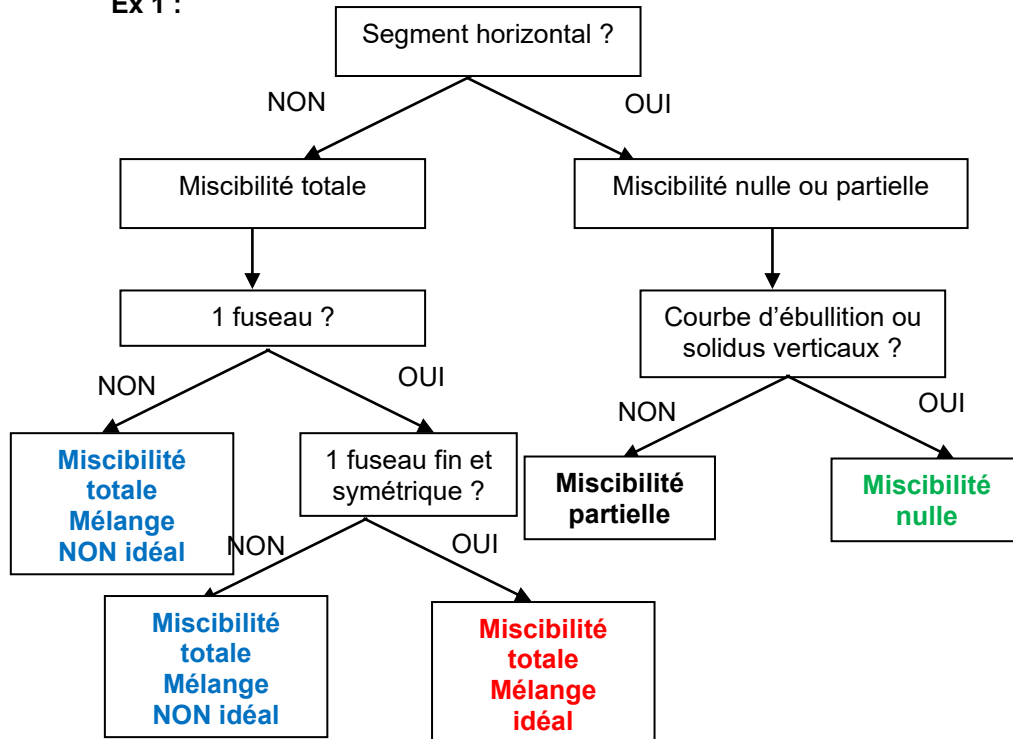


Ex 1 :



Miscibilité	Totale		Nulle	Partielle
Mélange	idéal	NON idéal		
diagramme	d	a, c, f	e	b

Ex 2 :

- 1) La liquéfaction est exothermique, donc le milieu va moins se refroidir que sans changement d'état $\Rightarrow$ la pente de la courbe lors de la liquéfaction doit être moins forte que les 2 autres portions $\Rightarrow$ la courbe d est impossible.
- 2) Courbe a) : sans palier $\Rightarrow$ liquide miscible
 Courbe b) : tout le changement d'état se fait le long du palier $\Rightarrow$ mélange homo et hétéroazéotropique et corps pur.
 Courbe c) : le changement d'état à lieu en 2 phases : refroidissement plus lent et palier $\Rightarrow$ liquides NON miscibles.

Ex 3 :

1. Il faut trouver z_2 , pour pouvoir trouver l'abscisse du point M représentatif de notre système.

On a V volume d'éthanol pour 3V volume d'acétone.

$$\text{Or } n_i = \frac{V_i \times d_i \times \rho_{\text{eau}}}{M_i} \Rightarrow z_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2 \times d_2 / M_2}{V_1 \times d_1 / M_1 + V_2 \times d_2 / M_2} = 0.703$$

2. Entre M_1 et M_2 échauffement du liquide ($v'=2$)

En M_2 apparition de la première bulle de gaz

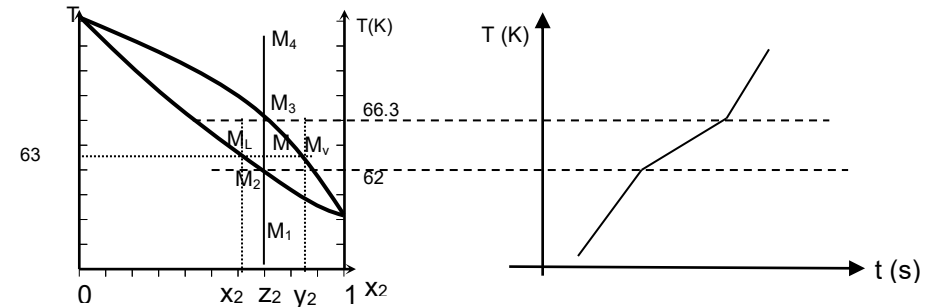
Entre M_2 et M_3 échauffement du liquide et du gaz et vaporisation

(processus endothermique) : la pente est plus faible ($v'=1$)

En M_3 disparition de la dernière goutte

Entre M_3 et M_4 échauffement du gaz ($v'=2$)

Rmq : sur ce diagramme, il n'y a que 2 points à variance nulle : les corps purs



3. On applique le th. des moments : $x_2 = 0.65$ et $y_2 = 0.82$

$$n_L M^L = n_V M^V$$

$$\text{et } n_L + n_V = n_{\text{tot}} = n_1 + n_2 = V_1 \times \frac{d_1}{M_1} + V_2 \times \frac{d_2}{M_2} = \frac{1}{4} V_{\text{tot}} \times \frac{d_1}{M_1} + \frac{3}{4} V_{\text{tot}} \times \frac{d_2}{M_2}$$

$$n_L(0.70 - 0.65) = n_V(0.82 - 0.70) \Rightarrow n_L = 2.4 n_V$$

$$n_L + n_V = 14.5 \text{ mol (dont 4.3 mol de 1 et 10.2 mol de 2)}$$

$$n_V = 4.3 \text{ mol et } n_L = 10.2 \text{ mol}$$

$$n_{2,V} = y_2 n_V = 0.82 \times 4.3 = 3.5 \text{ mol et } n_{1,V} = 0.77 \text{ mol}$$

$$n_{2,L} = x_2 n_L = 0.65 \times 10.2 = 6.6 \text{ mol et } n_{1,L} = 3.6 \text{ mol}$$

Rmq : on retrouve bien $n_2 = 10.1 \text{ mol} \approx 10.2 \text{ mol}$ et $n_1 = 4.3 \text{ mol}$

4. pour transformer l'échantillon en phase gazeuse, on peut :

- se déplacer sur une verticale en augmentant T, de manière à avoir $T > T_3$
- se déplacer sur une horizontale, en ajoutant de l'acétone pour que $z_{2,\text{modif}} > y_2 = 0.82$

5. distillat : on descend les marches : acétone pure

résidu : on monte le long de la courbe d'ébullition : éthanol pur



Correction TD Chap T-2 :

6. Il faudrait au moins 5 plateaux pour avoir la séparation totale

Ex 4 :

1) en gris : courbe de rosée – en noir : courbe d'ébullition
2) A est un azéotrope. En A le mélange présente les propriétés d'un corps pur : il bout à T_{eb} constante. De plus ce mélange présente la caractéristique d'avoir la même composition en phase gazeuse et liquide.

A ($x_{HNO_3,A}=0.65$, $T_A=122^\circ C$)

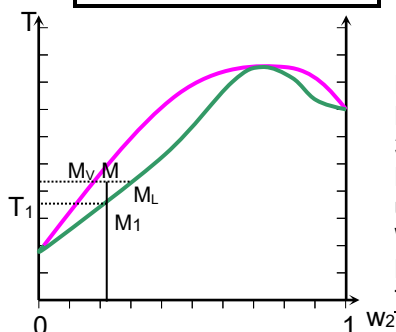
On va donc passer des fractions massiques aux fractions molaires

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A M_A}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{m_A / m_{Tot}}{m_A / m_{Tot} + n_B M_B \times M_A / (M_B m_{Tot})} = \frac{w_A}{w_A + w_B \frac{M_A}{M_B}}$$

Soit dans le cas général :

$$x_A = \frac{w_A}{w_A + (1 - w_A) \frac{M_A}{M_B}} \quad (1) \quad \text{et}$$

$$w_A = \frac{x_A}{x_A + (1 - x_A) \frac{M_B}{M_A}} \quad (2)$$



D'où $x_{HNO_3,A}=0.35$ (avec $M_{HNO_3}=63g.mol^{-1}$ et $M_{H_2O}=18g.mol^{-1}$)

3) $z_{HNO_3}=0.075$

Mais il faut repasser en fraction massique... on utilise (2)

$W_{HNO_3,Tot}=0.22$

La première bulle de gaz apparaît en M_1 , cad à $T_1=105^\circ C$

4) On applique le théorème des moments avec les fractions massiques :

$$m_V M_V M = m_L M M_L$$

$$m_V / m_L = (0.32 - 0.22) / (0.22 - 0.075) = 0.69$$

et $m_V + m_L = m_{Tot} = n_{HNO_3} \times M_{HNO_3} + n_{H_2O} \times M_{H_2O} = 85.5 g$

d'où $m_L = 50.6 g$ et $m_V = 34.9 g$

Déterminons maintenant la composition de chaque phase :

$$m_{L, HNO_3} = W_{HNO_3,L} \times m_L = 0.32 \times 50.6 = 16.2 g$$

$$m_{L, H_2O} = (1 - W_{HNO_3,L}) \times m_L = 0.68 \times 50.6 = 34.4 g$$

De même $m_{V, HNO_3} = W_{HNO_3,V} \times m_V = 0.075 \times 34.9 = 2.6 g$

$$m_{V, H_2O} = (1 - W_{HNO_3,V}) \times m_V = 0.925 \times 34.9 = 32.3 g$$

5) On obtient donc un distillat d'eau pur et un résidu de composition azéotrope. (La composition de la phase gazeuse, cad celle du distillat est obtenue en « descendant les escaliers », celle du résidu « en les montant »).

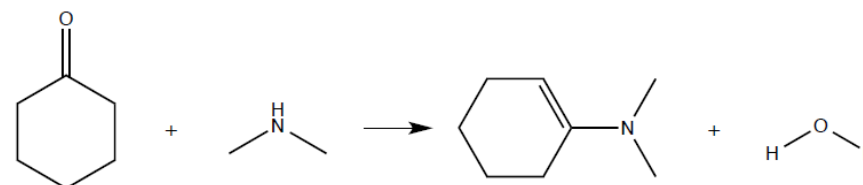
Donc tout HNO_3 reste dans le résidu, soit $m_{HNO_3}^{res} = 18.9 g$

Or le résidu a la composition $w_A = 0.65 = m_{HNO_3} / m_{Tot}^{res}$

Soit $m_{Tot}^{res} = 29.1 g$ et $m_1^{res} = 10.2 g$, il reste donc $m_{Tot}^{dis} = m_{H_2O}^{restant} = 56.4 g$

Ex 5 : (Centrale 2013 modifié)

I.C.1)



I.C.2) On détermine les quantités de matière des réactifs et produits :

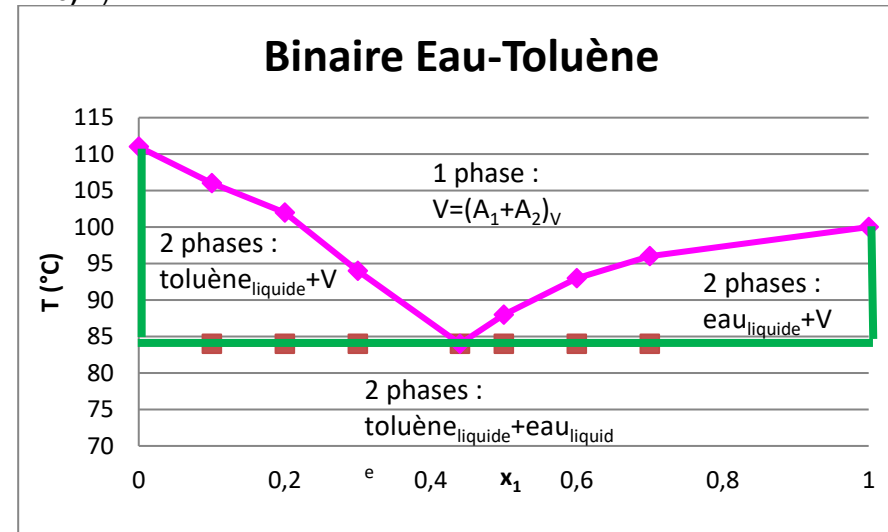
$$n_{cyclohexanone} = 147 / (6 \times 12,0 + 1 \times 16,0 + 10 \times 1,01) = 1,50 \text{ mol,}$$

$$n_{morpholine} = 157 / (4 \times 12,0 + 1 \times 16,0 + 1 \times 14,0 + 9 \times 1,01) = 1,80 \text{ mol,}$$

$$n_C = 200 / (10 \times 12,0 + 1 \times 16,0 + 1 \times 14,0 + 17 \times 1,01) = 1,20 \text{ mol.}$$

⇒ Le réactif limitant est donc la cyclohexanone, le rendement de synthèse vaut $1,20/1,50 = 80 \%$.

I.C.3) a)



Correction TD Chap T-2 :

b) $\exists$ un hétéroazéotrope et à priori la courbe d'ébullition a des portions verticale $\Rightarrow$ **miscibilité nulle**.

On n'est pas trop surpris compte tenu de la nature très différente des solvants :

- H₂O : polaire protique

- toluène (méthylbenzène) : apolaire, aprotique (avec une grande chaîne carbonnée)

Le plus volatil est celui qui a sa T_{eb}^* la plus basse : **l'eau**.

c) Il s'agit du point hétéroazéotropique. Le système qui admet ce point comme point représentatif est triphasique : 2 phases liquides (eau et toluène), une phase vapeur de fraction molaire 0,26 en eau.

On a 2 équilibres $H_2O(l) = H_2O(v)$ K_1
 $toluène(l) = toluène(v)$ K_2

Il y a donc 6 inconnues : T, P, $x(H_2O)$, $x(toluène)$, $p(H_2O)$ et $p(toluène)$

Or les liquides sont NON miscibles $\Rightarrow x(H_2O)=1$ et $x(C_6H_6)=1$

De plus on a 2 équilibres $K_1=p(H_2O)$ et $K_2=p(toluène)$

Enfin $p=p(H_2O) + p(toluène)$

Donc $v=1$.

L'opérateur est maître d'un seul paramètre intensif, ici il impose la pression, donc $v'=0$ cad tous les autres sont imposés par la nature du système.

d) On sait qu'au point hétéroazéotropique, il y a vaporisation de A₁ et A₂ $p_{eau} = p_{eau}^*$

et $p_{toluène} = p_{toluène}^*$. De plus on a $p_i = y_i P$. Et $y_H = 0.44 \Rightarrow p_{eau} = y_{eau} \times P = \mathbf{0.44 \text{ bar} = p_{eau}^*}$

et $p_{toluène} = y_{toluène} \times P = (1 - y_{eau})P = \mathbf{0.56 \text{ bar} = p_{toluène}^*}$

On retrouve bien $p = p_{eau}^* + p_{toluène}^*$

e) On a ainsi une **distillation hétéroazéotropique**, on élimine l'eau du milieu réactionnel, ce qui permet de déplacer l'équilibre de formation de l'énamine C dans le sens direct : on **augmente le rendement**.

f) Pour former 200 g d'énamine C, soit 1,20 mol, on peut considérer qu'il faut éliminer du milieu réactionnel 1,20 mol d'eau (stoechiométrie 1/1 des produits). Or le distillat a la composition de la phase vapeur de la 1^{ère} bulle formée, cad la composition de l'hétéroazéotrope : $x_1 = 0.44 = n_1 / (n_1 + n_2) \Rightarrow n_2 = n_1(1 - x_1) / x_1 =$ La fraction molaire en eau du mélange hétéroazéotropique étant 0,44, cela correspond à **1,52 mol de toluène**.

Il faut donc ajouter 1,52 (7 $\times$ 12,0 + 8 $\times$ 1,01), soit 140 g de toluène, donc **122 mL**.

Ex 6 :

21a. c'est la courbe de démixtion (portion (0,0)-A et portion (0.80, 0)-C) et la courbe d'ébullition (portion C-(1.0, 184)) qui indiquent le caractère partiellement miscible puisque $x_{aniline} \neq 1.0$.

21b. aniline : C₆H₇N M(aniline)=93 g.mol⁻¹. M(H₂O)=18 g.mol⁻¹

On appellera par la suite 1 H₂O et 2 l'aniline.

$$x^{L1'}_2 = (3.6/93) / (3.6/93 + 100/18) = 6.9 \cdot 10^{-3}.$$

$$21c. \text{ à } 25^\circ\text{C}, x^{L2'}_2 = x(C_0) = 0.76 \Rightarrow x^{L2'}_1 = 1 - x(C_0) = 0.24$$

2.2a. B est un hétéroazéotrope.

2.2b.

1- 1 phase vapeur d'eau et d'aniline appelée V

2- 2 phases : V + 1 solution saturée d'eau dans le solvant aniline

3- 2 phase : 1 solution saturée d'eau dans le solvant aniline (L2') + 1 solution saturée d'aniline dans le solvant eau (L1').

4- 1 phase homogène d'eau et d'aniline.

2.3a. 50mL d'eau $\Rightarrow n(\text{eau}) = V \times \rho / M = 50/18 \text{ mol}$

Or $x(\text{aniline}) = 0.5 \Rightarrow n(\text{aniline}) = n(\text{eau}) = 50/18 \text{ mol}$

$\Rightarrow \mathbf{m(\text{aniline}) = n \times M = 258 \text{ g}}$

2.3b. coordonnées de M (0.5; 25°C) $\Rightarrow M^{L1'} : (6.9 \cdot 10^{-3}; 25^\circ\text{C})$ et $M^{L2'} : (0.76; 25^\circ\text{C})$

$$n^{L1'} \times M^{L1'} = n^{L2'} \times M^{L2'} \Rightarrow n^{L2'} = 1.90 n^{L1'}$$

$$n^{L1'} + n^{L2'} = n_{\text{tot}} = 2 \times 50/18 = 5.56 \text{ mol}$$

$\Rightarrow \mathbf{n^{L1'} = 1.9 \text{ mol de liquide L1' et } n^{L2'} = 3.6 \text{ mol de liquid L2'}}$

On peut même trouver $n_2^{L2'} = x_2^{L2'} \times n^{L2'} = 2.8 \text{ mol}, n_1^{L2'} = 0.087 \text{ mol}$

$$\mathbf{N_2^{L1'} = x_2^{L1'} \times n^{L1'} = 0.013 \text{ mol et } n_1^{L1'} = 1.9 \text{ mol}}$$

24a. à 98.5°C apparaît la 1^{ère} bulle de vapeur de composition $y_2(B) \approx 0.02$. On a alors 3 phases : la phase vapeur de composition $y_2(B) \approx 0.02$, la phase L1' de composition $y_2(A) \approx 0.02$ et la phase L2' de composition $y_2(C) \approx 0.60$ On reste à la température 98.5°C jusqu'à disparition totale de la dernière goutte de liquide L1'.

24b. Le distillat a la composition $y_2(B)$, qui est très riche en eau. Au fur et à mesure de l'hydrodistillation le résidu dans le ballon s'appauvrit donc en eau plus qu'en aniline $\Rightarrow x(\text{aniline})$ augmente dans le ballon.