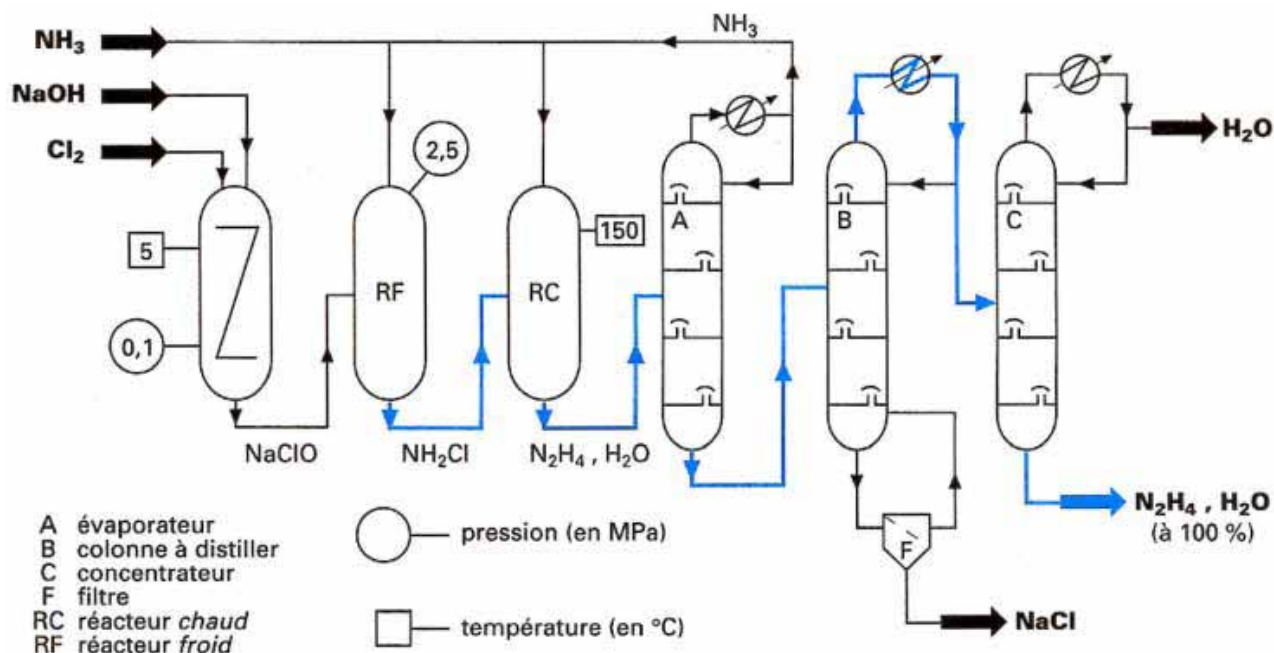
## Changements de phase

### Sommaire

---

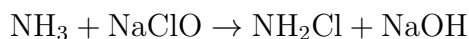
- I. Changements d'état du corps pur**
    - I.1. Etats de la matière
    - I.2. Diagramme de phases (P,T)
    - I.3. Corps pur diphasé en équilibre
  - II. Diagrammes d'équilibre avec miscibilité totale**
    - II.1. Paramètres de composition
    - II.2. Diagramme de phases liquide-vapeur
    - II.3. Lecture graphique de la composition
    - II.4. Construction expérimentale
    - II.5. Degrés de liberté
  - III. Diagrammes d'équilibre sans miscibilité totale**
    - III.1. Phénomène de démixtion
    - III.2. Diagramme avec miscibilité partielle
    - III.3. Diagramme avec miscibilité nulle
  - IV. Application aux distillations**
    - IV.1. Distillation fractionnée
    - IV.2. Hydrodistillation
    - IV.3. Distillation hétéroazéotropique
-

La figure suivante<sup>1</sup> montre le schéma de principe d'une installation de production de l'hydrate d'hydrazine  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (utilisé dans l'industrie phytosanitaire, pour les carburants de fusées ou encore pour la formation de polymères) par le procédé Raschig.

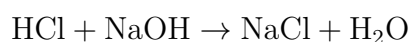
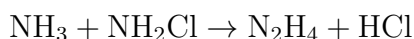


Le procédé repose sur l'oxydation de l'ammoniac, en deux étapes :

- synthèse de la chloramine :



- action de la chloramine sur l'ammoniac :



Les différentes étapes des réactifs au produit final sont réalisées dans des enceintes physiques distinctes. L'une d'elles, notée B sur le schéma, sert d'enceinte de distillation.

Les techniques de distillation sont courantes en laboratoire et en industrie, car elles servent à séparer des espèces d'un mélange, ce qui est souvent le cas après une synthèse.

Elles reposent sur les propriétés de changements d'état des mélanges, et il existe donc différentes techniques de distillation en fonction de la nature du mélange.

Ce chapitre vise à se doter d'un outil graphique permettant de prévoir l'état physico-chimique d'un mélange de deux constituants en fonction de la composition et de la température.

1. Issue de Techniques de l'Ingénieur J 6 360 par Patrick Nicolas.

# I. Rappel : Changements d'état du corps pur

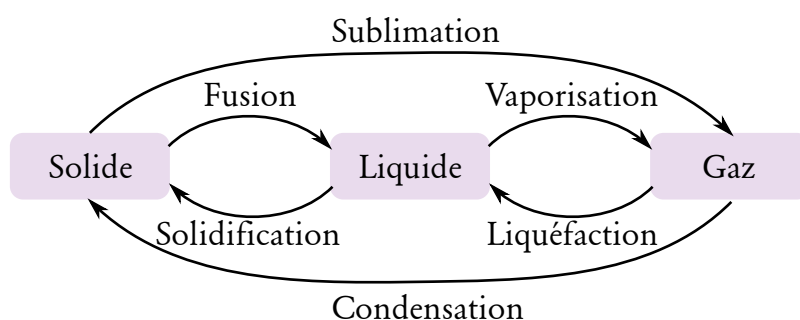
## I.1. Etats de la matière

Imaginons un ensemble de molécules sans aucune interaction à distance les unes avec les autres. Chacune se déplace aléatoirement dans une direction quelconque. Les seules interactions sont au moment des chocs. C'est le modèle du **gaz parfait**.

Ajoutons des interactions à distance entre molécules, du type **interactions de Van der Waals** ou **liaisons hydrogène** (voir STR 02). Ces interactions sont attractives, ce qui tend à diminuer la distance moyenne entre molécules. On obtient un milieu plus dense que le gaz, mais dans lequel les molécules sont relativement libres de se déplacer les unes par rapport aux autres. Il s'agit de l'état liquide.

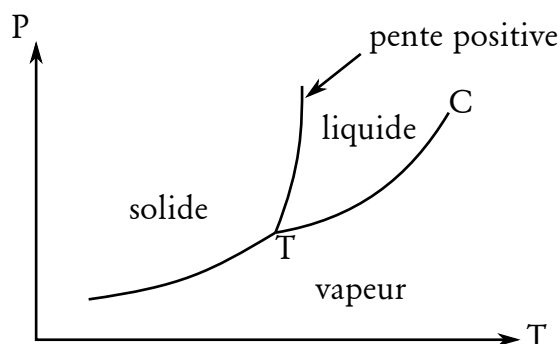
Pour former un gaz à partir de l'état liquide, il faut fournir suffisamment d'énergie aux molécules pour qu'elles puissent vaincre ces interactions attractives qui engendrent l'état liquide. Augmenter la température permet donc de vaporiser un liquide.

Les noms des différents changements d'état sont rappelés sur la figure suivante.



## I.2. Diagramme de phases (P,T)

La température est donc un paramètre essentiel pour prévoir l'état physique d'un échantillon. La pression intervient également, surtout quand un des états concernés est la phase gaz. Il est courant de représenter l'état physique de l'échantillon d'un corps pur en fonction de la valeur de la température et de la valeur de la pression. L'allure classique est représentée figure suivante.



Il signifie que pour n'importe quel point dans le domaine écrit "solide", l'échantillon de corps pur est entièrement sous forme solide, et qu'il n'y a ni liquide, ni gaz. En particulier ce type de diagramme est tracé en absence d'air. On retrouve bien que pour une pression fixée, donc sur une horizontale, il faut augmenter la température pour transformer un liquide en vapeur.

 **Remarque**

*On constate que la valeur de température pour transformer un solide en liquide dépend assez peu de la pression (frontière quasiment verticale). Cela provient du fait que la pression a peu d'effet sur le volume d'un échantillon solide ou liquide.*

 **Complément**

*Les frontières sur le diagramme peuvent être calculées par la relation dite de Clapeyron.*

 **Remarque**

*Le diagramme de phases de l'eau comporte une particularité : la frontière entre les domaines "solide" et "liquide" est habituellement croissante, mais ce n'est pas le cas pour l'eau. Cela provient du fait que l'eau liquide est plus dense que l'eau solide (le glaçon flotte).*

### I.3. Corps pur diphasé en équilibre

Le diagramme précédent montre que pour une pression donnée, il existe une unique température pour laquelle deux phases coexistent, celle de la frontière entre les domaines associés. Cette température est appelée **température de changement d'état** (température de fusion, ...).

À une pression donnée, si nous imposons une température différente, l'équilibre entre phases n'est plus thermodynamiquement possible, il y a **rupture d'équilibre**, une phase disparaît.

On constate donc qu'un opérateur ne peut choisir simultanément la température et la pression s'il veut conserver les deux phases. Nous dirons alors que l'opérateur ne dispose que d'**un seul degré de liberté**, ou que le système est **monovariant**. La **variance** est le nombre maximal de **paramètres intensifs** (les paramètres dont la valeur ne dépend pas de l'étendue du système) dont l'opérateur peut fixer la valeur sans rompre d'équilibres, c'est-à-dire en conservant tous les constituants physico-chimiques constitutifs du système étudié. Autrement dit il s'agit du **nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre**. Ici les deux paramètres intensifs sont la température et la pression, dont nous avons vu qu'ils n'étaient pas indépendants lorsque l'équilibre entre les deux phases est établi. La variance vaut un, le système est monovariant.

 **A retenir**

L'existence d'un équilibre entre phases impose des contraintes : l'opérateur ne peut fixer indépendamment la température et la pression pour un corps pur présent sous deux phases. Le système constitué par un corps pur sous deux phases est monovariant.

**Application 1** Parmi ces grandeurs, lesquelles sont intensives ? Lesquelles sont extensives ? Lesquelles ne sont ni intensives, ni extensives ?

- |                     |             |                        |
|---------------------|-------------|------------------------|
| a) Température      | b) Pression | c) Avancement chimique |
| d) Fraction molaire | e) Masse    | f) Carré du volume     |

**Application 2** Que vaut la variance pour un corps pur présent sous une seule phase ? Sous trois phases simultanément ?

### Remarque

Cette condition d'équilibre d'une espèce chimique entre deux phases sera formalisée dans le chapitre TRF 12 avec la notion de potentiel chimique.

## II. Diagrammes d'équilibre avec miscibilité totale

Dans toute la suite de ce chapitre, on s'intéressera dorénavant à des mélanges de deux espèces chimiques, appelés mélanges binaires. La pression sera fixée (étude isobare), et l'étude se limitera aux changements d'état liquide-vapeur (pas d'état solide).

### II.1. Paramètres de composition

Pour toute la suite on utilise les notations suivantes pour les quantités de matière : constituant en indice, phase en exposant.

$n_1^{liq}$	constituant 1	phase liquide
$n_1^{vap}$	constituant 1	phase vapeur
$n_2^{liq}$	constituant 2	phase liquide
$n_2^{vap}$	constituant 2	phase vapeur
$n_1$	constituant 1	toutes phases
$n_2$	constituant 2	toutes phases
$n^{liq}$	tous constituants	phase liquide
$n^{vap}$	tous constituants	phase vapeur

**Application 3** Exprimer  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n^{liq}$  et  $n^{vap}$  en fonction de  $n_1^{liq}$ ,  $n_2^{liq}$ ,  $n_1^{vap}$  et  $n_2^{vap}$ .

Cependant, les propriétés du mélange ne dépendent pas des valeurs des quantités de matière en tant que telles, mais plutôt des valeurs relatives (tant de % d'une espèce ou d'une autre). C'est pourquoi nous allons préférer aux quantités de matière - grandeurs extensives - les **fractions molaires**  $x_i$  (ou teneurs molaires) - grandeurs intensives - pour décrire le système et représenter le diagramme de phases.

Par définition, la fraction molaire du constituant 1 dans la phase vapeur est :

$$x_1^{vap} = \frac{n_1^{vap}}{n^{vap}} = \frac{n_1^{vap}}{n_1^{vap} + n_2^{vap}}$$

Si  $x_1^{vap} = 0,80$ , cela signifie que 80 % de la phase vapeur est formée de constituant 1, en raisonnant sur les quantités de matière.

### Attention !

| Cela NE signifie PAS que 80 % du constituant 1 est sous forme de vapeur !

**Application 4** Que peut-on dire de la somme  $x_1^{vap} + x_2^{vap}$  ?

 **Attention !**

| Il ne s'agit pas de la somme  $x_1^{vap} + x_1^{liq}$  !

 **A retenir**

Les paramètres intensifs usuels pour décrire la composition d'un mélange binaire sont les fractions molaires  $x_i^{\text{phase}} = \frac{n_i^{\text{phase}}}{n^{\text{phase}}}$ . La somme des fractions molaires d'une phase vaut 1.

**Application 5** Nous mélangeons 7,0 mol d'eau avec 3,0 mol d'éthanol. Nous obtenons 5,0 mol dans la phase gazeuse. La fraction molaire de l'eau dans la phase liquide vaut 0,60. Pouvons-nous connaître l'intégralité de la composition du système, c'est-à-dire la quantité de matière de chaque espèce physico-chimique ?

Comme il est plus aisé de peser une certaine masse que de mesurer une certaine quantité de matière, un certain nombre de diagrammes de phases sont fournis avec des **fractions massiques**  $w_i$ , et non molaires  $x_i$ . Par analogie :

$$w_1^{vap} = \frac{m_1^{vap}}{m^{vap}} = \frac{m_1^{vap}}{m_1^{vap} + m_2^{vap}}$$

Il est régulièrement nécessaire de convertir une fraction massique en fraction molaire ou réciproquement. Une méthode pour le faire de manière générale consiste à exprimer la fraction à calculer, et à diviser numérateur et dénominateur par la masse totale ou la quantité de matière totale selon le cas, pour faire apparaître les fractions molaires ou massiques connues.

Considérons par exemple un mélange eau/éthanol de fraction massique en éthanol  $w_{\text{EtOH}} = 0,956$ . Calculons la fraction molaire correspondante (connaissant les masses molaires  $M_{\text{eau}} = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_{\text{EtOH}} = 46,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

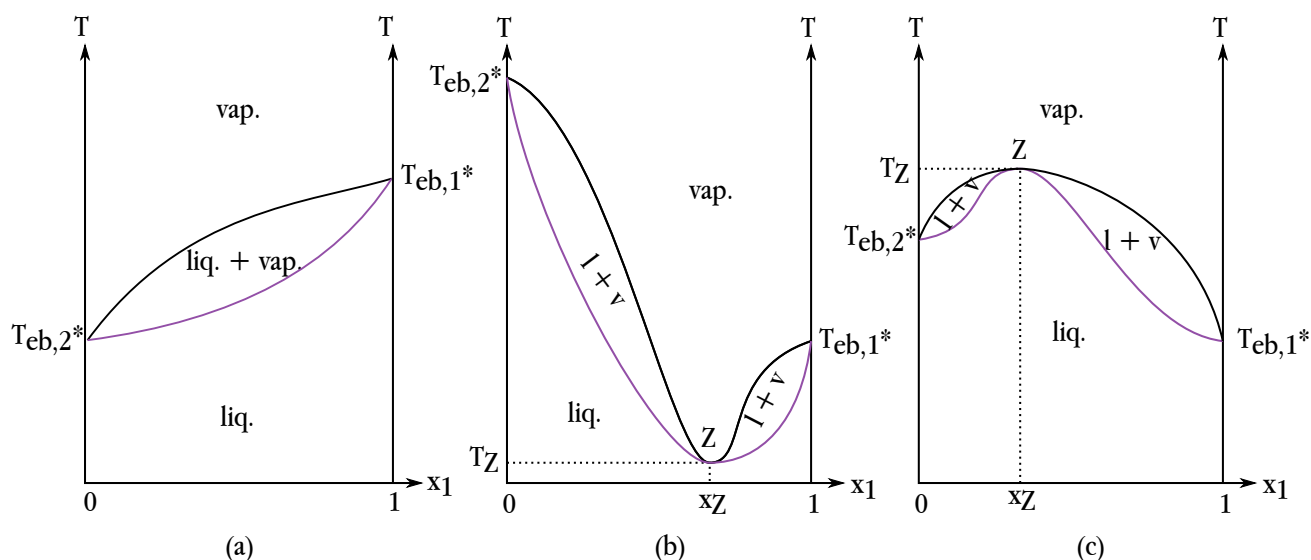
$$\begin{aligned} x_{\text{EtOH}} &= \frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{EtOH}} + n_{\text{eau}}} && \text{(définition)} \\ &= \frac{\frac{m_{\text{EtOH}}}{M_{\text{EtOH}}}}{\frac{m_{\text{EtOH}}}{M_{\text{EtOH}}} + \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}} && \left( n = \frac{m}{M} \right) \\ &= \frac{\frac{m_{\text{EtOH}}}{m_{\text{tot}}} \frac{1}{M_{\text{EtOH}}}}{\frac{m_{\text{EtOH}}}{m_{\text{tot}}} \frac{1}{M_{\text{EtOH}}} + \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{tot}}} \frac{1}{M_{\text{eau}}}} && \text{(division par } m_{\text{tot}}) \\ &= \frac{\frac{w_{\text{EtOH}}}{M_{\text{EtOH}}}}{\frac{w_{\text{EtOH}}}{M_{\text{EtOH}}} + \frac{w_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}} && \left( w_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} \right) \\ &= \frac{\frac{0,956}{46,1}}{\frac{0,956}{46,1} + \frac{1,000-0,956}{18,0}} \\ &= 0,895 \end{aligned}$$

**Application 6** Nous souhaitons réaliser 20,0 g d'un mélange équimolaire (contenant la même quantité de matière de chaque espèce) de sel de table (chlorure de sodium) et de sucre de table (saccharose). Quelle masse de chaque constituant faut-il peser ?

Données :  $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{sacch.}} = 342,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## II.2. Diagramme de phases liquide-vapeur

De manière analogue au corps pur, on souhaite disposer pour les mélanges d'un diagramme indiquant l'état physique du mélange en fonction de la température  $T$  et de la pression  $P$ . Cet état dépendant des proportions des espèces dans le mélange, cette représentation serait tridimensionnelle. En travaillant à pression fixée elle est bidimensionnelle. L'usage veut que l'abscisse soit la fraction molaire (ou la fraction massique), dont la gamme de variation est limitée (valeur comprise en 0 et 1), et l'ordonnée la température. On observe plusieurs allures de diagrammes pour des espèces totalement miscibles à l'état liquide et à l'état gazeux.



La situation (a) est observée quand les deux espèces sont structurellement très proches, par exemple le méthanol et l'éthanol. Le mélange est alors qualifié d'**idéal**.

### ♥ A retenir

Un mélange A-B est dit idéal si les interactions A-A, B-B et A-B sont analogues. Le diagramme binaire isobare associé comporte alors un seul fuseau.

La situation (b) (aussi, mais plus rarement, (c)) est observée quand les espèces sont miscibles, mais de structures pas suffisamment proches pour former un mélange idéal. Le mélange liquide est dit **non idéal**. La phase gazeuse est toujours idéale car considérée comme un mélange de gaz parfaits. Le point remarquable Z est appelé **azéotrope** (ou homoazéotrope).

### ♥ A retenir

Dans le cas de deux espèces totalement miscibles à l'état liquide et à l'état gazeux, mais pour lesquelles le mélange dans la phase liquide est non idéal, on observe deux fuseaux sur le diagramme binaire, et un point particulier appelé azéotrope.

### ⚠ Attention !

 | A l'intérieur des fuseaux, chaque phase contient bien les deux espèces chimiques.

### 🔍 Remarque

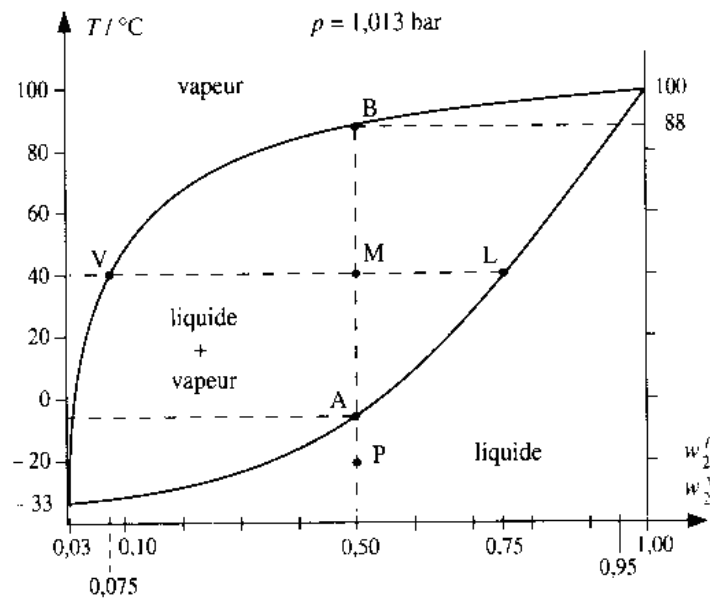
Avez-vous vu qu'au point azéotrope les deux courbes possèdent une tangente horizontale ?

Dans les deux cas (mélange idéal et mélange non idéal), l'intérieur des fuseaux correspond à un domaine de coexistence de la phase liquide et de la phase vapeur. Le domaine en-dessous du ou des fuseaux correspond au domaine d'existence du liquide seul, celui au-dessus de la vapeur seule.

Pour les fractions molaires  $x_1 = 0$  et  $x_1 = 1$  on retrouve les températures d'ébullition des corps purs, notées usuellement avec une étoile.

## II.3. Lecture graphique de la composition

Considérons le diagramme binaire suivant, pour le mélange eau-ammoniac.



**Application 7** Le mélange eau-ammoniac est-il idéal ou non idéal à l'état liquide ? Est-ce cohérent avec les structures des molécules ?

**Application 8** L'abscisse est-elle une fraction molaire ou une fraction massique ? Associée à quel composé ?

Considérons un mélange de fraction massique  $w_2 = 0,50$  porté à 40 °C. Le point représentatif correspond est noté M sur le diagramme (il sera aussi noté O dans la suite du cours), à l'intérieur du fuseau. Le mélange est donc biphasique à cette température, un liquide est en équilibre avec une vapeur.

### ⚠ Attention !

Etre en équilibre signifie qu'il n'y a pas de modification de la composition des deux phases, pas qu'elles sont de composition identiques !



En traçant une horizontale à  $T = 40^\circ\text{C}$  on obtient deux autres points notés V et L. Ils caractérisent respectivement la phase vapeur et la phase liquide, c'est-à-dire que l'abscisse de ces points est la fraction massique en eau dans la phase :  $w_2^{vap} = 0,075$  et  $w_2^{liq} = 0,75$ .

**Application 9** Que valent  $w_1^{vap}$  et  $w_1^{liq}$  ?

### Remarque

*Pour retenir : V est le point sur la frontière pour laquelle la vapeur apparaît de part et d'autre, de même pour L et le liquide.*

Pour caractériser complètement le système, on souhaite connaître la quantité de matière ou la masse de chaque phase, pour pouvoir calculer la quantité de matière ou la masse de chaque espèce physico-chimique. On utilise pour cela le théorème des moments chimiques.

### A retenir

Pour un mélange binaire en équilibre liquide-vapeur caractérisés par les points M, L et V, les quantités de matière ou les masses des différentes phases sont obtenues par le théorème des moments chimiques :

$$\begin{aligned} n^{liq} \overline{ML} + n^{vap} \overline{MV} &= 0 && \text{pour un diagramme en fraction molaire} \\ m^{liq} \overline{ML} + m^{vap} \overline{MV} &= 0 && \text{pour un diagramme en fraction massique} \end{aligned}$$

### Complément

*Démonstration dans le cas des fractions molaires :*

$$n_2 = n_2^{liq} + n_2^{vap} = x_2^{liq} \times n^{liq} + x_2^{vap} \times n^{vap}$$

*et d'autre part :*

$$n_2 = x_2 \times n^{tot} = x_2 \times (n^{liq} + n^{vap})$$

*donc :*

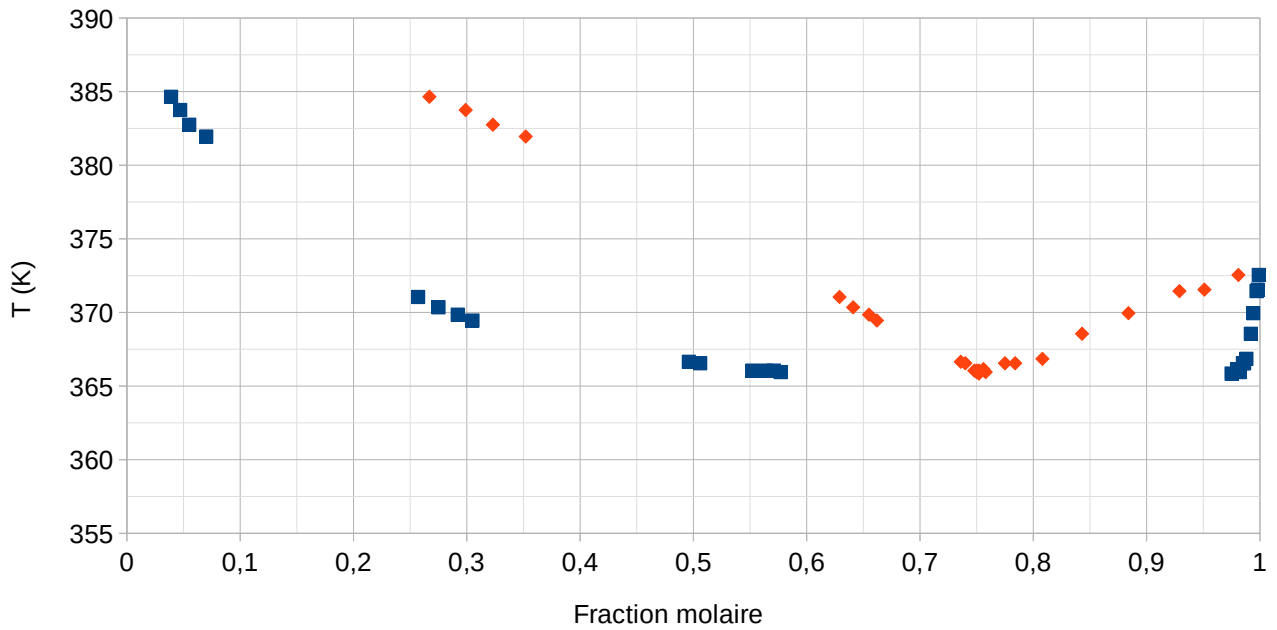
$$n^{liq} \times (x_2^{liq} - x_2) + n^{vap} \times (x_2^{vap} - x_2) = 0$$

**Application 10** En considérant que la masse totale vaut 2,0 kg, calculer la masse de chaque espèce dans chaque phase.

**Application 11** La figure suivante<sup>2</sup> représente le diagramme de phases isobare du mélange eau/butan-1-ol. Commenter l'idéalité. Quelle est la composition physico-chimique de 120 mmol de mélange de fraction molaire  $x_{\text{eau}} = 0,40$  porté à 370 K ?

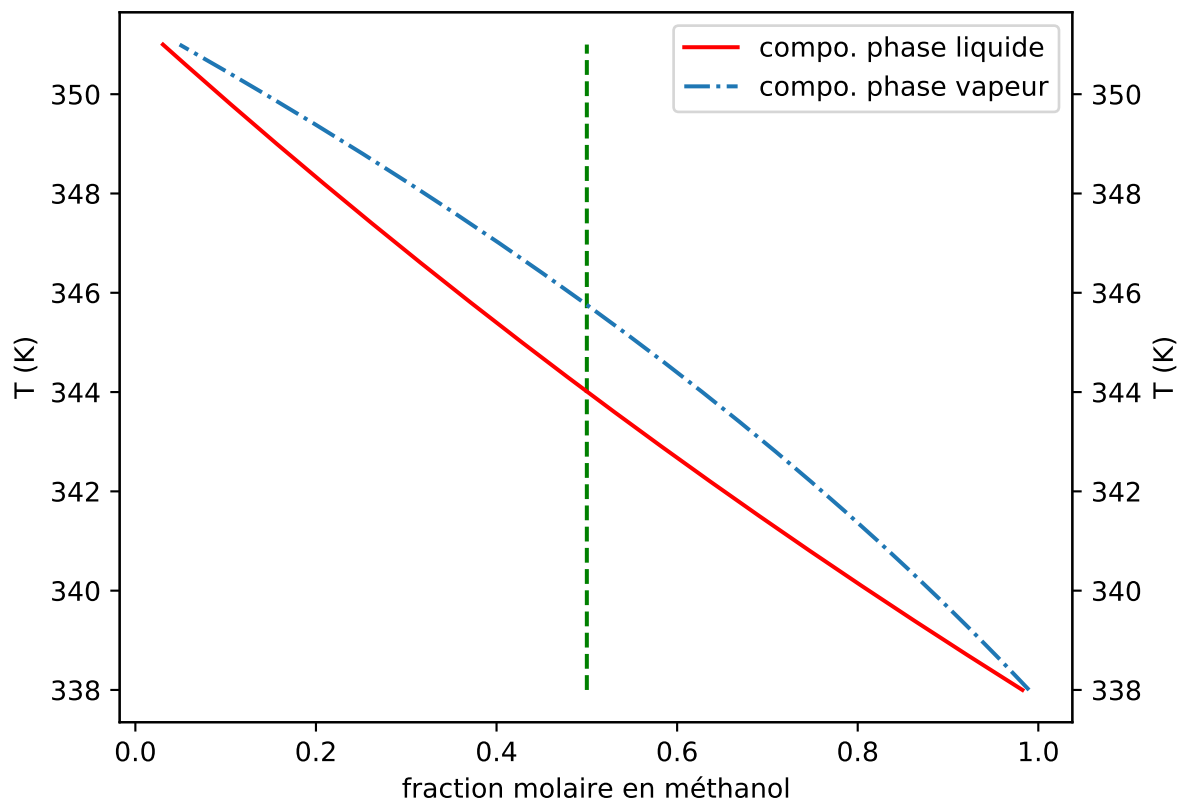
2. D'après <http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE%201-Butanol%3BWater.php>

Diagramme binaire eau/butan-1-ol à 1013 hPa



## II.4. Construction expérimentale

Imaginons un mélange binaire méthanol/éthanol placé à une température telle qu'il est entièrement sous forme de vapeur. La fraction molaire  $x_{\text{méthanol}} (= x_{\text{méthanol}}^{\text{vap}})$  est supposée être connue (on connaît la composition globale), on choisit  $x_{\text{méthanol}} = 0,50$ . On refroidit progressivement ce mélange : comment évolue la composition au fur et à mesure que la température diminue ? Comment cette température évolue-t-elle au cours du temps ?



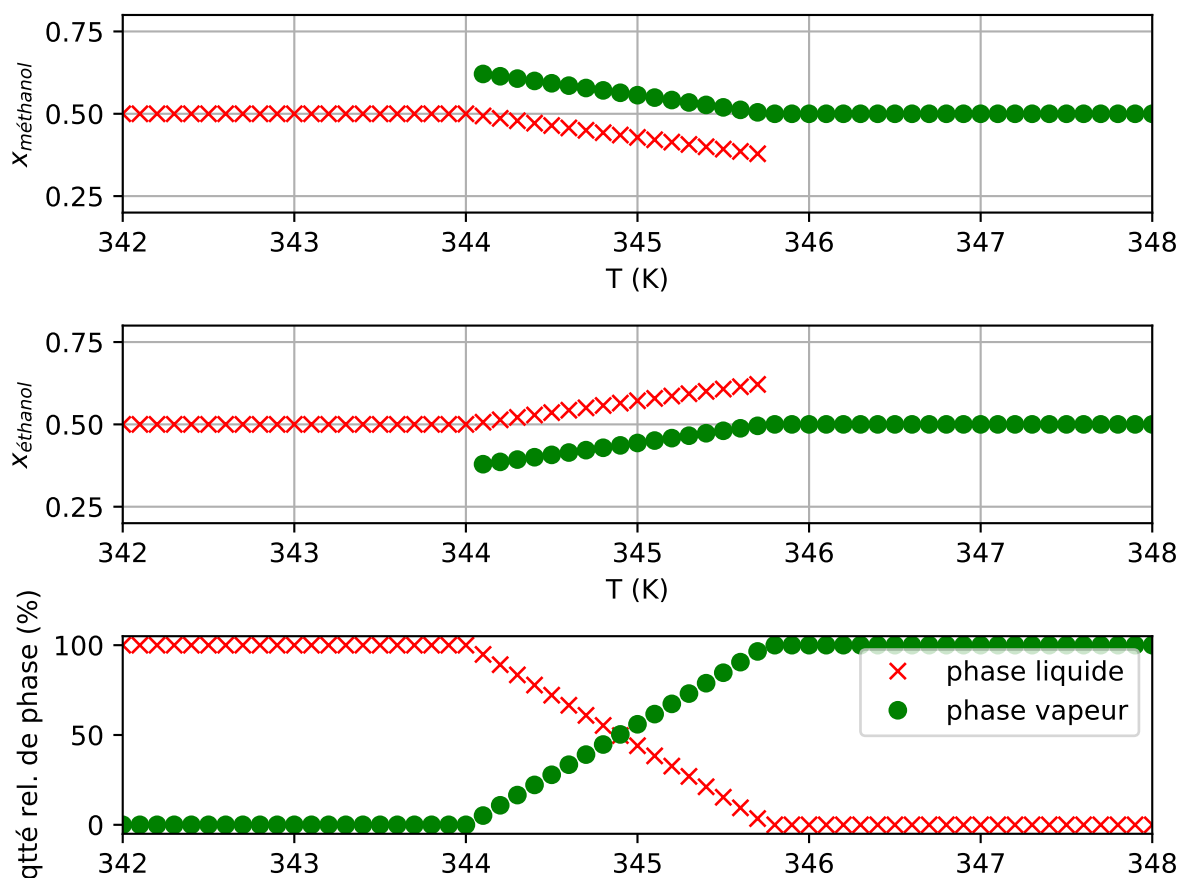
**Application 12** Prévoir :

- la température à partir de laquelle du liquide apparaît.
- la fraction molaire en méthanol dans cette première goutte de liquide.
- l'évolution de la fraction molaire en méthanol dans le liquide au fur et à mesure que le liquide se forme.
- la température à partir de laquelle disparaît la dernière bulle de vapeur.
- la fraction molaire en méthanol dans cette dernière bulle de vapeur.

Lors du refroidissement d'un mélange binaire sous forme gazeuse, on peut distinguer trois étapes :

1. l'échantillon est entièrement sous forme gazeuse. La diminution de température ne s'accompagne d'aucun changement de composition physico-chimique.
2. l'échantillon est biphasique (point représentatif du système à l'intérieur du fuseau). La quantité de matière de liquide augmente progressivement, celle de vapeur diminue. La composition de chacune de ces phases évolue au cours du refroidissement.
3. l'échantillon est entièrement sous forme liquide. La diminution de température ne s'accompagne d'aucun changement de composition physico-chimique.

La figure suivante montre la composition et la quantité relative de chaque phase ( $n^{\text{phase}}/n^{\text{tot}}$ ) en fonction de la température pour  $x_{\text{méthanol}} = 0,50$ .



La première goutte de liquide formée lors du refroidissement n'a pas la même composition que la vapeur dont elle est issue, elle est moins riche en composé le plus volatil (ici le méthanol).

### 🔍 Remarque

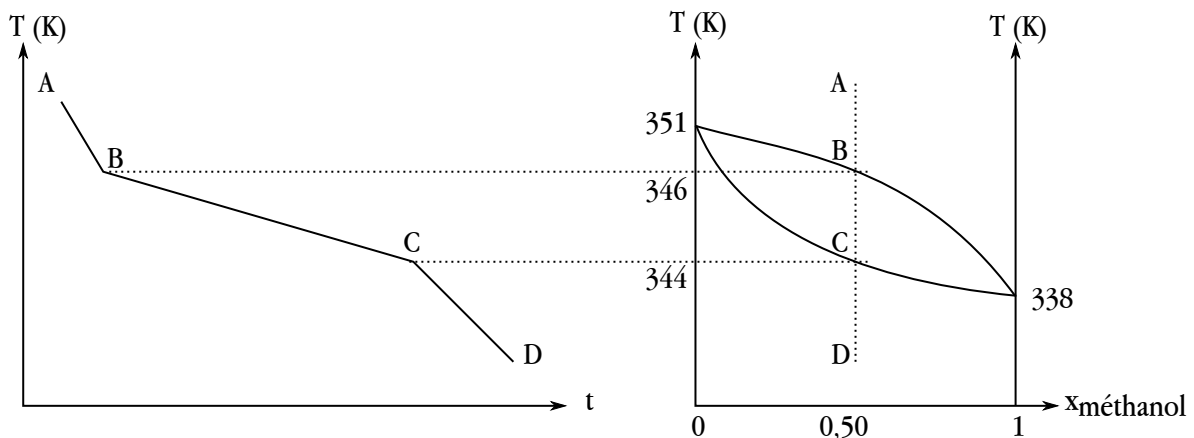
Il n'existe aucun lien entre la composition de la première goutte de liquide formée ( $x_{\text{méthanol app. liq.}}^{\text{liq}} = 0,38$  dans l'exemple précédent) et celle de la dernière bulle de vapeur ( $x_{\text{méthanol disp. vap.}}^{\text{vap}} = 0,63$ ).

### Application 13 Prévoir l'allure de la figure précédente pour $x_{\text{méthanol}} = 0,40$ .

Considérons que, disposant de l'échantillon entièrement sous forme vapeur, nous puissions lui retirer une certaine valeur d'enthalpie, fixée, par unité de temps.

1. Lorsque l'échantillon est entièrement sous forme gazeuse, cette diminution d'enthalpie s'accompagne d'une diminution de température proportionnelle, selon la capacité thermique de l'échantillon.
2. Lorsque l'échantillon est biphasique, une partie de l'enthalpie retirée est associée à une diminution de température, et une partie au changement d'état. La température décroît donc plus lentement.
3. Lorsque l'échantillon est entièrement sous forme liquide, la diminution d'enthalpie s'accompagne d'une diminution de température proportionnelle, selon la capacité thermique de l'échantillon liquide.

Cette expérience est appelée **analyse thermique en refroidissement (ATR)**. Elle conduit au graphique suivant.



C'est ainsi que les diagrammes binaires peuvent être obtenus expérimentalement : on trace la courbe d'analyse thermique en refroidissement pour un échantillon de fraction molaire globale connue, ce qui permet d'obtenir les points B et C sur la figure, puis on réitère pour une autre composition.

La courbe fournissant la composition de la phase vapeur est aussi celle où apparaît la première goutte de liquide, lors d'un refroidissement à fraction molaire globale fixée. Elle est appelée **courbe de rosée**.

La courbe fournissant la composition de la phase liquide est aussi celle où apparaît la première bulle de vapeur, lors d'un échauffement à fraction molaire globale fixée. Elle est appelée **courbe d'ébullition** (parfois courbe de bulle).

### ♥ A retenir

Les températures de rupture de pente sur la courbe d'analyse thermique en refroidissement permettent de construire expérimentalement la courbe de rosée et la courbe d'ébullition.

**Application 14** Prévoir l'allure de la courbe d'ATR pour un mélange de composition azéotrope.

## II.5. Degrés de liberté

Lorsque le milieu est monophasique (liquide ou vapeur), l'opérateur peut choisir librement la valeur de la température, celle de la pression et celle de la fraction molaire  $x_1$  d'un constituant (celle  $x_2$  de l'autre constituant est telle que  $x_2 = 1 - x_1$ ). Il dispose donc de trois degrés de liberté. Formellement, pour le cas du liquide :

- Paramètres intensifs descriptifs du système :  $T, P, x_1^{liq}, x_2^{liq}$ .
- Relations entre paramètres intensifs :  $x_1^{liq} + x_2^{liq} = 1$ .
- Variance (= Nombre de paramètres intensifs - Nombre de relations indépendantes) :  
 $v = 4 - 1 = 3$ .

La variance dans le cas d'un système binaire monophasique vaut 3 (le système est trivariant).

Lorsque le milieu est biphasique, des conditions d'équilibre entre phases limitent le nombre de degrés de liberté de l'opérateur. En effet on peut écrire l'équilibre suivant pour chaque espèce chimique (une autre formulation, utilisant les potentiels chimiques, sera étudiée au chapitre TRF 12) :

$$\text{espèce}_{(l)} = \text{espèce}_{(g)}$$

ce qui entraîne l'existence d'une constante d'équilibre (les indices  $_{\text{éq}}$  sont omis) :

$$K_i^\circ(T) = \frac{P_i}{P^\circ \times x_i^{liq}} = \frac{x_i^{vap} \times P}{P^\circ \times x_i^{liq}}$$

Ainsi pour le milieu binaire biphasique :

- Paramètres intensifs descriptifs du système :  $T, P, x_1^{liq}, x_2^{liq}, x_1^{vap}, x_2^{vap}$ .
- Relations entre paramètres intensifs :  
 $x_1^{liq} + x_2^{liq} = 1, x_1^{vap} + x_2^{vap} = 1, K_1^\circ(T) = \frac{x_1^{vap} \times P}{P^\circ \times x_1^{liq}}, K_2^\circ(T) = \frac{x_2^{vap} \times P}{P^\circ \times x_2^{liq}}$
- Variance (= Nombre de paramètres intensifs - Nombre de relations indépendantes) :  
 $v = 6 - 4 = 2$ .

La variance dans le cas d'un système binaire biphasique vaut 2 (le système est divariant). Lorsque l'opérateur a choisi la température et la pression (cas d'une horizontale sur le diagramme binaire isobare), toutes les fractions molaires dans les phases sont fixées du fait des conditions d'équilibre.

Ainsi, tout au long du segment [BC] de la courbe d'ATR, la température d'équilibre entre phases évolue en même temps que la composition de chacune de celles-ci. Pour une composition donnée, il existe une unique température d'équilibre (*cf* interprétation microscopique abordée pour le corps pur).

### ♥ A retenir

Le système binaire monophasique est trivariant alors que le système binaire biphasique est divariant. Le changement de variance correspond à la rupture de pente sur la courbe d'ATR.

### 🔍 Remarque

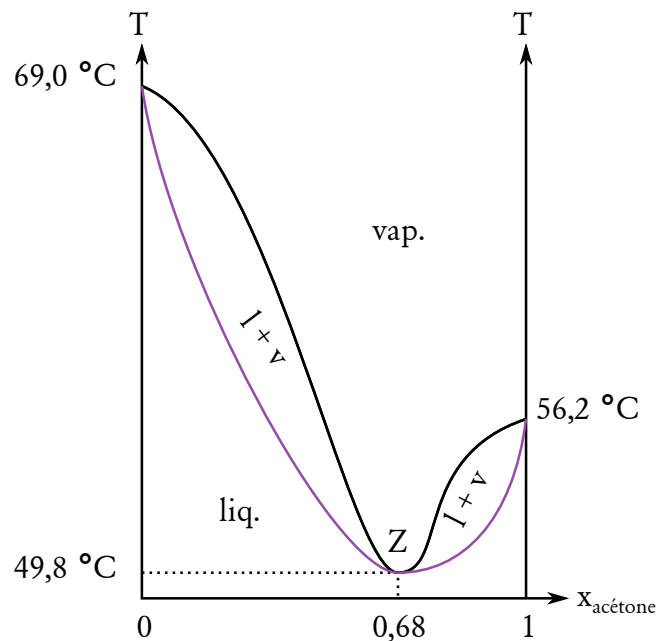
On utilise parfois la variance réduite  $v'$  pour tenir compte du fait que la pression est déjà choisie lors du tracé du diagramme binaire isobare :  $v' = v - 1$  (le -1 correspond au degré de liberté en moins, la pression).

**Application 15** Calculer la variance pour un système binaire biphasique de composition azéotrope. Commenter en lien avec la courbe d'ATR.

### 🔍 Remarque

La variance est diminuée pour un mélange de composition azéotrope. Les deux phases conservent la composition azéotrope tout au long du changement d'état, d'où l'étymologie : "azéotrope" signifie "qui bout sans changer".

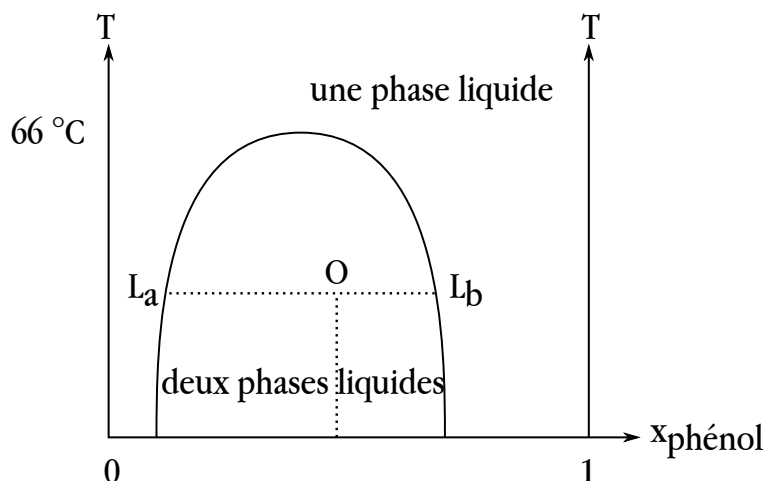
**Application 16** Prévoir l'allure des courbes d'analyse thermique en refroidissement pour les mélanges acétone-hexane suivants :  $x_{\text{acétone}} = 0,00$ ,  $0,00 < x_{\text{acétone}} < 0,68$ ,  $x_{\text{acétone}} = 0,68$ ,  $0,68 < x_{\text{acétone}} < 1,00$ ,  $x_{\text{acétone}} = 1,00$ . Le nombre de degrés de liberté  $v$  sera précisé sur chaque segment. Le diagramme binaire correspondant est fourni ci-dessous.



### III. Diagrammes d'équilibre sans miscibilité totale

#### III.1. Phénomène de démixtion

Considérons un mélange d'eau et de phénol. Si l'eau est très majoritaire, elle va solubiliser l'intégralité du phénol. Réciproquement si nous ajoutons un peu d'eau à du phénol pur, elle va se solubiliser. Pour une composition intermédiaire, la température va avoir un effet : il va falloir une énergie suffisante pour permettre le mélange des deux espèces. La représentation graphique de ces informations est appelée **courbe de démixtion**. L'allure usuelle est indiquée figure suivante (d'autres formes, avec la courbure dans l'autre sens, ou un domaine biphasique fermé, sont possibles).

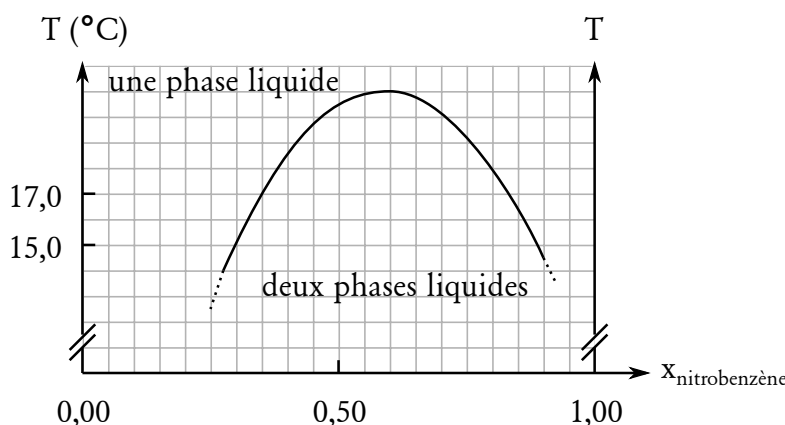


La lecture de cette courbe est tout à fait analogue à celle des diagrammes de phases que nous avons rencontrés précédemment : à une température fixée, la fraction molaire du phénol dans chaque phase liquide *a* et *b* se lit par l'abscisse des points  $L_a$  et  $L_b$  tracés d'après le théorème de l'horizontale. Pour connaître la quantité de matière de chaque phase liquide, nous appliquons le théorème des moments chimiques  $n^{liq,a} \overline{OL_a} + n^{liq,b} \overline{OL_b} = 0$ .

#### ♥ A retenir

Deux espèces peuvent être partiellement miscibles à l'état liquide, c'est-à-dire former un ou deux phases selon la composition et la température.

**Application 17** Nous étudions le mélange de 100 grammes de nitrobenzène et de 100 grammes d'hexane. Un extrait du diagramme de miscibilité correspondant est représenté ci-après.

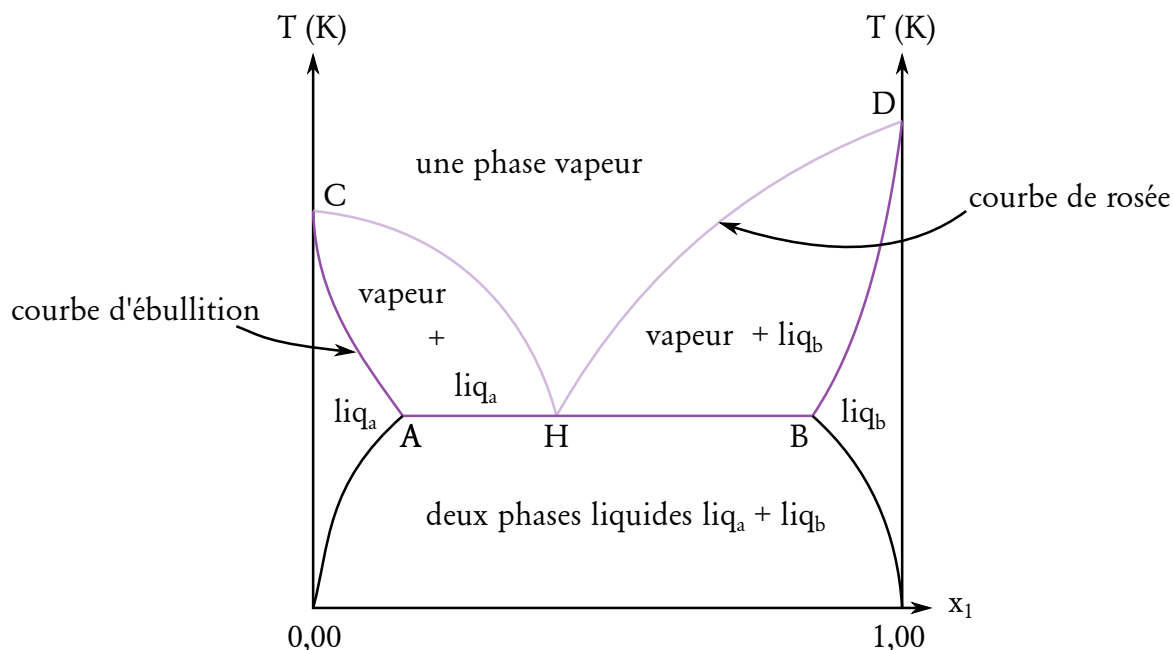


Quelle est la composition des phases à 17°C ? A quelle température faut-il porter le mélange pour obtenir une seule phase ?

Données :  $M_{\text{nitrobenzène}} = 123 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{hexane}} = 86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### III.2. Diagramme avec miscibilité partielle

Nous allons dans ce paragraphe considérer des espèces qui ne sont que partiellement miscibles à l'état liquide. Au phénomène de changement d'état liquide-vapeur étudié précédemment se superpose donc celui de démixtion. Plusieurs situations pour le diagramme final sont possibles, la plus classique est représentée ci-après.



Ce diagramme fait apparaître deux phases notées  $\text{liq}_a$  et  $\text{liq}_b$ . Chacune de ces phases contient les deux espèces 1 et 2.  $\text{liq}_a$  est associée à des faibles valeurs de  $x_1$ , donc il s'agit d'une phase liquide contenant une petite quantité de constituant 1 dans une grande quantité de constituant 2. De manière analogue  $\text{liq}_b$  contient une petite quantité de constituant 2 dans une grande quantité de constituant 1. L'abscisse du point A permet donc de calculer la solubilité de 1 dans 2 (au-delà du point A il y a trop de constituant 1 par rapport au constituant 2 pour former une seule phase), celle du point B permet de calculer la solubilité de 2 dans 1.

#### Attention !

Même si les deux phases liquides contiennent les deux mêmes espèces (en proportions différentes), elles ne sont pas miscibles !

**Application 18** Calculer la solubilité  $s$  du constituant 1 dans le constituant 2, en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , si  $x_A = 0,05$ .

Données :

- Masse molaire du constituant 2 :  $M_2 = 50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Masse volumique du constituant 2 liquide pur :  $\rho_2^* = 0,80 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$



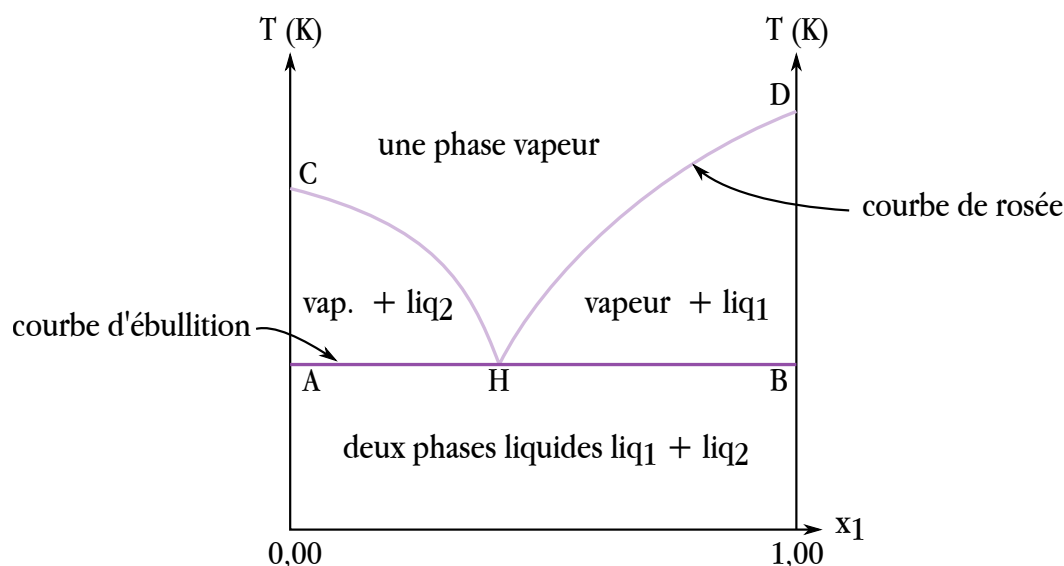
Le point H est appelé **hétéroazéotrope**. La température correspondante est la plus basse à laquelle il est possible de trouver de la vapeur seule. Les caractéristiques du mélange hétéroazéotrope seront détaillées dans le paragraphe suivant.

### ♥ A retenir

Lorsque les deux espèces ne sont pas totalement miscibles à l'état liquide, le diagramme binaire fait apparaître un plateau à la température du point appelé hétéroazéotrope.

### III.3. Diagramme avec miscibilité nulle

Le cas extrême est de considérer que les deux espèces sont totalement non miscibles. Cette situation est assez courante : l'eau et les molécules organiques sont souvent totalement considérées non miscibles. Le domaine "liq<sub>a</sub>" et le domaine "liq<sub>b</sub>" n'existent plus. Les points A et B sont sur les axes. La courbe d'ébullition relie C à D par A et B, la courbe de rosée relie C à D par H.



Pour déterminer les quantités de matière de toutes les espèces physico-chimiques, il n'est souvent pas nécessaire dans ce cas d'utiliser le théorème des moments chimiques. Considérons un système dont le point représentatif est dans le domaine délimité par les points A, C et H sur le diagramme précédent, avec par exemple  $n_1 = 2,0$  mmol et  $n_2 = 8,0$  mmol. Supposons qu'à la température considérée on lise  $x_1^{vap} = 0,25$  sur la courbe de rosée. Comme la phase liquide ne contient que l'espèce 2, on sait que toute l'espèce 1 est dans la phase vapeur. Ainsi  $n_1^{vap} = n_1 = 2,0$  mmol, donc :

$$n^{vap} = \frac{n_1^{vap}}{x_1^{vap}} = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{0,25} = 8,0 \text{ mmol}$$

$$n_2^{vap} = n^{vap} - n_1^{vap} = 8,0 - 2,0 = 6,0 \text{ mmol}$$

$$n_2^{liq} = n_2 - n_2^{vap} = 8,0 - 6,0 = 2,0 \text{ mmol}$$

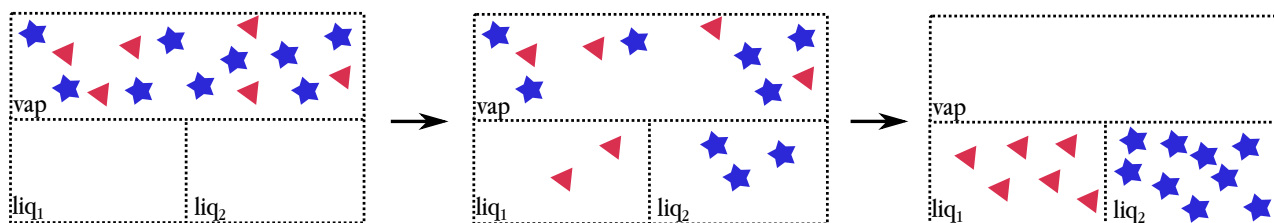
**Attention !**

Vigilance sur la nature des phases, notamment liquides (1 et 2).

**A retenir**

Un mélange d'eau et d'une molécule organique sera décrit par un diagramme binaire à hétéroazéotrope, à miscibilité nulle.

Considérons un mélange sous forme de vapeur dont la fraction molaire correspond à celle de l'hétéroazéotrope. Lorsqu'il refroidit, cet échantillon entraîne la formation simultanée de deux phases liquides pures, et la fraction molaire dans la phase vapeur reste égale à celle de l'hétéroazéotrope (le point représentatif de la phase vapeur est le point H, sur la figure ci-dessous on considère  $x_H = 0,40$ ). La température reste donc constante pendant tout le changement d'état, les phases conservant la même composition intensive. La courbe d'ATR présente alors la même allure que celle d'un (homo)azéotrope.



**Application 19** Prévoir l'allure de la courbe d'ATR, et lister les phases présentes sur chaque segment, pour  $x < x_H$  et  $x > x_H$ .

**Remarque**

Lorsque trois phases coexistent (ici vap, liq<sub>1</sub> et liq<sub>2</sub>), il n'est pas possible d'appliquer le théorème des moments chimiques pour déterminer leurs quantités.

Quand les deux phases liquides et la phase vapeur sont présentes, le système peut être décrit par 4 paramètres intensifs :

- les paramètres de milieu  $T$  et  $P$ ,
- les paramètres de composition de la phase vapeur  $x_1^{vap}$  et  $x_2^{vap}$ .

Il existe une première relation entre les fractions molaires :  $x_1^{vap} + x_2^{vap} = 1$ .

Il existe ensuite une relation d'équilibre pour le constituant 1 :  $K_1^\circ(T) = \frac{P_1}{P^\circ} = x_1^{vap} \frac{P}{P^\circ}$ .

Il existe enfin une relation d'équilibre pour le constituant 2 :  $K_2^\circ(T) = \frac{P_2}{P^\circ} = x_2^{vap} \frac{P}{P^\circ}$ .

Il y a donc au total 4 paramètres intensifs et 3 relations entre ceux-ci, d'où  $4 - 3 = 1$  degré de liberté. La pression étant fixée, cela signifie que la température est nécessairement fixée par les conditions d'équilibre lorsque les 3 phases sont présentes. On retrouve le plateau de température sur la courbe d'ATR.

### 🔍 Remarque

Une autre approche consiste à introduire le paramètre  $x_1^{liq,1}$  par exemple, et à écrire une relation  $x_1^{liq,1} = 1$ .

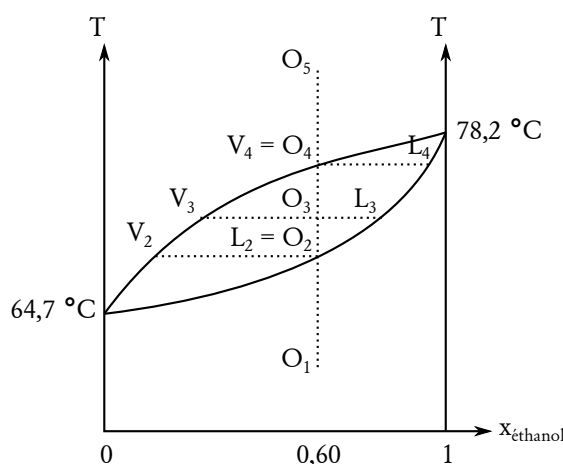
## IV. Application aux distillations

### IV.1. Distillation simple et distillation fractionnée

#### Distillation simple

Considérons un mélange de méthanol et d'éthanol à l'état liquide, de fraction molaire 0,60 en éthanol. Le méthanol et l'éthanol étant de structures très proches le mélange est idéal. Nous pouvons placer un premier point  $O_1$  représentatif du système. Comme il n'y a pas de vapeur, il n'y a pas de point  $V_1$ , et  $L_1$  est confondu avec  $O_1$  (la composition du liquide est identique à la composition du système).

Envisageons le chauffage de ce mélange. Dans un premier temps, la température va augmenter. Le système étant fermé sans réaction chimique, la composition globale du système ne change pas (il n'y a pas de pertes ou de gains de matière). Le point représentatif du système possède donc toujours la même abscisse, mais son ordonnée augmente. Ce point finit donc par atteindre la courbe d'ébullition, nous le notons alors  $O_2$ . Le point  $L_2$  représentatif du liquide est quasiment confondu avec  $O_2$ . Le point  $V_2$  représentatif de la vapeur est sur la courbe de rosée : la vapeur est plus riche en méthanol, composé le plus volatil. La quantité de vapeur est très faible.



#### ♥ A retenir

Le chauffage d'un mélange liquide provoque l'apparition d'une bulle de vapeur enrichie en composé le plus volatil.

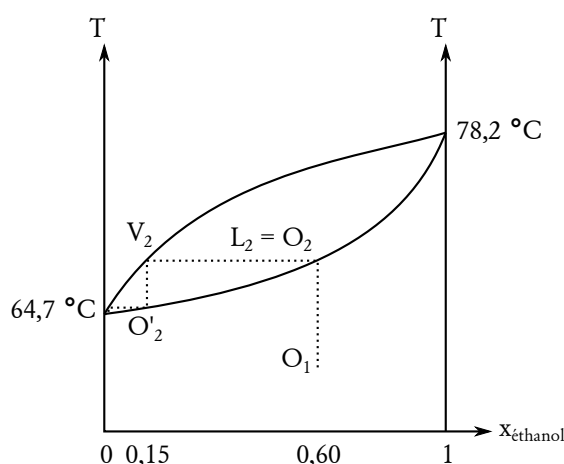
Si nous poursuivons le chauffage, le point  $O$  va continuer à monter, nous obtenons de plus en plus de vapeur ( $\overline{VO}$  diminue et  $\overline{OL}$  augmente dans le théorème des moments chimiques), mais elle est de moins en moins riche en méthanol car le point  $V$  se déplace vers la droite. La situation  $O_3$  appartient à ce cas de figure.

Ensuite le point O va atteindre la courbe de rosée. La composition de la vapeur est très proche de la composition initiale du liquide. Il n'y a presque plus de liquide, mais celui-ci est plus riche en éthanol que le liquide de départ. Au point  $O_4$  disparaît la dernière goutte de liquide. La suite de l'évolution est l'augmentation de température de la vapeur qui possède la même composition que le liquide de départ : le point  $V_5$  est confondu avec  $O_5$ .

Si nous récupérons la vapeur intermédiaire  $V_3$ , et que nous la liquéfions intégralement, nous obtiendrons un liquide plus riche en méthanol que le mélange liquide de départ. Cette opération est appelée **distillation simple**. Plus la température augmente, plus il y a de vapeur, mais moins celle-ci est riche en méthanol. Il y a donc un compromis entre la qualité de la séparation des constituants et la quantité obtenue. Pour améliorer ceci, nous pouvons apporter quelques modifications expérimentales (ce principe est toutefois utilisé dans l'évaporateur rotatif sous pression réduite, pour des différences de températures d'ébullition marquées, et un mélange très riche en composé volatil - un solvant organique par exemple).

### Distillation fractionnée d'un mélange idéal

Lorsque le point représentatif du système est le point  $O_2$ , une bulle de vapeur apparaît, très enrichie en méthanol, le composé le plus volatil. L'abscisse du point  $V_2$  est de l'ordre de 0,15, ce qui signifie que la vapeur est composée à 15 % d'éthanol et 85 % de méthanol, alors qu'elle est issue d'un liquide contenant 60 % d'éthanol et 40 % de méthanol.



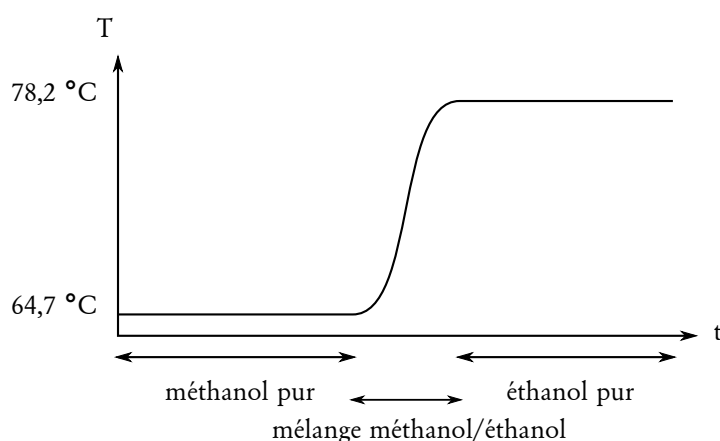
Si nous refroidissons cette vapeur  $V_2$ , du liquide va se reformer. Nous supposons que nous atteignons ainsi le point  $O'_2$  sur la figure précédente. Localement un nouvel équilibre liquide-vapeur s'établit. La nouvelle vapeur est à nouveau enrichie en méthanol (le point  $V'_2$ , à l'horizontale de  $O'_2$ , serait plus à gauche que  $V_2$ ). Supposons que nous la refroidissions jusqu'à la liquéfier à nouveau presque intégralement, et ainsi de suite. Nous obtenons donc après un certain nombre de cycles vaporisation - liquéfaction une vapeur qui contient uniquement du méthanol pur. Cette technique est la **distillation fractionnée**.

Le nombre de "marches" nécessaires pour arriver au corps pur (visuellement au moins deux sur la figure précédente), qui correspond au nombre de cycles vaporisation-liquéfaction, est appelé **nombre de plateaux théoriques**. Un plateau correspond à un équilibre liquide-vapeur à une température donnée. Ce nombre est ensuite utilisé pour dimensionner les installations pratiques.

En industrie, la vapeur formée par chauffage du liquide va se refroidir en montant dans une colonne, et va se liquéfier sur un plateau physiquement matérialisé. Il se produit localement l'équilibre liquide-vapeur comme si le point représentatif du système était le point  $O'_2$  de la

figure précédente. Mais le liquide peut s'écouler, et revenir au contact de la source de chaleur et se réchauffer, alors que la vapeur va poursuivre son ascension jusqu'au plateau suivant, en se refroidissant. En laboratoire ces plateaux n'existent pas, mais le raisonnement est le même.

La vapeur s'enrichit progressivement en méthanol, le liquide s'enrichit en éthanol. Si la colonne est suffisamment longue<sup>3</sup>, la vapeur en haut de colonne est du méthanol pur. Cette vapeur, dont la température est égale à la température d'ébullition du méthanol pur, est récupérée séparément, et liquéfiée. Quand il n'y a presque plus de méthanol dans le mélange chauffé, la vapeur s'enrichit en éthanol. Après une petite fraction intermédiaire contenant un mélange de méthanol et d'éthanol, nous finissons par chauffer de l'éthanol pur, et les vapeurs sont également de l'éthanol pur, à la température d'ébullition de l'éthanol pur, dans le cas d'un mélange idéal, conduisant à l'allure suivante pour la température en tête de colonne.

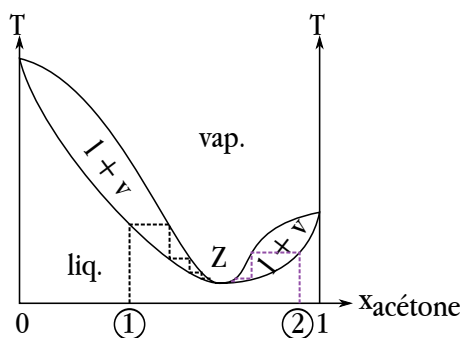


### ♥ A retenir

Il est possible de séparer les deux constituants d'un mélange idéal en réalisant une distillation fractionnée.

### Distillation fractionnée d'un mélange non idéal

Dans le cas des mélanges non idéaux, par exemple le mélange méthanol-acétone, la présence d'un azéotrope modifie les conclusions. Il n'est pas possible d'obtenir les deux constituants purs. Selon la composition initiale, nous obtenons soit le méthanol pur et le mélange de composition azéotrope, soit de l'acétone pure et le mélange de composition azéotrope, selon le fuseau dans lequel arrive initialement le point représentatif du système.



3. D'autres conditions doivent être vérifiées, mais elles ne font pas l'objet de discussions dans le cadre du programme : isolation thermique de la colonne, régularité du chauffage, etc.

Dans le cas  $\text{D}$ , les équilibres liquide-vapeur successifs enrichissent la vapeur en acétone, jusqu'à atteindre la composition azéotrope. La première fraction recueillie possède donc la composition de l'azéotrope. Lorsqu'il n'y a pas plus d'acétone dans le mélange chauffé, c'est le méthanol pur qui se vaporise, et qui est finalement récupéré. Dans le cas  $\text{E}$ , par un raisonnement analogue nous récupérerons d'une part le mélange azéotrope, d'autre part l'acétone pure.

La distillation d'un mélange liquide dont la composition est exactement celle de l'azéotrope n'est pas intéressante pour séparer les constituants. En effet la vapeur et le liquide ont en permanence la même composition, celle de l'azéotrope. Les deux constituants ne sont donc pas séparés.

### ♥ A retenir

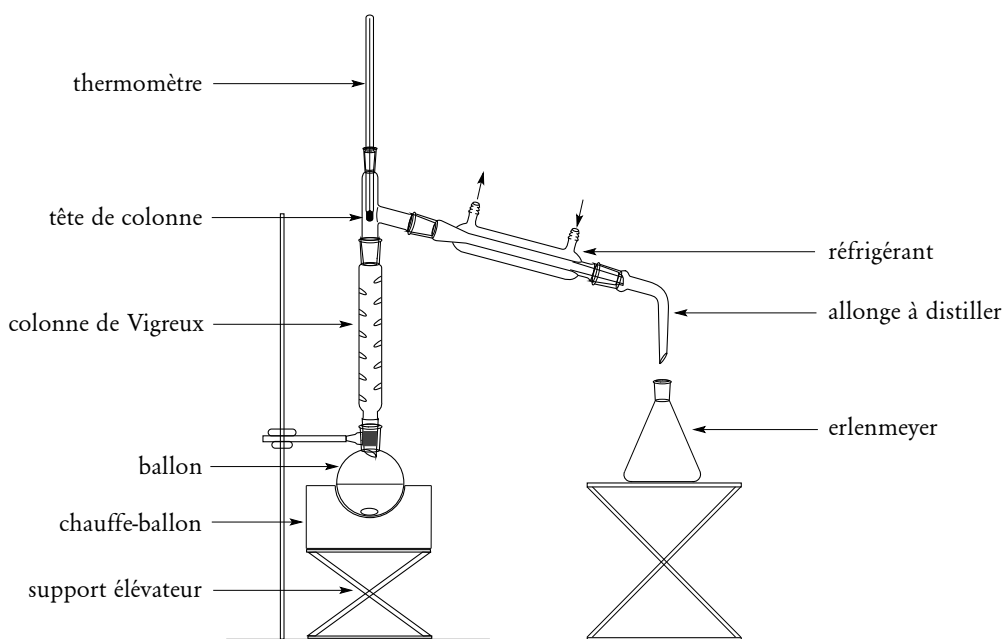
Il n'est pas possible de séparer les deux constituants d'un mélange non idéal par distillation fractionnée : au mieux sont séparés le mélange azéotrope d'une part et un corps pur d'autre part.

### 🔍 Remarque

*La valeur de la fraction molaire de l'azéotrope dépend de la pression de tracé du diagramme.*

### Montage expérimental de distillation fractionnée

En pratique, pour favoriser les équilibres liquide-vapeur successifs, il faut utiliser une colonne à distiller. En laboratoire la colonne de Vigreux est assez répandue. Il s'agit d'un cylindre en verre comportant des pointes sur sa surface intérieure, qui permettent la réalisation des équilibres. D'autres dispositifs existent, ils comportent tous un élément qui va favoriser les équilibres liquide-vapeur : anneaux en métal ou en verre, billes en céramique ou en verre, ... En tête de colonne est placé un réfrigérant pour liquéfier les vapeurs en sortie de colonne, afin de former le **distillat**, recueilli dans un erlenmeyer. Le schéma du montage est représenté figure suivante. Pour une distillation simple, le montage est le même, sauf qu'il n'y a pas de colonne à distiller. Pour un montage industriel, comme pour le raffinage du pétrole, la colonne à distiller peut faire 30 mètres de hauteur. L'équivalent du ballon est appelé bouilleur.

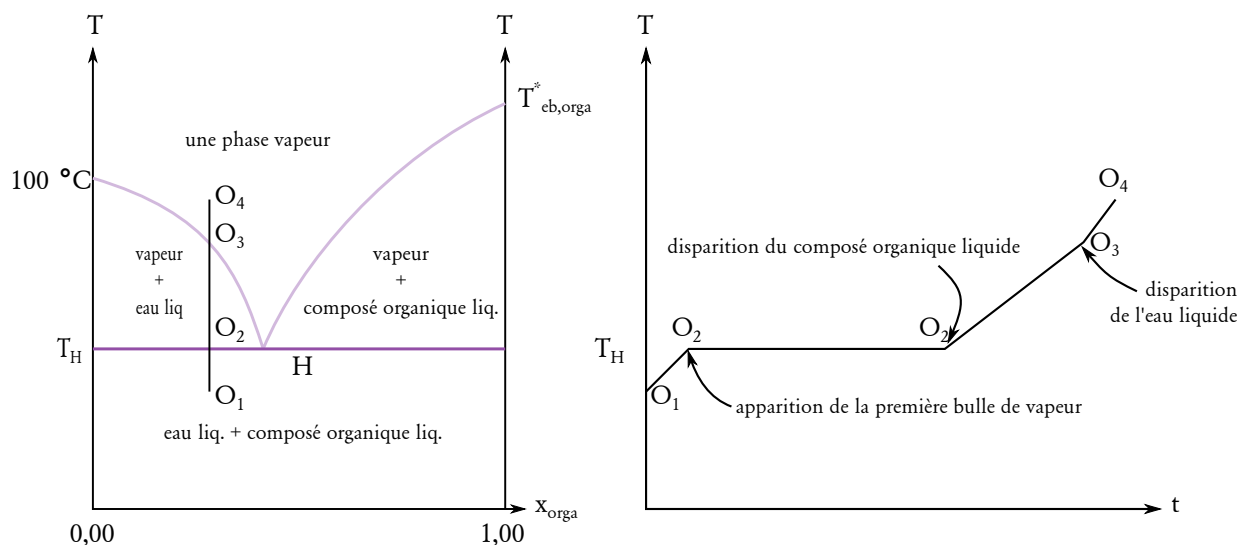


Il est possible d'effectuer des **distillations fractionnées sous pression réduite**, en utilisant une allonge à distiller adaptée, reliée à une pompe à vide. L'avantage principal est que les températures de changements d'état diminuent quand la pression diminue, donc cette technique est notamment utilisée pour des composés qui se dégradent lorsqu'ils sont soumis à un chauffage trop important.

Il est nécessaire d'agiter le contenu du ballon, afin d'homogénéiser sa température, et de favoriser la formation de bulles. En effet, une bulle se crée généralement au contact d'un défaut solide ou par agrandissement d'une microbulle de gaz préexistante. En absence d'agitation, le contenu du ballon risque d'être à une température supérieure à la température de début d'ébullition, sans que le liquide ne bout, les bulles ne s'étant pas formées pour des raisons cinétiques. L'état est alors **métastable** : la moindre perturbation va provoquer l'évolution vers un état d'équilibre thermodynamique. Ici la moindre secousse peut provoquer l'ébullition soudaine du contenu du ballon, ce qui présente un danger : c'est le phénomène de **surchauffe**.

## IV.2. Hydrodistillation

La formation d'un hétéroazéotrope est couramment exploitée pour l'extraction d'une substance organique. En effet, la température de l'hétéroazéotrope est inférieure à celle des deux corps purs : eau et composé organique. Cela permet donc d'obtenir à une température inférieure à 100 °C une vapeur contenant le composé organique, souvent peu volatil. Il suffit ensuite de décanter le distillat pour récupérer le composé organique pur. C'est le principe de l'**hydrodistillation**.

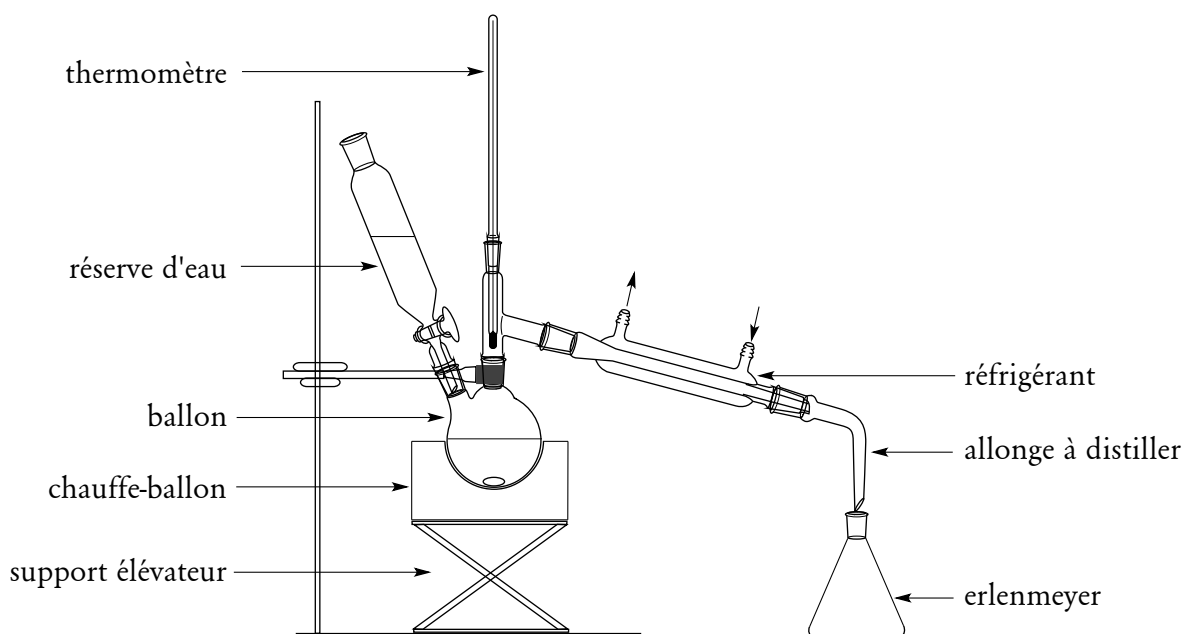


La technique d'hydrodistillation est notamment utilisée pour l'**extraction** d'huile essentielle de substances naturelles. Par exemple le clou de girofle contient de l'eugénol, une molécule utilisée pour ses propriétés analgésiques chez le dentiste ou encore comme matière première pour la synthèse de la vanilline. Pour récupérer cette molécule, nous pourrions envisager de broyer simplement des clous de girofle et de récupérer la substance organique, appelée **huile essentielle**, qui s'en échappe. Cette huile essentielle est majoritairement composée d'eugénol. Le problème pour cette technique est qu'il y a très peu d'huile essentielle, difficile à collecter, qui se libère de chaque clou de girofle, le rendement est donc limité.

Pour optimiser l'extraction de l'eugénol du clou de girofle, nous ajoutons de l'eau aux clous broyés, et nous chauffons l'ensemble. Le point initial représentatif du système est O<sub>1</sub>. La température augmente jusqu'à atteindre la température de l'hétéroazéotrope. Le point représentatif

du système est  $O_2$ , et apparaît alors la première bulle de vapeur, **de composition hétéroazéotrope**. C'est seulement à cette température que peuvent coexister les deux phases liquides et la phase vapeur. **La température reste constante jusqu'à la disparition de la dernière goutte d'huile essentielle du ballon**. Le point représentatif du système peut alors entrer dans le domaine "vapeur / eau liquide" (en partant d'une composition  $x_{orga} > x_H$  c'est l'eau qui disparaît en premier). La température augmente progressivement, jusqu'à atteindre la courbe de rosée au point  $O_3$ . La dernière goutte liquide disparaît alors, et la température poursuit son augmentation. Cette augmentation est plus rapide que pendant l'étape précédente, car il n'y a plus de fraction d'énergie fournie utilisée pour le changement d'état.

D'un point de vue opératoire, tant que la température reste fixée sur un palier, qui correspond au palier hétéroazéotrope, la vapeur contient à la fois de l'eau et de l'huile essentielle, dans les proportions hétéroazéotropiques. Il est alors intéressant de la récupérer, de la liquéfier et de décanter pour obtenir séparément l'huile essentielle. Lorsque la température augmente à nouveau il n'y a plus d'huile essentielle dans la vapeur, l'hydrodistillation est terminée. On remarque qu'il n'y a pas de colonne à distiller dans le montage, car la vapeur a une composition fixe pendant l'hydrodistillation.



Un montage proche est parfois utilisé. Au lieu de chauffer directement un mélange d'eau et de phase organique, de la vapeur d'eau est générée dans un deuxième ballon, puis cette vapeur est injectée dans la phase organique. Elle entraîne alors le composé organique, en formant des gouttes de composition hétéroazéotrope, la suite de la distillation étant identique à l'hydrodistillation. Cette technique est appelée **entraînement à la vapeur d'eau**. Cela permet d'éviter le chauffage direct du ballon contenant la phase organique, et est plus rapide que l'hydrodistillation si la quantité d'eau à ajouter est importante.

### ♥ A retenir

L'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur d'eau permettent l'extraction de composés organiques présents dans les substances naturelles dans des conditions douces de température.

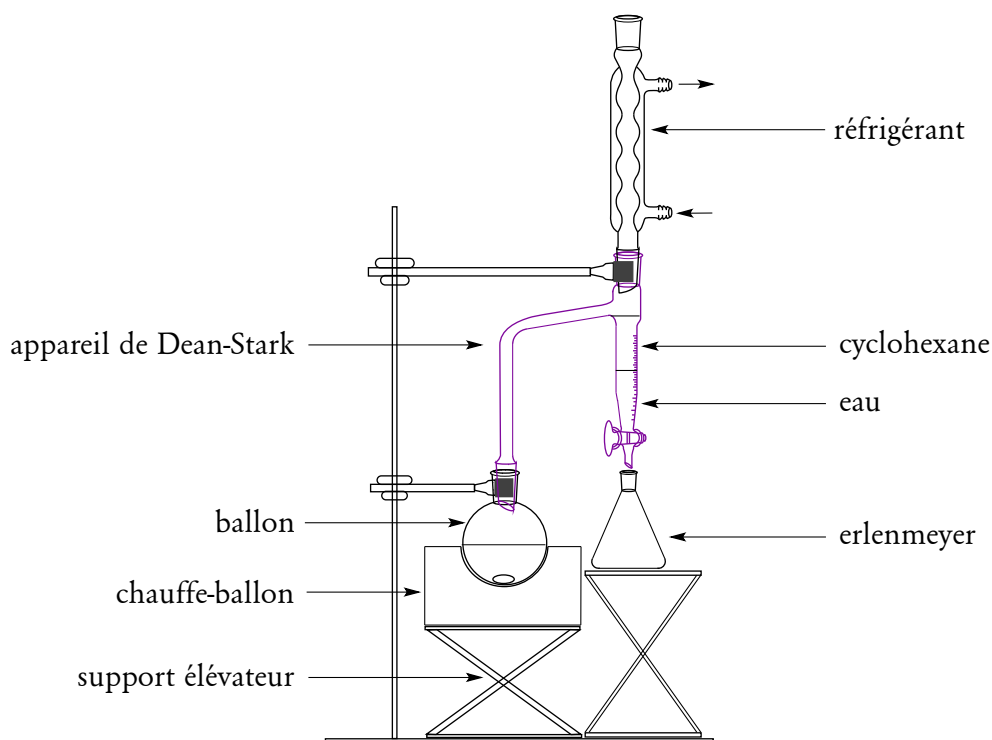


### IV.3. Distillation hétéroazéotropique

La formation d'un hétéroazéotrope est aussi exploitée en chimie organique pour éliminer l'eau produite par certaines réactions, comme la réaction d'estérification :



En effet, la réaction d'estérification est limitée : même en attendant longtemps, nous n'obtiendrons pas 100 % d'ester (mais plutôt de l'ordre de 70 % maximum). Pour y remédier, nous pouvons éliminer l'eau du milieu réactionnel : de nouvelles molécules d'acide carboxylique et d'alcool vont réagir pour former l'eau manquante, en formant également de l'ester. Le rendement est donc augmenté par ce **déplacement d'équilibre**. L'élément de verrerie qui permet cette séparation de l'eau du milieu réactionnel est appelé **appareil de Dean-Stark**.



Nous supposons que le ballon contient l'acide carboxylique et l'alcool en solution dans le cyclohexane, un solvant organique, ainsi qu'un acide soluble en phase organique pour catalyser la réaction d'estérification. La partie latérale de l'appareil de Dean-Stark, qui ressemble à une burette, est remplie de cyclohexane.

Le milieu réactionnel est chauffé, la réaction se déroule et produit l'ester voulu ainsi que de l'eau. Nous supposons que l'eau n'est pas miscible avec les autres composés. De plus nous allons assimiler la phase organique entière à son solvant, le cyclohexane, pour être dans la situation d'un diagramme binaire. Les vapeurs formées à partir de ce mélange liquide ont donc la composition hétéroazéotropique. Le montage de Dean-Stark ne comporte donc pas de colonne de distillation, la composition de la vapeur étant fixée (91,5 % en masse de cyclohexane). Les vapeurs parviennent ensuite au réfrigérant.

Une fois les vapeurs liquéfiées, elles s'écoulent dans le tube latéral de l'appareil de Dean-Stark. Celui-ci étant initialement rempli de cyclohexane, il déborde et le surplus s'écoule dans le milieu réactionnel, assurant un volume de phase organique quasiment constant. L'eau, plus dense que le cyclohexane, se trouve en bas du tube latéral, qui peut être vidé à l'aide de son robinet s'il venait à être rempli d'eau.

 **A retenir**

La distillation hétéroazéotropique peut être mise à profit pour éliminer l'eau d'un milieu réactionnel et déplacer un équilibre, en utilisant un appareil de Dean-Stark.

**Application 20** On réalise la synthèse de l'acétate de butyle, un ester, à partir d'acide acétique et de butan-1-ol, avec catalyse acide. On prélève pour cela  $V_{\text{acide}} = 20,0 \text{ mL}$  d'acide acétique pur, et  $V_{\text{alcool}} = 25,0 \text{ mL}$  de butan-1-ol pur. La synthèse est réalisée dans un montage de Dean-Stark, on suppose que le déplacement d'équilibre permet de rendre la transformation totale.

1. Calculer le volume théorique d'eau obtenue.
2. Calculer le volume de cyclohexane qu'il faut ajouter à ce volume d'eau pour obtenir un mélange de composition hétéroazéotrope.

Données :

- Masses molaires :  $M_{\text{acide}} = 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{alcool}} = 74,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{eau}} = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  
 $M_{\text{cyclohexane}} = 84,16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masses volumiques :  
 $\rho_{\text{acide}} = 1,0446 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  ;  $\rho_{\text{alcool}} = 0,8095 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  ;  $\rho_{\text{cyclohexane}} = 0,7739 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
- Hétéroazéotrope eau/cyclohexane en fraction massique :  $w_{\text{cyclohexane}} = 0,9150$

## Corrections

### Application f)

- |                                    |   |
|------------------------------------|---|
| a) Température : intensive         | b) Pression : intensive                   |
| c) Avancement chimique : extensive | d) Fraction molaire : intensive           |
| e) Masse : extensive               | f) Carré du volume : ni l'une, ni l'autre |

**Application 2** Pour le corps pur présent sous une phase l'opérateur peut fixer indépendamment température et pression, le système est divariant, la variance vaut 2.

Pour le corps pur présent sous trois phases les deux équilibres limitent le nombre de degré de libertés, en pratique une seule combinaison (T,P) le permet (celle du point triple), l'opérateur n'a aucun choix, la variance vaut 0.

### Application 3

$$\begin{aligned}n_1 &= n_1^{liq} + n_1^{vap} \\n_2 &= n_2^{liq} + n_2^{vap} \\n^{liq} &= n_1^{liq} + n_2^{liq} \\n^{vap} &= n_1^{vap} + n_2^{vap}\end{aligned}$$

### Application 4

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

**Application 5** D'après les données :

$$\begin{aligned}n_{\text{eau}} &= 7,0 \text{ mol} \\n_{\text{EtOH}} &= 3,0 \text{ mol} \\n^{vap} &= 5,0 \text{ mol} \\x_{\text{eau}}^{liq} &= 0,60\end{aligned}$$

. On en déduit :

$$\begin{aligned}n_{\text{tot}} &= n_{\text{eau}} + n_{\text{EtOH}} = 7,0 + 3,0 = 10,0 \text{ mol} \\n^{liq} &= n_{\text{tot}} - n^{vap} = 10,0 - 5,0 = 5,0 \text{ mol} \\n_{\text{eau}}^{liq} &= x_{\text{eau}}^{liq} \times n^{liq} = 0,60 \times 5,0 = 3,0 \text{ mol} \\n_{\text{EtOH}}^{liq} &= n^{liq} - n_{\text{eau}}^{liq} = 5,0 - 3,0 = 2,0 \text{ mol} \\n_{\text{eau}}^{vap} &= n_{\text{eau}} - n_{\text{eau}}^{liq} = 7,0 - 3,0 = 4,0 \text{ mol} \\n_{\text{EtOH}}^{vap} &= n_{\text{EtOH}} - n_{\text{EtOH}}^{liq} = 3,0 - 2,0 = 1,0 \text{ mol} \\n^{vap} &= n_{\text{eau}}^{vap} + n_{\text{EtOH}}^{vap} = 4,0 + 1,0 = 5,0 \text{ mol} \quad (\text{vérification})\end{aligned}$$

**Application 6** Nous souhaitons  $x_{\text{NaCl}} = x_{\text{sacch.}} = 0,500$ . Calculons  $w_{\text{NaCl}}$  :

$$\begin{aligned}w_{\text{NaCl}} &= \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{sacch.}}} = \frac{n_{\text{NaCl}} \times M_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} \times M_{\text{NaCl}} + n_{\text{sacch.}} \times M_{\text{sacch.}}} = \frac{\frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{tot}}} \times M_{\text{NaCl}}}{\frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{tot}}} \times M_{\text{NaCl}} + \frac{n_{\text{sacch.}}}{n_{\text{tot}}} \times M_{\text{sacch.}}} \\&= \frac{x_{\text{NaCl}} \times M_{\text{NaCl}}}{x_{\text{NaCl}} \times M_{\text{NaCl}} + x_{\text{sacch.}} \times M_{\text{sacch.}}} = \frac{0,500 \times 58,5}{0,500 \times 58,5 + 0,500 \times 342,0} = 0,146\end{aligned}$$

donc  $m_{\text{NaCl}} = w_{\text{NaCl}} \times m_{\text{tot}} = 0,146 \times 20,0 = 2,9 \text{ g}$  et  $m_{\text{sacch.}} = 20,0 - 2,9 = 17,1 \text{ g}$ .

**Application 7** Le diagramme présente un seul fuseau donc le mélange est idéal (remarque : ce fuseau est assez large, ce qui montre en fait un faible écart à l'idéalité). Les deux molécules sont polaires et peuvent effectuer des liaisons hydrogène, ce qui explique l'idéalité du mélange.

**Application 8** La notation  $w_i$  laisse penser que le diagramme est en fraction massique. La température 100 °C associée à  $w_2 = 1,00$  montre que le composé 2 est l'eau.

**Application 9** La somme des fractions dans une phase vaut 1, donc  $w_1^{vap} = 0,925$  et  $w_1^{liq} = 0,25$ .

**Application 10** Théorème des moments chimiques :

$$\begin{aligned} m^{liq} \times (w_2^{liq} - w_2) + m^{vap} \times (w_2^{vap} - w_2) &= 0 \\ \Leftrightarrow m^{liq} \times (0,75 - 0,50) + m^{vap} \times (0,075 - 0,50) &= 0 \end{aligned}$$

et :

$$m^{liq} + m^{vap} = 2,0 \text{ kg}$$

donc :

$$\begin{aligned} m^{liq} &= 1,3 \text{ kg} \\ m^{vap} &= 0,7 \text{ kg} \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} m_2^{liq} &= w_2^{liq} \times m^{liq} = 0,75 \times 1,3 = 1,0 \text{ kg} \\ m_2^{vap} &= w_2^{vap} \times m^{vap} = 0,075 \times 0,7 = 5 \times 10^{-2} \text{ kg} \\ m_1^{liq} &= m^{liq} - m_2^{liq} = 1,3 - 1,0 = 0,3 \text{ kg} \\ m_1^{vap} &= m^{vap} - m_2^{vap} = 0,7 - 5 \times 10^{-2} = 0,65 \text{ kg} \end{aligned}$$

On vérifie :

$$\begin{aligned} m_2 &= m_2^{liq} + m_2^{vap} = 1,0 + 5 \times 10^{-2} = 1,05 \text{ kg} \\ m_1 &= m_1^{liq} + m_1^{vap} = 0,3 + 0,65 = 0,95 \text{ kg} \\ m_{\text{tot}} &= m_1 + m_2 = 0,95 + 1,05 = 2,00 \text{ kg} \\ w_2 &= \frac{m_2}{m_{\text{tot}}} = \frac{1,05}{2,00} = 0,52 \end{aligned}$$

Cohérent aux arrondis près.

**Application 11** D'après l'énoncé :

$$\begin{aligned} n_{\text{tot}} &= 120 \text{ mmol} \\ n_{\text{eau}} &= x_{\text{eau}} \times n_{\text{tot}} = 0,40 \times 120 = 48 \text{ mmol} \\ n_{\text{butan-1-ol}} &= n_{\text{tot}} - n_{\text{eau}} = 120 - 48 = 72 \text{ mmol} \end{aligned}$$

Par lecture graphique à 370 K (l'abscisse est la fraction molaire en eau compte-tenu des valeurs de températures d'ébullition de corps purs) :

$$\begin{aligned} x_{\text{eau}}^{liq} &= 0,28 \\ x_{\text{eau}}^{vap} &= 0,64 \end{aligned}$$

On en déduit par la théorème des moments chimiques  $n^{liq} (x_{\text{eau}}^{liq} - x_{\text{eau}}) + n^{vap} (x_{\text{eau}}^{vap} - x_{\text{eau}}) = 0$  :

$$\begin{aligned} n^{liq}(0,28 - 0,40) - n^{vap}(0,64 - 0,40) &= 0 \\ \Leftrightarrow n^{liq} &= 2,0 n^{vap} \end{aligned}$$

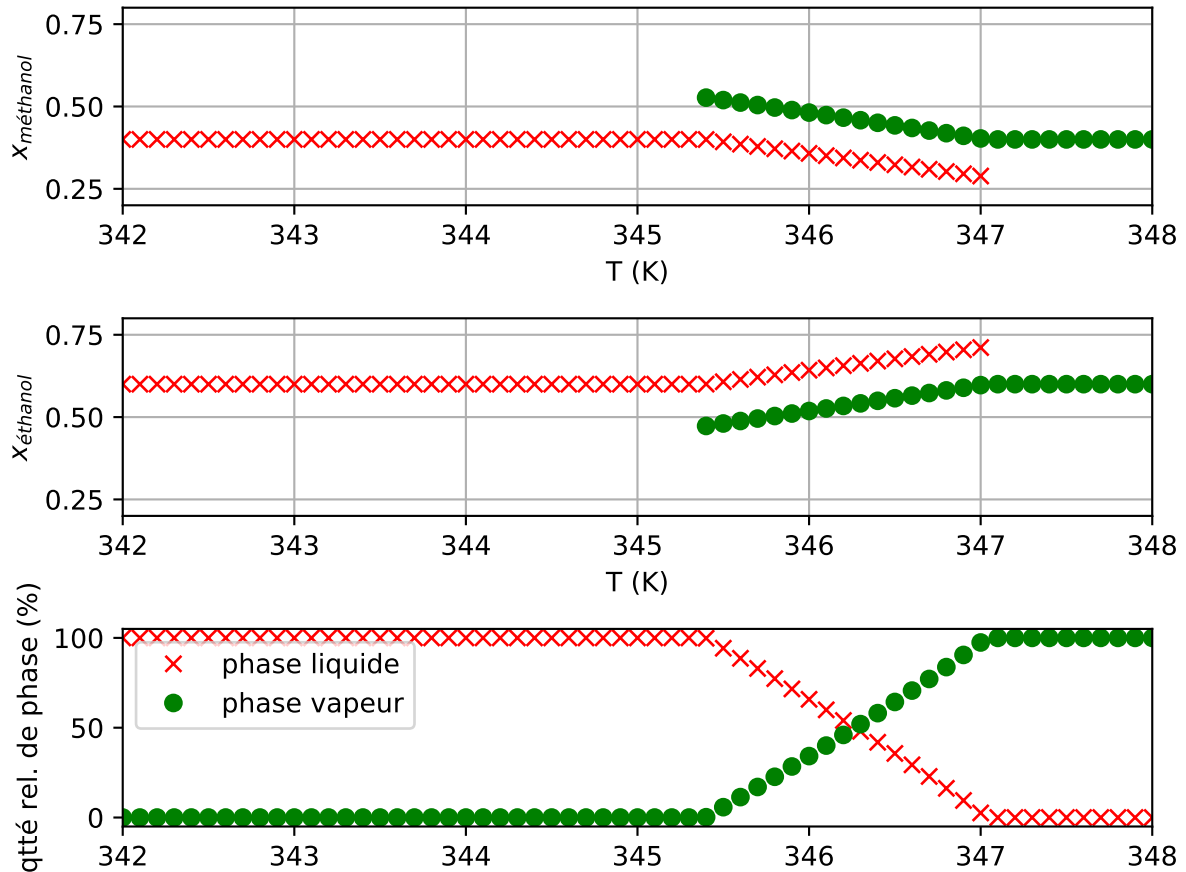
Comme  $n^{liq} + n^{vap} = n_{\text{tot}} = 120$  mmol, on en déduit :

$$\begin{aligned} n^{vap} &= 40 \text{ mmol} \\ n^{liq} &= 80 \text{ mmol} \\ n_{\text{eau}}^{liq} &= x_{\text{eau}}^{liq} \times n^{liq} = 0,28 \times 80 = 22 \text{ mmol} \\ n_{\text{eau}}^{vap} &= x_{\text{eau}}^{vap} \times n^{vap} = 0,64 \times 40 = 26 \text{ mmol} \\ n_{\text{eau}} &= n_{\text{eau}}^{liq} + n_{\text{eau}}^{vap} = 22 + 26 = 48 \text{ mmol} \quad (\text{vérification}) \\ n_{\text{butan-1-ol}}^{liq} &= n^{liq} - n_{\text{eau}}^{liq} = 80 - 22 = 58 \text{ mmol} \\ n_{\text{butan-1-ol}}^{vap} &= n^{vap} - n_{\text{eau}}^{vap} = 40 - 26 = 14 \text{ mmol} \\ n_{\text{butan-1-ol}} &= n_{\text{butan-1-ol}}^{liq} + n_{\text{butan-1-ol}}^{vap} = 58 + 14 = 72 \text{ mmol} \quad (\text{vérification}) \end{aligned}$$

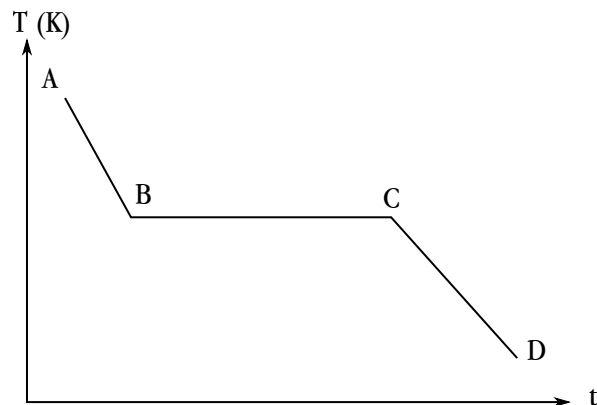
**Application 12** Lorsque la température diminue, le point représentatif du système toutes phases confondues (M ou O) se déplace sur une verticale (ici  $x_{\text{méthanol}} = 0,50$ ) car le système est fermé et il n'y a pas de réaction chimique, donc la quantité de matière globale de chaque espèce chimique ne varie pas.

- Le liquide apparaît quand la verticale  $x_{\text{méthanol}} = 0,50$  croise la courbe en tirets, qui sépare le domaine de la vapeur seule du domaine biphasé {liquide + vapeur}. Ici on lit graphiquement  $T_{\text{app. liq.}} = 346$  K.
- La fraction molaire en méthanol dans la phase liquide peut être lue sur la courbe en trait continu à cette même température :  $x_{\text{méthanol app. liq.}}^{liq} = 0,38$ .
- La quantité de matière de liquide augmente quand la température diminue, ce qui s'accompagne d'une augmentation de la fraction molaire en méthanol dans la phase liquide.
- La dernière bulle de vapeur disparaît à l'intersection entre la verticale  $x_{\text{méthanol}} = 0,50$  et la courbe en trait continu, frontière entre le domaine biphasé et celui du liquide seul. Alors  $T_{\text{disp. vap.}} = 344$  K.
- La fraction molaire en méthanol dans la dernière bulle de vapeur se lit sur la courbe en tirets à cette même température :  $x_{\text{méthanol disp. vap.}}^{vap} = 0,63$ .

**Application 13** La même figure réalisée pour  $x_{\text{méthanol}} = 0,40$  montre une structure totalement analogue, avec des valeurs différentes pour les températures d'apparition/disparition de phases et les compositions associées.



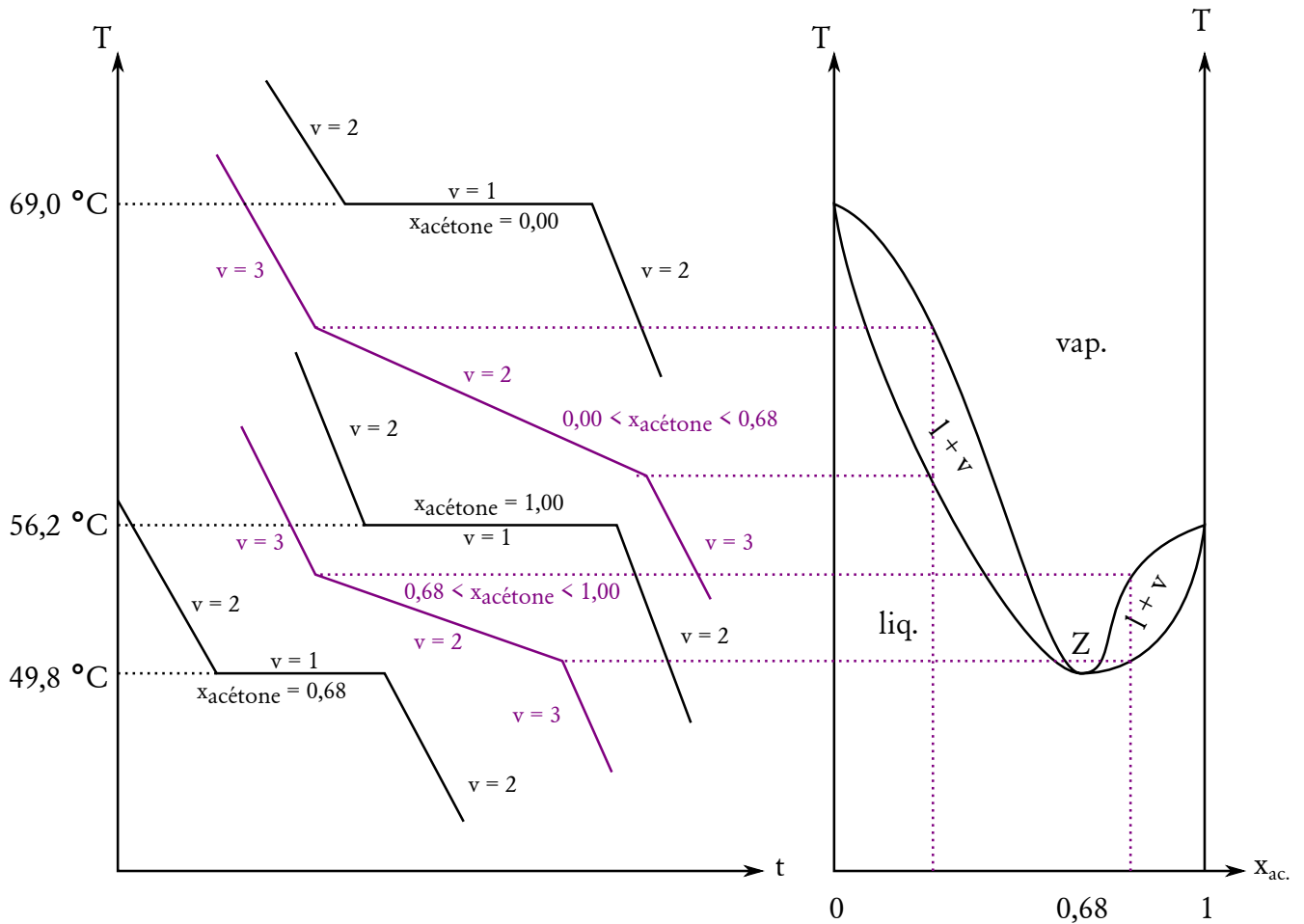
**Application 14** Dans le cas de l'azéotrope  $T_B = T_C$  :



**Application 15** Dans le cas de l'azéotrope il existe une relation supplémentaire :  $x_1^{liq} = x_1^{vap}$ . La variance vaut donc :  $v = 6 - 5 = 1$ . Une fois la pression fixée, la température de l'azéotrope est définie par les relations d'équilibre. Le changement d'état s'effectue à température constante, car les deux phases ont en permanence la même composition. La courbe d'ATR comporte donc un plateau.

*Remarque : la relation  $x_2^{liq} = x_2^{vap}$  n'est pas décomptée car elle n'est pas indépendante des précédentes.*

**Application 16** Les courbes d'analyse thermique sont décalées pour faciliter la lecture.



### Application 17

$$n_{\text{nitrobenzène}} = \frac{m_{\text{nitrobenzène}}}{M_{\text{nitrobenzène}}} = \frac{100}{123} = 0,81 \text{ mol}$$

$$n_{\text{hexane}} = \frac{m_{\text{hexane}}}{M_{\text{hexane}}} = \frac{100}{86} = 1,16 \text{ mol}$$

$$x_{\text{nitrobenzène}} = \frac{n_{\text{nitrobenzène}}}{n_{\text{nitrobenzène}} + n_{\text{hexane}}} = \frac{0,81}{0,81 + 1,16} = 0,41$$

$$x_{\text{nitrobenzène}}^{\text{liq},a} = 0,35 \quad (\text{lecture à } 17^\circ\text{C})$$

$$x_{\text{nitrobenzène}}^{\text{liq},b} = 0,83$$

$$(0,41 - 0,35) n^{\text{liq},a} = (0,83 - 0,35) n^{\text{liq},b} \quad (\text{th. des moments chimiques})$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{nitrobenzène}} + n_{\text{hexane}} = 0,81 + 1,16 = 1,97 \text{ mol}$$

$$n^{\text{liq},a} = 1,73 \text{ mol}$$

$$n^{\text{liq},b} = 0,24 \text{ mol}$$

$$n_{\text{nitrobenzène}}^{\text{liq},a} = 0,61 \text{ mol}$$

$$n_{\text{nitrobenzène}}^{\text{liq},b} = 0,20 \text{ mol}$$

$$n_{\text{hexane}}^{\text{liq},a} = 1,12 \text{ mol}$$

$$n_{\text{hexane}}^{\text{liq},b} = 0,04 \text{ mol}$$

Pour obtenir un mélange en une seule phase, il faut chauffer jusqu'à 19,0 °C.

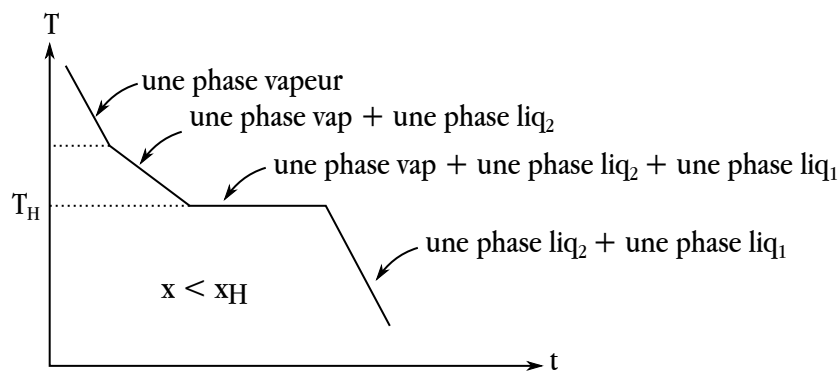
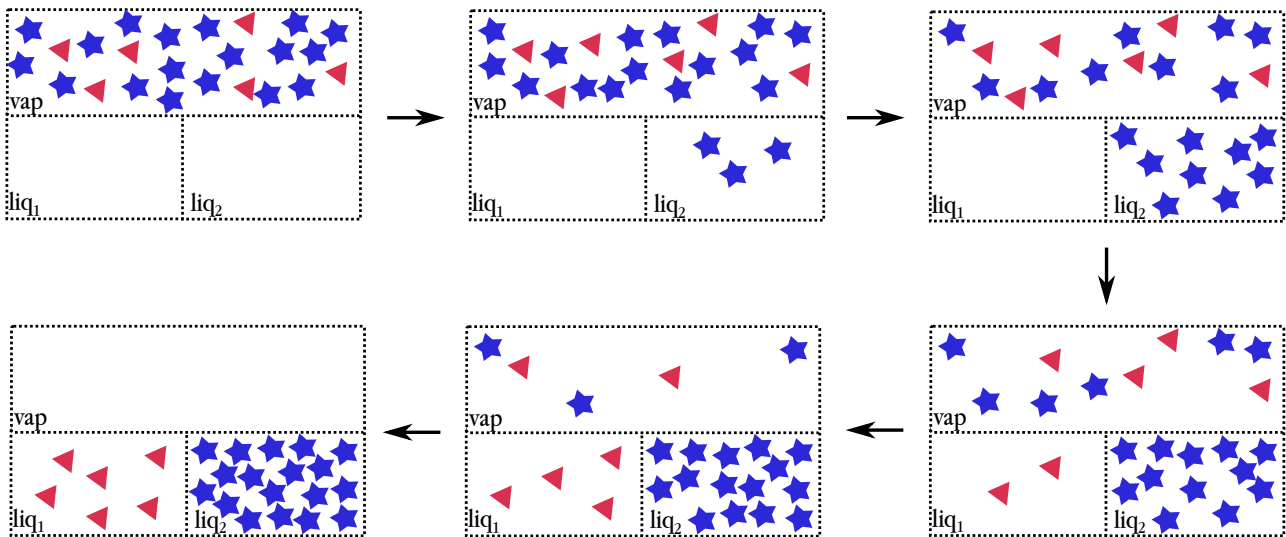
**Application 18**

$$s = \frac{n_1}{V} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \frac{n_1 + n_2}{V} \approx \frac{n_1}{n_1 + n_2} \frac{n_2}{V} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \frac{m_2}{M_2 \times V} = x_1 \times \frac{\rho_2^*}{M_2}$$

$$= 0,05 \times \frac{0,80 \times 10^3}{50} = 1,3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**Application 19** On distingue 4 étapes sur la courbe d'ATR :

1. refroidissement de la phase vapeur.
2. transformation d'une partie de la vapeur en liquide 2 ( $x < x_H$ ) ou liquide 1 ( $x > x_H$ ) jusqu'à ce que la vapeur atteigne la composition de l'hétéroazéotrope.
3. transformation de la vapeur de composition hétéroazéotrope pour former simultanément les deux liquides.
4. refroidissement des deux liquides.


**Application 20**

1.  $n_{\text{acide}} = \frac{\rho_{\text{acide}} \times V_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{1,0446 \times 20,0}{60,05} = 0,348 \text{ mol}$  ;  
 $n_{\text{alcool}} = \frac{\rho_{\text{alcool}} \times V_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} = \frac{0,8095 \times 25,0}{74,12} = 0,273 \text{ mol} \Rightarrow \text{Réactif limitant}$   
 $V_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{n_{\text{eau}} \times M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{0,273 \times 18,02}{1,0000} = 4,9 \text{ mL}$
2.  $V_{\text{cyclohexane}} = \frac{m_{\text{cyclohexane}}}{\rho_{\text{cyclohexane}}} = \frac{m_{\text{eau}} \times \frac{w_{\text{cyclohexane}}}{1 - w_{\text{cyclohexane}}}}{\rho_{\text{cyclohexane}}} = \frac{0,273 \times 18,02 \times \frac{0,9150}{1 - 0,9150}}{0,7739} = 68,4 \text{ mL}$