



République Algérienne Démocratique et Populaire

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**



UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAHKDAR - D'EL-OUED

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Préparé par:

**LACHHEB MANSOURA
SAHRAOUI OUASSILA**

Thème

**Modélisation des équilibres binaires solide-liquide
de mélanges d'alcanes et d'aromatiques lourds**

Soutenu publiquement le 02/06/2015 devant le Jury composé de:

Président:	M. BOUDIAF Moussa	M.A.B	U- El Oued
Examineurs:	M. SALEMI Said	M.A.B	U- El Oued
Rapporteur:	M. BOUDOUH Issam	M.A.A	U- El Oued

2014-2015



Remerciements

Au terme de ce travail, on remercie Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous donné durant tous ces années d'étude.

Il s'est agréable de remercier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail et en particulier :

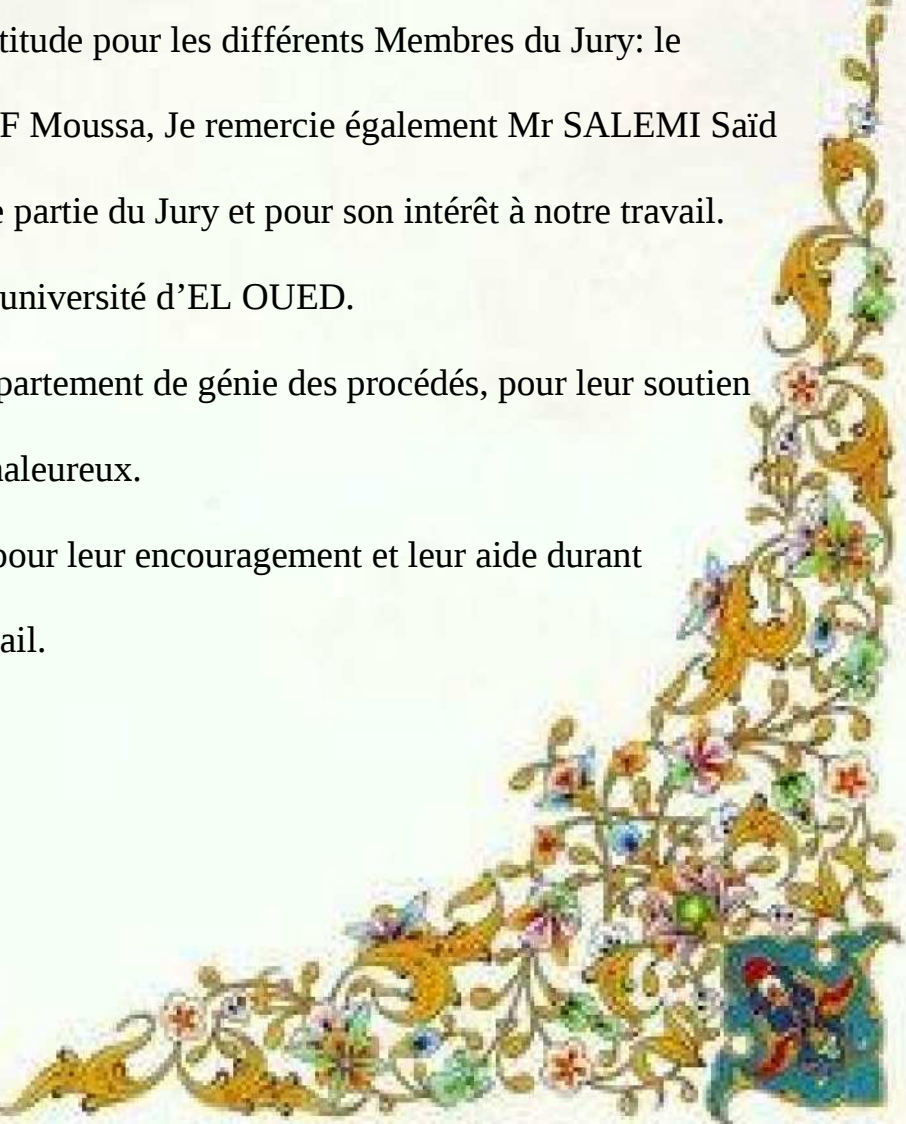
BOUDOUH ISSAM, qui a accepté de diriger ce travail, on lui exprime ici toute notre gratitude.

J'exprime toute ma gratitude pour les différents Membres du Jury: le président Mr BOUDIAF Moussa, Je remercie également Mr SALEMI Saïd d'avoir accepté de faire partie du Jury et pour son intérêt à notre travail.

Tous les étudiants de l'université d'EL OUED.

Nos Enseignants du département de génie des procédés, pour leur soutien moral et leur accueil chaleureux.

Nos collègues et amis pour leur encouragement et leur aide durant la réalisation de ce travail.



Dédicaces

A ma Mère

A mon défunt père

*Je dédie ce modeste travail à l'être qui m'est le plus cher sur cette terre
celle qui a tant donné pour ses enfants :*

Ma Mère.

*A la mémoire de Mon Père. J'espère toutefois qu'il serait fier de
mes choix s'il était présent aujourd'hui.*

*A toute ma famille, cet ensemble de personnes qui forment comme
une forteresse au fond de nous et où l'on peut se réfugier à tout
moment.*

A tous les amis que j'ai eu la chance d'avoir.

A tous ceux que j'aime.

Mansoura

Dédicaces

A ma Mère

A mon père

*Je dédie ce modeste travail à l'être qui m'est le plus cher sur cette terre
celle qui a tant donné pour ses enfants :*

Ma Mère.

A Mon Père.

*A toute ma famille, cet ensemble de personnes qui forment comme
une forteresse au fond de nous et où l'on peut se réfugier à tout
moment.*

A tous les amis que j'ai eu la chance d'avoir.

A tous ceux que j'aime.

Olassila.

TABLE DES NOTATIONS

Lettres majuscules

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

TABLE DES NOTATIONS

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

TABLE DES NOTATIONS

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

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

Lettres minuscules

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

Lettres grecques :

α_{ij}	Paramètres d'interactions énergétiques dans le modèle NRTL.
α_{si}, α_{ti}	Fractions de surface de type s et de type t.
φ, α, β	Phases φ , α , β .
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i.
E	Energie d'interaction.
Φ_i	Fraction moléculaire de volume du constituant i.
$\emptyset_1$	Fraction moléculaire de surface 1.
$\emptyset_2$	Fraction moléculaire de surface 2.
θ_i	Fraction moléculaire de surface du constituant i.
θ_m	Fraction de surface du groupe k dans le mélange.
Ψ_{nm}	Facteur de Boltzmann.
ξ_i	Fraction de surface du constituant i dans le modèle du réseau rigide.
Γ	Coefficient de fugacité.
Λ	Transition solide-solide.
φ_i	Fraction volumique du constituant i dans le mélange.
μ_i	Potentiel chimique du constituant i.
μ_i^*	Potentiel chimique du constituant i à l'état pur.
μ_i^s, μ_i^l	Potentiel chimique du constituant i dans la phase liquide et solide.
Ω_{ij}	Facteur de poids.
∂	Dérivée partielle.
Δ	Paramètre de solubilité.

Σ	Longueur caractéristique de Lennard – Jones.
Δ	Accroissement fini d'une fonction ou d'une propriété.
$\Lambda_{i,j}$	Paramètre binaire ajustable dans le modèle de Wilson.
$\Gamma_k^{(i)}$	Coefficient d'activité résiduel du groupe k.

Exposants

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

Indices

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

Liste des figures

Figures	N°
Figure (I.1): ΔH , ΔG et ΔS , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B.	13
Figure (II.1): Transition du premier ordre: (T_{tr} , température de la transition du premier ordre et T_f , température de fusion).	18
Figure(II.2): Transition de type lambda.	20
Figure (II.3) : Diagramme de point eutectique E.	25
Figure (II.4): Diagramme de phases d'un système à eutectique simple.	26
Figure (II.5) : Diagramme un système eutectique avec formation d'un composé congruent.	26
Figure (II.6) : Diagramme un système eutectique avec formation d'un composé non congruent.	27
Figure (II.7) : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et partielle à l'état solide (α et β , solutions solides).	27
Figure (II.8): Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et à l'état solide.	28
Figure (II.9): Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide.	28
Figure (II.10) : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide.	28
Figure (III.1) : Estimation des paramètres dans les modèles d'équilibre entre phases.	37
Figure (III.2): Algorithme simplifié du simplexe (code de calcul utilisé).	40
Figure IV.1. Organigramme résumant le programme de calcul des solubilités.	58
Figure IV.2: Structure des aromatique étudiés.	61
Figure IV.3 : Diagramme de solubilité du Biphényle en solution dans un n-alcane.	63
Figure IV.4 : Evolution de la composition en aromatique du point eutectique, x_E , en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_c .	64
Figure IV.5: Equilibre solide-liquide du système Biphényle (1) + n-octadécane (2)	66
Figure IV.6 : ESL du système Biphényle (1) + n-C24.	67
Figure IV.7 : ELS du Biphényle (1) + n-C20.	67
Figure IV.8 : ELS du système Biphényle (1) + n-C25.	67
Figure IV.9 : ELS du Biphényle (1) + n-C30.	67
Figure IV.10: Représentation des coefficients d'activité {Biphényle(1)+n-octadécane (2)}.	68

Liste des tableaux:

Tableau	N°
Tableau (IV.1): les systèmes binaires étudiés.	56
Tableau (IV.2): Caractéristiques thermodynamiques des substances pures étudiées.	59
Tableau (IV.3): Evolution des compositions eutectiques des systèmes considérés.	62
Tableau IV.4: Prévion des solubilités avec les modèles UNIFAC, $\Delta\gamma_1$ dans le cas des mélanges riches en Biphényl et $\Delta\gamma_2$ dans le cas des mélanges riches en n-alcane.	65
Tableau IV.5: Paramètres d'interactions "carbone aromatique-carbone aliphatique" ajustés sur les données de solubilités des systèmes {Biphényl + n-alcane}	65

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans un axe de recherche concernant les conditions thermodynamiques de la déposition de la phase solide, à partir d'un mélange de molécules organiques à haut poids moléculaire. Plusieurs travaux ont été consacrés aux propriétés thermodynamiques des mélanges de molécules aliphatiques, mais peu l'ont été pour les mélanges formés de structures complexes telles que les molécules aromatiques ou hétéropolyaromatiques [1,2-11]. Ce domaine de la thermodynamique des séparations est particulièrement complexe si l'on vient à estimer les interactions énergétiques entre les structures présentes dans les mélanges à étudier. Nous aurons à utiliser dans cette étude, le peu de données recensées dans la littérature et relatives à ces mélanges complexes, pour discuter des propriétés thermodynamiques des systèmes constitués par des polyaromatiques et des hétéropolyaromatiques. Notre démarche est basée sur l'hypothèse que, la connaissance des équilibres liquide-solide de ces systèmes peut être utile à l'interprétation du comportement des fluides à haut poids moléculaire en mélange, puis mettre en évidence l'utilité des modèles prédictifs, tels que **UNIFAC**, pour représenter les mélanges constitués de ces composés très peu volatils. Nous aurons également à poursuivre cette analyse pour éclaircir des problèmes apparaissant lors du traitement thermodynamique des mélanges de molécules de taille importante.

Les systèmes à considérer dans ce travail sont de deux sortes. Le mélange comprend les composés aromatiques polycycliques tels que le naphthalène, le pyrène, le biphenyl, le naphthalène, et le dibenzofurane.

La faible précision des données disponibles dans la littérature, obtenues à des températures élevées, ainsi que la nature incomplète des informations thermodynamiques apportées par les courbes d'équilibre liquide-solide, imposent un traitement simultané des résultats de plusieurs séries de données. Ceci peut être réalisé en utilisant des méthodes de contribution de groupes. Nous utilisons à cet effet le modèle **UNIFAC** modifié par Larsen [12] et al. Puis par Gmehling et al [13]. Le premier chapitre traitera du formalisme thermodynamique nécessaire à une meilleure appréhension des équilibres entre phases. Le second mettra en exergue le lien entre l'utilisation des méthodes prédictives et ces équilibres entre phases.

Au chapitre III, seront présentés dans le détail les modèles usuels, applicables le plus souvent dans la prédiction des équilibres entre phases à l'aide des méthodes d'additivité des groupes. L'analyse et la discussion des résultats obtenus en testant les performances du

modèle **UNIFAC** dans ses deux versions (**Dortmund et Lyngby**) feront l'objet du chapitre IV. Nous discuterons dans ce chapitre des limites d'application des méthodes de contribution de groupes aux systèmes publiés dans la littérature et formés de molécules à haut poids moléculaire, puis nous conclurons sur les propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés.

Partie Théorique

CHAPITRE I

FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Introduction

L'étude thermodynamique des mélanges moléculaires dans une gamme de concentrations, est liée directement aux propriétés des corps purs. Elle permet en général, de déterminer des écarts de fonctions thermodynamiques des mélanges, par rapport à l'idéalité. Ces écarts, appelés fonctions d'excès, résultent essentiellement des interactions entre groupements fonctionnels au sein de la structure et donc, du comportement de ces mélanges.

L'enthalpie molaire d'excès est ainsi une des propriétés thermodynamiques pouvant donner des informations qualitatives et quantitatives sur ces interactions, dans tel ou tel type de mélange. Pour accéder à ces différentes fonctions d'excès, il convient de développer des concepts mathématiques liés directement aux caractéristiques des mélanges considérés.

I.1. Fonctions de mélanges:

Une grandeur de mélange Y^M est égale à la différence entre une propriété thermodynamique Y pour le mélange considéré et la somme des propriétés thermodynamiques identiques $Y_{m,i}^*$ des constituants purs, pris à la température et à la pression du mélange, dans le même état physique et dans les proportions du mélange [14]:

$$Y^M = Y - \sum_i n_i Y_{m,i}^* \quad (I.1)$$

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

$$G^M = G - \sum_i n_i G_{m,i}^* \quad (I.2)$$

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

$$V^M = V - \sum_i n_i V_{m,i}^* \quad (I.3)$$

$$H^M = H - \sum_i n_i H_{m,i}^* \quad (I.4)$$

$$S^M = S - \sum_i n_i S_{m,i}^* \quad (I.5)$$

I.1.1. Grandeurs molaires partielles:

Les grandeurs molaires partielles, constituent la contribution effective du constituant aux propriétés du mélange. Elles dépendent de la nature du constituant et de la réponse du milieu à l'addition de ce constituant (donc de la température T , de la pression P et de la composition du mélange [15].

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

$$dY = \frac{\partial Y_{P,N_i}}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial Y_{P,N_i}}{\partial P} \cdot dP + \sum_i \left(\left(\frac{\partial Y}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \right) \cdot dN_i \quad (\text{I.6})$$

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial N_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{I.7})$$

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

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

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (\text{I.8})$$

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

$$Y = \sum_i N_i \bar{m}_i \quad (\text{I.9})$$

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

$$\bar{h}_i = \bar{u}_i + P \bar{v}_i \quad (\text{I.10})$$

$$\bar{a}_i = \bar{u}_i - T \bar{s}_i \quad (\text{I.11})$$

$$\bar{g}_i = \bar{h}_i - T \bar{s}_i \quad (\text{I.12})$$

I.1.2. Relation d'Euler:

A partir de l'équation (I.6) on a [16] :

$$\frac{\partial Y}{\partial a} = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial Y}{\partial a n_i} \right)_{n_j \neq 1} \left(\frac{\partial a n_i}{\partial a} \right)_{n_j \neq 1} = Y(n_1, \dots, n_j, \dots, n_K) \quad (\text{I.13})$$

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

Pour $a=1$ et en tenant compte l'équation (I.7), on obtient:

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i \quad (\text{I.15})$$

I.1.3. Grandeur de mélange:

Une grandeur de mélange Y^M est égale à la différence entre une propriété thermodynamique Y représentant le mélange considéré et la somme des propriétés thermodynamiques Y_i des constituants purs, pris à la même température et à la même pression que le mélange et enfin, dans le même état physique que le mélange [17].

$$Y^M = Y - \sum_i n_i Y_{mi}^0 \quad (I.16)$$

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 :

$$V^M = V - \sum_i n_i V_{mi}^0 \quad (I.17)$$

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:

$$V^M = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{mi}^0) \quad (I.18)$$

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

$$H^M = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_{mi}^0) \quad (I.19)$$

L'enthalpie libre de mélange est égale à:

$$G^M = \sum_i n_i (\bar{\mu}_i - \mu_{mi}^\circ) \quad (I.20)$$

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

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

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

$$\bar{G}_i^M = u_i^M = u_i - \mu_{mi}^\circ \quad (I.23)$$

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

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

I.2. Notions sur le potentiel chimique

I.2.1. Définition:

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

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (I.25)$$

μ_i : Potentiel chimique du constituant i [15]

La différentielle totale de l'enthalpie libre s'écrit donc [18]:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (I.26)$$

Et par application de l'équation de Gibbs Helmholtz:

$$d \frac{G}{RT} = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\mu_i}{RT} dN_i \quad (I.27)$$

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

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j} \quad (I.28)$$

Ainsi, les potentiels chimiques ne sont pas indépendants: leurs variations avec la composition sont liées par la relation de Gibbs-Duhem [16].

I.2.2. Potentiel thermodynamique:

Les fonctions caractéristiques ou potentiels thermodynamiques, sont liées aux potentiels chimiques des constituants par l'expression de l'enthalpie libre de molaire partielle [1]:

$$u_i = \overline{G_i} \quad (I.29)$$

A partir de l'équation (I.15), on a:

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

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

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

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

I.2.3. Expression de Gibbs-Duhem:

La combinaison des équations (I.7) et (I.15) nous permet d'écrire:

$$G = \sum_i n_i u_i \quad (\text{I.34})$$

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

$$dG = \sum_i n_i du_i + \sum_i u_i dn_i \quad (\text{I.35})$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i u_i dn_i \quad (\text{I.36})$$

A partir des équations (I.35) et (I.36), nous obtenons:

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

Pour un système en équilibre chimique, isobare et isotherme et en considérant une mole du mélange, la relation (I.37) s'écrit [16]:

$$\sum_i n_i du_i = 0 \quad (\text{I.38})$$

C'est ce qu'on appelle l'équation de Gibbs- Duhem [19].

Où :

n_i : le nombre de mole du constituant i .

μ_i : potentiel chimique du constituant i .

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

I.3. Fugacité et activité

I.3.1. Définition de la fugacité:

La fugacité est définie pour les constituants du mélange de la même manière que pour les corps purs. Ainsi, Lewis en 1923 a proposé de représenter l'enthalpie libre à l'aide d'une propriété auxiliaire, la fugacité (initialement désignée par : < escaping tendency >, dont les variations isothermes sont définies pour un constituant i pur par la relation [15]:

$$dg_T = d\mu_i = R.T.d\ln f_i \quad (\text{I.39})$$

Relation similaire à celle du gaz parfait :

$$dg^{id} = R.T.d\ln P \quad (I.40)$$

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

L'expression de l'enthalpie résiduelle devient :

$$g_{rés}(T, P) = R.T.Ln \frac{f}{P} \quad (I.41)$$

Ou

$$g_{rés}(T, P) = R.T.Ln \varphi \quad (I.42)$$

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

$$R.T.Ln \varphi = \int_0^P \left(v - \frac{R.T}{P} \right) . dP \quad (I.43)$$

Ou:

$$R.T.Ln \varphi = \int_0^v \left(-P + \frac{R.T}{P} \right) . dv - RTLn \frac{P.v}{R.T} + P.v - R.T \quad (I.44)$$

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

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, N_i, N_j} = \bar{v}_i \quad (I.45)$$

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

$$\lim(f_i)_{P \rightarrow 0} = P.y_i \quad (I.46)$$

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

$$R.T.Ln \frac{f_i}{P.y_i} = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (I.47)$$

Ou:

$$R.T.Ln \varphi_i = \int_\infty^V \left(- \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right) + \frac{RT}{V} \right) dV - R.T.Ln Z \quad (I.48)$$

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

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

Un terme correctif est introduit dans le calcul du coefficient de fugacité en phase liquide, appelé «correction de poynting» lorsque la relation PVT, ne reproduit pas les propriétés de la phase liquide [15].

I.3.2. Propriétés de la fugacité:

La fugacité a les propriétés de l'enthalpie libre molaire. Lorsque plusieurs phases sont en contact, elle possède les propriétés du potentiel chimique lors de l'évolution, ou encore à l'équilibre des systèmes considérés [20]. En considérant les variations isothermes du potentiel chimique on aura à température constante à l'équation (I.39).

Dans le cas d'un corps pur:

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \mu_i - \mu_i^\circ \quad (\text{I.49})$$

et dans le cas du mélange:

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

La fugacité est une mesure de la tendance à l'échappement, ou tendance d'un composant à passer d'une phase dans une autre. Si le système est en équilibre, elle a la même valeur dans toutes les phases, pour un composant déterminé. Ainsi, dans l'exemple de l'eau liquide en équilibre avec sa vapeur, si la fugacité de l'eau liquide est égale à celle de la vapeur, les tendances de fuite sont identiques et le système se trouve en équilibre. Si la fugacité de la vapeur est supérieure à celle de l'eau liquide, alors la vapeur se condense; dans le cas opposé, l'eau s'évapore [21]. En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à la fugacité, on obtient:

$$\sum_i x_i (d \ln f_i)_{T,P} = 0 \quad (\text{I.51})$$

I.3.3. Notion d'activité:

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

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (\text{I.52})$$

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

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

La valeur numérique de l'activité dépend des propriétés de i , à savoir la température, la pression et la composition du mélange dans lequel se trouve ce constituant, mais également du choix de l'état de référence. L'activité est donc une grandeur caractérisant l'état d'un composé dans une solution par rapport à des conditions standards choisies [17].

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

$$g - g^\circ = RT \ln a \quad (\text{I.53})$$

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

I.3.4. Propriétés de l'activité:

Par analogie à la fugacité, l'activité pourra être appelée concentration effective, à laquelle la solution idéale acquiert les propriétés thermodynamiques de la solution réelle considérée. En introduisant la notion d'activité, on considérera d'une manière purement formelle, l'interaction des molécules [22].

Dans le cas des mélanges, l'activité d'un constituant i est donnée par l'équation (I.52) la relation dans laquelle f_i désigne la fugacité du constituant i dans le mélange considéré et f_i^* , la fugacité de ce même constituant à la même température, à la même pression et dans le même état physique que le mélange.

I.4. Mélanges – solutions

Un mélange est un système contenant au moins deux constituants (gaz, liquide ou solide). Une solution est un mélange où l'un des constituants est en très grande majorité (solvant + soluté). Les mélanges liquides contenant un corps polaire présentent généralement d'importantes déviations à l'idéalité [23-24].

I.4.1. Mélanges de gaz parfaits:

Dans un mélange de gaz parfaits, chaque constituant est caractérisé par une expression analogue où, P_i est la pression partielle du gaz dans le mélange [25].

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(P_i) \quad (\text{I.54})$$

$$P_i = x_i P \quad (\text{I.55})$$

$$\text{Soit : } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(P) + RT \ln(x_i) \quad (\text{I.56})$$

$$\text{Ou encore: } \mu_i = \mu_i^* + RT \ln(x_i) \quad (\text{I.57})$$

x_i représente la fraction molaire du gaz dans le mélange. On peut réduire que dans un mélange gazeux, le potentiel chimique d'un mélange parfait à T et P constantes, et égale à la somme de:

-Son l'enthalpie libre molaire (standard, à la pression atmosphérique) lorsqu'il se trouve à l'état pur, à T et P.

-Un terme correctif de mélange.

Si l'on mélange une mole de gaz parfait A, à la température T et sous la pression atmosphérique, à une mole de gaz parfait B, dans les mêmes conditions de température et de pression, on peut écrire pour chaque gaz avant mélange:

$$\mu_A = \mu_A^\circ \quad \text{et} \quad \mu_B = \mu_B^\circ$$

Après mélange, nous avons:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln(P_A) ; \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln(P_B) \quad (\text{I.58})$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(x_A) ; \mu_B = \mu_B^* + RT \ln(x_B) \quad (\text{I.59})$$

Et l'enthalpie libre de mélange vaut:

$$G = \mu_A + \mu_B = G^\circ + RT \ln(x_A x_B) \quad (\text{I.60})$$

Le terme $RT \ln(x_A x_B)$ représente l'enthalpie libre de mélange.

I.4.2 Solutions idéales

I.4.2.1. Définition:

Dans l'étude des solutions, il est nécessaire d'introduire le concept de solution idéale, celle-ci est prise comme référence pour la comparaison de solutions réelle et pour lesquelles les comportements de certaines solutions se rapprochent. Une solution est dite idéale lorsque l'activité de chacun de ses constituants est égale aux fractions molaires dans les conditions normales de température et de pression.

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

$$f_i = K_i x_i \quad (\text{I.61})$$

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

x_i : Est sa fraction molaire.

K_i : La constante de proportionnalité.

Pour $x_i = 1$, on a $f_i = K_i \cdot 1 = f_i^\circ$ (I.62)

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

$$f_i = f_i^\circ x_i \quad (I.63)$$

A partir de cette équation relative à la solution idéale, peuvent être déduits deux résultats importants concernant le volume de mélange et l'entropie de mélange [26-27].

I.4.2.2. Fonctions de mélange de la solution idéale:

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

$$G^{M,id} = \sum_{i=1}^K x_i (\mu_i^{id} - \mu_i^*) \quad (I.64)$$

$$G^{M,id} = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i \quad (I.65)$$

$$S^{M,id} = - \left(\frac{\partial G^{M,id}}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (I.66)$$

$$S^{M,id} = -R \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i \quad (I.67)$$

D'où les équations (I.68) à (I.70) :

$$H^{M,id} = G^{M,id} + TS^{M,id} \quad (I.68)$$

$$H^{M,id} = 0 \quad (I.69)$$

$$C_P^{M,id} = 0 \quad (I.70)$$

Donc la variation d'énergie libre G, lors du mélange est due uniquement à un changement d'entropie. Les équations (I.71) et (I.72) mènent à établir les relations (I.73) et (I.74):

$$V^{M,id} = - \left(\frac{\partial G^{M,id}}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (I.71)$$

$$V^{M,id} = 0 \quad (I.72)$$

$$U^{M,id} = 0 \quad (I.73)$$

$$F^{M,id} = 0 \quad (I.74)$$

On peut conclure dans un premier temps, qu'un mélange de deux constituants formants une solution idéale est réalisé sans changement de volume, sans variation d'enthalpie et donc sans dégagement ou absorption de chaleur. La variation d'entropie au cours de la formation de la solution à partir de ses constituants purs (**figure I.1**) ne dépendra que de la quantité et des concentrations des constituants [26-27].

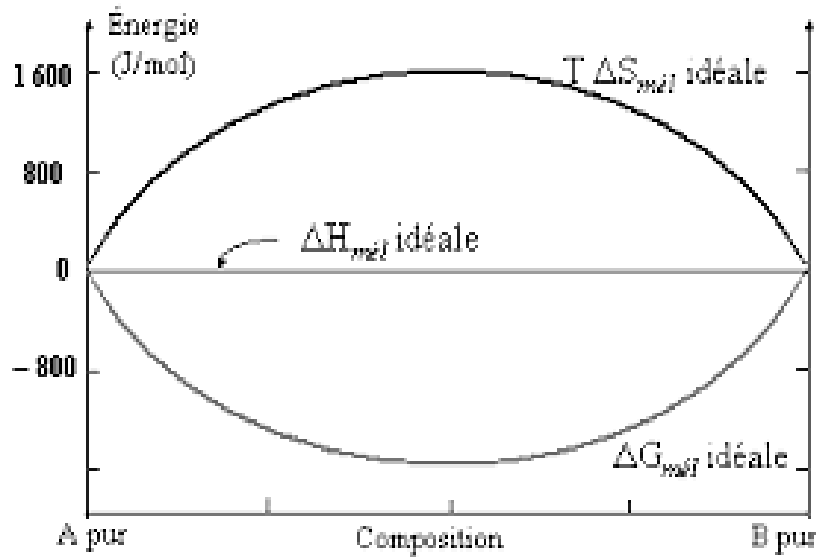


Figure I.1: ΔH , ΔG et ΔS , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B.

I.4.3. Solutions réelles:

Contrairement à une solution idéale, dans une solution réelle les constituants subissent une modification due à leur environnement. La solution idéale traitée au précédent paragraphe est un cas limite que certaines solutions approchent. Cependant, le comportement de la plupart des solutions dévie en général de l'idéalité [28].

I.4.3.1. Fonctions d'excès:

Etudier le comportement d'une solution réelle revient à discuter le comportement des fonctions d'excès, qui traduisent l'écart entre la solution réelle et la solution idéale (phase virtuelle) [1]. Soit Y une fonction thermodynamique et Y^M est fonction d'excès, d'où l'on peut écrire:

$$Y^E = Y^M - Y^{M,id} \quad (I.75)$$

$$Y^E = \sum_{i=1}^K x_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id}) \quad (I.76)$$

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

$$\bar{Y}^E = \bar{Y} - \bar{Y}_i^{id} \quad (I.77)$$

L'équation (I.76) devient alors:

$$Y^E = \sum_{i=1}^K x_i \overline{Y}_i^E \quad (\text{I.78})$$

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

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{TS^E}{RT} \quad (\text{I.79})$$

$$C_P^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_{P,x} = T \left(\frac{\partial S^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (\text{I.80})$$

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (\text{I.81})$$

$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (\text{I.82})$$

I.4.3.2. Notions sur les coefficients d'activité

I.4.3.2.1. Définition:

Le coefficient d'activité est défini par la relation:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{a_i}{x_i} \quad \text{Où } f_i = f_i^* \gamma_i x_i \quad (\text{I.83})$$

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (\text{I.84})$$

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{I.85})$$

$$G^E = \sum_i RT \ln \gamma_i \quad (\text{I.86})$$

Le coefficient d'activité dépend du choix de l'état de référence ; il traduit les interactions intermoléculaires et mesure l'écart à l'idéalité [29].

I.4.3.2.2. Système symétrique de référence (con - symétrique):

L'utilisation de modèles empiriques peut dicter le choix des états standards. Il est nécessaire de connaître les relations de transition entre les différentes expressions des coefficients d'activité. L'état standard est toujours choisi à la température du système et à la pression atmosphérique.

On appelle système symétrique de référence le système où le même état de référence (corps pur, état liquide, pression et température de mélange) est appliqué à tous les constituants de la solution. C'est le cas des solutions non électrolytiques. Dans ce cas [30], on peut écrire:

$$\mu_{i(P,T)}^o = \mu_{i(P,T)}^*$$

$$a_i^o = a_i^* \quad (I.87)$$

Donc :

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (I.88)$$

Ainsi l'équation (I.84) devient:

$$\mu_i(P, T, X_1, \dots, X_{K-1}) = \mu_i^* + RT \ln X_i \gamma_i(P, T, X_i, \dots, X_{K-1}) \quad (I.89)$$

Le potentiel chimique du constituant i est ainsi exprimé par:

$$\mu_i(P, T, X_1, \dots, X_{K-1}) = \mu_i^{id}(P, T, X_i, \dots, X_{K-1}) + RT \ln \gamma_i(P, T, X_i, \dots, X_{K-1}) \quad (I.90)$$

et les enthalpies libres de mélange et d'excès sont respectivement exprimées par les relations (I.91) et (I.92) :

$$G^M_{(P,T,X_i,\dots,X_{K-1})} = RT \sum_{i=1}^K X_i \ln a_i(P, T, X_i, \dots, X_{K-1}) \quad (I.91)$$

$$G^e_{(P,T,X_i,\dots,X_{K-1})} = RT \sum_{i=1}^K X_i \ln \gamma_i(P, T, X_i, \dots, X_{K-1}) \quad (I.92)$$

I.4.3.3. Influence de T et P sur les coefficients d'activité

I.4.3.3.1. Influence de la température:

Cette influence est traduite par la relation:

$$R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_j} = - \frac{\overline{H}_i^E}{T^2} \quad (I.93)$$

Pour les solutions athermiques, la température n'influe pas sur les coefficients d'activité

I.4.3.3.2. Influence de la pression:

Cela est montré par la relation (I.94):

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, X_j} = - \frac{\overline{V}_i^E}{RT} \quad (I.94)$$

I.5. Solutions régulières:**I.5.1.Définition:**

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

$$g^E = h^E \text{ et } V^E = S^E = 0 \quad (\text{I.95})$$

A l'exception des solutions polymériques, l'équation (I.95) est une condition valable pour les systèmes condensés ; l'enthalpie d'excès est plus importante que l'entropie d'excès dans le cas des solutions ayant des molécules semblables, en termes de taille.

I.5.2.Applications:

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

- Equilibres chimiques liquide-liquide et liquide-vapeur, à de basses pressions.
- Equilibres solide-liquide et détermination du solvant approprié.
- Solutions polymériques, en considérant la théorie de Flory-Huggins ou d'autres modèles thermodynamiques appropriés pour la représentation du terme combinatoire [31-32].

CHAPITRE II
NOTIONS SUR LES DIAGRAMMES
DE PHASES

Introduction:

Les équilibres de phases apportent des connaissances concrètes aux propriétés des fluides, pour ainsi acquérir une meilleure maîtrise du fonctionnement des procédés industriels. Parmi ces procédés essentiels, on distingue les opérations de séparation telles que la distillation, l'adsorption et l'extraction. Dans notre travail, on se limitera plus précisément aux équilibres des systèmes binaires de type solide-liquide, volet important de la thermodynamique des séparations de phases [30].

Les équilibre liquide-solide restent pratiquement le seul moyen permettant le calcul des fonctions d'excès de mélanges formés de composés très peu volatils. Pourtant, le nombre de données disponibles dans la littérature est limité [1].

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

Le potentiel thermodynamique a été défini dans le chapitre I en tant que fonction d'état dont la minimisation correspondrait à l'équilibre d'un système. Différents potentiels sont utilisés pour décrire l'approche de l'équilibre sous différentes conditions expérimentales. Il conviendra d'appliquer cette approche aux systèmes dans lesquels plusieurs phases peuvent coexister. Nous aurons à considérer les systèmes fermés qui n'échangent pas de matière avec l'extérieur mais ayant plusieurs phases, chacune d'elles est considérée comme un système ouvert. Soit un système se composant de k constituants indépendants, répartis dans f phases. A l'équilibre, ce système doit vérifier les équations (II.1) à (II.3).

$$\text{-Condition d'équilibre thermique: } T^\alpha = T^\beta = \dots = T^f = T \quad (\text{II.1})$$

$$\text{-Condition d'équilibre mécanique: } P^\alpha = P^\beta = \dots = P^f = P \quad (\text{II.2})$$

$$\text{-Condition d'équilibre chimique: } \begin{cases} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^f \\ \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^f \\ \mu_k^\alpha = \mu_k^\beta = \dots = \mu_k^f \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

Les relations (II.1) et (II.2) expriment respectivement les égalités des températures et des pressions des f phases coexistantes. Les relations (II.3) traduisent les égalités des potentiels chimiques pour chacun des constituants i choisis ($i = 1$ à k) et répartis entre les f phases [24].

II.1.1. Transitions de phases:

Ce concept est initialement utilisé en physique pour décrire les changements d'états de la matière.

Par extension, il est employé pour décrire un changement spontané d'une variable d'état, au sens thermodynamique du terme, d'un système quelconque.

Dans le passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, l'apparition d'une superfluidité ou le changement de type d'un réseau cristallin sont considérés comme des transitions de phases [14].

II.1.1.1. Transition du premier ordre :

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

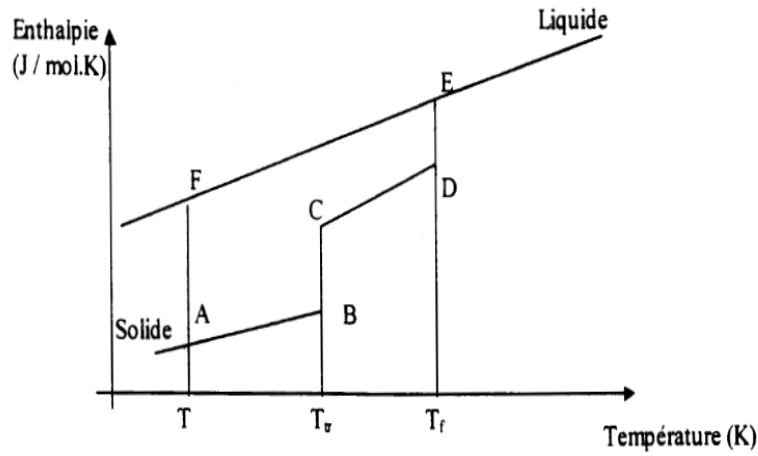


Figure II.1: Transition du premier ordre: (T_{tr} , température de la transition du premier ordre et T_f , température de fusion) [33].

Pour un constituant i , la variation de l'énergie de Gibbs de l'état A (solide) à l'état F (liquide métastable) est [1]:

$$\Delta G_i (A \rightarrow F) = \Delta H_i (A \rightarrow F) - T \Delta S_i (A \rightarrow F) \quad (II.4)$$

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

$$\Delta G_i = \Delta G_i^f (T_f, P) \quad (II.5)$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f (T_f, P) \quad (II.6)$$

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f (T_f, P) \quad (II.7)$$

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

$$\Delta H_{i(A \rightarrow F)} = \Delta H_{i(A \rightarrow B)} + \Delta H_{i(B \rightarrow C)} + \Delta H_{i(C \rightarrow D)} + \Delta H_{i(D \rightarrow E)} + \Delta H_{i(E \rightarrow F)} \quad (\text{II.8})$$

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

$$\Delta H_i = \int_T^{T_{tr}} C p_{i,1}^S \cdot dT + \Delta H_i^{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_f} C p_{i,2}^S \cdot dT + \Delta H_i^f + \int_{T_f}^T C p_i^L \cdot dT \quad (\text{II.9})$$

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

$$C p_{i,1}^S = C p_{i,2}^S = C p_i^S \quad (\text{II.10})$$

Nous aurons finalement:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{tr} - \int_T^{T_f} \Delta C p_i dT \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Et } \Delta C p_i = C p_i^L - C p_i^S \quad (\text{II.12})$$

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

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \Delta S_i^{tr} - \int_T^{T_f} \frac{\Delta C p_i}{T} \cdot dT \quad (\text{II.13})$$

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

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{tr} - \Delta C p_i \cdot [T_f - T] \quad (\text{II.14})$$

Et

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

On peut ainsi écrire l'expression de l'énergie de Gibbs en remplaçant les relations (II.14) et (II.15) dans l'équation (II.4):

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f - T \Delta S_i^f + \Delta H_i^{tr} - T \Delta S_i^{tr} + \Delta C p_i \left[T \ln \frac{T_f}{T} + T - T_f \right] \quad (\text{II.16})$$

$$\Delta S_i^f = \frac{\Delta H_i^f}{T_f} \quad \text{et} \quad \Delta S_i^{tr} = \frac{\Delta H_i^{tr}}{T_{tr}} \quad (\text{II.17})$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f \cdot \left[1 - \frac{T}{T_f} \right] + \Delta H_i^{tr} \cdot \left[1 - \frac{T}{T_{tr}} \right] + T \cdot \Delta C p_i \cdot \left[T \ln \frac{T_f}{T} + 1 - \frac{T_f}{T} \right] \quad (\text{II.18})$$

Finalement, l'équation d'équilibre solide-liquide d'un corps présentant une transition du premier ordre (comme dans notre cas, le n-triacontane) s'écrit en substituant la relation (II.18) dans la relation (II.3):

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

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] - \frac{\Delta H_i^{tr}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr}} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \quad (II.19)$$

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

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \quad (II.20)$$

II.1.1.2. Transition du second ordre :

La (figure II.2) montre schématiquement l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température pour un composé i présentant une transition solide-solide du type lambda [1].

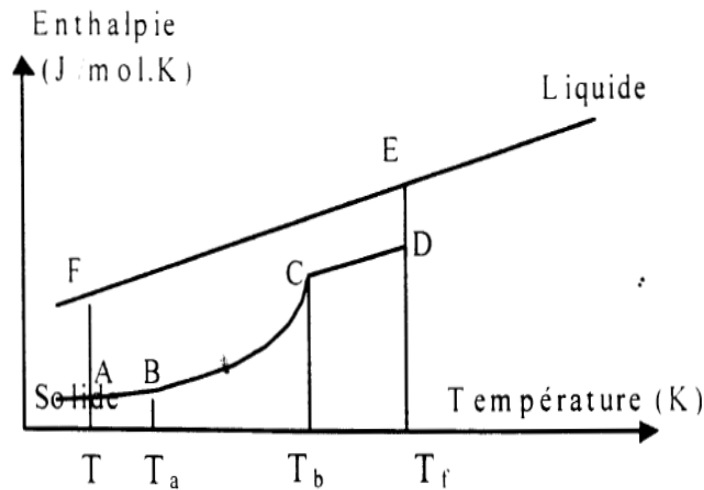


Figure II.2: Transition de type lambda [33].

Contrairement à la transition du premier ordre, la transition du type lambda ne se produit pas à une température constante, mais dans un intervalle de température $[T_a, T_b]$. En suivant le même raisonnement que dans le cas d'une transition du premier ordre [1], on obtient:

$$\Delta H_i = \int_T^{T_a} C_{p_{i,I}}^S \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} C_{p_i} \cdot dT + \int_{T_b}^{T_f} C_{p_{i,II}}^S \cdot dT + \Delta H_i^f + \int_{T_f}^T C_{p_i}^L \cdot dT \quad (II.21)$$

$$\Delta S_i = \int_T^{T_a} \frac{C_{p_{i,I}}^S}{T} \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_{p_i}}{T} \cdot dT + \int_{T_b}^{T_f} \frac{C_{p_{i,II}}^S}{T} \cdot dT + \Delta S_i^f + \int_{T_f}^T \frac{C_{p_i}^L}{T} \cdot dT \quad (II.22)$$

De même que, si on suppose que la variation de la capacité calorifique du composé i avec la température est la même avant et après la transition les relations (II.21) et (II.22) deviennent:

$$\Delta H_i = \int_T^{Tf} Cp_i^S \cdot dT + \int_{Ta}^{Tb} Cp_i \cdot dT - \int_{Ta}^{Tb} Cp_i^S \cdot dT + \Delta H_i^f - \int_T^{Tf} Cp_i^L \cdot dT \quad (II.23)$$

$$\Delta S_i = \int_T^{Tf} \frac{Cp_i^S}{T} \cdot dT + \int_{Ta}^{Tb} \frac{Cp_i}{T} \cdot dT - \int_{Ta}^{Tb} \frac{Cp_i^S}{T} \cdot dT + \Delta S_i^f - \int_T^{Tf} \frac{Cp_i^L}{T} \cdot dT \quad (II.24)$$

Dans le domaine de température $[Ta, Tb]$, Cp_i^S est assimilée à la chaleur spécifique de la ligne de base et sera notée Cp_B .

$$\text{En posant : } \Delta Cp_i = Cp_i^L - Cp_i^S \quad (II.25)$$

Les équations (II.24) et (II.25) deviennent:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \int_{Ta}^{Tb} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT - \int_T^{Tf} \Delta Cp_i \cdot dT \quad (II.26)$$

$$\text{Et } \Delta S_i = \Delta S_i^f + \int_{Ta}^{Tb} \frac{(Cp_i - Cp_B)}{T} \cdot dT - \int_T^{Tf} \frac{\Delta Cp_i}{T} \cdot dT \quad (II.27)$$

Ce qui nous donne:

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= \Delta H_i^f \cdot \left[1 - \frac{T}{Tf} \right] + T \cdot \Delta Cp_i \cdot \left[\ln \frac{Tf}{T} + 1 - \frac{Tf}{T} \right] \\ &\quad + \int_{Ta}^{Tb} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT - \int_{Ta}^{Tb} \frac{(Cp_i - Cp_B)}{T} \cdot dT \end{aligned} \quad (II.28)$$

En substituant la relation (II.28) dans la relation (II.3), on obtient l'équation d'équilibre liquide-solide d'un composé présentant une transition du type lambda.

$$\begin{aligned} \ln x_i &= \frac{\Delta H_i^f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{Tf} \right] + \frac{\Delta Cp_i}{R} \left[\ln \frac{T}{Tf} + \frac{Tf}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i \\ &\quad - \underbrace{\frac{1}{R} \int_{Ta}^{Tb} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT + \frac{1}{R} \int_{Ta}^{Tb} \frac{(Cp_i - Cp_B)}{T} \cdot dT}_{\lambda} \end{aligned} \quad (II.29)$$

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

$$\lambda = \frac{1}{R} \int_{Ta}^{Tb} (Cp_i - Cp_B) \cdot dT + \frac{1}{R} \int_{Ta}^{Tb} \frac{(Cp_i - Cp_B)}{T} \cdot dT \quad (II.30)$$

C'est-à-dire:

$$\lambda = \frac{\Delta H_p}{R} - \frac{\Delta S_p}{R} \quad (II.31)$$

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

II.2. Composés définis :

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

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

Le schéma générale de l'analyse thermodynamique de l'équilibre liquide-solide ne peut être appliqué dans ce cas qu'aux branches du liquidus correspondant à l'équilibre entre la solution et le solide constitué de A ou de B pur. En ce qui concerne le domaine des concentrations où existe le composé chimique, il convient d'appliquer le formalisme de la réaction chimique. Ainsi, pour calculer à partir du diagramme les coefficients d'activité de ces composés, il conviendra d'utiliser lors du traitement des données, uniquement les parties du diagramme situées au delà de l'existence du composé défini. Les systèmes considérés dans ce mémoire ne présentant pas des composés définis [1].

II.3. Notion de phase:

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

Un système hétérogène fermé contient deux ou plusieurs phases, chacune de composition uniforme. Chaque phase peut être considérée comme un système fermé homogène, quand le système entier est à l'état d'équilibre. A cet état, il n'existe pas de différence de potentiel engendrant des flux nets de matière ou d'énergie à travers les limites de la phase ; les équations thermodynamiques développées pour des systèmes homogènes fermés peuvent être appliquées pour chaque phase du système hétérogène considéré, si toutes les phases sont en équilibre et le calcul des propriétés thermodynamiques devrait être précédé par la détermination de l'état d'équilibre du système pour lequel il n'y a pas de changement dans les propriétés thermodynamiques : les variations d'entropie, de volume et du nombre de moles de chaque constituant sont ainsi nulles [14].

II.3.1. Définition de Gibbs:

Gibbs a défini un concept auquel il a attribué le nom de phase, en considérant des corps homogènes pouvant être formés d'un nombre quelconque de substances, il sera utile de disposer d'un terme qui se référera à la composition et à l'état thermodynamique de chacun de ces corps, sans considération ni de leur quantité, ni de leur forme. On a ainsi les différentes phases de la matière considérée en ayant les corps qui ne diffèrent que par leur quantité et leur forme comme des représentants de la même phase unique. Des phases qui peuvent exister les unes avec les autres (les surfaces de séparation étant planes dans un équilibre qui ne dépend pas des résistances passives aux échanges) seront dites phases coexistantes [1].

II.3.2. Règle des phases et variance d'un système:

C'est la loi qui relie la variance, le nombre de composés et le nombre de phases. Supposons que le système est composé d'un nombre P de phases dans lesquelles 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 [5].

$$u = P (N - 1) + 2 - N (P - 1) = N + 2 - P \quad \text{et} \quad u = N + 2 - P \quad (\text{II.32})$$

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:

$$u = N + 1 - P \quad (\text{II.33})$$

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:

$$u = N + 3 - P \quad (\text{II.34})$$

II.4. Etude thermodynamique des diagrammes d'équilibre solide-liquide:

II.4.1. Eutectique:

Un eutectique est un mélange de deux corps purs qui fond et se solidifie à température constante, contrairement aux mélanges habituels. Il se comporte en fait comme un corps pur du point de vue de la fusion. Sur un diagramme de phase, le liquidus présente un point de rebroussement qui touche le solidus [18].

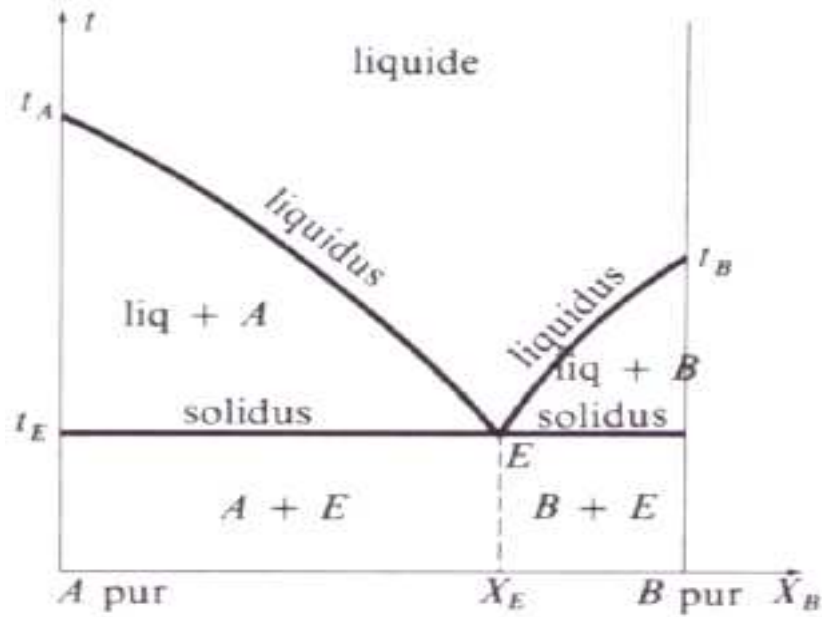


Figure II.3 : Diagramme de point eutectique E.

II.4.2. Cas d'un système à simple eutectique:

Les deux composés sont immiscibles à l'état solide, mais miscibles à l'état liquide la (figure II.4) suivant:

Au-dessus de la courbe du liquidus AEB, il n'existe que du liquide contrairement à courbe du solidus, CED, au-dessous de laquelle n'existe que du solide. Les parties limitées par les courbes ACE et BED correspondent aux régions du {cristal pur $\alpha(S_\alpha)$ + liquide} et {cristal pur $\beta(S_\beta)$ + liquide}. Au-dessous de la courbe CED, un mélange de solides S_α et S_β se forme: si une solution de composition M_{T_1} à la température T_1 est refroidie jusqu'à T_2 correspondant à la composition M_{T_2} , il en résultera la séparation du système pour donner deux phases: une phase liquide L et une autre solide S_β . La composition de chaque phase peut être déterminée en traçant une ligne horizontale FG moyennant la règle des moments. Si la solution est refroidie bien au-delà de la température T_2 , la composition de la phase liquide change le long de la courbe du liquidus EB, tandis que la composition de la phase solide reste invariante. Quand la température T_3 est atteinte, il y a apparition de la phase solide S_α [14].

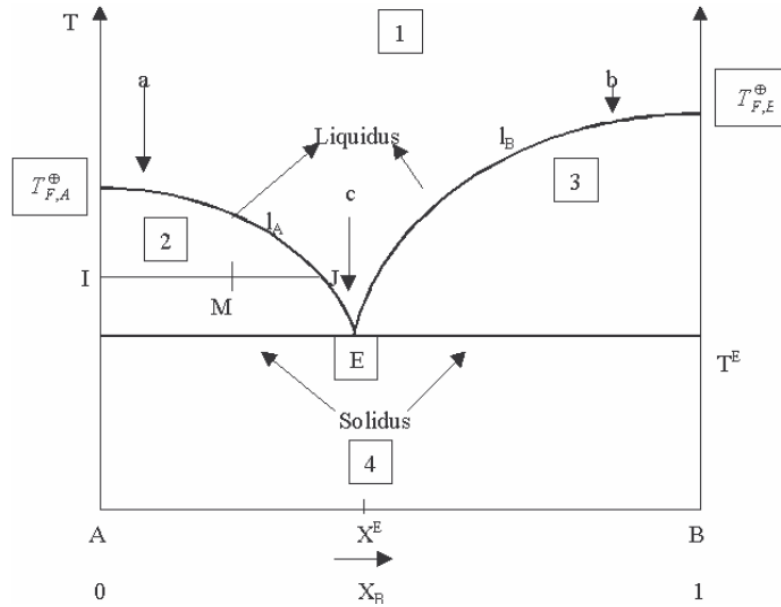


Figure II.4 : Diagramme de phases d'un système à eutectique simple [18].

II.4.3. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent :

C'est le cas de la fusion congruente AB (solide) $\rightarrow$ AB (liquide). Les deux corps A et B sont miscibles à l'état liquide mais par diminution de la température, il y a formation d'un composé solide V suivant la composition du liquide initial, puis la formation de deux solides non miscibles: A solide et V solide, ou encore B solide et V solide. Le diagramme résultant (Figure II.5) correspondra alors à la juxtaposition de deux diagrammes avec formation de deux eutectiques

E_1 et E_2 [14].

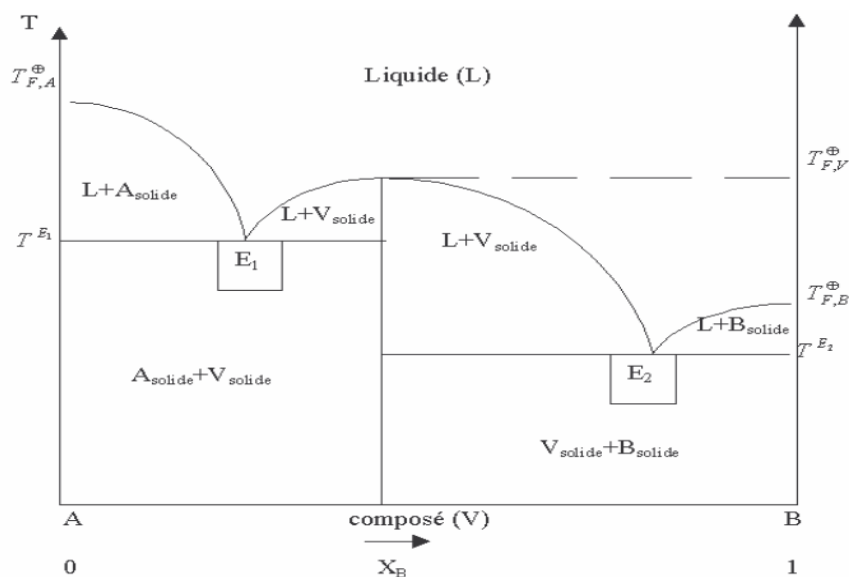


Figure II.5 : Diagramme un système eutectique avec formation d'un composé congruent [18].

II.4.4. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé non congruent :

Ce type de diagramme (Figure II.6) est rencontrée lorsque le composé intermédiaire V est si instable qu'il se décompose à une température T_p inférieure à son point de fusion, appelée aussi température péritectique [14].

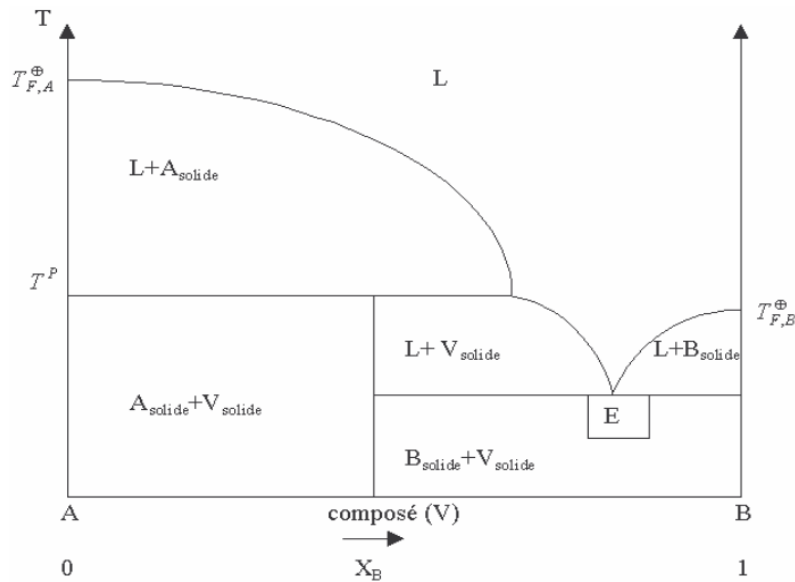


Figure II.6 : Diagramme un système eutectique avec formation d'un composé non congruent [18].

II.4.5. Autres types de diagrammes liquide-solide:

Les figures II.7 à II.10 illustrent d'autres types de diagrammes solide-liquide [18]:

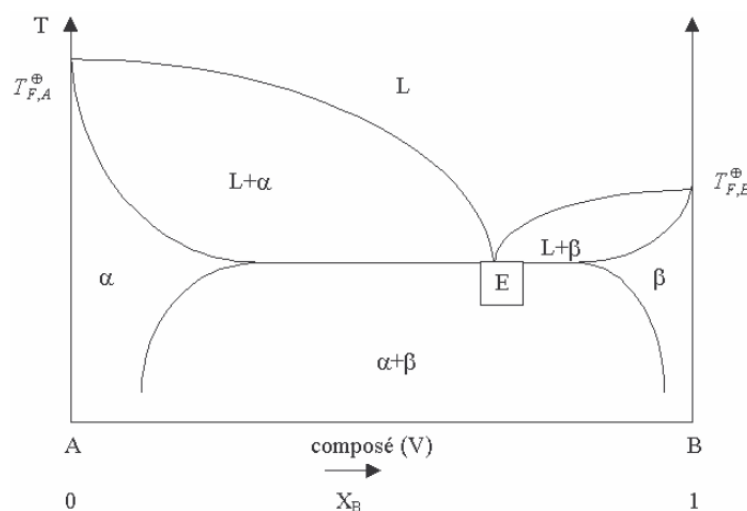


Figure II.7 : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et partielle à l'état solide (et ", solutions solides).

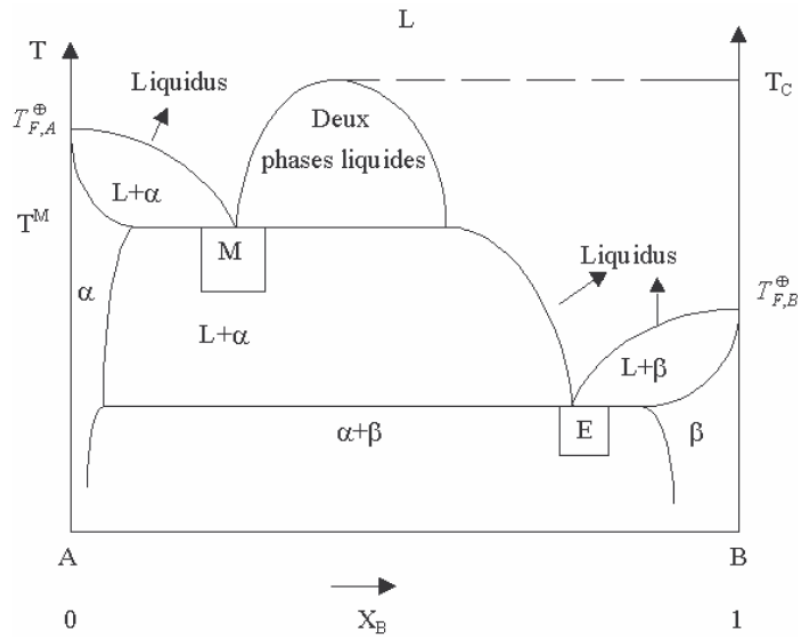


Figure II.8: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et à l'état

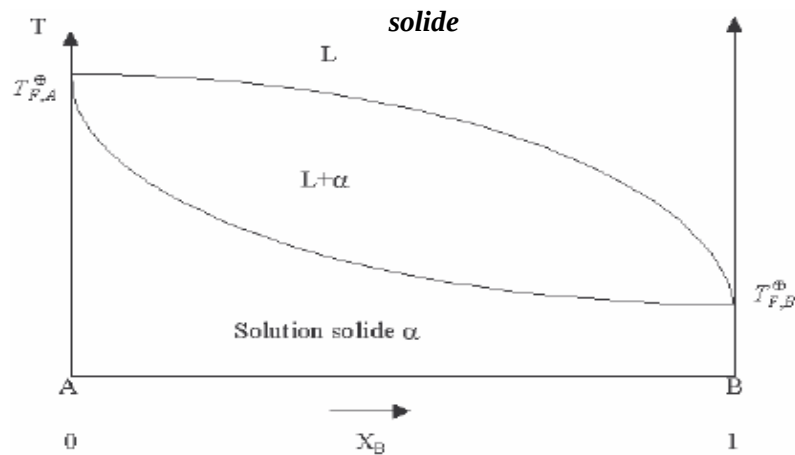


Figure II.9: Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide.

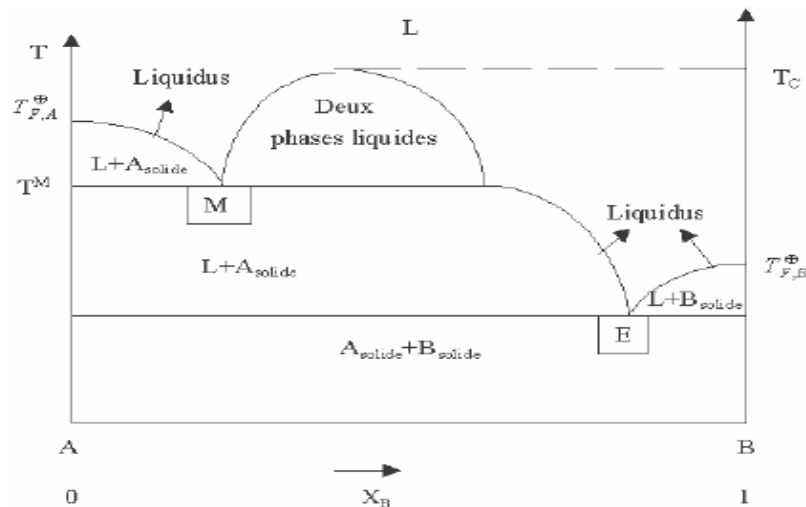


Figure II.10 : Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide.

II.4.6. Influence des transitions en phases solides sur les équilibres solide-liquide:

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

$$\mu_{li} + RT \ln a_i = \mu_{s\alpha i} \quad (\text{II.35})$$

μ_{li} est potentiel chimique du liquide pur surfondu et $\mu_{s\alpha i}$, le potentiel chimique du solide de forme cristalline α .

$$\text{Soit encore: } \ln a_i = \frac{(\mu_{s\alpha i} - \mu_{li})}{RT} = \frac{G_{\alpha i}^f}{RT} \quad (\text{II.36})$$

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

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = - \frac{H_{\alpha i}^f}{R T^2} \quad (\text{II.37})$$

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

$$\ln a_i = \int_{T_\alpha}^T - \frac{H_{\alpha i}^f}{R T^2} dT \quad (\text{II.38})$$

T_α est la température de fusion du corps qui cristallise dans sa forme stable α et $H_{\alpha i}^f$ sa variation d'enthalpie molaire lors de la transformation solide-liquide à la température T . Si v transitions sont possibles dans la phase solide à $T_B, \dots, T_\lambda, \dots, T_v$, la courbe de coexistence cristaux-solutions (équation II.38), devient pour une température où la forme μ est stable:

$$\ln a_i = \int_{T_\alpha}^{T_\beta} - \frac{H_{\alpha i}^f}{R T^2} dT + \sum_{\alpha=\beta} \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} - \frac{H_{\lambda i}^f}{R T^2} dT + \int_{T_\mu}^T - \frac{H_{\mu i}^f}{R T^2} dT \quad (\text{II.39})$$

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

$$H_{\lambda i}^f = H_{\lambda i}^{o f} + \int (Cp_{\lambda i}^s - Cp_i^l) dT \quad (\text{II.40})$$

Cp_i^l désigne la capacité calorifique molaire à pression constante du constituant qui cristallise et $Cp_{\lambda i}^s$ celle du même constituant dans l'état cristallin λ . Le coefficient d'activité à la température T du corps qui cristallise s'écrit:

$$\begin{aligned}
Ln\gamma_i = -Ln x_i + \int_{T_\alpha}^{T_\beta} \left(-\frac{H_{\alpha i}^{of}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\alpha}^{T_\beta} (Cp_{\alpha i}^s - Cp_i^l) dT}{RT^2} \right) dT \\
+ \sum_{\alpha=\beta}^{\mu-1} \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} \left(-\frac{H_{\lambda i}^{of}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} (Cp_{\lambda i}^s - Cp_i^l) dT}{RT^2} \right) dT \\
+ \int_{T_\mu}^T \left(-\frac{H_i^{of}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\mu}^T (Cp_{\mu i}^s - Cp_i^l) dT}{RT^2} \right) dT
\end{aligned} \quad (II.41)$$

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

$H_\lambda^{fT_{\lambda+1}}$: l'enthalpie de fusion à la température $T_{\lambda+1}$ du composé 1 sous sa forme λ , calculée par l'équation (II.40):

$$H_{\lambda+1}^{of} = H_{1\lambda \rightarrow \lambda+1}^{T_{\lambda+1}} + H_\lambda^{fT_{\lambda+1}} \quad (II.42)$$

II.5. Importance des diagrammes des phases:

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

Le Génie chimique actuellement est de plus en plus concerné non pas par la production à grande échelle des produits chimiques classiques, mais par la formulation et la production de nouveaux matériaux spécifiques et utilisables tout particulièrement en biotechnologie, en médecine et pharmacie, électronique et systèmes optiques, agro- alimentaire ou encore dans le domaine des matériaux énergétiques. La thermodynamique contribue au développement de ces secteurs porteurs et mobilisateurs [14].

CHAPITRE III

PROCESSUS DE CALCULE ET
MODELES DES COEFFICIENTS
D'ACTIVITE

Introduction

La détermination expérimentale des diagrammes de phases est une tâche longue et coûteuse. Ceci devient bien plus prononcé à mesure que le nombre des constituants augmente.

Cela justifie la modélisation de ces diagrammes de phases en tant que démarche importante axée sur un traitement thermodynamique nécessitant un effort important pour identifier des régimes de composition et de température, où néanmoins, le maximum d'informations est obtenu avec un strict minimum de données expérimentales. La modélisation des diagrammes entre phases se traduit par une construction, tout en s'appuyant sur des hypothèses, d'une image qui représentant certains aspects d'observations phénoménologiques réelles à travers quelques expériences dans les mélanges ; cette modélisation repose également sur la connaissance d'un certain nombre de propriétés thermodynamiques des corps purs et servant à la détermination des mesures thermodynamiques. Ainsi, la qualité des résultats est directement liée aux données des corps purs utilisées et aux modèles choisis pour représenter le comportement thermodynamique du système binaire à étudier.

III.1. Application des équations d'état aux mélanges

III.1.1. Les équations du viriel et de Van der Waals :

Une équation d'état est utilisée pour reproduire les propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges. En général, une équation d'état est développée à l'origine pour des substances pures sous la forme $f(P, v, x, T) = 0$.

x représente le vecteur composition (fraction molaire) et $x = 1$ pour un corps pur. Plusieurs équations empiriques ont été proposées, mais la seule qui reste fondée sur des bases théoriques solides est celle du viriel :

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (\text{III.1})$$

Les coefficients B, C, etc., sont appelés respectivement second, troisième, etc., coefficients du viriel et sont associés respectivement aux interactions, deux à deux, trois à trois, etc., dans le mélange. Pour un fluide pur, les coefficients du viriel ne dépendent que de la température. L'équation d'état cubique de Van der Waals est la première, depuis 1873, à fournir une description quantitative des deux phases vapeur et liquide et une prédiction de la transition entre phases : il est établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (\text{III.2})$$

$$p = RT/(v - b) \quad (\text{III.3})$$

Dans l'équation (III.3), le premier terme associé au covolume b caractérise la répulsion et le second associé à la pression interne, l'attraction [34].

III.1.2. Règles des mélanges :

Les équations d'état ont été développées initialement pour des fluides purs puis étendues pour les mélanges. Cette extension a nécessité l'introduction de règles de mélange permettant le calcul des paramètres de mélange en fonction de ceux des corps purs. La plus usuelle est sans doute la règle conventionnelle, dite règle de Van der Waals, qui permet de calculer les coefficients de mélange a_m et b_m , en utilisant les relations (III.4) et (III.5).

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{III.4})$$

$$b_m = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j (b_{ii} + b_{jj}) (1 - l_{ij}) \quad (\text{III.5})$$

k_{ij} et l_{ij} sont les paramètres d'interactions binaires ; ils expriment les forces d'interactions exercées entre les différents types de molécules i et j constituant le mélange. Ces paramètres doivent être régressés à partir de données expérimentales du binaire considéré. Généralement, l_{ij} est pris égal à zéro, ce qui permet d'écrire le second coefficient sous la forme :

$$b_m = \sum_i x_i b_{ii} \quad \text{et} \quad k_{ij} = k_{ji}, \quad k_{ii} = k_{jj} = 0 \quad (\text{III.6})$$

La mécanique statistique montre que le second coefficient B et le troisième coefficient C du viriel, ne dépendent que de la température. Dans le cas des mélanges, ils s'écrivent en fonction de la composition du mélange, sous la forme :

$$B = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T) \quad (\text{III.7})$$

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k C_{ijk}(T) \quad (\text{III.8})$$

En faisant un développement limité de l'équation de Van der Waals à base de (v/b) , nous pouvons la réécrire sous la forme :

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{1}{1+b/v} - \frac{a}{vRT} = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{b}{v}\right)^n - \frac{a}{vRT} \quad (\text{III.9})$$

Une simple identification avec l'équation du viriel [14] donnerait :

$$B(x_i, T) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T) = b - \frac{a}{RT} \quad (\text{III.10})$$

Ces règles de mélanges ne sont applicables qu'aux solutions présentant une déviation relativement faible par rapport à l'idéalité, car le développement limité effectué n'est valable qu'à faible densité. Cependant, ces règles de mélange sont actuellement les plus utilisées et pour des densités quelconques, du moment que la mécanique statistique ne procure pas encore suffisamment d'informations valides à densités élevées pour pouvoir vérifier la crédibilité des résultats obtenus. Liée aux équations d'état de type Van der Waals, cette règle de mélange classique ne doit s'appliquer qu'aux systèmes moléculaires (même domaine d'application que les équations d'état d'où elle dérive) ou dans le cas des solutions présentant une légère déviation par rapport à l'idéalité et qui peuvent être décrites par la théorie des solutions régulières. Cependant, la plupart des solutions à intérêt industriel sont polaires ou présentent une importante déviation par rapport à l'idéalité et sont généralement décrites par les modèles des coefficients d'activité. Dans cette optique, Vidal en 1978 puis Huron et Vidal en 1979 ont introduit une nouvelle génération de règles des mélanges combinant une équation d'état avec un modèle de coefficient d'activité [34].

III.2. Modélisation mathématique et modélisation physique

III.2.1. Modélisation mathématique :

Le terme modélisation mathématique réunit en fait, deux conceptions différentes mais complémentaires ; il s'agit d'une modélisation formelle [35] qui consiste à relier par des fonctions mathématiques, la réponse d'un système ou phénomène observé, aux sollicitations ou contraintes qu'on lui impose, sans que l'expérimentateur ne se soucie d'une interprétation de la forme de ces fonctions à travers l'analyse phénoménologique à l'intérieur du système considéré (cas de l'équation d'état des gaz parfaits).

III.2.2. Modélisation physique :

La modélisation physique se traduit par la construction d'un modèle à partir de briques élémentaires constituées de lois physiques, même si ces dernières sont issues d'une modélisation mathématique [35]. Ces lois ont un caractère suffisamment universel pour être présentes en nombre restreint. Les grandeurs issues du modèle sont reliées à d'autres grandeurs plus élémentaires (cas des modèles des coefficients d'activité).

III.3. Processus et modèles

III.3.1. Définition d'un processus :

Un processus est caractérisé par une ou plusieurs grandeurs de sortie, mesurables et qui constituent le résultat du processus et une ou plusieurs grandeurs d'entrée, ou facteurs, qui peuvent être de deux types : entrées sur lesquelles il est possible d'agir ou entrées de commande et celles sur lesquelles il n'est pas possible d'agir ou perturbations. Ces dernières peuvent être aléatoires ou déterministes, mesurables ou non mesurables [36].

III.3.2. Définition d'un modèle :

Un modèle est mathématique s'il représente les relations entre les entrées et les sorties d'un processus par des équations algébriques ; dans ce cas le modèle est statique. Si ces équations sont différentielles, le modèle est dynamique à temps continu. Si elles sont aux différences récurrentes, le modèle est dynamique à temps discret [36].

III.4. Intérêt de la modélisation :

Elle permet d'utiliser un modèle, soit pour simuler un processus à des fins pédagogiques, de conception assisté par ordinateur, etc. soit pour effectuer la synthèse d'une loi de commande tels le calcul de flux de procédés, l'optimisation, la prédiction ou l'identification [36].

III.5. Classification des modèles

III.5.1. Selon le mode de conception :

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

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

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

3.Modèle de la boîte grise : lorsque des connaissances exprimables sous forme d'équations sont disponibles mais insuffisantes pour construire un modèle de connaissances satisfaisant, nous

pouvons faire recours à une modélisation semi-physique qui prend en considération à la fois, les connaissances et les mesures à acquérir.

III.5.2. Selon l'utilisation :

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

1.Modèle de simulation (simulateur) : il est utilisé de manière indépendante du processus qui le représente ; il doit posséder un comportement aussi semblable que possible de ce processus.

De tels modèles sont utilisés pour valider la conception d'un système avant sa fabrication.

2.Modèle de prédication (prédicateur) : il est utilisé en parallèle avec le processus dont il est modèle. Il prédit la sortie du processus à une échelle de temps court devant les constantes de temps du processus. Du point de vue structure, les sorties (dites passives) mesurées sur le processus peuvent constituer des entrées du modèle. L'estimation des paramètres et l'utilisation du modèle peuvent être effectuées simultanément si nécessaire [36].

III.6. Code de calcul et modèle thermodynamique

III.6.1. Systèmes physiques :

Le calcul des équilibres entre phases pour un système à deux ou plusieurs constituants nécessite la minimisation de l'enthalpie libre totale de Gibbs, en considérant toutes les phases existantes et liées à ces équilibres.

$$G^{\varphi} = \sum_{i=1} n_i G_i^{\varphi} \quad (\text{III.11})$$

n_i est le nombre de moles, G_i^{φ} l'enthalpie libre partielle du constituant i dans la phase φ .

Une description thermodynamique d'un système exige l'attribution des fonctions thermodynamiques pour chaque phase en présence. Les contributions à l'enthalpie libre d'une phase φ sont représentées par la relation (III.12).

$$G^{\varphi} = G^0 + G^{ide} + G^{exc} \quad (\text{III.12})$$

Le premier terme, G^0 correspond à l'énergie de Gibbs de référence, le deuxième, G^{ide} , correspond à l'enthalpie du mélange pour une solution idéale et le troisième, G^{exc} , est le terme d'excès.

Depuis que Hildebrand (1924-1970) a présenté son modèle des solutions régulières pour décrire les interactions des différents éléments dans une solution aléatoire, plusieurs modèles ont été proposées concernant les phases déviant de cette régularité pour décrire l'enthalpie libre d'excès [37]. Pour les systèmes qui nous intéressent dans cette étude, à savoir les mélanges de composés organiques hydrocarbonés et les alcools, différents modèles plus ou moins empiriques ont été développés afin de permettre les calculs des variables d'état des phases en équilibre physique, en interpolant ou en extrapolant les données expérimentales disponibles.

Une particularité de ces modèles est qu'ils doivent satisfaire aux lois fondamentales de la thermodynamique, introduisant ainsi des équations de contraintes liant les différentes variables d'état et les paramètres à considérer [30].

III.6.2. Estimation de paramètres des modèles d'équilibre entre phases :

Les modèles thermodynamiques comportent un certain nombre de paramètres caractérisant chaque couple de substances présentes dans le mélange à étudier.

Ceux-ci doivent être estimés par la procédure d'identification paramétrique qui permet la meilleure reproduction des valeurs expérimentales des équilibres entre phases, en optimisant les paramètres d'interactions intervenant dans le modèle. La plupart de ces modèles thermodynamiques employés sont non linéaires, imparfaits et à réponses multiples ; il est illusoire d'espérer qu'ils puissent reproduire le comportement de tous les systèmes physicochimiques.

Il sera donc nécessaire d'accepter que certaines variables soient moins bien reproduites que d'autres et donner la latitude à la méthode d'optimisation des paramètres, de privilégier certaines classes au détriment d'autres. La procédure d'identification paramétrique sera donc toujours précédée d'une analyse des données expérimentales qui consistera en fait, en l'identification des variances dans les mesures expérimentales, mettant en évidence d'éventuelles erreurs systématiques. L'ajustement des paramètres se fera par la recherche de l'optimum d'une fonction dépendant des paramètres et de l'écart entre les mesures et les valeurs calculées par tel ou tel modèle. La recherche efficace de l'optimum implique la nécessité de trouver une solution des équations du modèle pour des valeurs des paramètres éloignées de leurs valeurs optimales. Ceci introduit un des problèmes de l'identification paramétrique (figure III.1).

Les variables mesurées lors de la détermination de l'équilibre liquide-vapeur d'un système binaire donné sont la température, la pression et la composition du liquide (fraction molaire de l'une des substances présentes dans le mélange). Cependant, l'analyse du degré de liberté d'un système à deux constituants en équilibre liquide-vapeur aboutit à l'imposition de deux des variables afin de permettre le calcul des deux autres variables. Le choix de ces deux variables indépendantes n'est pas arbitraire ; pour chaque type de problème, il existe un mode de calcul plus robuste que les autres. C'est à l'utilisateur que revient le choix des variables indépendantes pour ainsi permettre la résolution des équations d'équilibre, pour un domaine plus étendu des variations des paramètres considérés [38].

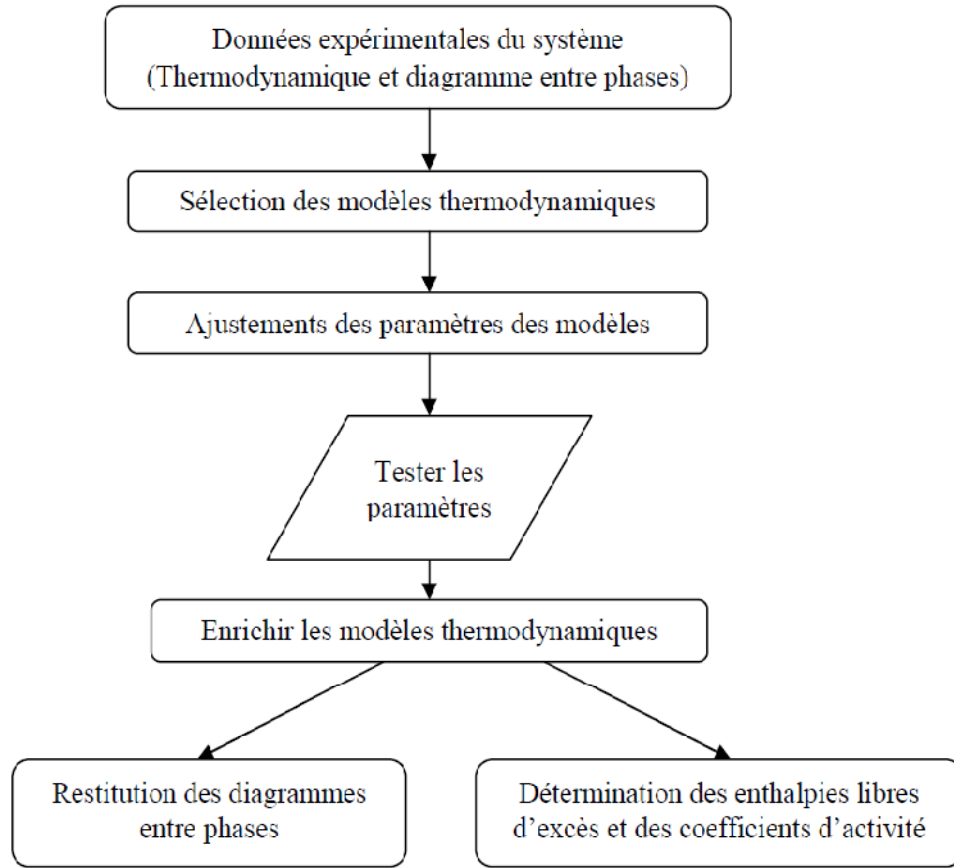


Figure III.1 : Estimation des paramètres dans les modèles d'équilibre entre phases.

III.6.3. Fonction objectif :

Le but de la procédure d'ajustement paramétrique est de minimiser la fonction de probabilité S dite également fonction objectif, avec des algorithmes appropriés ; cette fonction exprime l'écart entre les mesures et les valeurs calculées par le modèle.

L'équation (III.13) peut être utilisée dans le processus de minimisation, en tenant compte de l'exactitude des données obtenues et de la fiabilité des procédures expérimentales.

$$S = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{T_{\text{true},i} - T_{\text{exp},i}}{\sigma_T} \right)^2 + \left(\frac{P_{\text{true},i} - P_{\text{exp},i}}{\sigma_P} \right)^2 + \left(\frac{x_{\text{true},i} - x_{\text{exp},i}}{\sigma_x} \right)^2 + \left(\frac{y_{\text{true},i} - y_{\text{exp},i}}{\sigma_y} \right)^2 \right] \quad (\text{III.13})$$

n étant le nombre total de données expérimentales, $T_{\text{exp},i}$, $P_{\text{exp},i}$, $x_{\text{exp},i}$ et $y_{\text{exp},i}$ sont les valeurs obtenues expérimentalement, respectivement pour la température, la pression, la fraction molaire du liquide et la fraction molaire à l'état vapeur du composant i . Les paramètres à déterminer $T_{\text{true},i}$, $P_{\text{true},i}$, $x_{\text{true},i}$ et $y_{\text{true},i}$ sont les valeurs vraies des entités dont est constituée la relation (III.13). σ_T , σ_P , σ_x , σ_y sont les écarts types sur les quantités mesurées [39].

Dans le cas des modèles semi-prédictifs (tel NRTL, Non Random Two Liquids) et en utilisant des conditions d'équilibres appropriées et des équations conventionnelles donnant les coefficients d'activité γ et les enthalpies d'excès h^E , la corrélation des coefficients d'activité est possible au moyen de la fonction objectif, exprimée par les équations (III.14) et (III.15).

$$Fo_1 = \sum_j (\gamma_{1,cal} - \gamma_{1,exp} / \gamma_{1,cal})^2 \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (III.14)$$

$$Fo_2 = \sum_j (\gamma_{2,cal} - \gamma_{2,exp} / \gamma_{2,cal})^2 \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (III.15)$$

n représente le nombre de points expérimentaux, $\gamma_{1,cal}$, $\gamma_{2,cal}$, $\gamma_{1,exp}$ et $\gamma_{2,exp}$ représentent respectivement, les coefficients d'activité théoriques (calculés par le modèle) des composants 1, 2 et ceux obtenus expérimentalement [40]. La fonction objectif globale est définie par la somme des deux fonctions objectifs : $Fo = Fo_1 + Fo_2$ (III.16)

Dans les calculs d'optimisation, il existe plusieurs méthodes utilisées pour la minimisation de la fonction objectif ; parmi ces méthodes, la plus utilisée est celle du simplexe.

III.6.4. Méthode du simplexe :

Par définition, un simplexe est une figure géométrique formée de (p+1) points dans un espace à p dimensions. Chaque point est appelé un vertex et un simplexe est formé de (p+1) vertex. Pour deux facteurs, une séquence de trois essais choisis au hasard forme un simplexe :

D'un point de vue géométrique, la forme est triangulaire. Le système étudié peut être représenté par une surface de réponse continue, limitée à un domaine expérimental bien précis. Le démarrage de cette méthode consiste à effectuer un premier simplexe, choisi au hasard, qui permet de récolter une première séquence de résultats que l'on trie par ordre croissant. Pour faire progresser la recherche, on part du principe que l'optimum doit se situer à l'opposé de l'essai ayant donné le plus mauvais résultat. Si parmi plusieurs essais effectués à des niveaux différents, les réponses varient, il est logique de penser qu'en se déplaçant dans la direction opposée à l'essai ayant donné le plus mauvais résultat, la réponse sera améliorée et finalement, atteindre l'optimum, la vérification de l'hypothèse est ainsi établie. Cette méthode a débouché sur un algorithme proposé par Nelder et Mead en 1965 et dont la procédure repose sur onze points [31].

1. Choisir les bornes du domaine expérimental pour chaque facteur.
2. Choisir les niveaux des (p+1) essais qui forment le premier simplexe que l'on notera x_{ij} , avec i le numéro d'essai et j le numéro de facteur ($1 < i < p$).
3. Réaliser les essais et classer par ordre croissant les résultats trouvés.

4. Éliminer l'essai donnant le résultat le plus mauvais ; on notera m le vecteur colonne contenant les p coordonnées de ce point.

5. Calculer les coordonnées g_j du centre de gravité des p essais restants ; elles forment un vecteur g dont les valeurs sont obtenues selon l'équation (III.17).

$$g_j = \sum_{i=1}^p x_{ij} / p \quad (\text{III.17})$$

6. Calculer les nouvelles coordonnées (simplexe) pour un nouvel essai défini comme le point symétrique du point le plus mauvais par rapport au centre de gravité. Il est appelé point réfléchi R , le vecteur de ces coordonnées r s'obtient par la relation (III.18).

$$r = g + (g - m) \quad (\text{III.18})$$

7. Effectuer l'essai correspondant au point réfléchi.

8. Si le résultat observé est plus intéressant que le meilleur point du simplexe précédent, il conviendra de passer au point 11, sinon, on calcule un nouveau point réfléchi en éliminant le point le plus proche du plus mauvais.

9. Si un point est conservé dans $(p+1)$ simplexes, on refait la mesure pour vérifier si c'est un point aberrant, sinon on le définit comme l'optimum et on arrête la procédure.

10. Si une réponse observée sort des limites du domaine expérimental, on lui affecte une réponse très mauvaise afin de l'éliminer.

11. Définir un nouveau simplexe à partir des p anciens points conservés et du point réfléchi puis retourner à l'étape 3.

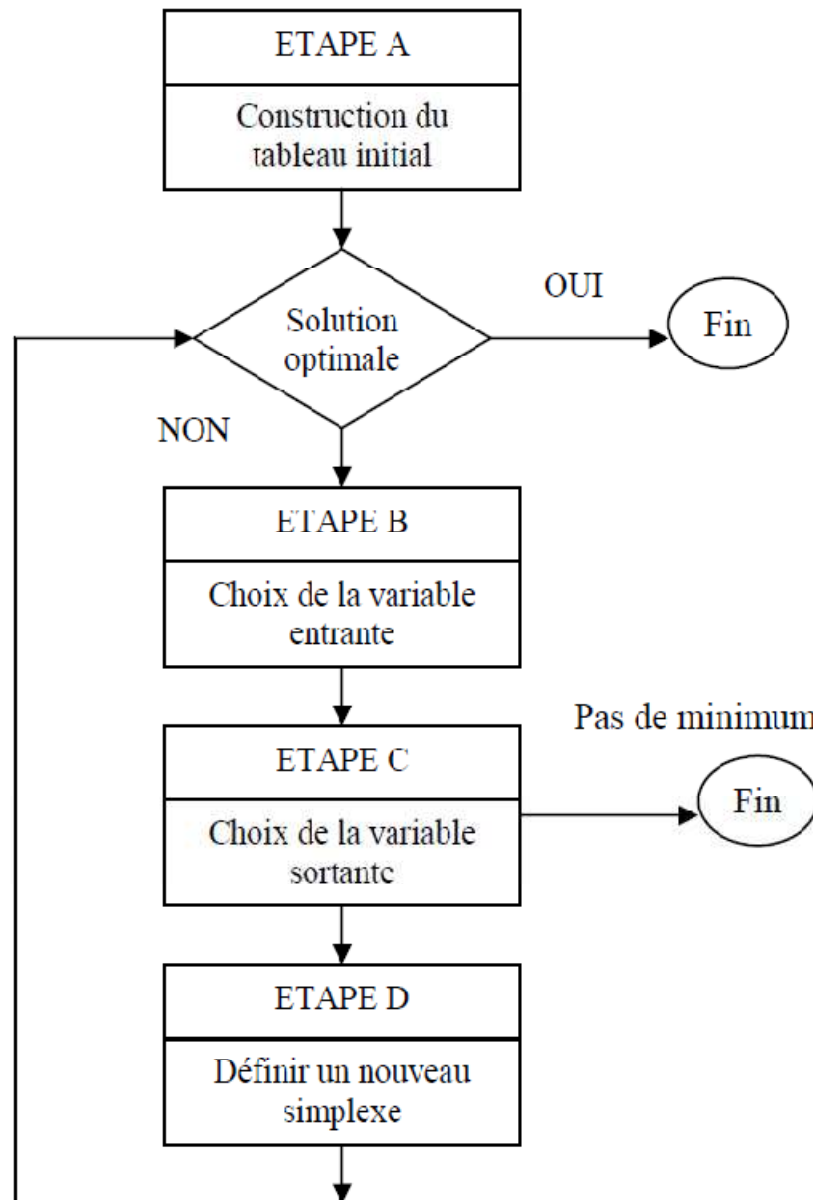


Figure III.2: Algorithme simplifié du simplexe (code de calcul utilisé).

III.7. Traitement thermodynamique et calcul des coefficients d'activité

Le calcul des coefficients d'activité peut se réaliser en utilisant deux méthodes. La première basée sur la combinaison entre les résultats expérimentaux permettant la construction de diagrammes d'équilibre et la condition d'équilibre, sachant que la modélisation d'un système physique repose sur la connaissance d'un certain nombre de propriétés des corps purs formant ce système. La deuxième méthode consiste à estimer ces coefficients d'activité à partir de modèles basés sur l'utilisation d'une expression de l'enthalpie libre d'excès parfaitement flexible et susceptible de représenter la variation de cette propriété avec la composition, quelque soit la complexité de cette variation.

Ainsi, on distingue deux types de modèles : modèles semi prédictifs basés sur la notion de la composition locale (équation de Wilson, NRTL, UNIQUAC) et modèles liés directement aux

contributions des groupes constituant chaque molécule lors du calcul de l'écart à l'idéalité des propriétés thermodynamiques caractérisant ces mélanges (UNIFAC, Réseau rigide, ASOG). Le choix d'un modèle thermodynamique est principalement dicté par le souci de validité dans le domaine opératoire considéré, de rigueur et de fiabilité.

III.7.1. Théorie de Flory et Huggins :

Dans le cas d'un mélange contenant des composés de volumes molaires très différents et même si ces composés sont de nature chimique semblable, on peut observer des déviations à l'idéalité non négligeables. Selon Vidal [16], Flory et Huggins en 1942 ont avancé que ces écarts à l'idéalité sont d'origine entropique. Si l'on considère un système binaire constitué de N_2 molécules d'un composé à haut poids moléculaire tel un polymère (dont la molécule est assimilable à une chaîne contenant P maillons) et N_1 molécules d'un composé de faible poids moléculaire (jouant le rôle de soluté), et conformément aux formalismes de la thermodynamique statistique, l'entropie d'excès, pour une mole, s'exprimera selon l'équation (III.19).

$$\frac{S^E}{R} = - \left(x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right) = - \left(x_1 \ln \frac{V_{m,1}}{V_m} + x_2 \ln \frac{V_{m,2}}{V_m} \right) \quad (\text{III.19})$$

$$V_m = x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2} \quad \text{et} \quad \phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \quad \phi_2 = \frac{p N_2}{N_2 + p N_2}$$

sont respectivement, les fractions volumétriques des composés 1 et 2.

En considérant un mélange à n constituants, il correspondra au terme entropique une composante de l'enthalpie libre d'excès :

$$G_{COMB}^E = -TS^E = RT \sum x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} = RT \sum x_i \ln \frac{V_{m,i}}{V_m} \quad (\text{III.20})$$

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{III.21})$$

Les expressions (III.20) et (III.21) permettent de déduire les coefficients d'activité :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} = \ln \frac{V_{m,i}}{V_m} + 1 - \frac{V_{m,i}}{V_m} \quad (\text{III.22})$$

III.7.2. Concept de la composition locale :

Le concept de la composition locale a été introduit par G.M. Wilson en 1964 et selon lequel à l'échelle microscopique, les molécules s'organisent en cellules dans lesquelles les compositions locales diffèrent, du fait des interactions à courte distance et des compositions globales dans le mélange [16]. Considérons un mélange binaire constitué par N_1 molécules en composé 1 et N_2 molécules en composé 2. Soient $x_{2,1}$ et $x_{1,1}$ les fractions molaires des constituants 1 et 2 respectivement, autour d'une molécule du constituant 1 et soient $x_{1,2}$ et $x_{2,2}$ les fractions molaires des constituants 1 et 2 respectivement, autour d'une molécule du constituant 2

($x_{1,1} + x_{2,1} = 1$ et $1 - x_{1,2} + x_{2,2} = 1$). La composition locale est reliée alors à la composition totale par un facteur de poids Ω_{ij} donné par :

$$x_{1,2} = \frac{x_2 \Omega_{21}}{x_1 + x_2 \Omega_{21}} \quad (\text{III.23})$$

$$x_{1,2} = \frac{x_1 \Omega_{12}}{x_1 \Omega_{12} + x_2} \quad (\text{III.24})$$

$$x_{1,1} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \Omega_{21}} \quad (\text{III.25})$$

$$x_{2,2} = \frac{x_2}{x_1 \Omega_{12} + x_2} \quad (\text{III.26})$$

Le bilan énergétique permet d'écrire la variation de l'énergie totale pour une mole du mélange considéré:

$$\Delta U = \frac{1}{2} \{ N_1 [z_1 \varepsilon_{11} - z'_1 (x_{1,1} \varepsilon_{1,1} + x_{2,1} \varepsilon_{2,1})] + N_2 [z_2 \varepsilon_{2,2} - z'_2 (x_{1,2} \varepsilon_{1,2} + x_{2,2} \varepsilon_{2,2})] \} \quad (\text{III.27})$$

$\varepsilon_{1,2}$ et $\varepsilon_{2,2}$ sont les énergies d'interactions entre les molécules 1 et 2 avant mélange.

z_1 et z_2 les nombres de coordinations (ou plus proches voisins) de 1 et 2 avant mélange. En revanche, $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{2,1}$ sont les énergies d'interactions entre ces molécules après mélange.

L'expression (III.27) présente un inconvénient en renfermant un nombre important de grandeurs inaccessibles expérimentalement ; des approximations sont de ce fait introduites dans l'évaluation des compositions locales avant de pouvoir établir la transition du bilan énergétique au calcul de l'enthalpie libre d'excès. Finalement, chacune de ces deux étapes déterminera un modèle empirique dont la performance se jugera par son pouvoir à mieux restituer des valeurs expérimentales [16]. En introduisant l'approximation $z'_1 = z_1$ et $z'_2 = z_2$, l'expression de l'énergie interne de mélange ou d'excès s'écrira pour une mole:

$$U^E = U^M = \frac{1}{2} N [z_1 x_1 x_{1,2} (\varepsilon_{2,1} - \varepsilon_{1,1}) + z_2 x_2 x_{1,2} (\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_{2,2})] \quad (\text{III.28})$$

Si le nombre de coordinations reste constant pour un mélange donné ($z_1 = z_2 = z$), en substituant les équations (III.23) et (III.24), nous pouvons reformuler l'expression de l'énergie d'excès :

$$U^E = \frac{Nz}{2} \left[\frac{x_1 x_2 \Omega_{21} (\varepsilon_{2,1} - \varepsilon_{1,1})}{x_1 + x_2 \Omega_{21}} + \frac{x_2 x_1 \Omega_{12} (\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_{2,2})}{x_1 \Omega_{12} + x_2} \right] \quad (\text{III.29})$$

et $F / RT = U / RT - S / R$ permet d'établir les relations (III.30) et (III.31).

$$T \left(\frac{\partial (\frac{F}{RT})}{\partial T} \right)_v = \frac{T}{RT} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v - \frac{TU}{RT^2} - \frac{T}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_V}{R} - \frac{U}{RT} - \frac{T}{R} \frac{C_V}{T} = - \frac{U}{RT} \quad (\text{III.30})$$

$$\frac{F^E}{RT} = \int - \frac{U^E}{RT} - \frac{dT}{T} + C \quad (\text{III.31})$$

C étant une constante d'intégration. L'enthalpie libre d'excès est ainsi déduite directement en supposant le volume d'excès nul et en intégrant la relation (III.31).

III.7.3. Modèles semi prédictifs :

Les modèles que nous aurons à tester (équation de Wilson, modèles NRTL et UNIQUAC) sont dits semi prédictifs ou empiriques et sont susceptibles de représenter tout particulièrement l'enthalpie libre d'excès en fonction de la concentration et à température constante, pour des mélanges liquides non idéaux. Ces modèles sont le plus souvent employés, précis, s'adaptent aux mélanges multi-composants et n'exigent que des paramètres relatifs aux systèmes binaires pouvant être ajustés à partir de données expérimentales.

III.7.3.1. Modèle de Wilson :

En tenant compte du concept de la composition locale et de la théorie de Flory, Wilson en 1964 a introduit [42] l'approximation de la dépendance de la température du terme Ω_{ij} . Le paramètre de Wilson utilisé dans la littérature [43] est Λ_{ji} , mais il est relié directement à Ω_{ij} :

$$\Omega_{ij} = \Lambda_{ij} = \frac{V_{m,i}}{V_{m,j}} \exp \left(\frac{-N z_j (\varepsilon_{i,j} - \varepsilon_{j,j})}{2RT} \right) = \frac{V_{m,i}}{V_{m,j}} \exp \left(\frac{-A_{ji}}{RT} \right) \quad (\text{III.32})$$

Si l'on tient compte de $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$, et $A_{ij} = A_{ji}$, $\varepsilon_{i,j} = \varepsilon_{j,i}$ et en supposant que $z_j = 2$ l'intégration de la relation (III.31) donne pour un mélange binaire :

$$\frac{F^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2) + C \quad (\text{III.33})$$

Wilson a supposé que la constante d'intégration C est nulle ; la manière la plus cohérente d'interpréter le terme $\frac{F^E}{RT}$ est de le séparer en une partie énergétique, dite partie résiduelle $(\frac{F^E}{RT})^{\text{RES}}$ et une autre partie liée à la taille et la forme, dite partie combinatoire $(\frac{F^E}{RT})^{\text{COMB}}$. La partie résiduelle tend vers zéro quand $\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_{2,2} = 0$ et $\varepsilon_{2,1} - \varepsilon_{1,1} = 0$. Un raisonnement mathématique harmonieux permet d'écrire la relation III.34a.

$$(\frac{F^E}{RT})^{\text{RES}} = -x_1 \ln(\phi_1 + \phi_2 \exp(-\frac{A_{12}}{RT})) - x_2 \ln(\phi_1 \exp(-\frac{A_{21}}{RT}) + \phi_2) \quad (\text{III.34a})$$

Ainsi, la partie combinatoire sera identique à l'équation de Flory [31] :

$$(\frac{F^E}{RT})^{\text{COMB}} = x_1 \ln(\frac{\phi_1}{x_1}) + x_2 \ln(\frac{\phi_2}{x_2}) \quad (\text{III.34b})$$

Une supposition simplificatrice convenable permet d'écrire $G^E = F^E$ et l'extension de l'équation (III.33) pour un mélange multi-constituants nous donnera les relations (III.35a) et (III.35b).

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_j x_j \ln(\sum_i x_i \Lambda_{ji}) \implies \frac{G^E}{RT} = - \frac{1}{n} \sum_j n_j \ln(\sum_i \frac{n_i \Lambda_{ji}}{n}) \quad (\text{III.35a})$$

$$\frac{G^E}{RT} = - [\sum_j n_j \ln(\sum_i n_i \Lambda_{ji}) - n \ln(n)] \quad (\text{III.35b})$$

En tenant compte de la relation mathématique $(\frac{\partial(n \ln n)}{\partial n_k})_{T,P,n_{i,i} \neq j} = \ln n + 1$, la différentiation de l'expression (III.35a) nous permet de déterminer le coefficient d'activité, en considérant la sommation sum de l'équation (III.35b).

$$(\frac{\partial(sum)}{\partial n_k})_{T,P,i,j \neq k} = -\ln(\sum_i n_i \Lambda_{ki}) - \sum_i \frac{n_j \Lambda_{jk}}{\sum_i n_i \Lambda_{ji}} \quad (III.35c)$$

En combinant les deux équations (III.35b) et (III.35c), nous pouvons écrire la relation (III.36a).

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln(\sum_i x_i \Lambda_{ki}) - \sum_i \frac{x_j \Lambda_{jk}}{\sum_i x_i \Lambda_{ji}} \quad (III.36a)$$

Pour un mélange binaire, les coefficients d'activité selon Wilson sont donnés par les équations (III.36b) et (III.36c):

$$\ln \gamma_1 = 1 - \ln(x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12}) - \frac{x_1 \Lambda_{11}}{x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22}} \quad (III.36b)$$

$$\ln \gamma_2 = 1 - \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22}) - \frac{x_1 \Lambda_{12}}{x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{x_2 \Lambda_{22}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22}} \quad (III.36c)$$

En notant $1 - \Lambda_{11} = \Lambda_{22} =$ et en tenant de l'équation (III.25), nous pouvons écrire :

$$1 - \frac{x_1}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} = x_{21} = \frac{x_2 \Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} \quad (III.37a)$$

L'expression (III.37a) en la réarrangeant, est aisément simplifiable pour obtenir les relations (III.37b) et (III.37c), simples d'utilisation afin de calculer γ_1 et γ_2 .

$$\ln \gamma_1 = \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (III.37b)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right] \quad (III.37c)$$

$$\text{Avec } \Lambda_{12} = \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} \exp\left(-\frac{A_{12}}{RT}\right) \quad \text{et} \quad \Lambda_{21} = \frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} \exp\left(-\frac{A_{21}}{RT}\right) \quad (III.38)$$

L'équation de Wilson permet d'obtenir des résultats satisfaisants pour un grand nombre de systèmes polaires et apolaires dans le cas des équilibres liquide-vapeur et liquide-solide ; cette équation permet en outre un meilleur lissage de résultats expérimentaux avec une excellente précision. Cependant, son seul inconvénient est son incapacité à représenter les zones de démixtion liquide-liquide.

III.7.3.2. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids) :

Le modèle NRTL proposé par Prausnitz et Renon en 1968, est également fondé sur le concept de la composition locale. Il permet de bien représenter le comportement de mélanges divers, même fortement non-idéaux ou présentant des lacunes de miscibilité. De plus, il permet de prédire de façon relativement fiable, le comportement des systèmes multiconstituants à partir de l'ajustement de paramètres sur les seules données expérimentales.

L'expression (III.28) de l'énergie interne de mélange est dans ce contexte considérée. Les expressions générales de l'enthalpie libre d'excès et des coefficients d'activité sont données par les relations (III.39) et (III.40).

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ji} \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{Ki}} \quad (\text{III.39})$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_l G_{li} x_l} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_l G_{li} x_l} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_l G_{lj} x_l} \right] \quad (\text{III.40})$$

$$\text{où } \tau_{ij} = \left(\frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \right) \text{ et } g_{ji} = g_{ij}, \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (\text{III.41})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji}) \quad \text{et} \quad \alpha_{ij} \neq \alpha_{ji} \quad (\text{III.42})$$

g_{ji} i-j, est un paramètre de l'enthalpie libre dans le cas des interactions pour la liaison i-j, Le paramètre α_{ij} caractérise la répartition non aléatoire des molécules j autour de la molécule i et prend aléatoirement des valeurs comprises entre 0.20 et 0.47, selon les systèmes binaires considérés. Dans notre cas, il sera considéré. Pour un mélange binaire, les expressions de l'enthalpie libre d'excès G_E et des coefficients d'activité s'écriront :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{12} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (\text{III.43})$$

$$\ln \gamma_1 = x^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (\text{III.44})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (\text{III.45})$$

Le modèle NRTL contient pour chaque système binaire, deux paramètres sur les données expérimentales : τ_{12} , τ_{21} .

III.7.4. Modèles prédictifs :

Une théorie est dite prédictive si elle permet la détermination de la lois de variation de l'enthalpie libre d'excès (coefficient d'activité) avec la composition de la solution d'une part, et que, d'autre part, les paramètres entrant dans les expressions ainsi établie peuvent être calculés à partir des caractéristiques des corps purs. [44] Les modèles prédictifs de coefficients d'activité les plus connus sont UNIFAC (UNIQUE Functional group Activity Coefficient) de Fredenslund et al. [45] ou ASOG (Analytical Solution Of Groups) de Derr et Deal [46].

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

disponible pour déterminer les coefficients d'interactions binaires nécessaires dans l'application des modèles classiques. [30]

III.7.4.1. Structure du modèle UNIFAC :

Le modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) représente l'extension du modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) au concept des solutions de groupes. Il a été établi en 1975 par Fredenslund et al., pour traiter de façon prédictive les solutions liquides non électrolytiques ayant un comportement fortement non idéal. Le modèle UNIFAC possède la même structure que le modèle UNIQUAC et comprend également deux termes, combinatoire et résiduelle:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)^C + \ln(\gamma_i)^R \quad (\text{III.46})$$

III.7.4.1.1. Partie combinatoire :

Elle représente la contribution qui exprime la différence de taille et de forme des constituants du mélange et repose sur la théorie de Flory et Huggins. Le calcul est basé sur l'expression de Stavermann-Guggenheim pour laquelle un type de correction a été appliqué :

$$g_{comb}^E = RT \left[\sum x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \right] \quad (\text{III.47})$$

Il s'agit de la même expression que dans le modèle UNIQUAC et ne nécessite que les paramètres q_i et r_i de la structure des molécules, mais dans la méthode UNIFAC, ces paramètres sont calculés par la méthode de contribution de groupes. L'expression des coefficients d'activité est donnée par les équations:

$$\ln(\gamma_i^C) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (\text{III.48})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \text{ avec } z = 10 \quad (\text{III.49})$$

Donc :

$$\ln(\gamma_i^C) = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 5q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{III.50})$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (\text{III.51})$$

ϕ_i et θ_i représentent respectivement, les fractions moléculaires de surface et de volume des constituants :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j x_j q_j} \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{III.52})$$

q_i et r_i désignent les paramètres moléculaires correspondants. Ils sont déterminés pour chaque molécule en décomposant celle-ci en groupements fonctionnels (à titre d'exemple, la molécule d'éthanol est décomposée en groupes CH_3 , CH_2 et OH). Chaque groupe k est caractérisé par deux paramètres relatifs au volume (R_k) et à la surface (Q_k), occupés dans la solution. r_i et q_i sont calculés par la relation:

$$q_i = \sum_k V_{k,i} Q_k \quad r_i = \sum_k V_{k,i} R_k \quad (\text{III.53})$$

Les paramètres R_k et Q_k sont calculés à partir des volumes et des surfaces définis par Van der Waals [36].

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \cdot 10^9} \quad (\text{III.54})$$

V_{wk} (cm^3/mol) et A_{wk} (cm^2/mol) sont respectivement, les volumes et les aires de Van der Waals. Ils sont calculés à partir du rayon du groupe exprimé en Angströms dans un état cristallin à zéro Kelvin. Cette donnée est disponible dans les travaux de Bondi pour la plupart des groupes composant les molécules organiques. Les facteurs de normalisation 15.17 et $2.5 \cdot 10^9$ sont définis comme étant le volume et l'aire d'un groupe CH_2 dans une molécule de Polyéthylène. Ils permettent de ramener les paramètres R_k et Q_k à des valeurs qui sont proches de l'unité si le groupe en question est structuellement semblable à un groupement CH_2 . Les coefficients R_k , Q_k et r_i , q_i , sont par conséquent, des paramètres adimensionnels.

III.7.4.1.2. Partie résiduelle :

Elle est liée aux interactions entre groupes, d'où le terme résiduel est estimé en substituant à la notion de mélange de composés chimiques, la notion de "solution de groupes".

Ainsi, dans un mélange contenant une mole de n-octacosane et une mole de naphthalène, le n-octacosane apportera 2 moles de CH_3 , 26 moles de CH_2 et le naphthalène, il contribuera par 8 moles de A CH et 2 moles de AC. La composition molaire de la solution de groupes est donc de 2/38 pour les groupes CH_3 , 26/38 pour les groupes CH_2 , 8/38 pour les groupes A CH et enfin, de 2/38 pour les groupes AC. Les constituants eux mêmes seront considérés comme des 'solutions de groupes particulières', la composition du n-octacosane étant de 2/28 pour les groupes CH_3 , 26/28 pour les groupes CH_2 et celle de naphthalène, de 2/10 pour les groupes AC et 8/10 pour ACH. Ces solutions de groupes ne sont pas idéales et chaque groupe k est caractérisé par sa fraction molaire X_k et son coefficient d'activité Γ_k . Les coefficients d'activité résiduels des constituants eux-mêmes, γ_i leur sont liés par l'expression :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k V_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{III.55})$$

La sommation sur k est effectuée pour tous les groupes fonctionnels présents en solution; Γ_k est le coefficient d'activité résiduel du groupe k et $\Gamma_k^{(i)}$, le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence ne contenant que des molécules de type i. Le terme $\Gamma_k^{(i)}$ est indispensable pour satisfaire la condition de normalisation $\gamma_i^R=1$ quand $x_i=1$. La partie résiduelle du coefficient d'activité d'un groupement fonctionnel k s'écrit, selon une expression similaire à l'équation correspondante établie dans le UNIQUAC:

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln(\sum_m \theta_m \psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}}] \quad (\text{III.56})$$

Où, θ_m représente la fraction de surface du groupe k dans le mélange:

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (\text{III.57})$$

Avec :

$$X_m = \frac{\sum_j x_j V_m^{(j)}}{\sum_j x_j \sum_n V_n^{(i)}} \quad (\text{III.58})$$

Le calcul de la fraction molaire du groupe m dans la solution considérée (X_m) tient compte, par l'intermédiaire du terme $V_m^{(i)}$, de toutes les molécules j dans lesquelles le groupe m est présent. De la même façon, le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence $\Gamma_k^{(i)}$ est calculé en utilisant les équations (III.56) à (III.58). $\psi_{k,l}$ définit le paramètre d'interaction entre groupes selon l'expression (III.59). Les facteurs de Boltzmann ψ_{nm} expriment la dépendance des paramètres d'interaction a_{mn} avec la température, d'où les interactions énergétiques existantes entre les groupes m et n dans la solution:

$$\psi_{mn} = \exp\left(\frac{-(u_{mn}-u_{nm})}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-a_{mn}}{RT}\right) \quad (\text{III.59})$$

Les paramètres d'interaction a_{nm} et a_{mn} sont calculés à partir des énergies d'interaction u_{nm} , u_{nn} et u_{mm} . Il est à noter que $u_{nm} = u_{mn}$ et que $a_{nm} \neq a_{mn}$. Ces paramètres sont déterminés par identification, en ajustant le modèle à des données expérimentales relatives à des systèmes binaires ou ternaires.

III.7.4.2. Le modèle UNIFAC, entre applications et limites :

L'application du modèle UNIFAC demeure en général spécifique aux solutions non électrolytiques et non polymériques, à des pressions faibles ou moyennes allant de 10 à 15 atmosphères et à des températures entre 275 et 425 K. Malgré ces limites, le modèle original connaît une large gamme d'applications. De nombreux auteurs ont mis en application le modèle UNIFAC pour le calcul de

propriétés thermodynamiques qui interviennent dans des opérations telles que la distillation, l'adsorption, et l'extraction et ce, dans le cas des calculs d'équilibres (liquide-vapeur, liquide-liquide, solide-liquide), la détermination des activités dans les solutions de polymères, la détermination de la pression de vapeur des composés purs, la détermination de l'influence du solvant sur le taux de réaction, la détermination du point éclair (flash) des mélanges de solvants et enfin, la détermination des solubilités des gaz.

De nombreuses comparaisons ont été élaborées en utilisant des données expérimentales pour divers mélanges ; il a été ainsi montré que le modèle UNIFAC s'appliquait mal au calcul des ELV. Des auteurs tels Kikic, ont montré que les résultats obtenus par le calcul des coefficients d'activité à dilution infinie sont dans la majorité des cas, pas satisfaisants et particulièrement pour les systèmes ayant des molécules de tailles différentes.

Le modèle UNIFAC original est ainsi également incapable de calculer les enthalpies de mélange, donc une mauvaise représentation de la dépendance de la température dans l'énergie d'excès de Gibbs.

III.7.4.3. Modifications du modèle UNIFAC :

Un point essentiel a été considéré dans ces modifications: l'effet de proximité. En 1983, Kehiaian a montré la relation liant la constitution d'un groupe et l'effet de proximité. Les paramètres énergétiques d'interactions de groupes ont une valeur constante; elle est indépendante de la nature des composés seulement si les groupes présents, sont dans l'environnement intramoléculaire. La majorité des environnements sont constitués de chaînes de segments d'hydrocarbures aliphatiques (groupes CH_2 et CH_3). La proximité de deux ou de plusieurs groupes identiques ou différents dans la molécule, change les paramètres énergétiques. Si l'on considère deux groupes polaires sur le même atome de carbone ou sur l'atome adjacent, ces derniers n'auront pas les mêmes propriétés, comme dans le cas où ils étaient séparés par plusieurs atomes de carbone. Si par exemple, le glycol est défini comme étant constitué de deux groupes d'alcools adjacents, on constate une large déviation entre les résultats expérimentaux représentant les propriétés des phases et ceux calculés par les modèles statistiques. Dans cet exemple particulier, le problème a été solutionné par l'ajout d'un nouveau groupe glycol.

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

III.7.4.3.1. Modification de Larsen (modèle de Lyngby) :

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

$$\ln(\gamma_i^c) = \ln\left(\frac{\omega_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\omega_i}{x_i} \quad (\text{III.60})$$

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 :

$$w_i = \frac{x_i r_i^{p_i}}{\sum_j x_j r_j^{p_i}} \quad (\text{III.61})$$

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

$$w_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{III.62})$$

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

$$a_{nm} = a_{nm,1} + a_{nm,2}(T - T_0) + a_{nm,3}\left(T \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + T - T_0\right) \quad (\text{III.63})$$

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm,1} + a_{nm,2}(T - T_0) + a_{nm,3}\left(T \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + T - T_0\right)}{T}\right) \quad (\text{III.64})$$

Dans ces expressions, T_0 est fixée à 298.15 K. La relation (III.63) a été établie en considérant que le terme a_{nm} est relié à une fonction d'intégration de Gibbs:

$$\Delta g_{nm} = a_{nm} k \quad (\text{III.65})$$

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

$$\ln \Gamma_k = \frac{Z}{2} Q_k \left[1 - \ln\left(\sum_m \theta_m \psi_{mk}\right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (\text{III.66})$$

$$\theta_m = \frac{x_m \frac{Z}{2} Q_m}{\sum_n x_n \frac{Z}{2} Q_n} \quad (\text{III.67})$$

Après simplification, la relation (III.67) nous rapproche de l'équation (III.57).

$$\text{D'où : } \frac{Z}{2} Q_m = \frac{A_{wm}}{2.510^9} \quad (\text{III.68})$$

III.7.4.3.2. Modification de Weidlich et Gmehling (modèle de Dortmund) :

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

$$\ln(\gamma_i^c) = \ln\left(\frac{\omega_i'}{x_i}\right) + 1 - \frac{\omega_i'}{x_i} - 5q_i \left(\ln\left(\frac{\theta_i}{\theta_i'}\right) - \frac{\theta_i}{\theta_i'} + 1 \right) \quad (\text{III.69})$$

Avec

$$\omega_i' = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (\text{III.70})$$

Les auteurs ont introduit une relation donnant les paramètres d'interaction groupe à groupe, en fonction de la température, suivant une équation polynomiale de degré 2. L'équation (III.59) devient:

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm,1} + a_{nm,2}T + a_{nm,3}T^2}{T}\right) \quad (\text{III.71})$$

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

III.7.4.4. Modèle du réseau rigide :

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

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

$$\ln(\gamma_i^c) = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (\text{III.72})$$

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

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{III.73})$$

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

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

$$\Phi_i = \frac{r_i^{2/3} x_i}{\sum_j r_j^{2/3} x_j} \quad (\text{III.74})$$

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

$$\ln \gamma_i^R = q_i \cdot (1 - \xi_i)^2 \cdot \left(\frac{g_{12}}{RT}\right) \quad (\text{III.75})$$

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

$$\xi_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{III.76})$$

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

$$g_{1,2} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2}) (\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st} \quad (\text{III.77})$$

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

$$\alpha_s = \frac{q_{si}}{q_i} \quad \text{tel que : } x = s, t \quad (\text{III.78})$$

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

$$\alpha_s = \alpha_{s1} \cdot \xi_1 + \alpha_{s2} \cdot \xi_2 \quad (\text{III.79})$$

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

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = C_{st,1} + C_{st,2} \left[\frac{T^\circ}{T} - 1 \right] \quad (\text{III.80})$$

T° est la température de référence, elle est égale à 298.15 K. Les deux constantes exprimées dans les relations (III.81) et (III. 82) désignent les coefficients énergétiques d'inter-échange pour le contact.

$$C_{st,1} = \frac{g_{st}^0}{RT^0} \quad (\text{III.81})$$

$$C_{st,2} = \frac{h_{st}^0}{RT^0} \quad (\text{III.82})$$

III.7.4.5. Grandeurs d'excès et contributions de groupes :

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

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

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i (\ln(\gamma_i)^c + \ln(\gamma_i)^R) \quad (\text{III.83})$$

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

$$\left(\frac{\partial(G^E/T)}{\partial T} \right)_{p,x} = - \frac{H^E}{T^2} \quad (\text{III.84})$$

La dépendance de l'enthalpie d'excès avec la température montre que seul le terme résiduel intervient dans le calcul de cette grandeur d'excès [30].

III.7.4.6. Modèle ASOG :

Introduit par Wilson en 1962 et par Derr et Deal en 1969, cette méthode a été développée par Kojima et Tochigi en 1979 puis par Tochigi et al. en 1981 [16].

On applique l'expression générale des coefficients d'activité (III.46) qui vient d'être présentée ainsi que la relation (III.54) pour le calcul du terme résiduel.

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

$$\ln \gamma_i^{COMB} = \ln \frac{V_i}{\sum_j V_j x_j} + 1 - \frac{V_i}{\sum_i V_i x_i} \quad (III.85)$$

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

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_{l=1}^{ng} a_k^l X_l \right) - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l a_l^k}{\sum_{m=1}^{ng} a_l^m X_m} \quad (III.86)$$

X représente la fraction de groupe l dans le mélange :

$$X_l = \frac{\sum_j x_j V_l^j}{\sum_j x_j \sum_k V_k^j} \quad (III.87)$$

V_l^i désigne le nombre de groupes l dans le constituant i . Comme le montre l'équation (III.72), les paramètres d'interactions entre groupes a_k^l dépendent de la température.

$$\ln a_k^l = m_k^l + \frac{n_k^l}{T} \quad (III.88)$$

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

Partie Pratique

CHAPITRE IV

Résultats, Interprétation Et Discussion

Introduction

Ce type de traitement est adapté pour décrire le comportement de systèmes chimiques qui donnent lieu à des interactions complexes de types associations chimiques ou polaires. Par ailleurs, il ne doit être utilisé que dans des zones de pression relativement basses. En effet, le caractère hétérogène de ce traitement thermodynamique est incompatible avec la continuité effective qui existe à haute pression, entre la phase vapeur et la phase liquide. Puisque l'applicabilité concerne la zone des basses pressions, il est possible dans la plupart des cas, d'appliquer également l'équation des gaz parfaits à la phase vapeur. Un aspect intéressant de ce traitement est sa flexibilité. En effet, il est possible d'adapter non seulement le modèle de description de la phase liquide mais également, l'équation d'état pour la phase vapeur.

La compréhension des équilibres de phases est cruciale pour étudier les procédés mettant en jeu des systèmes physico-chimiques en mélange, puisque ces procédés reposent pour la plupart, sur les propriétés de solubilisation des 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 mises en jeu et par la nature des mélanges traités qui comportent souvent des composés polaires (en plus des conditions de pression élevée dans le cas des fluides supercritiques où le comportement de ces derniers avec les solutés peut être complexe et l'acquisition de données expérimentales d'équilibres à hautes pressions est fastidieuse et onéreuse). 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.

L'utilisation de méthodes d'estimation de propriétés physico-chimiques, de calcul des propriétés thermodynamiques des fluides réels et d'équilibres entre phases, doit s'accompagner de précautions multiples. De nombreuses limitations ou contraintes peuvent contre-indiquer leur application. De plus, en fonction de la nature des produits ou des domaines de température et de pression, une méthode sera plus ou moins précise qu'une autre. Il est toujours regrettable qu'un calcul soit interrompu par le manque de propriétés physico-chimiques ou thermodynamiques. Le plus souvent une valeur estimée est suffisante dès lors que l'ordre de grandeur est correct et qu'elle se situe au même niveau que celles des autres produits présents. Avant de se lancer dans l'estimation systématique de toutes les propriétés nécessaires, une phase de recherche bibliographique est toujours utile. Une base d'informations aussi minime soit-elle, servira de guide dans le processus d'estimation et comme support pour l'estimation des propriétés en découlant. En

général, pour chaque propriété nous trouvons dans la littérature plusieurs méthodes d'estimation. Or il est clair que leurs auteurs ont travaillé dans un domaine précis ; nous pouvons citer le cas de la pétrochimie où les méthodes développées seront alors utilisables essentiellement pour les HC.

IV.1.Mélanges étudiés:

Le choix des systèmes étudiés est dicté d'une part, par la disponibilité des données dans la littérature et d'autre part, par le souhait de contribuer à l'étude de l'influence de ces systèmes complexes sur l'applicabilité du modèle considéré. Les propriétés de changement de phases des corps purs considérés dans ce travail, sont consignées dans le Tableau (IV.1) Les systèmes binaires considérés pour les solubilités sont :

Tableau IV.1: les systèmes binaires étudiés

1) Pyrène	(1)	+	<i>n</i> -octadecane	(2)	[2]
2) Biphényl	(1)	+	<i>n</i> -octadecane	(2)	[1]
3) Naphtalène	(1)	+	<i>n</i> -eicosane	(2)	[4]
4) Dibenzofurane	(1)	+	<i>n</i> -eicosane	(2)	[5]
5) Biphényl	(1)	+	<i>n</i> -eicosane	(2)	[1]
6) Naphtalène	(1)	+	<i>n</i> -tetracosane	(2)	[7]
7) Dibenzofurane	(1)	+	<i>n</i> -tetracosane	(2)	[7]
8) Biphynyl	(1)	+	<i>n</i> -tetracosane	(2)	[7]
9) Naphtalène	(1)	+	<i>n</i> -pentacosane	(2)	[4]
10) Dibenzofurane	(1)	+	<i>n</i> -pentacosane	(2)	[5]
11) Biphynyl	(1)	+	<i>n</i> -pentacosane	(2)	[1]
12) Pyrène	(1)	+	<i>n</i> -triacontane	(2)	[2]
13) Biphynyl	(1)	+	<i>n</i> -triacontane	(2)	[1]

Représente le tableau précédent les systèmes binaires étudiés et donne des résultats de valeur purs.

IV.2. Estimation des coefficients d'activité:

Les coefficients d'activité des différents systèmes traités sont calculés à partir de l'équation d'équilibre solide-liquide [8] :

$$\ln \gamma_i = -\frac{\Delta_{fus} H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fus}} \right) - \ln x_i \quad i = 1, 2 \quad (IV.1)$$

γ_1 et γ_2 sont respectivement, les coefficients d'activité des constituants 1 et 2, formant le mélange liquide. Ces coefficients d'activité sont dans notre travail, estimés à partir d'un modèle statistique, en l'occurrence les deux versions du modèle UNIFAC de Larsen (1987) et de Gmehling et al. (1987). Les paramètres géométriques et les paramètres d'interaction énergétiques utilisés sont rapportés en Annexe2.

Les programmes informatiques élaborés permettent d'une part (voir Algorithme de calcul ci-après), d'effectuer des calculs simples sur les coefficients d'activité en considérant les paramètres d'interactions énergétiques originaux de Gmehling, puis de Larsen. On procède par la suite, à des estimations de ces paramètres en considérant les familles d'interactions entre différents groupes constituant les molécules étudiées. Une fois les nouveaux paramètres d'interaction obtenus, nous présenterons les différentes valeurs des écarts quadratiques moyens des coefficients d'activité.

Pour chaque coefficient d'activité, l'écart quadratique moyen σ_i , de l'ajustement sur γ_i , est calculé en considérant n points expérimentaux, par la relation:

$$\sigma_i = \left[\frac{1}{n} \cdot \sum \left| \frac{\gamma_{i,exp} - \gamma_{i,cal}}{\gamma_{i,exp}} \right|^2 \right]^{1/2} \cdot 100 \quad (IV.2)$$

Les écarts σ_i obtenus à partir de l'équation (IV.2) sont donnés dans le tableau (IV.3) sur l'ensemble des systèmes étudiés, en utilisant les deux versions du modèle UNIFAC.

IV.4. Estimation des paramètres d'interactions énergétiques:

L'estimation de nouvelles valeurs des paramètres d'interactions est effectuée en utilisant la méthode du simplexe de Nelder et Mead (1965), en minimisant des fonctions objectifs. Pour les solubilités (calcul sur γ_1 et γ_2), la minimisation s'effectue sur les deux fonctions F1 et F2 [48]:

$$F0_1 = \left[\frac{1}{n} \cdot \sum_j \left(\frac{\gamma_{1,exp}^j - \gamma_{1,exp}^j}{\gamma_{1,exp}^j} \right)^2 \right] \quad (IV.3)$$

$$F0_2 = \left[\frac{1}{n} \cdot \sum_j \left(\frac{\gamma_{2,exp}^j - \gamma_{2,exp}^1}{\gamma_{2,exp}^1} \right)^2 \right] \quad (IV.4)$$

n étant le nombre total de points recensés pour l'ensemble des systèmes étudiés (210 points). Le calcul est effectué selon l'algorithme ci-après, résumant le programme de calcul des solubilités.

L'organigramme ci-après présente les principales étapes pour la minimisation de la fonction objectif.

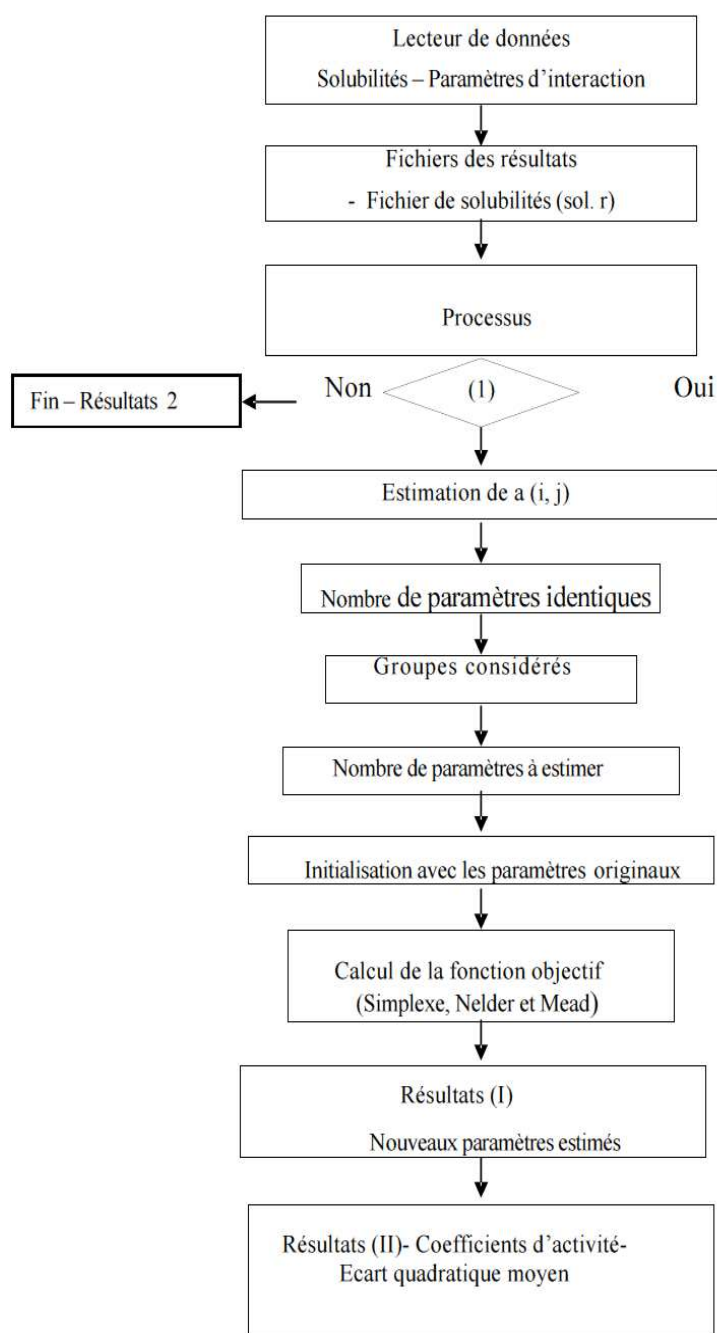


Figure IV.1. Organigramme résumant le programme de calcul des solubilités.

IV.4. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés:

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

Tableau VI.2: Caractéristiques thermodynamiques des substances pures étudiées.

Substance	T _f /K	$\Delta H_f/\text{J mol}^{-1}$	T _{tr} /K	$\Delta H_{tr}/\text{J mol}^{-1}$
Biphényl	342.17 ^a	19.029 ^a	-	-
	342.10 ^k	18.536 ^k		
<i>n</i> -octadecane	300.32 ^a	65.329 ^a	-	
	300.40 ^b	61.705 ^b		
	301.10 ⁱ	60.100 ⁱ		
<i>n</i> -eicosane	309.93 ^a	67.455 ^a	-	-
	310.00 ^c	69.880 ^c		
	311.60 ^e	69.030 ^e		
	309.70 ⁱ	68.100 ⁱ		
<i>n</i> -tetracosane	324.18 ^a	49.598 ^a	321.49 ^a	27.391 ^a
	324.45 ^f	55.508 ^f	320.380 ^f	31.184 ^f
	323.75 ^g	54.840 ^g	321.25 ^g	31.270 ^g
	324.10 ^h	59.305 ^h	321.03 ^h	33.176 ^h
<i>n</i> -pentacosane	327.12 ^a	51.230 ^a	318.75 ^a	27.340 ^a
	326.00 ^c	54.040 ^c	319.30 ^c	24.430 ^c
	325.92 ^e	55.530 ^e	309.00 ^e ; 312.90 ^e	23.900 ^e ; 1.070 ^e
<i>n</i> -triacontane	338.04 ^a	70.126 ^a	331.22 ^a	36.475 ^a
	338.11 ^b	67.072 ^b	-	-
	-	-	335.25 ^j	37.489 ^j
pyrene	442.7 ^b	17.313 ^b	-	-

Naphtalene	354.69 ^e	19.55 ^e	-	-
Dibenzofurane	355.2 ^c	17.64 ^c	-	-
	355.20 ^b	18.60 ^b	-	-
	355.10 ^h	19.405 ^h	-	-

a : BOUDOUH ET al.[1] , b : Mahmoud el al [2], c : Mahmoud 2000[4], d : Domanska 2001[5], e : Khimeche 2006[3], f : Benziane 2012[7], g : Kniaz 1991[8], h : Hafsaoui 2007[6], i : Mondieig, Rajabalee, 2004[9], j : J.C.Company, 1973[10], k : D. Cabaleiro, 2014[11].

IV.5. Caractéristiques des constituants étudiés:

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

IV.5.1. Les alcanes normaux:

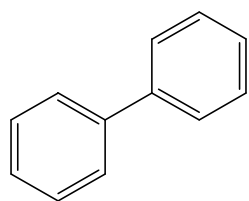
Ces alcanes sont des hydrocarbures (formés uniquement de carbone et d'hydrogène) de formule générale (C_nH_{2n+2}). Ils appartiennent à la série aliphatique, c'est-à-dire que leur squelette carboné ne comporte pas d'enchaînement cyclique. Ils sont saturés, car leur structure ne présente que des liaisons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

Une propriété remarquable des alcanes linéaires est la variation de leur température de fusion en fonction de la condensation en carbone de la chaîne: pour les premiers termes et jusqu'en C_{18} , l'alcanes à nombre pair d'atomes de carbone fond à quelques dizaines de degrés plus haut que son homologue immédiatement inférieur à nombre impair de carbone. L'explication de cette absence de monotonie des points de fusion de ces alcanes se trouve dans la conformation des chaînes

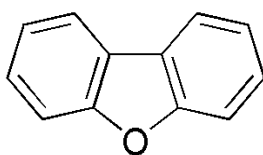
carbonées qui, étant en zigzag, s'arrangent mieux dans le réseau cristallin (donc fondent plus haut) lorsque les groupes méthyle terminaux (n pair) sont en opposition, par suite d'une augmentation des forces intermoléculaires d'association. Les températures d'ébullition, par contre, qui ne sont pas soumises dans l'état liquide et l'état gazeux, aux mêmes interactions spécifiques, suivent une évolution monotone en fonction de la condensation en carbone. Les isomères ramifiés bouillent plus bas que les linéaires. Insolubles dans l'eau, les alcanes sont eux-mêmes de bons solvants lipophiles.

IV.5.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP):

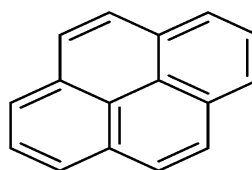
Les HAP sont formés d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés; on en distingue des non polaires constitués de carbone et d'hydrogène et des polaires ayant dans leur structure également des atomes de soufre, d'oxygène ou d'azote. La stabilité de ces molécules dépend de l'arrangement des cycles (angulaires, linéaires ou groupés) et de leur polarité. Dans notre cas, nous avons considéré des aromatique tels que le Biphényl, le dibenzofurane, le pyrène, et le naphtalène figure (IV.3), avec le découpage (**annexe 2**) de cette molécule en carbones aromatiques et aliphatiques.



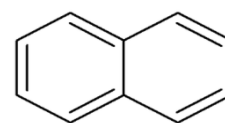
Biphényl



Dibenzofurane



Pyrène



Naphtalène

Figure IV.2: Structure des aromatique étudiés

IV.6. Evolution des compositions eutectiques:

Les molécules considérées sont subdivisées en différents groupes selon la méthode établie sur le tableau (A.2) (Annexe 1); ce découpage dépend du modèle prédictif proposé par les auteurs dans ses deux versions [6, 7]. Sauf que pour le groupe ACO dans le DBF et faisant défaut dans les tables publiées par les auteurs, les paramètres géométriques utilisés sont estimés en le substituant par le groupement CH-O.

Tableau IV.3: Evolution des compositions eutectiques des systèmes considérés

Système binaire			X_E	T_E
Pyrène	+	n-octadecane	0.0504	300.00
Biphényl	+	n-octadecane	0.0990	299.39
Naphtalène	+	n-eicosane	0.3490	308.30
Dibenzofurane	+	n-eicosane	0.2499	308.50
Biphényl	+	n-eicosane	0.4490	330.21
Naphtalène	+	n-tetracosane	0.4010	317.38
Dibenzofurane	+	n-tetracosane	0.2980	319.34
Biphényl	+	n-tetracosane	0.2817	321.34
Naphtalène	+	n-pentacosane	0.4500	318.60
Dibenzofurane	+	n-pentacosane	0.3015	321.10
Biphényl	+	n-pentacosane	0.3497	320.62
Pyrène	+	n-triacontane	0.1504	338.02
Biphényl	+	n-triacontane	0.4490	330.21

Tableau (IV.3) montre que l'évolution des températures eutectiques est proportionnelle à la composition eutectique de chaque système considéré (mélange symétrique apolaire-apolaire ou asymétrique en l'occurrence un non polaire avec un polaire), mais tout en tenant compte de la structure des molécules en présence.

Par conséquence, on a sélectionné les équilibres liquide-solide des systèmes formés du Biphényl en solution dans le n-C18, n-C20, n-C24, n-C25 et n-C30 pour le traitement thermodynamique.

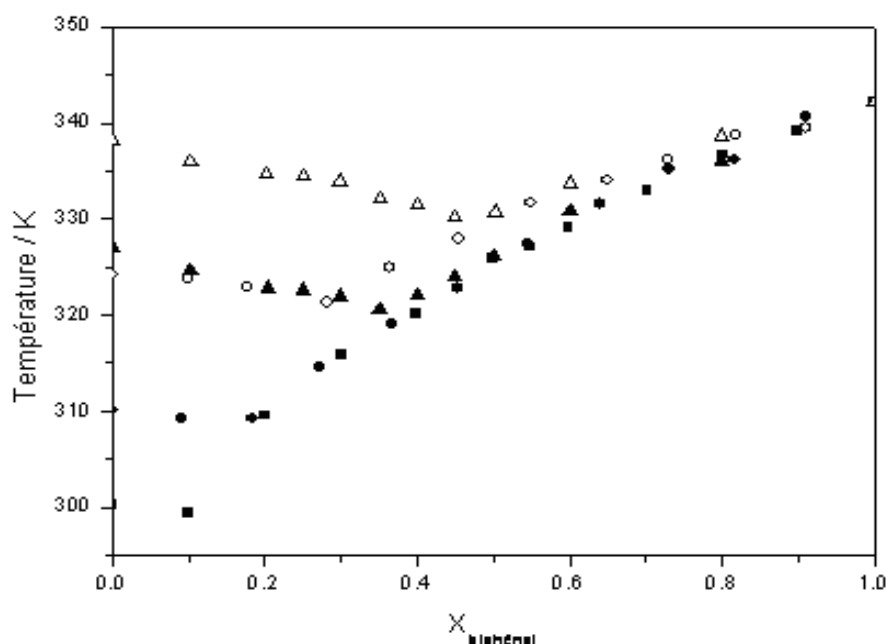


Figure IV.3 : Diagramme de solubilité du Biphényle en solution dans un n-alcane

■ n-C18, ● n-C20, ○ n-C24, ▲ n-C25, △ n-C30

Tous les systèmes donnent des diagrammes à eutectique simple. Les températures eutectiques sont légèrement inférieures à la température de fusion de l'alcane. Globalement, l'abaissement eutectique de la température se place dans une gamme de plusieurs Kelvin. Cependant, les concentrations eutectiques varient régulièrement avec la longueur de la chaîne aliphatique. La figure (IV.3) illustre cette évolution, pour la série homologue étudiée.

Dans le domaine proche de la concentration eutectique, la température évolue dans un intervalle allant de 300 à 340 K. Ceci pour le même aromatique en solution dans des n-alcanes dont le nombre d'atomes de carbone varie entre 18 et 30.

La figure (IV.4) montre l'évolution de la fraction eutectique x_E de l'aromatique en fonction de la longueur de la chaîne du normal alcane présent dans le mélange. Plus la chaîne est longue, plus x_E est importante.

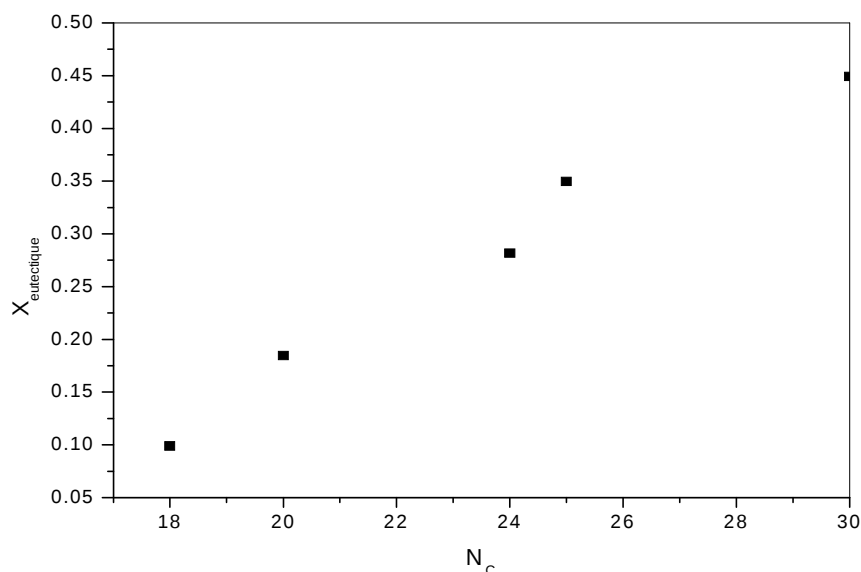


Figure IV.4 : Evolution de la composition en aromatique du point eutectique, x_E , en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, N_c .

IV.7. Traitement thermodynamique des systèmes sélectionnés {Biphényl+n-alcane}:

Les paramètres d'interaction entre les groupes "carbone aromatique" et "carbone aliphatique" des modèles UNIFAC et du réseau rigide, ont été réajustés de manière à représenter correctement les propriétés thermodynamiques des systèmes {Biphényl + n-alcane}. A cet effet, nous avons utilisé la totalité des données de solubilités des cinq systèmes binaires mesurés. Les valeurs des paramètres géométriques, volumes et surfaces relatifs des groupements fonctionnels sont données dans l'**annexe 2**.

Dans le cas du **modèle UNIFAC**, les paramètres ont été ajustés sur les données d'équilibre liquide-solide. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau(IV.4) Les paramètres d'interactions énergétiques sont pris en compte. Cependant, l'ajustement simultané des deux paramètres a_{12} et a_{21} est superflu. Cette observation a été confirmée pour tous les systèmes considérés.

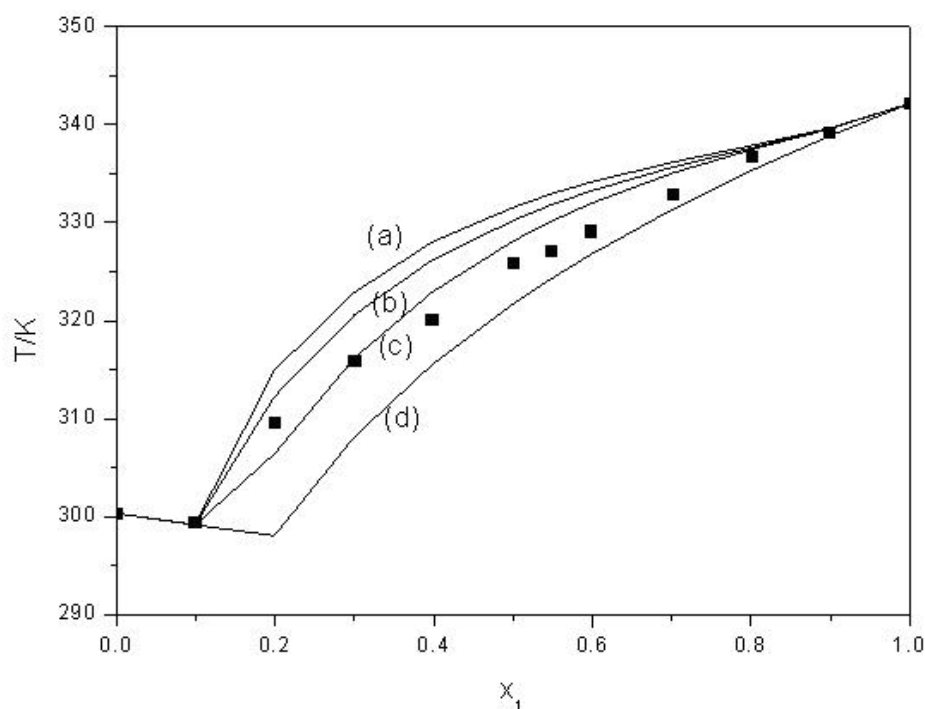
Tableau IV.4: Prédiction des solubilités avec les modèles UNIFAC, $\Delta\gamma_1$ dans le cas des mélanges riches en Biphényl et $\Delta\gamma_2$ dans le cas des mélanges riches en n-alcane.

Système	Larsen et al.			
	Paramètres originaux		a_{12} réajusté et a_{21} selon les auteurs	
	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)
Biphényl (1) + n C18 (2)	14.1390	1.3573	5.5661	1.4449
Biphényl (1) + n C20 (2)	14.2186	6.7944	4.9080	7.0178
Biphényl (1) + n C24 (2)	2.7879	9.4960	7.7178	9.8818
Biphényl (1) + n C25 (2)	13.5815	2.5724	2.9266	3.0083
Biphényl (1) + n C30 (2)	1.3411	2.9536	7.4644	2.7902
Système	Gmehling et al.			
	Paramètres originaux		a_{12} réajusté et a_{21} selon les auteurs	
	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)
Biphényl (1) + n C18 (2)	19.8024	1.2816	6.4578	1.4166
Biphényl (1) + n C20 (2)	18.3991	6.6336	5.2284	6.9759
Biphényl (1) + n C24 (2)	3.3900	9.3144	8.7146	9.9035
Biphényl (1) + n C25 (2)	15.2706	2.4532	1.8106	3.0635
Biphényl (1) + n C30 (2)	0.9865	3.0335	1.0364	2.8828

Tableau IV.5: Paramètres d'interactions "carbone aromatique-carbone aliphatique" ajustés sur les données de solubilités des systèmes {Biphényl + n-alcane}

Méthode de Larsen et al.		Méthode de Weidlich et Gmehling	
Paramètres originaux		Paramètres originaux	
$a_{12} = 62.88 \text{ K}$	$a_{12} = 46.17 \text{ K}$	$a_{12} = 114.2 \text{ K}$	$a_{12} = 93.32 \text{ K}$
$a_{21} = -1.447 \text{ K}$		$a_{21} = 16.07 \text{ K}$	

Sur la figure (IV.4) sont représentées les solubilités du système {Biphényl + n-octadécane} avec les deux versions du modèle UNIFAC. Les résultats obtenus montrent que ce système est considérablement non idéal et que les déviations à la courbe de solubilité idéale sont positives (valeur positive des logarithmes des coefficients d'activité). Les estimations données par le modèle de Gmehling se situent sensiblement au dessus des valeurs expérimentales.



- (a): Modèle UNIFAC version Gmehling et al. (paramètres des auteurs)
 (b): Modèle UNIFAC version Larsen et al. (paramètres des auteurs)
 (c): Modèle UNIFAC version Larsen et al, avec $a_{12} = 46.17$ K (valeur réajustée)
 (d): Modèle de la solution idéale.

Figure IV.5: Equilibre solide-liquide du système Biphényl (1) + n-octadécane (2)

La courbe (d) montre bien que ce type de système s'éloigne de l'idéalité. Les courbes (a) et (b) permettent de conclure que la version de Larsen restitue mieux les solubilités relativement à celle de Gmehling. La courbe (c) montre que l'ajustement d'un seul paramètre est suffisant pour améliorer la représentation des solubilités.

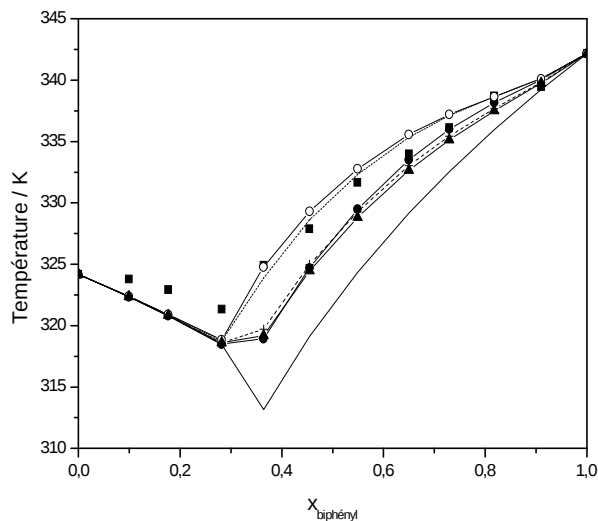


Figure IV.6 : ESL du système Biphényle (1) + n-C24.

■ points exp, -●-●- réseau rigide, ---- Larsen original, ---+--- Larsen réajusté, -○-○- Gmehling original, -Δ-Δ- Gmehling réajusté, __ solution idéale.

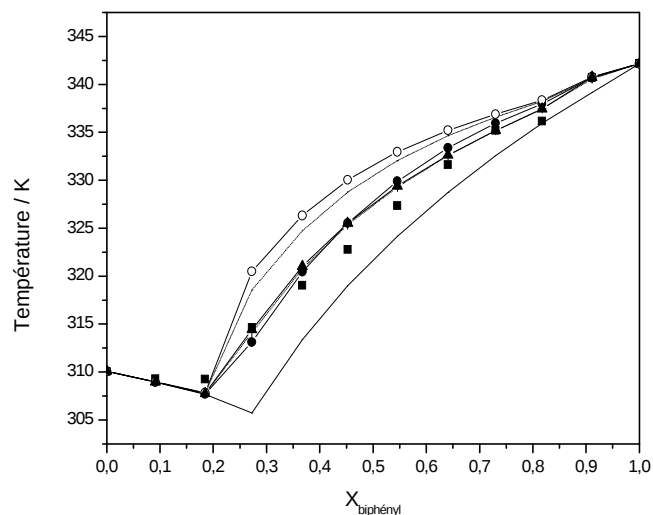


Figure IV.7 : ELS du Biphényle (1) + n-C20

■ points exp, -●-●- réseau rigide, ---- Larsen original, ---+--- Larsen réajusté, -○-○- Gmehling original, -Δ-Δ- Gmehling réajusté, __ solution idéale

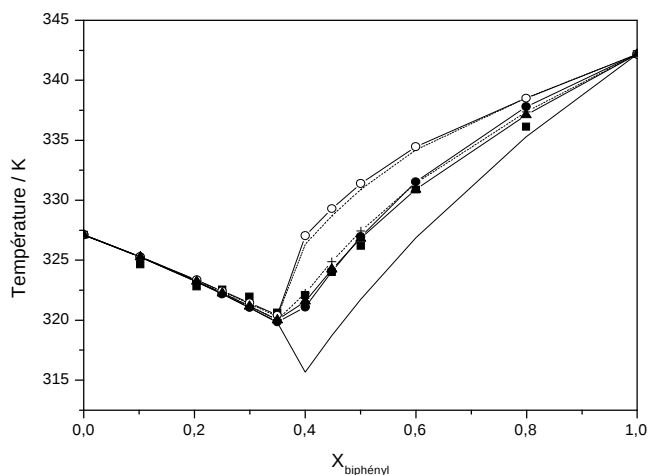


Figure IV.8 : ELS du système Biphényle (1) + n-C25.

■ points exp, -●-●- réseau rigide, ---- Larsen original, ---+--- Larsen réajusté, -○-○- Gmehling original, -Δ-Δ- Gmehling réajusté, __ solution idéale.

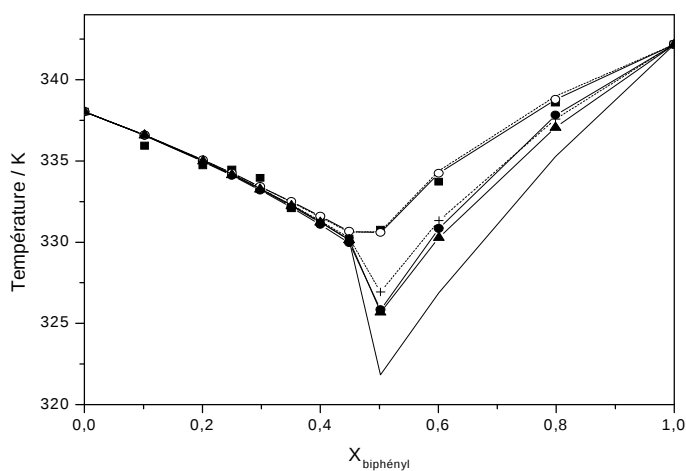
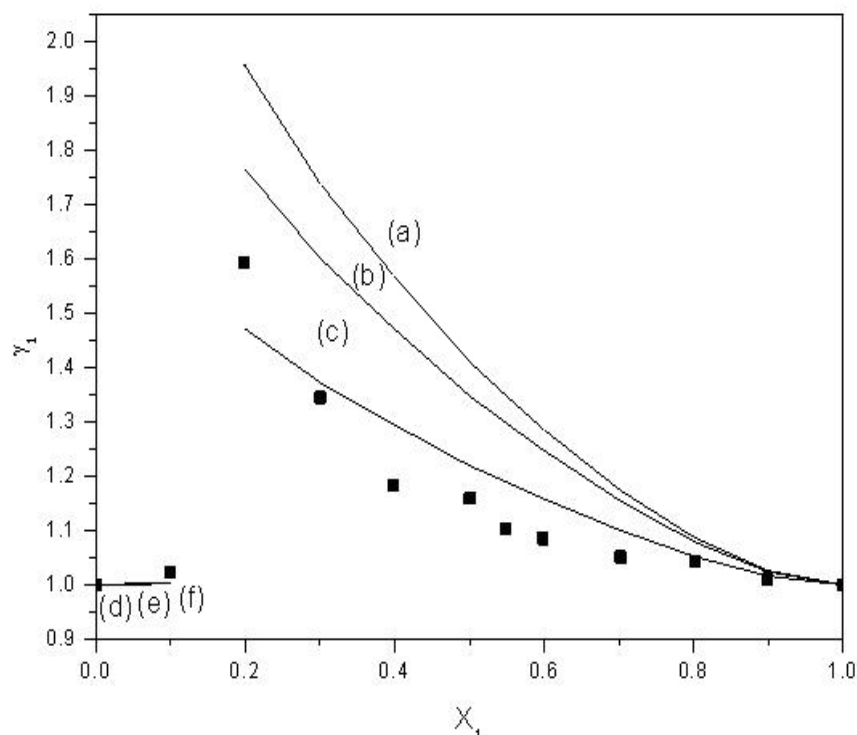


Figure IV.9 : ELS du Biphényle (1) + n-C30

■ points exp, -●-●- réseau rigide, ---- Larsen original, ---+--- Larsen réajusté, -○-○- Gmehling original, -Δ-Δ- Gmehling réajusté, __ solution idéale

Sur la figure (IV.10) les coefficients d'activité expérimentaux du Biphényle et du n-octadécane sont représentés ensemble avec les estimations fournies par les deux versions du modèle UNIFAC. Les courbes (a), (b) et (c) des coefficients d'activité du Biphényle, calculés par le modèle, ont la même allure que la courbe expérimentale.

Pour le n-alcane, les coefficients d'activité expérimentaux sont mal représentés ; les estimations fournies par UNIFAC sont très proches de l'unité, ce qui est imposé par le rapport de tailles des molécules formant le mélange.



(a) γ_1 obtenu avec les paramètres de Gmehling et al.

(b) γ_1 avec les paramètres de Larsen et al.

(c) γ_1 avec $a_{12} = 46.17$ (valeur réajustée et a_{21} , paramètre de Larsen et al.)

(d) γ_2 obtenu avec les paramètres de Gmehling et al.

(e) γ_2 avec les paramètres de Larsen et al.

(f) γ_2 avec $a_{12} = 46.17$ (valeur réajustée et a_{21} , paramètre de Larsen et al.)

Figure IV.10: Représentation des coefficients d'activité {Biphényle (1) + n-octadécane (2)}.

IV.8. Conclusions sur les propriétés thermodynamiques des systèmes {HAP + n-alcanes}:

Les données expérimentales rapportées en **annexe 1** et concernant les équilibres liquide-solide de systèmes formés par le Biphényl et les n-alcanes, allant du n-octadécane au n-triacontane, ont été utilisées pour tester les performances des deux versions du modèle UNIFAC ainsi que du modèle du réseau rigide.

Ces solubilités sont assez bien représentées à l'aide du modèle UNIFAC et du modèle du réseau rigide, même avec les paramètres établis par les auteurs (obtenus à partir de données concernant des molécules de faible taille). La version du modèle UNIFAC proposée par Larsen permet d'obtenir une estimation raisonnable des coefficients d'activité. Dans le cas d'une série de systèmes formés par le Biphényl et les n-alcanes, nous avons montré l'existence d'un décalage lors de l'ajustement des paramètres d'interactions avec la méthode UNIFAC, par rapport aux valeurs obtenues avec les paramètres originaux. Les paramètres publiés par les auteurs sont présentés en **annexe 2** (tableau A.7).

Ces résultats confirment la supériorité du modèle de Larsen qui fournit une estimation des coefficients d'activité du Biphényl assez proche des valeurs expérimentales. De plus, les écarts sont indépendants de la longueur de la chaîne du n-alcane.

Dans le modèle UNIFAC, les interactions entre deux groupes sont décrites par deux paramètres a_{12} et a_{21} . Dans le cas d'interactions entre un carbone aromatique et un carbone aliphatique, l'ajustement d'un seul paramètre conduit à des résultats sensiblement identiques à ceux obtenus avec les deux paramètres. Ceci s'explique par la nature des interactions entre ces deux groupes, ou encore, par la nature des données utilisées. En effet, nous disposons de données de coefficients d'activité établis presque uniquement pour le composé aromatique. Les valeurs des paramètres ajustés dans le cas des deux modèles UNIFAC sont rapportées dans le tableau (IV.5) Pour chaque modèle, nous avons ajusté un seul paramètre, a_{12} , l'autre paramètre, a_{21} , étant fixé égal à celui proposé par les auteurs (**annexe 2**).

Les écarts relatifs moyens entre les valeurs expérimentales et calculées des coefficients d'activité sont rapportés dans le tableau (IV.4) La qualité des estimations obtenues avec les paramètres publiés dans la littérature ne semble pas dépendre de la longueur de la chaîne des n-alcanes. Cette observation concerne les deux versions du modèle UNIFAC. Les estimations fournies par le modèle de Larsen sont raisonnables et tout à fait acceptables pour une méthode prévisionnelle. Les estimations obtenues à l'aide du modèle de Gmehling sont éloignées des résultats expérimentaux.

Dans la série homologue étudiée, il existe un décalage constant, entre les données

expérimentales et les estimations. L'ajustement du paramètre a_{12} permet de corriger le décalage et de bien représenter les résultats expérimentaux. Il est difficile d'expliquer les origines de ce décalage mais nous pouvons l'attribuer à une définition inadéquate du terme combinatoire. Par conséquent, nous avons modifié le paramètre d'interaction en tenant compte de toutes les imperfections du modèle et de tous les phénomènes physico-chimiques qui peuvent distinguer les systèmes formés de petites et de grandes molécules.

En considérant les cinq systèmes séparément, il est intéressant d'observer que dans ce large intervalle de longueur de chaîne, le paramètre a_{12} reste constant.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

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

- Les équilibres liquide-solide fournissent une information plus ou moins incomplète sur les propriétés thermodynamiques des types de systèmes étudiés. L'application d'un modèle de contribution de groupes rend possible le traitement des données concernant plusieurs systèmes simultanément et renforce ainsi la fiabilité des résultats.
- L'application des méthodes prévisionnelles de contribution de groupes paraît particulièrement intéressante dans le cas de ces fluides. En effet, ces molécules sont formées d'un nombre très important de composés et ne contiennent par contre, qu'un nombre limité de groupes fonctionnels.

Deux versions de la méthode **UNIFAC** (**Larsen** et al., 1987 et **Gmehling** et al., 1987) ont été utilisés pour restituer nos données expérimentales.

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

Les méthodes de contribution de groupes considérées ont été d'abord utilisées pour décrire les propriétés thermodynamiques des systèmes contenant un aromatique polycyclique avec les n-alcanes. Les estimations obtenues à l'aide de ces modèles ne sont généralement pas équivalentes entre elles. La modification du modèle **UNIFAC** proposée par **Gmehling** et al. a donné des prédictions moins satisfaisantes. La contribution du terme combinatoire aux coefficients d'activité est la différence principale entre les deux versions du modèle. La méthode de Larsen et al. est basée sur la théorie de Flory-Huggins alors que Gmehling et al. ont considéré l'expression de Staverman-Guggenheim, telle qu'elle a été utilisée à l'origine dans le modèle UNIFAC. Dans le cas des mélanges formés d'un aromatique polycyclique et d'alcanes à longue

chaîne considérés dans cette étude, les deux versions du modèle conduisent à des estimations différentes du terme combinatoire. Celui-ci impose la partition entre les termes combinatoires et énergétiques des coefficients d'activité.

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

Une étude systématique des propriétés thermodynamiques de systèmes précurseurs d'huiles brutes pourra fournir des informations qualitatives et quantitatives, afin d'établir des modèles pour prédire le comportement thermodynamique des fluides de gisement.

ANNEXES

ANNEXE 1

Table A.1.1 : Solubilité du système pyrène (1)+nC18 (2)

X1	T1	γ
0.0000	300.40	1.0000
0.0504	300.00	1.0190
0.1005	322.15	2.1383
0.2505	352.15	1.4879
0.3000	364.25	1.5121
0.3998	377.15	1.3797
0.6000	402.26	1.2976
0.6499	406.47	1.2639
0.6999	408.29	1.2008
0.8499	414.22	1.0637
0.9496	420.72	1.0289
1.0000	422.70	1.0000

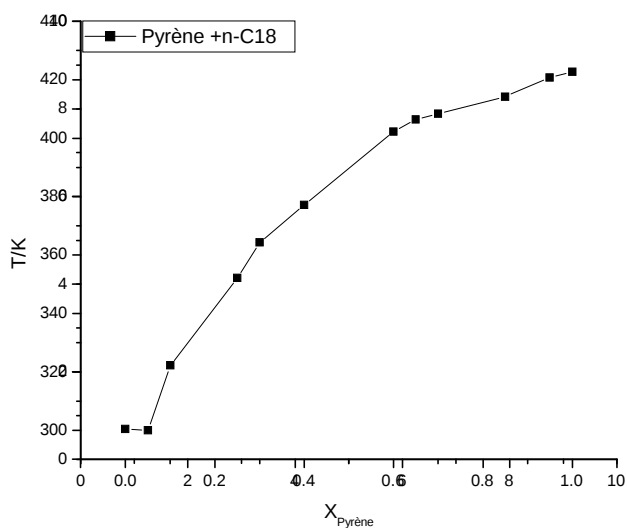


Figure A.4.1:solubilité du système pyrène(1) + n-C18(2)

Table A.1.2 : Solubilité du système Biphényl (1)+nC18 (2)

X1	T1	Γ
0.0000	300.32	1
0.0990	299.39	1.027
0.1990	309.55	1.1422
0.3001	315.89	1.4113
0.3980	320.08	1.2341
0.5000	325.87	1.1472
0.5480	327.10	1.1189
0.5980	329.12	1.1026
0.7020	332.89	1.0918
0.8020	336.69	1.0072
0.8990	339.20	1.0001
1.0000	342.17	1

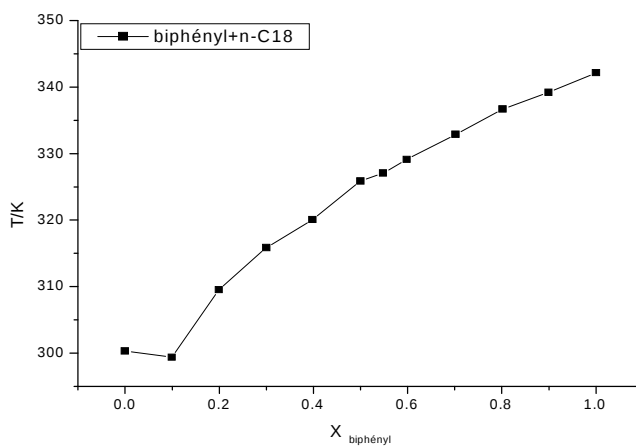


Figure A.4.2:solubilité du système Biphényl (1)+ n-C18(2)

Table A.1.3.: Solubilité du système Naphtalène (1)+nC20 (2)

X1	T1
0.000	311.6
0.019	311.5
0.039	311.2
0.070	310.7
0.098	310.6
0.197	310.4
0.250	309.7
0.298	308.8
0.349	308.3
0.400	312.7
0.450	317.2
0.501	322.5
0.540	325.6
0.597	330.4
0.650	333.9
0.701	338.7
0.800	342.4
0.897	347.7
0.910	349.2
0.917	349.4
0.920	349.5
0.950	351.6
0.970	352.1
0.978	353.4
0.990	354.1
1.000	354.7

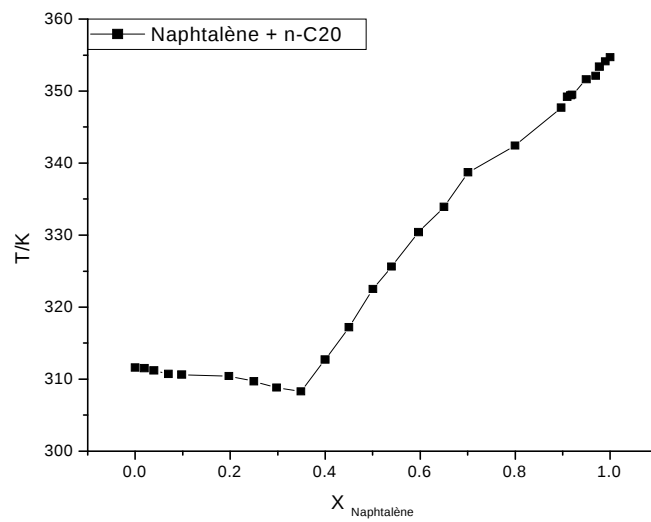
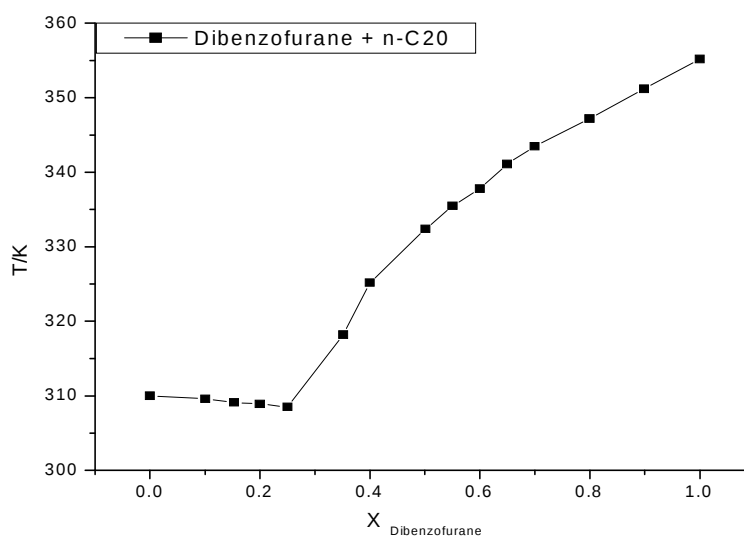
**Figure A.4.3.: solubilité du système Naphtalène(1) + n-C20(2)**

Table A.1.4 : Solubilité du système Dibenzofurane (1)+nC20 (2)

X1	T1	γ
0.0000	310.0	1.000
0.1008	309.6	1.075
0.1527	309.1	1.092
0.1999	308.9	1.136
0.2499	308.5	1.170
0.3512	318.2	1.422
0.4000	325.2	1.422
0.5012	332.4	1.325
0.5502	335.5	1.280
0.6003	337.8	1.225
0.6497	341.1	1.203
0.6999	343.5	1.166
0.7996	347.2	1.090
0.8988	351.2	1.040
1.0000	355.2	1.000

**Figure A.4.4:solubilité du système Dibenzofurane(1)+nC20(2)****Table A.1.5: Solubilités du système Biphényl (1) + n-C20 (2)**

x ₁	T / K	γ
0.0000	338.04	0
0.1020	335.93	0.0993
0.2010	334.73	0.1765
0.2500	334.47	0.2817
0.2980	333.96	0.3641
0.3510	332.09	0.4546
0.4000	331.49	0.549
0.4490	330.21	0.6499
0.5020	330.76	0.7295
0.6010	333.72	0.8177
0.7990	338.59	0.91
1.0000	342.17	1

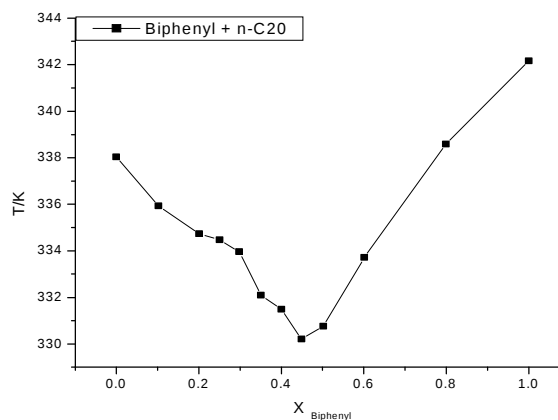
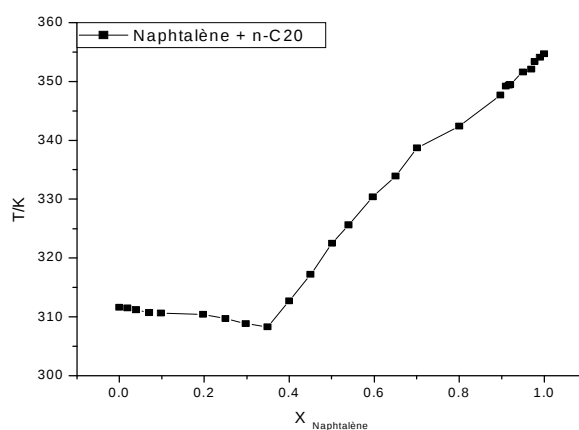
**Figure A.4.5: solubilité du système Biphényl(1) +n-C20(2)**

Table A.1.6 : Solubilités du système Naphtalène (1) + n-C24 (2)

x_1	T / K
0.0000	324.10
0.1010	323.72
0.2000	321.48
0.2980	318.13
0.4010	317.38
0.4990	324.23
0.5990	330.20
0.6980	336.70
0.8010	344.48
0.8980	348.14
1.0000	353.42

**Figure A.4.6: solubilité du système Naphtalène(1) +n-C24(2)****Table A.1.7 : Solubilités du système dibenzofurane (1) + n-C24 (2)**

x_1	T / K
0.0000	324.10
0.0990	323.65
0.2020	322.35
0.2980	319.34
0.3990	326.43
0.4990	332.21
0.6010	337.75
0.7010	344.04
0.8010	348.94
0.8990	352.84
1.0000	355.10

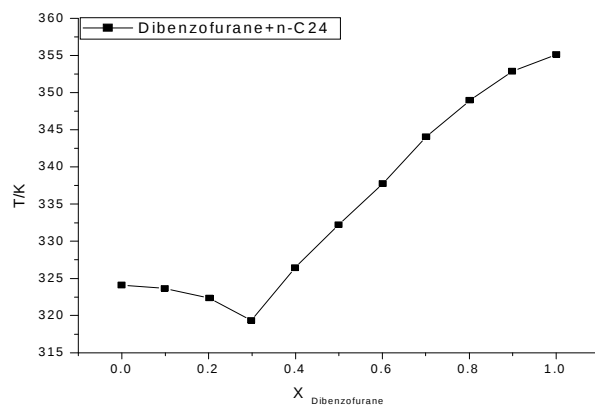
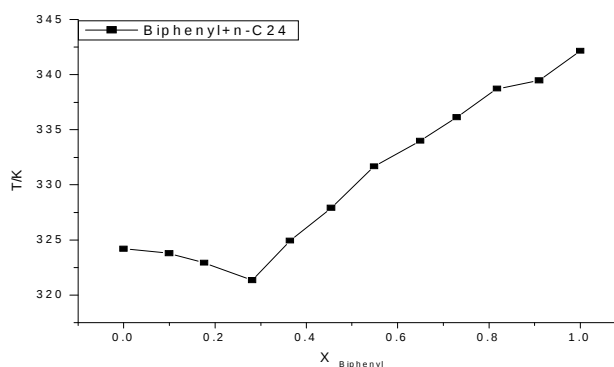
**Figure A.4.7: solubilité du système Dibenzofurane(1) +n-C24(2)**

Table A.1.8: Solubilités du système Biphényl (1) + n-C24 (2)

x_1	T / K	γ
0.0000	324.19	1
0.0993	323.79	1.0852
0.1765	322.93	1.1301
0.2817	321.34	1.1756
0.3641	324.93	1.5397
0.4546	327.90	1.3684
0.5490	331.67	1.2896
0.6499	333.99	1.1779
0.7295	336.13	1.1268
0.8177	338.72	1.0943
0.9100	339.47	1.0075
1.0000	342.17	1

**Figure A.4.8: solubilité du système Biphényl(1) +n-C24(2)****Table A.1.9 : Solubilités du système Naphtalène (1) + n-C25 (2)**

x_1	T / K
0.000	325.9
0.050	325.6
0.098	323.8
0.197	323.0
0.300	321.5
0.398	319.7
0.450	318.6
0.501	322.7
0.550	325.1
0.600	327.4
0.648	331.6
0.698	333.5
0.744	337.2
0.800	341.5
0.899	347.3
0.951	350.4
0.971	351.4
0.980	352.7
0.990	353.5
1.000	354.7

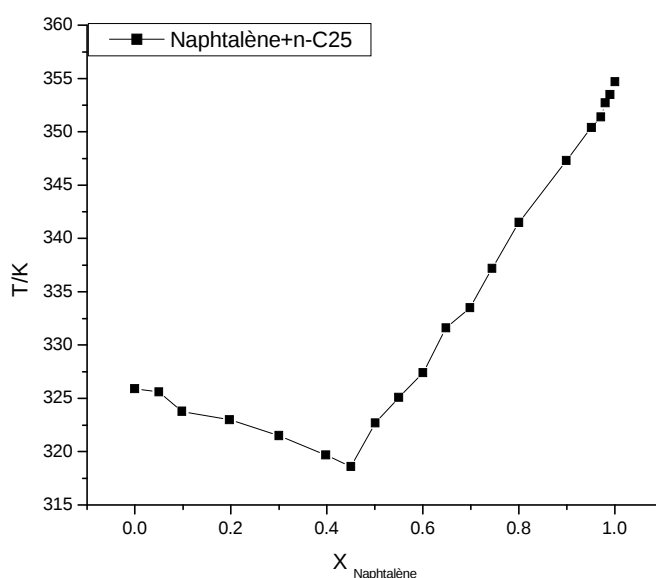
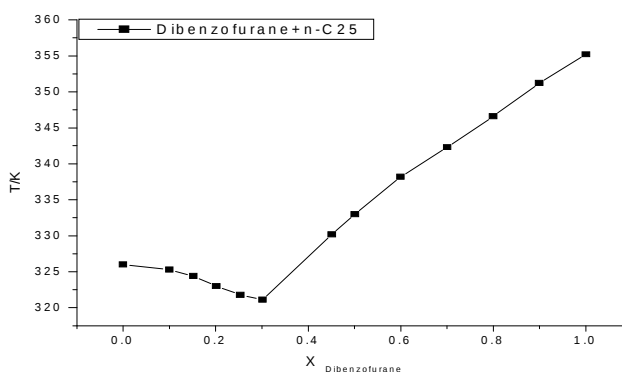
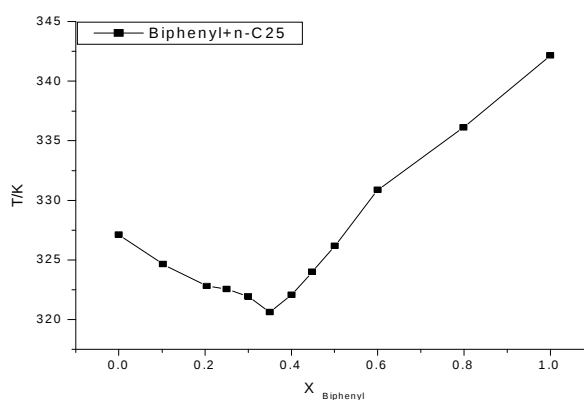
**Figure A.4.9 : solubilité du système Naphtalène (1)+n-C25(2)**

Table A.1.10: Solubilités du système dibenzofurane(1) + n-C25 (2)

x_1	T / K	γ
0.0000	326.0	1.000
0.1001	325.3	1.063
0.1519	324.4	1.067
0.2016	323.0	1.039
0.2531	321.8	1.031
0.3015	321.1	1.055
0.4511	330.2	1.411
0.5010	333.0	1.341
0.5997	338.2	1.236
0.7004	342.3	1.140
0.7996	346.6	1.079
0.8994	351.2	1.039
1.0000	355.2	1.000

**Figure A.4.10: solubilité du système Dibenzofurane(1) + n-C25(2)****Table A.1.11 : Solubilités du système Biphényl (1) + n-C25 (2)**

x_1	T / K	γ
0.0000	327.12	
0.1020	324.65	
0.2040	322.81	
0.2501	322.56	
0.2997	321.95	
0.3497	320.62	
0.4003	322.08	
0.4482	324.00	
0.5006	326.19	
0.6001	330.88	
0.7993	336.12	
1.0000	342.17	

**Figure A.4.11 : solubilité du système Biphényl (1)+n-C25(2)****Table A.1.12: Solubilités du système pyrène (1) + n-C30 (2)**

x_1	T / K	γ
0.0000	338.11	1.0000
0.1006	338.06	1.1079
0.1504	338.02	1.1696
0.2011	350.09	1.7900
0.2505	368.75	1.9239
0.3502	379.65	1.6334
0.5001	394.15	1.3995
0.5503	396.62	1.3144
0.6000	401.99	1.2931
0.6999	409.02	1.2117
0.8000	414.12	1.1287
0.9000	417.67	1.0471

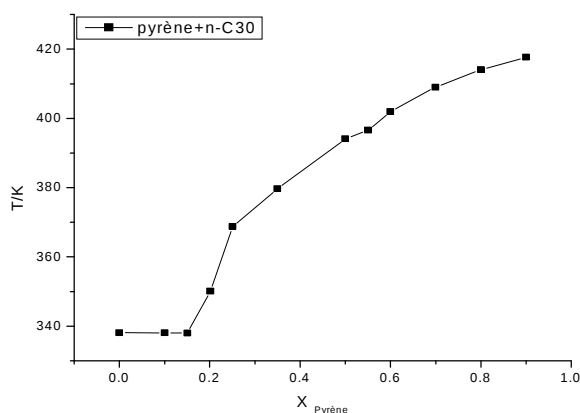
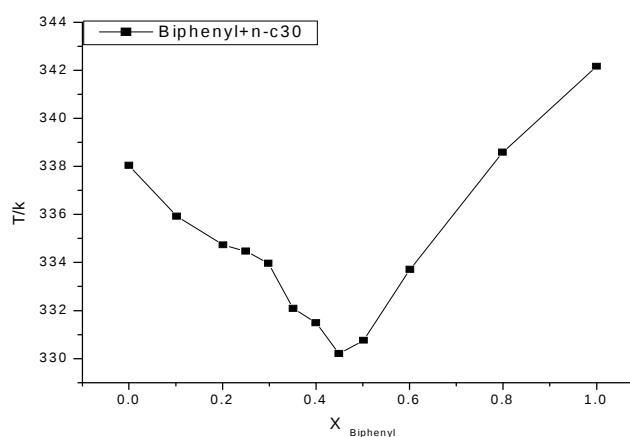
**Figure A.4.12 : solubilité du système pyrène(1) + n-C30(2)**

Table A.1.13 : Solubilité du système Biphényl (1) + n-C30 (2)

x_1	T / K	γ
0.0000	338.04	
0.1020	335.93	
0.2010	334.73	
0.2500	334.47	
0.2980	333.96	
0.3510	332.09	
0.4000	331.49	
0.4490	330.21	
0.5020	330.76	
0.6010	333.72	
0.7990	338.59	
1.0000	342.17	

**Figure A.4.13: solubilité du système Biphényl(1) +n-C30(2)**

ANNEXE 2

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

ANNEXE 3

ANNEXE 3: EXEMPLE DE CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE SELON LE MODELE UNIFAC ORIGINAL

Pour cet exemple de calcul des coefficients d'activité, nous considérerons le système binaire {3-pentanone + n-heptane}, calculé par J. Vidal en 1997, en utilisant le modèle UNIFAC dans sa version originale.

Soit à calculer le coefficient d'activité du constituant 3-pentanone en solution dans du n- heptane à 353.15 K, pour une fraction molaire de la 3-pentanone égale à 0.056. Chacun des deux constituants sera caractérisé par ses groupements constitutifs, obtenant ainsi les valeurs des coefficients $v_{k,i}$. On a ainsi $v_{1,1} = 2$, $v_{1,2} = 1$, $v_{1,3} = 1$, $v_{2,1} = 2$, $v_{2,2} = 5$, $v_{2,3} = 0$.

3- Pentanone	CH ₃	CH ₂	CH ₂ CO
n- Heptane	2	1	1
	2	5	0

On recherchera ensuite les valeurs des paramètres de volume (R_k) et de surface (Q_k) pour chaque groupe:

	CH ₃	CH ₂	CH ₂ CO
R	0.9011	0.6744	1.4457
Q	0.848	0.540	1.18

Les paramètres d'interactions correspondants sont:

	CH ₃	CH ₂	CH ₂ CO
CH ₃	0	0	476.4
CH ₂	0	0	476.4
CH ₂ CO	26.76	26.76	0

1. Calcul du terme combinatoire

Les paramètres de volume et de surface des constituants sont calculés par application de la relation (III.53):

$$r_1 = 3.9223, \quad q_1 = 3.416$$

$$r_2 = 5.1742, \quad q_2 = 4.396$$

D'où les fractions volumiques et surfaciques des deux constituants sera égale à:

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j x_j q_j}$$

En utilisant les équations (III.50) et (III.51), on aura:

$$l_1 = -0.3908$$

$$l_2 = -0.2832$$

$$\text{et } \ln \gamma_1^c = -0.027$$

2. Calcul du terme résiduel:

Les facteurs de Boltzmann ψ_{mn} sont calculés au moyen de l'équation (III.59):

$$\psi_{1,3} = \exp\left(\frac{476.4}{353.15}\right) = 0.2595$$

$$\psi_{1,1} = 1, \quad \psi_{1,2} = 1, \quad \psi_{1,3} = 0.2595$$

$$\psi_{3,1} = 0.927, \quad \psi_{3,2} = 0.927 \quad \psi_{3,3} = 1$$

$$\psi_{2,1} = 1, \quad \psi_{2,2} = 1, \quad \psi_{2,3} = 0.2595$$

On procède au calcul du coefficient d'activité $\Gamma_{k,1}$ ($k = 1, 3$) de chacun des trois groupes dans le constituant 1 pur; les fractions molaires de ces groupes sont obtenues par la relation (III.58) appliquée au seul constituant considéré:

$$x_{i,1} = \frac{V_{i,1}}{V_{1,1} + V_{2,1} + V_{3,1}} \text{ et } i = 1, 2, 3$$

$$\text{D'où : } x_{1,1} = 0.50$$

$$x_{2,1} = 0.25$$

$$x_{3,1} = 0.25$$

En appliquant la relation (III.57), on peut déduire les paramètres de surface:

$$\theta_{i,1} = \frac{X_{i,1}Q_i}{Q_iX_{i,2} + Q_iX_{i,1} + Q_iX_{i,1}} \quad \text{tel que: } i = 1, 2, 3$$

$$\text{Donc : } \theta_{1,1} = 0.4965$$

$$\theta_{2,1} = 0.1581$$

$$\theta_{3,1} = 0.3454$$

L'application de l'équation (III.56) donne :

$$\Gamma_{1,1} = 0.1527$$

$$\Gamma_{2,1} = 0.0972$$

$$\Gamma_{3,1} = 0.4368$$

Il en est de même pour le mélange:

$$X_i =$$

D'où :

$$X_1 = 0.29740$$

$$X_2 = 0.69906$$

$$X_3 = 0.00820$$

Avec des fractions de surfaces de l'ordre de:

$$\theta_1 = 0.39070$$

$$\theta_2 = 0.59410$$

$$\theta_3 = 0.01522$$

D'où les valeurs des coefficients d'activité de chaque groupe dans le mélange:

$$\ln \Gamma_1 = 0.000552$$

$$\ln \Gamma_2 = 0.000351$$

$$\ln \Gamma_3 = 1.576900$$

Enfin, par application de l'équation (III.56) on aura:

$$\text{Ln } \gamma_1^R = 0.7389$$

En considérant les termes résiduel et combinatoire, on abouti à :

$$\ln \gamma_1 = 0.7389 - 0.027 = 0.7119, \text{ donc } \gamma_1 = 2.037$$

BIBLIOGRAPHIES

Références Bibliographiques

- [1]: Boudouh Issam, Etude expérimentale et modélisation des équilibres entre phases de systèmes binaires hydrocarbonés, Mémoire de magister, EMP(2008).
- [2] R. Mahmoud, R. Solimando, M. Rogalski, Solid-liquid equilibria of systems containing pyrene and long chain normal-alkanes, 1998.
- [3] Kamel Khimeche, Yacine Boumrah , Mokhtar Benziane , Abdallah Dahmani, solid- liquid equilibria and purity determination for binary n-alkane + naphthalene systems,2006.
- [4] R. Mahmoud, R. Solimando, and M. Bouroukba, Solid-Liquid Equilibrium and Excess Enthalpy Measurements in Binary {Dibenzofuran or Xanthene + Normal Long-Chain Alkane} Systems, 2001
- [5] U. Domańska, M. Szurgocińska, J.A. González, Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates Part XI. SLE measurements for systems of diethyl carbonate with long n-alkanes: comparison with DISQUAC and modified UNIFAC predictions, 2001.
- [6] S. L. Hafsaoui and R. Mahmoud, "Solid-liquid equilibria of binary systems containing n-tetracosane with naphthalene or dibenzofurane Prediction with UNIFAC model", J.Therm.Anal.Cal.,88 (2007).
- [7] Benziane M. et Boumrah Y., "Etude expérimentale des équilibres binaires liquide-solide de mélanges d'alcane et d'aromatiques lourds". PFE EMP, 2003.
- [8] Kniat Krzysztof, "Influence of size and shape effects on the solubility of hydrocarbons: the role of the combinatorial entropy", Fluid Phase Equilibria, 68 (1991), 35-46.
- [9] D. Mondieig, F. Rajabalee, V. Metivaud, H.A.J. Oonk, M.A. Cuevas-Diarte, n-alkane binary molecular alloys, Chem. Mater., Vol. 16. 2004.
- [10] J.C.Company, Mesure et interprétation des équilibres de cristallisation de solutions de paraffines lourdes et d'hydrocarbures aromatiques, Chem. Eng. Sci 28 (1973) 318-323.
- [11] D. Cabaleiro, C. Gracia-Fernández, L. Lugo, (Solid + liquid) phase equilibria and heat capacity of (diphenyl ether + biphenyl) mixtures used as thermal energy storage materials, J. Chem. Thermodynamics 74 (2014) 43–50.
- [12] B.L. Larsen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, 1987.
- [13] U. Weidlich, J. Gmehling, A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ , Ind. Eng. Chem. Res.,26, 1987.
- [14]: Khiari Karim, Caractérisation des interactions énergétiques entre groupements fonctionnels dans des mélanges organiques, Mémoire de Magister, EMP, Boumerdès (2012).

- [15]: Annane Nadia, Modélisation des propriétés thermodynamiques des mélanges de fluides frigorigènes utilisés actuellement dans le domaine du froid, Mémoire de Magister, U.de costantine.
- [16]: Vidal J., "Thermodynamique - Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique", Ed. Technip, Paris, (1973).
- [17]: Y. Barka, A. Foudil, Etude expérimentale et modélisation de mélanges binaires formés d'un alcool en solution dans le Biphényle ou le n-eicosane, Mémoire Ingénieur d'Etat, EMP, Alger(2009).
- [18]: Miloud Ould Slimane, Thème "Ajustement paramétrique dans les modèles prédictifs d'équilibres de phases", Mémoire d'ingénieur d'Etat en Génie Chimique, EMP(2006).
- [19] J. Hertz, «Diagrammes d'équilibre Alliages binaires» ; Technique de l'ingénieur, M.70, (1999).
- [20]: Mme Baba Ahmed Nouria Née Chiali, Thème "étude thermodynamique des amines et de leurs mélange: Mesure et modélisation", Thèse Doctorat en chimie, UAB-Tlemcen,(2014).
- [21]: Corriou J.P, "Thermodynamique chimique. Diagrammes thermodynamiques". Technique de l'ingénieur, volume J 1 025 - 1.
- [22] Karapetianz M., "Thermodynamique chimique", Ed. Mir, Moscou, 1975.
- [23]: Djordjevic N.M., "Solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbon solids in n-octadecane", Thermochimica Acta, 177,1991.
- [24]: 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).
- [25]: Mesplède I., Queyrel J.L., "Thermodynamique et Cinétique Chimique", Bréal, 1985.
- [26]: Richet P., "Les bases physiques de la thermodynamique et application à la chimie", Belin Sup, Paris, 2000.
- [27]: B. Belhachemi, Thermodynamique des solutions, OPU Alger, 1993.
- [28]: J. Schwartzentruber, De la thermodynamique aux procédés, concepts et simulations, Ecole des Mines d'Albi, 2007.
- [29] P. W. Atkins, J. de Paula, Chimie physique, Ed. De Boek university, 2004.
- [30]: Hafsaoui.S.L, Thème "Influence de la nature des groupements fonctionnels sur les propriétés thermodynamiques de mélanges", Mémoire de Magister, EPM, (2005).
- [31] K.W. Won, Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibrium, wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures, Fluid Phase Equilib., Vol. 265, 1986.
- [32] S.I. Andersen, J.G. Speight, Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation, J. Pet. Sci. Eng., Vol. 22, 1999.
- [33] Ferhat Bouazabia, Propriétés thermodynamiques de mélanges de matériaux hydrocarbures, mémoire de fin l'études d'ingénieur, EMP(2000).

- [34] M.K. Hadj Kali, Application de la simulation moléculaire pour le calcul des ELV des nitriles et la prédiction des azéotropes, Thèse de doctorat, INP Toulouse, (2004).
- [35] M. Soustelle, Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques, Ed. Masson, Paris, 1990.
- [36] M. Nasrallah, Modélisation et simulation des procédés, cours dispensé à l'EMP, 2009.
- [37] Y. Djaballah, Modélisation des solutions liquides et solides non stœchiométriques des alliages binaires et ternaires, Mémoire de doctorat, U. El-Hadj Lakhdar Batna, 2005.
- [38] Abderahmane Foudil, Younes Barka, Etude expérimentale et modélisation de mélanges binaires formes d'un alcool en solution dans le Biphenyl ou le n-eicosane, mémoire de fin l'étude d'ingénieur, EMP(2009)
- [39] M. Kleiber, J.K. Amann, Evolutionary algorithms for the optimization of modified UNIFAC parameters, Computer and Chemical Engineering, 1998.
- [40] D. Asbar, Etude du comportement thermodynamique de mélanges binaires complexes, Mémoire Ingéniorat d'Etat, EMP, 2008.
- [41] M. Feinberg, La validation des méthodes d'analyse, Ed. Masson, Paris, 1996.
- [42] G.M. Wilson, Vapor-liquid equilibrium: A new expression for the excess free energy of mixing, J. Am. Chem. Soc, Vol. 86, 1964.
- [43] J. Richard Elliot, T. Lira Carl, Introductory to Chemical Engineering Thermodynamics, Prentice Hall PTR, 2001.
- [44] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamic of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, AiChE J., Vol. 21, 1975.
- [45] G. Maurer, J.M. Prausnitz, On the deviation and extension of UNIQUAC equation, Fluid Phase Equilibra, Vol. 2, 1978.
- [46] A.J. Stavermann, Recl. Trav. Chem. Pays Bas, Vol. 69, 1950.
- [47] A. Bondi, Van der Waals volumes and Radii, The J. of Ph. Chem., Vol. 68 (3), 1964.
- [48] J.A. Nelder, R. Mead, "A simplex method for function minimization", Comp. J., Vol. 30, 1965.

Résumé :

Nous nous sommes intéressés à la modélisation des solubilités de mélanges binaires formés du Biphényle en solution dans des n-alcanes (série homologue) par 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 appliqué le modèle UNIFAC modifié, dans ses deux versions de Dortmund et Lyngby, ceci en tenant compte des interactions énergétiques entre les groupements fonctionnels.

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

Mots clés : Coefficients d'activité, Equilibres solide-liquide, Méthodes de contribution de groupes, UNIFAC, n-alcanes, Biphényle.

Abstract:

We are interested to modeling solubility of binary mixtures formed by normal alkanes in solutions with biphenyl using groups contributions methods, in the aim to estimation of their thermodynamic properties.

For the study of equilibrium solid-liquid of these systems, we applied modified UNIFAC model in two versions (Dortmund and Lyngby) by taking account of the energy interactions between the functional groups.

The analysis and the discussion of the results obtained permit to know the limits of application of these methods to systems with high molecular weight and the determination of thermodynamic properties of the studied systems, such as activity coefficients.

Key words: Activity coefficients, Solid-liquid equilibrium, Group contribution model, UNIFAC, Linear alkanes, Biphenyl.

المخلص:

في هذا العمل تم التطرق إلى محاكاة ذوبانية الخلائط الثنائية المكونة من البيفينيل في محلول الألكانات الخطية عن طريق طرق إسهام مجموعة.و من أجل دراسة التوازن سائل صلب لهذه الأنظمة قمنا بتطبيق نموذج اينيفاك المطور بنسخته, دورتمند و لنقباي مع الأخذ بالاعتبار للتأثيرات الطاقوية بين المجموعات الوظيفية للجزيئات.

تحليل و مناقشة النتائج المتحصل عليها مكنتنا من معرفة مدى صلاحية تطبيق هذه الطرق و النماذج 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 , البيفينيل.