



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



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

Mémoire de Fin d'Etude  
En vue de l'obtention du diplôme de  
**MASTER ACADEMIQUE**  
Domaine: Sciences et Technologies  
Filière : Industrie Pétrochimique  
Spécialité : Génie de Raffinage

Présenté par:  
Mr Keddar Younes  
Mr Guitoubi Elhachemi  
Mr Beldjani Abdelkahar

### Thème

**Modélisation thermodynamique des  
équilibres solide-liquide de systèmes  
ternaires hydrocarbonés**

Soutenu publiquement le 13/06/2022 devant le Jury composé de:

Me	Kaouther. AHMOUDA	Président	M.C.B	Université d'El Oued.
Mr	Abdelmadjid. GUERRAM	Examineur	M.A.A	Université d'El Oued.
Mr	Issam. BOUDOUH	Rapporteur	M.C.A	Université d'El Oued.

2021/2022



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



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

Mémoire de Fin d'Etude  
En vue de l'obtention du diplôme de  
**MASTER ACADEMIQUE**  
Domaine: Sciences et Technologies  
Filière : Industrie Pétrochimique  
Spécialité : Génie de Raffinage

Présenté par:  
Mr Keddar Younes  
Mr Guitoubi Elhachemi  
Mr Beldjani Abdelkahar

### Thème

**Modélisation thermodynamique des  
équilibres solide-liquide de systèmes  
ternaires hydrocarbonés**

Soutenu publiquement le 13/06/2022 devant le Jury composé de:

Me	Kaouther. AHMOUDA	Président	M.C.B	Université d'El Oued.
Mr	Abdelmadjid. GUERRAM	Examineur	M.A.A	Université d'El Oued.
Mr	Issam. BOUDOUH	Rapporteur	M.C.A	Université d'El Oued.

2021/2022



## *Dedicas*

*Je voudrais tout d'abord remercier Dieu Allah Tout-Puissant, qui représente pour moi la source de force et d'autorité pour y parvenir*

*Au propriétaire d'une biographie parfumée et d'une pensée éclairée, car il a eu le premier crédit pour mon éducation supérieure (mon père bien-aimé), que Dieu prolonge sa vie.*

*A celle qui m'a mis sur le chemin de la vie, m'a calmé, et a pris soin de moi jusqu'à ce que je devienne vieux (ma chère mère), que Dieu bénisse son âme.*

*À mes frères, qui ont eu un grand impact sur de nombreux obstacles et difficultés, à ma grand-mère, dont les prières m'ont accompagné à chaque pas, et à tous mes oncles et tantes en particulier, et à ma famille en général, qui se sont sacrifiés pour mon ascension*

*À mes amis et proches les plus chers, Z.Y.H, nachoia b, ahmed mesbahi, jdamel gennouni, kfi, dadda, salah eddine fekih et la liste continue Merci beaucoup*

*Et n'oubliez pas ma famille sportive de soutien L'entente Sportsive djamaa Vous êtes un bon lien et un cœur battant.*

*Keddar youner*



*Dédicace*

*À l'exemple de l'amour et du sacrifice au cœur tendre A*

*celle qui t'a toujours tendu la main, ma mère*

*À l'exemple de la patience et de la foi et au symbole du  
sacrifice*

*Et le Nil et le don, que Dieu le préserve et prolonge sa vie,  
mon cher père*

*A ceux qui ont été solidaires et solidaires dans les moments les  
plus difficiles, voici mes amis*

*Djafar Bouzidi et Ammar djalloul, Abdelkader Belila, Bachir  
Rezeg, Ilyas et Masoud Kenioua, Yasser Ben Ticha, ahmima  
elhadi et Ali guittoubi*

*Et à tout le régiment scout, martyr laïb Ammar*

*Et au symbole de l'innocence, aux étoiles qui illuminent  
mon monde, pour toi, Safiya, ma sœur, et mes nièces, qatra  
nada et Rayana.*

*Et à mes frères et sœurs, Fatéma et Yacin, Abir, Zakaria,  
Rabab et Ferdous*

*Que Dieu vous bénisse et dirige vos pas*

*Guittoubi mohamed el\_hachmi*



*Dédicace*

*En expression de ma gratitude, je dédie cet humble travail à ceux à qui, en quelque terme que ce soit, je n'ai pas pu exprimer mon amour sincère.*

*A l'homme ma précieuse offrande de Dieu à qui je dois ma vie, mon succès et tout mon respect : mon cher père.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a pas rejeté mes exigences et qui n'a ménagé aucun effort pour me plaire : ma mère aimante.*

*A mes chers frères. à mes camarades.*

*Sans oublier mes partenaires, leur soutien moral, leur grande patience à mon égard et leur compréhension tout au long de ce projet.*

*Dévouement*

*Beldjani abdelkàhar*

## **Remerciements**

*Nous remercions le bon Dieu, pour le courage qu'il nous a donné pour surmonter toutes les difficultés durant nos années d'étude.*

*Ce travail est le fruit de la collaboration de plusieurs personnes qui méritent toute notre gratitude.*

*Nous remercions vivement notre encadreur **Monsieur Issam BOUDOUH** qui nous avons fait le grand honneur de diriger ce travail. Votre compréhension, votre collaboration et vos précieuses directives nous ont été d'un grand secours afin de mener à bien notre mémoire.*

*Je tiens de même manière à exprimer toute ma gratitude envers **Monsieur Juan Antonio Gonzalez**, Professeur à l'Université de Valladolid, Espagne, pour avoir accueilli notre encadreur au sein du Laboratoire GETEF. Que **Kazuhiro Tamura**, Professeur à l'Université de Kanazawa, Japan, trouve ici nos remerciements pour son aide et ses connaissances en modélisation par le modèle UNIFAC.*

*Egalement, nous remercions vivement les différents Membres du Jury qui nous avons fait le très grand honneur d'accepter de juger notre travail.*

*Je ne saurais, enfin, oublier de remercier tous mes enseignants et collègues et tous ceux qui m'ont aidés de près ou de loin.*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : FORMALISME THERMODYNAMIQUE**

Introduction.....	6
I.1. Fonctions de mélange.....	6
I.1.1 Grandeurs molaires partielles.....	6
I.1.2 Relation d'Euler.....	7
I.1.3 Grandeur de mélange.....	7
I.2. Notions sur le potentiel chimique.....	9
I.2.1 Définition.....	9
I.2.2 Potentiel thermodynamique.....	9
I.2.3 Expression de Gibbs Duhem.....	10
I.3. Fugacité et activité.....	11
I.3.1 Définition de la fugacité.....	11
I.3.2 Propriétés de la fugacité.....	11
I.3.3 Notion d'activité.....	11
I.3.4 Propriétés de l'activité.....	12
I.4. Les mélanges.....	12
I.4.1 Solution idéale.....	12
I.4.2 Solution réelle.....	12
I.4.2.1 Grandeur d'excès.....	13
I.4.2.2 Notions sur les coefficients d'activité.....	13
I.5. Solutions régulières.....	14
I.5.1 Définition.....	14
I.5.2 Applications.....	14
I.6. Solutions associées.....	14
I.6.1 Liaison hydrogène.....	14
I.6.2 Association des constituants physico-chimiques.....	15
I.6.3 Auto-association.....	15
I.7. Etat standard.....	15
I.7.1 Convention symétrique.....	16
I.7.2 Convention dissymétrique.....	16
I.7.3 Relation de passage entre les propriétés thermodynamiques.....	16
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	17

## **Chapitre II : NOTIONS SUR LES EQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE**

Introduction.....	18
II. 1. Conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-liquide.....	18

II.1.1 Transition du premier ordre .....	18
II.1.2 Transition du second ordre .....	20
II.2. Composés définis .....	22
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	23

### **Chapitre III : PROCESSUS DE CALCUL ET MODELES DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE**

Introduction.....	24
III. 1. Méthode de contribution des sous structures .....	24
III.2. Le modèle DISQUAC.....	25
III.3. Modèle de Wilson.....	26
III.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids).....	27
III.5. Modèle UNIFAC .....	28
III.5.1 Partie combinatoire.....	28
III.5.2 Partie résiduelle .....	29
III.5.3 Groupements fonctionnels .....	30
III.5.4 Domaines d'application du modèle UNIFAC .....	31
III.5.5 Modification du modèle UNIFAC (Weidlich et Gmehling, Dortmund).....	31
III.5.5.1 Terme combinatoire.....	31
III.5.5.2 Terme résiduel .....	32
III.5.6. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby).....	33
III.7. Identification paramétrique.....	34
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	35

### **Chapitre IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION**

Introduction.....	37
IV.1 Matériels et méthodes.....	37
IV.1.1 Produits chimiques .....	37
IV.1.2 Procédure et résultats expérimentaux.....	38
IV.2 Résultats et discussion .....	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	52

<b>Conclusion générale .....</b>	<b>55</b>
----------------------------------	-----------

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1</b> Exemples de molécules de solutés pouvant s'auto-associer .....	15
--	----

### Chapitre II

<b>Figure II.1:</b> Transition du premier ordre .....	19
---	----

<b>Figure II.2:</b> Transition du type lambda [3-5].....	21
--	----

### Chapitre IV

<b>Figure IV.1 :</b> Diagramme d'équilibre solide-liquide du biphenyle (1) en solution avec du n-tétracosane (2).....	41
---	----

<b>Figure IV.2 :</b> Diagramme d'équilibres solide-liquide du système ternaire biphenyle (1) + n-tétracosane (2) + dibenzofurane (3) pour $x_3/x_2 = 3$ .....	45
---	----

<b>Figure IV.3</b> Diagramme d'équilibres solide-liquide du système ternaire Dibenzofurane (1) + n-tétracosane (2) + biphenyle (3) pour $x_3/x_2 = 3$ . .....	46
---	----

<b>Figure IV.4 :</b> Diagramme d'équilibres solide-liquide du système ternaire n-tétracosane (1) + biphenyle(2) + dibenzofurane (3) pour $x_3/x_2 = 3$ . .....	47
--	----

<b>Figure IV.5</b> Diagramme solide-liquide du système ternaire : A) Équilibre solide-liquide basé sur des données expérimentales (points noirs) ; B) Modèle UNIFAC ; C) UNIFAC-Lyngby (version Larsen); (D) UNIFAC-Dortmund (version Gmehling); E) Modèle idéal.....	48
---	----

<b>Figure IV.6:</b> Equilibre liquide solide du système biphenyle (1) + n-tétracosane (2).....	49
--	----

## Liste des tableaux

### Chapitre IV

<b>Tableau IV.1</b> Composés utilisés dans ce travail.....	39
<b>Tableau IV.2</b> : Propriétés physiques des composés purs.....	39
<b>Tableau IV.3</b> : Équilibres solide-liquide du système binaire biphenyle (1) + n-tétracosane (2) à 0,101325 MPaa .....	40
<b>Tableau IV.4</b> : Équilibres solide-liquide du système ternaire (n-tétracosane + dibenzofurane + biphenyle).....	41
<b>Tableau IV.5</b> : Équilibres solide-liquide du système ternaire (n-tétracosane + dibenzofurane + biphenyle).....	42
<b>Tableau IV.6</b> : Équilibres solide-liquide du système ternaire (n-tétracosane + dibenzofurane + biphenyle).....	42
<b>Tableau IV.7</b> : Paramètres et écarts-types de l'ajustement polynomial .....	43
<b>Tableau IV.8</b> : Coordonnées des points eutectiques ( $x_{leu}$ , $T_{eu}$ ) pour les mélanges biphenyle (1) + n-tétracosane (2) calculées selon les versions UNIFAC et le modèle de solubilité idéale (IDSM).....	44
<b>Tableau IV.9</b> : Écarts moyens absolus entre les valeurs expérimentales et prédites des versions UNIFAC et du modèle de solubilité idéale (IDSM) pour les mélanges biphenyle (1) + n-tétracosane (2) + dibenzofurane (3).....	44
<b>Tableau IV.10</b> : Coordonnées eutectiques du système ternaire biphenyle (1) + n-tétracosane (2) + dibenzofurane (3).....	48
<b>Tableau IV.11</b> : Paramètres structuraux et d'interaction pour chaque groupe impliqué dans le système (n-tétracosane + dibenzofurane + biphenyle) .....	48
<b>Tableau IV.12</b> : Paramètres binaires ( $a_{m,n}$ ) des versions du modèle UNIFAC .....	49

# TABLE DE NOTATIONS

## TABLE DE NOTATIONS

### Lettres majuscules

$A_{wk}$	:	Surface de Van der Waals (cm <sup>2</sup> /mol)
$C_i$	:	Concentration molaire du constituant i
$C^\circ$	:	Concentration à l'état de référence
$C_p$	:	Capacité calorifique (J.K <sup>-1</sup> )
$C_p^{M,id}$	:	Capacité calorifique de mélange dans une solution idéale (J.K <sup>-1</sup> )
$C_p^E$	:	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 <sup>-1</sup> )
$\bar{G}_i$	:	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 <sup>-1</sup> )
HAP	:	Hydrocarbure aromatiques polycyclique
$H^E$	:	Enthalpie d'excès
$H^M$	:	Chaleur de mélange ou enthalpie de mélange (J.mol <sup>-1</sup> )
$H^{M,id}$	:	Enthalpie de mélange dans une solution idéale (J)

## TABLE DE NOTATIONS

---

$\bar{H}_i^{0,l}, \bar{H}_i^{0,s}$	:	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 ( $\text{J.K}^{-1}$ )
$S^E$	:	Entropie d'excès
$S^{M,id}$	:	Entropie de mélange dans une solution idéale ( $\text{J.K}^{-1}$ )
$S_{comb}^E$	:	Entropie combinatoire d'excès
$S_{id}^M$	:	Entropie de mélange dans une solution idéale ( $\text{J.K}^{-1}$ )
$S_{comb}^M$	:	Entropie combinatoire de mélange
T	:	Température (K)
$T^\circ$	:	Température de référence (K)
$T_E$	:	Température de l'eutectique
$T_f$	:	Température de fusion
$T_{tr}$	:	Température de transition
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 ( $\text{cm}^3$ )
$\bar{V}_i^*$	:	Volume molaire partielle du constituant i.

## TABLE DE NOTATIONS

---

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

### Lettres grecques

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

# TABLE DE NOTATIONS

---

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

## Lettres minuscules

$a_1^\phi$	:	Activité du composé i dans la phase $\phi$
$a_i$	:	Activité du composé i
$a_{mn}, a_{mn}$	:	Paramètres d'interactions entre les groupes m et n
$f_i$	:	Fugacité du constituant i
$f_0$	:	Fugacité dans l'état de référence
$g$	:	Energie de Gibbs molaire (J.mol <sup>-1</sup> )
$g_{12}$	:	Paramètre énergétique (J.mol <sup>-1</sup> )
$g_{st}$	:	Enthalpie libre molaire d'inter-échange (J.mol <sup>-1</sup> )
$g_{ij}$	:	Energie molaire d'interactions entre le composé i et j
$h$	:	Enthalpie molaire (J.mol <sup>-1</sup> )
$h_{st}$	:	Paramètre énergétique d'inter-échange du modèle réseau rigide (J.mol <sup>-1</sup> )
$i$	:	Relatif au constituant i
$k$	:	Constante de Boltzmann
$q_i$	:	Surface relative de Van der Waals du composé i (cm <sup>2</sup> )
$r_i$	:	Volume relatif de Van der Waals (cm <sup>3</sup> )
$x_1, x_2$	:	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

En général, le comportement de phase des mélanges binaires fournit un aperçu utile mais limité de la nature du comportement de phase des mélanges fluides multi-composants [1]. C'est pourquoi nous avons étudié les mélanges ternaires, qui sont plus représentatifs des équilibres multi-composants fluide-phase que du comportement binaire des fluides.

En outre, la connaissance des équilibres solide-liquide (SLE) des mélanges ternaires contenant des composés aromatiques et aliphatiques présente un intérêt considérable dans l'industrie chimique et pétrochimique. Il facilite la compréhension du comportement des phases pour empêcher la précipitation d'un solide lors de l'exploitation, du transport et du stockage de mélanges particulièrement complexes présents dans les réservoirs de fluides et les pétroles bruts. La précipitation de cire [1-9] et la formation d'hydrates de méthane [10-15] ont été largement étudiées dans la littérature pour éviter les problèmes d'assurance de l'écoulement, entre autres applications. Des échantillons contenant du biphenyle, des n-alcanes lourds ou du dibenzofurane ont été proposés comme matériaux de stockage d'énergie thermique ou fluides caloporteurs [16-18].

À notre connaissance, les systèmes multi-composants (ternaires et plus) contenant des alcanes lourds et aromatiques ont été rarement étudiés. L'équilibre solide-liquide de l'octadécane et de la nonadécane dans les solvants binaires formés par le cyclohexane et l'heptane ou l'éthanol, et l'équilibre solide-liquide de l'eicosane dans les solvants binaires formés de 2-propanol avec du cyclohexane, du trichloréthylène ou du tétrachloréthylène ont été mesurés par Domanska et al. [19]. Paunovic et Mehrotra ont étudié les transformations de phase de trois n-alcanes : l'hexadécane, l'octacosane et l'hentétracontane et leurs mélanges binaires et ternaires [20]. L'équilibre solide-liquide du système ternaire (cyclohexane + benzène + 2-heptanone) a été déterminé par Joh et al. [21] en utilisant la méthode visuelle synthétique. La qualité des différentes méthodes de contribution de groupe pour la prédiction des équilibres solide-liquide a été évaluée à partir des données ternaires de plusieurs systèmes pris de « Dortmund Data Bank ». Les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus par le modèle unifac original (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients), l'UNIFAC modifié suggéré par Larsen et al. [22] (également appelé version UNIFAC-Lyngby), le modèle UNIFAC modifié proposé par Gmehling et al. [23] (connu sous le nom de version UNIFAC-Dortmund), et le modèle ASOG (Analytical Solutions of Groups) présenté dans Kojima et Tochigi [24] et Tochigi et coll. [25]. La version UNIFAC-Dortmund a fourni les prédictions les plus fiables [21].

# INTRODUCTION GENERALE

---

Les surfaces liquidus de quatre ternaires contenant des n-alcane consécutifs (C14 à C21) ont été étudiées par Metivaud et al. à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC) [26]. Le modèle DISQUAC (Dispersive Quasi-Chemical group contribution) a été appliqué par Gonzalez et al. [27] pour prédire la solubilité des mélanges contenant un aromatique, un *n*-alcane, un cyclohexane ou un 1-alcane. Coutinho et Daridon [28-32] ont proposé une version prédictive du modèle de coefficient d'activité UNIQUAC (Universal Quasichemical) utilisant les propriétés des composés purs et la composition des fluides pour décrire la formation des paraffines. Au cours de la dernière décennie, Baelhadj et al. [33, 34] a rapporté des équilibres liquides solides (LED) des (systèmes ternaires (hexacosane + dibenzofurane + biphenyle) et (docosane + dibenzofurane + biphenyle). Bessa et al. [35] a fourni de nouvelles données binaires relatives à l'équilibre solide-liquide de plusieurs esters éthyliques d'acides gras et du p-xylène. Robustillo et al. [36] ont récemment présenté des données binaires et ternaires expérimentales sur les mélanges d'esters éthyliques d'acides gras et de décylbenzène et ont largement étudié l'équilibre solide-liquide de mélanges binaires et ternaires d'esters éthyliques seuls [37-40] ou en présence de paraffines légères [41-43] et de cycloalcanes [44].

Le mémoire est organisé en quatre chapitres. Dans le chapitre I, nous présenterons brièvement des notions de base sur le volet chimique de la thermodynamique. Dans le second chapitre, nous décrirons le concept d'équilibre de phases, l'utilisation des diagrammes de phases, en particulier dans le cas des équilibres solide-liquide. Dans le chapitre III, seront détaillés les modèles les plus usuels recensés dans la littérature et ce pour les types d'équilibres à étudier. Nous décrirons dans le chapitre IV 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 formés de molécules à haut poids moléculaire afin de dégager l'évolution des solubilités des systèmes précurseurs mesurés. Une conclusion générale terminera notre travail.

# INTRODUCTION GENERALE

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. D.W. Jennings and K. Weispfennig, *Fluid Phase Equilib.*, 27, 227 (2005).
2. E. Burger, T. Perkins and J. Striegler, *J. Pet. Technol.*, 1075, 33 (1981).
3. H.P. Roenningsen, B. Bjoerndal, A. Baltzer Hansen and W. Batsberg Pedersen, *Energy Fuels*, 895, 5 (1991).
4. A. Hammami and M. Raines, *SPE Journal*, 9, 4 (1999).
5. J.A. Coutinho, B. Edmonds, T. Moorwood, R. Szczepanski and X. Zhang, *Energy Fuels*, 1081, 20 (2006).
6. B. Coto, C. Martos, J. Espada, M. Robustillo, J. Peña and S. Gómez, *Energy Fuels*, 1294, 23 (2009).
7. B. Coto, C. Martos, J.J. Espada, M.D. Robustillo and J.L. Peña, *Fuel*, 1087, 89 (2010).
8. B. Coto, C. Martos, J.J. Espada and M.D. Robustillo, *Wax Precipitation in Flow Assurance Problems*, in: S. Xiu (Ed.) *Oil: Production, Consumption and Environmental Impact*, Nova Science Publishers, Inc. (2011).
9. M.a.D. Robustillo, B. Coto, C. Martos and J.J. Espada, *Energy Fuels*, 6352, 26 (2012).
10. E.D. Sloan and C.A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, CRC Press, (2007).
11. E.D. Sloan, C.A. Koh and A.K. Sum, *Energies*, 1991, 3 (2010).
12. E.D. Sloan, C.A. Koh and A. Sum, *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*, Elsevier Science, 2010.
13. D.É.S.d. Menezes, T.W. Ralha, L.F.M. Franco, P.d.A. Pessôa and M.D.R. Fuentes, *Braz. J. Chem. Eng.*, 403, 35 (2018).
14. D.É.S. de Menezes, A.K. Sum, A. Desmedt, P. de Alcântara Pessôa Filho and M.D.R. Fuentes, *Chem. Eng. Sci.*, 115149, 208 (2019).
15. D.É.S. de Menezes, P. de Alcântara Pessôa Filho and M.D.R. Fuentes, *Fluid Phase Equilib.*, 1122590, 518 (2020).
16. D. Cabaleiro, M. Pastoriza-Gallego, M. Piñeiro, J. Legido and L. Lugo, *J. Chem. Thermodyn.*, 80, 50 (2012).
17. K. Sun, Y. Kou, H. Dong, S. Ye, D. Zhao, J. Liu and Q. Shi, *J. Mater. Chem. A*, 1213, 9 (2021).
18. G. Collin, H. Höke, *Benzofurans*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, in, Wiley-VCH, Weinheim, (2007).
19. U. Domańska, *Fluid Phase Equilib.*, 217, 35 (1987).
20. I. Paunovic and A.K. Mehrotra, *Thermochimica acta*, 27, 356 (2000).
21. R. Joh, J. Kreutz and J. Gmehling, *J. Chem. Eng. Data*, 886, 42 (1997).

## INTRODUCTION GENERALE

---

22. B.L. Larsen, P. Rasmussen and A. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2274, 26 (1987).
23. J. Gmehling and J. Li, M. Schiller, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 178, 32 (1993).
24. K. Kojima and K. Tochigi, *Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG-Method*; Kodansha-Elsevier: Tokyo, (1979).
25. K. Tochigi, D. Tiegs, J. Gmehling and K. Kojima, *J. Chem. Eng. Jpn.* 453, 23 (1990).
26. V. Metivaud, F. Rajabalee, H.A. Oonk, D. Mondieig and Y. Haget, *Can. J. Chem.*, 332, 77 (1999).
27. J.A. González, M. Zawadzki and U. Domanska, *J. Mol. Liq.*, 134, 143 (2008).
28. J.A. Coutinho and J.-L. Daridon, *Energy Fuels*, 1454, 15 (2001).
29. J.A. Coutinho, J. Pauly and J. Daridon, *Braz. J. Chem. Eng.*, 411, 18 (2001).
30. J.A. Coutinho, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 4870, 37 (1998).
31. J.A. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.*, 447, 158 (1999).
32. J.A. Coutinho, C. Dauphin and J. Daridon, *Fuel*, 607, 79 (2000).
33. A.C. Baelhadj, O. Dahmani, R. Mahmoud, N.F. Cherif, *J. Mol. Liq.*, 134, 198 (2014).
34. A. Chikh Baelhadj, O. Dahmani, R. Mahmoud, F. Mutelet, M. Bouroukba, M. Dirand, *J. Chem. Eng. Data*, 1991, 59 (2014).
35. L.C.B.A. Bessa, M.D. Robustillo, A.J. de Almeida Meirelles and P. de Alcântara Pessôa Filho, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, 137 (2019).
36. M.D. Robustillo, L.C.B.A. Bessa and P. de Alcântara Pessôa Filho, *Fluid Phase Equilib.*, 112874, 530 (2021).
37. M.D. Robustillo, D.F. Barbosa, A.J. de Almeida Meirelles and P. de Alcântara Pessôa Filho, *Fluid Phase Equilib.*, 58, 339 (2013).
38. M.D. Robustillo, D.F. Barbosa, A.J. de Almeida Meirelles and P. de Alcântara Pessôa Filho, *Fluid Phase Equilib.*, 272, 358 (2013).
39. M.D. Robustillo, D.F. Barbosa, A.J. de Almeida Meirelles and P. de Alcântara Pessôa Filho, *Fluid Phase Equilib.*, 188, 361 (2014).
40. M.D. Robustillo, D.F. Barbosa, A.J. de Almeida Meirelles and P. de Alcântara Pessôa Filho, *Fluid Phase Equilib.*, 85, 370 (2014).
41. M.D. Robustillo, D.F. Parra, A.J. de Almeida Meirelles and P. de Alcântara Pessôa Filho, *Fluid Phase Equilib.*, 83, 426 (2016).
42. L.C.B.A. Bessa, M.D. Robustillo, B.C. Marques, C.C. Tadini and P. de Alcântara Pessôa Filho, *Fuel*, 1132, 237 (2019).

## INTRODUCTION GENERALE

---

43. M.D. Robustillo, A.J. de Almeida Meirelles and P. de Alcântara Pessôa Filho, *Fluid Phase Equilib.*, 157, 409 (2016).
44. M.D. Robustillo, L.C.B.A. Bessa, A.J. de Almeida Meirelles and P. de Alcântara Pessôa Filho, *Fuel*, 303, 220 (2018).

# **CHAPITRE I**

## **FORMALISME THERMODYNAMIQUE**

## Introduction:

La connaissance des données thermodynamiques dans l'étude des milieux polyphasiques est nécessaire pour l'optimisation et le design des procédés chimiques. Le modèle des solutions idéales est utilisé pour fournir une première approximation et une référence, mais les déviations par rapport à l'idéalité sont fréquemment importantes. Ces déviations, dues aux forces d'interactions entre les molécules (intramoléculaires et intermoléculaires), alors que les grandeurs caractéristiques du mélange seront différentes. Dans le premier cas, l'enthalpie de mélange est nulle ; on dit que le mélange idéal, quelque soit l'état physique du mélange. Dans le second cas, on dit qu'il s'agit d'un mélange réel caractérisé par des grandeurs d'excès et de coefficients d'activité.. Dans ce chapitre, nous présenterons des définitions et des concepts de bases de la thermodynamique des solutions moléculaires tout en rappelant un certain nombre de notions importantes de la thermodynamique chimique, nécessaires dans la compréhension totale des développements subséquents.

### I.1. Fonctions de mélange:

#### I.1.1. Grandeurs molaires partielles:

Les grandeurs molaires partielles représentent la contribution effective des constituants aux propriétés d'un mélange. Elles sont liées à la nature du constituant, à la "réponse du milieu" lors de l'ajout de ces constituants ; elles dépendent donc des variables T, P et de la composition du mélange [1].

Soit un système renfermant m constituants, caractérisé par la température, la pression et les nombres des moles  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_m$  de chaque constituant et soit Y une fonction thermodynamique extensive et homogène représentant les fonctions du premier ordre par rapport à  $n_i$  : V, H, U, S et G.

$$Y(P, T, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_m) = \lambda Y(P, T, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (\text{I.1})$$

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

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

La grandeur molaire partielle du constituant i est définie comme étant toute fonction extensive  $\bar{Y}_i(P, T, X_1, X_2, X_3, \dots, X_i, \dots, X_{m-1})$ , telle que:

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

### I.1.2. Relation d'Euler:

A partir de l'équation (I.1) on a:

$$\frac{dY}{da} = \sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial Y}{\partial \lambda n_i} \right)_{n_j \neq i} \left( \frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} \right)_{n_j \neq i} = Y(n_1, \dots, n_i, \dots, n_m) \quad (\text{I.4})$$

P et T étant des constantes, d'où:

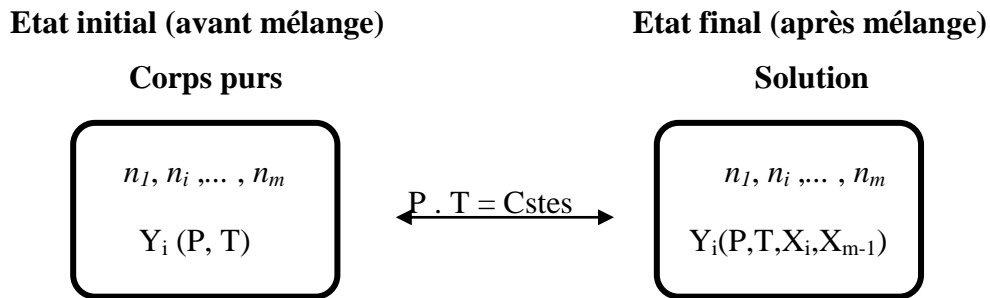
$$\sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial Y}{\partial \lambda n_i} \right)_{n_j \neq i} n_i = Y(n_1, \dots, n_i, \dots, n_m) \quad (\text{I.5})$$

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

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

### I.1.3. Grandeur de mélange:

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



$$Y = \sum_{i=1}^m n_i \bar{Y}_i - \sum_{i=1}^m n_i \bar{Y}_i^* \quad (\text{I.7})$$

$$Y = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^*) \quad (\text{I.8})$$

La relation (I.7) s'écrira pour une mol [5]:

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

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

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

Considérons la propriété thermodynamique  $Y$ . La grandeur de mélange est notée  $Y^M$ . Les constituants  $i$  sont constitués par  $n_i$  moles du corps  $i$  dans l'état de référence du mélange. Pris isolément, ils occupent chacun un grandeur molaire  $Y_{mi}^*$  (l'exposant  $*$  indique le corps pur).

La grandeur de mélange est alors:

$$Y^M = Y - \sum_i n_i Y_{mi}^* \quad (\text{I.11})$$

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

$$G^M = G - \sum_i n_i G_{mi}^* \quad (\text{I.12})$$

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

$$V^M = V - \sum_i n_i V_{mi}^* \quad (\text{I.13})$$

$$H^M = H - \sum_i n_i H_{mi}^* \quad (\text{I.14})$$

$$S^M = S - \sum_i n_i S_{mi}^* \quad (\text{I.15})$$

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

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

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

Les grandeurs de mélange sont alors :

$$G^M = \sum_i n_i (\bar{\mu}_i - \mu_{mi}^*) \quad (\text{I.17})$$

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

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

$$S^M = \sum_i n_i (\bar{S}_i - S_{mi}^*)$$

(I.20)

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

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

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

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

Ces grandeurs partielles de mélange sont intensives et tendent vers zéro lorsque le mélange tend vers un corps pur [3]. Ceci étant, les grandeurs de mélange vérifient la loi de Gibbs- Duhem:

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

## I.2. Notions sur le potentiel chimique:

### I.2.1. Définition:

Le potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange de n constituants est défini comme l'enthalpie libre partielle de ce constituant :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{i \neq j}} \quad (\text{I.25})$$

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

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (\text{I.26})$$

Par application de la relation de Gibbs Helmholtz, on obtient:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT + \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{RT} dn_i \quad (\text{I.27})$$

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

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j \neq i}} \quad (\text{I.28})$$

Ainsi, les potentiels chimiques ne sont pas indépendants: leurs variations avec la composition sont liées par la relation de Gibbs-Duhem [2].

### I.2.2. Potentiel thermodynamique:

Les fonctions caractéristiques ou potentiels thermodynamiques, sont liées aux potentiels chimiques des constituants par l'expression de l'enthalpie libre de molaire partielle[3]:

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad (\text{I.29})$$

A partir de l'équation (I.6), on a:

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

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

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

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

### I.2.3. Expression de Gibbs-Duhem:

L'expression de **Gibbs-Duhem** établie par Josiah **Gibbs** et Pierre **Duhem** est une relation entre les paramètres du système. Elle montre que le potentiel chimique d'un constituant d'un mélange ne peut pas varier indépendamment du potentiel chimique des autres constituants dans le mélange :

$$G = \sum_{i=1}^m n_i \mu_i \quad (\text{I.34})$$

En dérivant l'équation (I.34) on obtient :

$$dG = \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (\text{I.35})$$

En combinant les équations (I.26) et (I.35), on obtient:

$$\sum_{i=1}^m n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (\text{I.36})$$

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.37})$$

L'équation (I.37) représente l'expression générale de Gibbs- Duhem. Dans le cas où P et T sont constantes, elle s'écrit [3] :

$$\sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.38})$$

Où :

$n_i$ : le nombre de mole du constituant i.

$\mu_i$  : potentiel chimique du constituant i.

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

### I.3. Fugacité et activité:

#### I.3.1. Définition de la fugacité:

La fugacité est une grandeur équivalente à la pression mais corrigée par un coefficient exprimant l'écart par rapport aux gaz parfaits. Elle joue pour un fluide, le même rôle que la pression dans le cas d'un gaz parfait et l'analogie doit être complétée par la condition :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} \cong 1 \quad (\text{I.39})$$

Lewis, en 1923, a proposé de représenter l'enthalpie libre à l'aide d'une propriété auxiliaire : la fugacité, dont les variations isothermes sont définies par la relation:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (\text{I.40})$$

Entre deux états physiques à la même température, aux différences des potentiels chimiques seront substitués les quotients des fugacités:

$$\Delta\mu_i = RT \Delta \ln f_i \quad (\text{I.41})$$

#### I.3.2. Propriétés de la fugacité:

La fugacité a des propriétés de l'enthalpie libre molaire. Lorsque plusieurs phases sont en contact, elle possède des propriétés du potentiel chimique, lors de l'évolution des systèmes considérés ou à leur équilibre [4] ; elle mesure ainsi la tendance d'un corps à circuler d'une phase à une autre .

Dans le cas où les propriétés d'un constituant sont rapportées à l'état standard, corps pur, gaz parfait et pression égale à 0.1 MPa, alors :

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \mu_i - \mu_i^\circ \quad (\text{I.42})$$

Dans le cas d'un mélange, nous écrivons:

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} = \mu_i - \mu_i^* \quad (\text{I.43})$$

En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à la fugacité, on obtient:

$$\sum_i x_i (d \ln f_i)_{T,P} = 0 \quad (\text{I.44})$$

#### I.3.3. Notion d'activité:

Le rapport des fugacités est assez facile à déterminer. C'est pourquoi Lewis a proposé de configurer le rapport entre la fugacité  $f$  dans un certain état et la fugacité  $f_0$  dans l'état de référence .

$$a = \frac{f}{f_0} \quad (\text{I.45})$$

où l'activité est liée à l'enthalpie libre molaire par l'expression (I.46) :

$$g - g_0 = RT \ln a \quad (\text{I.46})$$

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

### I.3.4. Propriétés de l'activité:

Par analogie à la fugacité, l'activité pourra être appelée concentration effective, à laquelle la solution idéale acquiert les propriétés thermodynamiques de la solution réelle considérée.

En introduisant la notion d'activité, on considérera d'une manière purement formelle, l'interaction des molécules [4].

Dans le cas des mélanges, l'activité d'un constituant  $i$  est donnée par :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (\text{I.47})$$

relation dans laquelle  $f_i$  désigne la fugacité du constituant  $i$  dans le mélange considéré et  $f_i^*$ , la fugacité de ce même constituant à la même température, à la même pression et dans le même état physique que le mélange .

## I.4. Les mélanges:

La plupart des opérations en Chimie portent sur les mélanges de fluide ; il est ainsi indispensable de pouvoir correctement déterminer les propriétés thermodynamiques de ces mélanges. Un mélange est l'addition des espèces chimiques différentes, chacun des constituants est pris dans l'état de référence corps pur, à la même température, à la même pression et dans le même état physique que le mélange [14].

### I.4.1. Solution idéale:

Une solution est dite idéale lorsque l'activité de chacun des ses constituants est égale aux fractions molaires dans les conditions normales de température et de pression [1]. Pour ce type de solution, l'expression du potentiel chimique est:

$$\mu_i^{id} = \mu_{i(P,T)}^* + RT \ln x_i \quad (\text{I.48})$$

Une solution liquide est idéale si elle satisfait, par définition, à l'expression:

$$d\mu_i^{id} = RT d \ln x_i \quad (\text{I.49})$$

L'énergie libre de Gibbs du mélange idéal est:

$$G^{M,id} = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (\text{I.50})$$

### I.4.2. Solution réelle:

Contrairement à une solution idéale, dans une solution réelle les constituants subissent une modification due à leur environnement: un mélange peut se réaliser avec contraction de

volume comme dans le cas du mélange eau/alcool, ou avec augmentation de volume et dégagement/absorption de chaleur comme dans le cas du mélange eau/acide sulfurique [6].

Donc la description d'une solution réelle est basée sur le choix d'un même niveau de référence, à savoir la solution idéale .

### I.4.2.1. Grandeur d'excès:

Une grandeur d'excès  $Y^E$  est la différence entre la valeur d'une propriété thermodynamique  $Y$  pour une solution réelle et la valeur  $Y^{id}$  que cette propriété aurait si la solution était idéale dans les mêmes conditions de pression, de température et de composition [1]. Sont définis alors le volume d'excès, l'enthalpie d'excès, l'entropie d'excès et l'enthalpie libre d'excès, respectivement par les relations suivant :

$$V^E = V - V^{id} \quad H^E = H - H^{id} \quad S^E = S - S^{id} \quad G^E = G - G^{id} \quad (I.51)$$

Cette dernière propriété,  $G^E = G - G^{id}$ , est particulièrement employée dans l'étude des équilibres entre phases, du fait que pour un mélange de  $m$  constituants comportant  $n_i$  moles de  $i$ , elle est liée aux coefficients d'activité  $\gamma_i$ , par la relation:

$$G^E = RT \sum_i^m (n_i \ln \gamma_i) \quad (I.52)$$

### I.4.2.2. Notions sur les coefficients d'activité:

#### I.4.2.2.1. Définition:

Le coefficient d'activité est un nombre adimensionnel dont la valeur numérique dépend de l'état standard choisi pour définir une solution idéale. Les coefficients d'activité sont introduits pour définir l'enthalpie standard d'excès:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{a_i}{x_i} \quad (I.53)$$

$a_i$  étant l'activité du constituant  $i$  présent dans la solution pour une fraction molaire  $x_i$ . La fugacité  $f_i$  du composé  $i$  en mélange est donnée par:

$$f_i = f_i^* \gamma_i x_i \quad (I.54)$$

Pour une solution idéale :  $\gamma_i = 1 \Rightarrow a_i^{id} = x_i$ . Ces coefficients d'activité sont liés au potentiel chimique par :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i \quad (I.55)$$

#### I.4.2.2.1. Coefficients d'activité et grandeurs d'excès:

Il est possible d'exprimer les coefficients d'activité à partir d'un modèle d'enthalpie libre d'excès et réciproquement, l'enthalpie libre à partir des coefficients d'activité [7] :

$$G^E = \sum_i RT \ln \gamma_i \quad (I.56)$$

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{I.57})$$

Le coefficient d'activité dépend du choix de l'état de référence ; il traduit les interactions intermoléculaires et mesure l'écart à l'idéalité [8] .

## I.5. Solutions régulières:

### I.5.1. Définition:

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

$$g^E = h^E \text{ et } V^E = S^E = 0 \quad (\text{I.58})$$

A l'exception des solutions polymériques, l'équation (I.58) est une condition valable pour les systèmes condensés ; l'enthalpie d'excès est plus importante que l'entropie d'excès dans le cas des solutions ayant des molécules semblables, en termes de taille.

### I.5.2. Applications:

La théorie de solutions régulières, par sa simplicité, est utilisée dans une gamme étendue d'applications [9 - 15] :

- Equilibres chimiques liquide-liquide et liquide-vapeur, à de basses pressions.
- Equilibres solide-liquide et détermination du solvant approprié.
- Solutions polymériques, en considérant la théorie de Flory-Huggins ou d'autres modèles thermodynamiques appropriés pour la représentation du terme combinatoire [10-11].

## I.6. Solutions associées:

Sont appelés fluides associatifs ceux ayant une tendance à former des liaisons hydrogène. Il en est ainsi pour les alcools (figure I.1) pour lesquels la longueur de la liaison varie entre 2.1 et 2.9Å.

Cette aptitude à interagir fortement résulte de la présence dans les molécules, d'atomes électronégatifs [12] tels O, N, S et les halogènes, avec ou sans doublets d'électrons et d'atomes d'hydrogène à proximité: H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>CHO.

### I.6.1. Liaison hydrogène:

La liaison hydrogène, ou pont hydrogène, est une liaison physique de type dipôle-dipôle, non covalente. Elle est de basse intensité: vingt fois plus faibles que la liaison covalente classique et se manifeste à chaque fois que des ligands de forte électro-négativité sont associés à l'hydrogène. Ce type de liaison est classé dans la même catégorie que les forces de van der Waals [13].

Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur et d'un accepteur de liaison hydrogène: le donneur est formé d'un composé acide, c'est-à-dire un hétéroatome tel l'azote, l'oxygène ou le fluor, porteur d'un atome d'hydrogène comme dans les amines, les alcools

et les thiols; l'accepteur est formé d'un hétéroatome (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur de doublets libres. Lorsqu'une liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance d'environ 2 Å.

### I.6.2.Association des constituants physico-chimiques:

**1. Cas simple:** Une solution formée à partir de  $n_B$  moles d'un constituant B inerte (solvant) et de  $n_A$  moles d'un constituant A susceptible de s'auto-associer (soluté) est une solution contenant  $n_B$  moles de solvant et  $\sum n_i$  espèces formées de molécules de soluté:  $n_1$  monomères,  $n_2$  dimères, etc.

**2. Cas complexe:** Il s'agit de l'auto-association mixte dans laquelle toutes les combinaisons physiquement possibles sont à envisager. Ainsi, le mélange alcool / amine peut donner les complexes: alcool / alcool, amine/amine ou alcool/amine [1].

### I.6.3.Auto-association:

L'auto-association peut conduire à la formation de complexes linéaires ou à des complexes cycliques [1].

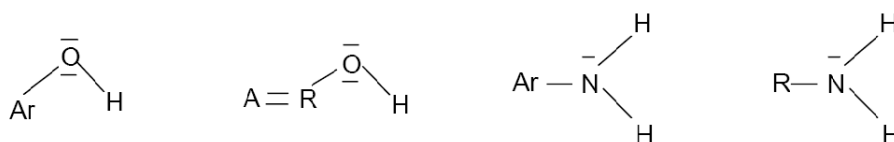


Figure I.1: Exemples de molécules de solutés pouvant s'auto-associer

### I.7.Etat standard:

La définition de l'état de référence est arbitraire et permet de lier fugacité et coefficient d'activité ; la température étant celle du système, la composition et la pression doivent être spécifiées.

- Corps condensé, solide ou liquide: corps pur sous une atmosphère (101 325 Pascals).
- Gaz: gaz parfait de même formule chimique, sous une atmosphère.
- Ion ou électrolyte en solution aqueuse: état hypothétique de l'ion ou de l'électrolyte infiniment dilué, extrapolé à la molalité unitaire (une mole d'ions par kg d'eau) sous une atmosphère.

Les grandeurs thermodynamiques d'un corps dans son état standard sont ainsi des fonctions de la température seulement. L'état défini par ces conditions et à 25°C est un état standard.

Le coefficient d'activité est un nombre sans dimension dont la valeur numérique dépend de l'état standard choisi pour définir la solution idéale. Les valeurs des coefficients d'activité recensées dans la littérature sont exprimées par rapport à des états standards différents.

L'utilisation de modèles de solutions existantes impose le choix des états standards. Il est donc nécessaire de connaître les relations de passage entre les différentes expressions des coefficients

d'activité. On distingue classiquement deux conventions en fonction de la définition de la solution idéale.

### I.7.1. Convention symétrique:

Dans cette convention, chaque fugacité est prise comme celle du liquide  $i$  pur à la température et à la pression de la solution:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 1 \quad (\text{I.59})$$

Pour toutes les espèces en solution, est choisi le modèle idéal défini à l'aide de la loi de Raoult. L'état standard choisi est l'état *corps pur liquide à la température et à la pression du système*, pour tous les constituants.

Cette convention est utile pour les mélanges liquides à faible pression.

### I.7.2. Convention dissymétrique:

Elle établit une distinction entre solvant et soluté  $i$  et devient importante pour les domaines élevés de pression:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 0 \text{ et } x_k \rightarrow 1 \quad (\text{I.60})$$

$k$  étant un indice relatif au solvant:

Lorsqu'un mélange est à une température comprise entre  $T_i$  et  $T_k$   $k$  est considéré comme le solvant (liquide) et  $i$  comme le soluté (généralement, gazeux). Dans ce cas, la fugacité  $f_i^{0l}$  est substituée [10] par le coefficient de Henry  $H_i$  dans le solvant  $k$ , à la température  $T$  et à la pression de référence  $P$ .

$$f_i^{0l} = \gamma_i^l x_i H_{i(k)} \quad (\text{I.61})$$

La solution idéale est définie par la loi de Raoult pour les solvants et par la loi de Henry pour les solutés. L'état standard choisi pour décrire les propriétés des solvants est le même que pour la convention symétrique, corps pur liquide à la température et à la pression du système.

Pour les solutés, deux cas sont à distinguer selon le choix de la variable composition: Si cette dernière choisie est l'échelle des fractions molaires, l'état standard des solutés est l'état corps pur extrapolé à l'aide de la loi de Henry à  $T$  et  $P$  du système, plus communément appelé corps pur infiniment dilué. Si la variable de composition est la molalité, l'état standard des solutés est la solution idéale binaire extrapolée à l'aide de la loi de Henry, à  $T$  et  $P$  du système. Cet état est adopté généralement pour exprimer les coefficients d'activités des solutions aqueuses.

### I.7.3. Relation de passage entre les propriétés thermodynamiques:

Notons  $\gamma_i, \gamma^*, \gamma^m$  les coefficients d'activités exprimés respectivement dans la convention symétrique, la convention dissymétrique/ échelle des fractions molaires et la convention

dissymétrique/ échelle des molalités. Soient 1 et 2, les indices pour le solvant et le soluté ; à partir des expressions de l'enthalpie libre totale, les relations (I.61) sont obtenues:

$$\gamma_1^* = \gamma_1 \quad \gamma_2^* = \gamma_2/\gamma_2^\infty \quad \gamma_1^m = \gamma_1 x_1 \exp(x_2/x_1) \quad \gamma_2^m = (\gamma_2/\gamma_2^\infty)x_1 \quad (\text{I.62})$$

Elles permettent d'établir des relations de passage pour d'autres propriétés thermodynamiques telles l'enthalpie libre d'excès et l'enthalpie d'excès et d'effectuer une réconciliation des données bibliographiques pour l'ensemble des propriétés thermodynamiques liées à l'enthalpie libre d'excès.

## 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. **Schwartzentruber, 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.** *Tendencies in development of new explosives: heterocyclic, benzenoid aromatic and alicyclic compounds, Kemija u Industriji*. 1999. Vol. 48 (3).
11. **Bellerby, J M et Sammourr, 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, J 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 II**

**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.

### II.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]:

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

$\mu_i^\phi$  est le potentiel chimique du composé  $i$  dans la phase considérée  $\phi$  ( $\phi = S$  pour la phase solide et  $L$  pour la phase liquide). Si l'état de référence,  $g_i^\phi(T, P)$ , est défini comme étant le potentiel chimique du constituant  $i$  pur dans la phase  $\phi$ , dans le même état physique, à la même température et à la même pression que la solution, nous pouvons alors écrire [7-8]:

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

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

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

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

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

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

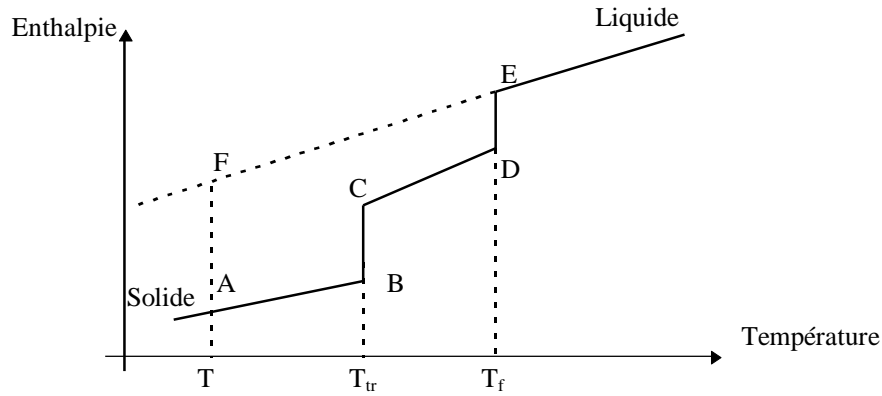
$$RT \cdot \text{Ln} \left[ x_i^L \cdot \gamma_i^L(T, P) \right] = -\Delta G_i^f(T, P) \quad (\text{II.5})$$

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.

#### II.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 II.1 [2].



**Figure II.1:** Transition du premier ordre

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Nous aurons finalement:

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

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

Il en est de même pour la variation d'entropie  $\Delta S_i$  entre le solide et le liquide métastable à la

température T:

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

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

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

et

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

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

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

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

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

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

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

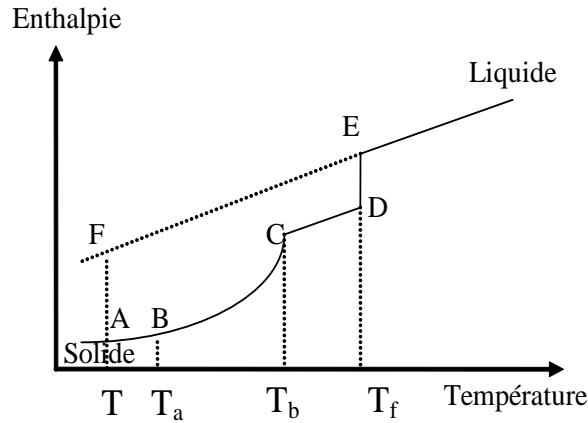
$$\text{Ln} x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] - \frac{\Delta H_i^{tr}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr}} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left[ \text{Ln} \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \text{Ln} \gamma_i \quad (\text{II.21})$$

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

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

### II.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 II.2:** Transition du type lambda [3-5]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ce qui nous donne:

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

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 [3-5].

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

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

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

c'est à dire:

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

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

## I.2. Composés définis:

Souvent, on observe dans les diagrammes de phase liquide-solide la formation de composés de stœchiométrie définie ( $A_n B_m$  pour un système binaire formé des composés A et B) avec un point de fusion congruent ou non. Ces composés ne peuvent exister qu'en phase solide et à la fusion, ils subissent une décomposition en A et B liquides (la fusion est dite congruente), soit en solide avec une stœchiométrie différente de  $A_n B_m$  et un liquide (la fusion est dite non congruente) [5].

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 [6].

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 [7].

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Vidal, J. Thermodynamique - Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique. Paris : Ed. Technip, 1973.
2. Bondi, A. Physical Properties of Molecular Liquids, Crystals and Glasses. New York : Wiley, 1968.
3. Belhachemi, B. *Thermodynamique des solutions*. Alger : OPU, 1993.
4. Pérez, J.P. Thermodynamique –Fondements et applications. Paris : Ed. MASSON , 1997.
5. Atkins, P.W. Eléments de chimie physique. Oxford : De Boeck Université, 1996.
6. Gmehling, J, Kolbe, B, Kleiber, M, Rarey, J. Chemical Thermodynamics for Process Simulation. Germany : Wiley-VCH, 2012.
7. Bevan Ott, J, Boerio-Goates, J. Chemical Thermodynamics: Advanced Applications. London : ACADEMIC PRESS, 2000.
8. Prausnitz, J.M. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. New Jersey : Prentice-Hall, Inc., 1986.

## **CHAPITRE III**

# **PROCESSUS DE CALCUL ET MODELES DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE**

## **Introduction:**

L'utilisation et le développement de modèles théoriques sont nécessaires pour la détermination de propriétés thermodynamiques des mélanges binaires hydrocarbonés et tendent à se généraliser avec la progression de l'outil informatique. En effet, pour relier l'état d'un système donné à ses propriétés thermodynamiques, il est nécessaire de considérer un modèle moléculaire pour ce système ; il en est de même pour définir la structure des molécules et les interactions moléculaires existantes. Les propriétés thermodynamiques de ce système sont alors déduites à partir du modèle moléculaire, soit pour une simulation informatique, soit par le biais d'un modèle théorique basé sur la thermodynamique statistique [1, 2].

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 [1] 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 [3]. Dans le modèle classique [4], 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 [2]. 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 [2]. 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 [3, 5] :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les quantités  $X_s$  et  $X_t$  sont obtenues [6] 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 équimolaire

### III.3. Modèle de Wilson:

Le modèle semi-théorique de Wilson [7] 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  $\gamma_i$  peut être calculé par :

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

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

### 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  $Q_K$ .

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

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

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

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

utilisée dans la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups) [8].

### III.5.2. Partie résiduelle:

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

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

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

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

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

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

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

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

$X_m$  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  $\psi_{mn}$  et  $\psi_{nm}$  entre les groupes m et n sont donnés par :

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

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

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

### III.5.3. Groupements fonctionnels:

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

A ces groupes principaux, sont associés des sous-groupes, tels que CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH et C pour le groupe principal CH<sub>2</sub>. Ces sous-groupes ont des paramètres structuraux, de volume r et de surface q, différents et liés à leur géométrie mais ils possèdent les mêmes paramètres d'interaction, puisque chimiquement ils font partie de la même classe. Dans ce cas, la solution n'est plus considérée comme un mélange de molécules mais comme un mélange de groupements fonctionnels tels que CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, ACH. Le choix des groupements fonctionnels est basé sur l'expérience. Les groupes principaux étaient au nombre de 18 à l'origine du modèle (Fredenslund et al. 1975) [23] et cette liste a été régulièrement révisée et élargie par Fredenslund et al. (1977) [10], Skjold et al. (1979) [11], Gmehling et al. (1982) [12], Macedo et al. (1983) [13], Tiegs et al. (1987) [14], et Hansen et al. (1991) [15]. 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) [16]. 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 [17], 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,  $\gamma^\infty$ , pour des systèmes contenant des molécules de tailles très différentes. Un exposant (3/4) a été introduit dans le terme de Flory-Huggins [18].

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

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

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

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

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

$\theta_i$  est la fraction de surface du constituant i dans le 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

Les paramètres géométriques  $R_K$  et  $Q_K$  ne sont plus calculés à partir des paramètres structuraux de Bondi [19]. 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 [17].

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

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. [16] incluent des modifications de la partie combinatoire et son expression en fonction de la température, pour les paramètres d'interaction  $a_{nm}$ . Les travaux effectués par Sayegh et Vera [20] ont montré que dans certains cas, le terme correctif de Stavernmann-Guggenheim donne des valeurs combinatoires d'entropie d'excès négatives.

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

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

Donohue et Prausnitz, en 1975, ont montré qu'une modification empirique de la fraction volumique dans le terme de Flory, permettait d'obtenir de meilleurs résultats pour la prédiction des coefficients d'activité à dilution infinie [21]:

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

$p_i$  est relatif au paramètre de volume  $r_i$  de la molécule et varie avec le type de molécules étudiées. Kikic et al. [22] 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. [11] 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.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. Kehiaian, H V, Grolier, J P et Benson, G C. Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasi chemical theory in term of group surface interactions. Journal de Chimie Physique. 1978, p. 75.
2. Kehiaian, H V. Pure App. Chem. 1985, p. 57.
3. Gunggenheim, E A. Mixtures. London : Oxford University Press, 1952.
4. Kehiaian, H V. Fluid Phase Equilibria. 1983, p. 13.
5. Kehiaian, H V, et al. Fluid Phase Equilibria. 1991, p. 64 .
6. Barker, J A. J. Chem. Phys. 1952, p. 20.
7. Wilson, G M. J. Amer. Chem. Soc. 1964, p. 86.
8. Derr, E L et Deal, C H. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser 3. 1969, p. 40.
9. Renon, H et Prausnitz, J M. Aiche, J. 1968, p. 14.
10. Fredenslund, Aa, Gmehling, J et Rasmussen, P. VLE using UNIFAC. Amsterdam : Edition Elsevier, 1977.
11. Skjold, J S, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1979, p. 18.
12. Gmehling J, J, Onken, U et Grenzheuser, P. Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. 5. Frankfurt Main : Dechema Chemistry Data Series, 1982.
13. Macedo, E Q, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983, p. 22.
14. Tiegs, D, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 4. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1987, p. 26.
15. Hansen, H K, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1991, p. 30.

16. Larsen, B L, Rasmussen, P et Fredenslund, Aa. A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, p. 26.
17. Weidlich U, U et Gmehling, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987.
18. Flory, P J et Huggins, M L. Solution of long chain compounds. *J. Chem. Phys.* 1941, p. 440.
19. Bondi, A. Van der Waals volumes and Radii. *The J. of Physical Chemistry.* 1964.
20. Sayegh, S G et Vera, J H. *Chem. Eng. Sci.* 1980, p. 35.
21. Donohue, M D et Prausnitz, J M. Combinatorial entropy of mixing molecules that differ in size and shape. A simple approximation for binary and multi-components mixtures. *Can. J. Chem.* 1975, p. 53.
22. Kikic I, I, et al. *Can. J. Chem. Eng.* 1980, p. 58.
23. Fredenslund, Aa, Jones, R L et Prausnitz, J M. *Aiche. J.* 1975, p. 21.

**CHAPITRE IV**

**RESULTATS, INTERPRÉTATION**

**ET**

**DISCUSSION**

**RESULTATS, INTERPRÉTATION ET DISCUSSION****Introduction**

La qualité des résultats des simulations d'équilibre solide-liquide repose sur la valeur de l'information concernant les propriétés physico-chimiques des substances impliquées. Souvent, les paramètres des modèles utilisés peuvent être recensés dans des banques de données d'équilibres de systèmes complexes, en particulier celles spécialisées en thermodynamique comme les tables DECHEMA. Sont utilisées également des banques de données de substances pures de composés d'usage courant, en particulier les tables TRC, DIPPR et JANAF. D'autres banques de données utilisées sont associées à des logiciels d'évaluation des grandeurs thermodynamiques comme ProSim ou PRO/II. Ainsi, une analyse fine des données expérimentales doit être effectuée pour mener à bien une détermination correcte des paramètres du modèle à considérer. Cependant, il est parfois préférable de les réajuster en utilisant une base sélectionnée de données, afin de trouver une réponse appropriée aux problèmes spécifiques posés. Il existe dans la littérature plusieurs travaux de prévision des équilibres solide-liquide.

Dans cette partie, nous fournissons des températures d'équilibre solide-liquide (ESL), déterminées au moyen d'une technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), pour le système ternaire (n-tétracosane + dibenzofurane + biphényle). Les résultats expérimentaux ont été corrélés à l'aide de différentes versions d'UNIFAC et du modèle idéal.

L'objectif de ces travaux est de contribuer efficacement à faire face à une partie du problème de la formation de gisements solides dans les pétroles bruts. La solution se trouve dans la mesure ou l'estimation des températures de fusion de ces gisements et de leur quantité pour adapter les conditions d'exploitation afin d'éviter leur formation (intervention préventive par isolation des canalisations ou ajout d'additifs aux fluides pétroliers) ou d'en atténuer les conséquences. En outre, les données expérimentales fournies ici peuvent également être utiles dans la conception de nouveaux matériaux ou fluides à changement de phase pour le transfert de chaleur, ce qui permet des économies d'énergie.

**IV.1. Matériels et méthodes****IV.1.1. Produits chimiques**

Tous les produits chimiques ont été utilisés tels qu'ils ont été livrés sans autre purification. Le tableau (IV.1) fournit des renseignements sur la source et la pureté des composés. Ces puretés ont été confirmées par la méthode de tracé de Van't Hoff disponible dans l'équipement DSC utilisant le logiciel Proteus. Le tableau (IV.2) énumère les propriétés

physiques mesurées dans ce travail, ainsi que les données de la littérature, du biphenyle, du dibenzofurane et du n-tétracosane:  $T_f$ , température de fusion (valeur d'apparition du pic de fusion),  $\Delta H_f$ , enthalpie molaire de fusion,  $\Delta C_{pf}$ , changement de la capacité thermique molaire pendant le processus de fusion du composé,  $T_{tr}$ , température de transition et  $\Delta H_{tr}$ , l'enthalpie molaire de transition. Ces propriétés sont en très bon accord avec les valeurs de la littérature pour le biphenyle et le dibenzofurane (tableau (IV.2)). Des écarts plus élevés ont été observés pour les valeurs d'enthalpie du n-tétracosane. Cependant, les résultats sont jugés satisfaisants puisque ce composé présente une transition polymorphe, qui est très proche du pic de fusion dans le thermogramme **DSC** et peut entraver l'intégration pour obtenir les valeurs d'enthalpie. Les thermogrammes de composés purs sont donnés dans la Figure (A.2) (Annexe 2).

#### IV.1.2. Procédure et résultats expérimentaux

Le biphenyle, le dibenzofurane et le n-tétracosane sont complètement miscibles à l'état liquide. La méthodologie expérimentale a été suivie telle que décrite dans la littérature [1-3]. Pour chaque système ternaire, le mélange était chauffé sous agitation constante jusqu'à la fusion complète. Par la suite, la cellule a été immergée rapidement dans un bain d'azote liquide pour obtenir un mélange solide homogène. Ensuite, une petite quantité de solide (5 à 10 mg) a été scellée dans le bac en aluminium du DSC (204F1 Phoenix ASC). L'instrument a été étalonné à l'aide d'indium pur à 99,99 % ( $T_m = 429,70 \text{ K}$ ;  $\Delta H_m = 28,45 \text{ J/g}$ ). Les mesures de solubilité ont été effectuées sous atmosphère inerte ( $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Le taux de chauffage a été fixé à  $0,8 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . La précision des mesures de température pour le **DSC 204F1** Phoenix ASC est de  $\pm 0,1 \text{ K}$  (voir Annexe 1), c'est-à-dire la reproductibilité calculée de la mesure sans perturbation du système. La reproductibilité calculée de la mesure en tenant compte de facteurs externes tels que la masse de l'échantillon, la composition et le fait de retirer et de remplacer l'échantillon entre chaque série était  $\pm$  de  $0,4 \text{ K}$ . L'incertitude de la fraction molaire est de  $0,0005$ . Les résultats pour les températures d'équilibre solide-liquide sont donnés dans les tableaux (IV.3), (IV. 4) et (IV.5). Les températures d'apparition des thermogrammes chauffants ont été prises en compte. Cette procédure servira à la détermination expérimentale de diagrammes de phases liquide-solide et à la mise en évidence des domaines de précipitation du solide d'une phase liquide, aux températures élevées. Le choix des systèmes étudiés est dicté par le souhait de compléter les banques de données existantes dans la littérature, dans le but de mieux restituer les déterminations expérimentales, et le souci de mieux appréhender l'influence de ces classes de composés sur les performances de modèles thermodynamiques à tester.

Par la suite, nous essayons d'établir un lien entre la structure moléculaire et les propriétés thermodynamiques des corps purs en mélange et d'avoir la variation des solubilités des aromatiques en solution dans le paraffine à longue chaîne (n- C<sub>24</sub>). Aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature à des fins de comparaison pour le système ternaire.

**Tableau IV.1:** Composés utilisés dans ce travail.

Chimique	Numéro CAS	M <sup>a</sup> /g <sup>·mol<sup>-1</sup></sup>	Fournisseur	Pureté <sup>b, c</sup>
Biphényle	92-52-4	154.211	Acros	> 0,98
Dibenzofurane	132-64-9	168.194	Avocat	≥ 0,99
n- C <sub>24</sub>	646-31-1	338.654	Merck	≥ 0,99

<sup>a</sup> masse molaire; <sup>b</sup> en fraction massique; <sup>c</sup> Tel que rapporté par le fournisseur et vérifié par la méthode Van't Hoff.

**Tableau IV.2 :** Propriétés physiques<sup>a</sup> des composés purs: température de fusion,  $T_f$ , enthalpie de fusion,  $\Delta H_f$ ; changement de capacité calorifique au point de fusion,  $\Delta C_{pf}$ ; température de transition,  $T_{tr}$  et l'enthalpie de la transition,  $\Delta H_{tr}$ .

Composé	$T_f$ /K	$\Delta H_f$ /kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta C_{pf}$ /kJ.mol <sup>-1</sup>	$T_{tr}$ /K	$\Delta H_{tr}$ /kJ.mol <sup>-1</sup>
Biphényl	342,20	18,80	36,3 [7]		
	342,10 [8]	18,53 [8]			
	342,1 [9]	18,57 [9]			
	341,62 [10]				
	341,40 [1]	18,78 [1]			
n-C <sub>24</sub>	324,20	49,60		321,20	27,60
	323,10 [11]	51,00 [11]		320,80 [11]	30,99 [11]
	323,8 [12]	54,90 [13]	66,6 [13]	321,25 [13]	31,30 [13]
	324,18 [2]	49,60 [2]		321,49 [2]	27,39 [2]
Dibenzofurane	355,45	18,50			
	355,70 [14]	18,35 [14]	9,6 [14]		
	355,50 [15]	18,50 [15]			

<sup>a</sup>L'incertitude standard pour la pression est  $U(P) = 0,2$  kPa; l'incertitude élargie combinée (niveau de confiance de 0,95) pour les températures est  $U_C(T_f) = U_C(T_{tr}) = 0,4$  K et l'incertitude élargie combinée relative (niveau de confiance de 0,95) pour les enthalpies est  $U_{rc}(\Delta H_f) = U_{rc}(\Delta H_{tr}) = 0,06$ .

## IV.2. Résultats et discussion

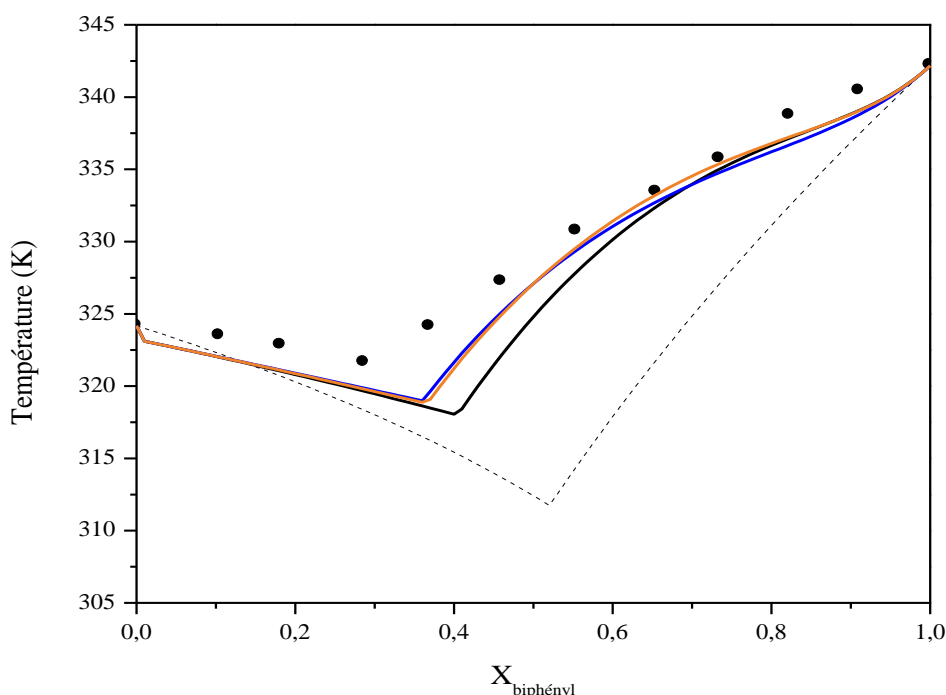
L'étude DSC montre que les diagrammes d'équilibres solide-liquide (ESL) obtenus pour le système binaire formé par le biphényle et le n-tétracosane est un simple eutectique. Un comportement similaire a été obtenu pour les mélanges ternaires; ils présentent un eutectique ternaire ( $T_{te}$ ) et un point eutectique pseudo-binaire ( $T_{be}$ ).

Trois coupes isopléthiques (sections verticales) ont été effectuées:  $x_{\text{dibenzofurane}}/x_{\text{tétracosane}} = 3, x_{\text{biphényle}}/x_{\text{tétracosane}} = 3$  et  $x_{\text{dibenzofurane}}/x_{\text{biphényle}} = 3$ . En fait, les mélanges liquides sont miscibles dans toute la gamme de composition. Il n'y a pas de solutions solides ou de phénomènes d'association. De plus, il a été prouvé que le n-tétracosane pur possède une transition solide-solide, connue sous le nom de transition « rotative » ou même de « désordre d'ordre » assez bien étudiée dans la littérature [1]. Ce point est généralement proche du point de fusion du n-tétracosane. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans les tableaux (IV.2 à IV.6).

**Tableau IV.3 :** Équilibres solide-liquide du système binaire biphényle (1) + n-tétracosane (2) à 0,101325 MPa<sup>a</sup>.

$x_{\text{biphényle}}$	$T_e/\text{K}$	$T_m/\text{K}$	Phase solide <sup>b</sup>
0.0000	-	324.20	n-tétracosane (cr, I)
0.1043	318.25	323.50	n-tétracosane (cr, I)
0.1815	318.25	322.85	n-tétracosane (cr, I)
0.2867	318.45	321.65	n-tétracosane (cr, II)
0.3691	318.45	324.15	biphényle (cr)
0.4596	318.45	327.25	biphényle (cr)
0.5540	318.45	330.75	biphényle (cr)
0.6549	318.45	333.45	biphényle (cr)
0.7345	318.50	335.75	biphényle (cr)
0.8227	318.50	338.75	biphényle (cr)
0.9105	318.50	340.45	biphényle (cr)
1.0000	-	342.20	biphényle (cr)

$T_f$  : point de fusion,  $T_e$  : point eutectique, <sup>a</sup> incertitude standard sont :  $U(P) = 0,2$  kPa;  $U(x_1) = 0,0005$ , et l'incertitude élargie combinée (niveau de confiance de 0,95) pour la température est  $U_C(T) = 0,4$  K, <sup>b</sup>(cr) décrit une seule phase solide; (cr,I) et (cr,II) représentent respectivement les phases solides I et II du n-tétracosane.



**Figure IV.1 :** Diagramme d'équilibre solide-liquide du biphenyle (1) en solution avec du n-tétracosane (2). Points : Solubilité expérimentale ; — Modèle UNIFAC ; — UNIFAC-Lyngby (version Larsen); — UNIFAC-Dortmund (version Gmehling); Lignes pointillées : Modèle idéal.

**Tableau IV.4 :** Équilibres solide-liquide du système ternaire (n-tétracosane + dibenzofurane + biphenyle). avec  $x_{\text{dibenzofurane}}/x_{\text{tétracosane}} = 3$  à la pression  $P = 0,101325 \text{ MPa}^a$ .

$x_{\text{biphényle}}$	$T_{\text{te}}/\text{K}$	$T_{\text{be}}/\text{K}$	$T_{\text{f}}/\text{K}$	Phase solide <sup>b</sup>
0.0000	-	318.85	345.15	dibenzofurane (cr)
0.1012	313.55	318.35	338.05	dibenzofurane (cr)
0.2103	313.65	318.05	327.75	dibenzofurane (cr)
0.3010	313.55	317.95	322.25	dibenzofurane (cr)
0.4011	313.55	318.15	318.45	dibenzofurane (cr)
0.5024	313.55	318.35	-	dibenzofurane (cr)
0.6105	313.45	318.85	327.95	biphényle (cr)
0.6790	313.25	318.55	330.35	biphényle (cr)
0.7909	313.45	318.25	335.55	biphényle (cr)
0.9005	313.55	317.85	337.05	biphényle (cr)
1.0000	-	-	342.20	biphényle (cr)

$T_{\text{f}}$  : point de fusion,  $T_{\text{te}}$  : point eutectique ternaire,  $T_{\text{be}}$  : point eutectique pseudo-binaire, <sup>unc</sup> : incertitude standard est :  $U(P) = 0,2 \text{ kPa}$  ;  $U(x_1) = 0,0005$ , et l'incertitude élargie combinée (niveau de confiance de 0,95) pour la température est  $U_C(T) = 0,4 \text{ K}$ , <sup>b</sup> (cr) représente une seule phase solide.

**Tableau IV.5 :** Équilibres solide-liquide du système ternaire (n-tétracosane + dibenzofurane + biphényle).avec  $x_{\text{biphényle}}/x_{\text{tétracosane}} = 3$  à la pression  $P = 0,101325 \text{ MPa}^a$ .

$x_{\text{dibenzofurane}}$	$T_{\text{te}}/\text{K}$	$T_{\text{be}}/\text{K}$	$T_{\text{f}}/\text{K}$	Phase solide <sup>b</sup>
0.0000	-	317.55	334.15	biphényle (cr)
0.1051	313.25	317.15	328.25	biphényle (cr)
0.1975	313.15	316.15	323.45	biphényle (cr)
0.2709	313.25	315.15	322.05	biphényle (cr)
0.4014	313.25		318.75	biphényle (cr)
0.5001	313.15	317.55	325.45	dibenzofurane (cr)
0.6022	313.15	317.65	334.15	dibenzofurane (cr)
0.6990	313.05	317.75	339.35	dibenzofurane (cr)
0.7989	313.25	317.45	345.55	dibenzofurane (cr)
0.9005	313.30	-	349.05	dibenzofurane (cr)
1.0000	-	-	355.45	dibenzofurane (cr)

$T_{\text{f}}$  : point de fusion,  $T_{\text{te}}$  : point eutectique ternaire,  $T_{\text{be}}$  : point eutectique pseudo-binaire, <sup>unc</sup>incertitude standard est :  $U(P) = 0,2 \text{ kPa}$  ;  $U(x_1) = 0,0005$ , et l'incertitude élargie combinée (niveau de confiance de 0,95) pour la température est  $U_C(T) = 0,4 \text{ K}$ , <sup>b</sup>(cr) représente une seule phase solide.

**Tableau IV.6 :** Équilibres solide-liquide du système ternaire (n-tétracosane + dibenzofurane + biphényle).avec  $x_{\text{dibenzofurane}}/x_{\text{biphényle}} = 3$  à la pression  $P = 0,101325 \text{ MPa}^a$ .

$x_{\text{n-tétracosane}}$	$T_{\text{te}}/\text{K}$	$T_{\text{be}}/\text{K}$	$T_{\text{m}}/\text{K}$	Phase solide <sup>b</sup>
				dibenzofurane
0.0000	-	322.55	340.25	(cr)
0.1005	313.05	318.80	339.15	dibenzofurane (cr)
0.2007	313.25	316.05	338.05	dibenzofurane (cr)
0.3004	313.25	317.05	333.35	dibenzofurane (cr)
0.4014	313.75	318.05	329.05	dibenzofurane (cr)
				dibenzofurane
0.5006	313.75	318.75	-	(cr)
0.6028	313.75	318.65	320.45	n-tétracosane (cr, II)
0.7009	313.75	318.75	320.75	n-tétracosane (cr, II)
0.8011	313.35	318.25	321.75	n-tétracosane (cr, II)
0.9010	313.55	318.15	322.25	n-tétracosane (cr, II)
1.0000	-	-	324.20	n-tétracosane (cr, I)

$T_{\text{f}}$  : point de fusion,  $T_{\text{te}}$  : point eutectique ternaire,  $T_{\text{be}}$  : point eutectique pseudo-binaire, <sup>unc</sup>incertitude standard est :  $U(P) = 0,2 \text{ kPa}$  ;  $U(x_1) = 0,0005$ , et l'incertitude élargie combinée (niveau de confiance de 0,95) pour la température est  $U_C(T) = 0,4 \text{ K}$ , <sup>b</sup>(cr) décrit une seule phase solide; (cr,I) et (cr,II) représentent respectivement les phases solides I et II du n-tétracosane.

Le lissage polynomial des points expérimentaux a été utilisé pour déterminer les coordonnées eutectiques correspondant aux systèmes binaires et ternaires étudiés. Deux branches des courbes liquidus des systèmes binaire et ternaire ont été ajustées à l'équation polynomiale suivante :

$$T = P_0 + P_1 x_1 + P_2 x_1^2 + P_3 x_1^3 \quad (IV. 1)$$

Les paramètres  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  de l'équation (IV.1), les écarts-types SD et les coefficients de détermination  $R^2$  de l'ajustement sont donnés dans le tableau (IV. 7). Les valeurs de  $R^2$ , variant entre 0,98 et 0,99, indiquent une bonne corrélation des températures d'équilibre avec les fractions molaires ( $x_i$ ).

Les résultats des différentes versions d'UNIFAC sont comparés aux données expérimentales et donnés dans les tableaux (IV. 7 et IV.10). Les comparaisons pour des mélanges sélectionnés calculés par les paramètres structurels de CHO dans le dibenzofurane sont tracées dans les figures (IV.1 à IV. 4) Les paramètres structurels,  $R$  et  $Q$ , ainsi que les paramètres d'interaction pour les trois versions du modèle UNIFAC sont énumérés dans les tableaux IV.11 et IV.12. La prédiction avec le modèle UNIFAC-Lyngby (version Larsen) fournit généralement de meilleurs résultats que les autres calculs UNIFAC pour le système binaire du biphenyle (1) + n-tétracosane (2). Par conséquent, on s'attend à ce que la même version (UNIFAC-Lyngby) représente équitablement les résultats ternaires. Cependant, il ressort du tableau (IV.9) que les modèles UNIFAC modifiés ne peuvent pas fonctionner mieux que le modèle UNIFAC dans la prédiction du système ternaire.

**Tableau IV.7 :** Paramètres et écarts-types de l'ajustement polynomial.

Système binaire ou pseudo-binaire	Branche de Liquidus	$P_0$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	SD	$R^2$
Biphényle (1) + n-tétracosane (2)	1	324.20	-6.19	-2.47	-24.29	0.0010	0.9999
	2	311.93	29.97	13.59	-13.26	0.2886	0.9988
Biphényle (1) + (n-tétracosane + dibenzofurane) (2)	1	345.23	-59.06	-194.03	437.26	0.7628	0.9988
	2	150.12	634.54	-751.92	309.29	0.9831	0.9944
Dibenzofurane (1) + (n-tétracosane + biphényle) (2)	1	334.22	-70.52	110.01	-74.77	0.7327	0.9963
	2	209.22	411.73	-451.53	185.89	0.7894	0.9979
n-tétracosane (1) + (biphényle + dibenzofurane) (2)	1	340.30	-13.42	38.21	-197.73	0.9746	0.9946
	2	295.19	100.91	-137.56	65.62	0.3771	0.9839

**Tableau IV.8 :** Coordonnées des points eutectiques ( $x_{1eu}$ ,  $T_{eu}$ ) pour les mélanges biphényle (1) + *n*-tétracosane (2) calculées selon les versions UNIFAC et le modèle de solubilité idéale (IDSM).

	Exp.	IDSM	UNIFAC	UNIFAC-Lyngby (Larsen)	UNIFAC-Dortmund (Gmehling)
$x_{1eu}$	0.2867	0.5200	0.4000	0.3600	0.3800
$T_{eu}/K$	321.65	311.75	318.06	318.71	318.47

Les paramètres structurels et d'interaction pour chaque groupe impliqué dans le système (*n*-tétracosane + dibenzofurane + biphényle) et le paramètre de paire binaire ( $a_{nm}$ ) des versions des modèles UNIFAC sont présentées dans les tableaux IV.11 et IV.12.

L'écart arithmétique moyen absolu  $\delta T$  entre les résultats expérimentaux et ceux prédits par le modèle de solution idéale et les versions UNIFAC a été calculé par:

$$\delta T = \frac{1}{N} \sum_i^N |T_i^{exp} - T_i^{cal}| \quad (0.1)$$

Où  $N$  est le nombre de points expérimentaux. Les écarts relatifs  $\Delta T$  ont été obtenus par:

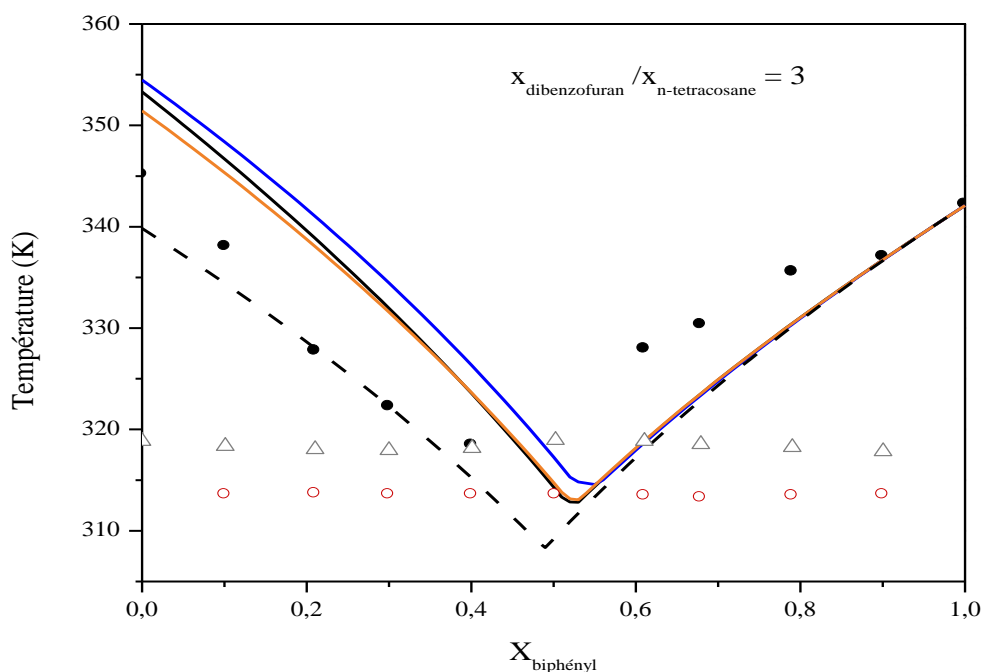
$$\Delta T = \sum_i^N \left| \frac{T_i^{exp} - T_i^{cal}}{T_i^{exp}} \right| \quad (0.2)$$

**Tableau IV.9 :** Écarts moyens absolus entre les valeurs expérimentales et prédites des versions UNIFAC et du modèle de solubilité idéale (IDSM) pour les mélanges biphényle (1) + *n*-tétracosane (2) + dibenzofurane (3).

	$\delta T / K$				$\Delta T / \%$			
	IDSM	UNIFAC	UNIFAC-Lyngby (Larsen)	UNIFAC-Dortmund (Gmehling)	IDSM	UNIFAC	UNIFAC-Lyngby (Larsen)	UNIFAC-Dortmund (Gmehling)
CHO	4.77	3.76	3.45	5.47	1.45	1.15	1.05	1.67
CO		3.62	3.01	9.62		1.10	0.92	2.94
ACO		3.92	3.99	4.08		1.22	1.22	1.25

Le dibenzofurane ( $C_{12}H_8O$ ) se compose de 8 x «ACH», 3 x «AC» et 1 x «ACO». Cependant, le groupe «ACO» représentant un groupe éther lié au carbone aromatique n'était pas encore disponible dans les versions UNIFAC. Ainsi, nous avons supposé que les paramètres structurels tels que le volume relatif de Van der Waals ( $R_i$ ) et la surface ( $Q_i$ ) pour le groupe ACO peuvent être calculés en soustrayant la contribution du groupe «C» (carbone aliphatique) des paramètres  $R_i$  et  $Q_i$  du groupe «CO» et en ajoutant la contribution du groupe «AC» (carbone aromatique) selon cette formule:  $[ACO] = [CO] - [C] + [AC]$ .

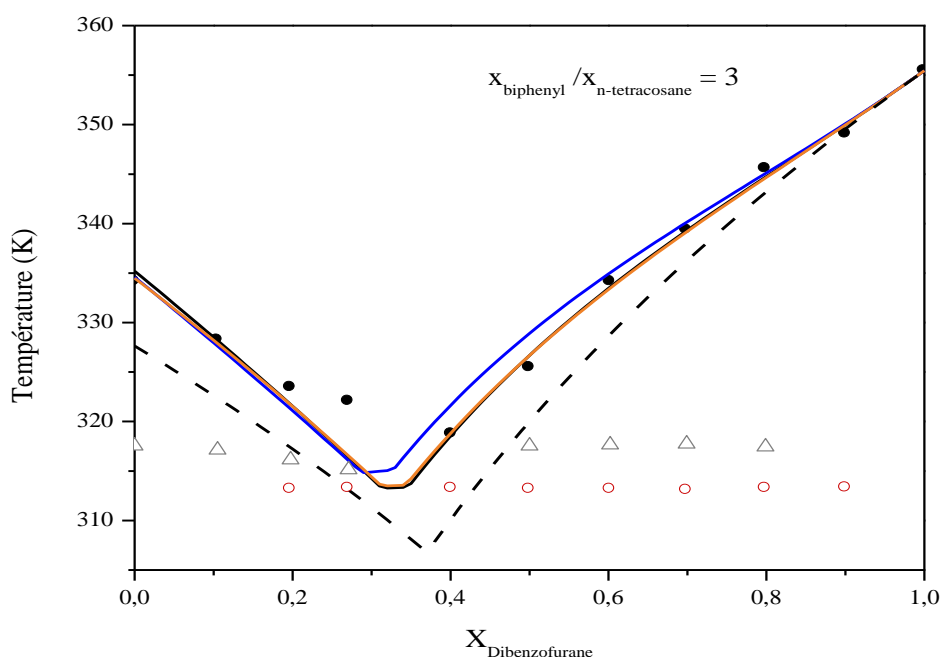
Étant donné que le groupe d'éther [CO] n'est pas non plus couvert par les versions du modèle UNIFAC, nous avons déterminé le volume relatif de Van der Waals ( $R_i$ ) et la surface ( $Q_i$ ) de ce sous-groupe par extrapolation des valeurs des sous-groupes « CH<sub>3</sub>O », « CH<sub>2</sub>O » et CHO ether (numéro de groupe principal 13 (« CH<sub>3</sub>O ») des versions UNIFAC) en fonction du poids moléculaire du sous-groupe. Pour déterminer les paramètres d'interaction des paires binaires ( $a_{nm}$ ) pour les groupes dibenzofurane avec les groupes n-tétracosane (22 x « CH<sub>2</sub> », 2 x « CH<sub>3</sub> ») et biphenyle (10 x « ACH », 2 x « AC »), nous avons considéré que les sous-groupes de dibenzofurane appartiennent aux groupes principaux 3 (« ACH ») et 13 (« CH<sub>2</sub>O ») publiés pour les versions UNIFAC.



**Figure IV.2 :** Diagramme d'équilibres solide-liquide du système ternaire biphenyle (1) + n-tétracosane (2) + dibenzofurane (3) pour  $x_3/x_2 = 3$ . Symboles : ● point de fusion expérimental ; ○ transition eutectique ternaire; △ transition eutectique binaire; — modèle UNIFAC — UNIFAC-Lyngby (version Larsen); — UNIFAC-Dortmund (version Gmehling); lignes pointillées : modèle idéal.modèle idéal.

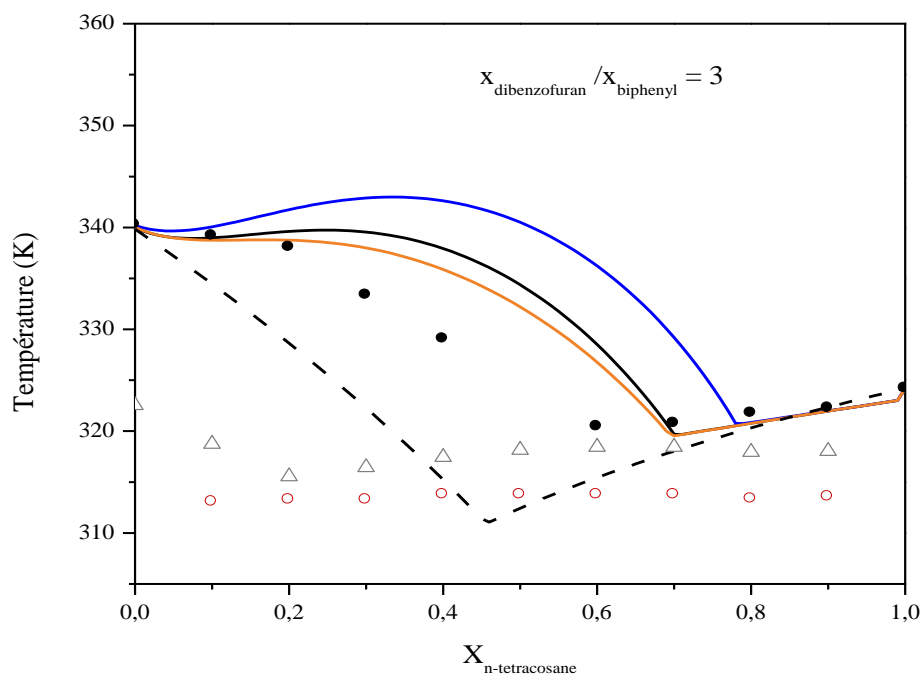
Le tableau (IV.9) montre les écarts moyens arithmétiques et les écarts moyens relatifs du l'équilibres solide-liquide (ESL) pour le système biphenyle + n-tétracosane + dibenzofurane prédits par le modèle de solution idéale et les versions UNIFAC. La figure (IV. 5) représente les raies liquidus expérimentales et les lignées prédites pour le système ternaire. Les points noirs de la Figure IV.5 (A) représentent les compositions ternaires expérimentales étudiées.

À partir des résultats calculés, nous avons constaté que le modèle UNIFAC peut prédire avec précision le SLE pour le système biphenyle + n-tétracosane + dibenzofurane avec les paramètres structurels du dibenzofurane CHO, CO et ACO. Cependant, le SLE prédit par la version UNIFAC modifiée de Gmehling (UNIFAC-Dortmund) dépend des paramètres structurels du dibenzofurane CHO, CO et ACO. La version UNIFAC modifiée de Larsen (UNIFAC-Lyngby) représente plus précisément le SLE pour le système biphenyle + n-tétracosane + dibenzofurane avec les paramètres structurels ACO.



**Figure IV.3 :** Diagramme d'équilibres solide-liquide du système ternaire Dibenzofurane (1) + n-tétracosane (2) + biphenyle (3) pour  $x_3/x_2 = 3$ : Symboles : ● point de fusion expérimental ; ○ transition eutectique ternaire; △ transition eutectique binaire; — modèle UNIFAC — UNIFAC-Lyngby (version Larsen); — UNIFAC-Dortmund (version Gmehling); lignes pointillées : modèle idéal.modèle idéal.

Les estimations fournies par le modèle de Larsen sont raisonnables et tout à fait acceptables pour une méthode prévisionnelle (Figure 0.1 à Figure 0.4). Les estimations obtenues à l'aide du modèle de Gmehling sont éloignées des résultats expérimentaux. L'environnement stérique d'un groupe peut fortement influencer les interactions énergétiques de ce groupe avec les groupes d'autres molécules. Ce phénomène apparaît encore d'une manière remarquable dans le cas des molécules polaires. L'effet d'un hétéroatome (l'oxygène) en position extérieure au cycle augmente les interactions de la molécule (Dibenzofurane).



**Figure IV.4 :** Diagramme d'équilibres solide-liquide du système ternaire n-tétracosane (1) + biphenyle (2) + dibenzofurane (3) pour  $x_3/x_2 = 3$ . Symboles : ● point de fusion expérimental ; ○ transition eutectique ternaire; △ transition eutectique binaire; — modèle UNIFAC — UNIFAC-Lyngby (version Larsen); — UNIFAC-Dortmund (version Gmehling); lignes pointillées : modèle idéal.modèle idéal.

**Tableau IV.10 :** Coordonnées eutectiques du système ternaire biphényle (1) + n-tétracosane (2) + dibenzofurane (3)

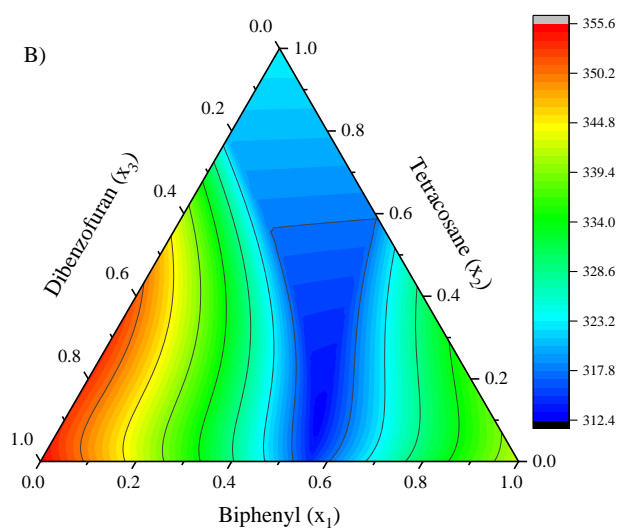
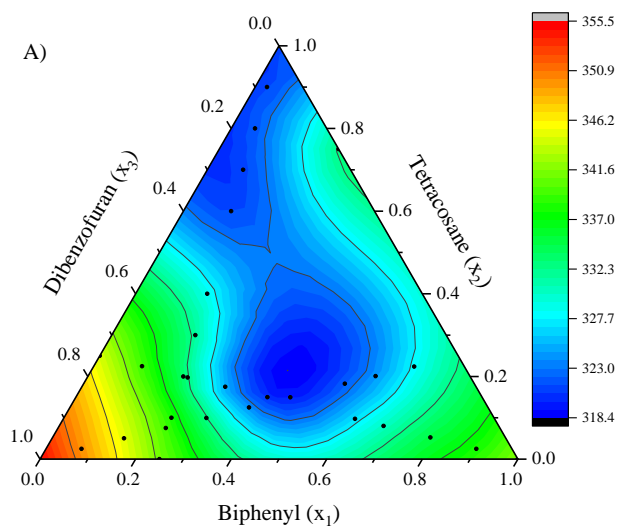
Système	Modèle idéal				Modèle UNIFAC			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$
$x_3/x_2 = 3$ (à $P = 1atm$ )	0.4900	0.1275	0.3825	308.338	0.5300	0.1175	0.3525	312.818
	UNIFAC-Lyngby model (Larsen version)				UNIFAC-Dortmund model (Gmehling version)			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$
	0.5300	0.1175	0.3525	313.067	0.5100	0.1255	0.3675	310.054
$x_1/x_2 = 3$ (at $P = 1atm$ )	Ideal model				UNIFAC model			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$
	0.4725	0.1575	0.37000	306.794	0.5100	0.1700	0.3200	319.284
	UNIFAC-Lyngby model (Larsen version)				UNIFAC-Dortmund model (Gmehling version)			
$x_3/x_1 = 3$ (at $P = 1atm$ )	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$
	0.5100	0.1700	0.3200	313.504	0.5250	0.1750	0.3000	314.901
	Ideal model				UNIFAC model			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$
$x_3/x_1 = 3$ (at $P = 1atm$ )	0.1375	0.4500	0.4125	311.071	0.0725	0.7100	0.2175	319.683
	UNIFAC-Lyngby model (Larsen version)				UNIFAC-Dortmund model (Gmehling version)			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T_{te}/K$
	0.0075	0.7000	0.2250	320.447	0.0525	0.7900	0.1575	320.749

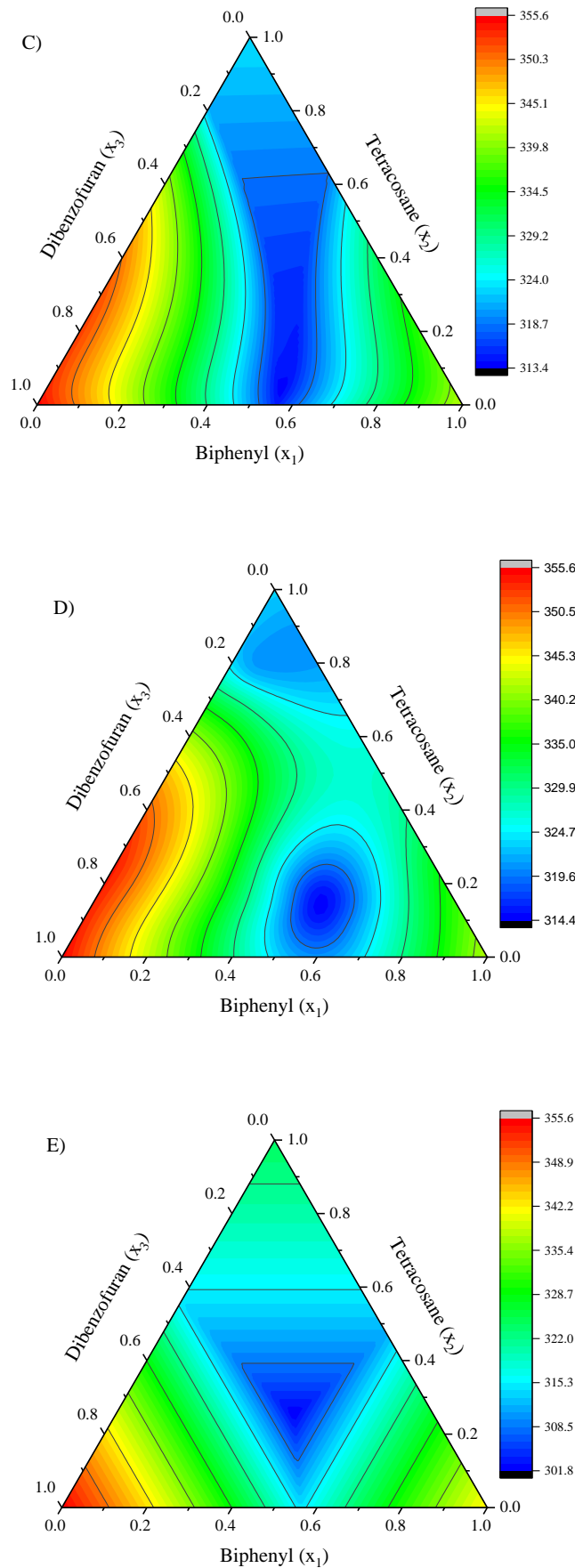
**Tableau IV.11 :** Paramètres structuraux et d'interaction pour chaque groupe impliqué dans le système (n-tétracosane + dibenzofurane + biphényle).

Groupe	UNIFAC		UNIFAC-Lyngby (Larsen)		UNIFAC-Dortmund (Gmehling)	
	$R_i$	$Q_i$	$R_i$	$(z/2) \cdot Q_i$	$R_i$	$Q_i$
CH <sub>3</sub>	0.9011	0.848	0.9011	0.848	0.6325	1.0608
CH <sub>2</sub>	0.6744	0.540	0.6744	0.540	0.6325	0.7081
ACH	0.5313	0.400	0.5313	0.400	0.3763	0.4321
AC	0.3652	0.120	0.3652	0.120	0.3763	0.2113
CHO	0.6908	0.468	0.6908	0.650	1.1434	0.8968
CO	0.4638	0.1587	0.4638	0.5267	1.1434	0.5441
ACO	0.6085	0.2787	0.6095	0.6467	0.8872	0.7554

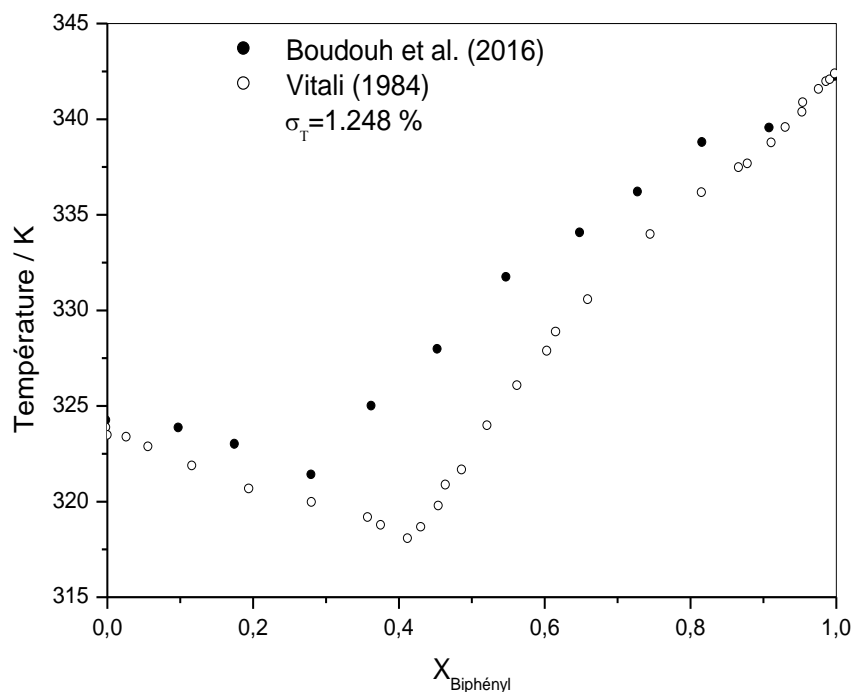
Tableau IV.12: Paramètres binaires ( $a_{m,n}$ ) des versions du modèle UNIFAC.

UNIFAC				UNIFAC-Lyngby (Larsen)				UNIFAC-Dortmund (Gmehling)			
m\n	CH <sub>2</sub>	ACH	CH <sub>2</sub> O	m\n	CH <sub>2</sub>	ACH	CH <sub>2</sub> O	m\n	CH <sub>2</sub>	ACH	CH <sub>2</sub> O
CH <sub>2</sub>	0.0	61.13	251.50	CH <sub>2</sub>	0.0	62.88	2305.5	CH <sub>2</sub>	0.0	114.20	233.10
						-0.2493	-1.328			-0.0933	-0.3155
ACH	-11.12	0.0	32.14	ACH	-0.05638	1.103	-2.476	ACH	-0.2998	0.0	-0.1859
						-1.447	82.86			16.070	-87.08
						-1.612	-0.7392			0.0	0.0
CH <sub>2</sub> O	83.36	52.13	0.0	CH <sub>2</sub> O	-1.542	369.9	125.3	CH <sub>2</sub> O	-0.03242	-9.6540	179.00
						-3.228	0.5898			0.05615	0.0
						0.0	0.0			0.0	0.0





**Figure IV.5 :** Diagramme solide-liquide du système ternaire : A) Équilibre solide-liquide basé sur des données expérimentales (points noirs) ; B) Modèle UNIFAC ; C) UNIFAC-Lyngby (version Larsen); D) UNIFAC-Dortmund (version Gmehling); E) Modèle idéal [16].



**Figure IV.6:** Equilibre liquide solide du système biphényle (1) + n-tétracosane (2).

L'écart entre les températures de liquidus expérimentales et celles mesurées par l'auteur Vitali [56], paraissent non significatives, où une valeur de 1.25 % est obtenue pour un écart quadratique moyen sur les températures (voir figure IV.6)

Le système binaire étudié {biphényle + n-tétracosane} dans le cadre de ce travail est un simple eutectique. Même remarque, tous les mélanges ternaires présentent la présence d'une simple transition eutectique. L'équation polynomiale des données expérimentales représente de manière satisfaisante l'évolution des températures d'équilibre avec les compositions des mélanges. Une lecture comparative de nos mesures des propriétés thermodynamiques et de celles trouvées dans la littérature a conduit à la conclusion qu'elles sont en bon accord. Pour les mélanges ternaires, les températures des premiers dépôts peuvent commencer à partir de 355 K, si le mélange est riche en dibenzofurane. Notez que le point eutectique dans le système ternaire reste supérieur à 300 K.

L'application du modèle idéal aux mélanges étudiés ici a montré des écarts positifs considérables par rapport à l'idéalité. Ces écarts sont dus aux interactions entre les composés dans la phase liquide. Ils sont encore plus forts en présence de composés contenant des hétéroatomes, comme l'oxygène sur la molécule de dibenzofurane.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. I. Boudouh, I. Djemai, J.A. González and D. Barkat, *J. Mol. Liq.*, 764, 216 (2016).
2. I. Boudouh, S.L. Hafsaoui, R. Mahmoud and D. Barkat, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 793, 125 (2016).
3. I. Boudouh, D. Barkat, J.A. González and I. Djemai, *Thermochimica Acta*, 13, 644 (2016).
4. A. Fredenslund, J. Gmehling and P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibria Using Unifac: A Group-Contribution Method*, Elsevier Science, Amsterdam (1977).
5. U. Weidlich and J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1372, 26 (1987).
6. I. Boudouh, J.A. González, I. Djemai and D. Barkat, *Fluid Phase Equilib.*, 28, 442 (2017).
7. J.E. Coon, W.B. Sediawan, J.E. Auwaerter and E. McLaughlin, *J. Solution Chem.*, 519, 17 (1988).
8. D. Cabaleiro, C. Gracia-Fernández and L. Lugo, *J. Chem. Thermodyn.*, 43, 74 (2014).
9. R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen and W. Steele, *J. Chem. Thermodyn.*, 1307, 21 (1989).
10. A.C. Mengarelli, S.B. Bottini and E.A. Brignole, *J. Chem. Eng. Data*, 746, 40 (1995).
11. F.P. Fleming, L. de Andrade Silva, G.d.S.V. Lima, I. Herzog, H.R.B. Orlande, J.-L. Daridon, J. Pauly and L.F.A. Azevedo, *Fluid Phase Equilib.*, 78, 477 (2018).
12. G. Vitali, *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 92, 2 (1984).
13. U. Domanska and D. Wyrzykowska-Stankiewicz, *Thermochimica acta*, 265, 179 (1991).
14. A. Gupta, U. Domanska, F.R.J. Groves and E. McLaughlin, *J. Chem. Eng. Data*, 175, 39 (1994).
15. I. Boudouh, J.A. González, B. Coto, A. Moussaoui, A. Kasmi, I. Djemai and M.K. Hadj-Kali, *J. Mol. Liq.*, 116536, 335 (2021).
16. I. Boudouh, K. Tamura, I. Djemai, M. Dolores Robustillo, M.K. Hadj-Kali. *Int. J. Thermophys.* 43, 115 (2022).

# **CONCLUSION GENERALE**

### CONCLUSION GENERALE

Nous avons mesuré les équilibres liquide-solide pour le système ternaire (n-tétracosane + dibenzofurane + biphényle). Les résultats expérimentaux ont été corrélés à l'aide de différentes versions d'UNIFAC et du modèle idéal. Pour chaque pseudo-système, la température eutectique ( $T_E$ ) et la fraction eutectique ( $X_E$ ) sont déterminés

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

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

- L'application des méthodes prévisionnelles de contribution de groupes paraît particulièrement intéressante dans le cas de ces fluides. En effet, ces molécules sont formées d'un nombre très important de composés et ne contiennent par contre, qu'un nombre limité de groupes fonctionnels.

Trois versions de la méthode UNIFAC (Hansen et al. , Larsen et al. et Gmehling et al.) ont été utilisées pour restituer nos données expérimentales. Les résultats obtenus nous ont permis d'une part, de dégager des conclusions concernant l'applicabilité des méthodes de contribution de groupes aux systèmes formés par des hydrocarbures lourds et d'autre part, d'analyser les propriétés thermodynamiques de ces systèmes. Nous avons conclu que ces méthodes prévisionnelles sont capables d'estimer de façon assez satisfaisante, les propriétés thermodynamiques des systèmes formés par un polyaromatique en solution en *n*-alcane. La version du modèle UNIFAC proposée par Larsen et al. conduit à des estimations acceptables même lorsque les paramètres proposés par ces auteurs sont déterminés à partir des données concernant des molécules de faible taille.

Une lecture comparative de nos mesures des propriétés thermodynamiques et de celles trouvées dans la littérature a conduit à la conclusion qu'elles sont en bon accord. Pour les mélanges ternaires, les températures des premiers dépôts peuvent commencer à partir de 355 K, si le mélange est riche en dibenzofurane. Notez que le point eutectique dans le système ternaire reste supérieur à 300 K. L'application du modèle idéal aux mélanges étudiés ici a montré des écarts positifs considérables par rapport à l'idéalité. Ces écarts sont dus aux interactions entre les composés dans la phase liquide. Ils sont encore plus forts en présence de composés contenant des hétéroatomes, comme l'oxygène sur la molécule de dibenzofurane.

## CONCLUSION GENERALE

---

Nous avons obtenu donc un ensemble important de données expérimentales sur la classe de mélange étudié (polyaromatiques + alcanes lourds). Ce travail représente un intérêt pratique car il permet de palier à un manque de données d'équilibres liquide - solide de ces types de composés, et aussi fournir des informations quantitatives et qualitatives sur le phénomène de dépôts solides que donnent ces mélanges lors de l'exploitation et le transport des hydrocarbures. Sur le plan théorique, ces données expérimentales permettent de tester et d'améliorer les performances de modèles thermodynamiques.

En perspectives, il serait intéressant d'élargir cette étude à des chaînes aliphatiques ramifiées et des molécules polycycliques de différentes polarités, et de tester par la suite d'autres modèles (COSMO-RS, ...). Il conviendra aussi d'étendre l'étude expérimentale à d'autres propriétés thermodynamiques telles que les enthalpies libre d'excès, les enthalpies d'excès et les volumes d'excès. Il serait en plus, intéressant de considérer d'autres systèmes plus complexes, c'est à dire, quaternaires, permettrait de se rapprocher des conditions réelles d'existence des coupes lourdes.

# **INTRODUCTION GENERALE**

# **CHAPITRE I**

## **FORMALISME THERMODYNAMIQUE**

## **CHAPITRE II**

### **NOTIONS SUR LES EQUILIBRES**

#### **SOLIDE-LIQUIDE**

## **CHAPITRE III**

# **PROCESSUS DE CALCUL ET MODELES DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE**

**CHAPITRE IV**

**RESULTATS, INTERPRÉTATION**

**ET**

**DISCUSSION**

# **CONCLUSION GENERALE**

# **ANNEXES**

# **BIBLIOGRAPHIE**



## ANNEXE 1 : CALORIMETRE DIFFERENTIEL UTILISE



Figure A.1 : Calorimètre différentiel à balayage utilisé (DSC 204 F1 Phoenix)

### Caractéristiques techniques :

- Four à T maximale égale à 700°C
- Précision en température:  $\pm 0.1^\circ\text{C}$
- Sensibilité 0.002 mW
- Refroidissement par l'azote liquide (automatique): -180 à 700°C.

### Conditions opératoires :

- Vitesse de chauffe:  $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$
- Masse de l'échantillon:  $5 \pm 0.5 \text{ mg}$
- Débit de l'azote pur: 20 ml/mn sous 1.4 bar
- Gamme des températures: entre 30 et 90°C.

## ANNEXE 2 : Les thermogrammes obtenus pour le biphényle, du dibenzofurane et du n-tétracosane.

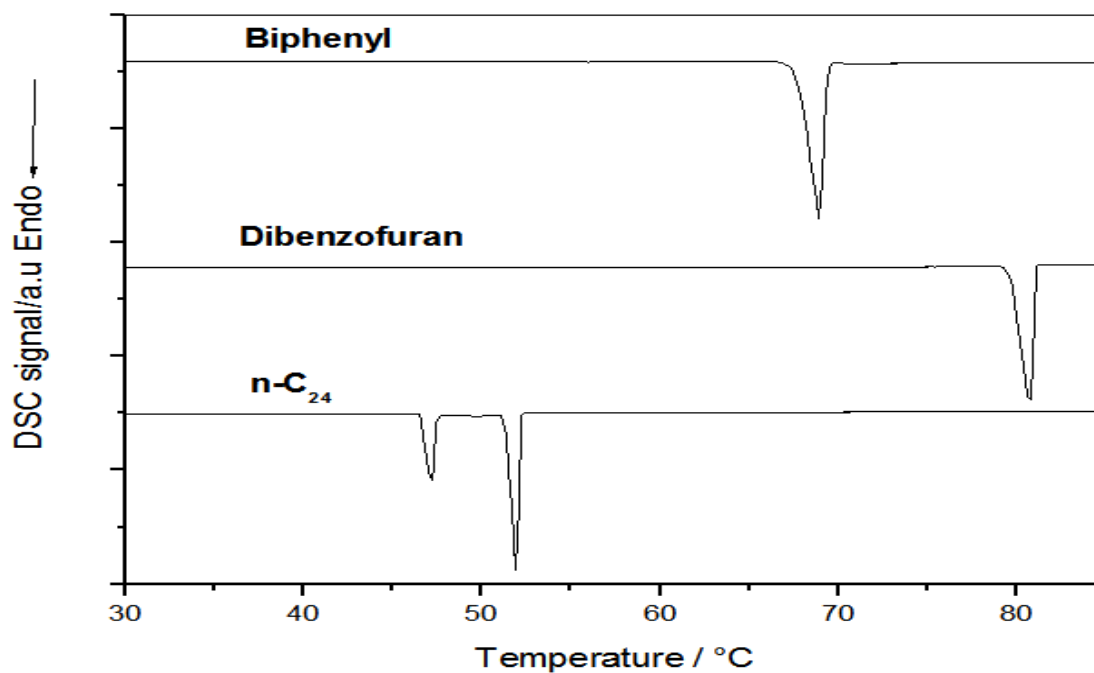


Figure A.2.: Thermogrammes DSC typiques du biphényle, du dibenzofurane et du n-tétracosane.

Tableau A.1. : Découpage des molécules en groupements fonctionnels (UNIFAC)

Composé	UNIFAC original	Lyngby	Dortmund
<b>Biphényle</b>	10 ACH, 2 AC	10 ACH, 2 AC	10 ACH, 2 AC
<b>Dibenzofurane</b>	8 ACH, 3AC, 1ACO	8 ACH, 3AC, 1ACO	8 ACH, 3AC,
<b>n-C24</b>	22 CH <sub>2</sub> , 2CH <sub>3</sub>	22 CH <sub>2</sub> , 2CH <sub>3</sub>	22 CH <sub>2</sub> , 2CH <sub>3</sub>

# Getting started with ProPhyPlus

Case 1: Calculate bubble and dew temperatures for a  
water-ethanol mixture








**ProSim**

Software & Services In Process Simulation

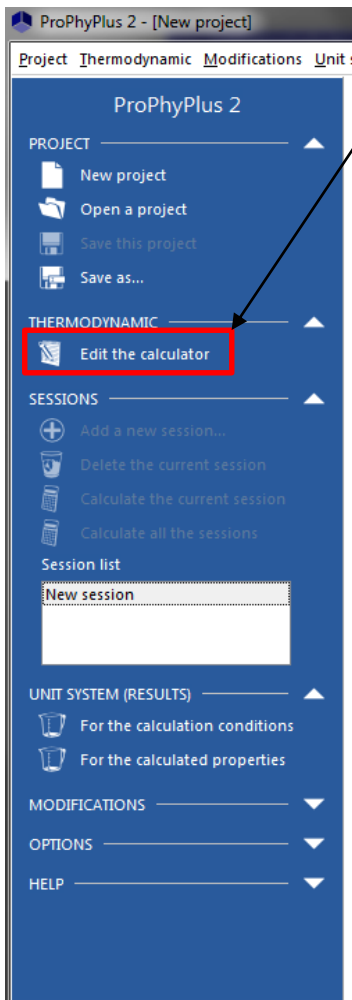


**This Getting Started document presents the different steps to calculate physico-chemical properties on a mixture using the ProPhyPlus software. The example chosen is the bubble and dew temperatures for a mixture of water and ethanol.**

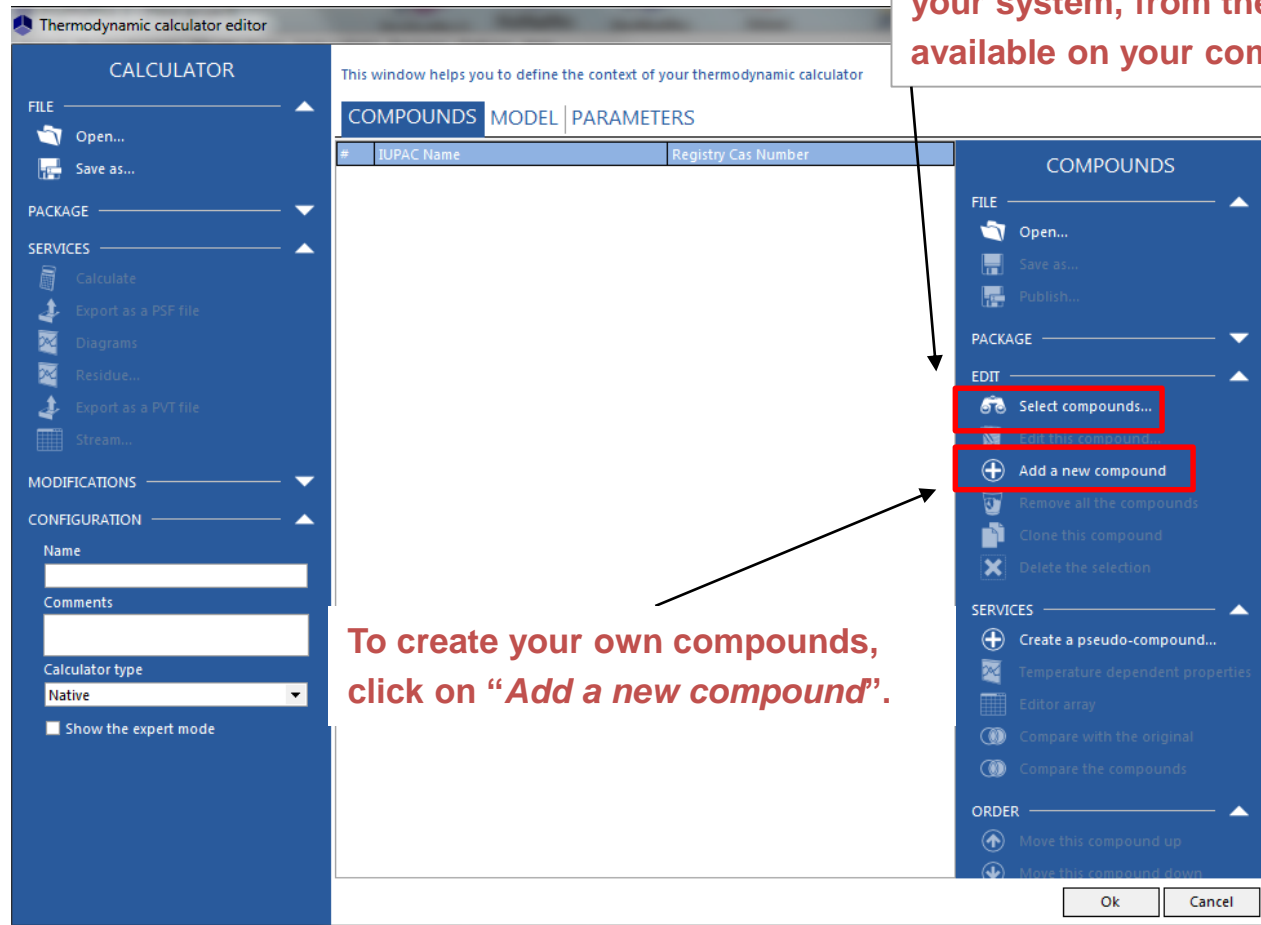
## **The steps are the following:**

-  Step 1: select the compounds
-  Step 2: select the thermodynamic model
-  Step 3: manage the unit system
-  Step 4: define calculation conditions
-  Step 5: generate the results

# Step 1: select your compounds



Click on “Edit the calculator” to automatically open the calculator window, which is where you choose the compounds and define the thermodynamic profile to use.



Click on “Select compounds” to start choosing the compounds of your system, from the databases available on your computer.

To create your own compounds, click on “Add a new compound”.

# Step 1: select your compounds

2. You can use different search criteria.

1. Select the compounds server(s) (databases or packages) in which to search for the compounds of your system.

3. Click on the Search button to get the list of compounds that match your criteria.

4. The search results are shown in this area.



You can run multiple searches without closing this window.

# Step 1: select your compounds

1. Double click to select the compound for your calculations.

2. The selected compounds are listed in this area.

3. Click on "Close" to end the compounds selection process.

Search results

COMPOUNDS

CRITERIA

Search

Name or synonym

water

Exact name

CAS registry number

Chemical formula

Specific ID

Advanced

OPTIONS

SEARCH IN

All servers

Simulis® Thermodynamic Pack...

Simulis® Compounds Files

Common files

DIPPR L13+

HNO3

Standard 2007

Standard 2009

Standard 2011

Standard 2013

Standard

User files

Select an item to get a description

Search results Favorites History

#	IUPAC name (or compo...	Chemical form...	CAS num...	Molecular wei...	Bubble temper...	Chemical fa...
4	WATER	H2O	7732-18-5	18,0153	373,150	Other Inorg

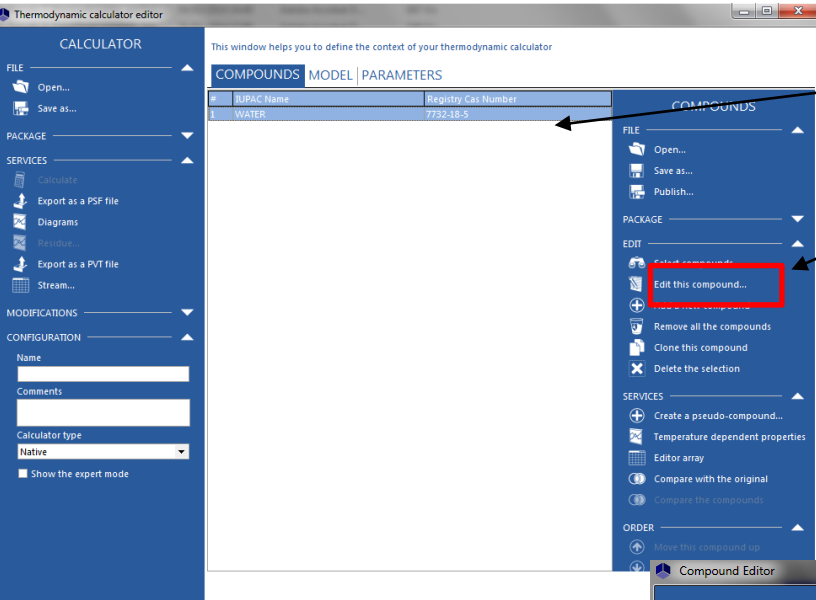
Selected compounds:

Name

0 item(s) selected

Close

# Step 1: select your compounds

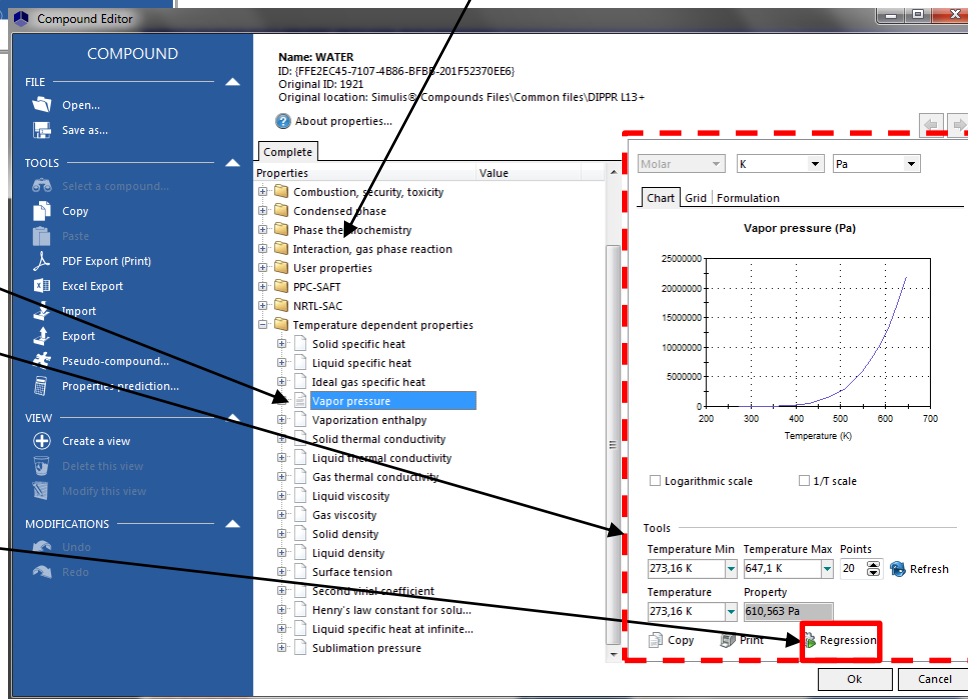


1. To view or modify the properties of a compound, highlight the compound (or right click), and then choose *“Edit this compound”*.

2. All of the compound’s properties are organized into different folders. Expand the folders to view details of each property.

3. Click on a temperature dependent property to view and edit its correlation, which will automatically appear in the right window.

You can regress experimental data to estimate the correlation parameters for temperature-dependent properties.



# Step 1: select your compounds

1. Repeat the sequence for the other compounds.

2. Right-clicking on a compound will give you access to various options to manage the list of compounds.

The screenshot displays the 'Thermodynamic calculator editor' window. The central area is titled 'COMPOUNDS' and contains a table with the following data:

#	IUPAC Name	Registry Cas Number
1	WATER	7732-18-5
2	ETHANOL	64-17-5

A context menu is open over the 'ETHANOL' row, listing the following actions:

- Select compounds... (Ctrl+F)
- Edit this compound... (Ctrl+E)
- Add a new compound (Ctrl+N)
- Delete the selection (Del)
- Clone this compound
- Remove all the compounds
- Copy (Ctrl+C)
- Paste (Ctrl+V)
- Move this compound up (Ctrl+Up)
- Move this compound down (Ctrl+Down)
- Create a pseudo-compound... (Ctrl+P)
- Import a package... (F7)
- Build a package with this list... (F8)
- Temperature dependent properties... (F9)

The left sidebar (CALCULATOR) includes sections for FILE, PACKAGE, SERVICES, MODIFICATIONS, and CONFIGURATION. The right sidebar (COMPOUNDS) includes sections for FILE, PACKAGE, EDIT, SERVICES, and ORDER.

# Step 2: select the thermodynamic model

1. Click on the “*Model*” tab to enter the thermodynamic models editor.

The BINARIES tab appears automatically when you select a model that requires binary interaction parameters

2. Select the Thermodynamic profile.

Thermodynamic calculator editor

This window helps you to define the context of your thermodynamic calculator

COMPOUNDS **MODEL** BINARIES PARAMETERS

Name: NRTL  
 Category: All the profiles  
 Profile: NRTL

Thermodynamic model: From activity coefficients  
 Mixture rules: Standard  
 Liquid molar volume: Ideal mixture  
 Equation of state: Perfect gas  
 Activity coefficient model: NRTL  
 Pure liquid fugacity standard state: Vapor pressure  
 Transport properties: Classic methods  
 User-defined thermodynamic model: None  
 Model index: 1  
 Enthalpy calculation:  $H^*=0$ , ideal gas, 25°C, 1 atm

Comments :

THERMODYNAMIC MODEL CONFIGURATION

Thermodynamic assistant  
 Thermodynamic help

Use a specific model for pure water

Advanced

Water-hydrocarbons model

Sol A: 6,25043  
 Sol B: 4015,3

Splitting is taken into account

Ok Cancel

3. Adjust the different calculation methods according to your system, when necessary.

# Step 2: select the thermodynamic model

1. Click on the “*Binaries*” tab to enter the binaries search window. This tab appears automatically when you select a model that requires binary interaction parameters.

2. You can search the parameters automatically. They will be retrieved from the database.

Thermodynamic calculator editor

This window helps you to define the context of your thermodynamic calculator

COMPOUNDS | MODEL | **BINARIES** | PARAMETERS

Formulation :  $g_{ij} - g_{jj} = C_{ij}^0 + C_{ij}^1(T - 273.15)$ ,  $a_{ij} = a_{ij}^0 + a_{ij}^1(T - 273.15)$

These parameters correspond to the general values and are used if the user has not provided specific parameters (buttons to the right of each option in the thermodynamic profile)

Compound	Compound	$C_{ij}^0$	$C_{ij}^1$	$a_{ij}^0$	$a_{ij}^1$
WATER	ETHANOL	1616,81	-635,560	0,144800	2,...

**BINARIES**

ACTIONS

- Automatic search...
- Clear all binaries...
- Binaries estimation...


OPTIONS

Unit

cal/mole

parameters will be ignored

Supplied Automatic **Estimated**

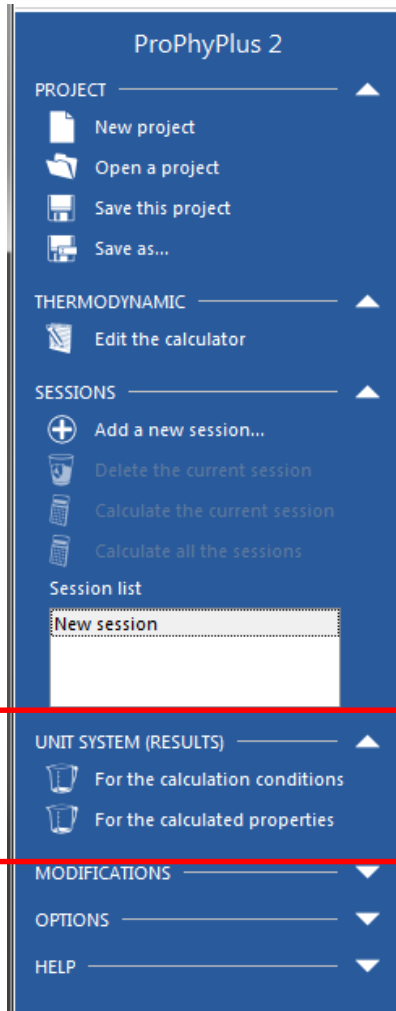
 These parameters can be changed. Click on the cell you want to modify and key in your own parameter.

3. Click on “OK” to validate your inputs and return to the main screen.

# Step 3: manage the unit system

Different unit systems can be used for the:

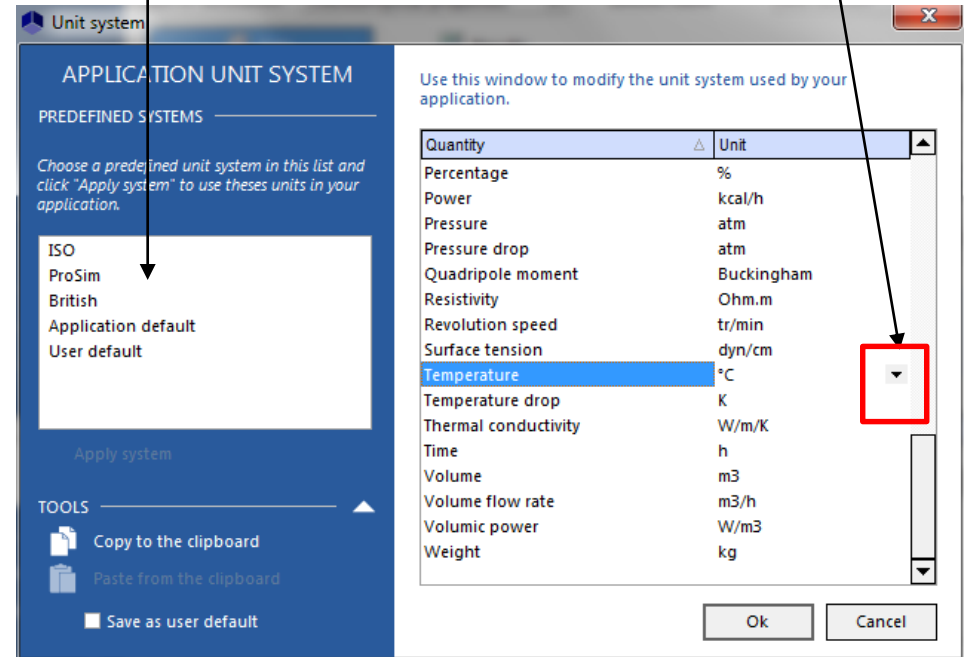
- calculation conditions
- calculated properties



CLICK

THEN

Select one of the predefined unit systems...



...or customize your unit system, quantity per quantity, with the scroll down menu.

# Step 4: define calculation conditions

1. Select the type of calculation (properties, equilibria, phase envelope...).

2. Supply the requested calculation conditions (vary according to the selected calculation).

Sessions allow you to define many different calculations.

3. Click on "Calculate the current session" to get the results.

ProPhyPlus 2 - [New project] (Modified)

Project Thermodynamic Modifications Unit systems Sessions Options Help

This window helps you to define the context of your calculations

Project

Type of calculation **Equilibria** Session name

**Data** Results

**Vapor - Liquid**

- Bubble and dew temperatures
- Bubble and dew pressures
- Flash at given vaporization ratio and pressure
- Flash at given vaporization ratio and temperature
- Flash at given temperature and pressure
- Flash at given temperature and volume
- Flash at given pressure and volume
- Flash at given enthalpy and temperature
- Flash at given enthalpy and pressure
- Flash at given enthalpy and volume
- Flash at given enthalpy and energy
- Flash at given enthalpy and entropy
- Flash at given entropy and temperature
- Flash at given entropy and pressure
- Flash at given entropy and volume
- Flash at given entropy and energy
- Flash at given energy and temperature
- Flash at given energy and pressure
- Flash at given energy and volume
- Henry constant

**Liquid - Liquid**

- Flash at given temperature and pressure

**Vapor - Liquid - Liquid**

- Bubble temperatures
- Flash at given temperature and pressure
- Flash at given enthalpy and pressure

Property	Unit	Initial	Final	Step	Points
Pressure	atm	1	1	0	1

Values

Fractions  Quantities Total

Type

Molar  Mass

Mixture compositions

Auto	Compound	Initial	Final	Step	Points
<input type="checkbox"/>	ETHANOL	0	1	0,01	101
<input checked="" type="checkbox"/>	WATER	Auto	Auto	Auto	Auto

Results type

Molar  Mass

Automatic initialization

Compound

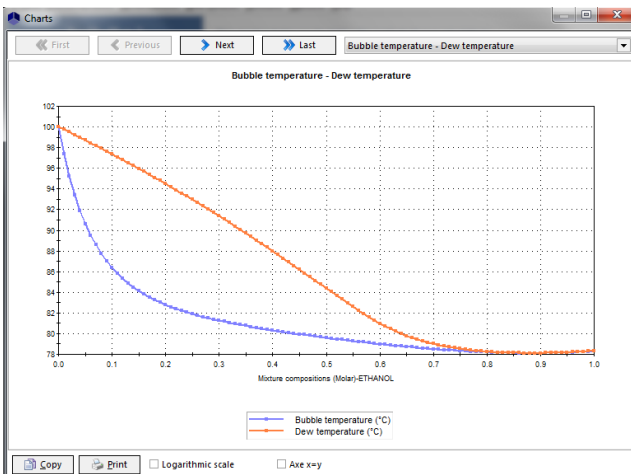
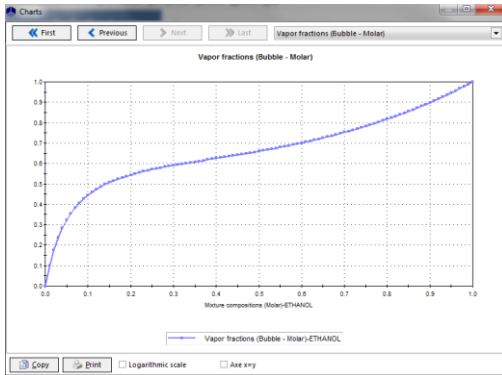
Show the error messages

To calculate:

# Step 5: results

Results are displayed in a table...

... and charts are automatically generated.



ProPhyPlus 2 - [New project] (Modified)

Project Thermodynamic Modifications Unit systems Sessions Options Help

This window helps you to define the context of your calculations

Project: [ ]

Type of calculation: Equilibria Session name: New session

Data Results

Results

Mixture compositions (Molar)		Results		Liquid fractions (Bubble - Molar)		Vapor fractions (Bubble - Molar)	
ETHANOL	WATER	Bubble temper...	Dew temperature	ETHANOL	WATER	ETHANOL	WATER
0,00000	1,00000	100,018 °C	100,018 °C	0,00000	1,00000	0,00000	1,00000
1,00000E-002	0,990000	97,3622 °C	99,7608 °C	1,00000E-002	0,990000	9,99140E-002	0,900086
2,00000E-002	0,980000	95,1969 °C	99,5019 °C	2,00000E-002	0,980000	0,176065	0,823935
3,00000E-002	0,970000	93,4022 °C	99,2411 °C	3,00000E-002	0,970000	0,235825	0,764175
4,00000E-002	0,960000	91,8949 °C	98,9783 °C	4,00000E-002	0,960000	0,283832	0,716168
5,00000E-002	0,950000	90,6151 °C	98,7136 °C	5,00000E-002	0,950000	0,323142	0,676858
6,00000E-002	0,940000	89,5184 °C	98,4469 °C	6,00000E-002	0,940000	0,355851	0,644149
7,00000E-002	0,930000	88,5713 °C	98,1782 °C	7,00000E-002	0,930000	0,383438	0,616562
8,00000E-002	0,920000	87,7476 °C	97,9075 °C	8,00000E-002	0,920000	0,406979	0,593021
9,00000E-002	0,910000	87,027 °C	97,6347 °C	9,00000E-002	0,910000	0,427275	0,572725
0,100000	0,900000	86,393 °C	97,3598 °C	0,100000	0,900000	0,444933	0,555067
0,110000	0,890000	85,8324 °C	97,0828 °C	0,110000	0,890000	0,460422	0,539578
0,120000	0,880000	85,3345 °C	96,8036 °C	0,120000	0,880000	0,474108	0,525892
0,130000	0,870000	84,8902 °C	96,5222 °C	0,130000	0,870000	0,486286	0,513714
0,140000	0,860000	84,4922 °C	96,2386 °C	0,140000	0,860000	0,497190	0,502810
0,150000	0,850000	84,1343 °C	95,9528 °C	0,150000	0,850000	0,507012	0,492988
0,160000	0,840000	83,8111 °C	95,6646 °C	0,160000	0,840000	0,515910	0,484090
0,170000	0,830000	83,5181 °C	95,3742 °C	0,170000	0,830000	0,524015	0,475985
0,180000	0,820000	83,2516 °C	95,0814 °C	0,180000	0,820000	0,531436	0,468564
0,190000	0,810000	83,0082 °C	94,7862 °C	0,190000	0,810000	0,538267	0,461733
0,200000	0,800000	82,7852 °C	94,4886 °C	0,200000	0,800000	0,544585	0,455415

Results visibility... Copy the results Export to excel... Plot the points

Show the error messages

To calculate: [ ]

An easy exploitation of results is allowed (print, paste, Excel export...).

# Prepare the next calculation

You can return to the thermodynamic profile configuration by clicking on “*Edit the calculator*”.

To modify your calculation parameters, click on the “*Data*” tab.

ProPhyPlus 2 - [New project] (Modified)

Project Thermodynamic Modifications Unit systems Sessions Options Help

This window helps you to define the context of your calculations

Project

Type of calculation Equilibria Session name

**Data** Results

Results

Mixture compositions (Molar)		Results		Liquid fractions (Bubble - Molar)		Vapor fractions (Bubble - Molar)	
ETHANOL	WATER	Bubble temperat...	Dew temperature	ETHANOL	WATER	ETHANOL	WATER
0,00000	1,00000	100,018 °C	100,018 °C	0,00000	1,00000	0,00000	1,00000
1,00000E-002	0,990000	97,3622 °C	99,7608 °C	1,00000E-002	0,990000	9,99140E-002	0,900086
2,00000E-002	0,980000	95,1969 °C	99,5019 °C	2,00000E-002	0,980000	0,176065	0,823935
3,00000E-002	0,970000	93,4022 °C	99,2411 °C	3,00000E-002	0,970000	0,235825	0,764175
4,00000E-002	0,960000	91,8949 °C	98,9783 °C	4,00000E-002	0,960000	0,283832	0,716168
5,00000E-002	0,950000	90,6151 °C	98,7136 °C	5,00000E-002	0,950000	0,323142	0,676858
6,00000E-002	0,940000	89,5184 °C	98,4469 °C	6,00000E-002	0,940000	0,355851	0,644149
7,00000E-002	0,930000	88,5713 °C	98,1782 °C	7,00000E-002	0,930000	0,383438	0,616562
8,00000E-002	0,920000	87,7476 °C	97,9075 °C	8,00000E-002	0,920000	0,406979	0,593021
9,00000E-002	0,910000	87,027 °C	97,6347 °C	9,00000E-002	0,910000	0,427275	0,572725
0,100000	0,900000	86,393 °C	97,3598 °C	0,100000	0,900000	0,444933	0,555067
0,110000	0,890000	85,8324 °C	97,0828 °C	0,110000	0,890000	0,460422	0,539578
0,120000	0,880000	85,3345 °C	96,8036 °C	0,120000	0,880000	0,474108	0,525892
0,130000	0,870000	84,8902 °C	96,5222 °C	0,130000	0,870000	0,486286	0,513714
0,140000	0,860000	84,4922 °C	96,2386 °C	0,140000	0,860000	0,497190	0,502810
0,150000	0,850000	84,1343 °C	95,9528 °C	0,150000	0,850000	0,507012	0,492988
0,160000	0,840000	83,8111 °C	95,6646 °C	0,160000	0,840000	0,515910	0,484090
0,170000	0,830000	83,5181 °C	95,3742 °C	0,170000	0,830000	0,524015	0,475985
0,180000	0,820000	83,2516 °C	95,0814 °C	0,180000	0,820000	0,531436	0,468564
0,190000	0,810000	83,0082 °C	94,7862 °C	0,190000	0,810000	0,538267	0,461733
0,200000	0,800000	82,7852 °C	94,4886 °C	0,200000	0,800000	0,544585	0,455415

Results visibility... Copy the results Export to excel... Plot the points

Show the error messages

To calculate:



### **ProSim SA**

51, rue Ampère  
Immeuble Stratège A  
F-31670 Labège Cedex  
France

Phone: +33 (0) 5 62 88 24 30



# ProSim

Software & Services In Process Simulation

[www.prosim.net](http://www.prosim.net)

[info@prosim.net](mailto:info@prosim.net)



### **ProSim, Inc.**

325 Chestnut Street, Suite 800  
Philadelphia, PA 19106  
U.S.A.

Phone: +1 215 600 3760

## Résumé:

Les équilibres solide-liquide pour les mélanges binaires et ternaires formés par le *n*-tétracosane, le dibenzofurane et le biphényle ont été étudiés. Les solubilités ont été déterminées expérimentalement en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les lignes de liquidus ont été établies à partir des températures de début des pics de fusion observés dans les thermogrammes. Les données expérimentales ont été comparées aux prédictions faites par un modèle thermodynamique considérant la solution idéale. Les non-idéalités ont également été calculées au moyen de la méthode de contribution de groupe UNIFAC. L'UNIFAC d'origine et plusieurs modifications telles que les versions UNIFAC-Lyngby et UNIFAC-Dortmund ont été évaluées. Le phénomène de polymorphisme a été considéré et la contribution de la capacité calorifique a été supposée négligeable puisque le composé impliqué a des points de fusion proches. La meilleure description est obtenue avec la méthode UNIFAC-Lyngby, qui conduit aux plus faibles écarts de température de fusion et de coefficients d'activité.

**Mots clés :** Biphényle ; dibenzofurane; *n*-alcanes; UNIFAC ; Système ternaire

## Abstract:

Solid-liquid equilibria for binary and ternary mixtures formed by *n*-tetracosane, dibenzofuran and biphenyl have been studied. Solubilities were experimentally determined using differential scanning calorimetry (DSC). The liquidus lines were established from the onset temperatures of the melting peaks observed in the thermograms. The experimental data were compared to predictions made by a thermodynamic model considering ideal solution. Non idealities were also computed by means of the group contribution method UNIFAC. Original UNIFAC and several modifications such as UNIFAC-Lyngby and UNIFAC-Dortmund versions were assessed. The polymorphism phenomenon was considered and the heat capacity contribution was supposed to be negligible since the involved compound have nearby melting points. The best description is obtained with UNIFAC-Lyngby method, which leads to the lowest deviations in melting temperature and activity coefficients.

**Keywords:** Biphenyl; Dibenzofuran; *n*-alkanes; UNIFAC; Ternary system

## ملخص:

تم تحديد التوازن الصلب - السائل للمخاليط الثنائية و المخاليط الثلاثية المكونة من *n*-tetracosane , dibenzofuran , biphenyl تجريبياً باستخدام قياس المسعر التفاضلي (DSC). تم إنشاء خطوط Liquidus من درجات حرارة بداية قمم الذوبان التي لوحظت في الرسوم البيانية الحرارية. تمت مقارنة البيانات التجريبية بالتنبؤات التي تم إجراؤها بواسطة نموذج ديناميكي حراري مع الأخذ في الاعتبار النموذج المثالي. تم حساب القيم غير المثالية أيضاً عن طريق طريقة المساهمة الجماعية UNIFAC. تم تقييم UNIFAC الأصلي والعديد من التعديلات مثل UNIFAC-Lyngby و UNIFAC-Dortmund. تم النظر في مساهمة السعة الحرارية وظاهرة تعدد الأشكال. يتم الحصول على أفضل وصف باستخدام طريقة UNIFAC-Lyngby ، والتي تؤدي إلى أدنى انحرافات في درجة حرارة الانصهار ومعاملات النشاط.

**الكلمات المفتاحية:** ثنائي الفينيل ؛ ديبينزوفوران. الألكانات ؛ يونيفاك ؛ النظام الثلاثي.