

## 5 – Mélanges binaires : Miscibilité nulle à l'état liquide

### Introduction : Extraction d'une huile essentielle

#### Doc 1 : Méthodes historiques d'extraction du camphre

Japonais obtiennent, par distillation, le camphre. Les arbres sont abattus vers 50 ou 60 ans, mais, ce n'est qu'à l'âge de 100 ans que les Camphriers semblent donner leur rendement maximum. Le bois est réduit en buchettes ou copeaux. En Chine, l'extraction de l'essence se fait encore par des méthodes assez primitives, en chauffant au-dessus d'un bain-marie, les buchettes placées dans un panier perforé ; la vapeur entraîne le camphre brut qu'on recueille dans un vase de terre à l'extérieur de l'appareil ; l'essence que le camphre laisse écouler est recueillie à part.

Au Japon, les méthodes d'extraction sont plus perfectionnées ; on obtient le camphre en distillant le bois avec l'eau, à feu direct ; la vapeur d'eau entraîne le camphre dans une série de récipients refroidis où se déposent les cristaux de camphre brut, que l'on presse et raffine dans des usines spéciales (méthode par sublimation). Le rendement est d'environ 3 %, mais il est variable avec les parties traitées. D'après MORIYA, le rendement des petites branches serait de 2,21 % ; celui de la partie inférieure du tronc, 4,23 % ; celui de la souche, 5,74 % ; celui des racines, 4,46 %.

Extrait de « Revue internationale de botanique appliquée et d'agriculture tropicale ».  
Muséum national d'histoire naturelle, Laboratoire d'agronomie coloniale., 1935

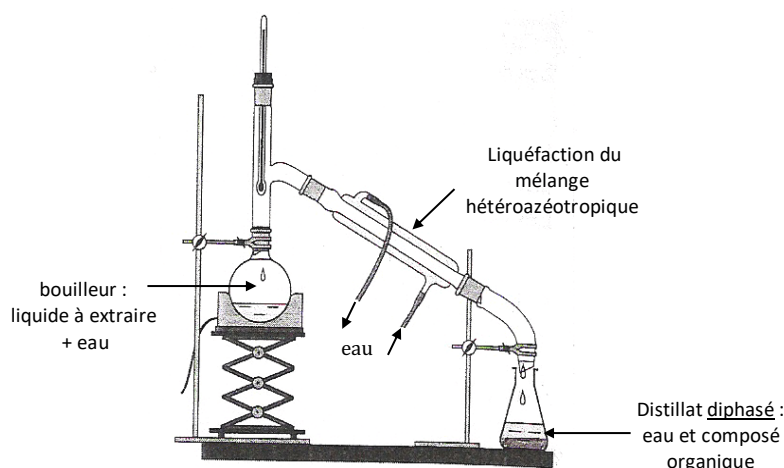


Réalisation d'une hydrodistillation

<https://goo.gl/pyZw9Z> (diaporama)

<https://youtu.be/cdntc5-tocg> (video)

#### Doc 2 : Montage d'hydrodistillation



## 1 – Mélanges concernés et allure du diagramme de phases isobare

- Justifier la non miscibilité de l'eau et du toluène (ou méthylbenzène) à l'état liquide.
- Sur l'exemple du diagramme de phases isobare du mélange eau/toluène (document 3),
  - Positionner les frontières,
  - Indiquer la nature des phases dans les domaines qu'elles délimitent.

## 2 – Chauffage de deux liquides non miscibles

- **Courbes d'analyse thermique :**  
Procéder à un calcul de variance pour chaque domaine, et établir l'allure des courbes d'analyse thermique de chauffage isobare dans une enceinte fermée pour les mélanges tels que  $x_{\text{eau}} = 0,20$  ;  $x_{\text{eau}} = 0,40$  ;  $x_{\text{eau}} = 0,70$ . Pour chaque mélange :
  - préciser les phénomènes en jeu aux points de ruptures de pentes ?
  - indiquer si le changement d'état des deux constituants est synchrone ?
- **Chauffage d'un mélange liquide de deux constituants non miscibles :**  
Quelles sont les propriétés mises en jeu lors du chauffage de deux liquides non miscibles ?
- **Mélange hétéroazéotrope :**  
Enoncer et justifier les propriétés du mélange hétéroazéotrope.

## 3 - Méthodes de distillation hétéroazéotropiques

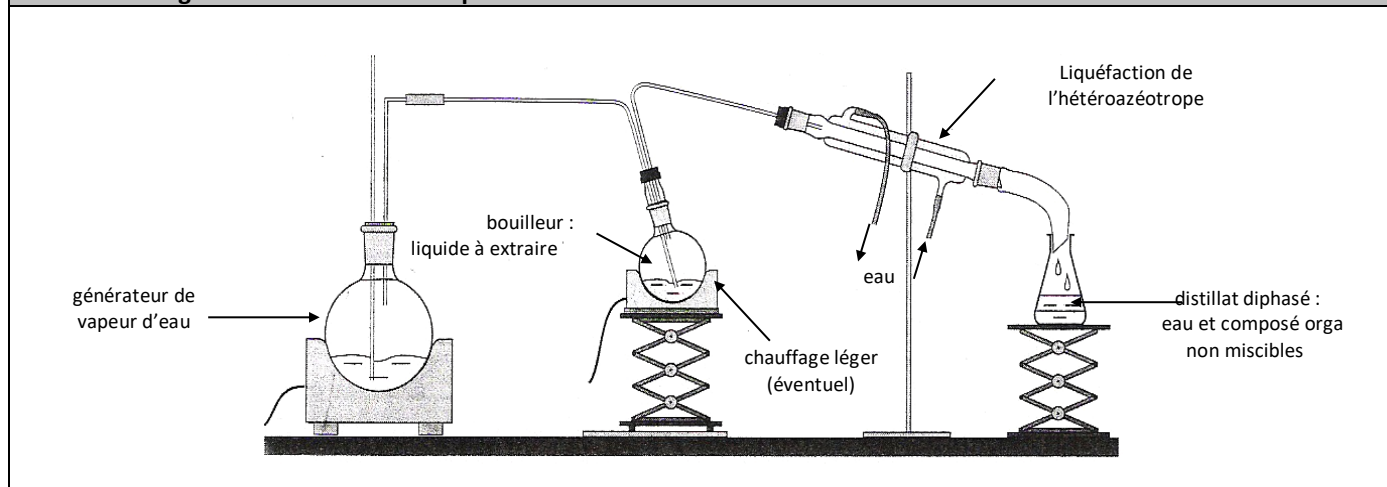
### 3.1. Hydrodistillation

- Qu'appelle-t-on hydrodistillation ?
- Expliquer son utilisation pour l'extraction de composés volatils d'extraits végétaux ?

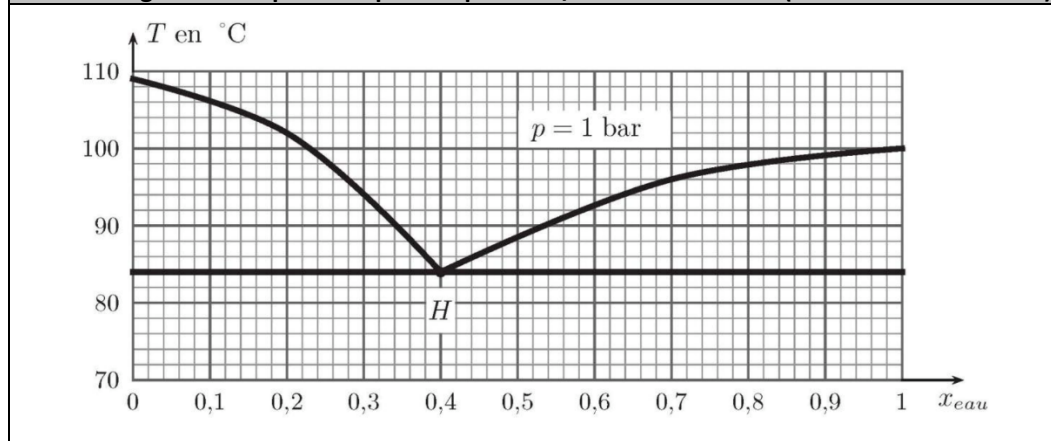
### 3.2. Entraînement à la vapeur

- Qu'est-ce qu'un entraînement à la vapeur ?
- Quelle est la différence principale avec l'hydrodistillation ? Pourquoi opérer ainsi ?

Doc 4 : Montage d'entraînement à la vapeur



Doc 3 : Diagramme de phases liquide-vapeur eau/toluène sous 1 bar ( $x_{\text{eau}}$  : fract. mol. en eau)



Domaine	Constituants physico-chimiques présents	Variables intensives nécessaires pour décrire le système	Nbe phases (relations indép. fixant ou reliant les fractions molaires)	Equilibres phys.chim. établis (nbe relations de GW (ou LAM) associées)	DDL	DDL restant après fixation de P	Evolution de T possible?
Vapeur							
Diphasé gauche							
Diphasé droite							
Diphasé liquide							
Segment horizontal triphasé							

### 3.3. Extension : Montage de Dean-Stark

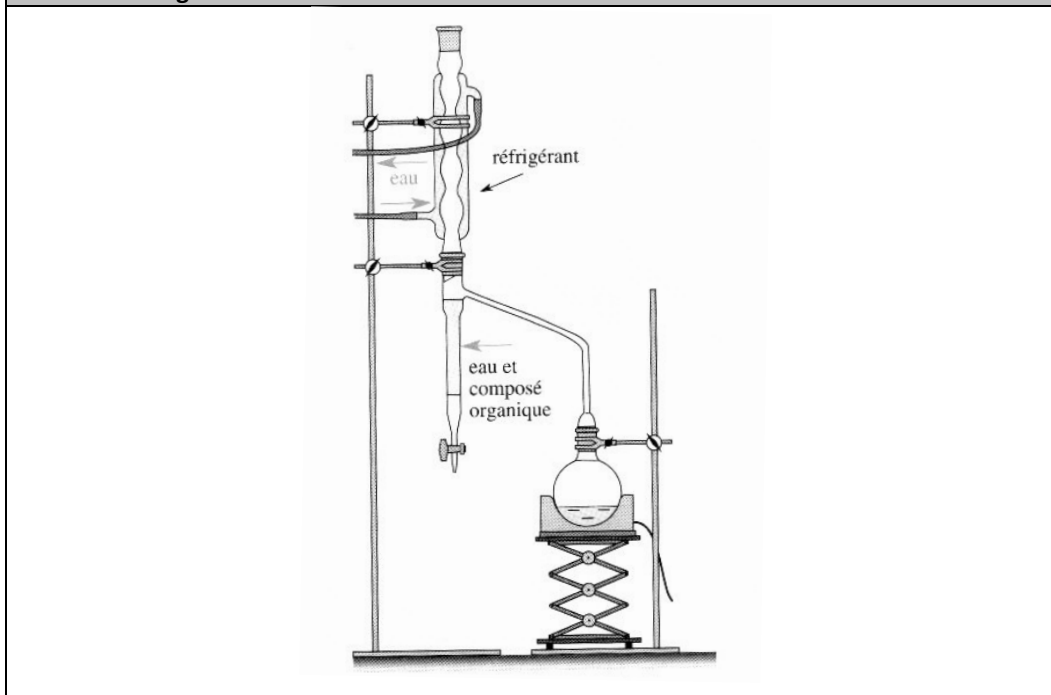
#### Doc 5 : Protocole d'une estérification

Dans un ballon surmonté d'un tube extracteur de Dean-Stark et d'un réfrigérant à boules, introduire successivement :

- 10 g de pentan-1-ol (0,10 mol),
- 8 g d'acide éthanoïque (0,12 mol),
- 0,5 g d'APTS (3 mmol)
- 20 mL de cyclohexane (0,19 mol)

Remplir également le tube extracteur avec 20 mL de cyclohexane.  
Chauffer à reflux de solvant jusqu'à la fin de la réaction.

#### Doc 6 : Montage de Dean-Stark



#### Doc 7 : Données relatives à l'eau et au cyclohexane sous 1 bar

Le diagramme de phases isobare relatif aux mélanges de cyclohexane et d'eau présente un hétéroazéotrope.

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

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

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

- Tracer le diagramme de phases isobare du mélange eau-cyclohexane sous 1 bar.
- A partir du diagramme de phases, justifier que l'utilisation d'un montage de Dean-Stark permette d'améliorer le rendement de l'estérification.
- Le volume de cyclohexane utilisé est-il suffisant pour faire tendre le rendement vers 100 % ?
- Comment détecter la fin de la réaction ?