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 θ (°C) sous une pression de 1,013 bar, supposée constante.

X_h x 100	Y_h x 100	θ (°C)	X_h x 100	Y_h x 100	θ (°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.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

3) Un mélange contenant 20 moles d'hexane et 20 moles de toluène est porté à 85,35 °C sous une pression de1,013 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°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 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 naphtalène :

Le naphtalène ($C_{10}H_8$) est un composé organique dont la température d'ébullition sous la pression de 1,013 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 bar d'un mélange d'eau et de naphtalène. Sous cette pression, le mélange bout à 97,8 °C. Sachant qu'à cette température, la pression de vapeur saturante du naphtalène est de 0,033 bar, calculer le pourcentage massique de naphtalène dans le distillat.

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

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 $x_1^{liquide}$, tend vers 1, la pression partielle en 1, p_1 est alors proportionnelle à $x_1^{liquide}$, soit :

$$p_1 = p_1^* \cdot x_1^{liquide} \qquad \textbf{\textit{Loi de Raoult}}$$

avec p_1^* pression de vapeur saturante de 1

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

$$p_1 = p_1^* \cdot a_1^{liquide} \qquad \textbf{\textit{Ecart à la loi de Raoult}}$$

avec $a_1^{liquide} = \gamma_1 \cdot x_1^{liquide}$ activité de l'eau et γ_1 coefficient d'activité

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

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 $x_2^{liquide}$, lorsque celle-ci tend vers 0 :

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

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*.

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

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 rée :

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

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

$\mu_i^*(\text{ls}, T, P, \text{pur})$ 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

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

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

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

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

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

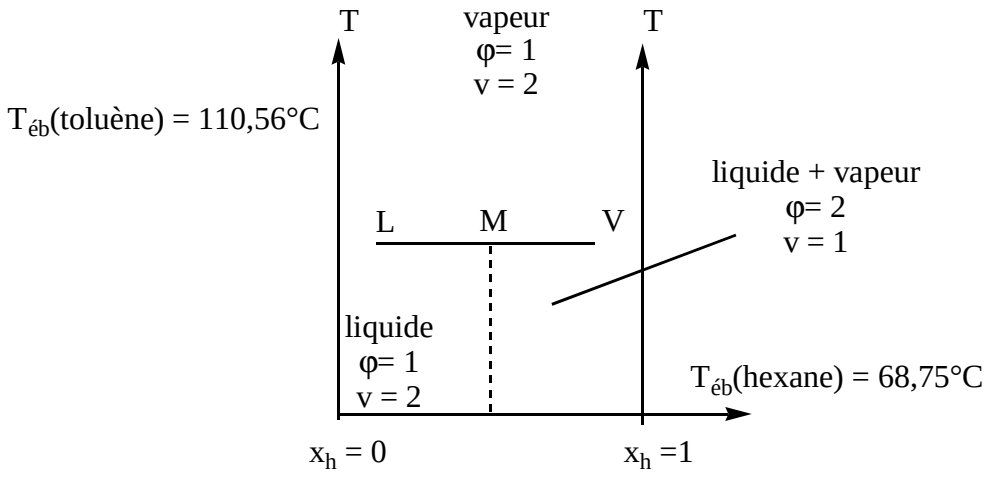


Diagramme isobare P = 1,013 bar

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

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.