

# Thermodynamique

(1)

## Chapitre 1: Diagramme binaire liquide vapeur

### I. Généralités

#### 1. Cadre de l'étude

fraction molaire  $x_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$

fraction massique  $w_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$

Loi des GP:  $PV = nRT$

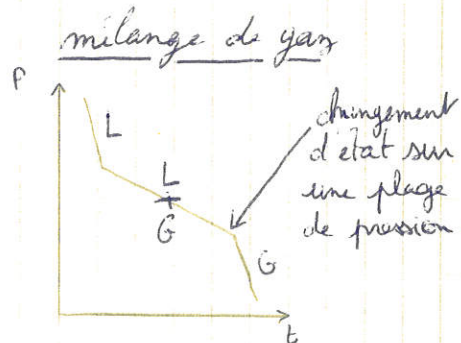
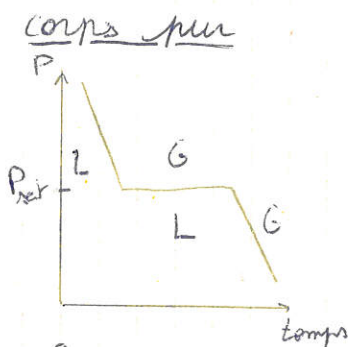
$P$ : pression (Pa)     $V$ : Volume ( $m^3$ )     $n$ : nombre de moles     $R$ : constante des GP ( $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$ )

Loi de Dalton:  $P_i = x_i P_{tot}$

$P_i$ : pression partielle du gaz  $i$      $x_i$ : fraction molaire     $P_{tot}$ : pression total du mélange

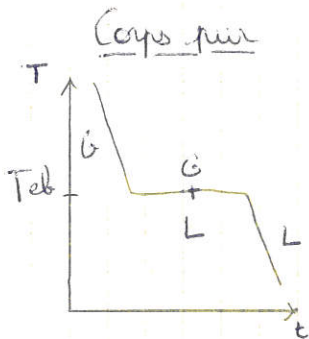
#### 2. Mesures

• Mesures de pression à température constante :

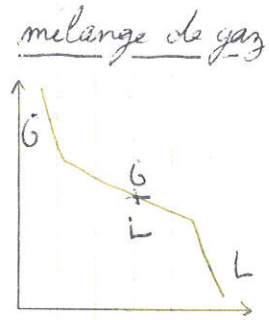


$P_{sat}$ : Pression de vapeur saturante

• Mesure de température à pression constante



$T_{eb}$  : température d'ébullition



Changement d'état sur une plage de  $T$

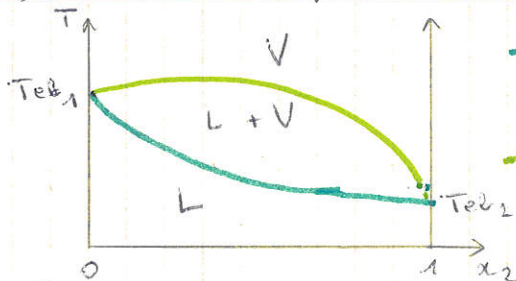
## II. Miscibilité totale à l'état liquide

1. Mélange liquide idéal

2. Diagramme binaire isotherme

3. Diagramme binaire isobare

Allure générale d'un diagramme binaire d'un mélange idéal de liquides miscibles



- courbe d'ébullition  
 $T = f(x^L)$

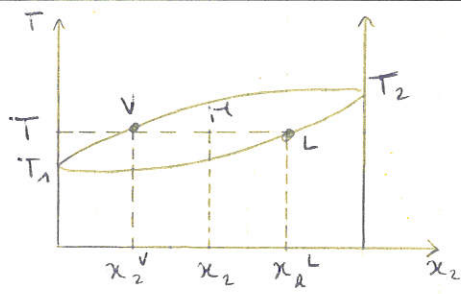
- courbe de rosée  
 $T = f(x^V)$

## 4. Théorème des moments chimiques

Pour un point  $M$  dans un domaine biphasé à une

température  $T$

$$\frac{n_L}{n_V} = \frac{x_2^L - x_2}{x_2 - x_2^V} = \frac{n^V}{n^L}$$



## 5. Mélange liquide réel

### Rappels

- $a_{\text{gaz}} = \frac{P}{P^\circ}$
- $a_{\text{liq}} = x_i$
- $a_{\text{sol}} = \frac{C}{C^\circ}$
- $a_{\text{pur}} = 1$

mélange liquide idéal

$$a_i = x_i$$

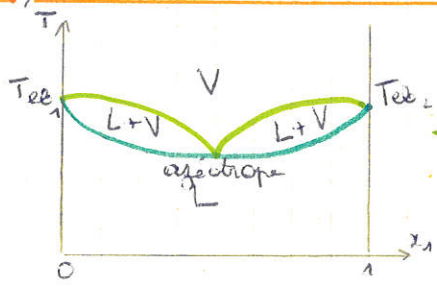
mélange liquide réel

$$a_i = \gamma_i x_i$$

↑  
coefficient d'activité

**azéotrope**: endroit où les 2 courbes se rejoignent

### Allure générale d'un diagramme d'un mélange non idéal de liquides miscibles avec azéotrope



- courbe d'ébullition
- courbe de rosée

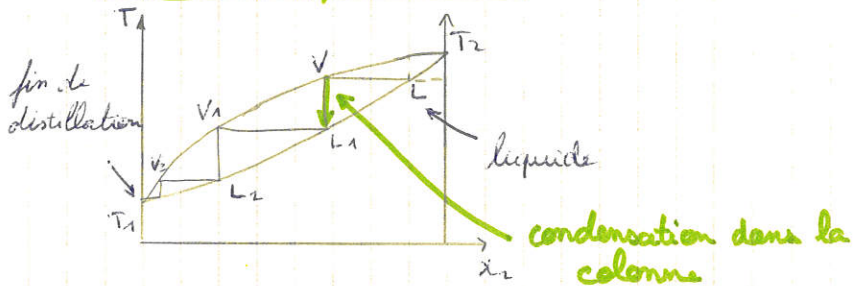
## 6. Distillation

### Distillation d'un mélange sans azéotrope

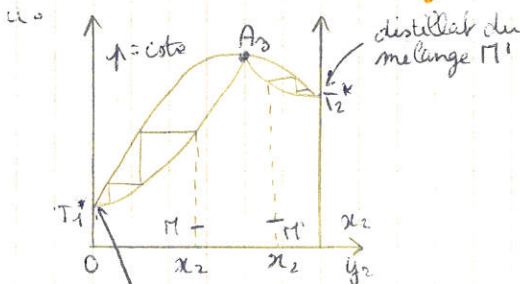
#### Distillation élémentaire:

- distillat (produit récupéré) → mélange enrichi en composé le plus volatil ( $T_{eb}$  la plus basse)
- résidu (dans le ballon) → mélange enrichi en composé le moins volatil

#### Distillation fractionnée

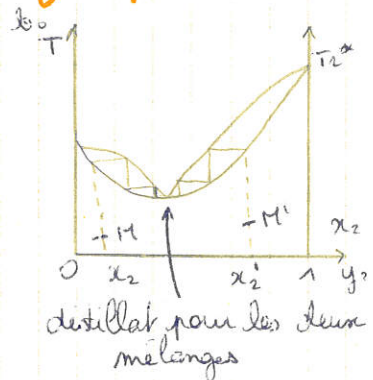


### Distillation d'un mélange avec azéotrope



distillat du mélange  $\Pi$

distillat : corps pur  
ballon : mélange azéotrope



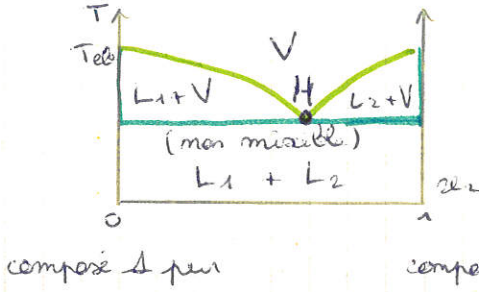
distillat : mélange azéotrope  
ballon : corps pur

### III. Miscibilité nulle à l'état liquide

3

#### 1. Le diagramme binnaire

Allure générale d'un diagramme d'un mélange de liquides non miscibles

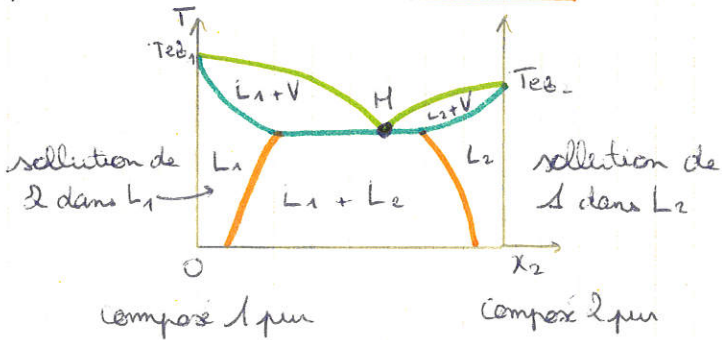


- courbe de rosée  
- courbe d'ébullition

H: hétéroétrope  
(mélange hétérogène de deux liquides)

#### 2. Miscibilité partielle

Allure générale d'un diagramme d'un mélange de liquides partiellement miscibles



- courbe de demission

#### 3. Application: hydrodistillation

### IV. Variance

#### 1. Définition