

## TD 1 – Diagrammes isobares liquide-vapeur

**I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours ( corrigés disponibles sur PrepaBellevue)**

**Q1.** Quels sont les mélanges binaires qui lors de la vaporisation se comportent comme une espèce pure ?

① S'interroger sur le comportement d'une espèce pure lors de la vaporisation : la vaporisation se produit à **T constante** si la pression est fixée et la **composition ne varie pas** !

② La condition « composition invariante se traduit pour un mélange par composition de la phase vapeur identique à la composition de la phase liquide , c'est-à-dire  $x^{\text{liquide}} = x^{\text{vapeur}}$

Réponse : mélange de type azéotropique , homoazéotrope et hétéroazéotrope

**Q2.** L'allure d'un diagramme permet-elle de conclure sur le caractère idéal ou non d'un mélange liquide ?

Réponse nuancée :

Diagramme avec extremum  $\Rightarrow$  mélange non idéal

Diagramme mono fureau : il peut correspondre à un mélange idéal ou non idéal .Cependant , si le fuseau est large ,on a nécessairement un mélange non idéal

**Q3.** La société Air Liquide ( leader mondial des gaz, technologies et services pour l'industrie et la santé) produit du dioxygène  $O_2$  par distillation cryogénique de l'air . Apres des étapes préliminaire de compression et de purification (élimination des poussières , de l'eau et de  $CO_2$ ) , l'air doit être totalement liquéfié .

1. A partir des données fournies , déterminer un ordre de grandeur de la valeur de  $T_{\text{liq}}$ , température à laquelle on doit se placer pour obtenir l'air liquéfié.

Comparer à la valeur réellement utilisée :  $-173^\circ C$  , commenter .

2. A pression constante  $P = 1,013 \text{ bar}$  , on refroidit 5 moles d'air à la température  $T = 80 \text{ K}$ . Déterminer la quantité de matière  $n_{N_2}^V$  de diazote gazeux présent dans ce système .

3. On réalise , sous la pression  $P = 1,013 \text{ bar}$  , la distillation fractionnée d'air liquide ; Indiquer la nature du distillat et la nature du résidu de distillation .

**Données :**

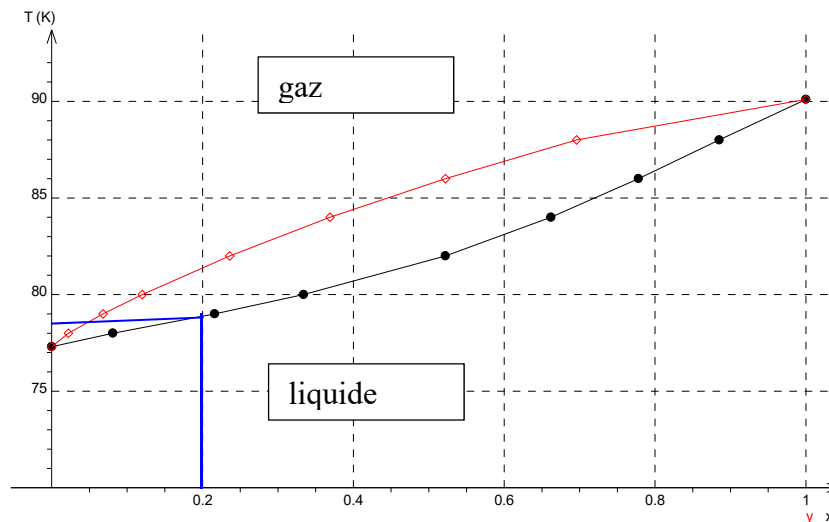
♦ L'air est assimilé à un mélange 80%  $N_2$  et 20%  $O_2$

♦ Sous une pression de 1,013 bar , pour les mélanges  $N_2 - O_2$  , composition des deux phases en équilibre à la température T , à l'aide de la fraction molaire de  $O_2$  dans la phase liquide ( x ) et dans la phase vapeur ( y ) :

| T(K) | 77,30 | 78,00 | 79,00 | 80,00 | 82,00 | 84,00 | 86,00 | 88,00 | 90,10 |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| x    | 0,000 | 0,081 | 0,216 | 0,334 | 0,522 | 0,662 | 0,778 | 0,885 | 1,000 |
| y    | 0,000 | 0,022 | 0,068 | 0,120 | 0,236 | 0,369 | 0,552 | 0,696 | 1,000 |

1. la température de liquéfaction de l'air est lue sur la courbe d'ébullition pour une abscisse égale à 0,80 .  
 $\Rightarrow$  on trace le diagramme à partir des données .

La courbe T ( x ) est la courbe d'ébullition . La courbe T ( y ) est la courbe de rosée .



On lit  $T_{liq} = 78,5 \text{ K}$  ou  $-194,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$

A la température utilisée, la totalité de l'air n'est pas liquéfiée.

2. Le premier réflexe doit être de positionner sur le diagramme le point représentatif du système ; il s'agit du point de coordonnées : ( $x = 0,2$  et  $T = 80 \text{ K}$ ) : il se trouve à l'intérieur du fuseau.

Il y a coexistence d'une phase vapeur et d'une phase liquide.

Application du théorème de l'horizontale :  $x^{liquide} = 0,334$  et  $x^{vapeur} = 0,120$  pour  $O_2$

Application du théorème des segments inverses  $\frac{n^{vapeur}}{n_{tot}} = \frac{0,334 - 0,20}{0,334 - 0,120} = 0,63$

Conclusion :  $n^{vapeur} = 0,63 * 5 = 3,15 \text{ mol}$ ,  $n_{N_2}^{vapeur} = x_{N_2}^{vapeur} n^{vapeur} = (1 - 0,120) n^{vapeur}$

$$n_{N_2}^{vapeur} = 2,77 \text{ mol}$$

3. Distillation fractionnée de l'air liquide : il suffit de tracer les plateaux pour déterminer le distillat.

Il s'agit ici de  $N_2$ .

Le résidu est alors composé de  $O_2$

**Q4.** On donne l'allure du diagramme binaire isobare ( $P=1,013 \text{ bar}$ ) du mélange toluène – eau ; les fractions molaires repérées en abscisse sont celle de l'eau (indice e).

A température ambiante on réalise un mélange de 72 g d'eau et de 184 g de toluène ( $C_6H_5CH_3$ ). On porte ce mélange à  $85^{\circ}\text{C}$ .

**Quelle est alors la composition du système ; on l'exprimera en masses ?**

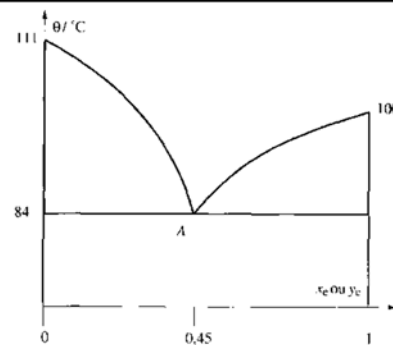


Figure 9.18 – Diagramme binaire isobare eau-toluène

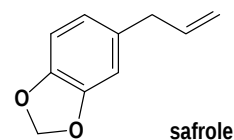
+Remarque préliminaire : l'abscisse étant une fraction molaire raisonner d'abord sur les quantités de matière en MOLES

|                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>1<sup>ère</sup> étape</b><br/>Positionner le point <b>M</b> représentatif du système sur le diagramme :<br/><b>Ordonnée <math>t = 85^{\circ}\text{C}</math></b><br/><b>Abscisse <math>x_e</math> à déterminer</b></p> | $x_e = \frac{n_e}{n_e + n_{\text{tol}}} \left\{ \begin{array}{ll} n_e = m_e / M_e & n_e = 4 \\ n_{\text{tol}} = m_{\text{tol}} / M_{\text{tol}} & n_{\text{tol}} = 2 \\ M_{\text{tol}} = 92 \text{ g mol}^{-1} \end{array} \right. \quad \boxed{x_e = 4/6 = 0,67}$ <p style="text-align: center;"><b>M ( <math>x_e = 0,67</math> ; <math>t = 85^{\circ}</math> ) dans le domaine 3</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <p><b>2<sup>ème</sup> étape : lecture du diagramme (théorème de l'horizontale)</b></p>                                                                                                                                      | <p>◇ Système composé de<br/>1 phase liquide ne contenant que de l'eau<br/>1 phase vapeur contenant eau et toluène</p> <p>◇ Composition de la phase vapeur : lue sur la courbe de rosée :<br/><math>x_e^v \simeq 0,45</math></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <p><b>3<sup>ème</sup> étape : exploitation des observations</b></p>                                                                                                                                                         | <p>◇ <b>1<sup>ère</sup> méthode</b><br/>Tout le toluène se trouve en phase vapeur : <math>m_{\text{tol}}^v = 184 \text{ g}</math> ( 2 moles)<br/>Or <math>n_{\text{tol}}^v = x_{\text{tol}}^v n^v = (1 - x_e^v) n^v</math> d'où <math>n^v = 3,63</math> moles<br/><math>n_e^v = x_e^v n^v</math> d'où <math>n_e^v = 1,63</math> mole soit <math>m_e^v = 29,5 \text{ g}</math><br/><math>m_e^v + m_e^l = 72 \text{ g}</math> d'où <math>m_e^l = 42,5 \text{ g}</math></p> <p>◇ <b>2<sup>ème</sup> méthode</b><br/>Théorème des moments chimiques<br/><math>(1 - 0,45)n^v = (1 - 0,67)n</math> <math>n^v = 0,6 n = 3,6</math> moles et<br/><math>n^l = 6 - 3,6 = 2,4</math> moles<br/><math>m_e^l = 2,4 * 18 = 43,2 \text{ g}</math> ; <math>m_e^v = 72 - 43,2 = 28,8 \text{ g}</math><br/><math>n_{\text{tol}}^v = (1 - 0,45) * 3,6 = 1,98</math> moles et <math>m_{\text{tol}}^v = 182,2 \text{ g}</math></p> |

**Q5.** Le sassafras est un arbre assez répandu en Amérique et en Asie. L'huile de sassafras est extraite des racines de cet arbre

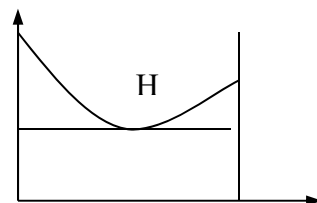
**1.** Faire un schéma annoté du montage d'hydrodistillation. Dans quel(s) cas réalise-t-on un montage d'hydrodistillation en chimie organique ?

**2.** Lorsque l'on veut extraire un composé organique d'un mélange, pourquoi utilise-t-on toujours une très grande proportion d'eau dans la technique d'hydrodistillation ? Qu'observe-t-on dans le récipient où l'on a recueilli le distillat refroidi ?



1- cf cours

D'après le diagramme binaire liquide – vapeur de deux liquides non miscibles – dont l'allure est rappelée ci-contre - l'ébullition du mélange se produit à une température inférieure à la température d'ébullition de chacun des constituants du mélange . Ainsi , pour un mélange eau-composé organique , l'ébullition se produira pour une température inférieure à  $100^{\circ}\text{C}$  ( sous pression atmosphérique ) . Par ailleurs , les vapeurs émises ont la composition du point H : elles contiennent donc du produit organique . **Ainsi , un composé organique peut être recueilli sans avoir à chauffer jusqu'à sa température d'ébullition ; c'est ce qui justifie l'intérêt de l'hydrodistillation pour les composés à température d'ébullition très élevée .**



**2-** En utilisant un grand excès d'eau , on se trouve à gauche du point H et alors **la quantité totale de composé organique passe dans le distillat** ( ayant la composition de H ) .

**3-** Conformément à ce qui précède le distillat est composé de deux phases : le composé organique et l'eau dans les proportions du point hétéroazéotrope .