

ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

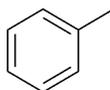
Tester les bases

Exercice T4.1 : 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	La pression est fixée.
DL	1	Conséquence : la température 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	La pression est fixée.
DL	0	Conséquence : 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	La pression est fixée.
DL	2	Conséquence : la température n'est pas constante.

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

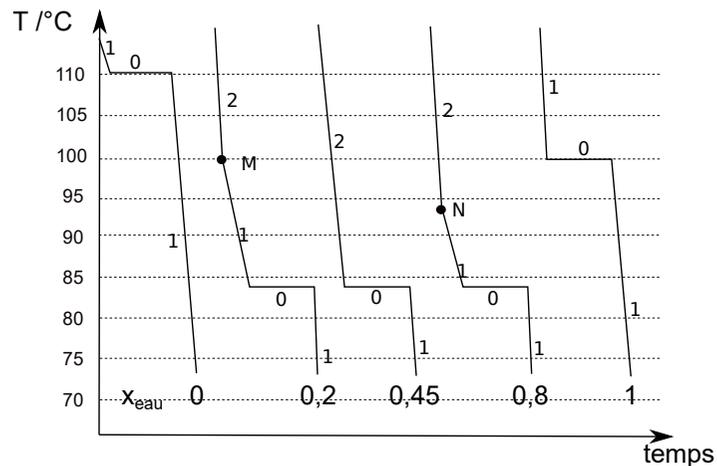
ϕ	2	(1) _{liq} ; vap
PI	5	$P; T; x_2^{\text{vap}}; x_1^{\text{vap}}; x_1^{\text{liq}}$
R	3	$x_2^{\text{vap}} + x_1^{\text{vap}} = 1; x_1^{\text{liq}} = 1; 1^{\text{liq}} \rightleftharpoons 1^{\text{vap}}$
C	1	La pression est fixée.
DL	1	Conséquence : la température n'est pas constante.

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

ϕ	3	(1) _{liq} ; (2) _{liq} ; 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	La pression est fixée.
DL	0	Conséquence : la température est constante.

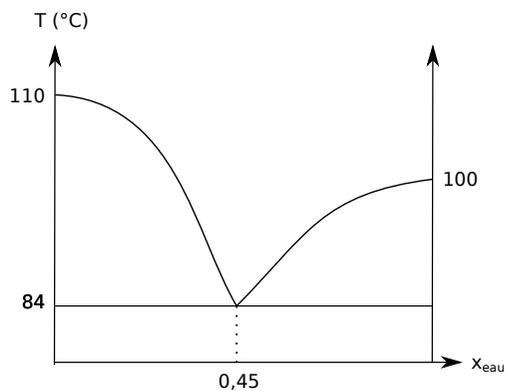
- Si deux phases liquides pures sont présentes :

ϕ	2	(1) _{liq} ; (2) _{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	La pression est fixée.
DL	1	Conséquence : la température n'est pas constante.



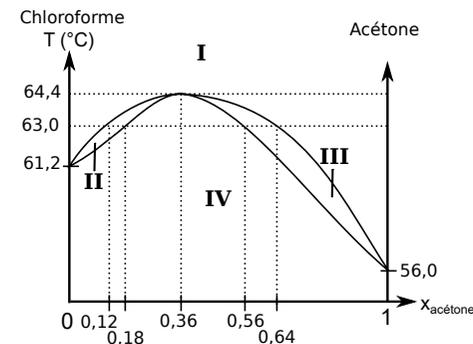
3. La pente est **plus faible** (en valeur absolue) après M et N qu'avant car la **liquéfaction** de la vapeur est **exothermique**. Cette libération de chaleur compense, en partie, le **refroidissement du système**.

4. Le diagramme binaire a l'allure suivante :



Exercice 74.2 : théorème des moments chimiques

1. Le diagramme binaire a l'allure suivante :



2.

domaine	attribution
I	une phase vapeur contenant de l'acétone et du chloroforme
II	une phase vapeur contenant de l'acétone et du chloroforme une phase liquide contenant de l'acétone et du chloroforme
III	une phase vapeur contenant de l'acétone et du chloroforme une phase liquide contenant de l'acétone et du chloroforme
IV	une phase liquide contenant de l'acétone et du chloroforme

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)

- Le digramme 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.
- 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**.

- 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 :

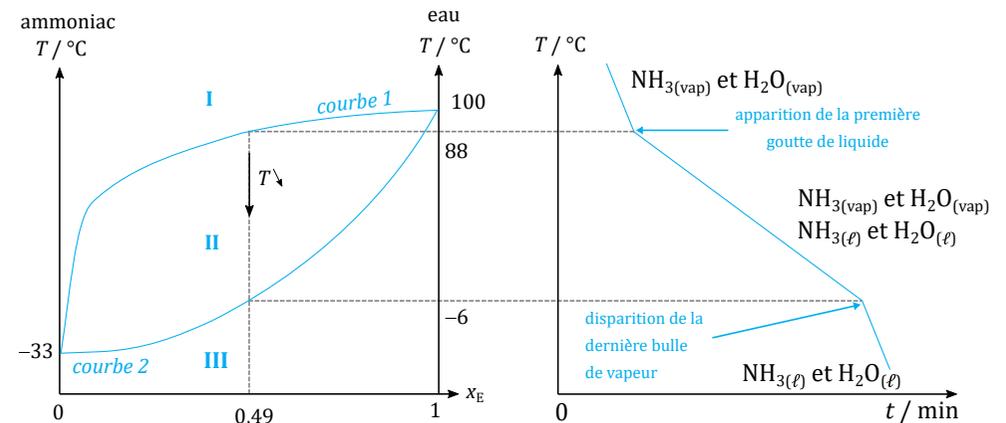
$$w_E = \frac{m_E}{m_E + m_A} = \frac{n_E M_E}{n_E M_E + n_A M_A}$$

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.

$$w_E = \frac{\frac{n_E M_E}{n_{\text{tot}}}}{\frac{n_E M_E}{n_{\text{tot}}} + \frac{n_A M_A}{n_{\text{tot}}}} \quad \text{donc :} \quad \boxed{w_E = \frac{x_E M_E}{x_E M_E + x_A M_A}}$$

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

- 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 supplémentaires (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

1. Le mélange eau-cyclohexane est un mélange binaire à **miscibilité nulle** à l'état liquide.

2. 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.

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

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

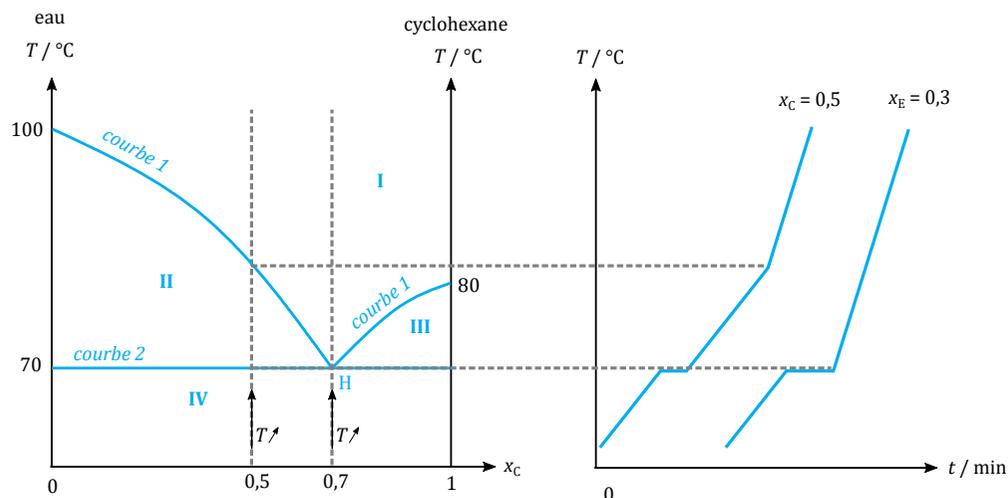
5. Calculons le degré de liberté au point H :

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'hétéroéazéotrope, ainsi la température d'ébullition ne varie pas lors du changement d'état pour un mélange hétéroazéotrope. 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 14.5 : 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 :

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

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 :

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

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

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

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

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

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 :

- $m_{\text{HNO}_3}^{(\text{vap})} = w_{\text{HNO}_3}^{(\text{vap})} m_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 0,43 \times 465 = 200 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{vap})} = w_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{vap})} m_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 0,57 \times 465 = 265 \text{ g}$

- $m_{\text{HNO}_3}^{(\ell)} = w_{\text{HNO}_3}^{(\ell)} m_{\text{tot}}^{(\ell)} = 0,15 \times 535 = 80,3 \text{ g}$

- $m_{\text{H}_2\text{O}}^{(\ell)} = w_{\text{H}_2\text{O}}^{(\ell)} m_{\text{tot}}^{(\ell)} = 0,85 \times 535 = 455 \text{ g}$

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.

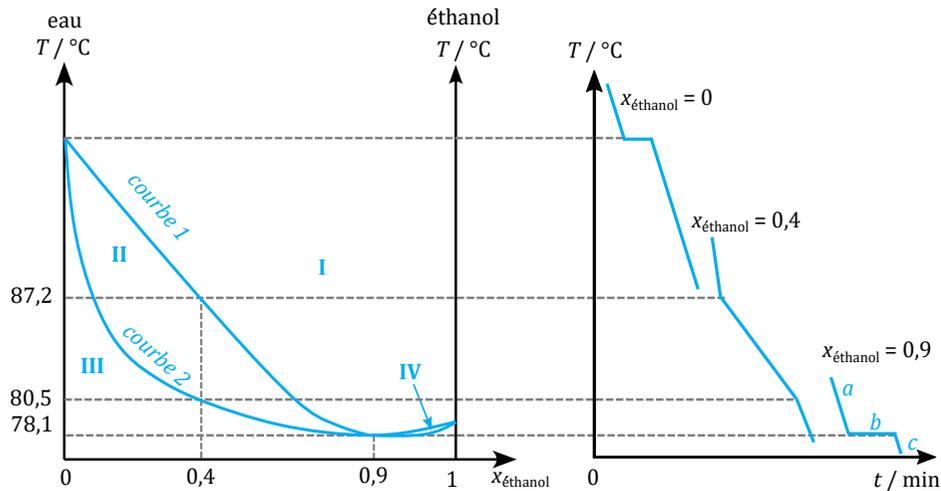
La courbe 2 est la **courbe d'ébullition**. En effet, elle correspond à la **disparition** de la **dernière bulle de vapeur** dans le sens du refroidissement.

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).

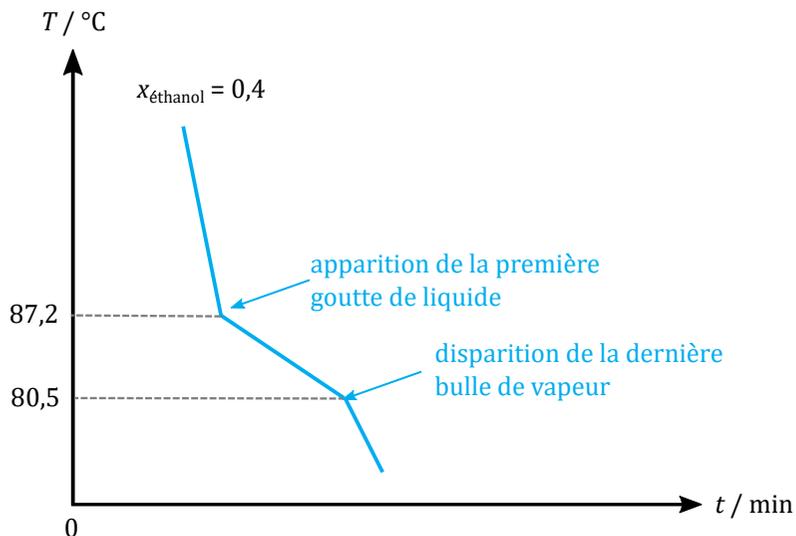
4. Il s'agit de l'**homoazéotrope**. La propriété remarquable du mélange azéotropique est que le changement d'état a lieu à **température constante**.

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 :** $T > 87,2^\circ\text{C}$

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 :** $80,5^\circ\text{C} < T < 87,2^\circ\text{C}$

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	$x_{\text{éthanol}}^{(\text{vap})} + x_{\text{eau}}^{(\text{vap})} = 1, x_{\text{éthanol}}^{(\ell)} + x_{\text{eau}}^{(\ell)} = 1$ éthanol $^{(\ell)} =$ éthanol $^{(\text{vap})}$, eau $^{(\ell)} =$ 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 :** $T < 80,5^\circ\text{C}$

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 :

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

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 :

$$\mu_i^{(\ell)} = \mu_i^{(\text{g})}$$

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

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 :

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

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'approximation 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/Tebj-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, Tebj, 200) #création d'une liste de 200 points
20 plt.plot(xjliq(T), T, '--', label = 'courbe_d_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('$x_{n\text{-octane}}$') #Titre de l'axe des abscisses
25 plt.ylabel('$T_{\text{K}}$') #Titre de l'axe des ordonnées
26 plt.show() #Affichage du tracé
```

Ce code permet d'obtenir le diagramme binaire suivant :

