



N° d'ordre :....
N° de série :....

République Algérienne Démocratique et Populaire

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**

UNIVERSITE D'EL-OUED

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Mémoire de fin d'étude
Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et technologie

Filière : génie des procédés

Spécialité : génie chimique

Présenté par: MAHMOUDI ABDELJALIL

Thème

**Traitement thermodynamique des équilibres
entre phases de systèmes binaires hydrocarbonés**

Soutenu publiquement le 08/09/2013 devant le Jury composé de:

Président:	M. O. BEN MYA	M.A.A	U- El Oued
Examineurs:	M. D. BARANI	M.A.B	U- El Oued
	M. A. KHIWANI	M.A.B	U- El Oued
Rapporteur:	M. I. BOUDOUH	M.A.B	U- El Oued

2012-2013

Remerciements

Je remercie avant tout, ALLAH le tout puissant, de m'avoir guidé durant toutes mes années de formation et m'avoir permis la réalisation de ce présent travail.

Je remercie particulièrement Mr BOUDOUH Issam pour la confiance qu'il m'a accordée et pour le suivi de mon travail. Il en est ainsi Mr S.L. HAFSAOUI pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail, ses précieux conseils et pour l'aide qu'il m'a apportée.

Je tiens à remercier le chef de département Mr S. Laouini, pour son aide, les moyens mis à ma disposition et ses précieux conseils.

J'exprime toute ma gratitude pour les différents Membres du Jury, Messieurs A. BOUGHEZAL , D. BARRANI et A. KHIWANI, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Mr T. ZAIZ pour m'avoir aidé et pour son intérêt à mon travail.

Toute mon amitié va vers mes collègues de la promo et puis le personnel de l'université, pour la bonne ambiance qu'ils ont su créer.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à mes PARENTS et à mes enseignants et les remercie chaleureusement pour tout.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Introduction.....	3
I.1.Fonctions thermodynamiques.....	3
I.1.1.Energie interne.....	3
I.1.2.Entropie.....	4
I.1.3. Enthalpie.....	4
I.1.4.Energie libre.....	4
I.1.5. Enthalpie libre.....	4
I.1.6. Relation de Maxwell.....	5
I.2. Interactions intermoléculaires.....	5
I.2.1. Interactions électrostatiques.....	5
I.2.2. Interactions de polarisation.....	6
I.2.3. Interactions de Van der Waals.....	6
I.2.4. Liaisons hydrogène.....	8
I.3.Propriétés des corps purs.....	9
I.3.1. Relation PVT.....	9
I.3.2. Relation de Clapeyron.....	10
I.3.3. Propriétés résiduelles.....	12
I.3.3. 1.Enthalpie résiduelle.....	12
I.3.3. 2.Fugacité.....	13
I.4.Caractérisation des mélanges.....	14
I.4.1. Grandeurs molaires partielles.....	14
I.4.2. Potentiel chimique.....	15

I.4.3. Fugacité.....	15
I.4.4. Grandeurs de mélange – Activité.....	16
Introduction.....	18
II.1.Les fonctions d'état.....	18
II.2.Les équations d'état.....	18
II.3.Notion de phase	18
II.4.Conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-liquide	19
II.4.1.Transition du premier ordre.....	20
II.4.2Transition du second ordre	22
Introduction.....	25
III.1.Le Coefficient d'Activité Fonctionnel Universel (UNIFAC)	25
III.1.1.Partie combinatoire.....	26
III.1.2.Partie résiduelle.....	27
III.2.Modifications du modèle UNIFAC.....	28
III.2.1.Modification de Larsen (modèle de Lyngby).....	29
III.2.2.Modification de Weidlich et Gmehling (modèle de Dortmund).....	31
III.3.Modèle du réseau rigide.....	31
III.4.Modèle de Wilson	33
III.5.Modèle NRTL	34
III.6. Modèle UNIQUAC	35
III.7. Modèle FlexQUAC	36
Introduction.....	38
IV.1.Mélanges étudiés.....	40
IV.2. Estimation des coefficients d'activité.....	41
IV.3. Estimation des paramètres d'interactions énergétiques.....	41

IV.4. Polarité et contribution des groupes.....	42
IV .5. Résultats et discussion.....	43
CONCLUSION GENERALE.....	55
ANNEXES	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	

TABLE DES NOTATIONS

A_k	:	Surface de van der Waals du groupe k
A_{kl}	:	Paramètre d'interaction de groupe
a	:	Paramètre énergétique
b	:	Covolume
a_i	:	Activité du composé i
a_{nm}	:	Paramètre d'interaction de groupe
b_{nm}	:	Paramètre d'interaction de groupe
c_{nm}	:	Paramètre d'interaction de groupe
C_p	:	Capacité calorifique [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
ΔH_i^f	:	Chaleur molaire [Joule]
$\Delta c_{p_i}^f$:	Capacité calorifique molaire de fusion
ELL	:	Equilibre liquide-liquide
ELS	:	Equilibre liquide-solide
f	:	Fugacité
F	:	Fonction objectif
G	:	Enthalpie libre [Joule]
G^M	:	Enthalpie libre de mélange [Joule]
G_i^M	:	Enthalpie libre partielle de mélange [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
$G_{m,i}$:	Enthalpie libre molaire du constituant i [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G^E	:	Energie de Gibbs d'excès [Joule]
ΔG_m^{XS}	:	Energie molaire d'excès de Gibbs [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G^E	:	Enthalpie libre d'excès [Joule]
g	:	Enthalpie libre molaire [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
g_{St}	:	Paramètre d'inter-échange
H	:	Enthalpie [Joule]
H^M	:	Enthalpie de mélange [Joule]

H_i	:	Enthalpie molaire partielle [J.mol^{-1}]
H_i^M	:	Enthalpie molaire partielle de mélangé E
H^E	:	Enthalpie d'excès [Joule]
h^E	:	Enthalpie molaire d'excès [J.mol^{-1}]
GP	:	Gaz parfait
HC	:	Hydrocarbure
K_n	:	Constante caractérisant l'équation d'état
k_{ij}	:	Paramètre d'interaction du second coefficient du Viriel
m	:	Masse [Kg]
NG	:	Nombre total de groupes
n	:	Nombre de moles
n_T	:	Nombre total de moles
P	:	Pression [atm]
P_i	:	Pression partielle [atm]
Q_k	:	Paramètre de surface du groupe k
q_i	:	Surface relative de van der Waals du composé i (cm ²)
R	:	Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_k	:	Paramètre de volume du groupe k
r_i	:	Volume relatif de van der Waals (cm ³)
S	:	Entropie (J.K ⁻¹)
S^E	:	Entropie d'excès [$\text{J.mol}^{-1} \text{ .K}^{-1}$]
S_m	:	Entropie molaire [$\text{J.mol}^{-1} \text{ .K}^{-1}$]
$S_{m,i}$:	Entropie molaire du constituant i [$\text{J.mol}^{-1} \text{ .K}^{-1}$]
solv	:	Solvant
SLE	:	Equilibre liquide-solide
T	:	Température [K]
T_m	:	Température de fusion [K]
$T_{f,w}$:	Température de congélation de l'eau pure [K]

T_i^f	:	Température de fusion relative au constituant i [K]
U	:	Energie interne [Joule]
U_m	:	Energie interne molaire [$J \text{ mol}^{-1}$]
V	:	Volume [m]
V_m	:	Volume molaire [$m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
V	:	Volume de mélange [m]
V_i	:	Volume molaire partiel [$m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
V^{M_i}	:	Volume molaire partiel de mélange [$m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
V_k	:	Volume molaire absolue propre au groupe k [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
V^E	:	Volume d'excès [m]
x	:	Fraction molaire
Y	:	Fonction thermodynamique
Y	:	Fonction de mélange
Y^E	:	Fonction d'excès
Y_i	:	Grandeur molaire partielle du constituant i
Z_m	:	Grandeur molaire

LETTRES GRECQUES

γ	:	Coefficient d'activité
ρ	:	Masse volumique [$\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
μ	:	Potentiel chimique
μ_i^M	:	Potentiel chimique du constituant i dans le mélange
μ_i^E	:	Potentiel chimique d'excès du constituant i
Φ	:	Nombre de phases
∂	:	Dérivée partielle

V, M	:	Constantes relatives à l'équation d'état et à la règle de mélange
Γ_i^K	:	Coefficient d'activité du groupe k dans une solution contenant
Γ^k	:	Coefficient d'activité du groupe k dans le mélange
θ_i	:	Fraction moléculaire surfacique du composé i
Φ_i	:	Fraction moléculaire volumique
v_i^k	:	Nombre de groupes du type k dans la molécule i
ρ	:	Densité
Ψ_{nm}	:	Paramètre du coefficient d'activité résiduel, dépendant de T
Δ	:	Accroissement fini d'une fonction ou d'une propriété
σ	:	Ecart type
τ_{ij}	:	Paramètre d'interaction énergétique entre deux composants i et j

Fraction de surface de type s dans le système

v_j^c	:	Nombre de groupes dans la molécule i
ϑ	:	Paramètre énergétique dans les règles de mélange MHV
λ_{ij}	:	Paramètre d'énergie, déterminé empiriquement
α_{ij}	:	relatif à la répulsion non aléatoire des molécules, i autour des j

EXPOSANTS

*	:	Relatif au corps pur
o	:	Relatif à l'état standard
C	:	Terme combinatoire
E	:	Grandeur d'excès
f	:	Relatif à la fusion
id	:	Relatif à l'état idéal

l	:	Phase liquide
M	:	relatif au mélange
R	:	Terme résiduel
X _s	:	relatif à une propriété d'excès
v	:	Phase vapeur

INDICES

Cal	:	Valeur calculée
Exp	:	Valeur expérimentale
i	:	Relatif au composé i
k	:	Relatif au composé k
w	:	Relatif au volume ou à la surface de van der Waals
T	:	total
F, fus	:	Relatifs à la fusion

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans un axe de recherche concernant les conditions thermodynamiques de la déposition de la phase solide, à partir d'un mélange de molécules organiques à haut poids moléculaire. Plusieurs travaux ont été consacrés aux propriétés thermodynamiques des mélanges de molécules aliphatiques, mais peu l'ont été pour les mélanges formés de structures complexes telles les molécules aromatiques ou hétéropolyaromatiques. Ce domaine de la thermodynamique des séparations est particulièrement complexe si l'on vient à estimer les interactions énergétiques entre les structures présentes dans les mélanges à étudier. Nous aurons à utiliser dans cette étude, le peu de données recensées dans la littérature et relatives à ces mélanges complexes, pour discuter des propriétés thermodynamiques des systèmes constitués par des polyaromatiques et des hétéropolyaromatiques. Notre démarche est basée sur l'hypothèse que, la connaissance des équilibres liquide-solide de ces systèmes peut être utile à l'interprétation du comportement des fluides à haut poids moléculaire en mélange, puis mettre en évidence l'utilité des modèles prédictifs, tels que UNIFAC, pour représenter les mélanges constitués de ces composés très peu volatils. Nous aurons également à poursuivre cette analyse pour éclaircir des problèmes apparaissant lors du traitement thermodynamique des mélanges de molécules de taille importante. Les systèmes à considérer dans ce travail sont de deux sortes. Le premier type de mélange comprend les composés aromatiques polycycliques tels que le naphthalène, le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, le biphényl, le chrysène, l'acénaphène, le naphthalène, le fluorène et l'anthracène. Le second type concerne les systèmes formés de composés hétéropolyaromatiques polaires tels que le dibenzofurane, l'indole, le benzène, le diphényléther et le 2-méthyl-naphthalène. La faible précision des données disponibles dans la littérature, obtenues à des températures élevées, ainsi que la nature incomplète des informations thermodynamiques apportées par les courbes d'équilibre liquide-solide, imposent un traitement simultané des résultats de plusieurs séries de données. Ceci peut être réalisé en utilisant des méthodes de contribution de groupes. Nous utilisons à cet effet le modèle UNIFAC modifié par Larsen et al. Puis par Weidlich et Gmehling [40, 41]. Le chapitre premier traitera du formalisme thermodynamique nécessaire à une meilleure appréhension des équilibres entre phases. Le second mettra en exergue le lien entre l'utilisation des méthodes prédictives et ces équilibres entre phases.

Au chapitre III, seront présentés dans le détail les modèles usuels, applicables le plus souvent dans la prédiction des équilibres entre phases à l'aide des méthodes d'additivité des groupes. L'analyse et la discussion des résultats obtenus en testant les performances du modèle UNIFAC dans ses deux versions (Dortmund et Lyngby) feront l'objet du chapitre IV. Nous discuterons dans ce chapitre des limites d'application des méthodes de contribution de groupes aux systèmes publiés dans la littérature et formés de molécules à haut poids moléculaire, puis nous conclurons sur les propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés.

CHAPITRE I

FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Introduction

L'importance des procédés de séparation faisant appel aux propriétés sélectives d'un solvant, tels l'extraction, la distillation extractive et azéotropique, motive pour une grande part l'intérêt accordé à l'étude des interactions moléculaires en phase liquide. Mais alors que la théorie permet pour les états gazeux et solide de bien représenter les phénomènes observés, il est difficile de rendre théoriquement et complètement compte des propriétés de l'état liquide.

L'étude des équilibres entre phases ou des bilans énergétiques implique l'évaluation des propriétés thermodynamiques. En raison de l'existence des forces de cohésion inter moléculaires, le calcul de ces propriétés thermodynamiques à l'état gazeux parfait ne constitue qu'une première étape ; comprendre le comportement de corps purs en solution n'étant en soi qu'une seconde étape, mais est au demeurant essentielle. Il convient de connaître les grandeurs thermodynamiques nécessaires et indispensables à l'application des méthodes prédictives, en tant que base de données minimale permettant d'atteindre dans un très large domaine des températures, des pressions et de la composition, les propriétés thermodynamiques à étudier.

I.1.Fonctions thermodynamiques

L'énergie libre et l'enthalpie libre sont comme l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie, des fonctions extensives ; l'évolution de chacune de ces propriétés permet de juger de la possibilité ou de l'impossibilité d'une transformation, selon la nature des contraintes maintenues au cours de cette transformation. Ces fonctions sont appelées potentiels thermodynamiques [1]; il conviendra ainsi de connaître essentiellement les variations de ces fonctions en tenant compte des propriétés du système.

I.1.1.Energie interne

Pour tout système, il existe une forme d'énergie propre U appelée énergie interne, fonction d'état extensive du système étudié [2]. Pour un système fermé, la variation de cette énergie est la somme du travail W et de la chaleur Q échangés avec le milieu extérieur [3].

$$\Delta U = Q + W \tag{I.1}$$

Pour un système ouvert, il faut inclure la variation de l'énergie thermique véhiculée par la matière échangée avec le milieu extérieure.

I.1.2. Entropie

Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive S appelée entropie. Sa variation lors d'une transformation finie est :

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S \quad (\text{I. 2})$$

$\Delta_e S$ est l'entropie de transfert et $\Delta_i S$ l'entropie créée au sein du système.

Pour une transformation élémentaire d'un système fermé à température T :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{I. 3})$$

δQ étant la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

I.1.3. Enthalpie

L'enthalpie H d'un système ayant une énergie interne U , une pression p et un volume V , est définie par la relation :

$$H = U + pV \quad (\text{I. 4})$$

I.1.4. Energie libre

L'énergie libre F ou énergie de Helmholtz est par définition :

$$F = U - TS \quad (\text{I. 5})$$

I.1.5. Enthalpie libre

L'enthalpie libre G ou énergie de Gibbs est par définition :

$$G = H - TS \quad (\text{I. 6})$$

Ces fonctions d'état sont extensives et leurs différentielles sont exactes.

I.1.6. Relation de Maxwell

Les variations élémentaires des fonctions d'état sont des différentielles exactes. Il en résulte les relations connues sous le nom de relations de Maxwell [2]:

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (I.7) \quad v = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (I.8)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (I.9) \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad (I.10)$$

Les dérivés de ces fonctions thermodynamiques permettent d'évaluer écarts par rapport aux lois du gaz parfaits.

I.2. Interactions intermoléculaires

I.2.1. Interactions électrostatiques

L'interaction électrostatique entre différents centres de force d'une même molécule ou de deux molécules, peut être calculée [4] par la loi de Coulomb comme une somme d'interactions entre des paires de charges ponctuelles q_i qui habituellement localisées sur les atomes (figure I.1)

$$E^{coulomb} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (I.11)$$

ϵ représente la permittivité du vide, N_A et N_B le nombre de charges ponctuelles dans les deux molécules.

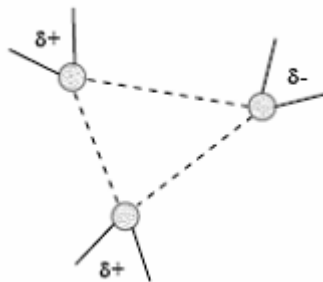


Figure I.1:Schéma de principe représentant des interactions électrostatiques [4]

I.2.2. Interactions de polarisation

Le phénomène de polarisation apparaît lorsque les molécules d'un système sont soumises à un champ électrique extérieur. Dans ce cas, les nuages électroniques des molécules se déforment ; cette déformation se traduit par l'apparition de moments induits.

L'énergie de polarisation peut se décomposer en deux contributions : la première positive, représente l'énergie qu'il faut fournir au système pour qu'il se polarise (car le nuage électronique déformé ne correspond pas à une situation d'équilibre de la molécule isolée), la deuxième contribution négative, traduit la stabilisation due à l'interaction des moments induits avec les autres charges et moments multipolaires présents dans le milieu considéré. Le système se polarise de telle sorte que la somme des deux contributions soit l'énergie de polarisation) est minimale. Cette énergie est représentée par une fonction de potentiel en $(1/r^3)$, semblable à la loi de Coulomb et a donc une portée moindre que l'interaction électrostatique en $(1/r)$. En pratique, ces interactions ne sont prises en compte que pour des cas particuliers, car il est souvent remarqué que les forces de polarisation contribuent de manière peu conséquente à l'énergie totale d'interaction.

I.2.3. Interactions de Van der Waals

Les interactions électrostatiques et les énergies de polarisation, à elles seules, ne peuvent tenir compte de toutes les interactions non liantes d'un système. Un exemple évident est celui des atomes d'un gaz rare où, tous les moments multipolaires et les charges ponctuelles sont nuls. Il est cependant clair qu'il existe des interactions entre les atomes, ce qui explique l'apparition de ce gaz rare sous forme liquide ou solide et l'existence d'un écart du comportement du gaz idéal. Ces déviations du comportement de ce gaz idéal ont été quantifiées par Van der Waals au 19^{ème} siècle. Les interactions sont en fait la combinaison de deux termes : un terme répulsif traduisant le recouvrement des nuages électroniques de même polarité à courtes distances et un terme attractif lié aux forces dispersives qui apparaissent instantanément durant les fluctuations des nuages électroniques (figure I.2).

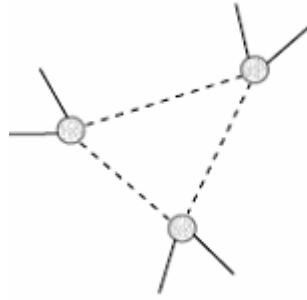


Figure I.2:Schéma de principe représentant des interactions de Van der Waals [4]

Les forces répulsives sont locales et plus intenses ; leur portée est très courte et elles délimitent une sphère quasi impénétrable autour du noyau des atomes. L'énergie de répulsion est une fonction rapidement croissante lorsque la distance r séparant les deux atomes diminue ; elle est assez bien représentée par une fonction exponentielle:

$$E_{rep}^{VDW}(r) = \lambda \exp(-ar) \quad (\text{I. 12})$$

ou par une loi d'évolution en $(1/r)^n$, avec n pouvant aller de 9 à 16.

$$E_{rep}^{VDW}(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \quad (\text{I. 13})$$

Par contre, les forces de dispersion sont plus difficiles à décrire ; elles proviennent des interactions entre les composantes non permanentes (fluctuantes) des charges électroniques et interviennent même si aucune des molécules ne présente un dipôle ou un quadripôle permanent. Les expressions mathématiques obtenues sont assez complexes, mais l'énergie de dispersion varie en $(1/r^6)$ pour les termes d'origine dipolaire, en $(1/r^8)$ pour les termes d'origine dipôle/quadripôle et en $(1/r^{10})$ pour les interactions quadripôle/quadripôle ; il en est ainsi pour les interactions entre multipôles d'ordre supérieur.

La plus connue des fonctions de potentiel de type Van der Waals est la fonction de Lennard-Jones, dans laquelle les énergies de dispersion et de répulsion sont définies par une seule et même expression s'écrivant pour les deux molécules, i et j neutres et non polaires, sous la forme:

$$E_{ij}^{VDW}(r) = E_{rep} + E_{disp}(r) = \sum_i \sum_j 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 \right] \quad (\text{I. 14})$$

Les indices i et j représentent respectivement, les atomes de la première et de la seconde molécule. Cette équation contient deux paramètres ajustables: le diamètre de collision

σ_{ij} ou distance minimale d'approche entre les deux atomes i et j et pour laquelle l'énergie entre deux atomes est nulle et la profondeur du puits ϵ_{ij} , qui représente le minimum de l'énergie potentielle correspondant à l'interaction la plus stable ; ces interactions sont classées en trois catégories:

Interactions de Keesom: elles interviennent entre des molécules ou de groupements atomiques possédant un moment électrique permanent.

Interactions de Debye: elles s'établissent à la faveur de l'apparition d'un moment électrique induit, suite à la modification des répartitions des charges électriques dans une molécule ou groupement atomique sans moment permanent, mais placée dans le champ d'une molécule ou groupement polaire.

Interactions de dispersion ou interactions de London: dans une molécule dépourvue de moment électrique permanent, la distribution moyenne des charges est symétrique. Mais à un instant donné, l'arrangement des noyaux et des électrons peut présenter une dissymétrie entraînant l'apparition instantanée d'un moment électrique et par conséquent, de moments induits dans les molécules voisines.

I.2.4. Liaisons hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction entre un hydrogène globalement déficient en électrons et un atome de forte densité électronique (fortement électronégatif) portant un doublet d'électrons libres. Le modèle électrostatique, appliqué lorsque la distance intermoléculaire est grande, n'est pas suffisant pour décrire ces interactions particulières. A plus courte distance, les phénomènes de répulsion et de délocalisation électronique interviennent. L'énergie de cette liaison est donnée par l'expression:

$$E(r) = \left(\frac{A}{r^{12}}\right) - \left(\frac{C}{r^{10}}\right) \quad (\text{I. 15})$$

A et C sont des paramètres caractéristiques.

I.3. Propriétés des corps purs

I.3.1. Relation PVT

La relation entre le volume, la pression et la température d'une substance pure caractérisant un équilibre thermodynamique peut être illustrée sous la forme d'un diagramme en trois dimensions ; les axes étant la pression P , le volume V occupé par le système et la température T .

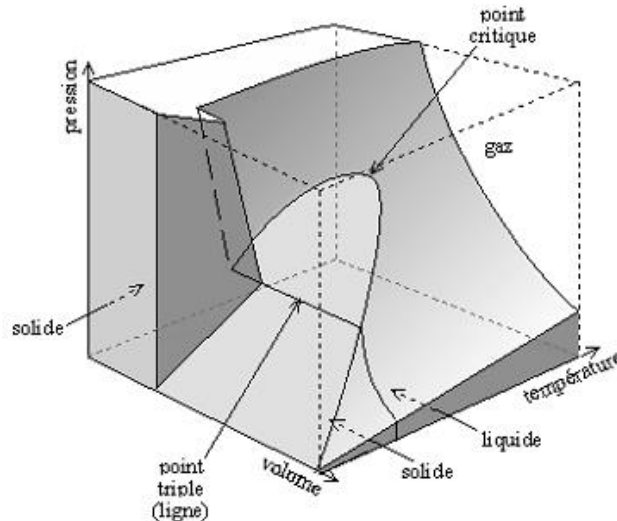


Figure I.3: Diagramme (P, V, T) pour un corps pur classique [6]

Ce diagramme tridimensionnel est en fait construit à partir de trois types de diagrammes, ceux de changement d'état, isothermes de Clapeyron et isobares.

Les figures I.3 montrent les diagrammes thermodynamiques entant que projections du diagramme PVT ; la direction de projection étant indiquée par une flèche.

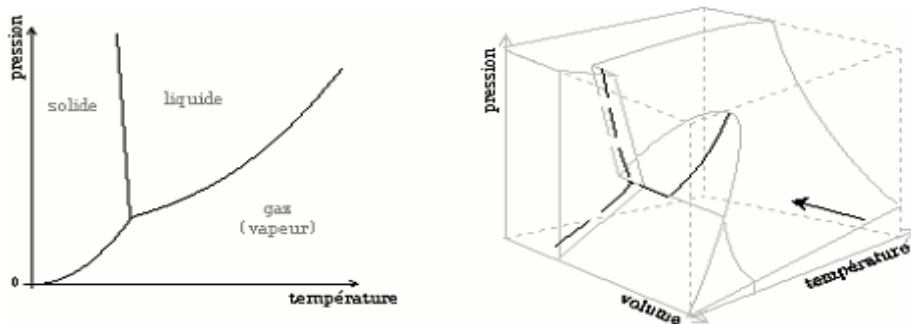


Figure I.4: Diagrammes PVT et Pression-Volume de changement d'état d'un corps pur

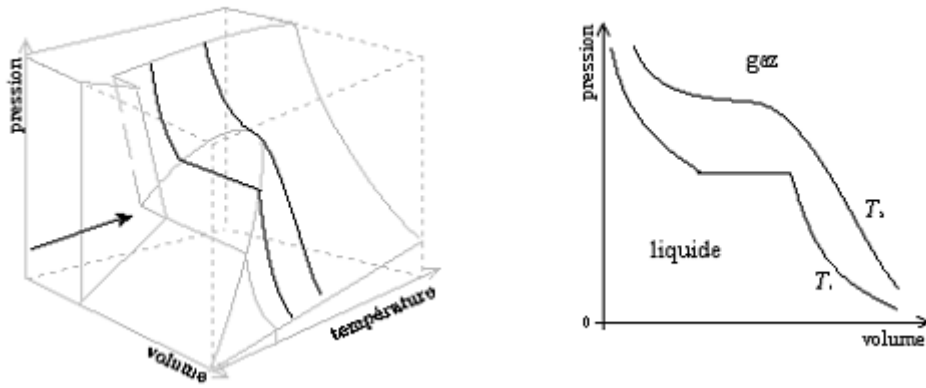


Figure I.5: Diagrammes PVT et isotherme de Clapeyron [6] Lorsque le corps pur présente plusieurs phases solides ou plusieurs variétés allotropiques, le diagramme d'équilibre des phases en présence peut présenter des lignes supplémentaires délimitant des domaines dans lesquels sont situées ces variétés allotropiques solides (figure I.7).

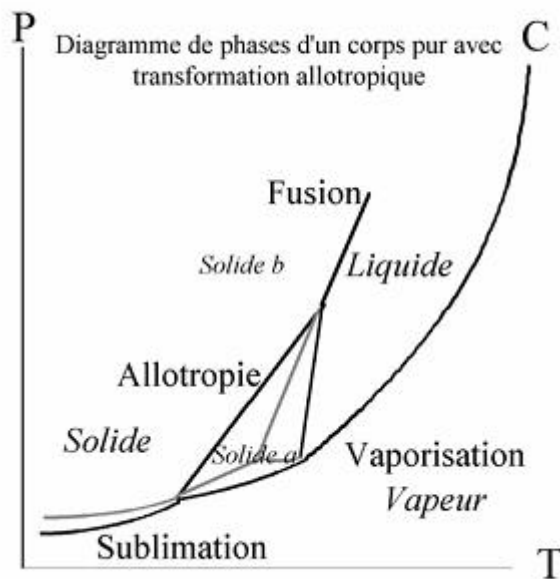


Figure I.6: Diagramme Pression-Température présentant des transitions allotropiques [28]

I.3.2. Relation de Clapeyron

Si un corps pur se trouve sous la forme de deux phases distinctes A et B en équilibre à la température T et si l'on fait varier la température de dT pour obtenir un nouvel état d'équilibre, nous pouvons écrire [7] :

$$dG_a = V_a dP - S_a dT \quad \text{et} \quad dG_b = V_b dP - S_b dT \quad (\text{I. 15})$$

$$\text{Avec au départ: } \mu_a = \mu_b \quad \text{et} \quad G_a = G_b \quad (\text{I. 16})$$

$$a(T+dT), \text{ on a: } G_a + dG_a = G_b + dG_b \quad (\text{I. 17})$$

$$d'où: dG_a = dG_b \quad \text{et} \quad dG_a - dG_b = 0 \quad (\text{I. 18})$$

$$V_a dP - S_a dT - V_b dP - S_b dT = 0 \quad (\text{I. 13})$$

$$\Delta V dP - \Delta S dT = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{avec} \quad \Delta S = \frac{\Delta H_t}{T} \quad (\text{I. 19})$$

ΔH_t est la variation de l'enthalpie de changement d'état à T constante et ΔV , la variation du volume molaire :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_t}{T} \cdot \Delta V \quad (\text{I. 20})$$

D'où l'équation de Clapeyron :

$$\Delta H_t = \Delta V T \quad (\text{I. 21})$$

En présence d'une phase vapeur, ΔV est grand et la courbe $P = f(T)$ a une pente faible ; en présence de phases condensées, la pente de la courbe est beaucoup plus abrupte et verticale.

L'intégration de l'équation de Clapeyron sur un faible domaine de température, permet d'établir deux approximations :

1. Si la vapeur se comporte comme un gaz parfait et la température voisine de la température critique (volume molaire du liquide négligeable devant celui du gaz), nous pouvons écrire pour une mole l'équation de Clausius-Clapeyron: $P V_{\text{gaz}} = RT$

$$D'où \quad \frac{1}{P} * \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{(g)}}{R.T^2} \quad (\text{I. 22})$$

$$\ln P = - \frac{\Delta H_{(g)}}{R.T} + \text{constante} \quad (\text{I. 23})$$

Dans le cas des équilibres solide-liquide (fusion ou solidification), ΔV est faible et P a peu d'influence sur l'équilibre considéré:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H_{(f)}} \quad (I.24)$$

Dans le cas particulier d'un équilibre solide-solide, ΔV est très faible :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H_{(t)}} \quad (I.25)$$

I.3.3. Propriétés résiduelles

Les déviations aux lois des gaz parfaits, ou plus particulièrement les propriétés résiduelles, correspondent aux forces d'interactions moléculaires ; on distingue les propriétés résiduelles à température et pression données et celles à température et volume donnés. Pour évaluer ces propriétés, le fluide réel et le gaz parfait peuvent être considérés, soit dans les mêmes conditions de température et de pression, soit dans les mêmes conditions de température et de volume [1]. Il en est ainsi de l'exemple de l'enthalpie :

$$h_{res}(T, P) = (T, P) - h^{\#}(T, P) \quad (I.26)$$

$$h_{res}(T, v) = (T, v) - h^{\#}(T, v) \quad (I.27)$$

Soit X une propriété thermodynamique quelconque (énergie interne, enthalpie, masse, etc.), le calcul de la valeur résiduelle à partir des données pression, volume et température, repose sur les relations I.28 et I.29.

$$X_{res}(T, P) = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial X^{\#}}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (I.28)$$

$$X_{res}(T, V) = \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial X}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial X^{\#}}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (I.29)$$

I.3.3. 1. Enthalpie résiduelle

La dérivée de l'enthalpie molaire par rapport à la pression, à température constante, s'exprime par la relation I.30 :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = v \quad (I.30)$$

Pour le gaz parfait, cette dérivée n'est pas nulle :

$$\left(\frac{\partial g^\#}{\partial P}\right)_T = v^\# = \frac{RT}{P} \quad (\text{I.31})$$

Nous pouvons alors écrire :

$$g_{res}(T, P) = \int_0^P \left[v - \frac{RT}{P} \right] dP$$

Pour obtenir le terme résiduel de l'enthalpie libre, il suffit de tenir compte des relations I.32.

$$g = a + Pv \text{ et } g^\# = a^\# + RT \text{ ou } g^\# - g = (a - a^\#) + Pv - RT \quad (\text{I.32})$$

L'énergie libre résiduelle est donnée par l'expression I.33.

$$a(T, P, v) - a^\#(T, P, v^\# = \frac{RT}{P}) = \int_{\infty}^v \left[\left(-P + \frac{RT}{v} \right) \right] dv - RT \ln \frac{Pv}{RT} \quad (\text{I.33})$$

$$g(T, P, v) - g^\#(T, P) = \int_{\infty}^v \left[\left(-P + \frac{RT}{v} \right) \right] dv - RT \ln \frac{Pv}{RT} \quad (\text{I.34})$$

I.3.3. 2.Fugacité

Le potentiel qui détermine l'équilibre d'un corps pur entre plusieurs phases est l'enthalpie libre molaire. La relation la plus simple reliant la pression et l'enthalpie libre est:

$$dg^\# = RT \cdot \ln P \quad (\text{I.35})$$

Lewis a proposé de relier l'enthalpie libre à une autre propriété, en l'occurrence la fugacité (escaping tendency), par l'expression I.36.

$$dg_t = RT \cdot \ln f \quad (\text{I.36})$$

Ce que la fugacité est pour un fluide, la pression l'est pour un gaz parfait et ce parallèle est complété par la condition :

$$\frac{f}{P} \rightarrow 1 \text{ si } P \rightarrow 0$$

Cette propriété traduit ainsi une pression effective, d'où l'établissement de l'équation I.37 pour l'enthalpie libre résiduelle.

$$g(T, P) - g^\#(T, P) = RT \ln \frac{f}{P} = RT \ln \varphi \quad (\text{I. 37})$$

L'entité ($f/P = \varphi$) est le coefficient de fugacité, défini autrement par les équations I.38 et I.39.

$$RT \ln \varphi = \int_0^P \left[v - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (\text{I. 38})$$

$$RT \ln \varphi = \int_\infty^v \left[-P - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{Pv}{RT} + Pv - RT \quad (\text{I. 39})$$

I.4. Caractérisation des mélanges

I.4.1. Grandeurs molaires partielles

Les grandeurs molaires partielles constituent la contribution effective d'un constituant aux propriétés du mélange ; à ce titre, elles dépendent en premier lieu de la nature du constituant considéré. Elles représentent également la réponse du milieu à l'ajout de ce constituant. Les grandeurs molaires partielles sont donc liées à la nature des autres constituants en présence 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 U, H ou G) extensive et homogène du premier ordre par rapport à n_i , nous pouvons écrire à T et P constantes:

$$Y(P, T, a n_1, a n_2, a n_3, \dots, a n_k) = a Y(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k) \quad (\text{I. 40})$$

a est un coefficient relatif aux rapports molaires dans le système étudié, d'où l'établissement de la différentielle totale exacte de Y[8]:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{I.41})$$

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

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

I.4.2. Potentiel chimique

L'enthalpie libre molaire partielle est appelée potentiel chimique et notée μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P, T, N_j} \quad (\text{I.42})$$

La différentielle totale de l'enthalpie libre s'écrira :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{I.43})$$

Le potentiel chimique peut être déduit également à partir des relations I.44 à I.46.

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{I.44})$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{I.45})$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{I.46})$$

I.4.3. Fugacité

Le potentiel thermodynamique G est une quantité abstraite et peu commode à chiffrer, même si nous savons la calculer ; ses valeurs numériques ne parlent pas à l'esprit et l'introduction d'une notion équivalente, la fugacité, a trouvé un certain succès auprès des physico-chimistes. Pour le calcul du potentiel chimique, il conviendra de faire référence à une origine arbitraire ; on lui substitue la fugacité définie pour les constituants du mélange de la même manière qu'un corps pur.

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad \text{à } T \text{ constante}$$

Si les propriétés sont rapportées à l'état standard, nous écrivons l'équation I.47.

$$\mu_i - \mu_i^\# = RT d \ln \frac{f_i}{f_i^\#} \quad (\text{I. 47})$$

Pour comparer les constituants à l'état pur et en mélange, nous écrivons :

$$\mu_i - \mu_i^\# = RT d \ln \frac{f_i}{f_i^\#} \quad (\text{I. 48})$$

Si un constituant se retrouve réparti entre deux phases A et B, alors :

$$\mu_i^B - \mu_i^A = RT d \ln \frac{f_i^B}{f_i^A} = 0 \quad (\text{I. 49})$$

La fugacité possède les propriétés de l'enthalpie libre molaire g , ou lorsque plusieurs phases sont en contact, celles du potentiel chimique en ce qui concerne l'évolution ou l'équilibre des systèmes. La fugacité est une mesure de la tendance à l'échappement ou tendance d'un composant de passer d'une phase dans une autre ; si le système est en équilibre, elle a la même valeur dans toutes les phases, pour un composant déterminé. Si l'une de celles-ci est constituée par des gaz assimilables à des gaz parfaits, le passage de la substance qui constitue un des gaz dans une autre phase est conditionné par la pression partielle du gaz. La fugacité de ce composant est égale à cette pression dans toutes les phases en contact, si le système est en équilibre. Si l'on porte spécialement son attention sur les gaz et les vapeurs, la fugacité est la propriété qu'il faut substituer à la pression ou à la tension de vapeur, pour conserver dans le cas des gaz réels, les formes des calculs simples des gaz parfaits.

I.4.4. Grandeurs de mélange - Activité

Une comparaison entre les propriétés des constituants purs d'un mélange, à la même température et à la même pression que le mélange et dans le même état physique (état de référence), mène à mieux appréhender la contribution effective de chaque constituant aux propriétés du mélange. Ainsi, la différence entre la valeur du volume avant le mélange ($\sum N_i v_i^*$) et sa valeur effective se traduit par le volume du mélange :

$$V = V^M - \sum N_i v_i^* \quad (\text{I. 50})$$

A des grandeurs extensives correspondent des grandeurs molaires partielles :

$$\bar{v}_i^M = \bar{v}_i - v_i^* \quad (\text{I. 51})$$

De même :

$$G = G^M - \sum N_i \mu_i^* \quad (\text{I. 52})$$

$$G^M = \sum N_i (\mu_i - \mu_i^*) \quad (\text{I. 53})$$

Cette différence du potentiel chimique est exprimée en terme de fugacité.

$$G^M = RT \sum N_i \ln \frac{f_i}{f_i^*} \quad (\text{I. 54})$$

Le quotient des fugacités en mélange et dans l'état de référence est défini comme étant

l'activité :

$$a = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (\text{I. 55})$$

Les enthalpies libres molaires partielles du mélange est :

$$\overline{g}_i^M = RT \ln a_i \quad (\text{I. 56})$$

L'activité est proportionnelle à la fugacité. Elle est égale à l'unité dans l'état de référence par définition. La valeur dans un état quelconque dépend essentiellement du choix de l'état de référence ; celui-ci est défini, en général, de façon différente suivant la phase considérée (gaz, liquide ou corps dissous).

CHAPITRE II

NOTION SUR L'EQUILIBRE SOLIDE- LIQUIDE

Introduction

Les équilibres liquide-solide restent pratiquement le seul moyen permettant le calcul des fonctions d'excès de mélanges formés de composés très peu volatils. Pourtant, le nombre de données disponibles dans la littérature est limité.

II.1. Les fonctions d'état

On appelle fonction d'état toute grandeur qui dépend exclusivement des valeurs des variables d'état ; ce sont par exemple, l'énergie interne U , l'entropie H et l'enthalpie libre G . Les valeurs des fonctions d'état ne dépendent que de l'état macroscopique du système, et la différentielle de toute fonction d'état est donc une différentielle totale exacte des variables d'état[9].

II.2. Les équations d'état

Lors des transformations subies par un système thermodynamique, les variables d'état, qui lui sont associées, ne varient pas de façon quelconque et sont reliées par des fonctions, appelées équation d'état, qui permettent de rendre compte, d'une façon approchée, du comportement thermodynamique du système.

Plus généralement, on appelle équation d'état d'un système thermodynamique toute relation entre les conditions de température T et de pression P , la quantité de matière n et le volume V occupé par ce système. Cette relation peut être représentée à l'aide d'une expression mathématique :

$$E(T, P, V, n)=0$$

Les équations d'état permettent de calculer les propriétés physiques des systèmes thermodynamiques. Elles sont déterminées à partir d'études expérimentales[9].

II.3. Notion de phase :

Un système thermodynamique est constitué par une phase unique lorsque toutes ses grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées spatiales ; on dit dans ce cas que le système est monophasique. Dans un tel système l'état physique est unique : solide, liquide ou gaz

Une phase est donc caractérisée par l'ensemble de grandeur intensive du système monophasique. Lorsque ces grandeurs d'état ont chacune une même valeur en tout Point du système, on dit que celui-ci est constitué d'une phase unique uniforme.

Un système polyphasique est un système hétérogène, constitué par plusieurs phases. Dans un tel système, une au moins des propriétés intensives (comme l'enthalpie

spécifique, le volume molaire,...) est une fonction discontinue des coordonnées spatiales[9].

II.4. Conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-liquide :

L'équilibre thermodynamique est basé sur l'uniformité des potentiels chimiques des constituants dans les deux phases [10] :

$$\mu_i^L = \mu_i^S \quad (\text{II. 1})$$

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

$$\mu_i^\emptyset = g_i^\emptyset(T, P) + RT \cdot \text{Ln}[a_i^\emptyset(T, P, x)] = g_i^\emptyset(T, P) + RT \cdot \text{Ln}[x_i^\emptyset \gamma_i^\emptyset(T, P, x)] \quad (\text{II. 2})$$

Dans cette expression a_i^\emptyset est l'activité du constituant i, x_i^\emptyset sa fraction molaire, γ_i^\emptyset son coefficient d'activité dans la phase considérée. En utilisant la relation (1.2), la condition d'équilibre liquide-solide d'un constituant i peut s'écrire sous la forme:

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

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

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

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

$$RT \cdot \text{Ln} \left[\frac{x_i^L \gamma_i^L(T, P)}{x_i^S \gamma_i^S(T, P)} \right] = -\Delta G_i^f(T, P) \quad (\text{II. 5})$$

Avec 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.

II.4.1. 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 [11] .

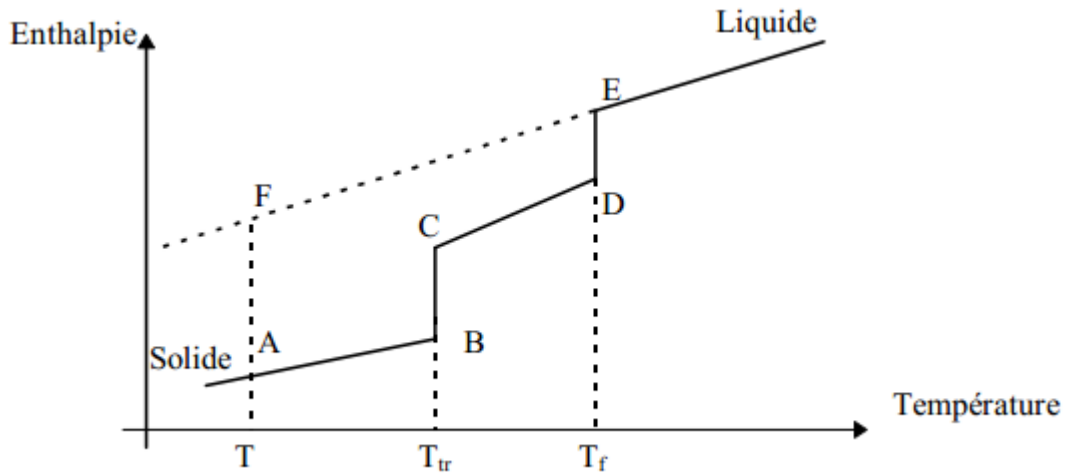


Figure I.1: Transition du premier ordre

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

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

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

$$\Delta G_i = \Delta G_i^f(T_f, P) \quad (\text{II. 7})$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f(T_f, P) \quad (\text{II. 8})$$

$$\Delta S_i = \Delta S(T_f, P) \quad (\text{II. 9})$$

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

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

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

$$\Delta H_i = \int_T^{T_{tr}} C_{p_{i,1}}^S \cdot dT + \int_{T_{tr}}^{T_f} C_{p_{i,2}}^S \cdot dT + \Delta H + \int_{T_f}^T C_{p_i}^L \cdot dT \quad (\text{II. 11})$$

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

$$C_{p_{i,1}}^S = C_{p_{i,2}}^S = C_{p_i}^S \quad (\text{II. 12})$$

Nous aurons finalement:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{tr} - \int_T^{T_f} \Delta C_{p_i} \cdot dT \quad (\text{II. 13})$$

Et

$$\Delta C_{p_i} = \Delta C_{p_i}^L - \Delta C_{p_i}^S \quad (\text{II. 14})$$

Il en est de même pour la variation d'entropie .Si entre le solide et le liquide métastable à la température T:

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \Delta S_i^{tr} - \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_{p_i}}{T} \cdot dT \quad (\text{II. 15})$$

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

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{tr} - \Delta S_i = \Delta S_i^f + \Delta S_i^{tr} [T_f - T] \quad (\text{II. 16})$$

Et

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \Delta S_i^{tr} - \Delta C_{p_i} \cdot \ln \frac{T_f}{T} \quad (\text{II. 17})$$

On peut ainsi écrire l'expression de l'énergie de Gibbs en remplaçant les relations (II. 5.1 – 11) et (II. 5.1 – 12) dans l'équation (II. 5.1 – 1)

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

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

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

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 (II. 5.1 – 15) dans la relation (II. 5 – 5):

1) Si $T < T_{tr}$:

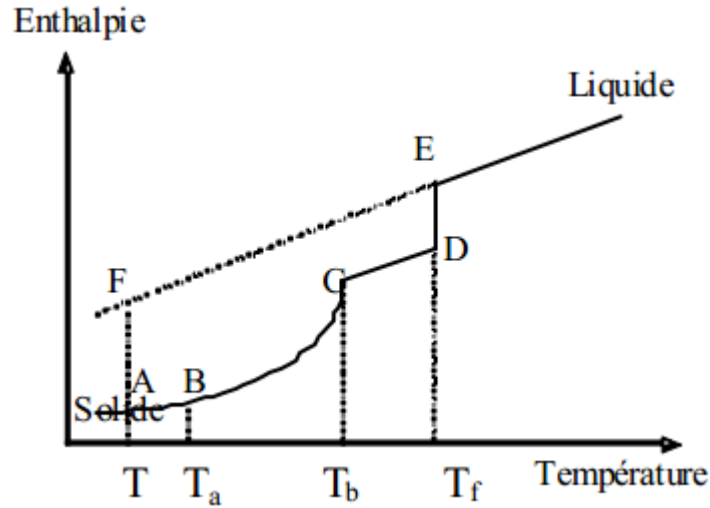
$$\ln x_i = \frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] - \frac{\Delta H_i^{tr}}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr}} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \quad (\text{II. 21})$$

2) Si $T > T_{tr}$:

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

II.4.2 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


Figure I.2: Transition du type lambda

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:

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

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

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 (II. 5.2 – 1) et (II. 5.2 – 2) deviennent:

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

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

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} .

En posant :

$$C_{p_i} = C_{p_i}^L - C_{p_i}^S \quad (\text{II. 27})$$

Les équations (II. 5.2 – 4) et (II. 5.2 – 5) deviennent :

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

Et

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

Ce qui nous donne :

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

En substituant la relation (I.30) (II. 5.2 – 8) dans la relation (II. 5 – 5) (I.5), on obtient l'équation d'équilibre liquide-solide d'un composé présentant une transition du type lambda.

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

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

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

C'est-à-dire :

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

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

CAPITRE III

NOTION SUR LES MODELES STATISTIQUE USUELS

Introduction :

Modèle UNIFAC L'idée fondamentale d'un modèle de solution de groupes est d'utiliser les Données d'équilibre de phases existantes pour prédire les équilibres de phases des systèmes dont les données expérimentales ne sont pas disponibles. La Méthode nécessite une réduction convenable de données de coefficients d'activités obtenues 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 qui n'ont pas été étudiés expérimentalement mais contiennent les mêmes groupes fonctionnels. Une de ces méthodes est le modèle UNIFAC qui a été proposé par Fredenslund et al. (1975) et résulte de la méthode UNIQUAC (Abrams et Prausnitz, 1975), dérivée de la théorie de Guggenheim (1952) des mélanges liquides appropriée à l'établissement d'une corrélation de contribution de groupes ou 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 constituants est beaucoup plus petit [12].

III.1. Le Coefficient d'Activité Fonctionnel Universel (UNIFAC) :

La méthode est un système semi-empirique pour la prédiction d'estimation d'activité de non-électrolyte dans les mélanges non-idéaux. UNIFAC utilise le présent de groupes fonctionnel sur les molécules qui inventent le mélange liquide pour calculer des coefficients d'activité. En utilisant des actions réciproques pour chacun du présent de groupes fonctionnel sur les molécules, aussi bien que quelques coefficients d'action réciproque binaires, on peut calculer l'activité de chacune des solutions. Ces renseignements peuvent être utilisés pour obtenir les renseignements d'équilibre liquides, qui sont utiles dans beaucoup de calculs thermodynamiques, tels que le design de réacteur chimique et les calculs de distillation.

Le modèle UNIFAC a été d'abord publié en 1975 par Fredenslund, Jones et Prausnitz, un groupe de chercheurs de construction mécanique chimiques de l'université de Californie. Par la suite eux et d'autres auteurs ont publié une large gamme de papiers UNIFAC, en étendant les capacités du modèle; cela a été par le développement de

nouveaux ou la révision de paramètres modèles UNIFAC existants. UNIFAC est une tentative de ces chercheurs de fournir un modèle d'équilibre liquide flexible à la plus large utilisation dans la chimie, le produit chimique et traiter des disciplines de construction mécanique [12].

III.1.1.Partie combinatoire

Dans la méthode UNIFAC, la contribution combinatoire relative au coefficients d'activité est représentée par une équation analogue a celle du modèle UNIQUAC. Seulement les propriétés des constituants purs sont Introduites dans cette équation. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{\phi_i}{x_i} + 1 + \frac{1}{2} z q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{\phi_i} + 1 \right) \quad (\text{III. 1})$$

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 .

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad \text{et} \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{III. 2})$$

Ou(i) n k , toujours un entier, est le nombre de groupements de type k dans une molécule i. Les paramètres de groupe R_k et Q_k sont obtenus a partir du volume de groupe de van der Waals et les aires de surface V_{wk} et A_{wk} données par

Bondi (1968) :

$$R_k = V_{wk}/15.17 \quad \text{et} \quad Q_k = A_{wk}/(2.5 \cdot 10^9) \quad (\text{III. 3})$$

Les facteurs de normalisation 15.17 et 2.5.109 sont ceux données par Abrams et Prausnitz (1975). Ils sont dérivés par rapport au polyméthylène.

La contribution combinatoire au coefficient d'activité

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i + \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{III. 4})$$

dépend uniquement des tailles et formes des molécules présentes. Pour des molécule a chaine large, $r_i/q_i \rightarrow 1$, et dans cette limite, l'équation (III. 4) se réduit a l'équation de Flory-Huggins utilisée dans la méthode ASOG[13].

III.1.2.Partie résiduelle :

La partie résiduelle du coefficient d'activité, équation

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \left(\frac{\tau_{ji} \theta_j}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \quad (\text{III. 5})$$

est remplacée Par le concept de solution de groupes. Au lieu de l'équation (III. 5)nous écrivons

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (\text{III. 6})$$

Ou Γ_k est le coefficient d'activité résiduel du groupe k en solution, et $\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules du type (i). Dans l'équation(III.6) le terme $\Gamma_k^{(i)}$ est nécessaire pour atteindre la normalisation ou le coefficient d'activité γ_i tend vers l'unité quand $x \rightarrow 1$.

Le coefficient d'activité pour le groupe k dans une molécule i dépend de la molécule i dans laquelle k est place. Par exemple, $\Gamma_k^{(i)}$ pour le groupement COH dans l'éthanol se réfère a une solution contenant 50% de groupement COH et 50% de groupement CH3 a la température du mélange, alors que $G_k(i)$ pour le groupement COH dans le n-butanol se réfère a une solution contenant 25% de groupement COH, 50% de groupement CH2, et 25% de groupement CH3.

$$\ln \Gamma_k = Q \left[1 - \ln(\sum_m \theta_m \psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (\text{III. 7})$$

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

Dans l'équation (I.7), θ_m est la fraction de surface du groupe m, et les sommations portent sur tous les groupes.

q_m est calculé de la même manière que celle donnant θ_i .

$$\theta_m = \frac{\theta_m X_m}{\sum_n \theta_n X_n} \quad (\text{III. 8})$$

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

$$X_m = \frac{v_m^{(i)} X_j}{\sum_j \sum_n v_m^{(i)} X_j} \quad (\text{III. 9})$$

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

$$\psi_{mn} = \exp - \left[\frac{u_{mn} - u_{nn}}{RT} \right] = \exp - \left(\frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (\text{III. 10})$$

$$\psi_{nm} = \exp - \left[\frac{u_{nm} - u_{mm}}{RT} \right] = \exp - \left(\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (\text{III. 11})$$

Où 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'interaction de groupe a_{nm} et a_{mn} (deux paramètres par mélange binaire de groupes) sont les Paramètres qui doivent être évalués à partir des données expérimentales des équilibres de phases. Il est à signaler que a_{nm} est exprimé en Kelvin et que $a_{nm} = a_{mn}$. Les paramètres a_{nm} et a_{mn} ont été obtenus à partir d'une base de données utilisant une gamme large de résultats expérimentaux.

La contribution résiduelle au coefficient d'activité [équations (III.7) et (III.8)] dépend des surfaces de groupes et des interactions de groupes. Lorsque toutes les surfaces de groupes sont égales, les équations (III.7) et (III.8) sont similaires à celles utilisées dans la méthode ASOG [13].

III.2.Modifications du modèle UNIFAC :

Un point essentiel a été considéré dans ces modifications: l'effet de proximité. En 1983, Kehiaian [14] a montré la relation liant la constitution d'un groupe et l'effet de proximité. Les paramètres énergétiques d'interactions de groupes ont une valeur constante; elle est indépendante de la nature des composés seulement si les groupes présents, sont dans l'environnement intramoléculaire. La majorité des environnements sont constitués de chaînes de segments d'hydrocarbures aliphatiques (groupes CH_2 et CH_3). La proximité de deux ou de plusieurs groupes identiques ou différents dans la

molécule, change les paramètres énergétiques. Si l'on considère deux groupes polaires sur le même atome de carbone ou sur l'atome adjacent, ces derniers n'auront pas les mêmes propriétés, comme dans le cas où ils étaient séparés par plusieurs atomes de carbone. Si par exemple, le glycol est défini comme étant constitué de deux groupes d'alcools adjacents, on constate une large déviation entre les résultats expérimentaux représentant les propriétés des phases et ceux calculés par les modèles statistiques. Dans cet exemple particulier, le problème a été solutionné par l'ajout d'un nouveau groupe glycol.

Les modifications apportées sur le modèle UNIFAC original sont principalement de deux types: modification de la partie combinatoire et calcul des paramètres d'interactions binaires entre groupes, en fonction de la température.

III.2.1. Modification de Larsen (modèle de Lyngby) :

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. [15], sont plus récentes et elles incluent des modifications de la partie combinatoire et une expression en fonction de la température, pour les paramètres d'interaction a_{nm} . Les travaux effectués par Sayegh et Vera [16] ont montré que dans certains cas, le terme correctif de Stavermann-Guggenheim (équation III.2) donne des valeurs d'entropies d'excès combinatoires, négatives. L'expression combinatoire utilisée dans le modèle UNIFAC modifiée par Larsen devient :

$$\ln(\gamma_i^c) = \ln\left(\frac{\omega_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\omega_i}{x_i} \quad (\text{III. 12})$$

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 [17] :

$$w_i = \frac{x_i r_i^{p_i}}{\sum_j x_j r_j^{p_j}} \quad (\text{III. 13})$$

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

$$w_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{III. 14})$$

La partie résiduelle suit la même démarche de calcul que le modèle original sauf que Larsen et al. [15] utilisent trois paramètres pour décrire l'effet de la température sur les paramètres d'interactions, d'où :

$$a_{mn} = a_{nm.1} + a_{nm.2}(T - T_0) + a_{nm.3} \left(T \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + T - T_0 \right) \quad (\text{III. 15})$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(\frac{a_{mn} = a_{nm.1} + a_{nm.2}(T - T_0) + a_{nm.3} \left(T \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + T - T_0 \right)}{T} \right) \quad (\text{III. 16})$$

Dans ces expressions, T^0 est fixée à 298.15 K. La relation (III. 15) a été établie en considérant que le terme a_{nm} est relié à une fonction d'intégration de Gibbs :

$$\Delta g_{nm} = a_{nm} k \quad (\text{III. 17})$$

où 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 :

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{III. 18})$$

$$\theta_m = \frac{X_m \frac{z}{2} Q_m}{\sum_n x_n \frac{z}{2} Q_n} \quad (\text{III. 19})$$

Après simplification, la relation (III. 19) nous rapproche de l'équation (III.12).

D'où :

$$\frac{z}{2} Q_m = \frac{A_{wm}}{2.5 \cdot 10^9} \quad (\text{III. 20})$$

III.2.2. Modification de Weidlich et Gmehling (modèle de Dortmund) :

La modification de la partie combinatoire a apporté des corrections aux propriétés de Van der Waals ; le terme $\Psi_{n,m}$ devient dépendant de la température. Quelques investigations [17] ont introduit dans la partie combinatoire un coefficient de (3/4), déterminé par une optimisation simultanée des coefficients d'activité à dilution infinie pour toute une variété de mélanges binaires alcane/alcane, alcane/alcool et alcool/alcool. Thomas et Eckert [18] ont obtenu des résultats similaires. L'équation représentant la partie combinatoire devient alors :

$$\ln(\gamma_i^c) = \ln\left(\frac{\omega_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\omega_i}{x_i} - 5q_i \left(\ln\left(\frac{\phi}{\theta_i}\right) - \frac{\phi}{\theta_i} + 1 \right) \quad (\text{III. 21})$$

Avec

$$w_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (\text{III. 22})$$

Les auteurs ont introduit une relation donnant les paramètres d'interaction groupe à groupe, en fonction de la température, suivant une équation polynomiale de degré 2.

L'équation (III.14) devient:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(\frac{a_{nm} = a_{nm.1} + a_{nm.2}T + a_{nm.3}T^2}{T}\right) \quad (\text{III. 23})$$

L'identification des paramètres $a_{nm,1}$, $a_{nm,2}$, $a_{nm,3}$ a été conduite en même temps que celle des paramètres R_k et Q_k des groupes fonctionnels. Par conséquent, les paramètres R_k et Q_k ne sont pas calculés à partir de paramètres moléculaires.

III.3. Modèle du réseau rigide :

En 1978, Kehiaian [19] a introduit le modèle du réseau rigide, considéré comme une version généralisée du modèle quasi-chimique de Guggenheim, en terme de contribution de groupes, donc la mise en évidence des interactions surface-groupe dans l'approximation zéro. Le calcul des coefficients d'activité suit la même procédure que celle du modèle UNIFAC où le terme combinatoire suit directement l'expression établie par Flory et Huggins [20] ; les écarts à l'idéalité sont d'origine entropique à cause des différences du volume molaire des molécules dans le mélange:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (\text{III. 24})$$

x_i représente la fraction molaire du composé i . La fraction moléculaire de volume Φ_i est définie par :

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{III. 25})$$

avec r_i le volume de Van der Waals du composé i , défini par rapport à un segment standard. En utilisant la version modifiée de Kikic, la fraction volumique devient:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{III. 26})$$

Le terme résiduel ou d'interaction ne fait appel essentiellement qu'aux paramètres géométriques. Ce terme a été établi à partir de la théorie quasi-réculaire de Guggenheim. Pour un mélange binaire constitué des composés 1 et 2, le terme résiduel s'écrit:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \cdot (1 - \xi_i)^2 \cdot \left(\frac{g_{12}}{RT} \right) \quad (\text{III. 27})$$

ξ_i désigne la fraction de surface du constituant i dans le mélange, elle est liée à q_i , surface moléculaire relative du composé i , par :

$$\xi_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{III. 28})$$

g_{12} représente le terme énergétique, il est lié à l'enthalpie libre molaire d'inter-échange g_{st} , de la paire de surfaces (s , t) par l'expression:

$$g_{12} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2}) (\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) \quad (\text{III. 29})$$

α_{Si} , α_{ti} désignent les fractions de surface de type s et celle de type t, sur une molécule de type i, tel que i est égale à 1 ou 2 pour un mélange binaire. Ces fractions sont définies comme étant le rapport des surfaces de Van der Waals de type s ou t, sur la surface relative totale de la molécule du type i:

$$\alpha_{xi} = \frac{q_{xi}}{q_i} \quad \text{tel que } x=S,t. \quad (\text{III. 30})$$

La fraction de surface, α_{Si} , de type s dans le système est donnée par :

$$\alpha_S = \alpha_{S1} \cdot \xi_1 + \alpha_{S2} \cdot \xi_2 \quad (\text{III. 31})$$

Les surfaces totales q_i et les volumes r_i ont été calculés à partir des incréments de surface q_G et de volume r_G des différents groupements proposés par Bondi [21] et normalisés par rapport à la surface et au volume du méthane par Kehiaian [19]. La dépendance de la température avec le paramètre d'inter-échange, g_{st} , est exprimée en fonction de deux constantes $C_{St,1}$ et $C_{St,2}$:

$$\frac{g_{St}(T)}{RT} = C_{St,1} + C_{St,2} \left[\frac{T^0}{T} - 1 \right] \quad (\text{III. 32})$$

T^0 est la température de référence, elle est égale à 298.15 K. Les deux constantes exprimées dans les relations (III.36) et (III.37) désignent les coefficients énergétiques d'inter-échange pour le contact.

$$C_{St,1} = \frac{g_{St}^0}{RT^0} \quad (\text{III. 33})$$

$$C_{St,2} = \frac{h_{St}^0}{RT^0} \quad (\text{III. 34})$$

III.4.Modèle de Wilson :

Le modèle semi-théorique de Wilson, fondé sur le concept de la composition locale, s'applique correctement aux mélanges s'écartant fortement de l'idéalité. Le modèle de Wilson[22] ne nécessite que deux paramètres ajustables par système binaire et l'enthalpie libre molaire d'excès est donnée par la relation(III. 5 – 1) .

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{j=1}^n x_j \ln \left(\sum_{i=1}^n \Lambda_{ij} x_i \right) \quad (\text{III. 35})$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^l}{V_i^l} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \text{ et } \Lambda_{ii} = 1, \forall i \quad (\text{III. 36})$$

V_j^l étant le volume molaire liquide du composant i pur, $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ est le terme d'énergie, déterminé empiriquement et en première approximation, indépendant de la température ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ et $\lambda_{ij} < 0$). Pour un mélange binaire, le coefficient d'activité se calcule par la relation II.23.

$$\ln \gamma_i = - \ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) + x_j \left[\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ij}}{x_j + \Lambda_{ji} x_i} \right] \text{ avec } i \neq j \text{ et } i = 1 \text{ ou } 2 \quad (\text{III. 37})$$

L'écart des paramètres Λ_{ij} par rapport à l'unité fournit une indication sur la non-idéalité de la solution : lorsque $\Lambda_{12} = \Lambda_{21}$, la solution est idéale. Si $\Lambda_{12} = \Lambda_{21}$ et Λ_{12} et Λ_{21} sont plus grands que 1, la solution présente un écart négatif par rapport à l'idéalité ($G_m^E < 0$). Enfin, si Λ_{21} et Λ_{12} sont inférieurs à l'unité, l'écart sera positif ($G_m^E > 0$).

III.5. Modèle NRTL :

Le modèle NRTL (*Non Random Two Liquids*) est également fondé sur le concept de la composition locale, mais présente l'avantage sur le modèle de Wilson de pouvoir représenter des équilibres liquide-liquide. Par contre, il nécessite trois paramètres par système binaire.

Pour un mélange binaire. En posant $\tau_{ij} = \frac{\epsilon_{ij} - \epsilon_{ji}}{RT}$ et $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ et en ayant $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$, nous aurons :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (\text{III. 38})$$

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ij}} \right)^2 + \tau_{ij} \frac{G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \quad (\text{III. 39})$$

g_{ij} est un paramètre d'enthalpie libre concernant l'interaction i-j ($g_{ij} = g_{ji}$), α_{ij} caractérise l'environnement de la molécule i par les molécules j ; c'est en fait, l'inverse du nombre de coordinations du réseau ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$).

III.6. Modèle UNIQUAC :

Le modèle UNIQUAC (*Universal Quasi chemical*) a été développé sur une base théorique de thermodynamique statistique fournie par le modèle du *réseau quasi chimique* de Guggenheim en 1952 [22] . La composition est considérée comme un concept local dépendant de l'environnement de la molécule et l'enthalpie libre molaire d'excès peut alors être décomposée en une partie combinatoire (exposant C) et une partie résiduelle (exposant R).

$$G^E = G_{combintoire}^E + G_{résiduel}^E = G^C + G^R \quad (\text{III. 40})$$

$$\frac{G^C}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_j x_j q_j \ln \frac{\theta_j}{\phi_j} \quad (\text{III. 41})$$

$$\frac{G^R}{RT} = - \sum_i x_i q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{III. 42})$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{III. 43})$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_j}{\phi_j} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{III. 44})$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{III. 45})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III. 46})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_i x_i} \quad (\text{III. 47})$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j} \quad (\text{III. 48})$$

θ_i étant la fraction surfacique, $i\phi$ la fraction volumique, z le nombre de coordinations généralement pris égal à 10. Les paramètres structuraux, q_i et r_i , du composant pur sont déterminés d'après les angles et les longueurs des liaisons. Les paramètres ajustables

sont donc les paramètres τ_{ij} ($\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$). Ainsi, pour chaque système binaire, deux paramètres doivent être déterminés.

UNIQUAC, NRTL et l'équation de Wilson sont les principaux modèles semi-prédictifs d'enthalpie libre d'excès pour des solutions non électrolytiques ; les coefficients d'activité correspondants peuvent être obtenus par dérivation. L'enthalpie libre d'excès se réfère à une solution idéale dans laquelle l'état standard de chaque composé est le liquide pur à la température et à la pression du mélange. Le calcul prévisionnel de l'enthalpie libre d'excès avec les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC peut aisément être étendu aux mélanges à plus de deux composés. Le modèle de Flory-Huggins est basé sur un traitement de la mécanique statistique des solutions de polymères ; la solution liquide est considérée comme un réseau quasi-cristallin à l'intérieur duquel est évalué le nombre de configurations possibles que les molécules ont pour s'arranger ; cela permet de déterminer l'entropie du mélange directement liée au nombre de configurations. Stavermann et d'autres auteurs [23] ont cherché à apporter des modifications pour obtenir une expression qui tient compte non seulement des différences de taille, mais également des différences de forme des molécules. L'équation de Wilson est analogue par sa forme à celle de Flory mais substitue aux fractions volumiques apparentes, des fractions volumiques locales déterminées à l'aide des paramètres empiriques ($\lambda_{ii}-\lambda_{ij}$) lesquels sont liés aux énergies d'interactions. Le modèle le plus approprié est UNIQUAC. Nous pouvons, du reste, retrouver les équations de Flory, de Wilson, de Scatchard-Hildebrand et de l'équation NRTL moyennant des hypothèses simplificatrices.

III.7. Modèle FlexQUAC :

Ce modèle a été développé récemment (2007) [24] dans un contexte d'exploitation et de développement réalisé par Gmehling, afin d'améliorer l'applicabilité du modèle UNIQUAC aux équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur. La transformation porte sur la partie résiduelle du modèle UNIQUAC. Le terme combinatoire reste inchangé mais l'expression originale de Guggenheim-Stavermann (1952) et celle de Weidlich et Gmehling (1987) ont été utilisées en tenant compte du terme résiduel transformé [24]. Ainsi, g^E ne s'exprimera plus comme une fonction explicite de la fraction de surface. La partie résiduelle est devisée en deux parties ; la première est une fonction de la composition du liquide. La seconde est une fonction de

la fraction de surface. Cette version reformulée du modèle UNIQUAC sera intéressante pour la restitution des résultats expérimentaux.

CHAPITRE IV

RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

Introduction

Ce type de traitement est adapté pour décrire le comportement de systèmes chimiques quidonnent lieu à des interactions complexes de types associations chimiques ou polaires. Par ailleurs, il ne doit être utilisé que dans des zones de pression relativement basses. En effet, le caractère hétérogène de ce traitement thermodynamique est incompatible avec la continuité effective qui existe à haute pression, entre la phase vapeur et la phase liquide. Puisque l'applicabilité concerne la zone des basses pressions, il est possible dans la plupart des cas, d'appliquer également l'équation des gaz parfaits à la phase vapeur. Un aspect intéressant de ce traitement est sa flexibilité. En effet, il est possible d'adapter non seulement le modèle de description de la phase liquide mais également, l'équation d'état pour la phase vapeur.

La compréhension des équilibres de phases est cruciale pour étudier les procédés mettant en jeu des systèmes physico-chimiques en mélange, puisque ces procédés reposent pour la plupart, sur les propriétés de solubilisation des fluides. Il est donc absolument nécessaire de disposer d'outils permettant de modéliser ces équilibres.

La prédiction correcte des équilibres de phases à l'aide de modèles thermodynamiques classiques est compliquée par les conditions élevées de température mises en jeu et par la nature des mélanges traités qui comportent souvent des composés polaires (en plus des conditions de pression élevée dans le cas des fluides supercritiques où le comportement de ces derniers avec les solutés peut être complexe et l'acquisition de données expérimentales d'équilibres à hautes pressions est fastidieuse et onéreuse). Aussi, de nombreux travaux de recherche ont été et sont encore réalisés pour améliorer la compréhension des équilibres de phases ainsi que pour développer des modèles de prédiction adéquats.

L'utilisation de méthodes d'estimation de propriétés physico-chimiques, de calcul des propriétés thermodynamiques des fluides réels et d'équilibres entre phases, doit s'accompagner de précautions multiples. De nombreuses limitations ou contraintes peuvent contre-indiquer leur application. De plus, en fonction de la nature des produits ou des domaines de température et de pression, une méthode sera plus ou moins précise qu'une autre. Il est toujours regrettable qu'un calcul soit interrompu par le manque de propriétés physico-chimiques ou thermodynamiques. Le plus souvent une valeur estimée est suffisante dès lors que l'ordre de grandeur est correct et qu'elle se situe au même niveau que celles des autres produits présents. Avant de se lancer dans l'estimation systématique de toutes les

propriétés nécessaires, une phase de recherche bibliographique est toujours utile. Une base d'informations aussi minime soit-elle, servira de guide dans le processus d'estimation et comme support pour l'estimation des propriétés en découlant. En général, pour chaque propriété nous trouvons dans la littérature plusieurs méthodes d'estimation. Or il est clair que leurs auteurs ont travaillé dans un domaine précis ; nous pouvons citer le cas de la pétrochimie où les méthodes développées seront alors utilisables essentiellement pour les HC.

IV.1.Mélanges étudiés

Le choix des systèmes étudiés est dicté d'une part, par la disponibilité des données dans la littérature et d'autre part, par le souhait de contribuer à l'étude de l'influence de ces systèmes complexes sur l'applicabilité du modèle considéré. Les propriétés de changement de phases des corps purs considérés dans ce travail, sont consignées dans le Tableau IV.1. Les systèmes binaires considérés pour les solubilités sont :

1) Pyrène	(1)	+	Chrysène	(2)	(a)
2) Phénanthrène	(1)	+	Acénaphène	(2)	(c)
3) Naphtalène	(1)	+	Chrysène	(2)	(a)
4) Fluorène	(1)	+	Fluoranthène	(2)	(b)
5) Fluorène	(1)	+	Acénaphène	(2)	(c)
6) Fluoranthène	(1)	+	Anthracène	(2)	(d)
7) Acénaphène	(1)	+	Anthracène	(2)	(c)
8) Acénaphène	(1)	+	Chrysène	(2)	(a)
9) Acénaphène	(1)	+	Fluoranthène	(2)	(d)
10) Anthracène	(1)	+	Chrysène	(2)	(a)
11) Chrysène	(1)	+	Fluoranthène	(2)	(a)
1) Chrysène	(1)	+	Dibenzofurane	(2)	(a)
2) Biphényl	(1)	+	Indole	(2)	(f)
3) Biphényl	(1)	+	Diphényléther	(2)	(g)
4) Indole	(1)	+	2-méthylnaphtalène	(2)	(f)
5) Dibenzofurane	(1)	+	Benzène	(2)	(e)
6) Indole	(1)	+	Benzène	(2)	(f)
7) Pyrène	(1)	+	Dibenzofurane	(2)	(h)

(a): Kravchenko et Pastukhova [31], (b): Kravchenko [32], (c): Kravchenko et Pastukhova [33],(d): Kravchenko et Pastukhova [34], (e): Domanska et al. [35], (f): Yokoyama et al. [54 36], (g):Szafranski et Wyrzykowska-Stankiewicz[37], (h): Aoulmi et al. [38].

IV.2. Estimation des coefficients d'activité

Les coefficients d'activité des différents systèmes traités sont calculés à partir de l'équation d'équilibre solide-liquide [44] :

$$\ln \gamma_i = -\frac{\Delta_{fus} H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fus}} \right) - \ln x_i \quad i = 1, 2 \quad (IV.1)$$

γ_1 et γ_2 sont respectivement, les coefficients d'activité des constituants 1 et 2, formant le mélange liquide. Ces coefficients d'activité sont dans notre travail, estimés à partir d'un modèle statistique, en l'occurrence les deux versions du modèle UNIFAC de Larsen (1987) et de Weidlich et Gmehling (1987). Les paramètres géométriques et les paramètres d'interaction énergétiques utilisés sont rapportés en Annexe2.

Les programmes informatiques élaborés permettent d'une part (voir Algorithme de calcul ci-après), d'effectuer des calculs simples sur les coefficients d'activité en considérant les paramètres d'interactions énergétiques originaux de Gmehling, puis de Larsen. On procède par la suite, à des estimations de ces paramètres en considérant les familles d'interactions entre différents groupes constituant les molécules étudiées. Une fois les nouveaux paramètres d'interaction obtenus, nous présenterons les différentes valeurs des écarts quadratiques moyens des coefficients d'activité.

Pour chaque coefficient d'activité, l'écart quadratique moyen σ_i , de l'ajustement sur γ_i , est calculé en considérant n points expérimentaux, par la relation:

$$\sigma_i = \left[\frac{1}{n} \cdot \sum \left| \frac{\gamma_{i,exp} - \gamma_{i,cal}}{\gamma_{i,exp}} \right|^2 \right]^{1/2} \cdot 100 \quad (IV.2)$$

Les écarts σ_i obtenus à partir de l'équation IV.2, sont donnés dans les Tableaux V.3 à V.5 sur l'ensemble des systèmes étudiés, en utilisant les deux versions du modèle UNIFAC.

IV.3. Estimation des paramètres d'interactions énergétiques

L'estimation de nouvelles valeurs des paramètres d'interactions est effectuée en utilisant la méthode du simplexe de Nelder et Mead (1965), en minimisant des fonctions objectifs. Pour les solubilités (calcul sur γ_1 et γ_2), la minimisation s'effectue sur les deux fonctions F1 et F2 [39]:

$$FO_1 = \left[\frac{1}{n} \cdot \sum_j \left(\frac{\gamma_{1,exp}^j - \gamma_{1,exp}^1}{\gamma_{1,exp}^1} \right)^2 \right] \quad (IV.3)$$

$$FO_2 = \left[\frac{1}{n} \cdot \sum_j \left(\frac{\gamma_{2,exp}^j - \gamma_{2,exp}^1}{\gamma_{2,exp}^1} \right)^2 \right] \quad (IV.4)$$

N étant le nombre total de points recensés pour l'ensemble des systèmes étudiés (210 points). Le calcul est effectué selon l'algorithme ci-après, résumant le programme de calcul des solubilités.

IV.4. Polarité et contribution des groupes

Le découpage de Benson permet de rendre compte de l'influence de l'entourage immédiat d'un carbone aromatique. Néanmoins, les molécules polyaromatiques polaires, contenant dans leurs structures des hétéroatomes tels l'oxygène, peuvent dans certaines limites, échapper au formalisme de contribution de groupes. En effet, dans ces molécules existe une forte interaction des électrons Π avec les électrons d'un hétéroatome qui rend impossible tout découpage de la molécule en groupes énergétiquement indépendants.

IV .5. Résultats et discussion

Les molécules considérées sont subdivisées en différents groupes selon la méthode établie sur le Tableau A.2 (Annexe 1); ce découpage dépend du modèle prédictif proposé par les auteurs dans ses deux versions [40, 41]. Sauf que pour le groupe ACO dans le DBF et faisant défaut dans les tables publiées par les auteurs, les paramètres géométriques utilisés sont estimés en le substituant par le groupement CH-O.

TableauIV.2: Evolution de la température eutectique en fonction de la composition eutectique

Système binaire (apolaire + apolaire)			x_E	T_E (K)
Pyrène	+	Chrysène	0.835	408.2
Anthracène	+	Chrysène	0.635	466.2
Naphthalène	+	Chrysène	0.958	351.0
Acénaphène	+	Chrysène	0.928	364.2
Fluoranthène	+	Chrysène	0.082	378.2
Fluoranthène	+	Acénaphène	0.562	335.0
Phénanthrène	+	Acénaphène	0.508	329.0
Fluorène	+	Acénaphène	0.418	337.8
Fluorène	+	Fluoranthène	0.481	342.2
Fluoranthène	+	Anthracène	0.860	374.2

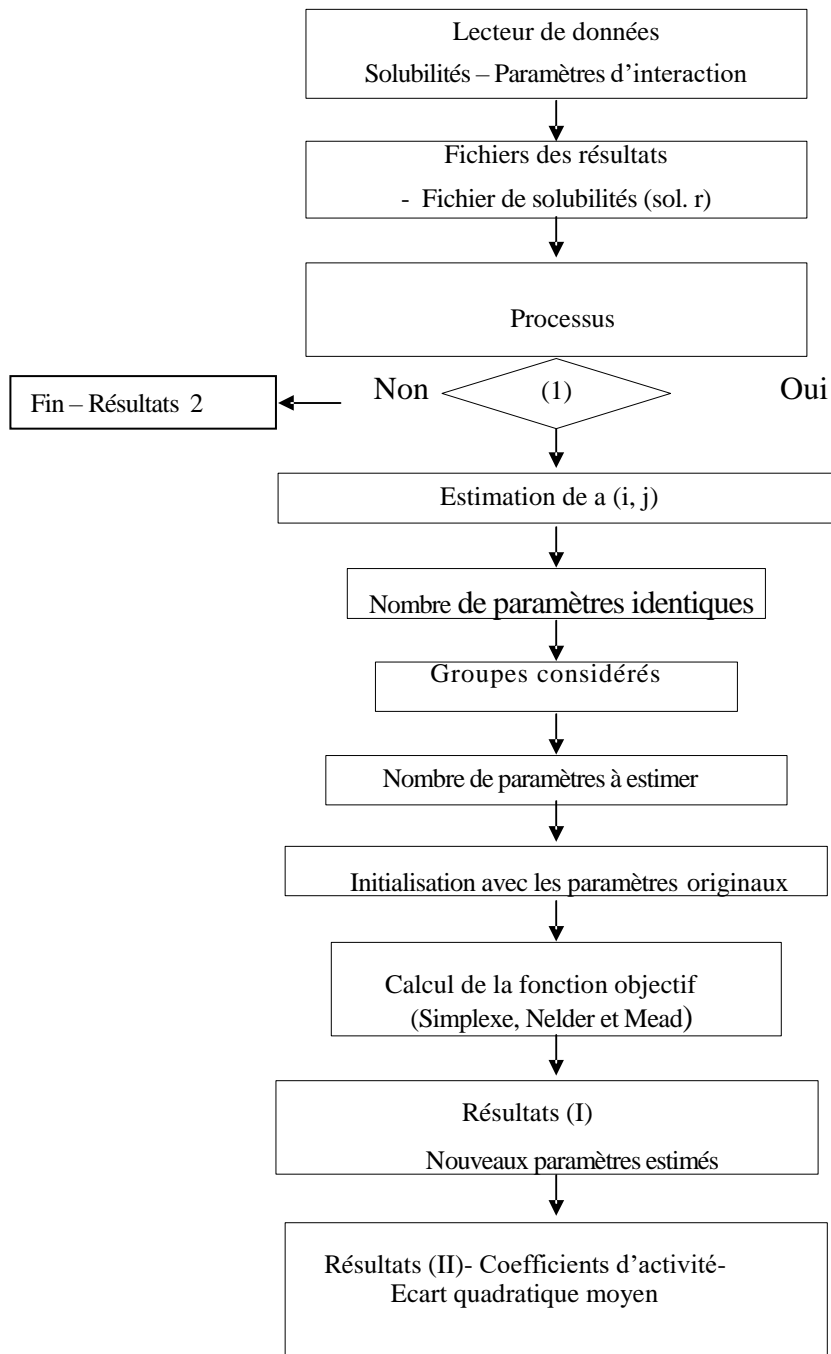
Système binaire (polaire + apolaire)			x_E	T_E (K)
Chrysène	+	Dibenzofurane	0.060	353.2
Biphényl	+	Diphényléther	0.2847	286.05
Benzène	+	Dibenzofurane	0.1122	272.4
Pyrène	+	Dibenzofurane	0.3006	340.14
Indole	+	2-méthylnaphtalène	0.4426	283.13
Indole	+	Benzène	0.2510	266.37
Indole	+	Biphényl	0.3174	301.45

TableauIV.2 montre que l'évolution des températures eutectiques est proportionnelle à la composition eutectique de chaque système considéré (mélange symétrique apolaire-apolaire ou

asymétrique en l'occurrence un non polaire avec un polaire), mais tout en tenant compte de la structure des molécules en présence.

L'organigramme ci-après présente les principales étapes pour la minimisation de la fonction objectif.

Algorithme résumant le programme de calcul des solubilités



TableauIV.3: Pr evision des solubilit es : Ecart quadratique moyen avec ajustement de a_{ij} (paramètre d'interaction énergétique entre un carbone aliphatique et un carbone aromatique)

Système binaire		Larsen	Gmehling	Larsen	Gmehling
Composé 1	Composé 2	σ_1 (%)		σ_2 (%)	
Pyrène	+ Chrysène	0.7543	0.7684	2.7209	2.3550
Phénanthrène	+ Acénaphthène	2.6342	2.7697	8.6281	7.2659
Naphtalène	+ Chrysène	1.7690	1.7640	9.0748	6.9993
Fluorène	+ Fluoranthène	5.3462	5.7740	3.6835	3.8020
Fluorène	+ Acénaphthène	3.3564	3.4249	6.7683	6.5249
Fluoranthène	+ Anthracène	0.7600	0.7819	11.7392	13.6610
Acénaphthène	+ Anthracène	2.5620	2.5682	4.7247	2.5203
Acénaphthène	+ Chrysène	0.0300	0.0321	4.6392	5.5697
Acénaphthène	+ Fluoranthène	8.3082	8.7553	2.8857	2.2834
Anthracène	+ Chrysène	1.1663	1.1674	10.1149	10.0081
Chrysène	+ Fluoranthène	3.5356	3.1989	0.6008	0.5994
Systèmes contenant les non polaires		4.5126	4.6564	7.6208	7.4898
Chrysène	+ Dibenzofurane	4.1624	2.8870	0.5899	0.6052
Biphényl	+ Indole	11.3946	3.8142	2.0241	3.9064
Biphényl	+ Diphényléther	3.2040	2.0049	0.9196	0.8003
Indole	+ 2-méthylnaphtalène	4.8635	0.8250	14.4093	11.207
Dibenzofuran	+ Benzène	16.7785	9.6771	1.9772	1.5819
Indole	+ Benzène	16.2390	3.4719	5.3014	0.9336
Pyrène	+ Dibenzofurane	5.2763	5.6118	3.3033	3.5053
Systèmes {polaires + non polaires}		12.0269	5.9988	7.2263	5.7537
Tous les systèmes		9.5888	5.3019	7.5298	7.0921

Tableau IV.4: Prédiction des solubilités : Ecart quadratique moyen avec ajustement de a_{ij} (paramètre d'interaction énergétique entre un carbone aromatique et un carbone lié à un oxygène en position 'éther')

Système binaire		Larsen	Gmehling	Larsen	Gmehling
Composé 1	Composé 2	σ_1 (%)		σ_2 (%)	
Pyrène	+ Chrysène	0.7543	0.7684	2.7209	2.3550
Phénanthrène	+ Acénaphène	3.0638	2.7697	9.5743	8.9322
Naphtalène	+ Chrysène	1.7690	1.7640	9.0748	6.9993
Fluorène	+ Fluoranthène	5.5135	5.7740	3.8534	4.1045
Fluorène	+ Acénaphène	3.5770	3.4249	6.9373	6.8223
Fluoranthène	+ Anthracène	0.7600	0.7819	11.7392	13.6610
Acénaphène	+ Anthracène	2.5831	2.5682	7.2924	5.4267
Acénaphène	+ Chrysène	0.0377	0.0321	5.9491	4.8293
Acénaphène	+ Fluoranthène	9.0378	8.7553	3.5935	3.3044
Anthracène	+ Chrysène	1.1663	1.1674	10.1149	10.0081
Chrysène	+ Fluoranthène	3.5356	3.1989	0.6008	0.5994
Systèmes contenant les non polaires		4.7844	4.6564	8.1186	7.8382
Chrysène	+ Dibenzofurane	4.1624	6.0580	0.5899	0.5740
Biphényl	+ Indole	11.3946	3.8142	2.0241	3.9064
Biphényl	+ Diphényléther	3.2040	4.2724	0.9196	1.0587
Indole	+ 2-méthylnaphtalène	4.7838	0.8250	14.3817	11.2075
Dibenzofurane	+ Benzène	16.7785	6.2222	1.9772	1.4522
Indole	+ Benzène	16.2390	3.4719	5.3014	0.9336
Pyrène	+ Dibenzofurane	5.2763	5.0648	3.3033	3.0936
Systèmes {polaires + non polaires}		12.0235	5.9998	7.2145	5.7537
Tous les systèmes		9.6408	4.9641	7.9003	7.3601

Tableau IV.5: Prédiction des solubilités : Ecart quadratique moyen avec ajustement de a_{ij} (paramètre d'interaction énergétique entre un carbone aliphatique et un carbone lié à un oxygène en position 'éther')

Système binaire		Larsen	Gmehling	Larsen	Gmehling
Composé 1	Composé 2	σ_1 (%)		σ_2 (%)	
Pyrène	+ Chrysène	0.7543	0.7684	2.7209	2.3550
Phénanthrène	+ Acénaphène	2.6449	1.8907	8.6515	6.9844
Naphtalène	+ Chrysène	1.7690	1.7640	9.0748	6.9993
Fluorène	+ Fluoranthène	5.3503	5.4192	3.6877	3.7533
Fluorène	+ Acénaphène	3.3617	2.9855	6.7724	6.4734
Fluoranthène	+ Anthracène	0.7600	0.7819	11.7392	13.6610
Acénaphène	+ Anthracène	2.5625	2.5258	4.7801	2.5575
Acénaphène	+ Chrysène	0.0302	0.0163	4.6513	6.0250
Acénaphène	+ Fluoranthène	9.3262	7.2063	2.9017	2.1911
Anthracène	+ Chrysène	1.1663	1.1674	10.1149	10.0081
Chrysène	+ Fluoranthène	3.5356	3.1989	0.6008	0.5994
Systèmes contenant les non polaires		4.5192	4.0957	7.6294	7.5038
Chrysène	+ Dibenzofurane	4.1624	6.0913	0.5899	0.5755
Biphényle	+ Indole	11.3946	3.8142	2.0241	3.9064
Biphényle	+ Diphényléther	3.2040	4.6883	0.9196	1.0804
Indole	+ 2-méthylnaphtalène	4.8616	0.8250	14.4087	11.207
Dibenzofurane	+ Benzène	16.7785	5.8186	1.9772	1.4094
Indole	+ Benzène	16.2390	3.4719	5.3014	0.9336
Pyrène	+ Dibenzofurane	5.2763	5.6118	3.3033	3.0922
Systèmes {polaires + non polaires}		12.0268	5.1020	7.2260	5.7111
Tous les systèmes		9.5888	4.7015	7.5297	7.0944

Les Tableaux IV.3 à IV.5 permettent de comparer les restitutions des solubilités dans le cas des mélanges. Les calculs ont été effectués avec les paramètres d'interactions de groupes issus des Tableaux présentés en Annexe 2.

Dans un premier temps, nous avons ajusté un seul paramètre (l'autre paramètre a_{21} étant fixé égal à celui proposé par les auteurs) ; nous avons constaté que l'ajustement d'un seul paramètre conduit à des résultats sensiblement identiques à ceux obtenus avec les deux paramètres. Ceci s'explique en particulier par la nature des données utilisées. Dans le cas du modèle UNIFAC, les interactions énergétiques entre deux groupes appartenant à une molécule donnée sont normalement décrites essentiellement par les deux paramètres, a_{ij} et a_{ji} .

Les résultats sont acceptables pour une méthode statistique prévisionnelle et pour laquelle, l'écart global obtenu avec l'ensemble des données considérées, est supérieur à celui obtenu en traitant les systèmes individuellement. Dans le cas du modèle de Gmehling, l'ajustement des paramètres sur l'ensemble des systèmes a permis une amélioration nette des résultats.

Les résultats obtenus nous ont permis de dégager des conclusions concernant l'applicabilité aux mélanges à haut poids moléculaire, de la méthode UNIFAC basée sur la loi d'additivité des groupes constituant les molécules en mélange. Cette méthode prévisionnelle est capable d'estimer de façon assez satisfaisante, les solubilités des systèmes étudiés.

La version du modèle UNIFAC proposée par Weidlich et Gmehling conduit pour l'ensemble des systèmes considérés, à des résultats meilleurs après estimation du paramètre d'interaction énergétique a_{ij} . La modification du modèle UNIFAC proposée par Larsen et al., a donné des prédictions légèrement moins satisfaisantes. Ainsi, en considérant tous les systèmes

traités dans leur ensemble (18 systèmes pour un total de 210 points), une lecture des Tableaux V.3 à V.5 montre que les écarts quadratiques moyens obtenus sur les coefficients d'activité après estimation d'un seul paramètre énergétique a_{ij} avec la version de Lyngby (Larsen et al.), sont de 9.6 % pour la branche riche en composé 1 et 7.5 %, pour la partie riche en composé 2. Pour la version de Gmehling et Weidlich, les performances s'améliorent nettement pour la branche riche en composé 1 (4.7 %) et le résultat demeure sensiblement inchangé par rapport à la

performance du modèle de Lyngby (7.1 %) concernant les écarts sur les coefficients d'activité γ_2 .

Nous obtenons ainsi une bonne précision sur la restitution des solubilités avec le modèle de Gmehling et al.

L'écart global obtenu avec l'ensemble des données est nettement supérieur à celui obtenu en traitant les systèmes individuellement. Une des raisons principales permettant d'expliquer ce résultat concerne les limites d'application des méthodes de contribution de groupes dans le cas des molécules complexes.

La méthode UNIFAC est empirique et conduit à des paramètres d'interaction énergétiques (les valeurs des paramètres a_{ij} estimés par les deux versions du modèle UNIFAC, sont présentées sur les légendes des Figures IV.1 à IV.7, dont la signification physique est impossible et donc, il est difficile d'interpréter d'une manière fine, les valeurs de ces paramètres et de prévoir leur variation, en fonction de la structure et des interactions moléculaires.

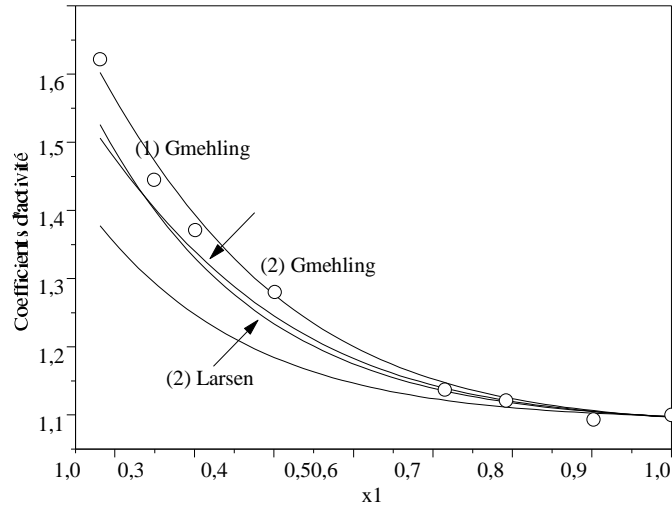


Figure IV.1: Evolution des coefficients d'activité de l'indole (1) en solution dans le benzène.

(1): $a_{ij} = 0.004$ pour Gmehling et $a_{ij} = 1066.162$ pour Larsen.

(2): $a_{ij} = 0.0002$, $a_{ji} = -0.0003$ pour Gmehling et $a_{ij} = 1473.979$, $a_{ji} = -154.454$ pour Larsen.

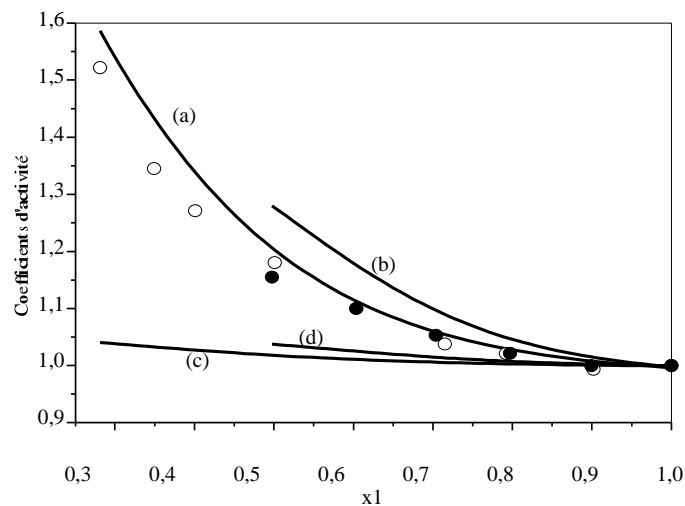


Figure IV.2: Coefficients d'activité de l'indole (1) dans le benzène et dans le 2-méthylnaphtalène

(a) Indole + Benzène, (b) Indole + 2-méthylnaphtalène : $a_{ij} = -913.8$ pour Gmehling et al.

(c) Indole + Benzène, (d) Indole + 2-méthylnaphtalène : $a_{ij} = 12753.4$ pour Larsen et al.

○ Indole + Benzène [36], ● Indole + 2-méthylnaphtalène [36]

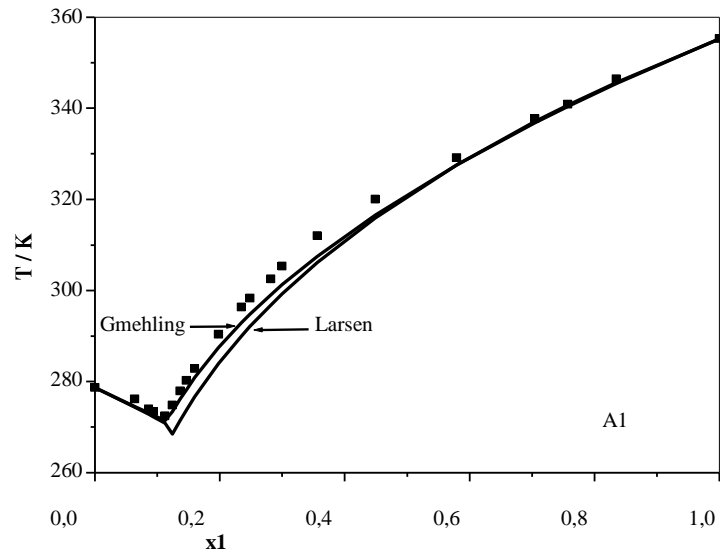


Figure IV.3: DBF en solution dans le benzène – UNIFAC modifié (Gmehling, $a_{ij} = 0.0026$)
 ■ Domanska et al. (1993).

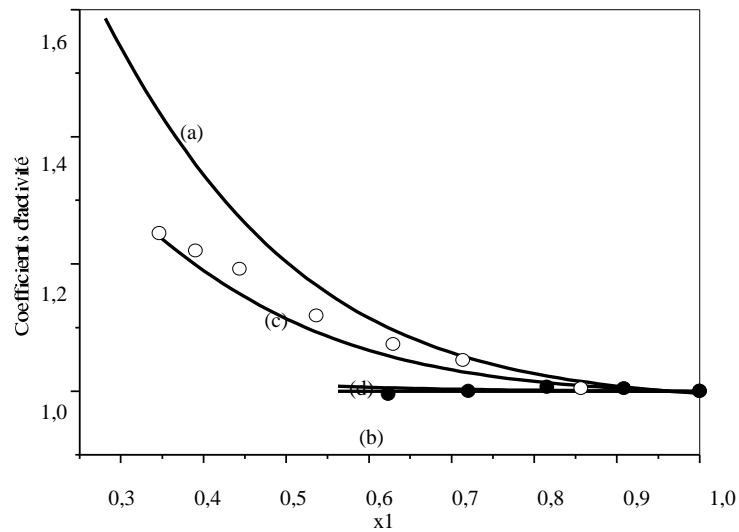


Figure IV.4: Coefficients d'activité du biphényl (1) dans l'indole et dans le diphényl'éther
 (a) Biphényl + Indole, (b) Biphényl + diphényl'éther : $a_{ij} = 573$ pour Gmehling et al.
 (c) Biphényl + Indole, (d) Biphényl + diphényl'éther : $a_{ij} = 778$ pour Larsen et al.
 ○ Biphényl + Indole [36], ● Biphényl + diphényl'éther [37]

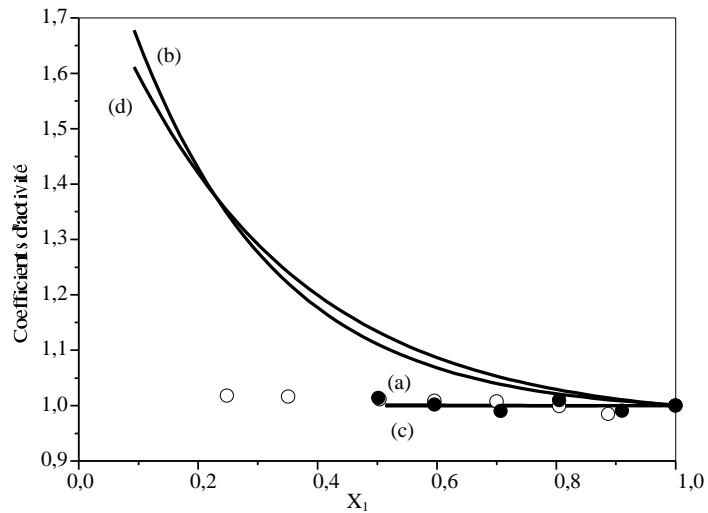


Figure IV.5: Coefficients d'activité du chrysène (1) dans le fluoranthène et dans le DBF
 (a) Chrysène + Fluoranthène, (b) Chrysène + DBF : $a_{ij} = 812$ pour Gmehling et al.
 (c) Chrysène + Fluoranthène, (d) Chrysène + DBF : $a_{ij} = -0.916$ pour Larsen et al.
 ○ Chrysène + DBF [31], ● Chrysène + Fluoranthène [31]

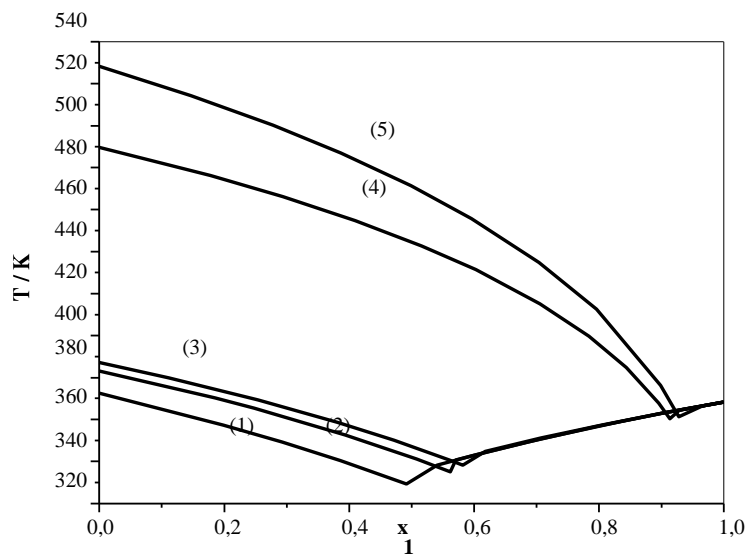


Figure IV.6: Evolution de la fraction eutectique de l'acénaphène dans différents composés et calculées avec UNIFAC Gmehling ($a_{ij} = 0.0026$).

(1): Phénanthrène, (2): Fluoranthène, (3): Fluorène, (4): Anthracène, (5) : Chrysène.

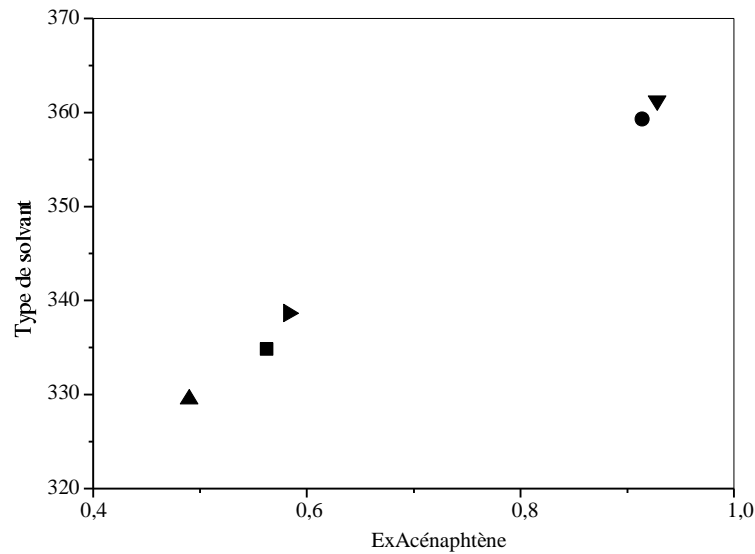


Figure IV.7: Evolution de la fraction eutectique de l'acénaphène dans différents composés et calculées avec UNIFAC Gmehling ($a_{ij} = 0.0026$).

▲ : Phénanthrène, ■ : Fluoranthène, ▶ : Fluorène, ● : Anthracène, ▼ : Chrysène.

La Figure IV.1 illustre l'utilité d'ajuster un seul paramètre a_{12} au lieu des deux paramètres a_{12} et a_{21} , pour l'obtention d'écarts quadratiques moyens sensiblement similaires ; ceci apparait à travers par exemple, l'évolution des coefficients d'activité de l'indole en solution dans le benzène.

En considérant tous les systèmes traités dans leur ensemble, à savoir une collecte de 18 systèmes pour un total de 210 points, on pourra dire que pour une méthode prévisionnelle, les résultats sont satisfaisants en particulier les performances du modèle de Dortmund où l'on constate une amélioration des résultats sur les coefficients d'activité, relativement aux résultats obtenus avec l'application de la version de Larsen et al. Ceci est observé d'une manière claire sur la Figure IV.2 donnant l'évolution des coefficients d'activité de l'indole en solution dans le benzène, puis dans le 2-méthylnaphtalène.

Sur la Figure IV.3, nous avons représenté la solubilité du DBF en solution dans le benzène où l'on voit également que le modèle modifié par Gmehling et al., donne des résultats meilleurs.

Les valeurs des coefficients d'activité sont plus importantes en présence d'un hétéroatome (l'exemple de l'oxygène dans la molécule du dibenzofurane) ; c'est le cas sur la Figure IV.5, du

chrysène en solution dans le DBF avec des valeurs des coefficients d'activité supérieures à celles de cette même substance en solution dans le fluoranthène, non polaire.

Il est intéressant de voir l'influence de la structure des molécules sur les propriétés thermodynamiques des mélanges traités, en particulier dans notre cas, les solubilités : sur la Figure IV.5 donnant l'évolution des coefficients d'activité du chrysène en solution dans une molécule polaire, le dibenzofurane, puis en solution dans le fluoranthène apolaire, nous constatons que les coefficients d'activité ont des valeurs importantes dans le cas d'une molécule polaire telle le dibenzofurane qui possède un oxygène. Ceci relativement au fluoranthène qui est un aromatique non polaire et dont le modèle lui prédit des valeurs moins importantes des coefficients d'activité. Il en est ainsi de même pour l'évolution des coefficients d'activité du biphenyl dans l'indole et dans le diphenyléther, sur la Figure IV.4.

La structure influe grandement sur les propriétés thermodynamiques, c'est les cas des Figures IV.6 et IV.7 qui montrent l'évolution des fractions eutectiques de l'acénaphène en mélange dans différents constituants (le calcul a été effectué moyennant le modèle UNIFAC de Gmehling) où on voit l'évolution linéaire de ces points eutectiques, en fonction du poids moléculaire du solvant. Ce tracé (issu de l'application du modèle UNIFAC version Gmehling et al.) des fractions eutectiques de l'acénaphène dans ces différents solvants, en allant du phénanthrène au chrysène, montre une évolution linéaire logique de ces points eutectiques en fonction du poids moléculaire du solvant. L'influence de la structure sur les valeurs des coefficients d'activité est bien montrée sur la Figure IV.7 avec l'évolution des fractions eutectiques de l'acénaphène en mélange dans différents constituants. Le calcul a été effectué moyennant le modèle UNIFAC de Gmehling et al.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nous avons dans ce travail, abordé le traitement thermodynamique et la prévision du comportement en solution d'une vingtaine de systèmes binaires issus de la littérature, à l'aide du modèle UNIFAC basé sur le concept de contribution de groupes. Les équilibres liquide-solide fournissent une information plus ou moins incomplète sur les propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés et l'application d'un modèle statistique rend possible le traitement des données concernant l'ensemble de ces systèmes simultanément et renforce ainsi les performances du modèle choisi. L'application des méthodes prévisionnelles de contribution de groupes paraît particulièrement intéressante dans le cas de ces types de fluides. En effet, ces mélanges sont formés d'un nombre très important de composés et ne contiennent par contre, qu'un nombre limité de groupes fonctionnels.

Deux versions de la méthode UNIFAC ont été utilisées pour restituer les rares données de solubilités des composés lourds disponibles dans la littérature. Les résultats obtenus nous ont permis de dégager des conclusions concernant l'applicabilité des méthodes de contribution de groupes aux systèmes formés par des molécules à haut poids moléculaire. Nous avons conclu que cette méthode prévisionnelle est capable d'estimer de façon assez satisfaisante, les solubilités des systèmes étudiés.

La version du modèle UNIFAC proposée par Weidlich et Gmehling conduit pour l'ensemble des systèmes considérés, à des résultats meilleurs après estimation du paramètre d'interaction énergétique a_{12} . La modification du modèle UNIFAC proposée par Larsen et al., a donné des prédictions légèrement moins satisfaisantes.

La structure des molécules influe grandement sur les propriétés thermodynamiques des mélanges considérés. Il est important de connaître l'applicabilité des méthodes basées sur les contributions des sous structures aux systèmes formés de mélanges de molécules à haut poids moléculaire.

La méthode prévisionnelle appliquée est capable d'estimer d'une manière assez satisfaisante

les solubilités des systèmes étudiés: ainsi sur l'ensemble des systèmes binaires traités, les écarts quadratiques moyens sont de 7.5 % pour γ_1 et 7.1 % pour γ_2 dans le cas du modèle UNIFAC version Dortmund.

La contribution du terme combinatoire aux coefficients d'activité est la différence principale entre les deux versions du modèle. La méthode de Larsen et al., est basée sur la théorie de Flory-Huggins alors que Weidlich et Gmehling ont considéré l'expression de Staverman-Guggenheim, telle qu'elle a été utilisée à l'origine dans le modèle UNIFAC. Le terme combinatoire peut imposer ainsi la partition entre les termes combinatoires et énergétiques des coefficients d'activité. Du point de vue application, son importance est considérable dans le cadre de la méthode UNIFAC et pour mieux comprendre l'influence de ce terme sur les propriétés thermodynamiques des mélanges. Les écarts à l'idéalité sont d'origine entropique; il leur correspond ce terme combinatoire, mais ce sont les interactions moléculaires qui sont impliquées dans le bilan énergétique qui accompagne le processus de mélange.

Ces méthodes restent cependant, approximatives et donc perfectibles. Les progrès nécessaires dans ce sens, font de la thermodynamique chimique une discipline vivante qui repose sur les liens existant entre l'activité expérimentale et la conception de modèles prédictifs.

Ces résultats ont montré le traitement des diagrammes de phases solide-liquide simples, de mélanges binaires de composés organiques appartenant à certaines séries homologues bien définies. La préférence à donner à l'une ou l'autre des versions considérées du modèle UNIFAC est un sujet qui dépasse le cadre des diagrammes de phases solide-liquide qui n'est qu'une des applications possibles. Ce problème concerne en fait, la thermodynamique des mélanges organiques liquides en sa généralité et, tout particulièrement, la prévision des ELV, qui est l'application la plus importante de la méthode. Pour une estimation préliminaire, la méthode utilisée est très utile et le restera, tant qu'on manquera de modèles statistiques plus rigoureux, adaptés aux mélanges complexes. Pour la vérification d'une méthode de contribution de groupes, il suffira de l'appliquer à la prévision des g^e et h^e .

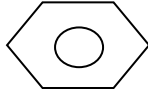
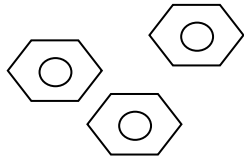
Les g^e sont calculés d'habitude à partir des ELV. L'avantage de la technique utilisée dans ce travail est la possibilité de faire des mesures et de calculer g^e à une température constante. Le diagramme solide-liquide dépend également, de g^e , mais il est forcément non isotherme.

L'équilibre solide-liquide (ELS) peut être étudié même à des températures très basses, quand les pressions de vapeur des substances pures sont trop petites pour être mesurables avec précision. A des températures plus élevées, ces mêmes substances peu volatiles, risqueraient de se décomposer. Le modèle UNIFAC s'applique aux fluides denses (loin de la température critique liquide-gaz), donc dans des domaines de basses températures où pourrait se placer le diagramme solide-liquide. Donc, il est particulièrement intéressant de noter que, sous pression atmosphérique (sous laquelle les systèmes traités dans cette étude ont été mesurés par les différents auteurs cités), le diagramme de phases solide-liquide d'un système donné, est assez bien prévu ; ce qui n'est probablement pas le cas pour son diagramme de phases liquide-vapeur.

L'intérêt d'une exploitation thermodynamique des diagrammes de phases solide-liquide est dans l'étude des structures et des interactions moléculaires en phases liquide (et solide) en termes de contribution de groupes. L'extension de ce travail nécessite des mesures calorimétriques précises sur les propriétés des substances pures, des modèles statistiques plus élaborés tenant compte de l'association chimique des espèces, des modèles qui tiennent compte de l'équation d'état des systèmes et enfin, des études plus nombreuses théoriques et expérimentales sur les solutions organiques complexes.

ANNEXE 1

Tableau A.1 : STRUCTURE DES COMPOSES ETUDIES

Composé	Structure	Composé	Structure
Benzène C ₆ H ₆		Phénanthrène C ₁₄ H ₁₀	
Biphényl C ₁₂ H ₁₀		Fluoranthène C ₁₆ H ₁₀	
Naphthalène C ₁₀ H ₈		Chrysène C ₁₈ H ₁₂	
2-méthylnaphtalène C ₁₁ H ₁₀		Pyrene C ₁₆ H ₁₀	
Acénaphène C ₁₂ H ₁₀		Dibenzofurane C ₁₂ H ₁₀ O	
Fluorene C ₁₃ H ₁₀		Diphényléther	
Anthracène C ₁₄ H ₁₀		Indole C ₈ H ₇ N	

Composé	Larsen et al.	Gmehling et al.
Benzène	6ACH	6ACH
Biphényl	10ACH, 2AC	10ACH, 2AC
Naphthalène	8ACH, 2AC	8ACH, 2AC
2-méthylnaphtalène	7ACH, 3AC, 1CH ₃	7ACH, 2AC, 1ACCH ₃
Acénaphène	2CH ₂ , 6ACH, 4AC	2CH ₂ , 6ACH, 4AC
Fluorene	1CH ₂ , 8ACH, 4AC	1CH ₂ , 8ACH, 4AC
Anthracène	10ACH, 4AC	10ACH, 4AC
Phénanthrène	10ACH, 4AC	10ACH, 4AC
Fluoranthène	10ACH, 6AC	10ACH, 6AC
Chrysène	12ACH, 6AC	12ACH, 6AC
Pyrene	10ACH, 6AC	10ACH, 6AC
Dibenzofurane	8ACH, 3AC, 1ACO	8ACH, 3AC, 1ACO
Diphényléther	10ACH, 1AC, 1ACO	10ACH, 1AC, 1ACO
Indole	4ACH, 2AC, 1CHNH	4ACH, 2AC, 1CHNH

Tableau A.2 : DECOUPAGE DES MOLECULES ETUDIEES

Tableau A.2 : DECOUPAGE DES MOLECULES ETUDIEES

ANNEXE 2

PARAMETRES GEOMETRIQUES

Les volumes et les surfaces, r_i et q_i , des molécules, ont été calculés additivement à partir des volumes et des surfaces relatifs des groupements fonctionnels, RG et QG . Pour le modèle UNIFAC, deux versions de cette méthode ont été utilisées pour déterminer les paramètres géométriques des groupements fonctionnels.

1- Méthode de Larsen et al. (1987)

Larsen et Rasmussen préconisent les valeurs molaires propres estimées par Bondi en 1968 et rapportées au volume molaire et à la surface molaire du groupe méthylène dans le polyméthylène, respectivement par les relations:

$$V_{CH_2}=15,17 \cdot 10^{-6} [m^3/mol] \quad \text{et} \quad A_{CH_2}=2,5 \cdot 10^5 [m^2/mol]$$

Sur les substances étudiées, les groupes CH_3 et CH_2 , font partie d'un même groupe principal aliphatique, CH_2 . Les groupes AC et ACH font partie du groupe aromatique ACH .

Tableau A.2.1: Volume et surface des groupes fonctionnels - UNIFAC (Larsen et al.)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	RG	QG
n-alcanes	1	CH_3	0.9011	0.8480
CH_2	2	CH_2	0.6744	0.5400
Aromatiques	5	ACH	0.5313	0.4000
ACH	6	AC	0.3652	0.1200
Ether CHO	8	CHO	0.6908	0.6500
Amine $CHNH$	9	$CHNH$	0.9795	0.6240

Les paramètres d'interactions anm et bnm entre les groupes principaux CH_2 et ACH , sont donnés dans le Tableau A.2.2.

Tableau A.2.2: Paramètres d'interactions anm et bnm - UNIFAC (Larsen et al.)

	"CH2" (1)	"ACH" (2)
"CH2" (1)	–	$a_{12}=62,88$ et $b_{12}=-0,249$
"ACH" (2)	$a_{21}=-1,447$ et $b_{21}=-0,056$	–

Méthode de Gmehling et al. (1987):

Les paramètres géométriques utilisés dans la méthode de Gmehling et al., ont été estimés en même temps que les paramètres d'interactions des groupes, anm et bnm . Les valeurs correspondantes sont données dans les Tableaux A.2.3 à A.2.5. Sur les substances étudiées, on distingue les mêmes types de groupes fonctionnels que pour la modification de Lyngby (Larsen et al.). Les groupes CH3 et CH2 font partie du groupe principal CH2, les groupes aromatiques ACH et AC font partie du groupe ACH. Selon cette méthode, des groupes aromatiques tels ACCH3, ACCH2, ACCH sont regroupés sous le groupe principal ACCH2.

Tableau A.2.3: Volume et surface des groupes fonctionnels - Modèle UNIFAC(Gmehling)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	RG	QG
n-alcanes	1	CH3	0.6325	1.0608
CH2	2	CH2	0.6325	0.7081
Aromatiques	5	ACH	0.3763	0.4321
ACH	6	AC	0.3763	0.2113
Ar ACCH2	7	ACCH3	0.9100	0.9490
Ether CHO	8	CHO	1.1434	0.8968
Amine CHNH	9	CHNH	1.3680	0.7278

Tableau A.2.4: Paramètres d'interactions énergétiques

m^{-1}	N	Amn (K)	Bmn	Cmn (K)
----------	---	---------	-----	----------

1	5	114.200	-0.2998	0.0000
5	1	16.070	0.0933	0.0000

Tableau A.2.5: Paramètres d'interactions a_{nm} et b_{nm} - Modèle UNIFAC (Gmehling et al.)

Groupes		a_{nm}	b_{nm}	a_{mn}	b_{mn}
n	m				
CH2	ACH	114.20	0.0933	16.070	-0.2998
CH2	ACCH2	7.339	-0.4538	47.200	0.3575
ACCH2	c-CH2	147.38	-0.4889	-62.534	0.1798

ANNEXE 3

COMPARAISON DES DIFFRENTS MODELES USUELS DES G^E

1. Cas des solutions qui s'éloignent modérément de l'idéalité:

Mélange d'hydrocarbure : tous les modèles de g^E à 02 ou 03 paramètres conduisent à des résultats sensiblement équivalents. On choisira donc préférentiellement les modèles de Margules (02 paramètres) et Van Laar qui sont mathématiquement très simples.

2. Cas des solutions qui s'éloignent fortement de l'idéalité:

Mélange d'un constituant polaire associé (eau, alcool) avec un constituant apolaire (hydrocarbure): Ces solutions sont très délicates à représenter. Le meilleur modèle est probablement celui de Wilson qui contrairement à NRTL, ne contient que 02 paramètres et qui est mathématiquement plus simple que UNIQUAC.

3. Cas des systèmes comportant une lacune de miscibilité (équilibres liquide-liquide ou liquide-liquide-vapeur):

Il est dans ce cas impossible d'utiliser le modèle de Wilson. Sa formulation mathématique ne permet pas de prévoir un équilibre liquide-liquide.

Nous recommandons alors le modèle NRTL lorsque le nombre de données expérimentales est suffisant pour ajuster 03 paramètres. Dans le cas contraire, utiliser le modèle UNIQUAC.

Les modèles UNIQUAC et NRTL sont applicables aussi bien au calcul des ELV qu'au calcul des ELL. Lorsque le nombre de données expérimentales est faible, le modèle UNIQUAC présente deux avantages par rapport au modèle NRTL: il ne faut ajuster que 02 paramètres et les paramètres UNIQUAC sont moins sensibles à la température que ceux de NRTL.

4. Cas des systèmes où aucune donnée n'est disponible:

UNIFAC

ANNEXE4

Tableau récapitulatif de systèmes A haut poids moléculaire, dans la
littérature

Systèmes	Modèles testes	Auteurs	Année
HAP +n-C ₁₈	Wilson, Scatchard-Hildebrand	Djordjevic	1991
Methyl-aromatique + indole	Wilson	Yokoyama	1993
n-C ₂₄ + solvants hydrocarbonés	Scatchard-Hildebrand	Garside et al.	1993
Indane + alcanes, Alcènes + alcanes, Alcènes + alcènes	UNIFAC	Jakob et al.	1995
HAP +alcanes	UNIFAC, Réseau rigide, SSF de Rogalski	Aoulmi	1995
Melanges d'acénaphthène, DBF, fluorene, phénanthrène et diphenylméthane	Wilson, NRTL	Lee et al.	1999
Amides ou sulfolane + composés organiques	UNIFAC modifiée	Ahlers et al.	1999
HAP + N-amides	Wilson, UNIQUAC, NRTL	Lisicki et al.	2000
Mélange binaires et ternaires C ₁₆ H ₃₄ , C ₂₈ H ₅₈ , C ₄₁ H ₈₄	/	Mehrotra	2000
DBF + n-alcanes Xanthène + n-alcanes	UNIFAC	Mahmoud et al.	2000
Sulfolane + aromatiques	UNIFAC	Yu	2000
Alcools + alcanes Aromatiques + alcènes	UNIFAC	Gmehling	2001
Naphtalène + chlorobenzène/catechol/indole	/	Takiyama et al.	2001
N,N-diméthylacétamide + n-alcanes (C ₁₈ à C ₂₈)	Redlich—Kister, NRTL	Chandra Sekhar	2002
Tétradécane + hexadécane	UNIFAC, Won, Pederson	He et al.	2003
Mélanges d'indole	Equation d'état SLV	Yokozecki	2004
N-phenylacétamide + acétone	UNIFAC, Wilson	Chen et al.	2005
Biphenyl + alcanediamines	UNIFAC, DISQUAC	Khimeche et al *	2006
HAP + 4,4'diaminodiphenylméthane	UNIFAC, DISQUAC	Khimeche et al.	2006

([emim][BF ₆]) + phenylimidazoles		Sifaoui et al.	2006
Carbonate organique + alcanes	Wilson, UNIQUAC NRTL	Domanska et al.	2000
Imidazoles + alcools	Wilson, NRTL1,	Domanska et	2001
	UNIQUAC, ASM	Kozlowski	
NMP + n-alcanols	Wilson, NRTL1 et 2, UNIQUAC, ASM	Domanska et Lachwa	2001
NMP + cetonnes	Wilson, NRTL1 et 2, UNIQUAC, ASM	Domanska et Lachwa	2004
Alcanols xylamines +	ERAS, DISQUAC, UNIFAC	Domanska et Gloskowska	2003
Alcanols + xylamines		Domanska et Marciniak	2005
HAP + n-alcanes	UNIFAC, Réseau rigide	Nibouch	2003
HAP + n-alcanes	UNIFAC, Réseau rigide	Hafsaoui	2005
HAP + indole	UNIFAC, Réseau rigide, Wilson, NRTL, UNIQUAC	Hamidi	2009
Biphényl+n n-alcanes	UNIFAC, Réseau rigide,Dortmound,langby	Boudouh	2008

REFERENCES

- [1] J. Vidal, Thermodynamique - Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Ed. Technip, Paris, 1997.
- [2] A. Durupthy, C. Mesnil, Thermodynamique chimique, Ed. Hachette, Paris, 1996.
- [3] P. Richet, Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie, Ed. Belin, Paris, 2000.
- [4] M.K. Hadj Kali, Application de la simulation moléculaire pour le calcul des ELV des nitriles et pour la prédiction des azéotropes, thèse de Doctorat, INP Toulouse, 2004.
- [5] G. Champetier, Chimie macromoléculaire, Ed. Hermann, Paris, 1970.
- [6] L'encyclopédie libre Wikipédia : www.wikipedia.com
- [7] M. Nohair, ELS des systèmes binaires, cours de chimie du solide, Université de Paris VI, 2005.
- [8] S.L. Hafsaoui, Influence de la nature des groupements fonctionnels sur les propriétés thermodynamiques de mélanges hydrocarbonés, thèse de Magister, EMP, 2005.
- [9] L. BEN GAÏDA "Méthode de contribution de groupe pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. prise en compte de l'hydratation variable des espèces, thèse de Doctorat, 2007.
- [10] Vidal J., "Thermodynamique-Méthode appliquées au raffinage et au génie propriété d'équilibre dans les solutions aqueuses .Prise en compte de l'hydratation variable des espèces", 2007
- [11] Bondi, A., "Physical Properties of Molecular Liquids, Crystals and Glasses", Wiley New York, (1968).

- [12] http://fr.wikitranslation.com/en/UNIFAC#Model_Parameters
- [13] F. Dergal "contribution à l'étude thermodynamique des systèmes binaires fortement polaires à l'aide des méthodes de contribution de groupes", thèse de magister, 2006.
- [14] Kehiaian H.V., "Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review", *Fluid Phase Equilibria*, 3, 243-252, 1983.
- [15] 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, 11, 2274-2286, 1987.
- [16] Sayegh S.G. Vera J.H., *Chem. Eng. Sci.*, 35, 2247-2256, 1980.
- [17] 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.
- [18] Thomas E. R., Eckert C.A., *Ind. Eng. Chem. Process. Des.*, 23, 194, 1984.
- [19] 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, 11-12, 1978.
- [20] Flory P.J., Huggins M.L., "Solution of long chain compound", *J. Chem. Phys.*, 9, 440, 1941.
- [21] Bondi, A., "Van der Waals volumes and Radii.", *The J. of Physical Chemistry*, 68, 3, 1964.
- [22] J.P. Courriou, *Thermodynamique chimique - Equilibres thermodynamiques*, *Techniques de l'Ingénieur*, J1028 - 2, 1995

- [23] B. Rat, Détermination des activités des espèces en phase organique-Modélisation des systèmes d'extraction liquide-liquide, Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 1998.
- [24] T. Naidoo, Application of a non-linear transformation to the surface fraction of the UNIQUAC model and the performance analysis of the subsequent model, Master, Université de Durban, 2007.
- [25] www.netzsch-thermal-analysis.com
- [26] I. Kikic, P. Alessi, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, J. Chem. Eng., 58, 1980.
- [27] U. Weidlich, J. Gmehling, A modified UNIFAC model Part 1: Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ , Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1987.
- [28] Thermodynamique, Résumé des cours, Université de Paris VI, 2005.
- [29] I. Boudouh, Etude expérimentale et modélisation des équilibres entre phases de système binaires hydrocarbonés, thèse de magister, 2008.
- [30] Yokoyama C., Ebina T., Takahashi S., J. Chem. Eng. Data, 38, 1993.
- [31] Kravchenko V.M., Pastukhova I.S., Proc. Acad. Sci. U.S.S.R., Sect. Chem., 111, 1956.
- [32] Kravchenko V.M., J. Appl. Chem. U.S.S.R., 25, 1952.
- [33] Kravchenko V.M., Pastukhova I.S., Zhur. Fiz. Khim., 31, 1957.
- [34] Kravchenko V.M., Pastukhova I.S., J. Gen. Chem. U.S.S.R., 29, 1959.
- [35] Domanska U., Groves F.R. Jr., McLaughlin E., J. Chem. Eng. Data, 38, 1993.
- [36] Yokoyama C., Ebina T., Takahashi S., J. Chem. Eng. Data, 38, 1993.

[37] Szafranski A.M., Wyrzykowska-Stankiewicz D., Int. Data Ser., Ser. A, 43, 1984.

[38] Aoulmi A., Bouroukba M., Solimando R., and Rogalski M., Thermodynamics of mixtures formed by polycyclic aromatic hydrocarbons with long chain alkanes, FPE, 110, 1995.

[39] Nelder J.A., Mead R.A., Simplex method for function minimization, Comp. J., 1965.

[40] Larsen B.L., Rasmussen P., Fredenslund Aa., A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing, ACS, 1987.

[41] Gmehling J., Li J., Schiller M., A modified UNIFAC model - Part 2: Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties, ACS, 1993.

ABSTRACT

This work consists to study the behavior of liquid mixtures formed by organic molecules and the prediction of the SLE of these binary mixtures of non polar and polar polyaromatics structures using a contribution of group's method, with application of two versions modified by Lyngby and by Dortmund. This technique gives us the possibility to evaluate the activity coefficients by taking account of the mutual interactions of the molecules and of their structure. This model considers the molecules as assemblies of structural groups, which constitutes a point interesting for the calculation of the thermodynamic properties, starting from these functional groups.

Key words: Coefficients of activity, SLE, Groups contribution method, polar and non polar polyaromatic compounds.

RESUME

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressées à la prédiction du comportement de substances organiques en mélange et des équilibres liquide-solide de ces mélanges binaires, constitués de structures complexes non polaires et polaires, en appliquant une méthode statistique basée sur la contribution des groupes, dans ses deux versions de Lyngby et Dortmund. Ce modèle permet d'estimer les coefficients d'activité en tenant compte des interactions moléculaires et de la structure des molécules en présence.

Mots clés: Coefficients d'activité, ELS, méthodes de contribution des groupes, composés polyaromatiques polaires et non polaires.

ملخص :

في إطار هذا العمل اهتمنا بتوقع رد فعل الجزيئات العضوية الموجودة في مزيج وكذلك بالتوازنات سائل صلب لمزيج ثنائي مكون من هياكل معقدة قطبية ولا قطبية وهذا بتطبيق طريقة احصائية تعتمد على مشاركة المجموعات في طبيعتهما "الينجبي" و "دورتموند".

هذا النموذج يسمح بتوقع عوامل النشاط اخذا بعين الاعتبار التداخلات بين الجزيئات وطبيعة بنيتها.

الكلمات المفتاحية : عوامل النشاط توازن سائل صلب طريقة اسهام المجموعات جزيئات هيدروكربونات عطرية متعدد الحلقات قطبية وغير قطبية.