

4.1.2 Variables utilisées

Fractions molaires x	Fractions massiques w
$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b}$ $x_a + x_b = 1$	$w_a = \frac{m_a}{m_a + m_b}$ $w_a + w_b = 1$

Relation entre fraction molaire et fraction massique :

$$x_a = \frac{m_a}{M_a} \div \frac{\frac{m_a}{M_a} + \frac{m_b}{M_b}}$$

$$\Rightarrow x_a = \frac{\frac{w_a}{M_a}}{\frac{w_a}{M_a} + \frac{(1-w_a)}{M_b}}$$

or $m_a = w_a (m_a + m_b)$

$$\Rightarrow x_a = \frac{\frac{w_a (m_a + m_b)}{M_a}}{\frac{w_a (m_a + m_b)}{M_a} + \frac{w_b (m_a + m_b)}{M_b}}$$

$$\Rightarrow x_a = \frac{w_a}{(1-w_a) \frac{M_a}{M_b} + w_a}$$

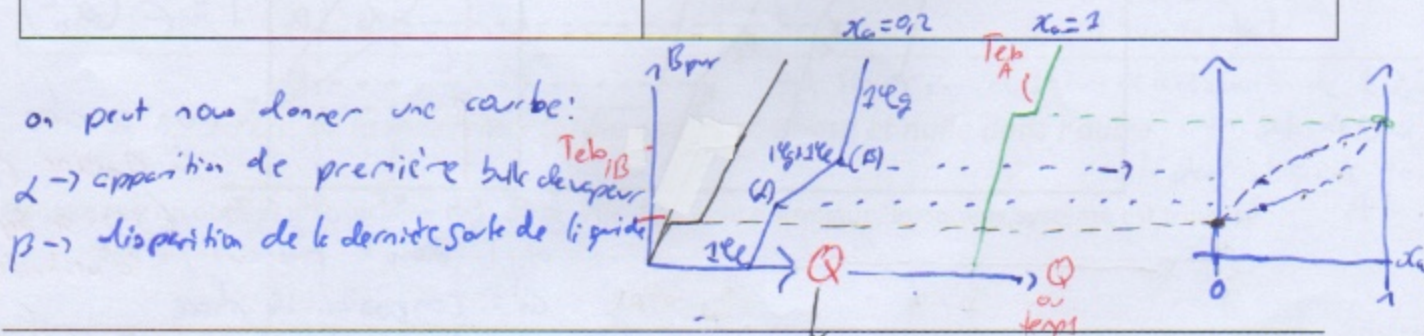
et $w_b = 1 - w_a$

4.2 Courbes d'analyse thermique et tracés des diagrammes

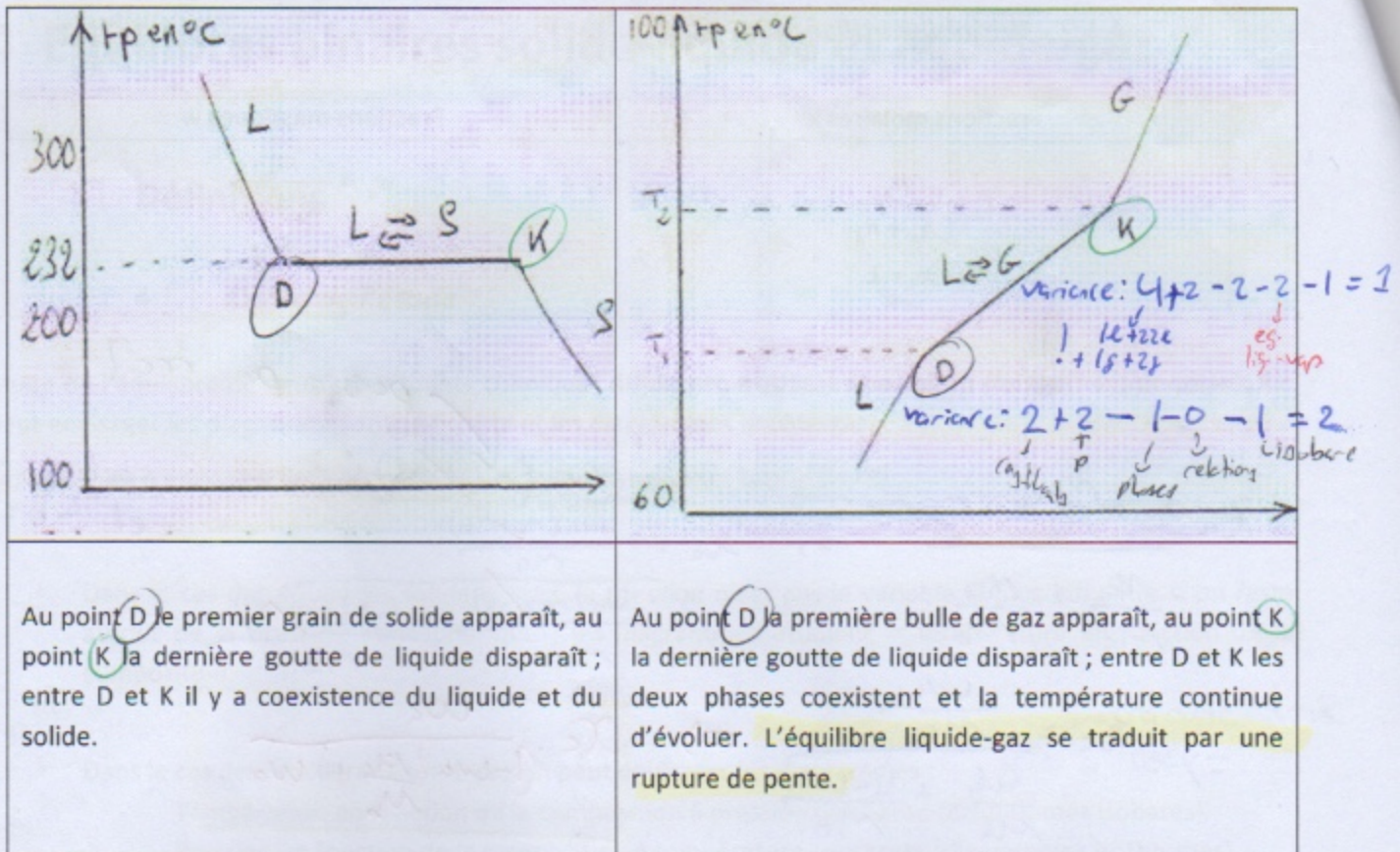
Analyse thermique : suivi expérimental de l'évolution de la température en fonction du temps d'un mélange, de composition connue, initialement dans une phase.

4.2.1 Cas de la miscibilité totale dans les deux phases et de mélanges idéaux

Corps pur A	Mélange de A et B
<p>Lors du changement d'état d'un corps pur A, la variance de l'équilibre se calcule :</p> $v = 1 \text{ (constituant)} + 2 - 2 \text{ (phases)} = 1.$ <p>Le système est monovariant, pour une pression donnée le changement d'état se fait à une température fixe.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Si le système est dans une seule phase : $v = 2$ (constituants) + 2 - 1 (phase) = 3, pour une pression déterminée, deux autres variables doivent être fixées pour définir l'équilibre. La température et la composition peuvent varier. - Si le système est diphasé : $v = 2$ (constituants) + 2 - 2 (phases) = 2. Si la pression est fixée, pour une composition donnée, seule la température peut varier.



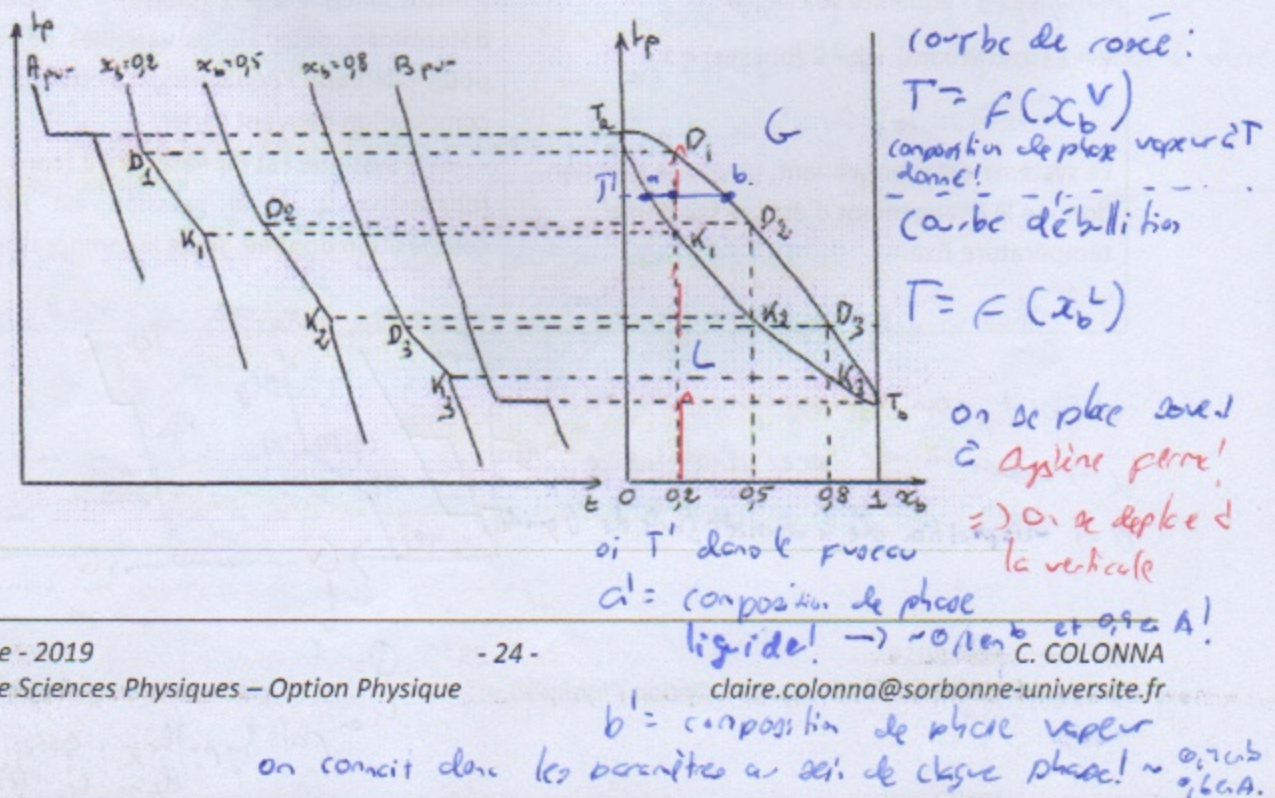
on fait l'hypothèse qu'on chauffe à $T = T_{eb}$ dans le temps!



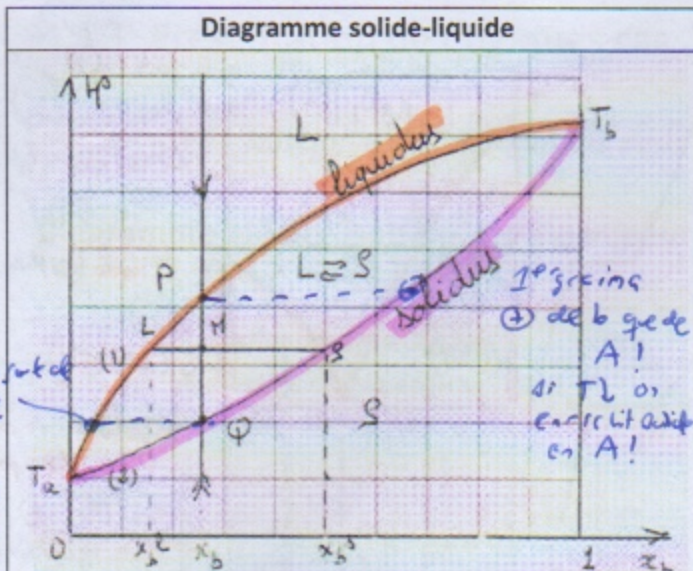
On établit les courbes d'analyse thermique pour différents mélanges de composition connue.

On réalise le diagramme en reportant pour **chaque** valeur de composition du mélange x_b les valeurs des **deux températures** correspondant :

- Dans le cas de l'équilibre liquide-gaz à l'apparition de la première goutte de liquide et à la disparition de la dernière bulle de gaz.
- Dans le cas de l'équilibre solide-liquide à l'apparition du premier grain de solide et à la disparition de la dernière goutte de liquide.



bien préciser le nb. de phases dans chaque zone



Liquidus : fraction molaire de b dans la phase liquide

$$x_b^l = f(T) \quad f\left(\frac{1}{T}\right)$$

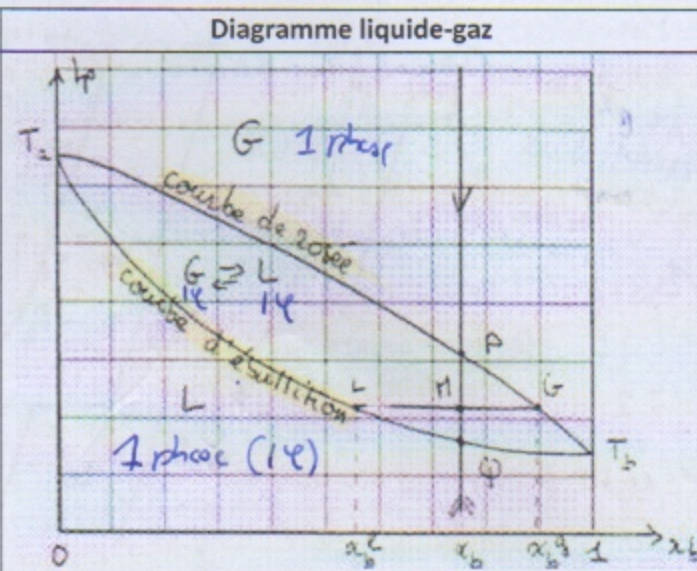
- Lors du refroidissement d'un mélange liquide, lorsqu'on atteint le liquidus (point P), le premier grain de solide apparaît.
- Lors du réchauffement d'un mélange initialement solide, en P le dernier grain de solide disparaît.

Solidus : fraction molaire de b dans la phase solide x_b^s

$$= f(T) \quad f\left(\frac{1}{T}\right)$$

- Lors du réchauffement d'un mélange solide, lorsqu'on atteint le solidus (point Q), la première goutte de liquide apparaît.
- Lors du refroidissement d'un mélange initialement liquide, en Q la dernière goutte de liquide disparaît.

Pour un mélange dans lequel coexistent le liquide et le solide (point M). La composition du liquide est donnée par l'abscisse du point L intersection de l'horizontale passant par M et du liquidus, la composition du solide est donnée par l'abscisse du point S intersection de l'horizontale passant par M et du solidus.



Courbe de rosée : fraction molaire de b dans la phase gazeuse $x_b^g = f(T)$

- Lors du refroidissement d'un mélange gazeux, lorsqu'on atteint la courbe de rosée (point P), la première goutte de liquide apparaît.
- Lors du réchauffement d'un mélange initialement liquide, en P la dernière goutte de liquide disparaît.

Courbe d'ébullition : fraction molaire de b dans la phase liquide $x_b^l = f(T)$

- Lors du réchauffement d'un mélange liquide, lorsqu'on atteint la courbe d'ébullition (point Q), la première bulle de gaz apparaît.
- Lors du refroidissement d'un mélange initialement gazeux, en Q la dernière bulle de gaz disparaît.

rg: par un diagramme p(x) on a la forme mais on introduit les densités (G) et (L)

Pour un mélange dans lequel coexistent le gaz et le liquide (point M). La composition du gaz est donnée par l'abscisse du point G intersection de l'horizontale passant par M et de la courbe de rosée, la composition du liquide est donnée par l'abscisse du point L intersection de l'horizontale passant par M et de la courbe d'ébullition.

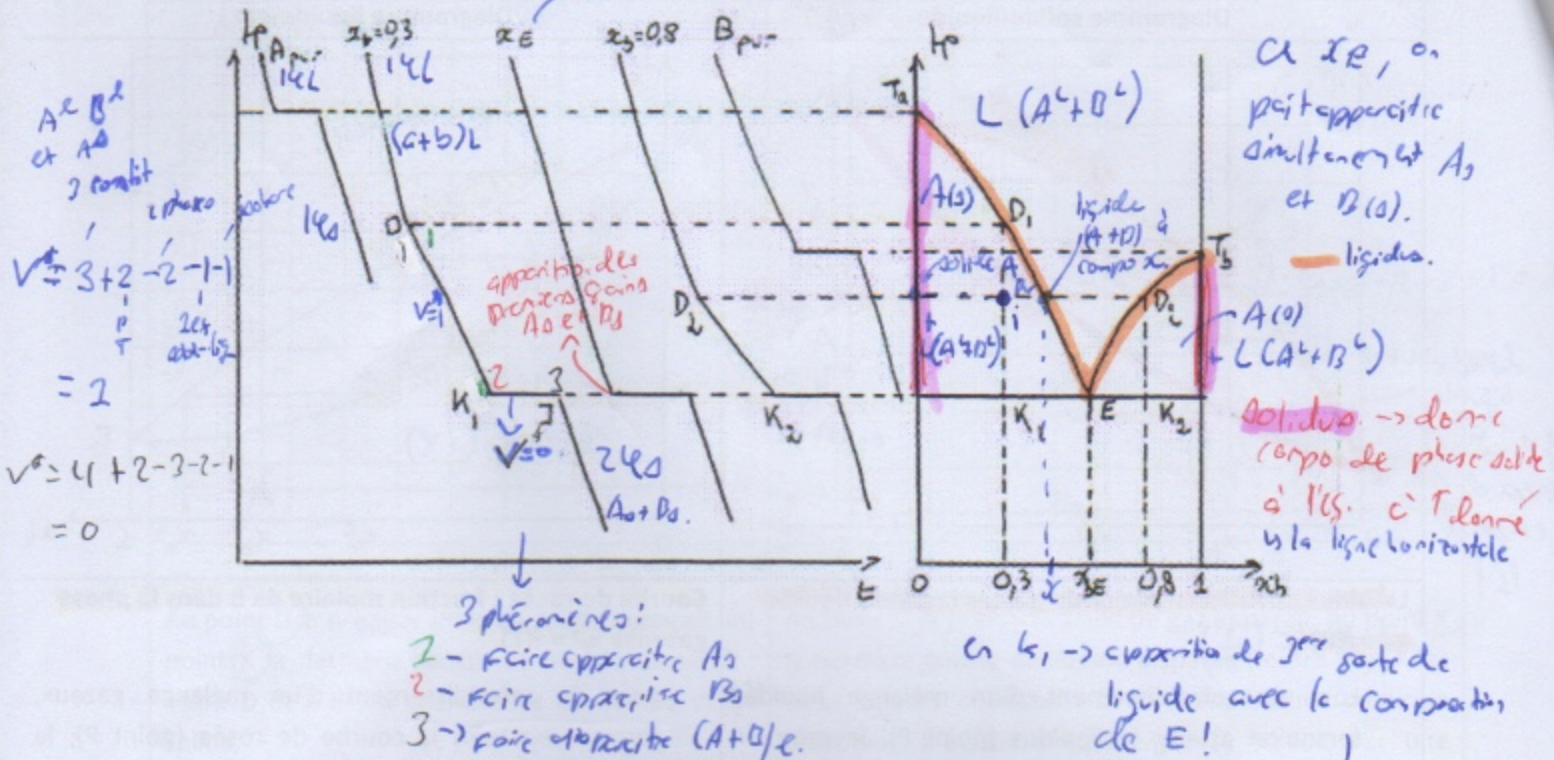
→ Théorème de l'horizontale

ici on enrichit lors de la distillation de la dernière goutte de liquide en A!

4.2.2 Cas de la miscibilité totale dans une phase et nulle dans l'autre

Dans ce cas, on obtient un troisième type de courbe d'analyse thermique, lorsque le système est triphasé :

ex: diagramme solide liquide
eutectique



4.2.3 Théorème des moments chimiques ou des segments inverses

Démonstration faite pour le diagramme sol-liq (raisonnement identique pour le diagramme liq-vap)

La quantité de matière totale $n = n^l + n^s = n_a + n_b$

$n_b = n_b^l + n_b^s = x_b n = x_b (n^l + n^s) = x_b^l n^l + x_b^s n^s$

On peut transformer la dernière égalité en : $n^l (x_b - x_b^l) = n^s (x_b^s - x_b)$

On peut tirer de cette expression :

- le théorème des moments inverses : $n^l / n^s = (x_b^s - x_b) / (x_b - x_b^l) = MS / ML$
- le théorème des moments chimiques : $n^l ML = n^s MS$

puis on revient sur le p'tier jusqu'à faire disparaître $B(s)$.

puis on augmente T jusqu'à faire disparaître $A(s)$!

hyp courbes de refroidissement: la qte de chaleur échangée par unité de temps est constante!

4.3 Présentation de quelques cas

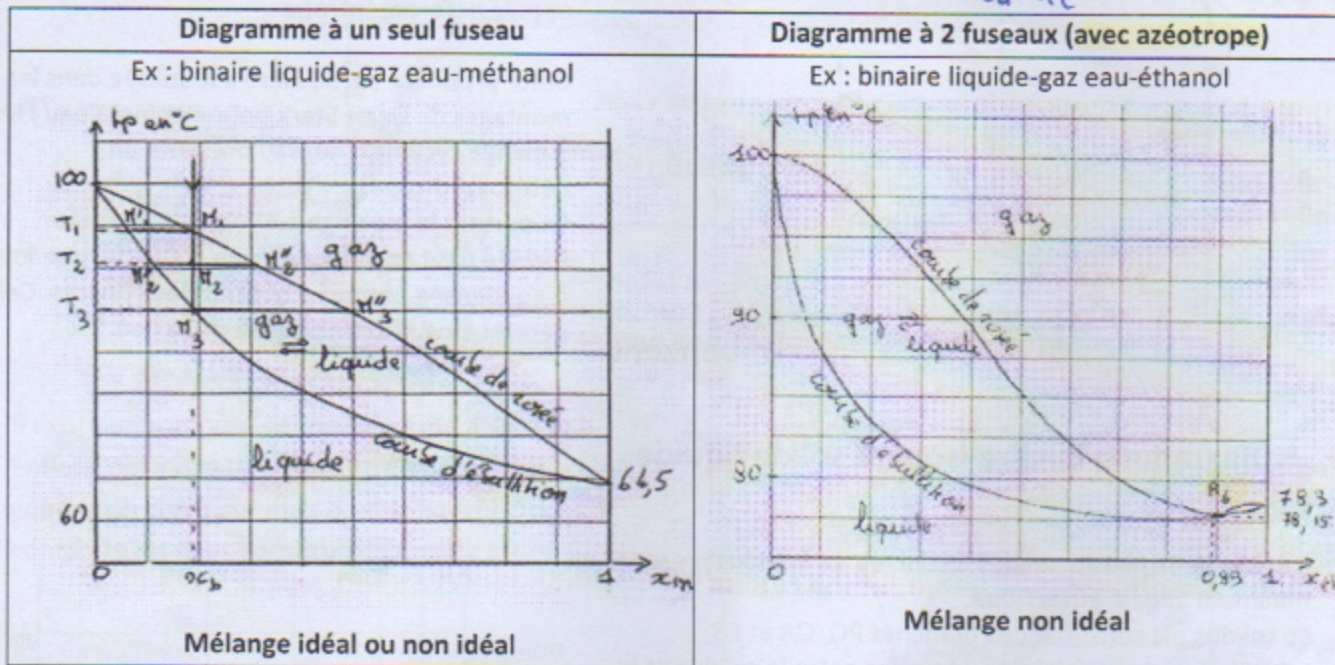
4.3.1 Miscibilité totale dans les deux phases

azéotrope:

2^{ème} suite
liquide à la
composition
de l'azéotrope
: $x_a^L = x_c$

dernière bulle de
sat à la compo
de l'azéotrope
 $x_g^V = x_c$

➤ Diagramme binaire isobare liquide-vapeur



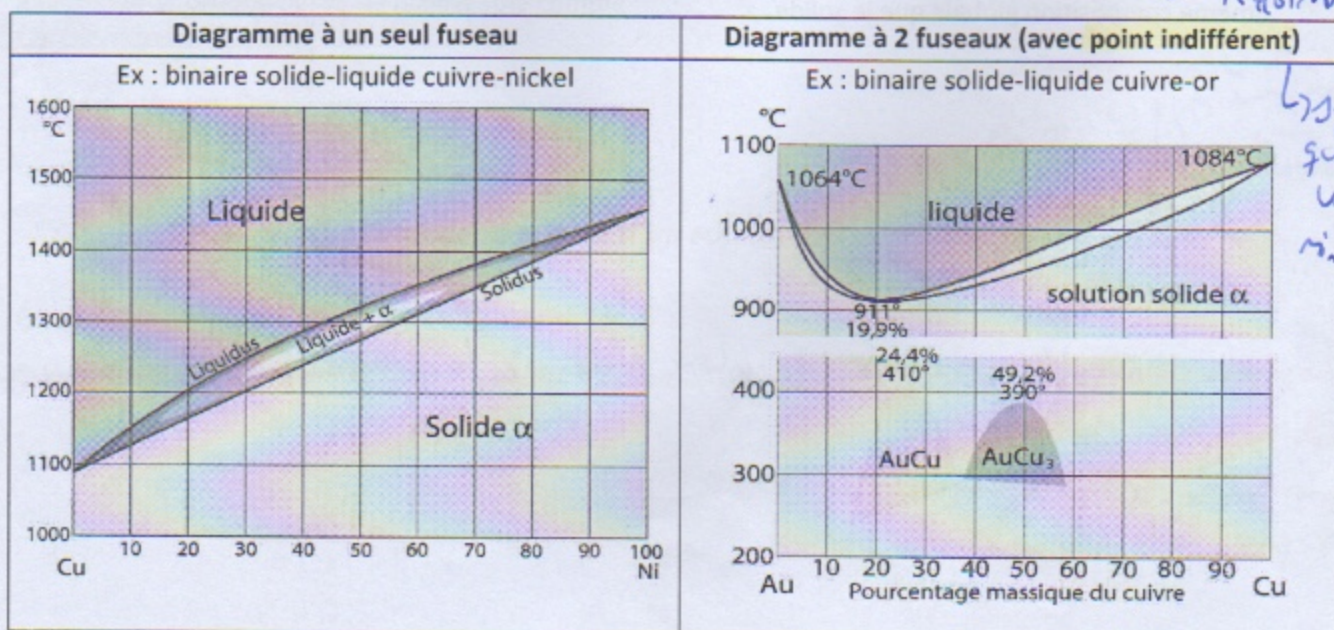
Azéotrope (ou homoazéotrope). Le mélange ayant la composition azéotropique change d'état à T constante, le liquide et le gaz en équilibre ont la même composition. Dans ce cas on ne peut séparer complètement les 2 constituants.

Ce diagramme est à azéotrope minimum, on peut rencontrer des azéotropes à maximum.

↳ homoazéotrope

➤ Diagramme binaire isobare solide-liquide

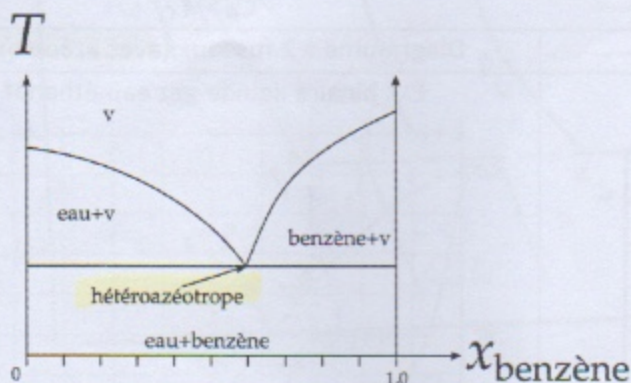
équivalent de l'azéotrope.



↳ système
à minimum!

4.3.2 Miscibilité totale dans une phase et nulle dans l'autre

➤ Diagramme binaire isobare liquide-vapeur



Point particulier du diagramme appelé hétéroazeotrope

Cette propriété particulière est utilisée dans les montages de Dean-Stark pour éliminer l'eau : le mélange cyclohexane/eau présente un hétéroazeotrope.

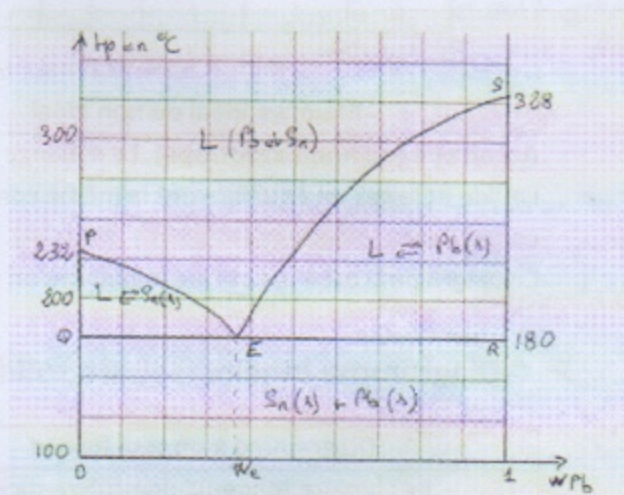
En portant le mélange à ébullition, la vapeur formée peut entraîner un peu d'eau qui une fois recondensée permet d'obtenir deux phases. Cela permet ainsi d'extraire l'eau du milieu.

➤ Diagramme binaire isobare solide-liquide

Il existe deux phases solides distinctes. Le liquidus présente un minimum appelé **eutectique**.

Le solidus est constitué des branches PQ, QR et RS.

- Pour $w_b < w_{be}$ la région comprise entre le solidus et le liquidus correspond à l'équilibre :
 $L = A(s)$
- Pour $w_b > w_{be}$ la région comprise entre le solidus et le liquidus correspond à l'équilibre :
 $L = B(s)$
- Pour le mélange de composition w_{be} le changement d'état se fait à la température constante T_e et le liquide a la même composition globale que le solide.

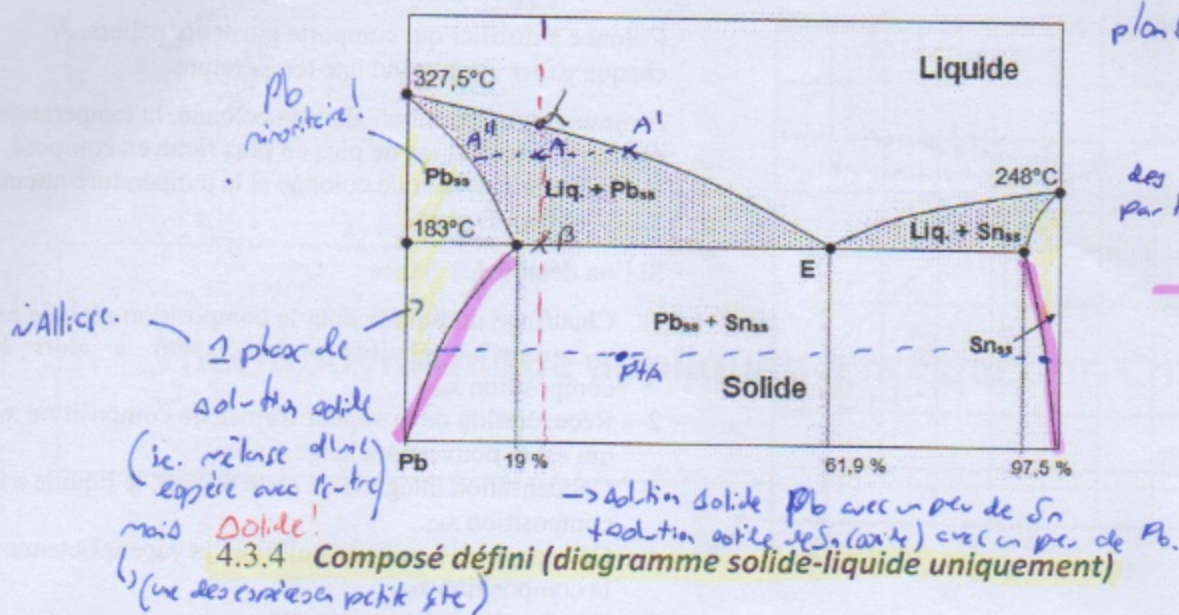


à notre programme, la phase condensée la moins condensée est miscible.

par point A, phase liquide donnée par A'

phase solide donnée par addition solide à point A

4.3.3 Miscibilité totale dans une phase et partielle dans l'autre

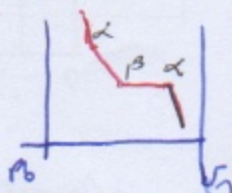


plan b-étain.

- Zone de densité ou des différences de solubilité par celle solide/liquide

(courbes de densité)

- courbe de reproduction



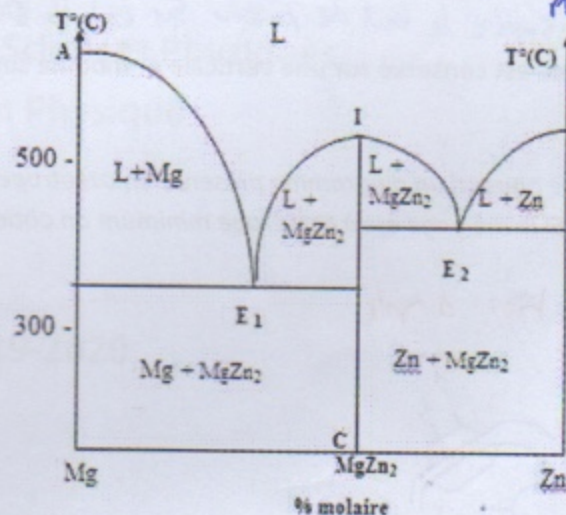
Il existe un composé de formule A_aB_b , avec a et b entiers, qui a une température de fusion fixe comme un corps pur mais dont le liquide comporte les deux constituants A et B.

Ex : diagramme solide-liquide zinc-magnésium

Le composé défini C a pour composition $x_{Zn} = 0,67$ donc $x_{Mg} = 0,33$. Dans C : $n_{Zn} / n_{Mg} = 2$, la formule C est donc $MgZn_2$.

On peut séparer le diagramme en deux : diagramme du mélange A et C ; diagramme du mélange C et B.

Il faut étudier chaque partie de diagramme comme cas précédent.



Liquide de solution solide Pb

β - l'essence de solution solide Sn

γ - disparition de la dernière goutte de liquide

4.4 Applications

4.4.1 Vérification de la pureté d'un solide

On suppose l'impureté non soluble en phase solide.

Si le solide appartient à un mélange, $T_{\text{solidification}} < T_{\text{solidification du corps pur}}$.

C = composé défini

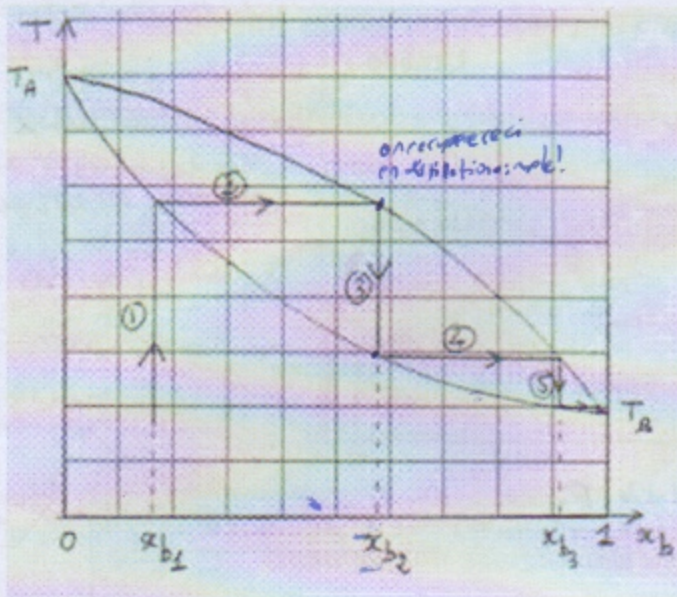
En I:

go cristallin de composé défini qui apparaît.

caractéristique (de Zn, Mg) thermique (composé pur)

on change P du diagramme, la composition du composé défini change! \Rightarrow dir. être composé défini et corps pur.

4.4.2 Distillation simple ou fractionnée : pour séparer 2 liquides miscibles



Colonne à distiller qui comporte plusieurs paliers. A chaque palier correspond une température.

A mesure que l'on monte dans la colonne, la température diminue, la vapeur est de plus en plus riche en composé le plus volatil en haut de colonne si la température atteint T_b , on obtient B pur.

Si l'on détaille les étapes :

- 1- Chauffage du liquide dont la composition globale est x_{b1} jusqu'à l'ébullition. La vapeur a alors la composition x_{b2} .
- 2- Récupération de la vapeur formée de composition x_{b2} qui est le nouveau mélange étudié.
- 3- Condensation intégrale de cette vapeur, le liquide a la composition x_{b2} .
- 4- On reporte ce liquide à l'ébullition, la vapeur obtenue a la composition x_{b3} .
- 5- On récupère cette vapeur, etc...

On récupère le bout de barre qui est le Oudestil !

Le système est conservé sur une verticale et modifié sur une horizontale qui constitue un palier.

Remarque : quand un diagramme présente un azéotrope, les deux liquides ne pourront être complètement séparés. Si le mélange est à azéotrope minimum on obtiendra en haut de colonne le mélange azéotropique.

distillation simple



distillation fractionnée

