

Chap II - Diagramme L - V

phase liq (L) : (A_{liq} + B_{liq})

phase vapeur (V) : (A_g + B_g)

(A_{liq} + B_{liq})

L A et B sont (eau - R.OH)
totalement miscibles

A_{liq} + B_{liq} : A et B : (eau - benzène)
miscibilité nulle

L₁ + L₂ { L₂ : liq de B dans A
L₁ : liq de A dans B
A et B : partiellement miscibles

miscible
A_{liq} + B_{liq} ⇒

A	et	B
polaire		polaire
protique		protique
apolaire		apolaire
aprotique		aprotique

A	et	B
polaire		apolaire
protique		aprotique
⇒ miscibilité nulle		
A _{liq} + B _{liq} ⇒ A _{liq} + B _{liq}		

A	et	B
polaire		polaire
protique		aprotique
A et B sont partiellement miscibles		
A _{liq} + B _{liq} ⇒ L ₁ + L ₂		

phase liq de (A_{liq} + B_{liq})

$$x_A^L = \frac{n_A^L}{n_A^L + n_B^L} = \frac{n_A^L}{n^L} = x_A$$

$$x_B^L = \frac{n_B^L}{n^L} = x_B$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$w_A^L = \frac{m_A^L}{m^L}$$

$$w_B^L = \frac{m_B^L}{m^L}$$

phase vapeur : V (A_g + B_g)

$$x_A^V = \frac{n_A^V}{n_A^V + n_B^V} = \frac{n_A^V}{n^V} = y_A$$

$$x_B^V = \frac{n_B^V}{n^V} = y_B$$

$$y_A + y_B = 1$$

chap II - Diagramme L - V

phase liq (L) : (A_{liq} + B_{liq})

phase vapeur (V) : (A_g + B_g)

$$P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$P_t = P = n_t \frac{RT}{V}$$

$$\frac{P_i}{P} = \left(\frac{n_i}{n_t} \right) = Y_i$$

$P_i = Y_i P$ La Dalton

phase liq de (A_{liq} + B_{liq})

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_t} = X_A$$

$$X_A + X_B = 1$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_t} = X_B$$

$$W_A = \frac{m_A}{m_t}$$

$$W_B = \frac{m_B}{m_t}$$

(A_{liq} + B_{liq})

- L : A et B sont totalement miscibles

A_{liq} + B_{liq} : A et B : (eau - benzène)
miscibilité nulle

L₁ + L₂ : L₁ liq de B dans A
L₂ liq de A dans B
A et B : partiellement miscibles

miscibilité totale
A_{liq} + B_{liq} → L

A et B

polaire	et	B
protique		protique
apolaire		apolaire
aprotique		aprotique

A et B

polaire	et	B
protique		aprotique
apolaire		aprotique

→ miscibilité nulle
A_{liq} + B_{liq} → A_{liq} + B_{liq}

A et B

polaire	et	B
protique		aprotique

A et B sont partiellement miscibles
A_{liq} + B_{liq} → L₁ + L₂

phase V - vapeur : V (A_g + B_g)

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_t} = Y_A$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_t} = Y_B$$

$$Y_A + Y_B = 1 \quad R_g P_i =$$

I. Diagramm Isenthalp (-V):
Maximalität

II. Diagramm Isenthalp (-V)
isotherm (T = const)

$$F = x - h - v + l - T$$

$$F = 2 - 0 - 0 + 1 - T$$

$$F = 3 - T$$

Curve der Isenthalpen isotherm
 $P = f(x_B)$

Curve der Isenthalpen isotherm
 $L = f(y_B)$

$$P = P_A + P_B$$

a) Mischung Isenthalp

$$D_{mix} V = 0$$

$$D_{mix} H = 0$$

$$I_{A-B} \approx I_{A-A} \approx I_{B-B}$$

$$a_{(i)} = x_i$$

$$p_{(i)} = p_{(i)}^0 + RT \ln x_i$$

(A) u. (B): oberste Ableitung
da konstant: $P_i = x_i P_i^*$

P_i : partialdruck der i-ten Komponente
in der Mischung

$$P_i^* : (i)_{liq} \rightleftharpoons (i)_{gas}$$

(i): reine Komponente $x_i = 1$

$$\frac{0(x_B)}{B_{liq}} \frac{P_B}{T} B_{gas}$$

$$p_B = p_B^0$$

$$p_B^{liq} + RT \ln x_B = p_B^{gas} + RT \ln \frac{P_B}{P^0} \quad (1)$$

$$x_B = 1 \quad B_{liq} \rightleftharpoons B_{gas}$$

$$p_B^{liq} = p_B^{gas} + RT \ln \frac{P_B}{P^0} \quad (2)$$

(1) u. (2)

$$p_B^{liq} + RT \ln \frac{P_B}{P^0} + RT \ln x_B = p_B^{gas} + RT \ln \frac{P_B}{P^0}$$

$$RT \ln x_B \frac{P_B}{P^0} = RT \ln \frac{P_B}{P^0}$$

$$P_B = x_B P_B^*$$

$$P_A = x_A P_A^*$$

Curve der Isenthalpen

$$P = f(x_B), x_A + x_B = 1$$

$$P = P_A + P_B$$

$$= x_A P_A^* + x_B P_B^*$$

$$= (1 - x_B) P_A^* + x_B P_B^*$$

$$P = P_A^* + x_B (P_B^* - P_A^*)$$

Curve der Isenthalpen isotherm

Courbe de Rose isotherme.

$$P = g(\gamma_B)$$

$$P_B = X_B P_B^* \quad \text{Li de l'air}$$

$$P_B = \gamma_B P : \text{Li de l'air}$$

$$\gamma_B P = X_B P_B^* = \left(\frac{P - P_A^*}{P_B^* - P_A^*} \right) \cdot P_B^*$$

$$\frac{P_A^* \cdot P_B^*}{(P_B^* - P_A^*)} = P \left[\frac{P_B^*}{(P_B^* - P_A^*)} - \gamma_B \right] = P \left[\frac{P_B^* - \gamma_B (P_B^* - P_A^*)}{(P_B^* - P_A^*)} \right]$$

$$P = \frac{P_A^* \cdot P_B^*}{P_B^* - \gamma_B (P_B^* - P_A^*)}$$

On suppose (B) est plus volatil
que (A) : $P_B^* > P_A^*$
 $T_{eb}(B) < T_{eb}(A)$

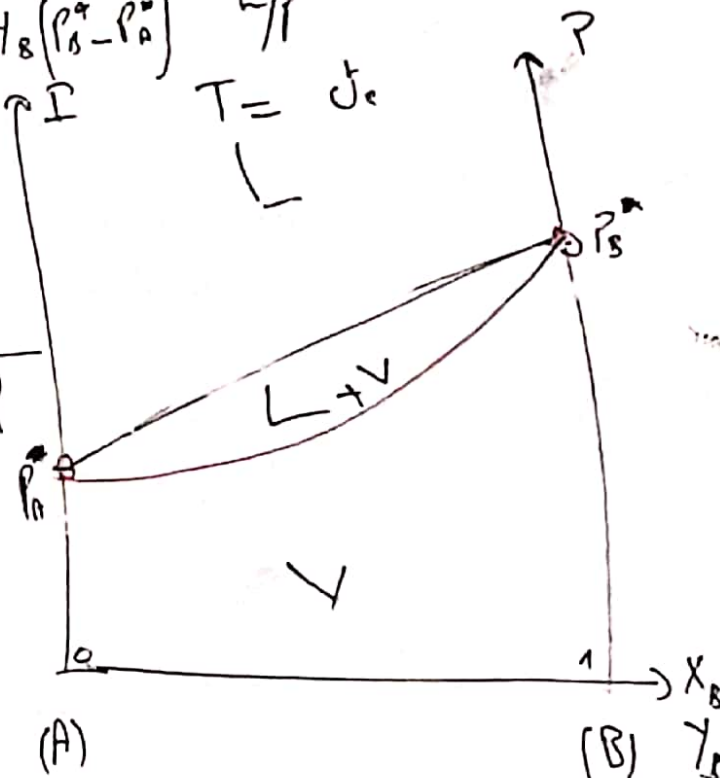
Courbe de bulles isotherme

$$P = P_A^* + X_B (P_B^* - P_A^*) \quad \text{de l'air (L) et (L+V)}$$

Courbe de Rose :

$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* - \gamma_B (P_B^* - P_A^*)}$$

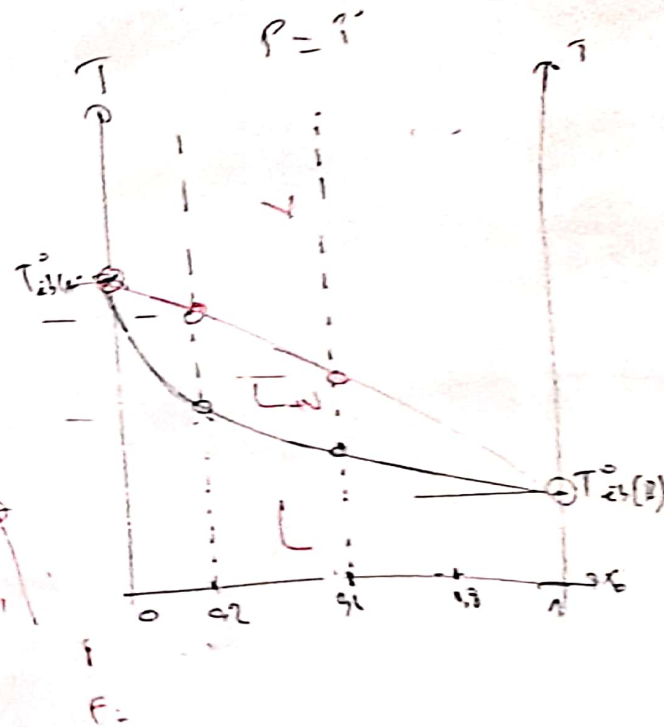
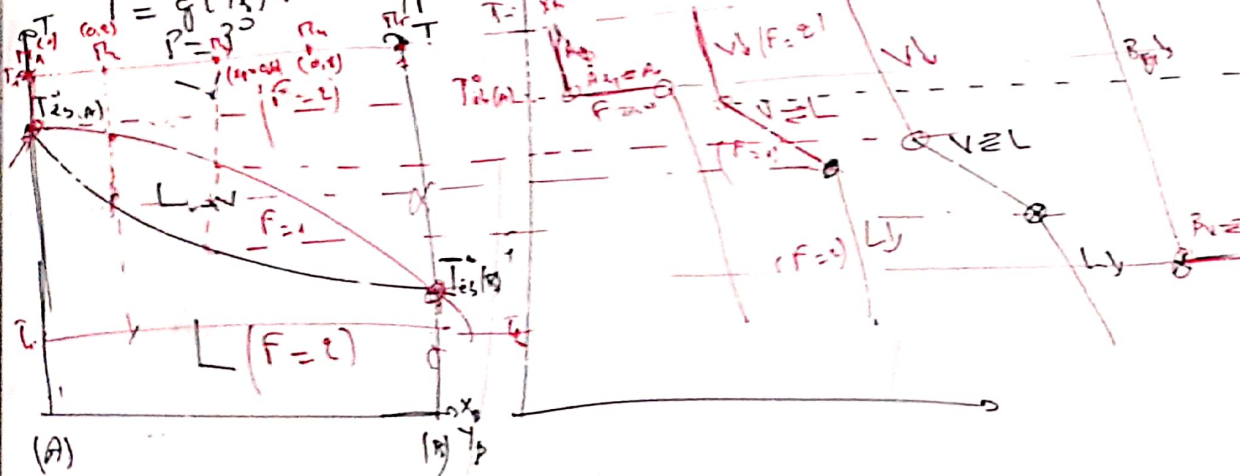
branch : V et (L+V)
hyper
T = de
L

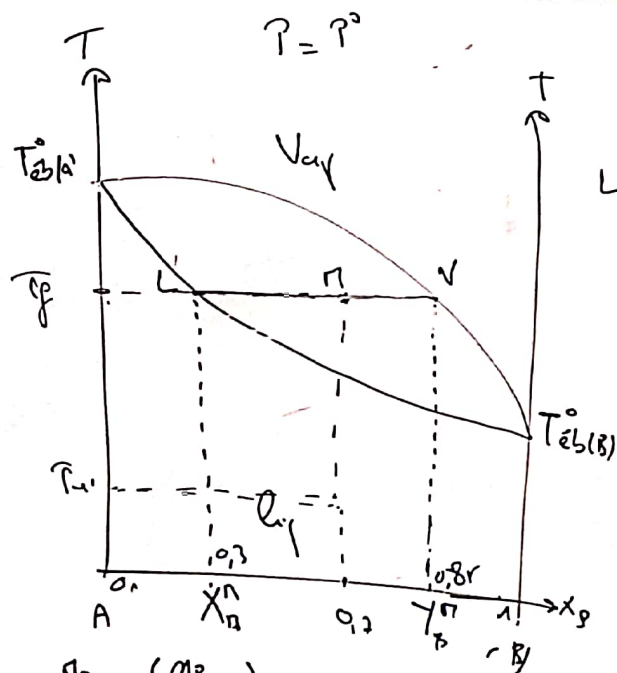
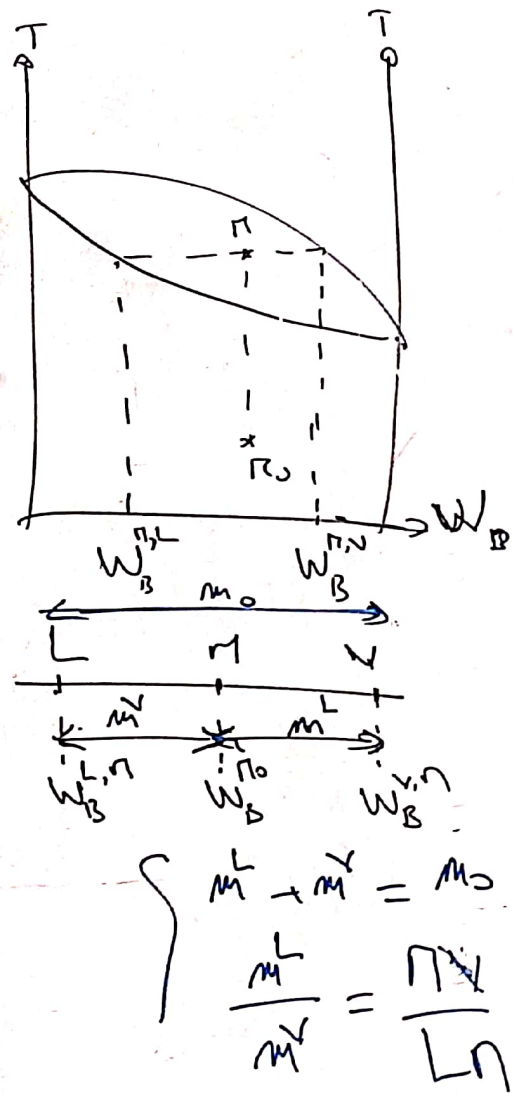


b) Diagramme T vs x_2 (L-V)
isobare ($P = P^0$)

* courbe d'ébullition isobare:
 $T = f(x_2)$: bubble point

* Courbe de rosée isobare:
 $T = g(x_2)$: dew point

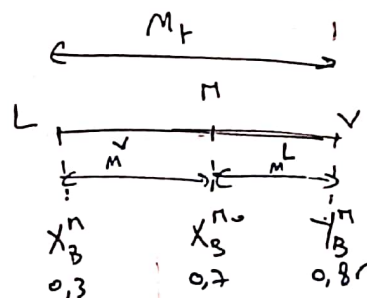




$$x_B^0 = \left(\frac{m_B}{m_T} \right) = 0.7$$

$$\pi \in (L+V) \quad \begin{cases} m^L = ? \\ m^V = ? \end{cases}$$

R.S.I



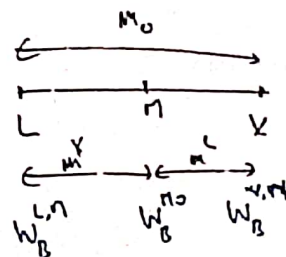
$$\begin{cases} m^L + m^V = m_0 \\ \frac{m^L}{m^V} = \frac{m^L}{m^V} = \frac{x_B^0 - x_B^L}{x_B^V - x_B^0} = \frac{0.8 - 0.3}{0.7 - 0.3} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} m^L = ? \\ m^V = ? \end{cases}$$

$$x_B^0 = \frac{m_B}{m_T}$$

$$\Rightarrow m_B = m^L x_B^L$$

$$\begin{aligned} m^L &= m_A^L + m_B^L \\ m_A^L &= m^L - m_B^L \end{aligned}$$



$$\begin{cases} m^L + m^V = m_0 \\ \frac{m^L}{m^V} = \frac{m^L}{m^V} = \frac{x_B^0 - x_B^L}{x_B^V - x_B^0} \end{cases}$$

$$x_B^0 = \frac{m_B}{m_T} \Rightarrow m_B = m^L x_B^L$$

$$m^L = m_A^L + m_B^L$$

$$m_A^L = m^L - m_B^L$$

$$W_B = \frac{m_B}{m_B + m_A} = \frac{m_B \pi_B}{m_B \pi_B + m_A \pi_A}$$

$$W_B = \frac{m_B \cdot \frac{1}{u_r}}{\left(m_B + m_A \cdot \frac{\pi_A}{\pi_B} \right) \cdot \frac{1}{u_r}}$$

$$W_B = \frac{x_B}{x_B + (1 - x_B) \cdot \frac{\pi_A}{\pi_B}}$$

$$\left\{ \begin{aligned} W_B^L &= \frac{x_B}{x_B + (1 - x_B) \frac{\pi_A}{M_B}} \end{aligned} \right.$$

$$W_B^V = \frac{\gamma_B}{\gamma_B + (1 - \gamma_B) \frac{\pi_A}{\pi_B}}$$

$$\left\{ \begin{aligned} x_B &= \frac{W_B^L}{W_B^L + (1 - W_B^L) \frac{\pi_B}{\pi_A}} \end{aligned} \right.$$

$$\gamma_B = \frac{W_B^V}{W_B^V + (1 - W_B^V) \frac{M_B}{\pi_A}}$$

$$w_B = \frac{m_B}{m_B + m_A} = \frac{m_B \Pi_A}{m_B \Pi_A + m_A \Pi_A}$$

$$w_B = \frac{m_B \cdot \frac{1}{v_B}}{(m_B + m_A) \cdot \frac{\Pi_A}{\Pi_B}} \cdot \frac{1}{v_A}$$

$$w_B = \frac{x_B}{x_B + (1-x_B) \cdot \frac{\Pi_A}{\Pi_B}}$$

$$w_B^L = \frac{x_B}{x_B + (1-x_B) \frac{\Pi_A}{\Pi_B}}$$

$$w_B^V = \frac{y_B}{y_B + (1-y_B) \frac{\Pi_A}{\Pi_B}}$$

$$\beta = \frac{w_B^L}{w_B^L + (1-w_B^L) \frac{\Pi_A}{\Pi_B}}$$

$$\gamma_B = \frac{w_B^V}{w_B^V + (1-w_B^V) \frac{\Pi_A}{\Pi_B}}$$

Σ: 2) Abgasliquidus

ΔL = 0

ΔH = 0

ΔS = (ΔS₁ + ΔS₂)

$$\sigma_{fL} = \gamma_L \cdot \kappa_L$$

$$\mu_{fL}(T) = \mu_L^0 + RT \ln x_L$$

I-2) Polyelectrolyte

$$\Delta V = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$I_{\text{tot}} = (I_{\text{tot}} + I_{\text{tot}})$$

$$O_{\text{H}} = \gamma_i X_i$$

$$\mu_{\text{H}}(P, r) = \mu_{\text{H}}^0 + RT \ln \gamma_i X_i$$

$$\frac{\mu_{\text{H}}}{\mu_{\text{H}}}$$

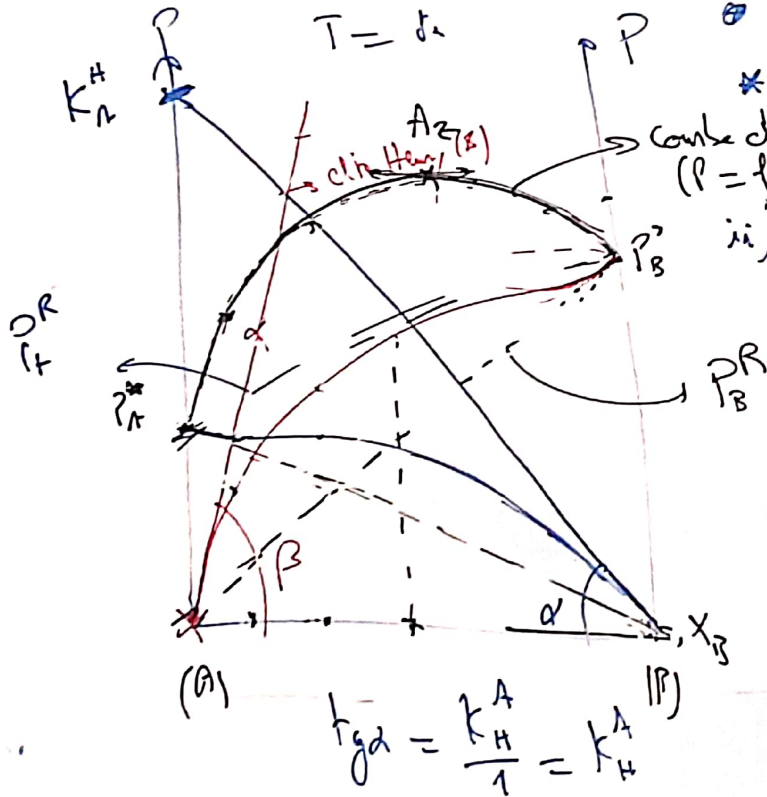
$$\frac{\mu_{\text{H}} \cdot M_{\text{H}}}{\mu_{\text{H}}}$$

a) Mélange liquide réalisé avec absorption de chaleur

$$\Delta_{\text{mél}} H > 0$$

⇒ diagram avec écart positif β
la loi de Raoult

$$T = \text{cte}$$



Loi de Raoult

$$\begin{cases} P_B = x_B P_B^* \\ P_A = x_A P_A^* \\ = (1 - x_B) P_A^* \end{cases}$$

(i). A / B

Loi d'Henry: $P_i = x_i K_i^H (x_i \rightarrow 0)$
Loi de Raoult: $P_i = x_i P_i^* (x_i \rightarrow 1)$

i) $x_B \rightarrow 0$

B: soluté: obéit à la loi d'Henry: $P_B = x_B K_B^H$

* A: solvant obéit à la loi de Raoult: $P_A = x_A P_A^*$
la courbe de P_A est tangente à P_A^*

ii) $x_B \rightarrow 1$

B: soluté: obéit à la loi de Raoult: $P_B = x_B P_B^*$
⇒ la courbe P_B est tangente à P_B^*

$x_A \rightarrow 0$: A soluté: obéit à la loi d'Henry: $P_A = x_A K_A^H$

$$\tan \beta = K_B^H = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

$$\tan \alpha = \frac{K_A^H}{1} = K_A^H$$

a) Mélange liquide réalisé avec absorption de chaleur

$$\Delta_{\text{mél}} H > 0 \quad \begin{cases} K_A^H \\ K_B^H \end{cases} \begin{matrix} P_A^* \\ P_B^* \end{matrix}$$

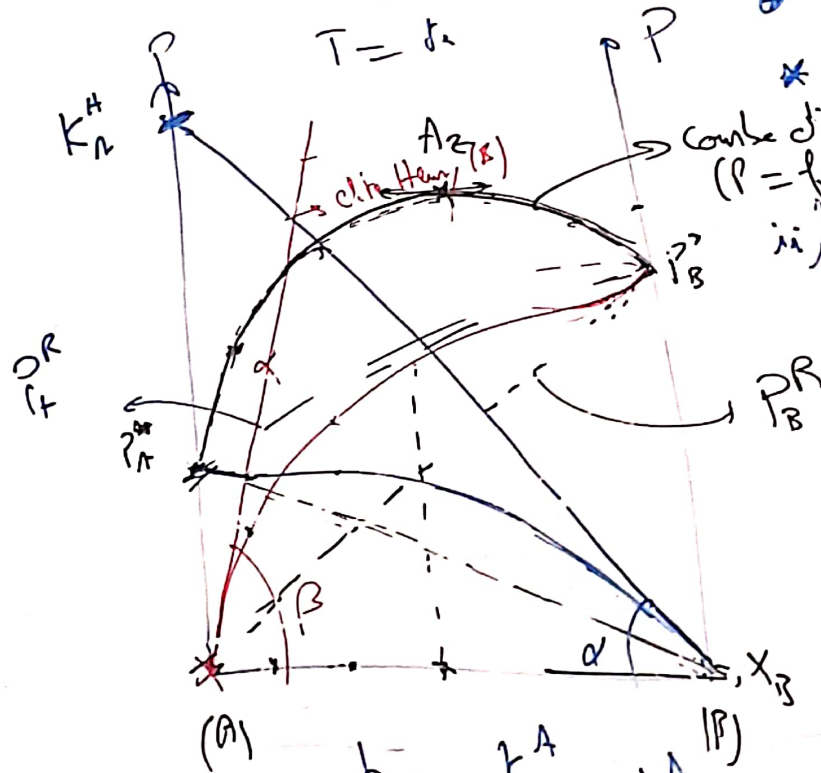
(i) : A / B L_i
L

⇒ diagram avec écart positif

$T = T_c$

L'idéal Raoult

$$\begin{cases} P_B = X_B P_B^* \\ P_A = X_A P_A^* \\ = (1 - X_B) P_A^* \end{cases}$$



i) $X_B \rightarrow 0$

B: soluté: obéit à la loi H
A: solvant obéit à la loi
la courbe de P_A^*

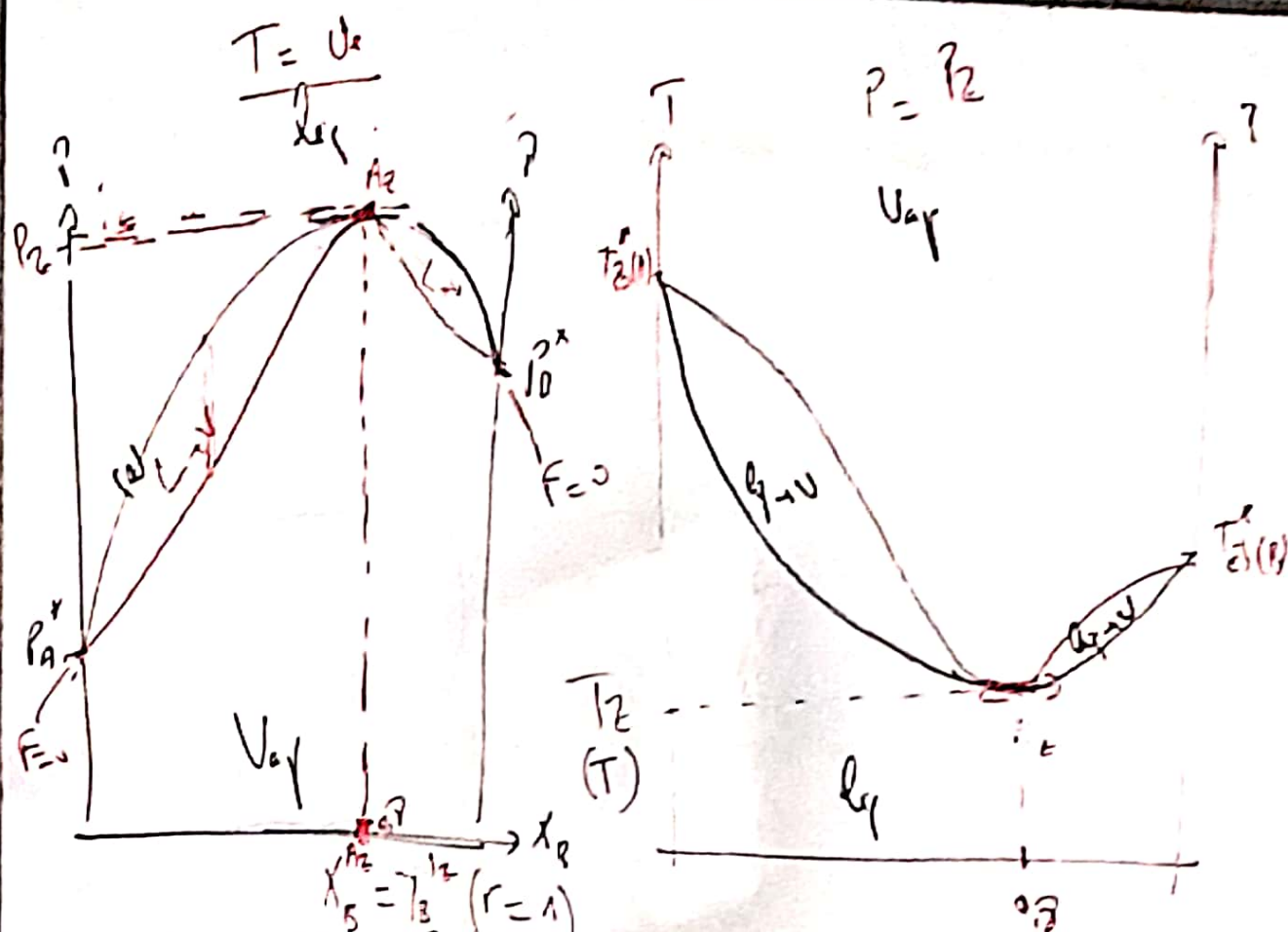
ii) $X_B \rightarrow 1$

B: soluté: obéit à la
= la courbe P_B^*

$X_A \rightarrow 0$: A sol

$$\text{tg } \beta = K_B^H = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

$$\text{tg } \alpha = \frac{K_A^H}{1} = K_A^H$$



(a) : courbe de solubilité $P = f(X_B)$

(b) : courbe de Roze $P = g(T)$

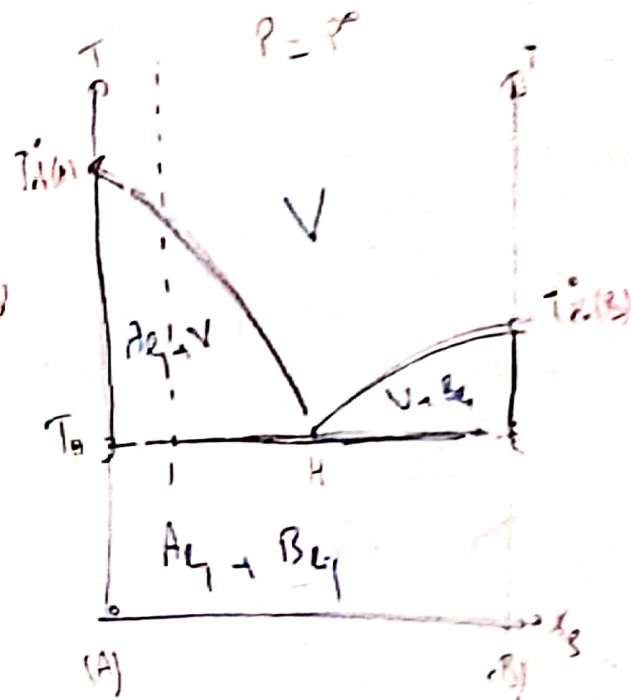
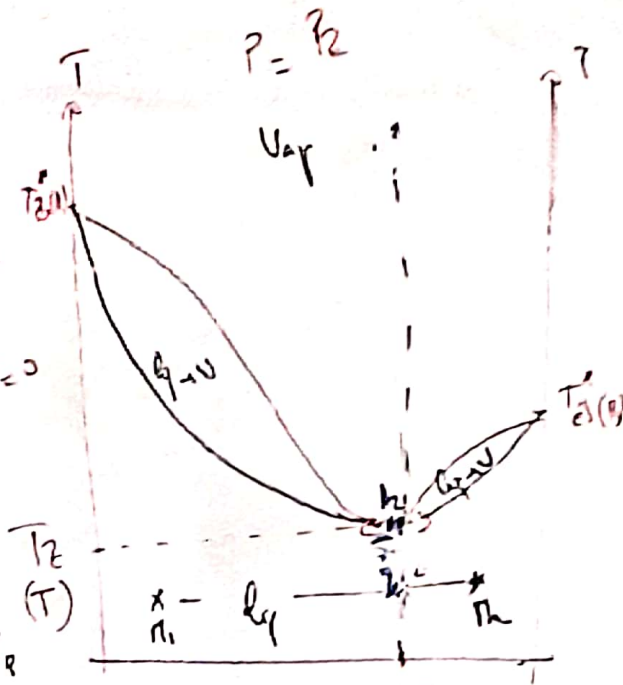
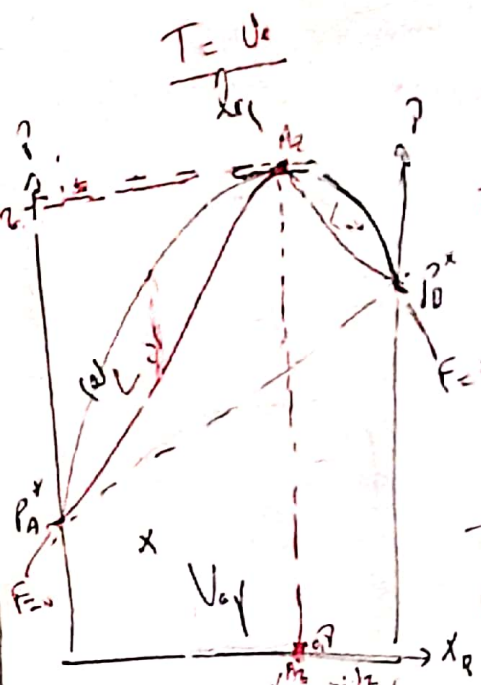
$$F = C - A + R + P - I$$

$$\circ (X_B < 1 : F = 3 - P)$$

$$X_B = X_{B_2} : r = 1$$

$$F = 2 - 0 - 1 + 1 - 2$$

$$F = 0$$



(a) : curve distribution $P = f(X)$
 (b) : curve de Rose $P = g(T)$

Diagramme de la répartition
 agée au minimum

$$F = C - A - R + P - I$$

$$\circ (X_0 = 1 : F = 3 - I)$$

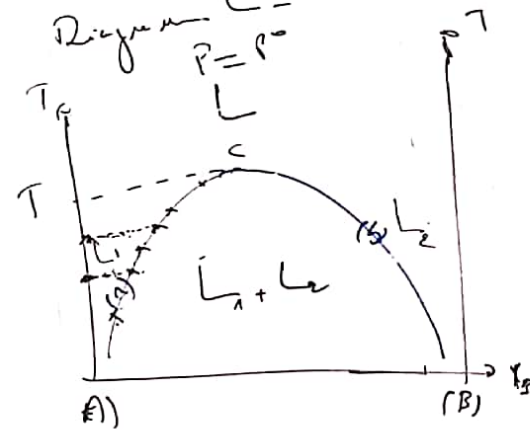
$$X_3 = X_3^{A_2} : r = 1$$

$$F = 2 - 0 - 1 + 1 - 2$$

$$F = 0$$

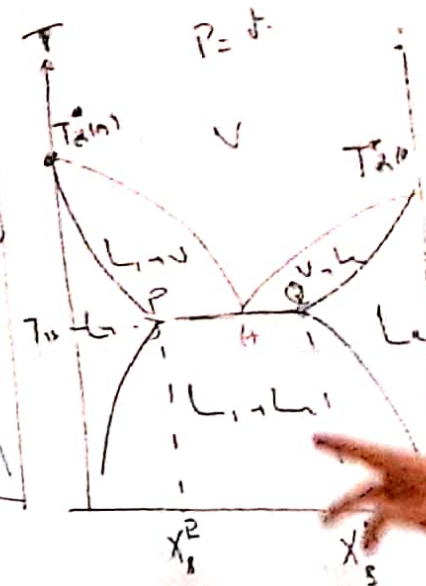
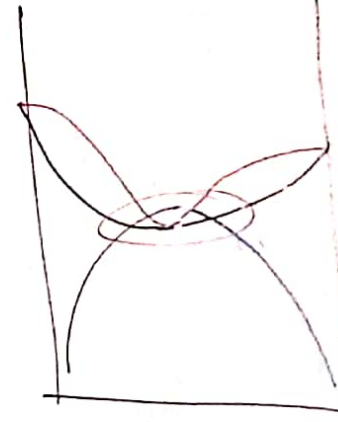
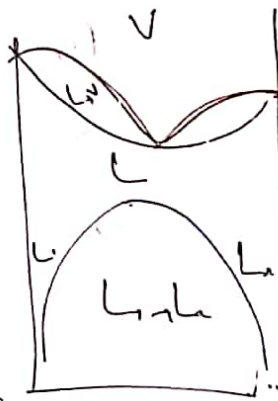
II - Miscibilité partielle

Diagramme $L-L$
 $P = P^0$
 L



(a) courbe de miscibilité de B dans (A)

(b) courbe de miscibilité de A dans (B)



correction serie

- 1/a)
- (1) : V_{ap} $T = 1$
 - (2) et (3) : $liq \rightarrow V_{ap}$: $T = 2$
 - (4) : liq : $T = 1$

- (a) : liq et $(liq + V_{ap})$: courbe de bulles isotherme
- (b) : $(liq + V_{ap})$ et (V_{ap}) : courbe de Rosier isotherme

2/

Z : point azeotropique : mélange liquide azeotropique : (1,2) mélange liquide L réel qui se comporte comme un corps pur (c-à-d l'ébullition de ce mélange s'effectue à $T = T_e$ et à $P = P_e$ mais si T varie ou P varie la composition de ce mélange change

2/a)

Soit $P = 440 \text{ mm Hg}$

Π_1 : début d'ébullition

Π_2 ($liq + 1^{er}$ bulle V_{ap})

Composition de la phase liquide (Π_1) : $X_2^{\Pi_1} = 0,06$

Composition de la phase V_{ap} (Π_1) : $Y_2^{\Pi_1} = 0,24$

Π_2 : fin d'ébullition : $\Pi_2 (V_{ap} + \text{dernier gte liquide})$

$$\Rightarrow X_2^{\Pi_2} = 0,01$$

$$Y_2^{\Pi_2} = 0,06$$

$$\frac{L}{V} = \frac{y_2}{x_2}$$

$$\frac{L}{V} = \frac{0.12}{0.4}$$

$$\frac{L}{V} = \frac{3}{10}$$

3)

$$x_2^{n_0} = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{4}{4+6} = 0.4$$

$$P = 180 \text{ mmHg}$$

$$x_2^{n_0} = 0.4$$

$$\begin{array}{ccc} L & n & V \\ 0.12 & 4 & 0.12 \\ x_2^m & x_2^n & y_2^n \end{array}$$

$$n_L + n_V = n_0 = 10 \text{ mol}$$

$$\frac{n_L}{n_V} = \frac{y_2^n - y_2^{n_0}}{x_2^{n_0} - x_2^n} = \frac{0.12 - 0.4}{0.4 - 0.92} = 0.75$$

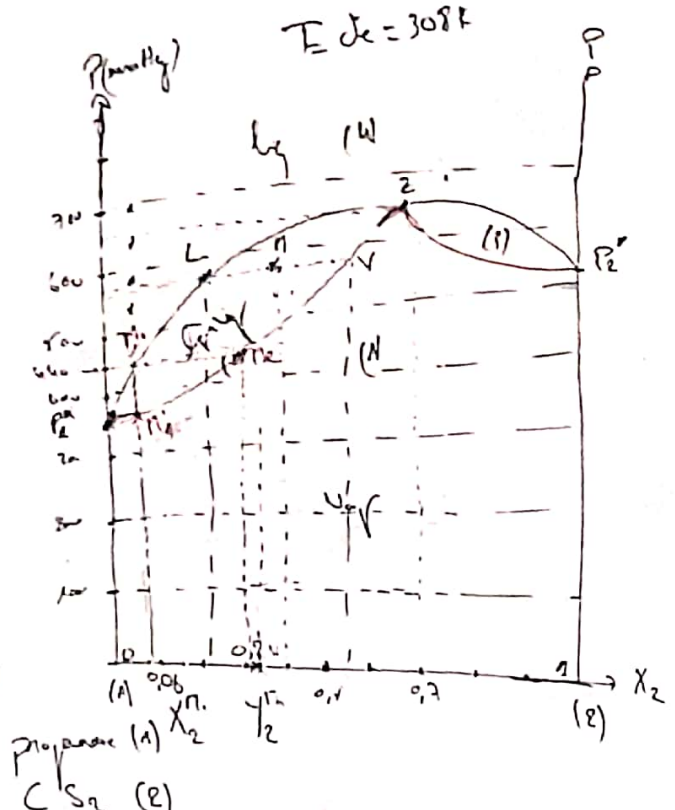
$$n_L + n_V = 10 \text{ mol}$$

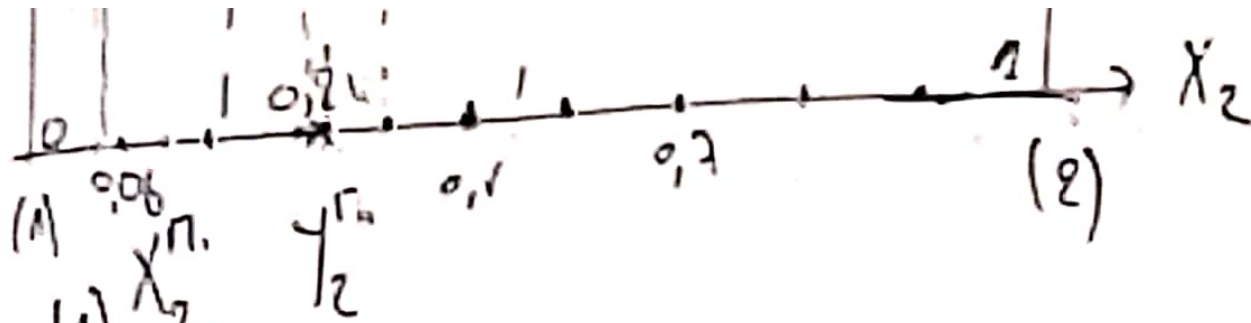
$$\frac{n_L}{n_V} = 0.75 \Rightarrow n_L = 0.75 n_V$$

$$\Rightarrow n_V (1 + 0.75) = 10$$

$$n_V = \frac{10}{1.75} = 5.71 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_L = n_0 - n_V = 4.29 \text{ mol}$$





propane (1)
C₃H₈ (2)

$$\Pi \begin{cases} x_2^n = x_2^{L,n} = 0.24 \Rightarrow x_1^{L,n} = x_1^n = 0.76 \\ y_2^n = 0.48 \Rightarrow y_1^n = 0.52 \end{cases}$$

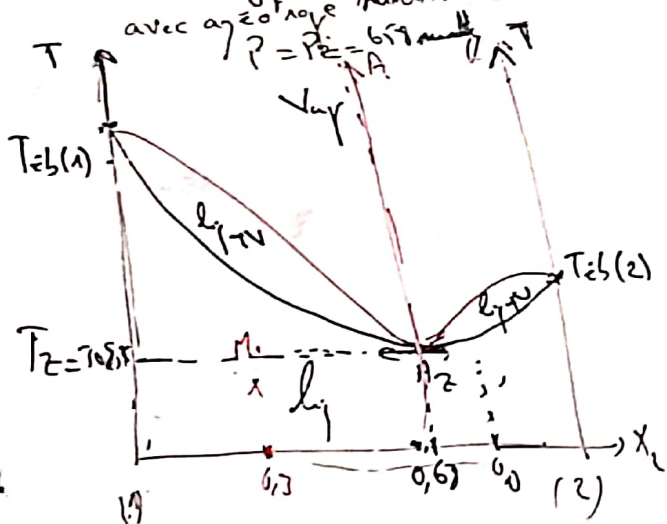
$$x_1^n = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} \Rightarrow n_1^L = 0.76 \times 4.29 = 3.26 \text{ mols}$$

$$y_1^n = \frac{n_1^V}{n_1^V + n_2^V} \Rightarrow n_1^V = n \cdot y_1^n = 5.71 \times 0.52 = 2.97 \text{ mols}$$

u/ $P_2^* > P_1^*$
 (2) le plus volatil $\leftarrow (1)$
 car $T_{eb}(1) > T_{eb}(2)$

i/ $\Pi_1 (x_2 = 0,7) \in \text{diagramme } (1) - (2)$
 $T_2 < T_{eb}(1)$ car
 A_2 le plus volatil : distiller
 (1) le moins volatil : Résidu

b/ diagramme $L-v$ isotherme
 avec $T = T_{eb}$
 $\Rightarrow$ diagramme $L-v$ isotherme ($P = P_2$)
 avec azéotrope minimum
 $P = P_2 = 659 \text{ mmHg}$



ii/ $\Pi_2 (x_2 = 0,8) \in \text{diagramme } (A_2) - (2)$
 A_2 le plus volatil : distiller
 (2) le moins volatil : Résidu

x_A	0		x_A
P_A	0		P_A^*
P_0	P_0^*		0
$P = P_A + P_0$	P_A^*		P_A^*
$y_A = \frac{P_A}{P}$	0	α	1

