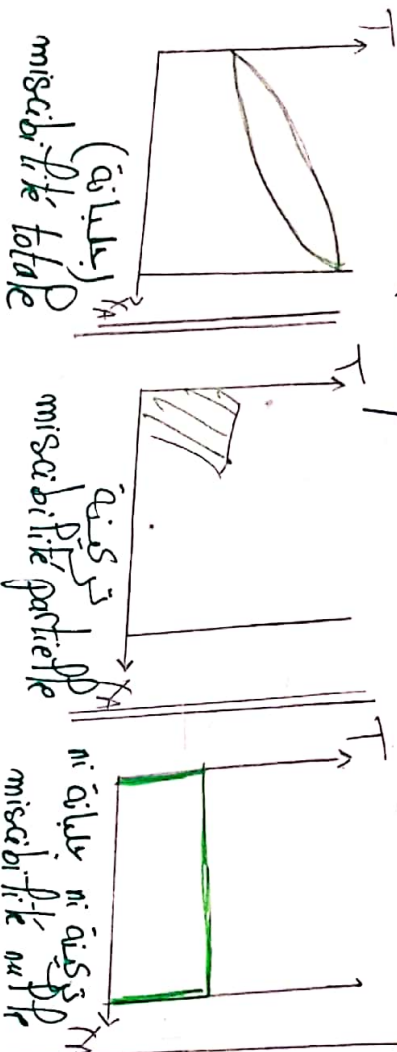
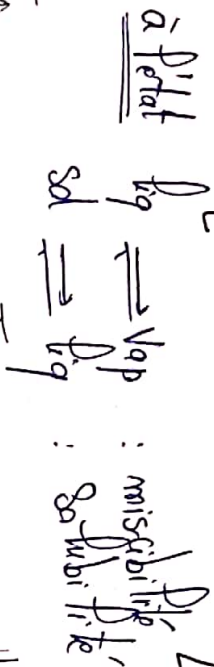


Diagramme Binaire

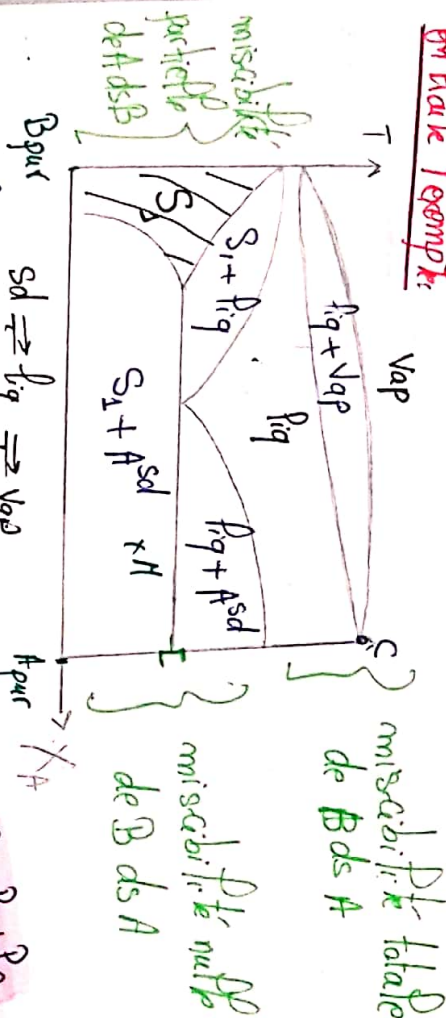
2 constituants A et B

Général type

$$T = f(X_A \text{ ou } X_B) \quad \text{ou} \quad P = f(X_A \text{ ou } X_B)$$



En haute température



S₁: solution solide de A ds B

$P_t = P_A + P_B$

19

— F

• c apt c entre les potentiels chimiques

$\mu_A^{lq} = \mu_A^{vap}$

$\sum X_i^{pot} = 1$

$X_A^{lq} = \frac{n_A^{lq}}{n_A^{lq} + n_B^{lq}}$

$X_A^{sd} = \frac{n_A^{sd}}{n_A^{sd} + n_B^{sd}}$

avec $n^{S_1} = n_A^{S_1} + n_B^{S_1}$

$X_A(H) = \frac{n_A^{S_1} + n_A^{sd}}{n_A^{S_1} + n_A^{sd} + n_B^{lq}}$

$\mu_A^{lq} = \mu_A^{sd} + RT \ln X_A^{lq}$

$X_A^{vap} = y_A$

$\mu_A^{vap} = \mu_A^{o,vap} + RT \ln \frac{P_A}{P^o}$

Loi de Dalton

$P_A = X_A^{vap} P_t$

Loi de Raoult (idéale)

$P_A = P_A^* X_A^{lq}$

$P_B = P_B^* (1 - X_A^{lq})$

$P_t = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) X_A^{lq}$

Loi de Raoult

$X_A^{lq} = \frac{P_t - P_B^*}{P_A^* - P_B^*}$

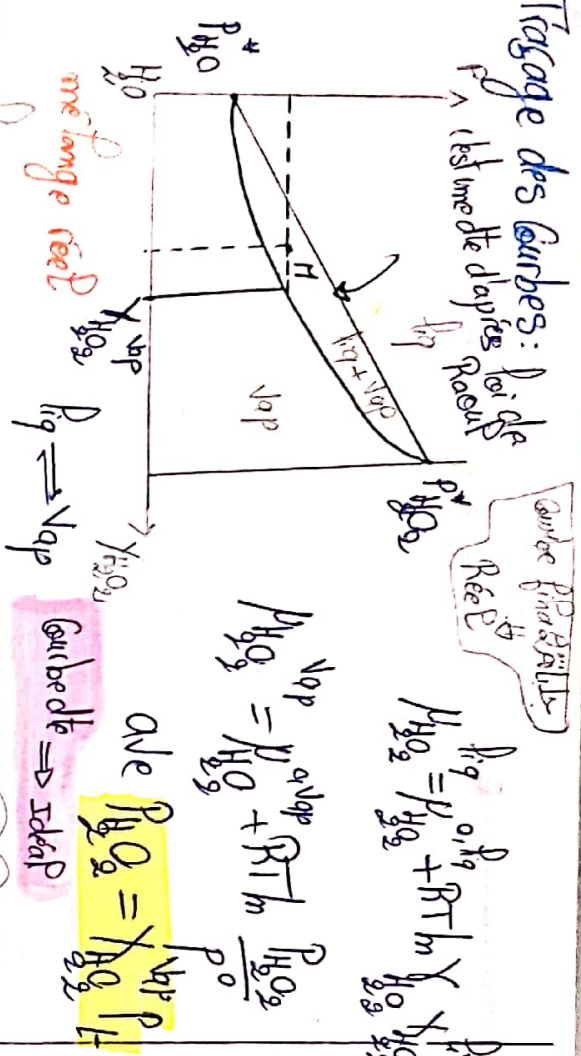
Loi de Raoult

$P_t = f(X_A^{vap})$

Loi de Raoult

$P_t = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* - (P_A^* - P_B^*) X_A^{vap}}$

Tragage des courbes: l'ordre de l'axe (est une dérivée partielle)

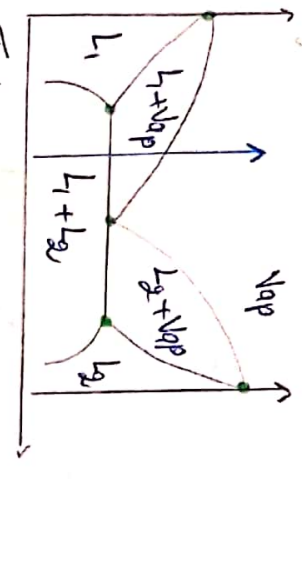


Conce Finalis
Ree

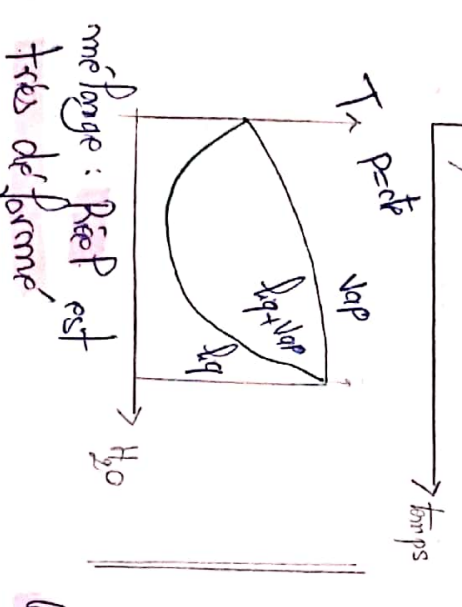
Fig. 10.19

$$p_{H_2O}^{vap} = p_{H_2O}^{atm} + R T_m \ln \frac{p_{H_2O}^0}{p_{H_2O}^{atm}}$$

Example



ou. les γ D
pt ou p d'ion
 $\downarrow$
Corps γ —
dans γ —
Corbe $\rightarrow$ l'air γ K
 $\downarrow$
Changement de pente
de la courbe dans γ



car le mélange i de A P

liq + vap

liq

Exemple général:



Courbe de Rosée $\Rightarrow$ Vapeur $\Rightarrow$ Température de rosée
 Courbe de débulition $\Rightarrow$ Liqueur $\Rightarrow$ Température de bulboïté
 pour $X_A = 0$, $X_A = 0,3$, $X_A = 1$ // même temps à l'état liq
 mols de A et 7 mols de B, le mélange est parti à 60°C
 p₅ T

Donner la composition de chaque phase

En mélange $\Rightarrow X_A = \frac{n_A}{n_T} = \frac{3}{10} = 0,3$ ($n_T = 10 \text{ moles}$)

2) Calculer le nombre de chaque phase

$$\left\{ \begin{array}{l} X_A^{fg} = 0,5 \\ X_A^{vap} = 0,2 \end{array} \right. \Rightarrow \text{Règle de Segment Inverse} \quad n_A^{fg} + n_A^{vap} = 10 \text{ moles}$$

$$\frac{V_H}{V_L} = \frac{n^{fg}}{n^{vap}} = \frac{0,1}{0,2}$$

$$n_A^{fg} = 0,5 \quad n^{vap} \quad n_A^{fg} + n_A^{vap} = 10 \text{ moles} = 1,5 \quad n^{vap}$$

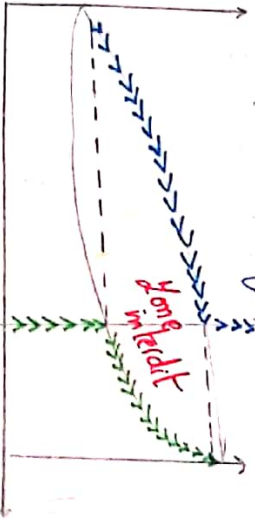
$$n^{vap} = 6,666 \text{ moles}$$

$$X_A^{fg} = 0,5 = \frac{n_A^{fg}}{n^{fg}} \quad n_A^{fg} = 0,5 \times 3,333 = 1,667$$

$$X_B^{fg} = 0,15 = \frac{n_B^{fg}}{n^{fg}} \quad n_B^{fg} = 0,15 \times 3,333 = 0,5$$

$$X_A^{vap} = 0,2 = \frac{n_A^{vap}}{n^{vap}} \quad n_A^{vap} = 0,2 \times 6,666 = 1,333$$

Tracer le chemin suivi par la phase fg et la phase vapeur



Hauteur

Distillat: possède la température la plus basse
Résidu: possède la température la plus élevée

au pt V: Fraction molaire à l'état vapeur
Composition $\Rightarrow$ donner fraction molaires

$$P = f(X_A^{vap}) \Rightarrow P_{so} \quad P = f(X_A^{fg}) \Rightarrow \text{ébullition}$$

Règle de Segment Inverse:



$$X_A^{vap} = \frac{n_A^{vap}}{n^{vap}} \quad X_A^{fg} = \frac{n_A^{fg}}{n^{fg}}$$

① Le but de l'équation (condensation) = Apparition de la 1^{re} goutte de fg

Fin de l'équation = Disparition de la dernière bulle de vapeur

$$P_A^* < P_B^* \Rightarrow T_{eb}(A) > T_{eb}(B) \Rightarrow$$

Asqu'en a un seul niveau $\Rightarrow$ on peut séparer entre les 2 corps pur sinon on ne peut pas

B plus volatile que A

Si on a un seul fluide $\Rightarrow$ on peut séparer entre 2 corps
 soit la miscibilité totale: $P = f(x_A)$ pour A et B

droite de Raoult: droite qui relie entre P_A^* et P_B^*
 droite d'Henry: tangente à la courbe au voisinage de P_A^* ou P_B^*

Mélange idéal

Interactions moléculaires entre A et B $\approx$ interaction homogènes entre A-A et B-B

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

$$\Delta V_{mélange} = V_B - V_A = 0$$

aucun changement d'enthalpie

$$\Delta_{mél} H = 0$$

Mélange idéal $\Rightarrow$ suit la loi de Raoult

$x_A^{lq} \rightarrow 0 \Rightarrow$ A se comporte comme un soluté $\Rightarrow$ loi de Henry
 $x_A^{lq} \rightarrow 1 \Rightarrow$ A se comporte comme un solvant

$$P_A = K_A x_A^{lq}$$

mélange réel

avec écart (+) ($P^R > P^I$)

$$P^R > P^I \Rightarrow I_{A-B} < I_{A-A} \text{ et } I_{B-B}$$

$$\Delta_{mél} V > 0$$

mélange se fait avec absorption de chaleur $\Delta_{mél} H > 0$

avec écart (-) ($P^R < P^I$)

$$I_{A-B} > I_{A-A} \text{ et } I_{B-B}$$

$$\Delta_{mél} V < 0$$

$$\Delta_{mél} H < 0$$

dégagement de chaleur

Soluté $\Rightarrow$ Loi de Henry
 Solvant $\Rightarrow$ Loi de Raoult

azeotrope:

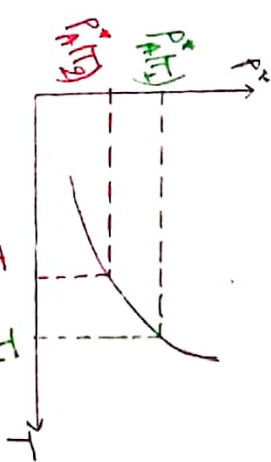


caractéristiques de l'azeotrope

* If se comporte comme un corps pur: Bout à T et $P = cte$

$$x_A^{lq} = x_A^{vap} \quad (F=0) \quad (F=3-P) \Rightarrow P=2$$

* lorsque on varie la température (pression) la fraction molaire de l'azeotrope varie par contre celle du corps pur reste à 1



Variation aupt azeotrope.

$$F = C - r - K + P - P$$

$$\Rightarrow F = 3 - P$$

$$(x_A^{vap} = x_A^{lq})$$

aup azeotrope, $P=2 \Rightarrow r=1$
 $F=0$
 Sur l'axe par $F=0$

Distillation Fractionne $\Rightarrow$

Bq azeotrope présente dans mélange réel équilibre

Résidu

Démonstration du loi de Raoult:

$P = P_A^* X_A^{liq}$

$liq \rightleftharpoons vap$

Ona équilibre: $liq \rightleftharpoons vap$

$\Rightarrow \mu_A^{liq} + RT \ln X_A^{liq} = \mu_A^{vap} + RT \ln \frac{P_A}{P^0}$

Pour que l'est pur: $\mu_A^{liq} = \mu_A^{vap}$

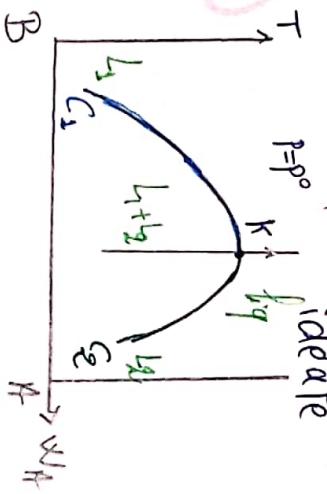
$\left\{ \begin{aligned} P_A &= P_A^* \end{aligned} \right.$

Donc on obtient $\Rightarrow \mu_A^{liq} = \mu_A^{vap} + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*}$

Donc: $\mu_A^{liq} + RT \ln X_A^{liq} + RT \ln \frac{P_A^*}{P_A} = \mu_A^{vap} + RT \ln \frac{P_A}{P^0}$

$\Rightarrow P_A = P_A^* X_A^{liq}$ (Raoult (variable mélange) idéale)

Equilibre liq $\rightleftharpoons$ liq



L_1 : Solution liq de A ds B

L_2 : Solution liq de B ds A

C_1 : Courbe de Solubilité de A ds B

C_2 : Courbe de Solubilité de B ds A

La présence de la courbe de solubilité du B $\Rightarrow$ A est partiellement miscible dans B

$T < T_K$

(5)

pour $T > T_K$: miscibilité totale

au pt K: à partir du que l'on a miscibilité totale des 2 parties

Equilibre liq $\rightleftharpoons$ vap

C_1 et C_2 : 2 courbes de solubilité

C_1 : de A ds B

C_2 : de B ds A

Sur le palier $\Rightarrow$ On a éq avec le maximum de phase

$(T = T_H)$

P_H maximum de phase $\Rightarrow$ On a 3 phases sur le palier

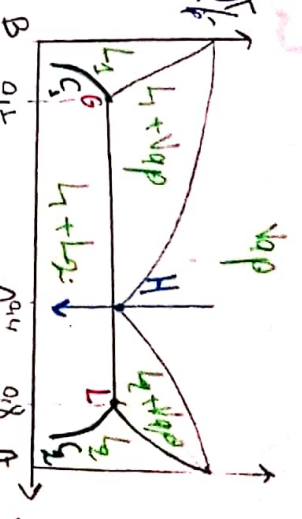
$\left\{ \begin{aligned} SG: & \text{phase liq la plus riche en A} \\ L: & \text{phase liq la plus riche en B} \end{aligned} \right.$

H: Hétéroazeotrope

l'équation pour $T = T_H$

$vap (q_H) \rightleftharpoons L_1 (q_1) + L_2 (q_2)$

sur le palier $\Rightarrow$ 2 corps pur $\Rightarrow P_H = P_A^* + P_B^*$



Equilibre $sd \rightleftharpoons liq$

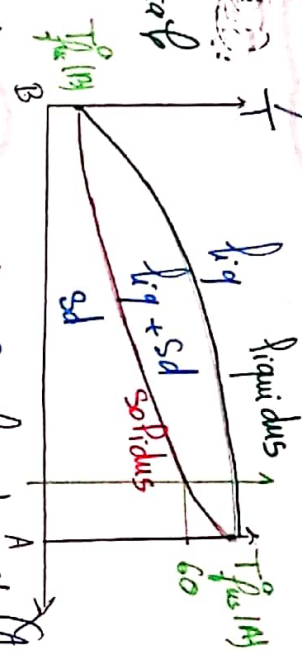
cas de solidification totale

$sd \rightleftharpoons liq$

solides $\rightleftharpoons$ liquides

température de solidification

↑ même fond à 60°C



Rq: fusion bien étroit
↓
mélange idéal

température de fusion

fond = crist

Point indifférent



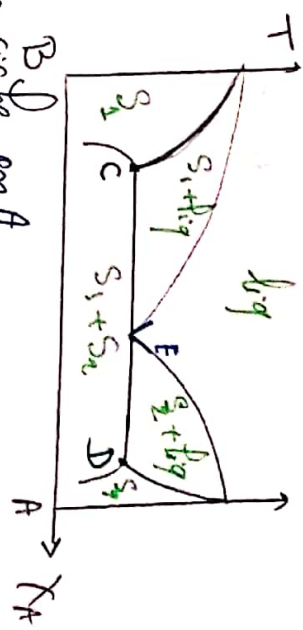
si on change P rien ne change B

Caractéristique du point indifférent:

- IF fond à $T = cte$
- $X_{liq}^{eq} = X_{sd}^{eq}$ ($F=0$)
- lorsque on varie la P, la fraction molaire ne varie pas

Cas d'un P allier:

V $\rightleftharpoons$ sd
 $E \Rightarrow$ eutectique



C: phase sd plus riche en B
D: phase sd plus riche en A

Equilibre eutectique

$liq(E) \rightleftharpoons S_1 + S_2$

si on change P $\Rightarrow$ peritectique

équilibre peritectique

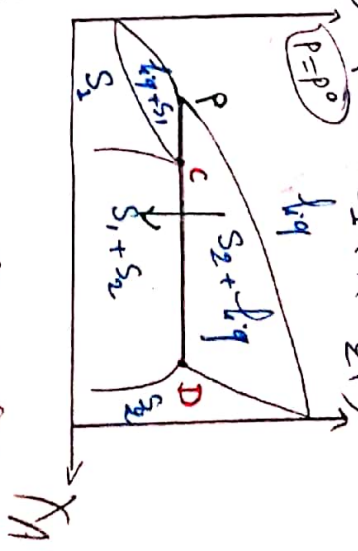
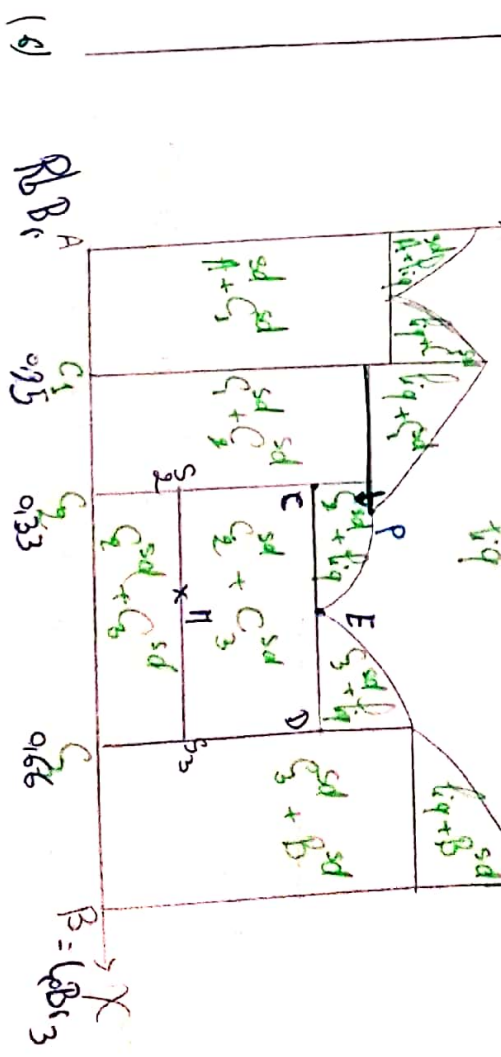


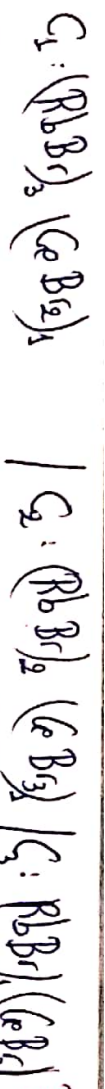
Diagramme avec formation de cristallant

liq

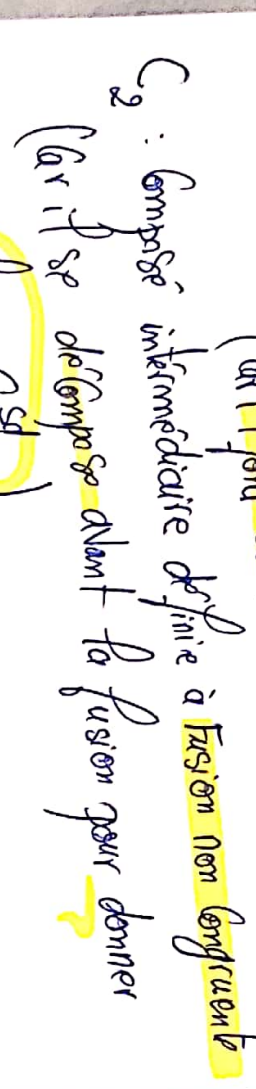
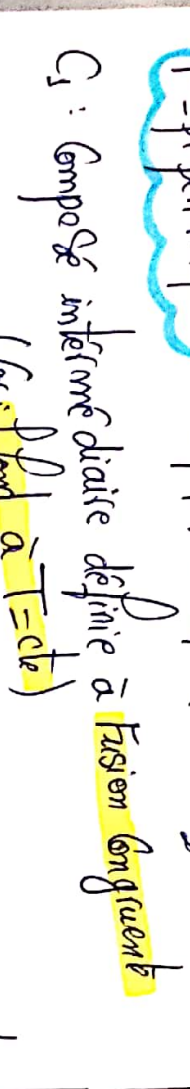
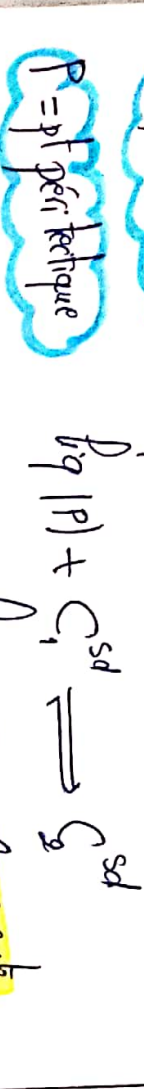
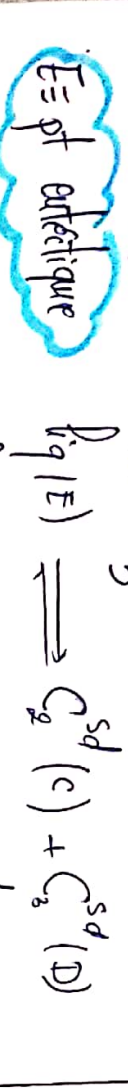


seulement si le diagramme est représenté avec X

10/25/21



$\Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{3}} = \frac{2}{1} \Rightarrow x \xrightarrow{2} y \xrightarrow{1}$



Rq Si on a un ou plusieurs composés intermédiaires

équilibre $sd \rightleftharpoons liq$
 $\Rightarrow \begin{cases} n_{sd_2} = 4 \text{ mol} \rightarrow n = \frac{C_2^{sd} n_{sd}}{2+1} \\ n_{sd_3} = 6 \text{ mol} \rightarrow n_{C_3^{sd}} = \frac{n_{sd_3}}{1+2} \end{cases}$
 (7)

Remarque: On donne $T_{eb}(H) = 900^\circ C$
 $T_{eb}(B) = 680^\circ C$
 $T = 600^\circ C$

$N(0,35) \rightleftharpoons \text{solution riche en A}(0,8) + B \text{ liq}$
 $\text{à } T = 450^\circ C$, la solution est maximale de B ds A
 et $x_A = 0,92$ Tracer $T = f(x_A)$

