

Diagrammes binaires

Introduction

Thème:

tracé d'un diagramme binaire (de manière approchée):

- dans le cas d'un mélange idéal
- puis pour un mélange de deux liquides à non miscibilité totale

Programme

Diagramme pour un mélange idéal

```
> restart;
with(plots):
Warning, the name changecoords has been redefined
```

On veut tracer le diagramme du mélange binaire propane/n-pentane en fonction de la fraction molaire en n-pentane.

On suppose que la phase gazeuse se comporte comme un mélange parfait de gaz parfaits et que la phase liquide est idéale.

Données:

- Le propane est noté A1 , le n-pentane est noté A2.
- Les enthalpies de vaporisation sont supposées constantes: DeltaH1_vap=18,8kJ.mol⁻¹ et DeltaH2_vap=26,0kJ.mol⁻¹
- Les températures d'ébullition sous 1 atm (= 1,013 bar) sont : T1_eb=231,1K et T2_eb=309,2K

```
> DeltaH1_vap:=18.8E3;
DeltaH2_vap:=26.0E3;
atm := 1.013;
T1_eb:=231.1;
T2_eb:=309.2;
R:=8.314;
                                         DeltaH1_vap := 18800.
                                         DeltaH2_vap := 26000.
                                         atm := 1.013
                                         T1_eb := 231.1
```

$$T2_eb := 309.2$$

$$R := 8.314$$

pressions de vapeur saturante

En faisant les approximations habituelles en chimie,
on donne l'expression des pressions de vapeur saturante P1_sat et P2_sat de chacun de ces corps
en fonction de la température.

On fabrique des fonctions de T.

$$> P1_sat := T \rightarrow atm * \exp(DeltaH1_vap/R * (1/T1_eb - 1/T)); P1_sat(T);$$

$$P1_sat := T \rightarrow atm e^{\left(\frac{DeltaH1_vap \left(\frac{1}{T1_eb} - \frac{1}{T} \right)}{R} \right)}$$

$$1.013 e^{\left(9.784708312 - \frac{2261.246091}{T} \right)}$$

$$> P2_sat := T \rightarrow atm * \exp(DeltaH2_vap/R * (1/T2_eb - 1/T)); P2_sat(T);$$

$$P2_sat := T \rightarrow atm e^{\left(\frac{DeltaH2_vap \left(\frac{1}{T2_eb} - \frac{1}{T} \right)}{R} \right)}$$

$$1.013 e^{\left(10.11402080 - \frac{3127.255232}{T} \right)}$$

diagramme isotherme

On veut tracer le diagramme isotherme à 50°C.

courbe d'ébullition

Les 4 équations entre les cinq paramètres: P1,P2,P,x1,x2 en utilisant la loi de Raoult.
On suppose connu T et donc P1_sat(T) et P2_sat(T).

x1 et x2 sont les fractions molaires en phase liquide.

$$> eq1 := P1 = x1 * P1_sat(T);$$

$$eq1 := P1 = 1.013 x1 e^{\left(9.784708312 - \frac{2261.246091}{T} \right)}$$

$$> eq2 := P2 = x2 * P2_sat(T);$$

$$eq2 := P2 = 1.013 x2 e^{\left(10.11402080 - \frac{3127.255232}{T} \right)}$$

$$> eq3 := P = P1 + P2;$$

$$eq3 := P = P1 + P2$$

$$> eq4 := 1 = x1 + x2;$$

$$eq4 := 1 = x1 + x2$$

$$> equations1 := {eq1, eq2, eq3, eq4};$$

$$\begin{aligned} equations1 := \{ 1 = x1 + x2, P = P1 + P2, P2 = 1.013 x2 e^{\left(10.11402080 - \frac{3127.255232}{T}\right)}, \\ P1 = 1.013 x1 e^{\left(9.784708312 - \frac{2261.246091}{T}\right)} \} \end{aligned}$$

Les quatre inconnues de ce système que l'on va résoudre sachant que l'on cherche à résoudre en fonction de x2, T étant supposé connu:

$$\begin{aligned} > variables1 := \{P, P1, P2, x1\}; \\ variables1 := \{P1, P, P2, x1\} \end{aligned}$$

Résolution en fonction de x2 (et T) en utilisant solve :

$$\begin{aligned} > reponse1 := solve(equations1, variables1); \\ reponse1 := \{x1 = 1. - 1. x2, P1 = \end{aligned}$$

$$1.013000000 e^{\left(.8000000000 \cdot 10^{-8} \frac{.1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T}\right)}$$

$$\begin{aligned} - 1.013000000 e^{\left(.8000000000 \cdot 10^{-8} \frac{.1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T}\right)} x2, P = \\ 1.013000000 e^{\left(.8000000000 \cdot 10^{-8} \frac{.1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T}\right)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - 1.013000000 e^{\left(.8000000000 \cdot 10^{-8} \frac{.1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T}\right)} x2 \\ + 1.013000000 x2 e^{\left(.1600000000 \cdot 10^{-5} \frac{.6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T}\right)}, \end{aligned}$$

$$P2 = 1.013000000 x2 e^{\left(.1600000000 \cdot 10^{-5} \frac{.6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T}\right)} \}$$

En faisant subs(reponse1,P), on trouve P en tenant compte des égalités figurant dans réponse1, ce qui veut dire que dans P obtenu dans réponse1, on transforme en quelque sorte le = en := donc que la réponse est désormais affectée à P.

$$> Pebullition := subs(reponse1, P);$$

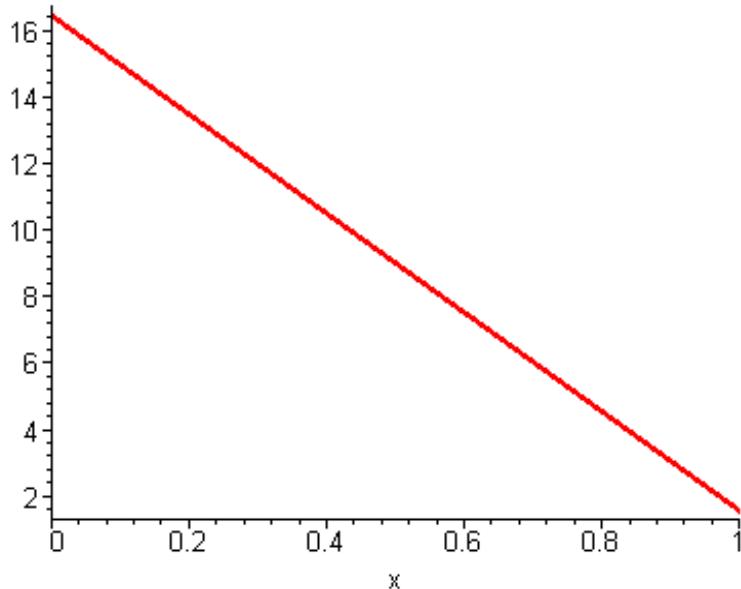
$$\begin{aligned}
 Pebullition := & 1.013000000 e^{\left(.8000000000 \cdot 10^{-8} \frac{.1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)} \\
 & - 1.013000000 e^{\left(.8000000000 \cdot 10^{-8} \frac{.1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)} x_2 \\
 & + 1.013000000 x_2 e^{\left(.1600000000 \cdot 10^{-5} \frac{.6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)}
 \end{aligned}$$

De plus, on utilise *unapply* qui transforme l'expression obtenue en fonction de x2 et T:

$$\begin{aligned}
 > Peb := & \text{unapply}(Pebullition, x_2, T); \\
 Peb := (x_2, T) \rightarrow & 1.013000000 e^{\left(.8000000000 \cdot 10^{-8} \frac{.1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)} \\
 & - 1.013000000 e^{\left(.8000000000 \cdot 10^{-8} \frac{.1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)} x_2 \\
 & + 1.013000000 x_2 e^{\left(.1600000000 \cdot 10^{-5} \frac{.6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)}
 \end{aligned}$$

On trace la courbe d'ébullition à 50°C en fonction de la composition x.
On doit dans le cas de ce mélange idéal obtenir une droite.

> *courbePeb*:=plot(Peb(x,273.15+50),x=0..1,thickness=3):courbePeb;



La droite est caractéristique d'un mélange idéal

courbe de rosée

y1 et y2 sont les fractions molaires en phase gaz.

On écrit une cinquième équation faisant intervenir y2
de sorte que les 6 paramètres soient désormais:P1,P2,P,x1,x2,y2

$$> \text{eq5} := P2 = y2 * P; \quad \text{eq5} := P2 = y2 P$$

Nouvelle résolution afin de trouver Pros de la même façon que l'on a trouvé Peb.
(on peut résoudre plus rapidement certes)

$$\begin{aligned} &> \text{equations2} := \{\text{eq1}, \text{eq2}, \text{eq3}, \text{eq4}, \text{eq5}\}; \\ &\text{equations2} := \{P2 = y2 P, 1 = x1 + x2, P = P1 + P2, \\ &P2 = 1.013 x2 e^{\left(10.11402080 - \frac{3127.255232}{T}\right)}, P1 = 1.013 x1 e^{\left(9.784708312 - \frac{2261.246091}{T}\right)}\} \end{aligned}$$

Les cinq inconnues de ce système que l'on va résoudre sachant que l'on cherche P en fonction de y2:

$$> \text{variables2} := \{P, P1, P2, x1, x2\}; \quad \text{variables2} := \{P1, P, P2, x1, x2\}$$

Résolution:

$$\begin{aligned} &> \text{reponse2} := \text{solve}(\text{equations2}, \text{variables2}); \\ &\text{reponse2} := \{P1 = 1.013000000 e^{\left(8.000000000 \cdot 10^{-8} \frac{1.223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T}\right)} \\ &e^{\left(.1600000000 \cdot 10^{-5} \frac{.6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T}\right)} (-1. + y2) \quad / \quad \left(\right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &-1. e^{\left(.1600000000 \cdot 10^{-5} \frac{.6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T}\right)} \\ &-1. y2 e^{\left(8.000000000 \cdot 10^{-8} \frac{1.223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T}\right)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ y2 e^{\left(.1600000000 \cdot 10^{-5} \frac{.6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T}\right)} \Big), P2 = -1.013000000 y2 \\ &e^{\left(.8000000000 \cdot 10^{-8} \frac{1.223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T}\right)} \end{aligned}$$

$$e^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot 6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} / \left(-1 \cdot e^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot 6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} \right)$$

$$-1 \cdot y2 \cdot e^{\left(\frac{.8000000000 \cdot 10^{-8} \cdot 1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)} + y2 \cdot e^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot 6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} \Bigg), P = -1.013000000$$

$$e^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot 6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} / \left(e^{\left(\frac{.8000000000 \cdot 10^{-8} \cdot 1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)} \right)$$

$$-1 \cdot e^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot 6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} -1 \cdot y2 \cdot e^{\left(\frac{.8000000000 \cdot 10^{-8} \cdot 1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)}$$

$$+ y2 \cdot e^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot 6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} \Bigg), xI = e^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot 6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} (-1 \cdot + y2) / \left($$

$$-1 \cdot e^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot 6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} -1 \cdot y2 \cdot e^{\left(\frac{.8000000000 \cdot 10^{-8} \cdot 1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)}$$

GP

$$+ y2 \mathbf{e}^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot .6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)}, x2 = -1, y2 \\ \mathbf{e}^{\left(\frac{.8000000000 \cdot 10^{-8} \cdot .1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)}$$

$$- 1 \cdot \mathbf{e}^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot .6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} \\ - 1 \cdot y2 \mathbf{e}^{\left(\frac{.8000000000 \cdot 10^{-8} \cdot .1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)} + y2 \mathbf{e}^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot .6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} \}$$

On utilise unapply qui transforme l'expression obtenue en fonction pour obtenir Pros en fonction de y2 et T.

> *Prosee:=subs(reponse2,P);*

$$\text{Prosee} := -1.013000000 \mathbf{e}^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot .6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} \\ \mathbf{e}^{\left(\frac{.8000000000 \cdot 10^{-8} \cdot .1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)}$$

$$- 1 \cdot \mathbf{e}^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot .6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} \\ - 1 \cdot y2 \mathbf{e}^{\left(\frac{.8000000000 \cdot 10^{-8} \cdot .1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)} + y2 \mathbf{e}^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot .6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)}$$

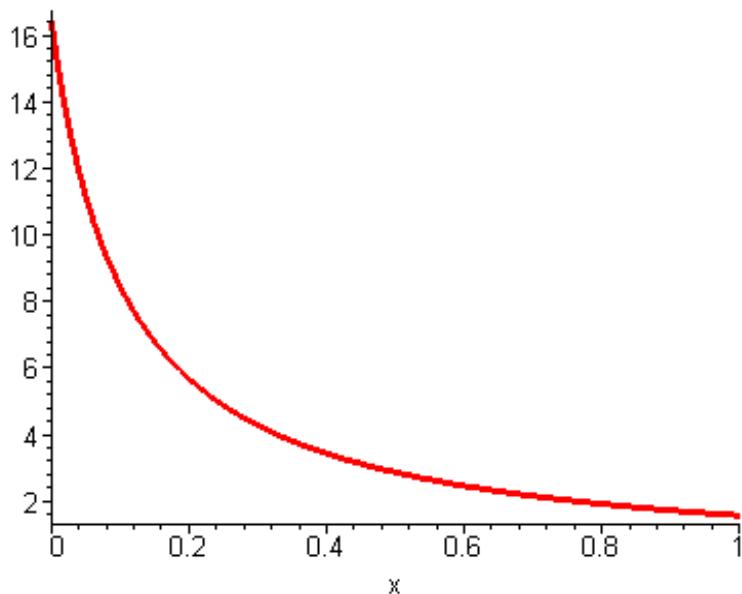
> *Pros:=unapply(Prosee,y2,T);*

$$\text{Pros} := (y2, T) \rightarrow -1.013000000 \mathbf{e}^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot .6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} \\ \mathbf{e}^{\left(\frac{.8000000000 \cdot 10^{-8} \cdot .1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)}$$

$$- 1 \cdot \mathbf{e}^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot .6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)} \\ - 1 \cdot \mathbf{e}^{\left(\frac{.8000000000 \cdot 10^{-8} \cdot .1223088539 \cdot 10^{10} T - .2826557614 \cdot 10^{12}}{T} \right)} y2 + y2 \mathbf{e}^{\left(\frac{.1600000000 \cdot 10^{-5} \cdot .6321263 \cdot 10^7 T - .1954534520 \cdot 10^{10}}{T} \right)}$$

> *courbePros:=plot(Pros(x,273.15+50),x=0..1,thickness=3):courbePros;*

GP



trace complet

Diagramme complet avec [display](#) .

> *display([courbePeb,courbePros]);*

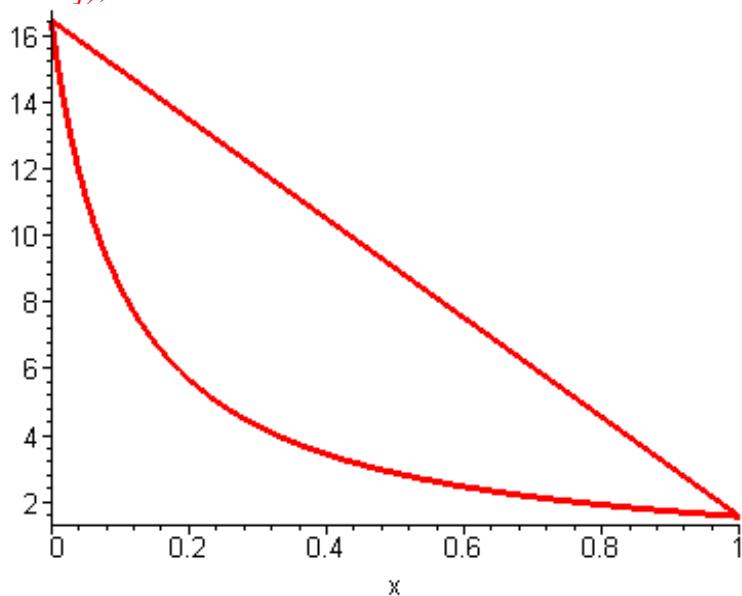


diagramme isobare

On trace le diagramme isobare sous 5 bar

température d'ébullition des corps purs

En utilisant [fsolve](#), on détermine la valeur numérique des températures d'ébullition de chaque corps sous cette pression de 5 bars
en Kelvin et en degrés Celsius
(les valeurs expérimentales sont pour le propane: 1,5°C et pour le n-pentane: 92°C).

Ces calculs permettent de déterminer l'échelle selon T pour la suite de l'étude.

```
>fsolve(P1_sat(T)=5,T);%-273.15;
276.1595692
3.0095692

>fsolve(P2_sat(T)=5,T);%-273.15;
367.1565081
94.0065081
```

courbe d'ébullition

On trace la courbe d'ébullition.

On part de l'expression de Peb en fonction de x2 et T.

On utilise implicitplot qui permet de tracer une courbe sans obtenir l'expression explicite de l'ordonnée en fonction de l'abscisse.

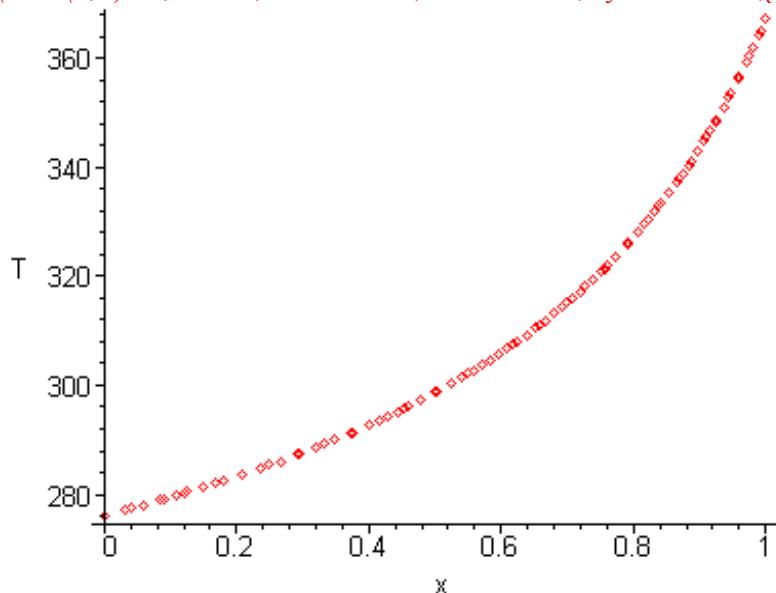
L'option POINT provoque l'affichage des points calculés

(avec LINE , accessible aussi par le menu contextuel avec la souris en cliquant sur le graphe, on trace une ligne)

La grille d'analyse est donnée par grid.

Il faut l'augmenter peu à peu si le résultat n'est pas satisfaisant.

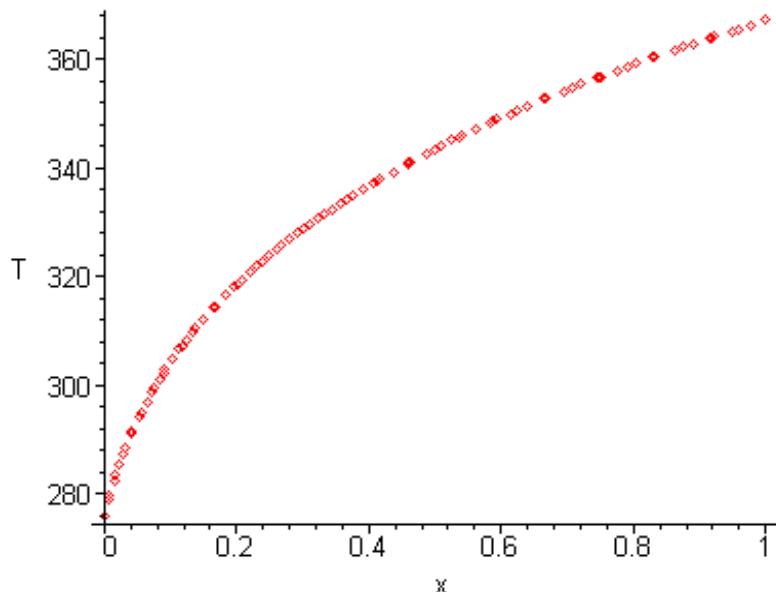
```
>courbeTeb:=implicitplot( Peb(x,T)=5,x=0..1,T=276..368,thickness=3,style=POINT,grid=[25,25]):courbeTeb;
```



courbe de rosée

On trace la courbe de rosée.

```
>
courbeTros:=implicitplot( Pros(x,T)=5,x=0..1,T=276..368,thickness=3,style=POINT,grid=[25,25]):courbeTros;
```



trace complet

On trace le diagramme.

> *display([courbeTros,courbeTeb]);*

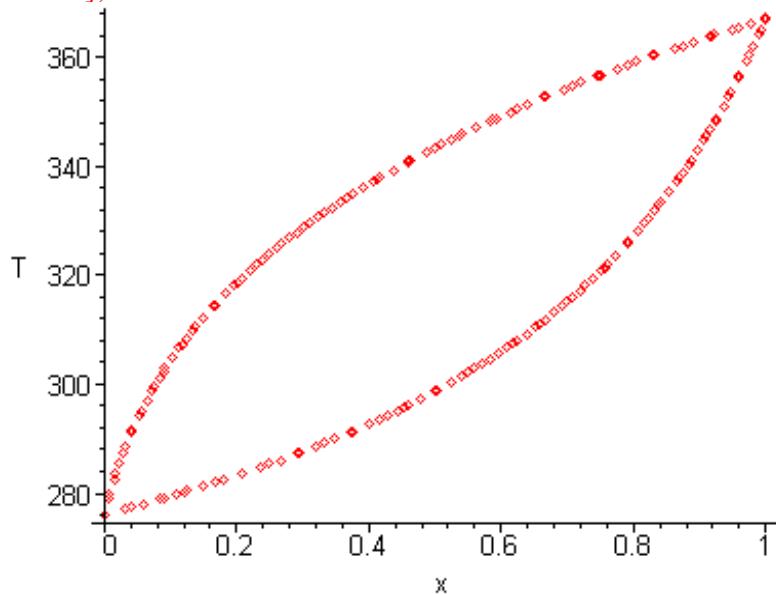


Diagramme pour un mélange à non miscibilité totale (hétéroazotropie)

```
> restart;
with(plots):
Warning, the name changecoords has been redefined
```

On veut étudier le mélange binaire isobare eau-toluène en fonction de la fraction molaire en eau. Ces deux composés ne sont pas miscibles en phase liquide.

On suppose que la phase gazeuse se comporte comme un mélange parfait de gaz parfaits.

Données:

Le toluène est noté A1 , l'eau est notée A2.

Les enthalpies de vaporisation sont supposées constantes: DeltaH1_vap=37,8kJ.mol-1 et

DeltaH2_vap=40,6kJ.mol-1

Les températures d'ébullition sous 1 atm (= 1,013 bar) sont :T1_eb=383,65K et T2_eb=373,15K

```
> DeltaH1_vap:=37.8E3;
DeltaH2_vap:=40.6E3;
atm := 1.013;
T1_eb:=383.65;
T2_eb:=373.15;
R:=8.314;
```

$$\text{DeltaH1_vap} := 37800.$$

$$\text{DeltaH2_vap} := 40600.$$

$$\text{atm} := 1.013$$

$$T1_eb := 383.65$$

$$T2_eb := 373.15$$

$$R := 8.314$$

pressions de vapeur saturante

En faisant les approximations habituelles en chimie, les expressions des pressions de vapeur saturante P1_sat et P2_sat de chacun de ces corps en fonction de la température sont:

```
> P1_sat:=T->atm*exp(DeltaH1_vap/R*( 1/T1_eb-1/T));P1_sat(T);
```

$$P1_{\text{sat}} := T \rightarrow \text{atm} e^{\left(\frac{\text{DeltaH1_vap} \left(\frac{1}{T1_{\text{eb}}} - \frac{1}{T} \right)}{R} \right)}$$

$$1.013 e^{\left(11.85077021 - \frac{4546.547991}{T} \right)}$$

```
> P2_sat:=T->atm*exp(DeltaH2_vap/R*( 1/T2_eb-1/T));P2_sat(T);
```

$$P2_{\text{sat}} := T \rightarrow \text{atm} e^{\left(\frac{\text{DeltaH2_vap} \left(\frac{1}{T2_{\text{eb}}} - \frac{1}{T} \right)}{R} \right)}$$

$$1.013 e^{\left(13.08677295 - \frac{4883.329324}{T} \right)}$$

diagramme isotherme

On trace le diagramme isotherme à 80°C.

courbe d'ébullition

Les équations entre les paramètres: P1,P2,P (x1 et x2 n'interviennent plus).

On suppose connu T et donc P1_sat(T) et P2_sat(T).

```
> eq1:=P1=P1_sat(T);
```

$$eq1 := P1 = 1.013 e^{\left(11.85077021 - \frac{4546.547991}{T} \right)}$$

GP

```

> eq2:=P2= P2_sat(T);

$$eq2 := P2 = 1.013 \text{ e}^{\left(13.08677295 - \frac{4883.329324}{T}\right)}$$


> eq3:=P=P1+P2;

$$eq3 := P = P1 + P2$$


> equations1:={eq1,eq2,eq3};

$$equations1 := \{$$


$$P1 = 1.013 \text{ e}^{\left(11.85077021 - \frac{4546.547991}{T}\right)}, P2 = 1.013 \text{ e}^{\left(13.08677295 - \frac{4883.329324}{T}\right)}, P = P1 + P2\}$$


```

Les trois inconnues de ce système

```

> variables1:={P,P1,P2};

$$variables1 := \{ P, P1, P2 \}$$


```

On résout en utilisant solve :

```

> reponse1:=solve(equations1, variables1);

$$reponse1 := \{ P1 = 1.013000000 \text{ e}^{\left(.1000000000 \cdot 10^{-7} \frac{.1185077021 \cdot 10^{10} T - .4546547991 \cdot 10^{12}}{T}\right)}, P =$$


$$1.013000000 \text{ e}^{\left(.1000000000 \cdot 10^{-7} \frac{.1185077021 \cdot 10^{10} T - .4546547991 \cdot 10^{12}}{T}\right)}$$


$$+ 1.013000000 \text{ e}^{\left(.5000000000 \cdot 10^{-7} \frac{.261735459 \cdot 10^9 T - .9766658648 \cdot 10^{11}}{T}\right)},$$


$$P2 = 1.013000000 \text{ e}^{\left(.5000000000 \cdot 10^{-7} \frac{.261735459 \cdot 10^9 T - .9766658648 \cdot 10^{11}}{T}\right)}\}$$


```

```

> Pebullition:=subs(reponse1,P);

$$Pebullition := 1.013000000 \text{ e}^{\left(.1000000000 \cdot 10^{-7} \frac{.1185077021 \cdot 10^{10} T - .4546547991 \cdot 10^{12}}{T}\right)}$$


$$+ 1.013000000 \text{ e}^{\left(.5000000000 \cdot 10^{-7} \frac{.261735459 \cdot 10^9 T - .9766658648 \cdot 10^{11}}{T}\right)}$$


```

```

> Peb:=unapply(Pebullition,x2,T);

$$Peb := (x2, T) \rightarrow 1.013000000 \text{ e}^{\left(.1000000000 \cdot 10^{-7} \frac{.1185077021 \cdot 10^{10} T - .4546547991 \cdot 10^{12}}{T}\right)}$$


$$+ 1.013000000 \text{ e}^{\left(.5000000000 \cdot 10^{-7} \frac{.261735459 \cdot 10^9 T - .9766658648 \cdot 10^{11}}{T}\right)}$$

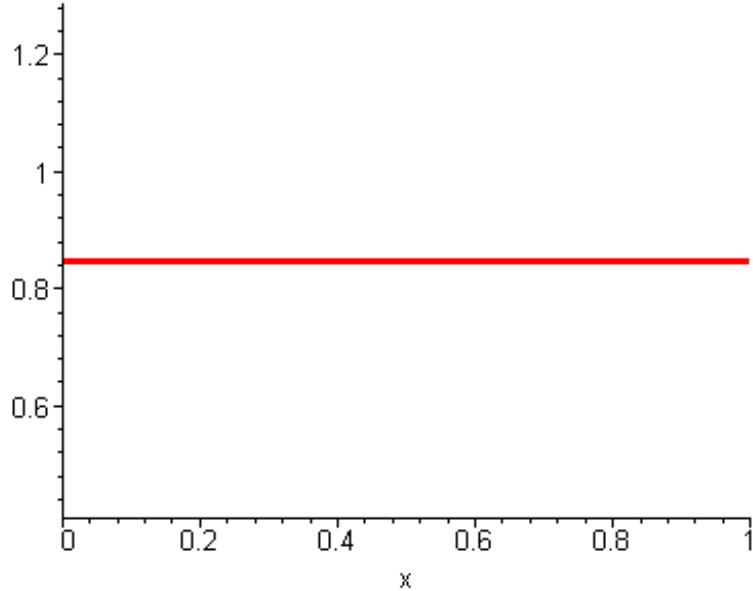

```

On trace la courbe d'ébullition à 80°C en fonction de la composition x

GP

(fraction molaire en eau dans la phase liquide) entre 0 et 1.

```
> courbePeb:=plot(Peb(x,273.15+80),x=0..1,thickness=3):courbePeb;
```



hétéroazéotrope

On a choisi de traiter cette étape pour plus de clarté.

On cherche ici les coordonnées de l'hétéroazéotrope.

Equation supplémentaire faisant intervenir y2:

```
> eq4:=P2=y2* P ;  
eq4 :=  $P_2 = y_2 P$ 
```

```
> equations2:={eq1,eq2,eq3,eq4};  
equations2 := { $P_1 = 1.013 e^{\left(11.85077021 - \frac{4546.547991}{T}\right)}$ ,  $P_2 = 1.013 e^{\left(13.08677295 - \frac{4883.329324}{T}\right)}$ ,  
 $P = P_1 + P_2, P_2 = y_2 P}$ 
```

Les 4 inconnues de ce système:

```
> variables2:={ P,P1,P2,y2};  
variables2 := { P,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $y_2$  }
```

Résolution en utilisant solve :

```
> reponse2:=solve(equations2, variables2);
```

$$reponse2 := \{ PI = 1.013000000 e^{\left(.1000000000 10^{-7} \frac{.1185077021 10^{10} T - .4546547991 10^{12}}{T} \right)}, y2 = \\ e^{\left(.5000000000 10^{-7} \frac{.261735459 10^9 T - .9766658648 10^{11}}{T} \right)} \}$$

$$e^{\left(.1000000000 10^{-7} \frac{.1185077021 10^{10} T - .4546547991 10^{12}}{T} \right)} \\ + e^{\left(.5000000000 10^{-7} \frac{.261735459 10^9 T - .9766658648 10^{11}}{T} \right)}, P =$$

$$1.013000000 e^{\left(.1000000000 10^{-7} \frac{.1185077021 10^{10} T - .4546547991 10^{12}}{T} \right)} \\ + 1.013000000 e^{\left(.5000000000 10^{-7} \frac{.261735459 10^9 T - .9766658648 10^{11}}{T} \right)}, \\ P2 = 1.013000000 e^{\left(.5000000000 10^{-7} \frac{.261735459 10^9 T - .9766658648 10^{11}}{T} \right)}$$

On retrouve donc Peb
mais de plus on obtient la composition de la phase vapeur en présence des deux liquides notée xH correspondant à la composition de l'hétéroazéotrope.
On en fait une fonction de T.

$$> yhaz:=subs(reponse2,y2); \\ yhaz := e^{\left(.5000000000 10^{-7} \frac{.261735459 10^9 T - .9766658648 10^{11}}{T} \right)} \\ e^{\left(.1000000000 10^{-7} \frac{.1185077021 10^{10} T - .4546547991 10^{12}}{T} \right)} \\ + e^{\left(.5000000000 10^{-7} \frac{.261735459 10^9 T - .9766658648 10^{11}}{T} \right)} \\ > xH:=unapply(yhaz,T); \\ xH := T \rightarrow e^{\left(.5000000000 10^{-7} \frac{.261735459 10^9 T - .9766658648 10^{11}}{T} \right)} \\ e^{\left(.1000000000 10^{-7} \frac{.1185077021 10^{10} T - .4546547991 10^{12}}{T} \right)} \\ + e^{\left(.5000000000 10^{-7} \frac{.261735459 10^9 T - .9766658648 10^{11}}{T} \right)}$$

Applications numériques à 80°C:
On calcule Peb=PH et xH

```
> Peb(x,273.15+80);
                                         .8467701497
> xH(273.15+80);
                                         .5701230489
```

courbe de rosée

Elle comporte ici deux parties suivant que x est inférieur ou supérieur à xH

cas x<xH

Le mélange initial est moins riche en 2 que l'hétéroazotrope

L'une des quatre équations précédentes n'entre donc plus en compte. Les trois équations dont il faut tenir compte sont:

```
> equations3:={eq1,eq3,eq4};
equations3 := { P1 = 1.013 e^(11.85077021 - 4546.547991/T), P = P1 + P2, P2 = y2 P }
```

Les 3 inconnues de ce système que l'on va résoudre:

```
> variables3:={P,P1,P2};
variables3 := { P, P1, P2 }
```

Résolution et équation cherchée

```
> reponse3:=solve(equations3, variables3);
reponse3 := { P1 = 1.013000000 e^(.1000000000 10^-7 (.1185077021 10^10 T - .4546547991 10^12)/T),
              P = - 1.013000000 e^(.1000000000 10^-7 (.1185077021 10^10 T - .4546547991 10^12)/T) / (- 1. + y2),
              P2 = - 1.013000000 y2 e^(.1000000000 10^-7 (.1185077021 10^10 T - .4546547991 10^12)/T) / (- 1. + y2) }
```

```
> Pros1:=unapply(subs(reponse3,P),y2,T);
```

GP

$$Pros1 := (y2, T) \rightarrow -1.013000000 \frac{e^{\left(\frac{.1000000000 \cdot 10^{-7} \cdot 1185077021 \cdot 10^{10} \cdot T - .4546547991 \cdot 10^{12}}{T} \right)}}{-1. + y2}$$

cax x>xH

Le mélange initial est plus riche en 2 que l'hétéroazéotrope

Même étude pour déterminer Pros2

$$> equations4:=\{eq2,eq3,eq4\};$$

$$equations4 := \{ P2 = 1.013 e^{\left(\frac{13.08677295 - \frac{4883.329324}{T}}{T} \right)}, P = P1 + P2, P2 = y2 \cdot P \}$$

$$> variables4:={P,P1,P2};$$

$$variables4 := \{ P, P1, P2 \}$$

$$> reponse4:=solve(equations4, variables4);$$

$$reponse4 := \left\{ P = 1.013000000 \frac{e^{\left(\frac{.5000000000 \cdot 10^{-7} \cdot 261735459 \cdot 10^9 \cdot T - .9766658648 \cdot 10^{11}}{T} \right)}}{y2}, \right.$$

$$P1 = -1.013000000 \frac{e^{\left(\frac{.5000000000 \cdot 10^{-7} \cdot 261735459 \cdot 10^9 \cdot T - .9766658648 \cdot 10^{11}}{T} \right)}}{y2} (-1. + y2),$$

$$P2 = 1.013000000 e^{\left(\frac{.5000000000 \cdot 10^{-7} \cdot 261735459 \cdot 10^9 \cdot T - .9766658648 \cdot 10^{11}}{T} \right)} \Bigg\}$$

$$> Pros2:=unapply(subs(reponse4,P),y2,T);$$

$$Pros2 := (y2, T) \rightarrow 1.013000000 \frac{e^{\left(\frac{.5000000000 \cdot 10^{-7} \cdot 261735459 \cdot 10^9 \cdot T - .9766658648 \cdot 10^{11}}{T} \right)}}{y2}$$

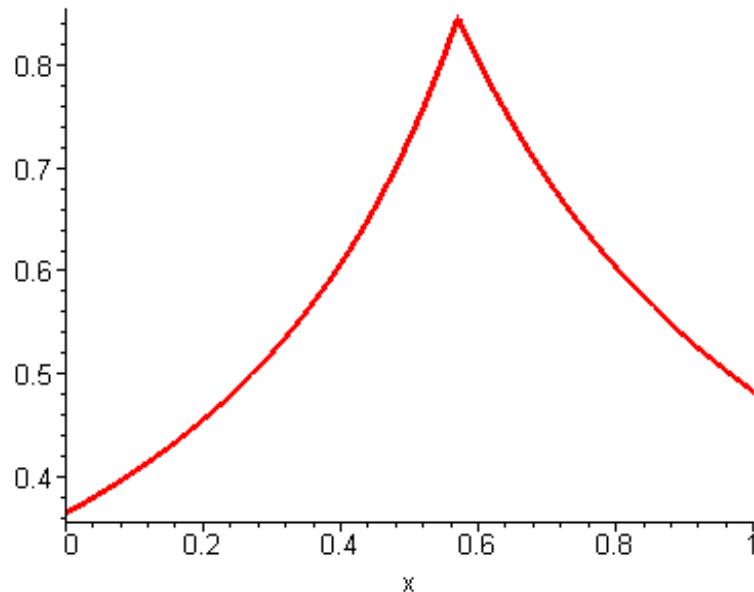
regroupement des deux cas

On regroupe les deux résultats, sous forme d'une fonction définie par morceaux avec *piecewise* et on trace la courbe de rosée à 80°C .

$$> Pros:=(x,T)->piecewise(x < xH(T),Pros1(x,T),Pros2(x,T));$$

$$Pros := (x, T) \rightarrow piecewise(x < xH(T), Pros1(x, T), Pros2(x, T))$$

$$> courbePros:=plot(Pros(x,273.15+80),x=0..1,thickness=3):courbePros;$$



trace complet

Le diagramme complet

> *display([courbePeb,courbePros]);*

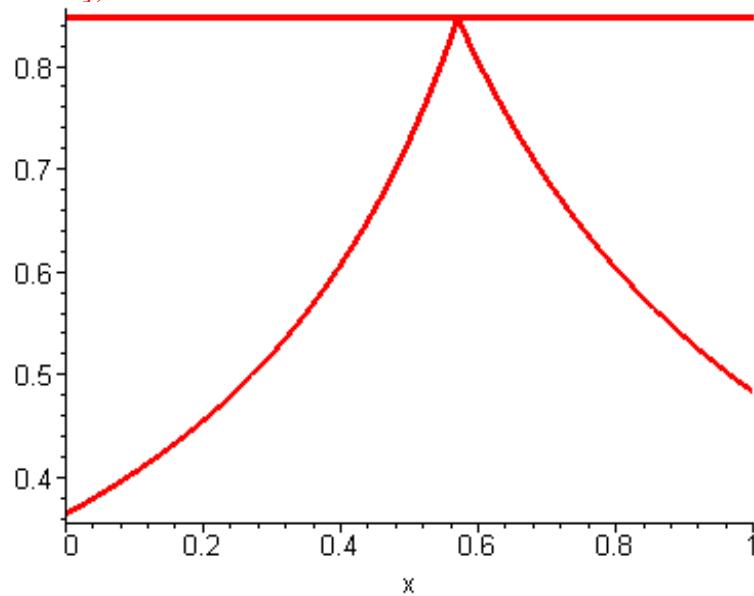


diagramme isobare

On trace le diagramme isobare sous 1 bar

On rappelle que les températures d'ébullition sous 1 atm (= 1,013 bar) sont pour le toluène: $T_1(\text{eb})=110,5^\circ\text{C}$ et pour l'eau $T_2(\text{eb})=100,0^\circ\text{C}$.

hétéroazeotrope

On détermine x_H et T_H (permettra de fixer l'échelle des températures)

> *TH:=fsolve(Peb(x,T)=1,T);% -273.15;*

$$TH := 357.5820480$$

GP

84.4320480

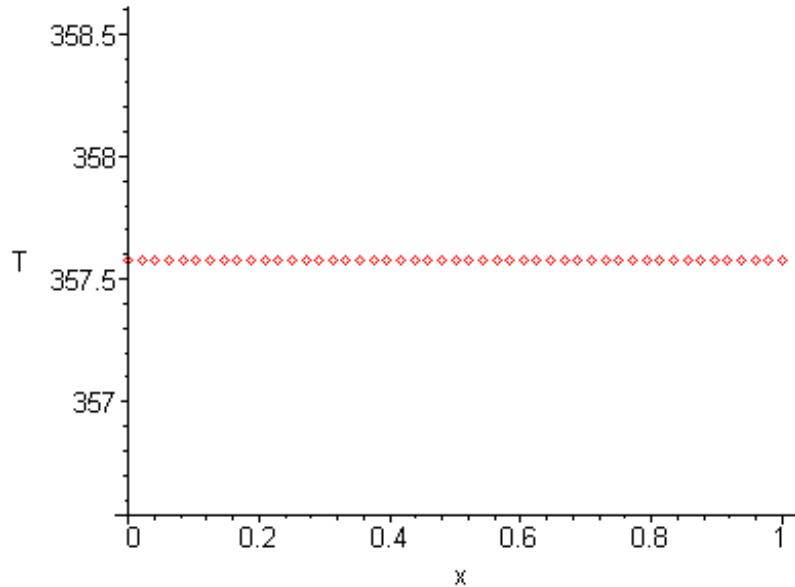
> $xH(TH);$

.5730174949

courbe d'ébullition

On trace la courbe d'ébullition sous un bar.

> $courbeTeb:=implicitplot(Peb(x,T)=1,x=0..1,T=357..385,thickness=3,style=POINT,grid=[25,25]):courbeTeb;$

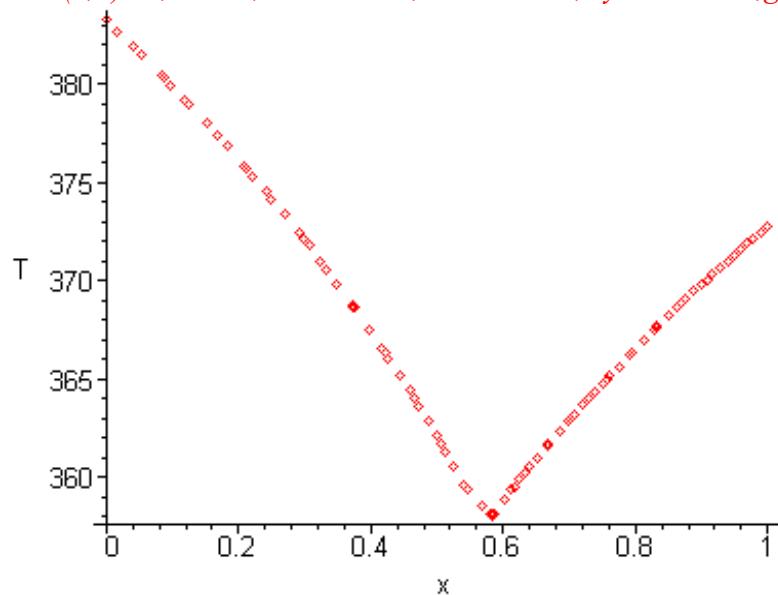


courbe de rosée

On trace la courbe de rosée sous un bar

>

> $courbeTros:=implicitplot(Pros(x,T)=1,x=0..1,T=357..385,thickness=3,style=POINT,grid=[25,25]):courbeTros;$



tracé complet

> $display([courbeTros,courbeTeb]);$

