



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



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

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

Présenté par:
Mr SALMI Lakhdar
Mr DEBILI Oussama
Mr MDEKHEL A/ Ghani

Thème

**Etude du comportement thermodynamique
de mélanges binaires hydrocarbonés**

Soutenu publiquement le 25/05/2017 devant le Jury composé de:

Mme	N. LAMI	Président	M.A.A	Université d'El Oued.
Mr	L. HADDAD	Examineur	M.A.A	Université d'El Oued.
Mr	I. BOUDOUH	Rapporteur	M.A.A	Université d'El Oued.

2016/2017

Remerciements

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

Nous remercions particulièrement :

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

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

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

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

Nous tiens à exprimer mes vifs remerciements à A tous les membres du département de Génie des procédés et Petrochimie, je voudrais aussi exprimer toute ma gratitude et mes remerciements A tous mes collègues de promotion 2017.

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



Dédicace

*Premièrement et avant tous je dédie ce modeste travail a les
deux qui m'apportés le sens de la vie et le patience ... la bougie
de ma vie.*

*A Celle qui ne pense qu'à moi, ma très chère mère (que dieu me
le garde).*

*A Celui qui n'a cessé de m'aider avec indéfectible soutien, mon
très cher père (que dieu me le garde).*

*Mes chers frères que je respecte: Mohammed, Mabrouk,
Toufik, Imad.*

*Mes adorables sœurs : Rachida, Samia, Samira et Dalal et à
toute ma grande famille et Je dédie aussi à Salima .*

*Je dédie aussi à tous les amis :Abd ssamiaa, Khaled, Ali,
Mohammed, amine ,Abd Kader,Abd djabar,Khmissiet
sans oublier mon trinôme*

*A toutes les personnes qui ont contribuées de près ou de loin à
l'élaboration de ce travail.*

Lakhdar





Dédicace

*Premièrement et avant tous je dédie ce travail a les deux qui
m'apportés le sens de la vie et le patience ... la bougie de ma vie.*

Très chère ma mère.

Très cher mon père.

Mes frères : Khaoula , Houssam , Alla.

*Je dédie aussi a tous les amis : Abde nourre , Seghir , Eda , Nadir ,
Abde Hake , Amara , Omar , Houssin , Hamza , Ali , Ismail ,
Mohamed , Ramzi , Oussama , Alla , Mouaad , Yassin et Ahmed . et
tous les amis de 19 Mars 1962.*

A tous mes enseignants en particulier que aidé dans ce travail :

*Pour le professeur superviseur que j'exprimer ma gratitude et que
participer a la réalisation de cet travail (Boudouh Issam)*

Oussama





Dédicace

Premièrement et avant tous je dédie ce travail a les deux qui m'apportés le sens de la vie et le patience ... la bougie de ma vie.

Très chère ma mère.

Très cher mon père.

Mes frères : Laid ,Lamine ,Ahmed , Ali, Almohtezballah , Raouan.

Je dédie aussi a tous les amis : Ammar , Taher , Bachir , Toufik, Abdel Kamel ,Mohamed, Salim et Hossin . et tous les amis de Nakhla.

A tous mes enseignants en particulier que aidé dans ce travail :

Pour le professeur superviseur que j'exprimer ma gratitude et que participer a la réalisation de cet travail (Boudouh Issam)

Abdel gani



Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	01
CHAPITRE I: Concepts de base de thermodynamique des solutions moléculaires	
Introduction.....	03
I.1. Fonctions thermodynamique.....	03
I.1.1. Energie interne	03
I.1.2. Entropie.....	03
I.1.3. Enthalpie.....	04
I.1.4. Energie libre.....	04
I.1.5. Enthalpie libre.....	04
I.2. Grandeurs molaires partielles.....	04
I.2.1. Définition.....	04
I.2.2. Identité d'Euler.....	06
I.2.3. Relation de Gibbs-Duhem.....	06
I.2.4. Potentiel chimique.....	07
I.2.4.1. Potentiel chimique d'un corps pur.....	07
I.2.4.2. Activité chimique.....	08
I.2.4.3. Coefficients d'activité.....	08
I.2.4.4. Etat standard.....	09
I.2.4.5. Convention symétrique.....	09
I.2.4.6. Convention dissymétrique.....	09
I.2.4.7. Expressions du potentiel chimique.....	10
I.3. Les mélanges.....	11
I.3.1. Solutions idéales.....	11

I.3.2. Les grandeurs de mélange.....	12
I.3.3. Solutions réelles.....	13
I.3.4. Grandeurs d'excès.....	13
I.3.5. Coefficients d'activité et grandeurs d'excès.....	13
I.4. Notions sur les phases.....	14
I.4.1. La règle des phases.....	16
I.4.2. Variance d'un système.....	18
Chapitre II: NOTIONS SUR LES DIAGRAMME DE PHASES	
Introduction.....	19
II.1. Enjeux de la chimie-informatique.....	19
II.2. Notions sur les solubilités.....	20
II.3. Interactions intermoléculaires.....	20
II.4. Méthodologie de calcul des équilibres entre phases.....	21
II.4.1. Corps solide dissous dans un solvant ou un mélange de solvants.....	21
II.4.2. Équilibre liquide-vapeur.....	21
II.4.3. Équilibre liquide-liquide.....	22
II.4.4. Equilibre solide-liquide.....	22
II.5. Optimisation des paramètres d'interactions énergétiques.....	22
II.6. Analyse fonctionnelle et optimisation des processus chimiques.....	22
II.7. Notions de redondance et de fonction objectif.....	24
II.8. Procédure de calcul.....	25
II.8.1. Méthode du simplexe.....	27
II.8.2. Opérations de base dans l'application du simplexe.....	27

II.9. Description thermodynamique de l'équilibre liquide-solide (E.L.S).....	28
II.9.1. Conditions d'équilibre thermodynamique.....	28
II.9.2. Expression analytique du liquide.....	29
II.9.3. Courbes de refroidissement.....	30
II.9.4. Equation d'équilibre solide-liquide et transition du premier ordre.....	34
II.9.5. Courbe du liquide selon Schröder.....	35
II.9.6. Courbe du liquidus selon Malesinski.....	35
II.9.7. Cas des systèmes parfaits à eutectique simple.....	35
II.9.8. Transition de type lambda.....	36
Chapitre III: Méthodes prédictives et calcul des équilibres entre phases	
Introduction	
III.1.Le Coefficient d'Activité Fonctionnel Universel (UNIFAC).....	38
III.1.1.Partie combinatoire.....	39
III.1.2.Partie résiduelle	39
III.2.Modifications du modèle UNIFAC.....	41
III.2.1.Modification de Larsen (modèle de Lyngby)	41
III.2.2.Modification de Weidlich et Gmehling (modèle de Dortmund).....	43
III.3.Modèle du réseau rigide	43
Chapitre IV : Modélisation et interprétation des résultats	
Introduction.....	46
IV.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés.....	46
IV.2. Principe et procédure de mesure.....	47
IV.2.1.Appareillage D.S.C	47

IV.2.2. Principe des appareils de D.S.C.....	48
IV.2.3. D.S.C à compensation de puissance.....	49
IV.2.3.1. Réalisation.....	49
IV.2.3.2 Appareil à flux et à compensation.....	51
IV.3. D.S.C. à flux de chaleur.....	51
IV.3.1. Réalisation.....	52
IV.4. Caractéristiques des constituants étudiés.....	52
IV.4.1. Les alcanes normaux.....	52
IV.4.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	53
IV.5. Thermogrammes obtenus dans le cas d'un corps pur.....	53
IV.6. Cas des mélanges	54
IV.6.1. Préparation des échantillons.....	54
IV.6.2. Etalonnage de l'appareil	54
IV.7. Systèmes étudiés	55
IV.8. Evolution des compositions eutectiques.....	56
IV.9. Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés - UNIFAC	58
IV.10. Conclusions sur les propriétés thermodynamiques des systèmes{HAP + n-alcanes}	62

ANNEXES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

TABLE DES NOTATIONS

TABLE DES NOTATIONS

Lettres majuscules

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

TABLE DES NOTATIONS

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

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 ⁻¹ .K-1).
T	Température (K)
T°	Température de référence (K).
T_f	Température de fusion
T_{tr}	Température de transition
U	Energie interne (J).
U^E	Energie interne d'excès (J).
U^M	Energie interne du mélange (J).
$U^{M,id}$	Energie interne du mélange dans solution idéale(J).
V_{wk}	Volume de van der Waals (cm ³ . mol-1).
V_K	Volume molaire absolue propre du groupe K (cm ³ mol ⁻¹).
$V^{M,id}$	Volume mélange idéale.
V_m, v	Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)
$\bar{V}_i$	Volume molaire partiel du constituant i (cm ³ .mol ⁻¹).
X_m	Fraction molaire du groupe m dans la solution considérée.
x_i	Fractions molaires du constituant i.
Y	Fonction thermodynamique.
Y^M	Fonction de mélange.

TABLE DES NOTATIONS

$Y_{m,i}^*$	Fonction thermodynamiques identiques des constituants purs.
$\bar{Y}_i$	Grandeur molaire partielle du constituant i.
$\bar{s}_i$	Entropie molaire partielle du constituant i ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
Z	Nombre de coordinations d'un réseau.
Z	Nombre de coordinations.

Lettres minuscules

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

TABLE DES NOTATIONS

y_i	Fraction molaire du constituant i en phase vapeur.
x_i	Fractions molaires du constituant i.
x_{ij}	Relatif à la composition locale.

Lettres grecques :

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

TABLE DES NOTATIONS

μ_i^s, μ_i^l	Potentiel chimique du constituant i dans la phase liquide et solide.
Ω_{ij}	Facteur de poids.
∂	Dérivée partielle.
Δ	Paramètre de solubilité.
Σ	Longueur caractéristique de Lennard – Jones.
Δ	Accroissement fini d'une fonction ou d'une propriété.
$\Lambda_{i,j}$	Paramètre binaire ajustable dans le modèle de Wilson.
$\Gamma_k^{(i)}$	Coefficient d'activité résiduel du groupe k.

Exposants

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

TABLE DES NOTATIONS

Indices

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

Liste des figures

Liste des figures

Figures	N ^o
Figure I.1: Groupements fonctionnels présents dans le mélange (acétone + diméthyléther)	22
Figure II.8 : Diagramme de phases d' système à eutectique simple	28
Figure II.9 : Courbes de refroidissement [26]	29
Figure II.10 : Transition de type lambda [25]	34
Figure IV.1 : Appareil Boersm	46
Figure IV.2 : D.S.C à compensation : les micro-fours (Documentation Perkin-Elmer)	47
Figure IV.3 : principe de la régulation	48
Figure IV.4 : D.S.C à compensation (Documentation Seiko)	49
Figure IV.5: Structure du biphényl et de l'indole	51
Figure IV.6: Allure générale d'un thermogramme de transition solide-solide et de fusion(cas du n-pentacosane pur)	51
Figure IV.7 : Diagramme de solubilité du biphényl en solution dans un n-alcane	53
Figure IV.8 : Diagramme de solubilité du indole en solution dans un n-alcane	54
Figure IV.9 : Evolution de la composition en biphényl du point eutectique, x_E , en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_c .	55
Figure IV.10 : Evolution de la composition en indole du point eutectique, x_E , en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_c .	55
Figure IV.11: Equilibre solide-liquide du système biphényl (1) + n-C21 (2)	57
Figure IV.12: Equilibre solide-liquide du système biphényl (1) + n-C31 (2)	57
Figure IV.13: Equilibre solide-liquide du système biphényl (1) + n-C41 (2)	58
Figure IV.14: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + n-C20 (2)	58
Figure IV.15: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + n-C24 (2)	58
Figure IV.16: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + n-C50 (2)	59

Liste des figures

Figure IV.17: Représentation des coefficients d'activité biphényl (1) + n-C21
(2)

59

INTRODUCTION GENERALE

La connaissance des équilibres entre phases est primordiale pour la conception, la synthèse et le fonctionnement d'équipements dans les procédés de séparation [86-87]. L'un des problèmes essentiels rencontrés dans l'industrie des fluides pétroliers est que pendant l'exploitation et le transport des combustibles bruts, des particules solides peuvent se former en raison de hautes variations dans la température et la pression, causant ainsi une augmentation de la viscosité du fluide. Les conduites peuvent même s'obstruer, déclenchant ainsi une interruption de la chaîne de production ; ces problèmes mènent aux pertes importantes en production et à des coûts élevés. Les n-alcanes présents dans les fluides pétroliers sont principalement responsables de dépôts solides par floculation. L'essentiel des mesures existantes et relatives aux propriétés physico-chimiques concernent surtout les constituants légers. Il est donc particulièrement important de disposer d'informations sur des mélanges à haut poids moléculaire. On est aussi le plus souvent obligé, pour interpréter les grandeurs thermodynamiques obtenues expérimentalement, de se contenter d'équations ou d'autres modèles faisant intervenir les propriétés et la structure des corps purs plus ou moins complexe [88-89].

Le but de ce travail est de contribuer dans ce sens et dans la continuité de travaux récents faisant l'objet de plusieurs publications [15-90] et qui ont porté essentiellement sur l'obtention de coefficients d'activité en étudiant des mélanges binaires à haut poids moléculaire. Il est donc absolument nécessaire de disposer d'outils permettant de modéliser ces équilibres en particulier les équilibres solide-liquide. La prédiction correcte de ce type des équilibres de phases, à l'aide de modèles thermodynamiques classiques, est compliquée par les conditions élevées de température et par la nature des mélanges traités, qui comportent souvent des composés polaires.

Les systèmes à considérer dans ce travail sont mesurés expérimentalement par BOUDOUH et al.[37,90]. Le premier type de mélange comprend une série homologue de trois systèmes binaires constitué d'un composé aromatique polycyclique qui est le biphényl :{ Biphényl (1) + *n*-heneicosane (2), Biphényl (1) + *n*-hentriacontane (2), Biphényl (1) + *n*-hentetracontane (2)}. Le second type concerne les systèmes formés de composé hétéropolyaromatique polaire qui est l'indole :{ Indole (1) + *n*-eicosane (2), Indole (1) + *n*-tetracosane (2), Indole (1) + *n*-pentacontane (2)}. 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.

Le traitement thermodynamique a pour objet de relier, de façon quantitative, les variables qui décrivent chacune des phases à l'équilibre. Il existe dans la littérature plusieurs méthodes de prévision des équilibres entre phases, Ceci peut être réalisé en utilisant des méthodes de contribution de groupes. Nous utilisons à cet effet le modèle UNIFAC modifié par Larsen et al. puis par Gmehling et al. [30,90].

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

CHAPITRE I

Concepts de base de thermodynamique des solutions moléculaires

Introduction

La thermodynamique est fondamentalement la science de la transformation de l'énergie. Elle étudie les caractéristiques énergétiques relatives à la transformation de la matière. Cette discipline traite de plusieurs grandeurs caractérisant des observations phénoménologiques et moyennant les principes pour aboutir enfin, à la définition du potentiel chimique, notion essentielle d'une discipline carrefour de toutes les autres matières, introduite par Gibbs pour aborder l'étude des différentes transformations, aussi bien chimiques que physiques. Les propriétés thermodynamiques des mélanges dépendent fortement de la nature de leurs constituants, donc il est important d'établir un formalisme thermodynamique définissant les grandeurs et servant à mesurer ces propriétés. Les équilibres liquide-solide restent pratiquement le seul moyen permettant le calcul des fonctions d'excès de mélanges formés décomposés très peu volatils, malgré la rareté de ce type de données dans la littérature.

I.1.Fonctions thermodynamiques

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

I.1.1.Energie interne

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

$$\Delta U = Q + W \quad (I.1)$$

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

I.1.2.Entropie

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

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

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

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

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

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

I.1.3. Enthalpie

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

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

I.1.4. Energie libre

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

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

I.1.5. Enthalpie libre

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

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

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

I.2. Grandeurs molaires partielles

I.2.1. Définition

Soit Y une grandeur extensive relative à un système chimique homogène comprenant plusieurs constituants ; elle représente n'importe quelle propriété thermodynamique étendue possible, c.-à-d., $Y = V, H, U, S, G$ et ainsi de suite. Si nous devons diviser Y par le nombre total de moles dans le système, nous obtiendrions la propriété intensive $y = v, h, u, s, g$ et ainsi de suite ;

$$Y = Y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_m) \quad (\text{I. 7})$$

La différentielle totale de cette fonction pour une transformation infinitésimale, s'écrit :

$$dY = \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, (j \neq i)} dn_i + \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{n_i, P} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{n_i, T} dP \quad (\text{I. 8})$$

Le dernier terme de cette équation :

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (I.9)$$

Est par définition la grandeur molaire partielle relative au constituant A_i . La différentielle de Y en fonction des variables de Gibbs [1] prend la forme de l'équation (I.10) :

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad (I.10)$$

Pour une transformation isotherme et isobare, nous obtenons :

$$dY_{P, T} = \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad (I.11)$$

La grandeur molaire partielle y_i ($T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_m$) représente la variation de la grandeur Y relative à un système étendu, lorsque la quantité du constituant A_i est augmentée d'une mole. La grandeur Y dépend ainsi de toutes les quantités n_i des différents constituants A_i :

$$Y = \sum_i n_i y_i \quad (I.12)$$

Une grandeur molaire partielle est toujours définie à température et à pression constantes, deux des critères pour un équilibre de phase. Les grandeurs molaires partielles sont également définies par rapport au nombre de moles. Les nombres de moles de toutes autres espèces j dans le mélange sont considérés constants ; c'est uniquement le nombre de moles des espèces i qui change. Il conviendra, comme pour le cas des grandeurs molaires partielles, de ne pas remplacer incorrectement le nombre de moles par la fraction molaire [2]. L'équation (I.9) ne permet pas la conversion toute simple en fraction molaire :

$$\bar{Y}_i \neq \frac{1}{n_T} \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \right)_{T, P, x_{j \neq i}} \quad (I.13)$$

I.2.2. Identité d'Euler

Y est une fonction thermodynamique extensive et homogène, du premier ordre par rapport à n_i , donc

$$Y(P, T, an_1, an_2, \dots, an_i, \dots, an_m) = aY(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_m) \quad (I.14)$$

A partir de l'équation (I-15), on déduira :

$$\frac{dY}{da} = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial Y}{\partial a n_i} \right)_{n_{j \neq i}} \left(\frac{\partial a n_i}{\partial a} \right)_{n_{j \neq i}} n_i = Y(n_1, \dots, n_i, \dots, n_m) \quad (I.15)$$

P et T étant des constantes, d'où :

$$\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial Y}{\partial a n_i} \right)_{n_{j \neq i}} n_i = Y(n_1, \dots, n_i, \dots, n_m) \quad (I.16)$$

Pour $a = 1$ et en tenant compte de l'équation (I.9), on obtient :

$$Y = \sum_{i=1}^m n_i \bar{Y}_i \quad (I.17)$$

Ainsi, le comportement des mélanges est lié à celui des grandeurs molaires partielles $\bar{Y}_i$.

I.2.3. Relation de Gibbs-Duhem

L'identité thermodynamique s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.18)$$

L'identité d'Euler donne :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (I.19)$$

La variation de l'enthalpie libre totale d'un système peut être obtenue par différentiation de l'équation (I.19):

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (I.20)$$

Par comparaison avec l'équation (I.18) on obtient :

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (I.21)$$

L'équation (I.21) est appelée relation de Gibbs-Duhem ; elle relie la variation des potentiels chimiques aux variations correspondantes de T et P. Elle exprime le fait que les énergies thermiques (SdT), mécaniques ($-VdP$) et chimiques ($\sum_i n_i d\mu_i$) non échangeables avec

l'extérieur, se compensent exactement à l'intérieur même du système de N composants [3]. Dans le cas où la température et la pression sont constantes :

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (I.22)$$

Expressions dans lesquelles le potentiel chimique μ_i apparaît comme étant le taux de variation de G lorsque le nombre de moles n_i du constituant i varie, le nombre de moles des autres constituants demeurant constants [1].

I.2.4. Potentiel chimique

Le potentiel chimique de l'espèce B_i dans le système est l'enthalpie libre molaire de ce constituant

$$\mu_i = G_{m,i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (I.23)$$

I.2.4.1. Potentiel chimique d'un corps pur

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_i} = -S_{m,i} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_i} = -V_{m,i} \quad (I.24)$$

Le potentiel chimique d'un corps pur 1, $\mu^*(T, P)$, n'étant fonction que de la température et de la pression, on a ainsi :

$$d\mu^* = -S_m^* dT + V_m^* dP \quad (I.25)$$

I.2.4.2. Activité chimique

L'activité d'un constituant B_i dans un mélange est égale au rapport de sa fugacité dans ce mélange sur la fugacité dans un état standard de référence [4]:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (I.26)$$

La fugacité d'un constituant i dans une phase exprime la tendance de ce constituant à s'échapper de la phase considérée. La fugacité garde les propriétés fondamentales du potentiel chimique et a l'avantage d'être homogène à une pression. Pour les corps purs sous les pressions modérées, elle est voisine de la pression en phase vapeur et de la tension de vapeur en phase liquide. Les fugacités peuvent être exprimées de façons différentes, faisant apparaître deux types de traitements distincts désignés, d'une part par les traitements classiques ou modèles hétérogènes : les fugacités en phase vapeur et en phase liquide sont calculées différemment pour tenir compte de l'hétérogénéité qui existe entre ces deux phases.

D'autre part, les traitements par équations d'états ou modèles homogènes : les fugacités sont alors calculées par une équation d'état, quelle que soit la phase considérée. Le potentiel chimique

d'un constituant B_i dans un système se met alors sous la forme :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad (I.27)$$

Où $\mu_i(T, P)$ est le potentiel chimique standard, c'est-à-dire sous $P_0 = 1$ bar à T , dans des conditions particulières selon l'état physique du constituant. a_i est l'activité chimique du constituant B_i dans le système.

I.2.4.3. Coefficients d'activité

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

$$y_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{a_i}{x_i} \quad (I.28)$$

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

$$f_i = f_i^* y_i x_i \quad (I.29)$$

Pour une solution idéale :

$$y_i = 1 \Rightarrow a_i^{id} = X_i \quad (I.30)$$

Ces coefficients d'activité sont liés au potentiel chimique par :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + R T \ln y_i \quad (I.31)$$

Une des approches les plus classiques consiste à développer des modèles de l'enthalpie libre d'excès qui, par dérivation par rapport à la composition, donnent accès aux coefficients d'activité et par dérivation par rapport à la température, donnent accès à l'enthalpie de mélange [4]. Les propriétés d'équilibre entre phases découlent des coefficients d'activité ; il est alors possible d'effectuer une réévaluation des banques de données disponibles. L'étude des coefficients d'activité impose une définition précise de chaque composé du mélange et un état standard. Mal définis, les valeurs des coefficients d'activité seront l'origine de nombreuses erreurs dans l'expression des propriétés thermodynamiques.

I.2.4.4. Etat standard

Si l'on veut pouvoir utiliser des données tabulées, il est essentiel de définir un état de référence : l'état standard. Généralement, on adopte comme état standard pour un composé

quelconque sous la forme solide, liquide ou gazeuse, l'état de ce composé pur à la température T , sous une pression de 1 bar, sous la même forme solide, liquide ou gazeuse [5]. On distingue deux conventions en fonction de la définition de la solution idéale.

I.2.4.5. Convention symétrique

On choisit pour toutes les espèces en solution, le modèle idéal défini à l'aide de la loi de Raoult [6]. Dans ce cas, la variable de composition est la fraction molaire pour tous les constituants. 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 imposée par la plupart des modèles classiques de l'enthalpie libre d'excès, à l'exception de ceux traitant des solutions électrolytiques.

I.2.4.6. Convention dissymétrique

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. Pour les solutés, deux cas sont distingués selon le choix de la variable de composition. Si cette dernière 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 température et à pression du système», plus communément appelé corps pur infiniment dilué.

Si la variable de composition est la molarité, l'état standard des solutés est «la solution idéale binaire extrapolée à l'aide de la loi de Henry, à température et pression du système». Cet état est adopté généralement pour exprimer les coefficients d'activité des solutions aqueuses [6].

I.2.4.7. Expressions du potentiel chimique

Tableau I.1 : Expressions du potentiel chimique et états standards de référence

Constituant	Potentiel chimique	Etat standard de référence
GP pur	$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$	GP pur sous $P^\circ = 1$ bar à T
Constituant gazeux dans 1 mélange de GP	$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)$ $P_i = x_i \cdot P$, pression partielle du gaz.	GP pur sous $P^\circ = 1$ bar à T.
Phase condensée pure	$\mu(T, P) = \mu^\circ(T)$	Corps condensé pur sous $P^\circ = 1$ bar à T.
Constituant Bi d'un mélange solide ou liquide, idéal.	$\mu(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i$ x_i fraction molaire du constituant i.	Corps condensé pur, $P = P^\circ$, à T.
Soluté Bi dilué dans une solution idéale	$\mu_i(T, P) = \mu_{i,c,\infty}^\circ(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$	Bi sous $P^\circ = 1$ bar à T : Bi se comporte comme si la solution était infiniment diluée et $c_i = c^\circ = 1 \text{ mol.l}^{-1}$. Etat hypothétique
Solvant d'une solution idéale	$\mu_{\text{solv}}(T) = \mu_{\text{solv}}^\circ(T)$	Corps condensé pur, $P = P^\circ$, à T.

I.3. Les mélanges

La plupart des opérations en Chimie portent sur les mélanges de fluides ; il est ainsi indispensable de pouvoir correctement déterminer les propriétés thermodynamiques de ces mélanges. Un mélange est l'addition d'espèces chimiques différentes, chacun des constituants est pris dans l'état de référence corps pur, à la même température, à la même pression et dans le même état physique que le mélange [7]. Le volume de ce dernier est calculé théoriquement en ajoutant les volumes des différentes espèces chimiques en présence. Nous obtenons pour un constituant i dans le mélange, la relation (I.32).

$$V = \sum_i V_i \quad (\text{I.32})$$

En introduisant le volume molaire partiel V_i de chaque constituant défini par la relation

(I.33), nous obtenons la relation (I.34), expression ne s'appliquant qu'aux mélanges idéaux en raison des interactions entre les molécules des différents constituants considérés.

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{I.33})$$

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i \quad (\text{I.34})$$

I.3.1. Solutions idéales

Dans une solution idéale, il ne se produit ni variation de volume, ni variation d'énergie interne, ou encore moins d'enthalpie [8].

Dans l'étude des solutions, il est nécessaire d'introduire le concept de solution idéale, comme référence pour la comparaison de solutions réelles ; les comportements thermodynamiques de certaines de ces solutions peuvent en effet se rapprocher. Dans une solution idéale, la fugacité de chaque constituant est proportionnelle à sa fraction molaire sur toute la gamme de concentration considérée et ce, à toute température et pression ($f_i = k_i X_i$, où f_i est la fugacité du constituant i dans la solution gazeuse, liquide ou solide, X_i est sa fraction molaire et k_i , une constante de proportionnalité). Pour $X_i=1$ alors $f_i=k_i \cdot 1=f_i^0$ et f_i^0 est la fugacité du constituant i pur à P et T données et dans le même état, donc: $f_i = f_i^0 X_i$.

Ainsi, il conviendra de déduire deux résultats importants concernant le volume de mélange et l'entropie de mélange.

I.3.2. Les grandeurs 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, à la même pression et dans le même état physique que le mélange [8].

$$Y^M = Y - \sum_i n_i Y_{mi}^0 \quad (\text{I.35})$$

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

$$V_M = V - \sum_i n_i V_{mi}^0 \quad (I.36)$$

L'équation (I.34) permet d'écrire :

$$V_M = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{mi}^0) \quad (I.37)$$

De même, l'enthalpie de mélange (souvent appelée chaleur de mélange) aura pour expression:

$$H^M = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_{mi}^0) \quad (I.38)$$

L'enthalpie libre de mélange est exprimée par la relation (I.39):

$$C^M = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_{mi}^0) \quad (I.39)$$

Il est possible de définir des grandeurs partielles de mélange selon les relations (I.40 à I.41).

$$\bar{V}_i^M = \bar{V}_i - V_{mi}^0 \quad (I.40)$$

$$\bar{H}_i^M = \bar{H}_i - H_{mi}^0 \quad (I.41)$$

$$\bar{G}_i^M = \mu_i^M = \mu_i - \mu_{mi}^0 \quad (I.42)$$

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:

$$\sum_i n_i d\left(\frac{\mu_i^M}{RT}\right) = -\frac{H^M}{RT^2} dT + \frac{V^M}{RT} dP \quad (I.43)$$

Dans une solution idéale, les volumes molaires idéaux partiels, $\bar{V}_i^{id}$ sont égaux aux volumes molaires, $\bar{V}_{mi}^0$, des constituants i purs :

$$V_{mi}^0 = \bar{V}_i^{id} \quad (I.44)$$

De même:

$$\bar{U}_i^{id} = U_{mi}^0 \text{ et } \bar{H}_i^{id} = H_{mi}^0 \quad (I.45)$$

Contrairement aux cas de l'entropie et de l'enthalpie libre, nous obtenons des égalités dans le cas du volume et de l'enthalpie:

$$\bar{V}^{id} = \sum_i n_i V_{mi}^0 \text{ et } H^{id} = \sum_i n_i H_{mi}^0 \quad (I.46)$$

$$\text{D'où : } V^{M^{id}} = 0 \text{ et } H^{M^{id}} = 0 \quad (\text{I.47})$$

Les grandeurs (de mélange) molaires partielles $\bar{V}_i^M$, $\bar{H}_i^M$, $\bar{U}_i^M$ pour une solution idéale, sont nulles :

$$\bar{V}_i^M = \bar{V}_i - \bar{V}_{mi}^0 = \bar{V}_i^{id} - V_{mi}^0 = 0 \quad (\text{I.48})$$

$$\bar{H}_i^M = \bar{H}_i - \bar{H}_{mi}^0 = \bar{H}_i^{id} - H_{mi}^0 = 0 \quad (\text{I.49})$$

I.3.3. Solutions réelles

Dans une solution réelle, les constituants subissent une modification due à leur environnement [8], car un mélange peut se réaliser par absorption ou éventuellement, par contraction de volume (eau + alcool) ou encore, par augmentation de volume avec dégagement de chaleur (eau + acide sulfurique).

I.3.4. Grandeurs d'excès

En pratique, l'expression du volume (équation I.34) n'est pas applicable, car il existe en réalité, un écart plus ou moins important entre un volume mesuré expérimentalement et un volume donné par cette expression. Cet écart appelé «volume d'excès» caractérise le fait que le mélange n'est pas idéal [7]. De la même manière pour les autres propriétés thermodynamiques, il existe des écarts à l'idéalité caractérisés par des grandeurs d'excès (l'exposant 'id' caractérise le mélange idéal).

$$V^E = V - V^{id}, H^E = H - H^{id}, G^E = G - G^{id}, S^E = S - S^{id} \quad (\text{I.50})$$

I.3.5. 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 [4]:

$$G^E = \sum n_i RT \ln y_i \quad (\text{I.51})$$

$$RT \ln y_i = \mu_i^E = \left(\partial G / \partial n_i \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{I.52})$$

I.4. Notions sur les phases

Toute partie homogène d'un système constitue une phase ; on entend par partie homogène, toutes les parties du système qui possèdent les mêmes propriétés physico- chimiques. C'est l'état sous lequel on trouvera un constituant i ou un mélange de constituants i et j [9]. Pour définir une phase, il faut s'assurer que le système est bien homogène (même composition chimique et mêmes propriétés en tout point). Deux liquides non miscibles constituent deux phases. Les gaz sont miscibles et constituent une phase unique. En général, les solides sont non miscibles et il y a autant de phases que de constituants, sauf dans le cas de solutions solides (alliages). A très basse température, c'est l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules qui stabilise la phase solide, l'entropie de la phase solide étant faible. Aux températures intermédiaires, apparaît le domaine de stabilité du liquide, plus ordonné que le gaz ; il est caractérisé par une quantité moindre d'entropie et la stabilité est plus avantagee dans ce cas par rapport au gaz à haute température. Ce liquide possède comme pour le solide, une énergie potentielle d'interaction attractive et donc, une énergie interne beaucoup plus faible que celle du gaz.

Une phase est une partie physiquement distincte, séparée des autres parties du système par une surface définie ; il y a changement (ou transition) de phase si en modifiant continûment la valeur de certains paramètres intensifs d'un système, celui-ci peut passer d'une phase à une autre, de façon continue ou discontinue. Un corps est pur (ou simple) si, sous une phase donnée, une seule espèce chimique existe. Les corps composés peuvent parfois se décomposer chimiquement avant qu'il y ait changement de phase. De façon générale, pour une même substance solide ou liquide, on peut rencontrer plusieurs arrangements distincts des atomes ou des molécules, constituant ainsi des phases. Une transition de phase se manifeste par une série de phénomènes physiques qui lui sont associés ; on la provoque en agissant de l'extérieur pour modifier une variable thermodynamique intensive qui caractérise le système : la température, la pression, un champ magnétique ou électrique, etc. Cette variable est conjuguée d'une variable extensive. Une transition de phase commence à se manifester à une échelle microscopique avant d'atteindre tout le volume. A titre d'exemple, des gouttes de faible taille de liquide apparaissent au sein d'une phase vapeur avant que celle-ci ne se condense totalement sous forme liquide ; c'est le phénomène de nucléation. Une transition de phase liquide-solide se déroule en deux étapes, la formation de germes de la nouvelle phase (nucléation) suivie de la croissance des germes.

Schématiquement, la matière peut se trouver dans quatre familles de phases (solide, liquide, gaz et plasmas). Certaines de ces familles étant elles-mêmes divisées en sous-familles,

essentiellement pour les phases solides. Entre ces différentes familles, il peut exister des familles intermédiaires (mésomorphes, mésophases et métastables).

Les phases solides sont caractérisées par un ordre à grande distance. Il existe généralement plusieurs phases solides différentes pour un même matériau. La variété allotropique (ou cristalline) d'une phase solide sous laquelle on peut trouver des solides purs correspond à des arrangements spécifiques des atomes/molécules/particules. La variété polymorphe est une phase cristalline sous laquelle on peut trouver certains solides composés.

Les phases liquides sont caractérisées par un ordre à courte distance pour lequel les molécules sont désordonnées à grande distance. Il existe généralement une seule phase liquide pour un même matériau, sauf pour l'hélium qui possède deux phases liquides.

Les phases gazeuses sont caractérisées par un désordre à toute distance. Une seule phase gazeuse est possible par matériau.

Les phases plasmas sont caractérisées par un désordre à toute distance. Une seule phase plasma est possible par matériau. Un plasma est un gaz de particules chargées (électrons et ions). Il est obtenu par des décharges électriques dans des gaz à des températures comprises entre quelques milliers et plusieurs millions de Kelvin.

A côté de ces grandes familles, il existe également les phases mésomorphes (phase cristal liquide). Il existe des molécules anisotropes dont les axes sont parallèles (cristaux liquides). La phase liquide, non isotrope, diffère de la phase isotrope par l'arrangement des molécules ; on peut la distinguer de la phase isotrope par ses propriétés optiques. La mésophase est intermédiaire entre la phase solide et la phase liquide pour laquelle l'ordre à longue distance est partiel. La phase métastable est un certain état observé dans des conditions où l'on s'attendrait à observer un état différent. Par exemple, il existe des situations où, partant d'une phase liquide, il est possible de maintenir cet état en dessous de la température de solidification de la substance considérée (l'eau par exemple) ; on aura alors un liquide surfondu qui correspond à un état thermodynamique métastable. La courbe correspondant à la condition limite de métastabilité est la spinodale. Si le liquide surfondu est de la silice, on pourra alors observer une solidification du liquide, sous la forme d'un verre : c'est la transition vitreuse, état solide non organisé donc non cristallin, aux propriétés thermodynamiques, mécaniques et optiques spécifiques, ne correspondant pas à un état thermodynamique en équilibre. Ces phases sont par exemples des verres ou des gels.

I.4.1. La règle des phases

C'est la loi qui relie la variance, le nombre de composés et le nombre de phases [8].

Elle a été établie pour la première fois par Gibbs en 1875. Les variables considérées sont la température, la pression et les potentiels chimiques des constituants dans les phases. Plus tard, ces derniers ont été remplacés par les fractions molaires et la relation a été étendue aux systèmes réactifs et aux systèmes dont les variables intensives obéissent à des relations particulières ou contraintes, tels que les systèmes ioniques. D'autres paramètres doivent être pris en considération pour calculer la variance des systèmes soumis à un champ magnétique ou électrique et des systèmes divisés et colloïdaux. Pour établir la relation de Gibbs, on considère le cas supposé général, qui correspond à la présence de tous les constituants dans toutes les phases et ces dernières ont des compositions variables et différentes les unes des autres. Il est donc légitime de penser que la relation généralisée est valable dans tous les cas de figure. Il suffisait simplement de bien choisir les relations particulières entre les variables.

Lorsqu'une variable de composition est une constante imposée par le système étudié, la variance se calcule par la relation de Gibbs sans contrainte. Il en est de même lorsque plusieurs variables de composition sont constantes. Il y a donc tout lieu de penser que les contraintes imposées par le système lui-même ne doivent pas être prises en considération dans le calcul de la variance. Dans ces conditions, le problème est de considérer ou pas, que le mélange azéotrope peut être traité comme un cas particulier pour lequel le calcul de la variance se fait par application de la relation de Gibbs en faisant «geler l'un des degrés de liberté», comme pour les systèmes isotherme ou isobare. Même si l'on ne tient compte que des relations impliquant les variables de variance, un autre problème peut se poser ; il concerne la nature des relations particulières, en l'occurrence prendre ou non en considération toutes ces relations, y compris celles qui sont imposées par le système lui-même, ou bien se limiter à celles qui découlent des conditions particulières de manipulation du système. Quand l'une des variables de composition est maintenue constante par le système lui-même, lorsque les autres variables changent de valeur, il convient de savoir comment se calcule la variance en tenant compte de cette contrainte. Ainsi, on pourra chercher à comprendre dans le cas d'un mélange azéotrope, si l'égalité des fractions molaires des constituants dans les phases (égalité qui découle du théorème de Gibbs-Konovalov) doit être prise en considération dans le calcul de la variance des mélanges de même nature. Pour des systèmes où toutes les phases ont des compositions constantes et égales entre elles, la relation de Gibbs conduit, pour des raisons mathématiques, à une valeur de la variance plus élevée que la valeur réelle : la relation de Gibbs admet des exceptions malgré le caractère général

des hypothèses qui ont été à la base de sa démonstration. Il est aisé de vérifier que lorsque le nombre de phases à compositions identiques est réduit à l'unité, on se trouve en présence d'un système à $\emptyset$ phases à compositions différentes et variables ; ce qui correspond à l'hypothèse de l'établissement de la relation de Gibbs. Il est donc nécessaire de rechercher des conditions plus générales sachant que deux phases de composition identique ne peuvent pas exister à l'équilibre en présence de plus qu'une troisième et ceci, quel que soit le nombre de constituants.

I.4.2. Variance d'un système

La variance d'un système ou d'un matériau est le nombre de variables thermodynamiques indépendantes sur lesquelles il est possible d'agir pour modifier l'équilibre ; elle est bien entendu, égale au nombre total de variables caractérisant le système diminué du nombre de relations entre ces variables. Lorsque le système envisagé ne contient qu'un seul constituant, la description de son état d'équilibre se fait par la connaissance de trois variables indépendantes (par exemple T , P et n). De même, si le système contient c constituants, la description de l'état d'équilibre fait intervenir $(c+2)$ variables indépendantes (T , P , n_1 , n_2 , ..., n_i , ... n_c) où, n_i est le nombre de moles du constituant i . Pour décrire le diagramme d'équilibre lié à un système donné, on doit utiliser des variables intensives indépendantes (T , P , x_1 , x_2 , ..., x_i , ... x_{c-1}) où, x_i représente la fraction molaire du constituant i . La notion de variance permet de répondre à une question d'ordre expérimental : ainsi, lorsque le système est initialement à l'équilibre, la question est de connaître le nombre de paramètres intensifs sur lesquels un expérimentateur pourra agir simultanément pour que le système puisse atteindre un nouvel état d'équilibre. La variance représente donc un nombre de degrés de liberté du système. Dans le cas d'un système monophasique, ce nombre est égal à celui des paramètres de la liste T , P , x_1 , x_2 , ..., x_i , ... x_{c-1} , soit $(c-1) + 2 = (c+1)$ [9]. Si plusieurs phases sont en équilibre, il existe des relations entre les divers paramètres considérés. Dans tous les cas, la règle des phases de Gibbs permet de calculer la variance f , c'est-à-dire, le nombre de paramètres intensifs indépendants à fixer pour atteindre un état d'équilibre donné. Son expression générale est :

$$f = c - \varphi + 2 \quad (I.53)$$

c représente le nombre de constituants indépendants dans le mélange ($c = 1$ pour un corps pur) et φ , le nombre de phases en équilibre dans ce système [9].

Chapitre II

Notions sur les diagrammes de phases

Introduction

Dans tout applications industrielles telles la pétrochimie, l'agroalimentaire et la pyrotechnie, la connaissance des grandeurs thermodynamiques et des conditions d'équilibres entre phases est primordiale et ce, afin de dimensionner et d'optimiser les processus industriels, notamment les opérations de séparation telles la distillation et la cristallisation. Néanmoins, la détermination de telles grandeurs n'est pas du tout une tâche facile, surtout lorsqu'on ne dispose pas de données expérimentales. A cet effet, on fait appel à des méthodes dites prédictives permettant d'évaluer les propriétés thermodynamiques des systèmes considérés et de connaître les conditions de stabilité des phases [11,12]. Les molécules poly-aromatiques représentent une classe de substances techniquement intéressante [13], au vue de la tendance vers des besoins en matières plus lourdes, en particulier dans l'industrie pétrochimique. La précipitation des composés aromatiques polycycliques pendant le processus d'hydrocraquage est d'intérêt primordial. Ces molécules tendent à obstruer les échangeurs [11], d'où l'importance de les étudier.

II.1. Enjeux de la chimie-informatique

La modélisation mathématique consiste à transformer un phénomène, simple ou complexe, en une série d'équations ou modèle. L'objectif est de pouvoir répondre à des questions aussi bien qualitatives que quantitatives sur le phénomène étudié en recherchant des solutions à ces équations. C'est un préalable à la simulation numérique qui consiste à résoudre une version approchée de ces modèles à l'aide de programmes de calculs. La résolution de ces équations permet d'obtenir voire même de prédire des informations très utiles, en particulier sur des observations phénoménologiques. La modélisation engage des enjeux économiques considérables.

Les prévisions météorologiques, la stabilité des réseaux de communication, le trafic routier, l'architecture, les simulateurs de vols ou le nucléaire sont quelques exemples où la modélisation est très utilisée. La chimie, science expérimentale par excellence, ne peut faire exception à ce développement. En chimie, le calcul des grandeurs physico-chimiques, l'approche de la réactivité chimique, la mise au point de nouveaux médicaments et l'étude du comportement de l'infiniment petit, sont quelques exemples qui justifient l'utilisation de telles techniques. Néanmoins, toutes les approches théoriques, tous les concepts ne sauraient supprimer la nécessité de l'expérimentation qui, par ailleurs, nourrit la modélisation avec laquelle elle entretient un va- et-vient qui permet d'ajuster le contenu du savoir. La chimie, ce sont également des outils, des moyens d'analyse et des méthodes ; elle bénéficie de l'apport d'outils conceptuels

et d'approches théoriques : la formulation et la modélisation dont le but est d'améliorer les capacités prédictives, en particulier du comportement des mélanges.

II.2. Notions sur les solubilités

La solubilité dépend fortement de la nature des constituants en particulier, lourds, il est donc particulièrement important de disposer d'informations sur ce type de constituants. La représentation des propriétés thermodynamiques nécessite la prise en compte des interactions binaires entre les divers constituants. Or, les études actuelles sur les mélanges binaires concernent surtout les systèmes formés soit, de deux constituants légers, soit d'un constituant lourd avec un constituant léger. Les données relatives aux mélanges formés uniquement de deux composés à haut poids moléculaire sont très rares à cause de la faible volatilité et du point de fusion élevé de ces composés. Les valeurs des solubilités pour diverses molécules aliphatiques mélangées à d'autres molécules de même type ou à quelques aromatiques, foisonnent dans la littérature. Mais, il y a pénurie de données de solubilité concernant les mélanges formés des hétéro aromatiques, des HC halogénés, des esters, des cétones, des alcools, ou d'autres substances lourdes, si ce n'est les quelques travaux de Haulait-Pirson et al. en 1987 [10], de Domanska et al. [14], Djordjevic [15] ou McLaughlin [16].

II.3. Interactions intermoléculaires

Après Johannes, Van der Waals a décrit en 1873 [17] des attractions gravitationnelles et a montré que ces forces sont réellement dues aux interactions électromagnétiques entre les molécules ; donc le résultat des polarités intermoléculaires. La prédiction du comportement des molécules en solution dépend non seulement des attractions intermoléculaires, mais également des types de polarités. Une molécule simple, en raison de sa structure, est caractérisée par les forces de Van der Waals, résultat additif de différentes contributions polaires. Deux substances, peuvent être dissoutes l'une dans l'autre, non seulement si leurs forces intermoléculaires sont semblables, mais en particulier, si la somme des forces en présence sont dans la même direction. Ceci, tenant compte des liaisons hydrogène, des effets d'induction et d'orientation et enfin, des forces de dispersion. Les forces de dispersion sont présentes dans toutes les molécules. Quelques éléments atomiques attirent des électrons plus vigoureusement que d'autres et des dipôles permanents sont créés quand les électrons sont partagés d'une façon inégale entre les différents atomes dans une molécule. La polarité d'une molécule est liée à sa composition atomique, à sa géométrie et à sa taille. L'eau et l'alcool sont des molécules fortement polaires, le toluène l'est légèrement et les hydrocarbures paraffinés tels que l'hexane, sont considérés non polaires ; les attractions entre les molécules non polaires étant dues entièrement aux forces dispersives. Dans

les molécules polaires, les forces entre dipôles sont appelées les interactions de Keesom [18], attractions symétriques qui dépendent des mêmes propriétés physico-chimiques en chaque molécule. Puisque les interactions de Keesom sont liées aux arrangements moléculaires, elles sont dépendantes de la température. Les températures les plus élevées causent une augmentation du mouvement moléculaire, donc une diminution des interactions de Keesom. Une molécule, même si elle est non polaire, sera temporairement polarisée à proximité d'une molécule polaire et les dipôles induits et permanents seront mutuellement en attraction. Ces forces entre dipôles, induites, sont appelées interactions de Debye [18], ne sont pas dépendantes de la température comme celles de Keesom ; le dipôle induit est libre de tourner autour de la molécule non polaire car les molécules se déplacent. Les effets d'induction de Debye et les effets d'orientation de Keesom sont considérés comme étant semblables en termes de comportement à la solubilité et sont désignés communément comme étant des d'interactions polaires, ou simplement des polarités.

II.4. Méthodologie de calcul des équilibres entre phases

Pour les coefficients d'activité, les calculs s'effectuent en utilisant la convention symétrique [19]. De cette façon, la solubilité d'un corps dissous dans un solvant (mélange) est déterminée selon une méthodologie basée sur un formalisme aisé de la thermodynamique.

II.4.1. Corps solide dissous dans un solvant ou un mélange de solvants

Moyennant les propriétés des corps purs, l'expression (II.1) est généralement utilisée :

$$\ln(x_i \gamma_i) = -\frac{\Delta H_{fus}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) + \frac{\Delta C_P}{R} \left(\frac{T_m - T}{T}\right) + \frac{\Delta C_P}{R} \ln\left(\frac{T}{T_m}\right) \quad (\text{II.1})$$

x_i est la solubilité du corps i (fraction molaire), γ_i est le coefficient d'activité de i dans la solution, T_m est la température de fusion de i , $\Delta C_P = C_P^{liquide} - C_P^{solide}$ est la différence entre les capacités calorifiques du liquide hypothétique pur et le solide pur à T , fonction linéaire de la température ($\Delta C_P = \Delta A + \Delta B(T - T^0)$), ΔH_{fus} est la chaleur de fusion du corps i et enfin, T^0 est la température de référence arbitraire égale à 298.15 K

II.4.2. Équilibre liquide-vapeur

Il convient de considérer dans ce cas, le calcul de la température d'ébullition normale des solutions aqueuses et le calcul de la pression de vapeur des solutions aqueuses saturées, en considérant la phase vapeur idéale (pression modérée) donc, la pression de vapeur nulle à la température opératoire [19].

II.4.3. Équilibre liquide-liquide

Cela concerne le calcul des coefficients de partition du corps i dans un système biphasé. Ces coefficients sont définis pour le système biphasé alcool-eau par exemple, comme le rapport de la concentration du corps dissous dans la phase riche en alcool, à sa concentration dans la phase riche en eau. Le volume molaire et les fractions molaires de chaque phase sont nécessaires pour le calcul. Les fractions molaires sont calculées à partir des équations d'équilibre:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^II \gamma_i^{II} \quad (\text{II.2})$$

Pour le calcul du volume molaire, le mélange sera considéré comme étant idéal et la quantité du corps i dissous dans le mélange de solvants est très faible. Ainsi, aux dilutions infinies, l'effet sur le calcul du volume est négligeable.

II.4.4. Equilibre solide-liquide

Les diagrammes de phase solide-liquide à eutectique simple, sont déterminés par l'équation établie par Prausnitz en 1969 [11] et exprimée par la relation (II.3)

$$\ln x_i + \ln \gamma_i + (\Delta H_i^f / R)(1/T - 1/T_i^f) - (\Delta C_{p,i} / R)(\ln(T_i^f / T)) + T_i^f / T - 1 = 0 \quad (\text{II.3})$$

ΔH_i^f , $\Delta C_{p,i}^f$ et T_i^f sont respectivement, la chaleur molaire de fusion, la capacité calorifique molaire de fusion et la température de fusion, du composant i . γ_i^f est le coefficient d'activité du composant i .

II.5. Optimisation des paramètres d'interactions énergétiques

Des algorithmes d'optimisation mathématique adaptatifs ont été développés en aéronautique et technologie des réacteurs et ce, pour des tâches d'optimisation (Voegt et al., 1991), l'énergétique (Axmann et Turan, 1994) et la technologie transformatrice (Axmann et al., 1996). Ainsi, il est aisé d'adapter ces algorithmes à différentes problématiques, telles le domaine de la thermodynamique chimique dans l'optimisation des paramètres d'interactions énergétiques utilisés en testant les performances du modèle UNIFAC, afin d'adapter ces paramètres aux données expérimentales, en particulier du point de vue géométrie des molécules étudiées [20].

II.6. Analyse fonctionnelle et optimisation des processus chimiques

Les calculs des équilibres entre phases nécessitent des paramètres décrivant les interactions entre deux molécules différentes dans un mélange binaire [20]. Pour une meilleure conception d'un processus physico-chimique, le comportement thermodynamique des mélanges devrait être établi sur la base de déterminations expérimentales. Cela permettra d'identifier les

interactions énergétiques dans les mélanges multi constituants. Ces mesures sont généralement onéreuses et difficiles à obtenir, d'où dans certains cas la nécessité d'effectuer des calculs et une analyse fonctionnelle moyennant des paramètres estimés, dont moins précis et moins significatifs que ceux que l'expérimentation aurait fournis dans des conditions optimales. Cela a justifié donc l'établissement des méthodes d'ajustements et de calculs estimatifs, comme le modèle UNIFAC élaboré depuis 30 ans.

Le modèle UNIFAC ne traite pas un système donné comme un mélange de constituants chimiques mais plutôt de groupes fonctionnels (Gmehling et Kolbe, 1988) [20].

La figure 1 illustre ce principe à travers le mélange binaire formé d'acétone et de diméthyléther ; l'interaction énergétique entre les molécules est réduite à l'interaction entre les groupes fonctionnels CH_3 , CH_3O et CH_3CO qui forment l'essentiel des deux molécules. Leurs paramètres d'interaction (tabulés dans la littérature) permettent les calculs d'équilibres entre phases et les ajustements paramétriques de systèmes non étudiés expérimentalement. Il est ainsi possible de combiner certains de ces groupes fonctionnels avec les supposés groupes principaux dans le mélange sur le fait de considérer des paramètres communs d'interactions. Les différences entre les groupements entourant un groupe principal peuvent être traduites par différentes valeurs des paramètres géométriques R et Q, donc respectivement de volume et de surfaces des groupe

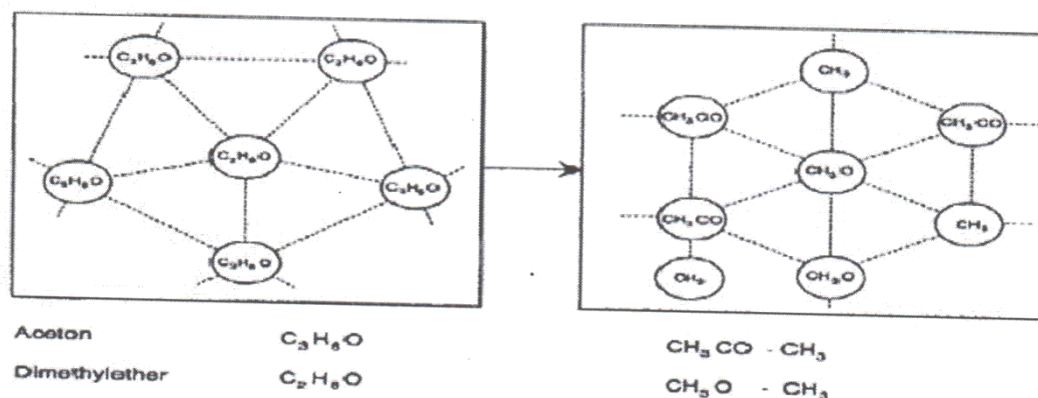


Figure I.1: Groupements fonctionnels présents dans le mélange (acétone + diméthyléther)

Cependant, dans le cas d'un réfrigérant contenant du fluor, il est difficile de définir les groupes structuraux formant les substances. Un système détaillé de catégorisation a été développé par Kleiber en 1995, en analysant une librairie de données ; il a montré qu'il n'était pas possible de diviser les dérivés du méthane en segments de groupes ni même de combiner certains de ces groupes en groupes principaux. Ainsi, pour les réfrigérants, il existe actuellement neuf groupes principaux additionnels [20]. Afin de mieux restituer des données d'équilibres liquide-vapeur et

liquide-liquide et des enthalpies d'excès, la méthode UNIFAC est utilisée, grâce aux modifications apportées par différents auteurs ces dernières [21]. La différence principale entre le modèle UNIFAC original et le modèle dans ses versions réside dans l'extension des paramètres d'interactions des groupes, a_{mn} , dans la version originale, à un polynôme quadratique:

$$\alpha_{mn} \Rightarrow a_{mn} + \beta_{mn} T + \delta_{mn} T^2 \quad (\text{II.4})$$

En outre dans les versions modifiées, les paramètres, R_j et Q_j sont ajustés pour obtenir une flexibilité plus élevée, bien qu'un ajustement libre puisse mener malheureusement à des résultats non raisonnables. Selon Bondi (1968), les valeurs de ces paramètres ont une certaine signification physique, ils représentent ainsi le volume et la superficie d'un groupe structural ; les groupes volumineux ont de ce fait, des valeurs importantes de R et Q [22, 23]. A titre d'exemple, il ne serait pas cohérent qu'un groupe $-\text{CCl}_2\text{F}$ ait des paramètres de taille plus faible que ceux du groupe CClF_2 .

Il importe d'obtenir des rapports raisonnables entre les valeurs de R et Q selon Bondi [23], et toute contrainte doit être intégrée dans tout calcul estimatif, en particulier dans les applications industrielles. Selon Gmehling (1993), la forte non-idéalité entre les hydrocarbures cycliques est liée aux paramètres de taille au niveau du groupe principal :

$$Q(\text{cy-CH}_2) = 0.8635, Q(\text{cy-CH}) = 0.1071.$$

Cependant, si ces contraintes ne sont pas intégrées dans le programme de calcul, un algorithme d'optimisation pourrait engendrer des valeurs peu raisonnables même en utilisant une matrice de données conséquente.

Afin de pouvoir déterminer les paramètres d'interactions énergétiques entre groupes, les calculs prévisionnels s'établissent en réduisant au minimum, une fonction objective.

II.7. Notions de redondance et de fonction objectif

Une méthodologie rend plus cohérente la synthèse des procédés, après un traitement de validation de mesures brutes par les lois thermodynamiques et statistiques et la réconciliation des données est une technique qui permettra d'utiliser des données issues de l'instrumentation, les lois de conservation (masse et énergie) couplées à des modèles thermodynamiques, pour l'estimation des propriétés des mélanges, afin de fiabiliser les mesures et en extraire une information précise et cohérente. Avec les outils informatiques actuels, les mesures issues de l'instrumentation et les analyses de laboratoire peuvent être réconciliées de telle sorte que les bilans massiques (substance par substance) et énergétiques, soient satisfaits. La redondance est

une notion essentielle de la réconciliation de données: c'est la source d'information utilisée pour corriger les mesures. Pour qu'un système soit déterminé, un certain nombre de variables doivent être spécifiées: ce sont les degrés de liberté du système. Si le nombre de mesures dépasse le nombre de degrés de liberté, le système devient redondant. Ainsi, il existe un lien direct entre redondance et fonction objectif. Le choix d'une fonction objective doit tenir compte de certaines conditions [20]:

- 1- Les incertitudes expérimentales et la qualité des données dont les déviations par rapport aux valeurs théoriques doivent être dans le sens de l'obtention de meilleurs paramètres et afin de les adapter aux méthodes statistiques utilisées, telles les méthodes de contributions des groupes qui nécessitent un effort mathématique conséquent et un modèle mathématique à appliquer, complexe.
- 2- Difficulté de distinguer entre données expérimentales en quantité importante et celle en faible quantité.
- 3- La fonction objective utilise des sommes de déviations quadratiques ; parfois il peut y avoir quelques points expérimentaux incohérents, causés vraisemblablement par une augmentation inadéquate d'un composant et qui peuvent influencer grandement sur cette fonction objective. Dans ces cas, le code de calcul essaiera lors de cette minimisation de varier les paramètres liés à ces points incohérents et diminuer particulièrement leurs déviations. En conséquence, les résultats relatifs aux points supposés cohérents peuvent tendre vers le sens non souhaité et ce, de manière significative, car ils auraient une influence marginale sur la fonction objectif, d'où le recours aux pondérations.

II.8. Procédure de calcul

Dans le but de minimiser le maximum de la fonction de probabilité S avec des algorithmes appropriés, l'équation (II.5) peut être utile dans le processus de minimisation de la fonction objective tout en tenant compte de l'exactitude des données obtenues et de la fiabilité expérimentale.

$$S = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{T_{\text{true},i} - T_{\text{exp},i}}{\sigma_T} \right)^2 + \left(\frac{x_{\text{true},i} - x_{\text{exp},i}}{\sigma_x} \right)^2 + \left(\frac{P_{\text{true},i} - P_{\text{exp},i}}{\sigma_P} \right)^2 + \left(\frac{y_{\text{true},i} - y_{\text{exp},i}}{\sigma_y} \right)^2 \right] \quad (\text{II.5})$$

N étant le nombre de données, $T_{\text{true},i}$, $P_{\text{exp},i}$, $x_{\text{exp},i}$ et $y_{\text{exp},i}$ sont les valeurs obtenues expérimentalement respectivement pour la température, la pression, la fraction molaire du

liquide et la fraction molaire à l'état vapeur du composant 1. $T_{\text{true},i}$, $P_{\text{true},i}$, $x_{1\text{true},i}$ et $y_{1\text{true},i}$ sont les valeurs vraies de ces entités, inconnues au début. σ_T , σ_P et σ_x sont les écarts types des quantités mesurées.

En utilisant des conditions d'équilibres appropriées et les équations conventionnelles donnant les coefficients d'activité γ et les enthalpies d'excès h^E [24], l'utilisation des modèles statistiques, en particulier UNIFAC modifié, les paramètres d'interactions énergétiques sont ajustés tenant compte des paramètres géométriques et des propriétés des corps purs étudiés et ce, en réduisant au minimum la fonction objectif de l'équation (II.6) [20]:

$$F = \sum_j^{N_j} \left[(y_{1j,cal} - y_{1j,tur})^2 + \left(\frac{P_{j,cal} - P_{j,tur}}{P_{j,tur}} \right)^2 \right] + \sum_h^{N_h} \left(\frac{h_{h,cal}^E - h_{h,exp}^E}{h_{ref}^E} \right)^2 + \sum_k^{N_k} \left[\left(\frac{\gamma_{1k,cal} - \gamma_{1k,exp}}{\gamma_{1k,exp}} \right)^2 + \left(\frac{\gamma_{2k,cal} - \gamma_{2k,exp}}{\gamma_{2k,exp}} \right)^2 \right] \quad (\text{II.6})$$

Dans le cas du modèle NRTL [25], la corrélation des coefficients d'activité est possible au moyen de la fonction objectif exprimée par l'équation (II.7).

$$F = \sum_n \left(\frac{\gamma_{1,calc} - \gamma_{1,exp}}{\gamma_{1,calc}} \right)^2 \quad (\text{II.7})$$

n représente le nombre de points expérimentaux. $\gamma_{1,calc}$ et $\gamma_{1,exp}$ représentent respectivement, les coefficients d'activité théoriques (calculés par le modèle) du composant 1 et ceux obtenus expérimentalement. Une méthode de relaxation pour la minimisation de l'équation (II.6), est utilisée dans les calculs d'optimisation. Cette méthode d'optimisation directe utilise une recherche par étapes. Pour chaque étape d'itérations, un choix est effectué d'emblée quant à la direction de la fonction objectif. Dans cette direction, l'algorithme entame la procédure de calcul jusqu'à ce que l'on arrive à des valeurs minimales [20]; le gradient négatif indiquera la direction avec la descente en calcul la plus raide. Successivement dans un ordre cyclique, chaque paire de paramètres d'interactions, α_{ij} , α_{ji} est prise comme une seule variable et la fonction objective est réduite ainsi, au minimum en fonction de ces variables. Ces méthodes de descente sont caractérisées par un inconvénient, elles recherchent systématiquement le prochain minimum local qui pourrait être atteint; plusieurs épreuves utilisant différents points de départ devraient alors être effectuées pour augmenter la probabilité d'atteindre le minimum global.

II.8.1. Méthode du simplexe

L'intérêt de cette méthode est la résolution directe de modèles physico-chimiques sans passer pour autant, par la résolution d'autres problèmes accessoires qui les lient. Cette méthode proposée par Nelder et Mead en 1965, consiste en l'évolution d'une fonction objective en $(n+1)$ points, mutuellement équidistants dans l'espace de n variables indépendantes, qui forment les sommets d'une figure géométrique appelée simplexe [4]. Le simplexe est un ensemble d'itérations consistant à calculer les vecteurs de cette fonction objectif aux sommets d'un triangle équilatéral, quand il s'agira d'une fonction à deux variables ($n = 2$) et d'une pyramide, en considérant une fonction à trois variables ($n = 3$). La méthode exige une base réelle de données pour les différentes valeurs recensées, qui permettront d'effectuer les différents calculs envisagés.

II.8.2. Opérations de base dans l'application du simplexe

Un calcul direct des coefficients d'activité est réalisé en utilisant les paramètres d'interactions originaux du modèle UNIFAC dans ses deux versions, puis tenant compte de l'évolution des écarts entre les points expérimentaux et théoriques, le code de calcul (simplexe de Nelder et Mead [26]) est utilisé pour l'ajustement des paramètres d'interactions entre groupements constituant les molécules mises en contact.

L'ajustement des paramètres implique directement la recherche du minimum d'une fonction objectif définissant l'écart entre les valeurs expérimentales et celles calculées par le modèle. Soit la fonction objectif $f(X_k)$, représentée par le vecteur y_k et soit un ensemble de vecteurs, $y_1, \dots, y_{k+1}$, dans R^N ($k \leq n$), indépendants au sens affine si les vecteurs $y_1 - y_{k+1}, y_2 - y_{k+1}, \dots, y_k - y_{k+1}$ sont linéairement indépendants. L'enveloppe convexe des $(k+1)$ vecteurs de R^N indépendants est appelée un simplexe à k dimensions. On considérera trois points colinéaires ou indépendants au sens affine. Le triangle est un simplexe à deux dimensions et la pyramide, un simplexe à trois dimensions. L'idée est de maintenir un simplexe S dont les sommets sont représentés par la relation (II.6)

$$\{X_j\}_{j=1, \dots, N+1}, \text{ avec } f(X_1) \leq f(X_2) \dots \leq f(X_{N+1}) \quad (\text{II.8})$$

Le centroïde des N premiers sommets est représenté par le point X^* :

$$X^* = \frac{\left(\sum_{j=1}^N X_j \right)}{N} \quad (\text{II.9})$$

A chaque itération, X_{N+1} est remplacé par $X(\mu)$, tel que :

$$X(\mu) = (1 + \mu) X^* - \mu X_{N+1} \quad (\text{II.10})$$

Ce type de simplexe comporte quatre opérations de base :

1. Réflexion

$$\begin{cases} \mu=1 \\ X^+ = 2X^* - X_{N+1} \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

2. Expansion

$$\begin{cases} \mu = 2 \\ X^+ = 3X^* - 2X_{N+1} \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

3. Contraction externe

$$\begin{cases} \mu = \frac{1}{2} \\ X^+ = \frac{3}{2}X^* - \frac{1}{2}X_{N+1} \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

4. Contraction interne

$$\begin{cases} \mu = -\frac{1}{2} \\ X^+ = \frac{1}{2}X^* + \frac{1}{2}X_{N+1} \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

II.9. Description thermodynamique de l'équilibre liquide-solide (E.L.S)

II.9.1. Conditions d'équilibre thermodynamique

Soit un système se composant de k constituants indépendants répandus dans f phases.

A l'équilibre, le système doit vérifier les conditions suivantes:

Condition d'équilibre thermique :

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^f = T \quad (\text{II.15})$$

Condition d'équilibre mécanique :

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^f = P \quad (\text{II.16})$$

Conditions d'équilibre chimique:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^f$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^f$$

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta = \dots = \mu_k^f \quad (\text{II.17})$$

II.9.2. Expression analytique du liquide

Avant l'établissement de l'expression analytique du liquide, considérons le diagramme de phases représenté sur la figure II.8. Ces deux branches constituent le liquidus qui est la courbe au-dessus de laquelle, n'existe que du liquide. En revanche, le solidus est la courbe au-dessous de laquelle n'existe que du solide. 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) et en ce point, sont considérées trois phases (liquide + solide A pur + solide B pur).

La figure II.8 comprend le domaine 1 (monophasé, liquide), le domaine 2 (biphasé, liquide + A pur solide), le domaine 3 (biphasé, liquide + B pur solide) et le domaine 4 (biphasé, A pur solide + B pur solide).

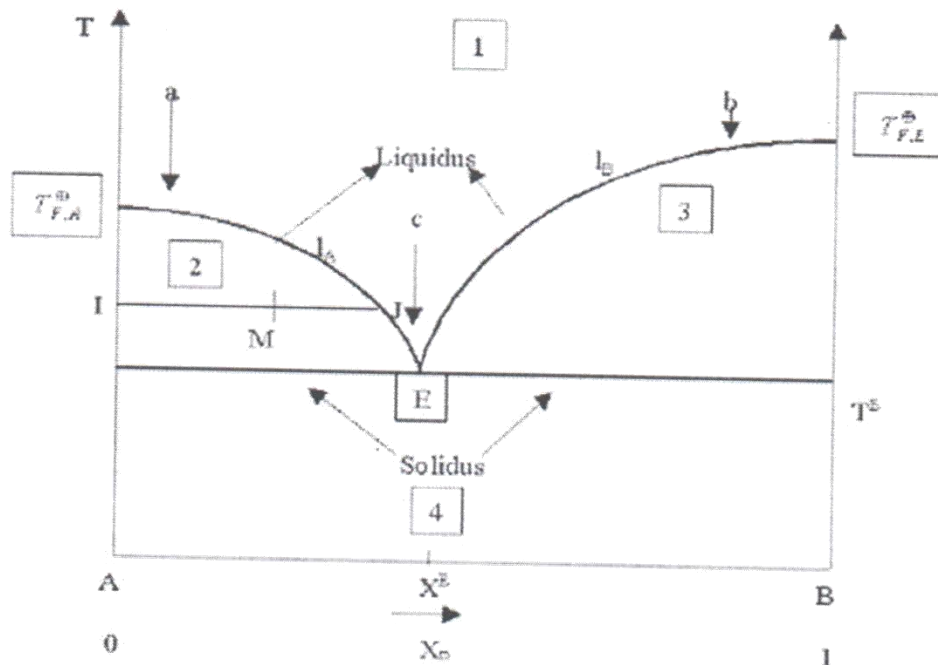


Figure II.8 : Diagramme de phases d'un système à eutectique simple

l_A est le lieu géométrique des compositions des solutions saturées par rapport au solide A pur, en fonction de la température, c'est la courbe du liquidus ou tout simplement, liquidus par rapport à A pur solide. l_B est le liquidus par rapport à B pur solide.

Pour connaître la proportion des phases présentes en équilibre dans un domaine biphasé à une température donnée, on utilise la règle des moments chimiques ou règle des leviers : soit M le point figuratif d' mélange qui se compose de deux phases en équilibre (la phase solide représentée par I et la phase liquide par J). Leurs compositions sont lues graphiquement tandis que leurs quantités sont calculées en utilisant:

- La règle des leviers:

Dans le cas où la composition est exprimée en fraction molaire: $n_s \cdot M^I = n_l \cdot M^J$

Dans le cas où la composition est exprimée en pourcentage massique $m_s \cdot M^I = m_l \cdot M^J$

où n_s , n_l , m_s et m_l désignent respectivement, les nombres de moles et les masses des phases solides et liquides en état d'équilibre.

- Le bilan de matière :

$$n_t = n_s + n_l$$

$$m_t = m_s + m_l$$

II.9.3. Courbes de refroidissement

La courbe de refroidissement représente l'enregistrement des variations de température en fonction du temps :

La figure II.9.A présente l'allure de la courbe de refroidissement pour une composition $X_B = 0$ (A pur) ou $X_B = 1$ (B pur). La figure 2.9.B représente l'allure de la courbe de refroidissement pour une composition X_B comprise entre 0 et X^E (courbe de refroidissement) ou entre X^E et 1 (courbe de refroidissement b).

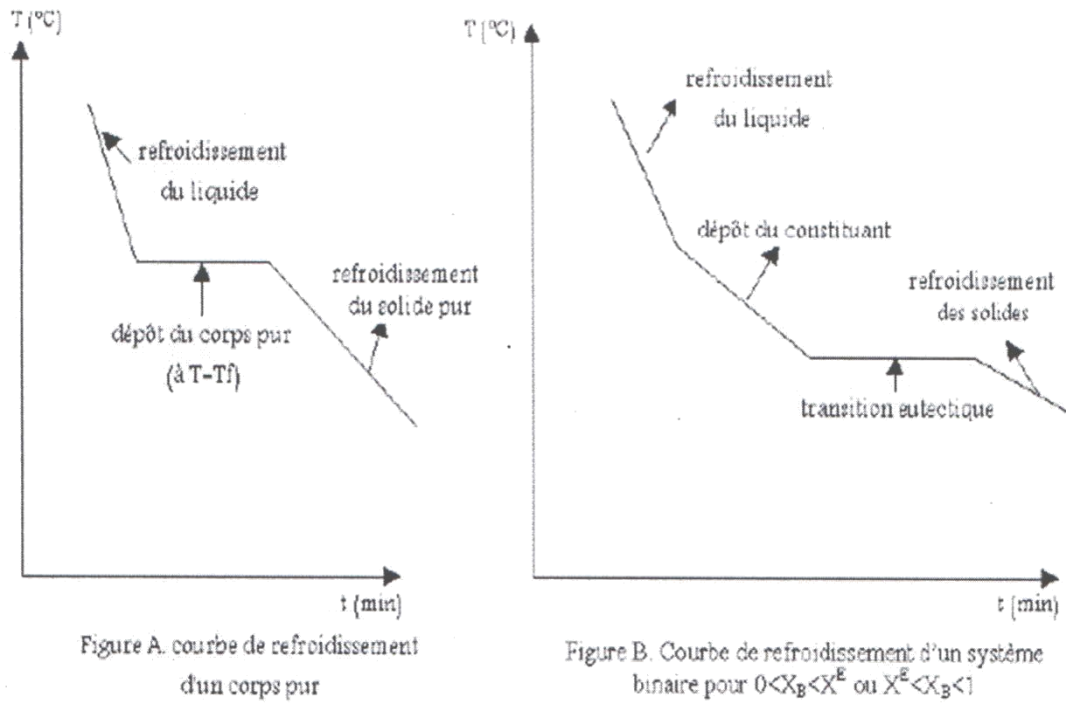


Figure II.9 : Courbes de refroidissement [26]

Pour une composition $X_B = X^E$, l'allure de la courbe de refroidissement est la même que celle du corps pur avec la différence que le palier se situe à la température eutectique.

Soit la phase liquide l en état d'équilibre avec la phase solide s (selon l (liquide) $\leftrightarrow$ s solide), à la pression et à la température considérée, on exprime le critère d'équilibre thermodynamique par l'égalité du potentiel chimique du constituant i dans les deux phases en équilibre :

$$\mu_i^l = \mu_i^s \quad (\text{II-18})$$

$$\mu_i^{\ominus,l} + RT \ln a_i^l = \mu_i^{\ominus,s} + RT \ln a_i^s \quad (\text{II-19})$$

Où $\mu_i^{\ominus,l}$ et $\mu_i^{\ominus,s}$ sont les potentiels chimiques standard du constituant i dans les phases l et s.

$a_i^l = a_i^s$ sont les activités du constituant i dans chacune des deux phases. La relation (2-15) permet d'écrire:

$$R \ln \frac{a_i^l}{a_i^s} = \frac{\mu_i^{\ominus,l} - \mu_i^{\ominus,s}}{T} \quad (\text{II-20})$$

$$\frac{\mu_i^{\ominus}}{T} = d\left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right) = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T} \right)}{\partial T} \right]_P dT + \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T} \right)}{\partial P} \right]_T dP \quad (\text{II-21})$$

Tel que :

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^\ominus}{T} \right)}{\partial T} \right]_P dT = -\frac{\overline{H}_i^\ominus}{T^2} \quad \text{et} \quad \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^\ominus}{T} \right)}{\partial P} \right]_T dP = \frac{\overline{V}_i^\ominus}{T}$$

$$d \left(\frac{\mu_i^\ominus}{T} \right) = -\frac{\overline{H}_i^\ominus}{T^2} dT + \frac{\overline{V}_i^\ominus}{T} dP \quad (\text{II-22})$$

L'application de cette dernière relation aux phases liquide et solide, donne :

$$d \left(\frac{\mu_i^{\ominus,l}}{T} \right) = -\frac{\overline{H}_i^{\ominus,l}}{T^2} dT + \frac{\overline{V}_i^{\ominus,l}}{T} dP \quad (\text{II-23})$$

$$d \left(\frac{\mu_i^{\ominus,s}}{T} \right) = -\frac{\overline{H}_i^{\ominus,s}}{T^2} dT + \frac{\overline{V}_i^{\ominus,s}}{T} dP \quad (\text{II-24})$$

La soustraction membre à membre des équations (II-23) et (II-24) donne:

$$d \left(\frac{\mu_i^{\ominus,l} - \mu_i^{\ominus,s}}{T} \right) = -\frac{\overline{H}_i^{\ominus,l} - \overline{H}_i^{\ominus,s}}{T^2} dT + \frac{\overline{V}_i^{\ominus,l} - \overline{V}_i^{\ominus,s}}{T} dP \quad (\text{II-25})$$

A pression constante, cette dernière équation s'écrit:

$$d \left(\frac{\mu_i^{\ominus,l} - \mu_i^{\ominus,s}}{T} \right) = -\frac{\overline{H}_i^{\ominus,l} - \overline{H}_i^{\ominus,s}}{T^2} dT \quad (\text{II-26})$$

Et d'après la relation (II-22):

$$R \frac{d \ln \frac{a_i^l}{a_i^s}}{dt} = -d \left(\frac{\overline{H}_i^{\ominus,l} - \overline{H}_i^{\ominus,s}}{T^2} \right) \quad (\text{II-27})$$

$\overline{H}_i^{\Theta,l}$ et $\overline{H}_i^{\Theta,s}$, les enthalpies standard du constituant i dans les phases liquide et solide, en équilibre. Son application impose de faire un choix de l'état standard pour chaque phase:

-Pour la phase solide: l' standard est le corps i pur, solide à la température T de l'expérience et sous la pression P du système. Puisque T est inférieure à la température de fusion du constituant i, il en résulte que cet état est l'état réel du constituant i en équilibre avec la solution saturée:

$$\mu_i^{\Theta,l} = \mu_i^{\Theta,s} \quad (\text{II.28})$$

$$a_i^{\Theta,s} = a_i^s = 1 \quad (\text{II.29})$$

- Pour la phase liquide: l' standard du constituant i est le corps i pur, liquide à la température T de l'expérience et sous la pression P du système. Puisque T est inférieure à la température de fusion du soluté i ($T < T_{F,i}^{\oplus}$), état virtuel, nous aurons:

$$a_i^{\Theta,l} = 1 \quad (\text{II-30})$$

$$a_i^l = x_i^l \gamma_i^l \quad (\text{II-31})$$

La combinaison de ces deux dernières relations donne:

$$\lim a_i^l = \lim x_i^l \gamma_i^l = 1 \text{ avec } x_i^l \rightarrow 1 \quad (\text{II-32})$$

Ce qui revient à écrire:

$$\lim \gamma_i^l = 1 \quad \text{quand} \quad x_i^l \rightarrow 1 \quad (\text{II-33})$$

Considérons maintenant l'expression (II-20); la différence ($H_i^{\Theta,l} - H_i^{\Theta,s}$) désignée par $\Delta_F H_i(T)$, représente l'enthalpie de fusion du constituant i aux températures inférieures à la température de fusion du constituant i, c'est donc, une enthalpie virtuelle, l'expression (II-20) devient 'équation différentielle du liquides dans le système eutectique simple:

$$R \frac{d \ln a_i^l}{dT} = \frac{\Delta_F H_i(T)}{T^2} \quad (\text{II-34})$$

$\Delta_F H_i(T)$ est une enthalpie virtuelle de fusion, car à T inférieure à la température de fusion $T_{F,i}^{\oplus}$, le constituant i ne peut exister sous la forme liquide. On est amené à envisager, pour l'intégration de l'expression (II-32), trois cas à étudier.

II.9.4. Equation d'équilibre solide-liquide et transition du premier ordre

D'après la loi de Kirchhoff, on a :

$$\frac{d\Delta_F H_i(T)}{dT} = \Delta_F C_{p,i} \quad (\text{II-35})$$

$\Delta_F C_{p,i}$ représente la capacité calorifique virtuelle de fusion du constituant i. Cette dernière n'étant pas obtenue expérimentalement sauf à la température de fusion $T_{F,i}^\oplus$. Il convient alors d'approximer.

$$\Delta_F C_{p,i}(T) = \Delta_F C_{p,i}^\oplus(T_{F,i}^\oplus) \quad (\text{II-36})$$

D'où, l'intégration de la relation (II-35) entre T et $T_{F,i}^\oplus$

$$\int_{T_{F,i}^\oplus}^T H_i(T) d\Delta_F = \int_{T_{F,i}^\oplus}^T \Delta_F C_{p,i}^\oplus dT \quad \text{ou encore: } \Delta_F H_i(T) = \Delta_F H_i^\oplus + \Delta_F C_{p,i}^\oplus (T - T_{F,i}^\oplus) \quad (\text{II-37})$$

En substituant $\Delta_F H_i(T)$ dans l'équation (II-34), on obtient :

$$\frac{d \ln a_i^l}{dT} = \frac{\Delta_F H_i^\oplus}{RT^2} + \frac{\Delta_F C_{p,i}^\oplus}{RT^2} (T - T_{F,i}^\oplus) \quad (\text{II-38})$$

L'intégration de cette dernière équation entre T et $T_{F,i}^\oplus$, donne :

$$\ln \frac{a_i^l}{a_i^l(T_{F,i}^\oplus)} = -\frac{\Delta_F H_i^\oplus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^\oplus} \right) + \frac{\Delta_F C_{p,i}^\oplus (T_{F,i}^\oplus - T)}{RT} + \frac{\Delta_F C_{p,i}^\oplus}{R} \ln \frac{T}{T_{F,i}^\oplus} \quad (\text{II-39})$$

Comme $a_i^l(T_{F,i}^\oplus) = a_i^s(T_{F,i}^\oplus) = 1$, car les deux phases, liquide et solide, coexistent à la température de fusion et tenant compte de la relation (II-30), l'expression (II-38) s'écrit :

$$\ln X_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^\oplus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^\oplus} \right) + \frac{\Delta_F C_{p,i}^\oplus}{R} \left[\frac{(T_{F,i}^\oplus - T)}{T} + \ln \frac{T}{T_{F,i}^\oplus} \right] - \ln \gamma_i^l \quad (\text{II-40})$$

C'est l'équation dite 'exacte' la courbe du liquide dans le système à eutectique simple [26].

Si $T > T_{tr}$ l'équation (II-41) devient :

$$\ln X_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^\oplus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^\oplus} \right) - \frac{\Delta_{tr} H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr,i}} \right) \left[\frac{(T_{F,i}^\oplus - T)}{T} + \ln \frac{T}{T_{F,i}^\oplus} \right] - \ln \gamma_i^l \quad (\text{II-41})$$

II.9.5. Courbe du liquide selon Schröder

Soit la relation de Schröder [26]:

$$\Delta_F C_{p,i}^{\oplus} = 0 \quad (\text{II-42})$$

L'expression (II-39) devient l'équation de la courbe du liquide selon Schröder [26].

$$\text{Ln } X_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^{\oplus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^{\oplus}} \right) - \text{Ln } \gamma_i^l \quad (\text{II-43})$$

II.9.6. Courbe du liquidus selon Malesinski

Malesinski [26] a constaté que de nombreuses substances satisfassent l'égalité suivante:

$$\Delta_F C_{p,i}^{\oplus} = \Delta_F S_i^{\oplus} \quad (\text{II-44})$$

Par conséquent, le renvoi à l'équation (II-18) se traduit par l'obtention de l'équation de la courbe du liquidus selon Malesinski [26]:

$$\text{Ln } X_i^l = -\frac{\Delta_F S_i^{\oplus}}{R} \text{Ln } \frac{T}{T_{F,i}^{\oplus}} - \text{Ln } \gamma_i^l \quad (\text{II-45})$$

II.9.7. Cas des systèmes parfaits à eutectique simple

La solubilité idéale s'obtient pour chacun des cas précédents en posant que $\gamma_i^l = 1$.

Ainsi, les équations établies précédemment deviennent:

1. Courbe 'exacte' la solubilité idéale

$$\text{Ln } x_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^{\oplus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^{\oplus}} \right) + \frac{\Delta_F C_{p,i}^{\oplus}}{R} \left[\frac{(T_{F,i}^{\oplus} - T)}{T} + \text{Ln } \frac{T}{T_{F,i}^{\oplus}} \right] \quad (\text{II -46})$$

2. Courbe de la solubilité idéale selon Schröder [26]

$$\text{Ln } x_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^{\oplus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^{\oplus}} \right) \quad (\text{II -47})$$

3. Courbe de la solubilité idéale selon Malesinski [26]

$$\text{Ln } x_i^l = -\frac{\Delta_F S_i^{\oplus}}{R} \text{Ln } \frac{T}{T_{F,i}^{\oplus}} \quad (\text{II -48})$$

II.9.8. Transition de type lambda

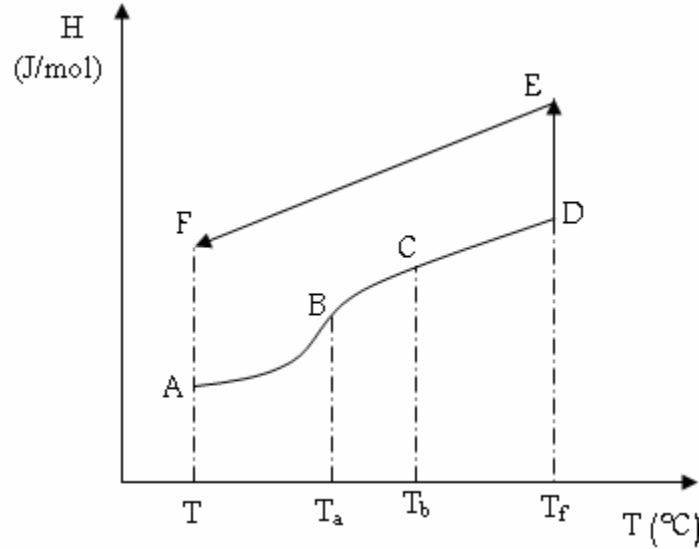


Figure II.10 : Transition de type lambda [25]

La transition du type lambda se produit dans un intervalle de température $[T_a, T_b]$ et non pas à une température constante. On suit la même démarche que précédemment (transition du premier ordre), on obtient le cheminement suivant pour les différentes équations:

$$\Delta H_i = \int_T^{T_a} Cp_{i,I}^s .dT + \int_{T_a}^{T_b} Cp_i .dT - \int_{T_b}^{T_f} Cp_{i,II}^s .dT + \Delta H_i^f - \int_{T_f}^T Cp_i^L .dT \quad (\text{II -49})$$

$$\Delta S_i = \int_T^{T_a} \frac{Cp_{i,I}^s}{T} .dT + \int_{T_a}^{T_b} \frac{Cp_i}{T} .dT + \int_{T_b}^{T_f} \frac{Cp_{i,II}^s}{T} .dT + \Delta S_i^f + \int_{T_f}^T \frac{Cp_i^L}{T} .dT \quad (\text{II -50})$$

$$\Delta H_i = \int_T^{T_a} Cp_i^s .dT + \int_{T_a}^{T_b} Cp_i .dT - \int_{T_a}^{T_f} Cp_{i,I}^s .dT + \Delta H_i^f - \int_T^{T_f} Cp_i^L .dT \quad (\text{II-51})$$

$$\Delta S_i = \int_T^{T_f} \frac{Cp_i^s}{T} .dT + \int_{T_a}^{T_b} \frac{Cp_i}{T} .dT - \int_{T_a}^{T_b} \frac{Cp_i^s}{T} .dT + \Delta S_i^f - \int_T^{T_f} \frac{Cp_i^L}{T} .dT \quad (\text{II-52})$$

On pose : $\Delta Cp_i = Cp_i^L - Cp_i^s$ et les équations (II-24) et (II-25) deviennent :

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \int_{T_a}^{T_b} (Cp_i - Cp_B) dT - \int_T^{T_f} \Delta Cp_i dT \quad (\text{II-53})$$

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \int_{T_a}^{T_b} \left(\frac{Cp_i - Cp_B}{T} \right) dT - \int_T^{T_f} \frac{\Delta Cp_i}{T} dT \quad (\text{II-54})$$

Nous obtenons ainsi la relation (II-55):

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f \cdot \left[1 - \frac{1}{T_f} \right] + T \cdot \Delta C p_i \cdot \left[\ln \frac{T_f}{T} + 1 - \frac{T_f}{T} \right] + \int_{T_a}^{T_b} (C p_i - C p_B) dT - T \int_a^{T_b} \frac{(C p_i - C p_B)}{T} dT \quad (\text{II-55})$$

Pour

un composé présentant une transition du type lambda, on obtient l'équation d'équilibre liquide-solide :

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C p_l}{R} \cdot \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i - \frac{1}{RT} \int_{T_a}^{T_b} (C p_i - C p_B) dT + \frac{1}{R} \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C p_i - C p_B)}{T} dT \quad (\text{II-56})$$

$$\lambda = -\frac{1}{RT} \int_{T_a}^{T_b} (C p_i - C p_B) dT + \frac{1}{R} \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C p_i - C p_B)}{T} dT \quad (\text{II-57})$$

Remarque : Si $T > T_b$, on ne tient pas compte de la transition et $\lambda = 0$. Pour un mélange liquide idéal ($\gamma=1$) et en absence de transformations allotropiques (absence de transitions):

$$\ln X_i^l = \frac{\Delta_{fus} H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C p_i}{R} \cdot \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] \quad (\text{II-58})$$

Dans ce travail, on s'intéressera au cas où il n'y a pas de transformations allotropiques, d'où

$$\ln X_i^l = \frac{\Delta_{fus} H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C p_i}{R} \cdot \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \quad (\text{II-59})$$

$\Delta_{fus} H_i$ est l'enthalpie standard de fusion du constituant i pur et T_f , la température de fusion de ce constituant i pur [25].

CHAPITRE III

Méthodes prédictives et calcul des équilibres entre phases

Introduction

Modèle UNIFAC l'idée fondamentale d'un modèle de solution de groupes est d'utiliser les données d'équilibre de phases existantes pour prédire les équilibres de phases des systèmes dont les données expérimentales ne sont pas disponibles. La Méthode nécessite une réduction convenable de données de coefficients d'activités obtenues expérimentalement pour obtenir des paramètres caractérisant les interactions entre les paires de groupes structuraux dans les systèmes non électrolytes, et l'utilisation de ces paramètres pour prédire les coefficients d'activité pour d'autres systèmes qui n'ont pas été étudiés expérimentalement mais contiennent les mêmes groupes fonctionnels. Une de ces méthodes est le modèle UNIFAC qui a été proposé par Fredenslund et al. (1975) et résulte de la méthode UNIFAC (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 ou les variables indépendantes importantes sont les concentrations des groupements fonctionnels plutôt que celles des molécules elles-mêmes.

Comme toute méthode de contribution de groupes, le modèle UNIFAC s'appuie sur le fait que le nombre de composés chimiques est continuellement élevé tandis que celui de groupements fonctionnels les constituants est beaucoup plus petit [27].

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

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

Le modèle UNIFAC a été d'abord publié en 1975 par Fredenslund, Jones et Prausnitz, un groupe de chercheurs de construction mécanique chimiques de l'université de Californie. Par la suite eux et d'autres auteurs ont publié une large gamme de papiers UNIFAC, en étendant les capacités du modèle; cela a été par le développement de nouveaux ou la révision de paramètres modèles UNIFAC existants. UNIFAC est une tentative de ces chercheurs de fournir un modèle d'équilibre liquide flexible à la plus large utilisation dans la chimie, le produit chimique et traiter des disciplines de construction mécanique [27].

III.1.1.Partie combinatoire

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

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{1}{2} z q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j l_j \quad (\text{III. 1})$$

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

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

Où (i) n k , toujours un entier, est le nombre de groupements de type k dans une molécule i. Les paramètres de groupe R_k et Q_k sont obtenus à partir du volume de groupe de van der Waals et les aires de surface V_{wk} et A_{wk} donnés par Bondi (1968) :

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

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

La contribution combinatoire au coefficient d'activité dépend uniquement des tailles et formes des molécules présentes. Pour des molécule à chaîne large, $r_i/q_i \rightarrow 1$, et dans cette limite, l'équation (III. 4) se réduit à l'équation de Flory-Huggins utilisée dans la méthode ASOG[27].

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

III.1.2.Partie résiduelle

La partie résiduelle du coefficient d'activité, équation est remplacée par le concept de solution de groupes. Au lieu de l'équation (III. 5) nous écrivons

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

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

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

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% de groupement COH et 50% de groupement CH₃ à la température du mélange, alors que $\Gamma_k^{(i)}$ pour le groupement COH dans le n-butanol se réfère à une solution contenant 25% de groupement COH, 50% de groupement CH₂, et 25% de groupement CH₃.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La contribution résiduelle au coefficient d'activité [équations (III.7) et (III.8)] dépend des surfaces de groupes et des interactions de groupes. Lorsque toutes les surfaces de groupes sont

égales, les équations (III.7) et (III.8) sont similaires à celles utilisées dans la méthode ASOG [28].

III.2.Modifications du modèle UNIFAC

Un point essentiel a été considéré dans ces modifications: l'effet de proximité. En 1983, Kehiaian [29] a montré la relation liant la constitution d'un groupe et l'effet de proximité. Les paramètres énergétiques d'interactions de groupes ont une valeur constante; elle est indépendante de la nature des composés seulement si les groupes présents sont dans l'environnement intramoléculaire. La majorité des environnements sont constitués de chaînes de segments d'hydrocarbures aliphatiques (groupes CH₂ et CH₃). La proximité de deux ou de plusieurs groupes identiques ou différents dans la molécule change les paramètres énergétiques. Si l'on considère deux groupes polaires sur le même atome de carbone ou sur l'atome adjacent, ces derniers n'auront pas les mêmes propriétés, comme dans le cas où ils étaient séparés par plusieurs atomes de carbone. Si par exemple, le glycol est défini comme étant constitué de deux groupes d'alcools adjacents, on constate une large déviation entre les résultats expérimentaux représentant les propriétés des phases et ceux calculés par les modèles statistiques. Dans cet exemple particulier, le problème a été solutionné par l'ajout d'un nouveau groupe glycol.

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

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

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. [30] sont plus récentes et elles incluent des modifications de la partie combinatoire et une expression en fonction de la température, pour les paramètres d'interaction a_{nm} . Les travaux effectués par Sayegh et Vera [31] ont montré que dans certains cas, le terme correctif de Stavermann-Guggenheim (équation III.2) donne des valeurs d'entropies d'excès combinatoires, négatives. L'expression combinatoire utilisée dans le modèle UNIFAC modifiée par Larsen devient :

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

Donohue et Prausnitz en 1975, ont montré qu'une modification empirique de la fraction volumique dans le terme de Flory, permettait d'obtenir de meilleurs résultats pour la prédiction des coefficients d'activité à dilution infinie [32] :

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

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

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

La partie résiduelle suit la même démarche de calcul que le modèle original sauf que Larsen et al. [30] utilisent trois paramètres pour décrire l'effet de la température sur les paramètres d'interactions, d'où:

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

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

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

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

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

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

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

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

D'où :

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

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

La modification de la partie combinatoire a apporté des corrections aux propriétés de Van der Waals ; le terme $\Psi_{n,m}$ devient dépendant de la température. Quelques investigations [32] ont introduit dans la partie combinatoire un coefficient de (3/4), déterminé par une optimisation simultanée des coefficients d'activité à dilution infinie pour toute une variété de mélanges binaires alcane/alcane, alcane/alcool et alcool/alcool. Thomas et Eckert [33] ont obtenu des résultats similaires. L'équation représentant la partie combinatoire devient alors :

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

Avec

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

Les auteurs ont introduit une relation donnant les paramètres d'interaction groupe à groupe, en fonction de la température, suivant une équation polynomiale de degré 2. L'équation (III.14) devient:

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

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

III.3.Modèle du réseau rigide

En 1978, Kehiaian [34] a introduit le modèle du réseau rigide, (qui est) 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 [35] ; les écarts à l'idéalité sont d'origine entropique à cause des différences du volume molaire des molécules dans le mélange:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\alpha_s = \alpha_{s1} \cdot \xi_1 + \alpha_{s2} \cdot \xi_2 \quad (\text{III. 31})$$

Les surfaces totales q_i et les volumes r_i ont été calculés à partir des incréments de surface q_G et de volume r_G des différents groupements proposés par Bondi [36] et normalisés par rapport à la surface et au volume du méthane par Kehiaian [34]. La dépendance de la température avec le paramètre d'inter-échange, g_{st} , est exprimée en fonction de deux constantes $C_{st,1}$ et $C_{st,2}$:

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

T^0 est la température de référence, elle est égale à 298.15 K. Les deux constantes exprimées dans les relations (III.33) et (III.34) désignent les coefficients énergétiques d'inter-échange pour le contact.

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

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

Introduction

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

IV.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés

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

Tableau IV.1: Origine et pureté des composés utilisés [37,38].

Composé	Pureté (%)	Origine
Indole	>99	Acros
<i>n</i> -eicosane	>99	Avocado
<i>n</i> -tetracosane	>99	Merck
<i>n</i> -pentacontane	≥97	Fluka
Biphenyl	98	Acros
<i>n</i> -heneicosane	99	Alfa Aesar
<i>n</i> -hentriacontane	≥99	Fluka
<i>n</i> -hentetracontane	≥99	Fluka

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

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

Composés	T_f (K)	ΔH_i^f (kJ/mol)	T_{tr} (K)	ΔH_i^{tr} (kJ/mol)
Indole	325.52 ^c	12.150 ^c	-	-
n-eicosane	310.05 ^c	68.805 ^c	-	-
n-tetracosane	324.10 ^c	51.350 ^c	321.60 ^c	29.175 ^c
n-pentacontane	364.95 ^c	195.340 ^c	318.75 ^c	27.340 ^c
Biphenyl	341.40 ^d	18.784 ^d	-	-
n-heneicosane	312.50 ^d	48.258 ^d	304.40 ^d	16.145 ^d
n-hentriacontane	341.30 ^d	81.864 ^d	334.70 ^d	27.528 ^d
n-hentetracontane	355.10 ^d	176.170 ^d	-	-

(c):[37], (d):[38].

IV.2. Principe et procédure de mesure

IV.2.1.Appareillage D.S.C

Le développement des méthodes thermiques d'analyse peut être retracé jusqu'aux expériences de le Chatelier [39] en 1887.l'amélioration des techniques et des matériaux au cours des années a permis le passage de (l'Analyse Thermique Différentielle, ACD en français et Differential Scanning Calorimetry, D.S.C en anglais). L'A.T.D caractérise un effet thermique essentiellement par la température à laquelle il se produit, tandis que la D.S.C procède, en plus à la détermination de la quantité de chaleur associée. Le passage de l'A.T.D à la D.S.C s'est effectué très progressivement.

Le premier appareil d'A.T.D. «quantitative» est dû à Boersma [40] .il a repensé la structure d'un dispositif d'A.T.D classique dont il a rendu les chemins thermiques reproductibles .Ceci dans un domaine de température où le transfert de chaleur s'effectue essentiellement par conduction (100à

800K), ouvrant la voie à une mesure de la quantité de chaleur via un étalonnage. Calvet [41-42] 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 [43-44] et Hakl [45] et sa commercialisation a été assurée par Perkin –Elmer, sous le nom original (marque déposée) de « Differential Scanning Calorimetry » qui est abrégé sous la forme d.s.c d'autres sociétés ont mis sur le marché des instruments de caractéristiques et de performances analogues basés sur des principes différents, décrit ci-dessous.

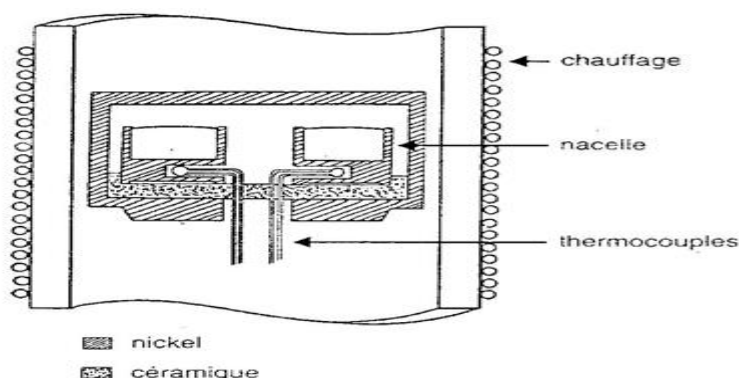


Figure IV.1 : Appareil ATD de Boersma [42].

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

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

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

Il est donc raisonnable d'admettre que la différence de quantité de chaleur par unité de temps (le flux de chaleur ou la puissance) échangée entre chaque dispositif calorimétrique et l'extérieur sera nul, si le dispositif calorimétrique contenant l'échantillon. Le montage différentiel permet d'éliminer 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 (cf.§1.1.3.8). Ceci reste vrai si la température T de l'ensemble devient une fonction du temps, et en particulier, si elle suit la loi:

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

T_0 : température initiale (K)

β : 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[46-47]. Ils travaillent dans le domaine de température où les échanges de chaleur s'effectuent principalement par conduction, c'est-à-dire de 100 à 800 K.

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

Un appareil D.S.C à compensation de puissance est constitué de deux micro-fours [48] 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 enfoncés dans des creusets métalliques pour chauffer simultanément les deux fours à la même vitesse β , ils reçoivent une puissance électrique W_1 et W_2 respectivement. Cette différence de puissance est le signal calorimétrique $\Delta_w = W_1 - W_2$.

IV.2.3.1. Réalisation

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

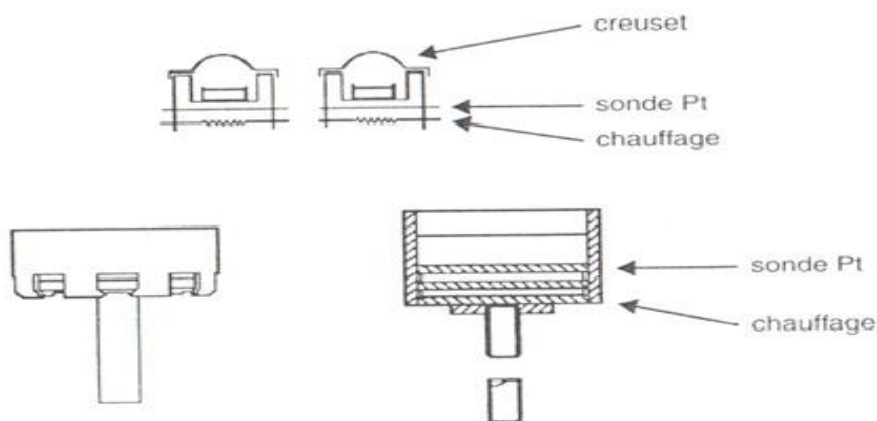


Figure IV.2 : D.S.C à compensation : les micro-fours (Documentation Perkin-Elmer)

Chaque micro-four reçoit un dispositif de mesure de sa température (Sonde Pt) un élément chauffant .Ce montage est décrit en détail dans des brevets [49-50].

La régulation programmation [51] de la température est explicitée dans la figure IV.3.

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

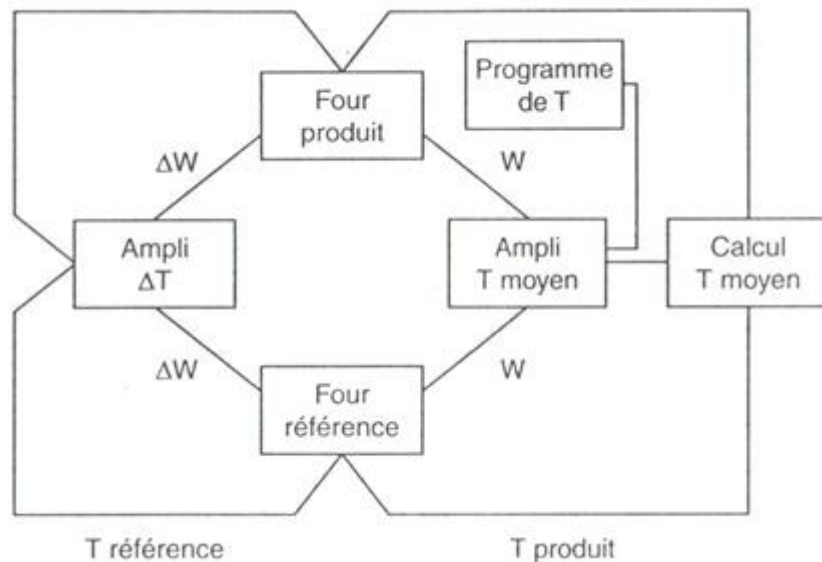


Figure IV.3 : Principe de la régulation

La réalisation mécanique d'un micro-four avec une mesure précise de sa température n'est pas facile .les très faible dissymétries entrainent une dérive de l'appareil, corrigée par un circuit spécialisé [52].

Dosch [53] 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 [54].

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 [55-56] utilisent des résistances de platine ayant les propriétés recherchées.

IV.2.3.2 Appareil à flux et à compensation

Un autre modèle de D.S.C. à compensation de puissance est représenté dans la figure IV.4

Le constructeur intègre un fluxmètre entre la plaque chauffée par un four et le support des creusets. Ces fluxmètres portent aussi une résistance électrique.

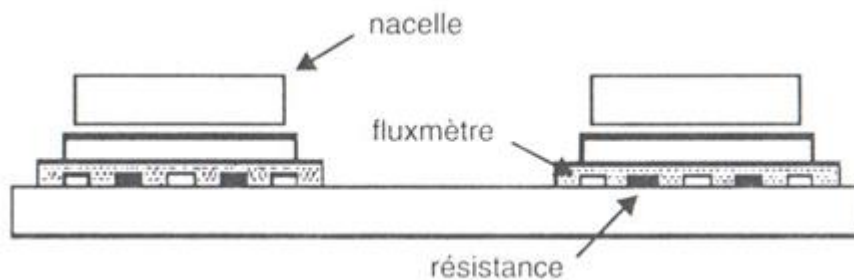


Figure IV.4 : D.S.C à compensation (Documentation Seiko)

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

Les appareils de D.S.C. à compensation peuvent fonctionner dans le domaine de température [57] de 77 à 1000 K.

IV.3. D.S.C. à flux de chaleur

Un appareil de D.S.C. à flux de chaleur [40] est constitué d'un four contenant un échantillon en cours d'étude et un matériau inerte, dit de référence, enfermés dans des creusets métalliques. Un programmeur régulateur asservit la température du four à une loi déterminée. Le plus souvent une loi linéaire est imposée : $T = T_0 + \beta t$.

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

4.3.1. Réalisation

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

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

IV.4. Caractéristiques des constituants étudiés

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

IV.4.1. Les alcanes normaux

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

IV.4.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

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

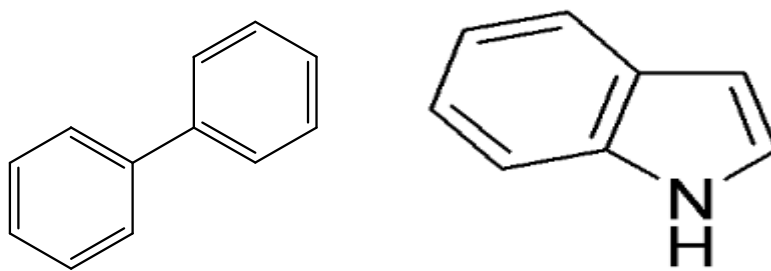


Figure IV.5: Structure du biphényl et de l'indole

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

Dans le cas d'un corps pur, le début d'apparition du pic désigne la température de fusion. A titre d'exemple, sur la figure IV.6 est représenté un thermogramme du n-pentacosane; le premier pic correspond à la transition solide-solide.

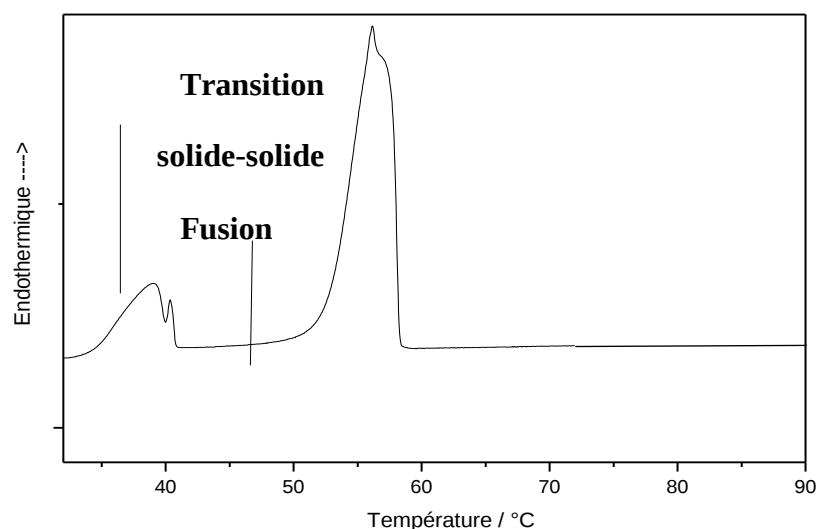


Figure IV.6: Allure générale d'un thermogramme de transition solide-solide et de fusion
(cas du n-pentacosane pur)

IV.6. Cas des mélanges

IV.6.1. Préparation des échantillons

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

-Pesée : pour chaque fraction du mélange, on pèse soigneusement (avec une précision de 10^{-5}) la masse nécessaire de chaque constituant (≈ 5 mg).

-Fusion : on porte à fusion le mélange jusqu'à une température supérieure de 5°C à celle correspondant à la fusion de l'aromatique.

-Cristallisation : juste après fusion et agitation, on refroidi le mélange en utilisant l'azote liquide.

-Broyage : après cristallisation, on procède au broyage du mélange bien homogénéisé dans un mortier d'agate.

IV.6.2. Etalonnage de l'appareil

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

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

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

$$K = (0,989 + 1,006 + 0,986)/3 = 0,993$$

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

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

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

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

IV.7. Systèmes étudiés

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

- | | | | | |
|-------------|-------|-------------------|----------------------|-----|
| 1) Indole | (1) + | n-eicosane | (n-C ₂₀) | (2) |
| 2) Indole | (1) + | n-Tetracosane | (n-C ₂₄) | (2) |
| 3) Indole | (1) + | n-pentacontane | (n-C ₅₀) | (2) |
| 4) Biphenyl | (1) + | n-heneicosane | (n-C ₂₁) | (2) |
| 5) Biphenyl | (1) + | n-hentriacontane | (n-C ₃₁) | (2) |
| 6) Biphenyl | (1) + | n-hentetracontane | (n-C ₄₁) | (2) |

IV.8. Evolution des compositions eutectiques

Les données expérimentales rapportées sur les figures IV.7 et IV.8 concernent les équilibres liquide-solide des systèmes formés du biphenyl en solution dans le n-C21, n-C31, n-C41 et des systèmes formés d'indole en solution dans le n-C20, n-C24, n-C50.

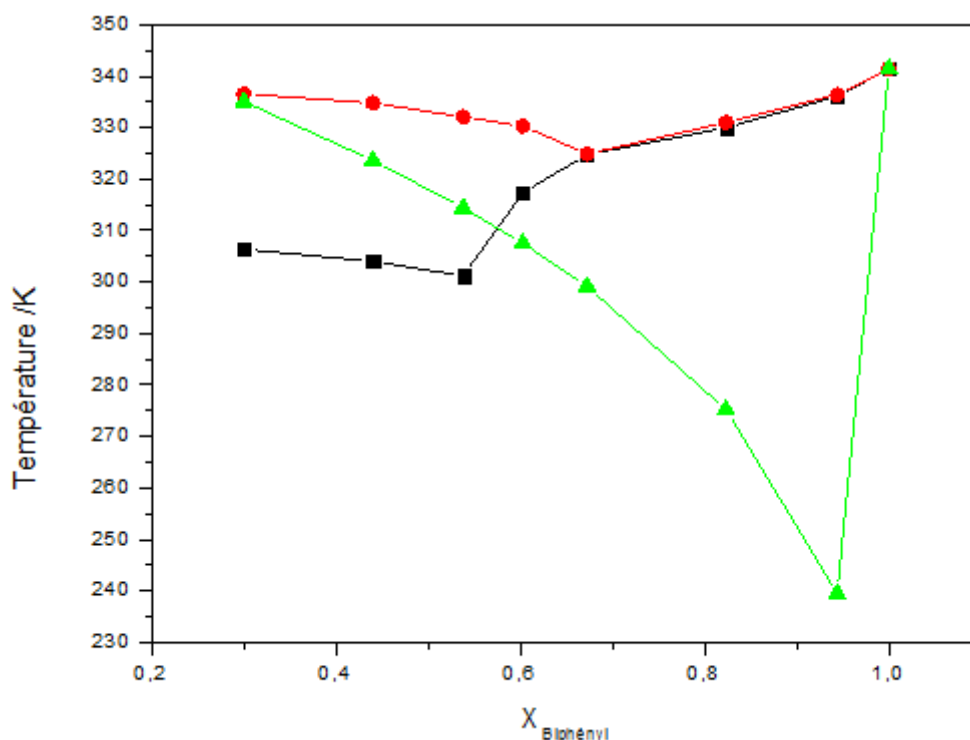


Figure IV.7 : Diagramme de solubilité du biphenyl en solution dans un n-alcane:

■ nC-21 ● n-C31, ○ n-C41

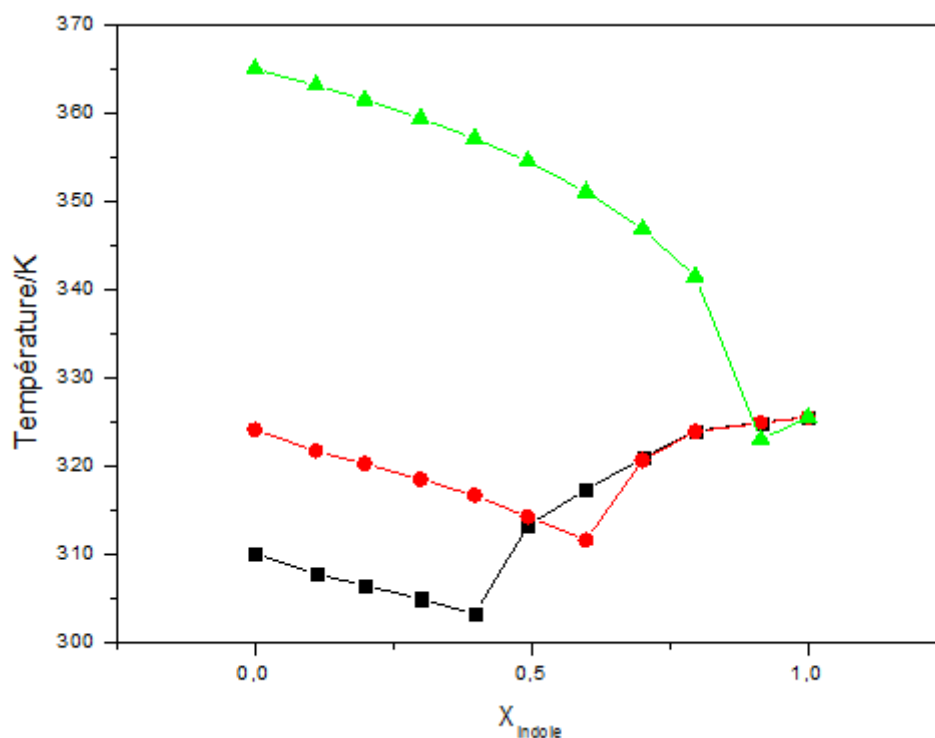


Figure IV.8 : Diagramme de solubilité de l'indole en solution dans un n-alcane:

■ n-C20 ● n-C24, ○ n-C50

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

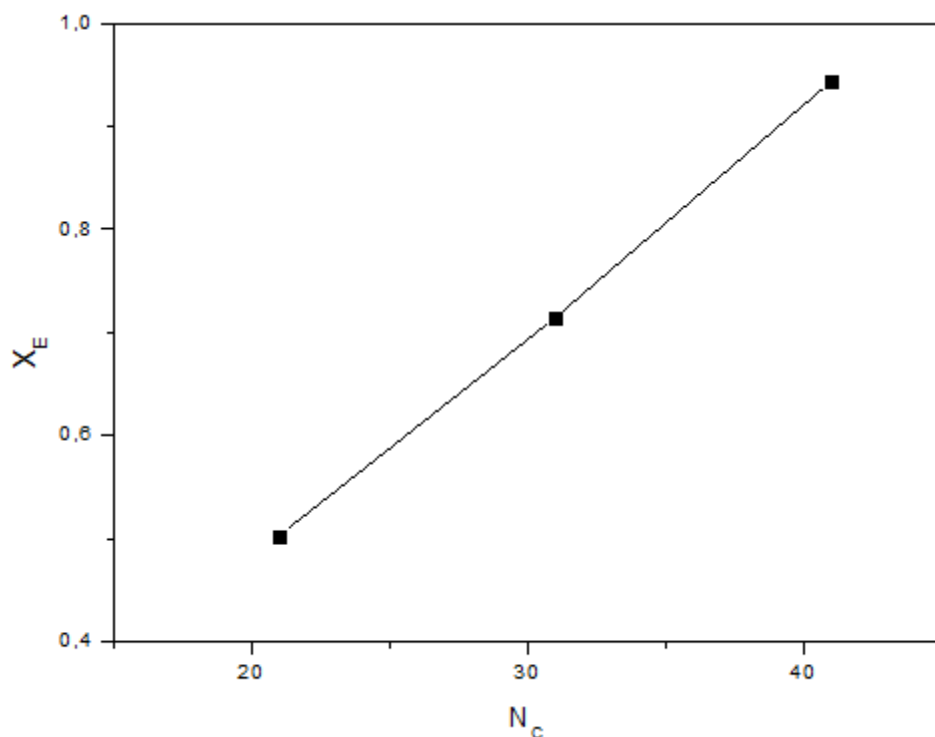


Figure IV.9 : Evolution de la composition en biphenyl du point eutectique, x_E , en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_c .

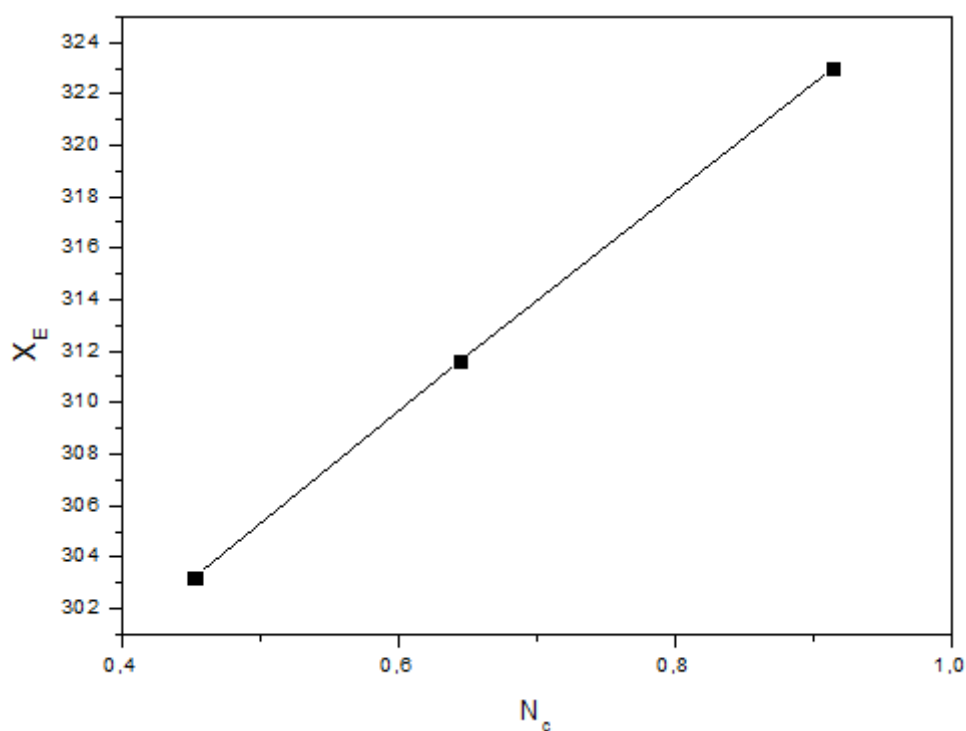


Figure IV.10 : Evolution de la composition en indole du point eutectique, x_E , en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_c .

IV.9. Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés

Les paramètres d'interaction entre les groupes " aromatique", " aliphatique" et " -NH " des modèles UNIFAC modifié, ont été utilisés de manière à représenter correctement les propriétés thermodynamiques des systèmes {biphenyl + n-alcane} et {indole + n-alcane}. A cet effet, nous

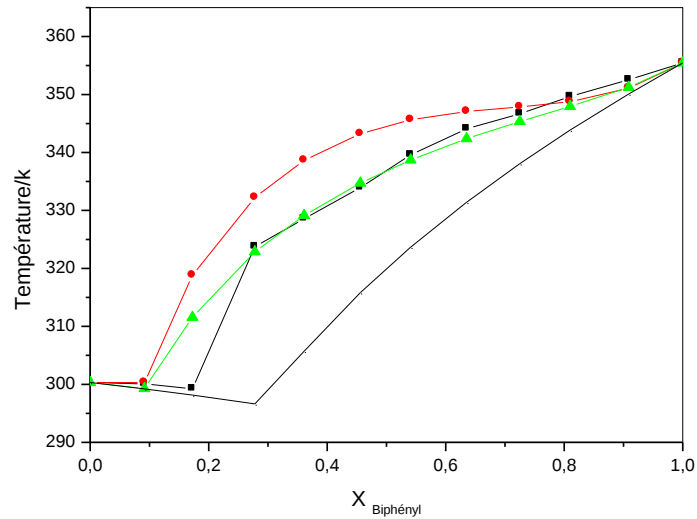
avons utilisé la totalité des données de solubilités des six systèmes binaires mesurés. Les valeurs des paramètres géométriques, volumes et surfaces relatifs des groupements fonctionnels sont données dans l'annexe.

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

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

	Larsen et al.		Gmehling et al.	
	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)
Biphényle (1) + n C21 (2)	2.14	23.92	5.39	6.13
Biphényle (1) + n C31 (2)	3.56	25.85	8.19	7.18
Biphényle (1) + n C41 (2)	10.80	35.82	2.36	2.86
Indole (1) + n C20 (2)	8.34	33.42	6.29	8.45
Indole (1) + n C24 (2)	5.52	23.68	11.66	16.33
Indole (1) + n C50 (2)	6.32	21.55	9.35	11.05
Tous les systèmes	6.86	29.10	7.94	10.37

Sur la figure IV.8 sont représentées les solubilités du système {indole + n-eicosane} avec les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les résultats obtenus montrent que ce système est considérablement non idéal et que les déviations à la courbe de solubilité idéale sont positives (valeur positive des logarithmes des coefficients d'activité). Les estimations données par le modèle de Gmehling se situent sensiblement au dessus des valeurs expérimentales.



(■): les points expérimentaux

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

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

(-): Modèle de la solution idéale.

Figure IV.11: Equilibre solide-liquide du système biphenyl (1) + n-C21 (2)

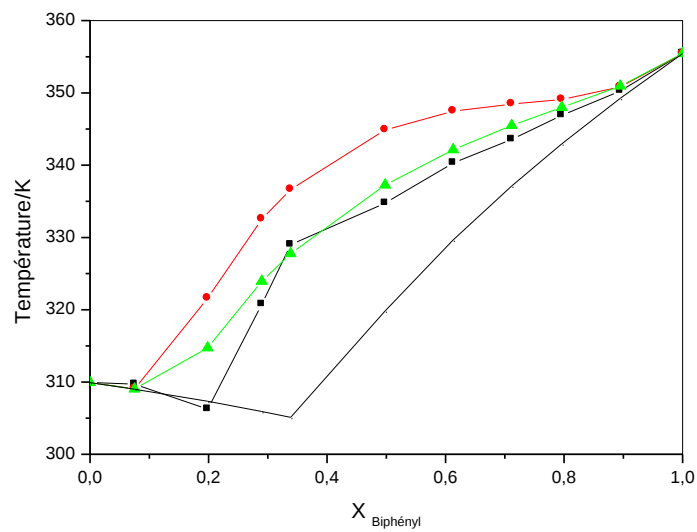


Figure IV.12: Equilibre solide-liquide du système biphenyl (1) + n-C31 (2)

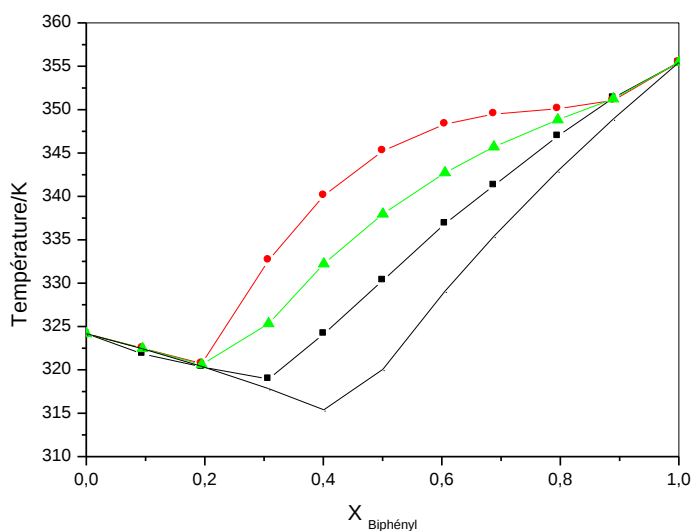


Figure IV.13: Equilibre solide-liquide du système biphenyl (1) + n-C41 (2)

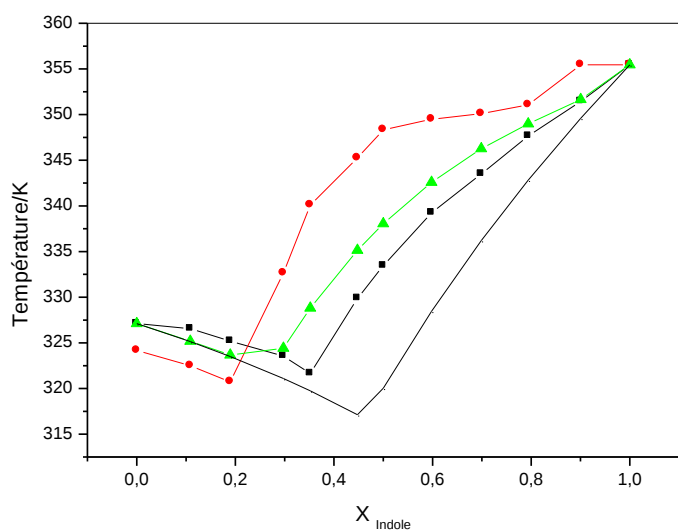


Figure IV.14: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + n-C20 (2)

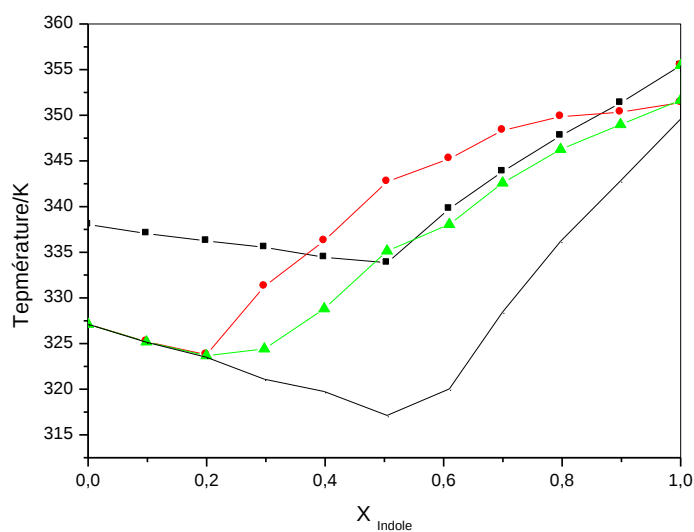


Figure IV.15: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + n-C24 (2)

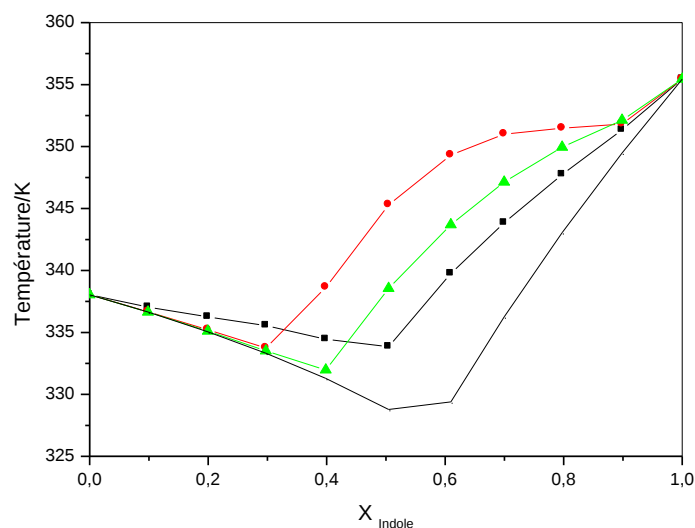
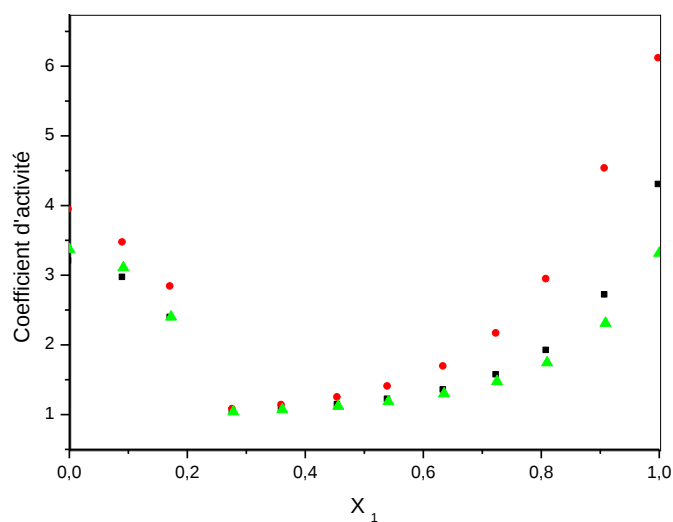


Figure IV.16: Equilibre solide-liquide du système indole (1) + n-C50 (2)

Ces six systèmes à eutectique simple, présentent des déviations plus au moins importantes par rapport à l'idéalité, en particulier pour le système n-C50/indole, attribuée aux interactions que présente le groupement $-NH$ présent dans la structure de l'indole. Le modèle UNIFAC modifié dans ses deux versions permet une bonne restitution des données expérimentales, tout particulièrement pour le système n-C21/biphényle (voir les figures de IV.11 à IV.16).



(■) γ expérimentale

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

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

Figure IV.17: Représentation des coefficients d'activité biphényle (1) + n-C21 (2).

La courbe () sur la figure IV.17 montre que les coefficients d'activité du n-C21 dans le mélange n-C21/biphényle et calculés par le modèle UNIFAC modifié par Larsen et al., ont la même allure que la courbe expérimentale. Cela confirme la supériorité du modèle de Larsen qui fournit une estimation des coefficients d'activité du n-alcane assez proche des valeurs expérimentales (2.14%).

Tableau IV.5 Ecarts quadratiques moyens, σ_T (%), entre les valeurs expérimentales des températures et celles calculées par les modèles.

Système	Idéale	Larsen et al.	Gmehling et al.
	σ_T (%)	σ_T (%)	σ_T (%)
Biphényle (1) + n C21 (2)	4.01	1.23	3.97
Biphényle (1) + n C31 (2)	3.01	0.92	3.71
Biphényle (1) + n C41 (2)	1.50	1.31	3.99
Indole (1) + n C20 (2)	2.02	0.98	3.81
Indole (1) + n C24 (2)	1.29	0.69	2.62
Indole (1) + n C50 (2)	1.56	0.71	2.34
Tous les systèmes	2.58	1.05	3.66

Les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales et calculées des températures de précipitation sont rapportés dans le tableau IV.5. La qualité des estimations obtenues avec les paramètres des auteurs ne semble pas dépendre de la longueur de la chaîne des n-alcane. Cette observation concerne les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les estimations fournies par le modèle de Larsen sont raisonnables (1.05 %) et tout à fait acceptables pour une méthode prévisionnelle. Les estimations obtenues à l'aide du modèle de Gmehling (3.66 %) sont éloignées des résultats expérimentaux.

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

CONCLUSION GENERALE

La modélisation des équilibres entre phases ne peut avoir lieu sans les données sur les propriétés thermodynamiques des composés constituant les mélanges. Ces données sont également nécessaires afin de développer des modèles thermodynamiques les plus adéquats.

L'objectif de cette étude visait à modéliser des équilibres liquide – solide de mélanges binaires constitués d'alcane lourds linéaires et d'aromatiques polycycliques, et à évaluer les performances de modèles à contribution de groupes, tel que le modèle UNIFAC modifié.

Nous avons abordé la modélisation de ces systèmes à l'aide des modèles basés sur le concept de contribution de groupes. Deux versions de la méthode UNIFAC (Larsen et al. et Gmehling et al.) ont été utilisées pour restituer les données expérimentales.

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.

Les six systèmes étudiés sont à eutectique simple. Pour chaque système, la température eutectique 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). Néanmoins, l'écart global obtenu avec l'ensemble des résultats est nettement supérieur à celui obtenu en traitant les systèmes individuellement.

Pour l'application des deux versions de la méthode UNIFAC (Larsen et al. et Gmehling et al.), l'étude du comportement des mélanges formés du biphényle, ou de l'indole en solution dans les n-alcane a révélé une forte déviation positive à l'idéalité, en particulier pour les systèmes contenant l'indole, attribuée aux interactions que présente le groupement $-NH$ présent dans la structure de l'indole. Il convient de remarquer que les deux modèles prédictifs reproduisent d'une manière très satisfaisante les valeurs expérimentales. Le modèle UNIFAC proposée par Larsen et al. semble fournir les meilleures estimations. La variation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique n'a pas une influence sensible sur les écarts quadratiques sur la température et les déviations relatives sur les coefficients d'activité. Les écarts sont relativement faibles et ne dépassent pas 3.99 %.

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.

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, DISQUAC, ...).

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

Tableau A1.1 : Découpage des molécules en groupements fonctionnels (UNIFAC original)

Composé	Version Lyngby	Version Dortmund
Biphényl	10ACH, 2AC	10ACH, 2AC
Indole	4ACH, 3AC, 1CHNH	4ACH, 3AC, 1CHNH
n-C21	19 CH ₂ , 2CH ₃	19 CH ₂ , 2CH ₃
n-C31	29 CH ₂ , 2CH ₃	29 CH ₂ , 2CH ₃
n-C41	39 CH ₂ , 2CH ₃	39 CH ₂ , 2CH ₃
n-C50	48 CH ₂ , 2CH ₃	48 CH ₂ , 2CH ₃

Tableau A1.2: Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC Lyngby)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	R _k	Q _k
n-Alcane CH ₂	1	CH ₃	0,9011	0,8480
	2	CH ₂	0,6744	0,5400
	3	CH	0,4469	0,2280
	4	C	0,2195	0,0000
Aromatique ACH	5	ACH	0,5313	0,4000
	6	AC	0,3652	0,1200
CHNH	9	CHNH	0.9795	0.6240

Tableau A1.3: Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC Lyngby)

m	n	A _{mn} (K)	B _{mn}	C _{mn} (K ⁻¹)
1	5	62,88	-0.2493	1.1030
5	1	-1,447	-0.5638	-1.6120
1	9	248.00	-1.8000	0.9722
9	1	149.50	1.3360	0.0000
5	9	29.25	-0.1847	-2.1930
9	5	188.90	0.9741	8.7320

Tableau A1.4: Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC Dortmund)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	R_k	Q_k
n-Alcane CH ₂	1	CH3	0.6325	1.0608
	2	CH2	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
CHNH	9	CHNH	1.3680	0.7268

Tableau A2.5: Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC Dortmund)

m	n	A_{mn} (K)	B_{mn}	C_{mn} (K ⁻¹)
1	5	114.20	0.0933	0.0000
5	1	16.070	-0.2998	0.0000
5	9	139.67	0.03769	0.000
9	5	105.63	-0.6067	0.000

Bibliographie

- [1] J. Vidsal, Thermodynamique - Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Paris: Ed. Technip, 1997.
- [2] A. Durupthy et C. Mesnil, Thermodynamique Chimique, Paris: Ed. Hachette, 1996.
- [3] P. Richet, Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie, Paris: Ed. Belin, 2000.
- [4] M. Hadj Kali, Application de la simulation moléculaire pour le calcul des ELV des nitriles et pour la prédiction des azéotropes, Thèse de Doctorat: INP Toulouse, 2004.
- [5] G. Champetier, Champetier, Chimie macromoléculaire, Ed. Hermann: Paris, 1970.
- [6] «L'encyclopédie libre Wikipédia,» www.wikipedia.com. [En ligne].
- [7] M. Nohair, ELS des systèmes binaires, cours de chimie du solide, Université de Paris, 2005.
- [8] S. Hafsaoui, Influence de la nature des groupements fonctionnels sur les propriétés thermodynamiques de mélanges hydrocarbonés, thèse de Magister: EMP, 2005.
- [9] L. BEN GAÏDA, Méthode de contribution de groupe pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. prise en compte de l'hydratation variable des espèces, Thèse de doctorat, 2007.
- [10] M. Haulait-Pirson, Huys, «Nouvelle équation prédictive pour la solubilité de n-alcanes dans des solvants organiques,» *Ind, Eng, Chem, Res*, vol. 26, 1987.
- [11] E. Derr, Deal, «Solutions analytiques des groupes: Corrélation des Coefficients d'Activité par Groupe Structurel Paramètres,» *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser*, vol. 32, 1969.
- [12] C. Warren, Domanska, Letcher, «Application UNIFAC modifiée à la thermodynamique Propriétés des mélanges binaires contenant du sulfolane, Equilibres des phases fluides,» vol. 128, 1997.
- [13] H. Kehiaian, «Thermodynamics of binary liquid organic mixtures,» *Pure App. Chem*, vol. 57, 1985.
- [14] P. Morawskia, Coutinho, Domanska, «équilibres haute pression (solide + liquide) de N-alcane: Résultats expérimentaux, corrélation et prédiction,» *FPE*, vol. 230, 2005.
- [15] «Solubilités de solides d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le n-octadécane,» *Thermochimica Acta*, vol. 177, 1991.

- [16] B. Wahyudi , Gupta , McLaughlin , «Diagrammes en phase liquide solide de composés aromatiques binaires Mélanges d'hydrocarbures: études calorimétriques,» *J.Chem. Eng. Données*, vol. 34, 1989.
- [17] A. Fredenslund , Jones , Prausnitz , «Estimation Groupe-contribution des coefficients d'activité dans des mélanges liquides non idéaux,» *AIChE J*, vol. 21, 1975.
- [18] J. Burke, Solubility Parameters: Theory and Application, Le Musée d'Oakland de Californie, 1984.
- [19] «Spiliotis N., Tassios D., Un modèle UNIFAC pour les calculs d'équilibre de phase en milieu aqueux Et des solutions de sucre non aqueux,» *Equilibrium Phase Fluide*, vol. 173, 2000.
- [20] M. Kleiber , Amann , Algorithmes évolutionnistes pour l'optimisation de structures modifiées Paramètres de l'UNIFAC, Informatique et génie chimique, 1998.
- [21] J. Gmehling, Li , Schiller , « A modified UNIFAC model.II.Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties,» *Ing. Ing. Chem. Res*, vol. 32, 1993.
- [22] A. Bondi , «van der Waals, American Chemical Society,» *J. Phys. Chem*, vol. 68, 1964.
- [23] A. Bondi , Propriétés physiques des cristaux moléculaires, des liquides et des gaz, New York, 1968.
- [24] J. Gmehling , Li , Schiller , Un modèle UNIFAC modifié - Partie 2: Paramètre actuel, ACS, 1993.
- [25] T. Souane , et Maatallah , Etude des équilibres de phases de mélanges organiques a base de diamines. Utilisation de la DSC et de la CPGI, PFE EMP, 2005.
- [26] B. Belhachemi, Thermodynamiques des solutions, OPU Alger, 1993.
- [27] «/en/UNIFAC#Model_Parameters,» fr.wikitranslation.com. [En ligne].
- [28] F. Dergal , contribution à l'étude thermodynamique des systèmes binaires fortement polaires à l'aide des méthodes de contribution de groupes, thèse de magister, 2006.
- [29] H. Kehiaian , «Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 3, pp. 243-252, 1983.
- [30] B. Larsen , Rasmussen , Fredenslund , «A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing,» *Ind. Eng. Chem. Res*, Vols. %1 sur %226, 11, pp. 2274-2286, 1987.
- [31] S. Sayegh , Vera , «Chemical Engineering Science,» *Chem. Eng. Sci*, vol. 35, pp. 2247-2256, 1980.

- [32] M. Donohue , Prausnitz , «Combinatorial entropy of mixing molecules that differ in size and shape. A simple approximation for binary and multi-components mixtures,» *Can. J. Chem*, vol. 53, 1975.
- [33] E. Thomas , Eckert , «Prediction of limiting activity coefficients by a modified separation of cohesive energy density model and UNIFAC,» *Ind. Eng. Chem. Process . Des*, vol. 23, p. 194, 1984.
- [34] H. Kehiaian,Grolier,Benson, «Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasi chemical theory in term of group surface interactions,» *Journal de Chimie Physique*, vol. 75, pp. 11-12, 1978.
- [35] P. Flory, Huggins , «Solution of long chain compound,» *J. Chem. Phys*, vol. 9, p. 440, 1941.
- [36] A. Bondi, «Van der Waals volumes and Radii,» *The J. of Physical Chemistry*, vol. 68, p. 3, 1964.
- [37] B. , G. ,. I. Boudouh, «Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 216, pp. 764-770, 2016.
- [38] I. Boudouh , Barkat, Gonzalez ,Djamai, « Solid-liquid equilibria of indole binary systems,» *Thermochimica Acta*, vol. 644, pp. 13-19, 2016.
- [39] H, «Le Chatelier.Bull.soc.Fr. Minéral,» vol. 10, p. 203, 1887.
- [40] S. Boersma. theory , «of differentia thermal analysis and new methods of measurement and interpretation,» *J. Am. Cer. Soc*, vol. 38, pp. 281- 83, 1955.
- [41] E. Calvet, «Emploi du microcalorimètre différentiel et à compensation par effet Peltier en analyse thermique différentielle quantitative,» *J. Chim. Phys*, vol. 59, pp. 319 - 323, 1962.
- [42] J. Bross, «Mesure des enthalpies de changement d'état au microcalorimètre Calvet. Microcalorimétrie et thermogénèse,» *Colloque du CNRS Mar seille*, 29 Juillet 1965.
- [43] E. Calvet, Camia, «Sur l'obtention des courbes de thermogénèse à partir des courbes enregistrées au microcalorimétrétre,» *E.Calvet. J. Chim. Phys*, vol. 55, pp. 818-26, 1958.
- [44] E. Watson, O'Neill, Justin, N Brenner, «Principle of differential scanning calorimeter,» *Anal. Chem*, vol. 36, pp. 1238 -1245, 1964.
- [45] M. O'Neill, «Measurement of exothermic transitions by Differential Scanning Calorimetry,» *Anal. Chem*, vol. 47, pp. 630 - 637, 1975.
- [46] J. Hakl, «Power scanning calorimetry (PSC),» *Thermochim Acta*, vol. 85, pp. 357-359, 1985.

- [47] G. Lombardi, (Ed) For better thermal analysis. International Confederation for Thermal Analysis(ICTA), Rome, 1977.
- [48] J. Hill(Ed.), For Better Thermal Analysis and Calorimetry, ICTA, III1991.
- [49] E. Watson, O'Neil, «A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis,» *Anal. Chem*, vol. 36(7), pp. 1233 -1238, 1964.
- [50] E. Watson, O'Neil., «Differential microcalorimeter. United States Patent,,» vol. 3, pp. 263-484 , 2 August 1966.
- [51] E. Watson, O'Neil., «Differential microcalorimeter. United States Patent,,» vol. 3, pp. 263- 484 , 2 August 1966.
- [52] N. S. Norem, «Material holder. United States Patent,» vol. 3, pp. 732 -722, 15 May1973.
- [53] H. Bullinger. Friesel, «Fabrication method for instrument material holder,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 330- 933, 25 May 1982.
- [54] M. O'Neill, «Single element heater arrangement for an analytic instrument. United States Patent,» vol. 3, pp. 527- 923, 8 September1970.
- [55] M. O'Neill, «Baseline control for a differential scanning calorimeter,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 530- 608, 23 July 1985.
- [56] E. Dosch, «A scanning calorimeter based on a transistor junction,» *Thermochim. Acta*, vol. 8, pp. 93 - 95, 1974.
- [57] M. O'Neill, «Circuit for heating and sensing with a single element,» *United States Patent*, vol. 5, pp. 098 - 196, 24 March 1992.
- [58] R. Danley, «Power compensation differential scanning calorimeter. United States Patent,» vol. 6, pp. 428- 203, 6 August 2002.
- [59] C. M. Zahra. Zahra, «The PerkinElmer 1020 series thermal analysis,» *Thermochim Acta*, pp. 276-161-174, 1996.
- [60] E. L. Calvet, Gambino, Michel a.t.d., «quantitative Applications aux orthophosphate de K et de Na Bull,» *Soc. Chim. Fr*, pp. 2208- 2211, 1964.
- [61] P. B. M. Claudy, Bonnetot, Létoffe, «Détermination des constantes thermodynamiques des hydrures simples et complexes de l'aluminium I. Uulba. tion du calorimetre Calvet en pro- gramme de température,» *Thermochim Acta*, vol. 27, pp. 189-198, 1978.

- [62] P.-M. Claudy, Bonnetot, Létoffe, «Détermination des constantes thermodynamiques des hydrures simples et complexes de l'aluminium. III. Enthalpie de formation de AlH_3 a et AlH_3 y,» *Thermochim Acta*, vol. 27, pp. 205-211, 1978.
- [63] J.-L. L. L. Petit, Sicard, Eyraud, Dispo, «sitif simple d'analyse enthalpique différentielle,» *CR. Acad. Sci. Paris*, pp. 1961- 252, 1740.
- [64] A. O. Paillet, Barberi, Hartmunshenn, *Bull Soc. Chim. Fr*, vol. 8, pp. 3092- 3097, 1972.
- [65] D. Miller, Hohne, «Umbau eines mikrodifferentialkalorimeters vom Typ M.C.B von P Barberi zu einem Vers. treckungskalorimeter,» *Thermad him Acta*, vol. 40, pp. 137-144, 1980.
- [66] W. Lugscheider, «Die Differential Thermoanalyse zur Bestimmung der Schmelzenthalpien von Metallen und Legierungen bei Temperaturen bis 1200 C°. Berichte der Bunsen Gesells chaft für physicalische Chemie,» vol. 71, pp. 228 -235, 1967.
- [67] J. Mercier, «New differential scanning calorimeter new thermochemical appli,» *cations,J. Thermal Anal*, vol. i4, pp. 161-171, 1978.
- [68] R. Marano, «New SETARAM Calvet differential scanning calotimeter,» *Thermochim Ada*, vol. 26, pp. 27-37, 1978.
- [69] L. Benoist, «New experimental vessels for the C 80 calorimetcr,» *Thermochim Acta*, vol. 119, pp. 223 - 224, 1987.
- [70] J. W. Schaefer, Danley, «Thermopile differential thermal analysis sensor,» *United States Patent*, vol. 5, pp. 288 - 147, 22 February 1994.
- [71] P. Ross, Goldberg, «A scanting microcalorimeter for thermally induced transitions in solution,» *ThermnNhim Acta*, vol. 10, pp. l43 - 151, 1974.
- [72] P. A.-. C. Claudy, Mi Létoffé, Bayol, Bonnet. , «Réalisation d'un capteur thermique de haute sensibili application à l'étude du comportenient thermi. que des solutions de lysozyme ct d'horhumaine de croissance mone biosynthétique,» *Thermorhim Acta*, 1990.
- [73] L. C. P. J.-M. C. Claudy, «Device for detecting a themal phenomenon occurring in a product,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 925 - 314, 15 May 1990.
- [74] T. H. A. Ozawa, Isozaki,Negishi., «A new type of quantitative differential thermal analysis,» *Thermorchim Acta*, vol. 1, pp. 545 - 553, 1970.
- [75] T. Ozawa, «A new method or quantitati e differential thermal analysis,» *Bull Chem*.

Soc. Japan, vol. 39(10), pp. 2071- 2085, 1966.

- [76] S. Dallek, Kabacoff, «The use of Boersma type d.s.c. in the measurement of exothermic transitions,» *Thermochim Acta*, vol. 57, pp. 99-104, 1982.
- [77] J. D. Harden, Vassalo, «Differential Thermal Analysis sample cell,» *United States Patent*, vol. 3, pp. 554 - 002, 17 February 1967.
- [78] P. Pacor, «Applicability of the Dupont 900 DTA apparatus in quantitative differential thermal analysis,» *Anal. Chim. Acta*, vol. 37, pp. 200 - 208, 1967.
- [79] L. Woo, «Differential thermal analysis cell,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 095 - 453, 20 June 1978.
- [80] R. J. Biltonen, Mountcastle, Suurkuust, «Differential calorimeter based on the heat leak principle,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 255 - 961, 17 March 1981.
- [81] R. Johnson, «Method and apparatus for calorimetric differential thermal analysis,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 350- 446, 21 September 1982.
- [82] N. R. Nakamura , Kinoshita, «Heat flux type differential scanning calorimeter,» *United States Patent*, vol. 6, pp. 390- 669, 21 May 2002.
- [83] R. Danley, «Differential scanning calorimeter,» *United States Patent Application*, p. 20020021740, 21 February 2002.
- [84] G. J. Dallas, Groth, Kelly, «Improved d.s.c. performance using Tzero technology,» *Thermal Trends Fall*, vol. 8(2), pp. 3 - 4, 2001.
- [85] R. J. Danley, Kelly, Groth, «Improved d.s.c. performance using Tzero technology,» *International Labmate*, vol. 42, pp. 30-31, 2001.
- [86] D. Jennings, Weispfennig , «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*, vol. 227, p. 27–35, 2005.
- [87] E. Burger , Perkins , «Striegler JH Studies of Wax Deposition in the Trans,» *Alaska Pipeline. J. Petroleum Tech*, vol. 33, pp. 1075-86, 1981.
- [88] H. Rønningsen , Bjørndal , Hansen , Pedersen , «Wax precipitation from North Sea oils. 1. Crystallization and dissolution temperature, and Newtonian and non-Newtonian flow properties,» *Energy & Fuels*, vol. 5, p. 895–908, 1991.
- [89] A. Hammami , Raines , «Paraffin Deposition from Crude Oils: Comparison of Laboratory Results to Field data,» *SPE Journal*, vol. 4(1), pp. 9-18, 1999.
- [90] J. Coutinho , Edmonds , Moorwood , Szczepanski , «Reliable wax predictions for flow assurance,» *Energy & Fuels*, vol. 20, p. 1081–1088, 2006.

