

---

## ESSENTIEL TH 01

---

Les températures de changement d'état d'un mélange dépendent de sa composition. Pour des mélanges de deux espèces, appelés mélanges binaires, on représente usuellement les températures de changements de phase en fonction de la fraction molaire d'une espèce dans le mélange. On obtient alors un graphique appelé diagramme binaire.

On distingue quatre formes de graphiques pour des équilibres liquide-vapeur à pression fixée :

- diagramme à un fuseau lorsque les deux espèces A et B sont totalement miscibles à l'état liquide, et que ce mélange est idéal (mêmes interactions A-A, B-B et A-B) ;
- diagramme à deux fuseaux avec point azéotrope lorsque les deux espèces A et B sont totalement miscibles à l'état liquide, mais que ce mélange n'est pas idéal ;
- diagramme à hétéroazéotrope et 6 domaines lorsque les deux espèces A et B sont partiellement non miscibles à l'état liquide (phénomène de démixtion).
- diagramme à hétéroazéotrope et 4 domaines lorsque les deux espèces A et B sont totalement non miscibles à l'état liquide.

Pour des équilibres solide-liquide on retrouve les mêmes allures, le point azéotrope est appelé point indifférent, l'hétéroazéotrope devient l'eutectique. On observe aussi une cinquième allure, correspondant à plusieurs diagrammes à hétéroazéotrope juxtaposés, du fait de l'existence de nouvelles espèces à l'état solide appelées composés définis.

Les diagrammes peuvent être obtenus expérimentalement en traçant un faisceau de courbes d'analyse thermique en refroidissement : le suivi de la température de l'échantillon au cours d'un refroidissement contrôlé (quantité d'énergie dissipée par unité de temps constante) fait apparaître des ruptures de pente aux températures d'apparition ou de disparition de phases.

Cela provient de l'évolution de la variance du système, qui caractérise son nombre de degrés de liberté disponibles à l'équilibre. L'apparition d'une phase entraîne l'existence de contraintes d'équilibres supplémentaires (égalité des potentiels chimiques pour chaque espèce chimique présente dans plusieurs phases), ce qui diminue la variance. La variance est calculée en dénombrant les paramètres intensifs descriptifs du système, et retranchant le nombre de relations entre ces paramètres.

Du fait des valeurs des variances, un système dont la composition globale (sans distinction de phases) est connue présente une unique composition lorsque la température et la pression sont fixées et que deux phases coexistent à l'équilibre. Deux théorèmes sont utiles pour déterminer la composition molaire de chacune des phases :

- le théorème de l'horizontale permet d'obtenir la fraction molaire de chaque constituant dans chaque phase ;
- le théorème des moments chimiques permet d'obtenir la quantité de matière totale de chaque phase (*et non directement la quantité de matière d'une espèce dans les différentes phases*).

On constate alors que la quantité de matière et la composition de chaque phase varient lorsque la température varie, à pression constante. Ceci ouvre la voie aux techniques de distillation :

- la distillation simple repose sur le fait que la première vapeur obtenue à partir d'un liquide est plus riche en composé le plus volatile que ce liquide. Cette technique est utilisée lorsque le mélange liquide de départ est très riche en un composé très volatile, pour éliminer un solvant organique à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.
- la distillation fractionnée est schématiquement une succession de distillations simples, dans le but d'enrichir la vapeur par des équilibres liquide-vapeur successifs, pour une gamme plus large de situations. Lorsque le mélange liquide est idéal on obtient en fin de distillation les deux corps purs, dans le cas d'un mélange non idéal on obtient un corps pur et un mélange de composition azéotrope. Au laboratoire la distillation fractionnée est réalisée avec un montage comprenant une colonne de Vigreux.
- la distillation hétéroazéotrope est utilisée pour déplacer des équilibres en éliminant l'eau d'un milieu réactionnel organique. Lorsqu'on chauffe un milieu liquide comprenant une phase organique et une phase aqueuse, les vapeurs obtenues sont de composition hétéroazéotropes. En poursuivant le chauffage la quantité de vapeur augmente, toujours de composition hétéroazéotrope, jusqu'à la disparition d'une des deux phases liquides. Dans le cas d'un montage de Dean-Stark c'est l'eau qui est ainsi supprimée du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation.
- l'hydrodistillation est une variante dans laquelle on ajoute de l'eau à un corps organique afin d'obtenir une phase vapeur à une température plus basse qu'en absence d'eau, ce qui permet de préserver les propriétés de la phase organique. C'est ainsi utilisé pour extraire l'huile essentielle de végétaux. Une variante consiste à injecter de la vapeur d'eau sur le corps organique, c'est l'entraînement à la vapeur d'eau.