

# Chapitre 11 : Equilibre liquide–vapeur des mélanges binaires

## I Rappel : équilibre liquide–vapeur du corps pur

### A) Expression de l'équilibre

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



#### 1) Condition sur le potentiel chimique

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

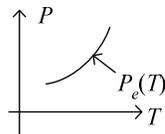
#### 2) Condition sur $T, P$ .

$P = P_e(T)$  : 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 ( $P, T$ )

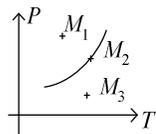


- Différents domaines :

- 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  $P$ .



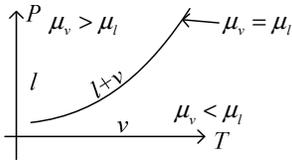
En  $M_2$  : on a  $\mu_v = \mu_l$ , donc le liquide et la vapeur sont à l'équilibre.

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

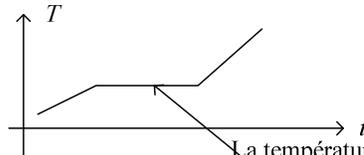
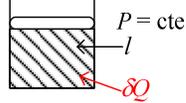
On a alors  $\frac{\partial \mu}{\partial P} = v_m$ , et  $v_{m,v} > v_{m,l}$

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.

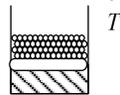


- Analyse d'une augmentation de température isobare :



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

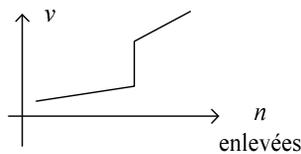
- Analyse d'une diminution de pression isotherme :



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 :



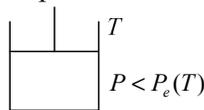
(Ensuite, une diminution de pression a plus d'influence sur le gaz que sur le liquide)

• 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  $P < P_e(T)$ .

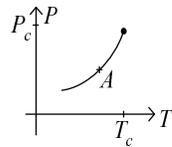
Explications :



On comprime progressivement l'enceinte, jusqu'à 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.

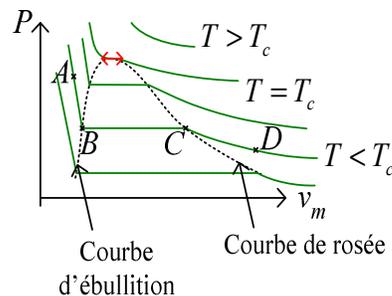
$C$ 'est la même chose si on augmente  $T$  en étant au dessus de  $P_c$ .

Rigoureusement, on ne devrait donc pas parler de phase liquide ou vapeur lorsqu'on est en dehors de la courbe  $P_c(T)$ , 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)

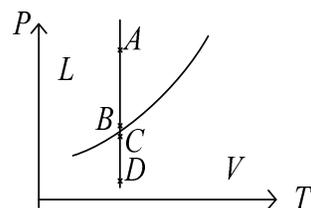
## 2) Diagramme ( $P, v$ )

- Isothermes d'Andrews :

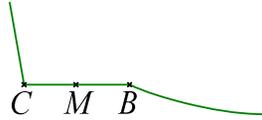


A  $T = T_c$ , on a  $\frac{dP}{dv_m} = 0$ ,  $\frac{d^2P}{dv_m^2} = 0$

- Diminution de volume isotherme ( $D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ ) :



- Règle du barycentre :



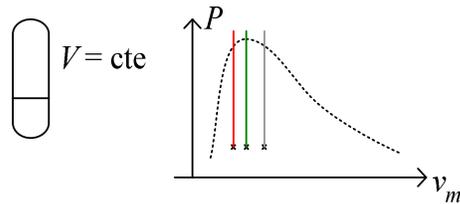
On a  $n_l \times MC = n_v \times MB$

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)

- Élévation de température isochore :



Dans le cas rouge, la surface libre va monter

Dans le cas gris, la surface libre va descendre

Et dans le cas vert, la surface libre reste globalement sur place, et disparaît d'un seul coup lorsque la température dépasse la température critique.

(Expérience de Natterer)

## C) Aspect énergétique

### 1) Enthalpie molaire de changement de phase

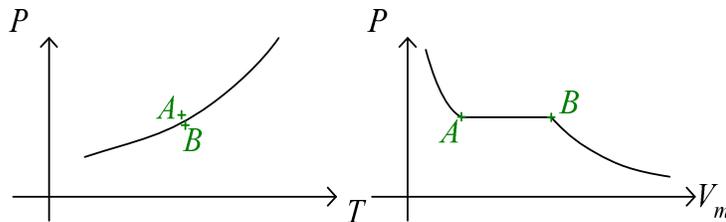
- Pour l'équilibre  $A_{(\alpha)} = A_{(\beta)}$ , on pose :

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

- Commentaire :

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  $L \rightarrow V$ ;  $S \rightarrow L$ ;  $S \rightarrow V$

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  $A_{(\alpha)} = A_{(\beta)}$  :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_T = -H_{m,\alpha}(T, P_e(T)) + H_{m,\beta}(T, P_e(T))$$

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

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  $L(T_c) = 0$ .

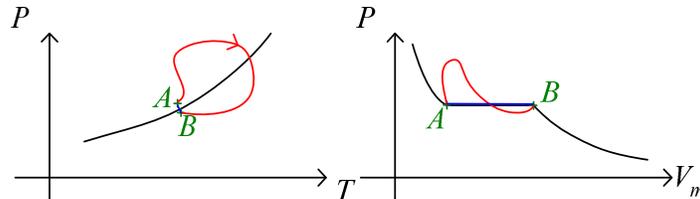
• Chaleur latente :

- 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,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H = Q \\ \Delta H = L\Delta\xi \end{array} \right\} Q = L\Delta\xi$$

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



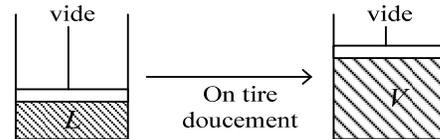
Dans les deux cas,  $\Delta H = nL$

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

• Illustration :

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)  $\Delta H_1 = nL$

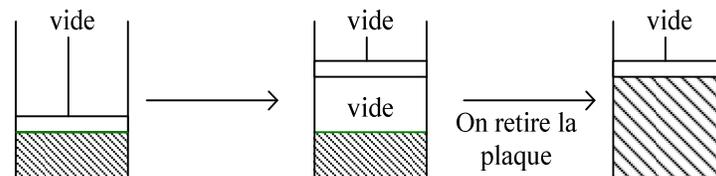
(2)  $Q_1$  : comme la pression est constante,  $Q_1 = \Delta H_1 = nL$

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

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

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

- Transformation 2 :



On a le même état final, donc  $\Delta H_2 = nL$ ,  $\Delta S_2 = \frac{nL}{T}$ .

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

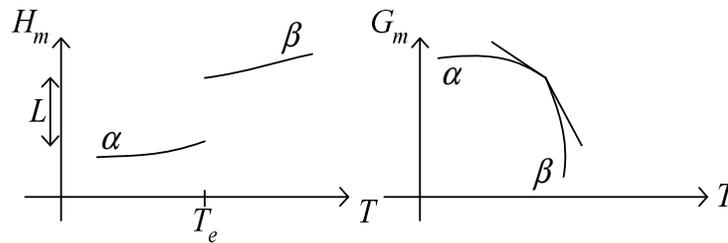
Et  $S_{e2} = \frac{Q_2}{T} = \frac{nL}{T} - nR$ , d'où  $S_{i2} = \Delta S_2 - S_{e2} = nR$

## 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 :

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

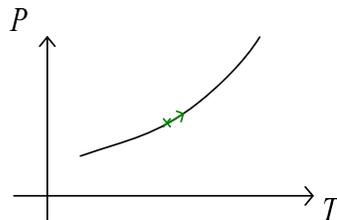
On a  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ , donc  $\Delta S_{m,\alpha \rightarrow \beta} = \frac{L}{T}$

Pour une réaction  $A_{(\alpha)} = A_{(\beta)}$ , on a  $\Delta_r S^0(T) = \frac{L(T)}{T}$ .

## 3) Relation de Clapeyron

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

- Démonstration :



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

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

$$\text{Donc } \underbrace{\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}}_{-S_{m,\alpha}} dT + \underbrace{\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P}}_{V_{m,\alpha}} dP_e = \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_\beta}{\partial P} dP_e$$

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

- Commentaire :
- Lien entre l'aspect énergétique et la courbe de changement de phase :

On a  $L > 0$ , donc  $\frac{dP_e}{dT}$  a le signe de  $v_{m,\beta} - v_{m,\alpha}$

En général,  $v_{m,\beta} > v_{m,\alpha}$  donc  $\frac{dP_e}{dT} > 0$

On a aussi parfois (pour l'eau par exemple) :

$v_{m,\beta} < v_{m,\alpha}$ , auquel cas  $\frac{dP_e}{dT} < 0$

- 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,  $v_m = \frac{RT}{P_e}$

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

On peut donc en tirer  $P_e$  si  $L$  est connu.

Si par exemple  $L$  est constante,  $\frac{dP_e}{P_e} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2}$ , soit  $P_e = Ae^{-L/RT}$

## II 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  $\nu = 3$

#### 2) V(A+B)

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

Donc  $\nu = 3$

#### 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 :

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

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

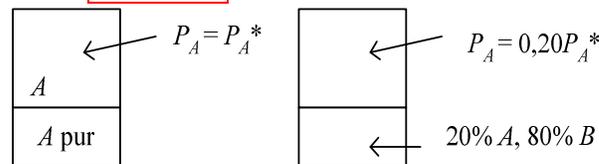
### 1) Loi de Raoult

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

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

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

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

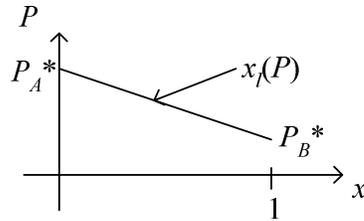
On trace  $x_l, x_v$  en fonction de  $P$  à température constante.

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

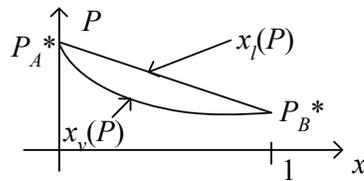
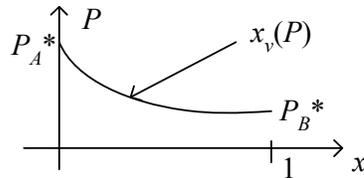
$$\text{Donc } P \times (1 - x_v) = P_A^*(1 - x_l)$$

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

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



Pour  $x_v$  : 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*.

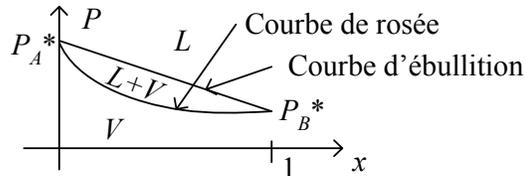
- Si le système est diphasé (liquide + vapeur) à une pression  $P$  donnée :

Alors  $\min(x_l, x_v) < x < \max(x_l, x_v)$

Donc le point du système est à l'intérieur du fuseau.

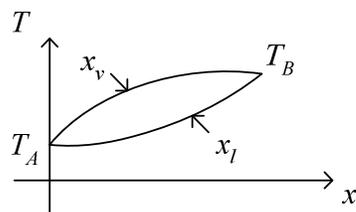
La réciproque est vraie aussi.

- A l'extérieur du fuseau :



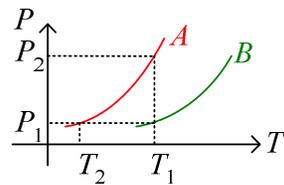
### 3) Diagramme isobare

• 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 :

$P_2 > P_1$ , soit  $P_A^*(T_1) > P_B^*(T_1)$

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

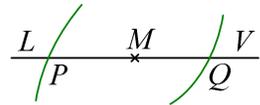
- Différents domaines :

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 :



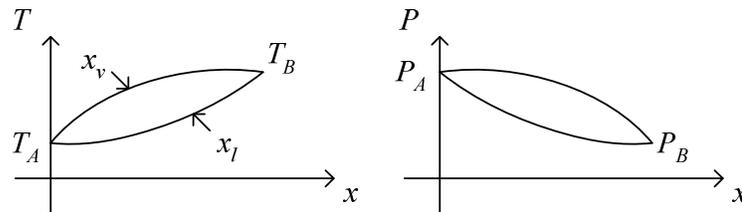
On a  $n_B = n_l \times x_l + n_v \times x_v$

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

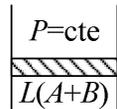
Donc  $x$  est barycentre de  $x_v$ ,  $x_l$ , affecté des nombres de moles de la phase vapeur et de la phase liquide.

## C) Système réel présentant un faible écart à l'idéalité

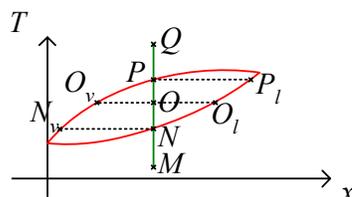
### 1) Diagrammes



### 2) Etude d'un réchauffement isobare



On augmente progressivement la température.  $x$  reste constant pendant le réchauffement. Qu'observe t'on ?



- De  $M$  à  $N$  : le système est entièrement liquide, se dilate « un peu »
- En  $N$  : première goutte de vapeur, de composition  $N_v$
- En  $O$  : la phase liquide est à la composition  $O_l$  et la phase vapeur à la composition  $O_v$  (les phases liquide *et* vapeur s'enrichissent en  $B$ )
- En  $P$  : dernière goutte de liquide, de composition  $P_l$ .

Ainsi, le changement de phase ne se fait pas à température constante.  
(C'est un critère pour savoir si un corps est pur ou non)

### 3) Etude d'une variation de pression isotherme

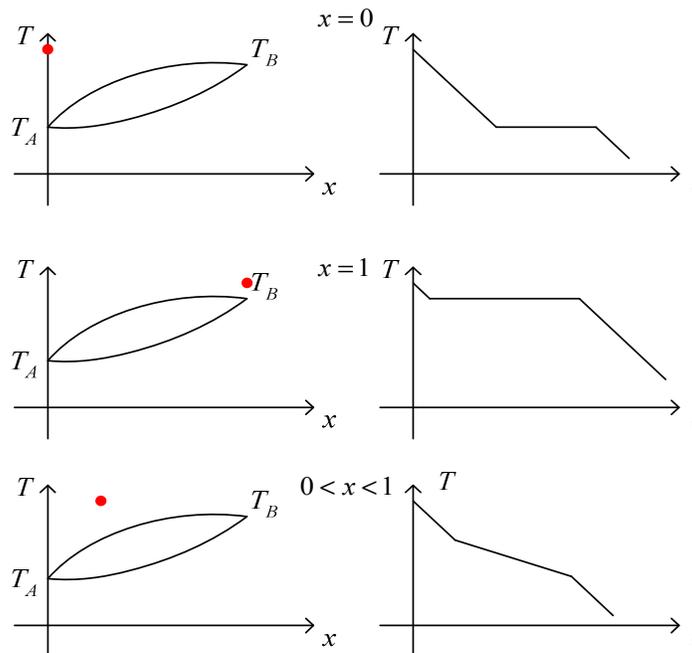
L'étude est analogue, et le changement de phase ne se fait pas non plus à pression constante.

### 4) 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 :

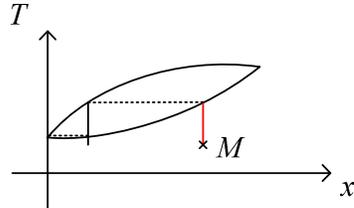


(Dans le dernier graphique, la pente intermédiaire est un peu moins importante puisqu'une partie de la chaleur fournie sert à faire changer de phase)

## 5) Application à la distillation

- Principe :

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

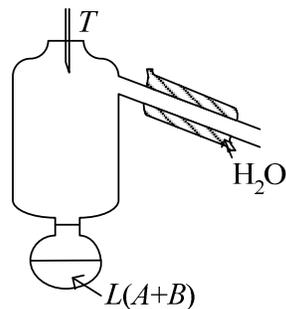


A partir de  $M$ , on chauffe, jusqu'à récupérer une bulle de vapeur, ayant plus de  $A$ , puis on refroidit et on recommence.

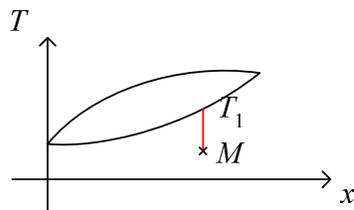
On obtient ainsi le composant  $A$  de plus en plus pur.

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  $T_A$ .

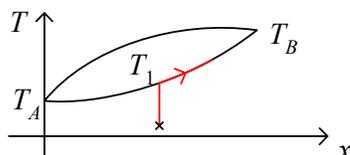
A ce moment là, il n'y a donc que du  $A$  vapeur en haut de la colonne.

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 :

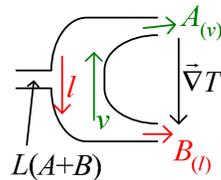
(1) Il faut distiller suffisamment longtemps pour pouvoir considérer qu'on est toujours à l'équilibre liquide-vapeur. Mais généralement, les produits chimiques sont assez fragiles, et il ne faut pas les faire bouillir trop longtemps.

(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 :

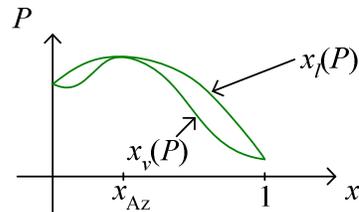
La méthode précédente ne permet pas de distiller en continu, et n'est donc pas utilisable dans l'industrie :



## D) Système réel présentant un fort écart à l'idéalité

### 1) Déviation positive

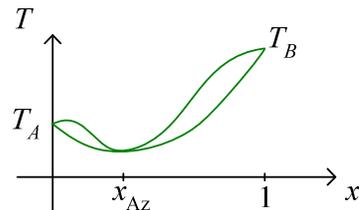
• Diagramme isotherme



Il existe donc une composition  $x$  pour laquelle  $\frac{\partial P}{\partial x_v} = 0$  et  $\frac{\partial P}{\partial x_l} = 0$

(Théorème de Gibbs-Konovalv : si une courbe présente un maximum, l'autre aussi en a un et au même endroit)

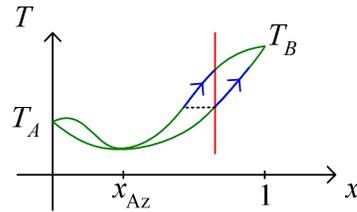
• Diagramme isobare :



### 2) Déviation négative

C'est le même principe à l'envers...

### 3) Etude d'un réchauffement isobare



En dehors de  $x_{Az}$ , c'est la même chose que précédemment.

### 4) Azéotrope

- Si on réchauffe un liquide de composition azéotrope ( $x_{Az}$ ), la transformation  $L_{Az} \rightarrow V_{Az}$  se fait à température constante.

A-zéo-trope : vient du grec « ne change pas en bouillant »

- Ce cas est assez gênant pour le critère permettant de savoir si un corps est pur ou non ; cependant,  $T_{Az}$ ,  $x_{Az}$  dépendent de la pression, ce qui permet de résoudre le problème (il suffit de faire le test à deux pressions différentes) :

Pour de l'eau bouillant à  $100^\circ\text{C}$  (sous 1bar) et de l'éthanol à  $78,5^\circ\text{C}$  :

A  $P = 1\text{bar}$ ,  $T_{Az} = 78,2^\circ\text{C}$ ,  $x_{Az} = 0,956$  (% en masse)

A  $P = 3\text{bar}$ ,  $T_{Az} = 109^\circ\text{C}$ ,  $x_{Az} = 0,952$

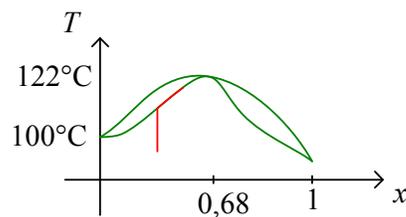
A  $P = 0,12\text{bar}$ ,  $T_{Az} = 33,4^\circ\text{C}$ ,  $x_{Az} = 0,995$ .

### 5) Application à la distillation

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

- Exemple 1 :

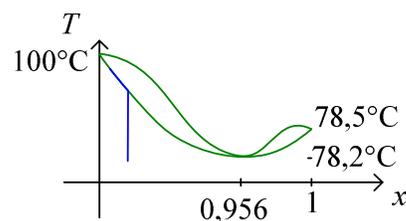
Pour  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  (acide nitrique)



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%.

### III 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  $\nu = 2$  (il n'y a que la pression et la température)

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

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  $\nu = 2$

L(B)+V(A+B) : De même,  $\nu = 2$

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  $\nu = 1$

#### B) Diagramme isotherme

##### 1) Equation des courbes

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

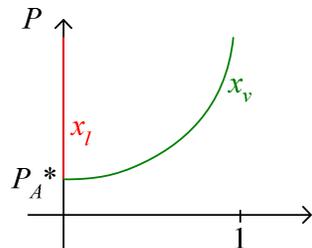
On a  $x_l = 0$ . Pour  $x_v$  : on a  $\mu_{A,l}^*(T, P) = \mu_{A,v}^*(T, P)$

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

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

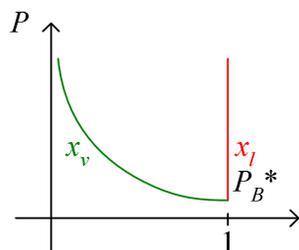
Ainsi,  $P \times (1 - x_v) = f(T)$

Si  $x_v = 0$ , on a  $P = P_A^*$ , donc  $P = \frac{P_A^*}{1 - x_v}$

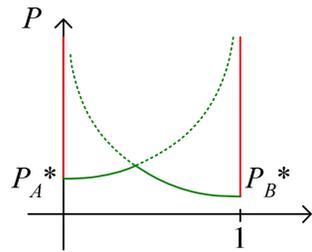


- Si  $B$  liquide est en équilibre avec  $A$  et  $B$  vapeur :

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

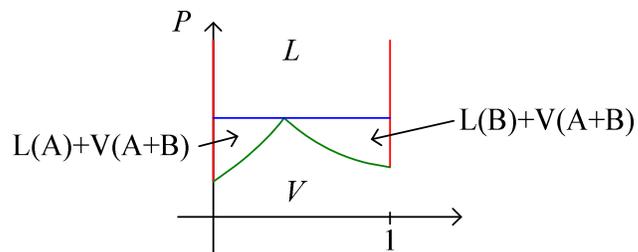


## 2) Diagramme



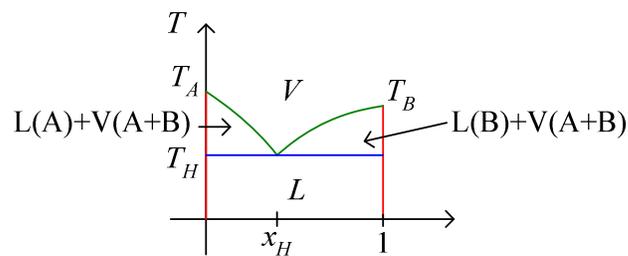
On peut montrer qu'entre les pointillés, on peut avoir un équilibre liquide-vapeur métastable.

## 3) Différents domaines

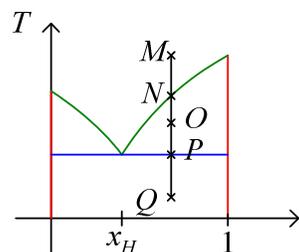


## C) Diagramme isobare

### 1) Tracé



### 2) Refroidissement isobare



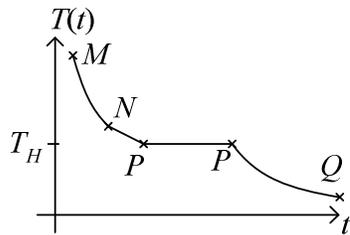
- De  $M$  à  $N$  : on refroidit la vapeur.

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

### 3) Diagramme d'analyse thermique



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

### 4) Hétéroazéotrope

- Pour gaz composé de  $A$  et  $B$  avec la composition  $x_H$ , la condensation se fait à température constante.
- Pour deux phases liquides composées de  $A$  et  $B$  avec la composition  $x_H$ , les deux liquides disparaissent en même temps lorsqu'on les chauffe.
- Pour deux liquides  $A$  et  $B$  avec une composition différente de  $x_H$  : à  $T_H$ , la vapeur se forme avec la composition  $x_H$
- $x_H$  et  $T_H$  dépendent de la pression.

### D) Application : entraînement à la vapeur

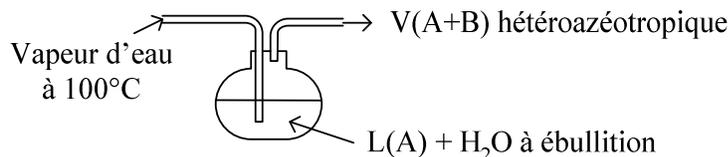
But :

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)

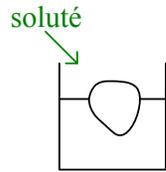


Lorsqu'on atteint  $T_H$ , la vapeur va sortir, sans les impuretés.

## IV Compléments

### A) Cryoscopie

#### 1) Description du phénomène



On se place à la pression  $P^0 = 1\text{bar}$ ,  $T = T_f = 0^\circ\text{C}$

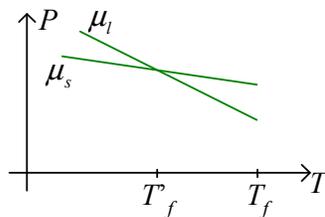
(On suppose le système adiabatique)

Observations :

- De la glace fond, la température diminue
- On a un nouvel état d'équilibre eau+soluté/glace à une température  $T = T'_f < T_f$

#### 2) Analyse physique

- A  $T_f$ ,  $\mu_l^*(T_f, P_0) = \mu_s^*(T_f, P_0)$
- Après ajout du soluté,  $\mu_l = \mu_l^*(T_f, P_0) + \underbrace{RT_f \ln x}_{<0}$
- La fusion est endothermique, donc la température diminue lorsque la glace fond
- $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -S_m$ . Donc  $\mu$  augmente lorsque  $T$  diminue, et celui de l'eau augmente plus vite que celui de la glace (car  $S_{m,l} > S_{m,v}$ )



#### 3) Expression de l'abaissement de température $\Delta T = T_f - T'_f$ .

On note 1 pour le solvant, 2 pour le soluté.

- Expression des équilibres :

A la température  $T_f$ , on était à l'équilibre :

$$\mu_{1,l}^*(T_f, P_0) = \mu_{1,s}^*(T_f, P_0)$$

A  $T'_f$  :

$$\mu_{1,l}^*(T'_f, P_0) + RT \ln a_1 = \mu_{1,s}^*(T'_f, P_0)$$

$$\text{Donc } \int_{T_f}^{T'_f} \frac{\partial \mu_l^*}{\partial T} dT + RT \ln a_1 = \int_{T_f}^{T'_f} \frac{\partial \mu_s^*}{\partial T} dT$$

$$\text{Soit } \int_{T_f}^{T'_f} (-S_{1,l}^* + S_{1,s}^*) dT = -RT \ln a_1$$

- Hypothèses simplificatrices :
  - On suppose que  $T'_f$  n'est pas très différent de  $T_f$ .

$$\text{Ainsi, } S_{1,l}^* - S_{1,s}^* \approx \frac{L_f}{T_f}$$

- On suppose la solution idéale et diluée :

$$a_1 = x_1 = 1 - x_2, \text{ et } \ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

Ainsi, l'égalité précédente devient :

$$\Delta T \frac{L_f}{T_f} = RT'_f x_2$$

$$\text{Soit } \Delta T = \frac{RT_f^2}{L_f} x_2 : \text{ loi de Raoult.}$$

#### 4) Ordres de grandeur

$$\text{Pour de l'eau, } \frac{RT_f^2}{L_f} = 103\text{K}$$

- Pour de l'eau saturée en sel,  $\Delta T = 21^\circ\text{C}$
- Pour avoir un abaissement de  $1^\circ\text{C}$ , il faut 30g de NaCl
- Pour faire diminuer la température de 1L d'eau de 0 à  $-20^\circ\text{C}$ , il faut 60g de NaCl.

#### 5) Applications

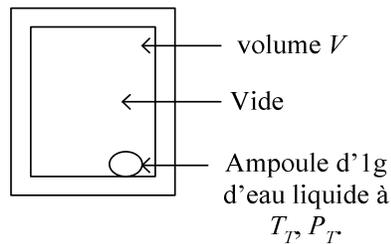
- Salage des routes
- En laboratoire, permet de faire des « bains froids »
- Détermination de la masse molaire d'un soluté :

$$x_2 = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}$$

On connaît  $m_1, M_1, m_2$  et on peut calculer  $x_2$  grâce à l'abaissement de température, d'où on tire ensuite  $M_2$ .

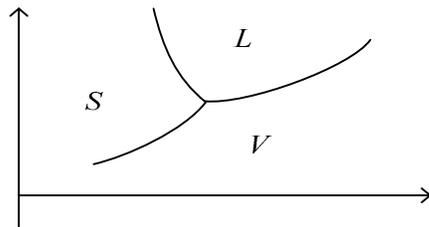
- Pour des solutions où  $x_2$  n'est plus négligeable, il faut remplacer  $x_2$  par  $-\ln a_1$ .

## B) Vaporisation au point triple



On claque l'ampoule, et on cherche l'état final.

### 1) Analyse



- Comme l'ampoule est dans le vide, la pression va forcément diminuer, c'est-à-dire qu'il y aura vaporisation.
- On aura donc un processus endothermique
- La chaleur à fournir proviendra de la solidification d'une partie de l'eau.
  - On a donc deux cas : soit le volume est trop petit, auquel cas on aura un équilibre liquide, solide, vapeur ; soit il est trop grand, et on aura uniquement un équilibre solide vapeur.

### 2) Mise en équation

Inconnues :  $n_s, n_l, n_v, T, P$

- Equations générales :
  - $n_s + n_l + n_v = n_0$
  - $PV = n_v RT$  (on néglige les volumes de liquide, solide)
  - $\Delta U = 0$ , c'est-à-dire  $\Delta H = \Delta(PV) \approx PV$
- Cas où le volume est inférieur au volume limite :
  - On a  $\Delta H = n_v L_v(T_T) - n_s L_f(T_T) = PV$
  - Et  $T = T_T$
  - Et  $P = P_T$

Après calcul, on trouve  $n_s = \frac{P_T V}{L_f} \left( \frac{L_v}{RT_T} - 1 \right)$ ,  $n_v = n_0 - \frac{P_T V}{L_f} \left( \frac{L_v}{RT_T} - 1 \right)$ .