

DM10 – Changement de phases liquide– vapeur de mélanges binaires (corrigé fourni le 23 janvier)

1 – Diagramme de phases liquide-vapeur des mélanges eau-toluène

Le toluène (ou méthylbenzène) et l'eau sont deux espèces chimiques totalement miscibles en phase vapeur, mais non miscibles à l'état liquide.

Ce problème vise à construire le diagramme de phases du mélange eau-toluène. Les hypothèses utilisées sont :

- les gaz seront modélisés par l'équation d'état du gaz parfait,
- les phases liquides seront considérées constituées d'une unique espèce chimique (hypothèse de non miscibilité),
- le volume molaire d'une espèce à l'état liquide sera négligé devant son volume molaire à l'état gazeux.

Pour faciliter les notations, le toluène sera associé à l'indice 1 et l'eau à l'indice 2.

Données

Constante d'état du gaz parfait	$R \approx 8,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masses molaires moléculaires	Toluène $M_1 = 92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
	Eau $M_2 = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

En annexe, deux diagrammes sont fournis. Le **graphique I** présente trois courbes :

- la courbe donnant les variations de la pression de vapeur saturante du toluène P_1^* en fonction de la température,
- la courbe donnant les variations de la pression de vapeur saturante de l'eau P_2^* en fonction de la température,
- la courbe donnant la variation de la somme $P_1^* + P_2^*$ en fonction de la température.

Le tableau suivant donne les coordonnées de quelques points particuliers de ces courbes :

θ (°C)	50	60	70	80	90	100	110	120
P_1^* (atm)	0,12	0,18	0,27	0,39	0,55	0,78	1,07	1,44
P_2^* (atm)	0,12	0,20	0,31	0,47	0,69	1,00	1,41	1,96
$P_1^* + P_2^*$ (atm)	0,24	0,38	0,58	0,86	1,24	1,78	2,48	3,40

L'objectif est de tracer le diagramme isobare liquide-vapeur, noté **diagramme II**, du système binaire toluène (1) - eau (2) sous une pression totale égale à 1 atm.

1. Soit un système formé par l'association de deux phases liquides, une phase de toluène pur et une phase d'eau pure, en équilibre avec une phase gazeuse homogène constituée de toluène et d'eau.
 - a. Calculer la variance de ce système. Conclure.
 - b. En utilisant le **graphique I** et en expliquant la démarche, déterminer les coordonnées du point hétéroazéotrope H. Matérialiser ce point sur le **diagramme II**.

2. Soit un système formé de toluène liquide pur en équilibre avec une phase gazeuse contenant de l'eau et du toluène.
 - a. Calculer la variance d'un tel système à l'équilibre. Conclure.
 - b. À l'aide du **graphique I**, déterminer les températures d'équilibre lorsque la fraction molaire en eau dans la phase vapeur, x_2^g , prend les valeurs suivantes : 0,00 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30 ; 0,40 et 0,50. Dresser un tableau de valeurs. Matérialiser ces points sur le **diagramme II**.

3. Soit un système formé d'eau liquide pure en équilibre avec une phase gazeuse contenant de l'eau et du toluène.
 - a. À l'aide du **graphique I**, déterminer les températures d'équilibre lorsque la fraction molaire en eau dans la phase vapeur, x_2^g , prend les valeurs : 0,60 ; 0,70 ; 0,80 ; 0,90 et 1,00. Dresser un tableau de valeurs. Matérialiser ces points sur le **diagramme II**.
 - b. Finaliser la construction du diagramme de phases liquide-vapeur des mélanges eau-toluène sur le **diagramme II** en indiquant pour chaque domaine, le nombre et la nature des phases en équilibre.
 - c. Positionner les branches de la courbe de démixtion des mélanges eau-toluène dans l'hypothèse d'une miscibilité nulle de ces deux espèces à l'état liquide.

4. À 25 °C, dans un récipient fermé et maintenu à la pression $P = 1$ atm, sont introduits de l'eau (masse de 9 g) et du toluène (quantité de matière égale à 0,125 mol). Ce mélange liquide est chauffé lentement sous agitation forte.
 - a. Relever sur le diagramme construit, la température θ_1 à laquelle se forme la première bulle de vapeur. Indiquer sa composition en termes de fraction molaire en eau.
 - b. Le chauffage étant prolongé, identifier la nature de la phase liquide qui est totalement vaporisée en premier. Indiquer la température θ_2 à laquelle la dernière goutte de cette phase liquide disparaît. Indiquer la composition en termes de fraction molaire en eau x_2^g de la vapeur lorsque la vaporisation de la première phase devient complète.
 - c. Déterminer la température θ_3 à laquelle la vaporisation de la seconde phase liquide devient complète. Indiquer la composition de la phase vapeur obtenue, x_3^g , en termes de fraction molaire en eau.
 - d. À la température intermédiaire $\theta = 90$ °C, déterminer les quantités de matière de chaque constituant dans chaque phase.

5. Dans un récipient maintenu à la température de 95 °C sous une pression constante égale à la pression de 1 atm, contenant initialement du toluène liquide (masse $m_a = 9,2$ g) est introduit progressivement de l'eau liquide.
 - a. Déterminer la masse m_b d'eau liquide à introduire pour vaporiser totalement le liquide.
 - b. Déterminer la masse m_c d'eau liquide à introduire depuis le début de l'expérience pour qu'une goutte d'eau liquide soit en équilibre avec une phase vapeur binaire d'eau et de toluène.

6. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lorsque du refroidissement d'un système fermé contenant initialement une phase vapeur constituée d'eau et de toluène telle que la fraction molaire en eau soit égale à $x_2 = 0,30$. Préciser la nature des phases présentes dans le système pour chaque portion de la courbe. Préciser le nombre de degrés de liberté du système pour chaque portion de la courbe.

7. Rappeler le but et le principe de l'hydrodistillation. Faire un schéma annoté du montage.

2 – Diagrammes carrés (objectif ENS)

On se propose d'étudier quelques équilibres liquide-vapeur (notés *ELV* dans la suite) de systèmes à deux constituants chimiques *A* et *B* mutuellement non réactifs. Les hypothèses d'étude sont les suivantes :

- les *ELV* sont réalisés dans des conditions *isothermes* à une température fixée ;
- l'influence de la pression *P* sur les phases liquides est négligée,
- la phase liquide est toujours *monophasée* (absence de démixtion) ;
- la vapeur surmontant le liquide est modélisée par un *gaz parfait*.

Les compositions des phases en équilibre seront repérées par les fractions molaires du constituant *A*, et notées respectivement x_A pour la phase liquide et y_A pour la phase vapeur.

Un **diagramme de composition**, ou **diagramme carré**, représente les variations de la composition en phase vapeur y_A en fonction de la composition en phase liquide x_A dans des conditions expérimentales données.

A) Construction d'un diagramme isotherme idéal

Soit l'*ELV* de l'espèce chimique *A* modélisé par l'équation de réaction $A(\ell) = A(v)$.

1. Définir la pression de vapeur saturante de l'espèce *A*.
2. Montrer que la pression de vapeur saturante de l'espèce *A* suit une loi du type :

$$\ln\left(\frac{P_A^*}{P^\circ}\right) = -\frac{\Delta_{vap}H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{vap}S^\circ}{R}$$

Dans le cas d'un mélange de deux espèces chimiques *A* et *B*, il est utile d'introduire le coefficient de volatilité relative α défini par la relation :

$$\alpha = \frac{P_A^*(T)}{P_B^*(T)}$$

3. Montrer que les variations du coefficient de volatilité relative α avec la température peuvent être négligées si les enthalpies de vaporisation des espèces chimiques *A* et *B* sont du même ordre de grandeur.

Cette hypothèse est réputée vérifiée pour la suite du problème.

4. Rappeler l'expression du potentiel chimique pour un liquide pur et pour un gaz parfait pur dans le cas idéal.
5. Établir la loi de Raoult $P_i = x_i \cdot P_i^*$ reliant la pression partielle P_i d'un constituant au sein de la phase gaz à la fraction molaire de ce constituant au sein de la phase liquide et à la pression de vapeur saturante à la température *T*.
6. Établir les expressions des courbes de rosée et d'ébullition du diagramme de phases liquide-vapeur *isotherme* d'un mélange idéal, l'abscisse étant la fraction molaire en espèce chimique *A*.

a. Courbe d'ébullition :
$$P = (1 + x_A \cdot (\alpha - 1)) \cdot \frac{P_A^*}{\alpha}$$

b. Courbe de rosée :
$$P = \frac{P_A^*}{\alpha + y_A \cdot (1 - \alpha)}$$

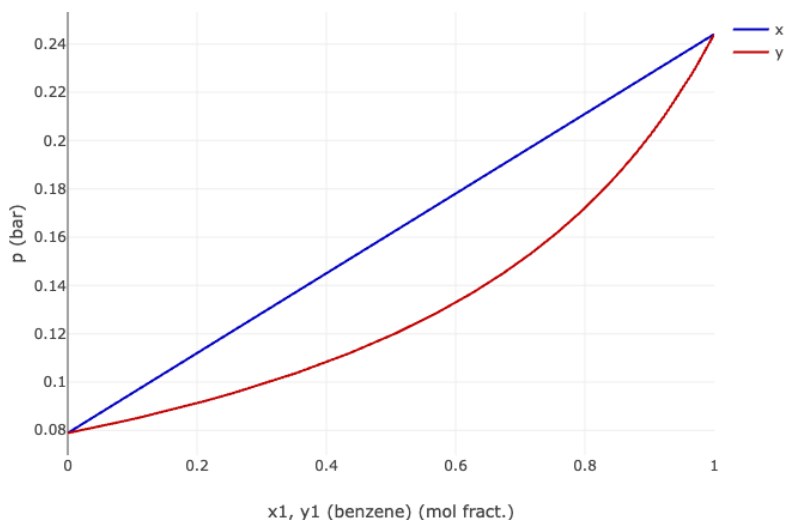
7. Dans le cas du mélange benzène-toluène à 40 °C, les fractions molaires x_A et y_A sont reliées de la manière suivante :

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

Compléter le tableau avec les valeurs manquantes et tracer l'allure du diagramme carré.

8. Identifier, en justifiant, l'espèce la plus volatile entre le benzène et le toluène.

Le diagrammes de phases *isotherme* idéaux (à $T = 40\text{ °C}$) de mélanges benzène (A) / toluène (B) sont tracés ci-après. À 40 °C , les pressions de vapeur saturante valent : $P_A^* = 0,243\text{ bar}$ et $P_B^* = 0,078\text{ bar}$.

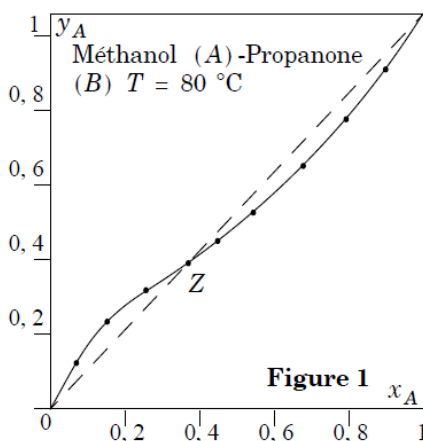


Les méthodes d'exploitation de diagrammes isothermes et isobares sont similaires. En particulier, le théorème des moments chimiques s'applique indifféremment sur ces deux types de diagrammes.

9. Déterminer, sous une pression totale de 0,16 bar et à 40 °C , les quantités de matière des deux phases en présence dans un mélange benzène-toluène constitué de 7 mol de benzène et 4 mol de toluène.

B) Cas d'un mélange non idéal

La figure 1 représente le diagramme carré du mélange binaire non idéal méthanol (A) – Propanone (B) à 80 °C .



10. Interpréter le phénomène associé au point Z de ce diagramme. Rappeler les propriétés d'un mélange ayant cette composition. Justifier ces propriétés par un calcul de variance.

11. Déduire de la figure 1 si le diagramme de phases liquide-vapeur *isothermes* (pression en fonction de la fraction molaire en méthanol A) du mélange binaire méthanol–propanone à 80 °C présente un maximum local ou un minimum local de pression. On pourra s'aider d'une représentation de diagramme isotherme avec maximum ou minimum pour trancher. À 80 °C , les pressions de vapeur saturante valent : $P_A^* = 1,81\text{ bar}$ et $P_B^* = 2,15\text{ bar}$.

12. Annoter le diagramme en précisant la nature des phases dans les différents domaines. Nommer les courbes.

C) Théorème de Gibbs-Konovalov

On admet dans cette partie que dans un diagramme carré, la courbe $y_A = f(x_A)$ est monotone et strictement croissante lorsque la phase liquide est stable, c'est-à-dire lorsqu'elle ne donne pas lieu à une démixtion liquide-liquide.

L'un des deux théorèmes de *Gibbs-Konovalov* précise que : *pour un système binaire non réactif en état d'ELV isotherme, la pression de vapeur est extrémale si liquide et vapeur ont même composition.*

13. Pour un système liquide monophasé constitué de deux espèces A et B, montrer la relation de Gibbs-Duhem :

$$-SdT + VdP = \sum_i n_i d\mu_i$$

14. En négligeant l'influence de la pression sur la phase liquide, simplifier cette relation.

15. En déduire que pour un système fermé isotherme, la relation devient pour la phase liquide :

$$x_A \cdot d\mu_A^l + x_B \cdot d\mu_B^l = 0$$

16. Si les espèces chimiques A et B sont à l'ELV en condition isotherme, montrer que :

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

17. Démontrer alors que dans un diagramme isotherme liquide-vapeur, *lorsque la phase liquide est « stable »*, les sens de variations des courbes d'ébullition et de rosée sont identiques et dépendent du signe de la différence $(y_A - x_A)$.

18. En déduire le théorème de Gibbs-Konovalov énoncé ci-dessus.

D) Point de Bancroft

Lorsqu'il existe, le *point de Bancroft* d'un couple d'espèces chimiques A et B, est tel que les pressions de vapeur saturante de ces deux espèces sont égales à une température T_b donnée. Le point de Bancroft de coordonnées (T_b, P_b) est tel qu'en ce point $P_A^*(T_b) = P_B^*(T_b) = P_b$.

Pour le couple méthanol (A) / propanone (B), le point de Bancroft existe. Il est associé à une température $T_b = 109,6^\circ\text{C}$. Pour une température différente de T_b , les pressions de vapeur saturante de ces deux espèces ont des valeurs différentes :

$$P_A^*(T) < P_B^*(T) \text{ pour } T < T_b$$

$$P_A^*(T) > P_B^*(T) \text{ pour } T > T_b$$

La figure 2 schématise l'évolution des diagrammes carrés du mélange binaire méthanol-propanone en fonction de la température.

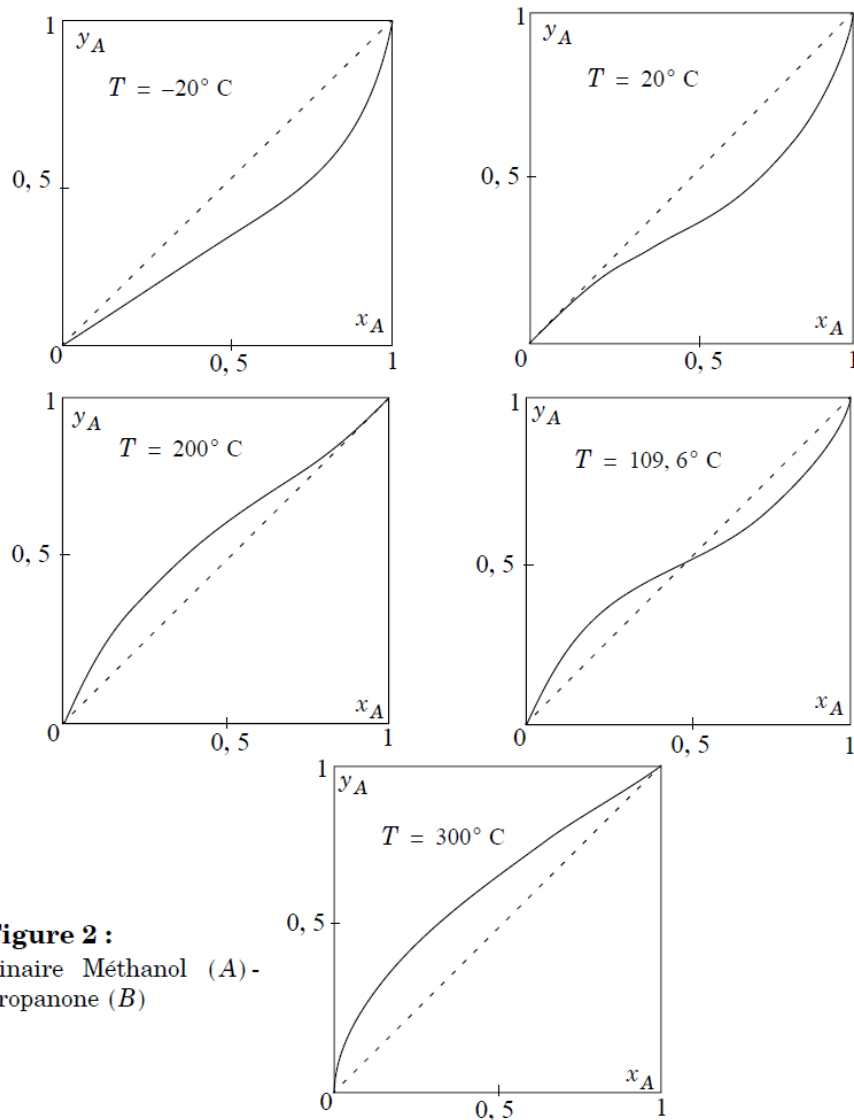


Figure 2 :
Binaire Méthanol (A) -
Propanone (B)

19. Expliquer qualitativement pourquoi l'existence d'un point de Bancroft est de nature à entraîner l'existence d'un homoazéotrope sur le sdiagramme de phases liquide-vapeur.
20. En considérant les figures 1 et 2, interpréter l'évolution des diagrammes carrés avec la température. Commenter l'appellation utilisée d'azéotropie *bornée*.
21. À l'aide des figures 1 et 2, représenter dans un unique système d'axes (pression/fraction molaire), l'évolution des diagrammes d'ELV du mélange binaire méthanol/propanone avec la température. On échelonnera les différents diagrammes de bas en haut par températures croissantes.

Diagramme I

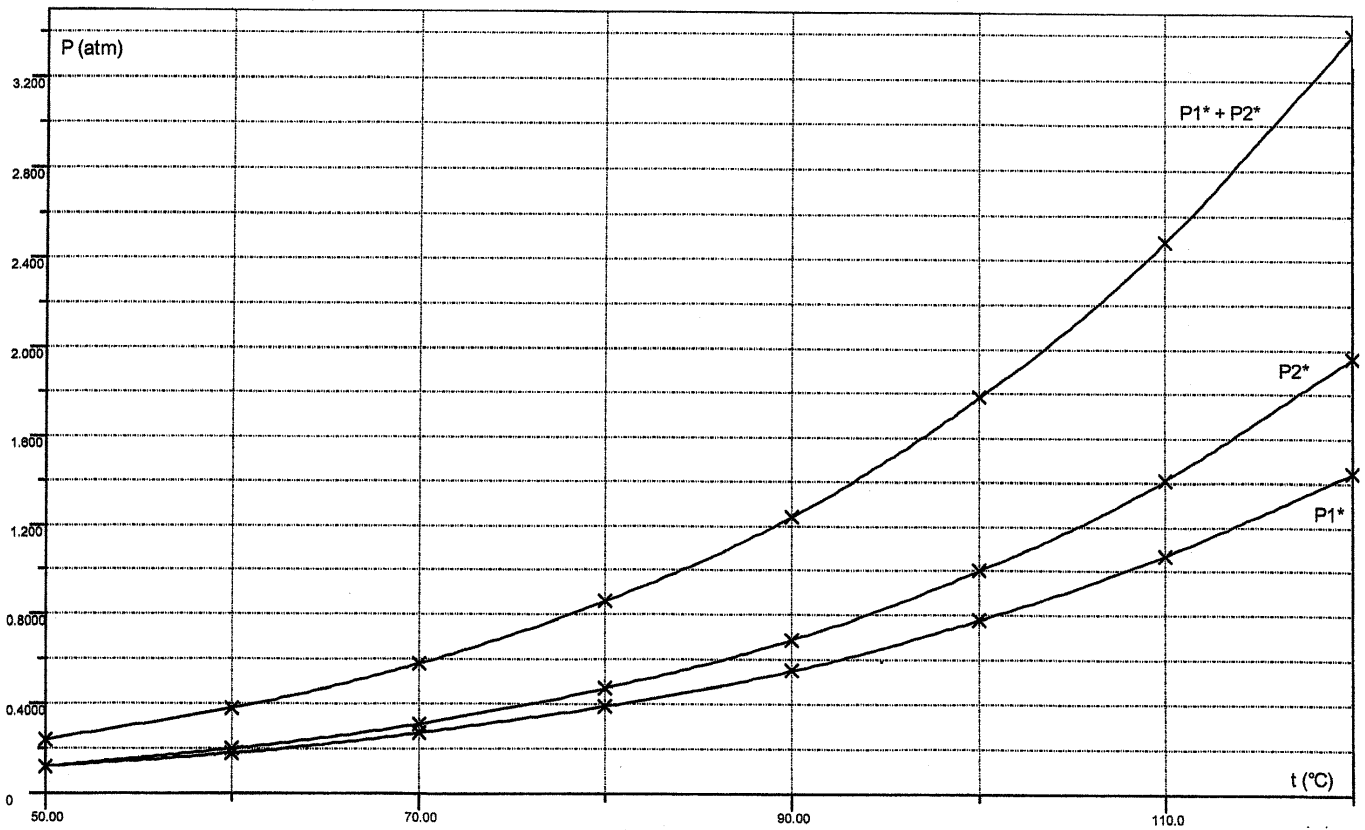


Diagramme II

