



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



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued
Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés et Pétrochimie
Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE
Domaine: Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés
Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:
Mlle **KHICHA Hadia**
Mlle **SAHRAOUI Khaoula**

Thème

**Simulation thermodynamique de mélanges
binaires pharmaceutiques**

Soutenu publiquement le 02/06/2019 devant le Jury composé de:

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

2018/2019

Remerciements

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

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

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

*Nous voudrions également exprimer notre gratitude à **Juan Antonio González**, professeur à l'Université de Valladolid, en Espagne, pour avoir accueilli notre superviseur au laboratoire GETEF.*

*Nous remercions également chaleureusement les différents membres du jury: **M. Farahat Mohamed Fouad** pour l'honneur qu'il nous a présenté sous la présidence de ce jury.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à **Mme Lami Nasima***

Ce que nous avons fait avec grand honneur d'accepter un jugement sur notre travail.

Enfin, nous ne pouvons pas oublier de remercier tous nos professeurs, collègues et tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.

Résumé:

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la détermination des solubilités de mélanges binaires formés du paracétamol en solution dans la caféine, l'acide ascorbique, et l'acide citrique (série homologue).

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

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

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

Abstract:

In this work, we investigated the solubilities of binary mixtures of paracetamol in solution in caffeine, ascorbic acid, and citric acid (homologous series). For the study of the solid-liquid equilibrium of these systems, the modified UNIFAC model was applied in its two versions of Gmehling and Larsen, taking into account the energy interactions between the functional groups.

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

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

ملخص:

في هذا العمل، نحن مهتمون بتحديد قابلية الذوبان للمزائج الثنائية من الباراسيتامول في محلول الكافيين، وحمض الأسكوربيك، وحمض الستريك (سلسلة متماثلة). من أجل دراسة التوازن سائل-صلب لهذه الأنظمة قمنا بتطبيق نموذج إينفاك المطور بنسخته Gmehling و Larsen مع الأخذ بالاعتبار التأثيرات الطاقوية بين المجموعات الوظيفية للجزيئات. تحليل ومناقشة النتائج المتحصل عليها مكننا من معرفة مدى صلاحية تطبيق هذه الطرق والنماذج على الأنظمة المكونة من جزيئات ذات وزن جزيئي كبير وتحديد الخصائص الترموديناميكية للأنظمة المدروسة وعلى الأخص معاملات الفعالية.

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

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_{pi}^S, C_{pi}^L	Concentration molaire du constituant i dans les phases S L
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, E_{xc}	Grandeurs d'excès
F	Energie libre (J)
F_E	Energie libre d'excès (J)
$F^{M,id}$	Energie libre du mélange dans la solution idéale (J)
F_o	Fonction objective à minimiser
G	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs (J)
G^E	Enthalpie libre d'excès
G_{comb}^E	Enthalpie libre d'excès combinatoire (J)
G^M	L'enthalpie libre de mélange
$G_{m,i}$	Enthalpie libre molaire (J.mol ⁻¹)
ΔG_i^f	Enthalpie de fusion du constituant i [joule]
H^E	Enthalpie d'excès
ΔH	Enthalpie [joule]
H^M	Chaleur de mélange ou enthalpie de mélange (J.mol ⁻¹)
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)

H_i^E	Enthalpie molaire partielle d'excès (J.mol ⁻¹)
$H^{M,id}$	L'enthalpie de mélange dans une solution idéale (J)
J	Joule
K	Degrés Kelvin
L	Relatif a la phase liquide
M	Relatif au mélange
M	Masse molaire [gramme / mol]
N	Nombre total de molécules du système considéré
N_i	Nombre de molécules du type i
P	Pression (Pa)
Q	Paramètre de surface du groupe k
Q_k	Paramétriser de surface du groupe K
R	Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
R_K	Paramètre de volume du groupe K
S	Entropie (J.K ⁻¹)
S^E	Entropie d'excès (J.K ⁻¹)
$S_{m,i}^*$	Entropie molaire du constituant i (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_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)
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

Lettres minuscules:

a	Paramètre de pression interne (atm.L ² .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
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
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
$\alpha_{si} , \alpha_{tr}$	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
μ_i^s, μ_i^l	Potentiel chimique du constituant i dans la phase liquide et solide
Ω_{ij}	Facteur de poids
∂	Dérivée partielle
Σ	Longueur caractéristique de Lennard – Jones
Δ	Accroissement fini d'une fonction ou d'une propriété
Λ_{ij}	Paramètre binaire ajustable dans le modèle de Wilson
$\Gamma_k^{(i)}$	Coefficient d'activité résiduel du groupe k

Exposants:

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

Indices:

O	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

Table des matières

Résumé:	
Abstract:.....	
ملخص:	
Table des notations	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
References bibliographiques:.....	

chapitre I: chapitre I: Notions sur les équilibres solide-liquide

Introduction :.....	2
I.1. Conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-liquide:	2
I.1.1. Transition du premier ordre:.....	3
I.1.2. Transition du second ordre:	5
I.2. Composés définis:	6
Références bibliographiques:.....	

CHAPITRE II Processus de calcul et modelés des coefficients d'activité

Introduction:.....	8
II.1. Méthode de contribution des sous structures:	8
II.2. Le modèle DISQUAC:	9
II.3. Modèle de Wilson:	11
II.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids):	11
II.5. Modèle UNIFAC:.....	12
II.5.1. Partie combinatoire:	13

II.5.2. Partie résiduelle:.....	13
II.5.3. Groupements fonctionnels:	15
II.5.4. Domaines d'application du modèle UNIFAC:.....	15
II.5.5.Modification du modèle UNIFAC (Weidlich etGmehling, Dortmund):.....	16
II.5.5.1. Terme combinatoire:	16
II.5.5.2. Terme résiduel:.....	17
II.5.6. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby):	17
II.6. Théorie du réseau rigide:.....	19
II.7. Identification paramétrique:	25
References bibliographies.....	

CHAPITRE III Modélisation et interprétation des résultats

Introduction:.....	27
III.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés:	27
III.2. Principe et procédure de mesure:.....	28
III.2.1.Appareillage D.S.C:	28
III.2.2. Principe des appareils de D.S.C:.....	29
III.2.3. D.S.C à compensation de puissance:	30
III.2.3.1. Réalisation:	30
III.2.3.2 Appareil à flux et à compensation:	31
III.3. D.S.C. à flux de chaleur:.....	32
III.3.1. Réalisation :	33
III.4. Caractéristiques des constituants étudiés:	33
III.4.1. Paracétamol:.....	33
III.4.2. Caféine :	34
III.4.3. Acide citrique :.....	34
III.4.4. Acide ascorbique :	34

III.5. Thermogrammes obtenus dans le cas d'un corps pur:	34
III.6. Cas des mélanges :	35
III.6.1. Préparation des échantillons:	35
III.6.2. Etalonnage de l'appareil :	35
III.7. Systèmes étudiés expérimentalement:	36
III.8. Evolution des compositions eutectiques:	36
III.9. Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés :	39
Conclusion Générale	45
ANNEXE	

Liste des figures

Figure I.1: Transition du premier ordre	3
Figure I.2: Transition du type lambda.....	5
Figure III.1 : Appareil ATD de Boersma [8].....	29
Figure III.2 : D.S.C à compensation : les micro-fours (Documentation Perkin-Elmer).....	30
Figure III.3 : Principe de la régulation	31
Figure III.4 : D.S.C à compensation (Documentation Seiko)	32
Figure III.5 : DSC à flux de chaleur. 1) disques, 2) four, 3) thermocouples différentiels, 4) contrôleur/programmeur, Φ_m flux de chaleur mesuré, Φ_{FR} flux de chaleur du four à l'échantillon de référence, Φ_{FS} flux de chaleur du four à l'échantillon, K facteur de calibration.[20].....	32
Figure III.6 : (a) paracétamol ,(b) caféine , (c) acide citrique , (d) acide ascorbique	33
Figure III.7: : Allure générale des thermogrammes de fusion (Corps purs).....	35
Figure III.8 : Diagramme de solubilité du paracétamol en solution:.....	37
■ Caféine, ● Acide ascorbique, ▲ Acide citrique	37
Figure III.9: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Caféine (2).	38
Figure III.10: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Acide ascorbique (.....	38
Figure III.11: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Acide citrique (2).	39
Figure III.12: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Caféine (2).	41
Figure III.13: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2).	41
Figure III.14: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Acide citrique (2).	42
Figure III.15: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Caféine (2)}. ..	42
Figure III.16: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)}.	43
Figure III.17: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Acide citrique (2)}.	43

Liste des tableaux

Tableau III.1: Origine et pureté des composés utilisés [1,2].....	27
Tableau III.2: Propriétés de changement de phase des corps purs étudiés.....	28
Tableau III.3: Résultats issus de l'étalonnage du DSC	36
Tableau III.4: Les coordonnées du point eutectique pour la série homologue étudiée	37
Tableau III.5: Prédiction des solubilités avec les deux versions UNIFAC modifié, $\Delta\gamma_1$ dans le cas des mélanges riches en paracétamol et $\Delta\gamma_2$ dans le cas des mélanges riches en second composé.....	39
Tableau III.6: Déviations moyennes en pourcentage de la température résultant des calculs à l'aide de deux versions du modèle UNIFAC modifié.	40

INTRODUCTION GENERAL

Introduction générale

Le Génie chimique actuellement est de plus en plus concerné non pas par la production à grande échelle des produits chimiques classiques, mais par la formulation et la production de nouveaux matériaux spécifiques et utilisables tout particulièrement en bio technologie, en médecine, pharmacie, électronique, systèmes optiques, et agro-alimentaire ou encore dans le domaine des matériaux énergétiques. La thermodynamique contribue au développement de ces secteurs porteurs et mobilisateurs [1,2].

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

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

Le mémoire est organisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous décrirons le concept d'équilibre de phases, l'utilisation des diagrammes de phases, en particulier dans le cas des équilibres solide-liquide. Dans le chapitre II, seront détaillés les modèles les plus usuels recensés dans la littérature et ce pour les types d'équilibres à étudier. Nous décrirons dans le chapitre III la méthode expérimentale qui a permis les mesures et nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus avec l'analyse et la discussion de ces résultats. Nous discuterons dans ce même et dernier chapitre les limites d'application des modèles testés aux systèmes formés de molécules de type pharmaceutique afin de dégager l'évolution des solubilités des systèmes précurseurs mesurés. Une conclusion générale terminera notre travail.

References bibliographies:

- [1] S. ˇZalac, M. Zahirul, I. Khan, V. Gabelica, M. Tudja, E. Meˇstrovic, M. Romih, Paracetamol–propyphenazone interaction and formulation difficulties associated with eutectic formation in combination solid dosage forms, Chem. Pharm. Bull. 47 (1999) 302–307.
- [2] M. Bi, S.-J. Hwang, K.R. Morris, Mechanism of eutectic formation upon compaction and its effects on tablet properties, Thermochim. Acta 404 (2003) 213–226.
- [3] S.L. Hafsaoui., R. Mahmoud. (2007) .Solid-liquid equilibria of binary systems containing *n*-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran prediction with UNIFAC model. J. Therm. Anal. Calorim, 565–570.
- [4] I. Boudouh, I. Djemai, J.A. González, D. Barkat. Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems. J. Mol. Liq., 216 (2016) 764-770.
- [5] I. Boudouh, S.L. Hafsaoui., R. Mahmoud, D. Barkat. (2016). Measurement and prediction of solid–liquid phase equilibria for systems containing biphenyl in binary solution with long-chain *n*-alkanes. J. Therm. Anal. Calorim, 1–9.

CHAPITRE I

Notions sur les équilibres solide-liquide

Introduction :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$RT \cdot \ln[x_i^L \cdot \gamma_i^L(T, P)] = -\Delta G_i^f(T, P) \quad (I.5)$$

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

I.1.1. Transition du premier ordre:

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

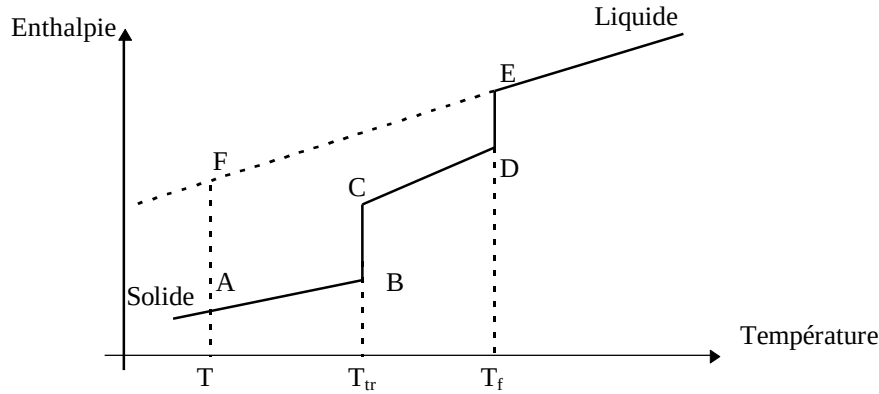


Figure I.1: Transition du premier ordre

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Nous aurons finalement:

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

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

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

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

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

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

et

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.1.2. Transition du second ordre:

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

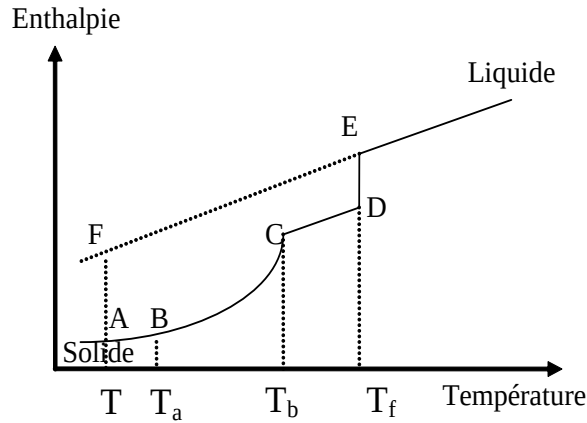


Figure I.2: Transition du type lambda

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ce qui nous donne:

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

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

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

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

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

c'est à dire:

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

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

I.2. Composés définis:

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

Les composés moléculaires sont le plus souvent immiscibles dans la phase solide. En

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

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

Références bibliographiques:

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

CHAPITRE II

Processus de calcul et modelés des coefficients d'activité

Introduction:

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

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

II.1. Méthode de contribution des sous structures:

Un seul système binaire contenant un couple spécifique de groupes structuraux suffit pour déterminer les paramètres de groupes correspondants ; avec ces paramètres, il est alors possible d'estimer les propriétés d'autres systèmes formés de plusieurs corps et contenant les mêmes groupes structuraux. Cette approche permet d'éviter de nombreuses mesures expérimentales difficiles à réaliser. Cette méthode est basée [1] d'une part, sur une hypothèse générale relative aux propriétés des molécules qui peut être formulée comme suit : les molécules étudiées sont assimilées à un ensemble de groupes d'atomes donnés. Chaque groupe étant situé dans un environnement intramoléculaire bien défini, qui admet que les degrés de liberté internes et le champ de forces externes autour de lui, soient indépendants de la catégorie de molécules dans lesquelles le groupe est situé. D'autre part, la méthode de contribution des groupes s'articule sur des hypothèses particulières relatives au modèle de solutions adopté pour décrire le mélange liquide étudié. L'applicabilité de la méthode de contribution de groupes ne dépend pas seulement des caractéristiques des molécules considérées, mais aussi du modèle théorique (ou empirique) utilisé.

II.2. Le modèle DISQUAC:

Le modèle dispersif quasi-chimique DISQUAC (DISpersive Quasi Chemical) est une simple extension du modèle de contribution de groupes quasi-chimique basé sur la théorie du réseau de Guggenheim [3]. Dans le modèle classique [4], les molécules sont supposées avoir un ou plusieurs types de contacts, s ou t et occuper les sites du réseau avec un nombre de coordinations Z . Le type de réseau et la répartition des points sont arbitraires et inadéquats pour l'application aux solutions liquides. Cependant, cette difficulté peut être contournée en utilisant la théorie dans sa version interaction entre surfaces de groupe structuraux [2]. Les énergies d'inter-échange d'un contact (st) quelconque, génèrent un certain caractère non aléatoire, exprimé par Z , qui est le même pour tous les contacts. Pour des systèmes non polaires, les équations dans l'approximation zéro (caractère aléatoire) sont obtenues pour Z infini. Dans les solutions contenant un seul type de contact, Z peut être considéré comme un paramètre ajustable. Le modèle DISQUAC contourne la difficulté de traitement des mélanges contenant des couples de groupes de polarités différentes, en prenant en compte une contribution aléatoire dispersive pour chaque contact (Z infini), éventuellement remplacée par une contribution électrostatique non aléatoire, traitée de manière quasi-chimique avec Z constant. L'un des avantages du modèle DISQUAC est d'utiliser un seul nombre de coordination pour calculer le terme quasi-chimique, ce qui permet son application aux mélanges contenant des groupes de différentes polarités. Les termes interactionnels dans les expressions des propriétés thermodynamiques d'excès, G^E et H^E , contiennent un terme dispersif et un terme quasi-chimique, calculés indépendamment à l'aide des formules classiques [2]. Ces deux termes sont ensuite tout simplement additionnés.

Les équations à utiliser pour calculer G^E et H^E d'un système binaire, peuvent être recensées dans la littérature [3, 5] :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les quantités X_s et X_t sont obtenues [6] par résolution du système de l'équation (II.13).

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

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

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

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

où: $T_0 = 298.15K$

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

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

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

II.3. Modèle de Wilson:

Le modèle semi-théorique de Wilson [7] fondé sur le concept de composition locale, s'applique correctement aux mélanges s'écartant de l'idéalité. Le modèle n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire; l'enthalpie libre molaire d'excès est donnée par :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Proposée par J.M. Prausnitz et H. Renon [9], cette équation stipule que le coefficient d'activité d'un constituant i présent dans une solution contenant M constituants, est donné par la relation:

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

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

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

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

II.5. Modèle UNIFAC:

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

II.5.1. Partie combinatoire:

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

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

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

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

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

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

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

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

II.5.2. Partie résiduelle:

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

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

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

Le coefficient d'activité pour le groupe k dans une molécule i dépend de la molécule i dans laquelle k est placé. Par exemple, $\Gamma_K^{(i)}$ pour le groupement COH dans l'éthanol se réfère à une

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.5.3. Groupements fonctionnels:

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

A ces groupes principaux, sont associés des sous-groupes, tels que CH_3 , CH_2 , CH et C pour le groupe principal CH_2 . Ces sous-groupes ont des paramètres structuraux, de volume r et de surface q , différents et liés à leur géométrie mais ils possèdent les mêmes paramètres d'interaction, puisque chimiquement ils font partie de la même classe. Dans ce cas, la solution n'est plus considérée comme un mélange de molécules mais comme un mélange de groupements fonctionnels tels que CH_3 , CH_2 , ACH . Le choix des groupements fonctionnels est basé sur l'expérience. Les groupes principaux étaient au nombre de 18 à l'origine du modèle (Fredenslund et al. 1975) [25] et cette liste a été régulièrement révisée et élargie par Fredenslund et al. (1977) [10], Skjold et al. (1979) [11], Gmehling et al. (1982) [12], Macedo et al. (1983) [13], Tiegs et al. (1987) [14], et Hansen et al. (1991) [15]. Ainsi, à partir d'un nombre restreint de groupements fonctionnels dont on connaît les paramètres structuraux et les paramètres d'interaction, il sera possible de reconstituer n'importe quel système et d'en déterminer ses propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres entre phases.

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

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

Le modèle UNIFAC est une méthode simple et prédictive. Il donne une bonne représentation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (Larsen et al., 1987) [16]. Néanmoins, il présente quelques limitations liées souvent aux hypothèses sur lesquelles il a été établi. Il en est ainsi de la mauvaise représentation des coefficients d'activité à dilution infinie, mauvaise représentation des équilibres liquide-liquide, mauvaise restitution des enthalpies de mélange, non prise en compte des isomères et enfin, les effets de proximité sont ignorés.

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

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

Les limitations du modèle UNIFAC ont généré un certain nombre d'études sur le modèle lui-même. En effet, différents auteurs (Skjold et al., 1980, Larsen et al., 1987 et Weidlich et Gmehling, 1987) ont apporté des améliorations au modèle. Ainsi pour ces derniers [17], les modifications apportées se situent au niveau du terme combinatoire et celui du terme résiduel.

II.5.5.1. Terme combinatoire:

La nouvelle expression permet d'améliorer les prévisions des coefficients d'activité à dilution infinie, γ^∞ , pour des systèmes contenant des molécules de tailles très différentes. Un exposant (3/4) a été introduit dans le terme de Flory-Huggins [18].

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

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

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

ϕ_i' étant la fraction de volume modifiée :

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

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

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

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

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

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

II.5.5.2. Terme résiduel:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les paramètres géométriques R_K et Q_K ne sont plus calculés à partir des paramètres structuraux de Bondi [19]. Ils sont ajustés de la même façon que les paramètres d'interactions énergétiques. Les groupements fonctionnels sont les mêmes que ceux utilisés dans le modèle UNIFAC original. Les paramètres d'interactions ont été obtenus en 1987 pour 20 groupements principaux par Weidlich et al., puis ce nombre a été étendu à 45 en 1993, puis à 64 en 2000. Un élargissement à 103 groupements est à l'étude par les mêmes auteurs [17].

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

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. [16] incluent des modifications de la partie combinatoire et son expression en fonction de la température, pour les paramètres d'interaction a_{nm} . Les travaux effectués par Sayegh et Vera [20] ont montré

que dans certains cas, le terme correctif de Stavermann-Guggenheim donne des valeurs combinatoires d'entropie d'excès négatives.

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

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

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

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

p_i est relatif au paramètre de volume r_i de la molécule et varie avec le type de molécules étudiées. Kikic et al. [22] ont fixé sa valeur à 2/3:

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

La partie résiduelle suit la même démarche de calcul que le modèle original sauf que, Larsen et al. [11] utilisent trois paramètres pour décrire l'effet de la température sur les paramètres d'interactions, d'où:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.6. Théorie du réseau rigide:

Les molécules des corps purs et du mélange sont placées dans un réseau rigide [3] avec un nombre de coordination Z . Elles sont de tailles voisines pour pouvoir occuper chacune un site. Dans l'approche statistique de la structure de l'état liquide, la détermination de la fonction de partition, elle même liée aux formes possibles d'interactions moléculaires, constitue le problème majeur. En effet, la thermodynamique statistique montre qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamique une fois la fonction de partition définie. Il est possible de montrer ainsi [26]:

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

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

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

Pour un système binaire constitué des corps i et j , on définit trois énergies d'interactions U_{ii}, U_{jj} et U_{ij} , le nombre d'interactions dépend du nombre de coordination Z . Le nombre total d'interactions pour un mélange de N_i molécules de type i et N_j molécules de type j , est lié à la composition par la relation:

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

Cependant, il existe une approximation (approximation zéro) qui suppose que les interactions ne modifient pas la distribution aléatoire des molécules. Cette approximation n'est pas rigoureuse au point où Guggenheim [3] proposa une équation (qui a la même forme que la loi d'action de masse) appelée approximation quasi-chimique et qui relie les différents types de contact : $(i-i) + (j-j) \rightarrow 2(i-j)$.

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

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

Dans un calcul statistique du diagramme d'équilibre, l'enthalpie partielle molaire d'excès, $\bar{G}_i^E$, est obtenue à partir d'un modèle statistique appliqué à un mélange liquide. Ce modèle a été élaboré par Kehiaian [1] à partir de la théorie du réseau de Guggenheim [3]. Les équations générales dans l'approximation quasi-chimique sont essentiellement les mêmes que celles de la théorie de Barker [6], mais font intervenir les surfaces moléculaires au lieu des points de contact. De plus, les paramètres sont déterminés d'une manière très systématique. Considérons un mélange de c constituants i. Soit N_i le nombre de molécules de type i. Notons par N le nombre total de molécules du système considéré:

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

La fraction molaire du constituant i dans le mélange est:

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

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

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

La surface totale de toutes les molécules du système est:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les énergies d'inter-échange sont exprimées par:

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

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

$$\Omega = g \exp\left(\frac{-U}{K T}\right) \quad (\text{II.73})$$

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

$$\frac{F}{K T} = -\ln \Omega_i \quad (\text{II.74})$$

Pour un ensemble de N_i molécules du constituant i pur:

$$\frac{F_i}{K T} = -\ln \Omega_i \quad (\text{II.75})$$

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

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

$$\text{D'après la relation (III.73), } \ln \Omega = \ln g - \frac{U}{K T} \quad (\text{II.77})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'entropie molaire de mélange idéale étant :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En changeant l'ordre de sommation, on aura:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Pour un système binaire :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Par conséquent :

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

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

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

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

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

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

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

II.7. Identification paramétrique:

Les modèles thermodynamiques contiennent un certain nombre de paramètres qui caractérisent chaque couple de substances présentes dans le mélange à étudier. Ceux-ci doivent être estimés par la procédure d'identification paramétrique s'appliquant aux équilibres de phases et qui permettra au modèle thermodynamique choisi, la meilleure restitution des valeurs expérimentales d'équilibre de phases, en optimisant les paramètres d'interactions intervenant dans le modèle. La plupart des modèles thermodynamiques appliqués sont non linéaires et à réponses multiples. Ainsi, en se fixant certaines conditions (la température et la composition d'un liquide, par exemple), il est possible de calculer simultanément (et de mesurer) plusieurs grandeurs thermodynamiques qui dépendent toutes des mêmes paramètres. Les modèles disponibles étant imparfaits, il est illusoire d'espérer qu'ils puissent reproduire le comportement de tous les systèmes. Il conviendra donc d'accepter que certaines variables soient moins bien reproduites que d'autres et de donner latitude à la méthode d'optimisation

des paramètres et enfin, de privilégier certaines classes au détriment d'autres. Une procédure d'identification paramétrique sera donc toujours précédée d'une analyse des données expérimentales. L'ajustement des paramètres se fera en recherchant l'optimum d'une fonction dépendant des paramètres et de l'écart entre les mesures et les valeurs calculées par le modèle.

References bibliographies

- [1] Kehiaian, H V, Grolier, J P and Benson, G C. Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasi chemical theory in term of group surface interactions. *Journal de Chimie Physique*. 1978, p. 75.
- [2] Kehiaian, H V. *Pure App. Chem.* 1985, p. 57.
- [3] Gunggenheim, E A. *Mixtures*. London : Oxford University Press, 1952.
- [4] Kehiaian, H V. *Fluid Phase Equilibria*. 1983, p. 13.
- [5] Kehiaian, H V, et al. *Fluid Phase Equilibria*. 1991, p. 64 .
- [6] Barker, J A. *J. Chem. Phys.* 1952, p. 20.
- [7] Wilson, G M. *J. Amer. Chem. Soc.* 1964, p. 86.
- [8] Derr, E L and Deal, C H. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser 3*. 1969, p. 40.
- [9] Renon, H and Prausnitz, J M. *Aiche, J.* 1968, p. 14.
- [10] Fredenslund, Aa, Gmehling, J and Rasmussen, P. *VLE using UNIFAC*. Amsterdam : Edition Elsevier, 1977.
- [11] Skjold, J S, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1979, p. 18.
- [12] Gmehling J, J, Onken, U and Grenzheuser, P. *Vapor-liquid Equilibrium Data Collection*. 5. Frankfurt Main : Dechema Chemistry Data Series, 1982.
- [13] Macedo, E Q, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983, p. 22.
- [14] Tiegs, D, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 4. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1987, p. 26.
- [15] Hansen, H K, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1991, p. 30.
- [16] Larsen, B L, Rasmussen, P and Fredenslund, Aa. A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, p. 26.
- [17] Weidlich U, U and Gmehling, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987.
- [18] Flory, P J and Huggins, M L. Solution of long chain compounds. *J. Chem. Phys.* 1941, p. 440.
- [19] Bondi, A. Van der Waals volumes and Radii. *The J. of Physical Chemistry*. 1964.
- [20] Sayegh, S G and Vera, J H. *Chem. Eng. Sci.* 1980, p. 35.
- [21] Donohue, M D and Prausnitz, J M. Combinatorial entropy of mixing molecules that

differ in size and shape. A simple approximation for binary and multi-components mixtures. *Can. J. Chem.* 1975, p. 53.

[22] Kikic I, I, et al. *Can. J. Chem. Eng.* 1980, p. 58.

[23] Provost, E. Etudes thermodynamique et structurale de deux n-alcanes lourds (n-hexacosane et n-octacosane) et de leur mélange dans des solvants organiques contenant sept atomes de carbone. Nancy : PhD Thesis, INPL, 1997.

[24] Nelde, J A and rMead, R. A simplex method for function minimization. *Comp. J.* 1965.

[25] Fredenslund, Aa, Jones, R L and Prausnitz, J M. *Aiche. J.* 1975, p. 21.

[26] Prigogine, I. The molecular theory of solution. *North Holland publishing Company.* 1957, p. 312.

CHAPITRE III

Modélisation et interprétation des résultats

Introduction:

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

III.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés:

Dans le tableau III.1, nous présentons la provenance et la pureté des composés étudiés. La pureté a été vérifiée par la mesure des températures de fusion des corps purs.

Tableau III.1: Origine et pureté des composés utilisés [1,2].

Composé	Pureté (%)	Origine	La formule
Paracétamol	≥ 99	Avocado	$C_8H_9NO_2$
Caféine	≥ 99	Alfa Aesar	$C_8H_{10}N_4O_2$
Acide ascorbique	≥ 99	Fluka	$C_6H_8O_6$
Acide citrique	≥ 99	Fluka	$C_6H_8O_7$

Les propriétés physiques des composés à haut poids moléculaire sont en règle générale, peu connues. Dans le tableau III.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 III.2: Propriétés de changement de phase des corps purs étudiés

Composés	T_f (K)	ΔH_i^f (kJ/mol)	T_{tr} (K)	ΔH_i^{tr} (kJ/mol)
Paracétamol	441.850	27.8668	-	-
Caféine	508.750	20.3608	426	0.940
Acide ascorbique	463.950	37.0124	-	-
Acide citrique	428.550	41.8348	-	-

III.2. Principe et procédure de mesure:

III.2.1.Appareillage D.S.C:

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

Le premier appareil d'A.T.D. «quantitative» est dû à Boersma [3] .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 [4-5] 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 [6-7] et Hakl [8] et sa commercialisation a été assurée par Perkin –Elmer, sous le nom original (marque déposé) 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.

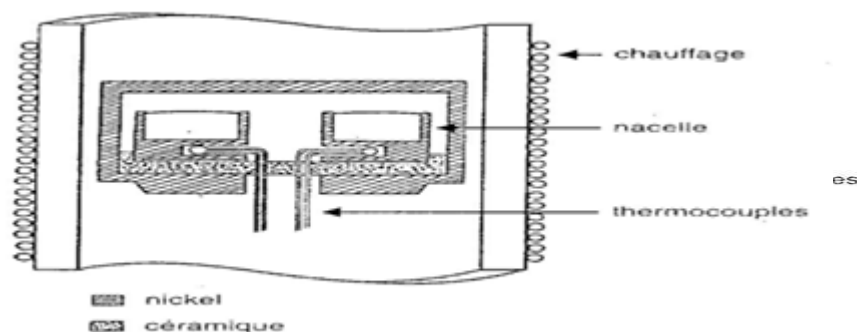


Figure III.1 : Appareil ATD de Boersma [8].

III.2.2. Principe des appareils de D.S.C:

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

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

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

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

T_0 : température initiale (K)

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

t : temps (s)

par définition , un appareil de D.S.C est un calorimètre différentiel , qui permet la détermination de la différence de quantité de chaleur échangée entre le four et les côtés produit et référence , lors d'un programme de chauffe Trois grandes familles d'appareils de D.S.C sont disponibles commercialement .Ils appartiennent à plusieurs types caractérisés par des modes différents de mesure de la puissance ou de la quantité de chaleur : à compensation, à flux adiabatique .Indépendamment de leur mode de fonctionnement , l'appellation générique de ces appareils est D.S.C selon les recommandations de l'ICTA[9-10]. 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.

III.2.3. D.S.C à compensation de puissance:

Un appareil D.S.C à compensation de puissance est constitué de deux micro-fours [11] placés dans le même environnement isotherme, l'un des fours reçoit un échantillon en cours d'étude et l'autre un matériau inerte dont on sait qu'il n'a aucune transformation dans le domaine de température exploré. Ils sont enformés dans des creusets métalliques pour chauffer simultanément les deux fours à la même vitesse β , ils reçoivent une puissance électrique W_1 et W_2 respectivement. Cette différence de puissance est le signal calorimétrique $\Delta_w = W_1 - W_2$.

III.2.3.1. Réalisation:

Dans la figure III.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).

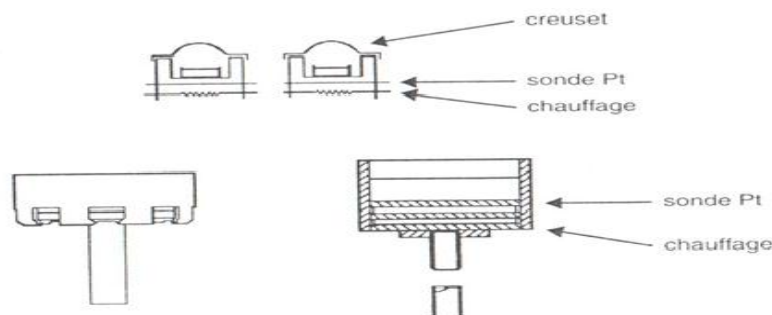


Figure III.2 : D.S.C à compensation : les micro-fours (Documentation Perkin-Elmer)

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 [12-13].

La régulation programmation [14] de la température est explicitée dans la figure III.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.

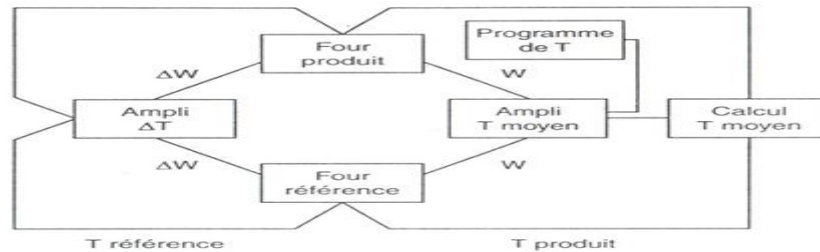


Figure III.3 : Principe de la régulation

La réalisation mécanique d'un micro-four avec une mesure précise de sa température n'est pas facile .les très faible dissymétries entraînent une dérive de l'appareil, corrigée par un circuit spécialisé [15].

Dosch [16] 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 [17].

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 [18-19] utilisent des résistances de platine ayant les propriétés recherchées.

III.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 III.4 . Le constructeur intégré un fluxmètre entre la plaque chauffée par un four et le support des creusets. Ces fluxmètres portent aussi une résistance électrique.

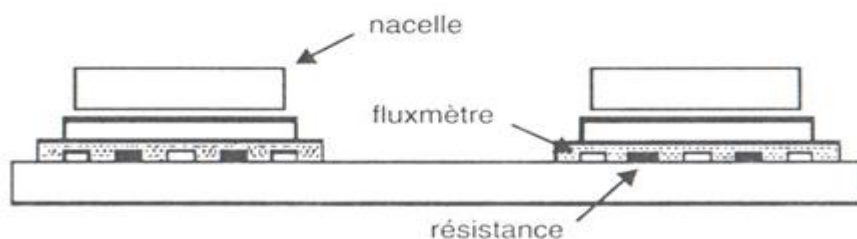


Figure III.4 : D.S.C à compensation (Documentation Seiko)

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 de 77 à 1000 K.

III.3. D.S.C. à flux de chaleur:

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

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

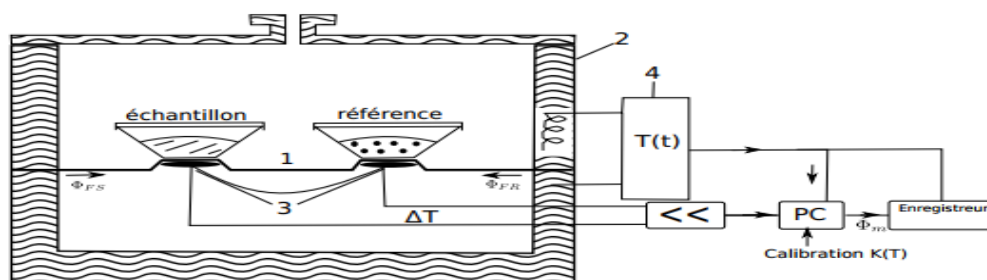


Figure III.5 : DSC à flux de chaleur. 1) disques, 2) four, 3) thermocouples différentiels, 4) contrôleur/programmeur, Φ_m flux de chaleur mesuré, Φ_{FR} flux de chaleur du four à l'échantillon de référence, Φ_{FS} flux de chaleur du four à l'échantillon, K facteur de calibration.[20]

III.3.1. Réalisation :

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

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

III.4. Caractéristiques des constituants étudiés:

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

Les molécules retenues pour cette étude sont :

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

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

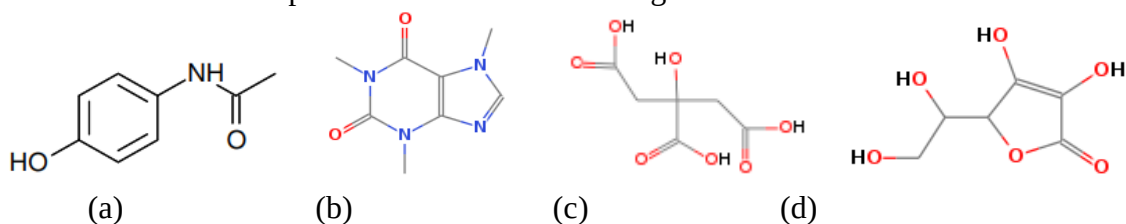


Figure III.6 : (a) paracétamol , (b) caféine , (c) acide citrique , (d) acide ascorbique .

III.4.1. Paracétamol:

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

décomposition UNIFAC est : 4(ACH), 1(ACOH), 1(ACNH₂), (1CH₃CO). Il ne possède pas de carbone asymétrique, et ne présente pas de stéréoisomère [20].

III.4.2. Caféine :

La caféine ou (1,3,7-Triméthyl-2,6-dioxopurine; 1,3,7-Triméthylxanthine) ; est une substance sous-alcaline du groupe des zantines et est classée dans la catégorie des médicaments psychotropes du groupe des stimulants. La caféine sert d'alarme pour le système nerveux central chez l'être humain et lui permet de reprendre son activité de façon temporaire. Le thé, le café et le cola sont les sources les plus importantes [21]. Contient les groupes fonctionnels suivants : 1(C=C), 2(C-CON-CH₃); 1(CH₃N), 1(ACNH).

III.4.3. Acide citrique :

L'acide citrique ou acide citrique est un acide organique faible présent dans les agrumes. C'est un conservateur naturel. Il est utilisé pour ajouter une saveur acide aux aliments et aux boissons. En biochimie est un intermédiaire important dans le cycle de l'acide citrique et est donc composé dans chaque métabolisme de presque tout. Il est également utilisé en tant que nettoyant pour l'environnement et agit en tant qu'antioxydant [22]. Divisé en groupes fonctionnels suivants : 2(CH₂), 1(C), 3(COOH), 1(OH(t)).

III.4.4. Acide ascorbique :

L'acide ascorbique ou vitamine C est un composé organique contre Barlow, qui prévient et traite la maladie. C'est la faiblesse des capillaires. Si l'on n'a pas besoin de vitamine C dans les aliments, aucune blessure humaine ne sera guérie facilement [23] . Contient les groupes fonctionnels suivants : 1(CH₂), 1(CH), 1(OH(p)), 1(C=C), 1(COO), 1(cy-CH), 1(OH(s)), 1(OH(t)).

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

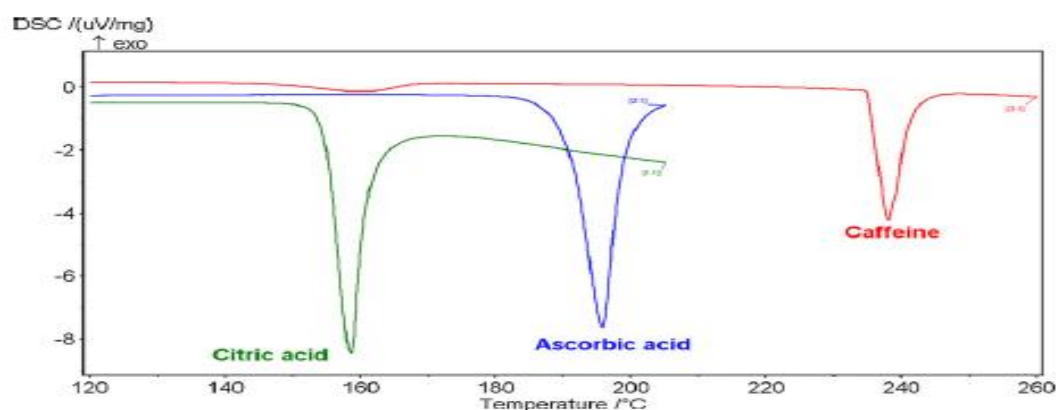


Figure III.7: : Allure générale des thermogrammes de fusion (Corps purs).

III.6. Cas des mélanges :

III.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.

III.6.2. Etalonnage de l'appareil :

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

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

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

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

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

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

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

-Vitesse de chauffe: 0.8°C/mn

-Atmosphère inerte

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

-Température initiale: 20°C

-Température finale: 240°C

-Précision: $\pm 0.1^\circ\text{C}$

-Sensibilité: 0.1 $\mu\text{V/Mw}$

III.7. Systèmes étudiés expérimentalement:

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

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

III.8. Evolution des compositions eutectiques:

Les données expérimentales rapportées sur la figure III.8 concernent les équilibres liquide-solide des systèmes formés du paracétamol en solution dans la caféine, acide ascorbique, acide citrique.(Annexe 2)

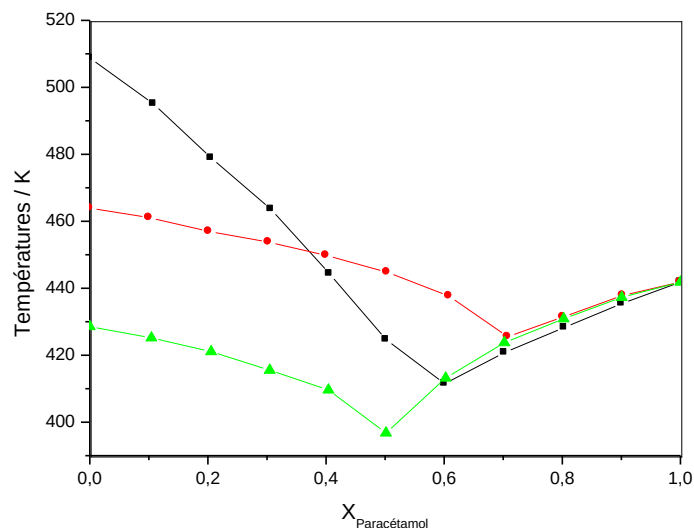


Figure III.8 : Diagramme de solubilité du paracétamol en solution:

■ Caféine, ● Acide ascorbique, ▲ Acide citrique

Tous les systèmes donnent des diagrammes à eutectique simple. Les températures eutectiques sont inférieures à la température de fusion de paracétamol. Globalement, l'abaissement eutectique de la température se place dans une gamme de plusieurs Kelvin. La figure III.8 illustre l'évolution des concentrations eutectiques pour la série homologue étudiée.

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

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

Système	X_E	T_E / K
Paracétamol (1) + Caféine (2)	0.60	411,48
Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)	0.70	425,53
Paracétamol (1) + Acide citrique (2)	0.50	396,77

Comme le montre le tableau III.4, les valeurs expérimentales de T_E et X_E correspondant aux points eutectiques dépendent de la nature du second composé. Dans le cas du système {Paracétamol (1) + Caféine (2)}, Nos données de liquidus sont en bon accord avec les valeurs publiées par Jeanjean et al. [24, 25]. Pour chaque système, la composition eutectique est estimée par l'intersection des deux courbes de solubilité par extrapolation puis localisé avec plus de précision par la détermination de la chaleur eutectique (ΔH_e) et de la chaleur de fusion

(ΔH_f). Les mélanges forment des eutectiques simples correspondant aux fractions molaires, X_E et des températures eutectiques, T_E .

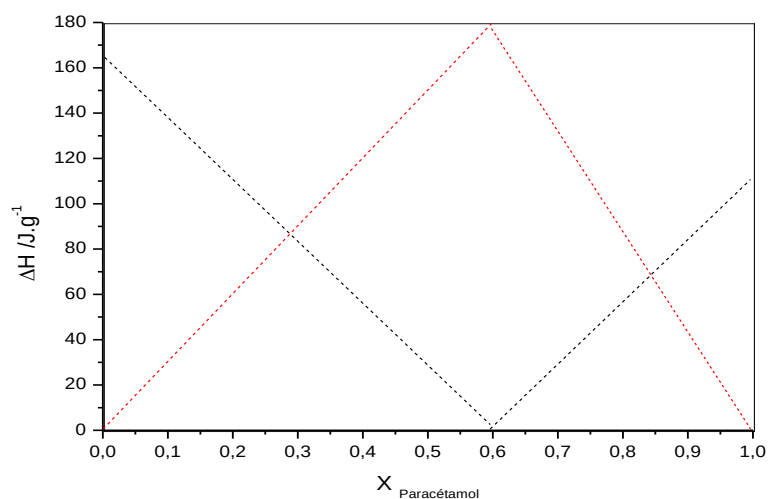


Figure III.9: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Caféine (2).

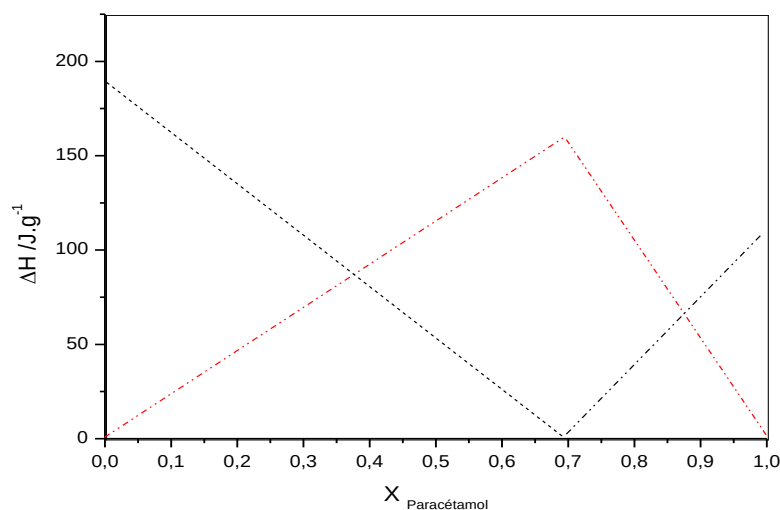


Figure III.10: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2).

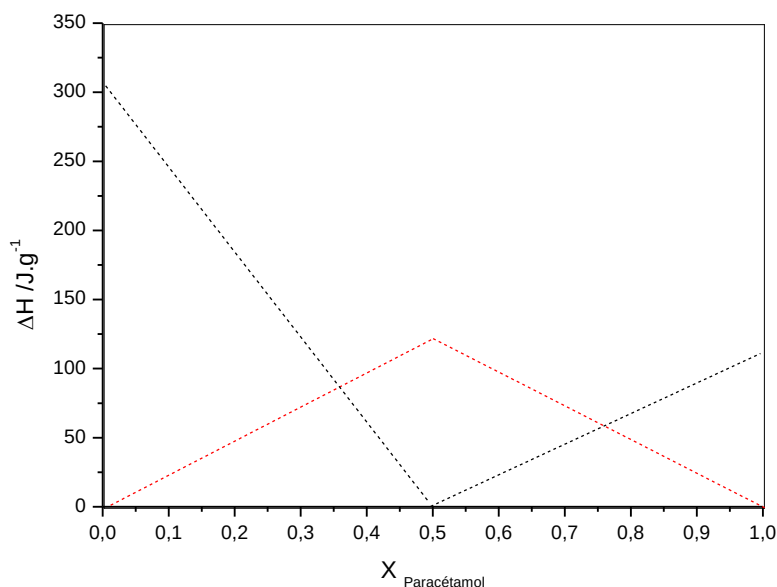


Figure III.11: L'enthalpie eutectique ΔH_e (--) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (--) en fonction de la composition de mélange Paracétamol (1) + Acide citrique (2).

III.9. Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés :

Les paramètres d'interaction entre les groupes fonctionnels des modèles UNIFAC modifié [26, 27], ont été utilisés de manière à représenter correctement les propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés. A cet effet, nous avons utilisé la totalité des données de solubilités des trois systèmes binaires mesurés. Les valeurs des paramètres géométriques, volumes et surfaces relatifs des groupements fonctionnels sont données dans l'**annexe 3**.

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

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

Système	Larsen et al.	
	Paramètres originaux	
	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)
Paracétamol (1) + Caféine (2)	22.95	8.52
Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)	4.16	17.84

Paracétamol (1) + Acide citrique (2)	0.66	29.54
Ensemble des systèmes	16.40	22.77
Système	Gmehling et al.	
	Paramètres originaux	
	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)
Paracétamol (1) + Caféine (2)	54.26	7.19
Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)	14.70	10.44
Paracétamol (1) + Acide citrique (2)	1.83	17.84
Ensemble des systèmes	39.24	13.84

Comme on peut le voir clairement dans le tableau III.5, la représentation du l'équilibre liquide-solide (ELS) des systèmes étudiés a été obtenue avec les deux versions du modèle UNIFAC modifié. La comparaison entre les deux versions appliquées montre globalement que, les écarts obtenus par la version de Gmehling et al. sont plus importants que ceux obtenus par le modèle modifié par Larsen et al. Pour les deux versions, en considérant les écarts obtenus dans le cas des mélanges riches en paracétamol, on constate que ces écarts sont importants. Les estimations effectuées sur l'ensemble des systèmes avec la version UNIFAC de Lyngby sont meilleures (16.40 %) que celles obtenues en utilisant le modèle de Dortmund (39.24%).

Tableau III.6: Déviations moyennes en pourcentage de la température résultant des calculs à l'aide de deux versions du modèle UNIFAC modifié.

Système	Idéal	Larsen et al.	Gmehling et al.
	ΔT (%)	ΔT (%)	ΔT (%)
Paracétamol (1) + Caféine (2)	1.35	2.78	6.13
Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)	0.83	1.01	2.58
Paracétamol (1) + Acide citrique (2)	0.74	0.42	0.52
Ensemble des systèmes	1.01	1.73	3.85

Sur la figure III.12 sont représentées les solubilités du système {Paracétamol (1) + Caféine (2)} avec les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les résultats obtenus montrent que ce système est considérablement non idéal et que les déviations à la courbe de solubilité idéale sont positives (valeur positive des logarithmes des coefficients d'activité). Les estimations données par le modèle de Gmehling et al. se situent sensiblement au dessus des valeurs expérimentales.

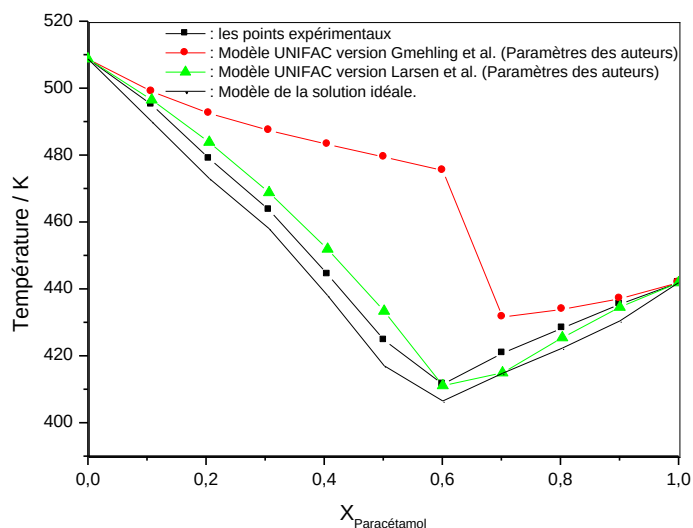


Figure III.12: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Caféine (2).

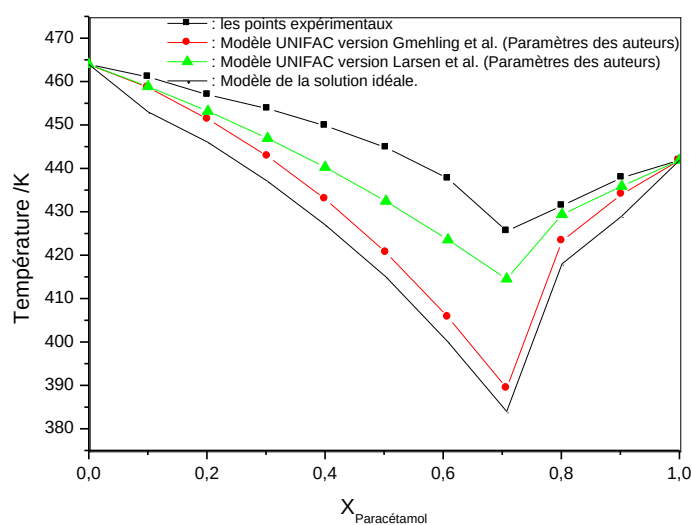


Figure III.13: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2).

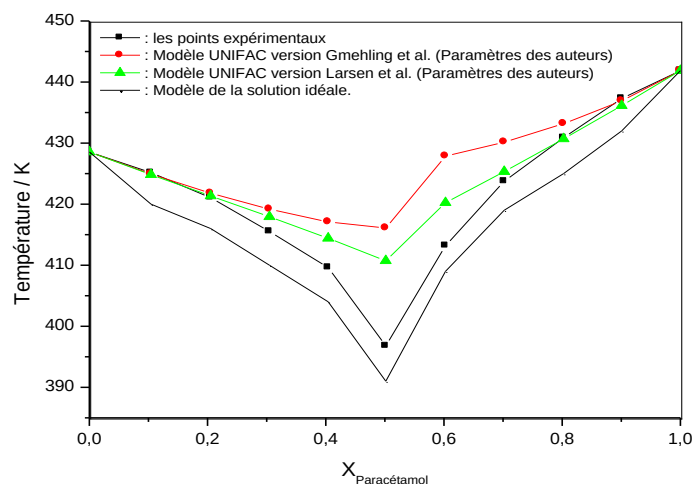


Figure III.14: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Acide citrique (2).

La courbe du modèle idéale montre bien que ce type de système s'éloigne de l'idéalité. Les figures III.12 à III.14 permettent de conclure que la version de Larsen restitue mieux les solubilités relativement à celle de Gmehling.

Sur la figure III.15, les coefficients d'activité expérimentaux du paracétamol et de la caféine sont représentés ensemble avec les estimations fournies par les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les figures III.15 à III.17 illustrent les évolutions des coefficients d'activité des trois systèmes étudiés. Les coefficients d'activité du paracétamol, calculés par les deux versions du modèle UNIFAC modifié, ont la même allure que la courbe expérimentale. Les estimations fournies par la version de Larsen sont très proches de l'unité, ce qui est imposé par le rapport de tailles des molécules formant le mélange.

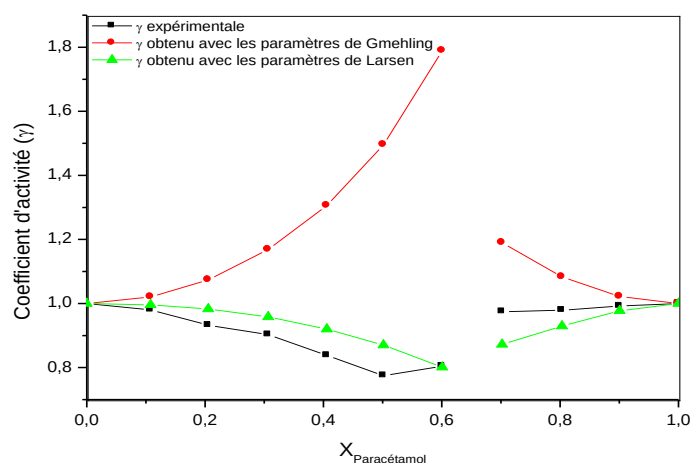


Figure III.15: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Caféine (2)}.

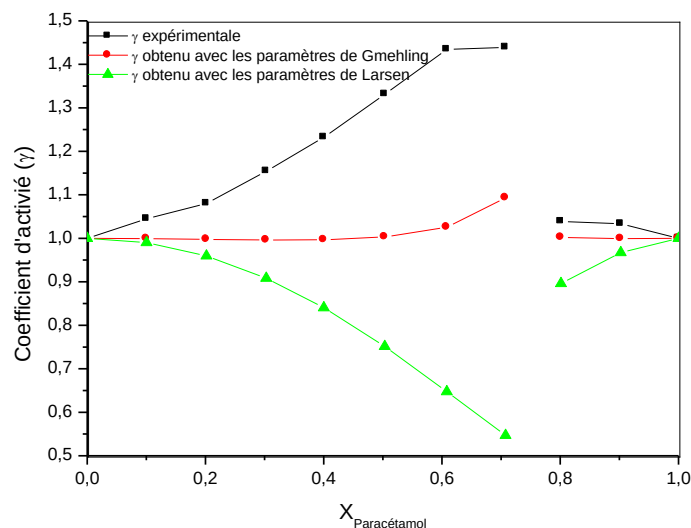


Figure III.16: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2)}.

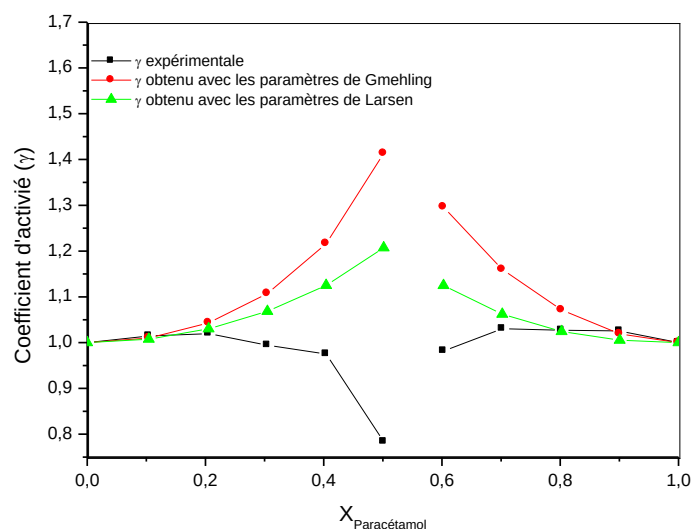


Figure III.17: Représentation des coefficients d'activité {Paracétamol (1) + Acide citrique (2)}.

La version du modèle UNIFAC modifié proposée par Larsen permet d'obtenir une estimation raisonnable des coefficients d'activité (**Figure III.15** à **Figure III.17**). Dans le cas d'une série de systèmes formés de : {Paracétamol (1) + Caféine (2), Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2), et Paracétamol (1) + Acide citrique (2)}, nous avons montré l'existence d'un décalage lors de traitement thermodynamique avec les deux versions utilisées. Ces résultats confirment la supériorité du modèle de Larsen qui fournit une estimation des coefficients d'activité du paracétamol assez proche des valeurs expérimentales.

Les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales et calculées des températures de sont

rapportés dans le tableau III.6. La qualité des estimations obtenues avec les paramètres des auteurs ne semble pas dépendre du nombre de carbone. Cette observation concerne les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les estimations fournies par le modèle de Larsen sont raisonnables (1.73 %) et tout à fait acceptables pour une méthode prévisionnelle. Les estimations obtenues à l'aide du modèle de Gmehling (3.85 %) sont éloignées des résultats expérimentaux.

Nous constatons d'une manière générale, que l'application des modèles basés sur les contributions des sous structures à cette série homologue, permet d'obtenir des écarts assez satisfaisants et ne dépassent pas 3 % pour le modèle UNFAC de Larsen, 7 % pour modèle UNFAC de Gmehling. Les écarts obtenus avec les deux versions du modèle UNIFAC montrent que l'application de ces modèles ne peut pas reproduire le même comportement pour tous les systèmes. Cela peut être expliqué par l'une des limites de ces modèles prédictifs, établis à partir de molécules de faible taille. Ces résultats confirment ceux publiés par Klimova et al. [28].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1] J. Bross, «Mesure des enthalpies de changement d'état au microcalorimètre Calvet. Microcalorimétrie et thermogénèse,» *Colloque du CNRS Marseille*, 29 Juillet 1965.
- [2] E. Calvet, Camia, «Sur l'obtention des courbes de thermogénèse à partir des courbes enregistrées au microcalorimètre,» *E. Calvet. J. Chim. Phys*, vol. 55, pp. 818-26, 1958.
- [3] M. O'Neill, «Measurement of exothermic transitions by Differential Scanning Calorimetry,» *Anal. Chem*, vol. 47, pp. 630 - 637, 1975.
- [4] J. Hakl, «Power scanning calorimetry (PSC),» *Thermochim Acta*, vol. 85, pp. 357-359, 1985.
- [5] G. Lombardi, (Ed) For better thermal analysis. International Confederation for Thermal Analysis (ICTA), Rome, 1977.
- [6] J. Hill (Ed.), For Better Thermal Analysis and Calorimetry, ICTA, III 1991.
- [7] E. Watson, O'Neil, «A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis,» *Anal. Chem*, vol. 36(7), pp. 1233 -1238, 1964.
- [8] M. O'Neill, «Measurement of exothermic transitions by Differential Scanning Calorimetry,» *Anal. Chem*, vol. 47, pp. 630 - 637, 1975.
- [9] N. S. Norem, «Material holder. United States Patent,» vol. 3, pp. 732 -722, 15 May 1973.
- [10] H. Bullinger. Friesel, «Fabrication method for instrument material holder,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 330- 933, 25 May 1982.
- [11] M. O'Neill, «Baseline control for a differential scanning calorimeter,» *United States Patent*, vol. 4, pp. 530- 608, 23 July 1985.
- [12] E. Dosch, «A scanning calorimeter based on a transistor junction,» *Thermochim. Acta*, vol. 8, pp. 93 - 95, 1974.
- [13] J. Commerçon, «Travaux non- publiés,» 1982.
- [14] M. O'Neill, «Circuit for heating and sensing with a single element,» *United States Patent*, vol. 5, pp. 098 - 196, 24 March 1992.
- [15] R. Danley, «Power compensation differential scanning calorimeter. United States Patent,» vol. 6, pp. 428- 203, 6 August 2002.
- [16] C. M. Zahra. Zahra, «The PerkinElmer 1020 series thermal analysis,» *Thermochim Acta*, pp. 276- 161-174, 1996.
- [17] 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.
- [18] . P.-M. Claudy, Bonnetot, Létouffe, «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.
- [19] J.-L. L. L. Petit, Sicard, Eyraud, Dispo, «sitif simple d'analyse enthalpique différentielle,» *CR. Acad. Sci. Paris*, pp. 1961- 252, 1740.
- [20] B.BOUILLOT, *Approches Thermodynamiques pour la Prédiction de la Solubilité de Molécules*, doctorat de l'université de TOULOUSE, Université de TOULOUSE, vendredi 9 décembre 2011,p.31,p.48.
- [21] <https://ar.wikipedia.org/wiki/كافيين> (s.d). consulté le 05 21, 2019.
- [22] https://ar.wikipedia.org/wiki/حمض_الليمون (s.d). consulté le 04 18, 2019.
- [23] https://ar.wikipedia.org/wiki/حمض_الأسكوربيك . (s.d). consulté le 11 25, 2018.
- [24] M. Bi, S.-J. Hwang, K.R. Morris, Mechanism of eutectic formation upon compaction and its effects on tablet properties, *Thermochim. Acta* 404 (2003) 213–226.
- [25] B. Jeanjean, S. Alberola, A. Terol, F. Sabon, Study of paracetamol–theophylline and paracetamol caffeine associations, *Ann. Pharm. Fr.* 37 (1979) 95–100.
- [26] B. L. Larsen., P. Rasmussen., A. Fredenslund. (1987). A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2274–2286.
- [27] U. Weidlich., J. Gmehling. (1987) . A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ . *Ind. Eng. Chem. Res.* 1372–1381.
- [28] K. Klímová, J. Leitner, DSC study and phase diagrams calculation of binary systems of paracetamol, *Thermochim. Acta* 550 (2012) 59–64.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

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

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

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

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

La modification du modèle UNIFAC proposée par Gmehling et al. a donné des prédictions moins satisfaisantes. La contribution du terme combinatoire aux coefficients d'activité est la différence principale entre les deux versions du modèle. Le modèle de Larsen et al. est basé sur la théorie de Flory-Huggins alors que Gmehling et al. ont considéré l'expression de Staverman-Guggenheim, telle qu'elle a été utilisée à l'origine dans le modèle UNIFAC. Dans notre cas, les deux versions du modèle conduisent à des estimations

différentes du terme combinatoire. Celui-ci impose la partition entre les termes combinatoires et énergétiques des coefficients d'activité.

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

ANNEXES

ANNEXE 1

CALORIMETRE DIFFERENTIEL UTILISE



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

Caractéristiques techniques

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

ANNEXE 2

Les résultats expérimentaux :

Tableau.1 : Diagramme de solubilité du paracétamol en solution:

Caféine, Acide ascorbique, Acide citrique

x1	X2	X3	T1 (K)	T 2(K)	T3 (K)
0	0	0	463.95	448.55	508.75
0.1004	0.1043	0.108	461.0604	425.16	495.04
0.2017	0.2054	0.2054	456.9545	421.0545	478.94
0.3028	0.3047	0.3067	453.7365	415.5254	463.59
0.4002	0.4041	0.4058	449.8166	409.625	444.33
0.5032	0.5015	0.5015	444.8034	396.7721	424.68
0.6082	0.6025	0.6008	437.6651	413.1942	411.48
0.7075	0.7019	0.7019	425.5343	423.7365	420.76
0.8012	0.8023	0.8032	431.414	430.8747	428.28
0.9023	0.9006	0.9006	437.8508	437.2908	435.41
1	1	1	441.85	441.85	441.85

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

x1	Texpé (K)	T(Larsen) K	T(Gmehling) K
0	428.55	428.55	428.55
0.1043	425.16	424.8265	424.9157
0.2054	421.0545	421.3439	421.7882
0.3047	415.5254	417.9352	419.1812
0.4041	409.625	414.3999	417.0796
0.5015	396.7721	410.7248	416.0961
0.6025	413.1942	420.2277	427.8478
0.7019	423.7365	425.3335	430.1568
0.8023	430.8747	430.6823	433.1818
0.9006	437.2908	436.1221	436.894
1	441.85	441.85	441.85

Tableau 3: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Cafféien (2).

x1	Texp (K)	T(Larsen) K	T(Gmehling) K
0	508.75	508.75	508.75
0.108	495.04	496.4886	498.9751
0.2054	478.94	483.8468	492.4699
0.3067	463.59	468.7817	487.3619
0.4058	444.33	451.8845	483.1917
0.5015	424.68	433.3162	479.4
0.6008	411.48	411.069	475.4124
0.7019	420.76	414.9174	431.5616
0.8032	428.28	425.4189	433.8506
0.9006	435.41	434.5085	437.0396
1	441.85	441.85	441.85

Tableau 4: Equilibre solide-liquide du système Paracétamol (1) + Acide ascorbique (2).

x1	Texp (K)	T(Larsen) K	T(Gmehling) K
0	463.95	463.95	463.95
0.1004	461.0604	458.6526	458.8357
0.2017	456.9545	451.3367	453.1628
0.3028	453.7365	442.7939	446.9048
0.4002	449.8166	432.9463	440.2594
0.5032	444.8034	420.6209	432.4545
0.6082	437.6651	405.7539	423.5444
0.7075	425.5343	389.3486	414.5225
0.8012	431.414	423.3005	429.3717
0.9023	437.8508	434.0226	435.8774
1	441.85	441.85	441.85

Tableau 5 : Représentation des coefficients d'activité du système paracétamol (1) + acide citrique(2).

X	Gamma (exp)	Gamma (Larsen)	Gamma (Gmeling)
0	1	1	1
0.1043	1.0146	1.0076	1.0101
0.2054	1.0195	1.0302	1.0432
0.3047	0.9943	1.0684	1.1072
0.4041	0.975	1.1253	1.2163
0.5015	0.7839	1.2071	1.4132
0.6025	0.9817	1.1248	1.2959
0.7019	1.0304	1.0622	1.16
0.8023	1.0273	1.0245	1.0714
0.9006	1.0254	1.0054	1.0191
1	1	1	1

Tableau.6: Représentation des coefficients d'activité du système paracétamol (1) + caffeien (2).

X	Gamma (exp)	Gamma (Larsen)	Gamma (Gmeling)
0	1	1	1
0.108	0.9801	0.9958	1.0205
0.2054	0.9322	0.9831	1.0739
0.3067	0.9025	0.9581	1.1685
0.4058	0.8381	0.9201	1.3057
0.5015	0.7747	0.8701	1.4954
0.6008	0.8045	0.801	1.7893
0.7019	0.9745	0.8721	1.1897
0.8032	0.9791	0.9297	1.083
0.9006	0.9921	0.9772	1.0217
1	1	1	1

Tableau.7: Représentation des coefficients d'activité du système paracétamol (1) + acide ascorbique

(2).

X	Gamma (exp)	Gamma (Larsen)	Gamma (Gmeling)
0	1	1	1
0.1004	1.045	0.99	0.9992
0.2017	1.0801	0.9594	0.9976
0.3028	1.1544	0.9082	0.9959
0.4002	1.2322	0.8405	0.9965
0.5032	1.3311	0.7515	1.003
0.6082	1.4344	0.6474	1.0255
0.7075	1.4391	0.547	1.0929
0.8012	1.0387	0.8961	1.0019
0.9023	1.0335	0.967	0.9992
1	1	1	1

ANNEXE 3

3.Exemple de Calcul des coefficients d'activité:

Calcul des coefficients d'activité dans le système paracétamol (1) + acide citrique (2).

Dans un effort pour expliquer la méthode UNIFAC, nous allons donner un exemple numérique. Nous allons calculer le coefficient d'activité du paracétamol dans une solution d'acide citrique à 396,7721 K. La fraction molaire de paracétamol est égale à 0,5015. Chacune des deux composantes sera d'abord décrite par ses sous-groupes constitutifs pour obtenir les valeurs des coefficients $\vartheta_{k,i}$:

Les groupes (paracétamol)	ACH	ACOH	ACNH ₂	CH ₃ -CO
Le nombre	4	1	1	1

Les groupes (Acide citrique)	CH ₂	C	COOH	OH(t)
Le nombre	2	1	3	1

	ACH	ACOH	ACNH ₂	CH ₃ -CO	CH ₂	C	COOH	OH(t)
paracétamol	4	1	1	1	0	0	0	0
Acide citrique	0	0	0	0	2	1	3	1

et nous avons donc $\vartheta_{1,1}=4$; $\vartheta_{2,1}=1$; $\vartheta_{3,1}=1$; $\vartheta_{4,1}=1$; $\vartheta_{5,1}=0$; $\vartheta_{6,1}=0$; $\vartheta_{7,1}=0$; $\vartheta_{8,1}=0$; $\vartheta_{2,2}=0$; $\vartheta_{3,2}=0$; $\vartheta_{4,2}=0$; $\vartheta_{5,2}=2$; $\vartheta_{6,2}=1$; $\vartheta_{7,2}=3$; $\vartheta_{8,2}=1$. $\vartheta_{1,2}$

Nous recherchons ensuite les valeurs des paramètres de volume R_k et de surface Q_k pour chaque groupe :

	ACH	ACOH	ACNH ₂	CH ₃ -CO	CH ₂	C	COOH	OH(t)
R_{Volume}	0.3763	1.08	1.1849	1.7048	0.6325	0.6325	0.8	0.6895
$Q_{Surface}$	0.4321	0.975	0.8067	1.67	0.7081	0	0.9218	0.8345

Alors $R_1=0.3763$, $R_2=1.08$, $Q_1=0.4321$, $Q_2=0.975$, etc.

Nous créons la matrice pour les paramètres d'interaction entre les groupes de la même manière. Notez que l'interaction entre des groupes similaires est égale à zéro et diffère de celle de groupes différents.

	ACH		ACOH		ACNH ₂		ACH ₃ -CO		CH ₂		COOH		OH(t)	
	(1)		(2)		(3)		(4)		(5)		(6)		(7)	
ACH (1)	0		A	1356	A	1044.7	A	146.2	A	16.07	A	69.561	A	3972
			B	-2.118	B	-1.7112	B	-1.237	B	-0.2998	B	1.8881	B	-13.16
			C	0	C	0	C	0.004237	C	0	C	0	C	0.01208
ACO H (2)	A	2340	0		A	542	A	-145.2	A	1987	A	401.88	A	465.4
	B	-5.043			B	-6.792	B	-0.738	B	-4.615	B	0	B	-1.841
	C	0			C	0.01655	C	0	C	0	C	0	C	0
ACN H ₂ (3)	A	154.39	A	-131.1	0		A	1460	A	2257.3	A	-512.05	A	1325
	B	1.2458	B	-0.9399			B	-13.73	B	-5.6676	B	-2.1758	B	-6.263
	C	0	C	0.000469			C	0.02917	C	0	C	8.6728·10 ⁻³	C	0.007584
AC H ₃ - CO (4)	A	-57.53	A	-666.8	A	1732	0		A	199	A	-109.51	A	653.3
	B	1.212	B	1.918	B	-9.896			B	-0.8709	B	0.96888	B	-1.412
	C	-0.003715	C	0	C	0.0141			C	0	C	0	C	0.000954
CH ₂ (5)	A	114.2	A	1381	A	958.74	A	433.6	0		A	1182.2	A	2777
	B	0.0933	B	-0.9977	B	-0.14836	B	0.1473			B	-3.2647	B	-4.674
	C	0	C	0	C	0	C	0			C	0.009198	C	0.001551
COO H (6)	A	613.32	A	281.08	A	-1464.58	A	178.22	A	2017.7	0		A	1525.8
	B	-1.595	B	0	B	10.3896	B	-0.91676	B	-9.0933			B	-4.9155
	C	0	C	0	C	-16.438·10 ⁻³	C	0	C	0.01024			C	0
OH(t) (7)	A	3049	A	83.91	A	-1114	A	-250	A	1606	A	-1295	0	
	B	-12.77	B	-1.262	B	5.916	B	2.857	B	-4.746	B	4.3634		
	C	0.01435	C	0	C	-0.007126	C	-0.006022	C	0.0009181	C	0		

3.1.Calcul du terme combinatoire:

Les paramètres de volume et de surface des composants sont calculés en appliquant l'équation (II.26) :

$$=\sum_k \theta_{i,1} R_1 = (4 \cdot 0.3763) + (1 \cdot 1.08) + (1 \cdot 1.1849) + (1 \cdot 1.7048) + 0r_1$$

$$= 5.4749r_1$$

$$=\sum_k \theta_{i,2} R_2 = (2 \cdot 0.6325) + (1 \cdot 0.6325) + (3 \cdot 0.8) + (1 \cdot 0.6895) + 0r_2$$

$$= 4.987r_2$$

$$=\sum_k \theta_{i,1} Q_1 = (4 \cdot 0.4321) + (1 \cdot 0.975) + (1 \cdot 0.8067) + (1 \cdot 1.67) + 0q_1$$

$$= 5.1801q_1$$

$$=\sum_k \theta_{i,2} Q_2 = (2 \cdot 0.7081) + (3 \cdot 0.9218) + (1 \cdot 0.8345) + 0q_2$$

$$= 5.0161q_2$$

Nous dérivons maintenant les fractions volumétriques et surfaciques des composants:

$$= \frac{0.5015 \cdot 5.4749}{(0.5015 \cdot 5.4749) + (0.4985 \cdot 4.987)} = \frac{2.74566}{5.23168} = 0.524814 \Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$= 0.524814 \Phi_1$$

$$= \frac{0.5015 \cdot 5.1801}{(0.5015 \cdot 5.1801) + (0.4985 \cdot 5.0161)} = \frac{2.59782}{5.098346} = 0.509541 \theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$= 0.509541 \theta_1$$

ainsi que les l_i termes définis par l'équation 7.36:

$$= \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) = \frac{10}{2} (5.4749 - 5.1801) - (5.4749 - 1) = -3.0009 l_1$$

$$= -3.0009 l_1$$

$$= \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) = \frac{10}{2} (4.987 - 5.0161) - (4.987 - 1) = -4.1325 l_2$$

$$= -4.1325 l_2$$

et enfin: $\ln \gamma_{1,combinatoire} = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + l_1 - \frac{\Phi_1}{x_1} \sum x_j l_j$

$$= \ln \left(\frac{0.524814}{0.5015} \right) + \frac{10}{2} (5.1801) \ln \left(\frac{0.509541}{0.524814} \right) + (-3.0009) - \left(\frac{0.524814}{0.5015} \right)$$

$$= 0.01034 (0.5015 (-3.0009) + 0.4985 (-4.1325))$$

$$= 1.010393643 \gamma_{1,combinatoire}$$

3.2. Calcul du terme "résiduel" :

En utilisant l'équation (II.44), nous allons trouver l'interaction w comme suit

$$\Psi_{mK} = \exp \left(- \frac{a_{mk} + b_{mk} T + c_{mk} T^2}{T} \right)$$

$$= \exp \left(- \frac{a_{1,1} + b_{1,1} T + c_{1,1} T^2}{T} \right) = \exp(0) = 1 ; (a = 0, b = 0, c = 0) \Psi_{1,1}$$

$$\Psi_{1,2} = \exp \left(- \frac{a_{1,2} + b_{1,2} T + c_{1,2} T^2}{T} \right) = \exp \left[- \frac{1356 + (-2.118 \cdot 396.7721)}{396.7721} \right] = \exp(-1.299579)$$

$$\Psi_{1,2} = 0.272646$$

$$\Psi_{1,3} = \exp \left(- \frac{a_{1,3} + b_{1,3} T + c_{1,3} T^2}{T} \right) = \exp \left[- \frac{1044.7 + (-1.7112 \cdot 396.7721)}{396.7721} \right] = \exp(-0.921797)$$

$$\Psi_{1,3} = 0.397803$$

$$\Psi_{1,4} = \exp \left(- \frac{a_{1,4} + b_{1,4} T + c_{1,4} T^2}{T} \right) = \exp \left[- \frac{146.2 + (-1.237 \cdot 396.7721) + (0.004237 (396.7721)^2)}{396.7721} \right]$$

$$= \exp(-0.812596) ; \Psi_{1,4} = 0.443704$$

$$\Psi_{1,5} = \exp \left(- \frac{a_{1,5} + b_{1,5} T + c_{1,5} T^2}{T} \right) = \exp \left[- \frac{16.07 + (-0.2998 \cdot 396.7721)}{396.7721} \right] = \exp(0.259298)$$

$$\Psi_{1,5} = 1.296020$$

$$\Psi_{1,6} = \exp \left(- \frac{a_{1,6} + b_{1,6} T + c_{1,6} T^2}{T} \right) = \exp \left[- \frac{69.561 + (1.8881 \cdot 396.7721)}{396.7721} \right] = \exp(-2.063417)$$

$$\Psi_{1,6} = 0.127019$$

$$\Psi_{1,7} = \exp \left(- \frac{a_{1,7} + b_{1,7} T + c_{1,7} T^2}{T} \right) = \exp \left[- \frac{3972 + (-13.16 \cdot 396.7721) + (0.01208 (396.7721)^2)}{396.7721} \right]$$

$$= \exp(-1.64379149) ; \Psi_{1,7} = 0.19324596$$

$$\Psi_{2,1} = \exp \left(- \frac{a_{2,1} + b_{2,1} T + c_{2,1} T^2}{T} \right) = \exp \left[- \frac{2340 + (-5.043 \cdot 396.7721)}{396.7721} \right] = \exp(-0.854592)$$

$$\Psi_{2,1} = 0.42545670$$

$$\Psi_{2,2} = \exp \left(- \frac{a_{2,2} + b_{2,2} T + c_{2,2} T^2}{T} \right) = \exp(0) = 1 ; (a = 0, b = 0, c = 0).$$

$$\Psi_{2,3} = \exp \left(- \frac{a_{2,3} + b_{2,3} T + c_{2,3} T^2}{T} \right) = \exp \left[- \frac{542 + (-6.792 \cdot 396.7721) + (0.01655 (396.7721)^2)}{396.7721} \right]$$

$$= \exp(-1.14060) ; \Psi_{2,3} = 0.3196266$$

$$\Psi_{2,4} = \exp \left(- \frac{a_{2,4} + b_{2,4} T + c_{2,4} T^2}{T} \right) = \exp \left[- \frac{(-145.2) + (-0.738 \cdot 396.7721)}{396.7721} \right] = \exp(1.103953)$$

$$\Psi_{2,4} = 3.016065449$$

$$\Psi_{2,5} = \exp \left(- \frac{a_{2,5} + b_{2,5} T + c_{2,5} T^2}{T} \right) = \exp \left[- \frac{1987 + (-4.615 \cdot 396.7721)}{396.7721} \right] = \exp(-0.3929126)$$

$$\Psi_{2,5} = 0.675087745$$

$$\Psi_{2,6} = \exp \left(- \frac{a_{2,6} + b_{2,6} T + c_{2,6} T^2}{T} \right) = \exp \left[- \frac{401.88}{396.7721} \right] = \exp(-1.012873637)$$

$$\begin{aligned}
\Psi_{2,6} &= 0.363173848 \\
\Psi_{2,7} &= \exp\left(-\frac{a_{2,7}+b_{2,7}T+c_{2,7}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{465.4+(-1.841 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(0.668034461) \\
\Psi_{2,7} &= 1.95039996 \\
\Psi_{3,1} &= \exp\left(-\frac{a_{3,1}+b_{3,1}T+c_{3,1}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{154.39+(1.2458 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(-1.634915061) \\
\Psi_{3,1} &= 0.194968931 \\
\Psi_{3,2} &= \exp\left(-\frac{a_{3,2}+b_{3,2}T+c_{3,2}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{(-131.1)+(-0.9399 \cdot 396.7721)+(0.000469(396.7721)^2)}{396.7721}\right] \\
&= \exp(1.084230263) ; \Psi_{3,2} = 2.957162704 \\
\Psi_{3,3} &= \exp\left(-\frac{a_{3,3}+b_{3,3}T+c_{3,3}T^2}{T}\right) = \exp(0) = 1 ; (a = 0, b = 0, c = 0). \\
\Psi_{3,4} &= \exp\left(-\frac{a_{3,4}+b_{3,4}T+c_{3,4}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{1460+(-13.73 \cdot 396.7721)+(0.02917(396.7721)^2)}{396.7721}\right] \\
&= \exp(-1.52353673) ; \Psi_{3,4} = 0.217939806 \\
\Psi_{3,5} &= \exp\left(-\frac{a_{3,5}+b_{3,5}T+c_{3,5}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{2257.3+(-5.6676 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(-0.021560099) \\
\Psi_{3,5} &= 0.97867065 \\
\Psi_{3,6} &= \exp\left(-\frac{a_{3,6}+b_{3,6}T+c_{3,6}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{(-512.05)+(-2.1758 \cdot 396.7721)+(8.6728 \cdot 10^{-3}(396.7721)^2)}{396.7721}\right] \\
&= \exp(0.02521426) ; \Psi_{3,6} = 1.025534829 \\
\Psi_{3,7} &= \exp\left(-\frac{a_{3,7}+b_{3,7}T+c_{3,7}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{1325+(-6.263 \cdot 396.7721)+(0.007584(396.7721)^2)}{396.7721}\right] \\
&= \exp(-0.08556812) ; \Psi_{3,7} = 0.9179906 \\
\Psi_{4,1} &= \exp\left(-\frac{a_{4,1}+b_{4,1}T+c_{4,1}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{(-57.53)+(1.212 \cdot 396.7721)+(-0.003715(396.7721)^2)}{396.7721}\right] \\
&= \exp(0.407003425) ; \Psi_{4,1} = 1.502309252 \\
\Psi_{4,2} &= \exp\left(-\frac{a_{4,2}+b_{4,2}T+c_{4,2}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{(-666.8)+(1.918 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(-0.237438287) \\
\Psi_{4,2} &= 0.788645559 \\
\Psi_{4,3} &= \exp\left(-\frac{a_{4,3}+b_{4,3}T+c_{4,3}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{1732+(-9.896 \cdot 396.7721)+(0.0141(396.7721)^2)}{396.7721}\right] \\
&= \exp(-0.063712894) ; \Psi_{4,3} = 0.938274344 \\
\Psi_{4,4} &= \exp\left(-\frac{a_{4,4}+b_{4,4}T+c_{4,4}T^2}{T}\right) = \exp(0) = 1 ; (a = 0, b = 0, c = 0). \\
\Psi_{4,5} &= \exp\left(-\frac{a_{4,5}+b_{4,5}T+c_{4,5}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{199+(-0.8709 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(0.369352638) \\
\Psi_{4,5} &= 1.44679771 \\
\Psi_{4,6} &= \exp\left(-\frac{a_{4,6}+b_{4,6}T+c_{4,6}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{(-109.51)+(0.96888 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(-0.69287773) \\
\Psi_{4,6} &= 0.500134743 \\
\Psi_{4,7} &= \exp\left(-\frac{a_{4,7}+b_{4,7}T+c_{4,7}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{653.3+(-1.412 \cdot 396.7721)+(0.000954(396.7721)^2)}{396.7721}\right] \\
&= \exp(-0.613057726) ; \Psi_{4,7} = 0.541691988 \\
\Psi_{5,1} &= \exp\left(-\frac{a_{5,1}+b_{5,1}T+c_{5,1}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{114.2+(0.0933 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(-0.381122656) \\
\Psi_{5,1} &= 0.683094098 \\
\Psi_{5,2} &= \exp\left(-\frac{a_{5,2}+b_{5,2}T+c_{5,2}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{1381+(-0.9977 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(-2.482887471) \\
\Psi_{5,2} &= 0.083501768 \\
\Psi_{5,3} &= \exp\left(-\frac{a_{5,3}+b_{5,3}T+c_{5,3}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{958.74+(-0.14836 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(-2.267989335) \\
\Psi_{5,3} &= 0.103520115 \\
\Psi_{5,4} &= \exp\left(-\frac{a_{5,4}+b_{5,4}T+c_{5,4}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{433.6+(0.1473 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(-1.240118774)
\end{aligned}$$

$$\Psi_{5,4} = 0.289349848$$

$$\Psi_{5,5} = \exp\left(-\frac{a_{5,5} + b_{5,5}T + c_{5,5}T^2}{T}\right) = \exp(0) = 1 ; (a = 0, b = 0, c = 0).$$

$$\Psi_{5,6} = \exp\left(-\frac{a_{5,6} + b_{5,6}T + c_{5,6}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{1182.2 + (-3.2647 \cdot 396.7721) + (0.009198(396.7721)^2)}{396.7721}\right]$$

$$= \exp(-0.613057726) ; \Psi_{5,6} = 0.541691988$$

$$\Psi_{5,7} = \exp\left(-\frac{a_{5,7} + b_{5,7}T + c_{5,7}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{2777 + (-4.674 \cdot 396.7721) + (0.001551(396.7721)^2)}{396.7721}\right]$$

$$= \exp(-2.940373546) ; \Psi_{5,7} = 0.052845984$$

$$\Psi_{6,1} = \exp\left(-\frac{a_{6,1} + b_{6,1}T + c_{6,1}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{613.32 + (-1.595 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(0.04922599)$$

$$\Psi_{6,1} = 1.050457717$$

$$\Psi_{6,2} = \exp\left(-\frac{a_{6,2} + b_{6,2}T + c_{6,2}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{281.08}{396.7721}\right] = \exp(-0.708416746)$$

$$\Psi_{6,2} = 0.492423211$$

$$\Psi_{6,3} = \exp\left(-\frac{a_{6,3} + b_{6,3}T + c_{6,3}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{(-1464.58) + (10.3896 \cdot 396.7721) + (-16.438 \cdot 10^{-8}(396.7721)^2)}{396.7721}\right]$$

$$= \exp(-0.176222857) ; \Psi_{6,3} = 0.838431111$$

$$\Psi_{6,4} = \exp\left(-\frac{a_{6,4} + b_{6,4}T + c_{6,4}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{178.22 + (-0.91676 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(0.467585272)$$

$$\Psi_{6,4} = 1.596135304$$

$$\Psi_{6,5} = \exp\left(-\frac{a_{6,5} + b_{6,5}T + c_{6,5}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{2017.7 + (-9.0933 \cdot 396.7721) + (0.01024(396.7721)^2)}{396.7721}\right]$$

$$= \exp(-0.054933298) ; \Psi_{6,5} = 0.946548281$$

$$\Psi_{6,6} = \exp\left(-\frac{a_{6,6} + b_{6,6}T + c_{6,6}T^2}{T}\right) = \exp(0) = 1 ; (a = 0, b = 0, c = 0).$$

$$\Psi_{6,7} = \exp\left(-\frac{a_{6,7} + b_{6,7}T + c_{6,7}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{1525.8 + (-4.9155 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(1.069967514)$$

$$\Psi_{6,7} = 2.915284792$$

$$\Psi_{7,1} = \exp\left(-\frac{a_{7,1} + b_{7,1}T + c_{7,1}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{3049 + (-12.77 \cdot 396.7721) + (0.01435(396.7721)^2)}{396.7721}\right]$$

$$= \exp(-0.608191726) ; \Psi_{7,1} = 0.544334285$$

$$\Psi_{7,2} = \exp\left(-\frac{a_{7,2} + b_{7,2}T + c_{7,2}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{83.91 + (-1.262 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(1.050518396)$$

$$\Psi_{7,2} = 2.859132898$$

$$\Psi_{7,3} = \exp\left(-\frac{a_{7,3} + b_{7,3}T + c_{7,3}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{(-1114) + (5.916 \cdot 396.7721) + (-0.007126(396.7721)^2)}{396.7721}\right]$$

$$= \exp(-0.280944924) ; \Psi_{7,3} = 0.75506992$$

$$\Psi_{7,4} = \exp\left(-\frac{a_{7,4} + b_{7,4}T + c_{7,4}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{(-250) + (2.857 \cdot 396.7721) + (-0.006022(396.7721)^2)}{396.7721}\right]$$

$$= \exp(0.162446211) ; \Psi_{7,4} = 1.176385041$$

$$\Psi_{7,5} = \exp\left(-\frac{a_{7,5} + b_{7,5}T + c_{7,5}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{1606 + (-4.746 \cdot 396.7721) + (-0.0009181(396.7721)^2)}{396.7721}\right]$$

$$= \exp(0.334059901) ; \Psi_{7,5} = 1.396626801$$

$$\Psi_{7,6} = \exp\left(-\frac{a_{7,6} + b_{7,6}T + c_{7,6}T^2}{T}\right) = \exp\left[-\frac{(-1295) + (4.3634 \cdot 396.7721)}{396.7721}\right] = \exp(-1.09956164)$$

$$\Psi_{7,6} = 0.333017032$$

$$\Psi_{7,7} = \exp\left(-\frac{a_{7,7} + b_{7,7}T + c_{7,7}T^2}{T}\right) = \exp(0) = 1 ; (a = 0, b = 0, c = 0).$$

Le tableau ci-dessous résume les résultats relatifs à ce terme :

	ACH (1)	ACOH (2)	ACN H_2 (3)	AC H_3 -CO (4)	CH_2 (5)	COOH (6)	OH(t) (7)
ACH (1)	1	0.272646	0.397803	0.443704	1.296020	0.127019	0.19324596
ACOH (2)	0.4254567	1	0.3196266	3.016065449	0.675087745	0.363173848	1.95039996
ACN H_2 (3)	0.194968931	2.957162704	1	0.217939806	0.97867065	1.025534829	0.9179906
AC H_3 -CO (4)	1.502309252	0.788645559	0.938274344	1	1.44679771	0.500134743	0.541691988
CH_2 (5)	0.683094098	0.083501768	0.103520115	0.289349848	1	0.541691988	0.052845984
COOH (6)	1.050457717	0.492423211	0.838431111	1.596135304	0.946548281	1	2.915284792
OH(t) (7)	0.544334285	2.859132898	0.75506992	1.176385041	1.396626801	0.333017032	1

Tout d'abord, nous devons calculer les coefficients d'activité pour chacun des sept groupes de la composante pure 1, $\Gamma_{k,1}$, $k = 1,7$. Les fractions molaires des sept groupes sont obtenues à l'aide de l'équation 7.48, appliquée uniquement au composant en question :

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\theta_{1,1}}{\theta_{1,1} + \theta_{2,1} + \theta_{3,1} + \theta_{4,1}} = \frac{4}{4+1+1+1} = 0.57142857X_{1,1} \\
 &= \frac{\theta_{2,1}}{\theta_{1,1} + \theta_{2,1} + \theta_{3,1} + \theta_{4,1}} = \frac{1}{4+1+1+1} = 0.14285714X_{2,1} \\
 &= \frac{\theta_{3,1}}{\theta_{1,1} + \theta_{2,1} + \theta_{3,1} + \theta_{4,1}} = \frac{1}{4+1+1+1} = 0.14285714X_{3,1} \\
 &= \frac{\theta_{4,1}}{\theta_{1,1} + \theta_{2,1} + \theta_{3,1} + \theta_{4,1}} = \frac{1}{4+1+1+1} = 0.14285714X_{4,1} \\
 &= X_{6,1} = X_{7,1} = X_{8,1} = 0X_{5,1}
 \end{aligned}$$

Et nous dérivons les paramètres de surface:

$$\begin{aligned}
 &= \frac{Q_1 X_{1,1}}{Q_1 X_{1,1} + Q_2 X_{2,1} + Q_3 X_{3,1} + Q_4 X_{4,1}} = \frac{0.4321 \cdot 0.571428}{0.4321 \cdot 0.571428 + 0.975 \cdot 0.142857 + 0.8067 \cdot 0.142857 + 1.67 \cdot 0.142857} \theta_{1,1} \\
 &= \frac{0.246914038}{0.740013545} ; \quad \theta_{1,1} = 0.333661512 \\
 &= \frac{Q_2 X_{2,1}}{Q_1 X_{1,1} + Q_2 X_{2,1} + Q_3 X_{3,1} + Q_4 X_{4,1}} = \frac{0.975 \cdot 0.142857}{0.740013545} ; \quad \theta_{2,1} = 0.188220304 \theta_{2,1} \\
 &= \frac{Q_3 X_{3,1}}{Q_1 X_{1,1} + Q_2 X_{2,1} + Q_3 X_{3,1} + Q_4 X_{4,1}} = \frac{0.8067 \cdot 0.142857}{0.740013545} ; \quad \theta_{3,1} = 0.155730584 \theta_{3,1} \\
 &= \frac{Q_4 X_{4,1}}{Q_1 X_{1,1} + Q_2 X_{2,1} + Q_3 X_{3,1} + Q_4 X_{4,1}} = \frac{1.67 \cdot 0.142857}{0.740013545} ; \quad \theta_{4,1} = 0.322387599 \theta_{4,1} \\
 &= \theta_{6,1} = \theta_{7,1} = \theta_{8,1} = 0 ; (X_{5,1} = X_{6,1} = X_{7,1} = X_{8,1} = 0) \theta_{5,1}
 \end{aligned}$$

L'équation 7.46 reste à appliquer pour obtenir les valeurs de $\Gamma_{k,1}$. Par exemple, pour $\Gamma_{1,1}$:

$$\text{Ln } \Gamma_{1,1} = Q_1 \left[\begin{aligned} &1 - \ln(\theta_1 \Psi_{1,1} + \theta_2 \Psi_{2,1} + \theta_3 \Psi_{3,1} + \theta_4 \Psi_{4,1}) \\ &-\frac{\theta_1 \Psi_{1,1}}{\theta_1 \Psi_{1,1} + \theta_2 \Psi_{2,1} + \theta_3 \Psi_{3,1} + \theta_4 \Psi_{4,1}} - \frac{\theta_2 \Psi_{1,2}}{\theta_1 \Psi_{1,2} + \theta_2 \Psi_{2,2} + \theta_3 \Psi_{3,2} + \theta_4 \Psi_{4,2}} \\ &-\frac{\theta_3 \Psi_{1,3}}{\theta_1 \Psi_{1,3} + \theta_2 \Psi_{2,3} + \theta_3 \Psi_{3,3} + \theta_4 \Psi_{4,3}} - \frac{\theta_4 \Psi_{1,4}}{\theta_1 \Psi_{1,4} + \theta_2 \Psi_{2,4} + \theta_3 \Psi_{3,4} + \theta_4 \Psi_{4,4}} \end{aligned} \right]$$

Lequel est:

$$\begin{aligned} & \text{Ln } \Gamma_{1,1} = \\ & 0.4321 \left[1 - \ln(0.333661512 \cdot 1 + 0.188220304 \cdot 0.4254567 + 0.155730584 \cdot 0.194968931 + 0.322387599 \cdot 1.502309252) \right] \\ & \quad - \frac{0.333661512 \cdot 1}{0.333661512 \cdot 1 + 0.188220304 \cdot 0.4254567 + 0.155730584 \cdot 0.194968931 + 0.322387599 \cdot 1.502309252} \\ & \quad - \frac{0.188220304 \cdot 0.272646}{0.333661512 \cdot 0.272646 + 0.188220304 \cdot 1 + 0.15481922 \cdot 2.957162704 + 0.322387599 \cdot 0.788645559} \\ & \quad - \frac{0.155730584 \cdot 0.397803}{0.333661512 \cdot 0.397803 + 0.188220304 \cdot 0.3196266 + 0.155730584 \cdot 1 + 0.322387599 \cdot 0.938274344} \\ & \quad - \frac{0.322387599 \cdot 0.443704}{0.333661512 \cdot 0.443704 + 0.188220304 \cdot 3.016065449 + 0.155730584 \cdot 0.217939806 + 0.322387599 \cdot 1} \\ & \text{Ln } \Gamma_{1,1} = 0.4321 \left[1 - \ln(0.928429599) \right] \\ & \quad - \frac{0.333661512}{0.928429599} \\ & \quad - \frac{0.051217513}{0.991266952} \\ & \quad - \frac{0.061950093}{0.6511110363} \\ & \quad - \frac{0.143044667}{1.072059195} \end{aligned}$$

$$\text{Ln } \Gamma_{1,1} = 0.4321$$

$$[1 + 0.074260723 - 0.359382674 - 0.051769619 - 0.0951453033 - 0.133429821] = 0.187761841$$

$$\begin{aligned} & = 1.206546131 \Gamma_{1,1} \\ & \text{Ln } \Gamma_{2,1} = Q_2 \left[\frac{1 - \ln(\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1})}{\Theta_1 \Psi_{1,1}} - \frac{\Theta_2 \Psi_{1,2}}{\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1}} \right. \\ & \quad \left. - \frac{\Theta_3 \Psi_{1,3}}{\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1}} - \frac{\Theta_4 \Psi_{1,4}}{\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1}} \right] \\ & \text{Ln } \Gamma_{2,1} = 0.975 \end{aligned}$$

$$[1 + 0.074260723 - 0.359382674 - 0.051769619 - 0.0951453033 - 0.133429821] = 0.423669972$$

$$\begin{aligned} & = 1.527557374 \Gamma_{2,1} \\ & \text{Ln } \Gamma_{3,1} = Q_3 \left[\frac{1 - \ln(\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1})}{\Theta_1 \Psi_{1,1}} - \frac{\Theta_2 \Psi_{1,2}}{\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1}} \right. \\ & \quad \left. - \frac{\Theta_3 \Psi_{1,3}}{\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1}} - \frac{\Theta_4 \Psi_{1,4}}{\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1}} \right] \\ & \text{Ln } \Gamma_{3,1} = 0.8067 \end{aligned}$$

$$[1 + 0.074260723 - 0.359382674 - 0.051769619 - 0.0951453033 - 0.133429821] = 0.350538017$$

$$\begin{aligned} & = 1.419831237 \Gamma_{3,1} \\ & \text{Ln } \Gamma_{4,1} = Q_4 \left[\frac{1 - \ln(\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1})}{\Theta_1 \Psi_{1,1}} - \frac{\Theta_2 \Psi_{1,2}}{\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1}} \right. \\ & \quad \left. - \frac{\Theta_3 \Psi_{1,3}}{\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1}} - \frac{\Theta_4 \Psi_{1,4}}{\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1}} \right] \\ & \text{Ln } \Gamma_{4,1} = 1.67 \end{aligned}$$

$$[1 + 0.074260723 - 0.359382674 - 0.051769619 - 0.0951453033 - 0.133429821] = 0.725670619$$

$$= 2.066116213 \Gamma_{4,1}$$

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_{5,1} &= \ln \Gamma_{6,1} = \ln \Gamma_{7,1} = 0 \\ &= \Gamma_{6,1} = \Gamma_{7,1} = 1 \Gamma_{5,1} \end{aligned}$$

Un calcul similaire est ensuite appliqué au mélange lui-même. Nous déterminons les fractions pour chaque groupe du mélange (Eq.7.48). Pour le premier groupe:

$$X_1 = \frac{\theta_{1,1}x_1 + \theta_{1,2}x_2}{\theta_{1,1}x_1 + \theta_{1,2}x_2 + \theta_{2,1}x_1 + \theta_{2,2}x_2 + \theta_{3,1}x_1 + \theta_{3,2}x_2 + \theta_{4,1}x_1 + \theta_{4,2}x_2 + \theta_{5,1}x_1 + \theta_{5,2}x_2 + \theta_{6,1}x_1 + \theta_{6,2}x_2 + \theta_{7,1}x_1 + \theta_{7,2}x_2 + \theta_{8,1}x_1 + \theta_{8,2}x_2} = X_1$$

$$= \frac{4 \cdot 0.5015 + 0 \cdot 0.4985}{4 \cdot 0.5015 + 0 \cdot 0.4985 + 1 \cdot 0.5015 + 0 \cdot 0.4985 + 1 \cdot 0.5015 + 0 \cdot 0.4985 + 1 \cdot 0.5015 + 0 \cdot 0.4985 + 0 \cdot 0.5015 + 2 \cdot 0.4985 + 0 \cdot 0.5015 + 1 \cdot 0.4985 + 0 \cdot 0.5015 + 3 \cdot 0.4985 + 0 \cdot 0.5015 + 1 \cdot 0.4985}$$

$$\begin{aligned} X_1 &= 0.2865714^{\frac{2.006}{7}} \\ X_2 &= 0.0716428^{\frac{1 \cdot 0.5015 + 0 \cdot 0.4985}{7}} \\ X_3 &= 0.0716428^{\frac{1 \cdot 0.5015 + 0 \cdot 0.4985}{7}} \\ X_4 &= 0.0716428^{\frac{1 \cdot 0.5015 + 0 \cdot 0.4985}{7}} \\ X_5 &= 0.1424285^{\frac{0 \cdot 0.5015 + 2 \cdot 0.4985}{7}} \\ X_6 &= 0.0712142^{\frac{0 \cdot 0.5015 + 1 \cdot 0.4985}{7}} \\ X_7 &= 0.2136428^{\frac{0 \cdot 0.5015 + 3 \cdot 0.4985}{7}} \\ X_8 &= 0.0712142^{\frac{0 \cdot 0.5015 + 1 \cdot 0.4985}{7}} \end{aligned}$$

Les fractions de surface correspondant à ces compositions (Eq.7.4) :

$$= \frac{Q_1 X_1}{Q_1 X_1 + Q_2 X_2 + Q_3 X_3 + Q_4 X_4 + Q_5 X_5 + Q_6 X_6 + Q_7 X_7 + Q_8 X_8} \Theta_1$$

$$= \frac{0.4321 \cdot 0.2865714}{0.4321 \cdot 0.2865714 + 0.975 \cdot 0.0716428 + 0.8067 \cdot 0.0716428 + 1.67 \cdot 0.0716428 + 0.7081 \cdot 0.1424285 + 0 \cdot 0.0712142 + 0.9218 \cdot 0.2136428 + 0.8345 \cdot 0.0712142}$$

$$= \frac{0.1238275}{0.7283343} ; \Theta_1 = 0.1700146$$

$$\begin{aligned} &= \frac{0.0698517}{0.7283343} ; \Theta_2 = 0.0959060 \Theta_2 \\ &= \frac{0.0577942}{0.7283343} ; \Theta_3 = 0.0793511 \Theta_3 \\ &= \frac{0.1196434}{0.7283343} ; \Theta_4 = 0.1642698 \Theta_4 \\ &= \frac{0.1008536}{0.7283343} ; \Theta_5 = 0.1384715 \Theta_5 \\ &= \frac{0}{0.7283343} ; \Theta_6 = 0 \Theta_6 \\ &= \frac{0.1969359}{0.7283343} ; \Theta_7 = 0.2703921 \Theta_7 \\ &= \frac{0.0594282}{0.7283343} ; \Theta_8 = 0.0815946 \Theta_8 \end{aligned}$$

Permettez à nouveau d'appliquer l'équation 7.46 pour calculer les coefficients d'activité de chaque groupe du mélange. Par exemple:

$$\text{Ln } \Gamma_1 = Q_1 \left[1 - \ln(\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1} + \Theta_5 \Psi_{5,1} + \Theta_6 \Psi_{6,1} + \Theta_7 \Psi_{7,1}) \right]$$

$$- \frac{\Theta_1 \Psi_{1,1}}{\Theta_1 \Psi_{1,1} + \Theta_2 \Psi_{2,1} + \Theta_3 \Psi_{3,1} + \Theta_4 \Psi_{4,1} + \Theta_5 \Psi_{5,1} + \Theta_6 \Psi_{6,1} + \Theta_7 \Psi_{7,1}}$$

$$- \frac{\Theta_2 \Psi_{1,2}}{\Theta_1 \Psi_{1,2} + \Theta_2 \Psi_{2,2} + \Theta_3 \Psi_{3,2} + \Theta_4 \Psi_{4,2} + \Theta_5 \Psi_{5,2} + \Theta_6 \Psi_{6,2} + \Theta_7 \Psi_{7,2}}$$

$$- \frac{\Theta_3 \Psi_{1,3}}{\Theta_1 \Psi_{1,3} + \Theta_2 \Psi_{2,3} + \Theta_3 \Psi_{3,3} + \Theta_4 \Psi_{4,3} + \Theta_5 \Psi_{5,3} + \Theta_6 \Psi_{6,3} + \Theta_7 \Psi_{7,3}}$$

$$- \frac{\Theta_4 \Psi_{1,4}}{\Theta_1 \Psi_{1,4} + \Theta_2 \Psi_{2,4} + \Theta_3 \Psi_{3,4} + \Theta_4 \Psi_{4,4} + \Theta_5 \Psi_{5,4} + \Theta_6 \Psi_{6,4} + \Theta_7 \Psi_{7,4}}$$

$$- \frac{\Theta_5 \Psi_{1,5}}{\Theta_1 \Psi_{1,5} + \Theta_2 \Psi_{2,5} + \Theta_3 \Psi_{3,5} + \Theta_4 \Psi_{4,5} + \Theta_5 \Psi_{5,5} + \Theta_6 \Psi_{6,5} + \Theta_7 \Psi_{7,5}}$$

$$- \frac{\Theta_6 \Psi_{1,6}}{\Theta_1 \Psi_{1,6} + \Theta_2 \Psi_{2,6} + \Theta_3 \Psi_{3,6} + \Theta_4 \Psi_{4,6} + \Theta_5 \Psi_{5,6} + \Theta_6 \Psi_{6,6} + \Theta_7 \Psi_{7,6}}$$

$$- \frac{\Theta_7 \Psi_{1,7}}{\Theta_1 \Psi_{1,7} + \Theta_2 \Psi_{2,7} + \Theta_3 \Psi_{3,7} + \Theta_4 \Psi_{4,7} + \Theta_5 \Psi_{5,7} + \Theta_6 \Psi_{6,7} + \Theta_7 \Psi_{7,7}}$$

$$Q_1 = \text{Ln } \Gamma_1 = 1 - \ln(0.1700146 \cdot 1 + 0.0959060 \cdot 0.4254567 + 0.0792511 \cdot 0.1949689 + 0.1642698 \cdot 1.5023092 + 0.1384715 \cdot 0.683094 + 0.2703921 \cdot 1.0504577 + 0.0815946 \cdot 0.5443342)$$

$$- \frac{0.1700146 \cdot 1}{0.1700146 \cdot 1 + 0.0959060 \cdot 0.4254567 + 0.0792511 \cdot 0.1949689 + 0.1642698 \cdot 1.5023092 + 0.1384715 \cdot 0.683094 + 0.2703921 \cdot 1.0504577 + 0.0815946 \cdot 0.5443342}$$

$$- \frac{0.0959060 \cdot 0.4254567}{0.1700146 \cdot 1 + 0.0959060 \cdot 0.4254567 + 0.0792511 \cdot 0.1949689 + 0.1642698 \cdot 1.5023092 + 0.1384715 \cdot 0.683094 + 0.2703921 \cdot 1.0504577 + 0.0815946 \cdot 0.5443342}$$

$$- \frac{0.0792511 \cdot 0.1949689}{0.1700146 \cdot 1 + 0.0959060 \cdot 0.4254567 + 0.0792511 \cdot 0.1949689 + 0.1642698 \cdot 1.5023092 + 0.1384715 \cdot 0.683094 + 0.2703921 \cdot 1.0504577 + 0.0815946 \cdot 0.5443342}$$

$$- \frac{0.1642698 \cdot 1.5023092}{0.1700146 \cdot 1 + 0.0959060 \cdot 0.4254567 + 0.0792511 \cdot 0.1949689 + 0.1642698 \cdot 1.5023092 + 0.1384715 \cdot 0.683094 + 0.2703921 \cdot 1.0504577 + 0.0815946 \cdot 0.5443342}$$

$$- \frac{0.1384715 \cdot 0.683094}{0.1700146 \cdot 1 + 0.0959060 \cdot 0.4254567 + 0.0792511 \cdot 0.1949689 + 0.1642698 \cdot 1.5023092 + 0.1384715 \cdot 0.683094 + 0.2703921 \cdot 1.0504577 + 0.0815946 \cdot 0.5443342}$$

$$- \frac{0.2703921 \cdot 1.0504577}{0.1700146 \cdot 1 + 0.0959060 \cdot 0.4254567 + 0.0792511 \cdot 0.1949689 + 0.1642698 \cdot 1.5023092 + 0.1384715 \cdot 0.683094 + 0.2703921 \cdot 1.0504577 + 0.0815946 \cdot 0.5443342}$$

$$- \frac{0.0815946 \cdot 0.5443342}{0.1700146 \cdot 1 + 0.0959060 \cdot 0.4254567 + 0.0792511 \cdot 0.1949689 + 0.1642698 \cdot 1.5023092 + 0.1384715 \cdot 0.683094 + 0.2703921 \cdot 1.0504577 + 0.0815946 \cdot 0.5443342}$$

$$\text{Ln } \Gamma_1 = 0.4321 \left[1 - \ln(0.7318418) \right]$$

$$- \frac{0.1700146}{0.7318418}$$

$$- \frac{0.0959060 \cdot 0.4254567}{0.7318418}$$

$$- \frac{0.0792511 \cdot 0.1949689}{0.7318418}$$

$$- \frac{0.1642698 \cdot 1.5023092}{0.7318418}$$

$$- \frac{0.1384715 \cdot 0.683094}{0.7318418}$$

$$- \frac{0.2703921 \cdot 1.0504577}{0.7318418}$$

$$- \frac{0.0815946 \cdot 0.5443342}{0.7318418}$$

$$\text{Ln } \Gamma_1 = 0.4321[1 + 0.3121909 - 0.2323105 - 0.0295639 - 0.049756 - 0.0654345 - 0.1618553 - 0.0579628 - 0.0125248]$$

$$\text{Ln } \Gamma_1 = 0.4321(0.7027831) = 0.3036725$$

$$\text{Ln } \Gamma_2 = 0.975(0.7027831) = 0.6852135$$

$$\text{Ln } \Gamma_3 = 0.8067(0.7027831) = 0.5669351$$

$$\text{Ln } \Gamma_4 = 1.67(0.7027831) = 1.1736477$$

$$\text{Ln } \Gamma_5 = 0.7081(0.7027831) = 0.4976406$$

$$\text{Ln } \Gamma_6 = 0.9218(0.7027831) = 0.6478254$$

$$\text{Ln } \Gamma_7 = 0.8345(0.7027831) = 0.5864724$$

Enfin , en appliquant l'equation 7.40 .

$$\ln \gamma_{1,résiduel} = \vartheta_{1,1}(\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_{1,1}) + \vartheta_{2,1}(\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_{2,1}) + \vartheta_{3,1}(\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_{3,1}) + \vartheta_{4,1}(\ln \Gamma_4 - \ln \Gamma_{4,1}) + \vartheta_{5,1}(\ln \Gamma_5 - \ln \Gamma_{5,1}) + \vartheta_{6,1}(\ln \Gamma_6 - \ln \Gamma_{6,1}) + \vartheta_{7,1}(\ln \Gamma_7 - \ln \Gamma_{7,1})$$

$$\ln \gamma_{1,résiduel} = 4(0.3036725 - 0.187761841) + 1(0.6852135 - 0.423669972) + 1(0.5669351 - 0.350538017) + 1(1.1736477 - 0.725670619) + 0(0.4976406 - 0) + 0(0.6478254 - 0) + 0(0.5864724 - 0)$$

$$= 1.3895601 \ln \gamma_{1,résiduel}$$

Le terme combinatoire doit être pris en compte (Eq.7.39), en fin de compte céder :

$$= \ln \gamma_{i,combinatoire} + \ln \gamma_{i,résiduel} = 0.01034 + 1.3895601 = 1.3999001 \ln \gamma_i$$

Et donc :

$$\gamma_i = 4.0547948$$

ANNEXE 4

4.1. Calcul de gamma expérimental pour le system paracétamol (1) + caféine (2) :

$$\begin{aligned} \ln x_i &= -\frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \cdot \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \\ \ln \gamma_i &= -\frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] - \ln x_i \end{aligned}$$

Avec :

: la température du fusion (de caféine avant le point eutectique ,de paracétamol après le T_f point eutectique) .

: l'enthalpie du fusion (de caféine avant le point eutectique ,de paracétamol après le point ΔH_i^f eutectique) .

: fraction molaire (de caféine avant le point eutectique ,de paracétamol après le point x_i eutectique) .

T : La température expérimental.

R: 0.008341 KJ/K.mol

$$\ln \gamma_1 = -\frac{20.3608}{0.008341} \cdot \left[\frac{1}{508.75} - \frac{1}{508.75} \right] - \ln 1 = -2441.0502 \cdot \left[\frac{1}{508.75} - 0.001965 \right] - \ln 1 = 1$$

$$\ln \gamma_2 = -2441.0502 \cdot \left[\frac{1}{495.04} - 0.001965 \right] - \ln 0.892 = -0.02$$

$$\ln \gamma_3 = -2441.0502 \cdot \left[\frac{1}{478.94} - 0.001965 \right] - \ln 0.7946 = -0.0701$$

$$\ln \gamma_4 = -2441.0502 \cdot \left[\frac{1}{463.59} - 0.001965 \right] - \ln 0.6933 = -0.1025$$

$$\ln \gamma_5 = -2441.0502 \cdot \left[\frac{1}{444.33} - 0.001965 \right] - \ln 0.5942 = -0.1765$$

$$\ln \gamma_6 = -2441.0502 \cdot \left[\frac{1}{424.68} - 0.001965 \right] - \ln 0.4985 = -0.2551$$

$$\ln \gamma_7 = -2441.0502 \cdot \left[\frac{1}{411.48} - 0.001965 \right] - \ln 0.3992 = -0.2174$$

$$\ln \gamma_8 = -\frac{27.8668}{0.008341} \cdot \left[\frac{1}{420.76} - \frac{1}{441.85} \right] - \ln 1 = -3340.9423 \cdot \left[\frac{1}{420.76} - 0.002263 \right] - \ln 0.7019 = -0.0257$$

$$\ln \gamma_9 = -3340.9423 \cdot \left[\frac{1}{428.28} - 0.002263 \right] - \ln 0.8032 = -0.0211$$

$$\ln \gamma_{10} = -3340.9423 \cdot \left[\frac{1}{435.41} - 0.002263 \right] - \ln 0.9006 = -7.8485 \cdot 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} &= 0.9921 \gamma_{10} \\ &= 1 \gamma_{11} \end{aligned}$$

4.2.Calcul de gamma expérimental pour le system paracétamol (1) + acide ascorbique (2) :

$$\begin{aligned} \ln x_i &= -\frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \cdot \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \\ \ln \gamma_i &= -\frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] - \ln x_i \end{aligned}$$

Avec :

: la température du fusion (d'acide ascorbique avant le point eutectique ,de paracétamol T_f après le point eutectique) .

: l'enthalpie du fusion (d'acide ascorbique avant le point eutectique ,de paracétamol après ΔH_i^f le point eutectique) .

: fraction molaire (d'acide ascorbique avant le point eutectique ,de paracétamol après le x_i point eutectique) .

T : La température expérimental.

R: 0.008341 KJ/K.mol

$$\ln \gamma_1 = -\frac{37.0124}{0.008341} \cdot \left[\frac{1}{463.95} - \frac{1}{463.95} \right] - \ln 1 = -4437.4055 \cdot \left[\frac{1}{463.95} - 0.002155 \right] - \ln 1 = 1$$

$$\ln \gamma_2 = -4437.4055 \cdot \left[\frac{1}{461.0604} - 0.002155 \right] - \ln 0.8996 = 0.0440$$

$$\ln \gamma_3 = -4437.4055 \cdot \left[\frac{1}{456.9545} - 0.002155 \right] - \ln 0.7983 = 0.0770$$

$$\ln \gamma_4 = -4437.4055 \cdot \left[\frac{1}{453.7365} - 0.002155 \right] - \ln 0.6972 = 0.1435$$

$$\ln \gamma_5 = -4437.4055 \cdot \left[\frac{1}{449.8166} - 0.002155 \right] - \ln 0.5998 = 0.2088$$

$$\ln \gamma_6 = -4437.4055 \cdot \left[\frac{1}{444.8034} - 0.002155 \right] - \ln 0.4968 = 0.2860$$

$$\ln \gamma_7 = -4437.4055 \cdot \left[\frac{1}{437.6651} - 0.002155 \right] - \ln 0.3918 = 0.3607$$

$$\ln \gamma_8 = -4437.4055 \cdot \left[\frac{1}{425.5343} - 0.002155 \right] - \ln 0.2925 = 0.3640$$

$$\ln \gamma_9 = -\frac{27.8668}{0.008341} \cdot \left[\frac{1}{431.414} - \frac{1}{441.85} \right] - \ln 0.8012 = -3340.9423 \cdot \left[\frac{1}{431.414} - 0.002263 \right] - \ln 0.8012 = 0.0380$$

$$\ln \gamma_{10} = -3340.9423 \cdot \left[\frac{1}{437.8508} - 0.002263 \right] - \ln 0.9023 = 0.0330$$

$$\begin{aligned} &= 1.0387 \gamma_9 \\ &= 1.0335 \gamma_{10} \\ &= 1 \gamma_{11} \end{aligned}$$

4.3.Calcul de gamma expérimental pour le système paracétamol (1) + acide citrique (2) :

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \cdot \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i$$

$$\ln \gamma_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] - \ln x_i$$

Avec :

: la température du fusion (d'acide citrique avant le point eutectique ,de paracétamol après T_f le point eutectique) .

: l'enthalpie du fusion (d'acide citrique avant le point eutectique ,de paracétamol après le ΔH_i^f point eutectique) .

: fraction molaire (d'acide citrique avant le point eutectique ,de paracétamol après le point x_i eutectique) .

T : La température expérimental.

R: 0.008341 KJ/K.mol

$$\ln \gamma_1 = -\frac{41.8348}{0.008341} \cdot \left[\frac{1}{428.55} - \frac{1}{428.55} \right] - \ln 1 = -5015.5616 \cdot \left[\frac{1}{428.55} - 0.002333 \right] - \ln 1 = 1$$

$$= 1\gamma_1$$

$$\ln \gamma_2 = -5015.5616 \cdot \left[\frac{1}{425.16} - 0.002333 \right] - \ln 0.8957 = 0.0145$$

$$= 1.0146\gamma_2$$

$$\ln \gamma_3 = -5015.5616 \cdot \left[\frac{1}{421.0545} - 0.002333 \right] - \ln 0.7946 = 0.0193$$

$$= 1.0195\gamma_3$$

$$\ln \gamma_4 = -5015.5616 \cdot \left[\frac{1}{415.5254} - 0.002333 \right] - \ln 0.6953 = -5.6920 \cdot 10^{-3}$$

$$= 0.9943\gamma_4$$

$$\ln \gamma_5 = -5015.5616 \cdot \left[\frac{1}{409.625} - 0.002333 \right] - \ln 0.5959 = -0.0252$$

$$= 0.9750\gamma_5$$

$$\ln \gamma_6 = -5015.5616 \cdot \left[\frac{1}{396.7721} - 0.002333 \right] - \ln 0.4985 = -0.2434$$

$$= 0.7839\gamma_6$$

$$\ln \gamma_7 = -\frac{27.8668}{0.008341} \cdot \left[\frac{1}{413.1942} - \frac{1}{441.85} \right] - \ln 0.6025 = -3340.9423 \cdot \left[\frac{1}{413.1942} - 0.002263 \right] - \ln 0.6025 = -0.0184$$

$$= 0.9817\gamma_7$$

$$\ln \gamma_8 = -3340.9423 \cdot \left[\frac{1}{423.7365} - 0.002263 \right] - \ln 0.7019 = 0.0300$$

$$= 1.0304\gamma_8$$

$$\ln \gamma_9 = -3340.9423 \cdot \left[\frac{1}{430.8747} - 0.002263 \right] - \ln 0.8023 = 0.0269$$

$$= 1.0273\gamma_9$$

$$\ln \gamma_{10} = -3340.9423 \cdot \left[\frac{1}{437.2908} - 0.002263 \right] - \ln 0.9006 = 0.0251$$

$$= 1.0254\gamma_{10}$$

$$= 1\gamma_{11}$$