

Diagrammes Binaires (Brenon-Audat / Desophty)

- * Ils permettent de représenter l'équilibre entre 2 composés
 - ↳ Solide - liquide (cf fiche "Diagrammes binaires Solides - liq")
 - ↳ Liquide - vapeur (cf fiche "Diagramme binaires liquide vapeur")

* On a 3 types de diagrammes

- Miscibilité totale ($\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$ ou Au / Ag)
- Miscibilité partielle ($\text{H}_2\text{O} / 2\text{-methylpropane-2ol}$ ou Pd / Sn)
- Miscibilité nulle (Toluène / H_2O ou Cd / Bi)

* On peut les tracer isotherme, mais on le fait le plus souvent isobare. ($\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3$: Brenon Audat p 220)

↳ par les tracer expérimentalement on fait des courbes de refroidissement à plusieurs compositions ("tracer binaires").

* En connaissant la variance du système on peut savoir le nombre des paramètres que l'on peut fixer.

↳ relation de Gibbs: $\nu = (N - R) + 2 - \varphi$

- N = nbre de constituants
- R = nbre relations indépendantes
- 2 pour variables T et p
- φ = nbre de phases

Brenon-Audat
p 147

* Pour déterminer la composition du système on utilise le théorème des moments: et de l'horizontal. (Brenon Audat p 223)

$$\underline{n_L \cdot LM = n_V \cdot MV}$$

⚠ Il faut vérifier si on travaille en fraction molaire ou massique

* Si on a des gros écarts à l'idéalité on peut avoir des azéotropes ou des points indifférents

↳ Théorème de Gibbs-Konovalov : à l'azéotrope qui est à un extremum de la courbe il y a égalité des compositions des deux phases en présence.

* Pour trouver les expressions des droites on utilise l'équation de Schröder-Van Laar.

↳ Une façon dans Brennan Audat p 240

↳ Sinon passage par les potentiels (cf "Potentiels chimiques")

À l'équilibre $\mu_l = \mu_g \Leftrightarrow \mu_l^\circ + RT \ln(x) = \mu_g^\circ + RT \ln(y)$

$$\Rightarrow \frac{\mu_l^\circ - \mu_g^\circ}{RT} = \ln(y/x)$$

$$\text{Comme } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_l^\circ - \mu_g^\circ}{RT} \right) = - \frac{H_{ml}^\circ - H_{mg}^\circ}{RT^2} = + \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT^2}$$

On intègre :

= 0 eq

$$\int_T^{T^*} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_l^\circ - \mu_g^\circ}{RT} \right) dT = \frac{\mu_l^\circ(T^*) - \mu_g^\circ(T^*)}{RT^*} - \frac{\mu_l^\circ(T) - \mu_g^\circ(T)}{RT} = \ln(y/x)$$

$$= \int_T^{T^*} \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT^2} dT = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{y}{x}\right) = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$$

⇒ Elles permettent "l'ébullioscopie" et la "cryométrie"