

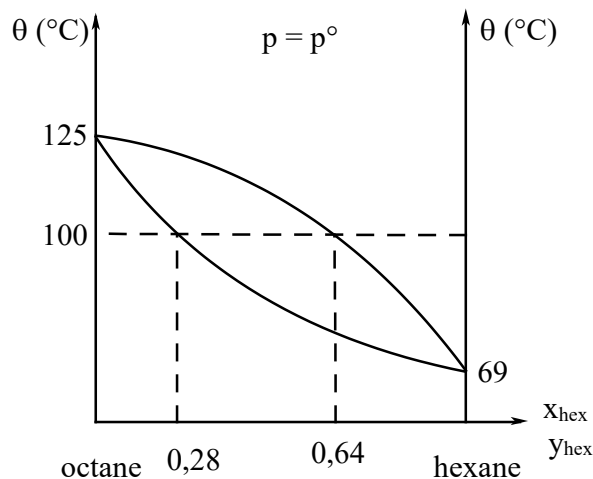


Lecture de diagramme et règle des segments inverses

Corrigé de l'activité du cours 2

Exercice 1 : cas idéal isobare –hexane/octane

- 1) Un mélange binaire est idéal si, au niveau microscopique, le mélange se présente comme un liquide pur, les interactions entre molécules différentes et molécules identiques étant égales. L'hexane et l'octane sont des molécules assez semblables : hydrocarbures de longueurs de chaîne proches, ce qui justifie qu'on peut considérer le mélange comme idéal.
- 2) Comme le mélange est idéal, le diagramme isobare présente un fuseau simple. Les températures d'ébullition des corps purs, ainsi que les coordonnées des deux points permettent de tracer son allure.



- 3) On calcule la fraction molaire en hexane dans le mélange :
$$x_{\text{hex}} = \frac{\frac{m_{\text{hex}}}{M_{\text{hex}}}}{\frac{m_{\text{hex}}}{M_{\text{hex}}} + \frac{m_{\text{oct}}}{M_{\text{oct}}}} = 0,58$$

Conversion de la fraction molaire à la fraction massique :

Pour le mélange global $x_{\text{hex}}^{\text{glob}} = 0,58$:

Pour 1 mol de mélange globale $\longrightarrow$ 0,58 mol de hex $\longrightarrow m_{\text{hex}}^{\text{glob}} = 0,58 \times M_{\text{hex}}$
 0,42 mol de oct $\longrightarrow m_{\text{oct}}^{\text{glob}} = 0,42 \times M_{\text{oct}}$

$$w_{\text{hex}}^{\text{glob}} = \frac{m_{\text{hex}}^{\text{glob}}}{m_{\text{hex}}^{\text{glob}} + m_{\text{oct}}^{\text{glob}}} = \frac{0,58}{0,58 + 0,42 \times \frac{M_{\text{oct}}}{M_{\text{hex}}}} = \frac{0,58}{0,58 + 0,42 \times \frac{114}{86}} = 0,51$$

De même pour la phase vapeur $y_{\text{hex}} = 0,64$:

Pour 1 mol de mélange vapeur $\longrightarrow$ 0,64 mol de hex $\longrightarrow m_{\text{hex}}^{\text{vap}} = 0,64 \times M_{\text{hex}}$
 0,36 mol de oct $\longrightarrow m_{\text{oct}}^{\text{vap}} = 0,36 \times M_{\text{oct}}$

$$w_{\text{hex}}^{\text{vap}} = \frac{m_{\text{hex}}^{\text{vap}}}{m_{\text{hex}}^{\text{vap}} + m_{\text{oct}}^{\text{vap}}} = \frac{0,64}{0,64 + 0,36 \times \frac{M_{\text{oct}}}{M_{\text{hex}}}} = \frac{0,64}{0,64 + 0,36 \times \frac{114}{86}} = 0,57$$



De même pour la phase liquide $x_{hex} = 0,28$:

$$\begin{aligned} \text{Pour 1 mol de mélange liquide} &\longrightarrow 0,28 \text{ mol de hex} \longrightarrow m_{hex}^{liq} = 0,28 \times M_{hex} \\ &0,72 \text{ mol de oct} \longrightarrow m_{oct}^{liq} = 0,36 \times M_{oct} \end{aligned}$$

$$w_{hex}^{liq} = \frac{m_{hex}^{liq}}{m_{hex}^{liq} + m_{oct}^{liq}} = \frac{0,28}{0,28 + 0,72 \times \frac{114}{86}} = 0,23$$

Pour déterminer la masse de liquide obtenu à 100°C, on applique le théorème des moments :

$$\frac{m^{liq}}{m_{tot}} = \frac{w_{hex}^{vap} - w_{hex}^{glob}}{w_{hex}^{vap} - w_{hex}^{liq}} = \frac{0,57 - 0,51}{0,57 - 0,23} = 0,18$$

$$m^{liq} = 0,18 \times m_{tot} = 0,18 \times 195 = 35,1g$$

La masse de l'hexane en phase liquide est : $m_{hex}^{liq} = w_{hex}^{liq} \times m^{liq} = 0,23 \times 35,1 = 8,07g$ et celle d'octane :

$$m_{oct}^{liq} = m^{liq} - m_{hex}^{liq} = 35,1 - 8,07 = 27,03g$$

Exercice 2 : cas idéal isotherme A/B

1)

1-a)

$$x_B = \frac{w_B^{liq}}{w_B^{liq} + \frac{M_B}{M_A} \times (1 - w_B^{liq})}$$

Application numérique :

$$x_B = \frac{0,216}{0,216 + \frac{60}{145} \times (1 - 0,216)} = 0,4$$

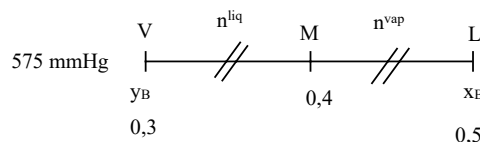
Remarque : $x_B = \frac{n_B^{liq}}{n_B^{liq} + n_A^{liq}} = \frac{n_B^{liq}}{n_B^{liq} + 6} = 0,4 \Rightarrow n_A^{liq} = 6 \text{ mol et } n_B^{liq} = 4 \text{ mol } n_{tot} = 10 \text{ mol}$

1-b) Le mélange M à une composition $x_B = 0,4$ (question précédente).

La moitié du liquide initial est évaporé c'est-à-dire $n^{liq} = n^{vap}$

Graphiquement :

On remarque que à la pression 575 mmHg on a l'égalité ML = VM

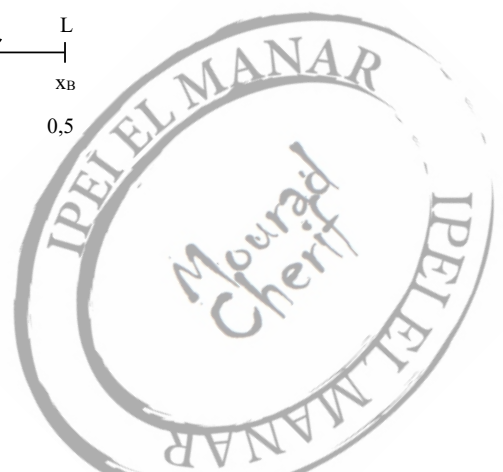


Par lecture sur le diagramme : $x_B \approx 0,5$ et $y_B \approx 0,3$

On peut vérifier par le calcul que :

$$\frac{n^{liq}}{n^{vap}} = \frac{y_B - x_B^{glob}}{x_B^{glob} - x_B} = \frac{y_B - 0,4}{0,4 - x_B} = 1$$

$$x_B + y_B = 0,8$$





La solution $x_B = 0,5$ et $y_B = 0,3$ convient.

1-c) La pression correspondante à cet équilibre est $p = 575 \text{ mmHg}$

1-d) $n_{\text{tot}} = n^{\text{liq}} + n^{\text{vap}} = 10 \text{ mol} \Rightarrow n^{\text{liq}} = n^{\text{vap}} = 5 \text{ mol}$

$$x_B = 0,5 = \frac{n_B^{\text{liq}}}{n^{\text{liq}}} \Rightarrow n_B^{\text{liq}} = 0,5 \times n^{\text{liq}} = 2,5 \text{ mol}$$

$$m_B^{\text{liq}} = n_B^{\text{liq}} \times M_B = 2,5 \times 60 = 150 \text{ g}$$

$$y_B = 0,3 = \frac{n_B^{\text{vap}}}{n^{\text{vap}}} \Rightarrow n_B^{\text{vap}} = 0,3 \times n^{\text{vap}} = 0,3 \times 5 = 1,5 \text{ mol}$$

$$m_B^{\text{vap}} = n_B^{\text{vap}} \times M_B = 1,5 \times 60 = 90 \text{ g}$$

2) d'après le diagramme (la courbe de vaporisation est une droite) le mélange est idéal. On peut appliquer la loi de Raoult quel que soit x_i :

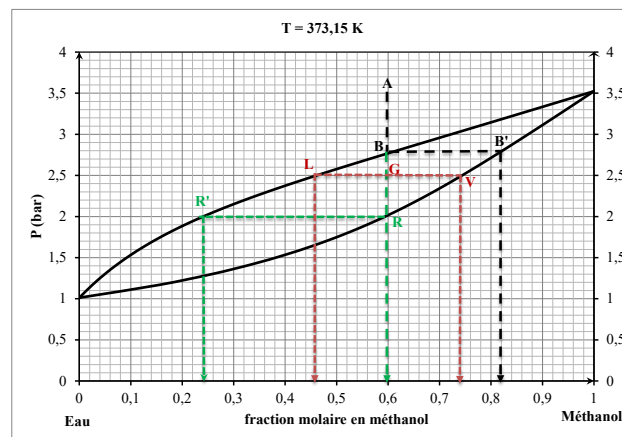
$$p_B = x_B \times p_B^\sigma = 0,5 \times 350 = 175 \text{ mmHg}$$

$$p_A = x_A \times p_A^\sigma = 0,5 \times 800 = 400 \text{ mmHg}.$$

Exercice 3 : Cas non idéal -sans azéotrope

1) le mélange commence à se vaporiser lorsque son point représentatif croise la courbe de bulle, soit au point B ($p = 2,8 \text{ bar}$). La composition de la première bulle de vapeur est alors donnée par le point B' ($y_1 = 0,82$)

2)



Le mélange termine de se vaporiser au point R ($p = 2 \text{ bar}$). La composition de la dernière goutte de liquide est donnée par le point R' ($x_1 = 0,24$).

3) Pour $p = 2,5 \text{ bar}$, le mélange est dans la zone diphasique (point G), et il se sépare en un liquide (L) de composition $x_1 = 0,46$ et une vapeur (V) de composition $y_1 = 0,74$.

Soit

n_{tot} : le nombre totale de moles (méthanol + eau) présent dans les deux phases,

n^L : le nombre total de moles en phase liquide ;

n^V : le nombre total de moles en phase vapeur ;

x_1^{glob} : la fraction molaire globale en méthanol

Le nombre de moles total de méthanol introduit dans le mélange est donc : $n_{\text{tot}} \times x_1^{\text{glob}}$.

La conservation du nombre de moles global et la conservation du méthanol donnent :

$$n_{\text{tot}} \times x_1^{\text{glob}} = n^L \times x_1 + n^V \times y_1$$

Système d'équations linéaires dont on tire sans problème la fraction vaporisée :

$$\frac{n^V}{n_{\text{tot}}} = \frac{x_1^{\text{glob}} - x_1}{y_1 - x_1} = \frac{LG}{LV}$$

$$\frac{n^v}{n_{tot}} = \frac{0,6 - 0,46}{0,74 - 0,46} = \frac{0,14}{0,28} = 0,5$$



Exercice 4 : Cas non idéal -avec azéotrope

1)

Domaine (I) : vapeur

Domaine (II) : vapeur + liquide

Domaine (III) : vapeur + liquide

Domaine (IV) : liquide

Courbe (1) : courbe de rosée

Courbe (2) : courbe de vaporisation.

2) Le mélange azéotrope.

$$2\text{-a)} w_{HNO_3}^{liq} = w_{HNO_3}^{vap}$$

- le mélange bout à T constante.

- La composition et la température changent quand la pression change.

$$2\text{-b)} F = C + 2 - \phi - k - r$$

$$F = 2 + 2 - 2 - 0 - 1 = 1$$

Le nombre de paramètres intensifs qu'on peut fixer est nul car le nombre de degré de libertés est égal à zéro.

3)

$$3\text{-a)} x_{HNO_3} = 0,11 = \frac{n_{HNO_3}}{n_{tot}} = \frac{m_{HNO_3}}{n_{tot} \times M_{HNO_3}} = \frac{m_{HNO_3}}{100 \times 63}$$

$$m_{HNO_3} = 0,11 \times 100 \times 63 = 693 \text{ g}$$

$$n_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} = \frac{693}{63} = 11 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = n_{tot} - n_{HNO_3} = 100 - 11 = 89 \text{ mol}$$

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} \times M_{H_2O} = 89 \times 18 = 1602 \text{ g}$$

$$\text{D'où la masse totale du mélange M : } m_{tot} = m_{HNO_3} + m_{H_2O} = 693 + 1602 = 2295 \text{ g}$$

$$3\text{-b)} w_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{m_{tot}}$$

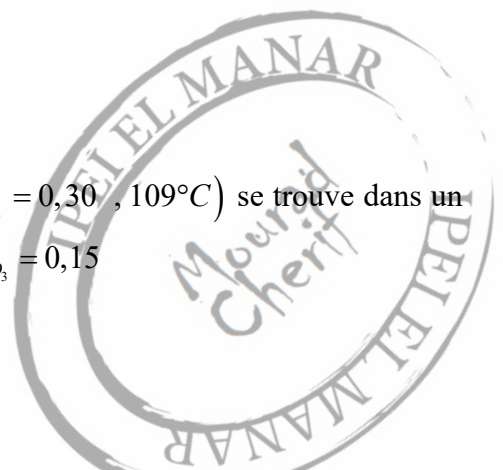
$$w_{HNO_3} = \frac{693}{2295} = 0,30$$

3-c) Ce mélange commence à bouillir à 105°C

4)

4-a) Le point représentatif du mélange de coordonnée ($w_{HNO_3} = 0,30$, 109°C) se trouve dans un domaine diphasique (liquide-vapeur) : $w_{HNO_3}^{liq} = 0,40$ et $w_{HNO_3}^{vap} = 0,15$

4-b) Règle des segments inverses





$$\frac{m^{liq}}{m^{vap}} = \frac{w_{HNO_3}^{glob} - w_{HNO_3}^{vap}}{w_{HNO_3}^{liq} - w_{HNO_3}^{glob}} = \frac{0,30 - 0,15}{0,40 - 0,30} = 1,5$$

$$m^{liq} + m^{vap} = 2295 \text{ g}$$

$$m^{liq} = 1377 \text{ g}$$

$$m^{vap} = 918 \text{ g}$$

4-c) Liquide obtenu à $w_{HNO_3}^{liq} = 0,40$

Pour évaporer ce liquide il faut dépasser la température 118°C

4-d) De la courbe : $w_{HNO_3}^{liq} = 0,56 \rightarrow w_{H_2O}^{liq} = 0,44$

5) La vapeur de ce mélange s'enrichit en composé le plus volatile (ici H_2O en tête de la colonne) : distillat
Le liquide devient de plus en plus riche en composé le moins volatile (ici l'azéotrope en bas de la colonne) : résidu

$$\theta_{H_2O}^{vap} < \theta_{Az}^{vap}$$

Exercice 5 : diagramme isobare A/B

1) Domaine (1) : vapeur

Domaine (2) : vapeur et L_α : phase liquide du constituant A saturée en constituant B.

Domaine (3) : L_α et L_β : phase liquide du constituant A saturée en constituant B et phase liquide du constituant B saturée en constituant A.

Domaine (4) : L'_β : une phase liquide, zone de miscibilité parfaite de A dans B.

2)

2-a) Si on chauffe un mélange liquide titrant $\%w_A=90\%$; C'est-à-dire $\%w_B=100-\%w_A=10\%$; il devient homogène à 110°C (d'après le diagramme).

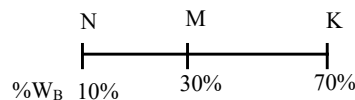
2-b) Ce mélange commence à bouillir à 125°C (d'après le diagramme)

3)

$$\text{Le point M se trouve à : } \%w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \times 100 = \frac{m_B}{m_{tot}} \times 100$$

Application numérique :

$$\%w_B = \frac{15}{50} \times 100 = 30\%$$



Le point M ($\%w_B=30\%$, $\theta=110^\circ\text{C}$) appartient à un domaine diphasé, (la phase liquide L_α notée α et la deuxième phase liquide L_β notée β).

D'après le diagramme l'isotherme $\theta=110^\circ\text{C}$ coupe les courbes aux points N et K d'abscisses respectives :

$$(\%w_B^\alpha)_N = \%w_N^\alpha = 10\% \text{ et } (\%w_B^\beta)_K = \%w_K^\beta = 70\%$$

Les masses du liquide α , m^α et du liquide β , m^β satisfont à la règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \frac{m^\alpha}{m^\beta} = \frac{\%w_M - \%w_K^\beta}{\%w_N^\alpha - \%w_M} = \frac{30 - 70}{10 - 30} = \frac{40}{20} = 2 \\ m^\alpha + m^\beta = 50 \text{ g} \end{cases}$$

La résolution de ce système fournit : $m^\alpha=33,33 \text{ g}$ et $m^\beta=16,67 \text{ g}$.

D'où



$$\%w_A^\alpha = \frac{m_A^\alpha}{m^\alpha} \times 100 = 90\%$$

$$m_A^\alpha = \frac{\%w_A^\alpha \times m^\alpha}{100} = \frac{90 \times 33,33}{100} = 30g$$

$$\%w_A^\beta = \frac{m_A^\beta}{m^\beta} \times 100 = 30\%$$

et

$$m_A^\beta = \frac{\%w_A^\beta \times m^\beta}{100} = \frac{30 \times 16,67}{100} = 5g$$

