Chapitre V : Diagramme binaire liquide-vapeur

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

****

II- Etude théorique des courbe de rosée et d'ébullition 2

1- Diagramme isotherme dans le cas d'un mélange idéal 2

a- Rappel : Loi de Raoult 2

b- Equation de la courbe d'ébullition commençante 2

c- Equation de la courbe de rosée 2

d- Mélange non idéal 3

2- Diagramme isobare 3

a- Liquides miscibles : mélange idéal 3

b- Mélange azéotropique 5

c- Liquides non miscibles 7

3- Théorème des moments 7

a- Enoncé 7

b- Démonstration 9

c- Application du théorème des moments aux systèmes triphasés 9

III- Application à l'étude de la distillation 10

1- Intérêt de la distillation 10

2- Les montages expérimentaux 11

a- Points communs 11

b- Montage de distillation simple 12

c- Montage de distillation fractionnée 13

d- Montage Dean-Stark 13

3- Etude théorique 15

****

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 16 pages.

II- Etude théorique des courbe de rosée et d'ébullition

1- Diagramme isotherme dans le cas d'un mélange idéal

a- Rappel : Loi de Raoult

Lorsque le mélange est idéal, chacun des constituants suit la loi de Raoult. La pression partielle du constituant *i*, p_i est proportionnelle à la fraction molaire du constituant *i* dans la phase liquide, $x_i^{liquide}$:

$$p_i = p_i^* \cdot x_i^{liquide} \quad \textbf{\textit{Loi de Raoult}}$$

avec p_i^* pression de vapeur saturante du constituant *i*

b- Equation de la courbe d'ébullition commençante

La pression totale de la phase vapeur est la somme des pressions partielles, chacune vérifiant la loi de Raoult :

$$P = p_A + p_B = p_A^* \cdot x_A^{liquide} + p_B^* \cdot x_B^{liquide} \qquad \text{avec } x_A^{liquide} + x_B^{liquide} = 1$$

$$\text{d'où } P = p_B^* \cdot x_B^{liquide} + p_A^* \cdot \left(1 - x_B^{liquide}\right)$$

$$\text{soit } P = \left(p_B^* - p_A^*\right) \cdot x_B^{liquide} + p_A^*$$

La courbe obtenue est une droite.

c- Equation de la courbe de rosée

D'après la loi de Dalton :

$$p_i = y_i^{vap} \cdot P$$

$$\text{et d'après la loi de Raoult : } p_i = p_i^* \cdot x_i^{liquide}$$

On en déduit donc :

$$x_i^{liquide} = \frac{y_i^{vap} \cdot P}{p_i^*}$$

© 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 16 pages.

De $P = \left(p_B^* - p_A^*\right) \cdot x_B^{liquide} + p_A^*$, on a :

$$P = \left(p_B^* - p_A^*\right) \cdot \frac{y_B^{vap} \cdot P}{p_B^*} + p_A^*$$

$$\text{soit } P = \frac{p_A^* \cdot p_B^*}{p_B^* - y_B^{vap} \cdot \left(p_B^* - p_A^*\right)}$$

Il s'agit bien d'un arc d'hyperbole.

d- Mélange non idéal

Dans le cas où le mélange n'est pas idéal, on a un écart à l'idéalité :

$$p_i = \gamma_i \cdot p_i^* \cdot x_i^{liquide} \quad \textbf{\textit{Loi de Raoult}}$$

avec p_i^* pression de vapeur saturante du constituant *i*

et γ_i coefficient d'activité du constituant *i*

2- Diagramme isobare

a- Liquides miscibles : mélange idéal

Chacun des constituants est en équilibre dans sa phase vapeur et liquide lorsque les deux phases sont présentes, chacun des équilibres étant caractérisé par une constante d'équilibre :

$$A_{(liq)} \overset{K_A^\circ}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} A_{(vap)} \text{ et } B_{(liq)} \overset{K_B^\circ}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} B_{(vap)}$$

$$\text{avec } K_i^\circ(T) = \frac{y_i^{vap} \cdot P}{x_i^{liq} \cdot P^\circ}$$

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d\left(ln\, K_i^\circ(T)\right)}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_i^\circ(T)}{R \cdot T^2}$$

© 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 16 pages.

$$\text{ou } \frac{d\left(ln\frac{y_i^{vap}\cdot P}{x_i^{liq}\cdot P^\circ}\right)}{dT} = \frac{d\left(ln\frac{y_i^{vap}}{x_i^{liq}}\right)}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_i^\circ(T)}{R\cdot T^2}$$

Noter que cette relation peut s'établir à partir des expressions des potentiels chimiques et par application de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\mu_A^{liq}\left(T,P,x_A^{liq}\right) = \mu_A^{vap}\left(T,P,x_A^{vap}\right) \qquad (1)$$

$$\text{soit } \mu_A^{liq}\left(T,P,x_A^{liq}\right) = \mu_A^{liq,pur,\circ}(T) + R\cdot T\cdot ln\left(x_A^{liq}\right)$$

$$\text{et } \mu_A^{vap}\left(T,P,x_A^{vap}\right) = \mu_A^{vap,\circ}(T) + R\cdot T\cdot ln\left(y_A^{vap}\cdot\frac{P}{P^\circ}\right)$$

avec $\mu_A^{liq,pur,\circ}(T)$ potentiel chimique standard de référence de A liquide pur supposé indépendant de la pression dans le cas de constituant en phase condensée

et avec $\mu_A^{vap,\circ}(T)$ potentiel chimique standard de référence (gaz parfait) de A vapeur

De l'égalité (1) :

$$\mu_A^{liq,pur,\circ}(T) + R\cdot T\cdot ln\left(x_A^{liq}\right) = \mu_A^{vap,\circ}(T) + R\cdot T\cdot ln\left(y_A^{vap}\cdot\frac{P}{P^\circ}\right)$$

$$\text{soit } ln\left(\frac{y_A^{vap}}{x_A^{liq}}\cdot\frac{P}{P^\circ}\right) = -\frac{\left[\mu_A^{vap,\circ}(T) - \mu_A^{liq,pur,\circ}(T)\right]}{R\cdot T}$$

$$\text{avec } \Delta_{vap}G_A^\circ = \mu_A^{vap,\circ}(T) - \mu_A^{liq,pur,\circ}(T)$$

En utilisant la loi de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d\left(\frac{\mu_{i,\varphi}^\circ}{T}\right)}{dT} = \frac{-h_{i,\varphi}^\circ}{T^2}$$

On obtient par dérivation la relation précédemment établie à partir de la relation de Van't Hoff :

© 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 16 pages.

$$\frac{d\,ln\left(\frac{y_A^{vap}}{x_A^{liq}}\cdot\frac{P}{P^\circ}\right)}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_A^\circ}{R\cdot T^2}$$

En supposant que l'enthalpie de vaporisation est indépendante de la température et en intégrant pour le corps pur à $x_i^{liq}=1$, $y_i^{vap}=1$ et $T=T_i^{éb}$ température d'ébullition du constituant *i* pur, à l'état de mélange x_i^{liq}, y_i^{vap} et T, on a :

$$ln\frac{y_i^{vap}}{x_i^{liq}}=\frac{\Delta_{vap}H_i^\circ(T)}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_i^{éb}}-\frac{1}{T}\right)$$

On a donc :

$$ln\frac{y_A^{vap}}{x_A^{liq}}=\frac{\Delta_{vap}H_A^\circ(T)}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_A^{éb}}-\frac{1}{T}\right)$$

et

$$ln\frac{y_B^{vap}}{x_B^{liq}}=\frac{\Delta_{vap}H_B^\circ(T)}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_B^{éb}}-\frac{1}{T}\right)$$

Avec :

$$x_A^{liq}+x_B^{liq}=1$$

et

$$y_A^{vap}+y_B^{vap}=1$$

On obtient un système à 4 équations/4inconnues.La résolution du système permet d'obtenir les courbes d'ébullition, $T=f\left(x_B^{liq}\right)$ et de rosée, $T=f\left(y_B^{vap}\right)$

b- Mélange azéotropique

Le théorème de Gibbs-Konovalov permet de démontrer que la composition de la vapeur est égale à celle du liquide pour un extremum de pression dans un diagramme isotherme ou un extremum de température isobare.

© 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 16 pages.

Ce théorème se démontre à partir de la relation de Gibbs-Duheim :

$$\left(\sum_i n_i \cdot d\mu_i\right)_{T,P}^{\alpha} = 0 \quad \text{ou} \quad \left(\sum_i x_i \cdot d\mu_i\right)_{T,P}^{\alpha} = 0$$

avec x_i fraction molaire du constituant i dans le mélange

Dans le cas du liquide :

$$x_1^{(l)} \cdot d\mu_1^{(l)} + x_2^{(l)} \cdot d\mu_2^{(l)} = 0$$

$$\text{soit } x_1^{(l)} \cdot d\mu_1^{(l)} + \left(1 - x_1^{(l)}\right) d\mu_2^{(l)} = 0$$

De plus, lors du changement d'état :

$$d\mu_i^{(l)} = d\mu_i^{(g)} = R \cdot T \cdot \frac{dP_i}{P_i}$$

lorsque le gaz a un comportement de gaz parfait

On en déduit :

$$R \cdot T \cdot \left[x_1^{(l)} \cdot \frac{dP_1}{P_1} + \left(1 - x_1^{(l)}\right) \frac{dP_2}{P_2} \right] = 0$$

Or au maximum de pression :

$$dP = 0 = dP_1 + dP_2$$

$$\text{d'où } x_1^{(l)} \cdot \frac{dP}{P_1} - \left(1 - x_1^{(l)}\right) \frac{dP}{P_2} = 0$$

$$\text{soit } \frac{x_1^{(l)}}{1 - x_1^{(l)}} = \frac{P_1}{P_2} \quad \text{d'où} \quad \frac{x_1^{(l)}}{P_1} = \frac{x_2^{(l)}}{P_2} = \frac{1}{P}$$

d'après la loi de Dalton : $P_i = y_i^{(g)} \cdot P$

$$x_i^{(l)} = y_i^{(g)}$$

 © 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 16 pages.