



A43 – Miscibilité nulle ou partielle à l'état liquide

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

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 %.



Réalisation d'une hydrodistillation

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

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

La non-miscibilité à l'état liquide concerne des espèces chimiques dont les entités sont structurellement si différentes que les interactions intermoléculaires au sein du mélange sont bien moins intenses que les interactions intermoléculaires au sein des espèces chimiques pures.

Cette situation concerne classiquement (mais non exclusivement) les mélanges d'eau et d'espèces chimiques organiques pas ou peu polaires.

Un tel système est diphasé à l'état liquide, puisque les interactions au sein de la phase d'eau d'une part (interactions par pont hydrogène et de Van der Waals essentiellement de type Keesom), et au sein de la phase organique d'autre part (interactions essentiellement de type London), sont largement plus intenses que les interactions de Debye.

En réalité, la miscibilité nulle constitue un modèle limite puisque l'interaction de Debye assure toujours une solubilité relative de l'eau dans la phase organique et de l'espèce organique dans l'eau.

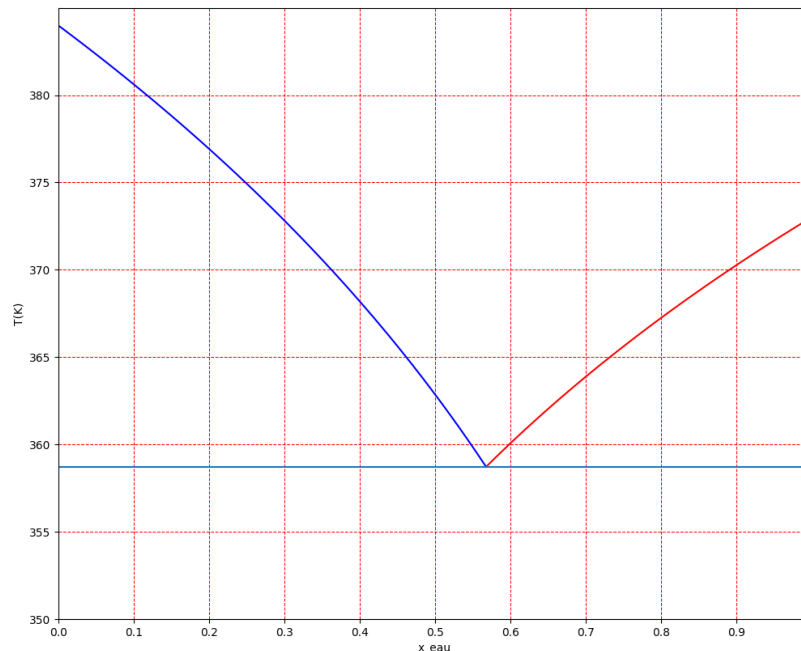
La première partie de ce cours aborde le cas limite de la miscibilité nulle avant d'élargir le propos à des mélanges plus réalistes présentant une miscibilité partielle des deux espèces chimiques.

1 – Allure du diagramme dans le cas d'une miscibilité nulle à l'état liquide

Le diagramme de phases isobare (sous $P=P^\circ$) du mélange binaire eau/toluène est reproduit ci-dessous.



Indiquer le nombre et la nature des phases en présence sur le diagramme de phases. Identifier et nommer les courbes frontières¹.



2 – Équations de la courbe de rosée dans le modèle d'une miscibilité nulle

L'objectif est d'établir les équations implicites des branches de la courbe de rosée dans le cas d'une miscibilité nulle à l'état liquide. Les phases liquides sont par conséquent pures ce qui conduit à l'expression d'un potentiel chimique :

$$\mu_i^l(T, P, \text{compo liq}) = \mu_{i,\text{pur}}^l(T, P)$$

Le mélange en phase gaz est quant à lui modélisé par un mélange de gaz parfaits, par construction idéal :

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

¹ Deux conventions existent pour la définition de la courbe d'ébullition.

- Certains auteurs privilégient la matérialisation de l'ébullition commençante (ou de la liquéfaction finissante). À ce titre, ces auteurs limitent la courbe d'ébullition au seul segment horizontal.
- D'autres auteurs privilégient le fait que les courbes d'ébullition et de rosée renseignent sur la composition des phases liquide et vapeur lorsque le système est diphasé (théorème de l'horizontale). Ces auteurs conservent exclusivement les branches verticales de la courbe d'ébullition.

Une position intermédiaire consiste à adopter les deux points de vue en réunissant les branches latérales et le segment horizontal pour matérialiser les deux types d'informations apportées par la courbe d'ébullition.

Équation de la branche de gauche : équilibre liquide-vapeur du toluène

La branche de gauche de la courbe de rosée sépare deux domaines :

- Au-dessus de la frontière, le **domaine « vapeur »** constitué d'eau et de toluène,
- Au-dessous de la frontière, le **domaine diphasé** comportant une phase liquide de toluène pur et une phase vapeur qui est un mélange d'eau et de toluène.

Tous les points de cette courbe représentent un équilibre liquide-vapeur du toluène, ce qui peut se traduire en termes de potentiels chimiques, par l'égalité suivante, à la pression de travail P imposée :

$$\begin{aligned}\mu_{tol}^v(T, P, compo\ vap) &= \mu_{tol, pur}^l(T, P) \\ \mu_{tol, pur}^v(T, P) + RT \cdot \ln(x_{tol}^v) &= \mu_{tol, pur}^l(T, P) \\ RT \cdot \ln(x_{tol}^v) &= \mu_{tol, pur}^l(T, P) - \mu_{tol, pur}^v(T, P)\end{aligned}$$

L'utilisation des expressions du potentiel chimique² pour une espèce chimique pure, en phase gaz ou en phase liquide³, permet de faire apparaître la constante d'équilibre $K_{tol}^o(T)$ associée à la réaction de vaporisation du toluène (équation de réaction correspondante : $Tol(\ell) = Tol(v)$) :

$$\begin{aligned}RT \cdot \ln(x_{tol}^v) &= \mu_{tol, \ell\ pur}^o(T) - \left(\mu_{tol, v\ pur}^o(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P^o}\right) \right) \\ x_{tol}^v &= \exp\left(\frac{\mu_{tol, \ell\ pur}^o(T) - \mu_{tol, v\ pur}^o(T)}{RT} - \ln\left(\frac{P}{P^o}\right)\right) \\ x_{tol}^v &= \exp\left(-\frac{\mu_{tol, v\ pur}^o(T) - \mu_{tol, \ell\ pur}^o(T)}{RT}\right) \times \frac{P^o}{P} \\ x_{tol}^v &= \frac{P^o}{P} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{vap} G_{tol}^o(T)}{RT}\right) \\ x_{tol}^v \times \frac{P}{P^o} &= K_{tol}^o(T)\end{aligned}$$

La relation de Van't Hoff fournit, après intégration dans l'approximation d'Ellingham, l'expression de la constante thermodynamique $K_{tol}^o(T)$ en fonction de la température T . En prenant comme température de référence, la température d'ébullition $T_{eb, tol}$ du toluène pur sous la pression P , il vient :

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

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.

$$x_{tol}^v = \alpha(T, P) \quad \Rightarrow \quad \boxed{x_{tol}^v = \alpha(T)}$$

² On peut arriver plus simplement à cette relation en écrivant la relation de Guldberg-Waage relative à la vaporisation du toluène modélisée par l'équation de réaction : $Tol(\ell) = Tol(v)$

$$K_{tol}^o(T) = Q_{r, eq} = \frac{a_{tol}^v}{a_{tol}^l} \quad \Rightarrow \quad K_{tol}^o(T) = \frac{x_{tol}^v}{1} \frac{P}{P^o}$$

Cette relation, valable pour n'importe quelle composition, est *a fortiori* valable pour le cas du toluène pur. Dans ce cas, $x_1^v = 1$. La température T de réalisation de cet équilibre liquide-vapeur du toluène pur est alors sa température d'ébullition sous la pression P : $K_{tol}^o(T_{eb, tol}^*) = \frac{P}{P^o}$. En particulier, à la pression standard, il vient $K_{tol}^o(T_{eb, 1}^o) = 1$.

³ L'influence de la pression sur le potentiel chimique de la phase liquide est négligée.

Équation de la branche de droite : équilibre liquide-vapeur de l'eau

De façon symétrique, la branche de droite correspond à des points mettant en jeu un équilibre liquide-vapeur de l'eau, on obtient une relation pour ce constituant :

$$x_{eau}^v \times \frac{P}{P^o} = K_{eau}^o(T_{eb,eau}) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{vap,eau}H^o}{R}\left(\frac{1}{T_{eb,eau}} - \frac{1}{T}\right)\right) \Rightarrow \boxed{x_{eau}^v = \beta(T)}$$

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

En choisissant de paramétrer la composition du mélange en fonction de la fraction molaire en eau, il reste à exprimer les équations implicites des deux branches pour relier la température et la fraction molaire en eau :

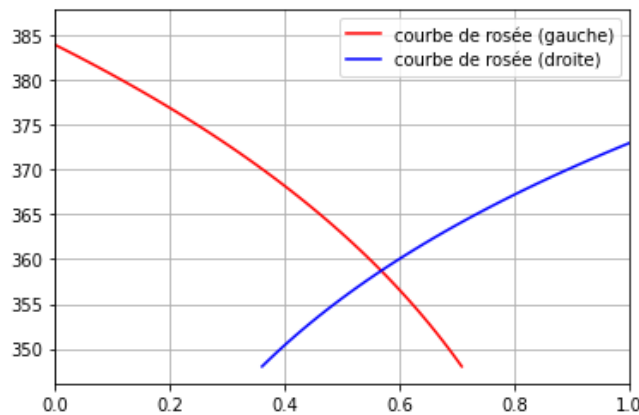
Branche de gauche	$x_{eau}^v = 1 - x_{eau}^v = 1 - \alpha(T)$
Branche de droite	$x_{eau}^v = \beta(T)$

Tracé du diagramme

Les données pour le mélange eau/toluène, sous $P = P^o$, sont regroupées dans le tableau suivant :

	Eau	Toluène
T_{eb} (en °C)	100	111
$\Delta_{vap}H^o$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$)	44	38

Un premier tracé, sans définition de borne inférieure adaptée pour la température, conduit au diagramme suivant :



Il ne reste qu'à épurer le graphique en retirant les portions situées en-dessous du point d'intersection. En effet, ces portions n'ont pas de sens physique puisqu'en dessous du point d'intersection, il n'y a plus de phase gaz, ce qui contredit les hypothèses mobilisées pour établir les équations de ces courbes.

Pour cela, une recherche de la température du point d'intersection est effectuée (égalité des fractions molaires en eau sur les deux branches), puis la liste des valeurs de températures de tracé est adaptée. Enfin, un segment horizontal est ajouté pour retrouver la forme habituelle du diagramme de phases.

```

#IMPORTATION DES BIBLIOTHEQUES
#=====
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from scipy.optimize import newton

#PARAMETRES DE L'ETUDE
#=====
DvHe = 44E3      #enthalpie std de vaporisation de l'eau en J/mol
DvHt = 38E3      #enthalpie std de vaporisation du toluène en J/mol
Tebe = 100 + 273 #température d'ébullition de l'eau sous P° en K
Tebt = 111 + 273 #température d'ébullition du toluène sous P° en K
R = 8.31         #constante des gaz parfaits en J/mol/K

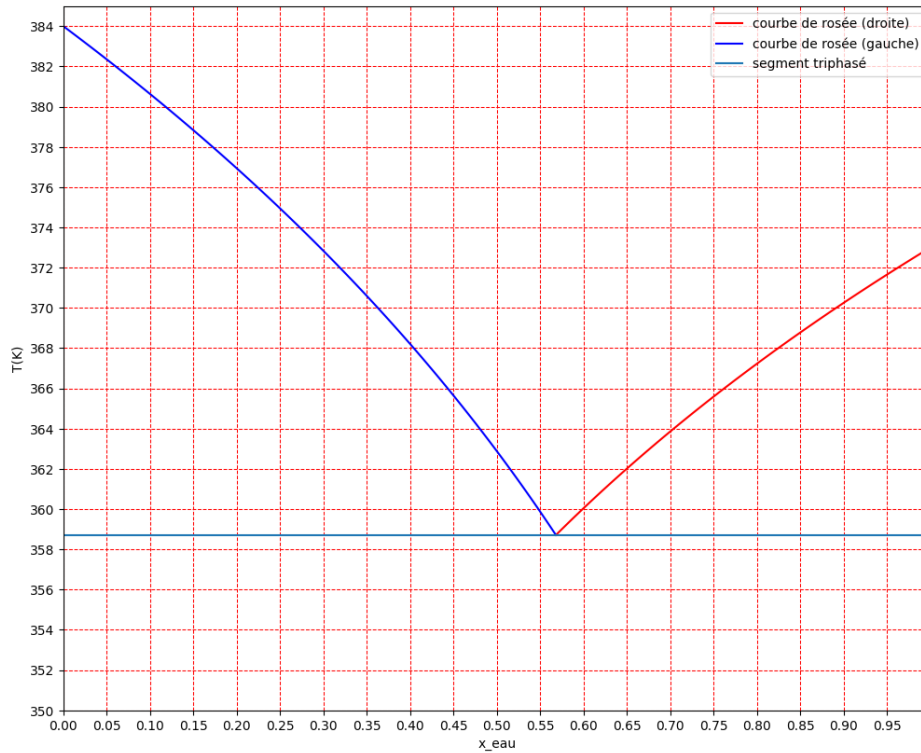
#RECHERCHE DU POINT D'INTERSECTION
#=====
def diff(t) :
    #Fonction qui calcule la différence des fractions molaires en eau
    #à partir des équations établies pour les deux portions de la courbe
    xevd = np.exp(DvHe/R * (1/Tebe - 1/t))
    xtv = np.exp(DvHt/R * (1/Tebt - 1/t))
    xevg = 1 - xtv
    return xevg - xevd

Tlim = newton(diff,300)
#Recherche la température pour laquelle les deux fractions molaires en eau
#sont égales. La valeur 300 indique une valeur à partir de laquelle
#doit démarrer la recherche du zéro de la fonction diff

#DEFINITION DES FONCTIONS
#=====
T = np.linspace(Tlim , 113+273 , 100)
xtv = np.exp(DvHt/R * (1/Tebt - 1/T)) #Fract. mol. toluène en phase vapeur
xevd = np.exp(DvHe/R * (1/Tebe - 1/T)) #Fract. mol. eau en phase vapeur
xevg = 1 - xtv

#PROCEDURE DE TRACE
#=====
plt.figure(3, figsize=(12,10), dpi=100)
plt.plot(xevd , T , 'r-',label="courbe de rosée (droite)")
plt.plot(xevg , T , 'b-',label="courbe de rosée (gauche)")
plt.axhline(Tlim, label="segment triphasé")
plt.xlim(0,1)
plt.ylim(350,385)
plt.xlabel('x_eau')
plt.ylabel('T(K)')
plt.legend()
plt.yticks(np.arange(350,385,2))
plt.xticks(np.arange(0,1,0.05))
plt.grid(color='r', linestyle='--', linewidth=0.75)
plt.show()

```



Autre méthode : À partir des lois de dépendance de la pression de vapeur saturante avec la température pour l'eau et le toluène, retrouver les coordonnées du point hétéroazéotrope sous une pression totale de 1 bar.

Données : logarithme des pressions de vapeur saturante de l'eau et du toluène en fonction de la température :

$$\ln\left(\frac{P_{sat,tol}}{P^o}\right) = 11,9 - \frac{4,54 \cdot 10^3}{T(K)} \qquad \ln\left(\frac{P_{sat,eau}}{P^o}\right) = 13,5 - \frac{5,04 \cdot 10^3}{T(K)}$$

3 – Chauffage d'un mélange liquide hétérogène constitué de deux espèces non miscibles



Au moyen du tableau de la page suivante, procéder à un calcul de variance pour chaque domaine.
Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique dans le cas du chauffage isobare, dans une enceinte fermée, des mélanges eau-toluène tels que $x_{\text{eau}} = 0,20$; $x_{\text{eau}} = 0,60$; $x_{\text{eau}} = 0,70$.
Préciser les phénomènes en jeu aux points de ruptures de pentes, ainsi que le caractère synchrone ou non des changements d'état des deux constituants du mélange.

Domaine	Constituants physico-chimiques présents	Variables intensives nécessaires pour décrire le système	Relations indép. fixant ou reliant les fractions molaires	Equilibres phys.chim. établis (relations de Guldberg-Waage indépendantes)	Degrés de liberté	DDL restant après fixation de P	Evolution de T possible?
Vapeur	H ₂ O(v) Tol(v)	T P x_{eau}^v x_{tol}^v	$x_{eau}^v + x_{tol}^v = 1$	∅	$v = 4 - 1 = 3$	2 DDL	Oui
Diphase gauche	H ₂ O(v) Tol(v) Tol(l)	T P x_{eau}^v x_{tol}^v x_{tol}^l	$x_{eau}^v + x_{tol}^v = 1$ $x_{tol}^l = 1$	$Tol(l) = Tol(v)$ $\Rightarrow K^o(T) = \frac{x_{Tol}^v P}{P^o}$	$v = 5 - 3 = 2$	1 DDL	Oui
Diphase droite	H ₂ O(v) Tol(v) H ₂ O(l)	T P x_{eau}^v x_{tol}^v x_{eau}^l					
Diphase liquide	H ₂ O(l) Tol(l)	T P x_{eau}^l x_{tol}^l					
Segment horizontal triphasé	H ₂ O(v) Tol(v) H ₂ O(l) Tol(l)	T P x_{eau}^v x_{tol}^v x_{eau}^l x_{tol}^l					



Allure du diagramme dans le cas d'une miscibilité nulle à l'état liquide

Lorsque les deux espèces ne sont pas miscibles à l'état liquide, la courbe de rosée présente un point de rebroussement, à l'intersection de ses deux branches constitutives. Ce point est appelé **hétéroazéotrope**.

Propriété du mélange hétéroazéotrope

Le mélange hétéroazéotrope est le mélange dont la composition est associée à l'abscisse du point hétéroazéotrope. Ce mélange change d'état à température constante si la pression est maintenue constante.

Chauffage d'un mélange liquide diphasé hétérogène constitué de deux espèces chimiques non miscibles

L'ébullition d'un mélange liquide diphasé débute à la température de l'hétéroazéotrope quelle que soit la composition du mélange liquide. Cette température est inférieure aux températures d'ébullition des deux espèces chimiques pures

Tant que le mélange liquide est diphasé (c'est-à-dire tant que l'une des deux espèces chimiques n'a pas été complètement vaporisée) :

- la température reste constante et égale à la température de l'hétéroazéotrope,
- la phase vapeur produite a la composition du mélange hétéroazéotrope.

La température et la composition de la phase vapeur ne varient qu'après la vaporisation totale de l'une des espèces en phase liquide.

4 - Méthodes de distillation hétéroazéotropiques

Très utilisées dans l'industrie des parfums et plus généralement pour extraire des espèces chimiques organiques à partir de végétaux (les fameuses essences naturelles), les techniques de distillation hétéroazéotropiques (hydrodistillation et entraînement à la vapeur) fournissent des distillats biphasiques facilement séparables par décantation.

Le chauffage d'extraits végétaux en présence d'eau permet la lyse progressive des cellules et, par conséquent, la libération dans l'eau du contenu organique. C'est ce mélange diphasé qui est distillé pour concentrer le matériel organique.

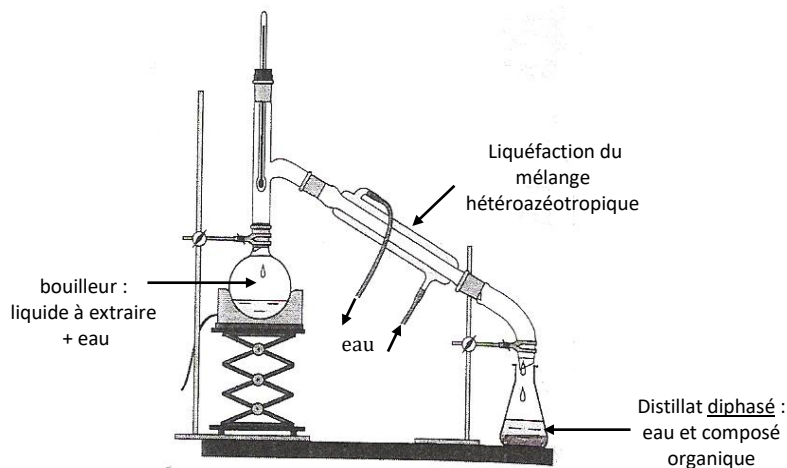
Remarque : la présentation qui est faite dans le cadre d'un cours de CPGE est volontairement simplifiée puisque les systèmes biologiques ne sont jamais des systèmes binaires.

4.1. HYDRODISTILLATION

L'hydrodistillation est une méthode de distillation simple impliquant un mélange de deux espèces chimiques non miscibles à l'état liquide, dont l'une est l'eau.

Comme énoncé dans le paragraphe précédent, la phase vapeur produite conserve la composition du mélange hétéroazéotrope tant que les deux espèces chimiques sont présentes à l'état liquide. L'hydrodistillation est conduite en présence d'un excès d'eau pour s'assurer de l'extraction complète du matériel organique recherché.

Le point hétéroazéotrope constituant le minimum de la courbe de rosée, il est absolument inutile de procéder à une distillation fractionnée en introduisant une colonne de distillation car l'installation d'un gradient de température ne modifierait pas la composition de la phase vapeur distillée.

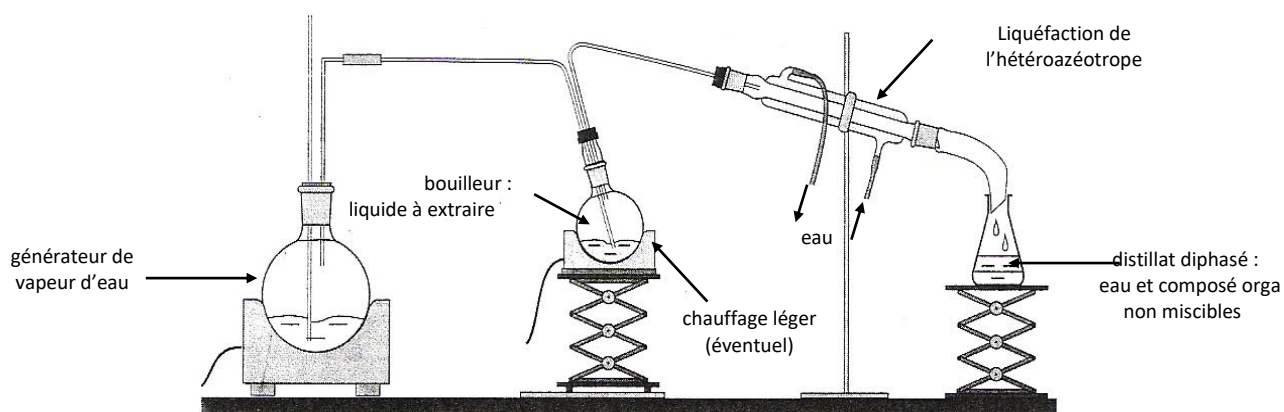


4.2. ENTRAINEMENT A LA VAPEUR

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

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

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

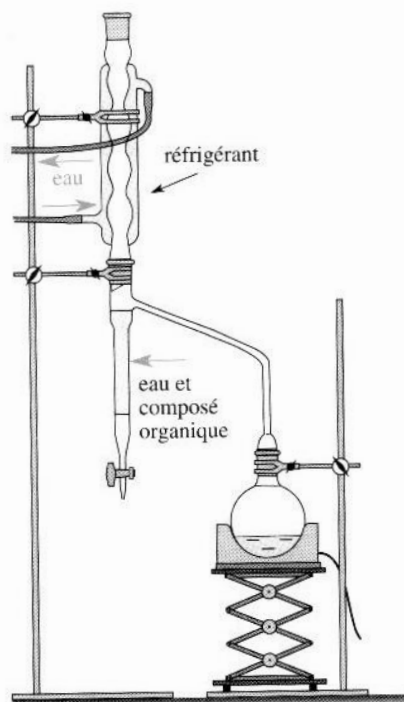


4.3. MONTAGE DE DEAN-STARK

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

Critères de choix du solvant

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



Application à la réalisation d'une estérification

Une estérification est réalisée en introduisant dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et d'un tube extracteur de Dean-Stark, 10 g de pentan-1-ol (0,10 mol), 8 g d'acide éthanoïque (0,12 mol), 0,5 g d'APTS (3 mmol) et 20 mL de cyclohexane (0,19 mol). Le tube extracteur est rempli avec 20 mL de cyclohexane supplémentaires.

Déterminer si la quantité de cyclohexane introduite est suffisante pour extraire toute l'eau produite par formation de l'ester.

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

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

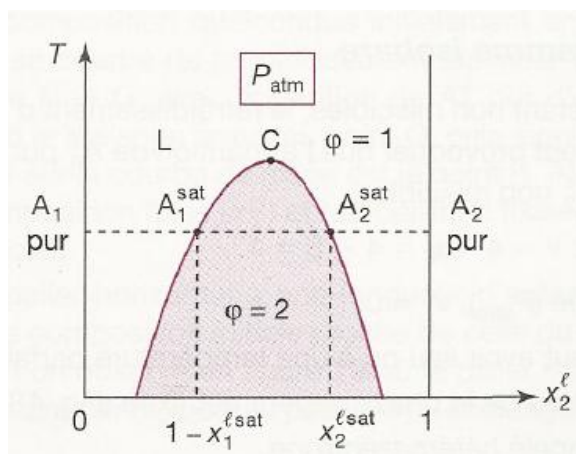
Température d'ébullition du cyclohexane : $81\text{ }^{\circ}\text{C}$

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

5 – Miscibilité partielle à l'état liquide

Comme cela a été évoqué dans l'introduction de ce chapitre, les cas de la miscibilité nulle et de la miscibilité totale sont des cas limites. De nombreux systèmes binaires présentent une miscibilité partielle. Cela signifie qu'au-delà de certaines proportions, les espèces deviennent non miscibles : on dit qu'il y a démixtion⁴.

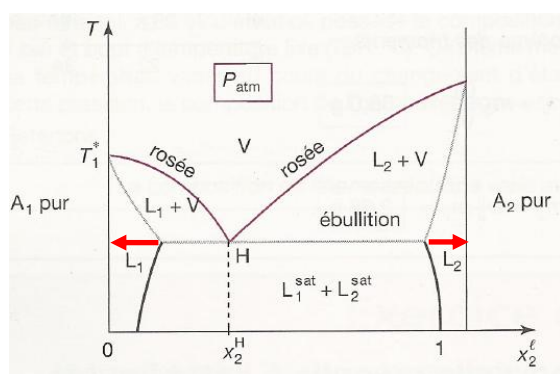
La solubilité étant une fonction de la température, la démixtion s'observe pour des proportions relatives différentes selon la température imposée. Ceci peut se représenter sous la forme du graphique ci-dessous lorsqu'aucun changement d'état n'est observé sur cette plage de températures.



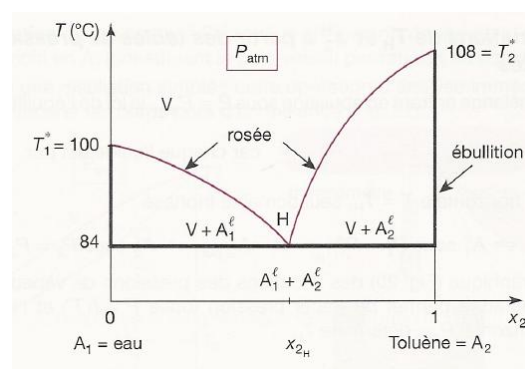
Un changement d'état peut conduire à tronquer la courbe de démixtion de sa partie supérieure. Le diagramme de phases isobare est alors légèrement modifié par rapport aux allures présentées dans les paragraphes précédents :

- la partie centrale est analogue à celle des systèmes totalement non miscibles à l'état liquide : en particulier, on y retrouve un segment horizontal et un point hétéroazeotrope,
- les parties latérales peuvent être rapprochées des diagrammes avec miscibilité totale à l'état liquide.

La différence majeure est liée à la présence de deux portions de courbe en-dessous du segment horizontal : elles marquent la démixtion du mélange et indiquent les limites de solubilité des deux constituants dans chaque phase.



Miscibilité partielle à l'état liquide

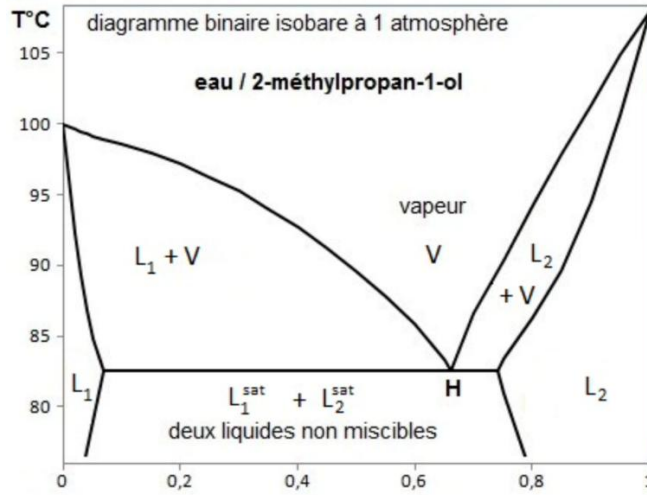


Miscibilité nulle à l'état liquide

⁴ L'existence d'une miscibilité partielle réciproque justifie la nécessité de sécher une phase organique isolée après une extraction liquide-liquide.



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



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