

Chapitre 2

Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur

Introduction

Dans ce chapitre, il s'agit d'étudier dans une enceinte fermée (pas d'échange de matière avec l'extérieur) les équilibres liquide-vapeur, lorsque le liquide et la vapeur sont constitués de deux composés chimiques A et B (binaire). On considère que seul l'équilibre de changement de phase liquide-vapeur a lieu, aucun équilibre chimique ne se déroule dans l'enceinte : les deux constituants sont donc inertes chimiquement.

On supposera que :

- la phase gazeuse est supposée parfaite ;
- la phase liquide est constituée de deux constituants pouvant être parfaitement miscible, solution homogène, non miscible, solution hétérogène ou encore partiellement miscible, miscibilité partielle de A dans B ou l'inverse.

La variance du système est d'après le théorème de Gibbs:

$$F = C + 2 - \varphi - k - r = 2 + 2 - \varphi - 0 - 0 = 4 - \varphi$$

On étudie donc deux types de diagramme :

- les diagrammes isothermes où la température est maintenue constante ;
- les diagrammes isobares où la pression est maintenue constante.

I. Construction expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur

Ces diagrammes sont construits à partir de différentes courbes d'analyse thermique (**isobare**) ou analyse de la pression (**isotherme**) portant sur des mélanges de composition connue.

Dans le cas isotherme, l'analyse de la pression consiste à suivre l'évolution de la pression en fonction du temps lors de la compression ou de la détente d'un mélange ou de corps purs.

Dans le cas isobare, l'analyse thermique consiste à suivre l'évolution de la température en fonction du temps lors du chauffage ou du refroidissement d'un mélange ou de corps purs.

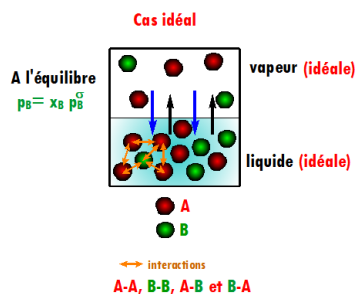


1) Mélanges de deux liquides totalement miscibles

a) Cas idéal

La phase vapeur est toujours formée par un mélange de gaz parfaits.

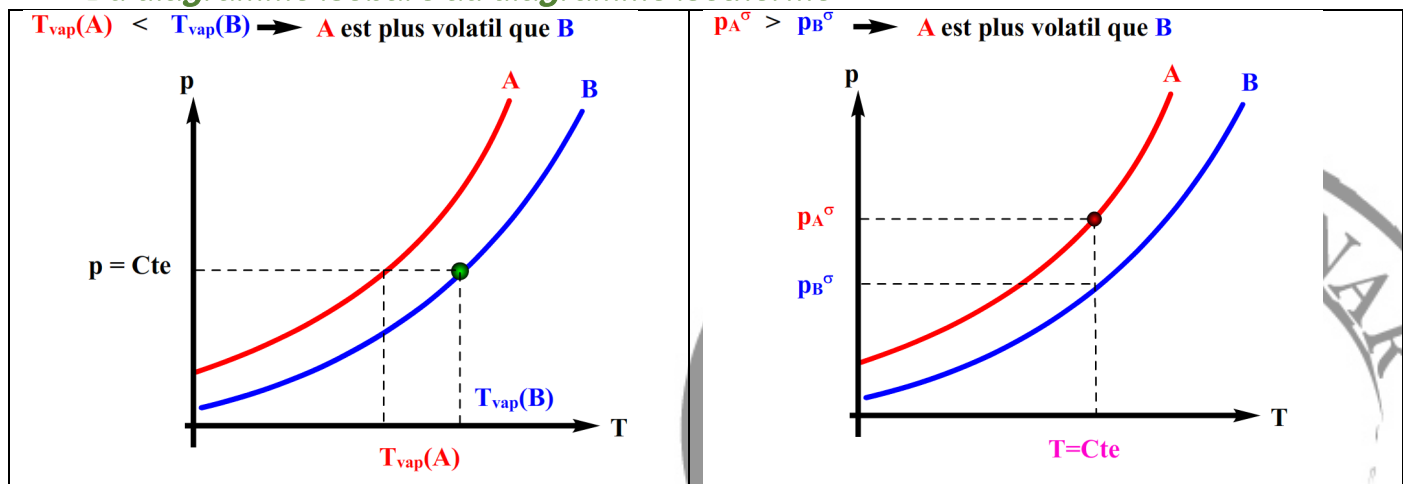
La phase liquide est formée par un mélange idéal.

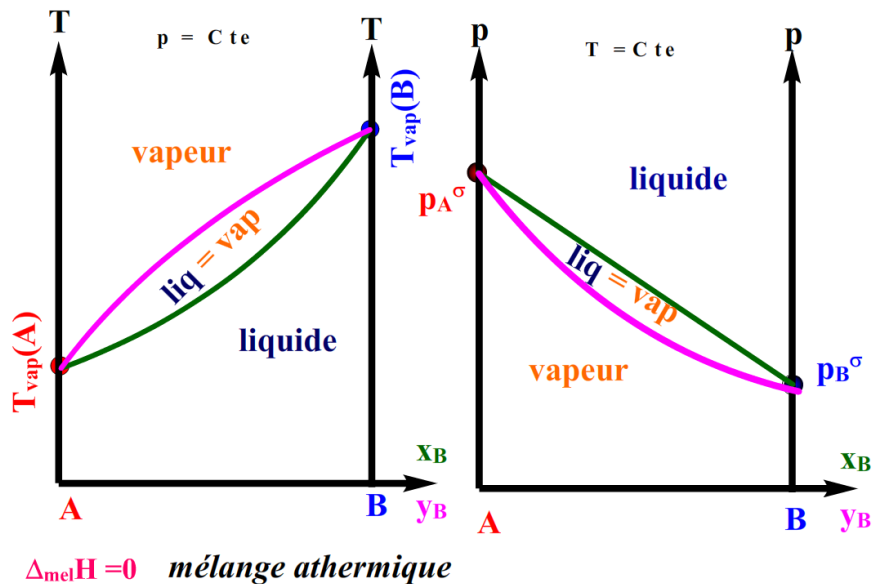


Courbes d'analyse thermique et analyse de pression

Diagramme isobare	Diagramme isotherme
La courbe $T = f(x_B)$ est appelée courbe de vaporisation ou courbe de bulle du mélange binaire et donne la composition de la phase liquide. La courbe $T = f(y_B)$ dite courbe de Rosée du mélange binaire donne la composition de la phase vapeur.	La courbe $p = f(x_B)$ est appelée courbe de vaporisation ou courbe de bulle du mélange binaire et donne la composition de la phase liquide. La courbe $p = f(y_B)$ dite courbe de Rosée du mélange binaire donne la composition de la phase vapeur.

Du diagramme isobare au diagramme isotherme





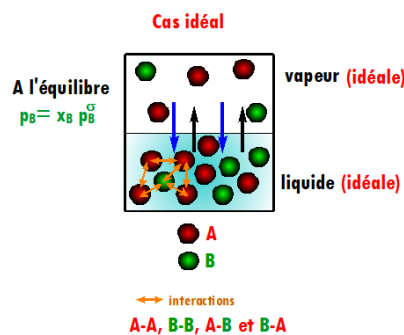
b) Cas non idéal

i) Écarts par rapport à la loi de Raoult

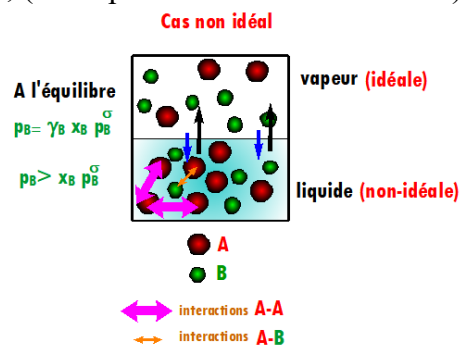
Les solutions réelles peuvent être décrites en modifiant la loi de Raoult avec un **coefficient**

d'activité : $p_B = \gamma_B \times x_B \times p_B^\sigma$

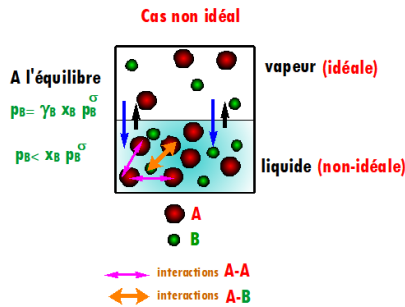
- Pour un mélange idéal, $\gamma = 1,0$. (Loi de Raoult)



- Si $\gamma > 1$, la pression de vapeur du constituant au-dessus de la solution est plus grande que s'il s'agissait d'un mélange idéal ; (Écart positif % à la loi de Raoult)



- Si $\gamma < 1$, la pression de vapeur est plus faible que s'il s'agissait d'un mélange idéal. (Écart négatif % à la loi de Raoult)



ii) Cas non idéal avec azéotrope

L'azéotrope est, par définition, un point de rencontre entre la courbe de bulle et de rosée. Ces deux courbes ne se croisent pas (sur un diagramme isotherme, par exemple, la courbe de bulle reste toujours au-dessus de la courbe de rosée), mais elles sont simplement tangentes l'une à l'autre.

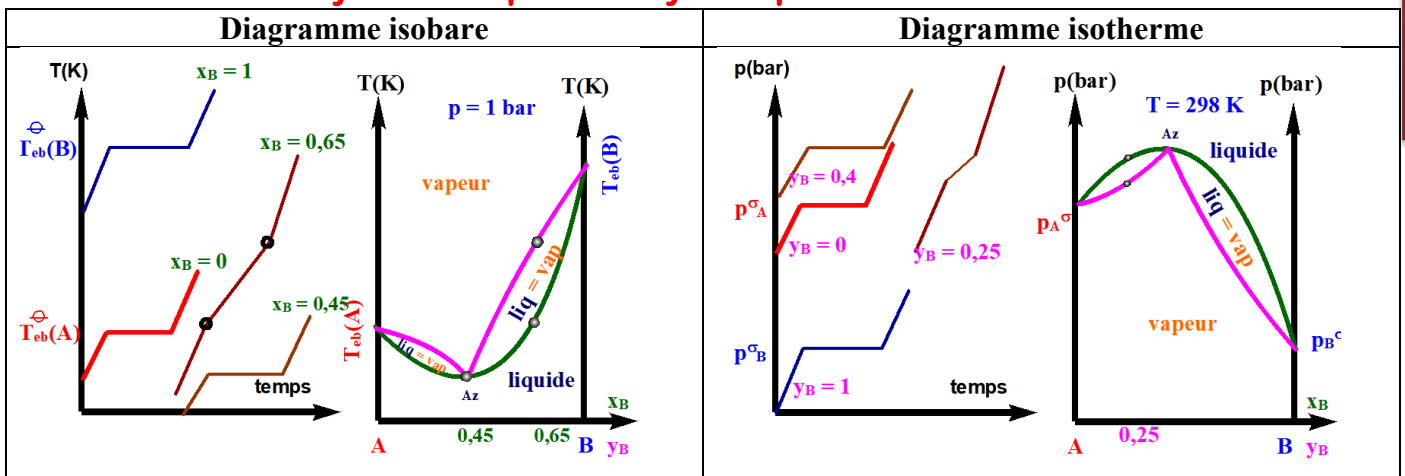
On peut démontrer qu'un azéotrope est forcément un extremum commun des courbes de bulle et de rosée (donc que la tangente commune est horizontale).

- On parle d'**azéotrope positif** lorsque qu'il s'agit d'un **maximum** dans le diagramme **isotherme** (ou un **minimum** dans le digramme **isobare**).
- On parle d'**azéotrope négatif** s'il s'agit d'un **minimum** dans le diagramme **isotherme** (ou un **maximum** dans le diagramme **isobare**)

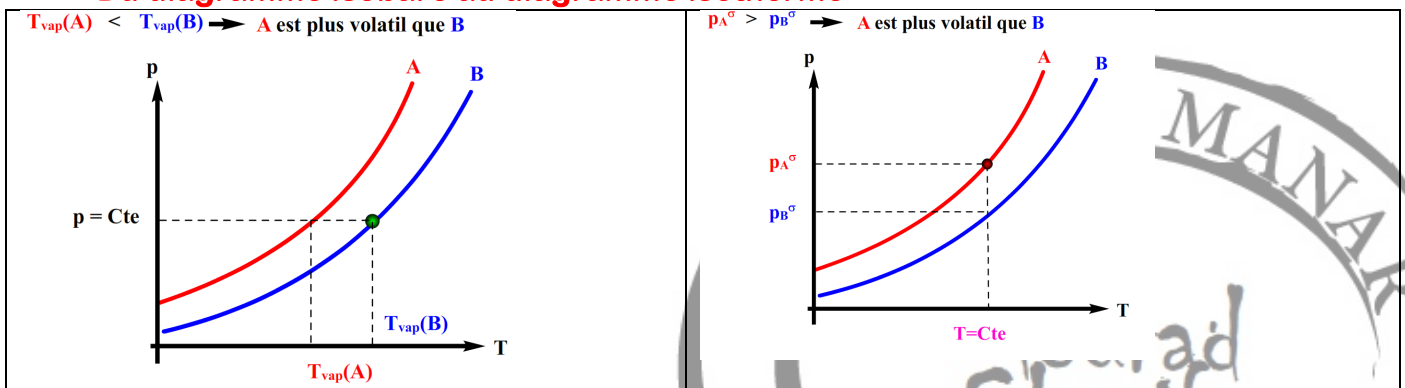
Les azéotropes positifs sont de loin les plus fréquents.

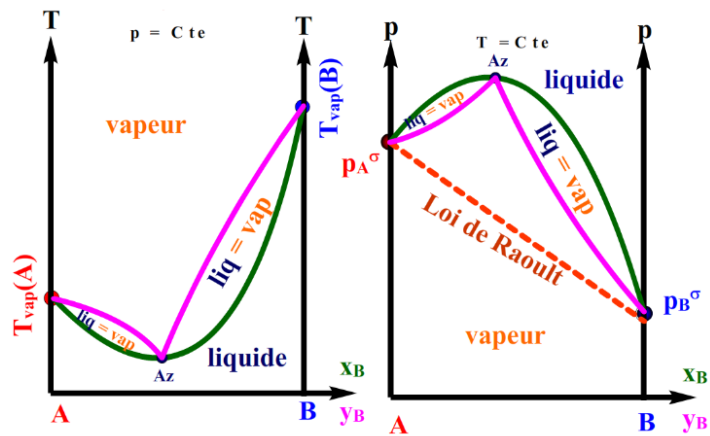
α -Azéotrope positif :

Courbes d'analyse thermique et analyse de pression



Du diagramme isobare au diagramme isotherme

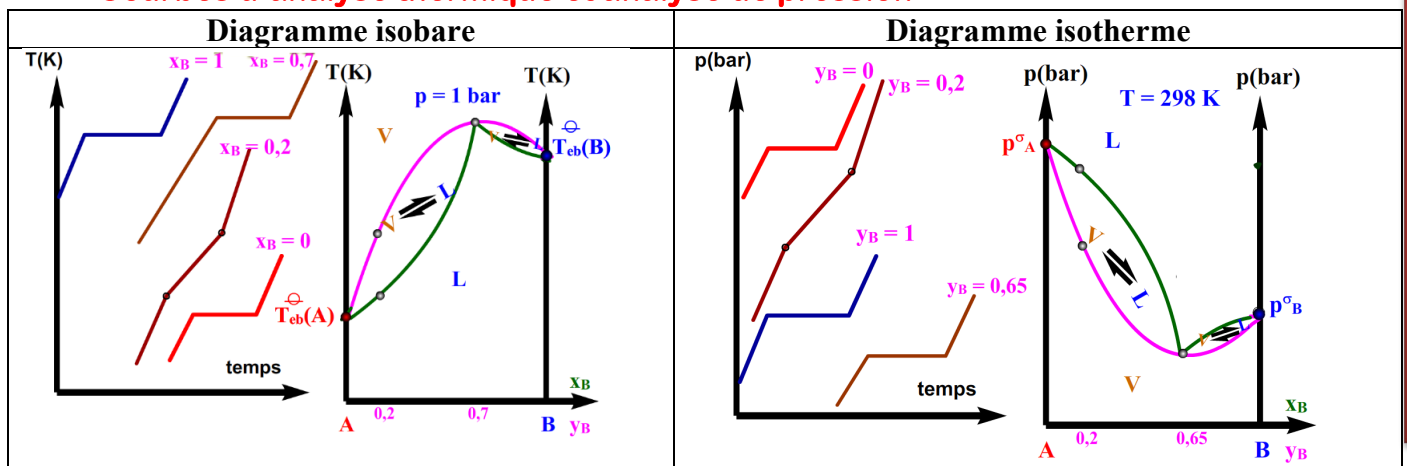




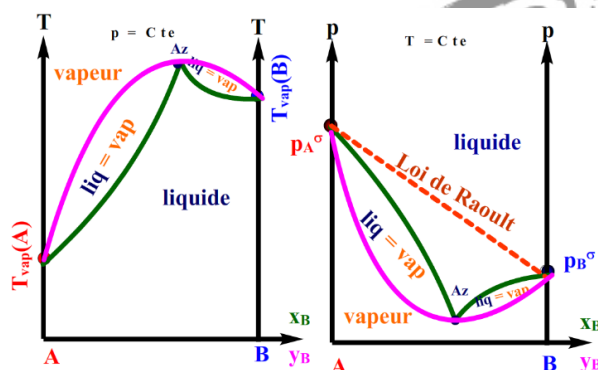
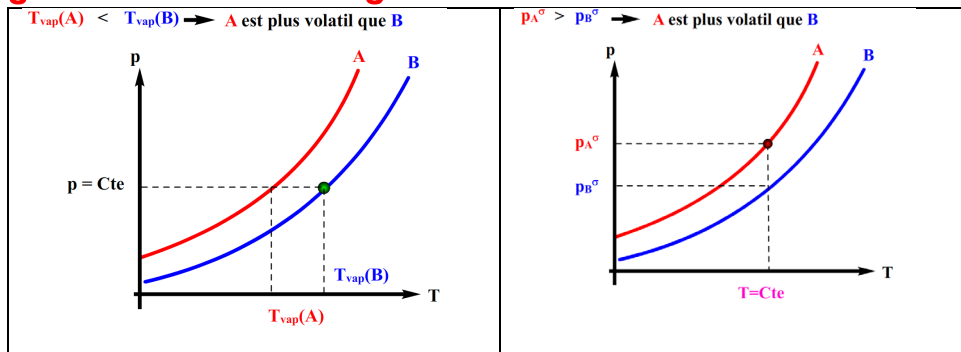
écart positif % à la loi de Raoult : Azéotrope maximum $\Delta_{\text{mel}}H > 0$

β -Azéotrope négatif

Courbes d'analyse thermique et analyse de pression



Du diagramme isobare au diagramme isotherme

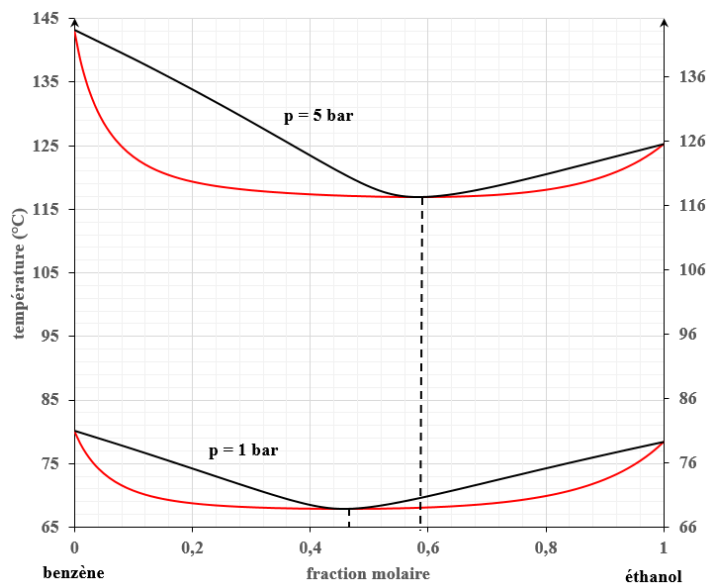


écart négatif % à la loi de Raoult : Azéotrope minimum $\Delta_{\text{mel}}H < 0$

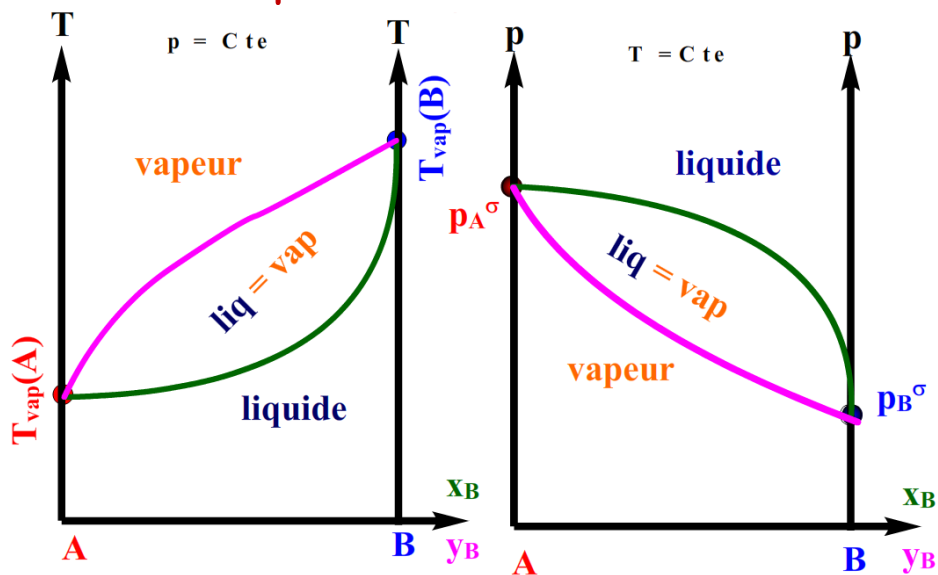
Remarque : Différence entre azéotrope et corps pur

Le changement d'état se produit à température constante (analogue à celui d'un corps pur : existence d'un palier).

La différence de comportement du mélange azéotrope avec celui du corps pur est que la composition de l'azéotrope dépend de la pression.



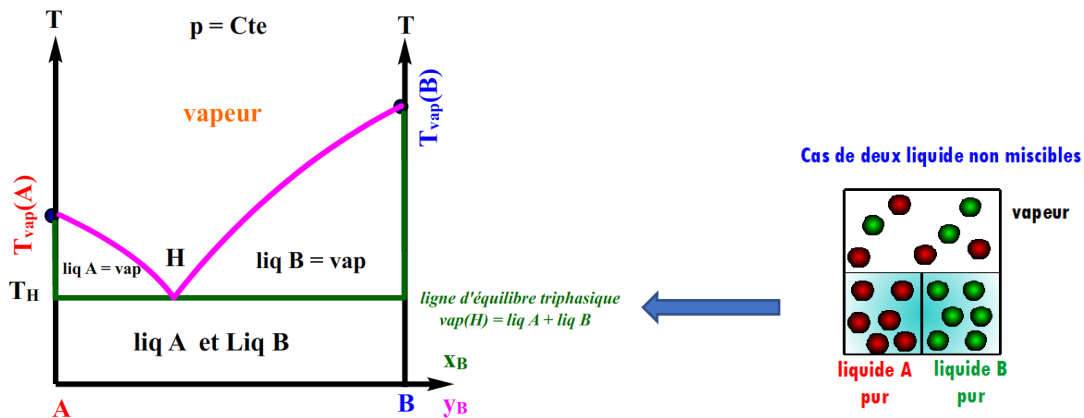
iii) Cas non idéal sans azéotrope



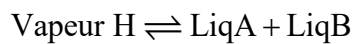
2) Mélanges de deux liquides totalement non miscibles

Dans le cas de deux liquides non miscibles, il y a apparition d'un point, nommé l'**hétéroazéotrope**.

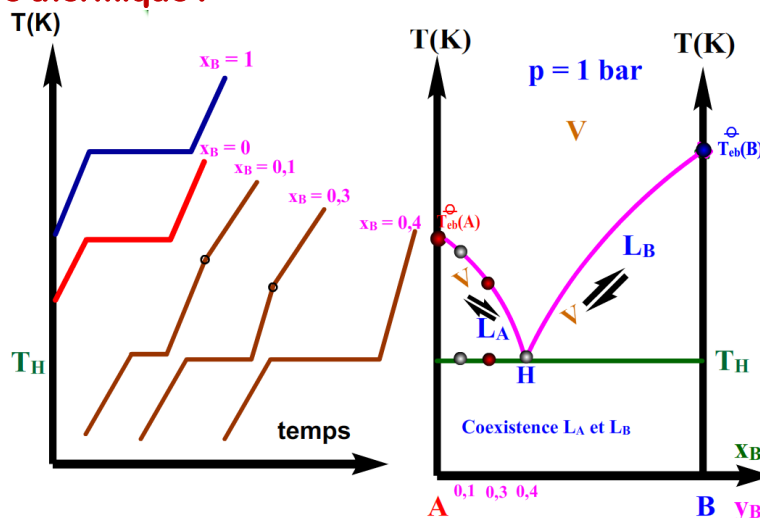
En ce point et sur tout le palier T_H , trois phases coexistent : les deux phases liquides non miscibles et la phase vapeur.



La vapeur a alors de même composition que le **point H**, et est en **équilibre** avec **les deux liquides**.



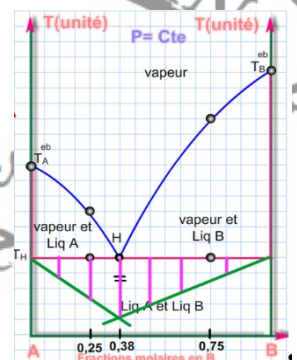
Courbes d'analyse thermique :



L'allure de la courbe d'analyse thermique pour un mélange initial de composition celle de l'**hétéroazéotrope** est analogue à celle du corps pur.

Triangle de Tammann

La construction du triangle de Tammann permet de déterminer précisément la composition de ce mélange hétéroazéotrope. En effet, en mesurant la longueur des paliers hétéroazéotropiques et en les reportant sur un graphique représentant la longueur de ces paliers en fonction de la composition du mélange, on obtient un triangle dont le sommet correspond à la composition hétéroazéotropique.

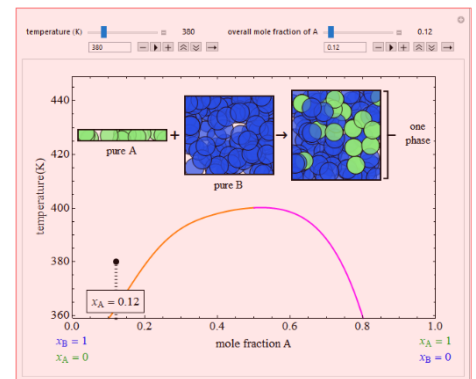


3) Mélanges de deux liquides partiellement miscibles

Équilibre liq-liq : courbe de démixtion

Certains mélanges solides ne sont miscibles que dans un domaine restreint de composition qui est fonction de la température.

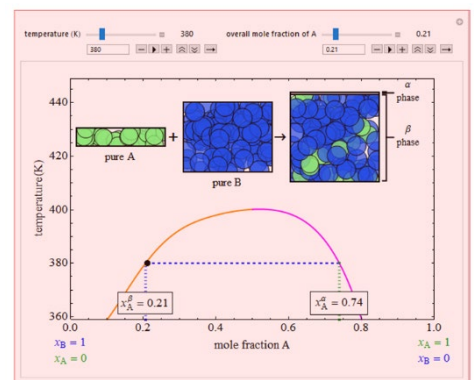
En introduisant progressivement un liquide pur A dans un liquide pur B, à une température 380 K, on constate que le mélange reste homogène et qu'il est formé par une seule phase, pour de faibles teneurs en A.



À partir d'une certaine concentration en A indiquée par $x_A = 0,21$, le mélange se trouble et se sépare en deux phases de natures distinctes. Ceci indique qu'on a atteint la limite de solubilité du liquide A dans le liquide B.

La composition $x_A = 0,21$ désigne donc la solubilité maximum de A dans B à la température $T = 380$ K.

On peut constater la même chose en ajoutant le liquide B au liquide A.



La solubilité maximum de A dans B à la température 380 K est donnée par $x_A = 0,74$.

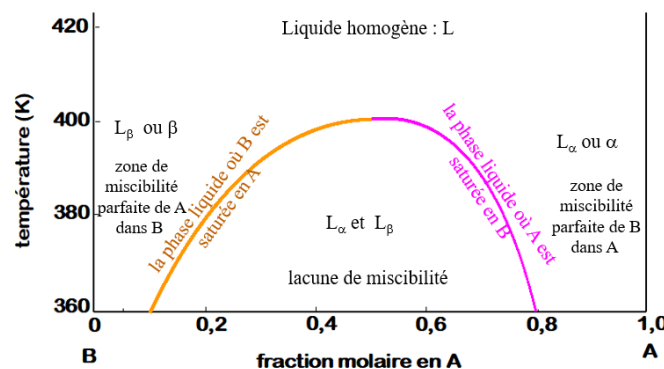
Lorsque la température augmente, les limites de solubilité se rapprochent.

A la température $T_{cs} = 401$ K, les deux branches de courbe se raccordent (maximum de la courbe de solubilité). En ce point la composition de chaque phase devient identique à l'autre et on obtient alors une solution homogène.

La température T_{cs} est appelée température de **solution critique supérieure**.

La région limitée par la courbe de solubilité s'appelle lacune de miscibilité.

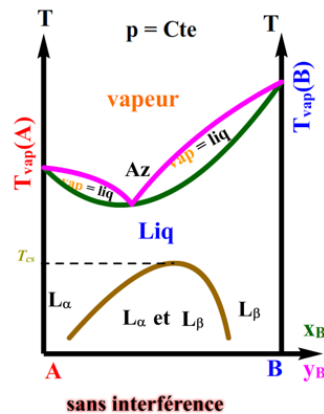
Équilibre liq-liq : indexation du diagramme



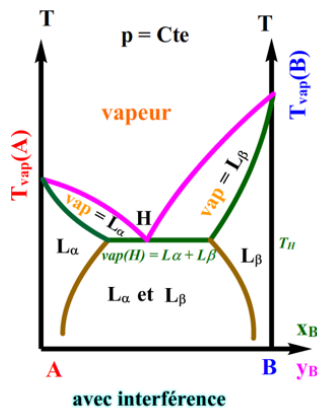
La courbe qui sépare le domaine biphasique $L_\alpha + L_\beta$ des domaines L_α et L_β est appelée courbe de démixtion ou courbe de saturation.

Équilibres Liquide-Liquide-vapeur

Allures des diagrammes isobares sans interférence



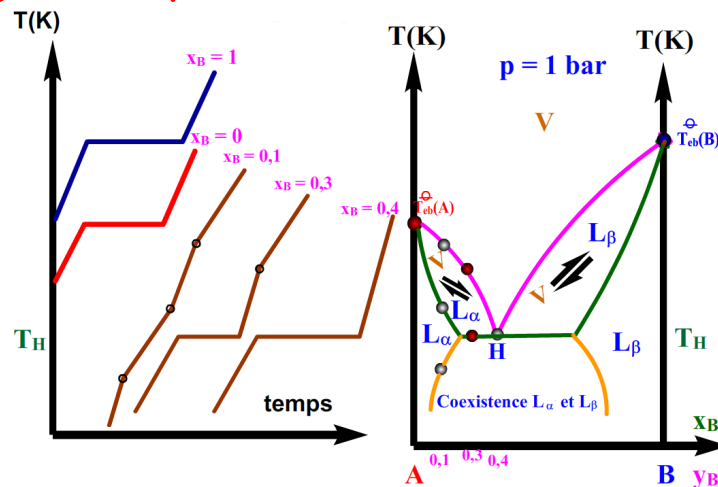
Allures des diagrammes isobares avec interférence



Le diagramme isobare présente à nouveau un hétéroazéotrope H.

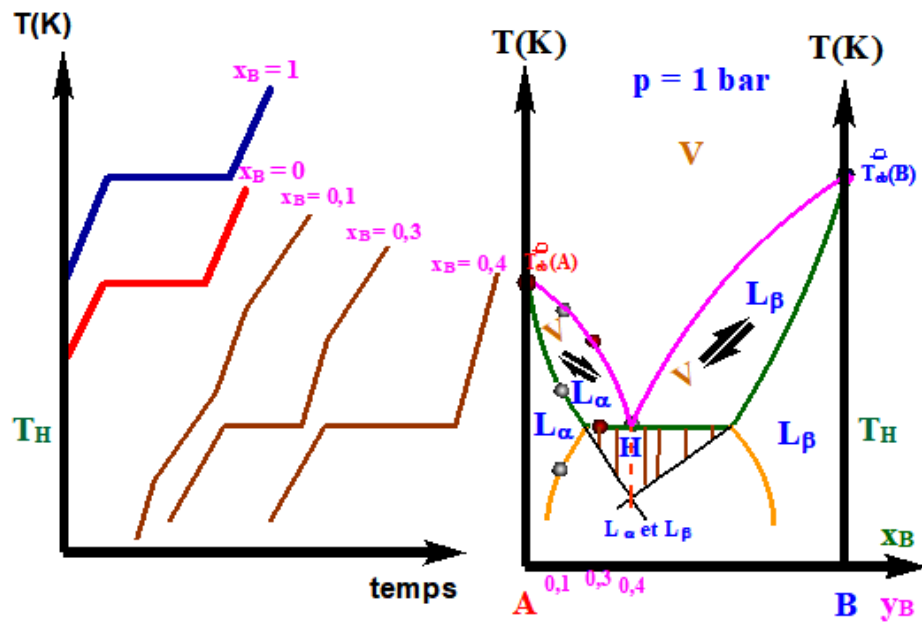
Sur le palier triphasique à T_H : $\text{Vapeur}(H) \rightleftharpoons L_\alpha + L_\beta$

Courbes d'analyse thermique :

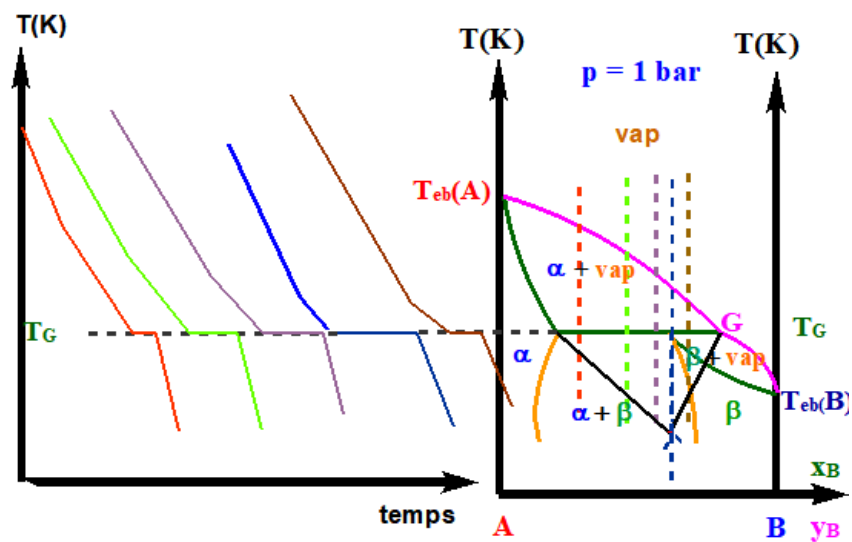


À T_H : $\text{Vapeur}(y_B = 0,4) \rightleftharpoons L_\alpha + L_\beta$

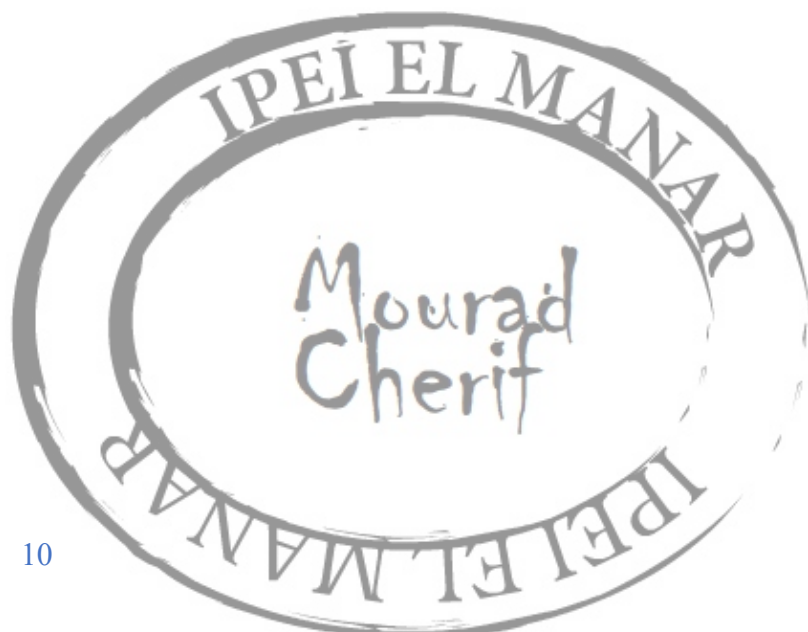
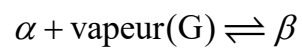
Triangle de Tammann



Autres types de diagrammes présentant une miscibilité partielle



Sur le palier triphasique à T_G :

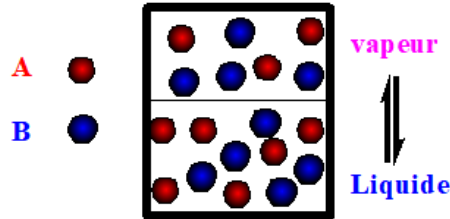


II. Modélisation thermodynamique des d'équilibre liquide-vapeur

1) Mélanges de deux liquides totalement miscibles

a) Cas idéal

Considérons un mélange binaire, qui forme une **solution idéale** en phase liquide, et un gaz parfait en phase vapeur. On cherche à déterminer les courbes de bulle et de rosée isothermes de ce mélange



Il suffit pour cela d'écrire l'égalité des potentiels chimiques des constituants du mélange entre les deux phases :

Mélange liquide idéal

Loi de Raoult

Mélange gaz parfait

Loi de Dalton

$$\begin{cases} x_A \times p_A^\sigma = y_A \times p & (1) \\ x_B \times p_B^\sigma = y_B \times p & (2) \\ x_A + x_B = 1 \\ y_A + y_B = 1 \end{cases}$$

$$(1) + (2): p = x_A \times p_A^\sigma + x_B \times p_B^\sigma$$

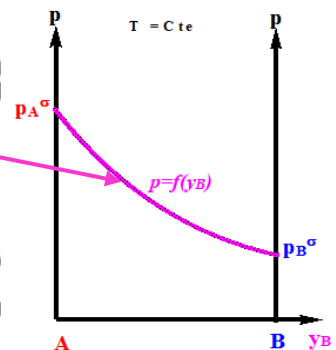
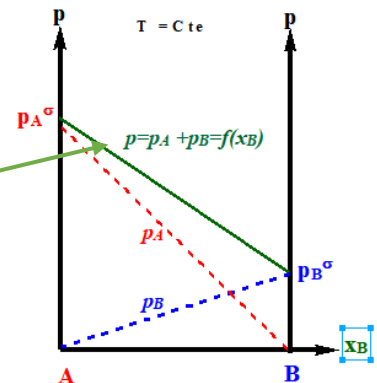
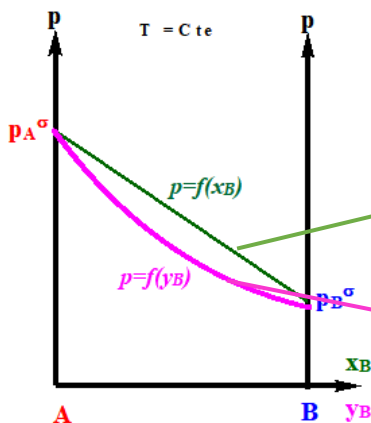
Cette dernière équation exprime la pression d'équilibre en fonction de la composition du liquide : c'est par définition l'équation de la **courbe de bulle**. On voit que la relation est linéaire : la courbe de bulle isotherme d'un mélange idéal est **une droite**.

L'équation de la courbe de rosée s'en déduit, il suffit d'éliminer les compositions en phase liquide entre les relations d'équilibre :

$$p = \frac{1}{\left(\frac{y_A}{p_A^\sigma} + \frac{y_B}{p_B^\sigma} \right)}$$

$$p = \frac{p_A^\sigma \times p_B^\sigma}{(p_B^\sigma - y_B \times (p_B^\sigma - p_A^\sigma))}$$

C'est l'équation d'une **branche d'hyperbole**.

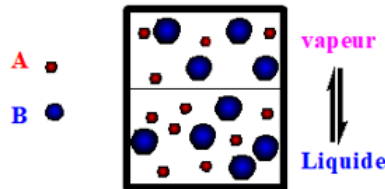


Conclusion :

Les mélanges qui obéissent à la loi de Raoult sont appelés des **mélanges idéaux** ($\Delta_{mel}H = 0$).

Toutefois, peu de mélanges réels ont un comportement d'un mélange idéal. La plupart des mélanges réels s'écartent fortement du comportement idéal : leur courbe de bulle isotherme est loin d'être une droite. L'hypothèse du mélange idéal sert plutôt de base pour aller explorer les écarts à l'idéalité.

b) Cas non idéal



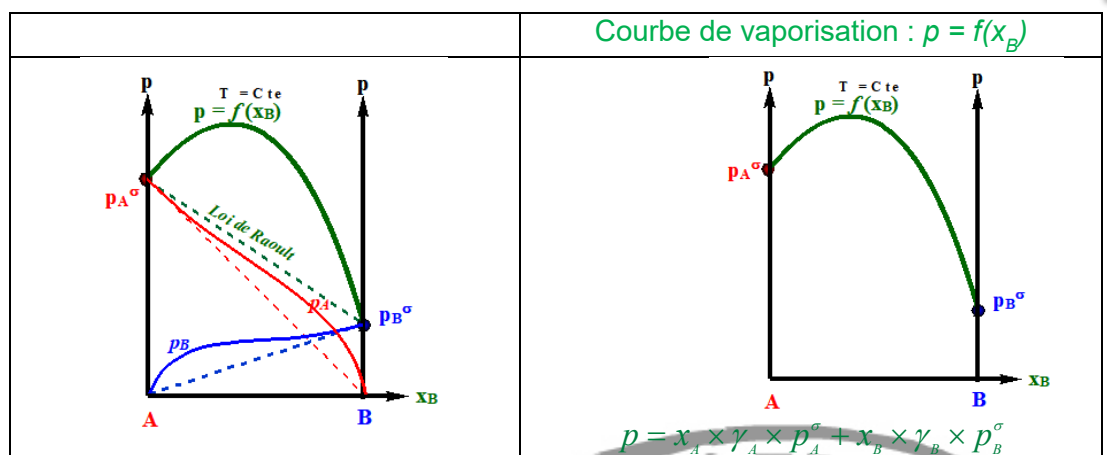
Mélange liquide non idéal

Loi de Raoult modifiée

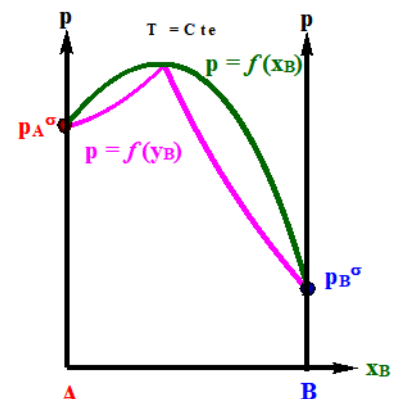
Mélange gaz parfait

Loi de Dalton

$$\begin{cases} x_A \times \gamma_A \times p_A^\sigma = y_A \times p & (1) \\ x_B \times \gamma_B \times p_B^\sigma = y_B \times p & (2) \\ x_A + x_B = 1 \\ y_A + y_B = 1 \end{cases}$$



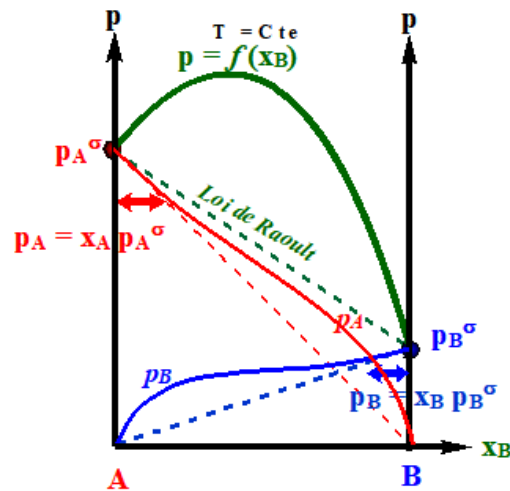
Courbe de Rosée : $p = f(y_B)$



Loi de Raoult et loi de Henry

La loi de Raoult est une loi aux limites. Elle s'applique mieux lorsque la concentration d'un des constituants approche 100%. Elle décrit assez bien le comportement du solvant dans une solution diluée, mais décrit assez mal le comportement du soluté.

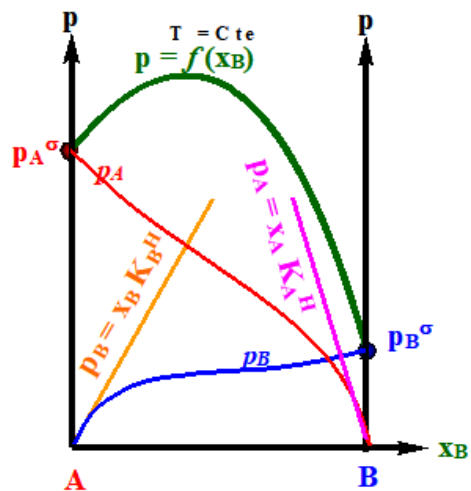
La loi de Raoult s'applique bien pour les constituants présents en large excès, en d'autres mots au solvant d'une solution diluée.



Expérimentalement, la pression de vapeur d'un soluté B dans une solution diluée est aussi une fonction linéaire de la fraction molaire x_B , mais n'obéit pas à la loi de Raoult. La pression de vapeur suit la loi de Henry, et la constante de proportionnalité K_B^H est appelée la constante de Henry.

$$p_B = K_B^H \times x_B$$

Les solutions qui se comportent selon la loi de Henry sont appelées des **solutions diluées idéales**. La loi de Henry est aussi, comme la loi de Raoult, une *loi aux limites*, d'autant plus valable que la solution est plus diluée.



Pour résumer :

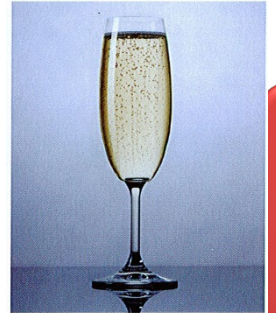
- Pour le solvant A, on utilise la loi de Raoult : pour $x_A \rightarrow 1$, $p_A = x_A \times p_A^\sigma$
- Pour le soluté B, on utilise la loi de Henry : pour $x_B \rightarrow 0$, $p_B = K_B^H \times x_B$

Exemples :

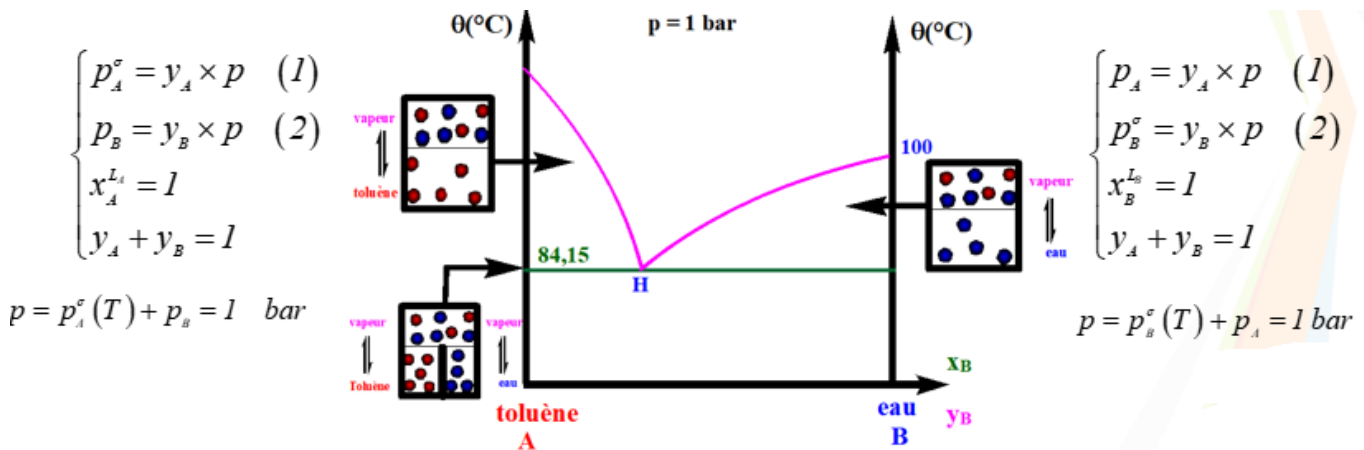
Pour une qté donnée de solvant, la qté de gaz dissoute est proportionnelle à la pression au-dessus de la solution. La solubilité du gaz augmente lorsque la pression augmente.

Quand la pression diminue à nouveau, le gaz s'échappe rapidement de la solution.

Quand des boissons gazeuses (contenant des hydrogénocarbonates) sont ouvertes à l'air, la pression au-dessus du liquide chute de telle sorte que le CO_2 devient moins soluble et forme des bulles.



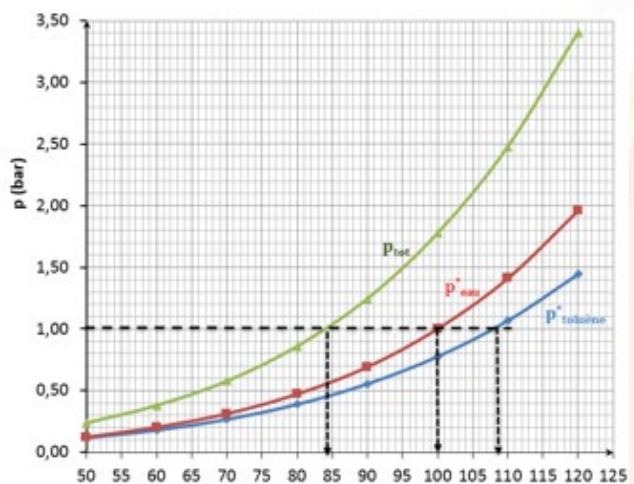
2) Mélanges de deux liquides totalement non miscibles



$$\text{à } T_H \begin{cases} p_A^\sigma = y_A \times p & (1) \\ p_B^\sigma = y_B \times p & (2) \\ x_A^{L_A} = 1 \\ x_B^{L_B} = 1 \\ y_A + y_B = 1 \end{cases}$$

$p = p_A^\sigma(T_H) + p_B^\sigma(T_H) = 1 \text{ bar}$

pour $\theta_H = 84,15^{\circ}\text{C}$ $T_H = 357,2\text{K}$



III) Utilisation des diagrammes binaires

1) grandeurs globales

Pour un système polyphasé on définit les grandeurs globales.

- Ces grandeurs n'entrent pas en jeu dans les conditions d'équilibre et leurs valeurs peuvent varier même quand les grandeurs intensives sont toutes fixées.
- Ces grandeurs ne sont ni intensives, ni extensives.

1-a) Fractions molaires globales :

Les fractions molaires globales du constituant "i" existant dans les deux phases α et β sont définies par :

$$x_i^{\text{glob}} = \frac{n_i^\alpha + n_i^\beta}{n^\alpha + n^\beta}$$

$$n^\alpha = \sum_k n_k^\alpha$$

$$n^\beta = \sum_k n_k^\beta$$

1-b) Fractions massiques globales :

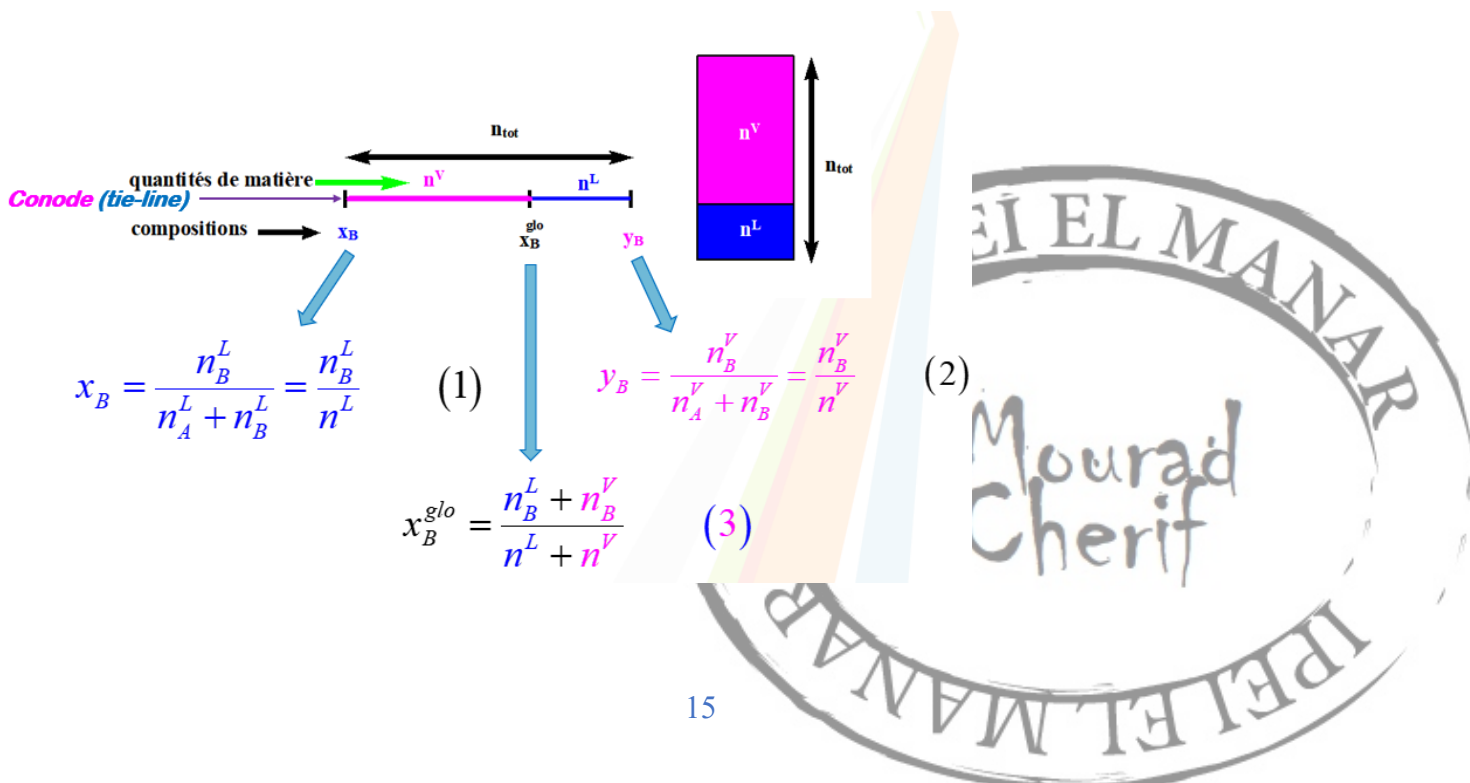
$$w_i^{\text{glob}} = \frac{m_i^\alpha + m_i^\beta}{m^\alpha + m^\beta}$$

On peut définir aussi : la concentration globale, ...

2) Règle des segments inverses

La règle des segments inverses permet de calculer la quantité (en mol ou en masse) de chacune des phases existantes dans un domaine biphasé :

Détermination des quantités de matière (en mol) de chaque phase :



$$x_B = \frac{n_B^L}{n^L} \quad (1) \Rightarrow n_B^L = x_B \times n^L$$

$$y_B = \frac{n_B^V}{n^V} \quad (2) \Rightarrow n_B^V = y_B \times n^V$$

$$x_B^{glo} = \frac{n_B^L + n_B^V}{n^L + n^V} \quad (3) \Rightarrow x_B^{glo} = \frac{x_B \times n^L + y_B \times n^V}{n^L + n^V}$$

$$x_B^{glo} \times (n^L + n^V) = x_B \times n^L + y_B \times n^V$$

$$n^L \times (x_B^{glo} - x_B) = n^V \times (y_B - x_B^{glo})$$

Théorème des moments

$$\frac{n^L}{n^V} = \frac{(y_B - x_B^{glo})}{(x_B^{glo} - x_B)}$$

Le système d'équations à résoudre :

$$\begin{cases} \frac{n^L}{n^V} = \frac{(y_B - x_B^{glo})}{(x_B^{glo} - x_B)} \\ n^L + n^V = n_{tot} \quad (\text{en mol}) \end{cases}$$

Application

Sous pression constante 1,5 bar, considérons à 60°C le mélange liquide formé par : 3 mol de n-hexane et 2 mol d'octane.

Composition du mélange initial

$$x_B = \frac{n_B^L}{n_A^L + n_B^L} = \frac{3}{3+2} = 0,6$$

On chauffe ce mélange jusqu'à 103°C.

Déterminer la quantité de matière (en mol) de chaque phase en présence à 103°C.

À 103°C, le point représentatif du mélange appartient à un domaine biphasique

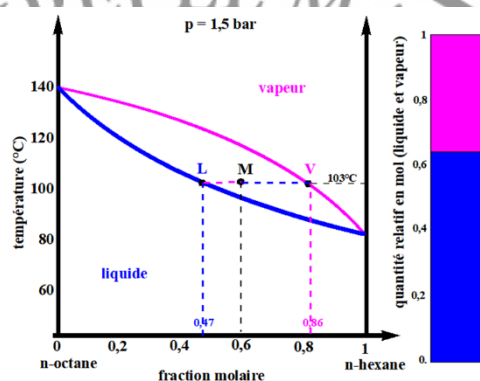
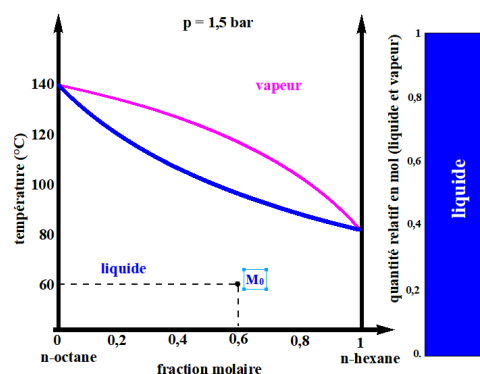
$$x_B^{glo} = 0,6$$

D'après le théorème des moments

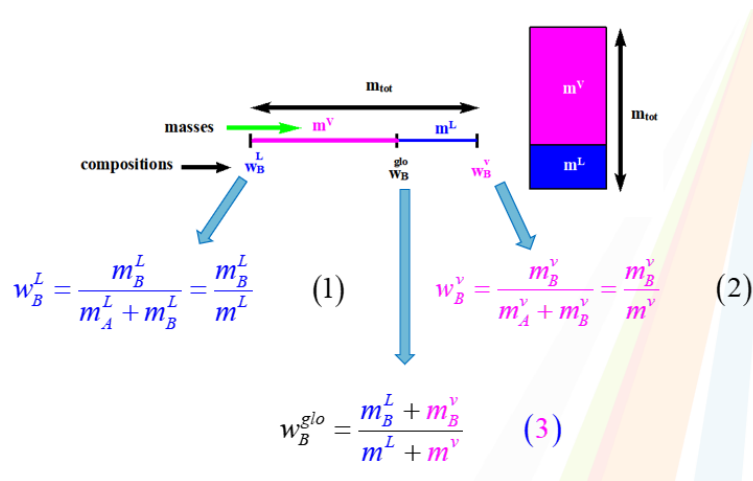
$$\begin{cases} \frac{n^L}{n^V} = \frac{0,6 - 0,82}{0,47 - 0,6} = 1,69 \\ n^L + n^V = 5 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n^V = \frac{5}{2,69} = 1,86 \text{ mol}$$

$$n^L = 5 - n^V = 5 - 1,86 = 3,14 \text{ mol}$$



Détermination des quantités de matière (en masse) de chaque phase :



$$w_B^L = \frac{m_B^L}{m^L} \quad (1) \Rightarrow m_B^L = w_B^L \times m^L$$

$$w_B^V = \frac{m_B^V}{m^V} \quad (2) \Rightarrow m_B^V = w_B^V \times m^V$$

$$w_B^{glo} = \frac{m_B^L + m_B^V}{m^L + m^V} \quad (3) \Rightarrow w_B^{glo} = \frac{w_B^L \times m^L + w_B^V \times m^V}{m^L + m^V}$$

$$w_B^{glo} \times (m^L + m^V) = w_B^L \times m^L + w_B^V \times m^V$$

$$m^L \times (w_B^{glo} - w_B^L) = m^V \times (w_B^V - w_B^{glo})$$

Théorème des moments

$$\frac{m^L}{m^V} = \frac{(w_B^V - w_B^{glo})}{(w_B^{glo} - w_B^L)}$$

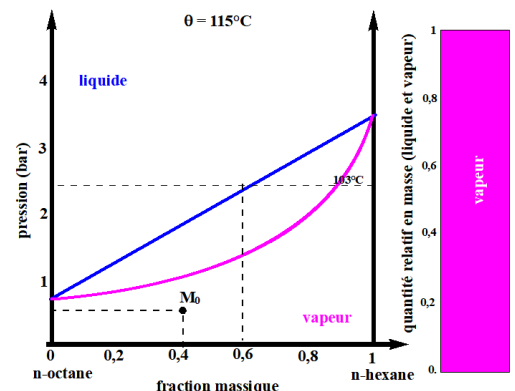
Application

Considérons 4 g de n-hexane et 6 g d'octane à la pression 0,8 bar.

À 115°C constante, considérons sous la pression $p = 1,28$ bar le mélange de gaz formé par : 4 g de n-hexane et 6 g d'octane.

Composition du mélange initial

$$w_B^V = \frac{m_B^V}{m_A^V + m_B^V} = \frac{4}{6 + 4} = 0,4$$



On comprime ce mélange jusqu'à la pression de 1,28 bar.

Déterminer la quantité de matière (en masse) de chaque phase en présence sous 1,28 bar.

Sous $p = 1,28$ bar, Le point représentatif du mélange appartient à un domaine biphasique

$$W_B^{glo} = 0,4$$

D'après le théorème des moments

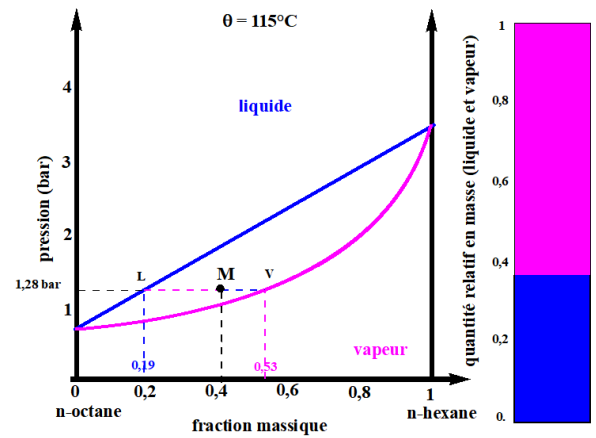
$$\begin{cases} \frac{m^L}{m^V} = \frac{0,4 - 0,53}{0,19 - 0,4} = 0,62 \\ m^L + m^V = 10 \text{ g} \end{cases}$$

$$m^L = 0,62 \times m^V$$

$$0,62 \times m^V + m^V = 10 \text{ g}$$

$$m^V = \frac{10}{1,62} = 6,17 \text{ g}$$

$$m^L = 10 - m^V = 10 - 6,17 = 3,83 \text{ g}$$



3) Chemin de refroidissement

Soit un mélange binaire A-B totalement miscibles, (A est plus volatil que B) de composition y_B formé d'une phase vapeur à une température T_0 représenté par le point M_0 sur le diagramme.

Lorsque la température atteint « T_1 » la vapeur commence à se liquéfier, la première goutte de liquide se forme, elle est représentée par le point L_1 sa composition est $(x_B)_{L1}$.

La vapeur est représentée par le point V_1 .

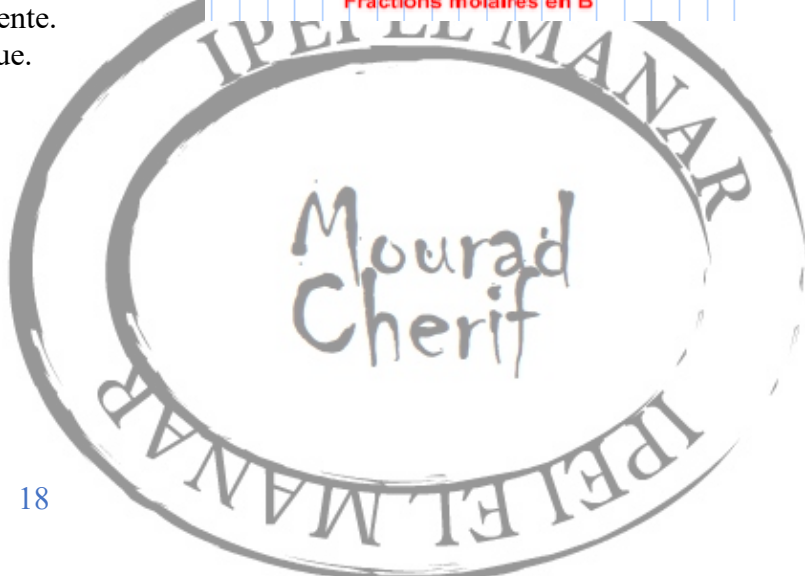
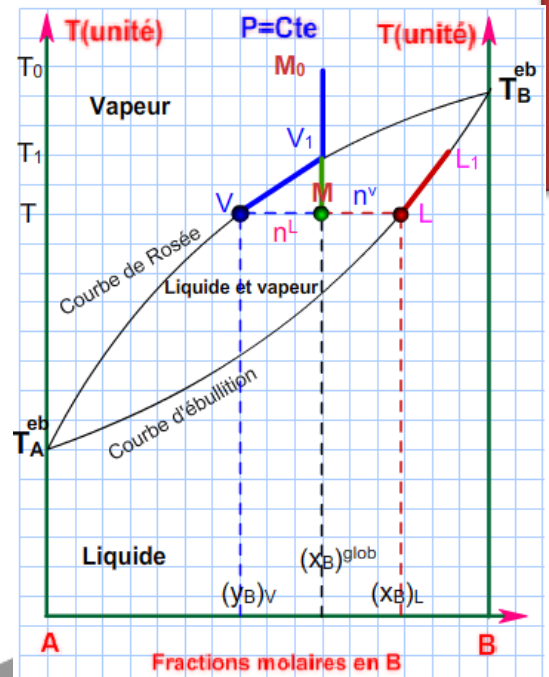
Les points représentatifs de chaque phase se déplacent sur les courbes :

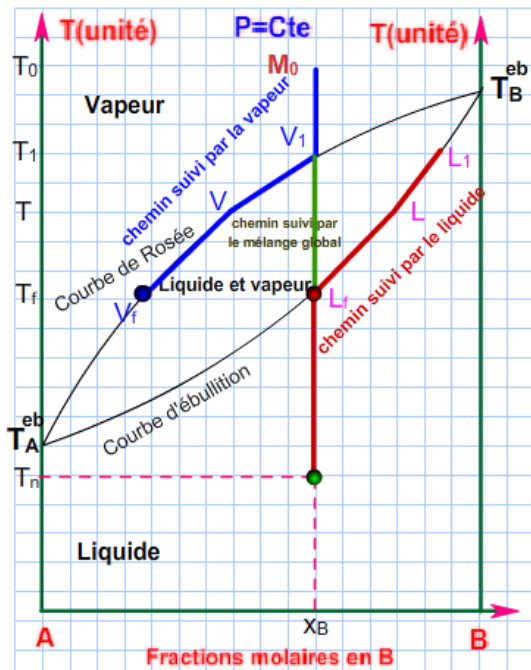
- Le liquide sur la courbe d'ébullition et la vapeur sur la courbe de Rosée.
- Le point représentatif du mélange global suit la verticale descendante.

Dans le fuseau (entre les deux courbes), deux phases sont en équilibre, la variance ($F=2$ et le nombre de degré de liberté = 1) donc le refroidissement entraîne une diminution de la température.

Le segment MV représentant la phase liquide augmente.

Le segment LM représentant la phase vapeur diminue.





Quand la température atteint « T_f », le segment représentant la vapeur s'annule indiquant la disparition de la phase vapeur au point V_f .

La dernière bulle de vapeur est de composition $(y_B)_{V_f}$

À $T < T_f$ la variance $F=3$ et le nombre de degré de liberté $=2$ et le refroidissement entraîne la diminution de la température

4) Distillation des mélanges liquides

4-a) Cas d'un diagramme à un seul fuseau (deux liquides totalement miscibles : cas idéal ou non idéal)

Pour effectuer une distillation fractionnée, on utilise une colonne à pointes. Au départ on a un mélange à distiller à la composition x_B en B dans la phase liquide. Il faut noter que la température diminue au fur et à mesure que l'on monte dans la colonne

Lorsque la vapeur monte, elle se refroidit et d'après le diagramme binaire isobare, elle se liquéfie et la vapeur s'enrichit du composé le plus volatil.

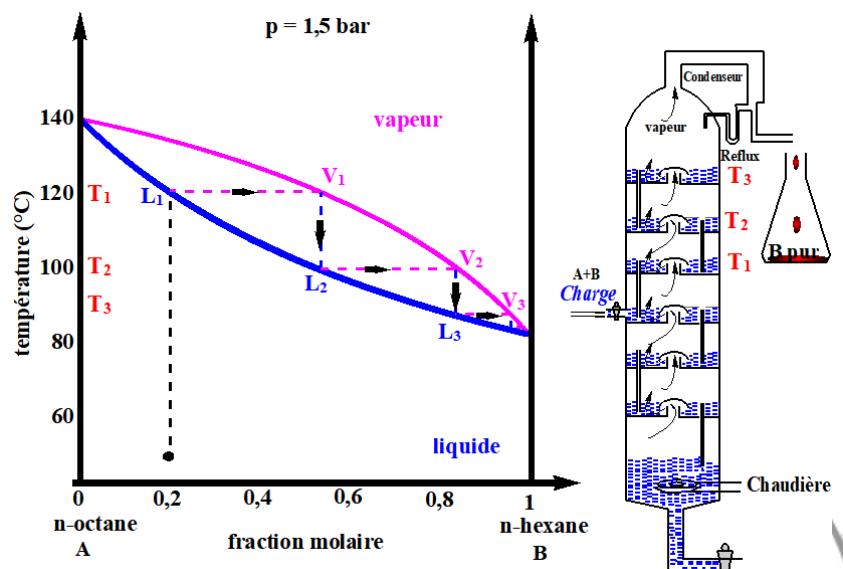
En conséquence, il se produit un double mouvement :

Ascendant pour la vapeur : au cours de son ascension, la proportion du constituant le plus volatil augmente.

Descendant pour le liquide : au cours de sa descente, la proportion du constituant le moins volatil augmente.

Le composé le plus volatil $\implies$ distillat

Le composé le moins volatil $\implies$ résidu.



4-b) Cas d'un diagramme à un deux fuseaux (deux liquides totalement miscibles : cas non idéal)

Il faut donc bien noter que dans le cas d'un mélange formant un azéotrope, on ne peut jamais obtenir les deux composés purs.

On obtiendra toujours au sommet ou au fond de la colonne un mélange dont la composition est celle de l'azéotrope

