

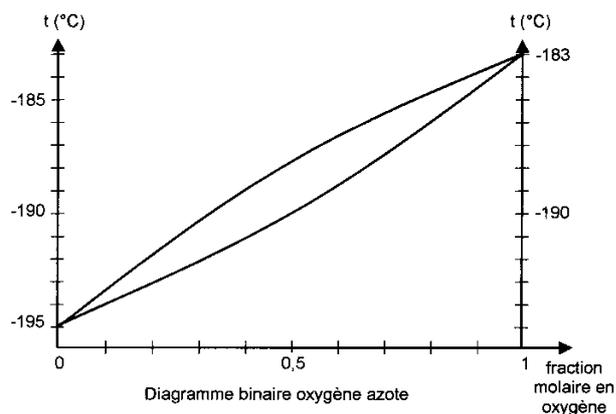


A42 – Miscibilité totale à l'état liquide

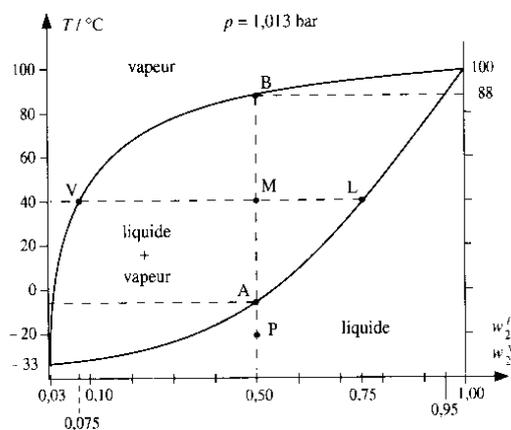
1 - Allures possibles des diagrammes de phases avec miscibilité totale à l'état liquide

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

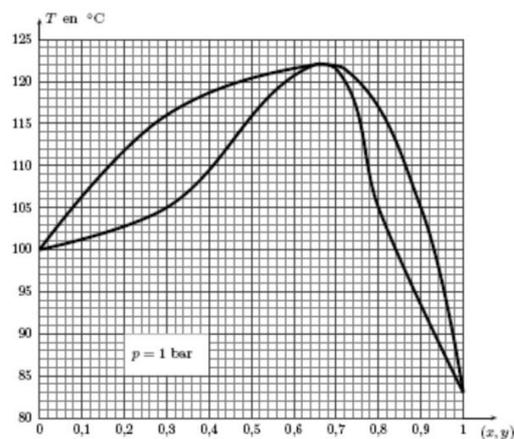
Expl : O₂ et N₂



Expl : H₂O et NH₃



Expl : H₂O et HNO₃



Preuve de la miscibilité totale à l'état liquide

Les trois allures de diagrammes présentées concernent des mélanges d'espèces chimiques miscibles à l'état liquide. En effet, l'application du théorème de l'horizontale, pour tout point M appartenant à un domaine diphasé, conduit à des compositions de phase liquide telles que $x_i^l \neq 0$ ou 1 : l'autre espèce chimique est donc bien présente dans la phase liquide puisque sa fraction molaire est non nulle au sein de la phase liquide.

Écart au modèle du mélange idéal en phase liquide

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.

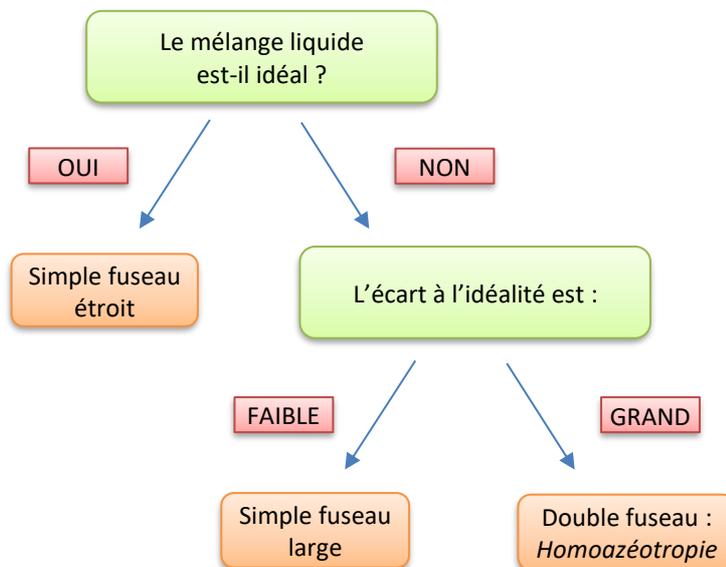
Si les interactions entre les deux espèces chimiques sont équivalentes en nature et intensité à celles ayant cours au sein des espèces chimiques pures, alors le mélange est idéal. Si, au contraire, la réalisation du mélange génère des interactions différentes en nature et/ou intensité par rapport à celles ayant cours au sein des espèces chimiques pures, alors le mélange est non idéal.

En pratique, un mélange tend à être idéal lorsque les structures moléculaires des espèces chimiques mélangées sont très proches. Par exemple, le mélange O_2/N_2 est idéal alors que le mélange H_2O/H_3C-CH_2-OH ne l'est pas malgré la miscibilité de ces espèces chimiques.

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

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.

Organigramme de décision quant au type de diagramme



2 – Équations implicites des courbes frontières dans le modèle d'un mélange idéal

L'objectif étant d'établir les équations implicites des courbes frontières d'un diagramme dans le cas d'un mélange idéal, on considère que le système est diphasé liquide/vapeur.

L'utilisation du théorème de l'horizontale a montré que les deux espèces chimiques sont présentes dans les deux phases à l'équilibre liquide/vapeur :

- Le mélange en phase gaz est modélisé par un mélange de gaz parfaits, par construction idéal.
- Pour le mélange en phase liquide, on fait l'hypothèse d'un mélange idéal.

Dès lors, le potentiel chimique de chacun des deux constituants, dans chacune des deux phases, se met sous la forme :

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

Relation entre fractions molaires dans les deux phases pour le constituant 1

L'idéalité du mélange dans les deux phases se traduit par les relations suivantes :

$$\mu_1^v(T, P, \text{compo vap}) = \mu_{1, \text{pur}}^v(T, P) + RT \cdot \ln(x_1^v)$$

$$\mu_1^{\ell}(T, P, \text{compo liq}) = \mu_{1, \text{pur}}^{\ell}(T, P) + RT \cdot \ln(x_1^{\ell})$$

Présent dans les deux phases, le potentiel chimique de ce constituant a la même valeur dans les deux phases :

$$\mu_1^v(T, P, \text{compo vap}) = \mu_1^{\ell}(T, P, \text{compo liq})$$

$$\mu_{1, \text{pur}}^v(T, P) + RT \cdot \ln(x_1^v) = \mu_{1, \text{pur}}^{\ell}(T, P) + RT \cdot \ln(x_1^{\ell})$$

$$RT \cdot \ln\left(\frac{x_1^v}{x_1^{\ell}}\right) = \mu_{1, \text{pur}}^{\ell}(T, P) - \mu_{1, \text{pur}}^v(T, P)$$

L'utilisation des expressions du potentiel chimique¹ pour une espèce chimique pure, en phase gaz ou en phase liquide, permet de faire apparaître la constante d'équilibre $K_1^{\circ}(T)$ associée à la réaction de vaporisation de l'espèce chimique 1 (équation de réaction correspondante : $1(\ell) = 1(v)$) :

$$RT \cdot \ln\left(\frac{x_1^v}{x_1^{\ell}}\right) = \mu_{1, \ell \text{ pur}}^{\circ}(T) - \left(\mu_{1, v \text{ pur}}^{\circ}(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)\right)$$

$$\frac{x_1^v}{x_1^{\ell}} = \exp\left(\frac{\mu_{1, \ell \text{ pur}}^{\circ}(T) - \mu_{1, v \text{ pur}}^{\circ}(T)}{RT} - \ln\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)\right)$$

$$\frac{x_1^v}{x_1^{\ell}} = \exp\left(-\frac{\mu_{1, v \text{ pur}}^{\circ}(T) - \mu_{1, \ell \text{ pur}}^{\circ}(T)}{RT}\right) \times \frac{P^{\circ}}{P}$$

$$\frac{x_1^v}{x_1^{\ell}} \times \frac{P}{P^{\circ}} = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{vap}} G_1^{\circ}(T)}{RT}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{x_1^v}{x_1^{\ell}} \times \frac{P}{P^{\circ}} = K_1^{\circ}(T)$$

¹ On peut arriver plus simplement à cette relation en écrivant la relation de Guldberg-Waage relative à la réaction de vaporisation de l'espèce chimique 1 : $1(\ell) = 1(v)$

$$K_1^{\circ}(T) = Q_{r, \text{eq}1} = \frac{a_1^v}{a_1^{\ell}} \quad \Rightarrow \quad K_1^{\circ}(T) = \frac{x_1^v P}{x_1^{\ell} P^{\circ}}$$

D'autre part, cette relation valable, pour n'importe quelle composition du mélange idéal des espèces chimiques 1 et 2, est *a fortiori* valable pour le « mélange particulier » que constitue l'espèce chimique 1 pure. Dans ce cas, $x_1^v = 1$ et $x_1^{\ell} = 1$. La température T de réalisation de cet équilibre liquide-vapeur correspond alors à la température d'ébullition sous la pression P : $K_1^{\circ}(T_{eb,1}^*) = \frac{P}{P^{\circ}}$. En particulier, en travaillant à la pression standard, il vient $K_1^{\circ}(T_{eb,1}^{\circ}) = 1$.

La relation de Van't Hoff fournit, après intégration dans l'approximation d'Ellingham, l'expression de la constante thermodynamique $K_1^o(T)$ associée à la réaction de vaporisation de l'espèce chimique 1, en fonction de la température T . En prenant comme température de référence, la température d'ébullition du corps pur sous la pression P , il vient :

$$\frac{x_1^v}{x_1^l} \times \frac{P}{P^o} = K_1^o(T_{eb,1}) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{vap,1}H^o}{R} \left(\frac{1}{T_{eb,1}} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

L'introduction d'une fonction $\alpha(T, P)$ permet une poursuite des calculs plus digeste. On pourra remarquer que la fonction $\alpha(T, P)$ est, dans les conditions de travail isobares retenues ici, une fonction exclusive de la température puisque la pression est fixée à une valeur particulière, notée P ici.

$$\frac{x_1^v}{x_1^l} = \alpha(T, P) \quad \Rightarrow \quad \boxed{x_1^v = x_1^l \cdot \alpha(T)}$$

Relation entre fractions molaires dans les deux phases pour le constituant 2

De façon symétrique, on obtient une relation pour le constituant 2 :

$$\frac{x_2^v}{x_2^l} \times \frac{P}{P^o} = K_2^o(T_{eb,2}) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{vap,2}H^o}{R} \left(\frac{1}{T_{eb,2}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad \Rightarrow \quad \boxed{x_2^v = x_2^l \cdot \beta(T)}$$

Relation entre les fractions molaires des deux constituants dans chaque phase

Au sein d'une phase, la somme des fractions molaires est égale à 1 :

- Au sein de la phase gaz : $x_1^v + x_2^v = 1$
- Au sein de la phase liquide : $x_1^l + x_2^l = 1$

Choix d'un constituant pour paramétrer l'abscisse du diagramme

En choisissant de paramétrer la composition du mélange en fonction de la fraction molaire du constituant 2, il convient d'éliminer les fractions molaires liées au constituant 1 :

$$1 - x_2^v = (1 - x_2^l) \cdot \alpha(T)$$

Ce qui revient à résoudre le système :

$$\begin{cases} x_2^v = x_2^l \cdot \beta(T) \\ x_2^v = 1 - (1 - x_2^l) \cdot \alpha(T) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_2^v = x_2^l \cdot \beta(T) \\ x_2^l \cdot \beta(T) = 1 - (1 - x_2^l) \cdot \alpha(T) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_2^v = x_2^l \cdot \beta(T) \\ x_2^l = \frac{1 - \alpha(T)}{\beta(T) - \alpha(T)} \end{cases}$$

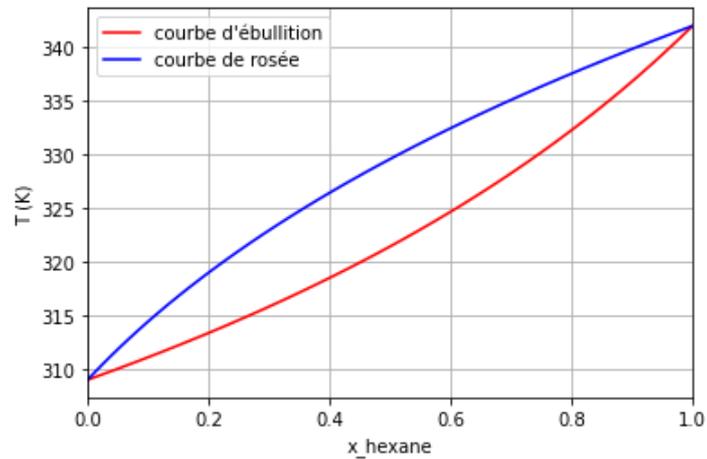
$$\boxed{\begin{aligned} x_2^v &= \frac{\beta(T) \cdot (1 - \alpha(T))}{\beta(T) - \alpha(T)} \\ x_2^l &= \frac{1 - \alpha(T)}{\beta(T) - \alpha(T)} \end{aligned}}$$

Tracé du diagramme idéal

Les équations précédentes permettent de tracer les frontières $x_2^l = f(T)$ et $x_2^v = f(T)$ reliant la température et les valeurs des fractions molaires du constituant 2 dans chacune des deux phases en fonction de la température.

Exemple : Pour le mélange pentane/hexane, sous $P = P^o$,

	Pentane	Hexane
T_{eb} (en °C)	36	69
$\Delta_{vap}H^o$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$)	26	29



```

#IMPORTATION DES BIBLIOTHEQUES
#=====
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

#PARAMETRES DE L'ETUDE
#=====
DvHp = 26E3      #enthalpie std de vaporisation du pentane en J/mol
DvHh = 29E3      #enthalpie std de vaporisation de l'hexane en J/mol
Tebp = 36 + 273  #température d'ébullition sous P° en K
Tebh = 69 + 273  #température d'ébullition sous P° en K
R = 8.31         #constante des gaz parfaits en J/mol/K

#DEFINITION DES FONCTIONS
#=====
T = np.linspace(Tebp, Tebh, 100)
alpha = np.exp(DvHp/R * (1/Tebp - 1/T))
beta = np.exp(DvHh/R * (1/Tebh - 1/T))
xhliq = (1 - alpha) / (beta - alpha)
xhvap = beta * xhliq

#PROCEDURE DE TRACE
#=====
plt.figure()
plt.plot(xhliq, T, 'r-', label="courbe d'ébullition")
plt.plot(xhvap, T, 'b-', label="courbe de rosée")
plt.xlim(0,1)
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()

```

3 - Zoom sur l'homoazéotropie

Pour certains mélanges, les courbes de rosée et d'ébullition peuvent présenter un **extrémum commun**. Cette situation, qualifiée d'**homoazéotropie**, se rencontre pour des mélanges d'espèces chimiques **miscibles à l'état liquide** mais pour lequel le **modèle du mélange idéal est très inadapté**.



Mélange homoazéotropique

Mélange dont la composition est associée au point homoazéotrope, extrémum local commun aux courbes de rosée et d'ébullition. Cet extrémum local peut être un maximum ou un minimum.

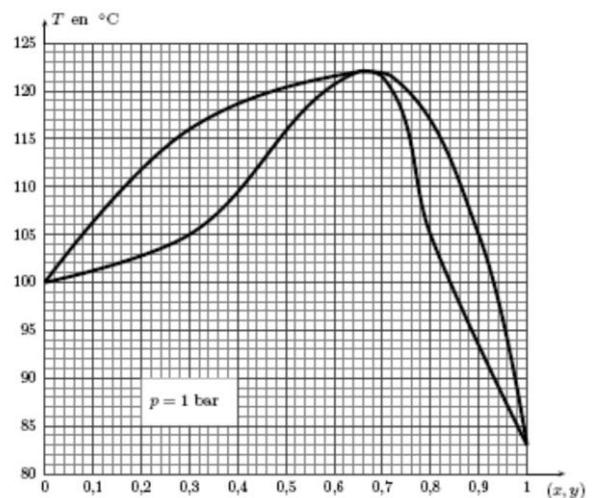
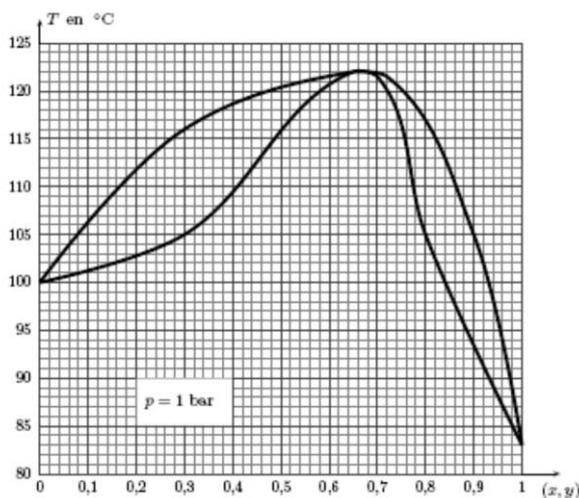
L'homoazéotropie traduit un écart important au modèle du mélange liquide idéal malgré la miscibilité des deux espèces chimiques à l'état liquide.

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.



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





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



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.

Distinction corps pur / mélange homoazéotrope

Le mélange homoazéotrope 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 homoazéotrope se comporte comme un corps pur ». Pourtant, il est aisé sur le plan expérimental de distinguer un corps pur d'un mélange homoazéotrope.

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.

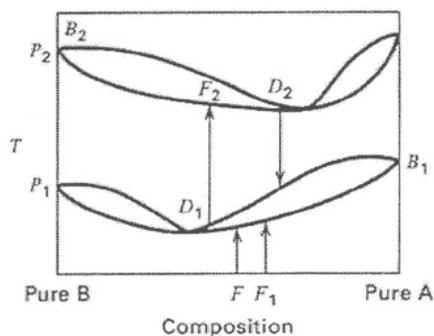
En revanche, le changement d'état isobare d'un corps pur reste isotherme quelle que soit la valeur de la pression imposée.

Données sur l'homoazéotrope eau-éthanol et allure de diagrammes à deux pressions différentes

Les coordonnées de l'homoazéotrope eau-éthanol dépendent de la pression imposée.

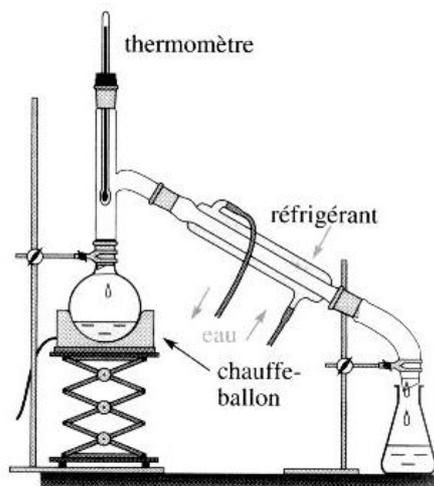
Caractéristiques de l'homoazéotrope eau-éthanol

P (mmHg)	T _z (°C)	Fraction massique en eau
760	78,15	0,045
198	47,63	0,027
95	33,35	0,005



4 - Méthodes de distillation NON hétéroazéotropiques

4.1. DISTILLATION SIMPLE



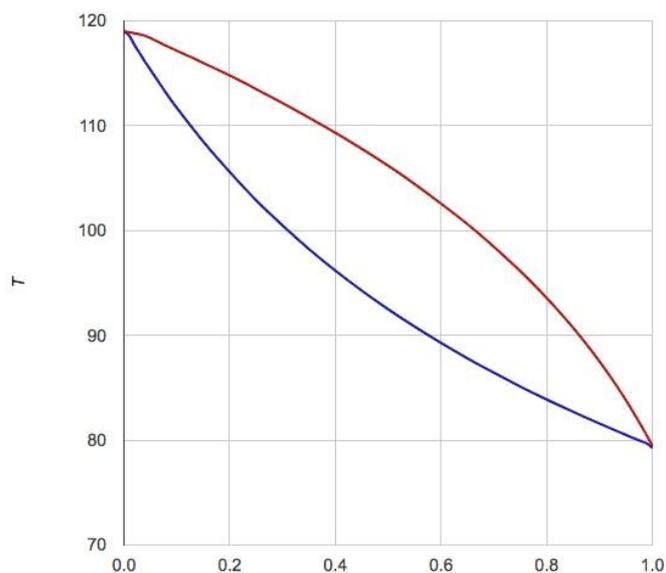
Une distillation simple consiste en la succession de deux changements d'états : la production d'une vapeur à partir du liquide à distiller, puis la liquéfaction de la vapeur produite.

Par conséquent, la technique n'a d'intérêt que si la vapeur produite a une composition différente du liquide à distiller.

La différence avec un montage à reflux est que le liquide obtenu par liquéfaction des vapeurs n'est pas réintroduit dans le ballon : un montage de distillation simple constitue un système ouvert. La composition du mélange contenu dans le ballon évolue par conséquent au cours de l'opération.



Par une construction graphique sur le diagramme de phases du mélange méthanol/butan-1-ol, déterminer la composition du distillat dans le cas d'une distillation simple. Commenter.



Impossibilité de séparation complète d'espèces chimiques miscibles

La construction précédente montre l'impossibilité de recueillir un distillat pur par distillation simple. Cette technique est cependant utilisée pour appauvrir un mélange en l'espèce chimique la plus volatile :

- Dans un **alambic**, l'objectif est de recueillir un distillat plus concentré en alcool que le vin initial,
- Dans un **évaporateur rotatif**, l'objectif est de **concentrer le brut réactionnel** en retirant l'essentiel du solvant. L'abaissement de la pression, permis par l'utilisation d'une pompe ou d'une trompe à eau, permet de réduire les températures d'ébullition, et par conséquent, d'éviter la surchauffe du produit. Le brut réactionnel recueilli n'est pas complètement pur, mais il est plus concentré. Une étape ultérieure de purification est à prévoir (distillation fractionnée pour un liquide, recristallisation pour un solide).



Évaporateur rotatif

4.2. DISTILLATION FRACTIONNEE

La distillation fractionnée diffère de la distillation simple par l'**insertion d'une colonne de distillation entre le bouilleur et le réfrigérant**. La colonne présente un **gradient de température négatif** et à ce titre, ne doit pas être confondue avec un réfrigérant à eau.

Dans un laboratoire de lycée, la colonne est généralement une **colonne de Vigreux**.



Distillation fractionnée

L'utilisation d'une colonne de distillation permet de créer un gradient de température négatif entre le bouilleur et la tête de colonne.

La colonne de distillation permet de modifier la composition de la vapeur tout le long de son ascension, avant sa liquéfaction complète au niveau du réfrigérant positionné en tête de colonne.

Lors de son ascension, la vapeur est impliquée dans des équilibres liquide-vapeur successifs associés à des valeurs décroissantes de la température. **La composition de la phase vapeur évolue donc en suivant la courbe de rosée dans le sens des températures décroissantes.**

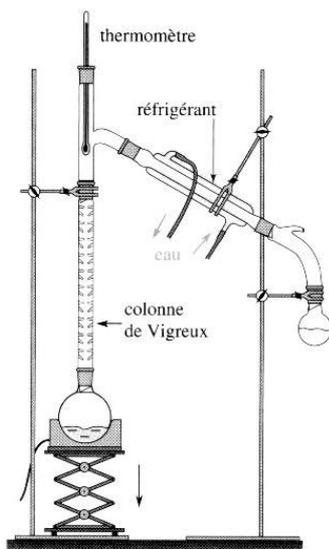
Si la colonne est adaptée, la température en tête de colonne se fixe à la température d'ébullition du corps pur le plus volatil, permettant l'obtention d'un distillat pur.

À force d'extraire le constituant le plus volatil sous forme du distillat, la **composition du liquide contenu dans le bouilleur s'enrichit en constituant le moins volatil**. La température d'ébullition du liquide dans le bouilleur évolue en suivant la courbe d'ébullition, dans le sens des températures croissantes. Le contenu du bouilleur en fin de distillation est nommé résidu. Il est constitué de la fraction la moins volatile du mélange restant dans le ballon au moment d'arrêter le chauffage.

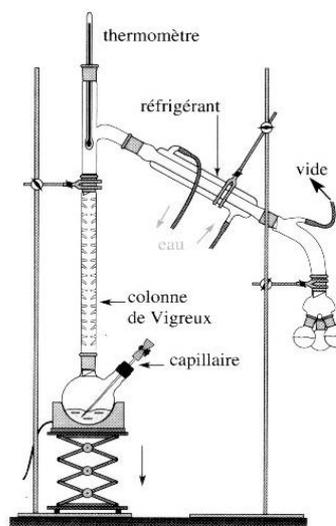
Le suivi de la distillation s'effectue par mesure de la température en tête de colonne (à ce titre, la distillation fractionnée est la seule technique où un thermomètre est placé au sommet d'une colonne).

Montages de distillation fractionnée au laboratoire

Sous pression atmosphérique

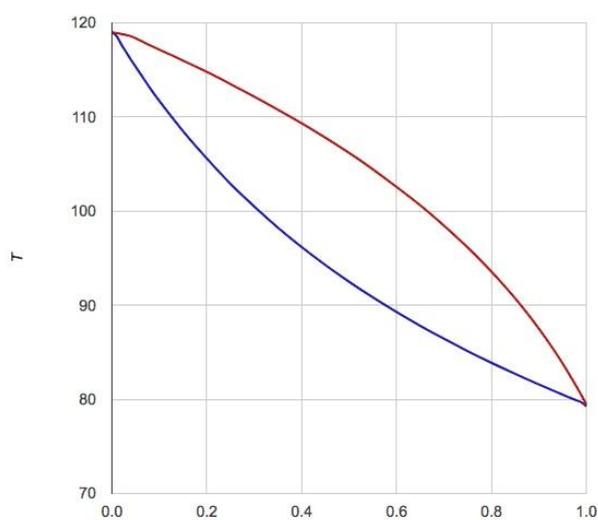


Sous pression réduite





Par une construction graphique sur le diagramme de phases du mélange méthanol/butan-1-ol, déterminer la composition du distillat dans le cas d'une distillation fractionnée. Déterminer la nature du résidu de distillation.



Représenter l'évolution temporelle de la température en tête de colonne dans le cas où la distillation est poursuivie jusqu'à vaporisation quasi-complète (situation à éviter) du contenu du bouilleur.



Réalisation de la distillation fractionnée
<http://goo.gl/9HK0GR>

Cas des espèces à haute température d'ébullition

Distiller une espèce à haute température d'ébullition peut s'avérer difficile. Pour que la température en tête de colonne atteigne la température d'ébullition de cette espèce chimique, le bouilleur doit être chauffé très fortement (en raison du gradient de température négatif le long de la colonne de Vigreux, la température du bouilleur est nécessairement supérieure à celle en tête de colonne). Un tel chauffage pourrait entraîner une dégradation prématurée de l'espèce chimique.

Une solution peut consister à **travailler sous pression réduite**, ce qui présente l'avantage de diminuer les températures d'ébullition, et ainsi d'éviter une surchauffe du milieu.

Une autre solution est de **calorifuger partiellement la colonne de distillation** pour éviter qu'elle ne soit trop refroidie par l'air ambiant. On remarquera toutefois que cette solution n'évite pas le risque de dégradation des espèces chimiques à haute température.

4.3. DISTILLATION FRACTIONNÉE EN CAS D'HOMOAZEOTROPIE

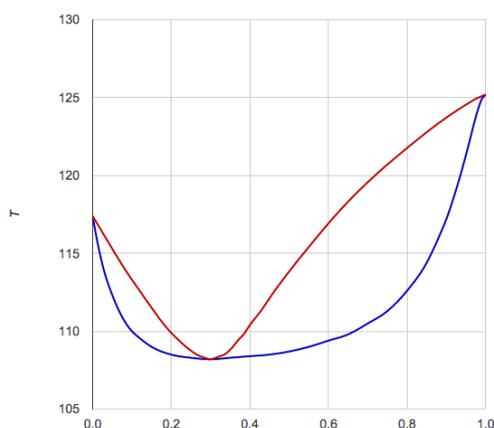
Les situations d'homoazéotropie ne permettent pas une séparation complète des constituants du mélange liquide au moyen d'une unique distillation fractionnée.



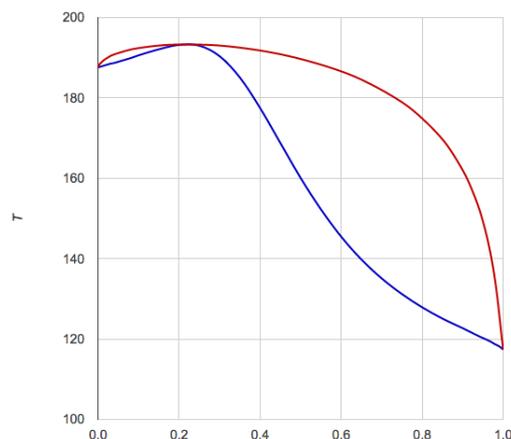
Identifier, à l'aide de constructions graphiques, les compositions du distillat et du résidu lors de distillations fractionnées de mélanges octane/acide éthanoïque et acide éthanoïque/propane-1,2-diol.

Diagrammes de phases isobares avec homoazéotrope

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

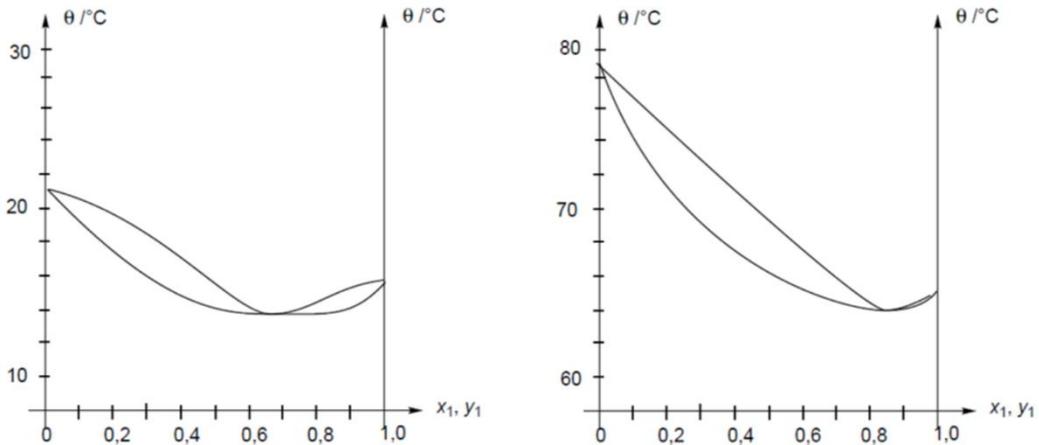


ac. éthanoïque/propane-1,2-diol (fr. mol. acide)





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.



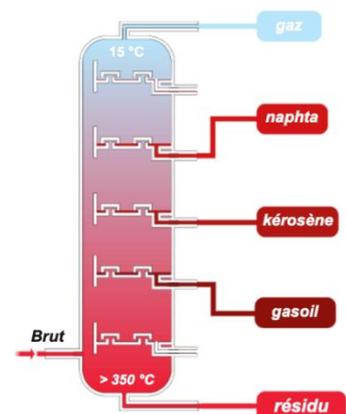
4.4. REALISATION D'UNE DISTILLATION FRACTIONNEE A L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE

Les industriels utilisent des colonnes constituées de plateaux successifs afin de créer et contrôler le gradient de température le long de la colonne. Sur chaque plateau, s'établissent des équilibres liquide-vapeur comme dans la colonne de Vigreux.

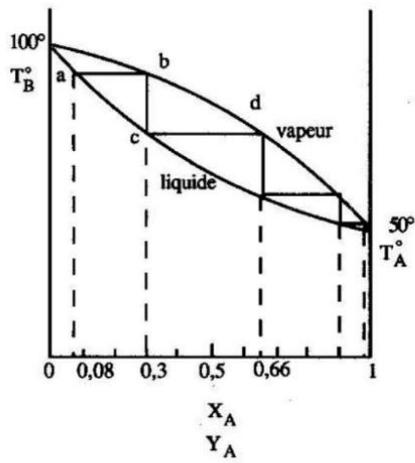
Un système de trop-plein sur chaque plateau permet au liquide de descendre, alors que des trous et clapets permettent à la vapeur de poursuivre son ascension, reproduisant ainsi les flux observés dans la colonne de Vigreux. Avec le contrôle des températures des plateaux, il devient possible de prélever un mélange de composition souhaitée en sélectionnant le plateau correspondant à la température adéquate.



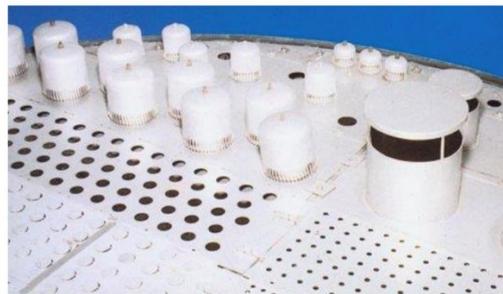
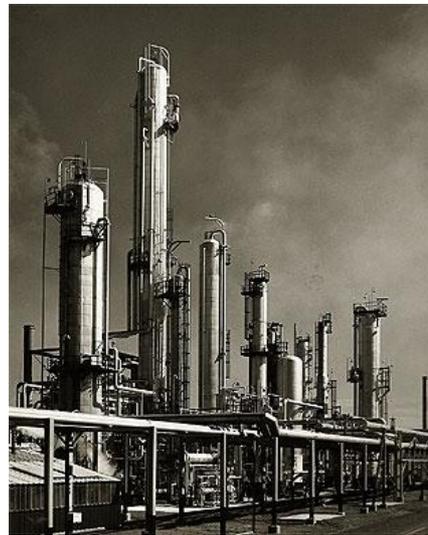
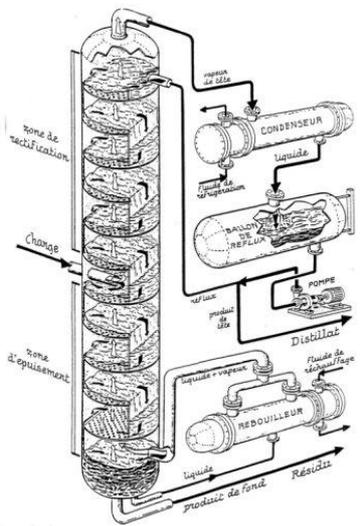
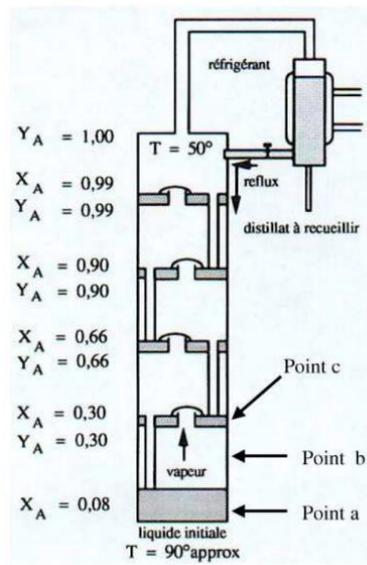
NOM	Point d'ébullition	Nombre de Carbones	Applications
LPG	< 15°C	C ₂ - C ₄	LPG Gaz de combustion
NAPHTA	15 - 180°C	C ₅ - C ₉	Essence moteur Pétrochimie
KEROSENE	180 - 250°C	C ₁₀ - C ₁₄	Jet fuel
GASOIL	250 - 350°C	C ₁₅ - C ₂₅	Mazout routier Mazout chauffage
WAX	350 - 550°C	C ₂₅ - C ₆₀	Lubrifiants
RESIDU	> 500°C	> C ₆₀	Fuel lourd Bitumes



Courbe de distillation



Colonne à plateaux



Plateau de colonne avec différents équipements : clapets, trous, cloches, cheminées



Distillation du pétrole brut : <http://goo.gl/BwoY3i>

Colonne à distiller industrielle : <https://www.youtube.com/watch?v=82KHGne2TOW>