

---

## 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 fueau : 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** :

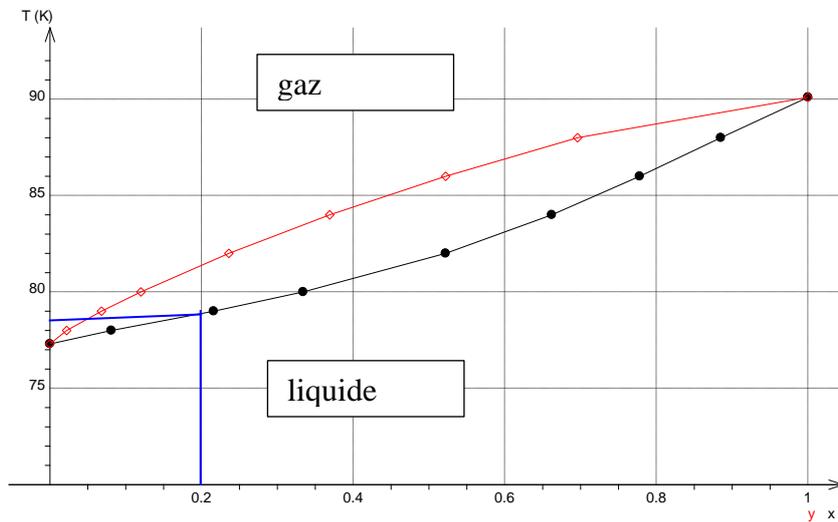
♦ L'air est assimilé à un mélange 80%  $N_2$  et 20%  $O_2$

♦ 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 ?**

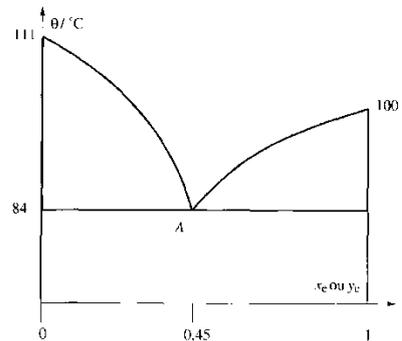


Figure 9.18 – Diagramme binaire isobare eau-toluène

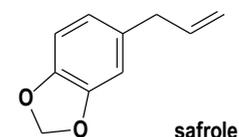
☞ Remarque préliminaire : l'abscisse étant une fraction molaire raisonner d'abord sur les quantités de matière en MOLES

<p><b>1<sup>ère</sup> étape</b> Positionner le point <b>M</b> représentatif du système sur le diagramme : <b>Ordonnée <math>t = 85^{\circ}\text{C}</math></b> <b>Abscisse <math>x_e</math> à déterminer</b></p>	$x_e = \frac{n_e}{n_e + n_{\text{tol}}} \left\{ \begin{array}{l} n_e = m_e / M_e \quad n_e = 4 \\ n_{\text{tol}} = m_{\text{tol}} / M_{\text{tol}} \quad n_{\text{tol}} = 2 \\ M_{\text{tol}} = 92 \text{ gmol}^{-1} \end{array} \right. \quad \boxed{x_e = 4/6 = 0,67}$ <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>2<sup>ème</sup> étape : lecture du diagramme (théorème de l'horizontale)</p>	<p>◇ Système composé de 1 phase liquide ne contenant que de l'eau 1 phase vapeur contenant eau et toluène</p> <p>◇ Composition de la phase vapeur : lue sur la courbe de rosée : <math>x_e^v \simeq 0,45</math></p>
<p>3<sup>ème</sup> étape : exploitation des observations</p>	<p>◇ 1<sup>ère</sup> méthode Tout le toluène se trouve en phase vapeur : <math>m_{\text{tol}}^v = 184 \text{ g}</math> (2 moles)</p> <p>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 <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> <math>m_e^v + m_e^l = 72 \text{ g}</math> d'où <math>m_e^l = 42,5 \text{ g}</math></p> <p>◇ 2<sup>ème</sup> méthode Théorème des moments chimiques <math>(1 - 0,45)n^v = (1 - 0,67)n^l</math> <math>n^v = 0,6 n^l</math> <math>n^l = 3,6</math> moles et <math>n^v = 2,4</math> moles <math>m_e^l = 2,4 * 18 = 43,2 \text{ g}</math> ; <math>m_e^v = 72 - 43,2 = 28,8 \text{ g}</math> <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 saffras est un arbre assez répandu en Amérique et en Asie. L'huile de saffras est extraite des racines de cet arbre

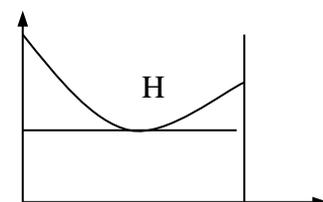
1. Faire un schéma annoté du montage d'hydrodistillation. Dans quel(s) cas réalise-t-on un montage d'hydrodistillation en chimie organique ?

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 .