

Exercices : 19 - Systèmes binaires

A. Diagrammes binaires sans azéotrope

1. Binaire isobare eau-ammoniac

On étudie le diagramme binaire isobare du binaire constitué de l'ammoniac NH_3 et de l'eau représenté sur la figure 1, les abscisses x et y représentent les fractions massiques de la phase liquide et de la phase vapeur respectivement. La pression correspondant au tracé est de 1 bar. Les masses molaires de l'ammoniac et de l'eau sont respectivement de 17 et $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

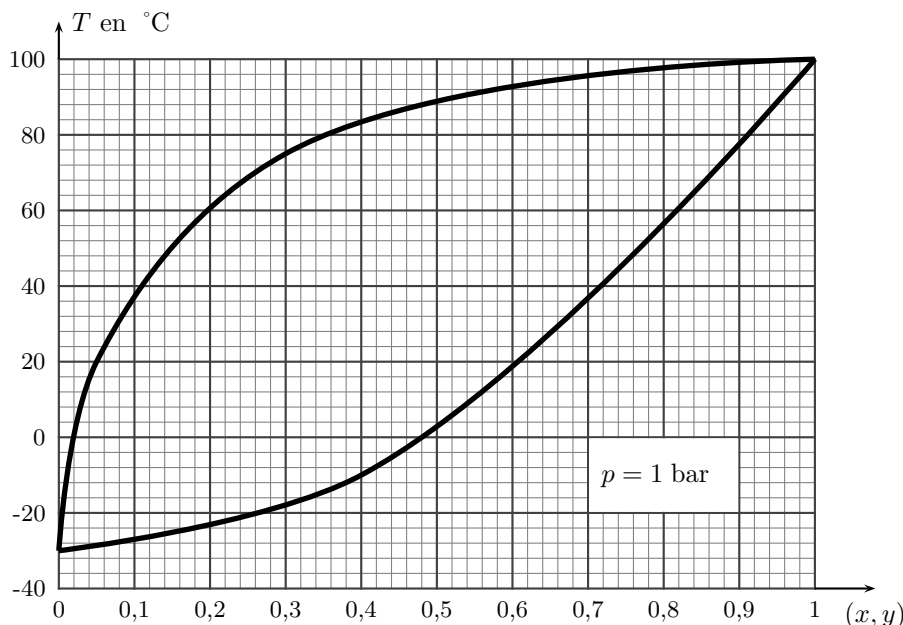


FIG. 1 – Diagramme binaire isobare eau - ammoniac

On dispose à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ d'un litre de solution ammoniacale de densité égale à 0,910. La concentration de la solution en ammoniac est de $12,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Positionner le point M représentatif du mélange binaire sur le diagramme. Indiquer la nature des phases présentes. Que représentent les deux courbes du diagramme ?
2. On chauffe le mélange précédent de 1 litre dans une enceinte fermée en maintenant constante la pression. A quelle température l'ébullition du mélange commence-t-elle ? A quelle température a-t-on tout vaporisé ?
3. Calculer les masses d'eau et d'ammoniac dans chacune des phases quand 1 litre de la solution est portée à $70 \text{ }^\circ\text{C}$.
4. On réalise une opération de distillation simple sous la pression de 1 bar. Le mélange initial de 1 litre est chauffé. Décrire qualitativement ce que l'on observe. La composition du distillat recueilli à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ varie-t-elle au cours de l'expérience ?
5. Que faut-il faire pour obtenir un des constituants pratiquement pur ? Représenter un montage expérimental. Expliquer ce qu'il se passe et indiquer à la fin de la distillation où se situe le distillat et le résidu de distillation. On indiquera aussi la nature de ces derniers.

B. Diagrammes binaires avec azéotrope

2. Azéotrope à maximum de température

Le diagramme isobare (sous 1 bar) liquide-vapeur du binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ est représenté sur la figure 2, les abscisses x et y représentent les fractions massiques de la phase liquide et de la phase vapeur respectivement.

1. Indiquer le nombre et la nature des phases des différents systèmes correspondant aux différentes zones du diagramme.
2. Situer les courbes d'ébullition et de rosée.
3. Le système étant fermé, on refroidit un mélange de titre massique 0,30 en HNO_3 , initialement pris à $130 \text{ }^\circ\text{C}$. A quelle température observe-t-on un changement de phase ? Quel point du diagramme indique la composition de la nouvelle phase formée ?
4. Donner ou calculer à $110 \text{ }^\circ\text{C}$: la nature des phases en présence ; leur composition massique et leur rapport massique.

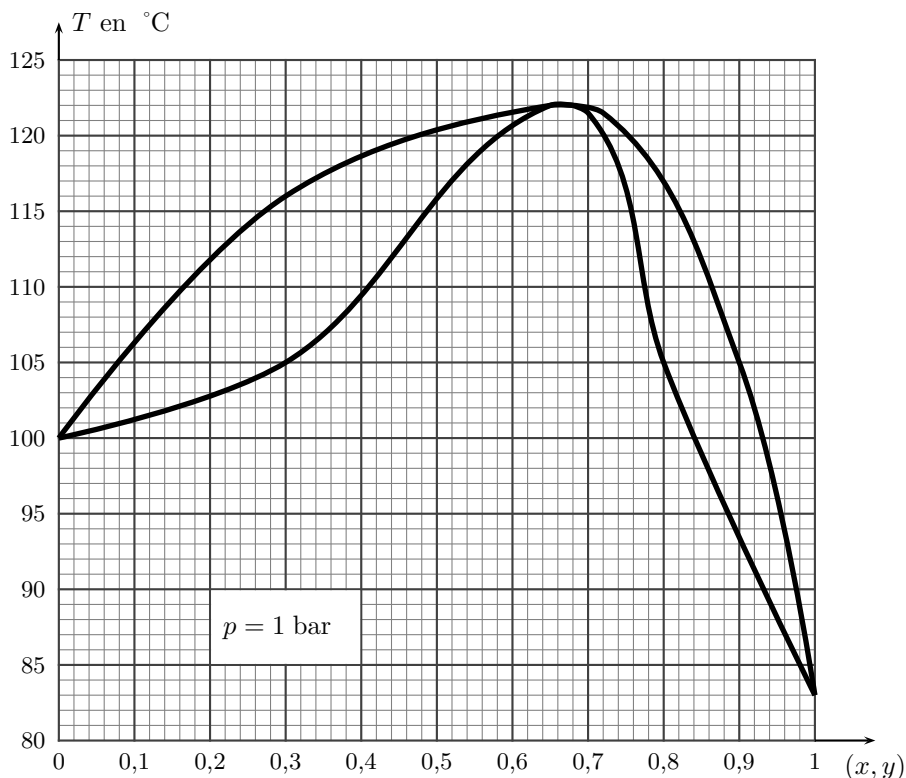
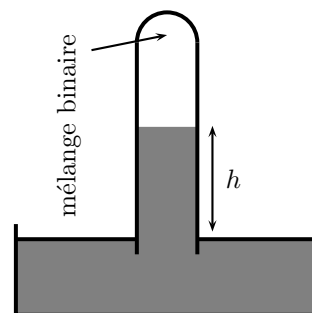


FIG. 2 - Diagramme binaire isobare eau - acide nitrique

5. On effectue une distillation d'un mélange liquide de fraction massique $x = 0,30$. Indiquer ce que l'on obtient comme distillat et la nature du résidu présente dans le ballon initial.
6. Même question que la précédente dans le cas d'un mélange liquide de fraction massique initiale $x = 0,80$.

3. Diagramme isotherme à azéotrope

Le diagramme isotherme de deux corps A_1 et A_2 a l'allure donnée sur la figure 3. En abscisse, on trouve la fraction molaire x du liquide et y de la vapeur d'un des deux corps. Les pressions de vapeur saturante à la température du tracé sont respectivement $p_1^{sat} = 1$ bar et $p_2^{sat} = 2$ bar pour les corps A_1 et A_2 . On prépare un mélange homogène liquide en mélangeant $n_1 = 4 \times 10^{-3}$ mol de A_1 et $n_2 = 6 \times 10^{-3}$ mol de A_2 . Ce liquide est introduit dans un tube barométrique, rempli de mercure et retourné sur une cuve à mercure. Le niveau du mercure est alors le même dans la cuve et le tube ($h = 0$). On soulève ensuite doucement le tube en repérant la dénivellation h . On rappelle qu'une dénivellation de 76 cm de mercure correspond à 1 bar.



1. Les fractions molaires x et y sont-elles celles de A_1 ou celles de A_2 ? Justifier.
2. Pour quelle dénivellation h_1 y a-t-il apparition de la première bulle de vapeur? Donner alors la composition des deux phases.
3. Pour quelle dénivellation h_2 y a-t-il disparition de la dernière goutte de liquide? Donner alors la composition des deux phases.
4. Quelle est la composition du binaire et la quantité de matière dans chaque phase lorsque $h = 15,2$ cm?

4. Liquides totalement non miscibles

Le diagramme binaire isobare toluène-eau est donné sur la figure 4 en fraction molaire d'eau.

1. Comment appelle-t-on le point H ? Préciser ses coordonnées en fraction molaire.
2. On étudie un mélange de 3 moles d'eau et de 7 moles de toluène. Quelle la composition du mélange pour la température de 80°C .
3. À partir de 80°C , on élève à pression constante la température progressivement. Décrire les phénomènes qui se produisent.
4. Quelle est la composition du mélange lorsque $T = 90^\circ\text{C}$?

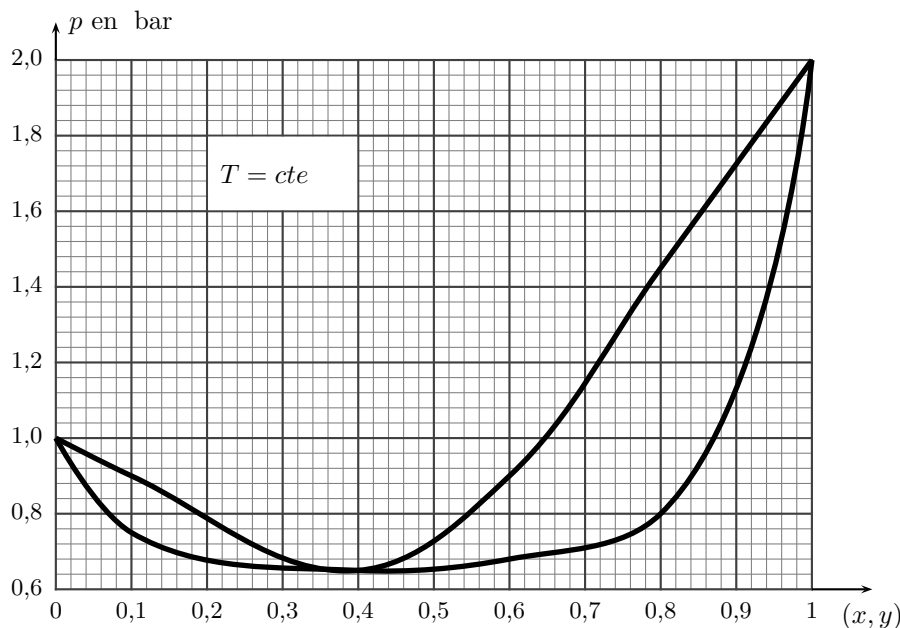


FIG. 3 – Diagramme binaire isotherme

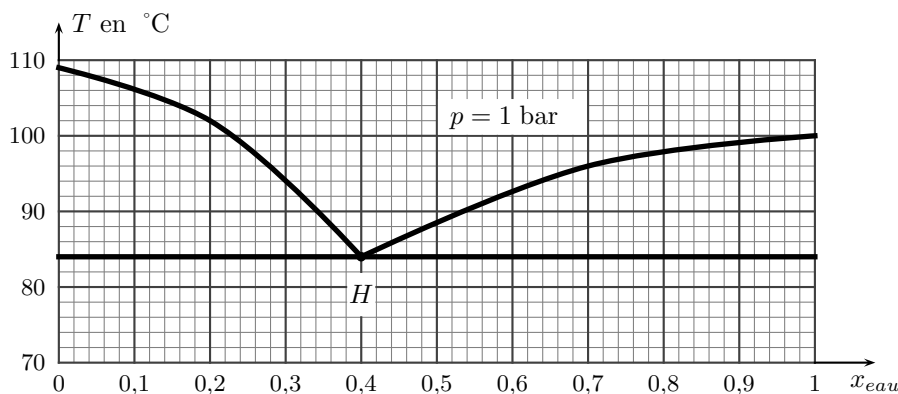


FIG. 4 – Diagramme binaire isobare eau-toluène

5. Tracer les courbes de refroidissement pour des mélanges de vapeur de composition $x_{eau}(v) = 0,20$; $x_{eau}(v) = x_H$; $x_{eau}(v) = 0,60$, en précisant les températures de changement de pente et les espèces en équilibre.

C. Propriétés colligatives

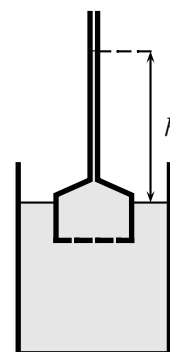
5. Osmométrie

Le styrène (phényléthylène) est susceptible de polymérisations radicalaires en présence de peroxyde de benzoyle. Le polystyrène ainsi produit est soluble dans le dioxanne (solvant de masse volumique $\rho = 1034 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Une solution contenant 10 grammes de polystyrène par litre de dioxanne est disposée dans une ampoule surmontée d'un tube effilé, fermée à sa base par une membrane semi-perméable, qui est parfaitement perméable au dioxanne mais imperméable au polystyrène (cf. figure ci-contre). Cette base plonge entièrement dans un récipient contenant du dioxanne pur.

Le liquide s'élève à l'équilibre dans le tube d'une hauteur $h = 12,0 \text{ cm}$ au-dessus de la surface libre du dioxanne pur.

Déterminer la masse molaire et le degré de polymérisation (nombre de motifs monomère par molécule) du polystyrène. On donne : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$. La masse molaire du monomère de styrène est : $M = 104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La température est de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. On rappelle que : $v^\circ = \frac{\partial \mu^\circ}{\partial p} \Big|_T$.



Réponses : $\mu_1 = \mu_2$ pour le dioxanne (1 solution avec polymère et 2 dioxanne pur), $\mu_2 = \mu_2^\circ(T, p_2)$, $\mu_1 = \mu_1^\circ(T, p_1) + RT \ln x_{dio} = \mu_1^\circ(T, p_1) + RT \ln(1 - x_p)$, $\ln(1 - x_p) \simeq -x_p$, $RT x_p = \mu_1^\circ(T, p_1) - \mu_2^\circ(T, p_2)$, $RT x_p =$

$v_{dio}^{\circ} \rho g h, v_{dio}^{\circ} = \frac{V_{tot}}{n_{dio}}$ volume molaire du dioxanne, $x_p = \frac{n_p}{n_{tot}} \simeq \frac{n_p}{n_{dio}}, RT \frac{c}{M_p} = \rho g h, M_p = \frac{RTc}{\rho g h} = 2036 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_p = nM, n \simeq 196.$

6. Mélange binaire iodoéthane-éthanoate d'éthyle

La pression partielle p_I de la vapeur d'iodoéthane I à l'équilibre au dessus d'une solution d'iodoéthane dans l'éthanoate d'éthyle E maintenu à 50°C a été étudiée en fonction de la fraction molaire x_I de l'iodoéthane dans la phase liquide (cf. figure 5).

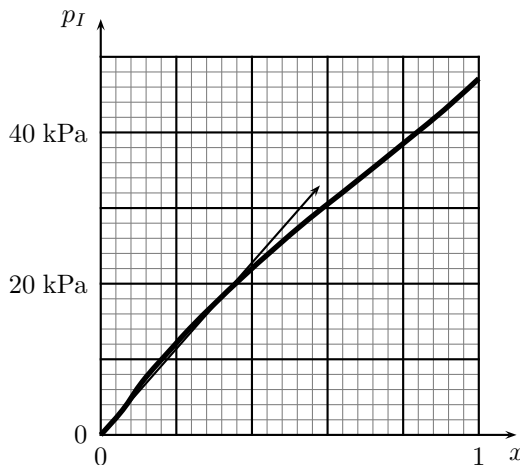


FIG. 5 – Mélange binaire iodoéthane-éthanoate d'éthyle

Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits en mélange idéal.

- Déterminer la pression de vapeur saturante de l'iodoéthane.
Déterminer la constante de HENRY k pour le comportement asymptotique de l'iodoéthane infiniment dilué, $p = kx$.
- Calculer, pour chaque valeur de x du tableau ci-après, le coefficient d'activité $\gamma = a/x$ de l'iodoéthane en solution par rapport à l'état de référence iodoéthane pur.

x	0	0,058	0,110	0,192	0,235	0,372	0,548	0,635	0,825	0,909	1,000
p_I (kPa)	0	3,3	7,03	11,69	14,05	20,72	28,44	31,88	39,54	43,00	47,12

Réponses : 47,12 kPa, $k = 5,77 \times 10^4 \text{ Pa}$, $\gamma x = \frac{p_I}{p_I^{sat}}$, non défini ; 1,21 ; 1,36 ; 1,29 ; 1,27 ; 1,18 ; 1,10 ; 1,07 ; 1,02 ; 1,004 ; 1.