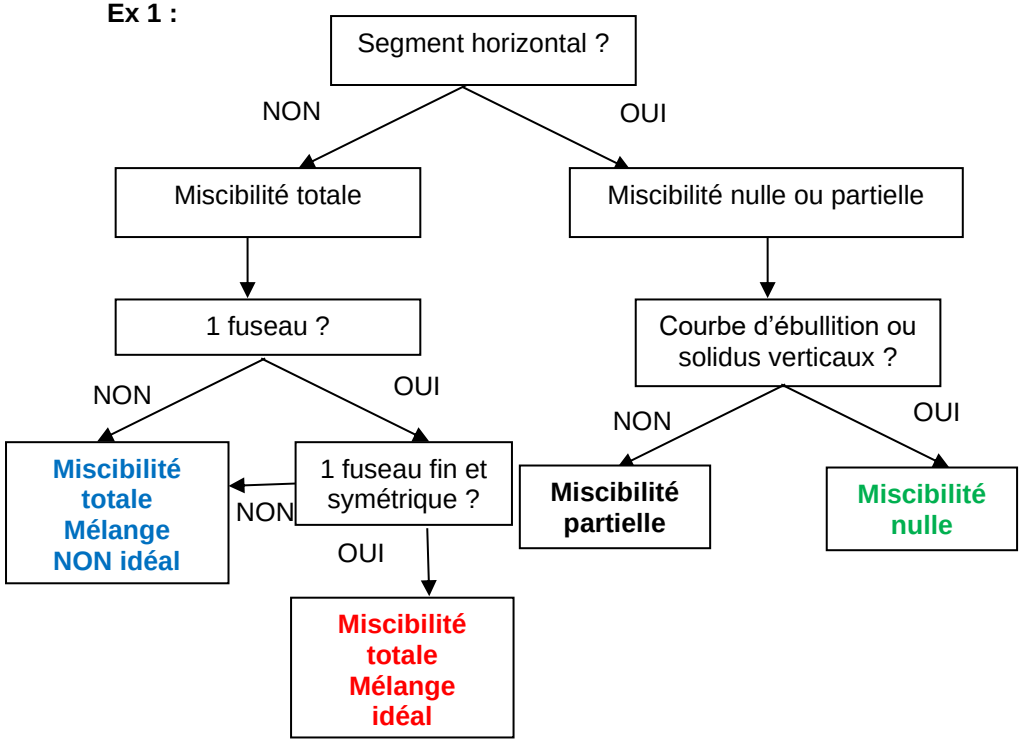
Ex 1 :



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 ⇒ la pente de la courbe lors de la liquéfaction doit être moins forte que les 2 autres portions ⇒ la courbe d est impossible.

2) Courbe a) : sans palier ⇒ liquide miscible

Courbe b) : tout le changement d'état se fait le long du pallier ⇒ mélange homo et hétéroazéotropique et corps pur.

Courbe c) : le changement d'état à lieu en 2 phases : refroidissement pplus lent et pallier ⇒ 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.

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

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

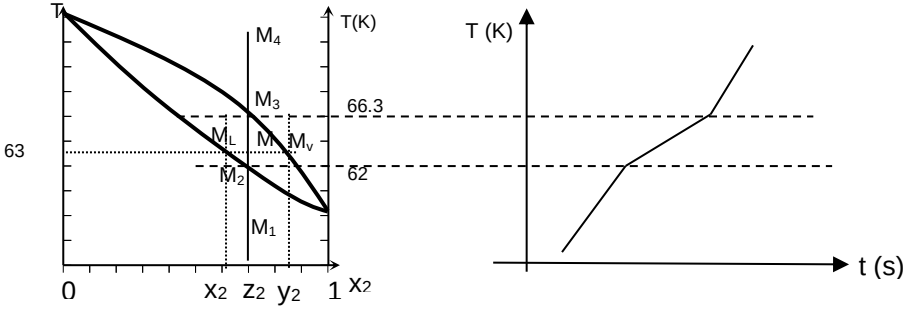
En M_2 apparition de la première bulle de gaz

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 $y_2 = 0.82$

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

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

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

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

$n_V = 4.3$ mol et $n_L = 10.2$ mol

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

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

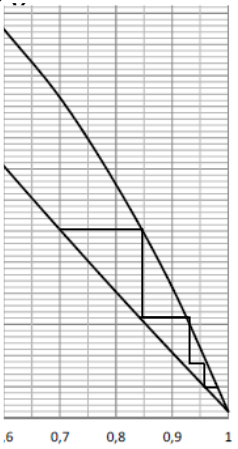
Rmq : on retrouve bien $n_2 = 10.1$mol ≈10.2 mol et $n_1 = 4.3$ mol

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 $z_{2,modif} > y_2 = 0.82$

5. distillat : on descend les marches : acétone pure

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



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.

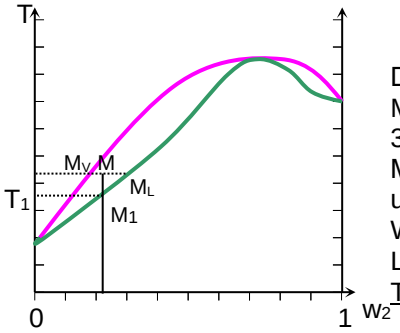
A ($x_{HNO3,A}$=0.65, T_A=122°C)

On va donc passer des fractions massiques aux fractions molaires

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

Soit dans le cas général :

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



D'où $x_{HNO3,A}$=0.35 (avec M_{NHO3}=63g.mol^{-1} et M_{H2O}=18g.mol^{-1})

3) z_{HNO3}=0.075

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

$W_{HNO3,Tot}$=0.22

La première bulle de gaz apparaît en M_1, cad à T_1=105°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 $m_V+m_L = m_{Tot} = n_{HNO3}\times M_{HNO3} + n_{H2O} M_{H2O} = 85.5$ g

d'où m_L=50.6g et m_V=34.9g

Déterminons maintenant la composition de chaque phase :

$m_{L,HNO3} = w_{HNO3,L}\times m_L = 0.32\times 50.6 = 16.2$g

$m_{L,H2O} = (1- w_{HNO3,L})\times m_L = 0.68\times 50.6 = 34.4$g

De même $m_{V,HNO3} = w_{HNO3,V}\times m_V = 0.075\times 34.9 = 2.6$g

$m_{V,H2O} = (1- w_{HNO3,V})\times m_V = 0.925\times 34.9 = 32.3$g

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

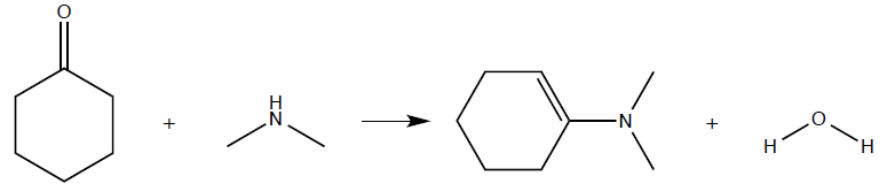
Donc tout HNO_3 reste dans le résidu, soit m_{HNO3}^{res}=18.9g

Or le résidu à la composition w_A=0.65=m_{HNO3}/m_{Tot}^{res}

Soit m_{Tot}^{res}=29.1g et m_1^{res}=10.2g, il reste donc $m_{Tot}^{dis} = m_{H2O}^{restant}$=56.4g

Ex 5 : (Centrale 2013 modifié)

I.C.1)



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

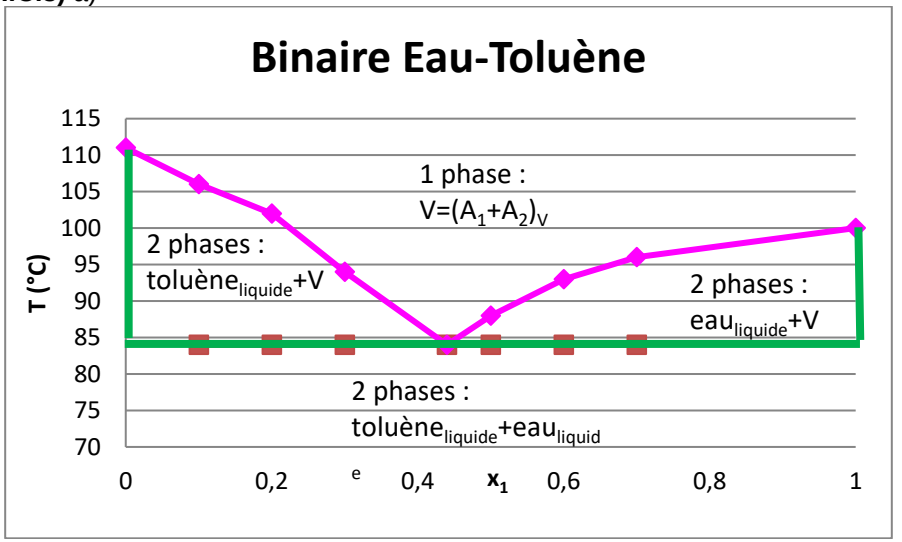
$n_{cyclohexanone}$ = 147 / (6×12,0+1×16,0+10×1,01) = 1,50 mol,

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

n_C = 200 / (10×12,0+1×16,0+1×14,0+17×1,01) = 1,20 mol.

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

I.C.3) a)



b) ∃ un hétéroazéotrope et à priori la courbe d'ébullition a des portions verticale ⇒ **miscibilité nulle**.

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

- H_2O : polaire protique
- toluène (méthylbenzène) : apolaire, aprotique (avec une grande chaine carbonnée)

Le plus volatil est celui qui a sa Teb* 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 ⇒ $x(H_2O)=1$ 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)

} 5 contraintes

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 hérétroazéotrope, il y a vaporisation de A_1 et A_2 $p_{eau}=\Pi^*_{eau}$ et $p_{toluène}= \Pi^*_{toluène}$. De plus on a $p_i=y_iP$. Et $y_H=0.44$ ⇒ $p_{eau}=y_{eau}\times P=$**0.44bar$= \Pi^*_{eau}$** et $p_{toluène}=y_{toluène}\times P=(1-y_{eau})P=$**$0.56$bar $=\Pi^*_{toluène}$**

On retrouve bien $p= \Pi^*_{eau} + \Pi^*_{toluène}$

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 1iere bulle formée, cad la omposition 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 × 12,0 + 8 × 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 : C_6H_7N $M(aniline)=93$ g.mol^{-1}. $M(H_2O)=18$ g.mol^{-1}

On appélera par la suite 1 H_2O et 2 l'aniline.

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

21c. à 25°C, $x^{L2'}{}_2=x(C_0)=0.76$ ⇒ **$x^{L2'}{}_1=1-x(C_0)=0.24$**

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 ⇒ $n(eau)=V\times\rho/M=50/18$ mol

Or $x(aniline)=0.5$ ⇒ n(eaniline)=n(eau)=50/18 mol

⇒ **$m(aniline)=n\times M=258$g**

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

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

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

⇒ **$n^{L1'}=1.9$ mol de liquide L1' et $n^{L2'}=3.6$ mol de liquid L2'**

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

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

24a. à 98.5°C apparait la 1ière 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 ⇒ x(aniline) augmente dans le ballon.