

Diagramme Binaire $\rightarrow$ 2 constituants

$T = f(X_A, X_B), P = \text{cte}$

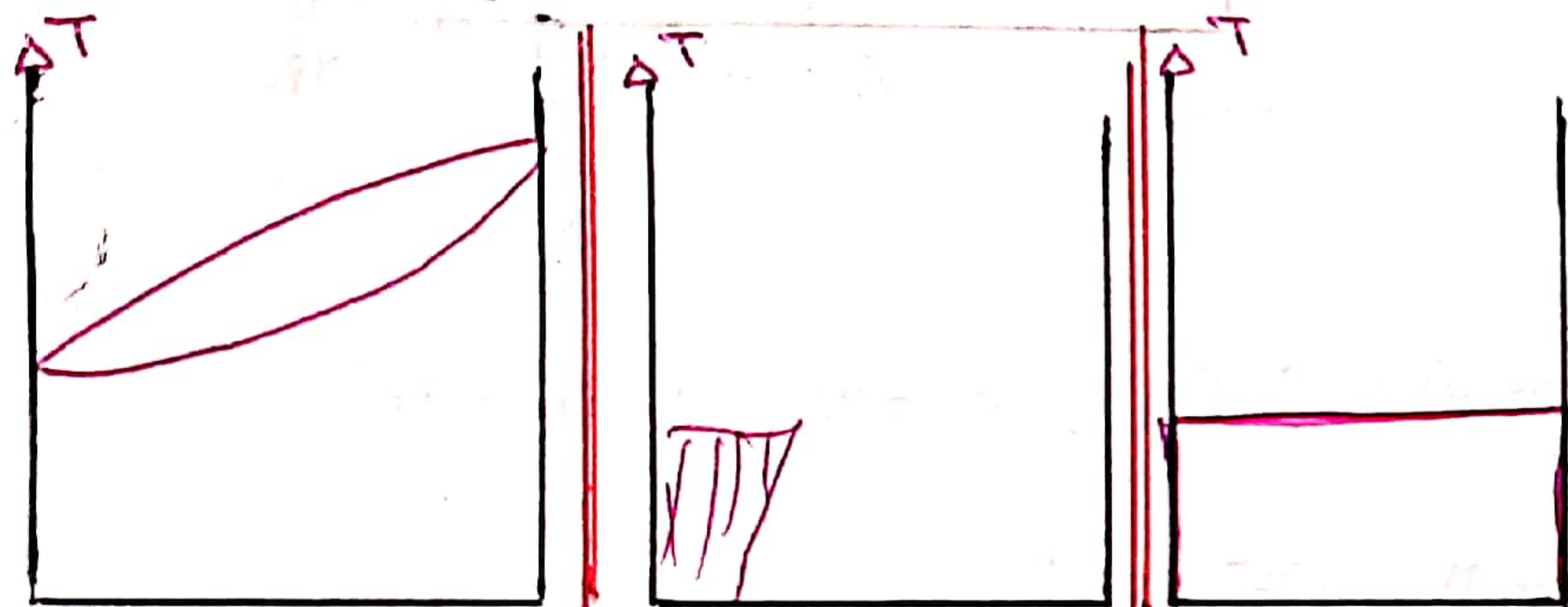
$P = f(X_A, X_B), T = \text{cte}$

$$X_A^L = \frac{n_A^L}{n^L} = X_A$$

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

liq $\rightleftharpoons$ vap : miscibilité

sol $\rightleftharpoons$ liq : solubilité



جلاية

تركيبة

جلاية تركيبة

miscibilité totale

miscibilité partielle

miscibilité nulle

A et B

A et B

A et B

protique
aprotique

protique
aprotique

protique
aprotique

aprotique
aprotique

aprotique
aprotique

aprotique
aprotique

$A_{liq} + B_{liq} \Rightarrow L$

$A_{liq} + B_{liq} \Rightarrow L_1 + L_2$

$A_{liq} + B_{liq} \Rightarrow A_{liq} + B_{liq}$

I) Diagramme L-V : miscibilité totale

I1) Mélange idéal:

1) isotherme : $T = \text{cte}$

$F = 2 - 0 - 0 + 1 - 1 = 3 - 1 \Rightarrow F = 3 - 1$

* courbe d'ébullition : $P = f(X_B)$

* courbe de Rosée : $P = f(Y_B)$ $P = P_A + P_B$

$\rightarrow$ mélange idéal $\Rightarrow \Delta_{\text{mel}} V = 0, \Delta_{\text{mel}} H = 0$

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

Loi de Raoult:

$\mu_A^L = \mu_A^V, \mu_B^L = \mu_B^V$

$\Rightarrow \mu_B^L + RT \ln(X_B) = \mu_B^V + RT \ln\left(\frac{P_B}{P^0}\right)$ ①

Si $X_B = 1$: $\mu_B^L + RT \ln(1) = \mu_B^V + RT \ln\left(\frac{P_B^*}{P^0}\right)$

$\Rightarrow \mu_B^L = \mu_B^V + RT \ln\left(\frac{P_B^*}{P^0}\right)$ ②

① $\Rightarrow$ ② $\Rightarrow RT \ln\left(\frac{X_B \cdot P_B^*}{P^0}\right) = RT \ln\left(\frac{P_B}{P^0}\right)$

$\Rightarrow P_B = X_B \cdot P_B^*$

$P_A = X_A^L P_A^*, P_B = X_B^L P_B^*$

• Loi de Dalton : $P_A = X_A^V P$; $P_B = Y_B P$
 $PV = nRT$

- Equation de la courbe d'ébullition: $P = f(X_B)$
 $L/L+V$

ona $P = P_A + P_B$

$= X_A P_A^* + X_B P_B^*$

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

$\Rightarrow P = P_A^* + X_B (P_B^* - P_A^*)$

fonction affine
 mélange idéal

- Equation de la courbe de Rosée: $P = g(Y_B)$
 $L+V/V$

ona $P_B = X_B P_B^*$

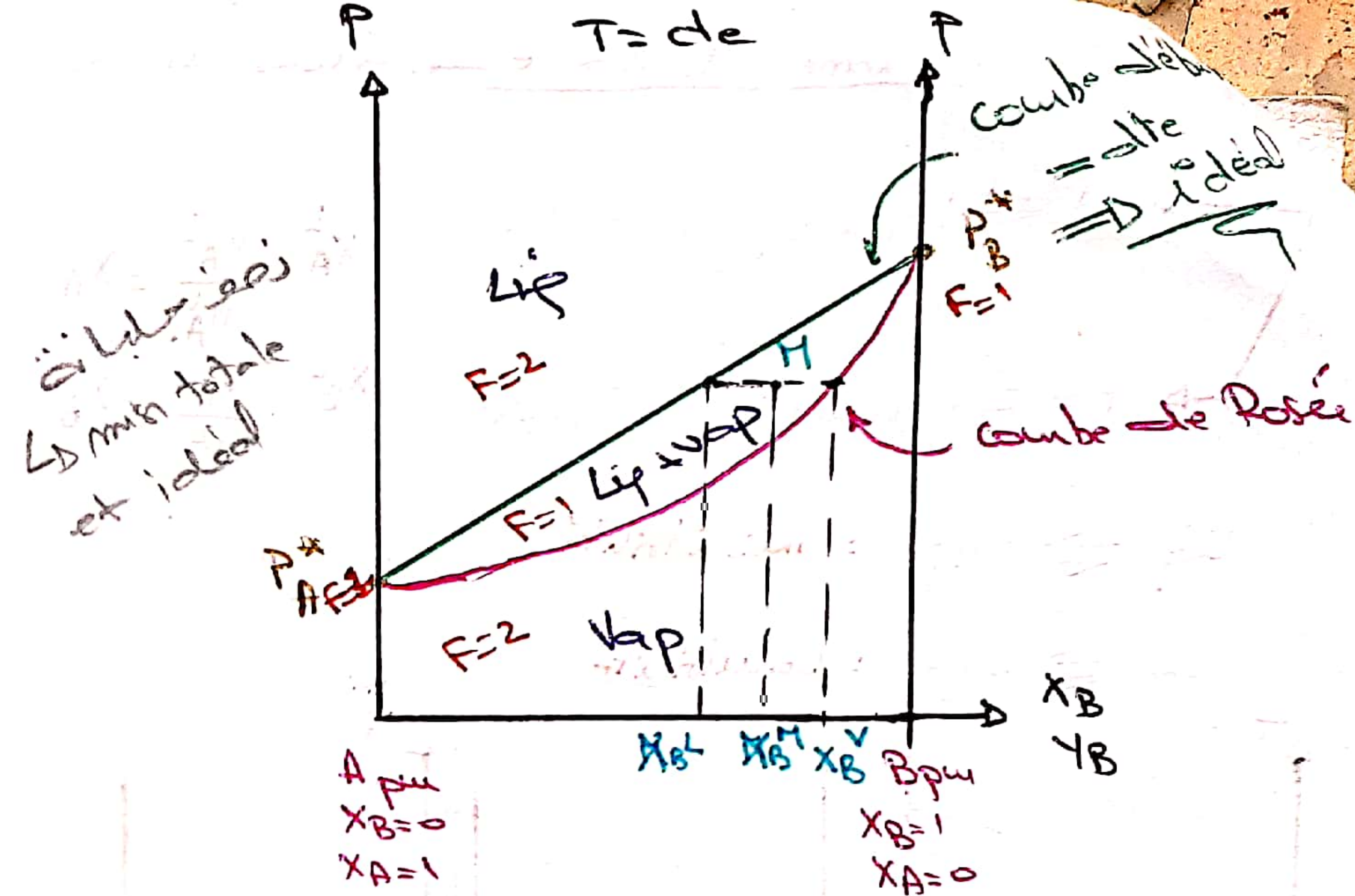
$P_B = Y_B P$

$\Rightarrow Y_B P = X_B P_B^* = \frac{P - P_A^*}{P_B^* - P_A^*} \cdot P_B^*$

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

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

fonction
 portion
 hyperbolique.



* Au pt H : éq : $\mu_A^L = \mu_A^V$ / $\mu_B^L = \mu_B^V$

* $X_B^H = \frac{n_B^L + n_B^V}{n_T}$

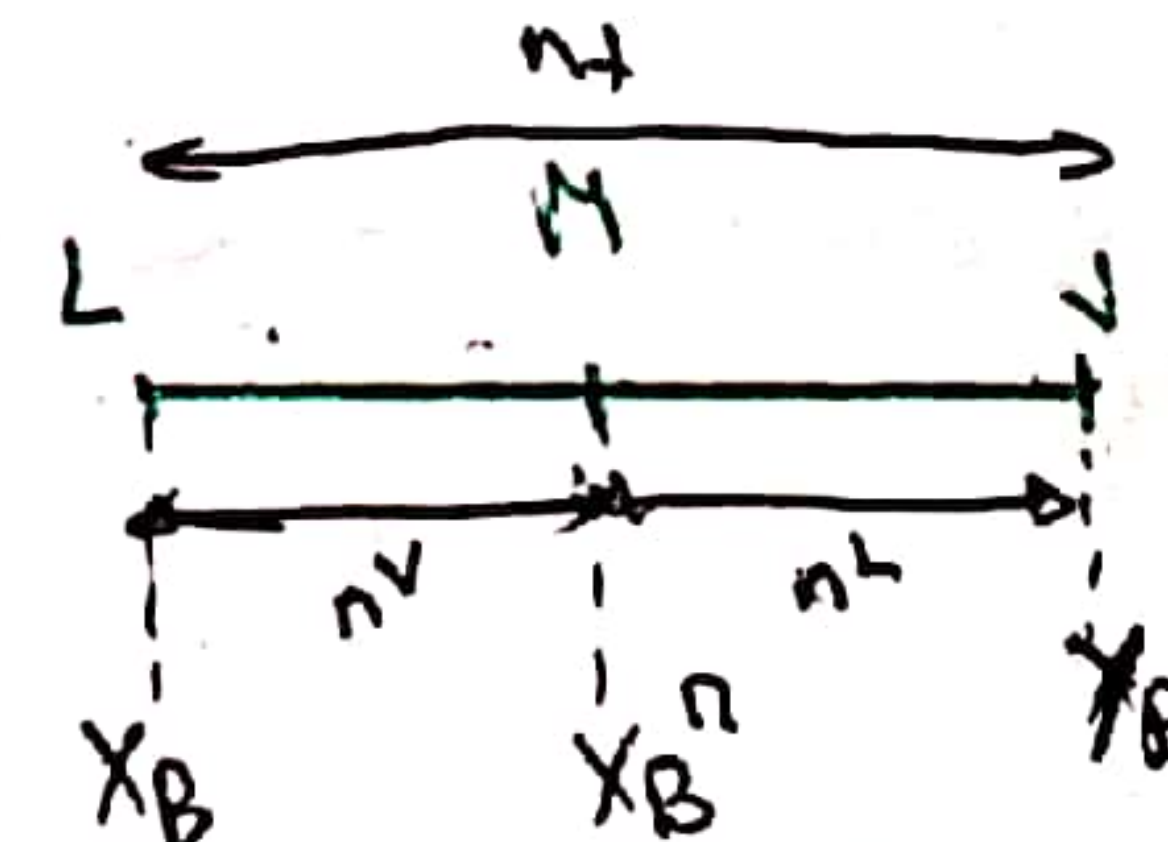
* $X_B^V = Y_B = \frac{n_B^V}{n_T^{Vap}}$

$n_T^{Vap} = n_A^V + n_B^V$

* $X_B^L = X_B = \frac{n_B^L}{n_T^{Liq}}$

$n_T^{Liq} = n_A^L + n_B^L$

Règle de segment mixtes

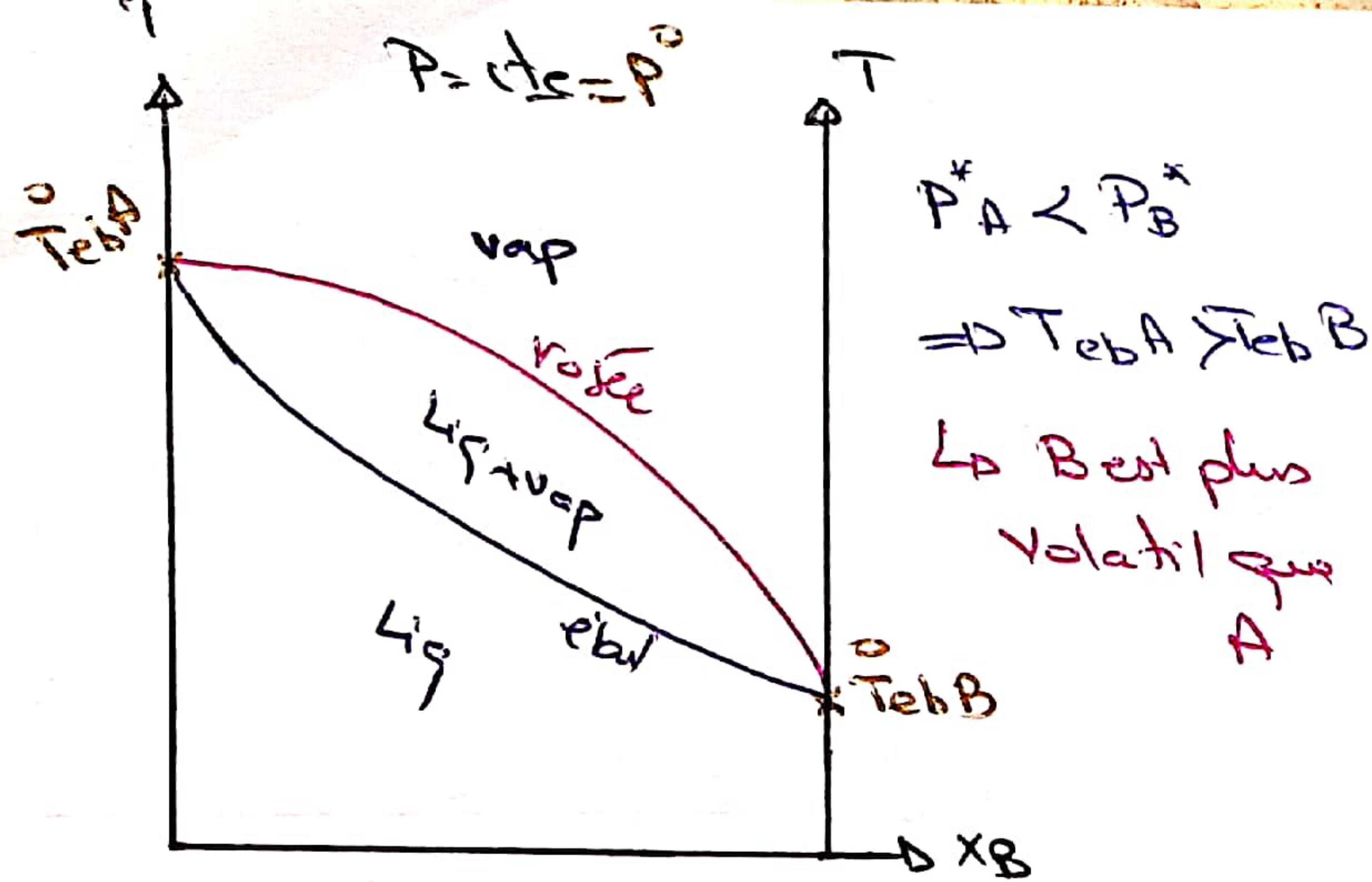


$\left\{ \begin{aligned} n^L + n^V &= n^T \\ \frac{n^L}{n^V} &= \frac{X_B^V - X_B^H}{X_B^H - X_B} \end{aligned} \right.$

$n^L = \dots$

$n^V = \dots$

isobare



- Distillation fractionnée :

$\rightarrow$ lorsque il s'agit d'un seul flux, on peut séparer entre les 2 corps pur A et B

$\rightarrow$ le distillat possède la T_{eb} la plus faible (composé le plus volatil)

$\rightarrow$ le résidu possède la T_{eb} la plus élevée. (composé le moins volatil)

R_g

• début de liquéfaction = apparition 1^{re} goutte liq

• fin de liquéfaction = disparition la dernière bulle vapeur.

I-2) Mélanges réels :

a) absorption de chaleur $\Delta_{mél} H > 0$

$\rightarrow$ écart positif.

$$K_i^H > P_i^* \quad P^R > P^I$$

a. $X_B \rightarrow 0$

$\rightarrow B$: soluté $\rightarrow$ obéit à la loi de Henry $P_B = X_B K_B^H$

$\rightarrow A$: solvant $\rightarrow$ " " " de Raoult $P_A = X_A P_A^*$

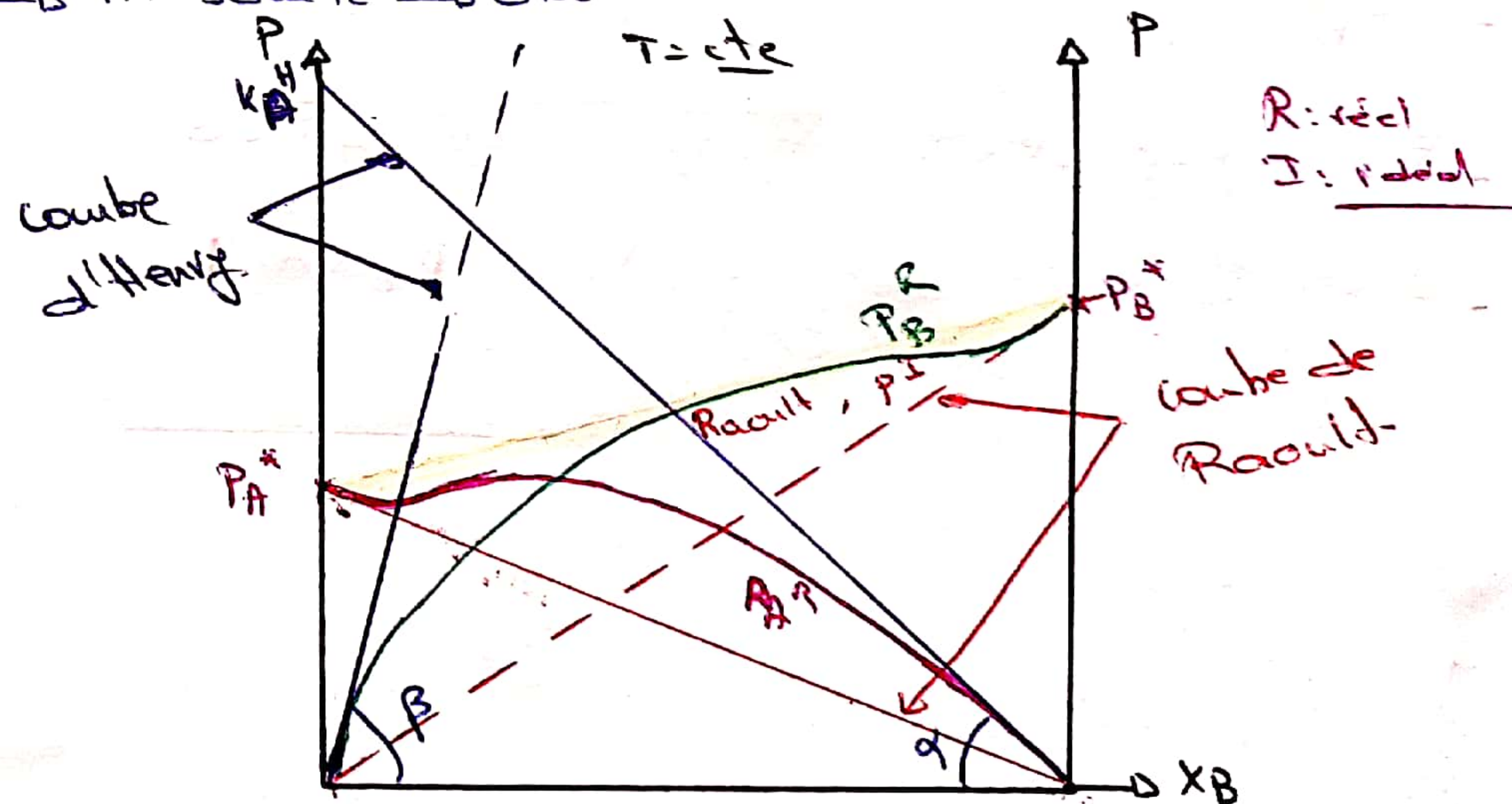
$\Rightarrow$ La courbe de P_A tangente à P_A^R .

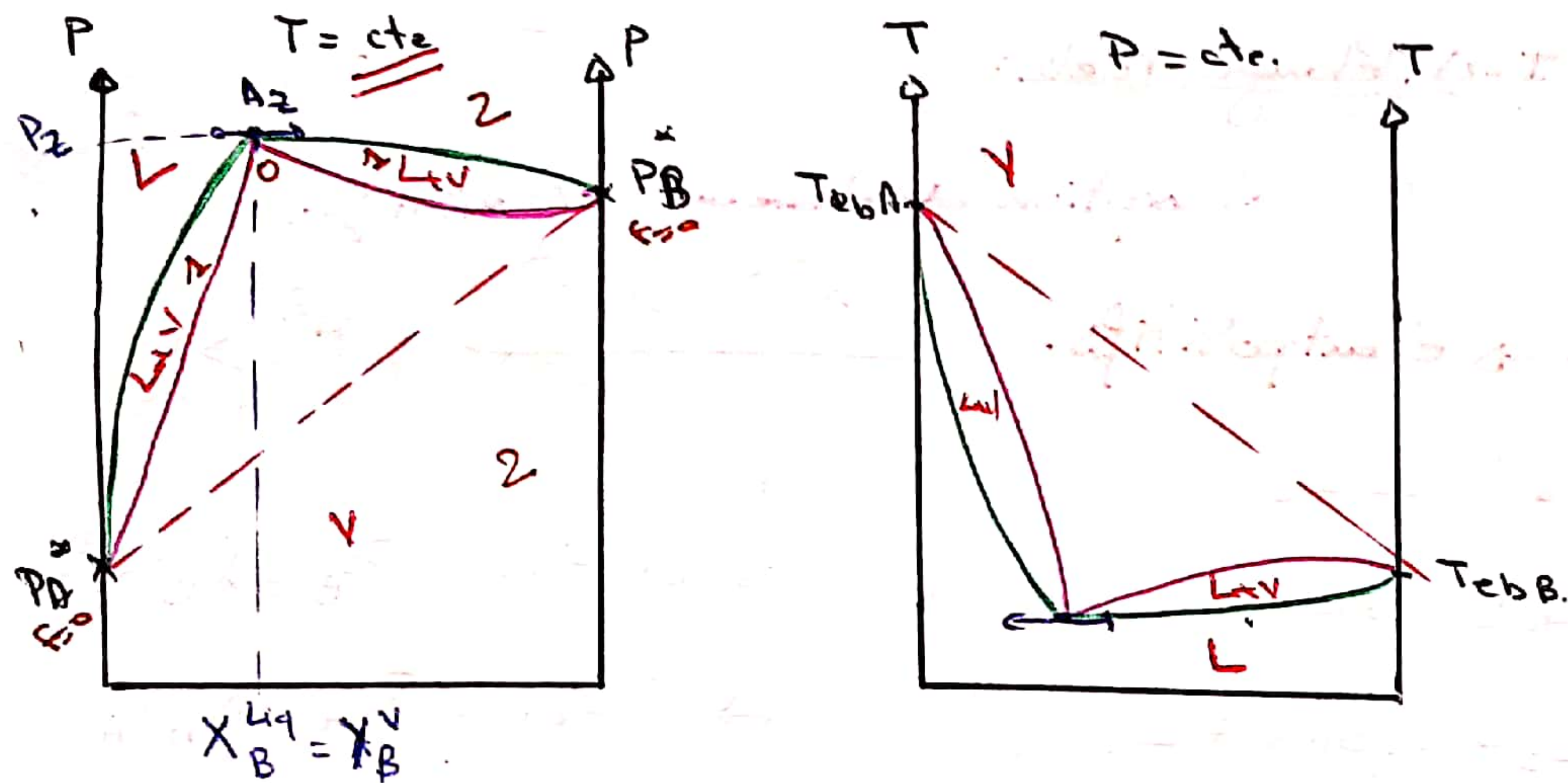
• $X_B \rightarrow 1$

$\rightarrow B$: solvant $\rightarrow$ obéit à la loi de Raoult $P_B = X_B P_B^*$

$\Rightarrow$ La courbe de P_B tangente à P_B^R

$\rightarrow A$: soluté $\rightarrow$ obéit à la loi de Henry $P_A = K_A^H X_A$





$$F = 3 - \varphi$$

* Caractéristique du azéotrope:

- Il se comporte comme un corps pur : il bout

à T et $p = \text{cte}$

$$- X_B^L = X_B^V$$

$$- F = C - K - r \rightarrow P - \varphi \quad \boxed{r=1} \quad \boxed{\varphi=2} \Rightarrow F=0$$

- lorsqu'on varie la température X_2 varie

Conclusion:

Miscibilité totale.

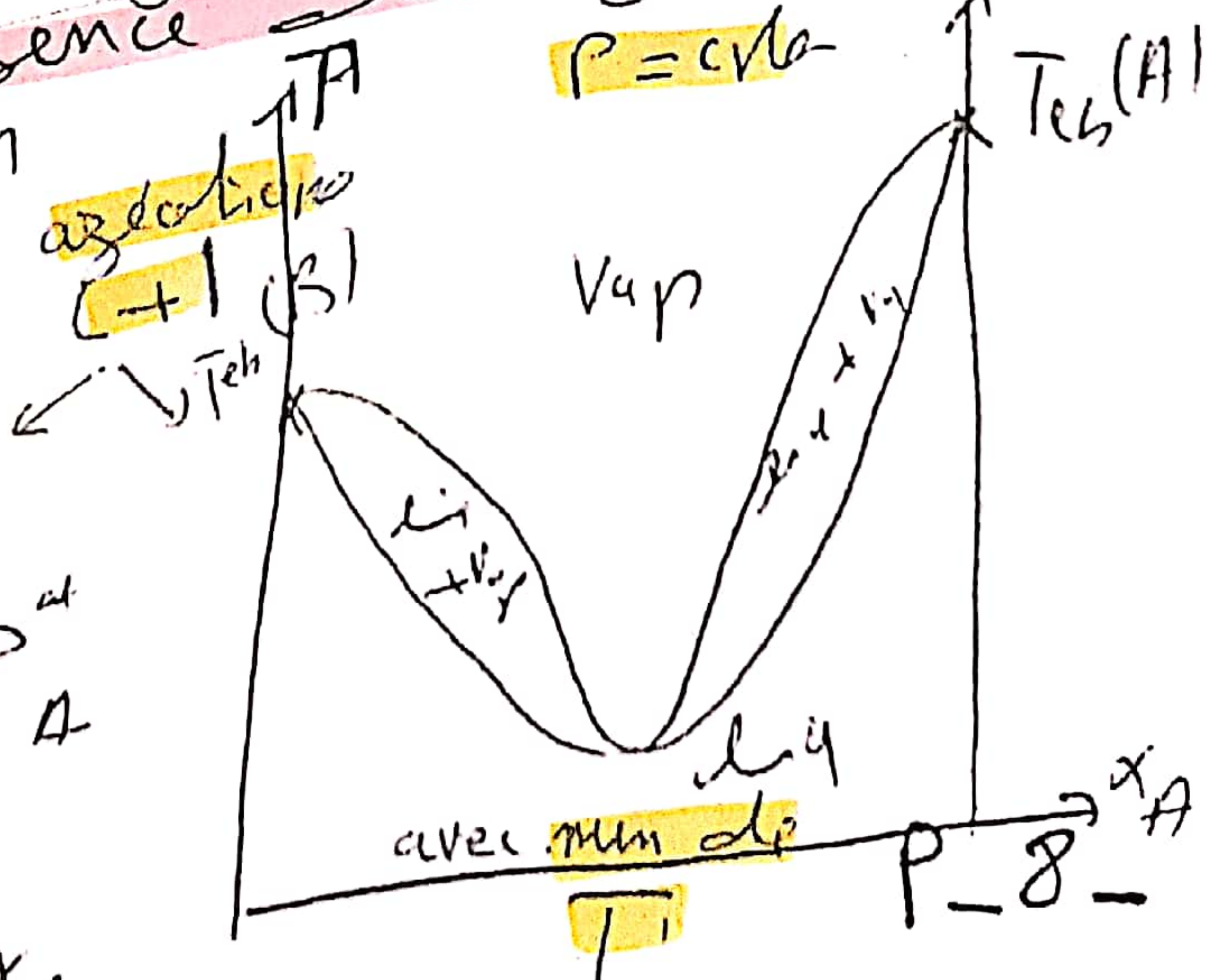
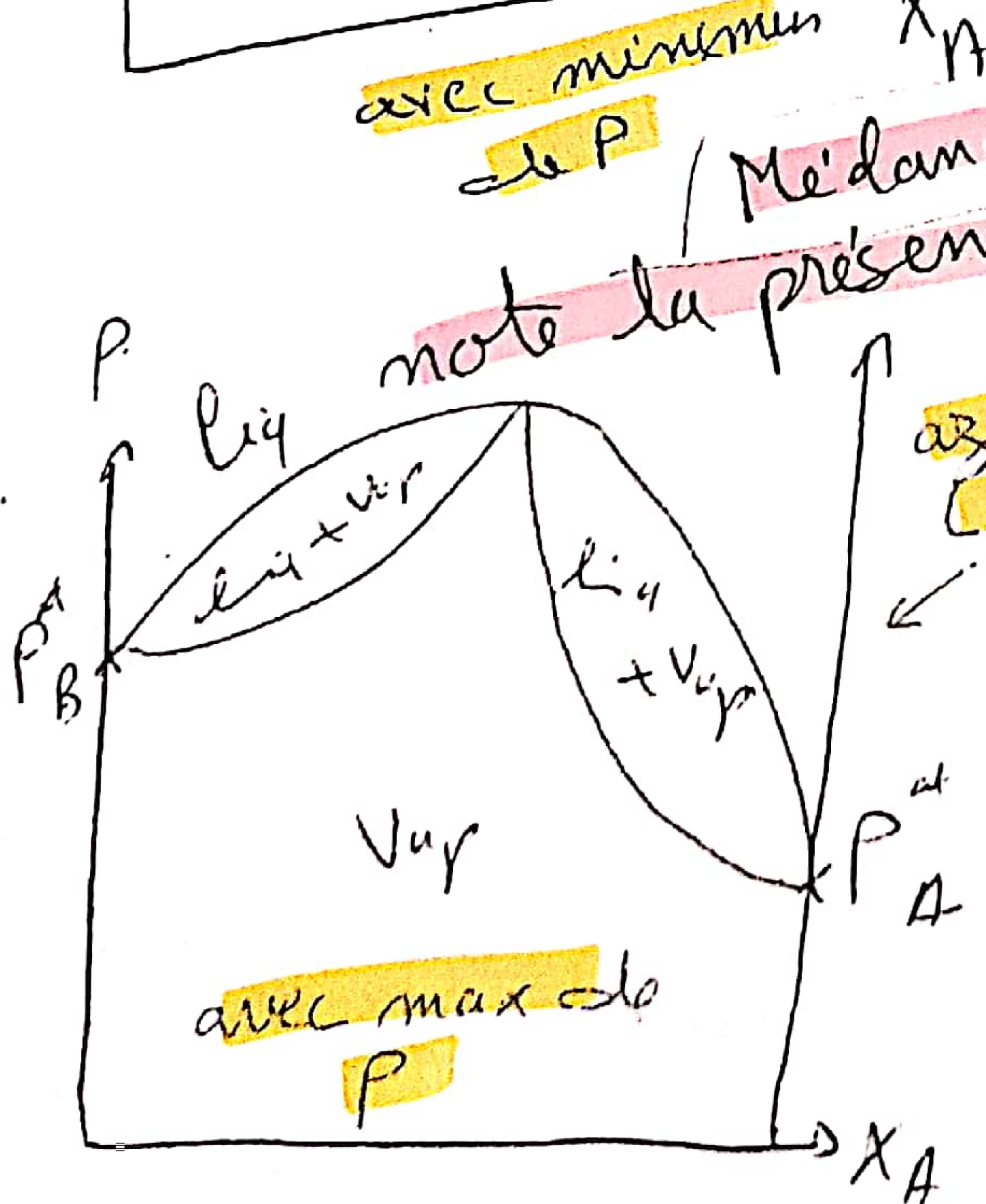
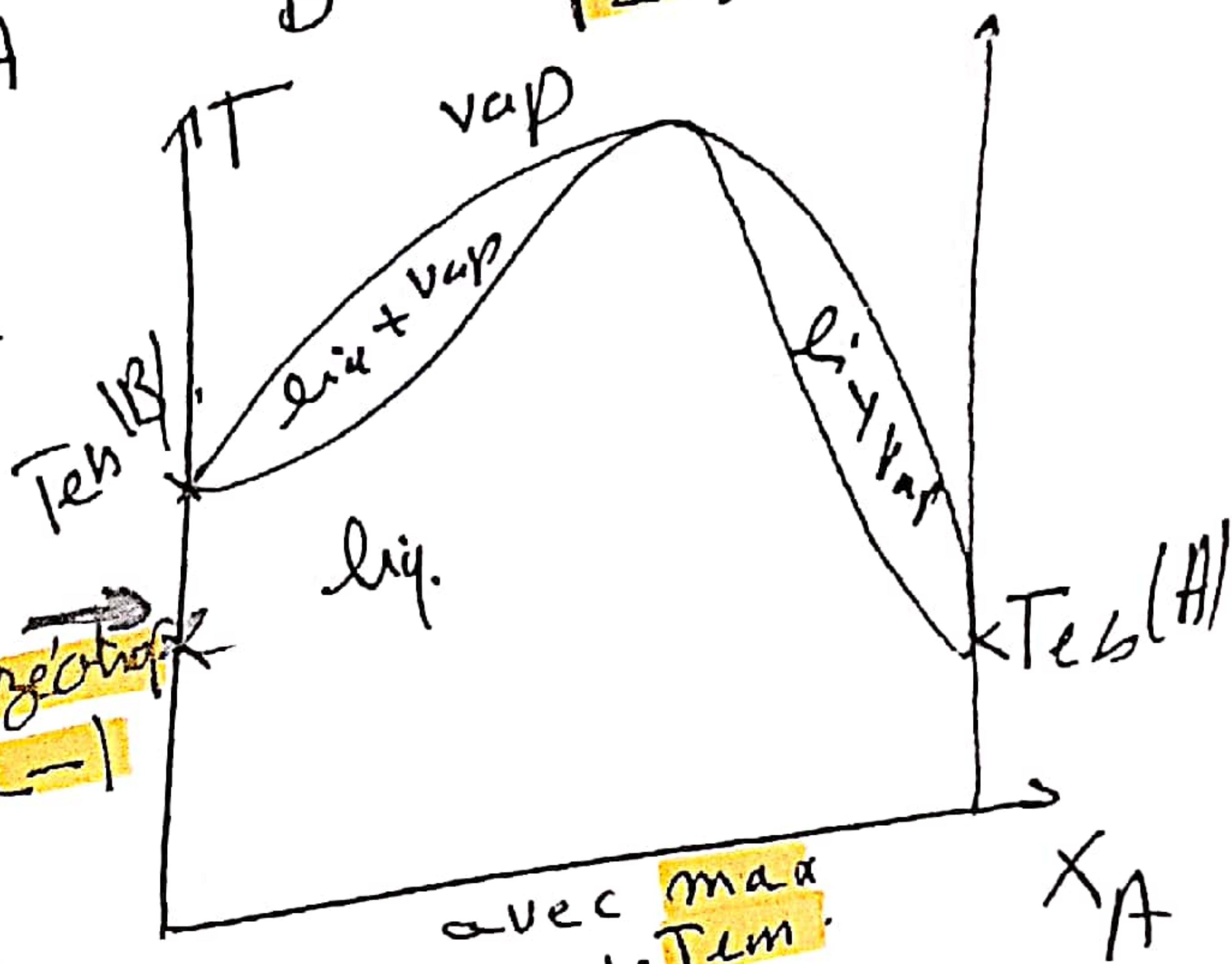
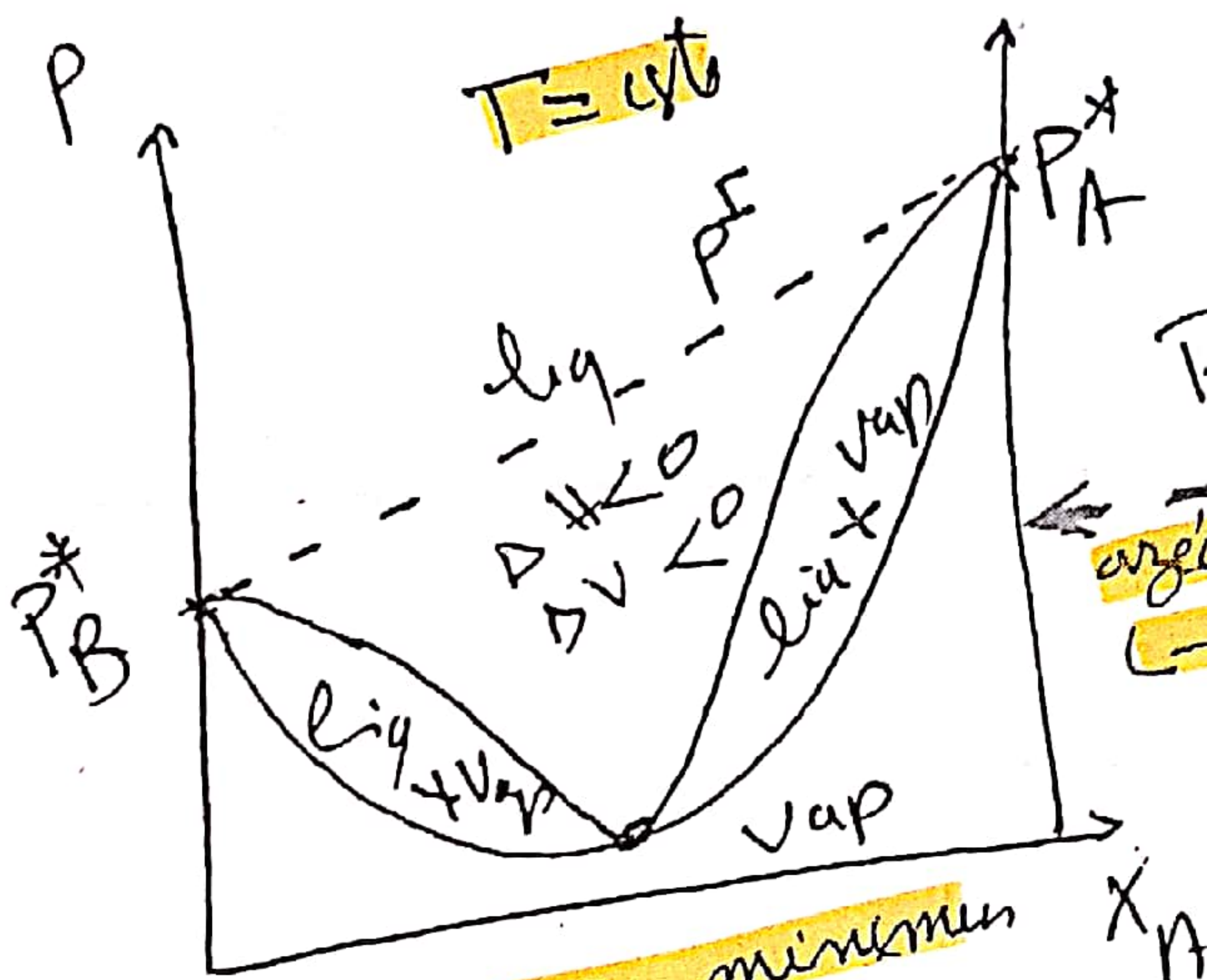
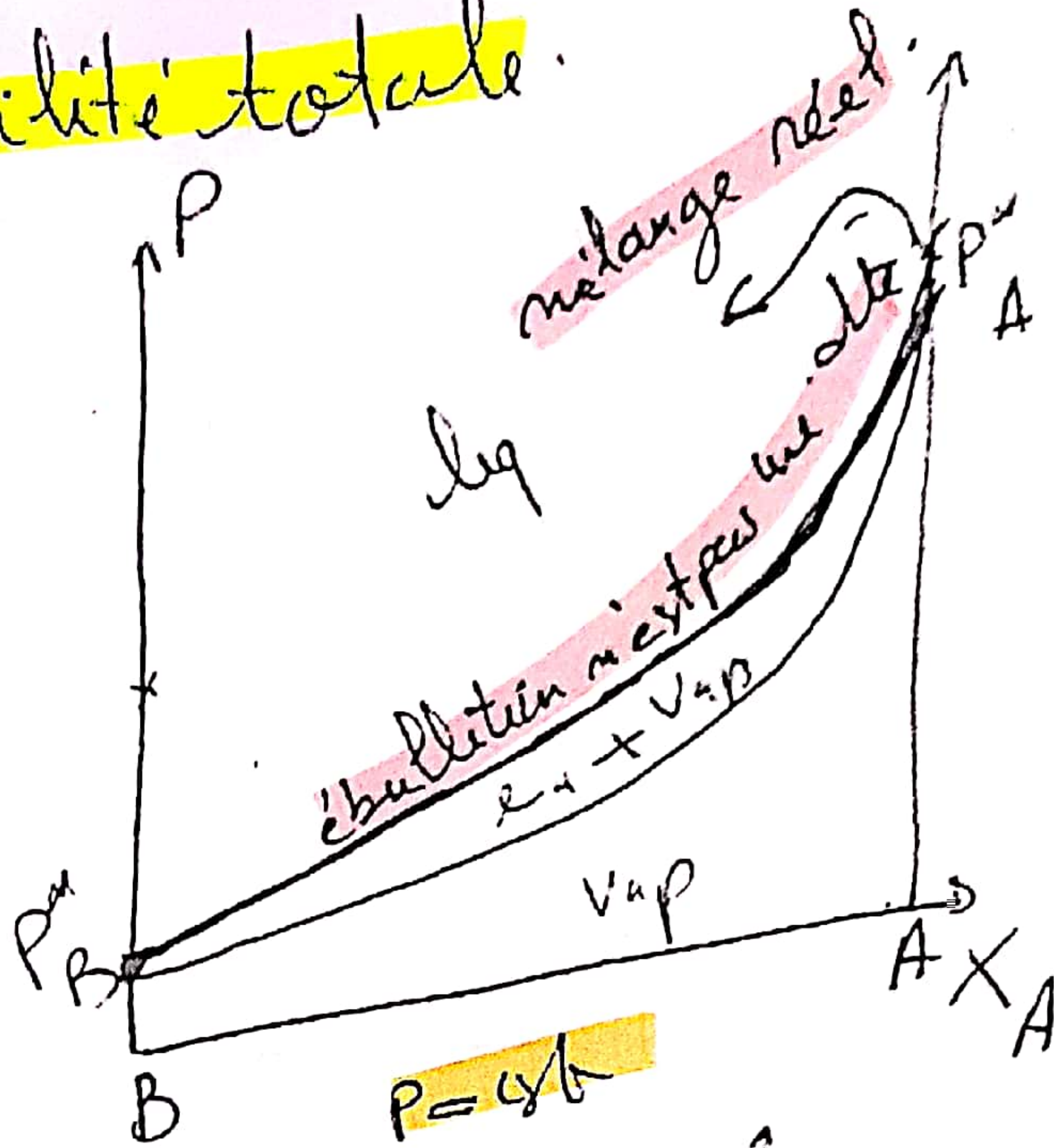
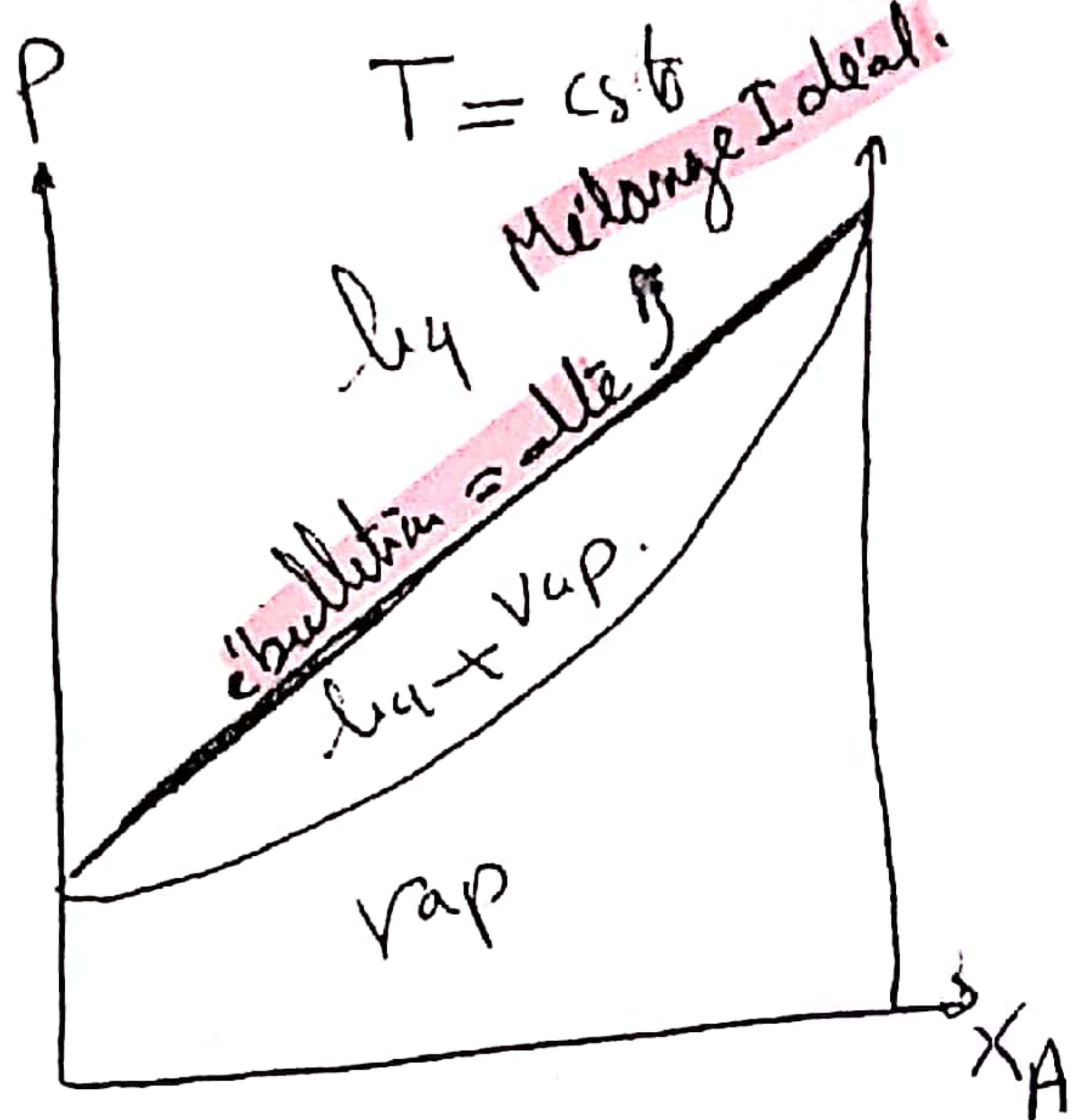
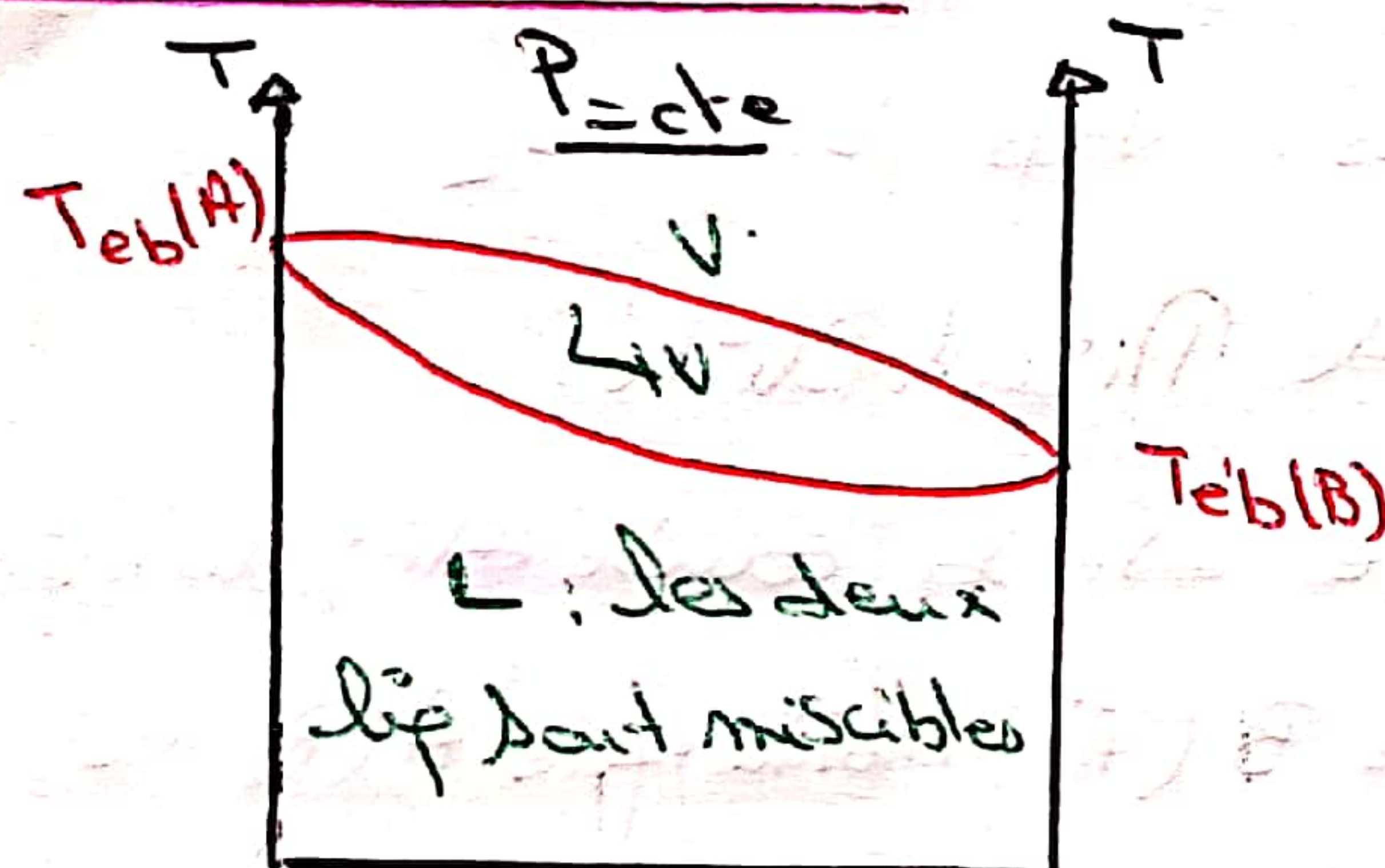
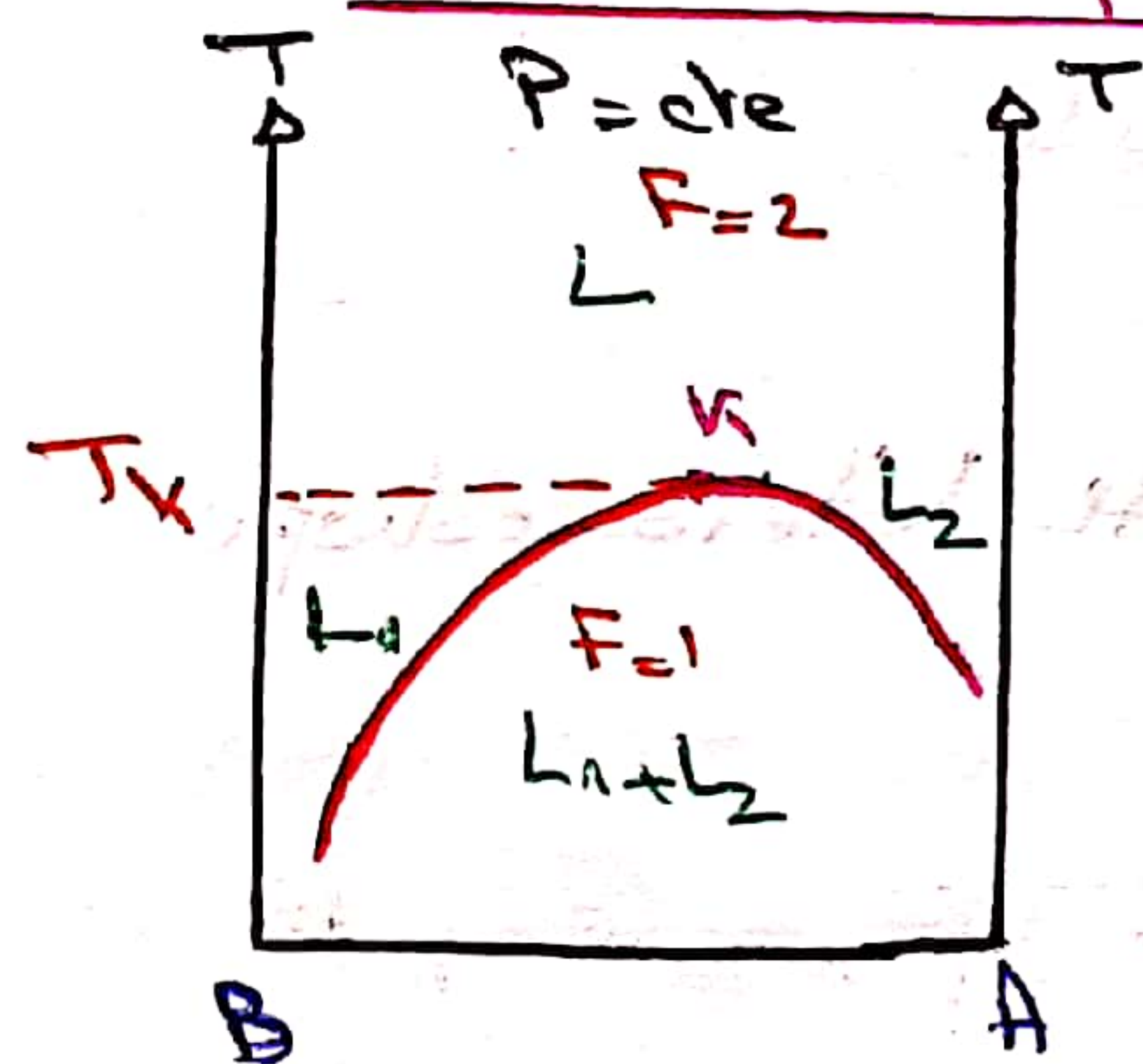


Diagramme L-L:

• miscibilité totale:



• miscibilité partielle:



L_1 : liq de A ds B.

L_2 : liq de B ds A.

C_2 : courbe de solubilité de B ds A.

C_1 : courbe de solubilité de A ds B.

* Nature de l'insolubilité

$$- T < T_K$$

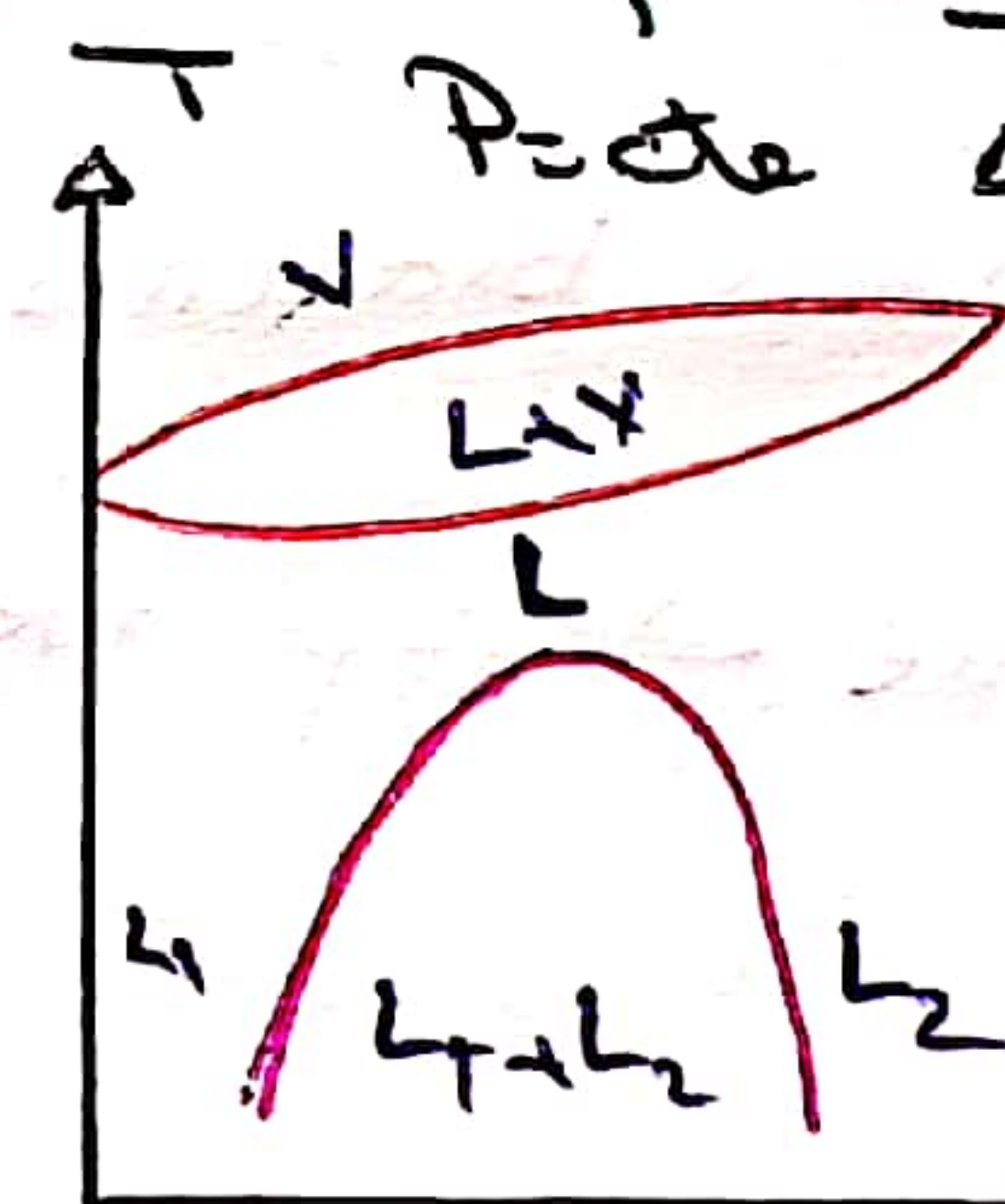
→ la présence de la courbe de solubilité du côté de B (resp de A) montre que A (resp B) est partiellement miscible ds B (resp A).

$$- T > T_K$$

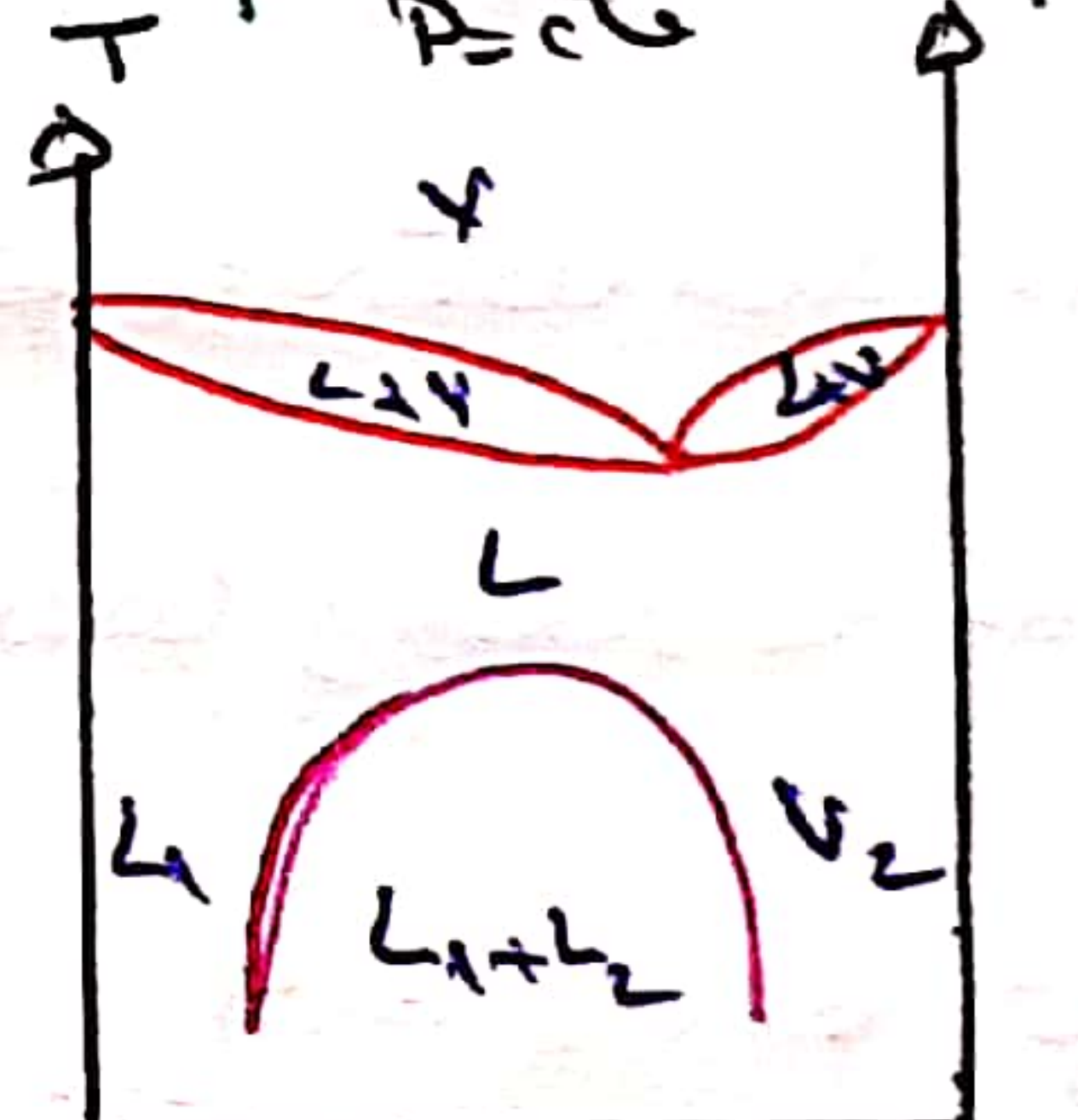
→ on a miscibilité totale.

- Diagramme L-V: (miscibilité partielle)

1^{er} cas: pas d'interférence

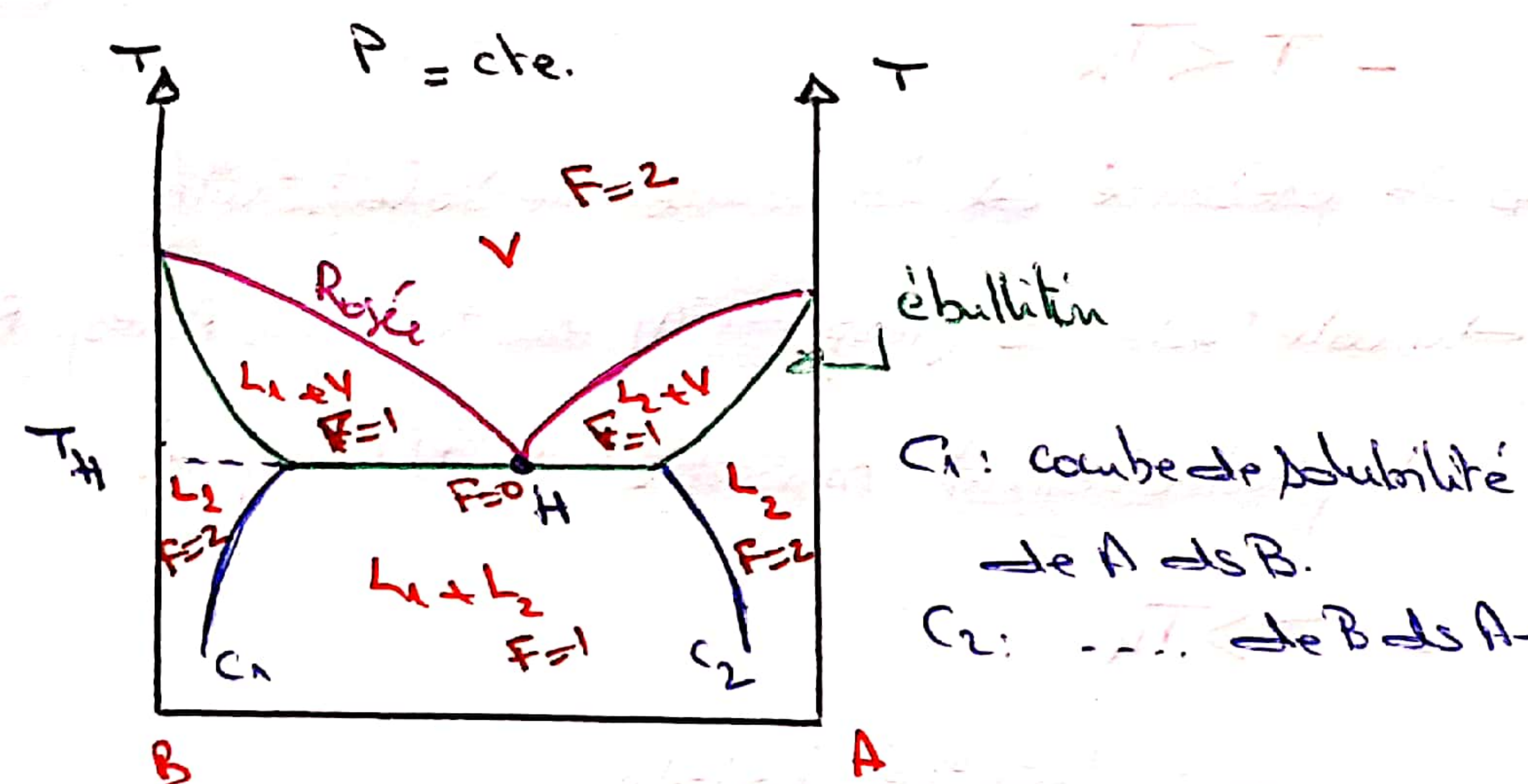


mélange idéal



mélange réel

2^{ème} cas : interférence:



H: Hétéroazeotrope. (car $L_1 + L_2$ contient un mélange hypercritique hétérogène).

→ point de rencontre des deux branches de la courbe de rosée ; coexistence de 3 phases

→ c'est un pt. invariant

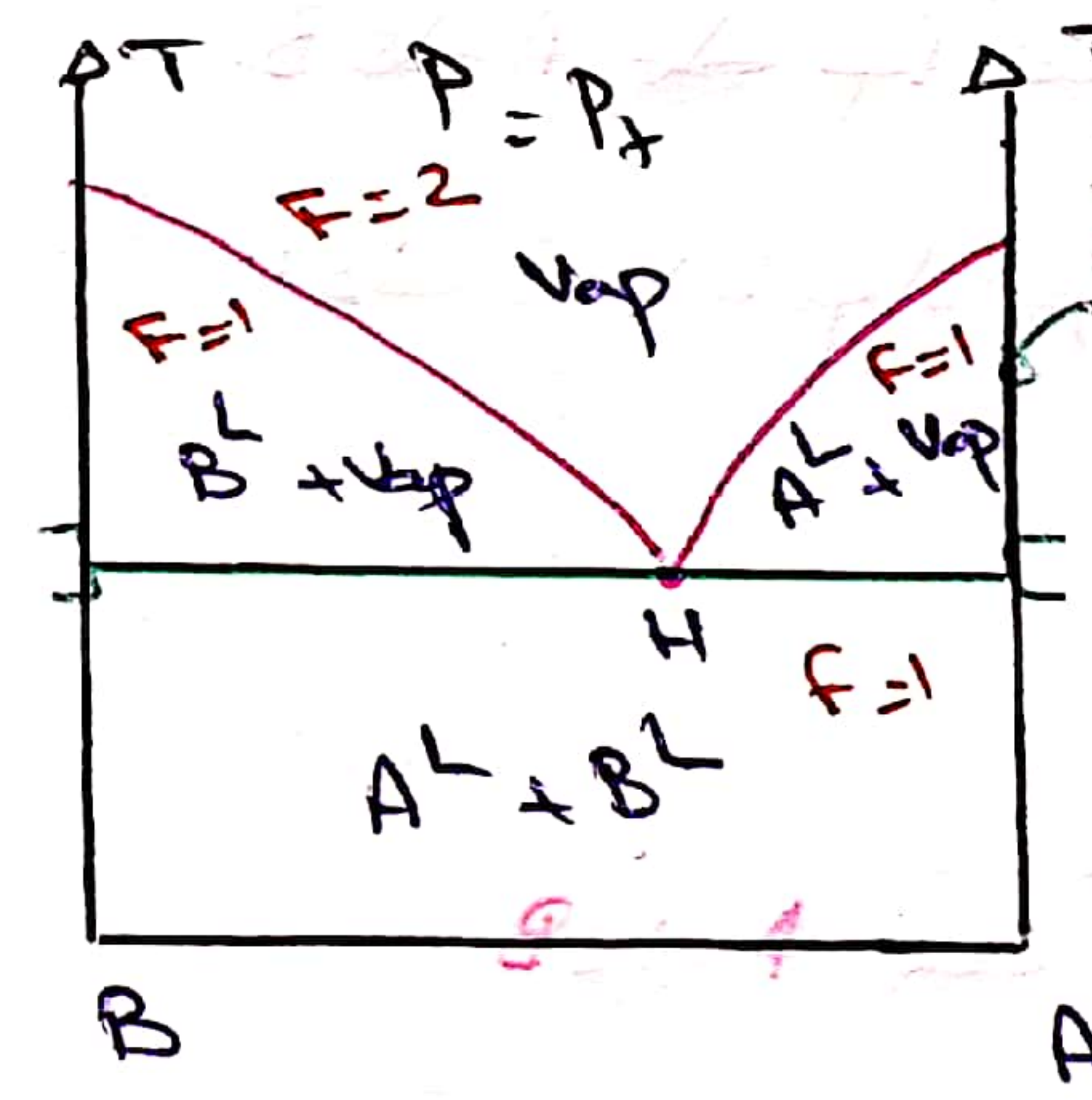
→ H se comporte comme un corps pur (changement d'état à $T = \text{cte}$).

Rg

→ sur le palier ($T = T_H$) on a équilibre avec des 3 phases: Vap, L_1 et L_2

• Nature de Miscibilité:
→ la présence de la courbe de solubilité du côté de B (A) montre que A(B) est partiellement miscible à B(A)

3^{ème} cas : miscibilité nulle.



H: hétéroazeotrope.
→ l'absence de courbes de solubilité de côté de A et B. ⇒ miscibilité nulle

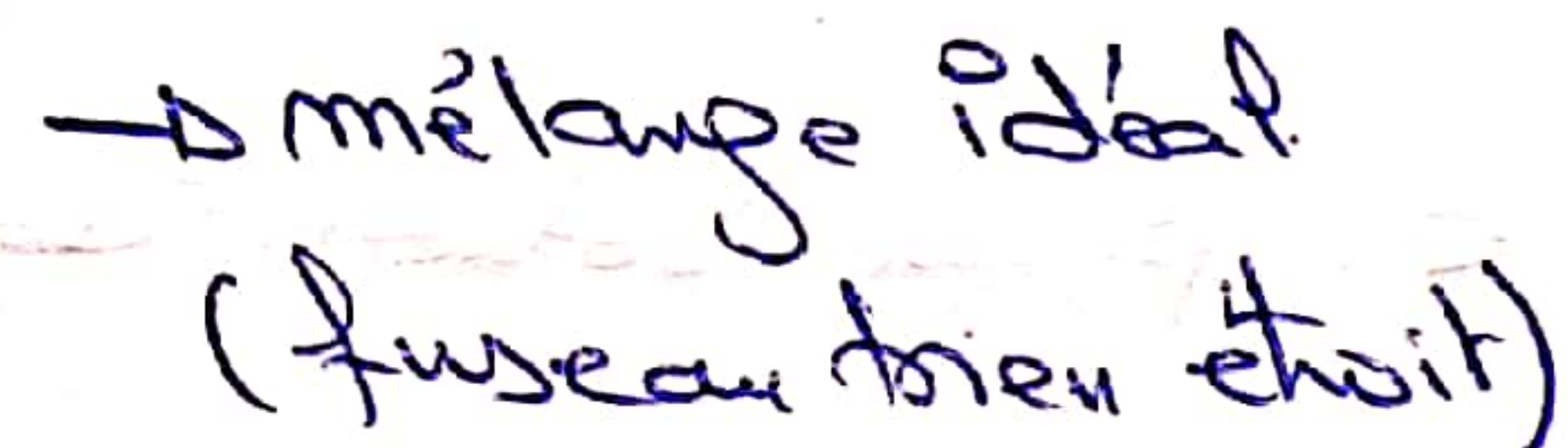
Rg: $Vap(H) \rightleftharpoons A^{LH} + B^{LH}$

$$X_A^L = 1, P_A = P_A^* = X_A^{Vap} \times P_H$$

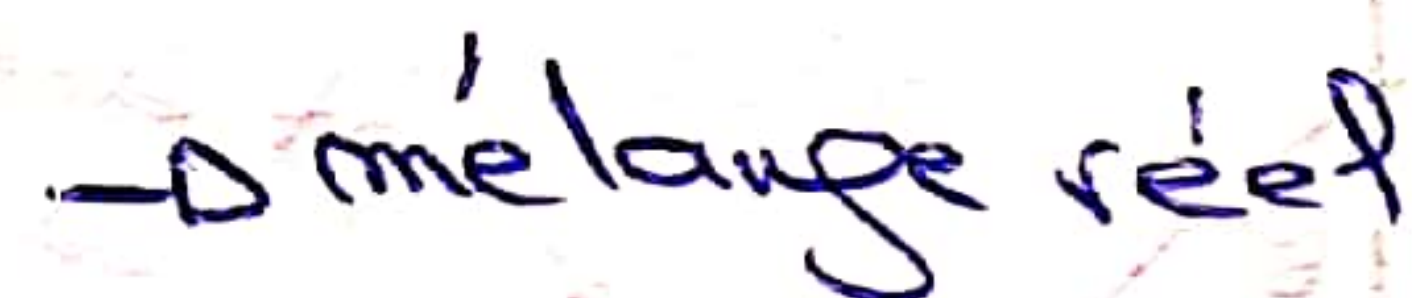
$$X_B^L = 1, P_B = P_B^*$$

$$P_H = P_A + P_B = P_A^* + P_B^*$$

1) Schulspflicht ist abh.



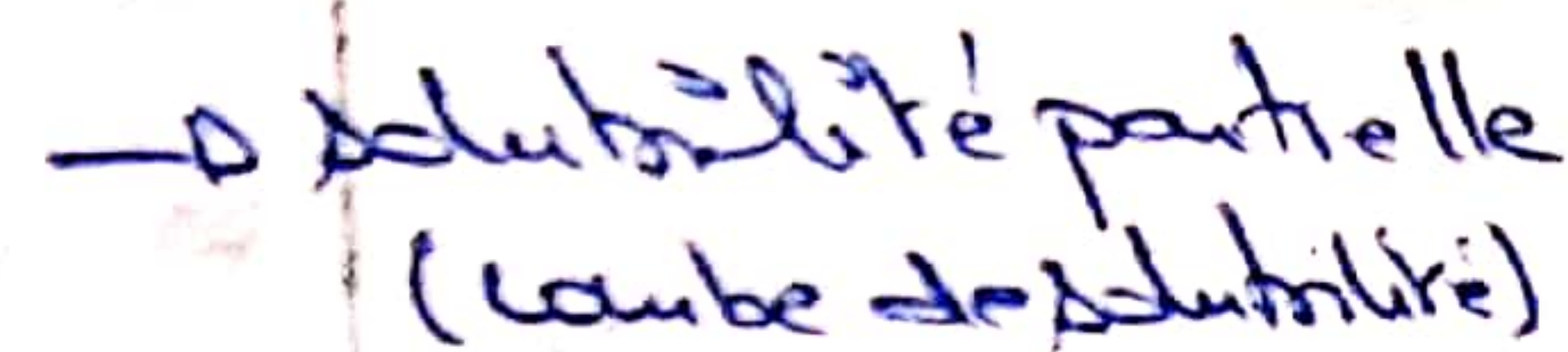
→ $\left\{ \begin{array}{l} RA \approx RB \\ A \text{ et } B \text{ cristallisent} \\ \text{dans la même structure} \end{array} \right.$



→ if found $\Delta T = \text{cte}$ -

→ lorsque P varie, la fraction molaire des vapes

* 1^{er} type: Futexie: dip en misp tula, schied e misp tulli



→ $\frac{V}{E}$ $\rightarrow$ $\frac{1}{\epsilon}$
electrique.

S_2 : S° solide de Bds A.

E: point eutectique

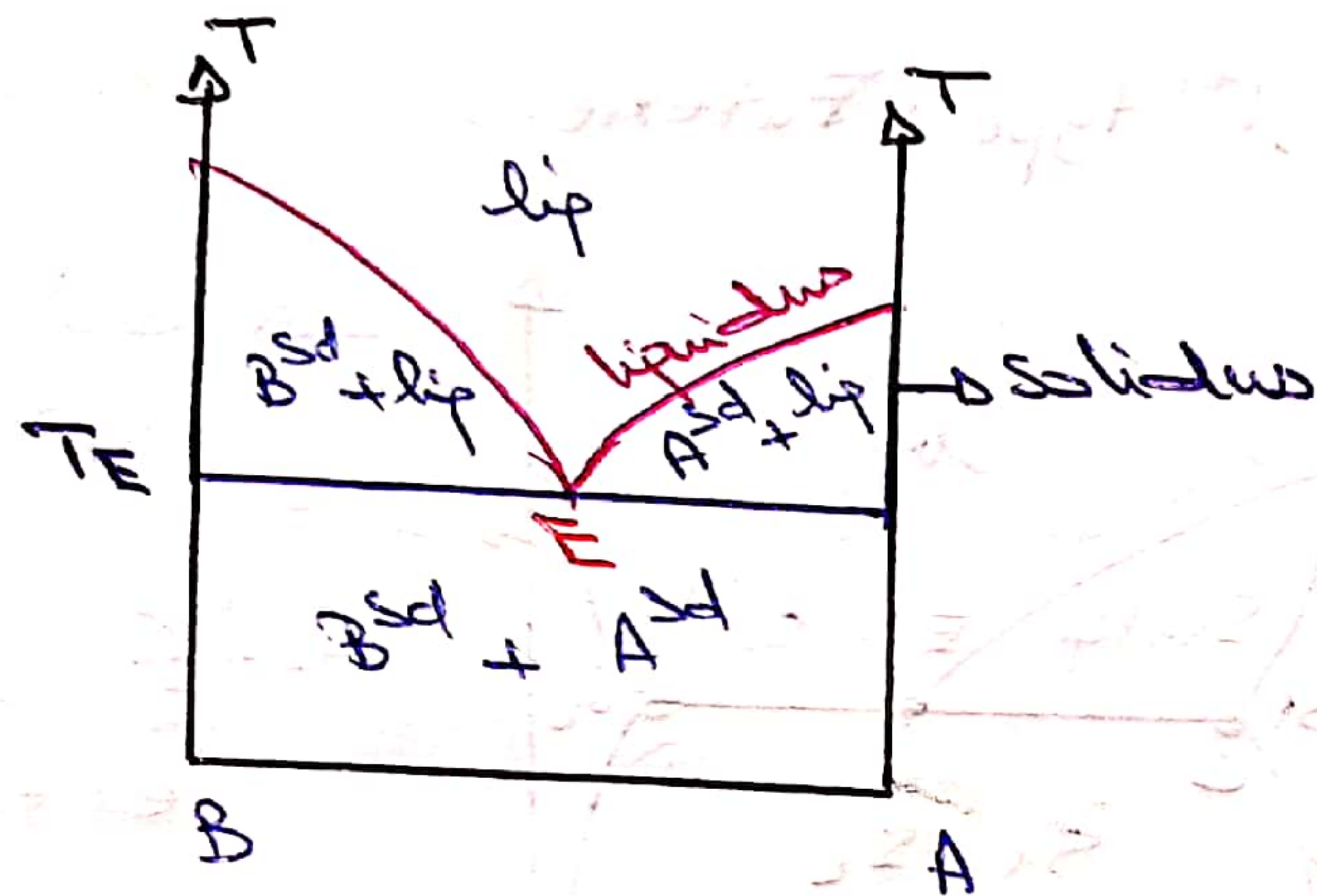
$\rightarrow \mathbb{T} : \text{lig en eq. avec 2 solides } S_1 \text{ et } S_2$

C: phase sode la plus riche en A.

D: " " " " " en B.

$$L(E) \xrightleftharpoons[\text{chauffage}]{\text{refroidissement}} S_1 + S_2$$

→ Si la solubilité de A ds B et B ds A est nulle

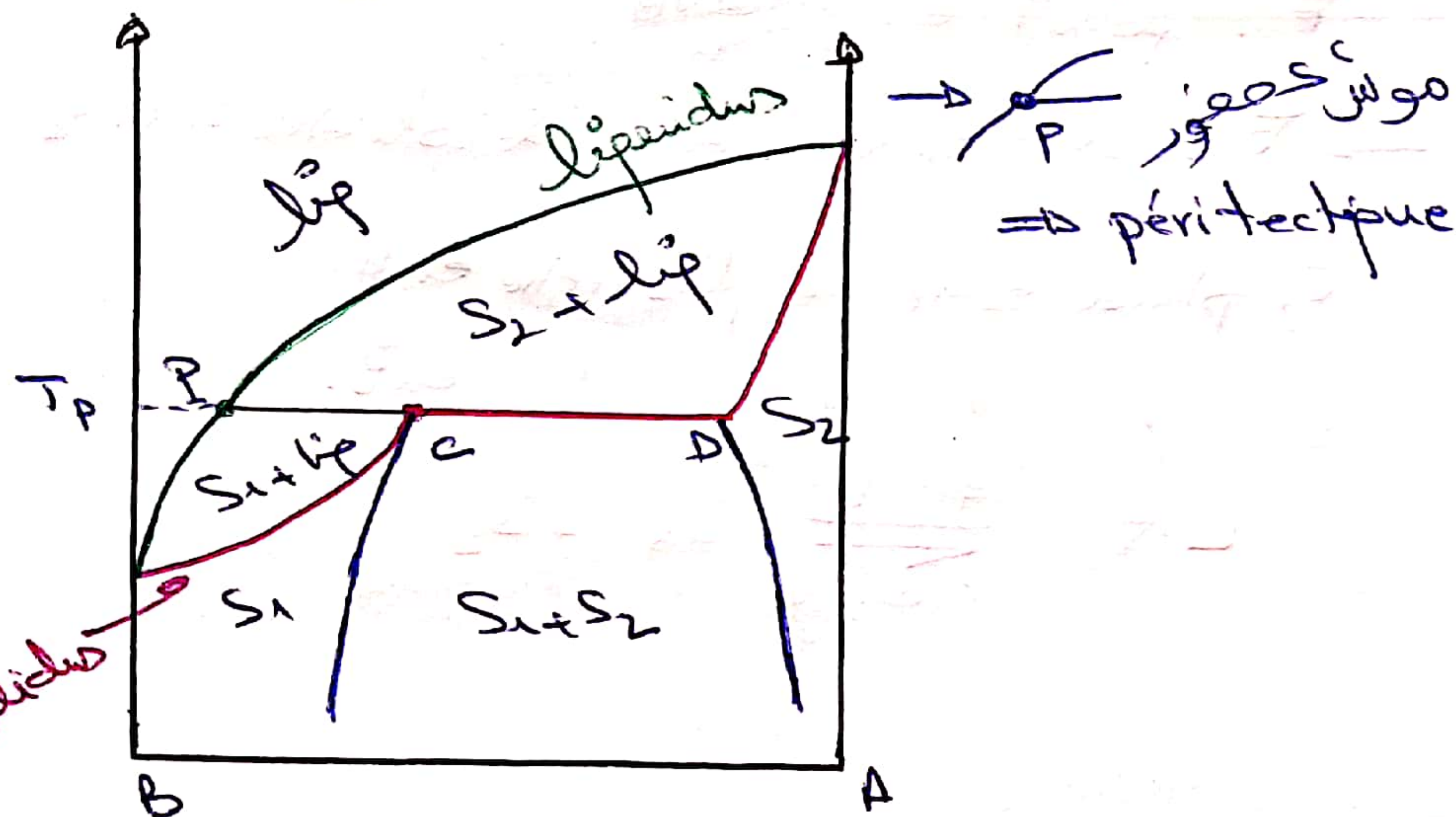


Rq:

$T = T_E$: équilibre eutectique

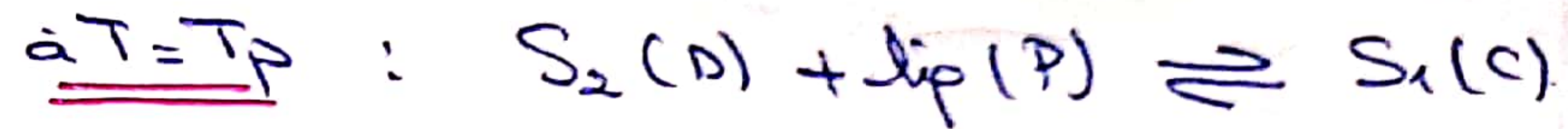


* 2^{ème} type: Péritexie.



S_1 : sol solide de A ds B.

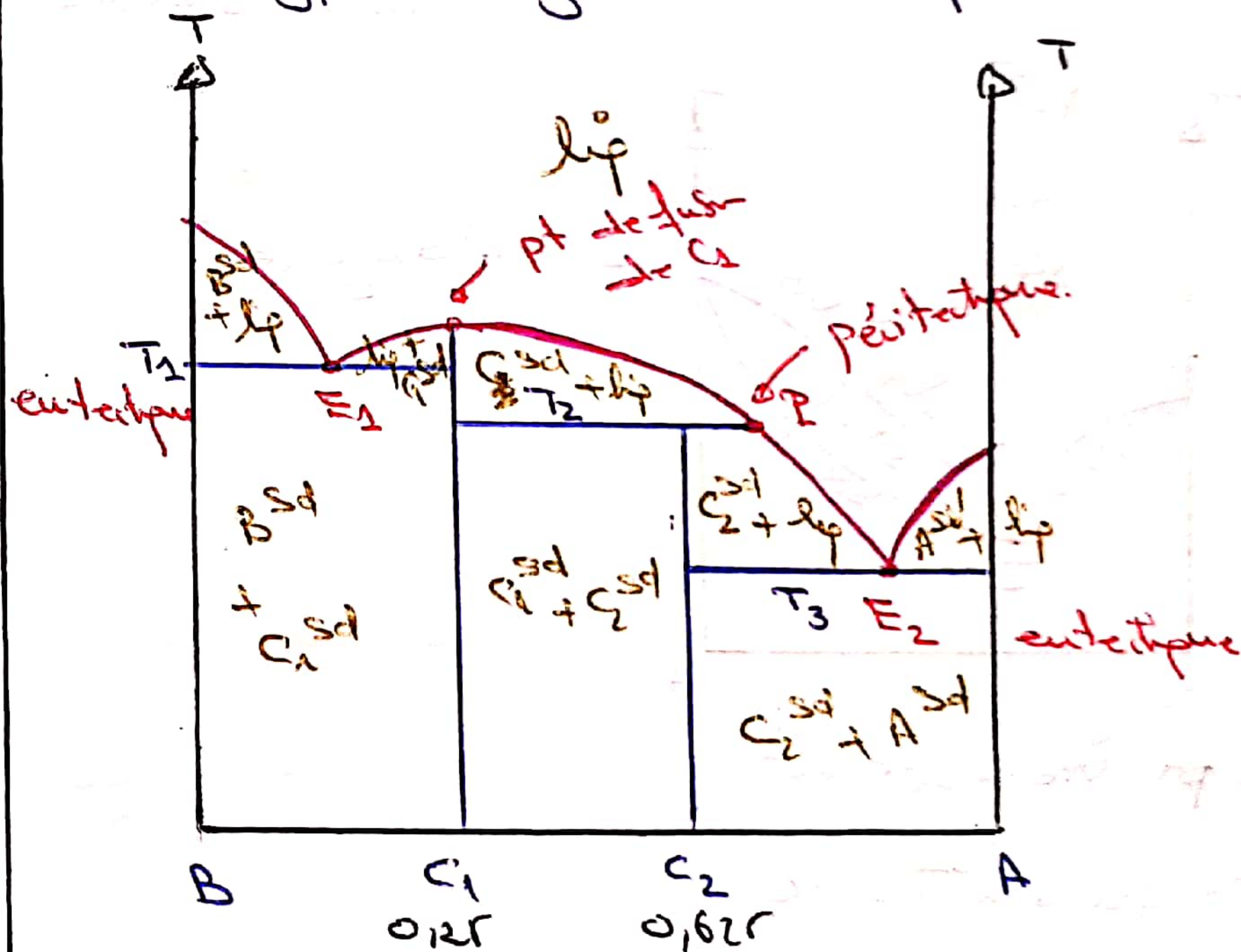
S_2 : sol solide de B ds A.



C: phase solide la plus riche en A

D: phase solide la plus riche en B

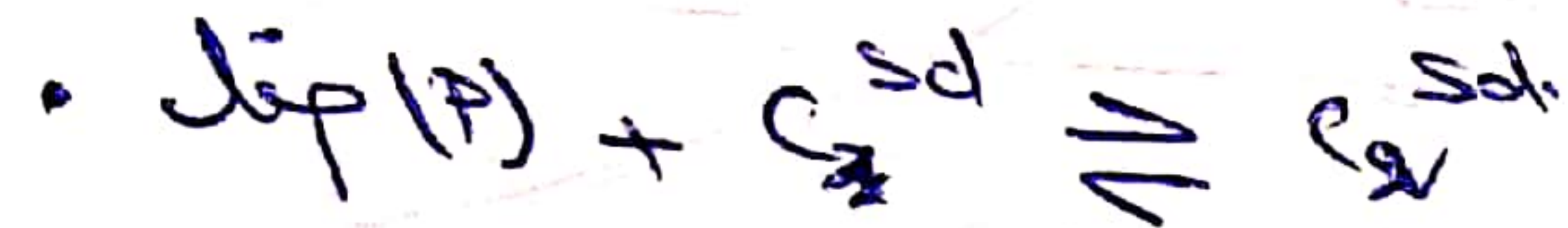
* 3^{ème} type: diagramme avec composés intermédiaires



$T = T_1$ eutectique



$T = T_2$ péritectique



$T = T_3$ eutectique



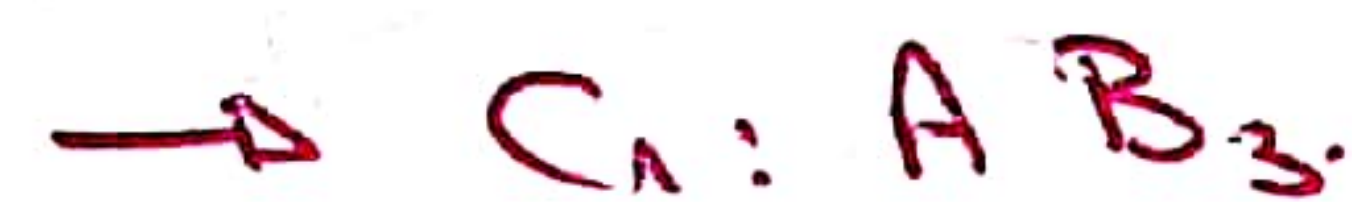
C_1 : composé intermédiaire défini à fusion congruente

→ car il fond à $T = \text{cte}$ (comme un corps pur)

$C_1: A \times B_y \quad X_A = \frac{x}{x+y} = 0,25$

$X_B = \frac{y}{x+y} = 0,75$

→ $\frac{x}{y} = \frac{1}{3}$



C_2 : composé intermédiaire défini à fusion non congruente

→ car il se décompose avant la fusion pour donner C_1^{sd} et liq

$C_2: A \times B_y \quad X_A = \frac{x}{x+y} = 0,625$

$X_B = \frac{y}{x+y} = 0,375$

$\frac{x}{y} = 1,666 = 1 + 0,666 = 1 + \frac{2}{3}$

⇒ $\frac{x}{y} = \frac{5}{3} \rightarrow C_2 = A_5 B_3$

R

→ si on a un ou des composés intermédiaires (des lignes verticales) ⇒ $\text{eq sd} \rightleftharpoons \text{liq}$

→ sol très dilué de A ds B

⇒ A: soluté

B: solvant

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