

# CHAPITRE IV : LES SOLUTIONS RÉELLES

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse  
135, Avenue de Rangueil - 31077 Toulouse Cedex 4

THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES  
PHYSICO-CHIMIQUES – 2<sup>ème</sup> ANNÉE

© 2008 (E. Julien, J.N. Foussard,  
J.C. Bellot & H. Debellefontaine)



# I – LE CONCEPT DE SOLUTION IDÉALE

- Solutions liquides ou solides : le calcul de fugacité à partir de la définition et des volumes molaires partiels est malaisé.
- Cf. chapitre 3 où on a effectué ce calcul en partant de l'état gaz parfait pour un mélange ...
- Solution idéale :  $x_i/x_i^{\text{Réf}}$   $\Leftrightarrow$  Solution réelle :  $a_i$   
écart  $\Leftrightarrow$  coefficients d'activité  $\gamma_i$
- Gaz parfait :  $p_i$   $\Leftrightarrow$  Gaz réel :  $f_i$   
écart  $\Leftrightarrow$  coefficients de fugacité  $\Phi_i$

# 1 – CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES D'UNE SOLUTION IDÉALE

- Les molécules conservent leurs propriétés d'origine et ne s'influencent pas mutuellement.
- Pour qu'un mélange de constituants soit qualifié d'idéal, il faut :
  - ❑ pas d'associations ou de combinaisons chimiques entre les molécules,
  - ❑ toutes les molécules ont des dimensions voisines,
  - ❑ les interactions "propres" et "mutuelles" entre molécules ont une intensité identique ou voisine.

## 2 – DÉFINITION THERMODYNAMIQUE D'UNE SOLUTION IDÉALE

- ➡ Mélange de gaz parfaits
- ➡ Etats de référence pour chacun des  $i$  composés purs ( $x_i = 1$ ) à  $T$  et  $P$  du système

$$f_i^{\text{Réf}} = f_i^* = P \quad a_i = p_i / P = x_i/1 \quad f_i = (x_i/1) f_i^*$$

- ➡ Loi de Lewis et Randall, applicable à tout milieu idéal (gaz, liquide, solide)

$$\text{Solution idéale à } T, P \Leftrightarrow f_i^{\text{id}} = (x_i/1) f_i^* \Leftrightarrow a_i = x_i/1$$

### 3 – PROPRIÉTÉS D'UNE SOLUTION IDÉALE

➡ Volume molaire de mélange = 0

$$\Delta_m v = RT \sum_{i=1}^n x_i \left[ \frac{\partial \ln x_i}{\partial P} \right]_{T, x_i} = 0$$

➡ Enthalpie molaire de mélange = 0

$$\Delta_m h = -RT^2 \sum_{i=1}^n x_i \left[ \frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} = 0$$

➡ Pas de modification des interactions entre molécules lors de la mise en solution

# PROPRIÉTÉS D'UNE SOLUTION IDÉALE

➡ Enthalpie libre molaire de mélange  $< 0$

$$\Delta_m g = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i < 0$$

➡ Entropie molaire de mélange  $> 0$

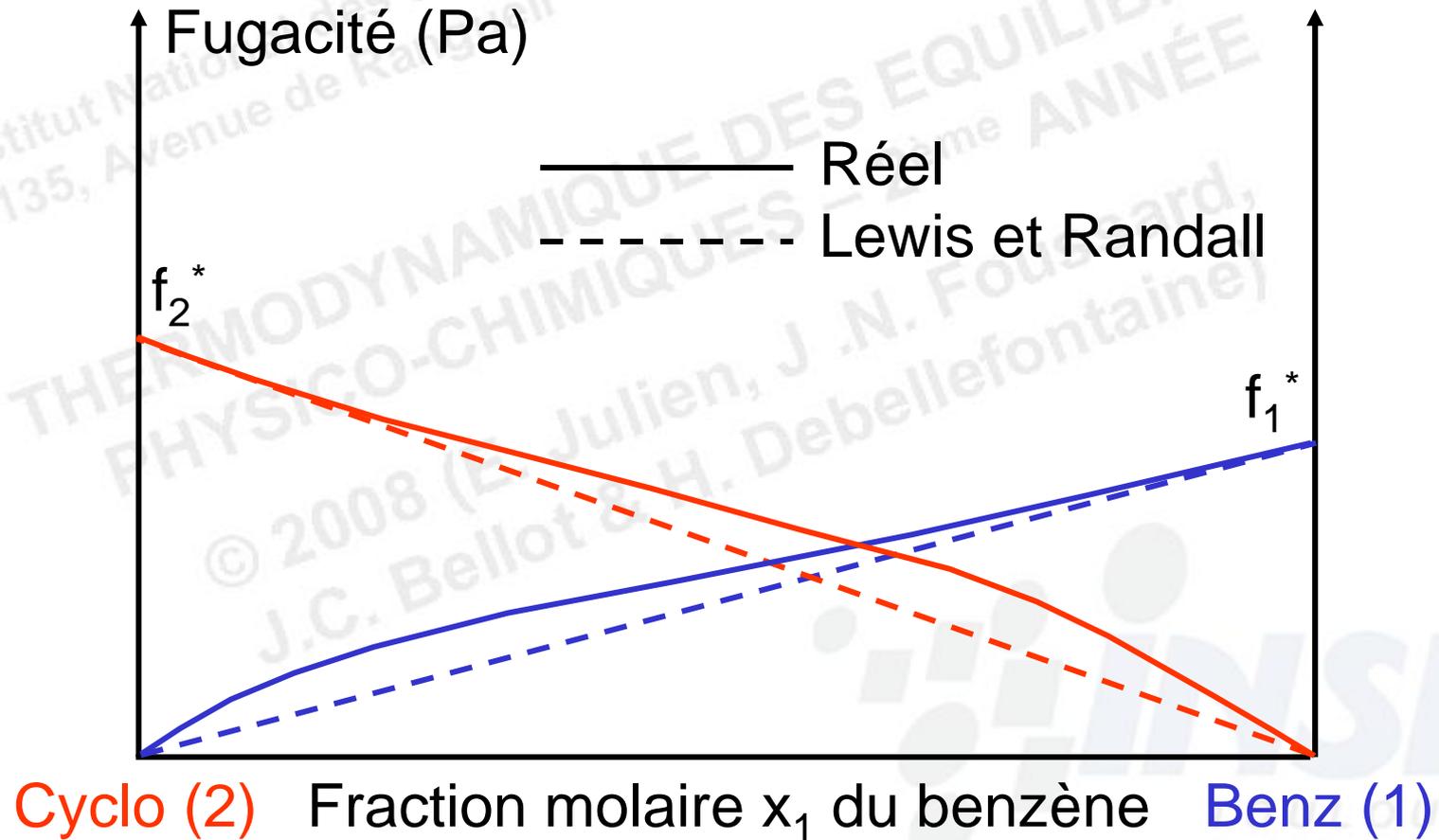
$$\Delta_m s = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i - RT \sum_{i=1}^n x_i \left[ \frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} > 0$$

➡ Le mélange est une opération irréversible

# II – SOLUTIONS BINAIRES RÉELLES NON ÉLECTROLYTIQUES

- ▶ Cas idéal : il est rare !
- ▶ Mélange réel : les diverses grandeurs de mélange ( $\Delta_m v$ ,  $\Delta_m h$ ,  $\Delta_m g$ ,  $\Delta_m s$ ) s'écartent (en plus ou en moins) du comportement attendu dans le cas idéal
- ▶ Etude du comportement d'un binaire. Résultat généralisable à n constituants

# 1 – SOLUTIONS RÉELLES ET ÉCART A L'IDÉALITÉ



## 2 – LE CAS DES SOLUTIONS DILUÉES

- ➡ Constituant majoritaire = solvant
- ➡ Constituant minoritaire = soluté



### Cas du solvant

- ➡ Propriétés du solvant très peu modifiées car très peu de soluté → **solution idéale**
- ➡ Etat de référence solvant pur ( $x_1^{\text{Réf}} = 1$ ) à T et P

$$\lim (f_1 / x_1) = (f_1^* / x_1^{\text{Réf}}) \text{ quand } x_1 \rightarrow 1$$

- ➡  $f_1(x_1)$  tangente la droite  $f_1 = (x_1/1) f_1^*$  quand  $x_1 \rightarrow 1$

# ÉTUDE DU COMPORTEMENT DU SOLUTÉ

- ➡ Relation de Gibbs Duhem (voir II-3-4 et T9)

$$x_1 d_{T,P} \mu_1 + x_2 d_{T,P} \mu_2 = 0$$

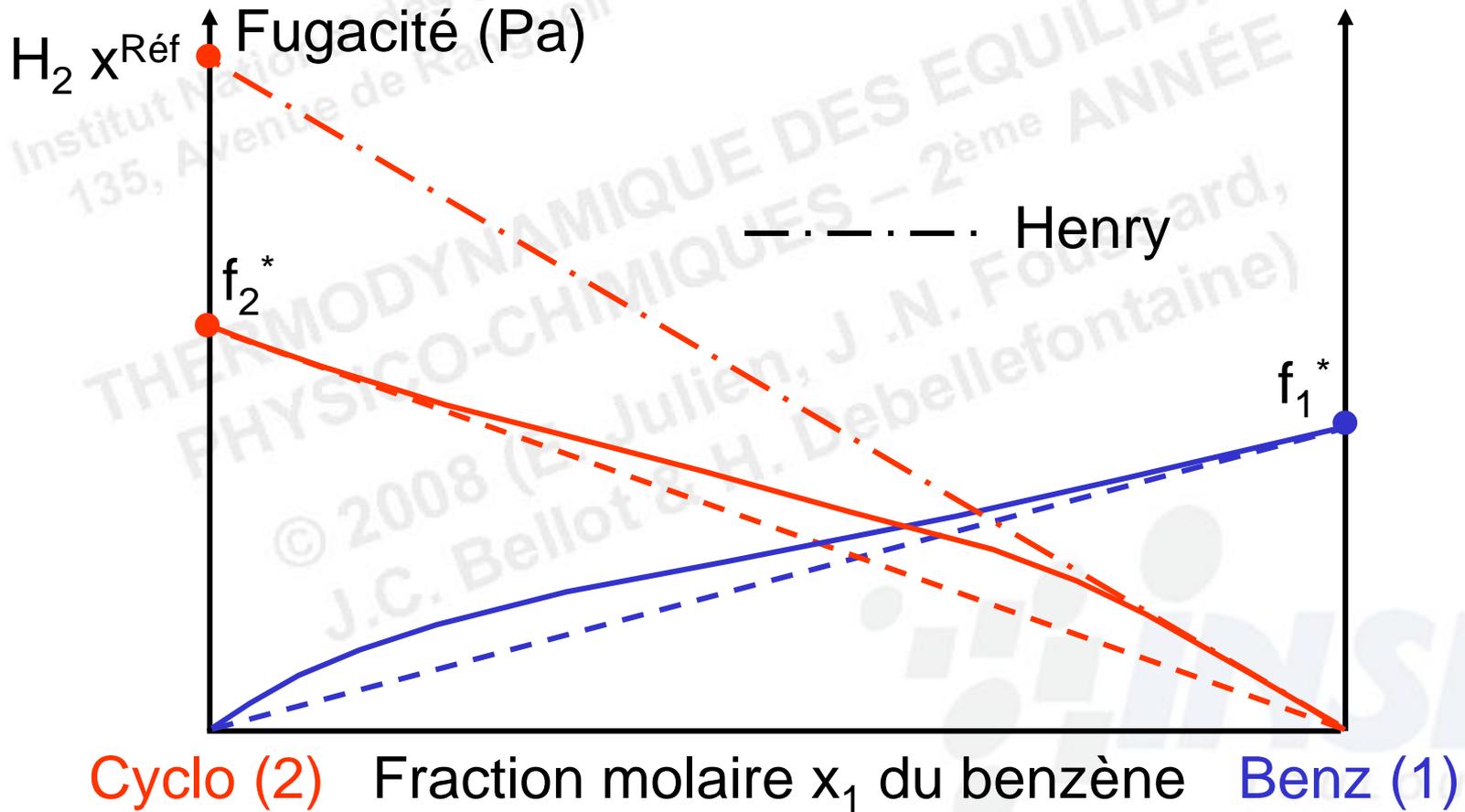
$$RT(x_1 d_{T,P} \ln f_1 + x_2 d_{T,P} \ln f_2) = 0$$

- ➡ Soluté/solvant :  $x_2 \rightarrow 0$  et  $x_1 \rightarrow 1$  et  $f_1 \rightarrow x_1/1 f_1^*$

$$d_{T,P} \ln f_1 \rightarrow d_{T,P} \ln x_1$$

$$d_{T,P} \ln f_2 \rightarrow d_{T,P} \ln x_2$$

# LA LOI DE HENRY



# DÉFINITION DE LA LOI DE HENRY

➡  $f_2 \rightarrow H_2 x_2$

➡  $\lim (f_2 / x_2) = H_2$  quand  $x_2 \rightarrow 0$

➡  $H_2$  : constante de Henry

$f_2 = H_2 x_2$  : loi de Henry

➡  $H_2$  est définie dans le cas limite d'un soluté à dilution infinie et à  $P^{\text{vap}}$  du solvant.

➡  $H_2$  n'est mesurable que dans les conditions de l'équilibre  $L \rightleftharpoons V$ , donc à  $P^{\text{vap}}$  du solvant

### 3 – EXTENSION DU CONCEPT DE SOLUTION IDÉALE À T ET P

#### ➡ Loi de Lewis et Randall

➡ Référence : composé pur ( $x_i^{\text{Réf}} = 1$ )  $\Rightarrow f_i^{\text{Réf}} = f_i^*$

➡ Solution  $\Leftrightarrow f_i^{\text{id}} = (x_i/1) f_i^* \Leftrightarrow f_i^{\text{id}} = (x_i / x_i^{\text{Réf}}) f_i^{\text{Réf}}$

➡ Loi de Henry  $\Rightarrow$  relation analogue !

➡ Solution  $\Leftrightarrow f_i^{\text{id}} = x_i H_i \Leftrightarrow f_i^{\text{id}} = (x_i / x^{\text{Réf}}) f_i^{\text{Réf}}$

➡ Référence : propriétés du composé infiniment dilué, extrapolé à  $x_i^{\text{Réf}} = 1 \Rightarrow f_i^{\text{Réf}} = H_i x_i^{\text{Réf}}$

# ÉTAT DE RÉFÉRENCE POUR LA LOI DE LEWIS ET RANDALL

- ➡ Utilisé pour le solvant, stable dans tout le domaine
- ➡ Constituant pur à T et P, état réel !

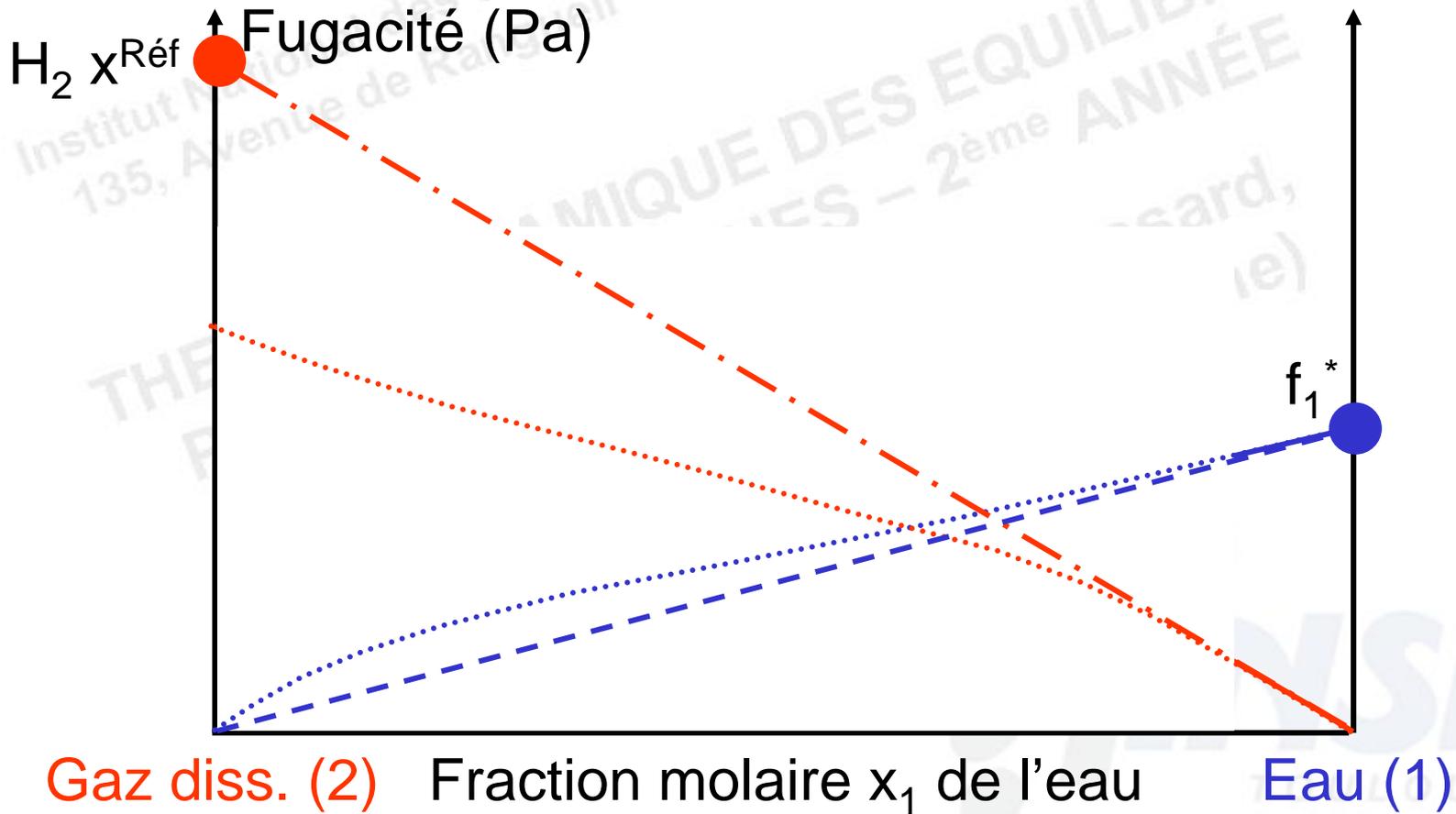
$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \left( \frac{f_i}{x_i} \right) = \frac{f_i^*}{x_i^{\text{Ref}}} \quad \text{avec} \quad x_i^{\text{Ref}} = 1$$

# ÉTAT DE RÉFÉRENCE POUR LA LOI DE HENRY

- ➡ Utilisé pour les solutés, qui ne peuvent pas exister sous la forme pure dans l'état physique de la solution (gaz ou sels dissous...)
- ➡ Comportement à dilution infinie, extrapolé à  $x_i = 1$ , état hypothétique

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left( \frac{f_i}{x_i} \right) = \frac{f_i^{\text{Ref}}}{x_i^{\text{Ref}}} = H_i \quad \text{avec} \quad x_i^{\text{Ref}} = 1$$

# ILLUSTRATION



# ÉTAT DE RÉFÉRENCE DÉRIVÉ DE LA LOI DE HENRY – EMPLOI DE LA MOLALITÉ

- ➡ Solution binaire diluée  $\Rightarrow$  la molalité du soluté est proportionnelle à sa fraction molaire

$$x_2 \approx m_2 M_1 / 1000 \quad (M_1 \text{ en g/mol})$$

- ➡ Comportement à dilution infinie, extrapolé à  $m_2^{\text{Réf}} = 1 \text{ mol}/1000 \text{ g solvant}$ , état hypothétique

$$\lim_{m_2 \rightarrow 0} \left( \frac{f_2}{m_2} \right) = \frac{f_2^{\text{Réf},m}}{m_2^{\text{Réf}}} = \frac{H_2 \times M_1}{1000} ; m_2^{\text{Réf}} = \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ g solvant}}$$

# ÉTAT DE RÉFÉRENCE DÉRIVÉ DE LA LOI DE HENRY – EMPLOI DE LA MOLARITÉ

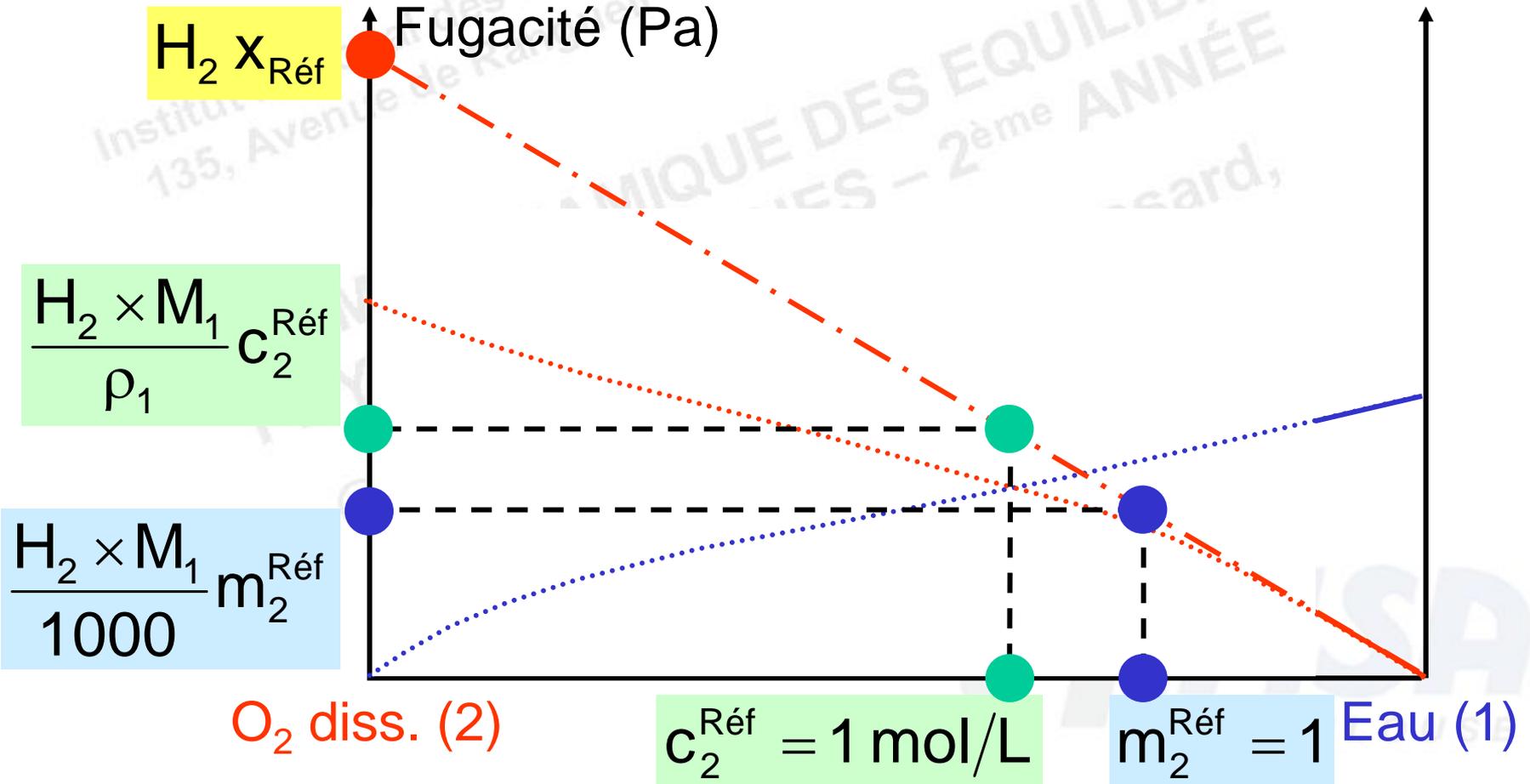
- ➡ Solution binaire diluée  $\Rightarrow$  la molarité du soluté est proportionnelle à sa fraction molaire

$$x_2 \approx c_2 M_1 / \rho \quad (\rho \text{ en g/L})$$

- ➡ Comportement à dilution infinie, extrapolé à  $c_2^{\text{Réf}} = 1 \text{ mol/L}$ , état hypothétique

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \left( \frac{f_2}{c_2} \right) = \frac{f_2^{\text{Réf},c}}{c_2^{\text{Réf}}} = \frac{H_2 \times M_1}{\rho_1} ; c_2^{\text{Réf}} = 1 \text{ mol/L}$$

# ILLUSTRATION – ÉTATS DE RÉFÉRENCE DÉRIVÉS



# ACTIVITÉS ASSOCIÉES

- La fugacité est unique, mais l'activité dépend de l'état de référence (chap. 3 – T17) !

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*}$$

$$a_i'' = \frac{f_i}{H_i^m \times m_i^{\text{Réf}}} = \frac{f_i \times 1000}{H_i \times M_{\text{solvant}} \times m_i^{\text{Réf}}}$$

$$a_i' = \frac{f_i}{H_i \times x_i^{\text{Réf}}}$$

$$a_i''' = \frac{f_i}{H_i^c \times c_i^{\text{Réf}}} = \frac{f_i \times \rho_{\text{solvant}}}{H_i \times M_{\text{solvant}} \times c_i^{\text{Réf}}}$$

# III – NOTION DE COEFFICIENT D'ACTIVITÉ

➡ Solution idéale à T, P

➡ Loi de Lewis et Randall ou loi de Henry

$$f_i^{\text{id}} = (x_i/1) f_i^* \text{ ou } x_i H_i \Leftrightarrow a_i = x_i/1$$

➡ Solution réelle à T, P

$$f_i = \gamma_i x_i/1 f_i^* \Leftrightarrow$$

$$f_i = \gamma'_i x_i H_i \Leftrightarrow$$

.....

$$a_i = \gamma_i x_i / x_i^{\text{Réf}}$$

$$a'_i = \gamma'_i x_i / x_i^{\text{Réf}}$$

.....

# 1 – LES GRANDEURS D'EXCÈS

- ➡ Enthalpie libre molaire : mélange réel (page II-3-15)

$$\Delta_m g = \frac{\Delta_m G}{\sum n_i} = \sum_{i=1}^n x_i (\mu_i - \mu_i^{\text{Réf}}) = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln a_i$$

- ➡ Enthalpie libre molaire : mélange idéal (page II-4-3)

$$\Delta_m g^{\text{id}} = \sum_{i=1}^n x_i (\mu_i^{\text{id}} - \mu_i^{\text{Réf}}) = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i < 0$$

- ➡ Différence : grandeur d'excès (positif ou négatif !)

$$\Delta_E g = \Delta_m g - \Delta_m g^{\text{id}}$$

# EXEMPLE EAU ACIDE ACÉTIQUE

## GRANDEURS D'EXCÈS

$$\Delta_E g$$
$$\Delta_E h$$
$$T \Delta_E s$$

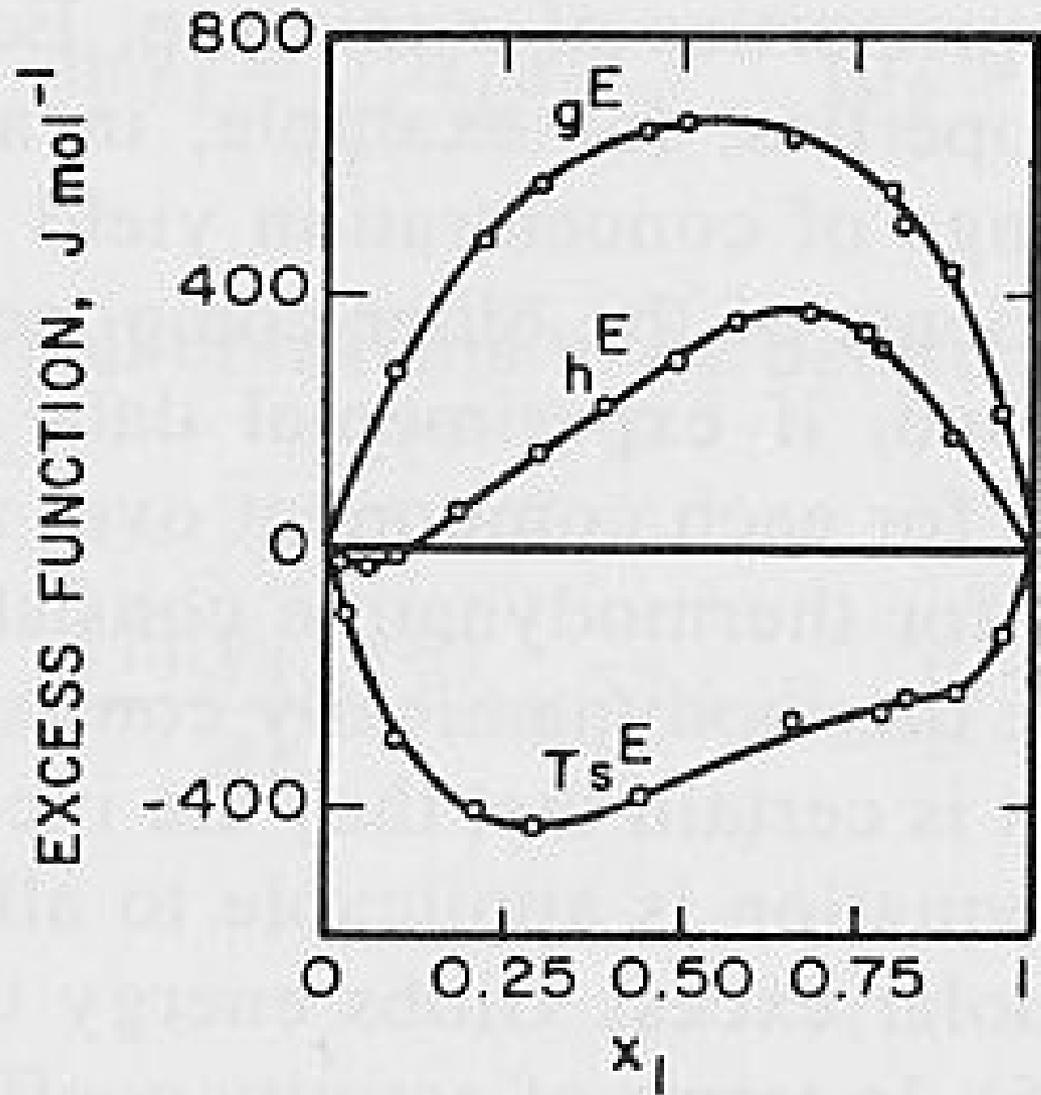


Figure 6-8 Excess functions for the acetic acid (1)/water (2) system at 25°C (R. Haase *et al.*, 1973, *Z. Naturforschung*, 28a: 1740).

## 2 – DÉFINITION DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ

➡ Enthalpie libre molaire d'excès

$$\Delta_E g = \sum_{i=1}^n x_i (\mu_i - \mu_i^{\text{id}}) = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{f_i}{f_i^{\text{id}}} = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i$$

➡ Coefficient d'activité traduit l'écart de comportement entre solution réelle et idéale, c'est-à-dire la grandeur d'excès

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{\text{id}}} \Leftrightarrow RT \ln \gamma_i = (\mu_i - \mu_i^{\text{id}})$$

# 3 – EXPRESSION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

## Importance de l'état de référence choisi !

### ► Constituant pur (Lewis et Randall)

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{\text{id}}} = \frac{a_i f_i^*}{(x_i / x_i^{\text{Réf}}) f_i^*} = \frac{a_i \cdot x_i^{\text{Réf}}}{x_i} \quad \text{avec} \quad x_i^{\text{Réf}} = 1$$

### ► Valeur limite quand $x_i \rightarrow 1$ ( $\rightarrow$ idéal)

$$\begin{aligned} \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i &= \lim_{x_i \rightarrow 1} \left[ \frac{f_i}{(x_i / x_i^{\text{Réf}}) f_i^*} \right] = \frac{x_i^{\text{Réf}}}{f_i^*} \times \lim_{x_i \rightarrow 1} \left( \frac{f_i}{x_i} \right) \\ &= \frac{x_i^{\text{Réf}}}{f_i^*} \times \frac{f_i^*}{x_i^{\text{Réf}}} = 1 \end{aligned}$$

# VALEUR LIMITE DANS LE CAS DES SOLUTIONS DILUÉES

➡ Comportement  $\infty$  dilué extrapolé à  $x_i=1$  (Henry)

$$\gamma_i' = \frac{f_i}{f_i^{\text{id}}} = \frac{a_i' x_i^{\text{Réf}} H_i}{x_i H_i} = \frac{a_i' \cdot x_i^{\text{Réf}}}{x_i} \quad \text{avec} \quad x_i^{\text{Réf}} = 1$$

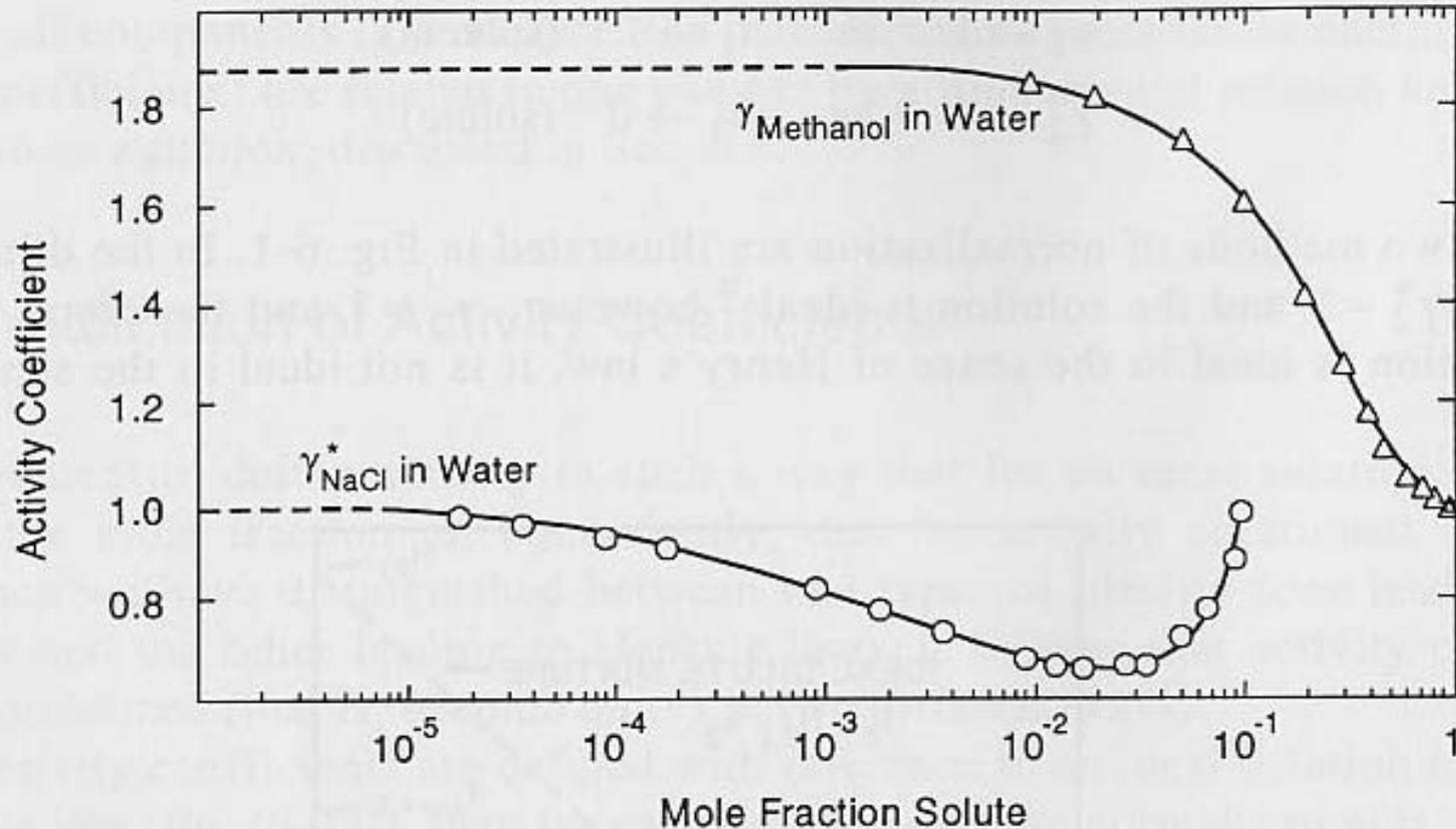
➡ Valeur limite quand  $x_i \rightarrow 0$  ( $\rightarrow$  idéal)

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i' = \gamma_i'^{\infty} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left[ \frac{f_i}{x_i H_i} \right] = \frac{1}{H_i} \times \lim_{x_i \rightarrow 0} \left( \frac{f_i}{x_i} \right) = 1$$

# TABLEAU RÉCAPITULATIF

Variable de composition	Fraction molaire $x_i$	Fraction molaire $x_i$
Loi de base	Lewis et Randall	Henry
Référence	Pur réel ( $x_i^{\text{Réf}}=1$ )	Dilution $\infty$ extrapolé à pur ( $x_i^{\text{Réf}}=1$ )
$f_i^{\text{Réf}}$	$f_i^*$	$x_i^{\text{Réf}} H_i$
$f_i$	$\gamma_i (x_i/1) f_i^*$	$\gamma_i' x_i H_i$
$a_i$	$\gamma_i (x_i / x_i^{\text{Réf}})$	$\gamma_i' (x_i / x_i^{\text{Réf}})$
$\gamma$ ou $\gamma' \rightarrow 1$ quand	$x_i \rightarrow 1$	$x_i \rightarrow 0$

# EXEMPLE EAU-MÉTHANOL ET EAU-NaCl



**Figure 6-2** Symmetric and unsymmetric activity coefficient conventions. Experimental data at 25°C for the activity coefficients of methanol in water and sodium chloride in water (Ragal *et al.*, 1994). Solid lines are smooth data and dashed lines are extrapolations.

# RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

➡ La fugacité est unique (chap. 3 – T17) !

➡ Référence Lewis Randall

$$f_i = \gamma_i \frac{x_i}{x_i^{\text{Réf}}} f_i^* \quad (x_i^{\text{Réf}} = 1)$$

➡ Référence Henry (composition :  $x_i$ )

$$f_i = \gamma_i' x_i H_i$$

➡ Conséquence :

$$\gamma_i' = \gamma_i \frac{f_i^*}{H_i x_i^{\text{Réf}}} \quad (x_i^{\text{Réf}} = 1)$$

$$\text{Ln } \gamma_i' = \text{Ln } \gamma_i + \text{Ln} \left( \frac{f_i^*}{H_i x_i^{\text{Réf}}} \right)$$

# TABLEAU RÉCAPITULATIF (SUITE)



Variable de composition	Molalité $m_i$ (mol/1000 g)	Molarité $c_i$ (mol/L)
Loi de base	Henry	Henry
Référence	Dilution $\infty$ extrapolé $m_i^{\text{Réf}} = 1$ mol/1000 g	Dilution $\infty$ extrapolé $c_i^{\text{Réf}} = 1$ mol/L
$f_i^{\text{Réf}}$	$H_i^m m_i^{\text{Réf}} = \frac{H_i M_A}{1000} m_i^{\text{Réf}}$	$H_i^c c_i^{\text{Réf}} = \frac{H_i M_A}{\rho_{\text{Sol}}} c_i^{\text{Réf}}$
$f_i$	$\gamma_i^m m_i H_i^m$	$\gamma_i^c c_i H_i^c$
$a_i$	$\gamma_i^m (m_i / m_i^{\text{Réf}})$	$\gamma_i^c (c_i / c_i^{\text{Réf}})$
$\gamma' \rightarrow 1$ quand	$m_i \rightarrow 0$	$c_i \rightarrow 0$

# EXPRESSION DE LA FRACTION MOLAIRE $X_2$ POUR UN BINAIRE

➡ Molalité  $m_2$

$$X_2 = \frac{m_2}{\left(\frac{1000}{M_1} + m_2\right)} = \frac{m_2 M_1}{(1000 + m_2 M_1)}$$

➡ Molarité  $c_2$

$$X_2 = \frac{c_2}{\left[\frac{(\rho_{\text{sol}} - c_2 M_2)}{M_1} + c_2\right]} = \frac{c_2 M_1}{[\rho_{\text{sol}} + c_2 (M_1 - M_2)]}$$

# RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ « HENRY » POUR UN BINAIRE

➡ Fraction molaire  $x_2$

$$f_2 = \gamma_2' x_2 H_2$$

➡ Molalité  $m_2$

$$f_2 = \gamma_2^m m_2 H_2^m = \gamma_2^m m_2 \frac{H_2 M_1}{1000}$$

➡ Molarité  $c_2$

$$f_2 = \gamma_2^c c_2 H_2^c = \gamma_2^c c_2 \frac{H_2 M_1}{\rho_{\text{Sol}}}$$

➡ Relations

$$\gamma_2^m = \gamma_2' \left( \frac{1000}{1000 + m_2 M_1} \right)$$

$$\gamma_2^c = \gamma_2' \left( \frac{\rho_{\text{Sol}}}{\rho_{\text{Sol}} + c_2 (M_1 - M_2)} \right)$$

# IV – DÉTERMINATION DE COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

- ➡ Les coefficients d'activité sont liés entre eux !
- ➡ Relation de Gibbs - Duhem (voir II-4-4 et T10)

$$x_1 d_{T,P} \ln f_1 + x_2 d_{T,P} \ln f_2 = 0$$

$$x_1 d_{T,P} \ln \gamma_1 + x_2 d_{T,P} \ln \gamma_2 = 0$$

# 1 – RELATION DE GIBBS – DUHEM ET COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

- ➡ Détermination expérimentale
- ➡ Déduire la variation d'un coefficient de celle d'un autre, déterminée par l'expérience

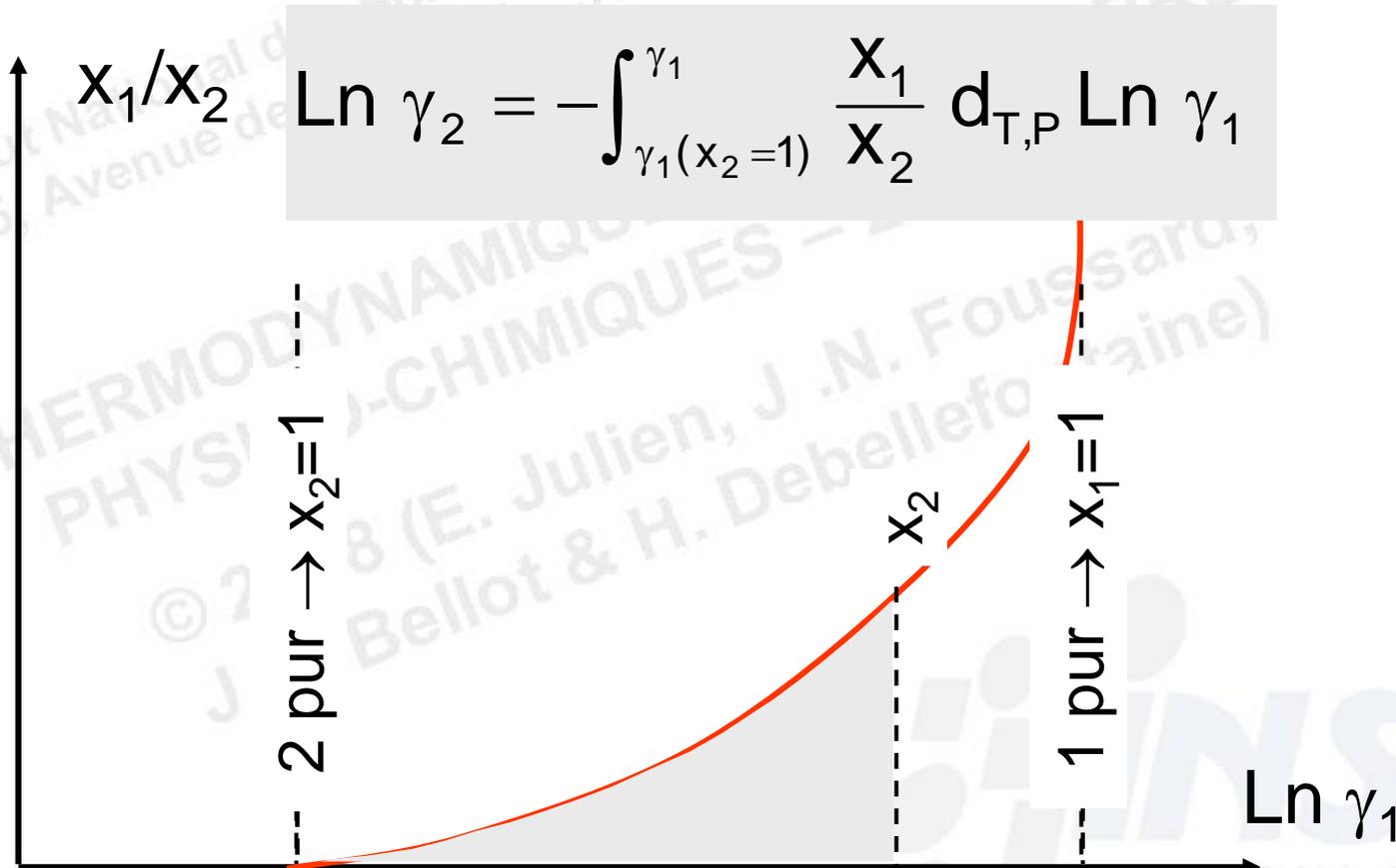
$$d_{T,P} \text{Ln } \gamma_2 = -\frac{x_1}{x_2} d_{T,P} \text{Ln } \gamma_1$$

$$\text{Ln } \gamma_2 = 0 - \int_{\gamma_1(x_2 \rightarrow \gamma_2=1)}^{\gamma_1(x_2 \text{ courant})} \frac{x_1}{x_2} d_{T,P} \text{Ln } \gamma_1$$

- ➡ Intégration depuis état ( $\gamma_2 = 1$ ) jusqu'à état cherché

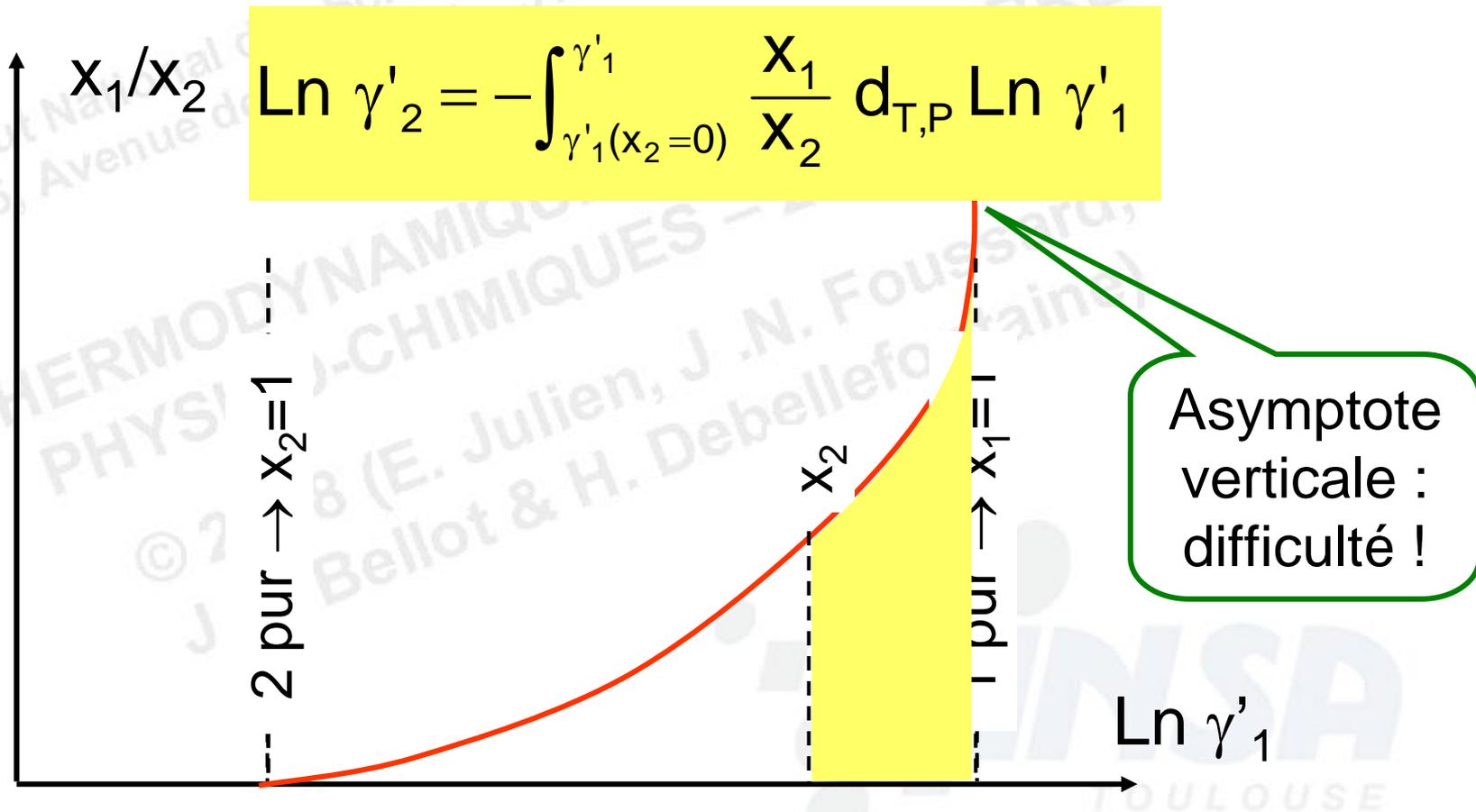
# EXEMPLE : INTÉGRATION GRAPHIQUE

## Base Lewis Randall pour soluté (2)



# EXEMPLE : INTÉGRATION GRAPHIQUE

## Base Henry pour soluté (2)



## 2 – MODÉLISATION SIMPLE D'UN COEFFICIENT D'ACTIVITÉ (LEWIS RANDALL)

- ➡ Quelques valeurs expérimentales disponibles
- ➡  $\gamma_i \rightarrow 1$  quand  $x_i \rightarrow 1$  (Lewis Randall)
- ➡ Quel modèle de représentation ?
- ➡ Enthalpie libre molaire d'excès

$$\Delta_E g = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

- ➡ Dérivation par rapport à  $n_1$

$$\ln \gamma_1 = \frac{(\mu_1 - \mu_1^{\text{id}})}{RT} = \frac{1}{RT} \left[ \frac{\partial (\Delta_E g \times \sum n_i)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{\bar{g}_1^E}{RT}$$

# MODÈLE SIMPLE DE MARGULÈS

- Modèle de Margulès (choisi car il est simple et satisfait les conditions aux limites)

$$\frac{\Delta_{Eg}}{RT} = A_{(T)} x_1 x_2 \quad \longrightarrow \quad \text{Ln } \gamma_2 = A_{(T)} x_1^2 \quad \text{Ln } \gamma_1 = A_{(T)} x_2^2$$

- Modèle symétrique qui marche pour des molécules de structure "proche" et seulement à faible pression

$$\gamma_1^\infty = \gamma_2^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \exp(A_{(T)})$$

# EXEMPLES : ARGON - OXYGÈNE ET BENZÈNE - CYCLOHEXANE

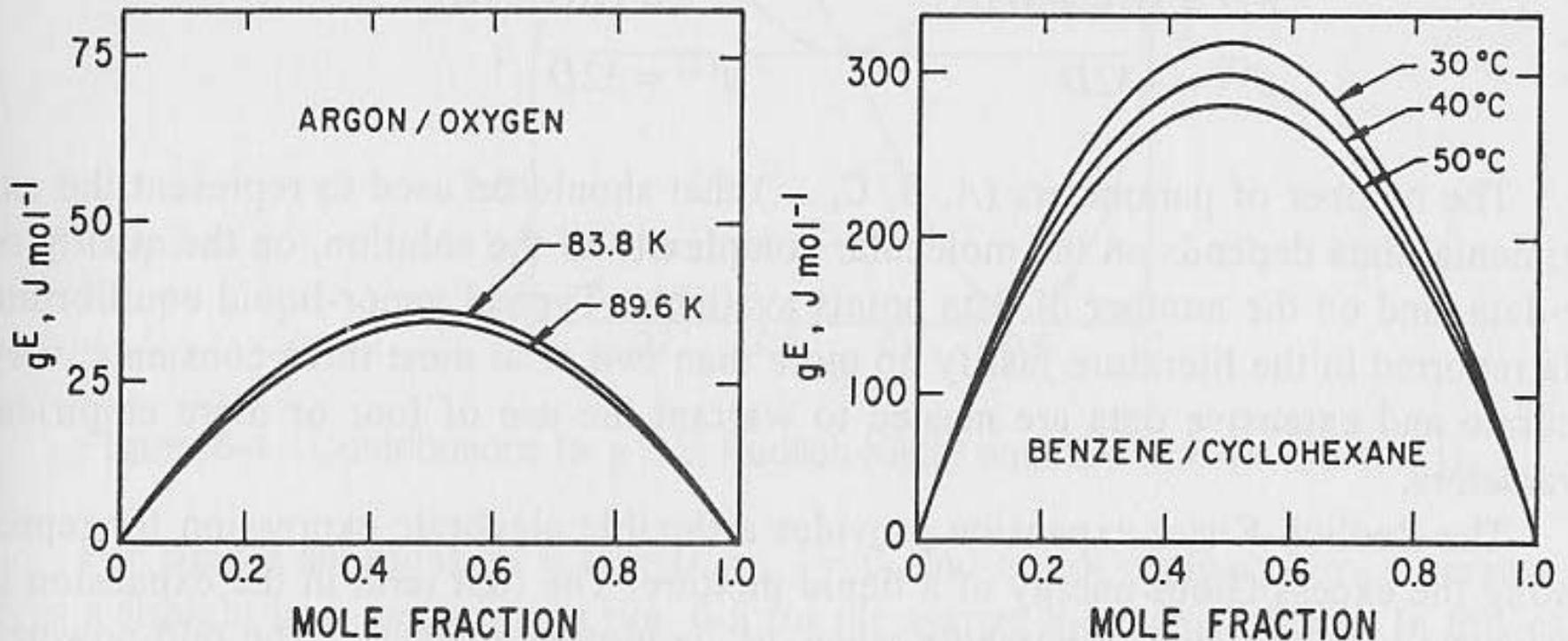


Figure 6-3 Applicability of two-suffix Margules equation to simple binary mixtures.

# 3 – CONSISTANCE DES DONNÉES

## Méthode différentielle

- ➡ Vérifier la cohérence de données disponibles (même variable de composition :  $x_i$ )
- ➡ Relation de Gibbs Duhem réécrite :

$$x_1 \left( \frac{d_{T,P} \text{Ln } \gamma_1}{dx_1} \right) = -(1 - x_1) \left( \frac{d_{T,P} \text{Ln } \gamma_2}{dx_1} \right)$$

- ➡ Porter  $\text{Ln } \gamma_1$  et  $\text{Ln } \gamma_2$  en fonction de  $x_1$  et Mesurer les pentes pour divers  $x_1$
- ➡ Méthode imprécise

# MÉTHODE PAR INTÉGRATION

- ➡ Définition du coefficient d'activité

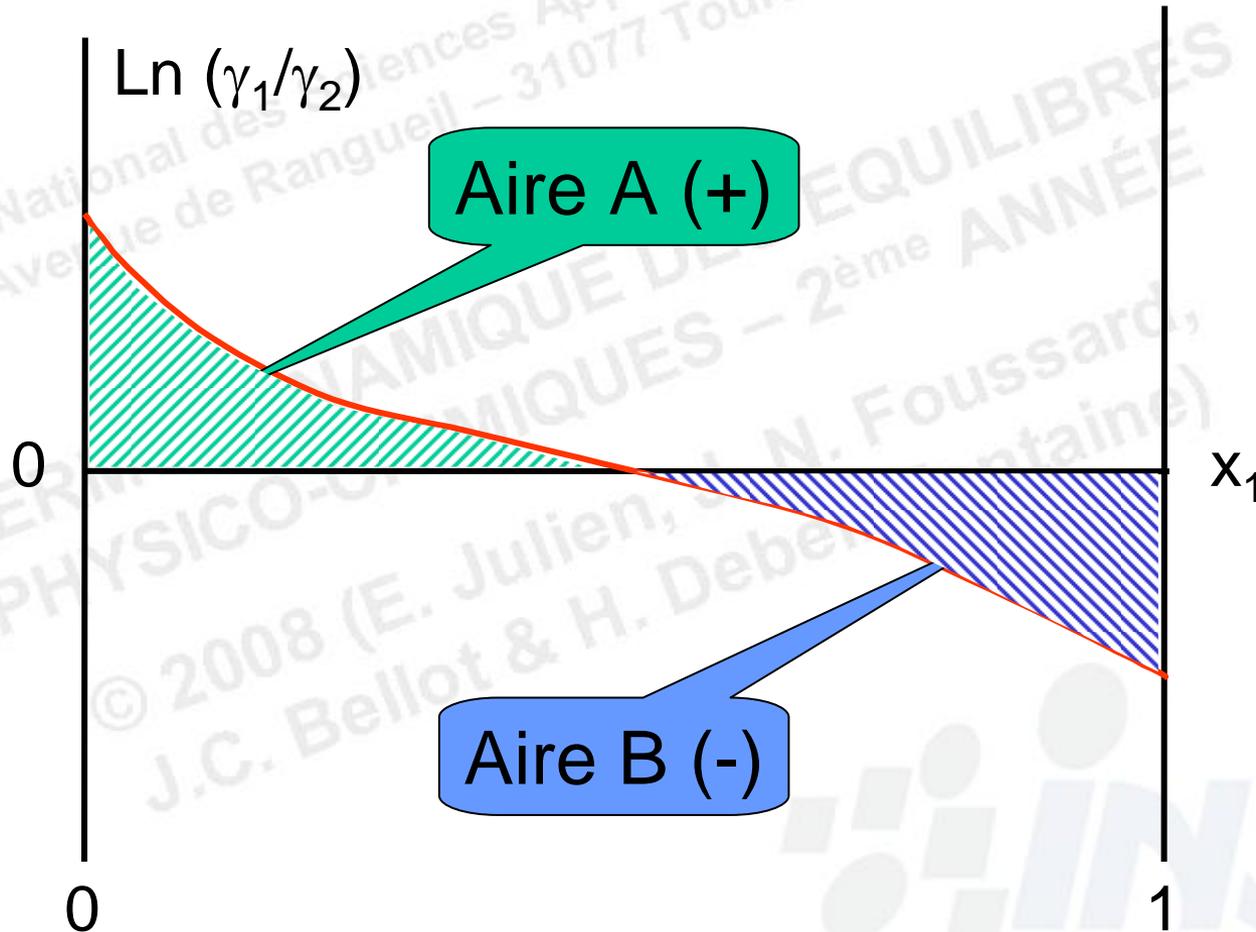
$$\Delta_E g = RT (x_1 \text{Ln } \gamma_1 + x_2 \text{Ln } \gamma_2)$$

- ➡ Dérivation puis identification (Gibbs Duhem)

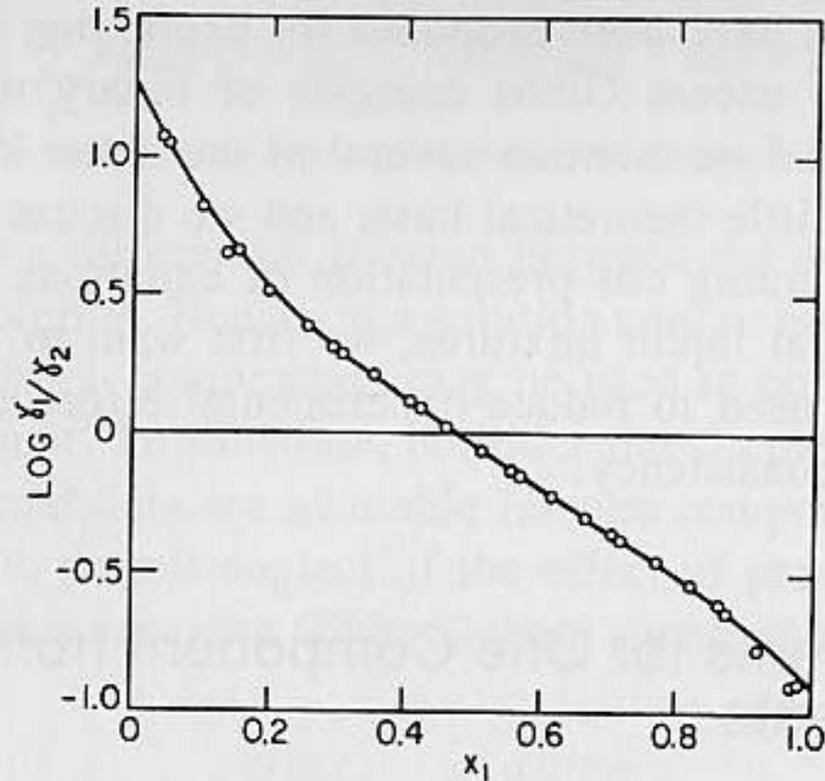
$$\int_{\Delta_E g(x_1=0)}^{\Delta_E g(x_1=1)} d_{T,P} \left( \frac{\Delta_E g}{RT} \right) = 0 = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \left( \text{Ln } \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1$$

- ➡ L'aire globale doit être nulle (partie positive compense la partie négative)

# ILLUSTRATION



# EXEMPLE : ÉTHANOL - MÉTHYLCYCLOHEXANE



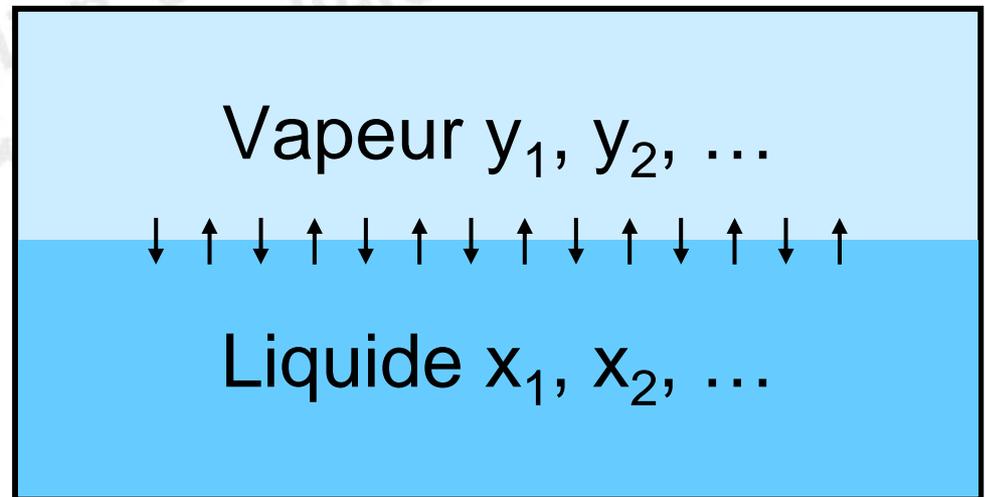
**Figure 6-7** Activity-coefficient ratio for a highly complex mixture. Experimental data for ethanol (1)/methylcyclohexane (2) in the region 30-35°C.

# V – CARACTÉRISATION D'UN ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

## Cas d'un système solvant(s) / soluté(s)

- ➡ Solvant(s) : référence Lewis Randall
- ➡ Soluté(s) : référence Henry

➡ Equil  $L \rightleftharpoons V$  à  $T, P$



# ÉQUILIBRE ENTRE PHASES POUR UN SOLVANT (LEWIS-RANDALL)

➡ Fugacité en phase vapeur

$$f_i^v = y_i \cdot \Phi_{i(T,P,y)} \cdot P$$

➡ Fugacité en phase liquide

$$f_i^L = \frac{x_i}{1} \cdot \gamma_{i(T,P,x)} \cdot \underbrace{\Phi_{i(T)}^* \cdot P_{i(T)}^{\text{Sat}}}_{\text{fugacité corps pur à } P^{\text{Sat}}} \cdot \underbrace{\exp\left(\int_{P^{\text{Sat}}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP\right)}_{\text{effet de } P \text{ sur la fugacité}}$$

fugacité corps  
pur à  $P^{\text{Sat}}$

effet de  $P$   
sur la fugacité

➡ Égalité des fugacités : équilibre

$$y_i \cdot \Phi_{i(T,P,y)} \cdot P = \frac{x_i}{1} \cdot \gamma_{i(T,P,x)} \cdot \Phi_{i(T)}^* \cdot P_{i(T)}^{\text{Sat}} \cdot F P_i$$

Volume  
molaire du  
solvant pur

# ÉQUILIBRE ENTRE PHASES POUR UN SOLUTÉ (HENRY)

► Fugacité en phase vapeur

$$f_j^v = y_j \cdot \Phi_{j(T,P,y)} \cdot P$$

► Fugacité en phase liquide

$$f_j^L = x_j \cdot \gamma'_{j(T,P,x)} \cdot H_j \cdot \exp \left( \int_{P^{Sat}}^P \frac{V_j^\infty}{RT} dP \right)$$

$H_j$  définie à  
 $P^{Sat}$  du solvant

► Égalité des fugacités : équilibre

$$y_j \cdot \Phi_{j(T,P,y)} \cdot P = x_j \cdot \gamma'_{j(T,P,x)} \cdot H_j \cdot F_{P_j}$$

Volume molaire du soluté à dilution  $\infty$

# ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

## ÉQUATION DE LEWIS POUR LES 2 PHASES

➡ Equation de LEWIS

$$P \times v = Z_{(T,P,comp.)} \times R \times T$$

➡ Fugacité en phase vapeur

$$f_j^V = y_j \cdot \Phi_{j(T,P,y)}^V \cdot P$$

➡ Fugacité en phase liquide

$$f_j^L = x_j \cdot \Phi_{j(T,P,x)}^L \cdot P$$

➡ Égalité des fugacités : équilibre

$$y_j \cdot \Phi_{j(T,P,y)}^V \cdot P = x_j \cdot \Phi_{j(T,P,x)}^L \cdot P$$