## Application : calculs des fugacités d'un constituant dans un mélange gazeux

Soit les mélanges binaires méthane(1)-propane (2),

Le tableau ci-dessous fournit les propriétés volumétrique de ce mélange à 344,15 K et sous une pression de 1,377 MPa en fonction de la fraction molaire de méthane,

| $y_1$ | $V_m$ exp ($cm^3.mol^{-1}$) |
|---|---|
| 0 | 1748 |
| 0,1 | 1791 |
| 0,2 | 1835 |
| 0,3 | 1873 |
| 0,4 | 1910 |
| 0,5 | 1941 |
| 0,6 | 1967 |
| 0,7 | 1992 |
| 0,8 | 2016 |
| 0,9 | 2035 |
| 1 | 2047 |

En appliquant l'équation du Viriel : $V_m = \frac{R \times T}{p} + B(T, y)$

$$B = \sum_i \sum_j B_{ij} \times y_i \times y_j$$

1) Calculer les volumes molaires des différents mélanges, Comparer aux valeurs expérimentales.

2) Calculer les fugacités vapeur du méthane et du propane dans les mélanges,

**On donne :**

$$B_{11} = -31\ cm^3.mol^{-1}; B_{21} = B_{12} = -93,5\ cm^3.mol^{-1}; B_{22} = -330\ cm^3.mol^{-1}$$

| | | |
|---|---|---|
| R | 8,314 | $J.mol^{-1}.K^{-1}$ |
| R | 83,145 | $bar.cm^3.mol^{-1}.K^{-1}$ |
| R | 82,058 | $atm.cm^3.mol^{-1}.K^{-1}$ |

# Indices

## Question 1 :

**Volumes molaires de la phase vapeur pour chaque mélange**

$$V_m^{cal} = \frac{R \times T}{p} + B(T, y)$$

Pour un mélange à + sieurs constituants : $B = \sum_i \sum_j B_{ij} \times y_i \times y_j$

Pour un mélange binaire : $B = B_{11} \times y_1^2 + 2 \times B_{12} \times y_1 \times y_2 + B_{22} \times y_2^2$

# Indices

**Question 2 :** **Fugacité en phase vapeur :** $f_i^{vap} = \varphi_i^{vap} \times y_i \times p$

$$\boxed{R \times T \times Ln\left(\varphi_i^{vap}\right) = \int_0^p \left[\overline{V}_i - \frac{R \times T}{p}\right] \times dp}$$

**Volume molaire partiel :** $\overline{\mathrm{V}}_{\mathrm{i}} = \left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{n}_{\mathrm{i}}}\right)_{\mathrm{T,p,n_{j \neq i}}}$

Pour un mélange à + sieurs constituants :

$$\mathrm{V_m} = \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{n}} = \frac{\mathrm{V}}{\sum_{\mathrm{i}} \mathrm{n_i}}$$

$$\mathrm{V} = \sum_{\mathrm{i}} \mathrm{n_i} \times \left(\frac{\mathrm{R \times T}}{\mathrm{p}} + \mathrm{B}\right)$$

$$\overline{\mathrm{V}}_{\mathrm{i}} = \left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{n}_{\mathrm{i}}}\right)_{\mathrm{T,p,n_{j \neq i}}} = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{p}} + 2 \times \sum_{\mathrm{j}} \mathrm{B_{ij}} \times \mathrm{y_j} - \mathrm{B}$$

# Indices

**Question 2 :** **Fugacité en phase vapeur :** $f_i^{vap} = \varphi_i^{vap} \times y_i \times p$

**Volume molaire partiel :** $\overline{V}_i = \left(\dfrac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$

Pour un mélange binaire: $V = (n_1 + n_2) \times \left(\dfrac{R \times T}{p} + B\right)$

$$V = (n_1 + n_2) \times \left[\frac{RT}{p} + \left(B_{11} \times y_1^2 + 2 \times B_{12} \times y_1 \times y_2 + B_{22} \times y_2^2\right)\right]$$

$$V = (n_1 + n_2) \times \left[\frac{RT}{p} + \left(B_{11} \times \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right)^2 + 2 \times B_{12} \times \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) \times \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) + B_{22} \times \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right)^2\right)\right]$$

$$V = (n_1 + n_2) \times \frac{RT}{p} + \frac{B_{11} \times n_1^2 + 2 \times B_{12} \times n_1 \times n_2 + B_{22} \times n_2^2}{n_1 + n_2}$$

$$\overline{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} = \frac{RT}{p} + 2 \times (B_{11} \times y_1 + B_{12} \times y_2) - B$$

$$\overline{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \frac{RT}{p} + 2 \times (B_{22} \times y_2 + B_{12} \times y_1) - B$$

## Coefficient de fugacité en phase vapeur :

$$\boxed{R\times T\times Ln\left(\phi_1^{vap}\right)=\int_0^p\left[\overline{V}_1-\frac{R\times T}{p}\right]\times dp=\left(2\times\left(B_{11}\times y_1+B_{12}\times y_2\right)-B\right)\times p}$$

$$\boxed{R\times T\times Ln\left(\phi_2^{vap}\right)=\int_0^p\left[\overline{V}_2-\frac{R\times T}{p}\right]\times dp=\left(2\times\left(B_{22}\times y_2+B_{12}\times y_1\right)-B\right)\times p}$$

$$\varphi_1^{\mathrm{vap}}=\exp\left[\frac{\left(2\times\left(\mathrm{B}_{11}\times \mathrm{y}_1+\mathrm{B}_{12}\times \mathrm{y}_2\right)-\mathrm{B}\right)\times \mathrm{p}}{\mathrm{R}\times \mathrm{T}}\right]$$

$$\varphi_2^{\mathrm{vap}}=\exp\left(\frac{\left(2\times\left(\mathrm{B}_{22}\times \mathrm{y}_2+\mathrm{B}_{12}\times \mathrm{y}_1\right)-\mathrm{B}\right)\times \mathrm{p}}{\mathrm{R}\times \mathrm{T}}\right)$$

**Fugacité en phase vapeur :**

$$f_1^{vap}=\phi_1^{vap}\times y_1\times p$$

$$f_2^{vap}=\phi_2^{vap}\times\left(1-y_1\right)\times p$$

## Remarque :

Si on donne $p_1^\sigma(344{,}15K)$ et $p_2^\sigma(344{,}15K)$ on peut calculer :

**Coefficient de fugacité en phase vapeur pur saturée**

$$\boxed{f_i^{*,vap}\left(T, p_i^\sigma\right) = \varphi_i^\sigma \times p_i^\sigma = \varphi_i^\sigma \times p}$$

$$y_i = 1 \Rightarrow p = p_i^\sigma(T)$$

$$R \times T \times Ln\left(\varphi_1^\sigma\right) = \int_0^{p^\sigma} \left(2 \times B_{11} - B_{11}\right) \times dp = B_{11} \times p_1^\sigma$$

$$R \times T \times Ln\left(\varphi_2^\sigma\right) = \int_0^{p^\sigma} \left(2 \times B_{22} - B_{22}\right) \times dp = B_{22} \times p_2^\sigma$$

$$\boxed{\varphi_1^\sigma = \exp\left(\frac{B_{11} \times p_1^\sigma}{R \times T}\right)}$$

$$\boxed{\varphi_2^\sigma = \exp\left(\frac{B_{22} \times p_2^\sigma}{R \times T}\right)}$$

# Fugacité en phase vapeur en utilisant l'équation d'état de Viriel

Pour un mélange à + sieurs constituants :

$$R \times T \times Ln\left(\varphi_i^{vap}\right) = \int_0^p \left(2 \times \left(\sum_j B_{ij} \times y_j\right) - B\right) \times dp$$

$$\varphi_i^{vap} = \exp\left[\frac{\int_0^p \left(2 \times \left(\sum_j B_{ij} \times y_j\right) - B\right) \times dp}{R \times T}\right]$$

$$\boxed{f_i^{vap}\left(T, p, y_i\right) = \exp\left[\frac{\int_0^p \left(2 \times \left(\sum_j B_{ij} \times y_j\right) - B\right) \times dp}{R \times T}\right] \times y_i \times p}$$

## 5) Fugacité en phase liquide

### 5-a) Grandeurs de mélange- L'activité

On définit l'enthalpie libre **de** mélange, les enthalpies libres dans l'état de référence étant notées

$$G^M = G - \sum_i n_i \times \mu_i^*$$

On tiendra compte de l'expression (théorème d'Euler $G = \sum_i n_i \times \mu_i$ ) pour écrire cette relation sous la forme :

$$G^M = \sum_i n_i \times \left(\mu_i - \mu_i^*\right)$$

La différence entre les potentiels chimiques en mélange et à l'état de référence peut être exprimée en termes de fugacités : on écrira alors :

$$\mu_i - \mu_i^* = R \times T \times Ln\left(\frac{f_i}{f_i^*}\right)$$

$$G^M = R \times T \times \sum_i n_i \times Ln\left(\frac{f_i}{f_i^*}\right)$$

**Le quotient des fugacités en mélange et dans l'état de référence est appelé « activité » :**

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} = \gamma_i \times x_i$$

De sorte que l'enthalpie libre **de** mélange s'exprime aussi par la relation :

$$G^M = R \times T \times \sum_i n_i \times Ln\left(a_i\right)$$

# 5) Fugacité en phase liquide

## 5-b) Les grandeurs d'excès

**Les solutions liquides** sont souvent traitées plus facilement à travers des propriétés qui mesurent leurs déviations de leur comportement par rapport **à la solution idéale**, et non pas par rapport au gaz idéal,

Le formalisme mathématique de propriétés d'excès est analogue à celle des propriétés résiduelles,

Si le $M_m$ représente la valeur molaire (ou unité-masse) de toute propriété thermodynamique extensive (ex,, V, U, H, S, G, et ainsi de suite), alors une propriété d'excès $M_m{}^E$ définit comme la différence entre la valeur de la propriété réelle d'une solution et la valeur qu'il aurait comme une solution idéale à la même température, pression et composition, Donc,

$$M_m^E = M_m - M_m^{id}$$

De plus, pour les grandeurs molaires partielles : $\overline{M_i}^E = \overline{M_i} - \overline{M_i}^{id}$

Corps purs

# La fugacité en phase liquide

Constituant « i » dans un mélanges

$$\Delta\mu_i = R\times T\times\Delta\left[Ln\left(f_i\right)\right]$$

*Lewis Randall*

$$\boxed{f_i^{id,liq} = x_i \times f_i^{*,liq}}$$

$$\mu_i - \mu_i^{id} = R\times T\times Ln\left(\frac{f_i^{liq}}{f_i^{id,liq}}\right)$$

$$\mu_i^E = R\times T\times Ln\left(\frac{f_i^{liq}}{x_i\times f_i^{*,liq}}\right)$$

*Définition*

$$\boxed{a_i = \frac{f_i^{liq}}{f_i^{*,liq}} = \gamma_i \times x_i}$$

$$\mu_i^E = R\times T\times Ln\left(\gamma_i\right)$$

$$f_i^{liq} = \gamma_i \times x_i \times f_i^{*,liq}$$

A l'équilibre

$$\boxed{f^\sigma = \varphi^\sigma \times p^\sigma}$$

$$\boxed{f_i^\sigma = \phi_i^\sigma \times p_i^\sigma}$$

$$f^{*,liq} = f^\sigma \times \exp\left[\int_{p^\sigma}^{p}\left(\frac{V_m^{*,liq}}{R\times T}\right)\times dp\right]$$

$$f_i^{*,liq} = f_i^\sigma \times \exp\left(\int_{p_i^\sigma}^{p_i}\frac{V_{m,i}^{*,liq}}{R\times T}\times dp\right)$$

$$f^{*,liq} = f^\sigma \times \exp\left[\left(\frac{V_m^{*,liq}\times\left(p^\sigma - p\right)}{R\times T}\right)\right]$$

$$f_i^{*,liq} = f_i^\sigma \times \exp\left(\frac{V_{m,i}^{*,liq}}{R\times T}\times\left(p_i - p_i^\sigma\right)\right)$$

$$\boxed{f^{*,liq} = \phi^\sigma \times p^\sigma \times \left(PF\right)}$$

$$\boxed{f_i^{*,liq} = \phi_i^\sigma \times p_i^\sigma \times \left(PF\right)_i}$$

$$f_i^{liq} = \gamma_i \times x_i \times \phi_i^\sigma \times p_i^\sigma \times \left(PF\right)_i$$