

ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

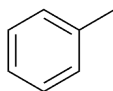
Tester les bases

Exercice 74.1 : Courbes d'analyse thermique

1.



Eau



Toluène

La molécule d'eau est polaire et protique alors que la molécule de toluène est très peu polaire et aprotique. Les interactions (1)-(1), (1)-(2) et (2)-(2) sont très différentes : il n'est pas surprenant que l'eau et le toluène ne soient pas miscibles.

2. • Cas du corps pur ($x_2 = 0$ ou $x_2 = 1$) :

- Si une seule phase liquide est présente :

ϕ	1	liq
PI	3	$p; T; x_2^{\text{liq}}$
R	1	$x_2^{\text{liq}} = 1$
C	1	$p = \text{constante}$
DL	1	T n'est pas constante.

- Si deux phases sont présentes : 1 phase liquide et 1 phase vapeur :

ϕ	2	liq; vap
PI	4	$p; T; x_2^{\text{liq}}; x_2^{\text{vap}}$
R	3	$x_2^{\text{liq}} = 1; x_2^{\text{vap}} = 1; (2)^{\text{liq}} \rightleftharpoons (2)^{\text{vap}}$
C	1	$p = \text{constante}$
DL	0	csq : la température est constante.

• Cas du mélange binaire $x_2 \neq 0$ et $x_2 \neq 1$.

- Si une seule phase vapeur est présente :

ϕ	1	vap
PI	4	$P; T; x_1^{\text{vap}}; x_2^{\text{vap}}$
R	1	$x_1^{\text{vap}} + x_2^{\text{vap}} = 1$
C	1	$P = \text{constante}$
DL	2	csq : T n'est pas constante.

- Si une phase vapeur et une phase liquide pure (par exemple le composé 1) est présente :

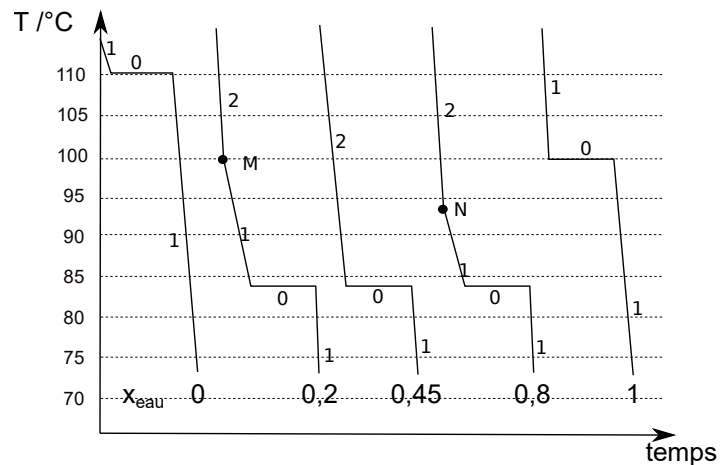
ϕ	2	$(1)^{\text{liq}}; \text{vap}$
PI	5	$P; T; x_2^{\text{vap}}; x_1^{\text{vap}}; x_1^{\text{liq}}$
R	3	$x_2^{\text{vap}} + x_1^{\text{vap}} = 1; x_1^{\text{liq}} = 1; 1^{\text{liq}} \rightleftharpoons 1^{\text{vap}}$
C	1	$P = \text{constante}$
DL	1	csq : T n'est pas constante.

- Si une phase vapeur et deux phases liquides pures sont présentes :

ϕ	3	$(1)^{\text{liq}}; (2)^{\text{liq}}; \text{vap}$
PI	6	$P; T; x_2^{\text{vap}}; x_1^{\text{vap}}; x_2^{\text{liq}}; x_1^{\text{liq}}$
R	5	$x_2^{\text{vap}} + x_1^{\text{vap}} = 1; x_2^{\text{liq}} = 1; x_1^{\text{liq}} = 1; 1^{\text{liq}} \rightleftharpoons 1^{\text{vap}}; 2^{\text{liq}} \rightleftharpoons 2^{\text{vap}}$
C	1	$P = \text{constante}$
DL	0	csq : T est constante.

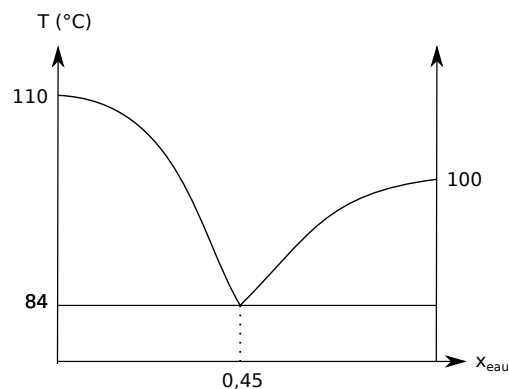
- Si deux phases liquides pures sont présentes :

ϕ	2	$(1)^{\text{liq}}; (2)^{\text{liq}}$
PI	4	$P; T; x_2^{\text{liq}}; x_1^{\text{liq}}$
R	2	$x_1^{\text{liq}} = 1; x_2^{\text{liq}} = 1$
C	1	$P = \text{constante}$
DL	1	csq : T n'est pas constante.



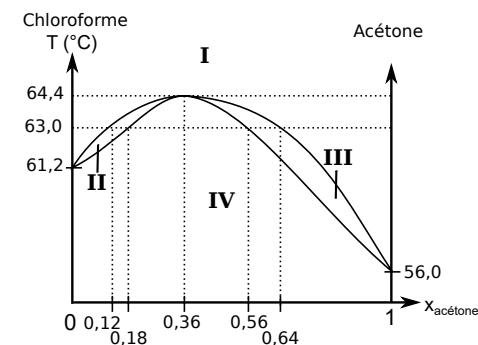
3. La pente est plus faible (en valeur absolue) après M et N qu'avant car la liquéfaction de la vapeur est exothermique. Cette libération de chaleur compense, en partie, le refroidissement du système.

4.



Exercice 74.2 : Théorème des moments chimiques

1.



2. - Domaine I : une phase vapeur ;

- Domaines II et III : une phase vapeur et une phase liquide ;

- Domaine IV : une phase liquide.

3. Le point situé à l'intersection des quatre domaines s'appelle l'homoazéotrope.

4. D'après la règle de l'horizontale à 63 °C : $x_A^{\text{liq}} = 0,56$ et $x_A^{\text{vap}} = 0,64$.

D'après le théorème des moments :

$$n^{\text{vap}} = \frac{0,62 - 0,56}{0,64 - 0,56} \times n_{\text{tot}} = 3,75 \text{ mol}$$

$$\text{De même : } n^{\text{liq}} = \frac{0,64 - 0,62}{0,64 - 0,56} \times n_{\text{tot}} = 1,25 \text{ mol}$$

Quantité de matière de chaque espèce dans chaque phase :

$$n_A^{\text{liq}} = x_A^{\text{liq}} \times n^{\text{liq}} = 0,70 \text{ mol},$$

$$\text{donc } n_C^{\text{liq}} = n^{\text{liq}} - n_A^{\text{liq}} = 0,55 \text{ mol}.$$

$$\text{De même : } n_A^{\text{vap}} = 2,4 \text{ mol et } n_C^{\text{vap}} = 1,35 \text{ mol}.$$

$$\text{On a bien : } n_A^{\text{liq}} + n_C^{\text{liq}} + n_A^{\text{vap}} + n_C^{\text{vap}} = 5,0 \text{ mol}.$$

S'entraîner

Exercice 74.3 : Diagramme binaire liquide vapeur eau-ammoniac (écrits Agro-Véto BCPST 2019)

1. Le diagramme binaire eau-ammoniac ne présente qu'un seul fuseau : c'est un mélange **binaire idéal** à **miscibilité totale**. Cependant, le fuseau étant assez déformé, l'écart à l'idéalité est important.

2. Les trois domaines sont les suivants :

- **Domaine I** : une phase **vapeur** contenant $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vap})}$ et $\text{NH}_3_{(\text{vap})}$.
- **Domaine II** : deux phases.
 - * Une phase **vapeur** contenant $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vap})}$ et $\text{NH}_3_{(\text{vap})}$.
 - * Une phase **liquide** : $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ et $\text{NH}_3_{(\ell)}$.
- **Domaine III** : une phase **liquide** contenant $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ et $\text{NH}_3_{(\ell)}$.

Extrait du rapport de jury : « Une réponse précise était attendue pour la composition de chaque phase. Écrire "phase vapeur" était insuffisant car il s'agissait de préciser quelles espèces physico-chimiques étaient présentes dans cette phase vapeur. »

3.

Méthode : Lors de l'augmentation de la température :

- La courbe d'**ébullition** correspond à la température à laquelle apparaît la **première bulle de vapeur**.
- La courbe de **rosée** correspond à la température à laquelle disparaît la **dernière goutte de liquide**.

Lors de la diminution de la température :

- La courbe de **rosée** correspond à la température à laquelle apparaît la **première goutte de liquide**.
- La courbe d'**ébullition** correspond à la température à laquelle disparaît la **dernière bulle de vapeur**.

La courbe 1 est la courbe de **rosée** et la courbe 2 est la courbe d'**ébullition**.

4. Les notations x_E et x_A sont utilisées pour exprimer respectivement la fraction molaire en eau et en ammoniac. De même pour les fractions massiques (w_E et w_A), les masses (m_E et m_A), les masses molaires (M_E et M_A) et les quantités de matière (n_E et n_A). Par définition, la fraction massique s'écrit :

$$w_E = \frac{m_E}{m_E + m_A} = \frac{n_E M_E}{n_E M_E + n_A M_A}$$

La fraction massique en eau en fonction des fraction molaire en eau et en ammoniac s'écrit en divisant chaque terme par la quantité de matière totale, notée n_{tot} . Cela

permet alors d'exprimer w_E en fonction des fractions molaires.

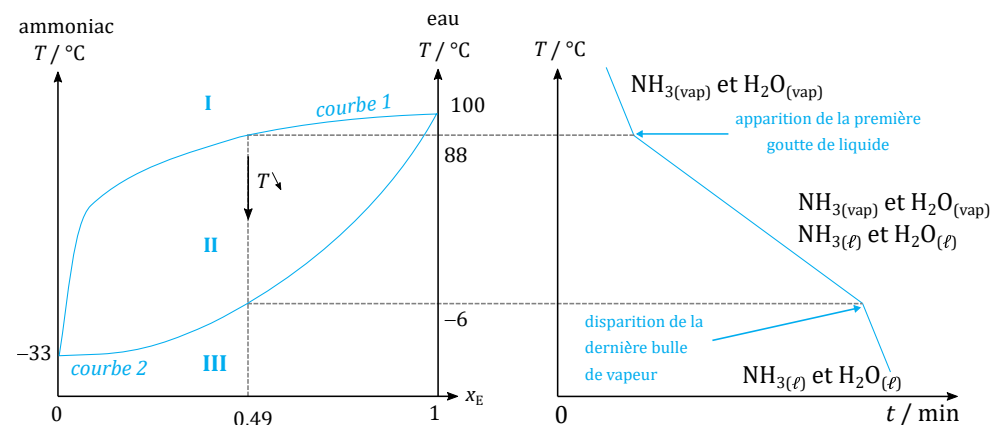
$$w_E = \frac{\frac{n_E M_E}{n_{\text{tot}}}}{\frac{n_E M_E}{n_{\text{tot}}} + \frac{n_A M_A}{n_{\text{tot}}}}$$

donc :

$$w_E = \frac{x_E M_E}{x_E M_E + x_A M_A}$$

Application numérique : $w_E = \frac{0,49 \times 18}{0,49 \times 18 + 0,51 \times 17} = 0,50$

5. La courbe d'analyse thermique isobare de refroidissement pour une fraction massique en eau de $w_E = 0,5$ est la suivante :



6.

Méthode :

Pour calculer le nombre de degrés de liberté DL d'un mélange binaire, il est possible d'utiliser la méthode suivante :

- Lister l'ensemble des **phases en présence** φ ainsi que leur composition.
- Lister l'ensemble des **paramètres intensifs** (PI) décrivant l'état du système :
 - * **température** T ;
 - * **pression** p ;
 - * **fractions molaires** (ou **massiques**) de toutes les espèces physico-chimiques.
- Lister l'ensemble des **relations** (R) entre ces paramètres intensifs :

- * au sein d'une phase, la **somme des fractions massiques ou molaires vaut 1** ;
- * pour chaque espèce, la **relation de Guldberg et Waage** (ou loi d'action des masses) de l'équilibre de phase ;
- * relations supplémentaire (au niveau d'un **homoazéotrope** par exemple).

- Lister l'ensemble des **contraintes imposées (CI)** : pour un diagramme binaire isobare la pression est fixée.
- Déduire la valeur du nombre de **degrés de liberté** N :

$$DL = PI - R - CI$$

Dans cette question, l'eau est notée E et l'ammoniac A. Les tableaux suivants présentent les résultats issus de la méthode précédente pour chaque domaine :

• **Domaine I :**

φ	1	vapeur
PI	4	$p, T, w_E^{(vap)}, w_A^{(vap)}$
R	1	$w_E^{(vap)} + w_A^{(vap)} = 1$
CI	1	p fixée
DL	2	conséquence : T n'est pas constante

• **Domaine II :**

φ	2	1 vapeur, 1 liquide
PI	6	$p, T, w_E^{(vap)}, w_E^{(\ell)}, w_A^{(vap)}, w_A^{(\ell)}$
R	4	$w_E^{(vap)} + w_A^{(vap)} = 1, w_E^{(\ell)} + w_A^{(\ell)} = 1$ $E_{(\ell)} = E_{(vap)}, A_{(\ell)} = A_{(vap)}$
CI	1	p fixée
DL	1	conséquence : T n'est pas constante

• **Domaine III :**

φ	1	liquide
PI	4	$p, T, w_E^{(\ell)}, w_A^{(\ell)}$
R	1	$w_E^{(\ell)} + w_A^{(\ell)} = 1$
CI	1	p fixée
DL	2	conséquence : T n'est pas constante

7. La température d'apparition de la première goutte de liquide est de 88 °C et la température de disparition de la dernière bulle de vapeur est de -6 °C.

Exercice 74.4 : Diagramme binaire liquide vapeur eau-cyclohexane

- Le mélange eau-cyclohexane est un mélange binaire à **miscibilité nulle** à l'état liquide.
- Les quatre domaines sont les suivants :

- **Domaine I** : une phase **vapeur** contenant eau_(vap) et cyclohexane_(vap).

- **Domaine II** : deux phases.

* une phase **vapeur** contenant eau_(vap) et cyclohexane_(vap) ;

* une phase **liquide** contenant eau_(ℓ).

- **Domaine III** : deux phases.

* une phase **vapeur** contenant eau_(vap) et cyclohexane_(vap) ;

* une phase **liquide** : cyclohexane_(ℓ).

- **Domaine IV** : deux phases **liquides**.

* eau_(ℓ) seule ;

* cyclohexane_(ℓ) seul.

- La courbe 1 est la courbe de **rosée**. La courbe 2 est la courbe d'**ébullition**.

- Le point H est l'**hétéroazéotrope**.

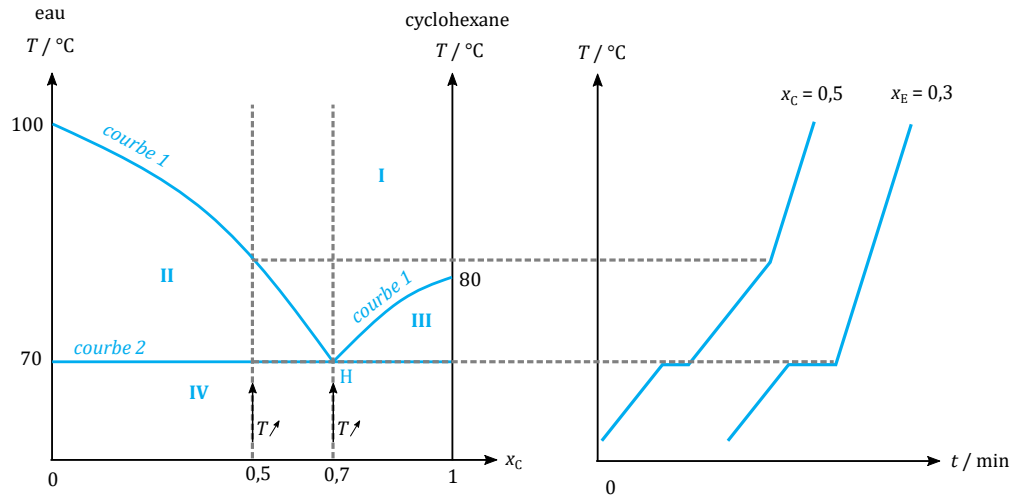
- Calculons le degré de liberté au point H :

φ	3	1 vapeur, 2 liquides
PI	6	$p, T, x_E^{(vap)}, x_C^{(vap)}, x_E^{(\ell)}, x_C^{(\ell)}$
R	5	$x_E^{(vap)} + x_C^{(vap)} = 1, x_E^{(\ell)} = 1, x_C^{(\ell)} = 1$ $E_{(\ell)} = E_{(vap)}, C_{(\ell)} = C_{(vap)}$
CI	1	p fixée
DL	0	conséquence : T est constante

Remarque : Le degré de liberté est nul à l'hétéroazéotrope, ainsi la température d'ébullition ne varie pas lors du changement d'état pour un mélange hétéroazéotropique. Ce changement d'état se fait également à composition constante.

6. Une fraction molaire en eau de $x_E = 0,3$ correspond à une fraction molaire en cyclohexane de $x_C = 1 - x_E = 0,7$.

Les courbes d'analyse thermique isobares de chauffage pour une fraction molaire en cyclohexane de $x_C = 0,5$ et pour une fraction molaire en eau de $x_E = 0,3$ sont les suivantes :



Exercice 74.5 : Théorème des moments chimiques

1. Pour démontrer le théorème des moments, les deux équations suivantes sont considérées :

- Conservation de la quantité de matière entre les phases :

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{tot}}^{(\ell)} + n_{\text{tot}}^{(\text{vap})} \quad (1)$$

- Conservation de la quantité de matière en espèce A :

$$n_A = n_A^{(\ell)} + n_A^{(\text{vap})} \quad (2)$$

Par définition de la fraction molaire,

$$n_A = x_A n_{\text{tot}}$$

$$n_A^{(\ell)} = x_A^{(\ell)} n_{\text{tot}}^{(\ell)} \quad \text{et} \quad n_A^{(\text{vap})} = x_A^{(\text{vap})} n_{\text{tot}}^{(\text{vap})}$$

Il vient :

$$x_A n_{\text{tot}} = x_A^{(\ell)} n_{\text{tot}}^{(\ell)} + x_A^{(\text{vap})} n_{\text{tot}}^{(\text{vap})} \quad (3)$$

À partir des équations (1) et (3), on obtient :

$$x_A (n_{\text{tot}}^{(\ell)} + n_{\text{tot}}^{(\text{vap})}) = x_A^{(\ell)} n_{\text{tot}}^{(\ell)} + x_A^{(\text{vap})} n_{\text{tot}}^{(\text{vap})}$$

Soit finalement :

$$\frac{n_{\text{tot}}^{(\text{vap})}}{n_{\text{tot}}^{(\ell)}} = \frac{x_A - x_A^{(\ell)}}{x_A^{(\text{vap})} - x_A} = \frac{\text{LM}}{\text{MV}}$$

2. (a) À 86 °C, le mélange est à l'équilibre liquide-vapeur. La composition de la phase vapeur est $x_{\text{O}_2}^{(\text{vap})} = 0,5$ et de la phase liquide est $x_{\text{O}_2}^{(\ell)} = 0,8$.
(b) Par application directe du théorème des moments :

$$\frac{n_{\text{tot}}^{(\text{vap})}}{n_{\text{tot}}^{(\ell)}} = \frac{x_{\text{O}_2} - x_{\text{O}_2}^{(\ell)}}{x_{\text{O}_2}^{(\text{vap})} - x_{\text{O}_2}} = \frac{\text{LM}}{\text{MV}}$$

$$\text{Application numérique : } \frac{n_{\text{tot}}^{(\text{vap})}}{n_{\text{tot}}^{(\ell)}} = \frac{0,7 - 0,5}{0,8 - 0,7} = 2$$

- (c) D'après ce qui précède :

$$n_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 2 (n_{\text{tot}} - n_{\text{tot}}^{(\text{vap})})$$

$$n_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = \frac{2}{3} n_{\text{tot}}$$

$$\text{Application numérique : } n_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 6,7 \text{ mol}$$

Sachant que $n_{\text{tot}} = n_{\text{tot}}^{(\text{vap})} + n_{\text{tot}}^{(\ell)}$:

$$n_{\text{tot}}^{(\ell)} = n_{\text{tot}} - n_{\text{tot}}^{(\text{vap})}$$

$$\text{Application numérique : } n_{\text{tot}}^{(\ell)} = 3,3 \text{ mol}$$

Les quantités de matière de dioxygène et de diazote dans chacune des phases

peuvent alors être déterminées :

- $n_{\text{O}_2}^{(\text{vap})} = x_{\text{O}_2}^{(\text{vap})} n_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 0,5 \times 6,7 = 3,4 \text{ mol}$
- $n_{\text{N}_2}^{(\text{vap})} = x_{\text{N}_2}^{(\text{vap})} n_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 0,5 \times 6,7 = 3,4 \text{ mol}$
- $n_{\text{O}_2}^{(\ell)} = x_{\text{O}_2}^{(\ell)} n_{\text{tot}}^{(\ell)} = 0,8 \times 3,3 = 2,6 \text{ mol}$
- $n_{\text{N}_2}^{(\ell)} = x_{\text{N}_2}^{(\ell)} n_{\text{tot}}^{(\ell)} = 0,2 \times 3,3 = 0,66 \text{ mol}$

3. (a) À 110 °C, le mélange est à l'équilibre liquide-vapeur. La composition de la phase vapeur est $w_{\text{HNO}_3}^{(\text{vap})} = 0,15$ et celle de la phase liquide est $w_{\text{HNO}_3}^{(\ell)} = 0,43$.

(b) Par application directe du théorème des moments :

$$\frac{m_{\text{tot}}^{(\text{vap})}}{m_{\text{tot}}^{(\ell)}} = \frac{w_{\text{HNO}_3}^{(\text{vap})} - w_{\text{HNO}_3}}{w_{\text{HNO}_3} - w_{\text{HNO}_3}^{(\ell)}} = \frac{\text{LM}}{\text{MV}}$$

Application numérique : $\frac{m_{\text{tot}}^{(\text{vap})}}{m_{\text{tot}}^{(\ell)}} = \frac{0,43 - 0,30}{0,30 - 0,15} = 0,87$

(c) En utilisant la même méthode que précédemment, il vient :

$$m_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 0,87 \left(m_{\text{tot}} - m_{\text{tot}}^{(\text{vap})} \right)$$

$$m_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = \frac{0,87}{1,87} m_{\text{tot}}$$

Application numérique : $m_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 465 \text{ g}$

Sachant que $m_{\text{tot}} = m_{\text{tot}}^{(\text{vap})} + m_{\text{tot}}^{(\ell)}$:

$$m_{\text{tot}}^{(\ell)} = m_{\text{tot}} - m_{\text{tot}}^{(\text{vap})}$$

Application numérique : $m_{\text{tot}}^{(\ell)} = 535 \text{ g}$

Les quantités matière de dioxygène et de diazote dans chacune des phases peuvent alors être déterminées :

- $m_{\text{HNO}_3}^{(\text{vap})} = w_{\text{HNO}_3}^{(\text{vap})} m_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 0,15 \times 465 = 70 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{vap})} = w_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{vap})} m_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 0,57 \times 465 = 265 \text{ g}$
- $m_{\text{HNO}_3}^{(\ell)} = w_{\text{HNO}_3}^{(\ell)} m_{\text{tot}}^{(\ell)} = 0,43 \times 535 = 230 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{O}}^{(\ell)} = w_{\text{H}_2\text{O}}^{(\ell)} m_{\text{tot}}^{(\ell)} = 0,85 \times 535 = 455 \text{ g}$

Exercice 74.6 : Diagramme binaire eau-éthanol

1. D'après l'allure du diagramme il peut être déduit que la miscibilité de l'eau et de l'éthanol est **totale**. L'allure montre également qu'il s'agit d'un **mélange non idéal**, reconnaissable par la présence d'un azéotrope.

2. La courbe 1 est la **courbe de rosée**. En effet, elle correspond à l'**apparition** de la **première goutte de liquide** dans le sens du refroidissement.

La courbe 2 est la **courbe d'ébullition**. En effet, elle correspond à la **disparition** de la **dernière bulle de vapeur** dans le sens du refroidissement.

3. La composition des différents domaines est la suivante :

- **Domaine I** : une phase **vapeur** contenant de l'eau_(vap) et de l'éthanol_(vap).

- **Domaine II** : deux phases.

- * Une phase **vapeur** contenant de l'eau_(vap) et éthanol_(vap).

- * Une phase **liquide** contenant de l'eau_(ℓ) et de l'éthanol_(ℓ).

- **Domaine III** : une phase **liquide** contenant de l'eau_(ℓ) et de l'éthanol_(ℓ).

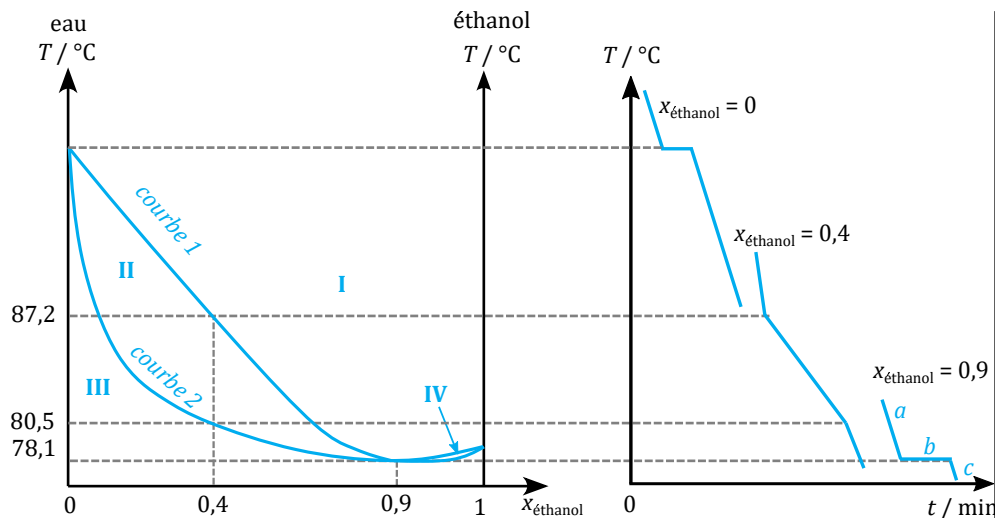
- **Domaine IV** : deux phases.

- * Une phase **vapeur** contenant de l'eau_(vap) et de l'éthanol_(vap).

- * Une phase **liquide** contenant de l'éthanol_(ℓ) et de l'eau_(ℓ).

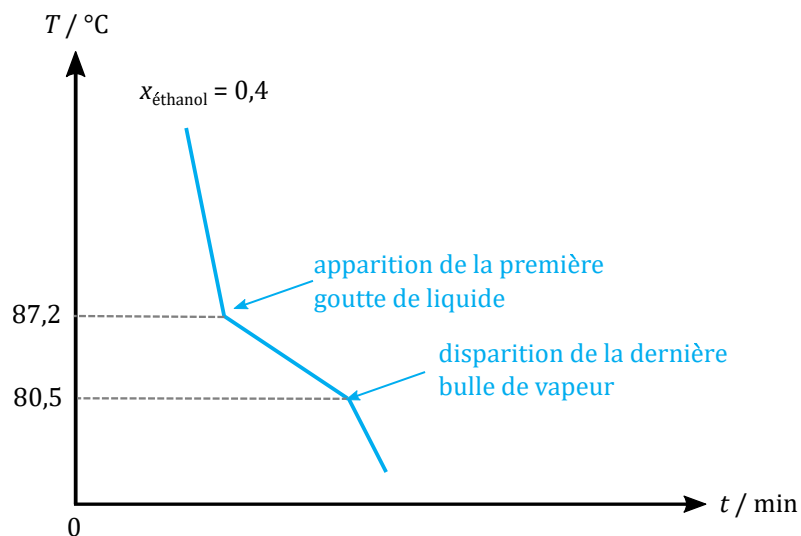
4. Il s'agit de l'**homoazéotrope**. La propriété remarquable du mélange azéotropique est que le changement d'état a lieu à **température constante**.

5. Les courbes d'analyse thermique isobares de refroidissement pour des fractions molaires en éthanol de $x_{\text{éthanol}} = 0 ; 0,4 ; 0,9$ sont les suivantes :



Extrait du rapport de jury : « L'allure des courbes d'analyse thermique de refroidissement est parfois mal représentée : problème de rupture de pente, représentation de courbes d'échauffements et non de refroidissements. »

6. Les phénomènes ayant lieu aux températures remarquables pour une fraction molaire en éthanol de $x_{\text{éthanol}} = 0,4$ sont les suivants :



7. Calculons le nombre de degrés de liberté sur les différents segments de la courbe d'analyse thermique pour une fraction molaire en éthanol de $x_{\text{éthanol}} = 0,9$:

- **Segment a** : $T > 87,2 \text{ °C}$

φ	1	vapeur
PI	4	$p, T, x_{\text{éthanol}}^{(\text{vap})}, x_{\text{eau}}^{(\text{vap})}$
R	1	$x_{\text{éthanol}}^{(\text{vap})} + x_{\text{eau}}^{(\text{vap})} = 1$
CI	1	p fixée
DL	2	conséquence : T n'est pas constante

- **Segment b** : $80,5 \text{ °C} < T < 87,2 \text{ °C}$

φ	2	1 vapeur, 1 liquide
PI	6	$p, T, x_{\text{éthanol}}^{(\text{vap})}, x_{\text{éthanol}}^{(\ell)}, x_{\text{eau}}^{(\text{vap})}, x_{\text{eau}}^{(\ell)}$
R	5	$x_{\text{éthanol}}^{(\text{vap})} + x_{\text{eau}}^{(\text{vap})} = 1, x_{\text{éthanol}}^{(\ell)} + x_{\text{eau}}^{(\ell)} = 1$ $\text{éthanol}_{(\ell)} = \text{éthanol}_{(\text{vap})}, \text{eau}_{(\ell)} = \text{eau}_{(\text{vap})}$ $x_{\text{éthanol}}^{(\ell)} = x_{\text{éthanol}}^{(\text{vap})}$
CI	1	p fixée
DL	0	conséquence : T est constante

Remarque : À l'homoazéotrope, la composition de la vapeur est la même que celle du liquide, c'est-à-dire que $x_{\text{éthanol}}^{(\text{vap})} = x_{\text{éthanol}}^{(\ell)}$.

- **Segment c** : $T < 80,5 \text{ °C}$

φ	1	liquide
PI	4	$p, T, x_{\text{éthanol}}^{(\ell)}, x_{\text{eau}}^{(\ell)}$
R	1	$x_{\text{éthanol}}^{(\ell)} + x_{\text{eau}}^{(\ell)} = 1$
CI	1	p fixée
DL	2	conséquence : T n'est pas constante

8. Il y a deux phases : une phase vapeur de fraction molaire $x_{\text{éthanol}}^{(\text{vap})} = 0,77$ et une phase liquide $x_{\text{éthanol}}^{(\ell)} = 0,62$.

Par application du théorème des moments :

$$n^{(\ell)} \times ML = n^{(\text{vap})} \times VM$$

$$n^{(\ell)} \times (0,70 - 0,62) = n^{(\text{vap})} \times (0,77 - 0,70)$$

De plus :

$$n = n^{(\text{vap})} + n^{(\ell)} = 10 \text{ mol}$$

Ainsi :

$$n^{(\ell)} \times \text{ML} = n^{(\text{vap})} \times \text{VM}$$

$$n^{(\ell)} \text{ML} = (n - n^{(\ell)}) \times \text{VM}$$

$$n^{(\ell)} \times (\text{ML} + \text{VM}) = n \text{VM}$$

$$n^{(\ell)} = n \cdot \frac{\text{VM}}{\text{ML} + \text{VM}}$$

Application numérique : $n^{(\ell)} = 10 \times \frac{0,77-0,70}{0,70-0,62+0,77-0,70} = 4,7 \text{ mol}$

Il vient alors :

$$n^{(\ell)} = n - n^{(\text{vap})}$$

Application numérique : $n^{(\text{vap})} = 10 - 4,7 = 5,3 \text{ mol}$

Les quantités matière d'eau et d'éthanol dans chacune des phases peuvent alors être déterminées :

- $n_{\text{eau}}^{(\text{vap})} = x_{\text{eau}}^{(\text{vap})} n^{(\text{vap})} = 0,23 \times 5,33 = 1,2 \text{ mol}$
- $n_{\text{éthanol}}^{(\text{vap})} = x_{\text{éthanol}}^{(\text{vap})} n^{(\text{vap})} = 0,77 \times 5,33 = 4,1 \text{ mol}$
- $n_{\text{eau}}^{(\ell)} = x_{\text{eau}}^{(\ell)} n^{(\ell)} = 0,38 \times 4,67 = 1,8 \text{ mol}$
- $n_{\text{éthanol}}^{(\ell)} = x_{\text{éthanol}}^{(\ell)} n^{(\ell)} = 0,62 \times 4,67 = 2,9 \text{ mol}$

9. Lorsque $x_{\text{éthanol}} > 0,9$, le distillat a la composition de l'**homoazéotrope** et le résidu de distillation est de l'**éthanol pur**. Alors que lors que $x_{\text{éthanol}} < 0,9$ le distillat a la composition de l'**azéotrope** et le résidu de distillation est de l'**eau pure**. Or, usuellement, le mélange initial est beaucoup plus chargé en eau qu'en éthanol, d'où le maximum observé en terme de teneur en éthanol dans le résidu.

Approfondir

Exercice 74.7 : Tracé d'un diagramme binaire avec Python (écrits Centrale MP)

1. À l'équilibre liquide-vapeur, les potentiels chimiques des deux phases sont égaux :

$$\begin{aligned} \mu_i^{(\ell)} &= \mu_i^{(\text{g})} \\ \mu_i^{\circ,(\ell)} + RT \ln(x_i^{(\ell)}) &= \mu_i^{\circ,(\text{g})} + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right) \end{aligned} \quad (1)$$

2. Lorsque l'espèce i est pure :

$$\begin{aligned} \mu_i^{*,(\ell)} &= \mu_i^{*,(\text{g})} \\ \mu_i^{\circ,(\ell)} &= \mu_i^{\circ,(\text{g})} + RT \ln\left(\frac{p_i^*}{p^\circ}\right) \end{aligned} \quad (2)$$

En effectuant l'opération (1)–(2), il vient :

$$RT \ln(x_i^{(\ell)}) = RT \ln\left(\frac{p_i}{p_i^*}\right)$$

Ce qui donne la relation :

$$p_i = x_i^{(\ell)} p_i^*$$

3. Le lien entre les pressions partielles et la pression totale s'exprime de la façon suivante :

$$p_{\text{tot}} = p_i + p_j = x_i^{(\ell)} p_i^* + x_j^{(\ell)} p_j^*$$

Or, $x_i^{(\ell)} + x_j^{(\ell)} = 1$, donc il vient :

$$p_{\text{tot}} = x_i^{(\ell)} p_i^* + p_j^* - x_i^{(\ell)} p_j^*$$

$$x_i^{(\ell)} = \frac{p_{\text{tot}} - p_j^*}{p_i^* - p_j^*}$$

Pour montrer la deuxième relation, la relation de DALTON est utilisée :

$$p_j = x_j^{(\text{g})} p_{\text{tot}}$$

Il vient donc :

$$x_j^{(g)} = \frac{x_j^{(\ell)} p_j^*}{p_{\text{tot}}}$$

4. Le liquide est un état plus condensé que le gaz. Son volume molaire est bien moindre que celui du gaz, qui peut alors être négligé :

$$V_{m,i,\text{gaz}}^* \gg V_{m,i,\ell}^*$$

Ce qui donne la relation de CLAPEYRON simplifiée :

$$\frac{dp_i^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_i^\circ}{V_{m,i,\text{gaz}} T}$$

5. Par définition du volume molaire, $V_{m,i,\text{gaz}}^* = \frac{V}{n_i}$. En utilisant l'équation d'état du gaz parfait :

$$V_{m,i,\text{gaz}}^* = \frac{RT}{p_i^*}$$

6. Le résultat de la question précédente dans la relation de CLAPEYRON simplifiée donne :

$$\frac{dp_i^*}{dT} = \frac{p_i^* \Delta_{\text{vap}} H_i^\circ}{RT^2}$$

Après séparation des variables, la relation peut être intégrée. Dans le cadre de l'approximatin d'ELLINGHAM, $\Delta_{\text{vap}} H_i^\circ$ est supposée indépendante de la température.

$$\begin{aligned} \frac{dp_i^*}{p_i^*} &= \frac{\Delta_{\text{vap}} H_i^\circ}{RT^2} dT \\ \int_{p^\circ}^p \frac{dp_i^*}{p_i^*} &= \frac{\Delta_{\text{vap}} H_i^\circ}{R} \int_{T_{\text{éb},i}}^{T'} \frac{dT}{T^2} \\ \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right) &= \frac{\Delta_{\text{vap}} H_i^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T'} + \frac{1}{T_{\text{éb},i}} \right) \end{aligned}$$

Ce qui donne finalement la relation :

$$p_i^*(T) = p^\circ \exp \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_i^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{éb},i}} - \frac{1}{T} \right) \right)$$

7. Il est possible de tracer le diagramme binaire de ce mélange à l'aide du code suivant :

```
1 from pylab import * #import des bibliothèques
2
3 DHi = 29*1000 #en J/mol
4 DHj = 34.9*1000 #en J/mol
5 Tebi = 342 #en K
6 Tebj = 399 #en K
7 Ps = 1.0 #en bar
8 R = 8.314 #en J/K/mol
9
10 def Pi(T): #pression se vapeur saturante de i en bar
11     return Ps*np.exp(DHi/R*(1/Tebi-1/T))
12 def Pj(T): #pression se vapeur saturante de j en bar
13     return Ps*np.exp(DHj/R*(1/Tejb-1/T))
14 def xjliq(T): #fraction molaire de j dans la phase liquide
15     return ((Ps-Pi(T))/(Pj(T)-Pi(T)))
16 def xjvap(T): #fraction molaire de j dans la phase vapeur
17     return xjliq(T)*Pj(T)/Ps
18
19 T = np.linspace(Tebi,Tejb,200) #création d'une liste de 200 points
20 plt.plot(xjliq(T),T, '--', label = 'courbe de l'ébullition') #tracé courbe d'éb
21 plt.plot(xjvap(T),T, ':', label = 'courbe de rosée') #tracé courbe de rosée
22 plt.legend() #Affichage de la légende
23 plt.grid() #Affichage de la grille
24 plt.xlabel('$x_{n-octane}$') #Titre de l'axe des abscisses
25 plt.ylabel('$T_{K}$') #Titre de l'axe des ordonnées
26 plt.show() #Affichage du tracé
```

Ce code permet d'obtenir le diagramme binaire suivant :

