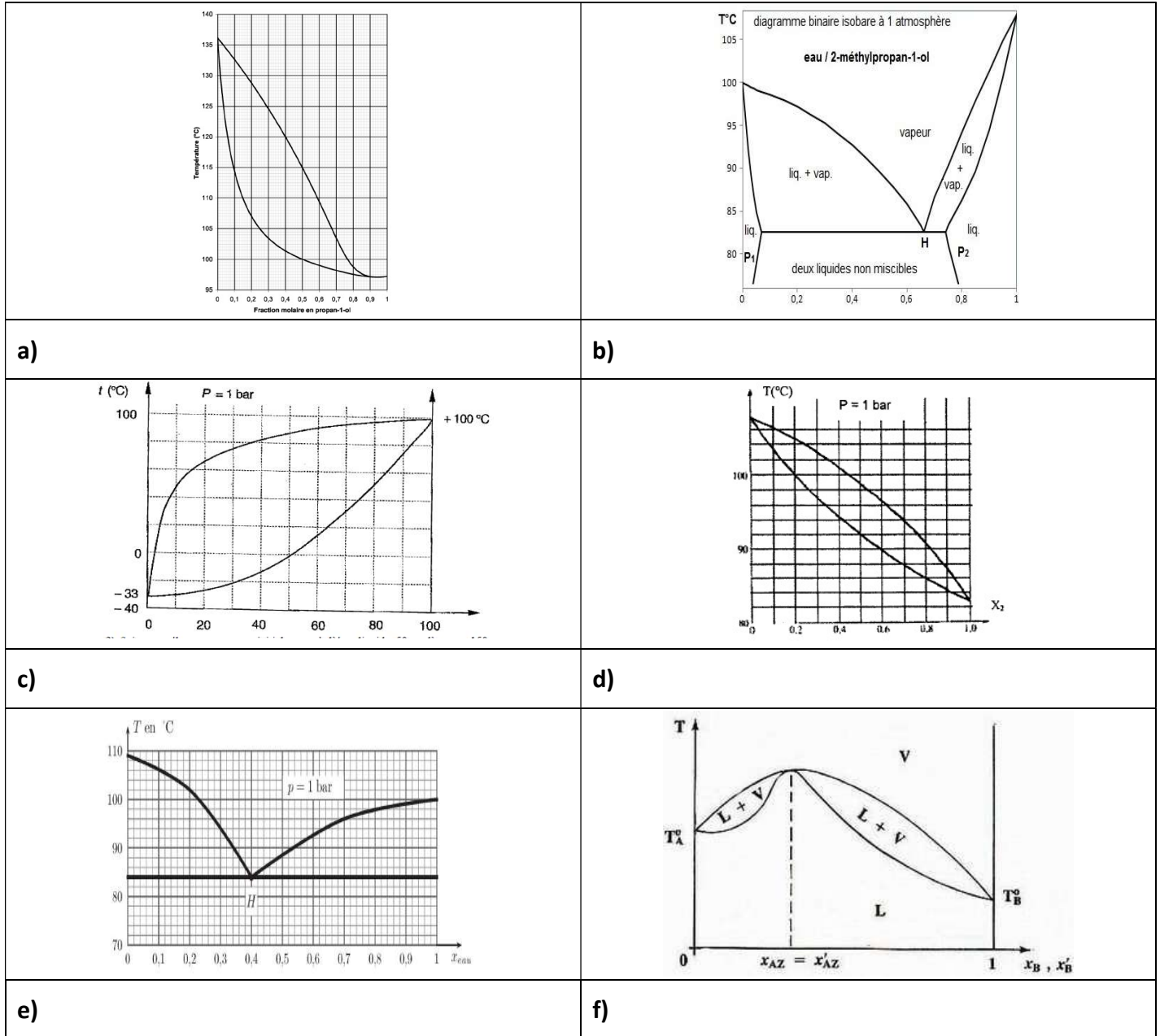


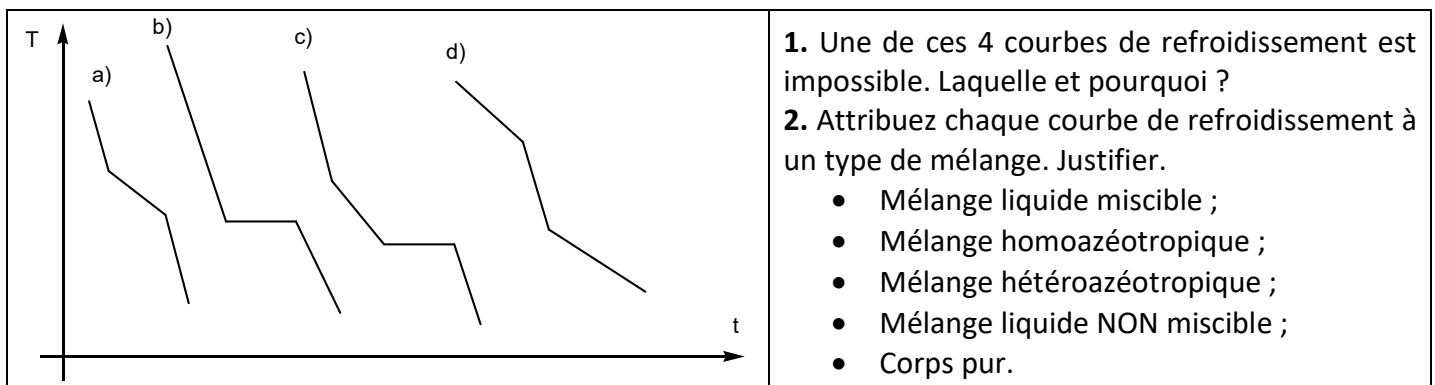
# TD de chimie T2

## Diagrammes binaires LV

**Exercice 1 :** Qualifiez chaque mélange liquide : miscible idéal, miscible NON idéal, NON miscible, partiellement miscible.

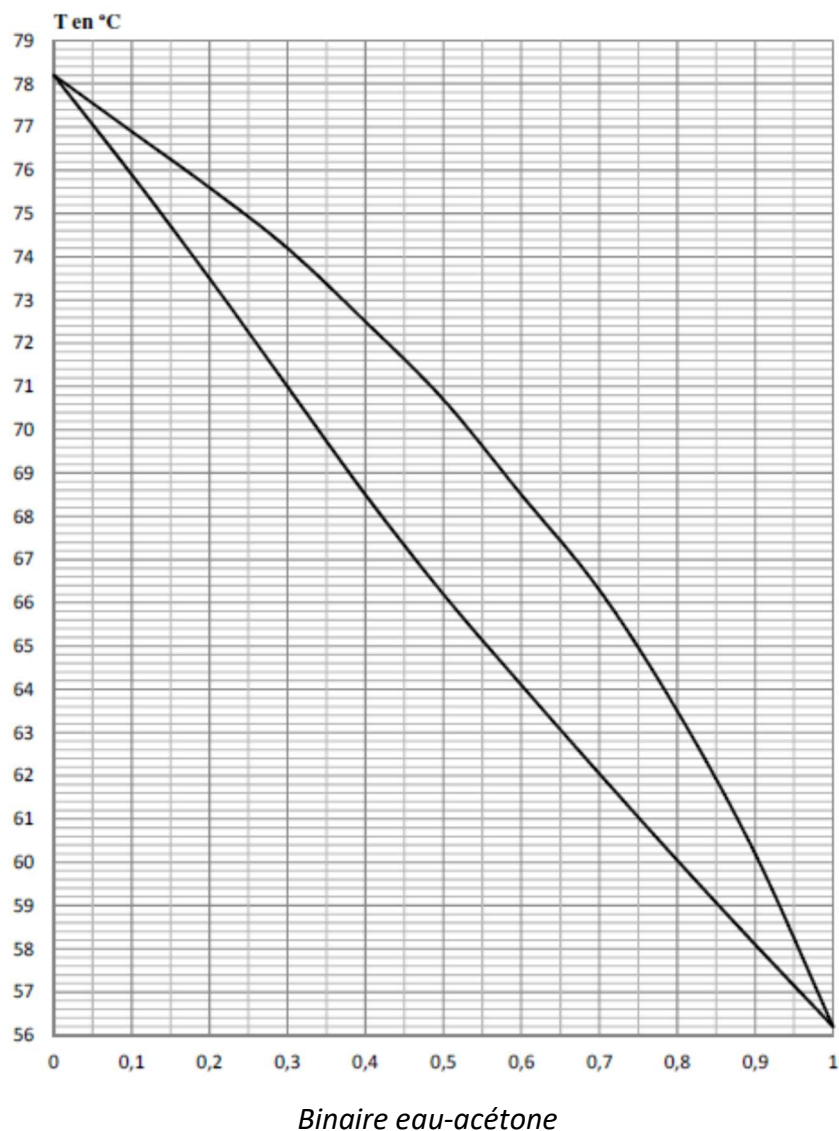


**Exercice 2 :** Courbes de refroidissement d'un mélange binaire LV



### Exercice 3 : Mélange de deux liquide miscibles (cas idéal)

Une synthèse nécessite un solvant de recristallisation éthanol/acétone dans les proportions volumiques 1/3.



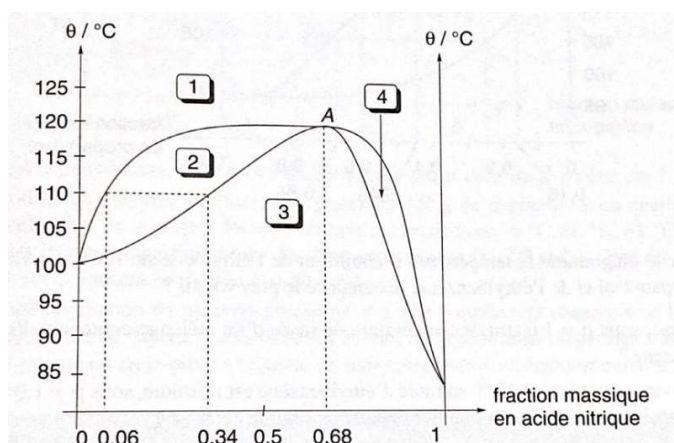
1. Calculer la fraction molaire en acétone dans ce mélange. Nommer l'abscisse du graphique.
2. Tracer et décrire l'allure de la courbe de réchauffement de ce mélange de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $80^{\circ}\text{C}$ .
3. On considère 1,0 L de mélange à  $63^{\circ}\text{C}$ . Déterminer quantité d'éthanol et d'acétone dans chacune des phases.
4. Proposer deux techniques (sans modifier la pression) pour transformer l'échantillon précédent en une seule phase gazeuse.
5. On effectue la distillation fractionnée de cet échantillon (en partant de la température ambiante), afin de séparer les deux constituants. On suppose tout d'abord que la colonne est assez grande.
  - a. Donner la composition du résidu et du distillat.
  - b. Combien de plateaux seraient nécessaires pour une séparation totale ?

Données :

- $M(\text{éthanol}) = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{acétone}) = 58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- $d(\text{éthanol}) = 0,789$  et  $d(\text{acétone}) = 0,787$ .

## Exercice 4 : Mélange de deux liquide miscibles (cas non idéal)

Après préparation, l'acide nitrique est purifié par distillation. Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du binaire eau-acide nitrique sous une pression de 735 mm de mercure est représenté ci-contre.



1. Indiquer la nature et le nombre de phases présentes dans les domaines numérotés de 1 à 4. Nommer les différentes courbes.
2. Quel nom donne-t-on au mélange liquide dont la composition correspond à l'abscisse de A ?
3. Calculer la variance en un point des domaines 1 et 2 puis calculer la variance en A.
4. Quelle propriété possède le mélange correspondant à A ?
5. Un échantillon de 4,0 moles d'un mélange eau – acide nitrique contient 0,30 mole d'acide nitrique. Montrer que le système est homogène à  $\theta = 100\text{ °C}$ . À quelle température faut-il chauffer l'échantillon pour qu'il commence à bouillir ? Quelle est la composition de la première bulle de vapeur en fraction massique ?
6. On chauffe l'échantillon précédent en système fermé jusqu'à la température de  $110\text{ °C}$ . Déterminer la composition en masse des phases en présence.
7. On effectue une distillation fractionnée de l'échantillon. Indiquer, en considérant un fractionnement efficace, les compositions (en masse) du distillat et du résidu de distillation.

Données :  $M(\text{N}) = 14,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{H}) = 1,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## Exercice 5 : Tracé d'un diagramme binaire

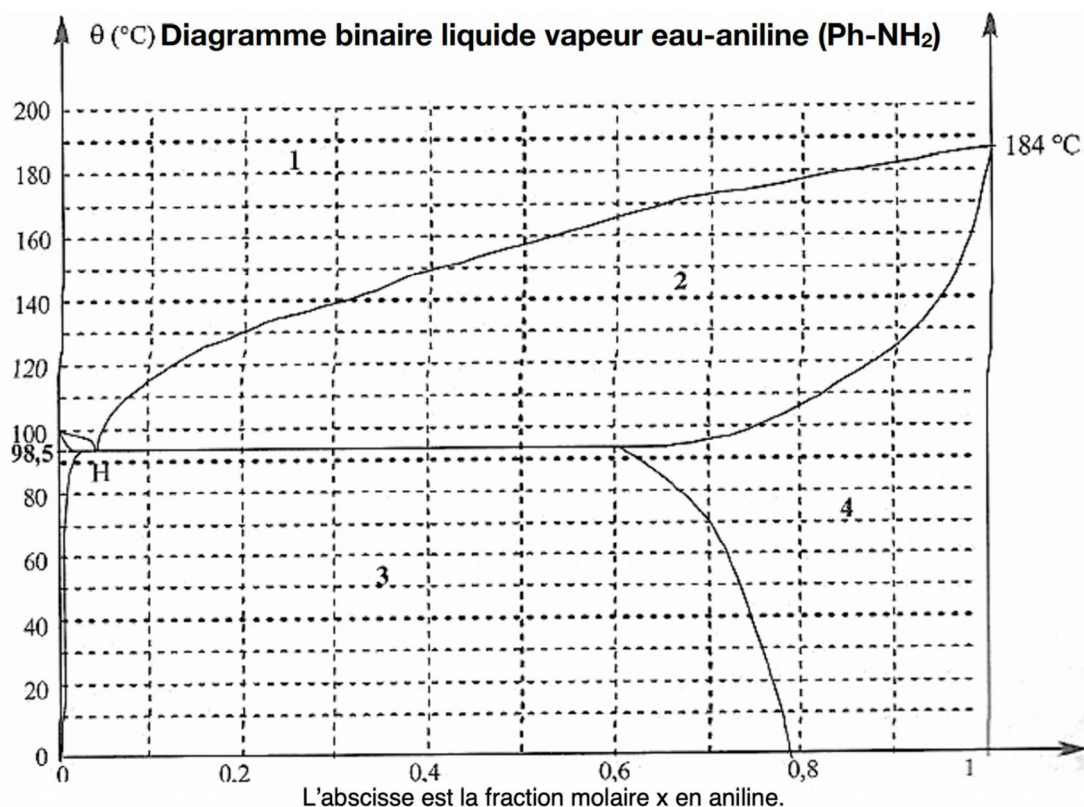
On se propose d'établir le diagramme binaire liquide-vapeur d'un mélange eau (composé 1) – benzène (composé 2). Pour ce faire, on a établi les courbes d'analyse thermique : ces courbes sont obtenues en refroidissant sous 1,0 bar différents mélanges gazeux eau-benzène. Selon la composition du mélange, on observe sur ces courbes une ou plusieurs ruptures de pente, pouvant correspondre éventuellement à des paliers. Dans le tableau ci-dessous, on indique la fraction molaire d'eau dans le mélange initial gazeux ainsi que les températures de rupture de pente traduisant l'apparition d'une phase liquide. On a souligné les températures correspondant à l'existence d'un palier.

On notera  $x_1^L$  la fraction molaire d'eau dans le liquide et  $x_1^V$  la fraction molaire d'eau dans la vapeur.

Point	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	A <sub>6</sub>	A <sub>7</sub>	A <sub>8</sub>	A <sub>9</sub>
Fraction molaire d'eau dans le mélange initial	0	0,10	0,20	0,26	0,30	0,50	0,70	0,90	1
Première température de rupture de pente (K)	<u>353,0</u>	348,7	344,0	<u>340,8</u>	343,8	355,6	363,9	370,2	<u>373,0</u>
Deuxième température de rupture de pente (K)		<u>340,8</u>	<u>340,8</u>		<u>340,8</u>	<u>340,8</u>	<u>340,8</u>	<u>340,8</u>	

1. Tracer l'allure du diagramme binaire du mélange eau-benzène  $T = f(x_1)$  en faisant apparaître la courbe de rosée et la courbe d'ébullition dans deux couleurs différentes puis indiquer, sur ce schéma, la nature des phases présentes dans les différents domaines.
2. D'après le diagramme, les deux liquides présentent-ils une miscibilité nulle ou totale ? Justifier ce résultat en comparant les propriétés de ces deux solvants.
3. Nommer le point du diagramme binaire qui correspond au mélange A<sub>4</sub>. Indiquer la composition (en fraction molaire) du système en ce point. Calculer la variance en ce point.
4. Justifier l'existence de paliers de température à 340,8 K sur les courbes d'analyse thermique.
5. On refroidit sous 1 bar un mélange gazeux de fraction molaire en eau  $x_1^V = 0,10$ . Indiquer à quelle température apparaît la première goutte de liquide et à quelle température disparaît la dernière bulle de vapeur.
6. On chauffe un mélange liquide équimolaire eau – benzène sous 1 bar.
  - a. À quelle température l'ébullition commence-t-elle ? Quelle est alors la composition (en fraction molaire) de la phase vapeur ?
  - b. La vapeur est éliminée au fur et à mesure de sa formation. Indiquer quel liquide disparaît en premier. Quelle est la valeur de la température lorsque la dernière goutte de ce liquide disparaît ? Quelle est alors la composition (en fraction molaire) de la phase vapeur ?
7. On introduit à 25 °C, dans un récipient fermé et maintenu à la pression  $P^\circ = 1$  bar, un mélange constitué de 1,4 moles d'eau et 0,6 mole de benzène. Indiquer la composition exacte du système à l'équilibre (nature des phases et quantité de matière de chaque constituant dans chaque phase) pour les températures suivantes :
  - a)  $T = 330,0$  K ;
  - b)  $T = 355,6$  K ;
  - c)  $T = 370,2$  K

### Exercice 6 : Mélange de deux liquide partiellement miscibles



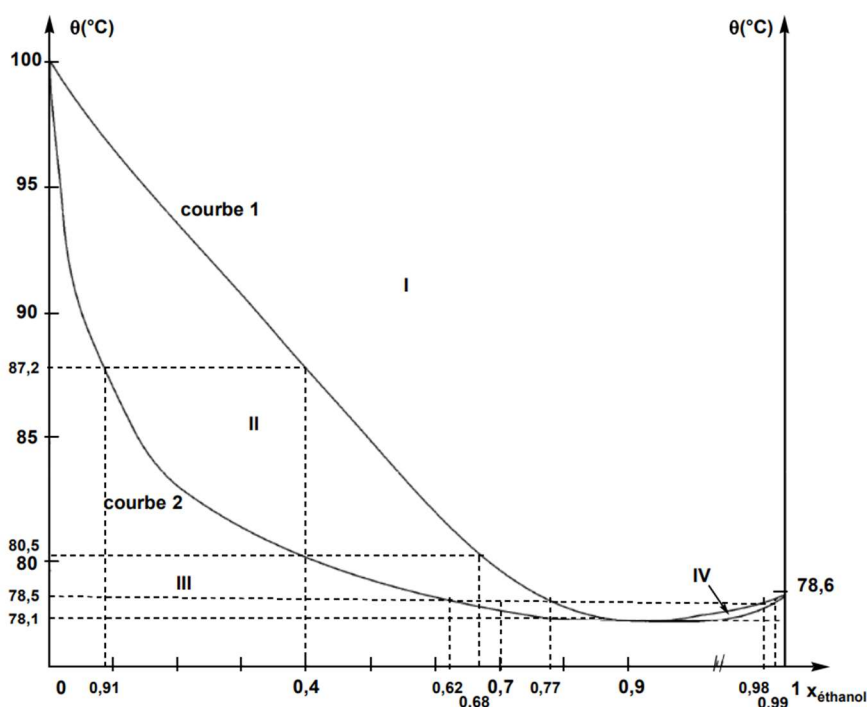
1. Préciser le nombre et la nature des phases dans chaque domaine.
2. Nommer le point **G**. Qualifier le type de miscibilité de l'eau et de l'aniline à l'état liquide. Que prédirait-on pour un mélange eau/méthylamine. Justifier.
3. La solubilité de l'aniline dans l'eau est de 3,6 g pour 100 g d'eau à 20 °C. Calculer la fraction molaire d'aniline dans une solution aqueuse saturée en aniline. Ce résultat est-il cohérent avec le diagramme binaire ci-dessus ?
4. Déterminer graphiquement la fraction molaire de l'eau dans l'aniline saturée à 20 °C, en déduire la solubilité  $s_{1,mol}$  de l'eau dans l'aniline à 20°C en mol·L<sup>-1</sup>. Comment évolue cette solubilité lorsque  $T$  augmente. À 20 °C, on ajoute progressivement de l'eau dans de l'aniline. Décrire les phénomènes qui se produisent.
5. Déterminer la masse d'aniline à mélanger à 50 mL d'eau à 20 °C afin d'obtenir un titre molaire en aniline de 0,50. Préciser la composition des phases et leurs quantités respectives.
6. Le mélange est chauffé de façon isobare. Que se passe-t-il lorsque la température de 98,5 °C ? Indiquer le nombre de phases en présence.
7. Représenter la courbe d'échauffement du mélange entre  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $T' = 180^\circ\text{C}$ . Donner la composition détaillée du système lorsqu'il atteint 130 °C.

Données :  $M(\text{aniline}) = 93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## Exercice 7 : Distillations

### Partie A – Distillation eau-éthanol

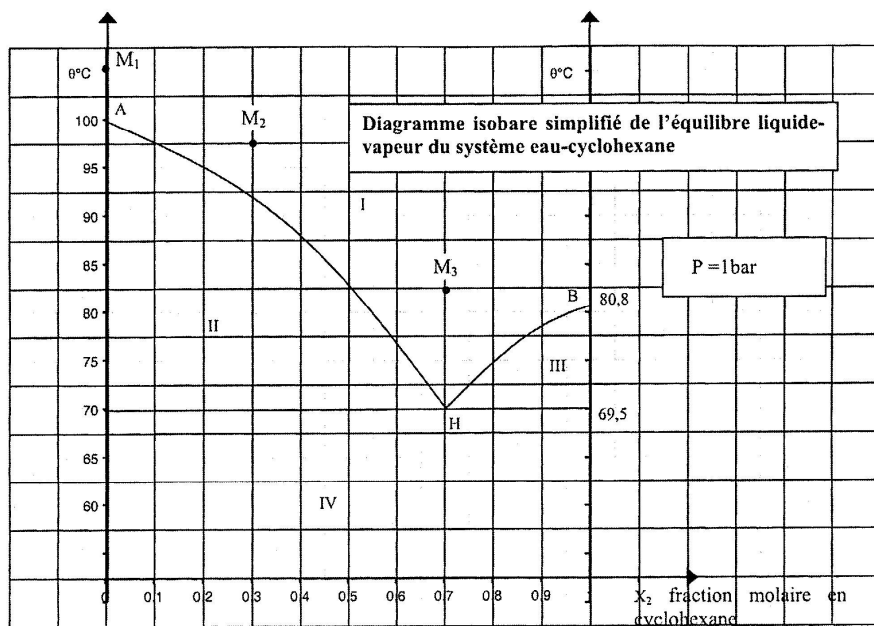
1. Lors de la distillation fractionnée, sous 1 bar, d'un mélange eau-éthanol, préciser la nature du distillat et celle du résidu de distillation en fonction de la composition initiale du mélange à distiller.
2. Les spiritueux sont obtenus par distillation d'un mélange eau/éthanol obtenu par fermentation. L'eau est toujours en excès. Pourquoi ne peut-on pas obtenir d'éthanol pur par cette technique ?



## Partie B – Réaction d'estérification

Le diagramme binaire isobare simplifié de l'équilibre liquide-vapeur, pour le système eau-cyclohexane, est donné sur le document 2. On note B<sub>1</sub> l'eau, et B<sub>2</sub> le cyclohexane.

**Document 2**



1. Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement, jusqu'à 60°C, des systèmes physico-chimiques représentés par les points M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> et M<sub>3</sub>.

2. Sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve un mélange de fraction molaire globale en cyclohexane  $x_2 = 0,30$  à 80°C ? Quelle est la composition des phases en présence (en fraction molaire) ?

On introduit dans un réacteur 0,40 mole d'acide éthanóique, 0,40 mole de pentan-1-ol en présence d'acide paratoluène sulfonique et un volume  $V$  de cyclohexane, sous  $P^\circ = 1$  bar. On considère le cyclohexane en large excès. Une distillation permet d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation. On supposera que l'acide éthanóique, l'alcool et l'ester restent dans le ballon.

3. S'agit-il d'une distillation simple ou d'une distillation fractionnée ? Schématiser le montage utilisé.

4. Calculer le volume  $V$  minimal de cyclohexane à introduire pour éliminer toute l'eau susceptible de se former.

5. À l'aide du diagramme, expliquer comment évolue la composition du ballon et celle du distillat lors de la distillation. Quel intérêt présente une telle expérience ?

6. Le montage schématisé sur le document 3, peut être proposé afin d'atteindre le même objectif que dans l'expérience précédente. Le volume de cyclohexane introduit dans le ballon est alors de 40 mL. Nommer ce montage et préciser les avantages que présente ce montage par rapport au précédent.

7. Calculer  $\Pi_{\text{eau}}^*$  et  $\Pi_{\text{cyclohexane}}^*$  pression de vapeur saturante de l'eau et du cyclohexane à 70 °C.

Données :  $M(\text{cyclohexane}) = 93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\rho(\text{cyclohexane}) = 0,779 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

**Document 3**

