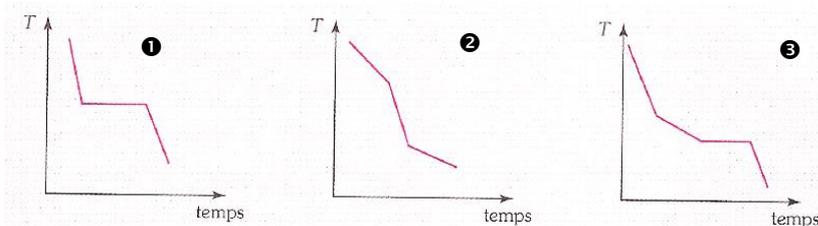


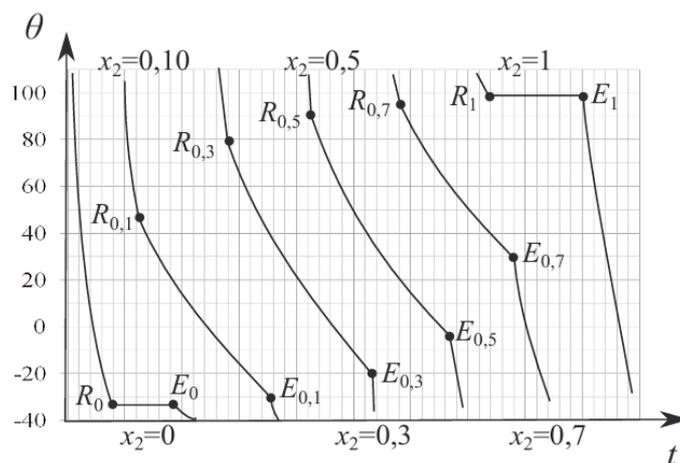
## Diagrammes de phases liquide-vapeur de mélanges binaires

### 1. Courbes d'analyse thermique (\*)

1. Des courbes d'analyse thermique isobare ont été enregistrées pour différents mélanges binaires. Indiquer si ces courbes sont possibles ou non. Lorsqu'elles sont possibles, indiquer les situations auxquelles elles peuvent être associées.



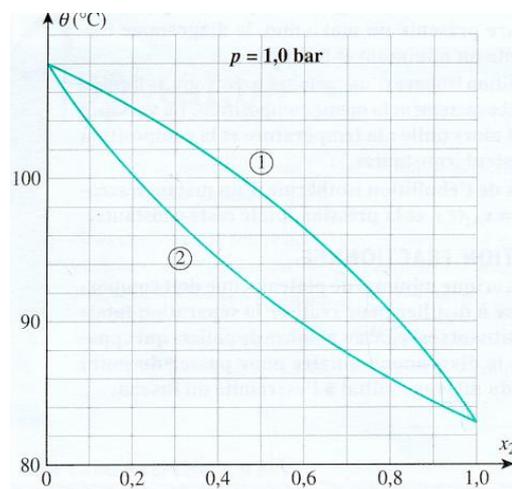
2. Des mélanges vapeur d'ammoniac (1) et d'eau (2) ont été refroidis sous pression atmosphérique. Ces mélanges diffèrent par leur fraction molaire  $x_2$  en eau. Tracer le diagramme de phases et l'annoter.



### 2. Théorèmes de composition (\*)

Le diagramme isobare du mélange binaire formé par le propan-2-ol  $C_3H_8O$  (noté (2)) et du 2-méthylpropan-1-ol  $C_4H_{10}O$  (noté (1)) est donné ci-contre. La composition a été exprimée en fraction molaire de (2) (propan-2-ol).

- Retrouver les valeurs des températures d'ébullition de ces deux alcools. Quel est le constituant le plus volatil ?
- Identifier la courbe de rosée et la courbe d'ébullition. Les deux alcools sont-ils miscibles à l'état liquide ?

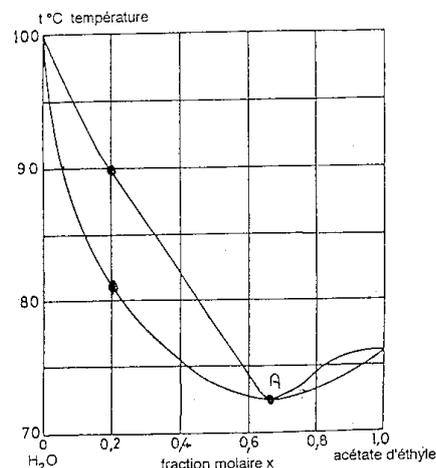


3. On chauffe sous 1 bar un mélange contenant 1,5 mol de (2) et 3,5 mol de (1). Déterminer :
  - a) La température à laquelle débute l'ébullition et la composition de la première bulle de vapeur formée.
  - b) La température à laquelle se termine l'ébullition et la composition de la dernière goutte de liquide.
  - c) Les quantités de vapeur et de liquide en équilibre à 100°C, et la composition de chacune des phases.
4. Déterminer la température à laquelle commence l'ébullition et la composition de la première bulle de vapeur qui se forme lorsqu'un mélange de fraction massique  $w_2(\ell) = 0,40$  est chauffé.

### 3. Homoazéotropie (\*)

Le diagramme de phases liquide-vapeur des mélanges binaires constitués d'eau ( $M_{eau} = 18g \cdot mol^{-1}$ ) et d'acétate d'éthyle ( $M_{ac} = 88g \cdot mol^{-1}$ ) est reproduit ci-contre.

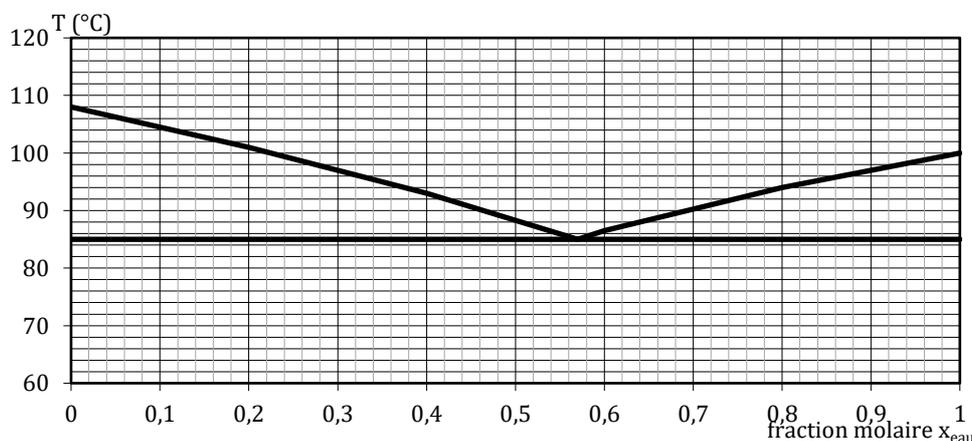
1. Identifier les caractéristiques du mélange eau-acétate d'éthyle.
2. Un mélange de fraction molaire en eau égale à 0,8 est porté à 95°C.
  - a. Tracer la courbe de refroidissement et justifier son allure.
  - b. Donner la composition de la phase liquide et de la phase vapeur à 85°C.
  - c. Sachant que l'on part d'une mole de mélange, évaluer la quantité de matière de liquide et de gaz.
3. Citer et justifier les propriétés du mélange de composition associée à l'abscisse du point A.
4. Indiquer la composition du distillat si un mélange de fraction massique en acétate d'éthyle égale à 0,25 était distillé.



### 4. Hétéroazéotropie (\*)

Le diagramme de phases isobare du mélange toluène( $C_7H_8$ )-eau est reproduit ci-après.

1. Caractériser le mélange hétéroazéotropique : propriété(s), composition en fractions molaire et massique. Justifier.
2. Préciser la nature des phases dans les domaines du diagramme. Calculer la variance pour chaque domaine.
3. Tracer les courbes de chauffage isobare des mélanges liquides de compositions  $x_{eau} = 0,20$  ;  $x_{eau} = x_H$  et  $x_{eau} = 0,70$ , en précisant les températures de changement de pente et les espèces en présence.
4. On refroidit jusqu'à 96 °C, une quantité  $n = 10,0$  mol d'un mélange de vapeur d'eau et de toluène de composition initiale  $x_{eau}(v) = 0,90$ . Calculer la quantité et la composition de chacune des phases alors en équilibre.
5. On chauffe sous  $P = 1,0$  bar, un mélange équimolaire eau - toluène.
  - a. A quelle température faut-il porter le mélange pour observer le début de l'ébullition ? Quelle est alors la composition de la phase vapeur ?
  - b. Quelle phase liquide disparaît en premier ?
  - c. À quelle température disparaît le deuxième liquide ? Quelle est la composition de ce liquide ?
6. Un mélange contient 1,3 mole de toluène. Quelle quantité minimale d'eau faut-il utiliser pour l'extraire totalement par hydrodistillation sous 1 bar ? On décrira le montage à mettre en place.



## 5. Coût d'une purification d'acétate de butyle (\*)

L'acétate de butyle est liquide sous pression atmosphérique (densité égale à 0,881). Il est purifié industriellement par distillation fractionnée. Sa température d'ébullition sous 1 atm est égale à 126 °C. Lors d'une erreur de manipulation, 1,0 L d'eau a été introduit dans le bouilleur contenant 50 L d'acétate de butyle brut. L'acétate de butyle et l'eau forment un hétéroazéotrope composé à 70 % en masse d'acétate de butyle et dont la température sous 1 atm est 90 °C

1. Représenter l'allure du diagramme de phases isobare liquide-vapeur des mélanges acétate de butyle/eau, l'abscisse étant la fraction massique en acétate de butyle. Annoter le diagramme.
2. Calculer la masse d'acétate de butyle perdue pour éliminer la totalité de l'eau introduite par mégarde.
3. Une solution alternative consiste à introduire un desséchant dans le milieu, comme le sulfate de magnésium anhydre  $\text{MgSO}_4$ , qui réagit de manière stœchiométrique 1/1 avec l'eau. Identifier, sans prendre en compte les coûts énergétiques de chauffage de la méthode par distillation, la solution la moins coûteuse.

Données : Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Mg : 24,3 ; S : 32

Prix de l'acétate de butyle : 77 euros le litre ; prix de  $\text{MgSO}_4$  anhydre : 74 euros le kilogramme

## 6. Loi de l'ébullioscopie (\*\*)

L'ébullioscopie est une méthode de détermination de masse molaire. Elle consiste à comparer, dans les mêmes conditions de pression (ici,  $P = 1$  bar), la température d'ébullition d'un solvant pur A ( $T_{ebA}$ ) avec la température  $T$  de l'ébullition commençante d'une solution très diluée d'un soluté B (très peu volatil) dans le solvant A. On supposera que les gaz sont parfaits et que le mélange liquide est idéal.

1. Établir la relation ci-dessous ( $x_A^l$  : fraction molaire de A en phase liquide ;  $\Delta_{vap}H_A^o$  : enthalpie standard de vaporisation de A, supposée indépendante de la température).

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

2. En déduire la loi de Raoult de l'ébullioscopie :  $x_B^l \approx \frac{\Delta_{vap}H_A^o}{RT_{ebA}^2} (T - T_{ebA})$
3. Application : on dissout 3,80 g de soufre dans 100 g de sulfure de carbone  $\text{CS}_2$ . Cette solution commence à bouillir à 46,66 °C sous 1 bar. En déduire la formule brute de l'agrégat de soufre  $S_n$  dans ce solvant.

Données : Masses molaires atomiques ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : C = 12    S = 32

Solvant  $\text{CS}_2$  : Température d'ébullition  $T_{ebA} = 46,3$  °C

Enthalpie standard de vaporisation :  $\Delta_{vap}H_A^o = 25,1$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 7. Hydrodistillation du limonène (\*\*)

Le limonène est un terpène de formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  contenu dans les écorces de citron et d'orange amère. Une expérience d'hydrodistillation est réalisée en introduisant dans un ballon muni d'un montage de distillation simple, des écorces d'oranges et de l'eau.

1. Établir la loi logarithmique de dépendance de la pression de vapeur saturante  $P^*$  d'un corps pur avec la température à partir de la loi de Clapeyron reproduite ci-dessous (la notation  $V_m^{\phi}$  symbolise le volume molaire de l'espèce considérée dans la phase  $\phi$ ). Les hypothèses utilisées seront précisées.

$$\frac{dP^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H^o}{T \cdot (V_m^v - V_m^l)}$$

2. Montrer que cette loi logarithmique peut également être obtenue grâce à la relation de Van't Hoff.
3. En exploitant les lois logarithmiques fournies, expliquer comment déduire la température à laquelle est menée l'hydrodistillation. Le code python ci-dessous permettant de déterminer la température de travail sera complété. La valeur obtenue numériquement est de 368 K.

```
#Importation des bibliothèques
import numpy as np
```

```

from scipy.optimize import newton
def f(x) :
    return
racine = newton(f,363)
print(racine)

```

4. Déterminer la masse de limonène qui peut être entraînée par gramme d'eau.

Données : Lois de variation des pressions de vapeur saturante avec la température (en K) :

$$\ln\left(\frac{P_{H_2O}^*}{P^o}\right) = 14,5 - \frac{5,37 \cdot 10^3}{T} \qquad \ln\left(\frac{P_L^*}{P^o}\right) = 11,9 - \frac{5,30 \cdot 10^3}{T}$$

## 8. Mélange eau-bromobenzène (\*\*)

L'eau (B<sub>1</sub>) et le bromobenzène C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br (B<sub>2</sub>) ne sont pas miscibles à l'état liquide. Les variations de leur pression de vapeur saturante de ces deux espèces chimiques avec la température sont fournies dans le tableau suivant :

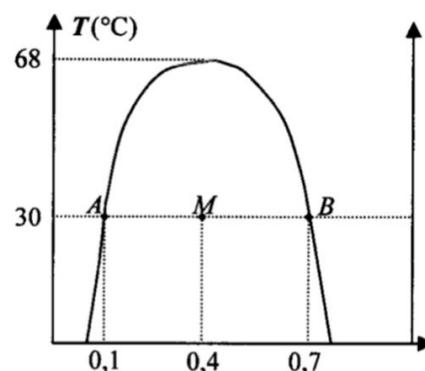
T (°C)	30	40	50	60	70	80	90	100
P <sub>1</sub> * (mmHg)	32	55	92	149	233	355	525	760
P <sub>2</sub> * (mmHg)	6	10	17	28	44	66	98	141

- Tracer sur un même graphique les variations des pressions de vapeur saturante avec la température.
- Soit un système dans lequel les deux liquides sont en équilibre avec la vapeur à la température  $T$ . Superposer au graphique précédent, la courbe donnant l'évolution de la pression totale en fonction de la température  $P = f(T)$ .
- Déduire de ce graphique la température d'ébullition commençante d'un mélange eau-bromobenzène sous une pression de 760 mmHg et la composition de la phase vapeur. Nommer le point du diagramme de phases isobare dont les coordonnées viennent d'être déterminées à la pression  $P = 760$  mmHg.
- En admettant que toute la vapeur récupérée lors d'un entraînement à la vapeur est recondensée, déterminer les masses d'eau et de bromobenzène obtenues après condensation de  $m = 100$  g de vapeur. Faire un schéma du montage.

## 9. Courbe de démixtion (\*\*)

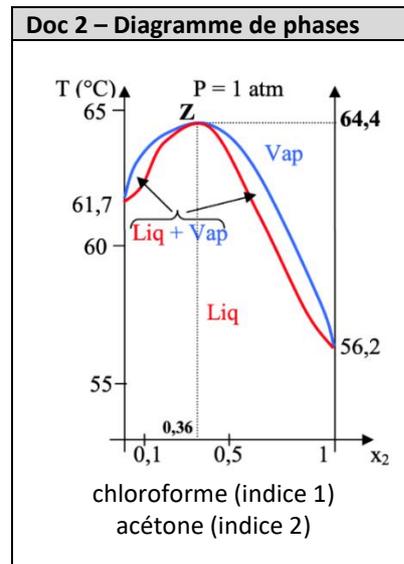
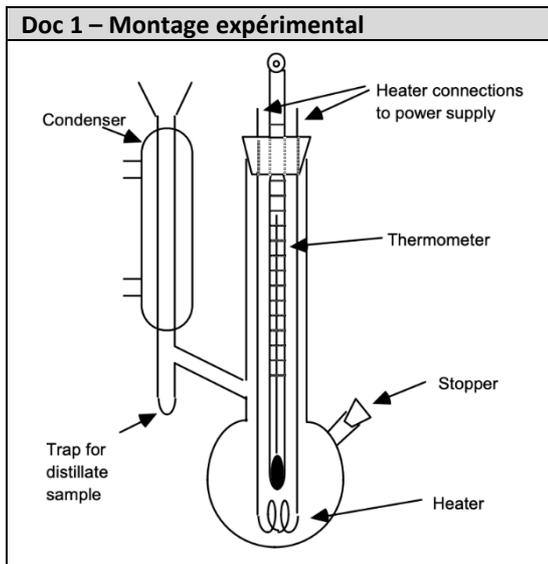
On porte 100 g d'eau à 30°C et on ajoute de manière isotherme et isobare des quantités croissantes de phénol.

- Décrire ce qui se passe au point A. sur la courbe de démixtion isobare du mélange eau-phénol, graduée en fraction massique en phénol.
- Décrire le système représenté par le point M. Calculer les masses des phases en présence et les masses des espèces dans chaque phase.
- Déterminer à 30 °C et sous 1 bar la solubilité du phénol dans l'eau ainsi que celle de l'eau dans le phénol. On donnera le résultat en masse de soluté par kg de solvant.
- On porte de l'eau à 70 °C et on effectue la même opération que précédemment. Que se passe-t-il ?



## 10. Construction d'un diagramme de phases sans courbes d'analyse thermique (\*\*)

À partir des documents 1 et 3, élaborer un protocole permettant de tracer le diagramme de phases liquide-vapeur du mélange binaire chloroforme-acétone, donné dans le document 2.



**Doc 3 – Indice optique de mélanges acétone-chloroforme selon la fract. molaire en  $\text{CHCl}_3$**

$n_D^{25}$	M% $\text{CHCl}_3$						
1.3562	0.00	1.3780	23.50	1.4000	47.55	1.4220	72.85
1.3570	0.75	1.3790	24.60	1.4010	48.70	1.4230	74.10
1.3580	1.75	1.3800	25.65	1.4020	49.80	1.4240	75.30
1.3590	2.75	1.3810	26.70	1.4030	50.90	1.4250	76.50
1.3600	3.80	1.3820	27.80	1.4040	52.00	1.4260	77.70
1.3610	4.85	1.3830	28.85	1.4050	53.10	1.4270	78.95
1.3620	5.90	1.3840	29.95	1.4060	54.20	1.4280	80.20
1.3630	7.00	1.3850	31.00	1.4070	55.30	1.4290	81.40
1.3640	8.10	1.3860	32.05	1.4080	56.45	1.4300	82.65
1.3650	9.20	1.3870	33.15	1.4090	57.60	1.4310	83.90
1.3660	10.30	1.3880	34.25	1.4100	58.75	1.4320	85.15
1.3670	11.40	1.3890	35.30	1.4110	59.90	1.4330	86.40
1.3680	12.50	1.3900	36.40	1.4120	61.05	1.4340	87.70
1.3690	13.60	1.3910	37.50	1.4130	62.25	1.4350	89.00
1.3700	14.70	1.3920	38.60	1.4140	63.40	1.4360	90.35
1.3710	15.80	1.3930	39.75	1.4150	64.55	1.4370	91.65
1.3720	16.90	1.3940	40.85	1.4160	65.75	1.4380	93.00
1.3730	18.00	1.3950	42.00	1.4170	66.90	1.4390	94.35
1.3740	19.10	1.3960	43.10	1.4180	68.10	1.4400	95.75
1.3750	20.20	1.3970	44.25	1.4190	69.30	1.4410	97.20
1.3760	21.30	1.3980	45.35	1.4200	70.50	1.4420	98.55
1.3770	22.40	1.3990	46.45	1.4210	71.70	1.4431	100.00

## 11. Mélange eau-aniline (\*\*)

L'eau et l'aniline ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) sont deux espèces chimiques partiellement miscibles à l'état liquide. Le diagramme expérimental de la figure A illustre les équilibres de phases des mélanges eau-aniline à la pression atmosphérique. Les notations qui y sont utilisées sont celles figurant dans le diagramme général de la figure B. Ces notations seront fort utiles pour rendre compte des équilibres dans la zone au voisinage de 100 °C, pour les valeurs de la fraction molaire en aniline comprises entre  $x = 0$  et  $x = 0,04$ .

1. Caractérisation de la miscibilité partielle.
  - a. Identifier les portions de courbe qui indiquent caractérisent la miscibilité partielle à l'état liquide.
  - b. La solubilité de l'aniline dans l'eau à 25 °C est égale à 3,6 g d'aniline pour 100 g d'eau. Calculer la fraction molaire de l'aniline à saturation dans l'eau.
  - c. Évaluer, à partir du graphique, la fraction molaire de l'eau à saturation dans l'aniline à 25 °C.
2. Zone de non-miscibilité.
  - a. Nommer le point B.
  - b. Préciser la nature des phases et de la variance dans les domaines numérotés 1, 2, 3 et 4, ainsi que sur l'horizontale  $T = 98,5 \text{ °C}$ .
  - c. Donner l'allure du thermogramme de refroidissement ainsi que la composition des phases en présence pour une vapeur de composition  $x_{\text{aniline}} = 0,50$ .
  - d. Même question pour une vapeur de composition  $x_{\text{aniline}} = 0,95$ .
3. À 25 °C, on introduit 50 mL d'eau dans un ballon et on ajoute suffisamment d'aniline pour obtenir une fraction molaire en aniline égale à 0,50.
  - a. Quelle masse d'aniline a-t-il fallu ajouter ?
  - b. Préciser la composition des phases en présence et leurs quantités respectives.
4. On chauffe le mélange précédent de fraction molaire  $x_{\text{aniline}} = 0,50$ . Les vapeurs recueillies sont condensées et récupérées. On maintient la source de chaleur. Comment le système va-t-il évoluer ? Décrire qualitativement l'évolution de la solution dans le ballon en fonction de la température.
5. Hydrodistillation
  - a. Faire un schéma du montage d'hydrodistillation.
  - b. Dans quel(s) cas réalise-t-on un montage d'hydrodistillation en chimie organique ?
  - c. Pourquoi utilise-t-on toujours une très grande proportion d'eau dans la technique d'hydrodistillation ?
  - d. Qu'observe-t-on dans le bêcher où l'on a recueilli le distillat refroidi ?
  - e. Pour isoler l'aniline, pourquoi ajoute-t-on au distillat du chlorure de sodium ?
  - f. Pourquoi réalise-t-on des extractions de la phase aqueuse à l'éther diéthylique ?

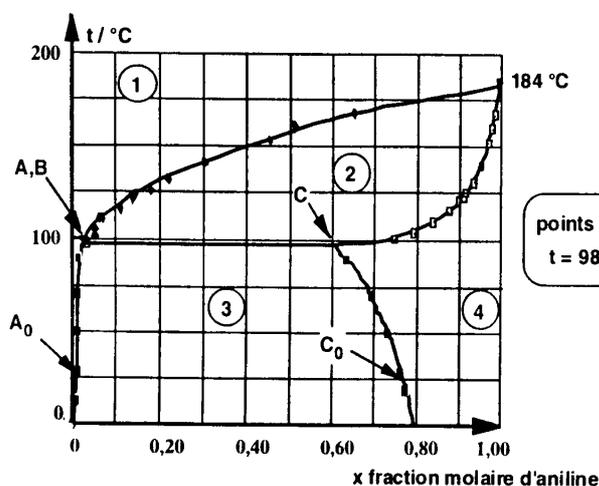


Figure A

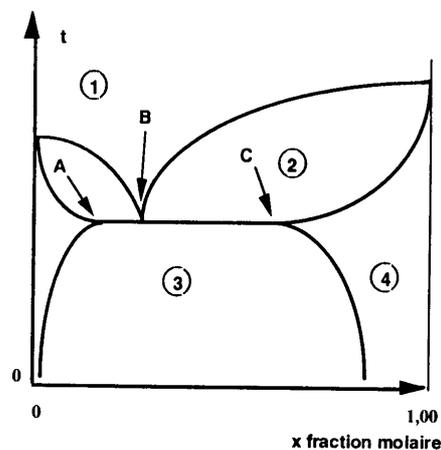


Figure B