



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



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued
Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies
Filière: Industrie Pétrochimique
Spécialité: Génie du Raffinage

Présenté par:

Mr. AHMED ABDULRAHMAN AHMED MOHAMMED

Mr. GUISSI FAROUK

Mr. BENZAOUI MOHAMMED ABDELHALIM

Thème

**Simulation thermodynamique de mélanges
binaires hydrocarbonés**

Soutenu publiquement le /09/2018 devant le Jury composé de:

Mr	S.E. LAOUINI	Président	M.C.A	Université d'El Oued.
Mme	N. LAMI	Examineur	M.A.A	Université d'El Oued.
Mr	I. BOUDOUH	Rapporteur	M.A.A	Université d'El Oued.

2017/2018

الإهداء

إلى من جرع الكأس فارغاً ليستقيني قطرة حب
إلى من كلّت أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة
إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم
إلى القلب الكبير والدي العزيز

عبد الرحمان أحمد

إلى من أرضعتني الحب والحنان
إلى رمز الحب وبلسم الشفاء
إلى القلب الناصع بالبياض والدي الحبيبة

فوزية حازم

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى رياحين حياتي إخوتي
إلى كل من ساعدني وشجعني ومد لي يد العون

استاذي/محمد فائد عبده

استاذي/محمد عبد القوي احمد

استاذي/شوقي عبد القوي

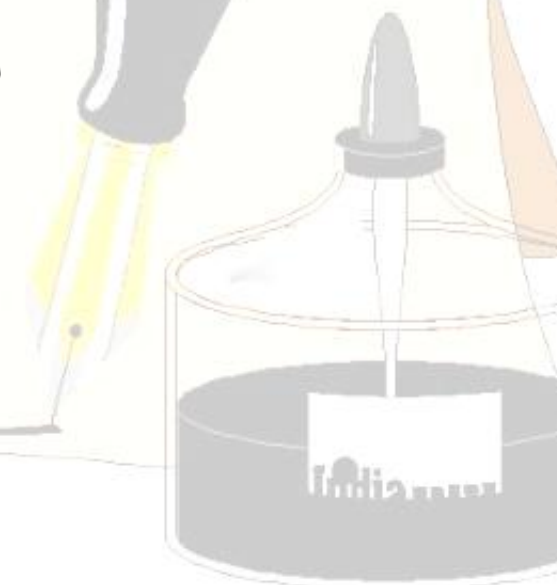
استاذي/محمد عبد القوي عبده

استاذي/عبد الرحمن عبد القوي الواسي

وجميع اساتذتي

إلى بلدي وامي اليمن

إلى بلدي الثاني الجزائر



Dédicace

Nous dédions ce mémoire :

À Nos familles sont toutes

À tous qui me souhaitent une bonne vie

À tous mes enseignants du primaire jusqu'à aujourd'hui

À mes collègues de la promotion.

À tous ceux que j'aime

Remerciements

En premier lieu, nous remercions DIEU tout puissant, qui nous a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous remercions particulièrement :

Notre encadreur "Mr BOUDOUEH Issam" qui a dirigé ce travail et pour l'encouragement et les nombreux conseils dont nous ont été bénéfiques.

Nous tenons également à remercier les membres du jury Pour nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail.

Nous tenons à remercier nos parents car ce travail représente un petit fruit de leur souffrance et qui sans eux nous ne pouvons traverser ces longues années d'études et de travail.

Nous allons mes vifs remerciements à tous les professeurs ayant contribué à notre formation trouvent ici notre profonde reconnaissance, pour leurs conseils, ses encouragements et ses qualités humaines.

Nous tiens à exprimer mes vifs remerciements à A tous les membres du département de Génie des procédés et Petrochimie, Nous voudrions aussi exprimer toute ma gratitude et mes remerciements A tous mes collègues de promotion 2018.

Enfin, nous remercions tous ce qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre I: Formalisme thermodynamique

Introduction.....	03
I.1. Fonctions de mélanges.....	03
I.1.1. Grandeurs molaires partielles.....	03
I.1.2. Relation d'Euler.....	04
I.1.3. Grandeur de mélange.....	05
I.2. Notions sur le potentiel chimique.....	06
I.2.1. Définition.....	06
I.2.2. Potentiel thermodynamique.....	06
I.2.3. Expression de Gibbs-Duhem.....	07
I.3. Fugacité et activité.....	07
I.3.1. Définition de la fugacité.....	07
I.3.2. Propriétés de la fugacité.....	09
I.3.3. Notion d'activité.....	09
I.3.4. Propriétés de l'activité.....	10
I.4. Mélanges – solutions.....	10
I.4.1. Mélanges de gaz parfaits.....	10
I.4.2 Solutions idéales.....	11
I.4.2.1. Définition.....	11
I.4.2.2. Fonctions de mélange de la solution idéale.....	12
I.4.3. Solutions réelles.....	13
I.4.3.1. Fonctions d'excès.....	13
I.4.3.2. Notions sur les coefficients d'activité.....	14
I.4.3.2.1. Définition.....	14
I.4.3.2.2. Système symétrique de référence (con - symétrique).....	15
I.4.3.3. Influence de T et P sur les coefficients d'activité.....	15

I.4.3.3.1. Influence de la température.....	15
I.4.3.3.2. Influence de la pression.....	16
I.5. Solutions régulières.....	16
I.5.1.Définition.....	16
I.5.2.Applications.....	16

Chapitre II : Notions sur les diagrammes de phases

Introduction.....	17
II.1. Conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-liquide.....	17
II.1.1.Transitions de phases.....	17
II.1.1.1. Transition du premier ordre.....	18
II.1.1.2. Transition du second ordre.....	20
II.2. Composés définis.....	22
II.3. Notion de phase.....	23
II.3.1.Définition de Gibbs.....	23
II.3.2. Règle des phases et variance d'un système.....	23
II.4. Etude thermodynamique des diagrammes d'équilibre solide-liquide.....	24
II.4.1. Eutectique.....	24
II.4.2. Cas d'un système à simple eutectique.....	25
II.4.3. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent.....	26
II.4.4. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé non congruen.....	27
II.4.5. Autres types de diagrammes liquide-solide.....	27
II.4.6. Influence des transitions en phases solides sur les équilibres solide-liquide.....	29
II.5. Importance des diagrammes des phases.....	30

Chapitre III : Processus de calcul et modèles des coefficients d'activité

Introduction.....	31
III.1. Méthode de contribution des sous structures.....	31
III.2. Le modèle DISQUAC.....	32
III.3. Modèle de Wilson.....	33
III.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids)	34
III.5. Modèle UNIFAC.....	35

III.5.1. Partie combinatoire.....	35
III.5.2. Partie résiduelle.....	36
III.5.3. Groupements fonctionnels.....	37
III.5.4. Domaines d'application du modèle UNIFAC.....	38
III.5.5.Modification du modèle UNIFAC (Weidlich et Gmehling, Dortmund.....	38
III.5.5.1. Terme combinatoire.....	38
III.5.5.2. Terme résiduel.....	38
III.5.6. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby)	39
III.6. Théorie du réseau rigide.....	41
III.7. Identification paramétrique.....	48

Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

Introduction.....	49
IV.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés.....	49
IV.2. Principe et procédure de mesure.....	50
IV.2.1.Appareillage D.S.C.....	50
IV.2.2. Principe des appareils de D.S.C.....	51
IV.2.3. D.S.C à compensation de puissance.....	52
IV.2.3.1. Réalisation.....	52
IV.2.3.2 Appareil à flux et à compensation.....	53
IV.3. D.S.C. à flux de chaleur.....	54
IV.3.1. Réalisation.....	54
IV.4. Caractéristiques des constituants étudiés.....	55
IV.4.1. Les alcanes normaux.....	55
IV.4.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	56
IV.5. Thermogrammes obtenus dans le cas d'un corps pur.....	56
IV.6. Cas des mélanges.....	57
IV.6.1. Préparation des échantillons.....	57
IV.6.2. Etalonnage de l'appareil.....	57
IV.7. Systèmes étudiés.....	58
IV.8. Evolution des compositions eutectiques.....	58

IV.9. Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés.....	61
Conclusion générale.....	69

Listes des figures

Figure I.1: ΔH , ΔG et ΔS , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B.	13
Figure II.1: Transition du premier ordre: (T_{tr} , température de la transition du premier ordre et T_f , température de fusion)	18
Figure II.2: Transition de type lambda	20
Figure II.3 : Diagramme de point eutectique E.	25
Figure II.4 : Diagramme de phases d'un système à eutectique simple	26
Figure II.5 : Diagramme un système eutectique avec formation d'un composé congruent	26
Figure II.6 : Diagramme un système eutectique avec formation d'un composé non congruent	27
Figure II.7 : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et partielle à l'état solide (et ", solutions solides).	27
Figure II.8: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et à l'état solide	28
Figure II.9: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide.	28
Figure II.10 : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide.	28
Figure IV.1 : Appareil ATD de Boersma	51
Figure IV.2 : D.S.C à compensation : les micro-fours (Documentation Perkin-Elmer)	52
Figure IV.3 : Principe de la régulation	54
Figure IV.5: Structure du biphényle, de dibenzofutane et de l'indole	56
Figure IV.6: Allure générale d'un thermogramme de transition solide-solide et de fusion (cas du n-pentacosane pur)	56
Figure IV.7 : Diagramme de solubilité du biphényle en solution dans un n-alcane: ■ n-21 ● n-C31, ○ n-C41	60
Figure IV.9 : Evolution de la composition en biphényle du point eutectique, x_E , en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_c .	60
Figure IV.10 : Evolution de la composition en indole du point eutectique, x_E ,	61

en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_c .

Figure IV.11 : Evolution de la composition en Dibenzofurane du point eutectique, x_E , en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_c .	61
Figure IV.11: Equilibre solide-liquide du système biphényl (1) + n-C21 (2)	63
Figure IV.12: Equilibre solide-liquide du système biphényl (1) + n-C31 (2)	63
Figure IV.13: Equilibre solide-liquide du système biphényl (1) + n-C41 (2)	64
Figure IV.14: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + n-C20 (2)	64
Figure IV.15: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + n-C24 (2)	64
Figure IV.16: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + n-C50 (2)	65
Figure IV.17: Représentation des coefficients d'activité biphényl (1) + n-C21 (2).	65

Listes des tableaux

Tableau IV.1: Origine et pureté des composés utilisés	49
Tableau IV.2: Propriétés de changement de phase des corps purs étudiés	50
Tableau IV.3: Résultats issus de l'étalonnage du DSC	57
Tableau IV.4: Prévion des solubilités avec les modèles UNIFAC, $\Delta\gamma_1$ dans le cas des mélanges riches en aromatique et $\Delta\gamma_2$ dans le cas des mélanges riches en n-alcane.	62
Tableau IV.5 Ecarts quadratiques moyens, σ_T (%) entre les valeurs expérimentales des températures et celles calculées par les modèles.	66

TABLE DES NOTATIONS

Lettres majuscules

A_{12}, A_{21}	Paramètres ajustables du modèle de Wilson.
A_{wk}	Surface de Van des Waals (cm^2/mol).
C_i	Concentration molaire du constituant i.
C°	Concentration à l'état de référence
C_p^S, C_p^L	Concentration molaire du constituant i dans les phases solide et liquide.
C^M	Concentration de mélange.
C_p	Capacité calorifique (J.K^{-1}).
$C_p^{M,id}$	Capacité calorifique du mélange dans une solution idéale (J.K^{-1}).
$C_{St,1}$	Coefficients énergétiques d'inter-échange pour le contact.
E	Eutectique.
E, Exc	Grandeurs d'excès.
F	Energie libre (J).
F_E	Energie libre d'excès (J).
$F^{M,id}$	Energie libre du mélange dans la solution idéale (J).
Fo	Fonction objective à minimiser.
G	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs (J).
G^E	Enthalpie libre d'excès.
G_{comb}^E	Enthalpie libre d'excès combinatoire (J).
G^M	L'enthalpie libre de mélange.
$G_{m,i}$	Enthalpie libre molaire (J.mol^{-1})
ΔG_i^f	Enthalpie de fusion du constituant i [joule].
H^E	Enthalpie d'excès.
ΔH	Enthalpie [joule].
H^M	Chaleur de mélange ou enthalpie de mélange (J.mol^{-1}).
$\bar{H}_i$	Enthalpie molaire partielle du constituant i (J.mol^{-1})
$H_{m,i}$	Enthalpie molaire du constituant i (J.mol^{-1})
H_i^{tr}	Enthalpie de transition du soluté i (J).
$\bar{H}_i^E$	Enthalpie molaire partielle d'excès (J.mol^{-1})
$H^{M,id}$	L'enthalpie de mélange dans une solution idéale (J).
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

J	Joule.
K	Degrés Kelvin.
L	Relatif a la phase liquide.
M	Relatif au mélange.
M	Masse molaire [gramme / mol].
N	Nombre d'Avogadro.
N_i	Nombre de molécules du type i
P	Pression (Pa).
Q	Paramètre de surface du groupe k.
Q_k	Paramétriser de surface du groupe K.
R	Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).
R_K	Paramètre de volume du groupe K.
S	Entropie (J.K^{-1}).
S^E	Entropie d'excès (J.K^{-1}).
$S_{m,i}^*$	Entropie molaire du constituant i ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
T	Température (K)
T°	Température de référence (K).
T_f	Température de fusion
T_{tr}	Température de transition
U	Energie interne (J).
U^E	Energie interne d'excès (J).
U^M	Energie interne du mélange (J).
$U^{M,id}$	Energie interne du mélange dans solution idéale(J).
V_{wk}	Volume de van der Waals ($\text{cm}^3. \text{mol}^{-1}$).
V_K	Volume molaire absolue propre du groupe K ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).
$V^{M,id}$	Volume mélange idéale.
$V_{m,v}$	Volume molaire ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
$\bar{V}_i$	Volume molaire partiel du constituant i ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$).
X_m	Fraction molaire du groupe m dans la solution considérée.
x_i	Fractions molaires du constituant i.
Y	Fonction thermodynamique.
Y^M	Fonction de mélange.
$Y_{m,i}^*$	Fonction thermodynamiques identiques des constituants purs.

$\bar{Y}_i$	Grandeur molaire partielle du constituant i.
$\bar{s}_i$	Entropie molaire partielle du constituant i ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
Z	Nombre de coordinations d'un réseau.
Z	Nombre de coordinations.

Lettres minuscules

a	Paramètre de pression interne ($\text{atm.L}^2.\text{mol}^{-2}$).
a_{mn}	Paramètres d'interactions entre les groupes m et n.
b	Covolume pour les équations d'état (L.mol^{-1}).
a_m, b_m	Coefficients de mélange.
f_i	Fugacité du constituant i.
g	Energie de Gibbs molaire(J.mol^{-1}).
g_{ij}	Energie molaire d'interactions entre les composés i et j (J.mol^{-1}).
g_{12}	Paramètre énergétique.
g_{st}	Enthalpie libre molaire d'inter-échange (J.mol^{-1}).
h_{st}	Paramètre énergétique d'inter-échange du modèle réseau rigide.
i	Relatif au constituant.
i	Relatif au composé i.
k_{ij}, l_{ij}	Paramètres d'interactions binaires pour les équations d'état.
m	Relatif à une grandeur molaire.
n	Nombre de points expérimentaux.
n_i	Nombre de moles du constituant i.
n_K	Nombre de moles du constituant k.
q_i	Surface relative de Van der Waals du composé i (cm^2).
r	Volume relatif de van der Waals (cm^3).
r_i	Volume relatif de Van der Waals (cm^3).
s	Relatif à la phase solide.
y_i	Fraction molaire du constituant i en phase vapeur.
x_i	Fractions molaires du constituant i.
x_{ij}	Relatif à la composition locale.

Lettres grecques :

α_{ij}	Paramètres d'interactions énergétiques dans le modèle NRTL.
α_{si}, α_{ti}	Fractions de surface de type s et de type t.
φ, α, β	Phases φ , α , β .
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i.
E	Energie d'interaction.
Φ_i	Fraction moléculaire de volume du constituant i.
ϕ_1	Fraction moléculaire de surface 1.
ϕ_2	Fraction moléculaire de surface 2.
θ_i	Fraction moléculaire de surface du constituant i.
θ_m	Fraction de surface du groupe k dans le mélange.
Ψ_{nm}	Facteur de Boltzmann.
ξ_i	Fraction de surface du constituant i dans le modèle du réseau rigide.
Γ	Coefficient de fugacité.
Δ	Transition solide-solide.
φ_i	Fraction volumique du constituant i dans le mélange.
μ_i	Potentiel chimique du constituant i.
μ_i^*	Potentiel chimique du constituant i à l'état pur.
μ_i^s, μ_i^l	Potentiel chimique du constituant i dans la phase liquide et solide.
Ω_{ij}	Facteur de poids.
∂	Dérivée partielle.
Δ	Paramètre de solubilité.

Σ	Longueur caractéristique de Lennard – Jones.
Δ	Accroissement fini d’une fonction ou d’une propriété.
$\Lambda_{i,j}$	Paramètre binaire ajustable dans le modèle de Wilson.
$\Gamma_k^{(i)}$	Coefficient d’activité résiduel du groupe k.

Exposants

*	Relatif au corps pur.
°	Relatif à l’état standard.
C	Relatif au terme combinatoire.
Comb	Terme combinatoire.
E	Grandeur d’excès.
l	Relatif à la phase liquide.
id	Relatif au mélange idéal.
R	Relatif au terme résiduel.
RES	Terme résiduel.
S	Relatif à la phase solide.
sum	Relatif à une sommation.

Indices

0	Relatif à l’état standard.
f, fus	Relatifs à la fusion.
i	Relatif au composé i.
i,j	Relatif au type de constituant, i ou j.
k	Relatif au type de groupe k.
st	Relatif au paramètre d'inter-échange.
tr	Relatif à l’état de transition.
true	Valeurs vraies des entités

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La connaissance des équilibres entre phases est primordiale pour la conception, la synthèse et le fonctionnement d'équipements dans les procédés de séparation [1-2]. L'un des problèmes essentiels rencontrés dans l'industrie des fluides pétroliers est que pendant l'exploitation et le transport des combustibles bruts, des particules solides peuvent se former en raison de hautes variations dans la température et la pression, causant ainsi une augmentation de la viscosité du fluide. Les conduites peuvent même s'obstruer, déclenchant ainsi une interruption de la chaîne de production ; ces problèmes mènent aux pertes importantes en production et à des coûts élevés. Les *n*-alcane présents dans les fluides pétroliers sont principalement responsables de dépôts solides par floculation. L'essentiel des mesures existantes et relatives aux propriétés physico-chimiques concernent surtout les constituants légers. Il est donc particulièrement important de disposer d'informations sur des mélanges à haut poids moléculaire. On est aussi le plus souvent obligé, pour interpréter les grandeurs thermodynamiques obtenues expérimentalement, de se contenter d'équations ou d'autres modèles faisant intervenir les propriétés et la structure des corps purs plus ou moins complexe [3-4].

Le but de ce travail est de contribuer dans ce sens et dans la continuité de travaux récents faisant l'objet de plusieurs publications [5-8] et qui ont porté essentiellement sur l'obtention de coefficients d'activité en étudiant des mélanges binaires à haut poids moléculaire. Il est donc absolument nécessaire de disposer d'outils permettant de modéliser ces équilibres en particulier les équilibres solide-liquide. La prédiction correcte de ce type des équilibres de phases, à l'aide de modèles thermodynamiques classiques, est compliquée par les conditions élevées de température et par la nature des mélanges traités, qui comportent souvent des composés polaires.

Les systèmes à considérer dans ce travail sont mesurés expérimentalement par BOUDOUH et al.[9,10]. Le premier type de mélange comprend une série homologue de trois systèmes binaires constitué d'un composé aromatique polycyclique qui est le biphényl : { Biphényl (1) + *n*-heneicosane (2), Biphényl (1) + *n*-hentriacontane (2), Biphényl (1) + *n*-hentetracontane (2)}. Le second type concerne les systèmes formés de composé hétéropolyaromatique polaire qui est l'indole : { Indole (1) + *n*-eicosane (2), Indole (1) + *n*-tetracosane (2), Indole (1) + *n*-pentacontane (2)}. La troisième série homologue est constitué de dibenzofurane : { Dibenzofurane (1) + *n*-heneicosane (2), Dibenzofurane (1) + *n*-hentriacontane (2), Dibenzofurane (1) + *n*-hentetracontane (2)}. Ces systèmes sont relativement simples du point de vue du nombre de constituants physico-chimiques les formant, mais

INTRODUCTION GENERALE

complexes du point de vue de la taille et de la forme des molécules considérées et donc, de l'intensité des interactions énergétiques entre les différentes structures mises en contact.

Le traitement thermodynamique a pour objet de relier, de façon quantitative, les variables qui décrivent chacune des phases à l'équilibre. Il existe dans la littérature plusieurs méthodes de prévision des équilibres entre phases, 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 Gmehling et al. [11,12].

Le mémoire est organisé en quatre chapitres. Dans le chapitre I, nous présenterons brièvement des concepts de base de thermodynamique des solutions moléculaires. Dans le second chapitre, nous décrirons des notions sur les diagrammes de phases, en particulier les équilibres solide-liquide. Dans le chapitre III, seront détaillés les modèles les plus usuels recensés dans la littérature et ce pour les types d'équilibres à étudier. Nous présenterons dans le chapitre IV les résultats de modélisations obtenus avec l'analyse et la discussion de ces résultats. Une conclusion générale terminera notre travail.

CHAPITRE I

FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Introduction

L'étude thermodynamique des mélanges moléculaires dans une gamme de concentrations, est liée directement aux propriétés des corps purs. Elle permet en général, de déterminer des écarts de fonctions thermodynamiques des mélanges, par rapport à l'idéalité. Ces écarts, appelés fonctions d'excès, résultent essentiellement des interactions entre groupements fonctionnels au sein de la structure et donc, du comportement de ces mélanges.

L'enthalpie molaire d'excès est ainsi une des propriétés thermodynamiques pouvant donner des informations qualitatives et quantitatives sur ces interactions, dans tel ou tel type de mélange. Pour accéder à ces différentes fonctions d'excès, il convient de développer des concepts mathématiques liés directement aux caractéristiques des mélanges considérés.

I.1. Fonctions de mélanges:

Une grandeur de mélange Y^M est égale à la différence entre une propriété thermodynamique Y pour le mélange considéré et la somme des propriétés thermodynamiques identiques $Y_{m,i}^*$ des constituants purs, pris à la température et à la pression du mélange, dans le même état physique et dans les proportions du mélange [11]:

$$Y^M = Y - \sum_i n_i Y_{m,i}^* \quad (I.1)$$

L'enthalpie libre de mélange peut s'exprimer au moyen des fugacités :

$$G^M = G - \sum_i n_i G_{m,i}^* \quad (I.2)$$

De la même manière, nous pouvons écrire pour les autres grandeurs thermodynamiques, à T et P données:

$$V^M = V - \sum_i n_i V_{m,i}^* \quad (I.3)$$

$$H^M = H - \sum_i n_i H_{m,i}^* \quad (I.4)$$

$$S^M = S - \sum_i n_i S_{m,i}^* \quad (I.5)$$

I.1.1. Grandeurs molaires partielles:

Les grandeurs molaires partielles, constituent la contribution effective du constituant aux propriétés du mélange. Elles dépendent de la nature du constituant et de la réponse du milieu à l'addition de ce constituant (donc de la température T , de la pression P et de la composition du mélange [12].

Soit la grandeur extensive $Y=Y(T, P, N_i)$, la différentielle de Y s'écrit :

$$dY = \frac{\partial Y_{P,N_i}}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial Y_{P,N_i}}{\partial P} \cdot dP + \sum_i \left(\left(\frac{\partial Y}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \right) \cdot dN_i \quad (I.6)$$

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial N_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} \quad (I.7)$$

La relation avant est appelée grandeur molaire partielle de Y par rapport au constituant i dans le mélange.

Pour le volume, la grandeur molaire partielle correspondante sera donnée par :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (I.8)$$

On peut donc appliquer à toute grandeur extensive M (énergie interne, enthalpie, entropie, enthalpie libre, énergie libre) le théorème d'Euler et écrire :

$$Y = \sum_i N_i \bar{m}_i \quad (I.9)$$

Il existe entre les grandeurs molaires partielles les mêmes relations qu'entre les propriétés thermodynamiques dont elles sont dérivées .Ainsi :

$$\bar{h}_i = \bar{u}_i + P \bar{v}_i \quad (I.10)$$

$$\bar{a}_i = \bar{u}_i - T \bar{s}_i \quad (I.11)$$

$$\bar{g}_i = \bar{h}_i - T \bar{s}_i \quad (I.12)$$

I.1.2. Relation d'Euler:

A partir de l'équation (I.6) on a [13] :

$$\frac{\partial Y}{\partial a} = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial Y}{\partial a n_i} \right)_{n_j \neq 1} \left(\frac{\partial a n_i}{\partial a} \right)_{n_j \neq 1} = Y(n_1, \dots, n_j, \dots, n_K) \quad (I.13)$$

$$\sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial Y}{\partial a n_i} \right)_{n_j \neq 1} = Y(n_1, \dots, n_j, \dots, n_K) \quad (I.14)$$

Pour $a=1$ et en tenant compte l'équation (I.7), on obtient:

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i \quad (I.15)$$

I.1.3. Grandeur de mélange:

Une grandeur de mélange Y^M est égale à la différence entre une propriété thermodynamique Y représentant le mélange considéré et la somme des propriétés thermodynamiques Y_i des constituants purs, pris à la même température et à la même pression que le mélange et enfin, dans le même état physique que le mélange [14].

$$Y^M = Y - \sum_i n_i Y_{mi}^0 \quad (\text{I.16})$$

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

$$V^M = V - \sum_i n_i V_{mi}^0 \quad (\text{I.17})$$

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

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

$$V^M = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{mi}^0) \quad (\text{I.18})$$

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

$$H^M = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_{mi}^0) \quad (\text{I.19})$$

L'enthalpie libre de mélange est égale à:

$$G^M = \sum_i n_i (\bar{\mu}_i - \mu_{mi}^\circ) \quad (\text{I.20})$$

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

$$\bar{V}_i^M = \bar{V}_i - V_{mi}^\circ \quad (\text{I.21})$$

$$\bar{H}_i^M = \bar{H}_i - H_{mi}^\circ \quad (\text{I.22})$$

$$\bar{G}_i^M = \bar{u}_i^M = \bar{u}_i - \mu_{mi}^\circ \quad (\text{I.23})$$

Ces grandeurs partielles de mélange sont intensives et tendent vers zéro lorsque le mélange 'tend vers un corps pur'. Ceci étant, les grandeurs de mélange vérifient la loi de Gibbs- Duhem:

$$\sum_i n_i d\left(\frac{u_i^M}{RT}\right) = -\frac{H^M}{RT^2} dT + \frac{V^M}{RT} dP \quad (\text{I.24})$$

I.2. Notions sur le potentiel chimique

I.2.1. Définition:

Le potentiel chimique est la contribution d'un constituant à l'enthalpie libre du mélange. Il est communément appelé :

Enthalpie libre molaire partielle et représente le potentiel qui régit les échanges entre phases.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (I.25)$$

μ_i : Potentiel chimique du constituant i [12]

La différentielle totale de l'enthalpie libre s'écrit donc [15]:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (I.26)$$

Et par application de l'équation de Gibbs Helmholtz:

$$d \frac{G}{RT} = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\mu_i}{RT} dN_i \quad (I.27)$$

Généralement, l'enthalpie libre molaire partielle est appelée potentiel chimique. Si la valeur du potentiel chimique est importante, le corps tend à s'échapper de la phase considérée et s'il existe une autre phase dans laquelle le potentiel chimique a une valeur faible, un échange de molécules aura lieu entre les deux phases :

le potentiel chimique traduit la tendance à l'échappement d'une phase à une autre. Il peut être introduit à partir d'autres fonctions thermodynamiques:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j} \quad (I.28)$$

Ainsi, les potentiels chimiques ne sont pas indépendants: leurs variations avec la composition sont liées par la relation de Gibbs-Duhem [13].

I.2.2. Potentiel thermodynamique:

Les fonctions caractéristiques ou potentiels thermodynamiques, sont liées aux potentiels chimiques des constituants par l'expression de l'enthalpie libre de molaire partielle [6]:

$$u_i = \overline{G_i} \quad (I.29)$$

A partir de l'équation (I.15), on a:

$$G = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i \quad (I.30)$$

$$H = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i + TS \quad (I.31)$$

$$U = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i + TS - PV \quad (\text{I.32})$$

$$F = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i - PV \quad (\text{I.33})$$

I.2.3. Expression de Gibbs-Duhem:

La combinaison des équations (I.7) et (I.15) nous permet d'écrire:

$$G = \sum_i n_i u_i \quad (\text{I.34})$$

En considérant la variation élémentaire de G, la différentielle totale de l'enthalpie libre s'écrit sous la forme:

$$dG = \sum_i n_i du_i + \sum_i u_i dn_i \quad (\text{I.35})$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i u_i dn_i \quad (\text{I.36})$$

A partir des équations (I.35) et (I.36), nous obtenons:

$$\sum_i u_i dn_i = VdP - SdT \quad (\text{I.37})$$

Pour un système en équilibre chimique, isobare et isotherme et en considérant une mole du mélange, la relation (I.37) s'écrit [13]:

$$\sum_i n_i du_i = 0 \quad (\text{I.38})$$

C'est ce qu'on appelle l'équation de Gibbs- Duhem [17].

Où :

n_i : le nombre de mole du constituant i.

μ_i : potentiel chimique du constituant i.

Cette relation à une grande importance en pratique, en particulier pour les alliages binaires, elle permet de calculer la fonction molaire partielle de l'un des deux éléments si l'on connaît celle de l'autre en fonction de la concentration.

I.3. Fugacité et activité

I.3.1. Définition de la fugacité:

La fugacité est définie pour les constituants du mélange de la même manière que pour les corps purs. Ainsi, Lewis en 1923 a proposé de représenter l'enthalpie libre à l'aide d'une

propriété auxiliaire, la fugacité (initialement désignée par : < escaping tendency >, dont les variations isothermes sont définies pour un constituant i pur par la relation [12]:

$$dg_T = d\mu_i = R.T.d\ln f_i \quad (I.39)$$

Relation similaire à celle du gaz parfait :

$$dg^{id} = R.T.d\ln P \quad (I.40)$$

C'est-à-dire que la fugacité représente la pression effective du gaz réel.

L'expression de l'enthalpie résiduelle devient :

$$g_{rés}(T, P) = R.T.Ln \frac{f}{P} \quad (I.41)$$

Ou

$$g_{rés}(T, P) = R.T.Ln \varphi \quad (I.42)$$

Avec: $\varphi = \frac{f}{P}$ ($\varphi \rightarrow 1$ Si $P \rightarrow 0$) : est le coefficient de fugacité calculé à partir des relations suivantes :

$$R.T.Ln \varphi = \int_0^P \left(v - \frac{R.T}{P} \right) . dP \quad (I.43)$$

Ou:

$$R.T.Ln \varphi = \int_0^v \left(-P + \frac{R.T}{P} \right) . dv - RTLn \frac{P.v}{R.T} + P.v - R.T \quad (I.44)$$

Pour déterminer la fugacité d'un constituant i en mélange, nous considérons l'expression et la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, N_i, N_j} = \bar{v}_i \quad (I.45)$$

Si on considère que les lois du gaz parfait s'appliquent au fluide réel quand la masse volumique tend vers zéro, nous écrivons :

$$\lim(f_i)_{P \rightarrow 0} = P.y_i \quad (I.46)$$

Le calcul de la fugacité d'un constituant i en mélange est donc fondé, à travers ces relations, sur la connaissance des volumes molaires partiels :

$$R.T.Ln \frac{f_i}{P.y_i} = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (I.47)$$

Ou:

$$R.T.Ln \varphi_i = \int_\infty^V \left(- \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right) + \frac{RT}{V} \right) dV - R.T.Ln Z \quad (I.48)$$

y_i : est la fraction molaire du constituant i en phase vapeur.

$\frac{f_i}{P \cdot y_i} = \varphi_i$ Est appelé : coefficient de fugacité du constituant i en mélange.

Un terme correctif est introduit dans le calcul du coefficient de fugacité en phase liquide, appelé «correction de poynting» lorsque la relation PVT, ne reproduit pas les propriétés de la phase liquide [12].

I.3.2. Propriétés de la fugacité:

La fugacité a les propriétés de l'enthalpie libre molaire. Lorsque plusieurs phases sont en contact, elle possède les propriétés du potentiel chimique lors de l'évolution, ou encore à l'équilibre des systèmes considérés [18]. En considérant les variations isothermes du potentiel chimique on aura à température constante à l'équation (I.39).

Dans le cas d'un corps pur:

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \mu_i - \mu_i^\circ \quad (\text{I.49})$$

et dans le cas du mélange:

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} = \mu_i - \mu_i^* \quad (\text{I.50})$$

La fugacité est une mesure de la tendance à l'échappement, ou tendance d'un composant à 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. Ainsi, dans l'exemple de l'eau liquide en équilibre avec sa vapeur, si la fugacité de l'eau liquide est égale à celle de la vapeur, les tendances de fuite sont identiques et le système se trouve en équilibre. Si la fugacité de la vapeur est supérieure à celle de l'eau liquide, alors la vapeur se condense; dans le cas opposé, l'eau s'évapore [9]. En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à la fugacité, on obtient:

$$\sum_i x_i (d \ln f_i)_{T,P} = 0 \quad (\text{I.51})$$

I.3.3. Notion d'activité:

Le quotient des fugacités du constituant i , en mélange et dans l'état de référence, est appelé activité :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (\text{I.52})$$

f_i : fugacité du constituant i dans le mélange à température T et à pression P .

f_i^* : fugacité du constituant i à l'état de référence.

La valeur numérique de l'activité dépend des propriétés de i , à savoir la température, la pression et la composition du mélange dans lequel se trouve ce constituant, mais également du choix de l'état de référence. L'activité est donc une grandeur caractérisant l'état d'un composé dans une solution par rapport à des conditions standards choisies [14].

Où a est l'activité, liée à l'enthalpie libre molaire par l'expression suivant:

$$g - g^\circ = RT \ln a \quad (\text{I.53})$$

L'activité est proportionnelle à la fugacité ; elle est par définition égale à l'unité dans l'état de référence. Sa 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).

I.3.4. Propriétés de l'activité:

Par analogie à la fugacité, l'activité pourra être appelée concentration effective, à laquelle la solution idéale acquiert les propriétés thermodynamiques de la solution réelle considérée. En introduisant la notion d'activité, on considérera d'une manière purement formelle, l'interaction des molécules [20].

Dans le cas des mélanges, l'activité d'un constituant i est donnée par l'équation (I.52) la relation dans laquelle f_i désigne la fugacité du constituant i dans le mélange considéré et f_i^* , la fugacité de ce même constituant à la même température, à la même pression et dans le même état physique que le mélange.

I.4. Mélanges – solutions

Un mélange est un système contenant au moins deux constituants (gaz, liquide ou solide). Une solution est un mélange où l'un des constituants est en très grande majorité (solvant + soluté). Les mélanges liquides contenant un corps polaire présente généralement d'importantes déviations à l'idéalité [18-19].

I.4.1. Mélanges de gaz parfaits:

Dans un mélange de gaz parfaits, chaque constituant est caractérisé par une expression analogue où, P_i est la pression partielle du gaz dans le mélange [20].

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(P_i) \quad (\text{I.54})$$

$$P_i = x_i P \quad (\text{I.55})$$

$$\text{Soit : } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(P) + RT \ln(x_i) \quad (\text{I.56})$$

$$\text{Ou encore: } \mu_i = \mu_i^* + RT \ln(x_i) \quad (\text{I.57})$$

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

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

-Un terme correctif de mélange.

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

$$\mu_A = \mu_A^\circ \quad \text{et} \quad \mu_B = \mu_B^\circ$$

Après mélange, nous avons:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln(P_A) ; \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln(P_B) \quad (\text{I.58})$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(x_A) ; \mu_B = \mu_B^* + RT \ln(x_B) \quad (\text{I.59})$$

Et l'enthalpie libre de mélange vaut:

$$G = \mu_A + \mu_B = G^\circ + RT \ln(x_A x_B) \quad (\text{I.60})$$

Le terme $RT \ln(x_A x_B)$ représente l'enthalpie libre de mélange.

I.4.2 Solutions idéales

I.4.2.1. Définition:

Dans l'étude des solutions, il est nécessaire d'introduire le concept de solution idéale, celle-ci est prise comme référence pour la comparaison de solutions réelle et pour lesquelles les comportements de certaines solutions se rapprochent. Une solution est dite idéale lorsque

l'activité de chacun de ses constituants est égale aux fractions molaires dans les conditions normales de température et de pression.

Dans une solution idéale, la fugacité de chaque constituant est proportionnelle à sa fraction molaire sur toute la gamme de concentration et à toute pression:

$$f_i = K_i x_i \quad (\text{I.61})$$

f_i : est la fugacité du constituant 1 dans la solution gazeuse, liquide ou solide considérée.

x_i : Est sa fraction molaire.

K_i : La constante de proportionnalité.

$$\text{Pour } x_i = 1, \text{ on a } f_i = K_i \cdot 1 = f_i^\circ \quad (\text{I.62})$$

f_i° Est la fugacité du constituant i pur à P et T données et dans le même état, d'où:

$$f_i = f_i^\circ x_i \quad (\text{I.63})$$

A partir de cette équation relative à la solution idéale, peuvent être déduits deux résultats importants concernant le volume de mélange et l'entropie de mélange [21-22].

I.4.2.2. Fonctions de mélange de la solution idéale:

En se basant sur l'équation $Y^M = \sum_i^K X_i (\bar{Y}_i + \bar{Y}_i^*)$, on a:

$$G^{M,id} = \sum_{i=1}^K x_i (\mu_i^{id} - \mu_i^*) \quad (\text{I.64})$$

$$G^{M,id} = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i \quad (\text{I.65})$$

$$S^{M,id} = - \left(\frac{\partial G^{M,id}}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (\text{I.66})$$

$$S^{M,id} = -R \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i \quad (\text{I.67})$$

D'où les équations (I.68) à (I.70) :

$$H^{M,id} = G^{M,id} + TS^{M,id} \quad (\text{I.68})$$

$$H^{M,id} = 0 \quad (\text{I.69})$$

$$C_p^{M,id} = 0 \quad (\text{I.70})$$

Donc la variation d'énergie libre G , lors du mélange est due uniquement à un changement d'entropie. Les équations (I.71) et (I.72) mènent à établir les relations (I.73) et (I.74):

$$V^{M,id} = - \left(\frac{\partial G^{M,id}}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (I.71)$$

$$V^{M,id} = 0 \quad (I.72)$$

$$U^{M,id} = 0 \quad (I.73)$$

$$F^{M,id} = 0 \quad (I.74)$$

On peut conclure dans un premier temps, qu'un mélange de deux constituants formant une solution idéale est réalisé sans changement de volume, sans variation d'enthalpie et donc sans dégagement ou absorption de chaleur. La variation d'entropie au cours de la formation de la solution à partir de ses constituants purs (figure I.1) ne dépendra que de la quantité et des concentrations des constituants [21-22].

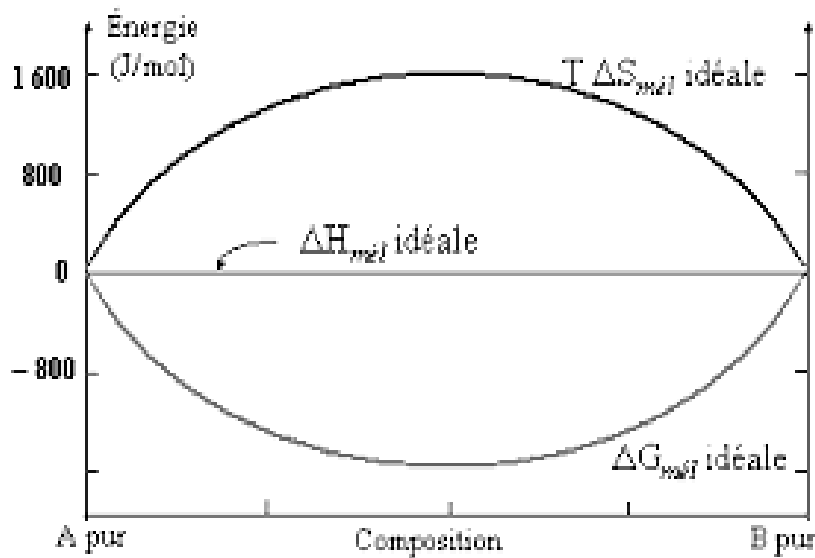


Figure I.1: ΔH , ΔG et ΔS , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B.

I.4.3. Solutions réelles:

Contrairement à une solution idéale, dans une solution réelle les constituants subissent une modification due à leur environnement. La solution idéale traitée au précédent paragraphe est un cas limite que certaines solutions approchent. Cependant, le comportement de la plupart des solutions dévie en général de l'idéalité [16].

I.4.3.1. Fonctions d'excès:

Etudier le comportement d'une solution réelle revient à discuter le comportement des fonctions d'excès, qui traduisent l'écart entre la solution réelle et la solution idéale (phase virtuelle) [16]. Soit Y une fonction thermodynamique et Y^M est fonction d'excès, d'où l'on peut écrire:

$$Y^E = Y^M - Y^{M,id} \quad (I.75)$$

$$Y^E = \sum_{i=1}^K x_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id}) \quad (I.76)$$

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

$$\bar{Y}^E = \bar{Y} - \bar{Y}_i^{id} \quad (I.77)$$

L'équation (I.76) devient alors:

$$Y^E = \sum_{i=1}^K x_i \bar{Y}_i^E \quad (I.78)$$

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

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{TS^E}{RT} \quad (I.79)$$

$$C_P^E = \left(\frac{\partial H^E}{T} \right)_{P,x} = T \left(\frac{\partial S^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (I.80)$$

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (I.81)$$

$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (I.82)$$

I.4.3.2. Notions sur les coefficients d'activité

I.4.3.2.1. Définition:

Le coefficient d'activité est défini par la relation:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{a_i}{x_i} \text{ Où } f_i = f_i^* \gamma_i x_i \quad (I.83)$$

Il est lié au potentiel chimique et à l'enthalpie libre par les relations:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (I.84)$$

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{I.85})$$

$$G^E = \sum_i RT \ln \gamma_i \quad (\text{I.86})$$

Le coefficient d'activité dépend du choix de l'état de référence ; il traduit les interactions intermoléculaires et mesure l'écart à l'idéalité [17].

I.4.3.2.2. Système symétrique de référence (con - symétrique):

L'utilisation de modèles empiriques peut dicter le choix des états standards. Il est nécessaire de connaître les relations de transition entre les différentes expressions des coefficients d'activité. L'état standard est toujours choisi à la température du système et à la pression atmosphérique.

On appelle système symétrique de référence le système où le même état de référence (corps pur, état liquide, pression et température de mélange) est appliqué à tous les constituants de la solution. C'est le cas des solutions non électrolytiques. Dans ce cas [18], on peut écrire:

$$\begin{aligned} \mu_{i(P,T)}^o &= \mu_{i(P,T)}^* \\ a_i^o &= a_i^* \end{aligned} \quad (\text{I.87})$$

Donc :

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (\text{I.88})$$

Ainsi l'équation (I.84) devient:

$$\mu_i(P, T, X_1, \dots, X_{K-1}) = \mu_i^* + RT \ln X_i \gamma_i(P, T, X_1, \dots, X_{K-1}) \quad (\text{I.89})$$

Le potentiel chimique du constituant i est ainsi exprimé par:

$$\mu_i(P, T, X_1, \dots, X_{K-1}) = \mu_i^{id}(P, T, X_1, \dots, X_{K-1}) + RT \ln \gamma_i(P, T, X_1, \dots, X_{K-1}) \quad (\text{I.90})$$

et les enthalpies libres de mélange et d'excès sont respectivement exprimées par les relations (I.91) et (I.92) :

$$G^M_{(P,T,X_1,\dots,X_{K-1})} = RT \sum_{i=1}^K X_i \ln a_i(P, T, X_1, \dots, X_{K-1}) \quad (\text{I.91})$$

$$G^E_{(P,T,X_1,\dots,X_{K-1})} = RT \sum_{i=1}^K X_i \ln \gamma_i(P, T, X_1, \dots, X_{K-1}) \quad (\text{I.92})$$

I.4.3.3. Influence de T et P sur les coefficients d'activité

I.4.3.3.1. Influence de la température:

Cette influence est traduite par la relation:

$$R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_j} = - \frac{\overline{H_i^E}}{T^2} \quad (\text{I.93})$$

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

I.4.3.3.2. Influence de la pression:

Cela est montré par la relation (I.94):

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, X_j} = - \frac{\overline{V_i^E}}{RT} \quad (\text{I.94})$$

I.5. Solutions régulières:**I.5.1. Définition:**

Une solution est dite régulière si elle obéit aux hypothèses de l'équation suivant :

$$g^E = h^E \text{ et } V^E = S^E = 0 \quad (\text{I.95})$$

A l'exception des solutions polymériques, l'équation (I.95) est une condition valable pour les systèmes condensés ; l'enthalpie d'excès est plus importante que l'entropie d'excès dans le cas des solutions ayant des molécules semblables, en termes de taille.

I.5.2. Applications:

La théorie de solutions régulières, par sa simplicité, est utilisée dans une gamme étendue d'applications :

- Equilibres chimiques liquide-liquide et liquide-vapeur, à de basses pressions.
- Equilibres solide-liquide et détermination du solvant approprié.
- Solutions polymériques, en considérant la théorie de Flory-Huggins ou d'autres modèles thermodynamiques appropriés pour la représentation du terme combinatoire [19-20].

CHAPITRE II

NOTIONS SUR LES EQUILIBRES

SOLIDE-LIQUIDE

Introduction:

Les équilibres de phases apportent des connaissances concrètes aux propriétés des fluides, pour ainsi acquérir une meilleure maîtrise du fonctionnement des procédés industriels. Parmi ces procédés essentiels, on distingue les opérations de séparation telles que la distillation, l'adsorption et l'extraction. Dans notre travail, on se limitera plus précisément aux équilibres des systèmes binaires de type solide-liquide, volet important de la thermodynamique des séparations de phases [18].

Les équilibre 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 [6].

II.1. Conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-liquide:

Le potentiel thermodynamique a été défini dans le chapitre I en tant que fonction d'état dont la minimisation correspondrait à l'équilibre d'un système. Différents potentiels sont utilisés pour décrire l'approche de l'équilibre sous différentes conditions expérimentales. Il conviendra d'appliquer cette approche aux systèmes dans lesquels plusieurs phases peuvent coexister. Nous aurons à considérer les systèmes fermés qui n'échangent pas de matière avec l'extérieur mais ayant plusieurs phases, chacune d'elles est considérée comme un système ouvert. Soit un système se composant de k constituants indépendants, répartis dans f phases. A l'équilibre, ce système doit vérifier les équations (II.1) à (II.3).

$$\text{-Condition d'équilibre thermique: } T^\alpha = T^\beta = \dots = T^f = T \quad (\text{II.1})$$

$$\text{-Condition d'équilibre mécanique: } P^\alpha = P^\beta = \dots = P^f = P \quad (\text{II.2})$$

$$\text{-Condition d'équilibre chimique: } \begin{cases} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^f \\ \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^f \\ \mu_k^\alpha = \mu_k^\beta = \dots = \mu_k^f \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

Les relations (II.1) et (II.2) expriment respectivement les égalités des températures et des pressions des f phases coexistantes. Les relations (II.3) traduisent les égalités des potentiels chimiques pour chacun des constituants i choisis ($i = 1$ à k) et répartis entre les f phases [12].

II.1.1. Transitions de phases:

Ce concept est initialement utilisé en physique pour décrire les changements d'états de la matière.

Par extension, il est employé pour décrire un changement spontané d'une variable d'état, au sens thermodynamique du terme, d'un système quelconque.

Dans le passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, l'apparition d'une superfluidité ou le changement de type d'un réseau cristallin sont considérés comme des transitions de phases [1].

II.1.1.1. Transition du premier ordre :

Si un constituant i présente une transition solide-solide du premier ordre, cette transition est à température constante et de même nature que la fusion [6], l'évolution de l'enthalpie du constituant i en fonction de la température est schématisée sur la figure II.1:

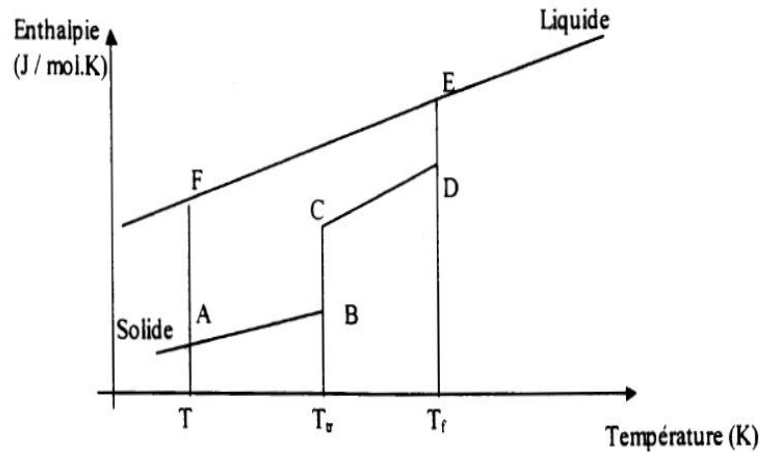


Figure II.1: Transition du premier ordre: (T_{tr} , température de la transition du premier ordre et T_f , température de fusion) [21].

Pour un constituant i , la variation de l'énergie de Gibbs de l'état A (solide) à l'état F (liquide métastable) est [6]:

$$\Delta G_{i(A \rightarrow F)} = \Delta H_{i(A \rightarrow F)} - T \Delta S_{i(A \rightarrow F)} \quad (\text{II.4})$$

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

$$\Delta G_i = \Delta G_i^f(T_f, P) \quad (\text{II.5})$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f(T_f, P) \quad (\text{II.6})$$

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

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

$$\Delta H_{i(A \rightarrow F)} = \Delta H_{i(A \rightarrow B)} + \Delta H_{i(B \rightarrow C)} + \Delta H_{i(C \rightarrow D)} + \Delta H_{i(D \rightarrow E)} + \Delta H_{i(E \rightarrow F)} \quad (\text{II.8})$$

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

$$\Delta H_i = \int_T^{T_{tr}} C p_{i,1}^S \cdot dT + \Delta H_i^{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_f} C p_{i,2}^S \cdot dT + \Delta H_i^f + \int_{T_f}^T C p_i^L \cdot dT \quad (\text{II.9})$$

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

$$C p_{i,1}^S = C p_{i,2}^S = C p_i^S \quad (\text{II.10})$$

Nous aurons finalement:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{tr} - \int_T^{T_f} \Delta C p_i \cdot dT \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Et } \Delta C p_i = C p_i^L - C p_i^S \quad (\text{II.12})$$

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

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \Delta S_i^{tr} - \int_T^{T_f} \frac{\Delta C p_i}{T} \cdot dT \quad (\text{II.13})$$

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

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{tr} - \Delta C p_i \cdot [T_f - T] \quad (\text{II.14})$$

Et

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

On peut ainsi écrire l'expression de l'énergie de Gibbs en remplaçant les relations (II.14) et (II.15) dans l'équation (II.4):

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f - T \Delta S_i^f + \Delta H_i^{tr} - T \Delta S_i^{tr} + \Delta C p_i \left[T \ln \frac{T_f}{T} + T - T_f \right] \quad (\text{II.16})$$

$$\Delta S_i^f = \frac{\Delta H_i^f}{T_f} \quad \text{et} \quad \Delta S_i^{tr} = \frac{\Delta H_i^{tr}}{T_{tr}} \quad (\text{II.17})$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f \cdot \left[1 - \frac{T}{T_f} \right] + \Delta H_i^{tr} \cdot \left[1 - \frac{T}{T_{tr}} \right] + T \cdot \Delta C p_i \cdot \left[T \ln \frac{T_f}{T} + 1 - \frac{T_f}{T} \right] \quad (\text{II.18})$$

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.18) dans la relation (II.3):

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

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] - \frac{\Delta H_i^{tr}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr}} \right] + \frac{\Delta C p_i}{R} \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \quad (\text{II.19})$$

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

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C p_i}{R} \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \quad (\text{II.20})$$

II.1.1.2. Transition du second ordre :

La figure II.2 montre schématiquement l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température pour un composé i présentant une transition du type lambda [6].

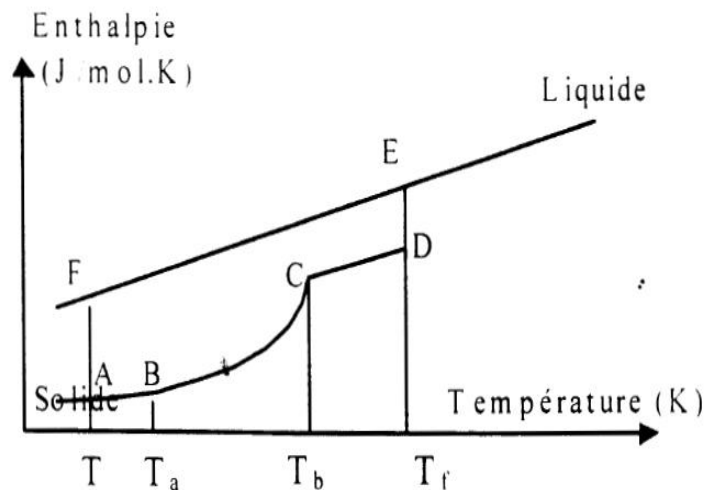


Figure II.2: Transition de type lambda [21].

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 [6], on obtient:

$$\Delta H_i = \int_T^{Ta} Cp_{i,l}^S \cdot dT + \int_{Ta}^{Tb} Cp_i \cdot dT + \int_{Tb}^{Tf} Cp_{i,II}^S \cdot dT + \Delta H_i^f + \int_{Tf}^T Cp_i^L \cdot dT \quad (II.21)$$

$$\Delta S_i = \int_T^{Ta} \frac{Cp_{i,l}^S}{T} \cdot dT + \int_{Ta}^{Tb} \frac{Cp_i}{T} \cdot dT + \int_{Tb}^{Tf} \frac{Cp_{i,II}^S}{T} \cdot dT + \Delta S_i^f + \int_{Tf}^T \frac{Cp_i^L}{T} \cdot dT \quad (II.22)$$

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.21) et (II.22) deviennent:

$$\Delta H_i = \int_T^{Tf} Cp_i^S \cdot dT + \int_{Ta}^{Tb} Cp_i \cdot dT - \int_{Ta}^{Tb} Cp_i^S \cdot dT + \Delta H_i^f - \int_T^{Tf} Cp_i^L \cdot dT \quad (II.23)$$

$$\Delta S_i = \int_T^{Tf} \frac{Cp_i^S}{T} \cdot dT + \int_{Ta}^{Tb} \frac{Cp_i}{T} \cdot dT - \int_{Ta}^{Tb} \frac{Cp_i^S}{T} \cdot dT + \Delta S_i^f - \int_T^{Tf} \frac{Cp_i^L}{T} \cdot dT \quad (II.24)$$

Dans le domaine de température [Ta, Tb], Cp_i^S est assimilée à la chaleur spécifique de la ligne de base et sera notée Cp_B .

$$\text{En posant : } \Delta Cp_i = Cp_i^L - Cp_i^S \quad (II.25)$$

Les équations (II.24) et (II.25) deviennent:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \int_{Ta}^{Tb} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT - \int_T^{Tf} \Delta Cp_i \cdot dT \quad (II.26)$$

$$\text{Et } \Delta S_i = \Delta S_i^f + \int_{Ta}^{Tb} \frac{(Cp_i - Cp_B)}{T} \cdot dT - \int_T^{Tf} \frac{\Delta Cp_i}{T} \cdot dT \quad (II.27)$$

Ce qui nous donne:

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= \Delta H_i^f \cdot \left[1 - \frac{T}{Tf} \right] + T \cdot \Delta Cp_i \cdot \left[\ln \frac{Tf}{T} + 1 - \frac{Tf}{T} \right] \\ &+ \int_{Ta}^{Tb} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT - \int_{Ta}^{Tb} \frac{(Cp_i - Cp_B)}{T} \cdot dT \end{aligned} \quad (II.28)$$

En substituant la relation (II.28) dans la relation (II.3), on obtient l'équation d'équilibre liquide-solide d'un composé présentant une transition du type lambda.

$$\begin{aligned} \ln x_i &= \frac{\Delta H_i^f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{Tf} \right] + \frac{\Delta Cp_i}{R} \left[\ln \frac{Tf}{T} + \frac{Tf}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \\ &\underbrace{- \frac{1}{R} \int_{Ta}^{Tb} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT + \frac{1}{R} \int_{Ta}^{Tb} \frac{(Cp_i - Cp_B)}{T} \cdot dT}_{\lambda} \end{aligned} \quad (II.29)$$

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

$$\lambda = \frac{1}{R} \int_{Ta}^{Tb} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT + \frac{1}{R} \int_{Ta}^{Tb} \frac{(Cp_i - Cp_B)}{T} \cdot dT \quad (II.30)$$

C'est-à-dire:

$$\lambda = \frac{\Delta H_p}{R} - \frac{\Delta S_p}{R} \quad (\text{II.31})$$

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

II.2. Composés définis :

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

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

Le schéma générale de l'analyse thermodynamique de l'équilibre liquide-solide ne peut être appliqué dans ce cas qu'aux branches du liquidus correspondant à l'équilibre entre la solution et le solide constitué de A ou de B pur. En ce qui concerne le domaine des concentrations où existe le composé chimique, il convient d'appliquer le formalisme de la réaction chimique. Ainsi, pour calculer à partir du diagramme les coefficients d'activité de ces composés, il conviendra

d'utiliser lors du traitement des données, uniquement les parties du diagramme situées au delà de l'existence du composé définie. Les systèmes considérés dans ce mémoire ne présentant pas des composés définis [6].

II.3. Notion de phase:

Une phase est un ensemble homogène ayant les mêmes propriétés physico-chimiques en tout point d'un système ; elle est séparée des autres parties du système par une surface définie. Un mélange de gaz constitue une seule phase, il en est de même pour deux liquides miscibles.

Un système hétérogène fermé contient deux ou plusieurs phases, chacune de composition uniforme. Chaque phase peut être considérée comme un système fermé homogène, quand le système entier est à l'état d'équilibre. A cet état, il n'existe pas de différence de potentiel engendrant des flux nets de matière ou d'énergie à travers les limites de la phase ; les équations thermodynamiques développées pour des systèmes homogènes fermés peuvent être appliquées pour chaque phase du système hétérogène considéré, si toutes les phases sont en équilibre et le calcul des propriétés thermodynamiques devrait être précédé par la détermination de l'état d'équilibre du système pour lequel il n'y a pas de changement dans les propriétés thermodynamiques : les variations d'entropie, de volume et du nombre de moles de chaque constituant sont ainsi nulles [1].

II.3.1. Définition de Gibbs:

Gibbs a défini un concept auquel il a attribué le nom de phase, en considérant des corps homogènes pouvant être formés d'un nombre quelconque de substances, il sera utile de disposer d'un terme qui se référera à la composition et à l'état thermodynamique de chacun de ces corps, sans considération ni de leur quantité, ni de leur forme. On a ainsi les différentes phases de la matière considérée en ayant les corps qui ne diffèrent que par leur quantité et leur forme comme des représentants de la même phase unique. Des phases qui peuvent exister les unes avec les autres (les surfaces de séparation étant planes dans un équilibre qui ne dépend pas des résistances passives aux échanges) seront dites phases coexistantes [6].

II.3.2. Règle des phases et variance d'un système:

C'est la loi qui relie la variance, le nombre de composés et le nombre de phases. Supposons que le système est composé d'un nombre P de phases dans lesquels on trouve un nombre N de

composés. Dans une phase, chaque composé a sa propre concentration. Ainsi, dans la phase 1, (P1), on a les concentrations $C_1, C_2, \dots, C_N$. Cependant, comme la somme des compositions est nécessairement égale à l'unité, on a seulement $(N - 1)$ concentrations indépendantes. En d'autres termes, si l'on connaît $(N - 1)$ concentrations, la $N^{\text{ième}}$ est automatiquement déterminée. Comme il y a un nombre P de phases, il faut déterminer $P (N - 1)$ concentrations pour connaître l'ensemble du système.

Il faut bien sûr ne pas oublier les variables température et pression. Le nombre de variables d'un système qu'il faut connaître est donc : $\{P (N - 1) + 2 = \text{nombre de variables}\}$. En thermodynamique, on montre que la concentration du produit chimique 1 dans la phase 1 est liée à la concentration dans la phase 2, qui est elle-même liée à la concentration dans la phase 3 et ainsi de suite. On obtient donc $(P - 1)$ relations thermodynamiques et cela pour chacun des N produits chimiques considérés. Globalement, le système est gouverné par un nombre $\{N (P - 1)\}$ relations thermodynamiques auxquelles le système doit se soumettre pour être à l'équilibre. La différence entre le nombre de variables en question et le nombre de relations thermodynamiques, donne le nombre de paramètres réels qu'il faut préciser pour définir complètement un système à l'équilibre. Cette différence s'appelle la variance u du système [5].

$$u = P (N - 1) + 2 - N (P - 1) = N + 2 - P \quad \text{et} \quad u = N + 2 - P \quad (\text{II.32})$$

La variance d'un système est égale au nombre de composés chimiques augmenté de 2 unités pour la variable et la pression et diminué du nombre de phases. Il faut remarquer que si tous les produits chimiques sont sous forme condensée, c'est-à-dire que si la pression n'est pas vraiment un paramètre expérimental, la relation devient plutôt:

$$u = N + 1 - P \quad (\text{II.33})$$

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

$$u = N + 3 - P \quad (\text{II.34})$$

II.4. Etude thermodynamique des diagrammes d'équilibre solide-liquide:

II.4.1. Eutectique:

Un eutectique est un mélange de deux corps purs qui fond et se solidifie à température constante, contrairement aux mélanges habituels. Il se comporte en fait comme un corps pur du point de vue de la fusion. Sur un diagramme de phase, le liquidus présente un point de rebroussement qui touche le solidus [5].

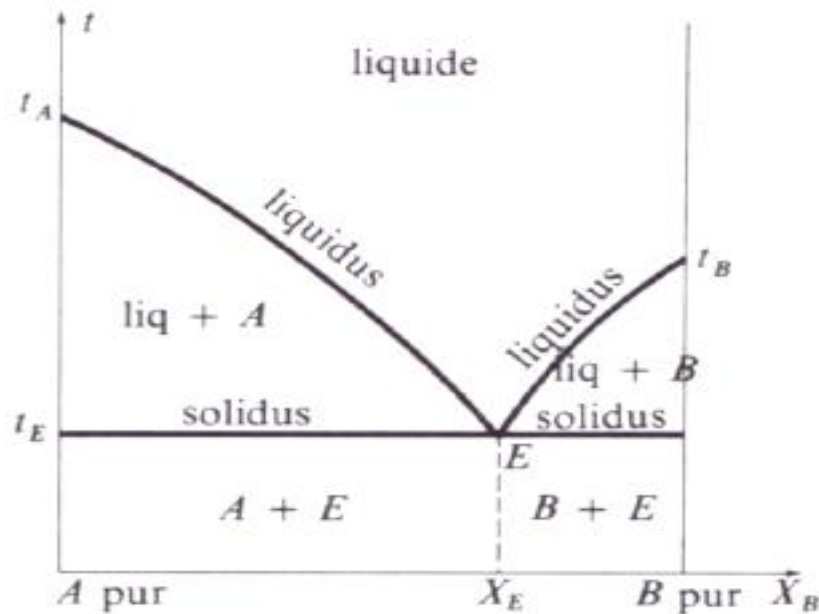


Figure II.3 : Diagramme de point eutectique E.

II.4.2. Cas d'un système à simple eutectique:

Les deux composés sont immiscibles à l'état solide, mais miscibles à l'état liquide la (figure II.4) suivant:

Au-dessus de la courbe du liquidus AEB, il n'existe que du liquide contrairement à la courbe du solidus, CED, au-dessous de laquelle n'existe que du solide. Les parties limitées par les courbes ACE et BED correspondent aux régions du {cristal pur $\alpha(S_\alpha)$ + liquide} et {cristal pur $\beta(S_\beta)$ + liquide}. Au-dessous de la courbe CED, un mélange de solides S_α et S_β se forme: si une solution de composition M_{T1} à la température T_1 est refroidie jusqu'à T_2 correspondant à la composition M_{T2} , il en résultera la séparation du système pour donner deux phases: une phase liquide L et une autre solide S_β . La composition de chaque phase peut être déterminée en traçant une ligne horizontale FG moyennant la règle des moments. Si la solution est refroidie bien au-delà de la température T_2 , la composition de la phase liquide change le long de la courbe du liquidus EB,

tandis que la composition de la phase solide reste invariante. Quand la température T_3 est atteinte, il y a apparition de la phase solide S_α [1].

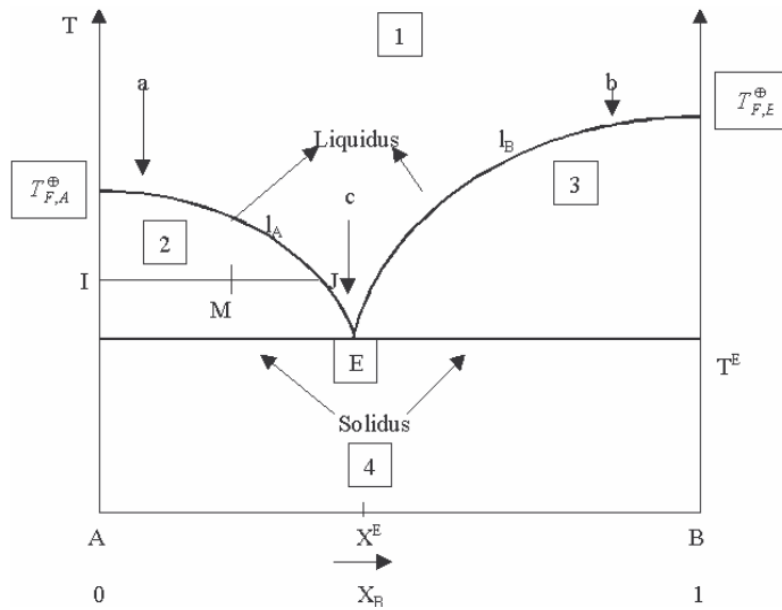


Figure II.4 : Diagramme de phases d'un système à eutectique simple [5].

II.4.3. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent :

C'est le cas de la fusion congruente AB (solide) $\rightarrow$ AB (liquide). Les deux corps A et B sont miscibles à l'état liquide mais par diminution de la température, il y a formation d'un composé solide V suivant la composition du liquide initial, puis la formation de deux solides non miscibles: A solide et V solide, ou encore B solide et V solide. Le diagramme résultant (Figure II.5) correspondra alors à la juxtaposition de deux diagrammes avec formation de deux eutectiques E_1 et E_2 [1].

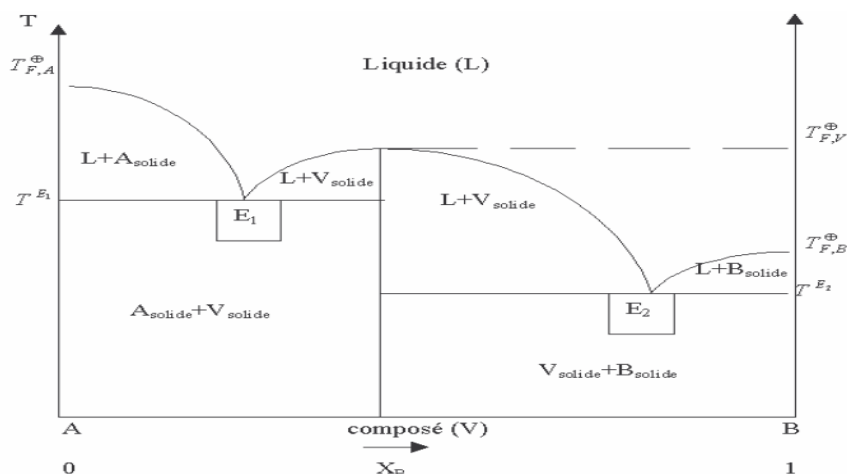


Figure II.5 : Diagramme un système eutectique avec formation d'un composé congruent [5].

II.4.4. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé non congruent :

Ce type de diagramme (Figure II.6) est rencontrée lorsque le composé intermédiaire V est si instable qu'il se décompose à une température T_p inférieure à son point de fusion, appelée aussi température péritectique [1].

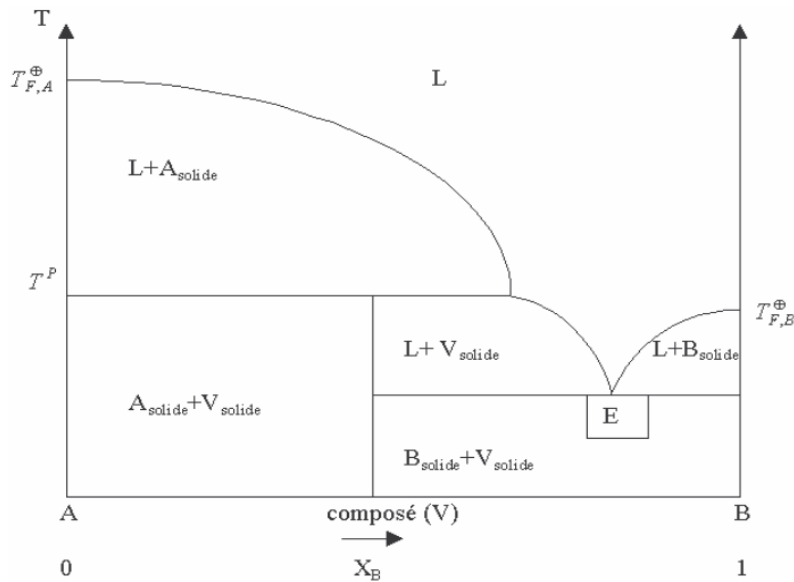


Figure II.6 : Diagramme un système eutectique avec formation d'un composé non congruent [5].

II.4.5. Autres types de diagrammes liquide-solide:

Les figures II.7 à II.10 illustrent d'autres types de diagrammes solide-liquide [5]:

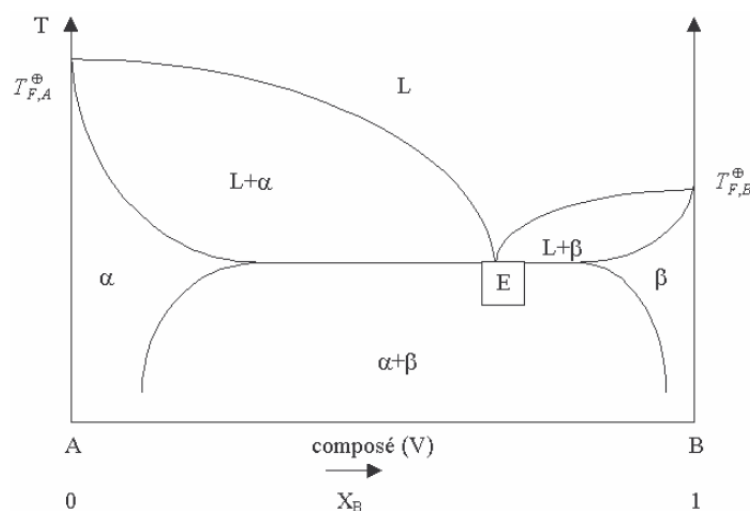


Figure II.7 : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et partielle à l'état solide (et ", solutions solides).

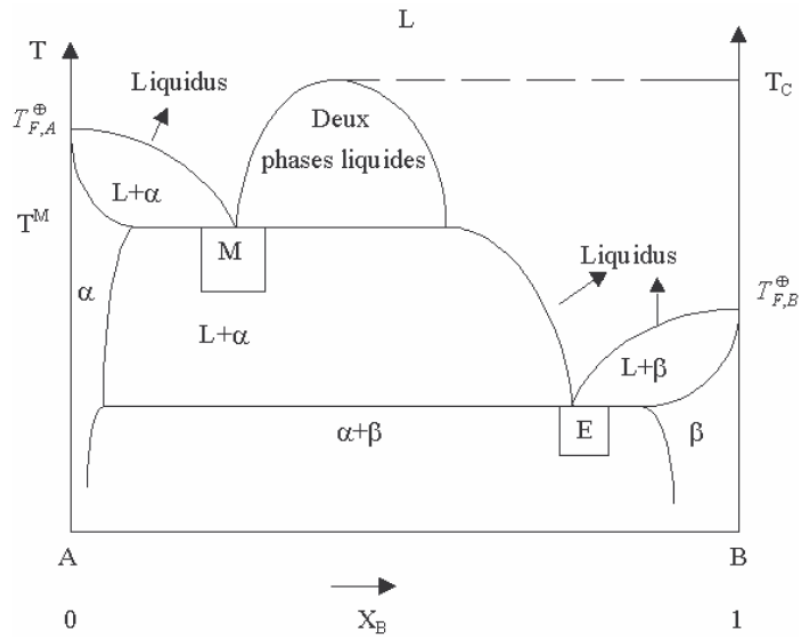


Figure II.8: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et à l'état

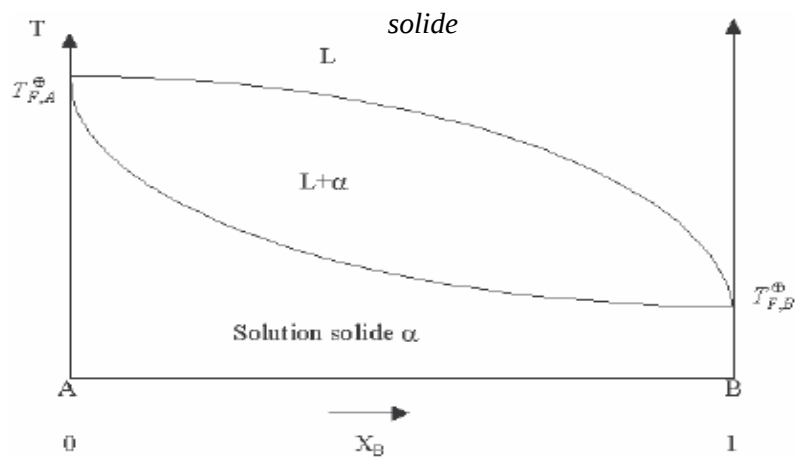


Figure II.9: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide.

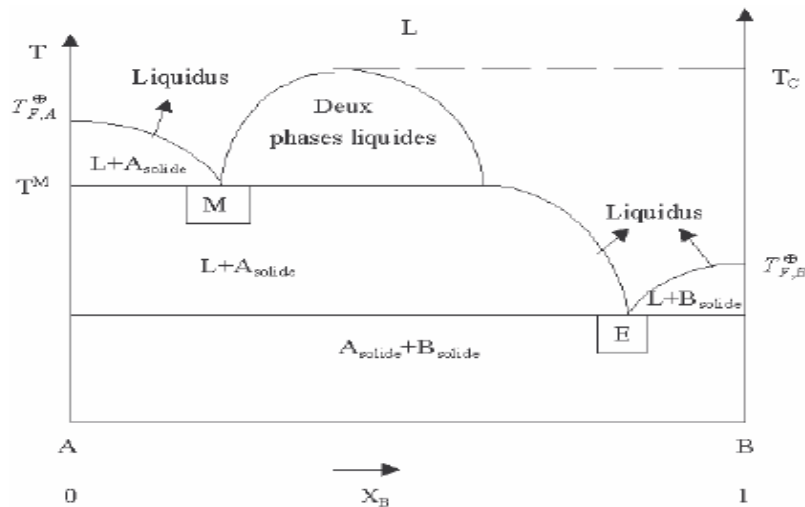


Figure II.10 : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide.

II.4.6. Influence des transitions en phases solides sur les équilibres solide-liquide:

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

$$\mu_{li} + RT \ln a_i = \mu_{s\alpha i} \quad (\text{II.35})$$

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

$$\text{Soit encore: } \ln a_i = \frac{(\mu_{s\alpha i} - \mu_{li})}{RT} = \frac{G_{\alpha i}^f}{RT} \quad (\text{II.36})$$

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

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = - \frac{H_{\alpha i}^f}{R T^2} \quad (\text{II.37})$$

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

$$\ln a_i = \int_{T_\alpha}^T - \frac{H_{\alpha i}^f}{R T^2} dT \quad (\text{II.38})$$

T_α est la température de fusion du corps qui cristallise dans sa forme stable α et $H_{\alpha i}^f$ sa variation d'enthalpie molaire lors de la transformation solide-liquide à la température T . Si v transitions sont possibles dans la phase solide à $T_B, \dots, T_\lambda, \dots, T_v$, la courbe de coexistence cristaux-solutions (équation II.38), devient pour une température où la forme μ est stable:

$$\ln a_i = \int_{T_\alpha}^{T_\beta} - \frac{H_{\alpha i}^f}{R T^2} dT + \sum_{\alpha=\beta} \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} - \frac{H_{\lambda i}^f}{R T^2} dT + \int_{T_\mu}^T - \frac{H_{\mu i}^f}{R T^2} dT \quad (\text{II.39})$$

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

$$H_{\lambda i}^f = H_{\lambda i}^{o f} + \int (Cp_{\lambda i}^s - Cp_i^l) dT \quad (\text{II.40})$$

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

$$\begin{aligned}
Ln\gamma_i = -Ln x_i + \int_{T_\alpha}^{T_\beta} \left(-\frac{H_{\alpha i}^{of}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\alpha}^{T_\beta} (Cp_{\alpha i}^s - Cp_i^l) dT}{RT^2} \right) dT \\
+ \sum_{\alpha=\beta}^{\mu-1} \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} \left(-\frac{H_{\lambda i}^{of}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} (Cp_{\lambda i}^s - Cp_i^l) dT}{RT^2} \right) dT \\
+ \int_{T_\mu}^T \left(-\frac{H_i^{of}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\mu}^T (Cp_{\mu i}^s - Cp_i^l) dT}{RT^2} \right) dT
\end{aligned} \quad (II.41)$$

$H_{\lambda i}^{of}$ est l'enthalpie de la transformation hypothétique solution-solide λ , si cette forme λ est en équilibre avec le liquide pur à T_λ .

$H_\lambda^{fT_{\lambda+1}}$: l'enthalpie de fusion à la température $T_{\lambda+1}$ du composé 1 sous sa forme λ , calculée par l'équation (II.40):

$$H_{\lambda+1}^{of} = H_{1_{\lambda \rightarrow \lambda+1}}^{T_{\lambda+1}} + H_\lambda^{fT_{\lambda+1}} \quad (II.42)$$

II.5. Importance des diagrammes des phases:

L'étude des diagrammes d'équilibres entre phases constitue un outil efficace dans la résolution des problèmes rencontrés dans divers domaines d'application, à l'instar de la thermodynamique des séparations des phases, des opérations unitaires et de la pétrochimie. Ces diagrammes, souvent utilisés à l'échelle industrielle, permettent de mieux appréhender le comportement des constituants purs en mélange. En outre, l'étude de ces équilibres entre phases permet d'optimiser les procédés chimiques, les conditions de production et donc de minimiser les frais d'exploitation.

Le Génie chimique actuellement est de plus en plus concerné non pas par la production à grande échelle des produits chimiques classiques, mais par la formulation et la production de nouveaux matériaux spécifiques et utilisables tout particulièrement en biotechnologie, en médecine et pharmacie, électronique et systèmes optiques, agro- alimentaire ou encore dans le domaine des matériaux énergétiques. La thermodynamique contribue au développement de ces secteurs porteurs et mobilisateurs [1].

CHAPITRE III

PROCESSUS DE CALCUL ET MODELES DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE

Introduction:

L'utilisation et le développement de modèles théoriques sont nécessaires pour la détermination de propriétés thermodynamiques des mélanges binaires hydrocarbonés et tendent à se généraliser avec la progression de l'outil informatique. En effet, pour relier l'état d'un système donné à ses propriétés thermodynamiques, il est nécessaire de considérer un modèle moléculaire pour ce système ; il en est de même pour définir la structure des molécules et les interactions moléculaires existantes. Les propriétés thermodynamiques de ce système sont alors déduites à partir du modèle moléculaire, soit pour une simulation informatique, soit par le biais d'un modèle théorique basé sur la thermodynamique statistique [23, 24].

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

III.1. Méthode de contribution des sous structures:

Un seul système binaire contenant un couple spécifique de groupes structuraux suffit pour déterminer les paramètres de groupes correspondants ; avec ces paramètres, il est alors possible d'estimer les propriétés d'autres systèmes formés de plusieurs corps et contenant les mêmes groupes structuraux. Cette approche permet d'éviter de nombreuses mesures expérimentales difficiles à réaliser. Cette méthode est basée [23] d'une part, sur une hypothèse générale relative aux propriétés des molécules qui peut être formulée comme suit : les molécules étudiées sont assimilées à un ensemble de groupes d'atomes donnés. Chaque groupe étant situé dans un environnement intramoléculaire bien défini, qui admet que les degrés de liberté internes et le champ de forces externes autour de lui, soient indépendants de la catégorie de molécules dans lesquelles le groupe est situé. D'autre part, la méthode de contribution des groupes s'articule sur des hypothèses particulières relatives au modèle de solutions adopté pour décrire le mélange liquide étudié. L'applicabilité de la méthode de contribution de groupes ne dépend pas seulement des caractéristiques des molécules considérées, mais aussi du modèle théorique (ou empirique) utilisé.

III.2. Le modèle DISQUAC:

Le modèle dispersif quasi-chimique DISQUAC (DISpersive Quasi Chemical) est une simple extension du modèle de contribution de groupes quasi-chimique basé sur la théorie du réseau de Guggenheim [25]. Dans le modèle classique [26], les molécules sont supposées avoir un ou plusieurs types de contacts, s ou t et occuper les sites du réseau avec un nombre de coordinations Z . Le type de réseau et la répartition des points sont arbitraires et inadéquats pour l'application aux solutions liquides. Cependant, cette difficulté peut être contournée en utilisant la théorie dans sa version interaction entre surfaces de groupe structuraux [24]. Les énergies d'inter-échange d'un contact (st) quelconque, génèrent un certain caractère non aléatoire, exprimé par Z , qui est le même pour tous les contacts. Pour des systèmes non polaires, les équations dans l'approximation zéro (caractère aléatoire) sont obtenues pour Z infini. Dans les solutions contenant un seul type de contact, Z peut être considéré comme un paramètre ajustable. Le modèle DISQUAC contourne la difficulté de traitement des mélanges contenant des couples de groupes de polarités différentes, en prenant en compte une contribution aléatoire dispersive pour chaque contact (Z infini), éventuellement remplacée par une contribution électrostatique non aléatoire, traitée de manière quasi-chimique avec Z constant. L'un des avantages du modèle DISQUAC est d'utiliser un seul nombre de coordination pour calculer le terme quasi-chimique, ce qui permet son application aux mélanges contenant des groupes de différentes polarités. Les termes interactionnels dans les expressions des propriétés thermodynamiques d'excès, G^E et H^E , contiennent un terme dispersif et un terme quasi-chimique, calculés indépendamment à l'aide des formules classiques [24]. Ces deux termes sont ensuite tout simplement additionnés.

Les équations à utiliser pour calculer G^E et H^E d'un système binaire, peuvent être recensées dans la littérature [25, 27] :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les quantités X_s et X_t sont obtenues [28] par résolution du système de l'équation (III.13).

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

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

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

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

où: $T_0 = 298.15K$

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

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

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

III.3. Modèle de Wilson:

Le modèle semi-théorique de Wilson [28] fondé sur le concept de composition locale, s'applique correctement aux mélanges s'écartant de l'idéalité. Le modèle n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire; l'enthalpie libre molaire d'excès est donnée par :

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

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

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

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

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

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

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

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

III.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids):

Proposée par J.M. Prausnitz et H. Renon [30], cette équation stipule que le coefficient d'activité d'un constituant i présent dans une solution contenant M constituants, est donné par la relation:

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

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

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

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

III.5. Modèle UNIFAC:

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

III.5.1. Partie combinatoire:

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

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

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

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

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

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

Les facteurs de normalisation 15.17 et $2.5 \cdot 10^9$ sont ceux donnés par Abrams et Prausnitz (1975). La contribution combinatoire au coefficient d'activité (équation III.25) dépend uniquement de la taille et de la forme des molécules présentes. Pour des molécules à chaîne

large, $\frac{r_i}{q_i} \rightarrow 1$ et dans cette limite, l'équation (III.25) se réduit à l'équation de Flory-Huggins

utilisée dans la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups) [29].

III.5.2. Partie résiduelle:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.5.3. Groupements fonctionnels:

Le découpage des molécules en groupements fonctionnels est la base du concept de la théorie des groupes. Dans le cas du modèle UNIFAC, Fredenslund et al. (1975) ont défini des groupes principaux tels que, CH_2 , Cl, $\text{C}\equiv\text{C}$, etc.

A ces groupes principaux, sont associés des sous-groupes, tels que CH_3 , CH_2 , CH et C pour le groupe principal CH_2 . Ces sous-groupes ont des paramètres structuraux, de volume r et de surface q, différents et liés à leur géométrie mais ils possèdent les mêmes paramètres d'interaction, puisque chimiquement ils font partie de la même classe. Dans ce cas, la solution n'est plus considérée comme un mélange de molécules mais comme un mélange de groupements fonctionnels tels que CH_3 , CH_2 , ACH. Le choix des groupements fonctionnels est basé sur l'expérience. Les groupes principaux étaient au nombre de 18 à l'origine du modèle (Fredenslund et al. 1975) [36] et cette liste a été régulièrement révisée et élargie par Fredenslund et al. (1977) [31], Skjold et al. (1979) [32], Gmehling et al. (1982) [33], Macedo

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

III.5.4. Domaines d'application du modèle UNIFAC:

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

Le modèle UNIFAC est une méthode simple et prédictive. Il donne une bonne représentation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (Larsen et al., 1987) [37]. Néanmoins, il présente quelques limitations liées souvent aux hypothèses sur lesquelles il a été établi. Il en est ainsi de la mauvaise représentation des coefficients d'activité à dilution infinie, mauvaise représentation des équilibres liquide-liquide, mauvaise restitution des enthalpies de mélange, non prise en compte des isomères et enfin, les effets de proximité sont ignorés.

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

III.5.5.Modification du modèle UNIFAC (Weidlich et Gmehling, Dortmund):

Les limitations du modèle UNIFAC ont généré un certain nombre d'études sur le modèle lui-même. En effet, différents auteurs (Skjold et al., 1980, Larsen et al., 1987 et Weidlich et Gmehling, 1987) ont apporté des améliorations au modèle. Ainsi pour ces derniers [38], les modifications apportées se situent au niveau du terme combinatoire et celui du terme résiduel.

III.5.5.1. Terme combinatoire:

La nouvelle expression permet d'améliorer les prévisions des coefficients d'activité à dilution infinie, γ^∞ , pour des systèmes contenant des molécules de tailles très différentes. Un exposant (3/4) a été introduit dans le terme de Flory-Huggins [39].

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

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

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

ϕ'_i étant la fraction de volume modifiée :

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

θ_i est la fraction de surface du constituant i dans la mélange :

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

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

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

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

III.5.5.2. Terme résiduel:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les paramètres géométriques R_K et Q_K ne sont plus calculés à partir des paramètres structuraux de Bondi [40]. Ils sont ajustés de la même façon que les paramètres d'interactions énergétiques. Les groupements fonctionnels sont les mêmes que ceux utilisés dans le modèle UNIFAC original. Les paramètres d'interactions ont été obtenus en 1987 pour 20 groupements principaux par Weidlich et al., puis ce nombre a été étendu à 45 en 1993, puis à 64 en 2000. Un élargissement à 103 groupements est à l'étude par les mêmes auteurs [38].

III.5.6. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby):

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. [37] incluent des modifications de la partie combinatoire et son expression en fonction de la température, pour les paramètres d'interaction a_{nm} . Les travaux effectués par Sayegh et Vera [20] ont montré que dans certains cas, le terme correctif de Stavernmann-Guggenheim donne des valeurs combinatoires d'entropie d'excès négatives.

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

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

Donohue et Prausnitz, en 1975, ont montré qu'une modification empirique de la fraction volumique dans le terme de Flory, permettait d'obtenir de meilleurs résultats pour la prédiction des coefficients d'activité à dilution infinie [42]:

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

p_i est relatif au paramètre de volume r_i de la molécule et varie avec le type de molécules étudiées. Kikic et al. [43] ont fixé sa valeur à 2/3:

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

La partie résiduelle suit la même démarche de calcul que le modèle original sauf que, Larsen et al. [32] utilisent trois paramètres pour décrire l'effet de la température sur les paramètres d'interactions, d'où:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.6. Théorie du réseau rigide:

Les molécules des corps purs et du mélange sont placées dans un réseau rigide [24] avec un nombre de coordination Z . Elles sont de tailles voisines pour pouvoir occuper chacune un site. Dans l'approche statistique de la structure de l'état liquide, la détermination de la fonction de partition, elle même liée aux formes possibles d'interactions moléculaires, constitue le problème majeur. En effet, la thermodynamique statistique montre qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamique une fois la fonction de partition définie. Il est possible de montrer ainsi [47]:

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

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

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

Pour un système binaire constitué des corps i et j , on définit trois énergies d'interactions U_{ii} , U_{jj} et U_{ij} , le nombre d'interactions dépend du nombre de coordination Z . Le nombre

total d'interactions pour un mélange de N_i molécules de type i et N_j molécules de type j, est lié à la composition par la relation:

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

Cependant, il existe une approximation (approximation zéro) qui suppose que les interactions ne modifient pas la distribution aléatoire des molécules. Cette approximation n'est pas rigoureuse au point où Guggenheim [24] proposa une équation (qui a la même forme que la loi d'action de masse) appelée approximation quasi-chimique et qui relie les différents types de contact : $(i-i) + (j-j) \rightarrow 2(i-j)$.

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

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

Dans un calcul statistique du diagramme d'équilibre, l'enthalpie partielle molaire d'excès, $\bar{G}_i^E$, est obtenue à partir d'un modèle statistique appliqué à un mélange liquide. Ce modèle a été élaboré par Kehiaian [23] à partir de la théorie du réseau de Guggenheim [24]. Les équations générales dans l'approximation quasi-chimique sont essentiellement les mêmes que celles de la théorie de Barker [28], mais font intervenir les surfaces moléculaires au lieu des points de contact. De plus, les paramètres sont déterminés d'une manière très systématique. Considérons un mélange de c constituants i. Soit N_i le nombre de molécules de type i. Notons par N le nombre total de molécules du système considéré:

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

La fraction molaire du constituant i dans le mélange est:

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

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

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

La surface totale de toutes les molécules du système est:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les énergies d'inter-échange sont exprimées par:

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

La fonction de partition configurationnelle, Ω , du système est donnée par:

$$\Omega = g \exp\left(\frac{-U}{KT}\right) \quad (\text{III.73})$$

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

$$\frac{F}{KT} = -\ln \Omega_i \quad (\text{III.74})$$

Pour un ensemble de N_i molécules du constituant i pur:

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

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

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

$$\text{D'après la relation (III.73), } \ln \Omega = \ln g - \frac{U}{KT} \quad (\text{III.77})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les grandeurs U^E et S_{comb}^M se rapportent à l'ensemble de N molécules. En divisant par N et en multipliant par le nombre d'Avogadro, N_A , nous obtenons les fonctions molaires, U^E et S_{comb}^M . Pour le facteur combinatoire, g, il conviendra de choisir l'expression de Flory [18]. Elle conduit à l'entropie molaire combinatoire de mélange (équation III.84).

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

L'entropie molaire de mélange idéale étant :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En changeant l'ordre de sommation, on aura :

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

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

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

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

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

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

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

$$\tilde{G}_{int}^E = \frac{1}{2} \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j (\tilde{G}_{st}) \quad (\text{III.96})$$

$$\text{avec } \tilde{G}_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) \tilde{G}_{st} \quad (\text{III.97})$$

et l'enthalpie libre d'inter-échange réduite sera :

$$\tilde{G}_{st} = \frac{G_{st}}{RT} \quad (\text{III.98})$$

Pour un système binaire :

$$\tilde{G}^E = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \tilde{G}_{12} \quad (\text{III.99})$$

$$\tilde{G}_{12} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2}) (\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) \tilde{G}_{st} \quad (\text{III.100})$$

Les enthalpies libres partielles molaires d'excès réduites s'obtiennent en appliquant l'équation de Gibbs-Duhem :

$$\tilde{G}_1^E = \tilde{G}^E - x_2 \frac{\partial \tilde{G}^E}{\partial x_2} \quad (\text{III.101})$$

$$\tilde{G}_2^E = \tilde{G}^E - x_1 \frac{\partial \tilde{G}^E}{\partial x_1} \quad (\text{III.102})$$

$$\tilde{G}_1^E = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} - 1 - \frac{\varphi_1}{x_1} + q_1 \xi_2^2 \tilde{G}_{12} \quad (\text{III.103})$$

$$\tilde{G}_2^E = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} - 1 - \frac{\varphi_2}{x_2} + q_2 \xi_1^2 \tilde{G}_{12} \quad (\text{III.104})$$

Chaque paramètre d'inter-échange réduit, G_{st} , peut être exprimé en fonction de la température:

$$G_{st} = g_{st,1} + g_{st,2}^{(\tau-1)} + g_{st,3}^{(\ln \tau)} + \sum_{m=4}^M g_{st,m}^{(\tau^{3-m}-1)} \quad (\text{III.105})$$

Par conséquent :

$$\tilde{G}_{12} = g_{12,1} + g_{12,2}^{(\tau-1)} + g_{12,3}^{(\ln \tau)} + \sum_{m=4}^M g_{12,m}^{(\tau^{3-m}-1)} \quad (\text{III.106})$$

$$g_{12,m} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st,m} \quad (\text{III.107})$$

L'enthalpie d'excès molaire réduite $\tilde{H}^E$ et la capacité calorifique molaire d'excès réduite $\tilde{c}_p^E$ seront données par:

$$\tilde{H}^E = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \tilde{H}_{12} \quad (\text{III.108})$$

$$\tilde{H}^E = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \tilde{c}_{p12} \quad (\text{III.109})$$

$$\tilde{H}_{12} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) \tilde{H}_{st} \quad (\text{III.110})$$

$$\tilde{c}_{p12} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) \tilde{c}_{pst} \quad (\text{III.111})$$

III.7. Identification paramétrique:

Les modèles thermodynamiques contiennent un certain nombre de paramètres qui caractérisent chaque couple de substances présentes dans le mélange à étudier. Ceux-ci doivent être estimés par la procédure d'identification paramétrique s'appliquant aux équilibres de phases et qui permettra au modèle thermodynamique choisi, la meilleure restitution des valeurs expérimentales d'équilibre de phases, en optimisant les paramètres d'interactions

intervenant dans le modèle. La plupart des modèles thermodynamiques appliqués sont non linéaires et à réponses multiples. Ainsi, en se fixant certaines conditions (la température et la composition d'un liquide, par exemple), il est possible de calculer simultanément (et de mesurer) plusieurs grandeurs thermodynamiques qui dépendent toutes des mêmes paramètres. Les modèles disponibles étant imparfaits, il est illusoire d'espérer qu'ils puissent reproduire le comportement de tous les systèmes. Il conviendra donc d'accepter que certaines variables soient moins bien reproduites que d'autres et de donner latitude à la méthode d'optimisation des paramètres et enfin, de privilégier certaines classes au détriment d'autres. Une procédure d'identification paramétrique sera donc toujours précédée d'une analyse des données expérimentales. L'ajustement des paramètres se fera en recherchant l'optimum d'une fonction dépendant des paramètres et de l'écart entre les mesures et les valeurs calculées par le modèle.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les données caractéristiques concernant les composés étudiés. Nous nous sommes intéressés aux diagrammes de phases formés de deux familles de composés, les *n*-alcane à longue chaîne et les polyaromatiques polycycliques. La connaissance du diagramme de phases permet le calcul des coefficients d'activité des constituants. Contrairement à l'équilibre liquide-vapeur, qui peut être déterminé à température constante en variant convenablement la pression, l'équilibre liquide-solide ne peut être étudié de manière isotherme. Les mesures se font par conséquent à pression constante, le plus souvent sous la pression atmosphérique. Dans ces conditions, les coefficients d'activité sont calculés à chaque composition pour une température différente. Afin de les ramener à une seule température et d'en tirer des valeurs utiles du point de vue théorique, il faudra alors également connaître les enthalpies de mélange. Pour une analyse encore plus détaillée des diagrammes de phases liquide-solide, les enthalpies de mélange devraient être connues en fonction de la température, c'est-à-dire que les capacités calorifiques d'excès seraient nécessaires. S'il l'on disposait de ces données calorimétriques, il serait alors en principe, possible d'établir une relation entre les diagrammes des équilibres liquide-vapeur et liquide-solide à l'aide des fonctions enthalpie libre, enthalpie et capacité calorifique d'excès.

IV.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés

Dans le tableau IV.1, nous présentons la provenance et la pureté des composés étudiés. La pureté a été vérifiée par la mesure des températures de fusion des corps purs. Nous avons utilisé d'une façon générale, des paraffines les plus pures sans opérer de purification supplémentaire. Il en est de même de l'aromatique étudié.

Tableau IV.1: Origine et pureté des composés utilisés [48,49].

Composé	Pureté (%)	Origine	La formule
Indole	>99	Acros	C_8H_7N
<i>n</i> -eicosane	>99	Avocado	$C_{20}H_{42}$
<i>n</i> -tetracosane	>99	Merck	$C_{24}H_{50}$
<i>n</i> -pentacontane	≥ 97	Fluka	$C_{50}H_{102}$
Biphenyl	98	Acros	$C_{12}H_{10}$
Dibenzofurane	99	Alfa Aesar	$C_{12}H_8O$

Les propriétés physiques des composés à haut poids moléculaire sont en règle générale, peu connues. Dans le tableau IV.2 sont rassemblées les températures et les enthalpies de fusion et de transition dans la phase solide (si elle a lieu) des composés étudiés. La connaissance de ces propriétés est nécessaire pour calculer les coefficients d'activité des composés à partir de la courbe de solubilité.

Tableau IV.2: Propriétés de changement de phase des corps purs étudiés

Composés	T_f (K)	ΔH_i^f (kJ/mol)	T_{tr} (K)	ΔH_i^{tr} (kJ/mol)
Indole	325.52(c)	12.150(c)	-	-
n-eicosane	310.05 (c)	68.805(c)	-	-
n-tetracosane	324.10(c)	51.350(c)	321.60(c)	29.175(c)
n-pentacontane	364.95(c)	195.340(c)	318.75(c)	27.340(c)
Biphenyl	341.40 (d)	18.784(d)	-	-
Dibenzofurane	355.7 (e)	18600(e)	-	-
n-pentacosane	364.95(c)	195340(c)	-	-

(c):[48], (d):[49], (e):[50].

IV.2. Principe et procédure de mesure

IV.2.1.Appareillage D.S.C

Le développement des méthodes thermiques d'analyse peut être retracé jusqu'aux expériences de le Chatelier en 1887.l'amélioration des techniques et des matériaux au cours des années a permis le passage de l'Analyse Thermique Différentielle (ACD en français et Differential Scanning Calorimetry, D.S.C en anglais). L'A.T.D caractérise un effet thermique essentiellement par la température à laquelle il se produit, tandis que la D.S.C procède, en plus à la détermination de la quantité de chaleur associée. Le passage de l'A.T.D à la D.S.C s'est effectué très progressivement.

Le premier appareil d'A.T.D. «quantitative» est dû à Boersma [51] .il a repensé la structure d'un dispositif d'A.T.D classique dont il a rendu les chemins thermiques reproductibles .Ceci dans un domaine de température où le transfert de chaleur s'effectue essentiellement par conduction (100à 800K), ouvrant la voie à une mesure de la quantité de chaleur via un étalonnage. Calvet [52-53] a prouvé qu'il était possible d'utiliser le « microcalorimètre différentiel Calvet »en programmation de température, créant ainsi un appareil d'analyse calorimétrique différentiel. Les vitesses de chauffe et le domaine de température étaient très réduits. Le premier appareil moderne d'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD) a été imaginé par O'Neil [54-55] et Hakl [56] et sa commercialisation a été assurée par Perkin –Elmer, sous le nom original (marque déposée) de « Differential Scanning Calorimetry » qui est abrégé sous la forme d.s.c d'autres sociétés ont mis sur le marché des instruments de caractéristiques et de performances analogues basés sur des principes différents, décrit ci-dessous.

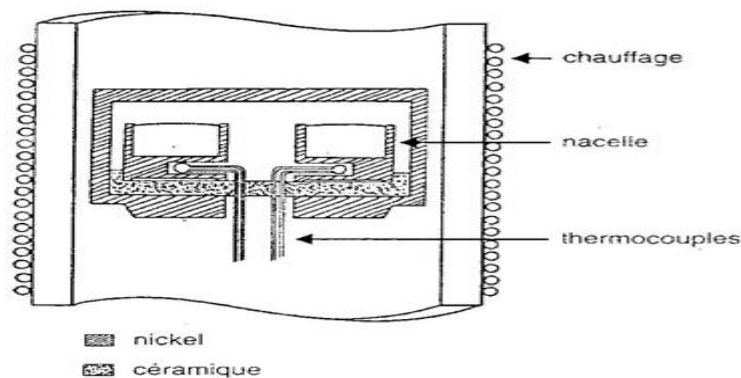


Figure IV.1 : Appareil ATD de Boersma [51].

IV.2.2. Principe des appareils de D.S.C

Ils sont constitués de deux dispositifs calorimétriques distincts, mais aussi identiques que possible .L 'un reçoit l'échantillon examiné dans la partie «références », un matériau dont on sait qu'il reste inchangé au cours du temps dans le domaine de température étudié .Ces deux dispositifs sont placés dans le même environnement thermique et physicochimique :

- Température
- Liaisons thermiques avec l'extérieur
- Nature et pression gazeuse

Il est donc raisonnable d'admettre que la différence de quantité de chaleur par unité de temps (le flux de chaleur ou la puissance) échangée entre chaque dispositif calorimétrique et l'extérieur sera

nul, si le dispositif calorimétrique contenant l'échantillon. Le montage différentiel permet d'éliminer la mesure qui est dû à l'appareillage, et de ne conserver que ce qui revient à la capacité thermique apparente de l'échantillon. Ceci reste vrai si la température T de l'ensemble devient une fonction du temps, et en particulier, si elle suit la loi:

$$T = T_0 + \beta \cdot t, \text{ Avec :}$$

T_0 : température initiale (K)

β : vitesse de chauffe ($K \cdot s^{-1}$)

t : temps (s)

par définition, un appareil de D.S.C est un calorimètre différentiel, qui permet la détermination de la différence de quantité de chaleur échangée entre le four et les côtés produit et référence, lors d'un programme de chauffe. Trois grandes familles d'appareils de D.S.C sont disponibles commercialement. Ils appartiennent à plusieurs types caractérisés par des modes différents de mesure de la puissance ou de la quantité de chaleur : à compensation, à flux adiabatique. Indépendamment de leur mode de fonctionnement, l'appellation générique de ces appareils est D.S.C selon les recommandations de l'ICTA[57-58]. Ils travaillent dans le domaine de température où les échanges de chaleur s'effectuent principalement par conduction, c'est-à-dire de 100 à 800 K.

IV.2.3. D.S.C à compensation de puissance

Un appareil D.S.C à compensation de puissance est constitué de deux micro-fours [59] placés dans le même environnement isotherme, l'un des fours reçoit un échantillon en cours d'étude et l'autre un matériau inerte dont on sait qu'il n'a aucune transformation dans le domaine de température exploré. Ils sont enfermés dans des creusets métalliques pour chauffer simultanément les deux fours à la même vitesse β , ils reçoivent une puissance électrique W_1 et W_2 respectivement. Cette différence de puissance est le signal calorimétrique $\Delta_w = W_1 - W_2$.

IV.2.3.1. Réalisation

Dans la figure IV.2 sont schématisés les micro-fours de l'appareil, commercialisés par la société Perkin-Elmer sous le nom de D.S.C (Differential scanning Calorimeter) ils sont placés dans un environnement à température constante : un bloc métallique balayé par un courant gazeux inerte (He).

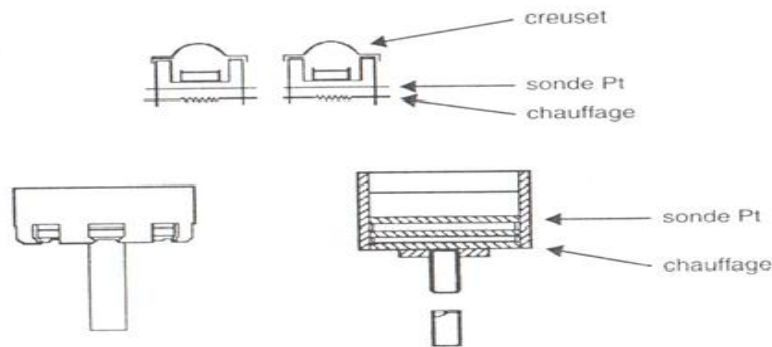


Figure IV.2 : D.S.C à compensation : les micro-fours (Documentation Perkin-Elmer)

Chaque micro-four reçoit un dispositif de mesure de sa température (Sonde Pt) un élément chauffant .Ce montage est décrit en détail dans des brevets [60-61].

La régulation programmation [62] de la température est explicitée dans la figure IV.3.

Son rôle est d'assurer l'égalité de la température des fours avec la température de consigne T_p en ajustant la puissance envoyée dans chaque four.

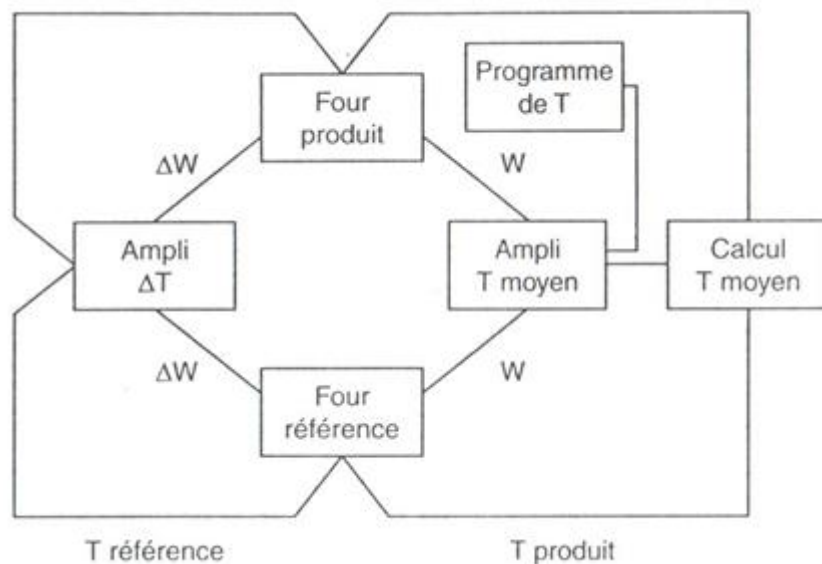


Figure IV.3 : Principe de la régulation

La réalisation mécanique d'un micro-four avec une mesure précise de sa température n'est pas facile .les très faible dissymétries entrainent une dérive de l'appareil, corrigée par un circuit spécialisé [63].

Dosch [64] a proposé d'utiliser un transistor comme four et capteur de température. En effet, lorsqu'il est alimenté à intensité constante i , la puissance dissipée w dépend de la tension collecteur émetteur V_{CE} avec $W = i V_{CE}$.Cette tension est contrôlée par l'intensité du courant fourni à la base.la température du transistor est mesurée par la tension de la diode base émetteur V_{BE} . Il est

alors possible d'asservir deux transistors identiques à la même loi de température et de connaître la différence de puissance absorbée [65].

Une autre solution, plus simple, est d'utiliser comme élément chauffant du micro four, une résistance dont il est possible de mesurer simultanément la température. Des réalisations [66-67] utilisent des résistances de platine ayant les propriétés recherchées.

IV.2.3.2 Appareil à flux et à compensation

Un autre modèle de D.S.C. à compensation de puissance est représenté dans la figure IV.4. Le constructeur intègre un fluxmètre entre la plaque chauffée par un four et le support des creusets. Ces fluxmètres portent aussi une résistance électrique.

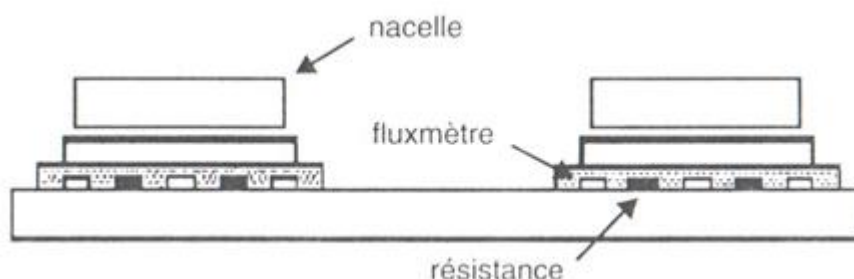


Figure IV.4 : D.S.C à compensation (Documentation Seiko)

Si un fluxmètre détecte un écart de température ΔT entre la nacelle et la plaque, l'intensité envoyée dans la résistance rétablira $\Delta T = 0$. La différence de puissance fournie à chacun des deux creusets est ainsi déterminée.

Les appareils de D.S.C. à compensation peuvent fonctionner dans le domaine de température [67] de 77 à 1000 K.

IV.3. D.S.C. à flux de chaleur

Un appareil de D.S.C. à flux de chaleur [51] est constitué d'un four contenant un échantillon en cours d'étude et un matériau inerte, dit de référence, enfermés dans des creusets métalliques. Un programmeur régulateur asservit la température du four à une loi déterminée. Le plus souvent une loi linéaire est imposée : $T = T_0 + \beta t$.

Le principe de fonctionnement est celui d'un calorimètre (ou microcalorimètre) différentiel à flux de chaleur. En régime établi, le signal électrique délivré par les thermocouples, est proportionnel à

la différence des températures produit et référence. Il est donc proportionnel, à la différence de la puissance échangée entre chaque creuset et le four. Dans ce cas, il faudra corriger le signal pour obtenir la thermogenèse.

IV.3.1. Réalisation

La mesure des températures de chaque nacelle peut s'effectuer avec des thermo- couples massifs, (réalisés directement avec des métaux sous forme de plaque et de fils pour TA Inst) ou bien déposés par vaporisation sous vide sur un support isolant (Mettler), ou bien encore de sondes platine déposés sur un support isolant (Linseis D. S.C.- L63).

Il est aussi possible de trouver un système de fluxmètres, réalisés par dépôt sous vide de métaux, qui permet la mesure de la différence des flux de chaleur échangés entre le four et chacun des creusets au cours d'un programme de chauffe ; les équations correspondantes sont détaillées dans le chapitre suivant.

IV.4. Caractéristiques des constituants étudiés

Le choix des substances a été dicté par le souci d'une analyse plus fondamentale des diagrammes de phases et également par des contraintes expérimentales. En effet, la plupart des composés se caractérisent par leur température de fusion élevée et la sensibilité du calorimètre diminue aux hautes températures. Toutes les mesures ont été effectuées à des températures supérieures aux points de fusion des composés considérés. Même si le calorimètre peut être utilisé à haute température, les mesures y conduisent donc à des résultats moins précis. Par conséquent, les binaires formés de composés à des températures de fusion très élevées n'ont pas été considérés.

IV.4.1. Les alcanes normaux

Ces alcanes sont des hydrocarbures (formés uniquement de carbone et d'hydrogène) de formule générale (C_nH_{2n+2}). Ils appartiennent à la série aliphatique, c'est-à-dire que leur squelette carboné ne comporte pas d'enchaînement cyclique. Ils sont saturés, car leur structure ne présente que des liaisons simples. Ils existent en abondance à l'état naturel dans les matières organiques fossiles: le gaz naturel et le pétrole. Leur réactivité chimique est essentiellement de nature radicalaire, à l'exception de l'action des réactifs très fortement électrophiles. Cette faible réactivité globale les a fait désigner autrefois sous le nom de paraffines (parum affinis : de faible affinité). Ils

sont gazeux jusqu'en C₄, liquides de C₅ à C₁₆, puis au delà, les alcanes à longue chaîne auxquels nous nous intéressons, sont solides à la température ordinaire.

Une propriété remarquable des alcanes linéaires est la variation de leur température de fusion en fonction de la condensation en carbone de la chaîne: pour les premiers termes et jusqu'en C₁₈, l'alcanes à nombre pair d'atomes de carbone fond à quelques dizaines de degrés plus haut que son homologue immédiatement inférieur à nombre impair de carbone. L'explication de cette absence de monotonie des points de fusion de ces alcanes se trouve dans la conformation des chaînes carbonées qui, étant en zigzag, s'arrangent mieux dans le réseau cristallin (donc fondent plus haut) lorsque les groupes méthyle terminaux (n pair) sont en opposition, par suite d'une augmentation des forces intermoléculaires d'association. Les températures d'ébullition, par contre, qui ne sont pas soumises dans l'état liquide et l'état gazeux, aux mêmes interactions spécifiques, suivent une évolution monotone en fonction de la condensation en carbone. Les isomères ramifiés bouillent plus bas que les linéaires. Insolubles dans l'eau, les alcanes sont eux-mêmes de bons solvants lipophiles.

IV.4.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont formés d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés; on en distingue des non polaires constitués de carbone et d'hydrogène et des polaires ayant dans leur structure également des atomes de soufre, d'oxygène ou d'azote. La stabilité de ces molécules dépend de l'arrangement des cycles (angulaires, linéaires ou groupés) et de leur polarité.

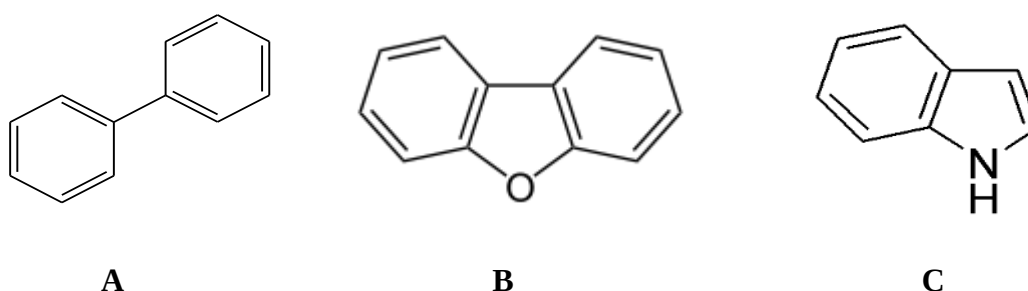


Figure IV.5: Structure du (A)biphényl, de (B) dibenzofurane et de (C) l'indole

IV.5. Thermogrammes obtenus dans le cas d'un corps pur

Dans le cas d'un corps pur, le début d'apparition du pic désigne la température de fusion. A

titre d'exemple, sur la figure IV.4 est représenté un thermogramme du n-pentacosane; le premier pic correspond à la transition solide-solide.

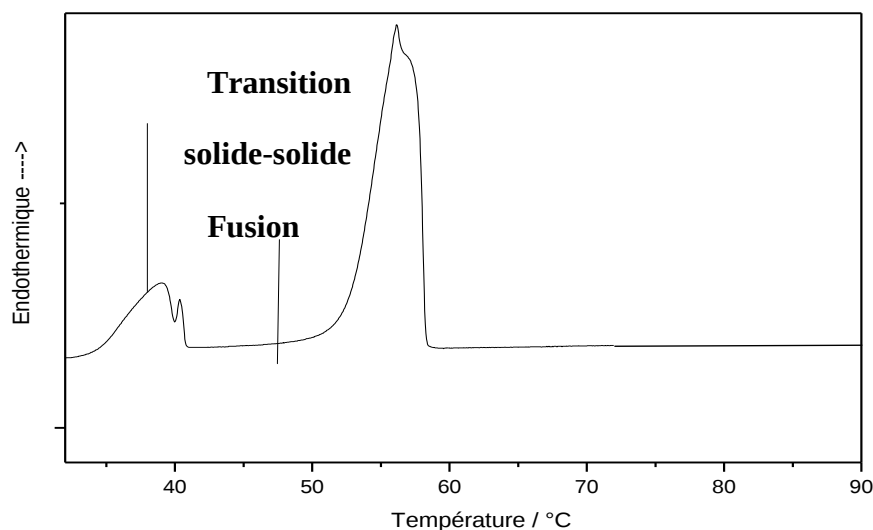


Figure IV.6: Allure générale d'un thermogramme de transition solide-solide et de fusion
(cas du n-pentacosane pur)

IV.6. Cas des mélanges

IV.6.1. Préparation des échantillons

Les fractions des différents mélanges binaires sont préparées soigneusement en suivant les étapes suivantes:

- Pesée** : pour chaque fraction du mélange, on pèse soigneusement (avec une précision de 10^{-5}) la masse nécessaire de chaque constituant (≈ 5 mg).
- Fusion** : on porte à fusion le mélange jusqu'à une température supérieure de 5°C à celle correspondant à la fusion de l'aromatique.
- Cristallisation** : juste après fusion et agitation, on refroidit le mélange en utilisant l'azote liquide.
- Broyage** : après cristallisation, on procède au broyage du mélange bien homogénéisé dans un mortier d'agate.

IV.6.2. Etalonnage de l'appareil

L'étalonnage du DSC s'effectue en déterminant la constante de calibration, K , en utilisant l'indium comme produit de référence et en appliquant la relation:

$$K = \frac{\Delta H_{f_{\text{indium}}}(\text{théorique})}{\Delta H_{f_{\text{indium}}}(\text{pratique})}$$

La constante de calibration est la moyenne des K_i consignés dans le tableau IV.3:

$$K = (0,989 + 1,006 + 0,986)/3 = 0,990$$

Echantillon (Indium)	Origine Aldrich	Etalonnage 1	Etalonnage 2	Etalonnage 3
$\Delta H_{f_{\text{indium}}} \text{ (J/g)}$	28,45	28,75	28,28	28,85
K_i	-	0,989	1,006	0,986

Tableau IV.3: Résultats issus de l'étalonnage du DSC

Le calorimètre différentiel à balayage (**annexe 1**) a été utilisé dans les conditions opératoires:

- Vitesse de chauffe: 0.8°C/mn
- Atmosphère inerte
- Débit de l'azote pur: 20 ml/mn (1,4 bars)
- Température initiale: 20°C
- Température finale: 90°C
- Précision: $\pm 0.1^\circ\text{C}$
- Sensibilité: 0.002 mW

IV.7. Systèmes étudiés

Nous nous sommes intéressés à modélisation d'une série de systèmes précurseurs binaires, formés d'un hydrocarbure aromatique polycyclique, le biphényl ou l'indole et de n-alcanes:

- 1) Indole (1) + n-eicosane (2)
- 2) Indole (1) + n-tetracosane (2)
- 3) Indole (1) + n-pentacontane (2)

- 4) Biphényl (1) + n-eicosane (2)
- 5) Biphényl (1) + n-tetracosane (2)
- 6) Biphényl (1) + n-pentacosane (2)
- 7) Dibenzofurane (1) + n-eicosane (2)
- 8) Dibenzofurane (1) + n-tetracosane (2)
- 9) Dibenzofurane (1) + n-pentacosane (2)

IV.8. Evolution des compositions eutectiques

Les données expérimentales rapportées sur les figures IV.7 et IV.8 concernent les équilibres liquide-solide des systèmes formés du biphényl, et dibenzofurane en solution dans le n-C20, n-C24, n-C25 et des systèmes formés d'indole en solution dans le n-C20, n-C24, n-C50 .

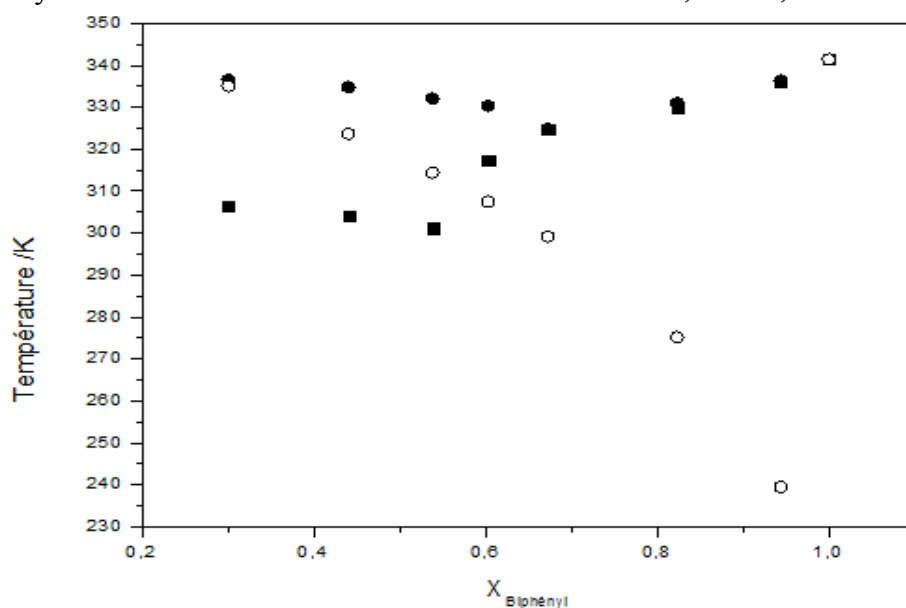


Figure IV.7: Diagramme de solubilité du biphényl en solution dans un n-alcane:

■ n-20 ● n-C24, ○ n-C25

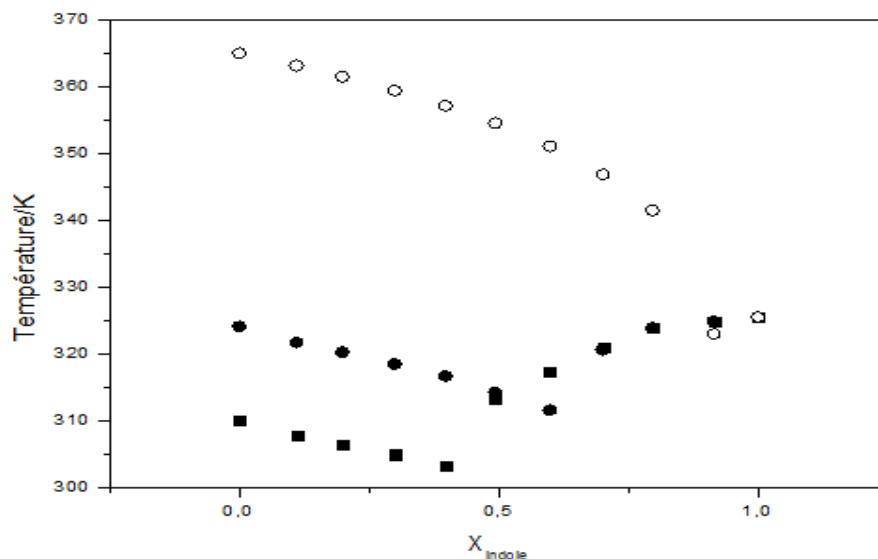


Figure IV.8: Diagramme de solubilité de l'indole en solution dans un n-alcane:

■ n-20 ● n-C24, ○ n-C50

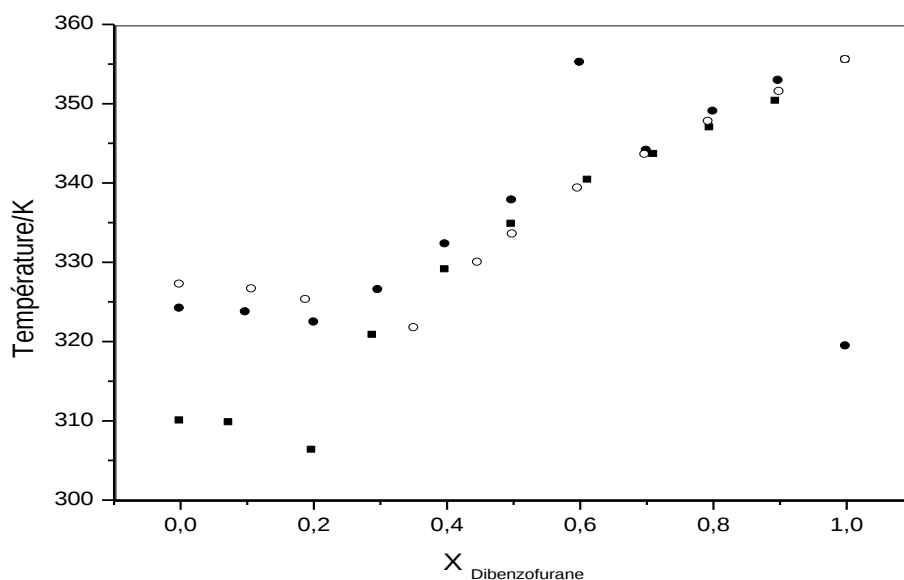


Figure IV.9: Diagramme de solubilité de dibenzofurane en solution dans un n-alcane:

■ n-20 ● n-C24, ○ n-C25

Tous les systèmes donnent des diagrammes à eutectique simple. Les températures eutectiques sont légèrement inférieures à la température de fusion de l'alcane. Globalement, l'abaissement eutectique de la température se place dans une gamme de plusieurs Kelvin. Cependant, les concentrations eutectiques varient régulièrement avec la longueur de la chaîne aliphatique. Les figures IV.9 et IV.10 illustrent cette évolution, pour les deux séries homologues étudiées. Plus la chaîne est longue, plus la fraction eutectique (X_E) est importante.

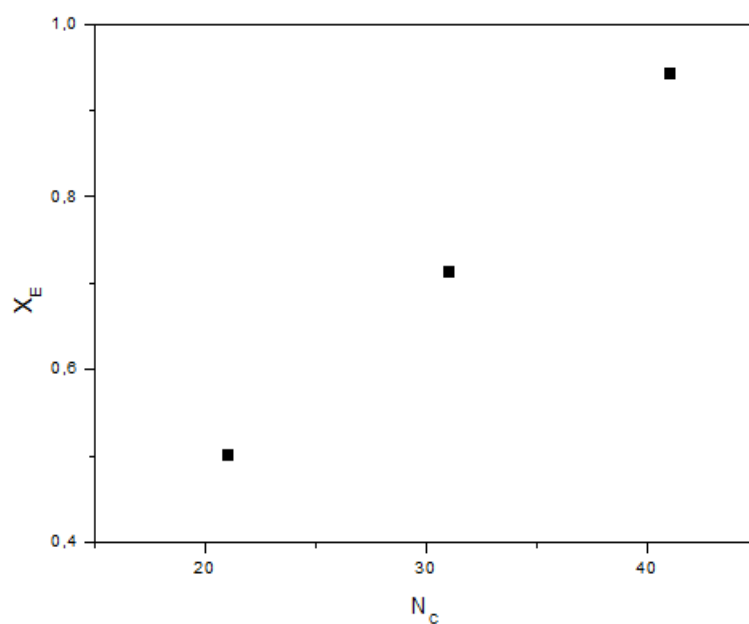


Figure IV.9 : Evolution de la composition en biphényl du point eutectique, x_E , en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_c .

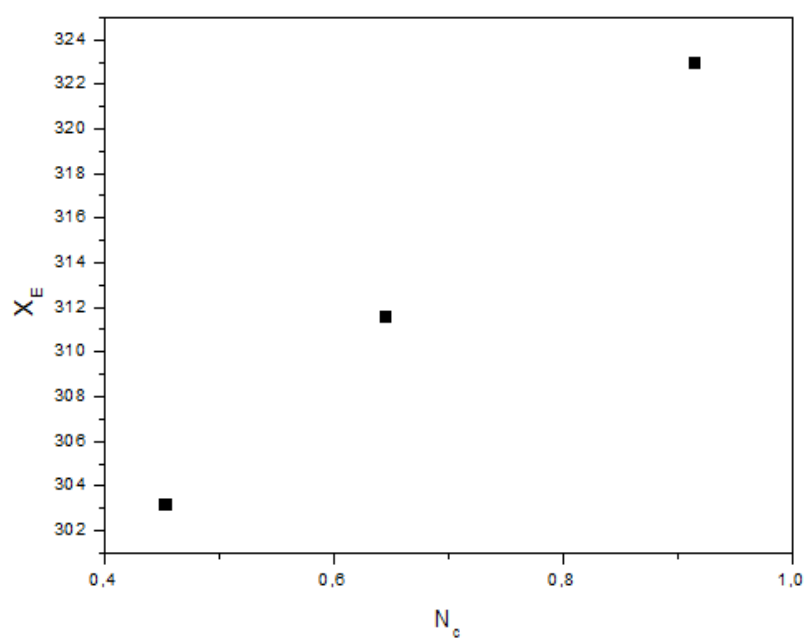


Figure IV.10: Evolution de la composition en indole du point eutectique, x_E , en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_c .

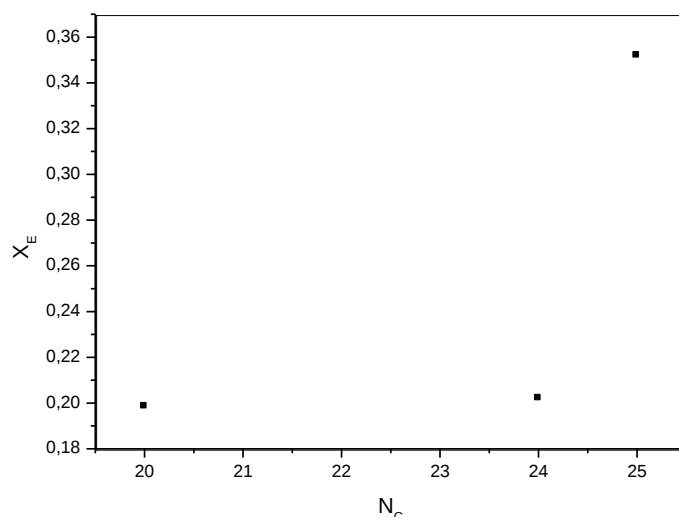


Figure IV.11 : Evolution de la composition en Dibenzofurane du point eutectique, x_E , en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_C .

IV.9. Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés

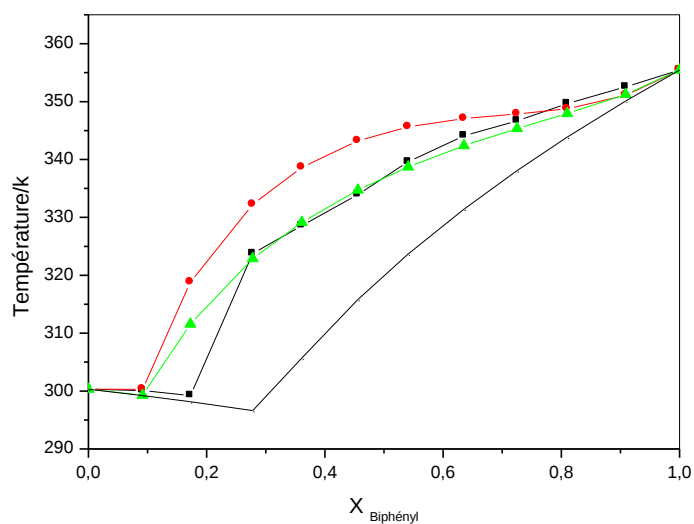
Les paramètres d'interaction entre les groupes " aromatique " , " aliphatique " et " -NH " des modèles UNIFAC modifié, ont été utilisés de manière à représenter correctement les propriétés thermodynamiques des systèmes {biphényle + n-alcanes} et {indole + n-alcanes}. A cet effet, nous avons utilisé la totalité des données de solubilités des six systèmes binaires mesurés. Les valeurs des paramètres géométriques, volumes et surfaces relatifs des groupements fonctionnels sont données dans l'annexe 1.

Dans le cas du modèle UNIFAC modifié, les paramètres des auteurs ont été utilisés sur les données d'équilibre liquide-solide. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.4. Les paramètres d'interactions énergétiques sont pris en compte.

Tableau IV.4: Prédiction des solubilités avec les modèles UNIFAC, $\Delta\gamma_1$ dans le cas des mélanges riches en aromatique et $\Delta\gamma_2$ dans le cas des mélanges riches en n-alcane.

	Larsen et al.		Gmehling et al.	
	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)
Biphényle (1) + n C20 (2)	2.14	23.92	5.39	6.13
Biphényle (1) + n C24 (2)	3.56	25.85	8.19	7.18
Biphényle (1) + n C25 (2)	10.80	35.82	2.36	2.86
Indole (1) + n C20 (2)	8.34	33.42	6.29	8.45
Indole (1) + n C24 (2)	5.52	23.68	11.66	16.33
Indole (1) + n C50 (2)	6.32	21.55	9.35	11.05
Dibenzofurane (1) + nC20	3.56	7.18	25.85	8.19
Dibenzofurane (1) + nC24	10.80	2.86	35.82	2.36
Dibenzofurane (1) + nC25	8.34	8.45	33.42	6.29
Tous les systèmes	6.59	20.30	15.37	7.64

Sur la figure IV.7 sont représentées les solubilités du système {indole + n-eicosane} avec les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les résultats obtenus montrent que ce système est considérablement non idéal et que les déviations à la courbe de solubilité idéale sont positives (valeur positive des logarithmes des coefficients d'activité). Les estimations données par le modèle de Gmehling se situent sensiblement au dessus des valeurs expérimentales.



(■): les points expérimentaux

(●): Modèle UNIFAC version Gmehling et al. (paramètres des auteurs)

(▲): Modèle UNIFAC version Larsen et al. (paramètres des auteurs)

(-): Modèle de la solution idéale.

Figure IV.11: Equilibre solide-liquide du système biphényl (1) + *n*-C20 (2)

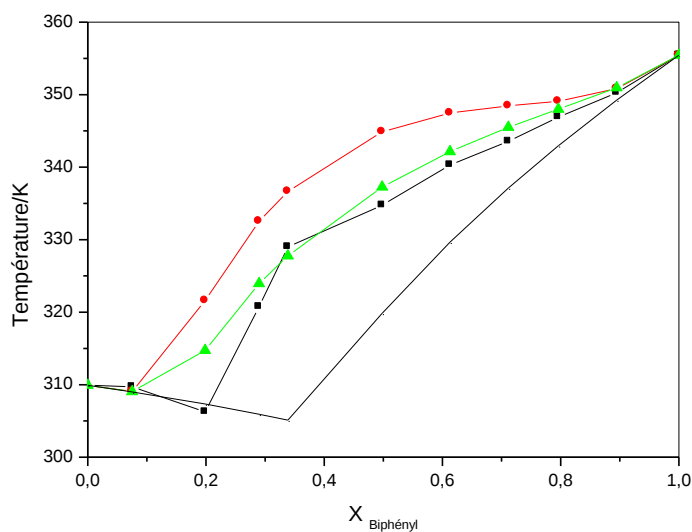


Figure IV.12: Equilibre solide-liquide du système biphényl (1) + *n*-C24 (2)

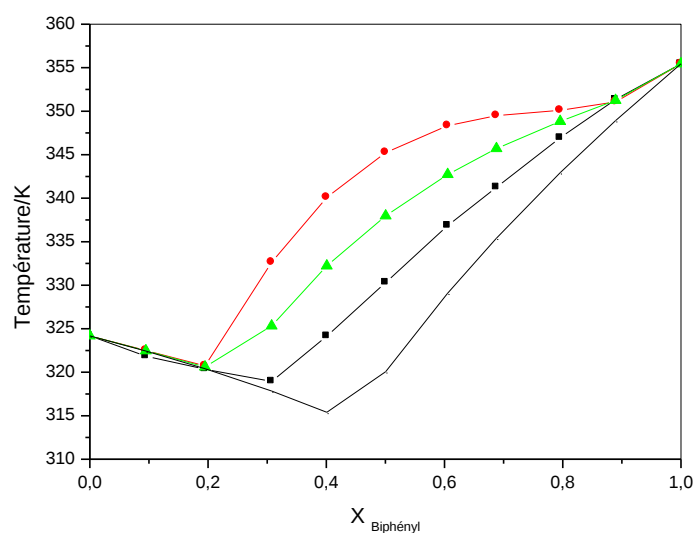


Figure IV.13: Equilibre solide-liquide du système biphényle (1) + *n*-C25 (2)

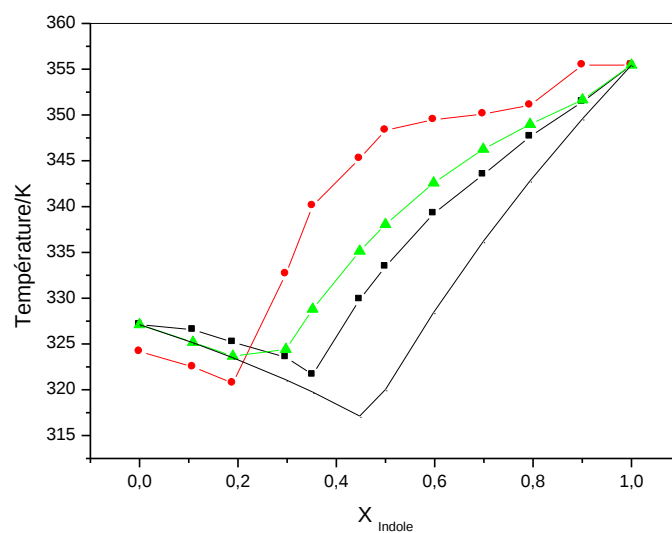


Figure IV.14: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + *n*-C20 (2)

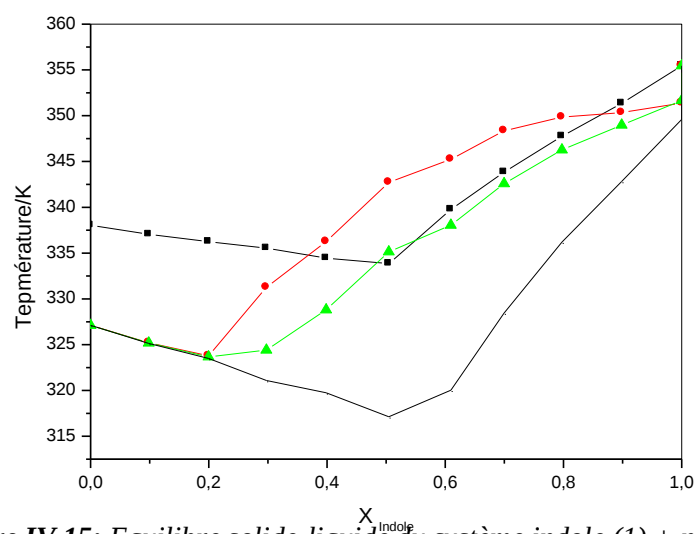


Figure IV.15: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + *n*-C24 (2)

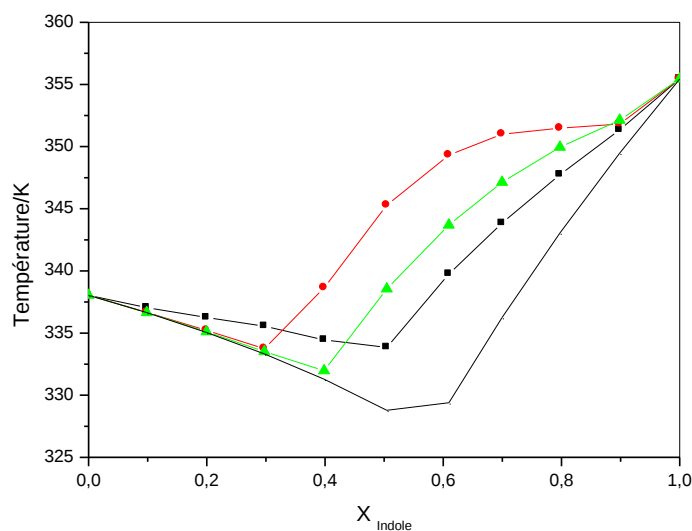
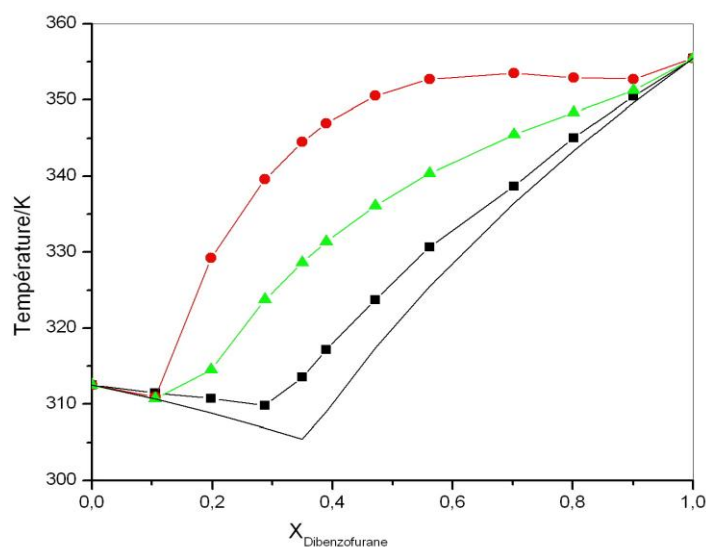


Figure IV.16: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + n-C50 (2)



(■): les points expérimentaux

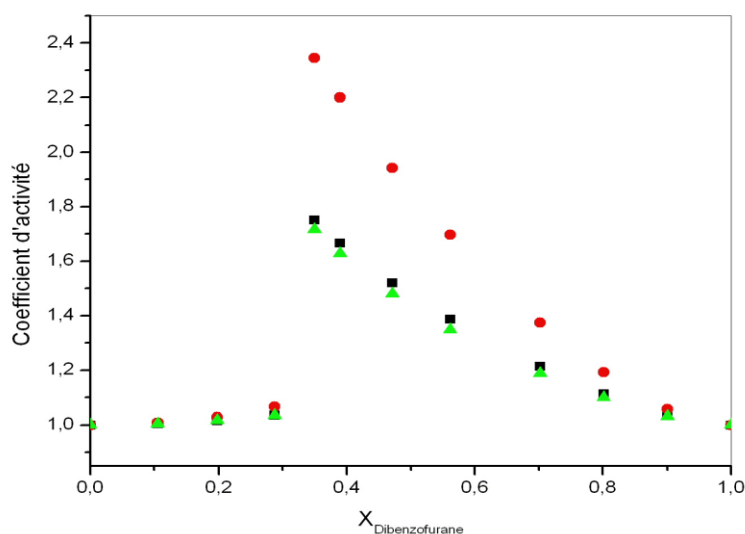
(●): Modèle UNIFAC version Gmehling et al. (Paramètres des auteurs)

(▲): Modèle UNIFAC version Larsen et al. (Paramètres des auteurs)

(-): Modèle de la solution idéale.

Figure IV.12: Equilibre solide-liquide du système Dibenzofurane (1) + n-C20 (2)

Ces six systèmes à eutectique simple, présentent des déviations plus ou moins importantes par rapport à l'idéalité, en particulier pour le système n-C50/indole, attribuée aux interactions que présente le groupement $-NH$ présent dans la structure de l'indole. Le modèle UNIFAC modifié dans ses deux versions permet une bonne restitution des données expérimentales, tout particulièrement pour le système n-C20/dibenzofurane (voir les figures de IV.11 à IV.16).



(■) γ expérimentale

(●) γ obtenu avec les paramètres de Gmehling et al.

(▲) γ obtenu avec les paramètres de Larsen et al.

Figure IV.17: Représentation des coefficients d'activité dibenzofurane (1) + n-C20 (2).

La courbe (▲) sur la figure IV.17 montre que les coefficients d'activité du n-C20 dans le mélange n-C20/ dibenzofurane et calculés par le modèle UNIFAC modifié par Larsen et al. ont la même allure que la courbe expérimentale. Cela confirme la supériorité du modèle de Larsen qui fournit une estimation des coefficients d'activité du n-alcane assez proche des valeurs expérimentales (2.14%).

Les données expérimentales rapportées et concernant les équilibres liquide-solide de systèmes formés par le dibenzofurane et les n-alcane, allant du eicosane (n-C20) au n-pentacosane (n-C25), ont été utilisées pour tester les performances des deux versions du modèle UNIFAC modifié. Ces solubilités sont assez bien représentées à l'aide du modèle UNIFAC modifié, même avec les paramètres établis par les auteurs (obtenus à partir de données concernant des molécules de faible taille). La version du modèle UNIFAC modifié proposée par Larsen permet d'obtenir une estimation raisonnable des coefficients d'activité. Dans le cas d'une série de systèmes formés par le dibenzofurane et les n-alcane, nous avons montré l'existence d'un décalage lors de traitement thermodynamique avec les deux versions utilisées. Les paramètres publiés par les auteurs sont présentés en **annexe 1**.

Tableau IV.5 Ecart quadratique moyen, σ_T (%), entre les valeurs expérimentales des températures et celles calculées par les modèles.

	Idéale	Larsen et al.	Gmehling et al.
	σ_T (%)	σ_T (%)	σ_T (%)
Biphényle (1) + n-C20 (2)	4.01	1.23	3.97
Biphényle (1) + n-C24 (2)	3.01	0.92	3.71
Biphényle (1) + n-C25(2)	1.50	1.31	3.99
Indole (1) + n-C20 (2)	2.02	0.98	3.81
Indole (1) + n-C24 (2)	1.29	0.69	2.62
Indole (1) + n-C50 (2)	1.56	0.71	2.34
Dibenzofurane (1) + n-C20	3.01	0.92	3.71
Dibenzofurane (1) + n-C24	1.50	1.31	3.99
Dibenzofurane (1) + n-C25	2.02	0.98	3.81
Tous les systèmes	2.21	1.00	3.55

Les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales et calculées des températures de précipitation sont rapportés dans le tableau IV.5. La qualité des estimations obtenues avec les paramètres des auteurs ne semble pas dépendre de la longueur de la chaîne des n-alcanes. Cette observation concerne les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les estimations fournies par le modèle de Larsen sont raisonnables (1.00 %) et tout à fait acceptables pour une méthode prévisionnelle. Les estimations obtenues à l'aide du modèle de Gmehling (3.55 %) sont éloignées des résultats expérimentaux.

Les écarts obtenus avec les deux versions du modèle UNIFAC modifié montrent que l'application de ces modèles ne peut pas reproduire le même comportement pour tous les systèmes. Cela peut être expliqué par l'une des limites de ces modèles prédictifs, établis à partir de molécules de faible taille. Ces résultats confirment ceux publiés par Hafsaoui et al. [8] et Mahmoud et al. [9].

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nous avons dans ce travail, abordé le traitement thermodynamique et la prévision du comportement en solution de (09) 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.

Les systèmes étudiés sont à eutectique simple. Pour chaque système, la température eutectique (T_E) est légèrement inférieure à la température de fusion de l'aliphatique pur et la fraction eutectique (X_E) augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de l'aliphatique (N_C).

Nous avons abordé la modélisation de ces systèmes à l'aide des modèles basés sur le concept de contribution de groupes. Ce choix a été dicté par les raisons suivantes:

- Les équilibres liquide-solide fournissent une information plus ou moins incomplète sur les propriétés thermodynamiques des types de systèmes étudiés. L'application d'un modèle de contribution de groupes rend possible le traitement des données concernant plusieurs systèmes simultanément et renforce ainsi la fiabilité des résultats.

- L'application des méthodes prévisionnelles de contribution de groupes paraît particulièrement intéressante dans le cas de ces fluides. En effet, ces molécules sont formées 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 (Larsen et al. et Gmehling et al.) ont été utilisées pour restituer nos données expérimentales. Les résultats obtenus nous ont permis d'une part, de dégager des conclusions concernant l'applicabilité des méthodes de contribution de groupes aux systèmes formés par des hydrocarbures lourds et d'autre part, d'analyser les propriétés thermodynamiques de ces systèmes. Nous avons conclu que ces méthodes prévisionnelles sont capables d'estimer de façon assez satisfaisante, les propriétés thermodynamiques des systèmes formés par un polyaromatique en solution en n-alcane.

La version du modèle UNIFAC proposée par Larsen et al. conduit à des estimations acceptables même lorsque les paramètres proposés par ces auteurs sont déterminés à partir des données concernant des molécules de faible taille. Néanmoins, l'écart global obtenu avec l'ensemble des résultats expérimentaux est nettement supérieur à celui obtenu en traitant les systèmes individuellement.

Les méthodes de contribution de groupes considérées ont été d'abord utilisées pour décrire les propriétés thermodynamiques des systèmes contenant un aromatique polycyclique (biphényl, dibenzofurane, et indole) avec les n-alcanes. Les estimations obtenues à l'aide de ces modèles ne sont généralement pas équivalentes entre elles. La modification du modèle UNIFAC proposée par Gmehling et al. a donné des prédictions moins satisfaisantes. La contribution du terme combinatoire aux coefficients d'activité est la différence principale entre les deux versions du modèle. Le modèle de Larsen et al. est basé sur la théorie de Flory-Huggins alors que Gmehling et al. ont considéré l'expression de Staverman-Guggenheim, telle qu'elle a été utilisée à l'origine dans le modèle UNIFAC. Dans le cas des mélanges formés d'un aromatique polycyclique et d'alcanes à longue chaîne considérés dans cette étude, les deux versions du modèle conduisent à des estimations différentes du terme combinatoire. Celui-ci impose la partition entre les termes combinatoires et énergétiques des coefficients d'activité.

Ainsi, l'importance du terme combinatoire dans l'application de ces méthodes est considérable dans le cadre de la méthode UNIFAC. C'est pour mieux comprendre l'influence de ce terme (qui doit dépendre de la longueur de la chaîne du n-alcane) sur les propriétés thermodynamiques des mélanges de type polyaromatique/n-alcane, que nous avons considéré la série de systèmes.

Une étude systématique des propriétés thermodynamiques de systèmes précurseurs d'huiles brutes pourra fournir des informations qualitatives et quantitatives, afin d'établir des modèles pour prédire le comportement thermodynamique des fluides de gisement.

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] Jennings DW, Weispfennig K (2005) Experimental solubility data of various n-alkane waxes: Effects of alkane chain length, alkane odd versus even carbon number structures and solvent chemistry on solubility. *Fluid Phase Equilibria*. 227:27–35.
- [2] Burger ED, Perkins TK, Striegler JH (1981) Studies of Wax Deposition in the Trans. Alaska Pipeline. *J. Petroleum Tech*. 33:1075-86.
- [3] Rønningsen HP, Bjørndal B, Hansen AB, Pedersen WB (1991) Wax precipitation from North Sea oils. 1. Crystallization and dissolution temperature, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy & Fuels*. 5:895–908.
- [4] Hammami A, Raines MA (1999) Paraffin Deposition from Crude Oils: Comparison of Laboratory Results to Field data. *SPE Journal*. 4(1):9-18.
- [5] Coutinho JAP, Edmonds B, Moorwood T, Szczepanski R, Zhang X (2006) Reliable wax predictions for flow assurance. *Energy & Fuels*. 20:1081–1088.
- [6] N. M. Djordjevic. (1991). Solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbon solids in n-octadecane. *Thermochim. Acta*, 109 –118.
- [7] A. Aoulmi., M. Bouroukba., R. Solimando., M. Rogalski. (1995). Thermodynamics of mixtures formed by polycyclic aromatic hydrocarbons with long chain alkanes. *Fluid Phase Equilib*, 283 – 297.
- [8] R. Mahmoud., R. Solimando., M. Rogalski. (1998) .Solid–liquid equilibria of systems containing pyrene and long chain normal-alkanes. *Fluid Phase Equilib*.139–146.
- [9] R. Mahmoud., R. Solimando., M. Bouroukba., M. Rogalski. (2000). Solid-Liquid Equilibrium and Excess Enthalpy Measurements in Binary {Dibenzofuran or Xanthene + Normal Long-Chain Alkane} Systems. *J. Chem. Eng. Data*, 433– 436.
- [10] K. Khimeche, Y. Boumrah, M. Benziane , A. Dahmani. (2006). Solid–liquid equilibria and purity determination for binary n-alkane + naphthalene systems. *Thermochim. Acta*, 166– 172.
- [11] J. Vidsal, *Thermodynamique - Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Paris: Ed. Technip, 1997.
- [12] A. Durupthy et C. Mesnil, *Thermodynamique Chimique*, Paris: Ed.Hachette, 1996.

- [13] P. Richet, Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie, Paris: Ed. Belin, 2000.
- [14] M. 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.
- [15] G. Champetier, Champetier, Chimie macromoléculaire, Ed. Hermann: Paris, 1970.
- [16] M. Nohair, ELS des systèmes binaires, cours de chimie du solide, Université de Paris, 2005.
- [17] S. Hafsaoui, Influence de la nature des groupements fonctionnels sur les propriétés thermodynamiques de mélanges hydrocarbonés, thèse de Magister: EMP, 2005.
- [18] 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.
- [19] M. Haulait-Pirson , Huys , «Nouvelle équation prédictive pour la solubilité de n-alcanes dans des solvant organiques,» Ind,Eng,Chem,Res, vol. 26, 1987.
- [20] E. Derr , Deal , «Solutions analytiques des groupes: Corrélation des Coefficients d'Activité par Groupe Structurel Paramètres,» Inst. Chem. Eng. Symp. Ser , vol. 32, 1969.
- [21] C. Warren , Domanska , Letcher , «Application UNIFAC modifiée à la thermodynamique Propriétés des mélanges binaires contenant du sulfolane, Equilibres des phases fluides,» vol. 128, 1997.
- [22] H. Kehiaian , «Thermodynamics of binary liquid organic mixtures,» Pure App. Chem, vol. 57, 1985.
- [23] Kehiaian, H V, Grolier, J P and Benson, G C. Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasi chemical theory in term of group surface interactions. Journal de Chimie Physique. 1978, p. 75.
- [24]. Gunggenheim, E A. Mixtures. London : Oxford University Press, 1952.
- [25]. Kehiaian, H V. Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review. Fluid Phase Equilibria. 1983, p. 13.

- [26]. Kehiaian, H V, et al. Prediction of vapour—liquid and liquid—liquid equilibria and of enthalpies of mixing in linear carbonates + n -alkane or + cyclohexane mixtures using DISQUAC. Fluid Phase Equilibria. 1991, p. 64 .
- [27]. Barker, J A. Cooperative orientation effects in solutions. J. Chem. Phys. 1952, p. 20.
- [28]. Wilson, G M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. J. Amer. Chem. Soc. 1964, p. 86.
- [29] Derr, E L and Deal, C H. Solution thermodynamics for “reactive” components. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser 3. 1969, p. 40.
- [30] Renon, H and Prausnitz, J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. Aiche, J. 1968, p. 14.
- [31] Fredenslund, Aa, Gmehling, J and Rasmussen, P. VLE using UNIFAC. Amsterdam : Edition Elsevier, 1977.
- [32] Skjold, J S, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1979, p. 18.
- [33] Gmehling J, J, Onken, U and Grenzheuser, P. Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. 5. Frankfurt Main : Dechema Chemistry Data Series, 1982.
- [34] Macedo, E Q, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983, p. 22.
- [35] Tiegs, D, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 4. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1987, p. 26.
- [36] Hansen, H K, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1991, p. 30.
- [37] Larsen, B L, Rasmussen, P and Fredenslund, Aa. A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. Ind. Eng. Chem. Res. 1987, p. 26.
- [38] Weidlich U, U and Gmehling, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h_E , and γ_{∞} . Ind. Eng. Chem. Res. 1987.
- [39] Flory, P J and Huggins, M L. Solution of long chain compounds. J. Chem. Phys. 1941, p. 440.

- [40] Bondi, A. Van der Waals volumes and Radii. The J. of Physical Chemistry. 1964.
- [41] Sayegh, S G and Vera, J H. Model-Free Methods for Vapor-Liquid Equilibria Calculations Binary Systems. Chem. Eng. Sci. 1980, p. 35.
- [42] Donohue, M D and 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. 1975, p. 53.
- [43] Kikic I, I, et al. On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models. Can. J. Chem. Eng. 1980, p. 58.
- [44] Provost, E. Etudes thermodynamique et structurale de deux n-alcanes lourds (n-hexacosane et n-octacosane) et de leur mélange dans des solvants organiques contenant sept atomes de carbone. Nancy : PhD Thesis, INPL, 1997.
- [45] Nelde, J A and rMead, R. A simplex method for function minimization. Comp. J. 1965.
- [46] Fredenslund, Aa, Jones, R L and Prausnitz, J M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. Aiche. J. 1975, p. 21.
- [47] Prigogine, I. The molecular theory of solution. North Holland publishing Company. 1957, p. 312.
- [48] P. B. M. Claudy, Bonnetot, Létouffe, «Détermination des constantes thermodynamiques des hydrures simples et complexes de l'aluminium I. Uulba. tion du calorimetre Calvet en programme de température,» Thermochim Acta, vol. 27, pp. 189-198, 1978.
- [49] B. ., G. ., I. Boudouh, «Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems,» Journal of Molecular Liquids, vol. 216, pp. 764-770, 2016.
- [50] E. T. C. Yokoyama, «Solid-liquid equilibria of six binary mixtures containing indole,» J. Chem. Eng. Data, vol. 38, p. 583–586, 1993.
- [51] G.-F. L. D. Cabaleiro, «(Solid + liquid) phase equilibria and heat capacity of (diphenyl ether + biphenyl) mixtures as thermal energy storage materials,» J. Chem. Thermodyn, vol. 74, p. 43–50, 2014.

[52] J. Tuntawiroon, Mahidol, Navasumrit, Autr, «Increased health risk in Bangkok children exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons from traffic-related sources,» *Carcinogenesis*, vol. 28, pp. 816- 822, 2007.

[53] C. Peters, Mukherji, Weber, «Unifac modelling of multicomponent nonaqueous phase liquids containing polycyclic aromatic hydrocarbons,» *Environ. Toxicol. Chem*, vol. 18, p. 426–429, 1999.

[54] H, «Le Chatelier.*Bull.soc.Fr. Minéral*,» vol. 10, p. 203, 1887.

[55] S. Boersma. theory , «of differentia thermal analysis and new methods of measurement and interpretation,» *J. Am. Cer. Soc*, vol. 38, pp. 281- 83, 1955.

[56] E. Calvet, «Emploi du microcalorimètre différentiel et à compensation par effet Peltier en analyse thermique différentielle quantitative,» *J. Chim. Phys*, vol. 59, pp. 319 - 323, 1962.

[57] J. Bross, «Mesure des enthalpies de changement d'état au microcalorimètre Calvet. Microcalorimétrie et the rmogénèse,» Colloque du CNRS Mar seille, 29 Juillet 1965.

[58] E. Calvet, Camia, «Sur l'obtention des courbes de thermogénèse à partir des courbes enregistrées au microcalorimétrétre,» *E.Calvet. J. Chim. Phys*, vol. 55, pp. 818-26, 1958.

[59] E. Watson, O'Neill, Justin, N Brenner, «Principle of differential scanning calorimeter,» *Anal. Chem*, vol. 36, pp. 1238 -1245, 1964.

[60] M. O'Neill, «Measurement of exothermic transitions by Differential Scanning Calorimetry,» *Anal. Chem*, vol. 47, pp. 630 - 637, 1975.

[61] J. Hakl, «Power scanning calorimetry (PSC),» *Thermochim Acta*, vol. 85, pp. 357-359, 1985.

[62] G. Lombardi, (Ed) *For better thermal analysis. International Confederation for Thermal Analysis(ICTA)*, Rome, 1977.

[63] J. Hill(Ed.), *For Better Thermal Analysis and Calorimetry*, ICTA, III1991.

[64] E. Watson, O'Neil, «A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis,» *Anal. Chem*, vol. 36(7), pp. 1233 -1238, 1964.

[65] E. Watson, O'Neil., «Differential microcalorimeter. United States Patent,,» vol. 3, pp. 263-484 , 2 August 1966.

[66] N. S. Norem, «Material holder. United States Patent,,» vol. 3, pp. 732 -722, 15 May1973.

[67] H. Bullinger. Friesel, «Fabrication method for instrument material holder,,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 330- 933, 25 May 1982.

[68] M. O'Neill, «Baseline control for a differential scanning calorimeter,,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 530- 608, 23 July 1985.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Découpage des molécules et paramètres géométriques et d'interactions des modèles testés

➤ Paramètres géométriques:

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

✓ Modèle de Larsen et al.

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:

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

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

Tableau A.1.1: Volume et surface des groupes fonctionnels - UNIFAC (Larsen et al.)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	R_G	Q_G
n-alcanes CH_2	1	CH_3	0.9011	0.8480
	2	CH_2	0.6744	0.5400
	3	CH	0.4469	0.2280
	4	C	0.2195	0.0000
Aromatiques ACH	5	ACH	0.5313	0.4000
	6	AC	0.3652	0.1200
Ether CHO	7	CHO	0.6908	0.6500

Les paramètres d'interactions a_{nm} et b_{nm} entre les groupes principaux CH_2 , CHO et ACH , sont donnés dans le tableau A.1.2.

Tableau A.1.2: Paramètres d'interactions énergétiques-modèle UNIFAC (Larsen et al.)

m	n	A_{mn} (K)	B_{mn}	C_{mn} (K ⁻¹)
1	5	62,8800	-0,2493	1,1030
5	1	-1,4470	-0.5638	-1.6120
1	7	230.500	-1.3280	-0.2493
7	1	369.91	-1.5420	-3.2280
5	7	82.8600	0.61060	-0.7392
7	5	125.2	-1.0930	0.5898

Tableau A.1.3: Paramètres d'interactions a_{nm} et b_{nm} - UNIFAC (Larsen et al.)

Groupe fonctionnel	"CH ₂ " (1)	"ACH" (2)	"CHO" (3)
"CH ₂ " (1)		$a_{12} = 62.88$ $b_{12} = -0.2493$	$a_{13} = 230.500$ $b_{13} = -1.3280$
"ACH" (2)	$a_{21} = -1.447$ $b_{21} = -0.5638$		$a_{23} = 82.8600$ $b_{23} = 0.61060$
"CHO" (3)	$a_{31} = 369.91$ $b_{31} = -1.5420$	$a_{32} = 125.2$ $b_{32} = -1.0930$	

✓ Modèle de Gmehling et al.

Les paramètres géométriques utilisés dans la méthode de Gmehling et al. (1987) ont été estimés en même temps que les paramètres d'interactions des groupes, a_{nm} et b_{nm} . Les valeurs correspondantes sont données dans les tableaux A.3.3 et A.3.4.

Sur les substances étudiées, on distingue les mêmes types de groupes fonctionnels que pour la modification de Lyngby (Larsen et al.). Les groupes CH₃, CH₂, CH et C font partie du groupe principal CH₂ tandis que 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.

ANNEXE 1

Tableau A.1.4: volume et surface des groupes fonctionnels -modèle UNIFAC (Gmehling et al.)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	R_G	Q_G
n-alcanes CH ₂	1	CH ₃	0.6325	1.0608
	2	CH ₂	0.6325	0.7081
	3	CH	0.6325	0.3554
	4	C	0.6325	0.0000
Aromatiques ACH	5	ACH	0.3763	0.4321
	6	AC	0.3763	0.2113
Ether CHO	7	CHO	1.1434	0.8968

Tableau A.1.5: Paramètres d'interactions énergétiques-modèle UNIFAC (Gmehling et al.)

m	n	A _{mn} (K)	B _{mn}	C _{mn} (K ⁻¹)
1	5	114.20	0.0933	0.0000
5	1	16.070	-0.2998	0.0000
1	7	7.339	-0.4538	0.0000
7	1	47.200	0.3575	0.0000
5	7	139.20	-0.650	0.0000
7	5	-45.33	-0.4223	0.0000

Tableau A.1.6: Paramètres d'interactions a_{nm} et b_{nm} - modèle UNIFAC (Gmehling et al.)

Groupe fonctionnel	"CH ₂ " (1)	"ACH" (2)	"CHO" (3)
"CH ₂ " (1)		a ₁₂ = 114.2 b ₁₂ = 0.0933	a ₁₃ = 7.339 b ₁₃ = -0.4538
"ACH" (2)	a ₂₁ = 16.070 b ₂₁ = -0.2998		a ₂₃ = 139.20 b ₂₃ = -0.650
"CHO" (3)	a ₃₁ = 47.200 b ₃₁ = 0.3575	a ₃₂ = -45.33 b ₃₂ = -0.4223	

Tableau A.1.7 : Découpage des molécules en groupements fonctionnels (UNIFAC modifié)

Composé	Version Lyngby	Version Dortmund
Dibenzofurane	8 ACH, 3AC, 1ACO	8 ACH, 3AC, 1ACO
n-C21	19 CH ₂ , 2CH ₃	19 CH ₂ , 2CH ₃

Résumé :

La connaissance des équilibres entre phases est primordiale pour la conception, la synthèse et le fonctionnement d'équipements dans les procédés de séparation. Dans le cas où les données expérimentales ne sont pas facilement accessibles, les méthodes prédictives deviennent plus cruciales. L'étude des mélanges des fluides pétroliers a fait l'objet de travaux antécédents, en particulier dans l'industrie des huiles brutes et les équilibres solide-liquide en présence des n-alcanes à longue chaîne a pris une partie prépondérante dans ces recherches. Dans ce travail nous nous sommes intéressés au traitement thermodynamique des équilibres solide-liquide de mélanges binaires de composés hydrocarbonés formés d'aliphatiques à longue chaîne et de polyaromatiques. Nous avons testé les performances de modèles thermodynamiques, à savoir le modèle UNIFAC dans ses deux versions modifiées (Dortmund et Lyngby) pour bien restituer les solubilités des systèmes étudiés.

Mots clés: Equilibres Solide-Liquide, Coefficients d'activité, n-Alcanes, Biphényle, Indole, UNIFAC.

ملخص:

تعتبر معطيات التوازن ذات أهمية بالغة لتصميم وتشغيل أجهزة الفصل، لذا فإن مرحلة التصميم تتعلق بتوفر هذه المعطيات. في حالة عدم توفر هذه الأخيرة، فإنه لا غنى عن طرق المحاكاة. دراسة الخلاط الهيدروكربونية موضوع بحث كثير من الأعمال خاصة في مجال الصناعات البترولية، حيث أخذت التوازنات صلب-سائل للألكانات الجزء الأكبر منها. في هذا العمل اهتمنا بالمعالجة الترموديناميكية للتوازنات صلب-سائل لخلاط ثنائية لمركبات هيدروكربونية من ألكانات ذات سلاسل طويلة و مركبات عطرية متعددة الحلقات مختلفة القطبية. وقد ناقشنا تأثير المجموعات الوظيفية المشكلة للجزيئات المتفاعلة. فحصنا بعد ذلك قدرة طرق مساهمة المجموعات على التنبؤ بمعاملات الفعالية نموذج UNIFAC في نسخته Lyngby و Dortmund.

الكلمات المفتاحية: التوازن صلب-سائل، معامل الفعالية، الألكانات، Biphényl، Indole، UNIFAC.