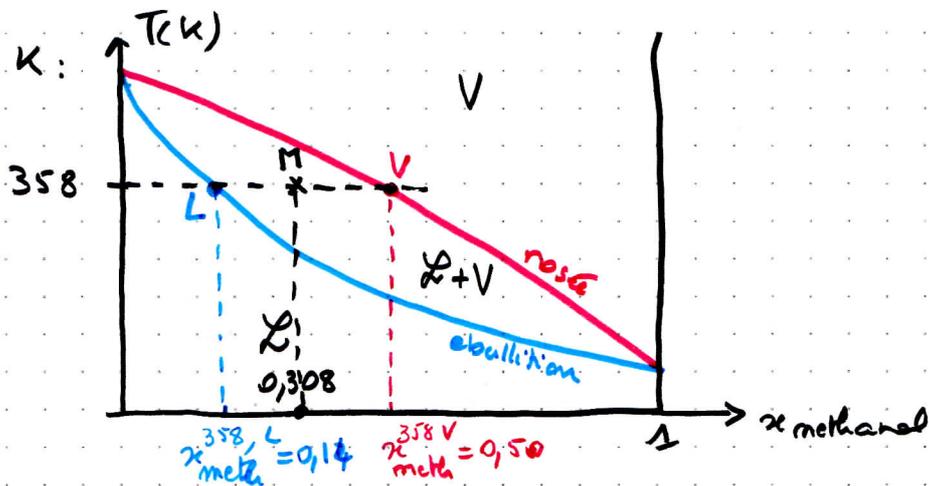


Q43

à 358 K :



Théorème de l'horizontale : à 358 K, le liquide en équilibre avec la vapeur contient 14% de méthanol, 86% d'eau et le vapeur en équilibre avec le liquide contient 50% de méthanol et 50% d'eau.

de point caractéristique du mélange M et note-M sur le schéma ci-dessus à la température de 358 K, crayant pour abscisse la composition initiale, globale, de 0,308.

Application du théorème des moments en M :

$$\frac{n^L}{N_{\text{tot}}} = \frac{MV}{VL} \Rightarrow n^L = \frac{(950 - 0,308) \times (1,237 + 2,773)}{(0,50 - 0,14)}$$

$$\Rightarrow m^L = 2,139 \text{ mol}$$

Ce liquide contient 14% de méthanol et 86% d'eau soit :

$$m_{\text{méth}}^L = 2,139 \times 0,14 = 0,299 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{eau}}^L = 2,139 \times 0,86 = 1,839 \text{ mol}$$

Pour trouver m^V , 2 méthodes :

→ Th. des moments :

$$\frac{m^V}{N_{\text{tot}}} = \frac{ML}{VL} \Rightarrow m^V = \frac{(0,308 - 0,14) \times (1,237 + 2,773)}{(0,50 - 0,14)} = 1,871 \text{ mol}$$

ou → Complément au liq / Total :

$$m^V = N_{\text{tot}} - m^L = (1,237 + 2,773) - 2,139 = 1,871 \text{ mol}$$

Cette vapeur contient 50% de méthanol et d'eau

$$\Rightarrow m_{\text{méth}}^V = m_{\text{eau}}^V = 0,5 \times 1,871 = 0,9355 \text{ mol.}$$

Q45 Traitons l'équilibre liquide-vapeur comme une "réaction chimique" pour chaque constituant :

$$methyl^L = methyl^G \quad K_{methyl}^0$$

$$\text{À l'équilibre } K_{methyl}^0 = Q = \frac{a_{methyl}^G}{a_{methyl}^L} = \frac{P_{methyl}/P^0}{x_{methyl}^L}$$

Loi de Dalton : $P_{methyl} = x_{methyl}^G \cdot P_{tot}$ avec $P_{tot} = 1 \text{ Bar} = P^0$ (101,325 Pa)

$$\Rightarrow K_{methyl}^0 = \frac{x_{methyl}^G \cdot \cancel{P^0}}{x_{methyl}^L} = \frac{x_{methyl}^G}{x_{methyl}^L}$$

$$\text{Soit } \ln K_{methyl}^0 = \ln \left(\frac{x_{methyl}^G}{x_{methyl}^L} \right) \quad \text{Q.F.D.}$$

Q46 $\frac{d \ln K_i^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_c H_i^0}{RT^2}$ (loi de Van't Hoff).

Q47 Intégrons la relation de Van't Hoff entre 2 états pour l'espèce i : état i^* $\Rightarrow T_{eq} = T_i^{*G}$ et $x_i^{*L} = x_i^{*V} = 1 = K_i^0(T_{eq})$
 état i mélange $\Rightarrow T_{eq} = T$ et $x_i^L(T)$ et $x_i^V(T)$.

$$\frac{d \ln K_i^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_c H_i^0}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln \left(\frac{K_i^0(T)}{K_i^0(T_i^{*G})} \right)}{dT} = \frac{\Delta_c H_i^0}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_i^{*G}} \right)$$

$= 1 \text{ sous } 1 \text{ Bar}$

$$\Rightarrow d \ln K_i^0(T) = \frac{\Delta_c H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T_i^{*G}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{d \ln \frac{x_i^G}{x_i^L} = \frac{\Delta_c H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T_i^{*G}} - \frac{1}{T} \right)} \quad \text{Q.F.D.}$$

Q48 Les courbes tracées dans l'hypothèse mélange idéal sont différentes de celles tracées expérimentalement : le mélange n'est PAS idéal. Néanmoins, il n'y a pas d'azéotrope dans le graphe expérimental - le mélange est proche de l'idéalité

Exercice 2

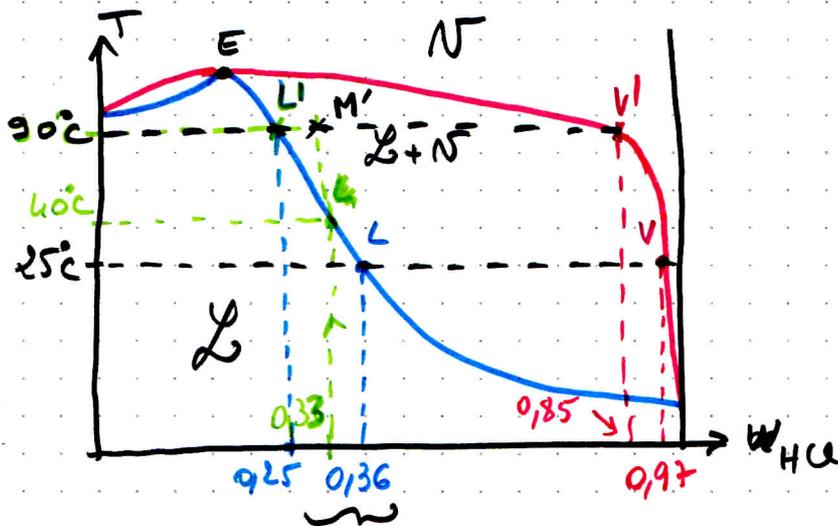
- 1) A : mélange de vapeurs de $HCl(g)$ et $H_2O(g)$ noté N
 C : mélange homogène liquide de $H_2O(l)$ et $HCl(l)$ noté L
 B et D : 2 phases en équilibre, N et L (chacun mélange).

Frontière entre D et B, et A : Courbe de ROSEE

Frontière entre D et B, et C : Courbe d'ÉBULLITION.

Point E : Point AZÉOTROPE : le liquide et la vapeur en équilibre ont la même composition. Tout mélange de cette composition azéotrope bout à température et composition constante, comme un corps pur.

2) À $25^\circ C$, maximum de T horizontale :



à $25^\circ C$, la phase liquide en éq avec N contient 36% en masse de HCl - C'est la concentration maximale de HCl en phase quante à cette température. Au delà, il apparaît une phase gaz (≡ ébullition).
 Une solution saturée en HCl contient donc 36% en masse de HCl

$$w_{HCl} = 0,36 = \frac{m_{HCl}}{m_{HCl} + m_{H_2O}}$$

Si $m_{H_2O} = 1 \text{ kg} \Rightarrow (m_{HCl} + 1) \cdot 0,36 = m_{HCl}$

$$\Rightarrow m_{HCl} = \frac{0,36}{1 - 0,36} = 0,5625 \text{ kg.}$$

$$\Rightarrow n_{HCl} = \frac{562,5 \text{ g}}{(38,5) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 14,61 \text{ mol.}$$

Pour le loi de Gaz parfaits appliquée à 25°C , on en déduit le nombre de litres de gaz HCl que l'on peut dissoudre dans 1kg (1L) d'eau à 25°C , sous 1 bar.

$$V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow V = \frac{14,61 \times 8,314 \times 298}{10^5}$$

$$\Rightarrow V = 0,362 \text{ m}^3 = 362 \text{ L}$$

$$\boxed{3)a)} \rightarrow w_{\text{HCl}} = 0,33 \Rightarrow \boxed{T_{\text{eb}} \approx 40^\circ\text{C}}$$

$\boxed{3)b)}$ On place le point M' , d'abscisse 0,33, et d'ordonnée $T = 90^\circ\text{C}$
 \Rightarrow Théorème de l'horizontale : on définit le point L' à l'intersection avec la courbe d'ébullition, d'abscisse $\approx 0,25$, et le point V' à l'intersection avec la courbe de rosée, d'abscisse $\approx 0,85$
 (Voir graphique Q 2).

Théorème des moments en M' :

$$\frac{m^L}{M_{\text{tot}}} = \frac{M'V'}{V'L'} = \frac{(0,85 - 0,33)}{(0,85 - 0,25)} = 0,86667$$

$$\Rightarrow \boxed{m^L} = 0,867 \cdot \underbrace{M_{\text{tot}}}_{1 \text{ kg}} = \boxed{0,867 \text{ kg}}$$

$$\Rightarrow \boxed{m^V} = 1 - 0,867 = \boxed{0,133 \text{ kg}}$$

complément au liq

La phase vapeur contient 85% en masse de HCl

$$\Rightarrow \boxed{m_{\text{HCl}}^V} = 0,85 \times 0,133 = \boxed{0,113 \text{ kg}}$$

La phase liquide contient 25% en masse de HCl

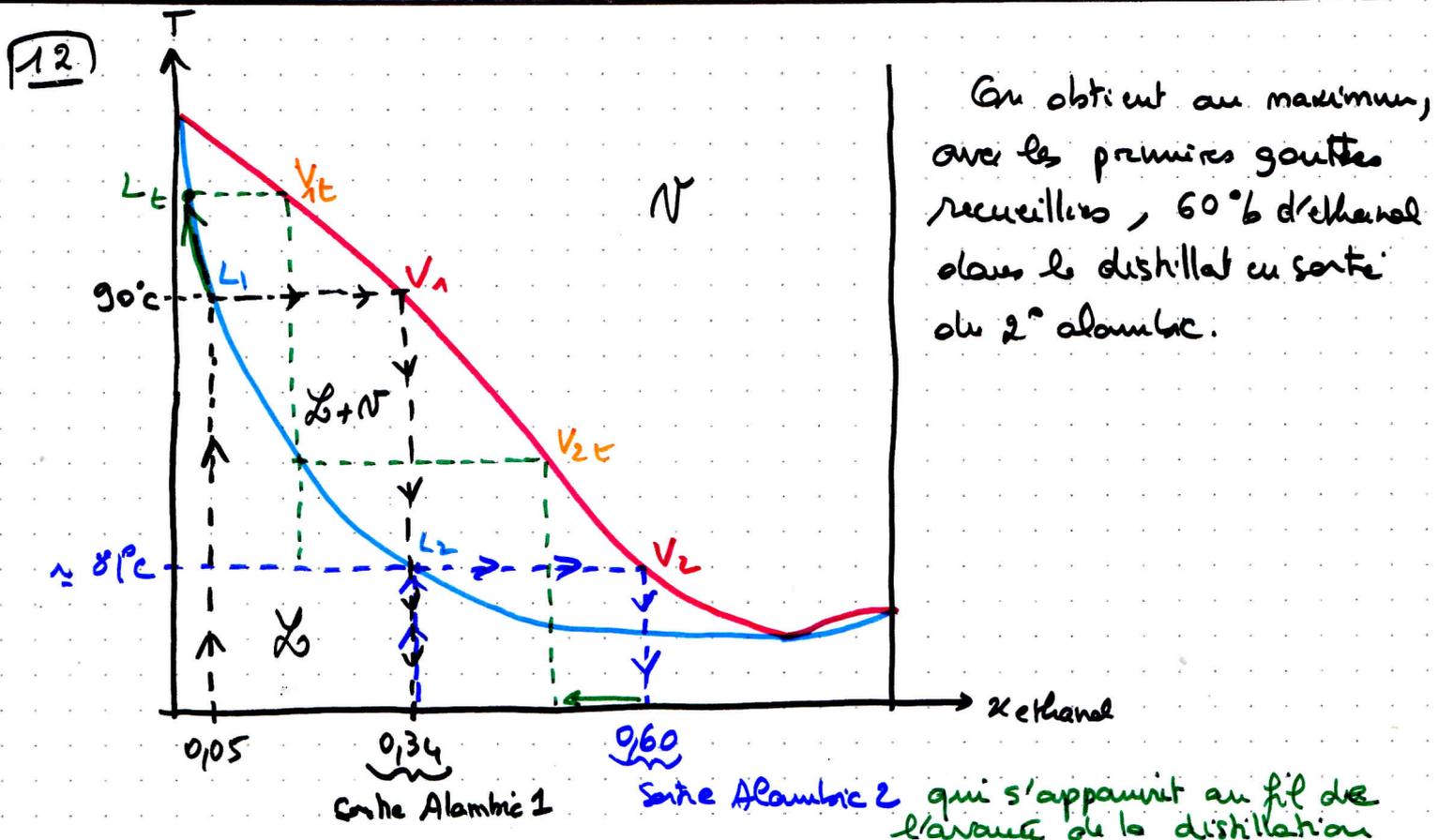
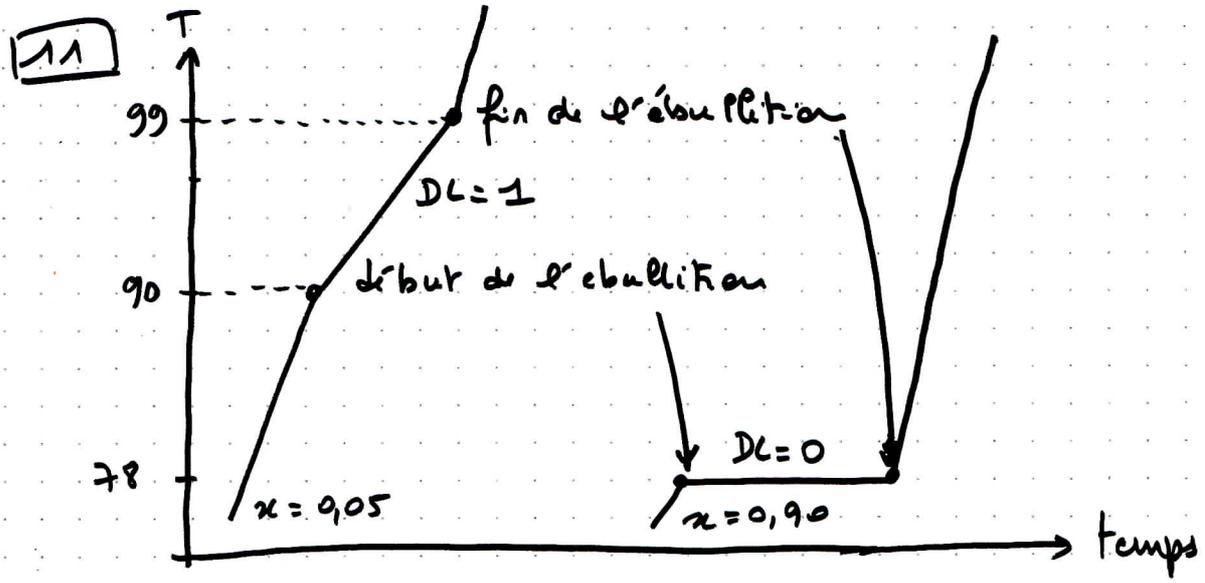
$$\Rightarrow \boxed{m_{\text{HCl}}^L} = 0,25 \times 0,867 = \boxed{0,217 \text{ kg}}$$

Exercice 3

- 9** I : mélange des vapeurs d'éthanol et d'eau, noté N , 1^{re} phase.
- III : mélange homogène liquide d'éthanol et d'eau, noté L , 1^{re} phase.
- II et IV : 2 phases en équilibre: L et N .

Courbe 1 : courbe de rosée
Courbe 2 : courbe d'ébullition

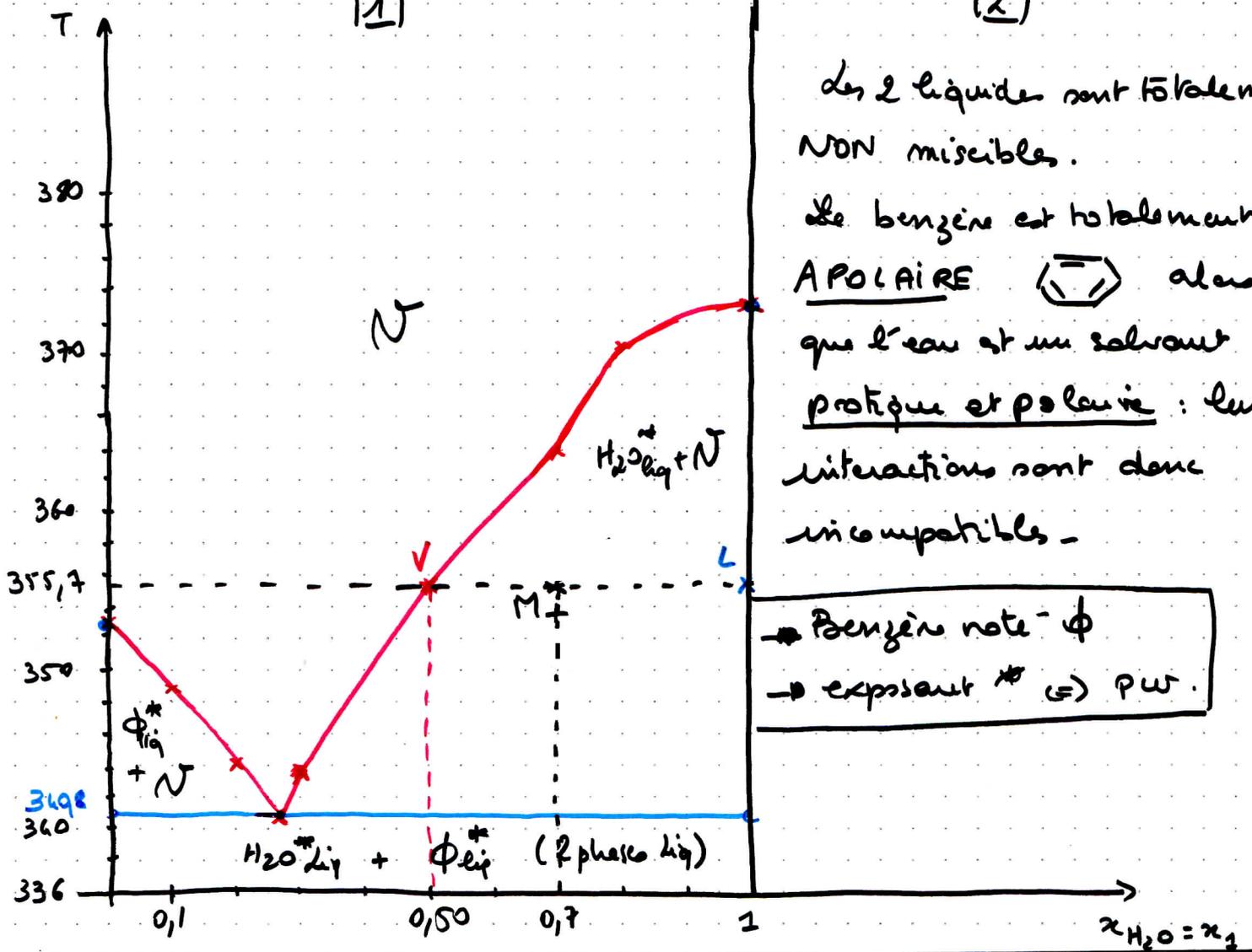
10 $x_{\text{éthanol}} = 0,90$ = mélange azeotrope qui bout à température et composition constantes. ($DL = 0$).



13) Au fur et à mesure de la distillation, le teneur en alcool dans le brouillon diminue \Rightarrow les vapeurs recueillies / condensées n'apparaissent aussi en alcool - Voir tracé en vert sur le graphe Q12. Le distillat recueilli est un mélange de condensats de vapeurs toujours plus pauvres en éthanol au fil de la distillation.

14) En distillation fractionnée, on utilise une colonne de distillation, de sorte que l'on obtiendrait un distillat = le mélange azeotrope à 90% d'éthanol ("alcool à 90°").

Exercice 4



(3) A_h est le point HÉTÉROAZÉOTROPE. Ce point représente une vapeur, en équilibre avec les 2 liquides simultanément, $H_2O^*_{liq}$ et ϕ^*_{liq} .

(4) à $T = 348,7 \text{ K}$, la 1^{ère} goutte de liquide apparaît. La dernière bulle de vapeur (hétéroazéotrope) disparaît à $340,8 \text{ K}$.

(5) Le mélange 50/50 eau / ϕ bout (comme tous les autres mélanges) à $340,8 \text{ K}$ - la vapeur obtenue est hétéroazéotropique, à 26% d'eau et 74% de ϕ .

(6) La vapeur hétéroazéotropique étant + riche en ϕ que le mélange de départ, c'est le ϕ_{liq} qui disparaît en premier, toujours à $340,8 \text{ K}$. La vapeur est encore de composition hétéroazéotropique (26% d'eau)

$$\boxed{7} \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,4}{2} = 0,7 \quad x_{\phi} = \frac{0,6}{2} = 0,3.$$

a) à $T = 330 \text{ K}$: le système est biphasique

$$\left. \begin{array}{l} 1,4 \text{ mol d'eau liq}^* \\ 0,6 \text{ mol de } \phi^* \end{array} \right\}$$

b) à $T = 355,6 \text{ K}$: le système est triphasique : $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}^* + \text{V}$.

Théorème des moments à 355,6 K

Voir graphique construit $\Phi \pm$: point M caractéristique du mélange

$$\frac{n^L}{n_{\text{tot}}} = \frac{MV}{VL} = \frac{(0,7 - 0,5)}{(1 - 0,5)} = 0,4$$

$$\Rightarrow n^L = 0,4 \times 2 = 0,8 \text{ mol}$$

la phase liquide étant de l'eau pure $\Rightarrow n^L = n_{\text{H}_2\text{O}}^L = 0,8 \text{ mol}$.

$$\Rightarrow n^V = 2 - 0,8 = 1,2 \text{ mol}$$

d'après le point V à 355,6 K vaut 0,5 (point A5)

$$\Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}}^V = n_{\phi}^V = 0,5 \times 1,2 = 0,6 \text{ mol}.$$

c) à $T = 370,2 \text{ K}$: le système est monophasique, totalement sous forme vapeur :

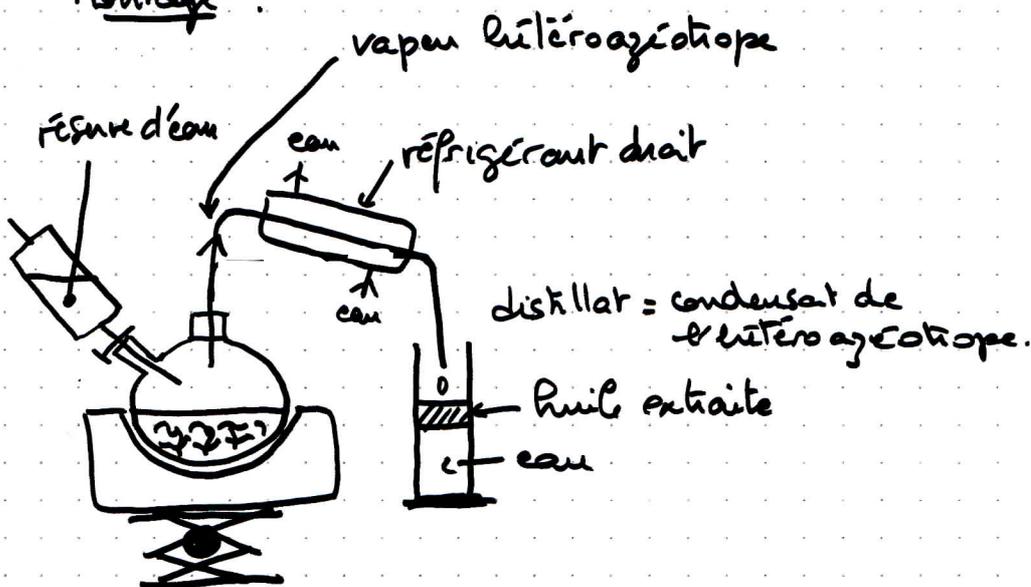
$$\left. \begin{array}{l} 1,4 \text{ mol d'eau vap} \\ 0,6 \text{ mol de } \phi \text{ vap} \end{array} \right\} \pm \phi.$$

Exercice 5

① Hydrodistillation : On procède en présence d'un excédent d'eau liquide - L'huile à extraire est non miscible à l'eau - À l'ébullition du mélange liquide biphasique, la vapeur formée est hétéroazeotrope, + riche en huile que le mélange liquide \Rightarrow la vapeur éliminée épuise totalement la phase liquide huile et intérêt - Condensée, cette vapeur fournit un distillat biphasique, eau / huile extraite.

Le procédé est particulièrement indiqué si l'huile désirée est prisonnière d'une gangue végétale : le procédé l'extrait à $T_H < 100^\circ\text{C}$, avec peu de risques de réaction parasite chimique.

Montage :



chauffe ballon \rightarrow ébullition $= T_H$.

$$\textcircled{2} \quad P_{\text{tot}} = 1,013 \text{ Bar} = P_{\text{napt}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,033 + P_{\text{H}_2\text{O}}$$
$$\Rightarrow P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,013 - 0,033 = 0,98 \text{ Bar}$$

Or, loi de Dalton $P_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Nap}} \times P_{\text{tot}} \Rightarrow x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{tot}}}$

$$\Rightarrow x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} = \frac{0,98}{1,013} = 0,967$$

$$\Rightarrow x_{\text{napt}}^{\text{vap}} = 1 - 0,967 = \frac{0,033}{1,013} = 0,033$$

On souhaite le % massique :

$$w_{\text{napht}}^V = \frac{m_{\text{napht}}^V}{m_{\text{napht}}^V + m_{\text{H}_2\text{O}}^V} = \frac{M_{\text{napht}} \cdot x_{\text{napht}}^V}{M_{\text{napht}} \cdot x_{\text{napht}}^V + M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^V}$$

$$\Rightarrow w_{\text{napht}}^V = \frac{x_{\text{napht}}^V \cdot M_{\text{napht}}}{x_{\text{napht}}^V \cdot M_{\text{napht}} + x_{\text{H}_2\text{O}}^V \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\underline{\text{AN}} : w_{\text{napht}}^V = \frac{0,033 \times (10 \times 12 + 8)}{0,033 \times (10 \times 12 + 8) + 0,967 \times 18} = 0,195$$

Le distillat contient donc $\left| \begin{array}{l} 3,3\% \text{ en mole de naphtalène} \\ \equiv 19,5\% \text{ en masse de naphtalène} \end{array} \right.$

Exercice 7

① H = point hétéroazeotrope.

② 1 : Vapeur (1 phase) mélange d'eau et d'aniline, noté N.

2 : système biphasique : N + liquide homogène, mélange d'aniline et d'eau, riche en aniline.

3 : système biphasique : 2 phases liquides mélangées d'eau et d'aniline
- 1 phase liquide homogène riche en aniline
- 1 phase liquide homogène très riche en eau.

4 : une seule phase liquide homogène, mélange d'eau et d'aniline, riche en aniline.

$$\boxed{3-a} \quad w_{an}^L = \frac{36}{36+100} = \boxed{0,035}$$

$$\Rightarrow x_{an}^L = \frac{w_{an}^L / M_{an}}{w_{an}^L / M_{an} + w_{H_2O}^L / M_{H_2O}} = \frac{0,035 / 93}{0,035 / 93 + 0,965 / 18} = \boxed{0,007}$$

$\boxed{3-b}$ $x_{an}^L \approx 0,76$ pour la phase liquide homogène riche en aniline à 25°C, valeur minimale, que sur la courbe de démixtion

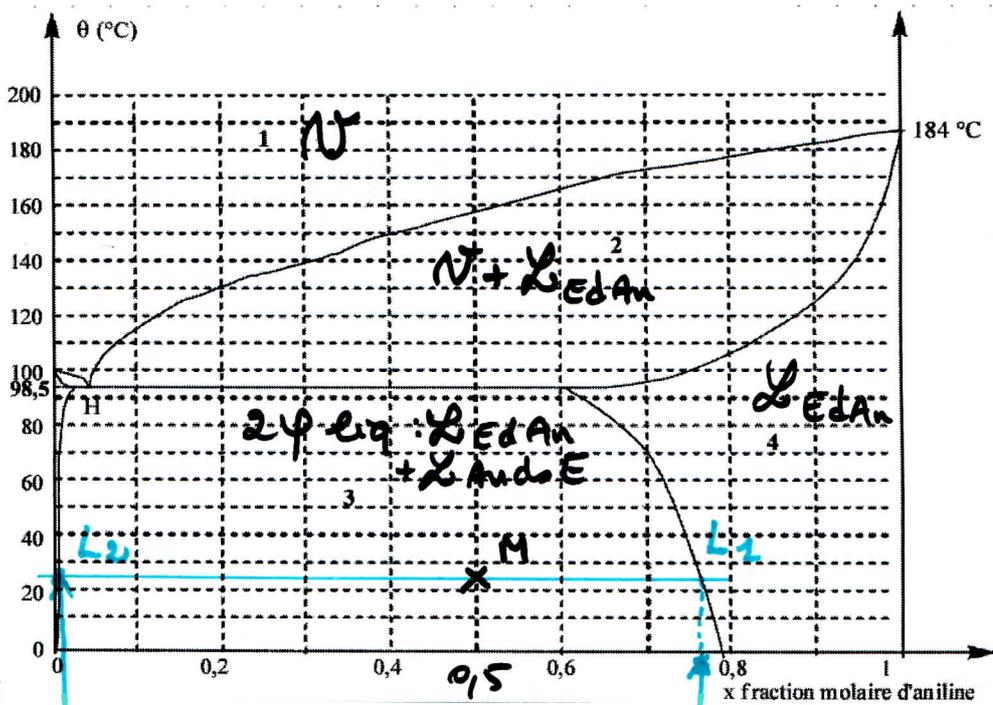
$\Rightarrow \boxed{x_{H_2O}^L \approx 0,24}$, valeur maximale = solubilité de l'eau dans l'aniline

$$\boxed{4-a} \quad x_{an} = 0,50 = \frac{m_{an}}{m_{an} + m_{H_2O}} \Rightarrow m_{an} = m_{H_2O} = \frac{50}{18} = 2,78 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{an} = 2,78 \times M_{an} = 2,78 \times 93$$

$$\Rightarrow \boxed{m_{an} = 258,3 \text{ g}}$$

4.6



$x_{An}^L = 0,007$
(Voir Q.3)

$x_{An}^L = 0,76$
 $x_{E_{H_2O}}^L = 0,24$ (Voir Q.3)

Application du théorème des moments en M, à 25°C.

$$\frac{m_{L_2}}{m_{tot}} = \frac{ML_2}{L_1 L_2} = \frac{0,76 - 0,50}{0,76 - 0,007} = 0,345$$

$$\Rightarrow m^{L_2} = 0,345 \times m_{tot} = 0,345 \left(2 \times \frac{50}{18} \right) = 1,92 \text{ mol.}$$

$$\Rightarrow m^{L_1} = m_{tot} - m^{L_2} = 2 \times \frac{50}{18} - 1,92 = 3,63 \text{ mol.}$$

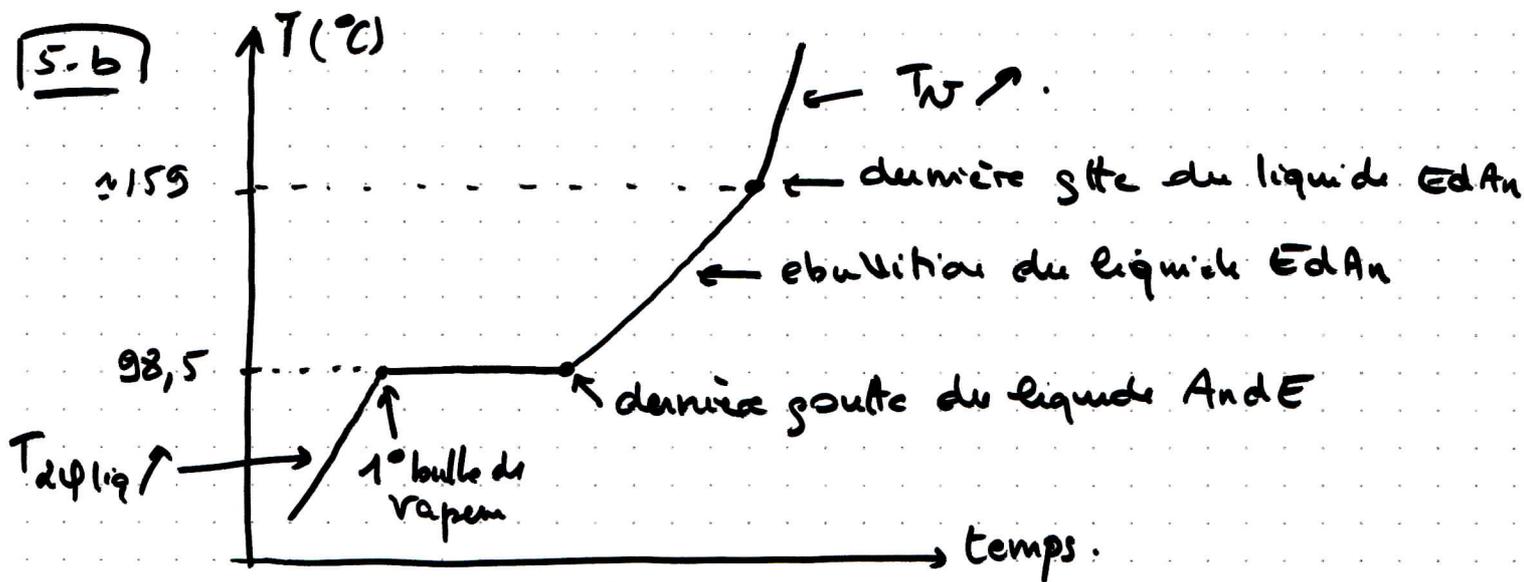
de mélange M à 50% d'eau et d'aniline, à 25°C est présent sous 2 phases liquides :

Une phase L_1 , à 76% d'aniline, et 24% d'eau, (1,92 mol de mélange)

Une phase L_2 , à 0,7% d'aniline, et 99,3% d'eau, (3,63 mol de mélange).

15.a) à 98,5°C, = $T_{\text{Hétéroazeotrope}}$, la phase vapeur de composition hétéroazeotropique apparaît : le système est alors sous 3 phases : l'ébullition du système, triphasique se produit à $T = c^t = T_H$.

5.6



6] Dans une hydodistillation, le but est d'extraire le produit organique, c'est d'épuiser le mélange initial de toute la qtté de produit organique \Rightarrow l'eau doit être en excès de telle sorte que $x_{An}^{VH} > x_{An}^{mélange}$.

Dans ce cas $x_{An}^{VH} \approx 0,04$

$\Rightarrow x_{An}^{mélange} < 0,04$

$\Rightarrow x_{H_2O}^{mélange} > 0,96 \Rightarrow$ gros excès d'eau

Ainsi la vapeur épuise la phase liquide en amilne de distillat biphasique, permettant de récupérer toute l'amilne, a priori purifiée.

\Rightarrow f_0 : d'addition d'eau saumure au mélange, permettra d'obtenir un système biphasique :
eau salée + amilne
+ ε amilne + ε eau