équilibres liquide-vapeur

École polytechniques de Tunisie

1) Condition d'équilibre liquide-vapeur

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

Nous avons montré que la condition d'équilibre entre deux phases s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques c'est-à-dire :

$$\mu_i^{vap} - \mu_i^{liq} = R \times T \times Ln\left(\frac{f_i^{vap}}{f_i^{liq}}\right) = 0$$

ce qui entraîne l'égalité des fugacités :

$$f_i^{vap} = f_i^{liq}$$

L'équation d'égalité de fugacité par conséquent exprime un principe fondamental :

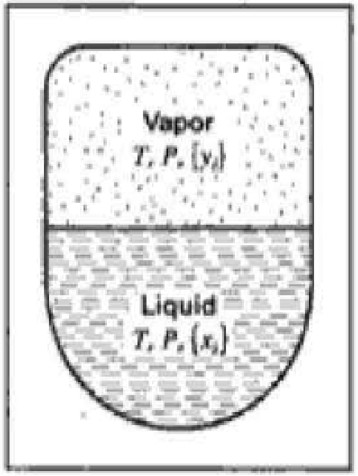
Lorsque les deux phases liquide et vapeur d'un constituant coexistent, On dit qu'ils sont en équilibre quand ils ont la même T, même p et même fugacité,

1) Condition d'équilibre liquide-vapeur

$$f_i^{vap} = f_i^{liq} \qquad \text{i=1,…,n}$$

La fugacité en phase liquide peut se calculer en écrivant : $f_i^{liq} = \gamma_i \times x_i \times p_i^\sigma \times \phi_i^\sigma \times (PF)_i$

Pour la phase vapeur, on écrira : $f_i^{vap} = \phi_i^{vap} \times y_i \times p$



On obtient :

$$\begin{cases} \phi_i^{vap} \times y_i \times p = \gamma_i \times x_i \times p_i^\sigma \times \phi_i^\sigma \times (PF)_i \\ \sum_i x_i = 1 \\ \sum_i y_i = 1 \end{cases}$$

2) Calcul d'équilibre liquide-vapeur dans le cas d'un binaire

Modèle de G^{Ex}

... vapeur est à pression modérée et la phase liquide est non idéale

... st modérée, c'est-à-dire [10 - 15 atm], on pourra utiliser l'équation **d'état de Viriel**

... r φ_i^{vap},

$$\begin{cases} \gamma_1(T,p,x)\times x_1 \times p_1^\sigma \times \varphi_1^\sigma \times (PF)_1 = \phi_1^{vap} \times y_1 \times p \\ \gamma_2(T,p,x)\times x_2 \times p_2^\sigma \times \varphi_2^\sigma \times (PF)_2 = \phi_2^\sigma \times y_2 \times p \\ x_1 + x_2 = 1 \\ y_1 + y_2 = 1 \end{cases}$$

EOS de Viriel

$$\phi_1^{vap} = \exp\left[\frac{(2\times(B_{11}\times y_1 + B_{12}\times y_2) - B)\times p}{R\times T}\right]$$

$$\phi_2^{vap} = \exp\left(\frac{(2\times(B_{22}\times y_2 + B_{12}\times y_1) - B)\times p}{R\times T}\right)$$

EOS de Viriel

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

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

$$(PF)_1 = \exp\left[\int_{p_1^\sigma}^{p}\left(\frac{V_{m,1}^{liq}}{R\times T}\right)\times dp\right]$$

$$(PF)_2 = \exp\left[\int_{p_2^\sigma}^{p}\left(\frac{V_{m,2}^{liq}}{R\times T}\right)\times dp\right]$$

2) Calcul d'équilibre liquide-vapeur

La phase vapeur est à basse pression (GP) et la phase liquide est non idéale

Pour l'équilibre à basse pression (1 atm ou moins) l'assimilation de la phase vapeur à un mélange de gaz parfaits d'une part et l'abandon de la correction de Poynting d'autre part permettent d'utiliser :

$$\begin{cases} \gamma_1(T,p,x) \times x_1 \times p_1^{\sigma} = y_1 \times p \\ \gamma_2(T,p,x) \times x_2 \times p_2^{\sigma} = y_2 \times p \\ x_1 + x_2 = 1 \\ y_1 + y_2 = 1 \end{cases}$$

La phase vapeur est à basse pression (GP) et la phase liquide est idéale

Si en plus le mélange liquide est idéal : $\gamma_i = 1$

$$\begin{cases} x_1 \times p_1^{\sigma} = y_1 \times p \\ x_2 \times p_2^{\sigma} = y_2 \times p \\ x_1 + x_2 = 1 \\ y_1 + y_2 = 1 \end{cases}$$

Relation entre coefficients d'activité et G^E

Enthalpie libre d'excès $G^E = G^L - G^{id,L}$ ***(Définition)***

Théorème d'Euler $G^E = \sum_i n_i^L \times \mu_i^E$

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

Lewis Randall

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

Définition

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

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

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

D'où : $$\frac{G^E}{R \times T} = \sum_i n_i \times Ln(\gamma_i)$$

Enthalpie libre molaire d'excès

$$G_m^E = \sum_i x_i \times \mu_i^E$$

$$\frac{G_m^E}{R \times T} = \sum_i x_i \times Ln(\gamma_i)$$

Propriétés de phase liquide à partir des mesures expérimentales d'équilibre liquide/vapeur (VLE)

Considérons le système : Methyl éthyle kétone(1) – toluène(2)

A 50°C,

x_1	y_1	p/kPa
0	0	12,3
0,0895	0,2716	15,51
0,1981	0,4565	18,61
0,3193	0,5934	21,63
0,4232	0,6815	24,01
0,5119	0,744	25,92
0,6096	0,805	27,96
0,7135	0,8639	30,12
0,7934	0,9048	31,75
0,9102	0,959	34,15
1	1	36,09

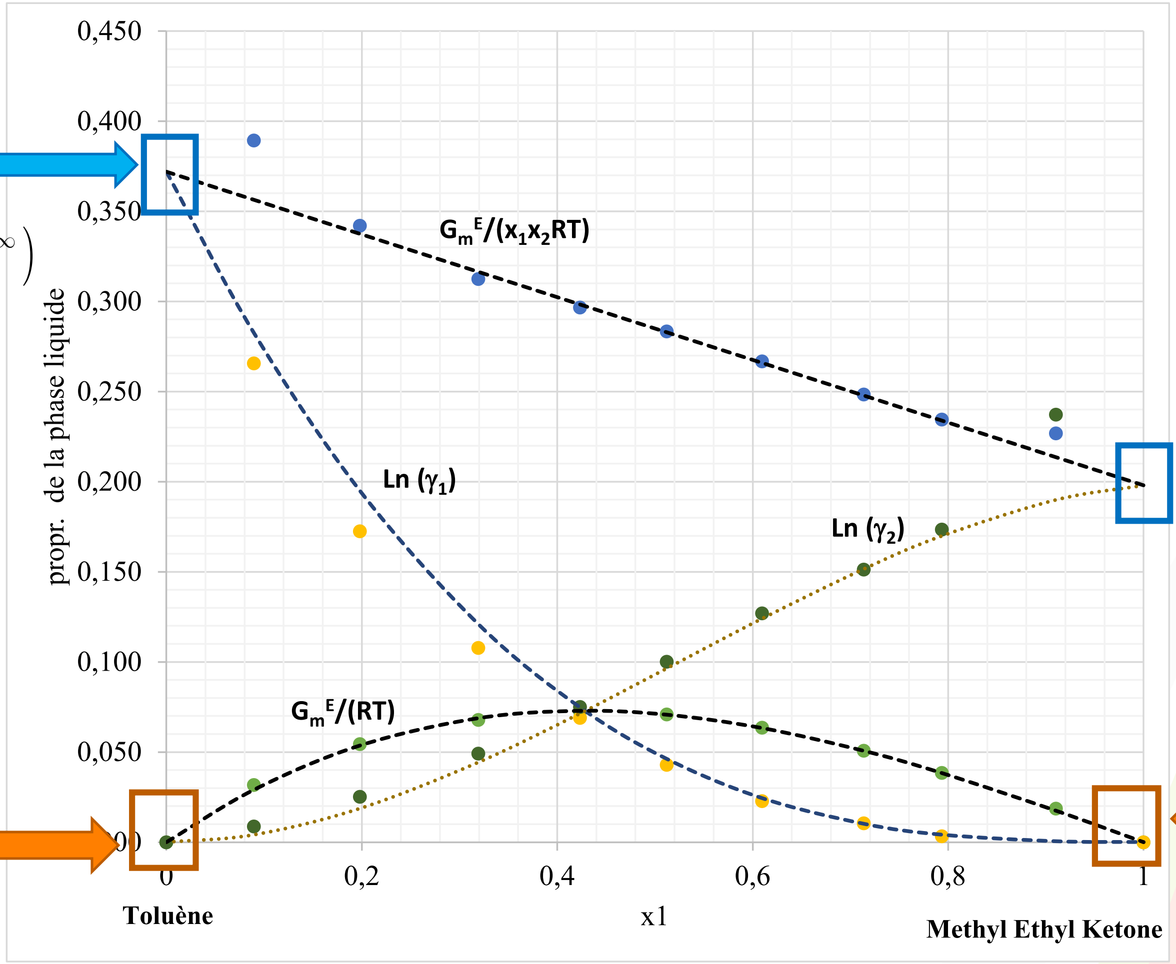
Supposons la validité du modèle : $x_i \times \gamma_i \times p_i^\sigma = y_i \times p$

Calculer **à partir des données expérimentales** puis tracer G_m^E/RT, $(G_m^E/(x_1 x_2 RT))$, Ln (γ_1) et Ln(γ_2) en fonction de la composition,

Remarques

$x_1 \to 0$

$Ln(\gamma_1) \to Ln(\gamma_1^\infty)$



$x_2 \to 0$

$Ln(\gamma_2) \to Ln(\gamma_2^\infty)$

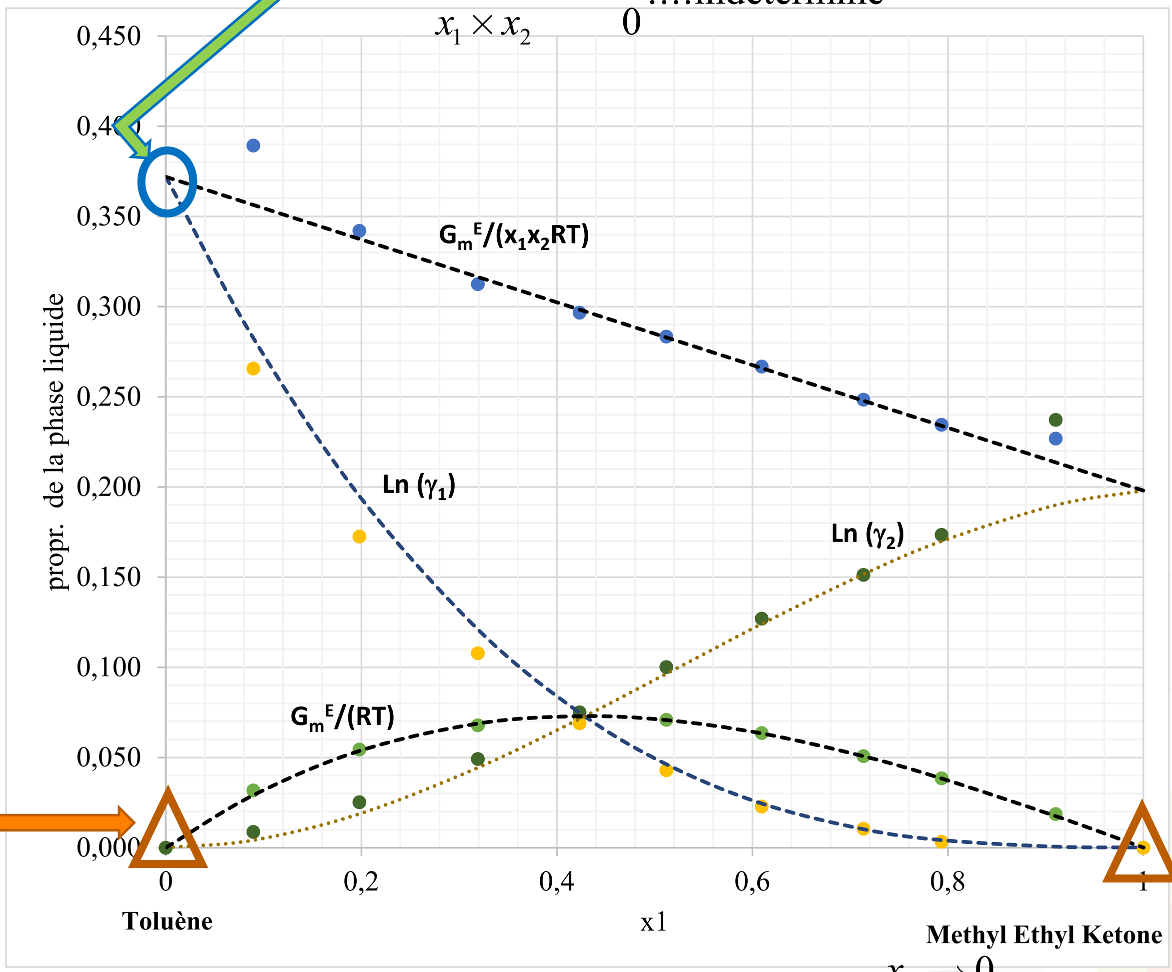
$x_1 \to 0 \quad Ln(\gamma_2) \to 0$ c'est-à-dire $(\gamma_2 = 1)$

$x_1 \to 1 \quad Ln(\gamma_1) \to 0$ c'est-à-dire $(\gamma_1 = 1)$

Remarques

$$x_1 \to 0$$

$$\frac{\left(G_m^E / R\times T\right)}{x_1 \times x_2} = \frac{0}{0} \text{!!!!indéterminé}$$



$$x_1 \to 0$$

$$\frac{G_m^E}{R\times T} = \underbrace{x_1}_{=0} \times Ln(\gamma_1) + \underbrace{x_2}_{=1} \times \underbrace{Ln(\gamma_2)}_{=0} = 0$$

$$x_2 \to 0$$

$$\frac{G_m^E}{R\times T} = \underbrace{x_1}_{=1} \times \underbrace{Ln(\gamma_1)}_{=0} + \underbrace{x_2}_{=0} \times Ln(\gamma_2) = 0$$

Remarques

$$x_1 \to 0 \quad \frac{G_m^E}{x_1 \times x_2 \times R \times T} = \frac{0}{0} \text{!!!!indéterminé}$$

Théorème de l'hôpital :

$$\lim_{x_1 \to 0}\left(\frac{G_m^E / R \times T}{x_1 \times x_2}\right) = \lim_{x_1 \to 0}\left(\frac{G_m^E / R \times T}{\underbrace{x_1}_{car\ x_2=1}}\right) = \lim_{x_1 \to 0}\left(\frac{d\left(G_m^E / R \times T\right)}{dx_1}\right)$$

$$\frac{G_m^E}{R \times T} = x_1 \times Ln\left(\gamma_1\right) + x_2 \times Ln\left(\gamma_2\right)$$

$$\frac{d\left(G_m^E / R \times T\right)}{dx_1} = x_1 \times \frac{dLn\left(\gamma_1\right)}{dx_1} + Ln\left(\gamma_1\right) + x_2 \times \frac{dLn\left(\gamma_2\right)}{dx_1} - Ln\left(\gamma_2\right)$$

Maths

Relation de Gibbs-Duhem

$$dG = V \times dp - S \times dT + \sum_i (\mu_i) \times dn_i$$

$$d\left(\frac{G}{R \times T}\right) = \frac{V}{R \times T} \times dp - \frac{S}{R \times T} \times dT + \sum_i \left(\frac{\mu_i}{RT}\right) \times dn_i$$

Grandeurs d'excès

$$d\left(\frac{G^E}{R \times T}\right) = \frac{V^E}{R \times T} \times dp - \frac{S^E}{R \times T} \times dT + \sum_i \left(\frac{\mu_i^E}{RT}\right) \times dn_i$$

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

$$d\left(\frac{G^E}{R \times T}\right) = \frac{V^E}{R \times T} \times dp - \frac{S^E}{R \times T} \times dT + \sum_i Ln(\gamma_i) \times dn_i$$

À T et P cts

$$\boxed{d\left(\frac{G^E}{R \times T}\right) = \sum_i Ln(\gamma_i) \times dn_i}$$

$$\frac{G^E}{R \times T} = \sum_i n_i \times \frac{\mu_i^E}{R \times T} \qquad \textit{(Euler)}$$

$$\frac{G^E}{R \times T} = \sum_i n_i \times Ln(\gamma_i)$$

(maths)

$$\boxed{d\left(\frac{G^E}{R \times T}\right) = \sum_i n_i \times dLn(\gamma_i) + \sum_i Ln(\gamma_i) \times dn_i}$$

G-Duhem :

$$\sum_i n_i \times d\left(Ln(\gamma_i)\right) = 0 \quad (\text{const} \quad T, p)$$

Remarques

$$x_1 \to 0 \quad \frac{G_m^E}{x_1 \times x_2 \times R \times T} = \frac{0}{0} \text{!!!!indéterminé}$$

Théorème de l'hôpital :

$$\lim_{x_1 \to 0}\left(\frac{G_m^E / R \times T}{x_1 \times x_2}\right) = \lim_{x_1 \to 0}\left(\frac{G_m^E / R \times T}{\underbrace{x_1}_{car\ x_2=1}}\right) = \lim_{x_1 \to 0}\left(\frac{d\left(G_m^E / R \times T\right)}{dx_1}\right)$$

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

$$\frac{d\left(G_m^E / R \times T\right)}{dx_1} = x_1 \times \frac{dLn(\gamma_1)}{dx_1} + Ln(\gamma_1) + x_2 \times \frac{dLn(\gamma_2)}{dx_1} - Ln(\gamma_2)$$

Maths

La relation de Gibbs Duhem : $x_1 \times dLn(\gamma_1) + x_2 \times dLn(\gamma_2) = 0$

C'est-à-dire : $x_1 \times \frac{dLn(\gamma_1)}{dx_1} + x_2 \times \frac{dLn(\gamma_2)}{dx_1} = 0$

$$\frac{d\left(G_m^E / R \times T\right)}{dx_1} = Ln(\gamma_1) - Ln(\gamma_2)$$

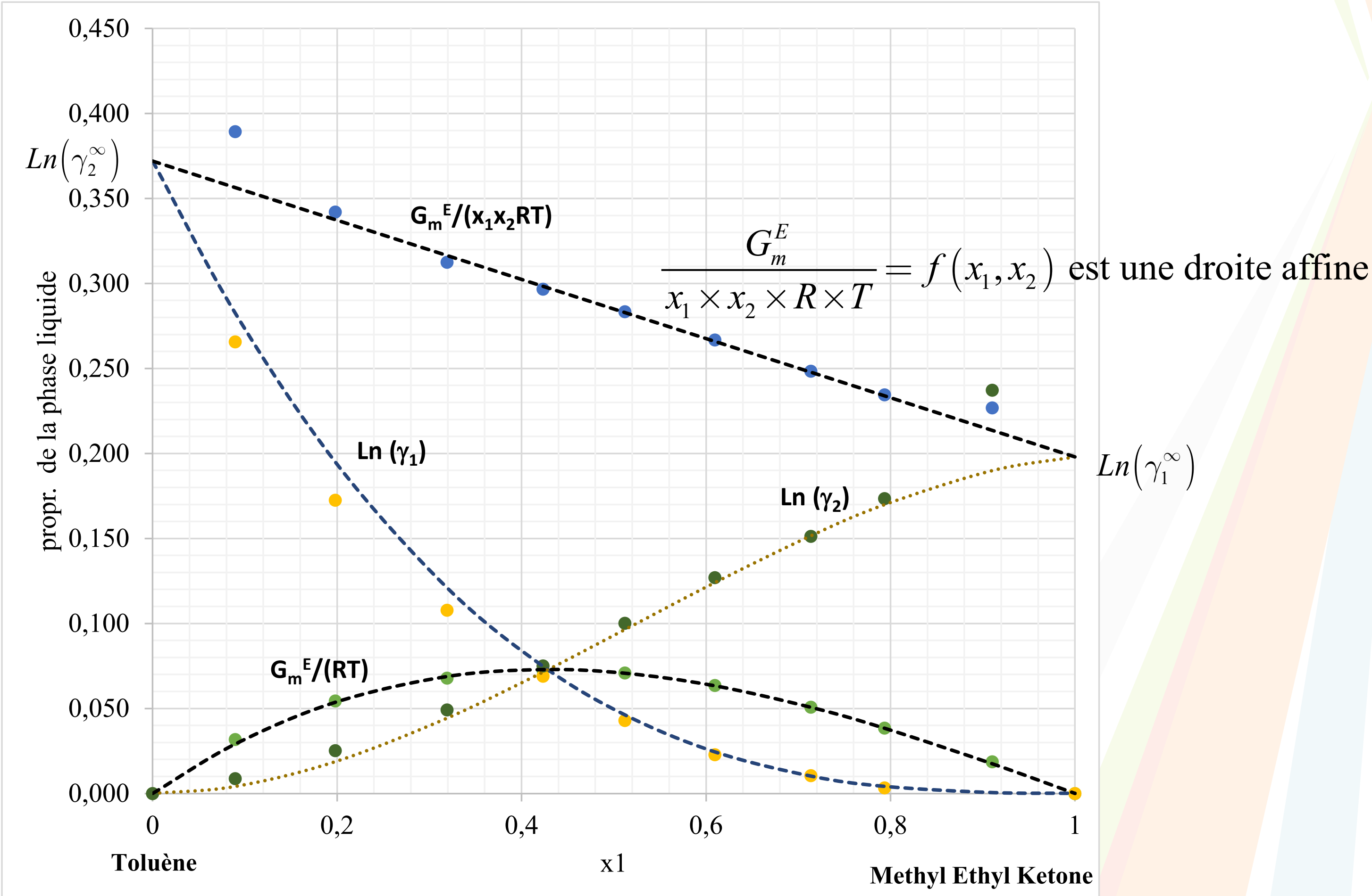
Remarques

$$\lim_{x_1 \to 0}\left(\frac{d\left(G_m^E / R\times T\right)}{dx_1}\right) = \lim_{x_1 \to 0}\left(Ln\left(\gamma_1\right) - \underbrace{Ln\left(\gamma_2\right)}_{=0}\right) = Ln\left(\gamma_1^{\infty}\right)$$

Il vient alors : $$\lim_{x_1 \to 0}\left(\frac{G_m^E / R\times T}{x_1 \times x_2}\right) = Ln\left(\gamma_1^{\infty}\right)$$

De même : $$\lim_{x_2 \to 0}\left(\frac{G_m^E / R\times T}{x_1 \times x_2}\right) = Ln\left(\gamma_2^{\infty}\right)$$

Remarques



0,450
0,400
0,350
0,300
0,250
0,200
0,150
0,100
0,050
0,000
$Ln(\gamma_2^\infty)$
propr. de la phase liquide
$G_m^E/(x_1x_2RT)$
$\frac{G_m^E}{x_1 \times x_2 \times R \times T} = f(x_1, x_2)$ est une droite affine
Ln (γ_1)
Ln (γ_2)
$Ln(\gamma_1^\infty)$
$G_m^E/(RT)$
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Toluène
x1
Methyl Ethyl Ketone

Modèle empirique de G^E

Modèle de Margules à deux paramètres

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

$$Ln\left(\gamma_1\right)=\left[\frac{\partial\left(\left(n\times G_m^E\right)/\left(R\times T\right)\right)}{\partial n_1}\right]_{p,T,n_2}$$

$$Ln\left(\gamma_1\right)=x_2^2\times\left[\left(A_{12}+2\times\left(A_{21}-A_{12}\right)\times x_1\right)\right]$$

$$Ln\left(\gamma_2\right)=x_1^2\times\left[\left(A_{21}+2\times\left(A_{12}-A_{21}\right)\times x_2\right)\right]$$

Propriétés de phase liquide à partir du modèle de G^E

Methyl éthyle kétone(1) – toluène(2)

A 50°C,

x_1	y_1	p/kPa
0	0	12,3
0,0895	0,2716	15,51
0,1981	0,4565	18,61
0,3193	0,5934	21,63
0,4232	0,6815	24,01
0,5119	0,744	25,92
0,6096	0,805	27,96
0,7135	0,8639	30,12
0,7934	0,9048	31,75
0,9102	0,959	34,15
1	1	36,09

Supposons la validité du modèle : $x_i \times \gamma_i \times p_i^\sigma = y_i \times p$

1) Calculer en utilisant les expressions analytiques du **modèle de Margules** puis tracer sur le même graphique G_m^E/RT, $(G_m^E/(x_1x_2RT))$, Ln (γ_1) et Ln(γ_2) en fonction de la composition,

On donne : **modèle de Margules à deux paramètres :**

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

$$Ln\left(\gamma_1\right) = x_2^2 \times \left[\left(A_{12} + 2 \times \left(A_{21} - A_{12}\right) \times x_1\right)\right]$$

$$Ln\left(\gamma_2\right) = x_1^2 \times \left[\left(A_{21} + 2 \times \left(A_{12} - A_{21}\right) \times x_2\right)\right]$$

A_{12} =0,372 et A_{21} = 0,198

2) Calculer la fugacité liquide des deux constituants puis comparer à la fugacité liquide idéale,

3) Calculer à partir de ce modèle les pressions p et les compositions y_i ,Comparer les valeurs calculés aux valeurs expérimentales,

Propriétés de phase liquide à partir du modèle de G^E

1) Modèle de Margules

$$\frac{G_m^E}{x_1 \times x_2 \times R \times T} = A_{21} \times x_1 + A_{12} \times x_2$$

$$Ln(\gamma_1) = x_2^2 \times \left[\left(A_{12} + 2 \times \left(A_{21} - A_{12}\right) \times x_1\right)\right]$$

$$Ln(\gamma_2) = x_1^2 \times \left[\left(A_{21} + 2 \times \left(A_{12} - A_{21}\right) \times x_2\right)\right]$$

2) Fugacité liquide

$$f_i^{liq} = \gamma_i \times x_i \times p_i^\sigma$$

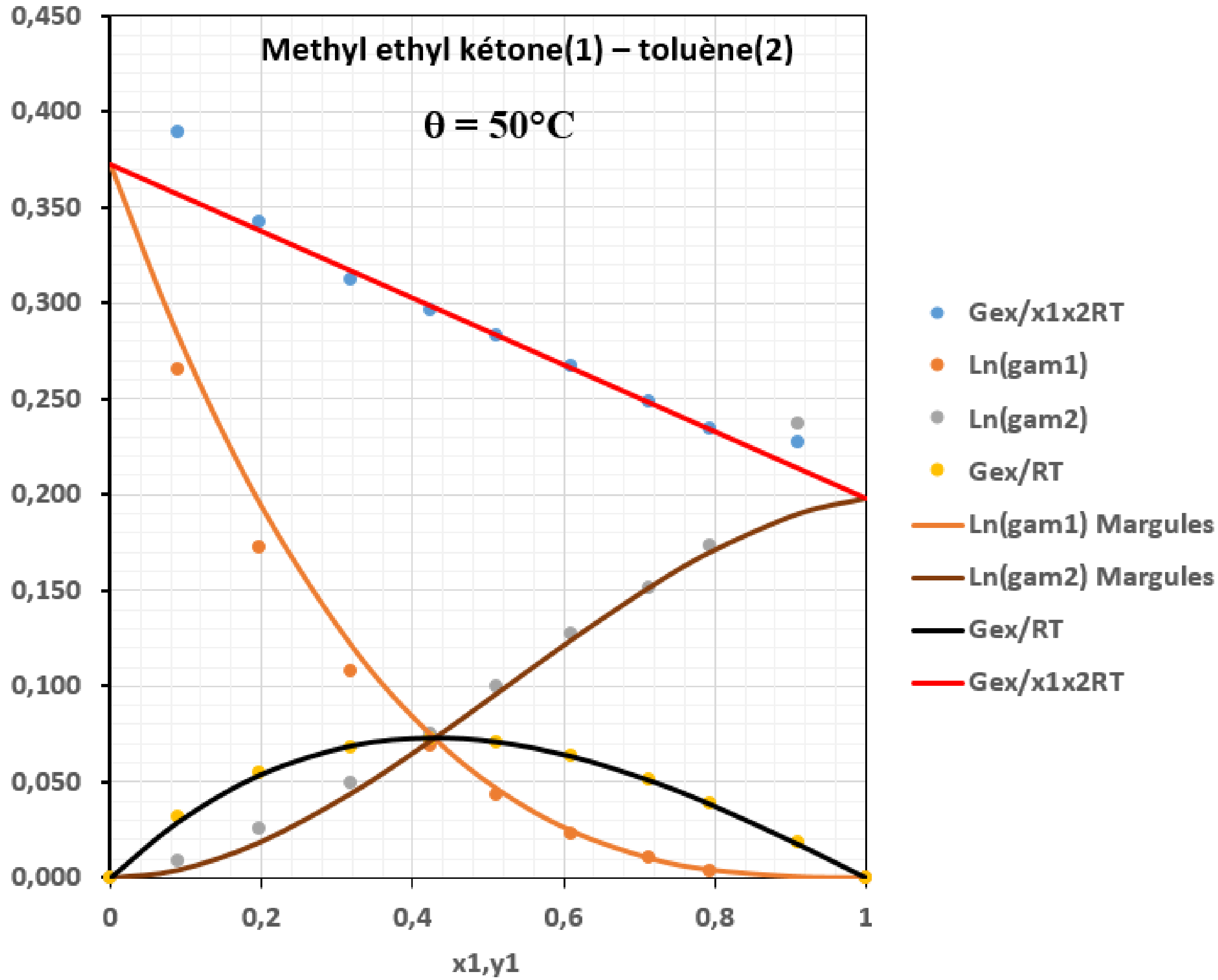
3) Modélisation des courbes d'équilibres

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

$$p = x_1 \times \gamma_1 \times p_1^\sigma + x_2 \times \gamma_2 \times p_2^\sigma$$

$$y_1 = \frac{x_1 \times \gamma_1 \times p_1^\sigma}{p}$$

Propriétés de phase liquide à partir du modèle de G^E



Propriétés de phase liquide à partir du modèle de G^E