C Chapitre 5 : Diagramme binaire liquide vapeur

6/12/2011

---

1 Introduction

1.1 Cadre de l'étude

On s'interesse à un mélange de deux corps purs A_1 et A_2 chacun pouvant être soit à l'état liquide soit à l'état gazeux.
Il y a différents cas possibles :

- une phase gazeuse ;
- une phase gazeuse avec une espèce et une phase liquide avec l'autre espèce ;
- une phase liquide : A_1 et A_2 liquide, miscibilité totale ;
- deux phase liquide : A_1 et A_2 liquide, non miscibilité ;
- les deux derniers cas avec en plus une phase gazeuse.

1.2 Notation

En quantité de matière :

- n_1 (respectivement n_2) la quantité de matière totale de A_1 (resp. de A_2) ;
- $n_0 = n_1 + n_2$ la quantité de matière totale ;
- n_1^l (respectivement n_2^l) la quantité de matière de A_1 (resp. de A_2) en phase liquide ;
- $n^l = n_1^l + n_2^l$ la quantité de matière en phase liquide ;
- n_1^v (respectivement n_2^v) la quantité de matière de A_1 (resp. de A_2) en phase gazeuse ;
- $n^v = n_1^v + n_2^v$ la quantité de matière en phase gazeuse ;

En fraction molaire :

- $x_1 = \dfrac{n_1}{n_0}$ (respectivement $x_2 = \dfrac{n_2}{n_0}$) la fraction molaire de A_1 (resp. de A_2) ;
- $x_1^l = \dfrac{n_1^l}{n^l}$ (respectivement $x_2^l = \dfrac{n_2^l}{n^l}$) la fraction molaire de A_1 (resp. de A_2) en phase liquide ;
- $x_1^v = \dfrac{n_1^v}{n^v}$ (respectivement $n_2^v = \dfrac{n_2^v}{n^v}$) la molaire de A_1 (resp. de A_2) en phase gazeuse ;

Parfois, on travaille en masse : variable m et w la masse et la fraction massique.

1.3 Principe de l'étude

On fixe soit la température soit la pression et on fait varier l'autre paramètre.
Á T fixé, on a un diagramme isotherme ; à P fixé, on a un diagramme isobare.

2 Cas de la miscibilité totale : cas idéal ou faible écart à l'idéalité

2.1 Diagramme isotherme

2.1.1 Construction

On obtient dans le cas idéal, ou d'un faible écart à l'idéalité un seul fuseau qui découpe le diagramme en trois domaines.
Le système est monovariant. Donc en particulier, il existe une relation entre P et x_2^l d'une part et entre P et x_2^v d'autre part.
La courbe d'ébullition est le graphe de $P(x_2^l$.
La courbe dde rosée est le graphe de $P(x_2^v$.

2.1.2 Exploitation

Plus $P_{v\ \mathrm{sat}}$ est élevée, plus l'espèce est volatile.
Le diagramme permet de déterminer l'état physique du système. On représente le système par $M(x_2, P)$. Dans quel domaine se trouve-t-il ?

2.2 Diagrammes isobares

Même procédé que pour les diagrammes isothermes : à partir des courbes d'analyses thermique. On obtinent également un seul fuseau mais inversé.
Le corps le plus volatile a la température d'ébullition la plus basse.

2.3 Règle des moments (chimiques)

But : passer des fractions molaires ou massiques au quantités de matières de A_1 et A_2 dans les différentes phases.

$$\frac{n^l}{n^v} = \frac{x_2^v - x_2}{x_2 - x_2^l} = \frac{\overline{GV}}{\overline{LG}}$$

$$n^l = n_0 \frac{GV}{VL}$$

$$n^v = n_0 \frac{GL}{LV}$$

Remarque : ces relations sont aussi valables pour les diagrammes isobares et pour les diagrammes massique. Elles le sont aussi pour les fuseaux « déformés » des parties suivantes.

3 Miscibilité totale, cas d'un fort écart à l'idéalité : l'azéotropie

Les courbes de rosée et d'ébullition présentent un extremum commun.
On utilise ces diagrammes de la même manière que les précendents.
Soit A le point qui correspond à l'extremum commun.
Un mélange qui a pour composition x_A est le mélange azéotrope (à une température fixée). Si on élève la pression pour le mélange azéotrope, lors de la liquéfaction, la composition du liquide est la même que celle de la vapeur. Le mélange se comporte comme un corps pur.
Pour le distinguer d'un corps pur, on refait la manipulation à une autre température sans changer la fraction molaire.

4 Cas de la non miscibilité : hétéroazéotropie

A_1 et A_2 sont non miscibles.
Différents cas possibles (voir précédemment).
La variance du système est nulle donc tout est fixé.
Dans le diagrame isobare, on a point triple H. H est la seule situation avec deux liquides en présences de vapeur.