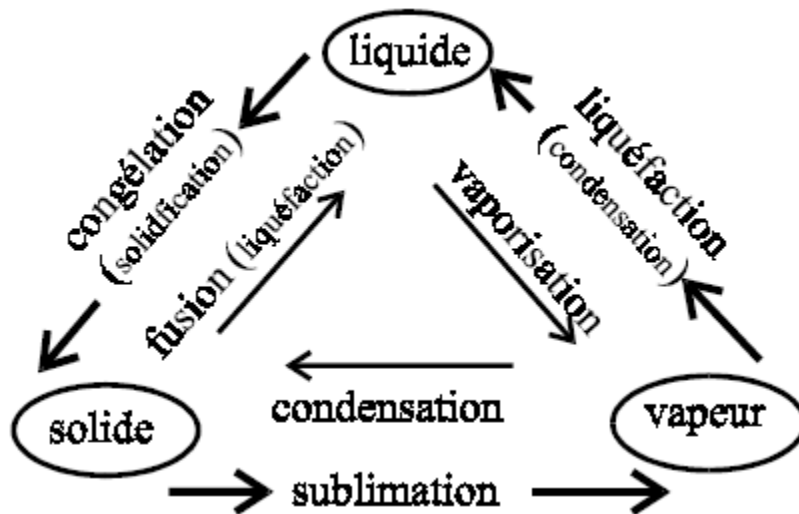


Chapitre III : Equilibre liquide–vapeur des mélanges binaires.

INTRODUCTION :

Un corps pur peut se présenter généralement sous les trois formes : solide, liquide, gazeuse.

Le diagramme triangulaire ci dessous précise le vocabulaire employé pour désigner les divers changements d'état




Dans ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement aux équilibres de phases des mélanges fluides (liquides et gaz), et à leur modélisation ; cela nous conduira essentiellement à voir comment représenter les propriétés des phases liquides.

Pour pouvoir représenter les équilibres liquide-vapeur, il faut encore être capable de représenter les potentiels chimiques ou les fugacités en phase liquide et même en vapeur. C'est un problème sensiblement plus difficile que pour les gaz : les molécules constitutives d'un liquide sont proches les unes des autres, on ne peut donc ni négliger leurs dimensions propres par rapport à la distance moyenne entre molécules, ni négliger les interactions à distance entre molécule

1- équilibre liquide–vapeur du corps pur

Expression de l'équilibre

Considérons une masse m d'un corps pur, subissant une évolution réversible à T et p constantes (isotherme et isobare) :

$$A_{(l)} = A_{(v)}$$


Pour que la coexistence des deux phases soit un état d'équilibre à T et p , G doit atteindre un état d'équilibre, et ne plus varier en fonction de x . La coexistence de deux phases en équilibre induit donc une égalité des deux enthalpies massiques des deux phases et G ne dépend plus de x mais uniquement de la température et de la pression, il en résulte une relation entre la température et la pression : $p = f(T)$ tel que le traçage de cette courbe donne une séparation entre les deux phases. La Condition d'équilibre est sur le potentiel chimique cad :

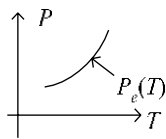
$$\mu_{A(l)}(T, P) = \mu_{A(v)}(T, P)$$

Et meme on a une autre Condition sur T, P.cad :

$$P = P_e(T) : \text{pression de vapeur saturante (on trouve aussi } P_s(T), P_{vs}(T))$$
$$\text{Ou } T = T_e(P)$$

Diagramme de changement d'état

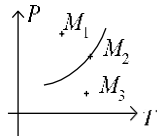
Diagramme (P, T)



Différents domaines : on a un domaine de haut et domaine en bas avec
Un domaine diphasé.

On pose $M(T, P)$ le système constitué :

De A pur, à l'équilibre le plus stable à la température T et la pression P .



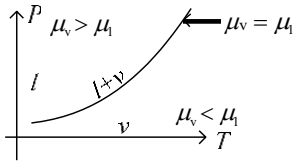
En M_2 : on a $\mu_v = \mu_l$, donc le liquide et la vapeur sont à l'équilibre.

En M_1 : on fait varier P (augmenter) à température constante.

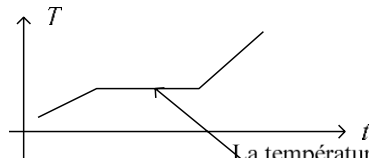
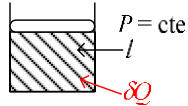
On a alors $\frac{\partial \mu}{\partial P} = v_m$, et $v_{m,v} > v_{m,l}$

Donc le potentiel de la vapeur augmente plus vite que celui du liquide.

Donc la phase la plus stable (potentiel le plus faible) est la phase liquide.

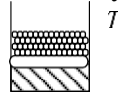


- Analyse d'une augmentation de température isobare :



La température est constante tant qu'il y a du liquide et de la vapeur puisque la pression est fixée, et T est alors relié à la pression

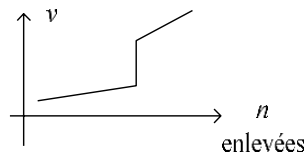
- Analyse d'une diminution de pression isotherme :



On retire les billes une à une.

Au fur et à mesure qu'on retire les billes, la pression va diminuer progressivement, et le volume molaire va augmenter.

Mais dès que la pression passe la « barre » de $P_e(T)$ (c'est-à-dire que la bille d'avant $P > P_e(T)$, et celle d'après $P < P_e(T)$), tout le liquide va se transformer en gaz :



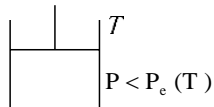
(Ensuite, une diminution de pression a plus d'influence sur le gaz que sur le liquide)

• Métastabilité (c'est-à-dire stabilité vis-à-vis d'une petite transformation) :

On peut en réalité observer de la vapeur à $P > P_e(T)$, on parle alors de vapeur sursaturante.

On peut aussi observer du liquide à une pression $P < P_e(T)$.

Explications :

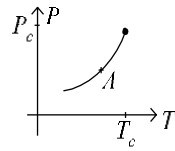


On comprime progressivement l'enceinte, jusqu'à $P_e(T)$. Pour atteindre

former du liquide, il faut alors commencer par former une petite gouttelette, mais cette gouttelette a une tension superficielle, et il faut de l'énergie pour la créer, et s'il n'y a pas d'énergie disponible, il n'y a pas de changement de phase.

(Correspond en quelque sorte à une petite cuvette de potentiel)

- Point critique :

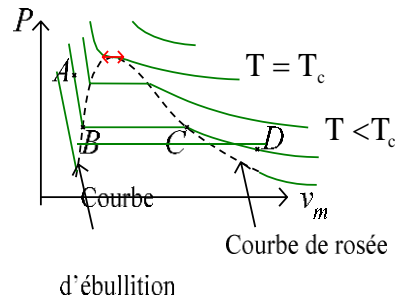


En A, on a un mélange liquide vapeur. Et comme on a deux phases distinctes, cela signifie que $v_{m,v} \neq v_{m,l}$. Lorsqu'on se rapproche de C, les propriétés de la vapeur et du liquide deviennent de plus en plus proches. (même propriétés)

Si on augmente P en étant au-delà de la température critique T_c , il n'y a pas de changement de phase liquide vapeur. C'est la même chose si on augmente T en étant au dessus de T_c . Rigoureusement, on ne devrait donc pas parler de phase liquide ou vapeur lorsqu'on est en dehors de la courbe $P_c(T)$, mais plutôt d'une phase fluide.

Diagramme (P, v)

Isothermes d'Andrews :

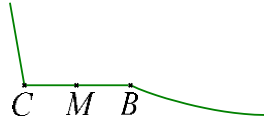


L'ensemble des point B forme la courbe d'ébullition et L'ensemble des points C forme la courbe de rosée . ainsi que Les courbes de rosée et d'ébullition forment la courbe de saturation
-Le trait rouge correspond au point critique C.

La courbe de pression isotherme à T_c présente au point critique C un point d'inflexion, la tangente dans le diagramme p, V est horizontale.

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$$

- Règle du barycentre :



On a $n_l \times MC = n_v \times MB$

En effet : on a $V = (n_l + n_v)v_m$ d'une part, et $V = n_l v_{m,l} + n_v v_{m,v}$ d'autre part.

$$\text{Donc } v_m = \frac{n_l v_{m,l} + n_v v_{m,v}}{n_l + n_v}$$

(On aurait la même chose avec le volume massique)

Aspect énergétique

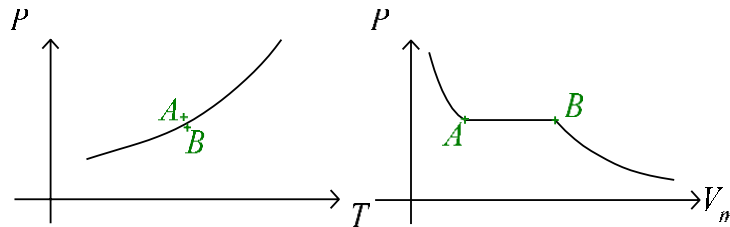
Enthalpie molaire de changement de phase

- Pour l'équilibre $A_{(\alpha)} = A_{(\beta)}$, on pose :

$$\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta} = H_{m,\beta}(T, P_e(T)) - H_{m,\alpha}(T, P_e(T)) = L(T)$$

En général, H dépend de T et P. Ici, $\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}$ ne dépend que de T.

Sur les diagrammes :



On fait en sorte généralement que $\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta} = L > 0$, c'est-à-dire qu'on prend les changements de phase $L \rightarrow V$; $S \rightarrow L$; $S \rightarrow V$

$$\text{On a } H = n_\alpha H_{m,\alpha}(T, P_e(T)) + n_\beta H_{m,\beta}(T, P_e(T))$$

Donc, pour la réaction $A_{(\alpha)} = A_{(\beta)}$:

$$\partial H / \partial \xi = -H_{m,\alpha}(T, P_e(T)) + H_{m,\beta}(T, P_e(T))$$

Soit $\Delta H = L(T)$, ou $\Delta H^0 = L_r(T)$

Pour l'équilibre liquide vapeur, quand on se rapproche du point critique les propriétés de la vapeur et du liquide deviennent proches, donc les enthalpies

massiques aussi : on a ainsi $\frac{dL}{dT} < 0$, avec $L(T_c) = 0$.

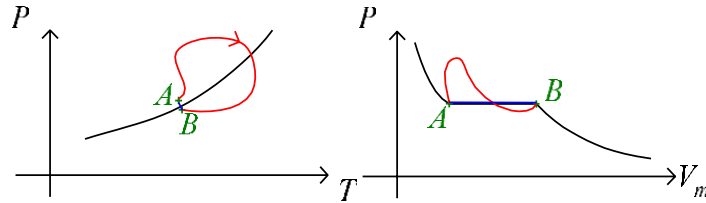
• Chaleur latente :

- De façon générale, à pression constante et sans travail d'autres forces, on a $\Delta H = Q$

- Pour un changement de phase à pression (et température) constante, $\Delta H = Q$

$$\Delta H = L \Delta \xi \} \rightarrow Q = L \Delta \xi$$

Ainsi, L correspond à la chaleur à fournir à une mole de à pression et température constantes (et donc réversiblement puisqu'on reste à l'équilibre) pour la transformer en β :



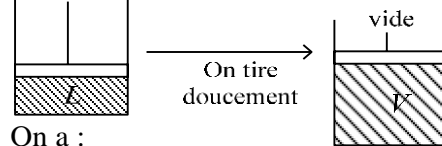
Dans les deux cas, $\Delta H = nL$

Pour le chemin en bleu, $Q = nL$, mais pour l'autre $Q \neq nL$

On considère une transformation qui vaporise n moles d'éther liquide à

$T = 35^\circ\text{C}$ et $P_{vs} = 1\text{bar}$.

Transformation 1 :



On a :

(1) $\Delta H_1 = nL$

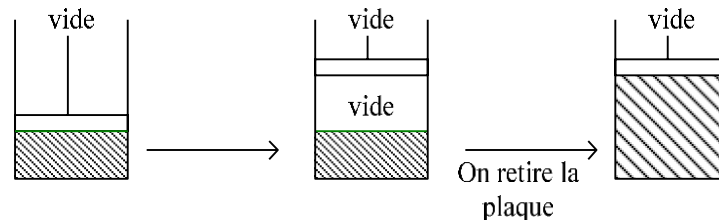
(2) Q_1 : comme la pression est constante, $Q_1 = \Delta H_1 = nL$

(3) $W_1 = \int -PdV = -P_{vs}(V_v - V_l) \approx -P_{vs}V_v = -nRT$

(4) $\Delta S_1 = S_{e1} + S_{i1}$:

$$S_e = \frac{Q}{T} = \frac{nL}{T} ; S_i = 0 \text{ (aucune cause d'irréversibilité)}. \text{ Donc } S_1 = nL / T$$

Transformation 2 :



On a le même état final, donc $\Delta H = nL$, $\Delta S = nL / T$.

On a $W_2 = 0$, $Q_2 = \Delta U_2 = \Delta H_2 - \Delta(PV) = nL - P_{vs}(V_v - V_l) = nL - nRT$

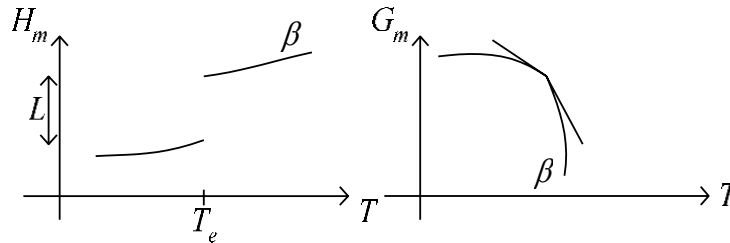
$$\text{Et } S_{e2} = \frac{Q_2}{T} = \frac{nL}{T} - nR, \text{ d'où } S_{i2} = \Delta S - S_{e2} = nR$$

2) Enthalpie libre, entropie de changement de phase

- Enthalpie libre :

On a :

$$\Delta G_{m,\alpha \rightarrow \beta} = G_{m,\beta}(T, P_e(T)) - G_{m,\alpha}(T, P_e(T)) = \mu_\beta(T, P_e(T)) - \mu_\alpha(T, P_e(T)) = 0$$



- Entropie :

Définition :

$$\Delta S_{m,\alpha \rightarrow \beta} = S_{m,\beta}(T, P_e(T)) - S_{m,\alpha}(T, P_e(T))$$

On a $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$, donc $\Delta S_{m,\alpha \rightarrow \beta} = \frac{L}{T}$

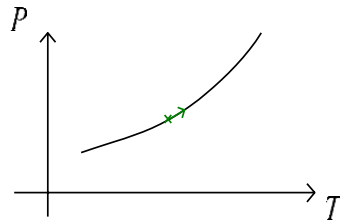
Pour une réaction $A_{(\alpha)} = A_{(\beta)}$, on a $\Delta_r S(T) = \frac{L(T)}{T}$.

3) Relation de Clapeyron

Par égalité des enthalpie des deux phases on trouve :

$$L_{\alpha \rightarrow \beta} = T(v_{m,\beta} - v_{m,\alpha}) \frac{dP_e(T)}{dT}$$

Démonstration :



On a $\mu_\alpha(T, P_e(T)) = \mu_\beta(T, P_e(T))$

Et quand on se déplace sur la courbe, $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$

$$\text{Donc } \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P} dP = \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_\beta}{\partial P} dP$$

Soit $\Delta S_{m,\alpha \rightarrow \beta} = \Delta V_m \frac{dP_e}{dT}$

- La formule est valable pour tout changement de phase.

Exemple : la transformation graphite/diamant (transformation allotropique : solide/solide)

- Sur la courbe liquide-vapeur, $\frac{dL}{dT} < 0$, et $L_{T_c} = 0$

• Expression approchée pour l'équilibre liquide-vapeur :
Si $T \ll T_c$, le liquide et la vapeur sont très différenciés l'un de l'autre.

On assimile la vapeur à un gaz parfait : ainsi, $v_m = \frac{RT}{P_e}$

$$\text{Donc } L(T) = \int_{P_e}^{RT^2 dP_e} \frac{RT^2 dP_e}{P_e dT}$$

On peut donc en tirer P_e si L est connu.

$$\text{Si par exemple } L \text{ est constante, } \frac{dP_e}{P_e} = \frac{L dT}{R T^2}$$

Alors :

$$P_e = A e^{-L/RT}$$

2-Equilibre liquide-vapeur de deux constituants A et B totalement miscibles à l'état liquide

A) Variance

1) L(A+B)

On a les paramètres $T, P, x_{B,l} = x_l, x_{A,l} = 1 - x_l$

T, P, x_l sont indépendants

Donc $v = 3$

2) V(A+B)

On a les paramètres $T, P, x_{A,v} = 1 - x_v, x_{B,v} = x_v$

Donc $v = 3$

3) L(A+B)=V(A+B) (équilibre)

On a les paramètres T, P, x_l, x_v

$$\text{Et } \mu_{A,l}(T, P, x_1) = \mu_{A,v}(T, P, x_v), \mu_{B,l}(T, P, x_1) = \mu_{B,v}(T, P, x_v)$$

Donc $v = 2$, et x_1, x_v dépendent de T et P .

Remarque :

Pour un corps pur, on avait $v = 1, P = P_e(T)$

B) Mélange idéal

On suppose que la phase vapeur est un mélange idéal de gaz parfaits :

$$\mu_{A,v} = \mu_{A,v}^0(T) + RT \ln \frac{P_A}{P^0}, \mu_{B,v} = \mu_{B,v}^0(T) + RT \ln \frac{P_B}{P^0}$$

On suppose aussi que la phase liquide est un mélange idéal, et on néglige l'effet de la pression :

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^0(T) + RT \ln x_{A,l} = \mu_{A,l}^0(T) + RT \ln(1 - x_1)$$

$$\mu_{B,l} = \mu_{B,l}^0(T) + RT \ln x_{B,l} = \mu_{B,l}^0(T) + RT \ln x_1$$

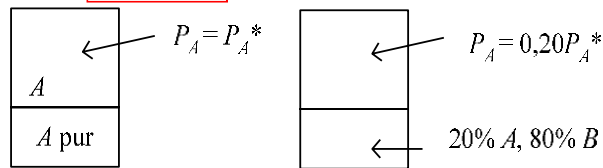
1) Loi de Raoult

$$\text{On a } \mu_{A,v}^0(T) + RT \ln \frac{P_A}{P^0} = \mu_{A,l}^0(T) + RT \ln x_{A,l}$$

$$\text{Donc } P_A = f(T) x_{A,l}$$

Si $x_{A,l} = 1, P = P_A^*$ pour A pur, soit $P_A = P_A^*(T)$

$$\text{Ainsi, } P_A = P_A^* x_{A,l}$$



(Attention, ne pas confondre $P_A = x_{A,v} P$, définition d'un mélange idéal de gaz parfaits, et $P_A = x_{A,l} P_A^*$, loi pour un mélange idéal de liquides purs)

2) Diagramme isotherme

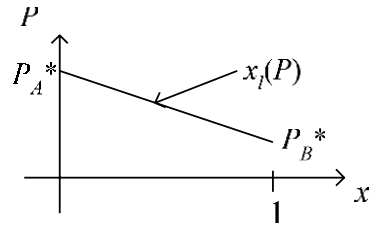
On trace x_1, x_v en fonction de P à température constante.

$$\text{On a } x_{A,v} = 1 - x_v, \text{ et } P_A = x_{A,v} P$$

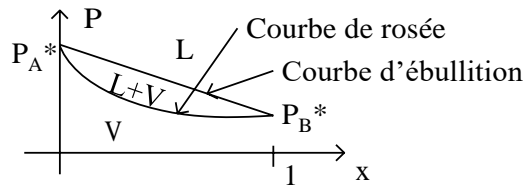
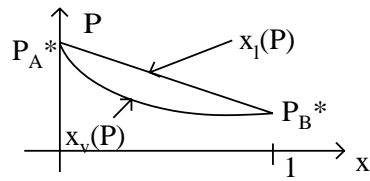
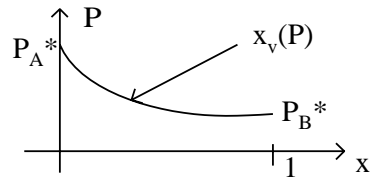
$$\text{Donc } P \times (1 - x_v) = P_A^* (1 - x_1)$$

$$\text{Et } P \times x_v = P_B^* x_1$$

$$\text{Ainsi, } P = P_A^* (1 - x_1) + P_B^* x_1$$

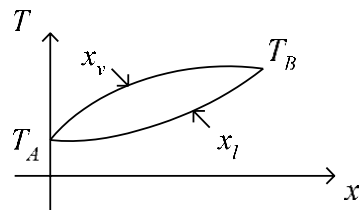


Pour x : on a $\frac{1}{P} = \frac{1-x_v}{P_A^*} + \frac{x_v}{P_B^*}$

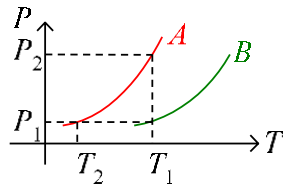


3) Diagramme isobare

- Tracé :

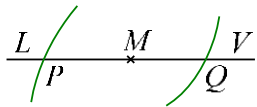


On a $P_A^* > P_B^* \Leftrightarrow T_A < T_B$:



- Différents domaines :
 A l'intérieur, on a un équilibre liquide et vapeur
 Au dessus, on a uniquement de la vapeur
 En dessous, on a uniquement du liquide

- Règle des moments :



On a $n_B = n_l \times x_l + n_v \times x_v$

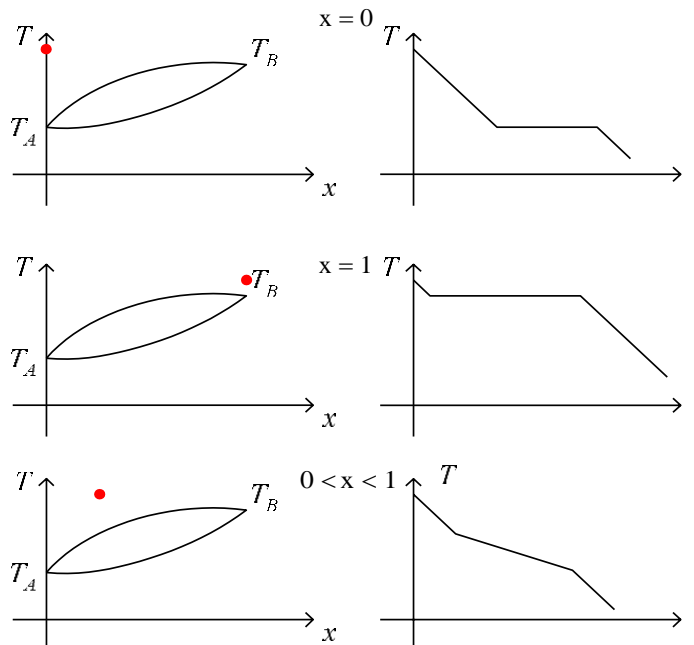
Donc $x(n_l + n_v) = n_B = n_l x_l + n_v x_v$

Donc x est barycentre de x_v, x_l , affecté des nombres de moles de la phase vapeur et de la phase liquide.

1) Diagramme d'analyse thermique

- Principe :
 On met du A+B vapeur à haute température dans un thermostat de basse température, et on cherche l'allure de la courbe de température en fonction de t .

- Allure :

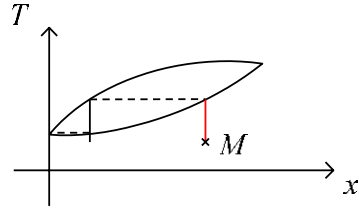


(Dans le dernier graphique, la pente intermédiaire est un peu moins importante puisqu'une partie de la chaleur fournie sert à faire changer de phase)

2) Application à la distillation

- Principe :

On veut séparer un liquide contenant A et B en deux liquides séparés contenant chacun un des constituants.

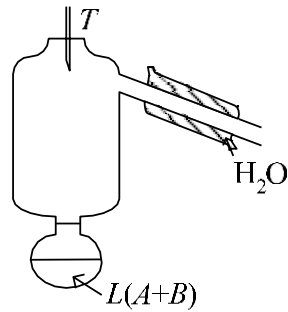


A partir de M, on chauffe, jusqu'à récupérer une bulle de vapeur, ayant plus de A, puis on refroidit et on recommence.

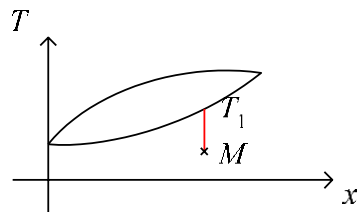
On obtient ainsi le composant A de plus en plus pur.

Pour un degré de pureté donné, il y a un nombre fini d'étapes ; on appelle palier de distillation de nombre de « plats » pour obtenir ce degré de liberté (on ne compte pas le premier palier)

- Colonne à distiller de laboratoire :



- Mise en route de la colonne :



T_1 , la vapeur monte et se recondense (la

Lorsque la température atteint colonne est encore froide), en montant progressivement de plus en plus haut.

On a donc un gradient de température, dirigé vers le bas.

Ainsi, en haut de la colonne, la température augmente jusqu'à atteindre T_A .

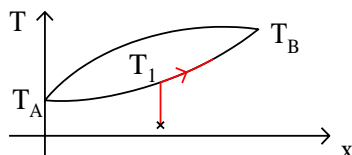
A ce moment là, il n'y a donc que du A vapeur en haut de la colonne.

Le gaz n'est pas bloqué à cet endroit, et peut partir dans le conduit.

- Phase 2 : prélèvement de A pur :

(1) Le réfrigérant permet de condenser A.

(2) Le corps A s'appauvrit dans le bas de la colonne :



(3) Quand il n'y a plus de A dans le ballon, la température chute dans la colonne, jusqu'à ce que la température atteigne T_B , et là B va commencer à se vaporiser puis à monter.

- Réalisation pratique :

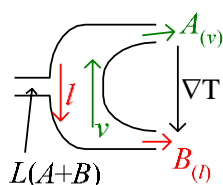
(1) Il faut distiller suffisamment longtemps pour pouvoir considérer qu'on est toujours à l'équilibre liquide-vapeur. Mais généralement, les produits chimiques sont assez fragiles, et il ne faut pas les faire bouillir trop longtemps.

(2) On n'utilise pas une colonne complètement vide (on ajoute des billes pour ralentir le chauffage et permettre de rester toujours à l'équilibre)

- Il n'y a pas de régime permanent possible.

• Installation industrielle :

La méthode précédente ne permet pas de distiller en continu, et n'est donc pas utilisable dans l'industrie :

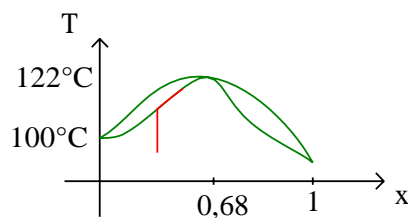


3) Application à la distillation

Dans ce cas, la séparation de A et B ne peut pas être obtenue par distillation :

• Exemple 1 :

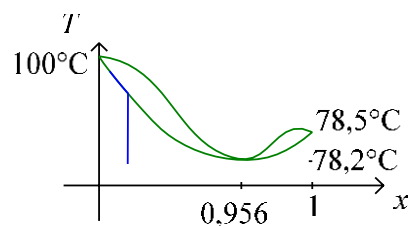
Pour H_2O / HNO_3 (acide nitrique)



On ne peut donc pas obtenir mieux que 68% d'acide nitrique par distillation

• Exemple 2 :

Eau/Ethanol



On ne peut pas ici atteindre plus de 95,6%.

3-Equilibre liquide- vapeur de deux constituants totalement non miscibles à l'état liquide

Diagramme isotherme :

- Si A liquide est en équilibre avec A et B vapeur :
On a $x_l = 0$. Pour x_v : on a $\mu_{A,l}(T, P) = \mu_{A,v}^*(T, P)$

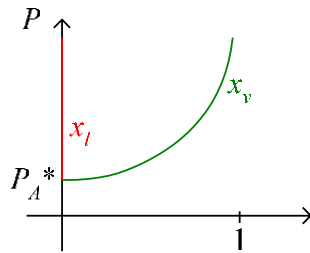
On suppose que le mélange de gaz est un mélange idéal de gaz parfaits, et on néglige l'influence de la pression sur l

$$\mu_{A,l}^0(T) = \mu_{A,v}^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_A}{P^0}\right) \text{ avec } P_A = P \times (1 - x_v)$$

a phase liquide :

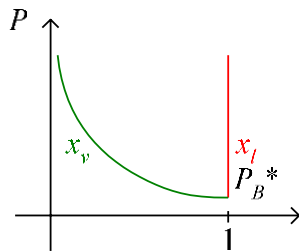
$$P \times (1 - x_v) = f(T)$$

Si $x_v=0$ On a $P = P_A^*$ Donc $P = P_A^*/(1-x_v)$

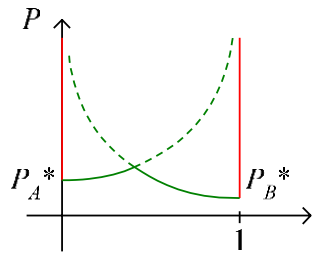


-Si B liquide est en équilibre avec A et B vapeur :

$$\text{On a } x_l = 1, \text{ et } P = \frac{P_B^*}{x_v}$$



Diagramme



On peut montrer qu'entre les pointillés, on peut avoir un équilibre liquide-vapeur métastable.

Différents domaines

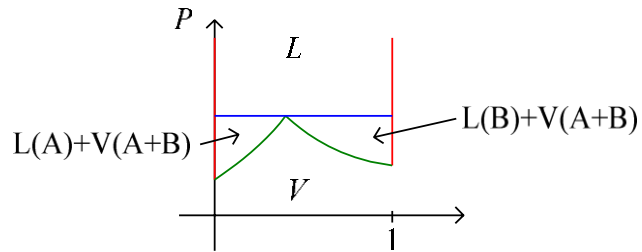
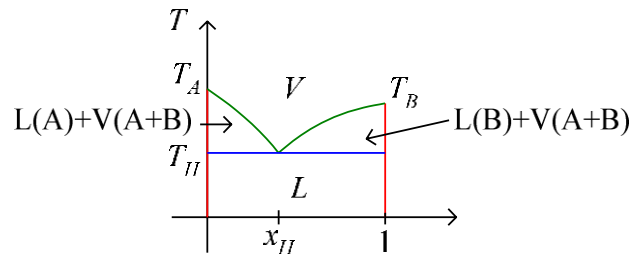
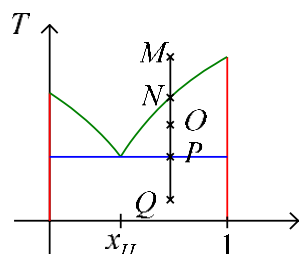


Diagramme isobare

L'allure de courbe de diagramme isobare pour ce cas est de la façon :



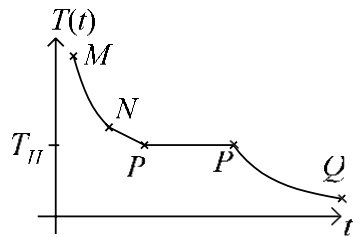
Refroidissement isobare



- De M à N : on refroidit la vapeur.

- En N : apparition d'une goutte de B pur.
- En O : toujours du liquide B pur, et de la vapeur (A+B)
- Quand on arrive en P, la vapeur est à la composition x_H
 Mais en quittant P, il n'y a plus que du liquide ; à la traversée de la frontière, toute la vapeur restante s'est donc transformée en liquide.
 On appelle cette transformation une transformation hétéro azéotropique.
 (hétéro : pour les phases liquides hétérogènes)

Diagramme d'analyse thermique



Entre N et P : la condensation dégage de la chaleur, donc le refroidissement est moins rapide.

Application : entraînement à la vapeur

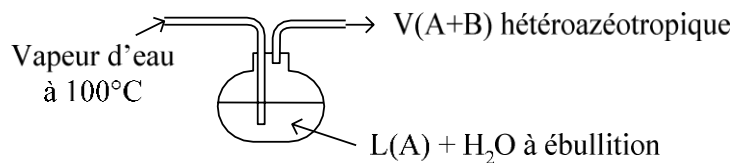
But :

On veut séparer l'huile essentielle de pétales de violette ; mais l'huile se dégrade lorsqu'on la chauffe trop, et on ne peut pas pratiquer la distillation...

On suppose que l'huile n'est pas miscible à l'eau.

Réalisation :

On a $T_H < \min(T_A, T_B)$, donc dans tous les cas, $T_H < 100^\circ\text{C}$ (en général, l'huile bout à température très élevée)



Lorsqu'on atteint T_H , la vapeur va sortir, sans les impuretés.

Références

LE COURS DE CHAPITRE III EST INSPIRE DE L'ARTICLE PDF CORESPOND AU :

- 1-CHAPITRE 11 : équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires thermodynamique, p2-20
- 2-chap. 5-6 Lp105 Les équilibres thermodynamiques : applications, p1-22.
- 3- Chapitre 7-Changement d'état des corps purs. Cas particulier de l'équilibre liquide -vapeur

Application aux machines diphasées

