

DM10 – Changement de phases liq-vap
de mélanges binaires
(corrigé fourni le 20 janvier)

1. DIAGRAMME DE PHASES LV DES MÉLANGES EAU-TOLUÈNE

1) a) Inventaire des espèces physico-chimiques présents à l'équilibre considéré:
 $H_2O(l)$, $H_2O(v)$, $Tol(l)$ et $Tol(v)$.

Variables intensives retenues pour décrire l'état du système:
 $T, P, x_1^l, x_1^v, x_2^l$ et x_2^v .

Relations indépendantes fixant ou reliant ces variables à l'équilibre:

- * RGV par l'équilibre LV du toluène.
- * RGV eau
- * au sein de la phase vapeur: $x_1^v + x_2^v = 1$
- * de toluène liquide pur: $x_1^l = 1$
- * eau: $x_2^l = 1$.

Variances: $\nu = 6 - 5 = 1$

Le système est monovariant. Le fait d'imposer la pression retient tout degré de liberté au système. La température est fixée à l'équilibre.

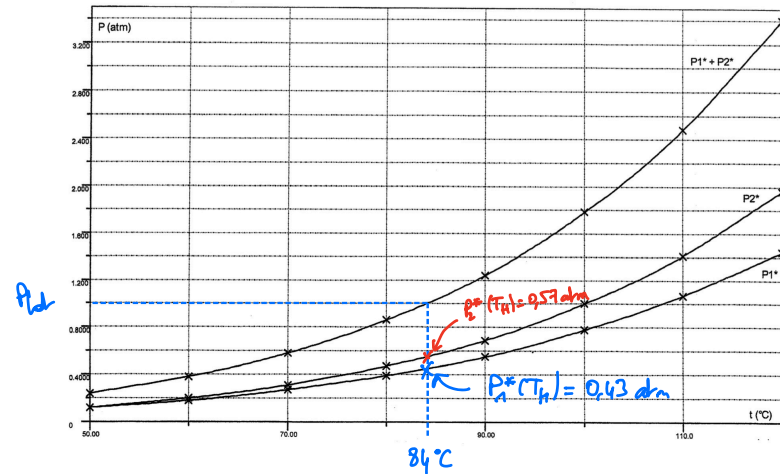
b) Le point hétéroazeotrope correspond à la situation décrite à la question précédente avec l'équilibre LV des 2 espèces chimiques. Les 2 espèces sont présentes en phase vapeur et coexistent avec leur liquide pur.

Par conséquent, pour chaque espèce, la pression partielle en phase gaz est égale à la pression de vapeur saturante.

Le point hétéroazeotrope vérifie $P_{tot} = P_1^* + P_2^* = 1 \text{ atm}$

⇒ graphique I → $T_H = 84^\circ\text{C}$

Diagramme I



D'autre part, loi de Dalton: $P_2 = x_2^v P_{tot}$.

d'où ici, $P_2^*(T_H) = x_2^v P_{tot} \Rightarrow x_2^v(T_H) = \frac{P_2^*(T_H)}{P_{tot}} = 0,57$

Coordonnées $(T = 84^\circ\text{C}; x_2 = 0,57)$ p l'hétéroazeotrope

2) a) Par une méthode analogue:

$$\left. \begin{aligned} X &= \{T, P, x_1^l, x_1^v, x_2^l, x_2^v\} \\ Y &= \{x_1^l = 1; x_1^v + x_2^v = 1; P_1^v = P_{tot}\} \end{aligned} \right\} \nu = 2$$

Malgré l'imposition d'une valeur de pression, la température et les fractions molaires x_1^v et x_2^v peuvent prendre une infinité de valeurs.

⑥ Le toluène liquide constitue une phase pure, ainsi, $P_1 = P_1^*$ dans toute les situations étudiées.

D'autre part, $x_1^g < x_{1(H)}$ \Rightarrow on se trouve à gauche de l'hétéroazeotrope et c'est bien le toluène qui forme une phase liquide pure.

Au sein de la phase gaz, $x_1^g = 1 - x_2^g$.

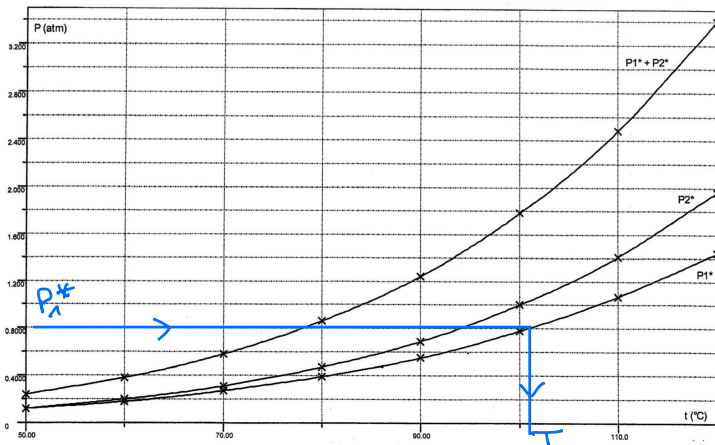
D'autre part, $P_1 = x_1^g P_{tot}$ (Dalton)
 $P_1 = P_1^*$ (Toluène liq pur en équilibre avec gaz)

$$\Rightarrow \boxed{P_1^* = x_1^g P_{tot}}$$

La détermination de la température s'opère par lecture graphique en identifiant pour quelle température, la pression P_1^* atteint la valeur indiquée sur la courbe $P_1^*(T)$.

x_2^g	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
x_1^g	1,0	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50
P_1^*	1 atm	0,9 atm	0,8 atm	0,7 atm	0,6 atm	0,5 atm
θ	108°C	104°C	101°C	96°C	93°C	86°C

Annotations:
 $x_1^g = 1 - x_2^g$
 $P_1^* = x_1^g P_{tot}$
 lecture graphique

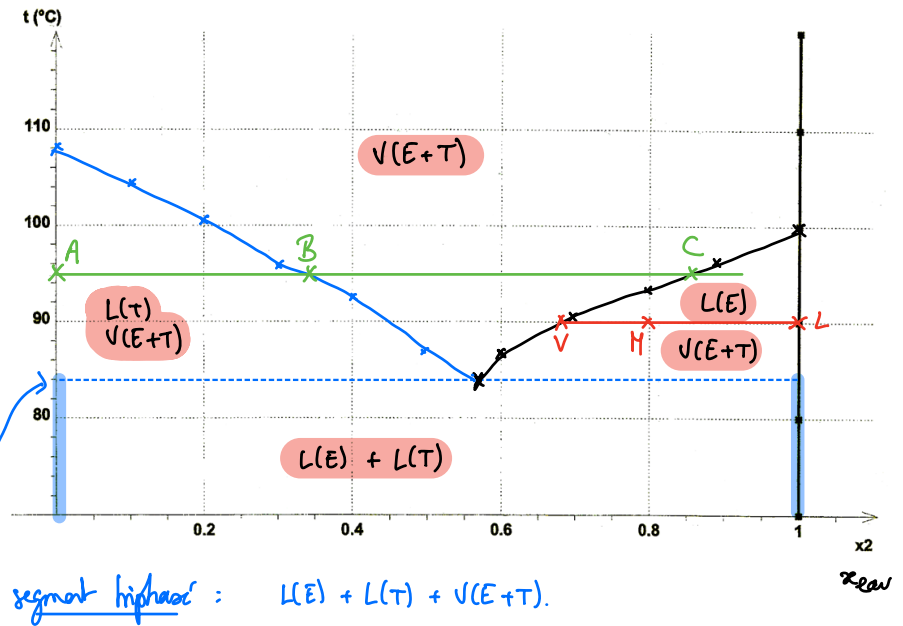


③ (a) Par analogie avec ②, $P_2^* = x_2^g P_{tot}$ pour les systèmes considérés qui sont bien à droite du point hétéroazeotrope

x_2^g	0,60	0,70	0,80	0,90	1,0
P_2^*	0,60 atm	0,70 atm	0,80 atm	0,90 atm	1,0 atm
θ	87°C	91°C	94°C	97°C	100°C

Annotations:
 $P_2^* = x_2^g P_{tot}$ ici
 lecture graphique

⑥ Finalisation du diagramme :



⑦ branches de la courbe de dénivellation pr 1 hypothèse de miscibilité nulle.

④ 9 g d'eau \Rightarrow 0,5 mol. $\Rightarrow x_2 = \frac{0,5}{0,625} = 0,80$

a) Première bulle formée à $\theta_1 = 84^\circ\text{C}$
 elle est constituée à 57% en qt de matière d'eau
 (vapeur = mélange hétéroazeotropique). $\rightarrow x_1 = 0,57$

b) qd la température dépasse 84°C , la phase de toluène a été
 intégralement consommée.
 C'est à $\theta_2 = 94^\circ\text{C}$ que cette phase liquide disparaît.
 la vapeur a encore la composition du mélange hétéroazeotropique
 ($x_2 = 0,57$).

c) la seconde phase liquide d'eau pure est intégralement vaporisée
 quand $\theta_3 = 94^\circ\text{C}$. la phase vapeur a alors la
 composition du mélange initial ($x_2 = 0,80$) jusqu'à la
 vaporisation du mélange est complète.

d) à 90°C , le système est diphasé avec $x_2^v = 0,68$ et $x_2^l = 1,00$.
 On peut par exemple utiliser le théorème des moments chimiques
 ($n_{\text{tol}}^l \mu_{\text{tol}}^l = n_{\text{tol}}^v \mu_{\text{tol}}^v$) afin que $n_{\text{tol}}^l + n_{\text{eau}}^l = n_{\text{tol}}^v + n_{\text{eau}}^v$.

ou plus simplement ici, utiliser le bilan de matière :

* l'intégralité du toluène est en phase vapeur : $n_1^v = 0,125 \text{ mol}$.

* la composition de la phase vapeur est telle que

$$n_1^v = x_1^v n_{\text{tot}}^v = (1 - x_2^v) n_{\text{tot}}^v$$

$$\Rightarrow n_{\text{tot}}^v = \frac{n_1^v}{1 - x_2^v} = \frac{0,125}{1 - 0,68} = 0,39 \text{ mol}$$

* la quantité de matière d'eau en phase vapeur est donc

$$n_2^v = n_{\text{tot}}^v - n_1^v = n_{\text{tot}}^v \left(\frac{1}{1 - x_2^v} - 1 \right) = n_{\text{tot}}^v \frac{x_2^v}{1 - x_2^v}$$

$$n_2^v = 0,27 \text{ mol}$$

* la quantité de matière totale en phase liquide est ainsi la
 qt de matière d'eau de cette phase : $n_2^l = n_2 - n_2^v = 0,23 \text{ mol}$

⑤ 9,2 g de toluène $\rightarrow n_1 = 0,10 \text{ mol}$.
 point initial noté A sur le diagramme.

a) la vaporisation totale s'opère quand $x_2 > x_2(B)$ (pt B sur le diagramme)

$$x_2(B) = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1}{\frac{n_1}{n_2} + 1} \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} + 1 = \frac{1}{x_2(B)}$$

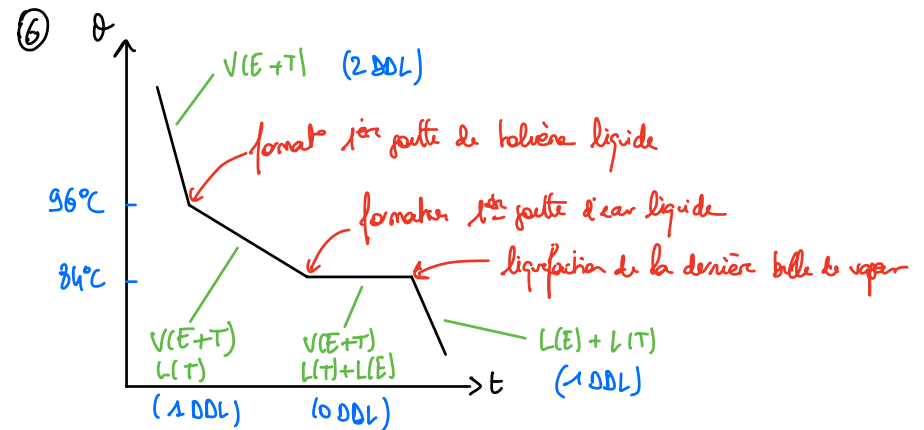
$$n_2 > \frac{n_1}{\frac{1}{x_2(B)} - 1} \Rightarrow m_b > \frac{n_1 x_2(B)}{1 - x_2(B)} M_2$$

$$m_b > \frac{0,10 \times 0,34 \times 18}{1 - 0,34} = 0,93 \text{ g}$$

et fait introduire 0,93 g d'eau liquide.

b) il faut cette fois atteindre le point C du segment à $\theta = 95^\circ\text{C}$
 et la même façon, $x_2(C) = 0,76$.

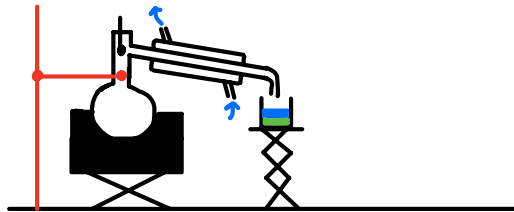
$$m_c = \frac{n_1 x_2(C) M_2}{1 - x_2(C)} = 11,1 \text{ g} : \text{il faut introduire } 11,1 \text{ g d'eau.}$$



le nombre de DDL résulte d'un calcul de variance auquel
 on retranche 1 pr tenir compte du fait que la pression est imposée.

⑦ Hydrodistillat = montage de distillation simple
 ds lequel le bouilleur contient 1 mélange
 hétérogène constitué d'eau et de matière
 organique (typiquement ds extraits végétaux).

La vapeur produite a la composition du mélange hétérogène
 si l'on considère que le mélange liquide distillé est binaire.



2 - DIAGRAMMES CARRÉS

A) Construction d'un diagramme isotherme idéal.

① Pression de vapeur saturante = pression partielle relative au
 constituant A au sein de la phase vapeur en
 équilibre avec une phase liquide contenant exclusivement
 l'espèce A. (A liquide pur).

$$P_A^* = P_A \text{ pr ELV impliquant A(l) pur}$$

② L'ELV de A est modélisé par la réaction d'équilibre $A(l) = A(g)$ (*)

À l'équilibre "chimique" $K^o(T) = Q = \frac{a_A^g}{a_A^l} = \frac{P_A}{z_A P^o}$.

Si la phase liquide considérée contient exclusivement A, alors $z_A = 1$
 et dans ce cas, $P_A = P_A^*$.

On a alors $K^o(T) = \frac{P_A^*}{P^o}$ avec P_A^* fonction de T.

Or $\Delta_{rf}^o(T) = \Delta_{vap}H_A^o - T \cdot \Delta_{vap}S_A^o$ (*) or l'eq. de P^o
 associée à la vaporisation
 de A.

et $\Delta_{rf}^o(T) = -RT \ln K^o(T)$.

$$\Rightarrow -RT \ln \left(\frac{P_A^*(T)}{P^o} \right) = \Delta_{vap}H_A^o - T \cdot \Delta_{vap}S_A^o$$

$$\ln \left(\frac{P_A^*}{P^o} \right) = - \frac{\Delta_{vap}H_A^o}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{vap}S_A^o}{R}$$

③ Par analogie, $\ln \left(\frac{P_B^*}{P^o} \right) = - \frac{\Delta_{vap}H_B^o}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{vap}S_B^o}{R}$

$$\Rightarrow \ln(x) = \frac{\Delta_{vap}H_B^o - \Delta_{vap}H_A^o}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{vap}S_A^o - \Delta_{vap}S_B^o}{R}$$

$\ln(x)$, et par conséquent α , est quasi-indépendant de T si $\Delta_{vap}H_A^o \approx \Delta_{vap}H_B^o$

④ liquide idéal: $\mu_{i,l}(T,P,x_i) = \mu_{i,l}^*(T,P) + RT \ln(x_i)$
 $= \mu_{i,l}^{\circ}(T) + V_{m,i}^*(P-P^{\circ}) + RT \ln(x_i)$

$\mu_{i,l}(T,P,x_i) \approx \mu_{i,l}^{\circ}(T) + RT \ln(x_i)$

gaz (parfait = idéal) $\mu_{i,g}(T,P,y_i) = \mu_{i,g}^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^{\circ}}\right)$

$\mu_{i,g}(T,P,y_i) = \mu_{i,g}^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right) + RT \ln(y_i)$

⑤ A l'équilibre liquide - vapeur du constituant i, $\mu_{i,l} = \mu_{i,g}$.

$\mu_{i,l}^{\circ}(T) + RT \ln(x_i) = \mu_{i,g}^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^{\circ}}\right)$

Dans le cas particulier où la phase liquide est exclusivement constituée de l'espèce i, donne en écrivant $P_i = P_i^*$.

$\mu_{i,l}^{\circ}(T) + 0 = \mu_{i,g}^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P_i^*}{P^{\circ}}\right)$

la soustraction des deux expressions donne.

$\ln(x_i) = \ln\left(\frac{P_i}{P_i^*}\right) \Rightarrow \boxed{P_i(T,x_i) = x_i \cdot P_i^*(T)}$ *Loi de Raoult*

première partielle de i de la phase gaz à l'ELV quand la phase liquide se comporte comme un mélange idéal.

⑥ (a) courbe d'ébullition $T = f(x_A)$.

$P = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^*$
↑ Raoult } au sein de la phase liquide $x_A + x_B = 1$

$P = x_A(P_A^* - P_B^*) + P_B^*$

$P = \frac{P_A^*}{\alpha} [x_A(\alpha - 1) + 1]$

Equation d'une droite car P_A^ et P_B^* sont des constantes si T fixé.*

⑥ loi de Dalton: $P_A = y_A P$
 loi de Raoult $P_A = x_A P_A^*$ } $x_A = y_A \frac{P}{P_A^*}$

L'équation précédente devient après injection de l'expression de x_A en fonction de y_A :

$P = y_A \frac{P}{P_A^*} (P_A^* - P_B^*) + P_B^*$

$P(P_A^* - y_A(P_A^* - P_B^*)) = P_A^* P_B^*$

$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* - y_A(P_A^* - P_B^*)}$

$\xrightarrow{\times \frac{1/P_B^*}{1/P_B^*}} P = \frac{P_A^*}{\alpha + y_A(\alpha - 1)}$

⑦ D'après ⑥, $x_A = y_A \frac{P}{P_A^*} = \frac{y_A}{P_A^*} \frac{P_A^*}{\alpha} [x_A(\alpha - 1) + 1]$

↑ expression courbe d'ébullition

$\Rightarrow x_A \alpha = (x_A(\alpha - 1) + 1) y_A$

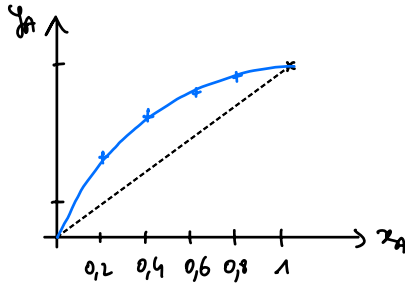
$\Rightarrow \frac{x_A}{y_A} \alpha = x_A \alpha - x_A + 1$

$\Rightarrow \alpha x_A \left(\frac{1}{y_A} - 1\right) = 1 - x_A$

$\Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{1 - x_A}{x_A} \times \frac{y_A}{1 - y_A}}$ et $\boxed{y_A = \frac{x_A \alpha}{x_A(\alpha - 1) + 1}}$

AN $\left| \begin{array}{l} \alpha = 3 \text{ pour le 1}^{\text{er}} \text{ couple } (0,60; 0,82) \\ \alpha = 3,3 \text{ pour le 2}^{\text{e}} \text{ couple } (0,80; 0,93) \end{array} \right. \rightsquigarrow \text{prenons } 3,15$

x_A	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
y_A	0	0,44	0,68	0,82	0,93	1



⑧ L'espèce la plus volatile est la plus susceptible de s'insérer en phase vapeur.

Comme $y_A > x_A$, c'est A qui est plus volatile que B.

Cela est confirmé au niveau des pressions de vapeur saturantes

$$\alpha > 1 \Rightarrow P_A^* > P_B^*$$

A doit être + abondante en phase vapeur que B pour que l'ELV soit établi.

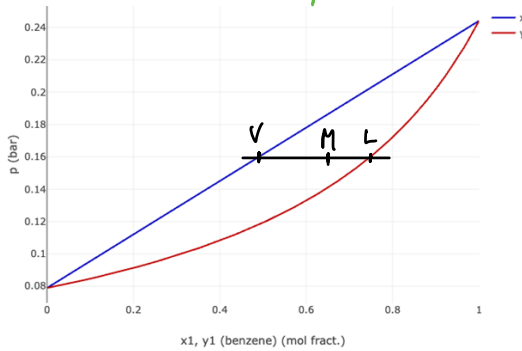
⑨ On retrouve bien que $\alpha \approx 3$ avec des valeurs parrains.

$$x_A = 0,64 \text{ (phase liq)}$$

$$x_A = 0,74 \text{ (phase liq)}$$

$$y_A = 0,49 \text{ (phase vap)}$$

($\eta_{\text{liq}}^L > \eta_{\text{liq}}^V$ car M + proche de L que de V)



TFLC avec abscisse = fraction molaire

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_{\text{liq}}^L \Pi L = \eta_{\text{liq}}^V \Pi V \\ \eta_{\text{liq}}^L + \eta_{\text{liq}}^V = \Pi L \end{array} \right. \Rightarrow \eta_{\text{liq}}^L = \eta_{\text{liq}}^V \frac{\Pi V}{\Pi L} \quad \text{et} \quad \eta_{\text{liq}}^V = \eta_{\text{liq}}^L \frac{\Pi L}{\Pi V}$$

$$\underline{AN}: \quad \Pi L = 0,74 - 0,64 = 0,10$$

$$\Pi V = 0,64 - 0,49 = 0,15$$

$$\Pi V = 0,75 - 0,49 = 0,25$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \eta_{\text{liq}}^L = 6,6 \text{ mol} \\ \eta_{\text{liq}}^V = 4,4 \text{ mol} \end{array} \right.$$

B) Cas d'un mélange non idéal.

⑩ Au niveau du point Z, on a $x_A = y_A$.

Ceci est typique d'un homogénéotrope

le mélange homogénéotrope

x change d'état à pression constante si la température est imposée.
x lors du chgt d'état, les 2 phases ont même composition.

Calcul de variance (réducteur : voir 1^{er} problème)

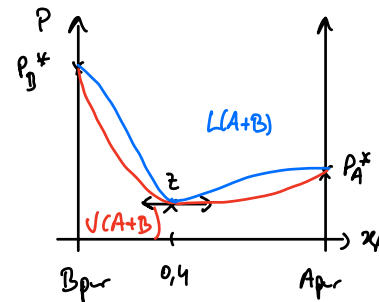
$$X = \{ T, P, x_A, x_B, y_A, y_B \}$$

$$Y = \left\{ \begin{array}{l} \text{RGW par } A(L) = A(V) \\ \text{---} \quad B(L) = B(V) \\ x_A + x_B = 1 \\ y_A + y_B = 1 \\ x_A = y_A \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow v = X - Y = 1.$$

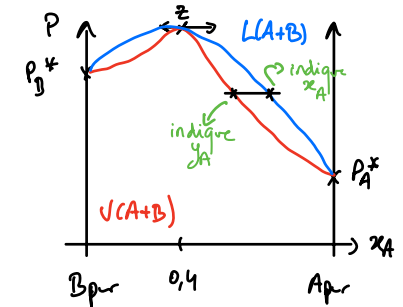
Comme T imposée, P: est tout comme x_A et y_A (et x_B et y_B) pendant le changement d'état isotherme de ce mélange.

⑪ Deux allures de diagramme sont envisageables avec $x_A(Z) = 0,4$.



— ébullition $\rightsquigarrow P = f(x_A)$

— rosée $\rightsquigarrow P = f(y_A)$



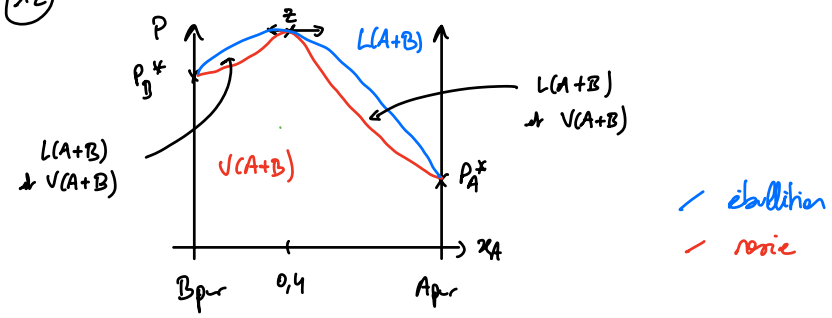
D'après le diag corré, on a

$y_A > x_A$ avant Z

$y_A < x_A$ après Z

\Rightarrow diag à maximum de pression

(12)



C) Théorème de Gibbs-Konovalev

(13) L'enthalpie libre de la phase liquide, G, est une fonction de T, P, n_A^l et n_B^l.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_A^l, n_B^l} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_A^l, n_B^l} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A^l} \right)_{T, P, n_B^l} dn_A^l + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B^l} \right)_{T, P, n_A^l} dn_B^l$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_{A,l} dn_A^l + \mu_{B,l} dn_B^l$$

Or par extensivité de G, $G = \sum_i n_i^l \mu_i^l$ (Th. d'Euler)

$$\text{donc } dG = n_A^l d\mu_A^l + n_B^l d\mu_B^l + \mu_A^l dn_A^l + \mu_B^l dn_B^l$$

Par identification des deux expressions de la différentielle dG, il vient:

$$\boxed{-SdT + VdP = n_A^l d\mu_A^l + n_B^l d\mu_B^l}$$

où S et V font référence à la phase liquide.

(14) Négliger l'influence de la pression sur la phase liquide revient à considérer le terme VdP comme négligeable devant les autres.

$$-SdT = n_A^l d\mu_A^l + n_B^l d\mu_B^l$$

(15)

En condition isotherme, et en introduisant les fractions molaires en phase liquide :

$$0 = n_A^l d\mu_A^l + n_B^l d\mu_B^l = (x_A d\mu_A^l + x_B d\mu_B^l) n_{\text{tot}}^l$$

$$\Rightarrow \boxed{0 = x_A d\mu_A^l + x_B d\mu_B^l}$$

(16)

A l'équilibre LV par A : $\mu_A^l = \mu_A^v$

différentiation en cond° isoT $\Rightarrow \mu_A^l = \mu_{A,v}^o(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^o}\right) + RT \ln(y_A)$
 $\Rightarrow d\mu_A^l = 0 + RT \frac{dP}{P} + RT \frac{dy_A}{y_A}$

Par analogie, $d\mu_B^l = RT \left(\frac{dP}{P} + \frac{dy_B}{y_B} \right)$

Avec la relation établie en (15), on obtient :

$$x_A \left(\frac{dP}{P} + \frac{dy_A}{y_A} \right) + x_B \left(\frac{dP}{P} + \frac{dy_B}{y_B} \right) = 0$$

$$\text{or } \left. \begin{matrix} x_B = 1 - x_A \\ y_B = 1 - y_A \end{matrix} \right\} \Rightarrow (x_A + x_B) \frac{dP}{P} + x_A \frac{dy_A}{y_A} + (1 - x_A) \times \left(-\frac{dy_A}{1 - y_A} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = dy_A \left(\frac{1 - x_A}{1 - y_A} - \frac{x_A}{y_A} \right)$$

$$\frac{dP}{P} = dy_A \frac{y_A(1 - x_A) - x_A(1 - y_A)}{(1 - y_A)y_A}$$

$$\boxed{\frac{dP}{P} = dy_A \frac{y_A - x_A}{(1 - y_A)y_A}}$$

En divisant le part et d'autre par dx_A, il vient

$$\boxed{\frac{1}{P} \frac{dP}{dx_A} = \frac{y_A - x_A}{(1 - y_A)y_A} \frac{dy_A}{dx_A}}$$

17) Les sens de variation de 2 fonctions $P(x_A)$ et $P(y_A)$ sont donnés par le signe des dérivées :

$$\frac{dP}{dx_A} \text{ et } \frac{dP}{dy_A}$$

$$\frac{dP}{dx_A} = P \cdot \frac{y_A - x_A}{(1-y_A)y_A} \Rightarrow \text{le signe de } \frac{dP}{dx_A} \text{ est celui de } y_A - x_A.$$

Terms positifs.

$$\frac{dP}{dx_A} = \frac{dP}{dy_A} \cdot \frac{dy_A}{dx_A}$$

Le positif d'après l'introduction $y_A = f(x_A)$ et croissante.

Les 2 courbes $P(x_A)$ et $P(y_A)$ ont même monotonie. Le caractère croissant ou décroissant dépend du signe de $y_A - x_A$.

18) L'extrémum des la courbe de rosée est tel que $\frac{dP}{dy_A} = 0$.

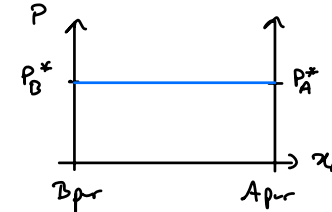
$$\Rightarrow \frac{y_A - x_A}{(1-y_A)y_A} = 0 \Rightarrow x_A = y_A$$

D'autre part, qd $\frac{dP}{dy_A} = 0$ alors $\frac{dP}{dx_A} = 0 \Rightarrow$ l'extrémum est commun aux 2 courbes.

l'homogénéité constitue un extrémum local commun aux courbes de rosée et d'ébullition.

2) Point de Bancroft

19) Si les 2 pressions de vapeur saturantes étaient égales et qu'il n'y avait pas d'homogénéité, alors le diagramme de phases isotherme aurait nécessairement l'allure suivante :



Les 2 courbes (rosée et ébullition) seraient confondues ce qui serait improbable car cela supposerait que $x_A = y_A$ quelles que soient la composition globale du système.

\Rightarrow on s'attend alors à avoir 1 extrémum local sur les courbes de rosée et d'ébullition, donc un homogénéité.

20) Pour $T < +20^\circ\text{C}$, $y_A < x_A$ et x_A : il n'y a pas d'homogénéité.

Pour $T > 200^\circ\text{C}$, $y_A > x_A$ et x_A : il n'y a pas d'homogénéité.

Il y a 1 homogénéité pour $T = 109,6^\circ\text{C}$.

On peut donc s'attendre à avoir 1 tel point dans un intervalle de température comprenant la valeur $109,6^\circ\text{C}$.

21) Pour 1 corps pur, $P^* = f(T)$ est croissante.

Les valeurs de pression aux extrémités des diag. augmentent donc à mesure que la température impuree croît.

Les diag. sont donc rangés verticalement par températures impuree croissantes.

D'autre part, si $y_A > x_A$, la courbe de rosée est à droite de la courbe d'ébullition pour 1 pression donnée (et inversement) -

