

Diagramme Binaire

2 Constituants
A et B

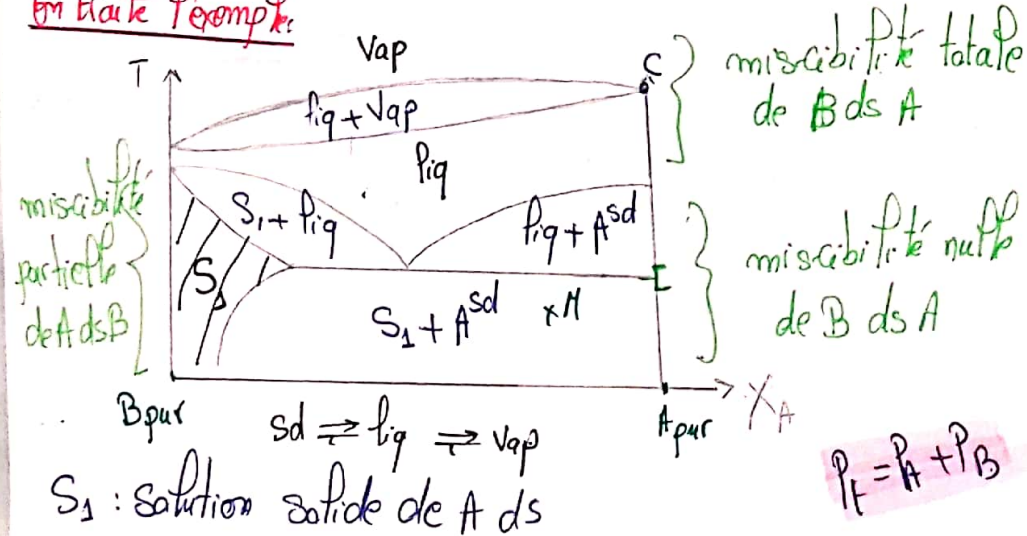
On a 2 type

$$\left\{ \begin{array}{l} T = f(X_A \text{ ou } X_B) \\ P = \text{cte} \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad \left\{ \begin{array}{l} P = f(X_A \text{ ou } X_B) \\ T = \text{cte} \end{array} \right.$$

à l'état $lq \rightleftharpoons vap$: miscibilité
 $sd \rightleftharpoons lq$: solubilité



En traité l'exemple



$$P_t = P_A + P_B$$

(1)

Pq

c aupt c entre les potentiels
 $\mu_A^{liq} = \mu_A^{vap}$

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

$$X_A^{s_1} = \frac{n_A^{s_1}}{n^{s_1}}$$

avec $n^{s_1} = n_A^{s_1} + n_B^{s_1}$

$$X_A(M) = \frac{n_A^{s_1} + n_A^{sd}}{n^{s_1} + n^{sd}}$$

$$\mu_A^{liq} = \mu_A^{o, liq} + RT \ln X_A^{liq}$$

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

$$\text{Loi de Dalton} \\ P_A = X_A^{vap} P_t$$

$$\text{Loi de Raoult (Idéal)} \\ P_A = P_A^* X_A^{liq}$$

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

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

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

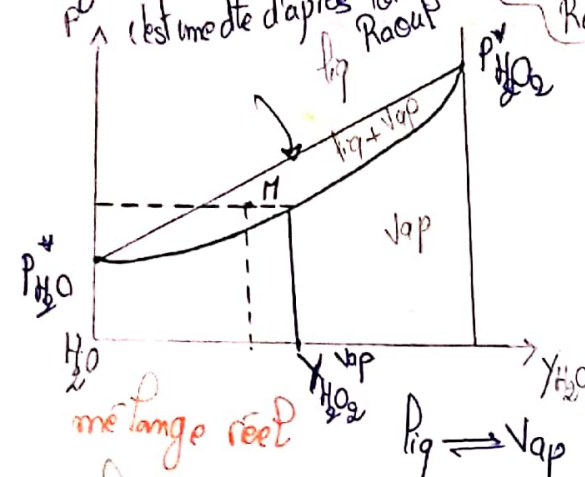
carbe d'ébullition

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

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

carbe de Raoult

Tracage des Courbes:



Curve finale Réele

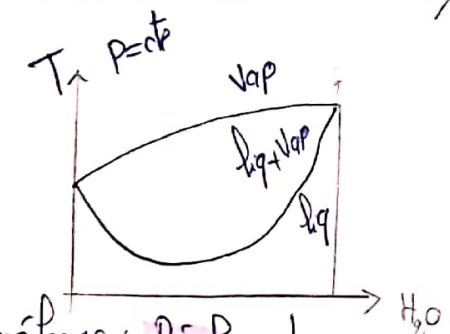
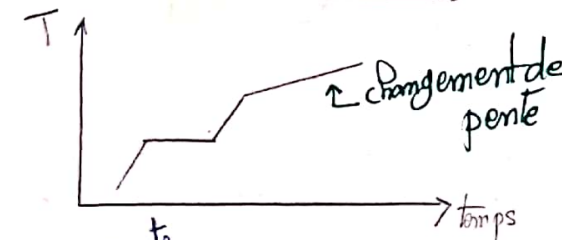
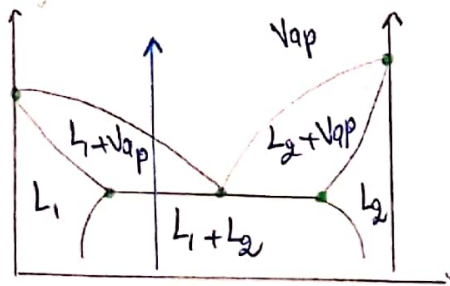
$$P_{H_2O_2} = P_{H_2O_2}^0 + RT \ln \gamma_{H_2O_2} \cdot x_{H_2O_2}$$

$$P_{H_2O_2}^{vap} = P_{H_2O_2}^{0,vap} + RT \ln \frac{P_{H_2O_2}}{P^0}$$

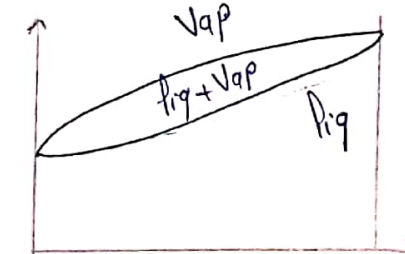
$$P_{H_2O_2} = x_{H_2O_2} P^0$$

Courbe de Idéal

exemple:



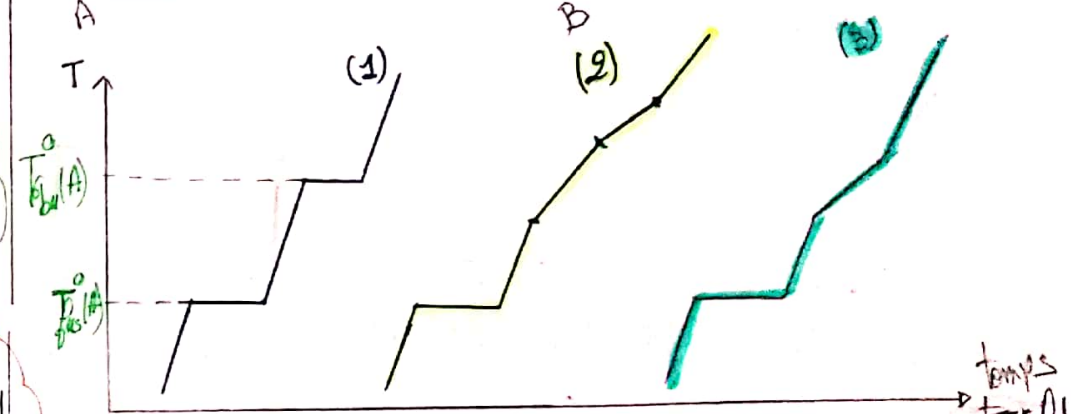
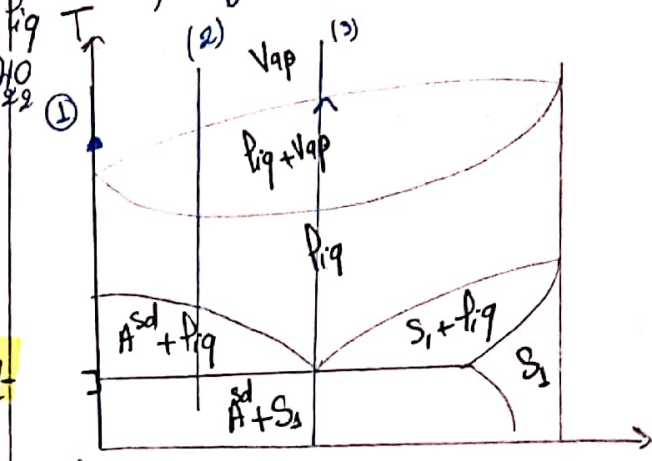
mélange: Réele est très déformé



mélange idéal courbe fuseau est bien étroit

Exemple général:

Hayfess-2



ou. Lis un pt ou p la liq
↓
Courbe de Idéal
d'analyse

Courbe de Idéal
Changement de pente
de la courbe d'analyse

(Courbe de Rosée $\Rightarrow$ $\frac{dP}{dx}$ $\Rightarrow$ température de liquéfaction de chaque mélange)

(Courbe d'ébullition $\Rightarrow$ $\frac{dT}{dx}$ $\Rightarrow$ température d'ébullition de chaque mélange)

Pour $x_A = 0$, $x_A = 0.3$, $x_A = 1$
3 moles de A et 7 moles de B. Ce mélange est porté à la température T

1) donner la composition de chaque phase

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

$$X_A^{liq} = 0,5$$

$$X_A^{vap} = 0,2$$

2) calculer le nombre de chaque phase

Règle de Segment inverse
 $n^{liq} + n^{vap} = 10 \text{ moles}$

$$\frac{VH}{ML} = \frac{n^{liq}}{n^{vap}} = \frac{0,1}{0,2}$$

$$n^{liq} = 0,5 n^{vap}$$

$$n^{liq} + n^{vap} = 10 \text{ moles} = 1,5 n^{vap}$$

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

$$n^{liq} = 3,333 \text{ mol}$$

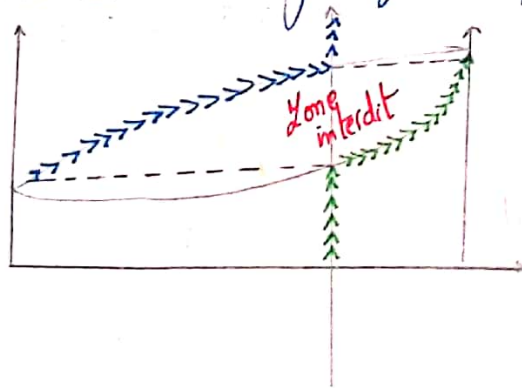
$$X_A^{liq} = 0,5 = \frac{n_A^{liq}}{n^{liq}}$$

$$n_A^{liq} = 0,5 \times 3,33 = 1,67$$

$$X_B^{liq} = 0,15 = \frac{n_B^{liq}}{n^{liq}} \longrightarrow n_B^{liq}$$

$$X_A^{vap} = 0,2 = \frac{n_A^{vap}}{n^{vap}} \longrightarrow n_A^{vap}$$

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



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

$$P_t = f(X_A^{vap}) \Rightarrow P_{0,30}$$

$$P_t = f(X_A^{liq}) \Rightarrow \text{ébullition}$$

Règle de Segment inverse:



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

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

Début de liquéfaction (Condensation) = Apparition de la 1^{ère} goutte de liq

Fin de liquéfaction = Disparition de la dernière bulle de vapeur

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

Lorsqu'on a un seul fuséau $\Rightarrow$ on peut séparer entre les 2 Corps pur si non on ne peut pas

Si on a un seul fuséau $\Rightarrow$ On peut séparer entre les 2 corps pur A et B

Sauf la miscibilité totale: $P = f(x_A)$

droite de Raoult: droite qui relie entre P_A^* et P_B^*

droite d'Henry: tangente à la courbe au voisinage de A^{pur} ou B^{pur}

Mélange idéal

mélange réel

* Interactions hétérogènes entre A et B $\approx$ interaction homogène entre A-A et B-B

avec écart (+) ($P^R > P^I$)

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

* $\Delta_{mél} V > 0$

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

avec écart (-) ($P^R < P^I$)

* $I_{A-B} > I_{A-A}$ et I_{B-B}

* $\Delta_{mél} V < 0$

* $\Delta_{mél} H < 0$ dégagement de chaleur

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

* $\Delta V_{mél} = V_B - V_A = 0$

* aucun changement d'enthalpie

$$\Delta_{mél} H = 0$$

* Mélange idéal $\Rightarrow$ Suit la loi de Raoult

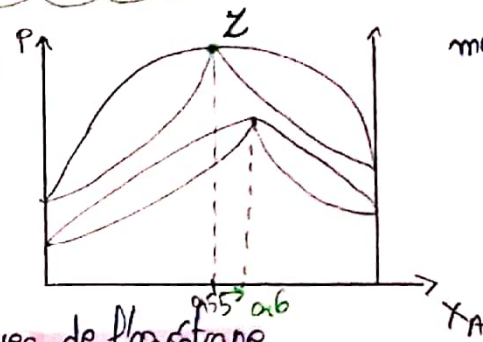
* $x_A^{liq} \rightarrow 0 \Rightarrow A$ se comporte comme un soluté $\Rightarrow$ Loi de Henry

* $x_A^{liq} \rightarrow 1 \Rightarrow A$ se comporte comme un solvant

$$P_A = K_H^A x_A^{liq}$$

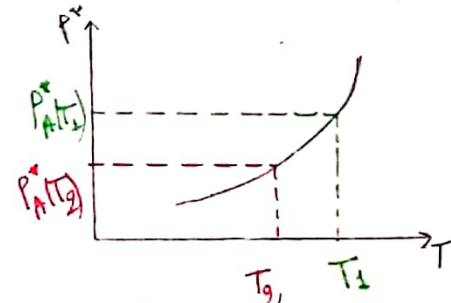
Soluté $\Rightarrow$ Loi de Henry
Solvant $\Rightarrow$ Loi de Raoult

azeotrope:



Caractéristiques de l'azeotrope

- * Il se comporte comme un corps pur: Bout à T et P = cte
- * $x_A^{liq} = x_A^{vap}$ ($F=0$) ($F=3-\varphi$) $\Rightarrow \varphi=2$
- * lorsque on varie la température (pression) la fraction molaire de l'azeotrope varie par contre celle du corps pur reste fixe = 1



Variation aupt azeotrope.

$$F = \frac{C}{2} - \frac{r}{0} - \frac{k}{0} + \frac{P}{1} - \varphi$$

aupt azeotrope, $\varphi=2 \Rightarrow r=1$ ($x_A^{vap} = x_A^{liq}$)
 $F=0$
Sur l'axe pur $F=0$

Distillation Fractionnée $\Rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Distillat} = ? \\ \text{Résidu} \end{array} \right.$

Rq azeotrope présente dans mélange réel équilibre

Démonstration du Loi de Raoult:

On a l'équilibre: $liq \rightleftharpoons vap$

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

$$P_A = P_A^* \chi_A^{liq}$$

$$liq \rightleftharpoons vap$$

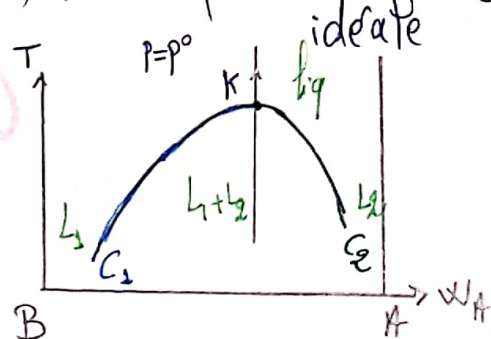
Pour A est pur: $\begin{cases} \mu_A^{liq} = \mu_A^{vap} \\ P_A = P_A^* \end{cases}$

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

D'où: $\mu_A^{vap} + RT \ln \frac{P_A}{P^0} + RT \ln \chi_A^{liq} = \mu_A^{vap} + RT \ln \frac{P_A}{P^0}$

$$\Rightarrow P_A = P_A^* \chi_A^{liq} \quad \text{Raoult (variable m\u00e9lange)}$$

Equilibre $liq \rightleftharpoons liq$



L1: Solution liq de A ds B

L2: Solution liq de B ds A

C1: Courbe de solubilité de A ds B

C2: Courbe de solubilité de B ds A

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

$$T < T_K$$

(5)

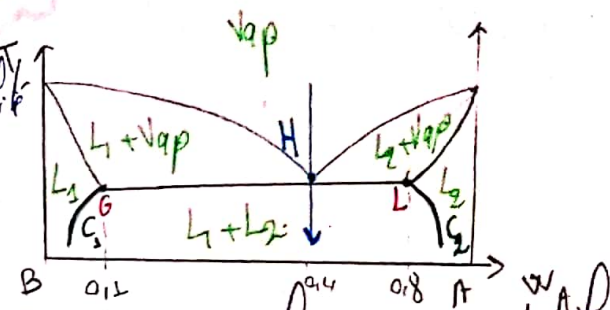
Pour $T > T_K$: miscibilité totale
au pt K: à partir du quelle on a miscibilité totale des 2 parties

Equilibre $liq \rightleftharpoons vap$

G et C2: 2 Courbe de solubilité

C1: de A ds B

C2: de B ds A



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

($T = T_H$) R_g maximum de phase $\Rightarrow$ On raisonne sur le palier

$\begin{cases} G: \text{phase liq la plus riche en A} \\ L: \text{phase liq la plus riche en B} \end{cases}$

H: Hétéroazeotrope

L'équation pour $T = T_H$

$$vap(0.4) \rightleftharpoons L_1(0.1) + L_2(0.8)$$

Sur le palier $\Rightarrow$ 2 Corps pur $\Rightarrow P_t = P_A^* + P_B^*$

Equilibre $sd \rightleftharpoons liq$

Cas de solubilité totale

$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$

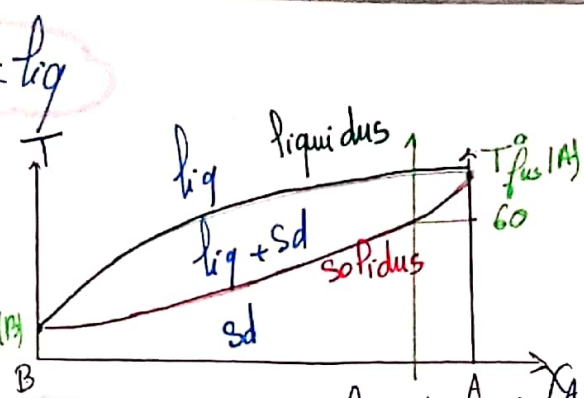
$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$

$sd \rightleftharpoons liq$



$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

Cas d'un Palier:

V_{max}

$E \Rightarrow$ eutectique

C: phase sd plus riche en A

D: phase sd plus riche en B

Equilibre eutectique

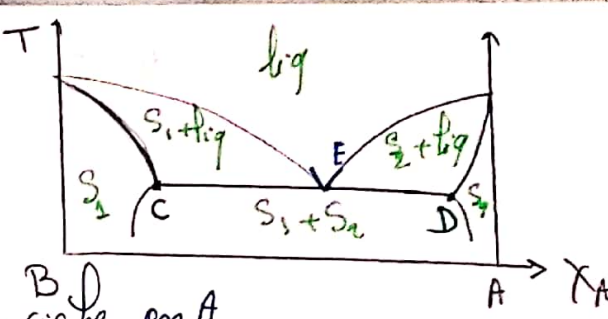
$liq(E) \rightleftharpoons S_1 + S_2$

$P \Rightarrow$ peritectique

equilibre peritectique

$S_2(D) + liq(P) \rightleftharpoons S_1(C)$

Diagramme avec formation de constituant



$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

Point indifférent

P

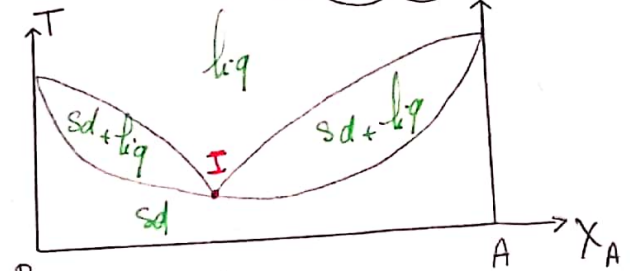
rien ne se change

Caractéristique du point indifférent:

$IP \text{ fond à } T = cte$

$X_A^{liq} = X_A^{sd} \quad (F=0)$

Lorsqu'on varie la P, la fraction molaire ne varie pas



$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

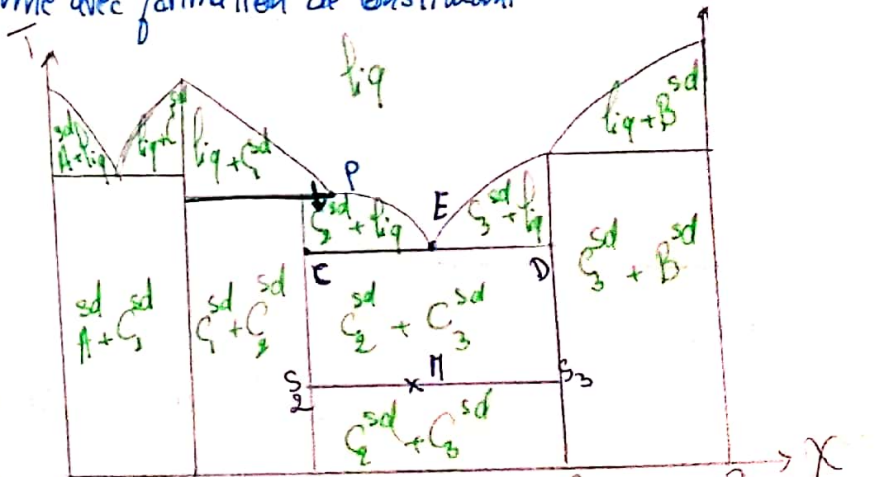
$liq \rightleftharpoons sd$

$liq \rightleftharpoons sd$

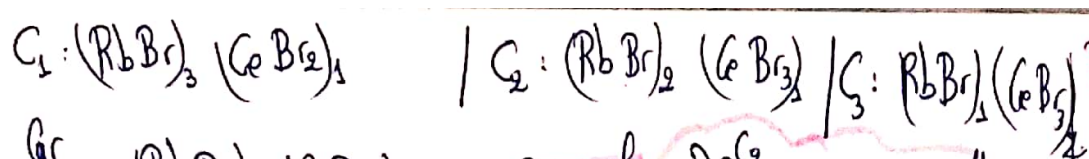
(6)

0.95 0.33 0.66 B = $CoBr_3$

seulement si le diagramme est représenté avec X



0.95 0.33 0.66 B = $CoBr_3$



$\underline{Gr} \quad (RbBr)_x (CeBr_3)_y$
 $\Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{3}} = \frac{2}{1} \Rightarrow x \rightarrow 2, y \rightarrow 1$
 $(RbBr)_2 (CeBr_3)_1 \equiv Rb_2 (CeBr_3)$

par exp
 $\chi_B^{C_2} = 0,33 = \frac{y}{x+y}$
 $\chi_A^{C_2} = 0,66 = \frac{x}{x+y}$

$E \equiv$ pt eutectique $liq(E) \rightleftharpoons C_2^{sd}(C) + C_3^{sd}(D)$

$P \equiv$ pt peritectique $liq(P) + C_1^{sd} \rightleftharpoons C_2^{sd}$

C_1 : Composé intermédiaire définie à **Fusion Congruente**
 (Car il fond à $T=cte$)
 C_2 : Composé intermédiaire définie à **Fusion non Congruente**
 (Car il se **décompose** avant la fusion pour donner **liq + C_1^{sd}**)

Rq Si on a un ou plusieurs composés intermédiaire

équilibre $sd \rightleftharpoons liq$
 $\left\{ \begin{array}{l} \overline{S_2 H} = \frac{n^{sd_2}}{n^{sd_3}} \\ \overline{HS_3} = \frac{n^{sd_2}}{n^{sd_3}} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} n^{sd_2} = 4 \text{ mol} \rightarrow n^{C_2 sd} = \frac{n^{sd}}{2+1} \\ n^{sd_3} = 6 \text{ mol} \rightarrow n^{C_3 sd} = \frac{n^{sd_3}}{1+2} \end{array} \right. \quad (*)$

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

$N(0,35) \Rightarrow$ solution riche en A (0,8) + B
 à $T = 450^\circ C$, la solubilité maximale de B ds A
 et $\chi_A = 0,92$ Tracer $T = f(\chi_A)$

