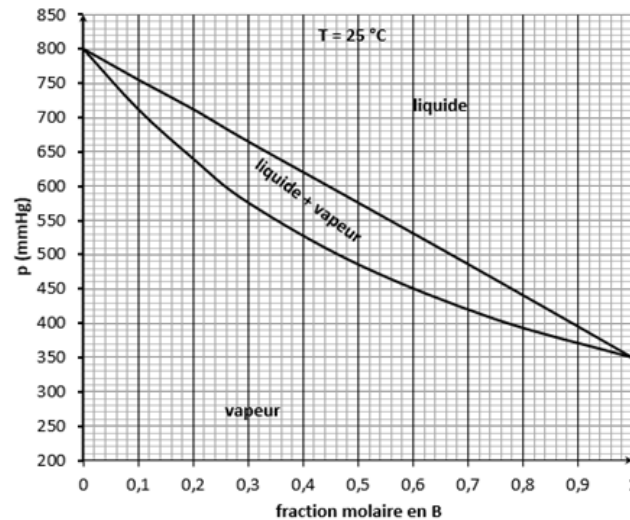


Série 6 : Diagrammes binaires

Exercice 1

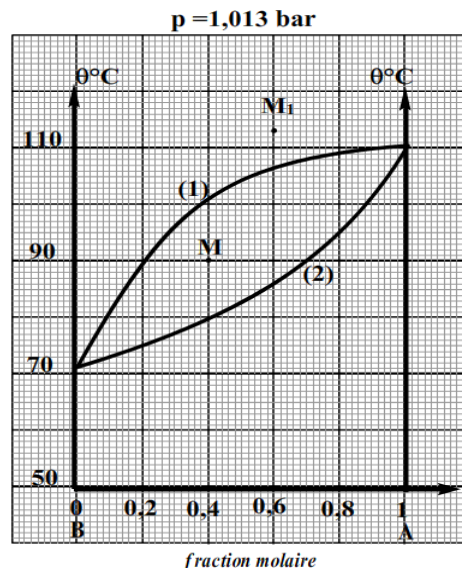
Soit le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du binaire A-B à 25°C.



- 1) On prépare à 25°C, un mélange liquide M_1 à partir de 6 mol de A afin d'avoir une composition $W_B = 0,216$.
 - 1-a) Exprimer la fraction molaire de B (x_B) en fonction de la fraction massique. Calculer sa valeur.
 - 1-b) Déterminer la composition molaire en B de chacune des phases liquide et vapeur en équilibre quand on aura évaporé la moitié du liquide initial.
 - 1-c) Indiquer la valeur de la pression correspondante à cet équilibre.
 - 1-d) Calculer la masse de B dans chacune de ces phases.
 - 2) On considère le mélange M_1 , pris à la même température et sous la pression de 575 mmHg. Déterminer les pressions partielles des constituants du binaire M_1 .
- On donne :** Masses molaires (g.mol^{-1}) : A : 145 et B : 60.

Exercice 2

Sur la figure ci-dessous est représenté le diagramme d'équilibre liquide - vapeur relatif au mélange de deux liquides A et B.



En utilisant ce diagramme, répondre aux questions suivantes :

- 1) Quelle est la température d'ébullition normale du liquide
 - B pur ?
 - A pur ?
- 2) Quel est le liquide le plus volatil ?
- 3) Comment s'appellent les courbes (1) et (2) ?
- 4) Les deux liquides A et B sont-ils miscibles en toutes proportions ?
- 5) A quelle température commence l'ébullition d'un mélange de fraction molaire $x_A = 0,2$ sous 1,013 bar ?
- 6) Quelles sont, à 100°C et sous 1,013 bar, les compositions du liquide et de la vapeur en équilibre ?
- 7) Indiquer sur chaque domaine du diagramme la nature des phases et l'état physique correspondant.
- 8) A quelle température se termine l'ébullition d'un liquide de fraction molaire $x_B = 0,30$ sous 1,013 bar ?
- 9) A quelle température commence à se liquéfier une vapeur de fraction molaire $y_A = 0,6$ sous 1,013 bar ?
- 10) A quelle température se termine la liquéfaction d'une vapeur de fraction molaire $y_A = 0,6$ sous 1,013 bar ?
- 11) Quelle est la composition de la première goutte de liquide (en équilibre avec la vapeur) formée lors de la liquéfaction d'une vapeur de fraction molaire $y_A = 0,6$ sous 1,013 bar ?
- 12) Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide (en équilibre avec la vapeur) restant lors de la vaporisation d'un mélange de composition $x_B = 0,20$ sous 1,013 bar ?
- 13) Un mélange de fraction molaire $x_A = 0,40$ est porté à la température de 90°C, sous 1,013 bar. Sachant que ce mélange contient 100 moles de A, combien de moles de A sont transformées en vapeur à 90°C ?
- 14) On refroidit le mélange noté M_1 sur le diagramme jusqu'à la température 70°C.
 - 14-a) Tracer la courbe d'analyse thermique du refroidissement. Indiquer sur chaque portion de la courbe la valeur de la variance et de nombre de degrés de liberté.
 - 14-b) Représenter sur le diagramme, le trajet suivi par le point représentatif de la phase liquide au cours de ce refroidissement.
- 15) On réalise, sous la pression $p = 1,013$ bar, la distillation fractionnée d'un mélange liquide contenant A et B de fraction molaire $x_A = 0,4$.
 - 15-a) A quelle température faut-il porter le mélange pour observer l'ébullition commençante ?
 - 15-b) Quelle est la composition du distillat ?
 - 15-c) Quel est le résidu de cette distillation ?

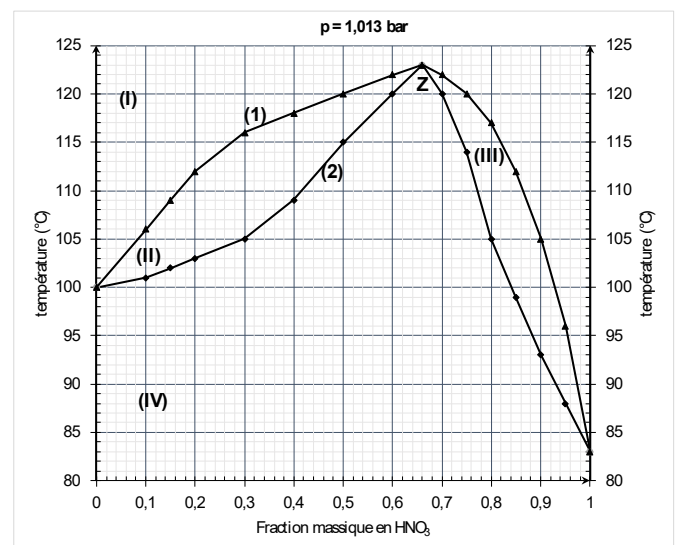
Exercice 3

Le diagramme binaire eau_acide nitrique, à une pression de 1,013 bar, est donné par la figure ci-dessous.

- 1) Indexer le diagramme, en précisant les phases en présence dans chaque domaine, nommer les courbes.
- 2) Qu'appelle-t-on le mélange dont la composition correspond à la température maximale ?
 - 2-a) Quelles particularités présente-il ?
 - 2-b) Quelle est la valeur de la variance de ce mélange à température constante ? Commenter la valeur trouvée.
- 3) On considère le mélange liquide noté **M** obtenu lors de la préparation industrielle de l'acide nitrique. Il est constitué au total de 100 mol et sa fraction molaire en HNO_3 est $x_{\text{HNO}_3} = 0,11$.

3-a) Montrer que la masse totale de ce mélange **M** est égale à 2295 g.

3-b) Donner l'expression puis calculer la fraction massique en HNO_3 de ce mélange **M**.



- 3-c) A quelle température ce mélange **M** commence à bouillir ?
- 4) Le mélange **M** de la question précédente est chauffé jusqu'à la température 109°C maintenue constante.
- 4-a) Donner la composition en HNO_3 des phases en présence.
- 4-b) Calculer alors les masses de chacune des phases.
- 4-c) Quelle température T_{vap} doit-on dépasser pour évaporer totalement le liquide obtenu ?
- 4-d) La vapeur ainsi obtenue est condensée de nouveau. Quelle est la fraction massique en H_2O du liquide qui apparaît à T_{vap} ?
- 5) On se propose d'effectuer une distillation fractionnée de ce mélange industriel **M**. Préciser ce qu'on recueillera comme distillat et ce qui reste comme résidu. Justifier la réponse.

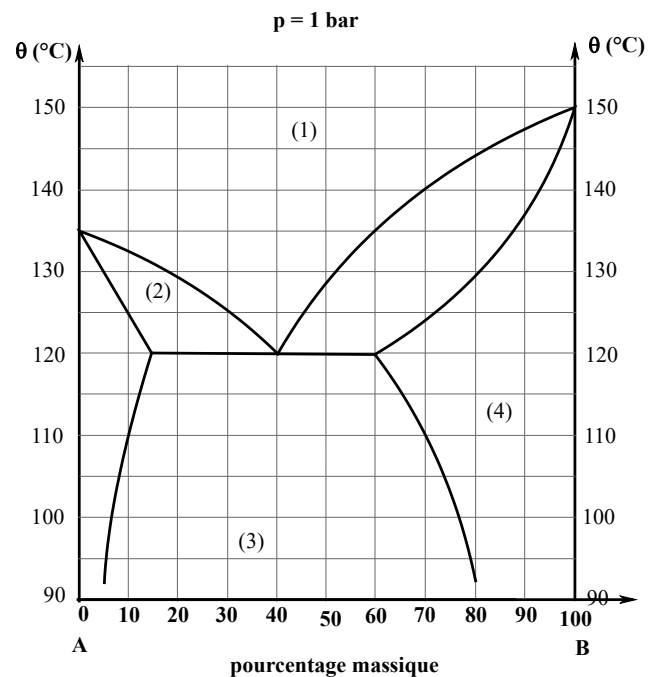
Données numériques

Masses molaires (g mol^{-1}) : $\text{H}_2\text{O} = 18$; $\text{HNO}_3 = 63$

Exercice 4

On considère le diagramme d'équilibre liquide-vapeur de deux corps A et B représenté par la figure ci-dessous.

- 1) Indexer le diagramme en précisant la nature des phases en présence dans les domaines (1), (2), (3) et (4).
- 2) On chauffe un mélange liquide titrant 90% en masse de A.
- 2-a) À quelle température devient-il homogène ?
- 2-b) À quelle température commence-t-il à bouillir ?
- 3) On chauffe d'une façon régulière 50 g d'un mélange renfermant 15 g de B jusqu'à 130°C. Déterminer les masses du corps A dans chacune des phases en présence à $T=110^\circ\text{C}$.



Corrigé de la série 6

Exercice 1 :

1)

1-a)

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

Application numérique :

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

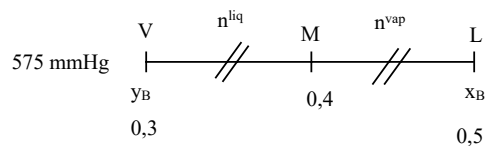
Remarque : $x_B = \frac{n_B^{\text{liq}}}{n_B^{\text{liq}} + n_A^{\text{liq}}} = \frac{n_B^{\text{liq}}}{n_B^{\text{liq}} + 6} = 0,4 \Rightarrow n_A^{\text{liq}} = 6 \text{ mol}$ et $n_B^{\text{liq}} = 4 \text{ mol}$ $n_{\text{tot}} = 10 \text{ mol}$

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 $n^{\text{liq}} = n^{\text{vap}}$

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 :

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

$$x_B + y_B = 0,8$$

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

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

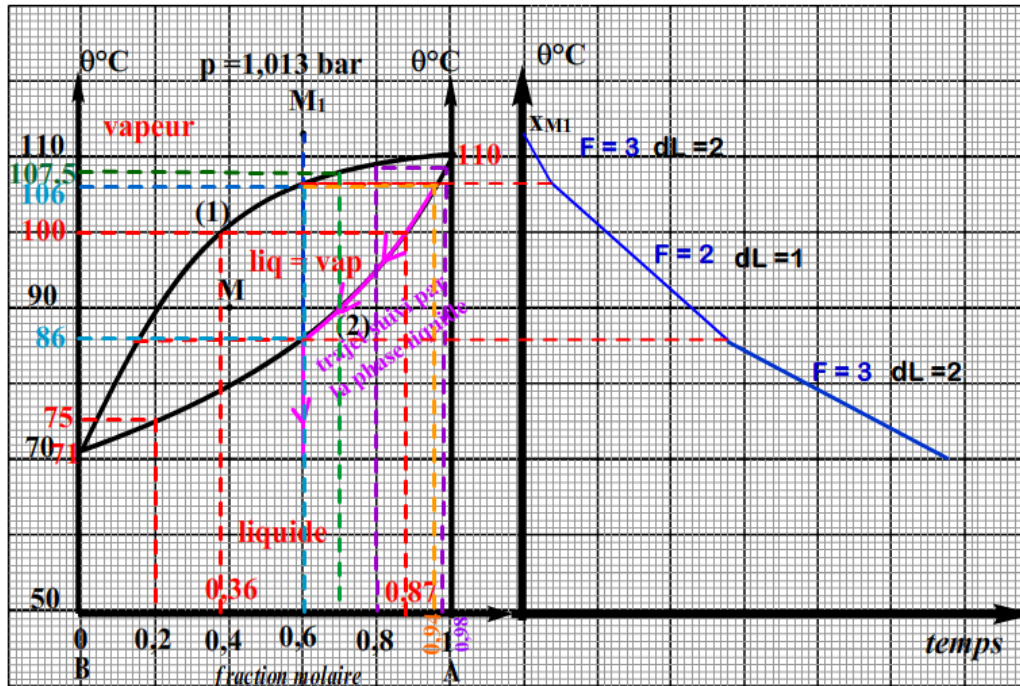
$$m_B^{\text{liq}} = n_B^{\text{liq}} \times M_B = 2,5 \times 60 = 150 \text{ g}$$

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

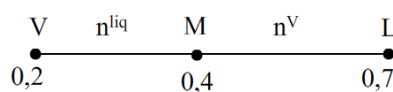
$$m_B^{\text{vap}} = n_B^{\text{vap}} \times M_B = 1,5 \times 60 = 90 \text{ g}$$

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 :

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



$$x_A = 0,4 = \frac{n_A^V + n_A^{liq}}{n^V + n^{liq}} = \frac{100}{n^V + n^{liq}} \rightarrow n^V + n^{liq} = \frac{100}{0,4} = 250 \text{ mol}$$



$$\begin{cases} \frac{n^V}{n^{liq}} = \frac{0,7 - 0,4}{0,4 - 0,2} = \frac{0,3}{0,2} = 1,5 \\ n^V + n^{liq} = 250 \text{ mol} \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équations donne : $n^V = 150 \text{ mol}$ et $n^{liq} = 100 \text{ mol}$

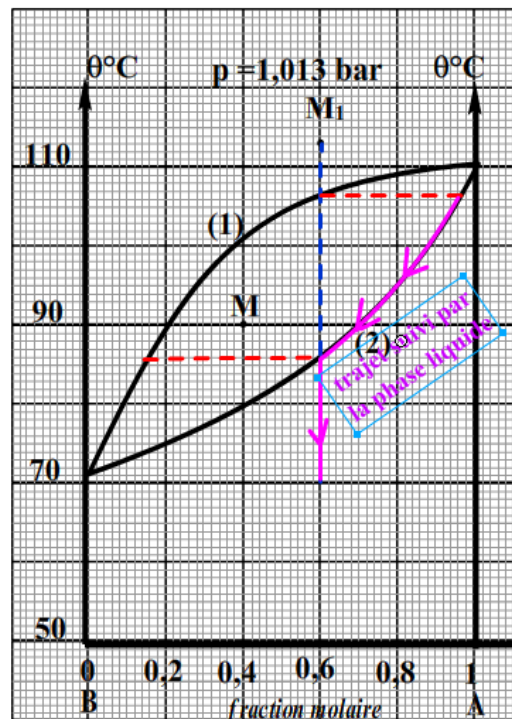
La quantité de matière de A transformée en vapeur :

$$y_A = 0,2 = \frac{n_A^V}{n^V} = \frac{n_A^V}{150} \Rightarrow n_A^V = 0,2 \times 150 = 30 \text{ mol}$$

14)

14-a) Voir diagramme ci-dessus

14-b)



15)

15-a) Pour observer l'ébullition commençante du mélange liquide de composition $x_A = 0,4$, il faut porter le mélange à la température 80°C .

15-b) Le distillat a pour composition $y_A = 0$ c'est-à-dire $y_B = 1$ (B pur).

15-c) le résidu est A pur.

Exercice 3

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 degrés de liberté 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 coordonnées ($w_{HNO_3} = 0,30$, 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 H₂O 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 4

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).

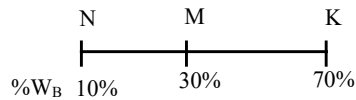
2-b) Ce mélange commence à bouillir à 125°C (d'après le diagramme)

3)

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

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 :

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

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

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

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

D'où

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

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

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

et

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