

1. Indiquer l'allure que peut prendre un diagramme binaire isobare L=V pour un mélange de deux espèces totalement miscibles à l'état liquide .

2. On donne l'allure du diagramme binaire isobare (P=1,013 bar) du mélange toluène – eau ; les fractions molaires repérées en abscisse sont celle de l'eau (indice e) .

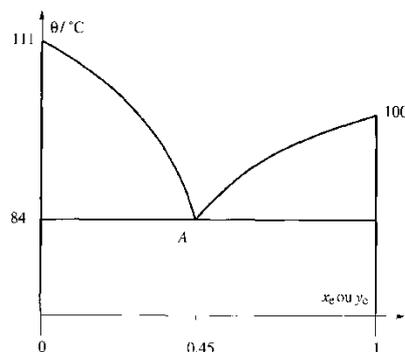


Figure 9.18 – Diagramme binaire isobare eau-toluène

2a. A température ambiante on réalise un mélange de 72 g d'eau et de 184 g de toluène (C₆H₅CH₃) . On porte ce mélange à 85°C . Quelle est alors la composition du système ;on l'exprimera en masses ?

2b. Tracer la courbe d'analyse thermique pour le refroidissement isobare d'un mélange gazeux de fraction molaire en eau égale à 0,6 .

<p>1^{ère} étape Positionner le point M représentatif du système sur le diagramme : Ordonnée t = 85°C Abscisse x_e à déterminer</p>	$x_e = \frac{n_e}{n_e + n_{tol}} \left\{ \begin{array}{l} n_e = m_e / M_e \\ n_{tol} = m_{tol} / M_{tol} \\ M_e = 18 \text{ gmol}^{-1} \\ M_{tol} = 92 \text{ gmol}^{-1} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} n_e = 4 \\ n_{tol} = 2 \end{array} \quad \boxed{x_e = 4/6 = 0,67}$ <p align="center">M (x_e = 0,67 ; t = 85°) dans le domaine 3</p>
<p>2^{ème} étape : lecture du diagramme (théorème de l'horizontale) ♦ Système composé de 1 phase liquide ne contenant que de l'eau et 1 phase vapeur contenant eau et toluène Composition de la phase vapeur : lue sur la courbe de rosée : x_e^v ≈ 0,45</p>	
<p>3^{ème} étape : exploitation des observations ♦ 1^{ère} méthode Tout le toluène se trouve en phase vapeur : m_{tol}^v = 184 g (2 moles) Or n_{tol}^v = x_{tol}^v n^v = (1-x_e^v)n^v d'où n^v = 3,63 moles n_e^v = x_e^v n^v d'où n_e^v = 1,63 mole soit m_e^v = 29,5 g m_e^v + m_e^l = 72g d'où m_e^l = 42,5 g</p> <p>♦ 2^{ème} méthode Théorème des moments chimiques (1-0,45)n^v = (1-0,67)n n^v=0,6 n = 3,6 moles et n^l = 6-3,6=2,4 moles m_e^l = 2,4*18=43,2 g ; m_e^v = 72-43,2=28,8g n_{tol}^v = (1-0,45)*3,6=1,98 moles et m_{tol}^v = 182,2g</p>	

3. A l'issue d'une synthèse organique , le brut réactionnel est constitué de benzaldéhyde et d'alcool benzylique . Proposer un protocole expérimental permettant de les séparer .

Données :

Températures d'ébullition sous P = 1 bar

Benzaldéhyde : 179°C

Alcool benzylique : 205° C

1. Point hétéroazéotrope : caractéristiques

2. L'acide nitrique HNO_3 est miscible en toutes proportions à l'eau et forme avec l'eau un azéotrope à 69 % en masse dont la température d'ébullition sous la pression $P = 1$ bar est égale à 120°C .
On donne par ailleurs les températures d'ébullition sous $P = 1$ bar de l'eau pure : 100°C et de l'acide nitrique pur $83,4^\circ\text{C}$

a-Pour le mélange binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, indiquer l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur isobare ($P = 1$ bar) en prenant comme abscisse w , fraction massique en HNO_3 .
Précisez dans quel(s) domaine(s) on peut trouver de l'acide nitrique HNO_3 liquide

b. Pour le mélange tel que $w = 0,69$, déterminer la fraction molaire en eau.

c- Commercialement, l'acide nitrique est disponible sous la forme d'une solution aqueuse S dont les caractéristiques sont les suivantes :

Fraction massique en HNO_3 $w_1 = 0,60$ densité : $d_1 = 1,4$
Température d'ébullition sous $P = 1$ bar : $t_1 = 118,2^\circ\text{C}$

La distillation fractionnée sous $P = 1$ bar de la solution S permet-elle d'obtenir l'acide nitrique pur ; justifier ? On précisera la nature du distillat et du résidu de distillation.

Quelle masse maximale d'eau pure peut-on isoler lors de la distillation de 250 mL de la solution S ?

d- Par dilution de la solution S on réalise une solution S_2 dont les caractéristiques sont les suivantes :

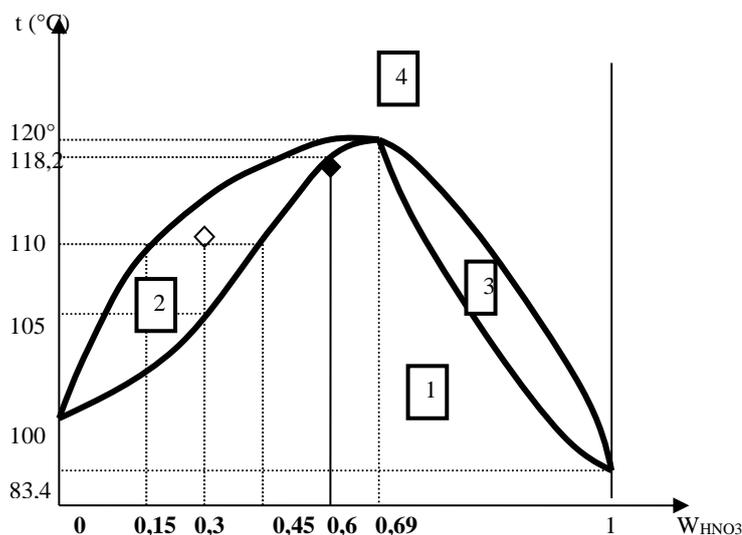
Fraction massique en HNO_3 $w_2 = 0,30$ densité : $d_2 = 1,2$
Température d'ébullition sous $P = 1$ bar : $t_2 = 105^\circ\text{C}$

On chauffe 100 mL de la solution S_2 jusqu'à $t = 110^\circ\text{C}$. On observe alors une phase vapeur et une phase liquide de fractions massiques en HNO_3 respectives $w^v = 0,15$ et $w^l = 0,45$.

A quelle température est apparue la première bulle de vapeur ?

A 110°C , déterminer la masse de chacune des deux phases et la masse d'acide nitrique présent dans chaque phase.

a	<p>Allure du diagramme : toutes les valeurs particulières de température (83,4 °C , 100°C , 120°C) et de fraction massique (1 ; 0 ; 0,69) doivent figurer sur le diagramme : voir ci-dessous</p> <p>HNO₃ liquide présent dans les domaines 1 (monophasé liquide) , 2 et 3 (diphasés liquide – vapeur)</p>				
	<p>Question complémentaire : Echauffement isobare d'un mélange azéotrope :</p> <p>1) Elévation de la température du liquide de 80°C à 120°C : 1 seule phase liquide contenant H₂O et HNO₃ - Variance : $v = 4 - 1 = 3$ et P fixée $v = 2$</p> <p>2) Lorsque la température atteint la valeur de 120°C , apparition de la première bulle de vapeur de même composition que le liquide puis la totalité du liquide passe en phase vapeur , la température restant alors constante et égale à 120°C et $w^l = w^v$</p> <p>Variance : 1 relation particulière , 2 phases ; $v = 4 - 2 - 1 = 1$ et P fixée $v = 0$</p> <p>3) Elévation de la température de la vapeur de 120°C à 130°C</p>				
b	<p>Revenir aux définitions</p> $x_{\text{eau}} = \frac{w_{\text{eau}}/M_{\text{eau}}}{w_{\text{eau}}/M_{\text{eau}} + w_{\text{HNO}_3}/M_{\text{HNO}_3}} = \frac{w_{\text{eau}}}{w_{\text{eau}} + \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{HNO}_3}} w_{\text{HNO}_3}} = \frac{0,31}{0,31 + 0,69 \cdot \frac{18}{63}} = 0,61$				
3a	Le point représentatif (♦) se trouve sur la courbe d'ébullition				
3b	<p>La distillation conduit à</p> <p>Distillat = eau pure</p> <p>Résidu de distillation = mélange de composition azéotrope</p> <p>Conclusion : il n'est pas possible d'obtenir HNO₃ pur</p>				
3c	<p>La masse d'eau pure maximale correspond à la masse du distillat : m_{eau}</p> <p>Le résidu de distillation contient la totalité de l'acide nitrique et a pour fraction massique $w = 0,69$. Soit $m_{\text{HNO}_3} = w_1 m_{\text{totale}}$ et $m_{\text{HNO}_3} = 0,69 m_{\text{residu}}$</p> <p>Enfin $m_{\text{eau}} + m_{\text{residu}} = m_{\text{totale}}$</p> <p>Application numérique : $m_{\text{totale}} = 250 * 1,4 = 350$ g</p> <p>$m_{\text{HNO}_3} = 0,60 * 350 = 210$ g $m_{\text{residu}} = 210 / 0,69 = 304,3$ g et $m_{\text{eau}} = 45,7$ g</p>				
4a	Point représentatif du système : ♦ , à l'intérieur du domaine 2				
4b	Le point correspondant à l'apparition de la 1 ^{ère} bulle de vapeur se situe à l'intersection de la courbe d'ébullition et de la verticale $w = 0,30$: $T_{\text{ebullition}} = 105^\circ \text{C}$ (!)				
4c	<p>Par application du théorème des moments chimiques $m^l (0,45 - 0,15) = m_{\text{totale}} (0,30 - 0,15)$ soit $m^l = 0,5 m_{\text{totale}}$ et donc $m^v = m^l = 0,5 m_{\text{totale}}$</p> <p>Application numérique : $m_{\text{totale}} = 100 * 1,2 = 120$ g ; $m^l = 60$ g = m^v</p> <p>Masse d'acide nitrique</p> <p>Masse totale $0,30 * m_{\text{totale}} = 36$ g</p> <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>En phase vapeur</td> <td>$0,15 * m^v = 0,15 * 60 = 9$ g</td> </tr> <tr> <td>En phase liquide</td> <td>$0,45 * m^l = 0,45 * 60 = 27$ g (= 36 - 9)</td> </tr> </table>	En phase vapeur	$0,15 * m^v = 0,15 * 60 = 9$ g	En phase liquide	$0,45 * m^l = 0,45 * 60 = 27$ g (= 36 - 9)
En phase vapeur	$0,15 * m^v = 0,15 * 60 = 9$ g				
En phase liquide	$0,45 * m^l = 0,45 * 60 = 27$ g (= 36 - 9)				

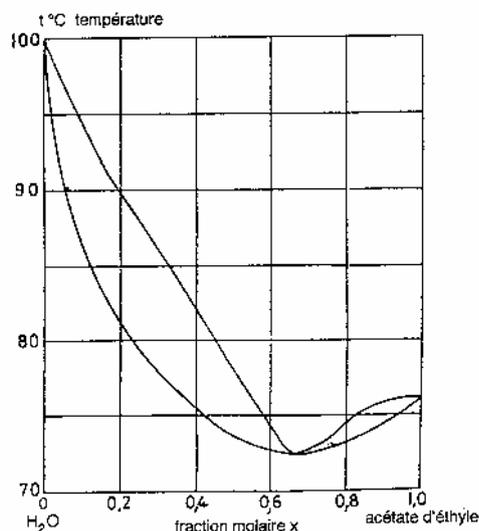


Colles PC 2^{ème} année – Diagrammes binaires isobares

1. Courbes d'analyse thermique : obtention et intérêt .
2. Quelle est la nature des systèmes décrits par des points situés sur une courbe de démixtion ?
3. L'acétate d'éthyle est un solvant organique usuel . On donne ci-dessous le diagramme binaire isobare ($P = 1,013 \text{ bar}$) du mélange eau-acétate d'éthyle .
 - 2a. Une solution de fraction molaire 0,3 en éthanoate d'éthyle est soumise à un échauffement isobare .
A quelle température l'ébullition se produit-elle ?
Indiquer comment évolue la composition de la solution lorsque sa température évolue entre 80°C et 90°C .
 - 2b. Déterminer la masse d'acétate d'éthyle liquide présente à $82,5^\circ\text{C}$ si on part de 500 mL de solution .
 - 2c. La solution précédente est soumise à une distillation fractionnée .
Rappeler le montage expérimental .
Indiquer la nature du distillat et déterminer sa masse pour une distillation idéale .

Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur : eau / éthanoate d'éthyle

$P = 1.013 \text{ bar}$



Données :

Masses molaires en gmol^{-1} Eau : 18 Acétate d'éthyle : 88
On assimilera la masse volumique de la solution à celle de l'eau

1. Élimination du nitrobenzène.

1) En supposant l'eau et le nitrobenzène ($C_6H_5NO_2$) totalement non miscibles à l'état liquide, 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'hydrodistillation. On portera en abscisse x la fraction molaire du nitrobenzène.

2) On constate qu'un mélange quelconque d'eau et de nitrobenzène bout à $99\text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression de 1 bar. La pression de vapeur saturante de l'eau à $99\text{ }^\circ\text{C}$ étant de 0,964 bar, déterminer la quantité d'eau nécessaire pour éliminer par hydrodistillation 3 g de nitro-benzène.

Données :

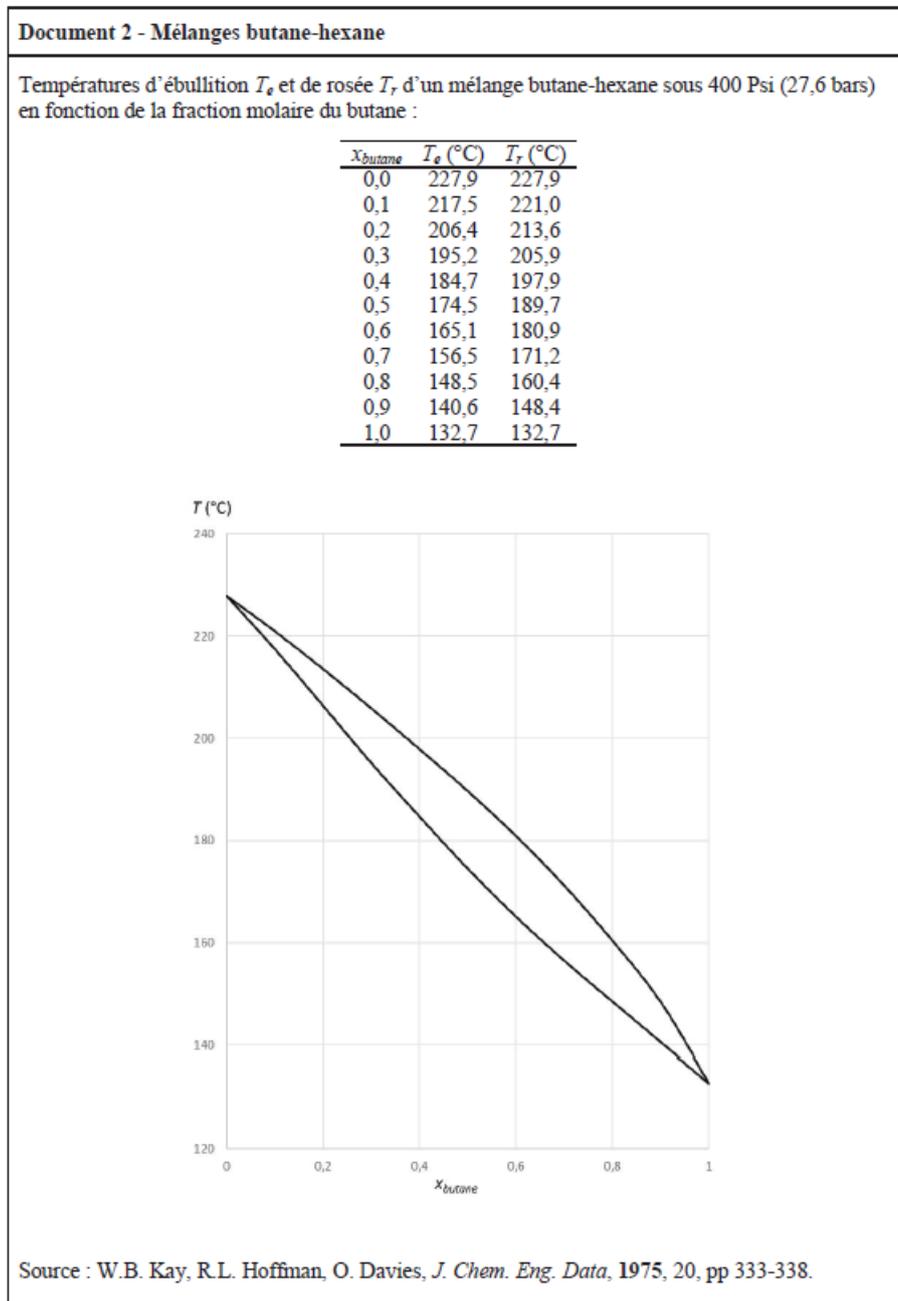
Masses molaires atomiques : C : 12 gmol^{-1} H : 1 gmol^{-1} N : 14 gmol^{-1} O : 16 gmol^{-1}

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

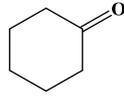
Colles PC 2^{ème} année – Diagrammes binaires isobares

I. La désulfuration menée sur un mélange issu du pétrole conduit à un mélange d'alcane que l'on envisage de séparer par des successions de distillations fractionnées. Des données sur les mélanges butane-hexane sont regroupées dans le **document 2**, annexe documentaire, page 2.

1. Indiquer si le mélange butane-hexane est idéal.
2. Déterminer la température d'ébullition commençante d'un mélange équimolaire butanehexane. Donner la composition de la vapeur à cette température.
3. Déterminer le nombre de plateaux théoriques pour obtenir du butane avec une pureté de 99 % par distillation à 27,6 bars d'un mélange équimolaire de butane et d'hexane.

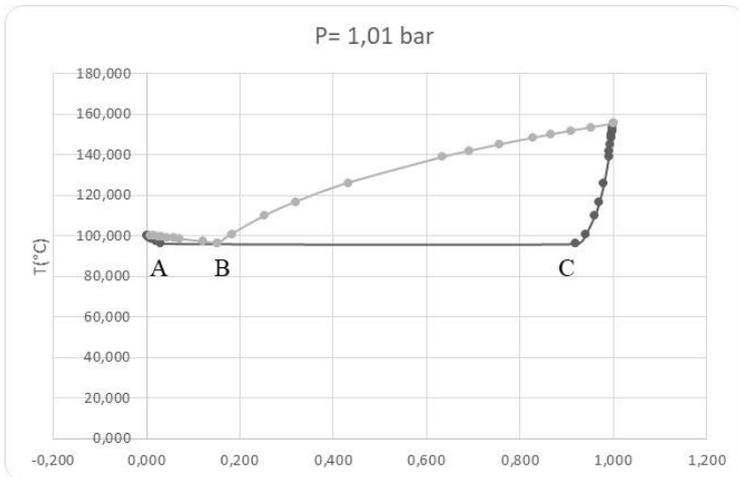


II- Le graphe ci-dessous représente partiellement le diagramme binaire liquide -vapeur pour le mélange eau-cyclohexanone sous $P= 1,013 \text{ bar}$; en abscisse est portée la fraction molaire en cyclohexanone. Par ailleurs quand on mélange à 20°C 100mL d'eau et 500 mL de cyclohexanone , il se forme 2 phases liquides distinctes pour lesquelles les fractions molaires de cyclohexanone sont respectivement 0,015 et 0,95.



Données : Cyclohexanone : $M = 98 \text{ gmol}^{-1}$, densité = 0,947 , moment dipolaire : 3,25 D
 Eau : $M = 18\text{gmol}^{-1}$, $d = 1$, moment dipolaire ; 1,85 D

1. Compléter le diagramme binaire à l'aide de l'information fournie puis indiquer la composition (nombre et nature des phases) pour chacun des domaines . Préciser si la cyclohexanone est plus ou moins volatile que l'eau et proposez une interprétation .
2. Déterminer la solubilité (en gL^{-1}) de la cyclohexanone dans l'eau à 20°C .
3. Pour le mélange indiqué ci-dessus :
 - a) déterminer à 20°C les masses des deux phases liquides obtenues
 - b) Décrire les phénomènes observés lors de son échauffement progressif jusqu'à 126°C .
 - c) Déterminer la masse de liquide à 126°C .



Quelques valeurs numériques :

$T(^{\circ}\text{C})$	117	126	150
x_c (liquide)	0,970	0,980	0,997
x_c (vapeur)	0,320	0,432	0,867

Abscisse des points A : 0,03
 B : 0,15
 C : 0,92