

# Equilibres de phases d'un mélange binaire

eutectique =  $l \rightarrow s + s'$   
 peritectique =  $s + l \rightarrow s'$

Système susceptible d'

Système constitué de 2 espèces chimiques susceptible d'être présentes ds 1, 2 ou 3  $\phi$ .  
 Les espèces n'étant pas des corps purs elles ne se comportent pas comme tel.  
 $\hookrightarrow$  prendre en compte les interactions.

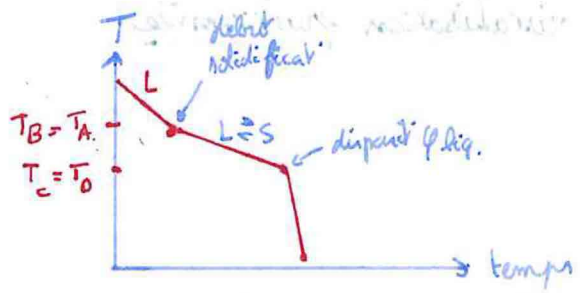
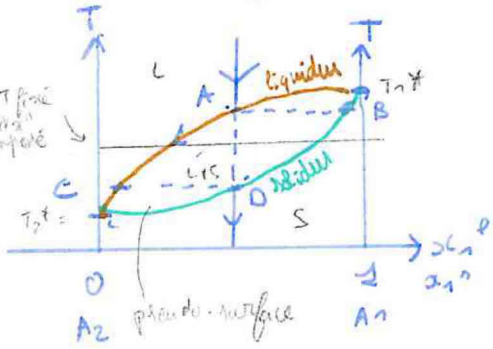
## A. Equilibres binaires liquide - solide

on suppose une miscibilité totale en  $\phi$  liquide.

Miscibilité totale en  $\phi$  solide  
 solut. solide de substitution.

### Construction expérimentale du diagramme isobare

courbes d'analyse thermique (= de refroidissement).  
 On prend 2 corps simples solides. On fond totalement le système. On homogénéise.  
 On laisse le  $\Sigma$  refroidir lentement. Hyp simplification = flux  $h_q$  constant.



### Etude de variance :

- \* seule la phase liquide est présente :  
 $P, T, x_1^l, x_2^l - |x_1^l + x_2^l = 1 \rightarrow \nu = 3 \xrightarrow{P \text{ fixe}} \nu' = 2$
- le domaine représentant le  $\phi$  liq est une surface. On peut choisir arbitrairement la composition, T peut encore varier.
- \* seule la  $\phi$  solide est présente  $\Rightarrow \nu' = 2$  (initial)
- \* si 2 phases en équilibre :  
 $|T, P, x_1^s, x_2^s, x_1^l, x_2^l - |x_1^s + x_2^s = 1, x_1^l + x_2^l = 1, A_1^s = A_1^l \Leftrightarrow P_1^s = P_1^l, P_2^s = P_2^l \xrightarrow{P \text{ fixe}} \nu = 2 \rightarrow \nu' = 1$

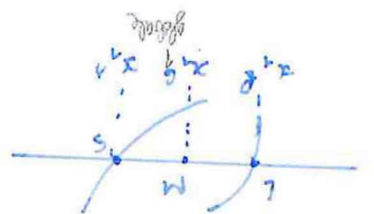
le choix de T impose les valeurs de  $x_1^l$  et  $x_2^l$  (théorème de l'horizontale).  
 Contrairement au cas du corps pur la solidification isobare s'est produite sur un intervalle de température (à T fixe)

### Différentes significations des solides et des liquides

- Liquides :
  - \* courbe donnant la composition de la phase liquide lorsqu'elle est en équilibre avec la phase solide
  - \* courbe de début de solidification
  - \* " de fin de fusion
- Solides :
  - \* courbe donnant la composition de la phase en équilibre avec la phase L.
  - \* fin de solidification
  - \* début de fusion.

Règles des moments chimiques

conservatif de matière | Règle compar. | Règle compar. globale (attribuant chaque composant des 2 phases)



$n_1 = n_1^s + n_2^s$  (quantité totale de phase solide)  
 $M_1 = n_1^s + m_1^s$   
 $M_2 = n_2^s + m_2^s$  (quantité totale de phase solide)

$n_1 = (n_1^s + m_1^s)x_1^s = n_1^s + m_1^s x_1^s + m_2^s x_1^s$   
 $n_2 = (n_2^s + m_2^s)x_2^s = n_2^s + m_2^s x_2^s + m_1^s x_2^s$   
 $n_1^s (x_1^s - x_2^s) = n_2^s (x_2^s - x_1^s)$

$n^s M^s = n^l M^l$

g: pour avoir l'expression avec des moments de fraction molaire

$n^s (w_1^s - w_2^s) = n^l (w_1^l - w_2^l)$

alliage fraction molaire / molaire =

1 mole de mélange  $\Rightarrow x_1$  mole de  $A_1$  =  $x_2$  mole de  $A_2$   
 $x_1 M = m_1$   
 $x_2 M = m_2 = (1 - x_1) M_2 \Rightarrow w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$   
 1 g de mélange  $\Rightarrow m_1 = w_1$  de  $A_1$   
 $\Rightarrow \frac{m_1}{M_1}$  mole de  $A_1 = m_2$   
 $m_2 = (1 - w_1) M_2 \Rightarrow x_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$

répartition par cristallisation fractionnée

efficace que fraction de zone | on passe à 2 régions, on récupère les 2 cristaux, on refroidit... + on grille & on agit, plus la vol. de récupère est petit mais - on en récupère on récupère à 0 finale

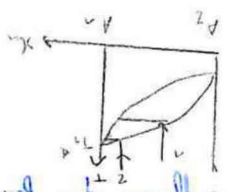
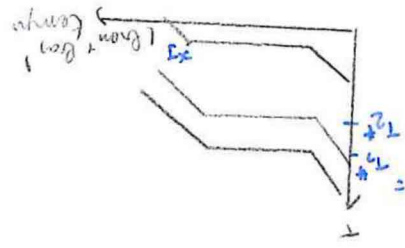
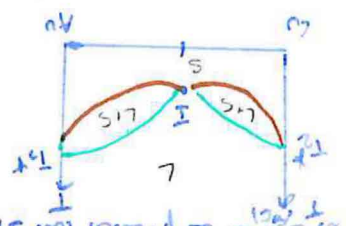


Diagramme à minimum de température

les 2 phases (ou 1) sont allégées de l'hydrat | I pt indifférent. On se place à chaque fois d'un côté ou d'un autre = \*  $x_1^s > x_1^l$  = celui de droite. \*  $x_1^s < x_1^l$  = celui de gauche



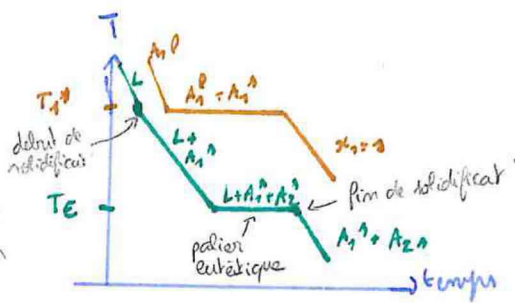
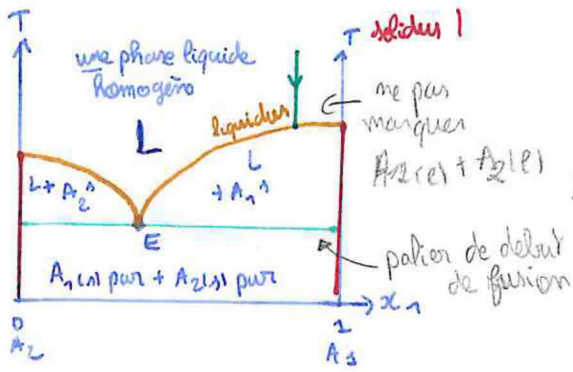
Justification d'un 3 composant une phase L et S en équilibre et à la m composition

$1 T, P, x_1^s, x_2^s, x_1^l, x_2^l, x_1^g, x_2^g, x_2^s - 1 x_1^s + x_2^s = 1, x_1^l + x_2^l = 1, x_1^g + x_2^g = 1, P_1^s = P_1^l = P_1^g, P_2^s = P_2^l = P_2^g, P_1^s = P_2^s, P_1^l = P_2^l, P_1^g = P_2^g, T = 1$   
 17, P,  $x_1^s, x_2^s, x_1^l, x_2^l, x_1^g, x_2^g$  et les compositions et les températures et les compositions des 2 phases sont imposés par la matière  $\Rightarrow$  position dans courbe et suffisamment.

transition nuée à état solide

en suppose l'immiscibilité totale à l'état solide. (Avoir limite pour chaque la miscibilité possible)

comportement exp. du diagramme



Etude de variance : liquide seul :

$|P, T, x_1^l, x_2^l| - |P, x_1^l + x_2^l = 1| \quad v' = 2 \text{ (surface)}$

si on a choisi  $x_1^l, T$  peu varier

Liquide +  $A_1^s$  :

$|P, T, x_1^l, x_2^l| - |P, x_1^l + x_2^l = 1, p_1^s(pur) = p_1^s(liquide)| \quad v' = 2$

$T$  peut varier lors du refroidissement. La composition du liquide dépend de  $T$  et se lit sur le liquide.

Coexistence de la phase L avec les 2 solides purs :

$|P, T, x_1^l, x_2^l| - |P, x_1^l + x_2^l = 1, p_1^s(pur) = p_1^s, p_2^s(pur) = p_2^s| \rightarrow v' = 0$

Les 3 phases ne peuvent coexister qu'à une seule température ( $T = T_E$ ) et une unique composition de la phase liquide.

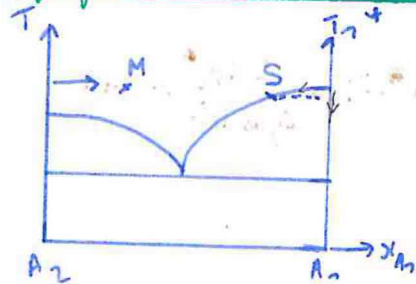
Le pt E ( $x = x_E, T = T_E$ ) est l'unique pt représentant la phase liquide lorsqu'elle est en équilibre avec les 2 solides.

idéalisme qui fond bien

on peut avoir les 2 espèces en phase liquide à une température inférieure aux 2 températures de fusion.

Le pt E représente la phase liquide lorsqu'elle est en équilibre avec les 2 solides

signification des courbes

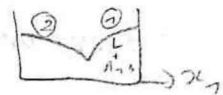


On part de  $A_2^l$  on ajoute progressivement  $A_1$  à  $T$  fixée ( $T_2^* < T < T_1^*$ ) et M rejoint le pt S de solide supplémentaire  $A_1$  ne peut plus se dissoudre

Donc liquides  $\equiv$  courbe de solubilité

Equation des arcs du liquidus dans le cas d'idéalité

On suppose la phase liquide idéale,  $v_i, a_i^l = x_i^l$   
 $p_i^l = p_i^{l,0} + RT \ln x_i^l$



arc ① du liquidus :

$A_1^s(pur) = A_1^l \quad K_1 = \frac{a_1^l}{a_1^s} \stackrel{\text{idéalité}}{=} \frac{x_1^l}{1}$

lan't Hoff =

$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_1^0}{RT^2} = \frac{d \ln x_1^l}{dT}$

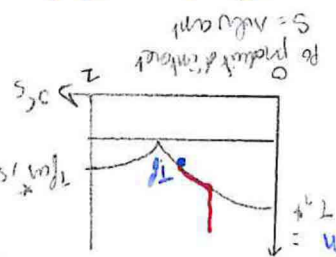
$\int \ln x_1^l \cdot x_1^l \text{ que} = - \frac{\Delta_{fus} H_1^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^*} \right) \Rightarrow \ln x_1^l = - \frac{\Delta_{fus} H_1^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^*} \right)$

$\ln x_1^l = - \frac{\Delta_{fus} H_1^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^*} \right)$

$x_1^l > x_E$

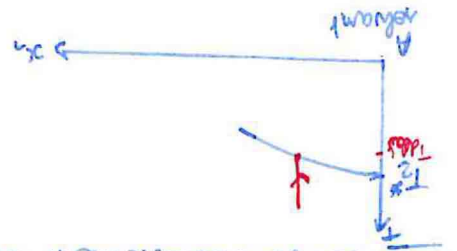
$$x_2 = A_2^* \text{ pur} = A_2^* \quad \ln(1-x_1^e) = -\Delta_{\text{fus}} H_2^0 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^*} \right) \quad x_1^e < x_1$$

**Application:** élimination du verglas à basse température  
 réchauffement des liquides à l'équilibre pour être à l'équilibre, + on refroidit, + on obtient du solide + (theo. moment) 1) pas jusqu'à E sinon négatif aux solides (ie)



contrôle de la pureté d'un solide au banc Koffler (ST7 ne % impureté > 1)

l'axe = loi de l'équilibre thermodynamique =



La température de début de solidification du solvant et obtenue par l'expérience d'une (ou de) impureté S: l'erreur on impureté faible, abaissement thermodynamique (T2\* - T début) & pas matière en solide.

$$A_2^* \text{ pur} = A_2^* \quad K_2 = \frac{x_2^e}{x_2^*} \quad \frac{d \ln x_2^e}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_2^0}{RT^2}$$

$$\ln x_2^e = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_2^0}{RT^2} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^*} \right)$$

$$\ln x_2^e = \ln(1-x_1^e) \approx -x_1^e \quad \ln x_2^e = \ln(1-x_1^e) \approx -x_1^e$$

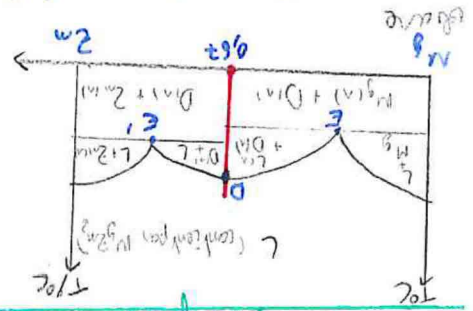
$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^*} = \frac{T_2^* - T}{T_2^* T} \approx \frac{T_2^* - T}{T_2^{*2}} \quad \text{abaissement thermodynamique}$$

Application = détermination de H  
 $x_1^e = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \approx \frac{m_1}{m_2} = \frac{m_1/M_1}{m_2/M_2}$

### 3 binaires (L, S) présentant un ou plusieurs composés définis

D représente le composé défini

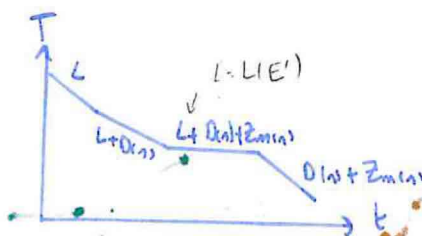
Le solide D pur fond à T. Le liquide x = x0 se solidifie à T = x0.



La composé D est un solide mix de la réaction entre Mg et Zn. Il a une composition unique et il n'existe qu'à l'état solide.

Formule de  $D(x) = \text{ici } D = M_g \gamma_3 Z_m^{2/3}$

$D = A_m \alpha B_m^{(1-\alpha)}$



Justification de la présence de palier pour cette courbe de refroidissement: (utilité variance)

Coexistence de L, D(x) et Z\_m(x)

Fixée  
T  
x<sub>2</sub><sup>l</sup>  
x<sub>2</sub><sup>g</sup>

$x_{Z_m}^l + x_{Mg}^l = 1$   
 $Z_m(x) = Z_m(l) \Rightarrow \mu_{Mg}^l(Z_m) = \mu_g(Z_m)$  par pur  
 $M_g Z_m(x) = M_g(l) + Z Z_m(l) \Rightarrow \Delta rG = 0 \Rightarrow \mu_{Mg(l)} + 2\mu_{Z_m(l)} - \mu_{O(x)} = 0$

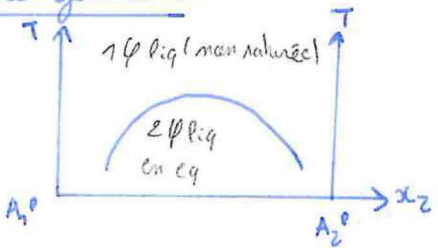
$\Rightarrow \boxed{v' = 0}$  palier eutectique  $x_2^l = x_2^g$

Miscibilité partielle

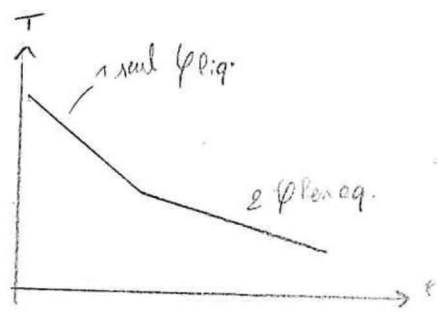
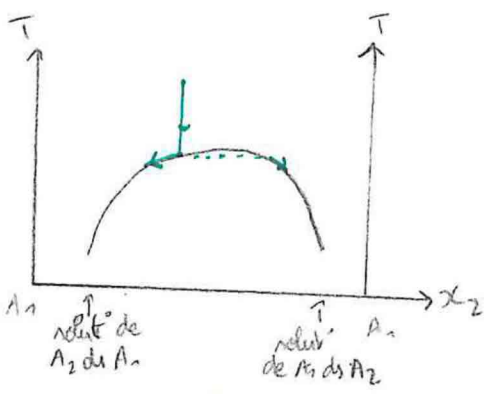
Allure d'une courbe de demixion

Courbe de demixion liq/liq au solide/solide:

Allure générale:



A T fixée, en ajoutant progressivement du constituant A<sub>2</sub> ou A<sub>1</sub> liq initialement pur.  
 Si m<sub>2</sub> l'apport est faible  $\Rightarrow$  A<sub>1</sub> se demisce totalement de A<sub>2</sub>  
 $\rightarrow$  système mono  $\phi$ .  
 Si m<sub>2</sub>  $\uparrow$   $\Rightarrow$  saturation  $\Rightarrow$  A<sub>2</sub> obtient une phase liq à part qui dissout du A<sub>1</sub>.



1 seule phase liquide =

$\left| \begin{matrix} x_1^l \\ x_2^l \end{matrix} \right| - \left| \begin{matrix} x_1^p \\ x_2^p \end{matrix} \right| = 1 \rightarrow v' = 2$  surface

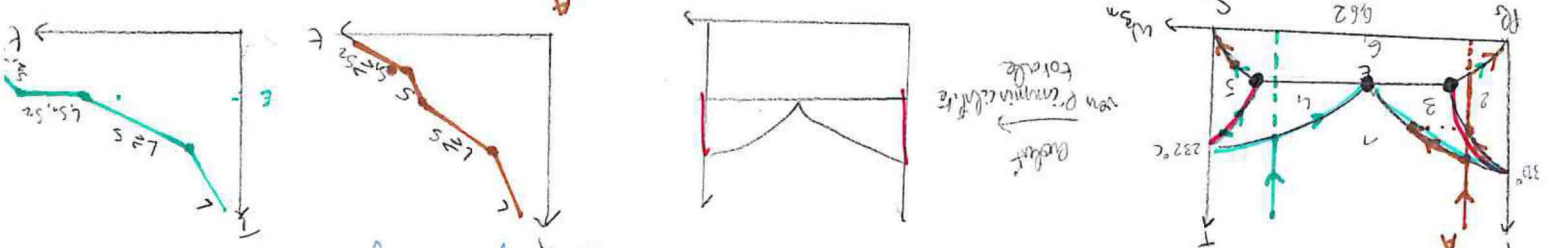
2 phases liquides en eq. =

$\left| \begin{matrix} x_1^{L1} \\ x_2^{L1} \\ x_1^{L2} \\ x_2^{L2} \end{matrix} \right| - \left| \begin{matrix} x_1^{L1} + x_2^{L1} = 1 \\ x_1^{L2} + x_2^{L2} = 1 \\ \mu_1^{L1} = \mu_1^{L2} \\ \mu_2^{L1} = \mu_2^{L2} \end{matrix} \right| \Rightarrow v' = 1$  (petite surface)

Le choix arbitraire de T impose la composition des phases, celles ci se lisent sur la courbe de demixion.

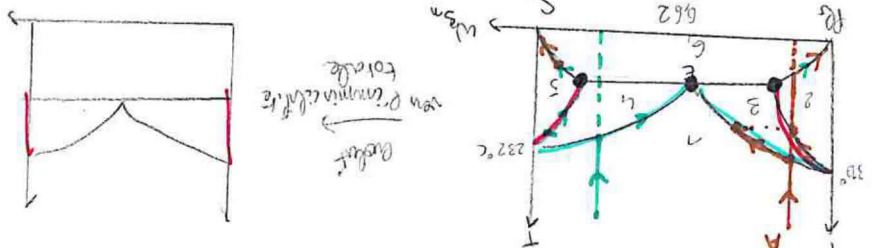
Exemple de diagramme avec mixité partielle à l'état solide et liquide

Alors que T > T<sub>e</sub> la courbe de demarcation solide-solide est inférieure pour la fusion des 2 solides.



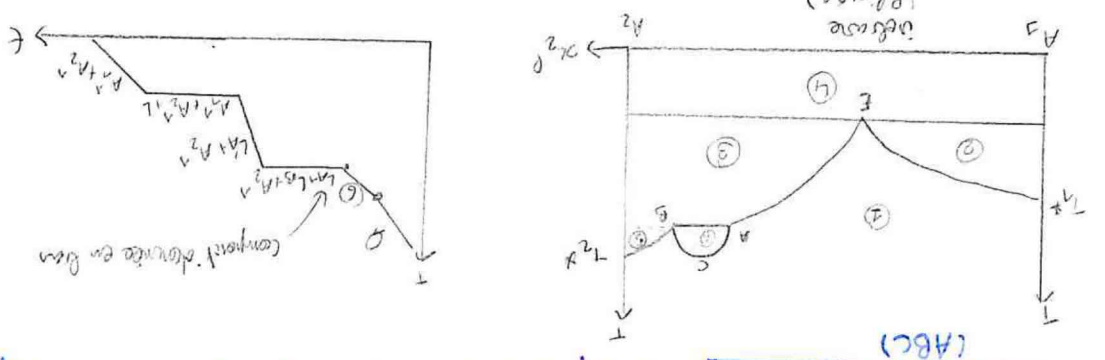
- ⑤ → 1 phase S, n' = 2
  - ⑥ → 2 phase S en eq, n' = 4
  - ⑦ → 3 phase sol moy en PE nat avec en Sm (g), n' = 4
  - ⑧ → (coex) entre L + 2φ S → n' = 0
- ⇒ des φ ne peuvent coex en q' à T (T<sub>e</sub>) et en compo des 3 φ vont imploser.

- ① → 1 phase L, n' = 2
  - ② → 1 phase S = état solide non mélangé de Sm du PE, n' = 2
  - ③ → 1 phase L + 1 phase S, n' = 4
  - ④ → pure, (calcul de variance voir cours)
- ne s'agit pas de contact au 5<sup>e</sup> équivalent/inférieur



Mixité partielle à l'état liquide et solide

La courbe de demarcation des liquides est inférieure par la solidification avec l'impact



- ① 1 phase n' = 2
- ② L en eq avec A<sub>1</sub> pur n' = 1
- ③ A<sub>2</sub> pur n' = 1
- ④ 2 φ S A<sub>1</sub> pur / A<sub>2</sub> pur n' = 1
- ⑤ comme 3
- ⑥ sans courbe de demarcation = 2 φ L en eq n' = 3

Méthode: Pour savoir quelles sont les phases en présence dans une zone tracer un tracé horizontal et regarder en φ de chaque côté.

existence de L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et A<sub>2</sub> (Phase)

T <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>
x <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>
x <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>
x <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>	x <sub>LA</sub>

$x_{LA} + x_{LA} = 1$   
 $x_{LA} + x_{LA} = 1$   
 $x_{LA} + x_{LA} = 1$   
 $x_{LA} + x_{LA} = 1$

$n' = 0 \rightarrow$  pas de phase.

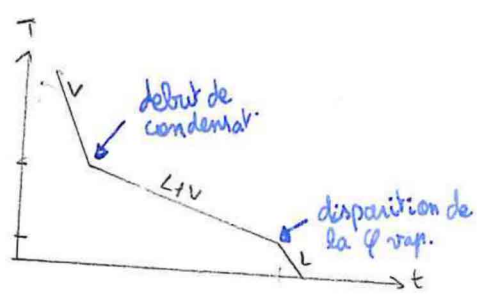
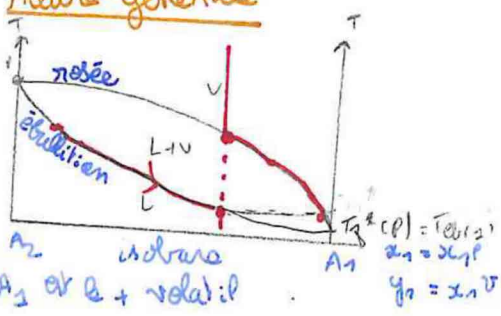
Autre = équilibre → an profonds φ → diagramme dynamique → CE = 0,5  
 - justification un peu → variance

# B. Diagrammes isobares (L, V) d'un système binaire

## Miscibilité totale en phase liquide

Cas des mélanges liquides présentant un faible écart à l'idéalité

### Allure générale



Contrairement au corps pur, le changement d'état se fait sur un intervalle de T et non à T<sub>sat</sub> (à P fixée)

### Variance réduite (à P fixée)

Phase vapeur seule présente =  $\begin{vmatrix} T \\ y_1 \\ y_2 \end{vmatrix} - |y_1 + y_2 - 1| \rightarrow v' = 2$

m chose phase L seule

L et V en équilibre :

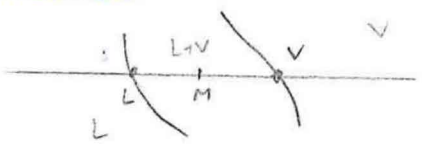
$$\begin{vmatrix} T \\ y_1 \\ y_2 \\ x_1 \\ x_2 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} x_1 + x_2 = 1 \\ y_1 + y_2 = 1 \\ p_1^V = p_1^L \\ p_2^V = p_2^L \end{vmatrix} = 1 \quad \boxed{v' = 1}$$

Le choix arbitraire de T impose les composés des 2 phases (sur un couple de rosée et d'ébullition)

### Théorème des moments

Tps valable :

$$n^L \bar{M} = n^V \bar{M} \quad \text{avec } n^L = n_1^L + n_2^L$$



### Signification des courbes

Courbes de rosée = - début de condensat.  
- fin d'ébullition

courbe donnant les compo. de la phase V en eq avec la phase L

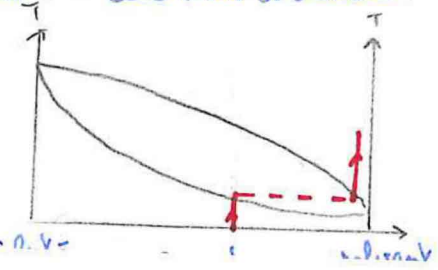
courbe d'ébullition = - courbe de début d'ébullition  
- courbe de fin de condensat

donne la compo. de la phase L en eq. avec la phase V.

### Distillation simple, évaporateur relatif

méthode d'élimination rapide (et presque totale) d'un solvant volatil. Résidu est soit un constituant liquide peu volatil, soit un solide. (mais pas purification)

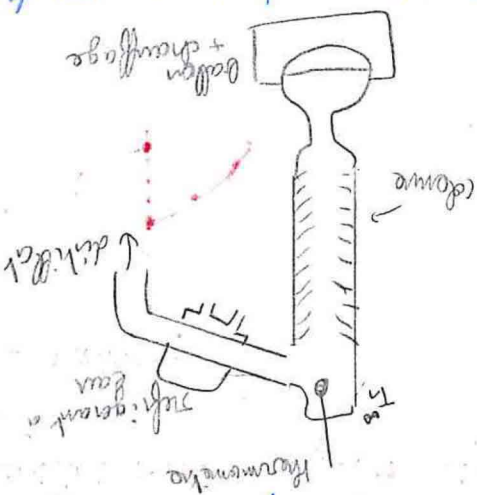
pas de colonnes à distiller



la vapeur produite est bcp + riche en constituant le + volatil (solvant) que le liquide initial.

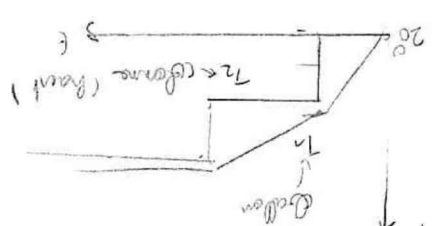
Distillation fractionnée

Méthode efficace de séparation de 2 constituants d'un mélange liquide homogène



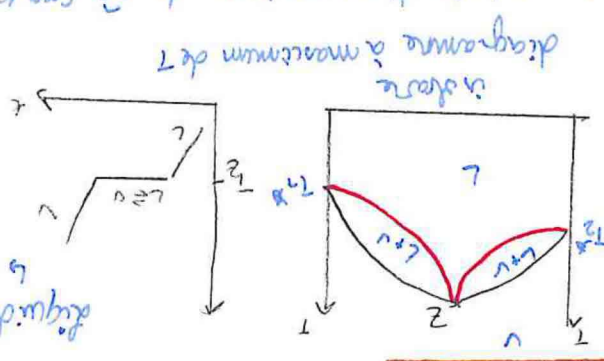
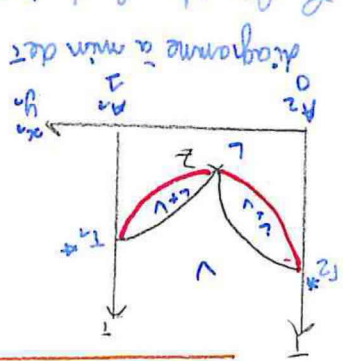
A T finale, le liquide est + riche que la vapeur en constituant à  $\ominus$  volatil. La vapeur monte d'un étage, se refroidit, se condense  $\Rightarrow$  vapeur de + en + enrichi en constituant à  $\ominus$  volatil. Le trapu plein s'écoule vers l'étage inf. 1. L'affleure ... etc.

Si on a de plateaux successifs, on obtient la vapeur du constituant à + volatil en haut de la colonne et le liq. du constituant à  $\ominus$  volatil en bas de colonne du ballon.



2) Cas des mélanges liquides présentant un fort écart à l'idéalité homogène

a) Absorption du diagramme éboulé



liquide organique  $x_1 = x_2$   
 + fort écart à l'idéalité  
 = interaction  $A_1/A_2 + B_1$   
 que  $A_1/A_2$  et  $A_2/A_2$ .

Le liquide sort à  $T = T_1$  en produisant une vapeur de composition de  $m$  constituants. Le système sort en 2 pendant l'ébullition organique = bouillie sans changement.

Pour un diagramme à maximum de T,  $T_2 > T_1$   
 La ligne de composition sort + difficilement ( $A_1 + A_2$ )  $\Rightarrow$  interaction  $A_1 - A_2$  + forte que  $|A_2 - A_1|$

On ne travaille que sur un seul fusible.  $\Rightarrow$  si  $x_1 > x_2 \Rightarrow$  droite  $\bullet$   $x_1 < x_2 \Rightarrow$  gauche.

Le liquide homogène sort à T et la ligne de composition sort organique est (on peut pour départager = changer P - différence avec pr modification de P par la pression.

ensemble pour système  $L \rightleftharpoons V$  pour  $x_1 = x_2 = y_1$

$\Rightarrow$  l'armpk

$\Rightarrow$  ébullition à  $T = T_2 = T_1$

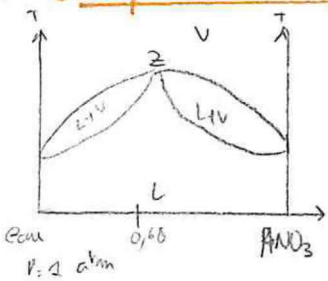
Conséquence lors d'une distillation fractionnée = obtention d'un seul corps pur

Synthèse industriel de  $HNO_3 \rightarrow HNO_3 - H_2O$  à  $w = 95.7$ . Pour enrichir le mélange en acide nitrique  $\Rightarrow$  distillation fractionnée. Tout se passe comme si on était ramené à 2 corps = eau + mélange azeotropique.

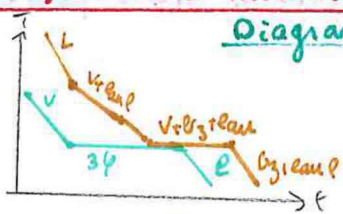
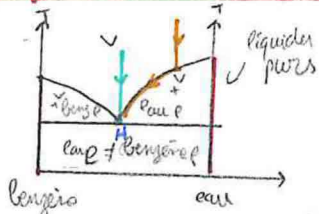
$T_2 > T_{az}$  (eau) mélange azeotropique et le  $\ominus$  volatil / eau le  $\oplus$

$\Rightarrow$  distillat = eau pure  
résidu de distillation = liquide azeotropique.

$\rightarrow$  on a enrichi le mélange en  $HNO_3$  mais on a pas que  $HNO_3$ .



Diagrammes isobares (L, V) avec miscibilité nulle à l'état liquide hétéroazeotropique



La vapeur hétéroazeotropique se condense à  $T_H$ ,  $T = T_H$ , idem ébullit du  $\Sigma$  des 2 liq. en produisant azeotropique.

Variance réduite

v seule  $\rightarrow v' = 2$

$v + \text{eau} \rightarrow v' = 1$

$v + \text{eau} + l_{3e} = v' = 0$

$\left| \begin{matrix} y_e \\ y_o \end{matrix} \right| - \left| \begin{matrix} y_e + y_o \\ p_{\text{eau liq}} \end{matrix} \right| = p_{\text{eau}}^v = p_{\text{eau}}^{ov} + RT \ln \frac{y_e p}{p_0}$

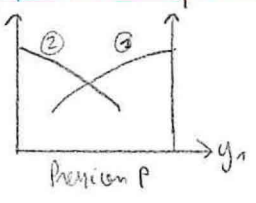
Le point H représente la phase vapeur qd elle est en équilibre avec les 2 liquides.

Signification courbes:

— courbe de rosée = condensat commencent = fin d'ébullit = donne la compo. de la phase V en eq. avec 1 ou 2  $\phi$  liquides.

segment horizontal  $T = T_H$  est la courbe de début et de poursuite d'ébullit sauf pour  $x_1^0 = 1$  et  $x_1^0 = 0$ . = segm<sup>t</sup> de fin de condensation.

Equations des 2 arcs de la courbe de rosée



$\ominus A_n^l \text{ pur} = A_n^v \text{ ébull}$

$K_1^0 = \frac{a_1^v}{a_1^l} \Big|_{eq} = \frac{y_1 p}{p_0 x_1} = \left( \frac{p_1^*}{p_0} \right)$

$\frac{d \ln K_1^0}{dT} = \frac{\Delta \text{vap} H_1^0}{RT^2} \Rightarrow \left( \frac{\partial \ln y_1}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta \text{vap} H_1^0}{RT^2}$

pression vapeur saturante car eq entre  $P$  et  $v$ .

on intègre entre un  $\Sigma_{ggc}$  et le corps pur  $A_n$ :

$\ln \left( \frac{y_1}{x_1} \right) = - \frac{\Delta \text{vap} H_1^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^*} \right)$

valeur  $y_1$  corps pur

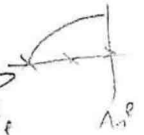
Preuve: Condit<sup>n</sup> équilibre:  $p_0(p, T, x_1) = p_1^*(p, T, y_1)$   
 $\mu_1^+(p, T, x_1) + RT \ln x_1 = \mu_1^+(p, T, y_1)$   
 $\ln \left( \frac{y_1}{x_1} \right) = \frac{\mu_1^+(p, T, x_1) - \mu_1^+(p, T, y_1)}{RT}$   
 Gibbs-Helmholtz:  
 $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1^+}{T} \right) = - \frac{h_1^+}{T^2} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1^+(x_1) - \mu_1^+(y_1)}{T} \right) = - \frac{h_2^+ - h_1^+}{T^2} = \frac{L_1 v_1}{T^2}$   
 $\int_{T_1^*}^T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1^+(x_1) - \mu_1^+(y_1)}{T} \right) dT = \frac{\mu_1^+(x_1) - \mu_1^+(y_1)}{T} = \int_{T_1^*}^T dT \frac{L_1 v_1}{T^2} = L_1 v_1 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^*} \right)$

idem.

① et ② = H

on travaille à droite ou à gauche du diagramme selon  $x_1^0 > x_H$  ou  $x_1^0 < x_H$ .  
 Théorie des moments fonctionne mais pas ut: le

ébullioscopie:  $y_1 = 1$ , Eq entre l et v:  $-\ln x_1 = \frac{L_1 v_1}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^*} \right)$

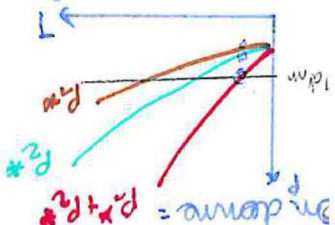


$x_2 < x_1 \Rightarrow -\ln x_1 \geq x_2$   
 $x_2 \geq \frac{L_1 v_1}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^*} \right) \frac{1}{2} L_1 v_1^* (T - T_1^*)$  - augmentat. de T o. M. - au st. de la assemblé de l'ancien.

Afin méthode de détermination de H en compo. ce va vapeur mélange homogène

$$A^0_{\text{vapeur}} = A^0_{\text{vapeur}} \ln \left( \frac{p^*(T)}{p^*(T_1)} \right) = - \Delta_{\text{vapeur}} H^0 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$K = \frac{p^0}{p^*}$$



→ Déterminer les coordonnées de l'équilibre entre la phase atm. et la phase vapeur de l'équilibre de 2 espèces à la même atm. H ? T et p pour laquelle le système de 2 espèces à la même atm. en équilibre.

Le système tombe en équilibre quand il génère une vapeur de pression égale à la pression extérieure.

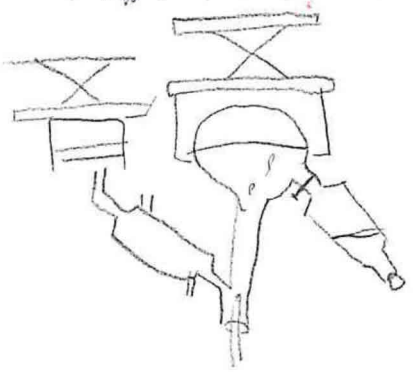
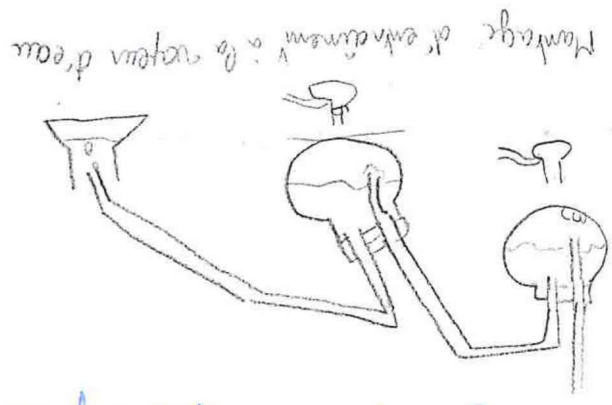
→ équilibre en pd  $p_1(T) + p_2(T) = 3 \text{ atm}$   
 → on trace  $p_1 + p_2$  on cherche pd = à l'atm

$$A_{\text{équilibre}} = y_2 r(H) = \frac{p_2}{p_1 + p_2}$$

$$y_2 |_{T_H} = \frac{p_2}{p_1^*}$$

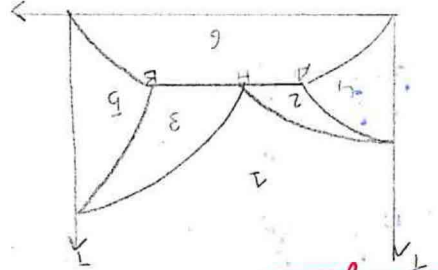
Ur. élite = - dépression équilibrée (atmosphère, actualité)  
 - distribution douce → entre degrés de compresse.  
 - extraction (essence, parfum)

Ur. élite pour 2 constituants non miscibles à l'état liquide. Nécessaire pas de colonne à distiller. Le chauffage permet production de vapeur à T constante = température de l'évaporation. Cette T<sub>H</sub> est inf. au T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>. → la vapeur sort du système ⇒ change R<sub>3</sub>



**Diagrammes isobares (L-V) avec miscibilité partielle à l'état liquide**

- ① phase vapeur  $r^* = 2$  (p.pure)
- ② et ③ phase v+L →  $r^* = 3$
- ④ et ⑤ liquide non miscible
- ⑥ 2 phases L en eq.  $r^* = 3$
- H, A, B →  $r^* = 0$



Van der Waals H:

$$\frac{p}{p^*} = \frac{p}{p^*} \left( \frac{p_1}{p_1^*} \right)^{x_1} \left( \frac{p_2}{p_2^*} \right)^{x_2}$$

6 phases (mélange (gas, liq, sol), (gas, liq, sol), (gas, liq, sol))

Etat: 1-3

$p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = p_6 = p_0$

B & A volatiles (T<sub>0</sub> + l'écoulement)

