

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



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

Polycopié

Cours de la Thermodynamique des Solutions moléculaires

Ce polycopié est destiné aux étudiants de troisième année Licence Chimie Fondamentale

Réalisé par le Professeur H. SIFAOUÏ

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 | $V^m=0$ | $V^m \neq 0$ |

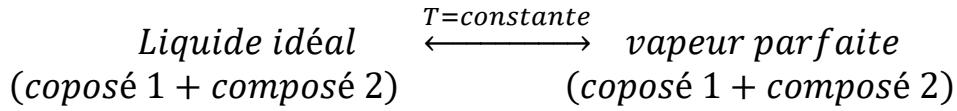
I.4/ Grandeurs d'excès ($Z^E = H^E, S^E, G^E, V^E, \dots$)

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

| | |
|---|--|
| 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

$$P_1^l = P_1^* x_1 \quad \text{et} \quad P_2^l = P_2^* x_2$$

$$P = P_1^l + P_2^l = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1)$$

$$P = (P_1^* - P_2^*) x_1 + P_2^* \quad (1)$$

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 :

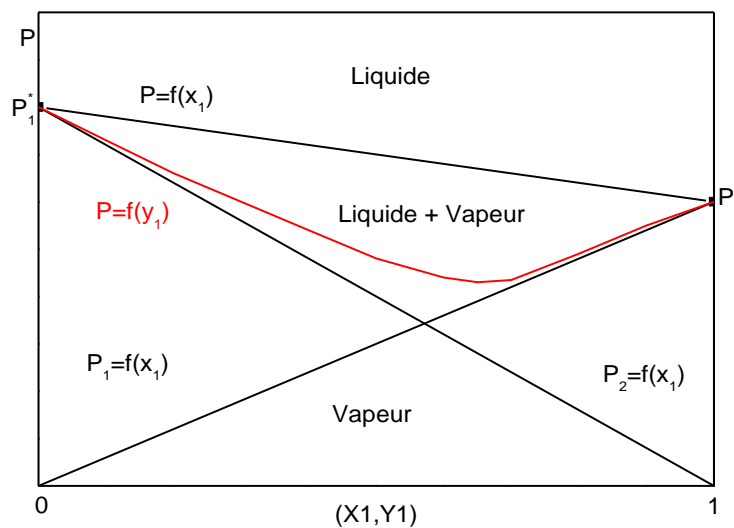
$$P_1^l = P_1^v \quad \text{et} \quad P_2^l = P_2^v$$

$$P_1^* x_1 = y_1 P$$

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

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

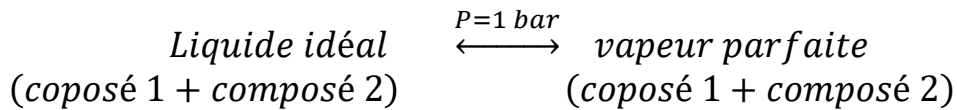
C/ Diagramme d'équilibre liquide-vapeur $P=f(x_1, y_1)$



$P=f(x_1)$ 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 :

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

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

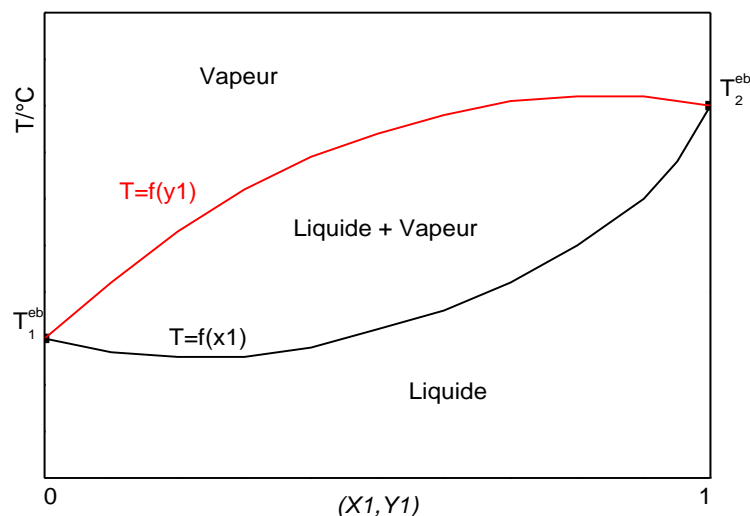
Comme P_1^* et P_2^* sont des fonctions de température exprimées par la relation de Clausius-Clapeyron.

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

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 |

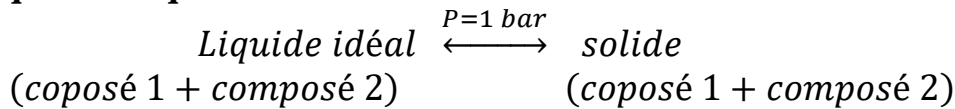
Diagramme d'équilibre liquide-vapeur $T=f(x_1, y_1)$



$T=f(x_1)$ 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 :

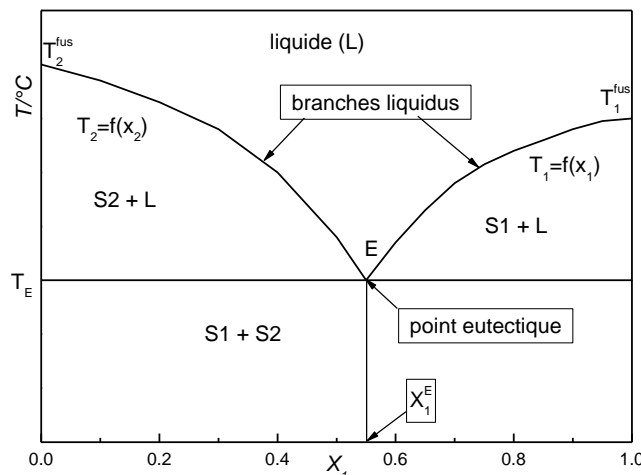
$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_1^{fus}}{R} \left[\frac{1}{T_1^{fus}} - \frac{1}{T} \right] \Rightarrow T_1 = 1 / \left[\frac{1}{T_1^{fus}} - \frac{R}{\Delta H_1^{fus}} \ln x_1 \right]$$

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

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, T₁=f(x₁) et T₂=f(x₂)



Chapitre II : Classification des solutions moléculaires

II-1/ Solution Parfaite

Soit une solution à deux composés : **composé (1)** + **composé (2)**

1/ Hypothèses

- 1- Les molécules du composé (1) et du composé (2) doivent être de mêmes formes et de mêmes tailles ($V^m=0$).
- 2- Les interactions intermoléculaires sont supposées faibles voir négligeables ($H^m=0$).
- 3- Les molécules du composé (1) et du composé (2) sont réparties d'une manière aléatoire dans un réseau fictif quasi-cristallin tridimensionnel.

2/ Détermination du nombre de répartition des molécules du composé (1) et du molécules du composé (2) dans un réseau tridimensionnel

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ● | ○ | ● | ○ | ● |
| ○ | ● | ○ | ● | ○ |
| ● | ○ | ● | ○ | ● |
| ○ | ● | ○ | ● | ○ |
| ● | ○ | ● | ○ | ● |

Figure 1: Représentation schématique d'une répartition bidimensionnelle du mélange.

Soit : N_1 : molécules du composé (1)

N_2 : molécules du composé (2)

N : nombre de total de molécules = $(N_1 + N_2)$

- Ces $(N_1 + N_2)$ molécules sont réparties d'une manière aléatoire dans le réseau.
- Chaque molécule occupe un seul site dans le réseau
- Le nombre total de sites = nombre total de molécules = $(N_1 + N_2)$
- Le nombre d'arrangement des $(N_1 + N_2)$ molécules dans $(N_1 + N_2)$ sites :

$$L_{(N_1+N_2)}^{(N_1+N_2)} = (N_1 + N_2)!$$

- Comme les molécules du composé (1) sont semblables et indiscernables, donc le nombre d'arrangement doit être divisé par $N_1!$
- Comme également les molécules du composé (2) sont semblables et indiscernables donc le nombre d'arrangement doit être divisé également par $N_2!$
- Donc le nombre de configurations réelles est :

$$\Omega = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

3/ Détermination de l'entropie totale de mélange

D'après la thermodynamique statistique l'entropie de mélange (S^m) et liée au nombre de configurations réelles par la relation de Boltzmann :

$$S^m = k \ln \Omega$$

k est la constante de Boltzmann ($k=R/N = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

Avec R : constante des gaz parfaits et N : nombre d'Avogadro

$$S^m = S - (S_1^* + S_2^*) = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

$$S^m / k = \ln(N_1 + N_2)! - \ln(N_1!) - \ln(N_2!)$$

En utilisant la relation mathématique de Sterling :

$$\ln X! = X \ln X - X$$

avec X tend vers de grandes valeurs

$$\ln(N_1 + N_2)! = (N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - (N_1 + N_2)$$

$$\ln(N_1!) = N_1 \ln N_1 - N_1$$

$$\ln(N_2!) = N_2 \ln N_2 - N_2$$

$$S^m/k = (N_1 + N_2)\ln(N_1 + N_2) - (N_1 + N_2) \\ - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2$$

$$S^m/k = -N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} - N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

$$S^m/kN = -\frac{N_1}{N} \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} - \frac{N_2}{N} \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

$$S^m/R = -n_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} - n_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

$$S^m/R = -n_1 \ln x_1 - n_2 \ln x_2$$

$$\boxed{S^m/R = -[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]}$$

Avec :

- N : nombre d'Avogadro
- n_1 : nombre de mole du composé 1
- n_2 : nombre de mole du composé 2
- x_1 : fraction molaire du composé 1
- x_2 : fraction molaire du composé 2

4/ Détermination de l'entropie molaire de mélange

Grandeur molaire = Grandeur totale / nombre de mole total

$$S^m/R = S^m/R(n_1 + n_2) = -\left[\frac{n_1}{n_1+n_2} \ln x_1 + \frac{n_2}{n_1+n_2} \ln x_2\right]$$

$$\boxed{S^m/R = -[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]}$$

5/ Détermination de l'enthalpie libre totale de mélange

$$G^m = H^m - TS^m$$

Comme $H^m=0$ (2^{ème} hypothèse) implique :

$$G^m = -TS^m \Rightarrow G^m/RT = -S^m/R = [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

$$\boxed{G^m/RT = n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2}$$

6/ Détermination de l'enthalpie libre molaire de mélange

$$g^m = \frac{G^m}{n_1 + n_2}$$

$$g^m/RT = G^m/RT(n_1 + n_2) = \frac{n_1}{n_1+n_2} \ln x_1 + \frac{n_2}{n_1+n_2} \ln x_2$$

$$\boxed{g^m/RT = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2}$$

7/ Grandeurs d'excès :

$$Z^E = Z^{SP} - Z^{SI}$$

Avec : Z^E : grandeur d'excès

Z^{SP} : grandeur de la solution parfaite

Z^{SI} : grandeur de la solution idéale

Comme la solution parfaite est une solution idéale implique $Z^E = 0$

Donc $G^E = H^E = S^E = V^E = 0$

Conclusion : une solution parfaite est une solution qui se réalise sans échange de chaleur ($H^m=0$) et sans variation de volume ($V^m=0$).

8/ Généralisation aux solutions à plusieurs composés

$$S^m/R = -\sum_{i=1}^N n_i \ln x_i ; \quad s^m/R = -\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i$$

$$G^m/RT = \sum_{i=1}^N n_i \ln x_i ; \quad g^m/RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i$$

Avec : $x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j}$ et N nombre de composés.

II-2 Solution Régulière (Modèle de Hildebrand-Scatchard)

Le modèle de Hildebrand-Scatchard se base sur le concept de l'atome entouré et du volume local.

1/ Hypothèses

Soit une solution à deux composés : **composé (1) + composé (2)**

- 1- Les molécules du composé (1) et du composé (2) doivent être de mêmes formes, de mêmes tailles et de géométrie sphérique.
- 2- Les interactions intermoléculaires ne sont pas négligeables.

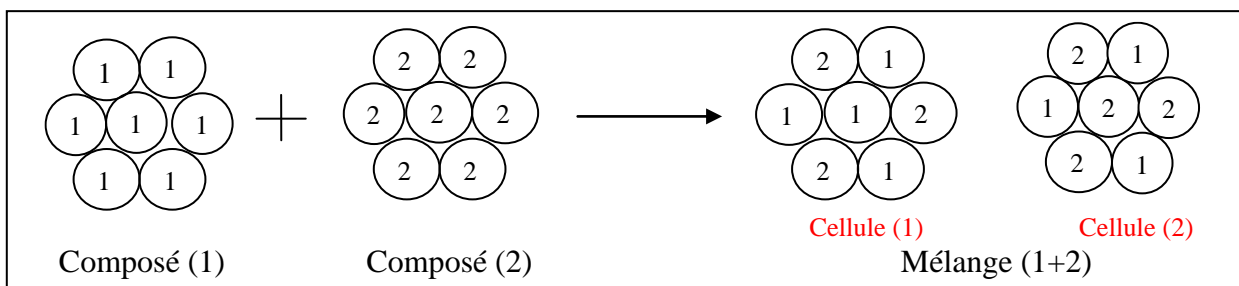


Figure 1: Représentation schématique des composés (1) et (2) avant et après mélange.

Composé (1) : les molécules du composé (1) sont représentées par des sphères N° 1, où chaque molécule est entourée de C_1 molécules, avec C_1 est le nombre de sites voisins qu'on appelle le nombre de coordination.

Composé (2) : les molécules du composé (2) sont représentées par des sphères N° 2, où chaque molécule est entourée de C_2 molécules avec C_2 est le nombre de sites voisins qu'on appelle le nombre de coordination.

Mélange : le mélange est considéré comme un ensemble de cellules où chaque cellule est composée d'une molécule centrale entourée des molécules du composé (1) et des molécules du composé (2).

Cellule (1) : la cellule (1) est composée d'une molécule centrale de type (1) entourée des molécules de même type (1) et de type différent (2).

La molécule centrale (1) est entourée de C_1 molécules de type (1) et de type (2) dont les proportions sont liées aux fractions volumiques.

Soit : $C_1\varphi_1$ molécules du composé (1)

$C_1\varphi_2$ molécules de composé (2)

Avec : φ_1 : fraction volumique du composé (1)

φ_2 : fraction volumique du composé (2)

Cellule (2) : la cellule (2) est composée d'une molécule centrale de type (2) entourée des molécules de même type (2) et de type différent (1).

La molécule centrale (2) est entourée de C_2 molécules de type (1) et de type (2) dont les proportions sont liées aux fractions volumiques.

Soit : $C_2\varphi_2$ molécules de composé (2)

$C_2\varphi_1$ molécules de composé (1)

Avec :

$$\varphi_1 = \frac{N_1V_1}{N_1V_1 + N_2V_2}; \quad \varphi_2 = \frac{N_2V_2}{N_1V_1 + N_2V_2}, \text{ avec } \varphi_1 + \varphi_2 = 1$$

Avec : N_1 : nombre de molécules du composé (1)

V_1 : Volume de la molécule du composé (1)

N_2 : nombre de molécules du composé (2)

V_2 : Volume de la molécule du composé (2)

$$\varphi_1 = \frac{N_1(NV_1)}{N_1(NV_1) + N_2(NV_2)} = \frac{N_1V_1^*}{N_1V_1^* + N_2V_2^*} = \frac{(N_1/N)V_1^*}{(N_1/N)V_1^* + (N_2/N)V_2^*}$$

$$\varphi_1 = \frac{n_1 V_1^*}{n_1 V_1^* + n_2 V_2^*}; \quad \varphi_2 = \frac{n_2 V_2^*}{n_1 V_1^* + n_2 V_2^*}$$

Avec : N : nombre d'Avogadro
 n_1 : nombre de mole du composé (1)
 V_1^* : volume molaire du composé (1)
 n_2 : nombre de mole du composé (2)
 V_2^* : volume molaire du composé (2)

3^{ème} hypothèse :

3- On suppose que les nombres de coordination C_1, C_2 et les énergies d'interaction ε_{11} et ε_{22} sont les mêmes avant et après mélange ($S^E=0, V^E=0$).

On peut calculer l'énergie de cohésion des systèmes formés par N_1 molécules du composé (1) pur, et par N_2 molécules du composé (2) pur, et par $N_1 + N_2$ molécules du mélange par sommation des interactions binaires :

- Composé (1) pur : $\Delta U_1^* = U_1 - U_1^* = \frac{1}{2} N_1 C_1 \varepsilon_{11}$
- Composé (2) pur : $\Delta U_2^* = U_2 - U_2^* = \frac{1}{2} N_2 C_2 \varepsilon_{22}$
- Mélange : $\Delta U = U - U^* = \frac{1}{2} [N_1 C_1 (\varphi_1 \varepsilon_{11} + \varphi_2 \varepsilon_{12}) + N_2 C_2 (\varphi_1 \varepsilon_{21} + \varphi_2 \varepsilon_{22})]$

On admet que $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$

ε_{12} , est l'énergie d'interaction entre deux molécules d'espèces différentes ($\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{12}$ sont <0) et la multiplication par le coefficient $\frac{1}{2}$, c'est pour éviter de compter deux fois la même interaction.

2/ Détermination de l'énergie interne totale de mélange

$$U^m = \Delta U - (\Delta U_1^* + \Delta U_2^*)$$

$$U^m = \frac{1}{2} [N_1 C_1 (\varphi_1 \varepsilon_{11} + \varphi_2 \varepsilon_{12}) + N_2 C_2 (\varphi_1 \varepsilon_{12} + \varphi_2 \varepsilon_{22}) - N_1 C_1 \varepsilon_{11} - N_2 C_2 \varepsilon_{22}]$$

$$U^m = \frac{1}{2} [(N_1 C_1 \varphi_2 + N_2 C_2 \varphi_1) \varepsilon_{12} - N_1 C_1 \varphi_2 \varepsilon_{11} - N_2 C_2 \varphi_1 \varepsilon_{22}]$$

Cette expression, on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$U^M = \frac{1}{2} V \varphi_1 \varphi_2 \left[\left(\frac{C_1}{v_1} + \frac{C_2}{v_2} \right) \varepsilon_{12} - \frac{C_1}{v_1} \varepsilon_{11} - \frac{C_2}{v_2} \varepsilon_{22} \right]$$

Où V désigne le volume du mélange ; $V = n_1 V_1 + n_2 V_2$, (avec $V_1 = V_1^*$ et $V_2 = V_2^*$)

$$U^M = AV \varphi_1 \varphi_2$$

Avec
$$A = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{C_1}{v_1} + \frac{C_2}{v_2} \right) \varepsilon_{12} - \frac{C_1}{v_1} \varepsilon_{11} - \frac{C_2}{v_2} \varepsilon_{22} \right]$$

Le terme A ne dépend pas de la composition du mélange. Sa valeur peut être prédite si on peut relier entre les termes $(C_1/v_1 + C_2/v_2) \varepsilon_{12}$ d'une part et $(C_1/v_1)\varepsilon_{11}$, $(C_2/v_2)\varepsilon_{22}$ d'autre part, ces derniers étant liés aux propriétés du corps pur.

On admet que :
$$\frac{1}{2} \left(\frac{C_1}{v_1} + \frac{C_2}{v_2} \right) \varepsilon_{12} = - \left(\frac{C_1}{v_1} \varepsilon_{11} \frac{C_2}{v_2} \varepsilon_{22} \right)^{1/2}$$

Dans ces conditions,

$$A = \frac{1}{2} \left[-2 \sqrt{-\frac{C_1}{v_1} \varepsilon_{11}} \sqrt{-\frac{C_2}{v_2} \varepsilon_{22}} + \left(\sqrt{-\frac{C_1}{v_1} \varepsilon_{11}} \right)^2 + \left(\sqrt{-\frac{C_2}{v_2} \varepsilon_{22}} \right)^2 \right]$$

$$A = \frac{1}{2} \left[\sqrt{-\frac{C_1}{v_1} \varepsilon_{11}} - \sqrt{-\frac{C_2}{v_2} \varepsilon_{22}} \right]^2$$

Soit

$$A = \left[\sqrt{-\frac{1}{2} \frac{C_1}{v_1} \varepsilon_{11}} - \sqrt{-\frac{1}{2} \frac{C_2}{v_2} \varepsilon_{22}} \right]^2$$

Les termes $-1/2(C_1/v_1) \varepsilon_{11}$ et $-1/2(C_2/v_2) \varepsilon_{22}$ sont les densités d'énergie cohésive des corps purs c'est-à-dire l'énergie de cohésion changée de signe et rapportée à l'unité de volume :

$$-\frac{1}{2} \frac{C_1}{v_1} \varepsilon_{11} = \frac{U_1 - U_1^*}{v_1}$$

$$-\frac{1}{2} \frac{C_2}{v_2} \varepsilon_{22} = \frac{U_2 - U_2^*}{v_2}$$

$$\delta = \left(\frac{U - U^*}{v^*} \right)^{1/2}$$

δ Est appelé paramètre de solubilité.

Donc l'expression de l'énergie totale interne de mélange est :

$$\boxed{U^m = (\delta_1 - \delta_2)^2 V \varphi_1 \varphi_2}$$

3/ Détermination de l'énergie molaire interne de mélange

$$u^m = \frac{U^m}{n_1 + n_2}$$

$$u^m = \frac{U^m}{n_1 + n_2} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \frac{V}{n_1 + n_2} \varphi_1 \varphi_2$$

$$\boxed{u^m = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \varphi_1 \varphi_2}$$

Avec : $v = \frac{V}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} V_1^* + \frac{n_2}{n_1 + n_2} V_2^* = x_1 V_1^* + x_2 V_2^*$

$$\varphi_1 = \frac{n_1 V_1^*}{n_1 V_1^* + n_2 V_2^*} = \frac{\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) V_1^*}{\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) V_1^* + \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) V_2^*} = \frac{x_1 V_1^*}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*}$$

$$\varphi_1 = \frac{x_1 V_1^*}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*}; \quad \varphi_2 = \frac{x_2 V_2^*}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*}$$

4/ Détermination de l'enthalpie totale d'excès

$H^E = H^m = U^m + PV^m$, comme $V^m = V^E = 0$ implique $H^E = U^m$.

$$\boxed{H^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 V \varphi_1 \varphi_2}$$

5/ Détermination de l'enthalpie molaire d'excès

$$h^E = \frac{H^E}{n_1 + n_2}$$

$$\boxed{h^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \varphi_1 \varphi_2}$$

6/ Détermination de l'enthalpie libre totale d'excès

$G^E = H^E - TS^E$, comme $S^E = 0$ implique $G^E = H^E = U^m$.

$$\boxed{G^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 V \varphi_1 \varphi_2}$$

7/ Détermination de l'enthalpie libre molaire d'excès

$$g^E = \frac{G^E}{n_1 + n_2}$$

$$\boxed{g^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \varphi_1 \varphi_2}$$

8/ Détermination des enthalpies libres molaires partielles d'excès

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

$$G^E / RT = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V \varphi_1 \varphi_2$$

$$\varphi_1 = \frac{n_1 V_1^*}{n_1 V_1^* + n_2 V_2^*}, \quad \varphi_2 = \frac{n_2 V_2^*}{n_1 V_1^* + n_2 V_2^*} \text{ et } V = n_1 V_1^* + n_2 V_2^*$$

$$G^E / RT = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V \varphi_1 \varphi_2 = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \frac{n_1 n_2 V_1^* V_2^*}{n_1 V_1^* + n_2 V_2^*}$$

$$\left[\frac{\partial (G^E / RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \left(\frac{n_2 V_1^* V_2^*}{V} - \frac{n_1 n_2 V_1^* V_2^*}{V^2} \right)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_1^* \left(\frac{n_2 V_2^*}{V} - \frac{n_1 n_2 V_1^* V_2^*}{V^2} \right)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_1^* (\varphi_2 - \varphi_1 \varphi_2)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_1^* \varphi_2 (1 - \varphi_1)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_1^* \varphi_2^2$$

$$g_1^E = RT \ln \gamma_1 = (\delta_1 - \delta_2)^2 V_1^* \varphi_2^2$$

$$\boxed{g_1^E/RT = \ln \gamma_1 = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_1^* \varphi_2^2}$$

De la même façon on détermine g_2^E

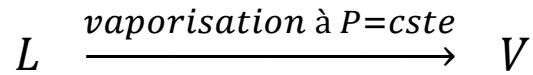
$$g_2^E/RT = \ln \gamma_2 = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = g^E/RT - x_1 \frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$g_2^E = RT \ln \gamma_2 = (\delta_1 - \delta_2)^2 V_2^* \varphi_1^2$$

$$\boxed{g_2^E/RT = \ln \gamma_2 = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_2^* \varphi_1^2}$$

9/ Détermination du paramètre de solubilité

A la vaporisation on a :



$$\Delta U^v = \Delta h^v - \Delta(PV)^v = \Delta h^v - P\Delta V^v$$

$$\Delta V^v = V^V - V^L, \text{ on a } V^L \ll V^V \Rightarrow \Delta V^v = V^V$$

On considère la vapeur comme étant un gaz parfait, on aura :

$$\Delta U^v = \Delta h^v - PV^v = \Delta h^v - RT$$

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i^v}{V_i^{*,L}} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta h_i^v - RT}{V_i^{*,L}} \right)^{1/2}$$

10/ Généralisation aux solutions à plusieurs composés

$$g^E = h^E = \frac{1}{2} v \sum_i \sum_j (\delta_i - \delta_j)^2 \varphi_i \varphi_j$$

$$g_i^E = RT \ln \gamma_i = V_1^* (\delta_i - \delta_m)^2$$

V_i^* : Volume molaire du composé i à l'état pur

δ_m : Paramètre de solubilité moyen calculé par l'expression suivante :

$$\delta_m = \sum_{j=1}^N \varphi_j \delta_j$$

N : nombre de composés

11/ Equation empirique de la solution régulière

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

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

$$G^E/RT = (n_1 + n_2) g^E/RT = A_0 \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = A_0 \frac{n_2(n_1 + n_2) - n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} = A_0 \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = A_0 x_2^2$$

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

De la même façon on détermine g_2^E/RT

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

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


II-3 Solution Athermique (Modèle de Flory-Huggins)

Le modèle de Flory-Huggins, permet de prédire l'entropie de mélange d'un système dont les constituants sont de tailles et de formes totalement différentes, c'est le cas des solutions de polymères, ce modèle est basé sur les hypothèses ci-dessous.

1/ Hypothèses

- 1- Les molécules du composé (1) et les molécules du composé (2) sont de tailles et de formes totalement différentes.
- 2- Les interactions intermoléculaires sont négligeables ($H^m=H^E=0$).

Soit une solution à deux composés : **composé (1) + composé (2)**

Composé (1) (Solvant) : est constitué de petites molécules 

Composé (2) (Soluté) : est constitué de macromolécules (polymère)



Suite des hypothèses :

- 3- Le polymère est considéré comme un enchainement de monomères dont le volume du monomère égal au volume de la molécule du solvant.
- 4- La solution est assimilée à un réseau fictif quasi-cristallin tridimensionnel qui ne se modifié pas lors du mélange.

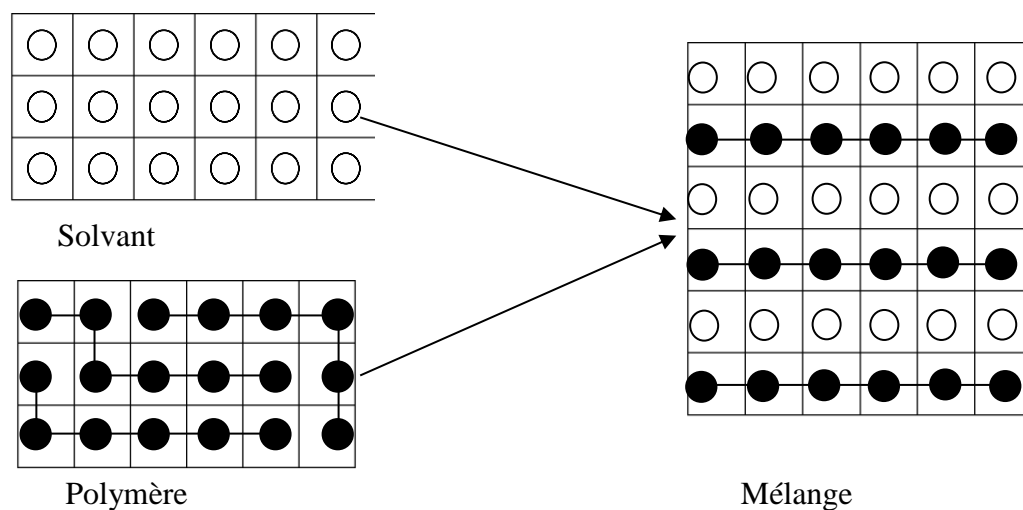


Figure 1: Représentation schématique d'une répartition bidimensionnelle du polymère avec le solvant à l'état pur et en mélange.

Un bref aperçu de raisonnement qui conduit à la détermination du nombre de configurations possibles des N_1 molécules du solvant et de N_2 molécules du soluté dans un réseau tridimensionnel.

Composé (1) (Solvant) :

Soit :

- N_1 molécules du solvant
- Chaque molécule du solvant occupe un seul site dans le réseau

Composé (2) (Soluté) :

Soit :

- N_2 molécules du soluté
- Chaque molécule du soluté occupe P sites dans le réseau
- N_2 Molécules occupent PN_2 sites dans le réseau

Avec :
$$P = \frac{V_2}{V_1} = \frac{NV_2}{NV_1} = \frac{V_2^*}{V_1^*}$$

Où V_2 : Volume de la molécule du polymère

V_2^* : Volume molaire du polymère

V_1 : Volume de la molécule du solvant

V_1^* : Volume molaire du solvant

N : Nombre d'Avogadro

On commence d'abord à placer les molécules du polymère dans le réseau

Le nombre total de sites dans le réseau = $N_1 + PN_2$ sites

On place la première molécule du polymère :

- Le premier monomère peut être placé dans $N_1 + PN_2$ sites
- Le deuxième monomère sera placé juste après le premier monomère, si on considère que C est le nombre de sites voisins qui entoure le premier monomère, donc le deuxième monomère aura la possibilité d'être placé dans C sites.
- Le troisième monomère sera placé également juste après le deuxième monomère et comme déjà un site autour du deuxième monomère est occupé par le premier monomère, donc le troisième monomère aura la possibilité d'être placé dans $(C-1)$ sites.
- Les autres monomères seront placés de la même manière que le troisième

Donc la première molécule du polymère sera placée de $(N_1 + PN_2) C (C-1)^{P-2}$ possibilités.

Pour la $K^{\text{ème}}$ molécule du polymère, chacune des possibilités comptée ci-dessus doit être réduite en tenant compte de la proportion des sites encore vacants, proportion égale à :

$$\frac{(N_1 + PN_2) - P(K - 1)}{N_1 + PN_2} = \frac{N_1 + P(N_2 - K + 1)}{N_1 + PN_2}$$

Le nombre de configurations possibles de placer les molécules du polymère

$$= \frac{C(C - 1)^{P-2} [N_1 + P(N_2 - K + 1)]^P}{(N_1 + PN_2)^{P-1}}$$

Expression qui se réduit à celle décrite pour la première molécule en faisant $K=1$.

Le nombre total de configurations possibles pour placer les N_2 macromolécules est égal au produit de N_2 termes ainsi calculés, divisé par $N_2!$, car les molécules sont semblables et indiscernables.

L'introduction des molécules du solvant dans les N_1 sites encore vacants n'introduit pas de nouvelles configurations puisque ces N_1 molécules sont elles-mêmes indiscernables.

On écrit donc :

$$\Omega_{12} = \frac{[C(C - 1)^{P-2}]^{N_2} \{ (N_1 + PN_2)^P \dots [N_1 + P(N_2 - K + 1)]^P \dots (N_1 + P)^P \}}{(N_1 + PN_2)^{N_2(P-1)} N_2!}$$

Pour des systèmes analogues constitués par les corps purs, on remarquera que :

$\Omega_{11}=1$ (configurations indiscernables pour le solvant)

$\Omega_{22} \neq 1$: pour le polymère pur, le nombre de configurations possibles se calcule

Comme ci-dessus et s'exprime par la même relation que Ω_{12} dans laquelle $N_1=0$.

$$\Omega_{22} = \frac{[C(C-1)^{P-2}]^{N_2} \{ (PN_2)^P \dots [P(N_2-K+1)]^P \dots (P)^P \}}{(PN_2)^{N_2(P-1)} N_2!}$$

2/ Détermination de l'entropie totale de mélange

Utilisons la relation de Boltzmann : $S^m = k \ln \Omega$

$$S^m = S - (S_1^* + S_2^*) = k \ln \Omega_{12} - (k \ln \Omega_{11} + k \ln \Omega_{22})$$

Remplaçant Ω_{12} , Ω_{22} , Ω_{11} , par leurs valeurs, et tenant compte de l'approximation de Stirling : $\ln X! = X \ln X - X$, on aboutit à la relation :

$$S^m/k = - \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + PN_2} + N_2 \ln \frac{PN_2}{N_1 + PN_2} \right]$$

Le rapport des volumes molaires étant égal à P, on peut le faire apparaître dans les fractions volumiques :

$$\varphi_1 = \frac{N_1 V_1^*}{N_1 V_1^* + N_2 V_2^*} = \frac{N_1}{N_1 + N_2 V_2^*/V_1^*} = \frac{N_1}{N_1 + PN_2} = \frac{n_1}{n_1 + Pn_2} = \frac{x_1}{x_1 + Px_2}$$

$$\varphi_2 = \frac{N_2 V_2^*}{N_1 V_1^* + N_2 V_2^*} = \frac{N_2 V_2^*/V_1^*}{N_1 + N_2 V_2^*/V_1^*} = \frac{PN_2}{N_1 + PN_2} = \frac{Pn_2}{n_1 + Pn_2} = \frac{Px_2}{x_1 + Px_2}$$

Puis l'expression de l'entropie totale de mélange, s'écrit :

$$S^m/k = -[N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2]$$

$$S^m/kN = - \left[\frac{N_1}{N} \ln \varphi_1 + \frac{N_2}{N} \ln \varphi_2 \right]$$

$$\boxed{S^m/R = -[n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2]}$$

Avec :

k : constante de Boltzmann

N : nombre d'Avogadro

R : constante des gaz parfaits

n_1 : nombre de mole du solvant

n_2 : nombre de mole du soluté (polymère)

3/ Détermination de l'entropie molaire de mélange

$$s^m/R = S^m/R (n_1 + n_2) = - \left[\frac{n_1}{n_1 + n_2} \ln \varphi_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \ln \varphi_2 \right]$$

$$\boxed{s^m/R = -[x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2]}$$

4/ Détermination de l'entropie totale d'excès

$$\frac{S^E}{R} = \frac{S^{mA}}{R} - \frac{S^{mI}}{R} = -[n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2] + [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

$$\boxed{S^E/R = - \left[n_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + n_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} \right]}$$

5/ Détermination de l'entropie molaire d'excès

$$s^E/R = S^E/R(n_1 + n_2) = - \left[\frac{n_1}{(n_1 + n_2)} \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{n_2}{(n_1 + n_2)} \ln \frac{\varphi_2}{x_2} \right]$$

$$\boxed{s^E/R = - \left[x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} \right]}$$

6/ Détermination de l'enthalpie libre totale d'excès

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R} = - \frac{S^E}{R} = n_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + n_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2}$$

$$\boxed{G^E/RT = n_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + n_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2}}$$

7/ Détermination de l'enthalpie libre molaire d'excès

$$g^E/RT = G^E/RT(n_1 + n_2) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \ln \frac{\varphi_2}{x_2}$$

$$\boxed{g^E/RT = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2}}$$

8/ Détermination des enthalpies libres molaires partielles d'excès

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

$$G^E / RT = n_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + n_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2}$$

$$\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + Pn_2}, \quad \varphi_2 = \frac{Pn_2}{n_1 + Pn_2}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$G^E / RT = n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1 + Pn_2} + n_2 \ln \frac{P(n_1 + n_2)}{n_1 + Pn_2}$$

$$G^E / RT = (n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - (n_1 + n_2) \ln(n_1 + Pn_2) + n_2 \ln P$$

$$\left[\frac{\partial(G^E / RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_1} = \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1 + Pn_2} + 1 - \frac{n_1 + n_2}{n_1 + Pn_2} = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1}$$

$$\boxed{g_1^E / RT = \ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1}}$$

De la même façon on détermine g_2^E

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

$$\boxed{g_2^E / RT = \ln \gamma_2 = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + 1 - \frac{\varphi_2}{x_2}}$$

9/ Généralisation aux solutions à plusieurs composés

$$\boxed{s^E / R = - \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i}}$$

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

$$\boxed{g_i^E / RT = \ln \gamma_i = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i}}$$

II-4 Solutions Réelle (Modèles empiriques, semi-empiriques et prédictifs)

Les solutions réelles sont des solutions dans les formes et les tailles des molécules sont différentes et les interactions intermoléculaires existent.

Les solutions réelles sont interprétées par trois catégories de modèles :

- 1- Modèles empiriques
- 2- Modèles semi-empiriques
- 3- Modèles prédictifs

II-4-1/ Modèles empiriques

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

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

1/ Modèle de Van Laar

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 :

$$\boxed{g^E / RT = \frac{A_{12}x_1 A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}}$$

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

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

$$G^E/RT = (n_1 + n_2) \frac{A_{12}x_1A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} = \frac{A_{12}n_1A_{21}n_2}{A_{12}n_1 + A_{21}n_2}$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{A_{12}A_{21}n_2(A_{12}n_1 + A_{21}n_2) - A_{12}A_{12}A_{21}n_1n_2}{(A_{12}n_1 + A_{21}n_2)^2}$$

$$= A_{12} \left[\frac{A_{21}n_2}{A_{12}n_1 + A_{21}n_2} \right]^2 = A_{12} \left[\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right]^2$$

$$\boxed{g_1^E/RT = \ln\gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2}$$

De la même façon on détermine g_2^E/RT

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

$$\boxed{g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2}$$

Les paramètres ajustables A_{12} et A_{21} sont des fonctions de température.

$$A_{12} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^\infty$$

$$A_{21} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^\infty$$

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 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 :

$$\left(\frac{\partial(g_1^E/RT)}{\partial T}\right)_P = \frac{d\ln\gamma_1}{dt} = \frac{dA_{12}}{dT} = -\frac{h_1^{E,\infty}}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial(g_2^E/RT)}{\partial T}\right)_P = \frac{d\ln\gamma_2}{dt} = \frac{dA_{21}}{dT} = -\frac{h_2^{E,\infty}}{RT^2}$$

2/ Modèle de Margules

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 :

$$\boxed{g^E/RT = x_1x_2[A_{12}x_1 + A_{21}x_2]}$$

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

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

$$G^E/RT = (n_1+n_2)x_1x_2(A_{12}x_1+A_{21}x_2) = \frac{n_1n_2}{n_1+n_2} \left(A_{12} \frac{n_1}{n_1+n_2} + A_{21} \frac{n_2}{n_1+n_2} \right)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2} = \left(\frac{n_2}{n_1+n_2}\right)^2 \left(A_{12} \frac{n_1}{n_1+n_2} + A_{21} \frac{n_2}{n_1+n_2} \right) + \frac{n_1n_2}{n_1+n_2} \left(A_{12} \frac{n_2}{(n_1+n_2)^2} - A_{21} \frac{n_2}{(n_1+n_2)^2} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{n_2}{n_1+n_2}\right)^2 \left(A_{12} \frac{n_1}{n_1+n_2} + A_{21} \frac{n_2}{n_1+n_2}\right) + \left(\frac{n_2}{n_1+n_2}\right)^2 \left(A_{12} \frac{n_1}{n_1+n_2} - A_{21} \frac{n_1}{n_1+n_2}\right) \\
&= x_2^2 [A_{12}x_1 + A_{21}x_2 + A_{12}x_1 - A_{21}x_1] = x_2^2 [A_{21} - A_{21}x_1 + A_{12}x_1 + A_{12}x_1 - A_{21}x_1] \\
&= x_2^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_1] \\
&\boxed{g_1^E/RT = \ln\gamma_1 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_1]x_2^2}
\end{aligned}$$

De la même façon on détermine g_2^E/RT

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

$$\boxed{g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_2]x_1^2}$$

Les paramètres ajustables A_{12} et A_{21} sont des fonctions de température.

$$\begin{aligned}
A_{21} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^\infty & \quad A_{12} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^\infty
\end{aligned}$$

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 :

$$\frac{dA_{21}}{dT} = -\frac{h_1^{E,\infty}}{RT^2}$$

$$\frac{dA_{12}}{dT} = -\frac{h_2^{E,\infty}}{RT^2}$$

3/ Modèle de Redlich-Kister

Le polynôme de Redlich-Kister est un polynôme à plusieurs paramètres.

$$g^E/RT = x_1x_2[A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2 + \dots + A_i(x_1 - x_2)^i + \dots + A_N(x_1 - x_2)^N]$$

$$g^E/RT = x_1x_2 \sum_{i=0}^N A_i(x_1 - x_2)^i$$

1- Cas à un seul paramètre

Ce cas répond beaucoup plus aux solutions régulières.

$$g^E/RT = A_0x_1x_2$$

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

$$g_1^E/RT = \ln\gamma_1 = A_0x_2^2$$

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

$$g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = A_0x_1^2$$

2- Cas à deux paramètres

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

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

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

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

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

$$g_1^E/RT = (x_2 - x_2^2)(A_0 + A_1(1 - 2x_2)) - [(x_2 - 2x_2^2)(A_0 + A_1(1 - 2x_2)) - 2A_1x_2(x_2 - x_2^2)]$$

$$g_1^E/RT = x_2^2(A_0 + A_1(1 - 2x_2)) + 2A_1x_2(x_2 - x_2^2)$$

$$\boxed{g_1^E/RT = \ln \gamma_1 = [A_0 + 3A_1 - 4A_1x_2]x_2^2}$$

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

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

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

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

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

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

$$\boxed{g_2^E/RT = \ln\gamma_2 = [A_0 - 3A_1 + 4A_1x_1]x_1^2}$$

3- Cas à trois paramètres

$$\boxed{g^E/RT = x_1x_2[A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2]}$$

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

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

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

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

II-4-2/ 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)

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.

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 $\ln \gamma_i$:

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

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

Pour un mélange binaire :

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

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

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

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

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

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

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

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

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.

$(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ 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 :

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

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

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

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.

II-4-3/ 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 s'intéresser à deux modèles les plus utilisés tels que le modèle du réseau rigide dans son approximation dispersive et le modèle UNIFAC.

1/ Modèle du réseau rigide

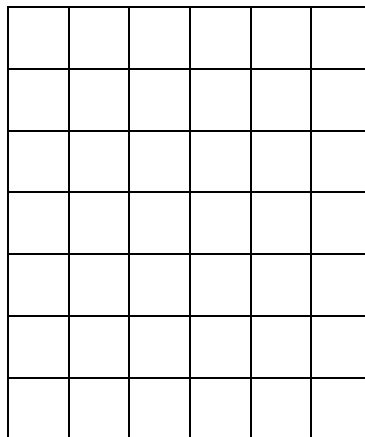
Le modèle du réseau rigide proposé par KEHIAIAN (1978) est une formalisation en termes de contributions de groupes du modèle quasi-chimique de GUGGENHEIM (1952) dans l'approximation zéro.

Soit un mélange binaire : Composé (1) + Composé (2)

Dans les solutions réelles on a :

- 1- Les molécules des constituants de la solution sont de formes et de tailles différentes.
- 2- Les interactions intermoléculaires existent.
- 3- Les molécules sont réparties d'une manière aléatoire dans un réseau tridimensionnel quasi-cristallin.

Soit un réseau tridimensionnel :



Composé (1) :

Soit : v_1 : volume de la molécule du composé (1)
 s_1 : surface de la molécule du composé (1)

Composé (2) :

Soit : v_2 : volume de la molécule du composé (2)
 S_2 : surface de la molécule du composé (2)

Pour déterminer le nombre de sites que peut occuper chaque molécule de chaque composé dans le réseau, on choisit une molécule de référence dont le volume égal au volume d'un site du réseau et la molécule la plus utilisée est CH_4 , comme on peut choisir d'autres molécules ou bien groupements (CCl_4 , $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, etc).

Les volumes et les surfaces des molécules du composé (1) et du composé (2) du mélange sont calculés à partir des distances interatomiques et les rayons de Van Der Wals par la méthode géométrique de Bondi.

Molécule de référence CH_4 :

Soit : v_{CH_4} : volume de la molécule CH_4
 s_{CH_4} : surface de la molécule CH_4

A partir de cette molécule de référence on peut déterminer les volumes relatifs et les surfaces relatives de chaque composé.

Soit : $r_1 = \frac{v_1}{v_{\text{CH}_4}}$; volume relatif du composé (1)
 $r_2 = \frac{v_2}{v_{\text{CH}_4}}$; volume relatif du composé (2)
 $q_1 = \frac{s_1}{s_{\text{CH}_4}}$; surface relative du composé (1)
 $q_2 = \frac{s_2}{s_{\text{CH}_4}}$; surface relative du composé (2)

1.1/ Enthalpie molaire d'excès

A partir des énergies d'interactions ε_{11} , ε_{22} et ε_{12} et l'énergie d'inter-échange $\Delta\varepsilon_{12} = \frac{1}{2}|\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}| - |\varepsilon_{12}|$, avec un développement mathématique on détermine l'expression de l'enthalpie d'excès suivante :

$$h^E/RT = \frac{q_1 q_2 x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} h_{12}/RT$$

$$\boxed{h^E/RT = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 h_{12}/RT}$$

Avec h_{12} est l'enthalpie d'inter-échange entre les molécules du composé (1) et les molécules du composé (2).

Et ξ_1 et ξ_2 sont les fractions de surfaces du composé (1) et du composé (2) dans le mélange.

$$\xi_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad \text{et} \quad \xi_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2}$$

1.2/ Enthalpie libre molaire d'excès

L'enthalpie libre molaire d'excès est la combinaison de deux termes, terme combinatoire qui est déterminé par le modèle de Flory-Huggins et d'un terme interactionnel dont l'expression est similaire à celle de l'enthalpie d'excès.

$$g^E = g_{comb}^E + g_{int}^E$$

$$g_{comb}^E/RT = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2}$$

$$g_{int}^E/RT = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 g_{12}/RT$$

$$\boxed{g^E/RT = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 g_{12}/RT}$$

Avec g_{12} est l'enthalpie libre d'inter-échange entre les molécules du composé (1) et les molécules du composé (2).

Tel que :

$$h_{12}/RT = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2}) (\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) h_{st}/RT$$

$$g_{12}/RT = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2}) (\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st}/RT$$

Avec, s et t sont les groupements fonctionnels formants les molécules du composé (1) et du composé (2).

- h_{st} est l'enthalpie d'inter-échange entre le groupement fonctionnel s et le groupement fonctionnel t.

- g_{st} est l'enthalpie libre d'inter-échange entre le groupement fonctionnel s et le groupement fonctionnel t.

La dépendance des paramètres d'inter-échanges h_{st} et g_{st} avec la température sont donnée par les relations suivantes :

$$h_{st}/RT = h_{st}^0/RT_0 (T_0/T)$$

et

$$g_{st}/RT = g_{st}^0/RT_0 + (h_{st}^0/RT_0)(T/T_0 - 1)$$

ou :

$$A = (g_{st}^0/RT_0) \text{ et } B = (h_{st}^0/RT_0)$$

$$g_{st}/RT = A + B(T/T_0 - 1)$$

Dans laquelle T_0 est une température de référence prise égale à 298,15 K.

- $\alpha_{si} = q_s/q_i$ est la fraction de surface du groupement s dans la molécule i

- $q_s = s_s/s_{CH_4}$ est la surface relative du groupement fonctionnel s

- φ_1 et φ_2 sont des fractions volumiques

$$\varphi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \text{et} \quad \varphi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

1.3/ Coefficient d'activité

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^{comb} + \ln \gamma_1^{Int}$$

$$\ln \gamma_1^{comb} = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1}$$

$$\ln \gamma_1^{Int} = q_1 \xi_2^2 g_{12}/RT = q_1 (1 - \xi_1)^2 g_{12}/RT$$

$$\boxed{\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1} + q_1 (1 - \xi_1)^2 g_{12}/RT}$$

$$\boxed{\ln \gamma_2 = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + 1 - \frac{\varphi_2}{x_2} + q_2 (1 - \xi_2)^2 g_{12}/RT}$$

1.4/ Cas d'un mélange à plusieurs constituants

$$h^E/RT = \frac{1}{2} (\sum_{i=1}^N q_i x_i) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j h_{ij}/RT$$

$$g^E/RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{1}{2} (\sum_{i=1}^N q_i x_i) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j g_{ij}/RT$$

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} + \sum_{j=1}^N q_i \xi_j^2 g_{ij}/RT$$

Exemples d'applications :

1/ Soit un mélange binaire : Toluène (1) + Heptane (2)

- Molécule de toluène ($\phi\text{-CH}_3$) est composée de deux groupements fonctionnels, un groupement aromatique ou benzénique (ϕ -) qu'on note (b) et un groupement aliphatique (-CH_3) qu'on note (a).
- Molécule d'heptane (C_7H_{16}) est composée d'un seul groupement aliphatique ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$) (a).

Détermination de h_{12} et de g_{12} :

$$h_{12}/RT = -\frac{1}{2} \sum_{s=a}^b \sum_{t=a}^b (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) h_{st}/RT$$

$$h_{12}/RT = -\frac{1}{2} [(\alpha_{a1} - \alpha_{a2})(\alpha_{b1} - \alpha_{b2}) h_{ab}/RT + (\alpha_{b1} - \alpha_{b2})(\alpha_{a1} - \alpha_{a2}) h_{ba}/RT]$$

$$h_{12}/RT = -[(\alpha_{a1} - \alpha_{a2})(\alpha_{b1} - \alpha_{b2}) h_{ab}/RT]$$

Même chose pour g_{12} :

$$g_{12}/RT = -[(\alpha_{a1} - \alpha_{a2})(\alpha_{b1} - \alpha_{b2}) g_{ab}/RT]$$

Avec :

$$\alpha_{a1} = \frac{q_{\text{CH}_3}}{q_1} \quad \text{et} \quad \alpha_{b1} = \frac{q_{\phi}}{q_1}, \quad \alpha_{a2} = \frac{q_{\text{C}_7\text{H}_{16}}}{q_2} = 1 \quad \text{et} \quad \alpha_{b2} = \frac{q_{\phi}}{q_2} = 0$$

Donc :

$$h_{12}/RT = -[(\alpha_{a1} - 1)(\alpha_{b1}) h_{ab}/RT]$$

Et

$$g_{12}/RT = -[(\alpha_{a1} - 1)(\alpha_{b1}) g_{ab}/RT]$$

2/ soit un mélange binaire : Benzène (1) + Cyclohexane (2)

- Molécule de benzène (C_6H_6) est composée d'un seul groupement aromatique ou benzénique (C_6H_6) qu'on note (b).
- Molécule cyclohexane (C_6H_{12}) est composée d'un seul groupement cyclique (C_6H_{12}) qu'on note (c).

Détermination de h_{12} et de g_{12} :

$$h_{12}/RT = -\frac{1}{2} \sum_{s=b}^c \sum_{t=b}^c (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) h_{st}/RT$$

$$h_{12}/RT = -\frac{1}{2} [(\alpha_{b1} - \alpha_{b2})(\alpha_{c1} - \alpha_{c2}) h_{bc}/RT + (\alpha_{c1} - \alpha_{c2})(\alpha_{b1} - \alpha_{b2}) h_{cb}/RT]$$

$$h_{12}/RT = -[(\alpha_{b1} - \alpha_{b2})(\alpha_{c1} - \alpha_{c2}) h_{bc}/RT]$$

Même chose pour g_{12} :

$$g_{12}/RT = -[(\alpha_{b1} - \alpha_{b2})(\alpha_{c1} - \alpha_{c2}) g_{bc}/RT]$$

Avec :

$$\alpha_{b1} = \frac{q_{C_6H_6}}{q_1} = 1 \quad \text{et} \quad \alpha_{c1} = \frac{q_{C_6H_{12}}}{q_1} = 0$$

$$\alpha_{b2} = \frac{q_{C_6H_6}}{q_2} = 0 \quad \text{et} \quad \alpha_{c2} = \frac{q_{C_6H_{12}}}{q_2} = 1$$

Donc :

$$h_{12}/RT = h_{bc}/RT \quad \text{et} \quad g_{12}/RT = g_{bc}/RT$$

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-réticulaire 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 :

- Une partie dite combinatoire (que certains appellent aussi terme entropique) due essentiellement aux différences dans la taille et la forme des molécules.
- Une partie dite résiduelle appelée aussi terme enthalpique, due 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 du modèle UNIFAC, la partie combinatoire est représentée par l'expression proposée par STAVERMANN(1950) applicable à des molécules de taille et de forme arbitraire :

$$\text{Ln}\gamma_i^C = \text{Ln}\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \text{Ln}\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + l_i - \left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) \sum_j x_j l_j$$

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

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

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

$$\theta_i = \left(\frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \right) \quad ; \quad \phi_i = \left(\frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \right)$$

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 :

$$R_k = V_k / 15.17 \quad ; \quad Q_k = A_k / (2.510^9)$$

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

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 :

$$\text{ln}\Gamma_k = Q_k \left[1 - \text{ln}(\sum_m \theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right], \quad (m \text{ et } n= 1, \dots, N_{\text{Groupements}})$$

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 - n . On a deux paramètres d'interactions distincts pour chaque paire de groupes puisque a_{nm} est différent de a_{mn} .

En admettant que le paramètre a_{nm} est indépendant de la température, il est impossible de calculer correctement les enthalpies de mélange et de représenter ainsi la dépendance de la température de l'énergie de Gibbs. C'est pour cela que, U.WEIDLICH et J.GMEHLING ont proposé une autre expression de ψ_{nm} .

$$\Psi_{nm} = \exp\left[-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T}\right]$$

B.L.LARSEN ; P.RASMUSSEN et A FREDENSLUND (1987) ont proposé une expression analogue :

$$\Psi_{nm} = \exp\left[-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot (T - T_0) + c_{nm} \cdot \left(T \cdot \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0\right)}{T}\right]$$

Dans laquelle $T_0=298,15$ K est une température de référence arbitraire.

Pourtant il faut observer qu'une détermination fiable des paramètres b_{nm} et c_{nm} nécessitent une bonne connaissance des enthalpies et des capacités calorifiques d'excès. Ceci étant rarement le cas, la connaissance de bonnes valeurs des paramètres pour déterminer ψ_{nm} n'est pas acquise pour la majorité des groupements.

3/ Calcul de l'enthalpie d'excès avec UNIFAC

L'équation de GIBBS-HELMHOLZ :

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

Permet le calcul de l'enthalpie d'excès h^E .

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.

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

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 la température ψ_{nm} choisie.

- **Modèle UNIFAC original :**

$$A = \frac{\Psi_{mk} \text{Ln} \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nk}}$$

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

Exemple d'application :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 :

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

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

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 :

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

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

$$a_{mm} = a_{oo} = 0$$

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

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 :

$$\varphi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad , \quad \varphi_2 = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2}$$

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.

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

Synthèse de la classification des solutions moléculaires

| Solution | s^m | h^m | g^m | s^E | h^E | g^E | g_i^E |
|-------------------|---|---|---|---|---|---|---|
| Idéale | $s^m/R = -\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i$ | 0 | $g^m/RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Parfaite | $s^m/R = -\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i$ | 0 | $g^m/RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Régulière | 0 | $h^m = g^m = \frac{1}{2} v \sum_i \sum_j (\delta_i - \delta_j)^2 \varphi_i \varphi_j$ | | 0 | $h^E = g^E = \frac{1}{2} v \sum_i \sum_j (\delta_i - \delta_j)^2 \varphi_i \varphi_j$ | | $g_i^E/RT = V_1^* (\delta_i - \delta_m)^2$ Avec $\delta_m = \sum_{j=1}^N \varphi_j \delta_j$ |
| | 0 | $h^m = g^m = A x_1 x_2$ | | 0 | $h^E/RT = g^E/RT = A x_1 x_2$ | | $g_i^E/RT = A(1 - x_i)^2$ |
| Athermique | $s^m/R = -\sum_{i=1}^N x_i \ln \varphi_i$ | 0 | $g^m/RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \varphi_i$ | $s^E/R = -\sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i}$ | 0 | $g^E/RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i}$ | $g_i^E/RT = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} - 1 + \frac{\varphi_i}{x_i}$ |

| Solution Réelle | | | |
|--------------------------------|--|--|---|
| Modèles Empiriques | | | |
| Vanlaar | $h^E/RT = \frac{A_{12}x_1A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}$ | $g^E/RT = \frac{A_{12}x_1A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}$ | $g_1^E/RT = \ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$ |
| | | | $g_2^E/RT = \ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$ |
| Margules | $h^E/RT = x_1x_2[A_{12}x_1 + A_{21}x_2]$ | $g^E/RT = x_1x_2[A_{12}x_1 + A_{21}x_2]$ | $g_1^E/RT = \ln \gamma_1 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_1]x_2^2$ |
| | | | $g_2^E/RT = \ln \gamma_2 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_2]x_1^2$ |
| Redlich-Kister | $h^E/RT = x_1x_2 \sum_{i=0}^N A_i(x_1 - x_2)^i$ | $g^E/RT = x_1x_2 \sum_{i=0}^N A_i(x_1 - x_2)^i$ | |
| Modèles Semi-empiriques | | | |
| Wilson | $h^E = -T^2 \left[\frac{\partial(g^E/T)}{\partial T} \right]_{P,x}$ | $g^E/RT = - \sum_{i=1}^N x_i \ln \left[\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j \right]$ | $\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j \right) - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N \Lambda_{kj} x_j}$ |
| NRTL | $h^E = -T^2 \left[\frac{\partial(g^E/T)}{\partial T} \right]_{P,x}$ | $g^E/RT = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}}$ | $\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l G_{lj} \tau_{lj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right)$ |
| Modèles Prédicatifs | | | |
| Réseau Rigide | $h^E/RT = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N q_i x_i \right) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j h_{ij}/RT$ | $g^E/RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N q_i x_i \right) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j g_{ij}/RT$ | $\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} + \sum_{j=1}^N q_i \xi_j^2 g_{ij}/RT$ |
| UNIFAC | $h^E = -T^2 \left[\frac{\partial(g^E/T)}{\partial T} \right]_{P,x}$ | $g^E/RT = \sum_i x_i \ln \gamma_i = \sum_i x_i (\ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R)$ | $\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + 1_i - \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) \sum_j x_j l_j$ |
| | | | $\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}]$ |