
Méthodes de distillation – Exercices d'application

Exercice 1 :

Le diagramme liquide –vapeur isobare (sous 1 bar) du mélange acide nitrique-eau est indiquée ci-contre (figure 13).

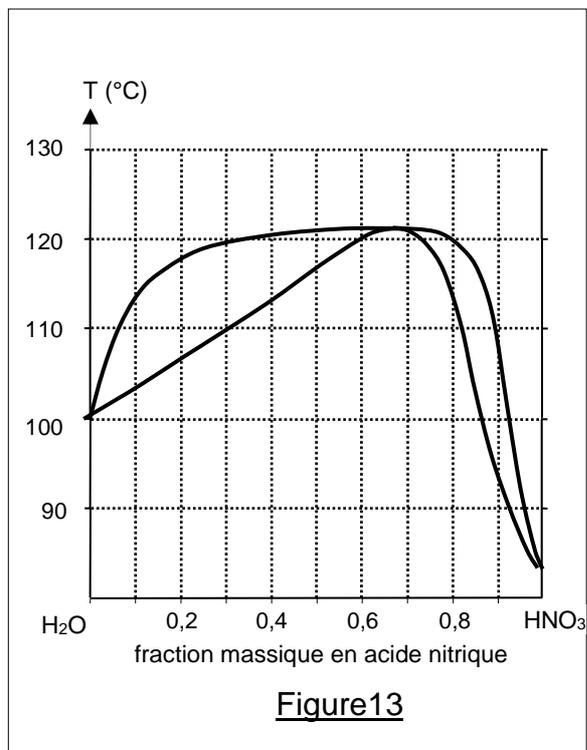
1. Indiquer à quels états du mélange correspondent les quatre domaines du diagramme. (le reproduire rapidement sur la copie)

2. Comment s'appelle le point A situé à l'intersection de ces quatre domaines ?

Ses coordonnées sont $x_A = 68,4 \%$ et $T_A = 122 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Un mélange contenant 40 % d'acide nitrique en masse est chauffé lentement. Quelle est sa température d'ébullition ?

4. Quelle est la fraction massique d'acide nitrique de la première bulle de vapeur ?



Le mélange est introduit dans une colonne à distiller. Le gaz s'élève lentement dans cette colonne et le liquide y descend, le mélange restant constamment à l'équilibre thermique dans la zone de colonne où il se trouve. La température est inhomogène dans cette colonne ; la température au sommet est T_h et la température à la base, T_b .

5. Où se trouvent la température la plus haute et la température la plus basse ? (détailler les explications)

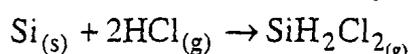
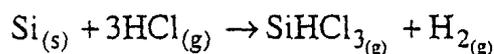
6. Que valent ces températures T_h et T_b ?

7. Quelles sont les compositions des deux phases obtenues aux extrémités de la colonne ?

8. Une masse de mélange égale à 1 kg est introduite dans la colonne. Quelle est la masse de solution acide récupérée, une fois que le mélange est entièrement séparé ?

9. Pour obtenir de l'acide nitrique pur, il faut utiliser un corps susceptible d'absorber l'eau de la solution. Quel composé connaissez-vous, qui soit apte, de par son caractère hydrophile, à remplir ce rôle ?

Exercice 2 Le silicium technique, chauffé à 300°C , est mis en contact avec du chlorure d'hydrogène gazeux (HCl). Des chlorosilanes sont alors produits notamment le trichlorosilane (SiHCl_3), présent majoritairement et le dichlorosilane (SiH_2Cl_2) :



Après refroidissement à 15°C , on obtient un mélange liquide de SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 de composition molaire 80% en SiHCl_3 . Une distillation fractionnée permet alors de purifier le trichlorosilane, Le diagramme binaire SiHCl_3 - SiH_2Cl_2 est donné à la figure 1.

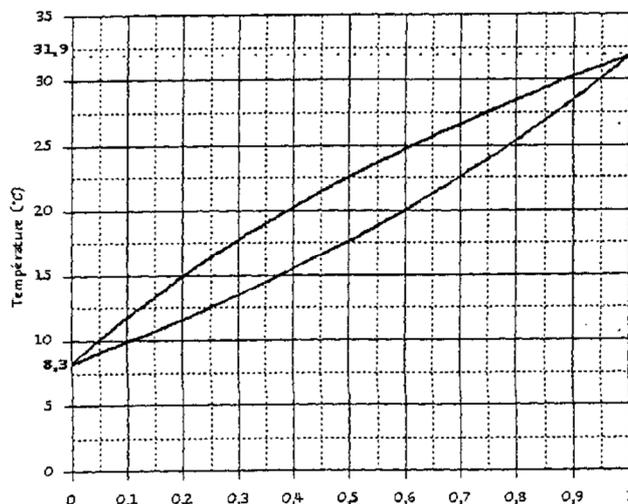


Figure 1 : Equilibre liquide-vapeur du mélange SiHCl_3 - SiH_2Cl_2 ($P = 1,013$ Bar)

1. Pour un mélange SiHCl_3 - SiH_2Cl_2 de composition molaire 80% en SiHCl_3 , indiquer les différents états physiques lorsque la température évolue de 15 à 30°C.
2. L'objectif est de produire du SiHCl_3 pur. L'obtient-on au résidu ou au distillat ? A quelle température doit-on maintenir le bouilleur ?
3. La tête de colonne ainsi que le condenseur sont maintenus à 15°C. Quel est le distillat ?
4. Calculer graphiquement le nombre de plateaux de la colonne entre l'alimentation et la tête de colonne puis entre l'alimentation et le pied de colonne.

Exercice 3 :

Le TiO_2 pur est obtenu par oxydation de TiCl_4 selon la réaction suivante :



TiCl_4 est lui-même préparé à partir de TiO_2 , extrait du milieu naturel, dont la principale impureté est la silice (SiO_2), laquelle peut nuire aux propriétés photocatalytiques du matériau. Une fois les oxydes transformés en dérivés chlorés (TiCl_4 et SiCl_4), il est possible d'obtenir TiCl_4 pur par distillation fractionnée, étudiée ici en supposant que le mélange $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ se comporte comme un mélange idéal aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur (Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits). Les fractions molaires respectives des composés TiCl_4 et SiCl_4 en phase liquide seront notées x_{Ti} et x_{Si} et les fractions molaires en phase gazeuse y_{Ti} et y_{Si} . Les enthalpies standard de vaporisation de TiCl_4 et SiCl_4 seront notées $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{TiCl}_4}$ et $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{SiCl}_4}$. Elles seront supposées indépendantes de la température.

Le tableau 1 présente les coordonnées de différents points du diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange binaire $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ sous une pression P° pression standard, $P^\circ = 1$ bar.

$\theta^\circ \text{C}$	57	65	75	89	100	108	115	125	132	136,5
x_{Si}	1	0,76	0,5'	0,33	0,22	0,15	0,10	0,05	0,02	0
y_{Si}	1	0,98	0,94	0,86	0,76	0,65	0,54	0,33	0,15	0

Tableau 1 : Coordonnées de différents points du diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange binaire $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ sous la pression P° .

I1) Donner l'allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur de ce mélange binaire idéal.

I2) Quel est le composé le plus volatil?

I3) Pour les deux composés du mélange sous une pression totale P , exprimer les constantes des équilibres physiques en fonction de l'activité des constituants présents.

II4) Exprimer les lois de variation de ces deux constantes en fonction de la température, des enthalpies standard de vaporisation et des températures d'ébullition des corps purs.

$$\ln\left(\frac{y_{Ti}}{x_{Ti}}\right) \quad \text{et} \quad \ln\left(\frac{y_{Si}}{x_{Si}}\right)$$

II5) En déduire les expressions de

II6) Donner alors les expressions de x_{Ti} et y_{Ti} en fonction de la température, des enthalpies standard de vaporisation, des températures d'ébullition des corps purs et des pressions P et P° . Soit un mélange constitué initialement de 15 mol de SiCl_4 et 85 mol de TiCl_4 à $\theta = 20^\circ\text{C}$ dans une enceinte fermée maintenue à la pression P° .

II7) Déterminer sans calcul :

7a- l'état physique initial du mélange;

7b- la température de début d'ébullition du mélange, et la composition de la première bulle de vapeur;

7c- la composition et les quantités de matière de chacune des deux phases si le mélange est porté à 115°C ;

7d- la température à laquelle s'achève la vaporisation.

Une cascade de distillations élémentaires appliquée au mélange $\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$ permet d'obtenir en tête de colonne une phase enrichie en l'un des deux constituants, mais le rendement est très faible. Pour l'améliorer, il est nécessaire de recycler une partie du liquide obtenu en tête de colonne, ce que nous examinons maintenant.

On notera A le composé le plus volatil et B le composé le moins volatil. Sur la colonne présentant deux plateaux (voir Figure 1), on définit :

- dn_D : la quantité de matière recueillie après condensation en tête de colonne (distillat) pendant un temps dt ;
- x_{AD} : la fraction molaire du composé A dans la phase liquide du distillat;
- dn_i : la quantité de matière de liquide refluxant et arrivant sur le plateau i pendant un temps dt ;
- dn_v : la quantité de matière de vapeur issue du plateau $(i - 1)$ pendant un temps dt ;
- x_{Ai} : la fraction molaire du composé A dans la phase liquide sur le plateau i ;
- y_{Ai} : la fraction molaire du composé A dans la phase vapeur sur le plateau i .

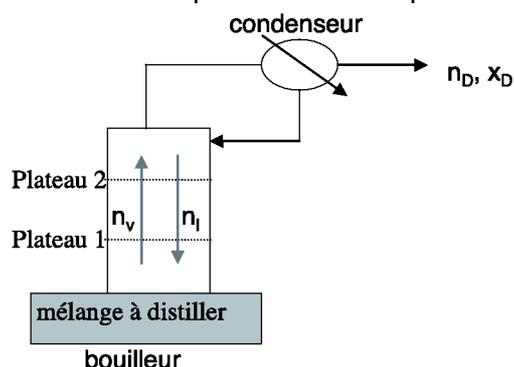


Figure 1 : Principe de fonctionnement de la colonne à distiller

On étudie le fonctionnement de la colonne en supposant que sur chaque plateau, l'équilibre thermodynamique est réalisé. Au condenseur, la phase vapeur est totalement condensée, une partie est récupérée et l'autre partie est renvoyée dans la colonne. On suppose que la pression est uniforme et constante de 1 bar à l'intérieur de la colonne et que la quantité de matière de chaque constituant présente sur chaque plateau est constante.

On souhaite obtenir $x_{AD} = 0,98$; cette valeur est applicable pour les questions II8 à II15.

- II8)** Indiquer la valeur de y_{A2} et en déduire x_{A2} ainsi que la température T_2 du plateau 2.
- II9)** En écrivant la conservation de la quantité totale de matière, donner une relation entre dn_V , dn_I et dn_D .
- II10)** En écrivant la conservation de la quantité de matière en constituant A pour le plateau 2, donner une relation entre y_{A1} , x_{A2} , x_{AD} , dn_I et dn_D .
- II11)** Exprimer alors y_{A1} en fonction de x_{A2} , x_{AD} et dn_I/dn_D .
- II12)** Que devient cette expression pour dn_I/dn_D infiniment grand (soit à reflux total) ?
- II13)** Calculer y_{A1} pour $dn_I/dn_D = 1$. En déduire x_{A1} .
- II14)** Calculer alors la fraction molaire du composé A dans la vapeur présente dans le bouilleur. En déduire la fraction molaire du composé A dans le liquide présent dans le bouilleur.
- II15)** Ce dispositif a-t-il permis de purifier $TiCl_4$?

Exercice 4 :

Élimination du nitrobenzène.

- a) Représenter un schéma annoté du montage d'entraînement à la vapeur (ou celui d'hydrodistillation).
- b) En supposant l'eau et le nitrobenzène totalement non miscibles, donner l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur de ce mélange sous une pression de 1 bar, et expliquer à partir de ce diagramme le principe de l'entraînement à la vapeur (ou d'hydrodistillation). On portera en abscisse x la fraction molaire du nitrobenzène. Lors de l'entraînement à la vapeur ou de l'hydrodistillation, x doit-il être inférieur ou supérieur à la valeur particulière x_H du point hétéroazéotrope ?
- c) On constate qu'un mélange quelconque d'eau et de nitrobenzène bout à $99^\circ C$ sous une pression de 1 bar. La tension de vapeur d'eau à $99^\circ C$ étant de 0,964 bar, déterminer la quantité d'eau nécessaire pour éliminer 3 g de nitro-benzène.

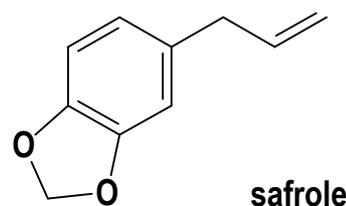
Données :

Masses molaires atomiques : C : 12 gmol^{-1} H : 1 gmol^{-1} N : 14 gmol^{-1} O : 16 gmol^{-1}

Température d'ébullition du nitrobenzène sous la pression standard : $210,8^\circ C$.

Exercice 5:

Le saffran est un arbre assez répandu en Amérique et en Asie. L'huile de saffran est extraite des racines de cet arbre



saffrole

- III1.** Faire un schéma annoté du montage d'hydrodistillation.
- III2.** Dans quel(s) cas réalise-t-on un montage d'hydrodistillation en chimie organique ?
- III3.** Lorsque l'on veut extraire un composé organique d'un mélange, pourquoi utilise-t-on toujours une très grande proportion d'eau dans la technique d'hydrodistillation ?
- III4.** Qu'observe-t-on dans le récipient où l'on a recueilli le distillat refroidi ?

Exercice 6

Une technique couramment utilisée pour séparer des constituants est la distillation.

Q1. Dresser la liste du matériel nécessaire pour réaliser une distillation fractionnée.

On s'intéresse ici au mélange binaire de **méthanol** (composé 1) et de **butanone** (composé 2). L'installation de distillation est schématisée de façon simplifiée ci-dessous et comprend deux colonnes, fonctionnant à deux pressions différentes. Les pressions totales seront considérées comme constantes et égales à 1,0 bar dans la première colonne, et 0,1 bar dans la deuxième colonne. Les diagrammes binaires isobares sont fournis en annexes II et III.

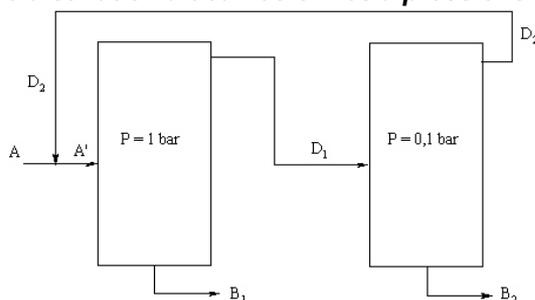
Q2. Au vu des diagrammes, le mélange peut-il être considéré comme idéal ? Pouvait-on le prévoir ?

Q3- Comment nomme-t-on le mélange correspondant au minimum dans ces diagrammes ? Calculer la variance d'un système constitué de ce mélange particulier en équilibre avec sa vapeur et commenter la valeur obtenue.

Commenter le fait que l'abscisse du minimum n'est pas la même dans ces deux diagrammes.

L'alimentation de l'ensemble a un débit A . Dans la première colonne, le distillat sort avec un débit D_1 et une fraction molaire x_{D1} en méthanol. Le résidu en bas de la première colonne sort avec un débit B_1 et une fraction molaire x_{B1} en méthanol. Dans la deuxième colonne, l'alimentation est le distillat de la première colonne. Le distillat de cette deuxième colonne sort avec un débit D_2 et une composition x_{D2} en méthanol. Ce distillat est recyclé dans l'alimentation de la première colonne.

Installation de distillation à deux colonnes à pressions différente

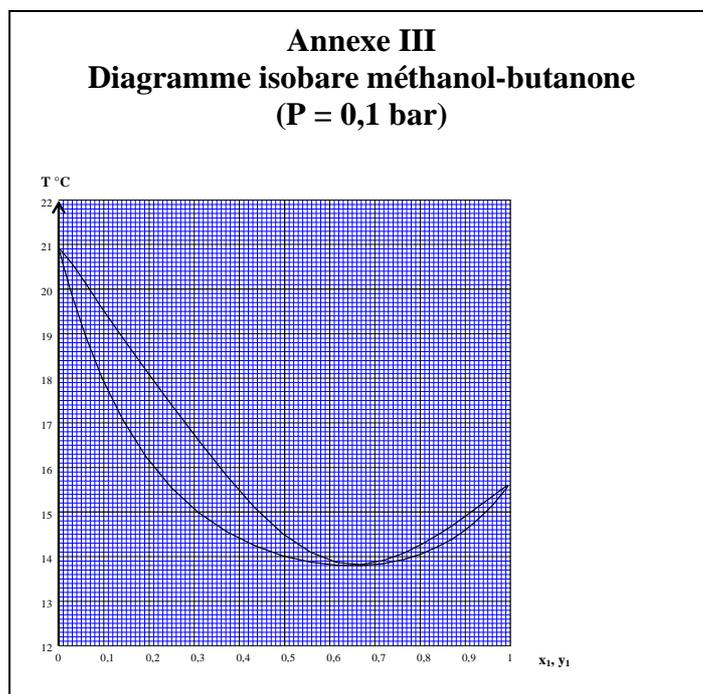
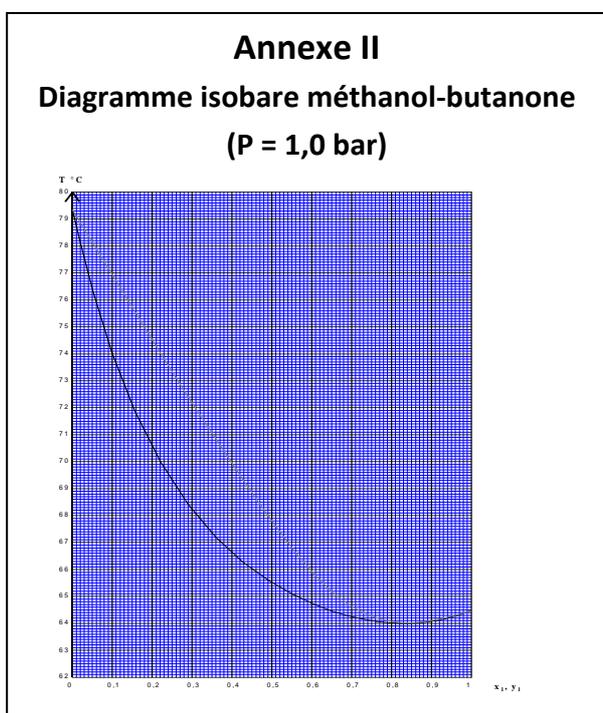


Q4- En vous basant sur les diagrammes binaires fournis en annexe II et III, et en supposant que les colonnes ont un excellent pouvoir séparateur, quelles seront les compositions du résidu B_1 et du distillat D_1 , si l'alimentation A' a une fraction molaire proche de 0,5 ?

Q5- De même, quelles seront les compositions du résidu B_2 et du distillat D_2 ? Quel est l'intérêt de cette installation à deux colonnes par rapport à une distillation classique à une colonne ?

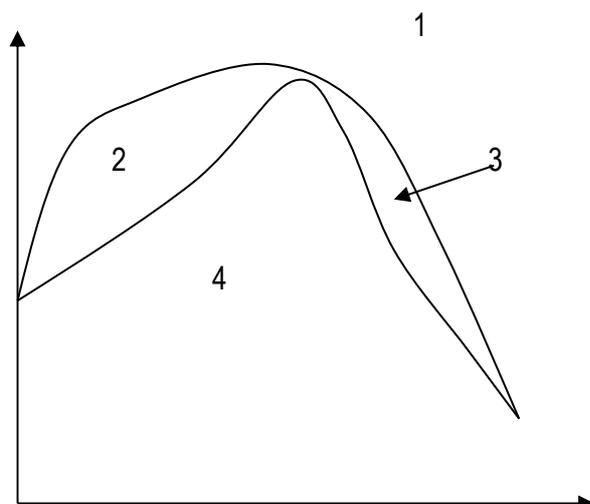
Q6- Le débit D_2 est égal à $80,8 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D2} = 0,67$. L'alimentation de la deuxième colonne a un débit $D_1 = 139,1 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D1} = 0,80$. Par un raisonnement fondé sur des bilans de matière (global et en méthanol), calculer le débit de sortie B_2 ainsi que sa composition en méthanol x_{B2} .

Q7- L'alimentation de l'ensemble des deux colonnes a un débit A égal à 100 kmol.h^{-1} et une composition $z_A = 0,58$ en méthanol. En déduire la composition du résidu de la première colonne x_{B1} ainsi que le débit B_1 . Conclure sur l'efficacité de la séparation.



Correction**Exercice 1 : (E3A, MP, 2006)**

B1. la composition des systèmes décrits par un point situé dans les différents domaines est indiquée ci-dessous .



Domaine	composition
1	1 phase vapeur
2	1 phase vapeur 1 phase liquide
3	1 phase vapeur 1 phase liquide
4	1 phase liquide

B2. Le point A est désigné par (homo) **AZEOTROPE** . Il présente les particularités suivantes :

- $w^l = w^v$ (w : fraction massique en HNO_3)
- La vaporisation d'un mélange liquide de composition azéotrope se fait à température et pression constantes (on observe donc un comportement analogue à celui des corps purs)

B3. la température d'ébullition se lit à l'intersection de la verticale $x = 0,4$ et de la courbe d'ébullition : **$T_{\text{eb}} = 112^\circ\text{C}$**

B4. la composition de la première bulle de vapeur est l'abscisse du point d'intersection de la courbe de rosée et de l'horizontale $T = 112^\circ\text{C}$: **$w = 0,09$**

B5. La température la plus élevée se trouve dans la zone la plus proche du mélange en ébullition , c'est-à-dire en bas de la colonne à distiller et la température décroît lorsqu'on se déplace de bas en haut de la colonne :

Température la plus élevée : T_B , à la base de la colonne
Température la plus basse : T_H , en haut de la colonne

B6. A la base de la colonne , la température s'identifie à la température d'ébullition du mélange , c'est-à-dire **$T_B = 112^\circ\text{C}$**

La température en haut de la colonne est liée à la nature de la vapeur qui y parvient . Si on suppose que la hauteur de la colonne est suffisante pour que la distillation soit réalisée de façon optimale , la vapeur qui parvient en haut de la colonne est la température d'ébullition de l'eau pure (qui constitue le distillat) , c'est-à-dire 100°C (sous pression atmosphérique)

$T_B = 112^\circ\text{C}$ $T_H = 100^\circ\text{C}$

B7. La encore on suppose que la distillation a été réalisée jusqu'au bout : en haut de la colonne , on trouve la vapeur qui constituera le distillat , c'est-à-dire de l'eau pure .

Dans le ballon reste le résidu de distillation , c'est-à-dire ici le mélange de composition azéotrope

En haut : vapeur d'eau
 En bas liquide contenant H_2O et HNO_3 avec $w_{\text{HNO}_3} = w_A = 68,4\%$

B8. Lorsque le mélange est entièrement séparé , la solution récupérée est le résidu de distillation , c'est-à-dire un mélange liquide eau -acide nitrique ayant la composition de l'azéotrope et de plus la quantité totale d'acide nitrique se trouve dans ce distillat .

Soit m la masse totale initiale ($m = 1 \text{ kg}$) : $m = m_{\text{HNO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}$ avec $m_{\text{HNO}_3} = 0,4 m$ et $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6 m$

Résidu de distillation $w_{\text{HNO}_3} = 0,684$ soit $0,684 \cdot (m_{\text{solution}}) = m_{\text{HNO}_3}$

Or $m_{\text{HNO}_3} = 0,4 \text{ m}$, d'où **$m_{\text{solution}} = 0,585 \text{ kg}$**

Remarque : pour le résidu de distillation : $0,684 \cdot (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HNO}_3}) = m_{\text{HNO}_3}$ avec $m_{\text{H}_2\text{O}}$ = masse d'eau présente dans le distillat

Et $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^*$, $m_{\text{H}_2\text{O}}^*$ = masse d'eau pure constituant le distillat .

Numériquement , on obtient

$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4 \cdot (1/0,684 - 1) = 0,185 \text{ kg}$; $m_{\text{H}_2\text{O}}^* = m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6 - 0,185 = 0,415 \text{ kg}$

masse de la solution récupérée = $m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HNO}_3} = 0,4 + 0,185 = 0,585 \text{ kg}$

Masse de solution d'acide nitrique = 585 g

B9. Pour enlever l'eau (c'est-à-dire sécher) , on peut proposer du CaCl_2 , du MgSO_4 , du tamis moléculaire

Exercice 2 (CCP , MP , 2002)

Soit T_{eb} la température du point d'intersection de la verticale $x = 0,8$ et de la courbe d'ébullition . On lit sur le graphe : **$t_{\text{eb}} = 25^\circ \text{C}$**

Soit t_r la température du point d'intersection de la verticale $x = 0,8$ et de la courbe de rosée . On lit sur le graphe : **$t_r = 27^\circ \text{C}$**

Pour $15 < t < t_{\text{eb}}$: on a un mélange des deux liquides

Pour $t = t_{\text{eb}}$, la première bulle de vapeur apparaît

Pour $t_{\text{eb}} < t < t_r$, on a un système diphasé (liquide et vapeur) . Dans chacune des deux phases , les deux espèces sont présentes .

Pour $t = t_r$, on observe la dernière goutte de liquide , sa composition est donnée par l'abscisse du point L , c'est-à-dire $x(\text{SiHCl}_3) = 0,9$

Pour $t > t_r$, on a un mélange gazeux des deux espèces , la composition étant identique à celle du mélange liquide initial.

2. Lors de la distillation du mélange liquide initial ($x(\text{SiHCl}_3) = 0,8$) , la vapeur qui monte dans la colonne s'enrichit de plus en plus en composé le plus volatil , c'est-à-dire ici SiHCl_2 . Si la hauteur de la colonne est suffisante , la vapeur parvenant en tête de colonne ne sera constituée que de SiHCl_2 . Ainsi le distillat sera constitué de SiHCl_2 et le SiHCl_3 se trouve dans le résidu .

L'objectif étant d'obtenir du SiHCl_3 pur , on va faire en sorte de le récupérer au niveau du distillat . A partir du mélange initial , ceci suppose d'avoir d'abord éliminer le SiHCl_2 .

Le SiHCl_3 se trouve alors dans le bouilleur . Par conséquent pour qu'il se transforme en vapeur et arrive en tête de colonne , il faut atteindre sa température d'ébullition .

La température du bouilleur doit donc être portée à une température supérieure 32°C

3. Si la température en tête de colonne est fixée à 15°C , la vapeur (qui constituera le distillat après condensation) qui y parvient est un mélange dont la composition est donnée par l'abscisse du point V situé à l'intersection de la courbe de rosée et de l'horizontale $t = 15^\circ \text{C}$:

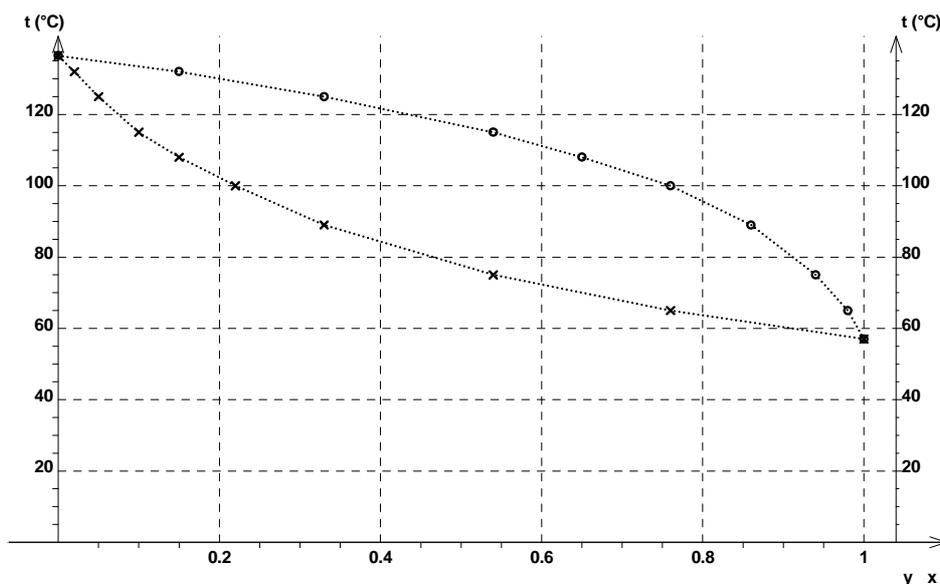
$$\boxed{x(\text{SiHCl}_3) = 0,2}$$

4. On détermine sur le diagramme : nombre de plateaux = 3 entre l'alimentation et la tête de colonne à 15°C .

Entre l'alimentation et le pied de la colonne, on peut assimiler le nombre de plateaux au nombre de plateaux que l'on observerait à l'intérieur de la colonne pour passer de la température de l'alimentation (cad 15°C , température obtenue après refroidissement du mélange réactionnel initial) à la température du bas de la colonne lorsque la première vapeur y parvient (cad la température d'ébullition, ici $t_{\text{eb}} = 25^\circ\text{C}$). On retrouve dans ce cas précis (puisque la température de l'alimentation est égale à celle en tête de colonne) le même nombre de plateaux que précédemment.

Exercice 3 (XPC, 2011)

II1) Pour un mélange liquide idéal, on a un diagramme de type monofuseau :



II2) le composé le plus volatil est celui caractérisé par la plus faible température d'ébullition ; il s'agit ici de SiCl₄

II3) La coexistence des deux espèces à l'état liquide et à l'état vapeur se traduit pas les équilibres



Remarque : l'énoncé était bien explicite : on demandait des équilibres **physiques**, ce qui laissait sous entendre des équilibres de changement de phases, sans modification des espèces chimiques...

L'application de la loi d'action des masses à des deux équilibres conduit à

$$K_{\text{Ti}}^\circ = \frac{a(\text{TiCl}_{4(g)})}{a(\text{TiCl}_{4(l)})} = \frac{P(\text{TiCl}_4) / P^\circ}{x_{\text{Ti}}} \quad \text{soit} \quad \boxed{K_{\text{Ti}}^\circ = \frac{y_{\text{Ti}} P}{x_{\text{Ti}} P^\circ}}$$

De même $\boxed{K_{\text{Si}}^\circ = \frac{y_{\text{Si}} P}{x_{\text{Si}} P^\circ}}$

II4) D'après la loi de Van't Hoff $\frac{d \ln K_{\text{Ti}}^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{Ti}}^\circ}{RT^2}$

Par intégration, en prenant comme borne la température d'ébullition du titane :

$$\ln K_{\text{Ti}}^\circ(T) - \ln K_{\text{Ti}}^\circ(T_{\text{eb,Ti}}) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{Ti}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb,Ti}}} - \frac{1}{T} \right)$$

Or pour $T = T_{\text{eb,Ti}}$, l'équilibre est réalisé pour le corps pur, soit $K^\circ(T_{\text{eb,Ti}}) = P / P^\circ$

D'où

$$\ln K_{Ti}^{\circ}(T) - \ln K_{Ti}^{\circ}\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right) = \frac{\Delta_{vap}H^{\circ}_{Ti}}{R} \left(\frac{1}{T_{eb,Ti}} - \frac{1}{T} \right) \text{ et finalement}$$

II5) En introduisant l'expression des constantes d'équilibre données ci dessus , on a $\ln\left(\frac{y_{Ti}}{x_{Ti}}\right) = \frac{\Delta_{vap}H^{\circ}_{Ti}}{R} \left(\frac{1}{T_{eb,Ti}} - \frac{1}{T} \right)$ et de même $\ln\left(\frac{y_{Si}}{x_{Si}}\right) = \frac{\Delta_{vap}H^{\circ}_{Si}}{R} \left(\frac{1}{T_{eb,Si}} - \frac{1}{T} \right)$

II6) Comme dans le coursOn pose $F_{Ti} = \exp\left(\frac{\Delta_{vap}H^{\circ}_{Ti}}{R} \left(\frac{1}{T_{eb,Ti}} - \frac{1}{T} \right)\right)$ et $F_{Si} = \exp\left(\frac{\Delta_{vap}H^{\circ}_{Si}}{R} \left(\frac{1}{T_{eb,Si}} - \frac{1}{T} \right)\right)$

Alors $y_{Ti} = x_{Ti} F_{Ti} = (1 - x_{Si}) F_{Ti}$: $y_{Ti} = F_{Ti} - \frac{y_{Si}}{F_{Si}} F_{Ti}$

Et au final : $y_{Ti} = \frac{F_{Ti} - \frac{F_{Ti}}{F_{Si}}}{1 - \frac{F_{Ti}}{F_{Si}}} = F_{Ti} \frac{F_{Si} - 1}{1 - F_{Ti}}$, d'où $x_{Ti} = \frac{y_{Ti}}{F_{Ti}} = \frac{F_{Si} - 1}{1 - F_{Ti}}$

II7) On se place à une température largement au dessous des températures d'ébullition . Cette température se situe en dessous du fuseau don le système est dans **l'état liquide**.

II7b) La température d'ébullition se lit à l'intersection de la courbe d'ébullition et de la verticale $x =$ fraction molaire de Si

On a $x_{Si} = \frac{15}{15+85} = 0,15$. Alors dans le tableau on lit **$t_{eb} = t(x_{Si} = 0,15) = 108^{\circ} \text{C}$**

La composition de la première bulle de vapeur est donnée par y_{Si} associé à $t = 108^{\circ} \text{C}$, c'est-à-dire **$y_{Si} = 0,65$** .

II7c) A 115°C , on se trouve à l'intérieur du fuseau .Par application du théorème des segments inverses , on obtient

$$\frac{n^l}{n_{tot}} = \frac{0,54 - 0,15}{0,50 - 0,10} = 0,88$$

D'où **$n^l = 0,88 * 100 = 88 \text{ moles}$** et **$n^v = 100 - 88 = 12 \text{ moles}$**

En utilisant les fractions molaires , on détermine enfin les nombres de moles de chacune des espèces dans les différentes phases

$$\begin{aligned} n_{Si}^l &= 0,10 * 88 = 8,8 \text{ moles} \\ n_{Si}^v &= 0,54 * 12 = 6,48 \text{ moles} \\ n_{Ti}^l &= 88 - 8,8 = 79,2 \text{ moles} \\ n_{Ti}^v &= 85 - 79,2 = 5,8 \text{ moles} \end{aligned}$$

II7d) la température de fin de vaporisation se lit à l'intersection de la courbe de rosée ($y_{Ti}(T)$) et de $x = 0,15$. Autrement dit on cherche sur le tableau la valeur de la température associée à $y = 0,15$:

$$\text{b) } T = 132^{\circ} \text{C}$$

II8) . On a **$y_{A2} = x_{AD} = 0,98$** , A étant l'espèce TiCl_4 .

Sur le tableau on lit $y_{Si} = 0,98$ pour $T_{\hat{e}} = 65^{\circ}\text{C}$ et alors $x_{A2} = 0,76$

II9) On a $dn_D = dn^v - dn^l$

II10) Le nombre de moles de A dans le liquide qui reflue du plateau 2 s'exprime selon $x_{A2} n^l$
 Le nombre de moles de A dans la phase vapeur issue du plateau 1 s'exprime selon $y_{A1} n^v$
 Enfin le nombre de moles de A dans le distillat s'exprime selon $x_{AD} n_D$
 On en déduit la relation $x_{AD} n_D = y_{A1} n^v - x_{A2} n^l$

En ramenant ces quantités à une durée élémentaire $x_{AD} dn_D = y_{A1} dn^v - x_{A2} dn^l$

II11) D'où $x_{AD} dn_D = y_{A1} (dn_D + dn^l) - x_{A2} dn^l$ et

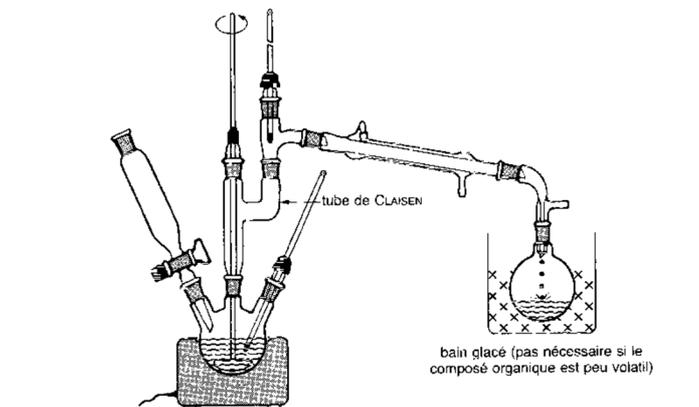
$$y_{A1} = \frac{x_{AD} + x_{A2} \frac{dn^l}{dn_D}}{1 + \frac{dn^l}{dn_D}}$$

II12) Pour $\frac{dn^l}{dn^D} \rightarrow \infty$, on obtient alors $y_{A1} \rightarrow x_{A2}$

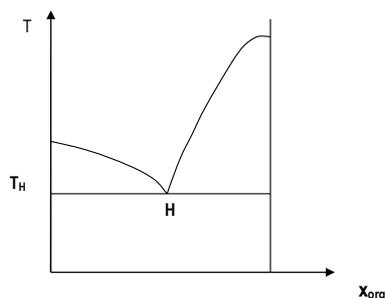
II13) Pour $\frac{dn^l}{dn^D} = 1$; on obtient $y_{A2} = 0,87$ et dans le tableau on lit pour $y_{A1} = 0,87$, $x_{A1} = 0,33$.

Exercice 4

14. Le montage de l'hydrodistillation est le suivant :



b) L'allure du diagramme liquide-vapeur est la suivante :



Pour un mélange eau-nitrobenzène, l'ébullition se produit à la température de l'hétéroazéotrope, c'est-à-dire une température inférieure à celle de l'eau et du nitrobenzène. La vapeur émise a la composition du mélange hétéroazéotropique. Cette vapeur est émise jusqu'à épuisement de l'une des espèces. Ainsi, si le mélange initial a **une fraction molaire en composé organique inférieure à celle de l'hétéroazéotrope**, la totalité du composé organique se retrouve dans la vapeur et donc ensuite dans le distillat, d'où la nécessité de mettre l'eau en excès.

c) A la température de l'hétéroazéotrope, les pressions partielles vérifient : $P_{\text{totale}} = P_{\text{eau}} + P_{\text{nitrobenzène}}$, avec P_{eau} = pression de vapeur saturante de l'eau à la température T_H et de même pour le nitrobenzène.

Par ailleurs $P_{\text{eau}} = x_{\text{eau}}^V P_{\text{totale}}$ et $P_{\text{nitrobenzène}} = x_{\text{nitrobenzène}}^V P_{\text{totale}}$
On en déduit $\frac{x_{\text{eau}}}{x_{\text{nitrobenzène}}} = \frac{P_{\text{eau}}}{P_{\text{nitrobenzène}}}$, or $\frac{x_{\text{eau}}}{x_{\text{nitrobenzène}}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{nitrobenzène}}}$

Finalement le nombre minimal d'eau nécessaire s'exprime selon :

$$n_{\text{eau}} = n_{\text{nitrobenzène}} \frac{P_{\text{eau}}}{P_{\text{nitrobenzène}}}, \text{ soit en termes de masses : } m_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{nitrobenzène}}}{M_{\text{nitrobenzène}}} \frac{P_{\text{eau}}}{P_{\text{nitrobenzène}}} M_{\text{eau}}$$

Application numérique : $m_{\text{eau}} = \frac{3}{123} \frac{0,964}{1-0,964} 18$ **$m_{\text{eau}} = 11,7 \text{ g}$**

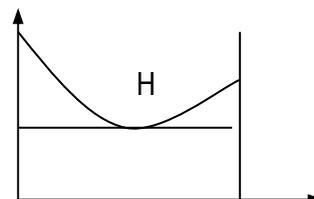
(nombre de moles d'eau = 0,654)

Exercice 5 : (CENTRALE, PC, 2002)

1- L'hydrodistillation correspond à la distillation d'un mélange liquide hétérogène dont un constituant est l'eau. Pour s'assurer de la présence d'eau dans le mélange, on utilise le montage expérimental suivant :

2-

D'après le diagramme binaire liquide – vapeur de deux liquides non miscibles – dont l'allure est rappelée ci-dessous – l'ébullition du mélange se produit à une température inférieure à la température d'ébullition de chacun des constituants du mélange. Ainsi, pour un mélange eau-composé organique, l'ébullition se produira pour une température inférieure à 100°C (sous pression atmosphérique). Par ailleurs, les vapeurs émises ont la composition du point H : elles contiennent donc du produit organique. Ainsi, un composé organique peut être recueilli sans avoir à chauffer jusqu'à sa température d'ébullition ; c'est ce qui justifie l'intérêt de l'hydrodistillation pour les composés à température d'ébullition très élevée.



3- En utilisant un grand excès d'eau, on se trouve à gauche du point H et alors **la quantité totale de composé organique passe dans le distillat** (ayant la composition de H).

4- Conformément à ce qui précède le distillat est composé de deux phases : le composé organique et l'eau.

Exercice 6 (Agregation interne, 2008)

Q1- Le montage d'une distillation fractionnée comprend

- un dispositif de chauffage : chauffe-ballon (ne pas oublier alors la pierre ponce ou tout autre dispositif permettant de réguler l'ébullition)
- une colonne à distiller, au laboratoire il s'agit d'une colonne de Vigreux.
- un réfrigérant adapté à la sortie de la colonne

Q2. Les diagrammes présentent un **azéotrope**, donc le mélange n'est pas idéal. Les interactions de type liaison H peuvent se développer entre le méthanol et la butanone, d'où le caractère non idéal.

Q3-Le mélange de composition égale à celle du minimum est qualifié d' AZEOTROPE .

Pour ce système , on compte

$P, T, X_{\text{acetone},l}, X_{\text{méthanol},l}, X_{\text{acetone},v}, X_{\text{méthanol},v}$: 6 paramètres intensifs

$X_{\text{acetone},l} + X_{\text{méthanol},l} = 1$; $X_{\text{acetone},v} + X_{\text{méthanol},v} = 1$

$\mu_{\text{acetone},l} = \mu_{\text{acetone},v}$; $\mu_{\text{méthanol},l} = \mu_{\text{méthanol},v}$ 5 relations

$X_{\text{acetone},l} = X_{\text{acetone},v}$

, la variance est évaluée selon $\boxed{v = N - R = 6 - 5 = 1}$

La pression étant fixée , on a une variance réduite de 0 .

Ainsi , dès que la pression est fixée , les coordonnées du point azéotrope sont complètement déterminées

Q4-Pour une fraction molaire proche de 0,5 , on se trouve à gauche de l'azeotrope :

Le distillat D_1 est un mélange méthanol-butanone de composition azéotrope : $x_1 = 0,80$

Le résidu B_1 ne contient que du composé 2 (butanone)

Q5-Pour la deuxième colonne le mélange initial se trouve à droite de l'azéotrope

Le distillat D_2 est un mélange méthanol-butanone de composition azéotrope : $x_1 \approx 0,65$ (cf question suivante : en fait 0,67)

Le résidu B_2 ne contient que du composé 1 (méthanol)

Ce dispositif à deux colonnes permet de recueillir du méthanol (B_2) et de la butanone (B_1) purs .

Q6 . En ne considérant que la deuxième colonne , les espèces qui entrent (avec un débit D_1) se retrouvent soit dans le distillat D_2 , soit dans le résidu B_2 ; d'où

$$\boxed{D_1 = D_2 + B_2}$$

Et , de même , en ce qui concerne l'éthanol $\boxed{X_{D_1} D_1 = x_{D_2} D_2 + x_{B_2} B_2}$

On obtient : $B_2 = 139,1 - 80,8 = 58,3 \text{ kmolh}^{-1}$

$0,80 * 139,1 = 0,67 * 80,8 + x_{B_2} * 58,3$ $\boxed{x_{B_2} = 0,98}$

L'alcool récupéré est donc pur à 98 %

Q7. En considérant ici simplement la première colonne , on peut écrire de même

$$\boxed{A + D_2 = B_1 + D_1} \quad \text{et} \quad \boxed{z_A A + x_{D_2} D_2 = x_{B_1} B_1 + x_{D_1} D_1}$$

D'où $B_1 = 100 + 80,8 - 139,1 = 41,7$ et

$41,7 x_{B_1} = 0,58 * 100 + 0,67 * 80,8 - 0,8 * 139,1$ $\boxed{x_{B_1} = 0,02}$

Ainsi on a bien de la propanone pure à 99 , 98 % ; la séparation est bien efficace