

## Chapitre V : Diagramme binaire liquide-vapeur

**Plan** (Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)

\*\*\*\*\*

<b>I- Construction expérimentale .....</b>	<b>3</b>
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  $\text{NH}_3$ ), 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  $\alpha$  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  $\alpha$ , 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  $\alpha$

- 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  $\delta Q$  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 :

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

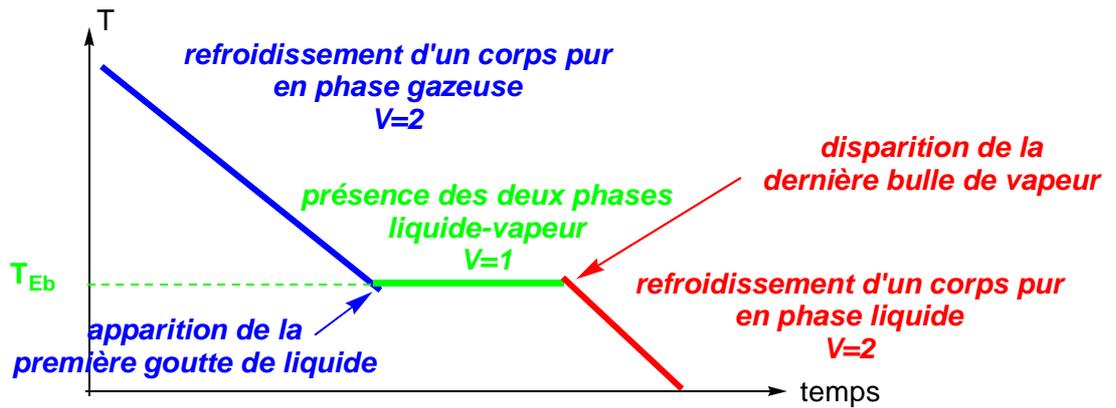
$$d'où \frac{dT}{\delta t} = \frac{C^{st}}{C_P} = C^{ste}$$

On obtient ainsi un segment de droite.

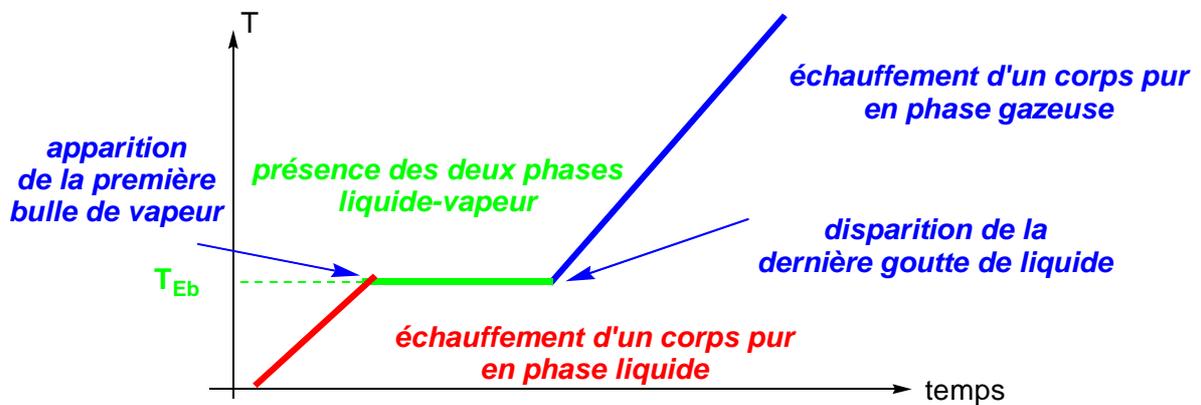
Lorsqu'il apparaît une nouvelle phase pour le corps pur, la variance est alors de 1 ( $V = 1 + 2 - \phi = 3 - 2$ ), la pression étant fixée, la variance réduite est de 0, le système est alors monovariant, la température  $T$  est alors fixée tant que les deux phases coexistent.

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'echauffement 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 :