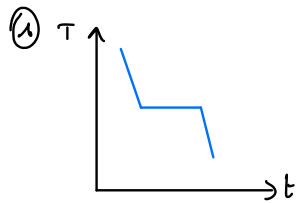


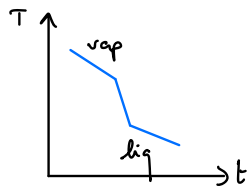


Diagrammes de phases liquide-vapeur de mélanges binaires

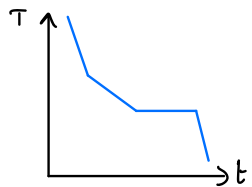
1. COURBES ANALYSE THERMIQUE



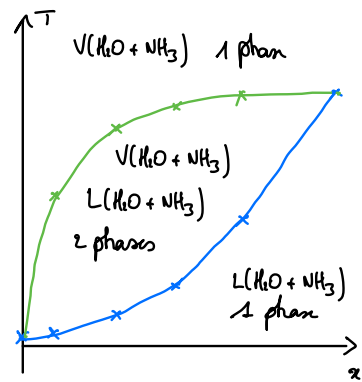
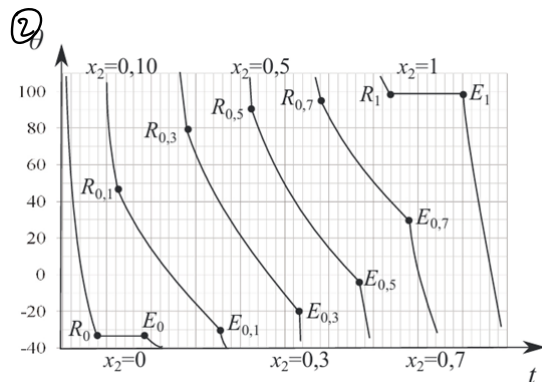
Possible pour corps pur  
mélange homogénéisé  
mélange hétérogénéisé.



Impossible !  
La liquéfaction est exothermique.  
Sa réalisation ne peut pas accélérer le refroidissement du système.  
A contrario !

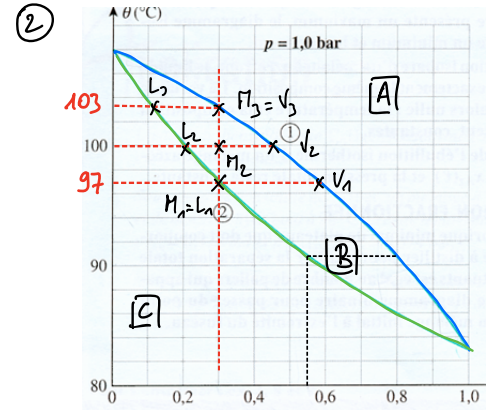


Possible pour mélange initialement vapeur de 2 espèces chimiques non miscibles à l'état liquide.



2. THEOREMES DE COMPOSITION.

①  $x_2$  : fraction molaire en propan-2-ol  $T_{eb,1} = 103^\circ C$   $T_{eb,2} = 83^\circ C$   
le propan-2-ol est plus volatil (avec cohérent avec, par 2 alcools, sa masse molaire inférieure  $\Rightarrow$  interaction London moindre.



- rouge
- ébullition.
- [A] 1 phase vapeur (1 et 2)
- [B] 2 phases
  - 1 vapeur (1 et 2)
  - 1 liquide (1 et 2)
- [C] 1 phase liquide (1 et 2)

Miscibilité totale à l'état liquide.

③ Calcul fraction molaire  $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = 0,30$  (30% des entités du mélange initial sont l'espèce 2).

a) Format 1<sup>ère</sup> bulle :  $97^\circ C$   
composition 1<sup>ère</sup> bulle (pt  $V_1$ ) :  $x_2^V = 0,58$

l'espèce (2) représente 30% des entités du mélange initial mais 58% de celles de la 1<sup>ère</sup> bulle  $\rightarrow$  cohérent avec son caractère + volatil.

b) Fin de la vaporisation  $103^\circ C$   
compo. dernière goutte (pt  $L_3$ ) :  $x_2^L = 0,12$

c) 1<sup>er</sup> qt de matière demandées  $\Rightarrow$  Th des moments  
Abscisse = fraction molaire  $\Rightarrow$  exprimée avec qt de mat.  
 $n_{tot}^L M_{L_2} = n_{tot}^V M_{V_2} \Rightarrow n_{tot}^L \times 0,10 = n_{tot}^V \times 0,15$   
 $n_{tot}^L = 1,5 n_{tot}^V$  (cohérent avec  $M_2$  plus proche de  $L_2$  qu de  $V_2$ )

Or quantité totale de matière = 5 mol

$$\begin{cases} n_{\text{tot}}^l = 1,5 n_{\text{tot}}^v \\ n_{\text{tot}}^l + n_{\text{tot}}^v = 5 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 2,5 n_{\text{tot}}^v = 5 \\ n_{\text{tot}}^l = 1,5 n_{\text{tot}}^v \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_{\text{tot}}^v = 2 \text{ mol} \\ n_{\text{tot}}^l = 3 \text{ mol} \end{cases}$$

D'autre part, le théorème de l'horizontale donne les compositions des 2 phases à 80°C.

$$\begin{aligned} x_2^l = 0,2 &\Rightarrow n_2^l = 0,6 \text{ mol} & n_1^l &= 2,4 \text{ mol} \\ x_2^v = 0,45 &\Rightarrow n_2^v = 0,9 \text{ mol} & n_1^v &= 1,1 \text{ mol} \end{aligned}$$

④ Conversion fraction molaire en fraction molaire.

⚠ Partir de l'inconnue par suite d'avoir à inverser la relation. Par isoler l'inconnue ensuite.

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1 + m_2/M_2} = \frac{w_2 M_1}{w_2 (M_1 - M_2) + M_2} = 0,55$$

lecture graphique: Ebullition commençante à 91°C.  
Bulle composée à 80% (en entités) de propan-2-ol

### 3. HOMOAZÉOTROPIE.

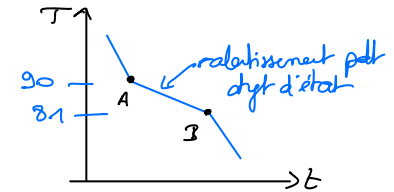
① Eau et acétate d'éthyle miscibles totalement mais le mélange est loin d'être idéal.

② Diagramme gradué en fraction molaire en acétate d'éthyle.  
 $x_{\text{eau}} = 0,80 \Rightarrow x_{\text{AE}} = 0,20$ .

Ⓐ lecture diag:

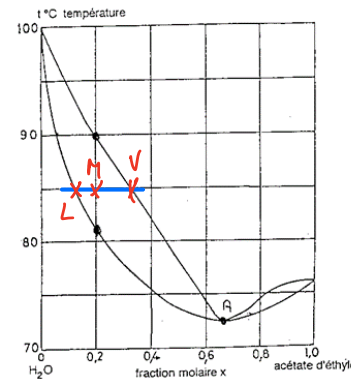
$T_{\text{débüt liqefaction}} = 90^\circ\text{C}$

$T_{\text{fin liqefaction}} = 81^\circ\text{C}$



Avant A : mélange vapeur (1 phase) :  $v=3$  | malgré la fixation de P, T peut varier.  
Entre A et B : 2 phases :  $v=2$   
Après B : mélange liquide (1 phase) :  $v=3$

Ⓑ



Théorème de l'horizontale (domaine diphasé).

$$x_{\text{AE}}^l = 0,12$$

$$x_{\text{AE}}^v = 0,33$$

② Théorème des moments :  $n_{\text{tot}}^l M_L = n_{\text{tot}}^v M_V \Rightarrow \begin{cases} n_{\text{tot}}^l = 0,62 \text{ mol} \\ n_{\text{tot}}^v = 0,38 \text{ mol} \end{cases}$   
Conservat ft mat totale:  $n_{\text{tot}}^l + n_{\text{tot}}^v = 1$

Plus de liquide que de vapeur (cohérent car  $M > \text{proche de } L$ )

③ Mélange homogénéotrope

- charge d'état à T de si P fixée.
- pendant le chgt d'état, les 2 phases ont la même composition.

Béno calcul de variance au point A -

Espèces physico-chimiques présents :  $E_{av}(l), E_{av}(v), AE(l), AE(v)$ .

Variabls de description internes :  $T, P, x_E^l, x_E^v, x_{AE}^l, x_{AE}^v$ .

Relations liant ou fixant les variabls liées :

phase gaz :  $x_E^v + x_{AE}^v = 1$

phase liq :  $x_E^l + x_{AE}^l = 1$ .

$E_{av}$  sous 2 phases :  $\mu_E^l = \mu_E^v \Rightarrow \mu_{E,l}^0 + RT \ln(x_E^l) = \mu_{E,v}^0 + RT \ln(x_E^v \frac{P}{P_0})$

$AE$  sous 2 phases :  $\mu_{AE}^l = \mu_{AE}^v \Rightarrow \dots$

et Point A = point de concours des 2 courbes :  $x_{AE}^l = x_{AE}^v$ .

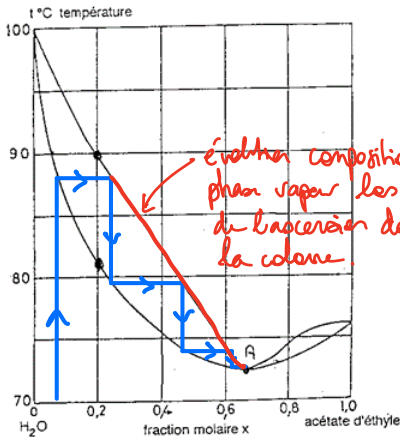
$\Rightarrow v = 6 - 5 = 1$

La fixation de la pression revient à priver le système de degrés de liberté  $\Rightarrow T = dt$   
 $x_{AE}^l = x_{AE}^v = dt$ .

(4) Conversion fraction molaire en fraction molaire.

$$x_{AE} = \frac{w_{AE}}{w_{AE} + w_{H_2O}} = 0,06$$

*l'unité d'AE n + lourde donc son abondance exprimée en mass n + supérieure à celle exprimée en g + de manière.*



Distillat = mélange homogénéotrope

#### 4 - HETEROAZÉOTROPIE.

(1) Mélange hétéroazeotropique - charge d'état à T dt si P fixée.  
 - la composition de la phase vapeur ne varie pas petit le changement d'état.

*(Pas de composition identique pour les "2" phases ici car l'ébullition du mélange hétéroazeotropique présente 3 phases de compositions spécifiques : 2 liq purs et 1 phase vapeur qui a la composition du pt-H).*

Composition en fraction molaire :  $x_{eau}(H) = 0,57$  (lect. graph)

en fraction molaire :  $w_{eau}(H) = \frac{x_{eau} M_{eau}}{x_{eau} M_{eau} + (1-x_{eau}) M_{Tol}}$

( $M_{eau} = 18 \text{ g.mol}^{-1}, M_{Tol} = 92 \text{ g.mol}^{-1}$ )  $w_{eau}(H) = 0,21$

Justification par calcul de variance

Espèces physico-chimiques présents :  $E_{av}(l), E_{av}(v), T_{el}(l), T_{el}(v)$ .

Variabls de description internes :  $T, P, x_E^l, x_E^v, x_T^l, x_T^v$ .

Relations liant ou fixant les variabls liées :

phase gaz :  $x_E^v + x_T^v = 1$

phases liq :  $x_E^l = 1$  et  $x_T^l = 1$

$E_{av}$  sous 2 phases :  $\mu_E^l = \mu_E^v \Rightarrow \mu_{E,l}^0 + RT \ln(x_E^l) = \mu_{E,v}^0 + RT \ln(x_E^v \frac{P}{P_0})$

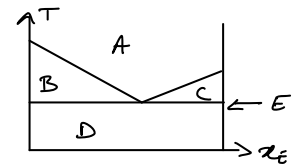
$T_{el}$  sous 2 phases :  $\mu_T^l = \mu_T^v \Rightarrow \dots$

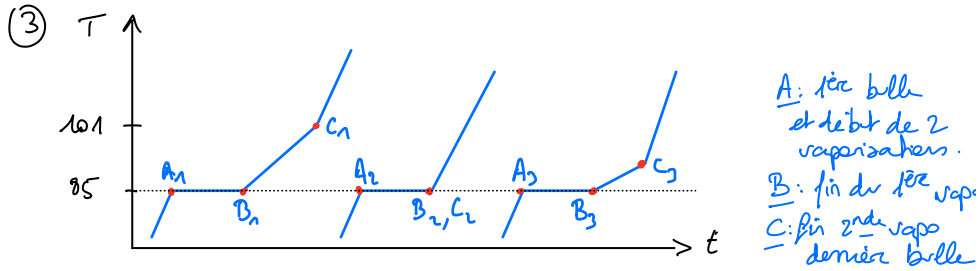
$\Rightarrow v = 6 - 5 = 1$

La fixation de la pression revient à priver le système de degrés de liberté  $\Rightarrow T = dt$   
 $x_T^v = dt$ .

(2)

- [A] 1 phase vap (E+T)
- [B] 2 phases : vap (E+T) + liq (T)
- [C] 2 phases : vap (E+T) + liq (E)
- [D] 2 phases : liq (E) + liq (T).
- [E] 3 phases : vap (E+T) + liq (T) + liq (E)

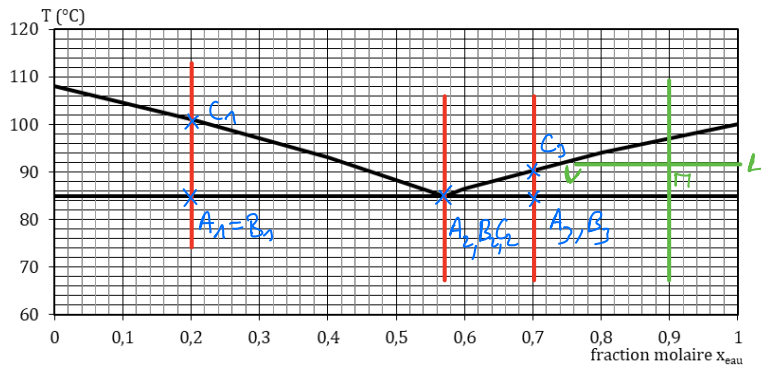




$$0,25 = \frac{n_{\text{Tot}}^{\text{v}}}{n_{\text{Tot}}^{\text{l}}} = \frac{n_{\text{Tot}}^{\text{v}}}{n_{\text{Tot}}^{\text{l}}} \Rightarrow n_{\text{Tot}}^{\text{v}} = \frac{n_{\text{Tot}}^{\text{l}}}{0,25} = 4 \text{ mol.}$$

$\Rightarrow$  il y a 3 mol d'eau en phase vapor et 6 mol d'eau en phase liquide.

Validation TTC:  $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}}}{n_{\text{Tot}}^{\text{v}}} \text{ML} = 6 \times 0,10$   
 $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}}}{n_{\text{Tot}}^{\text{v}}} \text{TV} = 4 \times 0,15$  ) OK.



Avant  $A_1, A_2, A_3$ : 2 phases liq non miscibles: eau et tol pur

$A_1 \rightarrow B_1$   
 $A_2 \rightarrow B_2$   
 $A_3 \rightarrow B_3$  } eau liq, Tolène liq et mélange hétérog. vapor.

$B_1 \rightarrow C_1$ : Tolène liq + Vapor avec eau + tolène.  
 $B_2 \rightarrow C_2$ : Eau liq + Vapor avec eau + tolène.

Après  $C_1, C_2, C_3$ : 1 phase vapor avec eau + tolène.

④ À 96°C,  $x_{\text{E}}^{\text{v}} = 0,75$ : 75% de la quantité de matière en phase gaz est de l'eau  
 $\Rightarrow$  25% est du tolène qui est seulement en phase gaz.

⑤ a) composition initiale du mélange hétérogène liquide, l'ébullition débute à  $T_{\text{H}} = 85^\circ\text{C}$ .  
 la phase vapor produite a la composition du mélange hétérog.

b)  $x_{\text{eau}} < x_{\text{H}} \Rightarrow$  Eau et le liquide qui disparaît en 1<sup>er</sup>.

c) la phase liquide de tolène disparaît ensuite à 82°C.

⑥ L'hydrodistillation consiste à chauffer 1 mélange liquide tolène/eau ici, non miscible. la vapor produite a la composition du mélange hétérogène liquide tant que les 2 phases liq coexistent.

Pr extraire tout le tolène, l'eau doit être introduite en excès.

$$x_{\text{eau}} > x_{\text{H}} \Rightarrow \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{tol}}} > x_{\text{H}}$$

$$\Rightarrow 1 + \frac{n_{\text{tol}}}{n_{\text{eau}}} < \frac{1}{x_{\text{H}}}$$

$$\Rightarrow \frac{n_{\text{tol}}}{n_{\text{eau}}} < \frac{1}{x_{\text{H}}} - 1$$

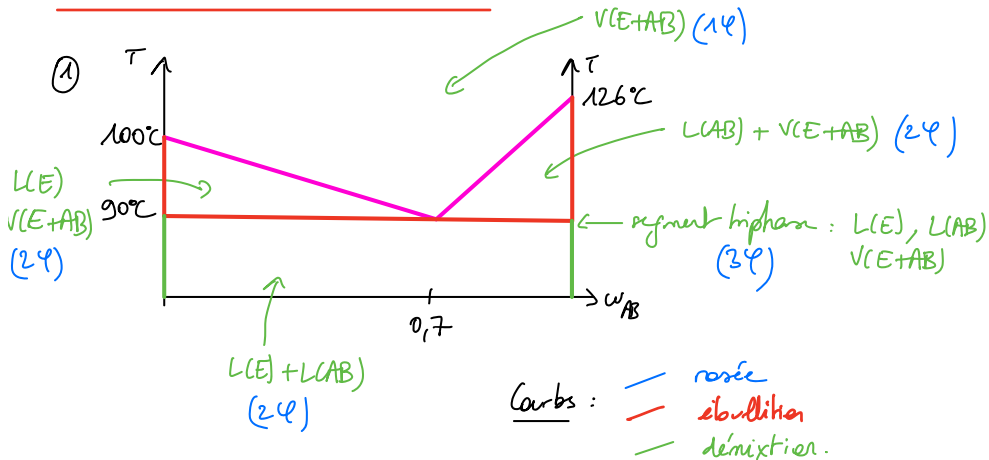
$$\Rightarrow n_{\text{eau}} > n_{\text{tol}} \left( \frac{1}{x_{\text{H}}} - 1 \right)^{-1}$$

$$n_{\text{eau}} > 1,3 \times \left( \frac{1}{0,57} - 1 \right)^{-1}$$

$$n_{\text{eau}} > 1,7 \text{ mol}$$

Montage distillation simple (cf cours)

## 5- COÛT D'UNE PURIFICATION



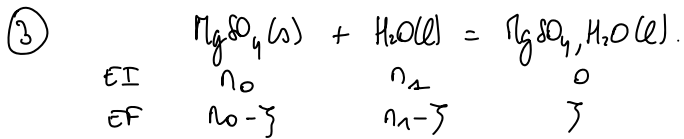
② la vapeur produite par chauffage de ce mélange liquide diphasé a la composition du mélange hétérogène.

$$x_H = \frac{m_{AB}}{m_E + m_{AB}} = \left(1 + \frac{m_E}{m_{AB}}\right)^{-1} \Rightarrow m_{AB} = m_E \left(\frac{1}{x_H} - 1\right)^{-1}$$

$$m_{AB} = 1 \left(\frac{1}{0,70} - 1\right)^{-1}$$

$$m_{AB} = 2,3 \text{ kg}$$

Quand toute l'eau a été éliminée, le liquide se constitue d'AB pur. Son chauffage produit 1 vapeur pure.



Pour extraire toute l'eau, il faut qu'au minimum, et si la température est totale,  $n_0 > n_1 = \frac{m_{eau}}{M_{eau}} = \frac{1 \cdot 10^3 \text{ g}}{18 \text{ g.mol}^{-1}} = 56 \text{ mol}$ .  $\rightarrow 6,7 \text{ kg} \rightarrow 500 \text{ €}$ .

Alors que perdre 2,3 kg d'AB fait perdre ...  
 $\rightarrow 2,6 \text{ L} \rightarrow 204 \text{ €}$  (hors chauffage)...  
 Retenir à connaître la durée / la sécurité / le coût du chauffage / etc...

## 6- loi de l'EBULLIOSCOPIE.

① L'ébullition du solvant se modélise par la 2<sup>e</sup> eq°:  $A(l) = A(v)$ .

À l'équilibre,  $K^0(T) = Q_{eq} = \frac{a_{AV}}{a_{AL}} = \frac{x_A^v P}{x_A^l P^0} = \frac{1}{x_A^l}$

$P = P^0$  ici.  
 $x_A^v = 1$  (B réputé non volatil).

la dépendance de  $K^0$  avec T se donne par la loi de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} = \frac{\Delta_{vap} H_A^0}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{K^0(T)}{K^0(T_{ref})} = \frac{\Delta_{vap} H_A^0}{R} \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \left( \frac{x_A^l(T_{ref})}{x_A^l(T)} \right) = \frac{\Delta_{vap} H_A^0}{R} \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)$$

en choisissant comme référence, l'ébullition du solvant pur ( $x_A^l = 1$  et  $T = T_{eb}$ ) il vient:

$$\ln(x_A^l(T)) = \frac{\Delta_{vap} H_A^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ebA}} \right)$$

$T$  représente la  $T$  d'ébullition en présence du soluté.

② En présence d'un soluté dilué ( $x_A = 1 - x_B$  avec  $x_B \ll 1$ ).

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{vap} H_A^0}{R} \frac{T_{ebA} - T}{T_{ebA} \cdot T}$$

si soluté dilué, la  $T$  d'ébullition se peut modifier  $T \approx T_{eb}$

$$x_B = \frac{\Delta_{vap} H_A^0}{R T_{ebA}^2} (T - T_{ebA})$$

On remarque au passage que la présence d'un soluté dilué tend à augmenter la  $T$  d'ébullition du solvant.

③ Agrégal de soufre noté  $S_n$

$$x_B = \frac{n_B}{n_{CS_2} + n_B} \approx \frac{n_B}{n_{CS_2}} = \frac{m_B / M_B}{m_{CS_2} / M_{CS_2}} = \frac{\Delta_{vap} H_A^0}{R T_{ebA}^2} (T - T_{ebA})$$

$$\Rightarrow M_B = \frac{m_B \cdot M_{CS_2} \cdot R \cdot T_{ebA}^2}{m_{CS_2} \cdot \Delta_{vap} H_A^0 (T - T_{ebA})} \sim 271 \text{ g.mol}^{-1}$$

$M_B = n \cdot M_S \Rightarrow n \sim 8$  : l'agrégal a pour formule  $S_8$ .

## 7 - HYDRODISTILLATION DU LIMONENE.

$$\textcircled{1} \frac{dP^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{V_m^{\text{v}} - V_m^{\text{l}}}$$

Première approximation : à qt de matière égale, le volume occupé par le gaz est beaucoup plus grand que celui occupé par le liquide.  $V_m^{\text{v}} \gg V_m^{\text{l}}$  (rapport de l'ordre de  $10^3$ ).

Deuxième approximation : gaz modélisé comme parfait  $\forall P$ .

Troisième approximation :  $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}$  considéré constant  $\forall T$  du domaine étudié.

$$V_m^{\text{v}} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P^*} \Rightarrow \frac{dP^*}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{\frac{RT}{P^*}}$$

$\uparrow$  corp pur       $\uparrow$  GP

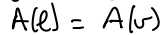
$$\Rightarrow \frac{dP^*}{P^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{P^*(T)}{P^*(T_{\text{ref}})}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T}\right)$$

En choisissant comme  $T_0$  de référence, la température de l'équilibre liquide-vapeur du corps pur pour laquelle  $P_{\text{sat}} = P^{\circ}$ , il vient.

$$\ln\left(\frac{P^*(T)}{P^{\circ}}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{R T_{\text{éb}}} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{R} \frac{1}{T}$$

② La vaporisation du constituant pur est modélisée par la réaction d'éq.:



À l'équilibre lig/vap du corps pur,  $K^{\circ}(T) = \frac{a_{A,\text{v}}}{a_{A,\text{l}}} = \frac{x_{A,\text{v}} P}{x_{A,\text{l}} P^{\circ}} = \frac{P^*}{P^{\circ}}$

Relat de Van't Hoff,  $\frac{d \ln K^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$

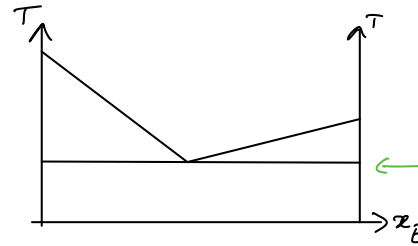
chgt état du corps pur.

$$\text{Ici, } \frac{d \ln(P^*/P^{\circ})}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{RT^2}$$

$$d \ln\left(\frac{P^*}{P^{\circ}}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln\left(\frac{P^*(T)}{P^{\circ}}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{R T_{\text{éb}}} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{R} \frac{1}{T}$$

$P^*(T_{\text{éb}}) = P^{\circ}$

③



← Température à laquelle se réalise l'hydrodistillation.

À la température du segment horizontal, 3 phases coexistent :

- eau (lig)
- limonène (lig)
- eau + limonène (vap)

Les 2 espèces forment 2 phases liquides pures et chacune est à l'équilibre Lig/Vap.

La pression partielle à l'équilibre Lig/Vap d'une espèce chimique est sa pression de vapeur saturante.

$$\Rightarrow P_{\text{tot}} = P_E + P_L = P_E^* + P_L^*$$

$\uparrow$  cas général       $\uparrow$  ici  
 car 2 const en phase gaz

On cherche donc la température pour laquelle  $P_E^*(T) + P_L^*(T) = P^{\circ}$ .

$$\frac{P_E^*}{P^{\circ}} + \frac{P_L^*}{P^{\circ}} = 1 = \exp\left(14,5 - \frac{5,37 \cdot 10^3}{T}\right) + \exp\left(11,9 - \frac{5,20 \cdot 10^3}{T}\right)$$

$$T = 368 \text{ K}$$

(environ  $95^{\circ}\text{C}$   $\Rightarrow$  cohérent avec  $T_{\text{hétéroazeotrope}} < T_{\text{éb}}(\text{eau}) < T_{\text{éb}}(\text{L})$ )

La résolution nécessite de définir la fonction  $f(x)$ .

def  $f(x)$  :

$$\text{return } n_p \cdot \exp\left(14,5 - \frac{5,37 \cdot 10^3}{x}\right) + n_p \cdot \exp\left(11,9 - \frac{5,20 \cdot 10^3}{x}\right) - 1$$

④ Il reste à déterminer la fraction molaire en eau correspondant au mélange hétéroazeotrope.

à 368 K, on peut calculer la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau.

$$P_E^*(T_H) = P^0 \cdot \exp\left(14,17 - \frac{5,37 \cdot 10^3}{T_H}\right) = 0,91 \text{ bar.}$$

D'après la loi de Dalton, on peut tirer la fraction molaire de l'eau de la phase gaz à cette température, c'est la fraction molaire du mélange hétéroazeotrope.

$$x_H = x_E^v = \frac{P_E}{P} = \frac{P_E^*(T_H)}{P^0} = 0,91.$$

↑ cas général
↑ ici

Avec à la main de limonière par gramme d'eau.

$$x_H = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_L} = \left(1 + \frac{n_E}{n_L}\right)^{-1}.$$

$$\frac{1}{x_H} = 1 + \frac{n_E}{n_L} \Rightarrow n_L = n_E \left(\frac{1}{x_H} - 1\right)^{-1}$$

$$\Rightarrow \frac{m_L}{m_E} = \frac{M_E}{M_L} \left(\frac{1}{x_H} - 1\right)^{-1}$$

$$\Rightarrow \frac{m_L}{m_E} = \frac{M_L}{M_E} \left(\frac{1}{x_H} - 1\right)^{-1}$$

$$\Rightarrow \frac{m_L}{m_E} = \frac{136}{18} \left(\frac{1}{0,91} - 1\right)^{-1}$$

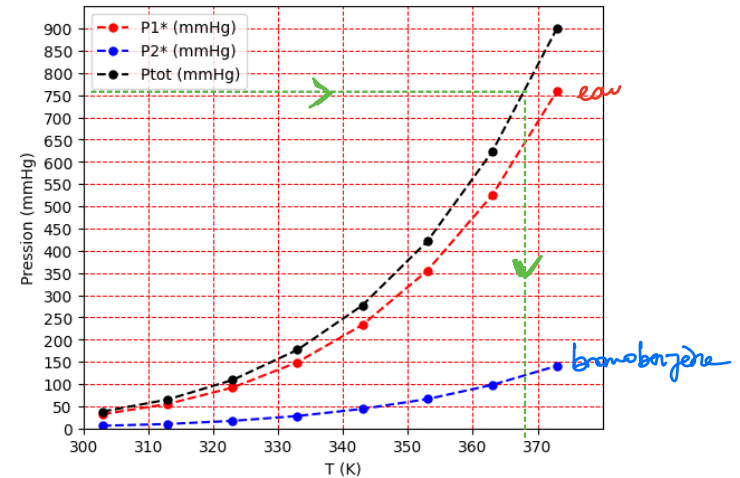
$$\Rightarrow \frac{m_L}{m_E} = 10$$

L'hydrodistillation extrait 10g de limonière par gramme d'eau.

## 8 - MELANGE EAU - BROMOBENZENE.

①

②



③ L'eau et le bromobenzène ne sont pas miscibles à l'état liquide. Le diagramme de phases comporte donc un hétéroazeotrope.

L'ébullition commencent s'effectue sur le palier triphasé

- \* 2 liquides pur
- \* 1 phase vapeur mélange.

⇒ chaque espèce a, en phase vapeur, une pression partielle égale à sa pression de vapeur saturante.

Ebullition sous  $P = 760 \text{ mmHg} \Rightarrow$  lecture graphique  $T = 368 \text{ K}$ .

En phase vapeur,  $P_{\text{eau}} = x_E^v P$   
 $P_{\text{BB}} = x_{\text{BB}}^v P$  } hétéroazeotrope:  $x_E = \frac{650}{760} = 0,86$   
 $x_{\text{BB}} = 0,14$

④ la vapeur produite a la composition du l'hétéroazeotrope. ( $x_E = 0,86$ )

Conversion fraction molaire → fraction massique

$$w_E = \frac{x_E M_E}{x_E M_E + x_{\text{BB}} M_{\text{BB}}} = \frac{0,86 \times 18}{0,86 \times 18 + 0,14 \times 157} = 0,41$$

↗ 41g d'eau  
 ↘ 59g de BB  
100g total

## 9 - COURBE DE DÉMIXION.

① Avant A, le phénel apaté se dissout dans l'eau. Après A, l'eau est saturée en phénel : le système démixte.

Entre A et B, le système est constitué de 2 phases liquides non miscibles : 1 phase aqueuse saturée en phénel.  
1 phase de phénel saturée en eau.

② M appartient au domaine "entre A et B".  
Le système est diphasé : le th. de moments chimiques peut être appliqué.

$$m_{\text{tot}}^{\text{aq}} M_A = m_{\text{tot}}^{\text{org}} M_B. \quad (\text{abscisse} = \text{fraction molaire}).$$

$$m_{\text{tot}}^{\text{aq}} = m_{\text{tot}}^{\text{org}} \frac{M_B}{M_A} = m_{\text{tot}}^{\text{org}} \frac{0,3}{0,3} \Rightarrow \boxed{m_{\text{tot}}^{\text{aq}} = m_{\text{tot}}^{\text{org}}}$$

Les 2 phases ont la même masse. La masse totale d'eau répartie entre les 2 phases est comme (100g) mais pas celle de phénel apaté.

$$M \text{ représente l'état du système : } w_{\text{phénel}(M)} = 0,4 = \frac{m_{\text{phénel}}}{m_{\text{eau}} + m_{\text{phénel}}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{eau}} = 1,5 m_{\text{phénel}}$$

$$\Rightarrow \underline{m_{\text{phénel}} = 67g}$$

La masse totale du système est de 167g répartie en 2 phases de masses égales : 83,5g.

Phase aq composée à 10% en masse de PhOH.

$$\text{Phase aq : } \boxed{8,4g \text{ PhOH et } 75g \text{ d'eau.}}$$

Phase org composée à 70% en masse de PhOH.

$$\text{Phase org : } \boxed{58g \text{ PhOH et } 25g \text{ d'eau.}}$$

③ La solubilité indique la limite entre solution et saturation.

Dès lors, l'eau est saturée en phénel à 30°C qd  $w_{\text{PhOH}}^{(A)} = 0,10$ .

Ici, l'axe abscisse l'exprime d'un rapport  $\frac{m_{\text{PhOH}}}{m_{\text{eau}}}$

$$w_{\text{PhOH}}^{(A)} = \frac{m_{\text{PhOH}}}{m_{\text{eau}} + m_{\text{PhOH}}} = \frac{1}{\frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{PhOH}}} + 1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{m_{\text{PhOH}}}{m_{\text{eau}}} = \left( \frac{1}{w_{\text{PhOH}}^{(A)}} - 1 \right)^{-1} = 0,11.}$$

On peut dissoudre à 30°C, 11g de phénel par kg d'eau.

De façon symétrique, le phénel est saturé en eau quand  $w_{\text{PhOH}}^{(B)} = 0,7$ .

$$w_{\text{PhOH}}^{(B)} = \frac{1}{\frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{PhOH}}} + 1}$$

$$\boxed{\frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{PhOH}}} = \frac{1}{w_{\text{PhOH}}^{(B)}} - 1 = 0,43}$$

On peut dissoudre 430g d'eau par kg de phénel à 30°C.

④ A 70°C, la courbe de démixion n'est pas rencontrée.

L'eau et le phénel sont miscibles en toutes proportions à cette température.



## 10 - CONSTRUCTION D'UN DIAGRAMME ...

Construction du diagramme cette fois en imposant la température grâce à la sonde.

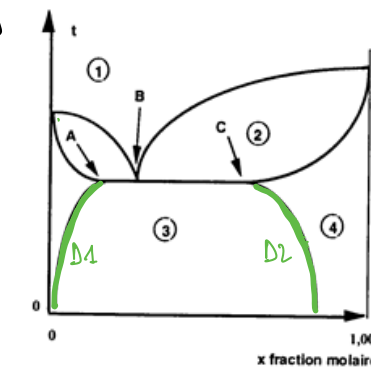
le bouchon de droite permet de prélever la phase liquide dont la composition est déterminée par mesure de l'indice de réfraction.

le réfrigérant permet de liquéfier la vapeur produite par chauffage. A son tour, sa composition est analysée par réfractométrie.

la présence de 2 fuseaux (diagramme avec hémisphères) oblige à opérer une première fois avec 1 mélange liquide de composition à droite de l'hémisphère, et une seconde fois, avec une composition à gauche de l'hémisphère.

## 11 - MELANGE EAU - ANILINE.

① a)



Portions de la courbe de démixtion.  
 $\Rightarrow$  limite de solubilité en phase liquide.  
 limite de solubilité de l'aniline dans l'eau  
 limite de solubilité de l'eau dans l'aniline.

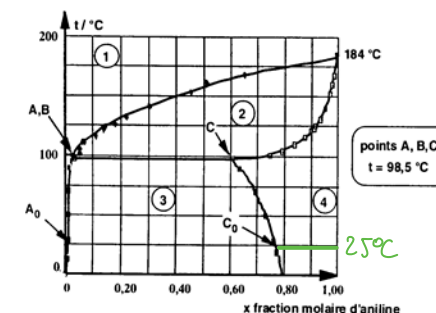
$$\left. \begin{array}{l} 3,6 \text{ g d'aniline} \longrightarrow 0,0387 \text{ mol} \\ 100 \text{ g d'eau} \longrightarrow 5,56 \text{ mol} \end{array} \right\}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_E + n_A} = \frac{m_A M_E}{m_E M_A + m_A M_E} = \left( 1 + \frac{m_E M_A}{m_A M_E} \right)^{-1}$$

$$x_A = \left( 1 + \frac{100 \times 93,1}{3,6 \times 18} \right)^{-1} = 0,007 \quad (\text{soit } 0,7\%)$$

l'eau est saturée en aniline dès lors que la fraction molaire d'aniline dépasse 0,007 (0,7% de la q. de matière du mélange liquide est de l'aniline).

② La portion  $\Delta 2$  de la courbe de démixtion indique la limite de solubilité de l'eau dans l'aniline.



La solution d'aniline saturée en eau a une fraction molaire d'aniline égale à 0,75.

Fraction molaire en eau dans de l'aniline saturée en eau est de 0,25.

② a) B = point hétéroazeotrope.

b) Domaine 1 Vapeur homogène (1 phase) d'eau et d'aniline.

$$\left. \begin{array}{l} T, P, x_E^v, x_A^v \rightarrow X=4 \\ x_E^v + x_A^v = 1 \quad Y=1 \end{array} \right\} \nu=3$$

Domaine 2 2 phases : 1 vapeur avec E + A.  
1 liquide (aniline avec eau dissoute).

$$\left. \begin{array}{l} T, P, x_E^v, x_A^v, x_A^l, x_E^l \rightarrow X=6 \\ x_E^v + x_A^v = 1 \\ x_E^l + x_A^l = 1 \\ K^o = Q \text{ pr } E(L1) = E(L2) \\ K^o = Q \text{ pr } A(L1) = A(L2) \end{array} \right\} \nu=2$$

Domaine 3 2 phases liquide:  
L1 : Eau saturée en aniline  
L2 : Aniline saturée en eau.

$$\left. \begin{array}{l} T, P, x_E^{L1}, x_A^{L1}, x_E^{L2}, x_A^{L2} \rightarrow X=6 \\ x_E^{L1} + x_A^{L1} = 1 \\ x_E^{L2} + x_A^{L2} = 1 \\ K^o = Q \text{ pr } E(L1) = E(L2) \\ K^o = Q \text{ pr } A(L1) = A(L2) \end{array} \right\} \nu=2$$

Domaine 4 1 phase liquide contenant de l'eau (microtam) et de l'aniline (macro) non saturée.

$$\left. \begin{array}{l} T, P, x_E^l, x_A^l \rightarrow X=4 \\ x_E^l + x_A^l = 1 \rightarrow Y=1 \end{array} \right\} \nu=3$$

Horizontale 3 phases : vapeur contenant E et A.  
L1 : Eau saturée en aniline  
L2 : Aniline saturée en eau.

$$\left. \begin{array}{l} T, P, x_A^{L1}, x_E^{L1}, x_A^{L2}, x_E^{L2}, x_A^v, x_E^v \rightarrow X=8 \\ 3 \text{ phases avec } x_A^v + x_E^v = 1 \\ K^o = Q \text{ pr } E(L1) = E(L2) \quad A(L1) = A(L2) \\ E(L1) = E(L2) \quad A(L1) = A(L2) \end{array} \right\} \nu=1$$

Rq: l'équilibre associé à la réaction  $E(L2) = E(L1)$  n'est pas comptabilisé car les  $Q^o$  de  $E$  n'est pas indépendante de celle de l'eau dissoute.

(α)  $E(L1) = E(L2)$

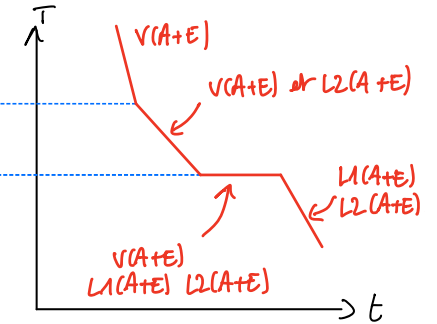
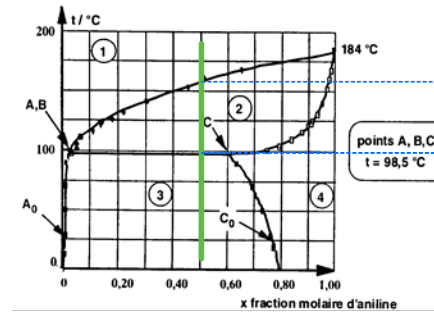
(β)  $E(L1) = E(L1)$

(\*)  $E(L2) = E(L1)$

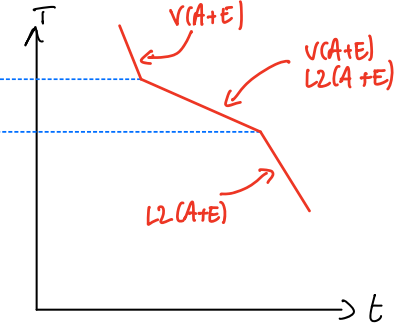
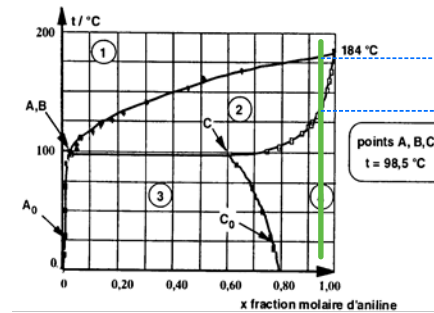
(\*) = (β) - (α)

Idem pour  $A(L1) = A(L2)$ .

c)



d)



③ a) SD ml d'eau  $\rightarrow n_{eau} = \frac{m_{eau}}{M_{eau}} = \frac{\rho_{eau} V_{eau}}{M_{eau}} = \frac{1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \times 50 \text{ ml}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,8 \text{ mol}$

$x_A = 0,5 \Rightarrow n_A = n_{eau}$

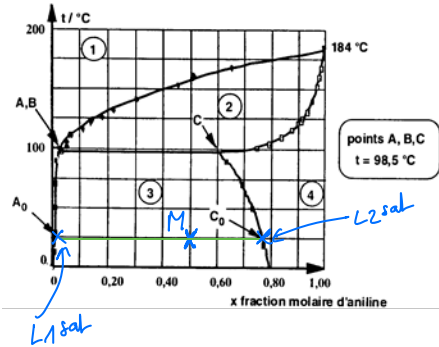
$\Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = n_{eau} \Rightarrow$

$$m_A = \frac{M_A}{M_E} \rho_{eau} V_{eau}$$

$\Rightarrow m_A = \frac{93,1}{18} \times 1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \times 50 \text{ ml}$

$m_A = 259 \text{ g}$

b) à 25°C et pour  $x_A = 0,50$ ,



Système diphasé  $\Rightarrow$  Th. horizontal

- 2 phases liquides saturées.
- L1 : eau saturée en Aniline ( $x_A = 0,007$ : cf ① ⑤)
  - L2 : aniline saturée en eau ( $x_A = 0,75$ : cf ① ③).

Th des moments applicable car système diphasé. (abscissm molaire)

- $n_1 M_{A1} = n_2 M_{A2}$  où
- ③  $A_1$  et  $A_2$  sont les abscisses avec la courbe de démixtion.
  - ④  $n_1$  : qt total de matière dans la phase liquide L1
  - ⑤  $n_2$  : idem ds phase liquide L2.

$$n_1 (0,50 - 0,007) = n_2 (0,75 - 0,50)$$

$$n_2 \approx 2 n_1$$

$\rightarrow$  cohérent avec M + proche de  $A_2$  que de  $A_1$ .

Deuxième équation reliant  $n_1$  et  $n_2$ :  $n_1 + n_2 = n_{\text{tot}} = 5,56 \text{ mol}$

Résolution du système  $\begin{cases} n_2 = 2n_1 \\ n_1 + n_2 = 5,56 \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_1 = 1,85 \text{ mol} \\ n_2 = 3,70 \text{ mol} \end{cases}$

④ quand la température atteint 98,5°C, la vapeur produite a la composition du mélange hétéroazeotrope. La température reste à cette valeur tant que la phase L1 n'a pas été totalement vaporisée.

Puis la température se met à augmenter. La phase vapeur a une composition qui suit alors la courbe de rosée

quand T atteint 165°C, tout le système a été vaporisé.

Bilan: Evolution de la composition du milieu liquide avec T

- $T < 98,5^\circ\text{C}$  : 2 phases liquides saturées L1 et L2.
- $T = 98,5^\circ\text{C}$  : 2 phases liquides saturées L1 et L2.
- $98,5^\circ\text{C} < T < 165^\circ\text{C}$  : 1 phase liquide saturée L2.
- $T > 165^\circ\text{C}$  : il n'y a plus de liquide.

Evolution de la composition du milieu vapeur avec T

- $T < 98,5^\circ\text{C}$  : pas de vapeur.
- $T = 98,5^\circ\text{C}$  : vapeur = mélange hétéroazeotrope
- $98,5^\circ\text{C} < T < 165^\circ\text{C}$  : vapeur de composition donnée par courbe ébulli
- $T > 165^\circ\text{C}$  : vapeur uniquement avec  $x_A = 0,50$ .

⑤ a) schéma d'un montage de distillation simple avec distillat biphasé

b) Hydrodistillation est à extraire une espèce chimique non miscible avec l'eau d'un extrait végétal (ou lors d'une transformation chimique).

c) Grande proportion d'eau pour qu'elle ne soit pas limitante et ainsi extraire toute l'espèce organique.

d) Distillat biphasé (1 phase liquide aqueuse saturée en aniline et 1 phase organique d'aniline saturée en eau)

e) on réalise 1 relargage : la présence de chlorure de sodium concentré mettra fortement l'eau par solvater les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , abaissant la solubilité de l'aniline dans l'eau.

f) la phase contient de l'aniline. celle-ci est + soluble dans l'éther diéthylique que dans l'eau. On extrait donc l'aniline solubilisée dans la phase aqueuse.