

Conseils pour mener l'étude demandée

I. Des données expérimentales à l'enthalpie libre d'excès

La première chose à faire est de représenter les données expérimentales sous forme graphique (lentille d'équilibre : courbes de bulle et de rosée). Cela permettra en particulier de repérer d'éventuelles erreurs de saisie, et de voir l'allure de la lentille.

Attention : la lentille expérimentale doit être tracée avec des points non reliés entre eux.

Chaque ligne du tableau de données représente en fait une expérience d'équilibre liquide-vapeur. Cela signifie que chaque ligne vérifie les relations d'équilibre :

$$\begin{cases} f_1^{liq} = f_1^{vap} & (1) \\ f_2^{liq} = f_2^{vap} & (2) \end{cases}$$

ce qui s'écrit aussi, (la vapeur pouvant être considérée comme un gaz parfait sous ces pressions réduites) :

$$\begin{cases} x_1 \times \gamma_1 \times p_1^\sigma = y_1 \times p & (3) \\ x_2 \times \gamma_2 \times p_2^\sigma = y_2 \times p & (4) \end{cases}$$

Les équations d'équilibre (3) et (4) et la connaissance des pressions de saturation pour chaque corps en fonction de la température (équation d'Antoine) permettent donc pour chaque donnée expérimentale d'équilibre (ligne du tableau), de trouver γ_1 et γ_2 .

L'enthalpie libre d'excès s'obtient alors très simplement par :

$$\frac{G_m^E}{R \times T} = x_1 \times \ln(\gamma_1) + x_2 \times \ln(\gamma_2) \quad (5)$$

On peut donc calculer et tracer G_m^E/RT , mais aussi γ_1 et γ_2 en fonction de la composition (comme il s'agit de valeurs directement calculées à partir des données expérimentales, on les tracera sous la forme de points non reliés entre eux).

II. Ajustement des paramètres du modèle thermodynamique

L'objectif est maintenant de représenter la fonction G_m^E/RT par une expression analytique.

Modèle NRTL :

$$\frac{G_m^E}{R \times T} = x_1 \times x_2 \times \left(\frac{\tau_{21} \times G_{21}}{x_1 + x_2 \times G_{21}} + \frac{\tau_{12} \times G_{12}}{x_2 + x_1 \times G_{12}} \right) \quad (6)$$

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 \times \left[\tau_{21} \times \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21} \times x_2} \right)^2 + \frac{G_{12} \times \tau_{12}}{(x_2 + G_{12} \times x_1)^2} \right] \quad (7)$$

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 \times \left[\tau_{12} \times \left(\frac{G_{12}}{x_2 + G_{12} \times x_1} \right)^2 + \frac{G_{21} \times \tau_{21}}{(x_1 + G_{21} \times x_2)^2} \right] \quad (8)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \times \tau_{12}) \quad (9)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \times \tau_{21}) \quad (10)$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} = 0,3 \quad (11)$$

Dans cette expression, on dispose de deux paramètres ajustables par binaire : τ_{12} et τ_{21} . La valeur du paramètre α_{12} étant fixée à 0,3.

Dans les expressions ci-dessus, nous considérons que les paramètres ajustables sont indépendants de la température (au moins dans le domaine restreint de température couvert par les données expérimentales).

Pour chacune des expressions proposées de G_m^E/RT , on cherche à déterminer les paramètres ajustables qui permettent de représenter au mieux la courbe expérimentale de G_m^E/RT .

On définira donc, pour chaque expression, une "fonction objectif" qui calcule l'écart entre les valeurs

expérimentales et calculées de G_m^E/RT , et on cherchera à minimiser cette fonction par rapport aux paramètres ajustables par la fonction **fminsearch** de MatLab.

On aura besoin de fonctions Matlab calculant les différentes expressions de G_m^E/RT . On écrira en fait des fonctions qui renvoient simultanément G_m^E/RT , γ_1 et γ_2 pour chacun des modèles ; ces fonctions admettront en entrée le vecteur des paramètres et la composition x_1 .

On choisira l'expression de G_m^E/RT qui permet de représenter au mieux les données expérimentales (plus faible valeur de la fonction objective après minimisation) et on comparera, sur un même graphique, les valeurs expérimentales de G_m^E/RT (représentées par des points non reliés entre eux) et la fonction ainsi calculée (ligne sans marques).

III. Recalcul des points d'équilibre

L'objectif est maintenant, à partir d'une valeur quelconque de la composition du liquide x_1 , de calculer la température d'équilibre liquide vapeur ainsi que la composition y_1 .

Le choix d'un modèle de coefficient d'activité et l'estimation des paramètres permet de calculer les coefficients d'activité γ_1 et γ_2 .

Si on connaît la température d'équilibre T , on peut calculer la pression de bulle (en sommant les équations (3) et (4)) :

$$p = x_1 \times \gamma_1 \times p_1^\sigma + x_2 \times \gamma_2 \times p_2^\sigma \quad (12)$$

et on en déduit facilement y_1 , à partir de l'équation (3).

Dans notre cas (données isobares) c'est p qui est connu et T qui est recherché.

Il faut donc **résoudre** en T l'équation (12) : il suffit **de définir** à partir de (12) la **fonction à annuler**, et de lui appliquer la fonction **fzero** de MatLab. On pourra initialiser la température par une moyenne (pondérée) entre les températures d'ébullition des deux constituants.

De l'équation d'Antoine on déduit :

$$T_{eb1} = \frac{B_1}{A_1 - \ln(p_1^\sigma)} - C_1$$

$$T_{eb2} = \frac{B_2}{A_2 - \ln(p_2^\sigma)} - C_2$$

$$T_{init} = \left(\frac{T_{eb1} + T_{eb2}}{2} \right)$$

On écrira ainsi une fonction qui admet en entrée la composition du liquide x_1 et la pression p , et renvoie la température de bulle de ce liquide T et la composition de la vapeur en équilibre y_1 .

On portera sur le même diagramme la lentille d'équilibre expérimentale (points non reliés) et la lentille d'équilibre calculée (ligne sans marques).

On conclura sur la capacité du modèle choisi à représenter l'équilibre liquide vapeur du système considéré, en déterminant les écarts absolus moyens en température et en composition vapeur, entre les données expérimentales et la modélisation :

$$\Delta T = \frac{1}{N_p} \times \sum_{k=1}^{N_p} |T_{k,\text{exp}} - T_{k,\text{cal}}|$$

$$\Delta y_1 = \frac{1}{N_p} \times \sum_{k=1}^{N_p} |y_{1,k,\text{exp}} - y_{1,k,\text{cal}}|$$

où N_p est le nombre de points expérimentaux et k l'indice de point expérimental.

IV. Azéotrope

La partie précédente nous a conduits à calculer, à partir de la composition x_1 du liquide, la composition y_1 de la vapeur à l'équilibre avec ce liquide, et nous avons construit une fonction qui permet effectivement ce calcul. Il y a azéotrope si $y_1 = x_1$: il suffit de tracer les courbes $y_1 = f(x_1)$ pour trouver la position de l'azéotrope. Cette position déterminée à partir des courbes d'équilibre ajustées est normalement beaucoup plus précise que celle interpolée à partir des données expérimentales.

Même si le système ne présente pas d'azéotrope sous la pression atmosphérique, un azéotrope peut apparaître à d'autres pressions. C'est pourquoi il vous est demandé de rechercher aussi la présence éventuelle d'un azéotrope à une autre pression, et, le cas échéant, de déterminer la position.

Pour ce dernier calcul, il faut en fait extrapoler notre modélisation en température et en pression : si, numériquement, cela ne présente aucune difficulté, il faut néanmoins être conscient que la précision de l'extrapolation n'est pas assurée : mais ce calcul pourra en général être considéré comme une bonne estimation du comportement effectif du système.

V. Travail à rendre

Votre manuscrit devra comporter :

- Un rapport de synthèse faisant état des différentes étapes sus indiquées avec les routines Matlab **commentées**.
- Les principaux résultats :
 - Paramètres du modèle NRTL.
 - Comparaison entre les points expérimentaux et les courbes calculées.

Plus, un DVD dans lequel il faut placer :

- Le fichier du rapport portant le nom du système étudié. *Par exemple, le fichier sera nommé « EAU-ETHANOL.pdf ».*
- Les outils de calcul que vous aurez développés (sous Matlab).
- Une présentation orale sous forme de fichier (AVI ou MP4) dans lequel vous résumez brièvement **les différentes étapes suivies avec commentaires** des résultats obtenues.