

TCM 4 - Exercices - Corrigé

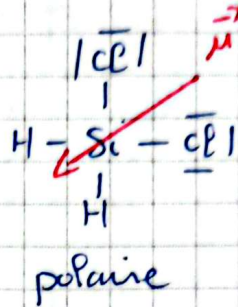
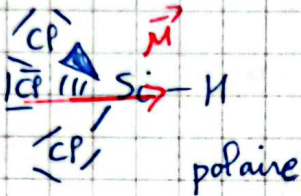
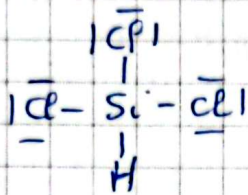
(1)

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Applications directes du cours

Ex 1

1.

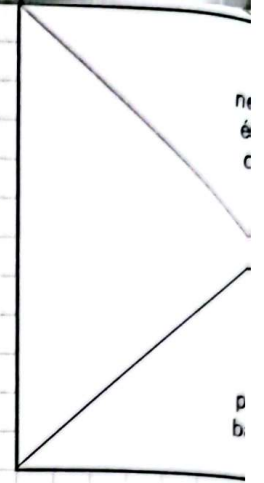
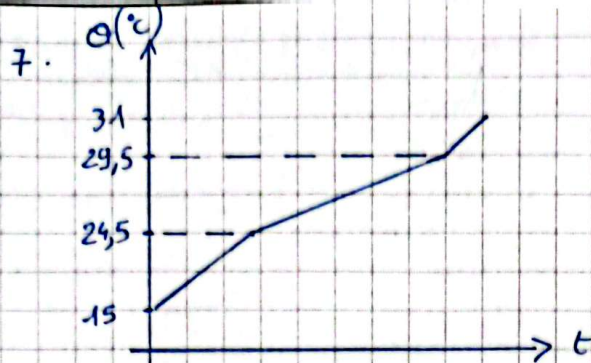


2. Diagramme à fuseau simple pas très large $\rightarrow$ mélange idéal
 $\Rightarrow$ les interactions $\text{SiHCl}_3-\text{SiHCl}_3$, $\text{SiHCl}_3-\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ et $\text{SiH}_2\text{Cl}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ sont équivalentes
3. $T_{\text{eb}}(\text{SiHCl}_3) = 31,9^\circ\text{C}$
4. SiH_2Cl_2 est le composé le plus volatile car sa température d'ébullition est inférieure
5. De 15°C à $24,5^\circ\text{C}$, liquide. De $24,5^\circ\text{C}$ à $29,5^\circ\text{C}$, mélange liquide-vapeur.
 De $29,5^\circ\text{C}$ à 31°C , vapeur.

6. phases	2	liq., vap
Param. Ind.	6	$P, T, x_1^{\text{liq}}, x_1^{\text{vap}}, x_2^{\text{liq}}, x_2^{\text{vap}}$
Relations	4	$x_1^{\text{liq}} + x_2^{\text{liq}} = 1$ $x_1^{\text{vap}} + x_2^{\text{vap}} = 1$ LAM $1^{\text{liq}} = 1^{\text{vap}}$ LAM $2^{\text{liq}} = 2^{\text{vap}}$
contrainte	1	$P = \text{constante (isobare)}$

Deg. Lib $PI - R - C = 6 - 4 - 1 = 1$ (T n'est pas constante)

N°
.../...



8. On obtient SiHCl_3 au résidu, on doit maintenir $T < 31,9^\circ\text{C}$ (sinon vaporisation)

9. Le distillat sera composé à 20% de SiHCl_3 ($x=0,2$)

Ex2

1. axe vertical gauche : eau ($T_{\text{eb}} = 100^\circ\text{C}$) axe vertical droit : acide nitrique

courbe de rosée, courbe supérieure / courbe d'ébullition, inférieure

2. l'eau et l'acide nitrique sont miscibles, autant sous forme liquide que gaze

3. A: point homoazeotrope

en A, $w_{\text{HNO}_3}^{\text{vap}} = w_{\text{HNO}_3}^{\text{liq}}$ et chang' d'état à T constante

4. $x_A = 0,66 \Rightarrow w_{\text{HNO}_3} = 0,66$

$$x_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HNO}_3}} = \frac{\frac{m_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}}}{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{m_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}}} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + m_{\text{HNO}_3}}$$

$$= \frac{w_{\text{HNO}_3}}{w_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + w_{\text{HNO}_3}} = \frac{w_{\text{HNO}_3}}{(1 - w_{\text{HNO}_3}) \times \frac{M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + w_{\text{HNO}_3}} = \frac{0,66}{0,34 \times \frac{63}{18} + 0,66} = 0,36$$

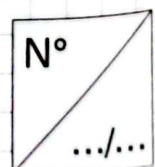
5. $w_{\text{HNO}_3} = \frac{6,48}{12,0} = 0,54 \Rightarrow T = 118^\circ\text{C}$

$$w_{\text{HNO}_3} = 0,36$$

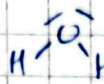
6. $w_{\text{HNO}_3} = 0,54$

7. Distillat : eau pure (T_{eb} inf du fuseau)

Résidu : homoazeotrope (T_{eb} sup du fuseau)



1.



polaire protique



apolaire aprotique

 $\Rightarrow$ ne se mélangent pas2. * Si corps pur ($x=0$ ou $x=1$)

- Si 1 seule phase

φ	P.I.	R.	C.	D.L.	
1	3 $\begin{smallmatrix} x=0 \\ P, T \end{smallmatrix}$	1 $x=1$	1	1	(Tranç)

- Si 2 phases

φ	P.I.	R.	C.	D.L.	
2	4 $\begin{smallmatrix} x_1, x_2 \\ P, T \end{smallmatrix}$	3 $\begin{smallmatrix} x_1=1 \\ x_2=1 \\ x_1 \neq x_2 \end{smallmatrix}$	1	0	(Test)

* Si mélange

- Si 1 phase gaz

φ	PI	R	C	D.L.	
1	4	1	1	2	(Tranç)

- Si 1 phase gaz + 1 phase liq

φ	PI	R	C	D.L.	
2	5	3	1	1	(Tranç)

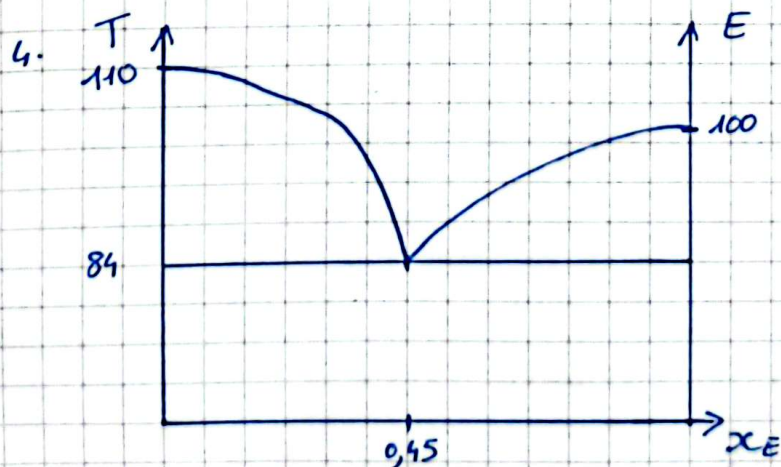
- Si 1 phase gaz + 2 phase liq

φ	PI	R	C	D.L.	
3	6	5	1	0	(Teste)

- Si 2 phase liq.

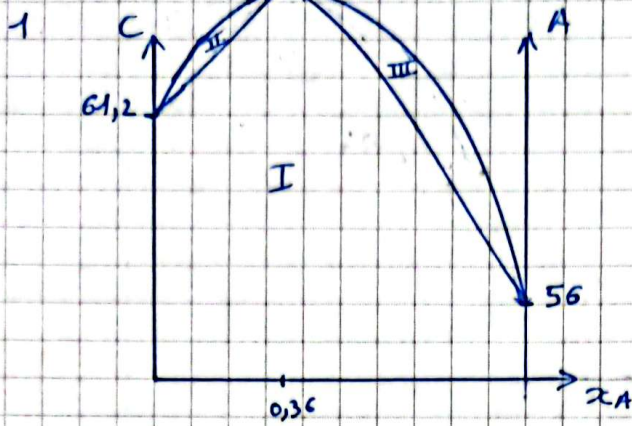
φ	PI	R	C	D.L.	
2	4	2	1	1	(Tranç)

3. Après M et N, la pente est plus faible. La liquéfaction des vapeurs est exothermique $\rightarrow$ compense un peu le refroidissement.



N°

Ex4

ne rien
écrire
dansla
partie
barrée

2. I: liq II: liq-vap III: liq-vap IV: Vap

3. H: point homoazeotrope.

4. à 63°C $x_A^{liq} = 0,56$ $x_A^{vap} = 0,64$ $n_A = 0,62 \times 5 = 3,1 \text{ mol}$

$$x^{vap} = \frac{LM}{LV} = \frac{0,62 - 0,56}{0,64 - 0,56} = \frac{6}{8} = 0,75$$

$$\Rightarrow n^{vap} = 0,75 \times 5 = 3,75 \text{ mol} \rightarrow n_A^{liq} = 2,4 \text{ mol} \quad n_C^{liq} = 1,35 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n^{liq} = 1,25 \text{ mol} \rightarrow n_A^{vap} = 0,7 \text{ mol} \quad n_C^{vap} = 0,55 \text{ mol}$$

Ex5

1. Mélange dans lequel les interactions (1)-(1), (1)-(2) et (2)-(2) sont équivalentes

2. Seul le mélange 1 est idéal (fuseau fin, pas d'homoazeotrope)

3. Mélange 1: Distillat: heptane pur

Résidu: Ethylbenzène pur

Mélange 2: Distillat: ammoniac pur

Résidu: eau pure

Mélange 3: Distillat: homoazeotrope $x_A = 0,68$

Résidu: hexane pur

Distillat: " "

Résidu: acétone pure

Mélange 4: Distillat: eau pure

Résidu: homoazeotrope $w_A = 0,68$

Distillat: acide pur

Résidu: " "

N°

.../...

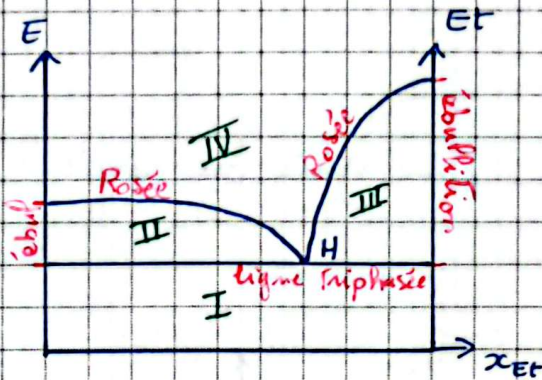
TCM 4 - Exercices - Corrigé

(2)

• Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Ex6

1.

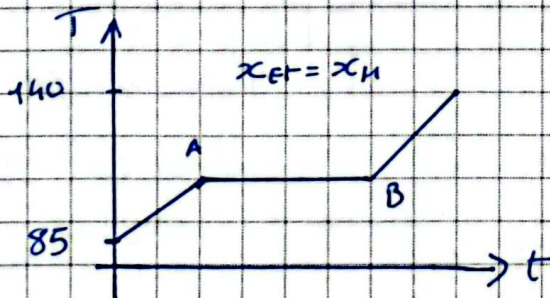
I: $E^{liq} + Et^{liq}$ II: $E^{liq} + vap$ III: $Et^{liq} + vap$ IV: vap

2.

H: Hétéroazéotrope

en H, 3 phases coexistent, changement d'état sans changer de T ni de compos^o

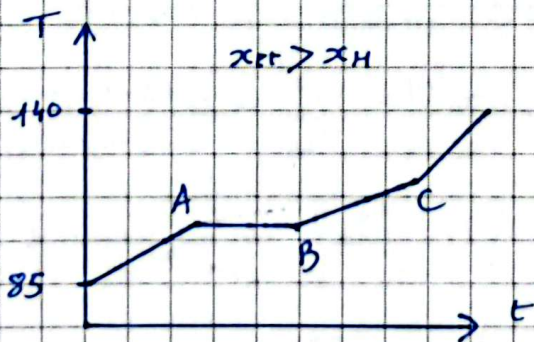
3.

A: 1^{re} bulle gaz apparaît

A → B: E et Et disparaissent

B: Dernière goutte de liquide disparaît.

4.

A: 1^{re} bulle de gaz apparaît (x_H)B: dernière goutte de E^{liq} C: " " " Et^{liq}

5.

	φ	P.I.	R.	C.	D.L	
AB	3	6	5	1	0	(T _{este})
B-C	2	5	3	1	1	(T _{vaie})

N°

.../...

S'entraîner

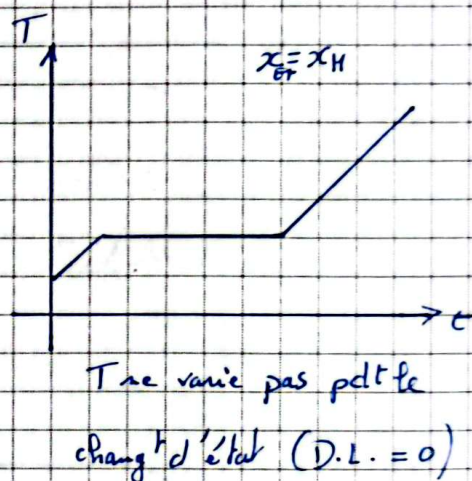
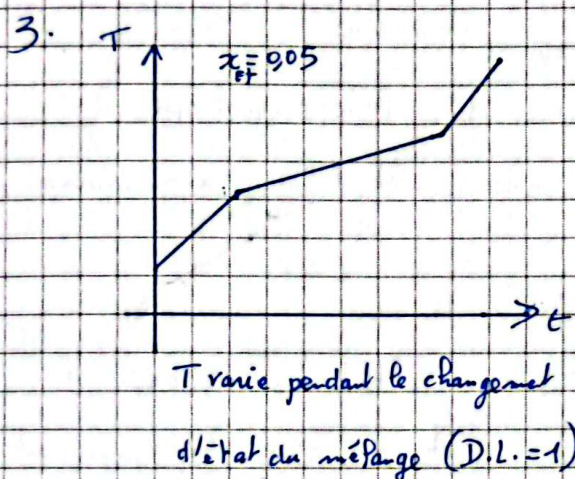
Ex1

1. I: 1 phase; vap
- II: 2 phases; liq + vap
- III: 2 phases; liq + vap
- IV: 1 phase; liq.

courbe 1: courbe de rosée

courbe 2: courbe d'ébullition.

2. mélange homogénéotrope, T ne varie pas pendant le changement d'état, ni sa composition.



4. Malt: $x_{Et} = 0,05$

Règle horizontale

$$x_{Et}^{liq} = 0,02$$

$$x_{Et}^{vap} = 0,19$$

Règle des moments chimique

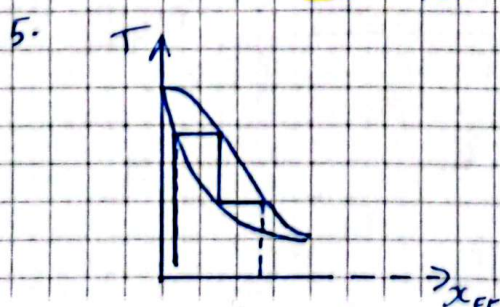
$$x^{liq} = \frac{VM}{VL} = \frac{0,19 - 0,05}{0,19 - 0,02} = \frac{0,14}{0,17} = 0,82$$

$$\Rightarrow x^{vap} = 0,18$$

$$\Rightarrow n^{liq} = 0,82 \times 80 = 65,6 \text{ mol}$$

$$n^{vap} = 14,4 \text{ mol}$$

	x_E	x_{Et}	n_E	n_{Et}
liq	0,88	0,02	64,3	1,3
vap	0,81	0,19	11,7	2,7

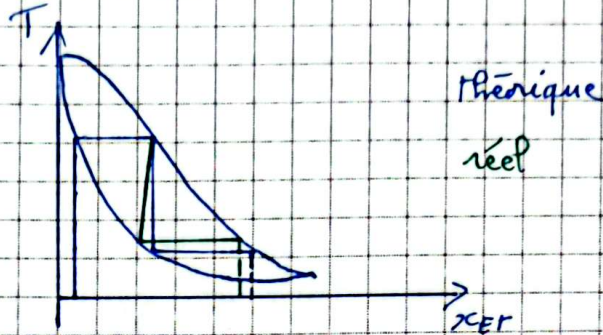


2 alambics $\rightarrow$ 2 paliers de distillation graphique, on lit $x_{Et} = 0,56$.

N°

.../...

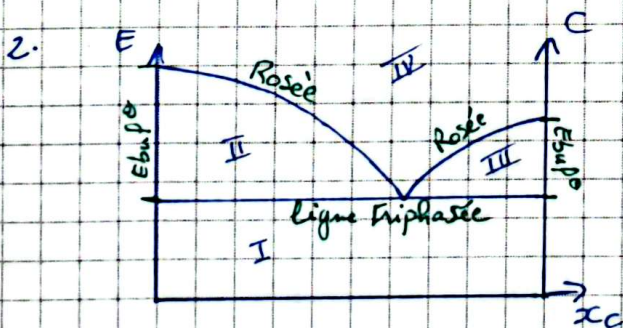
6. le liquide s'épauvrit en éthanol pendant la distillation
 → le x_{Et} du mélange se décale légèrement vers la gauche
 → au fur et à mesure des distillations, le liquide s'épauvrit en éthanol $\Rightarrow$ inférieur à $x_{Et} = 0,54$ au bout de 2 distillations.



7. le pourcentage obtenu après distillation fractionnée sera 0,9, la composition de l'homogénéotrope

Ex 2.

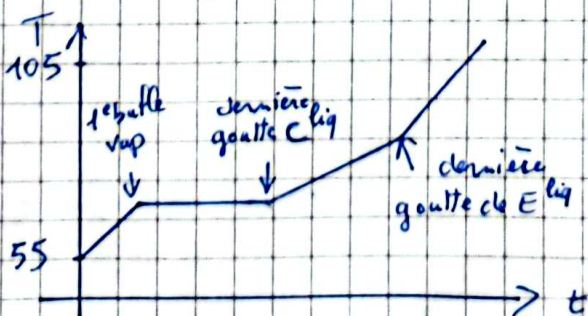
1. L'eau et le cyclohexane sont non miscibles. L'un est polaire et protique, l'autre non.



- I: $E^{liq} + C^{liq}$
 II: $E^{liq} + vap$
 III: $C^{liq} + vap$
 IV: vap

3. Ce point est un hétéroazéotrope. Point commun: T ne varie pas pdt le chang^t d'état.

4. $x_c = 0,25$.



	φ	P.I.	R.	C.	D.L
polier	3	6	5	1	0
	E^{liq} C^{liq} vap	P, T, x_c^{liq} x_c^{liq}, x_c^{vap} x_c^{vap}		///	$\Rightarrow T_{est}$
fragmat 2	2	5	3	1	1
	E^{liq} vap	P, T, x_c^{liq} x_c^{vap}, x_c^{liq}	$PLAN$ $x_c^{liq} + x_c^{vap} = 1$ $x_c^{liq} + x_c^{liq} = 1$ $x_c^{liq} = 1$	///	N° $\Rightarrow T_{varie}$.../...

5. Si on élimine les vapeurs, le liquide s'enrichit en eau et le cyclohexane disparaît en premier. Principe de l'hydrodistillation.

6. $T = 82^\circ\text{C}$ $x_c = 0,3$ $n = 2,4 \text{ moles}$

Règle de l'horizontale : $x_c^{\text{liq}} = 0$ $x_c^{\text{vap}} = 0,52$

Théorème des moments chimiques:

$$x_c^{\text{liq}} = \frac{V_M}{V_L} = \frac{0,82 - 0,3}{0,52 - 0} = 0,42$$

$$\Rightarrow x_c^{\text{vap}} = 0,58$$

$$\Rightarrow n^{\text{liq}} = 0,4 \times 2,4 = 1,0 \text{ mol} \quad n^{\text{vap}} = 1,4 \text{ mol}$$

	x_c	n_c	x_E	n_E
liq	0	0 mol	1	1,0 mol
vap	0,52	0,73 mol	0,48	0,67 mol

7. A 77°C , il faut que $x_c = 0,82$ pour que le liquide disparaisse

$$n_c = \frac{8,7}{89} = 0,10 \text{ mol} \quad \Rightarrow m_{\text{eau}} = 0,022 \text{ mol} \Rightarrow m_{\text{eau}} = 0,40 \text{ g}$$

8. En rajoutant de l'eau, on suit une horizontale vers la gauche $\rightarrow$ prochaine rosée

$$\Rightarrow x_c = 0,60 \quad n_c = 0,10 \text{ mol}$$

$\Rightarrow n_E = 0,067 \text{ mol} \rightarrow m_E = 1,2 \text{ g}$. il faut donc rajouter 0,80 g d'eau. La composition du liquide sera celle de l'eau pure.

ne rien écrire dans

la partie barrée

N°

.../...

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

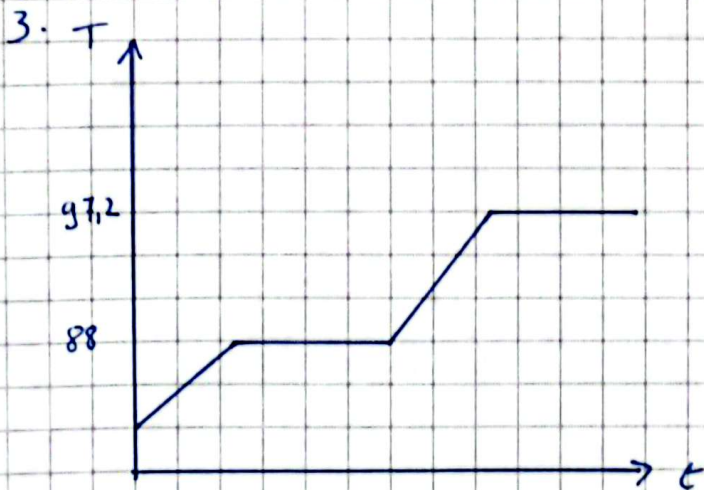
Ex 3

1. $n_E = 2,67 \text{ mol}$ $n_P = 4,8 \text{ mol}$

$\Rightarrow x_P = 0,90$

$\Rightarrow$ le distillat est l'homoazéotrope

2. Dans la colonne à distiller la vapeur s'enrichit en eau jusqu'à avoir la composition de l'homoazéotrope. Dans le bouilleur, le liquide s'enrichit en propanol



Élimination de l'homoazéotrope à T_{88} puis, remontée de T pour atteindre $T_{97,2}$ du propanol

4. Le distillat a la composition de l'homoazéotrope $x_c = 0,72$
le bouilleur contient du propanol pur.

$\Rightarrow n_E^{vap} = 2,67 \text{ mol} \Leftrightarrow 0,28 \text{ du distillat}$

$\Rightarrow n_P^{vap} = 6,87 \text{ mol}$

$\Rightarrow n_P^{liq} = 17,93 \text{ mol}$

5. $m_{\text{distillat}} = 2,67 \times 18 + 6,87 \times 60 = 460,26 \text{ g}$

$m_{\text{résidu}} = 17,93 \times 60 = 1075,8 \text{ g}$

$\Rightarrow \pm$ la masse de départ

N°

.../...

6. Non, on ne peut pas obtenir de l'eau pure. Pour cela, il faudrait un mélange de $x_p < 0,72$.

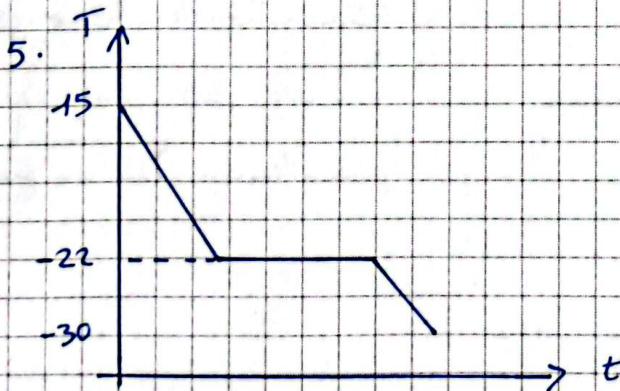
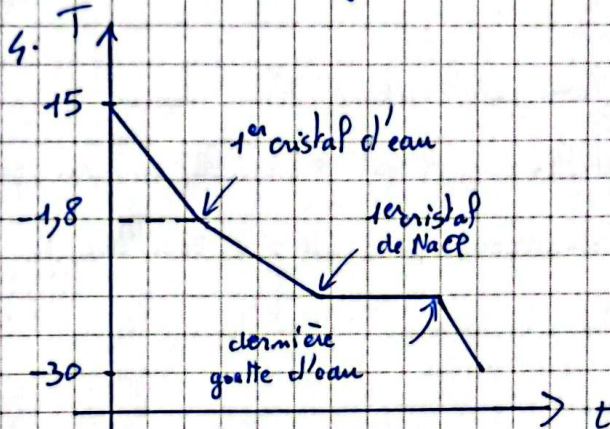
Approfondir

Ex1

1. I: $E^{sol} + liq$ II: $liq.$ III: $NaCl^{sol} + liq$
 IV: $E^{sol} + NaCl^{sol}$

2. Il s'agit de celle du sel ($T_{fus} E = 0^\circ C$)

3. L'eau de mer gèle à $-1,8^\circ C$ donc on lit environ $w_i = 905$



P: hétéroazeotrope $\Rightarrow T_{cste}$ et
 compos^{te} cste pelt le change^t d'état.
 (D.L. = 0)

6. Pour observer la banquise, il faut que $T < -1,8^\circ C$ (eau de mer gèle) mais $T > -22^\circ C$ (ligne eutectique)

7. Pour éviter le verglas, il faut éviter la formation d'eau solide. On trace l'isotherme à $-3^\circ C$ et on lit que $w_i > 907$ environ.

N°

.../...

Ex 2

1. On arrive au point A et le système devient biphasique

→ 1 sol[°] saturée d'eau dans le phénol (E_{DP})

→ 1 sol[°] saturée de phénol dans l'eau (P_{DE})

2. En M₁, $w_{PR} = 0,4$

$m_E = 100 \text{ g.}$

Règle horizontale $w_{PR}^{PDE} = 0,1$

$w_{PR}^{EDP} = 0,7$

Th. des moments chimique

$$W^{PDE} = \frac{BM}{AB} = \frac{0,3}{0,6} = 0,5$$

$$\Rightarrow W^{EDP} = 0,5$$

	w_{PR}	m_{PR}	w_E	m_E
P _{DE}	0,1	8,35g	0,9	75,15g
E _{DP}	0,7	58,45g	0,3	25,05g

$$w_{PR} = \frac{m_{PR}}{m_{PR} + m_E}$$

$$\Rightarrow m_{PR} = \frac{w_{PR} m_E}{(1 - w_{PR})}$$

$$= 67 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m_{tot} = 167 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m^{PDE} = 83,5 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m^{EDP} = 83,5 \text{ g}$$

3. au point A $S_{PDE} = \frac{m_P^{PDE}}{m_E^{PDE}} = 0,111 \text{ g/g} = 111 \text{ g/kg}$

au point B $S_{EDP} = \frac{m_E^{EDP}}{m_P^{EDP}} = 429 \text{ g/kg}$

4. A 70°C, on est au dessus de la courbe de démixtion, le système est monophasique pour toutes les valeurs de w_{PR} .