

Correction TD : TM_5 Équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires

Exercice 1 : Diagramme binaire pour un mélange idéal (*)

Le diagramme binaire isobare du mélange binaire formé par le propan-2-ol (noté 2) et du 2-méthylpropan-2-ol (noté 1) est donné ci-dessous. La composition est donnée en fraction molaire.

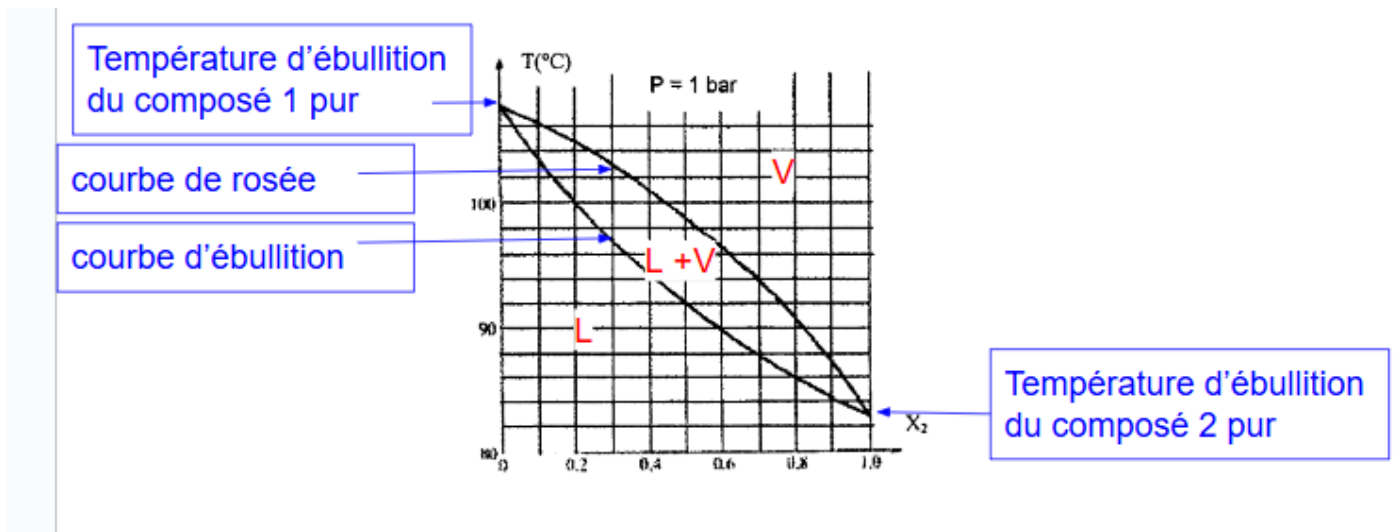
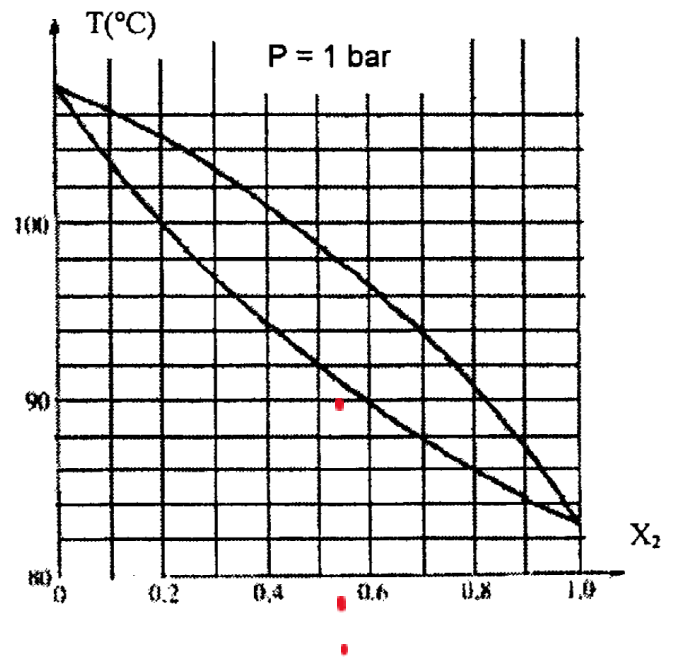
On donne les masses molaires de (1) et (2) :

$$M_1 = 74 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } M_2 = 60 \text{ g.mol}^{-1}.$$

1. Indiquer la nature des différents domaines.
2. Comment nomme-t-on les deux courbes ?
3. Déterminer les températures d'ébullition de ces deux alcools.

L'alcool 1 a une température d'ébullition : $T_{eb,1}^* = 107^\circ\text{C}$.

L'alcool 2 a une température d'ébullition : $T_{eb,2}^* = 83^\circ\text{C}$.



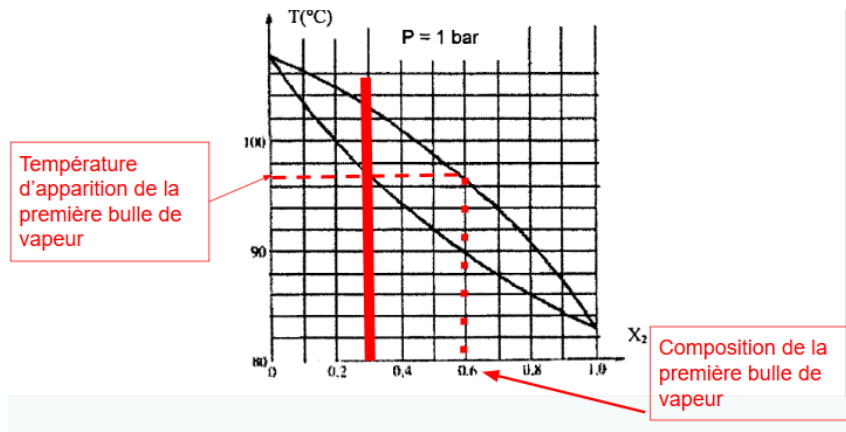
4. On chauffe, sous 1,0 bar, un mélange A contenant 1,5 mol de (2) et 3,5 mol de (1).

Déterminer :

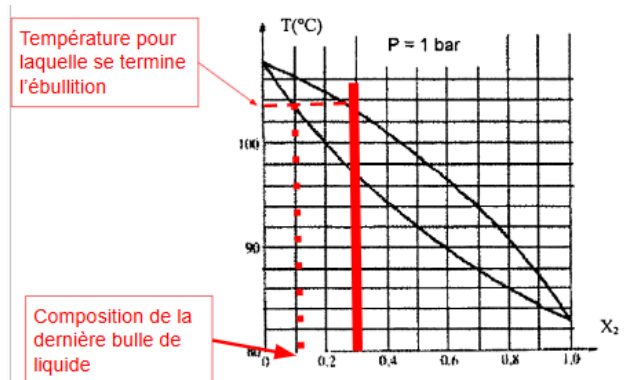
4.1. La température à laquelle commence l'ébullition, et la composition de la première bulle de vapeur qui se forme.

$$x_2 = \frac{n_2}{n_{tot}} = \frac{n_2}{n_1+n_2} = 0,30$$

L'ébullition commence à 97°C avec $x_2^g = 0,6$.

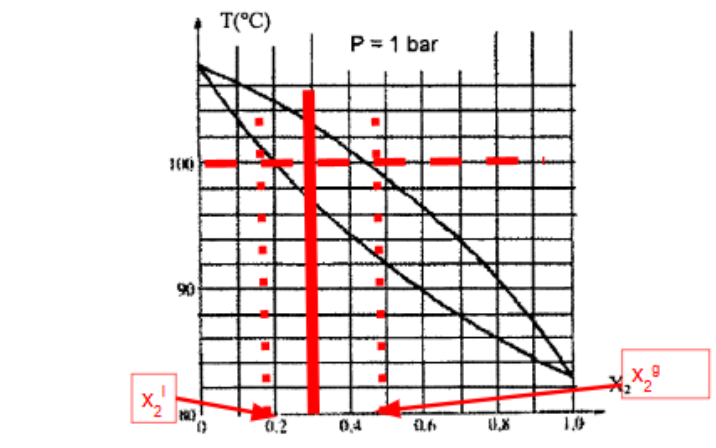


4.2. La température à laquelle se termine l'ébullition, et la composition de la dernière goutte de liquide qui disparaît.
 L'ébullition se termine à 103°C avec $x_2^l = 0,1$.



4.3. Les quantités de vapeur et de liquide en équilibre à 100 °C, et la composition de chacune des phases (en mol de chaque constituant).

A 100°C, on applique le théorème de l'horizontal : $x_2^l = 0,2$ et $x_2^g = 0,45$.



Théorème des moments :

$$\frac{n^l}{n^g} = \frac{MV}{ML} = \frac{0,45-0,3}{0,3-0,2} = 1,5$$

Or d'après la conservation de la matière :

$$n^l + n^g = n_0 \Rightarrow 1,5 n^g + n^g = n_0 \text{ ie } n^g = \frac{n_0}{2,5} = 2 \text{ mol}$$

On en déduit :

$$n^l = 3 \text{ mol}$$

Composition des phases :

$$n_2^g = x_2^g n^g = 0,9 \text{ mol}$$

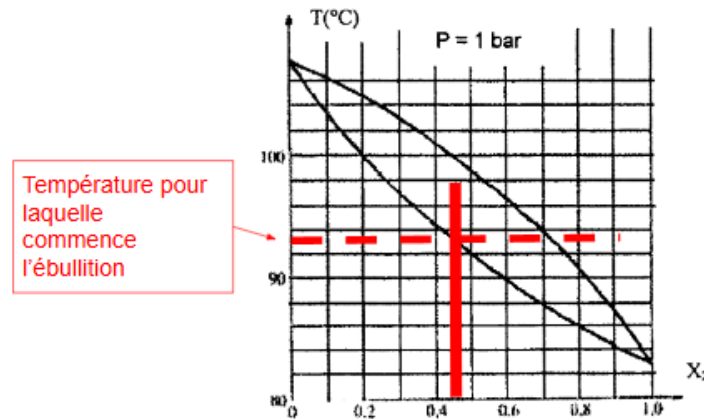
$$n_1^g = n^g - n_2^g = 1,1 \text{ mol}$$

$$n_2^l = x_2^l n^l = 0,6 \text{ mol}$$

$$n_1^l = n^l - n_2^l = 2,4 \text{ mol}$$

5. Déterminer la température à laquelle commence l'ébullition et la composition de la première bulle de vapeur qui se forme lorsqu'un mélange liquide de composition, en fraction massique, $w_2 = 0,40$, est chauffé.

$$x_2 = \frac{n_2}{n_{tot}} = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1 + m_2/M_2} = \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1 + w_2/M_2} = \frac{w_2/M_2}{(1-w_2)/M_1 + w_2/M_2} = 0,45$$



L'ébullition commence à 93°C avec $x_2^g = 0,72$.

Exercice 2 : Courbes d'analyse thermique et diagramme binaire ()**

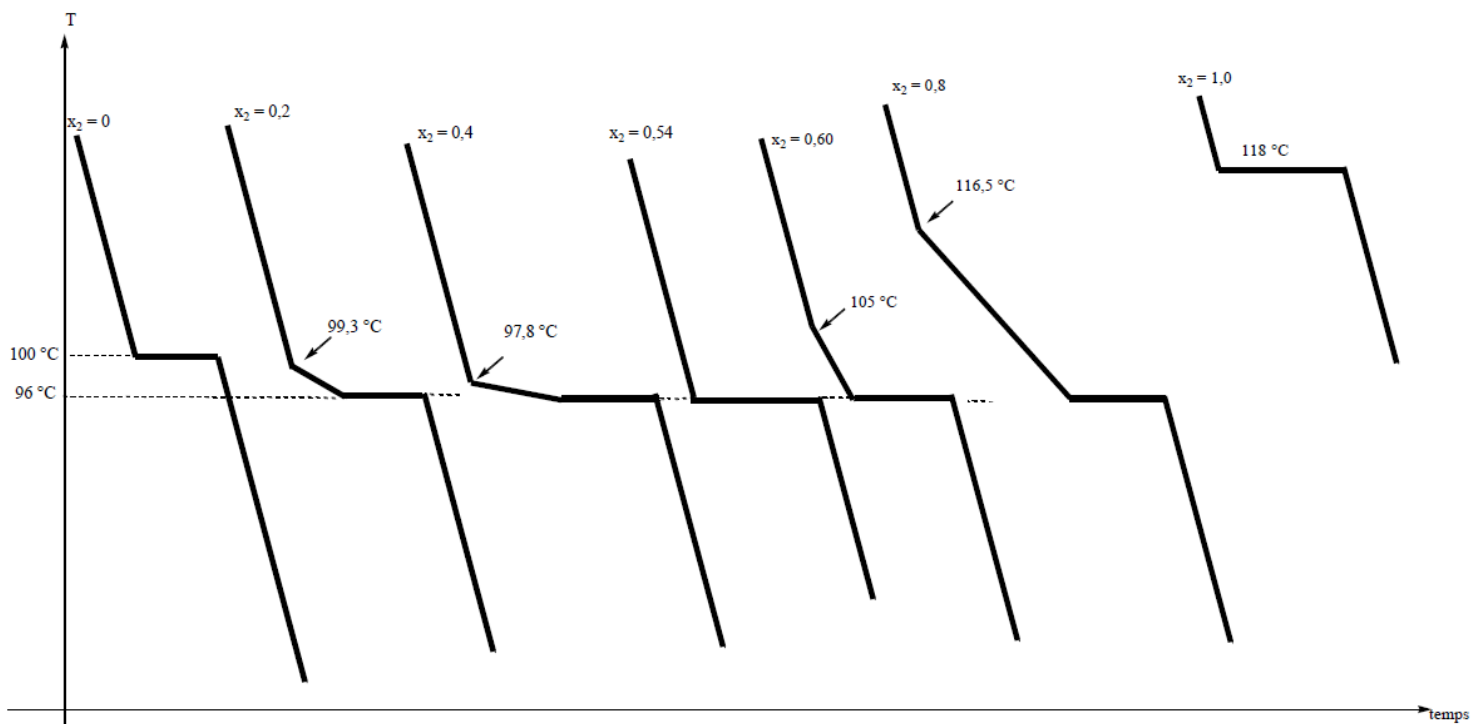
L'eau (1) et le pentan-1-ol (2) forment un mélange non idéal. Les courbes d'analyse thermique de refroidissement ont été reproduites ci-dessous pour la pression $P = P^\circ = 1,0$ bar. Les mélanges diffèrent par la composition molaire x_2 en pentan-1-ol.

1. D'après les courbes d'analyse thermique, prévoir le type de diagramme binaire.

On observe sur l'ensemble des courbes d'analyse thermique correspond à un mélange binaire un palier de température à 96°C.

Ce diagramme binaire correspond donc au cas d'un mélange **non miscible à l'état liquide** avec présence d'un **hétéroazéotrope**.

2. A l'aide des courbes d'analyse thermique, tracer le diagramme binaire liquide - vapeur isobare du mélange.





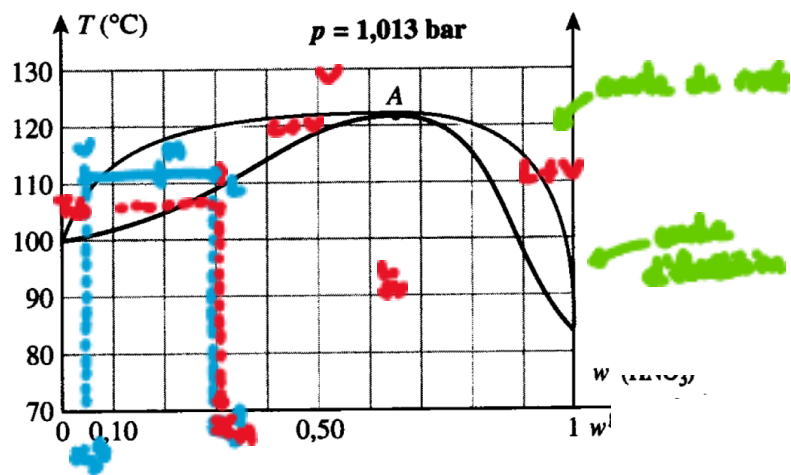
Exercice 3 : Diagramme binaire avec homoazéotrope (**)

Le diagramme isobare de l'eau et de l'acide nitrique est donné ci-après. La composition est exprimée en fraction molaire en acide nitrique.

1. Identifier les courbes d'ébullition et de rosée. Donner les phases de chaque zone du diagramme.
2. Quel est le nom donné au point A ? Quelles propriétés présente ce point ? Déterminer la fraction molaire globale de l'acide nitrique en A.

Ce point correspond au point homoazéotropique. A pression fixée, il bout à température fixée en gardant une composition fixée.

$$x_A = 0,65$$



3. Quelle est la température d'ébullition d'un mélange de composition initiale $x(\text{HNO}_3) = 0,3$? Quelle est alors la composition de la première bulle de vapeur ? A quelle température se vaporisera la dernière goutte de liquide ? Quelle sera alors sa composition ?

Si $x(\text{HNO}_3) = 0,3$,

- l'ébullition commence à 110°C avec $x_{\text{HNO}_3}^g = 0,05$.
- l'ébullition se termine à 120°C avec $x_{\text{HNO}_3}^g = 0,65$.

4. L'analyse d'un échantillon du mélange obtenu lors de la préparation industrielle de l'acide nitrique donne :

- quantité totale d'eau et d'acide nitrique dans le mélange : $n = 4,00$ mol
- quantité d'acide nitrique : $n(\text{HNO}_3) = 0,80$ mol.

A quelle température faut-il porter l'échantillon pour qu'il commence à bouillir ? On illustrera son propos par un schéma.

$$x_M = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{n_{\text{tot}}} = \frac{0,80}{4,00} = 0,20$$

L'ébullition commence à 105°C .

5. On chauffe l'échantillon ci-dessus à la température $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quelles sont les phases en présence ? Déterminer la composition des phases en présence ainsi que leur quantité relative.

A 110°C , on applique le théorème de l'horizontal : $x_{\text{HNO}_3}^l = 0,30$ et $x_{\text{HNO}_3}^g = 0,05$.

Théorème des moments : $\frac{n^l}{n^g} = \frac{MV}{ML}$

$$\frac{n^l}{n^g} = \frac{x_{M, \text{HNO}_3} - x_{\text{HNO}_3}^g}{x_{\text{HNO}_3}^l - x_{M, \text{HNO}_3}} = \frac{0,2 - 0,05}{0,30 - 0,20} = 1,5$$

$$n^l = 1,5 n^g$$

Conservation de la matière : $n^l + n^g = n_0$

Soit

On en déduit :

$$n^l = 2,4 \text{ mol}$$

Composition des phases :

$$n_{\text{HNO}_3}^g = x_{\text{HNO}_3}^g n^g = 0,08 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^g = n^g - n_{\text{HNO}_3}^g = 1,52 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HNO}_3}^l = x_{\text{HNO}_3}^l n^l = 0,72 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^l = n^l - n_{\text{HNO}_3}^l = 1,68 \text{ mol}$$

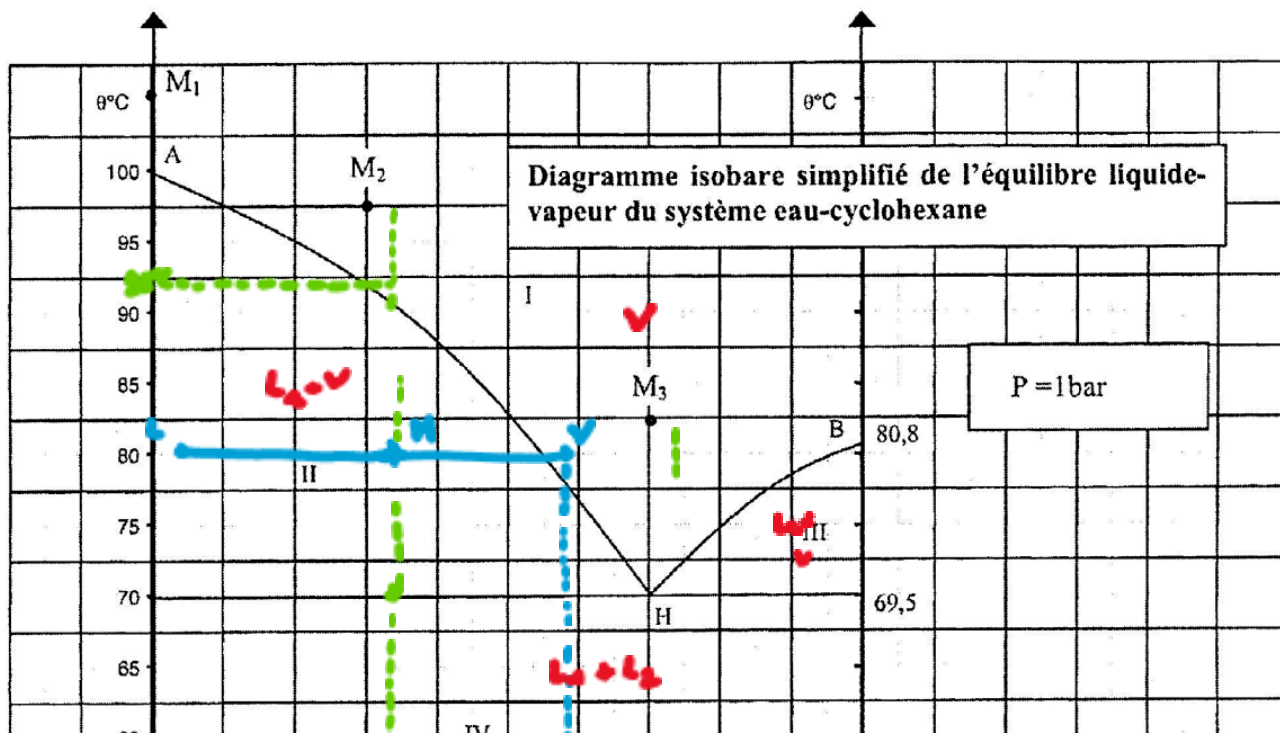
6. On distille l'échantillon précédent. De quoi est constitué le distillat ? De quoi est constitué le résidu de distillation ?

Le distillat est constitué du composé le plus volatil du fuseau : il s'agit ici de l'eau pure.

Le résidu est constitué du composé le moins volatil du fuseau : il s'agit du mélange azéotropique.

Exercice 4 : Diagramme binaire avec hétéroazéotrope ()**

Le diagramme binaire isobare simplifié de l'équilibre liquide-vapeur, pour le système eau-cyclohexane, est donné ci-dessous. On note B_1 l'eau, et B_2 le cyclohexane.



1. Indiquer la nature des phases en présence dans chacun des domaines du diagramme. A quel type de mélange a-t-on ici affaire ?

Ce diagramme binaire correspond au cas où les deux liquides ne sont pas miscibles.

2. Quel est le nom de la courbe constituée des branches AH et HB ? Que représente-t-elle ?

Cette courbe est la **courbe de rosée** : elle donne la température d'apparition de la première goutte de liquide lors du refroidissement isobare d'un mélange binaire gazeux.

3. Comment appelle-t-on le point H sur le diagramme ? Combien le système binaire représenté par ce point, que l'on décrira, possède-t-il de degrés de liberté ? Interpréter la valeur trouvée.

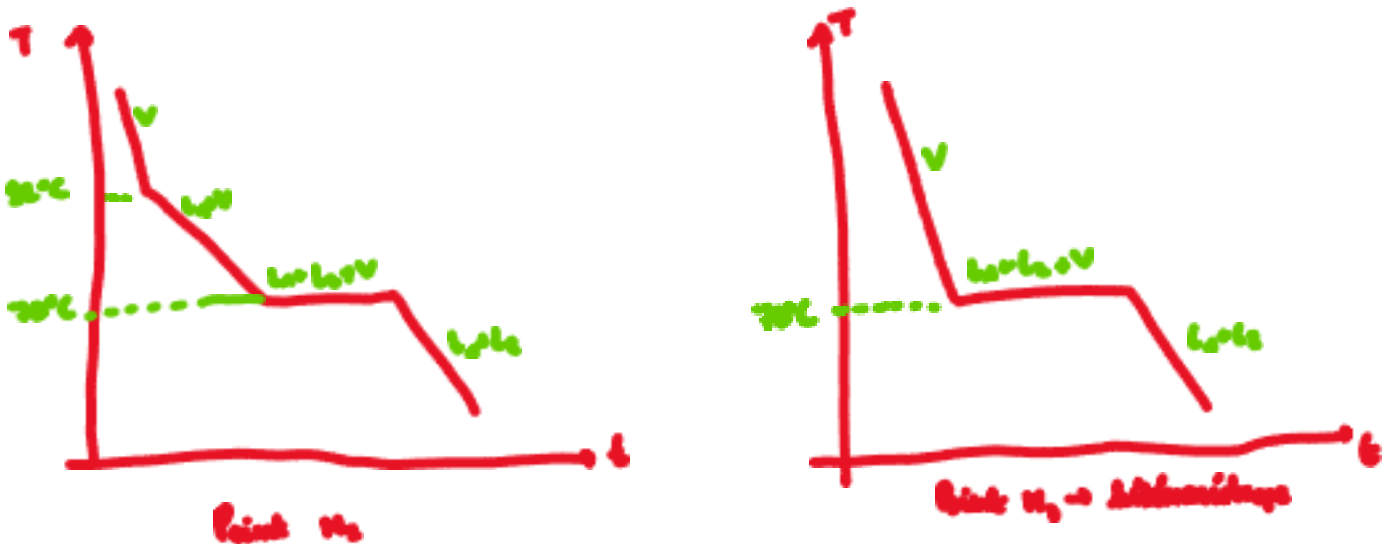
Ce point correspond au **point hétéroazéotropique**.

Calcul de variance lors du changement d'état d'un mélange hétéroazéotropique :

- o Paramètres intensifs : $T, P, x_1^l, x_1^g, x_2^l, x_2^g$
- o Nombres de relations entre paramètres : $x_1^g + x_2^g = 1 ; x_1^l = 1 ; x_2^l = 1$ et 2 équilibres pour lesquels $Q_r = K^\circ$
- o $v = 1$ □ La pression est fixée donc $v' = 0$.

Le mélange hétéroazéotropique change d'état à température constante (lorsque P est fixée).

4. Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement, jusqu'à 60 °C, des systèmes physicochimiques représentés par les points M₂ et M₃. Y indiquer les phases en présence.



5. Sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve 11 mol d'un mélange de fraction molaire globale en cyclohexane $x_2 = 0,30$ à 80°C ? Quelles sont les quantités de matière des différents constituants présents ?

A 80°C, on applique le théorème de l'horizontal : $x_2^l = 0$ et $x_2^g = 0,55$.

Théorème des moments :

$$\frac{n^l}{n^g} = \frac{MV}{ML} = \frac{0,55-0,3}{0,3} = 0,8$$

Or d'après la conservation de la matière :

$$n^l + n^g = n_0 \Rightarrow 0,8 n^g + n^g = n_0 \text{ ie } n^g = \frac{n_0}{1,8} = 6,0 \text{ mol}$$

On en déduit :

$$n^l = 5,0 \text{ mol}$$

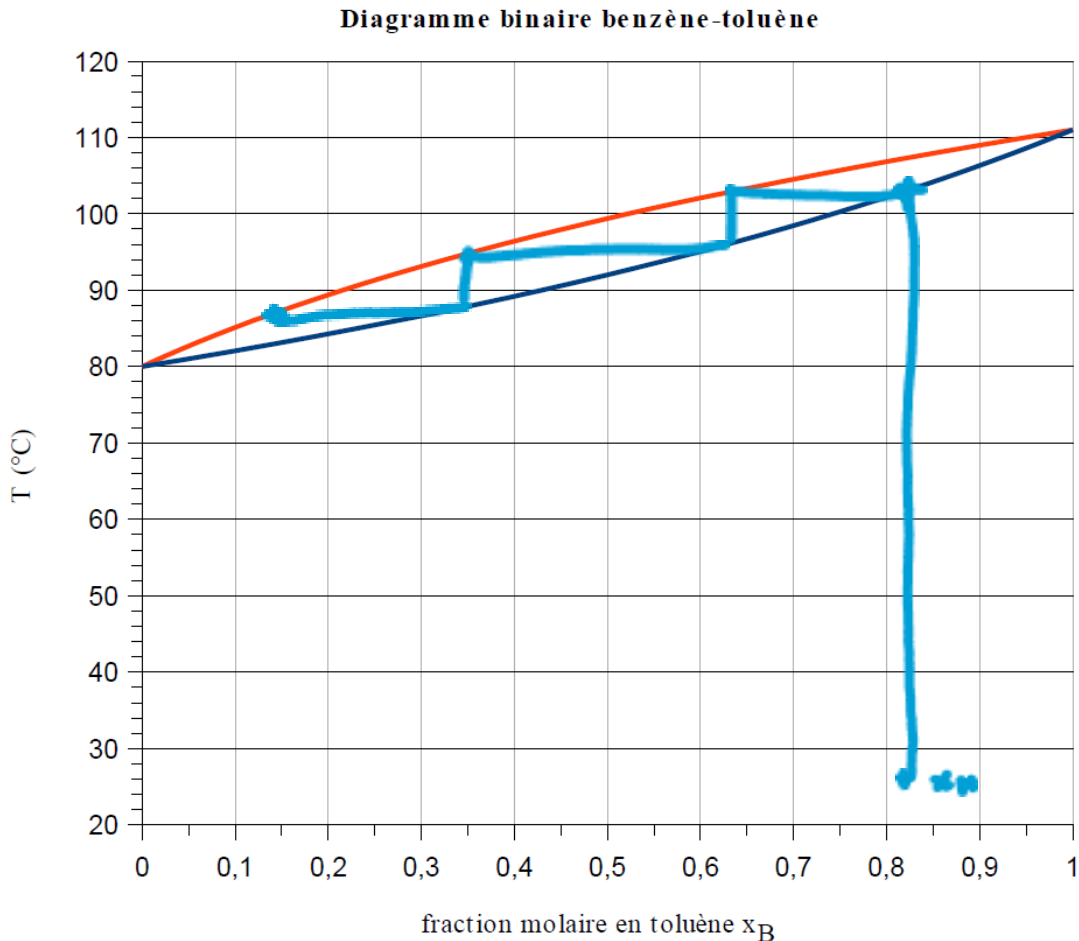
Composition des phases : $n_2^g = x_2^g n^g = 3,3 \text{ mol}$ $n_1^g = n^g - n_2^g = 2,7 \text{ mol}$

$$n_1^l = n^l = 5,0 \text{ mol}$$

Exercice 5 : Distillation fractionnée (**)

On étudie le diagramme binaire isobare du binaire constitué du benzène (A) et du toluène (B). L'abscisse représente la fraction molaire en toluène, x_B . La pression correspondant au tracé est de 1 bar.

On dispose d'un mélange de composition $x_B = 0,80$. On souhaite séparer les deux constituants du mélange.



1. Les deux liquides sont-ils miscibles ? Pouvait-on le prévoir ? Indiquer la nature des différents domaines.

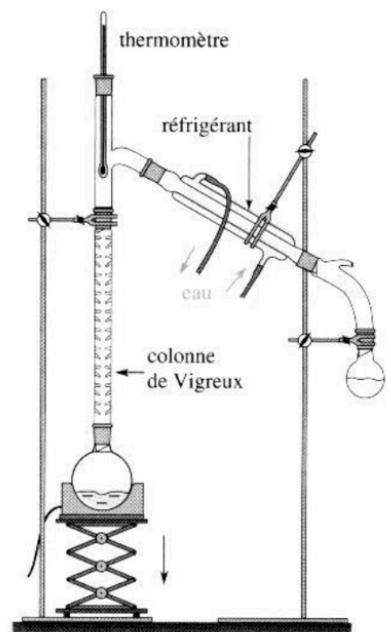
Le diagramme binaire ne présente pas de ligne triphasique donc les liquides sont miscibles. Le toluène et le benzène ont des structures très proches ce qui semble cohérent avec le fait que le mélange soit idéal.



2. Proposer un schéma annoté du dispositif expérimental de distillation fractionnée.

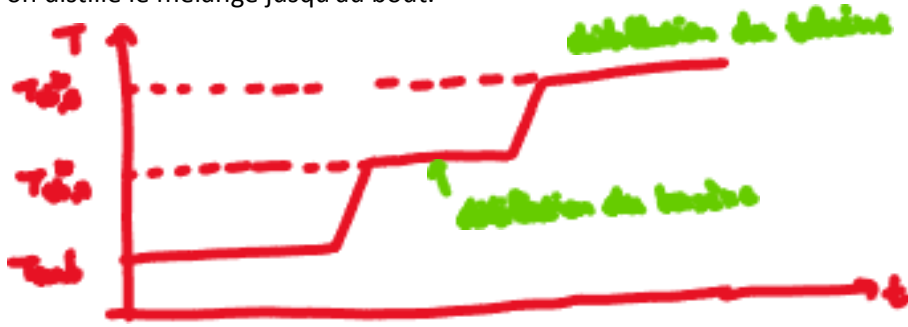
3. On suppose que la colonne a un pouvoir séparateur infini (elle permet de réaliser un nombre infini de plateaux) : que récupère-t-on dans le distillat ? dans le résidu de distillation ?

Le distillat est constitué du composé le plus volatil du fuseau : il s'agit ici du benzène pur.



Le résidu est constitué du composé le moins volatil du fuseau : il s'agit du toluène pur.

4. Comment évolue la température en tête de colonne ? Pour cela on tracera l'allure de la courbe $T = f(t)$ en supposant que l'on distille le mélange jusqu'au bout.



5. Parallèlement, comment évolue la température dans le bouilleur ?



6. Sachant qu'à partir d'un mélange initial $x_b = 0,80$ on récupère un distillat de composition $x_b = 0,10$, déterminer à partir du diagramme le nombre de plateaux théoriques de la colonne.

Avec environ 3 plateaux, on arrive à un distillat de composition $x_b = 0,10$.

Exercice 6 : Hydrodistillation (***)

Le mélange eau/aniline présente un point hétéroazéotrope à $98,5^\circ\text{C}$, la pression partielle de l'eau à cette température étant de 943 mbar et celle de l'aniline de 57 mbar. Sous une pression de 1 bar, l'eau bout à 100°C et l'aniline à 184°C .

1. Déterminer la fraction molaire en aniline de la vapeur dans le cas du mélange hétéroazéotrope (notée x_H).

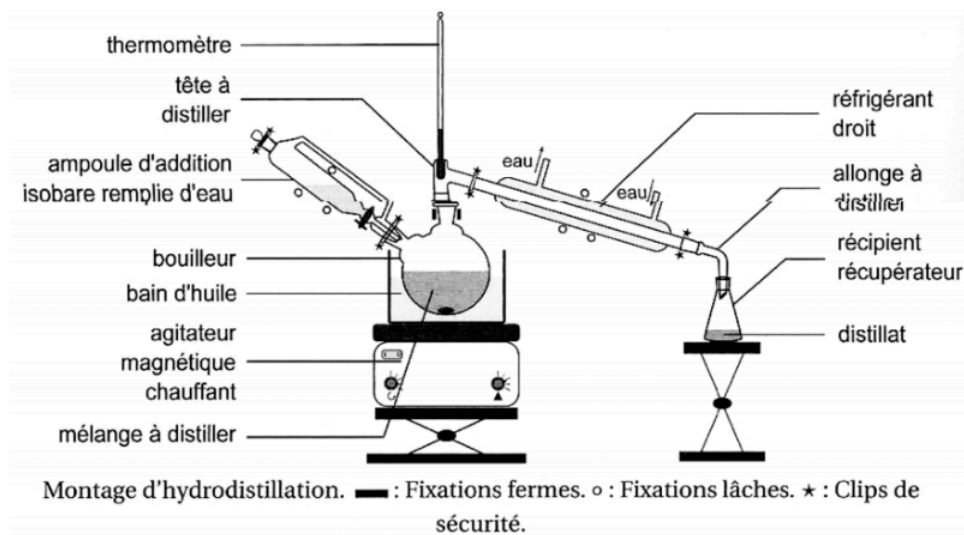
On suppose que l'eau et l'aniline se comporte en phase gaz parfaits :

$$x_H = \frac{n_A}{n_{\text{eau}} + n_A} = \frac{p_A \times \frac{V}{RT}}{(p_{\text{eau}} + p_A) \times \frac{V}{RT}} = \frac{p_A}{p_{\text{eau}} + p_A} = 0,057$$

2. Tracer l'allure du diagramme binaire isobare $T = f(x_{\text{aniline}})$ sous 1 bar pour le mélange eau/aniline.



3. Faire un schéma annoté du montage d'hydrodistillation.



4. Expliquer le principe de fonctionnement de cette extraction. Indiquer ce que l'on récupère dans le ballon et dans la verrerie de récupération si $x_{\text{aniline}} < x_H$ et si $x_{\text{aniline}} > x_H$.

Dans le ballon, on introduit le mélange organique dont on souhaite extraire l'aniline. On ajoute un excès d'eau et on porte à ébullition. Celle-ci démarre à $98,5^\circ\text{C}$.

Dans le cas le plus courant, $x_{\text{aniline}} < x_H$. La vapeur a alors la composition du mélange hétéroazéotrope. Elle est recondensée dans le réfrigérant et récupérée (ce qui forme le distillat). On récupère l'aniline par décantation de ce distillat. Dans le bouilleur, il reste l'eau et les impuretés organiques.

On souhaite extraire de l'aniline d'un mélange organique dont elle est le seul constituant volatil par hydrodistillation.

5. Déterminer la masse d'eau nécessaire pour extraire une masse $m = 10\text{ g}$ d'aniline.

Le mélange extrait a la composition du mélange hétéroazéotrope soit $x_H = 0,057$:

$$x_H = \frac{n_A}{n_{\text{eau}} + n_A} \Rightarrow (n_{\text{eau}} + n_A) x_H = n_A$$

$$n_{\text{eau}} x_H = n_A - x_H n_A = n_A (1 - x_H) \Rightarrow n_{\text{eau}} = n_A \frac{1 - x_H}{x_H} = \frac{m_A}{M_A} \frac{1 - x_H}{x_H}$$

$$m_{\text{eau}} = n_{\text{eau}} M_{\text{eau}} = \frac{m_A}{M_A} \frac{1 - x_H}{x_H} M_{\text{eau}} = 32\text{ g}$$

6. Pourquoi n'isole-t-on pas l'aniline par distillation fractionnée ?

L'aniline bout à 184°C ce qui est une température très élevée. Il faudrait chauffer très fort pour distiller le produit : risque de dégrader le produit, de réactions parasites...

Données : Masses molaires (g.mol^{-1}) : eau : 18 ; aniline : 93.