

Chapitre TRF 10

Changements de phase

Enoncés

Entraînement 1

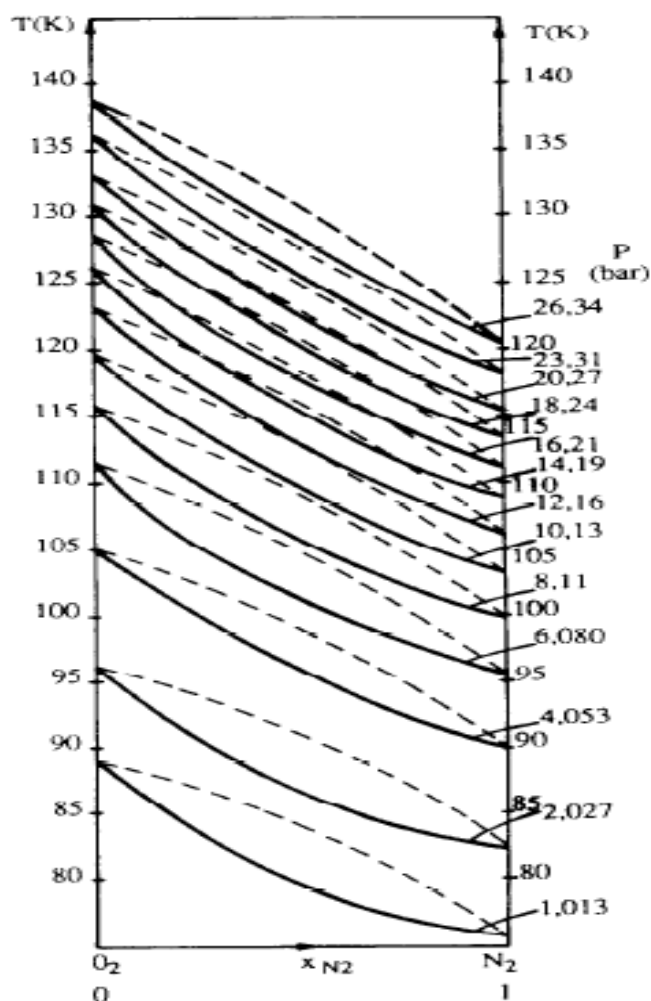
Adapté de AESP-C 2018

On s'intéresse à l'obtention du diazote à partir de la distillation cryogénique de l'air. Installé depuis les années 50 à Feyzin, Air Liquide® sépare les constituants de l'air dans une colonne de rectification de 35 m de hauteur.

Prélevé avec un débit de $26\,000\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, l'air est d'abord filtré, puis comprimé sous une pression de 4 bar environ. Il subit ensuite un séchage et une décarbonatation pour en extraire les molécules d'eau et de dioxyde de carbone. De là, il est refroidi jusqu'à une température de $-174\text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi préparé, l'air liquide est envoyé dans la colonne à distiller fonctionnant sous une pression de 5 bar. C'est là que s'effectue la séparation du diazote et du dioxygène par échange entre le gaz montant, qui s'enrichit en diazote, et le liquide descendant qui s'enrichit en dioxygène. Une fois la pureté désirée atteinte, le diazote est liquéfié et stocké à $-196\text{ }^\circ\text{C}$ tandis que le dioxygène liquide est stocké à $-183\text{ }^\circ\text{C}$.

Un ensemble de diagrammes binaires dioxygène-diazote à différentes pressions est représenté en figure page suivante.

1. Reproduire un diagramme binaire et indiquer les phases dans chaque domaine.
2. Nommer les courbes délimitant le fuseau sur ce diagramme.
3. Indiquer d'après l'allure du diagramme si le dioxygène et le diazote sont miscibles à l'état liquide, et le cas échéant si le mélange est idéal.
4. Justifier cette observation à l'aide de structures de Lewis.
5. * Estimer graphiquement la température de liquéfaction de l'air à la pression atmosphérique et à la pression de 5 bar, en explicitant la méthode adoptée.
6. Interpréter, en vous appuyant sur un diagramme binaire, la description donnée de la distillation industrielle, en supposant le reflux total.
7. Citer une synthèse industrielle importante mettant en jeu le diazote gazeux et quelques produits dérivés qu'elle va permettre de fabriquer.



Entraînement 2

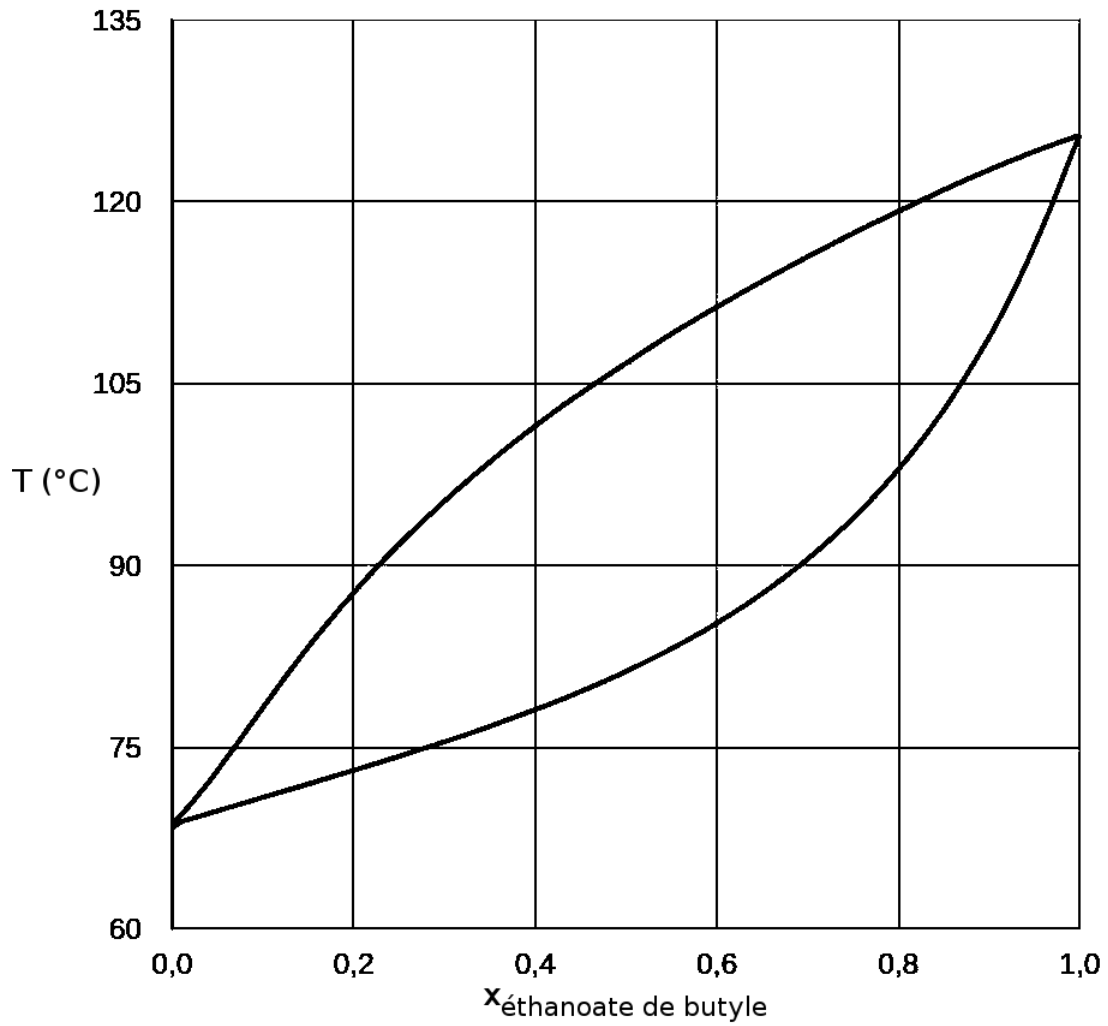
AISP 2018

La première étape du procédé d'obtention d'une huile végétale est appelée trituration : après préparation des graines, le processus de trituration diffère selon la nature des graines traitées. Pour les graines riches en huile (tournesol, colza, par exemple), on procède d'abord à une étape de pression qui permet de récupérer une partie de l'huile, on extrait ensuite l'huile résiduelle grâce à un solvant organique, généralement de l'hexane. Pour les graines pauvres en huile (soja, par exemple), l'huile est directement extraite grâce à un solvant organique. Le miscella désigne le mélange d'huile et de solvant obtenu à l'issue de l'extraction, il renferme 20 à 25 % d'huile. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite.

1. Dessiner et annoter le montage à mettre en œuvre au laboratoire pour réaliser cette opération de distillation sous pression réduite.

Le miscella est un mélange complexe ; on le modélise par un mélange d'hexane et d'éthanoate de butyle dont le diagramme binaire isobare ($P = 1$ bar) d'équilibre liquide-vapeur est donné page suivante ($x_{\text{éthanoate de butyle}}$ représente la fraction molaire en éthanoate de butyle).

2. Donner l'allure de ce diagramme pour une pression inférieure à 1 bar. On s'appuiera sur l'abaque pression – température d'ébullition fournie en annexe.
3. Citer au moins deux avantages à réaliser l'élimination de l'hexane en opérant sous pression réduite.



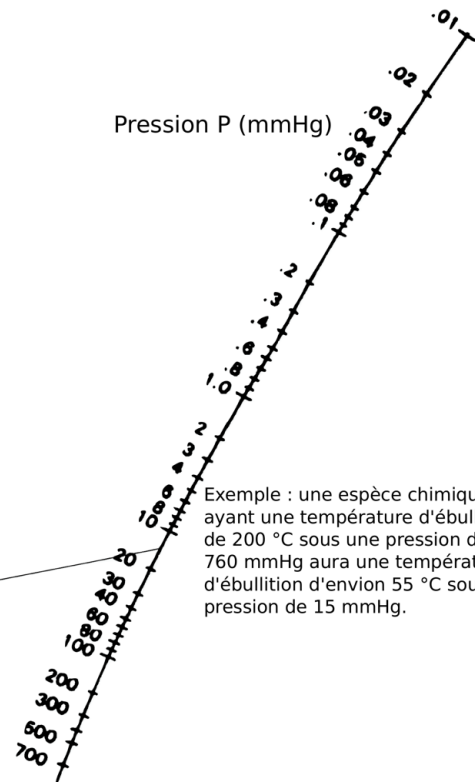
Température d'ébullition (°C)
à pression P (mmHg)



Température d'ébullition (°C)
à 760 mmHg



Pression P (mmHg)

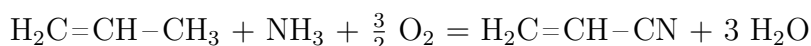


Exemple : une espèce chimique ayant une température d'ébullition de 200 °C sous une pression de 760 mmHg aura une température d'ébullition d'environ 55 °C sous une pression de 15 mmHg.

Entraînement 3*AESP-C 2020*

L'adiponitrile $\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$ est un intermédiaire clé dans la synthèse du Nylon 6,6. La plus grande unité de production d'adiponitrile d'Europe est située près de Mulhouse (Butachimie, filiale de BASF). Cette unité fournit 35 % de la production mondiale d'adiponitrile. À l'échelle mondiale, deux procédés de synthèse sont utilisés : le procédé électrochimique dit Monsanto, à partir de l'acrylonitrile (environ 30 % de la production), et le procédé dit DuPont, dont l'étape-clé est l'hydrocyanation catalytique du buta-1,3-diène (environ 70 % de la production).

L'acrylonitrile $\text{H}_2\text{C=CH-CN}$ utilisé dans le procédé Monsanto étudié est presque exclusivement produit par ammoxydation du propène (procédé Sohio) selon :

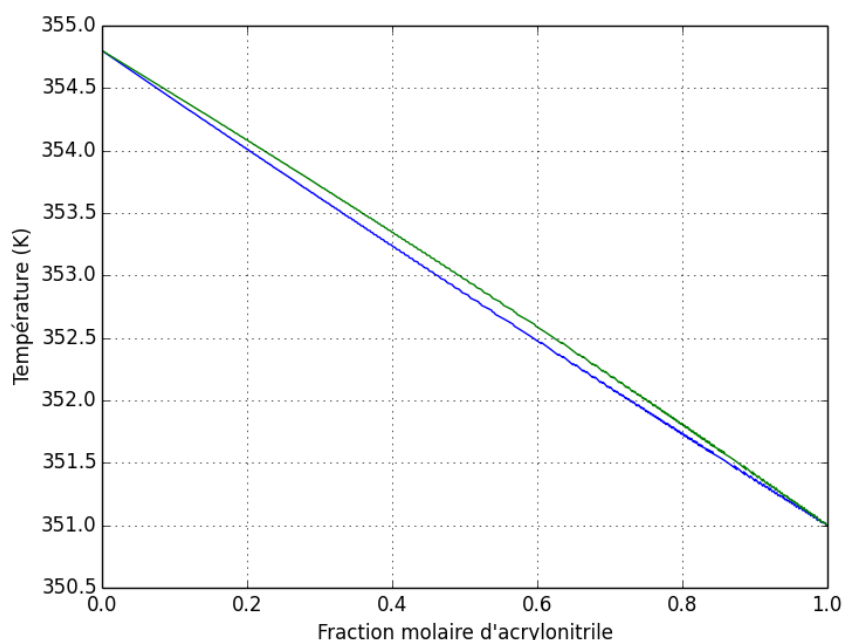


En fin de synthèse, un mélange d'acrylonitrile, d'eau et d'acétonitrile $\text{CH}_3\text{-CN}$, espèce chimique issue d'une réaction parasite, est obtenu. Les mélanges acétonitrile/acrylonitrile se comportent comme des mélanges quasi-idéaux. De plus, les mélanges obtenus en fin de synthèse contiennent de l'eau.

La séparation est de ce fait réalisée dans l'industrie par distillation du mélange ternaire en présence d'une grande quantité d'eau. On étudie ici le comportement, sous 1 bar, des mélanges binaires acrylonitrile/acétonitrile, puis acrylonitrile/eau en fonction de la température.

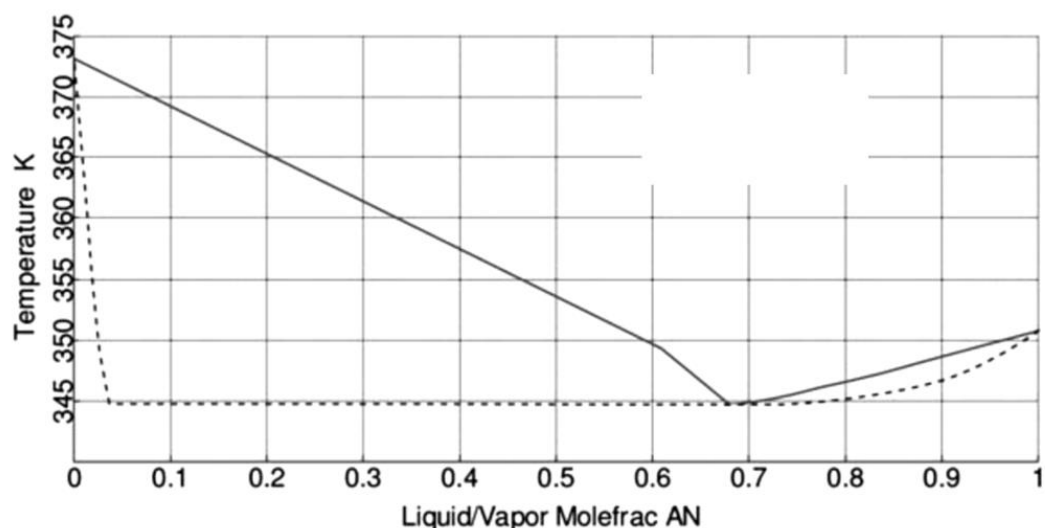
1. Définir un mélange idéal.

Le diagramme binaire isobare ($P = 1$ bar) théorique des mélanges acrylonitrile/acétonitrile, supposés idéaux, est reproduit figure suivante.

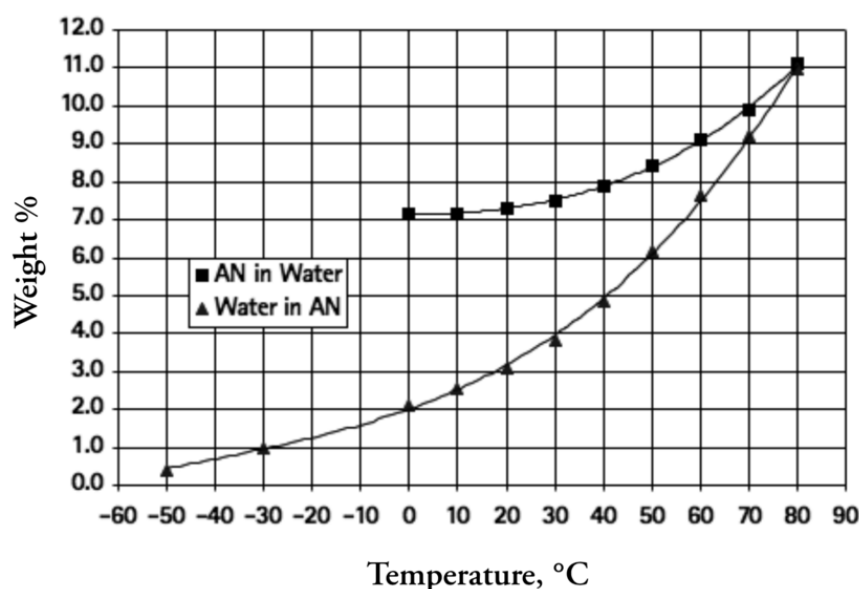


2. Reproduire l'allure de ce diagramme et indiquer les phases présentes dans chacun des domaines ainsi que le nom des courbes. Expliquer, en s'appuyant sur le diagramme binaire, pourquoi une distillation efficace de ces mélanges binaires est difficile.

La figure suivante représente une partie du diagramme binaire isobare ($P = 1$ bar) liquide-vapeur eau/acrylonitrile.



Sur la figure suivante sont représentées les évolutions des solubilités de l'eau dans l'acrylonitrile (AN) et de l'acrylonitrile (AN) dans l'eau en fonction de la température.



On s'intéresse à un mélange acrylonitrile/eau de fraction molaire en acrylonitrile égale à 0,90.

3. Pour ce mélange, déterminer les fractions massiques d'eau et d'acrylonitrile et préciser le nombre et la composition de la (ou des) phase(s) en présence à 20 °C.
4. Reproduire l'allure du diagramme binaire acrylonitrile/eau et le compléter de manière à représenter l'allure de l'ensemble des domaines pour des températures supérieures à 0 °C. Préciser sur le diagramme les phases en présence dans chacun des domaines.
5. On chauffe, sous 1 bar, un mélange équimolaire eau/acrylonitrile. Quelle est la température de début d'ébullition ? Détailler la composition des phases en présence à cette température.

Données : Masses molaires $M_{\text{eau}} = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{AN}} = 53,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entraînement 4*G2E 2021*

Le maltage constitue la première étape du processus d'élaboration du whisky.

L'orge récoltée est mise à tremper dans une cuve afin d'atteindre un taux d'humidité de plus de 40%. Cette étape va permettre la germination de l'orge. L'éclosion de l'embryon provoque la désintégration de la coquille et libère une enzyme, la diastase, qui va permettre la transformation des amidons en sucres. L'orge, devenue du malt vert, est alors mise à sécher en présence de tourbe ou dans des fours diffusant de l'air chaud. À l'issue de l'étape du maltage, le malt concassé est brassé en présence d'eau dans une cuve en acier afin d'extraire ses sucres. On obtient ainsi, après filtration, le « wort », un liquidé sucré. Vient ensuite l'étape de fermentation alcoolique. Des levures apportant une enzyme, la zymase, sont ajoutées au malt dans des cuves en bois, appelées « washbacks ». Le glucose est alors progressivement transformé en éthanol et en dioxyde de carbone selon l'équation suivante :

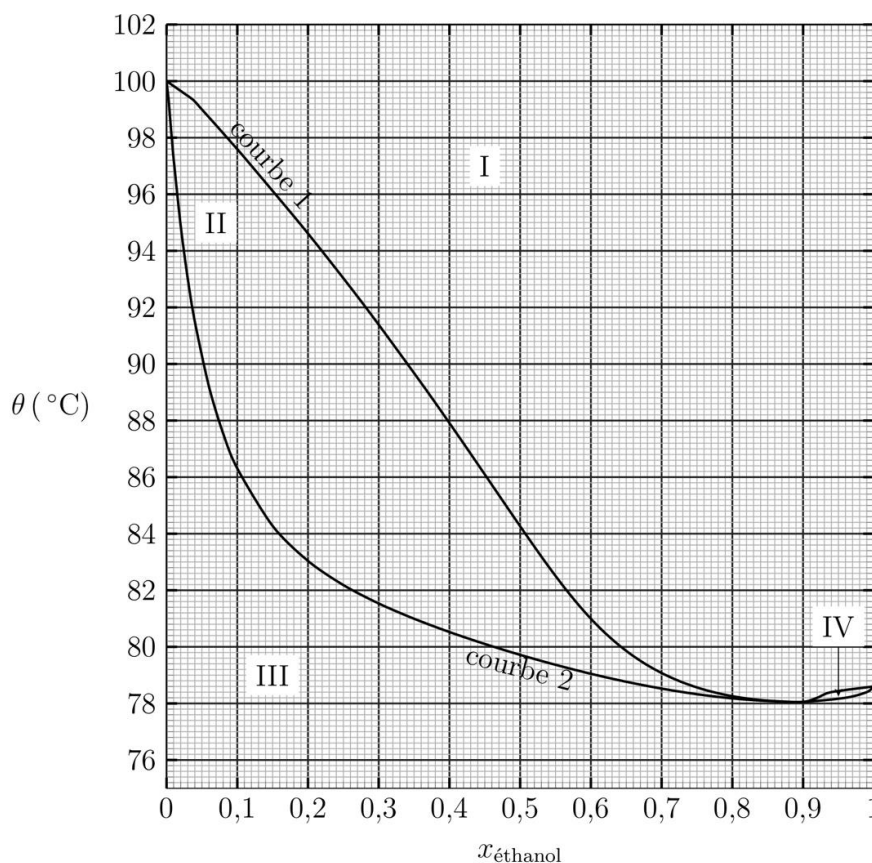


Après l'étape de fermentation alcoolique, le liquide obtenu, le wash, est acheminé vers des alambics afin de procéder à sa distillation. Ce mélange présente un degré alcoolique d'environ 10°, correspondant à une fraction molaire en éthanol $x_{\text{éthanol}} = 0,05$. L'objectif de la distillation est d'obtenir un degré alcoolique de 70°, correspondant à une fraction molaire $x_{\text{éthanol}} = 0,42$.



Document Diagramme binaire isobare liquide-vapeur relatif au mélange eau-éthanol

Le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-éthanol est représenté ci-dessous sous une pression $P = 1,0$ bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol $x_{\text{éthanol}}$, et en ordonnée la température θ , exprimée en degré Celsius.



**Document***La distillation du whisky : une double distillation*

*Les alambics utilisés pour la distillation des « single malts » écossais sont de type pot still. Ils sont en cuivre et s'achèvent par un col de cygne lui-même relié à un condenseur. **Ils ne réalisent que des distillations simples.** Le whisky écossais est obtenu après une double distillation, c'est-à-dire après le passage par un dispositif où deux alambics sont branchés en série.*

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 du document.
2. Nommer le mélange correspondant à $x_{\text{éthanol}} = 0,90$ et indiquer la propriété de ce mélange lors de la transition de phase liquide-vapeur.
3. On chauffe un mélange contenant une fraction molaire en éthanol de 0,05. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique isobare correspondante en justifiant. Faire de même pour un mélange à $x_{\text{éthanol}} = 0,90$.
4. En vous appuyant sur 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 deuxième document.
5. En réalité, le liquide recueilli en sortie du dispositif de double distillation présente une teneur en éthanol $x_{\text{éthanol}} = 0,42$. Proposer une explication à la différence observée.
6. Indiquer le pourcentage d'éthanol qui serait obtenu après une distillation fractionnée du même mélange qu'à la question précédente.

Entraînement 5

Agro-Véto 2016

Une réaction d'acétalisation, conduisant à la formation d'eau, est effectuée dans le toluène chauffé à sa température d'ébullition.

1. Tracer l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur du mélange eau-toluène sous une pression de 1 bar.
2. Préciser la nature des phases en présence dans les différents domaines du diagramme. Calculer la variance pour le point hétéroazéotrope en justifiant le calcul, et en commentant le résultat.
3. Tracer la courbe d'analyse thermique d'échauffement isobare d'un mélange eau-toluène pour lequel la fraction molaire en eau x_{eau} vaut 0,1. Estimer la température aux changements de pente et donner la nature des phases en présence.
4. Réfléchir à l'intérêt d'utiliser un solvant comme le toluène pour rendre quantitative la réaction étudiée, puis discuter du choix du toluène par rapport aux autres solvants proposés en annexe.

Données sur quelques solvants organiques donnant un hétéroazéotrope avec l'eau

T_{eb} : température d'ébullition du solvant sous 1 bar ; T_{az} : température de l'hétéroazéotrope sous 1 bar du mélange eau/solvant ; x_{eau} : fraction molaire en eau de l'hétéroazéotrope. Ces solvants ont une miscibilité nulle avec l'eau à l'état liquide.

| Solvant | T_{eb} (°C) | Densité | T_{az} (°C) | x_{eau} |
|-------------|---------------|---------|---------------|-----------|
| Benzène | 80,1 | 0,88 | 69,3 | 0,295 |
| Toluène | 110,6 | 0,87 | 84,1 | 0,444 |
| Hexane | 68,7 | 0,66 | 61,6 | 0,221 |
| Cyclohexane | 80,7 | 0,78 | 69,5 | 0,300 |

Entraînement 6

D'après Agro-Véto 2015

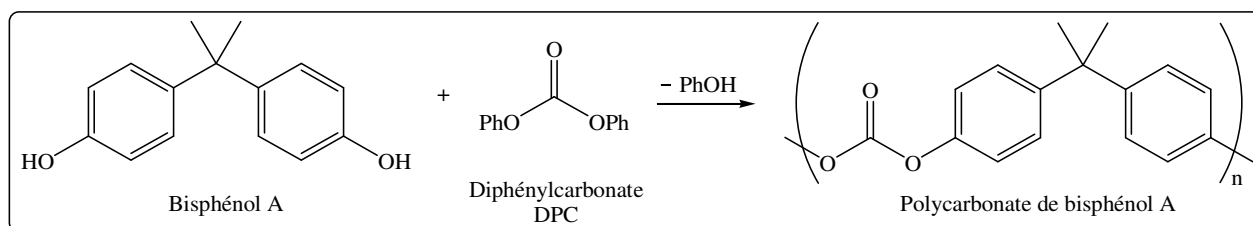
La production mondiale de polymères, communément appelés « matières plastiques », est un secteur économique et industriel majeur. Les matières premières utilisées pour la production des polymères sont presque exclusivement des dérivés d'origine fossile et représentent environ 7% du pétrole et du gaz consommés chaque année dans le monde.

La synthèse de polymères utilisant le dioxyde de carbone comme matière première représente une voie originale qui s'inscrit dans une démarche de chimie durable : en raison de son faible coût et de sa faible toxicité, le dioxyde de carbone est en effet une source de carbone intéressante pour les procédés de synthèse industriels, d'autant plus qu'étant un composé gazeux il présente l'avantage d'être compatible avec de nombreux procédés de polymérisation existant. L'un des débouchés qui fait actuellement l'objet de nombreux travaux de recherche concerne l'utilisation du dioxyde de carbone en tant que réactif dans la synthèse des polycarbonates.

Le principal polycarbonate commercial est le polycarbonate de bisphénol A. C'est une matière plastique transparente, résistante aux chocs et utilisable dans une large gamme de températures ce qui en fait un matériau de choix dans la fabrication de nombreux objets : verres de vue, fenêtres, CD et DVD, vitres de phares automobiles, etc.

La méthode la plus utilisée actuellement pour la fabrication du polycarbonate de bisphénol A est la polycondensation du bisphénol A et du phosgène COCl_2 en présence de soude : le procédé industriel fait réagir le sel disodique de bisphénol A avec le phosgène dissous dans un solvant organique chloré comme le dichlorométhane CH_2Cl_2 . Ce procédé comporte de nombreux inconvénients parmi lesquelles l'extrême toxicité du phosgène, l'utilisation de solvant à faible point d'ébullition et l'obtention d'une grande quantité d'eau usée contenant du dichlorométhane et du sel qui doit ensuite être traitée.

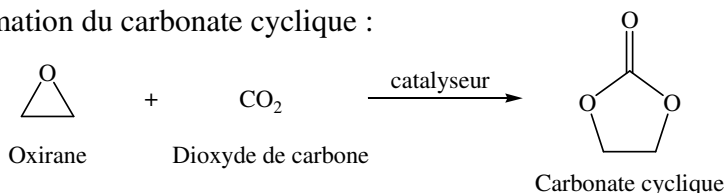
Un procédé développé par la société japonaise Asahi Kasei utilise le carbonate cyclique obtenu par addition du dioxyde de carbone sur l'oxirane comme matière première pour produire du diphenylcarbonate $(\text{PhO})_2\text{CO}$, qui remplace avantageusement le phosgène COCl_2 dans la production du polycarbonate du bisphénol A (figure suivante).



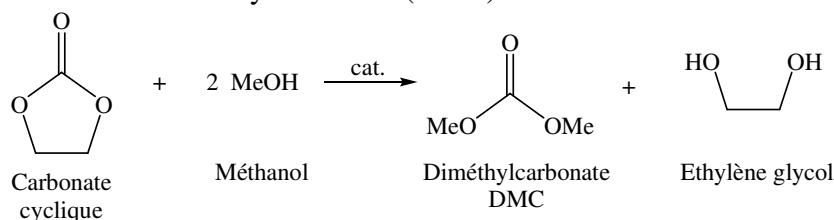
Les avantages du procédé Asahi Kasei sont nombreux : premièrement il permet de s'affranchir de l'utilisation du phosgène COCl_2 et de dichlorométhane pour la synthèse du polycarbonate, deuxièmement les produits obtenus – polycarbonate et éthylène glycol – sont extrêmement purs car non contaminés par les dérivés halogénés issus de l'utilisation du phosgène, et troisièmement

les intermédiaires de synthèse utilisés – le méthanol MeOH et le phénol PhOH – sont entièrement recyclés au cours du processus présenté figure suivante.

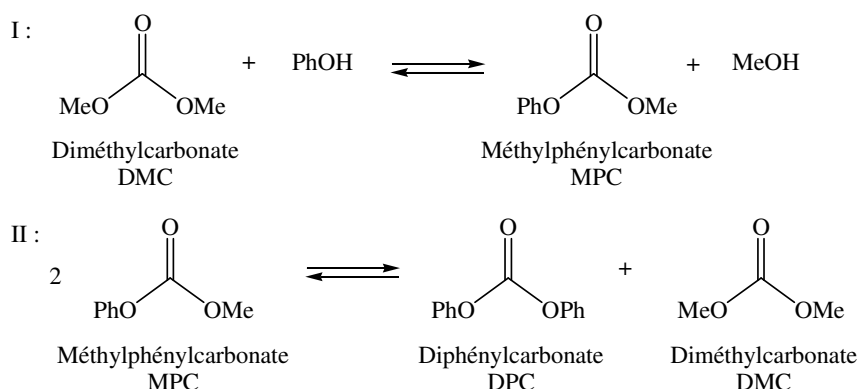
Formation du carbonate cyclique :



Formation du diméthylcarbonate (DMC) :



Formation du diphénylcarbonate (DPC) :

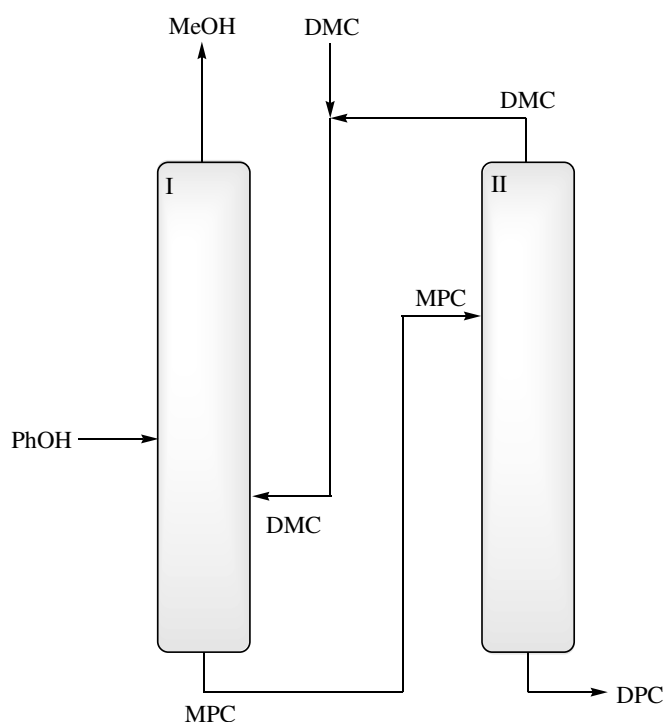


- (5/2 uniquement) Proposer un mécanisme pour la réaction du carbonate cyclique avec le méthanol pour former du DMC en présence d'un catalyseur acide de Lewis.

L'éthylène glycol obtenu n'est pas seulement un sous-produit de la synthèse du polycarbonate de bisphénol A : comme il est obtenu très pur, il peut être commercialisé pour servir dans d'autres synthèses organiques de pointe.

- Donner un exemple de réaction renversible mettant en jeu l'éthylène glycol et pouvant être utilisée pour réaliser une séquence de protection/déprotection. Ecrire le mécanisme de la réaction de protection sur un substrat de votre choix, et préciser les conditions expérimentales qui permettent de réaliser la protection puis la déprotection.

La formation du diphénylcarbonate (DPC) à partir de diméthylcarbonate (DMC) fait intervenir deux colonnes successives de réaction-distillation. Les différents constituants des mélanges sont obtenus quasiment purs à l'issue de chaque distillation (figure suivante).



Le DMC et le DPC sont miscibles en toutes proportions à l'état liquide.

- Sachant que le mélange de DMC et de DPC est très proche d'un mélange idéal, dessiner l'allure du diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange de DMC et de DPC. Indiquer sur votre schéma le nombre et la nature des phases pour les différentes zones du diagramme.
- Utiliser le diagramme tracé à la question précédente pour expliquer le principe de la distillation du mélange de DMC et de DPC (colonne II).
- Expliquer en quoi le procédé Asahi Kasei de synthèse du polycarbonate de bisphénol A s'inscrit dans une démarche de réduction de l'empreinte écologique des procédés chimiques et obéit aux principes de la « chimie verte ».

Donnée : Températures d'ébullition sous 1 atm $T_{\text{éb}}(\text{DMC}) = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{éb}}(\text{DPC}) = 306\text{ }^{\circ}\text{C}$

Corrections

Entraînement 1

1. Le domaine au-dessus du fuseau est celui de la phase vapeur, celui à l'intérieur du fuseau correspond à la coexistence de la vapeur et du liquide, et celui en-dessous du fuseau au liquide uniquement.
2. La courbe inférieure, en trait plein, est la courbe d'ébullition. La courbe inférieure, en tirets, est la courbe de rosée.
3. Le diagramme binaire à un seul fuseau fin est caractéristique d'une miscibilité totale à l'état liquide, et d'un mélange idéal.
4. Les structures de Lewis du diazote et du dioxygène sont $\text{N}\equiv\text{N}$ et $\text{O}=\text{O}$. Les deux molécules sont apolaires, aprotiques, et de polarisabilités proches (l'azote et l'oxygène sont deux éléments voisins, et les géométries sont analogues), donc les interactions intermoléculaires sont du même type (interaction de London) et du même ordre de grandeur. Cela conduit à un mélange idéal.
5. On considère que l'air est un mélange diazote/dioxygène de fraction molaire $x_{\text{N}_2} = 0,8$, et que "la température de liquéfaction" représente la température d'apparition de la phase liquide. Par lecture graphique sur la courbe $P = 1,013$ bar, on obtient $T_{\text{liquéfaction atm}} = 80$ K. Le document ne fournit pas de courbe à 5 bar, mais à 4,053 bar et 6,080 bar. On lit $T_{\text{liquéfaction 4,053 bar}} = 94$ K et $T_{\text{liquéfaction 6,080 bar}} = 99$ K. Les diagrammes binaires fournis sont de plus en plus proches lorsque la pression augmente, l'évolution des températures n'est pas linéaire. On peut donc proposer $T_{\text{liquéfaction 5 bar}} = 97$ K.
6. La distillation repose sur des équilibres liquide-vapeur successifs. Le gaz montant est de plus en plus froid au cours de son ascension. D'après le diagramme binaire cela signifie qu'il est de plus en plus riche en diazote car le point représentatif de la vapeur appartient à la courbe de rosée, décroissante. Au contraire le liquide se réchauffe, et s'enrichit en dioxygène, composé moins volatil.
7. Le diazote sert à la synthèse de l'ammoniac, qui conduit aux engrais (nitrates) et explosifs, par exemple.

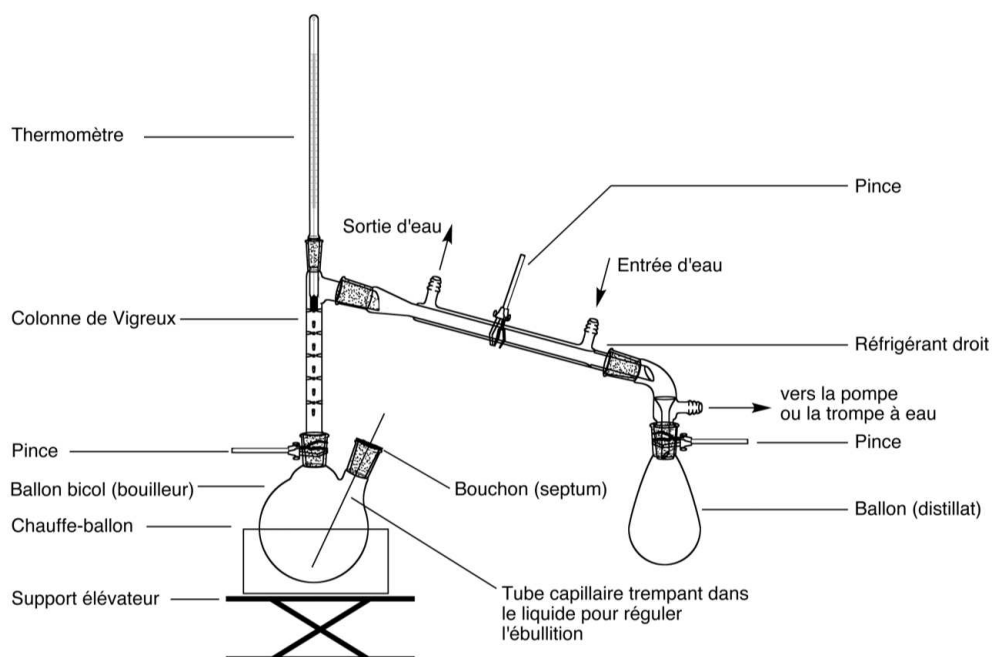
Entraînement 2 *Corrigé officiel issu du rapport de jury*

1. Le montage permettant de mettre en œuvre un distillation sous pression réduite au laboratoire est schématisé page suivante.

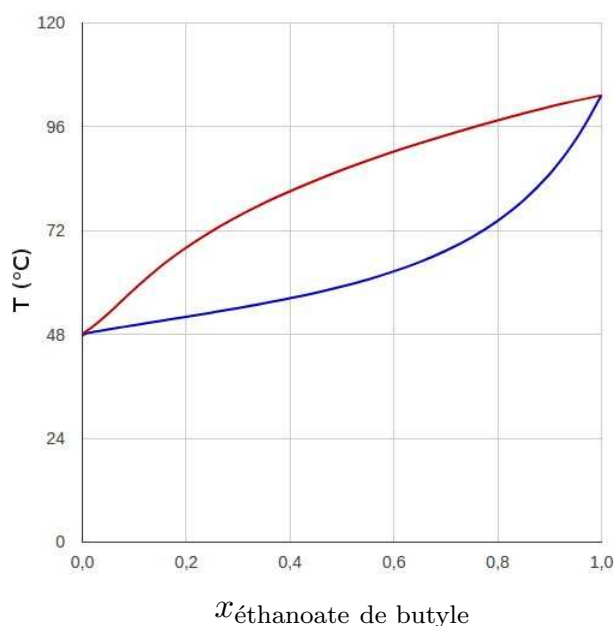


Rapport de jury

Une réelle attention des candidats à mentionner les nécessaires éléments de sécurité (support élévateur, fixation) est à souligner. De même, la circulation d'eau dans le réfrigérant est souvent correcte. En revanche, la pièce de verrerie permettant de collecter le distillat n'est pas souvent adaptée au réfrigérant (comment abaisser dans ces conditions la pression à l'intérieur du montage ?) et le branchement du dispositif d'abaissement de la pression était souvent placé avant le réfrigérant (comment récupérer alors un quelconque liquide à la sortie du réfrigérant ?). Les schémas doivent également être clairs et soignés.



2. On donne ci-dessous le diagramme binaire isobare d'équilibre liquide-vapeur du mélange d'hexane et d'éthanoate de butyle tracé pour une pression $P = 0,5$ bar :



3. On peut identifier au moins deux avantages à réaliser la distillation du miscella sous pression réduite :
- en abaissant la température nécessaire à la réalisation de la distillation, l'industriel fait des économies en diminuant la facture énergétique de l'opération ;
 - une température moins élevée permet de limiter la dégradation de certaines espèces chimiques présentes, en particulier les vitamines.

Entraînement 3

1. Un mélange est idéal si les interactions entre les deux espèces constitutives sont du même type et du même ordre de grandeur énergétique.
2. Le domaine au-dessus du fuseau est celui de la phase vapeur, celui à l'intérieur du fuseau correspond à la coexistence de la vapeur et du liquide, et celui en-dessous du fuseau au liquide uniquement. La courbe inférieure est la courbe d'ébullition, la courbe supérieure est la courbe de rosée.

La distillation repose sur des équilibres liquide-vapeur successifs, dont le nombre peut être estimé à l'aide du nombre de plateaux théoriques sur le diagramme binaire. Le fuseau étant ici assez étroit, la vapeur et le liquide changent peu de composition à chaque équilibre. Il faut donc un grand nombre d'équilibres successifs, donc une colonne à distiller de très grande dimension, ce qui rend la séparation difficile en pratique.

3. Convertissons la fraction molaire fournie en fraction massique :

$$\begin{aligned}
 w_{\text{AN}} &= \frac{m_{\text{AN}}}{m_{\text{AN}} + m_{\text{eau}}} = \frac{\frac{m_{\text{AN}}}{M_{\text{AN}}}}{\frac{m_{\text{AN}}}{M_{\text{AN}}} + \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{AN}}}} = \frac{n_{\text{AN}}}{n_{\text{AN}} + \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{AN}}}} = \frac{n_{\text{AN}}}{n_{\text{AN}} + \frac{M_{\text{eau}} m_{\text{eau}}}{M_{\text{AN}} M_{\text{eau}}}} = \frac{n_{\text{AN}}}{n_{\text{AN}} + \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{AN}}} n_{\text{eau}}} \\
 &= \frac{\frac{n_{\text{AN}}}{n_{\text{tot}}}}{\frac{n_{\text{AN}}}{n_{\text{tot}}} + \frac{M_{\text{eau}} n_{\text{eau}}}{M_{\text{AN}} n_{\text{tot}}}} = \frac{x_{\text{AN}}}{x_{\text{AN}} + \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{AN}}} x_{\text{eau}}} = \frac{x_{\text{AN}}}{x_{\text{AN}} + \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{AN}}} (1 - x_{\text{AN}})} \\
 &= \frac{0,90}{0,90 + \frac{18,0}{53,1} (1 - 0,90)} \\
 &= 0,96
 \end{aligned}$$

et $w_{\text{eau}} = 0,04$.

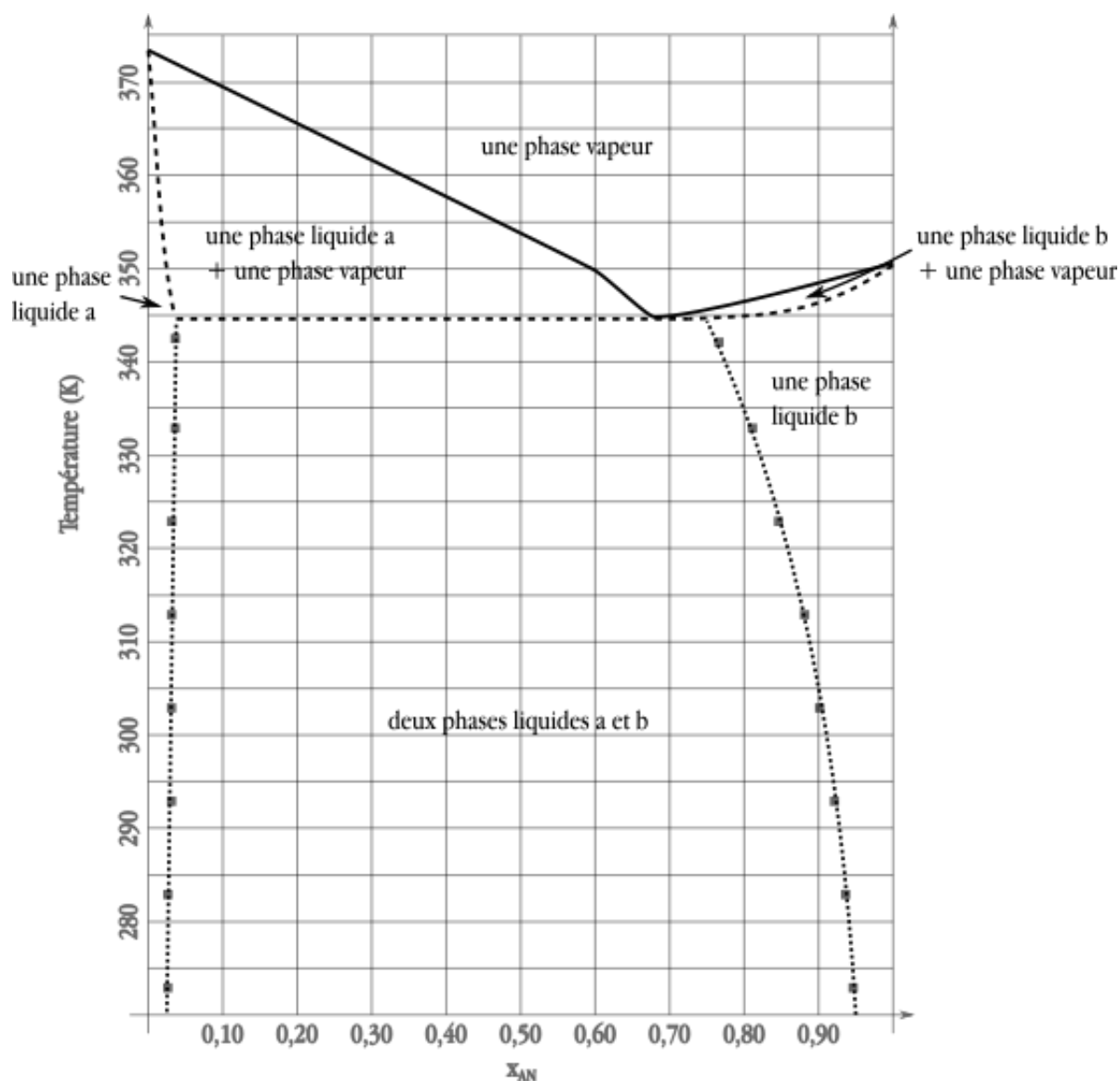
L'acrylonitrile et l'eau sont partiellement miscibles à l'état liquide d'après les informations de l'énoncé (allure du diagramme binaire et courbes de solubilités). A 20 °C on prévoit une première phase liquide avec environ 3,1 % en masse d'eau dans l'acrylonitrile, et une deuxième phase liquide avec environ 7,2 % d'acrylonitrile dans l'eau. La teneur $w_{\text{eau}} = 0,04 = 4\%$ dépasse la solubilité de l'eau dans l'acrylonitrile, il y a donc deux phases liquides, aux teneurs indiquées précédemment.

4. L'allure du diagramme binaire est représentée sur la figure page suivante. a est une phase liquide riche en eau, b est une phase liquide riche en acrylonitrile.

Remarque

Le tracé précis demande de convertir en fraction massique toutes les solubilités lues en fraction molaire, cela semble assez laborieux pour une question, fait sur la figure précédente néanmoins.

5. Le mélange équimolaire commencer à bouillir à 345 K environ, soit 72 °C. A la formation de la première bulle de vapeur (de composition hétéroazéotrope) coexistent deux phases liquides : a de teneur massique en acrylonitrile proche de 10 %, b de teneur massique en eau proche de 9 %.



Entraînement 4

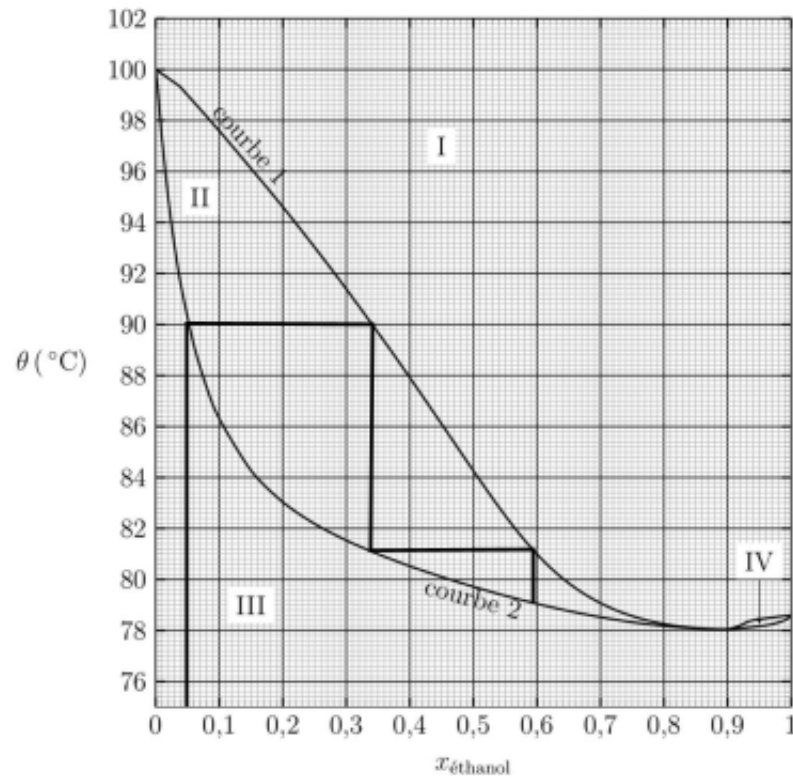
1. Attribution des domaines et des courbes :

- **I** : Une phase vapeur contenant de l'eau et de l'éthanol ;
- **II** : Une phase vapeur contenant de l'eau et de l'éthanol, une phase liquide contenant de l'eau et de l'éthanol ;
- **III** : Une phase liquide contenant de l'eau et de l'éthanol ;
- **IV** : Une phase vapeur contenant de l'eau et de l'éthanol, une phase liquide contenant de l'eau et de l'éthanol ;
- **1** : Courbe de rosée ;
- **2** : Courbe d'ébullition.

2. Le mélange $x_{\text{éthanol}} = 0,90$ est l'azéotrope. Lors de la transition de phase liquide-vapeur, la quantité de matière de chaque phase varie, mais chacune conserve la composition de l'azéotrope, à température constante.

3. Courbe croissante à deux ruptures de pente pour 0,05 ; courbe à un plateau pour 0,90.

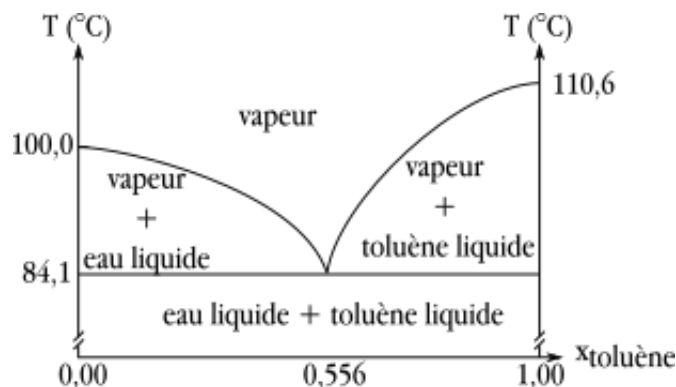
4. La fraction molaire dans le distillat final vaut $x_{\text{éthanol}} = 0,59$.



- Pour obtenir la fraction molaire précédente il faut recueillir la première bulle de vapeur dans chaque alambic, et rien de plus. La quantité sera donc très faible. On choisit donc d'obtenir une quantité plus importante, même si cela signifie une vapeur moins riche en éthanol.
- Avec une distillation fractionnée on suppose le nombre de plateaux théoriques atteint, et on obtient alors des vapeurs de composition azéotrope.

Entraînement 5

- Allure du diagramme :

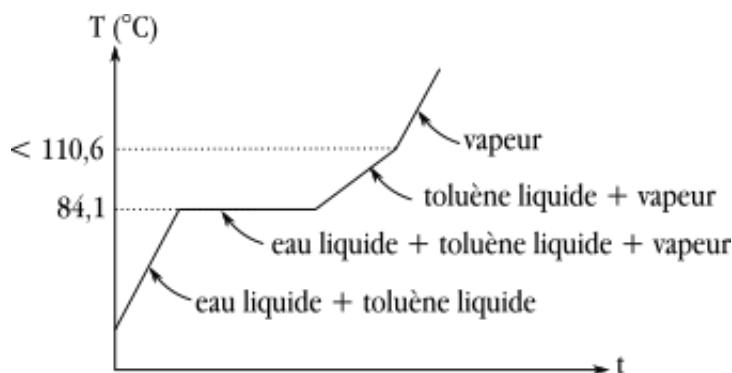


La vapeur contient du toluène et de l'eau.

- Les phases sont indiquées sur le diagramme de la question précédente. Au point hétéroazéotropique coexistent les trois phases. Les paramètres intensifs descriptifs du système sont : T , P , $x_{\text{eau}}^{\text{vap}}$ et $x_{\text{toluène}}^{\text{vap}}$ (les phases liquides étant pures il n'est pas pertinent d'introduire une fraction molaire, qui serait égale à un, pour les décrire). La phase eau liquide est en équilibre avec la vapeur ($\text{eau}_{(\ell)} = \text{eau}_{(g)}$) donc il existe

une relation d'équilibre $K_{\text{eau}}^{\circ}(T) = \frac{P_{\text{eau}}}{P^{\circ}} = \frac{x_{\text{eau}}^{\text{vap}}P}{P^{\circ}}$. De même la phase toluène liquide est en équilibre avec la vapeur (toluène_(l) = toluène_(g)) donc il existe une relation d'équilibre $K_{\text{toluène}}^{\circ}(T) = \frac{P_{\text{toluène}}}{P^{\circ}} = \frac{x_{\text{toluène}}^{\text{vap}}P}{P^{\circ}}$. De plus par construction des fractions molaires $x_{\text{eau}}^{\text{vap}} + x_{\text{toluène}}^{\text{vap}} = 1$. Il existe donc 3 relations indépendantes entre les paramètres intensifs. La variance vaut $4 - 3 = 1$. La pression étant fixée pour le tracé du diagramme, la température et la composition des phases sont fixées à l'hétéroazéotrope.

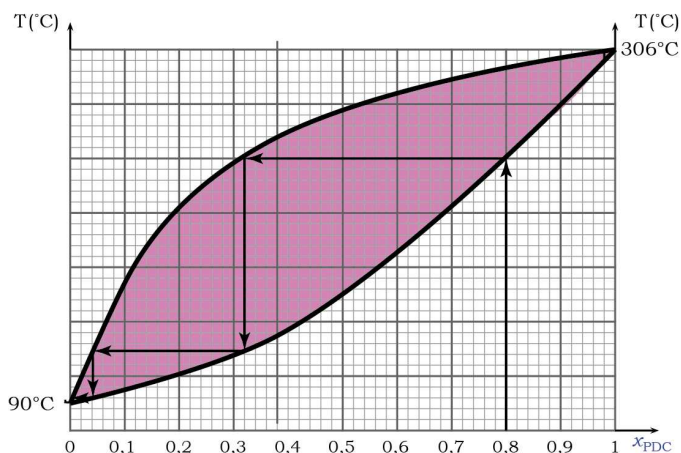
3. Courbe d'analyse thermique en échauffement :



4. Le solvant à utiliser doit être non miscible à l'eau pour pouvoir obtenir un hétéroazéotrope, et de densité inférieure pour pouvoir utiliser un appareil de Dean-Stark. Les 4 solvants cités dans les données respectent ces conditions, l'avantage du toluène est d'avoir la température de l'hétéroazéotrope la plus élevée, donc de permettre la réaction la plus rapide.

Entraînement 6

1. *Addition nucléophile suivie d'élimination, comme sur un ester, à répéter.*
2. L'éthylène glycol peut être utilisé dans la réaction d'acétalisation. (*Mécanisme : voir cours de PCSI ORG 03 et 06*) La protection est effectuée en mélangeant le composé carbonyle et le diol en milieu acide, et en déplaçant l'équilibre avec un appareil de Dean-Stark. La déprotection est effectuée par un chauffage en milieu acide aqueux.
3. *Voir question suivante pour l'allure*
- 4.



A chaque équilibre liquide-vapeur la phase vapeur (qui conduit au liquide suivant) est enrichie en composé le plus volatil, le DMC, qui sera récupéré pur en tête de colonne. (*figure de collègue*)

5. Le procédé Asahi Kasei limite les déchets et l'utilisation de produits toxiques pour les organismes vivants, les opérations de purification sont restreintes, le solvant dichlorométhane n'est plus utilisé.