

II.1 Equilibre liquide-vapeur du corps pur

A) Expression de l'équilibre

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



1) Condition sur le potentiel chimique

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

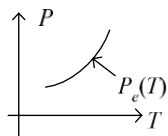
2) Condition sur T, P.

$P = P_e(T)$: pression de vapeur saturante (on trouve aussi $P_s(T)$, $P_{VS}(T)$)

Ou $T = T_e(P)$

B) Diagramme de changement d'état

1) Diagramme (P, T)

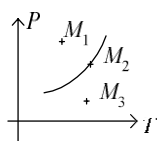


- Différents domaines :

- Convention :

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 $v_{m,v} > v_{m,l}$

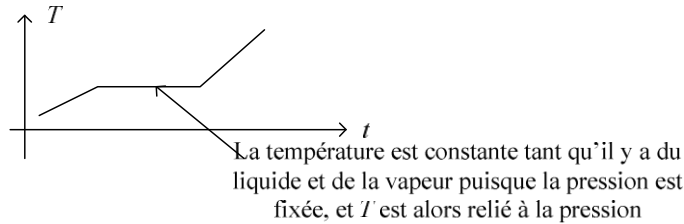
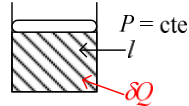
Donc le potentiel de la vapeur augmente plus vite que celui du liquide.

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

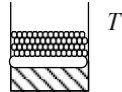
$$P \quad \mu_v > \mu_l \quad \leftarrow \mu_v = \mu_l$$

$$l \quad l+v \quad \mu_v < \mu_l \\ v \quad T$$

- Analyse d'une augmentation de température isobare :



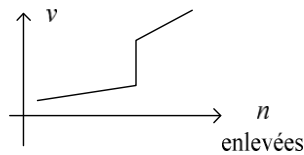
- Analyse d'une diminution de pression isotherme :



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 :



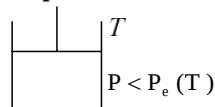
(Ensuite, une diminution de pression a plus d'influence sur le gaz que sur le liquide)

- 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 $P < P_e(T)$.

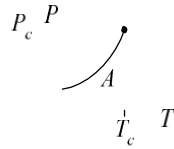
Explications :



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



Comme on a deux phases distinctes, cela signifie que $v_{m,v} \neq v_{m,l}$.

Il n'y a pas non plus le même indice de réfraction pour les deux phases (sinon on ne verrait pas la coupure)...

Lorsqu'on se rapproche de C, les propriétés de la vapeur et du liquide deviennent de plus en plus proches.

En C, les propriétés sont exactement les mêmes.

Conséquences :

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 P_c .

Rigoureusement, on ne devrait donc pas parler de phase liquide ou vapeur lorsqu'on est en dehors de la courbe $P_e(T)$, mais plutôt d'une phase fluide.

(Mais par commodité on parle de vapeur lorsqu'on est « en dessous » et de liquide « au dessus » de la courbe)

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

A) Variance

1) L(A+B) (=liquide 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

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

Donc $v = 2$, et x_l, 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 :

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

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

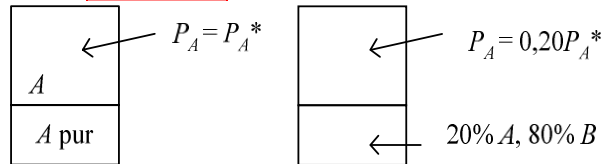
1) Loi de Raoult

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

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

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

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



(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

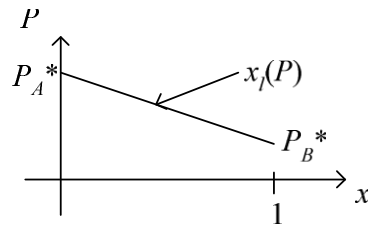
On trace x_l, x_v en fonction de P à température constante.

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

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

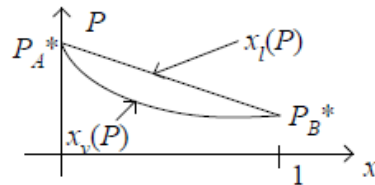
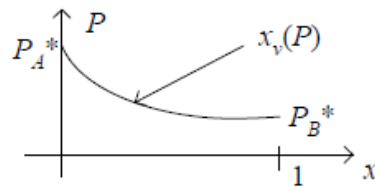
$$\text{Et } P \times x_v = P_B^* x_l$$

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



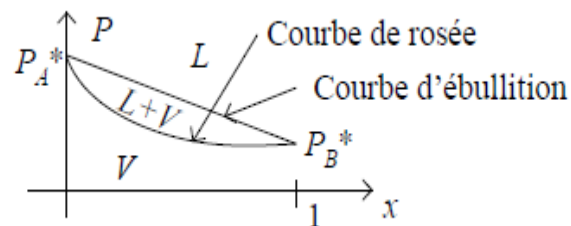
Pour x : on a

$$\frac{1}{P} = \frac{1-x_v}{P_A^*} + \frac{x_v}{P_B^*}$$



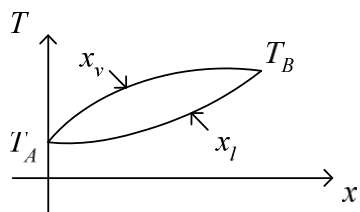
Interprétation des domaines :

- Convention : $M(x, P)$ représente un système à la température T (fixée), la pression P et de composition globale $x = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ à l'équilibre stable.
- Si le système est diphasé (liquide + vapeur) à une pression P donnée :
Alors $\min(x_l, x_v) < x < \max(x_l, x_v)$
Donc le point du système est à l'intérieur du fuseau.
La réciproque est vraie aussi.
- A l'extérieur du fuseau :



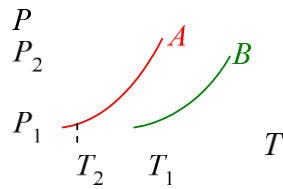
3) Diagramme isobare

- Tracé :



(On n'a pas un segment ici pour x_l)

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



On a ici :

$$P_2 > P_1, \text{ soit } P_A^*(T_1) > P_B^*(T_1)$$

Et $T_1 > T_2$ soit $T_B(P_1) > T_A(P_1)$

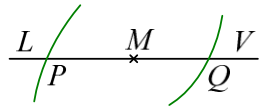
- Différents domaines :

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 :



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

$$\text{Donc } x(n_l + n_v) = n_B = n_l x_l + n_v x_v$$

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

1) Etude d'une variation de pression isotherme

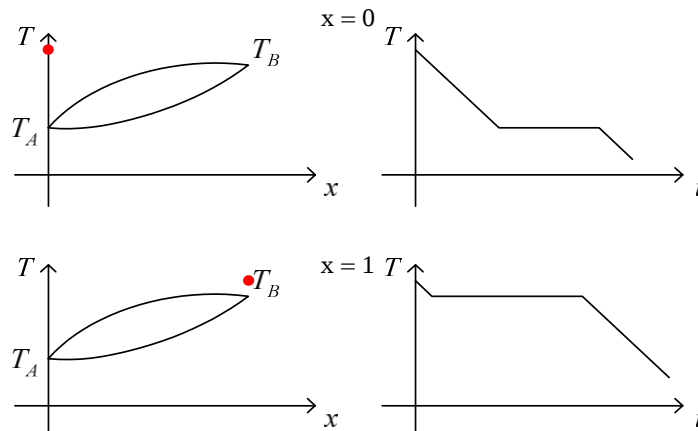
L'étude est analogue, et le changement de phase ne se fait pas non plus à pression constante.

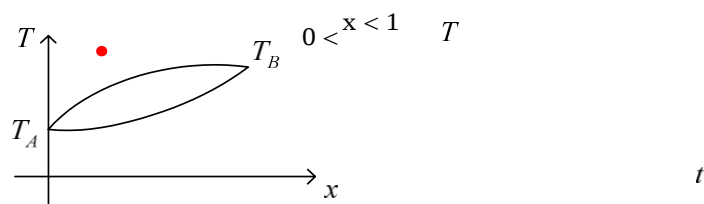
2) Diagramme d'analyse thermique

- 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 :



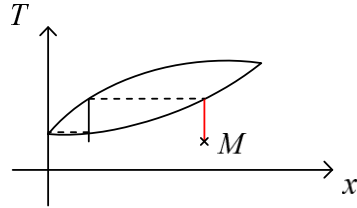


(Dans le dernier graphique, la pente intermédiaire est un peu moins importante puisqu'une partie de la chaleur fournie sert à faire changer de phase)

3) Application à la distillation

- Principe :

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

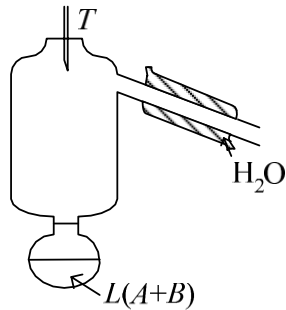


A partir de M, on chauffe, jusqu'à récupérer une bulle de vapeur, ayant plus de A, puis on refroidit et on recommence.

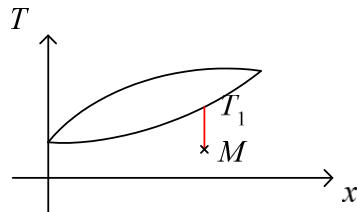
On obtient ainsi le composant A de plus en plus pur.

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 :



Lorsque la température atteint T_1 , la vapeur monte et se recondense (la 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 .

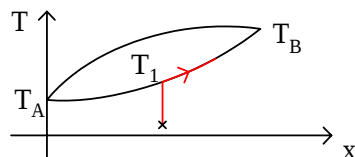
A ce moment là, il n'y a donc que du A vapeur en haut de la colonne.

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 :

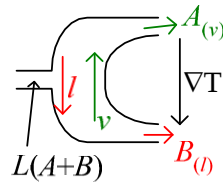
(1) Il faut distiller suffisamment longtemps pour pouvoir considérer qu'on est toujours à l'équilibre liquide-vapeur. Mais généralement, les produits chimiques sont assez fragiles, et il ne faut pas les faire bouillir trop longtemps.

(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 :



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

A) Variance

V(A+B) : On a trois paramètres indépendants T, P, x_v

L(A) ou L(B) : On a ici $v = 2$ (il n'y a que la pression et la température)

L(A)+L(B) : On a toujours $v = 2$

L(A)+V(A+B) : On a trois paramètres T, P, x_v mais à l'équilibre,

$\mu_{A,l}(T, P) = \mu_{A,v}(T, P, x_v)$. Donc $v = 2$

L(B)+V(A+B) : De même, $v = 2$

L(A)+L(B)+V(A+B) : On a l'égalité des potentiels pour A et B :

$\mu_{A,l}(T, P) = \mu_{A,v}(T, P, x_v)$ et $\mu_{B,l}(T, P) = \mu_{B,v}(T, P, x_v)$. Donc $v = 1$

b) Diagramme isotherme

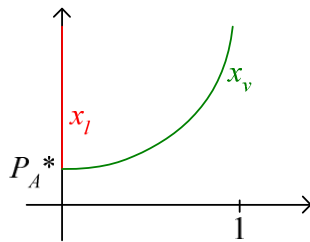
4) Equation des courbes

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

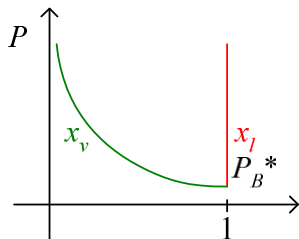
On a $x_l = 0$. Pour x_v : on a $\mu_{A,l}^*(T, P) = \mu_{A,v}^*(T, P)$

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

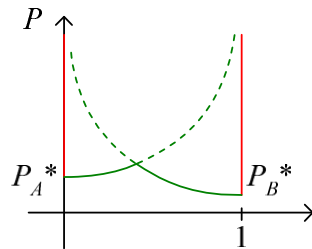
Si $x_v = 0$, on a $P = P_A^*$, donc



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

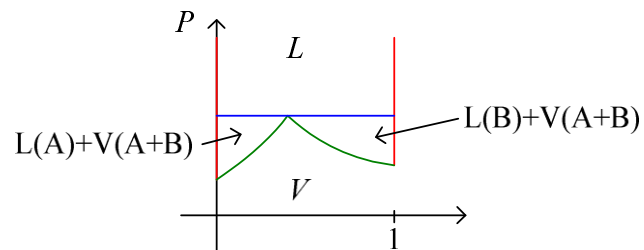


5) Diagramme

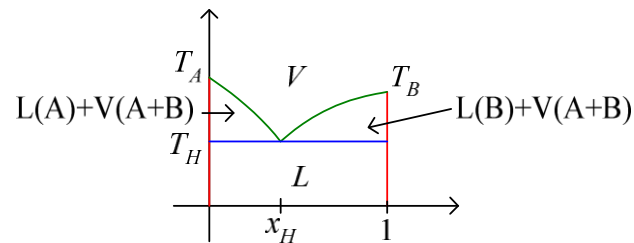


On peut montrer qu'entre les pointillés, on peut avoir un équilibre liquide-vapeur métastable.

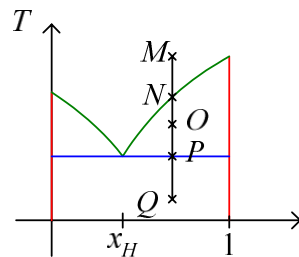
6) Différents domaines



c) Diagramme isobare



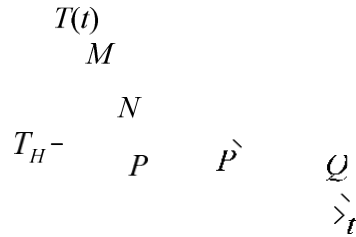
i. Refroidissement isobare



- 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 hétéroazéotropique.
 (hétéro : pour les phases liquides hétérogènes)

ii. 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

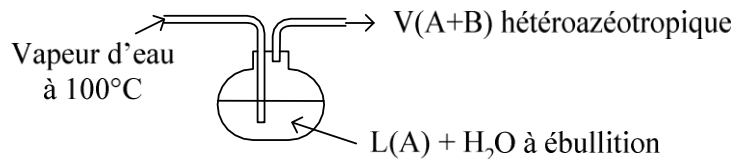
But :

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.

II.4 Extension au système ternaire

Un diagramme d'équilibre ternaire se dessine en trois dimensions (trois variables : deux concentrations + température/pression). Il est courant de le ramener à un diagramme en deux dimensions, en fixant la température/pression (voir la figure ci-dessous). Cette représentation est très fréquente pour les équilibres liquide-liquide.

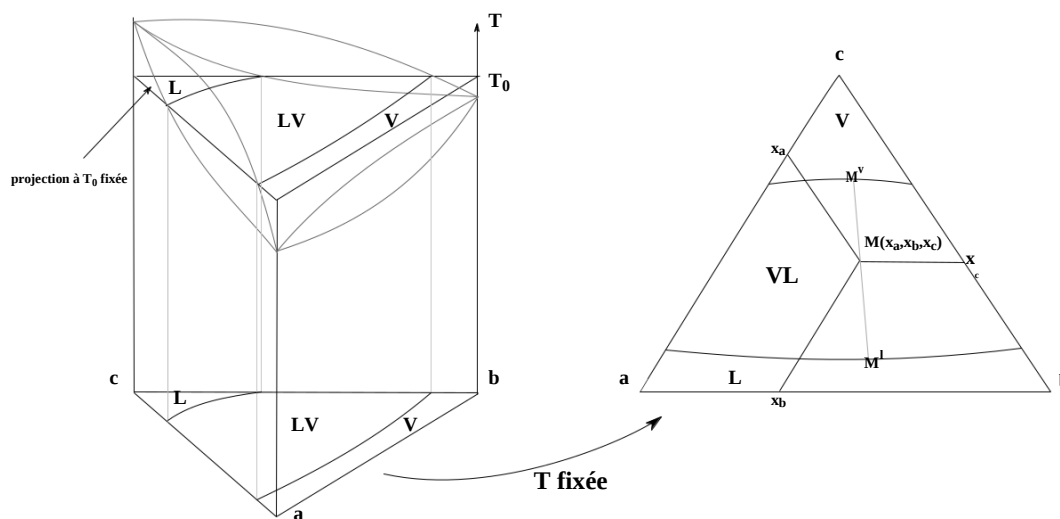


Illustration d'un équilibre liquide-vapeur en mélange ternaire.