



Université Abderrahmane Mira de Bejaia
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Polycopié

Cours de modélisation Thermodynamique

Ce cours est destiné aux étudiants de première année Master Chimie Analytique

Réalisé par le Professeur H. SIFA OUI

Chapitre I : Rappels

I.1/ Grandeurs thermodynamiques

1/ Grandeur totale ($Z=H, S, G, V, \dots$)

$$Z = f(T, P, n_1, \dots, n_c)$$

$$Z = \sum_{i=1}^c n_i z_i$$

2/ Grandeur molaire ($z=h, s, g, v, \dots$)

$$Z = f(T, P, x_1, \dots, x_c)$$

$$z = \frac{Z}{n} = \sum_{i=1}^c x_i z_i$$

3/ Grandeur molaire partielle ($z_i=h_i, s_i, g_i, v_i, \dots$)

$$z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$z_i = z - \sum_{k \neq i} x_k \frac{dz}{dx_k}$$

4/ Grandeur de mélange ($Z^m = H^m, S^m, G^m, V^m, \dots$)

$$Z^m = Z(\text{après mélange}) - Z(\text{avant mélange}) = Z - Z^*$$

I.2/ Quelques relations importantes

1/ Le potentiel chimique

$$\mu_i = g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

2/ Relation d'Euler

$$Z = \sum_{i=1}^c n_i z_i$$

3/ Relation de Gibbs-Duhem

$$\sum_{i=1}^c n_i dz_i = 0$$

4/ Relation de Gibbs-Helmholtz

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad \text{Ou bien} \quad \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{RT^2}$$

I.3/ Solution idéale et solution réelle

	Solution Idéale	Solution Réelle
Interactions intermoléculaires	Pas d'interactions	Interactions existent
Coefficient d'activité γ_i	$\gamma_i = 1$	$\gamma_i \neq 1$
Activité a_i	$a_i = x_i$	$a_i = \gamma_i x_i$
Pression partielle P_i	$P_i = P_i^* x_i$	$P_i = P_i^* \gamma_i x_i$
Potentiel chimique	$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$	$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$
Enthalpie de mélange	$H^m = 0$	$H^m / RT = -T \sum_{i=1}^c n_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_P$
Entropie de mélange	$S^m / R = - \sum_{i=1}^c n_i \ln x_i$	$S^m / R = - \sum_{i=1}^c n_i \ln a_i - T \sum_{i=1}^c n_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_P$
Enthalpie libre de mélange	$G^m / RT = \sum_{i=1}^c n_i \ln x_i$	$G^m / RT = \sum_{i=1}^c n_i \ln a_i$
Volume de mélange	$V^m = 0$	$V^m \neq 0$

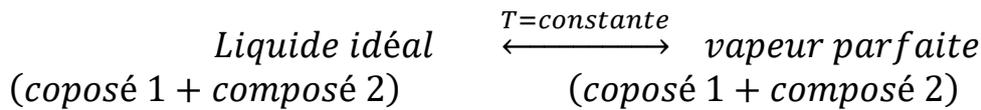
I.4/ Grandeurs d'excès ($Z^E = H^E, S^E, G^E, V^E, \dots$)

$$Z^E = Z (\text{mélange réel}) - Z (\text{mélange idéal}) = Z^{mR} - Z^{mI}$$

Potentiel chimique d'excès (Enthalpie libre molaire partielle d'excès)	$\mu_i^E = g_i^E = RT \ln \gamma_i$
Enthalpie totale d'excès	$H^E / RT = -T \sum_{i=1}^c n_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_P$
Entropie totale d'excès	$S^E / R = - \sum_{i=1}^c n_i \ln \gamma_i - T \sum_{i=1}^c n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P$
Enthalpie libre totale d'excès	$G^E / RT = \sum_{i=1}^c n_i \ln \gamma_i$
Volume total d'excès	$V^E = V^{mR}$

I.5/ Equilibre liquide-vapeur

1/ Equilibre liquide-vapeur à température constante (ELVT) d'un mélange à deux constituants



A/ Phase liquide idéale : considérée comme solution idéale

$$\begin{aligned} P_1^l &= P_1^* x_1 \quad \text{et} \quad P_2^l = P_2^* x_2 \\ P &= P_1^l + P_2^l = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1) \\ P &= (P_1^* - P_2^*) x_1 + P_2^* \quad (1) \end{aligned}$$

B/ Phase vapeur : considérée comme gaz parfaite

$$P_1^v = y_1 P \quad \text{et} \quad P_2^v = y_2 P$$

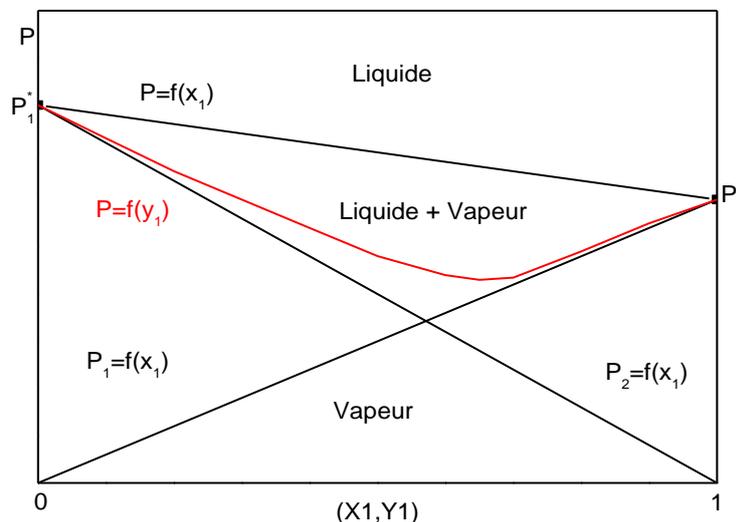
A l'équilibre on a :

$$\begin{aligned} P_1^l &= P_1^v \quad \text{et} \quad P_2^l = P_2^v \\ P_1^* x_1 &= y_1 P \end{aligned}$$

$$(1) \Rightarrow x_1 = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*}$$

$$P_1^* \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*} = y_1 P \Rightarrow P = \frac{P_1^* P_2^*}{(P_2^* - P_1^*) y_1 + P_1^*} \quad (2)$$

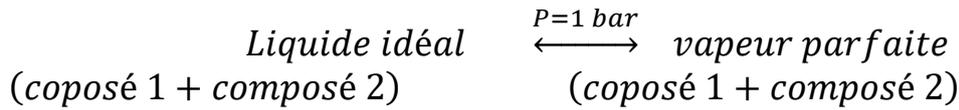
C/ Diagramme d'équilibre liquide-vapeur $P=f(x_1, y_1)$



$P=f(x_1)$ est la courbe d'ébullition (début de vaporisation)

$P=f(y_1)$ est la courbe de Rosée (fin de vaporisation)

2/ Equilibre liquide-vapeur à pression constante (ELVP) d'un mélange à deux constituants



Où :

$$x_1 = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*}$$

$$P_1^* x_1 = y_1 P \Rightarrow y_1 = \frac{P_1^*}{P} x_1$$

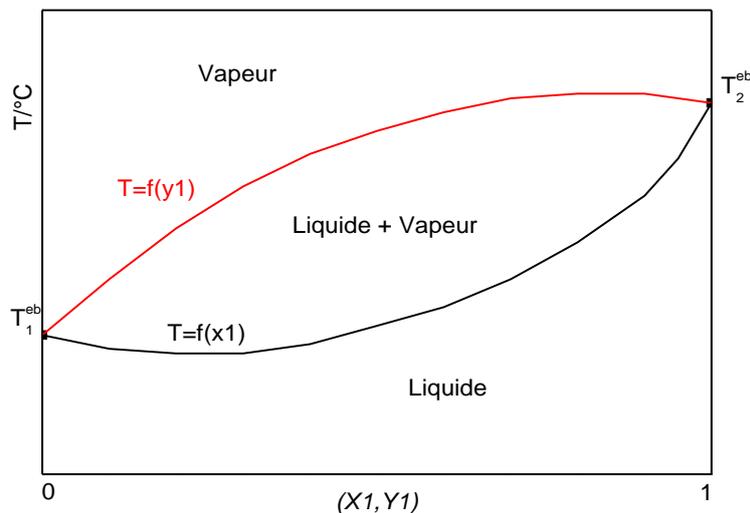
Comme P_1^* et P_2^* sont des fonctions de température exprimées par la relation de Clausius-Clapeyron.

$$\ln P_1^* = \frac{\Delta H_1^v}{R} \left[\frac{1}{T_1^{eb}} - \frac{1}{T} \right] \quad \text{et} \quad \ln P_2^* = \frac{\Delta H_2^v}{R} \left[\frac{1}{T_2^{eb}} - \frac{1}{T} \right]$$

Pour calculer $T=f(x_1, y_1)$ on procède de la manière suivante, on donne des valeurs à T , on calcule P_1^*, P_2^*, x_1 et y_1 .

T/K	P_1^*/atm	P_2^*/atm	x_1	y_1
T_1^{eb}	1	-	1	1
$T_1^{eb} + 0.5$	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
T_2^{eb}	-	1	0	0

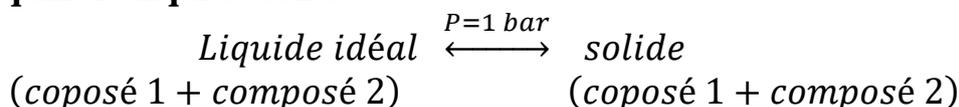
Diagramme d'équilibre liquide-vapeur $T=f(x_1, y_1)$



$T=f(x_1)$ est la courbe d'ébullition (début de vaporisation)

$T=f(y_1)$ est la courbe de Rosée (fin de vaporisation)

I.6/ Equilibre liquide-solide



A l'équilibre on $\mu_i^L = \mu_i^S$

$$\mu_i^L = \mu_i^{0,L} + RT \ln x_i$$

$$\mu_i^S = \mu_i^{0,S} + RT \ln a_i^S \text{ avec } a_i^S = 1 \Rightarrow \mu_i^S = \mu_i^{0,S}$$

$$\mu_i^{0,L} + RT \ln x_i = \mu_i^{0,S} \Rightarrow \mu_i^{0,L} - \mu_i^{0,S} = -RT \ln x_i = \Delta \mu_i^{fus}$$

$$\Delta \mu_i^{fus} / T = -R \ln x_i$$

Appliquons la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta \mu_i^{fus}/T)}{\partial T} \right]_P = -R \frac{d \ln x_i}{dT} = -\frac{\Delta H_i^{fus}}{T^2}$$

$$\frac{d \ln x_i}{dT} = \frac{\Delta H_i^{fus}}{RT^2} \Rightarrow d \ln x_i = \frac{\Delta H_i^{fus}}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \int_1^{x_i} d \ln x_i = \frac{\Delta H_i^{fus}}{R} \int_{T_i^{fus}}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_i^{fus}}{R} \left[\frac{1}{T_i^{fus}} - \frac{1}{T} \right]$$

Pour un mélange à deux composés on aura :

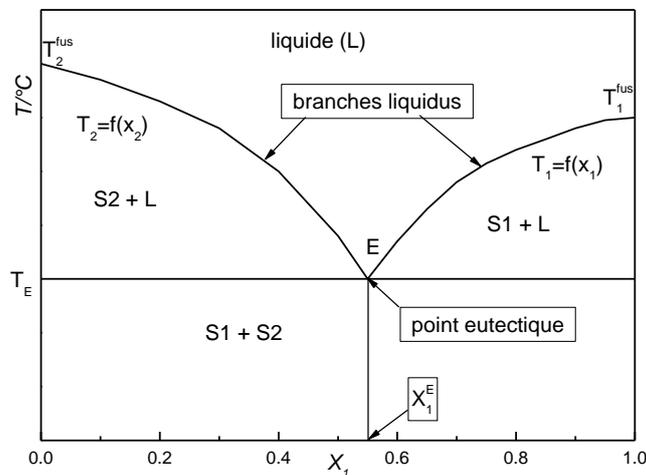
$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_1^{fus}}{R} \left[\frac{1}{T_1^{fus}} - \frac{1}{T_1} \right] \Rightarrow T_1 = 1 / \left[\frac{1}{T_1^{fus}} - \frac{R}{\Delta H_1^{fus}} \ln x_1 \right]$$

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_2^{fus}}{R} \left[\frac{1}{T_2^{fus}} - \frac{1}{T_2} \right] \Rightarrow T_2 = 1 / \left[\frac{1}{T_2^{fus}} - \frac{R}{\Delta H_2^{fus}} \ln x_2 \right]$$

Pour calculer $T_1=f(x_1)$ et $T_2=f(x_2)$ on procède de la manière suivante, on donne des valeurs à x_1 , on calcule T_1 et T_2 .

X_1	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
X_2	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0
T_1/K		-	-	-	-	-	-	-	-	-	T_1^{fus}
T_2/K	T_2^{fus}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Diagramme d'équilibre liquide-solide, $T_1=f(x_1)$ et $T_2=f(x_2)$



Chapitre II/ Modèles empiriques

Les modèles empiriques sont des modèles dont la totalité des paramètres sont déterminés à partir des données expérimentales :

- 1- des équilibres liquide-vapeur
- 2- des chaleurs de mélange
- 3- des coefficients d'activités à dilution infini

II.1 Modèle de Van Laar

Ce modèle qui dérive de l'équation de Van Der Waals a été élaboré par Johannes Van Laar en 1910-1913.

Pour un mélange binaire : composé (1) + composé (2), l'enthalpie libre molaire d'excès g^E et les logarithmes des coefficients d'activité $\ln\gamma_1$ et $\ln\gamma_2$ sont représentés par les expressions suivantes :

$$g^E / RT = \frac{ABx_1x_2}{Ax_1+Bx_2}$$

$$g_1^E / RT = \ln\gamma_1 = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = g^E / RT - x_2 \frac{d(g^E/RT)}{dx_2}$$

$$G^E / RT = (n_1 + n_2) g^E / RT$$

$$G^E / RT = (n_1 + n_2) \frac{ABx_1x_2}{Ax_1+Bx_2} = \frac{ABn_1n_2}{An_1+Bn_2}$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{ABn_2(An_1 + Bn_2) - AABn_1n_2}{(An_1 + Bn_2)^2} = A \left[\frac{Bn_2}{An_1 + Bn_2} \right]^2 = A \left[\frac{Bx_2}{Ax_1 + Bx_2} \right]^2$$

$$g_1^E / RT = \ln\gamma_1 = A \left(\frac{Bx_2}{Ax_1+Bx_2} \right)^2$$

De la même façon on détermine g_2^E / RT

$$g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = g^E/RT - x_1 \frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = B \left(\frac{Ax_1}{Ax_1+Bx_2} \right)^2$$

Les paramètres ajustables A et B sont dépendant de la température.

$$A = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^\infty$$

$$B = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^\infty$$

Avec :

γ_1^∞ est le coefficient d'activité du constituant 1 à dilution infinie

γ_2^∞ est le coefficient d'activité du constituant 2 à dilution infinie

Par conséquent, en application de la relation de Gibbs Helmholtz et en désignant par $h_1^{E,\infty}$ et $h_2^{E,\infty}$ les enthalpies molaires partielles d'excès des constituants (1) et (2) à dilution infinie on aura :

$$h_1^{E,\infty} = -RT^2 \frac{dA}{dT} = -RT^2 \frac{d\ln\gamma_1^\infty}{dT}$$

$$h_2^{E,\infty} = -RT^2 \frac{dB}{dT} = -RT^2 \frac{d\ln\gamma_2^\infty}{dT}$$

Cas A=B

Dans ce cas les molécules, sont de polarités différentes et sont de mêmes formes et de mêmes tailles. Dans ce cas, les équations deviennent :

$$g^E/RT = Ax_1x_2$$

$$g_1^E/RT = \ln\gamma_1 = Ax_2^2$$

$$g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = Ax_1^2$$

A $x_1=x_2=0.5$ implique $\gamma_1=\gamma_2$

A A=0 implique $\gamma_1=\gamma_2=1$, et dans ce cas le mélange se comporte comme un mélange idéal.

Tableau 1 : Valeurs des paramètres A et B pour quelques mélanges [1]

Système	A	B
Eau (1) – Acide acétique (2)	0.4973	1.0623
Eau (1) – 1-Butanol (2)	1.0996	7.1460
Eau (1) – Acide formique (2)	-0.2935	-0.2757
Acétone (1) – Chloroforme (2)	-0.8643	-0.5899
Acétone (1) - Méthanol(2)	0.6184	0.5797
Acétone (1) - Eau (2)	2.1041	1.5555
Ethanol (1) – Benzène (2)	1.8570	1.4785
Ethanol (1) – Eau (2)	1.6798	0.9227
Méthanol (1) – Benzène (2)	2.1623	1.7925
Méthanol (1) – Ethylacétate (2)	1.0017	1.0524
Méthanol (1) – Eau (2)	0.8041	0.5619

[1] Perry, Robert H.; Green, Don W. (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th ed.)*. New York: McGraw-Hill. pp. 13:20. [ISBN 0-07-115982-7](#).

II.2 Modèle de Margules

Ce modèle a été introduit par Max Margules en 1895. C'est un modèle très simple à deux paramètres qui exprime l'enthalpie libre molaire d'excès et les coefficients d'activités.

Pour un mélange binaire : composé (1) + composé (2), l'enthalpie libre molaire d'excès g^E et les logarithmes des coefficients d'activité $\ln\gamma_1$ et $\ln\gamma_2$ sont représentés par les expressions suivantes :

$$g^E/RT = x_1x_2[Ax_1 + Bx_2]$$

$$g_1^E/RT = \ln\gamma_1 = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = g^E/RT + (1-x_1) \frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$G^E/RT = (n_1 + n_2) g^E/RT$$

$$G^E/RT = (n_1+n_2)x_1x_2(Ax_1+Bx_2) = \frac{n_1n_2}{n_1+n_2} \left(A \frac{n_1}{n_1+n_2} + B \frac{n_2}{n_1+n_2} \right)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \left(\frac{n_2}{n_1+n_2} \right)^2 \left(A \frac{n_1}{n_1+n_2} + B \frac{n_2}{n_1+n_2} \right) + \frac{n_1n_2}{n_1+n_2} \left(A \frac{n_2}{(n_1+n_2)^2} - B \frac{n_2}{(n_1+n_2)^2} \right)$$

$$= \left(\frac{n_2}{n_1+n_2} \right)^2 \left(A \frac{n_1}{n_1+n_2} + B \frac{n_2}{n_1+n_2} \right) + \left(\frac{n_2}{n_1+n_2} \right)^2 \left(A \frac{n_1}{n_1+n_2} - B \frac{n_1}{n_1+n_2} \right)$$

$$= x_2^2[Ax_1 + Bx_2 + Ax_1 - Bx_1] = x_2^2[B - Bx_1 + Ax_1 + Ax_1 - Bx_1]$$

$$= x_2^2[B + 2(A - B)x_1]$$

$$\boxed{g_1^E/RT = \ln\gamma_1 = [B + 2(A - B)x_1]x_2^2}$$

De la même façon on détermine g_2^E/RT

$$g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = g^E/RT - x_1 \frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$\boxed{g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = [A + 2(B - A)x_2]x_1^2}$$

Les paramètres ajustables A et B sont dépendant de la température.

$$B = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^\infty$$

$$A = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^\infty$$

Par conséquent, en appliquant la relation de Gibbs Helmholtz et en désignant par $h_1^{E,\infty}$ et $h_2^{E,\infty}$ les enthalpies molaires partielles d'excès des constituants (1) et (2) à dilution infinie on aura :

$$h_1^{E,\infty} = -RT^2 \frac{dB}{dT} = -RT^2 \frac{d\ln\gamma_1^\infty}{dT}$$

$$h_2^{E,\infty} = -RT^2 \frac{dA}{dT} = -RT^2 \frac{d \ln \gamma_2^\infty}{dT}$$

Cas A=B :

Dans ce cas les molécules, sont de polarités différentes et sont de mêmes formes et de mêmes tailles. Dans ce cas, les équations deviennent :

$$g^E / RT = Ax_1x_2$$

$$g_1^E / RT = \ln \gamma_1 = Ax_2^2$$

$$g_2^E / RT = \ln \gamma_2 = Ax_1^2$$

A $x_1=x_2=0.5$ implique $\gamma_1=\gamma_2$

A A=0 implique $\gamma_1=\gamma_2=1$, et dans ce cas le mélange se comporte comme un mélange idéal.

Tableau 2 : Valeurs des paramètres **A** et **B** pour quelques mélanges [2]

Système binaire	A	B
Eau (1) – Acide acétique (2)	0.4178	0.9533
Eau (1) – 1-Butanol (2)	0.8608	3.2051
Eau (1) – Acide formique (2)	-0.2966	-0.2717
Acétone (1) - Chloroforme (2)	-0,5610	-0,8404
Acétone (1) - Méthanol (2)	0,5788	0,6184
Acétone (1) - Eau (2)	1,5461	2,0400
Ethanol (1) – Benzène (2)	1.8362	1.4717
Ethanol (1) – Eau (2)	1.6022	0.7947
Méthanol (1) – Benzène (2)	2.1411	1.7905
Méthanol (1) – Ethylacétate (2)	1.0016	1.0517
Méthanol (1) – Eau (2)	0.7923	0.5434

[2] Robert H. Perry et Don W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, New York, McGraw-Hill, 1997, 7^e éd., 13:20 ([ISBN 0-07-115982-7](https://doi.org/10.1002/9780470115982)).

II.3 Modèle de Redlich-Kister

Le polynôme à plusieurs paramètres de Redlich-Kister a été élaboré par ces deux chercheurs en 1948.

$$g^E/RT = x_1 x_2 [A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2 + \dots + A_i(x_1 - x_2)^i + \dots + A_N(x_1 - x_2)^N]$$

$$\boxed{g^E/RT = x_1 x_2 \sum_{i=0}^N A_i (x_1 - x_2)^i}$$

1- Cas à un seul paramètre

Comme dans les deux modèles précédents de Van Laar et Margules, ce cas répond beaucoup plus aux solutions régulières.

$$g^E/RT = A_0 x_1 x_2$$

$$g_1^E/RT = \ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = g^E/RT + (1 - x_1) \frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$\boxed{g_1^E/RT = \ln \gamma_1 = A_0 x_2^2}$$

$$g_2^E/RT = \ln \gamma_2 = \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = g^E/RT - x_1 \frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$\boxed{g_2^E/RT = \ln \gamma_2 = A_0 x_1^2}$$

2- Cas à deux paramètres

$$g^E/RT = x_1 x_2 [A_0 + A_1(x_1 - x_2)]$$

$$g_1^E/RT = \ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = g^E/RT - x_2 \frac{d(g^E/RT)}{dx_2}$$

$$g^E/RT = (x_2 - x_2^2)(A_0 + A_1(1 - 2x_2))$$

$$\frac{d(g^E/RT)}{dx_2} = (1 - 2x_2)(A_0 + A_1(1 - 2x_2)) - 2A_1(x_2 - x_2^2)$$

$$g_1^E/RT = (x_2 - x_2^2)(A_0 + A_1(1 - 2x_2)) - x_2 [(1 - 2x_2)(A_0 + A_1(1 - 2x_2)) - 2A_1(x_2 - x_2^2)]$$

$$g_1^E/RT = (x_2 - x_2^2)(A_0 + A_1(1 - 2x_2)) - [(x_2 - 2x_2^2)(A_0 + A_1(1 - 2x_2)) - 2A_1 x_2 (x_2 - x_2^2)]$$

$$g_1^E/RT = x_2^2(A_0 + A_1(1 - 2x_2)) + 2A_1 x_2 (x_2 - x_2^2)$$

$$\boxed{g_1^E/RT = [A_0 + 3A_1 - 4A_1 x_2] x_2^2}$$

$$g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = g^E/RT - x_1 \frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$g^E/RT = x_1 x_2 [A_0 + A_1(x_1 - x_2)] = (x_1 - x_1^2)(A_0 + A_1(2x_1 - 1))$$

$$\frac{d(g^E/RT)}{dx_1} = (1 - 2x_1)(A_0 + A_1(2x_1 - 1)) + 2A_1(x_1 - x_1^2)$$

$$g_2^E/RT = (x_1 - x_1^2)(A_0 + A_1(2x_1 - 1)) - x_1[(1 - 2x_1)(A_0 + A_1(2x_1 - 1)) + 2A_1(x_1 - x_1^2)]$$

$$g_2^E/RT = (x_1 - x_1^2)(A_0 + A_1(2x_1 - 1)) - [(x_1 - 2x_1^2)(A_0 + A_1(2x_1 - 1)) + 2A_1x_1(x_1 - x_1^2)]$$

$$g_2^E = x_1^2(A_0 + A_1(2x_1 - 1)) - 2A_1x_1^2(1 - x_1)$$

$$\boxed{g_2^E = [A_0 - 3A_1 + 4A_1x_1]x_1^2}$$

3- Cas à trois paramètres

$$g^E/RT = x_1 x_2 [A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2]$$

$$g_1^E/RT = \ln\gamma_1 = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = g^E/RT + (1 - x_1) \frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$\boxed{g_1^E/RT = \ln\gamma_1 = [A_0 + A_1(3x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)(5x_1 - x_2)]x_1^2}$$

$$g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = g^E/RT - x_1 \frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$\boxed{g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = [A_0 + A_1(x_1 - 3x_2) + A_2(x_1 - x_2)(x_1 - 5x_2)]x_1^2}$$

Chapitre III/ Modèles semi-empiriques

Les modèles semi-empiriques, ils existent plusieurs, parmi eux :

- 1- Le modèle de Wilson
- 2- La méthode NRTL (Non Random Two liquids)
- 3- La méthode Uniquac (Universal Quasi Chemical)

Ces modèles possèdent deux types de paramètres, des paramètres déterminés analytiquement et des paramètres ajustés sur des données expérimentales des mélanges binaires. Ces modèles sont fondés sur le concept de la composition locale.

III.1 Modèle de Wilson

Ce modèle élaboré par Wilson en 1964 est basé sur le modèle de Flory-Huggins et le concept de la composition locale.

L'expression de g^E est similaire à celle de Flory-Huggins, en substituant les fractions volumiques apparentes φ_i par les fractions volumiques locales ξ_i .

$$g^E / RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\xi_i}{x_i}$$



Représentation du mélange sous forme de cellules composées d'une molécule centrale entourée des autres molécules.

Désignant par x_{ii} , x_{ji} , x_{ki} , les fractions molaires de i, j, k successivement autour de la molécule centrale i , on suppose qu'elles sont liées par la relation suivante :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-\lambda_{ij}/RT)}{x_i \exp(-\lambda_{ii}/RT)} = \frac{x_j}{x_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right) \text{ avec } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$$

$$\xi_{ij} = \frac{v_i^* x_i \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right)}{\sum_{k=1}^N v_k^* x_k \exp\left(-\frac{\lambda_{ik}}{RT}\right)}$$

$$\xi_i = \frac{v_i^* x_{ii}}{\sum_{j=1}^N v_j^* x_{ji}} = \xi_{ii} = \frac{v_i^* x_i \exp\left(-\frac{\lambda_{ii}}{RT}\right)}{\sum_{j=1}^N v_j^* x_j \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right)}$$

On pose $\Lambda_{ij} = \frac{v_j^*}{v_i^*} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right)$

$$g^E / RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\xi_i}{x_i} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \left[\frac{v_i^* \exp\left(-\frac{\lambda_{ii}}{RT}\right)}{\sum_{j=1}^N v_j^* x_j \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right)} \right]$$

$$g^E / RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \left[\frac{1}{\frac{\sum_{j=1}^N v_j^* x_j \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right)}{v_i^* \exp\left(-\frac{\lambda_{ii}}{RT}\right)}} \right] = \sum_{i=1}^N x_i \ln \left[\frac{1}{\sum_{j=1}^N x_j \frac{v_j^*}{v_i^*} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right)} \right]$$

$$g^E / RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \left[\frac{1}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij}} \right] = - \sum_{i=1}^N x_i \ln \left[\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right]$$

$$\boxed{g^E/RT = -\sum_{i=1}^N x_i \ln\left[\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j\right]}$$

Et on détermine l'expression de $\ln\gamma_i$:

$$\ln\gamma_i = g_i^E/RT = \left(\frac{\partial(g^E/RT)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = g^E/RT - \sum_{k=1, k \neq i}^N x_k \frac{\partial(g^E/RT)}{\partial x_k}$$

$$\boxed{\ln\gamma_i = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j\right) - \sum_{k=1}^N \frac{\Lambda_{ki} x_k}{\sum_{j=1}^N \Lambda_{kj} x_j}}$$

Pour un mélange binaire :

$$g^E/RT = -[x_1 \ln(\Lambda_{11} x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \ln(\Lambda_{21} x_1 + \Lambda_{22} x_2)]$$

$$\boxed{g^E/RT = -[x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2)]}$$

$$\ln\gamma_1 = 1 - \ln(\Lambda_{11} x_1 + \Lambda_{12} x_2) - \left[\frac{\Lambda_{11} x_1}{\Lambda_{11} x_1 + \Lambda_{12} x_2} + \frac{\Lambda_{21} x_2}{\Lambda_{21} x_1 + \Lambda_{22} x_2}\right]$$

$$\ln\gamma_1 = 1 - \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - \left[\frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + \frac{\Lambda_{21} x_2}{\Lambda_{21} x_1 + x_2}\right]$$

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - \left[-1 + \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + \frac{\Lambda_{21} x_2}{\Lambda_{21} x_1 + x_2}\right]$$

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - \left[-\frac{x_1 + \Lambda_{12} x_2}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + \frac{\Lambda_{21} x_2}{\Lambda_{21} x_1 + x_2}\right]$$

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - \left[-\frac{\Lambda_{12} x_2}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + \frac{\Lambda_{21} x_2}{\Lambda_{21} x_1 + x_2}\right]$$

$$\boxed{\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1}\right]}$$

De la même manière on détermine $\ln\gamma_2$

$$\boxed{\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{21}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1}\right]}$$

Cette équation est analogue, par sa forme, à l'équation de Flory mais au lieu des fractions volumiques apparentes on utilise les fractions volumiques locales.

Cette équation contient 2 paramètres ajustables à une température donnée.

$$(\lambda_{12} - \lambda_{11}) \text{ et } (\lambda_{21} - \lambda_{22}).$$

2/ Equation NRTL

Le nom donné à cette équation (Non Random Two Liquids) résume les bases sur lesquelles elle est fondée. Assimilant un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'une ou l'autre des molécules des constituants de la solution, elle tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent d'une manière aléatoire, en fonction des interactions moléculaires, et introduit ainsi des fractions molaires locales. Ce modèle peut être généralisé à un mélange de plusieurs constituants. Ce modèle est élaboré par Renon et Prausnitz en 1968.



Figure 3 : représentation du mélange sous forme de cellules composées d'une molécule centrale entourée des autres molécules.

Désignant par x_{ii} , x_{ji} , x_{ki} , les fractions molaires de j,i,k,....., autour d'une molécule centrale i, on suppose qu'elles sont liées par la relation suivante :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp\left[-\alpha_{ji} \frac{g_{ji}}{RT}\right]}{x_i \exp\left[-\alpha_{ji} \frac{g_{ii}}{RT}\right]}$$

Dans laquelle x_j et x_i sont les fractions molaires de j et de i dans le mélange, g_{ji} et g_{ii} des paramètres d'enthalpie libre caractérisant les interactions j-i et i-i, α_{ji} caractérise la répartition non aléatoire des molécules de j autour de la molécule centrale i.

On a évidemment : $g_{ji} = g_{ij}$ et on pose $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

La relation qui précède peut s'écrire :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp\left[-\alpha_{ji} \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right]$$

et compte tenu du fait que : $\sum_{j=1}^N x_{ji} = 1$

On a :

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp\left[-\alpha_{ji} \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right]}{\sum_{k=1}^N \exp\left[-\alpha_{ki} \frac{g_{ki} - g_{ii}}{RT}\right]}$$

Les fractions molaires locales étant ainsi déterminées, on calcule l'enthalpie libre molaire de cohésion d'une cellule i :

$$g^{(i)} = \sum_{j=1}^N x_{ji} g_{ji}$$

Dans i pur cette enthalpie libre molaire est égale à : $g_{pur}^{(i)} = g_{ii}$

L'enthalpie libre d'excès se déduit de la sommation des variations d'enthalpies libres :

$$g^E = \sum_{i=1}^N x_i (g^{(i)} - g_{pur}^{(i)}) = \sum_{i=1}^N x_i \sum_{j=1}^N x_{ji} (g_{ji} - g_{ii})$$

et selon l'expression établie pour les fractions molaires locales :

$$g^E = \sum_{i=1}^N x_i \sum_{j=1}^N \frac{x_j \exp\left[-\alpha_{ji} \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right]}{\sum_{k=1}^N x_k \exp\left[-\alpha_{ki} \frac{g_{ki} - g_{ii}}{RT}\right]} (g_{ji} - g_{ii})$$

On pose : $C_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$, $\tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT}$, $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$

Afin d'aboutir à : $g^E / RT = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}}$

De cette expression de l'enthalpie libre d'excès molaire, on peut déduire l'expression du logarithme du coefficient d'activité :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l G_{lj} \tau_{lj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right)$$

Pour un mélange binaire :

$$g^E / RT = x_1 \left(\frac{x_1 G_{11} \tau_{11}}{x_1 G_{11} + x_2 G_{21}} + \frac{x_2 G_{21} \tau_{21}}{x_1 G_{11} + x_2 G_{21}} \right) + x_2 \left(\frac{x_1 G_{12} \tau_{12}}{x_1 G_{12} + x_2 G_{22}} + \frac{x_2 G_{22} \tau_{22}}{x_1 G_{12} + x_2 G_{22}} \right)$$

Comme : $G_{11} = G_{22} = 1$, $\tau_{11} = \tau_{22} = 0$

$$g^E / RT = x_1 \left(\frac{x_2 G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right) + x_2 \left(\frac{x_1 G_{12} \tau_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right) = x_1 x_2 \left(\frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)$$

$$g^E / RT = x_1 x_2 \left[\frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_1 G_{11} \tau_{11} + x_2 G_{21} \tau_{21}}{x_1 G_{11} + x_2 G_{21}} + \frac{x_1 G_{11}}{x_1 G_{11} + x_2 G_{21}} \left(\tau_{11} - \frac{x_1 G_{11} \tau_{11} + x_2 G_{21} \tau_{21}}{x_1 G_{11} + x_2 G_{21}} \right) + \frac{x_2 G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2 G_{22}} \left(\tau_{12} - \frac{x_1 G_{12} \tau_{12} + x_2 G_{22} \tau_{22}}{x_1 G_{12} + x_2 G_{22}} \right)$$

Comme : $G_{11} = G_{22} = 1$, $\tau_{11} = \tau_{22} = 0$

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2 G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{x_1}{x_1 + x_2 G_{21}} \left(-\frac{x_2 G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right) + \frac{x_2 G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \left(\tau_{12} - \frac{x_1 G_{12} \tau_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2 G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} - \frac{x_1 x_2 G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{x_2 G_{12} \tau_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} - \frac{x_1 x_2 G_{12} G_{12} \tau_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_1 x_2 G_{21} \tau_{21} + x_2^2 G_{21}^2 - x_1 x_2 G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{x_1 x_2 G_{12} G_{12} \tau_{12} + x_2^2 G_{12} \tau_{12} - x_1 x_2 G_{12} G_{12} \tau_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{x_2^2 G_{12} \tau_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2}$$

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

De la même manière on détermine l'expression de $\ln\gamma_2$,

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

Avec : $C_{12} = g_{12} - g_{22}$, et $C_{21} = g_{21} - g_{11}$

$$\tau_{12} = \frac{C_{12}}{RT}, \quad \text{et} \quad \tau_{21} = \frac{C_{21}}{RT}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), \quad \text{et} \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21})$$

A une température donnée et pour chaque couple de constituants, trois paramètres entrent dans les expressions qui précèdent : C_{ij} , C_{ji} , α_{ij}

Si l'équation doit être utilisée dans un domaine de température étendu, ces paramètres seront considérés comme fonction linéaire de la température, ce qui porte à 6 le nombre de paramètres ajustables :

$$C_{ij} = C_{ij}^0 + C_{ij}^T (T - 273.15)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \alpha_{ij}^T (T - 273.15)$$

Dans ces conditions, par application de la relation de Gibbs Helmholtz, l'équation NRTL conduit à une expression de l'enthalpie d'excès.

$$h^E = h^E(T, x_i, c_{ij}, c_{ji}, \alpha_{ij})$$

La détermination des six paramètres correspondant à chaque couple de constituants n'est possible que si l'on dispose de beaucoup de données expérimentales précises à savoir :

- équilibre liquide-vapeur
- solubilité mutuelle
- coefficients d'activité à dilution infinie
- enthalpie de mélange

Parmi les avantages présentés par la méthode NRTL, on peut retenir :

- la flexibilité fournie par les six paramètres
- la représentation de l'enthalpie de mélange

Elle ne contient que des paramètres binaires, en sorte que la prévision des équilibres liquide-vapeur d'ordre supérieur, est possible, à partir d'informations relatives aux binaires seulement.

Elle permet la représentation des équilibres liquide-liquide.

III.3 Méthode UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)

Proposé en 1975 par PRAUSNITZ et ABRAMS, ce modèle lie les propriétés des équations de WILSON et NRTL et se base également sur le concept de la composition locale.

Selon ce concept, l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès g^E comprend deux parties :

- Une partie combinatoire (ou entropique) due essentiellement aux différences entre les tailles et les formes des molécules.
- Une partie résiduelle (ou enthalpique) due aux interactions énergétiques.

$$g^E = g_{Comb}^E + g_{Res}^E$$

Le terme combinatoire s'exprime par la relation de Staverman et Guggenheim :

$$g_{Comb}^E/RT = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right)$$

Avec $Z=10$ est le nombre de coordination

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \text{et} \quad \varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

θ_k et φ_k sont respectivement les fractions superficielle et volumique des constituants purs. Elles sont déterminées respectivement à partir des volumes moléculaires de VAN DER WAALS et surfaces moléculaires. Ces paramètres peuvent être obtenus également, à partir des surfaces de groupe données par BONDI et des volumes de groupe de VAN DER WAALS.

Avec : r_i : volume de Van Der Waals de la molécule i

q_i : surface de la molécule i

Ces paramètres sont calculés pour les différentes molécules et ils sont tabulés.

Le terme résiduel a pour expression :

$$g_{Res}^E/RT = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right)$$

Avec : $\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{\Delta U_{ji}}{RT} \right)$ et $\Delta u_{ji} = u_{ji} - u_{ii}$ avec $u_{ji} = u_{ij}$ et $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$

Avec : u_{ji} : est l'énergie d'interaction entre la molécule j et la molécule i

u_{ii} : est l'énergie d'interaction entre deux molécules de même type i

Ces paramètres sont dépendant de la température tel que :

$$\Delta U_{ji} = \Delta U_{ji}^{(0)} + \Delta U_{ji}^{(T)} (T - T_0)$$

Expression du coefficient d'activité :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

La contribution combinatoire est donnée par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + \ell_i - \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) \sum_j x_j \ell_j$$

Avec :

$$\ell_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

La contribution résiduelle est donnée par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \right]$$

Les sommations dans l'équation ci-dessus portent sur tous les constituants présents dans la solution.

Les paramètres $\Delta u_{ji} = u_{ji} - u_{ii}$ et $\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$ sont déterminés à partir des données des équilibres liquide – vapeur. Ces paramètres qui sont donc ajustés expérimentalement concernent les interactions entre les molécules i et j choisies.

En utilisant la relation de Gibbs-Helmoltz, on peut déterminer l'expression de h^E :

$$h^E = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{g_{Res}^E}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = - \sum_i q_i x_i \left(\frac{\sum_j D_{ji} \theta_j}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}} \right)$$

Avec :

$$D_{ji} = R \frac{d\tau_{ji}}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Chapitre IV/ Modèles prédictifs

Plusieurs modèles ont été élaborés dans la littérature pour la prévision des propriétés thermodynamiques des solutions moléculaires telles que les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur, les diagrammes d'équilibres liquide-solide, les diagrammes d'équilibres liquide-liquide et les grandeurs de mélanges. Dans cette partie nous allons nous intéresser aux modèles suivants :

- 1- Méthode ASOG
- 2- Méthode UNIFAC et ces deux variantes

IV. 1. Méthode ASOG (Analytical solutions of groups)

Proposé par WILSON et DEAR, DERR et DEAL, RONC et RATCLIFF et PALMER et SMITH, le modèle ASOG est dérivé de l'idée de corrélation des propriétés thermodynamiques à l'aide de la contribution des groupes.

Selon ce modèle le potentiel chimique d'excès est supposé être la somme de deux contributions :

$$\text{Log} \gamma_i = \text{Log} \gamma_i^{\text{FH}} + \text{Log} \gamma_i^{\text{G}}$$

- La contribution γ_i^{FH} de FLORY-HUGGINS est due aux différences entre les tailles des molécules. Elle est calculée en utilisant l'équation similaire à celle de FLORY-HUGGINS pour les solutions athermiques.

$$\text{Log} \gamma_i^{\text{FH}} = \text{Log} \frac{v_i^{\text{FH}}}{\sum_j v_j^{\text{FH}} x_j} + 1 - \frac{v_i^{\text{FH}}}{\sum_j v_j^{\text{FH}} x_j}$$

où :

v_j^{FH} est le nombre d'atomes (autres que les atomes d'hydrogène) présent dans la molécule j.

x_j est la fraction molaire du composé j, présent dans la solution liquide.

Les sommations dans l'équation ci-dessus portent sur tous les constituants présents dans la solution.

- La contribution γ_i^{G} , due aux interactions entre les groupes, est supposée être la somme des contributions (individuelles) des groupes formant la solution.

$$\text{Log} \gamma_i^{\text{G}} = \sum_k v_{ki} (\text{Log} \Gamma_k - \text{Log} \Gamma_k^{(i)})$$

où :

v_{ki} est le nombre d'atomes (différents de l'atome d'hydrogène) présents dans le groupe k de la molécule i.

$\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité de groupe relatif au groupe k présent dans la molécule i à l'état standard (le constituant i est pur).

Γ_k est le coefficient d'activité du groupe k, présent dans la solution.

La sommation dans l'équation ci-dessus concerne tous les groupes présents dans la solution.

Le coefficient d'activité du groupement, qui est une fonction de la température et de la fraction molaire du groupement dans la solution liquide, est donnée par l'équation analytique suivante :

$$\text{Log} \Gamma_k = -\text{Log} \sum_l x_l a_{kl} + 1 - \frac{x_l a_{lk}}{\sum_m x_m a_{lm}}$$

où :

a_{kl} et a_{lk} représentent les paramètres d'interaction de groupes caractéristiques des groupes k et l , ($a_{kl} \neq a_{lk}$).

Les sommes portent sur tous les groupes.

x_l est la fraction du groupe l , présent dans la solution liquide. Son expression est donnée par l'équation suivante :

$$x_l = \frac{\sum_i x_i v_{il}}{\sum_i x_i \sum_k v_{kl}}$$

Dans l'équation précédente, la somme sur i , porte sur tous les constituants présents dans la solution liquide, tandis que la somme sur k concerne les groupes présents dans la solution.

Les paramètres a_{kl} , définis auparavant, sont des fonctions de la température T , ils sont donnés par l'expression suivante :

$$\text{Log} a_{kl} = m_{kl} - \frac{n_{kl}}{T}$$

Où :

m_{kl} et n_{kl} forment une paire de paramètres d'interaction et sont caractéristiques des groupements k et l .

T en Kelvin.

Afin d'appliquer l'équation ci-dessus, il est nécessaire de déterminer les valeurs des paramètres m_{kl} et n_{kl} . Ces derniers ont été ajustés sur la base des données relatives aux équilibres liquide - vapeur.

IV. 2. Méthode UNIFAC

La méthode UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficients) fondée sur le modèle d'énergie de Gibbs d'excès UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical), est une méthode de contribution de groupes utilisée pour la prédiction des coefficients d'activité des non-électrolytes en phase liquide. Ce dernier est un modèle semi-empirique issu de la théorie quasi-réculaire de GUGGENHEIM associé avec le concept de composition locale.

Le modèle UNIFAC reprend les bases de l'équation UNIQUAC en termes d'interactions entre les groupes formant les molécules. Il considère le mélange liquide non pas comme un ensemble de molécules, mais comme un ensemble de groupements fonctionnels.

Le coefficient d'activité contient deux termes :

- Un terme **combinatoire** (que certains appellent aussi terme entropique) dû essentiellement aux différences dans la taille et la forme des molécules.
- Un terme dite **résiduel** appelé aussi (terme enthalpique), dû aux énergies d'interactions entre les groupements fonctionnels.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

1/ Partie combinatoire (Expression de STAVERMANN).

Dans la version de la méthode UNIFAC, la partie combinatoire est représentée par l'expression proposée par STAVERMANN(1950) applicable à des molécules de taille et de forme différentes :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + \ell_i - \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) \sum_j x_j \ell_j$$

$$\text{Avec :} \quad \ell_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

z est le nombre de coordination, pris égal à 10 dans ce modèle.

θ_i et φ_i sont respectivement les fractions moléculaires surfaciques et volumiques du composé i .

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \text{et} \quad \varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

Les paramètres structuraux r_i et q_i de l'équation précédente correspondent au volume et à la surface de VAN DER WAALS normalisés par rapport au volume et à la surface d'un segment standard.

En terme de groupes, on a pour une molécule i constituée de N_G groupes distincts :

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad ; \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad k=1, N_G$$

Expression dans laquelle v_k^i désigne le nombre de groupements de type k dans la molécule i , et R_k et Q_k sont respectivement le volume et la surface de VAN DER WAALS du groupement k relatifs au volume et la surface du groupement méthylène (CH_2) dans le poly-méthylène choisi arbitrairement comme référence :

$$R_k = V_k/15.17 \quad \text{et} \quad Q_k = A_k/(2.5 \cdot 10^9)$$

Tel que V_k et A_k sont respectivement le volume et la surface de Van Der Waals donnés par BONDI (1968) et exprimés en $\left[\frac{cm^3}{mole} \right]$ et $\left[\frac{cm^2}{mole} \right]$.

Il faut noter que le terme combinatoire ne dépend pas de la température.

Plusieurs expressions de la partie combinatoire ont été formulées par différents auteurs.

2/ Partie résiduelle

La partie résiduelle est donnée par la somme des contributions dues aux interactions de chaque groupement dans la solution moins la somme des contributions de ces mêmes groupements dans une solution de référence ne contenant que des molécules du même type (corps pur). Ceci se traduit par l'expression suivante :

$$\text{Ln} \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\text{Ln} \Gamma_k - \text{Ln} \Gamma_k^{(i)}] \quad k=1, N_G$$

Expression dans laquelle Γ_k est le coefficient d'activité du groupement k dans la solution et $\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité du groupement k dans une solution de référence contenant uniquement des molécules de type i .

Le terme $\text{Ln} \Gamma_k^{(i)}$ est nécessaire pour normaliser les coefficients d'activité des corps purs ($\gamma_i=1$ quand $x_i=1$).

Les coefficients d'activité Γ_k et $\Gamma_k^{(i)}$ sont des fonctions de la température et de la fraction de surface des groupements, θ_m , définies de la manière suivante :

$$\text{Ln} \Gamma_k = Q_k [1 - \text{Ln}(\sum_m \theta_m \Psi_{mk}) - \sum_n (\theta_m \Psi_{mk} / \sum_n \theta_n \Psi_{nm})]$$

$$(m = 1, \dots, N_G, n = 1, \dots, N_G)$$

$$\text{Avec : } \theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}$$

X_m est la fraction de groupement m , s'exprime par :

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_k v_k^{(j)} x_j}, \quad m=1, \dots, N_G \text{ et } x_j \text{ est la fraction molaire du composé } j.$$

Dans la version originale du modèle UNIFAC, le paramètre Ψ_{nm} est donné par la relation suivante :

$$\Psi_{nm} = \exp[-(a_{nm} / T)]$$

Où a_{nm} est le paramètre d'interaction de groupements. Il mesure la différence entre l'énergie d'interaction d'un couple n - m et celle d'un couple m - m . On a deux paramètres d'interactions distincts pour chaque paire de groupes puisque a_{nm} est différent de a_{mn} .

$$a_{nm} = \frac{U_{nm} - U_{mm}}{R} \quad \text{et} \quad a_{mn} = \frac{U_{mn} - U_{nn}}{R}$$

3/ Calcul de l'enthalpie d'excès molaire h^E

En utilisant l'équation de Gibbs-Helmholz on détermine h^E

$$\left[\frac{\partial (g^E / T)}{\partial T} \right]_{P,x} = -\frac{h^E}{T^2} \Rightarrow h^E = -T^2 \left[\frac{\partial (g^E / T)}{\partial T} \right]_{P,x}$$

On peut représenter l'énergie de GIBBS molaire d'excès sous la forme :

$$g^E / RT = \sum_i^N x_i \ln \gamma_i = \sum_i^N x_i (\ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R)$$

Comme le terme combinatoire ne dépend pas de la température, seul le terme résiduel intervient dans le calcul de l'enthalpie d'excès.

$$h^E / RT = -\sum_i \sum_k v_k^i x_i \left[T \left(\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} \right)_{P,x} - T \left(\frac{\partial \ln \Gamma_k^i}{\partial T} \right)_{P,x} \right]$$

La dérivée de l'expression de $\ln \Gamma_k$ conduit à la relation générale suivante :

$$T \left(\frac{\partial \text{Log} \Gamma_k}{\partial T} \right)_{P,x} = Q_k \sum_m \theta_m [A + B]$$

Dans laquelle A et B ont des expressions différentes suivant la fonction de ψ_{nm} choisie.

$$A = \frac{\Psi_{mk} \text{Ln} \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nk}}$$
$$B = \frac{\Psi_{km} \sum_n \theta_n \Psi_{nm} \text{Ln} \frac{\Psi_{km}}{\Psi_{nm}}}{\left(\sum_n \theta_n \Psi_{nm} \right)^2}$$

IV.1.1 Méthode UNIFAC modifiée type Dortmund

En gardant le paramètre a_{nm} indépendant de la température, il est impossible de calculer correctement les enthalpies de mélange et de représenter l'énergie de Gibbs en fonction de la température. C'est pour cela que, U.WEIDLICH et J.GMEHLING ont proposé une modification de l'Unifac originale.

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R$$

$$\ln\gamma_i^C = \ln\left(\frac{\varphi_i'}{x_i}\right) + 1 - \frac{\varphi_i'}{x_i} - \frac{Z}{2}q_i \left[1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} + \ln\left(\frac{\varphi_i}{\theta_i}\right)\right]$$

Avec : $Z=10$ (nombre de coordination), θ_i et φ_i restent son modification et φ_i' est exprimé comme suit :

$$\varphi_i' = \frac{r_i^{3/4}x_i}{\sum_j r_j^{3/4}x_j}$$

Dans la partie résiduelle le paramètre interactionnel est exprimé en fonction de la température par la relation suivante :

$$\Psi_{nm} = \exp\left[-\frac{A_{nm}}{T}\right]$$

Avec : $A_{nm} = a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2$

Avec a_{nm} , b_{nm} et c_{nm} sont des paramètres interactionnels inter-groupements.

Les paramètres a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} , R_k et Q_k sont ajustés sur des données expérimentales des équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires.

IV.1.2 Méthode UNIFAC modifiée type Lyngby

B. L. Larsen ; P. Rasmussen et A. Fredenslund (1987) ont proposé également une autre modification de la méthode Unifac originale. La modification porte également sur la partie combinatoire et la partie résiduelle.

$$\ln\gamma_i^C = \ln\left(\frac{\varphi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i}$$

$$\text{Avec : } \quad \varphi_i = \frac{r_i^{2/3} x_i}{\sum_j r_j^{2/3} x_j}$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left[-\frac{A_{nm}}{T} \right]$$

$$\text{Avec : } \quad A_{nm} = a_{nm} + b_{nm}(T - T_0) + c_{nm} \left(T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + T - T_0 \right)$$

Avec a_{nm} , b_{nm} et c_{nm} sont des paramètres interactionnels inter-groupements, ajustés sur des valeurs expérimentales des équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires. $T_0=298,15$ K est une température de référence choisie arbitrairement.

Exemple d'application sur la méthode UNIFAC originale

Soit un mélange binaire : Benzène (1) + Cyclohexane (2)

Dans ce système on a deux types de groupements

Groupement **CH₂** qu'on note **m**

Groupement **ACH** qu'on note **o**

Les constituants de ce mélange sont divisés en groupements suivants :

Benzène \longrightarrow 6 ACH

Cyclohexane \longrightarrow 6 CH₂

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \text{Ln}\gamma_1 + x_2 \text{Ln}\gamma_2$$

$$\text{Ln}\gamma_1 = \text{Ln}\gamma_1^C + \text{Ln}\gamma_1^R$$

$$\text{Ln}\gamma_2 = \text{Ln}\gamma_2^C + \text{Ln}\gamma_2^R$$

Calcul des termes combinatoires (ici $l=\lambda$)

$$\text{Ln}\gamma_1^C = \text{Ln} \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{Z}{2} q_1 \text{Ln} \frac{\theta_1}{\varphi_1} + \ell_1 - (\ell_1 x_1 + \ell_2 x_2)$$

$$\text{Ln}\gamma_2^C = \text{Ln} \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{Z}{2} q_2 \text{Ln} \frac{\theta_2}{\varphi_2} + \ell_2 - (\ell_1 x_1 + \ell_2 x_2)$$

$$\ell_1 = \frac{Z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$

$$\ell_2 = \frac{Z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$$

Calcul des termes résiduels

$$\text{Ln}\gamma_1^R = 6 \left[\text{Ln}\Gamma_o - \text{Ln}\Gamma_o^{(1)} \right]$$

$$\text{Ln}\gamma_2^R = 6 \left[\text{Ln}\Gamma_m - \text{Ln}\Gamma_m^{(2)} \right]$$

Les volumes et les surfaces de Van Der Waals des constituants de ce système sont :

$$r_1 = 6R_o \quad q_1 = 6Q_o$$

$$r_2 = 6R_m \quad q_2 = 6Q_m$$

Pour simplifier les équations des logarithmes des coefficients d'activités des groupements, on note les dénominateurs des deux dernières fractions par les lettres suivantes :

$$A = \theta_o \Psi_{oo} + \theta_m \Psi_{mo}$$

$$B = \theta_o \Psi_{om} + \theta_m \Psi_{mm}$$

Les logarithmes des coefficients d'activité résiduels de groupements sont :

$$\text{Ln}\Gamma_o = Q_o \left[1 - \text{Ln} \left(\theta_o \Psi_{oo} + \theta_m \Psi_{mo} \right) - \left(\frac{\theta_o \Psi_{oo}}{A} + \frac{\theta_m \Psi_{om}}{B} \right) \right]$$

$$\text{Ln}\Gamma_m = Q_m \left[1 - \text{Ln} \left(\theta_o \Psi_{om} + \theta_m \Psi_{mm} \right) - \left(\frac{\theta_o \Psi_{mo}}{A} + \frac{\theta_m \Psi_{mm}}{B} \right) \right]$$

Les paramètres d'interaction entre groupements sont :

$$\Psi_{om} = \exp(-a_{om}/T)$$

$$\Psi_{mo} = \exp(-a_{mo}/T)$$

$$\Psi_{oo} = \Psi_{mm} = 1$$

Les fractions superficielles des constituants de ce mélange sont :

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad , \quad \theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2}$$

Les fractions volumiques sont :

$$\phi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad , \quad \phi_2 = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2}$$

Par contre les fractions superficielles des groupements de ce système sont :

$$\theta_o = \frac{Q_o \chi_o}{Q_o \chi_o + Q_m \chi_m} \quad , \quad \theta_m = \frac{Q_m \chi_m}{Q_o \chi_o + Q_m \chi_m}$$

Les fractions molaires des groupements de ce mélange sont exprimées comme suit :

$$\chi_o = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad , \quad \chi_m = \frac{x_2}{x_1 + x_2}$$

Calcul des logarithmes de coefficients d'activité de groupements résiduels de référence.

$$\text{Ln}\Gamma_o^{(1)} = 0 \quad , \quad \text{Ln}\Gamma_m^{(2)} = 0$$