



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: Génie des Procédés  
Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:  
**Mr AL-AGHBARI SULIMAN**  
**Mr AL-HAJJ MUSTAFA**

### Thème

**Modélisation du comportement thermodynamique  
de mélanges de composés organiques**

Soutenu publiquement le .../09/2020 devant le Jury composé de:

Mr	M.F. FERHAT	Président	M.C.B	Université d'El Oued.
Mme	N. LAMI	Examineur	M.A.A	Université d'El Oued.
Mr	I. BOUDOUH	Rapporteur	M.C.B	Université d'El Oued.

2019/2020

## **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 **Monsieur Coto Baudilio**, Professeur à l'Université de King Juan Carlos, Espagne, 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: **Dr. FERHAT Mohammed Fouad** pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant ce jury.*

*Nous remercions vivement **Madame LAMI Nassima** 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.*

## **DEDICACES**

*Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir permis  
D'accomplir cet humble travail, fruit d'années d'études.*

*Je dédie ce modeste travail à:*

*mes chers parents pour leur amour, leurs encouragements  
et leurs sacrifices.*

*A mes très chers frères **ARFAT** et **ELMATSEM** et **REDWANE**  
et soeurs **HAFSA** et **SABA** et **FARIDA** et **TAMJED** et **ALKHNSA**  
ainsi que toute la famille.*

*A mes amis : Salah, Hisham , Issam , Abduraqib , mohamed, Ammar,*

*Hamoud, DAIL ,*

*A tous ceux qui m'aiment.*

*Suliman alaghbari*



## *Dédicace*

À qui a trempé la tasse vide pour me donner une goutte d'amour

A qui j'ai du bout des doigts dur pour nous offrir un moment de bonheur

À ceux qui récoltent les épines de mon chemin pour ouvrir la voie à mon apprentissage

Au grand cœur mon cher père

À qui tu m'as nourri d'amour et de tendresse Vers le symbole de l'amour et du baume de guérison

Au cœur blanc chère mère

Aux cœurs purs et tendres et aux âmes innocentes aux vents de ma vie mes frères

À ceux qui ont ouvert la voie à la science et à la connaissance, nos honorables professeurs

À tous ceux que je connais de près ou de loin

**Mustafa Al\_HAJJ**



TABLE DES MATIERES

TABLE DE NOTATIONS..... i

LISTE DES FIGURES..... vi

LISTE DES TABLEAUX..... x

INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 1

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**CHAPITRE I : LES ÉQUILIBRES DE PHASES.**

I.1. Introduction..... 3

I.2. Coefficient d'activité : définition, signification..... 3

I.3. Equation d'équilibre solide-liquide..... 4

    I.3.1. Transition du premier ordre..... 4

    I.3.2. Transition du type lambda:..... 7

I.4. Composés définis..... 9

I.5. Diagrammes de phases..... 10

    I.5.1. Notion de phase:..... 10

    I.5.2. Définition de Gibbs:..... 10

    I.5.3. Règle des phases et variance d'un système:..... 11

    I.5.4. Solubilité :..... 11

I.6. Etude thermodynamique des diagrammes d'équilibre solide-liquide..... 12

    I.6.1. Eutectique:..... 12

    I.6.3. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent :..... 13

    I.6.4. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé non congruent :..... 14

    I.6.5. Autres types de diagrammes liquide-solide:..... 14

    I.6.6. Influence des transitions en phases solides sur les équilibres solide-liquide:..... 16

I.7. Importance des diagrammes des phases..... 17

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**CHAPITRE II: CONCEPTS DE BASE DE LA THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS MOLECULAIRES**

II.1. Introduction..... 18

II.2. Définitions..... 18

II.2.1. Constituant d'un système :	18
II.2.2. Mélange de constituants :	18
II.3. Fonctions de mélanges.....	19
II.3.1. Grandeurs molaires partielles :	19
II.3.2. Relation d'Euler:	20
II.3.3. Grandeur de mélange :	20
II.4. Notions sur le potentiel chimique.....	21
II.4.1. Définition:	21
II.4.2. Potentiel thermodynamique:	22
II.4.3. Relation de Gibbs-Duhem:	23
II.5. Fugacité.....	23
II.5.1. Définition de la fugacité:	23
II.5.2. Propriétés de la fugacité:	25
II.6. Activité chimique.....	25
II.6.1. Notion d'activité:	25
II.6.2. Propriétés de l'activité:	26
II.7. Mélanges – solutions.....	26
II.7.1 Solutions idéales.....	26
II.7.1.1. Définition:	26
II.7.1.2. Fonctions de mélange de la solution idéale:	27
II.7.2. Solutions réelles:	28
II.7.2.1. Fonctions d'excès:	29
II.7.2.2. Notion sur les coefficients d'activité.....	29
II.7.3. Solutions régulières:	30
II.7.3.1. Définition:	30
II.7.3.2. Applications:	30
II.7.4. Solutions associées:	31
II.7.4.1. Liaison hydrogène:	31
II.7.4.2. Association des constituants physico-chimiques.....	31
II.7.4.3. Auto-association:	31
II.8. Etat standard.....	32
II.8.1. Convention symétrique:	32
II.8.2. Convention dissymétrique:	33

II.8.3. Relation de passage entre les propriétés thermodynamiques:.....33

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**CHAPITRE III : TRAITEMENT THERMODYNAMIQUE PAR LES METHODES DE CONTRIBUTION DES SOUS STRUCTURES**

III.1.Introduction.....34

III.2. Définition d'un processus et d'un modèle.....35

    III.2.1. Définition d'un processus:.....35

    III.2.2. Définition d'un modèle:.....35

    III.2.3. Classification des modèles.....35

        III.2.3.1. Selon le mode de conception :.....35

        III.2.3.2. Selon l'utilisation :.....36

III.3. Contribution des groupes et coefficients d'activité.....36

    III.3.1. Notion de contribution des groupes:.....36

    III.3.2. Définition d'un groupe et classification:.....36

    III.3.3. Prédiction des coefficients d'activité:.....37

III.4. Modèles semi-prédictifs.....37

    III.4.1. Concept de la composition locale:.....37

    III.4.2. Modèle de Wilson:.....37

    III.4.3. Equation NRTL (Non Random Two Liquids) :.....38

    III.4.4. Modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical):.....39

    III.4.5. Limitations des modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC:.....41

III.5. Modèles prédictifs.....41

    III.5.1. Modèle UNIFAC:.....42

        III.5.1.1. Coefficients d'activité:.....42

        III.5.1. 2. Partie combinatoire :.....43

        III.5.1.3. Partie résiduelle.....43

    III.5.2. Modification du modèle UNIFAC (Weidlich et Gmehling, Dortmund).....45

        III.5.2.1. Terme combinatoire:.....45

        III.5.2.2. Terme résiduel:.....46

    III.5.3. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby) :.....47

    III.5.4. Modèle du réseau rigide :.....48

    III.5.5. Modèle ASOG :.....50

III.6. Grandeurs d'excès et contributions de groupes.....51

III.7. Estimation de paramètres.....	52
III.7.1. Identification paramétrique.....	52

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**CHAPITRE IV: RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION.**

IV.1.Introduction.....	54
IV.2. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés .....	54
IV.3. Principe et procédure de mesure.....	56
IV.3.1.Appareillage D.S.C:.....	56
IV.3.2. Principe des appareils de D.S.C:.....	57
IV.3.3. D.S.C à compensation de puissance.....	58
IV.3.3.1 Appareil à flux et à compensation:.....	59
IV.3.4. D.S.C. à flux de chaleur:.....	60
IV.3.5. Protocole opératoire:.....	60
IV.3.5.1. Préparation des échantillons:.....	60
IV.3.5.2. Mesure par DSC:.....	61
IV.4. Caractéristiques des constituants étudiés.....	62
IV.4.1. Les alcanes normaux:.....	62
IV.4.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) :.....	63
IV.5. Thermogrammes obtenus dans le cas d'un corps pur.....	63
IV.6. Systèmes étudiés expérimentalement.....	64
IV.7. Evolution des compositions eutectiques.....	64
IV.8. Application des méthodes de Contributions de groupes.....	71
IV.8.1. Application du modèle DISQUAC:.....	72
IV.8.2. Application du modèle UNIFAC modifié:.....	76
IV.8.2.1. Discussion des résultats:.....	78
IV.8.3. Comparaison de la performance des modèles testés:.....	80

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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

**ANNEXES**

TABLE DES NOTATIONS

**Lettres majuscules**

$A_{12}, A_{21}$ :	Paramètres ajustables du modèle de Wilson.
$A_{wk}$ :	Surface de Van des Waals ( $\text{cm}^2/\text{mol}$ ).
$C_i$ :	Concentration molaire du constituant $i$ .
$C^\circ$ :	Concentration à l'état de référence
$Cp_i^S, Cp_i^L$ :	Concentration molaire du constituant $i$ dans les phases solide et liquide.
$C^M$ :	Concentration de mélange.
$C_p$ :	Capacité calorifique ( $\text{J.K}^{-1}$ )
$C_p^{M,id}$ :	Capacité calorifique du mélange dans une solution idéale ( $\text{J.K}^{-1}$ ).
$C_{St,1}$ :	Coefficients énergétiques d'inter-échange pour le contact.
$E$ :	Eutectique.
$E, Exc$ :	Grandeurs d'excès.
$F$ :	Energie libre (J).
$F_E$ :	Energie libre d'excès (J).
$F^{M,id}$ :	Energie libre du mélange dans la solution idéale (J).
$F_o$ :	Fonction objective à minimiser.
$G$ :	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs (J).
$\overline{G}_i$ :	Enthalpie libre molaire partielle ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$G_{comb}^E$ :	Enthalpie libre d'excès combinatoire (J).
$G^E$ :	Enthalpie libre d'excès.
$G_{m,i}$ :	Enthalpie libre molaire ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$G^M$ :	L'enthalpie libre de mélange.

## TABLE DES NOTATIONS

---

$\Delta G_i^f$ :	Enthalpie de fusion du constituant i [joule].
$H^E$ :	Enthalpie d'excès.
$\Delta H$ :	Enthalpie [joule].
$\Delta H_{fus,i}$ :	Enthalpie de fusion du constituant i (J)
$\Delta H_{tr,i}$ :	Enthalpie de transition du soluté i (J)
$H^M$ :	Chaleur de mélange ou enthalpie de mélange ( $J \cdot mol^{-1}$ ).
$\bar{H}_i$ :	Enthalpie molaire partielle du constituant i ( $J \cdot mol^{-1}$ )
$H_{m,i}$ :	Enthalpie molaire du constituant i ( $J \cdot mol^{-1}$ )
$H_i^{tr}$ :	Enthalpie de transition du soluté i (J).
$\bar{H}_i^E$ :	Enthalpie molaire partielle d'excès ( $J \cdot mol^{-1}$ )
$H^{M,id}$ :	L'enthalpie de mélange dans une solution idéale (J).
<i>HAP</i> :	Hydrocarbures aromatiques polycycliques.
J :	Joule.
K :	Degrés Kelvin.
L :	Relatif a la phase liquide.
<i>M</i> :	Relatif au mélange.
M :	Masse molaire [gramme / mol].
<i>N</i> :	Nombre d'Avogadro.
$N_i$ :	Nombre de molécules du type i.
<i>P</i> :	Pression (Pa).
<i>Q</i> :	Paramètre de surface du groupe k.
$Q_k$ :	Paramétriser de surface du groupe K.
<i>R</i> :	Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ).

## TABLE DES NOTATIONS

---

$R_K$ :	Paramètre de volume du groupe K.
$S$ :	Entropie (J.K-1).
$S^E$ :	Entropie d'excès (J.K-1).
$S_{m,i}^*$ :	Entropie molaire du constituant i (J.mol <sup>-1</sup> .K-1).
$T$ :	Température (K).
$T^\circ$ :	Température de référence (K).
$T_f$ :	Température de fusion.
$T_{tr}$ :	Température de transition.
$U$ :	Energie interne (J).
$U^E$ :	Energie interne d'excès (J).
$U^M$ :	Energie interne du mélange (J).
$U^{M,id}$ :	Energie interne du mélange dans solution idéale (J).
$V$ :	Volume (cm <sup>3</sup> )
$V_{wk}$ :	Volume de van der Waals (cm <sup>3</sup> . mol-1).
$V_K$ :	Volume molaire absolue propre du groupe K (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ).
$V^{M,id}$ :	Volume mélange idéale.
$V_{m,v}$ :	Volume molaire (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_i$ :	Volume molaire partiel du constituant i (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ).
$X_m$ :	Fraction molaire du groupe m dans la solution considérée.
$x_i$ :	Fractions molaires du constituant i.
$Y$ :	Fonction thermodynamique.
$Y^M$ :	Fonction de mélange.
$Y_{m,i}^*$ :	Fonction thermodynamiques identiques des constituants purs.

## TABLE DES NOTATIONS

---

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

### Lettres minuscules

$a$ :	Paramètre de pression interne ( $\text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$ ).
$a_{mn}$ :	Paramètres d'interactions entre les groupes m et n.
$b$ :	Covolume pour les équations d'état ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
$a_m, b_m$ :	Coefficients de mélange.
$f$ :	Relatif à la fusion.
$f_i$ :	Fugacité du constituant i.
$g$ :	Energie de Gibbs molaire ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
$g_{ij}$ :	Energie molaire d'interactions entre les composés i et j ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
$g_{12}$ :	Paramètre énergétique.
$g_{st}$ :	Enthalpie libre molaire d'inter-échange ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
$h_{st}$ :	Paramètre énergétique d'inter-échange du modèle réseau rigide.
$i$ :	Relatif au constituant.
$i$ :	Relatif au composé i.
$k_{ij}, l_{ij}$ :	Paramètres d'interactions binaires pour les équations d'état.
$m$ :	Relatif à une grandeur molaire.
$n$ :	Nombre de points expérimentaux.
$n_i$ :	Nombre de moles du constituant i.
$n_K$ :	Nombre de moles du constituant k.

## TABLE DES NOTATIONS

---

$q_i$ :	Surface relative de Van der Waals du composé i ( $\text{cm}^2$ ).
$r$ :	Volume relatif de van der Waals ( $\text{cm}^3$ ).
$r_i$ :	Volume relatif de Van der Waals ( $\text{cm}^3$ ).
$s$ :	Relatif à la phase solide.
$y_i$ :	Fraction molaire du constituant i en phase vapeur.
$x_i$ :	Fractions molaires du constituant i.
$x_{ij}$ :	Relatif à la composition locale.

### Lettres grecques

$\alpha_{ij}$ :	Paramètres d'interactions énergétiques dans le modèle NRTL.
$\alpha_{si}, \alpha_{ti}$ :	Fractions de surface de type s et de type t.
$\varphi, \alpha, \beta$ :	Phases( $\varphi, \alpha, \beta$ ).
$\gamma_i$ :	Coefficient d'activité du constituant i.
$\varepsilon$ :	Energie d'interaction.
$\Phi_i$ :	Fraction moléculaire de volume du constituant i.
$\emptyset_1$ :	Fraction moléculaire de surface 1.
$\emptyset_2$ :	Fraction moléculaire de surface 2.
$\theta_i$ :	Fraction moléculaire de surface du constituant i.
$\theta_m$ :	Fraction de surface du groupe k dans le mélange.
$\Psi_{nm}$ :	Facteur de Boltzmann.
$\xi_i$ :	Fraction de surface du constituant i dans le modèle du réseau rigide.
$\gamma$ :	Coefficient de fugacité.
$\lambda$ :	Transition solide-solide.
$\varphi_i$ :	Fraction volumique du constituant i dans le mélange.

## TABLE DES NOTATIONS

---

$\mu_i$ :	Potentiel chimique du constituant i.
$\mu_i^*$ :	Potentiel chimique du constituant i à l'état pur.
$\mu_i^s, \mu_i^l$ :	Potentiel chimique du constituant i dans la phase liquide et solide.
$\Omega_{ij}$ :	Facteur de poids.
$\partial$ :	Dérivée partielle.
$\delta$ :	Paramètre de solubilité.
$\Sigma$ :	Longueur caractéristique de Lennard – Jones..
$\Delta$ :	Accroissement fini d'une fonction ou d'une propriété.
$\Lambda_{ij}$ :	Paramètre binaire ajustable dans le modèle de Wilson.
$\Gamma_k^{(i)}$ :	Coefficient d'activité résiduel du groupe k.

### Exposants

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

### Indices

0	Relatif à l'état standard.
---	----------------------------

## TABLE DES NOTATIONS

---

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

Titre de la figure	N° page
<b>Figure (I.1):</b> Transition du premier ordre: ( $T_{tr}$ , température de la transition du premier ordre et $T_f$ , température de fusion).	5
<b>Figure( I.2):</b> Transition de type lambda.	7
<b>Figure (I.3) :</b> Diagramme de point eutectique E.	12
<b>Figure (I.4):</b> Diagramme de phases d'un système à eutectique simple.	13
<b>Figure (I.5) :</b> Diagramme un système eutectique avec formation d'un composé congruent.	13
<b>Figure (I.6) :</b> Diagramme un système eutectique avec formation d'un composé non congruent.	14
<b>Figure (I.7) :</b> Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et partielle à l'état solide ( $\alpha$ et $\beta$ , solutions solides).	14
<b>Figure (I.8):</b> Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et à l'état solide.	15
<b>Figure (I.8):</b> Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et à l'état solide.	15
<b>Figure (I.10) :</b> Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide.	15
<b>Figure (II.1):</b> $\Delta H$ , $\Delta G$ et $\Delta S$ , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B.	28
<b>Figure (II.2):</b> Exemples de molécules de solutés pouvant s'auto-associer	32
<b>Figure (IV.1) :</b> Appareil ATD de Boersma [21].	57
<b>Figure( IV.2) :</b> D.S.C à compensation : les micro-fours [29]	58
<b>Figure (IV.3 ):</b> Principe de la régulation.	59
<b>Figure( IV.4 ):</b> D.S.C à compensation [38]	59

<b>Figure( IV.5):</b> Schéma descriptif du DSC.	<b>61</b>
<b>Figure (IV.6):</b> Structure du dibenzofurane.	<b>63</b>
<b>Figure (IV.7):</b> Allure générale d'un thermogramme de transition solide-solide et de fusion (cas du n-pentacosane pur).	<b>64</b>
<b>Figure( IV.8):</b> Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + n-eicosane (2).	<b>67</b>
<b>Figure (IV.9):</b> Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + n-tétracosane (2).	<b>67</b>
<b>Figure (IV.10):</b> Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + n-pentacosane (2)	<b>68</b>
<b>Figure (IV.11):</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + n-octadécane (2).	<b>68</b>
<b>Figure (IV.12):</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + n-eicosane (2).	<b>69</b>
<b>Figure (IV.13):</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + n-tétracosane (2).	<b>69</b>
<b>Figure (IV.14):</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + n-pentacosane (2)	<b>69</b>
<b>Figure( IV.15):</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + n-triacontane (2).	<b>70</b>
<b>Figure (IV.16):</b> Diagramme de solubilité du dibenzofurane en solution dans n-alcane	<b>71</b>
<b>Figure (IV.17):</b> Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + n-octadécane (2).	<b>75</b>
<b>Figure (IV.18):</b> Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + n-eicosane (2).	<b>75</b>
<b>Figure (IV.19):</b> Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) + n-C <sub>18</sub> (2)	<b>79</b>
<b>Figure (IV.20):</b> Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) + n-C <sub>25</sub> (2)	<b>79</b>
<b>Figure (IV.21):</b> Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) + n-C <sub>30</sub> (2)	<b>79</b>
<b>Figure (IV.22):</b> Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + n-C <sub>18</sub> (2).	<b>81</b>
<b>Figure (IV.23):</b> Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + n-C <sub>24</sub> (2).	<b>81</b>

**Figure( IV.24):** Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + n-C<sub>25</sub> (2).

**82**

Titre de tableau	N° page
<b>Tableau (IV.1):</b> Origine et pureté des composés utilisés.	<b>55</b>
<b>Tableau (IV.2):</b> Propriétés de changement de phase des corps purs étudiés	<b>55</b>
<b>Tableau (IV.3):</b> Résultats issus de l'étalonnage du DSC (Exemple de DSC 7 de Perkin Elmer)	<b>62</b>
<b>Tableau (IV.4):</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -octadécane (2).	<b>65</b>
<b>Tableau (IV.5):</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -eicosane (2).	<b>65</b>
<b>Tableau (IV.6):</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -tétracosane (2).	<b>65</b>
<b>Tableau (IV.7):</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -pentacosane (2).	<b>66</b>
<b>Tableau (IV.8):</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -triacontane (2).	<b>66</b>
<b>Tableau (IV.9):</b> Coordonnées eutectiques expérimentales correspondant aux systèmes binaires étudiés.	<b>70</b>
<b>Tableau (IV.10):</b> Volumes et surfaces relatifs des groupes fonctionnels étudiés selon DISQUAC	<b>73</b>
<b>Tableau (IV.11):</b> Coefficients d'interéchange dispersive, $C_{st,l}^{DIS}$ et $C_{st,l}^{QUAC}$ ( $l = 1$ , énergie de Gibbs; $l = 2$ , enthalpie; $l = 3$ , capacité thermique), pour les contacts (s,t).	<b>74</b>
<b>Tableau (IV.12):</b> Ecart quadratique sur les températures ( $\sigma_T$ ) et les déviations relatives moyennes sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -alcane (2).	<b>74</b>

<b>Tableau (IV.13):</b> Découpage des molécules en groupements fonctionnels (UNIFAC modifié)	<b>76</b>
<b>Tableau (IV.14):</b> Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC Dortmund)	<b>76</b>
<b>Tableau (IV.15):</b> Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC Dortmund)	<b>76</b>
<b>Tableau (IV.16):</b> Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC Lyngby)	<b>77</b>
<b>Tableau (IV.17):</b> Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC Lyngby)	<b>77</b>
<b>Tableau (IV.18):</b> Ecarts quadratiques moyens sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -alcane (2).	<b>78</b>
<b>Tableau (IV.19):</b> Ecarts quadratiques moyens sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -alcane (2).	<b>81</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

La mesure des équilibres entre phases est primordiale pour la conception, la synthèse et le fonctionnement d'équipements dans les procédés de séparation [1-2]. Ce travail s'inscrit dans un axe de recherche développé au laboratoire **GETEF** (Grupo Especializado en Termodinámica de los Equilibrios entre Fases) –Université de Valladolid-Espagne, concernant les conditions thermodynamiques de la déposition de la phase solide, à partir d'un mélange de molécules organiques à haut poids moléculaire. Les propriétés physico-chimiques des phases à l'équilibre dépendent de nombreuses variables telles la température, les concentrations des composés formant les phases en présence et la nature chimique de ces composés.

L'un des problèmes essentiels rencontrés dans l'industrie des fluides de gisement est que pendant l'exploitation et le transport des combustibles bruts, des particules solides peuvent se former en raison de hautes variations dans la température et la pression, causant ainsi une augmentation de la viscosité du fluide. Les conduites peuvent même s'obstruer, déclenchant ainsi une interruption de la chaîne de production ; ces problèmes mènent aux pertes importantes en production et à des coûts élevés. Les n-alcanes présents dans les fluides de gisement sont principalement responsables de dépôts solides par floculation. L'essentiel des mesures existantes et relatives aux propriétés physico-chimiques concernent surtout les constituants légers. Or, il est notoire que les propriétés thermodynamiques des fluides de gisement, en particulier les propriétés PVT, dépendent fortement de la nature des constituants plutôt lourds. Il est donc particulièrement important de disposer d'informations sur ce type de constituants complexes en mélange [1-5].

A notre connaissance, les systèmes binaires formés d'aromatiques et d'alcanes lourds ont rarement fait l'objet d'études. L'équilibre solide-liquide de naphthalène, l'acénaphène, l'anthracène, le phénanthrène et le pyrène en solution dans le n-octadécane ont été mesurés par Djordjevic et al. [6]. En 1995, Aoulmi et al. [7] ont mesurés les équilibres solide-liquide et l'enthalpie d'excès de 13 systèmes formés d'aromatiques polycycliques et de n-alcanes allant du n-octadécane (n-C18) au n-pentacosane (n-C25). Mahmoud et al [8,9] ont reporté des données d'équilibres solide-liquide et d'enthalpie d'excès de systèmes formés de polyaromatiques (dibenzofurane, xanthène, et pyrène) et de n-alcanes. En 2006, Khimeche et al. [10] ont utilisé la DSC pour déterminer les solubilités de mélanges binaires présentant un simple eutectique et constitués d'alcanes avec le naphthalène. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux prédits par le DISQUAC et par le modèle UNIFAC modifié (Gmehling et Larsen). En 2007, les équilibres solide-liquide de mélanges binaires de trois systèmes en l'occurrence (dibenzofurane +

*n*-tétracosane), (naphtalène + *n*-octacosane) et (naphtalène + *n*-tétracosane), ont été déterminés par Hafsaoui et al. [11] en utilisant un calorimètre différentiel à balayage (DSC). L'utilité des modèles prédictifs tels UNIFAC modifié dans ces deux versions (Dortmund et Lyngby), pour représenter ce type de mélanges à haut poids moléculaire a été mis en évidence et l'analyse des résultats a conduit à proposer une modification des paramètres d'interactions entre groupes constituant les mélanges étudiés. En 2014, Chikh Baelhadj et al. [12,13] ont mesurés les équilibres solide-liquide de quatre systèmes : (dibenzofurane + *n*-hexacosane), (biphényl + *n*-hexacosane), (dibenzofurane + *n*-docosane) et (biphényl + *n*-docosane). Les résultats expérimentaux ont été comparés avec ceux obtenus par le modèle DISQUAC. En 2016, Boudouh et al. [14,15,19] ont mesurés les équilibres solide-liquide de huit (8) systèmes formés de biphényl et de *n*-alcane allant du *n*-octadécane (n-C18) au *n*-hentetracontane (n-C41). Dans cette optique, moyennant un calorimètre différentiel à balayage (DSC), Les systèmes étudiés expérimentalement comprennent un constituant hétéropolyaromatique polaire, le dibenzofurane en solution dans un *n*-alcane tel que le *n*-octadécane, le *n*-eicosane, le *n*-tétracosane, le *n*-pentacosane, et le *n*-triacontane, pour ainsi former une série homologue (5 systèmes binaires). Ces systèmes sont relativement simples du point de vue du nombre de constituants physico-chimiques les formant, mais complexes du point de vue de la taille et de la forme des molécules considérées et donc, de l'intensité des interactions énergétiques entre les différentes structures mises en contact.

Notre démarche est basée sur l'hypothèse que la connaissance des équilibres solide-liquide de ces systèmes peut être utile à l'interprétation du comportement des huiles brutes et utiliser la base de données à établir, pour mettre en évidence l'utilité des modèles prédictifs tels que le modèle UNIFAC modifié dans ses deux versions (Dortmund [16] et Lyngby [17]) et le modèle DISQUAC [18], afin de représenter les mélanges constitués de molécules de taille importante.

Le mémoire est organisé en quatre chapitres. Dans le chapitre I, nous présenterons brièvement des notions de base sur les équilibres de phases. Dans le second chapitre, nous décrirons les concepts de base de la thermodynamique des solutions moléculaires, 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 présenterons dans le chapitre IV les résultats obtenus avec l'analyse et la discussion de ces résultats. Une conclusion générale terminera notre travail.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] Jennings DW, Weispfennig K (2005) Experimental solubility data of various n-alkane waxes: Effects of alkane chain length, alkane odd versus even carbon number structures and solvent chemistry on solubility. *Fluid Phase Equilibria*. 227:27–35.
- [2] Burger ED, Perkins TK, Striegler JH (1981) Studies of Wax Deposition in the Trans. Alaska Pipeline. *J. Petroleum Tech.* 33:1075-86.
- [3] Rønningsen HP, Bjørndal B, Hansen AB, Pedersen WB (1991) Wax precipitation from North Sea oils. 1. Crystallization and dissolution temperature, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy & Fuels*. 5:895–908.
- [4] Hammami A, Raines MA (1999) Paraffin Deposition from Crude Oils: Comparison of Laboratory Results to Field data. *SPE Journal*. 4(1):9-18.
- [5] Coutinho JAP, Edmonds B, Moorwood T, Szczepanski R, Zhang X (2006) Reliable wax predictions for flow assurance. *Energy & Fuels*. 20:1081–1088.
- [6] N. M. Djordjevic. (1991). Solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbon solids in *n*-octadecane. *Thermochim. Acta*, 109 –118.
- [7] A. Aoulmi., M. Bouroukba., R. Solimando., M. Rogalski. (1995). Thermodynamics of mixtures formed by polycyclic aromatic hydrocarbons with long chain alkanes. *Fluid Phase Equilib*, 283 – 297.
- [8] R. Mahmoud., R. Solimando., M. Rogalski. (1998) .Solid–liquid equilibria of systems containing pyrene and long chain normal-alkanes. *Fluid Phase Equilib*.139–146.
- [9] R. Mahmoud., R. Solimando., M. Bouroukba., M. Rogalski. (2000). Solid-Liquid Equilibrium and Excess Enthalpy Measurements in Binary {Dibenzofuran or Xanthene + Normal Long-Chain Alkane} Systems. *J. Chem. Eng. Data*, 433– 436.
- [10] K. Khimeche, Y. Boumrah, M. Benziane , A. Dahmani. (2006). Solid–liquid equilibria and purity determination for binary *n*-alkane + naphthalene systems. *Thermochim. Acta*, 166– 172.
- [11] S.L. Hafsaoui., R. Mahmoud. (2007) .Solid-liquid equilibria of binary systems containing *n*-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran prediction with UNIFAC model. *J. Therm. Anal. Calorim*, 565–570.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [12] A. Chikh Baelhadj, O. Dahmani, R. Mahmoud, N. Foudil Cherif. Solid-liquid equilibria of binary and ternary systems consisting of docosane, dibenzofuran and biphenyl: experimental data and prediction with DISQUAC model. *J. Mol. Liq.*, 198 (2014) 134-138.
- [13] A.C. Baelhadj, O. Dahmani, R. Mahmoud, F. Mutelet, M. Bouroukba, M. Dirand. Phase equilibria in the ternary system hexacosane + dibenzofuran + biphenyl: experimental data and prediction with DISQUAC model. *J. Chem. Eng. Data*, 59 (2014) 1991-1997.
- [14] I. Boudouh, I. Djemai, J.A. González, D. Barkat. Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems. *J. Mol. Liq.*, 216 (2016) 764-770.
- [15] I. Boudouh, S.L. Hafsaoui., R. Mahmoud, D. Barkat. (2016). Measurement and prediction of solid–liquid phase equilibria for systems containing biphenyl in binary solution with long-chain n-alkanes. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1–9.
- [16] B. L. Larsen., P. Rasmussen., A. Fredenslund. (1987). A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2274–2286.
- [17] U. Weidlich., J. Gmehling. (1987). A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$ , and  $\gamma^\infty$ . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1372–1381.
- [18] H.V. Kehiaian. Group contribution methods for liquid mixtures: a critical review. *Fluid Phase Equilib.*, 13 (1983) 243-252.
- [19] I. Boudouh., [Etude expérimentale et modélisation des équilibres entre phases de mélanges hydrocarbonés](#). University of Biskra: 2019.

# **CHAPITRE I**

## **LES EQUILIBRES DE PHASES**

### I.1.Introduction

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

### I.2. Coefficient d'activité : définition, signification.

Le coefficient d'activité,  $\gamma_i$  d'un constituant  $i$  dans un mélange, est défini par rapport à l'enthalpie libre molaire partielle selon l'expression [1] :

$$\bar{g}_i = g_i^o + RT \ln(x_i, \gamma_i) \quad (\text{I.1})$$

Où,  $g_i^o$  et  $x_i$  représentent respectivement, l'enthalpie libre molaire partielle du constituant  $i$  dans les conditions de référence et la fraction molaire de  $i$ , dans mélange .on peut également écrire :

$$g_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (\text{I.2})$$

la signification physique du coefficient d'activité est rigoureusement identique à celle de l'énergie molaire partielle d'excès de Gibbs,  $g_i^E$ . on utilise les coefficient d'activité uniquement par commodité.

Le coefficient d'activité est une fonction de la pression, de la température et de la composition:

$$\gamma_i = f(T, P, x_1, x_2) \quad (\text{I.3})$$

Il est lié au volume molaire partiel d'excès par la relation :

$$\frac{\delta \ln \gamma_i^E}{\delta P} = \frac{V_1^E}{RT} \quad (\text{I.4})$$

La dépendance en pression est négligeable pour des fluides à pression modérée. Ceci explique que la plupart modèles d'estimation des coefficients d'activité ne tiennent pas compte de la pression. La dépendance en température ne peut en général pas être négligeable :

$$\frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{g_i^E}{R} \quad (\text{I.5})$$

le plus souvent, nous nous intéressons à la dépendance en composition, à T et P constantes.

### I.3. Equation d'équilibre solide-liquide.

La condition d'équilibre solide-liquide est basée sur principe d'égalité des potentiels chimiques des chaque constituants dans les deux phases liquide et solide [2]:

$$\mu_i^L = \mu_i^S \quad (I.6)$$

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

$$\mu_i^\phi = g_i^\phi(T, P) + RT \cdot \text{Ln}[a_i^\phi(T, P, x)] = g_i^\phi(T, P) + RT \cdot \text{Ln}\left[x_i^\phi \cdot \gamma_i^\phi(T, P, x)\right] \quad (I.7)$$

Dans cette expression,  $a_i^\phi$  est l'activité du constituant i,  $x_i^\phi$  sa fraction molaire,  $\gamma_i^\phi$  son coefficient d'activité dans la phase considérée. En utilisant la relation (I.7), la condition d'équilibre liquide-solide d'un constituant i peut s'écrire sous la forme:

$$RT \cdot \text{Ln}\left[\frac{x_i^L \cdot \gamma_i^L(T, P)}{x_i^S \cdot \gamma_i^S(T, P)}\right] = g_i^S(T, P) - g_i^L(T, P) = -\Delta G_i^f(T, P) \quad (I.8)$$

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

$$x_i^S = 1 \text{ et } \gamma_i^S = 1 \quad (I.9)$$

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

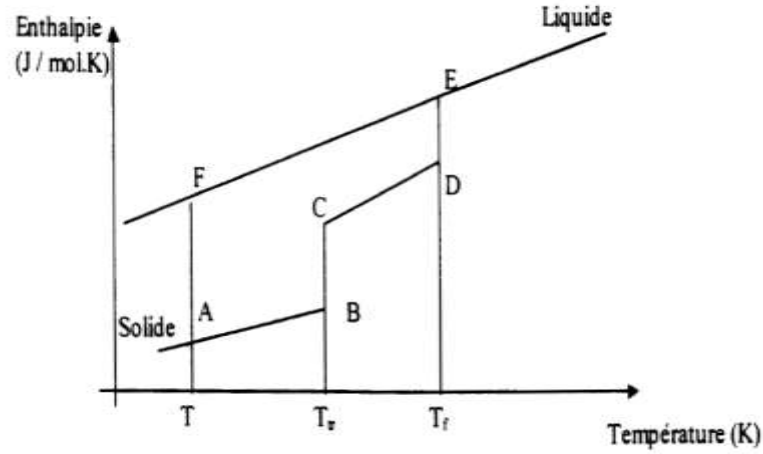
$$RT \cdot \text{Ln}\left[x_i^L \cdot \gamma_i^L(T, P)\right] = -\Delta G_i^f(T, P) \quad (I.10)$$

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

#### I.3.1. Transition du premier ordre:

Si un constituant i présente une transition solide-solide du premier ordre, cette transition est à température constante et de même nature que la fusion; l'évolution de l'enthalpie du constituant i en

fonction de la température est schématisée sur la figure I.1 [3]



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

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

$$\Delta G_{i(A \rightarrow F)} = \Delta H_{i(A \rightarrow F)} - T \cdot \Delta S_{i(A \rightarrow F)} \quad (I.11)$$

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

$$\Delta G_i = \Delta G_i^f(T_f, P) \quad (I.12)$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f(T_f, P) \quad (I.13)$$

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f(T_f, P) \quad (I.14)$$

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

$$\Delta H_{i(A \rightarrow F)} = \Delta H_{i(A \rightarrow B)} + \Delta H_{i(B \rightarrow C)} + \Delta H_{i(C \rightarrow D)} + \Delta H_{i(D \rightarrow E)} + \Delta H_{i(E \rightarrow F)} \quad (I.15)$$

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

$$\Delta H_i = \int_T^{T_{tr}} C_{p_{i,1}}^S \cdot dT + \Delta H_i^{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_f} C_{p_{i,2}}^S \cdot dT + \Delta H_i^f + \int_{T_f}^T C_{p_i}^L \cdot dT \quad (I.16)$$

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

$$C_{p_{i,1}}^S = C_{p_{i,2}}^S = C_{p_i}^S \quad (I.17)$$

Nous aurons finalement:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{tr} - \int_T^{T_f} \Delta C_{p_i} \cdot dT \quad (I.18)$$

et

$$\Delta C_{p_i} = C_{p_i}^L - C_{p_i}^S \quad (I.19)$$

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

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \Delta S_i^{tr} - \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_{p_i}}{T} \cdot dT \quad (I.20)$$

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

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{tr} - \Delta C_{p_i} \cdot [T_f - T] \quad (I.21)$$

et

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \Delta S_i^{tr} - \Delta C_{p_i} \cdot \text{Ln} \frac{T_f}{T} \quad (I.22)$$

On peut ainsi écrire l'expression de l'énergie de Gibbs en remplaçant les relations (I.21) et (I.22) dans l'équation (I.11).

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f - T \cdot \Delta S_i^f + \Delta H_i^{tr} - T \cdot \Delta S_i^{tr} + \Delta C_{p_i} \cdot \left[ T \cdot \text{Ln} \frac{T_f}{T} + T - T_f \right] \quad (I.23)$$

$$\Delta S_i^f = \frac{\Delta H_i^f}{T_f} \quad \text{et} \quad \Delta S_i^{tr} = \frac{\Delta H_i^{tr}}{T_{tr}} \quad (I.24)$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f \cdot \left[ 1 - \frac{T}{T_f} \right] + \Delta H_i^{tr} \cdot \left[ 1 - \frac{T}{T_{tr}} \right] + T \cdot \Delta C_p \cdot \left[ \text{Ln} \frac{T_f}{T} + 1 - \frac{T_f}{T} \right] \quad (I.25)$$

Finalement, l'équation d'équilibre solide-liquide d'un corps présentant une transition du premier ordre (comme dans notre cas, le n-triacontane) s'écrit en substituant la relation (I.25) dans la relation (I.10):

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

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] - \frac{\Delta H_i^{tr}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr}} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left[ \ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \quad (I.26)$$

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

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left[ \ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \quad (I.27)$$

### I.3.2. Transition du type lambda:

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 [3].

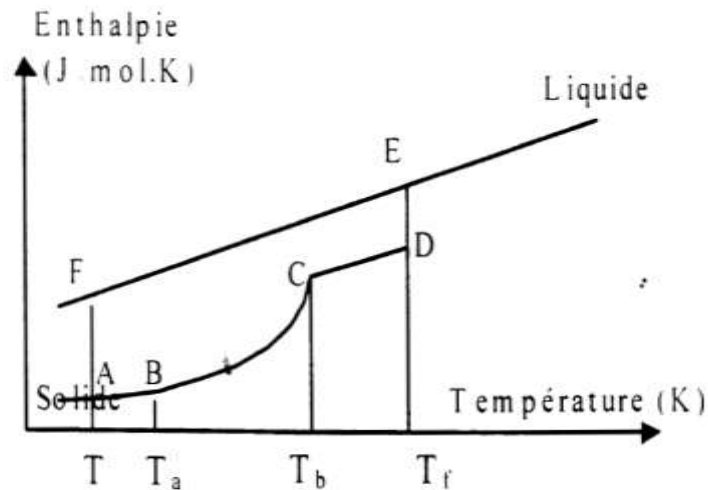


Figure I.2: Transition de type lambda .[1]

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<sub>a</sub>, T<sub>b</sub>]. En suivant le même raisonnement que dans le cas d'une transition du premier ordre [3], on obtient:

$$\Delta H_i = \int_T^{T_a} C_{p_{i,I}}^S .dT + \int_{T_a}^{T_b} C_{p_i} .dT + \int_{T_b}^{T_f} C_{p_{i,II}}^S .dT + \Delta H_i^f + \int_{T_f}^T C_{p_i}^L .dT \quad (I.28)$$

$$\Delta S_i = \int_T^{T_a} \frac{C_{p_{i,I}}^S}{T} .dT + \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_{p_i}}{T} .dT + \int_{T_b}^{T_f} \frac{C_{p_{i,II}}^S}{T} .dT + \Delta S_i^f + \int_{T_f}^T \frac{C_{p_i}^L}{T} .dT \quad (I.29)$$

De même que, si on suppose que la variation de la capacité calorifique du composé  $i$  avec la température est la même avant et après la transition les relations (I.28) et (I.29) deviennent:

$$\Delta H_i = \int_T^{T_f} C_{p_i}^S .dT + \int_{T_a}^{T_b} C_{p_i} .dT - \int_{T_a}^{T_b} C_{p_i}^S .dT + \Delta H_i^f - \int_T^{T_f} C_{p_i}^L .dT \quad (I.30)$$

$$\Delta S_i = \int_T^{T_f} \frac{C_{p_i}^S}{T} .dT + \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_{p_i}}{T} .dT - \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_{p_i}^S}{T} .dT + \Delta S_i^f - \int_T^{T_f} \frac{C_{p_i}^L}{T} .dT \quad (I.31)$$

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

En posent :

$$\Delta C_{p_i} = C_{p_i}^L - C_{p_i}^S \quad (I.32)$$

Les équations (I.31) et (I.32) deviennent:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) .dT - \int_T^{T_f} \Delta C_{p_i} .dT \quad (I.33)$$

et

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} .dT - \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_{p_i}}{T} .dT, \quad (I.34)$$

Ce qui nous donne:

$$\begin{aligned} \Delta G_i = \Delta H_i^f \left[ 1 - \frac{T}{T_f} \right] + T .\Delta C_{p_i} \left[ Ln \frac{T_f}{T} + 1 - \frac{T_f}{T} \right] \\ + \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) .dT - T \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} .dT \end{aligned} \quad (I.35)$$

En substituant la relation (I.35) dans la relation (I.8), on obtient l'équation d'équilibre liquide-solide d'un composé présentant une transition du type lambda.

$$\begin{aligned}
 \ln x_i = & \frac{\Delta H_i^f}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left[ \ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \\
 & - \underbrace{\frac{1}{RT} \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) .dT + \frac{1}{R} \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} .dT}_{\lambda}
 \end{aligned} \tag{I.36}$$

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

$$\lambda = \frac{1}{RT} \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) .dT - \frac{1}{R} \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} .dT \tag{I.37}$$

C'est-à-dire:

$$\lambda = \frac{\Delta H_p}{RT} - \frac{\Delta S_p}{R} \tag{I.38}$$

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

#### I.4. Composés définis.

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

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

comportement est observé dans le cas de système dans lesquels les molécules A et B peuvent former une liaison hydrogène ou s'associer par un transfert de charge.

Le schéma générale de l'analyse thermodynamique de l'équilibre liquide-solide ne peut être appliqué dans se cas qu'aux branches du liquidus correspondant à l'équilibre entre la solution et le solide constitué de A ou de B pur. En ce qui concerne le domaine des concentrations où existe le composé chimique, il convient d'appliquer le formalisme de la réaction chimique. Ainsi, pour calculer à partir du diagramme les coefficients d'activité de ces composés, il conviendra d'utiliser lors du traitement des données, uniquement les parties du diagramme situées au delà de l'existence du composé définie. Les systèmes considérés dans ce mémoire ne présentant pas des composés définis [3].

### **I.5. Diagrammes de phases.**

Un diagramme de phase constitue un des outils fondamentaux pour la compréhension des propriétés des mélanges. Il représente donc les états sous lesquels on retrouve les constituants dans les différents domaines de température et de pression.

#### **I.5.1. Notion de phase:**

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

Un système hétérogène fermé contient deux ou plusieurs phases, chacune de composition uniforme. Chaque phase peut être considérée comme un système fermé homogène, quand le système entier est à l'état d'équilibre. A cet état, il n'existe pas de différence de potentiel engendrant des flux nets de matière ou d'énergie à travers les limites de a phase ; les équations thermodynamiques développées pour des systèmes homogènes fermés peuvent être appliquées pour chaque phase du système hétérogène considéré, si toutes les phases sont en équilibre et le calcul des propriétés thermodynamiques devrait être précédé par la détermination de l'état d'équilibre du système pour lequel il n'y a pas de changement dans les propriétés thermodynamiques : les variations d'entropie, de volume et du nombre de moles de chaque constituant sont ainsi nulles [4].

#### **I.5.2. Définition de Gibbs:**

Gibbs a défini un concept auquel il a attribué le nom de phase, en considérant des corps homogènes pouvant être formés d'un nombre quelconque de substances, il sera utile de disposer d'un terme qui se référera à la composition et à l'état thermodynamique de chacun de ces corps, sans

considération ni de leur quantité, ni de leur forme. On a ainsi les différentes phases de la matière considérée en ayant les corps qui ne diffèrent que par leur quantité et leur forme comme des représentants de la même phase unique. Des phases qui peuvent exister les unes avec les autres (les surfaces de séparation étant planes dans un équilibre qui ne dépend pas des résistances passives aux échanges) seront dites phases coexistantes [3].

### I.5.3. Règle des phases et variance d'un système:

C'est la loi qui relie la variance, le nombre de composés et le nombre de phases. Supposons que le système est composé d'un nombre  $P$  de phases dans lesquels ont trouvé un nombre  $N$  de composés. Dans une phase, chaque composé a sa propre concentration. Ainsi, dans la phase 1, ( $P_1$ ), on a les concentrations  $C_1, C_2, \dots, C_N$ . Cependant, comme la somme des compositions est nécessairement égale à l'unité, on a seulement  $(N - 1)$  concentrations indépendantes. En d'autres termes, si l'on connaît  $(N - 1)$  concentrations, la  $N^{\text{ième}}$  est automatiquement déterminée. Comme il y a un nombre  $P$  de phases, il faut déterminer  $P(N - 1)$  concentrations pour connaître l'ensemble du système.

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

$$u = P(N - 1) + 2 - N(P - 1) = N + 2 - P \quad \text{et} \quad u = N + 2 - P \quad (\text{I.39})$$

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

$$u = N + 1 - P \quad (\text{I.40})$$

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

$$u = N + 3 - P \quad (\text{I.41})$$

#### I.5.4. Solubilité :

La solubilité est la quantité maximale d'un composant qu'une phase peut accommoder dans des conditions déterminées de température, de pression et de composition chimique. Une solution continue représente un cas intermédiaire entre les deux situations extrêmes représentées par la séparation et l'association des composants de la solution. Le premier de ces cas est la démixtion ; elle est due à des interactions répulsives qui font croître le potentiel chimique d'un composant au point que, après avoir atteint une certaine teneur, éventuellement très faible, ce composant induit une division de la solution en deux phases qui permet d'abaisser l'enthalpie libre du système. Le second cas est celui où, de fortes interactions attractives entre les composants très dissemblables peuvent au contraire, conduire à une diminution de G par formation d'une seule phase [6].

#### I.6. Etude thermodynamique des diagrammes d'équilibre solide-liquide.

##### I.6.1. Eutectique:

Un eutectique est un mélange de deux corps purs qui fond et se solidifie à température constante, contrairement aux mélanges habituels. Il se comporte en fait comme un corps pur du point de vue de la fusion. Sur un diagramme de phase, le liquidus présente un point de rebroussement qui touche le solidus [4].

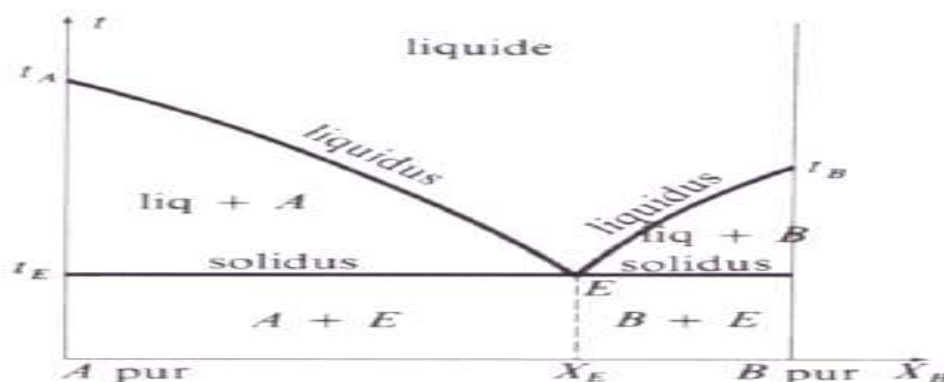


Figure I.3 : Diagramme de point eutectique E.

##### I.6.2. Cas d'un système à simple eutectique:

Le diagramme correspondant est présenté sur la figure I.4. La branche  $l_A$  est le lieu géométrique des

compositions des solutions saturées par rapport au solide A pur, en fonction de la température: on l'appelle la courbe du liquidus ou tout simplement, liquidus par rapport au solide A pur. La branche  $I_B$  est le liquidus par rapport au solide B pur. Ces deux branches constituent le liquidus. Le point E, intersection des deux branches du liquidus avec le solidus est appelé point eutectique; il est caractérisé par ses coordonnées eutectiques ( $T_E$  et  $X_E$ ). Au point eutectique, il existe trois phases: liquide + solide A pur + solide B pur. Le domaine 1 est monophasé (liquide), le domaine 2 est biphasé (liquide + A solide pur), le domaine 3 est biphasé (liquide + B solide pur). Enfin, le domaine 4 est biphasé (A solide pur + B solide pur).

Pour connaître la proportion des phases en équilibre, présentes dans un domaine biphasé à une température donnée, on utilise la règle des moments chimiques ou règle des leviers [7]

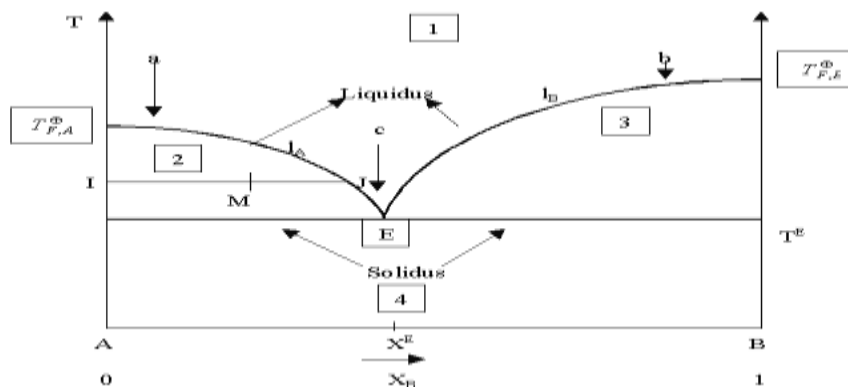


Figure I.4 : Diagramme de phases d'un système à eutectique simple [5].

**I.6.3. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent :**

C'est le cas de la fusion congruente  $AB$  (solide)  $\rightarrow$   $AB$  (liquide). Les deux corps A et B donnent à l'état liquide une seule phase: il y a miscibilité totale, mais par diminution de la température, il y a formation d'un composé solide V suivant la composition du liquide initial, et la formation des deux solides non miscibles  $A_{solide}$  et  $V_{solide}$  ou encore  $B_{solide}$  et  $V_{solide}$ . Le diagramme résultant (figure I.5) correspond donc à la juxtaposition de deux diagrammes du type précédent, avec formation de deux eutectiques  $E_1$  et  $E_2$ . [4]

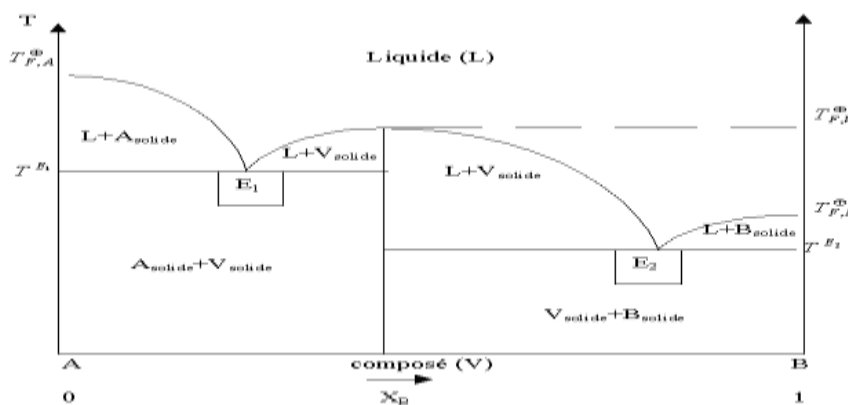
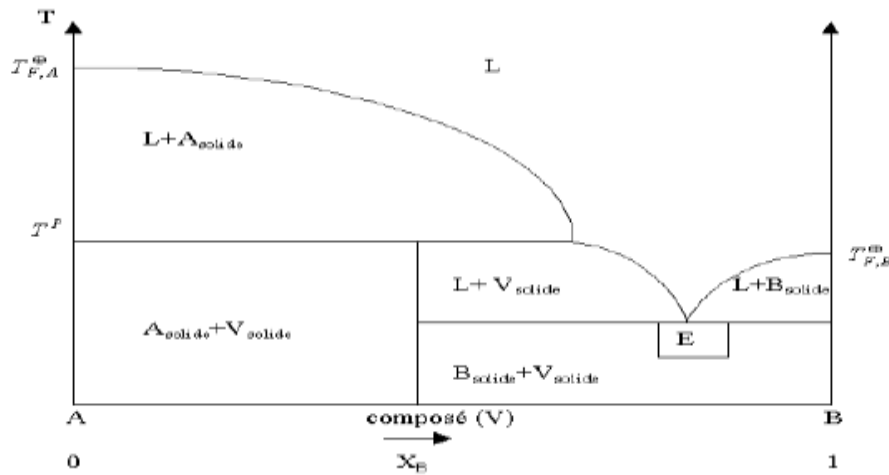


Figure I.5 : Diagramme un système eutectique avec formation d'un composé congruent [5].

**I.6.4. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé non congruent :**

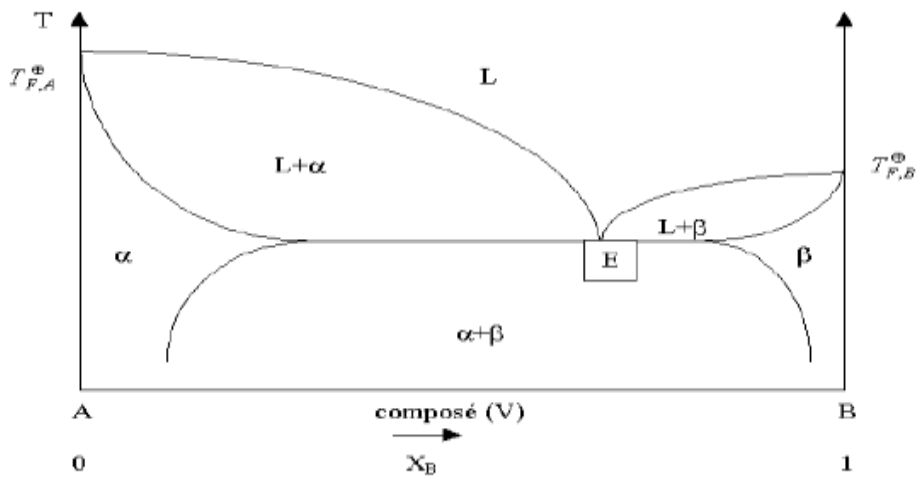
Ce type de diagramme (Figure I.6) est rencontrée lorsque le composé intermédiaire V est si instable qu'il se décompose à une température  $T_p$  inférieure à son point de fusion, appelée aussi température péritectique [4].



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

**I.6.5. Autres types de diagrammes liquide-solide:**

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



**Figure I.7 :** Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et partielle à l'état solide ( $\alpha$  et  $\beta$  ", solutions solides).

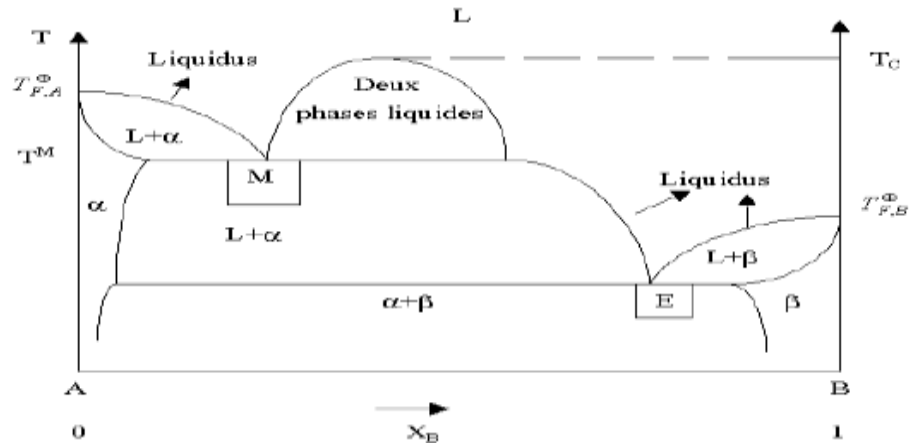


Figure I.8: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et à l'état solide.

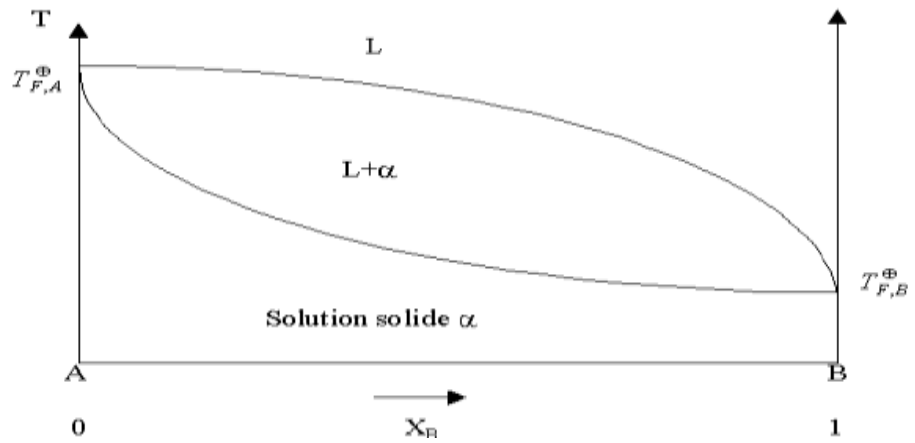


Figure I.9: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide.

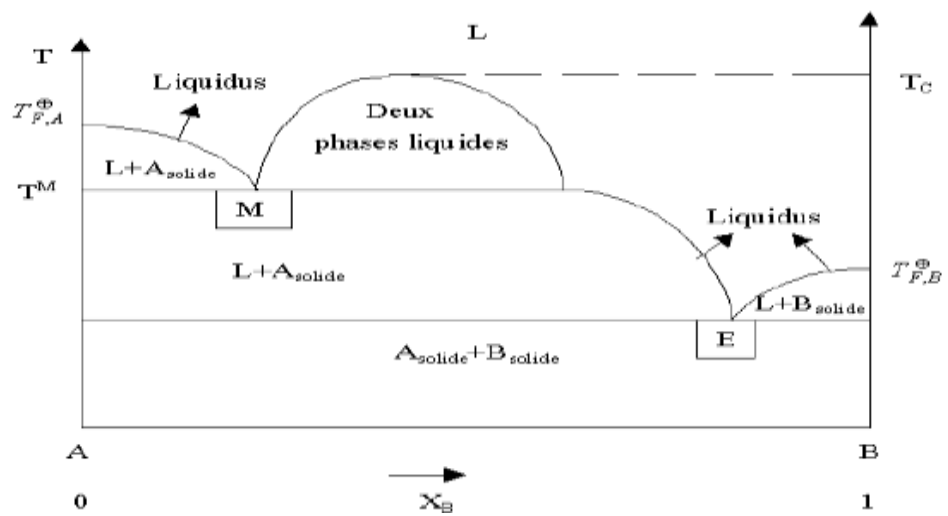


Figure I.10 : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide.

### I.6.6. Influence des transitions en phases solides sur les équilibres solide-liquide:

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

$$\mu_{li} + RT \ln \alpha_i = \mu_{sai} \quad (\text{I.42})$$

$\mu_{li}$  est potentiel chimique du liquide pur surfondu et  $\mu_{sai}$ , le potentiel chimique du solide de forme cristalline  $\alpha$ . Soit encore:

$$\ln \alpha_i = \frac{(\mu_{sai} - \mu_{li})}{RT} = \frac{G_{ai}^f}{RT} \quad (\text{I.43})$$

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

$$\frac{d \ln \alpha_i}{dT} = -\frac{H_{ai}^f}{RT^2} \quad (\text{I.44})$$

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

$$\ln \alpha_i = \int_{T_a}^T -\frac{H_{ai}^f}{RT^2} \quad (\text{I.45})$$

$T_a$  est la température de fusion du corps qui cristallise dans sa forme stable  $\alpha$  et  $H_{\alpha i}^f$ , sa variation d'enthalpie molaire lors de la transformation solide-liquide à la température T. Si  $\nu$  transitions sont possibles dans la phase solide à  $T_B, \dots, T_{\lambda}, \dots, T_\nu$ , la courbe de coexistence cristaux-solutions (équation I.45), devient pour une température où la forme  $\mu$  est stable:

$$\ln \alpha_i = \int_{T_a}^{T^\beta} -\frac{H_{\alpha i}^f}{RT^2} dT + \sum_{\alpha=\beta} \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} -\frac{H_{\lambda i}^f}{RT^2} dT + \int_{T^\beta}^T -\frac{H_{i\mu}^f}{RT^2} dT \quad (\text{I.46})$$

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

$$H_{\lambda i}^f = H_{\lambda i}^{o f} + \int (Cp_{\lambda i}^s - Cp_i^l) dT \quad (\text{I.47})$$

$Cp_i^l$  désigne la capacité calorifique molaire à pression constante du constituant qui cristallise et

$Cp_{\lambda_i}^s$  celle du même constituant dans l'état cristallin  $\lambda$ . Le coefficient d'activité à la température T du corps qui cristallise s'écrit:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & - \ln x_i + \int_{T_\alpha}^{T_\beta} \left( -\frac{H_{\alpha i}^{of}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\alpha}^{T_\beta} (Cp_{\alpha_i}^s - Cp_i^l) dT}{RT^2} \right) dT \\ & + \sum_{\alpha=\beta}^{\mathbb{N}-1} \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} \left( -\frac{H_{\lambda i}^{of}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} (Cp_{\lambda_i}^s - Cp_i^l) dT}{RT^2} \right) dT \\ & + \int_{T_{\mathbb{N}}}^T \left( -\frac{H_i^{of}}{RT^2} - \frac{\int_{T_{\mathbb{N}}}^T (Cp_{\mathbb{N}i}^s - Cp_i^l) dT}{RT^2} \right) dT \end{aligned} \quad (\text{I.48})$$

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

$H_{\lambda}^{fT_{\lambda+1}}$  : l'enthalpie de fusion à la température  $T_{\lambda+1}$  du composé 1 sous sa forme  $\lambda$ , calculée par l'équation (I.47):

$$H_{\lambda+1}^{of} = H_{1_{\lambda \rightarrow \lambda+1}}^{T_{\lambda+1}} + H_{\lambda}^{fT_{\lambda+1}} \quad (\text{I.49})$$

## I.7. Importance des diagrammes des phases

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

Le Génie chimique actuellement est de plus en plus concerné non pas par la production à grande échelle des produits chimiques classiques, mais par la formulation et la production de nouveaux matériaux spécifiques et utilisables tout particulièrement en biotechnologie, en médecine et pharmacie, électronique et systèmes optiques, agro- alimentaire ou encore dans le domaine des matériaux énergétiques. La thermodynamique contribue au développement de ces secteurs porteurs et mobilisateurs [4].

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Ferhat Bouazabia, Propriétés thermodynamiques de mélanges de matériaux hydrocarbures, mémoire de fin l'études d'ingénieur, EMP(2000)
- [2] J. Vidal , "Thermodynamique-Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique", Ed . Technip, Paris, (1973).
- [3] A. Bondi , "Physical Properties of Molecular Liquids, Cristal sand Glasses", Wiley, New York, (1968).
- [4] Khiari Karim, Caractérisation des interactions énergétiques entre groupements fonctionne dans des mélanges organiques, Mémoire de Magister, EMP, Boumerdès ( 2012).
- [5] Miloud ould slimane, Thème "Ajustement paramétrique dans les modèles prédictifs d'équilibres de phases", Mémoire d'ingénieur d'Etat en Génie Chimique, EMP(2000)
- [6] P.Richet, "Les bases physiques de la thermodynamique et application à la chimie", Belin Sup, Paris, 2000.
- [7] B. Belhachemi, "Etude des équilibres", OPU Alger, 1993.

## **CHAPITRE II**

# **CONCEPTS DE BASE DE LA THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS MOLECULAIRES**

## II.1.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.

## II.2. Définitions.

### II.2.1. Constituant d'un système :

Un constituant d'un système désigne une espèce chimique sous forme d'ions ou de molécules présentes dans ce système ; un constituant indépendant est chimiquement autonome dans ce système. En l'absence d'une réaction chimique, le nombre de constituants indépendants correspond à celui de tous les constituants présents. Le nombre de constituants indépendants d'un système est le nombre minimum d'espèces indépendantes nécessaires pour définir la composition de toutes les phases en présence [1].

### II.2.2. Mélange de constituants :

Un mélange se caractérise par l'addition d'espèces chimiques différentes. Pour un mélange, 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. Dans le cas des volumes, sont ajoutés les volumes des différentes espèces présentes:

$$V = \sum_i V_i \quad (\text{II.1})$$

Cette expression ne s'applique qu'à des solutions idéales et ne fait intervenir que des grandeurs extensives qui dépendent des propriétés intensives du mélange (pression, température, par exemple)

et du nombre de moles de chaque constituant dans ce mélange [2] ; il serait ainsi plus judicieux d'introduire les grandeurs molaires partielles.

### II.3. Fonctions de mélanges.

Une grandeur de mélange  $Y^M$  est égale à la différence entre une propriété thermodynamique  $Y$  pour le mélange considéré et la somme des propriétés thermodynamiques identiques  $Y_{m,i}^*$  des constituants purs, pris à la température et à la pression du mélange, dans le même état physique et dans les proportions du mélange [3]:

$$Y^M = Y - \sum_i n_i Y_{m,i}^* \quad (\text{II.2})$$

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

$$G^M = G - \sum_i n_i G_{m,i}^* \quad (\text{II.3})$$

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

$$V^M = V - \sum_i n_i V_{m,i}^* \quad (\text{II.4})$$

$$H^M = H - \sum_i n_i H_{m,i}^* \quad (\text{II.5})$$

$$S^M = S - \sum_i n_i S_{m,i}^* \quad (\text{II.6})$$

#### II.3.1. Grandeurs molaires partielles :

Les grandeurs molaires partielles, constituent la contribution effective du constituant aux propriétés du mélange. Elles dépendent de la nature du constituant et de la réponse du milieu à l'addition de ce constituant (donc de la température T, de la pression P et de la composition du mélange [4].

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

$$dY = \frac{\partial Y_{P,N_i}}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial Y_{P,N_i}}{\partial P} \cdot dP + \sum_i \left( \left( \frac{\partial Y}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \right) \cdot dN_i \quad (\text{II.7})$$

$$\bar{Y}_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial N_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} \quad (\text{II.8})$$

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

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

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (\text{II.9})$$

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

$$Y = \sum_i N_i \bar{m}_i \quad (\text{II.10})$$

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

$$\bar{h}_i = \bar{u}_i + P\bar{v}_i \quad (\text{II.11})$$

$$\bar{a}_i = \bar{u}_i - T\bar{s}_i \quad (\text{II.12})$$

$$\bar{g}_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i \quad (\text{II.13})$$

### II.3.2. Relation d'Euler:

A partir de l'équation (II.7) on a [5] :

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

$$\sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial Y}{\partial a n_i} \right)_{n_j \neq 1} = Y(n_1, \dots, n_j, \dots, n_K) \quad (\text{II.15})$$

Pour  $a=1$  et en tenant compte l'équation (II.8), on obtient:

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i \quad (\text{II.16})$$

### II.3.3. 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 [6].

$$Y^M = Y - \sum_i n_i Y_{mi}^0 \quad (\text{II.17})$$

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

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

Nous pouvons écrire pour les propriétés des grandeurs molaires partielles:  $V = \sum_i N_i \bar{V}_i$  où  $\bar{V}_i$  Est le volume molaire partiel du constituant  $i$ . La grandeur de mélange s'écrira alors:

$$V^M = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{mi}^0) \quad (\text{II.19})$$

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

$$H^M = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_{mi}^0) \quad (\text{II.20})$$

L'enthalpie libre de mélange est égale à:

$$G^M = \sum_i n_i (\bar{\mu}_i - \mu_{mi}^0) \quad (\text{II.21})$$

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

$$\bar{V}_i^M = \bar{V}_i - V_{mi}^0 \quad (\text{II.22})$$

$$\bar{H}_i^M = \bar{H}_i - H_{mi}^0 \quad (\text{II.23})$$

$$\bar{G}_i^M = u_i^M = u_i - \mu_{mi}^0 \quad (\text{II.24})$$

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

$$\sum_i n_i d\left(\frac{u_i^M}{RT}\right) = -\frac{H^M}{RT^2} dT + \frac{V^M}{RT} dP \quad (\text{II.25})$$

## II.4. Notions sur le potentiel chimique.

### II.4.1. Définition:

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

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

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (\text{II.26})$$

$\mu_i$  : Potentiel chimique du constituant  $i$  [4]

La différentielle totale de l'enthalpie libre s'écrit donc [7]:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II.27})$$

Et par application de l'équation de Gibbs Helmholtz:

$$d \frac{G}{RT} = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\mu_i}{RT} dN_i \quad (\text{II.28})$$

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

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

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j} \quad (\text{II.29})$$

Ainsi, les potentiels chimiques ne sont pas indépendants: leurs variations avec la composition sont liées par la relation de Gibbs-Duhem [5].

#### II.4.2. 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 [8]:

$$u_i = \overline{G}_i \quad (\text{II.30})$$

A partir de l'équation (II.16), on a:

$$G = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i \quad (\text{II.31})$$

$$H = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i + TS \quad (\text{II.32})$$

$$U = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i + TS - PV \quad (\text{II.33})$$

$$F = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i - PV \quad (\text{II.34})$$

### II.4.3. Relation de Gibbs-Duhem:

La combinaison des équations (II.8) et (II.16) nous permet d'écrire:

$$G = \sum_i n_i u_i \quad (\text{II.35})$$

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

$$dG = \sum_i n_i du_i + \sum_i u_i dn_i \quad (\text{II.36})$$

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

A partir des équations (II.36) et (II.37), nous obtenons:

$$\sum_i u_i dn_i = VdP - SdT \quad (\text{II.38})$$

Pour un système en équilibre chimique, isobare et isotherme et en considérant une mole du mélange, la relation (II.38) s'écrira [5]:

$$\sum_i n_i du_i = 0 \quad (\text{II.39})$$

C'est ce qu'on appelle l'équation de Gibbs- Duhem [9].

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.

## II.5. Fugacité

### II.5.1. Définition de la fugacité:

La fugacité est définie pour les constituants du mélange de la même manière que pour les corps purs. Ainsi, Lewis en 1923 a proposé de représenter l'enthalpie libre à l'aide d'une propriété auxiliaire, la fugacité (initialement désignée par : < escaping tendency >, dont les variations isothermes sont définies pour un constituant i pur par la relation [4]:

$$dg_T = d\mu_i = R.T. d\ln f_i \quad (\text{II.40})$$

Relation similaire à celle du gaz parfait :

$$dg^{id} = R.T. d\ln P \quad (\text{II.41})$$

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

L'expression de l'enthalpie résiduelle devient :

$$g_{rés}(T, P) = R.T. \ln \frac{f}{P} \quad (\text{II.42})$$

Ou

$$g_{rés}(T, P) = R.T. \ln \varphi \quad (\text{II.43})$$

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

$$R.T. \ln \varphi = \int_0^P \left( v - \frac{R.T}{P} \right) . dP \quad (\text{II.44})$$

Ou:

$$R.T. \ln \varphi = \int_0^v \left( -P + \frac{R.T}{P} \right) . dv - RT \ln \frac{P.v}{R.T} + P.v - R.T \quad (\text{II.45})$$

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

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, N_i, N_j} = \bar{v}_i \quad (\text{II.46})$$

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

$$\lim(f_i)_{P \rightarrow 0} = P.y_i \quad (\text{II.47})$$

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

$$R.T. \ln \frac{f_i}{P.y_i} = \int_0^P \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (\text{II.48})$$

Ou:

$$R.T. \ln \varphi_i = \int_\infty^V \left( - \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right) + \frac{RT}{V} \right) dV - R.T. \ln Z \quad (\text{II.49})$$

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

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

Un terme correctif est introduit dans le calcul du coefficient de fugacité en phase liquide, appelé «correction de poynting» lorsque la relation PVT, ne reproduit pas les propriétés de la phase liquide [4].

### II.5.2. Propriétés de la fugacité:

La fugacité a les propriétés de l'enthalpie libre molaire. Lorsque plusieurs phases sont en contact, elle possède les propriétés du potentiel chimique lors de l'évolution, ou encore à l'équilibre des systèmes considérés [10]. En considérant les variations isothermes du potentiel chimique on aura à température constante à l'équation (II.40).

Dans le cas d'un corps pur:

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

et dans le cas du mélange:

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} = \mu_i - \mu_i^* \quad (\text{II.51})$$

La fugacité est une mesure de la tendance à l'échappement, ou tendance d'un composant à passer d'une phase dans une autre. Si le système est en équilibre, elle a la même valeur dans toutes les phases, pour un composant déterminé. Ainsi, dans l'exemple de l'eau liquide en équilibre avec sa vapeur, si la fugacité de l'eau liquide est égale à celle de la vapeur, les tendances de fuite sont identiques et le système se trouve en équilibre. Si la fugacité de la vapeur est supérieure à celle de l'eau liquide, alors la vapeur se condense; dans le cas opposé, l'eau s'évapore [11]. En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à la fugacité, on obtient:

$$\sum_i x_i (d \ln f_i)_{T,P} = 0 \quad (\text{II.52})$$

## II.6. Activité chimique

### II.6.1. Notion d'activité:

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

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (\text{II.53})$$

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

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

La valeur numérique de l'activité dépend des propriétés de  $i$ , à savoir la température, la pression et la composition du mélange dans lequel se trouve ce constituant, mais également du choix de l'état de référence. L'activité est donc une grandeur caractérisant l'état d'un composé dans une solution par rapport à des conditions standards choisies [6].

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

$$g - g^\circ = RT \ln a \quad (\text{II.54})$$

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).

### II.6.2. 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 [12].

Dans le cas des mélanges, l'activité d'un constituant  $i$  est donnée par l'équation (II.53) la relation dans laquelle  $f_i$  désigne la fugacité du constituant  $i$  dans le mélange considéré et  $f_i^*$ , la fugacité de ce même constituant à la même température, à la même pression et dans le même état physique que le mélange.

## II.7. Mélanges – solutions

Un mélange est un système contenant au moins deux constituants (gaz, liquide ou solide). Une solution est un mélange où l'un des constituants est en très grande majorité (solvant + soluté). Les mélanges liquides contenant un corps polaire présenté généralement d'importantes déviations à l'idéalité [13-14].

### II.7.1 Solutions idéales

#### II.7.1.1. Définition:

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

constituants est égale aux fractions molaires dans les conditions normales de température et de pression.

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

$$f_i = K_i x_i \quad (\text{II.55})$$

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

$x_i$ : Est sa fraction molaire.

$K_i$ : La constante de proportionnalité.

$$\text{Pour } x_i = 1, \text{ on a } f_i = K_i \cdot 1 = f_i^\circ \quad (\text{II.56})$$

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

$$f_i = f_i^\circ x_i \quad (\text{II.57})$$

A partir de cette équation relative à la solution idéale, peuvent être déduits deux résultats importants concernant le volume de mélange et l'entropie de mélange [15 -16].

### II.7.1.2. Fonctions de mélange de la solution idéale:

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

$$G^{M,id} = \sum_{i=1}^K x_i (\mu_i^{id} - \mu_i^*) \quad (\text{II.58})$$

$$G^{M,id} = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i \quad (\text{II.59})$$

$$S^{M,id} = - \left( \frac{\partial G^{M,id}}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (\text{II.60})$$

$$S^{M,id} = -R \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i \quad (\text{II.61})$$

D'où les équations (II.62) à (II.64) :

$$H^{M,id} = G^{M,id} + TS^{M,id} \quad (\text{II.62})$$

$$H^{M,id} = 0 \quad (\text{II.63})$$

$$C_p^{M,id} = 0 \quad (\text{II.64})$$

Donc la variation d'énergie libre  $G$ , lors du mélange est due uniquement à un changement de l'entropie. Équations (II.65) et (II.66) mènent à établir les relations (II.67) et (II.68):

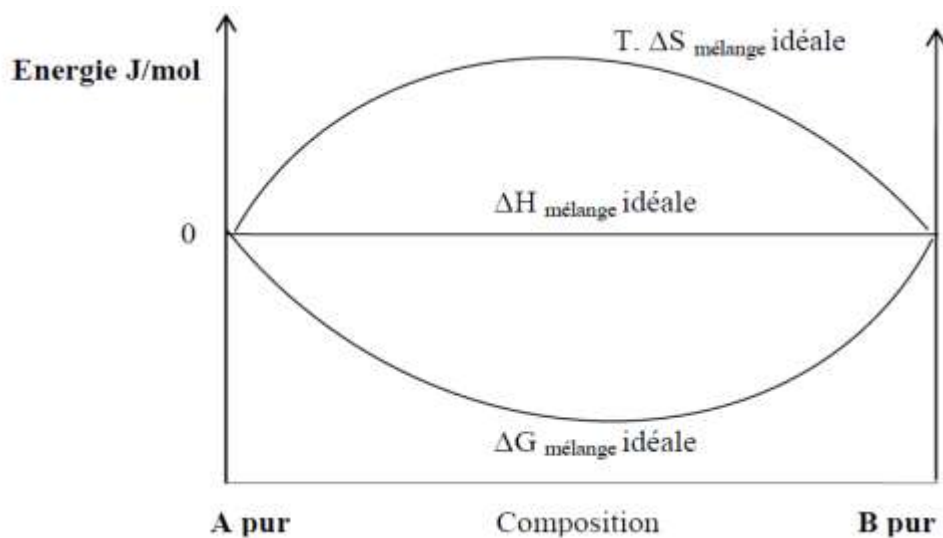
$$V^{M,id} = - \left( \frac{\partial G^{M,id}}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (\text{II.65})$$

$$V^{M,id} = 0 \quad (\text{II.66})$$

$$U^{M,id} = 0 \quad (\text{II.67})$$

$$F^{M,id} = 0 \quad (\text{II.68})$$

On peut conclure dans un premier temps, qu'un mélange de deux constituants formant une solution idéale est réalisé sans changement de volume, sans variation d'enthalpie et donc sans dégagement ou absorption de chaleur. La variation d'entropie au cours de la formation de la solution à partir de ses constituants purs (figure II.1) ne dépendra que de la quantité et des concentrations des constituants [15 -16].



**Figure II.1:**  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  et  $\Delta S$ , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B.

### II.7.2. Solutions réelles:

Contrairement à une solution idéale, dans une solution réelle les constituants subissent une modification due à leur environnement. La solution idéale traitée au précédent paragraphe est un cas limite que certaines solutions approchent. Cependant, le comportement de la plupart des solutions dévie en général de l'idéalité [17].

**II.7.2.1. Fonctions d'excès:**

Etudier le comportement d'une solution réelle revient à discuter le comportement des fonctions d'excès, qui traduisent l'écart entre la solution réelle et la solution idéale (phase virtuelle) [8]. Soit  $Y$  une fonction thermodynamique et  $Y^M$  est fonction d'excès, d'où l'on peut écrire:

$$Y^E = Y^M - Y^{M,id} \quad (\text{II.69})$$

$$Y^E = \sum_{i=1}^K x_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id}) \quad (\text{II.70})$$

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

$$\bar{Y}_i^E = \bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id} \quad (\text{II.71})$$

L'équation (II.70) devient alors:

$$Y^E = \sum_{i=1}^K x_i \bar{Y}_i^E \quad (\text{II.72})$$

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

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{TS^E}{RT} \quad (\text{II.73})$$

$$C_P^E = \left( \frac{\partial H^E}{T} \right)_{P,x} = T \left( \frac{\partial S^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (\text{II.74})$$

$$V^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (\text{II.75})$$

$$S^E = - \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (\text{II.76})$$

**II.7.2.2. Notion sur les coefficients d'activité****II.7.2.2.1. Définition:**

Le coefficient d'activité est défini par la relation:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{a_i}{x_i} \quad \text{Où } f_i = f_i^* \gamma_i x_i \quad (\text{II.77})$$

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

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.78})$$

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{II.79})$$

$$G^E = \sum_i RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.80})$$

### II.7.2.2.2. 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 [9] :

$$G^E = \sum_i RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.81})$$

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{II.82})$$

Le coefficient d'activité dépend du choix de l'état de référence ; il traduit les interactions intermoléculaires et mesure l'écart à l'idéalité [10] .

### II.7.3. Solutions régulières:

#### II.7.3.1. Définition:

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

$$g^E = h^E \text{ et } V^E = S^E = 0 \quad (\text{II.83})$$

A l'exception des solutions polymériques, l'équation (II.83) 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.

#### II.7.3.2. Applications:

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

- Equilibres chimiques liquide-liquide et liquide-vapeur, à de basses pressions.
- Equilibres solide-liquide et détermination du solvant approprié.
- Solutions polymériques, en considérant la théorie de Flory-Huggins ou d'autres modèles thermodynamiques appropriés pour la représentation du terme combinatoire [18-20].

#### II.7.4. Solutions associées:

Sont appelés fluides associatifs ceux ayant une tendance à former des liaisons hydrogène. Il en est ainsi pour les alcools (figure II.2) 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 [21] tels O, N, S et les halogènes, avec ou sans doublets d'électrons et d'atomes D'hydrogène à proximité:  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $CH_3CHO$ .

##### II.7.4.1. 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 faible que la liaison covalente classique et se manifeste à chaque fois que des ligands de forte électronégativité sont associés à l'hydrogène. Ce type de liaison est classé dans la même catégorie que les forces de van der Waals [22].

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.

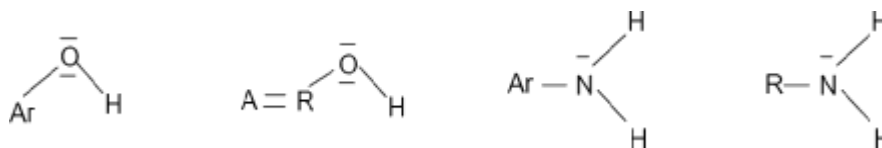
##### II.7.4.2. Association des constituants physico-chimiques

**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  $\Sigma n_i$  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 [16].

##### II.7.4.3. Auto-association:

L'auto-association peut conduire à la formation de complexes linéaires ou à des complexes cycliques [23].



**Figure II.2.** Exemples de molécules de solutés pouvant s'auto-associer.

### II.8. 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.

#### II.8.1. 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:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 1 \quad (\text{II.84})$$

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.

**II.8.2. Convention dissymétrique:**

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

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 0 \text{ et } x_k \rightarrow 1 \quad (\text{II.85})$$

$k$  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  $f_i^{01}$  est substituée [23] par le coefficient de Henry  $H_i$  dans le solvant  $k$ , à la température  $T$  et à la pression de référence  $P$ .

$$f_i^{01} = \gamma_i^l x_i H_{i(k)} \quad (\text{II.86})$$

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'activité des solutions aqueuses.

**II.8.3. Relation de passage entre les propriétés thermodynamiques:**

Notons  $\gamma$ ,  $\gamma^*$ ,  $\gamma^m$  les coefficients d'activité 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 II.87 sont obtenues :

$$\gamma_1^* = \gamma_1 \quad \gamma_2^* = \gamma_2 / \gamma_2^\infty \quad \gamma_1^m = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot \exp(x_2/x_1) \quad \gamma_2^m = (\gamma_2 / \gamma_2^\infty) \cdot x_1 \quad (\text{II.87})$$

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] P. W. Atkins, J. de Paula, Chimie physique, Ed. De Boek university, **2004**.
- [2] C. Coquelet, D. Richon, Propriétés thermodynamiques, Techniques de l'Ingénieur, BE 8031, **2007**.
- [3] Khiari Karim, Caractérisation des interactions énergétiques entre groupements fonctionnels dans des mélanges organiques, Mémoire de Magister, EMP, Boumerdès ( 2012).
- [4] Annane Nadia, Modélisation des propriétés thermodynamiques des mélanges de fluides frigorigènes utilisés actuellement dans le domaine du froid, Mémoire de Magister, U.de costantine.
- [5] J. Vidal, Thermodynamique - Application au Génie chimique et à l'industrie pétrolière, Ed. Technip, Paris, **1997**.
- [6] Y. Barka, A. Foudil, Etude expérimentale et modélisation de mélanges binaires formés d'un alcool en solution dans le Biphényle ou le n-eicosane, Mémoire Ingénieur d'Etat, EMP, Alger(2009).
- [7] Miloud ould slimane, Thème "Ajustement paramétrique dans les modèles prédictifs d'équilibres de phases", Mémoire d'ingénieur d'Etat en Génie Chimique ,EMP(2006).
- [8] Boudouh Issam, Etude expérimentale et modélisation des équilibres entre phases de systèmes binaires hydrocarbonés, Mémoire de magister, EMP(2008).
- [9] J. Hertz, «Diagrammes d'équilibre Alliages binaires» ; Technique de l'ingénieur, M.70, (1999).
- [10] Mme Baba Ahmed Nouria Née Chiali, Thème "étude thermodynamique des amines et de leurs mélange: Mesure et modélisation", Thèse Doctorat en chimie, UAB-Tlemcen,(2014).
- [11] J.P, Corriou "Thermodynamique chimique. Diagrammes thermodynamiques". Technique de l'ingénieur, volume J 1 025 - 1.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [12] M. Karapetiantz, "Thermodynamique chimique", Ed. Mir, Moscou, 1975.
- [13] N.M.Djordjevic, "Solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbon solids in n- octadecane", *Thermochimica Acta*, 177,1991.
- [14] S.L.Hafsaoui,R. Mahmoud , "Solid-Liquid equilibria of binary systems containing n-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran ", *J.Therm.Anal.Cal.*,88(2007).
- [15] P.Richet, "Les bases physiques de la thermodynamique et application à la chimie", Belin Sup, Paris, 2000.
- [16] B. Belhachemi, *Thermodynamique des solutions*, OPU Alger, 1993.
- [17] J. Schwartzenruber, *De la thermodynamique aux procédés, concepts et simulations*, Ecole des Mines d'Albi, 2007.
- [18] K.W. Won, *Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibrium, wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures*, *Fluid Phase Equilib.*, Vol. 265, **1986**.
- [19] K.S. Pedersen, P. Skovborg, H.P. Rønningsen, *Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic Modeling*, *Energy & Fuels*, Vol. 5, **1991**.
- [20] S.I. Andersen, J.G. Speight, *Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation*, *J. Pet. Sci. Eng.*, Vol. 22, **1999**.
- [21] E.A. Müller, K.E. Gubbins, *Equations of state for fluids and fluid mixtures*, Elsevier, Amsterdam, **2000**.
- [22] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires: les forces en jeu dans la matière condensée*, EDP Sciences Ed., **1995**.
- [23] J.P. Corriou, *Thermodynamique chimique, Equilibres thermodynamiques*, Techniques de l'Ingénieur, J 1028, **1985**.

## **CHAPITRE III**

# **TRAITEMENT THERMODYNAMIQUE PAR LES METHODES DE CONTRIBUTION DES SOUS STRUCTURES**

### III.1.Introduction

La modélisation d'un système physique repose sur la connaissance d'un certain nombre de propriétés des corps purs et des mélanges. Ces propriétés servent de base à la détermination des propriétés thermodynamiques, de transfert et des équilibres entre phases. Ainsi, la qualité des résultats est directement liée aux données des corps purs, des mélanges et aux modèles choisis pour représenter le comportement thermodynamique du système considéré. Le choix du modèle thermodynamique est principalement dicté par le souci de rigueur, de fiabilité et de validité dans le domaine opératoire considéré.

Deux types de méthodes existent pour calculer les équilibres entre phases. Une première façon d'aborder le problème consiste (approche  $\gamma - \varphi$ ) à appliquer aux deux phases en présence, des modèles différents: en phase liquide, le calcul est basé sur l'estimation des coefficients d'activité, qui sont d'ailleurs connus à partir des données expérimentales corrélées par l'un des modèles connus, et estimés à l'aide des méthodes de contribution de groupes [1]. Ces méthodes sont utilisées pour représenter l'hétérogénéité du système traité et sont classiquement appelées méthodes "hétérogènes". Leur application couvre plutôt le domaine des basses pressions.

La seconde classe est la méthode dite ( $\varphi - \varphi$ ), elle regroupe les méthodes dites "homogènes" qui appliquent le même modèle, généralement une équation d'état, aux deux phases en présence. Les équations d'état avec leurs règles de mélange classiques font partie de cette deuxième catégorie. En intégrant dans les règles de mélange des équations d'état et les modèles d'enthalpie d'excès, certains auteurs ont réussi à réunir ces deux approches. L'appellation attribuée à ce type de modèle est l'approche combinée.

Dans le domaine qui nous intéresse, c'est-à-dire les mélanges de matériaux hydrocarbonés lourds, les données expérimentales sont restreintes ; les modèles étudiés dans ce chapitre sont ainsi établis sur la base d'une théorie prédictive appelée méthode d'additivité de groupes. Une théorie est dite Prédictive si elle permet la détermination de la loi de variation de l'enthalpie libre d'excès (ou des coefficients d'activité) avec la composition de la solution d'une part et d'autre part, les paramètres Entrant dans les expressions ainsi établies peuvent être calculés à partir des caractéristiques des corps purs [2].

Malheureusement, 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. L'objectif de l'identification

paramétrique appliquée aux équilibres de phases est de permettre par le traitement thermodynamique, la meilleure reproduction des valeurs expérimentales d'équilibres de phases, en optimisant les paramètres d'interactions énergétiques intervenant dans le modèle [3].

### III.2. Définition d'un processus et d'un modèle.

#### III.2.1. Définition d'un processus:

Un processus est caractérisé par une ou plusieurs grandeurs mesurables de sortie, qui constituent le Résultat du processus et par une ou plusieurs grandeurs d'entrée (ou facteurs), qui peuvent être de deux types (entrées sur lesquelles il est possible d'agir et entrées sur lesquelles il n'est pas possible d'agir: perturbations).

Ces perturbations peuvent être aléatoires ou déterministes, mesurables ou non. Les processus peuvent être de toutes natures : physique, chimique, biologique, etc. Dans notre cas, nous considérerons un processus chimique qui traduit l'équilibre liquide-solide, d'où l'écart par rapport à l'idéalité.

#### III.2.2. Définition d'un modèle:

Les modèles représentent les relations entre les entrées et les sorties d'un processus par des équations; si ces équations sont algébriques, le modèle est dit statique. Si ces équations sont différentielles ou des équations aux différences récurrentes, le modèle est dit dynamique. Un modèle est caractérisé par son domaine de validité, c'est-à-dire par le domaine de l'espace des entrées dans lequel, l'accord entre les valeurs des sorties du processus, calculées par le modèle et les valeurs mesurées correspondantes, est considéré comme satisfaisant, compte tenu de l'application du modèle [4].

#### III.2.3. Classification des modèles

##### III.2.3.1. Selon le mode de conception :

On distingue trois sortes de modèles en fonction des informations mises en jeu dans leur conception :

**1.Modèle de connaissance** : construit à partir d'une analyse physique, chimique, biologique ou autre, selon la nature du processus considéré en appliquant, soit les lois générales fondées sur des principes d'électromagnétisme, de thermodynamique, de physique quantique ou autres, soit des lois empiriques pour les phénomènes intervenants.

**2.Modèle de la boîte noire** : construit essentiellement sur la base de mesures effectuées sur les entrées et sortie du processus à modéliser ; la modélisation consiste à utiliser, pour représenter les relations entre les entrées et les sorties, de paramètres à estimer à partir de mesures disponibles, de manière à obtenir la meilleure précision possible avec le plus faible nombre de paramètres ajustables.

**3.Modèle de la boîte grise** : lorsque des connaissances exprimables sous forme d'équations sont disponibles mais insuffisantes pour construire un modèle de connaissances satisfaisant, nous pouvons faire recours à une modélisation semi-physique qui prend en considération à la fois, les connaissances et les mesures à acquérir.

### III.2.3.2. Selon l'utilisation :

On distingue deux types de modèles en fonction de leur utilisation :

**1.Modèle de simulation** (simulateur) : il est utilisé de manière indépendante du processus qui le représente ; il doit posséder un comportement aussi semblable que possible de ce processus. De tels modèles sont utilisés pour valider la conception d'un système avant sa fabrication.

**2.Modèle de prédication** (prédicateur) : il est utilisé en parallèle avec le processus dont il est modèle. Il prédit la sortie du processus à une échelle de temps court devant les constantes de temps du processus. Du point de vue structure, les sorties (dites passives) mesurées sur le processus peuvent constituer des entrées du modèle. L'estimation des paramètres et l'utilisation du modèle peuvent être effectuées simultanément si nécessaire [5].

## III.3. Contribution des groupes et coefficients d'activité

### III.3.1. Notion de contribution des groupes:

La méthode de contribution des groupes est basée sur l'idée que les propriétés physiques d'une substance peuvent être décomposées en contributions de groupes d'atomes composant la molécule. L'avantage de cette approche est qu'un nombre important de molécules peut être construit par l'association d'un nombre relativement faible de groupes chimiques: un faible nombre de groupes estimés peut représenter une large gamme de substances chimiques.

### III.3.2. Définition d'un groupe et classification:

Différents types de groupements fonctionnels peuvent exister:

- Groupements fonctionnels selon Fredenslund et al. pour les propriétés des mélanges [6].
- Groupements fonctionnels selon Reid et al. pour les propriétés des composés purs [7].
- Groupements fonctionnels pour les propriétés des polymères.

Sachant que la valence d'un groupe est comprise entre un et quatre, ce groupe est composé d'un atome polyvalent appelé centre du groupe et d'atomes ou de groupes d'atomes qui lui sont liés (ligands); il est défini également par sa nature et par l'énumération explicite de ses ligands.

### III.3.3. Prédiction des coefficients d'activité:

La prédiction des coefficients d'activité par la méthode de contribution de groupes, a reçu une attention très particulière ces dernières années. Le fondement de cette méthode est lié directement aux travaux de G.M. Wilson [8].

### III.4. Modèles semi-prédictifs

#### III.4.1. Concept de la composition locale:

La notion de la composition locale a été introduite par G.M. Wilson en 1964 ; dans un mélange autour d'une molécule *i* sont réparties d'autres molécules *i* de même nature mais également des molécules *j* de nature différente. L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique : des molécules polaires auront tendance à se regrouper et à exclure des molécules apolaires. Sachant que les molécules interagissent,  $\epsilon_{i,j}$  est l'énergie d'interaction entre les molécules *i* et *j* ( $\epsilon_{i,j} = \epsilon_{j,i}$ ). L'expression de l'énergie d'excès ou de mélange s'écrira [9]:

$$u^E = u^M = \frac{1}{2} N [Z_i \cdot x_i \cdot x_{j,i} (\epsilon_{j,i} - \epsilon_{i,i}) + Z_j \cdot x_j \cdot x_{i,j} (\epsilon_{i,j} - \epsilon_{j,j})] \quad (\text{III.1})$$

N étant le nombre d'Avogadro et  $Z_i$  le degré de coordination.

#### III.4.2. Modèle de Wilson:

Le modèle semi-théorique de Wilson [10] 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 :

$$\frac{G_m^E}{RT} = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \left[ \sum_{j=1}^n A_{ij} x_j \right] \quad (\text{III.2})$$

$$A_{ij} = \frac{V_j^l}{V_i^l} \exp \left[ - \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \text{ et } A_{ii} = 1 \quad \forall i \quad (\text{III.3})$$

$V_i^l$  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,  $(\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$  et  $\lambda_{ij} < 0$ ). On obtient ainsi le coefficient d'activité:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[ \sum_{j=1}^n x_j A_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \left[ \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j A_{kj}} \right] \quad (\text{III.4})$$

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 :

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + A_{ij}x_j) + x_j \left[ \frac{A_{ij}}{x_i + A_{ij}x_j} - \frac{A_{ji}}{A_{ji}x_i + x_j} \right] \quad (\text{III.5})$$

Avec:  $i \neq j$  et  $i=1$  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.4.3. 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:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_l G_{li} X_l} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_l G_{li} X_l} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_r X_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_l G_{lj} X_l} \right] \quad (\text{III.6})$$

$$\tau_{ij} = \left( \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \right) \quad \text{et } g_{ji} = g_{ij}, \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (\text{III.7})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji}) \quad \text{et } \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (\text{III.8})$$

La sommation dans l'équation (III.6) 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 multi composants ne nécessite pas de paramètres additionnels (Renon et al., 1968).

#### III.4.4. Modèle UNIQUAC (UNIversal QUasi Chemical):

Le modèle UNIQUAC est fondé sur le concept de la composition locale. Abrams et Prausnitz en 1975 puis Maurer et Prausnitz en 1978 [11-12] ont considéré que chaque constituant peut être décomposé en segments (paramètre  $r_i$ ) et que les interactions dépendent de la surface externe des constituants (paramètre de surface  $q_i$ ). Les paramètres  $r_i$  et  $q_i$  et  $q_j$  sont des constantes pour chaque constituant pur, relatives respectivement à la taille, la surface géométrique externe et la surface d'interaction du constituant.  $q_j$  peut être différent de  $q_i$ , notamment pour les molécules polaires. Ainsi pour les alcools, l'interaction moléculaire est dominée par le groupe hydroxyle -OH susceptible de former des liaisons hydrogène. L'enthalpie libre molaire d'excès peut alors être décomposée en une partie combinatoire et une partie résiduelle. La première décrivant la contribution entropique dominante et qui dépend de la composition, de la forme et de la taille des molécules et requiert uniquement des données relatives aux constituants purs. Le second terme est dû principalement aux forces intermoléculaires prises en compte par deux paramètres d'interactions,  $\tau_{ij}$  ou  $\Delta\mu_{ij}$ . L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès s'écrira:

$$G^E = G_{Combinatoire}^E + G_{résiduel}^E = G^C + G^R \quad (III.9)$$

$$\frac{G^C}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_j x_j q_j \ln \left( \frac{\theta_j}{\phi_j} \right) \quad (III.10)$$

$$\frac{G^R}{RT} = - \sum_i x_i q_i \ln \left[ \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right] \quad (III.11)$$

L'expression des coefficients d'activité est donnée par les équations III.12 à III.14.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{III.12})$$

$$\ln \gamma^C = Ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left( \frac{Z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\theta_i}{\phi_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{III.13})$$

$$\ln \gamma^R = q_i \left[ 1 - \ln \left[ \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right] - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{III.14})$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III.15})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_i x_i} \quad (\text{III.16})$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum x_j r_j} \quad (\text{III.17})$$

$\theta_i$  est la fraction surfacique,  $\phi_i$  la fraction volumique,  $Z$  le nombre de coordinations et généralement pris égal à 10.

Pour calculer les fractions  $\theta_i$  et  $\phi_i$ , il convient de connaître les paramètres correspondants,  $r_i$  et  $q_i$  obtenus à l'aide des paramètres de volume et de surface de chaque groupe,  $R_k$  et  $Q_k$

$$q_i = \sum_K v_K^{(i)} Q_K \quad (\text{III.18})$$

$$r_i = \sum_K v_K^{(i)} R_K \quad (\text{III.19})$$

$$R_k = \frac{V_k}{15.17} \quad (\text{III.20})$$

$$Q_k = \frac{A_k}{(2.5 \cdot 10^9)} \quad (\text{III.21})$$

$V_k^i$  est le nombre de groupes de type k dans la molécule i.

$R_k$  est la contribution du groupe au volume.

$Q_k$  est la contribution du groupe à la surface.

$V_k$  et  $A_k$  sont respectivement : le volume et la surface des groupes publiés par Bondi [13].

Les paramètres ajustables sont  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$  ( $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ ), ce qui implique la détermination de deux paramètres pour chaque système. Les coefficients d'activité pour un système binaire sont donnés par les équations III.22 et III.23

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \left(1 - \frac{\phi_1}{x_1}\right) - 5q_1 \left[ \ln \frac{\phi_1}{\theta_1} + \left(1 - \frac{\phi_1}{\theta_1}\right) \right] + q_1 \left[ 1 - \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{12}) - \frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{12}} - \frac{\theta_2 \tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right] \quad (\text{III.22})$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \left(1 - \frac{\phi_2}{x_2}\right) - 5q_2 \left[ \ln \frac{\phi_2}{\theta_2} + \left(1 - \frac{\phi_2}{\theta_2}\right) \right] + q_2 \left[ 1 - \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) - \frac{\theta_2}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\theta_1 \tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right] \quad (\text{III.23})$$

#### III.4.5. Limitations des modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC:

Les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC sont les principaux modèles semi prédictifs d'enthalpie libre d'excès, basés sur le concept de la composition locale, pour des solutions non électrolytiques [14 ,15]. Le calcul de la chaleur de mélange, par application de la relation de Gibbs-Helmholtz, est tout le temps possible si l'on tient compte de la variation des paramètres avec la température. En raison de sa structure mathématique, l'équation de Wilson ne peut représenter les zones de démixtion dans le cas des équilibres liquide-liquide Utilisant trois paramètres, le modèle NRTL est en principe susceptible de s'appliquer à une très large gamme de déviations à l'idéalité, mais c'est aussi une faiblesse car la détermination simultanée de ces paramètres requiert plus de données expérimentales. Le modèle UNIQUAC ne permet pas la normalisation, avec aisance, des paramètres de volume et de surface R et Q.

Les modèles semi-prédictifs sont limités dans la nécessité de disposer de paramètres d'interactions binaires, afin de prédire le comportement des mélanges.

#### III.5. Modèles prédictifs.

Une théorie est dite prédictive si elle permet la détermination de la lois de variation de l'enthalpie libre d'excès (coefficient d'activité) avec la composition de la solution d'une part, et que, d'autre part, les paramètres entrant dans les expressions ainsi établie peuvent être calculés à partir des caractéristiques des corps purs. [11-12] Les modèles prédictifs de coefficients d'activité les plus connus sont UNIFAC (UNIQUAC Functional group Activity Coefficient) de Fredenslund et al.

[10-11] ou ASOG (Analytical Solution Of Groups) de Derr et Deal [16].

Ces modèles s'appuient sur une décomposition des constituants du mélange en sous-groupes fonctionnels qui interagissent entre eux. Le système étudié n'est plus considéré comme un mélange de composés mais comme un mélange de groupements fonctionnels. Les interactions entre ces groupements doivent alors être connues. Les paramètres d'un grand nombre de groupements ont été déterminés expérimentalement et sont disponibles dans les bases de données. Ces modèles sont d'une grande utilité lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible pour déterminer les coefficients d'interactions binaires nécessaires dans l'application des modèles classiques. [17]

#### III.5.1. 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.5.1.1. Coefficients d'activité:

Le modèle thermodynamique à considérer exprime le coefficient d'activité d'un constituant  $i$  dans un mélange [18] par la relation:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{III.24})$$

### III.5.1. 2. Partie combinatoire :

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

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

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

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

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

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

Les facteurs de normalisation 15.17 et  $2.5 \cdot 10^9$  sont ceux donnés par Abrams et Prausnitz (1975). La contribution combinatoire au coefficient d'activité (équation III.25) dépend uniquement de la taille et de la forme des molécules présentes. Pour des molécules à chaîne large,  $\frac{r_i}{q_i} \rightarrow 1$  et dans cette limite, l'équation (III.25) se réduit à l'équation de Flory-Huggins utilisée dans la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups) [19].

### III.5.1.3. Partie résiduelle

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

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

$\Gamma_K$  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  $U_{mm}$  représentent les énergies d'interaction entre les groupes n et m d'une part et m et m, d'autre part. Les paramètres d'interactions de groupes  $a_{nm}$  et  $a_{mm}$  (deux paramètres par mélange binaire de groupes) sont ceux qui doivent être évalués à partir de données expérimentales des équilibres de phases.  $a_{nm}$  est exprimé en Kelvin et  $a_{nm} \neq a_{mn}$ . Les paramètres  $a_{nm}$  et  $a_{mm}$  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.5.2. 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 [20], les modifications apportées se situent au niveau du terme combinatoire et celui du terme résiduel.

#### III.5.2.1. 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 [21].

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

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 la mélange :

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

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

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

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

### III.5.2.2. Terme résiduel:

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

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

Avec :

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

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

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

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

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 [22]. 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 [20].

### III.5.3. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby) :

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. [23] 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 [24] ont montré que dans certains cas, le terme correctif de Stavermann-Guggenheim donne des valeurs combinatoires d'entropie d'excès négatives.

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

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

Donohue et Prausnitz, en 1975, ont montré qu'une modification empirique de la fraction volumique dans le terme de Flory, permettait d'obtenir de meilleurs résultats pour la prédiction des coefficients d'activité à dilution infinie [25]:

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

$p_i$  est relatif au paramètre de volume  $r_i$  de la molécule et varie avec le type de molécules étudiées.

Kikic et al. [26] 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. [27] 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.5.4. Modèle du réseau rigide :

En 1978, Kehiaian a introduit le modèle du réseau rigide, considéré comme une version généralisée du modèle quasi-chimique de Guggenheim, en terme de contribution de groupes, donc la mise en évidence des interactions surface-groupe dans l'approximation zéro.

Le calcul des coefficients d'activité suit la même procédure que celle du modèle UNIFAC où le terme combinatoire suit directement l'expression établie par Flory et Huggins, les écarts à l'idéalité sont d'origine entropique à cause des différences du volume molaire des molécules dans le mélange:

$$\ln(\gamma_i^C) = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (\text{III.54})$$

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

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{III.55})$$

avec  $r_i$  le volume de Van der Waals du composé i, défini par rapport à un segment standard.

En utilisant la version modifiée de Kiki, la fraction volumique devient:

$$\phi_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{III.56})$$

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

$$\ln \gamma_i^R = q_i \cdot (1 - \xi_i)^2 \cdot \left( \frac{g_{12}}{RT} \right) \quad (\text{III.57})$$

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

$$\xi_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{III.58})$$

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

$$g_{1,2} = \frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st} \quad (\text{III.59})$$

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

$$\alpha_s = \frac{q_{xi}}{q_i} \text{ tel que : } x = s, t \quad (\text{III.60})$$

La fraction de surface,  $\alpha_{si}$ , de type s dans le système est donnée par :

$$\alpha_s = \alpha_{s1} \cdot \xi_1 + \alpha_{s2} \cdot \xi_2 \quad (\text{III.61})$$

Les surfaces totales  $q_i$  et les volumes  $r_i$  ont été calculés à partir des incréments de surface  $q_i$  **G** et de volume  $r_G$  des différents groupements proposés par Bondi et normalisés par rapport à la surface et au volume du méthane par Kehiaian . La dépendance de la température avec le paramètre d'inter-échange,  $g_{s,t}$  est exprimée en fonction de deux constantes  $C_{St,1}$  et  $C_{St,2}$  :

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = C_{st,1} + C_{st,2} \left[ \frac{T^0}{T} - 1 \right] \quad (\text{III.62})$$

$T^0$  est la température de référence, elle est égale à 298.15 K. Les deux constantes exprimées dans les relations (III.63) et (III. 64) désignent les coefficients énergétiques d'inter-échange pour le contact.

$$C_{st,1} = \frac{g_{st}^0}{RT^0} \quad (\text{III.63})$$

$$C_{st,2} = \frac{h_{st}^0}{RT^0} \quad (\text{III.64})$$

### III.5.5. Modèle ASOG :

Introduit par Wilson en 1962 et par Derr et Deal en 1969, cette méthode a été développée par Kojima et Tochigi en 1979 puis par Tochigi et al. en 1981 [14].

On applique l'expression générale des coefficients d'activité (III.24) qui vient d'être présentée ainsi que la relation (III.27) pour le calcul du terme résiduel.

Le terme combinatoire s'exprime en s'inspirant de la théorie de Flory ; désignant par  $i, V_i$  le nombre d'atomes contenus dans le constituant i, à l'exception des atomes d'hydrogène s'écrit :

$$\ln \gamma_i^{COMB} = \ln \frac{v_i}{\sum_j v_j x_j} + 1 - \frac{v_i}{\sum_i v_i x_i} \quad (\text{III.65})$$

Dans le terme résiduel, les coefficients d'activité des groupes  $\Gamma_k$  sont calculés à l'aide de l'équation de Wilson :

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left( \sum_{l=1}^{ng} \alpha_k^l X_l \right) - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l \alpha_l^k}{\sum_{m=1}^{ng} \alpha_l^m x_m} \quad (\text{III.66})$$

$X$  représente la fraction de groupe  $l$  dans le mélange :

$$X_l = \frac{\sum_j x_j v_l^j}{\sum_j x_j \sum_k v_k^j} \quad (\text{III.67})$$

$V_l^i$  désigne le nombre de groupes  $l$  dans le constituant  $i$ . Comme le montre l'équation (III.54), les paramètres d'interactions entre groupes  $\alpha_k^l$  dépendent de la température.

$$\ln \alpha_k^l = m_k^l + \frac{n_k^l}{T} \quad (\text{III.68})$$

$m_k^l$  et  $n_k^l$  ont été obtenus par régression des données d'équilibre liquide-solide.

### III.6. Grandeurs d'excès et contributions de groupes

Dans le calcul des équilibres de phases et plus particulièrement, l'équilibre liquide-solide, l'importance des grandeurs d'excès diffère d'une grandeur à une autre. Il est bien évident que la chaleur de mélange (enthalpie d'excès) ainsi que l'enthalpie libre d'excès interviennent directement dans les bilans établis ; ces propriétés sont fonction de la température et des différentes fractions.

En termes de contribution de groupes, la température et la fraction molaire sont directement liées au coefficient d'activité ; le volume d'excès et la capacité calorifique d'excès sont souvent négligés dans le calcul d'équilibre. L'enthalpie libre d'excès peut être exprimée par :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \left( \ln(\gamma_i)^C + \ln(\gamma_i)^R \right) \quad (\text{III.69})$$

L'enthalpie d'excès est liée à l'enthalpie libre d'excès par la relation :

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p,x} = -\frac{H^E}{T^2} \quad (\text{III.70})$$

La dépendance de l'enthalpie d'excès avec la température montre que seul le terme résiduel intervient dans le calcul de cette grandeur d'excès [17].

### III.7. Estimation de paramètres

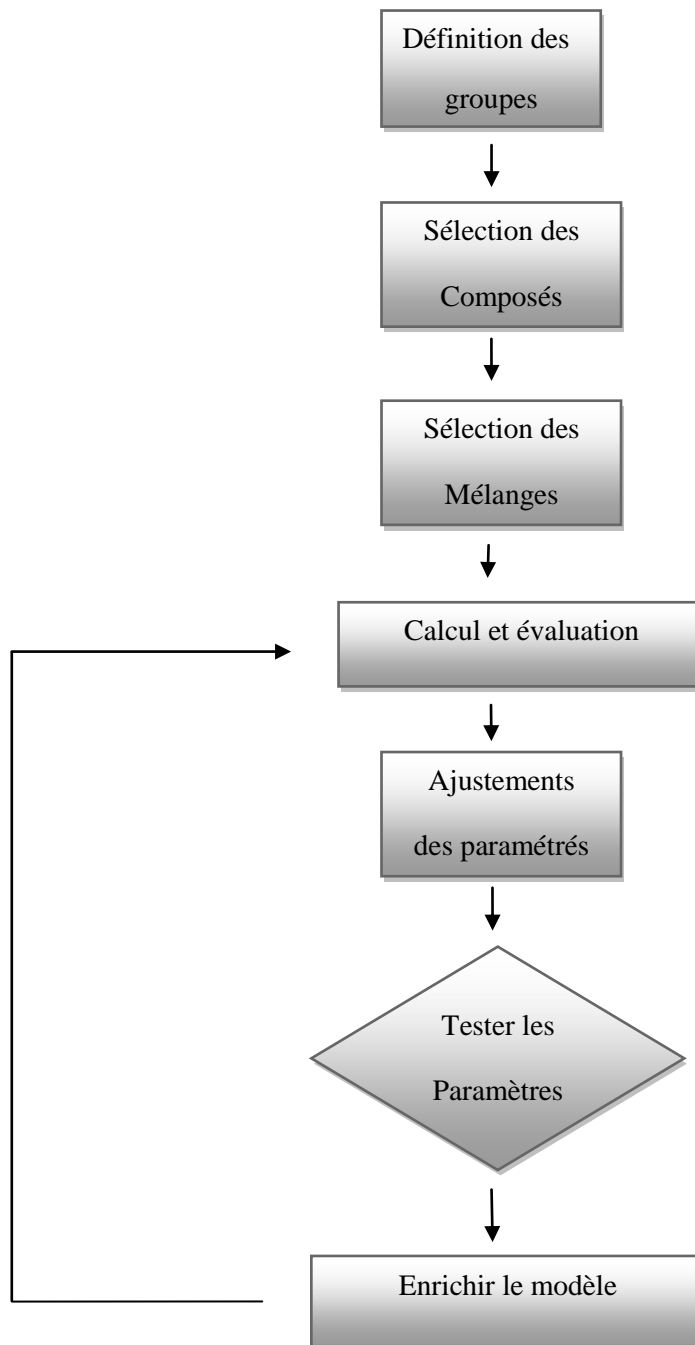
#### III.7.1. Identification paramétrique

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. L'identification paramétrique appliquée aux équilibres de phases permet 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. D'une façon générale, l'identification paramétrique permettant d'estimer les modèle. coefficients d'activité ou les enthalpies d'excès est résumée selon l'organigramme III.1.

**Organigramme III.1:** Identification paramétrique et estimation des coefficients d'activité ou de enthalpies d'excès.



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] M.Aznar, S. Mattedi, F.W.Tavares, M.Castier, A. Silva Telles, "A review of group contribution methods for the prediction of phase equilibrium", Latin. American. Applied Research, 27, 1-24, 1997.
- [2] S.W. Benson, J.H.Buss, "Additive rules for the estimation of molecular thermodynamic properties", J. Chem. Phys., 29, 546-572, 1958.
- [3] H. Renon , L.Asselineau., G. Cohen, C.Raimbault, "Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide", Ed. Technip, 1971.
- [4] W.H. Press, B.P. Flanery , S.A Teukolsky, Vatterling W.T., "Numerical recipes in the art of science computing", Cambridge University Press, New York, 1988.
- [5] M. Nasrallah, Modélisation et simulation des procédés, cours dispensé à l'EMP, 2009.
- [6] A. Fredenslund J. Gmehling, P.Rasmussen, "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC" , Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [7] R.C.Reid, J.M. Prausnitz, B.E.Poling , "The properties of gases and liquids", Fourth Ed., Mc Graw Hill Inc, 1987.
- [8] G.M.Wilson, C.H.Deal, "Activity coefficients and molecular structure", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 1, n°1, 20-23, 1962.
- [9] H. Renon, J.M. Prausnitz. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. AIChE Journal. 14 (1968) 135-144.
- [10] G.M. Wilson, Vapor-liquid equilibrium: A new expression for the excess free energy of mixing, J.Am. Chem. Soc, Vol. 86, 1964.
- [11] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, AiChE J., Vol. 21, **197**
- [12] G. Maurer, J.M. Prausnitz, On the deviation and extension of UNIQUAC equation, Fluid Phase Equilibra, Vol. 2, **1978**.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [13] A. Bondi, Physical properties of molecular crystals, liquids and gasses, Wiley, New York, **1968**.
- [14] J. Vidal, Thermodynamique - Méthodes appliquées au raffinage et au Génie chimique, Ed. Technip, Paris, **1973**.
- [15] G.M. Kontogeorgis, G.K. Folas, Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories, Wiley, **2010**.
- [16] A.J. Stavermann, Recl. Trav. Chem. Pays Bas, Vol. 69, 1950.
- [17] S.L. Hafsaoui., Thème "Influence de la nature des groupements fonctionnels sur les propriétés thermodynamiques de mélanges", Mémoire de Magister, EPM, (2005).
- [18] J.P. Corriou, "Thermodynamique chimique. Diagrammes thermodynamiques".  
Technique de l'ingénieur, volume J 1 025 – 1.
- [19] E.L. Derr, C.H. Deal. Analytical solution of groups. Correlation of activity through structure group parameters. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 32 (1969).
- [20] U. Weidlich, J. Gmehling. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$  and  $\gamma^\infty$ . Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 1372-1381.
- [21] P.J. Flory, M.L. Huggins, Solutions of Long Chain Compounds, J. Chem. Phys., 9 (1941) 440.
- [22] A. Bondi, Van der Waals volumes and Radii, The J. of Ph. Chem., Vol. 68 (3), 1964.
- [23] B.L. Larsen, P. Rasmussen, A. Fredenslund. A modified UNIFAC group- Contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. Ind Eng Chem. Res. 26 (1987) 2274–2286.
- [24] S.G. Sayegh, J.H. Vera, Model-free methods for vapor—liquid equilibria calculations Binary systems, Chem. Eng. Sci., 35 (1980) 2247-2256.
- [25] M. D. Donohue, J. M. Prausnitz. Combinatorial Entropy of Mixing Molecules that Differ in Size and Shape. A Simple Approximation for Binary and Multicomponent Mixtures. Can. J. Chem., 53 (1975) 1586-1592.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE**

---

- [26] I. Kikic, P. Alessi, P. Rasmussen, A. Fredenslund. On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models. *Can. J. Chem. Eng.*, 58 (1980) 253-258.
- [27] J.S. Skjold, B. Kolbe, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 18 (1979) 714-722.

## **CHAPITRE IV**

### **RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION**

## IV.1.Introduction

Les équilibres liquide-solide sont un moyen crucial à utiliser comme méthode de calcul des propriétés thermodynamiques, en particulier des solutions fortement non idéales. Un important développement expérimental a été réalisé, dans ce chapitre, dans le domaine de la détermination de la solubilité d'une série homologue de systèmes moléculaires composé de n-alcanes et d'un aromatique polaire (dibenzofurane). L'étude des propriétés thermodynamiques de ces systèmes précurseurs et complexes permettra de caractériser la nature et l'intensité des interactions entre groupements fonctionnels, responsables de la structure et du comportement de mélanges formés de composés lourds.

Un calorimètre différentiel à balayage (DSC) a été utilisé pour la détermination des équilibres liquide-solide. 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 les paraffines à longue chaîne.

L'analyse et la valorisation des résultats expérimentaux obtenus feront l'objet de ce chapitre, après avoir décrit la méthode expérimentale utilisée pour la mesure des solubilités.

## IV.2. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à deux familles de composés, les n-alcanes à longue chaîne, et les hétéropolyaromatiques polycycliques. Les HAP sont formés de deux cycles aromatiques fusionnés : on en distingue des polaires constitués de carbone et d'hydrogène ayant en plus dans leur structure, un atome d'oxygène (dibenzofurane). La stabilité de ces molécules dépend de l'arrangement des cycles et de leur polarité.

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

Tableau IV.1: Origine et pureté des composés utilisés.

Composé	Pureté (%)	M (g/mol)	Numéro CAS	Origine
<i>n</i> -octadécane	99	254.502	593-45-3	Acros
<i>n</i> -eïcosane	99	282.550	112-95-8	Avocado
<i>n</i> -tétracosane	99	338.650	646-31-1	Merck
<i>n</i> -pentacosane	>98	352.680	629-99-2	Fluka
<i>n</i> -triacontane	>98	422.810	638-68-6	Fluka
Dibenzofurane	≥ 0.99	168.190	132-64-9	Avocado

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

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

Composés	$T_f$ (K)	$\Delta H_i^f$ (kJ/mol)	$T_{tr}$ (K)	$\Delta H_i^{tr}$ (kJ/mol)
Dibenzofurane	355.45 <sup>a1</sup>	18.500 <sup>a1</sup>		
	355.50 <sup>a2</sup>	18.500 <sup>a2</sup>		
	355.70 <sup>g</sup>	18.600 <sup>g</sup>		
	355.05 <sup>h</sup>	15.240 <sup>h</sup>		
	355.20 <sup>i</sup>	18.600 <sup>i</sup>		
	355.20 <sup>j</sup>	17.640 <sup>j</sup>		
	-	19.410 <sup>k</sup>		
<i>n</i> -octadécane ( <i>n</i> -C <sub>18</sub> )	300.32 <sup>a1</sup>	65.329 <sup>a1</sup>		
	300.40 <sup>w</sup>	61.705 <sup>w</sup>		
	301.10 <sup>y</sup>	60.100 <sup>y</sup>		
<i>n</i> -eïcosane ( <i>n</i> -C <sub>20</sub> )	309.93 <sup>a1</sup>	67.455 <sup>a1</sup>		
	310.05 <sup>a2</sup>	68.800 <sup>a2</sup>		
	310.00 <sup>j</sup>	69.880 <sup>j</sup>		
	311.60 <sup>l</sup>	69.030 <sup>l</sup>		
	308.95 <sup>m</sup>	66.820 <sup>m</sup>		
	308.70 <sup>n</sup>	75.500 <sup>n</sup>		
	309.65 <sup>o</sup>	69.920 <sup>o</sup>		
	309.79 <sup>p</sup>	69.870 <sup>p</sup>		
<i>n</i> -tétracosane ( <i>n</i> -C <sub>24</sub> )	324.18 <sup>a1</sup>	49.598 <sup>a1</sup>	321.49 <sup>a1</sup>	27.391 <sup>a1</sup>
	324.10 <sup>a2</sup>	51.350 <sup>a2</sup>	321.60 <sup>a2</sup>	29.180 <sup>a2</sup>
	323.75 <sup>p</sup>	54.890 <sup>p</sup>	321.25 <sup>p</sup>	31.300 <sup>p</sup>
	323.00 <sup>n</sup>	57.200 <sup>n</sup>	319.90 <sup>n</sup>	29.900 <sup>n</sup>
	323.65 <sup>t</sup>	57.310 <sup>t</sup>	318.90 <sup>t</sup>	27.680 <sup>t</sup>
	324.45 <sup>m</sup>	55.510 <sup>m</sup>	320.38 <sup>m</sup>	31.180 <sup>m</sup>
	323.75 <sup>u</sup>	54.900 <sup>u</sup>	-	-
	324.10 <sup>i</sup>	59.300 <sup>i</sup>	321.03 <sup>i</sup>	33.180 <sup>i</sup>
	323.75 <sup>v</sup>	54.840 <sup>v</sup>	321.25 <sup>v</sup>	31.272 <sup>v</sup>
	<i>n</i> -pentacosane ( <i>n</i> -C <sub>25</sub> )	327.12 <sup>a1</sup>	51.230 <sup>a1</sup>	318.75 <sup>a1</sup>

	326.00 <sup>j</sup>	54.040 <sup>j</sup>	319.30 <sup>j</sup>	24.430 <sup>j</sup>
	325.92 <sup>l</sup>	55.530 <sup>l</sup>	309.00 <sup>l</sup> ; 312.90 <sup>l</sup>	23.900 <sup>l</sup> ; 1.070 <sup>l</sup>
<i>n</i> -triacontane ( <i>n</i> -C <sub>30</sub> )	338.04 <sup>a1</sup>	70.126 <sup>a1</sup>	331.22 <sup>a1</sup>	36.475 <sup>a1</sup>
	338.11 <sup>w</sup>	67.072 <sup>w</sup>	-	-
	-	-	335.25 <sup>x</sup>	37.489 <sup>x</sup>

<sup>a1</sup>[Notre travail, Analyse par DSC 7 de Perkin Elmer]; <sup>a2</sup>[Notre travail, Analyse par DSC 204F1 Phoenix ASC]; <sup>s</sup>[1]; <sup>h</sup>[2]; <sup>i</sup>[3]; <sup>j</sup>[4]; <sup>k</sup>[5]; <sup>l</sup>[6]; <sup>m</sup>[7]; <sup>n</sup>[8]; <sup>o</sup>[9]; <sup>p</sup>[10]; <sup>q</sup>[11]; <sup>r</sup>[12]; <sup>s</sup>[13]; <sup>t</sup>[14]; <sup>u</sup>[15]; <sup>v</sup>[16]; <sup>w</sup>[17]; <sup>x</sup>[18]; <sup>y</sup>[19].

### IV.3. Principe et procédure de mesure.

#### IV.3.1.Appareillage D.S.C:

Le développement des méthodes thermiques d'analyse peut être retracé jusqu'aux expériences de Le Chatelier [20] en 1887. L'amélioration des techniques et des matériaux au cours des années a permis le passage de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD en français et Differential Scanning Calorimetry, D.S.C en anglais). L'A.T.D caractérise un effet thermique essentiellement par la température à laquelle il se produit, tandis que la D.S.C procède, en plus à la détermination de la quantité de chaleur associée. Le passage de l'A.T.D à la D.S.C s'est effectué très progressivement.

Le premier appareil d'A.T.D. «quantitative» est dû à Boersma [21]. Il a repensé la structure d'un dispositif d'A.T.D classique dont il a rendu les chemins thermiques reproductibles .Ceci dans un domaine de température où le transfert de chaleur s'effectue essentiellement par conduction (100 à 800K), ouvrant la voie à une mesure de la quantité de chaleur via un étalonnage. Calvet [22-23] a prouvé qu'il était possible d'utiliser le « microcalorimètre différentiel Calvet » en programmation de température, créant ainsi un appareil d'analyse calorimétrique différentiel. Les vitesses de chauffe et le domaine de température étaient très réduits. Le premier appareil moderne d'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD) a été imaginé par O'Neil [24-25] et Hakl [26] et sa commercialisation a été assurée par Perkin –Elmer, sous le nom original (marque déposée) de « Differential Scanning Calorimetry » qui est abrégé sous la forme D.S.C.

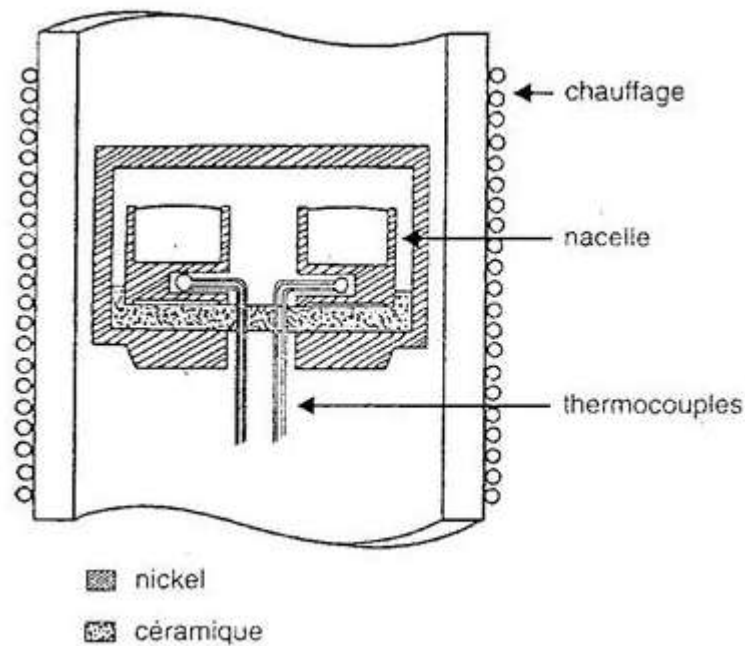


Figure IV.1 : Appareil ATD de Boersma [21].

### IV.3.2. Principe des appareils de D.S.C:

Ils sont constitués de deux dispositifs calorimétriques identiques que possible. L'un reçoit l'échantillon testé dans la partie «référence», un matériau dont on sait qu'il reste inchangé au cours du temps dans le domaine de température étudié. Ces deux dispositifs sont placés dans le même environnement thermique et physicochimique : température, liaisons thermiques avec l'extérieur, nature et pression gazeuse.

Il est donc raisonnable d'admettre que la différence de quantité de chaleur par unité de temps (le flux de chaleur ou la puissance) échangée entre chaque dispositif calorimétrique et l'extérieur sera nul, si le dispositif calorimétrique contenant l'échantillon. Le montage différentiel permet d'éliminer de la mesure qui est dû à l'appareillage, et de ne conserver que ce qui revient à la capacité thermique apparente de l'échantillon. Ceci reste vrai si la température  $T$  de l'ensemble devient une fonction du temps, et en particulier, si elle suit la loi:  $T=T_0+\beta.t$ , Avec :

$T_0$ : température initiale (K)

$\beta$ : vitesse de chauffe ( $K.s^{-1}$ )

$t$ : temps (s)

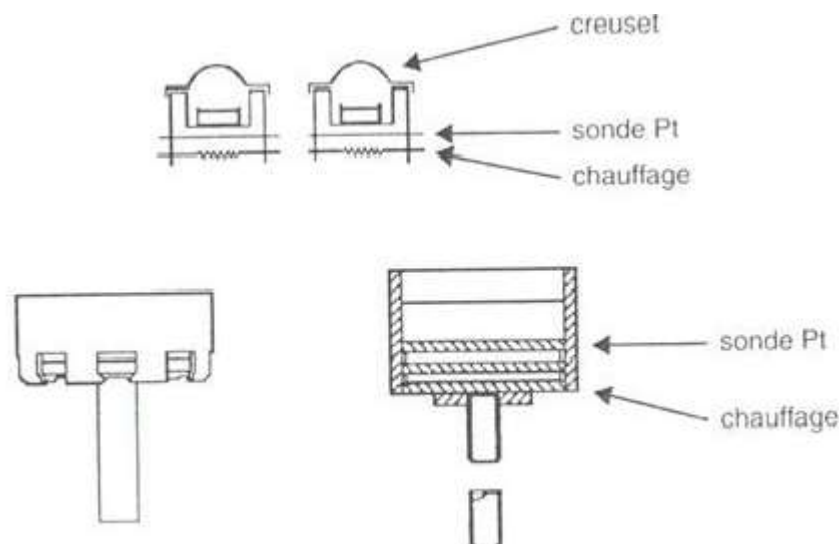
Par définition, un appareil de D.S.C est un calorimètre différentiel, qui permet la détermination de la différence de quantité de chaleur échangée entre le four et les côtés produit et référence, lors d'un programme de chauffe trois grandes familles d'appareils de D.S.C sont disponibles commercialement. Ils appartiennent à plusieurs types caractérisés par des modes différents de mesure de la puissance ou de la quantité de chaleur : à compensation,

à flux adiabatique. Indépendamment de leur mode de fonctionnement, l'appellation générique de ces appareils est D.S.C selon les recommandations de l'ICTA [27-28].

### IV.3.3. D.S.C à compensation de puissance:

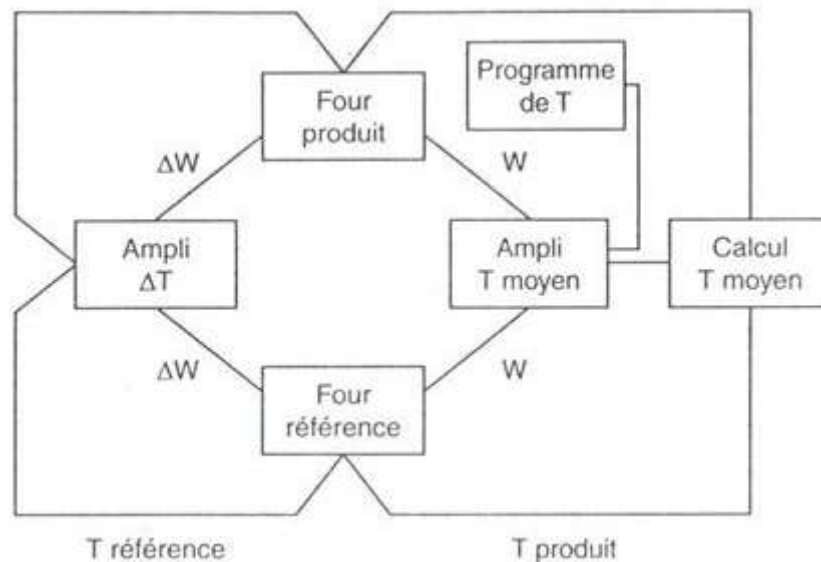
Un appareil D.S.C à compensation de puissance est constitué de deux micro-fours [29] placés dans le même environnement isotherme, l'un des fours reçoit un échantillon en cours d'étude et l'autre un matériau inerte dont on sait qu'il n'a aucune transformation dans le domaine de température exploré. Ils sont enfermés dans des creusets métalliques pour chauffer simultanément les deux fours à la même vitesse  $\beta$ , ils reçoivent une puissance électrique  $W_1$  et  $W_2$  respectivement. Cette différence de puissance est le signal calorimétrique  $\Delta_w = W_1 - W_2$ .

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



**Figure IV.2 :** D.S.C à compensation : les micro-fours [29]

Chaque micro-four reçoit un dispositif de mesure de sa température (Sonde de Platiniium) un élément chauffant. La régulation programmation [32] de la température est explicitée dans la figure IV.3. Son rôle est d'assurer l'égalité de la température des fours avec la température de consigne  $T_p$  en ajustant la puissance envoyée dans chaque four.



**Figure IV.3 :** Principe de la régulation

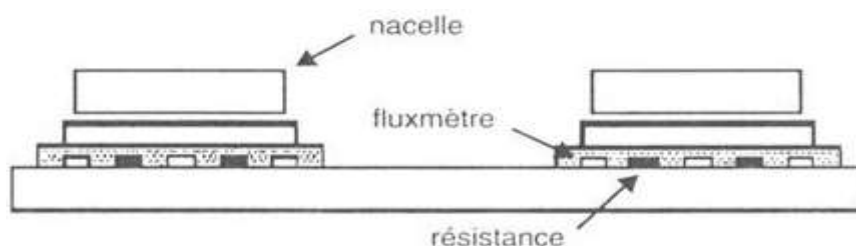
La réalisation mécanique d'un micro-four avec une mesure précise de sa température n'est pas facile. Les très faibles dissymétries entraînent une dérive de l'appareil, corrigée par un circuit spécialisé [33].

Dosch [34] a proposé d'utiliser un transistor comme four et capteur de température. En effet, lorsqu'il est alimenté à intensité constante  $i$ , la puissance dissipée  $w$  dépend de la tension collecteur émetteur  $V_{CE}$  avec  $W = i V_{CE}$ . Cette tension est contrôlée par l'intensité du courant fourni à la base. La température du transistor est mesurée par la tension de la diode base émetteur  $V_{BE}$ . Il est alors possible d'asservir deux transistors identiques à la même loi de température et de connaître la différence de puissance absorbée [35].

Une autre solution, plus simple, est d'utiliser comme élément chauffant du micro four, une résistance dont il est possible de mesurer simultanément la température. Des réalisations [36-37] utilisent des résistances de platine ayant les propriétés recherchées.

#### IV.3.3.1 Appareil à flux et à compensation:

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



**Figure IV.4 :** D.S.C à compensation [38]

Si un fluxmètre détecte un écart de température  $\Delta T$  entre la nacelle et la plaque, l'intensité envoyée dans la résistance rétablira  $\Delta T = 0$ . La différence de puissance fournie à chacun des deux creusets est ainsi déterminée. Les appareils de D.S.C. à compensation peuvent fonctionner dans le domaine de température de 77 à 1000 K [38].

#### IV.3.4. D.S.C. à flux de chaleur:

Un appareil de D.S.C. à flux de chaleur [21] est constitué d'un four contenant un échantillon et un matériau inerte, dit de référence, enfermés dans des creusets métalliques. Un programmeur régulateur asservit la température du four à une loi déterminée. Le plus souvent une loi linéaire est imposée :  $T = T_0 + \beta.t$

Le principe de fonctionnement est celui d'un calorimètre (ou microcalorimètre) différentiel à flux de chaleur. En régime établi, le signal électrique délivré par les thermocouples, est proportionnel à la différence des températures produit et référence. Il est donc proportionnel, à la différence de la puissance échangée entre chaque creuset et le four.

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

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

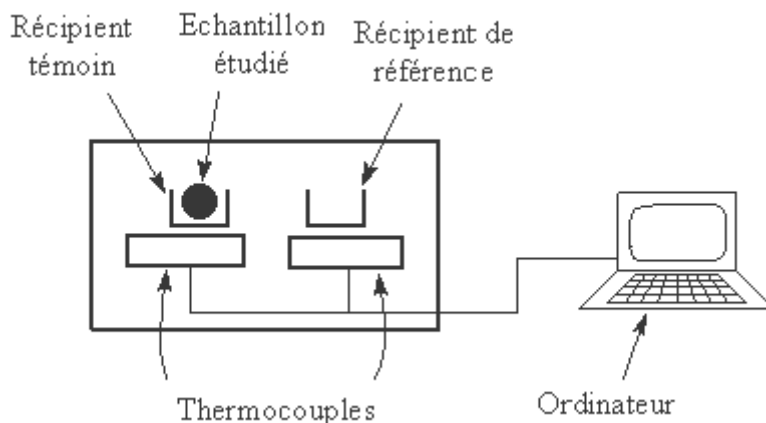
#### IV.3.5. Protocole opératoire:

##### IV.3.5.1. Préparation des échantillons:

L'échantillon, corps pur ou mélange binaire, est pesé dans un creuset initialement taré, avec une balance de  $10^{-4}$  g de précision. Après la pesée, le creuset rempli d'échantillon est serti sous presse. Dans toutes les expériences, la vitesse de montée en température est de  $0.8^\circ\text{C}/\text{mn}$  et la masse utilisée est de 5 à 10 mg en moyenne. Hormis les deux corps purs, les échantillons sont, au début, pesés dans les proportions appropriées, mélangés, fondus et refroidis rapidement dans de l'azote liquide pour une meilleure recristallisation du mélange. Le système préparé subit un broyage pour obtenir une bonne finesse des particules. Après la pesée, le matériau est étalé sur toute la surface de la capsule pour assurer un bon contact thermique afin d'améliorer le transfert de chaleur du produit vers le capteur de mesure. La capsule est mise dans le dispositif calorimétrique au même titre que la capsule vide de référence.

#### IV.2.5.2. Mesure par DSC:

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC 7 de Perkin Elmer, ou DSC 204F1 Phoenix ASC), il permet de mesurer une différence de flux thermique entre la cellule de mesure et celle de référence, en fonction de la température (figures IV.5). Un micro-ordinateur couplé au calorimètre permet d'enregistrer un signal électrique en fonction du temps et de la température. L'acquisition des données expérimentales se fait au moyen d'un logiciel (Perkin Elmer's Pyris, ou Proteus) sous MS Windows. Il permet un retour automatique du signal calorimétrique à l'équilibre. En l'absence de thermogénèse ou de tout autre phénomène perturbateur, le signal enregistré reste stable. Lorsqu'une transformation se produit dans la cellule de mesure (fusion ou éventuellement, transition solide-solide), le signal électrique est perturbé et on observe un pic représentatif de cette transformation.



**Figure IV.5:** Schéma descriptif du DSC.

L'étalonnage du DSC s'effectue en déterminant la constante de calibration,  $K$ , en utilisant l'indium ayant une pureté de 99,99 % comme produit de référence et en appliquant la relation:

$$K = \frac{\Delta H_f (\text{théorique})}{\Delta H_f (\text{pratique})}$$

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

$$K = (0,989 + 1,006 + 0,986)/3 = 0,9937$$

Le principe de la technique d'analyse et les conditions opératoires sont donnés en **Annexe 1**.

**Tableau IV.3:** Résultats issus de l'étalonnage du DSC (Exemple de DSC 7 de Perkin Elmer)

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

#### IV.4. Caractéristiques des constituants étudiés.

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

##### IV.4.1. Les alcanes normaux:

Ces alcanes sont des hydrocarbures (formés uniquement de carbone et d'hydrogène) de formule générale ( $C_nH_{2n+2}$ ). Ils appartiennent à la série aliphatique, c'est-à-dire que leur squelette carboné ne comporte pas d'enchaînement cyclique. Ils sont saturés, car leur structure ne présente que des liaisons simples. Ils existent en abondance à l'état naturel dans les matières organiques fossiles: le gaz naturel et le pétrole. Leur réactivité chimique est essentiellement de nature radicalaire, à l'exception de l'action des réactifs très fortement électrophiles. Cette faible réactivité globale les a fait désigner autrefois sous le nom de paraffines (parum affinis : de faible affinité). Ils sont gazeux jusqu'en  $C_4$ , liquides de  $C_5$  à  $C_{16}$ , puis au delà, les alcanes à longue chaîne auxquels nous nous intéressons, sont solides à la température ordinaire.

Une propriété remarquable des alcanes linéaires est la variation de leur température de fusion en fonction de la condensation en carbone de la chaîne: pour les premiers termes et jusqu'en  $C_{18}$ , l'alcane à nombre pair d'atomes de carbone fond à quelques dizaines de degrés plus haut que son homologue immédiatement inférieur à nombre impair de carbone. L'explication de cette absence de monotonie des points de fusion de ces alcanes se trouve dans la conformation des chaînes carbonées qui, étant en zigzag, s'arrangent mieux dans le réseau cristallin (donc fondent plus haut) lorsque les groupes méthyle terminaux (n pair) sont en opposition, par suite d'une augmentation des forces intermoléculaires d'association. Les

températures d'ébullition, par contre, qui ne sont pas soumises dans l'état liquide et l'état gazeux, aux mêmes interactions spécifiques, suivent une évolution monotone en fonction de la condensation en carbone. Les recherches de Müller fut, dès 1925, sur la structure cristalline des n-alcanes nous apporté de réponses pertinentes sur le comportement spécifique des n-alcanes, notamment au niveau de l'arrangement structural des molécules, du polymorphisme en température et des effets d'alternance en fonction de la parité du nombre d'atomes de carbone [39-40].

Les n-alcanes sont des composés à liaisons fortes et apolaires, ils présentent une faible constante diélectrique, une très faible conductivité électrique et sont insolubles dans l'eau. Ils sont également très peu réactifs chimiquement et les seules grandes réactions chimiques dans lesquelles ils trouvent leur utilité sont des réactions de combustion ce qui explique leur application essentielle en tant que carburants.

#### IV.4.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) :

Les HAP sont formés d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés; on en distingue des non polaires constitués de carbone et d'hydrogène et des polaires ayant dans leur structure également des atomes de soufre, d'oxygène ou d'azote. La stabilité de ces molécules dépend de l'arrangement des cycles (angulaires, linéaires ou groupés) et de leur polarité. Dans notre cas, nous avons considéré un aromatique polaire, en l'occurrence le Dibenzofurane (figure IV.6), avec le découpage de cette molécule en carbones aromatiques et aliphatiques.

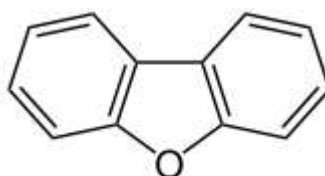
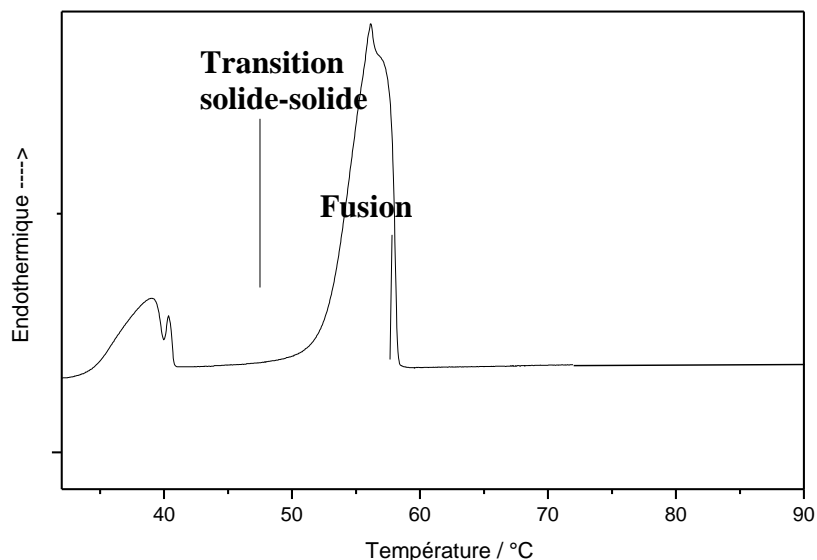


Figure IV.6: Structure du dibenzofurane.

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

Dans le cas d'un corps pur, le début d'apparition du pic désigne la température de fusion. A titre d'exemple, sur la figure IV.7 est représenté un thermogramme du n-pentacosane; le premier pic correspond à la transition solide-solide.



**Figure IV.7:** Allure générale d'un thermogramme de transition solide-solide et de fusion  
(cas du n-pentacosane pur)

#### IV.6. Systèmes étudiés expérimentalement.

Nous nous sommes intéressés à la mesure d'une série homologue nouvelle de diagrammes solide-liquide de systèmes précurseurs binaires, formés d'un hydrocarbure aromatique polycyclique, le dibenzofurane et de n-alcanes:

- |                  |     |   |               |     |                   |
|------------------|-----|---|---------------|-----|-------------------|
| 1) Dibenzofurane | (1) | + | n-Octadécane  | (2) | } Série homologue |
| 2) Dibenzofurane | (1) | + | n-Eïcosane    | (2) |                   |
| 3) Dibenzofurane | (1) | + | n-Tétracosane | (2) |                   |
| 4) Dibenzofurane | (1) | + | n-Pentacosane | (2) |                   |
| 5) Dibenzofurane | (1) | + | n-Triacontane | (2) |                   |

#### IV.7. Evolution des compositions eutectiques.

Les données expérimentales rapportées sur la figure IV.8 concernent les équilibres liquide-solide des systèmes formés du dibenzofurane en solution dans le n-C18, n-C20, n-C24, n-C25 et n-C30.

Les **tableaux IV.4 à IV.8** présentent les données d'équilibre liquide – solide (ELS) des cinq (05) systèmes binaires étudiés.

**Tableau IV.4:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-octadécane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	300.32	256,693464	0
0.0916	300.07	117,911877	133,429119
0.1725*	299.25*	0	238,937112
0.2779	323.75	14,2720307	210,91954
0.3611	328.58	26,8199234	184,770115
0.4559	333.95	38,5057471	158,62069
0.5409	339.61	51,0536398	131,51341
0.6352	344.08	60,7279693	109,195402
0.7250	346.68	70,4022989	82,0881226
0.8099	349.67	82,0881226	56,8965517
0.9089	352.55	96,5517241	28,7356322
1.0000	355.45	109,994649	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.5:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-eicosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	309.93	238,736507	0
0.0750	309.70	155,194518	82,780725
0.1985*	306.25*	0	222,201742
0.2899	320.75	13,9036251	194,54023
0.3385	329.00	19,2970822	187,378426
0.4981	334.75	40,694076	138,218391
0.6127	340.30	53,2493369	106,918656
0.7115	343.55	66,688771	77,3872679
0.7961	346.90	81,0123784	58,642794
0.8947	350.25	96,2201592	29,1114058
1.0000	355.45	109,994649	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.6:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-tétracosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	324.18	146,457995	0
0.0948	321.85	96,7108753	48,9655172
0.1949	320.35	50,0265252	87,5862069
0.3075*	318.95*	0	139,874985
0.4009	324.15	14,0583554	121,37931
0.5005	330.30	29,6551724	101,007958
0.6055	336.85	47,3209549	80,1061008
0.6879	341.25	59,1511936	62,3872679
0.7957	346.95	76,8700265	38,2493369
0.8895	351.35	94,0583554	20,530504
1.0000	355.45	109,994649	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.7:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-pentacosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	327.12	145,259158	0
0.1085	326.55	97,6657825	45,8355438
0.1895	325.20	66,9496021	74,748016
0.2975	323.55	22,8647215	116,02122
0.3519*	321.65*	0	138,005954
0.4475	329.88	15,9681698	117,440053
0.5001	333.45	23,7665782	106,419098
0.5979	339.25	40,7427056	85,729443
0.6988	343.50	57,2944297	63,2360743
0.7941	347.65	74,7480106	44,4562334
0.9005	351.45	91,2466844	21,4854111
1.0000	355.45	109,994649	0

\* Correspondant au point eutectique

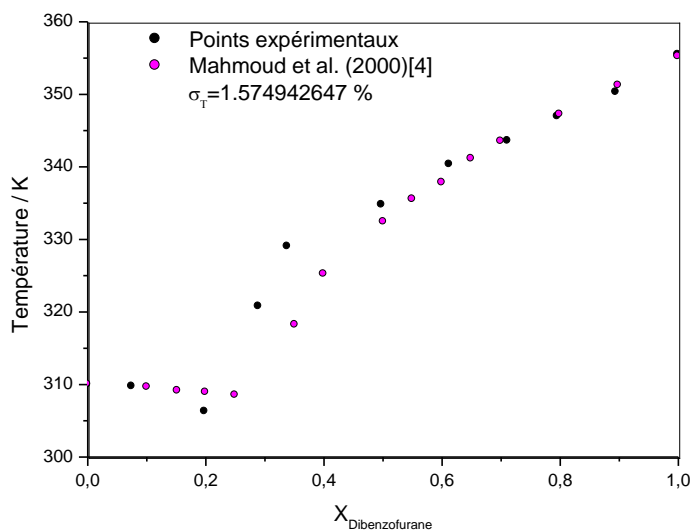
**Tableau IV.8:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-triacontane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	338.04	165,857004	0
0.0985	337.05	132,195697	32,2251695
0.1995	336.25	98,0076628	58,7503684
0.2975	335.55	66,4132037	89,3427645
0.3985	334.45	33,7577365	115,867963
0.5045*	333.85*	0	149,753873
0.6095	339.75	19,9646331	118,933089
0.6995	343.85	41,8921309	90,3448276
0.7975	347.75	67,4152667	60,2829355
0.8995	351.35	87,8101975	28,6295314
1.0000	355.45	109,994649	0

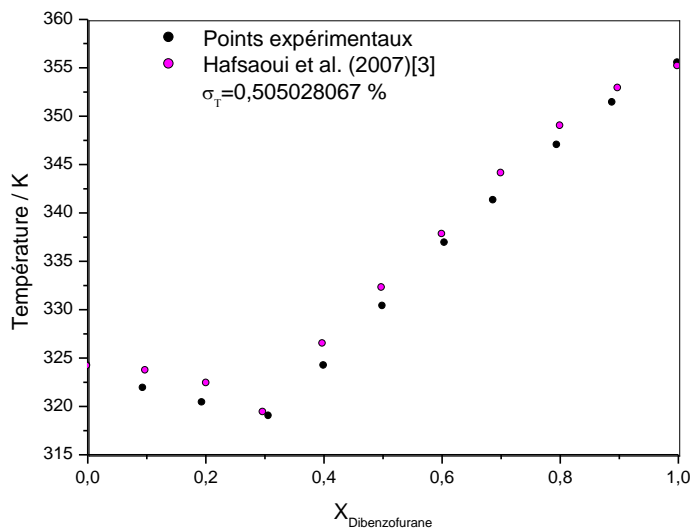
\* Correspondant au point eutectique

Les systèmes binaires (dibenzofurane + *n*-C<sub>20</sub>), (dibenzofurane + *n*-C<sub>24</sub>), et (dibenzofurane + *n*-C<sub>25</sub>) ont déjà fait l'objet d'étude dans la littérature [3,4]. Sur les **figures IV.8 à IV.10** sont représentées nos valeurs en comparaison avec celles de la littérature. Les liquidus sont très comparables, bien que nos résultats soient légèrement plus hauts. Ceci est cohérent avec la température de fusion des corps purs, relativement plus hautes, utilisées pendant nos expériences. Il apparaît que les écarts quadratiques moyens sur les températures de liquidus sont faibles. Si l'on considère seulement les compositions similaires dans les deux séries de données, l'erreur quadratique moyenne est de 1.57 %, 0.50 %, et 0.35 % respectivement pour les systèmes contenant le dibenzofurane en solution dans le *n*-C<sub>20</sub>, *n*-C<sub>24</sub>, et *n*-C<sub>25</sub>. Les diagrammes de Tammann [41] obtenus à toute composition pour les systèmes

{dibenzofurane (1) + n-alcanes (2)} sont illustrés sur les figures IV.8 à IV.12. Ces diagrammes enthalpiques nous ont permis une meilleure localisation du point eutectique.



**Figure IV.8:** Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + n-éicosane (2).



**Figure IV.9:** Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + n-tétracosane (2).

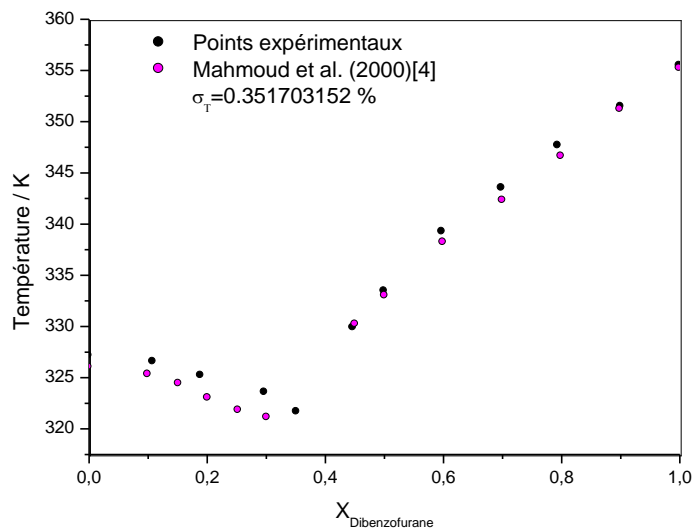


Figure IV.10: Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + n-pentacosane (2)

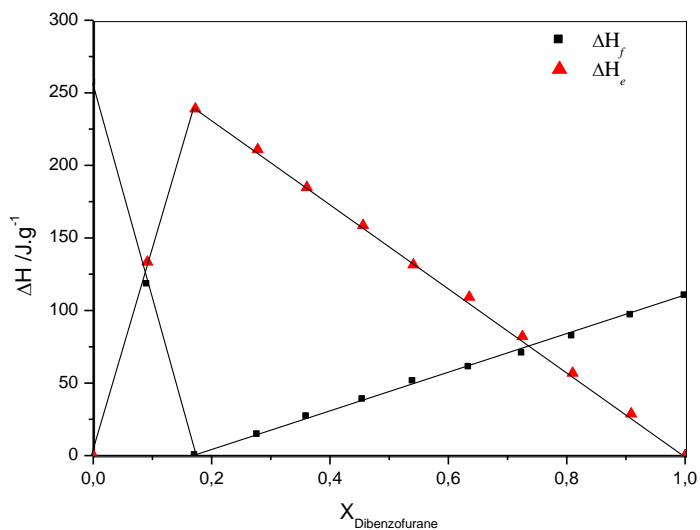


Figure IV.11: Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + n-octadécane (2).

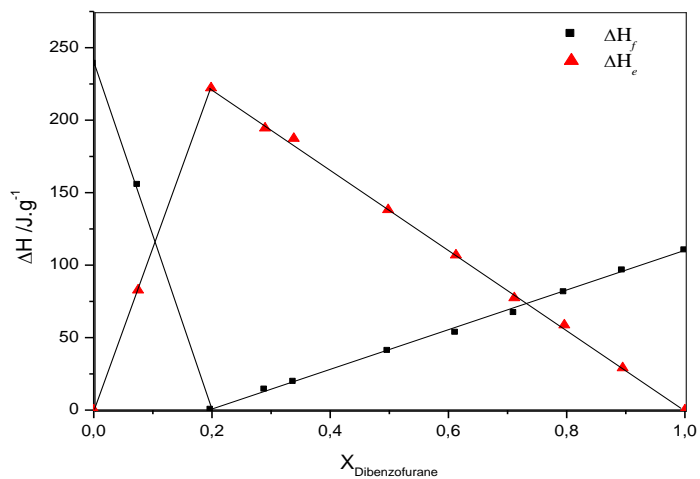


Figure IV.12: Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + n-eicosane (2).

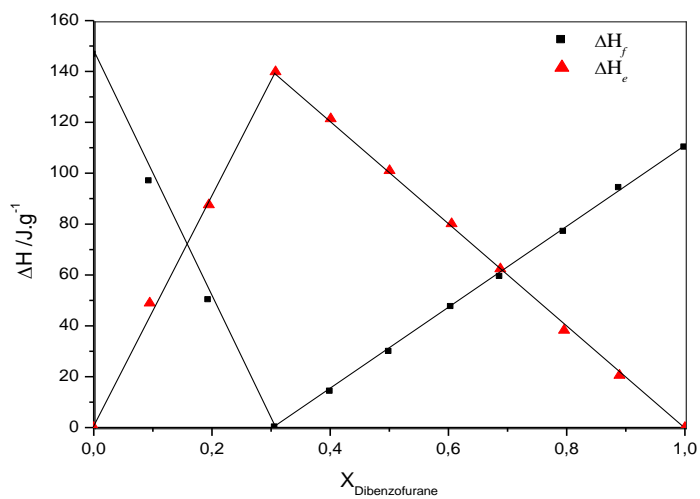


Figure IV.13: Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + n-tétracosane (2).

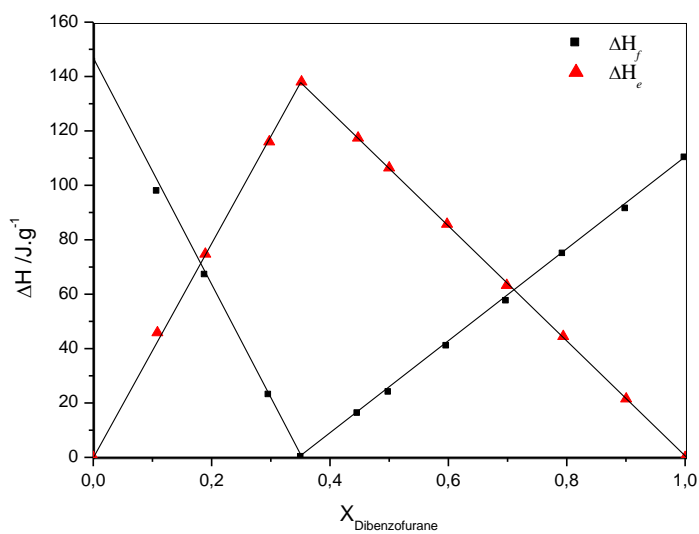
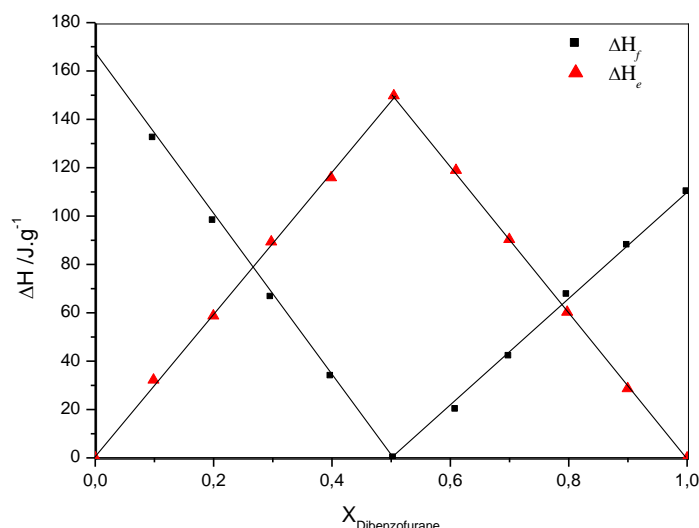


Figure IV.14: Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + n-pentacosane (2).



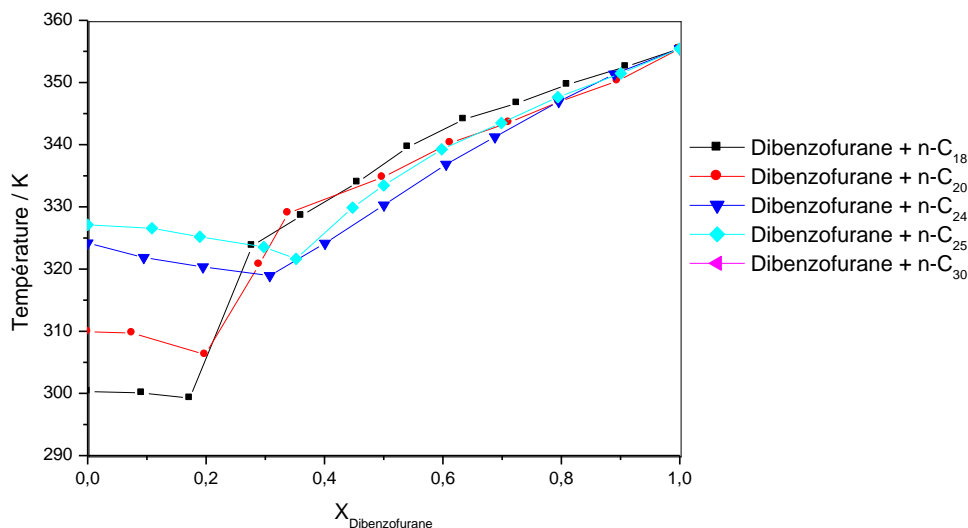
**Figure IV.15:** Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + n-triacontane (2).

Les coordonnées des points eutectiques sont rapportées dans le **tableau IV.9** : pour une composition donnée, l'équilibre se trouve sous la seule influence de la température. Tous les systèmes donnent des diagrammes à eutectique simple. Les températures eutectiques sont légèrement inférieures à la température de fusion de l'alcane. Globalement, l'abaissement eutectique de la température se place dans une gamme de plusieurs Kelvin. La **figure IV.16** illustre cette évolution, pour la série homologue étudiée.

**Tableau IV.9:** Coordonnées eutectiques expérimentales correspondant aux systèmes binaires étudiés.

<i>Système</i>	$x_1$	$T_e/K$
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -octadécane (2)	0.1725	299.25
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -eïcosane (2)	0.1985	306.25
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -tétracosane (2)	0.3075	318.95
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -pentacosane (2)	0.3519	321.65
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -triacontane (2)	0.5045	333.85

Les valeurs des concentrations eutectiques les plus riches en aromatique sont observées pour la série homologue. Nous constatons que les concentrations eutectiques pour la série homologue augmentent avec l'augmentation de la chaîne aliphatique.



**Figure IV.16:** Diagramme de solubilité du dibenzofurane en solution dans n-alcane

#### IV.8. Application des méthodes de Contributions de groupes.

Les méthodes de contribution de groupes sont utilisées pour la prédiction de larges variétés de propriétés physico-chimiques, allant des constantes de composés purs (le point d'ébullition, les constantes critiques) aux propriétés des mélanges complexes (propriétés de transport, description des équilibres entre phases). La faible quantité de données expérimentales existant dans la littérature et concernant les propriétés des hydrocarbures lourds, mène à la nécessité d'utiliser les méthodes prévisionnelles.

La méthode est basée sur le fait que les propriétés physiques d'une substance peuvent être décomposées en contributions à partir de groupes des atomes constituant la molécule. L'avantage de cette approche est qu'un très grand nombre de molécules peut être construit à partir de l'association d'un nombre relativement faible de groupes chimiques: quelques paramètres de groupes estimés peuvent représenter une très large gamme de substances chimiques. Une limitation intrinsèque de la méthode est relative à son incapacité à différencier les isomères puisqu'elle est basée sur le concept de solutions de 96 groupes [42]. Les domaines d'application relatifs à la température et à la pression sont relativement restreints, de l'ordre de 0 à 15 bars pour la pression et de 275 à 425 K pour la température.

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.

Dans cette partie, les performances des modèles DISQUAC et UNIFAC modifié (version Larsen, et version Gmehling), en tant que méthodes basées sur les contributions des sous structures, ont été testées.

#### IV.8.1. Application du modèle DISQUAC:

L'application du modèle DISQUAC [43] nécessite la connaissance de deux types de paramètres: Les paramètres géométriques et énergétiques.

Les paramètres géométriques sont les fractions volumiques ( $r_i$ ) et les fractions de surfaces ( $q_i$ ). Ces deux grandeurs sont calculées par la méthode de contribution de groupe développée par Bondi [44]. Ces paramètres sont reportés dans le **tableau IV.10**. Les systèmes étudiés sont considérés comme possédant quatre types de surface :

- une surface aliphatique de type "a" (groupes CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub>) dans les *n*-alcanes
- une surface aromatique de type "b" (groupes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) dans respectivement le biphényle, ou le dibenzofurane, et l'indole.
- une surface éther de type "e" (-O- dans l'éther cyclique) dans le dibenzofurane.
- une surface amine de type "n" (>NH) dans l'indole.

Les paramètres énergétiques ( $g_{st}/RT$ ) et ( $h_{st}/RT$ ) de chaque contact ont été soit pris dans des tables soit ajustés sur des valeurs expérimentales de  $G^E$  et  $H^E$ . La dépendance en température des paramètres d'interaction est exprimée en termes de coefficients d'échange DIS et QUAC [45],  $C_{st,l}^{DIS}; C_{st,l}^{QUAC}$  où  $s \neq t$  sont deux surfaces de contact présentes dans le mélange et  $l = 1$  (énergie de Gibbs);  $l = 2$  (enthalpie),  $l = 3$  (capacité thermique).

Pour l'estimation des coefficients d'activité en phase liquide, nous avons testé des modèles basés sur la notion de la composition locale. Concernant la procédure adoptée et comme le montre la relation **IV.2**, l'ajustement des paramètres s'est effectué en recherchant un minimum d'une fonction objectif, dépendant des paramètres d'interactions et de l'écart entre les températures mesurées et les valeurs calculées par le modèle à tester.

$$F_O = \frac{1}{N} \left\{ \sum_i (T_{i,\text{exp}} - T_{i,\text{cal}}) \right\}^2 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad \text{IV.2}$$

$T_{i,\text{exp}}$  est la température expérimentale,  $T_{i,\text{cal}}$  la température calculée et N le nombre de points expérimentaux. L'écart quadratique moyen sur la température est évalué à l'aide de la relation **IV.3** et la déviation principale absolue ( $\Delta T$ ) est donnée par la relation (**IV.4**)

$$\sigma_T = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{T_{i,\text{exp}} - T_{i,\text{cal}}}{T_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{IV.3}$$

$$\Delta T = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |T_{i,\text{exp}} - T_{i,\text{cal}}| \quad \text{IV.4}$$

Les valeurs des coefficients d'activité calculés au moyen du modèle à appliquer sont comparées à celles obtenues expérimentalement, en calculant les déviations quadratiques définies par l'équation **IV.5**. La déviation principale absolue est donnée par l'équation (**IV.6**).

$$\sigma_\gamma (\%) = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{\gamma_{i,\text{exp}} - \gamma_{i,\text{cal}}}{\gamma_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right]^{1/2} \times 100 \quad \text{IV.5}$$

$$\Delta\gamma = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\gamma_{i,\text{exp}} - \gamma_{i,\text{cal}}| \quad \text{IV.6}$$

**Tableau IV.10:** Volumes et surfaces relatifs des groupes fonctionnels étudiés selon DISQUAC

Groupe	$r_G$	$q_G$	Référence
-CH <sub>3</sub>	0.79848	0.73103	[46]
-CH <sub>2</sub> -	0.59755	0.46552	[46]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	2.67757	1.83793	[46]
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.8248	2.0724	[46]
CH (cycle aromatique)	0.4708	0.3454	[47]
H (cycle aromatique)	0.1473	0.2344	[47]
-O-	0.21612	0.20690	[48]
>NH	0.47196	0.34138	[48]

Les mélanges {dibenzofurane + *n*-alcanes} sont constitués de trois surfaces (groupes): type a, aliphatiques (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), en *n*-alcanes; type b, aromatique dans le dibenzofurane, et type e, l'oxygène (-O- dans le dibenzofurane). Les paramètres géométriques des groupes cités dans ce travail sont disponibles dans la littérature [49]. Pour le dibenzofurane,

$r = 5,2766$ ,  $q = 3,44140$ ,  $\alpha_b = 0,9399$ ,  $\alpha_e = 0,0606$ . Ces surfaces génèrent trois contacts: (a,b); (a,e) et (b,e). Le contact (a,b) est supposé être caractérisé par des paramètres d'interaction purement dispersifs égaux à ceux des mélanges naphthalène +  $n$ -alcane [49]. Les paramètres d'interaction pour les contacts (a,e) et (b,e) sont représentés par les coefficients d'échange DIS et QUAC. A cause du manque de données expérimentales pour les systèmes étudiés, les paramètres d'interaction QUAC utilisés pour les contacts (a,e) et (b,e) sont ceux indiqués pour les systèmes éther aromatique ( $C_6H_5-(CH_2)_n-O-CH_3$ ) +  $n$ -alcane [50]. Le **tableau IV.11** montre les valeurs des paramètres d'interaction pour les contacts mentionnés. Les déviations moyennes  $\sigma_T$  sur les températures et les écarts quadratiques moyens  $\sigma_\gamma$  sur les coefficients d'activité sont rapportés également dans le **tableau IV.12**.

**Tableau IV.11:** Coefficients d'interéchange dispersive,  $C_{st,l}^{DIS}$  et  $C_{st,l}^{QUAC}$  ( $l = 1$ , énergie de Gibbs;  $l = 2$ , enthalpie;  $l = 3$ , capacité thermique), pour les contacts (s,t).

Contact	$n$	$C_{st,1}^{DIS}$	$C_{st,2}^{DIS}$	$C_{st,3}^{DIS}$	$C_{st,1}^{QUAC}$	$C_{st,2}^{QUAC}$	$C_{st,3}^{QUAC}$
(a,e)	$n < 24$	39.2	27.5	20	-0.5	-1	20
(a,e)	$n \geq 24$	39.7	27.5	20	-0.5	-1	20
(b,e)		34.5	27.33		6	12	

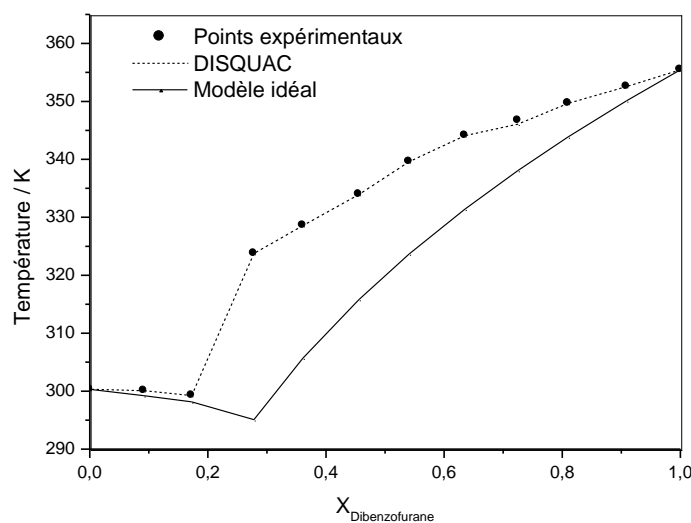
type a:  $CH_3$ ,  $CH_2$  dans  $n$ -alcanes; type b: aromatique dans HAP; type e : -O- dans dibenzofurane  
 $n$  : nombre de carbone

L'utilisation des paramètres d'interéchange pour le contact (a,e) et (b,e) a conduit aux résultats très satisfaisantes. La bonne performance de DISQUAC pourrait être due au fait que ces paramètres sont adéquats. En fait, les paramètres d'interéchange pour le contact (b,e) ont été évalués sur des données binaires d'un éther aromatique avec un  $n$ -alcane ( $n$ -heptane), et il apparaît que le contact (b,e) dans le système dibenzofurane +  $n$ -alcane est presque le même que celui dans l'éther aromatique +  $n$ -heptane [50].

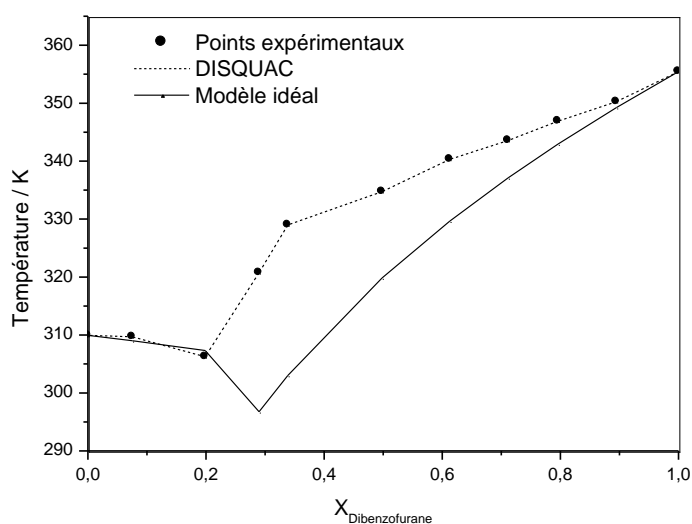
**Tableau IV.12:** Ecarts quadratiques sur les températures ( $\sigma_T$ ) et les déviations relatives moyennes sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système dibenzofurane (1) +  $n$ -alcane (2).

$n$ -alcane	$N$	DISQUAC			
		$\sigma_T$	$\Delta_T / K$	$\sigma_\gamma$	$\Delta_\gamma$
$n-C_{18}$	10	0.0087	2.6	0.06	0.081
$n-C_{20}$	09	0.016	4.0	0.11	0.13
$n-C_{24}$	09	0.0043	1.2	0.036	0.035
$n-C_{25}$	10	0.0053	1.6	0.083	0.071
$n-C_{30}$	09	0.0079	2.5	0.13	0.14

$N$ : le nombre de points expérimentaux



**Figure IV.17:** Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + n-octadécane (2).



**Figure IV.18:** Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + n-éicosane (2).

#### IV.8.2. Application du modèle UNIFAC modifié:

Dans cette partie de notre travail, deux versions de la méthode UNIFAC modifié Gmehling et al. [51-56] et Larsen et al. [51,57] ont été utilisés pour décrire les propriétés thermodynamiques des systèmes contenant les aromatiques polycycliques avec les *n*-alcane. Après avoir défini les différents systèmes utilisés, les molécules mises en jeu sont subdivisées en différents groupes ; Le découpage des molécules en groupements fonctionnels est la base du concept de la théorie des groupes. D'une manière générale, pour les composés aromatiques, nous avons défini les groupes AC et ACH (appartenant au même groupe principal AC) pour le biphenyl, AC, ACH et ACO pour le dibenzofurane et AC, ACH et

CHNH pour l'indole. Pour les *n*-alcane, nous avons défini deux groupes aliphatiques, CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> (**Tableau IV.13**). L'ensemble des groupes définis ainsi que leurs paramètres énergétiques et structuraux, de surface et de volume, sont présentés dans les **tableaux IV.14 à IV.17** [51-56].

**Tableau IV.13:** Découpage des molécules en groupements fonctionnels (UNIFAC modifié)

Composé	Version Dortmund	Version Lyngby
Dibenzofurane	8 ACH, 3 AC, 1 ACO	8 ACH, 3 AC, 1 ACO
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	16 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	16 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	18 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	18 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	22 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	22 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	23 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	23 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	28 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	28 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>

**Tableau IV.14:** Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC Dortmund)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	R <sub>K</sub>	Q <sub>K</sub>
<i>n</i> -alcane CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	0.6325	1.0608
	2	CH <sub>2</sub>	0.6325	0.7081
	3	CH	0.6325	0.3554
	4	C	0.6325	0.0000
Aromatique ACH	5	ACH	0.3763	0.4321
	6	AC	0.3763	0.2113
Ether CHO	7	CHO	1.1434	0.8968
CHNH	9	CHNH	1.3680	0.7268

**Tableau IV.15:** Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC Dortmund)

m	n	A <sub>mn</sub> (K)	B <sub>mn</sub>	C <sub>mn</sub> (K <sup>-1</sup> )	m	n	A <sub>mn</sub> (K)	B <sub>mn</sub>	C <sub>mn</sub> (K <sup>-1</sup> )
1	5	114.20	0.0933	0.0000	1	7	7.339	-0.4538	0.0000
5	1	16.070	-0.2998	0.0000	7	1	47.200	0.3575	0.0000
5	7	139.20	-0.6500	0.0000	5	9	139.67	0.03769	0.0000
7	5	-45.33	-0.4223	0.0000	9	5	105.63	-0.6067	0.0000

**Tableau IV.16:** Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC Lyngby)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	$R_K$	$Q_K$
<i>n</i> -alcane CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	0.9011	0.8480
	2	CH <sub>2</sub>	0.6744	0.5400
	3	CH	0.4469	0.2280
	4	C	0.2195	0.0000
Aromatique ACH	5	ACH	0.5313	0.4000
	6	AC	0.3652	0.1200
Ether CHO	7	CHO	0.6908	0.6500
CHNH	9	CHNH	0.9795	0.6240

**Tableau IV.17:** Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC Lyngby)

m	n	$A_{mn}$ (K)	$B_{mn}$	$C_{mn}$ (K <sup>-1</sup> )	m	n	$A_{mn}$ (K)	$B_{mn}$	$C_{mn}$ (K <sup>-1</sup> )
1	5	62.88	-0.2493	1.1030	1	7	230.50	-1.3280	-0.2493
5	1	-1.447	-0.5638	-1.6120	7	1	369.90	-1.5420	-3.2280
5	7	82.86	0.6106	-0.7392	5	9	29.25	-0.1847	-2.1930
7	5	125.20	-1.0930	0.5898	9	5	188.90	0.9741	8.7320
1	9	248.00	-1.8000	0.9722	7	9	13.40	-0.3964	0.0000
1	9	149.50	1.3360	0.0000	9	7	92.97	0.0000	0.0000

#### IV.8.2.1. Discussion des résultats:

Les deux méthodes de contributions de groupes précédentes ont été utilisées pour calculer les propriétés thermodynamiques (coefficients d'activité) de systèmes contenant le dibenzofurane (HAP polaire) en solution dans les *n*-alcane allant du *n*-C<sub>18</sub> au *n*-C<sub>41</sub>. Les estimations obtenues à l'aide de ces modèles ne sont généralement pas équivalentes entre elles et les équilibres liquide-solide de ces systèmes ne sont pas estimés d'une manière satisfaisante. Pour l'ensemble des systèmes, Le calcul des écarts quadratiques moyens sur les coefficients d'activité, permet d'obtenir avec UNIFAC proposé par Larsen et al. des meilleurs écarts (11.64 %) que dans le cas de l'application de la version de Gmehling et al. (21.61 %). Le **Tableau IV.18** montre que la version de Lyngby permet d'obtenir un résultat intéressant: 2.938 % dans le cas du système binaire dibenzofurane/*n*-C<sub>18</sub>

(voir **Figure IV.19**). La mauvaise performance du modèle UNIFAC modifié peut être attribuée à une description inadéquate des interactions entre les molécules de dibenzofurane et des composés aliphatiques, qui ne reflète pas la réalité des phénomènes physico-chimiques mises en jeu. Du point de vue structural et énergétique, le groupement éther (-O-) considéré dont les paramètres sont tabulés (**Tableaux IV.14** et **IV.17**) n'est pas semblable à celui de l'éther cyclique dans le dibenzofurane. Sur la **figure IV.5** sont représentées les courbes de solubilité obtenues expérimentalement et juxtaposées aux courbes théoriques obtenues en utilisant les modèles prédictifs étudiés, ainsi qu'aux courbes représentant la solution idéale (coefficient d'activité égal à l'unité). Dans ce mélange, un écart quadratique moyen sur les températures ( $\sigma_T$ ) de 3.05 % a été ainsi obtenu en utilisant la version de Lyngby, par contre les estimations données par la version Dortmund se trouvent loin des solubilités expérimentales ( $\sigma_T = 6.72$  %). Sur les **figures IV.20** et **IV.21** sont représentées les évolutions des coefficients d'activité du système {dibenzofurane (1) + *n*-C<sub>18</sub> (2)}, {dibenzofurane (1) + *n*-C<sub>25</sub> (2)}, et {dibenzofurane (1) + *n*-C<sub>30</sub> (2)}. Pour un nombre total de points expérimentaux égal à 47 des Cinq systèmes binaires étudiés, La version du Lyngby doit donc être utilisée préférentiellement à la version Dortmund pour représenter et comparer les évolutions des coefficients d'activité des systèmes {dibenzofurane + *n*-alcane}.

**Tableau IV.18:** Ecart quadratique moyen sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système dibenzofurane (1) + *n*-alcane (2).

<i>n</i> -alcane	<i>N</i>	UNIFAC modifié	UNIFAC modifié
		(Dortmund)	(Lyngby)
		$\sigma_\gamma$ (%)	$\sigma_\gamma$ (%)
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	10	20.21	2.94
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	09	21.92	4.36
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	09	24.67	8.15
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	10	22.57	8.38
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	09	17.00	11.52
<b>Ensemble des systèmes</b>	<b>47</b>	<b>21.29</b>	<b>7.01</b>

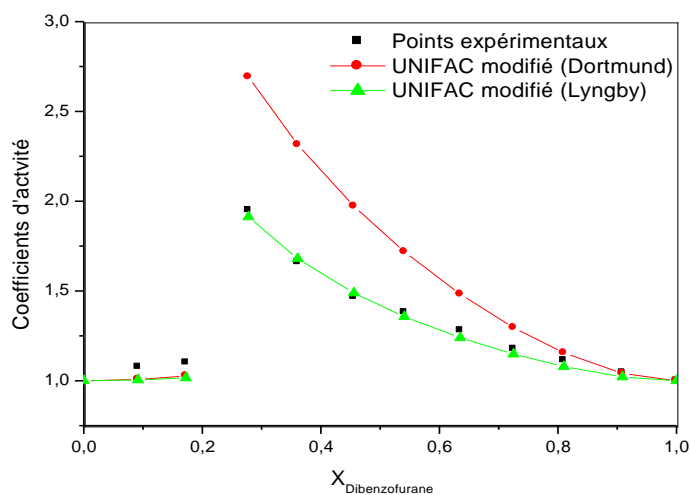


Figure IV.19: Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) + n-C<sub>18</sub> (2)

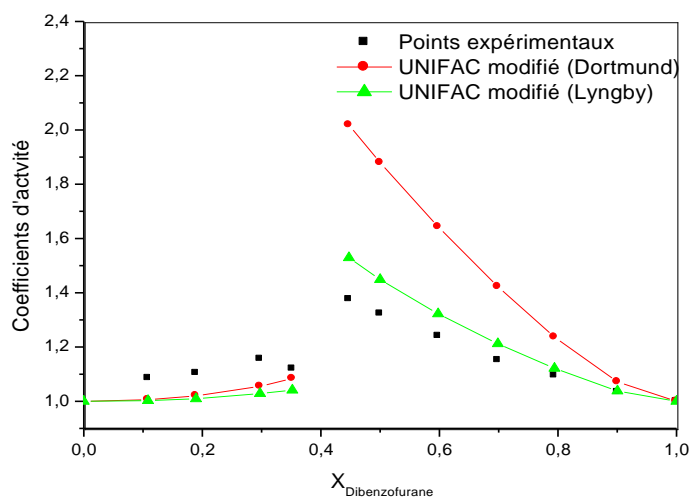


Figure IV.20: Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) + n-C<sub>25</sub> (2)

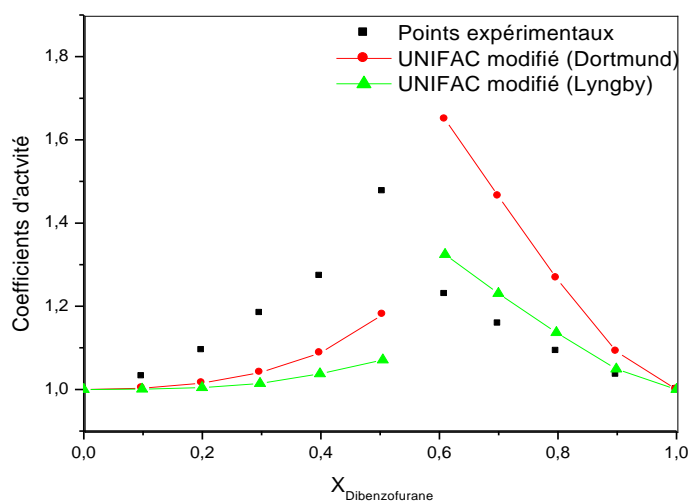


Figure IV.21: Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) + n-C<sub>30</sub> (2)

### IV.8.3. Comparaison de la performance des modèles testés:

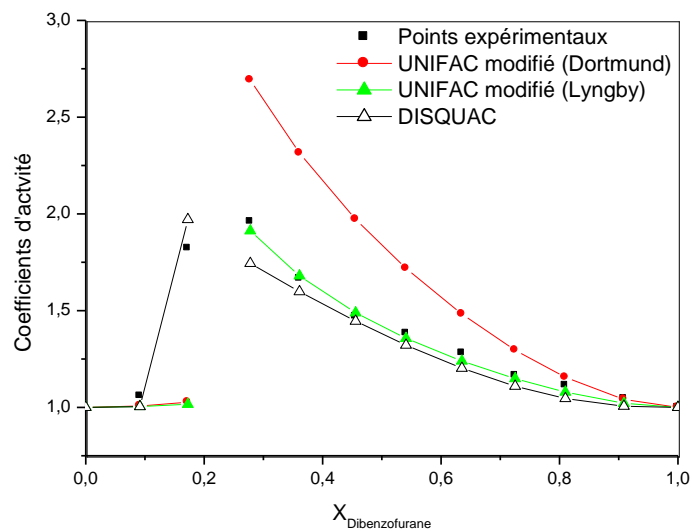
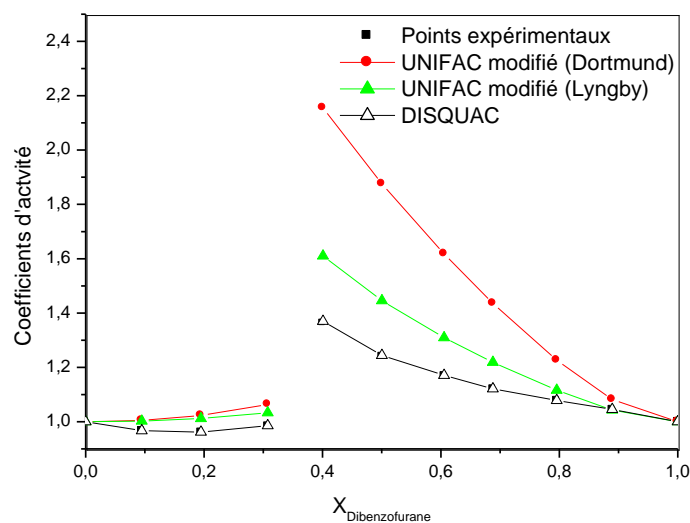
Les modèles prédictifs testés sont basés sur une théorie prévisionnelle des méthodes d'additivité des sous structures, appelées méthodes de contribution de groupes, permettant la détermination de la loi de variation des coefficients d'activité, avec la composition de la solution. La qualité d'une telle méthode dépend de la performance du modèle considéré et de sa capacité à décrire un système donné ; les systèmes non-polaires sont ainsi beaucoup plus faciles à traiter que les systèmes fortement polaires {dibenzofurane (1) + *n*-alcanes (2)}. Le modèle qui prédit correctement des propriétés thermodynamiques comme l'équilibre solide-liquide est sans doute le plus intéressant à appliquer ; il en est ainsi pour UNIFAC modifié et le modèle DISQUAC. Une étude comparative des performances de ces méthodes sera présentée dans cette partie de notre travail. Sur les **figures IV.22 à IV.24**, les calculs théoriques sont comparés aux résultats obtenus expérimentalement en utilisant les modèles testés.

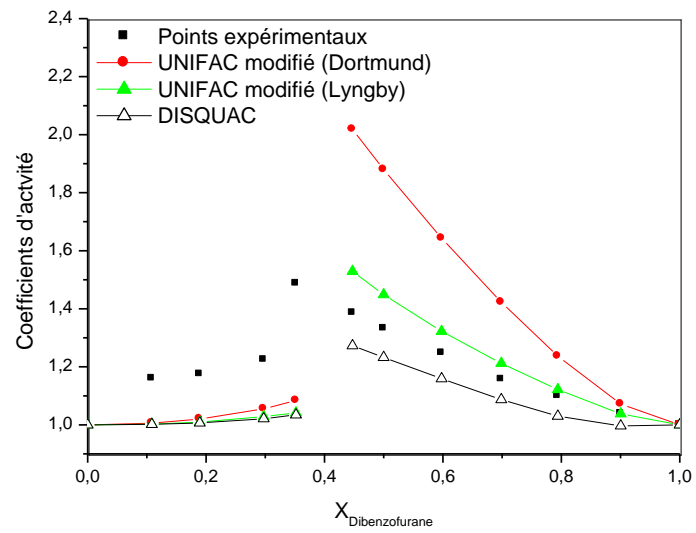
Les écarts sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) obtenus des systèmes considérés, dans le cas de l'application des modèles prédictifs testés, sont présentés dans le **tableau IV.19**. Il apparaît que le modèle DISQUAC présente mieux l'évolution des coefficients d'activité des systèmes considérés en comparaison avec les performances des deux versions du modèle UNIFAC modifié, ceci en tenant compte des paramètres d'interactions originaux des auteurs.

La qualité des estimations obtenues avec les paramètres publiés dans la littérature ne semble pas dépendre de la longueur de la chaîne des *n*-alcanes. Cette observation concerne les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les estimations fournies par le modèle de Larsen sont raisonnables et tout à fait acceptables pour une méthode prévisionnelle. 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).

**Tableau IV.19:** Ecart quadratique moyen sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système Dibenzofurane (1) + *n*-alcane (2).

Système	N	DISQUAC	UNIFAC	modifié
		Dortmund		Lyngby
		$\sigma_\gamma$ (%)	$\sigma_\gamma$ (%)	$\sigma_\gamma$ (%)
Dibenzofurane + <i>n</i> -C <sub>18</sub>	10	6	20.21	2.94
Dibenzofurane + <i>n</i> -C <sub>20</sub>	09	11	21.92	4.36
Dibenzofurane + <i>n</i> -C <sub>24</sub>	09	3.6	24.67	8.15
Dibenzofurane + <i>n</i> -C <sub>25</sub>	10	8.3	22.57	8.38
Dibenzofurane + <i>n</i> -C <sub>30</sub>	09	13	17.00	11.52
<b>Ensemble des systèmes</b>	<b>47</b>	<b>8.33</b>	<b>21.29</b>	<b>7.01</b>

**Figure IV.22:** Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + *n*-C<sub>18</sub> (2).**Figure IV.23:** Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + *n*-C<sub>24</sub> (2).



**Figure IV.24:** Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + n-C<sub>25</sub> (2).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.E. Coon, W.B. Sediawan, J.E. Auwaerter, E. McLaughlin. Solubilities of families of heterocyclic polynuclear aromatics in organic solvents and their mixtures. *J. Solution Chem.* 17 (1988) 519-534.
- [2] A. Chikh Baelhadj, O. Dahmani, R. Mahmoud, N. Foudil Cherif. Solid-liquid equilibria of binary and ternary systems consisting of docosane, dibenzofuran and biphenyl: experimental data and prediction with DISQUAC model. *J. Mol. Liq.*, 198 (2014) 134-138.
- [3] S.L. Hafsaoui, R. Mahmoud. Solid-liquid equilibria of binary systems containing *n*-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran prediction with UNIFAC model. *J. Therm. Anal. Calorim.* 88 (2007) 565-570.
- [4] R. Mahmoud, R. Solimando, M. Bouroukba, M. Rogalski. Solid-liquid equilibrium and excess enthalpy measurements in binary {dibenzofuran or xanthene + normal long-chain alkane} systems. *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 433–436.
- [5] A. Aoulmi, M. Bouroukba, R. Solimando, M. Rogalski. Thermodynamics of mixtures formed by polycyclic aromatic hydrocarbons with long chain alkanes. *Fluid Phase Equilib.*, 110 (1995) 283-297.
- [6] K. Khimeche, Y. Boumrah, M. Benziane, A. Dahmani, Solid–liquid equilibria and purity determination for binary *n*-alkane + naphthalene systems. *Thermochim. Acta*, 444 (2006) 166-172.
- [7] M. Benziane, K. Khimeche, A. Dahmani, S. Nezar, D. Trache, Experimental determination and prediction of (solid + liquid) phase equilibria for binary mixtures of heavy alkanes and fatty acids methyl esters. *J. Therm. Anal. Calorim.* 112 (2013) 229-235.
- [8] A.J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous *n*-alkane series ( $C_{18}$  to  $C_{38}$  and  $C_{41}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{46}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{54}$ , and  $C_{60}$ ). *J. Chem. Eng. Data*, 48 (2003) 497-513.
- [9] J.C. van Miltenburg, H.A.J. Oonk, V. Metivaud, Heat Capacities and Derived Thermodynamic Functions of *n*-Nonadecane and *n*-Eicosane between 10 K and 390 K. *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 715-720.
- [10] A.A. Schaerer, C.J. Busso, A.E. Smith, L.B. Skinner. Properties of pure normal alkanes in the  $C_{17}$  to  $C_{36}$  range. *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2017-2019.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [11] V. Chevallier, M. Bouroukba, D. Petitjean, D. Barth, P. Dupuis, M. Dirand. Temperatures and enthalpies of solid-solid and melting transitions of the odd numbered *n*-alkanes C<sub>21</sub>, C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub>, and C<sub>29</sub>. *J. Chem. Eng. Data* 46 (2002) 1114-1122.
- [12] W E. Acree. Thermodynamic properties of organic compounds: enthalpy of fusion and melting point compilation. *Thermochim. Acta* 189 (1991) 37-56.
- [13] V. Metivand, F. Rajabalee, D. Mondieig, Y. Haget, M.A. Cuevas-Diarte. Solid-solid and solid-liquid equilibria in the heneicosane-docosane binary system *Chem. Mater.* 11 (1999) 117-122.
- [14] U. Domanska, D. Wyrzykowska-Stankiewicz. Enthalpies of fusion and solid-solid transition of even-numbered paraffins C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>54</sub> and C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>. *Thermochim. Acta* 179 (1991) 265–271.
- [15] L. Brecevic, J. Garside. Solubilities of tetracosane in hydrocarbon solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 38 (1993) 598-601.
- [16] K. Kniaz. Influence of size and shape effects on the solubility of hydrocarbons: the role of the combinatorial entropy. *Fluid Phase Equilib*, 38 (1991) 35– 46.
- [17] R. Mahmoud, R. Solimando, M. Rogalski. Solid-liquid equilibria of systems containing pyrene and long chain normal-alkanes. *Fluid Phase Equilib.* 148 (1998) 139–146.
- [18] J.C. Company. Mesure et interprétation des équilibres de cristallisation de solutions de paraffines lourdes et d'hydrocarbures aromatiques. *Chem. Eng. Sci*, 28 (1973) 318–323.
- [19] D. Mondieig, F. Rajabalee, V. Metivaud, H.A.J. Oonk, M.A. Cuevas-Diarte. *n*- Alkane Binary Molecular Alloys. *Chem. Matter*, 16 (2004) 786-798.
- [20] H. Le Chatelier. *Bull.Soc.Fr. Minéral.*1887, 10, 203.
- [21] S.L. Boersma. A theory of differential thermal analysis and new methods of measurement and interpretation. *J. Am. Cer. Soc.*, 38 (1955) 281-283.
- [22] E. Calvet. Emploi du microcalorimètre différentiel et à compensation par effet Peltier en analyse thermique différentielle quantitative. *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 319-323.
- [23] E. Calvet, F Camia. Sur l'obtention des courbes de thermogénèse à partir des courbes enregistrées au microcalorimètre E. Calvet. *J. Chim. Phys.*, 55 (1958) 818-826.
- [24] E.S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, N Brenner. Principle of differential scanning calorimeter. *Anal. Chem.*. 36 (1964) 1238-1245.
- [25] M.J. O'Neill. Measurement of exothermic transitions by Differential Scanning Calorimetry. *Anal. Chem.*, 47 (1975) 630-637.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [26] J.Hakl. Power scanning calorimetry (PSC). *Thermochim. Acta*, 85 (1985) 357-359.
- [27] G. Lombardi. (Ed) For better thermal analysis. International Confederation for Thermal Analysis(ICTA). Rome, 1977.
- [28] J. Hill (Ed.), For Better Thermal Analysis and Calorimetry, ICTA, III 1991.
- [29] E.S. Watson, M. J. O'Neil. A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1233-1238.
- [30] M.J. O'Neill. Single element heater arrangement for an analytic instrument. United States Patent, 3, 527, 923, September 8, 1970.
- [31] M.J. O'Neill. Baseline control for a differential scanning calorimeter. United States Patent. 4. 530. 608. July 23. 1985.
- [32] E.L. Dosch. A scanning calorimeter based on a transistor junction, *Thermochim. Acta*, 8 (1974) 93-95.
- [33] M. O'Neill, Circuit for heating and sensing with a single element. United States Patent 5.098, 196, March 24, 1992.
- [34] R.L. Danley. Power compensation differential scanning calorimeter. United States Patent 6, 428, 203. August 6, 2002.
- [35] C.Y Zahra, A. M. Zahra, The Perkin Elmer 1020 series thermal analysis. *Thermochim. Acta*. 276 (1996) 161-174.
- [36] A. Briard. Caractérisation thermodynamique et structurale de mélanges multiparaffiniques synthétiques et réels. Aspects de leur cristallisation, Thèse de doctorat, INP Lorraine, 2002.
- [37] A. Müller, W. B. Saville. Further X-Ray measurements on long-chain compounds (n-hydrocarbons). *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 599-663.
- [38] A. Müller. A further x-ray investigation of long chain compounds (n-hydrocarbon). *Proc. Roy. Soc. London A120* (1928) 437-459.
- [39] A. Müller. An X-Ray investigation of normal paraffins near their melting points. *Proc. Roy. Soc. A127* (1930) 514-530.
- [40] A. Müller, K. Lonsdale. The low-temperature form of C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>. *Acta Cryst.* 1 (1948) 129-134.
- [41] G. Tammann. *Aggregatzustände*. Leopold Voss Verlag, Leipzig, 1922.
- [42] J.W. Kang, V. Diky, M. Frenkel. New modified UNIFAC parameters using critically evaluated phase equilibrium data. *Fluid Phase Equilib.* 388 (2015) 128-141.
- [43] H.V. Kehiaian. Group contribution methods for liquid mixtures: a critical review. *Fluid Phase Equilib.*, 13 (1983) 243-252.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [44] A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, Wiley, New York, (1968).
- [45] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 4. Application of the DISQUAC model to mixtures of 1-alkanols with primary or secondary linear amines. Comparison with Dortmund UNIFAC and ERAS results. Fluid Phase Equilib. 168 (2000) 31-58.
- [46] H.V. Kehiaian, J.-P.E. Grolier, G.C. Benson. Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasichemical theory in terms of group surface interactions. J. Chim. Phys. 75 (1978) 1031-1048.
- [47] U. Domanska, M. Zawadzki, J.A. González. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. X. Phase equilibria for binary systems formed by imidazoles and hydrocarbons: experimental data and modelling using DISQUAC. J. Chem. Thermodyn., 42 (2010) 545-552.
- [48] M.R. Tiné, H. V. Kehiaian. A comparative study of thermodynamic properties on *n*-alkane or cycloalkane mixtures with aliphatic linear or heterocyclic molecules containing the same functional groups. Fluid Phase Equilib., 32 (1987) 211-248.
- [49] J.A. González, M. Zawadzki, U. Domanska. Thermodynamics of mixtures containing polycyclic aromatic hydrocarbons. J. Mol. Liq. 143 (2008) 134-140.
- [50] B. Marongiu, A. Piras, S. Porcedda, E. Tuveri. Excess enthalpies of aromatic ether or aromatic ketone(1) + *n*-heptane(2) mixtures. DISQUAC analysis. J. Thermal Anal. Calorim. 92 (2008) 137-144.
- [51] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. AIChE J., 21 (1975) 1086-1099.
- [52] U. Weidlich, J. Gmehling. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$  and  $\gamma^\infty$ . Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 1372-1381.
- [53] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 178-193.
- [54] J. Gmehling, J. Lohmann, A. Jakob, J.D. Li, R.A. Joh. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension. Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 4876-4882.
- [55] J. Gmehling, R. Wittig, J. Lohmann, R.A. Joh. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension. Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 1678-1688.
- [56] A. Jacob, H. Grensemann, J. Lohmann, J. Gmehling. Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5. Ind. Eng. Chem. Res. 45

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- (2006) 1924–1933.
- [57] B.L. Larsen, P. Rasmussen, A. Fredenslund. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2274–2286.
- [58] Boudouh, I., Etude expérimentale et modélisation des équilibres entre phases de mélanges hydrocarbonés. University of Biskra: 2019.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

La première partie de ce travail a été consacrée à la détermination expérimentale de systèmes modèles de type {Dibenzofurane + *n*-alcane}. Nous avons mesuré les équilibres liquide-solide d'une série de systèmes formés par le dibenzofurane et les *n*-alcane tels que le *n*-octadécane, le *n*-eicosane, le *n*-tétracosane, le *n*-pentacosane, et le *n*-triacontane. Une base de données est ainsi constituée. Les cinq systèmes de la série homologue étudiée sont à eutectique simple. Pour chaque système, la température eutectique ( $T_E$ ) est légèrement inférieure à la température de fusion de l'aliphatique pur et la fraction eutectique ( $X_E$ ) augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de l'aliphatique ( $N_C$ ).

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

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

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

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

Les méthodes de contribution de groupes considérées ont été d'abord utilisées pour décrire les propriétés thermodynamiques des systèmes contenant un aromatique polycyclique (dibenzofurane) avec les n-alcanes. Les estimations obtenues à l'aide de ces modèles ne sont

généralement pas équivalentes entre elles. La modification du modèle UNIFAC proposée par Gmehling et al. a donné des prédictions moins satisfaisantes. La contribution du terme combinatoire aux coefficients d'activité est la différence principale entre les deux versions du modèle. Le modèle de Larsen et al. est basé sur la théorie de Flory-Huggins alors que Gmehling et al. ont considéré l'expression de Staverman-Guggenheim, telle qu'elle a été utilisée à l'origine dans le modèle UNIFAC. Dans le cas des mélanges formés d'un aromatique polycyclique et d'alcanes à longue chaîne considérés dans cette étude, les deux versions du modèle conduisent à des estimations différentes du terme combinatoire. Celui-ci impose la partition entre les termes combinatoires et énergétiques des coefficients d'activité.

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

Ce qui concerne le modèle DISQUAC, la prédiction avec ce modèle fournit des résultats assez proches des données réelles d'équilibre solide-liquide. Cependant, dans le cas des systèmes binaires constitués de dibenzofurane ou de l'indole, ce modèle donne des résultats notablement éloignés des données expérimentales. Nous avons attribué cette mauvaise prédiction à l'utilisation des paramètres d'interéchange relatifs aux contacts (a,e) et (b,e) disponibles dans la littérature et que nous avons jugé non adéquats. En effet, ces paramètres correspondent à une structure qui n'est pas exactement similaire à celle du dibenzofurane. De ce fait, ces paramètres ont été réajustés sur nos données expérimentales. En testant à nouveau le modèle DISQUAC avec les paramètres réajustés, les résultats des calculs se sont améliorés.

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 des modèles à contribution de groupes (ASOG, Chem-UNIFAC ...).

## **ANNEXES**

### ANNEXE 1

#### CALORIMETRE DIFFERENTIEL UTILISE



**Figure A.1** : Calorimètre différentiel à balayage ésilu (DSC 7 - Perkin Elmer)

#### Caractéristiques techniques

- Four à T maximale égale à 800°C
- Précision en température:  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$
- Sensibilité 0.1  $\mu\text{V}/\text{mW}$
- Atmosphère inerte.

#### 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 25 et  $90^{\circ}\text{C}$ .

### ANNEXE 1

#### CALORIMETRE DIFFERENTIEL UTILISE



**Figure A.2 :** Calorimètre différentiel à balayage ésilu (DSC 204F1 Phoenix ASC, Netzsch)

#### Caractéristiques techniques

- Gamme des températures: -180 à 700°C
- Gamme des vitesses de chauffage: 0.001 à 200 °C/min
- Refroidissement par air comprimé: 25 à 700°C
- Refroidissement par échangeur air-air: -85 à 600°C
- Refroidissement par azote liquide automatisé: -180 à 700°C.
- Sensibilité: 0.002 mW.
- Précision:  $\pm 0.1^\circ\text{C}$

#### Conditions opératoires

- Vitesse de chauffe: 0.8°C/min
- Masse de l'échantillon:  $5 \pm 0.5$  mg
- Débit de l'azote pur: 20 ml/mn sous 1.4 bar
- Gamme des températures: entre 25 et 90°C.

## Résumé:

A cause de la complexité du transport des fluides de gisement dans l'industrie, notre étude préalablement intéressés à la modélisation de solubilités de mélanges binaire formés du Dibenzofurane en solution dans des n-alcane (série homologue) par des méthodes basée sur les contributions de groupes. Afin d'estimer leurs propriétés thermodynamiques.

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

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

**Mot clés:** Coefficient d'activité, Equilibres solide-liquide, Méthode de contribution de groupes, UNIFAC, n-alcane, Dibenzofurane, DISQUAC.

## Abstract:

Due to the complexity of the transport of reservoir fluids in industry, our study previously interested in the modeling of solubility of binary mixtures formed of dibenzofuran in solution in n-alkanes (homologous series) by methods based on the contributions of groups. In order to estimate their thermodynamic properties.

For the study of the solid-liquid equilibrium of these systems, the modified UNIFAC model was applied in its two versions of Gmehling and Larsen, as well as the DISQUAC model, taking into account the energy interactions between the functional groups.

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

**Key words:** Activity coefficient, Solid-liquid equilibrium, Group contribution method, UNIFAC, n-alkanes, Dibenzofuran, DISQUAC.

## ملخص:

نظرا لصعوبة نقل المواد البترولية, تطرقنا لدراسة محاكاة ذوبا نية الخلائط الثنائية المكونة من الدبنزوفيران في محلول الألكانات الخطية عن طريق طرق إسهام مجموعة من أجل دراسة التوازن سائل-صلب لهذه الأنظمة قمنا بتطبيق نموذج إينفاك المطور بنسخته قيمليينق و لرسن مع الأخذ بالاعتبار التأثيرات الطاقوية بين المجموعات الوظيفية للجزيئات.

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

**الكلمات المفتاحية:** معاملات الفعالية, التوازن سائل-صلب, طرق إسهام مجموعة, UNIFAC, n-alkanes,

DISQUAC, Dibenzofurane