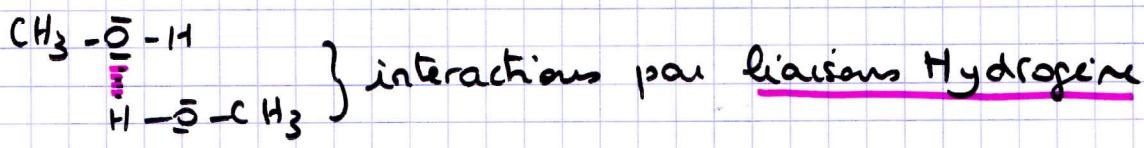
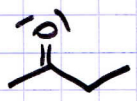


1) Présence d'azéotrope $\Rightarrow$ NON idéal

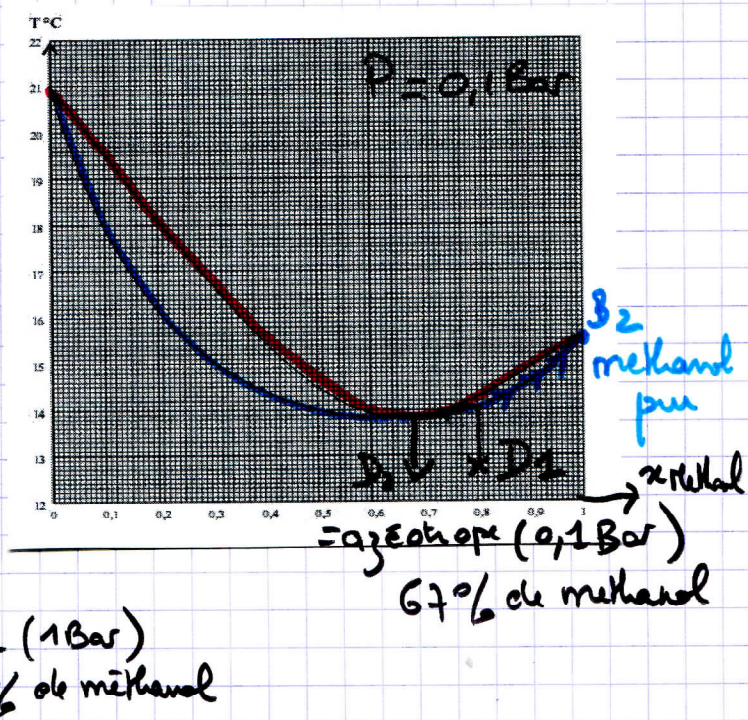
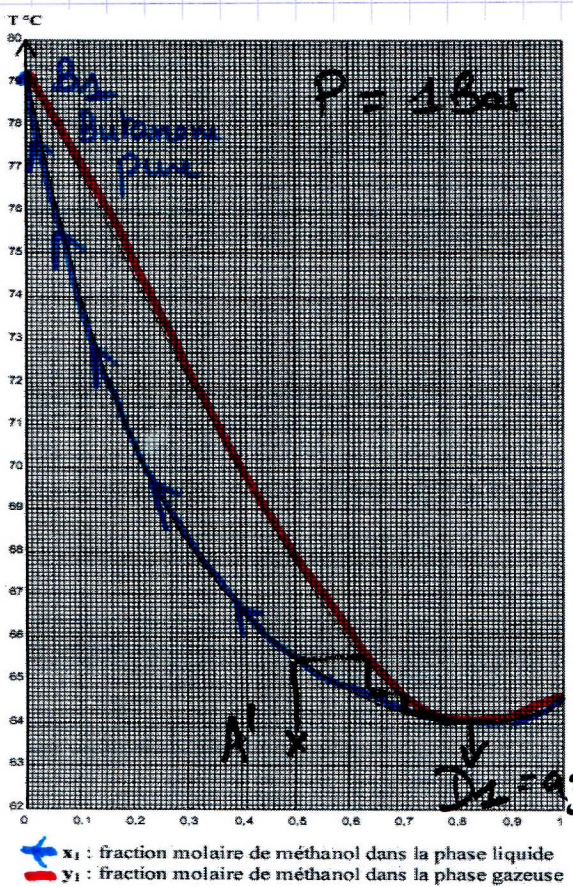


 : pas de liaisons Hydrogène possibles dans le produit pur $\Rightarrow$ interactions en mélange avec CH_3OH très différentes $\Rightarrow$ non idéal prévisible.

2) Azéotrope (à minimum de température)

3) La composition d'un azéotrope, pour un binaire donné, dépend de la pression, ce qui permet de distinguer un corps pur d'un mélange azéotrope, expérimentalement.

4) Analyse texte $\leftrightarrow$ graphes : d'usage de 2 colonnes $\hat{=}$ 2 $T \neq$ permettent 2 résidus $\neq$ dans chaque colonne - de flux continu $\rightarrow$ séparation totale.



D_1 = point bas du fuséau connu = azéotrope (donné à 0,80 plus loin dans le texte) : $x_1^{D_1} = 0,80$

le résidu B_1 sera de la butanone PURE a priori. ($x_1^{B_1} = 0$)

[5] le Distillat D_2 de la 2^e colonne = azéotrope (donné à 0,67 plus loin dans le texte) : $x_1^{D_2} = 0,67$

le résidu B_2 sera du méthanol PURE a priori ($x_1^{B_2} = 1$).

Une seule colonne aurait permis d'isoler un seul produit pur (résidu), laissant un distillat mélange inutilisable.

Avec l'association des 2 colonnes, on sépare les 2 composants, obtenus plus séparément, alors que les distillats, mélanges azéotropes, sont exploités : rien ne se perd.

[6] Bilan global sur la colonne 2 :

$$D_1 = D_2 + B_2 \Rightarrow B_2 = D_1 - D_2$$

$$\Rightarrow B_2 = 139,1 - 80,8$$

$$\Rightarrow B_2 = 58,3 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$$

Bilan en méthanol sur la colonne 2 :

$$x_1^{D_1} \cdot D_1 = x_1^{D_2} \cdot D_2 + x_1^{B_2} \cdot B_2$$

$$\Rightarrow x_{B_2}^1 = \frac{x_{D_1}^1 \cdot D_1 - x_{D_2}^1 \cdot D_2}{B_2}$$

$$\Rightarrow x_{B_2}^1 = \frac{0,80 \times 139,1 - 0,67 \times 80,8}{58,3}$$

$$\Rightarrow x_{B_2}^1 = 0,98$$

le calcul confirme que le résidu sortant de la colonne 2 est bien du méthanol pur.

17) Bilan global sur la colonne 1

$$A + D_2 = D_1 + B_1 \quad \Rightarrow B_1 = A + D_2 - D_1$$

$$\Rightarrow B_1 = 100 + 80,8 - 139,1$$

$$\Rightarrow B_1 = 41,7 \text{ kg mol. li}^{-1}$$

Bilan en méthanol sur la colonne 1

$$z_A \cdot A + x_{D_2}^1 \cdot D_2 = x_{D_1}^1 \cdot D_1 + x_{B_1}^1 \cdot B_1$$

$$\Rightarrow x_{B_1}^1 = \frac{z_A \cdot A + x_{D_2}^1 \cdot D_2 - x_{D_1}^1 \cdot D_1}{B_1}$$

$$\Rightarrow x_{B_1}^1 = \frac{0,58 \times 100 + 0,67 \times 80,8 - 0,80 \times 139,1}{41,7}$$

$$\Rightarrow x_{B_1}^1 = 0,04 \quad \Rightarrow x_{B_1}^2 = 0,96$$

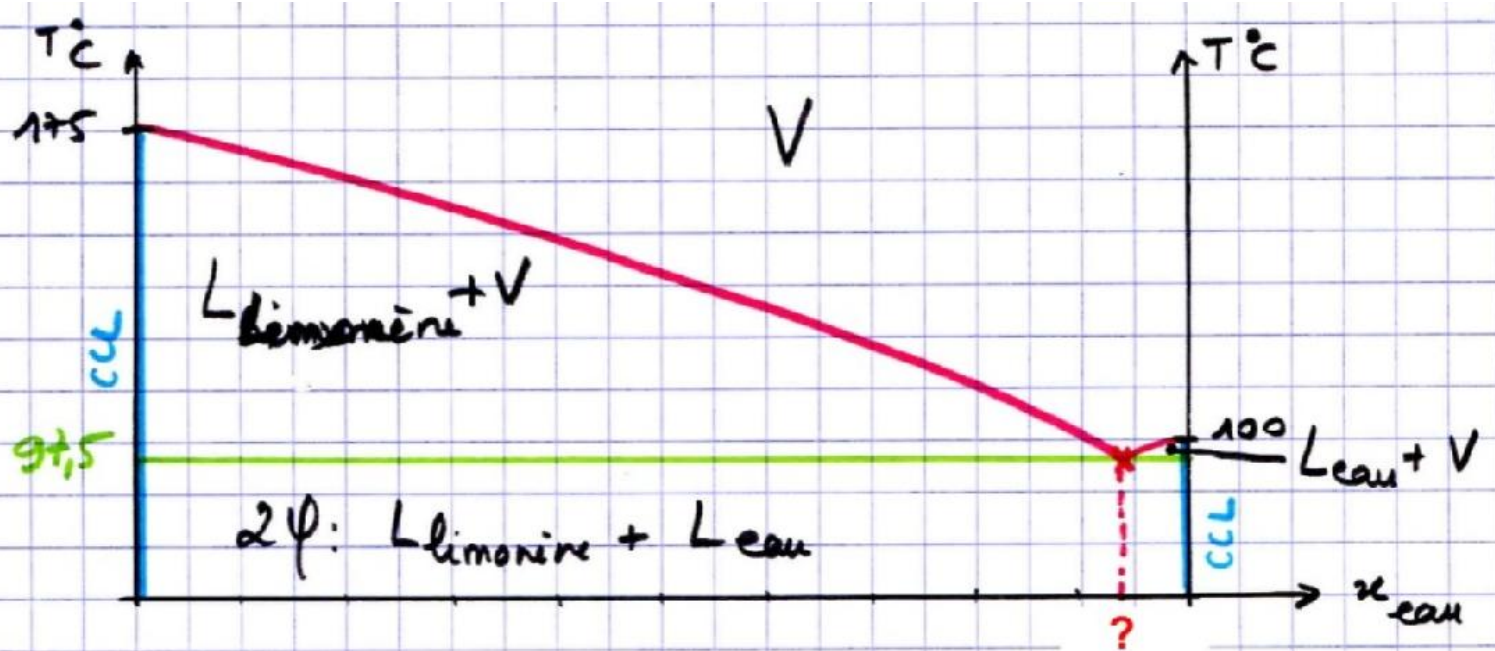
Comme attendu le résidu de la colonne 1
est de la butanone quasi-pure

- Ainsi, au suite de colonnes 1 et 2, on obtient du
- méthanol à 98% (colonne 2)
 - de la butanone à 96% (colonne 1)

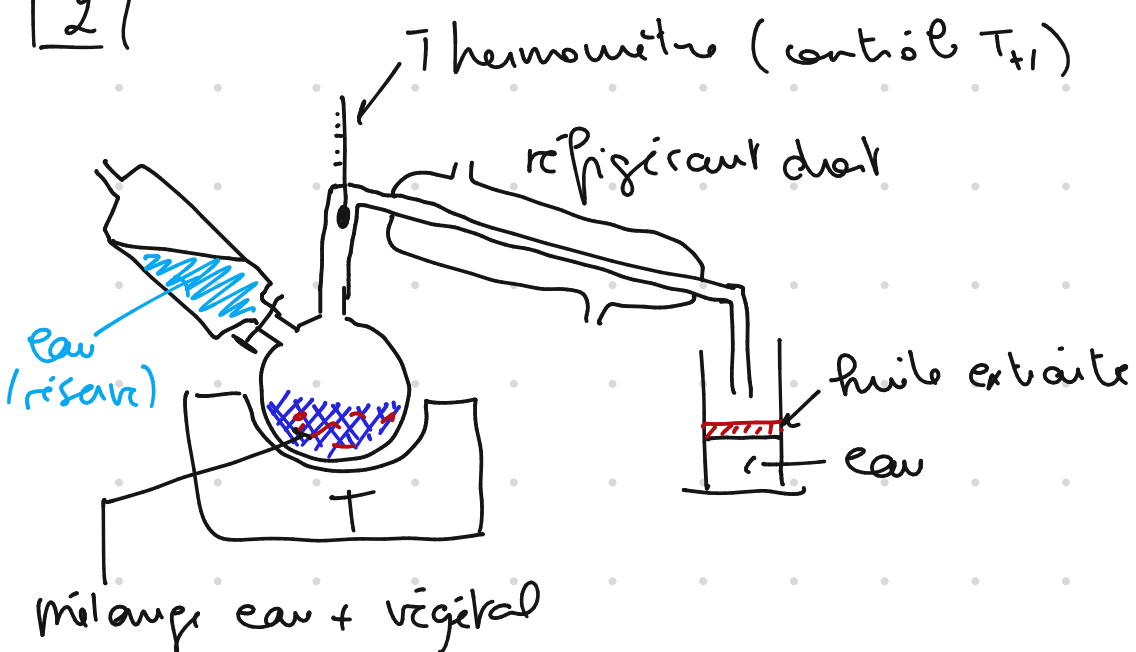
de 2 produits ont donc été séparés dans de bonnes conditions,
bien supérieures à ce qui aurait été possible avec 1 seule
colonne.

II Extraction de l'essence d'orange par hydrodistillation

1



2



eau en large excès

$$\Downarrow$$

$$x_H^{af} > x_{mélange}^{eg}$$

=> tout le produit organique à extraire passera dans la phase vapeur hétéroazeotrope.

3



pur car liquides non miscibles

$$\Rightarrow P_{H_2O}^{eq} = P_{H_2O}^{sat}$$

À l'équilibre $K(T) = 1$

$$\Rightarrow K(T) = \frac{P_{H_2O}^{sat}(T)/P^0}{1}$$

$$\Rightarrow K^0 = P_{H_2O}^{sat}(T)/P^0$$

Pour déterminer l'abscisse du point hétéroazeotrope, il faut calculer la pression de vapeur saturante de l'eau à 97,5°C, calculable grâce à la connaissance de la température hétéroazeotrope.

Van't Hoff : $\ln \frac{P_{eau}^{sat}(97,5^\circ C)}{P_{eau}^{sat}(100^\circ C)} = \frac{\Delta_{eb}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{371,5} \right)$

$$\Rightarrow P_{eau}^{sat}(97,5^\circ C) = \underbrace{P_{eau}^{sat}(100^\circ C)}_{1 \text{ Bar}} \cdot \exp \left[\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{371,5} \right) \cdot \frac{44.6^3}{8,31} \right]$$

Car 100°C = T_{eb}

$$\Rightarrow P_{eau}^{sat}(97,5^\circ C) = 0,908 \text{ Bar}$$

4

$$5g \text{ de limonène} \Rightarrow \frac{5}{136} = 0,037 \text{ mol de limonène}$$

Ces 0,037 mol de limonène représentent 9,2% de la vapeur qui sera condensée pour récupérer le limonène.

$$\Rightarrow 0,092 = \frac{0,037}{0,037 + m_{\text{eau}}} \Rightarrow m_{\text{eau}} = \frac{0,037 - 0,092 \times 0,037}{0,092}$$

$$\Rightarrow m_{\text{eau}} = 0,365 \text{ mol. Soit } \approx 10 \times \text{plus en mole.}$$

$$\text{Soit } m_{\text{eau}} = 6,57 \text{ g ou } 6,57 \text{ mL d'eau}$$

III Acrylonitrile, précurseur d'acrylonitrile.

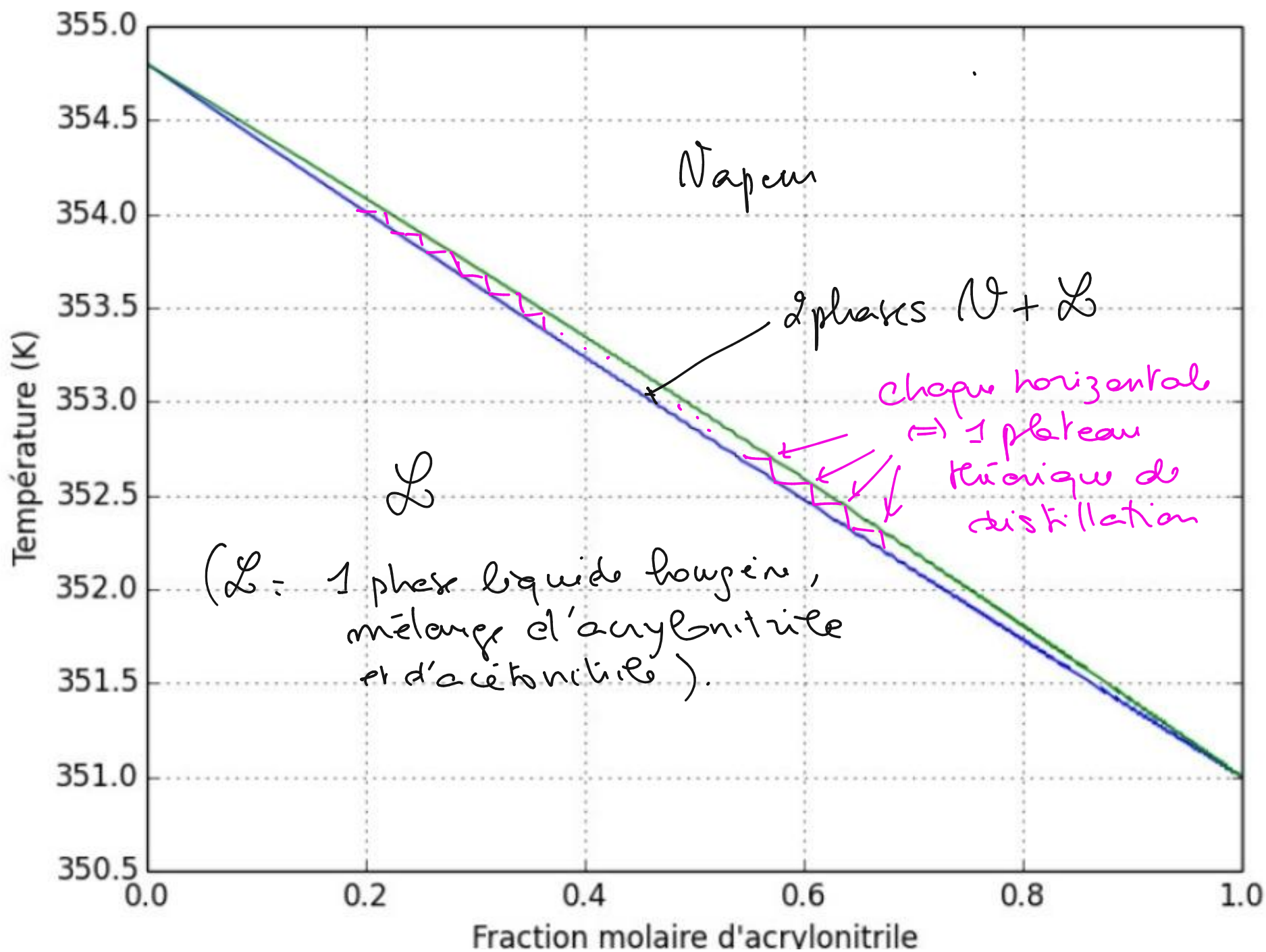
[1] Un mélange idéal est tel que $a_i^{Liq} = x_i^{Liq}$
 $\Rightarrow p_i^L = p_i^0 + RT \ln x_i^L$ // maximisation.

D'un point de vue physico-chimique, un mélange est idéal si les interactions A-B dans le mélange sont $\approx$ identiques aux interactions

- K. ou A-A et B-B dans les corps purs.

$\Rightarrow$ Les espèces A et B sont chimiquement assez semblable.

[2]



Le nombre de plateaux théoriques nécessaires à une bonne séparation est trop important (car le fuséau est trop étroit): la colonne devrait être trop longue.

[3] Mélange acrylonitrile / eau $\hat{=} x_{Ac} = 0,90$

$$\Rightarrow w_{Ac} = \frac{m_{Ac}}{m_{H_2O} + m_{Ac}} = \frac{n_{Ac} \cdot M_{Ac}}{n_{H_2O} \cdot M_{H_2O} + n_{Ac} \cdot M_{Ac}} = \frac{x_{Ac} \cdot M_{Ac}}{x_{H_2O} \cdot M_{H_2O} + x_{Ac} \cdot M_{Ac}} \div m_{tot}$$

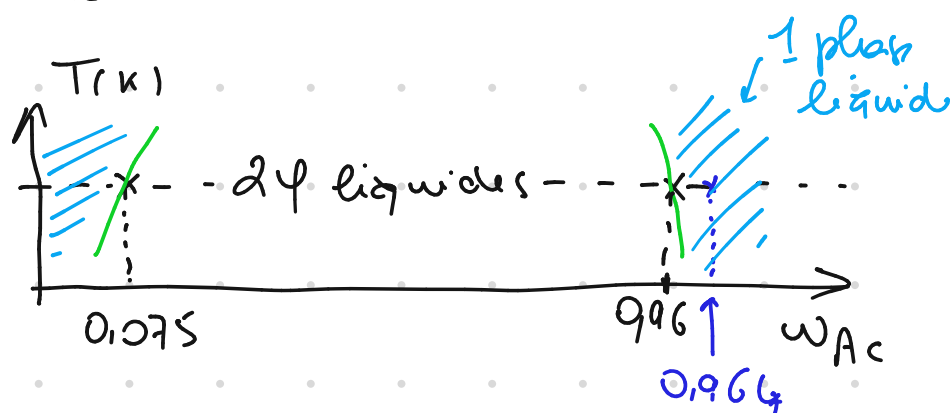
AN: $w_{Ac} = \frac{0,9 \times 53}{0,1 \times 18 + 0,9 \times 53} = 0,964$

On sur le graph de la figure 3 on lit, à 30°C, les solubilités de l'eau dans Ac et de l'Ac dans l'eau:

$$w_{H_2O \text{ d'Ac}}^{30^\circ C} = 4\% = 0,04 \Rightarrow w_{Ac} = 0,96$$

$$\text{et } w_{Ac \text{ d'H}_2O}^{30^\circ C} = 7,5\% = 0,075$$

Donc sur l'isotherme 30°C (303K)



Donc, à 30°C le mélange $\hat{=} 90\%$ d'acrylonitrile en mole, soit $\hat{=} 96,6\%$ en masse, est dans le domaine de miscibilité partielle, 1 seule phase homogène d'eau dissoute dans l'acrylonitrile.

[4] Pour compléter le diagramme, en fractions molaires, il convient de transformer les valeurs lues sur la figure 4, fournies en fractions massiques, en fractions molaires, toutes exprimées par rapport à l'acrylonitrile:

Point

$$x_{Ac} = \frac{w_{Ac}/M_{Ac}}{w_{Ac}/M_{Ac} + w_{H_2O}/M_{H_2O}}$$

$$\Rightarrow x_{Ac} = \frac{w_{Ac}/53}{w_{Ac}/53 + (1-w_{Ac})/18}$$

Point

$$x_{H_2O} = \frac{w_{H_2O}/M_{H_2O}}{w_{H_2O}/M_{H_2O} + w_{Ac}/M_{Ac}}$$

$$\Rightarrow x_{Ac} = 1 - x_{H_2O}$$

$$\Rightarrow x_{Ac} = 1 - \frac{w_{H_2O}/18}{w_{H_2O}/18 + (1-w_{H_2O})/53}$$

Relève sur la Figure 4

Points  (solubilité et l'ambivalence dans l'eau).

$$30^{\circ}\text{C} \quad w_{Ac} = 0,075 \quad \Rightarrow \quad x_{Ac} = 0,027 \quad \text{à} \quad 303\text{K}$$
$$\text{liO}^c \quad w_{Ac} = 0,079 \quad \Rightarrow \quad \pi_{Ac} = 0,028 \quad \text{à} \quad 313K$$
$$50^\circ\text{C} \quad w_{Ac} = 0,084 \quad \Rightarrow \quad x_{Ac} = 0,030 \quad \hat{=} \quad 3,23\%$$
$$60^\circ \text{C} \quad w_{Ac} = 0,091 \quad \Rightarrow \quad x_{Ac} = 0,033 \quad \hat{=} 3,33 \text{ K}$$

70°C $w_{Ac} = 0,099 \Rightarrow \eta_{Ac} = 0,036$ a 363 K

$$80^{\circ}\text{C} \quad w_{Ac} = 0,11 \quad \Rightarrow \quad n_{Ac} = 0,040 \quad \text{à } 353\text{K}$$

Point à éliminer car $T > T_H \Rightarrow$ pas de sens...

Point $\blacktriangle$ (solubilité de l'eau dans l'acrylonitrile)

30°C . $w_{H_2O} = 0,04$. $\Rightarrow x_{AC} = 0,89$. à 303 K

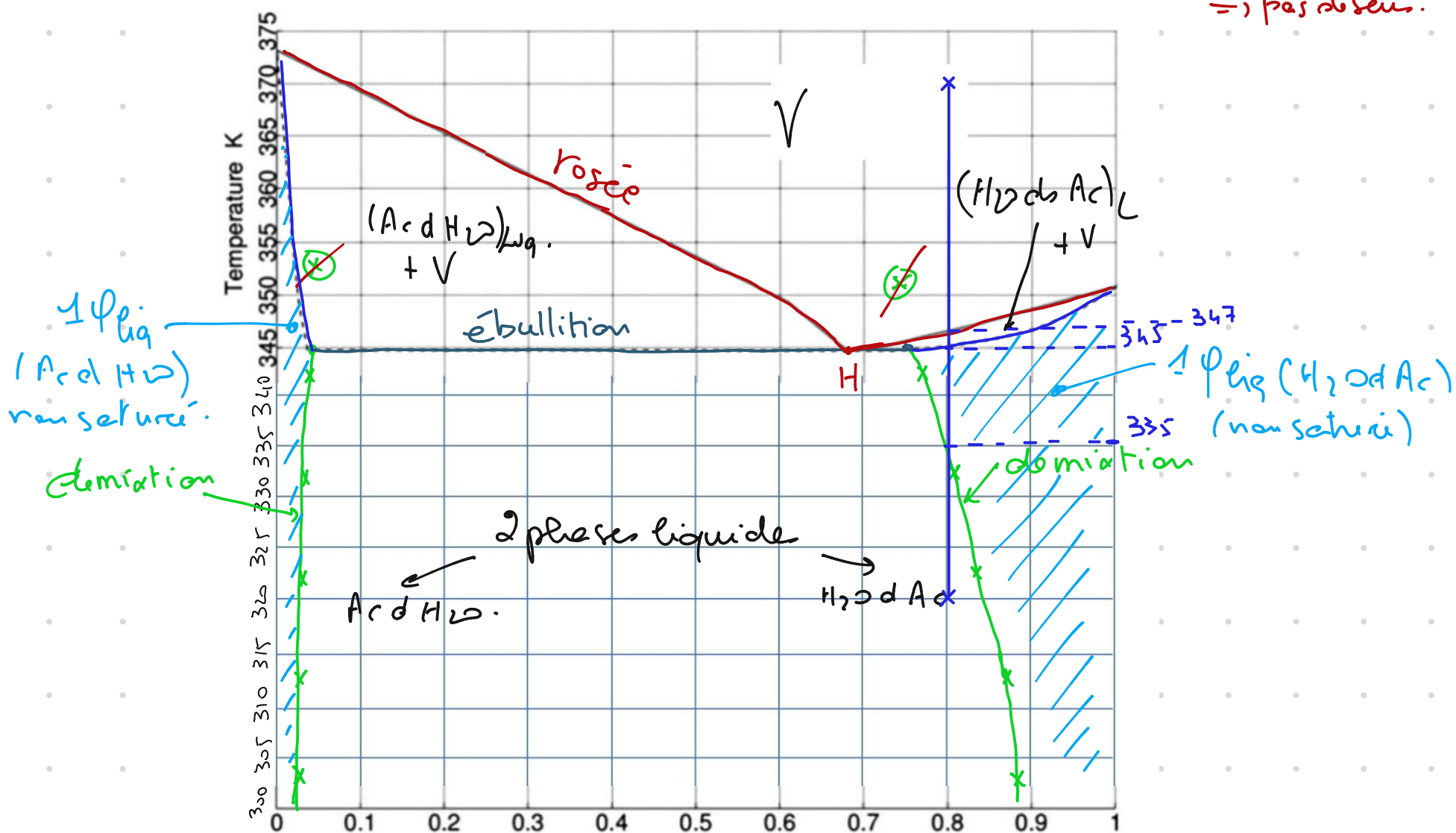
$$40^{\circ}\text{C} \quad w_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05 \quad \Rightarrow \quad x_{\text{Ac}} = 0,87 \quad \text{à} \quad 31,3\text{K}$$

50°C . $w_{H_2O} = 0,061$. $\Rightarrow n_{H_2O} = 0,84$. $\hat{=} 3234$

60°C . $w_{H_2O} = 0,075$. $\therefore x_{AC} = 0,81$. $\hat{z}$. 3334

$$70^{\circ}\text{C} \quad w_{H_2O} = 0,092 \quad \Rightarrow x_{Ac} = 0,97 \quad \hat{c} = 34,3 \text{ K}$$
$$80^{\circ}\text{C} \quad w_{\text{H}_2\text{O}} = 0,109 \quad \Rightarrow \quad r_{\text{Ac}} = 0,76 \quad @ \quad 35,3\text{K}$$

Point c
Éliminer car
 $T > T_H$
 $\Rightarrow$ pas de sens.



5) eau / Ac à $x_{Ac} = 0,80$: on suit la verticale indiquée par | sur le graph de la question 16).

