



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de

la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ D'ELOUED



FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

N° d'ordre :

N° Série :

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

LICENCE ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie organique

Présenté par :

* M^{lle} SABAH HAMMADI & M^{lle} HOUDA CHIHI *

Thème :

Les modèles thermodynamiques appliqués
pour l'étude de l'équilibre solide-liquide

Rapporteur : M^r BOUDOUH ISSAM

Année Universitaire : 2012/2013

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I: QUELQUES CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA THERMODYNAMIQUE

I.1. Introduction.....	4
I.2. Potentiel chimique.....	5
I.3. Fugacité.....	7
I.4. Activité chimique.....	8
I.4.1. Activité et solution.....	8
I.4.2. Solution idéales.....	9
I.4.3. Grandeurs d'excès.....	10
I.4.4. Grandeurs de mélange.....	11
I.5. Condition d'instabilité de phase.....	12

CHAPITRE II : NOTIONS SUR LES DIAGRAMMES DE PHASES

II.1. Introduction.....	14
II.2. Diagramme de phase d'un corps pur.....	15
II.3. La règle des phases.....	16
II.4. Transition et thermiques.....	17
II.4.1. Définition et généralités.....	17
II.4.2. Classification des transitions de phase	18
II.4.2.1. Classification d'Ehrenfels.....	18
II.4.2.2. Classification des transition de phase.....	18
II.5. Diagramme binaire et ternaire.....	19
II.5.1. Composés définis.....	19

II.5.2. Eutectique.....	19
II.6. Miscibilité et démixtion.....	20
II.6.1. Miscibilité.....	20
II.6.2. Démixtion.....	24
II.7. Description thermodynamique de l'équilibre liquide- solide (E.L.S)....	25
II.7.1. Conditions d'équilibre thermodynamique.....	25
II.7.2. Expression analytique du liquidus.....	25
II.7.3. Courbes de refroidissement.....	27
II.7.4. Equation d'équilibre solide-liquide et transition du premier ordre..	29
II.7.5. Courbe du liquidus selon Schröder.....	30
II.7.6. Courbe du liquidus selon Malesinski.....	31
II.7.7. Cas des systèmes parfaits à eutectique simple.....	31
II.7.8. Transition de type lambda.....	31
II.8. Classification des systèmes binaires et équilibre liquide-solide.....	33
Chapitre III: NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS	
III.1. Méthode de contribution des sous structures.....	37
III.2. Le modèle DISQUAC.....	38
III.3 Modèle de Wilson.....	40
III.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids).....	40
III.5. Modèle UNIFAC.....	41
III.5.1. Partie combinatoire.....	42
III.5.2. Partie résiduelle.....	42
III.5.3. Groupements fonctionnels.....	43
III.5.4. Domaines d'application du modèle UNIFAC	44

III.5.5. Modification du modèle UNIFAC (Weidlich et Gmehling, Dortmund).....	45
III.5.5.1. Terme combinatoire.....	45
III.5.5.2. Terme résiduel.....	45
III.5.6. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby).....	46
III.6. Théorie du réseau rigide.....	48
III.7. Identification paramétrique.....	54
CONCLUSION GENERALE.....	55
ANNEXES	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

TABLE DE NOTATIONS

Lettres majuscules

A_{wk}	:	Surface de Van der Waals (cm ² /mol)
C_i	:	Concentration molaire du constituant i
C°	:	Concentration à l'état de référence
C_p	:	Capacité calorifique (J.K ⁻¹)
$C_p^{M,id}$	:	Capacité calorifique de mélange dans une solution idéale (J.K ⁻¹)
C_p^E	:	Capacité calorifique d'excès
Cp_i^S, Cp_i^L	:	Concentration molaire du constituant i dans la phase solide et liquide
$\tilde{C}_p = \frac{C_p}{R T}$	:	Capacité calorifique réduite
$\tilde{C}_p^E$	:	Capacité calorifique réduite d'excès
$C_{St,1}, C_{St,2}$	:	Coefficients énergétiques d'inter-échange pour le contact
$\tilde{\tilde{C}}_{pi}^E$	:	Capacité calorifique partielle molaire d'excès réduite
$\Delta_F C_{p,i}$	:	Capacité calorifique virtuelle de fusion du constituant i
E_{ij}	:	Energie de formation de la paire i-j.
F	:	Energie libre configurationnelle
$F^{M,id}$	:	Energie libre du mélange dans la solution idéale (J)
G	:	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs (J.mol ⁻¹)
$\overline{G}_i$	:	Enthalpie libre molaire partielle
G^E	:	Enthalpie libre d'excès
$G^{M,id}$	:	Enthalpie libre de mélange dans une solution idéale (J)
$\overline{G}_i$	:	Enthalpie libre molaire partielle du constituant i
$\tilde{G} = \frac{G}{R T}$	:	Enthalpie libre molaire réduite
$\tilde{G}_i^l, \tilde{G}_i^s$	:	Enthalpie libre molaire réduite du constituant i pur à l'état liquide ou solide
$\tilde{\tilde{G}}_i^E$	:	Enthalpie libre molaire partielle d'excès réduite du constituant i
H	:	Enthalpie (J.mol ⁻¹)
H^E	:	Enthalpie d'excès
H^M	:	Chaleur de mélange ou enthalpie de mélange (J.mol ⁻¹)

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

T_{tr}	:	Température de transition
Tétryle	:	2, 4,6- Trinitrophenylmethylnitramine
U	:	Energie interne (J)
$U^{M,id}$	:	Energie interne du mélange dans la solution idéale (J)
U_{mn}, U_{nm}	:	Energies d'interactions entre les groupes m et n
V	:	Volume (cm ³)
$\overline{V}_i^*$	:	Volume molaire partielle du constituant i.
$V^{M,id}$	:	Volume de mélange idéale
V^E	:	Volume d'excès (cm ³)
V_i^l	:	Volume molaire liquide du composant i
V_k	:	Volume molaire absolue propre du groupe k (cm ³ mol ⁻¹)
V_{wk}	:	Volume de Van der Waals (cm ³ mol ⁻¹)
V^E	:	Volume d'excès (cm ³)
X_m	:	Fraction molaire du groupe m dans la solution considérée
x_i^ϕ	:	Fraction molaire du constituant i dans la phase ϕ
Y	:	Fonction thermodynamique
Y^M	:	Fonction de mélange
$\overline{Y}_i$	:	Grandeur molaire partielle du constituant i
$\overline{Y}_i^E$	:	Grandeur molaire partielle d'excès du constituant i
Z	:	Nombre de coordinations.

Lettres grecques

α_s, α_t	:	Fractions de surface de type s et de type t
ξ_i	:	Fraction de surface du constituant i dans le modèle du réseau rigide
Ψ_{mn}	:	Facteur de Boltzmann
θ_m	:	Fraction de surface du groupe k dans le mélange
Γ_k	:	Coefficient d'activité résiduel du groupe k
θ_i	:	Fraction moléculaire de surface du constituant i
ϕ_i	:	Fraction moléculaire de volume du constituant i
φ_i	:	Fraction volumique du constituant i dans le mélange
μ_i^ϕ	:	Potentiel chimique du constituant i dans la phase ϕ

μ_i^L, μ_i^S	:	Potentiel chimique du constituant i dans la phase liquide et solide
$\mu_i^{0,l}, \mu_i^{0,s}$	:	Potentiels chimiques standards du constituant i dans les phases liquide et solide
ε_{ss} et ε_{st}		Energies d'interaction entre deux surfaces (ss) et (st)
σ	:	Ecart quadratique moyen
γ	:	Coefficient d'activité
γ_i^ϕ	:	Coefficient d'activité du constituant i dans la phase ϕ
Ω	:	Fonction de partition configurationnelle
$\tau = \frac{T^0}{T}$	:	Température réduite

Lettres minuscules

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

Exposants

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

Indices

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

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Evolution de l'enthalpie libre de deux phases non miscible.....	12
Figure 1 : Diagramme de l'eau pure	15
Figure2 : Exemple d'un diagramme pour diverses formes de cristallisation.....	16
Figure 3 : Evolution de la température lors de la solidification d'un point eutectique.....	20
Figure 4 : Séparation de phases pour le cas de l'UCST.....	20
Figure 5 : Séparation de phases pour le cas du LCST.....	21
Figure 6 : Séparation de phases pour le cas de l'UCST et du LCST.....	21
Figure 7 : Variation de la quantité $\Delta G_{\text{mel}} / N_i RT$ en fonction de X_2	22
Figure 8 : Diagramme de phases d'un système à eutectique simple.....	26
Figure 9 : Courbes de refroidissement.....	27
Figure 10 : Transition de type lambda.....	31
Figure 11 : Système eutectique avec formation d'un composé congruent (miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide).....	33
Figure 12 : Diagramme de phases d'un système eutectique (miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide, à température péritectique).....	34
Figure 13 : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et partielle à l'état solide (α et β , solutions solides).....	34
Figure 14 : diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide.....	35
Figure 15 : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide.....	35
Figure 16 : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et à l'état solide.....	36

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Zones de la variation de $(\Delta G_{\text{mel}} / Nt RT)$ en fonction de x_2	22
Tableau 2 : Récapitulatif des types de diagrammes liquide-solide usuels.....	33

Introduction générale



**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction générale

Les équilibres de phase liquide – solide jouent un rôle important dans les procédés de cristallisation qui sont à leurs tours utilisés pour la séparation des mélanges dans l'industrie chimique et pétrochimique [1].

Les diagrammes solide-liquide à solution eutectique, objet de notre étude, représentent une gamme très considérable de mélanges binaires. Leur maîtrise constitue un outil important dans diverses applications :

Dans le domaine des hydrocarbures, par exemple, le risque de formation des dépôts solides lors des exploitations des bruts pétroliers paraffiniques (dans les puits, les conduites de transport,...etc.) entraîne de sérieux problèmes de sécurité et une augmentation des coûts de production [2], puisqu'il implique la mise en œuvre de techniques préventives, telles le réchauffage des conduites ou l'ajout d'adjuvants. Une meilleure maîtrise de ce phénomène permet d'ajuster les conditions de production, et donc de diminuer les frais d'exploitation.

Dans le domaine militaire, la préparation de plusieurs mélanges d'explosifs comme (Tétryle / PETN) ou (PETN /RDX) est faite à la composition de l'eutectique [3].

Dans le domaine de l'analyse aussi, le caractère eutectique de l'impureté vis-à-vis du constituant contaminé représente le principe de base de la détermination de la pureté par DSC (Differential Scanning Calorimetry) [4-5].

La diversité des substances donc de leurs mélanges rend impossible la constitution d'une bibliothèque couvrant la totalité des binaires. Pour cela, des méthodes prévisionnelles sont utilisées, dont les méthodes de contribution des groupes qui ont donné un essor considérable ces dernières années [6-8-11-15].

Ces méthodes sont basées sur la subdivision des molécules en groupes fonctionnels ou la propriété thermodynamique d'une molécule est la somme des contributions des groupes qui la composent.

Le premier chapitre sera consacré à l'étude de quelques concepts de la thermodynamique, science des transformations, permettant de décrire ou de prévoir les évolutions d'une propriété d'une substance ou d'un ensemble de substances, de systèmes en

équilibre on en mélange, en fonction des facteurs physiques telles que la température et les proportions des constituants dans le mélange. La plupart des propriétés physico-chimiques varient en fonction d'une ou de plusieurs variables thermodynamiques indépendantes.

En chapitre II, la description des équilibres entre phases sera réalisée à partir de la connaissance des solubilités qui traduisent l'écart à l'idéalité des solutions. La connaissance de l'équilibre solide- liquide permettra la détermination des propriétés de fusion des mélanges et éventuellement des propriétés des transitions solide-solide, ainsi que des coordonnées eutectiques.

Dans le dernier chapitre (III), sera donné un aperçu de quelques une des méthodes prévisionnelles les plus usuelles. Dans le cas des corps purs, c'est la méthode de contribution des groupes qui permettra de calculer les propriétés des corps purs. Les mélanges de ces derniers seront traités avec une méthode issue de la théorie quasi-chimique Guggenheim en l'occurrence, le modèle UNIFAC dans ses deux versions, celle de larsen et al. (1987) et celle de Weidlich et Gmehling (1987).

CHAPITRE I

QUELQUES CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA THERMODYNAMIQUE

I.1. Introduction

La thermodynamique présente un double défi. Elle nécessite d'abord la découverte de phénomènes encore pas ou peu connus. Ensuite, leur représentation sous forme mathématique dans le cadre d'une démarche thermodynamique nécessitant un effort de modélisation bien plus grand qu'en mécanique, du point matériel ou du solide indéformable. La démarche proposée nous engagera plus avant dans le désir de décrire le monde physique sous forme mathématique, en distinguant les lois les plus importantes qui régissent les phénomènes physiques observés, les modèles, la réalité et ses représentations. La compréhension des équilibres de phases d'un mélange est cruciale pour étudier les procédés mettant en jeu des fluides, puisque ces procédés reposent souvent sur les propriétés de solubilisation de ces fluides. Il est donc absolument nécessaire de disposer d'outils permettant de modéliser ces équilibres. La prédiction correcte des équilibres de phases, à l'aide de modèles thermodynamiques classiques, est compliquée par les conditions élevées de température et par la nature des mélanges traités, qui comportent souvent des composés polaires. Aussi, de nombreux travaux de recherche ont été et sont encore réalisés pour améliorer la compréhension des équilibres de phases ainsi que pour développer des modèles de prédiction adéquats.

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

Le coefficient de fugacité d'un composé dans la phase vapeur est calculé à partir d'une équation d'état, fournissant une expression reliant les variables P , V , T et le nombre de moles n . Dans le cas des modèles hétérogènes, l'équation des gaz parfaits est souvent utilisée.

Les équations d'état ne sont efficaces qu'à condition d'utiliser des règles de mélanges adaptées aux constituants ainsi qu'aux conditions de température et de pression étudiées. De nombreux efforts de recherche ont porté et portent encore sur la mise aux points de telles

règles de mélange. La difficulté principale provient du calcul des équilibres de phases à haute pression lorsqu'un ou plusieurs constituants du mélange sont de nature polaire. C'est de cette difficulté que sont nées les règles de mélange alliant les propriétés des équations d'état à celles des modèles des coefficients d'activité, habituellement utilisés à basse pression dans les traitements hétérogènes. L'évolution d'un système chimique vers un état d'équilibre fait intervenir de manière nettement distincte, les grandeurs conservatives et les variables internes et leurs rôles dans l'évolution de la fonction entropie. Il faut signaler cependant, le soin particulier à établir les expressions du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal ou réel.

I.2. Potentiel chimique

L'enthalpie libre molaire partielle est appelée généralement potentiel chimique et est désignée par le symbole μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,T_j} \quad (\text{I-1})$$

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

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{I-2})$$

Et par application de l'équation de Gibbs Helmholtz:

$$d \frac{G}{RT} = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\mu_i}{RT} dN_i \quad (\text{I-3})$$

Relation de Gibbs-Duhem

Pour un mélange de corps purs :

$$G = \sum N_i \mu_i \quad (\text{I-4})$$

Nous pouvons écrire cette relation sous la forme :

$$\frac{G}{RT} = \sum N_i \frac{\mu_i}{RT} \quad (\text{I-5})$$

Considérons la variation élémentaire de la fonction (G/RT):

$$d \frac{G}{RT} = \sum_i \frac{\mu_i}{RT} dN_i + \sum_i N_i d \frac{\mu_i}{RT} \quad (\text{I-6})$$

et par application de la relation de Gibbs-Helmholtz, on obtient :

$$\sum_i N_i d \frac{\mu_i}{RT} = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT \quad (\text{I-7})$$

Cette relation est appelée relation de Gibbs-Helmholtz généralisée, appliquée le plus souvent à température et pression constantes. Elle s'écrira alors pour une mole de mélange:

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_i x_i d \frac{\mu_i}{RT} = 0, \quad \text{à T et P constantes} \quad (\text{I-8})$$

La variation du potentiel chimique avec la composition est liée par l'équation (I-8), dite relation de Gibbs-Duhem. Nous l'appliquerons le plus souvent aux grandeurs dérivées des potentiels chimiques (fugacité, activité, coefficient d'activité) [1].

La variable naturelle de la cinétique chimique étant la concentration molaire, volumique ou surfacique (notée c_i), nous utiliserons l'équation (I-9) pour exprimer le potentiel chimique du constituant i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i / c_i^0) \quad (\text{I-9})$$

Avec γ_i , coefficient d'activité du constituant i, c_i^0 la concentration standard, μ_i^0 le potentiel chimique standard.

Nous définirons trois états standards:

- Pour une phase gazeuse : selon la loi des gaz parfaits :

$$P_i = C_i RT \quad (\text{I-10})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i P_i / P_i^0) \quad (\text{I-11})$$

Le potentiel chimique standard μ_i^0 est défini par la relation :

$$\mu_i^0(T) = \lim[\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots) - RT \ln(x_i P / P^0)] \quad P \rightarrow 0 \quad (\text{I-12})$$

- Solvants liquides et solides : le potentiel chimique standard est défini par la relation :

$$\mu_i^0 = \mu_i^*(T, P^0) \quad (\text{I-13})$$

L'exposant (*) désigne le corps pur. Le coefficient γ_i étant égal à l'unité pour un corps pur :

$$c_i^0 = c_i^* \quad (\text{I-14})$$

Pour un modèle de solution idéale:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (\text{I-15})$$

Ce qui permettra de garder la même forme mathématique [12] pour décrire les solutions réelles :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \quad (\text{I-16})$$

I.3. Fugacité

Comme l'enthalpie libre, le potentiel chimique ne peut être évalué que par rapport à une origine arbitraire. En outre, il tend vers $(-\infty)$ si la pression ou la concentration tendent vers zéro. Etant une grandeur relativement abstraite, il conviendra de lui substituer la fugacité, définie pour le mélange de la même manière que pour ses constituants corps purs.

La fugacité f_A d'un corps pur A gazeux (ou dans un mélange gazeux) remplace la pression réelle pour exprimer la différence de comportement du gaz ou du mélange gazeux, par rapport au gaz parfait. La fugacité a la dimension d'une pression et le rapport fugacité/pression est appelé coefficient de fugacité :

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (I-17)$$

Nous ne considérons en premier lieu que les variations isothermes du potentiel chimique:

$$RT \, d \ln f_i = d\mu_i \quad (I-18)$$

Si les propriétés sont considérées à l'état standard (corps pur, état de gaz parfait, 0.1 MPa de pression), alors :

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \mu_i - \mu_i^\circ \quad (I-19)$$

Où la valeur de f_i° est égale à 0.1 MPa. Si on souhaite comparer le constituant pur seul et en mélange, on écrira [1]:

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^\bullet} = \mu_i - \mu_i^\bullet \quad (I-20)$$

La fugacité dans le liquide peut se calculer par l'expression (I-21):

$$f_i^\bullet = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\int_{P_i^{sat}}^P \frac{V_i}{RT} dP \right] \quad (I-21)$$

La fugacité d'un composant de la phase liquide peut s'exprimer en fonction de sa fraction molaire x_i dans le liquide et de son coefficient d'activité γ_i défini par :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i^\bullet} \quad (I-22)$$

Où $f_i^\bullet$ est le coefficient de fugacité du composant à l'état pur [12].

I.4. Activité chimique

L'activité d'un constituant i dans un mélange en solution est définie par l'équation (I-23):

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (\text{I-23})$$

Avec f_i , fugacité du constituant i dans le mélange à température T et à pression P , f_i° est la fugacité du constituant i dans un état de référence. De cette définition, il s'ensuit que l'activité dépendra essentiellement de l'état de référence, de même que le coefficient d'activité γ_i défini par :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{x_i f_i^\circ} \quad (\text{I-24})$$

avec x_i , fraction molaire du constituant i dans la solution.

I.4.1. Activité et solution

Pour les solutions électrolytiques, il n'est pas toujours suffisant d'utiliser les concentrations ; la thermodynamique nécessite l'usage des activités a_i . Celles-ci sont en fait des concentrations (exprimées en moles par litre) multipliées par un certain coefficient, appelé facteur d'activité (f), de sorte que pour toute espèce i :

$$a_i = f_i C_i \quad (\text{I-25})$$

Une première approche des facteurs d'activité est donnée par la théorie de Debye et Hückel, établie pour les solutions idéales :

$$\ln f_i = -\alpha z_i^2 I^{1/2} \quad (\text{I-26})$$

α est fonction de la température et du rayon des espèces dissoutes, z_i le nombre de charges de l'ion i et I , la force ionique du milieu, définie par :

$$I = 1/2 \sum_i C_i z_i^2 \quad (\text{I-27})$$

L'état de référence est, sauf indication contraire, le corps pur à la pression et à la température du mélange et dans le même état physique que le mélange. En définissant l'état de référence à la même pression que le mélange, l'activité et le coefficient d'activité dépendront surtout de la composition et non de la pression. L'activité est liée au potentiel chimique par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{I-28})$$

L'enthalpie libre peut être déduite de l'équation (I-29)

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \mu_i^0 + \sum_i n_i RT \ln a_i \quad (\text{I-29})$$

On définit les grandeurs de mélange par l'enthalpie libre de mélange :

$$G^M = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0) \quad (\text{I-30})$$

On en déduit la relation (1-5) précédemment établie où, pour la grandeur de mélange molaire partielle on a :

$$\frac{\overline{G}^M}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{G^M}{RT} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \ln a_i \quad (\text{I-31})$$

Les grandeurs de mélange vérifient la loi de Gibbs-Duhem, donc :

$$\sum_i n_i d \ln a_i = -\frac{H^M}{RT^2} dT + \frac{V^M}{RT} dP \quad (\text{I-32})$$

Soit à température et pression constantes :

$$\sum_i n_i d \ln a_i = 0 \quad (\text{I-33})$$

ou encore :

$$\sum_i x_i d \ln a_i = 0 \quad (\text{I-34})$$

Les relations liant l'activité à T et à P sont données par les équations (I-35) et (I-36):

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T,n_i,n_j} = \frac{\overline{V}_i^M}{RT} \quad (\text{I-35})$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{T,n_i,n_j} = -\frac{\overline{H}_i^M}{RT^2} \quad (\text{I-36})$$

I.4.2. Solutions idéales

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

En revanche, dans une solution idéale, il ne se produit ni variation de volume, ni variation d'énergie interne ou encore moins d'enthalpie. Donc les volumes molaires idéaux partiels ($\overline{V}_i^{id}$) sont égaux aux volumes molaires ($\overline{V}_{mi}^0$) des constituants i purs :

$$\overline{V}_{mi}^0 = \overline{V}_i^{id} \quad (\text{I-37})$$

De même:

$$\overline{U}_i^{id} = U_{mi}^0 \quad \text{et} \quad \overline{H}_i^{id} = H_{mi}^0 \quad (\text{I-38})$$

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

$$\overline{V}^{id} = \sum_i n_i \overline{V}_{mi}^0 \quad \text{et} \quad H^{id} = \sum_i n_i H_{mi}^0 \quad (\text{I-39})$$

D'où : $V^{M^{id}} = 0$ et $H^{M^{id}} = 0$

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

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

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

On en déduit en utilisant les relations (I-40) et (I-41), que l'activité d'une solution idéale ne dépend pas de la température, ni de la pression, mais seulement de la composition.

Par définition, une solution est dite idéale si la fugacité f_i^{id} de chaque corps la composant est égale au produit de la fraction molaire x_i par la fugacité f_i^0 dans l'état de référence :

$$f_i^{id} = x_i f_i^0 \quad (I-42)$$

Donc cette activité est égale à la fraction molaire x_i :

$$a_i^{id} = x_i \quad (I-43)$$

I.4.3. Grandeurs d'excès

Une grandeur d'excès Y^E est la différence entre la valeur d'une propriété thermodynamique Y , pour une solution réelle et la valeur Y^{id} que cette propriété aurait si la solution était idéale dans les mêmes conditions de pression, de température et de composition:

$$Y^E = Y - Y^{id} \quad (I-44)$$

Comme le concept de solution idéale dépend de l'état de référence choisi, la grandeur d'excès en dépendra également. En introduisant les propriétés molaires (Y_{mi}^0) des constituants i purs, on obtient :

$$Y^E = \left(Y - \sum_i n_i Y_{mi}^0 \right) - \left(Y^{id} - \sum_i n_i Y_{mi}^0 \right) = Y^M - Y^{M^{id}} \quad (I-45)$$

Sachant que pour une solution idéale, seules les grandeurs F , G et S de mélange ne sont pas nulles, en particulier on a :

$$V^{M^{id}} = 0, U^{M^{id}} = 0, H^{M^{id}} = 0 \quad (I-46)$$

Les grandeurs d'excès et de mélange pour le volume et pour l'enthalpie sont confondues :

$$V^E = V^M = V - \sum_i n_i V_{mi}^0 = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{mi}^0) \quad (I-47)$$

V^E est positif si l'opération de mélange entraîne une dilatation.

$$H^E = H^M = H - \sum_i n_i V_{mi}^0 = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_{mi}^0) \quad (I-48)$$

H^E est positive si l'opération de mélange est exothermique.

L'entropie d'excès et l'enthalpie libre d'excès sont données par les équations (I-49) et (I-50).

$$S^E = S - S^{id} = S - \left[\sum_i n_i S_{mi}^0 - R \sum_i n_i \ln x_i \right] \quad (I-49)$$

$$G^E = G - G^{id} = G - \left[\sum_i n_i G_{mi}^0 - R \sum_i n_i \ln x_i \right] \quad (I-50)$$

I.4.4. Grandeurs de mélange

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

$$Y^M = Y - \sum_i n_i Y_{mi}^0 \quad (I-51)$$

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

$$V^M = V - \sum_i n_i V_{mi}^0 \quad (I-52)$$

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

$\bar{V}_i$ est le volume molaire partiel du constituant i . La grandeur de mélange s'écrit alors :

$$V^M = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{mi}^0) \quad (I-53)$$

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

$$H^M = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_{mi}^0) \quad (I-54)$$

L'enthalpie libre de mélange est égale à :

$$G^M = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_{mi}^0) \quad (I-55)$$

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

$$\bar{V}_i^M = \bar{V}_i - V_{mi}^0 \quad (I-56)$$

$$\bar{H}_i^M = \bar{H}_i - H_{mi}^0 \quad (I-57)$$

$$\bar{G}_i^M = \mu_i^M = \mu_i - \mu_{mi}^0 \quad (I-58)$$

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

$$\sum_i n_i d\left(\frac{\mu_i^M}{RT}\right) = -\frac{H^M}{RT^2} dT + \frac{V^M}{RT} dP \quad (\text{I-59})$$

I.5. Condition d'instabilité de phase

La condition d'instabilité de phase (formation de deux phases liquides) est que la dérivée seconde de l'expression de l'enthalpie libre de mélange s'annule :

$$\left(\frac{\partial^2 G^M}{\partial x^2}\right)_{T,P} = 0 \quad (\text{I-60})$$

Le mélange représenté par le point C (figure 1-1), de fraction molaire égale à x , se séparera en deux phases représentées par les points A et B, de fractions molaires égales respectivement à x_A et x_B . L'enthalpie libre du mélange C considéré comme homogène, diminue s'il se sépare en deux phases A et B (qui constituent donc l'état le plus stable du système) ; l'enthalpie libre G^M du mélange des deux phases A et B correspond au point D (barycentre de A et B). On a alors :

$$G^M = \frac{x_B - x_2}{x_B - x_A} G_A^M + \frac{x_2 - x_A}{x_B - x_A} G_B^M \quad (\text{I-61})$$

Les points A et B représentent les limites de solubilités des corps 1 et 2 ; ce sont les points de contact de la tangente double, à la courbe d'enthalpie libre de mélange et non pas les points minimums. Le potentiel chimique μ_1 du corps 1 est le même pour les deux phases A et B, de même que pour μ_2 , le potentiel chimique du corps 2 et qui est unique pour les deux phases.

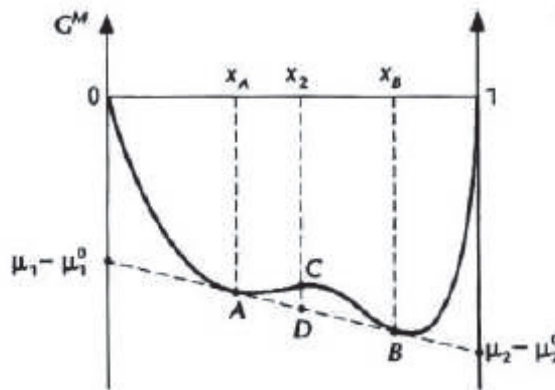


Figure I.1 : Evolution de l'enthalpie libre de deux phases non miscibles [12].

Les grandeurs thermodynamiques qui ont été présentées dans ce premier chapitre sont abstraites, non mesurables. La solution mathématique au problème des équilibres de phases est donnée par un résultat simple : à l'équilibre, le potentiel chimique de chaque composé doit être le même dans toutes les phases en présence [16]. Cependant, pour palier à l'absence d'une solution pratique, il faudra rechercher la théorie qui va permettre de quantifier ces grandeurs thermodynamiques.

CHAPITRE II



NOTIONS SUR LES DIAGRAMMES DE PHASES

II.1. Introduction

Par définition, toute partie homogène d'un système constitue une phase. On entend par partie homogène, toutes les parties du système qui possèdent les mêmes propriétés physico-chimiques macroscopiques (densité par exemple). Ainsi, dans les conditions ordinaires, l'eau peut exister sous trois phases: la glace, l'eau liquide et la vapeur d'eau. De la glace pilée, tout comme un iceberg, est un ensemble macroscopiquement homogène et constitue donc une seule phase. Un mélange de plusieurs gaz, comme l'air, ou de plusieurs liquides et solides dissous, comme le thé, constituent aussi une phase unique. La phase dans laquelle un corps pur se trouve, dépend de la température et de la pression. Par exemple, un gaz peut être liquéfié en augmentant la pression à température constante. Aussi, un solide peut fondre en chauffant à pression constante. On représente graphiquement l'état stable d'un corps pur sur un diagramme appelé diagramme de phase. La thermodynamique permet de prédire la phase stable d'un système à température et pression constantes: c'est la phase de plus faible énergie libre. On peut donc construire le diagramme de phase d'un corps pur en examinant la variation de l'énergie libre avec la température et la pression. Les diagrammes de phases constituent un des outils fondamentaux pour la compréhension des propriétés des mélanges. Un diagramme de phases représente donc les états sous lesquels on retrouve les constituants dans les différents domaines de température et de pression. Beaucoup de substances peuvent exister dans les trois états physiques : solide, liquide et gaz. Si l'on chauffe un solide, la vibration des molécules devient de plus en plus importante et finalement, les atomes ne restent plus à leur place dans le réseau cristallin mais ils se déplacent librement, c'est-à-dire, le solide fond et un liquide est alors formé. Chauffer le liquide augmente sa pression de vapeur jusqu'à ce qu'elle corresponde à la pression ambiante ; le liquide bout et passe entièrement à l'état gazeux. Cela peut être représenté par un diagramme indiquant comment la température change si on chauffe, à pression constante, un solide jusqu'à ce qu'il soit entièrement évaporé. Lors de l'ébullition, le liquide et le gaz sont en équilibre. Un apport d'énergie est utilisé pour évaporer le liquide et la température du mélange liquide/gaz ne change pas. Lors de la fusion, le solide et le liquide sont en équilibre. Un apport d'énergie est utilisé afin de faire fondre le solide et la température du mélange solide/liquide ne change pas.

II.2. Diagramme de phase d'un corps pur

Un corps pur se présente sous une ou plusieurs de ses phases solides, liquide et gazeuse, en fonction des conditions de pression et de température. Généralement, un corps pur

existe sous une seule phase, pour une pression et une température donnée sauf au point triple où, les trois phases coexistent à une température et une pression bien déterminées.

Pour un couple (pression, température), il correspondra un changement d'état (ou transition de phase), soit entre deux phases solides (transformation entre deux variétés allotropiques), soit entre une phase solide et une phase liquide (fusion, solidification), soit entre une phase solide et une phase vapeur ou gaz (sublimation, condensation), soit enfin, entre une phase liquide et une phase vapeur (vaporisation, liquéfaction). Lorsque toutes les phases représentées correspondent à des états physiques différents, on parle de diagramme de changement d'état. Il faut remarquer qu'un corps pur placé au contact de l'atmosphère, ne constitue pas un système à un corps pur, ce qui explique la coexistence habituelle de l'eau à l'état liquide et à l'état vapeur, à la température ambiante très éloignée de sa température d'ébullition (100 °C à la pression atmosphérique normale).

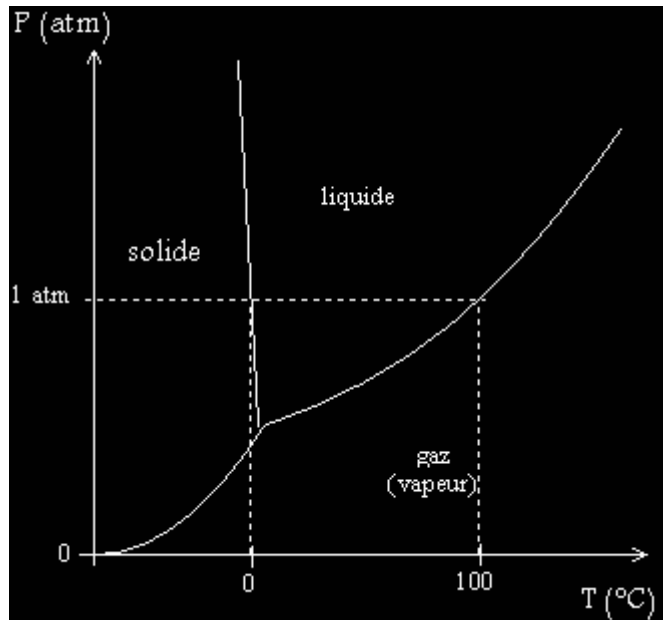


Figure II.1: Diagramme de l'eau pure [4]

À l'état solide, un corps peut parfois prendre plusieurs formes de cristallisation, selon le domaine des pressions et des températures. Chaque forme de cristallisation constitue ainsi une phase différente, ce qui permet de tracer un diagramme de phase.

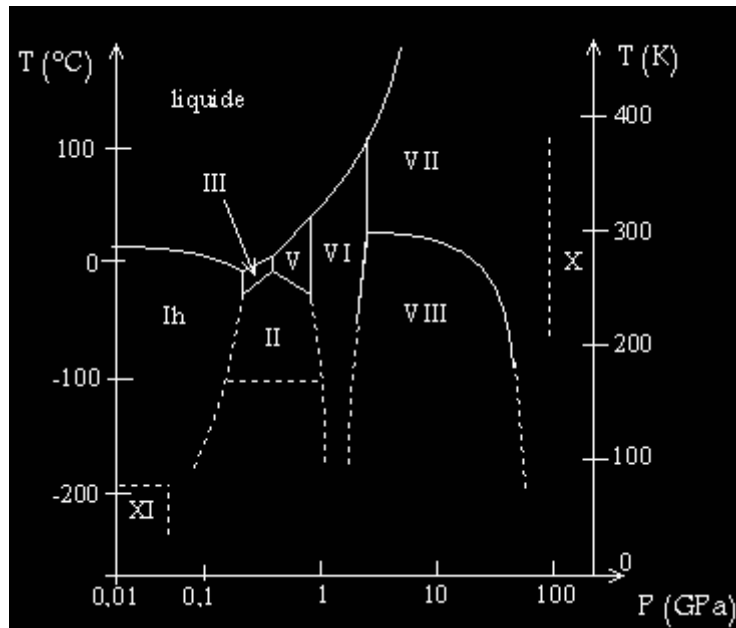


Figure II.2: Exemple d'un diagramme pour diverses formes de cristallisation [4]

II.3. La règle des phases

C'est la loi qui relie la variance, le nombre de composés et le nombre de phases. Supposons que le système est composé d'un nombre P de phases dans lesquels on trouve un nombre N de composés. Dans une phase, chaque composé a sa propre concentration. Ainsi, dans la phase 1, (P_1), on a les concentrations $C_1, C_2, \dots, C_N$. Cependant, comme la somme des compositions est nécessairement égale à l'unité, on a seulement $(N - 1)$ concentrations indépendantes. En d'autres termes, si l'on connaît $(N - 1)$ concentrations, la $N^{\text{ième}}$ est automatiquement déterminée. Comme il y a un nombre P de phases, il faut déterminer $P(N - 1)$ concentrations pour connaître l'ensemble du système. Il faut bien sûr ne pas oublier les variables température et pression. Le nombre de variables d'un système qu'il faut connaître est donc : $\{P(N - 1) + 2 = \text{nombre de variables}\}$. En thermodynamique, on montre que la concentration du produit chimique 1 dans la phase 1 est liée à la concentration dans la phase 2, qui est elle-même liée à la concentration dans la phase 3 et ainsi de suite. On obtient donc $(P - 1)$ relations thermodynamiques et cela pour chacun des N produits chimiques considérés. Globalement, le système est gouverné par un nombre $\{N(P - 1)\}$ relations thermodynamiques auxquelles le système doit se soumettre pour être à l'équilibre. La différence entre le nombre de variables en question et le nombre de relations thermodynamiques, donne le nombre de paramètres réels qu'il faut préciser pour définir complètement un système à l'équilibre. Cette différence s'appelle la variance u du système.

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

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

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

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

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

II.4. Transitions thermiques

II.4.1. Définition et généralités

En physique, une transition de phase est une transformation du système étudié, elle est provoquée par la variation d'un paramètre extérieur particulier (température, champ magnétique). Cette transition a lieu lorsque le paramètre atteint une valeur seuil, plancher ou plafond, selon le sens de variation. La transformation est un changement des propriétés du système, cela peut être:

- Transformation d'un système thermodynamique d'une phase à une autre: fusion, ébullition, sublimation ou autre.
- Changement de comportement magnétique d'une pièce métallique ou céramique : un métal ferromagnétique passe d'un comportement paramagnétique à diamagnétique au point de Curie. Certaines céramiques deviennent supraconductrices en dessous d'une température critique.
- Condensation quantique de fluides bosoniques en condensât de Bose-Einstein.
- Disparition de symétrie dans les lois de la physique au début de l'histoire de l'Univers quand sa température refroidit.

Les transitions de phases ont lieu lorsque l'énergie libre d'un système n'est pas une fonction analytique (non continue ou encore non dérivable) pour certaines variables thermodynamiques. Cette non analyticité provient du fait qu'un nombre extrêmement grand de particules interagissent. Ceci n'apparaît pas lorsque les systèmes sont moins complexes [4].

II.4.2. Classification des transitions de phase

II.4.2.1. Classification d'Ehrenfest

C'est Paul Ehrenfest [17] qui tenta le premier, de classer les transitions de phases en se basant sur le degré de non analyticité. Bien qu'utile, ce classement n'est qu'empirique et ne représente pas la réalité des mécanismes de transition. Les transitions de phases sont classées selon le degré de dérivation de l'énergie libre qui est discontinue à la transition.

1. Les transitions du premier ordre: sont celles pour lesquelles l'énergie libre n'est pas dérivable selon une variable thermodynamique (la dérivée première de l'énergie libre est discontinue). Par exemple, les transitions solide/liquide/gaz sont de premier ordre ; la dérivée de l'énergie libre relativement au volume, permet de dégager la pression et celle-ci change de manière discontinue lors des transitions.

2. Les transitions du deuxième ordre: sont celles pour lesquelles la dérivée seconde de l'énergie libre n'est pas continue. Elles comprennent la transition ferromagnétique dans des matières comme le fer ; la dérivée première de l'énergie libre selon le champ magnétique appliqué est la magnétisation, la dérivée seconde est la susceptibilité magnétique et celle-ci change de manière discontinue à la température dite point de Curie.

II.4.2.2. Classification des transitions de phase

Le schéma d'Ehrenfest est une méthode basée sur la théorie du moindre champ de phases. Cette théorie est imprécise   proximité des transitions de phases et néglige le rôle des fluctuations thermodynamiques. Ainsi, elle prédit une discontinuité finie dans la capacité calorifique lors de la transition ferromagnétique ; en réalité, cette discontinuité est infinie. La classification utilisée actuellement distingue également des transitions de premier et de second ordre, mais la définition est différente.

Les transitions de premier ordre sont celles qui impliquent une chaleur latente. Au cours de ces transitions, le système absorbe ou émet une quantité d'énergie fixe (et en général, importante). Comme l'énergie ne peut pas être transférée instantanément entre le système et son environnement, les transitions de premier ordre ont lieu dans des phases étendues, dans lesquelles toutes les parties ne subissent pas la transition au même moment ; ces systèmes sont hétérogènes. C'est ce que l'on constate lors de l'ébullition de l'eau dans une casserole : l'eau n'est pas instantanément transformée en gaz mais forme un mélange turbulent d'eau et de

bulles de vapeur d'eau. Les systèmes étendus hétérogènes sont difficiles à étudier car leurs dynamiques sont violentes et peu contrôlables. C'est le cas de nombreux systèmes et notamment, des transitions solide/liquide/gaz.

Les transitions de second ordre sont dites 'transitions de phases continues'; il n'y a pas de chaleur latente associée. C'est le cas par exemple de la transition ferromagnétique, de la transition superfluide et de la condensation de Bose-Einstein. Il existe également des transitions de phase d'ordre infini, elles sont continues mais ne brisent aucune symétrie [14].

II.5. Diagrammes binaire et ternaire

Lorsque l'on a un système composé de deux corps purs, le système peut exister sous plusieurs formes :

- Entièrement solide, chaque corps cristallisant séparément.
- Entièrement solide, les deux corps étant parfaitement mélangés sous la forme d'un composé défini, appelé eutectique, eutectoïde, péritectique ou encore péritectoïde, selon la manière dont il se décompose lors du chauffage.
- Mélange solide-liquide.
- Mélange entièrement liquide, sous la forme de deux liquides non miscibles (émulsion), ou d'un seul liquide parfaitement homogène (une seule phase).
- Mélange liquide-gaz (aérosol, ou bien gaz au-dessus d'un liquide).
- Gaz (un gaz est toujours homogène pour de faibles variations d'altitude).

II.5.1. Composés définis

Les composés définis sont des corps dont le changement de phase se fait à température constante [4]. On distingue les eutectiques (un eutectique fond à température constante, il se comporte en fait, comme un corps pur), les eutectoïdes (subissent une transformation de phase solide-solide à température constante ; la seule différence avec les eutectiques est que la phase au-delà de la température limite n'est pas liquide), les péritectiques (il y a une transformation solide $A \rightarrow$ solide B + liquide, à température constante) et enfin, les péritectoïdes (il y a une transformation solide $A \rightarrow$ solide B + solide C à température constante).

II.5.2. Eutectique

Un eutectique est un mélange de deux corps purs qui fond et se solidifie à température constante, contrairement aux mélanges habituels. Il se comporte en fait comme un corps pur

du point de vue de la fusion. Sur un diagramme de phase, le liquidus présente un point de rebroussement qui touche le solidus [9].

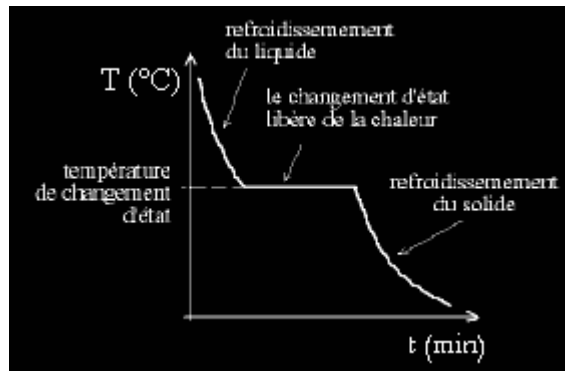


Figure II.3: Evolution de la température lors de la solidification d'un point eutectique [9]

II.6. Miscibilité et démixtion

Lorsque plusieurs composés dans un mélange sont partiellement miscibles et qu'un composé en solution ait dépassé sa limite de solubilité, on observe le phénomène de démixtion; plusieurs phases de compositions différentes, se forment alors.

II.6.1. Miscibilité

D'ordinaire, la situation typique pour les solutions composées de molécules de faible taille, est qu'il peut y avoir une séparation de phases à basse température. Mais cette séparation de phases va disparaître aux températures les plus élevées, il s'agit du cas d'une température critique haute de la solution (**UCST** ou Upper Critical Solution Temperature).

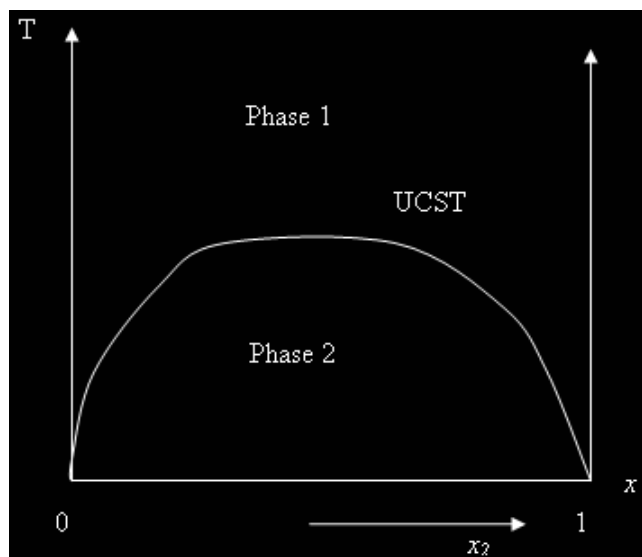


Figure II.4: Séparation de phases pour le cas de l'UCST

Dans certaines solutions de polymères, on peut observer aussi une température critique basse de solution (**LCST** ou Lower Critical Solution Temperature) ; le coefficient d'expansion thermique pour un polymère est très différent de celui caractérisant un solvant composé de

molécules de faible taille. L'augmentation de la température peut causer d'importantes différences de comportement enthalpique et entropique entre le polymère et le solvant, jusqu'au seuil de non possibilité de pouvoir mélanger.

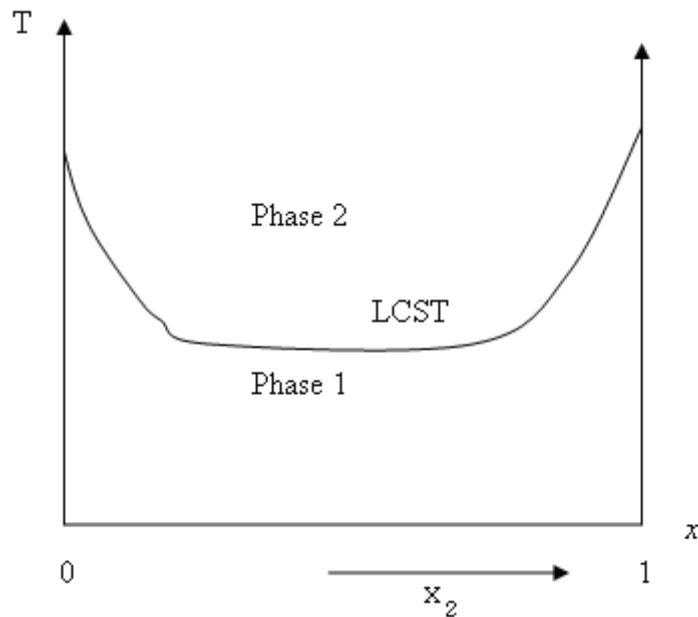


Figure II.5: Séparation de phases pour le cas du LCST

Souvent, dans le cas des mélanges de polymères, nous pouvons avoir simultanément un UCST et un LCST.

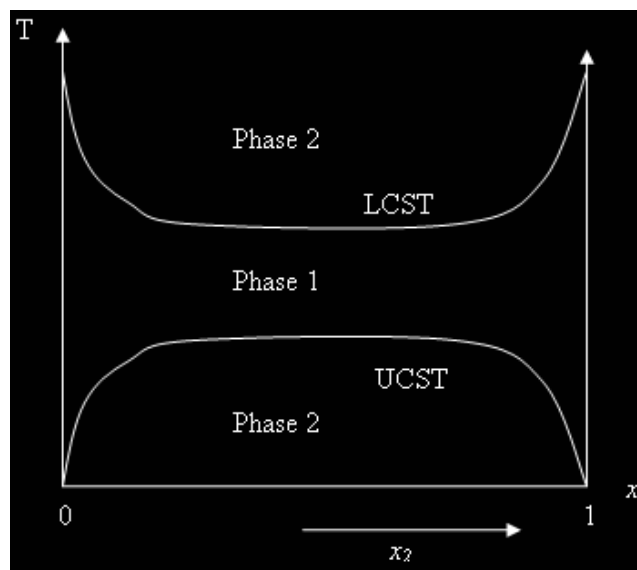


Figure II.6 : Séparation de phases pour le cas de l'UCST et du LCST

Il est important de savoir comment lier les propriétés des différents polymères considérés si l'on veut éviter une séparation pendant les processus de chauffage et de refroidissement, nécessaires pour la mise en forme des produits polymériques finaux.

Par exemple, pour le modèle UCST :

$$\frac{\Delta G_{mel}}{RT} = N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2 + \chi_{12} N_1 \ln x_2 \quad (\text{II-4})$$

$$\frac{\Delta G_{mel}}{N_t RT} = x_1 \ln x_1 + \frac{1}{X} x_2 \ln x_2 + \chi_{12} x_1 x_2 \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{\Delta G_{mel}}{N_t RT} = (1 - x_2) \ln(1 - x_2) + \frac{1}{X} x_2 \ln x_2 + \chi_{12} (1 - x_2) x_2 \quad (\text{II-6})$$

Où le nombre total de moles est : $N_t = N_1 + XN_2$ (II-7)

($\Delta G_{mel} / N_t RT$) en tant que fonction de x_2 avec les paramètres X et χ_{12} , a pour évolution:

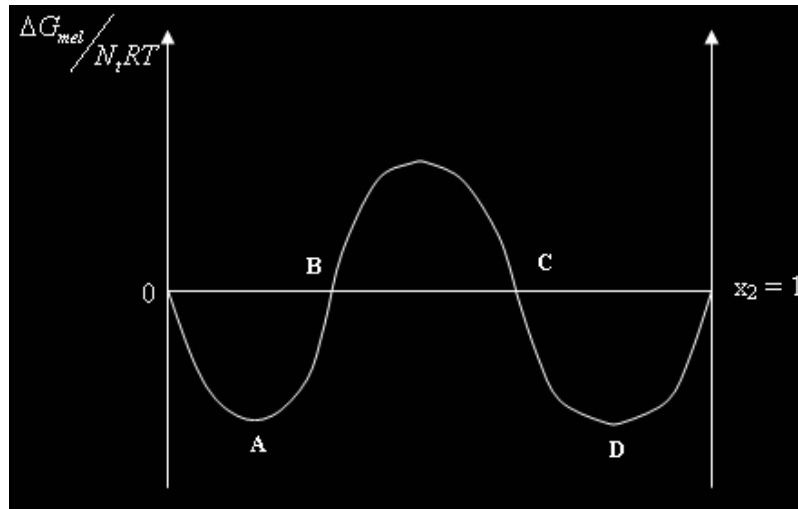


Figure II.7 : Variation de la quantité ($\Delta G_{mel} / N_t RT$) en fonction de x_2

A et D sont les points binodaux (minimums prime et seconde). B et C sont des points d'inflexion ou points spinodaux (prime et seconde). Le diagramme de phase peut être divisé en trois parties.

Tableau II.1: Zones de la variation de ($\Delta G_{mel} / N_t RT$) en fonction de x_2

Région I	$0 < x_2 < x_2^A$	Stable
Région II	$x_2^A < x_2 < x_2^B$	Métastable

Région III	$x_2^B < x_2 < x_2^C$	Séparation spinodale
Région II	$x_2^C < x_2 < x_2^D$	Métastable
Région I	$x_2^D < x_2 < 1$	Stable

En fait, selon la logique thermodynamique, la solution va tendre à minimiser son enthalpie libre. Ceci est possible si elle peut se séparer en deux parties, une partie avec la fraction volumique du point A et l'autre partie, avec la fraction volumique du point B. Une telle séparation est toujours possible si la fraction volumique pour x_2 est initialement entre les deux points binodaux, mais la séparation est impossible dans la région I. Le fait que la séparation est favorisée entre les deux points binodaux ne veut pas dire qu'elle se réalise aussi facilement dans les régions II et III. En fait, dans la région II, la séparation s'établit facilement seulement après la formation d'une faible quantité d'une phase, avec la concentration A ou D. On dit que la séparation se passe par nucléation dans la région II. Par contre, la séparation est spontanée dans la région III, région où la courbature est négative : $\frac{d^2 \Delta G_{mél}}{dx_2^2} < 0$

$$\frac{d\Delta G_{mél}}{dx} = \frac{\Delta G(x+dx) - \Delta G(x-dx)}{2dx} \quad (II-8)$$

$$\frac{d^2 \Delta G_{mél}}{dx^2} = \frac{\frac{\Delta G(x+2dx) - \Delta G.x}{2dx} - \frac{\Delta G.x - \Delta G(x-2dx)}{2dx}}{2dx} \quad (II-9)$$

$$\frac{d^2 \Delta G_{mél}}{dx^2} = \frac{\Delta G(x+2dx) + \Delta G(x-2dx) - 2\Delta G.x}{2dx} \quad (II-10)$$

Donc : $\frac{d^2 \Delta G_{mél}}{dx_2^2} < 0 \quad (II-11)$

Et $\Delta G(x_2) > \frac{\Delta G(x_2 + 2dx_2) + \Delta G(x_2 - 2dx_2)}{2} \quad (II-12)$

Ce qui veut dire qu'on peut diminuer l'enthalpie libre en faisant une séparation en deux phases, une phase avec fraction volumique pour $(x_2 + 2dx_2)$ et l'autre phase avec fraction volumique pour $(x_2 - 2dx_2)$. Nous avons donc une situation instable avec une force thermodynamique de séparation. Le résultat est une séparation spontanée en deux phases qui s'accomplit globalement partout dans l'espace. La séparation est dite une séparation spinodale. Dans le cas de la région II, il n'y a pas de séparation spontanée, mais la solution de moindre enthalpie libre est alors la séparation en deux phases, l'une de fraction volumique pour (x_2^A) et l'autre de fraction volumique pour (x_2^D) . Il n'y a pas de 'force thermodynamique' mais plutôt

une recherche cinétique des minima. C'est donc une situation métastable. La séparation s'accomplit localement par formation d'agrégats. Dans le cas de la région I, aucune séparation de phase n'est possible ; la situation est stable [17].

II.6.2. Démixtion

Pour le modèle UCST [18], quand la température dépasse un certain seuil critique T_c , il n'y aura plus qu'une seule phase. Cette température s'appelle la température de démixtion pour laquelle les différents points critiques (A, B, C, et D) vont disparaître.

$$x_2^A = x_2^B = x_2^C = x_2^D \quad (\text{II-13})$$

Nous aurons:

$$\frac{\partial \Delta G_{mél}}{\partial x_2} = \frac{\partial^2 \Delta G_{mél}}{\partial x_2^2} = 0 \quad (\text{II-14})$$

Au lieu de travailler directement avec ces équations, il est plus commode de remarquer que :

$$\Delta \mu_1 = \frac{\partial \Delta G_{mél}}{\partial N_1} \quad (\text{II-15})$$

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} = \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial x_2^2} = 0 \quad (\text{II-16})$$

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{mél}}{\partial N_1} \right)_{N_2} = RT \left[\ln(1 - x_2) + \left(1 - \frac{1}{X} \right) x_2 + \chi_{12} \cdot x_2^2 \right] \quad (\text{II-17})$$

Les dérivées par rapport à x_2 sont :

$$\frac{\partial \Delta \mu_1 / RT}{\partial x_2} = -\frac{1}{1 - x_2} + 1 - \frac{1}{X} + 2\chi_{12} \cdot x_2 \quad (\text{II-18})$$

$$\frac{\partial^2 \Delta \mu_1 / RT}{\partial x_2^2} = -\frac{1}{(1 - x_2)^2} + 2\chi_{12} \quad (\text{II-19})$$

Lors de la démixtion, les deux entités illustrées par les équations (II-18) et (II-19) sont nulles :

$$\chi_{12} = \left(\frac{1}{2x_2} \right) \left(\frac{1}{1 - x_2} + 1 - \frac{1}{X} \right) \quad (\text{II-20})$$

$$\chi_{12} = \frac{1}{(1 - x_2)^2} \quad (\text{II-21})$$

Donc :

$$x_2 = \frac{1}{2(1 - x_2)^2} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{X}} \right)^2 \quad (\text{II-22})$$

Nous obtenons le paramètre d'interaction critique de démixtion :

$$\chi_{12} \rightarrow \frac{1}{2} \text{ pour } X \rightarrow \infty \quad (\text{II-23})$$

II.7. Description thermodynamique de l'équilibre liquide-solide (E.L.S)

II.7.1. Conditions d'équilibre thermodynamique

Soit un système se composant de k constituants indépendants répartis dans f phases. A l'équilibre, le système doit vérifier les conditions suivantes:

Condition d'équilibre thermique :

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^f = T \quad (\text{II-24})$$

Condition d'équilibre mécanique :

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \dots = P^f = P \quad (\text{II-24})$$

Conditions d'équilibre chimique:

$$\begin{aligned} \mu_1^{\alpha} &= \mu_1^{\beta} = \dots = \mu_1^f \\ \mu_i^{\alpha} &= \mu_i^{\beta} = \dots = \mu_i^f \\ \mu_k^{\alpha} &= \mu_k^{\beta} = \dots = \mu_k^f \end{aligned} \quad (\text{II-25})$$

Tandis que les relations (2-22) et (2-23) expriment respectivement, les égalités des températures et des pressions des f phases coexistantes, les relations (2-24) traduisent les égalités des potentiels chimiques pour chaque constituant i choisi (i =1 à k) et répartis entre les f phases.

II.7.2. Expression analytique du liquidus

Avant l'établissement de l'expression analytique du liquidus, considérons le diagramme de phases représenté sur la figure 2.8. Ces deux branches constituent le liquidus qui est la courbe au-dessus de laquelle, n'existe que du liquide. En revanche, le solidus est la courbe au-dessous de laquelle n'existe que du solide. Le point E, intersection des deux branches du liquidus avec le solidus, est appelé point eutectique ; il est caractérisé par ses coordonnées eutectiques (T^E et X^E) et en ce point, sont considérées trois phases (liquide + solide A pur + solide B pur).

La figure 2.8 comprend le domaine 1 (monophasé, liquide), le domaine 2 (biphasé, liquide + A pur solide), le domaine 3 (biphasé, liquide + B pur solide) et le domaine 4 (biphasé, A pur solide + B pur solide).

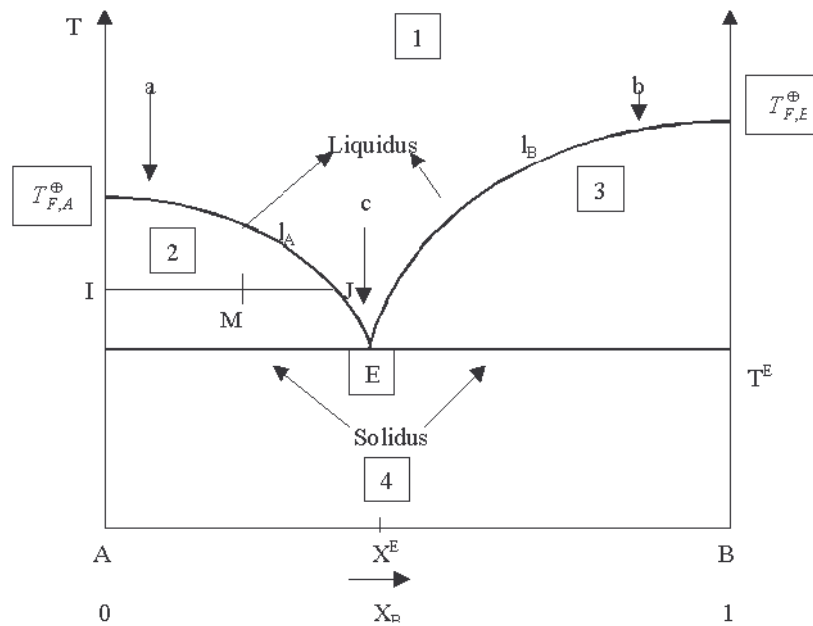


Figure II.8 : Diagramme de phases d'un système à eutectique simple

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

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

- La règle des leviers:

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

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

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

- Le bilan de matière :

$$n_t = n_s + n_l$$

$$m_t = m_s + m_l$$

II.7.3. Courbes de refroidissement

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

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

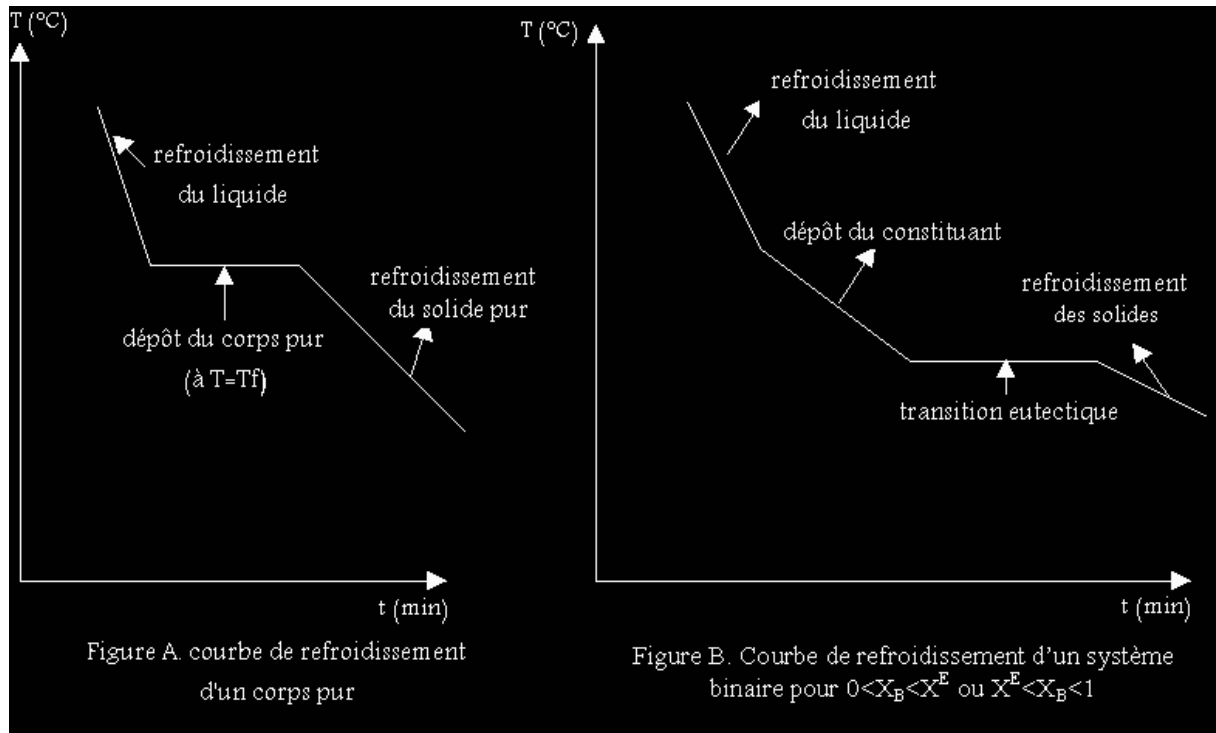


Figure II.9 : Courbes de refroidissement [10]

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

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

$$\mu_i^l = \mu_i^s \quad (\text{II.26})$$

$$\mu_i^{\ominus,l} + RT \ln a_i^l = \mu_i^{\ominus,s} + RT \ln a_i^s \quad (\text{II.27})$$

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

$a_i^l = a_i^s$ sont les activités du constituant i dans chacune des deux phases. La relation (2-24) permet d'écrire:

$$R \ln \frac{a_i^l}{a_i^s} = -\frac{\mu_i^{\ominus,l} - \mu_i^{\ominus,s}}{T} \quad (\text{II-28})$$

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

$$\text{Tel que: } \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T} \right)}{\partial T} \right]_P dT = -\frac{\overline{H}_i^{\ominus}}{T^2} \text{ et } \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T} \right)}{\partial P} \right]_T dP = \frac{\overline{V}_i^{\ominus}}{T} \quad (\text{II-28})$$

$$d\left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right) = -\frac{\overline{H}_i^{\ominus}}{T^2} dT + \frac{\overline{V}_i^{\ominus}}{T} dP \quad (\text{II-29})$$

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

$$d\left(\frac{\mu_i^{\ominus,l}}{T}\right) = -\frac{\overline{H}_i^{\ominus,l}}{T^2} dT + \frac{\overline{V}_i^{\ominus,l}}{T} dP \quad (\text{II-30})$$

$$d\left(\frac{\mu_i^{\ominus,s}}{T}\right) = -\frac{\overline{H}_i^{\ominus,s}}{T^2} dT + \frac{\overline{V}_i^{\ominus,s}}{T} dP \quad (\text{II-31})$$

La soustraction membre à membre des équations (II-30) et (II-31) donne:

$$d\left(\frac{\mu_i^{\ominus,l} - \mu_i^{\ominus,s}}{T}\right) = -\frac{\overline{H}_i^{\ominus,l} - \overline{H}_i^{\ominus,s}}{T^2} dT + \frac{\overline{V}_i^{\ominus,l} - \overline{V}_i^{\ominus,s}}{T} dP \quad (\text{II-32})$$

A pression constante, cette dernière équation s'écrit:

$$d\left(\frac{\mu_i^{\ominus,l} - \mu_i^{\ominus,s}}{T}\right) = -\frac{\overline{H}_i^{\ominus,l} - \overline{H}_i^{\ominus,s}}{T^2} dT \quad (\text{II-33})$$

Et d'après la relation (II-28):

$$R \frac{d \ln \frac{a_i^l}{a_i^s}}{dT} = -d\left(\frac{\overline{H}_i^{\ominus,l} - \overline{H}_i^{\ominus,s}}{T^2}\right) \quad (\text{II-34})$$

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

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

$$\mu_i^{\Theta,l} = \mu_i^{\Theta,s} \quad (\text{II-35})$$

$$a_i^{\Theta,s} = a_i^s = 1 \quad (\text{II-36})$$

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

$$a_i^{\Theta,l} = 1 \quad (\text{II-37})$$

$$a_i^l = x_i^l \gamma_i^l \quad (\text{II-38})$$

La combinaison de ces deux dernières relations donne:

$$\lim a_i^l = \lim x_i^l \gamma_i^l = 1 \quad \text{avec} \quad x_i^l \rightarrow 1 \quad (\text{II-39})$$

Ce qui revient à écrire:

$$\lim \gamma_i^l = 1 \quad \text{quand} \quad x_i^l \rightarrow 1 \quad (\text{II-40})$$

Considérons maintenant l'expression (II-14); la différence ($\overline{H}_i^{\Theta,l} - \overline{H}_i^{\Theta,s}$) désignée par $\Delta_F H_i(T)$, représente l'enthalpie de fusion du constituant i aux températures inférieures à la température de fusion du constituant i, c'est donc, une enthalpie virtuelle, l'expression (II-14) devient 'équation différentielle du liquidus dans le système eutectique simple':

$$R \frac{d \ln a_i^l}{dT} = \frac{\Delta_F H_i(T)}{T^2} \quad (\text{II-41})$$

$\Delta_F H_i(T)$ est une enthalpie virtuelle de fusion, car à T inférieure à la température de fusion $T_{F,i}^{\oplus}$, le constituant i ne peut exister sous la forme liquide. On est amené à envisager, pour l'intégration de l'expression (II-41), trois cas à étudier.

II.7.4. Equation d'équilibre solide-liquide et transition du premier ordre

D'après la loi de Kirchhoff, on a:

$$\frac{d \Delta_F H_i(T)}{dT} = \Delta_F C_{P,i} \quad (\text{II-42})$$

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

$$\Delta_F C_{P,i}(T) = \Delta_F C_{P,i}^{\oplus}(T_{F,i}^{\oplus}) \quad (\text{II-43})$$

D'où, l'intégration de la relation (II-42) entre T et $T_{F,i}^{\oplus}$:

$$\int_{T_{F,i}^{\oplus}}^T H_i(T) d\Delta_F = \int_{T_{F,i}^{\oplus}}^T \Delta_F C_{P,i}^{\oplus} dT \text{ ou encore: } \Delta_F H_i(T) = \Delta_F H_i^{\oplus} + \Delta_F C_{P,i}^{\oplus} (T - T_{F,i}^{\oplus}) \quad (\text{II-44})$$

En substituant $\Delta_F H_i(T)$ dans l'équation (II-41), on obtient:

$$\frac{d \ln a_i^l}{dT} = \frac{\Delta_F H_i^{\oplus}}{RT^2} + \frac{\Delta_F C_{P,i}^{\oplus}}{RT^2} (T - T_{F,i}^{\oplus}) \quad (\text{II-45})$$

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

$$\ln \frac{a_i^l}{a_i^l(T_{F,i}^{\oplus})} = -\frac{\Delta_F H_i^{\oplus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^{\oplus}} \right) + \frac{\Delta_F C_{P,i}^{\oplus}}{R} \frac{(T_{F,i}^{\oplus} - T)}{T} + \frac{\Delta_F C_{P,i}^{\oplus}}{R} \ln \frac{T}{T_{F,i}^{\oplus}} \quad (\text{II-46})$$

Comme $a_i^l(T_{F,i}^{\oplus}) = a_i^s(T_{F,i}^{\oplus}) = 1$, car les deux phases, liquide et solide, coexistent à la température de fusion et tenant compte de la relation (II-37), l'expression (II-45) s'écrit:

$$\ln x_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^{\oplus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^{\oplus}} \right) + \frac{\Delta_F C_{P,i}^{\oplus}}{R} \left[\frac{(T_{F,i}^{\oplus} - T)}{T} + \ln \frac{T}{T_{F,i}^{\oplus}} \right] - \ln \gamma_i^l \quad (\text{II-47})$$

C'est l'équation dite 'exacte' de la courbe du liquidus dans le système à eutectique simple [10].

Si $T > T_{tr}$ l'équation (II-48) devient :

$$\ln x_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^{\oplus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^{\oplus}} \right) - \frac{\Delta_{tr} H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr,i}} \right) + \frac{\Delta_F C_{P,i}^{\oplus}}{R} \left[\frac{(T_{F,i}^{\oplus} - T)}{T} + \ln \frac{T}{T_{F,i}^{\oplus}} \right] - \ln \gamma_i^l \quad (\text{II-48})$$

II.7.6. Courbe du liquidus selon Schröder

Soit la relation de Schröder [10]:

$$\Delta_F C_{P,i}^{\oplus} = 0 \quad (\text{II-49})$$

L'expression (II-46) devient l'équation de la courbe du liquidus selon Schröder [10].

$$\ln x_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^{\oplus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^{\oplus}} \right) - \ln \gamma_i^l \quad (\text{II-50})$$

II.7.7. Courbe du liquidus selon Malesinski

Malesinski [10] a constaté que de nombreuses substances satisfassent l'égalité suivante:

$$\Delta_F C_{P,i}^{\oplus} = \Delta_F S_i^{\oplus} \quad (\text{II-51})$$

Par conséquent, le renvoi à l'équation (II-25) se traduit par l'obtention de l'équation de la courbe du liquidus selon Malesinski [10]:

$$\ln x_i^l = -\frac{\Delta_F S_i^{\oplus}}{R} \ln \frac{T}{T_{F,i}^{\oplus}} - \ln \gamma_i^l \quad (\text{II-52})$$

II.7.8. Cas des systèmes parfaits à eutectique simple

La solubilité idéale s'obtient pour chacun des cas précédents en posant que $\gamma_i^l = 1$. Ainsi, les équations établies précédemment deviennent:

1. Courbe 'exacte' de la solubilité idéale

$$\ln x_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^\oplus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^\oplus} \right) + \frac{\Delta_F C_{P,i}^\oplus}{R} \left[\frac{(T_{F,i}^\oplus - T)}{T} + \ln \frac{T}{T_{F,i}^\oplus} \right] \quad (\text{II-53})$$

2. Courbe de la solubilité idéale selon Schröder [10]

$$\ln x_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^\oplus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^\oplus} \right) \quad (\text{II-54})$$

3. Courbe de la solubilité idéale selon Malesinski [10]

$$\ln x_i^l = -\frac{\Delta_F S_i^\oplus}{R} \ln \frac{T}{T_{F,i}^\oplus} \quad (\text{II-55})$$

II.7.9. Transition de type lambda

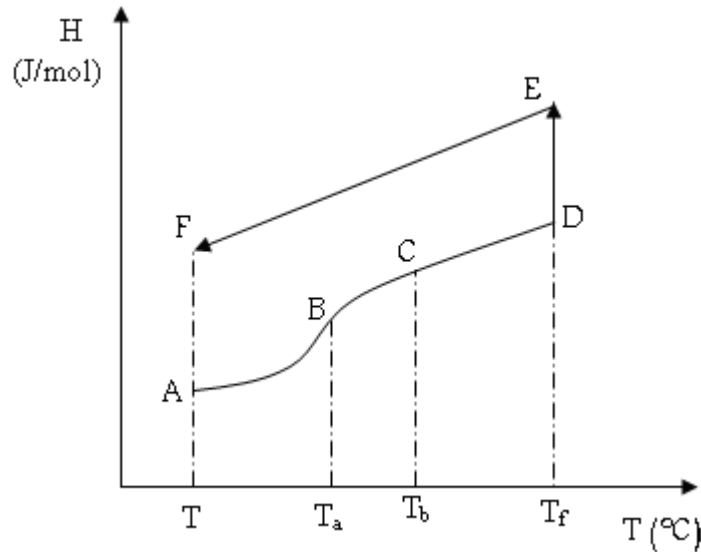


Figure II.10 : Transition de type lambda [7]

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

$$\Delta H_i = \int_T^{T_a} Cp_{i,l}^S \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} Cp_i \cdot dT + \int_{T_b}^{T_f} Cp_{i,II}^S \cdot dT + \Delta H_i^f + \int_{T_f}^T Cp_i^L \cdot dT \quad (\text{II-56})$$

$$\Delta S_i = \int_T^{T_a} \frac{Cp_{i,l}^S}{T} \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} \frac{Cp_i}{T} \cdot dT + \int_{T_b}^{T_f} \frac{Cp_{i,II}^S}{T} \cdot dT + \Delta S_i^f + \int_{T_f}^T \frac{Cp_i^L}{T} \cdot dT \quad (\text{II-57})$$

$$\Delta H_i = \int_T^{T_a} Cp_i^S \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} Cp_i \cdot dT - \int_{T_b}^{T_f} Cp_{i,l}^S \cdot dT + \Delta H_i^f - \int_{T_f}^T Cp_i^L \cdot dT \quad (\text{II-58})$$

$$\Delta S_i = \int_T^{T_f} \frac{Cp_i^S}{T} \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} \frac{Cp_i}{T} \cdot dT - \int_{T_a}^{T_b} \frac{Cp_i^S}{T} \cdot dT + \Delta S_i^f - \int_{T_f}^T \frac{Cp_i^L}{T} \cdot dT \quad (\text{II-59})$$

On pose : $\Delta Cp_i = Cp_i^l - Cp_i^s$ et les équations (2-33) et (2-34) deviennent :

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \int_{T_a}^{T_b} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT - \int_T^{T_f} \Delta Cp_i \cdot dT \quad (\text{II-60})$$

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \int_{T_a}^{T_b} \left(\frac{Cp_i - Cp_B}{T} \right) \cdot dT - \int_T^{T_f} \left(\frac{\Delta Cp_i}{T} \right) \cdot dT \quad (\text{II-61})$$

Nous obtenons ainsi la relation (II-62):

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f \cdot \left[1 - \frac{1}{T_f} \right] + T \cdot \Delta Cp_i \cdot \left[\ln \frac{T_f}{T} + 1 - \frac{T_f}{T} \right] + \int_{T_a}^{T_b} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT - T \int_{T_a}^{T_b} \frac{(Cp_i - Cp_B)}{T} \cdot dT \quad (\text{II-62})$$

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

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta Cp_i}{R} \cdot \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i - \frac{1}{RT} \int_{T_a}^{T_b} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT + \frac{1}{R} \int_{T_a}^{T_b} \frac{(Cp_i - Cp_B)}{T} \cdot dT \quad (\text{II-63})$$

$$\lambda = -\frac{1}{RT} \int_{T_a}^{T_b} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT + \frac{1}{R} \int_{T_a}^{T_b} \frac{(Cp_i - Cp_B)}{T} \cdot dT \quad (\text{II-64})$$

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

$$\ln x_i^l = \frac{\Delta_{fus} H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta Cp_i}{R} \cdot \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] \quad (\text{II-65})$$

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

$$\ln x_i^l = \frac{\Delta_{fus} H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta Cp_i}{R} \cdot \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \quad (\text{II-66})$$

$\Delta_{fus} H_i$ est l'enthalpie standard de fusion du constituant i pur et T_f , la température de fusion de ce constituant i pur [7].

II.8. Classification des systèmes binaires et équilibre liquide-solide

Le critère retenu [10] pour effectuer une telle classification est la miscibilité des constituants à l'état liquide et à l'état solide. Les types (catégories) de diagrammes liquide-solide les plus usuels sont recensés sur le tableau 2.2:

Tableau II.2: Récapitulatif des types de diagrammes liquide-solide usuels

Catégorie	Miscibilité		Type
	Dans la phase liquide	Dans la phase solide	
I	Totale	Nulle	Figures II.8, II.11 et II.12
II	Totale	Partielle	Figure II.13
III	Totale	Totale	Figure II.14
IV	Partielle	Nulle	Figure II.15
V	Partielle	Partielle	Figure II.16

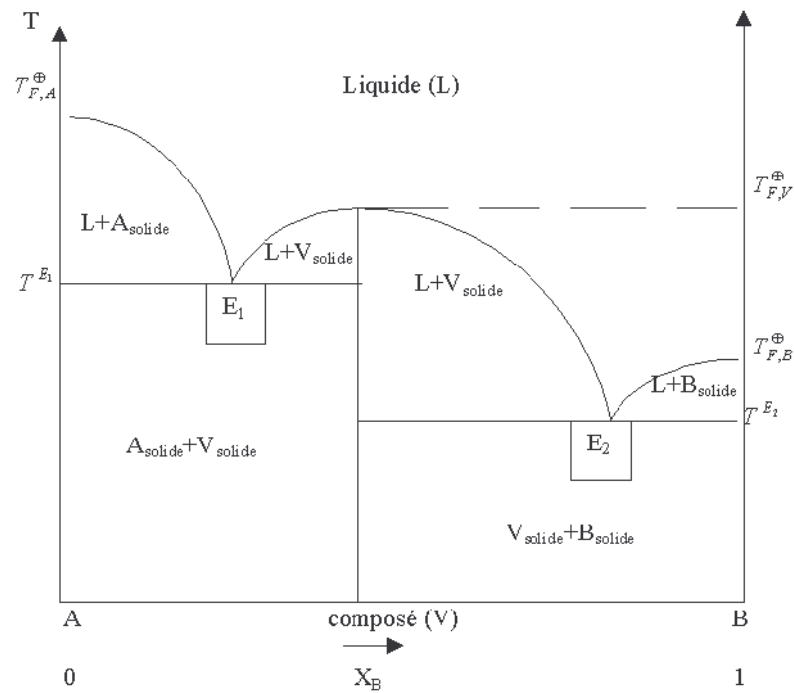


Figure II.11: Système eutectique avec formation d'un composé congruent (miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide)

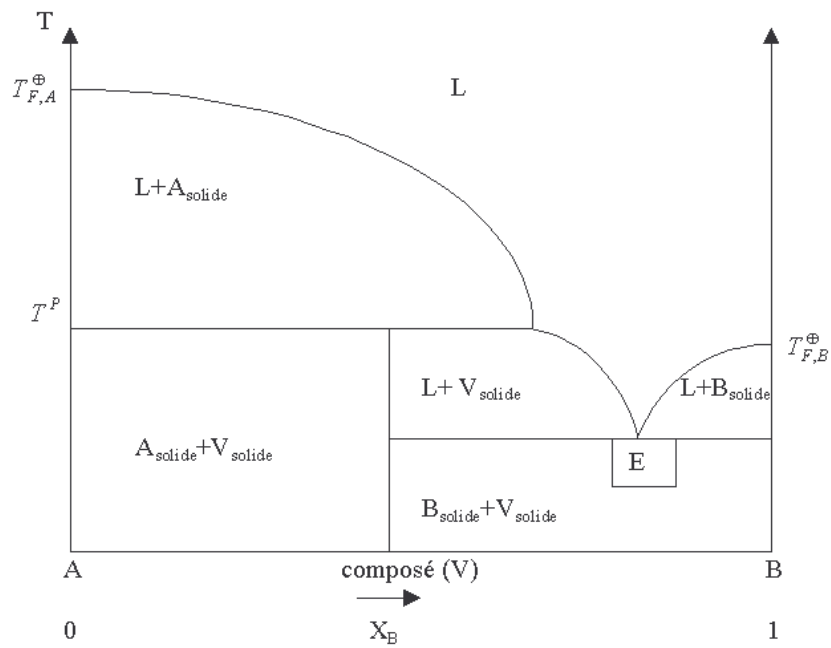


Figure II.12: Diagramme de phases d'un système eutectique (miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide, à température péritectique)

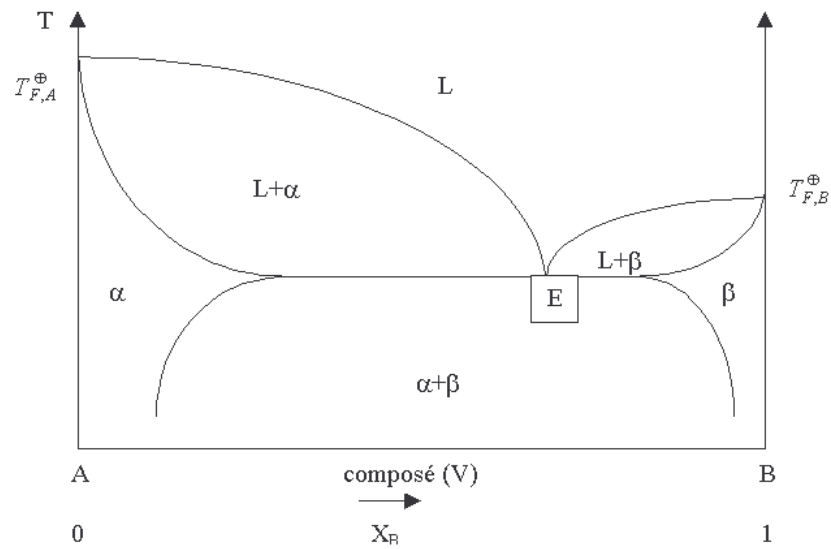


Figure II.13: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et partielle à l'état solide (α et β , solutions solides)

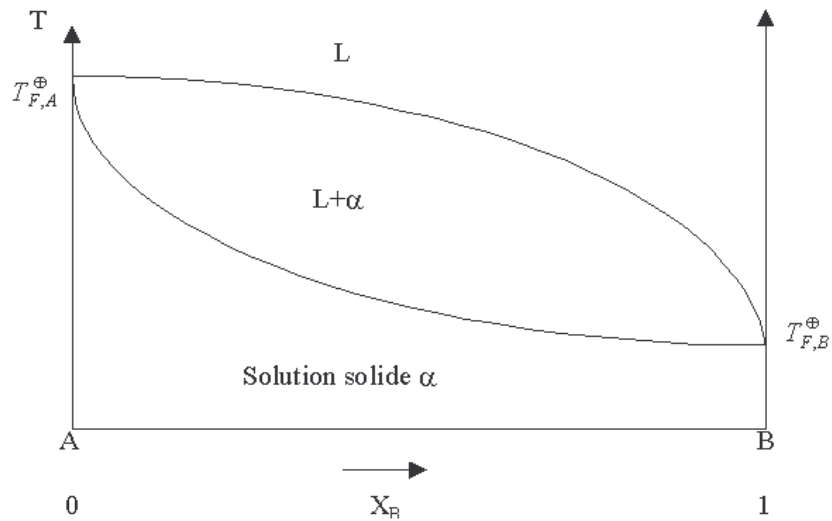


Figure II.14: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide

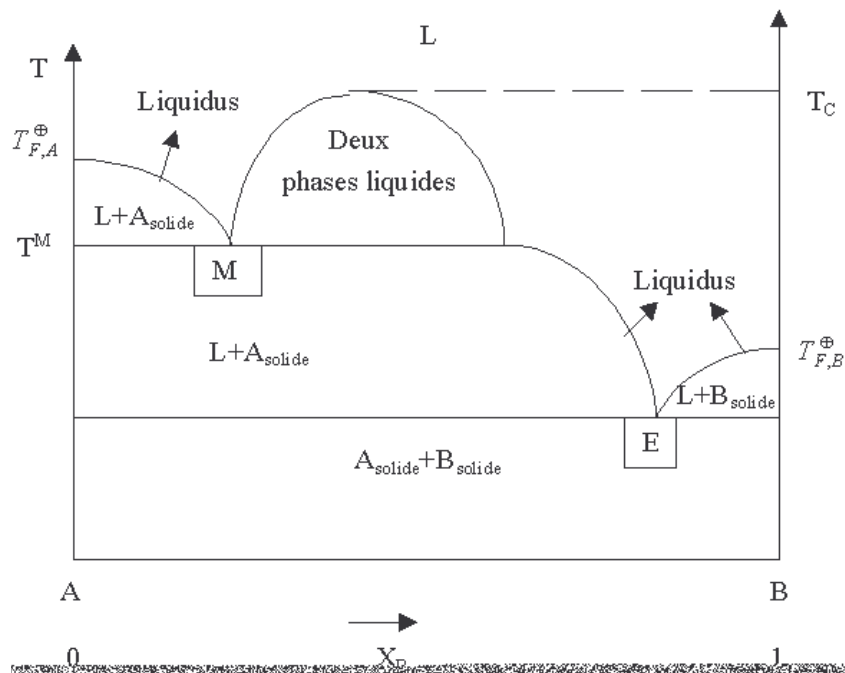


Figure II.15: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide

T^M est la température monotectique et T_C , la température du point critique de la courbe binodale.

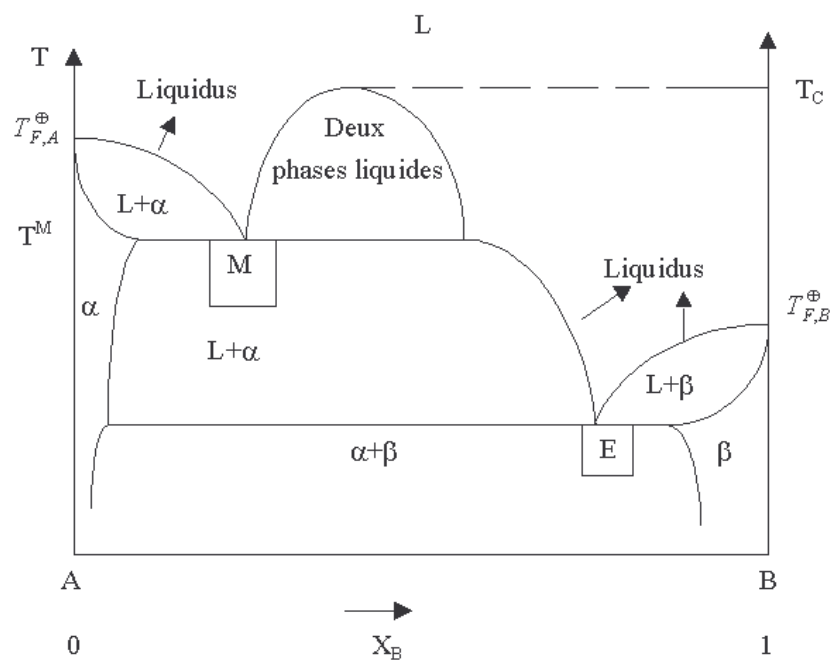


Figure II.16: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et à l'état solide

CHAPITRE III



NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS

NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS

Introduction

L'utilisation et le développement de modèles théoriques sont nécessaires pour la détermination de propriétés thermodynamiques des mélanges binaires hydrocarbonés et tendent à se généraliser avec la progression de l'outil informatique. En effet, pour relier l'état d'un système donné à ses propriétés thermodynamiques, il est nécessaire de considérer un modèle moléculaire pour ce système ; il en est de même pour définir la structure des molécules et les interactions moléculaires existantes. Les propriétés thermodynamiques de ce système sont alors déduites à partir du modèle moléculaire, soit pour une simulation informatique, soit par le biais d'un modèle théorique basé sur la thermodynamique statistique [19, 20].

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

III.1. Méthode de contribution des sous structures

Un seul système binaire contenant un couple spécifique de groupes structuraux suffit pour déterminer les paramètres de groupes correspondants ; avec ces paramètres, il est alors possible d'estimer les propriétés d'autres systèmes formés de plusieurs corps et contenant les mêmes groupes structuraux. Cette approche permet d'éviter de nombreuses mesures expérimentales difficiles à réaliser. Cette méthode est basée [19] d'une part, sur une hypothèse générale relative aux propriétés des molécules qui peut être formulée comme suit : les molécules étudiées sont assimilées à un ensemble de groupes d'atomes donnés. Chaque groupe étant situé dans un environnement intramoléculaire bien défini, qui admet que les degrés de liberté internes et le champ de forces externes autour de lui, soient indépendants de la catégorie de molécules dans lesquelles le groupe est situé. D'autre part, la méthode de contribution des groupes s'articule sur des hypothèses particulières relatives au modèle de solutions adopté pour décrire le mélange liquide étudié. L'applicabilité de la méthode de

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

III.2. Le modèle DISQUAC

Le modèle dispersif quasi-chimique DISQUAC (DISpersive Quasi Chemical) est une simple extension du modèle de contribution de groupes quasi-chimique basé sur la théorie du réseau de Guggenheim [21]. Dans le modèle classique [22], 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 [20]. 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 [20]. 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 [21, 23] :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les quantités X_s et X_t sont obtenues [24] par résolution du système de l'équation (III.13).

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

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

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

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

où : $T_0 = 298.15 \text{ K}$

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

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

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

III.3. Modèle de Wilson

Le modèle semi-théorique de Wilson [25] fondé sur le concept de composition locale, s'applique correctement aux mélanges s'écartant de l'idéalité. Le modèle n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire; l'enthalpie libre molaire d'excès est donnée par :

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

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

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

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

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

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

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

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

III.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids)

Proposée par J.M. Prausnitz et H. Renon [26], cette équation stipule que le coefficient d'activité d'un constituant i présent dans une solution contenant M constituants, est donné par la relation:

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

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

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

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

III.5. Modèle UNIFAC

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

III.5.1. Partie combinatoire

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

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

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

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

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

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

Les facteurs de normalisation 15.17 et $2.5 \cdot 10^9$ sont ceux donnés par Abrams et Prausnitz (1975). La contribution combinatoire au coefficient d'activité (équation III.25) dépend uniquement de la taille et de la forme des molécules présentes. Pour des molécules à chaîne large, $\frac{r_i}{q_i} \rightarrow 1$ et dans cette limite, l'équation (III.25) se réduit à l'équation de Flory-Huggins utilisée dans la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups) [27].

III.5.2. Partie résiduelle

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

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

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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.5.3. Groupements fonctionnels

Le découpage des molécules en groupements fonctionnels est la base du concept de la théorie des groupes. Dans le cas du modèle UNIFAC, Fredenslund et al. (1975) ont défini des groupes principaux tels que, CH₂, Cl, C≡C, etc.

A ces groupes principaux, sont associés des sous-groupes, tels que 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) [28] et cette liste a été régulièrement révisée et élargie par Fredenslund et al. (1977) [29], Skjold et al. (1979) [30], Gmehling et al. (1982) [31], Macedo et al. (1983) [32], Tiegs et al. (1987) [33], et Hansen et al. (1991) [34]. Ainsi, à partir d'un nombre restreint de groupements fonctionnels dont on connaît les paramètres structuraux et les paramètres d'interaction, il sera possible de reconstituer n'importe quel système et d'en déterminer ses propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres entre phases.

III.5.4. Domaines d'application du modèle UNIFAC

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

Le modèle UNIFAC est une méthode simple et prédictive. Il donne une bonne représentation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (Larsen et al., 1987) [35]. Néanmoins, il présente quelques limitations liées souvent aux hypothèses sur lesquelles il a été établi. Il en est ainsi de la mauvaise représentation des coefficients d'activité à dilution infinie, mauvaise représentation des équilibres liquide-liquide, mauvaise restitution des enthalpies de mélange, non prise en compte des isomères et enfin, les effets de proximité sont ignorés.

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

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

Les limitations du modèle UNIFAC ont généré un certain nombre d'études sur le modèle lui même. En effet, différents auteurs (Skjold et al., 1980, Larsen et al., 1987 et Weidlich et Gmehling, 1987) ont apporté des améliorations au modèle. Ainsi pour ces derniers [36], les modifications apportées se situent au niveau du terme combinatoire et celui du terme résiduel.

III.5.5.1. Terme combinatoire

La nouvelle expression permet d'améliorer les prévisions des coefficients d'activité à dilution infinie, γ^∞ , pour des systèmes contenant des molécules de tailles très différentes. Un exposant (3/4) a été introduit dans le terme de Flory-Huggins [37].

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

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

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

ϕ_i' étant la fraction de volume modifiée :

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

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

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

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

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

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

III.5.5.2. Terme résiduel

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les paramètres géométriques R_K et Q_K ne sont plus calculés à partir des paramètres structuraux de Bondi [38]. 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 [36].

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

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. [35] 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 [39] ont montré que dans certains cas, le terme correctif de Stavernmann-Guggenheim donne des valeurs combinatoires d'entropie d'excès négatives.

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

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

Donohue et Prausnitz, en 1975, ont montré qu'une modification empirique de la fraction volumique dans le terme de Flory, permettait d'obtenir de meilleurs résultats pour la prédiction des coefficients d'activité à dilution infinie [40]:

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

p_i est relatif au paramètre de volume r_i de la molécule et varie avec le type de molécules étudiées. Kikic et al. [41] ont fixé sa valeur à 2/3:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.6. Théorie du réseau rigide

Les molécules des corps purs et du mélange sont placées dans un réseau rigide [21] avec un nombre de coordination Z . Elles sont de tailles voisines pour pouvoir occuper chacune un site. Dans l'approche statistique de la structure de l'état liquide, la détermination de la fonction de partition, elle même liée aux formes possibles d'interactions moléculaires, constitue le problème majeur. En effet, la thermodynamique statistique montre qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamique une fois la fonction de partition définie. Il est possible de montrer ainsi [12]:

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

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

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

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

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

Cependant, il existe une approximation (approximation zéro) qui suppose que les interactions ne modifient pas la distribution aléatoire des molécules. Cette approximation n'est pas rigoureuse au point où Guggenheim [21] proposa une équation (qui a la même forme que la loi d'action de masse) appelée approximation quasi-chimique et qui relie les différents types de contact : $(i-i) + (j-j) \rightarrow 2(i-j)$.

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

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

Dans un calcul statistique du diagramme d'équilibre, l'enthalpie partielle molaire d'excès, $\overline{G}_i^E$, est obtenue à partir d'un modèle statistique appliqué à un mélange liquide. Ce modèle a été élaboré par Kehiaian [19] à partir de la théorie du réseau de Guggenheim [21]. Les équations générales dans l'approximation quasi-chimique sont essentiellement les mêmes que celles de la théorie de Barker [24], 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:

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

La fraction molaire du constituant i dans le mélange est:

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

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

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

La surface totale de toutes les molécules du système est:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les énergies d'inter-échange sont exprimées par:

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

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

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

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):

$$\frac{F}{KT} = -\ln \Omega_i \quad (\text{III.74})$$

Pour un ensemble de N_i molécules du constituant i pur:

$$\frac{F_i}{KT} = -\ln \Omega_i \quad (\text{III.75})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les grandeurs U^E et S_{comb}^M se rapportent à l'ensemble de N molécules. En divisant par N et en multipliant par le nombre d'Avogadro, N_A , nous obtenons les fonctions molaires, U^E et S_{comb}^M . Pour le facteur combinatoire, g, il conviendra de choisir l'expression de Flory [37]. Elle conduit à l'entropie molaire combinatoire de mélange (équation III.84).

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

L'entropie molaire de mélange idéale étant :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En changeant l'ordre de sommation, on aura:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Pour un système binaire :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Par conséquent :

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

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

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

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

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

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

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

III.7. Identification paramétrique

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

Conclusion générale



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nous avons dans ce travail, abordé le traitement thermodynamique et la prévision du comportement en solution à l'aide des modèles basés sur le concept de contribution de groupes. Les équilibres liquide-solide fournissent une information plus ou moins incomplète sur les propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés et l'application d'un modèle statistique rend possible le traitement des données concernant l'ensemble de ces systèmes simultanément et renforce ainsi les performances du modèle choisi.

Il est important de connaître l'applicabilité des méthodes basées sur les contributions des sous structures aux systèmes formés de mélanges de molécules à haut poids moléculaire. La méthode prévisionnelle appliquée est capable d'estimer d'une manière assez satisfaisante les solubilités des systèmes étudiés.

La contribution du terme combinatoire aux coefficients d'activité est la différence principale entre les deux versions du modèle. La méthode de Larsen et al., est basée sur la théorie de Flory-Huggins alors que Weidlich et Gmehling ont considéré l'expression de Staverman-Guggenheim, telle qu'elle a été utilisée à l'origine dans le modèle UNIFAC. Le terme combinatoire peut imposer ainsi la partition entre les termes combinatoires et énergétiques des coefficients d'activité. Du point de vue application, son importance est considérable dans le cadre de la méthode UNIFAC et pour mieux comprendre l'influence de ce terme sur les propriétés thermodynamiques des mélanges. Les écarts à l'idéalité sont d'origine entropique; il leur correspond ce terme combinatoire, mais ce sont les interactions moléculaires qui sont impliquées dans le bilan énergétique qui accompagne le processus de mélange.

Ces méthodes restent cependant, approximatives et donc perfectibles. Les progrès nécessaires dans ce sens, font de la thermodynamique chimique une discipline vivante qui repose sur les liens existant entre l'activité expérimentale et la conception de modèles prédictifs.

L'équilibre solide-liquide (ELS) peut être étudié même à des températures très basses, quand les pressions de vapeur des substances pures sont trop petites pour être mesurables avec précision. A des températures plus élevées, ces mêmes substances peu volatiles, risqueraient de se décomposer. Le modèle UNIFAC s'applique aux fluides denses (loin de la température critique liquide-gaz), donc dans des domaines de basses températures où pourrait se placer le diagramme solide-liquide. Donc, il est particulièrement intéressant de noter que, sous pression atmosphérique (sous laquelle les systèmes traités dans cette étude ont été mesurés par les différents auteurs cités), le diagramme de phases solide-liquide d'un système donné, est assez bien prévu ; ce qui n'est probablement pas le cas pour son diagramme de phases liquide-vapeur.

L'intérêt d'une exploitation thermodynamique des diagrammes de phases solide-liquide est dans l'étude des structures et des interactions moléculaires en phase solide) en termes de contribution de groupes. L'extension de ce travail nécessite des mesures calorimétriques précises sur les propriétés des substances pures, des modèles statistiques plus élaborés tenant compte de l'association chimique des espèces, des modèles qui tiennent compte de l'équation d'état des systèmes et enfin, des études plus nombreuses théoriques et expérimentales sur les solutions organiques complexes.

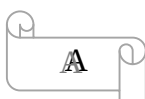
Références bibliographiques



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Vidal J., "Thermodynamique - Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique", Ed. Technip, Paris, (1973).
- [2] Mesplède I., Queyrel J.L., "Thermodynamique et cinétique chimique", Bréal, (1985).
- [3] Reisman A., "Phase equilibria: Basic principles, applications, experimental techniques", Academic Press, New York and London, (1970).
- [4] Aoulmi, A., Bouroukba M., Solimando R., Rogalski M., "Thermodynamics of mixtures formed by polycyclic aromatic hydrocarbons with long chain alkanes", Fluid Phase Equilibria, 110 (1995).
- [5] Mahmoud, R., Solimando, R., Bouroukba M., "Solid-liquid equilibrium and excess enthalpy measurement in binary dibenzofuran or xanthen + long chain normal alkane} Systems". J. Chem. Eng. Data., 45 (2000).
- [6] 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", PhD Thesis, INPL, Nancy, France (1997).
- [7] Hafsaoui S.L., R. Mahmoud R., "Solid-liquid equilibria of binary systems containing n-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran", J. Therm. Anal. Cal., 88 (2007).
- [8] Bondi, A., "Physical Properties of Molecular Liquids, Crystals and Glasses", Wiley, New York, (1968).
- [9] Richet P., "Les bases physiques de la thermodynamique et application à la chimie", Belin Sup, Paris, (2000).
- [10] Belhachemi B., "Thermodynamique des solutions", OPU Alger, (1993).
- [11] Djordjevic N.M., "Solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbon solids in n-octadecane", Thermochimica Acta, 177 (1991).
- [12] Prigogine I., "The molecular theory of solution ", North Holland publishing Company, Amsterdam, 312 (1957).
- [13] Redlich O., Kister A.T., J. Chi. Phys., 15 (1947).
- [14] Flory P.J., J. Chem. Phys., 12 (1944).
- [15] Krestscher C.R., Wiebe R., J. Chem. Phys., 22 (1954).
- [16] Renon H., Prausnitz J.M., J. Chem. Phys., 22 (1967).
- [17] Gibbs J.W., "The scientific papers Dover publications, New York, 353 (1961).
- [18] Hertz J., "Thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière", Edition du Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Nancy I (France), (1995).



- [19] Kehiaian H.V., Grolier J.P., Benson G.C., "Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasi chemical theory in term of group surface interactions". Journal de Chimie Physique, 75 (1978).
- [20] Kehiaian H.V., Pure App. Chem., 57 (1985).
- [21] Gunggenheim E.A., Mixtures, Oxford University Press, London, (1952).
- [22] Kehiaian H.V., Fluid Phase Equilibria, 13 (1983).
- [23] Kehiaian H.V., Gonzalez J.A., Garcia I., Cobos J.C., Casanova C., Cocero M.J., Fluid Phase Equilibria, 64 (1991).
- [24] Barker J.A., J. Chem. Phys., 20 (1952).
- [25] Wilson G.M., J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964).
- [26] Renon H., Prausnitz J.M., Aiche J., 14 (1968).
- [27] Derr E.L., Deal C.H., Inst. Chem. Eng. Symp. Ser 3, 40 (1969).
- [28] Fredenslund Aa., Jones R.L., Prausnitz J.M, Aiche. J., 21 (1975).
- [29] Fredenslund Aa., J. Gmehling, P. Rasmussen, "VLE using UNIFAC", Edition Elsevier, Amsterdam, (1977).
- [30] Skjold J.S., Kolbe B., Gmehling J., Rasmussen P., "Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension", Ind. Eng. Chem.,Process Des. Dev., 18 (1979).
- [31] Gmehling J., Onken, U., Grenzheuser P. "Vapor-liquid Equilibrium Data Collection", Dechema Chemistry Data Series, Frankfurt Main, Germany, 5 (1982).
- [32] Macedo E. A., Weidlich U., Gmehling J., Rasmussen P., "Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22 (1983).
- [33] Tiegs D., Gmehling J., Rasmussen P., Fredenslund A., "Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 4. Revision and extension". Ind. Eng. Chem.Process Des. Dev., 26 (1987).
- [34] Hansen, H. K., Rasmussen P., Fredenslund A, Schiller M. A., Gmehling J. "Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 30 (1991).
- [35] Larsen B.L, Rasmussen P., Fredenslund Aa., "A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing", Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987).
- [36] Weidlich U., Gmehling J., Ind. Eng. Chem. Res., (1987).

- [37] Flory P.J., Huggins M.L., "Solution of long chain compounds", J. Chem. Phys., 440 (1941).
- [38] Bondi A., "Van der Waals volumes and Radii.", The J. of Physical Chemistry, 68 (1964).
- [39] Sayegh S.G., Vera J.H., Chem. Eng. Sci., 35 (1980).
- [40] Donohue M.D., 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., 53 (1975).
- [41] Kikic I., Alessi P., Rasmussen P., Fredenslund Aa., Can. J. Chem. Eng., 58 (1980).

Annexes



ANNEXES

ANNEXE

PARAMETRES GEOMETRIQUES

Les volumes et les surfaces relatifs des molécules, r_i et q_i , ont été calculés additivement à partir des volumes et des surfaces relatifs des groupements fonctionnels G , R_G et Q_G . Pour le modèle UNIFAC, deux versions de cette méthode ont été utilisées pour déterminer les paramètres géométriques des groupements fonctionnels.

- Méthode de Larsen et al. (1987)

Larsen et Rasmussen préconisent les valeurs molaires propres estimées par Bondi en 1968 et rapportées au volume molaire et à la surface molaire du groupe méthylène dans le polyméthylène, respectivement par les relations:

$$V_{CH_2} = 15,17 \cdot 10^{-6} \left[\frac{m^3}{mol} \right] \quad \text{et} \quad A_{CH_2} = 2,5 \cdot 10^5 \left[\frac{m^2}{mol} \right]$$

Sur les substances étudiées, les groupes CH_3 , CH_2 , CH et C , font partie d'un même groupe principal aliphatique, CH_2 . Les groupes AC et ACH font partie du groupe aromatique ACH .

Tableau A.6: Volume et surface des groupes fonctionnels - UNIFAC (Larsen et al.)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	R_G	Q_G
n-alcanes CH_2	1	CH_3	0.9011	0.8480
	2	CH_2	0.6744	0.5400
	3	CH	0.4469	0.2280
	4	C	0.2195	0.0000
Aromatiques ACH	5	ACH	0.5313	0.4000
	6	AC	0.3652	0.1200

Les paramètres d'interactions a_{nm} et b_{nm} entre les groupes principaux CH_2 et ACH , sont donnés dans le tableau 2:

Tableau A.7: Paramètres d'interactions a_{nm} et b_{nm} - UNIFAC (Larsen et al.)

	"CH ₂ " (1)	"ACH" (2)
"CH ₂ " (1)		$a_{12} = 62,88$ $b_{12} = -0,249$
"ACH" (2)	$a_{21} = -1,447$ $b_{21} = -0,056$	

- Méthode de Gmehling et al. (1987)

Les paramètres géométriques utilisés dans la méthode de Gmehling et al. (1987) ont été estimés en même temps que les paramètres d'interactions des groupes, a_{nm} et b_{nm} . Les valeurs correspondantes sont données dans les tableaux 3 et 4.

Sur les substances étudiées, on distingue les mêmes types de groupes fonctionnels que pour la modification de Lyngby (Larsen et al.). Les groupes CH₃, CH₂, CH et C font partie du groupe principal CH₂ tandis que les groupes aromatiques ACH et AC font partie du groupe ACH. Selon cette méthode, des groupes aromatiques tels ACCH₃, ACCH₂, ACCH sont regroupés sous le groupe principal ACCH₂.

Tableau A.8: Volume et surface des groupes fonctionnels -Modèle UNIFAC (Gmehling et al.)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	R_G	Q_G
n-alcanes CH ₂	1	CH ₃	0.6325	1.0608
	2	CH ₂	0.6325	0.7081
	3	CH	0.6325	0.3554
	4	C	0.6325	0.0000
Aromatiques ACH	5	ACH	0.3763	0.4321
	6	AC	0.3763	0.2113

Tableau A.9: Paramètres d'interactions énergétiques

m	N	A_{mn} (K)	B_{mn}	C_{mn} (K ⁻¹)
1	5	114.200	0.0933	0.0000
5	1	16.070	-0.2998	0.0000

Tableau A.10: Paramètres d'interactions a_{nm} et b_{nm} - Modèle UNIFAC (Gmehling et al.)

Groupes		a_{nm}	b_{nm}	a_{mn}	b_{mn}
n	m				
CH ₂	ACH	114.20	0.0933	16.070	-0.2998
CH ₂	ACCH ₂	7.339	-0.4538	47.200	0.3575
ACCH ₂	c-CH ₂	147.38	-0.4889	-62.534	0.1798

- **Modèle du réseau rigide (1978)**

Tableau A.11: Volumes R_k et surfaces Q_k des groupes fonctionnels étudiés.

Groupe principal	m/n	Groupe	R_k	Q_k
n-Alcane CH_2	1	CH_3	0.7984	0.7310
	2	CH_2	0.5975	0.4655
	3	CH	0.3960	0.1965
Aromatique ACH	5	ACH	0.4707	0.3448
	6	AC	0.2768	0.0724

Résumé:

Nous nous sommes intéressés à la modélisation des solubilités de mélanges binaires à l'aide des méthodes basées sur les contributions de groupes, afin d'estimer leurs propriétés thermodynamiques.

Pour l'étude des équilibres solide-liquide de ces systèmes, on a étudié le modèle UNIFAC modifié, dans ses deux versions de Dortmund et Lyngby, ainsi que le modèle du réseau rigide de Kehiaian, ceci en tenant compte des interactions énergétiques entre les groupements fonctionnels.

Mots clés : Coefficients d'activité, Equilibres solide-liquide, Méthodes de contribution de groupes, UNIFAC, Réseau rigide.

ملخص:

في هذا العمل تم التطرق إلى دراسة ذوبانية الخلائط الثنائية و محاكاة هذه الأنظمة عن طريق طرق إسهام مجموعة. لأجل دراسة التوازن سائل صلب لهذه الأنظمة قمنا بدراسة نموذج اينيفاك المطور بنسختيه, نموذج الشبكة الصلبة لكيون مع الأخذ بالاعتبار للتأثيرات الطاقوية بين المجموعات الوظيفية للجزيئات.

تحليل و مناقشة مكنتنا من معرفة مدى صلاحية تطبيق هذه الطرق على الأنظمة المكونة من جزيئات ذات وزن جزيئي كبير, و تحديد الخصائص الترموديناميكية للأنظمة المدروسة وعلى الأخص معاملات الفعالية.

الكلمات المفتاحية : معاملات الفعالية، التوازن سائل صلب ، طرق إسهام مجموعة، اينيفاك, .