

CHAPITRE 13

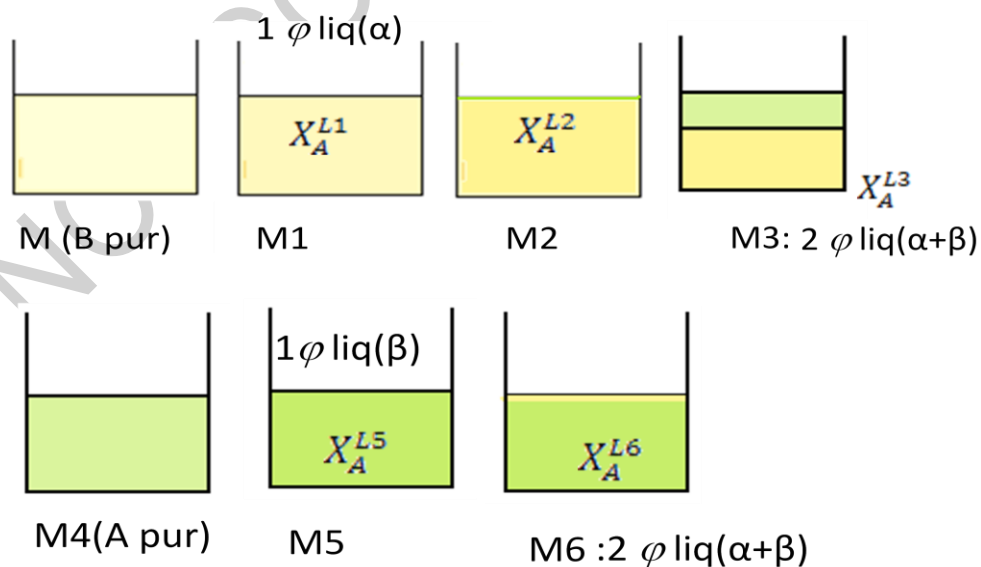
LES DIAGRAMMES BINAIRES LIQUIDE-LIQUIDE-VAPEUR

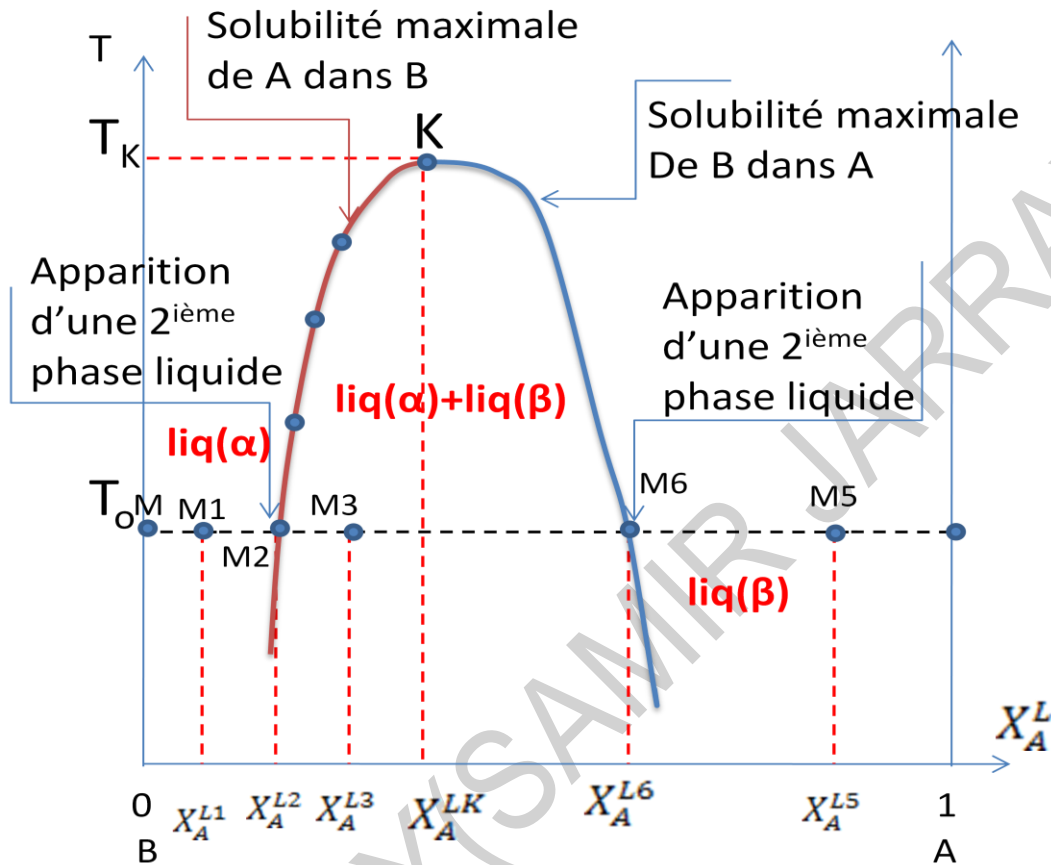
I- EQUILIBRE LIQUIDE - LIQUIDE ($L \rightleftharpoons L$)

I-1-Diagramme liquide-liquide :Miscibilité partielle de deux liquides .

A T_0 °C, nous prenons une certaine quantité de liquide B à laquelle nous ajoutons du liquide A, tant que $X_A < X_A^{L2}$ (fraction molaire de A dans la solution), le liquide A se dissout et l'on a qu'une seule phase (M_1). Si on ajoute encore du liquide A une deuxième phase liquide apparaît (M_2). On dit que la solubilité de A dans B à T_0 °C est $100X_A^{L2}\%$.

Si en partant du liquide A (M_4), à T_0 °C nous ajoutons progressivement du liquide B: A se dissout dans B et l'on a une seule phase liquide (M_5) tant que $X_A > X_A^{L6}$ si on ajoute encore B, il se forme deux phases (M_6). On dit que la solubilité de B dans A à T_0 °C est $100X_A^{L6}\%$.



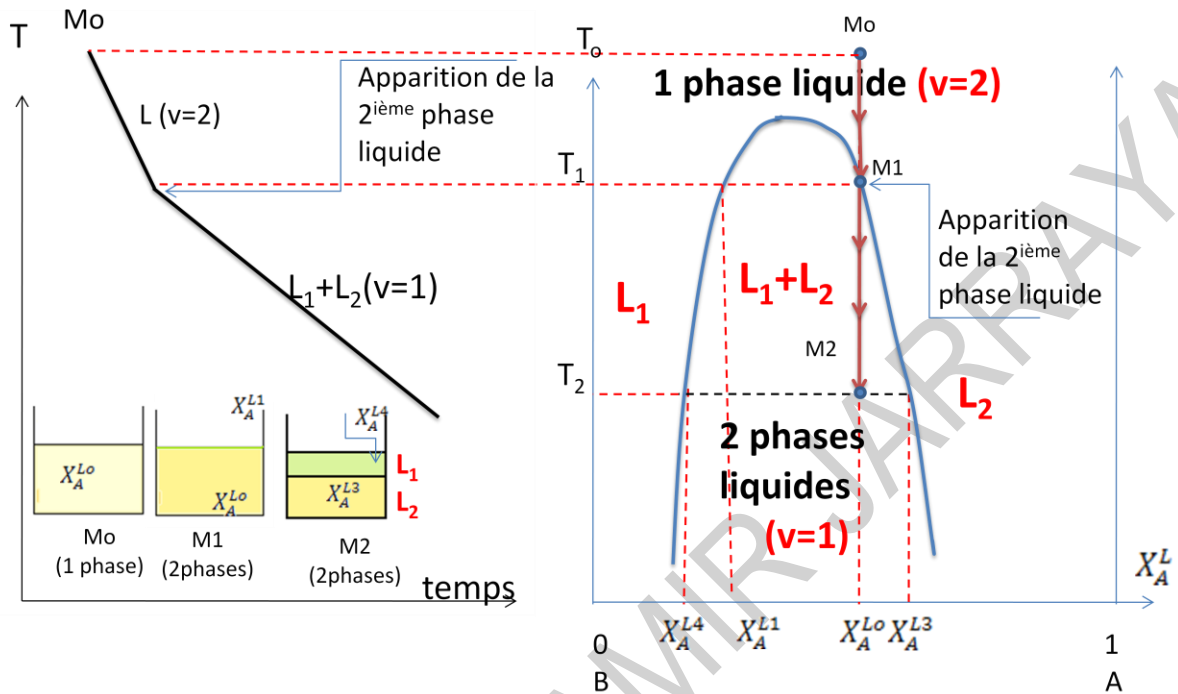


En faisant varier la température, nous pouvons tracer les courbes isobares limites de solubilité : $T = X_A^{phase1}$ et $T = X_A^{phase2}$.

Les deux courbes $T = X_A^{phase1}$ et $T = X_A^{phase2}$ se coupent au point K point critique, pour une température supérieure à T_K , A et le B sont complètement miscibles.

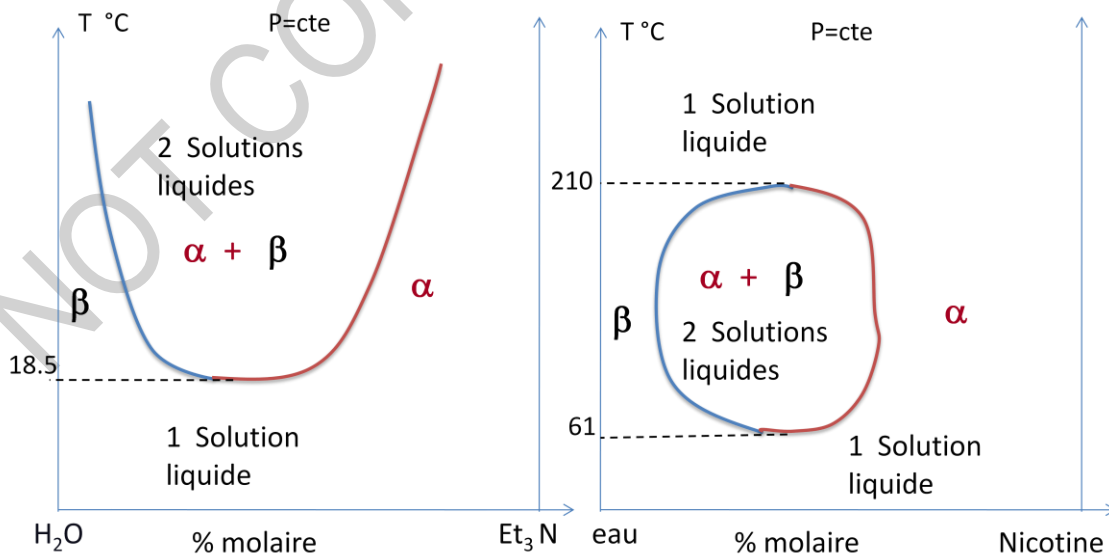
I-2-Courbe d'analyse thermique

Si nous refroidissons de manière isobare, un liquide pris à la température T_0 (point M_0 de composition X_A^{L0} , nous obtenons la démixtion pour $T = T_1$ (M_1), la seconde phase liquide à la composition X_A^{L1} . Si nous continuons à refroidir jusqu'à la température T_2 , nous obtenons deux phases, l'une de composition X_A^{L3} (solution de B dans A) et l'autre de composition X_A^{L4} (solution de A dans B).



I-2-Autres diagramme liquide-liquide

Le mélange eau-nicotine présente une courbe de démixtion avec deux maximums. Tandis que le mélange eau triéthylamine présente un minimum.



II- EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE-VAPEUR

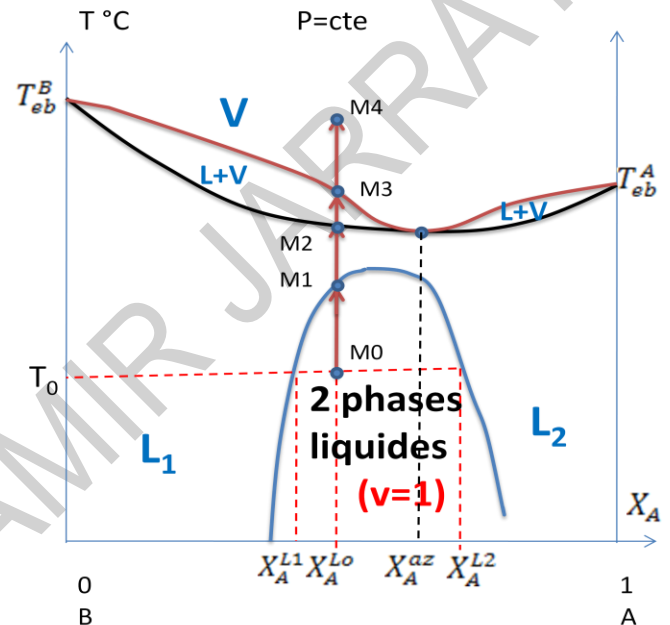
II-1 Etude du diagramme isobare

A une température supérieure à celle du point critique T_K , il y a ébullition et apparition de la vapeur.

Dans le cas où il y a de faibles interactions entre A et B, l'apparition de la vapeur se fait avec formation de mélange azéotrope, le diagramme isobare présente un minimum.

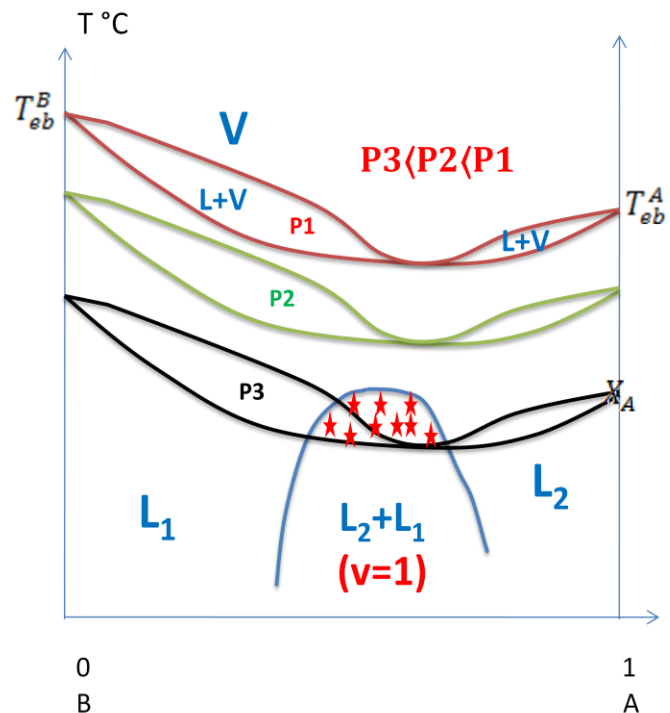
On distingue 4 domaines :

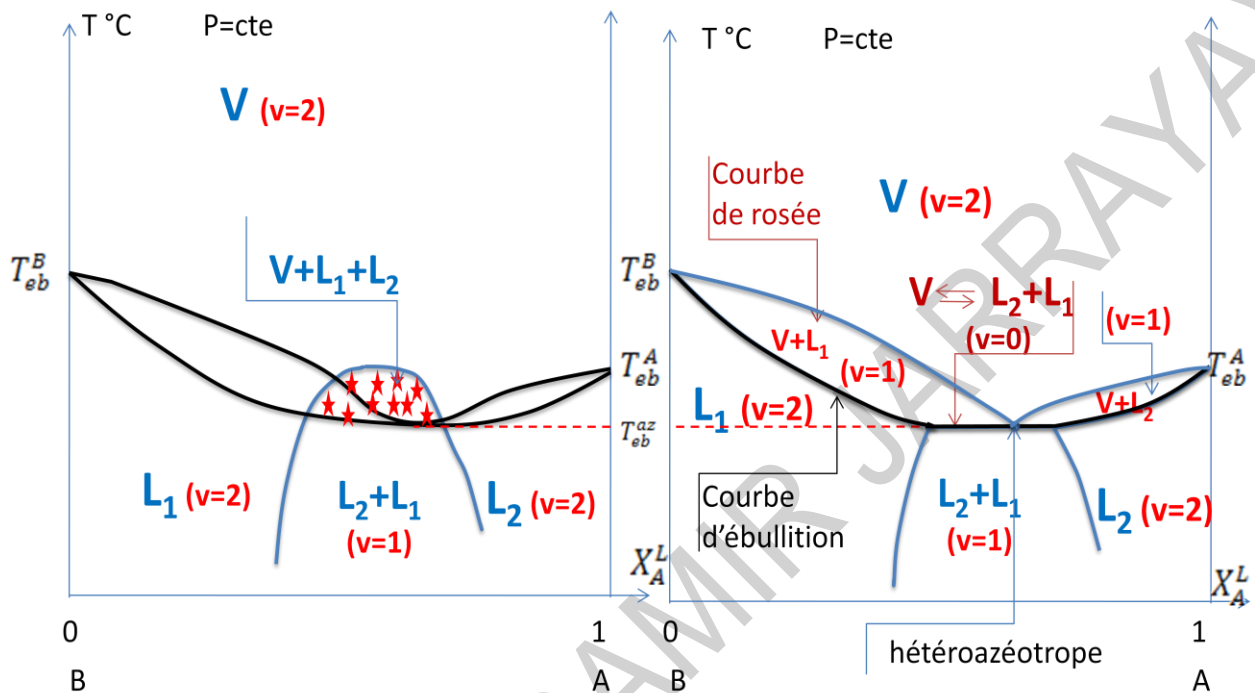
- phase vapeur ($\nu = 2$)
($P = \text{cte}$)
- phase liquide en équilibre avec une phase vapeur ($\nu = 1$)
- phase liquide ($\nu = 2$)
- domaine biphasé liquide - liquide ($\nu = 1$).



Si on abaisse la pression la courbe de démixtion ne bouge pas et la courbe L-V va s'abaisser jusqu'à interférence, il faut donc modifier le diagramme L-V.

Le domaine $V+(L_1 + L_2)$ se réduit en une droite horizontale ou la température est constante égale à celle de l'azéotrope. ($\nu = 2+1-3 = 0$; $P = \text{cte}$) c'est un invariant.





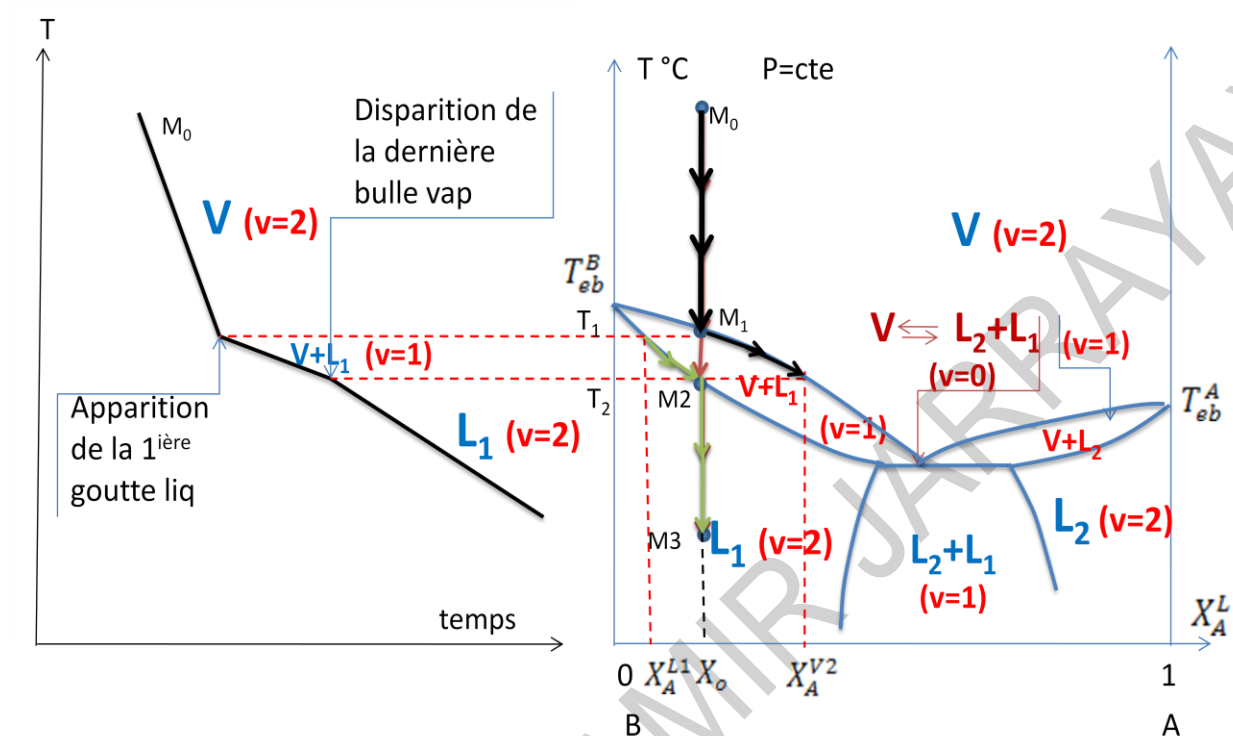
On distingue 6 domaines :

- 1 : Domaine d'existence de la phase vapeur ($v = 2$).
- 2 : Domaine biphasé ou coexistent la vapeur et L_2 ($v = 1$).
- 3 : Domaine biphasé ou coexistent la vapeur et L_1 ($v = 1$).
- 4 : Domaine d'existence de la phase liquide L_1 ($v = 2$).
- 5 : Domaine d'existence de la phase liquide L_2 ($v = 2$).
- 6 : Domaine biphasé liquide - liquide (L_2+L_1) ($v = 1$).

II-2 Courbe d'analyse thermique

II-2-1 Premier exemple

Soit le point M_0 de composition globale X_0 , on refroidit et on analyse le système.



- $T > T_1$ une seule phase vapeur de composition X_0
- $T_1 > T > T_2$ la vapeur se condense progressivement, en donnant un liquide L_1 de composition variable suivant la flèche verte, la composition de la vapeur suit la flèche noir.
- $T_2 > T$ le système liquide se refroidit sa composition est donnée par X_0 .

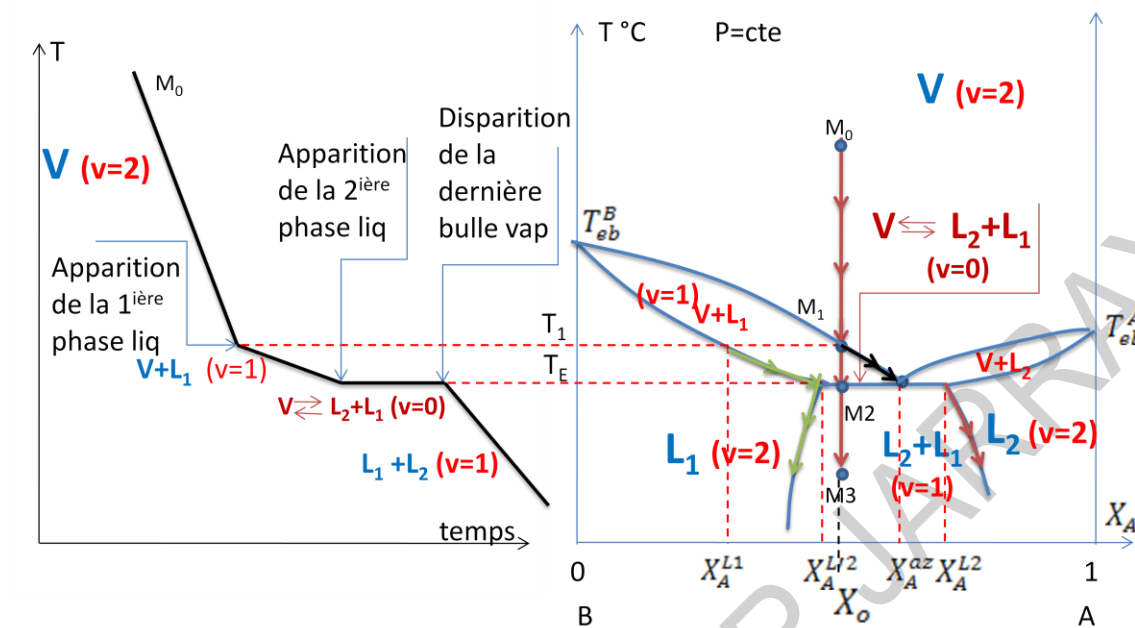
II-2-2 Deuxième exemple

Soit le point M_0 de composition globale X_0 qu'on refroidit.

- $T > T_1$ une seule phase vapeur de composition X_0
- $T_1 > T > T_E$ la vapeur se condense progressivement, en donnant un liquide L_1 de composition variable (flèche verte), la composition de la phase vapeur est donnée par flèche noire. Arrivée à T_E , il y a apparition du deuxième liquide L_2 de composition X_A^{L2} , on a trois phases en présence V, L_1, L_2 .

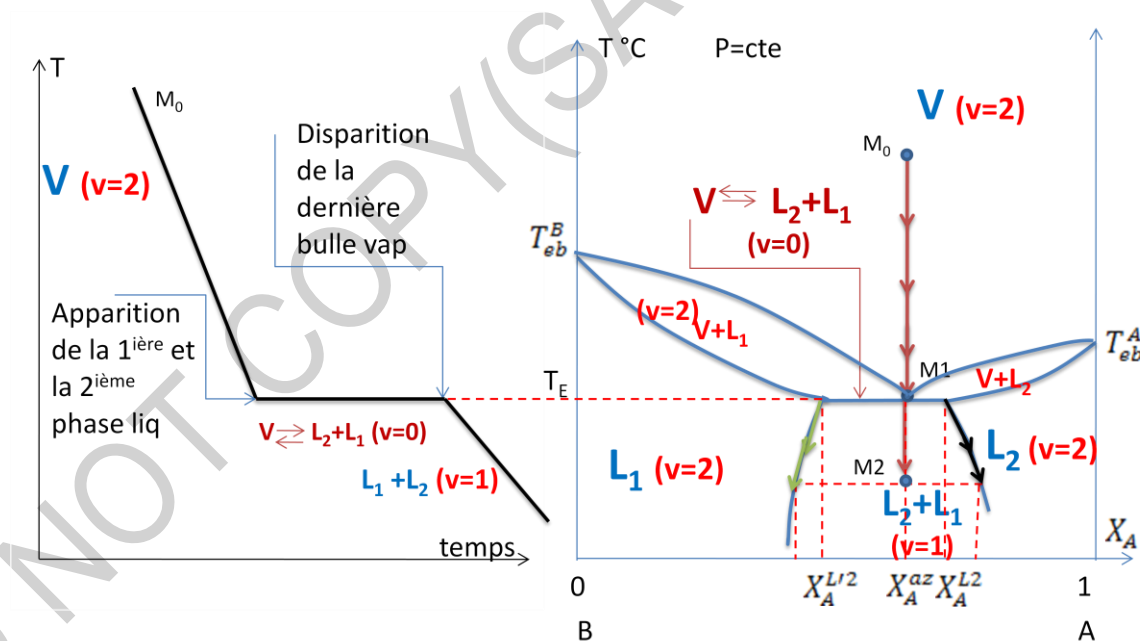
Le système stationne à la température T_E pour que toute la quantité de vapeur se transforme en deux liquides L_1 et L_2 .

- $T < T_E$ les deux phases liquides L_1 et L_2 se refroidissent, et leurs compositions suivent respectivement les flèches vertes et rouges.



II-2-3 Troisième exemple

Soit le point M_0 de composition globale X_A^{az} , on refroidit et on analyse le système.



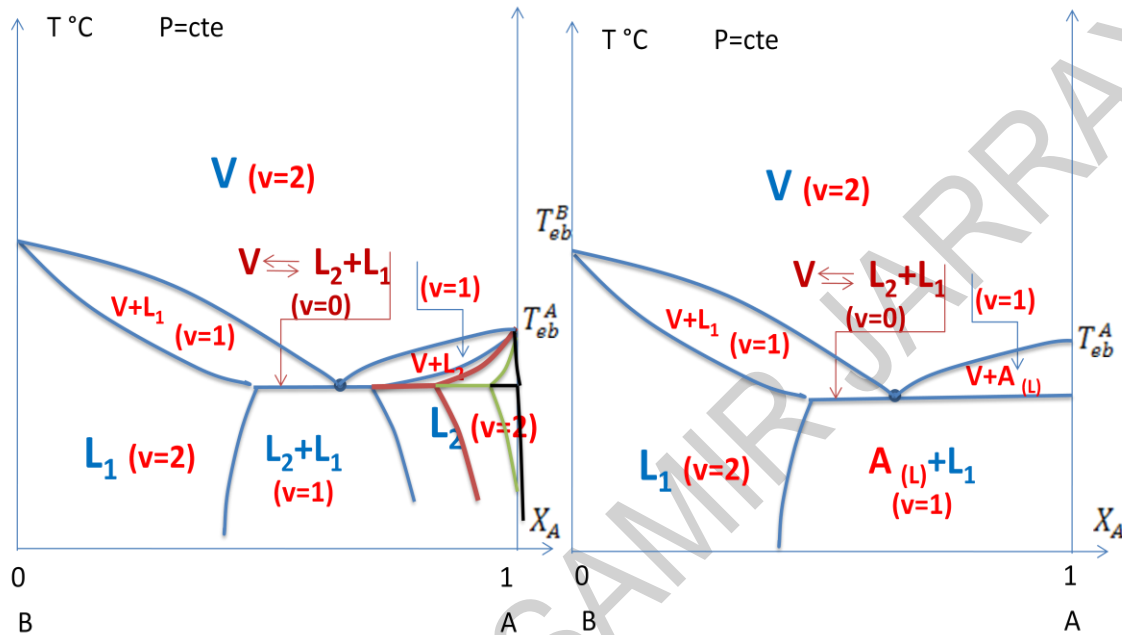
- $T > T_E$ une phase vapeur de composition X_A^{az} se refroidit.
- $T = T_E$ la vapeur se condense, en donnant un liquide L_1 de composition $X_A^{L'2}$, un liquide L_2 de composition X_A^{L2} , la composition de la phase vapeur est X_A^{az} .
- $T < T_E$ les deux phases liquides L_1 et L_2 se refroidissent, et

leurs compositions suivent respectivement les flèches vertes et noire.

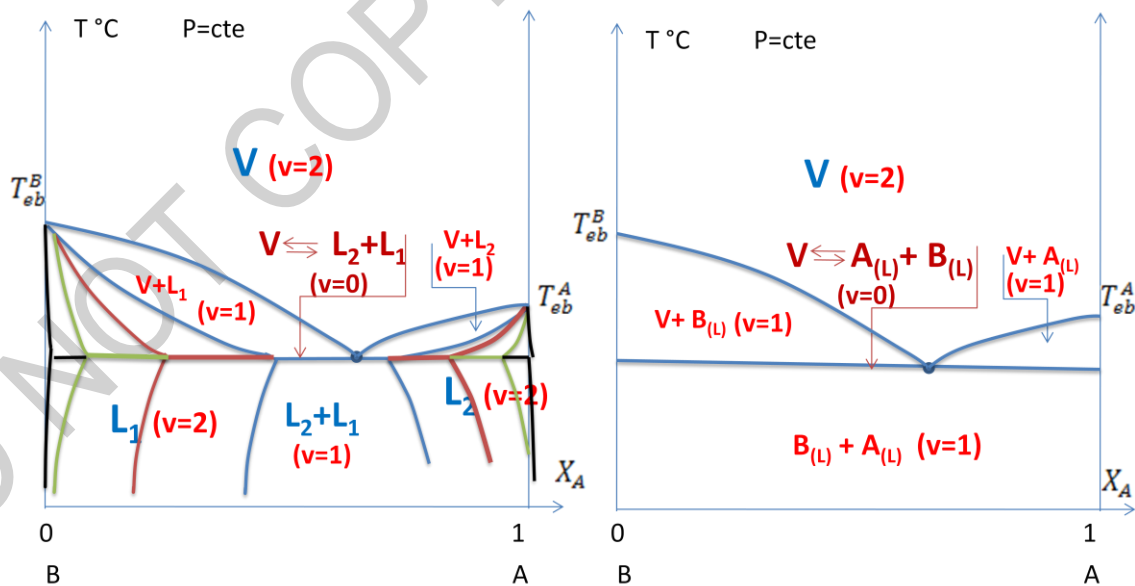
II-3 Autres diagrammes isobares

Deux cas limites peuvent se produire :

- la solubilité de B dans A nulle. Le domaine L_2 disparaît.



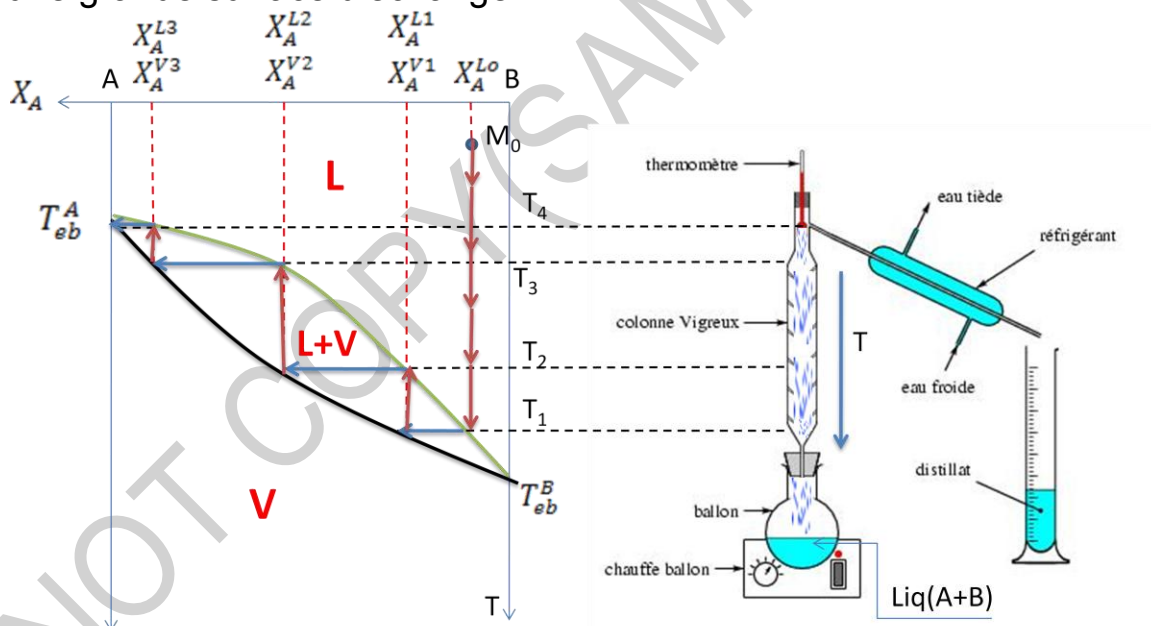
- A et B sont non miscibles. Les domaines L_1 et L_2 disparaissent.



II-4 Distillation fractionnée

Soit un système binaire sans azéotrope. Dans le diagramme isobare d'un mélange binaire A- B, le point M_0 est repéré par la fraction molaire X_A^{Lo} de A dans le liquide à la température T et à la pression constante P . Le système est chauffé, la vapeur qui apparaît à une composition repérée par X_A^{V1} , $X_A^{V1} > X_A^{Lo}$, la vapeur est plus riche en A, c'est à dire du constituant le plus volatil. Par refroidissement, cette vapeur se condense totalement en liquide de composition X_A^{L1} . Réchauffée à nouveau, elle se vaporise partiellement, la vapeur formée s'enrichit à son tour en A ($X_A^{V2} > X_A^{L1}$), en répétant plusieurs fois les opérations de chauffe et de refroidissement, la vapeur qui se forme finalement est celle du corps pur A.

Expérimentalement, les cycles chauffe-refroidissement s'effectuent le long d'une colonne assez longue pour que les divers équilibres puissent s'établir on la remplit de billes de verre pour offrir une grande surface d'échange.



En fin de distillation, on récupère en tête de colonne le distillat, c'est le liquide A pur, alors que le résidu B de température d'ébullition la plus élevée sera récupéré en bas de colonne.

Dans le cas où le système binaire avec azéotrope, on ne peut séparer que l'un ou l'autre des constituants purs de l'azéotrope.

Application directe du cours

Application N°1



Sur la figure ci -contre est représenté le diagramme d'équilibre liquide - vapeur relatif au mélange de deux liquides A et B.

En utilisant ce diagramme, répondre aux questions suivantes :

1°) Quelle est la température d'ébullition normale du liquide B pur?

2°) Quel est le liquide le plus volatil?

3°) Colorer en rouge la courbe d'ébullition?

4°) Les deux liquides A et B sont-ils miscibles en toutes proportions?

5°) A quelle température commence

l'ébullition d'un mélange de fraction molaire $x_A = 0.2$, sous 1 atm?

6°) Quelles sont, à 95°C et sous 1 atm, les compositions du liquide et de la vapeur en équilibre?

7°) Indexer le diagramme.(sur le diagramme)

8°) A Quelle température se termine l'ébullition d'un liquide de fraction molaire $x_B = 0.40$ sous 1 atm?

9°) A quelle température commence à se condenser une vapeur de fraction molaire $y_A = 0.5$ sous 1 atm?

10°) Colorer en bleu la courbe de rosée.

11°) A quelle température se termine la condensation d'une vapeur molaire $y_A = 0,6$ sous 1 atm?

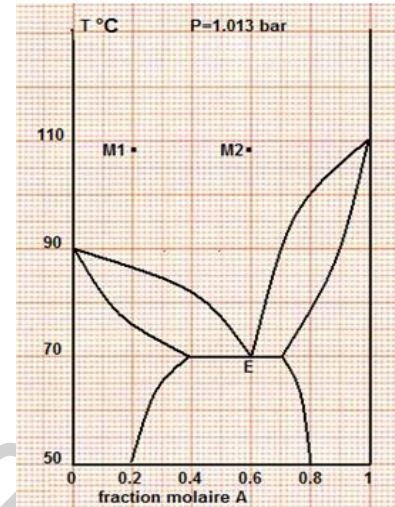
12°) Quelle est la composition de la première goutte de liquide (en équilibre avec la vapeur) formée lors de la condensation d'une vapeur de fraction molaire $y_A = 0.5$ sous 1 atm?

13°) Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide (en équilibre avec la vapeur) restant lors de la vaporisation d'un mélange de composition $x_B = 0.20$ sous 1 atm?

14°) Un mélange de composition 0.50 est porté à 70°C. Quelles sont les compositions et la nature des différentes phases en équilibre.

15°) Tracer la courbe d'analyse thermique au point M1

16°) Tracer la courbe d'analyse thermique au point M2

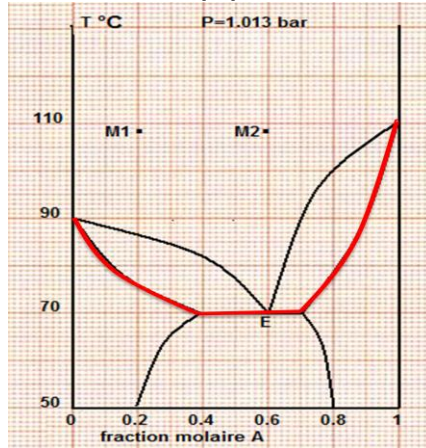


17°) Un mélange de fraction molaire $x_A = 0.30$ est porté à la température de 80°C , sous 1 atm . Sachant que ce mélange contient 100 moles de A, combien de moles de A sont transformées en vapeur à 80°C ?



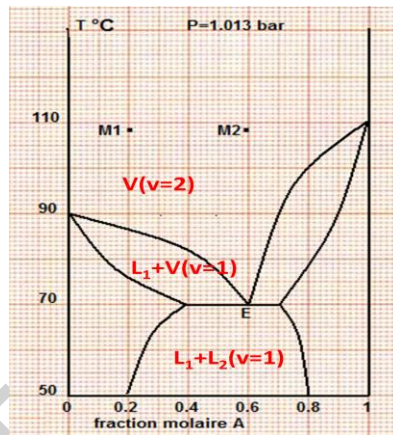
1°) $T_{\text{eb}}(\text{B})=90^\circ\text{C}$; $T_{\text{eb}}(\text{A})=110^\circ\text{C}$ 2°) B

3°)



4°) Non 5°) $T = 83^\circ\text{C}$

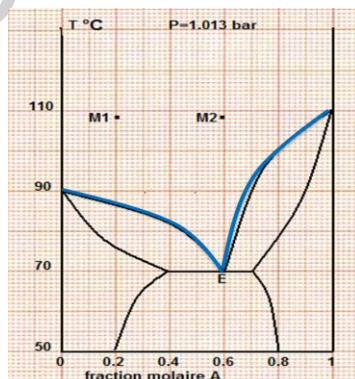
6°)



7°) $X_A^V=0.72$; $X_A^L=0.94$

8°) $T=82^\circ\text{C}$; 9°) $T=76^\circ\text{C}$

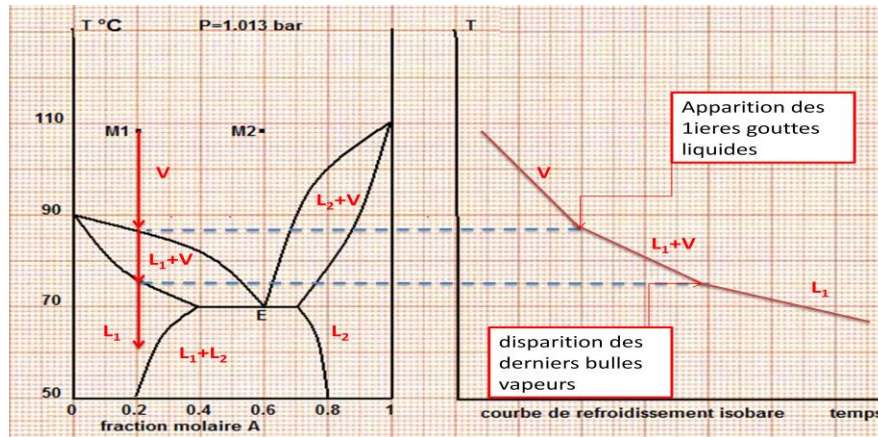
10°)



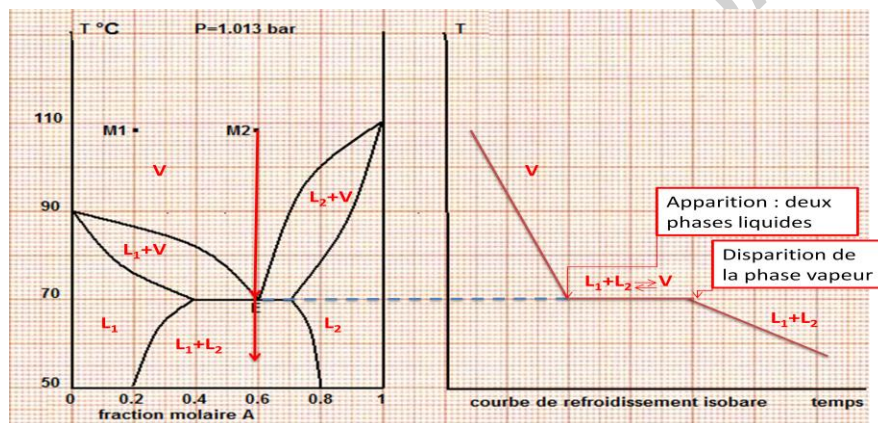
11°) $T=70^\circ\text{C}$; 12°) $X_A^L = 0.2$

13°) $X_A^L = 0.05$; 14°) $X_A^{L1} = 0.39$; $X_A^{L2} = 0.71$; $X_A^V = 0.6$

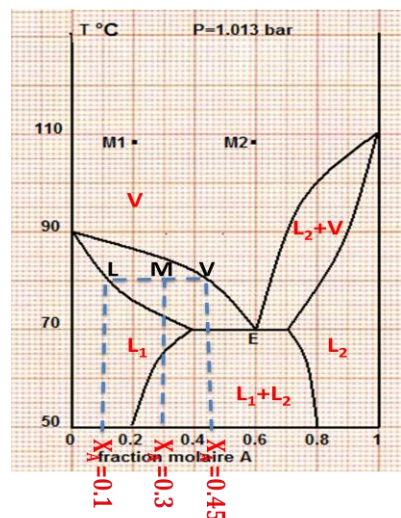
15°)



16°)



17°) $ML \times n^L = MV \times n^V$
 $0.2 \times n^L = 0.15 \times n^V$
 $n^L + n^V = 100$
d'où: $n^L = 42.85$ et $n^V = 57.15$
D'autre part:
 $X_A^V = n_A^V / n^V = 0.45$
D'où: $n_A^V = 25,72 \text{ mol}$



FIN