

Chapitre V : Diagramme binaire liquide-vapeur

Plan (Cliquez 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

II- Etude théorique des courbes 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} :

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

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 :

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

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

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

La courbe obtenue est une droite.

c- Equation de la courbe de rosée

D'après la loi de Dalton :

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

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

On en déduit donc :

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

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

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

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

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 :

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

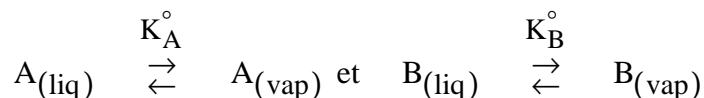
avec p_i^* pression de vapeur saturante du constituant i

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 :



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

D'après la loi de Van't Hoff :

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

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

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

$$\mu_A^{\text{liq}}(T, P, x_A^{\text{liq}}) = \mu_A^{\text{vap}}(T, P, x_A^{\text{vap}}) \quad (1)$$

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

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

avec $\mu_A^{\text{liq, pur, }^\circ}(T)$ potentiel chimique standard de référence de A liquide pur

supposé indépendant de la pression dans le cas de constituant en phase condensée

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

De l'égalité (1) :

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

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

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

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 :

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

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

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

On a donc :

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

et

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

Avec :

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

et

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

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

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.

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 :

$$x_1^{(1)} \cdot d\mu_1^{(1)} + x_2^{(1)} \cdot d\mu_2^{(1)} = 0$$

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

De plus, lors du changement d'état :

$$d\mu_i^{(1)} = d\mu_i^{(g)} = R \cdot T \cdot \frac{dP_i}{P_i}$$

lorsque le gaz a un comportement de gaz parfait

On en déduit :

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

Or au maximum de pression :

$$dP = 0 = dP_1 + dP_2$$

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

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

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

$$x_i^{(1)} = y_i^{(g)}$$