
Table des matières

Avant-propos	11
Chapitre 1. Les liquides purs	15
1.1. Modélisation macroscopique du liquide	15
1.2. Répartition des molécules dans un liquide.	16
1.2.1. Structure moléculaire d'un liquide non associé	17
1.2.2. La fonction de distribution radiale	18
1.2.3. La courbe représentative de la fonction de distribution radiale	19
1.2.4. Calcul des grandeurs thermodynamiques macroscopiques.	21
1.3. Les modèles extrapolés du gaz ou du solide.	23
1.3.1. Modèle du potentiel lissé de Guggenheim	23
1.3.2. Modèle de l'oscillateur harmonique	26
1.3.3. Détermination du volume libre à partir de la dilatation et de la compressibilité	28
1.4. Le modèle cellulaire.	29
1.5. Le modèle cellulaire et lacunaire	37
1.6. Formulation semi-microscopique d'Eyring du modèle lacunaire	40
1.7. Comparaison entre les différents modèles microscopiques et l'expérience	44
Chapitre 2. Modélisation macroscopique des solutions moléculaires liquides	49
2.1. Modélisation macroscopique du développement de Margulès	50
2.2. La représentation générale d'une solution à plusieurs constituants	51

2.3. Modélisation macroscopique des développements de Wagner	52
2.3.1. Définition des coefficients d'interaction de Wagner	52
2.3.2. Exemple d'une solution ternaire. Détermination expérimentale des coefficients d'interaction de Wagner	53
2.4. Solutions diluées idéales	54
2.4.1. Définition thermodynamique de la solution diluée idéale	54
2.4.2. Coefficients d'activité d'un constituant avec référence corps purs	55
2.4.3. Enthalpie libre d'excès d'une solution diluée idéale	56
2.4.4. Enthalpie de mélange d'une solution diluée idéale	56
2.4.5. Entropie d'excès d'une solution diluée idéale	57
2.4.6. Capacité calorifique molaire à pression constante d'une solution diluée idéale	57
2.5. Solutions associées	58
2.5.1. Exemple d'étude d'une solution associée	58
2.5.2. Relations entre les potentiels chimiques de la solution associée	60
2.5.3. Calcul de degré d'avancement de l'équilibre dans une solution associée	60
2.5.4. Calcul des coefficients d'activité dans une solution associée	61
2.5.5. Définition d'une solution régulière	62
2.5.6. Les solutions strictement régulières	63
2.5.7. Modélisation macroscopique des solutions binaires strictement régulières	64
2.5.8. Extension du modèle de solution strictement régulière à des solutions de plus de deux constituants	67
2.6. Solutions athermiques	68
2.6.1. Définition thermodynamique d'une solution athermique	68
2.6.2. Variation des coefficients d'activité avec la température dans une solution athermique	68
2.6.3. Entropie et enthalpie libre molaires de mélange d'une solution athermique	69
2.6.4. Capacité calorifique molaire d'une solution athermique	69
Chapitre 3. Modélisation microscopique des solutions moléculaires liquides	71
3.1. Modèles de solutions binaires à molécules de dimensions voisines	71
3.1.1. Le modèle microscopique de la solution parfaite	77
3.1.2. Description microscopique des solutions strictement régulières	79

3.1.3. Modélisation microscopique de la solution diluée idéale.	81
3.2. Le concept de composition locale.	83
3.2.1. Le concept de composition locale dans une solution	83
3.2.2. Bilan énergétique du mélange.	85
3.2.3. Le paramètre d'ordre de Warren et Cowley	86
3.2.4. Modèle de la solution quasi chimique de Fowler et Guggenheim	88
3.3. La méthode quasi chimique de modélisation des solutions.	95
3.4. La différence des volumes molaires. Le terme de combinaison	99
3.4.1. L'entropie d'excès combinatoire	100
3.4.2. Le modèle de solution athermique de Flory	104
3.4.3. Terme correctif de Staverman.	105
3.4.3.1. La notion de paramètres structuraux	106
3.4.3.2. Le modèle de Staverman	108
3.5. Combinaison des différents concepts. Le modèle UNQUAC	108
3.6. La notion de contribution de groupes. Le modèle UNIFAC	114
3.6.1. La notion de contribution de groupe	114
3.6.2. Le modèle UNIFAC	116
3.6.3. Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund)	120
3.6.4. Utilisation du système UNIFAC dans le modèle UNQUAC	120
Chapitre 4. Les solutions ioniques.	123
4.1. Etat de référence, unité de composition et coefficients d'activité des solutions ioniques.	125
4.2. Le modèle électrostatique de Debye et Hückel	126
4.2.1. Position du problème.	127
4.2.2. Notations	129
4.2.3. Equation de Poisson	129
4.2.4. Potentiel électrique dû à l'atmosphère ionique.	130
4.2.5. Hypothèses de Debye et Hückel	132
4.2.5.1. Hypothèse 1 : forme des ions et nature du milieu.	132
4.2.5.2. Hypothèse 2 : interactions par paires	132
4.2.5.3. Hypothèse 3 : distribution de Boltzmann.	133
4.2.5.4. Hypothèse 4 : relation entre $\langle \Psi(r) \rangle_k$ et ϵ_{kj}	134
4.2.5.5. Hypothèse 5 : primauté de l'agitation thermique	135
4.2.6. Solution de Debye et Hückel pour le potentiel dû à l'atmosphère ionique.	136
4.2.7. Charge et rayon de l'atmosphère ionique d'un ion	138
4.2.8. Energie libre d'excès et enthalpie libre d'excès dus aux charges	139

4.2.9. Coefficients d'activité des ions et coefficient d'activité moyen de la solution	141
4.2.10. Autocoherence du modèle de Debye et Hückel.	145
4.2.10.1. Critères thermodynamiques	145
4.2.10.2. Critères électrostatiques	145
4.2.11. Passage des concentrations aux molalités	146
4.2.12. Validité et comparaison avec l'expérience de la loi de Debye et Hückel.	148
4.2.13. Loi limite de la loi de Debye et Hückel	150
4.2.14. Extensions de la loi de Debye et Hückel.	150
4.3. Le modèle de Pitzer	152
4.4. Le modèle UNIQUAC étendu aux solutions ioniques.	156
Chapitre 5. Mesure de l'activité d'un constituant d'une solution	159
5.1. Calcul d'un coefficient d'activité à partir de la connaissance d'autres coefficients	160
5.1.1. Calcul de l'activité d'un constituant connaissant celles des autres constituants de la solution	160
5.1.2. Détermination de l'activité d'un constituant à une température connaissant son activité à une autre température	161
5.2. Détermination de l'activité à partir de la mesure de tension de vapeur	163
5.2.1. Mesure par la méthode directe	164
5.2.2. Méthode utilisant la constante de vaporisation en référence II.	165
5.3. Mesure de l'activité du solvant à partir des propriétés colligatives	167
5.3.1. Utilisation de la mesure de l'abaissement du point d'ébullition : ébullioscopie.	167
5.3.2. Utilisation de la mesure de l'abaissement du point de fusion : cryoscopie	168
5.3.3. Utilisation de la mesure de la pression osmotique	170
5.4. Mesure de l'activité à partir des mesures de solubilité	171
5.4.1. Mesure des solubilités dans des solutions moléculaires	172
5.4.2. Mesure des solubilités dans des solutions ioniques	172
5.5. Mesure de l'activité à partir de la mesure de la distribution d'un soluté entre deux solvants non miscibles	174
5.6. Activité dans une solution conductrice.	174
5.6.1. Mesure de l'activité dans un électrolyte fort	174
5.6.1.1. Mesure de l'activité absolue d'un ion.	174

5.6.1.2. Mesure du coefficient d'activité moyen d'un électrolyte fort	176
5.6.2. Détermination de l'activité moyenne d'un électrolyte faible à partir de l'équilibre de dissociation	177
Annexe A.1. Les méthodes statistiques de simulation numérique	179
Annexe A.2. Rappels sur les propriétés des solutions	187
Annexe A.3. Rappels de thermodynamique statistique	199
Notations et symboles	213
Bibliographie	225
Index	229