

Ex 10.1

1) a) b)

Courbe (a): Courbe de sublimation

Courbe (b): Courbe de vaporisation

Courbe (c): Courbe de fusion

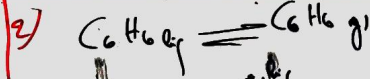
pende de la courbe de fusion > 0

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{T \Delta_{fus} V_m^*} > 0$$

$$\Delta_{fus} H_m^* > 0 \text{ donc } \Delta_{fus} V_m^* > 0$$

$$V_m^{*,liq} - V_m^{*,sol} > 0$$

⇒ fusion de C_6H_6 s'accompagne avec dilatation du volume



$$①: \mu_{C_6H_6}^{*,g} = \mu_{C_6H_6}^{*,l}$$

$$H_m^{*,g} - T S_m^{*,g} = H_m^{*,l} - T S_m^{*,l}$$

$$\Delta_{vap} S_m^* = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{T}$$

$$②: d\mu^{*,g} = d\mu^{*,l}$$

$$V_m^{*,g} dP - S_m^{*,g} dT = V_m^{*,l} dP - S_m^{*,l} dT$$

$$\Delta_{vap} V_m^* dP = \Delta_{vap} S_m^* dT$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{vap} = \frac{\Delta_{vap} S_m^*}{\Delta_{vap} V_m^*}$$

① et ②

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{T \Delta_{vap} V_m^*}$$

$$\Delta_{vap} V_m^* = V_m^{*,g} - V_m^{*,l}$$

$$\approx V_m^{*,g} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{RT^2} \cdot P$$

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{RT_0} - \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{RT}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T}$$

$$A = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{RT_0}$$

$$B = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R}$$

$$\Delta_{vap} H_m^* = \Delta_{vap} H_m^{\circ}(C_6H_6)$$

$$③ E(P_L = 1 \text{ bar}; T_E = 353,1 \text{ K})$$

$$U(P_U = 0,04398 \text{ bar}; T_U = 278,1 \text{ K})$$

$$\ln \frac{1}{1} = A - \frac{B}{353,1} = 0$$

$$\ln \frac{0,04798}{1} = A - \frac{B}{278,5} = -3,03$$

$$A - \frac{B}{353,1} = 0$$

$$A - \frac{B}{278,5} = -3,03$$

$$\begin{cases} A = 11,33 \\ B = 4003,4 \text{ (K)} \end{cases}$$

$$\ln \frac{1}{p_0} = 11,33 - \frac{4003,4}{T}$$

T(K)

$$4/a) \ln \frac{1}{p_0} = 11,33 - \frac{4003,4}{T}$$

$$\ln \frac{p_0}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{RT_{\text{vap}}^*} - \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^*}{RT}$$

Por identificação

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} = 4003,4 \text{ J/mol} \quad \left[\Delta_{\text{vap}} H_m^* = 33,28 \text{ kJ/mol} \right]$$

Augment Triple (Tr. Pr)

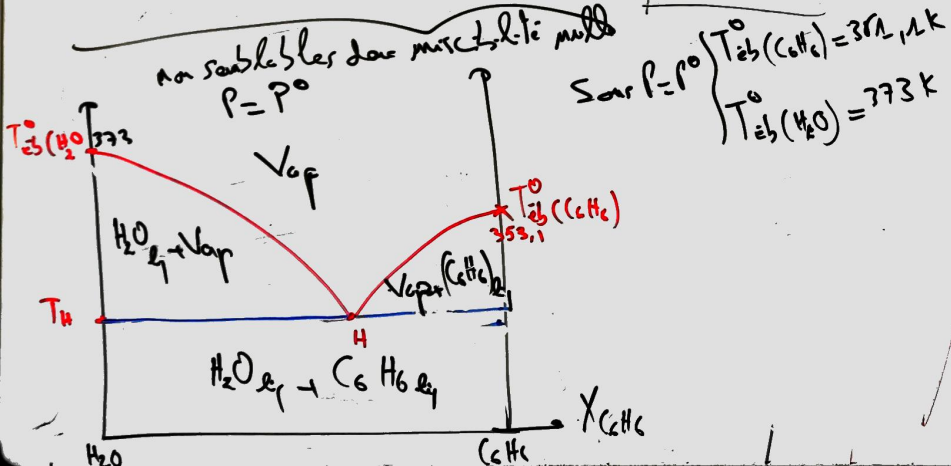
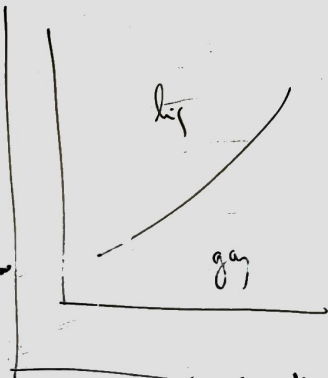
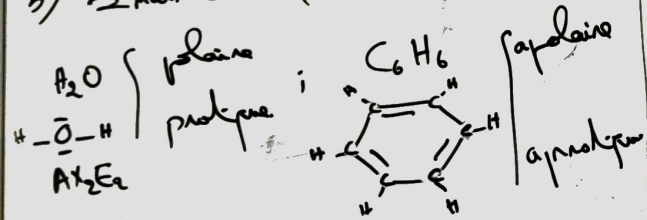
$$\Delta_{\text{sub}} H_m^* = \Delta_{\text{fus}} H_m^* + \Delta_{\text{vap}} H_m^*$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^* = \Delta_{\text{sub}} H_m^* - \Delta_{\text{vap}} H_m^* = 41,3 - 33,28$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^* = 8,02 \text{ kJ/mol}$$

Ex n°1

5) L-mix L-V ($H_2O - C_6H_6$)



Ex n°2

binaire L-V isobare ($H_2O - C_4H_8O_2$)

1) Diagramme L-mix (L-V) isobare azeotropique: présence de pont azeotrope donc miscibilité totale (présence de sel dans le liq de.

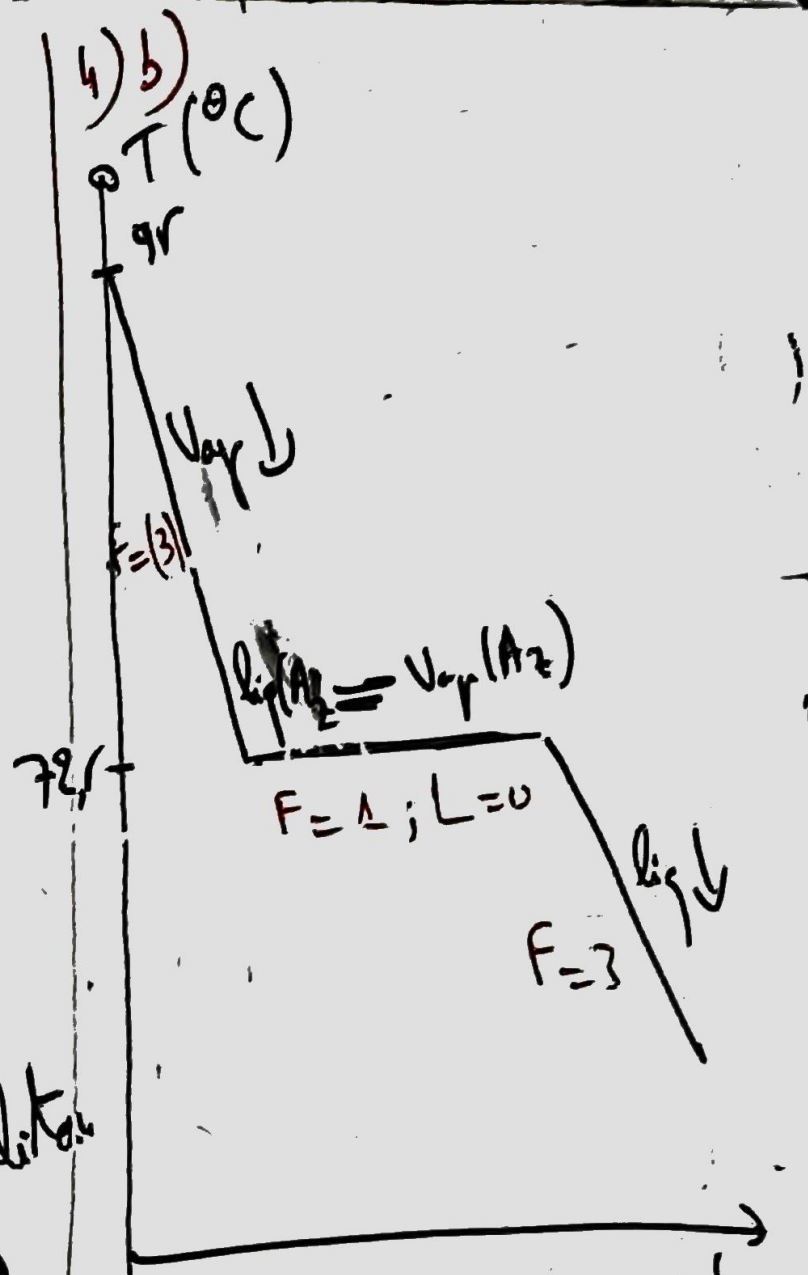
2) Diagramme L-mix (L-V) isobare avec azeotrope minimum
 qui correspond au diagramme L-mix (liq-Vap) isotherme avec écart positif: $\Delta_{mix} H > 0$
 donc le mélange liq de réel est réalisé avec absorption de chaleur

3) domaine (I): liquide (liq)
 domaine (II) et domaine (III): liquide + Vapeur: liq + Vap
 domaine IV: Vapeur

3) Courbe (a) : frontère liq et liq + Vap
 $\Rightarrow$ Courbe d'ébullition : Ensemble isobare de pts d'ébullition (liq + 1 bulle Vap)
 Courbe (b) : frontère (liq + Vap) et (Vap)
 $\Rightarrow$ Courbe de Rosée isobare : Ensemble de pts de rosée (Vap + 1 g de liquide)
 4) le point ($X_{C_4H_{10}} = 0,66$) : point Azéotrope.

$\Rightarrow$ mélange azéotrope :
 * il se comporte comme un corps pur car l'ébullition du mélange est réalisée à $T = T_k$ et $P = P_k$ avec $0 < X_{C_4H_{10}} < 1$

* Si on varie T ou P , la composition du mélange change.



$$F = L - K - V + L - V$$

Au point Az : $X_{C_4H_{10}}^{Az} = X_{C_4H_8}^{Az}$

$$F(Az) = 2 - 0 - 1 + 2 - 1 = 1$$

$$F(Az) = 1 \text{ et } L(Az) = 0$$

Ex 2:

5/ Diagramme L-V isotherme

$T = T_2 = 78,1^\circ \text{C}$

$P_2 = P^\circ = 1 \text{ bar}$

$x_2 = x_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2} = 0,66$

$T_{\text{éb}}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) < T_{\text{éb}}(\text{H}_2\text{O})$

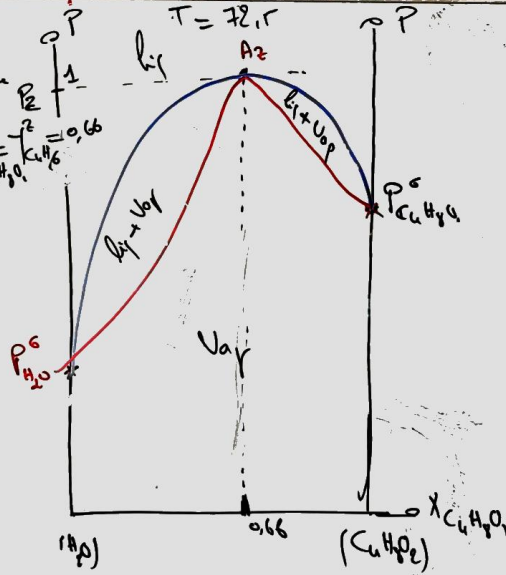
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ est plus volatil que H_2O

donc $P_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^\circ > P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$

$T_2 < T_{\text{éb}}(\text{H}_2\text{O})$ donc $P_2 > P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$

$T_2 < T_{\text{éb}}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ donc $P_2 > P_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^\circ$

$\Rightarrow$ Diagramme L-V isotherme avec écart positif



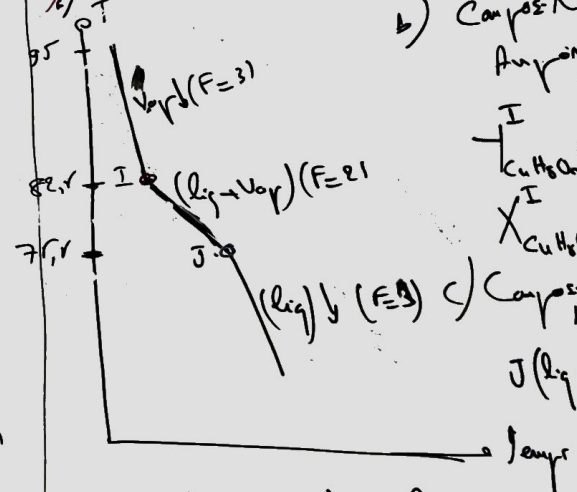
6/ Π_0 : 101 mol de mélange ($x_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2} = 0,4$)

b) Composition de la 1^{re} g^{te} liquide
 Au point I: début de liquéfaction
 I ($\text{Vap} + 1^{\text{re}} \text{ g}^{\text{te}} \text{ liq}$)

$x_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{I}} = 0,4$
 $x_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{I}} = 0,18$

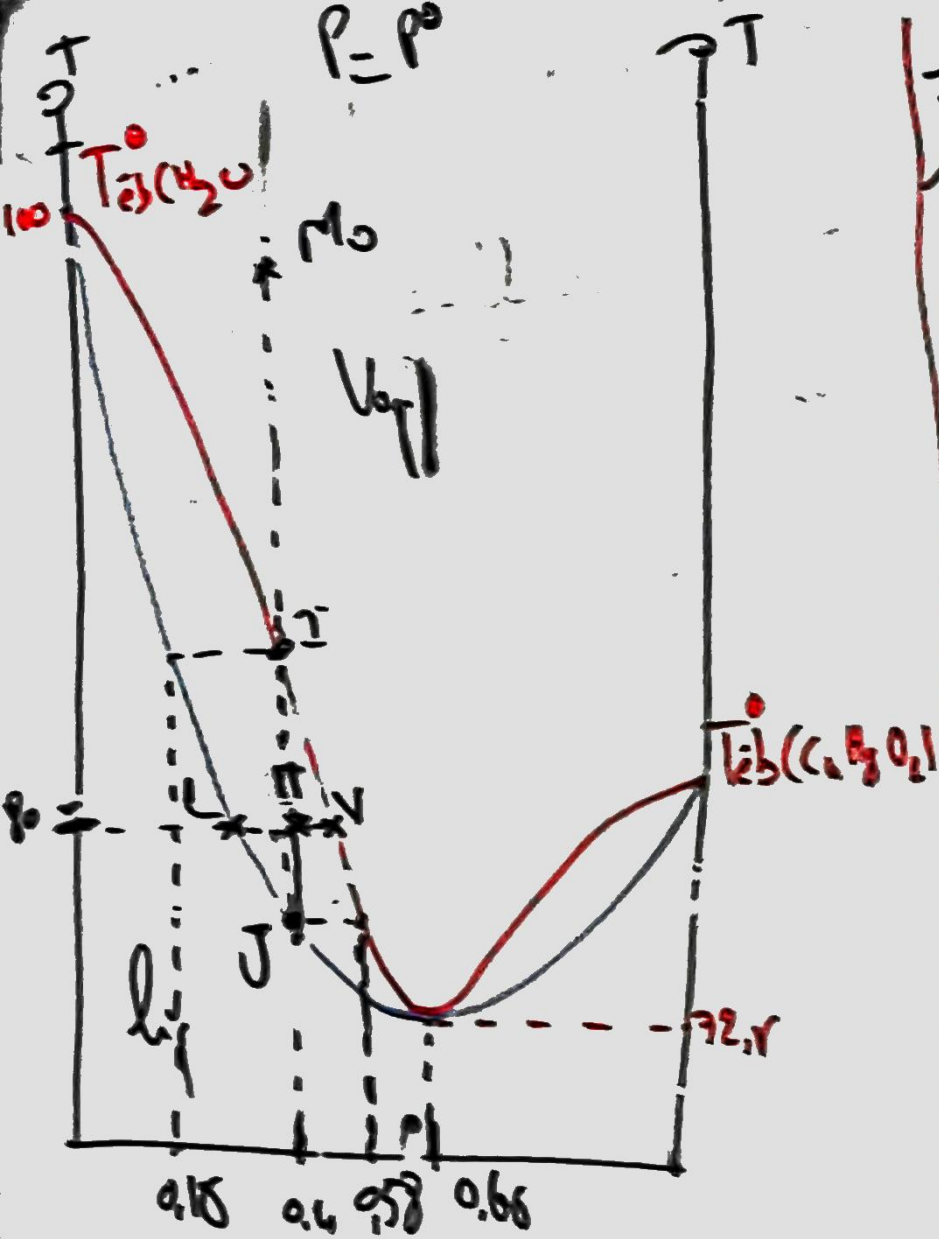
c) Composition de la dernière bulle Vap: fin de liquéfaction

J ($\text{liq} + 1^{\text{re}} \text{ bulle Vap}$)
 $\Rightarrow x_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{J}} = 0,58$



I: apparition de la 1^{re} g^{te} liq de: début de liquéfaction

J: disparition de la dernière bulle Vap: fin de liquéfaction



I: ($V_{0p} + 1$ gth l_p - d_b)
 J: (l_p - d_b + densier l_p - d_b)

7) $\Delta T = 10^\circ\text{C}$: $\pi \in (l_p + V_p)$

Diagram showing the composition of the liquid and vapor phases at $\Delta T = 10^\circ\text{C}$. The liquid phase (L) has a mole fraction of $x_{C_2H_4O_2}^L = 0.25$ and the vapor phase (V) has a mole fraction of $x_{C_2H_4O_2}^V = 0.45$. The total mole fraction of $C_2H_4O_2$ in the mixture is $x_{C_2H_4O_2}^0 = 0.4$.

$$\frac{n_{Lp}}{n_{Vp}} = \frac{y_{C_2H_4O_2}^n - x_{C_2H_4O_2}^n}{x_{C_2H_4O_2}^n - x_{C_2H_4O_2}^0} = \frac{0.44 - 0.4}{0.4 - 0.25}$$

$$\frac{n_{Lp}}{n_{Vp}} = 0.3 \text{ da } n^L = 0.3 n^V$$

$$n^V = \frac{n_0}{1.3} = \frac{10}{1.3} = 7.7 \text{ mol}$$

$$n^L = 2.3 \text{ mol}$$

Ex 2:

3) Au point Π $\begin{cases} M_{\text{liq}}^{\text{liq}} = 2,3 \text{ mols} = M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} + M_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{liq}} \\ M_{\text{vapor}}^{\text{vapor}} = 7,7 \text{ mols} = M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vapor}} + M_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{vapor}} \end{cases}$

$$X_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{M}} = 0,23 = \frac{M_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{liq}}}{M_{\text{liq}}}$$

$$Q_1 M_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{liq}} = 0,23 (2,3) = 0,529 \text{ mols}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = M_{\text{liq}} - M_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{liq}} = 1,771 \text{ mols}$$

$$Y_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{M}} = \frac{M_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{vapor}}}{M_{\text{vapor}}} \text{ car } M_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{vapor}} = M_{\text{vapor}} \cdot Y_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{M}}$$

$$M_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{vapor}} = 7,7 (0,4) = 3,46 \text{ mols}$$

$$\text{car } M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vapor}} = M_{\text{vapor}} - M_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}^{\text{vapor}} = 7,7 - 3,46 = 4,23 \text{ mols}$$

3)

distillation fractionnée de Π_0

$\Pi_0 \in$ diagramme ($\text{H}_2\text{O} - \text{A}_2$)!

$T_{\text{E}} < T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O})$ le mélange A_2 est plus volatil

que H_2O : $\begin{cases} \text{distillat : } \text{A}_2 \text{ (plus volatil : tête de)} \\ \text{résidu : } \text{H}_2\text{O} \text{ (moins volatil : ballon chauffante)} \end{cases}$

$$T_{\text{tête de colonne}} = T_{\text{eb}}(\text{A}_2) = 72,5^\circ\text{C}$$