

# Propriétés thermodynamiques

## Détermination pour les mélanges

par **Christophe COQUELET**

*Maître assistant à l'École des mines de Paris  
Docteur de l'École des mines de Paris  
Professeur agrégé de l'université  
Ancien élève de l'ENS Cachan  
Ingénieur ENSIACET*

et **Dominique RICHON**

*Directeur de Recherche à l'École des mines de Paris  
Responsable du laboratoire CEP/TEP*

<b>1. Définitions et caractérisations</b> .....	BE 8 031 – 2
1.1 Quelques rappels de thermodynamique et définition du mélange idéal .....	- 3
1.2 Grandeurs d'excès. Définition du coefficient d'activité .....	- 3
1.2.1 Modèle NRTL ( <i>Non Random Two Liquids</i> ).....	- 4
1.2.2 Modèle UNIQUAC .....	- 4
1.2.3 Modèle UNIFAC.....	- 4
<b>2. Équilibre entre phases</b> .....	- 5
2.1 Enthalpie libre de Gibbs .....	- 5
2.2 Calcul de l'équilibre thermodynamique.....	- 5
2.2.1 Approche dissymétrique .....	- 6
2.2.2 Approche symétrique .....	- 6
2.3 Règles de mélanges.....	- 6
2.4 Calcul pratique des équilibres entre phases.....	- 8
2.4.1 Flash isotherme.....	- 8
2.4.2 Flash adiabatique .....	- 9
2.5 Conclusion sur la modélisation .....	- 10
<b>3. Ajustement des paramètres des modèles et conclusion</b> .....	- 10
<b>Pour en savoir plus</b> .....	Doc. BE 8 031

**L**es machines frigorifiques et de climatisation sont appelées, de plus en plus, à utiliser des mélanges pour remplacer les CFC purs. Par ailleurs, la plupart des opérations du génie chimique concernent des mélanges. Par rapport aux composés purs, l'équilibre entre phases des mélanges dépend de leur composition. Dans un but d'optimisation et de réduction des coûts énergétiques, il est indispensable de disposer de données correctes des propriétés thermodynamiques de mélanges, de pouvoir les représenter avec précision au moyen de modèles adaptés et d'être ainsi capables de calculer les équilibres entre phases dans toutes les conditions d'utilisation. Les modèles thermodynamiques sont les mêmes que ceux élaborés pour les corps purs (cf. [BE 8 030]) mais étendus aux mélanges. Nous verrons que des interactions moléculaires entre espèces chimiques différentes modifient le comportement d'un fluide et comment les thermodynamiciens en ont tenu compte dans leurs modèles.

Notations et symboles		
Symbole	Unité	Désignation
$a$	$\text{Pa} \cdot \text{m}^{-6} \cdot \text{mol}^{-2}$	paramètre énergétique des équations d'état
$a_i$		activité du composé $i$
$b$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	covolume molaire
$C$		paramètre règles de mélange
$C_P$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	capacité thermique (pression constante)
$D_F$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	débit molaire d'alimentation (calcul du flash)
$D_L$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	débit molaire liquide (calcul du flash)
$D_V$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	débit molaire vapeur (calcul du flash)
$F$	J	énergie libre d'Helmholtz
$f$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	énergie libre d'Helmholtz molaire
$f_i$	Pa	fugacité du composé $i$
$G$	J	enthalpie de Gibbs
$g$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	enthalpie molaire de Gibbs
$\mathcal{H}_i$	Pa	coefficient de la loi de Henry
$H$	J	enthalpie
$h$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	enthalpie molaire
$H^Z$	J	enthalpie du courant d'alimentation (flash)
$K$		constante d'équilibre
$k$		paramètre d'interaction binaire
$n$	mol	nombre de moles
$P$	Pa	pression
$Q$	J	quantité de chaleur échangée
$q$		paramètre modèle UNIQUAC
$r$		paramètre modèle UNIQUAC
$R$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	constante molaire des gaz

Notations et symboles		
$S$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	entropie
$s$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	entropie molaire
$T$	K	température
$V$	$\text{m}^3$	volume
$v$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	volume molaire
$x$		fraction molaire liquide
$y$		fraction molaire vapeur
$z_i$		degré de coordination
$z$		fraction molaire d'alimentation (flash)
$\mu_i$		potentiel chimique du composé $i$
$\gamma_i$		coefficient d'activité du composé $i$
$\Phi$		coefficient de fugacité
$\tau$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	paramètre d'interaction binaire NRTL
$\kappa$		paramètre d'interaction binaire UNIQUAC
Exposants		
E		grandeur d'excès
id		relatif au mélange idéal
S		saturation
L		liquide
V		vapeur
*		relatif au gaz parfait
0		relatif au composé pur
Indices		
C		relatif au point critique
EdE		équation d'état
$i$		composé $i$
R		réduit

## 1. Définitions et caractérisations

Intuitivement, un mélange se caractérise par l'addition d'espèces chimiques différentes. Pour un mélange, chacun des constituants du mélange est pris dans l'état de référence corps pur, à la même température, à la même pression et dans le même état physique que le mélange. Pour le volume, nous ajoutons les volumes des différentes espèces :

$$V = \sum_i V_i \quad (1)$$

$i$  désigne le constituant  $i$  dans le mélange.

L'expression (1), comme nous le verrons plus tard, ne s'applique qu'à des solutions idéales. De plus, l'équation (1) ne fait intervenir

que des grandeurs extensives qui dépendent des propriétés intensives du mélange (pression, température...) et du nombre de moles de chaque constituant dans le mélange. En conséquence, il est plus judicieux d'introduire les grandeurs molaires partielles, qui sont des grandeurs spécifiques, fonctions de la température et de la pression (ces grandeurs spécifiques sont des variables extensives rapportées à une certaine quantité de système, ici, la mole).

Le volume molaire partiel  $\bar{v}_i$  est défini par la relation (2) et le volume par la relation (3) :

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2)$$

$$V = \sum_i n_i \bar{v}_i \quad (3)$$

On remarquera que, si la fraction molaire du constituant  $i$  tend vers 1, le volume molaire partiel devient le volume molaire du corps pur  $i$  dans l'état de référence et, inversement, si la fraction molaire du constituant  $i$  tend vers 0, le volume molaire partiel devient le volume du corps pur  $i$  dans l'état de « dilution infinie ».

## 1.1 Quelques rappels de thermodynamique et définition du mélange idéal

■ Le **potentiel chimique** est défini par la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (4)$$

■ La **fugacité** est définie à partir de la variation du potentiel chimique (équation (5)) :

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (5)$$

Le potentiel chimique s'écrit alors :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

■ De là, l'**enthalpie libre de mélange** peut s'exprimer au moyen des fugacités :

$$G^M(T, P, n) = G - \sum_i n_i \mu_i^0 = RT \sum_i n_i \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) \quad (6)$$

■ De la même manière, nous pouvons écrire pour les **autres grandeurs thermodynamiques** ( $T$  et  $P$  données) :

$$V^M = V - \sum_i n_i v_i^0 \quad (7)$$

$$H^M = H - \sum_i n_i h_i^0 \quad (8)$$

$$S^M = S - \sum_i n_i s_i^0 \quad (9)$$

Le quotient des fugacités en mélange (relation (6)) et dans l'état de référence est appelé « **activité** » :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

Pour un composé pur, son activité est égale à 1 et l'activité d'un composé  $i$  dans un mélange est toujours inférieure à 1.

En 1923, Lewis a défini la fugacité d'une solution idéale par la relation suivante (à  $T$  et  $P$  données).

$$f_i^{\text{id}} = f_i^0 x_i \quad (10)$$

Ainsi pour un mélange idéal, l'activité d'un composé  $i$  se résume à sa fraction molaire :

$$a_i = x_i$$

## 1.2 Grandeurs d'excès. Définition du coefficient d'activité

L'étude expérimentale précise des mélanges liquides a permis de constater un écart plus ou moins grand par rapport à ce que donne l'expression (3). Cet écart appelé **volume d'excès** (positif ou négatif),

caractérise le fait que le mélange n'est pas idéal. De la même manière, pour les autres propriétés thermodynamiques, il y a des écarts à l'idéalité caractérisés par des grandeurs d'excès ( $T$  et  $P$  données) :

$$V^E = V - V^{\text{id}} \quad (11)$$

$$H^E = H - H^{\text{id}} \quad (12)$$

$$S^E = S - S^{\text{id}} \quad (13)$$

$$G^E = G - G^{\text{id}} \quad (14)$$

Dans le cas du volume et de l'enthalpie, la propriété d'excès est égale à la propriété de mélange, par définition du mélange idéal :

$$V^M = V - \sum_i n_i v_i^0 = V^E \quad (15)$$

$$H^M = H - \sum_i n_i h_i^0 = H^E \quad (16)$$

Cependant, pour l'entropie et l'enthalpie libre, on ne peut avoir les mêmes égalités, à cause du terme de génération d'entropie.

Pour un mélange réel, le coefficient d'activité  $\gamma_i$  est introduit pour permettre de mesurer l'écart à l'idéalité :

$$f_i = \gamma_i f_i^{\text{id}}$$

Ainsi, le coefficient d'activité est défini par la relation (17) qui s'écrit :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{\text{id}}} = \frac{f_i}{x_i f_i^0} \quad (17)$$

Nous pouvons ainsi définir l'activité d'un corps,  $a_i$ , par la relation (18) :

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (18)$$

Le coefficient d'activité permet de mesurer l'écart d'un mélange par rapport à un mélange idéal dans les mêmes conditions de température et de pression. Par convention, il convient de choisir  $\gamma_i = 1$  lorsque  $x_i \rightarrow 1$ . Ainsi,  $\gamma_i = \gamma_i^\infty$  lorsque  $x_i \rightarrow 0$ . En développant la relation (6) avec la relation (18), nous faisons apparaître l'enthalpie libre d'excès dans l'expression de l'enthalpie libre de mélange :

$$G^M = \sum_i n_i RT \ln a_i = \sum_i n_i RT \ln (\gamma_i x_i) = G^E + \sum_i n_i RT \ln x_i \quad (19)$$

Le coefficient d'activité est lié à l'enthalpie libre d'excès par la relation suivante :

$$G^E(T, P, x) = \sum_i n_i RT \ln \gamma_i \quad (20)$$

Ou :

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad (21)$$

C'est à partir de l'enthalpie libre d'excès qu'il est possible de calculer toutes les autres grandeurs d'excès. En effet, nous avons toujours :

$$dG = -SdT + VdP \quad (22)$$

De là, il vient immédiatement, en considérant les grandeurs d'excès :

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S^E \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V^E \quad (24)$$

De plus, en considérant  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) - \frac{G}{T^2}$  et  $G = H - TS$ ,

nous pouvons écrire, en considérant les grandeurs d'excès :

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -\frac{H^E}{T^2} \quad (25)$$

Ainsi, toute la difficulté consiste à calculer l'enthalpie libre d'excès ou le coefficient d'activité afin de prendre en compte la non-idéalité d'une solution. Pour cela, différents modèles ont été développés ; ils sont appelés « modèles de coefficient d'activité » ou « modèles de  $G^E$  ».

Parmi ces modèles, on peut en citer quatre :

- le modèle NRTL ;
- le modèle UNIQUAC ;
- le modèle UNIFAC ;
- le modèle UNIFAC modifié.

Ces deux derniers modèles sont des modèles prédictifs contrairement aux deux premiers.

### 1.2.1 Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Ce modèle fut proposé en 1968 par Renon et Prausnitz [1]. Il repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales. L'expression de l'enthalpie libre d'excès repose donc sur le concept de composition locale. Ce concept précise que, dans un mélange, autour d'une molécule  $i$  sont réparties des molécules de même nature  $i$  mais également de nature différente  $j$ . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique : par exemple, des molécules polaires auraient tendance à se regrouper et à exclure des molécules apolaires. Ainsi, une composition locale sera définie en notant  $x_{i,j}$  où  $j$  est le centre d'attraction. De plus, les molécules interagissent. On définit par  $\varepsilon_{i,j}$  l'énergie d'interaction entre les molécules  $i$  et  $j$  ( $\varepsilon_{i,j} = \varepsilon_{j,i}$ ).

L'expression de l'énergie d'excès ou de mélange s'écrit :

$$u^E = -\frac{1}{2} N (z_i x_i x_{j,i} (\varepsilon_{j,i} - \varepsilon_{i,i}) + z_j x_j x_{i,j} (\varepsilon_{i,j} - \varepsilon_{j,j})) \quad (26)$$

avec  $N$  nombre d'Avogadro,  
 $z_i$  degré de coordination.

En posant  $C_{j,i} = -\frac{1}{2} N z (\varepsilon_{j,i} - \varepsilon_{i,i})$ , nous obtenons :

$$u^E = \sum_i x_i \sum_j x_{j,i} C_{j,i}$$

L'expression de la composition locale  $x_{j,i}$  est obtenue en considérant que le rapport entre les compositions locales d'un même centre d'attraction est fonction des compositions totales :

$$\frac{x_{j,i}}{x_{i,i}} = \frac{x_j}{x_i} \exp\left(-\frac{(\varepsilon_{j,i} - \varepsilon_{i,i})}{kT}\right) \quad (27)$$

Renon et Prausnitz ont introduit un troisième paramètre empirique  $\alpha_{j,i} = \alpha_{i,j}$  :

$$x_{j,i} = \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{j,i} \frac{C_{j,i}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{k,i} \frac{C_{k,i}}{RT}\right)} \quad (28)$$

En considérant la théorie des solutions régulières où l'on néglige le terme entropique et le volume d'excès, nous obtenons l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès qui est définie par la relation (29) :

$$g^E = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{j,i} \frac{C_{j,i}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{k,i} \frac{C_{k,i}}{RT}\right)} C_{j,i} \quad (29)$$

Nous pouvons constater que nous disposons de 4 paramètres pour un mélange binaire ( $\alpha_{ij}$  ;  $\alpha_{ji}$  ;  $C_{ij}$  et  $C_{ji}$ ), si nous ne considérons pas de dépendance avec la température, qui pourront être ajustés à partir des données expérimentales. En général, les paramètres  $\alpha_{ij}$  sont fixés (0,2 ou 0,3 et même 0,5 correspondant à des familles de mélanges, voir ref [1]) et on considère que  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ .

### 1.2.2 Modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC, développé par Abrams et Prausnitz (1975) [2], est comme le précédent fondé sur le concept de compositions locales. Les auteurs ont considéré que chaque constituant peut être décomposé en segments (paramètre  $r_i$ ) et que les interactions dépendent de la surface externe des constituants (paramètre de surface  $q_i$ ). Ainsi, en exprimant l'énergie interne de mélange, ils ont fait apparaître deux enthalpies libres d'excès qui prennent en compte les interactions entre les constituants (enthalpie libre d'excès résiduelle) et les paramètres de tailles (volume :  $r_i$  et surface :  $q_i$ ) de chaque constituant (enthalpie libre d'excès combinatoire). L'expression de l'enthalpie libre d'excès est donnée par la relation (30) :

$$g^E = g^{E, \text{combinatoire}} + g^{E, \text{résiduel}} \quad (30)$$

avec :

$$g^{E, \text{combinatoire}} = RT \left[ \sum_i x_i \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln\left(\frac{\Theta_i}{\Phi_i}\right) \right] \quad (31)$$

$$g^{E, \text{résiduel}} = -RT \left( \sum_i q_i x_i \ln\left(\sum_j \Theta_j \kappa_{ji}\right) \right) \quad (32)$$

avec  $\Theta_j = \frac{q_j x_j}{\sum_j q_j x_j}$  fraction surfacique

$\Phi_j = \frac{r_j x_j}{\sum_j r_j x_j}$  fraction volumique

$z$  nombre de coordination, égal à 10 en général.

Ainsi, le modèle UNIQUAC ne nécessite que la connaissance de seulement deux paramètres par binaire. Les paramètres de volume et de surface (surface et volume de Van der Waals) ont été déterminés à partir des volumes et des surfaces des molécules (Bondi, 1968 [3]). Malgré tout, si l'on ne dispose d'aucune donnée expérimentale (ELV, ELLV\*), il n'est pas possible d'effectuer de calculs prédictifs. À partir du modèle UNIQUAC ont été développés des modèles prédictifs basés sur les contributions de groupes. Un des premiers modèles prédictifs est le modèle UNIFAC.

\*ELV : Équilibre Liquide Vapeur  
ELLV : Équilibre Liquide - Liquide Vapeur

### 1.2.3 Modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC fut proposé par Fredenslund *et al.* en 1975 [4]. Son principe repose sur celui du modèle UNIQUAC, à savoir que l'enthalpie libre d'excès peut être décomposée en deux enthalpies libres : combinatoire et résiduelle. Cependant, les auteurs ont considéré des interactions entre des groupes au lieu de considérer des interactions entre les constituants, tout en sachant qu'un constituant est un assemblage de ces groupes.

**Exemple** : nous pouvons écrire, dans le cas de l'éthanol de formule  $C_2H_6O$ , qu'il est constitué des groupes :  $CH_3$ ,  $CH_2$  et  $OH$ .

Ainsi, dans le cadre d'un binaire par exemple, nous ne devons plus considérer une solution de deux composés mais une solution de groupes. Toute la difficulté réside dans la décomposition UNIFAC de la molécule. Les valeurs des paramètres d'interaction binaire sont en général disponibles dans la littérature et elles sont constamment mises à jour. L'expression de l'enthalpie libre d'excès est identique à celle calculée par UNIQAC pour la partie combinatoire (relation (31)).

Les paramètres  $r_i$  et  $q_i$  sont déterminés à partir des paramètres de volume et de surface de chaque groupe,  $R_m$  et  $Q_m$ .

$$r_i = \sum_m v_{m,i} R_m \quad \text{et} \quad q_i = \sum_m v_{m,i} Q_m$$

avec  $v_{m,i}$  nombre de groupes  $m$  présents dans le mélange pour l'espèce  $i$ .

Concernant le terme résiduel, pour le composé  $i$ , nous avons :

$$\ln(\gamma_i^{\text{résiduel}}) = \sum_k v_k^{(i)} \left[ \ln(\Gamma_k) - \ln(\Gamma_k^{(i)}) \right] \quad (33)$$

ou :

$$\ln(\Gamma_k) = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (34)$$

avec  $\Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n}$  où  $X_m$  est la fraction molaire du groupe  $m$  dans le mélange (à ne pas confondre avec la composition  $x_i$  du composé  $i$ ),

$$X_m = \frac{\sum_j x_j v_{m,j}}{\sum_j x_j \sum_k v_{k,j}}$$

$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right)$  où  $a_{mn}$  est le paramètre d'interaction entre les différents groupes présents dans le mélange.

Une version modifiée du modèle UNIFAC (*Modified UNIFAC* [5]) est apparue en 1993. L'expression du coefficient d'activité combinatoire (relation (35)) a été transformée pour faire intervenir les paramètres de volumes et de surfaces ( $r_i$  et  $q_i$ ) de Van der Waals :

$$\ln(\gamma_i)^{\text{combinatoire}} = 1 - V_i' + \ln(V_i') - 5q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln\left(\frac{V_i}{F_i}\right) \right) \quad (35)$$

où :

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}}; \quad V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \text{et} \quad F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

Les paramètres d'interaction ( $a_{mn}$ ) de groupes sont différents de ceux d'UNIFAC [4].

## 2. Équilibre entre phases

### 2.1 Enthalpie libre de Gibbs

Si nous calculons pour un mélange binaire l'enthalpie libre de Gibbs (à  $T$  et  $P$  données), deux cas peuvent se présenter (figure 1). Le cas (a) correspond à des température et pression où aucun équilibre ne se réalise. Pour le cas (b) nous avons un équilibre

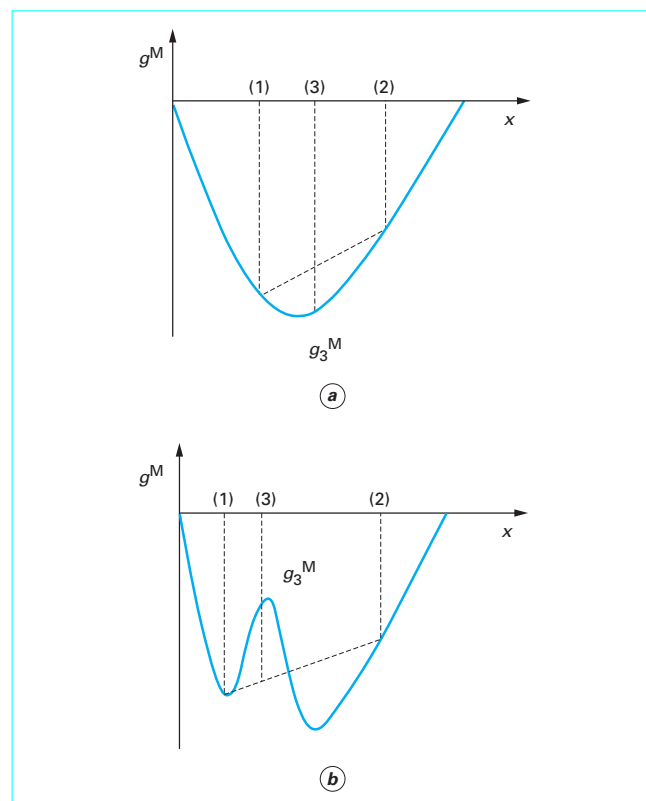


Figure 1 - Enthalpie libre de Gibbs en fonction de la composition

entre phases. Les compositions des deux phases peuvent être lues sur le graphique (en  $x_1$  et  $x_2$ ).

À partir de la figure 1, les deux cas peuvent être traités de la façon suivante. Dans le premier cas (a), on constate que, si l'on charge une cellule d'équilibre avec deux mélanges de composition (1) et (2), on obtient un mélange (3) dont l'enthalpie libre est supérieure à l'enthalpie libre de mélange : on a un **mélange (3) monphasique stable**.

Dans le deuxième cas (b), on constate que, si l'on charge une cellule d'équilibre avec deux mélanges de composition (1) et (2), on obtient un mélange (3) dont l'enthalpie libre est inférieure à l'enthalpie libre de mélange : on a un **mélange (3) instable** qui se sépare alors en deux phases produisant un équilibre de phases.

### 2.2 Calcul de l'équilibre thermodynamique

À l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre de Gibbs est minimale. Pour le composé  $i$ , nous avons :

$$dg_i(T, P) = 0$$

Par définition :  $dg_i = RTd \ln f_i$ .

Après développement, nous aboutissons aux relations permettant de calculer l'équilibre liquide-vapeur à partir des fugacités.

Pour le composé  $i$ , nous écrivons :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i)$$

Il reste maintenant à déterminer les fugacités en phases liquide et vapeur de chaque composé  $i$ .

Il existe deux approches pour le calcul des équilibres « liquide - vapeur » : l'approche *symétrique* et l'approche *dissymétrique*.

### 2.2.1 Approche dissymétrique

L'approche classique, appelée  $\gamma - \Phi$ , consiste à choisir une équation d'état pour la phase gaz et un modèle de solution pour la phase liquide. Ainsi la relation d'équilibre s'écrit :

$$\Phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{0L} \tag{36}$$

Concernant la fugacité du composé pur en phase liquide, il suffit de la réécrire en fonction de la tension de vapeur. Nous avons par définition à température constante :

$$dg_i = RT d \ln f_i = v_i dP \tag{37}$$

Or, pour le constituant pur, nous pouvons écrire :

$$f_i^{0L}(T, P^S) = f_i^{0V}(T, P^S) = P^S \Phi_i^{0V}(T, P^S) \tag{38}$$

Ainsi :

$$\int_{f_i^{0L}(T, P^S)}^{f_i^{0L}(T, P)} d \ln f_i = \int_{P^S}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \tag{39}$$

Soit :

$$f_i^{0L} = P^S \Phi_i^{0V}(T, P^S) \mathcal{P} \quad \text{avec} \quad \mathcal{P} = \exp\left(\frac{v_i^L(P - P^S)}{RT}\right) \quad \text{si le volume}$$

molaire  $v_i^L$  est constant.

Ce terme est appelé **facteur correctif de Poynting**.  $v_i^L$  est appelé volume molaire liquide du composé  $i$  à saturation et peut être calculé par les corrélations de Rackett [6].

Dans le cadre de la solubilisation des gaz, l'approche classique est utilisée pour le solvant mais une autre approche est utilisée pour les solutés. Dans la convention dite « symétrique », le coefficient d'activité est égal à 1 pour le corps pur. À dilution infinie, nous le désignons par  $\gamma_i^\infty$ . Pour la solubilité des gaz, nous utilisons la convention dissymétrique où le coefficient d'activité à dilution infinie vaut 1. La condition d'équilibre s'exprime par la relation (40).

$$\Phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i \mathcal{H}_i \tag{40}$$

avec  $\mathcal{H}_i$  coefficient de Henry.

Le coefficient de Henry s'exprime par la relation (41) :

$$\mathcal{H}_i = \mathcal{H}_{i, P^S} \exp\left(\frac{v_i^\infty(P - P^S)}{RT}\right) \tag{41}$$

avec  $v_i^\infty$  volume molaire du composé  $i$  à dilution infinie ( $\infty$ ),  
 $\mathcal{H}_{i, P^S}$  coefficient de Henry à la pression de saturation (S) du solvant (sol).

### 2.2.2 Approche symétrique

Contrairement à l'approche dissymétrique, l'approche « symétrique » utilise une équation d'état cubique identique pour la phase vapeur et la phase liquide :

$$x_i \Phi_i^L(T, P, x_i) = y_i \Phi_i^V(T, P, y_i) \tag{42}$$

Cette approche est appelée : « approche  $\Phi - \Phi$  ». Pour calculer le coefficient de fugacité à partir de l'équation cubique, il faut déterminer

les paramètres  $a$  et  $b$  de l'équation cubique du mélange étudié. C'est pourquoi les récents progrès en thermodynamique ont consisté à établir des règles de mélange pour le calcul de ces différents paramètres.

### 2.3 Règles de mélanges

Les règles de mélanges doivent pouvoir prendre en compte les caractères idéaux et non idéaux des solutions. Avec les équations cubiques comportant deux paramètres, l'objectif consiste à recalculer les paramètres  $a$  et  $b$  en considérant l'influence mutuelle des différents composés.

Le premier ensemble de règles de mélange est celui de Van der Waals ; il correspond à ce qu'il est convenu d'appeler « règles de mélanges classiques ». En partant de l'équation d'état, en effectuant un développement du viriel sur le volume et en appliquant la thermodynamique statistique, on aboutit à une première règle de mélange dite classique :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \tag{43}$$

$$\text{où } a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{et} \quad b = \sum_i x_i b_i$$

$k_{ij}$  est appelé paramètre d'interaction binaire ou constante de découplage. Ce paramètre doit prendre en considération le fait que les interactions attractives entre les composés  $i$  et  $j$  sont différentes de celles entre  $i$  et  $i$ ,  $j$  et  $j$ .

De nombreuses règles de mélanges plus évoluées ont été développées. Leurs auteurs ont pris en compte des modèles basés sur le calcul de coefficient d'activité (enthalpie libre d'excès) et des modèles par équation d'état. En effet, les premiers sont adaptés au traitement des corps polaires et/ou non polaires à basse pression et sont en général indépendants de la pression, tandis que les équations d'état ne donnent des résultats satisfaisants que pour des corps apolaires mais sans limitation de pression :

$$g_\gamma^E(T, P \rightarrow \infty) = g_{EdE}^E(T, P \rightarrow \infty) \quad \text{et} \quad v = b \quad \text{quand } P \rightarrow \infty$$

$\gamma$  est relatif au modèle par coefficient d'activité ou modèle  $g^E$ , EdE est relatif au modèle par équation d'état. La règle de mélange (44) a été présentée par Huron et Vidal [7] en 1979 :

$$a = b \left( \sum_i x_i \left( \frac{a_i}{b_i} \right) + g_{P=\infty}^E \times C \right) \tag{44}$$

et

$$b = \sum_i x_i b_i \tag{45}$$

avec  $C = -\frac{1}{\ln(2)}$  pour les équations d'état Redlich et Kwong (EdE RK) [8] ou Redlich, Kwong et Soave (EdE RKS) [9],

$$C = -\frac{2\sqrt{2}}{\ln(3 - 2\sqrt{2})}$$

pour les équations d'état Peng et Robinson [10] (EdE PR).

Wong et Sandler [11] (1992) ont conservé les règles de mélanges classiques obtenues par le développement du viriel. Cependant, comme pour la règle de mélange Huron-Vidal, l'égalité des enthalpies libres d'excès, suivant les approches par équation d'état et par coefficient d'activité, permet d'obtenir une autre relation entre le paramètre d'attraction  $a$  et le covolume molaire  $b$ . De là, on peut aussi écrire, à partir de l'énergie libre d'Helmholtz molaire  $f$  :

$$f_{EdE}^E(T, P \rightarrow \infty, x) = f_\gamma^E(T, P \rightarrow \infty, x) \tag{46}$$

En revanche, les auteurs ont considéré que l'énergie libre dépendait moins de la pression que l'enthalpie libre. Ainsi, ils ont écrit :

$$f_{\gamma}^E(T, P \rightarrow \infty, x) = f_{\gamma}^E(T, P = 1 \text{ bar}, x)$$

En effet, la relation fondamentale de la thermodynamique s'écrit :

$$g^E(T, P, x) = f^E(T, P, x) + Pv^E$$

Ils ont considéré que, à basse pression, le produit  $Pv^E$  est négligeable devant  $f^E$ . Par conséquent, ils ont obtenu :

$$f_{\text{EdE}}^E(T, P \rightarrow \infty, x) = f_{\gamma}^E(T, P \rightarrow \infty, x) = f_{\gamma}^E(T, P = 1 \text{ bar}, x) = g_{\gamma}^E(T, P = 1 \text{ bar}, x)$$

Ainsi, après avoir exprimé l'énergie libre de mélange et en considérant  $P = \infty$  comme pression de référence, nous obtenons :

$$f_{\infty}^E = -\frac{a}{b} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \quad (47)$$

Cette relation est obtenue à partir de l'équation d'état choisie et intégration de la relation  $df = -Pdv$ , à température constante.

Ainsi, nous aboutissons à la **règle de mélange de Wong-Sandler** :

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \left( \frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i}}{RT} + \frac{g_{\gamma}^E(T, P, x)}{CRT} \right)} \quad (48)$$

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (49)$$

$$\text{avec } \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \left( b - \frac{a}{RT} \right)_i + \left( b - \frac{a}{RT} \right)_j \right] (1 - k_{ij})$$

$C = -\ln(2)$  pour l'équation d'état Redlich et Kwong,

$$C = \frac{\ln(\sqrt{2}-1)}{\sqrt{2}} \text{ pour l'équation d'état de Peng et Robinson.}$$

Michelsen [12] (1990) a repris le concept de la règle de mélange Huron-Vidal, puis a choisi de calculer le paramètre  $a$  en déterminant l'enthalpie libre d'excès à pression nulle. Pour cela, il a utilisé l'équation cubique RKS.

L'expression de la fugacité s'écrit :

$$\ln\left(\frac{bf}{RT}\right) = -\ln\left(\frac{v-b}{b}\right) + Z - 1 - \alpha \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \quad (50)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{a}{bRT},$$

$Z$  coefficient de compressibilité,

$f$  fugacité.

Cette expression est valable pour le composé pur dans le mélange comme pour le mélange. Sous pression nulle, nous pouvons écrire :

$$\ln\left(\frac{bf_0}{RT}\right) = -\ln(u_0 - 1) + Z - 1 - \alpha \ln\left(\frac{1+u_0}{u_0}\right) = q(\alpha) \quad (51)$$

où  $u_0$  est la compacité,  $v_0$  le volume sous pression nulle, avec :

$$u_0 = \frac{v_0}{b}$$

Michelsen a considéré la fonction  $q(\alpha)$  dans la mesure où l'expression (51) permet d'obtenir une racine sous pression nulle et estimé que l'on pouvait raisonnablement exprimer  $q(\alpha)$  par une fonction linéaire :

$$q(\alpha) = q_0 + q_1 \alpha \quad (52)$$

La valeur numérique de  $q_1$  est  $-0,593$  pour l'équation cubique RKS et  $-0,53$  pour l'équation PR.

Sous pression, l'enthalpie libre d'excès devient :

$$\frac{g^E}{RT} = \ln f_0 - \sum_i \ln x_i f_{i,0} \quad (53)$$

Ainsi, il a déterminé l'enthalpie libre molaire d'excès sous la forme suivante :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_i}{b}\right) + q(\alpha) - \sum_i x_i q(\alpha_i) \quad (54)$$

En considérant l'expression (52), nous obtenons, pour une pression nulle :

$$\frac{g_0^E}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_i}{b}\right) + \left( \alpha - \sum_i x_i \alpha_i \right) q_1 \quad (55)$$

Ainsi, les règles de mélange MHV1 (Modified-Huron-Vidal 1) s'écrivent :

$$b = \sum_i x_i b_i$$

et

$$a = b \left[ \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{RT}{q_1} \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_i}{b}\right) + \frac{g_0^E}{q_1} \right] \quad (56)$$

Une autre version de MHV1 a été proposée par Dahl et Michelsen [13] (1990), elle consiste à choisir une fonction  $q(\alpha)$  du second ordre :

$$q(\alpha) = q_0 + q_1 \alpha + q_2 \alpha^2 \quad (57)$$

C'est la règle de mélange MHV2. Nous aboutissons à une équation de second degré (58) :

$$q_1 \left( \alpha - \sum_i x_i \alpha_i \right) + q_2 \left( \alpha^2 - \sum_i x_i \alpha_i^2 \right) = \frac{g^E}{RT} - \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_i}{b}\right) \quad (58)$$

Sa résolution permet d'obtenir  $\alpha = \frac{a}{bRT}$  et, pour le covolume, nous avons toujours :

$$b = \sum_i x_i b_i$$

Les valeurs numériques de  $q_1$  et  $q_2$  sont respectivement :  $-0,478$  et  $-0,0047$  pour l'équation RKS et  $-0,4347$  et  $-0,003654$  pour l'équation PR.

En 1991, Holderbaum et Gmehling [14] ont développé une règle de mélange en conservant le principe de la règle MHV1, mais en prenant pour référence la pression atmosphérique (*Predictive Soave Redlich and Kwong*, PSRK). La modification qu'ils ont apportée concerne le calcul de l'enthalpie libre d'excès. Ils utilisent le modèle UNIFAC pour la calculer. En revanche, le changement de pression de référence entraîne une légère modification du paramètre  $q_1$  de MHV1 ( $-0,64663$ ). Les paramètres UNIFAC ne sont plus les mêmes. C'est pourquoi, nous pouvons parler du **modèle PSRK** à la place de la règle de mélange PSRK.



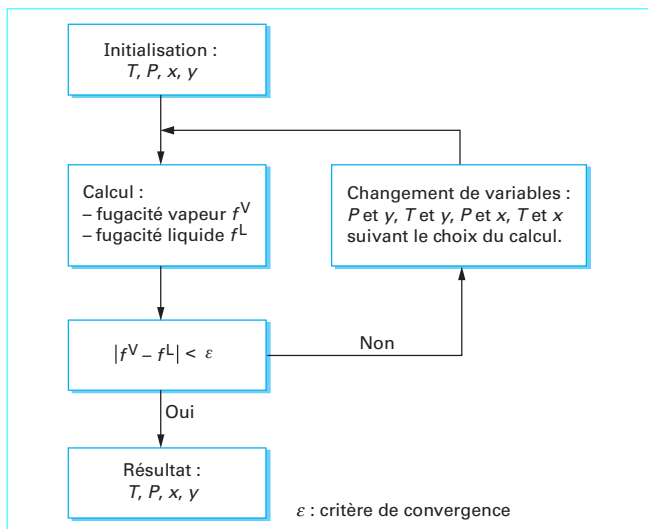


Figure 2 – Calcul des équilibres « liquide-vapeur » pour la méthode du point de bulle ou point de rosée

### 2.4 Calcul pratique des équilibres entre phases

Il existe différentes méthodes pour effectuer les calculs d'équilibres dans le cadre d'une approche  $\Phi - \Phi$ . Une première consiste à effectuer un calcul de point de bulle (ou de point de rosée) : nous fixons la composition en phase liquide  $x$  (vapeur  $y$ ), puis nous calculons la composition en phase vapeur  $y$  (liquide  $x$ ) en incrémentant la pression à chaque itération. Pour notre approche par équation d'état, nous calculons les coefficients de fugacité côté liquide et côté vapeur en utilisant l'un ou l'autre des modèles décrits précédemment. La figure 2 synthétise la démarche de calcul.

Une seconde méthode consiste à effectuer un calcul de flash. Le flash est l'opération unitaire qui permet de réaliser un équilibre thermodynamique à température et pression données. La figure 3 présente de manière simplifiée l'opération unitaire flash.

Comme pour toutes les opérations unitaires, la résolution d'un flash nécessite d'effectuer des bilans matières et énergies et de résoudre les équilibres thermodynamiques.

#### 2.4.1 Flash isotherme

On travaille à température et pression constantes [15] [16]. Écrivons les différents bilans :

- bilan matière global :

$$D_F = D_L + D_V \tag{59}$$

- bilan matière pour le composé  $i$  :

$$D_F z_i = D_L x_i + D_V y_i \tag{60}$$

avec  $D$  débit molaire,  
 $F$  courant d'alimentation,  
 $L$  et  $V$  courants liquide et vapeur respectivement,  
 $z_i$  composition du mélange dans le courant d'alimentation (cf. figure 3).

Si l'on introduit  $\theta$ , le taux de vaporisation défini par  $\theta = \frac{D_V}{D_F}$ , nous obtenons  $z_i = \theta y_i + (1 - \theta)x_i$  pour le composé  $i$ .

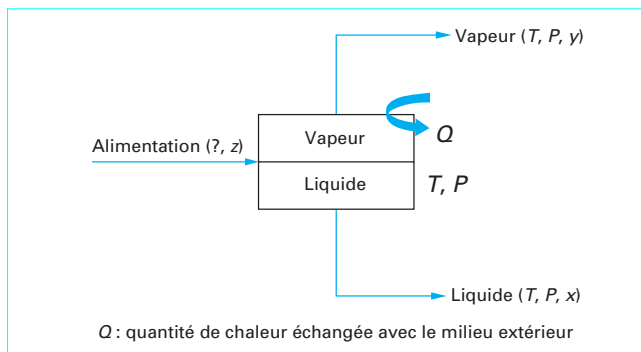


Figure 3 – Schématisation du flash

Concernant les équilibres thermodynamiques, il suffit d'écrire pour le composé  $i$  :

$$y_i = K_i x_i \tag{61}$$

où  $K_i(T, P, x_i, y_i)$  est le modèle de calcul de la constante d'équilibre (approche dissymétrique, symétrique). Enfin, nous écrivons l'équation de fermeture qui normalise les fractions molaires :

$$\sum_i (y_i - x_i) = 0 \tag{62}$$

En combinant les équations, nous aboutissons à :

$$z_i = (\theta(K_i - 1) + 1) x_i \tag{63}$$

et nous déduisons :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \theta(K_i - 1)} \quad \text{et} \quad y_i = \frac{K_i z_i}{1 + \theta(K_i - 1)}$$

À partir de l'équation de fermeture, nous obtenons finalement l'équation qui va nous permettre de résoudre l'unité flash :

$$EF = \sum_i (y_i - x_i) = \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \theta(K_i - 1)} \tag{64}$$

#### ■ Résolution

L'unité flash nécessite la résolution de deux boucles imbriquées. La première boucle correspond aux bilans matières (détermination du taux de vaporisation ou liquéfaction), la seconde correspond à l'équilibre thermodynamique. La méthode numérique employée est celle de Newton, qui utilise la dérivée de la fonction  $EF$  par rapport au taux de vaporisation :

$$\theta^{k+1} = \theta^k - \frac{EF(\theta^k)}{\partial EF / \partial \theta^k} \tag{65}$$

La figure 4 présente l'organigramme de résolution.

#### ■ Initialisation de la constante d'équilibre

Nous utilisons la relation de Wilson donnée par Michelsen [15] pour initialiser le calcul de la constante d'équilibre :

$$\ln K_i = \ln \frac{P_{C,i}}{P} + 5,373(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{C,i}}{T} \right) \tag{66}$$

Cette relation ne fait intervenir que les propriétés des corps purs de chaque composé. Elle n'a été établie que pour les hydrocarbures. Mais elle donne une première approximation de la constante d'équilibre pour les calculs. Toutefois, il faut faire attention aux systèmes que l'on étudie, par exemple cette relation n'est pas valable pour les systèmes asymétriques (exemple : eau – hydrocarbure).



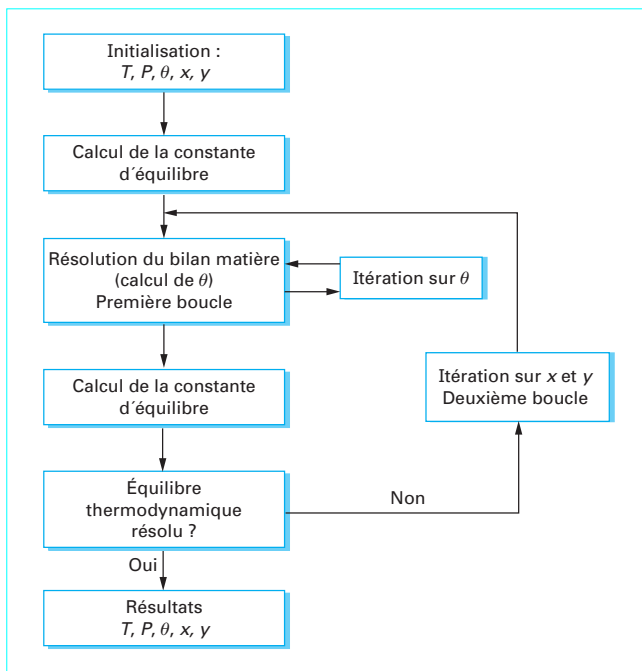


Figure 4 – Organigramme de résolution du flash

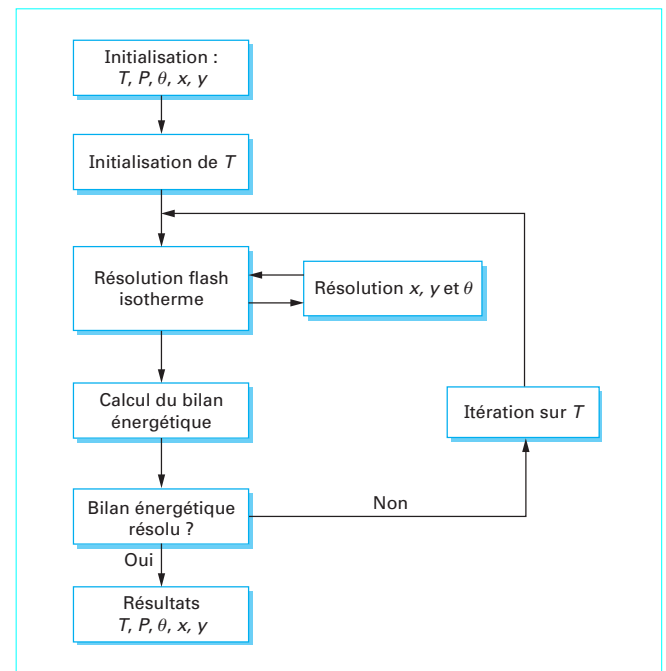


Figure 5 – Organigramme de résolution du flash adiabatique

## 2.4.2 Flash adiabatique

### ■ Mise en équation

Les équations utilisées sont identiques à celles du flash isotherme. Une équation relative au bilan d'énergie est ajoutée :

$$D_F h^z = D_L h^L + D_V h^V \quad (67)$$

Pour déterminer les enthalpies, deux approches peuvent être utilisées :

- l'approche par équation d'état faisant intervenir l'enthalpie d'un fluide état gaz parfait et une équation d'état (enthalpie résiduelle) dans toute la zone fluide (liquide ou vapeur) ;
- l'approche dite classique où l'enthalpie de la phase vapeur est calculée par une équation d'état tandis que l'enthalpie de la phase liquide est calculée à partir de l'enthalpie de mélange.

Dans un premier temps, la référence pour le calcul de l'enthalpie doit être définie. Sa température doit être spécifiée pour une pression de 1 atm (condition gaz parfait).

Ainsi pour le gaz parfait, l'enthalpie du constituant  $i$  s'écrit

$$h_i^*(T) = \int_{T_{ref}}^T C_{p,i} dT \quad \text{et} \quad h^*(T, x) = \sum_{i=1}^n x_i h_i^*(T).$$

### ■ Traitement par équation d'état

L'enthalpie des phases liquide et vapeur est calculée par la même méthode :

$$H(T, P, x) = H^*(T, x) + (H - H^*)_{T, P, x} \quad (68)$$

L'équation (68) comporte deux éléments : l'enthalpie du gaz parfait et l'enthalpie résiduelle qui est calculée à partir de l'équation d'état :

$$(h - h^*)_{T, P, x} = \int_{\infty}^v \left[ v \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv \quad (69)$$

### ■ Traitement classique

L'enthalpie de la phase vapeur est calculée par la même méthode que celle du traitement par équation d'état.

L'enthalpie de la phase liquide est déterminée à la température  $T$  et la pression  $P$  par la relation (70).

$$h^L(T, P, x) = h^E(T, P, x) + \sum_i x_i h_i^{0,L}(T, P) \quad (70)$$

$h^E(T, P, x)$  est l'enthalpie d'excès ou l'enthalpie de mélange qui peut être déterminée à partir des modèles à coefficient d'activité ou par des équations de type Redlich-Kister [17].

$\sum_i x_i h_i^{0,L}(T, P)$  désigne la somme des enthalpies des composés purs à la température et à la pression requises. Pour calculer  $h_i^{0,L}(T, P)$ , il faut utiliser un chemin thermodynamique adéquat par rapport à la référence choisie. Il faut également considérer l'enthalpie de vaporisation du composé pur (qui peut être calculée à partir de la relation de Clapeyron, par exemple) si la référence choisie est en phase vapeur.

### ■ Résolution

La méthode de résolution du flash adiabatique ( $P, Q = 0$ ) est identique à celle du flash isotherme avec une équation supplémentaire à résoudre : l'équation énergétique (figure 5). Du point de vue algorithmique, la première étape va consister à initialiser la température. Le calcul des températures des points de bulle et de rosée permet d'estimer la température  $T_0$  d'initialisation :

$$T_0 = \frac{1}{2}(T_{bulle} + T_{rosée}) \quad (71)$$

Puis, on résout les équations du flash isotherme par la méthode décrite ci-dessus. Les valeurs de  $x$ ,  $y$  et du taux de vaporisation sont ainsi déterminées.

Avec ces valeurs, on résout le bilan énergétique. Si ce bilan n'est pas respecté, la température est modifiée et le calcul repris au niveau de celui du flash isotherme correspondant.

### 2.5 Conclusion sur la modélisation

Tous les modèles mentionnés ci-dessus permettent de calculer les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges. Les paramètres de ces modèles sont ajustables à partir de données expérimentales. Le progiciel développé et toujours en cours de perfectionnement à l'École des mines de Paris (*TEP Thermo-soft*) permet de déterminer ces paramètres à partir de données expérimentales (cf. site Internet en [doc. BE 8031]).

## 3. Ajustement des paramètres des modèles et conclusion

Les paramètres d'interaction binaire doivent être ajustés à partir des données expérimentales. Il existe de nombreuses méthodes numériques qui permettent la détermination des paramètres d'interaction binaire. Pour cela, il est important de bien définir la fonction objectif. Généralement, elle dépend du type de calcul considéré. Le tableau 1 donne quelques exemples de ces fonctions.

**Tableau 1 – Exemple de cas traités**

Type de données	Variables constantes	Exemple de fonction objectif
$TPxy$	$T$ et $x$	<b>Ajustement sur la pression et la composition en phase vapeur</b> $F = \frac{100}{N} \left[ \sum \left( \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum \left( \frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}} \right)^2 \right]$
$TPxy$	$T$ et $x$	<b>Ajustement sur la pression</b> $F = \frac{100}{N} \left[ \sum \left( \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \right]$
$TPxy$	Calcul de type flash, $T$ et $P$ sont constantes	<b>Ajustement sur les compositions des phases liquide et vapeur</b> $F = \frac{100}{N} \left[ \sum \left( \frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}}}{x_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum \left( \frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}} \right)^2 \right]$
$TPxy$	$P$ et $x$	<b>Ajustement sur la température et la composition en phase vapeur</b> $F = \frac{100}{N} \left[ \sum (T_{\text{exp}} - T_{\text{cal}})^2 + \sum \left( \frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}} \right)^2 \right]$
$TPxy$	$P$ et $x$	<b>Ajustement sur la température</b> $F = \frac{100}{N} \left[ \sum (T_{\text{exp}} - T_{\text{cal}})^2 \right]$
$TPxy$	$T$ et $y$	<b>Ajustement sur la pression et la composition en phase liquide</b> $F = \frac{100}{N} \left[ \sum \left( \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum \left( \frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}}}{x_{\text{exp}}} \right)^2 \right]$
$TPy$	$T$ et $y$	<b>Ajustement sur la pression</b> $F = \frac{100}{N} \left[ \sum \left( \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \right]$

Enfin, il est courant d'utiliser le maximum de vraisemblance (*maximum likelihood*) pour déterminer les paramètres d'interaction. L'avantage de cette méthode est qu'elle tient compte des incertitudes expérimentales. La figure 6 présente l'algorithme de calcul.

Le tableau 2 présente les possibilités de choix d'un modèle thermodynamique selon les conditions dans lesquelles l'ingénieur travaille.

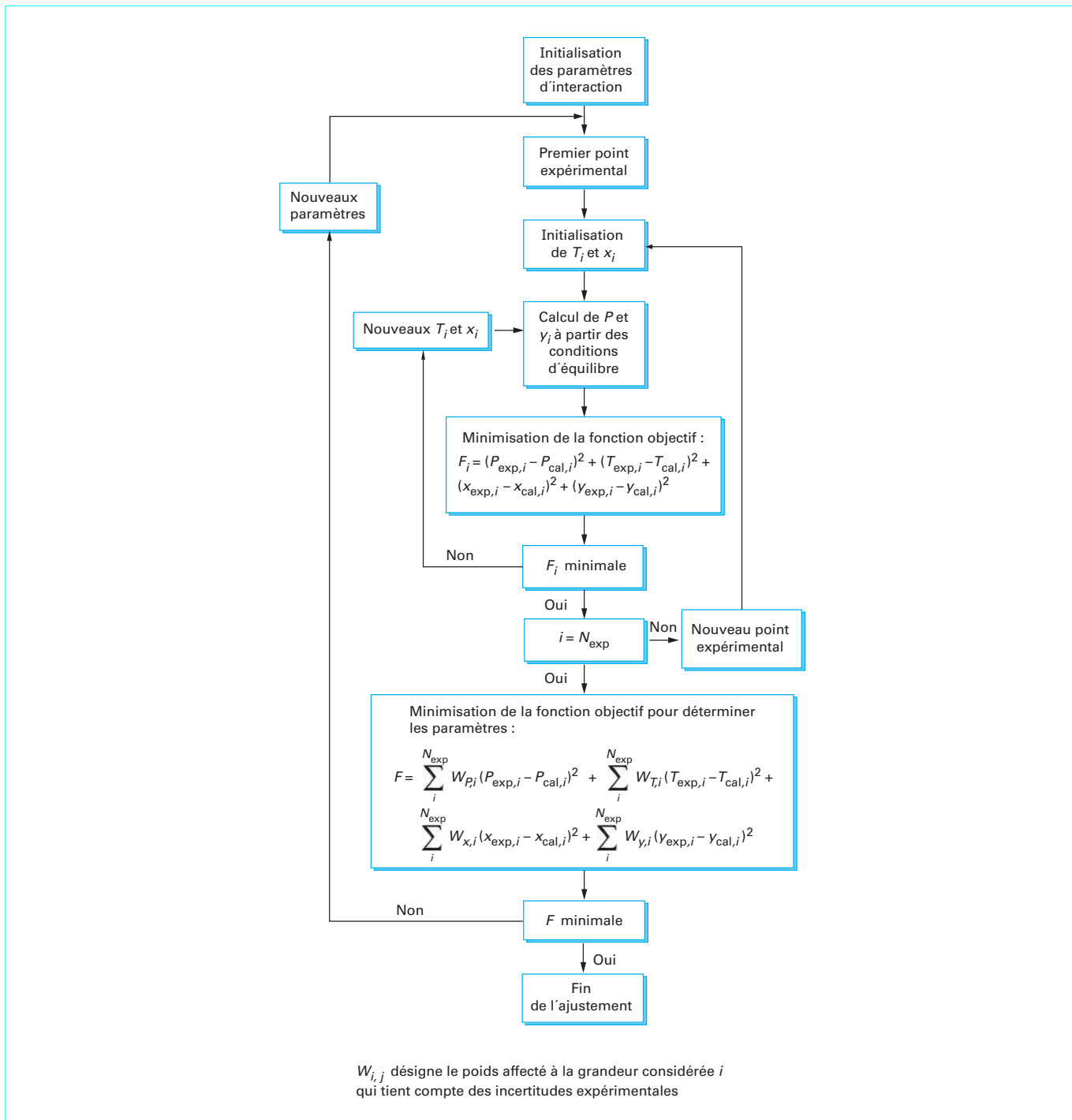


Figure 6 – Principe de maximum de vraisemblance

**Tableau 2 – Choix d'un modèle thermodynamique**

Modèle	Phases idéales	Méthode dissymétrique	Méthode symétrique
Phase vapeur	$y_i P$	$y_i \Phi_i^V(T, P, y) P$	$y_i \Phi_i^V(T, P, y) P$
Phase liquide	$x_i P_i^S(T)$	$x_i \gamma_i^L(T, x) f_i^{0L}$	$x_i \Phi_i^L(T, P, x) P$
Domaine d'application	Basse pression, système non polaire, volatilité relative élevée.	Utilisation pour des pressions modérément élevées (utilisation d'une équation cubique). Le coefficient d'activité est déterminé par les modèles NRTL, UNIQUAC à partir de données expérimentales. Possibilité d'utilisation des modèles prédictifs de type UNIFAC.	Utilisation pour les hautes pressions (utilisation d'une équation cubique). Utilisation pour des systèmes non polaires et polaires (utilisation de règles de mélange évoluées). Nécessite des données expérimentales. Utilisation d'un modèle par contribution de groupes (UNIFAC, PSRK UNIFAC).
Commentaire	Utile pour des études préliminaires.	Si la phase vapeur est un gaz parfait, le coefficient de fugacité est égal à 1. Ce modèle nécessite la détermination du volume molaire du composé $i$ . Ce modèle est utilisé pour les études de solubilité.	Cette méthode permet le calcul des points critiques. Très répandue dans l'industrie pétrolière.