

TD 2 – 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 ?

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

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 . Après 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_{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

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 $85^\circ C$.

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

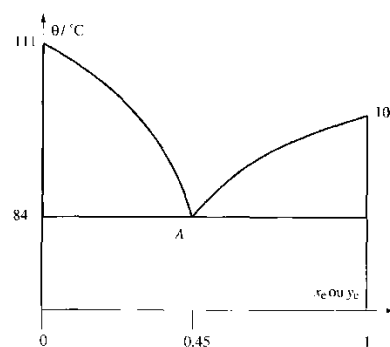
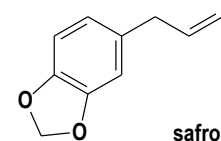


Figure 9.18 – Diagramme binaire isobare eau-toluène

Q5. Le saffrafras est un arbre assez répandu en Amérique et en Asie. L'huile de saffrafras 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 ?



II-Exercices

Exercice 1 : Pendant le refroidissement de Titan, des mélanges homogènes eau-ammoniac liquides ont formé de véritables océans, qui sont demeurés au contact de l'atmosphère pendant près de 100 millions d'années, sous une température de 20 à 40°C. Le refroidissement se poursuivant, une épaisse couche de glace de plusieurs kilomètres d'épaisseur a fini par se former. Actuellement, la température à la surface de Titan est de l'ordre de -170°C, mais il est probable que les océans eau-ammoniac perdurent sous la glace, à des températures plus élevées. Les conditions passées — et même actuelles dans certaines zones — ne seraient pas totalement défavorables à l'apparition ou au maintien de micro-organismes vivants, bien que cette hypothèse n'ait pu être validée ou infirmée pour l'instant. Dans toute cette partie, on considérera que la pression est constante et égale à 1 bar.

1. L'ammoniac est un ampholyte. Rappeler le sens de ce terme et écrire les équations d'échanges de protons de l'ammoniac avec ses espèces conjuguées (ion ammonium NH_4^+ et ion amidure NH_2^-).
En déduire l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'ammoniac.

2. On donne (figure 2) le diagramme binaire liquide-vapeur tracé sous $P = 1$ bar.

a) Reproduire grossièrement le graphe sur votre copie et positionner les différents domaines d'existence/coexistence et le nom des courbes séparant ces domaines. Quelles sont les températures normales d'ébullition de NH_3 pur et H_2O pure ?

b) Lors du refroidissement de Titan avant formation de la glace, on considère une zone de l'océan eau-ammoniac à l'équilibre avec sa vapeur, à 0°C. Donner la composition des deux phases dans ces conditions.

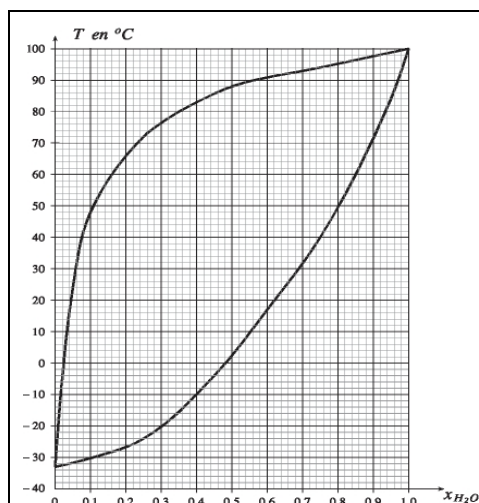


Figure 2 : Diagramme binaire isobare liquide-vapeur eau-ammoniac

Masses molaires :

H_2O : 18 gmol^{-1} , NH_3 : 17 gmol^{-1}

c) On désire reconstituer en laboratoire la phase liquide envisagée à la question précédente.

Pour ce faire, calculer le volume minimum V_s d'ammoniac à mettre au contact d'un litre d'eau liquide, l'ensemble étant maintenu à 0°C. Calculer la masse du mélange liquide ainsi obtenu. Commenter la valeur de V_s et proposer un argument microscopique pour expliquer cette hydrosolubilité de NH_3 .
Pour cette question, on prendra la masse volumique de l'eau liquide égale à 1000 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3. Pour simuler des conditions plus anciennes dans l'histoire de Titan, on porte la phase liquide de l'échantillon précédent à 40°C.

Déterminer la masse de liquide et de vapeur obtenues, ainsi que leur composition en eau et en ammoniac. Comparer aux résultats précédents.

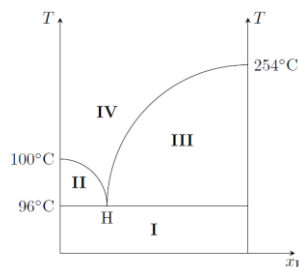
Sous quelle température verrait-on cet échantillon se vaporiser entièrement ?

Exercice 2 : Extraction de l'eugénol

L'eugénol est un terpène que l'on trouve dans l'huile essentielle de clou de girofle, extraite par hydrodistillation. Un volume V d'eau distillée et une masse de 12 g de clous de girofle sont introduits dans un ballon. L'hydrodistillation de ce mélange est réalisée et permet de recueillir un distillat laiteux. Après traitement, l'huile essentielle est isolée.

On considère une situation modèle pour laquelle on suppose que cette huile essentielle est exclusivement composée d'eugénol.

Le diagramme binaire isobare à pression atmosphérique du système eugénol-eau est donné sur la figure 18. L'axe des abscisses représente la fraction molaire en eugénol. Ce diagramme n'est pas à l'échelle, le point H a pour coordonnées $x_H = 0,002$; $T_H = 96^\circ\text{C}$.



1. Attribuer les espèces physico-chimiques aux domaines I à IV du diagramme binaire. Préciser, pour chaque domaine, le nombre de phases.
2. Indiquer les espèces physico-chimiques contenues dans le distillat. Proposer une justification à son aspect laiteux.
3. Un clou de girofle contient environ 15 % en masse d'eugénol. Déterminer le volume minimal d'eau à utiliser pour récupérer, par hydrodistillation, l'eugénol contenu dans 12 g de clous de girofle, sachant que l'on souhaite distiller uniquement la moitié de l'eau introduite.

En réalité, l'huile essentielle n'est pas exclusivement composée d'eugénol. Il est possible de déterminer la masse d'eugénol dans l'huile essentielle par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Il s'agit d'une technique analytique courante permettant de séparer puis de doser les composés volatils ou semi-volatils d'un mélange. Le résultat d'une analyse par CPG prend la forme d'un chromatogramme sur lequel chaque substance chimique détectée est à l'origine d'un pic.

Pour une substance donnée i , l'aire du pic A_i est proportionnelle à la concentration en masse $C_{m,i}$ de l'espèce i dans l'échantillon et au volume injecté dans la colonne V_{inj} :

$$A_i = k_i V_{inj} C_{m,i}$$

k_i est un coefficient qui dépend de l'espèce chimique i et de la colonne. L'introduction de biphényle dans chaque échantillon permet de s'affranchir de la connaissance du volume injecté V_{inj} qui peut varier d'une expérience à l'autre. Afin de doser l'eugénol dans une huile essentielle, on prépare cinq échantillons en dissolvant une masse m d'eugénol dans 1 mL d'une solution de biphényle dans l'acétone. À l'aide d'une microsiringue, on introduit un volume de quelques microlitres V_{inj} dans l'injecteur. Un chromatogramme est alors enregistré. Une masse de 506 mg d'huile essentielle récupérée après hydrodistillation est traitée selon le même protocole. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

	masse d'eugénol m (en mg)	concentration en masse de biphényle $C_{m,B}$ (en g · L ⁻¹)	aire du pic de l'eugénol A_E (unités arbitraires)	aire du pic du biphényle A_B (unités arbitraires)	Rapport $\frac{A_E}{A_B}$
1	323	70	87,40	29,04	3,01
2	367	70	96,68	28,44	3,40
3	402	70	108,09	28,60	3,78
4	431	70	122,40	30,45	4,02
5	469	70	115,36	26,16	4,41
huile essentielle	-	70	109,64	27,51	3,99

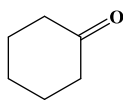
Tableau 2 – Résultats de l'analyse en CPG

4. Déterminer le pourcentage en masse d'eugénol dans l'huile essentielle.

Masses molaires : Eau $M_{eau} = 18 \text{ g mol}^{-1}$

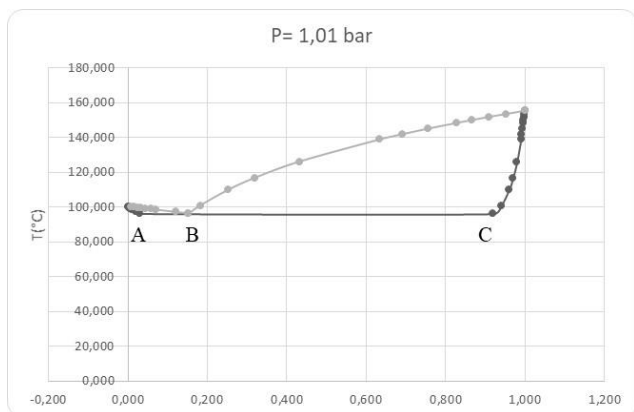
Eugénol $M_E = 162 \text{ g mol}^{-1}$

Exercice 3 : Le graphe ci-dessous représente partiellement le diagramme binaire liquide - vapeur pour le mélange eau-cyclohexanone sous $P = 1,013 \text{ bar}$; en abscisse est portée la fraction molaire en cyclohexanone. Par ailleurs quand on mélange à 20°C 100mL d'eau et 500 mL de cyclohexanone, il se forme 2 phases liquides distinctes pour lesquelles les fractions molaires de cyclohexanone sont respectivement 0,015 et 0,95.



Données : Cyclohexanone : $M = 98 \text{ g mol}^{-1}$, densité = 0,947, moment dipolaire : 3,25 D
Eau : $M = 18 \text{ g mol}^{-1}$, $d = 1$, moment dipolaire : 1,85 D

1. Compléter le diagramme binaire à l'aide de l'information fournie puis indiquer la composition (nombre et nature des phases) pour chacun des domaines . Préciser si la cyclohexanone est plus ou moins volatile que l'eau et proposez une interprétation .
2. Déterminer la solubilité (en g L^{-1}) de la cyclohexanone dans l'eau à 20°C .
3. Pour le mélange indiqué ci-dessus :
 - a) déterminer à 20°C les masses des deux phases liquides obtenues
 - b) Décrire les phénomènes observés lors de son échauffement progressif jusqu'à 126°C .
 - c) Déterminer la masse de liquide à 126°C .



Quelques valeurs numériques :

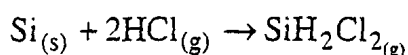
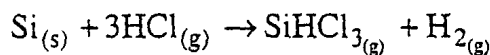
T($^\circ\text{C}$)	117	126	150
x_c (liquide)	0,970	0,980	0,997
x_c (vapeur)	0,320	0,432	0,867

Abscisse des points A : 0,03

B : 0,15

C : 0,92

Exercice 4 : Le silicium technique, chauffé à 300°C , est mis en contact avec du chlorure d'hydrogène gazeux (HCl). Des chlorosilanes sont alors produits notamment le trichlorosilane (SiHCl_3), présent majoritairement et le dichlorosilane (SiH_2Cl_2) :



Après refroidissement à 15°C , on obtient un mélange liquide de SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 de composition molaire 80% en SiHCl_3 . Une distillation fractionnée permet alors de purifier le trichlorosilane, Le diagramme binaire SiHCl_3 - SiH_2Cl_2 est donné à la figure 1.

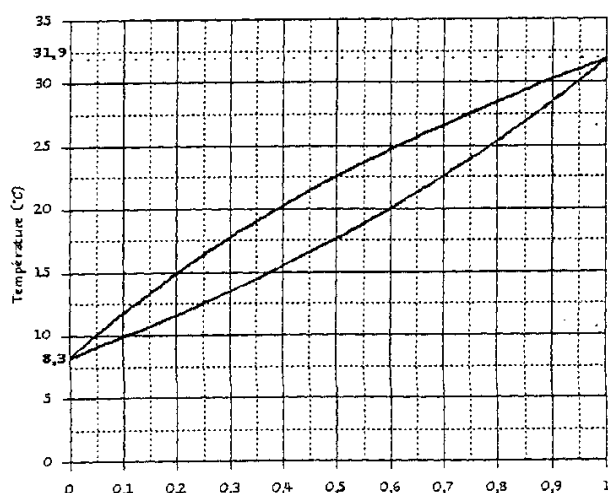


Figure 1 : Equilibre liquide-vapeur du mélange SiHCl_3 - SiH_2Cl_2 ($P = 1,013 \text{ Bar}$)

1. Pour un mélange SiHCl_3 - SiH_2Cl_2 de composition molaire 80% en SiHCl_3 , indiquer les différents états physiques lorsque la température évolue de 15 à 30°C .

2. L'objectif est de produire du SiHCl_3 pur. L'obtient-on au résidu ou au distillat ? A quelle température doit-on maintenir le bouilleur ?

3. La tête de colonne ainsi que le condenseur sont maintenus à 15°C . Quel est le distillat ?

4. Calculer graphiquement le nombre de plateaux de la colonne entre l'alimentation et la tête de colonne puis entre l'alimentation et le pied de colonne.