



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued**

**Faculté de la Technologie**

**Département: Sciences et Technologies**

**Filière: Génie des Procédés**

**Spécialité: Génie Chimique**

**MÉMOIRE**

**Présenté en vue de l'obtention du diplôme de**

**MASTER ACADEMIQUE**

**Spécialité : Génie Chimique**

**Présenté par :**

- **BEN MYA Nour El houda**
- **NOUI Sendes**

**Thème**

**Étude et modélisation thermodynamique des équilibres solide-liquide  
pour les mélanges organiques binaires**

**Soutenue publiquement le : 13/06/2026**

**Devant le jury composé de :**

|                   |                                 |            |                             |
|-------------------|---------------------------------|------------|-----------------------------|
| <b>Président</b>  | <b>Mr Mohammed Laid TEDJANI</b> | <b>MCB</b> | <b>Université d'El Oued</b> |
| <b>Examineur</b>  | <b>Mme Nassima LAMI</b>         | <b>MCB</b> | <b>Université d'El Oued</b> |
| <b>Rapporteur</b> | <b>Mr Issam BOUDOUH</b>         | <b>MCA</b> | <b>Université d'El Oued</b> |

**Année académique : 2025/2026**



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued**

**Faculté de la Technologie**

**Département: Sciences et Technologies**

**Filière: Génie des Procédés**

**Spécialité: Génie Chimique**

**MÉMOIRE**

**Présenté en vue de l'obtention du diplôme de**

**MASTER ACADEMIQUE**

**Spécialité : Génie Chimique**

**Présenté par :**

- **BEN MYA Nour El houda**
- **NOUI Sendes**

**Thème**

**Étude et modélisation thermodynamique des équilibres solide-liquide  
pour les mélanges organiques binaires**

**Soutenue publiquement le : 13/06/2026**

**Devant le jury composé de :**

|                   |                                 |            |                             |
|-------------------|---------------------------------|------------|-----------------------------|
| <b>Président</b>  | <b>Mr Mohammed Laid TEDJANI</b> | <b>MCB</b> | <b>Université d'El Oued</b> |
| <b>Examineur</b>  | <b>Mme Nassima LAMI</b>         | <b>MCB</b> | <b>Université d'El Oued</b> |
| <b>Rapporteur</b> | <b>Mr Issam BOUDOUH</b>         | <b>MCA</b> | <b>Université d'El Oued</b> |

**Année académique : 2025/2026**



شكر وعرفان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

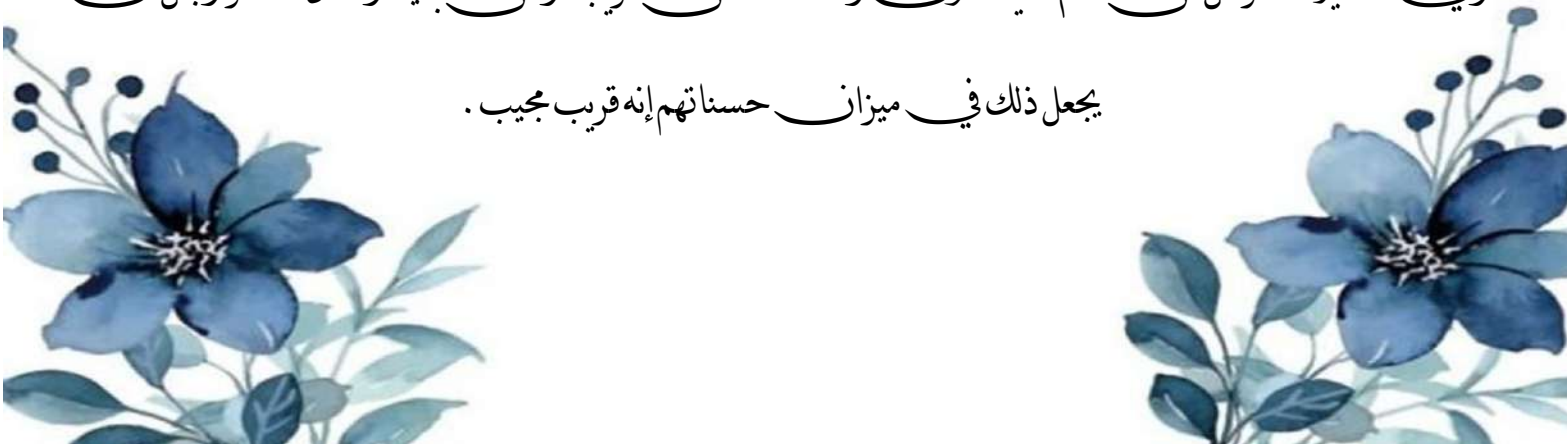
الحمد والشكر لله الحي القيوم أولاً وآخراً وامثالاً لقوله صلى الله عليه وسلم:

"من لا يشكر الناس لا يشكر الله"

نتوجه بجزيل الشكر وجميل العرفان للأستاذ "بودوح عصام" الذي تكرم بقبول الإشراف على هذه المذكرة وعلى جميع التوجيهات والملاحظات والنصائح.

كما لا يفوتنا أن تقدم بوافر التقدير والاحترام لأعضاء اللجنة المحترمين على إثراء قراءة المذكرة وقبولها وتصويبها . وكذلك تقدم بخالص الشكر إلى كل من درسنا من أساتذة كلية العلوم والتكنولوجيا بجامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

وفي الأخير نشكر كل من قدم لنا يد العون والمساعدة من قريب أو من بعيد ونسأل الله عز وجل أن يجعل ذلك في ميزان حسناتهم إنه قريب مجيب .



## إهداء

﴿وَقُلْ اَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللّٰهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ﴾

الحمد لله الذي أتم النعمة، وأجزل العطاء، وجعل لنا من سعينا نصيباً من الوصول.. الحمد لله الذي ما ذبل حلمه هو سقاية دعواتنا، ولا ضاع جهده هو بفضل الله ثم بفضل من آمنوا بنا.

إلى من رحل وبقي أثره: أبي الغالي

مرحلت قبل الرحلة، وبقي طيفك رفيتي في كل خطوة. أهدي إليك هذا النجاح اعترافاً بأن جذوري منك، وأن حلمك أزهر بي رغم الغياب

إلى من هي حياتي: أمي الغالية

هذا الغراس غراسك قبل أن يكون حصادي.. إليك يا من هي في الحياة حياة، ينحني الحرف حباً وامثاناً، يا مشكاة النور في دربي. أهديك ثمرة جهدي؛ فهي ميثاق صبرك العظيم، يا من حملت ثقل المسؤولية وحدك، فكنت لي الدنيا وما فيها. بك استقام الطريق، وإليك وحدك يفيض الفضل.. وما هذا النجاح إلا لينحني تحت قدميك فخرًا

إلى سندي الذي لا يميل: أخواتي، جدتي، وخالاتي

إلى مرفاق عالمي الصغير، من شد الله هم عضدي وجعلهم لي ملاذاً آمناً؛ شكراً لفيض حبكم وصلواتكم التي كانت تحرس خطواتي. بكم أسند، وعليكم أتكئ، ولكم أهدي فرحتي

إلى رفيق العم: خطيبي

ممشة لكل دعمٍ منك جعلني أقف اليوم بكل فخر واعتزاز

إلى زهرات المسامر ورفيقات الدرب

إلى من شاركني عبء الطريق وجعلن الرحلة أخف وطأة.. شكراً لعائلتي الثانية، وأخص صديقتي الوفية

نور الهدى بن مية؛ كنت خير رفيقة وأصدق سند، وأترك سيقتي محضراً في وجداني دائماً

\*\*إليكُم فيض الامثان، ولأجلكم كان السعي والوصول\*\*

# إهداء

إلى كل من كله العرق جبينه ومن علمني أن النجاح لا يأتي إلا بالصبر والإصرار  
إلى النور الذي أنار دربي والسراج الذي لا ينطفئ نوره بقلبي أبداً  
من بذل الغالي والنفيس واستمدت منه قوتي واعتزاني بذاتي  
...أبي...

إلى من جعل الجنة تحت أقدامها وسهلت لي الشدائد بدعائها  
إلى الإنسانية العظيمة التي لطالما تمت أن تقر عينها في يوم كهذا  
...أمي...

...إلى ضلعي الثابت وأمان أيامي  
إلى من شددت عضدي بهم فكانوا ينابيع أرتوي منها إلى خيرة أيامي وصفوتها  
..إلى قرة عيني... أخواتي  
...لكل من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق... للأصدقاء الأوفياء ورفقاء السنين

جمانة... سندس... لأصحاب الشدائد والأزمات  
...إلى من أفاضني بمشاعره ونصائحه المخلصة  
...إليكم عائلتي...

أهديكم هذا الإنجاز وثمره نجاحي الذي لطالما تمنيت،  
ها أنا اليوم أكملت وأتممت أول ثمراته بفضل سبجانه وتعالى.  
"فالحمد لله على ما وهبني، وأن يجعلني مباركاً وأينما كنت، فمن قال "أنا لها نالها  
وأنا لها، وإن أبيت رغماً عنها أتيت بها.  
فالحمد لله شكراً وحباً وامتناناً على البدء والختام

# TABLE DES MATIERES

|                            |    |
|----------------------------|----|
| TABLE DE NOTATIONS.....    | i  |
| LISTE DES FIGURES.....     | vi |
| LISTE DES TABLEAUX.....    | x  |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE..... | 1  |

## CHAPITRE I : FONDEMENTS THERMODYNAMIQUES ET FORMALISME DES ÉQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE

### Introduction

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| I.1. Conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-liquide..... | 3  |
| I.1.1. Transition du premier ordre.....                             | 4  |
| I.1.2. Transition du second ordre.....                              | 6  |
| I.2. Composés définis.....                                          | 7  |
| I.3. Fonctions de mélanges .....                                    | 8  |
| I.3.1. Grandeurs molaires partielles.....                           | 8  |
| I.3.2. Théorème d'Euler.....                                        | 9  |
| I.3.3. Grandeurs de mélange .....                                   | 9  |
| I.4. Notions sur le potentiel chimique .....                        | 11 |
| I.4.1. Potentiel chimique du gaz parfait.....                       | 11 |
| I.4.2. Potentiel chimique du gaz réel.....                          | 12 |
| I.4.3. Potentiel chimique d'un constituant en phase condensée.....  | 12 |
| I.4.3.1. Constituant pur.....                                       | 12 |
| I.4.3.2. Constituant dans un mélange liquide ou solide.....         | 12 |

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.4.3.3. Constituant soluté d'une solution.....                                                     | 13 |
| I.4.4. Potentiel thermodynamique.....                                                               | 13 |
| I.4.5. Relation de Gibbs-Duhem.....                                                                 | 14 |
| I.5. Fugacité.....                                                                                  | 14 |
| I.5.1. Définition de la fugacité .....                                                              | 14 |
| I.5.2. Variation de la fugacité en fonction de T et P.....                                          | 15 |
| I.5.3. Variation de la fugacité avec la composition.....                                            | 16 |
| I.6. Mélanges – Solutions.....                                                                      | 16 |
| I.6.1. Mélanges de gaz parfaits.....                                                                | 17 |
| I.6.2. Solutions idéales.....                                                                       | 17 |
| I.6.2.1. Définition.....                                                                            | 17 |
| I.6.2.2 Fonctions de mélange de la solution idéale.....                                             | 18 |
| I.6.3. Solutions réelles - Cas des mélanges binaires.....                                           | 19 |
| I.6.3.1. Fonctions d'excès.....                                                                     | 21 |
| I.6.3.2. Activité et coefficient d'activité.....                                                    | 21 |
| I.6.3.3. Variation de l'activité et du coefficient d'activité en fonction des variables d'état..... | 22 |
| I.7. Solutions régulières.....                                                                      | 23 |
| I.8. Notion de phases.....                                                                          | 27 |
| I.8.1. Définition de Gibbs.....                                                                     | 27 |
| I.8.2. Règle des phases et variance d'un système.....                                               | 27 |
| I.9. Etude thermodynamique des diagrammes d'équilibre liquide-solide.....                           | 28 |
| I.9.1. Cas d'un système à simple eutectique.....                                                    | 28 |

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.9.2. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent.....             | 35 |
| I.9.3. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé non congruent.....         | 36 |
| I.9.4. Autres types de diagrammes liquide-solide.....                                     | 36 |
| I.9.5. Influence des transitions en phases solides sur les équilibres solide-liquide..... | 38 |
| I.10. Equilibre liquide-vapeur.....                                                       | 40 |
| I.10.1. Equations générales.....                                                          | 40 |
| I.10.2. Equation de Clausius-Clapeyron.....                                               | 40 |
| I.10.3. Condition d'équilibre liquide-vapeur.....                                         | 41 |
| I.10.4 Diagramme de phases liquide-vapeur.....                                            | 42 |
| I.10.4.1. Equilibre liquide-vapeur isotherme.....                                         | 42 |
| I.10.4.2 Equilibre liquide-vapeur isobare.....                                            | 43 |
| I.11. Equilibre liquide-liquide.....                                                      | 44 |
| I.11.1. Cas d'un système à deux phases.....                                               | 44 |
| I.11.2 Système à plus de trois constituants.....                                          | 45 |

## **CHAPITRE II : NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS**

### Introduction

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| II.1. Méthode de contribution des sous structures..... | 46 |
| II.2. Le modèle DISQUAC.....                           | 47 |
| II.3. Modèle de Wilson.....                            | 48 |
| II.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids).....      | 49 |
| II.5. Modèle UNIFAC.....                               | 50 |



|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| II.5.1. Partie combinatoire.....                                       | 50 |
| II.5.2. Partie résiduelle.....                                         | 51 |
| II.5.3. Groupements fonctionnels.....                                  | 52 |
| II.5.4. Domaines d'application du modèle UNIFAC.....                   | 53 |
| II.5.5. Modification du modèle UNIFAC (Gmehling et al., Dortmund)..... | 53 |
| II.5.5.1. Terme combinatoire.....                                      | 54 |
| II.5.5.2. Terme résiduel.....                                          | 54 |
| II.5.6. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby).....     | 55 |
| II.6. Théorie du réseau rigide.....                                    | 56 |
| II.7. Identification paramétrique.....                                 | 62 |

## **CHAPITRE III : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION**

### Introduction

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| III.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés.....     | 64 |
| III.2.Principe et procédure de mesure.....                            | 66 |
| III.2.1. Appareil d'analyse thermique de SMIT .....                   | 66 |
| III.2.2 Principe de l'appareil de Smit .....                          | 67 |
| III.2.3. Mode opératoire.....                                         | 67 |
| III.2.4. Procédure expérimentale.....                                 | 68 |
| III.2.5.Mesures de températures.....                                  | 68 |
| III.3.Caractéristiques des constituants étudiés.....                  | 70 |
| III.3.1. Les alcanes normaux (n-octane, n-décane, et n-dodécane)..... | 70 |

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| III.3.2. Les hydrocarbures aromatiques (Chlorobenzène).....            | 70 |
| III.4. Allures des courbes de chauffage.....                           | 71 |
| III.5. Systèmes étudiés expérimentalement.....                         | 72 |
| III.6. Evolution des compositions eutectiques.....                     | 74 |
| III.7. Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés – UNIFAC ..... | 75 |

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| <b>CONCLUSION GENERALE.....</b> | <b>83</b> |
|---------------------------------|-----------|

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## **ANNEXES**

## **RESUME**

# TABLE DE NOTATIONS

## TABLE DE NOTATIONS

### Lettres majuscules

|                                    |   |                                                                                 |
|------------------------------------|---|---------------------------------------------------------------------------------|
| $Q_k$                              | : | Paramètre de surface du groupe k                                                |
| $C_i$                              | : | Concentration molaire du constituant i                                          |
| $C^\circ$                          | : | Concentration à l'état de référence                                             |
| $C_p$                              | : | Capacité calorifique ( $J.K^{-1}$ )                                             |
| $C_p^{M,id}$                       | : | Capacité calorifique de mélange dans une solution idéale ( $J.K^{-1}$ )         |
| $C_p^E$                            | : | Capacité calorifique d'excès                                                    |
| $Cp_i^S, Cp_i^L$                   | : | Capacité calorifique du constituant i dans la phase solide et liquide           |
| $\tilde{c}_p = \frac{c_p}{R T}$    | : | Capacité calorifique réduite                                                    |
| $\tilde{c}_p^E$                    | : | Capacité calorifique réduite d'excès                                            |
| $C_{st}^l$                         | : | Coefficients d'énergie d'inter-échange (l=1: enthalpie libre, l=2: enthalpie    |
| $\tilde{c}_{pi}^E$                 | : | Capacité calorifique partielle molaire d'excès réduite                          |
| $\Delta C_{p,i}$                   | : | Capacité calorifique virtuelle de fusion du constituant i                       |
| $E_{ij}$                           | : | Energie de formation de la paire i-j.                                           |
| $G$                                | : | Enthalpie libre ou énergie de Gibbs ( $J.mol^{-1}$ )                            |
| $\bar{G}_i$                        | : | Enthalpie libre molaire partielle                                               |
| $G^E$                              | : | Enthalpie libre d'excès                                                         |
| $G^{M,id}$                         | : | Enthalpie libre de mélange dans une solution idéale (J)                         |
| $\bar{G}_i$                        | : | Enthalpie libre molaire partielle du constituant i                              |
| $\tilde{G} = \frac{G}{R T}$        | : | Enthalpie libre molaire réduite                                                 |
| $\tilde{G}_i^l, \tilde{G}_i^s$     | : | Enthalpie libre molaire réduite du constituant i pur à l'état liquide ou solide |
| $\tilde{G}_i^E$                    | : | Enthalpie libre molaire partielle d'excès réduite du constituant i              |
| $H$                                | : | Enthalpie ( $J.mol^{-1}$ )                                                      |
| HAP                                | : | Hydrocarbure aromatiques polycyclique                                           |
| $H^E$                              | : | Enthalpie d'excès                                                               |
| $H^M$                              | : | Chaleur de mélange ou enthalpie de mélange ( $J.mol^{-1}$ )                     |
| $H^{M,id}$                         | : | Enthalpie de mélange dans une solution idéale (J)                               |
| $\bar{H}_i^{0,l}, \bar{H}_i^{0,s}$ | : | Enthalpies standards du constituant i dans les phases liquide et solide         |

# TABLE DE NOTATIONS

|                                                 |   |                                                                            |
|-------------------------------------------------|---|----------------------------------------------------------------------------|
| $\tilde{H} = \frac{H}{R T}$                     | : | Enthalpie molaire réduite                                                  |
| $\tilde{H}_i^l, \tilde{H}_i^s$                  | : | Enthalpie molaire réduite du constituant i pur à l'état liquide et solide  |
| $\tilde{\bar{H}}_i^E = \frac{\bar{H}_i^E}{R T}$ | : | Enthalpie molaire partielle d'excès réduite du constituant i               |
| $H_{INT}^{E.Disp}$                              | : | Enthalpie d'inter-échange dispersive d'excès                               |
| $H_{Int}^{E.Quac}$                              | : | Enthalpie d'inter-échange quasi -chimique d'excès                          |
| $\Delta_F H_i$                                  | : | Enthalpie de fusion du constituant i                                       |
| $H_i^{tr}$                                      | : | Enthalpie de transition du soluté i (J.mol <sup>-1</sup> )                 |
| $N_A$                                           | : | Constante d'Avogadro                                                       |
| $P$                                             | : | Pression (Pa)                                                              |
| $p_i^0$                                         | : | Pression standard du constituant i                                         |
| $Q_k$                                           | : | Paramètre de surface du groupe k                                           |
| $R$                                             | : | Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) |
| $R_k$                                           | : | Paramètre de volume du groupe k                                            |
| $S$                                             | : | Entropie (J.K <sup>-1</sup> )                                              |
| $S^E$                                           | : | Entropie d'excès                                                           |
| $S^{M,id}$                                      | : | Entropie de mélange dans une solution idéale (J.K <sup>-1</sup> )          |
| $S_{comb}^E$                                    | : | Entropie combinatoire d'excès                                              |
| $S_{id}^M$                                      | : | Entropie de mélange dans une solution idéale (J.K <sup>-1</sup> )          |
| $S_{comb}^M$                                    | : | Entropie combinatoire de mélange                                           |
| $T$                                             | : | Température (K)                                                            |
| $T^\circ$                                       | : | Température de référence (K)                                               |
| $T_E$                                           | : | Température de l'eutectique                                                |
| $T_f$                                           | : | Température de fusion                                                      |
| $T_{tr}$                                        | : | Température de transition                                                  |
| $V_i^l$                                         | : | Volume molaire liquide du composant i                                      |
| $X_m$                                           | : | Fraction molaire du groupe m dans la solution considérée                   |
| $x_i^\phi$                                      | : | Fraction molaire du constituant i dans la phase $\phi$                     |
| $Z$                                             | : | Nombre de coordinations.                                                   |
| $G^{E,dis}$                                     | : | Grandeur d'excès de Gibbs (contribution dispersive).                       |
| $G^{E,quac}$                                    | : | Grandeur d'excès de Gibbs (contribution quasi-chimique).                   |
| $H^{E,dis}$                                     | : | Enthalpie d'excès (contribution dispersive).                               |
| $H^{E,quac}$                                    | : | Enthalpie d'excès (contribution quasi-chimique).                           |

# TABLE DE NOTATIONS

|                    |   |                                              |
|--------------------|---|----------------------------------------------|
| $M$                | : | Nombre total de constituants dans le mélange |
| $P^*$              | : | Pression de référence (ou pression réduite). |
| $V_w$              | : | Volume de Van der Waals du groupe            |
| $A_w$              | : | Surface de Van der Waals du groupe           |
| $X_E$              | : | Fraction molaire à l'eutectique              |
| $U_i^{\text{ref}}$ | : | Paramètre de référence                       |

## Lettres grecques

|                                          |   |                                                                                   |
|------------------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha_s, \alpha_t$                     | : | Fractions de surface de type s et de type t                                       |
| $\theta_m$                               | : | Fraction de surface du groupe k dans le mélange                                   |
| $\Gamma_k$                               | : | Coefficient d'activité résiduel du groupe k                                       |
| $\theta_i$                               | : | Fraction moléculaire de surface du constituant i                                  |
| $\phi_i$                                 | : | Fraction moléculaire de volume du constituant i                                   |
| $\varphi_i$                              | : | Fraction volumique du constituant i dans le mélange                               |
| $\mu_i^\phi$                             | : | Potentiel chimique du constituant i dans la phase $\phi$                          |
| $\mu_i^L, \mu_i^S$                       | : | Potentiel chimique du constituant i dans la phase liquide et solide               |
| $\mu_i^{0,l}, \mu_i^{0,s}$               | : | Potentiels chimiques standards du constituant i dans les phases liquide et solide |
| $\varepsilon_{ss}$ et $\varepsilon_{st}$ | : | Energies d'interaction entre deux surfaces (ss) et (st)                           |
| $\sigma$                                 | : | Ecart quadratique moyen                                                           |
| $\gamma$                                 | : | Coefficient d'activité                                                            |
| $\gamma_i^\phi$                          | : | Coefficient d'activité du constituant i dans la phase $\phi$                      |
| $\Omega$                                 | : | Fonction de partition configurationnelle                                          |
| $\tau = \frac{T^0}{T}$                   | : | Température réduite                                                               |

## Lettres minuscules

|                  |   |                                                    |
|------------------|---|----------------------------------------------------|
| $a_i^\phi$       | : | Activité du composé i dans la phase $\phi$         |
| $a_i$            | : | Activité du composé i                              |
| $a_{mn}, a_{mn}$ | : | Paramètres d'interactions entre les groupes m et n |
| $f_i$            | : | Fugacité du constituant i                          |
| $f_0$            | : | Fugacité dans l'état de référence                  |
| $g$              | : | Energie de Gibbs molaire ( $\text{J.mol}^{-1}$ )   |

# TABLE DE NOTATIONS

---

|            |   |                                                                                       |
|------------|---|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $g_{12}$   | : | Paramètre énergétique ( $\text{J.mol}^{-1}$ )                                         |
| $g_{st}$   | : | Enthalpie libre molaire d'inter-échange ( $\text{J.mol}^{-1}$ )                       |
| $g_{ij}$   | : | Energie molaire d'interactions entre le composé i et j                                |
| $h$        | : | Enthalpie molaire ( $\text{J.mol}^{-1}$ )                                             |
| $h_{st}$   | : | Paramètre énergétique d'inter-échange du modèle réseau rigide ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) |
| $i$        | : | Relatif au constituant i                                                              |
| $k$        | : | Constante de Boltzmann                                                                |
| $q_i$      | : | Surface relative de Van der Waals du composé i ( $\text{cm}^2$ )                      |
| $r_i$      | : | Volume relatif de Van der Waals ( $\text{cm}^3$ )                                     |
| $x_1, x_2$ | : | Fractions molaires des constituants 1 et 2.                                           |
| $m_i$      | : | Paramètre de masse du constituant                                                     |
| $l$        | : | Coefficient de l'énergie d'échange (1 pour Gibbs, 2 pour l'enthalpie).                |

## Exposants

|             |   |                                                     |
|-------------|---|-----------------------------------------------------|
| C           | : | Relatif au terme combinatoire                       |
| Dis         | : | Relatif au terme dispersif                          |
| Quac        | : | Relatif au terme quasichimique                      |
| E           | : | Grandeur d'excès                                    |
| L           | : | Relatif à la phase liquide                          |
| Mid         | : | Relatif au mélange idéal                            |
| R           | : | Relatif au terme résiduel                           |
| S           | : | Relatif à la phase solide                           |
| Tr          | : | Relatif à l'état de transition.                     |
| m           | : | Relatif au groupe structural m.                     |
| $f$         | : | Relatif à la fusion                                 |
| $\emptyset$ | : | Relatif à la phase (s pour solide, L pour liquide). |

## Indices

|        |   |                                        |
|--------|---|----------------------------------------|
| 1      | : | HAP                                    |
| 2      | : | Alcanes à longue chaîne                |
| F, fus | : | Relatifs à la fusion                   |
| I      | : | Relatif au composé ou au soluté i      |
| i, j   | : | Relatif au type de constituants i ou j |
| k      | : | Relatif au type de groupe k            |
| St     | : | Relatif au paramètre d'inter-échange   |

## Liste des Figures

| <b>Figures</b>                                                                                                                                                                    | <b>N°<br/>page</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>Figure I.1:</b> Transition du premier ordre                                                                                                                                    | <b>4</b>           |
| <b>Figure I.2:</b> Transition du type lambda ( $\lambda$ )                                                                                                                        | <b>6</b>           |
| <b>Figure I.3:</b> $\Delta H$ , $\Delta G$ et $\Delta S$ , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B                                                                     | <b>19</b>          |
| <b>Figure I.4:</b> Les différents types de solutions réelles (cas des mélanges binaires)                                                                                          | <b>20</b>          |
| <b>Figure I.5.</b> Les différentes interactions dans une solution régulière [10]                                                                                                  | <b>23</b>          |
| <b>Figure I.6:</b> Diagramme de phases d'un système à eutectique simple                                                                                                           | <b>28</b>          |
| <b>Figure I.7:</b> Système eutectique avec formation d'un composé congruent                                                                                                       | <b>35</b>          |
| <b>Figure I.8:</b> Système eutectique avec formation d'un composé incongruent (à T péritectique)                                                                                  | <b>36</b>          |
| <b>Figure I.9:</b> Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et miscibilité partielle à l'état solide ( $\alpha$ et $\beta$ solutions solides). | <b>36</b>          |
| <b>Figure I.10:</b> Miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide.                                                                                              | <b>37</b>          |
| <b>Figure I.11:</b> Diagramme liquide-solide avec miscibilité partielle aux phases liquide et solide                                                                              | <b>37</b>          |
| <b>Figure I.12:</b> Diagramme liquide-solide avec miscibilité totale aux états liquide et solide.                                                                                 | <b>37</b>          |
| <b>Figure I.13:</b> Schéma représentant le passage d'un même état initial au même état final.                                                                                     | <b>39</b>          |
| <b>Figure I.14:</b> Cas d'un équilibre liquide - vapeur isotherme idéal                                                                                                           | <b>42</b>          |
| <b>Figure I.15:</b> Variation de la pression en fonction de $(x_1, y_1)$ à température constante                                                                                  | <b>43</b>          |
| <b>Figure I.16:</b> L'équilibre liquide-vapeur isobare [120].                                                                                                                     | <b>43</b>          |
| <b>Figure I.17:</b> Courbe de solubilité pour un système binaire                                                                                                                  | <b>44</b>          |
| <b>Figure III.1:</b> Montage expérimental pour la détermination des diagrammes Solide-liquide a l'aide de l'appareil de SMIT                                                      | <b>66</b>          |

|                                                                                                                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figure III.2 :</b> Structure de chlorobenzène ( $C_6H_5Cl$ )                                                                                                    | <b>71</b> |
| <b>Figure III.3:</b> Courbe de fusion d'un composé pur (cas du <i>n</i> -octane pur)                                                                               | <b>71</b> |
| <b>Figure III.4:</b> Courbe d'échauffement d'un mélange binaire                                                                                                    | <b>72</b> |
| <b>Figure III.5 :</b> Diagramme de solubilité du chlorobenzène en solution dans un<br><i>n</i> -alcane : ■ <i>n</i> -C8, ● <i>n</i> -C10, ▲ <i>n</i> -C12          | <b>74</b> |
| <b>Figure III.6 :</b> Evolution de la composition en chlorobenzène du point eutectique, $X_E$ , en fonction de la longueur de la chaîne du <i>n</i> -alcane, $N_c$ | <b>75</b> |
| <b>Figure III.7:</b> Equilibre solide-liquide du système chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C8 (2)                                                                      | <b>79</b> |
| <b>Figure III.8:</b> Equilibre solide-liquide du système chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C10 (2)                                                                     | <b>79</b> |
| <b>Figure III.9:</b> Equilibre solide-liquide du système chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C12 (2)                                                                     | <b>80</b> |
| <b>Figure III.10:</b> Représentation des coefficients d'activité {Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C8 (2)}                                                            | <b>81</b> |
| <b>Figure III.11:</b> Représentation des coefficients d'activité {Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C10 (2)}                                                           | <b>81</b> |
| <b>Figure III.12:</b> Représentation des coefficients d'activité {Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C12 (2)}                                                           | <b>82</b> |



## Liste des tableaux

| Titre de tableau                                                                                                                                                                                                             | N°<br>page |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Tableau I.1:</b> Récapitulatif des types de diagrammes liquide-solide usuels [20].                                                                                                                                        | <b>38</b>  |
| <b>Tableau III.1:</b> Origine et pureté des composés utilisés.                                                                                                                                                               | <b>64</b>  |
| <b>Tableau III.2:</b> Propriétés de changement de phase des corps purs étudiés                                                                                                                                               | <b>65</b>  |
| <b>Tableau III.3:</b> Les conditions opératoires mise en œuvre                                                                                                                                                               | <b>68</b>  |
| <b>Tableau III.4:</b> Étalonnage de thermocouples                                                                                                                                                                            | <b>69</b>  |
| <b>Tableau III.5 :</b> Coefficients a, b, c                                                                                                                                                                                  | <b>70</b>  |
| <b>Tableau III.6:</b> Equilibre solide-liquide du système binaire chlorobenzène (1) + n-octane (2)                                                                                                                           | <b>73</b>  |
| <b>Tableau III.7:</b> Equilibre solide-liquide du système binaire chlorobenzène (1) + n-décane (2)                                                                                                                           | <b>73</b>  |
| <b>Tableau III.8 :</b> Equilibre solide-liquide du système binaire chlorobenzène (1) + n-dodécane (2)                                                                                                                        | <b>74</b>  |
| <b>Tableau III.9:</b> Coordonnées eutectiques expérimentales correspondant aux systèmes binaires étudiés                                                                                                                     | <b>75</b>  |
| <b>Tableau III.10:</b> Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC) [39]                                                                                                                                    | <b>76</b>  |
| <b>Tableau III.11:</b> Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC) [39]                                                                                                                                                  | <b>76</b>  |
| <b>Tableau III.12 :</b> Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (Gmehling et al., Dortmund) [47]                                                                                                                | <b>76</b>  |
| <b>Tableau III.13 :</b> Paramètres d'interactions énergétiques (Gmehling et al., Dortmund) [47]                                                                                                                              | <b>76</b>  |
| <b>Tableau III.14 :</b> Prédiction des solubilités avec les deux versions UNIFAC, $\Delta\gamma_1$ dans le cas des mélanges riches en chlorobenzène et $\Delta\gamma_2$ dans le cas des mélanges riches en <i>n</i> -alcane. | <b>77</b>  |
| <b>Tableau III.15</b> Déviations moyennes en pourcentage de la température de précipitation résultant des calculs à l'aide de deux versions UNIFAC                                                                           | <b>78</b>  |

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

La connaissance des propriétés thermodynamiques des mélanges constitue une condition préalable à la conception, l'optimisation et la modélisation des procédés de séparation et de transformation en génie chimique. Les équilibres de phases, à commencer par l'équilibre solide-liquide, sont au cœur de nombreuses opérations industrielles, comme la cristallisation, la purification de substance, le raffinage pétrolier et le traitement des hydrocarbures. Le travail proposé ici permet d'accéder aux propriétés thermodynamiques des solutions réelles et aide à mieux comprendre les interactions entre molécules responsables du caractère non idéal des mélanges [1-10].

Les mélanges d'hydrocarbures aromatiques et de *n*-alcane se révèlent particulièrement intéressants dans le champ des systèmes organiques, du fait de leur présence dans des procédés pétrochimiques variés mais aussi à cause de la complexité de leurs comportements thermodynamiques. En effet, l'analyse des diagrammes d'équilibre solide-liquide de ces mélanges constituent un moyen pertinent pour caractériser les phénomènes de miscibilité et de transitions de phase mais aussi les propriétés d'excès des mélanges résultant de l'interaction de molécules de structures différentes [1, 3-7].

Le progrès des outils de calcul a permis l'élaboration de modèles thermodynamiques aptes à anticiper le comportement des mélanges à partir de leur structure moléculaire. Parmi ces modèles, les approches basées sur la contribution de groupes, en particulier UNIFAC et sa version optimisée UNIFAC-Dortmund, sont couramment employées pour estimer les coefficients d'activité et modéliser les équilibres de phases en présence de données expérimentales restreintes. Ces méthodes autorisent la corrélation entre les caractéristiques microscopiques des molécules et les propriétés thermodynamiques macroscopiques des systèmes analysés [11-40].

Dans ce contexte, la présente étude s'inscrit dans une approche consistant à analyser les équilibres solide-liquide de systèmes binaires composés de chlorobenzène et de *n*-alcane linéaires, à savoir le *n*-octane, le *n*-décane et le *n*-dodécane. L'objectif est d'étudier le comportement thermodynamique de ces mélanges à partir des données expérimentales et de les comparer aux prédictions obtenues avec les modèles UNIFAC et UNIFAC-Dortmund. Cette étude permet également de mettre en œuvre les interactions moléculaires présentes dans les systèmes étudiés dans l'analyse des coefficients d'activité.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Le mémoire est organisé en trois chapitres principaux. Le premier chapitre présente les fondements thermodynamiques des équilibres solide-liquide ainsi que le formalisme théorique permettant leur description. Les concepts de potentiel chimique, d'activité, de coefficient d'activité et les relations fondamentales régissant l'équilibre entre phases y sont développés. Le deuxième chapitre est consacré aux principaux modèles thermodynamiques utilisés pour la représentation des propriétés des mélanges, avec un intérêt particulier porté aux méthodes de contribution de groupes et aux modèles UNIFAC et UNIFAC-Dortmund. Enfin, le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux et de simulation relatifs aux systèmes étudiés, suivis de leur interprétation et de leur discussion à la lumière des concepts thermodynamiques développés précédemment.

Enfin, nous finirons le manuscrit par une conclusion générale qui reprendra les principaux résultats de ce travail, tout en proposant quelques recommandations pour contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes d'équilibre liquide-solide dans les systèmes hydrocarbonés étudiés tout en évaluant la capacité prédictive des modèles thermodynamiques modernes, dans une perspective d'application aux procédés de séparation et de conception en génie chimique.

# **CHAPITRE I**

## **FONDEMENTS THERMODYNAMIQUES ET FORMALISME DES ÉQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE**

## **FONDEMENTS THERMODYNAMIQUES ET FORMALISME DES ÉQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE**

### **Introduction**

Les équilibres liquide-solide restent à peu près le seul moyen de calculer les fonctions d'excès pour les mélanges de composés qui ne s'évaporent presque pas du tout. Pourtant, les données disponibles dans la littérature sont bien limitées. La thermodynamique pose un vrai double défi : d'abord découvrir des phénomènes encore mal connus, puis les traduire en équations mathématiques dans un cadre thermodynamique solide, ce qui demande un sacré effort de modélisation.

### **I.1. Conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-liquide**

L'équilibre thermodynamique est basé sur l'uniformité des potentiels chimiques des constituants dans les deux phases [1]:

$$\mu_i^L = \mu_i^S \quad (I.1)$$

$\mu_i^\phi$  est le potentiel chimique du composé i dans la phase considérée  $\phi$  ( $\phi = S$  pour la phase solide et L pour la phase liquide). Si l'état de référence,  $g_i^\phi(T, P)$ , est défini comme étant le potentiel chimique du constituant i pur dans la phase  $\phi$ , dans le même état physique, à la même température et à la même pression que la solution, nous pouvons alors écrire:

$$\mu_i^\phi = g_i^\phi(T, P) + RT \cdot \ln[a_i^\phi(T, P, x)] = g_i^\phi(T, P) + RT \cdot \ln[x_i^\phi \cdot \gamma_i^\phi(T, P, x)] \quad (I.2)$$

Dans cette expression,  $a_i^\phi$  est l'activité du constituant i,  $x_i^\phi$  sa fraction molaire,  $\gamma_i^\phi$  son coefficient d'activité dans la phase considérée. En utilisant la relation (I.2), la condition d'équilibre liquide-solide d'un constituant i peut s'écrire sous la forme:

$$RT \cdot \ln\left[\frac{x_i^L \cdot \gamma_i^L(T, P)}{x_i^S \cdot \gamma_i^S(T, P)}\right] = g_i^S(T, P) - g_i^L(T, P) = -\Delta G_i^f(T, P) \quad (I.3)$$

Dans le cas où les constituants du mélange sont immiscibles en phase solide, on a

$$x_i^S = 1 \text{ et } \gamma_i^S = 1 \quad (I.4)$$

Finalement, à l'équilibre la composition du mélange liquide est déterminée par l'expression:

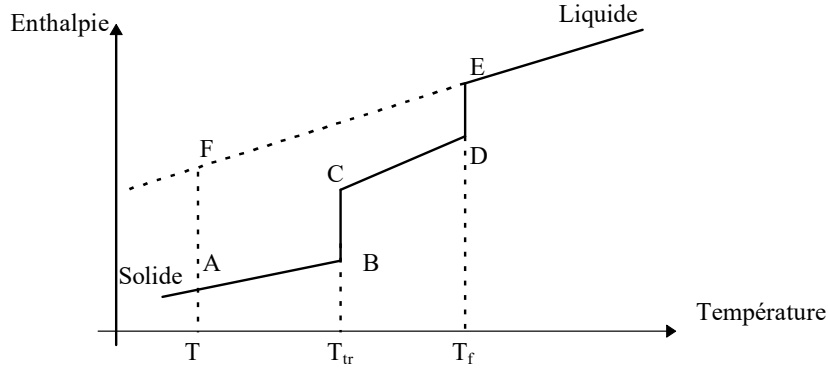
$$RT \cdot \ln[x_i^L \cdot \gamma_i^L(T, P)] = -\Delta G_i^f(T, P) \quad (I.5)$$

Avec  $\Delta G_i^f(T, P)$  l'énergie de Gibbs de fusion du constituant i à la température T. Elle est nulle à la température de fusion  $T_f$  du constituant i. Pour T différente de  $T_f$ , elle peut être calculée à partir des propriétés thermodynamiques du corps pur i, telles l'enthalpie de fusion,

$\Delta H_i^f(T_f, P) = \Delta H_i^f$ , l'enthalpie de transition entre phases solides ainsi que les capacités calorifiques des deux phases.

### I.1.1. Transition du premier ordre

Si un constituant  $i$  présente une transition solide-solide du premier ordre, cette transition est à température constante et de même nature que la fusion; l'évolution de l'enthalpie du constituant  $i$  en fonction de la température est schématisée sur la figure I.1 [2].



**Figure I.1:** Transition du premier ordre [2]

Pour un constituant  $i$ , la variation de l'énergie de Gibbs de l'état A (solide) à l'état F (liquide métastable) est:

$$\Delta G_{i(A \rightarrow F)} = \Delta H_{i(A \rightarrow F)} - T \cdot \Delta S_{i(A \rightarrow F)} \quad (I.6)$$

Dans la suite du raisonnement, on utilisera les notations suivantes:

$$\Delta G_i = \Delta G_i^f(T_f, P) \quad (I.7)$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f(T_f, P) \quad (I.8)$$

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f(T_f, P) \quad (I.9)$$

L'enthalpie et l'entropie étant des fonctions d'état, nous pouvons donc écrire:

$$\Delta H_{i(A \rightarrow F)} = \Delta H_{i(A \rightarrow B)} + \Delta H_{i(B \rightarrow C)} + \Delta H_{i(C \rightarrow D)} + \Delta H_{i(D \rightarrow E)} + \Delta H_{i(E \rightarrow F)} \quad (I.10)$$

L'étape  $B \rightarrow C$  correspond à la transition du premier ordre et l'étape  $D \rightarrow E$  caractérise la fusion du constituant  $i$ .

$$\Delta H_i = \int_T^{T_{tr}} C_{p,i,1}^S \cdot dT + \Delta H_i^{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_f} C_{p,i,2}^S \cdot dT + \Delta H_i^f + \int_{T_f}^T C_{p,i}^L \cdot dT \quad (I.11)$$

On suppose que la variation de l'enthalpie du constituant  $i$  avec la température est la même avant et après la transition, donc:

$$Cp_{i,1}^S = Cp_{i,2}^S = Cp_i^S \quad (I.12)$$

Nous aurons finalement:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{tr} - \int_T^{T_f} \Delta Cp_i \cdot dT \quad (I.13)$$

et  $\Delta Cp_i = Cp_i^L - Cp_i^S \quad (I.14)$

Il en est de même pour la variation d'entropie  $\Delta S_i$  entre le solide et le liquide métastable à la température T:

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \Delta S_i^{tr} - \int_T^{T_f} \frac{\Delta Cp_i}{T} \cdot dT \quad (I.15)$$

On suppose que, dans l'intervalle de température  $[T, T_f]$ ,  $\Delta Cp$  est constante:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{tr} - \Delta Cp_i \cdot [T_f - T] \quad (I.16)$$

et

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \Delta S_i^{tr} - \Delta Cp_i \cdot \ln \frac{T_f}{T} \quad (I.17)$$

On peut ainsi écrire l'expression de l'énergie de Gibbs en remplaçant les relations (I.16) et (I.17) dans l'équation (I.6).

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f - T \cdot \Delta S_i^f + \Delta H_i^{tr} - T \cdot \Delta S_i^{tr} + \Delta Cp_i \cdot \left[ T \cdot \ln \frac{T_f}{T} + T - T_f \right] \quad (I.18)$$

$$\Delta S_i^f = \frac{\Delta H_i^f}{T_f} \quad \text{et} \quad \Delta S_i^{tr} = \frac{\Delta H_i^{tr}}{T_{tr}} \quad (I.19)$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f \cdot \left[ 1 - \frac{T}{T_f} \right] + \Delta H_i^{tr} \cdot \left[ 1 - \frac{T}{T_{tr}} \right] + T \cdot \Delta Cp_i \cdot \left[ \ln \frac{T_f}{T} + 1 - \frac{T_f}{T} \right] \quad (I.20)$$

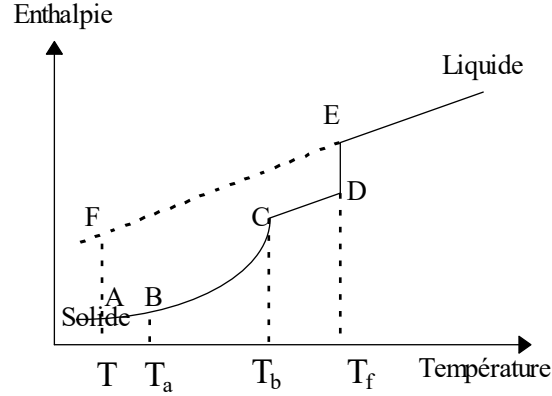
Finalement, l'équation d'équilibre solide-liquide d'un corps présentant une transition du premier ordre (comme dans notre cas, le n-triacontane) s'écrit en substituant la relation (I.20)

$$5 \ln x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta Cp_i}{R} \cdot \left[ \ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \quad (I.22)$$



### I.1.2. Transition du second ordre

La figure I.2 montre schématiquement l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température pour un composé  $i$  présentant une transition solide-solide du type lambda [2].



**Figure I.2:** Transition du type lambda [2]

Contrairement à la transition du premier ordre, la transition du type lambda ne se produit pas à une température constante, mais dans un intervalle de température  $[T_a, T_b]$ . En suivant le même raisonnement que dans le cas d'une transition du premier ordre, on obtient:

$$\Delta H_i = \int_T^{T_a} C_{p_{i,I}}^S \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} C_{p_i} \cdot dT + \int_{T_b}^{T_f} C_{p_{i,II}}^S \cdot dT + \Delta H_i^f + \int_{T_f}^T C_{p_i}^L \cdot dT \quad (I.23)$$

$$\Delta S_i = \int_T^{T_a} \frac{C_{p_{i,I}}^S}{T} \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_{p_i}}{T} \cdot dT + \int_{T_b}^{T_f} \frac{C_{p_{i,II}}^S}{T} \cdot dT + \Delta S_i^f + \int_{T_f}^T \frac{C_{p_i}^L}{T} \cdot dT \quad (I.24)$$

De même que, si on suppose que la variation de la capacité calorifique du composé  $i$  avec la température est la même avant et après la transition, les relations (I.23) et (I.24) deviennent:

$$\Delta H_i = \int_T^{T_f} C_{p_i}^S \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} C_{p_i} \cdot dT - \int_{T_a}^{T_b} C_{p_i}^S \cdot dT + \Delta H_i^f - \int_T^{T_f} C_{p_i}^L \cdot dT \quad (I.25)$$

$$\Delta S_i = \int_T^{T_f} \frac{C_{p_i}^S}{T} \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_{p_i}}{T} \cdot dT - \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_{p_i}^S}{T} \cdot dT + \Delta S_i^f - \int_T^{T_f} \frac{C_{p_i}^L}{T} \cdot dT \quad (I.26)$$

Dans le domaine de températures  $[T_a, T_b]$ ,  $C_{p_i}^S$  est assimilée à la chaleur spécifique de la ligne de base et sera notée  $C_{p_B}$ .

$$\text{En posant : } \Delta C_{p_i} = C_{p_i}^L - C_{p_i}^S \quad (I.27)$$

les équations (I.26) et (I.27) deviennent:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) \cdot dT - \int_T^{T_f} \Delta C_{p_i} \cdot dT \quad (I.28)$$

$$\text{et } \Delta S_i = \Delta S_i^f + \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} \cdot dT - \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_{p_i}}{T} \cdot dT, \quad (I.29)$$

ce qui nous donne:

$$\begin{aligned} \Delta G_i = \Delta H_i^f \cdot \left[ 1 - \frac{T}{T_f} \right] + T \cdot \Delta C_{p_i} \cdot \left[ \ln \frac{T_f}{T} + 1 - \frac{T_f}{T} \right] \\ + \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) \cdot dT - T \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} \cdot dT \end{aligned} \quad (I.30)$$

En substituant la relation (I.30) dans la relation (I.5), on obtient l'équation d'équilibre liquide-solide d'un composé présentant une transition du type lambda.

$$\begin{aligned} \ln x_i = \frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \cdot \left[ \ln \frac{T_f}{T} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \\ - \underbrace{\frac{1}{RT} \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) \cdot dT + \frac{1}{R} \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} \cdot dT}_{\lambda} \end{aligned} \quad (I.31)$$

Pour des températures  $T < T_b$ , la transition  $\lambda$  s'obtient par la relation:

$$\lambda = \frac{1}{RT} \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) \cdot dT - \frac{1}{R} \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} \cdot dT \quad (I.32)$$

c'est à dire:

$$\lambda = \frac{\Delta H_p}{RT} - \frac{\Delta S_p}{R} \quad (I.33)$$

Si  $T > T_b$ , on ne tient pas compte de la transition et  $\lambda = 0$

## I.2. Composés définis

Souvent, on observe dans les diagrammes de phase liquide-solide la formation de composés de stœchiométrie définie ( $A_nB_m$  pour un système binaire formé des composés A et B) avec un point de fusion congruent ou non. Ces composés ne peuvent exister qu'en phase solide et à la fusion, ils subissent une décomposition en A et B liquides (la fusion est dite congruente), soit en solide avec une stœchiométrie différente de  $A_nB_m$  et un liquide (la fusion est dite non congruente).

Les composés moléculaires sont le plus souvent immiscibles dans la phase solide. En effet, pour pouvoir former une solution solide, il faut introduire dans le réseau cristallin du constituant A les molécules du constituant B, soit en substituant A, soit en plaçant B dans des sites interstitiels. L'énergie mise en jeu dans ce processus contient certainement un terme interactionnel de grandeur comparable à celle du mélange liquide. A l'état liquide, la forme et la taille différentes des molécules n'empêchent pas la miscibilité; l'interaction étant le facteur déterminant de la solubilité. Par contre, à l'état solide la substitution dans un réseau d'une molécule par une autre de taille ou de forme même légèrement différente, produit une distorsion du cristal. A l'énergie interactionnelle, il faut donc ajouter l'énergie de distorsion. Cette dernière peut être si grande, quand la géométrie des molécules est très différente, qu'elle peut empêcher totalement la miscibilité à l'état solide, même si les énergies de contact sont favorables. On comprend ainsi pourquoi la plupart des substances organiques ne se mélangent pas à l'état solide. D'autre part, nous observons souvent la formation de composés de stœchiométrie définie dans le cas où les molécules A et B ont tendance à s'agréger et à former des 'clusters' de type  $A_nB_m$ , constituant un élément de base d'un nouveau réseau cristallin. Ce comportement est observé dans le cas de systèmes dans lesquels les molécules A et B peuvent former une liaison hydrogène ou s'associer par un transfert de charge.

Le schéma général de l'analyse thermodynamique de l'équilibre liquide-solide ne peut être appliqué dans ce cas qu'aux branches du liquidus correspondant à l'équilibre entre la solution et le solide constitué de A ou de B pur. En ce qui concerne le domaine des concentrations où existe le composé chimique, il convient d'appliquer le formalisme de la réaction chimique. Ainsi, pour calculer à partir du diagramme les coefficients d'activité de ces composés, il conviendra d'utiliser lors du traitement des données, uniquement les parties du diagramme situées au delà de l'existence du composé défini. Les systèmes considérés dans notre étude ne présentent pas des composés définis.

### **I.3. Fonctions de mélanges**

#### **I.3.1. Grandeurs molaires partielles**

Les grandeurs molaires partielles constituent la contribution effective du constituant aux propriétés du mélange; à ce titre elles dépendent en tout premier lieu de la nature du constituant. Elles représentent également la "réponse du milieu" à l'addition de ce constituant et sont donc liées à la nature des autres constituants et à la composition du mélange; elles sont fonction de la température et de la pression [1].

Soit un système renfermant k constituants, il est caractérisé par les variables d'état, P, T et des nombres de moles  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$  de chaque constituant. Si l'on désigne par  $Y(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$  une fonction thermodynamique (Y peut être par exemple U, H ou G), elle est extensive et homogène, du premier ordre par rapport à  $n_i$  :

$$Y(P, T, an_1, an_2, an_3, \dots, an_k) = aY(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k) \quad (I.34)$$

P, T étant constantes et a, un coefficient relatif aux rapports molaires dans le système. D'où la différentielle totale exacte de Y :

$$dY = \left( \frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (I.35)$$

$\bar{Y}_i(P, T, X_1, X_2, X_3, \dots, X_i, \dots, X_{K-1})$  étant une fonction intensive,  $\bar{Y}_i$  est la grandeur molaire partielle du constituant i :

$$\bar{Y}_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (I.36)$$

### I.3.2. Théorème d'Euler

A partir de l'équation (I.34) on a :

$$\frac{dY}{da} = \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial Y}{\partial an_i} \right)_{n_{j \neq i}} \left( \frac{\partial an_i}{\partial a} \right)_{n_{j \neq i}} = Y(n_1, \dots, n_i, \dots, n_K) \quad (I.37)$$

$$\sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial Y}{\partial an_i} \right)_{n_{j \neq i}} n_i = Y(n_1, \dots, n_2, \dots, n_K) \quad (I.38)$$

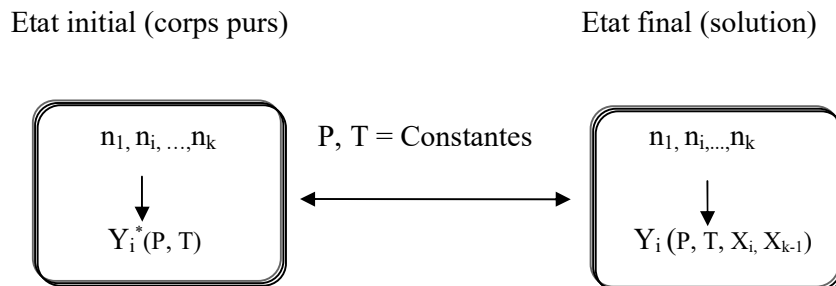
Pour a = 1 et en tenant compte de l'équation (I.36), on obtient :

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i \quad (I.39)$$

Donc, le comportement des mélanges est lié à celui des grandeurs molaires partielles  $\bar{Y}_i$ .

### I.3.3. Grandeurs de mélange

Comparons les propriétés des corps purs dans les mêmes conditions de pression et de température que le mélange.



$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i - \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i^* \quad (\text{I.40})$$

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^*) \quad (\text{I.41})$$

La relation (II.7) s'écrira pour une mole:

$$Y^M = \frac{Y}{\sum_{i=1}^K n_i} \quad (\text{I.42})$$

$Y^M$  est appelée fonction de mélange, elle est intensive, d'où :

$$Y^M = \sum_{i=1}^K X_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^*) \quad (\text{I.43})$$

Considérons la propriété thermodynamique constituée par le volume  $V$ . La grandeur de mélange est notée  $V^M$ . Les constituants  $i$  sont formés par  $n_i$  moles du corps  $i$  dans l'état de référence du mélange. Pris isolément, ils occupent chacun un volume molaire  $V_{mi}^0$  (l'exposant 0 indique le corps pur). Le volume de mélange est alors :

$$V^M = V - \sum_i n_i V_{mi}^0 \quad (\text{I.44})$$

Nous pouvons écrire pour les propriétés des grandeurs molaires partielles:  $V = \sum_i N_i \bar{V}_i$  où

$\bar{V}_i$  est le volume molaire partiel du constituant  $i$ . La grandeur de mélange s'écrira alors :

$$V^M = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{mi}^0) \quad (\text{I.45})$$

De même, l'enthalpie de mélange (souvent appelée chaleur de mélange) vaut :

$$H^M = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_{mi}^0) \quad (\text{I.46})$$

L'enthalpie libre de mélange est égale à :

$$G^M = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_{mi}^0) \quad (\text{I.47})$$

Il est possible de définir des grandeurs partielles de mélange de la manière suivante:

$$\bar{V}_i^M = \bar{V}_i - V_{mi}^0 \quad (\text{I.48})$$

$$\bar{H}_i^M = \bar{H}_i - H_{mi}^0 \quad (\text{I.49})$$

$$\bar{G}_i^M = \mu_i^M = \mu_i - \mu_{mi}^0 \quad (\text{I.50})$$

Ces grandeurs partielles de mélange sont intensives et tendent vers zéro lorsque le mélange est assimilé à un corps pur.

#### **I.4. Notions sur le potentiel chimique**

Les conditions d'équilibre déduites du second principe conduisent à accorder une importance particulière à la fonction enthalpie libre. La condition de réversibilité d'un processus de changement de phase ou d'une réaction chimique s'exprimera, de même, en fonction de la contribution que le constituant transféré ou transformé apporte à l'enthalpie libre du système. Cette grandeur molaire partielle est donc d'une importance primordiale ; c'est le potentiel chimique [1].

Le système possède des fonctions caractéristiques qui diminuent au cours de la transformation réelle ; ces fonctions se comportent comme des potentiels thermodynamiques: les variables sont (P, T) pour la fonction caractéristique G, (V, T) pour F, (S, V) pour U et enfin, (S, P) pour la fonction caractéristique H.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (\text{I.51})$$

$\mu_i$  est le potentiel chimique du constituant i dans la solution. On obtient :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{I.52})$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{I.53})$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{I.54})$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{I.55})$$

Les quatre relations précédentes sont des expressions égales du potentiel chimique qui peuvent chacune, lui servir de définition.

##### **I.4.1. Potentiel chimique du gaz parfait**

La relation donnant la variation du potentiel chimique avec la pression est :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \overline{V}_i^* \quad (\text{I.56})$$

Le volume molaire  $\overline{V}_i^*$  du gaz parfait se déduit de l'équation d'état des gaz parfaits

$$\overline{V}_i^* = \frac{R T}{P} \quad (\text{I.57})$$

Par intégration entre une pression de référence  $P^0$  et la pression P, à température constante T :

$$\mu(T, P) - \mu^0(T, P) = \int_{P^0}^P d\mu_i^* = \int_{P^0}^P RT \frac{dP}{P} = RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (I.58)$$

Soit,  $\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right).$  (I.59)

Dans un mélange idéal, on montre facilement que le potentiel chimique du gaz  $i$  s'exprime en fonction de sa pression partielle  $P_i$  :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right). \quad (I.60)$$

Si l'on fait intervenir la fraction molaire  $y_i$  du gaz  $i$  dans le mélange, on aura:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) + RT \ln(y_i). \quad (I.61)$$

#### **I.4.2. Potentiel chimique du gaz réel**

L'écart à l'idéalité peut être décrit en introduisant une nouvelle grandeur  $f_i$ , nommée fugacité, fonction de la température, de la pression et de la composition. La fugacité est telle que le potentiel chimique du gaz réel s'exprime par la même expression que le gaz parfait, en remplaçant simplement *pression* par *fugacité* :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln(f_i) \quad (I.62)$$

La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz s'il était parfait, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède sous la pression partielle  $p_i$ .

Le rapport  $\varphi_i(T, P, y_i) = \frac{f_i(T, P, y_i)}{p_i}$  est appelé coefficient de fugacité, tel que :  $\lim_{P \rightarrow 0} \varphi_i = 1$

#### **I.4.3. Potentiel chimique d'un constituant en phase condensée**

##### **I.4.3.1. Constituant pur**

La variation du potentiel chimique avec la pression peut être négligée, donc le potentiel chimique d'un constituant pur ne dépendra que de la température:

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T). \quad (I.63)$$

##### **I.4.3.2. Constituant dans un mélange liquide ou solide**

Si le mélange est idéal, par définition, le potentiel chimique du constituant  $i$  s'écrit:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i). \quad (I.64)$$

$x_i$  est la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange ( $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$ ) et  $\mu_i^*(T, P)$ , le potentiel

chimique du constituant  $i$  pur. Si le mélange est non idéal, le problème est traité comme celui existant entre un gaz réel et un gaz parfait en mélange idéal.

#### **I.4.3.3. Constituant soluté d'une solution**

Dans ce cas, il est commode de faire référence à un état infiniment dilué. La composition de la solution peut être décrite par l'une des trois variables: concentration molaire, molalité et fraction molaire. Il en résulte trois expressions du potentiel ; en fonction des concentrations molaires  $C_i$ , l'expression générale du potentiel est :

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln \frac{C_i}{C^0} + RT \ln \gamma_i \quad (I.65)$$

La concentration de référence,  $C_0$ , est prise égale à 1 mol/litre et le coefficient d'activité,  $\gamma_i$ , tend vers 1 lorsque  $C_i$  tend vers zéro (solution infiniment diluée).

Pour une solution diluée idéale, le potentiel chimique du constituant  $i$  s'écrit :

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln \frac{C_i}{C^0} \approx \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{C_i}{C^0} \quad (I.66)$$

En fonction des molalités  $m_i$ , l'expression générale du potentiel chimique devient :

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln \frac{m_i}{m^0} + RT \ln \gamma_i \quad (I.67)$$

La molalité de référence,  $m_0$  est de 1 mol/kg et le coefficient d'activité,  $\gamma_i$ , tend vers 1 lorsque  $m_i$  tend vers zéro. En fonction de la fraction molaire  $x_i$  du constituant  $i$ , la même démarche conduit à :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (I.68)$$

Le potentiel chimique d'un constituant à l'état de référence correspond à  $x_i = 1$ . Pour une solution infiniment diluée, on a :  $x_i \rightarrow 0$ . De façon analogue, pour une solution diluée idéale, on a :  $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T) + RT \ln(x_i)$ . (I.69)

#### **I.4.4. Potentiel thermodynamique**

Les fonctions caractéristiques ou potentiels thermodynamiques, sont liées aux potentiels chimiques des constituants par l'expression de l'enthalpie libre molaire partielle:  $\mu_i = \bar{G}_i$

A partir de l'équation (II.6), on a:

$$G = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i \quad (I.70)$$

$$H = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i + TS \quad (I.71)$$



$$U = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i + TS - PV \quad (\text{I.72})$$

$$F = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i - PV \quad (\text{I.73})$$

#### **I.4.5. Relation de Gibbs-Duhem**

En dérivant l'équation (I.70), on obtient:

$$dG = \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (\text{I.74})$$

En combinant les équations (I.55) et (I.74), on obtient:

$$\sum_{i=1}^K n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{I.75})$$

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.76})$$

L'équation (I.76) représente l'expression générale de Gibbs-Duhem. Dans le cas où P et T sont constantes, cette équation s'écrit:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.77})$$

$$\sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.78})$$

### **I.5. Fugacité**

#### **I.5.1. Définition de la fugacité**

La fugacité a les propriétés de l'enthalpie libre molaire. Lorsque plusieurs phases sont en contact, elle possède les propriétés du potentiel chimique lors de l'évolution, ou encore à l'équilibre des systèmes considérés [1]. En considérant les variations isothermes du potentiel chimique, on aura à température constante:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (\text{I.79})$$

$f_i$  est la fugacité du constituant i.

On peut écrire également l'équation (I.79) sous la forme :

$$\mu_i = RT \ln f_i + B(T) \quad (\text{I.80})$$

$B(T)$  est une fonction de T seulement.

D'après l'équation (I.56), on a :

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, X_i} = \bar{V}_i \quad (\text{I.81})$$

En combinant l'équation (I.81) avec l'équation (I.79), on obtiendra :

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \frac{\bar{V}_i}{R T} \quad (\text{I.82})$$

Dans le cas du constituant pur gazeux, on a :

$$\bar{V}_i = V_i = \frac{Z_i R T}{P} \quad (\text{I.83})$$

$\bar{V}_i$  est le volume molaire partiel du constituant i.  $V_i$  est le volume molaire partiel du gaz pur correspondant et  $Z_i$ , son facteur de compressibilité.

$$\text{A une température constante, } d \ln f_i = Z_i d \ln P \quad (\text{I.84})$$

Si le gaz est parfait, alors :

$$d \ln f_i = d \ln P, (Z_i = 1) \quad (\text{I.85})$$

Sachant qu'aux basses pressions, le comportement d'un gaz réel se rapproche de celui d'un

gaz parfait, on aura:  $\left( \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \right)$ . La fugacité peut être considérée comme pression

d'équilibre corrigée. Dans un système en équilibre, pour un constituant donné, elle est la même dans les deux phases.

### **I.5.2. Variation de la fugacité en fonction de T et P**

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} = \frac{1}{R T} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} = \frac{\bar{V}_i}{R T} \quad (\text{I.86})$$

Par intégration:

$$\ln \left( \frac{(f_i)_2}{(f_i)_1} \right) = \frac{1}{R T} \int_{P_1}^{P_2} \bar{V}_i dP \quad (\text{I.87})$$

Pour une mole de constituants, la variation d'enthalpie libre est donnée par :

$$\mu_i - \mu_i^* = R T \ln \left( \frac{f_i^*}{f_i} \right) \text{ à } T = \text{constante.} \quad (\text{I.88})$$

$$\left( \frac{\mu_i}{T} \right) - \left( \frac{\mu_i^*}{T} \right) = R \ln(f_i^*) - R \ln(f_i) \quad (\text{I.89})$$

$$\frac{\partial \left( \frac{\mu_i^*}{T} \right)}{\partial T} - \frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} = R \left[ \frac{\partial \ln(f_i^*)}{\partial T} - \frac{\partial \ln(f_i)}{\partial T} \right] \quad (\text{I.90})$$

$$\text{Or : } \frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} = - \frac{\bar{h}_i}{T^2} \quad (\text{I.91})$$

L'équation (I.90) deviendra alors :

$$\frac{\partial \ln f_i^*}{\partial T} - \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} = - \frac{(\bar{h}_i^* - \bar{h}_i)}{R T^2} \quad (\text{I.92})$$

$$\text{A faible pression: } f_i^* = P_i^* \left( \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \right) \quad (\text{I.93})$$

$$\left( \frac{\partial \ln f_i^*}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \ln P_i^*}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (\text{I.94})$$

$$\text{D'où: } \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = \frac{(\bar{h}_i^* - \bar{h}_i)}{R T^2} \quad (\text{I.93})$$

La différence  $(\bar{h}_i^* - \bar{h}_i)$  est la variation d'enthalpie lors du passage du constituant i d'un état à pression P, vers un état à très basse pression  $P^*$ . Pour un constituant dans une phase liquide, cette différence est appelée chaleur partielle idéale de vaporisation.

### **I.5.3. Variation de la fugacité avec la composition**

D'après l'équation de Gibbs-Duhem, on peut écrire à T et P constantes :

$$x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} = 0 \quad (\text{I.94})$$

Des valeurs expérimentales sont nécessaires pour caractériser les variations de la fugacité avec la composition. A basse pression, la phase vapeur étant assimilée à une vapeur parfaite ; on peut remplacer la fugacité par la pression dans l'équation (I.94). Ce qui donne l'équation de Gibbs-Duhem-Margules:

$$x_1 \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} = 0 \text{ à T et P constantes.} \quad (\text{I.95})$$

### **I.6. Mélanges - Solutions**

Les mélanges liquides contenant un corps polaire présentent généralement d'importantes déviations à l'idéalité. Le comportement des composés auto-associés en chaîne (alcools, amines) a fait l'objet de nombreux travaux [3-7] reposant soit, sur l'hypothèse des solutions idéales associées, soit sur un modèle combinant effets physiques et chimiques.

### **I.6.1. Mélanges de gaz parfaits**

Dans un mélange de gaz parfaits, chaque constituant est caractérisé par une expression analogue où,  $P_i$  est la pression partielle du gaz dans le mélange [8].

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln(P_i) \quad (I.96)$$

$$P_i = x_i P \quad (I.97)$$

$$\text{Soit: } \mu_i = \mu_i^0 + R T \ln(P) + R T \ln(x_i) \quad (I.98)$$

$$\text{Ou encore: } \mu_i = \mu_i^* + R T \ln(x_i) \quad (I.99)$$

$x_i$  représente la fraction molaire du gaz dans le mélange. On peut en déduire que dans un mélange gazeux, le potentiel chimique d'un gaz parfait à T et P constantes, est égal à la somme de :

- Son enthalpie libre molaire (standard, à la pression atmosphérique) lorsqu'il se trouve à l'état pur, à T et P.

- Un terme correctif de mélange.

Si l'on mélange une mole de gaz parfait A, à la température T et sous la pression atmosphérique, à une mole de gaz parfait B, dans les mêmes conditions de température et de pression, on peut écrire pour chaque gaz avant mélange:

$$\mu_A = \mu_A^0 \quad \text{et} \quad \mu_B = \mu_B^0 \quad (I.100)$$

Après mélange, nous avons:

$$\mu_A = \mu_A^0 + R T \ln(P_A) ; \quad \mu_B = \mu_B^0 + R T \ln(P_B) \quad (I.101)$$

$$\mu_A = \mu_A^* + R T \ln(x_A) ; \quad \mu_B = \mu_B^* + R T \ln(x_B) \quad (I.102)$$

et l'enthalpie libre du mélange vaut :

$$G = \mu_A + \mu_B = G^0 + R T \ln(x_A x_B) \quad (I.103)$$

Le terme  $R T \ln(x_A x_B)$  représente l'enthalpie libre du mélange.

### **I.6.2. Solutions idéales**

#### **I.6.2.1. Définition**

Dans l'étude des solutions, il est nécessaire d'introduire le concept de solution idéale ; celle-ci est prise comme référence pour la comparaison de solutions réelles et pour lesquelles les comportements de certaines solutions se rapprochent. Dans une solution idéale, la fugacité de chaque constituant est proportionnelle à sa fraction molaire sur toute la gamme de concentration et à toute température et toute pression [9] :

$$f_i = k_i x_i \quad (I.104)$$

$f_i$  est la fugacité du constituant 1 dans la solution gazeuse, liquide ou solide considérée.  $x_i$  est sa fraction molaire et  $k_i$ , la constante de proportionnalité.

Pour  $x_i = 1$ , on a  $f_i = k_i \cdot 1 = f_i^0$  (I.105)

$f_i^0$  est la fugacité du constituant i pur à P et T données et dans le même état, d'où :

$$f_i = f_i^0 x_i \quad (\text{I.106})$$

A partir de cette équation relative à la solution idéale, peuvent être déduits deux résultats importants concernant le volume de mélange et l'entropie de mélange.

### I.6.2.2 Fonctions de mélange de la solution idéale

En se basant sur l'équation (II.10) où  $Y^M = \sum_{i=1}^K X_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^*)$ , on a :

$$G^{M,id} = \sum_{i=1}^k x_i (\mu_i^{id} - \mu_i^*) \quad (\text{I.107})$$

$$G^{M,id} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (\text{I.108})$$

$$S^{M,id} = - \left( \frac{\partial G^{M,id}}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (\text{I.109})$$

$$S^{M,id} = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (\text{I.110})$$

D'où les équations (I.111) à (I.113):

$$H^{M,id} = G^{M,id} + TS^{M,id} \quad (\text{I.111})$$

$$H^{M,id} = 0 \quad (\text{I.112})$$

$$C_p^{M,id} = 0 \quad (\text{I.113})$$

Donc la variation d'énergie libre, G, lors du mélange est due uniquement à un changement d'entropie. Les équations (I.114) et (I.115) mènent à établir les relations (II.85) et (II.86):

$$V^{M,id} = - \left( \frac{\partial G^{M,id}}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (\text{I.114})$$

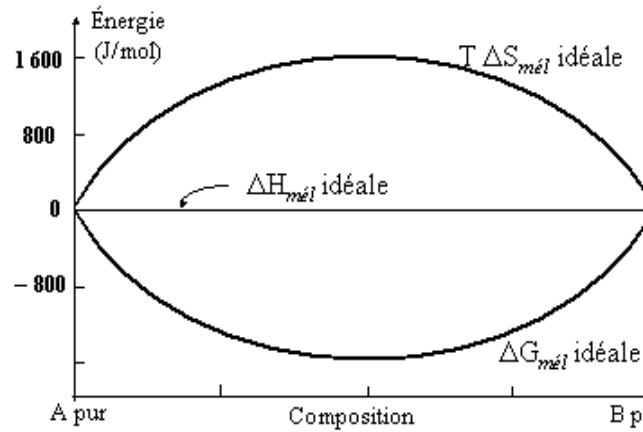
$$V^{M,id} = 0 \quad (\text{I.115})$$

$$U^{M,id} = 0 \quad (\text{I.116})$$

$$F^{M,id} = 0 \quad (\text{I.117})$$

On peut conclure dans un premier temps, qu'un mélange de deux constituants formant une solution idéale est réalisé sans changement de volume, sans variation d'enthalpie et donc, sans

dégagement ou absorption de chaleur. La variation d'entropie au cours de la formation de la solution à partir de ses constituants purs (figure II.1) ne dépendra que de la quantité et des concentrations des constituants [9, 10].



**Figure I.3:**  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  et  $\Delta S$ , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B [9, 10]

### I.6.3. Solutions réelles - Cas des mélanges binaires

La solution idéale traitée au précédent paragraphe est un cas limite que certaines solutions approchent. Cependant, le comportement de la plupart des solutions dévie en général de l'idéalité. Les principaux types de binaires réels à deux phases sont indiqués sur les diagrammes (P, x, y), (T, x, y) et (x, y) représentés sur les figures (II.2 a) à (II.2.d).

Figure I.4.a

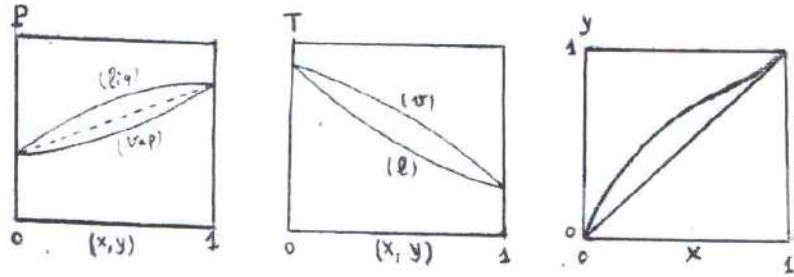


Figure I.4.b

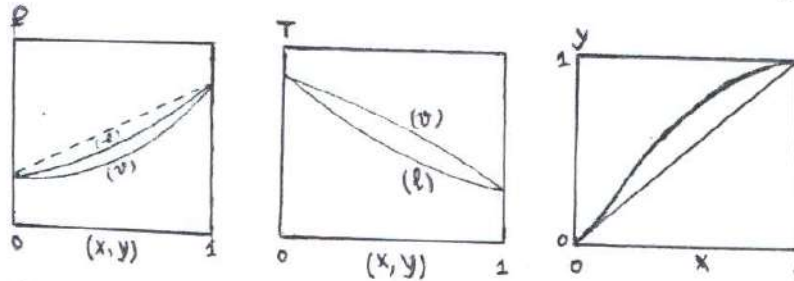


Figure I.4.c

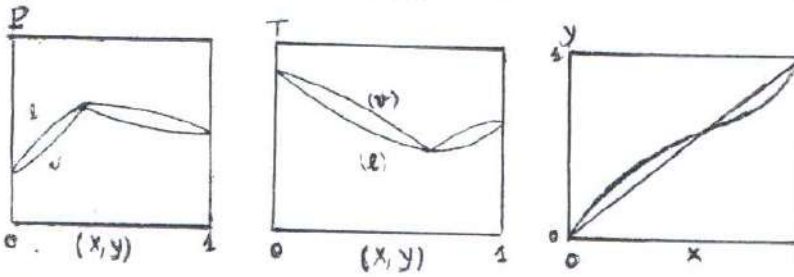


Figure I.4.d

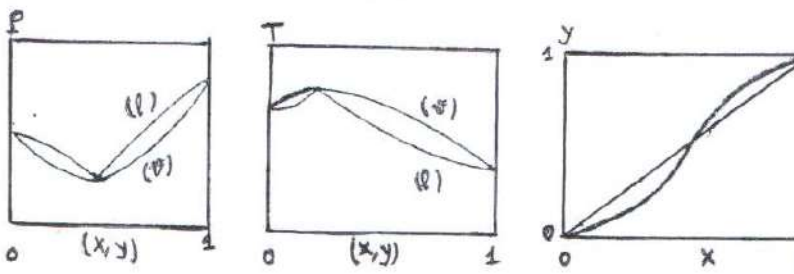


Figure I.4: Les différents types de solutions réelles (cas des mélanges binaires) [11]

**Figure I.4.a:** La pression totale de vapeur saturante sur le binaire est plus élevée que dans le cas de la loi de Raoult (ligne discontinue).

**Figure I.4.b:** La pression totale de vapeur saturante sur le binaire est plus faible que dans le cas de la loi de Raoult.

**Figure I.4.c et I.4.d:** Cas particuliers des deux cas précédents ; des points extrêmes apparaissent sur les courbes  $(P, x, y)$  et  $(T, x, y)$  : les azéotropes. En ces points, la composition en phase liquide est égale à celle de la phase vapeur. Cela poserait un problème important en distillation : il n'est plus possible de séparer la solution donnée en ses constituants purs, dans les conditions fixées.

Dans leur traitement thermodynamique quantitatif, il est essentiel de comparer les propriétés des solutions réelles avec celles des solutions idéales. Ceci explique l'introduction de fonctions thermodynamiques supplémentaires.

### **I.6.3.1. Fonctions d'excès**

Etudier le comportement d'une solution réelle revient à discuter le comportement des fonctions d'excès, qui traduisent l'écart entre la solution réelle et la solution idéale (phase virtuelle). Soit  $Y$  une fonction thermodynamique et  $Y^E$ , la fonction d'excès, d'où l'on peut écrire:

$$Y^E = Y^M - Y^{M,id} \quad (I.118)$$

$$Y^E = \sum_{i=1}^k x_i \left( \bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id} \right) \quad (I.119)$$

La grandeur molaire partielle d'excès du constituant  $i$  est définie par:

$$\bar{Y}^E = \bar{Y} - \bar{Y}_i^{id} \quad (I.120)$$

L'équation (I.119) devient alors:

$$Y^E = \sum_{i=1}^k x_i \bar{Y}_i^E \quad (I.121)$$

Les expressions caractérisant les fonctions d'excès sont analogues à celles relatives aux composants purs:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{TS^E}{RT} \quad (I.122)$$

$$C_p^E = \left( \frac{\partial H^E}{T} \right)_{P,X} = T \left( \frac{\partial S^E}{\partial T} \right)_{P,X} \quad (I.123)$$

$$V^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,X} \quad (I.124)$$

$$S^E = - \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,X} \quad (I.125)$$

### **I.6.3.2. Activité et coefficient d'activité**

L'activité est définie comme étant le rapport de la fugacité d'un constituant dans un état donné à la fugacité de ce constituant, à la même température et dans un état de référence quelconque [11].

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (I.126)$$



$a_i$  est l'activité du constituant  $i$  et  $f_i^0$ , la fugacité de ce constituant  $i$  pris dans le même état de référence à la même température. En considérant les équations (I.80) et (I.126), on aura :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right) = RT \ln a_i \quad (\text{I.127})$$

Ainsi, l'activité est une mesure de la différence des potentiels chimiques dans les états de référence donnés. Sa valeur numérique dépend entre autres, du choix de l'état de référence, car si  $f_i^0$  varie, alors l'activité  $a_i$  varie également (équation I.126). Il est donc nécessaire de bien choisir l'état de référence qui serait convenable à la solution d'un problème donné.

### **I.6.3.3. Variation de l'activité et du coefficient d'activité en fonction des variables d'état**

De la relation (I.127), on déduit à  $T$  et  $x_i$  constants :

$$\ln a_i = \frac{1}{RT} (\mu_i - \mu_i^0) \quad (\text{I.128})$$

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \frac{1}{RT} (\bar{V}_i - V_i^0) \quad (\text{I.129})$$

**Finalement**, puisque  $a_i = \gamma_i x_i$  :

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} \quad (\text{I.130})$$

L'équation (I.127) peut se mettre sous la forme:

$$\ln a_i = \frac{1}{R} \left( \frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^0}{T} \right) \quad (\text{I.131})$$

En différenciant partiellement par rapport à  $T$  et en maintenant  $P$  et  $x_i$  constants, on aura:

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^0}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (\text{I.132})$$

**Finalement**, en utilisant l'équation (I.91), on obtient:

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{(\bar{h}_i - \bar{h}_i^0)}{RT^2} \quad (\text{I.133})$$

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (\text{I.134})$$

Pour les solutions athermiques, la température n'influe pas sur les coefficients d'activité. Les

relations donnant la variation de  $a_i$  et  $\gamma_i$  en fonction de la composition à T et P constantes, sont basées sur l'équation de Gibbs-Duhem:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (\text{I.135})$$

Or :  $a_i = \gamma_i x_i$ ,  $\sum x_i = 1$  et  $x_i d \ln x_i = dx_i$  et  $\sum dx_i = 0$ , donc  $\sum x_i d \ln x_i = 0$

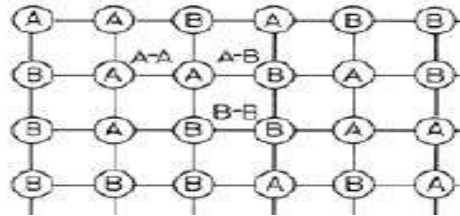
$$\text{Finalement: } x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (\text{I.136})$$

D'où la nécessité d'avoir des valeurs expérimentales.

### I.7. Solutions régulières

Considérons une solution associée [12], formée des motifs élémentaires A et B (figure I.5) et supposons qu'il existe dans la solution toutes les espèces possibles que nous noterons  $A_i B_j$  (i et j pouvant prendre toutes les valeurs entières positives, y compris 0). Ce complexe résultera de l'association de i molécules de A et j molécules de B. Si les nombres totaux de moles de A et de B dans la solution sont respectivement,  $n_A$  et  $n_B$  et si le nombre de moles des différents complexes est représenté par  $n(A_i B_j)$ , nous aurons:

$$n_A = \sum_i \sum_j i n(A_i B_j) \quad (\text{I.137})$$



**Figure I.5.** Les différentes interactions dans une solution régulière [10]

Nous noterons  $\mu(A_i B_j)$  les potentiels chimiques des complexes dans la solution et  $\mu_A$  et  $\mu_B$ , les potentiels chimiques macroscopiques des espèces A et B. Les différents complexes  $A_i$  et  $B_j$  seront en équilibre entre eux et en particulier, avec les monomères  $A_1 B_1$ . Les réactions possibles sont représentées par:

$$A_i B_j = iA_1 + jB_1 \quad (\text{I.138})$$

A l'équilibre:

$$\mu(A_i B_j) = i \mu(A_1) + j \mu(B_1) \quad (\text{I.139})$$

La différentielle totale de l'enthalpie libre à T et P constantes est évaluée par:

$$dG = \sum_i \sum_j \mu(A_i B_j) dn(A_i B_j) \quad (\text{I.140})$$

Compte tenu des équations (I.137) et (I.139), nous aurons :

# CHAPITRE I : FONDEMENTS THERMODYNAMIQUES ET FORMALISME DES ÉQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE

---

$$dG = \mu(A_i) i \, dn(A_i B_j) + \mu(B_i) \sum_i \sum_j j(A_i B_j) \, dn(A_i B_j) \quad (I.141)$$

$$dG = \mu(A_i) dn_A + \mu(B_i) dn_B \quad (I.142)$$

Pour un système binaire à T et P constantes, nous avons:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (I.143)$$

Ces deux équations doivent être identiques pour toute valeur de  $dn_A$  et de  $dn_B$ :

$$\mu_A = \mu(A_i) \text{ et } \mu_B = \mu(B_i) \quad (I.144)$$

Les potentiels chimiques macroscopiques,  $\mu_A$ , sont égaux à ceux des espèces A:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A + RT \ln x_A \quad (I.145)$$

$\mu_A^*$ ,  $\gamma_A$  et  $x_A$  représentent respectivement, le potentiel chimique de A dans le liquide pur, le coefficient d'activité de A, la fraction molaire apparente de A.

De même pour l'espèce monomère  $A_1$ :

$$\mu(A_1) = \mu^0(A_1) + RT \ln \gamma(A_1) + RT \ln N(A_1) \quad (I.146)$$

$\mu^0(A_1)$  est le potentiel chimique de  $A_1$  dans l'espèce pur (hypothétique),  $\gamma(A_1)$  le coefficient d'activité de  $A_1$  et  $N(A_1)$ , la fraction molaire réelle de  $A_1$ . En outre, il existe une relation entre  $\mu_A^*$  et  $\mu^0(A_1)$ :

$$\mu_A^* = \mu^0(A_1) + RT \ln \gamma^*(A_1) + RT \ln N^*(A_1) \quad (I.147)$$

$\gamma^*(A_1)$  et  $N^*(A_1)$  représentent respectivement, le coefficient d'activité et la concentration de  $A_1$  dans A pur.

Les relations (I.145 à I.147) nous permettent d'écrire:

$$\gamma_A = \frac{\gamma(A_1)}{\gamma^*(A_1)} \times \frac{N(A_1)}{x_A N^*(A_1)} \quad (I.148)$$

Un raisonnement analogue nous conduit à écrire:

$$\gamma_B = \frac{\gamma(B_1)}{\gamma^*(B_1)} \times \frac{N(B_1)}{x_B N^*(B_1)} \quad (I.149)$$

De sorte qu'apparaissent dans l'expression des coefficients d'activité apparents, une composante physique faisant intervenir le coefficient d'activité de l'espèce monomère et une composante chimique. L'expression de l'enthalpie libre d'excès sera alors:

$$\frac{G^E}{RT} = n_A \ln \frac{\gamma(A_1)}{\gamma^*(A_1)} + n_B \ln \frac{\gamma(B_1)}{\gamma^*(B_1)} + n_A \ln \frac{N(A_1)}{x_A N^*(A_1)} + n_B \ln \frac{N(B_1)}{x_B N^*(B_1)} \quad (I.150)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_p^E}{RT} + \frac{G_c^E}{RT} \quad (\text{I.151})$$

$G_p^E$  et  $G_c^E$  représentent respectivement, les parties physique et chimique de l'enthalpie libre d'excès.  $G_p^E$  est nulle dans le cas des solutions idéales associées. L'enthalpie libre d'excès pourra donc toujours se décomposer en une partie physique et une partie chimique.

Selon la forme choisie pour exprimer les coefficients d'activité  $\gamma$ , la composante physique dépendra des constantes d'équilibres chimiques. L'effet physique peut être rendu indépendant de l'effet chimique lorsqu'on adopte le modèle de polymérisation en chaîne de Flory [14-16], au prix de certaines relations imposées entre les  $\gamma(A_i B_j)$ . Cependant, les effets ne sont pas séparables dans l'étude établie par H.G. Harris et J.M. Prausnitz.

Il conviendra d'exprimer l'enthalpie libre d'excès physique suivant une forme inspirée de la théorie des solutions régulières :

$$G_p^E = \sum_{ijkl} RT b(A_i B_j, A_k B_l) V \Phi(A_i B_j) \Phi(A_k B_l) \quad (\text{I.152})$$

Considérons les deux hypothèses:

1- Les volumes molaires sont additifs par rapport aux volumes des groupements constitutifs élémentaires:

$$V(A_i B_j) = i V(A_i) + j V(B_j) \quad (\text{I.153})$$

2- Le paramètre d'interaction physique entre deux molécules quelconques peut être relié au paramètre d'interaction entre deux molécules monomères ; le terme de proportionnalité (en rapport de volumes) traduit la probabilité de contact entre deux éléments A et B.

$$\begin{aligned} b(A_i B_j, A_k B_l) = b(A_i B_j) & \left( \frac{i V(A_i)}{i V(A_i) + j V(B_j)} \times \frac{l V(B_l)}{l V(B_l) + k V(A_k)} \right) \\ & + b(A_i, B_l) \left( \frac{j V(B_j)}{j V(B_j) + i V(A_i)} \times \frac{k V(A_k)}{k V(A_k) + l V(B_l)} \right) \end{aligned} \quad (\text{I.154})$$

Nous aurons donc à établir les relations suivantes:

$$b(A_i, A_k) = 0 \quad (\text{I.155})$$

$$b(A_i, B_l) = b(A_l, B_i) \quad (\text{I.156})$$

$$b(A_i B_j, A_l B_l) = b(A_i, B_l) \frac{2V(A_i) V(B_j)}{[V(A_i) + V(B_j)]^2} \quad (\text{I.157})$$

Selon ces hypothèses, les coefficients d'activité  $\gamma^*(A_i)$  et  $\gamma^*(B_l)$  sont égaux à l'unité. Les quotients d'action de masse relatifs aux processus de complexation ou d'auto-association s'écrivent :

$$K(A_i B_j) = \frac{N(A_i B_j) \gamma(A_i B_j)}{[N(A_i)]^i [\gamma(A_i)]^i [N(B_1)]^j [\gamma(B_1)]^j} \quad (\text{I.158})$$

La partie physique de l'enthalpie libre d'excès sera représentée par l'expression:

$$G_p^E = RT \sum_{i,j} N(A_i B_j) \ln \gamma(A_i B_j) \quad (\text{I.159})$$

Ou encore par l'équation:

$$G_p^E = \sum_{i,j,k,l} b(A_i B_l) \left[ \sum_{i,j} V(A_i B_j) N(A_i B_j) \right] \left[ \frac{\frac{iV(A_1)}{iV(A_1) + jV(B_1)} \times \frac{lV(B_1)}{lV(B_1) + kV(A_1)}}{+ \frac{jV(B_1)}{jV(B_1) + iV(A_1)} \times \frac{kV(A_1)}{kV(A_1) + lV(B_1)}} \right] \phi(A_i B_j) \phi(A_k B_l) \quad (\text{I.160})$$

$$\text{Or } \ln \gamma(A_i B_j) = \frac{\partial G_p^E}{\partial N(A_i B_j)} \quad (\text{I.161})$$

Les expressions (I.143) et (I.144) peuvent être liées d'une manière simple aux coefficients  $\gamma(A_i)$  et  $\gamma(B_j)$ .

$$\ln \gamma(A_i B_j) = i \ln \gamma(A_i) + j \ln \gamma(B_j) \quad (\text{I.162})$$

$$\text{Avec } \ln \gamma(A_i) = V(A_i) b(A_1, B_1) \left[ \sum_j \phi(B_j) \right]^2 \quad (\text{I.163})$$

Les quotients d'action de masse s'écrivent donc:

$$K(A_i B_j) = \frac{N(A_i B_j)}{[N(A_i)]^i [N(B_j)]^j} \quad (\text{I.164})$$

De cette relation, découle l'indépendance des effets, physique et chimique et nous aurons:

$$\sum_i \phi(A_i) = \phi_A \quad (\text{I.165})$$

D'une manière générale:

$$\ln \gamma(A_i) = V(A_i) b(A_1, B_1) \phi_B^2 \quad (\text{I.166})$$

Les relations liant les fractions molaires apparentes  $x_A$  et  $x_B$  aux fractions molaires réelles  $N(A_1)$  et  $N(B_1)$  se déduisent des lois d'action de masse et des bilans de matières. Tout particulièrement, trois modèles simples dérivant du modèle de Redlich [13] peuvent être envisagés : dimérisation d'un constituant (modèle schématisé A, B, B<sub>2</sub>), dimérisation et trimérisation (A, B, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>) et dimérisation et complexation 1-1 (A, AB, B, B<sub>2</sub>).

## **I.8. Notion de phases**

### **I.8.1. Définition de Gibbs**

Gibbs [17] a défini un concept auquel il a attribué le nom de phase, en considérant des corps homogènes pouvant être formés d'un nombre quelconque de substances ; il sera utile de disposer d'un terme qui se référera à la composition et à l'état thermodynamique de chacun de ces corps, sans considération ni de leur quantité, ni de leur forme. On a ainsi les différentes phases de la matière considérée en ayant les corps qui ne diffèrent que par leur quantité et leur forme comme des représentants de la même phase unique. Des phases qui peuvent exister les unes avec les autres (les surfaces de séparation étant planes dans un équilibre qui ne dépend pas des résistances passives aux échanges) seront dites phases coexistantes [18].

### **I.8.2. Règle des phases et variance d'un système**

La règle des phases est la loi qui relie la variance, le nombre de composés et le nombre de phases. Si le système est formé d'un nombre  $P$  de phases dans lesquelles on trouve un nombre  $N$  de composés, dans une phase, chaque composé a sa propre concentration. Ainsi, dans la phase 1 ( $P_1$ ), on trouve les concentrations  $C_1, C_2, \dots, C_N$ . Cependant, comme la somme des compositions est nécessairement égale à l'unité, on a seulement  $(N-1)$  concentrations indépendantes. Ainsi, si l'on connaît  $(N-1)$  concentrations, la  $N^{\text{ième}}$  est automatiquement déterminée. Il convient de déterminer  $P(N-1)$  concentrations pour connaître l'ensemble du système sans omettre les variables température et pression. Le nombre de variables d'un système à connaître est donc  $\{P(N-1) + 2 = \text{nombre de variables}\}$ . En thermodynamique, on montre que la concentration du produit chimique 1 dans la phase 1 est liée à la concentration dans la phase 2, qui est elle-même liée à la concentration dans la phase 3 et ainsi de suite. On obtient donc  $(P-1)$  relations thermodynamiques et cela pour chacun des  $N$  produits chimiques considérés. Globalement, le système est gouverné par  $N(P-1)$  relations thermodynamiques. La différence entre le nombre de variables en question et le nombre de relations thermodynamiques, fournit le nombre de paramètres réels à préciser pour définir complètement un système à l'équilibre. Cette différence est la variance,  $u$ , du système.

$$u = P(N-1) + 2 - N(P-1) = N + 2 - P \quad \text{et} \quad u = N + 2 - P \quad (\text{II.136})$$

La variance d'un système est égale au nombre de composés chimiques augmenté de 2 unités pour la variable et la pression et diminué du nombre de phases. Si tous les produits chimiques sont sous forme condensée, la relation devient plutôt :

$$u = N + 1 - P \quad (\text{I.167})$$

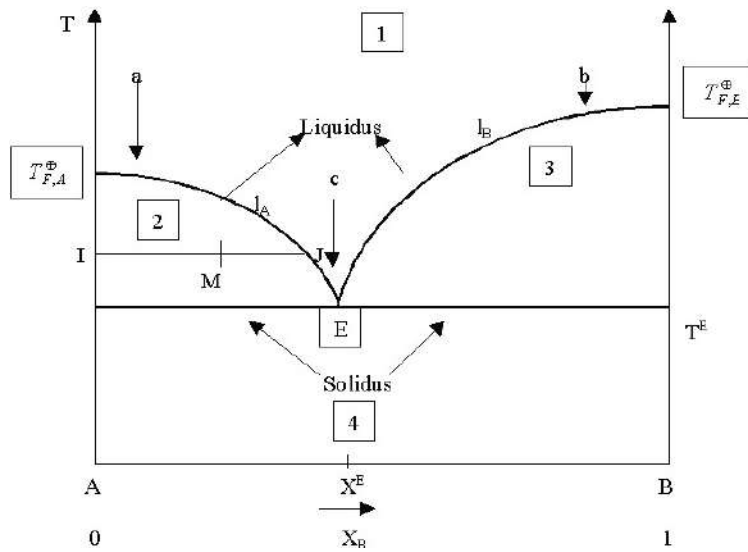
Alternativement, si le champ magnétique par exemple, constituait un paramètre expérimental au même titre que la pression et la température, la variance du système serait alors [11]:

$$u = N + 3 - P \quad (\text{I.168})$$

### I.9. Etude thermodynamique des diagrammes d'équilibre liquide-solide

#### I.9.1. Cas d'un système à simple eutectique

Ces systèmes présentent une miscibilité totale en phase liquide, une absence de composés intermoléculaires solide entre les constituants et une immiscibilité totale des constituants à l'état solide (figure I.6). Le calcul des courbes du liquidus s'effectue simplement en écrivant les conditions d'équilibre entre chacun des constituants purs à l'état solide et en solution [19].



**Figure I.6:** Diagramme de phases d'un système à eutectique simple [19]

La condition d'équilibre thermodynamique entre phases est donnée par l'équation:

$$\overline{G}_i(x_1, T) - G_i^s = 0 \quad ; (i = 1, 2) \quad (\text{I.169})$$

$G_i^s(T)$  est l'enthalpie libre molaire du constituant  $i$  pur à l'état solide, à la température  $T$ ,  $\overline{G}_i(x_1, T)$ , son enthalpie libre partielle molaire (potentiel chimique) en phase liquide, à la même température  $T$  et pour une fraction molaire  $x_1$ . L'équation (I.169) définit implicitement la fonction recherchée de la courbe du liquidus du constituant  $i$ :

$$T_i^{fx} = T_i^{fx}(x_1^f) \quad ; (i = 1, 2) \quad (\text{I.170})$$

## CHAPITRE I : FONDEMENTS THERMODYNAMIQUES ET FORMALISME DES ÉQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE

---

Pour résoudre l'équation (I.169), il faut connaître la variation de  $G_i^s(T)$  avec  $T$  et  $\bar{G}_i(x_1, T)$  avec  $T$  et  $x_1$ . La variation de l'enthalpie libre  $G$  d'un système en fonction de la température, ( $P$  et  $x$  constantes) est donnée par la relation (I.171):

$$\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T} = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{I.171})$$

$$\text{et} \quad \frac{\partial H}{\partial T} = c_p \quad (\text{I.172})$$

$c_p$  est la capacité calorifique à pression constante. Pour exprimer la variation de  $G$  avec  $T$ , il suffit de connaître  $c_p$  en fonction de  $T$  dans tout le domaine de température considérée et puis les valeurs de  $H$  et  $G$  à une température arbitraire:  $T'$  pour  $H$  et  $T''$  pour  $G$ . Dans ce cas, on obtient par intégration  $H(T)$  à partir de  $c_p(T)$ :

$$H(T) = c_2 + \int_{T'}^T c_p dT \quad (\text{I.173})$$

$G(T)$  est obtenue à partir de  $H(T)$ :

$$\frac{G(T)}{T} = c_1 - \int_{T''}^T \frac{H}{T^2} dT \quad (\text{I.174})$$

Les constantes d'intégration  $c_2$  et  $c_1$ , sont définies par des valeurs connues de  $H(T')$  et  $G(T'')$ :

$$c_2 = H(T') \quad (\text{I.175})$$

$$c_1 = \frac{G(T'')}{T''} \quad (\text{I.176})$$

La fonction  $c_p(T)$  est souvent exprimée par une série de puissance en  $T$ :

$$c_p(T) = c_3 + \sum_{m=4}^M c_m T^{m-3} \quad (\text{I.177})$$

En intégrant de  $T' = T'' = 0 \text{ K}$  à  $T$ , on obtient:



$$H(T) = c_2 + c_3 T + \sum_{m=4}^M \left( \frac{c_m}{m-2} \right) T^{m-2} \quad (\text{I.178})$$

$$G(T) = c_1 T + c_2 - c_3 T \ln T - \sum_{m=4}^M \left( \frac{c_m}{(m-2)(m-3)} \right) T^{m-2} \quad (\text{I.179})$$

Ces formulations ont, malgré leur simplicité, quelques inconvénients; la limite inférieure d'intégration zéro Kelvin étant largement en dehors du domaine d'applicabilité de ces formules, les coefficients  $c_2, c_1$  et  $c_3$  n'ont pas la signification qui résulterait des équations considérées.

$$c_p(T) = A_3 + \sum_{m=4}^M A_m \left( \frac{T}{T^0} - 1 \right)^{m-3} \quad (\text{I.180})$$

La température de référence,  $T^0$ , est située dans l'intervalle des mesures expérimentales. Il est important d'observer que les coefficients de l'équation (I.180) sont sans dimensions.

Soient les fonctions réduites suivantes :

$$\tilde{G} = \frac{G}{R T} \quad (\text{I.181})$$

$$\tilde{H} = \frac{H}{R T} \quad (\text{I.182})$$

$$\tilde{c}_p = \frac{c_p}{R T} \quad (\text{I.183})$$

$$\tau = \frac{T^0}{T} \quad (\text{I.184})$$

L'équation (I.180) s'écrit alors:

$$\tilde{c}_p = A_3 + \sum_{m=4}^M A_m (\tau^{-1} - 1)^{m-3} \quad (\text{I.185})$$

$$\tilde{c}_p = \frac{\partial(\tilde{H} \tau^{-1})}{\partial(\tau^{-1})} \quad (\text{I.186})$$

$$\text{et } \tilde{H} \tau^{-1} = \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tau} \quad (\text{I.187})$$

Par intégration de l'équation (I.186), on obtient l'enthalpie réduite:

$$\tilde{H} \tau^{-1} = A_2 + \int_1^{\tau^{-1}} \tilde{c}_p d(\tau^{-1}) \quad (\text{I.188})$$

$$\text{Soit: } \tilde{H} = h_2 \tau + h_3 \tau (\tau^{-1} - 1) + \sum_{m=4}^M h_m \tau (\tau^{-1} - 1)^{m-2} \quad (\text{I.189})$$

$$\text{Où: } h_2 = A_2 \quad (\text{I.190})$$

$$h_3 = A_3 \quad (\text{I.191})$$

$$h_m = \frac{A_m}{(m-2)} \quad (\text{I.192})$$

L'intégration de l'équation (I.187) conduit à l'enthalpie libre réduite:

$$\tilde{G} = g_1 + g_2 (\tau - 1) + g_3 \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_m (\tau^{3-m} - 1) \quad (\text{I.193})$$

$$\text{Où: } g_1 = A_1 \quad (\text{I.194})$$

$$g_2 = A_2 - A_3 + \sum_{k=4}^M \frac{(-1)^{k-2} \cdot A_k}{(k-2)} \quad (\text{I.195})$$

$$g_3 = A_3 + \sum_{k=4}^M (-1)^{k-3} \cdot A_k \quad (\text{I.196})$$

$$g_m = - \sum_{k=4}^M \left( \frac{(-1)^{k-m}}{(m-3)} \right) Q_{k-2}^{k-m} \cdot \frac{A_k}{(k-2)} \quad \text{et } (3 < m \leq M) \quad (\text{I.197})$$

$$\text{Avec: } Q_{k-2}^{k-m} = \frac{(k-2)!}{(k-m)! (m-2)!} \quad (\text{I.198})$$

Il est intéressant de noter que:

$$A_1 = \tilde{G}(\tau = 1) = \frac{G(T^0)}{R T^0} \quad (\text{I.199})$$

$$A_2 = \tilde{H}(\tau = 1) = \frac{H(T^0)}{R T^0} \quad (\text{I.200})$$

$$A_3 = \tilde{c}_p(\tau = 1) = \frac{c_p(T^0)}{R} \quad (\text{I.201})$$

Dans le cas d'un constituant pur, les coefficients  $A_m$  sont évidemment des constantes (à P constante), tandis que dans le cas des mélanges, ils sont fonction de la composition x.

L'équation (I.169) peut être mise sous la forme réduite:

$$\tilde{\tilde{G}}_i(x_1, \tau) - \tilde{G}_i^s(\tau) = 0 \quad (\text{I.202})$$

Dans le cas d'une solution idéale, l'enthalpie libre partielle molaire réduite  $\tilde{\tilde{G}}_i(x_1, \tau)$  est donnée par :

$$\tilde{\tilde{G}}_i(x_1, \tau) = \ln x_i + \tilde{G}_i^l(\tau) \quad (\text{I.203})$$

$\tilde{G}_i^l(\tau)$  est l'enthalpie libre molaire réduite du constituant  $i$  pur à l'état liquide. Nous écrivons l'enthalpie libre partielle molaire réduite  $\tilde{\tilde{G}}_i(x_1, \tau)$  dans une solution non idéale sous la forme:

$$\tilde{\tilde{G}}_i(x_1, \tau) = \ln x_i + \tilde{G}_i^{El}(x_1, \tau) + \tilde{G}_i^l(\tau) \quad (\text{I.204})$$

$\tilde{G}_i^E(x_1, \tau) = \ln \gamma_i(x_1, \tau)$  est l'enthalpie libre partielle molaire d'excès réduite (le logarithme du coefficient d'activité  $\gamma_i$ ) du constituant  $i$  dans la phase liquide à la température réduite  $\tau$  et à la composition  $x_1$ . De l'équation (I.204), on obtient l'enthalpie partielle molaire réduite:

$$\tilde{H}_i(x_1, \tau) = \tilde{H}_i^E(x_1, \tau) + \tilde{H}_i^l(\tau) \quad (\text{I.205})$$

$\tilde{H}_i^l(\tau)$  est l'enthalpie molaire réduite du constituant  $i$  pur à l'état liquide et  $\tilde{H}_i^E(x_1, \tau)$  est son enthalpie molaire partielle d'excès réduite.

$$\tilde{\tilde{c}}_{pi}(x_1, \tau) = \tilde{\tilde{c}}_{pi}^E(x_1, \tau) + \tilde{\tilde{c}}_{pi}^l(\tau) \quad (\text{I.206})$$

$\tilde{\tilde{c}}_{pi}^l(\tau)$  est la capacité calorifique molaire réduite du constituant  $i$  pur à l'état liquide et  $\tilde{\tilde{c}}_{pi}^E(x_1, \tau)$  est sa capacité calorifique partielle molaire d'excès réduite.

Notons par  $\tilde{H}_i^s(\tau)$  et  $\tilde{\tilde{c}}_{pi}^s(\tau)$  l'enthalpie et la capacité calorifique molaire réduite du constituant  $i$  pur à l'état solide. Les variations d'enthalpie et de capacité calorifique au passage du constituant  $i$  de l'état pur solide en solution, seront donc :

$$\tilde{H}(x_1, \tau) - \tilde{H}_i^s(\tau) = \tilde{H}_i^E(x_1, \tau) + \tilde{H}_i^l(\tau) - \tilde{H}_i^s(\tau) \quad (\text{I.207})$$

$$\tilde{\tilde{c}}_{pi}(x_1, \tau) - \tilde{\tilde{c}}_{pi}^s(\tau) = \tilde{\tilde{c}}_{pi}^E(x_1, \tau) + \tilde{\tilde{c}}_{pi}^l(\tau) - \tilde{\tilde{c}}_{pi}^s(\tau) \quad (\text{I.208})$$

Contrairement à la variation d'enthalpie libre qui est nulle à l'état d'équilibre (II.172), les variations d'enthalpie et de la capacité calorifique (équations I.207 et I.208) sont en général, différentes de zéro. La condition d'équilibre (équation I.202) peut donc s'écrire sous la forme:

$$\ln x_i + \tilde{G}_i^E(x_1, \tau) + \tilde{G}_i^l(\tau) - G_i^s(\tau) = 0 \quad (\text{I.209})$$

Dans les équations (I.207) et (I.208), les grandeurs d'excès  $\tilde{H}_i^E$ ,  $\tilde{\tilde{c}}_{pi}^E$  et  $\tilde{G}_i^E$  représentent évidemment les propriétés de la solution (elles sont nulles pour une solution idéale). Par contre, les différences  $\tilde{H}_i^l(\tau) - \tilde{H}_i^s(\tau)$ ,  $\tilde{\tilde{c}}_{pi}^l(\tau) - \tilde{\tilde{c}}_{pi}^s(\tau)$  et  $\tilde{G}_i^l(\tau) - \tilde{G}_i^s(\tau)$  ne dépendent que de la nature du constituant  $i$  pur et de la température. La variation avec la température de  $\tilde{G}_i^l(\tau)$  et  $\tilde{G}_i^s(\tau)$  peut s'exprimer par des équations du type:

$$\tilde{G} = g_1 + g_2(\tau - 1) + g_3 \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_m(\tau^{3-m} - 1) \quad (\text{I.210})$$

Avec une série de coefficients  $g_{im}^s$  pour l'état solide et une série de coefficients  $g_{im}^l$  pour l'état liquide ( $i = 1, 2$  et  $m = 1, 2, \dots, M$ ).

Chacun de ces coefficients dépend d'un ensemble de coefficients  $A_{im}^s$  et  $A_{im}^l$  (équations I.194 et I.198) lesquels déterminent aussi les enthalpies  $\tilde{H}_i^l(\tau)$  et  $\tilde{H}_i^s(\tau)$  (équations I.189 et I.192) et les capacités calorifiques  $\tilde{c}_{pi}^l$  et  $\tilde{c}_i^s$  (équation I.185). Nous définissons les grandeurs de fusion:

$$A_{im}^f = A_{im}^l - A_{im}^s \quad (I.211)$$

$$h_{im}^f = h_{im}^l - h_{im}^s \quad (I.212)$$

$$g_{im}^f = g_{im}^l - g_{im}^s \quad (I.213)$$

D'après les équations (I.194) et (I.197) :

$$g_{i1}^f = A_{i1}^f \quad (I.214)$$

$$g_{i2}^f = A_{i2}^f - A_{i3}^f + \sum_{k=4}^M \frac{(-1)^{(k-2)} \cdot A_{ik}^f}{(k-2)} \quad (I.215)$$

$$g_{i3}^f = A_{i3}^f + \sum_{k=4}^M (-1)^{(k-3)} \cdot A_{ik}^f \quad (I.216)$$

$$g_{im}^f = - \sum_{k=m}^M \frac{(-1)^{(k-m)}}{(m-3)} \cdot \frac{Q_{(k-2)}^{(k-m)} \cdot A_{ik}^f}{(k-2)}, \quad (3 < m \leq M) \quad (I.217)$$

En tenant compte des équations (I.190) et (I.192):

$$h_{i2}^f = A_{i2}^f \quad (I.218)$$

$$h_{i3}^f = A_{i3}^f \quad (I.219)$$

$$h_{im}^f = \frac{A_{im}^f}{(m-2)}, \quad (3 < m \leq M) \quad (I.220)$$

nous pouvons écrire:

$$\tilde{H}_i^l(\tau) - \tilde{H}_i^s(\tau) = h_{i2}^f(\tau) + h_{i3}^f \tau (\tau^{-1} - 1) + \sum_{m=4}^M h_{im}^f \tau (\tau^{-1} - 1)^{m-2} \quad (I.221)$$

$$\tilde{c}_{pi}^l(\tau) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau) = A_{i3}^f + \sum_{m=4}^M A_{im}^f (\tau^{-1} - 1)^{m-3} \quad (I.222)$$

$$\tilde{G}_i^l(\tau) - \tilde{G}_i^s(\tau) = g_{i1}^f + g_{i2}^f (\tau - 1) + g_{i3}^f \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_{im}^f (\tau^{3-m} - 1) \quad (I.223)$$

Comme température de référence  $T^0$  nous prendrons la température de fusion  $T_i^f$  du constituant  $i$  pur. L'échelle des températures réduites sera alors :

$$\tau = \frac{T_i^f}{T} \quad (\text{I.224})$$

Elle sera donc différente pour les deux constituants. L'avantage de ce choix est: la condition d'équilibre, à la température  $T_i^f$  entre les phases solide et liquide du constituant i pur est :

$$G_i^l(T = T_i^f) - G_i^s(T = T_i^f) = 0 \quad (\text{I.225})$$

Sous forme réduite et avec le choix considéré (équation I.224), cette équation s'écrit:

$$\tilde{G}_i^l(\tau = 1) - \tilde{G}_i^s(\tau = 1) = 0 \quad (\text{I.226})$$

En considérant les équations (I.227 à I.229):

$$\tilde{G}_i^l(\tau = 1) = A_{i1}^l \quad ; \quad \tilde{G}_i^s(\tau = 1) = A_{i1}^s \quad (\text{I.227})$$

$$\tilde{H}_i^l(\tau = 1) = A_{i2}^l \quad ; \quad \tilde{H}_i^s(\tau = 1) = A_{i2}^s \quad (\text{I.228})$$

$$\tilde{c}_{pi}^l(\tau = 1) = A_{i3}^l \quad ; \quad \tilde{c}_{pi}^s(\tau = 1) = A_{i3}^s \quad (\text{I.229})$$

Nous aurons pour l'équation (I.223):

$$g_{i1}^f = A_{i1}^f = 0 \quad (\text{I.230})$$

L'équation (I.209) peut alors s'écrire sous la forme:

$$\ln x_i + \tilde{G}_i^E(x_i, \tau) + g_{i2}^f(\tau - 1) + g_{i3}^f \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_{im}^f (\tau^{3-m} - 1) = 0 \quad (\text{I.231})$$

A la température de fusion ( $\tau = 1$ ), l'enthalpie molaire réduite de fusion sera :

$$\tilde{H}_i^f = \frac{H_i^f}{RT_i^f} \quad (\text{I.232})$$

$H_i^f$  est l'enthalpie molaire de fusion donnée par:

$$H_i^f = \tilde{H}_i^l(\tau = 1) - \tilde{H}_i^s(\tau = 1) = A_{i2}^f \quad (\text{I.233})$$

D'autre part, la variation de la capacité calorifique molaire réduite à la fusion est :

$$\tilde{c}_{pi}^f = \frac{c_{pi}^f}{R} \quad (\text{I.234})$$

$c_{pi}^f$  est la variation de la capacité calorifique molaire à la fusion donnée par :

$$c_{pi}^f = \tilde{c}_{pi}^l(\tau = 1) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau = 1) = A_{i3}^f \quad (\text{I.235})$$

Par conséquent, en négligeant tous les coefficients  $A_{im}^f$  pour  $m > 3$ , nous obtenons une équation simplifiée de la condition d'équilibre (équation I.231).

$$\ln x_i + \tilde{G}_i^E(x_i, \tau) + (\tilde{H}_i^f - \tilde{c}_{pi}^f)(\tau - 1) + \tilde{c}_{pi}^f \ln \tau = 0 \quad (\text{I.236})$$

Pour une solution idéale,  $\tilde{G}_i^E(x_1, \tau) = 0$ , cette équation donne la formule de la courbe de la solubilité idéale :

$$\ln x_i^* = -\frac{H_i^f}{R T_i^f} \cdot \left( \frac{T_i^f}{T_i} - 1 \right) + \frac{c_{pi}^f}{R} \cdot \left( \frac{T_i^f}{T_i} - 1 - \ln \left( \frac{T_i^f}{T_i} \right) \right) \quad (\text{I.237})$$

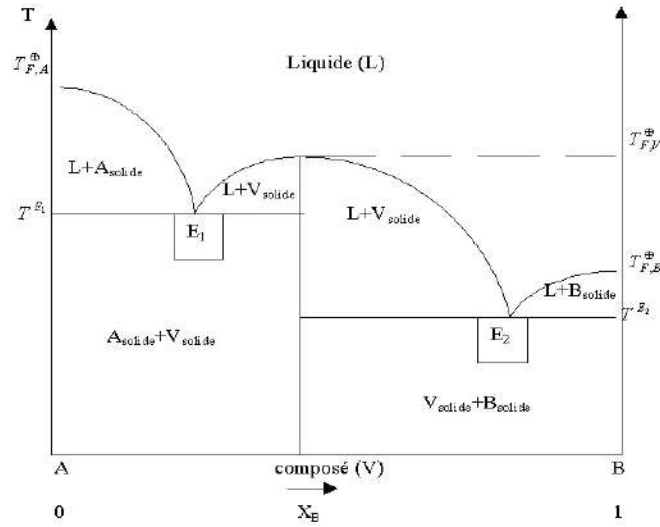
Avec  $c_{pi}^f = 0$ , on obtient l'équation de Shröder-Van Laar:

$$\ln x_i^{f*} = -\frac{H_i^f}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_i^f} \right) \quad (\text{I.238})$$

Pour une solution non idéale, il convient de préciser la forme de la fonction  $\tilde{G}_i^E(x_1, \tau)$ .

### I.9.2. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent

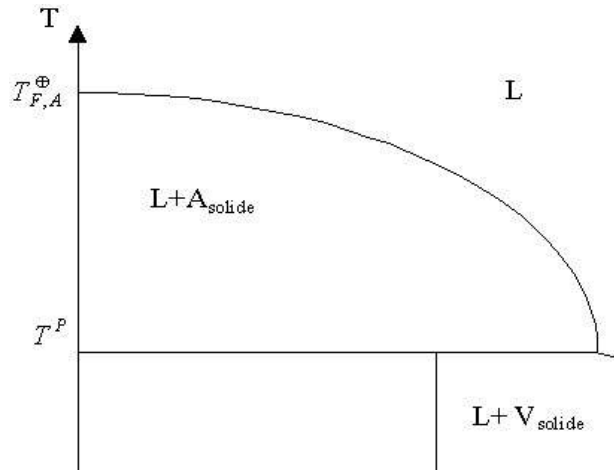
C'est le cas de la fusion congruente  $AB_{(\text{solide})} \rightarrow AB_{(\text{liquide})}$ . Les deux corps A et B donnent à l'état liquide une seule phase: il y a miscibilité totale mais par diminution de la température, il y a formation d'un composé solide (noté V) suivant la composition du liquide initial et la formation des deux solides non miscibles ( $A_{\text{solide}}$  et  $V_{\text{solide}}$ ) ou encore ( $B_{\text{solide}}$  et  $V_{\text{solide}}$ ) [20].



**Figure I.7:** Système eutectique avec formation d'un composé congruent [20]

### I.9.3. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé non congruent

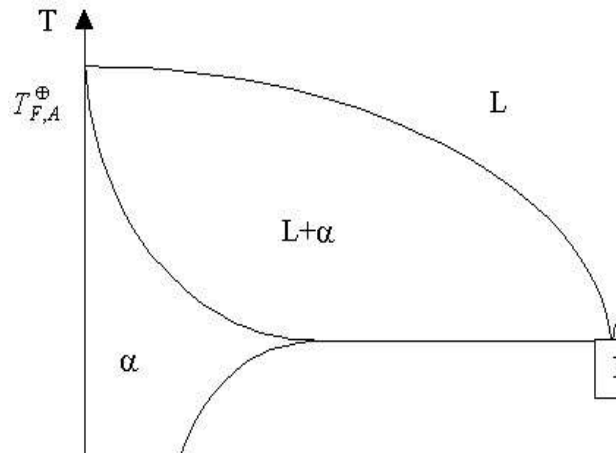
C'est le cas de la fusion non congruente  $AB_{(solide)} \rightarrow B_{(solide)} + \text{liquide}$  (figure I.8).



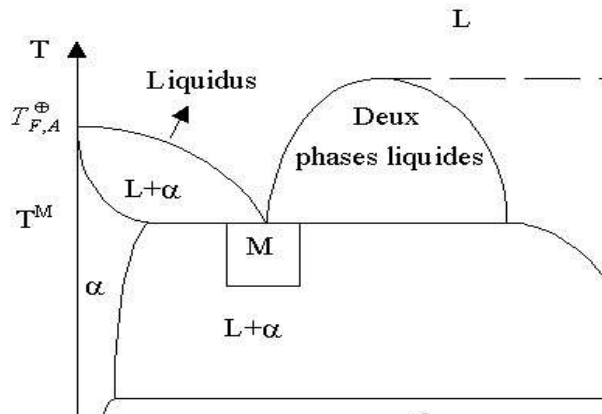
**Figure I.8:** Système eutectique avec formation d'un composé incongruent (à  $T$  péritectique) [20]

### I.9.4. Autres types de diagrammes liquide-solide

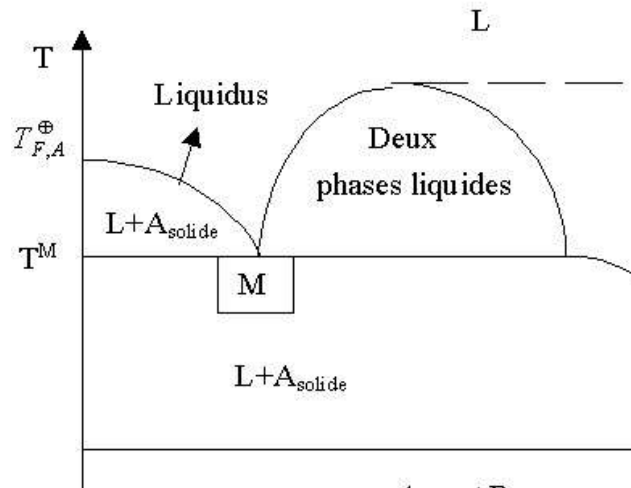
Les figures I.9 à I.12 illustrent d'autres types de diagrammes solide-liquide:



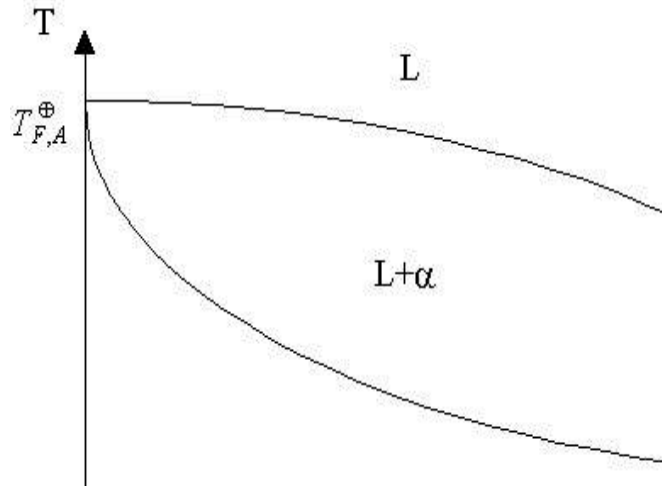
**Figure I.9:** Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et miscibilité partielle à l'état solide ( $\alpha$  et  $\beta$  solutions solides) [20]



**Figure I.10:** Miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide [20]



**Figure I.11:** Diagramme liquide-solide avec miscibilité partielle aux phases liquide et solide [20]



**Figure I.12:** Diagramme liquide-solide avec miscibilité totale aux états liquide et solide [20]

Les types de diagrammes liquide-solide les plus usuels sont recensés dans le tableau II.1 :

**Tableau I.1:** Récapitulatif des types de diagrammes liquide-solide usuels [20].

| Type | Miscibilité           |                      | Type                    |
|------|-----------------------|----------------------|-------------------------|
|      | Dans la phase liquide | Dans la phase solide |                         |
| I    | Totale                | Nulle                | Figures I.6, I.7 et I.8 |
| II   | Totale                | Partielle            | Figure I.9              |
| III  | Totale                | Totale               | Figure I.12             |
| IV   | Partielle             | Nulle                | Figure I.10             |
| V    | Partielle             | Partielle            | Figure I.11             |

### I.9.5. Influence des transitions en phases solides sur les équilibres solide-liquide

Dans la majorité des mélanges, les cristaux qui se séparent de la solution sont formés par un corps pur. Nous écrirons l'égalité des potentiels chimiques du constituant qui cristallise dans chaque phase solide (de forme cristalline  $\alpha$ ).



$$\mu_{li} + RT \ln a_i = \mu_{s\alpha i} \quad (\text{I.239})$$

$\mu_{li}$  est le potentiel chimique du liquide pur surfondu et  $\mu_{s\alpha i}$ , le potentiel chimique du solide de forme cristalline  $\alpha$ .

$$\text{Soit encore: } \ln a_i = \frac{(\mu_{s\alpha i} - \mu_{li})}{RT} = \frac{G_{\alpha i}^f}{RT} \quad (\text{I.240})$$

L'application de l'équation de Gibbs-Helmholtz donne:

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = -\frac{H_{\alpha i}^f}{RT^2} \quad (\text{I.241})$$

La courbe de coexistence de la solution et des cristaux est donnée par la relation:

$$\ln a_i = \int_{T_\alpha}^T -\frac{H_{\alpha i}^f}{RT^2} dT \quad (\text{I.242})$$

$T_\alpha$  est la température de fusion du corps qui cristallise dans sa forme stable  $\alpha$  et  $H_{\alpha i}^f$  sa variation d'enthalpie molaire lors de la transformation solide-liquide à la température T. Si  $\nu$  transitions sont possibles dans la phase solide à  $T_B, \dots, T_\lambda, \dots, T_\nu$ , la courbe de coexistence cristaux-solutions (équation II.212), devient pour une température où la forme  $\mu$  est stable:

$$\ln a_i = \int_{T_\alpha}^{T_\beta} -\frac{H_{\alpha i}^f}{RT^2} dT + \sum_{\alpha=\beta} \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} -\frac{H_{\lambda i}^f}{RT^2} dT + \int_{T_\mu}^T -\frac{H_{\mu i}^f}{RT^2} dT \quad (\text{I.243})$$

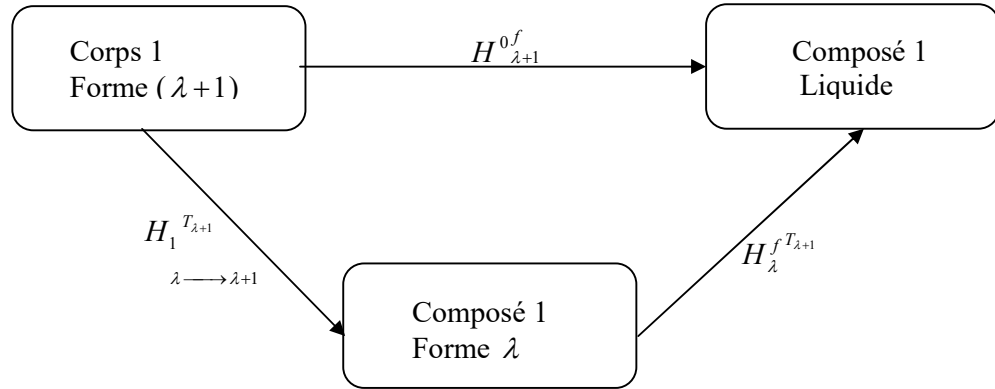
$H_i^f$  est la variation d'enthalpie molaire lors de la transformation solide-liquide pour l'espèce  $\lambda$  stable, aux températures comprises entre  $T_\lambda$  et  $T_{\lambda+1}$ . Le calcul de l'activité dans la phase liquide du constituant qui cristallise, nécessite la connaissance de l'expression de  $H_{\lambda i}^f$  en fonction de la température. L'application du théorème de Kirshoff donne:

$$H_{\lambda i}^f = H_{\lambda i}^{0f} + \int (c_{p\lambda i}^s - c_{p i}^l) dT \quad (\text{I.244})$$

$c_{p i}^l$  désigne la capacité calorifique molaire à pression constante du constituant qui cristallise et  $c_{p\lambda i}^s$  celle du même constituant dans l'état cristallin  $\lambda$ . Le coefficient d'activité à la température T du corps qui cristallise s'écrit :

$$\ln \gamma_i = -\ln x_i + \int_{T_\alpha}^{T_\beta} \left( -\frac{H_{\alpha_i}^{0f}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\alpha}^{T_\beta} (c_{p\alpha_i}^s - c_{p_i}^l) dT}{RT^2} \right) dT + \sum_{\lambda=\beta}^{(\mu-1)} \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} \left( -\frac{H_{\lambda_i}^{0f}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} (c_{p\lambda_i}^s - c_{p_i}^l) dT}{RT^2} \right) dT + \int_{T_\mu}^T \left( -\frac{H_{\mu_i}^{0f}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\mu}^T (c_{p\mu_i}^s - c_{p_i}^l) dT}{RT^2} \right) dT \quad (\text{I.245})$$

$H_{\lambda_i}^{0f}$  est l'enthalpie de la transformation hypothétique solution-solide  $\lambda$ , si cette forme  $\lambda$  est en équilibre avec le liquide pur à  $T_\lambda$ . En effet, le schéma sur la figure (I.13) représente deux évolutions possibles pour passer d'un même état initial au même état final, à  $T_{\lambda+1}$ .



**Figure I.13:** Schéma représentant le passage d'un même état initial au même état final.

$H_{\lambda \rightarrow \lambda+1}^{T_{\lambda+1}}$  : Enthalpie de transition solide-liquide à la température  $T_{\lambda+1}$ .

$H_{\lambda \rightarrow \lambda+1}^{f, T_{\lambda+1}}$  : Enthalpie de fusion à la température  $T_{\lambda+1}$  du composé 1 sous sa forme  $\lambda$ , calculée par l'équation (I.244).

$$H_{\lambda+1}^{0f} = H_{\lambda \rightarrow \lambda+1}^{T_{\lambda+1}} + H_{\lambda \rightarrow \lambda+1}^{f, T_{\lambda+1}} \quad (\text{I.246})$$

## I.10. Equilibre liquide-vapeur

### I.10.1. Equations générales

Dans le calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires, la pression totale et la composition de la phase vapeur,  $y_i$  sont données par le système d'équation:

$$P = x_1 p_1^0 \exp \left[ \frac{\bar{g}_1^E(x_1, T) - (B_{11} - v_1)(p - p_1^0) - p \delta_{12}(1 - y_1)^2}{RT} \right] + x_2 p_2^0 \exp \left[ \frac{\bar{g}_2^E(x_2, T) - (B_{22} - v_2)(p - p_2^0) - p \delta_{12}(1 - y_2)^2}{RT} \right] \quad (\text{I.247})$$

$$y_i = \frac{x_i p_i}{p} \exp \left[ \frac{\bar{g}_i^E(x_i, T) - (B_{ii} - v_i)(p - p_i^0) - p \delta_{i2}(1 - y_i)^2}{RT} \right] \quad (\text{I.248})$$

$i = 1$  ou  $2$ ,  $p_1^0$  et  $p_2^0$  sont les pressions de vapeur des liquides pris à la température  $T$ . Aux pressions relativement basses des mesures d'équilibre liquide-vapeur, il est suffisant de tenir compte seulement des termes correctifs exprimés par les volumes molaires des liquides purs,  $v_i$  et les deuxièmes coefficients du Viriel,  $B_{11}$ ,  $B_{22}$  et  $B_{12}$ , avec  $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$ .

$\bar{g}_i^E(x_i, T)$  est l'enthalpie libre partielle molaire d'excès du constituant  $i$ , dans la phase liquide. Cette propriété est donnée par la méthode des contributions de groupes. Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires peuvent être aisément calculés connaissant les propriétés des constituants purs [21].

### I.10.2. Equation de Clausius-Clapeyron

L'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur pour un constituant unique se traduit par la relation:

$$\frac{dP^0}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T \Delta v} \quad (\text{I.249})$$

$P^0$  est la pression de vapeur saturante ou pression d'équilibre.

$\Delta H_{vap}$  : Enthalpie de vaporisation.

La relation (I.249) peut être simplifiée en introduisant deux approximations :

**a-** Le volume molaire du liquide est négligeable devant celui de la vapeur, d'où :

$$\Delta v = v'' \quad (\text{I.250})$$

**b-** A basse pression, la phase vapeur est supposée parfaite :

$$v'' = \frac{RT}{P^0} \quad (\text{I.251})$$

En combinant ces deux dernières équations avec l'équation (I.249), on obtient les deux formes différentielles de l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{1}{P^0} \cdot \frac{dP^0}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad (\text{I.252})$$

$$\frac{d(\ln P^0)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \quad (\text{I.253})$$

L'intégration de ces équations permet d'exprimer la variation de la pression d'équilibre (dans

ce cas,  $P^0$  est pression de vapeur) avec la température. L'une des relations les plus importantes à en déduire est l'équation d'Antoine:

$$\log_{10} P^0 = A - \frac{B}{t + C} \quad (\text{I.254})$$

A, B, C, constantes empiriques relatives à un constituant donné et t, la température (°C).

### **I.10.3. Condition d'équilibre liquide-vapeur**

Pour chaque constituant  $i$  du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique entre phases est donnée par l'égalité des potentiels chimiques des phases qui se réduit à l'égalité des fugacités dans chaque phase pour chaque constituant. Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur [21]:

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (\text{I.255})$$

Le problème fondamental est de relier ces fugacités aux compositions de chacune des phases. En négligeant les effets dus aux forces de surface, gravité, champs électriques ou magnétiques et membranes semi-perméables, la fugacité d'un constituant dans un mélange ne dépendra que de la température, de la pression et de la composition de ce mélange. On exprime les compositions de la vapeur et du liquide par les fractions molaires,  $y_i$  et  $x_i$  respectivement. Si la pression est faible et le mélange idéal (peu d'interactions entre les molécules présentes dans le mélange), l'équation (I.255) se simplifie en la loi de Raoult [21]:

$$p_i = y_i P = x_i P_i^0 \quad (\text{I.256})$$

$P$  est la pression totale,  $(y_i P)$  représente la pression partielle du constituant  $i$  dans la phase vapeur et  $P_i^0$ , la pression de vapeur saturante du constituant  $i$  (une fonction de la température  $T$  que l'on peut calculer par la loi d'Antoine).

### **I.10.4. Diagramme de phases liquide-vapeur**

Les diagrammes de phases liquide-vapeur peuvent être présentés par des isothermes ou des isobares:

#### **I.10.4.1. Equilibre liquide-vapeur isotherme**

D'après l'équation (I.256), on peut écrire pour la phase liquide:

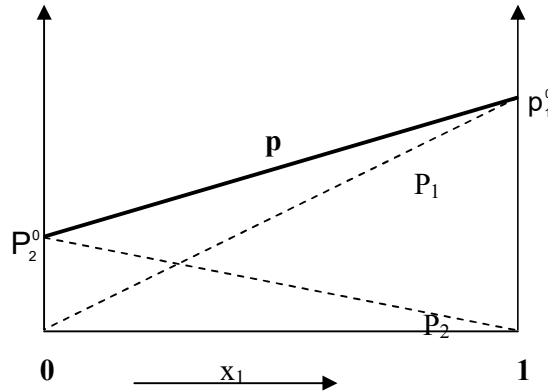
$$p_1 = x_1 P_1^0 \quad \text{et} \quad p_2 = x_2 P_2^0 \quad (\text{I.257})$$

La pression totale est donnée par la loi de Dalton:

$$p = p_1 + p_2 = x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0 \quad (\text{I.258})$$

$$p = x_1 (P_1^0 - P_2^0) + P_2^0 \quad (\text{I.259})$$

Pour une température donnée, cette pression totale est une fonction linéaire de  $x_1$  représentée sur la figure I.14:



**Figure I.14:** Cas d'un équilibre liquide - vapeur isotherme idéal [21]

D'après la loi de Dalton, pour la phase vapeur, on écrit:

$$p_1 = y_1 p \text{ et } p_2 = y_2 p \quad (\text{I.260})$$

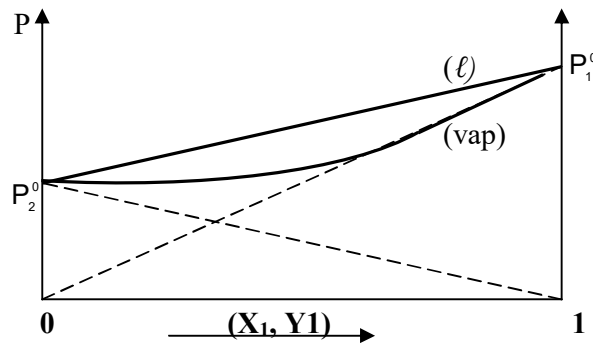
$y_1$  et  $y_2$  représentent respectivement, les fonctions molaires des constituants 1 et 2 dans la phase vapeur. A l'aide des relations I.257 à I.260, on peut écrire:

$$p_1 = x_1 p_1^0 = y_1 p \text{ et } p_2 = x_2 p_2^0 = y_2 p \quad (\text{I.261})$$

D'où l'expression de la pression totale:

$$p = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_1^0 - y_1} (p_1^0 - p_2^0) \quad (\text{I.262})$$

Les variations de la pression fonction de  $y_1$  et  $x_1$  à température constante, sont données sur la figure I.15, représentant le diagramme d'équilibre liquide-vapeur d'un système binaire idéal à température constante.



**Figure I.15:** Variation de la pression en fonction de  $(x_1, y_1)$  à température constante [21]

#### I.10.4.2. Equilibre liquide-vapeur isobare

Dans la pratique, la connaissance d'un équilibre liquide-vapeur à pression constante est plus intéressante:

$$p_1 = x_1 p_1^0(T) \text{ et } p_2 = x_2 p_2^0(T) \quad (\text{I.263})$$

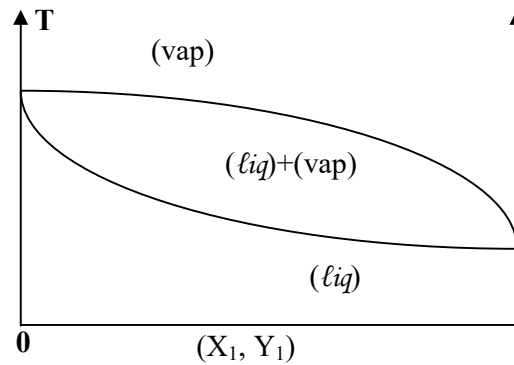
$$\text{Et } p = x_1 p_1^0(T) + x_2 p_2^0(T) \quad (\text{I.264})$$

Les pressions  $p_1^0(T)$  et  $p_2^0(T)$  des constituants purs sont fonctions de la température qui est variable dans ce cas. L'équation d'Antoine (I.254) permet d'accéder à la pression  $p_i^0$  pour une température donnée, soit:

$$\log_{10} p_1^0 = A_1 - \frac{B_1}{C_1 + t} \quad (\text{I.265})$$

$$\log_{10} p_2^0 = A_2 - \frac{B_2}{C_2 + t} \quad (\text{I.266})$$

Pour construire le diagramme isobare représentant les variations de la température avec les fractions molaires  $x_1$  et  $y_1$  du constituant 1, on détermine (pour des températures connues) les pressions correspondantes de chaque constituant pur à l'aide de l'équation d'Antoine. On calcule par la suite les compositions  $x_1$  et  $y_1$  qui leur correspondent en utilisant les équations (I.263) et (I.261). On obtient ainsi les dépendances  $(T - x_1)$  et  $(T - y_1)$  représentées par les courbes (liq) et (vap) sur la figure I.16.



**Figure I.16:** L'équilibre liquide-vapeur isobare [21]

$(T - x_1)$  est représentée par la courbe d'ébullition (liq),  $(T - y_1)$  est représentée par la courbe de rosée (vap). On considère ainsi des courbes d'équilibre dans le cas d'un système binaire idéal, à pression constante. Nous pouvons donc déterminer un diagramme d'équilibre liquide-vapeur isobare d'une solution binaire idéale si les variations des pressions des constituants purs en fonction de la température, sont connues.

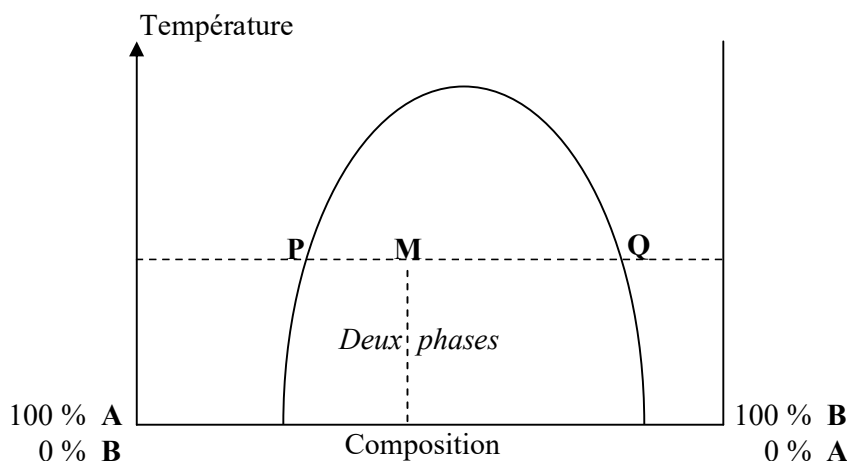
### **I.11. Equilibre liquide-liquide**

Les équilibres d'extraction liquide-liquide peuvent être subdivisés ainsi: ceux qui s'établissent suivant un mécanisme physique (interactions soumises aux forces de Van der Waals, par exemple lors de l'extraction des non-électrolytes), ceux qui s'établissent grâce à un mécanisme de solvation et ceux qui s'effectuent par un mécanisme d'échange.

Le système le plus simple pour l'extraction liquide-liquide est le système ternaire : un soluté se répartissant entre deux liquides non ou peu miscibles. Il est utile de considérer le cas du système binaire pour préciser les notions d'équilibres de phases applicables à des systèmes plus complexes [22, 23].

#### **I.11.1. Cas d'un système à deux phases**

Si l'on considère deux liquides partiellement miscibles entre eux, alors la composition des phases varie généralement peu avec la pression. L'équilibre du système est représenté par un diagramme rectangulaire température-composition (figure I.17).



**Figure I.17:** Courbe de solubilité pour un système binaire [22, 23]

Comme première approximation, en négligeant l'influence de la pression et la présence de la phase vapeur, si l'on considère un liquide A et l'on ajoute une petite quantité de liquide B, il y a dissolution, le nombre de phases est de deux (liquide et vapeur) et la variance du système est de deux, ce qui veut dire qu'à température donnée, la composition du système peut varier sans que n'apparaisse une nouvelle phase. Mais quand la saturation du liquide A en liquide B est atteinte, une seconde phase liquide apparaît. La variance devient égale à 1, c'est-à-dire pour une température donnée, la composition des deux phases est fixée.

Soit M le point figuratif (figure I.17) d'un mélange constitué par deux phases dont les compositions correspondent aux abscisses des points P et Q, respectivement liquide A saturé

en liquide B et liquide B saturé en liquide A, à la température T. Les quantités relatives des deux phases saturées sont dans le rapport inverse des segments MQ et PM et la courbe limitant la zone d'existence des deux phases liquides est appelée courbe de solubilité.

#### **I.11.2. Système à plus de trois constituants**

La représentation d'un système à quatre constituants exige un diagramme spatial (par exemple, tétraédrique), car une représentation graphique complète est très difficile. En fait, dans la plupart des systèmes liquide-liquide d'intérêt industriel, le nombre des constituants est même parfois difficile à identifier. En pratique, dans la plus part des cas, il est possible de grouper ces constituants selon leurs propriétés chimiques et de considérer le mélange complexe comme un mélange de groupes dont le nombre est limité ; ce qui permet de considérer des systèmes ternaires [23].



## **CHAPITRE II**

### **NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS**

### NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS

#### Introduction

L'utilisation et le développement de modèles théoriques sont nécessaires pour la détermination de propriétés thermodynamiques des mélanges binaires hydrocarbonés et tendent à se généraliser avec la progression de l'outil informatique. En effet, pour relier l'état d'un système donné à ses propriétés thermodynamiques, il est nécessaire de considérer un modèle moléculaire pour ce système ; il en est de même pour définir la structure des molécules et les interactions moléculaires existantes. Les propriétés thermodynamiques de ce système sont alors déduites à partir du modèle moléculaire, soit pour une simulation informatique, soit par le biais d'un modèle théorique basé sur la thermodynamique statistique [24, 25].

Pour le calcul d'installations de séparation par distillation, extraction ou cristallisation, il est essentiel de disposer de relations analytiques entre les fonctions thermodynamiques et la composition des mélanges binaires considérés. Plusieurs relations (Redlich-Kister, Wilson, NRTL, Van Laar, etc.) peuvent être utiles; elles font intervenir un certain nombre de paramètres dépendant de la température pour représenter les coefficients d'activité dans les systèmes à considérer. Ces paramètres sont déduits par ajustement sur des données expérimentales obtenues à partir de mesures réalisées. La méthode de contribution de groupes est une technique permettant l'estimation des propriétés thermodynamiques.

#### II.1. Méthode de contribution des sous structures

Un seul système binaire contenant un couple spécifique de groupes structuraux suffit pour déterminer les paramètres de groupes correspondants ; avec ces paramètres, il est alors possible d'estimer les propriétés d'autres systèmes formés de plusieurs corps et contenant les mêmes groupes structuraux. Cette approche permet d'éviter de nombreuses mesures expérimentales difficiles à réaliser. Cette méthode est basée [24] d'une part, sur une hypothèse générale relative aux propriétés des molécules qui peut être formulée comme suit : les molécules étudiées sont assimilées à un ensemble de groupes d'atomes donnés. Chaque groupe étant situé dans un environnement intramoléculaire bien défini, qui admet que les degrés de liberté internes et le champ de forces externes autour de lui, soient indépendants de la catégorie de molécules dans lesquelles le groupe est situé. D'autre part, la méthode de contribution des groupes s'articule sur des hypothèses particulières relatives au modèle de solutions adopté pour décrire le mélange liquide étudié. L'applicabilité de la méthode de contribution de groupes ne dépend pas seulement des caractéristiques des molécules considérées, mais aussi du modèle théorique (ou empirique) utilisé.

## II.2. Le modèle DISQUAC

Le modèle dispersif quasi-chimique DISQUAC (DISpersive Quasi Chemical) est une simple extension du modèle de contribution de groupes quasi-chimique basé sur la théorie du réseau de Guggenheim [26]. Dans le modèle classique [27], les molécules sont supposées avoir un ou plusieurs types de contacts,  $s$  ou  $t$  et occuper les sites du réseau avec un nombre de coordinations  $Z$ . Le type de réseau et la répartition des points sont arbitraires et inadéquats pour l'application aux solutions liquides. Cependant, cette difficulté peut être contournée en utilisant la théorie dans sa version interaction entre surfaces de groupe structuraux [25]. Les énergies d'inter-échange d'un contact ( $st$ ) quelconque, génèrent un certain caractère non aléatoire, exprimé par  $Z$ , qui est le même pour tous les contacts. Pour des systèmes non polaires, les équations dans l'approximation zéro (caractère aléatoire) sont obtenues pour  $Z$  infini. Dans les solutions contenant un seul type de contact,  $Z$  peut être considéré comme un paramètre ajustable. Le modèle DISQUAC contourne la difficulté de traitement des mélanges contenant des couples de groupes de polarités différentes, en prenant en compte une contribution aléatoire dispersive pour chaque contact ( $Z$  infini), éventuellement remplacée par une contribution électrostatique non aléatoire, traitée de manière quasi-chimique avec  $Z$  constant. L'un des avantages du modèle DISQUAC est d'utiliser un seul nombre de coordination pour calculer le terme quasi-chimique, ce qui permet son application aux mélanges contenant des groupes de différentes polarités. Les termes interactionnels dans les expressions des propriétés thermodynamiques d'excès,  $G^E$  et  $H^E$ , contiennent un terme dispersif et un terme quasi-chimique, calculés indépendamment à l'aide des formules classiques [25]. Ces deux termes sont ensuite tout simplement additionnés.

Les équations à utiliser pour calculer  $G^E$  et  $H^E$  d'un système binaire, peuvent être recensées dans la littérature [26, 28] :

$$G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (\text{II.1})$$

$$G^E = G_{Comb}^E + G_{Int}^{E.Disp} + G_{Int}^{E.Quac} \quad (\text{II.2})$$

$$H^E = H_{INT}^{E.Disp} + H_{Int}^{E.Quac} \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{G_{Comb}^E}{RT} = x_1 \ln\left(\frac{\phi_1}{x_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{\phi_2}{x_2}\right) \quad (\text{II.4})$$

$$G_{Int}^{E.Disp} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 g_{12}^{disp} \quad (\text{II.5})$$

$$H_{Int}^{E.Disp} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 h_{12}^{disp} \quad (\text{II.6})$$

$$g_{12}^{disp} = -\left(\frac{1}{2}\right) \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st}^{disp} \quad (\text{II.7})$$

$$h_{12}^{disp} = -\left(\frac{1}{2}\right) \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) h_{st}^{disp} \quad (II.8)$$

$$G_{int}^{E.quac} = x_1 g_{int.1}^{E.quac} + x_2 g_{int.2}^{E.quac} \quad (II.9)$$

$$g_{int}^{E.quac} = zq \sum_s \alpha_s \ln\left(\frac{X_s \alpha_s}{X_{st} \alpha_s}\right) \quad (i=1,2) \quad (II.10)$$

$$H^{E.quac} = \frac{1}{2} (q_1 x_1 + q_2 x_2) \sum_s \sum_t [X_s X_t - (\zeta_1 X_{s1} X_{t1} + \zeta_2 X_{s2} X_{t2})] h_{st}^{quac} \quad (II.11)$$

$$\eta_{st} = \exp\left(\frac{-g_{st}^{quac}}{zRT}\right), \quad (II.12)$$

Les quantités  $X_s$  et  $X_t$  sont obtenues [29] par résolution du système de l'équation (II.13).

$$X_s (X_s + \sum_t X_t \eta_{st}) = \alpha_s, \quad (s, t = a, b, c, h, m) \quad (II.13)$$

Chaque contact (st) est caractérisé par deux coefficients dispersifs d'énergie d'inter-échange,  $C_{st.1}^{Disp}$  et deux coefficients quasi-chimiques d'énergie d'inter-échange,  $C_{st.1}^{quac}$  (avec 1 = 1: enthalpie libre et 1 = 2: enthalpie). Les énergies d'inter-échange  $g_{st}$  et  $h_{st}$ , varient avec la température:

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = C_{st.1} + C_{st.2} \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right) - 1 \right] \quad (II.14)$$

$$\frac{h_{st}(T)}{RT} = C_{st.2} \left( \frac{T_0}{T} \right) \quad (II.15)$$

où :  $T_0 = 298.15 \text{ K}$

$$C_{st.1} = g_{st} \frac{T_0}{RT_0} \quad (II.16)$$

$$C_{st.1} = h_{st} \frac{T_0}{RT_0} \quad (II.17)$$

L'application du modèle DISQUAC nécessite la connaissance des paramètres géométriques des molécules et de leurs groupes, des coefficients d'énergie d'inter-échange caractérisant chaque contact entre groupes différents et des données expérimentales,  $G^E$  et  $H^E$ , à une température donnée pour des mélanges équimolaires.

### II.3. Modèle de Wilson

Le modèle semi-théorique de Wilson [30] fondé sur le concept de composition locale, s'applique correctement aux mélanges s'écartant de l'idéalité. Le modèle n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire; l'enthalpie libre molaire d'excès est donnée par :

$$\frac{G_m^E}{RT} = -\sum_{i=1}^n x_i \ln \left[ \sum_{j=1}^n A_{ij} x_j \right] \quad (\text{II.18})$$

$$A_{ij} = \frac{V_j^l}{V_i^l} \exp \left[ -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right] \text{ et } A_{ii} = 1 \quad \forall i \quad (\text{II.19})$$

$V_i^l$  représente le volume molaire liquide du composant  $i$  pur.  $(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$  est un terme d'énergie déterminé empiriquement et en première approximation, indépendant de la température,  $(\lambda_{ij} = \lambda_{ji} \text{ et } \lambda_{ij} < 0)$ . On obtient ainsi le coefficient d'activité:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[ \sum_{j=1}^n x_j A_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \left[ \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j A_{kj}} \right] \quad (\text{II.20})$$

L'écart des paramètres  $A_{ij}$  par rapport à l'unité fournit une indication sur la non-idéalité de la solution: lorsque  $A_{12} = A_{21} = 1$ , la solution est idéale. Si  $A_{12}$  et  $A_{21}$  sont supérieurs à 1, la solution présente un écart négatif ( $G_m^E < 0$ ). Si  $A_{12}$  et  $A_{21}$  sont inférieurs à 1, l'écart est positif ( $G_m^E > 0$ ). Pour un mélange binaire, le coefficient d'activité  $\gamma_i$  peut être calculé par :

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + A_{ij} x_j) + x_j \left[ \frac{A_{ij}}{x_i + A_{ij} x_j} - \frac{A_{ji}}{A_{ji} x_i + x_j} \right] \quad (\text{II.21})$$

Avec:  $i \neq j$  et  $i = 1 \text{ ou } 2$ .

Le modèle de Wilson ne peut être utilisé pour des liquides partiellement miscibles qu'en ajoutant un troisième paramètre. De plus, il n'est pas possible d'obtenir un maximum ou un minimum du coefficient d'activité, contrairement au mélange chloroforme-alcool par exemple.

#### II.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids)

Proposée par J.M. Prausnitz et H. Renon [31], cette équation stipule que le coefficient d'activité d'un constituant  $i$  présent dans une solution contenant  $M$  constituants, est donné par la relation:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_I G_{Ii} X_I} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_I G_{Ii} X_I} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_r X_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_I G_{Ij} X_I} \right] \quad (\text{II.22})$$

$$\tau_{ij} = \left( \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \right) \quad \text{et } g_{ji} = g_{ij}, \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (\text{II.23})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji}) \text{ et } \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (\text{II.24})$$

La sommation dans l'équation (II.22) porte sur tous les constituants présents dans la solution. Les paramètres  $g_{ji} = g_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$  et  $\alpha_{ji}$  peuvent être obtenus à partir de données binaires des équilibres liquide-vapeur. L'équation NRTL a été dérivée pour l'énergie libre d'excès de mélanges non électrolytiques. Elle donne de bonnes représentations des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide en ajustant ses trois paramètres. L'équation NRTL a l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donnée) pour engendrer une bonne représentation des fortes déviations à l'idéalité, incluant les équilibres liquide-liquide, pour tous les types de systèmes non électrolytiques. Son extension aux mélanges multicomposants ne nécessite pas de paramètres additionnels (Renon et al., 1968).

## **II.5. Modèle UNIFAC**

L'idée fondamentale d'un modèle de solutions de groupes est d'utiliser les données d'équilibre entre phases existantes, pour prédire les équilibres entre phases des systèmes dont les données expérimentales ne sont pas disponibles. La méthode nécessite une réduction convenable de données de coefficients d'activité obtenus expérimentalement, pour obtenir des paramètres caractérisant les interactions entre les paires de groupes structuraux dans les systèmes non électrolytes et l'utilisation de ces paramètres pour prédire les coefficients d'activité pour d'autres systèmes non étudiés expérimentalement mais contiennent les mêmes groupes fonctionnels. Une de ces méthodes est le modèle UNIFAC (UNIQUE Functional-group Activity Coefficient) qui a été proposé par Fredenslund et al. (1975) et résulte de la méthode UNIQUAC (Universal Quasi Chemical, Abrams et Prausnitz, 1975) dérivée de la théorie de Guggenheim (1952), des mélanges liquides appropriés à l'établissement d'une corrélation de contribution de groupes où, les variables indépendantes importantes sont les concentrations des groupements fonctionnels plutôt que celles des molécules elles-mêmes. Comme toute méthode de contribution de groupes, le modèle UNIFAC s'appuie sur le fait que le nombre de composés chimiques est continuellement élevé, tandis que celui de groupements fonctionnels les formant, est beaucoup plus faible.

### **II.5.1. Partie combinatoire**

Dans la méthode UNIFAC, la contribution combinatoire relative aux coefficients d'activité est représentée par une équation analogue à celle du modèle UNIQUAC. Seulement, les propriétés des constituants purs sont introduites dans cette équation.

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{X_i} - \frac{\phi_i}{X_i} + 1 + \frac{1}{2} Z q_i \left( \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 \right) \quad (\text{II.25})$$

Les paramètres  $r_i$  et  $q_i$  sont calculés par la sommation des paramètres de volume de groupe et de surface,  $R_K$  et  $Q_K$ .

$$r_i = \sum_K v_K^{(i)} R_K \text{ et } q_i = \sum_K v_K^{(i)} Q_K \quad (\text{II.26})$$

$v_K^{(i)}$  entier représentant le nombre de groupements de type k dans une molécule i. Les paramètres de groupe  $R_K$  et  $Q_K$  sont obtenus à partir du volume de groupe de Van der Waals et les paramètres de volume et de surface  $V_{WK}$  et  $A_{WK}$  sont donnés par Bondi (1968).

$$R_K = V_{WK} / 15.17 \text{ et } Q_K = A_{WK} / (2.5 \cdot 10^9) \quad (\text{II.27})$$

Les facteurs de normalisation 15.17 et  $2.5 \cdot 10^9$  sont ceux donnés par Abrams et Prausnitz (1975). La contribution combinatoire au coefficient d'activité (équation II.25) dépend uniquement de la taille et de la forme des molécules présentes. Pour des molécules à chaîne large,  $\frac{r_i}{q_i} \rightarrow 1$  et dans cette limite, l'équation (II.25) se réduit à l'équation de Flory-Huggins utilisée dans la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups) [32].

### II.5.2. Partie résiduelle

La partie résiduelle du coefficient d'activité est établie grâce au concept de solution de groupes. Nous écrivons alors :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_K v_K^{(i)} [\ln \Gamma_K - \ln \Gamma_K^{(i)}] \quad (\text{II.28})$$

$\Gamma_K$  est le coefficient d'activité résiduel du groupe k en solution et  $\Gamma_K^{(i)}$ , le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules de type i. Le terme  $\Gamma_K^{(i)}$  est nécessaire pour atteindre la normalisation où le coefficient d'activité  $\gamma_i$  tend vers l'unité quand  $X_i \rightarrow 1$ .

Le coefficient d'activité pour le groupe k dans une molécule i dépend de la molécule i dans laquelle k est placé. Par exemple,  $\Gamma_K^{(i)}$  pour le groupement COH dans l'éthanol se réfère à une solution contenant 50% du groupement COH et 50% du groupement CH<sub>3</sub> à la température du mélange, alors que  $\Gamma_K^{(i)}$  pour le groupement COH dans le n-butanol, se réfère à une solution contenant 25% du groupement COH, 50% du groupement CH<sub>2</sub> et 25% du groupement CH<sub>3</sub>.

$$\ln \Gamma_K = Q_K \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mK} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{Km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (\text{II.29})$$

La même relation est obtenue pour  $\Gamma_K^{(i)}$ .

Dans l'équation (III.30),  $\theta_m$  est la fraction de surface du groupe m et les sommations portent sur tous les groupes.  $\theta_m$  est calculé de la même manière que celle donnant  $\theta_i$ .

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{II.30})$$

$X_m$  est la fraction molaire du groupe m dans le mélange, son expression est:

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} X_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} X_j} \quad (\text{II.31})$$

Les paramètres d'interaction  $\psi_{mn}$  et  $\psi_{nm}$  entre les groupes m et n sont donnés par :

$$\psi_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (\text{II.32})$$

$$\psi_{nm} = \exp\left[-\frac{U_{nm} - U_{mm}}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (\text{II.33})$$

$U_{nm}$  et  $U_{mn}$  représentent les énergies d'interaction entre les groupes n et m d'une part et m et m, d'autre part. Les paramètres d'interactions de groupes  $a_{nm}$  et  $a_{mn}$  (deux paramètres par mélange binaire de groupes) sont ceux qui doivent être évalués à partir de données expérimentales des équilibres de phases.  $a_{nm}$  est exprimé en Kelvin et  $a_{nm} \neq a_{mn}$ . Les paramètres  $a_{nm}$  et  $a_{mn}$  peuvent être obtenus à partir d'une base de données utilisant une gamme large de résultats expérimentaux. La contribution résiduelle aux coefficients d'activité dépend des surfaces de groupes et des interactions entre groupes.

### **II.5.3. Groupements fonctionnels**

Le découpage des molécules en groupements fonctionnels est la base du concept de la théorie des groupes. Dans le cas du modèle UNIFAC, Fredenslund et al. (1975) ont défini des groupes principaux tels que, CH<sub>2</sub>, Cl, C≡C, etc.

A ces groupes principaux, sont associés des sous-groupes, tels que CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH et C pour le groupe principal CH<sub>2</sub>. Ces sous-groupes ont des paramètres structuraux, de volume r et de surface q, différents et liés à leur géométrie mais ils possèdent les mêmes paramètres d'interaction, puisque chimiquement ils font partie de la même classe. Dans ce cas, la solution n'est plus considérée comme un mélange de molécules mais comme un mélange de groupements fonctionnels tels que CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, ACH. Le choix des groupements fonctionnels est basé sur l'expérience. Les groupes principaux étaient au nombre de 18 à l'origine du modèle (Fredenslund et al. 1975) [33] et cette liste a été régulièrement révisée et élargie par



Fredenslund et al. (1977) [34], Skjold et al. (1979) [35], Gmehling et al. (1982) [36], Macedo et al. (1983) [37], Tiegs et al. (1987) [38], et Hansen et al. (1991) [39]. Ainsi, à partir d'un nombre restreint de groupements fonctionnels dont on connaît les paramètres structuraux et les paramètres d'interaction, il sera possible de reconstituer n'importe quel système et d'en déterminer ses propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres entre phases.

### II.5.4. Domaines d'application du modèle UNIFAC

On ne peut appliquer le modèle UNIFAC que si les paramètres structuraux, de surface et de volume  $R_K$  et  $Q_K$  et les paramètres d'interaction  $a_{nm}$  et  $a_{mn}$ , sont disponibles. Ceux-ci étant estimés à partir de données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur. Ce modèle est généralement utilisé pour prévoir les coefficients d'activité de la phase liquide pour des mélanges ne contenant ni polymères, ni électrolytes, à des pressions relativement basses et pour des températures comprises entre 275 et 425 K. Tous les constituants des systèmes à étudier doivent être condensables dans le domaine de T et P considéré, ce qui exclut les états gazeux.

Le modèle UNIFAC est une méthode simple et prédictive. Il donne une bonne représentation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (Larsen et al., 1987) [40]. Néanmoins, il présente quelques limitations liées souvent aux hypothèses sur lesquelles il a été établi. Il en est ainsi de la mauvaise représentation des coefficients d'activité à dilution infinie, mauvaise représentation des équilibres liquide-liquide, mauvaise restitution des enthalpies de mélange, non prise en compte des isomères et enfin, les effets de proximité sont ignorés.

Le modèle UNIFAC suppose que l'accessibilité à une interaction d'un groupement fonctionnel est déterminée par son paramètre de surface Q qui est indépendant de la taille, du nombre et de la nature des autres groupes fonctionnels dans la même molécule. Cette supposition n'est pas valide pour les polymères.

### II.5.5. Modification du modèle UNIFAC (Weidlich et Gmehling, Dortmund)

Les limitations du modèle UNIFAC ont généré un certain nombre d'études sur le modèle lui-même. En effet, différents auteurs (Skjold et al., 1980, Larsen et al., 1987 et Weidlich et Gmehling, 1987) ont apporté des améliorations au modèle. Ainsi pour ces derniers [41], les modifications apportées se situent au niveau du terme combinatoire et celui du terme résiduel.

### II.5.5.1. Terme combinatoire

La nouvelle expression permet d'améliorer les prévisions des coefficients d'activité à dilution infinie,  $\gamma^\infty$ , pour des systèmes contenant des molécules de tailles très différentes. Un exposant (3/4) a été introduit dans le terme de Flory-Huggins [42].

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = 1 - \frac{\phi_i'}{X_i} + \ln \frac{\phi_i'}{X_i} - \frac{1}{2} Z q_i \left( 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (\text{II.34})$$

$Z$  est le nombre de coordinations, pris égal à 10.  $\phi_i$ , la fraction de volume définie par la relation :

$$\phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j} \quad (\text{II.35})$$

$\phi_i'$  étant la fraction de volume modifiée :

$$\phi_i' = \frac{r_i^{3/4} X_i}{\sum_j r_j^{3/4} X_j} \quad (\text{II.36})$$

$\theta_i$  est la fraction de surface du constituant  $i$  dans la mélange :

$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j} \quad (\text{II.37})$$

Les paramètres structuraux sont calculés de la même manière que dans le modèle UNIFAC :

$$r_i = \sum_K v_K^{(i)} R_K \quad (\text{II.38})$$

$$q_i = \sum_K v_K^{(i)} Q_K \quad (\text{II.39})$$

### II.5.5.2. Terme résiduel

L'expression du terme résiduel est donnée par la même expression que celle utilisée dans le modèle UNIFAC original.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_K v_K^{(i)} \left[ \ln \Gamma_K - \ln \Gamma_K^{(i)} \right] \quad (\text{III.40})$$

$$\text{Avec : } \ln \Gamma_K = Q_K \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mK} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{mK}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (\text{III.41})$$

La même relation est obtenue pour  $\Gamma_K^{(i)}$  avec  $i, j = 1, 2, \dots, c$  constituants et  $n, m, k = 1, 2, 3, \dots, N$  groupes.

$\theta_m$  est la fraction de surface du groupement  $m$  dans le mélange, elle est donnée par :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{II.42})$$

$$\text{Avec: } X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} X_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} X_j} \quad (\text{II.43})$$

Les paramètres d'interactions  $\psi_{mK}$  et  $\psi_{Km}$  s'expriment en fonction de la température:

$$\psi_{mK} = \exp\left(-\frac{a_{mK} + b_{mK} T + c_{mK} T^2}{T}\right) \quad (\text{II.44})$$

Les paramètres géométriques  $R_K$  et  $Q_K$  ne sont plus calculés à partir des paramètres structuraux de Bondi [43]. Ils sont ajustés de la même façon que les paramètres d'interactions énergétiques. Les groupements fonctionnels sont les mêmes que ceux utilisés dans le modèle UNIFAC original. Les paramètres d'interactions ont été obtenus en 1987 pour 20 groupements principaux par Weidlich et al., puis ce nombre a été étendu à 45 en 1993, puis à 64 en 2000. Un élargissement à 103 groupements est à l'étude par les mêmes auteurs [41].

### II.5.6. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby)

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. [40] incluent des modifications de la partie combinatoire et son expression en fonction de la température, pour les paramètres d'interaction  $a_{nm}$ . Les travaux effectués par Sayegh et Vera [44] ont montré que dans certains cas, le terme correctif de Stavermann-Guggenheim donne des valeurs combinatoires d'entropie d'excès négatives.

L'expression combinatoire utilisée dans le modèle UNIFAC modifiée par Larsen devient :

$$\ln(\gamma_i^C) = \ln\left(\frac{w_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{w_i}{x_i} \quad (\text{II.45})$$

Donohue et Prausnitz, en 1975, ont montré qu'une modification empirique de la fraction volumique dans le terme de Flory, permettait d'obtenir de meilleurs résultats pour la prédiction des coefficients d'activité à dilution infinie [45]:

$$w_i = \frac{x_i r_i^{p_i}}{\sum_j x_j r_j^{p_j}} \quad (\text{II.46})$$

$p_i$  est relatif au paramètre de volume  $r_i$  de la molécule et varie avec le type de molécules étudiées. Kikic et al. [46] ont fixé sa valeur à 2/3:

$$w_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{II.47})$$

La partie résiduelle suit la même démarche de calcul que le modèle original sauf que, Larsen et al. [35] utilisent trois paramètres pour décrire l'effet de la température sur les paramètres d'interactions, d'où:

$$a_{nm} = a_{nm,1} + a_{nm,2}(T - T_0) + a_{nm,3} \left( T \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) + T - T_0 \right) \quad (\text{II.48})$$

$$\psi_{nm} = \exp \left( - \frac{a_{nm,1} + a_{nm,2}(T - T_0) + a_{nm,3} \left( T \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) + T - T_0 \right)}{T} \right) \quad (\text{II.49})$$

Dans ces expressions,  $T_0$  est fixée à 298.15 K. La relation (II.50) a été établie en considérant que le terme  $a_{nm}$  est relié à une fonction d'intégration de Gibbs:

$$\Delta g_{nm} = a_{nm} k \quad (\text{II.50})$$

$k$  est la constante de Boltzmann. Dans ce modèle, le coefficient d'activité résiduel du groupe  $k$  ainsi que la fraction surfacique du groupe  $m$  dans le mélange, sont définis par:

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{II.51})$$

$$\theta_m = \frac{X_m \frac{z}{2} Q_m}{\sum_n X_n \frac{z}{2} Q_n} \quad (\text{II.52})$$

Après simplification, la relation (II.52) nous rapproche de l'équation (II.31).

$$\text{D'où } \frac{z}{2} Q_m = \frac{A_{wm}}{2.510^9} \quad (\text{II.53})$$

## II.6. Théorie du réseau rigide

Les molécules des corps purs et du mélange sont placées dans un réseau rigide [26] avec un nombre de coordination  $Z$ . Elles sont de tailles voisines pour pouvoir occuper chacune un site. Dans l'approche statistique de la structure de l'état liquide, la détermination de la fonction de partition, elle même liée aux formes possibles d'interactions moléculaires, constitue le problème majeur. En effet, la thermodynamique statistique montre qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamique une fois la fonction de partition définie. Il est possible de montrer ainsi [12]:

$$F = -kT \ln(\Omega) \quad (\text{II.54})$$

F est l'énergie de Helmholtz et  $\Omega$ , la fonction de partition configurationnelle, exprimée en fonction du facteur combinatoire  $g_r$ :

$$\Omega = \sum_r g_r (e^{-\beta E_r}) \quad (\text{II.55})$$

Pour un système binaire constitué des corps i et j, on définit trois énergies d'interactions  $U_{ii}$ ,  $U_{jj}$  et  $U_{ij}$ , le nombre d'interactions dépend du nombre de coordination Z. Le nombre total d'interactions pour un mélange de  $N_i$  molécules de type i et  $N_j$  molécules de type j, est lié à la composition par la relation:

$$N_{ij} = \frac{1}{2} Z (N_i + N_j). \quad (\text{II.56})$$

Cependant, il existe une approximation (approximation zéro) qui suppose que les interactions ne modifient pas la distribution aléatoire des molécules. Cette approximation n'est pas rigoureuse au point où Guggenheim [26] proposa une équation (qui a la même forme que la loi d'action de masse) appelée approximation quasi-chimique et qui relie les différents types de contact :  $(i-i) + (j-j) \rightarrow 2(i-j)$ .

$$\frac{N_{ij}^2}{N_{ii} N_{jj}} = \exp\left(\frac{-2 E_{ij}}{KT}\right) \quad (\text{II.57})$$

$E_{ij}$  est l'énergie de formation de la paire i-j.

Dans un calcul statistique du diagramme d'équilibre, l'enthalpie partielle molaire d'excès,  $\overline{G}_i^E$ , est obtenue à partir d'un modèle statistique appliqué à un mélange liquide. Ce modèle a été élaboré par Kehiaian [24] à partir de la théorie du réseau de Guggenheim [26]. Les équations générales dans l'approximation quasi-chimique sont essentiellement les mêmes que celles de la théorie de Barker [29], mais font intervenir les surfaces moléculaires au lieu des points de contact. De plus, les paramètres sont déterminés d'une manière très systématique. Considérons un mélange de c constituants i. Soit  $N_i$  le nombre de molécules de type i. Notons par N le nombre total de molécules du système considéré:

$$N = \sum_i N_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots, c) \quad (\text{II.58})$$

La fraction molaire du constituant i dans le mélange est:

$$x_i = \frac{N_i}{N} \quad (\text{II.59})$$

Chaque type i de molécules est caractérisé par un volume  $r_i$  et une surface de contact  $q_i$ , la surface totale de toutes les molécules de type i est:

$$A_i = q_i N_i \quad (\text{II.60})$$

La surface totale de toutes les molécules du système est:

$$A = \sum_i q_i N_i = N \sum_i q_i x_i \quad (\text{II.61})$$

La fraction de surface du constituant i dans le mélange est  $A_i = A \xi_i$ , avec :

$$\xi_i = \frac{q_i N_i}{A} = \frac{q_i x_i}{\sum_{ji} q_j x_j} \quad (i, j = 1, 2, \dots, c) \quad (\text{II.62})$$

La fraction volumique du constituant i dans le mélange est définie par :

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (i, j = 1, 2, \dots, c) \quad (\text{II.63})$$

En considérant que la surface de chaque type de molécules est constituée de différents types de surfaces, chaque type de surface étant caractérisé par un potentiel d'interaction propre, la surface de type s sur une molécule de type i est :

$$q_{si} = \alpha_{si} q_i \quad (s = a, b, \dots; i = 1, 2, \dots, c) \quad (\text{II.64})$$

La surface totale de type s sur toutes les molécules est :

$$A_s = \sum_i q_{si} N_i = \sum_i \alpha_{si} q_i N_i = N \left( \sum_i q_i x_i \right) \left( \sum_i \alpha_{si} \xi_i \right) = A \alpha_s \quad (\text{II.65})$$

$\alpha_s = \sum_i \alpha_{si} \xi_i$  représente la fraction de surface de type s dans le système.

$$\sum_s \alpha_{si} = 1 \quad \text{et} \quad \sum_s \alpha_s = 1 \quad (\text{II.66})$$

Dans le mélange, les molécules sont en contact les unes avec les autres sur toute l'étendue de leur surface, indépendamment de la configuration du système, c'est-à-dire, des positions relatives des molécules. Par conséquent, la surface totale de contact est égale à  $(A/2)$ , la moitié de la surface de toutes les molécules, soit :

$$\frac{A}{2} = \frac{1}{2} N \left( \sum_i q_i X_i \right) \quad (\text{II.67})$$

On distingue ainsi des contacts (ss) entre surfaces de types différents. En notant par  $A_{ss}$  et  $A_{st}$ , les aires respectives de contact, toute surface s est en contact soit avec une surface s, soit avec une surface t. En faisant ainsi le bilan des surfaces s, nous obtenons:

$$2 A_{ss} + \sum_t A_{st} = A \alpha_s \quad (s = a, b, \dots, \sigma) \quad (\text{II.68})$$

Ceci en tenant compte du fait que les contacts (ss) impliquent deux surfaces de type s. En général, les surfaces de contact  $A_{ss}$  et  $A_{st}$ , dépendent non seulement des fractions de surface  $\alpha_s$  et  $\alpha_t$  à une composition donnée du mélange, mais également de l'énergie d'interaction. Une forte énergie d'interaction (ss) favoriserait par exemple, la formation d'une surface de contact  $A_{ss}$  plus grande.

Dans les mélanges hydrocarbonés, les énergies d'interaction sont relativement faibles. En faisant donc abstraction de ce facteur énergétique, nous pouvons admettre que les surfaces de contact sont effectivement proportionnelles aux fractions de surfaces :

$$A_{ss} = \frac{A}{2} \alpha_s^2; \quad A_{tt} = \frac{A}{2} \alpha_t^2; \quad A_{st} = A \alpha_s \alpha_t \quad (\text{II.69})$$

L'énergie configurationnelle totale  $U$  du système est égale à la somme des énergies d'interaction de tous les contacts. Soient  $\varepsilon_{ss}$  et  $\varepsilon_{st}$ , les énergies d'interaction par unité de surface entre deux surfaces (ss) et (st), nous aurons alors :

$$U = \sum_s A_{ss} \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t A_{st} \varepsilon_{st} \quad (\text{II.70})$$

La double somme s'étend à toutes les paires ordonnées (st) et les paires (st) et (ts) sont comptées séparément. En substituant le terme  $A_{ss}$  par la valeur déduite de la relation (III.69) on obtient :

$$U = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_s \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t A_{st} \Delta \varepsilon_{st} \quad (\text{II.71})$$

Les énergies d'inter-échange sont exprimées par:

$$\Delta \varepsilon_{st} = \varepsilon_{st} - \frac{(\varepsilon_{ss} - \varepsilon_{tt})}{2} \quad (\text{II.72})$$

La fonction de partition configurationnelle,  $\Omega$ , du système est donnée par:

$$\Omega = g \exp\left(\frac{-U}{K T}\right) \quad (\text{II.73})$$

$g$  est le facteur combinatoire du système, c'est-à-dire, le nombre de configurations correspondant à l'énergie  $U$ . L'énergie libre configurationnelle,  $F$ , du système est liée à la fonction de partition,  $\Omega$ , par la relation (III.74):

$$\frac{F}{K T} = -\ln \Omega_i \quad (\text{II.74})$$

Pour un ensemble de  $N_i$  molécules du constituant  $i$  pur:

$$\frac{F_i}{K T} = -\ln \Omega_i \quad (\text{III.75})$$

Par conséquent, l'énergie libre du mélange,  $F^M = F - \sum_i F_i$ , est donnée par:

$$\frac{F^M}{K T} = -\ln \Omega + \sum_i \ln \Omega_i \quad (\text{II.76})$$

$$\text{D'après la relation (III.73), } \ln \Omega = \ln g - \frac{U}{K T} \quad (\text{II.77})$$

$$\text{donc: } \frac{F^M}{K T} = \frac{U^E}{K T} - \frac{S_{comb}^M}{K} \quad (\text{II.78})$$

et l'énergie de mélange (ou d'excès) est:

$$U^E = U - \sum_i U_i \quad (\text{II.79})$$

$$\frac{S_{comb}^M}{k} = \ln g - \sum_i \ln g_i \text{ est l'entropie combinatoire du mélange.}$$

En combinant les équations (II.71) et (II.70), on aura :

$$U = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_s \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} A \sum_s \sum_t \alpha_s \alpha_t \Delta \varepsilon_{st} \quad (\text{II.80})$$

$$U_i = \frac{1}{2} N_i q_i \sum_s \alpha_{si} \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} N_i q_i \sum_s \sum_t \alpha_{si} \alpha_{ti} \Delta \varepsilon_{st} \quad (\text{II.81})$$

$$\text{Par conséquent : } \sum_i U_i = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_s \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} A \sum_s \sum_t \left( \sum_i \xi_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \right) \Delta \varepsilon_{st} \quad (\text{II.82})$$

$$U^E = \frac{1}{2} A \sum_s \sum_t (\alpha_s \alpha_t - \sum_i \xi_i \alpha_{si} \alpha_{ti}) \Delta \varepsilon_{st} \quad (\text{II.83})$$

Les grandeurs  $U^E$  et  $S_{comb}^M$  se rapportent à l'ensemble de N molécules. En divisant par N et en multipliant par le nombre d'Avogadro,  $N_A$ , nous obtenons les fonctions molaires,  $U^E$  et  $S_{comb}^M$ . Pour le facteur combinatoire, g, il conviendra de choisir l'expression de Flory [42]. Elle conduit à l'entropie molaire combinatoire de mélange (équation III.84).

$$S_{comb}^M = -R \sum_i x_i \ln \varphi_i \quad (\text{II.84})$$

L'entropie molaire de mélange idéale étant :

$$S_{id}^M = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (\text{II.85})$$

Nous déduisons pour l'entropie molaire combinatoire d'excès :

$$S_{comb}^E = S_{comb}^M - S_{id}^M = -R \sum_i x_i \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) \quad (\text{II.86})$$

En notant  $U_{st} = N_A \Delta \varepsilon_{st}$  l'énergie molaire d'inter-échange. Nous pouvons alors écrire :

$$\begin{aligned} U^E &= \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_s \sum_t (\alpha_s \alpha_t - \sum_i \xi_i \alpha_{si} \alpha_{ti}) U_{st} \\ &= \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_s \sum_t \left[ \left( \sum_i \alpha_{si} \xi_i \right) \left( \sum_i \alpha_{ti} \xi_i \right) - \sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i \right] U_{st} \end{aligned} \quad (\text{II.87})$$

$$\text{et } \left( \sum_i \alpha_{si} \xi_i \right) \left( \sum_i \alpha_{ti} \xi_i \right) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} \alpha_{tj} + \alpha_{sj} \alpha_{ti}) \xi_i \xi_j \quad (\text{II.88})$$

$$\sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i = \frac{1}{2} \left( \sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i + \sum_j \alpha_{sj} \alpha_{tj} \xi_j \right) \quad (\text{II.89})$$



En multipliant par  $\sum_i \xi_i = \sum_j \xi_j = 1$

$$\begin{aligned} \sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i &= \frac{1}{2} \left( \sum_j \xi_j \right) \left( \sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i \right) + \left( \sum_i \xi_i \right) \left( \sum_j \alpha_{sj} \alpha_{tj} \xi_j \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} \alpha_{ti} + \alpha_{sj} \alpha_{tj}) \xi_i \xi_j \end{aligned} \quad (\text{II.90})$$

$$\begin{aligned} \left( \sum_i \alpha_{si} \xi_i \right) \left( \sum_j \alpha_{tj} \xi_j \right) - \sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} \alpha_{tj} + \alpha_{sj} \alpha_{ti} - \alpha_{si} \alpha_{ti} - \alpha_{sj} \alpha_{tj}) \xi_i \xi_j \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) \xi_i \xi_j \end{aligned} \quad (\text{II.91})$$

En changeant l'ordre de sommation, on aura:

$$U^E = \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j U_{ij} \quad (\text{II.92})$$

$$U_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) U_{st} \quad (\text{II.93})$$

L'équation (II.93) fait intervenir pour chaque contact (st), un seul paramètre d'inter-échange  $U_{st}$ . L'enthalpie libre molaire d'excès réduite,  $G^E$ , dans l'approximation zéro, est donc la somme de deux termes.

$$\tilde{G}^E = \tilde{G}_{comb}^E + \tilde{G}_{int}^E \quad (\text{II.94})$$

Le terme combinatoire  $\tilde{G}_{comb}^E$  est donné par l'entropie combinatoire molaire d'excès (équation III.86).

$$\tilde{G}_{comb}^E = \sum_i x_i \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) \quad (\text{II.95})$$

Le terme interactionnel  $\tilde{G}_{int}^E$  est donné par une équation identique à l'équation (II.92):

$$\tilde{G}_{int}^E = \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j (\tilde{G}_{st}) \quad (\text{II.96})$$

$$\text{avec } \tilde{G}_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) \tilde{G}_{st} \quad (\text{II.97})$$

et l'enthalpie libre d'inter-échange réduite sera :

$$\tilde{G}_{st} = \frac{G_{st}}{RT} \quad (\text{II.98})$$

Pour un système binaire :

$$\tilde{G}^E = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \tilde{G}_{12} \quad (\text{II.99})$$

$$\tilde{G}_{12} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2}) (\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) \tilde{G}_{st} \quad (\text{II.100})$$

Les enthalpies libres partielles molaires d'excès réduites s'obtiennent en appliquant l'équation de Gibbs-Duhem :

$$\tilde{G}_1^E = \tilde{G}^E - x_2 \frac{\partial \tilde{G}^E}{\partial x_2} \quad (\text{II.101})$$

$$\tilde{G}_2^E = \tilde{G}^E - x_1 \frac{\partial \tilde{G}^E}{\partial x_1} \quad (\text{II.102})$$

$$\tilde{G}_1^E = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} - 1 - \frac{\varphi_1}{x_1} + q_1 \xi_2^2 \tilde{G}_{12} \quad (\text{II.103})$$

$$\tilde{G}_2^E = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} - 1 - \frac{\varphi_2}{x_2} + q_2 \xi_1^2 \tilde{G}_{12} \quad (\text{II.104})$$

Chaque paramètre d'inter-échange réduit,  $G_{st}$ , peut être exprimé en fonction de la température:

$$G_{st} = g_{st,1} + g_{st,2}^{(\tau-1)} + g_{st,3}^{(\ln \tau)} + \sum_{m=4}^M g_{st,m}^{(\tau^{3-m}-1)} \quad (\text{II.105})$$

Par conséquent :

$$\tilde{G}_{12} = g_{12,1} + g_{12,2}^{(\tau-1)} + g_{12,3}^{(\ln \tau)} + \sum_{m=4}^M g_{12,m}^{(\tau^{3-m}-1)} \quad (\text{II.106})$$

$$g_{12,m} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st,m} \quad (\text{II.107})$$

L'enthalpie d'excès molaire réduite  $\tilde{H}^E$  et la capacité calorifique molaire d'excès réduite  $\tilde{c}_p^E$  seront données par:

$$\tilde{H}^E = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \tilde{H}_{12} \quad (\text{II.108})$$

$$\tilde{H}^E = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \tilde{c}_{p12} \quad (\text{II.109})$$

$$\tilde{H}_{12} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) \tilde{H}_{st} \quad (\text{II.110})$$

$$\tilde{c}_{p12} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) \tilde{c}_{pst} \quad (\text{II.111})$$

## II.7. Identification paramétrique

Les modèles thermodynamiques contiennent un certain nombre de paramètres qui caractérisent chaque couple de substances présentes dans le mélange à étudier. Ceux-ci doivent être estimés par la procédure d'identification paramétrique s'appliquant aux équilibres de phases et qui permettra au modèle thermodynamique choisi, la meilleure restitution des valeurs expérimentales d'équilibre de phases, en optimisant les paramètres d'interactions

intervenant dans le modèle. La plupart des modèles thermodynamiques appliqués sont non linéaires et à réponses multiples. Ainsi, en se fixant certaines conditions (la température et la composition d'un liquide, par exemple), il est possible de calculer simultanément (et de mesurer) plusieurs grandeurs thermodynamiques qui dépendent toutes des mêmes paramètres. Les modèles disponibles étant imparfaits, il est illusoire d'espérer qu'ils puissent reproduire le comportement de tous les systèmes. Il conviendra donc d'accepter que certaines variables soient moins bien reproduites que d'autres et de donner latitude à la méthode d'optimisation des paramètres et enfin, de privilégier certaines classes au détriment d'autres. Une procédure d'identification paramétrique sera donc toujours précédée d'une analyse des données expérimentales. L'ajustement des paramètres se fera en recherchant l'optimum d'une fonction dépendant des paramètres et de l'écart entre les mesures et les valeurs calculées par le modèle.

## **CHAPITRE III**

# **RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION**

## RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

### Introduction

Le troisième chapitre aborde dans un premier temps les résultats de la simulation thermodynamique des diagrammes de phases relatives aux systèmes associés au chlorobenzène et aux n-alcanes (*n*-octane, *n*-décane, *n*-dodécane). Les simulations sont effectivement réalisées à l'aide d'un logiciel spécialisé; CHEMCAD. Deux modèles classiques ont été mobilisés à savoir UNIFAC et UNIFAC\_Dortmund, pour obtenir les coefficients d'activité et modéliser les équilibres liquide-solide, cet équilibre ne peut être étudié comme le liquide-vapeur à température constante par modulations de la pression mais comme une relation obtenue sous pression constante c'est-à-dire sous pression atmosphérique dans la majorité des cas au fur et à mesure que l'on fait varier la température des coefficients d'activité pour chaque composition. Pour les ramener à une température de référence et en tirer des leçons théoriques, les enthalpies de mélange sont impératives pour analyser les diagrammes sous des conditions de recherche rigoureuse. L'exploration détaillée des diagrammes liquide-solide exige alors la connaissance des enthalpies en fonction de la température, c'est-à-dire des capacités calorifiques d'excès. Celles-ci et tous les autres échanges d'énergie qu'elles permettent sous des formes calorimétriques sont susceptibles de cerner clairement une corrélation structurale entre les diagrammes liquide-vapeur et liquide-solide grâce aux fonctions thermodynamiques d'excès : énergie libre, enthalpie, capacité calorifique [34-39, 47-48].

### III.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés

Le tableau **III.1** présente un tableau récapitulatif contenant les principales caractéristiques des substances étudiées : numéro CAS, masse molaire, pureté et origine. La pureté a été confirmée par la détermination expérimentale des températures de fusion. Nous avons systématiquement choisi les produits commerciaux les plus purs disponibles et n'avons pas eu à les purifier.

**Tableau III.1:** Origine et pureté des composés utilisés

| Composé            | Le numéro CAS | Masse molaire (g/mol) | Pureté (%) | Origine    |
|--------------------|---------------|-----------------------|------------|------------|
| Chlorobenzène      | 108-90-7      | 112,56                | ≥ 99,5 %   | Avocado    |
| <i>n</i> -octane   | 111-65-9      | 114,23                | ≥ 99 %     | Alfa Aesar |
| <i>n</i> -décane   | 124-18-5      | 142,28                | ≥ 99 %     | Fluka      |
| <i>n</i> -dodécane | 112-40-3      | 170,33                | ≥ 99 %     | Fluka      |

En général, les propriétés physiques des composés à masse molaire élevée sont assez mal connues. Le tableau **III.2** indique les températures de fusion, les enthalpies de fusion et les transitions de phase du solide, dans la mesure où les données existent, pour les composés dont il est question. Il est indispensable de connaître ces propriétés pour procéder au calcul des coefficients d'activité de ces composés à partir des courbes de solubilité. La précision des mesures de température est de 0,1 K et la précision de la fraction molaire est de 0,0005.

**Tableau III.2:** Propriétés de changement de phase des corps purs étudiés [49-54]

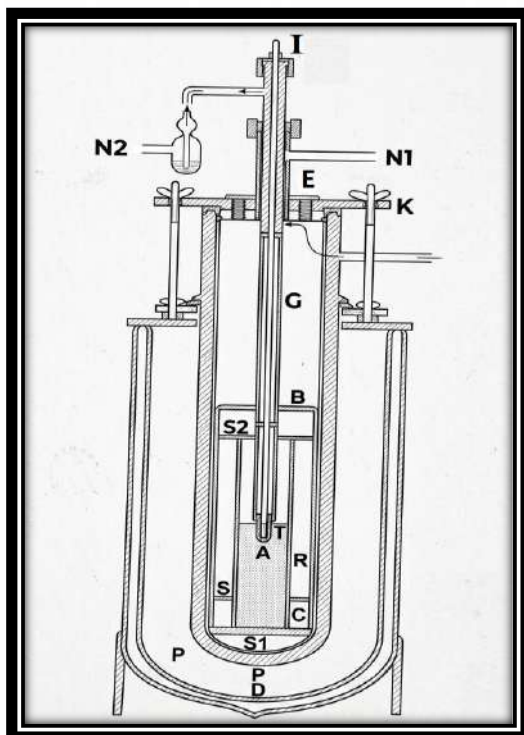
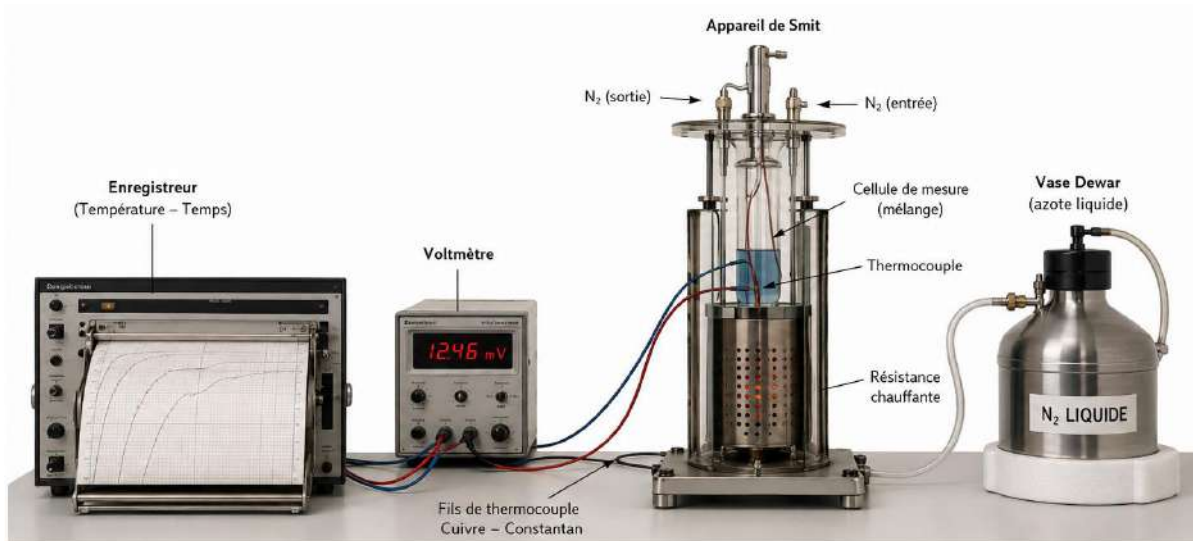
| Composé            | $T_f$ (K)           | $\Delta H_i^f$ (kJ/mol) | $\Delta C_{pf}$ (KJ/ mol)                  | $T_{tr}$ (K)                               | $\Delta H_i^{tr}$ (kJ/mol)               |
|--------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|
| Chlorobenzène      | 228,20*             | 09,95*                  | -0,032 <sup>a</sup><br>-0,030 <sup>b</sup> |                                            |                                          |
|                    | 227,60 <sup>a</sup> | 09,95 <sup>a</sup>      |                                            |                                            |                                          |
|                    | 228,00 <sup>b</sup> | 10,20 <sup>b</sup>      |                                            |                                            |                                          |
|                    | 227,40 <sup>c</sup> | 9,80 <sup>c</sup>       |                                            |                                            |                                          |
|                    | 227,80 <sup>d</sup> | 10,10 <sup>d</sup>      |                                            |                                            |                                          |
| <i>n</i> -octane   | 216,47*             | 20,62*                  | -0,045 <sup>a</sup><br>-0,042 <sup>b</sup> | 232,00 <sup>a</sup><br>231,80 <sup>e</sup> | 15,30 <sup>a</sup><br>15,10 <sup>e</sup> |
|                    | 218,80 <sup>a</sup> | 20,62 <sup>a</sup>      |                                            |                                            |                                          |
|                    | 216,50 <sup>b</sup> | 19,80 <sup>b</sup>      |                                            |                                            |                                          |
|                    | 218,20 <sup>e</sup> | 20,40 <sup>e</sup>      |                                            |                                            |                                          |
|                    | 217,90 <sup>f</sup> | 20,10 <sup>f</sup>      |                                            |                                            |                                          |
| <i>n</i> -décane   | 243,34*             | 28,85*                  | -0,058 <sup>a</sup><br>-0,056 <sup>b</sup> | 255,00 <sup>a</sup><br>254,80 <sup>e</sup> | 22,10 <sup>a</sup><br>21,90 <sup>e</sup> |
|                    | 243,50 <sup>a</sup> | 28,85 <sup>a</sup>      |                                            |                                            |                                          |
|                    | 243,30 <sup>b</sup> | 28,10 <sup>b</sup>      |                                            |                                            |                                          |
|                    | 243,70 <sup>e</sup> | 28,60 <sup>e</sup>      |                                            |                                            |                                          |
|                    | 243,10 <sup>f</sup> | 28,90 <sup>f</sup>      |                                            |                                            |                                          |
| <i>n</i> -dodécane | 263,60*             | 36,910*                 | -0,072 <sup>a</sup><br>-0,070 <sup>b</sup> | 29,80 <sup>a</sup><br>29,50 <sup>e</sup>   | 29,80 <sup>a</sup><br>29,50 <sup>e</sup> |
|                    | 263,60 <sup>a</sup> | 36,910 <sup>a</sup>     |                                            |                                            |                                          |
|                    | 263,40 <sup>b</sup> | 37,40 <sup>b</sup>      |                                            |                                            |                                          |
|                    | 263,80 <sup>e</sup> | 36,70 <sup>e</sup>      |                                            |                                            |                                          |
|                    | 263,20 <sup>f</sup> | 37,00 <sup>f</sup>      |                                            |                                            |                                          |

\*: Notre travail, **a**: [49], **b**: [50], **c**: [51], **d**: [52], **e**: [53], **f**: [54].

## III.2. Principe et procédure de mesure:

### III.2.1. Appareil d'analyse thermique de SMIT

Le principe de la réaction est ici basé sur un dégagement de chaleur dans l'appareil de Smit, comme on le fait dans une courbe de chauffage afin de déterminer les températures de transition d'état. Ce dernier appareil possède le mérite d'exiger un faible nombre de substances tout en évitant la surfusion. C'est par cet appareil que nous avons déterminé expérimentalement dans cette étude les diagrammes d'équilibre liquide-solide dans certains systèmes binaires [48-55].



#### Appareil d'analyse thermique de SMIT :

(A) Cellule de mesure en verre, (T) Bourre d'or, (I) Tige en verre creux, (N1) Tubulure d'arrivée d'azote gazeux, (N2) Sortie d'azote gazeux, (E) Sortie étanche de fils électriques, (K) Bouchon en plexiglas, (G) Guide en verre, (B) Bouchon en cuivre chromé, (S2) Tige en téflon servant de support, (R) Résistance non inductive, (C1) Cylindre en cuivre autour duquel est enroulé la résistance, (C2) Cylindre en cuivre chromé, (S') Support en cuivre, (S1) Support en téflon, (P) Double enceinte en verre, (D) Vase Dewar contenant de l'azote liquide.

**Figure III.1 :** Montage expérimental pour la détermination des diagrammes Solide-liquide à l'aide de l'appareil de SMIT [48-55]

### III.2.2. Principe de l'appareil de Smit

Ce dispositif (**Figure III.1**) est donc adapté pour la détermination des courbes de chauffage et d'évolution en température d'un système en fusion à partir de l'enregistrement de la température d'un constituant pur ou d'un mélange en fonction du temps (le chauffage est appuyé par les mesures de changement d'enthalpie des constituants grâce à calorimétrie). Le bénéfice de cette méthode est principalement dans la possibilité de régler la vitesse de chauffage, la très faible consommation de produits et la non-reconnaissance du phénomène de surfusion.

L'ensemble de dispositif, ou appareil, représenté à la **Figure (III.1)** comprend donc essentiellement [48-55]:

- Une cellule porte - échantillon permettant d'utiliser de petites quantités de produit (environ 2 ml). A l'intérieur de celle-ci, une bourre d'or est placée pour maintenir en suspension les cristaux formés, compensant l'absence d'agitation. Dans cette cellule, l'une des deux soudures du thermocouple de mesure est introduite.
- Une tige en verre creux pour introduire le thermocouple.
- Une résistance chauffante.
- Un vase de Dewar contenant de l'azote liquide.
- Une entrée d'azote gazeux pour permettre le travail sous atmosphère inerte.
- Une sortie d'étanchéité pour les fils électriques.
- Un cylindre en cuivre autour duquel la résistance chauffante est bobinée.
- Un cylindre de cuivre chromé.

### III.2.3. Mode opératoire

Suite au nettoyage et au séchage de l'appareil, on fait le vide parcellaire dans la double paroi de la grande cellule ; l'ensemble est bien refroidi par un apport d'azote liquide dans le vase Dewar. La cellule avec la bourre d'or et l'échantillon préparé est introduite dans l'appareil de Smit. L'échantillon est alors subit tout d'abord une trempe, qui permet d'avoir des cristaux stables, puis le chauffage est déclenché, et on s'arrange à avoir une vitesse de chauffage d'environ 0,5 °C par minute, puissance contrôlée manuellement par une alimentation de tension continue de 0 à 20 V [48,56].

La durée totale d'enregistrement d'une courbe de chauffage peut bien entendu varier d'une expérience à l'autre. Une durée de 2 à 3 heures environ est envisagée dans le cas de la détermination des températures de fusion de corps purs où on remplira la cellule de mesure aux deux tiers, alors que pour les mélanges binaires, les compositions sont préparées par pesée. Une solution de masse totale d'environ 6 grammes est préparée ; les



pesées ayant lieu sur une balance au millième de gramme près. Cette précision permet d'atteindre une précision sur les fractions molaires inférieure à 0,001 [48,56].

#### **III.2.4. Procédure expérimentale**

Les étapes de la mise en œuvre expérimentale sont les suivantes:

- 1) Echantillon : peser environ 1-2 mg du mélange chlorobenzène + *n*-alcane de composition  $x_i$  dans une cellule de verre propre.
- 2) Bourre d'or : placer la bourre d'or (T) dans la cellule pour éviter la surfusion.
- 3) Thermocouple : introduire l'extrémité d'un thermocouple par l'intermédiaire d'une tige de verre creux (I).
- 4) Système : fermer à l'aide du bouchon en plexiglas (K) et mettre en place le flux d'azote ( $N_1 \rightarrow N_2$ ).
- 5) Programme de chauffage : chauffage linéaire à 0,2-0,5 °C/min.
- 6) Enregistrement des données : tracer la courbe T-t jusqu'à la fonte complète.
- 7) Répétitions : 3-5 mesures par composition.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau **III.3**.

**Tableau III.3:** Les conditions opératoires mise en œuvre [48,56]

| Paramètre                    | Valeur                     | Commentaire         |
|------------------------------|----------------------------|---------------------|
| Vitesse de chauffage         | 0,2-0,5 °C/min             | Precision optimale  |
| Gamme de température         | 180-350 K                  | Tous les composés   |
| Flux de l'azote ( $N_2$ )    | 20-30 ml/min               | Atmosphère inerte   |
| Masse de l'échantillon       | 1-2 mg                     | Faible consommation |
| Nombre de repetitions        | 3-5 par fraction ( $x_i$ ) | Statistique         |
| Précision de mesure de $T_f$ | $\pm 0,2$ °C               | Validée             |

#### **III.2.5. Mesures des températures**

Pour des raisons de commodités de montage, on fait usage de divers types de thermocouples comme capteurs de température. Dans le cadre de ce travail, des thermocouples de type cuivre-constantan de 0,1 mm de diamètre sont utilisées. Ces thermocouples sont fournis sous forme de bobines de cuivre et de constantan. Les fils sont isolés avec de la matière synthétique (gaine en plastique). Les thermocouples de type cuivre constantan correspondent plutôt bien au domaine de température exploré dans ce travail. Ils sont en effet utilisés pour les basses températures car leur domaine de fonctionnement est de -118 °C à +350 °C avec possibilité, sous certaines conditions, d'atteindre -262 °C. Très vite, la zone d'utilisation des thermocouples cuivre-constantan se limite à cause de l'oxydation du cuivre [57].

Les thermocouples sont disposés en configuration différentielle : l'un de leurs points de contact est soudé dans une relation imposée, l'autre à mesurer dans l'échantillon. L'appariement et la soudure des fils thermocouples sont effectuées dans le laboratoire par la méthode du court-circuit (fusion conjointe des deux fils sous leur forme « bout à bout » et apparition d'une petite boule en tête de joints). La relation soit une glace en équilibre avec de l'eau distillée (eau + glace = 0 °C) et commode pour étalonner des thermocouples. On procède d'abord à la vérification ou à l'étalonnage des thermocouples par rapport à une référence thermométrique de la classe d'exactitude requise en utilisant la méthode des points fixes déjà évoquée dans le laboratoire. Elle repose sur la mesure d'une force électromotrice (FEM) correspondant à la température de fusion de composés de grande pureté. La dépendance entre les forces électromotrice en millivolts et les températures en (°C) est du type [58-63]:

$$e(mV) = at + bt^2 + ct^3 \quad (\text{III.1})$$

**Tableau III.4:** Étalonnage de thermocouples

| Produit utilisés   | Température de fusion (°C) | Indication du thermocouple (mV) |
|--------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Eau distillée      | 0,000                      | 0,000                           |
| CCl <sub>4</sub>   | -9,600                     | -0,856                          |
| Chlorobenzène      | -44,950                    | -1,648                          |
| <i>n</i> -octane   | -56,680                    | -2,044                          |
| <i>n</i> -décane   | -29,810                    | -1,116                          |
| <i>n</i> -dodécane | -9,550                     | -0,368                          |

L'étalonnage des thermocouples passe par la détermination des constants *a*, *b* et *c* de l'équation (III.1). Pour cela, les FEM de quelques produits de températures de fusion connue ont été mesurées ; les résultats sont mentionnés dans le tableau (III-2). Les coefficients de l'équation (III.1) sont répertoriés dans le tableau (III-5). Ces coefficients ont été déterminés par lissage dans trois domaines de température différents. Les résultats obtenus pour la caractérisation thermophysique des thermocouples utilisés sont en accord avec les tables MECI pour ces thermocouples. L'existence de ces tables a fait l'objet d'une mention précédente, leur utilisation facilite la conversion FEM tempérée.

**Tableau III.5:** Coefficients a, b, c [58-63]

| Domaines de températures | Coefficients a, b, c                                                       |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| De 0 °C à -100 °C        | a = 38,6685<br>b = 0,04307<br>c = $-5,8189 \times 10^{-5}$                 |
| De 0 °C à -30 °C         | a = 44,54<br>b = 0,516948<br>c = $9,27389 \times 10^{-3}$                  |
| De -30 °C à -100 °C      | a = 38,14<br>b = $3,67748 \times 10^{-2}$<br>c = $-8,13216 \times 10^{-5}$ |

### III.3. Caractéristiques des constituants étudiés

Le choix des substances a été dicté par le souci d'une analyse plus fondamentale des diagrammes de phases et également par des contraintes expérimentales. En effet, la plupart des composés se caractérisent par leur température de fusion élevée et la sensibilité du calorimètre diminue aux hautes températures. Toutes les mesures ont été effectuées à des températures supérieures aux points de fusion des composés considérés. Même si le calorimètre peut être utilisé à haute température, les mesures y conduisent donc à des résultats moins précis. Par conséquent, les binaires formés de composés à des températures de fusion très élevées n'ont pas été considérés.

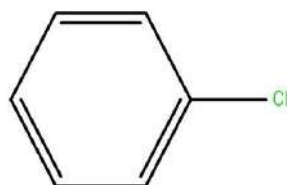
#### III.3.1. Les alcanes normaux (*n*-octane, *n*-décane, et *n*-dodécane)

Ces alcanes sont des molécules qui constituent des hydrocarbures au sens strict du terme, car ils sont uniquement composés de carbone et d'hydrogène, ce qui leur confère en particulier la formule générale de base ( $C_nH_{2n+2}$ ). Ils font partie de la série aliphatique, c'est-à-dire que leur chaîne carbonée ne contient aucun cycle : ils sont saturés, car n'ayant que des liaisons simples par leur structure. Ils se rencontrent à l'état naturel en grande quantité dans les matières organiques fossiles comme le gaz naturel et le pétrole. Les alcanes linéaires sont par ailleurs remarquables par le fait que leur température de fusion varie au cours de l'élévation du degré de condensation de la chaîne carbonée en carbone [64, 65].

#### III.3.2. Les hydrocarbures aromatiques (Chlorobenzène)

Le chlorobenzène est un hydrocarbure aromatique de substitution, résultant de la substitution d'un atome d'hydrogène du benzène par un atome de chlore. Cette nature chimique particulière du chlore confère à l'oxyde de la molécule chlorobenzène des propriétés

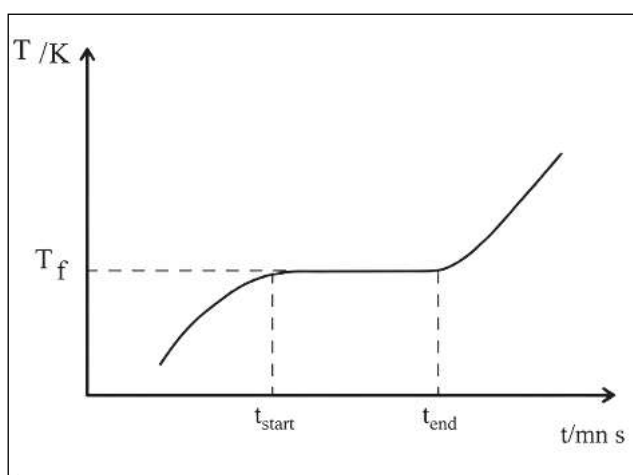
physiques qu'il n'aurait pas pu avoir si elle était de la famille des alcanes. Ainsi, la valeur de sa température de fusion est de  $-45,4^{\circ}\text{C}$ , celle de son point d'ébullition est de  $132^{\circ}\text{C}$ , et sa densité est  $1,107\text{ g/cm}^3$  à  $20^{\circ}\text{C}$ . Sa polarité intermédiaire, engendrée par les propriétés d'un chlore, améliore sa solubilité dans les solvants organiques par rapport à celle des alcanes [64, 65].



**Figure III.2:** Structure de chlorobenzène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ) [64, 65]

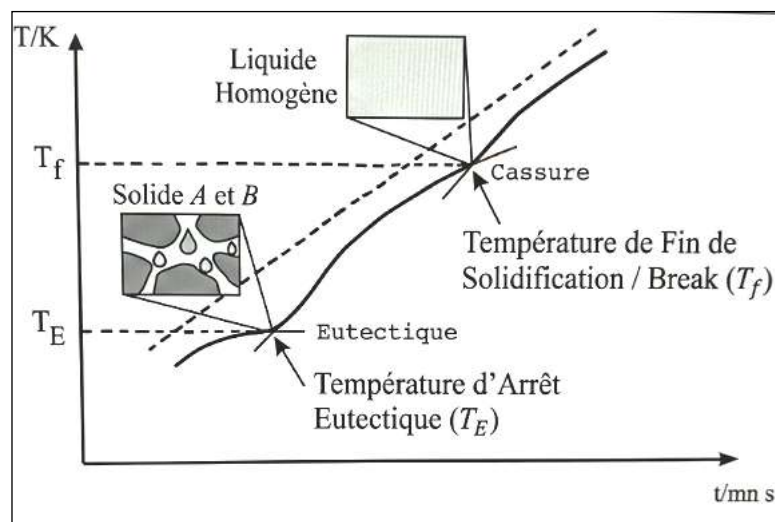
### III.4. Allures des courbes de chauffage

Dans le cas d'un corps pur, la Figure (III.3) représente l'allure de la courbe de chauffage d'un composé pur. Dans ces courbes on remarque l'absence de la surfusion..



**Figure III.3:** Courbe de fusion d'un composé pur (cas du *n*-octane pur) [55-63]

La Figure (III.4) représente la courbe d'échauffement d'un mélange binaire présentant des transitions de phase. On observe deux accidents thermiques principaux. Le premier accident (à température eutectique,  $T_E$ ) correspond à la fusion du mélange eutectique. Le deuxième accident (cassure à température plus élevée) correspond à la fin de la fusion de l'excès du constituant pur (ou à la dissolution complète des derniers cristaux). Entre ces deux points, la température augmente progressivement car on se trouve dans une zone de fusion incongruente (liquide + solide). On remarque également l'absence du phénomène de surfusion, caractéristique des courbes de chauffage.



**Figure III.4:** Courbe d'échauffement d'un mélange binaire [55-63]

En pratique les températures de fusion sont déterminées par extrapolation telle qu'illustrée sur les Figures (III.3) et (III.4). Pour le corps pur un bon plateau existe au contraire pour les mélanges la température de fusion est déterminée comme vu à la Figure (III.4). Dans la littérature une méthode de construction géométrique permet de déterminer ces températures : Méthode de Rossini-Taylor [55].

### III.5. Systèmes étudiés expérimentalement

Nous nous sommes intéressés à la mesure d'une série homologue nouvelle de diagrammes solide-liquide de systèmes précurseurs binaires, formés d'un hydrocarbure aromatique polycyclique, le chlorobenzène et de *n*-alcane ; les diagrammes de phases des trois systèmes binaires suivants ont été déterminés en utilisant l'appareil de Smit (montée de température) :

- |                  |       |                        |                   |
|------------------|-------|------------------------|-------------------|
| 1) Chlorobenzène | (1) + | <i>n</i> -octane (2)   | } Série homologue |
| 2) Chlorobenzène | (1) + | <i>n</i> -décane (2)   |                   |
| 3) Chlorobenzène | (1) + | <i>n</i> -dodécane (2) |                   |

Les températures de fusion et de l'eutectique ont été déterminées par l'intersection de tangentes sur les courbes de chauffage. Les diagrammes d'équilibre liquide-solide sont construits en portant sur l'axe des ordonnées les températures de fusion en fonction de la composition du mélange (fractions molaires). Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux (III.6) à (III.8).

**Tableau III.6:** Equilibre solide-liquide du système binaire chlorobenzène (1) + *n*-octane (2)

| $x_1$                                      | $T_{f(1)} / K$ | $T_{f(2)} / K$ | $\gamma_{(1)}$ | $\gamma_{(2)}$ |
|--------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Chlorobenzène (1) + <i>n</i>-C8 (2)</b> |                |                |                |                |
| 0,0000                                     | 216,47         |                |                | 1,0000         |
| 0,0550                                     | 215,65         |                |                | 0,8967         |
| 0,1015                                     | 214,80         |                |                | 0,9012         |
| 0,2005                                     | 213,59         |                |                | 0,9509         |
| 0,3005                                     | 212,6          |                |                | 1,0303         |
| 0,3505                                     | 211,38         |                |                | 1,0382         |
| 0,4445                                     |                | 211,99         | 1,5275         |                |
| 0,5515                                     |                | 212,14         | 1,2360         |                |
| 0,5995                                     |                | 212,69         | 1,1538         |                |
| 0,6505                                     |                | 214,66         | 1,1197         |                |
| 0,7005                                     |                | 216,21         | 1,0822         |                |
| 0,7505                                     |                | 218,46         | 1,0693         |                |
| 0,8005                                     |                | 221,30         | 1,0755         |                |
| 0,8495                                     |                | 223,29         | 1,0635         |                |
| 0,8995                                     |                | 225,66         | 1,0626         |                |
| 0,9515                                     |                | 226,70         | 1,0293         |                |
| 1,0000                                     |                | 228,20         | 1,0000         |                |

**Tableau III.7:** Equilibre solide-liquide du système binaire chlorobenzène (1) + *n*-décane (2)

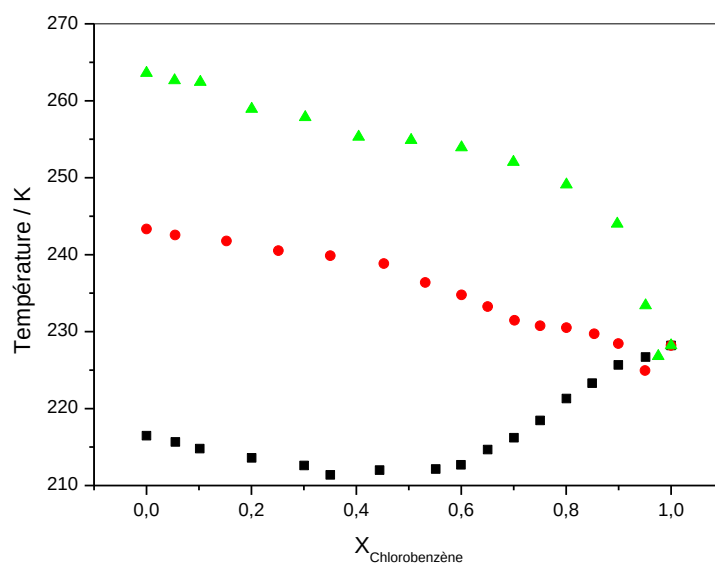
| $x_1$                                       | $T_{f(1)} / K$ | $T_{f(2)} / K$ | $\gamma_{(1)}$ | $\gamma_{(2)}$ |
|---------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Chlorobenzène (1) + <i>n</i>-C10 (2)</b> |                |                |                |                |
| 0,0000                                      | 243,34         |                |                | 1,0000         |
| 0,0545                                      | 242,56         |                |                | 1,0008         |
| 0,1525                                      | 241,77         |                |                | 1,0656         |
| 0,2515                                      | 240,53         |                |                | 1,1204         |
| 0,3505                                      | 239,87         |                |                | 1,2410         |
| 0,4525                                      | 238,84         |                |                | 1,3831         |
| 0,5315                                      | 236,39         |                |                | 1,3904         |
| 0,6005                                      | 234,77         |                |                | 1,4735         |
| 0,6505                                      | 233,26         |                |                | 1,5306         |
| 0,7015                                      | 231,46         |                |                | 1,5963         |
| 0,7505                                      | 230,76         |                |                | 1,8249         |
| 0,8005                                      | 230,52         |                |                | 2,2468         |
| 0,8535                                      | 229,71         |                |                | 2,9015         |
| 0,8995                                      | 228,44         |                |                | 3,8888         |
| 0,9505                                      | 224,94         |                |                | 6,2335         |
| 1,0000                                      |                | 228,20         | 1,0000         |                |

**Tableau III.8:** Equilibre solide-liquide du système binaire chlorobenzène (1) + *n*-dodécane (2)

| $x_1$                                       | $T_{f(1)} / K$ | $T_{f(2)} / K$ | $\gamma_{(1)}$ | $\gamma_{(2)}$ |
|---------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Chlorobenzène (1) + <i>n</i>-C12 (2)</b> |                |                |                |                |
| 0,0000                                      | 263,60         |                |                | 1,0000         |
| 0,0535                                      | 262,64         |                |                | 1,1236         |
| 0,1025                                      | 262,44         |                |                | 1,2003         |
| 0,2005                                      | 258,93         |                |                | 1,6947         |
| 0,3025                                      | 257,85         |                |                | 2,0872         |
| 0,4045                                      | 255,31         |                |                | 2,9015         |
| 0,5045                                      | 254,88         |                |                | 3,5908         |
| 0,6005                                      | 253,93         |                |                | 4,7536         |
| 0,6995                                      | 252,03         |                |                | 7,2100         |
| 0,8005                                      | 249,09         |                |                | 13,370         |
| 0,8975                                      | 244,01         |                |                | 37,713         |
| 0,9515                                      | 233,39         |                |                | 182,3986       |
| 0,9755                                      | 226,80         |                |                | 627,5298       |
| 1,0000                                      |                | 228,20         | 1,0000         |                |

## III.6. Evolution des compositions eutectiques

Les données expérimentales rapportées sur la figure III.5 concernent les équilibres liquide-solide des systèmes formés du chlorobenzène en solution dans le *n*-C8, *n*-C10, *n*-C12.



**Figure III.5 :** Diagramme de solubilité du chlorobenzène en solution dans un *n*-alcane:

■ *n*-C8, ● *n*-C10, ▲ *n*-C12

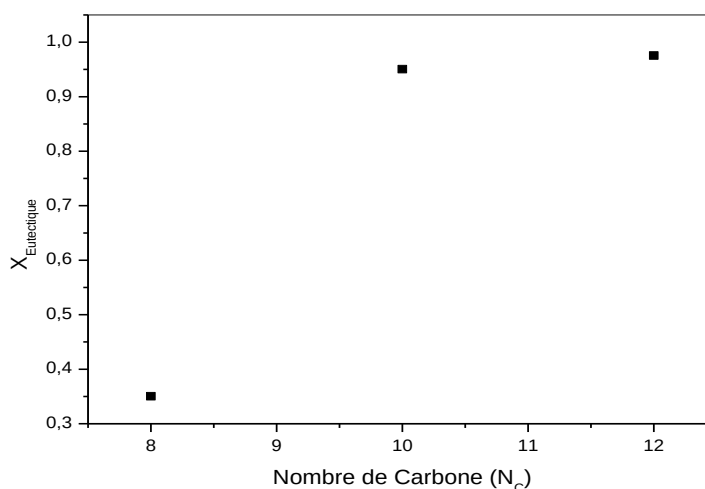
Tous les systèmes donnent des diagrammes à eutectique simple. Les températures eutectiques sont légèrement inférieures à la température de fusion de l'alcane. Globalement, l'abaissement eutectique de la température se place dans une gamme de plusieurs Kelvin. Cependant, les concentrations eutectiques varient régulièrement avec la longueur de la chaîne aliphatique. La figure III.5 illustre cette évolution, pour la série homologue étudiée.

Dans le domaine proche de la concentration eutectique, la température évolue dans un intervalle allant de 211,38 à 226,80 K. Ceci pour le même aromatique en solution dans des *n*-alcanes dont le nombre d'atomes de carbone varie entre 8 et 12.

**Tableau III.9:** Coordonnées eutectiques expérimentales correspondant aux systèmes binaires étudiés.

| Système                               | $X_E$  | $T_E/K$ |
|---------------------------------------|--------|---------|
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C8 (2)  | 0,3505 | 211,38  |
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C10 (2) | 0,9505 | 224,94  |
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C12 (2) | 0,9755 | 226,80  |

La figure **III.6** montre l'évolution de la fraction eutectique ( $x_E$ ) de chlorobenzène en fonction de la longueur de la chaîne du normal alcane présent dans le mélange. Plus la chaîne est longue, plus  $x_E$  est importante.



**Figure III.6 :** Evolution de la composition en chlorobenzène du point eutectique,  $x_E$ , en fonction de la longueur de la chaîne du *n*-alcane,  $N_c$ .

## III.7. Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés – UNIFAC

Dans cette partie de notre travail, deux versions de la méthode UNIFAC ; Gmehling et al. [47] et UNIFAC (Original) [39] ont été utilisés pour décrire les propriétés thermodynamiques des systèmes contenant le chlorobenzène avec les *n*-alcanes. Après avoir défini les différents systèmes utilisés, les molécules mises en jeu sont subdivisées en différents groupes ; Le découpage des molécules en groupements fonctionnels est la base du concept de la théorie des groupes. D'une manière générale, pour le composé aromatique (chlorobenzène), nous avons défini les groupes ACH et ACCL. Pour les *n*-alcanes, nous avons défini deux groupes aliphatiques, CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>. L'ensemble des groupes définis ainsi que leurs paramètres énergétiques et structuraux, de surface et de volume, sont présentés dans les **tableaux III.10 à III.13** [39, 47].



### CHAPITRE III : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

**Tableau III.10:** Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC) [39]

| Groupe principal                 | m/n | Groupe fonctionnel | R <sub>K</sub> | Q <sub>K</sub> |
|----------------------------------|-----|--------------------|----------------|----------------|
|                                  | 1   | CH <sub>3</sub>    | 0,9011         | 0,8480         |
| <i>n</i> -alcane CH <sub>2</sub> | 1   | CH <sub>2</sub>    | 0,6744         | 0,5400         |
| Aromatique ACH                   | 3   | ACH                | 0,5313         | 0,4000         |
| Aromatique ACCL                  | 25  | ACCL               | 0,1562         | 0,8440         |

**Tableau III.11:** Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC) [39]

| m  | n  | A <sub>mn</sub> (K) | B <sub>mn</sub> | C <sub>mn</sub> (K <sup>-1</sup> ) |
|----|----|---------------------|-----------------|------------------------------------|
| 1  | 3  | 61,13               | 0,0000          | 0,0000                             |
| 3  | 1  | -11,12              | 0,0000          | 0,0000                             |
| 1  | 25 | 11,44               | 0,0000          | 0,0000                             |
| 25 | 1  | 106,8               | 0,0000          | 0,0000                             |
| 3  | 25 | 187                 | 0,0000          | 0,0000                             |
| 25 | 3  | -97,27              | 0,0000          | 0,0000                             |

**Tableau III.12:** Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (Gmehling et al., Dortmund) [47]

| Groupe principal                 | m/n | Groupe fonctionnel | R <sub>K</sub> | Q <sub>K</sub> |
|----------------------------------|-----|--------------------|----------------|----------------|
|                                  | 1   | CH <sub>3</sub>    | 0,6325         | 1,0608         |
| <i>n</i> -alcane CH <sub>2</sub> | 1   | CH <sub>2</sub>    | 0,6325         | 0,7081         |
| Aromatique ACH                   | 3   | ACH                | 0,3763         | 0,4321         |
| Aromatique ACCL                  | 25  | ACCL               | 0,5365         | 0,3177         |

**Tableau III.13:** Paramètres d'interactions énergétiques (Gmehling et al., Dortmund) [47]

| m  | n  | A <sub>mn</sub> (K) | B <sub>mn</sub> | C <sub>mn</sub> (K <sup>-1</sup> ) |
|----|----|---------------------|-----------------|------------------------------------|
| 1  | 3  | 114,20              | 0,0933          | 0,0000                             |
| 3  | 1  | 16,070              | - 0,2998        | 0,0000                             |
| 1  | 25 | -1385               | 15,8900         | -0,04831                           |
| 25 | 1  | 3264                | - 20,8400       | 0,03317                            |
| 3  | 25 | 595,20              | 3,3090          | -0,02844                           |
| 25 | 3  | 1885                | - 10,9800       | 0,01661                            |

L'écart moyen sur la température est évalué à l'aide de la relation **III.1** ; avec  $T_{i,exp}$  est la température expérimentale,  $T_{i,cal}$  la température calculée et N le nombre de points expérimentaux.

$$\Delta T (\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{T_{i,exp} - T_{i,cal}}{T_{i,exp}} \right) \times 100 \quad \text{III.1}$$

Les valeurs des coefficients d'activité calculés au moyen du modèle à appliquer sont comparées à celles obtenues expérimentalement, en calculant les déviations moyennes définies par l'équation **III.2**.

$$\Delta \gamma (\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{\gamma_{i,exp} - \gamma_{i,cal}}{\gamma_{i,exp}} \right) \times 100 \quad \text{III.2}$$

**Tableau III.14:** Prédiction des solubilités avec les deux versions UNIFAC,  $\Delta\gamma_1$  dans le cas des mélanges riches en chlorobenzène et  $\Delta\gamma_2$  dans le cas des mélanges riches en *n*-alcane.

| Système                               | UNIFAC                     |                      |
|---------------------------------------|----------------------------|----------------------|
|                                       | Paramètres originaux       |                      |
|                                       | $\Delta\gamma_1$ (%)       | $\Delta\gamma_2$ (%) |
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C8 (2)  | 8,06                       | 23,02                |
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C10 (2) | 17,83                      | 23,78                |
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C12 (2) | 18,97                      | 66,58                |
| <b>Ensemble des systèmes</b>          | <b>14,59</b>               | <b>36,03</b>         |
| Système                               | Gmehling et al. (Dortmund) |                      |
|                                       | Paramètres originaux       |                      |
|                                       | $\Delta\gamma_1$ (%)       | $\Delta\gamma_2$ (%) |
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C8 (2)  | 8,23                       | 22,31                |
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C10 (2) | 17,29                      | 24,50                |
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C12 (2) | 19,01                      | 66,97                |
| <b>Ensemble des systèmes</b>          | <b>14,48</b>               | <b>36,13</b>         |

Les coefficients d'activité théoriques sont calculés selon les expressions des modèles étudiés. Le **Tableau III.14** montre pour cette série homologue que les écarts moyens inférieurs à 14,6 % sur les coefficients d'activité riche en Chlorobenzène pour l'ensemble des systèmes. Dans le cas de l'estimation des coefficients d'activité, il semble que les écarts moyens obtenus avec la version de Dortmund sont très proches de ceux de la version du modèle UNIFAC (Original). Toutefois, on observe que ces écarts augmentent progressivement avec l'allongement de la chaîne carbonée de l'alcane.

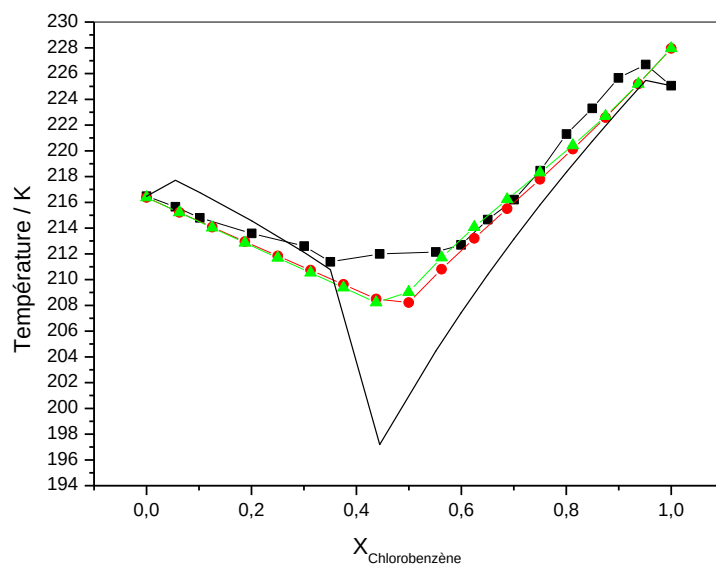
**Tableau III.15:** Déviations moyennes en pourcentage de la température de précipitation résultant des calculs à l'aide de deux versions UNIFAC

| Système                               | Idéal          | UNIFAC         | Gmehling et al.<br>(Dortmund) |
|---------------------------------------|----------------|----------------|-------------------------------|
|                                       | $\Delta T$ (%) | $\Delta T$ (%) | $\Delta T$ (%)                |
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C8 (2)  | 08,10          | 1,07           | 0,97                          |
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C10 (2) | 13,92          | 0,56           | 0,57                          |
| Chlorobenzène (1) + <i>n</i> -C12 (2) | 20,64          | 0,97           | 1,02                          |
| <b>Ensemble des systèmes</b>          | 13,76          | 0,87           | 0,85                          |

Nous constatons que les deux modèles prédictifs reproduisent assez bien les valeurs expérimentales (**Tableau III.15**). D'une manière générale, La version de Dortmund donne les meilleures estimations. La variation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique n'a pas, dans le cas de cette série homologue, une influence sensible sur les écarts moyens sur les températures. Les deux versions permettent une bonne restitution des données expérimentales, tout particulièrement pour le système Chlorobenzène/*n*-décane avec un écart moyen sur les températures ( $\Delta T$ ) de 0,56 %. Pour un nombre total de points expérimentaux égal à 41 des trois systèmes binaires étudiés, les résultats des calculs issus de l'application des modèles prédictifs, en considérant les paramètres d'interactions énergétiques des auteurs (Paramètres originaux), sont acceptables pour des méthodes prévisionnelles.

Sur la figure **III.7** sont représentées les solubilités du système {chlorobenzène + *n*-octane} avec les deux versions du modèle UNIFAC. Les résultats obtenus montrent que ce système est considérablement non idéal et que les déviations à la courbe de solubilité idéale sont positives (valeur positive des logarithmes des coefficients d'activité). Les estimations données par le modèle de Gmehling se situent sensiblement au dessus des valeurs expérimentales.

La **figure III.8** illustre les courbes de solubilité obtenues expérimentalement et juxtaposées aux courbes théoriques obtenues en utilisant les modèles prédictifs étudiés, ainsi qu'aux courbes représentant la solution idéale (coefficient d'activité égal à l'unité). Dans ce mélange {chlorobenzène + *n*- décane}, un écart moyen sur les températures ( $\Delta T$ ) de 0,56 % a été ainsi obtenu en utilisant le modèle original de l'UNIFAC, pour presque les mêmes estimations données par la version Dortmund se trouvent très proche des solubilités expérimentales ( $\Delta T = 0,57$  %).



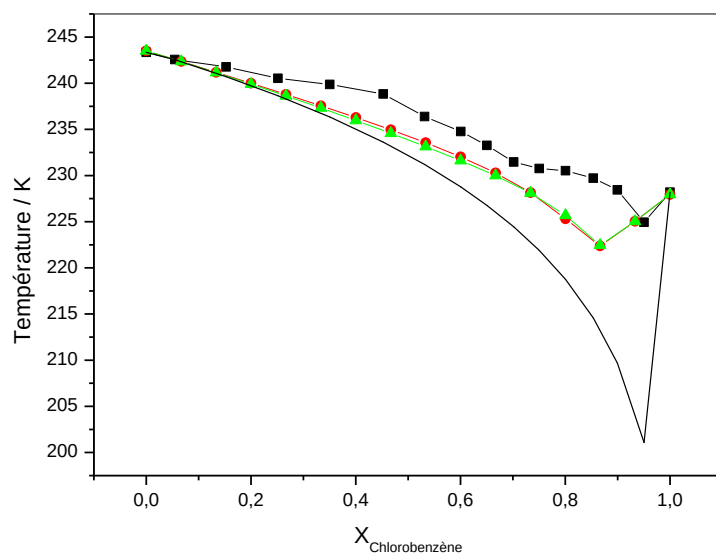
(■): les points expérimentaux

(●): Modèle UNIFAC (Paramètres des auteurs)

(▲): Modèle UNIFAC version Gmehling et al. (Paramètres des auteurs)

(-): Modèle de la solution idéale.

**Figure III.7:** Equilibre solide-liquide du système chlorobenzène (1) + *n*-C8 (2)



(■): les points expérimentaux

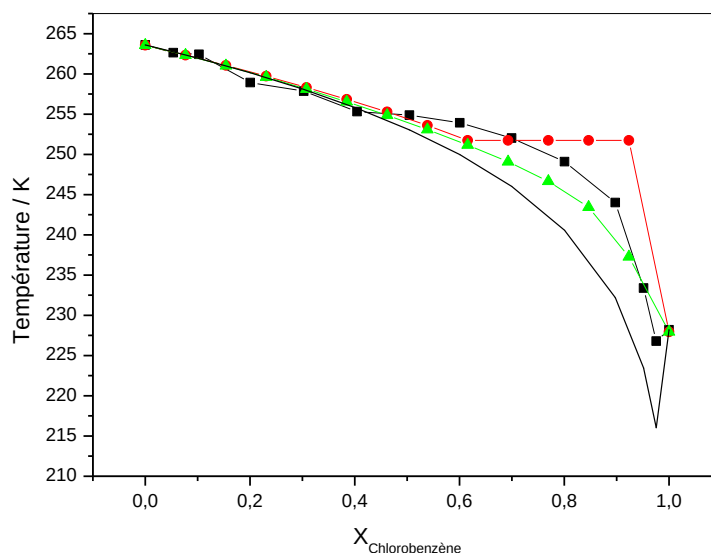
(●): Modèle UNIFAC (Paramètres des auteurs)

(▲): Modèle UNIFAC version Gmehling et al. (Paramètres des auteurs)

(-): Modèle de la solution idéale.

**Figure III.8:** Equilibre solide-liquide du système chlorobenzène (1) + *n*-C10 (2)

Le système chlorobenzène + *n*-dodécane présente des caractéristiques de non-idéalité plus marquées, en particulier dans le domaine riche en chlorobenzène. On observe une modification des écarts entre les courbes expérimentales et celles des modèles, qui se creusent en fonction de la longueur de chaînes, donnant à penser que les contributions combinatoire et résiduelle du modèle UNIFAC modifié (Dortmund) ne rendent pas correctement compte de tous les effets de taille, de flexibilité moléculaire et de cristallisation des longues chaînes alcanes qui pourraient bien jouer un rôle dans ce domaine.



(■): les points expérimentaux

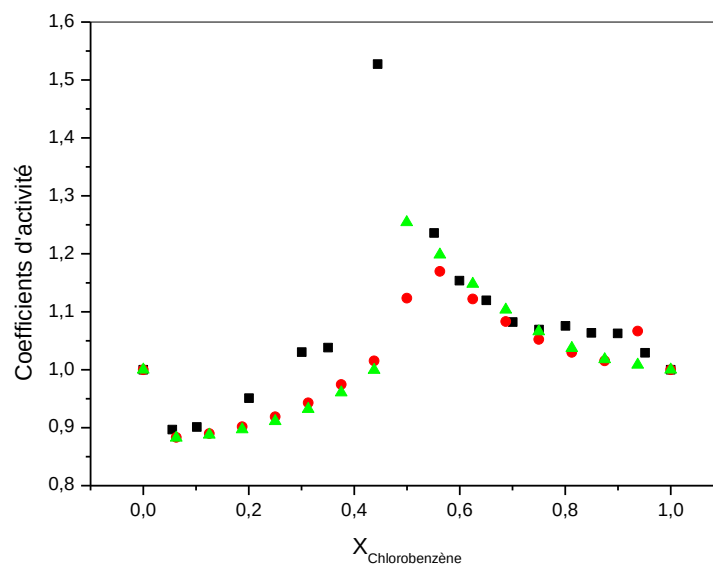
(●): Modèle UNIFAC (Paramètres des auteurs)

(▲): Modèle UNIFAC version Gmehling et al. (Paramètres des auteurs)

(-): Modèle de la solution idéale.

**Figure III.9:** Equilibre solide-liquide du système chlorobenzène (1) + *n*-C12 (2)

Afin d'étudier l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés thermodynamiques des mélanges à étudier, nous avons représenté simultanément l'évolution du coefficient d'activité du chlorobenzène en phase liquide, respectivement dans le *n*-octane (*n*-C8), le *n*-décane (*n*-C10) et le *n*-dodécane (*n*-C12) (**Figure III.10**, **Figure III.11** et **Figure III.12**).

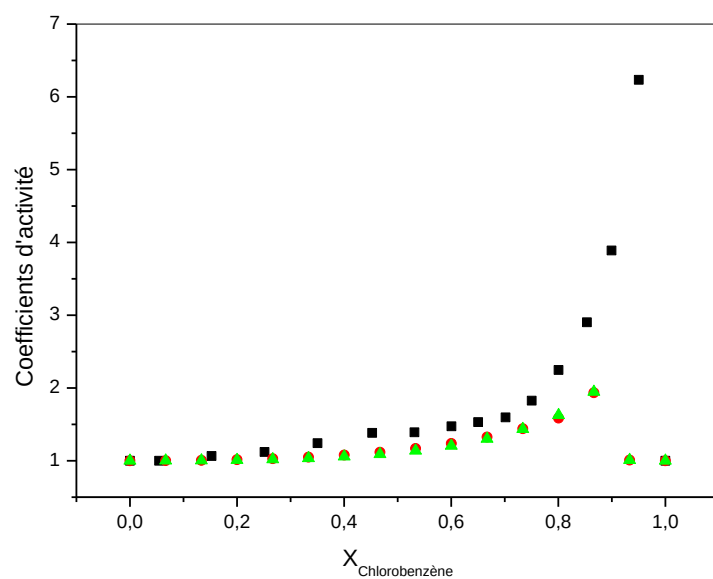


(■)  $\gamma$  expérimentale

(●)  $\gamma$  obtenu avec les paramètres du modèle UNIFAC.

(▲)  $\gamma$  obtenu avec les paramètres de Gmehling et al (DORTMUND).

**Figure III.10:** Représentation des coefficients d'activité {Chlorobenzène (1) + *n*-C8 (2)}.

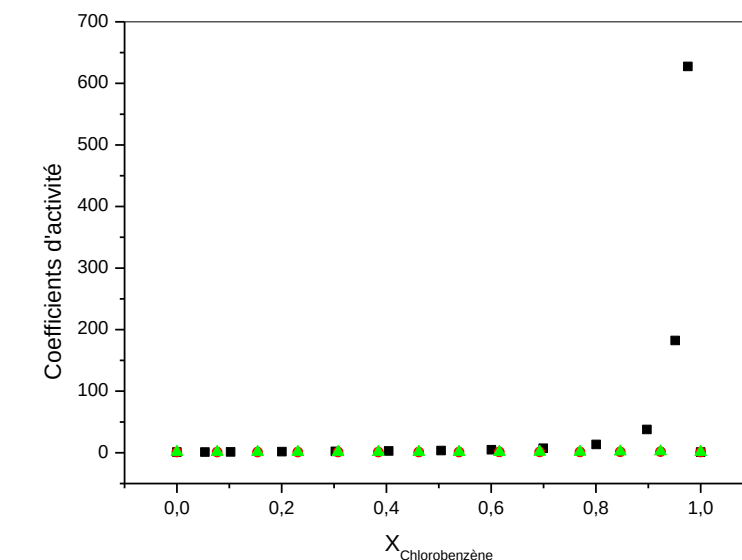


(■)  $\gamma$  expérimentale

(●)  $\gamma$  obtenu avec les paramètres du modèle UNIFAC.

(▲)  $\gamma$  obtenu avec les paramètres de Gmehling et al (DORTMUND).

**Figure III.11:** Représentation des coefficients d'activité {Chlorobenzène (1) + *n*-C10 (2)}.



(■)  $\gamma$  expérimentale

(●)  $\gamma$  obtenu avec les paramètres du modèle UNIFAC.

(▲)  $\gamma$  obtenu avec les paramètres de Gmehling et al (DORTMUND).

**Figure III.12:** Représentation des coefficients d'activité {Chlorobenzène (1) + *n*-C12 (2)}.

Les mélanges chlorobenzène/*n*-C8 et chlorobenzène/*n*-C10 présentent une déviation positive à l'idéalité. Ils sont caractérisés par une évolution décroissante des coefficients d'activité en fonction de l'augmentation de la fraction molaire de chlorobenzène; pour le premier système, la valeur maximale atteinte est de 1,5275 pour une fraction molaire égale à 44,45 % en chlorobenzène. Le coefficient d'activité atteint ainsi une valeur maximale de 6,2325 pour le mélange chlorobenzène/*n*-C10 correspondant à 4,95 % en *n*-C10 (voir les **Figure III.10 et III.11**). Plus le mélange s'enrichit en chlorobenzène, moins est l'influence du groupement aromatique sur la propriété thermodynamique considérée.

Ainsi, sur la **figure III.12**, les coefficients d'activité expérimentaux du chlorobenzène sont représentés avec les estimations fournies par les deux modèles étudiés. Le mélange chlorobenzène/*n*-C12 est caractérisé par une forte déviation à l'idéalité en particulier dans la zone à grande concentration en aromatique (chlorobenzène) : pour ce système, les coefficients d'activité ont des valeurs allant jusqu'à 627,5298 pour une composition égale à 97,55 % en chlorobenzène. Ceci est attribué aux fortes interactions que présente le groupement -CL. Ces observations confirment les résultats issus des travaux de Gayol et al. [64], ainsi qu'avec les travaux de González et al. [65]. Il a été également remarqué que, plus la chaîne du normal alcane est longue, plus les interactions énergétiques dans ce type de mélanges sont importantes. Cela s'explique plutôt par l'augmentation de la surface d'interactions entre les molécules formant ces mélanges, influant très fortement sur la valeur du coefficient d'activité.

## **CONCLUSION GENERALE**



### CONCLUSION GENERALE

Le thème de cette étude est le comportement thermodynamique des équilibres solide-liquide de trois systèmes binaires composés de chlorobenzène associé respectivement au *n*-octane, *n*-décane et *n*-dodécane. Cela nous a permis de souligner l'intérêt des diagrammes de phases solide-liquide pour caractériser les interactions moléculaires au sein des mélanges hydrocarbonés et ainsi contribuer à la compréhension du phénomène de miscibilité en phase condensée.

Dans un premier temps, l'analyse des propriétés thermodynamiques des constituants ainsi que la simulation des diagrammes d'équilibre au moyen des modèles de contribution de groupes UNIFAC et UNIFAC-Dortmund permettent d'analyser la longueur de la chaîne carbonée des *n*-alcanes sur le comportement des systèmes étudiés. Les résultats obtenus montrent que les modèles employés, reproduisent, de manière satisfaisante, les tendances générales des équilibres solide-liquide, et dans le cas de peu de données disponibles, permettent de modéliser les coefficients d'activité de façon performante. Le calcul des coefficients d'activité est élaboré par un logiciel (CHEMCAD). Néanmoins, des différences notées entre les résultats simulés et les données expérimentales montrent les limites des modèles prédictifs et le besoin d'un perfectionnement récent des paramètres interactionnels. Les résultats de cette étude renforcent également le rôle prépondérant de la thermodynamique des mélanges dans la mise au point d'outils de simulation fiables, pour le dimensionnement et l'optimisation de procédés industriels à base d'hydrocarbures aromatiques et paraffiniques.

À la lumière des résultats obtenus, plusieurs recommandations peuvent être émises. L'éventualité d'étendre l'étude expérimentale à d'autres systèmes contenant des hydrocarbures aromatiques substitués ou bien des *n*-alcanes plus lourds à masse molaire plus élevée, s'avérerait d'un précieux intérêt pour la base de données thermodynamiques disponibles. Dans la même veine, il serait opportun de réaliser des mesures complémentaires des enthalpies d'excès et des capacités calorifiques d'excès afin de parfaire l'interprétation des interactions moléculaires dans ces mélanges.

En guise de perspective, la possibilité d'utiliser des modèles thermodynamiques mieux élaborés comme COSMO-RS est susceptible d'améliorer les prévisions. Il serait également intéressant d'étudier des systèmes multicomposants représentatifs des fractions pétrolières réelles. Enfin, le développement de méthodes modernes d'optimisation numérique et d'intelligence artificielle pour l'ajustement des paramètres thermodynamiques constitue une voie de recherche prometteuse d'amélioration du pouvoir prédictif des modèles utilisés en génie chimique.

# **BIBLIOGRAPHIE**

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Vidal J., "Thermodynamique - Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique", Ed. Technip, Paris, (1973).
- [2] Bondi, A., "Physical Properties of Molecular Liquids, Crystals and Glasses", Wiley, New York, (1968).
- [3] Djordjevic N.M., "Solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbon solids in n-octadecane", *Thermochimica Acta*, 177 (1991).
- [4] Aoulmi, A., Bouroukba M., Solimando R., Rogalski M., "Thermodynamics of mixtures formed by polycyclic aromatic hydrocarbons with long chain alkanes", *Fluid Phase Equilibria*, 110 (1995).
- [5] Mahmoud, R., Solimando, R., Bouroukba M., "Solid-liquid equilibrium and excess enthalpy measurement in binary dibenzofuran or xanthen + long chain normal alkane} Systems". *J. Chem. Eng. Data.*, 45 (2000).
- [6] Khimeche K., Boumrah Y., Benziane M., Dahmani A., "Solid-liquid equilibria and purity determination for binary n-alkane + naphthalene systems", *Thermochimica Acta*, 444 (2006).
- [7] Hafsaoui S.L., R. Mahmoud R., "Solid-liquid equilibria of binary systems containing n-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran", *J. Therm. Anal. Cal.*, 88 (2007).
- [8] Mesplède I., Queyrel J.L., "Thermodynamique et cinétique chimique", Bréal, (1985).
- [9] Richet P., "Les bases physiques de la thermodynamique et application à la chimie", Belin Sup, Paris, (2000).
- [10] Belhachemi B., "Thermodynamique des solutions", OPU Alger, (1993).
- [11] Reisman A., "Phase equilibria: Basic principles, applications, experimental techniques", Academic Press, New York and London, (1970).
- [12] Prigogine I., "The molecular theory of solution ", North Holland publishing Company, Amsterdam, 312 (1957).
- [13] Redlich O., Kister A.T., "Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions", *Ind. Eng. Chem*, 40, 345-349 (1948).
- [14] Flory P.J., Huggins M.L., "Solutions of Long Chain Compounds", *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 440 (1941).
- [15] Donohue M. D., Prausnitz J. M., "Combinatorial Entropy of Mixing Molecules that Differ in Size and Shape. A Simple Approximation for Binary and Multicomponent Mixtures". *Can. J. Chem.*, 53 1586-1592 (1975).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [16] Renon H., Prausnitz J.M., "On the thermodynamics of alcohol—hydrocarbon solutions", Chem. Eng. Sci. 22 299–307 (1967).
- [17] Gibbs J.W., "The scientific papers Dover publications", New York, 353 (1961).
- [18] Hertz J., "Thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière", Edition du Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Nancy I (France), (1995).
- [19] Dahmani A., "Etude des propriétés thermodynamiques des mélanges de paraffines avec des solvants à polarité variable", thèse de Magister, USTHB, Alger (1986).
- [20] Belhachemi B., "Etude des équilibres", OPU Alger, (1993).
- [21] Renon H., Asselineau L., Cohen G., Raimbault C., "Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide", Ed. Technip, (1971).
- [22] Kiree V., "Cours de chimie physique", (1968).
- [23] Atkins P.W., "Physical chemistry", Oxford University Press, (2004).
- [24] Kehiaian H.V., Grolier J.P., Benson G.C., "Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasi chemical theory in term of group surface interactions". Journal de Chimie Physique, 75 (1978).
- [25] Kehiaian H.V., Pure App. Chem., 57 (1985).
- [26] Gunggenheim E.A., Mixtures, Oxford University Press, London, (1952).
- [27] Kehiaian H.V., "Group contribution methods for liquid mixtures: a critical review". Fluid Phase Equilib., 13 (1983) 243-252.
- [28] Kehiaian H.V., Gonzalez J.A., Garcia I., Cobos J.C., Casanova C., Cocero M.J., "Steric and inductive effects in binary mixtures of organic carbonates with aromatic hydrocarbons or tetrachloromethane". Fluid Phase Equilibria, 64 (1991).
- [29] Barker J.A., "Cooperative Orientation Effects in Solutions". J. Chem. Phys., 20 1526-1532 (1952).
- [30] Wilson G.M., "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing". J. Amer. Chem. Soc., 86 127-130 (1964).
- [31] Renon H., Prausnitz J.M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures". AIChE Journal. 14 135-144 (1968).
- [32] Derr E.L., Deal C.H., "Analytical solution of groups. Correlation of activity coefficients through structure group parameters". Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 32 (1969).
- [33] Fredenslund Aa., Jones R.L., Prausnitz J.M., "Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures", Aiche. J., 21 (1975).
- [34] Fredenslund Aa., J. Gmehling, P. Rasmussen, "VLE using UNIFAC", Edition Elsevier, Amsterdam, (1977).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [35] Skjold J.S., Kolbe B., Gmehling J., Rasmussen P., "Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension", Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 18 (1979).
- [36] Gmehling J., Onken, U., Grenzheuser P. "Vapor-liquid Equilibrium Data Collection", Dechema Chemistry Data Series, Frankfurt Main, Germany, 5 (1982).
- [37] Macedo E. A., Weidlich U., Gmehling J., Rasmussen P., "Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22 (1983).
- [38] Tiegs D., Gmehling J., Rasmussen P., Fredenslund A., "Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 4. Revision and extension". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 26 (1987).
- [39] Hansen, H. K., Rasmussen P., Fredenslund A., Schiller M. A., Gmehling J. "Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 30 (1991).
- [40] Larsen B.L, Rasmussen P., Fredenslund Aa., "A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing", Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987).
- [41] Weidlich U., Gmehling J., Ind. Eng. Chem. Res., (1987).
- [42] Flory P.J., Huggins M.L., "Solution of long chain compounds", J. Chem. Phys., 440 (1941).
- [43] Bondi A., "Van der Waals volumes and Radii.", The J. of Physical Chemistry, 68 (1964).
- [44] Sayegh S.G., Vera J.H., Chem. Eng. Sci., 35 (1980).
- [45] Donohue M.D., Prausnitz J.M., "Combinatorial entropy of mixing molecules that differ in size and shape. A simple approximation for binary and multi-components mixtures", Can. J. Chem., 53 (1975).
- [46] Kikic I., Alessi P., Rasmussen P., Fredenslund Aa., Can. J. Chem. Eng., 58 (1980).
- [47] Gmehling J., Li J., Schiller M., "A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties", Industrial & Engineering Chemistry Research, 32(1), 178-193 (1993).
- [48] Briard A.-J., Bouroukba M., Petitjean D., Hubert N., Dirand M., "Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous n-alkane series (C18 to C38 and C41, C44, C46, C50, C54, and C60)", Journal of Chemical & Engineering Data, 48(3), 497-513 (2003).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [49] Domalski E. S., Hearing E. D., "Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(1), 1-525 (1996).
- [50] Acree W. E., Chickos J. S., "Phase transition enthalpy measurements of organic and organometallic compounds", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(3), 1051-1330 (2006).
- [51] Chickos J. S., Acree W. E., "Enthalpies of sublimation of organic and organometallic compounds", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(2), 537-698 (2002).
- [52] Scott D. W., "Correlation of the chemical thermodynamic properties of alkane hydrocarbons", *Journal of Chemical Physics*, 60, 3144-3165 (1974).
- [53] Messerly J. F., "Low-temperature thermal data for n-pentane, n-heptadecane, and n-octadecane. Revised thermodynamic functions for the n-alkanes C5-C18", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 12, 338-346 (1967).
- [54] Kenisarin M. M., "Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage", *Solar Energy*, 107, 553-575 (2014).
- [55] Rossini F. D., Taylor W. J., "Method for determining freezing points and purity of hydrocarbons", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 32, 197-213 (1944).
- [56] Reisman A., "Phase Equilibria: Basic Principles, Applications, Experimental Techniques", Academic Press, New York and London (1970).
- [57] Burns G. W., Scroger M. G., Strouse G. F., Croarkin M. C., Guthrie W. F., "Temperature-Electromotive Force Reference Functions and Tables for the Letter-Designated Thermocouple Types Based on the ITS-90", NIST Monograph 175 (1993).
- [58] Powell R. L., Hall W. J., Hyink C. H., Sparks L. L., Burns G. W., Scroger M. G., Plumb H. H., "Thermocouple Reference Tables Based on the IPTS-68", NBS Monograph 125 (1974).
- [59] Mangum B. W., Furukawa G. T., "Guidelines for Realizing the International Temperature Scale of 1990", NIST Technical Note 1265 (1990).
- [60] Quinn T. J., *Temperature*, Academic Press, London (1990).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [61] Nicholas J. V., White D. R., "Traceable Temperatures: An Introduction to Temperature Measurement and Calibration", Wiley, Chichester (2001).
- [62] Bentley R. E., Handbook of Temperature Measurement, Vol. 3: The Theory and Practice of Thermoelectric Thermometry, Springer, Singapore (1998).
- [63] Bureau International des Poids et Mesures, Guide to the Realization of the ITS-90: Thermocouple Thermometry, BIPM (2023).
- [64] Blanco, A., Gayol, A., Gómez-Díaz, D., Navaza, J. M. "Temperature dependence of the properties of ternary systems ethanol + water + an aliphatic alkane (C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>)". Physics and Chemistry of Liquids, 54(3), 325–369 (2016).
- [65] J.A. González, L.F. Sanz, F. Hevia, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, "Thermodynamics of chlorobenzene, or bromobenzene, or 1-chloronaphthalene, or 1,2,4-trichlorobenzene + alkane mixtures", J. Mol. Liq. 348 118282 (2022).

# **ANNEXES**



### ANNEXE 1

#### ANNEXE : MODE D'UTILISATION DU LOGICIEL CHEMCAD DANS L'ETUDE



Figure A.1.1 : Logo du logiciel CHEMCAD

Cet annexe présente les étapes suivies sur le logiciel CHEMCAD pour réaliser la modélisation thermodynamique. Le mélange (Chlorobenzène + *n*-Octane) a été utilisé comme exemple illustratif des étapes appliquées à l'ensemble des mélanges étudiés

#### Interface principale de CHEMCAD:

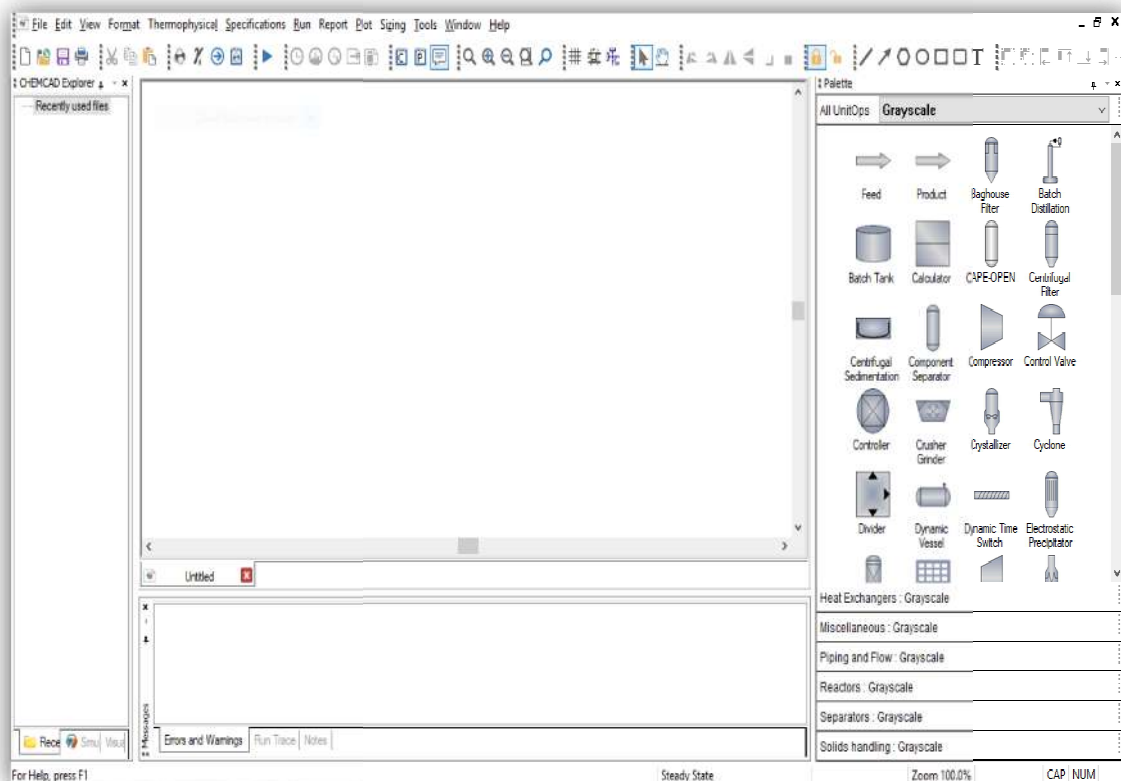


Figure A.1.2 : Interface principale de CHEMCAD

## ANNEXE 1

### Configuration des unités:

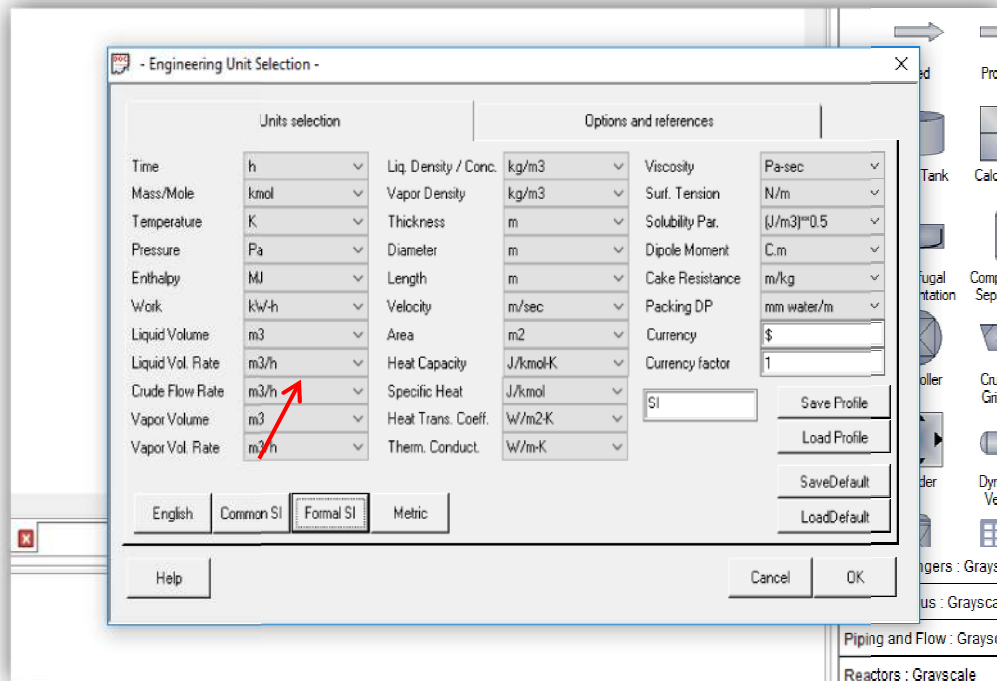


Figure A.1.3 : Paramétrage des unités d'ingénierie (Format Units)

### Sélection des composants:

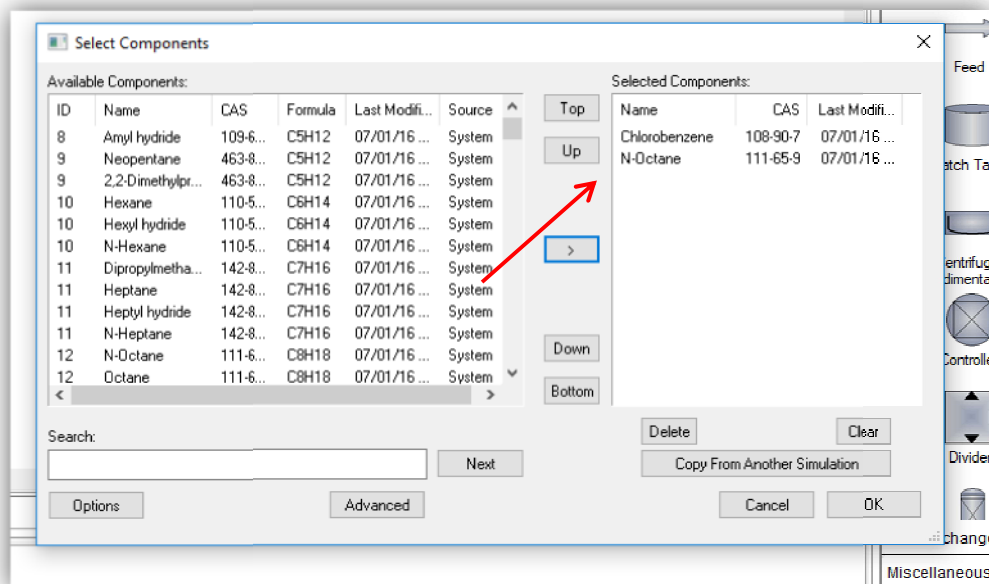


Figure A.1.4 : Choix des composants chimiques du mélange (Chlorobenzène et n-Octane)

## Validation des paramètres de simulation :

The selection of thermodynamic models is based on the component class data availability as well as the T/P operation range of the process. Use the suggestions of the expert system as a guide only.

Select components to ignore (e.g., non process utilities)

|                 |        |
|-----------------|--------|
| 1 Chlorobenzene | <None> |
| 2 N-Octane      | <None> |
| <None>          | <None> |

Please enter the temperature/pressure range of the process:

Temperature Min: 274.15 K  
 Temperature Max: 373.15 K  
 Pressure Min: 101325 Pa  
 Pressure Max: 1.03421e+006 Pa  
 BIP data threshold: 0.5

Buttons: Help, Cancel, OK

Figure A.1.5 : Définition de l'intervalle de (T, P)

## Modèle thermodynamique:

Thermodynamic Settings

K-value Models | Enthalpy Models | Transport Properties

Global K-value Model: UNIFAC

The enthalpy model has been updated to reflect your K-model changes.

Ethane/Ethylene, Propane/Propylene:

- ☒ Regular SRK/PR BIPs
- ☐ Special SRK/PR BIPs

Vapor Phase Association: No association

Vapor Fugacity/Poynting Correction:

- ☐ Correction using SRK
- ☒ No Correction

SRK/PR Alpha function:

- ☒ Standard SRK/PR
- ☐ Boston-Mathias extrapolation
- ☐ Special PSRK Gas/Physical Solvent Package

Global Phase Option:

- ☒ Vapor/Liquid/Solid
- ☐ Vapor/Liquid/Liquid/Solid

Water/Hydrocarbon Solubility:

- ☒ Miscible
- ☐ Immiscible

Wilson model salt: <None>

No. of BIP sets: 1

Default BIP set: 1

☐ Set Henry components

☐ Set local thermodynamics

☐ Clear all local thermodynamics

☒ Refresh input streams for local H models.

☐ Thermo Acceleration option

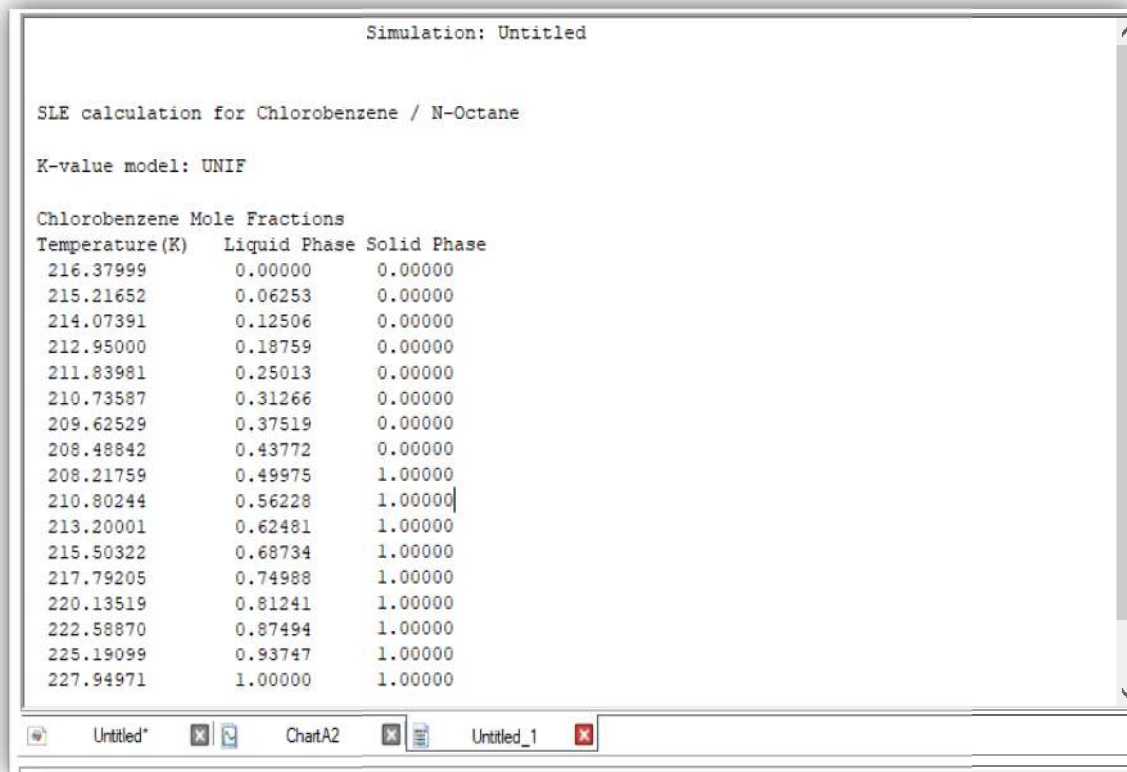
Options in gray are not applicable for this K-value option

Buttons: Help, Cancel, OK

Figure A.1.6 : Sélection du modèle thermodynamique approprié

## ANNEXE 1

### Extraction des résultats:



**Figure A.1.7 :** Résultats de simulation (Fraction molaire et Température)

## ANNEXE 2

### ANNEXE 3: EXEMPLE DE CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE SELON LE MODELE UNIFAC ORIGINAL

Pour cet exemple de calcul des coefficients d'activité, nous considérerons le système binaire {Chlorobenzène (1) + Octane (2)}, en utilisant le modèle UNIFAC dans sa version originale.

Soit à calculer le coefficient d'activité du constituant Chlorobenzène en solution dans l'Octane à 210.94 K, pour une fraction molaire du chlorobenzène égale à 0.3005. Chacun des deux constituants sera caractérisé par ses groupements constitutifs, obtenant ainsi les valeurs des coefficients  $v_{k,i}$ . On a ainsi  $v_{1,1} = 5$ ,  $v_{1,2} = 0$ ,  $v_{2,1} = 1$ ,  $v_{2,2} = 0$ ,  $v_{3,1} = 0$ ,  $v_{3,2} = 2$ ,  $v_{4,1} = 0$ ,  $v_{4,2} = 6$ .

|               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> | ACH | ACCL |
|---------------|-----------------|-----------------|-----|------|
| Chlorobenzène | 0               | 0               | 5   | 1    |
| n- Octane     | 2               | 6               | 0   | 0    |

On recherchera ensuite les valeurs des paramètres de volume ( $R_k$ ) et de surface ( $Q_k$ ) pour chaque groupe:

|   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> | ACH    | ACCL   |
|---|-----------------|-----------------|--------|--------|
| R | 0.9011          | 0.6744          | 0.5313 | 1.1562 |
| Q | 0.848           | 0.540           | 0.400  | 0.844  |

Les paramètres d'interactions correspondants sont:

|                                  | CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> | ACH    | ACCL  |
|----------------------------------|----------------------------------|--------|-------|
| CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> | 0                                | 61.13  | 11.44 |
| ACH                              | -11.12                           | 0      | 187.0 |
| ACCL                             | 106.8                            | -97.27 | 0     |

#### 1. Calcul du terme combinatoire

Les paramètres de volume et de surface des constituants sont calculés par application de la

relation (III.53):

## ANNEXE 2

---

$$r_1 = 3.8127, \quad q_1 = 2.844$$

$$r_2 = 5.8486, \quad q_2 = 4.936$$

D'où les fractions volumiques et surfaciques des deux constituants sera égale à:

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j x_j q_j}$$

En utilisant les équations (III.50) et (III.51), on aura:

$$l_1 = 2.0308$$

$$l_2 = -0.2856$$

$$\text{et } \ln \gamma_1^c = 0.0235$$

### 2. Calcul du terme résiduel:

Les facteurs de Boltzmann  $\psi_{mn}$  sont calculés au moyen de l'équation (III.59):

$$\psi_{1,2} = \exp\left(\frac{-61.13}{210.93}\right) = 0.7484$$

$$\psi_{1,1} = 1, \quad \psi_{1,2} = 0.7484, \quad \psi_{1,3} = 0.9472$$

$$\psi_{3,1} = 0.6027, \quad \psi_{3,2} = 1.5858, \quad \psi_{3,3} = 1$$

$$\psi_{2,1} = 1.0541, \quad \psi_{2,2} = 1, \quad \psi_{2,3} = 0.4121$$

On procède au calcul du coefficient d'activité  $\Gamma_{k,1}$  ( $k = 1, 3$ ) de chacun des trois groupes dans le constituant 1 pur; les fractions molaires de ces groupes sont obtenues par la relation (III.58) appliquée au seul constituant considéré:

$$x_{i,1} = \frac{V_{i,1}}{V_{1,1} + V_{2,1} + V_{3,1}} \text{ et } i = 1, 2, 3$$

$$\text{D'où : } x_{1,1} = 0.833$$

$$x_{2,1} = 0.167$$

En appliquant la relation (III.57), on peut déduire les paramètres de surface:

## ANNEXE 2

---

$$\theta_{i,1} = \frac{x_{i,1}Q_i}{Q_i x_{i,2} + Q_i x_{i,1} + Q_i x_{i,1}} \text{ tel que: } i = 1, 2, 3$$

$$\text{Donc : } \theta_{1,1} = 0.7032$$

$$\theta_{2,1} = 0.2968$$

L'application de l'équation (III.56) donne :

$$\Gamma_{1,1} = 1.0130$$

$$\Gamma_{2,1} = 1.0675$$

Il en est de même pour le mélange:

$$X_i =$$

D'où :

$$X_1 = 0.2031$$

$$X_2 = 0.0406$$

$$X_3 = 0.7563$$

Avec des fractions de surfaces de l'ordre de:

$$\theta_1 = 0.1496$$

$$\theta_2 = 0.0631$$

$$\theta_3 = 0.7872$$

D'où les valeurs des coefficients d'activité de chaque groupe dans le mélange:

$$\ln \Gamma_1 = 0.0129$$

$$\ln \Gamma_2 = 0.0654$$

Enfin, par application de l'équation (III.56) on aura:

$$\ln \gamma_1^R = 0.5771$$

En considérant les termes résiduel et combinatoire, on abouti à :

$$\ln \gamma_1 = 0.5771 - 0.0235 = 0.6006, \text{ donc } \gamma_1 = 1.8232$$

## Résumé:

Les méthodes de groupes sont d'un très grand apport pour déterminer les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges. Leur importance réside dans le dimensionnement des appareils en génie chimique, nécessitant des modèles reproduisant correctement les équilibres liquide-solide pour prévoir une séparation efficace par cristallisation fractionnée.

En raison de la complexité du transport des fluides pétroliers, notre étude porte sur la modélisation des mélanges binaires chlorobenzène/*n*-alcane (*n*-octane, *n*-décane, *n*-dodécane) par les méthodes de contribution de groupes. Pour étudier ces équilibres solide-liquide, nous avons appliqué les modèles UNIFAC et UNIFAC Dortmund, en considérant les interactions énergétiques entre les groupements fonctionnels.

Un problème essentiel reste la constance des paramètres de groupes. L'analyse expérimentale originale des diagrammes de phase liquide-solide et l'application des modèles révèlent leur variation selon l'entourage moléculaire, permettant de déterminer les coefficients d'activité et les limites d'application aux systèmes aromatiques chlorés.

**Mots clés :** Coefficient d'activité, Équilibres solide-liquide, Méthode de contribution de groupes, UNIFAC, UNIFAC Dortmund, *n*-alcane, chlorobenzène.

## Abstract:

Group contribution methods are highly valuable for determining thermodynamic properties of pure compounds and mixtures. Their importance lies in equipment design in chemical engineering, requiring models that accurately reproduce solid-liquid equilibria to predict efficient fractional crystallization separations.

Due to the complexity of petroleum fluid transport, our study focuses on modeling binary mixtures of chlorobenzene/*n*-alkanes (*n*-octane, *n*-decane, *n*-dodecane) using group contribution methods. To investigate these solid-liquid equilibria, we applied UNIFAC and UNIFAC Dortmund models, considering energetic interactions between functional groups.

A key challenge remains the constancy of group parameters. The original experimental analysis of liquid-solid phase diagrams and model applications reveal their variation according to molecular environment, enabling determination of activity coefficients and application limits to chlorinated aromatic systems.

**Keywords:** Activity coefficient, Solid-liquid equilibria, Group contribution method, UNIFAC, UNIFAC Dortmund, *n*-alkanes, chlorobenzene.

## ملخص:

الطرق القائمة على المساهمات الجماعية ذات أهمية كبيرة لتحديد الخصائص الديناميكية الحرارية للأجسام النقية والخلائط. أهميتها تكمن في تصميم المعدات في الهندسة الكيميائية، حيث تتطلب نماذج تعيد إنتاج توازنات السائل-صلب بدقة للتنبؤ بالفصل الفعال بالتبلور التجزيئي.

نظراً لتعقيد نقل السوائل البترولية، نُركز دراستنا على محاكاة الخلائط الثنائية كلوروبنزين/*n*-ألكانات (*n*-أوكتان، *n*-ديكان، *n*-دوديكان) باستخدام طرق المساهمات الجماعية. لدراسة هذه توازنات الصلب-السائل، طبقنا نموذجي UNIFAC و UNIFAC Dortmund، مع مراعاة التفاعلات الطاقية بين المجموعات الوظيفية. المشكلة الأساسية تتمثل في ثبات معاملات المجموعات. التحليل التجريبي الأصلي لمخططات طور السائل-صلب وتطبيق النماذج يكشفان تباينها حسب البيئة الجزيئية، مُمكنين تحديد معاملات النشاط وحدود التطبيق على الأنظمة العطرية الكلورية.

**الكلمات المفتاحية:** معامل النشاط، توازنات الصلب-السائل، طريقة المساهمات الجماعية، UNIFAC، UNIFAC Dortmund، *n*-ألكانات، كلوروبنزين.