

### *Equilibres binaires liquide-vapeur*

#### A- Etude de l'équilibre liquide-vapeur hexane-toluène :

*Le système hexane-toluène ne constitue pas un mélange idéal.*

Le tableau ci-après présente les résultats établis lors de l'étude expérimentale de l'équilibre liquide-vapeur du système *hexane* (indice h) - *toluène* (indice t) à pression atmosphérique. Il donne en particulier les compositions, exprimées en fractions molaires, des phases liquides ( $X_h$ ) et vapeur ( $Y_h$ ) en équilibre à la température  $\theta$  (°C) sous une pression de 1,013 bar, supposée constante.

$X_h \times 100$	$Y_h \times 100$	$\theta$ (°C)	$X_h \times 100$	$Y_h \times 100$	$\theta$ (°C)
0,0	0,0	110,56	50,8	77,7	81,00
10,0	31,0	100,95	64,0	84,8	76,75
19,6	48,4	94,40	77,0	90,7	73,50
28,0	59,3	89,80	82,2	93,0	72,15
39,2	69,7	85,35	86,9	94,8	71,15
46,4	75,1	82,40	100,0	100,0	68,75

1) Donner les définitions :

1.1) d'un mélange binaire idéal ;

1.2) d'un mélange binaire non idéal.

2) Etude du mélange hexane-toluène

2.1) Construire le diagramme binaire isobare du mélange hexane-toluène. Identifier les courbes obtenues.

2.2) Indiquer les températures d'ébullition de l'hexane et du toluène sous une pression de 1,013 bar. Quel est le composé le plus volatil ?

2.3) Déterminer et commenter la valeur de la variance dans chacun des domaines délimités par les courbes du diagramme.

2.4) Est-il possible de séparer un mélange d'hexane et de toluène par distillation isobare ? Expliquer et donner le schéma précis et annoté du montage d'une distillation sous une pression de 1,013 bar.

## Problème

- 3) Un mélange contenant 20 moles d'hexane et 20 moles de toluène est porté à  $85,35\text{ °C}$  sous une pression de  $1,013\text{ bar}$ .
- 3.1) Situer sur le diagramme isobare construit précédemment le point M représentatif de ce mélange.
- 3.2) Déterminer le nombre de moles de mélange à l'état liquide et le nombre de moles de mélange à l'état vapeur à cette température.
- 3.3) Quelle est la quantité d'hexane dans la phase vapeur à cette température ? Quelle est la quantité de toluène dans la phase liquide à cette température ?

**B- Etude de l'équilibre liquide-vapeur benzène-toluène :**

Contrairement aux mélanges hexane-toluène, les mélanges benzène-toluène peuvent être considérés comme des mélanges idéaux.

- 1) Calculer la pression partielle du benzène à  $80\text{ °C}$  au-dessus d'un mélange de benzène et de toluène contenant 30% en masse de toluène.
- 2) Etude du mélange benzène-toluène
- 2.1) La pression totale au-dessus de ce même mélange est-elle supérieure ou inférieure à la pression de  $1,013\text{ bar}$  ? Justifier qualitativement.
- 2.2) Calculer la pression totale au-dessus de ce mélange de benzène et de toluène.

**C- Equilibre liquide-vapeur de deux liquides non miscibles, eau et naphthalène :**

Le naphthalène ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) est un composé organique dont la température d'ébullition sous la pression de  $1,013\text{ bar}$ , indiquée plus haut, est élevée. La purification de tels composés par distillation isobare classique est souvent techniquement difficile et on envisage plutôt le procédé d'hydrodistillation.

- 1) Expliquer le principe de l'hydrodistillation d'un composé organique à point d'ébullition élevé et donner le schéma précis du montage à réaliser pour une telle opération.
- 2) On envisage la distillation sous une pression de  $1,013\text{ bar}$  d'un mélange d'eau et de naphthalène. Sous cette pression, le mélange bout à  $97,8\text{ °C}$ . Sachant qu'à cette température, la pression de vapeur saturante du naphthalène est de  $0,033\text{ bar}$ , calculer le pourcentage massique de naphthalène dans le distillat.

**Correction :**

- A1.1** Lorsque le mélange est idéal, le solvant, noté 1 suit la loi de Raoult, à savoir que lorsqu'on étudie la pression de vapeur  $p_1$  d'un constituant 1 en solution dans un mélange binaire de 2 constituants liquides 1 et 2 (il s'agit de l'étude d'un mélange binaire liquide-vapeur). Lorsque la fraction molaire de 1 dans le mélange liquide binaire, notée  $x_1^{\text{liquide}}$ , tend vers 1, la pression partielle en 1,  $p_1$  est alors proportionnelle à  $x_1^{\text{liquide}}$ , soit :

$$p_1 = p_1^* \cdot x_1^{\text{liquide}} \quad \text{Loi de Raoult}$$

avec  $p_1^*$  pression de vapeur saturante de 1

- A1.2** Lorsque le mélange n'est pas idéal :

$$p_1 = p_1^* \cdot a_1^{\text{liquide}} \quad \text{Ecart à la loi de Raoult}$$

avec  $a_1^{\text{liquide}} = \gamma_1 \cdot x_1^{\text{liquide}}$  activité de l'eau et  $\gamma_1$  coefficient d'activité

$$\text{et } x_1^{\text{liquide}} = 1 - x_2^{\text{liquide}}$$

Lorsque le solvant suit la loi de Raoult, les solutés suivent alors la loi de Henry : la pression de vapeur d'un soluté  $p_2$  d'un constituant 2, en solution dans un mélange binaire de deux constituants liquides 1 (solvant qui suit la loi de Raoult) et 2 (soluté qui suit la loi de Henry), est proportionnelle à la fraction molaire de 2 dans le mélange liquide binaire, notée  $x_2^{\text{liquide}}$ , lorsque celle-ci tend vers 0 :

$$p_2 = k_2 \cdot x_2^{\text{liquide}} \quad \text{Loi de Henry} \quad \text{avec } k_2 \text{ constante de Henry}$$

Une autre définition est basée sur l'expression des potentiels, les deux définitions étant bien-sûr équivalentes : par définition, un mélange est idéal, si pour tout constituant  $i$ , le potentiel chimique de  $i$  liquide ou solide, noté  $ls$ , a pour expression :

$$\mu_i(ls, T, x_i) = \mu_i^*(ls, T, P) + R \cdot T \cdot \ln(x_i)$$

avec  $x_i$  fraction molaire du constituant  $i$

$$\text{et } \mu_i^*(ls, T, P) = \mu_i^\circ(ls, T) + \int_{P^\circ}^P v_i \cdot dP \approx \mu_i^\circ(ls, T) \text{ potentiel chimique du constituant pur}$$

dans l'état physique liquide ou solide considéré pour le mélange,  
sous la pression  $P$  et à la température  $T$  peu différent du potentiel chimique standard de  $i$ .

## Problème

A partir de cette expression du potentiel chimique, on retrouve la loi de Raoult et en partant de la loi de Raoult, on retrouve l'expression des potentiels chimiques ! Les deux définitions du mélange idéal sont donc identiques !

Lorsque le mélange est non idéal, l'expression du potentiel de  $i$  liquide ou solide dans le mélange devient alors par analogie avec le gaz réel :

$$\mu_i(\text{ls réel}, T, P, x_i) = \mu_i^*(\text{ls}, T, P) + R \cdot T \cdot \ln(a_i)$$

$$\text{avec } \mu_i^*(\text{ls}, T, P, \text{pur}) = \mu_i^\circ(\text{ls}, T, \text{pur}) + \int_{P^\circ}^P v_i \cdot dP \approx \mu_i^\circ(\text{ls}, T, \text{pur})$$

$\mu_i^*(\text{ls}, T, P, \text{pur})$  potentiel chimique du constituant  $i$  pur sous la pression  $P$ , à la température  $T$  peu différent du potentiel chimique standard en négligeant le terme intégral

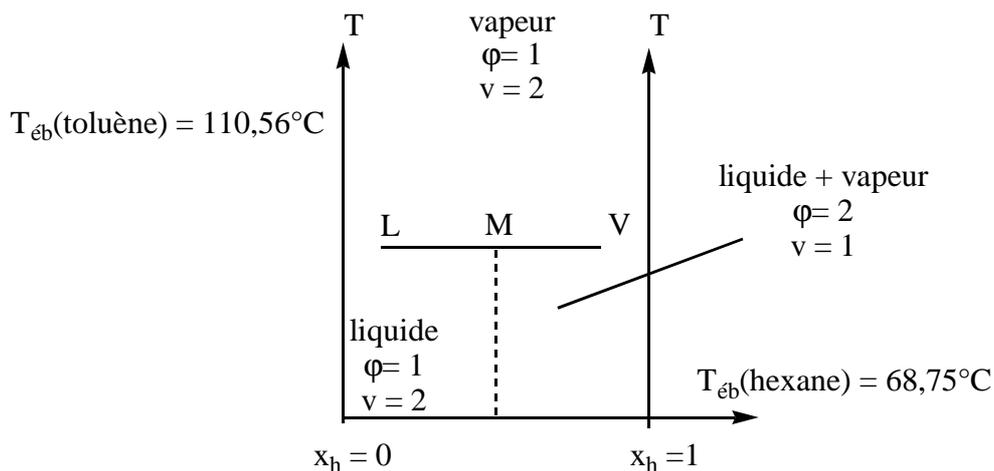
$$\text{d'où } \mu_i(\text{ls réel}, T, P, x_i) \approx \mu_i^\circ(\text{ls}, T, \text{pur}) + R \cdot T \cdot \ln(a_i)$$

$$\text{on définit également le coefficient d'activité : } \gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

A remarquer que lorsque le mélange se rapproche du comportement d'un mélange idéal, soit pour une fraction molaire  $x_i$  tendant vers 1,  $\gamma_i$  tend vers 1, donc :

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$$

**A2.1** Le diagramme isobare liquide-vapeur se construit à partir des points expérimentaux :



**Diagramme isobare  $P = 1,013 \text{ bar}$**

**A2.2** L'hexane est le composé le plus volatil ( $T_{\text{éb}} = 68,75^\circ\text{C}$ ), sa pression de vapeur saturante (pression qui règne au-dessus d'hexane liquide pur) est donc la plus élevée alors que le