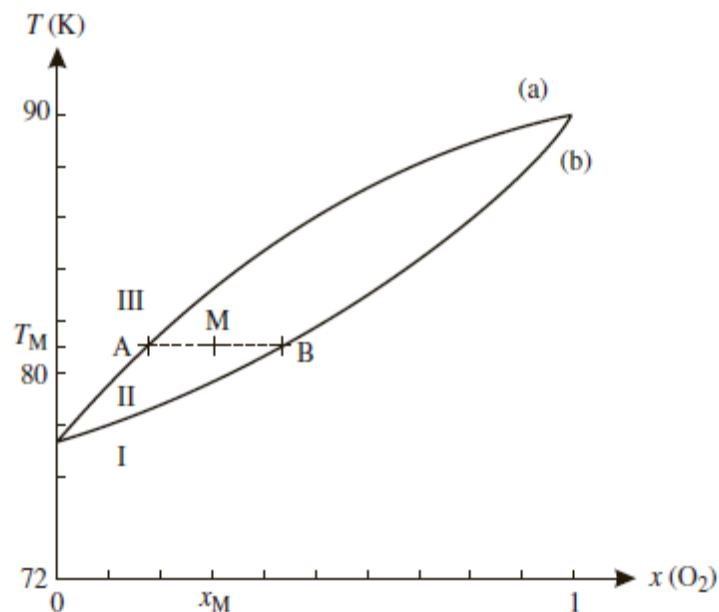


TD DE CHAPITRE III

EXERCICE 1 :

Le changement d'état des mélanges binaires O_2-N_2 s'étudie grâce au diagramme isobare ($P = 1$ bar) d'équilibre liquide-vapeur (température en fonction de la composition molaire en dioxygène) :

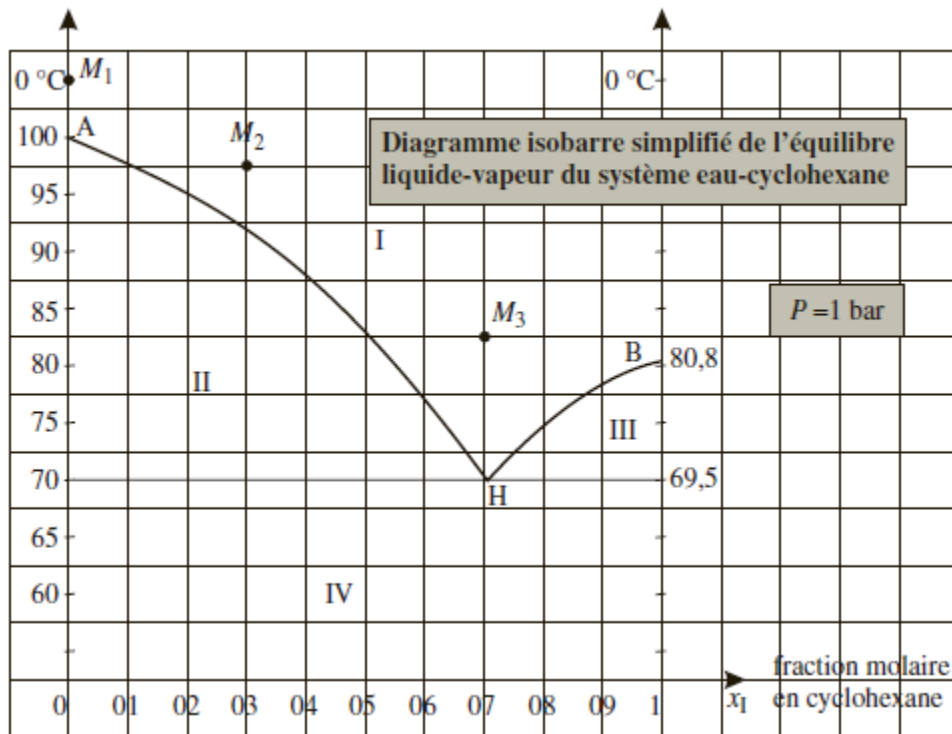


- Peut-on considérer les mélanges O_2-N_2 comme idéaux d'après ce diagramme ?
- Quelles sont les phases en présence dans les domaines I, II et III ?
- Que représente l'ensemble des points de la courbe (a) ?
- Quels noms donne-t-on aux courbes (a) et (b) ?
- On considère n moles d'un mélange de composition x_M , que l'on porte à la température T_M . Soit n^L le nombre de moles de mélange en phase liquide. Montrer que $n^L \cdot AB = n \cdot AM$. On considère sous une pression constante égale à 1 bar, une tonne d'un mélange liquide constitué à 40 % de diazote et à 60 % de dioxygène (air enrichi en dioxygène, pourcentage molaire).
- À quelle température commence l'ébullition d'un tel mélange ?
- À quelle température faut-il arrêter l'ébullition pour récupérer un liquide contenant 75 % de dioxygène (pourcentage molaire) ?
- Quelle masse m^L de liquide récupère-t-on ? Masses molaires (en $g \cdot mol^{-1}$): $O = 16$ $N = 14$

EXERCICE 2 :

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

- Quel est le nom de la courbe constituée des branches AH et HB ?
- Comment appelle-t-on le point H sur le diagramme ?
- Que vaut la variance en ce point ? Interpréter cette valeur.
- Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement, jusqu'à 60 °C, des systèmes physicochimiques représentés par les points M1, M2 et M3.
- Sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve un mélange de fraction molaire globale en cyclohexane $x_2 = 0,30$ à 80 °C ? Quelle est la composition des phases en présence ?



EXERCICE 3

Dans le cadre général du diagramme d'Andrews (diagramme de Clapeyron avec équilibre liquide - vapeur en dessous du point critique), on considère deux transformations isothermes à T et $T + dT$, identiques pour la partie de l'équilibre monovariant à deux transformations isobares à P et $P + dP$. On imagine un cycle constitué des transformations suivantes :

- 1- Transformation isotherme AB de température T allant pour le mélange liquide - vapeur du point A sur la courbe d'ébullition au point B sur la courbe de rosée.
- 2- Transformation isobare BC pour la vapeur sèche avec augmentation du volume massique dans le prolongement de la transformation précédente AB , du point B vers le point C situé sur l'isotherme $T + dT$, toujours à la pression P .
- 3- Transformation isotherme CD de température $T + dT$ pour la vapeur sèche avec augmentation de pression de P à $P + dP$, le point D étant situé de nouveau sur la courbe de rosée.
- 4- Transformation isotherme DE de température $T + dT$ avec retour vers le point E situé sur la courbe d'ébullition.
- 5- Transformation isobare EF pour le liquide seul avec diminution du volume massique dans le prolongement de la transformation précédente DE , du point E vers le point F situé sur l'isotherme T , toujours à la pression $P + dP$.
- 6- Transformation isotherme FA de température T avec retour vers le point A situé sur la courbe d'ébullition.

[1] Tracer dans le diagramme (P, V) l'ensemble de ces 6 transformations. En notant V_L et V_G les volumes massiques aux points A et B (sur l'isotherme T), C_p et C_p' les chaleurs massiques à pression constante du liquide pur et de la vapeur sèche, et ΔH_v la chaleur latente de vaporisation, calculer la variation d'enthalpie pour chacune des transformations.

[2] En notant que l'enthalpie est une fonction d'état, évaluer sa variation sur le cycle complet des 6 transformations. En déduire la relation thermodynamique suivante :

$$\left(\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T}\right)_p = C_p' - C_p + \frac{dP}{dT} \left\{ V_G - V_L - T \left[\left(\frac{\partial V_G}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_L}{\partial T}\right)_p \right] \right\}.$$

[3] Effectuer les approximations courantes du cours pour ce type de problème, à savoir que : a- le volume massique (ou bien la dilatation isobare) de la vapeur est beaucoup plus grand que celui de la phase liquide, et b- le comportement de la vapeur est celui d'un gaz parfait. Aboutir alors à une relation réduite beaucoup plus simple que celle de la question [2]. Comparer cette relation avec celles du cours, et en déduire une expression finale sous la forme :

$$\left(\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T}\right)_p = C_p' - C_p.$$

[4] Pour le mélange eau - vapeur d'eau à 100 °C, l'expression numérique de la chaleur latente de vaporisation ΔH_v s'écrit : $\Delta H_v = 14330 - 12,5 T$ en kcal / mole. Par ailleurs, $C_p = 21,1$ kcal / mole K, et $C_p' = 8,7$ kcal / mole K. Justifier la cohérence de ces données numériques. Quel écart peut-on observer ? Justifier physiquement ces différences sur la base d'arguments précis.

SOLUTION DE TD

EXERCICE 1

a. L'aspect du fuseau quasi régulier montre un mélange proche de l'idéal. Nous pouvons donc considérer que les interactions entre les molécules de dioxygène et de diazote sont identiques, et la solution se comporte donc quasiment comme un liquide pur.

b. S'agissant d'un diagramme liquide-vapeur, l'élévation de température fait passer le mélange de l'état liquide à l'état gazeux.

Nous en déduisons que le domaine I est celui de la phase liquide, le domaine II est un mélange liquide-vapeur, et le domaine III contient la phase vapeur.

c. La courbe (a) représente l'ensemble des points pour lesquels apparaît la première goutte de liquide lors du refroidissement de la vapeur.

d. La courbe (a) est la courbe de rosée, la courbe (b) la courbe d'ébullition.

e. D'après la position du point figuratif M sur le diagramme, nous observons qu'il y a un mélange des deux phases (liquide et vapeur).

Le nombre de mole n du mélange se répartit donc en phase vapeur (n^v) et en phase liquide (n^l), soit la relation :

$$n^v + n^l = n$$

Cette relation peut donc s'écrire pour le seul dioxygène :

$$n(\text{O}_2) = n^V(\text{O}_2) + n^L(\text{O}_2)$$

Si nous appelons les fractions molaires en dioxygène x^V et x^L respectivement pour la phase vapeur et la phase liquide, nous obtenons alors la relation :

$$(x^V \cdot n^V) + (x^L \cdot n^L) = n \cdot x_M \quad \text{avec} \quad n^V = n - n^L$$

Relation qui se transforme donc en :

$$n^L(x^L - x^V) = n(x_M - x^V)$$

La différence $x^L - x^V$ correspondant au segment AB, et la différence $x_M - x^V$ au segment AM, nous obtenons finalement la relation demandée :

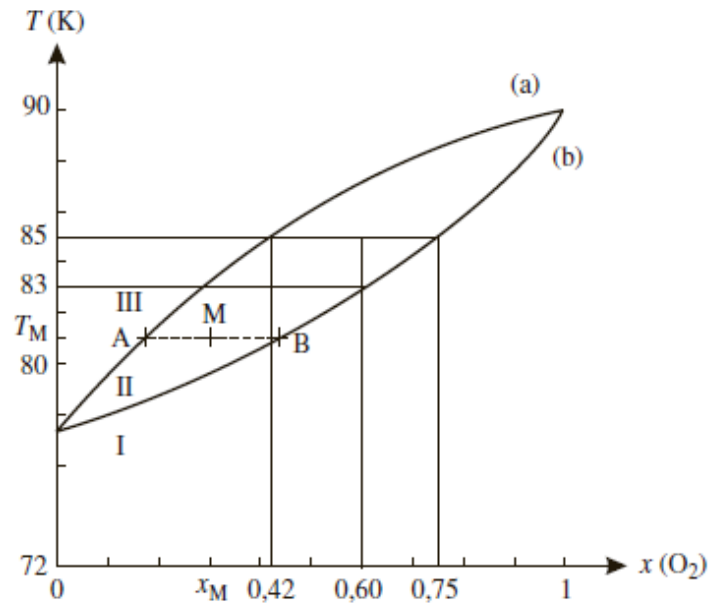
$$n^L \cdot \text{AB} = n \cdot \text{AM}$$

Remarque

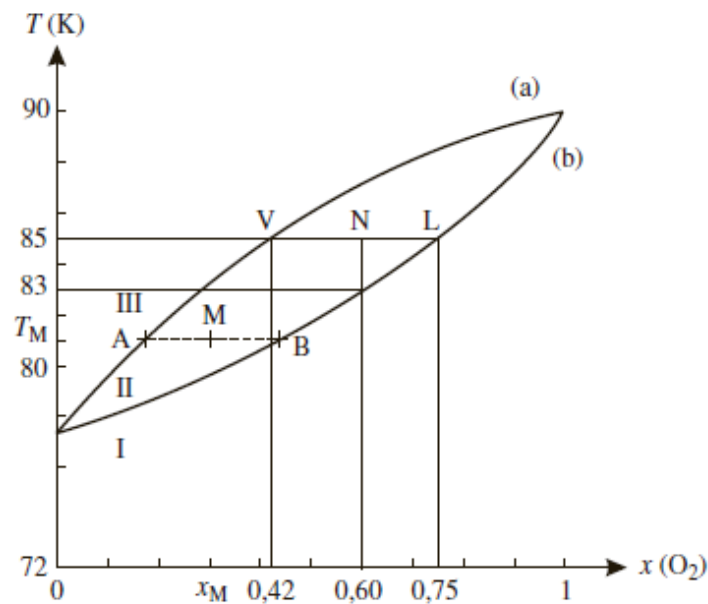
Cette relation représente le théorème des moments qui s'exprime plus souvent sous la forme $n^L \overline{\text{MB}} + n^V \overline{\text{MA}} = 0$. Ce théorème permet, en fonction de la position d'un point figuratif dans le diagramme binaire, de connaître la répartition de la quantité en phase vapeur et de celle en phase liquide.

- f. La composition du mélange indique une fraction en dioxygène de $x = 0,60$. La première goutte de vapeur apparaît donc à une température de 83 K.

- g. Il faut trouver la température pour laquelle la fraction molaire en dioxygène est de $x = 0,75$. Nous obtenons sur le diagramme une température proche de 85 K.



- h. Pour un tel mélange où $x^L = 0,75$ en dioxygène, la composition de la phase vapeur est de $x^V = 0,42$.



Nous pouvons appliquer le théorème des moments au point figuratif N, ce qui nous donne le nombre de mole de la phase liquide n^L :

$$n^L \text{VL} = n \text{VN} \Rightarrow n^L = n \frac{\text{VN}}{\text{VL}} = n \frac{(x - x^V)}{(x^L - x^V)}$$

Le nombre de mole total n du mélange est donné par la relation :

$$n = \frac{m}{(0,6M_{\text{O}_2}) + (0,4M_{\text{N}_2})}$$

Nous obtenons donc finalement :

$$\begin{aligned}n^L &= n \frac{VN}{VL} = \frac{m}{(0,60M_{O_2}) + (0,40M_{N_2})} \frac{VN}{VL} \\ &= \frac{1 \cdot 10^6}{(0,60 \times 32) + (0,40 \times 28)} \frac{(0,60 - 0,42)}{(0,75 - 0,42)} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ mol}\end{aligned}$$

Cette quantité de liquide correspond à un mélange dont la composition est de 75 % de dioxygène et de 25 % de diazote. La masse molaire d'un tel mélange est donc de :

$$\begin{aligned}M^L &= (0,75M_{O_2}) + (0,25M_{N_2}) \\ &= (0,75 \times 32) + (0,25 \times 28) \\ &= 31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La masse de liquide récupérée est donc de :

$$m^L = n^L M^L = 1,8 \cdot 10^4 \times 31 = 5,6 \cdot 10^5 \text{ g}$$

EXERCICE 2 :

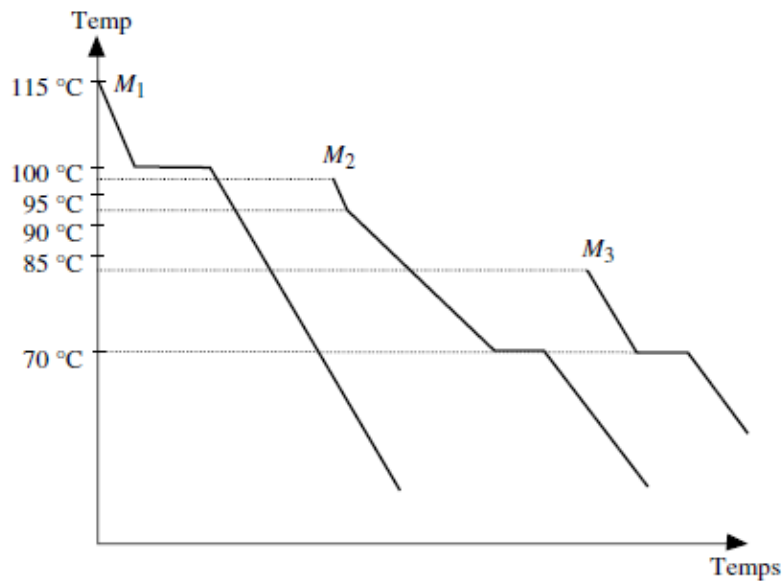
- Cette courbe s'appelle la courbe de rosée.
- Le point H correspond à l'hétéroazéotrope ; En ce point coexistent trois phases, les deux phases liquides et une phase vapeur de composition correspondante à H.
- La variance v est donnée par la relation $v = C + 2 - \varphi$ où C représente le nombre de constituants indépendants du système et φ le nombre de phases.

Nous savons que $C = n - k - r$ où n représente le nombre d'entités chimiques présentes dans l'ensemble des phases φ , k le nombre de lois d'action de masse (donc le nombre d'équilibres liant ces différentes espèces) et r le nombre de relations imposées par l'expérimentateur entre les espèces.

Au point H, la variance vaut donc $v = C + 2 - \varphi = 2 + 2 - 3 = 1$.

Il découle de ce résultat, puisque la pression est fixée (diagramme isobare), que le nombre de degré de liberté de cet équilibre est nul, donc que la température est parfaitement définie. Il existe donc une seule température pour laquelle les trois phases coexistent.

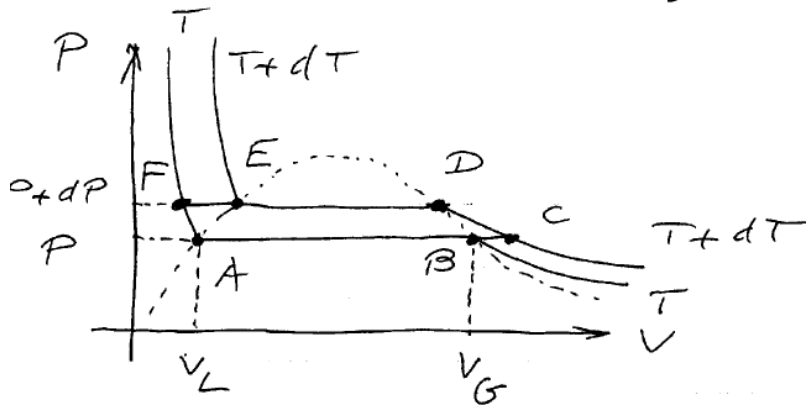
- d. Les courbes d'analyse thermique par refroidissement sont représentées ci-dessous pour les trois points demandés :



- e. Un tel mélange se trouve sous deux phases, l'une liquide, l'autre gazeuse.
 La composition des deux phases est donnée en traçant l'horizontale au point d'abscisse x_2 et d'ordonnée 80 °C .
 La phase liquide est donc constituée du liquide 1 pur, c'est-à-dire de l'eau.
 La phase vapeur a une composition correspondant à $x_2 = 0,55$. La vapeur est donc constituée de 55 % de cyclohexane et 45 % d'eau.

EXERCICE 3 :

1 - En relation avec les données de l'énoncé, les 6 transformations décrites se mettent sous la forme suivante dans le diagramme de Clapeyron :



On peut alors calculer la variation d'enthalpie pour l'ensemble des transformations :

$$\Delta H_{AB} = \Delta Q_{AB} = \Delta H_v(T)$$

$$\Delta H_{BD} = C_p' dT + (h + v_G) dP,$$

... / ...

avec $h = -T \left(\frac{\partial V_G}{\partial T} \right)_{p=cte}$, si bien que :

$$\Delta H_{BD} = C_p' dT + \left[V_G - T \left(\frac{\partial V_G}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

De même :

$$\Delta H_{DE} = \Delta Q_{DE} = -\Delta H_v(T+dT)$$

$$\Delta H_{EA} = -C_p dT - (h + V_L) dp,$$

avec $h = -T \left(\frac{\partial V_L}{\partial T} \right)_{p=cte}$, soit au total :

$$\Delta H_{EA} = -C_p dT + \left[-V_L + T \left(\frac{\partial V_L}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

2- Sachant que l'enthalpie est une fonction d'état, $\oint dH = 0$, soit pour le cycle ABCDEFA :

$$\Delta H_{AB} + \Delta H_{BD} + \Delta H_{DE} + \Delta H_{EA} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_v(T) + C_p' dT + \left[V_G - T \left(\frac{\partial V_G}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$- \Delta H_v(T+dT) + C_p dT - \left[V_L - T \left(\frac{\partial V_L}{\partial T} \right)_p \right] dp = 0,$$

soit sachant que

$$\Delta H_v(T+dT) = \Delta H_v(T) + \frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} dT$$

$$\cdot \frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} = C_p' - C_p + \frac{dp}{dT} \left\{ V_G - V_L - T \left[\left(\frac{\partial V_G}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V_L}{\partial T} \right)_p \right] \right\}$$

3- Les approximations courantes sont de considérer
a- que le volume molaire de la vapeur (ou bien sa dilatation isobare) est beaucoup plus grand que celui du liquide

$$\Rightarrow V_G \gg V_L \quad \text{et} \quad \frac{\partial V_G}{\partial T} \gg \frac{\partial V_L}{\partial T}$$

b- que la vapeur peut être considérée comme un gaz parfait $\Rightarrow pV_G = RT$

Dès lors, il reste :

$$V_G - V_L - T \left[\left(\frac{\partial V_G}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial V_L}{\partial T} \right)_P \right] \approx V_G - T \left(\frac{\partial V_G}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{avec } \left(\frac{\partial V_G}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \Rightarrow T \left(\frac{\partial V_G}{\partial T} \right)_P = V_G$$

Au final, il ne reste plus que

$$V_G - V_L - T \left[\left(\frac{\partial V_G}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial V_L}{\partial T} \right)_P \right] = V_G - V_G = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} = c_p' - c_p$$

4 - Pour le mélange eau-vapeur d'eau, entre 100°C et 200°C, l'expression numérique de la chaleur latente de vaporisation est :

$$\Delta H_v = 14330 - 12,50 T,$$

$$\text{c'est à dire } \frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} = -12,50,$$

valeur à comparer avec

$$\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} = c_p' - c_p = -(21,1 - 8,7) = -12,4$$

Jcal/mole K

Les différences observées entre les deux calculs sont bien évidemment valides à l'ensemble des approximations retenues -