

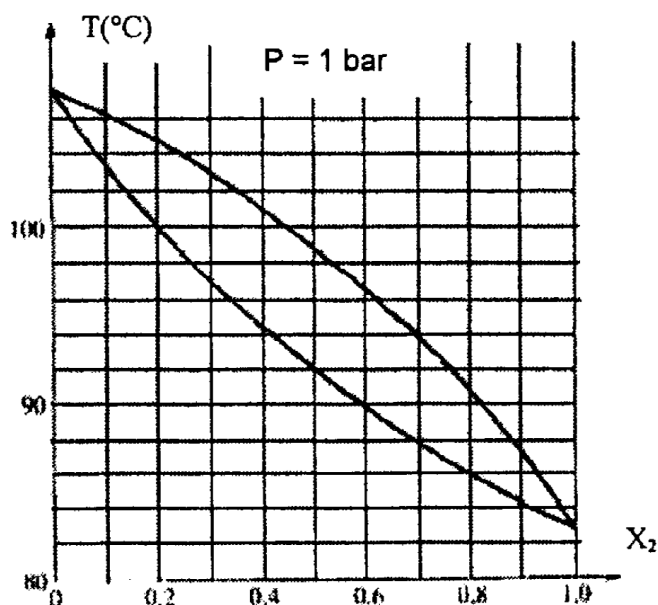
TD : TM_5 Équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires

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) :

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

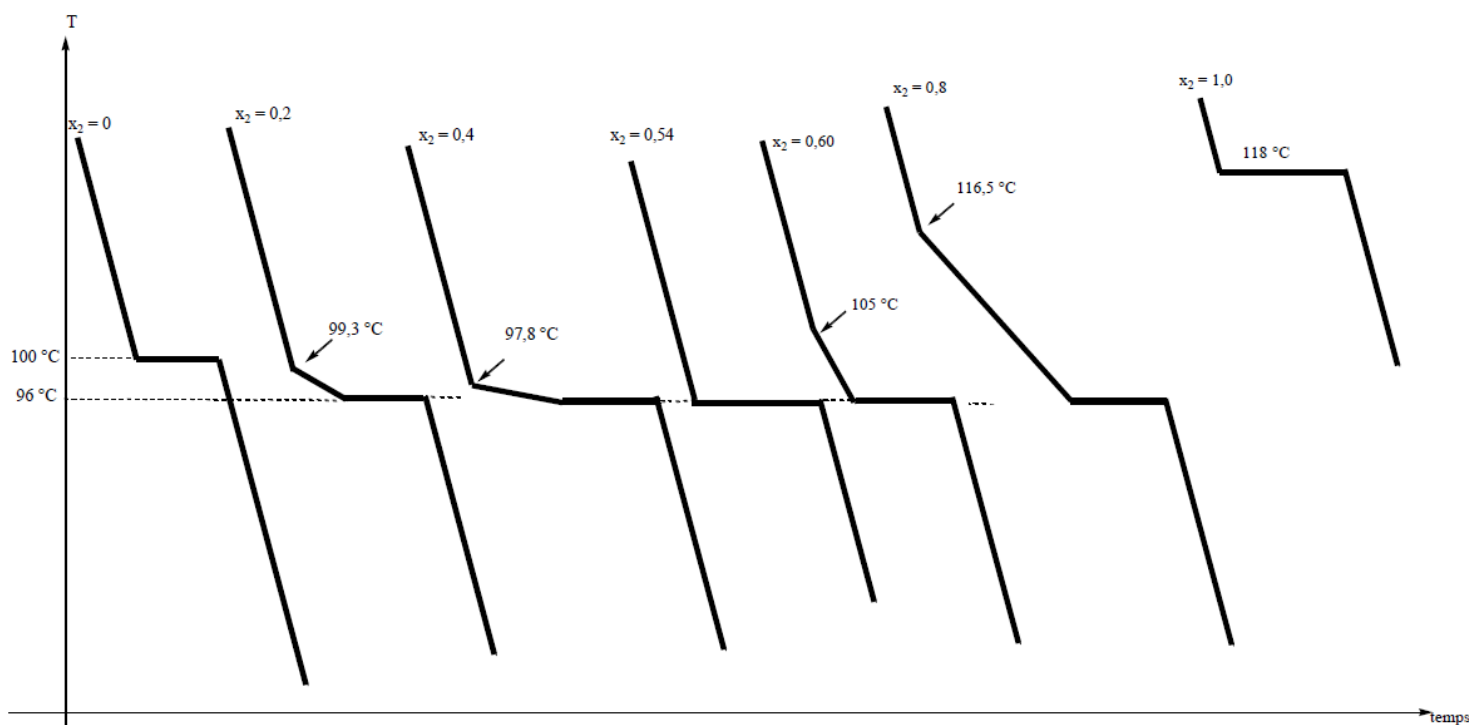


1. Indiquer la nature des différents domaines.
2. Comment nomme-t-on les deux courbes ?
3. Déterminer les températures d'ébullition de ces deux alcools.
4. On chauffe, sous 1,0 bar, un mélange A contenant 1,5 mol de (2) et 3,5 mol de (1). Déterminer :
 - 4.1. La température à laquelle commence l'ébullition, et la composition de la première bulle de vapeur qui se forme.
 - 4.2. La température à laquelle se termine l'ébullition, et la composition de la dernière goutte de liquide qui disparaît.
 - 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).
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.

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 $P = P^\circ = 1,0 \text{ bar}$. 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.
2. A l'aide des courbes d'analyse thermique, tracer le diagramme binaire liquide - vapeur isobare du mélange.



Exercice 3 : Diagramme binaire avec homoéotrope (**)

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.

3. Quel 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 ?

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

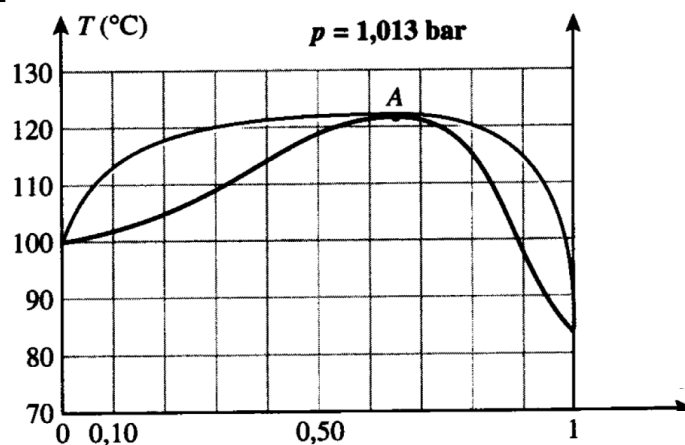
-quantité totale d'eau et d'acide nitrique dans le mélange : $n = 4,00 \text{ mol}$

-quantité d'acide nitrique : $n(\text{HNO}_3) = 0,80 \text{ mol}$.

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

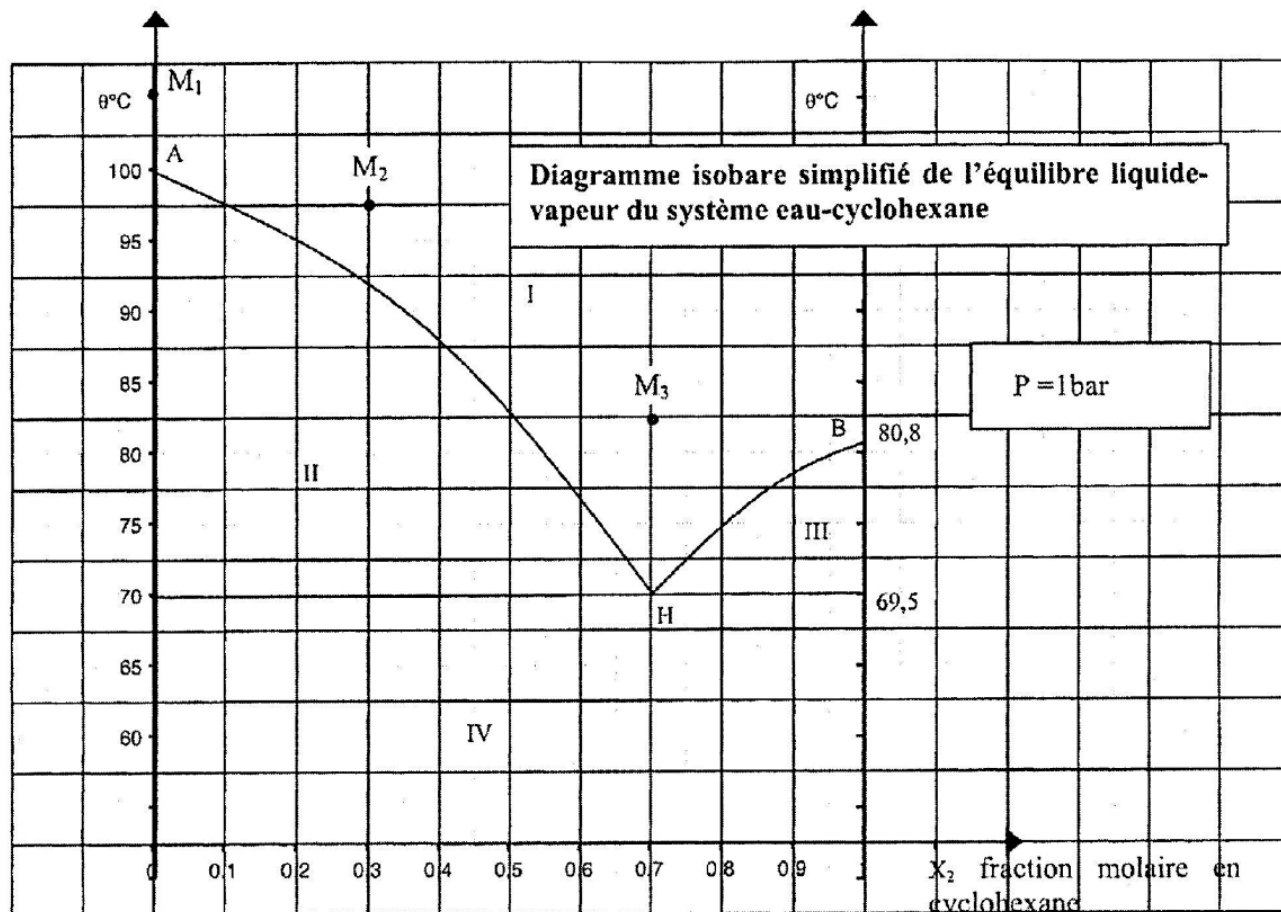
5. On chauffe l'échantillon ci-dessus à la température $T = 110^\circ\text{C}$. Quelles sont les phases en présence ? Déterminer la composition des phases en présence ainsi que leur quantité relative.

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



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.

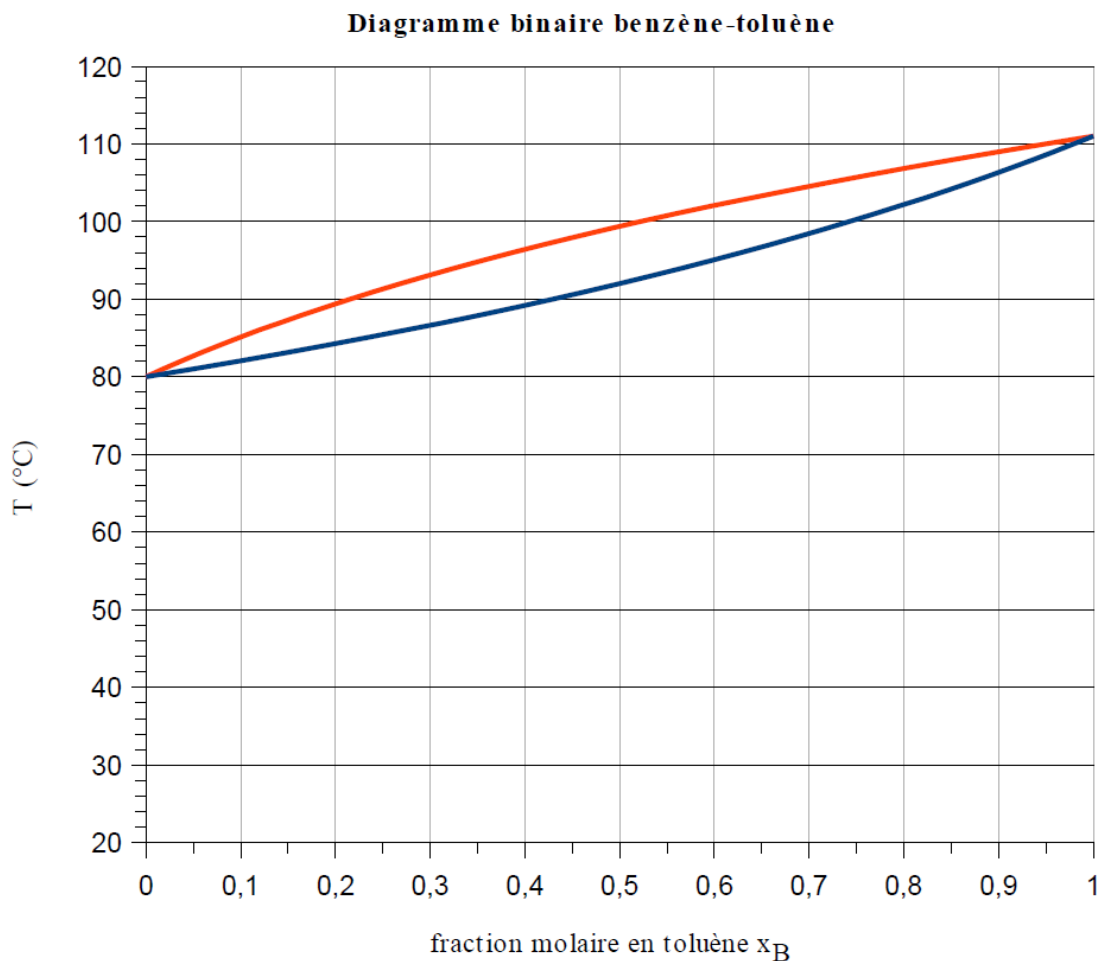


1. Indiquer la nature des phases en présence dans chacun des domaines du diagramme. A quel type de mélange a-t-on ici affaire ?
2. Quel est le nom de la courbe constituée des branches AH et HB ? Que représente-t-elle ?
3. Comment appelle-t-on le point H sur le diagramme ? Combien le système binaire représenté par ce point, que l'on décrira, possède-t-il de degrés de liberté ? Interpréter la valeur trouvée.
4. Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement, jusqu'à 60 °C, des systèmes physicochimiques représentés par les points M_2 et M_3 . 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 ?

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.
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 ?
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.

Exercice 6 : Hydrodistillation (*)**

Le mélange eau/aniline présente un point hétéroazéotrope à 98,5°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).
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 $x_{\text{aniline}} > x_H$.

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 $m = 10$ g d'aniline.
6. Pourquoi n'isole-t-on pas l'aniline par distillation fractionnée ?

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