

Chapitre V : Diagramme binaire liquide-vapeur

Plan (Cliquez sur le titre pour accéder au paragraphe)

I- Construction expérimentale	3
1- Paramètres de composition	3
2- Courbe d'analyse thermique	4
a- Principe de l'analyse	4
b- Courbe d'analyse thermique : cas du corps pur	4
c- Courbe d'analyse thermique : cas du mélange de deux liquides parfaitement miscibles....	5
d- Courbe d'analyse thermique : cas de l'azéotrope (liquides miscibles)	7
e- Courbe d'analyse thermique : cas de deux liquides non miscibles	8
3- Courbe d'analyse de pression	10
4- Allure des différents diagrammes binaires liquide-vapeur	10
a- Allure du diagramme isobare : cas du mélange de deux liquides parfaitement miscibles	10
b- Allure du diagramme isobare : cas du mélange de deux liquides parfaitement miscibles avec azéotrope	11
c- Allure du diagramme isobare : cas du mélange de deux liquides non miscibles avec hétéroazéotrope	12
d- Allure du diagramme isotherme : cas du mélange de deux liquides parfaitement miscibles	12

Dans ce chapitre, il s'agit d'étudier dans une enceinte fermée (pas d'échange de matière avec l'extérieur) les équilibres liquide-vapeur, lorsque le liquide et la vapeur sont constitués de deux composés chimiques A et B (binaire). On considère que seul l'équilibre de changement de phase liquide-vapeur a lieu, aucun équilibre chimique ne se déroule dans l'enceinte : les deux constituants sont donc inertes chimiquement.

On supposera que :

- la phase gazeuse est supposée parfaite ;
- la phase liquide est constituée de deux constituants pouvant être parfaitement miscible, solution homogène, non miscible, solution hétérogène ou encore partiellement miscible, miscibilité partielle de A dans B ou l'inverse.

La variance du système est d'après le théorème de Gibbs :

$$V = N + 2 - \phi = 4 - \phi$$

avec $N = 2$ constituants, car il n'y a pas d'équilibre chimique

2 pour T et P la pression ayant une influence peu marquée sur les phases condensées
mais importante sur la phase vapeur

On étudie donc deux types de diagramme :

- les diagrammes isothermes où la température est maintenue constante ;
- les diagrammes isobare où la pression est maintenue constante.

L'étude des diagrammes binaires liquide-vapeur est ensuite appliquée à l'étude des différents type de distillation :

- distillation simple pour éliminer d'un milieu un composé très volatil tel qu'un solvant organique, par rapport aux autres constituants du milieu, cette distillation pouvant avoir lieu à pression atmosphérique ou réduite (cas de l'évaporateur rotatif) ;
- distillation fractionnée pour séparer différents constituants d'un mélange tel que l'air pour obtenir le diazote pur (entrant dans la synthèse de l'ammoniac NH_3), le pétrole afin d'obtenir différentes coupes d'hydrocarbures (raffinage du pétrole), obtention de zinc pur par pyrometallurgie et distillation fractionnée ...

I- Construction expérimentale

1- Paramètres de composition

Les diagrammes binaires liquide-vapeur peuvent utiliser différentes paramètres de composition.

Les plus courants sont :

- la fraction molaire dans la phase vapeur $x_i^{(\text{vap})}$, et la phase liquide $x_i^{(\text{liq})}$, pouvant être notée

respectivement pour simplifier, $x_i^{(\text{vap})} = y_i$ et $x_i^{(\text{liq})} = x_i$ avec :

$$x_i^{(\alpha)} = \frac{n_i^{(\alpha)}}{n_A^{(\alpha)} + n_B^{(\alpha)}}$$

avec $n_i^{(\alpha)}$ nombre de moles du constituant i dans la phase α vapeur ou liquide

- la fraction molaire globale du constituant i , notée $x_i^{(\text{global})}$:

$$x_i^{(\text{global})} = \frac{n_i^{(\alpha)} + n_i^{(\beta)}}{n_A^{(\text{global})} + n_B^{(\text{global})}}$$

avec $n_i^{(\text{global})}$ nombre de moles total du constituant i

- la fraction massique dans la phase α , notée $w_i^{(\alpha)}$:

$$w_i^{(\alpha)} m_i = \frac{m_i^{(\alpha)}}{m_A^{(\alpha)} + m_B^{(\alpha)}}$$

avec $m_i^{(\alpha)}$ masse du constituant i dans la phase α

- la fraction massique globale du constituant i , notée $w_i^{(\text{global})}$:

$$w_i^{(\text{global})} = \frac{m_i^{(\alpha)} + m_i^{(\beta)}}{m_A^{(\text{global})} + m_B^{(\text{global})}}$$

avec $m_i^{(\text{global})}$ masse totale du constituant i

2- Courbe d'analyse thermique

a- Principe de l'analyse

Les diagrammes binaires liquide-vapeur isobare sont construits point par point à partir des courbes d'analyse thermique. Le principe est le suivant :

- l'analyse thermique consiste à suivre l'évolution de température en fonction du temps, en notant visuellement ou à l'aide de spectroscopie I.R., U.V, réfractométrie, l'apparition ou la disparition de phase ;
- un dispositif de refroidissement ou d'échauffement du mélange est réalisé de telle sorte à avoir un transfert thermique δQ à vitesse constante $\frac{\delta Q}{\delta t} = C^{st}$.

b- Courbe d'analyse thermique : cas du corps pur

Lorsque le milieu ne contient qu'une seule phase et un seul constituant (cas du corps pur), la variance V est donc de 2 ($V = 1 + 2 - \phi = 3 - 1$), la pression étant fixée, la variance réduite est de 1, la température T peut varier de façon arbitraire.

Si on suppose la capacité calorifique du constituant à pression constante, C_P , indépendante de la température, on a alors :

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = \frac{C_P \cdot dT}{\delta t} = C^{st}$$

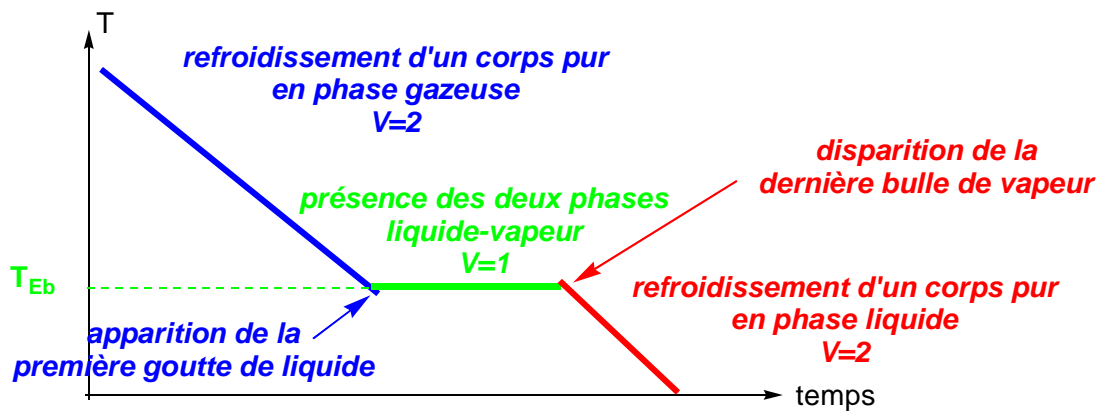
$$d'où \frac{dT}{\delta t} = \frac{C^{st}}{C_P} = C^{ste}$$

On obtient ainsi un segment de droite.

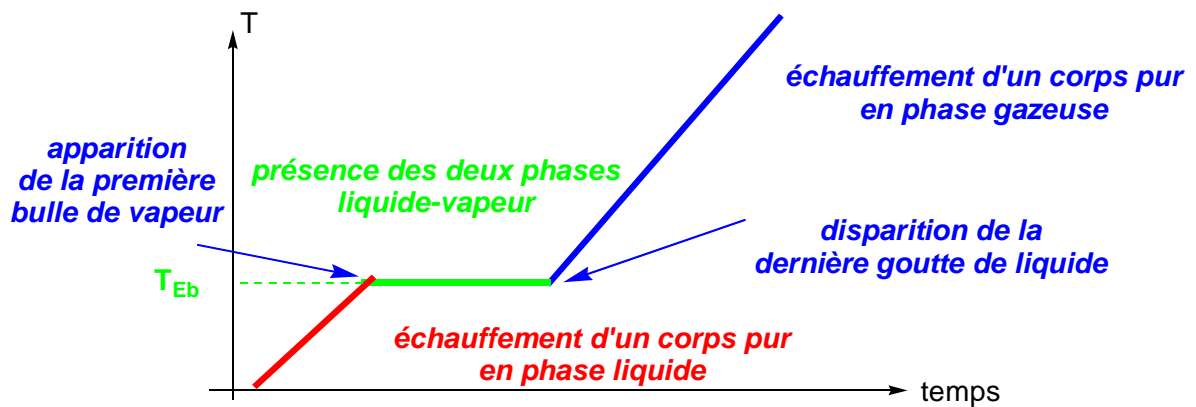
Lorsqu'il apparaît une nouvelle phase pour le corps pur, la variance est alors de 1 ($V = 1 + 2 - \phi = 3 - 2$), la pression étant fixée, la variance réduite est de 0, le système est alors monovariant, la température T est alors fixée tant que les deux phases coexistent.

On obtient un palier : palier de vaporisation ou de liquéfaction.

L'allure des courbes d'analyse de refroidissement ou d'échauffement est donc la suivante :



Courbe d'analyse thermique de refroidissement à pression constante pour le corps pur



Courbe d'analyse thermique de d'échauffement à pression constante pour le corps pur

c- Courbe d'analyse thermique : cas du mélange de deux liquides parfaitement miscibles

Lorsque le mélange est binaire sous une seule phase, la variance V est donc de 3 ($V = 2 + 2 - \phi = 4 - 1$), la pression étant fixée, la variance réduite est de 2, la température T et la composition peuvent varier de façon arbitraire. On a donc tout un domaine d'existence de cette phase, la courbe d'analyse thermique étant un segment de droite.

Lorsque le mélange binaire est sous deux phases, la variance V est donc de 2 ($V = 2 + 2 - \phi = 4 - 1$), la pression étant fixée, la variance réduite est de 1, la température T peut encore varier de façon arbitraire mais la composition est liée à la température. On a donc une relation entre la température et la composition qui se traduit par l'existence d'une courbe. On a donc :