

# Thermodynamique

## Chapitre 6 : Diagrammes binaires liquide-vapeur

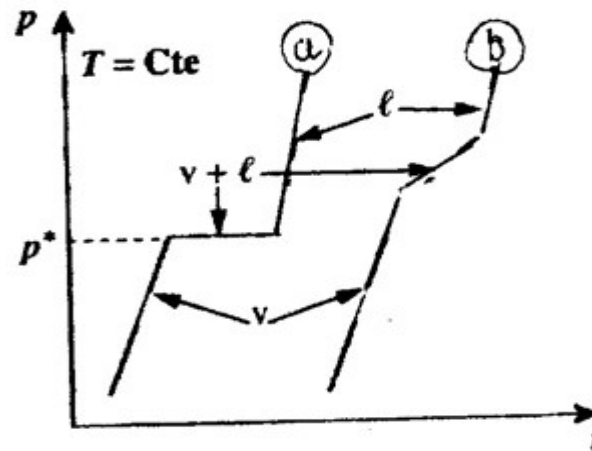
### I ) Généralités

#### 1 ) Cadre de l'étude

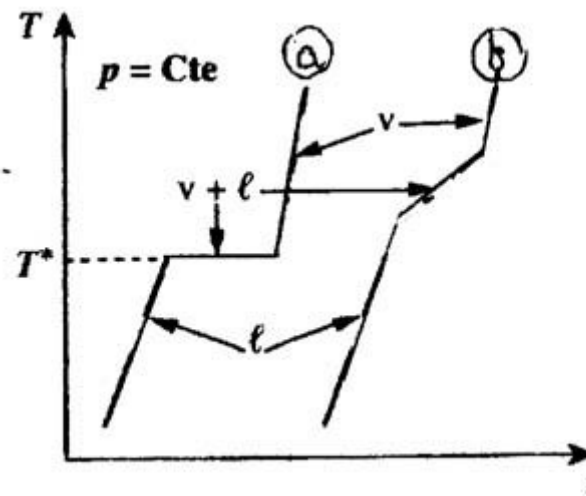
- Système binaire : **deux constituants**  $A_1$  et  $A_2$ .
- Phases : gaz  $\rightarrow$  GP  
Liquides  $\rightarrow$  miscibles ou non
- Variables physiques : T et P.
- Variables de composition : fractions molaires

## 2 ) Manipulations

- Mesures de pression à température constante :



- Mesures de température à pression constante :



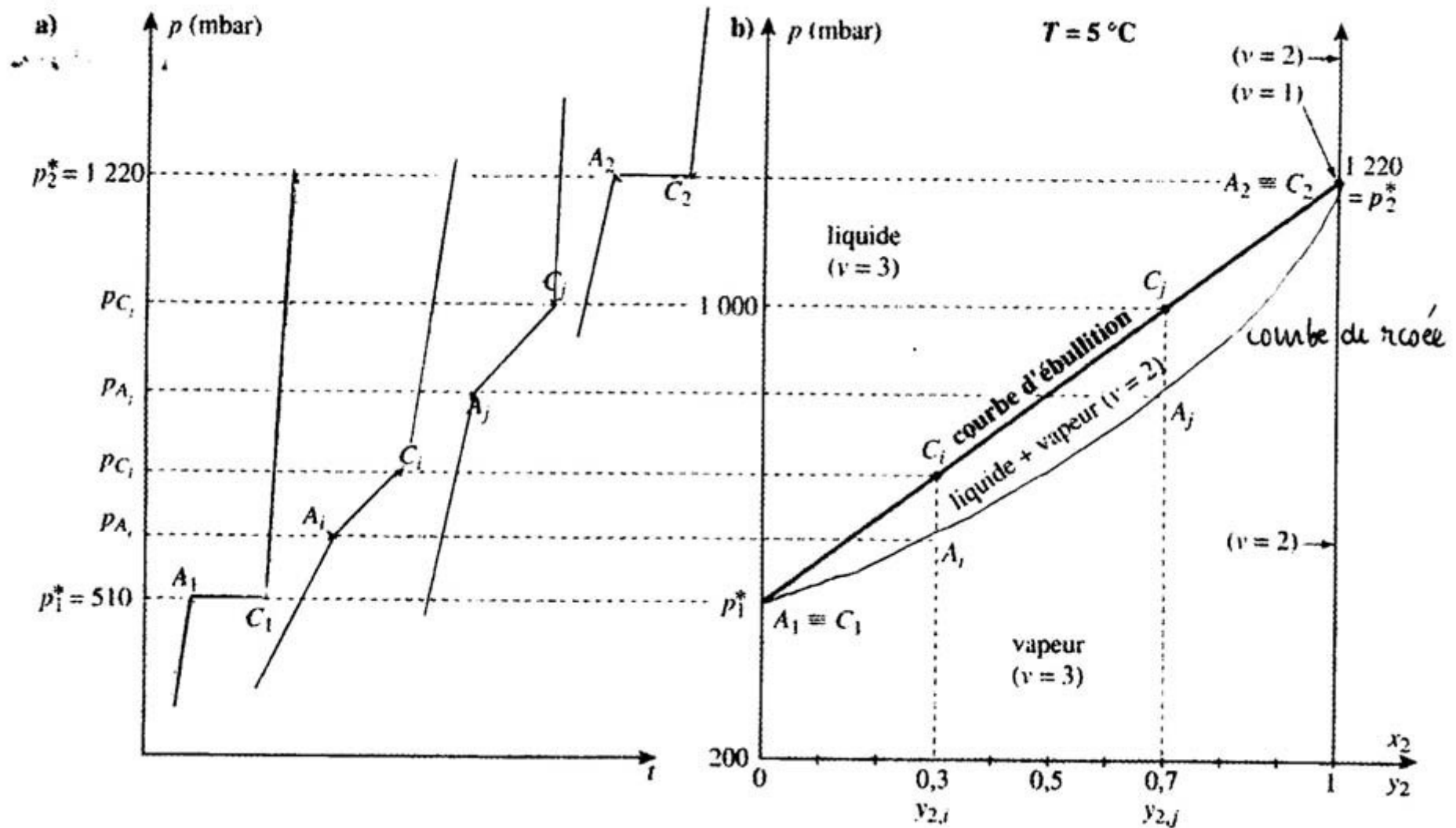
## II ) Miscibilité totale à l'état liquide

### 1 ) Mélange liquide idéal

- Interactions entre molécules de **même ordre de grandeur**
- Les liquides sont généralement miscibles → ils forment **une seule phase**.
- Exemples de solutions idéales :
  - $O_2 + N_2$
  - Dibromoéthane-dibromopropane
  - hexane-heptane.

## 2 ) Diagramme binaire isotherme

### Mélange hexane-heptane



→ diagramme en fuseau

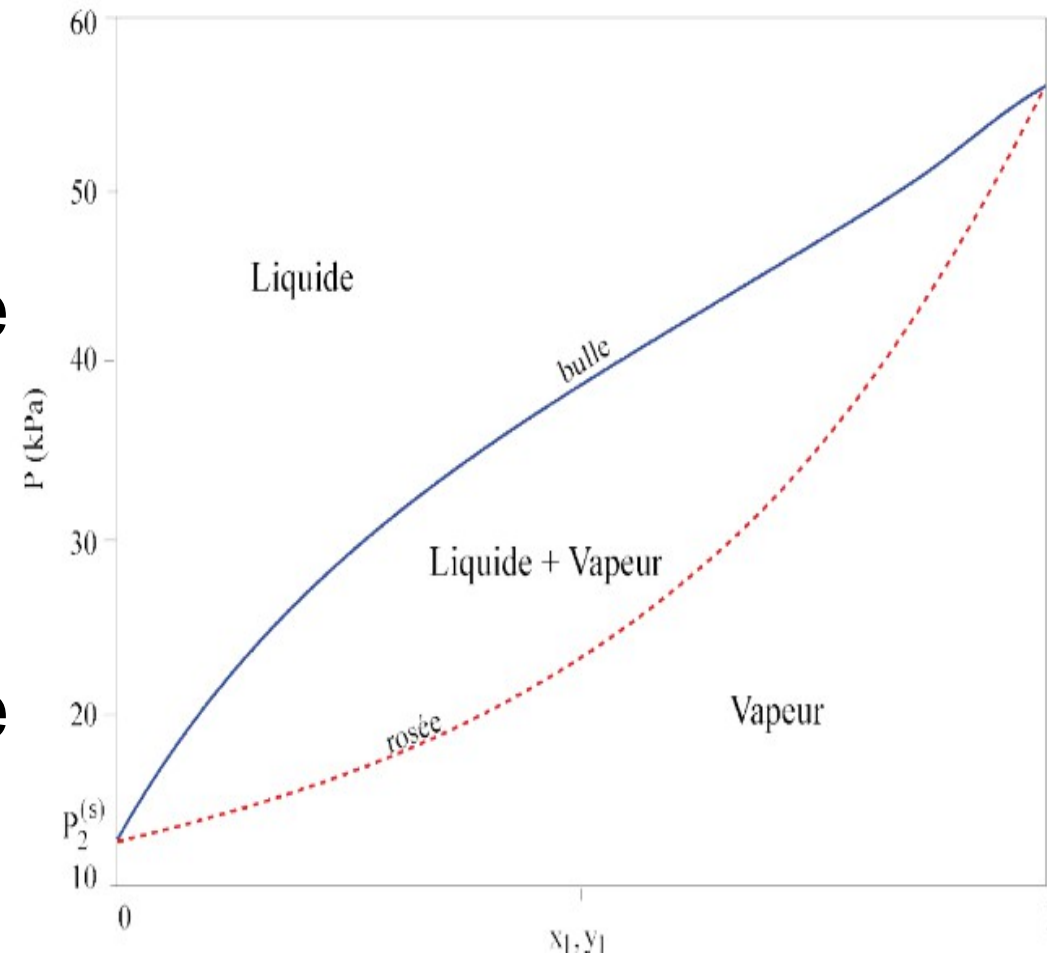
Deux courbes :

- **Courbe de rosée** :

Apparition de la première goutte de liquide

- **Courbe d'ébullition** :

Apparition de la première bulle de vapeur



# Variance du système

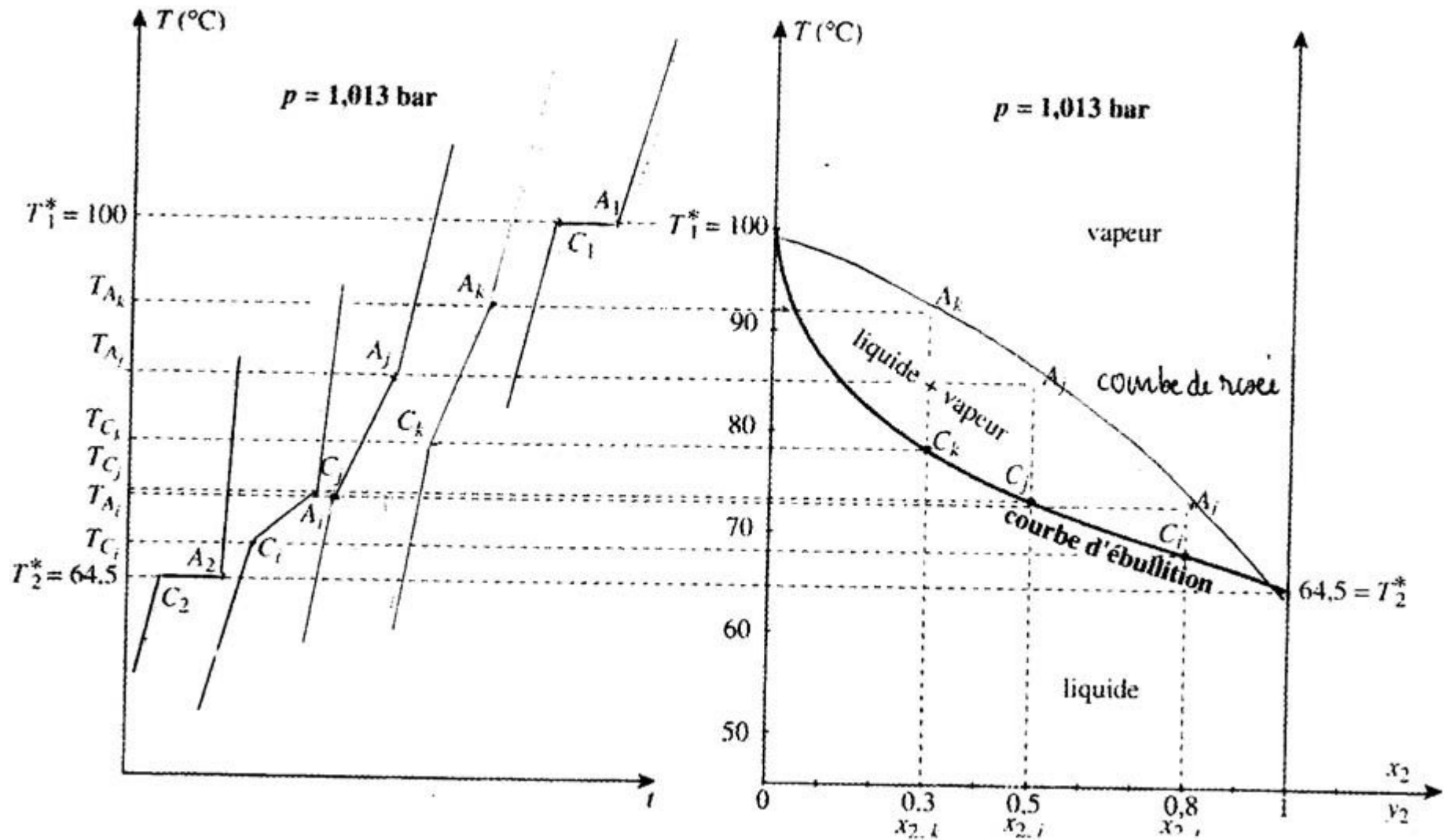
Systeme à l'état liquide :

Systeme diphasé :

Systeme à l'état de vapeur :

### 3 ) Diagramme binaire isobare

## Mélange eau-méthanol



# Théorème des moments chimiques appliqué aux systèmes biphasés

La conservation de la quantité de matière s'écrit pour le constituant  $A_2$  de deux manières :

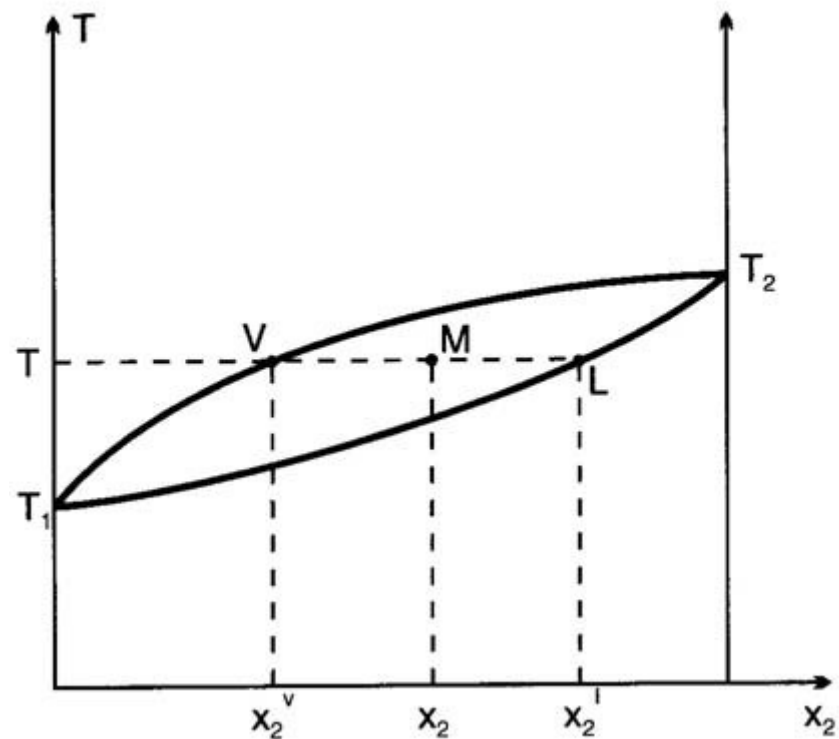
$$n_2 = x_2 n_{\text{tot}} = x_2 (n^L + n^V)$$

$$n_2 = n_2^L + n_2^V$$



# Théorème des moments chimiques :

$$\frac{n^L}{n^V} = \frac{x_2 - x_2^V}{x_2^L - x_2} = \frac{MV}{ML}$$



## 4 ) Mélange liquide réel

Correction de l'écart à l'idéalité :

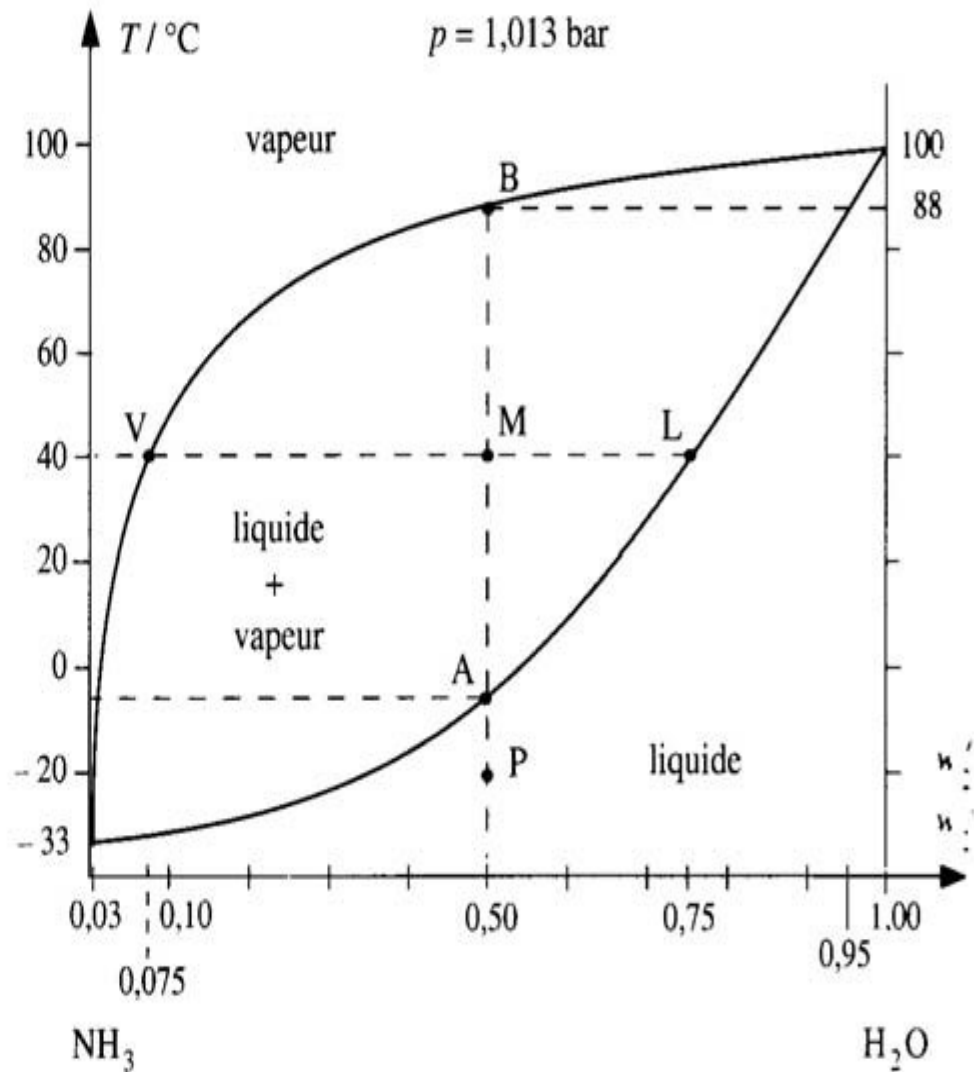
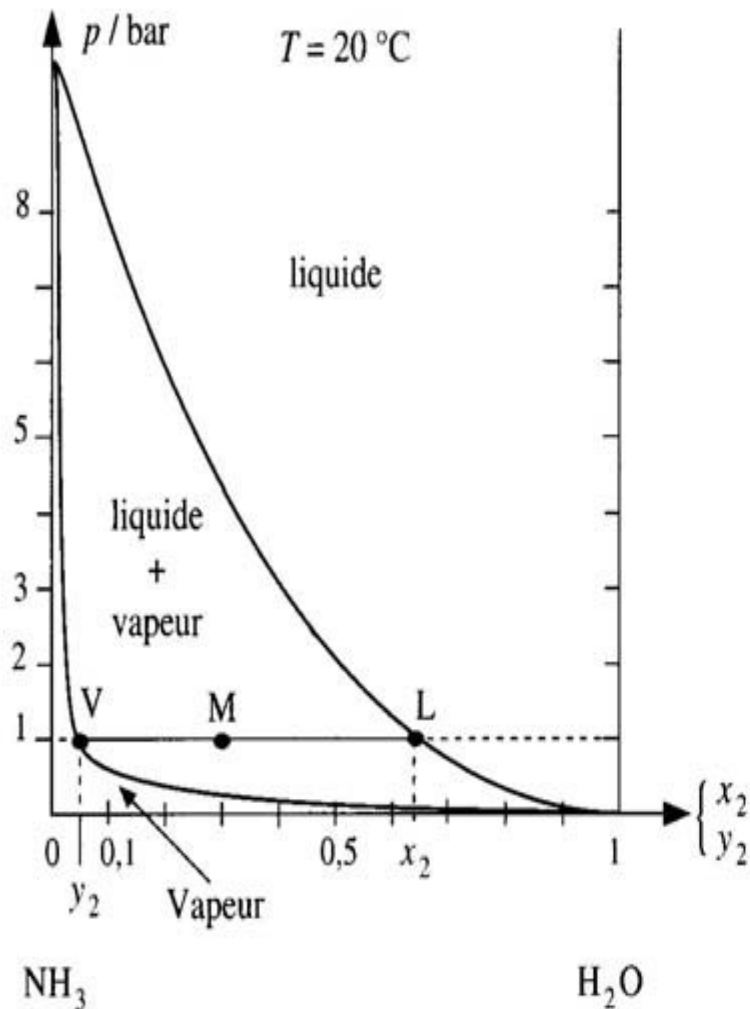
→ **coefficient d'activité  $\gamma$**

Cela modifie l'allure des diagrammes binaires.

→ deux types de diagrammes :

Avec ou sans extremum.

# Diagramme à un fuseau



# Diagramme à azéotrope

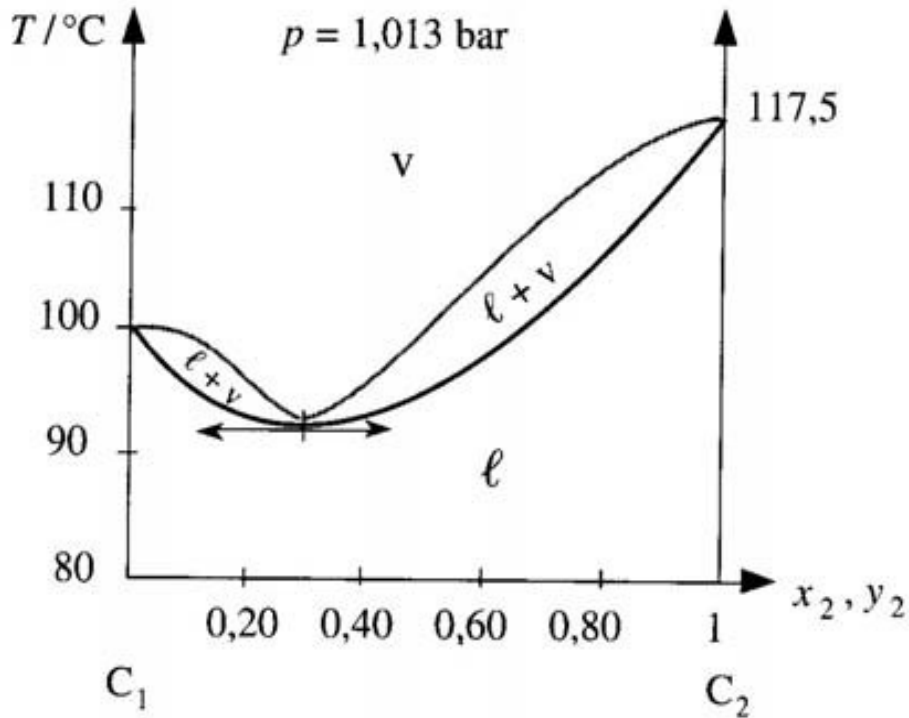


Diagramme binaire liquide-vapeur du mélange eau ( $C_1$ ) butan-1-ol ( $C_2$ ).

Les coordonnées de l'azéotrope sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{fraction molaire } x_2 = 29 \% \\ T_e = 92,3^\circ\text{C} \end{array} \right.$$

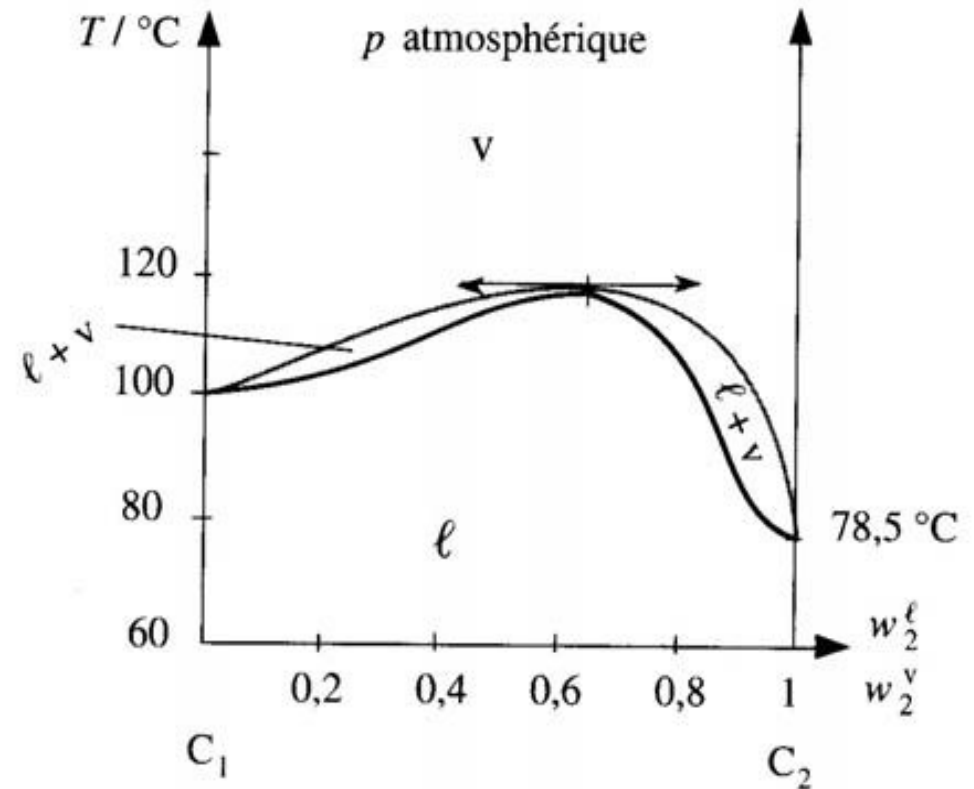


Diagramme binaire liquide-vapeur du mélange eau ( $C_1$ ) acide nitrique ( $C_2$ ).

Les coordonnées de l'azéotrope sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{fraction massique } w_2 = 68 \% \\ T_e = 120^\circ\text{C} \end{array} \right.$$

# Azéotropie

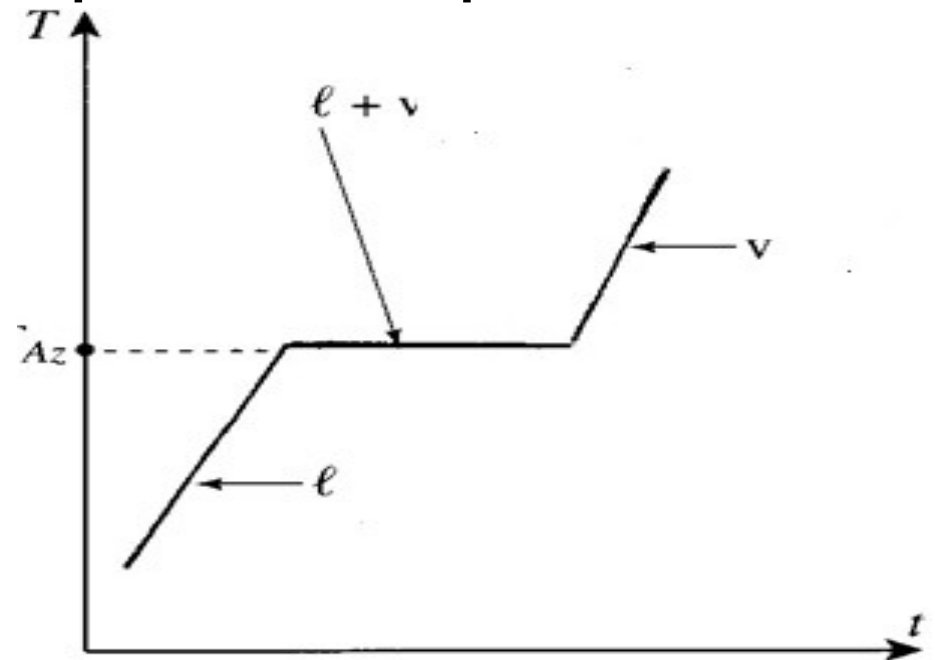
## Théorème de Gibbs-Konovalov (1881) :

Un extrémum de pression à température constante (ou un extrémum de température à pression constante) entraîne l'identité de composition des phases liquide et vapeur.

Variance :

$$v = 0$$

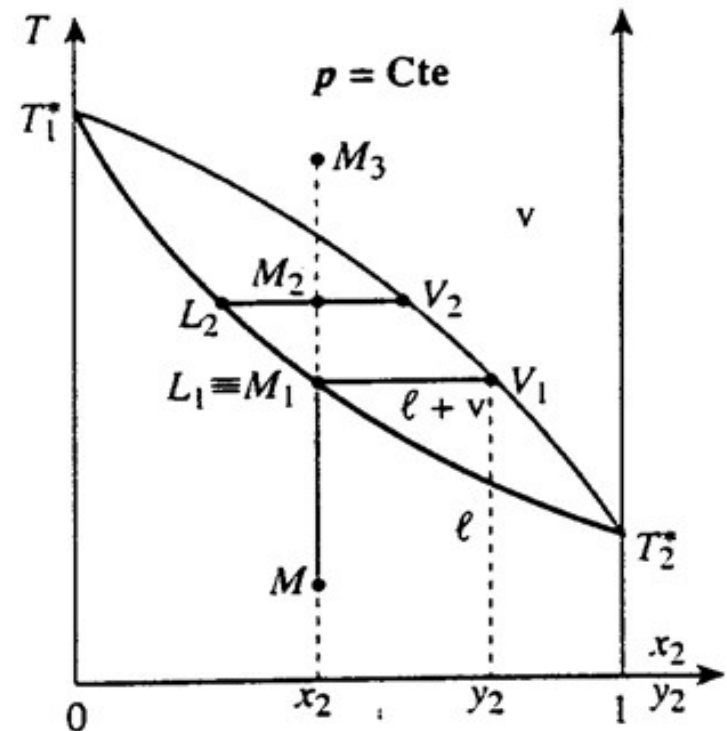
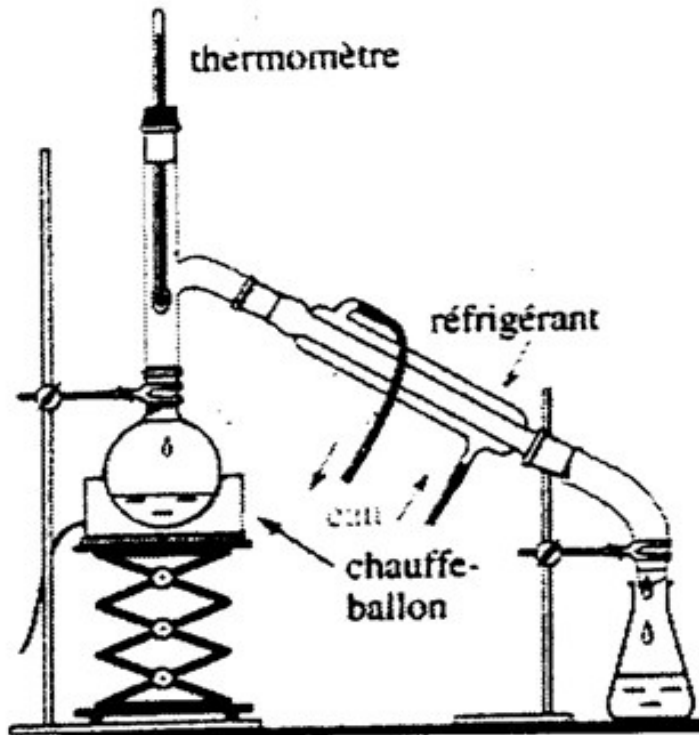
→ changement d'état  
à température fixée



## 5 ) Distillation

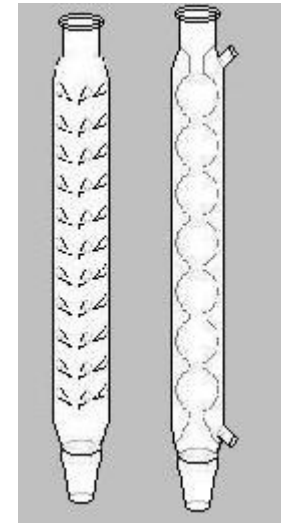
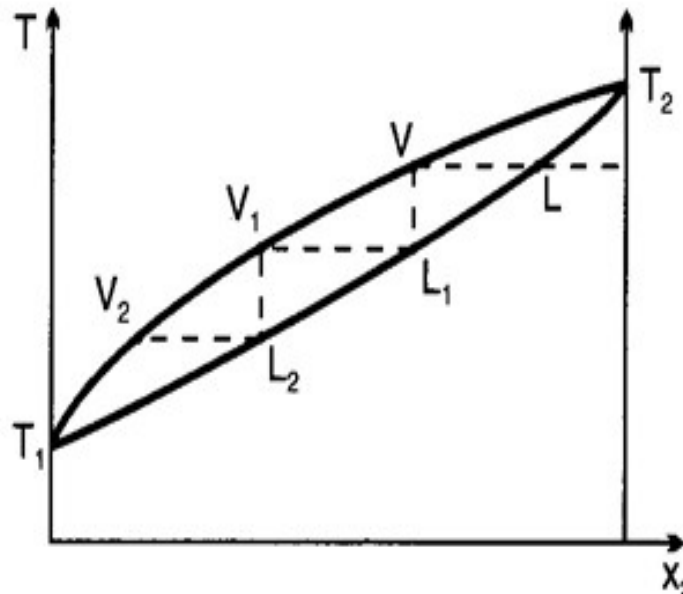
### Distillation d'un mélange sans azéotrope

Distillation élémentaire :



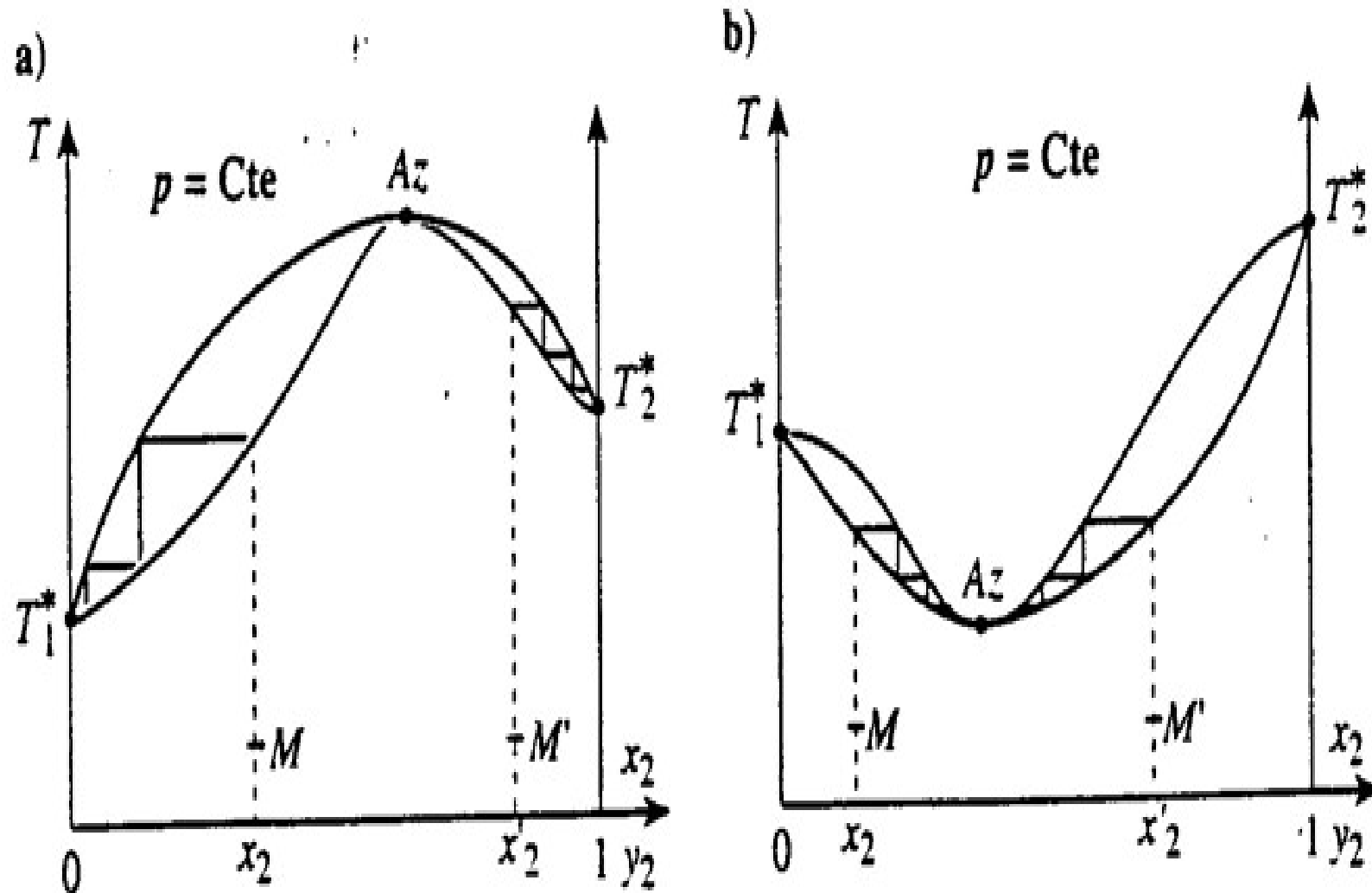
# Distillation fractionnée :

- Matériel : colonne de Vigreux
- Principe : suite d'équilibres L/V



- On peut totalement séparer un mélange de deux constituants

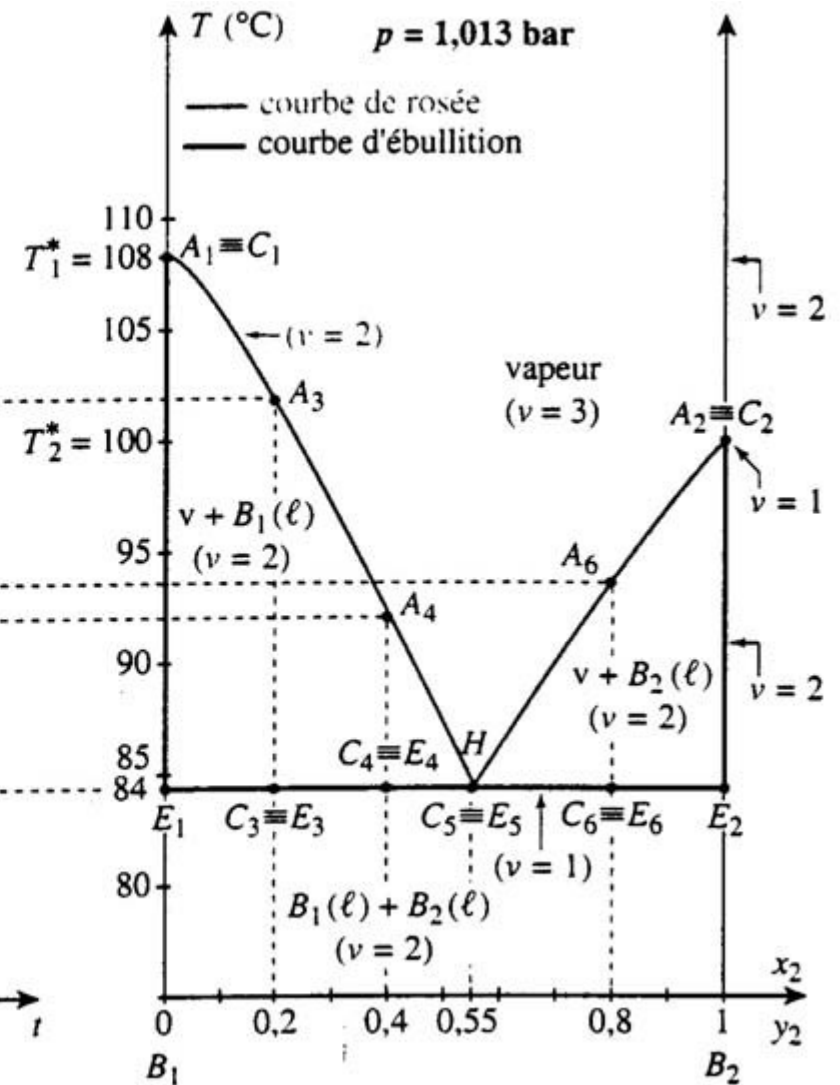
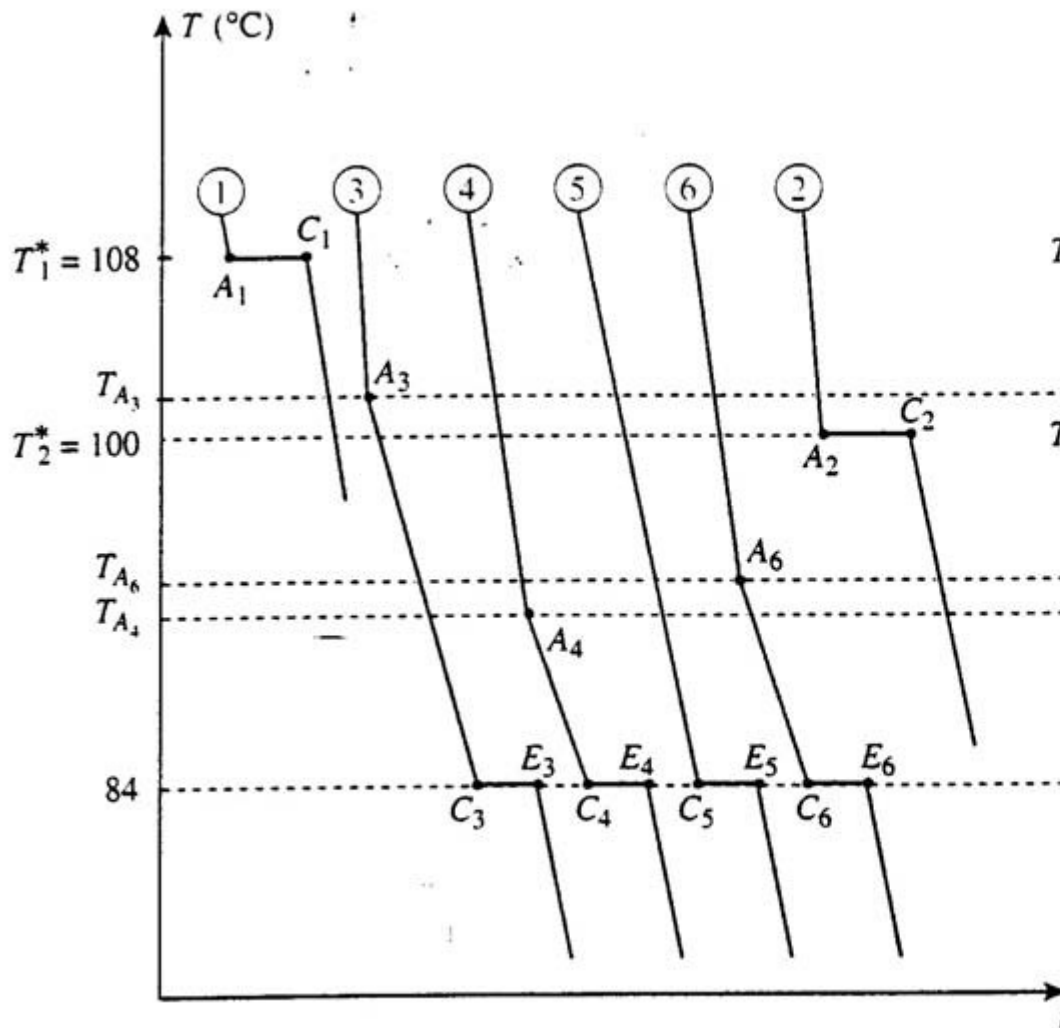
# Distillation d'un mélange avec azéotrope



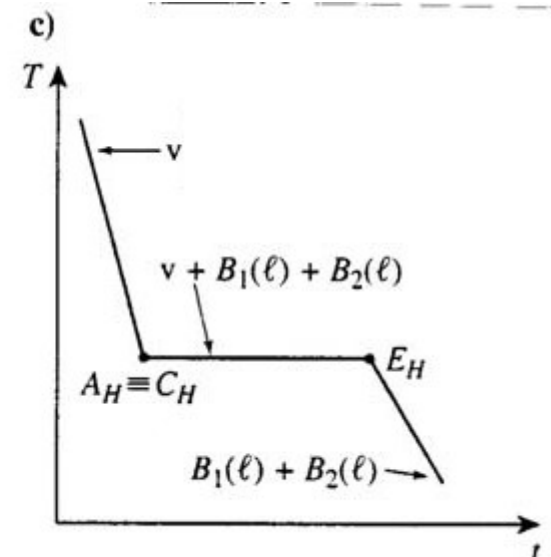
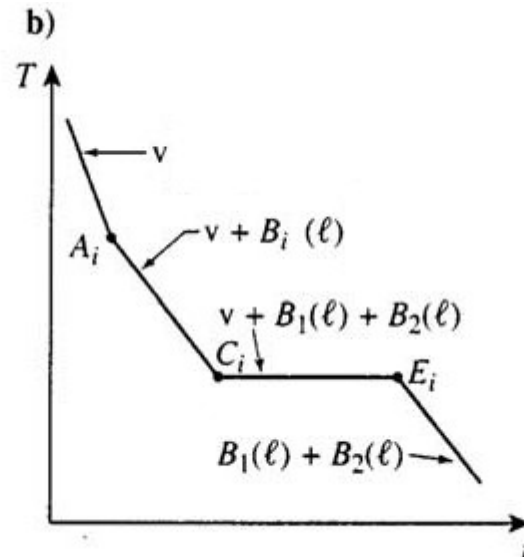
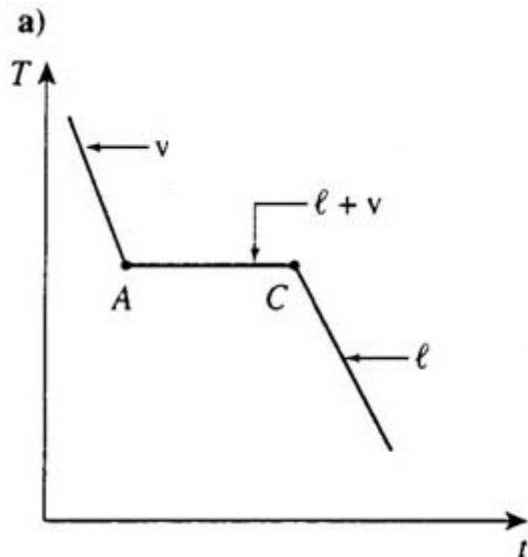


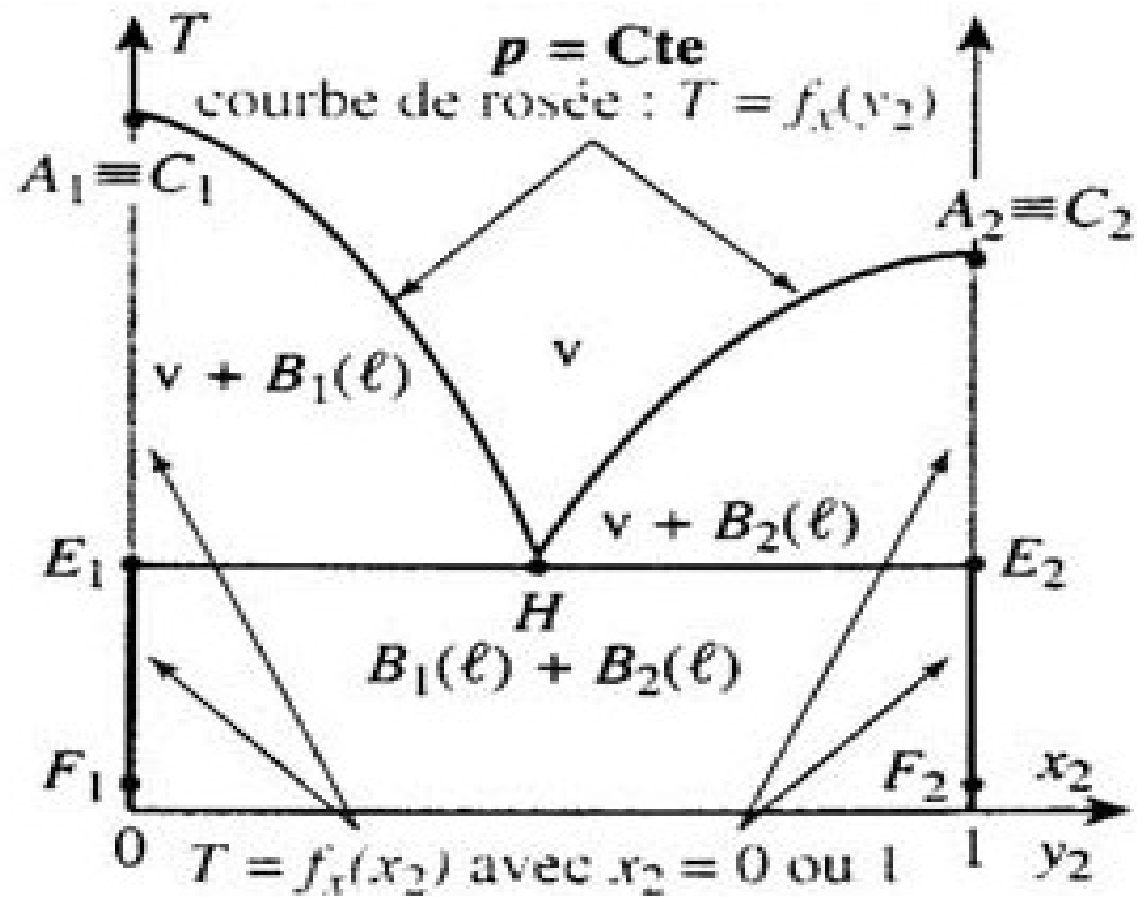
# III ) Miscibilité nulle à l'état liquide

## 1 ) Le diagramme binaire



- → **palier isotherme** : caractéristique d'un mélange où les liquides sont non miscibles.
- H : **hétéroazéotrope**.
- Courbes de refroidissement :



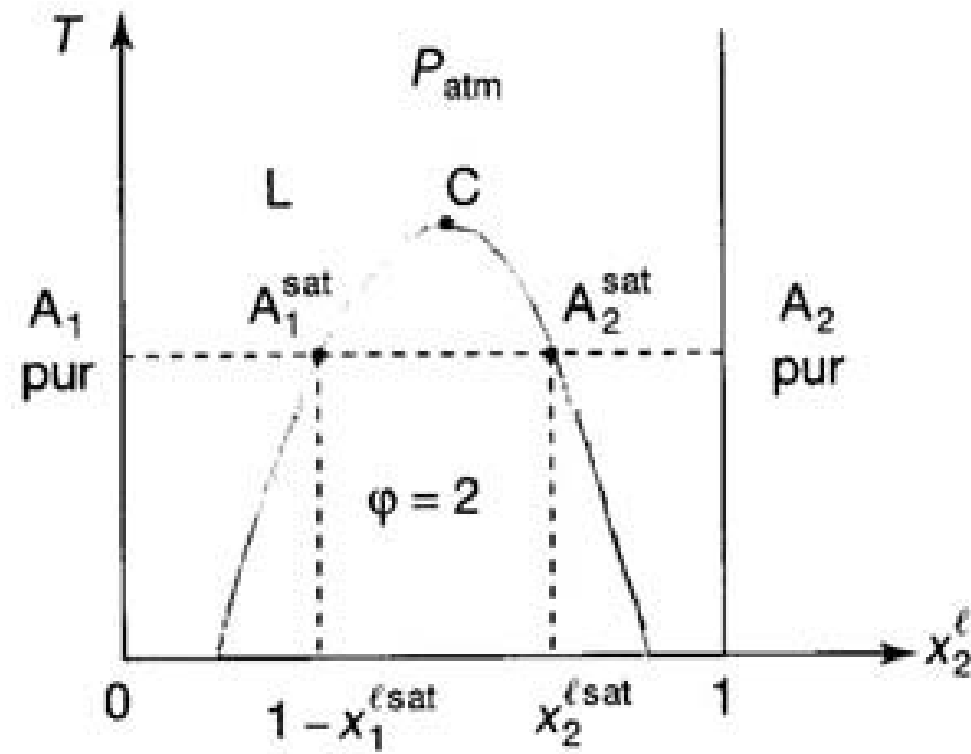


— : phase gazeuse en équilibre avec un liquide

— : 2 phases liquides en équilibre

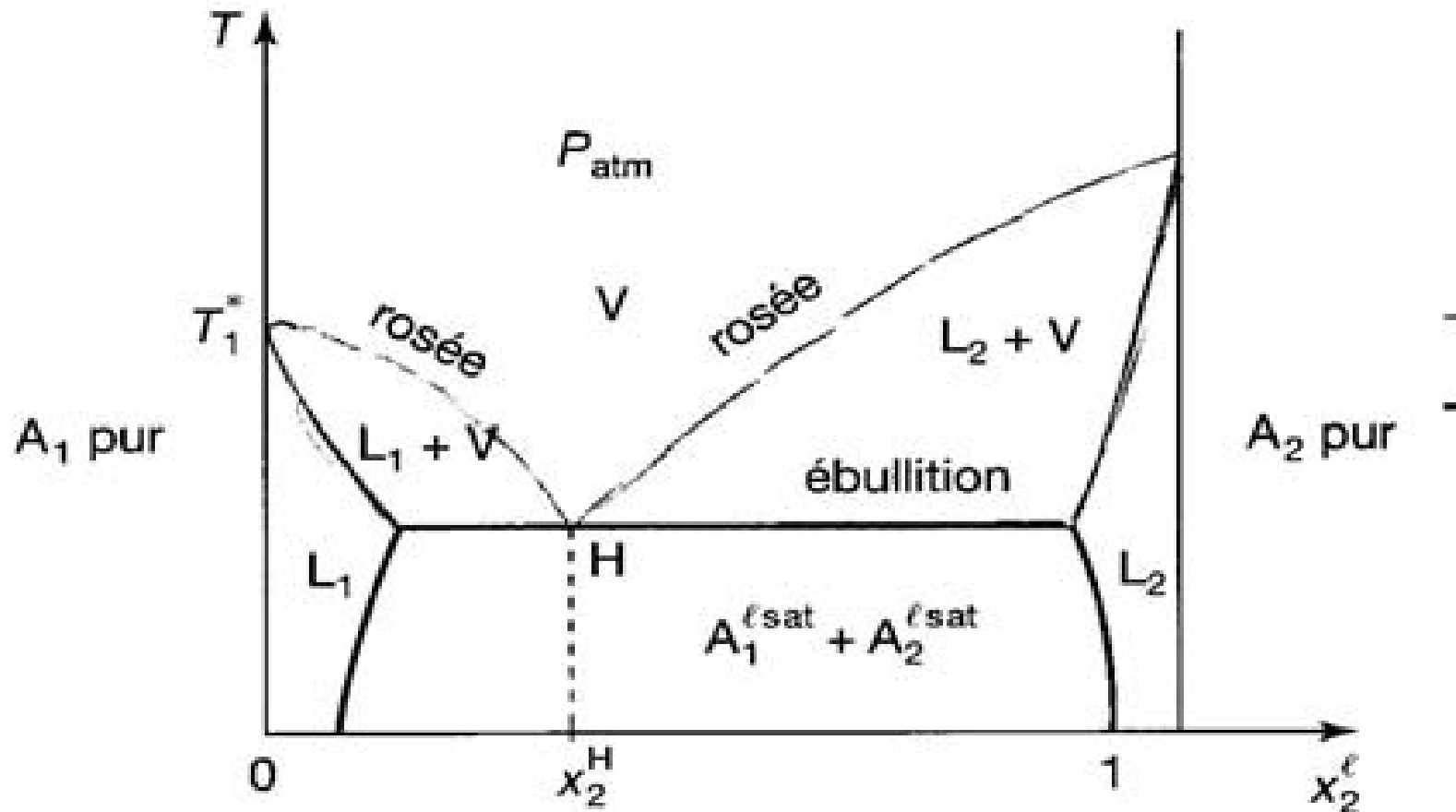
## 2 ) Miscibilité partielle

Courbe de demixtion :



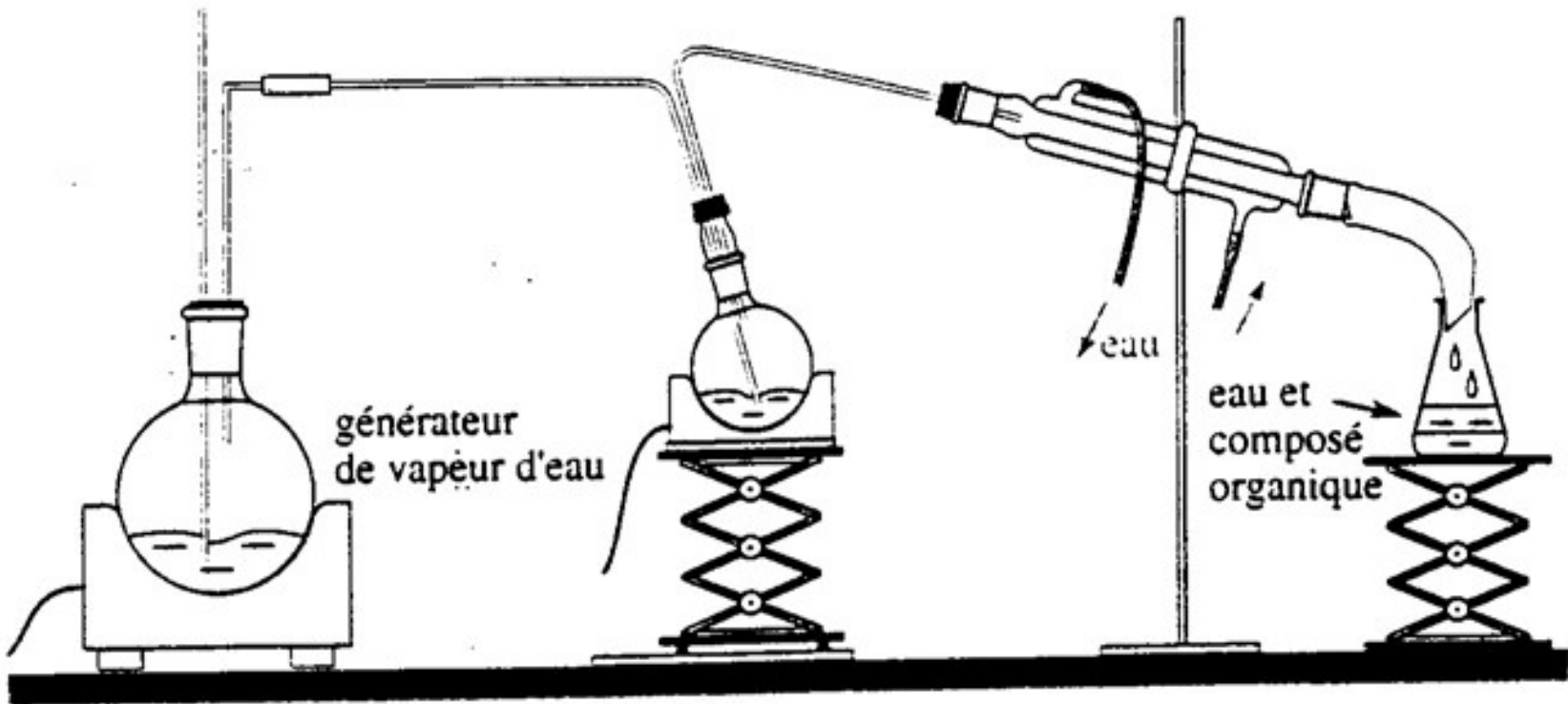
# Diagramme binaire usuel

En tenant compte du changement d'état dans la courbe de demixtion :



### 3 ) Application : hydrodistillation

- **But** : extraire un composé de température d'ébullition élevée.
- **Montage** :



- Diagramme binaire :

