

TD T5A**Etude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires**

COMPETENCES	ENTRAINEMENT
Construire un diagramme isobare d'équilibre liquide/vapeur d'un mélange binaire à partir d'informations relatives aux courbes d'analyse thermique (T51)	Exo 1
Décrire les caractéristiques des mélanges homoazéotropes et hétéroazéotropes (T52)	Exo 2, 3 , 5, 6
Dénombrer les degrés de liberté d'un mélange binaire à l'équilibre et interpréter le résultat (T53)	Exo 1, 2, 3 , 5
Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur pour, à fraction molaire ou massique donnée, tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique en indiquant le nombre de degrés de liberté sur chaque partie de la courbe (T54)	Exo 2, 3 , 5
Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur pour, à fraction molaire ou massique donnée, déterminer les températures de début et de fin de changement d'état (T55)	Exo 1, 3 , 5, 6
Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur pour, à fraction molaire ou massique donnée, donner la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les quantités de matière/masses dans chaque phase (T56)	Exo 1, 2, 3 , 6
Interpréter une distillation simple, une distillation fractionnée ou une distillation hétéroazéotropique à l'aide d'un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur (T57)	Exo 2 , 4, 5

WARNING ! LES ERREURS LES PLUS CLASSIQUES...

- Faire très attention à l'abscisse du diagramme (fraction molaire ou massique).
- Le théorème de l'horizontale ne sert à déterminer que la composition d'une phase (fraction molaire ou massique). Le théorème des moments en revanche, combiné au précédent, permet de déterminer les quantités de matière globales et de chaque constituant dans les deux phases.
- Lors du calcul du nombre de degrés de libertés d'un mélange homo- ou hétéroazéotropique en changement d'état, il ne faut pas oublier la relation supplémentaire (égalité de la composition globale des phases liquides et vapeur).

QCM DE COURS

Préciser si les propositions suivantes sont vraies ou fausses, en justifiant la réponse :

- 1/ Un mélange parfaitement miscible à l'état liquide de deux composés bout à température constante sous pression fixée.
- 2/ Le diagramme binaire liquide/vapeur d'un mélange de deux constituants totalement miscibles à l'état liquide présente toujours un seul fuseau.
- 3/ Dans un domaine diphasé d'un diagramme binaire, la courbe d'ébullition permet d'accéder à la composition de la phase liquide.
- 4/ Dans le cas de liquides non miscibles, le seul point du diagramme représentant un système pour lequel tous les paramètres intensifs sont fixés est le point hétéroazéotrope.
- 5/ L'application du seul théorème des moments dans un domaine diphasé d'un diagramme binaire permet d'accéder au rapport des quantités de matière de chaque constituant dans les deux phases.

6/ La distillation d'un mélange à homoazéotrope à maximum permet d'obtenir un des constituants purs dans le distillat.

7/ Le principe d'une hydrodistillation est de constituer un mélange binaire avec hétéroazéotrope qui, par chauffage, libère en phase vapeur le constituant désiré pur.

EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 (**): CONSTRUCTION D'UN DIAGRAMME BINAIRE ISOBARE A PARTIR DES COURBES D'ANALYSE THERMIQUE

L'eau (composé 1) et le pentan-1-ol (composé 2) forment un mélange non idéal à l'état liquide. Les courbes d'analyse thermique de refroidissement isobare ($P = P^\circ$) de divers mélanges gazeux de ces deux composés ont été reproduites en dernière page du TD. La fraction massique w_2 est indiquée entre parenthèses en haut de chaque courbe.

1/ D'après les courbes, prévoir le type de mélange liquide que forment l'eau et le propan-1-ol.

2/ Tracer le diagramme binaire liquide-vapeur isobare de ce mélange à $P = P^\circ$. Légendez soigneusement ce diagramme.

3/ Une quantité $n_1 = 1,000$ mol d'eau liquide est additionnée $n_2 = 0,500$ mol de pentan-1-ol.

3.a/ A quelle température le mélange bout-il ?

3.b/ Le mélange se stabilise à 105 °C. Quelle est la composition en masses de chacune des deux phases ?

Données :

$$M_1 = 18,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_2 = 88,2 \text{ g mol}^{-1}$$

EXERCICE 2 (**): MELANGE EAU/ETHANOATE D'ETHYLE (D'APRES CAPES 1999)

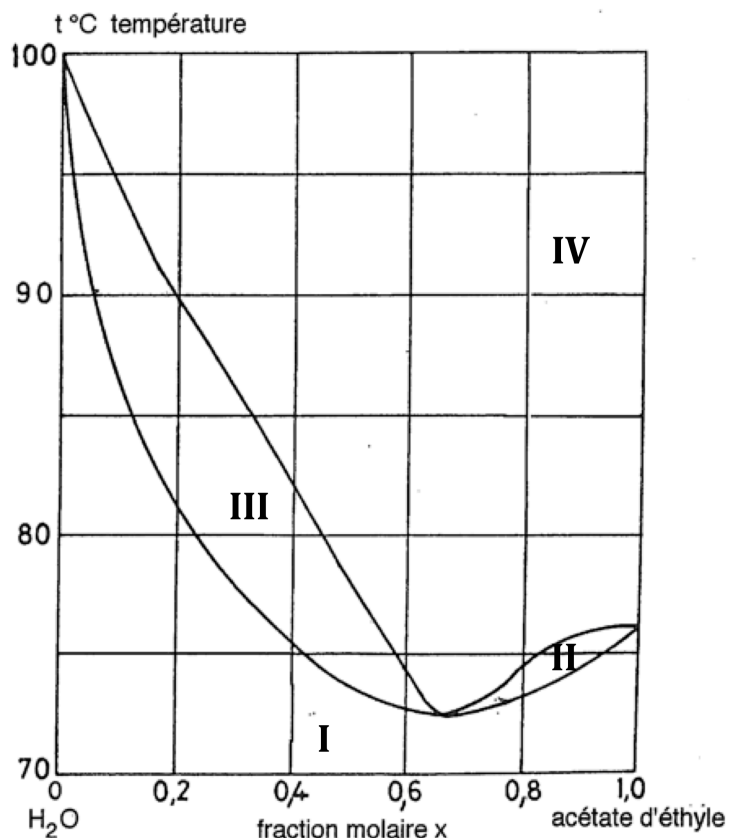
Ci-contre, on a reproduit le diagramme binaire liquide/vapeur du mélange eau-éthanoate d'éthyle sous 1,013 bar.

1/ Les deux composés sont-ils miscibles à l'état liquide? Le mélange est-il idéal? Etait-ce prévisible ?

2/ Préciser la nature des différents domaines du diagramme, ainsi que le nom et la signification des courbes y apparaissant.

3/ Caractériser le mélange de fraction molaire $x = 66\%$. Quelle sera l'allure de sa courbe de refroidissement isobare à partir de 95 °C. Justifier par un calcul de variance réduite bien choisi.

4/ On considère 10 mol d'un mélange de fraction molaire de 40 % en éthanoate d'éthyle. Il est porté à 95 °C sous pression atmosphérique. Quelle sera l'allure de sa courbe de refroidissement isobare. Préciser la valeur de la variance réduite sur chaque portion de courbe.

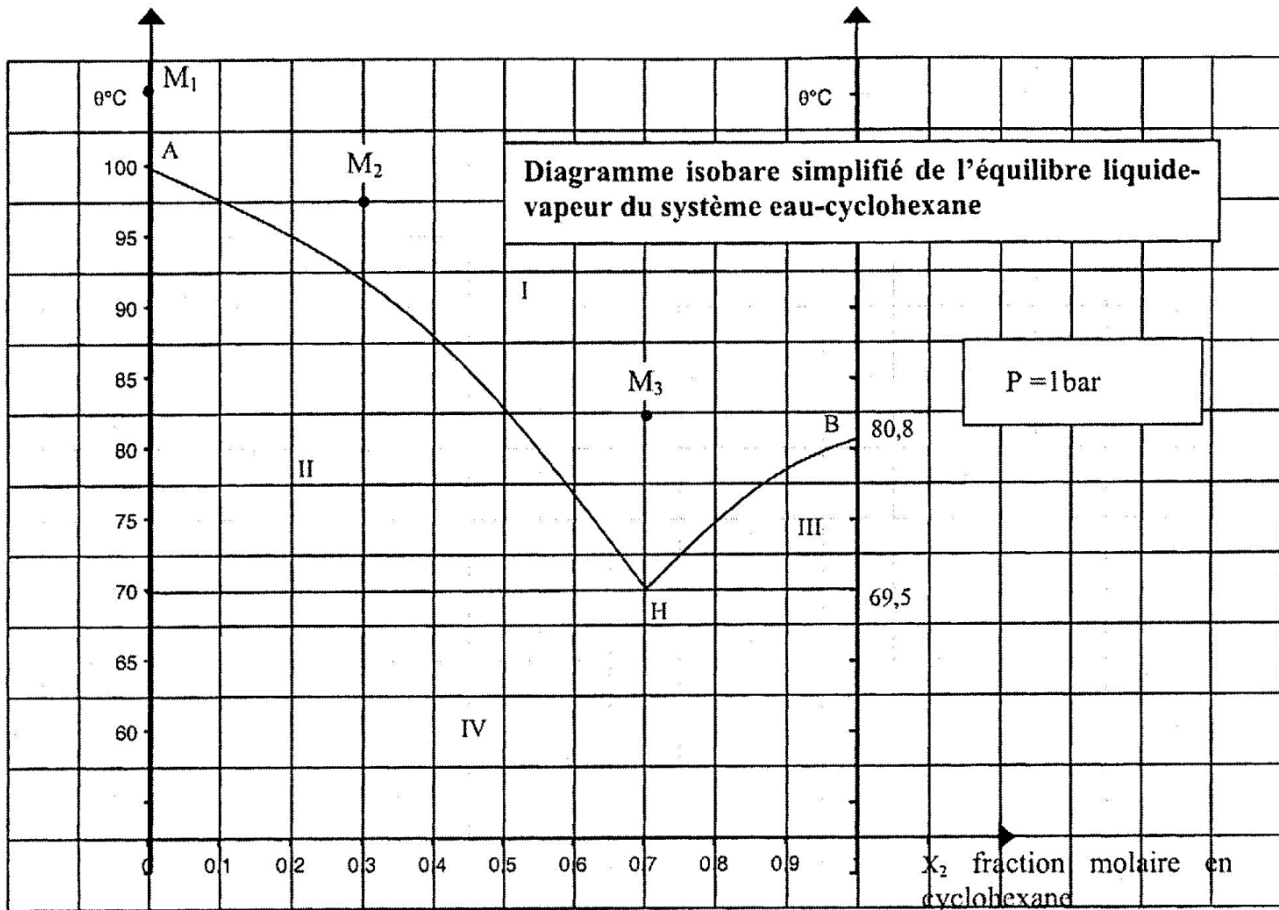


5/ Lorsque ce mélange atteint la température de 80 °C, donner les quantités de matières des différentes espèces dans les phases en présence.

6/ Lors de la distillation fractionnée de ce même mélange, quelle température peut-on mesurer en tête de colonne ? Quelle est la composition du distillat et celle du résidu de distillation ?

EXERCICE 3 (**): MELANGE BINAIRE EAU-CYCLOHEXANE (D'APRES CCP PC)

Le diagramme binaire isobare simplifié de l'équilibre liquide-vapeur, pour le système eau-cyclohexane, est donné ci-dessous. On note B₁ l'eau, et B₂ le cyclohexane.



1/ Indiquer la nature des phases en présence dans chacun des domaines du diagramme. A quel type de mélange a-t-on ici affaire ?

2/ Quel est le nom de la courbe constituée des branches AH et HB ? Que représente-t-elle ?

3/ Comment appelle-t-on le point H sur le diagramme ? Combien le système binaire représenté par ce point, que l'on décrira, possède-t-il de degrés de liberté ? Interpréter la valeur trouvée.

4/ Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement, jusqu'à 60 °C, des systèmes physicochimiques représentés par les points M₂ et M₃. Y indiquer les phases en présence.

5/ Sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve 11 mol d'un mélange de fraction molaire globale en cyclohexane $x_2 = 0,30$ à 80 °C ? Quelles sont les quantités de matière des différents constituants présents ?

EXERCICES DE REFLEXION

EXERCICE 4 (***) : DISTILLATION FRACTIONNEE D'UN MELANGE BINAIRE (CENTRALE PC)

Une opération fréquemment utilisée lors de la purification d'un produit réactionnel est la distillation fractionnée.

1/ Représenter le schéma d'un montage utilisé pour effectuer une distillation fractionnée sous pression atmosphérique.

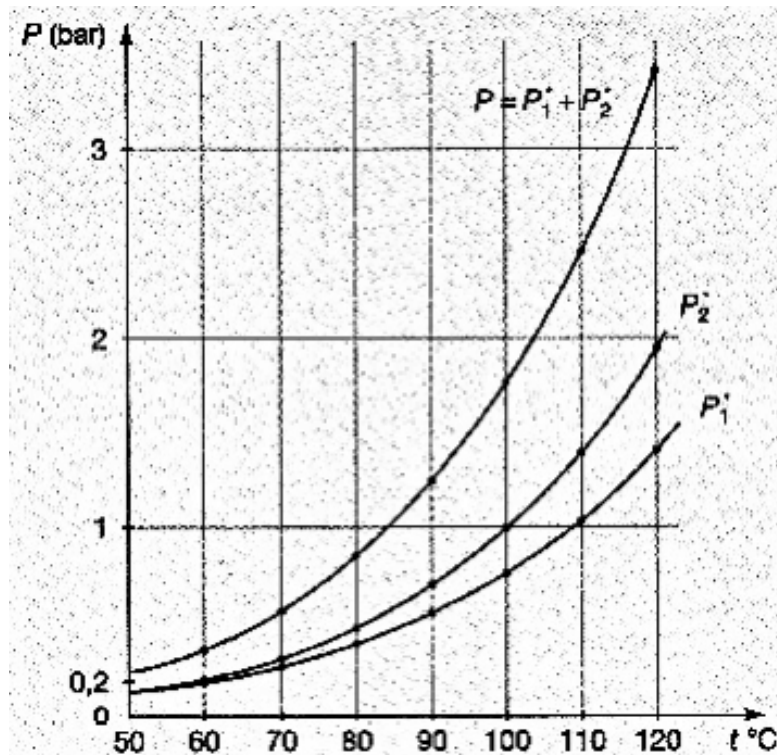
2/ On considère les mélanges idéaux de deux corps **A** et **B** de températures d'ébullition sous P° égales à $T_{\text{éb}}(\mathbf{A}) = 80\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{\text{éb}}(\mathbf{B}) = 120\text{ }^\circ\text{C}$. Pour les mélanges binaires **A-B**, représenter l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur sous P° , en fonction de la fraction molaire de **B**.

3/ Soit un mélange liquide **A-B** sous P° et $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ de fraction molaire $x(\mathbf{B}) = 0,50$. Ce mélange est introduit dans le ballon du dispositif de distillation fractionnée décrit précédemment. Pour modéliser très simplement la distillation du mélange, nous supposons que le pouvoir séparateur (ou que le nombre de plateaux) de la colonne utilisée est infini (les produits parvenant en tête de colonne sont donc supposés purs) et que néanmoins, la quantité de matière (liquide et vapeur) contenue dans cette colonne au cours de la distillation est négligeable. On notera T_1 la température du liquide présent dans le bouilleur et T_2 la température mesurée en tête de colonne. En justifiant le raisonnement à l'aide du diagramme d'ébullition précédemment tracé, représenter sur la copie l'allure des variations de T_1 et T_2 en fonction du temps au cours de la distillation. On distinguera en particulier clairement :

- la période précédant le début de l'ébullition ;
- la période séparant le début de l'ébullition de la fin de la séparation des deux corps **A** et **B**.

EXERCICE 5 (***) : ENTRAINEMENT HETEROAZEOTROPIQUE

Le toluène (composé B_1) et l'eau (composé B_2) peuvent être considérés comme non miscibles à l'état liquide. Pour chacun de ces deux composés, on donne la variation de la pression de vapeur saturante en fonction de la température entre 50 et 120 °C :

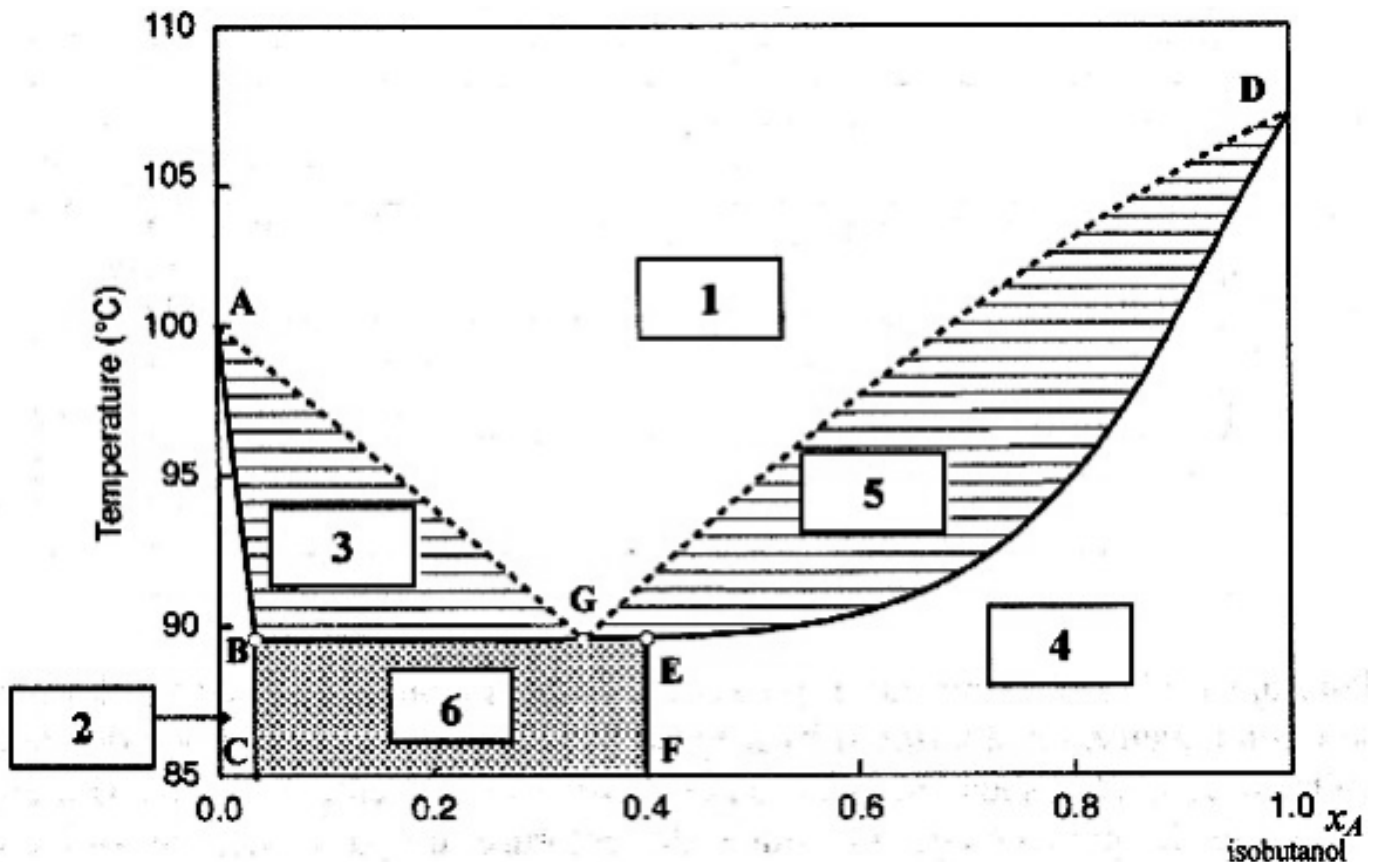


- 1/ Quelles sont les températures d'ébullition respectives du toluène et de l'eau, T_1^* et T_2^* , sous 1 bar.
- 2/ On considère un mélange de toluène et d'eau porté à ébullition. Quelle est la variance réduite d'un tel système ? En déduire qu'il bout à température constante.
- 3/ A la température d'ébullition, quelle est la pression en phase gazeuse ? En déduire à quelle température un tel système bout sous 1 bar de pression ?
- 4/ Déterminer les pressions partielles de toluène et d'eau, et la composition de la phase vapeur, pour le système en ébullition. Préciser les coordonnées de l'hétéroazéotrope.
- 5/ Si l'on considère un système formé d'eau liquide, de vapeur d'eau et de vapeur de toluène, calculer sa variance réduite. La température de ce système est-elle fixée sous 1 bar ?
- 6/ A l'aide des points précédents, tracer l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur du mélange toluène-eau, sous la pression totale de 1 bar. Attribuer les divers domaines du diagramme.
- 7/ On réalise l'échauffement isobare régulier d'un mélange liquide de 8,0 mol d'eau et 2,0 mol de toluène, initialement à 25 °C. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique correspondante. Indiquer les phases en présence.
- 8/ On considère une réaction d'estérification de Fischer réalisée dans le toluène, et qui produit 1,8 g d'eau. On réalise une distillation hétéroazéotropique régulière du milieu réactionnel. De quel montage doit-on disposer ? Quelle est la masse minimale de toluène nécessaire ?

Données : $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g mol}^{-1}$ $M(\text{toluène}) = 92 \text{ g mol}^{-1}$

EXERCICE 6 (***) : MELANGE BINAIRE EAU-ISOBUTANOL

Le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-isobutanol est reproduit ci-dessous (x_A est la fraction molaire globale en isobutanol) :

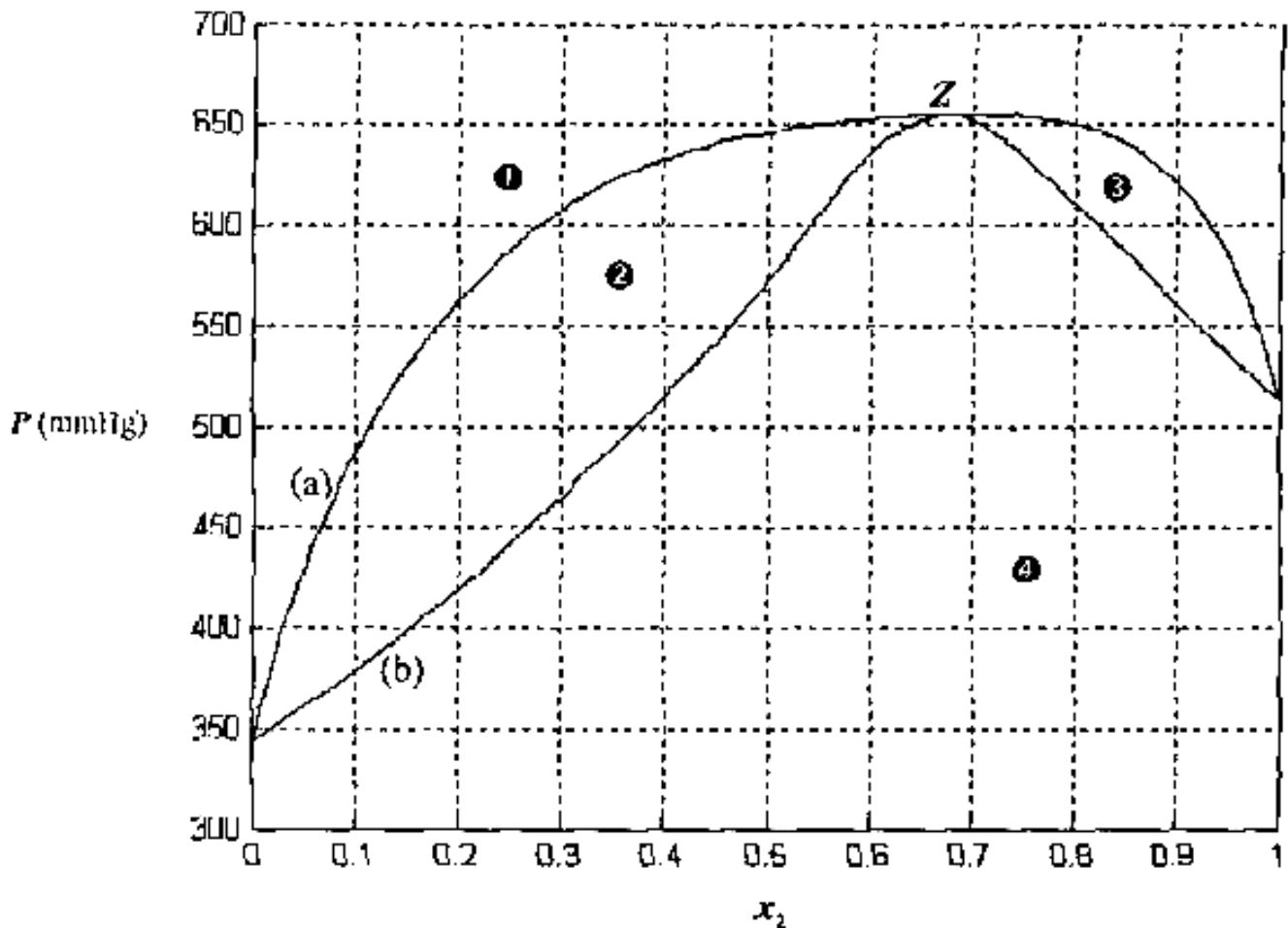


- 1/ Commenter ce diagramme.
- 2/ Déterminer la composition qualitative des six domaines numérotés (nombre de phases + composition).
- 3/ Où se situe la courbe de rosée ? d'ébullition ? de démixtion ?
- 4/ Comment appelle-t-on le point Z ?
- 5/ Que peut-on dire de la solubilité de l'eau dans l'isobutanol ?
- 6/ Décrire qualitativement, mais précisément, les phénomènes observés lorsqu'on refroidit $n = 1,0$ mol d'un mélange gazeux de composition $x_A = 0,20$ à pression constante de 110°C à 85°C . Même question pour $x_A = 0,60$.
- 7/ Quelle est la quantité de matière des divers constituants dans chacune des phases lorsque la température finale est atteinte, pour le mélange de composition globale $x_A = 0,20$?

EXERCICE 7 (*) : DIAGRAMME BINAIRE ISOTHERME PROPANONE-SULFURE DE CARBONE (D'APRES ENSAIT 99)**

On considère un mélange binaire propanone (1)-sulfure de carbone CS_2 (2). A 308 K , on a mesuré, en fonction de la composition du mélange liquide, représentée par la fraction molaire x_2^l , les pressions partielles des deux constituants dans la phase vapeur en équilibre :

x_2^l	0	0,06	0,12	0,20	0,35	0,50	0,72	0,83	0,93	0,96	1
P_1 (mmHg)	344	331	313	290	264	242	207	180	109	73	0
P_2 (mmHg)	0	111	192	272	358	404	448	465	492	501	512



1/ A partir de ces données, le diagramme binaire isotherme a été tracé. Indiquer le nombre et la nature des phases présentes dans les domaines 1 à 4. Nommer les courbes (a) et (b). Comment se nomme le point Z ($P_z = 658 \text{ mmHg}$) ? Quelles sont les propriétés d'un tel mélange ?

2/ Des deux constituants, lequel possède la température de vaporisation la plus élevée ? Donner l'allure du diagramme binaire isobare, pour une pression totale de 658 mmHg.

3/ A 308 K, un mélange liquide propanone-sulfure de carbone commence à bouillir sous 440 mmHg. En déduire :

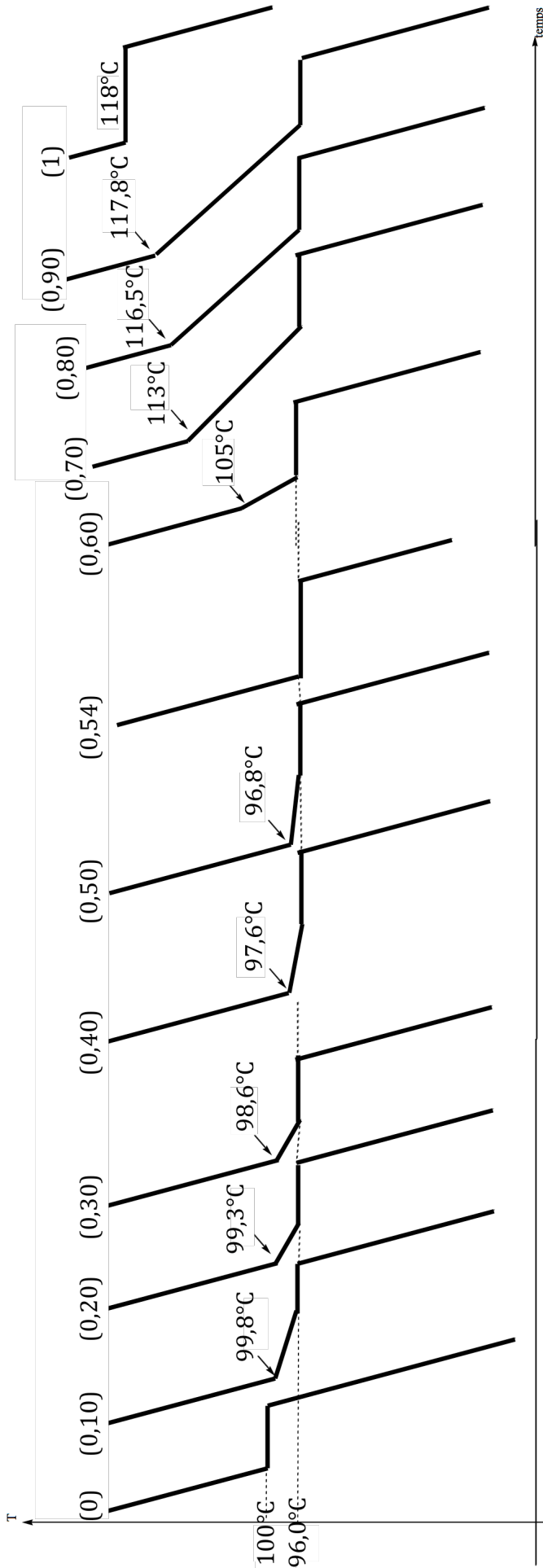
3.a/ la composition du mélange liquide et celle de la première vapeur qui apparait.

3.b/ la composition de la dernière goutte de liquide qui disparaît.

4/ Indiquer la nature du résidu et du distillat obtenus par distillation fractionnée sous 658 mmHg de mélanges liquides de composition :

4.a/ $x_2^l = 0,3$

4.b/ $x_2^l = 0,8$



Exercice 1 : Courbes de refroidissement isobare de mélanges eau-pentan-1-ol