

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^{ème} 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 γ_i
- Gaz parfait : p_i \Leftrightarrow Gaz réel : f_i
écart \Leftrightarrow coefficients de fugacité Φ_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

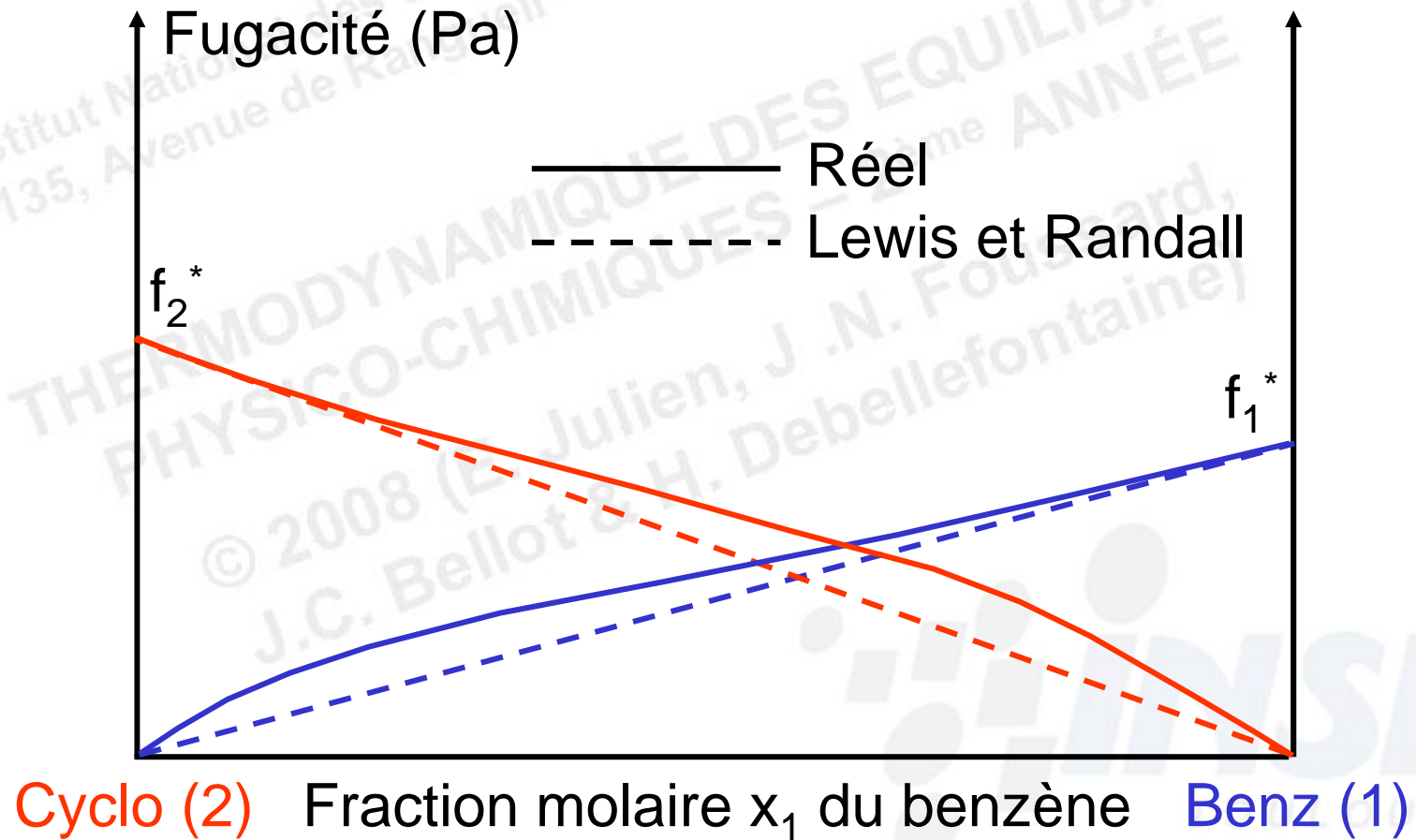
$$\Delta_m s = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i - RT \sum_{i=1}^n x_i \left[\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} > 0$$

- ➡ Le mélange est une opération irréversible

II – SOLUTIONS BINAIRES RÉELLES NON ÉLECTROLYTIQUES

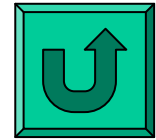
- Cas idéal : il est rare !
- Mélange réel : les diverses grandeurs de mélange ($\Delta_m v$, $\Delta_m h$, $\Delta_m g$, $\Delta_m s$) s'écartent (en plus ou en moins) du comportement attendu dans le cas idéal
- Etude du comportement d'un binaire. Résultat généralisable à n constituants

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)

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

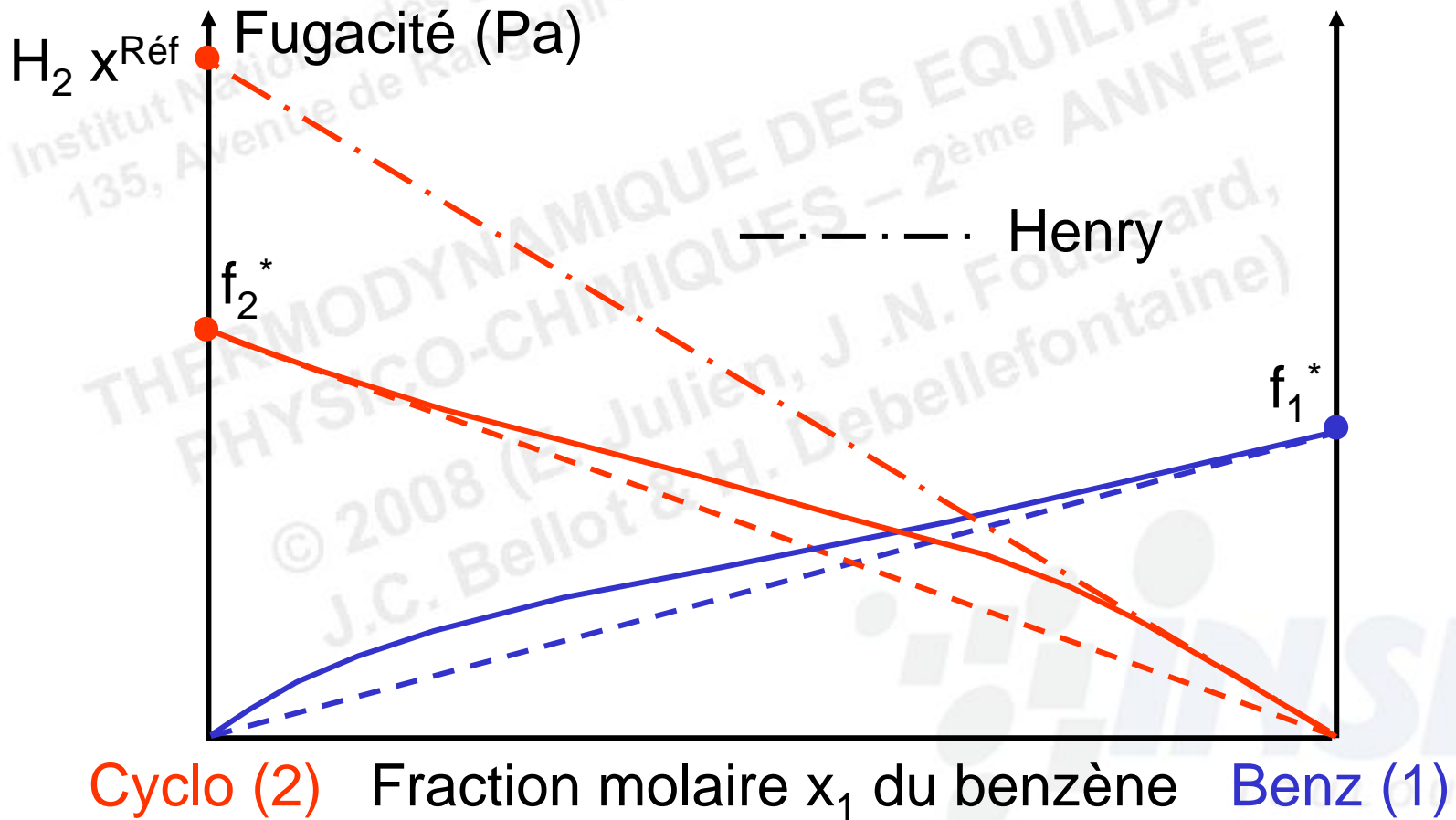
$$RT(x_1 d_{T,P} \ln f_1 + x_2 d_{T,P} \ln f_2) = 0$$

➡ 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^{vap} du solvant.

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

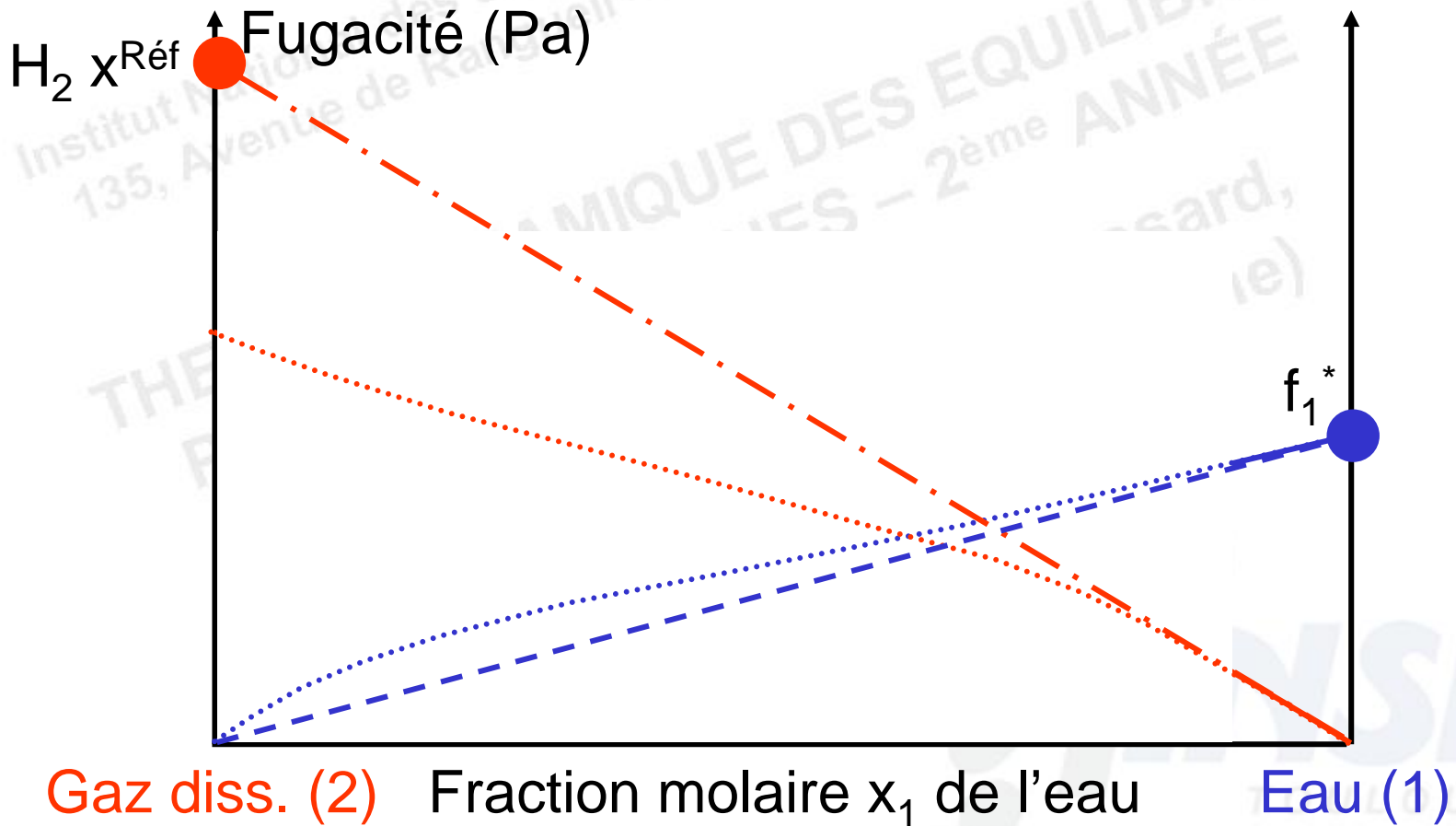
$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \left(\frac{f_i}{x_i} \right) = \frac{f_i^*}{x_i^{\text{Ref}}} \quad \text{avec} \quad x_i^{\text{Ref}} = 1$$

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 $m_2^{\text{Réf}} = 1 \text{ mol/1000 g solvant}$, état hypothétique

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

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

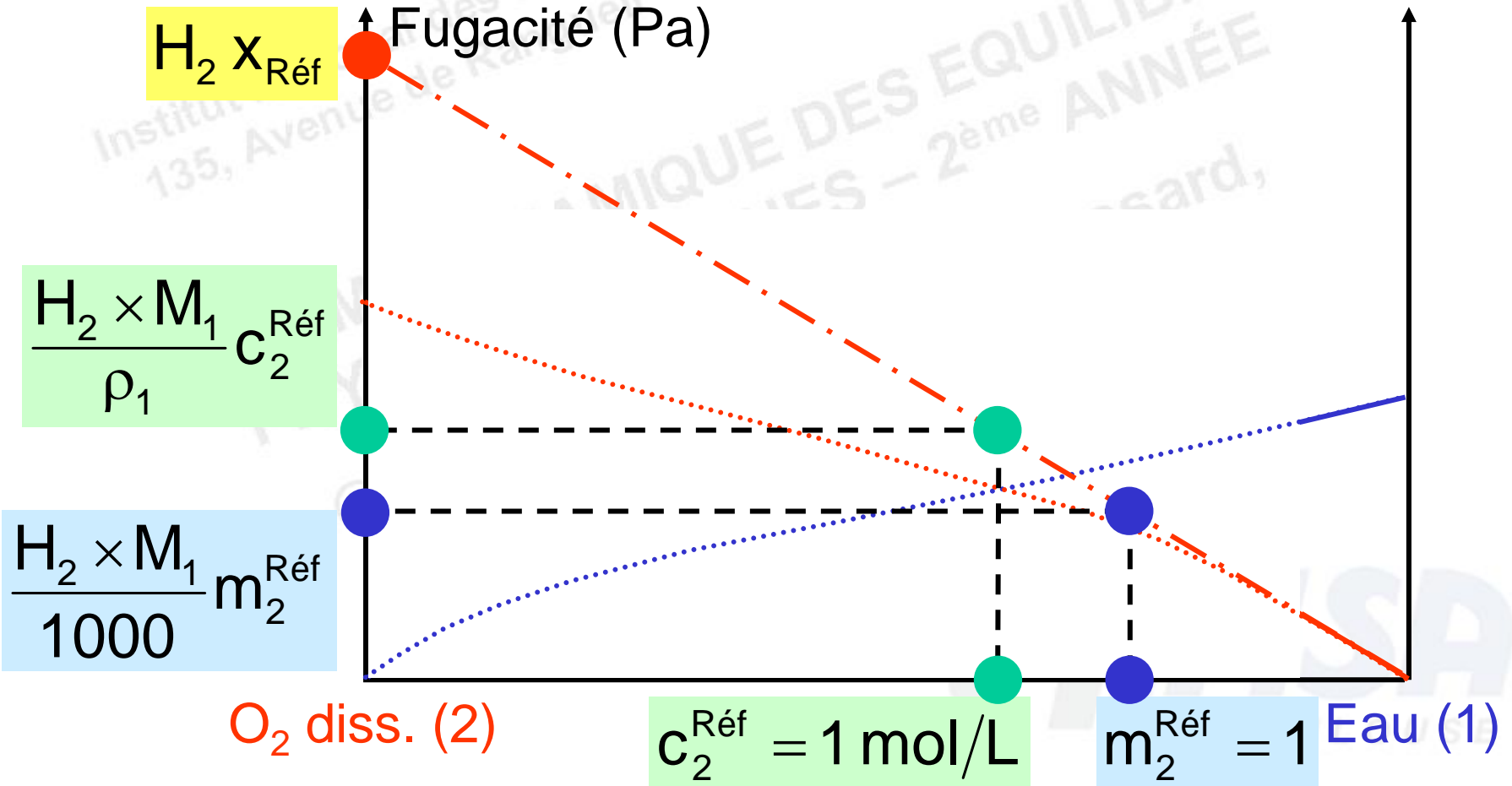
- ➡ Solution binaire diluée \Rightarrow la molarité du soluté est proportionnelle à sa fraction molaire

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

- ➡ 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

$$\Delta_E g$$

$$\Delta_E h$$

$$T \Delta_E s$$

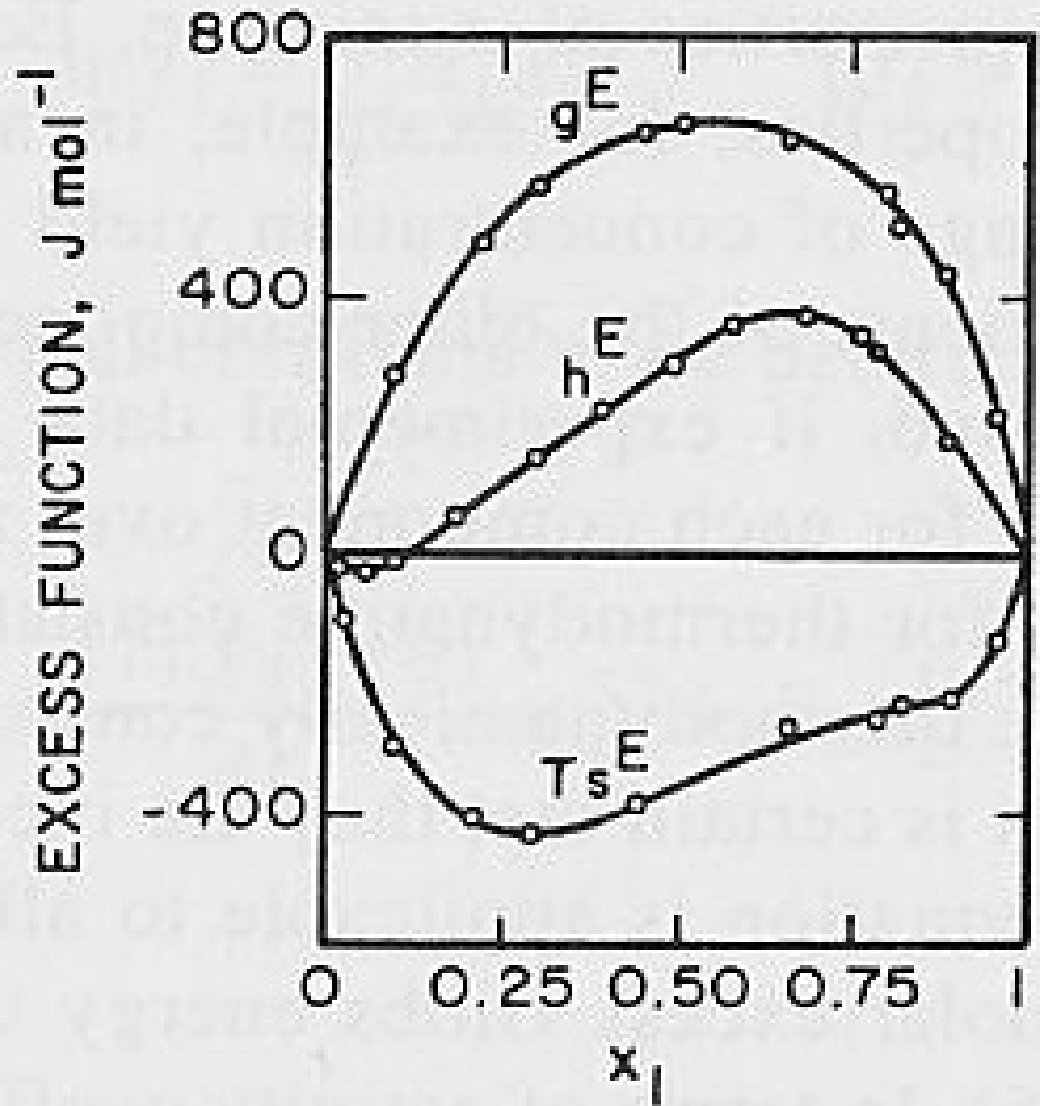


Figure 6-8 Excess functions for the acetic acid (1)/water (2) system at 25°C (R. Haase *et al.*, 1973, *Z. Naturforschung*, 28a: 1740).

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)

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

➡ 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 ∞ 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 ∞ 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	$\gamma_i (x_i / x_i^{\text{Réf}})$	$\gamma_i' (x_i / x_i^{\text{Réf}})$
γ ou $\gamma' \rightarrow 1$ quand	$x_i \rightarrow 1$	$x_i \rightarrow 0$

EXEMPLE EAU-MÉTHANOL ET EAU-NaCl

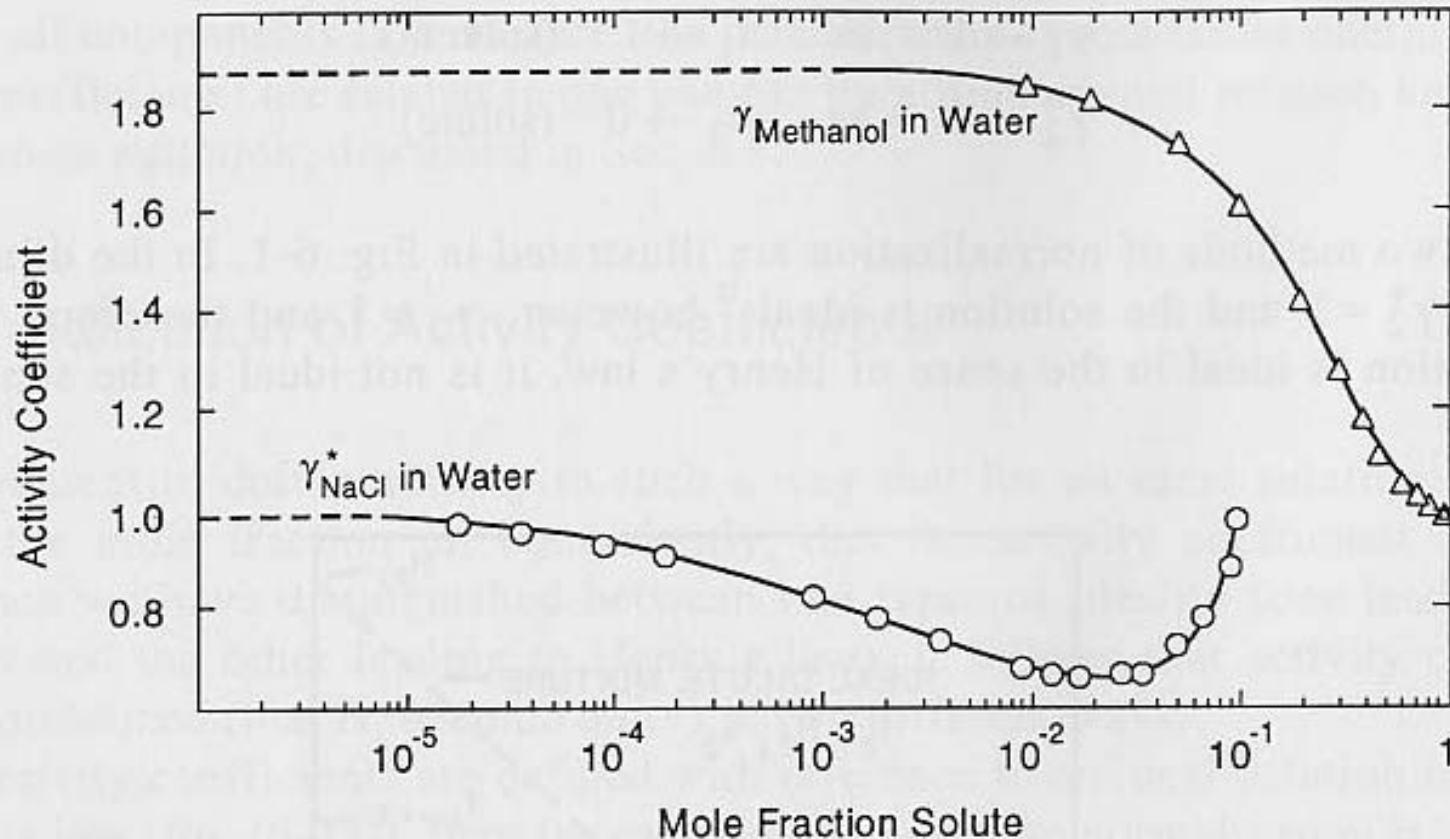


Figure 6-2 Symmetric and unsymmetric activity coefficient conventions. Experimental data at 25°C for the activity coefficients of methanol in water and sodium chloride in water (Ragal *et al.*, 1994). Solid lines are smooth data and dashed lines are extrapolations.

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)

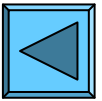
$$f_i = \gamma_i' x_i H_i$$

➡ Conséquence :

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

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

TABLEAU RÉCAPITULATIF (SUITE)



Variable de composition	Molalité m_i (mol/1000 g)	Molarité c_i (mol/L)
Loi de base	Henry	Henry
Référence	Dilution ∞ extrapolé $m_i^{\text{Réf}} = 1$ mol/1000 g	Dilution ∞ 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

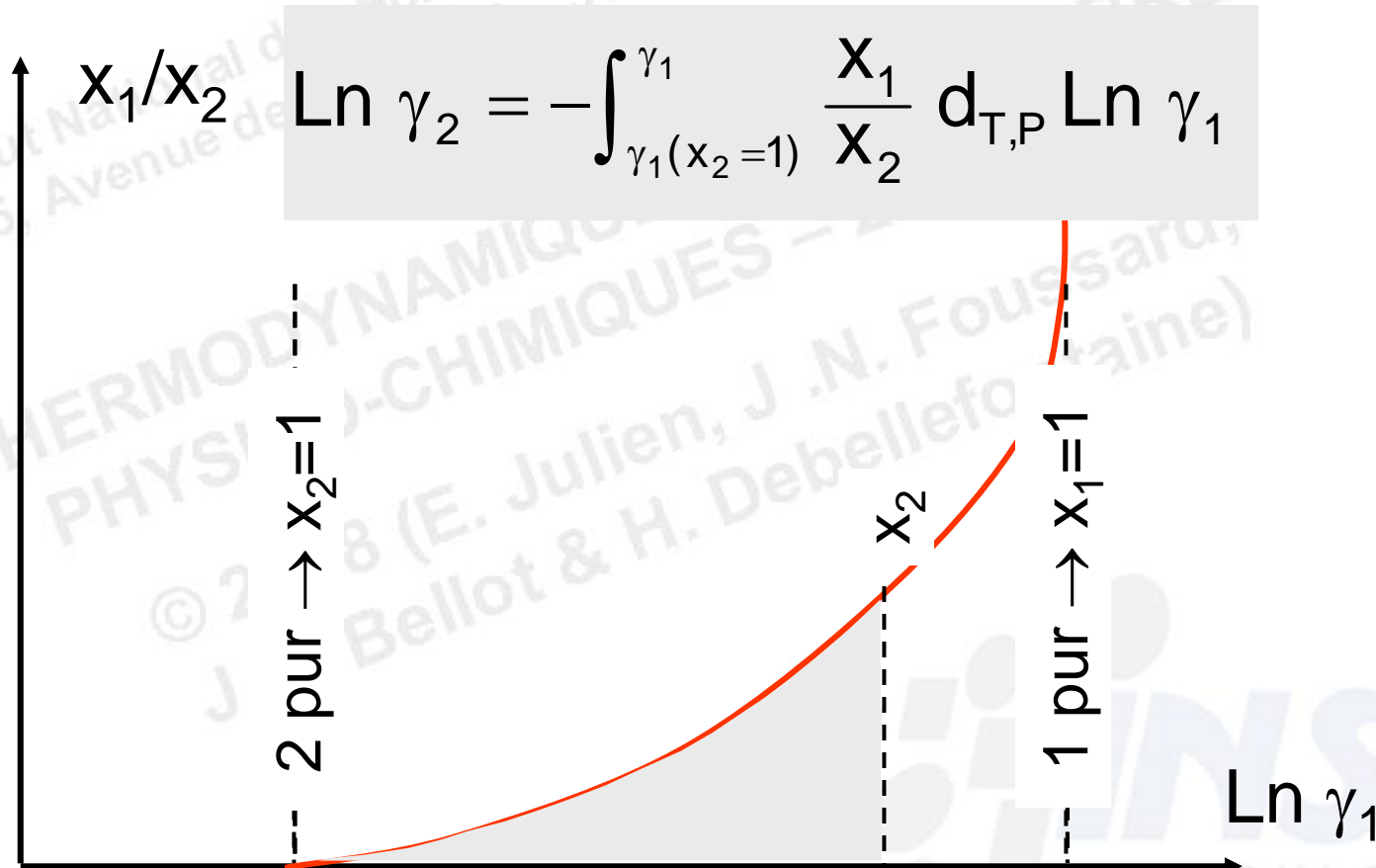
$$d_{T,P} \ln \gamma_2 = - \frac{x_1}{x_2} d_{T,P} \ln \gamma_1$$

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

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

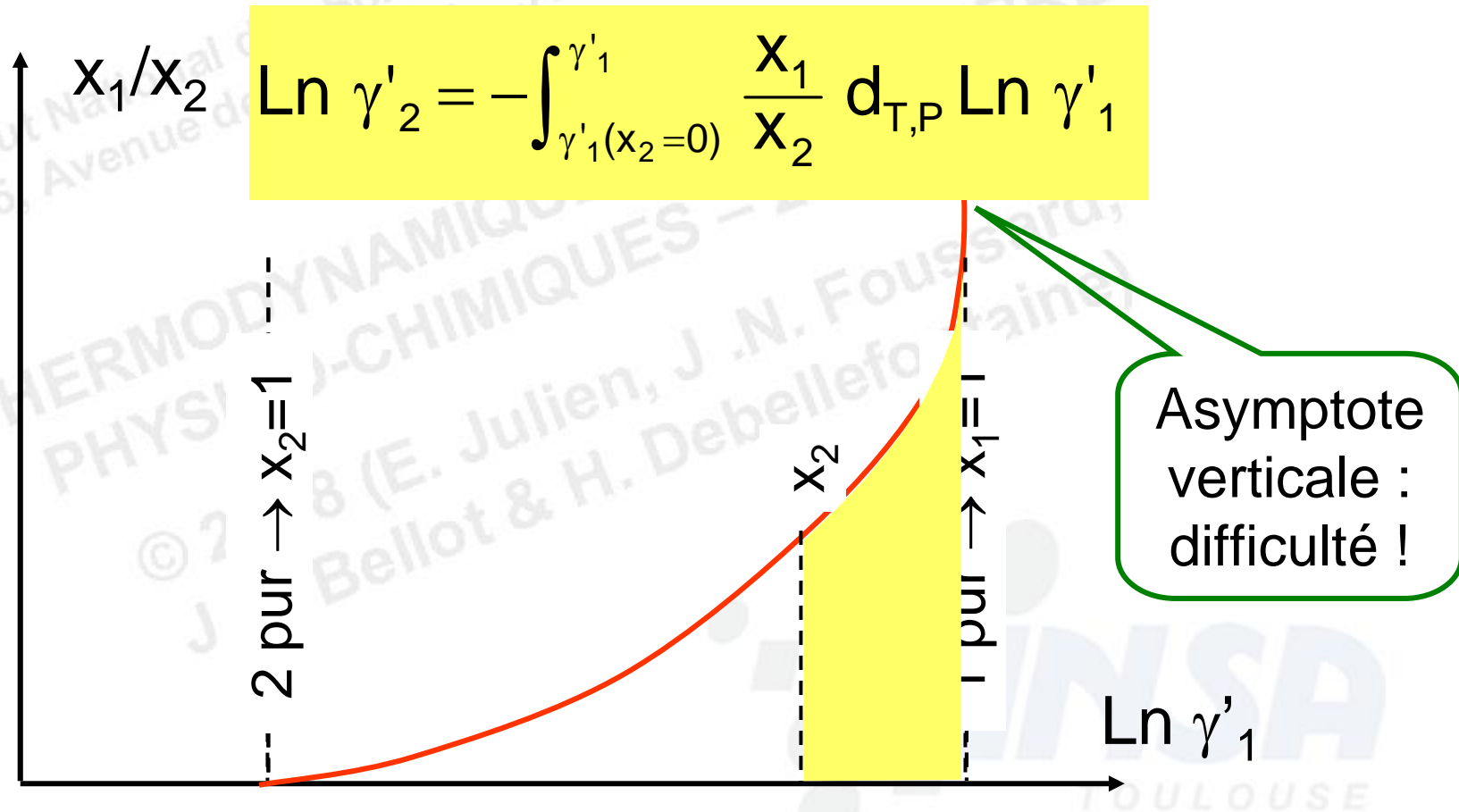
EXEMPLE : INTÉGRATION GRAPHIQUE

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

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

MODÈLE SIMPLE DE MARGULÈS

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

$$\frac{\Delta_E g}{RT} = A_{(T)} x_1 x_2 \longrightarrow \ln \gamma_2 = A_{(T)} x_1^2 \quad \ln \gamma_1 = A_{(T)} x_2^2$$

- 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

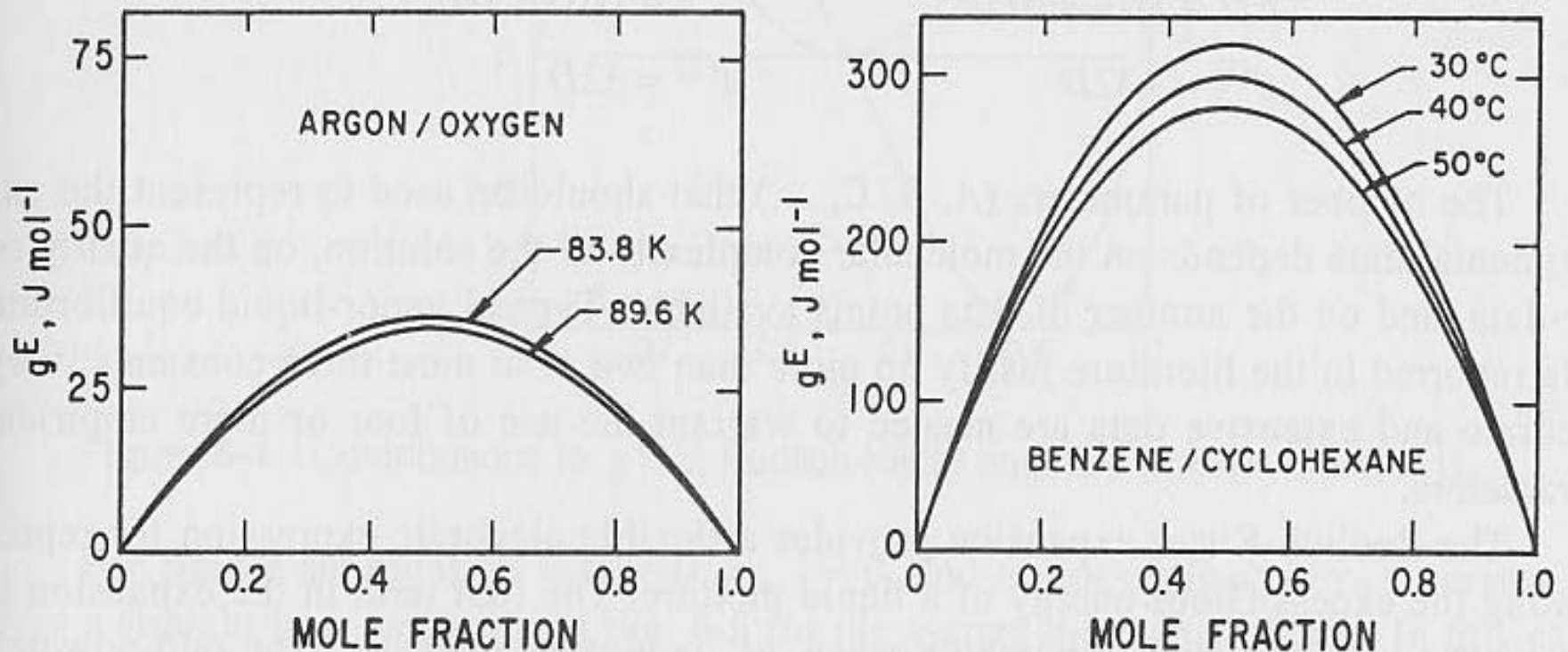


Figure 6-3 Applicability of two-suffix Margules equation to simple binary mixtures.

3 – CONSISTANCE DES DONNÉES

Méthode différentielle

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

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

- ➡ Porter $\ln \gamma_1$ et $\ln \gamma_2$ en fonction de x_1 et Mesurer les pentes pour divers x_1
- ➡ Méthode imprécise

MÉTHODE PAR INTÉGRATION

- ➡ Définition du coefficient d'activité

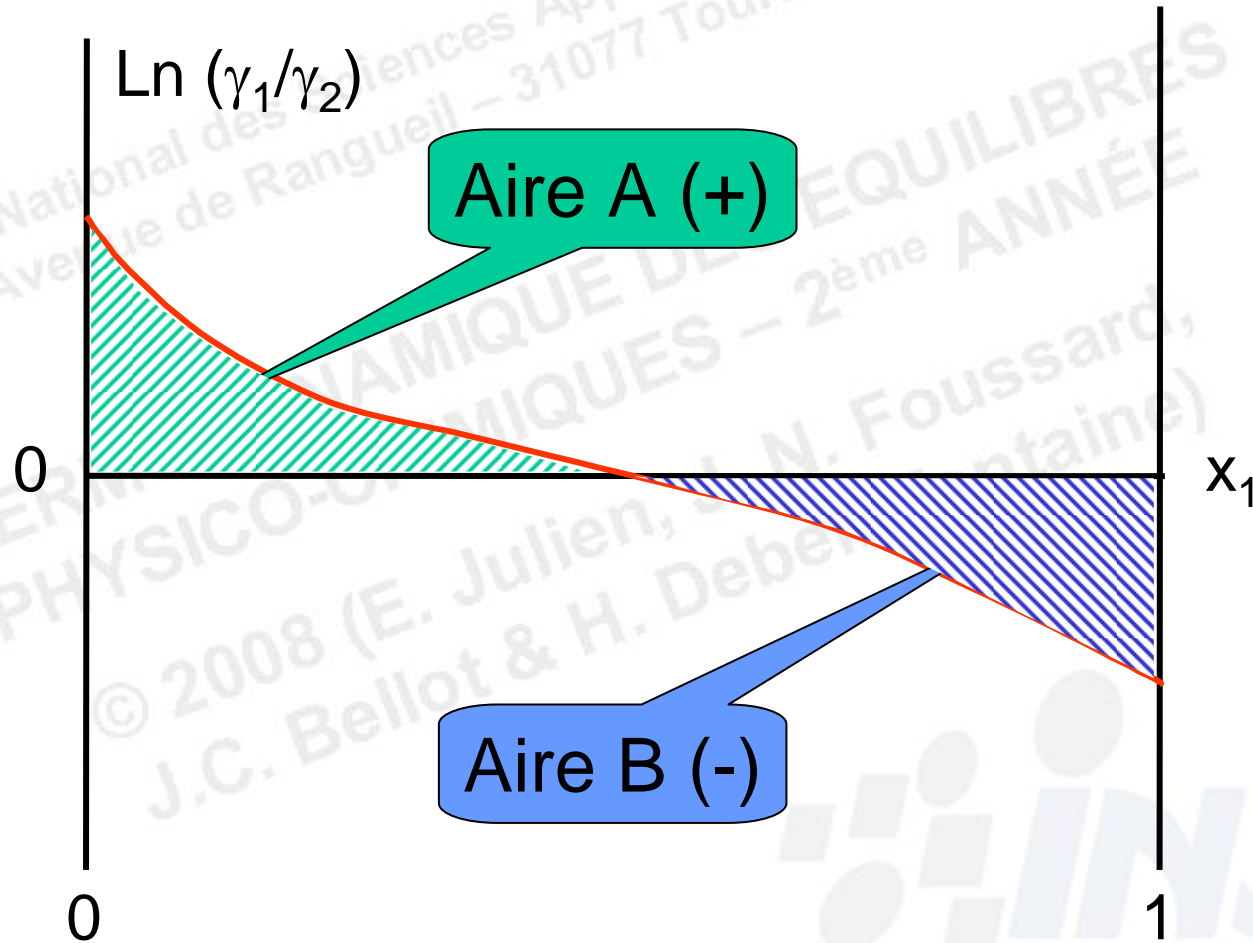
$$\Delta_E g = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

- ➡ Dérivation puis identification (Gibbs Duhem)

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

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

ILLUSTRATION



EXEMPLE : ÉTHANOL - MÉTHYLCYCLOHEXANE

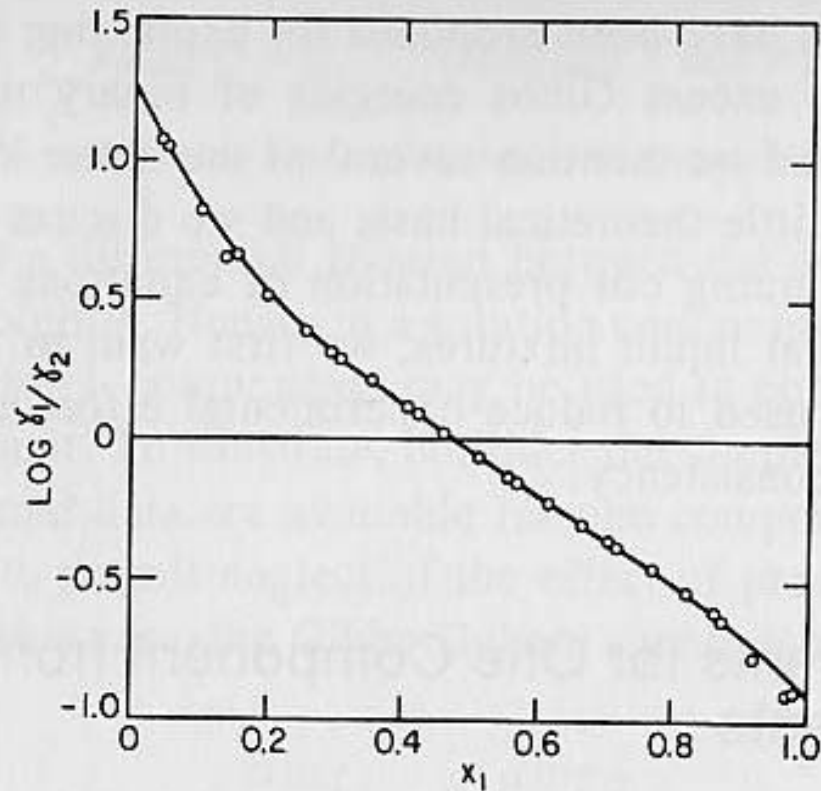


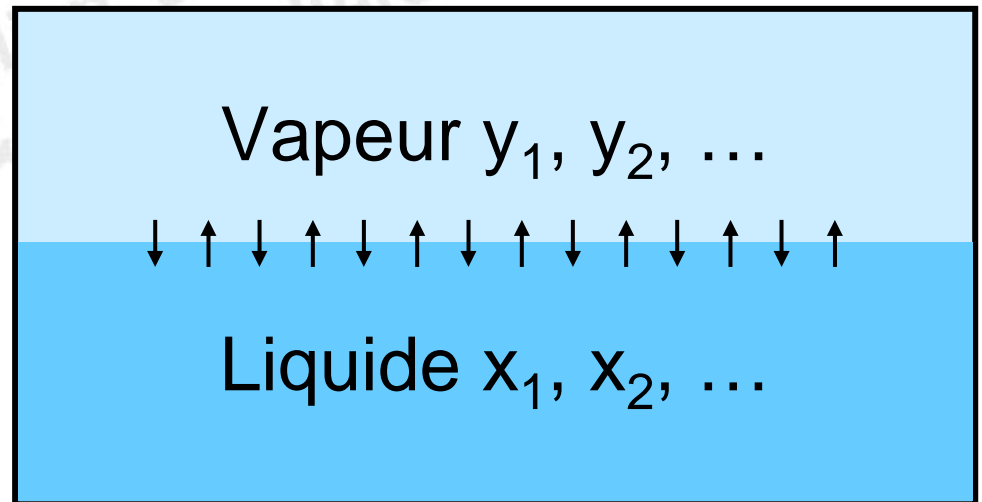
Figure 6-7 Activity-coefficient ratio for a highly complex mixture. Experimental data for ethanol (1)/methylcyclohexane (2) in the region 30-35°C.

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

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

■ Egalité 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

$$f_j^L = x_j \cdot \gamma_j'(T, P, x) \cdot H_j \cdot \exp \left(\underbrace{\int_{P^{\text{Sat}}}^P \frac{V_j^\infty}{RT} dP}_{\text{H}_j \text{ définie à } P^{\text{Sat}} \text{ du solvant}} \right)$$

■ Egalité 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 ∞

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

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

■ Egalité des fugacités : équilibre

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