



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



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued
Faculté de 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: Génie des Procédés
Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:

Mlle MEDELLEL Asma
Mlle ZEBIDI Siham
Mlle CHABAANI Khaoula

Thème

**Etude et modélisation du comportement thermodynamique de
composés binaires pharmaceutiques**

Soutenu publiquement le 17/06/2021 devant le Jury composé de:

Mme	LAMI Nassima	Président	M.A.A	Université d'El Oued.
Mr	ROUAHNA Noureddine	Examineur	M.C.B	Université d'El Oued.
Mr	BOUDOUH Issam	Rapporteur	M.C.B	Université d'El Oued.

2020/2021

Remerciements

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

Nous remercions particulièrement :

Notre encadreur "Mr BOUDOUH Issam ", Maître de conférences à l'université d'El Oued, 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: Monsieur ROUAHNA Noureddine et Madame LAMI Nassima 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 adressons nos vifs remerciements à tous les professeurs ayant contribué à notre formation trouvent, et présentent des conseils pour nous

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

DIDICAS

*Je voudrais remercier Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné courage et
santé toutes ces années, grâce à Lui*

*J'ai atteint la fin de ma carrière universitaire après lassitude et
difficultés...*

Je termine ici ma thèse avec vigueur et activité...

*Je suis reconnaissant à tous ceux qui ont contribué à ma carrière et m'ont
aidé même un peu*

*A ma chère mère, à mon cher père, à mes frères et sœur, à mon fiancé et
amis Afra, marwa et Siham, à mes proches, et à des professeurs respectés*

je vous présente mon mémoire de fin d'études...

Medellelasma

DÉDICACES

Premièrement et avant tous je dédie ce travail Je dédie ce travail à mes deux parents qui veillaient tard et travaillaient dur pour mes études et pour moi.

À mes chers frères et sœur et mon fiancé.

Je dédie également ce travail à mes amis d'enfance houda et hala et mon amie asma et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à me remonter le moral et à m'aider dans mes études, y compris les enseignants et autres.

Siham zebidi

Dédicace

Je remercie tout d'abord le bon Dieu tout puissant qui m'a donné

La force et le courage pour terminer ce travail

à mon père et ma mère pour les efforts qu'ils ont fournis pour me permettre une meilleure vie, m'on encourage à aller de l'avant et qui m'on donné tout leurs amour pour reprendre

À mon très cher mari

À mes chers frères et sœurs

À ma belle famille de mon mari

Tous mes remerciements et mes condoléances pour vos efforts et vos sacrifices et votre soutien à mes côtés resteront, si Dieu le veut, dans mon cœur et ma couronne au-dessus de ma tête

Mes collègues et amies intimes Roufaida, Hala, Olfa

A Toute la promotion des Génie Chimique

2020 -2021

Je dédie ce modeste travail

ChabaniKhaoula

Liste des Figures

Titre de la figure	N° Page
Figure I.1: Transition du premier ordre	7
Figure I.2: Transition du type lambda	9
Figure II.1: $\Delta H, \Delta G$ et ΔS , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B	22
Figure II.2: Les différents types de solutions réelles (cas des mélanges binaires)	23
Figure II.3: Les différentes interactions dans une solution régulière	26
Figure II.4: Diagramme de phases d'un système à eutectique simple	31
Figure II.5: Système eutectique avec formation d'un composé congruent	38
Figure II.6: Système eutectique avec formation d'un composé incongruent (à T péritectique)	39
Figure II.7: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et miscibilité partielle à l'état solide (α et β solutions solides).	39
Figure II.8: Miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide	40
Figure II.9: Diagramme liquide-solide avec miscibilité partielle aux phases liquide et solide	40
Figure II.10: Diagramme liquide-solide avec miscibilité totale aux états liquide et solide.	40
Figure II.11: Schéma représentant le passage d'un même état initial au même état final.	42
Figure IV.1 : Appareil ATD de Boersma [51].	68
Figure IV.2 : D.S.C à compensation : les micro-fours (Documentation Perkin-Elmer)	69
Figure IV.3 : Principe de la régulation	70
Figure IV.4 : D.S.C à compensation (Documentation Seiko)	71
Figure IV.5 : DSC à flux de chaleur. 1) disques, 2) four, 3) thermocouples différentiels, 4) contrôleur/programmeur, Φ_m flux de chaleur mesuré, Φ_{FR} flux de chaleur du four à l'échantillon de référence, Φ_{FS} flux de chaleur du four à l'échantillon, K facteur de calibration.	71
Figure IV.6 : (a) paracétamol, (b) caféine, (c) acide citrique, (d) acide ascorbique.	72

Figure IV.7 : Allure générale des thermogrammes de fusion (Corps purs).	73
Figure IV.7 : Diagramme de solubilité du paracétamol en solution: <p style="text-align: center;">■ Caféine, ● Acide ascorbique, ▲ Acide citrique</p>	75
Figure IV.8: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Caféine (2).	76
Figure IV.9: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2).	77
Figure IV.10: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Acide citrique (2).	77
Figure IV.11: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Caféine (2).	80
Figure IV.12: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2).	80
Figure IV.13: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Acide citrique (2).	81
Figure IV.14: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Caféine (2)}.	82
Figure IV.15: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)}.	82
Figure IV.16: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Acide citrique (2)}.	83

LISTE DES TABLEAUX

Titre de tableau	N° page
Tableau II.1: Récapitulatif des types de diagrammes liquide-solide usuels [20]	41
Tableau IV.1: Origine et pureté des composés utilisés[48,49]	66
Tableau IV.2: Propriétés de changement de phase des corps purs étudiés	67
Tableau IV.3: Résultats issus de l'étalonnage du DSC	74
Tableau IV.4: Les coordonnées du point eutectique pour la série homologue étudiée	76
Tableau IV.5: Prédiction des solubilités avec les deux versions UNIFAC modifié, $\Delta\gamma_1$ dans le cas des mélanges riches en paracétamol et $\Delta\gamma_2$ dans le cas des mélanges riches en second composé	78
Tableau IV.6: Déviations moyennes en pourcentage de la température résultant des calculs à l'aide de deux versions du modèle UNIFAC modifié	79

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
CHAPITRE I : NOTIONS SUR LES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE	
Introduction	
I.1. Conditions thermodynamiques de l'équilibre liquide- solide	6
I.1.1. Transition du premier ordre	7
I.1.2. Transition du second ordre	8
I.2. Composés définis	10
CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE	
Introduction	
II.1. Fonctions de mélanges	12
II.2.1. Grandeurs molaires partielles	12
II.2.2. Théorème d'Euler	12
II.2.3. Grandeurs de mélange	13
II.3. Notions sur le potentiel chimique	14
II.3.1. Potentiel chimique du gaz parfait	15
II.3.2. Potentiel chimique du gaz réel	15
II.3.3. Potentiel chimique d'un constituant en phase condensée	16
II.3.3.1. Constituant pur	16
II.3.3.2. Constituant dans un mélange liquide ou solide	16
II.3.3.3. Constituant soluté d'une solution	16
II.3.4. Potentiel thermodynamique	17
II.3.5. Relation de Gibbs-Duhem	17
II.4. Fugacité	17
II.4.1. Définition de la fugacité	17
II.4.2. Variation de la fugacité en fonction de T et P	18
II.4.3. Variation de la fugacité avec la composition	19
II.5. Mélanges – Solutions	20
II.5.1. Mélanges de gaz parfaits	20
II.5.2. Solutions idéales	21
II.5.2.1. Définition	21
II.5.2.2. Fonctions de mélange de la solution idéale	21
II.5.3. Solutions réelles - Cas des mélanges binaires	22
II.5.3.1. Fonctions d'excès	24
II.5.3.2. Activité et coefficient d'activité	24
II.5.3.3. Variation de l'activité et du coefficient d'activité en fonction des variables d'état	25
II.6. Solutions régulières	26
II.7. Notion de phases	30
II.7.1. Définition de Gibbs	30
II.7.2. Règle des phases et variance d'un système	30
II.8. Etude thermodynamique des diagrammes d'équilibre liquide-solide	31

II.8.1. Cas d'un système à simple eutectique.....	31
II.8.2. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent.....	38
II.8.3. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé non congruent.....	39
II.8.4. Autres types de diagrammes liquide-solide.....	39
II.8.5. Influence des transitions en phase solide sur les équilibres solide-liquide.....	41
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	44
CHAPITRE III: NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS	
Introduction	
III.1. Méthode de contribution des sous structures.....	45
III.2. Le modèle DISQUAC.....	46
III.3. Modèle de Wilson.....	48
III.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids).....	48
III.5. Modèle UNIFAC.....	49
III.5.1. Partie combinatoire.....	50
III.5.2. Partie résiduelle.....	50
III.5.3. Groupements fonctionnels.....	51
III.5.4. Domaines d'application du modèle UNIFAC.....	52
III.5.5. Modification du modèle UNIFAC (Weidlich et Gmehling, Dortmund).....	53
III.5.5.1. Terme combinatoire.....	53
III.5.5.2. Terme résiduel.....	53
III.5.6. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby).....	54
III.6. Théorie du réseau rigide.....	56
III.7. Identification paramétrique.....	62
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	63
CHAPITRE IV : MODELISATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS	
Introduction	
IV.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudié.....	66
IV.2. Principe et procédure de mesure.....	67
IV.2.1.Appareillage D.S.C.....	67
IV.2.2. Principe des appareils de D.S.C.....	68
IV.2.3. D.S.C à compensation de puissance.....	69
IV.2.3.1. Réalisation.....	69
IV.2.3.2 Appareil à flux et à compensation.....	70
IV.3. D.S.C. à flux de chaleur.....	71
IV.3.1. Réalisation.....	72
IV.4. Caractéristiques des constituants étudiés.....	72
IV.4.1. Paracétamol.....	72
IV.4.2. Caféine.....	73
IV.4.3. Acide citrique.....	73
IV.4.4. Acide ascorbique.....	73
IV.5. Thermogrammes obtenus dans le cas d'un corps pur.....	73
IV.6. Cas des mélanges:.....	74
IV.6.1.Préparation des échantillons.....	74
IV.6.2.Etalonnage de l'appareil.....	74

IV.7.Systèmes étudiés expérimentalement.....	75
IV.8.Evolution des composition eutectiques.....	75
IV.9.Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés.....	78
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	85
CONCLUSION GENERALE.....	91

TABLE DE NOTATIONS

Lettres majuscules

A_{wk}	:	Surface de Van der Waals (cm ² /mol)
C_i	:	Concentration molaire du constituant i
C°	:	Concentration à l'état de référence
C_p	:	Capacité calorifique (J.K ⁻¹)
$C_p^{M,id}$:	Capacité calorifique de mélange dans une solution idéale (J.K ⁻¹)
C_p^E	:	Capacité calorifique d'excès
Cp_i^S, Cp_i^L	:	Concentration molaire du constituant i dans la phase solide et liquide
$\tilde{c}_p = \frac{C_p}{RT}$:	Capacité calorifique réduite
\tilde{c}_p^E	:	Capacité calorifique réduite d'excès
$C_{St,1}, C_{St,2}$:	Coefficients énergétiques d'inter-échange pour le contact
\tilde{c}_{pi}^E	:	Capacité calorifique partielle molaire d'excès réduite
$\Delta_F C_{P,i}$:	Capacité calorifique virtuelle de fusion du constituant i
E_{ij}	:	Energie de formation de la paire i-j.
F	:	Energie libre configurationnelle
$F^{M,id}$:	Energie libre du mélange dans la solution idéale (J)
G	:	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs (J.mol ⁻¹)
\bar{G}_i	:	Enthalpie libre molaire partielle
G^E	:	Enthalpie libre d'excès
$G^{M,id}$:	Enthalpie libre de mélange dans une solution idéale (J)
\bar{G}_i	:	Enthalpie libre molaire partielle du constituant i
$\tilde{G} = \frac{G}{RT}$:	Enthalpie libre molaire réduite
$\tilde{G}_i^l, \tilde{G}_i^s$:	Enthalpie libre molaire réduite du constituant i pur à l'état liquide ou solide
\tilde{G}_i^E	:	Enthalpie libre molaire partielle d'excès réduite du constituant i
H	:	Enthalpie (J.mol ⁻¹)
HAP	:	Hydrocarbure aromatiques polycyclique
H^E	:	Enthalpie d'excès
H^M	:	Chaleur de mélange ou enthalpie de mélange (J.mol ⁻¹)

TABLE DE NOTATIONS

$H^{M,id}$:	Enthalpie de mélange dans une solution idéale (J)
$\bar{H}_i^{0,l}, \bar{H}_i^{0,s}$:	Enthalpies standards du constituant i dans les phases liquide et solide
$\tilde{H} = \frac{H}{RT}$:	Enthalpie molaire réduite
$\tilde{H}_i^l, \tilde{H}_i^s$:	Enthalpie libre molaire réduite du constituant i pur à l'état liquide et solide
$\tilde{\bar{H}}_i^E = \frac{\bar{H}_i^E}{RT}$:	Enthalpie molaire partielle d'excès réduite du constituant i
$H_{INT}^{E.Disp}$:	Enthalpie d'inter-échange dispersive d'excès
$H_{Int}^{E.Quac}$:	Enthalpie d'inter-échange quasi -chimique d'excès
$\Delta_F H_i$:	Enthalpie de fusion du constituant i
H_i^{tr}	:	Enthalpie de transition du soluté i (J)
J	:	Joule
K	:	Kelvin
N_A	:	Constante d'Avogadro
N_i, N_j	:	Nombre de molécules de type i et j
N	:	Nombre total de molécules
P	:	Pression (Pa)
P_i^0	:	Pression standard du constituant i
Q_k	:	Paramètre de surface du groupe k
R	:	Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
R_k	:	Paramètre de volume du groupe k
S	:	Entropie (J.K^{-1})
S^E	:	Entropie d'excès
$S^{M,id}$:	Entropie de mélange dans une solution idéale (J.K^{-1})
S_{comb}^E	:	Entropie combinatoire d'excès
S_{id}^M	:	Entropie de mélange dans une solution idéale (J.K^{-1})
S_{comb}^M	:	Entropie combinatoire de mélange
T	:	Température (K)
T°	:	Température de référence (K)
T_E	:	Température de l'eutectique
T_f	:	Température de fusion
T_{tr}	:	Température de transition
U	:	Energie interne (J)
$U^{M,id}$:	Energie interne du mélange dans la solution idéale (J)
U_{mn}, U_{nm}	:	Energies d'interactions entre les groupes m et n
V	:	Volume (cm^3)

TABLE DE NOTATIONS

\overline{V}_i^*	:	Volume molaire partielle du constituant i.
$V^{M,id}$:	Volume de mélange idéale
V^E	:	Volume d'excès (cm ³)
V_i^l	:	Volume molaire liquide du composant i
V_k	:	Volume molaire absolue propre du groupe k (cm ³ mol ⁻¹)
V_{wk}	:	Volume de Van der Waals (cm ³ mol ⁻¹)
V^E	:	Volume d'excès (cm ³)
X_m	:	Fraction molaire du groupe m dans la solution considérée
x_i^ϕ	:	Fraction molaire du constituant i dans la phase ϕ
Y	:	Fonction thermodynamique
Y^M	:	Fonction de mélange
\overline{Y}_i	:	Grandeur molaire partielle du constituant i
\overline{Y}_i^E	:	Grandeur molaire partielle d'excès du constituant i
Z	:	Nombre de coordinations.

Lettres grecques

α_s, α_t	:	Fractions de surface de type s et de type t
ξ_i	:	Fraction de surface du constituant i dans le modèle du réseau rigide
Ψ_{mn}	:	Facteur de Boltzmann
θ_m	:	Fraction de surface du groupe k dans le mélange
Γ_k	:	Coefficient d'activité résiduel du groupe k
θ_i	:	Fraction moléculaire de surface du constituant i
ϕ_i	:	Fraction moléculaire de volume du constituant i
φ_i	:	Fraction volumique du constituant i dans le mélange
μ_i^ϕ	:	Potentiel chimique du constituant i dans la phase ϕ
μ_i^L, μ_i^S	:	Potentiel chimique du constituant i dans la phase liquide et solide
$\mu_i^{0,l}, \mu_i^{0,s}$:	Potentils chimiques standards du constituant i dans les phases liquide et solide
ε_{ss} et ε_{st}	:	Energies d'interaction entre deux surfaces (ss) et (st)
σ	:	Ecart quadratique moyen
γ	:	Coefficient d'activité
γ_i^ϕ	:	Coefficient d'activité du constituant i dans la phase ϕ
Ω	:	Fonction de partition configurationnelle

TABLE DE NOTATIONS

$\tau = \frac{T^0}{T}$: Température réduite

Lettres minuscules

a_i^ϕ	:	Activité du composé i dans la phase ϕ
a_i	:	Activité du composé i
a_{mn}, a_{mn}	:	Paramètres d'interactions entre les groupes m et n
f_i	:	Fugacité du constituant i
f_0	:	Fugacité dans l'état de référence
g	:	Energie de Gibbs molaire ($J.mol^{-1}$)
g_{12}	:	Paramètre énergétique ($J.mol^{-1}$)
g_{st}	:	Enthalpie libre molaire d'inter-échange ($J.mol^{-1}$)
g_{ij}	:	Energie molaire d'interactions entre le composé i et j
h	:	Enthalpie molaire ($J.mol^{-1}$)
h_{st}	:	Paramètre énergétique d'inter-échange du modèle réseau rigide ($J.mol^{-1}$)
i	:	Relatif au constituant i
k	:	Constante de Boltzmann
q_i	:	Surface relative de Van der Waals du composé i (cm^2)
r_i	:	Volume relatif de Van der Waals (cm^3)
x_1, x_2	:	Fractions molaires des constituants 1 et 2.

Exposants

C	:	Relatif au terme combinatoire
Dis	:	Relatif au terme dispersif
Quac	:	Relatif au terme quasichimique
E	:	Grandeur d'excès
L	:	Relatif à la phase liquide
Mid	:	Relatif au mélange idéal
R	:	Relatif au terme résiduel
S	:	Relatif à la phase solide
Tr	:	Relatif à l'état de transition.

Indices

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

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les produits pharmaceutiques solides représentent des systèmes hétérogènes constitués d'un ou plusieurs ingrédients pharmaceutiques actifs (API) et d'un certain nombre d'excipients. Certains composants de ces mélanges peuvent interagir pour former, par exemple, des masses fondues eutectiques à basse température ou des composés chimiques stables (co-cristaux). Les deux cas sont cruciaux pour le développement de médicaments. Les eutectiques à basse température peuvent compliquer certaines étapes de la production de comprimés [1,2] tandis que la formation de co-cristaux peut affecter la biodisponibilité de certains API [3,4]. Les informations sur les interactions possibles entre les composants des formulations pharmaceutiques doivent être extraites des diagrammes de phases d'équilibre. Les diagrammes de phases peuvent être obtenus expérimentalement ou calculées si les données thermodynamiques d'entrée pertinentes sont disponibles. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est l'une des méthodes appropriées pour la détermination des diagrammes de phases de systèmes binaires comprenant des substances organiques de fusion à basse température [5-7].

Le paracétamol (acétaminophène) est l'un des médicaments antipyrétiques et analgésiques les plus fréquemment utilisés. Une grande attention a été portée à la stabilité thermique et aux propriétés physico-chimiques du paracétamol pur [8-17] ainsi qu'aux systèmes binaires comprenant du paracétamol [18-21]. Par DSC ou autres méthodes thermoanalytiques, systèmes binaires de paracétamol avec phénobarbital [18], théophylline [19], caféine [2], phénazone [20], propyphénazone [1], acide 4-aminobenzoïque [21], p-aminophénol [22], urée [23], acide acétylsalicylique [24], cellulose et hydroxypropylméthylcellulose [25], chlorhydrate de cloperastine [26], lactose, stéarate de magnésium et acide stéarique [27], polyvinylpyrrolidone, stéarate de magnésium, l'acide citrique, l'aspartame, le mannitol, la cellulose, l'amidon [28] et le Polyéthylène glycol (PEG) [29] ont été étudiés. D'autre part, les diagrammes de phases pour les systèmes binaires paracétamol-caféine, paracétamol-théophylline, paracétamol-phénazone et paracétamol-phénobarbital ont été calculés [30].

Comme pour le système paracétamol-caféine, les températures du liquidus ont été mesurées [2] à l'aide d'un DSC à flux thermique sur des échantillons pré-fondus (environ 5 mg) de diverses compositions chauffant à $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ dans une atmosphère d'azote en circulation. Des échantillons de poudre préparés par cocrystallisation à partir de solutions de méthanol ont été utilisés par Jeanjean et al. [19].

INTRODUCTION GENERALE

Le but de ce travail est une étude thermodynamique de l'équilibre solide-liquide de trois systèmes binaires de type pharmaceutique : {Paracétamol (1) + Caféine (2), Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2), et Paracétamol (1) + Acide citrique (2)}. En outre, les températures eutectiques et liquidus évaluées ainsi que les données pour les composants purs ont été utilisées pour l'évaluation des paramètres des modèles testés (UNIFAC modifié dans ses deux versions Dortmund et Lyngby). Enfin, les diagrammes de phases binaires T-x des systèmes mentionnés ci-dessus ont été calculés à l'aide du logiciel ProSim [31].

Les équilibres liquide-solide restent pratiquement le seul moyen permettant le calcul des fonctions d'excès de mélanges formés de composés très peu volatils [3-5]. Pourtant, le nombre de données disponibles dans la littérature est limité. Les propriétés physiques des composés peu connues. Notre démarche est basée sur l'hypothèse que, la connaissance de ces propriétés est nécessaire pour calculer les coefficients d'activité des composés à partir de courbe d'équilibre liquide-solide (ELS).

Le mémoire est organisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous décrivons le concept d'équilibre de phases, l'utilisation des diagrammes de phases, en particulier dans le cas des équilibres solide-liquide. Dans le second chapitre, nous présenterons des généralités sur le GPL et la théorie de la rectification. 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 décrivons dans le chapitre IV la méthode expérimentale qui a permis les mesures et nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus avec l'analyse et la discussion de ces résultats. Nous discuterons dans ce même et dernier chapitre des limites d'application des modèles testés aux systèmes de type pharmaceutique afin de dégager l'évolution des solubilités des systèmes précurseurs mesurés. Une conclusion générale terminera notre travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] S. Zalac, M. Zahirul, I. Khan, V. Gabelica, M. Tudja, E. Mestrovic, M. Romih, Paracetamol–propyphenazone interaction and formulation difficulties associated with eutectic formation in combination solid dosage forms, *Chem. Pharm. Bull.* 47 (1999) 302–307.
- [2] M. Bi, S.-J. Hwang, K.R. Morris, Mechanism of eutectic formation upon compaction and its effects on tablet properties, *Thermochim. Acta* 404 (2003) 213–226.
- [3] R.A. Chiarella, R.J. Davey, M.L. Peterson, Making co-crystals – the utility of ternary phase diagrams, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 1223–1226.
- [4] K. Chadwick, R. Davey, G. Sadiq, W. Cross, R. Pritchard, The utility of a ternary phase diagram in the discovery of new co-crystal forms, *CrystEngComm* 11 (2009) 412–414.
- [5] M.Matsuoka, R. Ozawa, Determination of solid–liquid phase equilibria of binary organic systems by differential scanning calorimetry, *J. Cryst. Growth* 96 (1989) 596–604.
- [6] C.-C. Huang, Y.-P. Chen, Measurements and model prediction of the solid–liquid equilibria of organic binary mixtures, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 3175–3185.
- [7] H. Takiyama, H. Suzuki, H. Uchida, M. Matsuoka, Determination of solid–liquid phase equilibria by using measured DSC curves, *Fluid Phase Equilib.* 194–197 (2002) 1107–1117.
- [8] Y.A. Ribeiro, J.D.S. de Oliveira, M.I.G. Leles, S.A. Juiz, M. Ionashiro, Thermal decomposition of some analgesic agents, *J. Therm. Anal.* 46 (1996) 1645–1655.
- [9] P. Di Martino, P. Conflant, M. Drache, J.-P. Huvenne, A.-M. Guyot-Hermann, Preparation and physical characterization of forms I and II of paracetamol, *J. Therm. Anal.* 48 (1997) 447–458.
- [10] M. Sacchetti, Thermodynamic analysis of DSC data for acetaminophen polymorphs, *J. Therm. Anal. Calorim.* 63 (2001) 345–350.
- [11] E.V. Boldyreva, T.P. Shakhtshneider, H. Ahsbahs, H. Sowa, H. Uchtmann, Effect of high pressure on the polymorphs of paracetamol, *J. Thermal. Anal. Calorim.* 68 (2002) 437–452.
- [12] E.V. Boldyreva, V.A. Debushchak, I.E. Paukov, Y.A. Kovalevskaya, T.N. Debushchak, DSC and adiabatic calorimetry study of the polymorphs of paracetamol, *J. Thermal. Anal. Calorim.* 77 (2004) 607–623.
- [13] P. Espeau, R. Céolin, J.-L. Tamarit, M.-A. Perrin, J.-P. Gauchi, F. Leveiller, Polymorphism of paracetamol: relative stabilities of the monoclinic and orthorhombic phases

INTRODUCTION GENERALE

inferred from topological pressure–temperature and temperature–volume phase diagrams, *J. Pharm. Sci.* 94 (2005) 524–539.

[14] F. Xu, L.X. Sun, Z.C. Tan, J.G. Liang, T. Zhang, Adiabatic calorimetry and thermal analysis on acetaminophen, *J. Therm. Anal. Calorim.* 86 (2006) 187–191.

[15] J. Ledru, C.T. Imrie, C.R. Pulham, R. Céolin, J.M. Hutchinson, High pressure differential scanning calorimetry investigations on the pressure dependence of the melting of paracetamol polymorphs I and II, *J. Pharm. Sci.* 96 (2007) 2784–2794.

[16] G.L. Perlovich, T.V. Volkova, A. Bauer-Brandl, Polymorphism of paracetamol. Relative stability of the monoclinic and orthorhombic phase revisited by sublimation and solution calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.* 89 (2007) 767–774.

[17] M. Myrick, M. Baranowski, L.T.M. Profeta, An experiment in physical chemistry: polymorphism and phase stability in acetaminophen (paracetamol), *J. Chem. Educ.* 87 (2010) 842–844.

[18] J.K. Guillory, S.C. Hwang, J.L. Lach, Interactions between pharmaceutical compounds by thermal methods, *J. Pharm. Sci.* 58 (1969) 301–308.

[19] B. Jeanjean, S. Alberola, A. Terol, F. Sabon, Study of paracetamol–theophylline and paracetamol caffeine associations, *Ann. Pharm. Fr.* 37 (1979) 95–100.

[20] D.J.W. Grant, H. Jacobson, J.E. Fairbrother, C.G. Patel, Phases in paracetamol–phenazone system, *Int. J. Pharm.* 5 (1980) 109–116.

[21] G. Becket, S.B. Quah, J.O. Hill, A DSC compositional analysis of some binary organic mixtures of pharmaceutical significance, *J. Therm. Anal.* 40 (1993) 537–542.

[22] D. Faroongsarng, W. Kadejinda, A. Sunthornpit, Thermal behavior of a pharmaceutical solid acetaminophen doped with p-aminophenol, *AAPS PharmSciTech* 1 (2000).

[23] A.H. Goldberg, M. Gibaldi, J.L. Kanig, Increasing dissolution rates and gastrointestinal absorption of drugs via solid solutions and eutectic mixtures II: experimental evaluation of a eutectic mixture: urea–acetaminophen system, *J. Pharm. Sci.* 55 (1966) 482–487.

[24] H.M. El-Banna, Solid dispersion of pharmaceutical ternary systems I: phase diagram of aspirin–acetaminophen–urea system, *J. Pharm. Sci.* 67 (1978) 1109–1111.

[25] F. Giordano, A. Rossi, T. Bettini, A. Savioli, A. Gazzaniga, Cs Novak, Thermal behavior of paracetamol–polymeric excipients mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.* 68 (2002) 575–590.

[26] Y. Sakata, E. Tanabe, T. Sumikawa, S. Shiraishi, Y. Tokudome, M. Otsuka, Effects of

INTRODUCTION GENERALE

solid-state reaction between paracetamol and cloperastine hydrochloride on the pharmaceutical properties of their preparations, *Int. J. Pharm.* 335 (2007) 12–19.

[27] J.F. de, L. Nunes, V.K.L. da Silva, D.M. de, A. Melo, M. de F.V. de Moura, R.F. de Farias, Phase diagrams for pharmaceutical industry by DSC analysis. Ascorbic acid and acetaminophen formulations, *Rev. Quím. Brasil* 1 (2007) 81–84.

[28] M. Tomassetti, A. Catalani, V. Rossi, S. Vecchio, Thermal analysis study of the interactions between acetaminophen and excipients in solid dosage forms and in some binary mixtures, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 37 (2005) 949–955.

[29] S.G. Avula, K. Alexander, A. Riga, Predicting eutectic behavior of drugs and excipients by unique calculations, *J. Therm. Anal. Calorim.* 99 (2010) 655–658.

[30] J. Sangster, Phase diagrams and thermodynamic properties of binary systems of drugs, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 28 (1999) 889–930.

[31] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melanc, on, A.D. Pelton, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases, *Calphad* 26 (2002) 189–228.

[33] S.L. Hafsaoui., R. Mahmoud. (2007) .Solid-liquid equilibria of binary systems containing *n*-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran prediction with UNIFAC model. *J. Therm. Anal. Calorim.* 565–570.

[34] I. Boudouh, I. Djemai, J.A. González, D. Barkat. Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems. *J. Mol. Liq.*, 216 (2016) 764-770.

[35] I. Boudouh, S.L. Hafsaoui., R. Mahmoud, D. Barkat. (2016). Measurement and prediction of solid–liquid phase equilibria for systems containing biphenyl in binary solution with long-chain *n*-alkanes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1–9.

[36] I. Boudouh, J.A. González, I. Djemai, D. Barkat, Solid-liquid equilibria of eicosane, tetracosane or biphenyl+ 1-octadecanol, or+ 1-eicosanol mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 442 (2017) 28-37.

[37] I. Boudouh, D. Barkat, J.A. González, I. Djemai, Solid-liquid equilibria of indole binary systems, *Thermochimica Acta*, 644 (2016) 13-19.

[38] I. Boudouh, J.A. González, B. Coto, A. Moussaoui, A. Kasmi, I. Djemai, M. K. Hadj-Kali, Solid-liquid equilibria for dibenzofuran or Xanthene + Heavy Hydrocarbons: Experimental measurements and modelling, *Journal of Molecular Liquids*, 335 (2021).

CHAPITRE I

NOTIONS SUR LES EQUILIBRES

SOLIDE-LIQUIDE

NOTIONS SUR LES EQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE

Introduction

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec $\Delta G_i^f(T, P)$ l'énergie de Gibbs de fusion du constituant i à la température T . Elle est nulle à la température de fusion T_f du constituant i . Pour T différente de T_f , elle peut être calculée à partir des propriétés thermodynamiques du corps pur i , telles l'enthalpie de fusion, $\Delta H_i^f(T_f, P) = \Delta H_i^f$, l'enthalpie de transition entre phases solides ainsi que les capacités calorifiques des deux phases.

I.1.1. Transition du premier ordre

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

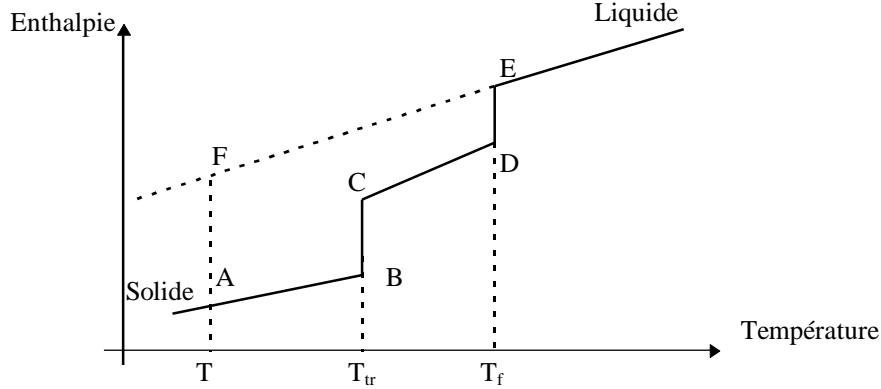


Figure I.1: Transition du premier ordre

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Nous aurons finalement:

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

et $\Delta C_{p_i} = C_{p_i}^L - C_{p_i}^S$ (I.14)

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

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

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

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

et

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

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

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

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

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

Finalement, l'équation d'équilibre solide-liquide d'un corps présentant une transition du premier ordre (comme dans notre cas, le n-triacontane) s'écrit en substituant la relation (I.20) dans la relation (I.5):

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

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

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

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

I.1.2. Transition du second ordre

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

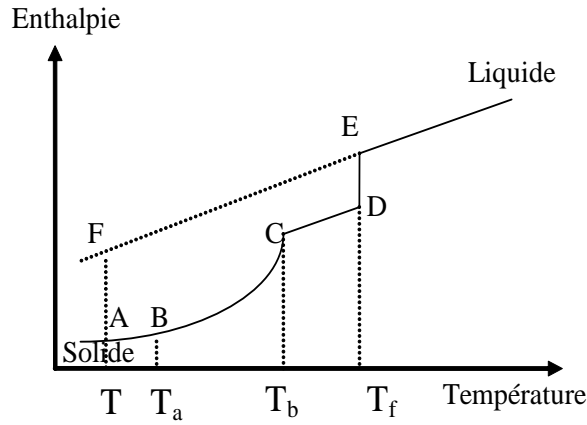


Figure I.2: Transition du type lambda

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ce qui nous donne:

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

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

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

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

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

c'est à dire:

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

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

I.2. Composés définis

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

Les composés moléculaires sont le plus souvent immiscibles dans la phase solide. En effet, pour pouvoir former une solution solide, il faut introduire dans le réseau cristallin du constituant A les molécules du constituant B, soit en substituant A, soit en plaçant B dans des sites interstitiels. L'énergie mise en jeu dans ce processus contient certainement un terme interactionnel de grandeur comparable à celle du mélange liquide. A l'état liquide, la forme et

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

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

CHAPITRE II

FORMALISME THERMODYNAMIQUE

FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Introduction

La thermodynamique présente un double défi ; elle nécessite la découverte de phénomènes encore pas ou peu connus, ensuite leur représentation sous forme mathématique dans le cadre d'une démarche thermodynamique nécessitant un effort de modélisation.

II.1. Fonctions de mélanges

II.2.1. Grandeurs molaires partielles

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

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

$$Y(P, T, an_1, an_2, an_3, \dots, an_k) = aY(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k) \quad (\text{II.1})$$

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

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{II.2})$$

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

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.3})$$

II.2.2. Théorème d'Euler

A partir de l'équation (II.1) on a :

$$\frac{dY}{da} = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial Y}{\partial an_i} \right)_{n_{j \neq i}} \left(\frac{\partial an_i}{\partial a} \right)_{n_{j \neq i}} = Y(n_1, \dots, n_i, \dots, n_K) \quad (\text{II.4})$$

$$\sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial Y}{\partial an_i} \right)_{n_{j \neq i}} n_i = Y(n_1, \dots, n_2, \dots, n_K) \quad (\text{II.5})$$

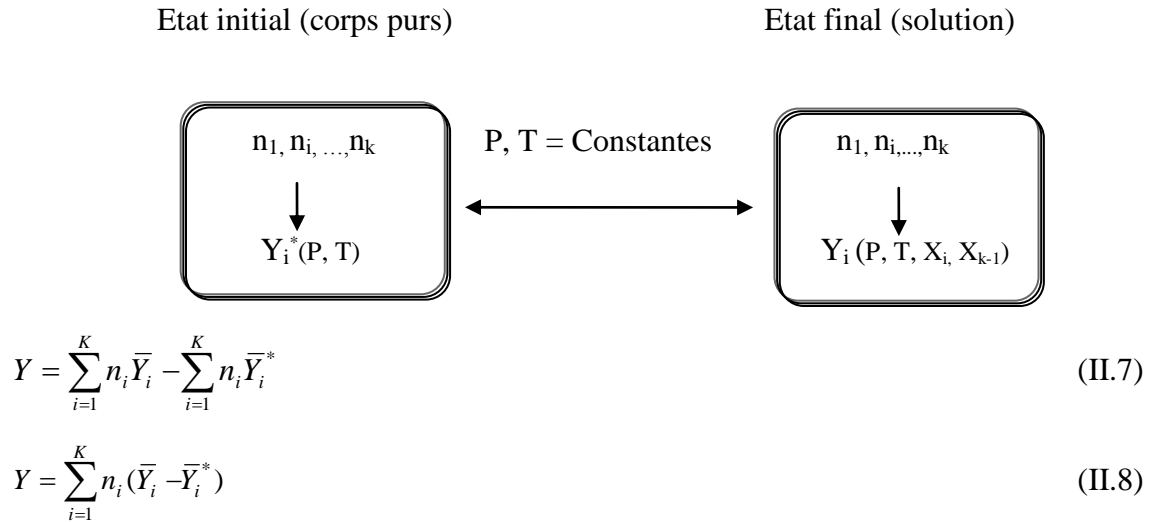
Pour a =1 et en tenant compte de l'équation (II.3), on obtient:

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i \quad (\text{II.6})$$

Donc, le comportement des mélanges est lié à celui des grandeurs molaires partielles Y_i .

II.2.3. Grandeurs de mélange

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



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

$$Y^M = \frac{Y}{\sum_{i=1}^K n_i} \quad (\text{II.9})$$

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

$$Y^M = \sum_{i=1}^K X_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^*) \quad (\text{II.10})$$

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

$$V^M = V - \sum_i n_i V_{mi}^0 \quad (\text{II.11})$$

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 :

$$V^M = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{mi}^0) \quad (\text{II.12})$$

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

$$H^M = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_{mi}^0) \quad (\text{II.13})$$

L'enthalpie libre de mélange est égale à :

$$G^M = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_{mi}^0) \quad (\text{II.14})$$

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

$$\bar{V}_i^M = \bar{V}_i - V_{mi}^0 \quad (\text{II.15})$$

$$\bar{H}_i^M = \bar{H}_i - H_{mi}^0 \quad (\text{II.16})$$

$$\bar{G}_i^M = \mu_i^M = \mu_i - \mu_i^0 \quad (\text{II.17})$$

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

II.3. Notions sur le potentiel chimique

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (\text{II.18})$$

μ_i est le potentiel chimique du constituant i dans la solution. On obtient :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{II.19})$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{II.20})$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{II.21})$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{II.22})$$

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

II.3.1. Potentiel chimique du gaz parfait

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

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \bar{V}_i^* \quad (\text{II.23})$$

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

$$\bar{V}_i^* = \frac{R T}{P} \quad (\text{II.24})$$

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

$$\mu(T, P) - \mu^0(T, P) = \int_{P^0}^P d \mu_i^* = \int_{P^0}^P R T \frac{d P}{P} = R T \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (\text{II.25})$$

$$\text{Soit, } \mu(T, P) = \mu^0(T) + R T \ln \left(\frac{P}{P^0} \right). \quad (\text{II.26})$$

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

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P^0) + R T \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right). \quad (\text{II.27})$$

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

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P^0) + R T \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) + R T \ln(y_i). \quad (\text{II.28})$$

II.3.2. Potentiel chimique du gaz réel

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

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + R T \ln(f_i) \quad (\text{II.29})$$

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

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

II.3.3. Potentiel chimique d'un constituant en phase condensée

II.3.3.1. Constituant pur

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

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T). \quad (\text{II.30})$$

II.3.3.2. Constituant dans un mélange liquide ou solide

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

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i). \quad (\text{II.31})$$

x_i est la fraction molaire du constituant i dans le mélange ($x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$) et $\mu_i^*(T, P)$, le potentiel chimique du constituant i pur. Si le mélange est non idéal, le problème est traité comme celui existant entre un gaz réel et un gaz parfait en mélange idéal.

II.3.3.3. Constituant soluté d'une solution

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

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln \frac{C_i}{C_0} + RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.32})$$

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

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

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln \frac{C_i}{C_0} \approx \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{C_i}{C_0} \quad (\text{II.33})$$

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

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln \frac{m_i}{m_0} + RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.34})$$

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

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.35})$$

Le potentiel chimique d'un constituant à l'état de référence correspond à $x_i = 1$. Pour une solution infiniment diluée, on a : $x_i \rightarrow 0$. De façon analogue, pour une solution diluée idéale, on a : $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T) + RT \ln(x_i)$. (II.36)

II.3.4. Potentiel thermodynamique

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

A partir de l'équation (II.6), on a:

$$G = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i \quad (II.37)$$

$$H = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i + TS \quad (II.38)$$

$$U = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i + TS - PV \quad (II.39)$$

$$F = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i - PV \quad (II.40)$$

II.3.5. Relation de Gibbs-Duhem

En dérivant l'équation (II.37), on obtient:

$$dG = \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (II.41)$$

En combinant les équations (II.22) et (II.41), on obtient:

$$\sum_{i=1}^K n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (II.42)$$

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (II.43)$$

L'équation (II.43) représente l'expression générale de Gibbs-Duhem. Dans le cas où P et T sont constantes, cette équation s'écrira:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (II.44)$$

$$\sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = 0 \quad (II.45)$$

II.4. Fugacité

II.4.1. Définition de la fugacité

La fugacité a les propriétés de l'enthalpie libre molaire. Lorsque plusieurs phases sont en contact, elle possède les propriétés du potentiel chimique lors de l'évolution, ou encore à

l'équilibre des systèmes considérés [1]. En considérant les variations isothermes du potentiel chimique, on aura à température constante:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (\text{II.46})$$

f_i est la fugacité du constituant i .

On peut écrire également l'équation (II.46) sous la forme :

$$\mu_i = RT \ln f_i + B(T) \quad (\text{II.47})$$

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

D'après l'équation (II.23), on a :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, X_i} = \bar{V}_i \quad (\text{II.48})$$

En combinant l'équation (II.48) avec l'équation (II.46), on obtiendra :

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, X_i} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (\text{II.49})$$

Dans le cas du constituant pur gazeux, on a :

$$\bar{V}_i = V_i = \frac{Z_i RT}{P} \quad (\text{II.50})$$

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

$$\text{A une température constante, } d \ln f_i = Z_i d \ln P \quad (\text{II.51})$$

Si le gaz est parfait, alors :

$$d \ln f_i = d \ln P, \quad (Z_i = 1) \quad (\text{II.52})$$

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

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

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

II.4.2. Variation de la fugacité en fonction de T et P

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (\text{II.53})$$

Par intégration:

$$\ln\left(\frac{(f_i)_2}{(f_i)_1}\right) = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \bar{V}_i dP \quad (\text{II.54})$$

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

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln\left(\frac{f_i^*}{f_i}\right) \text{ à } T = \text{constante.} \quad (\text{II.55})$$

$$\left(\frac{\mu_i}{T}\right) - \left(\frac{\mu_i^*}{T}\right) = R \ln(f_i^*) - R \ln(f_i) \quad (\text{II.56})$$

$$\frac{\partial\left(\frac{\mu_i^*}{T}\right)}{\partial T} - \frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T} = R \left[\frac{\partial \ln(f_i^*)}{\partial T} - \frac{\partial \ln(f_i)}{\partial T} \right] \quad (\text{II.57})$$

$$\text{Or : } \frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} \quad (\text{II.58})$$

L'équation (II.57) deviendra alors :

$$\frac{\partial \ln f_i^*}{\partial T} - \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} = -\frac{(\bar{h}_i^* - \bar{h}_i)}{RT^2} \quad (\text{II.59})$$

$$\text{A faible pression: } f_i^* = P_i^* \left(\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \right) \quad (\text{II.60})$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^*}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln P_i^*}{\partial T}\right)_P = 0 \quad (\text{II.61})$$

$$\text{D'où: } \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P = \frac{(\bar{h}_i^* - \bar{h}_i)}{RT^2} \quad (\text{II.62})$$

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

II.4.3. Variation de la fugacité avec la composition

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

$$x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} = 0 \quad (\text{II.63})$$

Des valeurs expérimentales sont nécessaires pour caractériser les variations de la fugacité avec la composition. A basse pression, la phase vapeur étant assimilée à une vapeur parfaite ;

on peut remplacer la fugacité par la pression dans l'équation (II.63). Ce qui donne l'équation de Gibbs-Duhem-Margules:

$$x_1 \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} = 0 \text{ à T et P constantes.} \quad (\text{II.64})$$

II.5. Mélanges - Solutions

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

II.5.1. Mélanges de gaz parfaits

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln(P_i) \quad (\text{II.65})$$

$$P_i = x_i P \quad (\text{II.66})$$

$$\text{Soit: } \mu_i = \mu_i^0 + R T \ln(P) + R T \ln(x_i) \quad (\text{II.67})$$

$$\text{Ou encore: } \mu_i = \mu_i^* + R T \ln(x_i) \quad (\text{II.68})$$

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

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

- Un terme correctif de mélange.

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

$$\mu_A = \mu_A^0 \quad \text{et} \quad \mu_B = \mu_B^0 \quad (\text{II.69})$$

Après mélange, nous avons:

$$\mu_A = \mu_A^0 + R T \ln(P_A) ; \quad \mu_B = \mu_B^0 + R T \ln(P_B) \quad (\text{II.70})$$

$$\mu_A = \mu_A^* + R T \ln(x_A) ; \quad \mu_B = \mu_B^* + R T \ln(x_B) \quad (\text{II.71})$$

et l'enthalpie libre du mélange vaut :

$$G = \mu_A + \mu_B = G^0 + R T \ln(x_A x_B) \quad (\text{II.72})$$

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

II.5.2. Solutions idéales

II.5.2.1. Définition

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

$$f_i = k_i x_i \quad (\text{II.73})$$

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

$$\text{Pour } x_i = 1, \text{ on a } f_i = k_i \cdot 1 = f_i^0 \quad (\text{II.74})$$

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

$$f_i = f_i^0 x_i \quad (\text{II.75})$$

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.

II.5.2.2 Fonctions de mélange de la solution idéale

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

$$G^{M,id} = \sum_{i=1}^k x_i (\mu_i^{id} - \mu_i^*) \quad (\text{II.76})$$

$$G^{M,id} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (\text{II.77})$$

$$S^{M,id} = - \left(\frac{\partial G^{M,id}}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (\text{II.78})$$

$$S^{M,id} = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (\text{II.79})$$

D'où les équations (II.80) à (II.82):

$$H^{M,id} = G^{M,id} + TS^{M,id} \quad (\text{II.80})$$

$$H^{M,id} = 0 \quad (\text{II.81})$$

$$C_p^{M,id} = 0 \quad (\text{II.82})$$

Donc la variation d'énergie libre, G, lors du mélange est due uniquement à un changement d'entropie. Les équations (II.83) et (II.84) mènent à établir les relations (II.85) et (II.86):

$$V^{M,id} = - \left(\frac{\partial G^{M,id}}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (\text{II.83})$$

$$V^{M,id} = 0 \quad (\text{II.84})$$

$$U^{M,id} = 0 \quad (\text{II.85})$$

$$F^{M,id} = 0 \quad (\text{II.86})$$

On peut conclure dans un premier temps, qu'un mélange de deux constituants formant une solution idéale est réalisé sans changement de volume, sans variation d'enthalpie et donc, sans dégagement ou absorption de chaleur. La variation d'entropie au cours de la formation de la solution à partir de ses constituants purs (figure II.1) ne dépendra que de la quantité et des concentrations des constituants [9, 10].

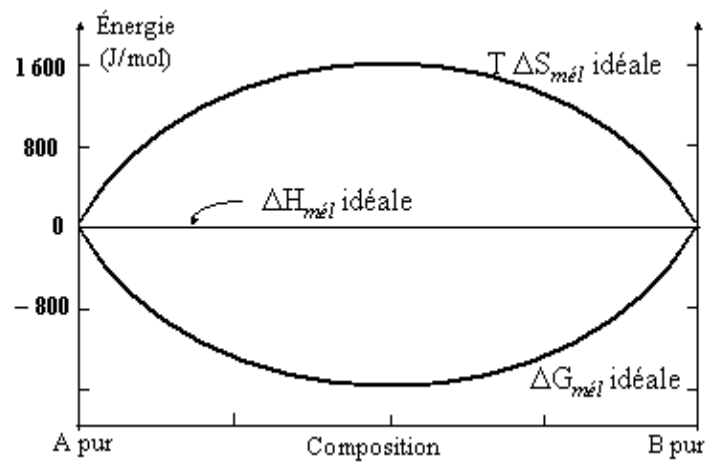


Figure II.1: ΔH , ΔG et ΔS , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B.

II.5.3. Solutions réelles - Cas des mélanges binaires

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

Figure I.2.a

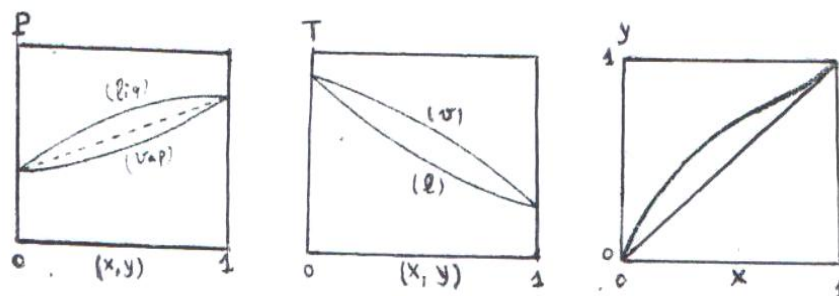


Figure II.2.b

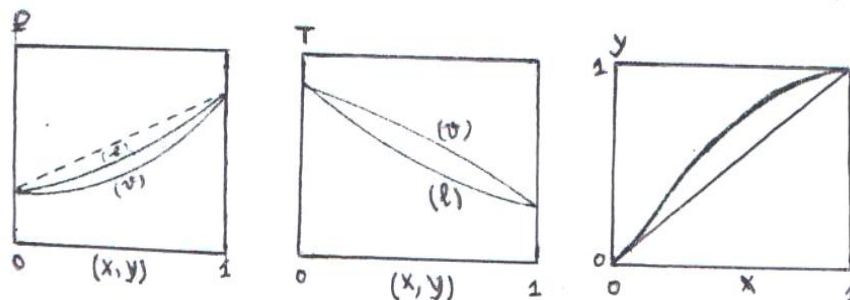


Figure II.2.c

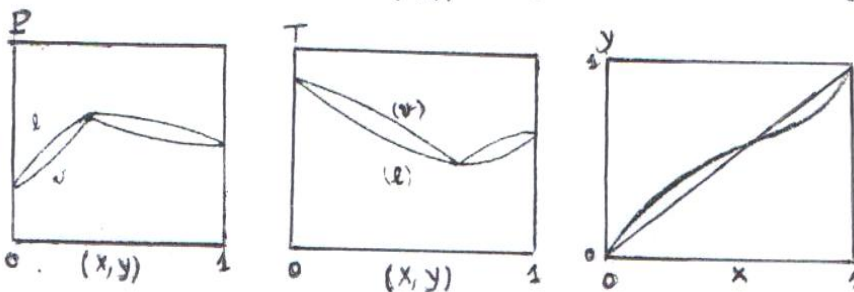


Figure II.2.d

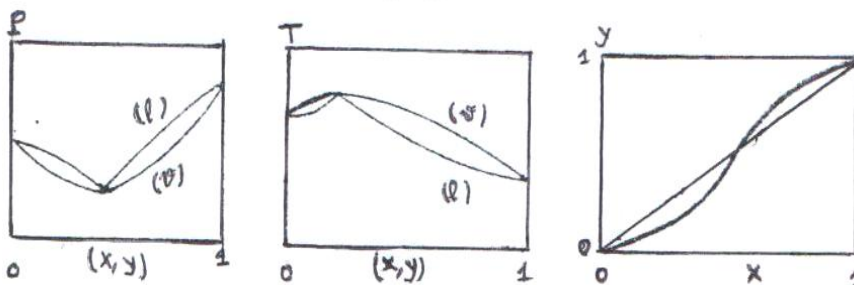


Figure II.2: Les différents types de solutions réelles (cas des mélanges binaires)

Figure II.2.a: La pression totale de vapeur saturante sur le binaire est plus élevée que dans le cas de la loi de Raoult (ligne discontinue).

Figure II.2.b: La pression totale de vapeur saturante sur le binaire est plus faible que dans le cas de la loi de Raoult.

Figure II.2.c et II.2.d: Cas particuliers des deux cas précédents ; des points extrêmes apparaissent sur les courbes (P, x, y) et (T, x, y) : les azéotropes. En ces points, la composition en phase liquide est égale à celle de la phase vapeur. Cela poserait un problème important en distillation : il n'est plus possible de séparer la solution donnée en ses constituants purs, dans les conditions fixées.

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

II.5.3.1. Fonctions d'excès

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

$$Y^E = Y^M - Y^{M,id} \quad (\text{II.87})$$

$$Y^E = \sum_{i=1}^k x_i \left(\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id} \right) \quad (\text{II.88})$$

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

$$\bar{Y}_i^E = \bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id} \quad (\text{II.89})$$

L'équation (II.88) devient alors:

$$Y^E = \sum_{i=1}^k x_i \bar{Y}_i^E \quad (\text{II.90})$$

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

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{TS^E}{RT} \quad (\text{II.91})$$

$$C_p^E = \left(\frac{\partial H^E}{T} \right)_{P,X} = T \left(\frac{\partial S^E}{\partial T} \right)_{P,X} \quad (\text{II.92})$$

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,X} \quad (\text{II.93})$$

$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,X} \quad (\text{II.94})$$

II.5.3.2. Activité et coefficient d'activité

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

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{II.95})$$

a_i est l'activité du constituant i et f_i^0 , la fugacité de ce constituant i pris dans le même état de référence à la même température. En considérant les équations (II.47) et (II.95), on aura :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) = RT \ln a_i \quad (\text{II.96})$$

Ainsi, l'activité est une mesure de la différence des potentiels chimiques dans les états de référence donnés. Sa valeur numérique dépend entre autres, du choix de l'état de référence, car si f_i^0 varie, alors l'activité a_i varie également (équation II.95). Il est donc nécessaire de bien choisir l'état de référence qui serait convenable à la solution d'un problème donné.

II.5.3.3. Variation de l'activité et du coefficient d'activité en fonction des variables d'état

De la relation (II.96), on déduit à T et x_i constants :

$$\ln a_i = \frac{1}{RT} (\mu_i - \mu_i^0) \quad (\text{II.97})$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \frac{1}{RT} (\bar{V}_i - V_i^0) \quad (\text{II.98})$$

Finalement, puisque $a_i = \gamma_i x_i$:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} \quad (\text{II.99})$$

L'équation (II.96) peut se mettre sous la forme:

$$\ln a_i = \frac{1}{R} \left(\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^0}{T} \right) \quad (\text{II.100})$$

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

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^0}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (\text{II.101})$$

Finalement, en utilisant l'équation (II.58), on obtient:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{(\bar{h}_i - \bar{h}_i^0)}{RT^2} \quad (\text{II.102})$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{P, x_i} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P, x_i} \quad (\text{II.103})$$

Pour les solutions athermiques, la température n'influe pas sur les coefficients d'activité. Les relations donnant la variation de a_i et γ_i en fonction de la composition à T et P constantes, sont basées sur l'équation de Gibbs-Duhem:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (\text{II.104})$$

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

$$\text{Finalement: } x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (\text{II.105})$$

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

II.6. Solutions régulières

Considérons une solution associée [12], formée des motifs élémentaires A et B (figure II.3) et supposons qu'il existe dans la solution toutes les espèces possibles que nous noterons $A_i B_j$ (i et j pouvant prendre toutes les valeurs entières positives, y compris 0). Ce complexe résultera de l'association de i molécules de A et j molécules de B. Si les nombres totaux de moles de A et de B dans la solution sont respectivement, n_A et n_B et si le nombre de moles des différents complexes est représenté par $n(A_i B_j)$, nous aurons:

$$n_A = \sum_i \sum_j i n(A_i B_j) \quad (\text{II.106})$$

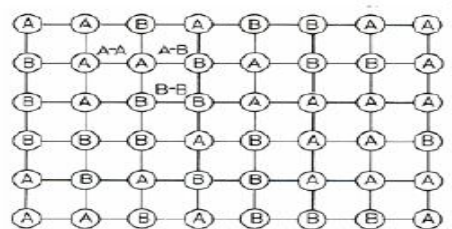


Figure II.3. Les différentes interactions dans une solution régulière [10]

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



A l'équilibre:

$$\mu(A_i B_j) = i \mu(A_1) + j \mu(B_1) \quad (\text{II.108})$$

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

$$dG = \sum_i \sum_j \mu(A_i B_j) dn(A_i B_j) \quad (\text{II.109})$$

Compte tenu des équations (II.106) et (II.108), nous aurons :

$$dG = \mu(A_1) \sum_i dn(A_i B_j) + \mu(B_1) \sum_i \sum_j j(A_i B_j) dn(A_i B_j) \quad (\text{II.110})$$

$$dG = \mu(A_1) dn_A + \mu(B_1) dn_B \quad (\text{II.111})$$

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

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (\text{II.112})$$

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

$$\mu_A = \mu(A_1) \text{ et } \mu_B = \mu(B_1) \quad (\text{II.113})$$

Les potentiels chimiques macroscopiques, μ_A , sont égaux à ceux des espèces A:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A + RT \ln x_A \quad (\text{II.114})$$

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

De même pour l'espèce monomère A_1 :

$$\mu(A_1) = \mu^0(A_1) + RT \ln \gamma(A_1) + RT \ln N(A_1) \quad (\text{II.115})$$

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

$$\mu_A^* = \mu^0(A_1) + RT \ln \gamma^*(A_1) + RT \ln N^*(A_1) \quad (\text{II.116})$$

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

Les relations (II.114 à II.116) nous permettent d'écrire:

$$\gamma_A = \frac{\gamma(A_1)}{\gamma^*(A_1)} \times \frac{N(A_1)}{x_A N^*(A_1)} \quad (\text{II.117})$$

Un raisonnement analogue nous conduit à écrire:

$$\gamma_B = \frac{\gamma(B_1)}{\gamma^*(B_1)} \times \frac{N(B_1)}{x_B N^*(B_1)} \quad (\text{II.118})$$

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

$$\frac{G^E}{RT} = n_A \ln \frac{\gamma(A_1)}{\gamma^*(A_1)} + n_B \ln \frac{\gamma(B_1)}{\gamma^*(B_1)} + n_A \ln \frac{N(A_1)}{x_A N^*(A_1)} + n_B \ln \frac{N(B_1)}{x_B N^*(B_1)} \quad (\text{II.119})$$

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_p^E}{RT} + \frac{G_c^E}{RT} \quad (\text{II.120})$$

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

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

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

$$G_p^E = \sum_{ijkl} RT b(A_i B_j, A_k B_l) V \Phi(A_i B_j) \Phi(A_k B_l) \quad (\text{II.121})$$

Considérons les deux hypothèses:

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

$$V(A_i B_j) = iV(A_1) + jV(B_1) \quad (\text{II.122})$$

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

$$b(A_i B_j, A_k B_l) = b(A_i B_1) \left(\frac{iV(A_1)}{iV(A_1) + jV(B_1)} \times \frac{lV(B_1)}{lV(B_1) + kV(A_1)} \right) + b(A_1, B_l) \left(\frac{jV(B_1)}{jV(B_1) + iV(A_1)} \times \frac{kV(A_1)}{kV(A_1) + lV(B_1)} \right) \quad (\text{II.123})$$

Nous aurons donc à établir les relations suivantes:

$$b(A_i, A_k) = 0 \quad (\text{II.124})$$

$$b(A_i, B_1) = b(A_1, B_l) \quad (\text{II.125})$$

$$b(A_1 B_1, A_1 B_1) = b(A_1, B_1) \frac{2V(A_1) V(B_1)}{[V(A_1) + V(B_1)]^2} \quad (\text{II.126})$$

Selon ces hypothèses, les coefficients d'activité $\gamma^*(A_1)$ et $\gamma^*(B_1)$ sont égaux à l'unité. Les quotients d'action de masse relatifs aux processus de complexation ou d'auto-association s'écrivent :

$$K(A_i B_j) = \frac{N(A_i B_j) \gamma(A_i B_j)}{[N(A_1)]^i [\gamma(A_1)]^i [N(B_1)]^j [\gamma(B_1)]^j} \quad (\text{II.127})$$

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

$$G_p^E = RT \sum_{i,j} N(A_i B_j) \ln \gamma(A_i B_j) \quad (\text{II.128})$$

Ou encore par l'équation:

$$G_p^E = \sum_{i,j,k,l} b(A_i B_j) \left[\sum_{i,j} V(A_i B_j) N(A_i B_j) \right] \left[\frac{iV(A_1)}{iV(A_1) + jV(B_1)} \times \frac{lV(B_1)}{lV(B_1) + kV(A_1)} + \frac{jV(B_1)}{jV(B_1) + iV(A_1)} \times \frac{kV(A_1)}{kV(A_1) + lV(B_1)} \right] \phi(A_i B_j) \phi(A_k B_l) \quad (\text{II.129})$$

$$\text{Or } \ln \gamma(A_i B_j) = \frac{\partial G_p^E}{\partial N(A_i B_j)} \quad (\text{II.130})$$

Les expressions (II.112) et (II.113) peuvent être liées d'une manière simple aux coefficients $\gamma(A_i)$ et $\gamma(B_j)$.

$$\ln \gamma(A_i B_j) = i \ln \gamma(A_i) + j \ln \gamma(B_j) \quad (\text{II.131})$$

$$\text{Avec } \ln \gamma(A_i) = V(A_i) b(A_i, B_1) \left[\sum_j \phi(B_j) \right]^2 \quad (\text{II.132})$$

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

$$K(A_i B_j) = \frac{N(A_i B_j)}{[N(A_1)]^i [N(B_1)]^j} \quad (\text{II.133})$$

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

$$\sum_i \phi(A_i) = \phi_A \quad (\text{II.134})$$

D'une manière générale:

$$\ln \gamma(A_i) = V(A_i) b(A_i, B_1) \phi_B^2 \quad (\text{II.135})$$

Les relations liant les fractions molaires apparentes x_A et x_B aux fractions molaires réelles $N(A_1)$ et $N(B_1)$ se déduisent des lois d'action de masse et des bilans de matières. Tout particulièrement, trois modèles simples dérivant du modèle de Redlich [13] peuvent être envisagés : dimérisation d'un constituant (modèle schématisé A, B, B₂), dimérisation et trimérisation (A, B, B₂, B₃) et dimérisation et complexation 1-1 (A, AB, B, B₂).

II.7. Notion de phases

II.7.1. Définition de Gibbs

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

II.7.2. Règle des phases et variance d'un système

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

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

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

$$u = N + 1 - P \quad (\text{II.137})$$

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

$$u = N + 3 - P \quad (\text{II.138})$$

II.8. Etude thermodynamique des diagrammes d'équilibre liquide-solide

II.8.1. Cas d'un système à simple eutectique

Ces systèmes présentent une miscibilité totale en phase liquide, une absence de composés intermoléculaires solide entre les constituants et une immiscibilité totale des constituants à l'état solide (figure II.4). Le calcul des courbes du liquidus s'effectue simplement en écrivant les conditions d'équilibre entre chacun des constituants purs à l'état solide et en solution [19].

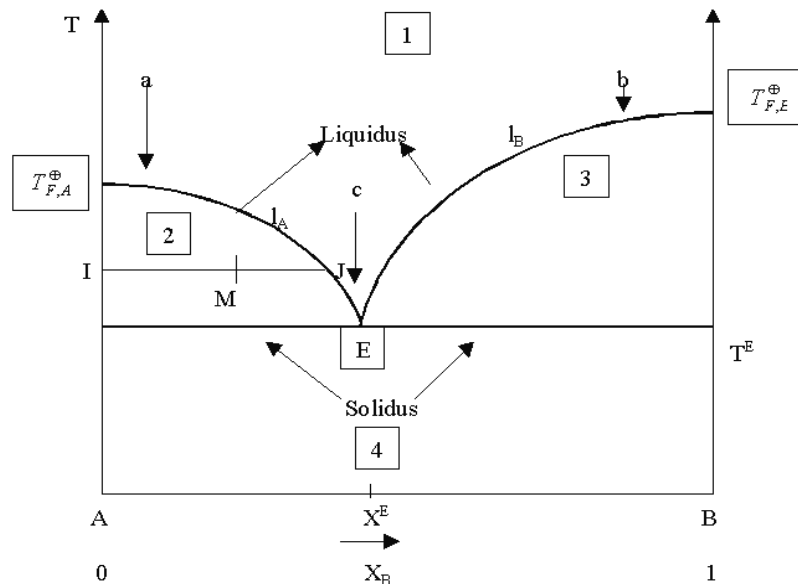


Figure II.4: Diagramme de phases d'un système à eutectique simple.

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

$$\bar{G}_i(x_1, T) - G_i^s = 0 ; (i = 1, 2) \quad (\text{II.139})$$

$G_i^s(T)$ est l'enthalpie libre molaire du constituant i pur à l'état solide, à la température T , $\bar{G}_i(x_1, T)$, son enthalpie libre partielle molaire (potentiel chimique) en phase liquide, à la même température T et pour une fraction molaire x_1 . L'équation (II.139) définit implicitement la fonction recherchée de la courbe du liquidus du constituant i :

$$T_i^{fx} = T_i^{fx}(x_1^f) ; (i = 1, 2) \quad (\text{II.140})$$

Pour résoudre l'équation (II.139), il faut connaître la variation de $G_i^s(T)$ avec T et $\bar{G}_i(x_1, T)$ avec T et x_1 . La variation de l'enthalpie libre G d'un système en fonction de la température, (P et x constantes) est donnée par la relation (II.141):

$$\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T} = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{II.141})$$

et
$$\frac{\partial H}{\partial T} = c_p \quad (\text{II.142})$$

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

$$H(T) = c_2 + \int_{T'}^T c_p dT \quad (\text{II.143})$$

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

$$\frac{G(T)}{T} = c_1 - \int_{T''}^T \frac{H}{T^2} dT \quad (\text{II.144})$$

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

$$c_2 = H(T') \quad (\text{II.145})$$

$$c_1 = \frac{G(T'')}{T''} \quad (\text{II.146})$$

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

$$c_p(T) = c_3 + \sum_{m=4}^M c_m T^{m-3} \quad (\text{II.147})$$

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

$$H(T) = c_2 + c_3 T + \sum_{m=4}^M \left(\frac{c_m}{m-2} \right) T^{m-2} \quad (\text{II.148})$$

$$G(T) = c_1 T + c_2 - c_3 T \ln T - \sum_{m=4}^M \left(\frac{c_m}{(m-2)(m-3)} \right) T^{m-2} \quad (\text{II.149})$$

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

$$c_p(T) = A_3 + \sum_{m=4}^M A_m \left(\frac{T}{T^0} - 1 \right)^{m-3} \quad (\text{II.150})$$

La température de référence, T^0 , est située dans l'intervalle des mesures expérimentales. Il est important d'observer que les coefficients de l'équation (II.150) sont sans dimensions.

Soient les fonctions réduites suivantes :

$$\tilde{G} = \frac{G}{RT} \quad (\text{II.151})$$

$$\tilde{H} = \frac{H}{RT} \quad (\text{II.152})$$

$$\tilde{c}_p = \frac{c_p}{RT} \quad (\text{II.153})$$

$$\tau = \frac{T^0}{T} \quad (\text{II.154})$$

L'équation (II.150) s'écrira alors:

$$\tilde{c}_p = A_3 + \sum_{m=4}^M A_m (\tau^{-1} - 1)^{m-3} \quad (\text{II.155})$$

$$\tilde{c}_p = \frac{\partial(\tilde{H} \tau^{-1})}{\partial(\tau^{-1})} \quad (\text{II.156})$$

$$\text{et } \tilde{H} \tau^{-1} = \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tau} \quad (\text{II.157})$$

Par intégration de l'équation (II.156), on obtient l'enthalpie réduite:

$$\tilde{H} \tau^{-1} = A_2 + \int_1^{\tau^{-1}} \tilde{c}_p d(\tau^{-1}) \quad (\text{II.158})$$

$$\text{Soit: } \tilde{H} = h_2 \tau + h_3 \tau (\tau^{-1} - 1) + \sum_{m=4}^M h_m \tau (\tau^{-1} - 1)^{m-2} \quad (\text{II.159})$$

$$\text{Où: } h_2 = A_2 \quad (\text{II.160})$$

$$h_3 = A_3 \quad (\text{II.161})$$

$$h_m = \frac{A_m}{(m-2)} \quad (\text{II.162})$$

L'intégration de l'équation (II.157) conduit à l'enthalpie libre réduite:

$$\tilde{G} = g_1 + g_2 (\tau - 1) + g_3 \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_m (\tau^{3-m} - 1) \quad (\text{II.163})$$

$$\text{Où: } g_1 = A_1 \quad (\text{II.164})$$

$$g_2 = A_2 - A_3 + \sum_{k=4}^M \frac{(-1)^{k-2} \cdot A_k}{(k-2)} \quad (\text{II.165})$$

$$g_3 = A_3 + \sum_{k=4}^M (-1)^{k-3} \cdot A_k \quad (\text{II.166})$$

$$g_m = - \sum_{k=4}^M \left(\frac{(-1)^{k-m}}{(m-3)} \right) Q_{k-2}^{k-m} \cdot \frac{A_k}{(k-2)} \quad \text{et } (3 < m \leq M) \quad (\text{II.167})$$

$$\text{Avec: } Q_{k-2}^{k-m} = \frac{(k-2)!}{(k-m)! (m-2)!} \quad (\text{II.168})$$

Il est intéressant de noter que:

$$A_1 = \tilde{G}(\tau = 1) = \frac{G(T^0)}{RT^0} \quad (\text{II.169})$$

$$A_2 = \tilde{H}(\tau = 1) = \frac{H(T^0)}{R T^0} \quad (\text{II.170})$$

$$A_3 = \tilde{c}_p(\tau = 1) = \frac{c_p(T^0)}{R} \quad (\text{II.171})$$

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

L'équation (II.139) peut être mise sous la forme réduite:

$$\tilde{G}_i(x_i, \tau) - \tilde{G}_i^s(\tau) = 0 \quad (\text{II.172})$$

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

$$\tilde{G}_i(x_i, \tau) = \ln x_i + \tilde{G}_i^l(\tau) \quad (\text{II.173})$$

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

$$\tilde{G}_i(x_1, \tau) = \ln x_i + \tilde{G}_i^{El}(x_1, \tau) + \tilde{G}_i^l(\tau) \quad (\text{II.174})$$

$\tilde{G}_i^E(x_1, \tau) = \ln \gamma_i(x_1, \tau)$ est l'enthalpie libre partielle molaire d'excès réduite (le logarithme du coefficient d'activité γ_i) du constituant i dans la phase liquide à la température réduite τ et à la composition x_1 . De l'équation (II.174), on obtient l'enthalpie partielle molaire réduite:

$$\tilde{H}_i(x_1, \tau) = \tilde{H}_i^E(x_1, \tau) + \tilde{H}_i^l(\tau) \quad (\text{II.175})$$

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

$$\tilde{c}_{pi}(x_1, \tau) = \tilde{c}_{pi}^E(x_1, \tau) + \tilde{c}_{pi}^l(\tau) \quad (\text{II.176})$$

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

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

$$\tilde{H}(x_1, \tau) - \tilde{H}_i^s(\tau) = \tilde{H}_i^E(x_1, \tau) + \tilde{H}_i^l(\tau) - \tilde{H}_i^s(\tau) \quad (\text{II.177})$$

$$\tilde{c}_{pi}(x_1, \tau) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau) = \tilde{c}_{pi}^E(x_1, \tau) + \tilde{c}_{pi}^l(\tau) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau) \quad (\text{II.178})$$

Contrairement à la variation d'enthalpie libre qui est nulle à l'état d'équilibre (II.172), les variations d'enthalpie et de la capacité calorifique (équations II.177 et II.178) sont en général, différentes de zéro. La condition d'équilibre (équation II.172) peut donc s'écrire sous la forme:

$$\ln x_i + \tilde{G}_i^E(x_1, \tau) + \tilde{G}_i^l(\tau) - G_i^s(\tau) = 0 \quad (\text{II.179})$$

Dans les équations (II.177) et (II.178), les grandeurs d'excès $\tilde{H}_i^E, \tilde{c}_{pi}^E$ et \tilde{G}_i^E représentent évidemment les propriétés de la solution (elles sont nulles pour une solution idéale). Par contre, les différences $\tilde{H}_i^l(\tau) - \tilde{H}_i^s(\tau)$, $\tilde{c}_{pi}^l(\tau) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau)$ et $\tilde{G}_i^l(\tau) - \tilde{G}_i^s(\tau)$ ne dépendent que de la nature du constituant i pur et de la température. La variation avec la température de $\tilde{G}_i^l(\tau)$ et $\tilde{G}_i^s(\tau)$ peut s'exprimer par des équations du type:

$$\tilde{G} = g_1 + g_2(\tau - 1) + g_3 \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_m (\tau^{3-m} - 1) \quad (\text{II.180})$$

Chapitre II : Formalisme thermodynamique

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

Chacun de ces coefficients dépend d'un ensemble de coefficients A_{im}^s et A_{im}^l (équations II.164 et II.168) lesquels déterminent aussi les enthalpies $\tilde{H}_i^l(\tau)$ et $\tilde{H}_i^s(\tau)$ (équations II.159 et II.162) et les capacités calorifiques \tilde{c}_{pi}^l et \tilde{c}_i^s (équation II.155). Nous définissons les grandeurs de fusion:

$$A_{im}^f = A_{im}^l - A_{im}^s \quad (\text{II.181})$$

$$h_{im}^f = h_{im}^l - h_{im}^s \quad (\text{II.182})$$

$$g_{im}^f = g_{im}^l - g_{im}^s \quad (\text{II.183})$$

D'après les équations (II.164) et (II.167) :

$$g_{i1}^f = A_{i1}^f \quad (\text{II.184})$$

$$g_{i2}^f = A_{i2}^f - A_{i3}^f + \sum_{k=4}^M \frac{(-1)^{(k-2)} \cdot A_{ik}^f}{(k-2)} \quad (\text{II.185})$$

$$g_{i3}^f = A_{i3}^f + \sum_{k=4}^M (-1)^{(k-3)} \cdot A_{ik}^f \quad (\text{II.186})$$

$$g_{im}^f = -\sum_{k=m}^M \frac{(-1)^{(k-m)}}{(m-3)} \cdot \frac{Q_{(k-2)}^{(k-m)} \cdot A_{ik}^f}{(k-2)}, \quad (3 < m \leq M) \quad (\text{II.187})$$

En tenant compte des équations (II.160) et (II.162):

$$h_{i2}^f = A_{i2}^f \quad (\text{II.188})$$

$$h_{i3}^f = A_{i3}^f \quad (\text{II.189})$$

$$h_{im}^f = \frac{A_{im}^f}{(m-2)}, \quad (3 < m \leq M) \quad (\text{II.190})$$

nous pouvons écrire:

$$\tilde{H}_i^l(\tau) - \tilde{H}_i^s(\tau) = h_{i2}^f(\tau) + h_{i3}^f \tau (\tau^{-1} - 1) + \sum_{m=4}^M h_{im}^f \tau (\tau^{-1} - 1)^{m-2} \quad (\text{II.191})$$

$$\tilde{c}_{pi}^l(\tau) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau) = A_{i3}^f + \sum_{m=4}^M A_{im}^f (\tau^{-1} - 1)^{m-3} \quad (\text{II.192})$$

$$\tilde{G}_i^l(\tau) - \tilde{G}_i^s(\tau) = g_{i1}^f + g_{i2}^f (\tau - 1) + g_{i3}^f \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_{im}^f (\tau^{3-m} - 1) \quad (\text{II.193})$$

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

$$\tau = \frac{T_i^f}{T} \quad (\text{II.194})$$

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

$$G_i^l(T = T_i^f) - G_i^s(T = T_i^f) = 0 \quad (\text{II.195})$$

Sous forme réduite et avec le choix considéré (équation II.194), cette équation s'écrit:

$$\tilde{G}_i^l(\tau = 1) - \tilde{G}_i^s(\tau = 1) = 0 \quad (\text{II.196})$$

En considérant les équations (II.197 à II.199):

$$\tilde{G}_i^l(\tau = 1) = A_{i1}^l \quad ; \quad \tilde{G}_i^s(\tau = 1) = A_{i1}^s \quad (\text{II.197})$$

$$\tilde{H}_i^l(\tau = 1) = A_{i2}^l \quad ; \quad \tilde{H}_i^s(\tau = 1) = A_{i2}^s \quad (\text{II.198})$$

$$\tilde{c}_{pi}^l(\tau = 1) = A_{i3}^l \quad ; \quad \tilde{c}_{pi}^s(\tau = 1) = A_{i3}^s \quad (\text{II.199})$$

Nous aurons pour l'équation (II.193):

$$g_{i1}^f = A_{i1}^f = 0 \quad (\text{II.200})$$

L'équation (II.179) peut alors s'écrire sous la forme:

$$\ln x_i + \tilde{G}_i^E(x_i, \tau) + g_{i2}^f(\tau - 1) + g_{i3}^f \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_{im}^f (\tau^{3-m} - 1) = 0 \quad (\text{II.201})$$

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

$$\tilde{H}_i^f = \frac{H_i^f}{RT_i^f} \quad (\text{II.202})$$

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

$$H_i^f = \tilde{H}_i^l(\tau = 1) - \tilde{H}_i^s(\tau = 1) = A_{i2}^f \quad (\text{II.203})$$

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

$$\tilde{c}_{pi}^f = \frac{c_{pi}^f}{R} \quad (\text{II.204})$$

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

$$c_{pi}^f = \tilde{c}_{pi}^l(\tau = 1) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau = 1) = A_{i3}^f \quad (\text{II.205})$$

Par conséquent, en négligeant tous les coefficients A_{im}^f pour $m > 3$, nous obtenons une équation simplifiée de la condition d'équilibre (équation II.201).

$$\ln x_i + \tilde{G}_i^E(x_i, \tau) + (\tilde{H}_i^f - \tilde{c}_{pi}^f)(\tau - 1) + \tilde{c}_{pi}^f \ln \tau = 0 \quad (\text{II.206})$$

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

$$\ln x_i^* = -\frac{H_i^f}{R T_i^f} \cdot \left(\frac{T_i^f}{T_i} - 1 \right) + \frac{c_{pi}^f}{R} \cdot \left(\frac{T_i^f}{T_i} - 1 - \ln \left(\frac{T_i^f}{T_i} \right) \right) \quad (\text{II.207})$$

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

$$\ln x_i^{f*} = -\frac{H_i^f}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_i^f} \right) \quad (\text{II.208})$$

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

II.8.2. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent

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

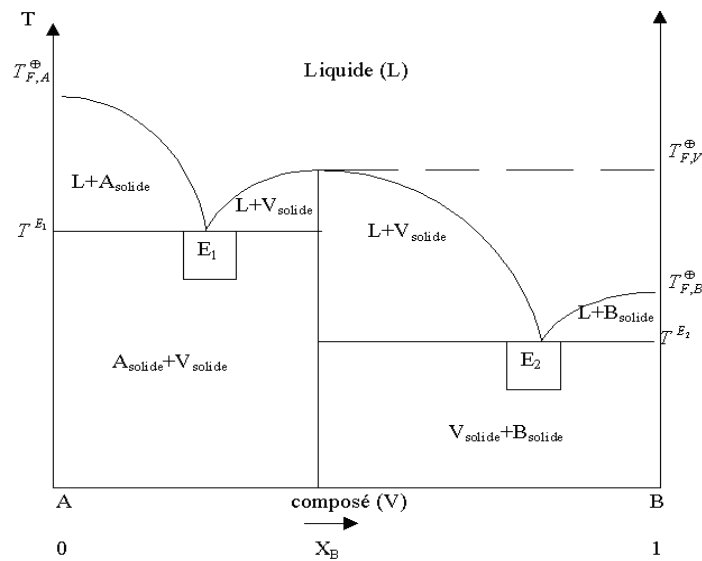


Figure II.5: Système eutectique avec formation d'un composé congruent

II.8.3. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé non congruent

C'est le cas de la fusion non congruente $AB_{(solide)} \rightarrow B_{(solide)} + \text{liquide}$ (figure II.6).

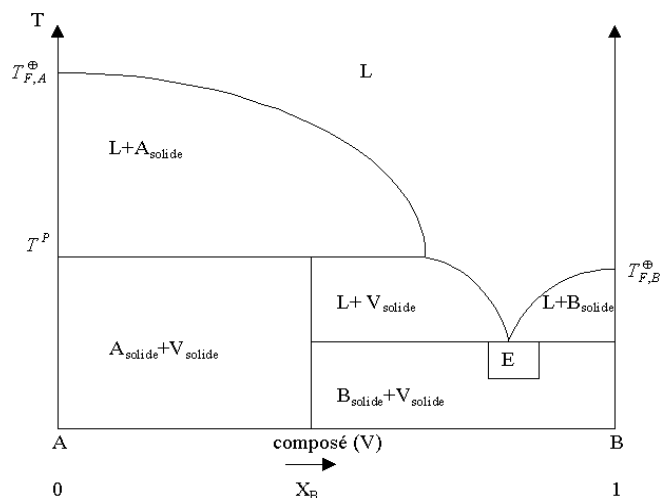


Figure II.6: Système eutectique avec formation d'un composé incongruent (à T péritectique)

II.8.4. Autres types de diagrammes liquide-solide

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

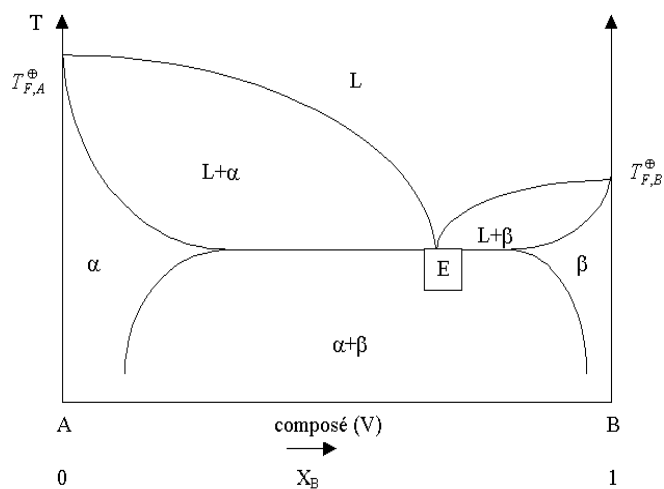


Figure II.7: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et miscibilité partielle à l'état solide (α et β solutions solides).

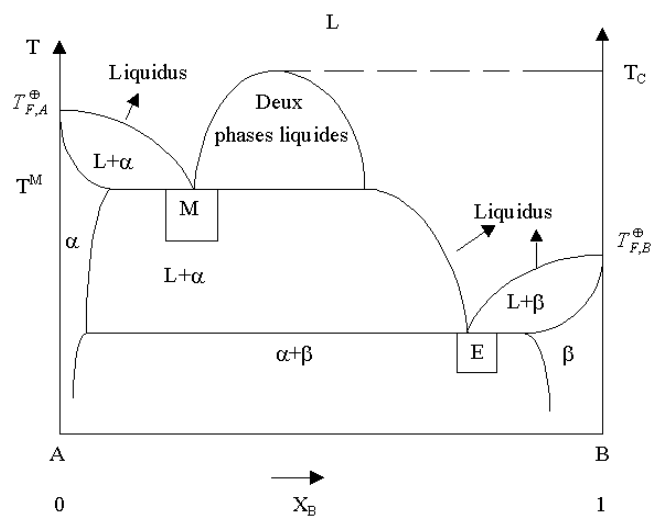


Figure II.8: Miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide

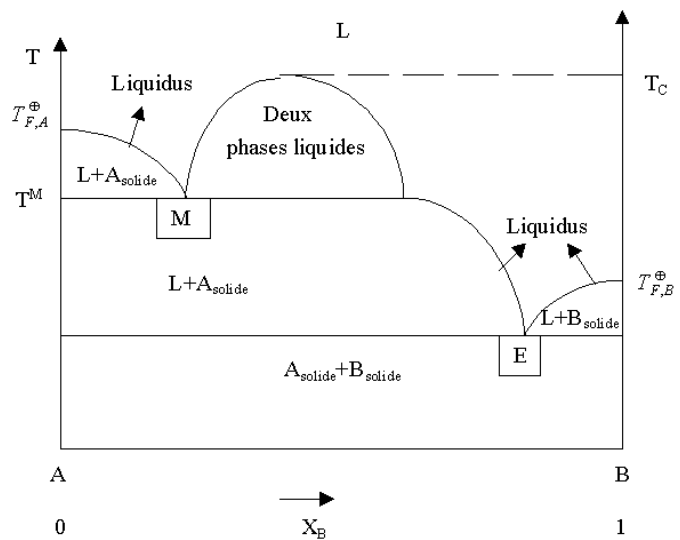


Figure II.9: Diagramme liquide-solide avec miscibilité partielle aux phases liquide et solide

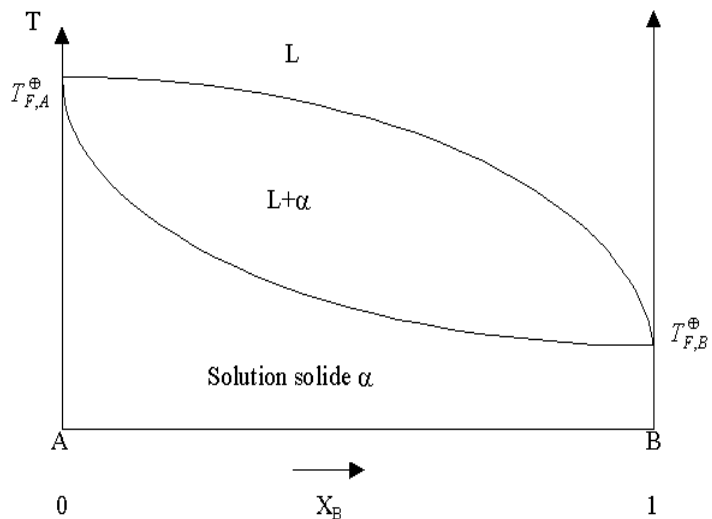


Figure II.10: Diagramme liquide-solide avec miscibilité totale aux états liquide et solide.

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

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

Type	Miscibilité		Type
	Dans la phase liquide	Dans la phase solide	
I	Totale	Nulle	Figures II.4, II.5 et II.6
II	Totale	Partielle	Figure II.7
III	Totale	Totale	Figure II.10
IV	Partielle	Nulle	Figure II.8
V	Partielle	Partielle	Figure II.9

II.8.5. Influence des transitions en phases solides sur les équilibres solide-liquide

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

$$\mu_{li} + RT \ln a_i = \mu_{s\alpha i} \quad (\text{II.209})$$

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

$$\text{Soit encore: } \ln a_i = \frac{(\mu_{s\alpha i} - \mu_{li})}{RT} = \frac{G_{\alpha i}^f}{RT} \quad (\text{II.210})$$

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

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = -\frac{H_{\alpha i}^f}{RT^2} \quad (\text{II.211})$$

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

$$\ln a_i = \int_{T_\alpha}^T -\frac{H_{\alpha i}^f}{RT^2} dT \quad (\text{II.212})$$

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 ν transitions sont possibles dans la phase solide à $T_B, \dots, T_\lambda, \dots, T_\nu$, la courbe de coexistence cristaux-solutions (équation II.212), devient pour une température où la forme μ est stable:

$$\ln a_i = \int_{T_\alpha}^{T_\beta} -\frac{H_{\alpha i}^f}{RT^2} dT + \sum_{\alpha=\beta}^{T_{\lambda+1}} \int_{T_\lambda} -\frac{H_{\lambda i}^f}{RT^2} dT + \int_{T_\mu}^T -\frac{H_{i\mu}^f}{RT^2} dT \quad (\text{II.213})$$

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:

$$H_{\lambda i}^f = H_{\lambda i}^{0f} + \int (c_{p\lambda_i}^s - c_{p_i}^l) dT \quad (\text{II.214})$$

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

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & -\ln x_i + \int_{T_\alpha}^{T_\beta} \left(-\frac{H_{\alpha i}^{0f}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\alpha}^{T_\beta} (c_{p\alpha_i}^s - c_{p_i}^l) dT}{RT^2} \right) dT + \sum_{\lambda=\beta}^{(\mu-1)} \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} \left(-\frac{H_{\lambda i}^{0f}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} (c_{p\lambda_i}^s - c_{p_i}^l) dT}{RT^2} \right) dT \\ & + \int_{T_\mu}^T \left(-\frac{H_{i\mu}^{0f}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\mu}^T (c_{p\mu_i}^s - c_{p_i}^l) dT}{RT^2} \right) dT \end{aligned} \quad (\text{II.215})$$

$H_{\lambda i}^{0f}$ est l'enthalpie de la transformation hypothétique solution-solide λ , si cette forme λ est en équilibre avec le liquide pur à T_λ . En effet, le schéma sur la figure (II.11) représente deux évolutions possibles pour passer d'un même état initial au même état final, à $T_{\lambda+1}$.

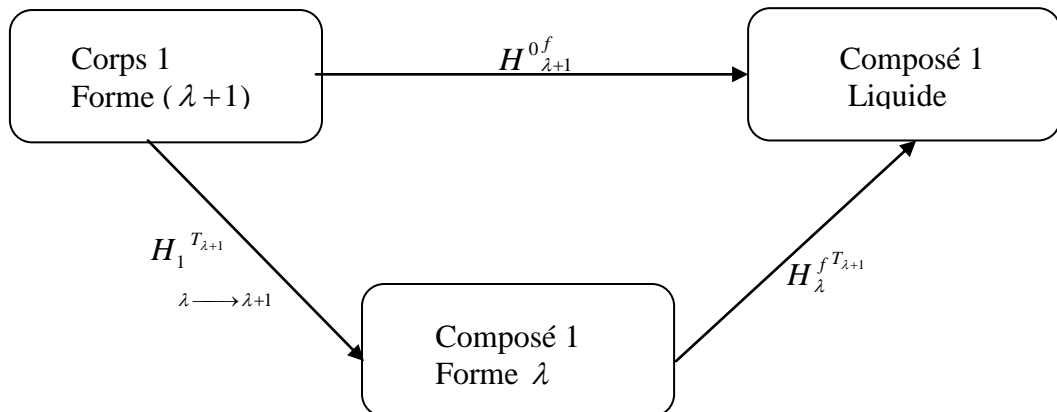


Figure II.11: Schéma représentant le passage d'un même état initial au même état final.

$H_1^{T_{\lambda+1}}_{\lambda \rightarrow \lambda+1}$: Enthalpie de transition solide-liquide à la température $T_{\lambda+1}$.

$H_{\lambda}^{fT_{\lambda+1}}$: Enthalpie de fusion à la température $T_{\lambda+1}$ du composé 1 sous sa forme λ , calculée par l'équation (II.214).

$$H_{\lambda+1}^{0f} = H_{\lambda \longrightarrow \lambda+1}^{T_{\lambda+1}} + H_{\lambda}^{fT_{\lambda+1}} \quad (\text{II.216})$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] Belhachemi, B. Thermodynamique des solutions. Alger : OPU, 1993.
- [2] Vidal, J. Thermodynamique - Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique. Paris : Ed. Technip, 1973.
- [3] Boudouh, I. Etude expérimentale et modélisation des équilibres entre phases de systèmes binaires hydrocarbonés. EMP. 2008. Mémoire de magister.
- [4] Karapetiantz, M. Thermodynamique chimique. Moscou : Ed. Mir, 1975.
- [5] Corriou, J P. Thermodynamique chimique, Equilibres thermodynamiques. Techniques de l'Ingénieur. J 1028, 1985.
- [6] Schwartzenruber, J. De la thermodynamique aux procédés: concepts et simulations. Ecole des Mines. Albi : s.n., 2007.
- [7] Niboucha, K. Application de modèles statistiques pour la prédiction des équilibres de phases : Etude des interactions énergétiques. EMP. 2003. Mémoire de Magister.
- [8] Atkins, P W et Paula, J. Chimie physique. s.l. : Ed. De Boek university, 2004.
- [9] Won, K W. Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibrium, wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures, Fluid Phase Equilib. 1986. Vol. 265.
- [10] Skare, D. Tendencias in development of new explosives: heterocyclic, benzenoid aromatic and alicyclic compounds, Kemija u Industriji. 1999. Vol. 48 (3).
- [11] Bellerby, J M et Sammour, M H. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1991, Vol. 16.
- [12] Müller, E A et Gubbins, , K E. Equations of state for fluids and fluid mixtures. Amsterdam : Elsevier, 2000.
- [13] Gerschel,] A. Liaisons intermoléculaires: les forces en jeu dans la matière condensée. s.l. : EDP Sciences Ed, 1995.
- [14] Khalil, W. Exploitation des données volumétriques pour le calcul prédictif de grandeurs thermodynamiques dérivées. Ecole des Mines. Paris : s.n., 2006. Thèse de Doctorat.
- [15] Andersen, S I et Speight, J G. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. J. Pet. Sci. Eng. 1999, Vol. 22.

CHAPITRE III

NOTIONS SUR LES MODELES

STATISTIQUES USUELS

NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS

Introduction

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

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

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 [24] d'une part, sur une hypothèse générale relative aux propriétés des molécules qui peut être formulée comme suit : les molécules étudiées sont assimilées à un ensemble de groupes d'atomes donnés. Chaque groupe étant situé dans un environnement intramoléculaire bien défini, qui admet que les degrés de liberté internes et le champ de forces externes autour de lui, soient indépendants de la catégorie de molécules dans lesquelles le groupe est situé. D'autre part, la méthode de contribution des groupes s'articule sur des hypothèses particulières relatives au modèle de solutions adopté pour décrire le mélange liquide étudié. L'applicabilité de la méthode de

contribution de groupes ne dépend pas seulement des caractéristiques des molécules considérées, mais aussi du modèle théorique (ou empirique) utilisé.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

où: $T_0 = 298.15\text{K}$

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

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

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 équimolaires.

III.3. Modèle de Wilson

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

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

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

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 [31], cette équation stipule que le coefficient d'activité d'un constituant i présent dans une solution contenant M constituants, est donné par la relation:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_l G_{li} X_l} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_l G_{li} X_l} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_r X_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_l G_{lj} X_l} \right] \quad (\text{III.22})$$

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

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

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 (UNIQUAC 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 .

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

$v_K^{(i)}$ 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).

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

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) [32].

III.5.2. Partie résiduelle

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

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

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

Chapitre III : Notions sur les Modèles statistiques Usuels

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, CH₂, Cl, C≡C, etc.

A ces groupes principaux, sont associés des sous-groupes, tels que CH₃, CH₂, CH et C pour le groupe principal CH₂. 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 CH₃, CH₂, ACH. Le choix des groupements fonctionnels est basé sur l'expérience. Les groupes principaux étaient au nombre de 18 à l'origine du modèle (Fredenslund et al. 1975) [33] et cette liste a été régulièrement révisée et élargie par Fredenslund et al. (1977) [34], Skjold et al. (1979) [35], Gmehling et al. (1982) [36], Macedo et al. (1983) [37], Tiegs et al. (1987) [38], et Hansen et al. (1991) [39]. Ainsi, à partir d'un nombre restreint de groupements fonctionnels dont on connaît les paramètres structuraux et les paramètres d'interaction, il sera possible de reconstituer n'importe quel système et d'en déterminer ses propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres entre phases.

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) [40]. Néanmoins, il présente quelques limitations liées souvent aux hypothèses sur lesquelles il a été établi. Il en est ainsi de la mauvaise représentation des coefficients d'activité à dilution infinie, mauvaise représentation des équilibres liquide-liquide, mauvaise restitution des enthalpies de mélange, non prise en compte des isomères et enfin, les effets de proximité sont ignorés.

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

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 [41], 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 [42].

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

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.

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

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

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

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

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

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

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

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 [45]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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 [26] proposa une équation (qui a la même forme que la loi d'action de masse) appelée approximation quasi-chimique et qui relie les différents types de contact : $(i-i) + (j-j) \rightarrow 2(i-j)$.

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

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 [24] à partir de la théorie du réseau de Guggenheim [26]. Les équations générales dans l'approximation quasi-chimique sont essentiellement les mêmes que celles de la théorie de Barker [29], mais font intervenir les surfaces moléculaires au lieu des points de contact. De plus, les paramètres sont déterminés d'une manière très

Chapitre III : Notions sur les Modèles statistiques Usuels

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 :

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

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:

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

Chapitre III : Notions sur les Modèles statistiques Usuels

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:

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

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

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:

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

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

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

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

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

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 [42]. Elle conduit à l'entropie molaire combinatoire de mélange (équation III.84).

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

L'entropie molaire de mélange idéale étant :

Chapitre III : Notions sur les Modèles statistiques Usuels

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En changeant l'ordre de sommation, on aura:

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

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

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.

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

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

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

Chapitre III : Notions sur les Modèles statistiques Usuels

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

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

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] M.Aznar, S. Mattedi, F.W.Tavares, M.Castier, A. Silva Telles, "A review of group contribution methods for the prediction of phase equilibrium", Latin. American. Applied Research, 27, 1-24, 1997.
- [2] S.W. Benson, J.H.Buss, "Additive rules for the estimation of molecular thermodynamic properties", J. Chem. Phys., 29, 546-572, 1958.
- [3] H. Renon , L.Asselineau., G. Cohen, C.Raimbault, "Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide", Ed. Technip, 1971.
- [4] W.H. Press, B.P. Flanery , S.A Teukolsky, Vatterling W.T., "Numerical recipes in the art of science computing", Cambridge University Press, New York, 1988.
- [5] M. Nasrallah, Modélisation et simulation des procédés, cours dispensé à l'EMP, 2009.
- [6] A. Fredenslund J. Gmehling, P.Rasmussen, "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC" , Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [7] R.C.Reid, J.M. Prausnitz, B.E.Poling , "The properties of gases and liquids" , Fourth Ed., Mc Graw Hill Inc, 1987.
- [8] G.M.Wilson, C.H.Deal, "Activity coefficients and molecular structure", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 1, n°1, 20-23, 1962.
- [9] H. Renon, J.M. Prausnitz. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. AIChE Journal. 14 (1968) 135-144.
- [10] G.M. Wilson, Vapor-liquid equilibrium: A new expression for the excess free energy of mixing, J.Am. Chem. Soc, Vol. 86, 1964.
- [11] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, AiChE J.,

Vol. 21, 197

- [12] G. Maurer, J.M. Prausnitz, On the deviation and extension of UNIQUAC equation, Fluid Phase Equilibria, Vol. 2, 1978.
- [13] A. Bondi, Physical properties of molecular crystals, liquids and gasses, Wiley, New York, 1968.
- [14] J. Vidal, Thermodynamique - Méthodes appliquées au raffinage et au Génie chimique, Ed. Technip, Paris, 1973.
- [15] G.M. Kontogeorgis, G.K. Folas, Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories, Wiley, 2010.
- [16] A.J. Stavermann, Recl. Trav. Chem. Pays Bas, Vol. 69, 1950.
- [17] S.L.Hafsaoui., Thème "Influence de la nature des groupements fonctionnels sur les propriétés thermodynamiques de mélanges", Mémoire de Magister, EPM, (2005).
- [18] J.P. Corriou, "Thermodynamique chimique. Diagrammes thermodynamiques". Technique de l'ingénieur, volume J 1 025 – 1.
- [19] EL. Derr, CH. Deal. Analytical solution of groups. Correlation of activity coefficients through structure group parameters. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 32 (1969).
- [20] U. Weidlich, J. Gmehling. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E and γ^∞ . Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 1372-1381.
- [21] P.J. Flory, M.L. Huggins, Solutions of Long Chain Compounds, J. Chem. Phys.,9 (1941) 440.
- [22] A. Bondi, Van der Waals volumes and Radii, The J. of Ph. Chem., Vol. 68 (3), 1964.
- [23] B.L. Larsen, P. Rasmussen, A. Fredenslund. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. Ind. Eng. Chem. Res. 26

(1987) 2274–2286.

- [24] S.G. Sayegh, J.H. Vera, Model-free methods for vapor—liquid equilibria calculations Binary systems, *Chem. Eng. Sci.*, 35 (1980) 2247-2256.
- [25] M. D. Donohue, J. M. Prausnitz. Combinatorial Entropy of Mixing Molecules that Differ in Size and Shape. A Simple Approximation for Binary and Multicomponent Mixtures. *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1586-1592.
- [26] I. Kikic, P. Alessi, P. Rasmussen, A. Fredenslund. On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models. *Can. J. Chem. Eng.*, 58 (1980) 253-258.
- [27] J.S. Skjold, B. Kolbe, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 18 (1979) 714-722.
- [28] R.Chelouah, P.Siarry, "A hybrid method combining continuous search and Nelder– Mead simplex algorithms for the global optimization of multim minima functions", *European Journal of Operational Research.*, 161, 636–654, 2005

CHAPITRE IV

MODELISATION

ET

INTERPRETATION DES RESULTATS

MODELISATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les données caractéristiques concernant les composés étudiés. Nous nous sommes intéressés aux diagrammes de phases formés de deux composés. 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 solide-liquide 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 solide-liquide, 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 solide-liquide 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.

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

Composé	Pureté (%)	Origine	La formule
Paracétamol	≥99	Avocado	C ₈ H ₉ NO ₂
Caféine	≥99	Alfa Aesar	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Acide ascorbique	≥99	Fluka	C ₆ H ₈ O ₆
Acide citrique	≥99	Fluka	C ₆ H ₈ O ₇

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

Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

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)
Paracétamol	441.8333	27.0883	-	-
Caféine	509.2167	21.2930	425.9000	0.950
Acide ascorbique	461.6000	36.9447	-	-
Acide citrique	429.6000	41.0280	-	-

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 (ATD 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.

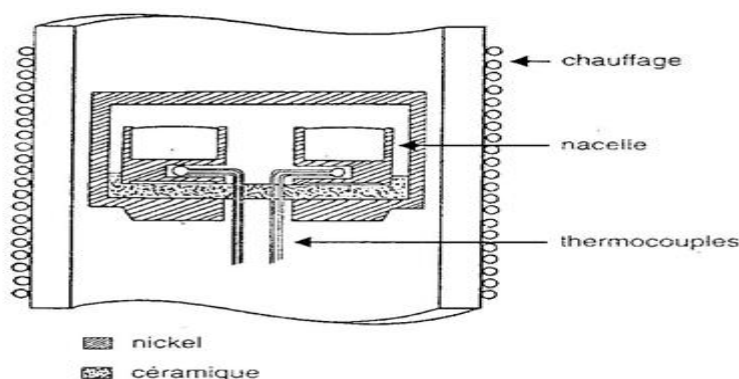


Figure IV.1 : Appareil ATD de Boersma [51]

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
- Echanges 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

Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

commerciallement .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 enformés 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).

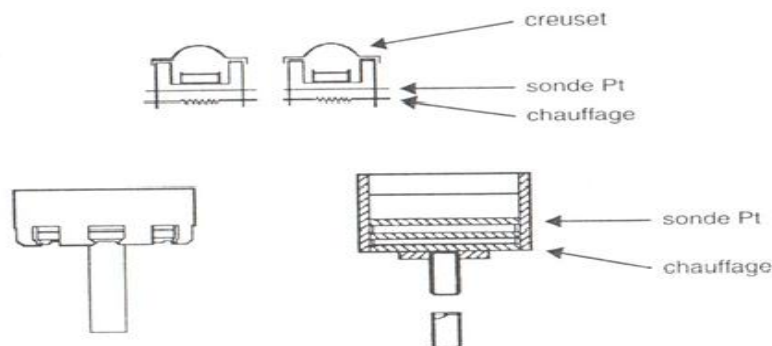


Figure IV.2 : D.S.C à compensation : les micro-fours (Documentation Perkin-Elmer)

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.

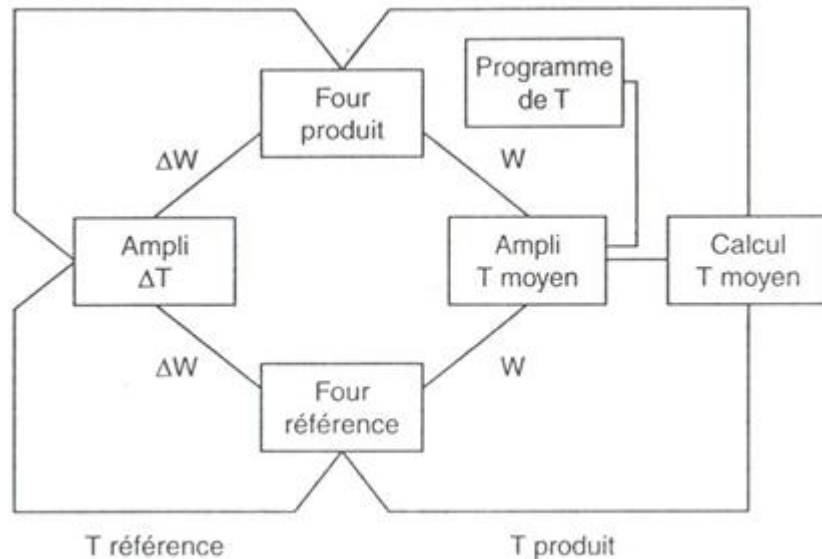


Figure IV.3 : Principe de la régulation

La réalisation mécanique d'un micro-four avec une mesure précise de sa température n'est pas facile. Les très faibles dissymétries entraînent 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.

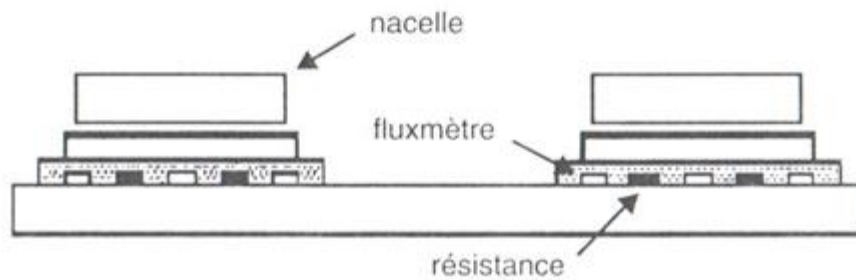


Figure IV.4 : D.S.C à compensation (Documentation Seiko)

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 thermogénèse.

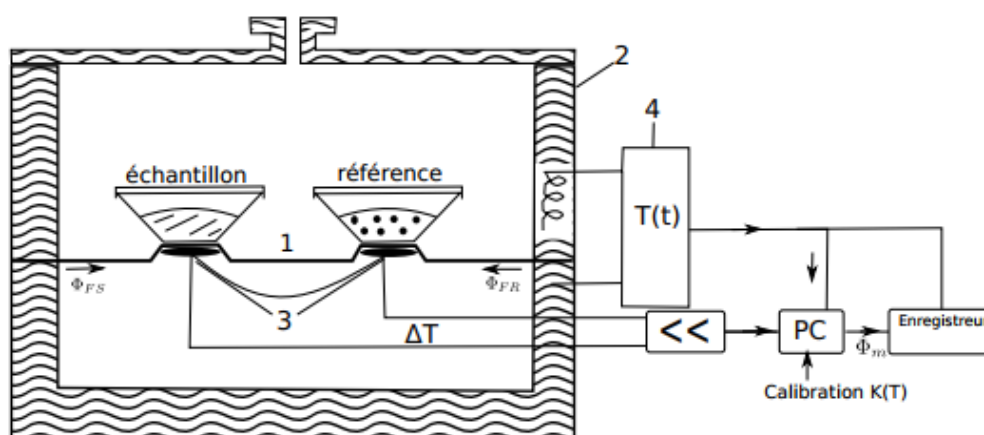


Figure IV.5 : DSC à flux de chaleur. 1) disques, 2) four, 3) thermocouples différentiels, 4) contrôleur/programmeur, Φ_m flux de chaleur mesuré, Φ_{FR} flux de chaleur du four à l'échantillon de référence, Φ_{FS} flux de chaleur du four à l'échantillon, K facteur de calibration.

Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

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:

Afin d'obtenir des informations sur les modèles qui puissent être extrapolées aux principes actifs pharmaceutiques, les molécules de référence sont choisies en considérant la variété de leurs groupements fonctionnels et la quantité de données de solubilité expérimentales disponibles.

Les molécules retenues pour cette étude sont :

- Le paracétamol
- La caféine
- L'acide citrique
- L'acide ascorbique

Les structures de ces composés sont illustrées sur la figure IV.6.

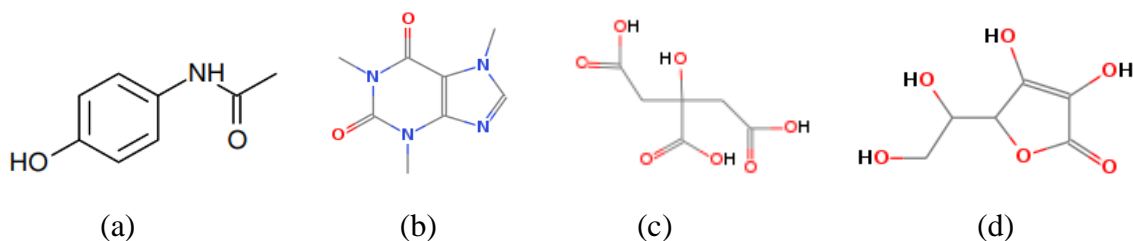


Figure IV.6 : (a) paracétamol ,(b) caféine , (c) acide citrique , (d) acide ascorbique .

IV.4.1. Paracétamol

Le paracétamol (para-acétyl-amino-phénol), ou acétaminophène (N-acétyl-para-aminophénol), fait partie des célèbres molécules analgésiques rencontrées dans l'industrie pharmaceutique. Cette substance active appartient à la classe des analgésiques antipyrétiques non salicylés et est indiquée dans le traitement de la fièvre ou aussi de douleurs. En France, il s'agit du médicament le plus prescrit. Du point de vue structurel, le paracétamol possède un groupement aromatique, un groupement hydroxyle, et un groupement amide. Sa décomposition UNIFAC est :

Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

4(ACH), 1(ACOH), 1(ACNH₂), (1CH₃CO). Il ne possède pas de carbone asymétrique, et ne présente pas de stéréoisomère [90].

IV.4.2. Caféine :

La caféine ou (1,3,7-Triméthyl-2,6-dioxapurine; 1,3,7-Triméthylxanthine) ; est une substance sous-alcaline du groupe des zantines et est classée dans la catégorie des médicaments psychotropes du groupe des stimulants. La caféine sert d'alarme pour le système nerveux central chez l'être humain et lui permet de reprendre son activité de façon temporaire. Le thé, le café et le cola sont les sources les plus importantes [90]. Contient les groupes fonctionnels suivants : 1(C=C), 2(C-CON-CH₃); 1(CH₃N), 1(ACNH).

IV.4.3. Acide citrique :

L'acide citrique ou acide citrique est un acide organique faible présent dans les agrumes. C'est un conservateur naturel. Il est utilisé pour ajouter une saveur acide aux aliments et aux boissons. En biochimie est un intermédiaire important dans le cycle de l'acide citrique et est donc composé dans chaque métabolisme de presque tout. Il est également utilisé en tant que nettoyant pour l'environnement et agit en tant qu'antioxydant [90]. Divisé en groupes fonctionnels suivants : 2(CH₂), 1(C), 3(COOH), 1(OH(t)).

IV.4.4. Acide ascorbique :

L'acide ascorbique ou vitamine C est un composé organique contre Barlow, qui prévient et traite la maladie. C'est la faiblesse des capillaires. Si l'on n'a pas besoin de vitamine C dans les aliments, aucune blessure humaine ne sera guérie facilement [90] . Contient les groupes fonctionnels suivants : 1(CH₂), 1(CH), 1(OH(p)), 1(C=C), 1(COO), 1(cy-CH), 1(OH(s)), 1(OH(t)).

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.7 : est représenté un thermogramme de fusion (Corps purs).

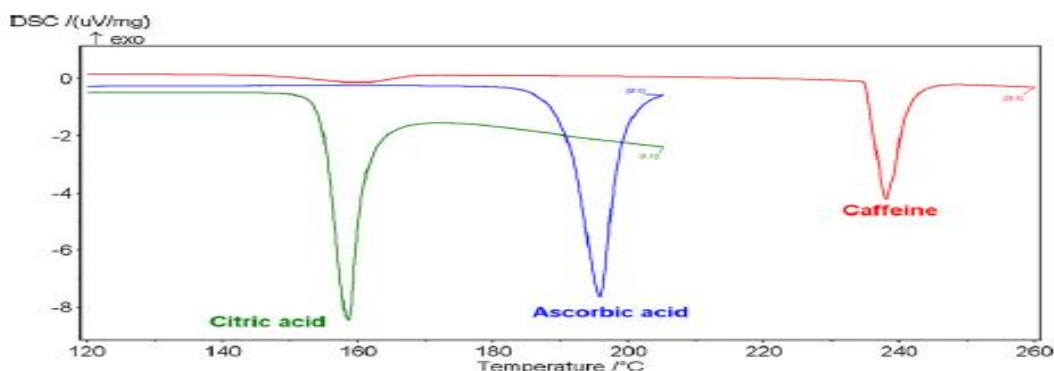


Figure IV.7: : Allure générale des thermogrammes de fusion (Corps purs).

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 refroidi 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 (DSC)

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:

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

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

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

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

- Vitesse de chauffe: $0,8^{\circ}\text{C}/\text{mn}$
- Atmosphère inerte

Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

-Débit de l'azote pur: 20 ml/mn (1,4 bars)

-Température initiale: 20°C

-Température finale: 240°C

-Précision: $\pm 0,1^\circ\text{C}$

-Sensibilité: 0,1 $\mu\text{V/mW}$

IV.7. Systèmes étudiés expérimentalement:

Les systèmes à considérer dans ce travail sont des mélanges binaires de type pharmaceutique : {Paracétamol (1) + Caféine (2), Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2), et Paracétamol (1) + Acide citrique (2)}.

- | | | | |
|----------------------|------------------|-----|-------------------|
| 1) Paracétamol (1) + | Caféine | (2) | } Série homologue |
| 2) Paracétamol (1) + | Acide ascorbique | (2) | |
| 3) Paracétamol (1) + | Acide citrique | (2) | |

IV.8. Evolution des compositions eutectiques:

Les données expérimentales rapportées sur la figure IV.7 concernent les équilibres liquide-solide des systèmes formés du paracétamol en solution dans la caféine, acide ascorbique, acide citrique.

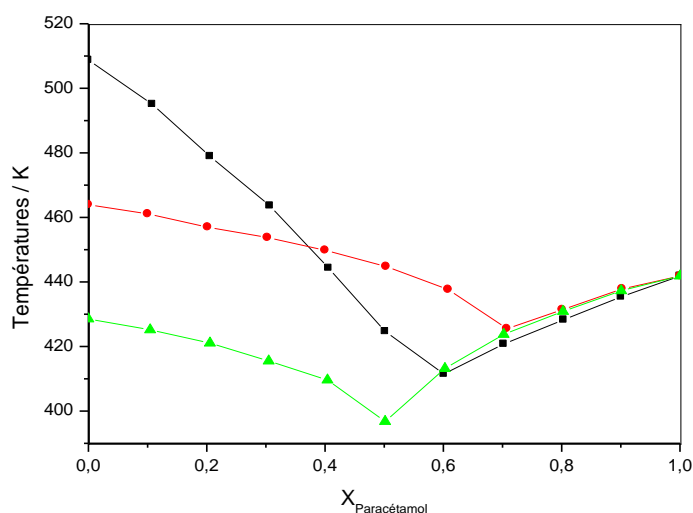


Figure IV.7 : Diagramme de solubilité du paracétamol en solution:

■ Caféine, ● Acide ascorbique, ▲ Acide citrique

Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

Tous les systèmes donnent des diagrammes à eutectique simple. Les températures eutectiques sont inférieures à la température de fusion de paracétamol. Globalement, l'abaissement eutectique de la température se place dans une gamme de plusieurs Kelvin. La figure IV.7 illustre l'évolution des concentrations eutectiques pour la série homologue étudiée.

Dans le domaine proche de la concentration eutectique, la température évolue dans un intervalle allant de 396,77 à 508,75 K.

Tableau IV.4: Les coordonnées du point eutectique pour la série homologue étudiée

Système	X_E	T_E / K
Paracétamol (1) + Caféine (2)	0.5955	411,50
Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)	0.6999	425,50
Paracétamol (1) + Acide citrique (2)	0.4999	396,75

Comme le montre le tableau IV.4, les valeurs expérimentales de T_E et X_E correspondant aux points eutectiques dépendent de la nature du second composé. Dans le cas du système {Paracétamol (1) + Caféine (2)}, Nos données de liquidus sont en bon accord avec les valeurs publiées par Jeanjean et al. [1, 2]. Pour chaque système, la composition eutectique est estimée par l'intersection des deux courbes de solubilité par extrapolation puis localisé avec plus de précision par la détermination de la chaleur eutectique (ΔH_e) et de la chaleur de fusion (ΔH_f). Les mélanges forment des eutectiques simples correspondant aux fractions molaires, X_E et des températures eutectiques, T_E .

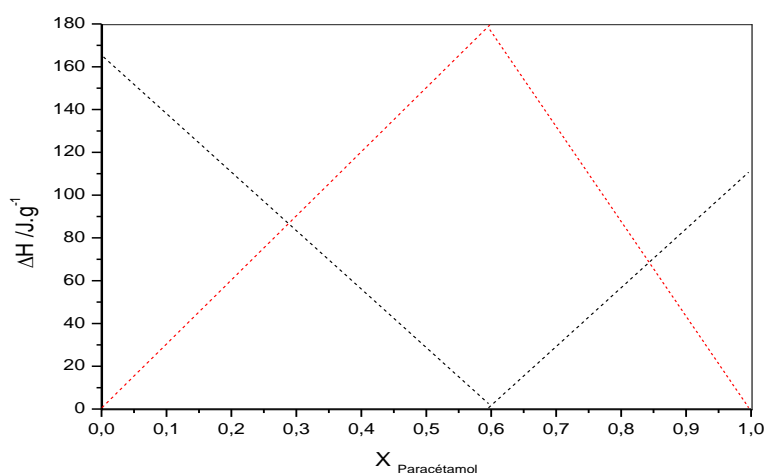


Figure IV.8: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Caféine (2).

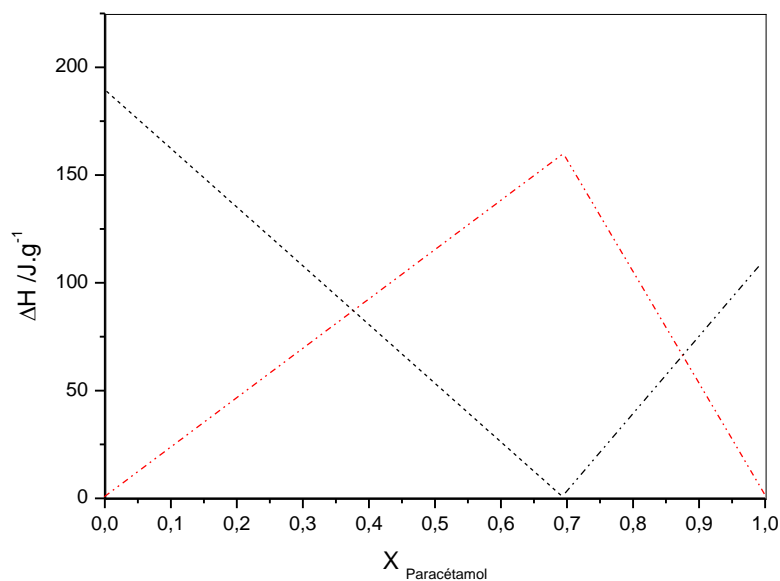


Figure IV.9: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2).

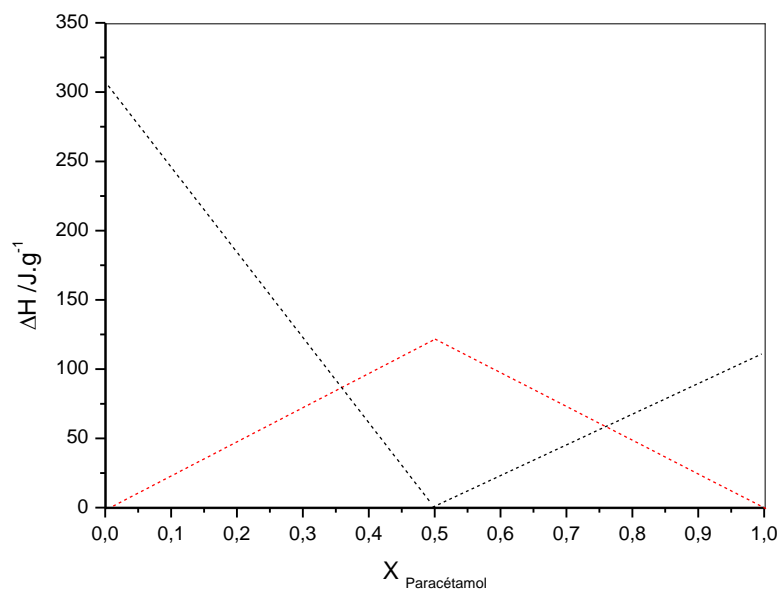


Figure IV.10: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Acide citrique (2).

IV.9. Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés

Les paramètres d'interaction entre les groupes fonctionnels des modèles UNIFAC modifié [24, 30], ont été utilisés de manière à représenter correctement les propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés. A cet effet, nous avons utilisé la totalité des données de solubilités des trois systèmes binaires mesurés.

Dans le cas du modèle UNIFAC modifié, les paramètres ont été utilisés sur les données d'équilibre liquide-solide. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.5. Les paramètres d'interactions énergétiques sont pris en compte.

Tableau IV.5: Préviation des solubilités avec les deux versions UNIFAC modifié, $\Delta\gamma_1$ dans le cas des mélanges riches en paracétamol et $\Delta\gamma_2$ dans le cas des mélanges riches en second composé.

Système	Larsen et al. (Paramètres originaux)	
	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)
Paracétamol (1) + Caféine (2)	11,475	4,26
Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)	2,08	8,92
Paracétamol (1) + Acide citrique (2)	0,33	14,77
Ensemble des systèmes	8,2	11,385
Système	Gmehling et al. (Paramètres originaux)	
	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)
Paracétamol (1) + Caféine (2)	27,13	3,595
Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)	7,35	5,22
Paracétamol (1) + Acide citrique (2)	0,915	8,92
Ensemble des systèmes	19,62	6,92

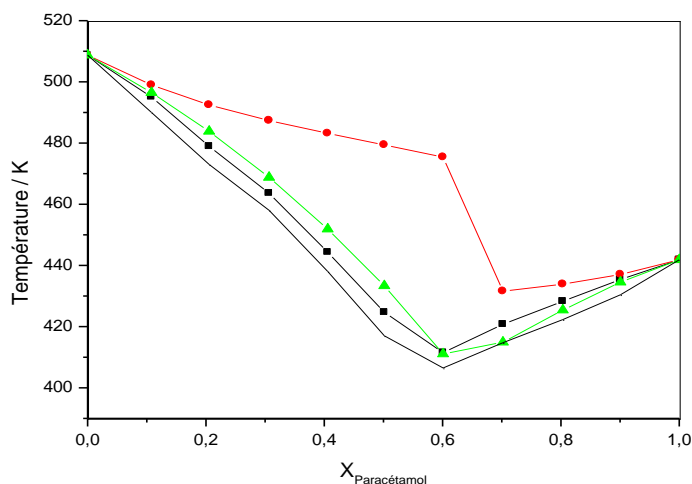
Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

Comme on peut le voir clairement dans le tableau IV.5, la représentation du l'équilibre liquide-solide (ELS) des systèmes étudiés a été obtenue avec les deux versions du modèle UNIFAC modifié. La comparaison entre les deux versions appliquées montre globalement que, les écarts obtenus par la version de Gmehling et al. sont plus importants que ceux obtenus par le modèle modifié par Larsen et al. Pour les deux versions, en considérant les écarts obtenus dans le cas des mélanges riches en paracétamol, on constate que ces écarts sont importants. Les estimations effectuées sur l'ensemble des systèmes avec la version UNIFAC de Lyngby sont meilleures (8.20 %) que celles obtenues en utilisant le modèle de Dortmund (19.62%).

Tableau IV.7: Déviations moyennes en pourcentage de la température résultant des calculs à l'aide de deux versions du modèle UNIFAC modifié.

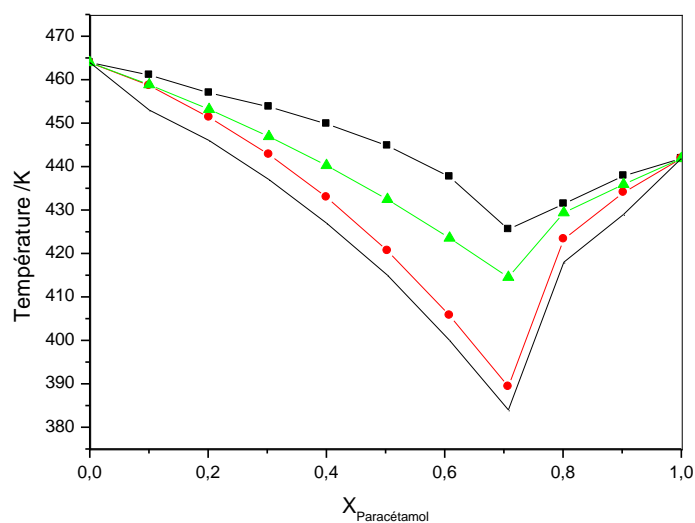
Système	Idéal	Larsen et al.	Gmehling et al.
	ΔT (%)	ΔT (%)	ΔT (%)
Paracétamol (1) + Caféine (2)	0,675	1,39	3,065
Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)	0,415	0,505	1,29
Paracétamol (1) + Acide citrique (2)	0,37	0,21	0,26
Ensemble des systèmes	0,505	0,865	1,925

Sur la figure IV.11 sont représentées les solubilités du système {Paracétamol (1) + Caféine (2)} 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 et al. se situent sensiblement au dessus des valeurs expérimentales.



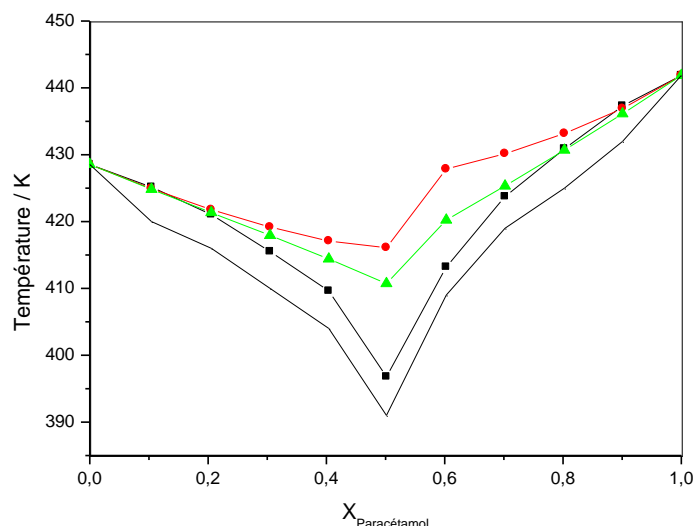
- (■): les points expérimentaux
- (●): Modèle UNIFAC version Gmehling et al. (Paramètres des auteurs)
- (▲): Modèle UNIFAC version Larsen et al. (Paramètres des auteurs)
- (-): Modèle de la solution idéale.

Figure IV.11: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Caféine (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 Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2).



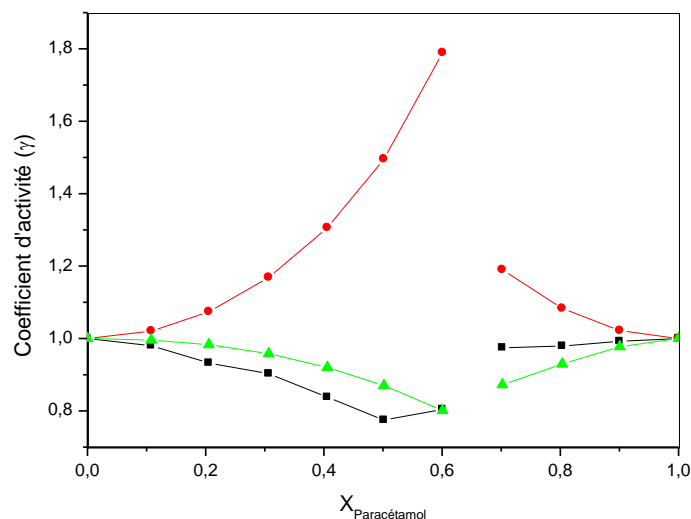
- (■): les points expérimentaux
- (●): Modèle UNIFAC version Gmehling et al. (Paramètres des auteurs)
- (▲): Modèle UNIFAC version Larsen et al. (Paramètres des auteurs)
- (-): Modèle de la solution idéale.

Figure IV.13: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Acide citrique (2).

La courbe du modèle idéal montre bien que ce type de système s'éloigne de l'idéalité. Les courbes dans la figure IV.13 permettent de conclure que la version de Larsen restitue mieux les solubilités relativement à celle de Gmehling.

Sur la figure IV.14, les coefficients d'activité expérimentaux du paracétamol et de caféine sont représentés ensemble avec les estimations fournies par les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les coefficients d'activité du paracétamol, calculés par les deux versions du modèle UNIFAC modifié (Dortmund et Larsen), ont la même allure que la courbe expérimentale.

Pour la Caféine, l'acide ascorbique et l'acide citrique, les coefficients d'activité expérimentaux sont mal représentés ; les estimations fournies par la version de Larsen sont très proches de l'unité, ce qui est imposé par le rapport de tailles des molécules formant le mélange.

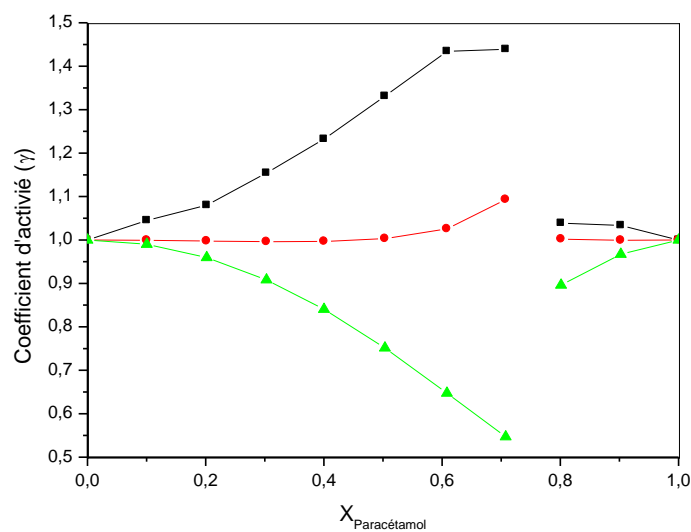


(■) γ expérimentale

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

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

Figure IV.14: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Caféine (2)}.

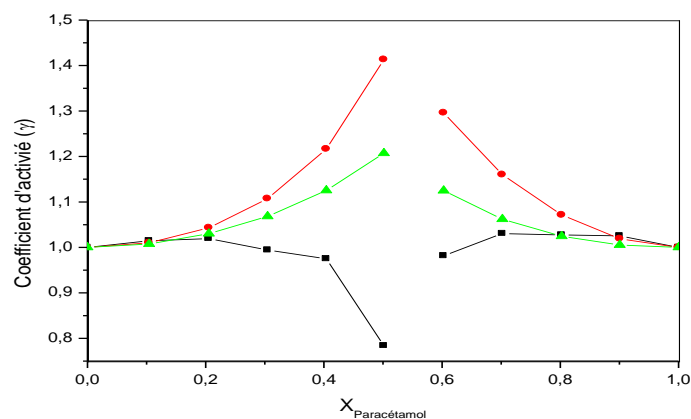


(■) γ expérimentale

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

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

Figure IV.15: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)}.



- (■) γ expérimentale
- (●) γ obtenu avec les paramètres de Gmehling et al.
- (▲) γ obtenu avec les paramètres de Larsen et al.

Figure IV.16: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Acide citrique (2)}.

La version du modèle UNIFAC modifié proposée par Larsen permet d'obtenir une estimation raisonnable des coefficients d'activité (**Figure IV.14** à **Figure IV.16**). Dans le cas d'une série de systèmes formés de : {Paracétamol (1) + Caféine (2), Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2), et Paracétamol (1) + Acide citrique (2)}, nous avons montré l'existence d'un décalage lors de traitement thermodynamique avec les deux versions utilisées. Ces résultats confirment la supériorité du modèle de Larsen qui fournit une estimation des coefficients d'activité du paracétamol assez proche des valeurs expérimentales.

Les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales et calculées des températures de sont rapportés dans le tableau IV.7. La qualité des estimations obtenues avec les paramètres des auteurs ne semble pas dépendre du nombre de carbone. Cette observation concerne les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les estimations fournies par le modèle de Larsen sont raisonnables (**0.865 %**) et tout à fait acceptables pour une méthode prévisionnelle. Les estimations obtenues à l'aide du modèle de Gmehling (**1.925 %**) sont éloignées des résultats expérimentaux.

Nous constatons d'une manière générale, que l'application des modèles basés sur les contributions des sous structures à cette série homologue, permet d'obtenir des écarts assez satisfaisants et ne dépassent pas **1.5 %** pour le modèle UNFAC de Larsen, **3 %** pour modèle UNFAC de Gmehling. Les écarts obtenus avec les deux versions du modèle UNIFAC 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 Klimova et al. [5].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] J. Vidal, Thermodynamique - Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Paris: Ed. Technip, 1997.
- [2] A. Durupthy et C. Mesnil, Thermodynamique Chimique, Paris: Ed.Hachette, 1996.
- [3] P. Richet, Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie, Paris: Ed. Belin, 2000.
- [4] 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.
- [5] G. Champetier, Champetier, Chimie macromoléculaire, Ed. Hermann: Paris, 1970.
- [6] «L'encyclopédie libre Wikipédia,» www.wikipedia.com. [En ligne].
- [7] M. Nohair, ELS des systèmes binaires, cours de chimie du solide, Université de Paris, 2005.
- [8] S. Hafsouli, Influence de la nature des groupements fonctionnels sur les propriétés thermodynamiques de mélanges hydrocarbonés, thèse de Magister: EMP, 2005.
- [9] L. BEN GAÏDA, Méthode de contribution de groupe pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses prise en compte de l'hydratation variable des espèces, Thèse de doctorat, 2007.
- [10] M. Haulait-Pirson, Huys, «Nouvelle équation prédictive pour la solubilité de n-alcanes dans des solvants organiques,» *Ind,Eng,Chem,Res*, vol. 26, 1987.
- [11] E. Derr, Deal, «Solutions analytiques des groupes: Corrélation des Coefficients d'Activité par Groupe Structurel Paramètres,» *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser*, vol. 32, 1969.
- [12] C. Warren, Domanska, Letcher, «Application UNIFAC modifiée à la thermodynamique Propriétés des mélanges binaires contenant du sulfolane, Equilibres des phases fluides,» vol. 128, 1997.
- [13] H. Kehiaian, «Thermodynamics of binary liquid organic mixtures,» *Pure App. Chem*, vol. 57, 1985.
- [14] P. Morawskia, Coutinho, Domanska, «équilibres haute pression (solide + liquide) de N-alcane: Résultats expérimentaux, corrélation et prédiction,» *FPE*, vol. 230, 2005.
- [15] «Solubilités de solides d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le n-octadécane,» *Thermochimica Acta*, vol. 177, 1991.
- [16] B. Wahyudi, Gupta, McLaughlin, «Diagrammes en phase liquide solide de composés aromatiques binaires Mélanges d'hydrocarbures: études calorimétriques,» *J.Chem. Eng.*

Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

Données, vol. 34, 1989.

- [17] A. Fredenslund , Jones , Prausnitz , «Estimation Groupe-contribution des coefficients d'activité dans des mélanges liquides non idéaux,» *AIChE J*, vol. 21, 1975.
- [18] J. Burke, *Solubility Parameters: Theory and Application*, Le Musée d'Oakland de Californie, 1984.
- [19] «Spiliotis N., Tassios D., Un modèle UNIFAC pour les calculs d'équilibre de phase en milieu aqueux Et des solutions de sucre non aqueux,» *Equilibrium Phase Fluide*, vol. 173, 2000.
- [20] M. Kleiber , Amann , Algorithmes évolutionnistes pour l'optimisation de structures modifiées Paramètres de l'UNIFAC, Informatique et génie chimique, 1998.
- [21] J. Gmehling, Li , Schiller , « A modified UNIFAC model.II.Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties,» *Ing. Chem. Res*, vol. 32, 1993.
- [22] A. Bondi , «van der Waals, American Chemical Society,» *J. Phys. Chem*, vol. 68, 1964.
- [23] A. Bondi , *Propriétés physiques des cristaux moléculaires, des liquides et des gaz*, New York, 1968.
- [24] J. Gmehling , Li , Schiller , Un modèle UNIFAC modifié - Partie 2: Paramètre actuel, ACS, 1993.
- [25] T. Souane , et Maatallah , *Etude des équilibres de phases de mélanges organiques a base de diamines. Utilisation de la DSC et de la CPGI*, PFE EMP, 2005.
- [26] B. Belhachemi, *Thermodynamiques des solutions*, OPU Alger, 1993.
- [27] «/en/UNIFAC#Model_Parameters,» fr.wikitranslation.com. [En ligne].
- [28] F. Dergal , *contribution à l'étude thermodynamique des systèmes binaires fortement polaires à l'aide des méthodes de contribution de groupes*, thèse de magister, 2006.
- [29] H. Kehiaian , «Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 3, pp. 243-252, 1983.
- [30] B. Larsen , Rasmussen , Fredenslund , «A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing,» *Ind. Eng. Chem. Res*, Vols. %1 sur %226, 11, pp. 2274-2286, 1987.
- [31] S. Sayegh , Vera , «Chemical Engineering Science,» *Chem. Eng. Sci*, vol. 35, pp. 2247-2256, 1980.
- [32] M. Donohue , Prausnitz , «Combinatorial entropy of mixing molecules that differ in size and shape. A simple approximation for binary and multi-components mixtures,» *Can. J. Chem*, vol.

53, 1975.

- [33] E. Thomas , Eckert , «Prediction of limiting activity coefficients by a modified separation of cohesive energy density model and UNIFAC,» *Ind. Eng. Chem. Process. Des.*, vol. 23, p. 194, 1984.
- [34] H. Kehiaian, Grolier, Benson, «Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasi chemical theory in term of group surface interactions,» *Journal de Chimie Physique*, vol. 75, pp. 11-12, 1978.
- [35] P. Flory, Huggins , «Solution of long chain compound,» *J. Chem. Phys.*, vol. 9, p. 440, 1941.
- [36] A. Bondi, «Van der Waals volumes and Radii,» *The J. of Physical Chemistry*, vol. 68, p. 3, 1964.
- [37] P. B. M. Claudy, Bonnetot, Létoffe, «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.
- [38] B. ., G. ., I. Boudouh, «Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 216, pp. 764-770, 2016.
- [39] I. Boudouh , Barkat, Gonzalez ,Djamai, « Solid-liquid equilibria of indole binary systems,» *Thermochimica Acta*, vol. 644, pp. 13-19, 2016.
- [40] M. O'Neill, «Single element heater arrangement for an analytic instrument. United States Patent,» vol. 3, pp. 527- 923, 8 September 1970.
- [41] E. T. C. Yokoyama, «Solid-liquid equilibria of six binary mixtures containing indole,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, p. 583–586, 1993.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] C. Peters, Mukherji, Weber, «Unifac modelling of multicomponent nonaqueous phase liquids containing polycyclic aromatic hydrocarbons,» *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 18, p. 426– 429, 1999.
- [45] H, «Le Chatelier. Bull. soc. Fr. Minéral,» vol. 10, p. 203, 1887.

Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

- [46] S. Boersma. theory , «of differentia thermal analysis and new methods of measurement and interpretation,» *J. Am. Cer. Soc.*, vol. 38, pp. 281- 83, 1955.
- [47] 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.
- [48] J. Bross, «Mesure des enthalpies de changement d'état au microcalorimètre Calvet. Microcalorimétrie et the rmogénèse,» *Colloque du CNRS Mar seille*, 29 Juillet 1965.
- [49] 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.
- [50] E. Watson, O'Neill, Justin, N Brenner, «Principle of differential scanning calorimeter,» *Anal. Chem*, vol. 36, pp. 1238 -1245, 1964.
- [51] M. O'Neill, «Measurement of exothermic transitions by Differential Scanning Calorimetry,» *Anal. Chem*, vol. 47, pp. 630 - 637, 1975.
- [52] J. Hakl, «Power scanning calorimetry (PSC),» *Thermochim Acta*, vol. 85, pp. 357-359, 1985.
- [53] G. Lombardi, (Ed) For better thermal analysis. International Confederation for Thermal Analysis(ICTA), Rome, 1977.
- [54] J. Hill(Ed.), For Better Thermal Analysis and Calorimetry, ICTA, III1991.
- [55] E. Watson, O'Neil, «A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis,» *Anal. Chem*, vol. 36(7), pp. 1233 -1238, 1964.
- [56] E. Watson, O'Neil., «Differentiel microcalorimeter. United States Patent,» vol. 3, pp. 263- 484 , 2 August 1966.
- [57] N. S. Norem, «Material holder. United States Patent,» vol. 3, pp. 732 -722, 15 May1973.
- [58] H. Bullinger. Friesel, «Fabrication method for instrument material holder,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 330- 933, 25 May 1982.
- [59] M. O'Neill, «Baseline control for a differential scanning calorimeter,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 530- 608, 23 July 1985.
- [60] E. Dosch, «A scanning calorimeter based on a transistor junction,» *Thermochim. Acta*, vol. 8, pp. 93 - 95, 1974.
- [61] J. Commerçon, «Travaux non- publiés,» 1982.
- [62] M. O'Neill, «Circuit for heating and sensing with a single element,» *United States Patent*, vol. 5, pp. 098 - 196, 24 March 1992.
- [63] R. Danley, «Power compensation differential scanning calorimeter. United States Patent,» vol.

Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

6, pp. 428- 203, 6 August 2002.

- [64] C. M. Zahra. Zahra, «The PerkinElmer 1020 series thermal analysis,» *Thermochim Acta*, pp. 276-161-174, 1996.
- [65] E. L. Calvet, Gambino, Michel a.t.d., «quantitative Applications aux orthophosphate de K et de Na Bull,» *Soc. Chim. Fr*, pp. 2208- 2211, 1964.
- [66] . P.-M. Claudy, Bonnetot, Létoffé, «Détermination des constantes thermodynamiques des hydrures simples et complexes de l'aluminium. III. Enthalpie de formation de AlH_3 a et $AlH_3 y$,» *Thermochim Acta*, vol. 27, pp. 205-211, 1978.
- [67] J.-L. L. L. Petit, Sicard, Eyraud, Dispo, «sitif simple d'analyse enthalpique différentielle,» *CR. Acad. Sci. Paris*, pp. 1961- 252, 1740.
- [68] A. O. Paillet, Barberi, Hartmunshenn, *Bull Soc. Chim. Fr*, vol. 8, pp. 3092- 3097, 1972.
- [69] D. Miller, Hohne, «Umbau eines mikrodifferentialkalorimeters vom Typ M.C.B von P Barberi zu einem Vers. treckungskalorimeter,» *Thermad him Acta*, vol. 40, pp. 137-144, 1980.
- [70] W. Lugscheider, «Die Differential Thermoanalyse zur Bestimmung der Schmelzenthalpien von Metallen und Legierungen bei Temperaturen bis 1200 C°. Berichte der Bunsen Gesellschaft für physicalische Chemie,» vol. 71, pp. 228 -235, 1967.
- [71] J. Mercier, «New differential scanning calorimeter new thermochemical appli,» *cations,J. Thermal Anal*, vol. i4, pp. 161-171, 1978.
- [72] R. Marano, «New SETARAM Calvet differential scanning calorimeter,» *Thermochim Ada*, vol. 26, pp. 27-37, 1978.
- [73] L. Benoist, «New experimental vessels for the C 80 calorimeter,» *Thermochim Acta*, vol. 119, pp. 223 - 224, 1987.
- [74] J. W. Schaefer, Danley, «Thermopile differential thermal analysis sensor,» *United States Patent*, vol. 5, pp. 288 - 147, 22 February 1994.
- [75] P. Ross, Goldberg, «A scanning microcalorimeter for thermally induced transitions in solution,» *ThermnNhim Acta*, vol. 10, pp. 143 - 151, 1974.
- [76] P. A.-. C. Claudy, Mi Létoffé, Bayol, Bonnet. , «Réalisation d'un capteur thermique de haute sensibili application à l'étude du comportement thermi. que des solutions de lysozyme et d'horhumaine de croissance mone biosynthétique,» *Thermorhim Acta*, 1990.
- [77] L. C. P. J.-M. C. Claudy, «Device for detecting a themal phenomenon occurring in a product,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 925 - 314, 15 May 1990.

Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats

- [78] T. H. A. Ozawa, Isozaki, Negishi., «A new type of quantitative differential thermal analysis,» *Thermochim Acta*, vol. 1, pp. 545 - 553, 1970.
- [79] T. Ozawa, «A new method or quantitati e differential thermal analysis,» *Bull Chem. Soc. Japan*, vol. 39(10), pp. 2071- 2085, 1966.
- [80] S. Dallek, Kabacoff, «The use of Boersma type d.s.c. in the measurement of exothermic transitions,» *Thermochim Acta*, vol. 57, pp. 99-104, 1982.
- [81] J. D. Harden, Vassalo, «Differential Thermal Analysis sample cell,» *United States Patent*, vol. 3, pp. 554 - 002, 17 February 1967.
- [82] P. Pacor, «Applicability of the Dupont 900 DTA apparatus in quantitative differential thermal analysis,» *Anal. Chim. Acta*, vol. 37, pp. 200 - 208, 1967.
- [83] L. Woo, «Differential thermal analysis cell,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 095 - 453, 20 June 1978.
- [84] R. J. Biltonen, Mountcastle, Suurkuust, «Differential calorimeter based on the heat leak principle,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 255 - 96I, 17 March 1981.
- [85] R. Johnson, «Method and apparatus for calorimetric differential thermal analysis,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 350- 446, 21 September 1982.
- [86] N. R. Nakamura , Kinoshita, «Heat flux type differential scanning calorimeter,» *United States Patent*, vol. 6, pp. 390- 669, 21 May 2002.
- [87] R. Danley, «Dilferential scanning calorimeter,» *United States Patent Application*, p. 20020021740, 21 February 2002.
- [88] G. J. Dallas, Groth, Kelly, «Improved d.s.c, perlomiance using Tzero technology,» *Thermal Trends Fall*, vol. 8(2), pp. 3 - 4, 2001.
- [89] R. J. Danley, Kelly, Groth, «Improved d.s.c. performance using Tzero technology,» *International Labmate*, vol. 42, pp. 30-31, 2001.
- [90] K. Klimova, J. Leitner, DSC study and phase diagrams calculation of binary systems of paracetamol, *Thermochimica Acta*, vol 550, pp. 59– 64, (2012).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude des diagrammes d'équilibres entre phases constitue un outil efficace dans la résolution des problèmes rencontrés dans divers domaines d'application, tel que dans le domaine des composés pharmaceutiques. Ces diagrammes, souvent utilisés à l'échelle industrielle, permettent de mieux appréhender le comportement des constituants purs en mélange.

Nous avons calculé les coefficients d'activité d'une série de systèmes formés par le paracétamol et la caféine, l'acide ascorbique et l'acide citrique. Le calcul des coefficients d'activité est élaboré par un logiciel informatique sous licence (ProSim).

Les trois systèmes de la série homologue étudiée sont à eutectique simple. Pour chaque système, la température eutectique est inférieure à la température de fusion du paracétamol pur. Les valeurs des coefficients d'activité des trois systèmes sont proche de l'unité ($\gamma=1$) ce qui confirme que les systèmes étudiés sont presque idéal.

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 mélanges binaires de type pharmaceutique 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 étudiés. 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.

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

Conclusion Générale

dans le modèle UNIFAC. Dans notre cas, 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.

En perspectives, il serait intéressant d'élargir cette étude à des systèmes ternaires et des molécules polycycliques de différentes polarités, et de tester par la suite des modèles à contribution de groupes (COSMO-RS, DISQUAC, ...).

Résumé:

Notre étude préalablement intéressés à la modélisation de solubilités de binaires formés du paracétamol en solution dans la caféine, l'acide ascorbique, et l'acide citrique (série homologue) par des méthodes basée sur les contributions de groupes. Afin d'estimer leurs propriétés thermodynamiques.

Pour l'étude des équilibres solide-liquide de ces systèmes, on a appliqué le modèle UNIFAC modifié, dans ses deux versions de Gmehling et Larsen, ceci en tenant compte des interactions énergétiques entre les groupements fonctionnels.

L'analyse et la discussion des résultats obtenus nous ont permis de connaître les limites d'application de ces méthodes aux systèmes formés des molécules de type pharmaceutique et la détermination des propriétés thermodynamique des systèmes étudiés, en particulier les coefficients d'activité.

Mot clés: Coefficient d'activité, Equilibres solide-liquide, Méthode de contribution de groupes, UNIFAC, Paracétamol, ProSim.

Abstract:

Our study previously interested in the modeling of solubilities of binaries formed of paracetamol in solution in caffeine, ascorbic acid, and citric acid (homologous series) by methods based on group contributions. In order to estimate their thermodynamic properties.

For the study of the solid-liquid equilibria of these systems, we applied the modified UNIFAC model, in its two versions of Gmehling and Larsen, this taking into account the energy interactions between the functional groups.

The analysis and the discussion of the results obtained allowed us to know the limits of application of these methods to the systems formed of molecules of pharmaceutical type and the determination of the thermodynamic properties of the studied systems, in particular the activity coefficients.

Key words: Activity coefficient, Solid-liquid equilibrium, Group contribution method, UNIFAC, Paracetamol, ProSim.

ملخص:

في هذا العمل ، نحن مهتمون بتحديد قابلية الذوبان للمزائج الثنائية من الباراسيتامول في محلول الكافيين ، وحمض الأسكوربيك ، وحمض الستريك (سلسلة متماثلة). من أجل دراسة التوازن سائل-صلب لهذه الأنظمة قمنا بتطبيق نموذج إينفاك المطور بنسخته Gmehling و Larsen مع الأخذ بالاعتبار التأثيرات الطاقوية بين المجموعات الوظيفية للجزيئات.

تحليل و مناقشة النتائج المتحصل عليها مكننا من معرفة مدى صلاحية تطبيق هذه الطرق و النماذج على الأنظمة المكونة من جزيئات ذات وزن جزيئي كبير و تحديد الخصائص الترموديناميكية للأنظمة المدروسة و على الأخص معاملات الفعالية.

الكلمات المفتاحية: معاملات الفعالية, التوازن سائل-صلب, طرق إسهام مجموعة, إينفاك, الباراسيتامول, ProSim.