

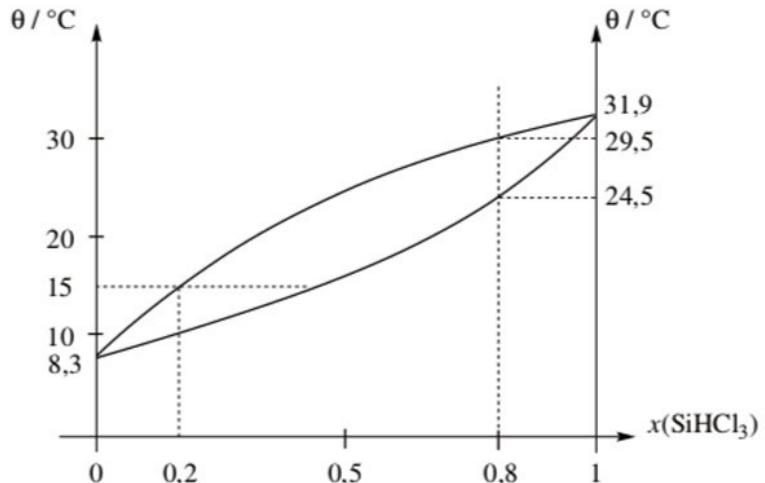
TD Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique :

Diagrammes binaire liquide-vapeur

I. Applications Directes Du Cours

Ex 1.

La production de silicium extra-pur pour les besoins de l'électronique nécessite une étape de production de trichlorosilane SiHCl_3 à partir de silicium. Cette production s'accompagne de la formation de dichlorosilane SiH_2Cl_2 . Une distillation fractionnée permet de purifier le trichlorosilane. Le diagramme binaire isobare du mélange trichlorosilane-dichlorosilane est présenté ci-dessous.

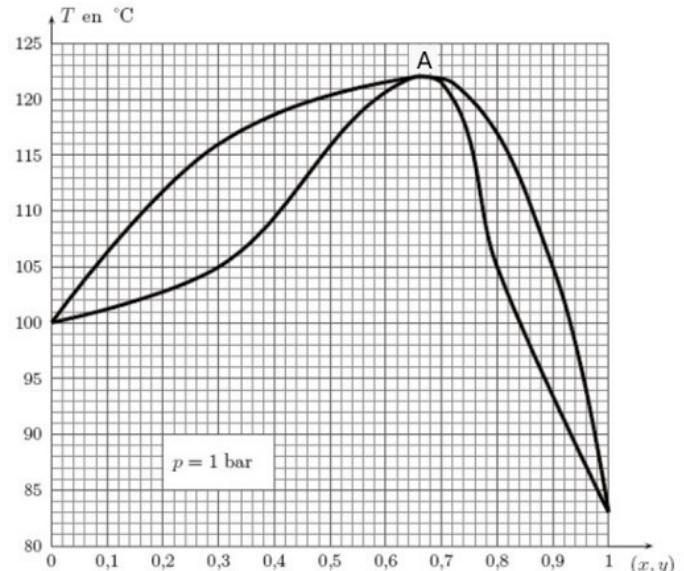


1. Donner les structures de Lewis de SiHCl_3 et SiH_2Cl_2 . Préciser si les molécules sont polaires et indiquer le sens du moment dipolaire.
2. D'après l'allure du diagramme que peut-on dire par rapport à l'idéalité du mélange ? Commenter vis-à-vis de la structure des molécules.
3. Quelle est la température d'ébullition de SiHCl_3 ?
4. Quel est le composé le plus volatile ? Justifier votre réponse.
5. Pour un mélange de composition molaire 80 % en SiHCl_3 , indiquer les différents états physiques en présence dans le système lorsque la température évolue de 15 °C à 31 °C.
6. Calculer le nombre de degrés de liberté du système lors du changement d'état. Commenter.
7. En déduire l'allure de la courbe d'analyse thermique lors du chauffage de ce mélange de 15 °C à 31 °C. Préciser les températures remarquables.
8. On souhaite obtenir SiHCl_3 ultra-pur par distillation à l'aide d'une colonne à plateaux. L'obtient-on au résidu ou au distillat ? À quelle température doit-on maintenir le bouilleur ?
9. La tête de colonne ainsi que le réfrigérant (condenseur) sont maintenus à 15 °C. Quelle est la composition du distillat ?

Ex 2.

Le diagramme binaire isobare ($P = 1$ bar) du mélange eau-acide nitrique est représenté ci-dessous. L'axe des abscisses est gradué en concentration massique.

1. Identifier les axes verticaux et repérer les courbes d'ébullition et de rosée.
2. D'après l'allure du diagramme, que pouvez-vous conclure sur la miscibilité de l'eau et de l'acide nitrique ?
3. Comment nomme-t-on le mélange correspondant au point A ? Quelles sont ses propriétés ?
4. Calculer la fraction molaire qui correspond au point A.

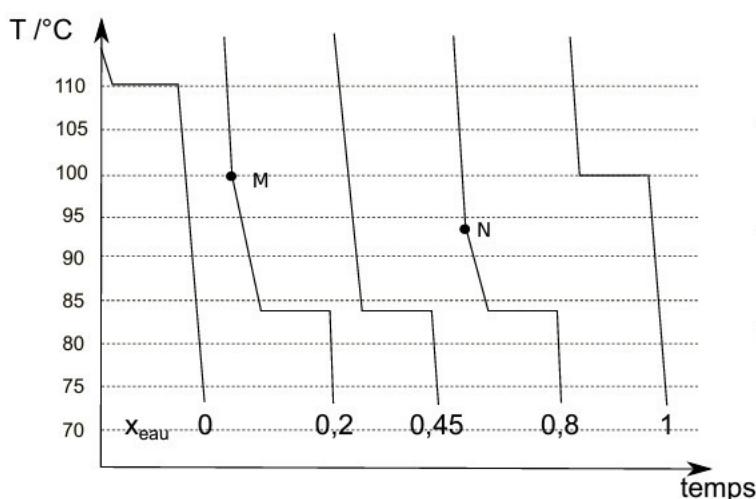


Soit un mélange eau-acide nitrique de composition $m_{\text{totale}} = 12,00 \text{ g}$ et $m_{\text{HNO}_3} = 6,48 \text{ g}$.

5. On chauffe ce mélange. À quelle température apparaît la première bulle de vapeur et quelle est sa composition ?
6. Quelle sera la composition de la dernière goutte de liquide ?
7. On effectue une distillation fractionnée. Que contiennent le distillat ? le résidu ?

Ex 3.

Le toluène (1) et l'eau (2) sont deux liquides totalement non miscibles. Un logiciel de simulation donne les courbes de refroidissement isobares (pression atmosphérique) d'une vapeur toluène-eau de fraction molaire variable.



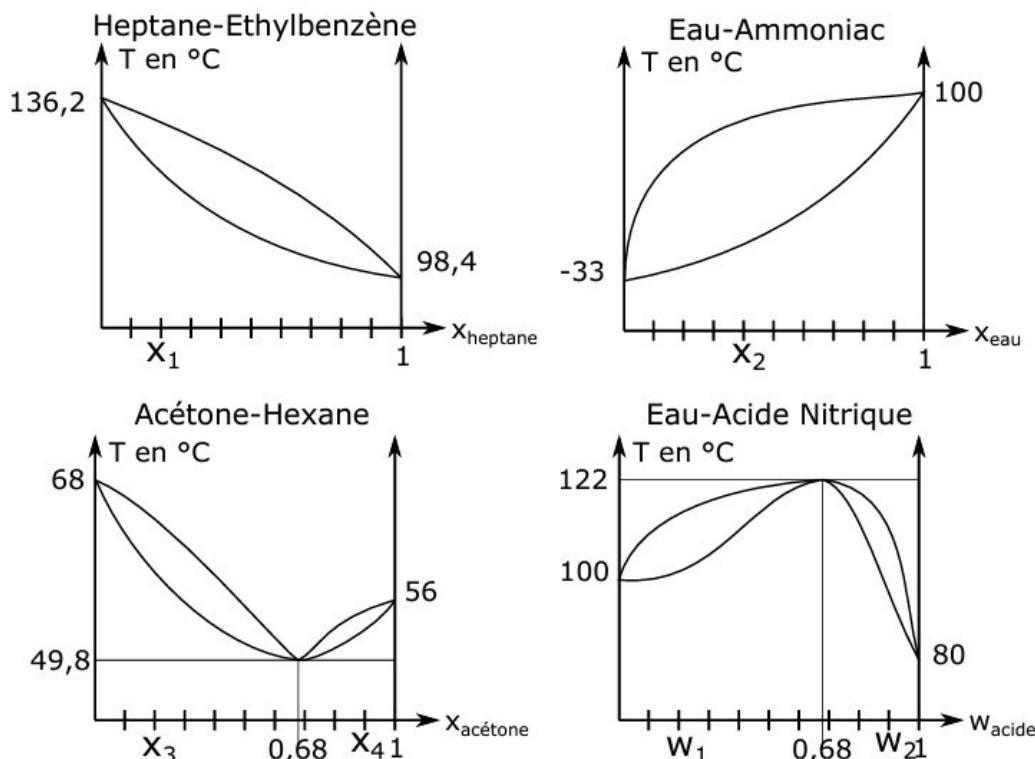
1. Donner la structure des deux molécules. Expliquer leur non miscibilité.
2. Préciser sur chacune des courbes le nombre de degrés de liberté du système.
3. Justifier les pentes relatives aux points M et N.
4. Donner l'allure du diagramme isobare d'équilibre toluène-eau en précisant les coordonnées de certains points caractéristiques.

Ex 4.

Soit le diagramme binaire de l'acétone (A) et du chloroforme (C) à une pression $P^\circ = P$ gradué en fraction molaire d'acétone. L'acétone a une température d'ébullition de 56 °C et le chloroforme de 61,2 °C. Sur le diagramme binaire :

- La courbe de rosée coupe l'isotherme $T = 63$ °C à $x_{\text{acetone}} = 0,12$ et $0,64$ et la courbe d'ébullition à $x_{\text{acetone}} = 0,18$ et $0,56$.
- Les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent à $T = 64,4$ °C pour $x_{\text{acétone}} = 36\%$.

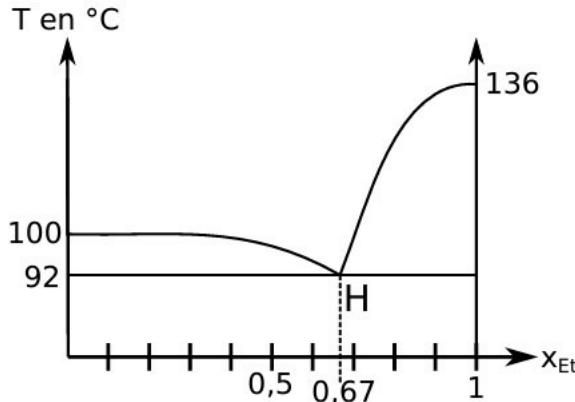
1. Tracer l'allure du diagramme décrit ci-dessus.
2. Attribuer les différents domaines.
3. Comment se nomme le point situé à l'intersection de ces quatre domaines.
4. On introduit dans l'enceinte, maintenue à $P = P^\circ$, 5,0 mol d'un mélange composé de 62 % d'acétone. On impose $T = 63$ °C. Calculer la quantité de matière de chacun des composants dans chacune des phases.

Ex 5.

1. Définir ce qu'est un mélange binaire idéal.
2. Pour chacun des diagrammes ci-dessus, que pouvez-vous dire de l'idéalité du mélange ?
3. On réalise une distillation avec une infinité de plateaux théoriques de chacun des mélanges. Déterminer la composition du distillat et du résidu pour les mélanges de composition x_1 à x_4 , w_1 et w_2 .

Ex 6.

Soit le diagramme binaire de l'eau (E) et de l'éthylbenzène (Et) à une pression $P = P^\circ$.



1. Indiquer les phases présentes dans chacun des domaines ainsi que le nom des courbes.
 2. Comment s'appelle le point H ? Quelles sont ses caractéristiques ?
 3. On chauffe un mélange de composition $x = x_H$ de $85\text{ }^\circ\text{C}$ à $140\text{ }^\circ\text{C}$. Tracer la courbe d'analyse thermique en indiquant, pour chaque rupture de pente, quelle espèce physico-chimique apparaît ou disparaît.
 4. Faire de même pour $x > x_H$.
-
5. Justifier l'allure de la courbe d'analyse thermique pour $x > x_H$ en calculant le nombre de degrés de liberté du système après l'apparition de la première bulle de vapeur et avant la disparition de la dernière goutte de liquide.

S'entraîner

Ex 1. (d'après écrit e3a PC 2019)

Le whisky (fraction molaire en éthanol : $x_{\text{ol}} = 0,42$) est obtenu par distillation du malt, orge germée et fermentée, de fraction molaire $x_{\text{ol}} = 0,05$ (ce qui correspond à un degré alcoolique de 10 %).

1. Préciser le nombre et la nature des phases dans les différents domaines I, II, III et IV et nommer les courbes 1 et 2 du diagramme binaire.
2. Nommer le mélange correspondant à $x_{\text{ol}} = 0,90$ et indiquer la propriété de ce mélange lors de la transition de phase liquide-vapeur.
3. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique isobare correspondant au chauffage du malt et justifier. Faire de même pour le mélange à $x_{\text{ol}} = 0,90$.
4. On amène 80 moles de malt à $95\text{ }^\circ\text{C}$. Déterminer numériquement à l'aide du diagramme :
 - les fractions molaires en éthanol et en eau de chacune des phases ;
 - les quantités, en moles, de gaz et de liquide présents ;
 - les quantités, en moles, d'éthanol et d'eau dans la phase gazeuse et dans la phase liquide.
5. À l'aide d'une construction graphique, déterminer la fraction molaire maximale en éthanol que présente le liquide à la sortie du dispositif à deux alambics décrit dans le document.

6. En réalité le liquide recueilli en sortie du dispositif de double distillation présente une teneur en éthanol $x_{\text{ol}} = 0,42$. Proposer une explication à la différence observée.
7. Indiquer le pourcentage d'éthanol qui serait obtenu après une distillation fractionnée du même mélange.

La fabrication du whisky

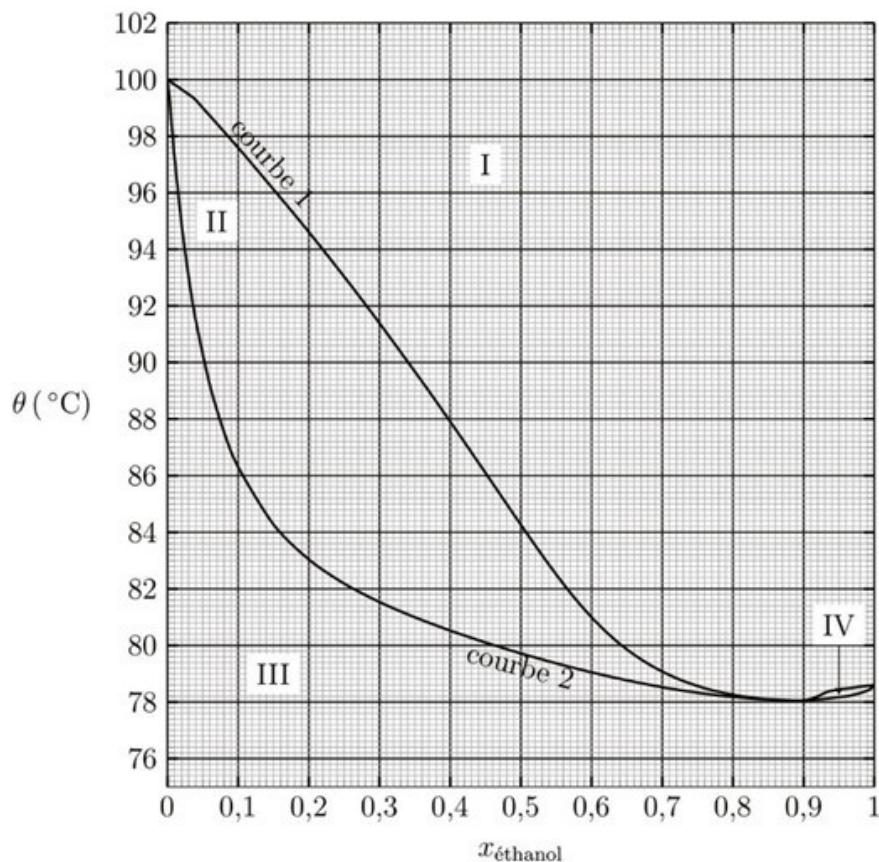
Trois ingrédients [...] sont nécessaires pour la fabrication du whisky [...] : une céréale, généralement de l'orge ou bien encore du seigle ou du maïs, de la levure et [...] beaucoup d'eau.

[La fabrication du whisky se déroule en trois étapes :] la fermentation, la distillation et le vieillissement en fût.

Le whisky de malt est distillé au moins deux fois dans des alambics en cuivre dont le serpentin de condensation est refroidi par de l'eau renouvelée en permanence. [Ces alambics ne réalisent que des distillations simples]. [...] Le produit obtenu est un alcool à environ [70°].

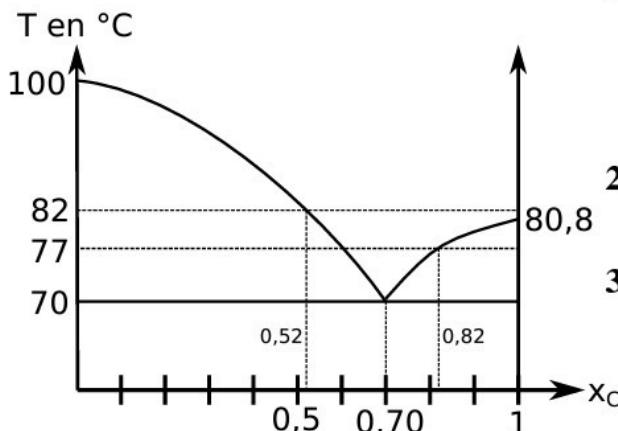
Source : www.lemondeduwhisky.fr

Diagramme binaire isobare liquide-vapeur relativé au mélange eau-éthanol



Ex 2.

Le cyclohexane est un intermédiaire dans la synthèse du nylon. Il a une masse molaire de $84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ci-dessous le diagramme binaire du mélange eau (E) / cyclohexane (C) sous 1 bar.



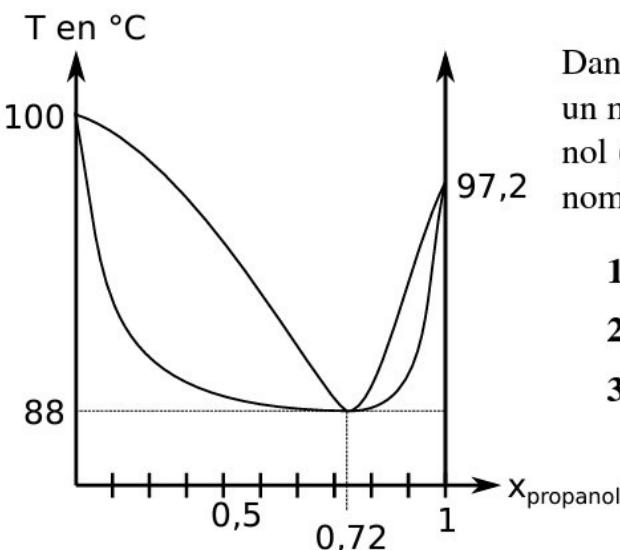
1. D'après l'allure du diagramme que peut-on dire de la miscibilité du cyclohexane et de l'eau ? Justifier la réponse en comparant les structures chimiques des deux composés.
2. Identifier les courbes et les phases présentes dans les différents domaines.
3. Comment nomme-t-on le point d'abscisse 0,70 ? Quelles sont les analogies ou les différences de comportement entre un mélange de cette composition et un corps pur ?

On chauffe un mélange contenant 0,2 mole de cyclohexane et 0,6 mole d'eau initialement à 55 °C jusqu'à 105 °C.

4. Tracer la courbe d'analyse thermique correspondante. Justifier par un calcul du nombre de degrés de liberté du système l'allure de la courbe après la formation de la première bulle de vapeur.
5. On réitère l'expérience et on élimine cette fois la vapeur au fur et à mesure de sa formation. Quel liquide disparaîtra en premier ? Quelle technique expérimentale est basée sur ce principe.
6. On introduit dans le système 2,4 moles d'un mélange ayant une composition molaire en cyclohexane $x_C = 0,3$ et on chauffe à 82 °C. Indiquer la composition de chacune des phases ainsi que la quantité de matière de chaque constituant dans chaque phase.

On introduit 8,7 g de cyclohexane liquide dans une enceinte fermé, isobare. On chauffe ce liquide. Un fois la température de 77 °C atteinte, on ajoute progressivement de l'eau dans l'enceinte. La pression est maintenue à 1 bar.

7. Quelle masse d'eau faut-il introduire dans l'enceinte pour que la phase liquide disparaisse ?
8. Une fois la phase liquide disparue, quelle masse d'eau faut-il de nouveau ajouter pour voir une nouvelle phase liquide apparaître ? Quelle est la composition de cette phase ?

Ex 3.

Dans une enceinte isobare $P = 1$ bar, à 25 °C, on introduit un mélange composé de 48 g d'eau (E) et 1490 g de propanol (P). Ce mélange est distillé dans une colonne ayant un nombre infini de plateaux théoriques.

1. Quelle est la nature du distillat ?
2. Décrire ce qui se passe au cours de la distillation.
3. Tracer l'évolution de la température en tête de colonne en fonction du temps.

Lorsque la température ré-augmente en tête de colonne, on arrête la distillation.

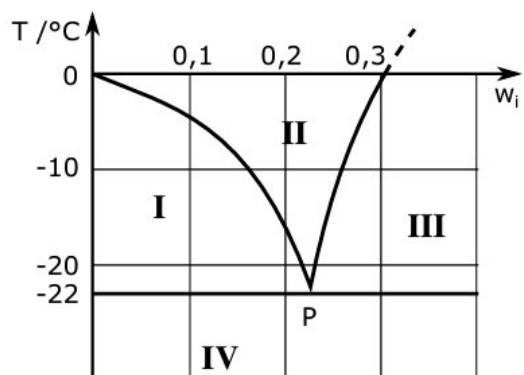
4. Donner la composition du distillat et du bouilleur à la fin de la distillation. Préciser les quantités de matière de chaque espèce.
5. Calculer la masse de distillat et la masse de résidu obtenus.
6. Peut-on obtenir de l'eau pure grâce à cette distillation ? Si non, quelle serait la condition nécessaire ?

Données : $M(\text{eau}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{propanol}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

ApprofondirEx 1.(d'après écrit X-ENS PC 2018)

La banquise est une couche de glace à la surface de la mer. Quand la température de l'eau de mer atteint $-1,8$ °C, l'eau salée gèle et emprisonne des gouttelettes de saumure (solution aqueuse saturée en sel). Ensuite ces gouttelettes, migrent par gravité, vers le bas de la banquise, avant de rejoindre la mer. On peut donc considérer la banquise comme un bloc de glace d'eau douce.

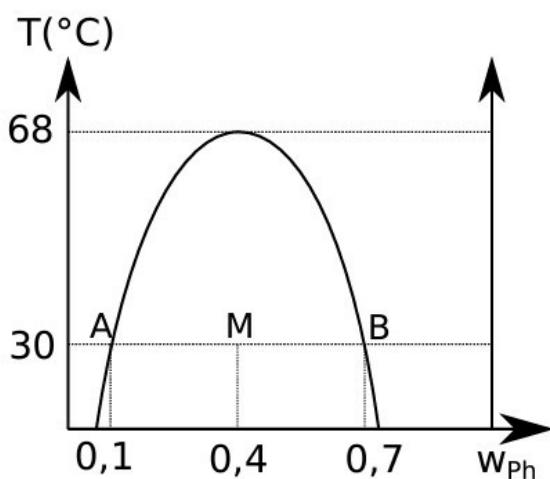
Le diagramme binaire liquide-solide du système eau-NaCl à pression atmosphérique est donné ci-dessous. Il s'utilise exactement de la même façon qu'un diagramme liquide-vapeur à miscibilité nulle à l'état liquide. En particulier, la règle de l'horizontale et le théorème des moments s'appliquent de la même manière.



- Préciser les phases qui existent dans chacun des domaines I, II, III et IV.
- La fraction massique indiquée sur le diagramme est-elle celle de l'eau ou du sel ? Justifier.
- Compte tenu des informations fournies, quel est le taux massique de sel dans l'eau de mer ?
- Tracer la courbe de refroidissement T ($^{\circ}\text{C}$), en fonction du temps, d'un verre d'eau de mer initialement à $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ placé dans un congélateur maintenu à pression atmosphérique et dont la température intérieure est maintenue à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Tracer la courbe de refroidissement d'un verre d'eau salée initialement à la température de $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ayant la composition du point P. Justifier la présence du plateau de température.
- Déterminer les températures auxquelles il est possible d'observer un paysage où la banquise recouvre une partie de l'océan.
- Déterminer quelle proportion (en masse) de sel doit être épandu sur la route pour écarter le risque de verglas lorsque le bulletin météorologique annonce une température égale à $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ex 2.

On donne l'allure de la courbe de demixtion isobare du mélange eau-phénol, graduée en fraction massique en phénol. On porte 100 g d'eau pure à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ et on ajoute de manière isotherme et isobare des quantités croissantes de phénol.



- Que se passe-t-il au point A ?
- Décrire le système représenté par le point M. Calculer les masses des phases en présence ainsi que les masses de chaque espèce dans chaque phase.
- Déterminer à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous 1 bar la solubilité du phénol dans l'eau ainsi que celle de l'eau dans le phénol. On donnera le résultat en masse de soluté par kg de solvant.
- On porte l'eau à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ et on effectue la même opération que précédemment. Que se passe-t-il ?