Chapitre V : Diagramme binaire liquide-vapeur

Plan *(Cliquer 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

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

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 pyrométallurgie et distillation fractionnée …

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

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 $x_i^{(vap)}$, et la phase liquide $x_i^{(liq)}$, pouvant être notée respectivement pour simplifier, $x_i^{(vap)} = y_i$ et $x_i^{(liq)} = x_i$ 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 $x_i^{(global)}$:

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

avec $n_i^{(global)}$ 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 $w_i^{(global)}$:

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

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

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

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, réfractomètrie, 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 fixé, la variance réduite est de 1, la température T peut varier de façon arbiraire.

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

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

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

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.

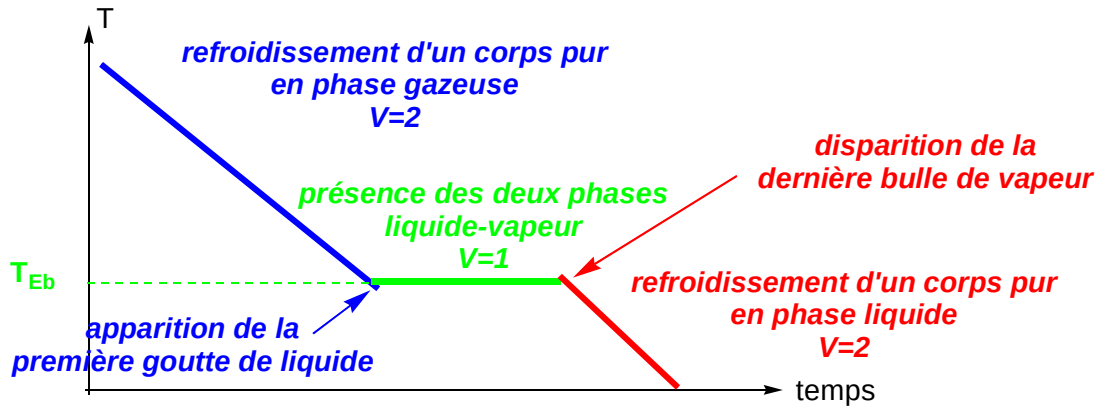
On obtient un palier : pallier de vaporisation ou de liquéfaction.

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

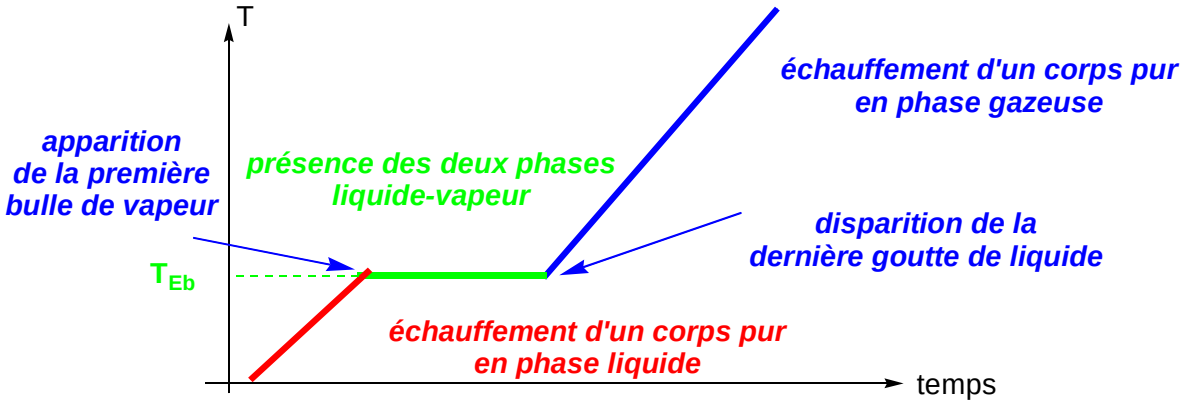
 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.



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



Courbe d'analyse thermique de d'achauffement 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 - ϕ = 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 - ϕ = 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 lier 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 :

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.