



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



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

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés
Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:
Mr MOUSSAOUI Amara
Mlle KASMI Assia

Thème

**Modélisation thermodynamique de mélanges binaires de
composés organiques**

Soutenu publiquement le 28/05/2017 devant le Jury composé de:

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

2016/2017

Remerciements

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

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

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

*Nous tenons de même manière à exprimer toute nos gratitude envers **Monsieur Juan Antonio Gonzalez**, Professeur à l'Université de Valladolid, Espagne, pour avoir accueilli notre encadreur au sein du Laboratoire GETEF. Que **Monsieur Coto Baudilio**, Professeur à l'Université de King Juan Carlos, Espagne, trouve ici nos remerciements pour son aide et ses connaissances en modélisation par le modèle UNIFAC.*

Egalement, nous remercions vivement les différents Membres du Jury:

***Monsieur CHAABIA Nacer** pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant ce jury.*

*Nous remercions vivement **Madame LAMI Nassima** qui nous avons fait le très grand honneur d'accepter de juger notre travail.*

Nous ne saurions, enfin, oublier de remercier tous nos enseignants et collègues et tous ceux qui m'ont aidés de près ou de loin.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	I
-----------------------------------	---

CHAPITRE I : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Introduction

I.1. Fonctions de mélange.....	03
I.1.1. Grandeurs molaires partielles.....	03
I.1.2. Relation d'Euler.....	04
I.1.3. Grandeur de mélange.....	04
I.2. Notions sur le potentiel chimique.....	06
I.2.1. Définition.....	06
I.2.2. Potentiel thermodynamique.....	06
I.2.3. Expression de Gibbs-Duhem.....	07
I.3. Fugacité et activité.....	08
I.3.1. Définition de la fugacité.....	08
I.3.2. Propriétés de la fugacité.....	08
I.3.3. Notion d'activité.....	08
I.3.4. Propriétés de l'activité.....	09
I.4. Les mélanges.....	09
I.4.1. Solution idéale.....	09
I.4.2. Solution réelle.....	09
I.4.2.1. Grandeur d'excès.....	10
I.4.2.2. Notions sur les coefficients d'activité.....	10
I.4.2.2.1. Définition.....	10
I.4.2.2.2. Coefficients d'activité et grandeurs d'excès.....	10

I.5. Solutions régulières.....	11
I.5.1.Définition.....	11
I.5.2.Applications.....	11
I.6. Solutions associées.....	11
I.6.1.Liaison hydrogène.....	11
I.6.2.Association des constituants physico-chimiques.....	12
I.6.3.Auto-association.....	12
I.7.Etat standard.....	12
I.7.1.Convention symétrique.....	13
I.7.2.Convention dissymétrique.....	13
I.7.3.Relation de passage entre les propriétés thermodynamiques.....	14
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	III

CHAPITRE II: NOTIONS SUR LES EQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE

Introduction

II.1. Conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-liquide.....	15
II.1.1.Transition du premier ordre.....	15
II.1.2. Transition du second ordre.....	17
II.2. Composés définis.....	19
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	IV

CHAPITRE III: PROCESSUS DE CALCUL ET MODELES DES COEFFICIENTS

D'ACTIVITE

Introduction

III.1. Méthode de contribution des sous structures.....	21
III.2. Le modèle DISQUAC.....	22
III.3. Modèle de Wilson.....	23
III.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids).....	24

III.5. Modèle UNIFAC.....	25
III.5.1. Partie combinatoire.....	25
III.5.2. Partie résiduelle.....	26
III.5.3. Groupements fonctionnels.....	27
III.5.4. Domaines d’application du modèle UNIFAC.....	28
III.5.5. Modification du modèle UNIFAC (Weidlich et Gmehling, Dortmund).....	28
III.5.5.1. Terme combinatoire.....	29
III.5.5.2. Terme résiduel.....	29
III.5.6. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby).....	30
III.6. Identification paramétrique.....	31
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	V

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

IV.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés.....	33
IV.2. Principe et procédure de mesure.....	34
IV.2.1. Appareillage D.S.C.....	34
IV.2.2. Principe des appareils de D.S.C.....	35
IV.2.3. D.S.C à compensation de puissance.....	36
IV.2.3.1. Réalisation.....	36
IV.2.3.2 Appareil à flux et à compensation.....	38
IV.3. D.S.C. à flux de chaleur.....	38
IV.4. Caractéristiques des constituants étudiés.....	39
IV.4.1. Les alcanes normaux.....	39
IV.4.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	40
IV.5. Thermogrammes obtenus dans le cas d’un corps pur.....	40

IV.6. Cas des mélanges	41
IV.6.1. Préparation des échantillons.....	41
IV.6.2. Etalonnage de l'appareil DSC.....	41
IV.7. Systèmes étudiés expérimentalement.....	42
IV.8. Evolution des compositions eutectiques	42
IV.9. Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés	45
IV.10. Conclusions sur les propriétés thermodynamiques des systèmes + {Dibenzofurane + n-alcanes}.....	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	VII

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

Figures	N ^o
Figure I.1: Exemples de molécules de solutés pouvant s'auto-associer.....	12
Figure II.1: Transition du premier ordre.....	16
Figure II.2: Transition du type lambda [3-5].....	18
Figure IV.1: Appareil ATD de BOERSMA [42]	35
Figure IV.2: D.S.C à compensation : Les micro-fours (Documentation Perkin-Elmer).....	37
Figure IV.3: Principe de la régulation.....	37
Figure IV.4: D.S.C à compensation (Documentation Seiko).....	38
Figure IV.5: Structure du Dibenzofurane	40
Figure IV.6: Allure générale d'un thermogramme de transition solide-solide et de fusion(Cas du <i>n</i> -heneicosane pur).....	40
Figure IV.7: Diagramme de solubilité du Dibenzofurane en solution dans un n-alcane.....	42
Figure IV.8: L'enthalpie eutectique ΔH_e (■) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (▲) en fonction de la composition de mélange Dibenzofurane (1) + n-heneicosane (2).....	43
Figure IV.9: L'enthalpie eutectique ΔH_e (■) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (▲) en fonction de la composition de mélange Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -hentriacontane (2).....	44
Figure IV.10: L'enthalpie eutectique ΔH_e (■) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (▲) en fonction de la composition de mélange Dibenzofurane (1) + n-hentetracontane (2).....	44
Figure IV.11: Evolution de la composition en aromatique du point eutectique (X_E) en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane (N_c).....	45
Figure IV.12: Equilibre solide-liquide du système Dibenzofurane (1) + n-C21 (2).....	48
Figure IV.13: Equilibre solide-liquide du système Dibenzofurane (1) + n-C31 (2).....	48
Figure IV.14: Equilibre solide-liquide du système Dibenzofurane (1) + n-C41 (2).....	49
Figure IV.15: Représentation des coefficients d'activité {Dibenzofurane (1) + n-C21 (2)}... ..	50

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	N^o
Tableau IV.1: Origine et pureté des composés utilisés.....	33
Tableau IV.2: Propriétés de changement de phase des corps purs étudiés.....	34
Tableau IV.3: Résultats issus de l'étalonnage du DSC.....	41
Tableau IV.4: Les coordonnées du point eutectique pour la série homologue étudiée...	43
Tableau IV.5: Prévission des solubilités avec les deux versions UNIFAC modifié, $\Delta\gamma_1$ dans le cas des mélanges riches en Dibenzofurane et $\Delta\gamma_2$ dans le cas des mélanges riches en n-alcanes.....	46
Tableau IV.6: Paramètres d'interaction de deux versions du modèle UNIFAC modifié pour {Dibenzofurane (1) + n-alcanes (2)}.....	46
Tableau IV.7: Déviations moyennes en pourcentage de la température de précipitation résultant des calculs à l'aide de deux versions du modèle UNIFAC modifié.....	47

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
$C_{p_i}^S, C_{p_i}^L$	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})

TABLEAUX 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 ($J \cdot mol^{-1}$).
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).
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

TABLEAUX DES NOTATIONS

P	Pression (Pa).
Q	Paramètre de surface du groupe k.
Q _k	Paramétrer de surface du groupe K.
R	Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).
R _K	Paramètre de volume du groupe K.
S	Entropie (J.K^{-1}).
S ^E	Entropie d'excès (J.K^{-1}).
S _{m,i} [*]	Entropie molaire du constituant i ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
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 ($\text{cm}^3. \text{mol}^{-1}$).
V _K	Volume molaire absolue propre du groupe K ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

TABLEAUX DES NOTATIONS

$V^{M,id}$	Volume mélange idéale.
$V_{m,v}$	Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
V_i	Volume molaire partiel du constituant i ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).
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.
Y_i	Grandeur molaire partielle du constituant i.
s_i	Entropie molaire partielle du constituant i ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
Z	Nombre de coordinations d'un réseau.
Z	Nombre de coordinations.

Lettres minuscules

a	Paramètre de pression interne ($\text{atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$).
a_{mn}	Paramètres d'interactions entre les groupes m et n.
b	Covolume pour les équations d'état ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$).
a_m, b_m	Coefficients de mélange.
f_i	Fugacité du constituant i.
g	Energie de Gibbs molaire ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

TABLEAUX DES NOTATIONS

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.
\bar{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).
\bar{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 :

ϵ_{ij}	Paramètres d'interactions énergétiques dans le modèle NRTL.
σ_s, τ_t	Fractions de surface de type s et de type t.
α, β, γ	Phases α, β, γ .
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i.
ϵ_{ij}	Energie d'interaction.
\bar{v}_i	Fraction moléculaire de volume du constituant i.
ϕ_1	Fraction moléculaire de surface 1.
ϕ_2	Fraction moléculaire de surface 2.
ϕ_i	Fraction moléculaire de surface du constituant i.

TABLEAUX DES NOTATIONS

m	Fraction de surface du groupe k dans le mélange.
Ψ_{nm}	Facteur de Boltzmann.
i	Fraction de surface du constituant i dans le modèle du réseau rigide.
	Coefficient de fugacité.
	Transition solide-solide.
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.
ij	Facteur de poids.
	Dérivée partielle.
	Paramètre de solubilité.
	Longueur caractéristique de Lennard – Jones.
	Accroissement fini d'une fonction ou d'une propriété.
Λ_{ij}	Paramètre binaire ajustable dans le modèle de Wilson.
$\binom{i}{k}$	Coefficient d'activité résiduel du groupe k.
λ	Terme de transition

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.

TABLEAUX DES NOTATIONS

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

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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

L'un des problèmes essentiels rencontrés dans l'industrie des fluides de gisement est que pendant l'exploitation et le transport des combustibles bruts, des particules solides peuvent se former en raison de hautes variations dans la température et la pression, causant ainsi une augmentation de la viscosité du fluide. Les conduites peuvent même s'obstruer, déclenchant ainsi une interruption de la chaîne de production ; ces problèmes mènent aux pertes importantes en production et à des coûts élevés. Les n-alcanes présents dans les fluides de gisement sont principalement responsables de dépôts solides par floculation. L'essentiel des mesures existantes et relatives aux propriétés physico-chimiques concernent surtout les constituants légers. Or, il est notoire que les propriétés thermodynamiques des fluides de gisement, en particulier les propriétés PVT, dépendent fortement de la nature des constituants plutôt lourds. Il est donc particulièrement important de disposer d'informations sur ce type de constituants complexes en mélange [1-3].

A notre connaissance, les systèmes binaires formés d'aromatiques et d'alcanes lourds ont rarement fait l'objet d'études. L'équilibre solide-liquide de naphthalène, l'acénaphène, l'anthracène, le phénanthrène et le pyrène en solution dans le n-octadécane ont été mesurés par Djordjevic et al. [4]. En 1995, Aoulmi et al. [5] ont mesurés les équilibres solide-liquide et l'enthalpie d'excès de 13 systèmes formés d'aromatiques polycycliques et de n-alcanes allant du n-octadécane (n-C18) au n-pentacosane (n-C25). Mahmoud et al [6,7] ont reporté des données d'équilibres solide-liquide et d'enthalpie d'excès de systèmes formés de polyaromatiques (dibenzofurane, xanthène, et pyrène) et de n-alcanes. En 2006, Khimeche et al. [8] ont utilisé la DSC pour déterminer les solubilités de mélanges binaires présentant un simple eutectique et constitués d'alcanes avec le naphthalène. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux prédits par le DISQUAC et par le modèle UNIFAC modifié (Gmehling et Larsen). En 2007, les

équilibres solide-liquide de mélanges binaires de trois systèmes en l'occurrence (dibenzofurane + *n*-tétracosane), (naphtalène + *n*-octacosane) et (naphtalène + *n*-tétracosane), ont été déterminés par Hafsaoui et al. [9] en utilisant un calorimètre différentiel à balayage (DSC). L'utilité des modèles prédictifs tels UNIFAC modifié dans ces deux versions (Dortmund et Lyngby), pour représenter ce type de mélanges à haut poids moléculaire a été mis en évidence et l'analyse des résultats a conduit à proposer une modification des paramètres d'interactions entre groupes constituant les mélanges étudiés. En 2014, Chikh Baelhadj et al. [10,11] ont mesurés les équilibres solide-liquide de quatre systèmes : (dibenzofurane + *n*-hexacosane), (biphényl + *n*-hexacosane), (dibenzofurane + *n*-docosane) et (biphényl + *n*-docosane). Les résultats expérimentaux ont été comparés avec ceux obtenus par le modèle DISQUAC. En 2016, Boudouh et al. [12,13] ont mesurés les équilibres solide-liquide de huit (8) systèmes formés de biphényl et de *n*-alcanes allant du *n*-octadecane (*n*-C18) au *n*-hentetracontane (*n*-C41). Dans cette optique, moyennant un calorimètre différentiel à balayage (DSC), nous avons réalisé des mesures expérimentales sur une série homologue concernant les systèmes : Dibenzofurane + *n*-C21, Dibenzofurane + *n*-C31 et Dibenzofurane + *n*-C41. Ces systèmes sont relativement simples du point de vue du nombre de constituants physico-chimiques les formant, mais complexes du point de vue de la taille et de la forme des molécules considérées et donc, de l'intensité des interactions énergétiques entre les différentes structures mises en contact.

Le traitement thermodynamique a pour objet de relier, de façon quantitative, les variables qui décrivent chacune des phases à l'équilibre. Il existe dans la littérature plusieurs méthodes de prévision des équilibres entre phases, Ceci peut être réalisé en utilisant des méthodes de contribution de groupes. Nous utilisons à cet effet le modèle UNIFAC modifié par Larsen et al. Puis par Gmehling et al.[14,15].

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1]. **Jennings, D Z et Weispfennig, K.** Experimental solubility data of various n-alkane waxes: Effects of alkane chain length, alkane odd versus even carbon number structures and solvent chemistry on solubility. *Fluid Phase Equilibria*. 2005, pp. 227:27–35.
- [2]. **Burger, E D, Perkins, T K et Striegler, J H.** Studies of Wax Deposition in the Trans. Alaska Pipeline. *J. Petroleum Tech.* 1981, pp. 33:1075-86.
- [3]. **Coutinho, JAP, Edmonds, B, Moorwood, T, Szczepanski, R.** Reliable wax predictions for flow assurance. *Energy & Fuels*. 2006, pp. 20:1081–1088.
- [4]. **Djordjevic, N M.** Solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbon solids in n-octadecane. *Thermochim, Acta*. 1991, pp. 109 –118.
- [5]. **Aoulmi, A, Bouroukba, M, Solimando, R, Rogal, M.** Thermodynamics of mixtures formed by polycyclic aromatic hydrocarbons with long chain alkanes. *Fluid Phase Equilib.* 1995, pp. 283 – 29.
- [6]. **Mahmoud, R, Solimando., R et Rogalski, M.** Solid–liquid equilibria of systems containing pyrene and long chain normal-alkanes. *Fluid Phase Equilib.* 1998, pp. 139–146.
- [7]. **Mahmoud, R, Solimando, R, Bouroukba, M, Roga, M.** Solid-Liquid Equilibrium and Excess Enthalpy Measurements in Binary {Dibenzofuran or Xanthene + Normal Long-Chain Alkane} Systems. *J. Chem. Eng. Data*. 2000, pp. 433– 436.
- [8]. **Khimeche, K, Boumrah, Y, Benziane , M, Dahmani, A.** Solid–liquid equilibria and purity determination for binary n-alkane + naphthalene systems. *Thermochim. Acta*. 2006, pp. 166–172.
- [9]. **Hafsaoui, S I et Mahmoud, R.** Solid-liquid equilibria of binary systems containing n-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran prediction with UNIFAC model. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007, pp. 565–570.
- [10]. **Baelhadj, A C, Dahmani, O, Mahmoud, R, Foud.** Solid-liquid equilibria of binary and ternary systems consisting of docosane, dibenzofuran and biphenyl: experimental data and prediction with DISQUAC model. *J. Mol. Liq.* 2014, Vol. 198, pp. 134-138.
- [11]. **Baelhadj, A C, Dahmani , O, Mahmoud, R, Mutelet, F.** Phase equilibria in the ternary system hexacosane + dibenzofuran + biphenyl: experimental data and prediction with DISQUAC model. *J. Chem. Eng. Data*. 2014, Vol. 59, pp. 1991-1997.
- [12]. **Boudouh, I, Djemai, I, González, J A, Barkat, D.** Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems. *J. Mol. Liq.* 2016, Vol. 216, pp. 764-770.

- [13]. **Boudouh, I, Hafsaoui, S L, Mahmoud, R, Barkat, D.** Measurement and prediction of solid–liquid phase equilibria for systems containing biphenyl in binary solution with long-chain n-alkanes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016, pp. 1–9.
- [14]. **Larsen, B L, Rasmussen, P et Fredenslund, A.** A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, pp. 2274–2286.
- [15]. **Weidlich, U et Gmehling, J.** A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and γ_{∞} . *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, pp. 1372–1381.

CHAPITRE I

FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Introduction:

La connaissance des données thermodynamiques dans l'étude des milieux polyphasiques est nécessaire pour l'optimisation et le design des procédés chimiques. Le modèle des solutions idéales est utilisé pour fournir une première approximation et une référence, mais les déviations par rapport à l'idéalité sont fréquemment importantes. Ces déviations, dues aux forces d'interactions entre les molécules (intramoléculaires et intermoléculaires), alors que les grandeurs caractéristiques du mélange seront différentes. Dans le premier cas, l'enthalpie de mélange est nulle ; on dit que le mélange idéal, quelque soit l'état physique du mélange. Dans le second cas, on dit qu'il s'agit d'un mélange réel caractérisé par des grandeurs d'excès et de coefficients d'activité.. Dans ce chapitre, nous présenterons des définitions et des concepts de bases de la thermodynamique des solutions moléculaires tout en rappelant un certain nombre de notions importantes de la thermodynamique chimique, nécessaires dans la compréhension totale des développements subséquents.

I.1. Fonctions de mélange:

I.1.1. Grandeurs molaires partielles:

Les grandeurs molaires partielles représentent la contribution effective des constituants aux propriétés d'un mélange. Elles sont liées à la nature du constituant, à la "réponse du milieu" lors de l'ajout de ces constituants ; elles dépendent donc des variables T, P et de la composition du mélange [1].

Soit un système renfermant m constituants, caractérisé par la température, la pression et les nombres des moles $n_1, n_2, n_3, \dots, n_m$ de chaque constituant et soit Y une fonction thermodynamique extensive et homogène représentant les fonctions du premier ordre par rapport à n_i : V, H, U, S et G.

$$Y(P, T, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_m) = \lambda Y(P, T, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (I.1)$$

P et T étant des constantes et λ un coefficient relatif aux rapports molaires dans le système. D'où la différentielle totale exacte de Y:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (I.2)$$

La grandeur molaire partielle du constituant i est définie comme étant toute fonction extensive

$\bar{Y}_i(P, T, X_1, X_2, X_3, \dots, X_i, \dots, X_{m-1})$, telle que:

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (I.3)$$

I.1.2. Relation d'Euler:

A partir de l'équation (I.1) on a:

$$\frac{dY}{da} = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial Y}{\partial \lambda n_i} \right)_{n_j \neq i} \left(\frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} \right)_{n_j \neq i} = Y(n_1, \dots, n_i, \dots, n_m) \quad (I.4)$$

P et T étant des constantes, d'où:

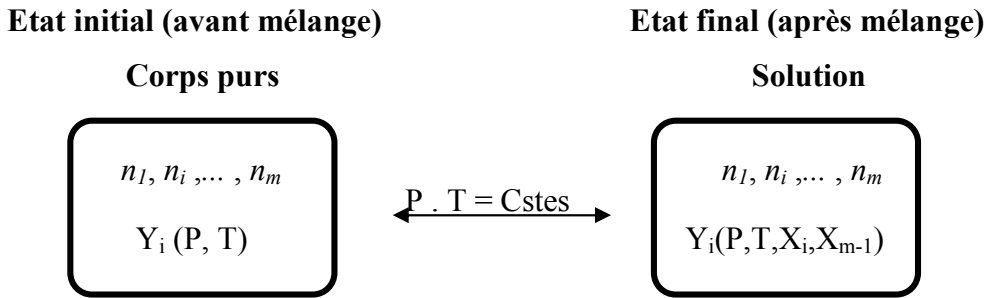
$$\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial Y}{\partial \lambda n_i} \right)_{n_j \neq i} n_i = Y(n_1, \dots, n_i, \dots, n_m) \quad (I.5)$$

Pour a=1 et en tenant compte de l'équation (I.3), on obtient:

$$Y = \sum_{i=1}^m n_i \bar{Y}_i \quad (I.6)$$

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:



$$Y = \sum_{i=1}^m n_i \bar{Y}_i - \sum_{i=1}^m n_i \bar{Y}_i^* \quad (I.7)$$

$$Y = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^*) \quad (I.8)$$

La relation (I.7) s'écrira pour une mol [5]:

$$Y^M = \frac{Y}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad (I.9)$$

Y^M est appelée fonction de mélange, elle est intensive, d'où:

$$Y^M = \sum_{i=1}^m X_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^*) \quad (I.10)$$

Considérons la propriété thermodynamique Y . La grandeur de mélange est notée Y^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 grandeur molaire Y_{mi}^* (l'exposant $*$ indique le corps pur).

La grandeur de mélange est alors:

$$Y^M = Y - \sum_i n_i Y_{mi}^* \quad (\text{I.11})$$

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

$$G^M = G - \sum_i n_i G_{mi}^* \quad (\text{I.12})$$

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

$$V^M = V - \sum_i n_i V_{mi}^* \quad (\text{I.13})$$

$$H^M = H - \sum_i n_i H_{mi}^* \quad (\text{I.14})$$

$$S^M = S - \sum_i n_i S_{mi}^* \quad (\text{I.15})$$

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

\bar{Y}_i Est la grandeur molaire partiel du constituant i . La grandeur de mélange s'écrira alors:

$$Y^M = \sum_i n_i (\bar{Y}_i - Y_{mi}^*) \quad (\text{I.16})$$

Les grandeurs de mélange sont alors :

$$G^M = \sum_i n_i (\bar{\mu}_i - \mu_{mi}^*) \quad (\text{I.17})$$

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

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

$$S^M = \sum_i n_i (\bar{S}_i - S_{mi}^*) \quad (\text{I.20})$$

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

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

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

$$\bar{G}_i^M = \mu_i^M = \mu_i - \mu_{mi}^* \quad (\text{I.23})$$

Ces grandeurs partielles de mélange sont intensives et tendent vers zéro lorsque le mélange tend vers un corps pur [3]. Ceci étant, les grandeurs de mélange vérifient la loi de Gibbs- Duhem:

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

I.2. Notions sur le potentiel chimique:

I.2.1. Définition:

Le potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange de n constituants est défini comme l'enthalpie libre partielle de ce constituant :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{i \neq j}} \quad (I.25)$$

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

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (I.26)$$

Par application de la relation de Gibbs Helmholtz, on obtient:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT + \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{RT} dn_i \quad (I.27)$$

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:

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

Ainsi, les potentiels chimiques ne sont pas indépendants: leurs variations avec la composition sont liées par la relation de Gibbs-Duhem [2].

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[3]:

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad (I.29)$$

A partir de l'équation (I.6), on a:

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

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

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

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

I.2.3. Expression de Gibbs-Duhem:

L'expression de **Gibbs-Duhem** établie par Josiah **Gibbs** et Pierre **Duhem** est une relation entre les paramètres du système. Elle montre que le potentiel chimique d'un constituant d'un mélange ne peut pas varier indépendamment du potentiel chimique des autres constituants dans le mélange :

$$G = \sum_{i=1}^m n_i \mu_i \quad (\text{I.34})$$

En dérivant l'équation (I.34) on obtient :

$$dG = \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (\text{I.35})$$

En combinant les équations (I.26) et (I.35), on obtient:

$$\sum_{i=1}^m n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (\text{I.36})$$

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.37})$$

L'équation (I.37) représente l'expression générale de Gibbs- Duhem. Dans le cas où P et T sont constantes, elle s'écrit [3] :

$$\sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.38})$$

Où :

n_i : le nombre de mole du constituant i.

μ_i : potentiel chimique du constituant i.

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

I.3. Fugacité et activité:

I.3.1. Définition de la fugacité:

La fugacité est une grandeur équivalente à la pression mais corrigée par un coefficient exprimant l'écart par rapport aux gaz parfaits. Elle joue pour un fluide, le même rôle que la pression dans le cas d'un gaz parfait et l'analogie doit être complétée par la condition :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} \cong 1 \quad (\text{I.39})$$

Lewis, en 1923, a proposé de représenter l'enthalpie libre à l'aide d'une propriété auxiliaire : la fugacité, dont les variations isothermes sont définies par la relation:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (\text{I.40})$$

Entre deux états physiques à la même température, aux différences des potentiels chimiques seront substitués les quotients des fugacités:

$$\Delta\mu_i = RT \Delta \ln f_i \quad (\text{I.41})$$

I.3.2. Propriétés de la fugacité:

La fugacité a des propriétés de l'enthalpie libre molaire. Lorsque plusieurs phases sont en contact, elle possède des propriétés du potentiel chimique, lors de l'évolution des systèmes considérés ou à leur équilibre [4] ; elle mesure ainsi la tendance d'un corps à circuler d'une phase à une autre .

Dans le cas où les propriétés d'un constituant sont rapportées à l'état standard, corps pur, gaz parfait et pression égale à 0.1 MPa, alors :

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \mu_i - \mu_i^\circ \quad (\text{I.42})$$

Dans le cas d'un mélange, nous écrivons:

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} = \mu_i - \mu_i^* \quad (\text{I.43})$$

En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à la fugacité, on obtient:

$$\sum_i x_i (d \ln f_i)_{T,P} = 0 \quad (\text{I.44})$$

I.3.3. Notion d'activité:

Le rapport des fugacités est assez facile à déterminer. C'est pourquoi Lewis a proposé de configurer le rapport entre la fugacité f dans un certain état et la fugacité f_0 dans l'état de référence .

$$a = \frac{f}{f_0} \quad (\text{I.45})$$

où l'activité est liée à l'enthalpie libre molaire par l'expression (I.46) :

$$g - g_0 = RT \ln a \quad (\text{I.46})$$

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 [4].

Dans le cas des mélanges, l'activité d'un constituant i est donnée par :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (\text{I.47})$$

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. Les mélanges:

La plupart des opérations en Chimie portent sur les mélanges de fluide ; il est ainsi indispensable de pouvoir correctement déterminer les propriétés thermodynamiques de ces mélanges. Un mélange est l'addition des espèces chimiques différentes, chacun des constituants est pris dans l'état de référence corps pur, à la même température, à la même pression et dans le même état physique que le mélange [14].

I.4.1. Solution idéale:

Une solution est dite idéale lorsque l'activité de chacun des ses constituants est égale aux fractions molaires dans les conditions normales de température et de pression [1]. Pour ce type de solution, l'expression du potentiel chimique est:

$$\mu_i^{id} = \mu_{i(P,T)}^* + RT \ln x_i \quad (\text{I.48})$$

Une solution liquide est idéale si elle satisfait, par définition, à l'expression:

$$d\mu_i^{id} = RT d \ln x_i \quad (\text{I.49})$$

L'énergie libre de Gibbs du mélange idéal est:

$$G^{M,id} = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (\text{I.50})$$

I.4.2. Solution réelle:

Contrairement à une solution idéale, dans une solution réelle les constituants subissent une modification due à leur environnement: un mélange peut se réaliser avec contraction de

volume comme dans le cas du mélange eau/alcool, ou avec augmentation de volume et dégagement/absorption de chaleur comme dans le cas du mélange eau/acide sulfurique [6].

Donc la description d'une solution réelle est basée sur le choix d'un même niveau de référence, à savoir la solution idéale .

I.4.2.1. Grandeur d'excès:

Une grandeur d'excès Y^E est la différence entre la valeur d'une propriété thermodynamique Y pour une solution réelle et la valeur Y^{id} que cette propriété aurait si la solution était idéale dans les mêmes conditions de pression, de température et de composition [1]. Sont définis alors le volume d'excès, l'enthalpie d'excès, l'entropie d'excès et l'enthalpie libre d'excès, respectivement par les relations suivant :

$$V^E = V - V^{id} \quad H^E = H - H^{id} \quad S^E = S - S^{id} \quad G^E = G - G^{id} \quad (I.51)$$

Cette dernière propriété, $G^E = G - G^{id}$, est particulièrement employée dans l'étude des équilibres entre phases, du fait que pour un mélange de m constituants comportant n_i moles de i , elle est liée aux coefficients d'activité γ_i , par la relation:

$$G^E = RT \sum_i^m (n_i \ln \gamma_i) \quad (I.52)$$

I.4.2.2. Notions sur les coefficients d'activité:

I.4.2.2.1. Définition:

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

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{a_i}{X_i} \quad (I.53)$$

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

$$f_i = f_i^* \gamma_i x_i \quad (I.54)$$

Pour une solution idéale : $\gamma_i = 1 \Rightarrow a_i^{id} = x_i$. Ces coefficients d'activité sont liés au potentiel chimique par :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i \quad (I.55)$$

I.4.2.2.2. Coefficients d'activité et grandeurs d'excès:

Il est possible d'exprimer les coefficients d'activité à partir d'un modèle d'enthalpie libre d'excès et réciproquement, l'enthalpie libre à partir des coefficients d'activité [7] :

$$G^E = \sum_i RT \ln \gamma_i \quad (I.56)$$

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (I.57)$$

Le coefficient d'activité dépend du choix de l'état de référence ; il traduit les interactions intermoléculaires et mesure l'écart à l'idéalité [8] .

I.5. Solutions régulières:

I.5.1. Définition:

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

$$g^E = h^E \text{ et } v^E = s^E = 0 \quad (I.58)$$

A l'exception des solutions polymériques, l'équation (I.58) 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[9 - 15] :

- 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 [10-11].

I.6. Solutions associées:

Sont appelés fluides associatifs ceux ayant une tendance à former des liaisons hydrogène. Il en est ainsi pour les alcools (figure I.1) pour lesquels la longueur de la liaison varie entre 2.1 et 2.9Å.

Cette aptitude à interagir fortement résulte de la présence dans les molécules, d'atomes électronégatifs [12] tels O, N, S et les halogènes, avec ou sans doublets d'électrons et d'atomes d'hydrogène à proximité: H₂S, NH₃, HCl, CH₃CHO.

I.6.1. Liaison hydrogène:

La liaison hydrogène, ou pont hydrogène, est une liaison physique de type dipôle-dipôle, non covalente. Elle est de basse intensité: vingt fois plus faibles que la liaison covalente classique et se manifeste à chaque fois que des ligands de forte électronégativité sont associés à l'hydrogène. Ce type de liaison est classé dans la même catégorie que les forces de van der Waals [13].

Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur et d'un accepteur de liaison hydrogène: le donneur est formé d'un composé acide, c'est-à-dire un hétéroatome tel l'azote, l'oxygène ou le fluor, porteur d'un atome d'hydrogène comme dans les amines, les alcools et les thiols; l'accepteur est formé d'un hétéroatome (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur de doublets libres. Lorsqu'une liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance d'environ 2 Å.

I.6.2. Association des constituants physico-chimiques:

1. Cas simple: Une solution formée à partir de n_B moles d'un constituant B inerte (solvant) et de n_A moles d'un constituant A susceptible de s'auto-associer (soluté) est une solution contenant n_B moles de solvant et $\sum n_i$ espèces formées de molécules de soluté: n_1 monomères, n_2 dimères, etc.

2. Cas complexe: Il s'agit de l'auto-association mixte dans laquelle toutes les combinaisons physiquement possibles sont à envisager. Ainsi, le mélange alcool / amine peut donner les complexes: alcool / alcool, amine/amine ou alcool/amine [1].

I.6.3. Auto-association:

L'auto-association peut conduire à la formation de complexes linéaires ou à des complexes cycliques [1].

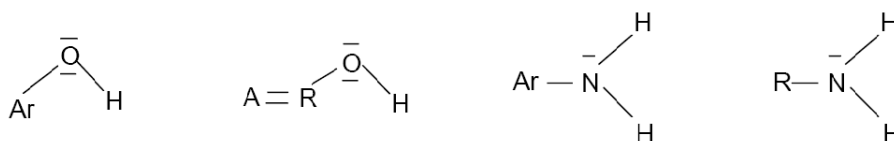


Figure I.1: Exemples de molécules de solutés pouvant s'auto-associer

I.7. Etat standard:

La définition de l'état de référence est arbitraire et permet de lier fugacité et coefficient d'activité ; la température étant celle du système, la composition et la pression doivent être spécifiées.

- Corps condensé, solide ou liquide: corps pur sous une atmosphère (101 325 Pascals).
- Gaz: gaz parfait de même formule chimique, sous une atmosphère.
- Ion ou électrolyte en solution aqueuse: état hypothétique de l'ion ou de l'électrolyte infiniment dilué, extrapolé à la molalité unitaire (une mole d'ions par kg d'eau) sous une atmosphère.

Les grandeurs thermodynamiques d'un corps dans son état standard sont ainsi des fonctions de la température seulement. L'état défini par ces conditions et à 25°C est un état standard.

Le coefficient d'activité est un nombre sans dimension dont la valeur numérique dépend de l'état standard choisi pour définir la solution idéale. Les valeurs des coefficients d'activité recensées dans la littérature sont exprimées par rapport à des états standards différents.

L'utilisation de modèles de solutions existantes impose le choix des états standards. Il est donc nécessaire de connaître les relations de passage entre les différentes expressions des coefficients d'activité. On distingue classiquement deux conventions en fonction de la définition de la solution idéale.

I.7.1. Convention symétrique:

Dans cette convention, chaque fugacité est prise comme celle du liquide i pur à la température et à la pression de la solution:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 1 \quad (\text{I.59})$$

Pour toutes les espèces en solution, est choisi le modèle idéal défini à l'aide de la loi de Raoult. L'état standard choisi est l'état corps pur liquide à la température et à la pression du système, pour tous les constituants.

Cette convention est utile pour les mélanges liquides à faible pression.

I.7.2. Convention dissymétrique:

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

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 0 \text{ et } x_k \rightarrow 1 \quad (\text{I.60})$$

k étant un indice relatif au solvant:

Lorsqu'un mélange est à une température comprise entre T_i et T_k k est considéré comme le solvant (liquide) et i comme le soluté (généralement, gazeux). Dans ce cas, la fugacité f_i^{0l} est substituée [10] par le coefficient de Henry H_i dans le solvant k , à la température T et à la pression de référence P .

$$f_i^{0l} = \gamma_i^l x_i H_{i(k)} \quad (\text{I.61})$$

La solution idéale est définie par la loi de Raoult pour les solvants et par la loi de Henry pour les solutés. L'état standard choisi pour décrire les propriétés des solvants est le même que pour la convention symétrique, corps pur liquide à la température et à la pression du système.

Pour les solutés, deux cas sont à distinguer selon le choix de la variable composition: Si cette dernière choisie est l'échelle des fractions molaires, l'état standard des solutés est l'état corps pur extrapolé à l'aide de la loi de Henry à T et P du système, plus communément appelé corps pur infiniment dilué. Si la variable de composition est la molalité, l'état standard des solutés est la solution idéale binaire extrapolée à l'aide de la loi de Henry, à T et P du système.

Cet état est adopté généralement pour exprimer les coefficients d'activités des solutions aqueuses.

I.7.3. Relation de passage entre les propriétés thermodynamiques:

Notons $\gamma_i, \gamma^*, \gamma^m$ les coefficients d'activités exprimés respectivement dans la convention symétrique, la convention dissymétrique/ échelle des fractions molaires et la convention dissymétrique/ échelle des molalités. Soient 1 et 2, les indices pour le solvant et le soluté ; à partir des expressions de l'enthalpie libre totale, les relations (I.61) sont obtenues:

$$\gamma_1^* = \gamma_1 \quad \gamma_2^* = \gamma_2 / \gamma_2^\infty \quad \gamma_1^m = \gamma_1 x_1 \exp(x_2/x_1) \quad \gamma_2^m = (\gamma_2 / \gamma_2^\infty) x_1 \quad (\text{I.62})$$

Elles permettent d'établir des relations de passage pour d'autres propriétés thermodynamiques telles l'enthalpie libre d'excès et l'enthalpie d'excès et d'effectuer une réconciliation des données bibliographiques pour l'ensemble des propriétés thermodynamiques liées à l'enthalpie libre d'excès.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1]. **Belhachemi, B.** Thermodynamique des solutions. Alger : OPU, 1993.
- [2]. **Vidal, J.** Thermodynamique - Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique. Paris : Ed.Technip, 1973.
- [3]. **Boudouh, I.** Etude expérimentale et modélisation des équilibres entre phases de systèmes binaires hydrocarbonés. EMP. 2008. Mémoire de magister.
- [4]. **Karapetiantz, M.** *Thermodynamique chimique*. Moscou : Ed. Mir, 1975.
- [5]. **Corriou, J P.** Thermodynamique chimique, Equilibres thermodynamiques. *Techniques de l'Ingénieur*. J 1028, 1985.
- [6]. **Schwartzentruber, J.** De la thermodynamique aux procédés: concepts et simulations. Ecole des Mines. Albi : s.n., 2007.
- [7]. **Niboucha, K.** Application de modèles statistiques pour la prédiction des équilibres de phases : *Etude des interactions énergétiques*. EMP. 2003. Mémoire de Magister.
- [8]. **Atkins, P W et Paula, J.** *Chimie physique*. s.l. : Ed. De Boek university, 2004.
- [9]. **Won, K W.** Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibrium, wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures, *Fluid Phase Equilib*. 1986. Vol. 265.
- [10]. **Skare, D.** Tendencies in development of new explosives: heterocyclic, benzenoid aromatic and alicyclic compounds, *Kemija u Industriji*. 1999. Vol. 48 (3).
- [11]. **Bellerby, J M et Sammour, M H.** Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1991, Vol. 16.
- [12]. **Müller, E A et Gubbins, , K E.** Equations of state for fluids and fluid mixtures. Amsterdam : Elsevier, 2000.
- [13]. **Gerschel,] A.** Liaisons intermoléculaires: les forces en jeu dans la matière condensée. s.l. : EDP Sciences Ed, 1995.
- [14]. **Khalil, W.** Exploitation des données volumétriques pour le calcul prédictif de grandeurs thermodynamiques dérivées. Ecole des Mines. Paris : s.n., 2006. Thèse de Doctorat.
- [15]. **Andersen, S I et Speight, J G.** Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. *J. Pet. Sci. Eng*. 1999, Vol. 22.

CHAPITRE II

NOTIONS SUR LES EQUILIBRES

SOLIDE-LIQUIDE

Introduction:

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

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

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

$$\mu_i^L = \mu_i^S \quad (\text{II.1})$$

μ_i^ϕ est le potentiel chimique du composé i dans la phase considérée ϕ ($\phi = S$ pour la phase solide et L pour la phase liquide). Si l'état de référence, $g_i^\phi(T, P)$, est défini comme étant le potentiel chimique du constituant i pur dans la phase ϕ , dans le même état physique, à la même température et à la même pression que la solution, nous pouvons alors écrire [7-8]:

$$\mu_i^\phi = g_i^\phi(T, P) + RT \cdot \text{Ln}[a_i^\phi(T, P, x)] = g_i^\phi(T, P) + RT \cdot \text{Ln}\left[x_i^\phi \cdot \gamma_i^\phi(T, P, x)\right] \quad (\text{II.2})$$

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

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

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

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

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

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

(II.5)

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

II.1.1. Transition du premier ordre:

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

i en fonction de la température est schématisée sur la figure II.1 [2].

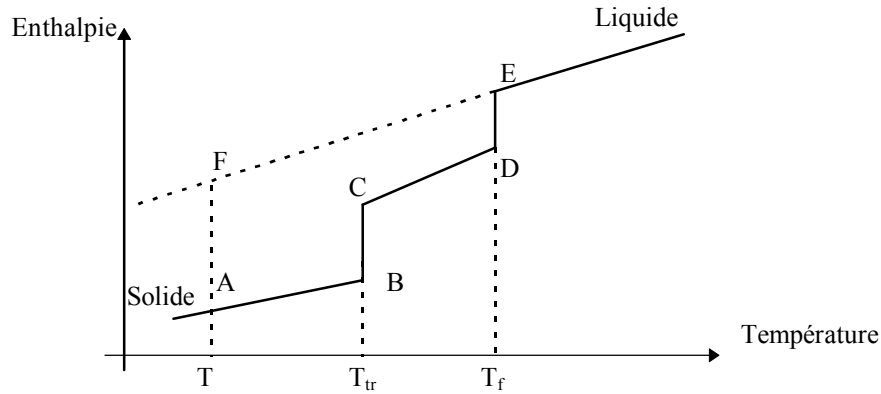


Figure II.1: Transition du premier ordre

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

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

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

$$\Delta G_i = \Delta G_i^f(T_f, P) \quad (\text{II.7})$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f(T_f, P) \quad (\text{II.8})$$

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f(T_f, P) \quad (\text{II.9})$$

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

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

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

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

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

$$C_{p_{i,1}}^S = C_{p_{i,2}}^S = C_{p_i}^S$$

(II.12)

Nous aurons finalement:

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

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

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

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

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

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

et

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

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

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

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

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f \cdot \left[1 - \frac{T}{T_f} \right] + \Delta H_i^{tr} \cdot \left[1 - \frac{T}{T_{tr}} \right] + T \cdot \Delta C_p \cdot \left[\text{Ln} \frac{T_f}{T} + 1 - \frac{T_f}{T} \right] \quad (\text{II.20})$$

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

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

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

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

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

II.1.2. Transition du second ordre:

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

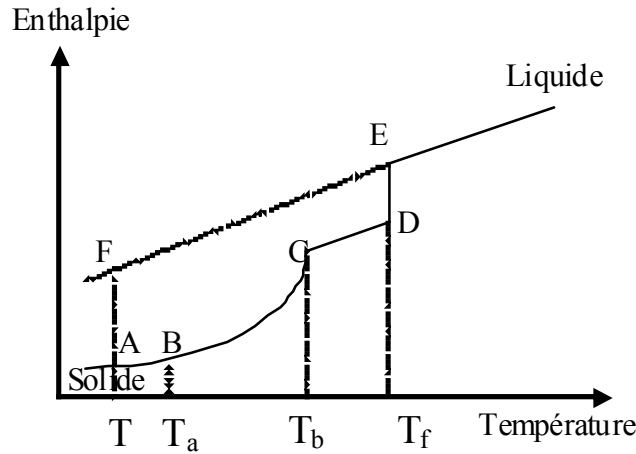


Figure II.2: Transition du type lambda [3-5]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ce qui nous donne:

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

En substituant la relation (I.30) dans la relation (I.5), on obtient l'équation d'équilibre liquide-solide d'un composé présentant une transition du type lambda [3-5].

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

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

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

c'est à dire:

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

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 composés 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 dite congruente), soit en solide avec une stœchiométrie différente de $A_n B_m$ et un liquide (la fusion est dite non congruente) [5].

Les composés moléculaires sont le plus souvent immiscibles dans la phase solide. En effet, pour pouvoir former une solution solide, il faut introduire dans le réseau cristallin du constituant A les molécules du constituant B, soit en substituant A, soit en plaçant B dans des sites interstitiels. L'énergie mise en jeu dans ce processus contient certainement un terme interactionnel de grandeur comparable à celle du mélange liquide. A l'état liquide, la forme et la taille différentes des molécules n'empêchent pas la miscibilité; l'interaction étant le facteur déterminant de la solubilité. Par contre, à l'état solide la substitution dans un réseau d'une molécule par une autre de taille ou de forme même légèrement différente, produit une distorsion du cristal. A l'énergie

interactionnelle, il faut donc ajouter l'énergie de distorsion. Cette dernière peut être si grande, quand la géométrie des molécules est très différente, qu'elle peut empêcher totalement la miscibilité à l'état solide, même si les énergies de contact sont favorables. On comprend ainsi pourquoi la plupart des substances organiques ne se mélangent pas à l'état solide. D'autre part, nous observons souvent la formation de composés de stœchiométrie définie dans le cas où les molécules A et B ont tendance à s'agréger et à former des 'clusters' de type A_nB_m , constituant un élément de base d'un nouveau réseau cristallin. Ce comportement est observé dans le cas de systèmes dans lesquels les molécules A et B peuvent former une liaison hydrogène ou s'associer par un transfert de charge [6].

Le schéma général de l'analyse thermodynamique de l'équilibre liquide-solide ne peut être appliqué dans ce cas qu'aux branches du liquides correspondant à l'équilibre entre la solution et le solide constitué de A ou de B pur. En ce qui concerne le domaine des concentrations où existe le composé chimique, il convient d'appliquer le formalisme de la réaction chimique. Ainsi, pour calculer à partir du diagramme les coefficients d'activité de ces composés, il conviendra d'utiliser lors du traitement des données, uniquement les parties du diagramme situées au delà de l'existence du composé défini. Les systèmes considérés dans notre étude ne présentent pas des composés définis [7].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

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

CHAPITRE III

PROCESSUS DE CALCUL ET MODELES DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE

Introduction:

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

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

III.1. Méthode de contribution des sous structures:

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

III.2. Le modèle DISQUAC:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

où : $T_0 = 298.15$ K

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

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

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

III.3. Modèle de Wilson:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_l G_{li} X_l} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_l G_{li} X_l} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_r X_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_l G_{lj} X_l} \right] \quad (\text{III.22})$$

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

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

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

III.5. Modèle UNIFAC:

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

III.5.1. Partie combinatoire:

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

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

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

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

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

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

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

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

III.5.2. Partie résiduelle:

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

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

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

Le coefficient d'activité pour le groupe k dans une molécule i dépend de la molécule i dans laquelle k est placé. Par exemple, $\Gamma_K^{(i)}$ pour le groupement COH dans l'éthanol se réfère à une solution contenant 50% du groupement COH et 50% du groupement CH₃ à la température du mélange, alors que $\Gamma_K^{(i)}$ pour le groupement COH dans le n-butanol, se réfère à une solution contenant 25% du groupement COH, 50% du groupement CH₂ et 25% du groupement CH₃.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.5.3. Groupements fonctionnels:

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

A ces groupes principaux, sont associés des sous-groupes, tels que CH₃, CH₂, CH et C pour le groupe principal CH₂. Ces sous-groupes ont des paramètres structuraux, de volume r et de surface q, différents et liés à leur géométrie mais ils possèdent les mêmes paramètres d'interaction, puisque chimiquement ils font partie de la même classe. Dans ce cas, la solution n'est plus considérée comme un mélange de molécules mais comme un mélange de groupements fonctionnels tels que CH₃, CH₂, ACH. Le choix des groupements fonctionnels est basé sur l'expérience. Les groupes principaux étaient au nombre de 18 à l'origine du modèle (Fredenslund et al. 1975) [23] et cette liste a été régulièrement révisée et élargie par Fredenslund et al. (1977) [10], Skjold et al. (1979) [11], Gmehling et al. (1982) [12], Macedo et al. (1983) [13], Tiegs et al. (1987) [14], et Hansen et al. (1991) [15]. Ainsi, à partir d'un nombre restreint de groupements fonctionnels dont on connaît les paramètres structuraux et

les paramètres d'interaction, il sera possible de reconstituer n'importe quel système et d'en déterminer ses propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres entre phases.

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

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

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

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

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

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

III.5.5.1. Terme combinatoire:

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

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

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

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

ϕ_i' étant la fraction de volume modifiée :

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

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

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

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

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

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

III.5.5.2. Terme résiduel:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. [16] incluent des modifications de la partie combinatoire et son expression en fonction de la température, pour les paramètres d'interaction a_{nm} . Les travaux effectués par Sayegh et Vera [20] ont montré que dans certains cas, le terme correctif de Stavermann-Guggenheim donne des valeurs combinatoires d'entropie d'excès négatives.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.6. Identification paramétrique:

Les modèles thermodynamiques contiennent un certain nombre de paramètres qui caractérisent chaque couple de substances présentes dans le mélange à étudier. Ceux-ci doivent être estimés par la procédure d'identification paramétrique s'appliquant aux équilibres de phases et qui permettra au modèle thermodynamique choisi, la meilleure restitution des valeurs expérimentales d'équilibre de phases, en optimisant les paramètres d'interactions intervenant dans le modèle. La plupart des modèles thermodynamiques appliqués sont non linéaires et à réponses multiples. Ainsi, en se fixant certaines conditions (la température et la composition d'un liquide, par exemple), il est possible de calculer simultanément (et de mesurer) plusieurs grandeurs thermodynamiques qui dépendent toutes des mêmes paramètres.

Les modèles disponibles étant imparfaits, il est illusoire d'espérer qu'ils puissent reproduire le comportement de tous les systèmes. Il conviendra donc d'accepter que certaines variables soient moins bien reproduites que d'autres et de donner latitude à la méthode d'optimisation des paramètres et enfin, de privilégier certaines classes au détriment d'autres. Une procédure d'identification paramétrique sera donc toujours précédée d'une analyse des données expérimentales. L'ajustement des paramètres se fera en recherchant l'optimum d'une fonction dépendant des paramètres et de l'écart entre les mesures et les valeurs calculées par le modèle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

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

- [18]. **Flory, P J et Huggins, M L.** Solution of long chain compounds. *J. Chem. Phys.* 1941, p. 440.
- [19]. **Bondi, A.** Van der Waals volumes and Radii. *The J. of Physical Chemistry.* 1964.
20. **Sayegh, S G et Vera, J H.** *Chem. Eng. Sci.* 1980, p. 35.
- [21]. **Donohue, M D et Prausnitz, J M.** Combinatorial entropy of mixing molecules that differ in size and shape. A simple approximation for binary and multi-components mixtures. *Can. J. Chem.* 1975, p. 53.
- [22]. **Kikic I, I, Alessi, P, Rasmussen, P, Fredenslund, Aa.** *Can. J. Chem. Eng.* 1980, p. 58.
- [23]. **Fredenslund, Aa, Jones, R L et Prausnitz, J M.** *Aiche. J.* 1975, p. 21.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction:

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

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

Dans le tableau IV.1, sont présentées Le numéro « CAS », la masse molaire, la pureté et l'origine des substances étudiées. La pureté a été vérifiée par la mesure des températures de fusion. Nous avons utilisé d'une façon générale, les produits les plus purs, disponibles dans le commerce, sans opérer de purification supplémentaire.

Tableau IV.1: Origine et pureté des composés utilisés

Composé	Le numéro CAS	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Origine
Dibenzofurane (C ₁₂ H ₈ O)	132-64-9	168.154	≥ 99	Avocado
<i>n</i> -heneicosane (n-C ₂₁ H ₄₄)	629-94-7	296.574	> 98	Alfa Aesar
<i>n</i> -hentriacontane (n-C ₃₁ H ₆₄)	630-04-6	436.839	≥ 99	Fluka
<i>n</i> -hentetracontane (n-C ₄₁ H ₈₄)	7194-87-8	577.105	≥ 99	Fluka

Les propriétés physiques des composés à haut poids moléculaire sont en règle générale, peu connues. Dans le tableau IV.2, sont rassemblées les températures et les enthalpies de

fusion et de transition dans la phase solide (si elle a lieu) des composés étudiés. La connaissance de ces propriétés est nécessaire pour calculer les coefficients d'activité des composés à partir de la courbe de solubilité.

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

Composés	T_f (K)	ΔH_i^f (kJ/mol)	ΔC_{pf} (KJ/ mol)	T_{tr} (K)	ΔH_i^{tr} (kJ/mol)
Dibenzofurane	355.45 ^a	18.50 ^a	9.6 ^b		
	355.70 ^b	18.35 ^b			
<i>n</i> -heneicosane	312.50 ^a	48.26 ^a		304.40 ^a	16.15 ^a
	313.20 ^c	47.70 ^c		304.40 ^c	16.60 ^c
	313.00 ^d	46.60 ^d		-	-
	312.50 ^f	48.26 ^f		304.40 ^f	16.15 ^f
<i>n</i> -hentriacontane	341.30 ^a	81.86 ^a		334.70 ^a	27.53 ^a
	340.00 ^c	73.30 ^c		335.20 ^c	36.60 ^c
	341.30 ^f	81.86 ^f		334.70 ^f	27.53 ^f
<i>n</i> -hentetracontane	355.10 ^a	176.17 ^a			
	354.80 ^c	149.20 ^c			
	357.45 ^e	134.50 ^e			
	355.10 ^f	176.17 ^f			

a : Notre travail, **b** : [5], **c** : [2], **d** : [3], **e** : [4], **f** : [1].

IV.2. Principe et procédure de mesure:

IV.2.1.Appareillage D.S.C:

Le développement des méthodes thermiques d'analyse peut être retracé jusqu'aux expériences de le Chatelier [41] en 1887. L'amélioration des techniques et des matériaux au cours des années a permis le passage de l'Analyse Thermique Différentielle (ACD en français et Differential Scanning Calorimetry, D.S.C en anglais). L'A.T.D caractérise un effet thermique essentiellement par la température à laquelle il se produit, tandis que la D.S.C procède, en plus à la détermination de la quantité de chaleur associée. Le passage de l'A.T.D à la D.S.C s'est effectué très progressivement.

Le premier appareil d'A.T.D. «quantitative» est dû à Boersma [42]. Il a repensé la structure d'un dispositif d'A.T.D classique dont il a rendu les chemins thermiques reproductibles. Ceci dans un domaine de température où le transfert de chaleur s'effectue essentiellement par conduction (100 à 800 K), ouvrant la voie à une mesure de la quantité de chaleur via un étalonnage. Calvet [43-44] a prouvé qu'il était possible d'utiliser le « microcalorimètre

différentiel Calvet » en programmation de température, créant ainsi un appareil d'analyse calorimétrique différentiel. Les vitesses de chauffe et le domaine de température étaient très réduits. Le premier appareil moderne d'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD) a été imaginé par O'Neil [45-46] et Hakl [47] et sa commercialisation a été assurée par Perkin – Elmer, sous le nom original (marque déposée) de « Differential Scanning Calorimetry » qui est abrégé sous la forme D.S.C d'autres sociétés ont mis sur le marché des instruments de caractéristiques et de performances analogues basés sur des principes différents, décrit ci-dessous.

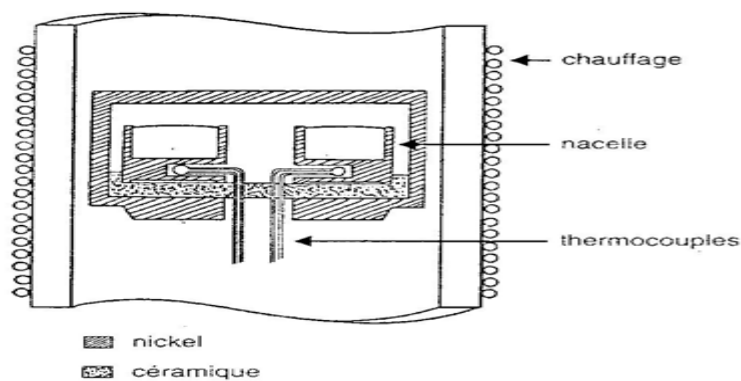


Figure IV.1 : Appareil ATD de BOERSMA [42]

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

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

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

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

Avec :

T_0 : température initiale (K)

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

t : temps (s)

par définition , un appareil de D.S.C est un calorimètre différentiel , qui permet la détermination de la différence de quantité de chaleur échangée entre le four et les côtés produit et référence , lors d'un programme de chauffe. Trois grandes familles d'appareils de D.S.C sont disponibles commercialement. Ils appartiennent à plusieurs types caractérisés par des modes différents de mesure de la puissance ou de la quantité de chaleur : à compensation, à flux adiabatique. Indépendamment de leur mode de fonctionnement, l'appellation générique de ces appareils est D.S.C selon les recommandations de l'ICTA [48-49]. Ils travaillent dans le domaine de température où les échanges de chaleur s'effectuent principalement par conduction, c'est -à-dire de 100 à 800 K.

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

Un appareil D.S.C à compensation de puissance est constitué de deux micro-fours placés dans le même environnement isotherme, l'un des fours reçoit un échantillon en cours d'étude et l'autre un matériau inerte dont on sait qu'il n'a aucune transformation dans le domaine de température exploré. Ils sont enformés dans des creusets métalliques pour chauffer simultanément les deux fours à la même vitesse β , ils reçoivent une puissance électrique W_1 et W_2 respectivement. Cette différence de puissance est le signal calorimétrique, avec $\Delta W = W_2 - W_1$ [50].

IV.2.3.1. Réalisation:

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

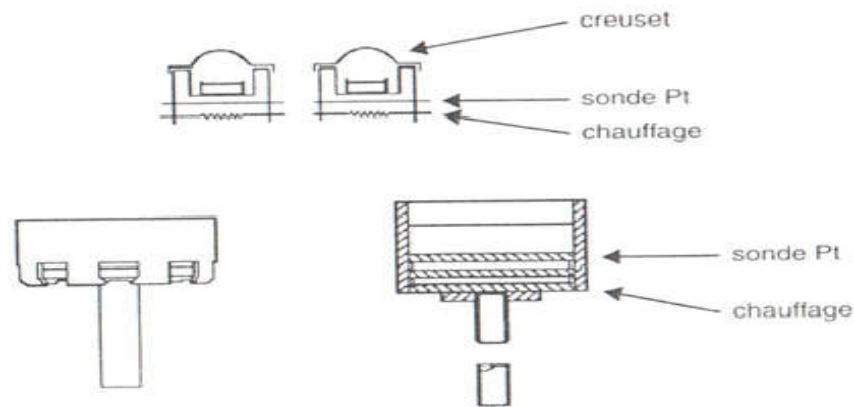


Figure IV.2 : D.S.C à compensation : Les micro-fours (Documentation Perkin-Elmer)

Chaque micro-four reçoit un dispositif de mesure de sa température (Sonde Pt) un élément chauffant .Ce montage est décrit en détail dans des brevets [51-52]. La régulation de la température est explicitée dans la figure IV.3 [53]. Son rôle est d'assurer l'égalité de la température des fours avec la température de consigne T_p en ajustant la puissance envoyée dans chaque four.

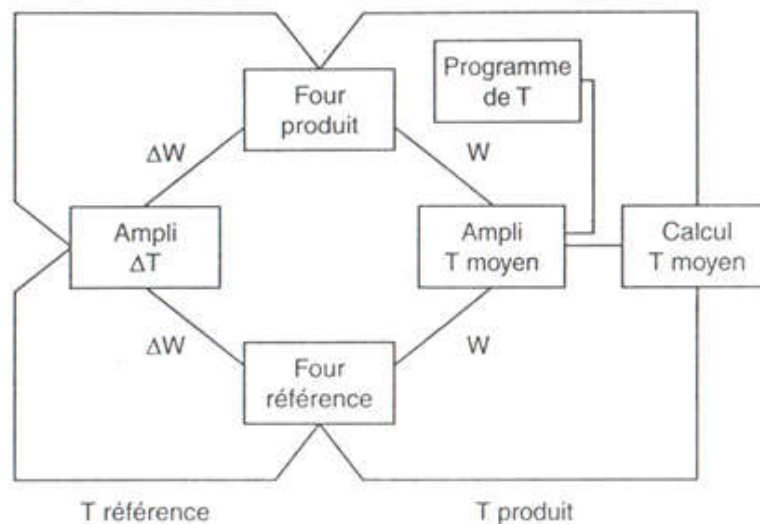


Figure IV.3 : Principe de la régulation

La réalisation mécanique d'un micro-four avec une mesure précise de sa température n'est pas facile. Les très faibles dissymétries entraînent une dérive de l'appareil, corrigée par un circuit spécialisé [54]. Dosch [55] a proposé d'utiliser un transistor comme four et capteur de température. En effet, lorsqu'il est alimenté à intensité constante i , la puissance dissipée w dépend de la tension collecteur émetteur V_{CE} avec $W = i V_{CE}$. Cette tension est contrôlée par l'intensité du courant fourni à la base. La température du transistor est mesurée par la tension de la diode base émetteur V_{BE} . Il est alors possible d'asservir deux transistors identiques à la même loi de température et de connaître la différence de puissance absorbée [56].

Une autre solution, plus simple, est d'utiliser comme élément chauffant du micro four, une résistance dont il est possible de mesurer simultanément la température. Des réalisations [57-58] utilisent des résistances de platine ayant les propriétés recherchées.

IV.2.3.2 Appareil à flux et à compensation:

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

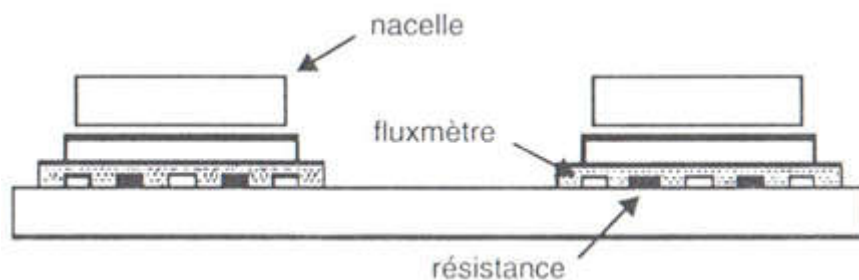


Figure IV.4 : D.S.C à compensation (Documentation Seiko)

Si un fluxmètre détecte un écart de température ΔT entre la nacelle et la plaque, l'intensité envoyée dans la résistance rétablira $\Delta T = 0$. La différence de puissance fournie à chacun des deux creusets est ainsi déterminée. Les appareils de D.S.C. à compensation peuvent fonctionner dans le domaine de température de 77 à 1000 K [59].

IV.3. D.S.C. à flux de chaleur:

Un appareil de D.S.C. à flux de chaleur [42] est constitué d'un four contenant un échantillon en cours d'étude et un matériau inerte, dit de référence, enfermés dans des creusets métalliques. Un programmeur régulateur asservit la température du four à une loi déterminée. Le plus souvent une loi linéaire est imposée : $T = T_0 + \beta.t$.

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

IV.4. Caractéristiques des constituants étudiés:

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

IV.4.1. Les alcanes normaux:

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

Une propriété remarquable des alcanes linéaires est la variation de leur température de fusion en fonction de la condensation en carbone de la chaîne: pour les premiers termes et jusqu'en C_{18} , l'alcane à nombre pair d'atomes de carbone fond à quelques dizaines de degrés plus haut que son homologue immédiatement inférieur à nombre impair de carbone. L'explication de cette absence de monotonie des points de fusion de ces alcanes se trouve dans la conformation des chaînes carbonées qui, étant en zigzag, s'arrangent mieux dans le réseau cristallin (donc fondent plus haut) lorsque les groupes méthyle terminaux (n pair) sont en opposition, par suite d'une augmentation des forces intermoléculaires d'association. Les températures d'ébullition, par contre, qui ne sont pas soumises dans l'état liquide et l'état gazeux, aux mêmes interactions spécifiques, suivent une évolution monotone en fonction de la condensation en carbone. Les isomères ramifiés bouillent plus bas que les linéaires. Insolubles dans l'eau, les alcanes sont eux-mêmes de bons solvants lipophiles.

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

Les HAP sont formés d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés; on en distingue des non polaires constitués de carbone et d'hydrogène et des polaires ayant dans leur structure également des atomes de soufre, d'oxygène ou d'azote. La stabilité de ces molécules dépend de l'arrangement des cycles (angulaires, linéaires ou groupés) et de leur polarité. Dans notre cas, nous avons considéré un aromatique polaire, en l'occurrence le Dibenzofurane (figure IV.5), avec le découpage (**annexe 3**) de cette molécule en carbones aromatiques et aliphatiques.

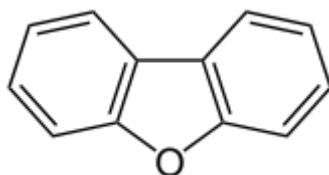


Figure IV.5: Structure du Dibenzofurane

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

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

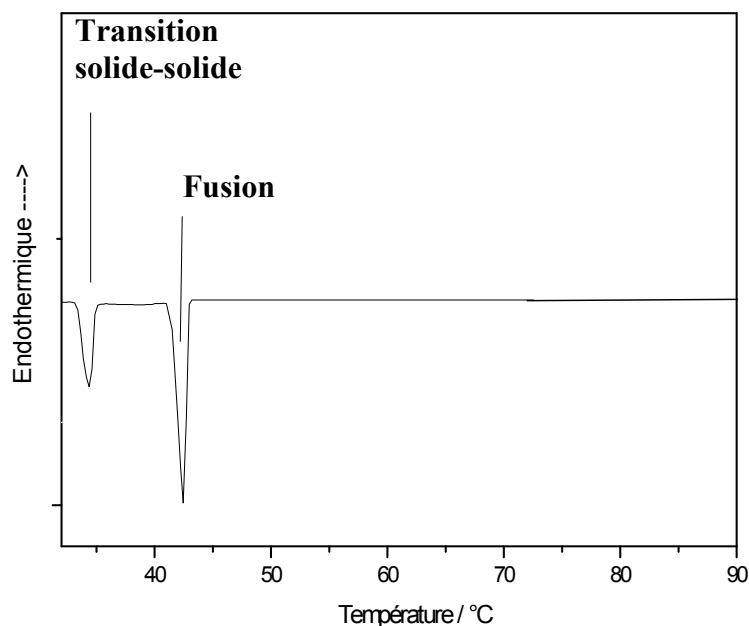


Figure IV.6: Allure générale d'un thermogramme de transition solide-solide et de fusion (Cas du *n*-heneicosane pur)

IV.6. Cas des mélanges:

IV.6.1. Préparation des échantillons:

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

- **Pesée** : pour chaque fraction du mélange, on pèse soigneusement (avec une précision de 10^{-5}) la masse nécessaire de chaque constituant (≈ 5 mg).
- **Fusion** : on porte à fusion le mélange jusqu'à une température supérieure de 5°C à celle correspondant à la fusion de l'aromatique.
- **Cristallisation** : juste après fusion et agitation, on refroidi le mélange en utilisant l'azote liquide (à $T = - 196$ C°).
- **Broyage** : après cristallisation, on procède au broyage du mélange bien homogénéisé dans un mortier d'agate.

IV.6.2. Etalonnage de l'appareil DSC:

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

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

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

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

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

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

Le calorimètre différentiel à balayage a été utilisé dans les conditions opératoires citées en **annexe 1**, et les thermogrammes obtenus pour les systèmes binaires étudiés sont présentés en **annexe 2**.

IV.7. Systèmes étudiés expérimentalement:

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

- | | | | | | |
|------------------|-----|---|---------------------------|-----|-------------------|
| 1) Dibenzofurane | (1) | + | <i>n</i> -heneicosane | (2) | } Série homologue |
| 2) Dibenzofurane | (1) | + | <i>n</i> -hentriacontane | (2) | |
| 3) Dibenzofurane | (1) | + | <i>n</i> -hentetracontane | (2) | |

IV.8. Evolution des compositions eutectiques:

Les données expérimentales rapportées sur la figure IV.7 concernent les équilibres liquide-solide des systèmes formés du Dibenzofurane en solution dans le n-C21, n-C31, n-C41.

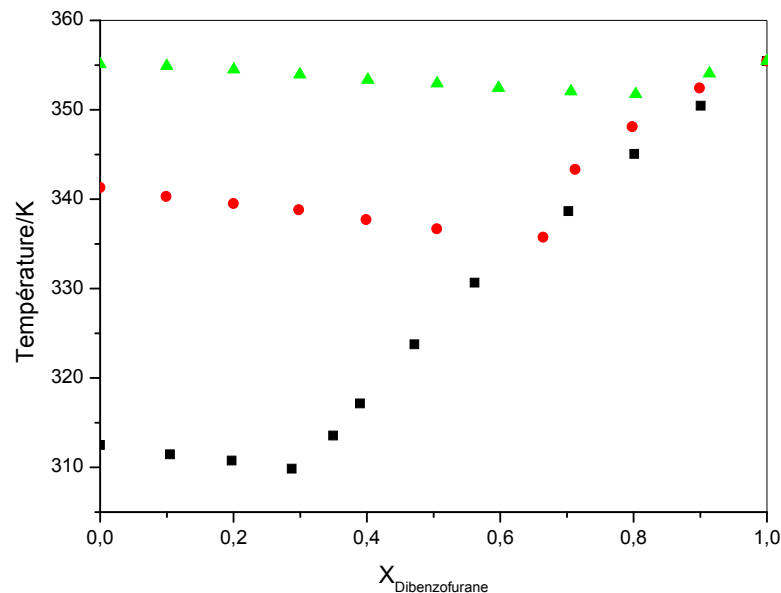


Figure IV.7 : Diagramme de solubilité du Dibenzofurane en solution dans un n-alcane:

■ n-C21, ● n-C31, ▲ n-C41

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.7 illustre cette évolution, pour la série homologue étudiée.

Dans le domaine proche de la concentration eutectique, la température évolue dans un intervalle allant de 312.50 à 355.45 K. Ceci pour le même aromatique en solution dans des n-alcanes dont le nombre d'atomes de carbone varie entre 21 et 41.

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

Système	X_E	T_E / K
Dibenzofurane (1) + n C21 (2)	0.2875	309.85
Dibenzofurane (1) + n C31 (2)	0.6645	335.75
Dibenzofurane (1) + n C41 (2)	0.8031	351.75

Comme le montre le tableau IV.4, les valeurs expérimentales de T_E et X_E correspondant aux points eutectiques dépendent de la longueur de chaîne du n-alcane. La fraction eutectique (X_E) augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone (N_C) des n-alcanes. Pour chaque système, la composition eutectique est estimée par l'intersection des deux courbes de solubilité par extrapolation puis localisé avec plus de précision par la détermination de la chaleur eutectique (ΔH_e) et de la chaleur de fusion (ΔH_f). Les mélanges forment des eutectiques simples correspondant aux fractions molaires, X_E et des températures eutectiques, T_E (Voir les figures de IV.8 à IV.10).

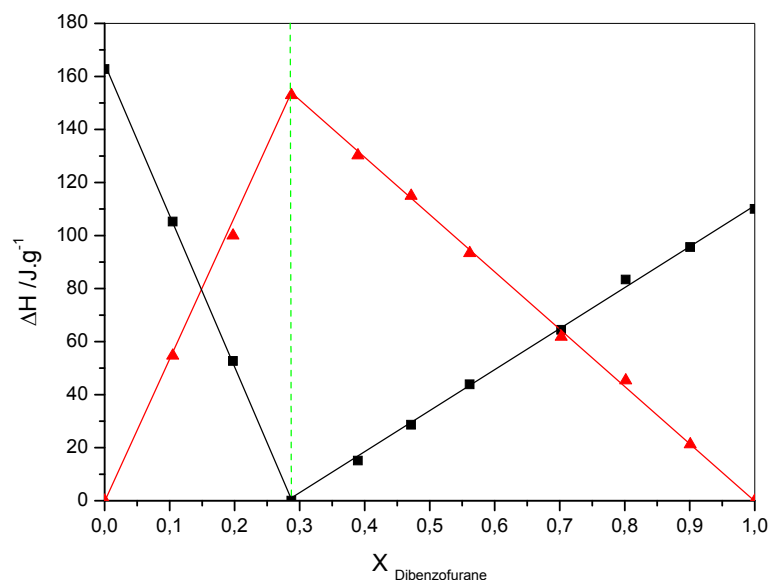


Figure IV.8: L'enthalpie eutectique ΔH_e (▲) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (■) en fonction de la composition de mélange dibenzofurane (1) + n-heneicosane (2)

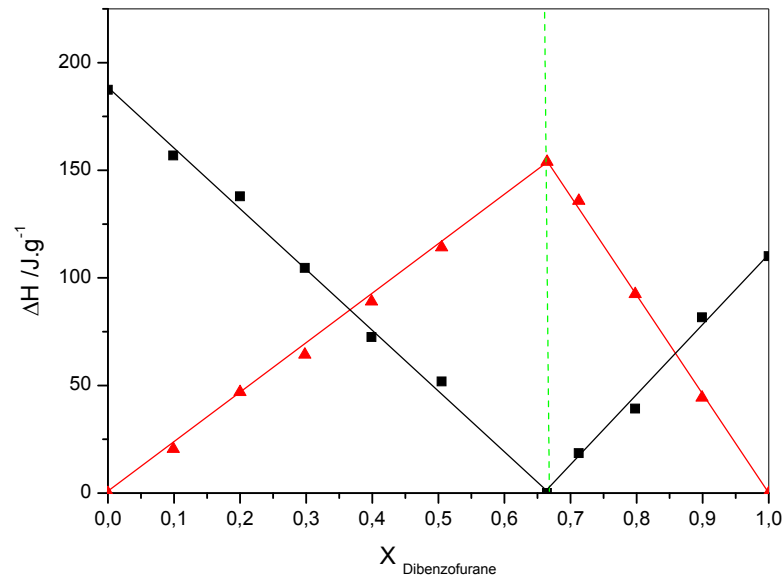


Figure IV.9: L'enthalpie eutectique ΔH_e (\blacktriangle) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (\blacksquare) en fonction de la composition de mélange dibenzofurane (1) + *n*-hentriacontane (2).

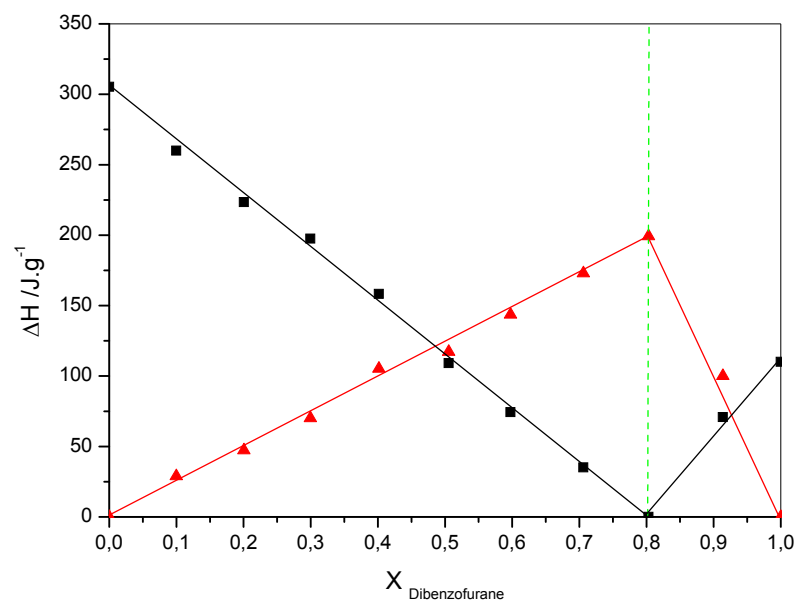


Figure IV.10: L'enthalpie eutectique ΔH_e (\blacktriangle) et l'enthalpie de fusion ΔH_f (\blacksquare) en fonction de la composition de mélange dibenzofurane (1) + *n*-hentetracontane (2)

La figure IV.11 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. Ces résultats confirment ceux publiés par Aoulmi et al. [27].

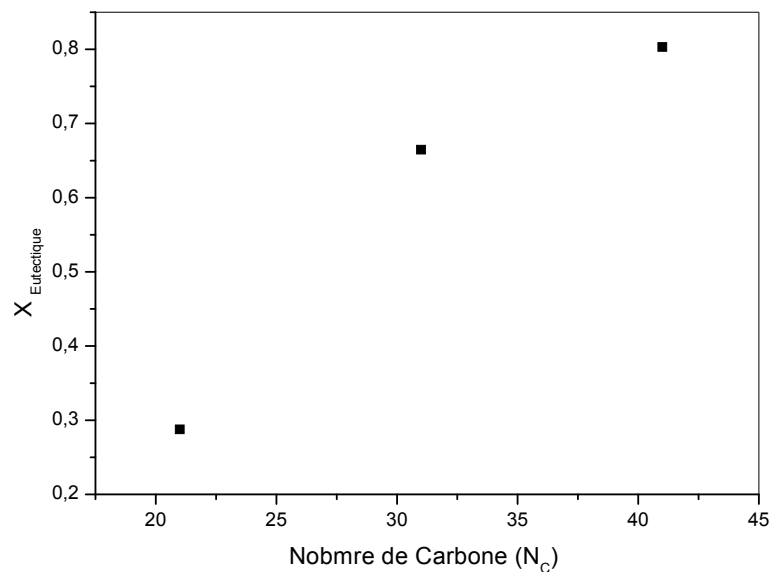


Figure IV.11 : Evolution de la composition en aromatique du point eutectique (X_E) en fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane (N_C).

IV.9. Propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés:

Les paramètres d'interaction entre les groupes " aromatique", " aliphatique", et "éther" des modèles UNIFAC modifié [25, 26], ont été utilisés de manière à représenter correctement les propriétés thermodynamiques des systèmes {Dibenzofurane + n-alcane}. A cet effet, nous avons utilisé la totalité des données de solubilités des trois systèmes binaires mesurés. Les valeurs des paramètres géométriques, volumes et surfaces relatifs des groupements fonctionnels sont données dans **l'annexe 3**.

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

Tableau IV.5: Prévision des solubilités avec les deux versions UNIFAC modifié, $\Delta\gamma_1$ dans le cas des mélanges riches en Dibenzofurane et $\Delta\gamma_2$ dans le cas des mélanges riches en n-alcane.

Système	Larsen et al.	
	Paramètres originaux	
	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)
Dibenzofurane (1) + n C21 (2)	22.95	8.52
Dibenzofurane (1) + n C31 (2)	4.16	17.84
Dibenzofurane (1) + n C41 (2)	0.66	29.54
Ensemble des systèmes	16.40	22.77
Système	Gmehling et al.	
	Paramètres originaux	
	$\Delta\gamma_1$ (%)	$\Delta\gamma_2$ (%)
Dibenzofurane (1) + n C21 (2)	54.26	7.19
Dibenzofurane (1) + n C31 (2)	14.70	10.44
Dibenzofurane (1) + n C41 (2)	1.83	17.84
Ensemble des systèmes	39.24	13.84

Tableau IV.6: Paramètres d'interaction de deux versions du modèle UNIFAC modifié pour {Dibenzofurane (1) + n-alcane (2)}

Modèle de Larsen et al.			Modèle de Gmehling et al.		
Paramètres originaux			Paramètres originaux		
A (al, ar)	A (al, éther)	A (ar, éther)	A (al, ar)	A (al, éther)	A (ar, éther)
$a_{12} = 62.88 \text{ K}$	$a_{12} = 230.50 \text{ K}$	$a_{12} = 139.20 \text{ K}$	$a_{12} = 114.20 \text{ K}$	$a_{12} = 230.10 \text{ K}$	$a_{12} = 82.86 \text{ K}$
$a_{21} = -1.447 \text{ K}$	$a_{21} = 369.90 \text{ K}$	$a_{21} = -45.33 \text{ K}$	$a_{21} = 16.07 \text{ K}$	$a_{21} = -9.6540 \text{ K}$	$a_{21} = 125.2 \text{ K}$

al : CH₃, ar : ACH, éther : ACO au lieu de HCO

Comme on peut le voir clairement dans le tableau IV.5, la représentation satisfaisante du SLE des systèmes étudiés a été obtenue avec les deux versions du modèle UNIFAC modifié. La comparaison entre les deux versions appliquées montre globalement que, les écarts obtenus par la version de Gmehling et al. sont plus importants que ceux obtenus par le modèle modifié par Larsen et al.

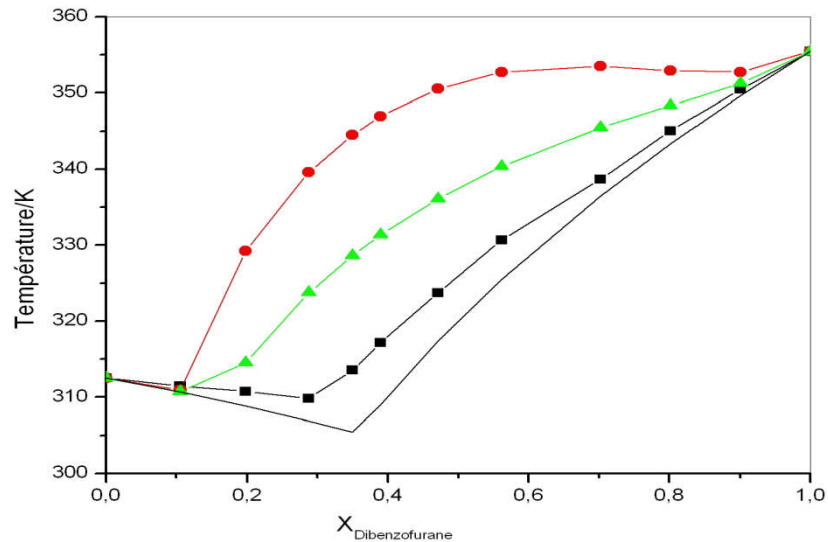
Pour les deux versions, en considérant les écarts obtenus dans le cas des mélanges riches en aromatique (Dibenzofurane), on constate que ces écarts sont importants; cela peut être justifié par la présence du groupement ACO dans le dibenzofurane.

Les estimations effectuées sur l'ensemble des systèmes avec la version UNIFAC de Lyngby sont meilleures (16.40 %) que celles obtenues en utilisant le modèle de Dortmund (39.24%). L'approximation qui a été effectuée concerne le groupement aliphatique éther CH-O, remplacé par le groupement ACO; cela a donné des résultats satisfaisants en particulier pour ces systèmes contenant le dibenzofurane.

Tableau IV.7: Déviations moyennes en pourcentage de la température de précipitation résultant des calculs à l'aide de deux versions du modèle UNIFAC modifié

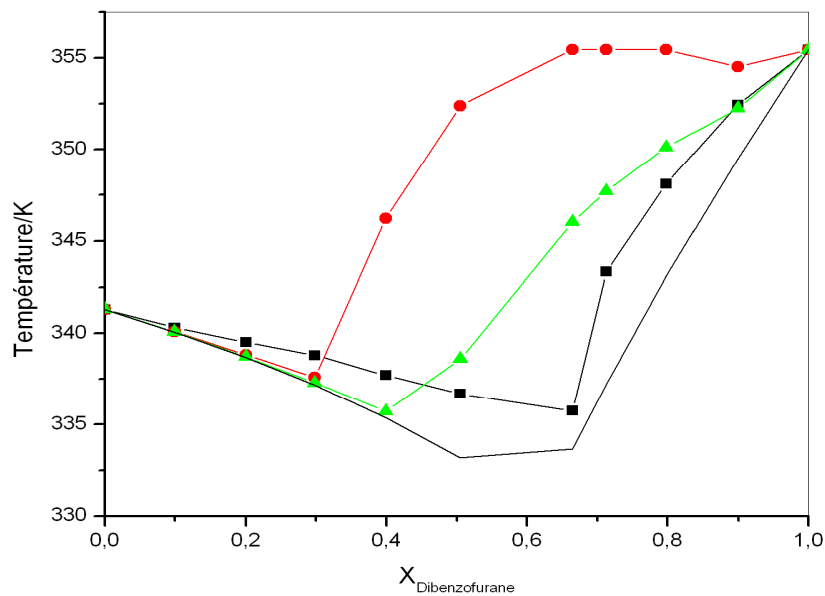
Système	Idéal	Larsen et al.	Gmehling et al.
	ΔT (%)	ΔT (%)	ΔT (%)
Dibenzofurane (1) + n C21 (2)	1.35	2.78	6.13
Dibenzofurane (1) + n C31 (2)	0.83	1.01	2.58
Dibenzofurane (1) + n C41 (2)	0.74	0.42	0.52
Ensemble des systèmes	1.01	1.73	3.85

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



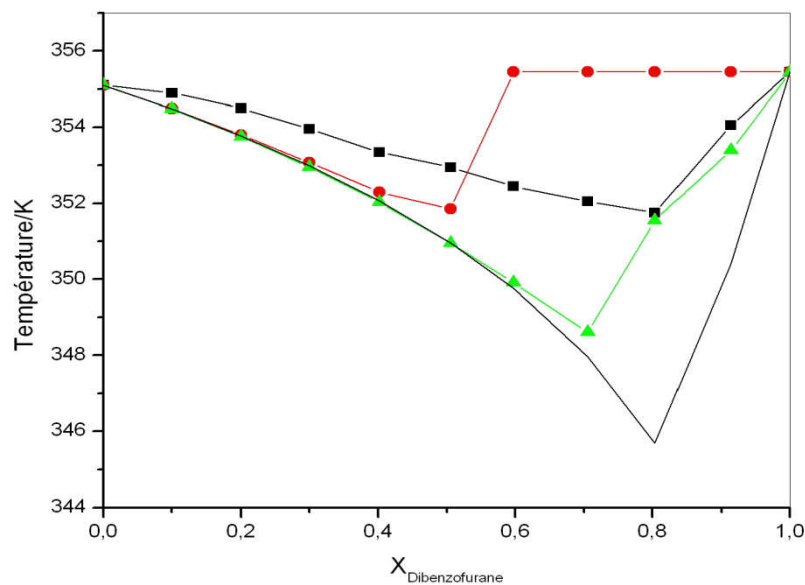
- (■): les points expérimentaux
- (●): Modèle UNIFAC version Gmehling et al. (Paramètres des auteurs)
- (▲): Modèle UNIFAC version Larsen et al. (Paramètres des auteurs)
- (-): Modèle de la solution idéale.

Figure IV.12: Equilibre solide-liquide du système Dibenzofurane (1) + n-C21 (2)



- (■): les points expérimentaux
- (●): Modèle UNIFAC version Gmehling et al. (Paramètres des auteurs)
- (▲): Modèle UNIFAC version Larsen et al. (Paramètres des auteurs)
- (-): Modèle de la solution idéale.

Figure IV.13: Equilibre solide-liquide du système Dibenzofurane (1) + n-C31 (2)



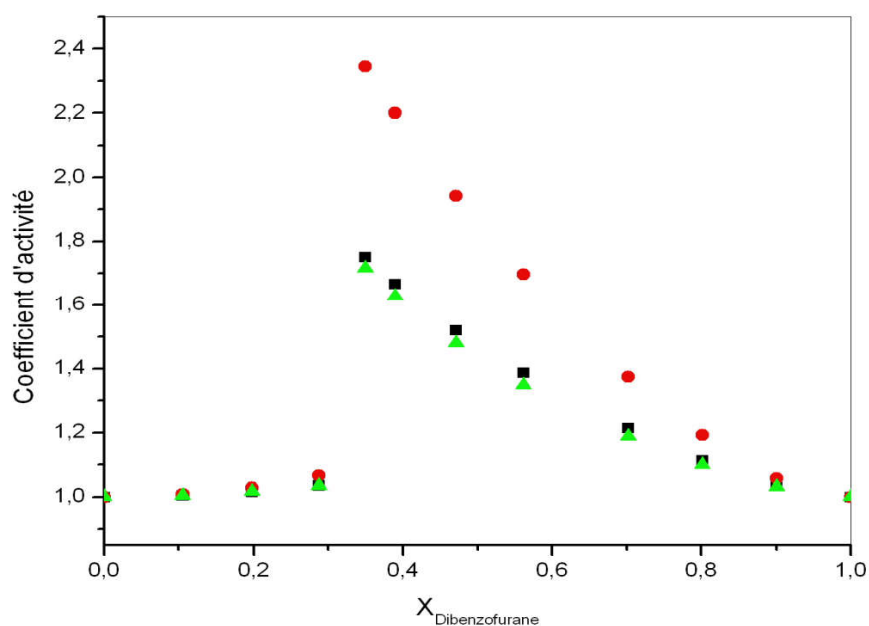
- (■): les points expérimentaux
- (●): Modèle UNIFAC version Gmehling et al. (Paramètres des auteurs)
- (▲): Modèle UNIFAC version Larsen et al. (Paramètres des auteurs)
- (-): Modèle de la solution idéale.

Figure IV.14: Equilibre solide-liquide du système Dibenzofurane (1) + n-C41 (2)

La courbe du modèle idéale montre bien que ce type de système s'éloigne de l'idéalité. Les courbes (●) et (▲) permettent de conclure que la version de Larsen restitue mieux les solubilités relativement à celle de Gmehling.

Sur la figure IV.15, les coefficients d'activité expérimentaux du Dibenzofurane et du n-heneicosane sont représentés ensemble avec les estimations fournies par les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les courbes (●) et (▲) des coefficients d'activité du dibenzofurane, calculés par les deux versions du modèle UNIFAC modifié, ont la même allure que la courbe expérimentale.

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



- (■) γ expérimentale
- (●) γ obtenu avec les paramètres de Gmehling et al.
- (▲) γ obtenu avec les paramètres de Larsen et al.

Figure IV.15: Représentation des coefficients d'activité {Dibenzofurane (1) + n-C21 (2)}.

IV.10. Conclusions sur les propriétés thermodynamiques des systèmes

{Dibenzofurane + n-alcanes}:

Les données expérimentales rapportées et concernant les équilibres liquide-solide de systèmes formés par le dibenzofurane et les n-alcanes, allant du heneicosane (n-C21) au n-hentetracontane (n-C41), ont été utilisées pour tester les performances des deux versions du modèle UNIFAC modifié. Ces solubilités sont assez bien représentées à l'aide du modèle UNIFAC modifié, même avec les paramètres établis par les auteurs (obtenus à partir de données concernant des molécules de faible taille). La version du modèle UNIFAC modifié proposée par Larsen permet d'obtenir une estimation raisonnable des coefficients d'activité. Dans le cas d'une série de systèmes formés par le dibenzofurane et les n-alcanes, nous avons montré l'existence d'un décalage lors de traitement thermodynamique avec les deux versions utilisées. Les paramètres publiés par les auteurs sont présentés en **annexe 3**.

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

Dans le modèle UNIFAC modifié, les interactions entre deux groupes sont décrites par deux paramètres a_{12} et a_{21} . Dans le cas d'interactions entre le dibenzofurane et le n-alcane, il existe trois groupes fonctionnels, un groupe aromatique, un groupe aliphatique, et un groupe éther. Ceci s'explique par la nature des interactions entre ces trois groupes, ou encore, par la nature des données utilisées. Les valeurs des paramètres utilisés dans le cas des deux versions du modèle UNIFAC modifiée sont rapportées dans le tableau IV.6.

Les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales et calculées des températures de précipitation sont rapportés dans le tableau IV.7. La qualité des estimations obtenues avec les paramètres des auteurs ne semble pas dépendre de la longueur de la chaîne des n-alcane. Cette observation concerne les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les estimations fournies par le modèle de Larsen sont raisonnables (1.73 %) et tout à fait acceptables pour une méthode prévisionnelle. Les estimations obtenues à l'aide du modèle de Gmehling (3.85 %) sont éloignées des résultats expérimentaux.

Nous constatons d'une manière générale, que l'application des modèles basés sur les contributions des sous structures à cette série homologue formée de n-alcane à longue chaîne et d'une molécule polycyclique polaire, permet d'obtenir des écarts assez satisfaisants et ne dépassent pas 2.78 % pour le modèle UNFAC de Larsen, 6.13% pour modèle UNFAC de Gmehling. Les écarts obtenus avec les deux versions du modèle UNIFAC montrent que l'application de ces modèles ne peut pas reproduire le même comportement pour tous les systèmes. Cela peut être expliqué par l'une des limites de ces modèles prédictifs, établis à partir de molécules de faible taille. Ces résultats confirment ceux publiés par Hafsaoui et al. [28].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1]. **Boudouh, I, Djemai, I, Gonzàlez, J A, Barkat, D.** Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems. *J.Molecular liquids*. 2016, Vol. 216, pp. 764 -770.
- [2]. **Briard, A J, Bouroukba, M, Petitjean, D, Hubert, N.** Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous n-alkane series (C18 to C38 and C41, C44, C46, C50, C54, and C60). *J. Chem. Eng. Data*. 2003, Vol. 48, pp. 497-5.
- [3]. **Mondieig, D, Rajabalee, F, Metivaud, V, Oonk, H A.J, Cuevas-Diarte, M A.** *J.Chem. Matter*. 2004, Vol. 16, pp. 786-798.
- [4]. **Paunovic, I et Mehrotra, A K.** Liquid-solid phase transformation of C16H34, C28H58, C41H84, and their binary and ternary mixtures. *J.Thermochim. Acta*. 2000, Vol. 356, pp. 27-48.
- [5]. **Gupta, A, Domanska, U, Groves, F R, McLaughlin, E.** Soli-liquid phase equilibria of ternary mixtures containing polynuclear aromatic compounds. *J. Chem. En. Data*. 1994, Vol. 39, pp. 175-178.
- [6]. **H. Le Chatelier.** *Bull.soc.Fr.Minéral.* 1887, Vol. 10, p. 203.
- [7]. **Boersma, S.** theory of differentia thermal analysis and new methods of measurement and interpretation. *J. Am. Cer. Soc.* 1955, Vol. 38, pp. 281-83.
- [8]. **Calvet, E.** Emploi du microcalorimètre différentiel et à compensation par effet Peltier en analyse thermique différentielle quantitative. *J. Chim. Phys.* 1962, Vol. 59, pp. 319-323.
- [9]. **Bross, J.** Mesure des enthalpies de changement d'état au microcalorimètre Calvet. Microcalorimétrie et the rmogénèse. *seille, Colloque du CNRS Mar.* 29 Juillet 1965.
- [10]. **Calvet, E et Camia.** Sur l'obtention des courbes de thermogénèse à partir des courbes enregistrées au microcalorimétrétre. *J. Chim. Phys.* 1958, Vol. 55, pp. 26-818.
- [11]. **Watson, E, O'Neil, Justin, Brenner, N.** Principle of differential scanning calorimeter. *Anal. Chem.* 1964, Vol. 36, pp. 1238-1245.
- [12]. **O'Neill, M.** Measurement of exothermic transitions by Differential Scanning Calorimetry. *Anal. Chem.* 1975, Vol. 47, pp. 630-637.
- [13]. **Hakl, J.** Power scanning calorimetry (PSC). *Thermochim. Acta*. 1985, Vol. 85, pp. 357-359.
- [14]. **Lombardi, G. (Ed)** *For better thermal analysis. International Confederation for Thermal Analysis(ICTA)*. Rome : s.n., 1977.
- [15]. **Hill(Ed.), J.** For Better Thermal Analysis and Calorimetry. *ICTA, III*. 1991.
- [16]. **Watson, E et O'Neil.** 1A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis. *Anal. Chem.,* 1964, Vol. 36, pp. 1233-1238.

- [17]. **Watson I, E et O'Nei.** Differential microcalorimeter. United States Patent. 2 August 1966, Vol. 3, pp. 263 - 484.
- [18]. **Norem, N S.** Material holder. United States Patent. 15 May 1973, Vol. 3, pp. 732 - 722.
- [19]. **Bullinger, H et Friesel.** Fabrication method for instrument material holder. United States Patent. 25 May 1982, Vol. 4, pp. 330- 933.
- [20]. **O'Neill, M.** Single element heater arrangement for an analytic instrument. United States Patent. 8 September 1970, Vol. 3, pp. 527- 923.
- [21]. **O'Neill, M.** Baseline control for a differential scanning calorimeter. United States Patent . 23 July 1985, Vol. 4, pp. 530 - 608.
- [22]. **Dosch, E.** A scanning calorimeter based on a transistor junction. *Thermochim. Acta.* 1974, Vol. 8, pp. 93 - 95.
- [23]. **Commerçon, J.** Travaux non-publiés. 1982.
- [24]. **O'Neill, M.** Circuit for heating and sensing with a single element. *United States Patent.* 24 March 1992, Vol. 5, pp. 98 - 196.
- [25]. **Larsen, B L, Rasmussen, P et Fredenslund, A.** A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, pp. 2274–2286.
- [26]. **Weidlich, U et Gmehling, J.** A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and γ^∞ . *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, pp. 1372–1381.
- [27]. **Aoulmi, A, Bouroukba, M, Solimando, R, Rogal, M.** Thermodynamics of mixtures formed by polycyclic aromatic hydrocarbons with long chain alkanes. *Fluid Phase Equilib.* 1995, pp. 283 – 297.
- [28]. **Hafsaoui, S L et Mahmoud, R.** Solid-liquid equilibria of binary systems containing n-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran prediction with UNIFAC model. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007, pp. 565–570.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

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

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

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

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

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

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

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

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: Calorimètre différentiel utilisé



Figure A.1 : Calorimètre différentiel à balayage utilisé (DSC 204 F1 Phoenix)

Caractéristiques techniques :

- Four à T maximale égale à 700°C
- Précision en température: $\pm 0.1^\circ\text{C}$
- Sensibilité 0.002 mW
- Refroidissement par l'azote liquide (automatique): -180 à 700°C.

Conditions opératoires :

- Vitesse de chauffe: $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$
- Masse de l'échantillon: $5 \pm 0.5 \text{ mg}$
- Débit de l'azote pur: 20 ml/mn sous 1.4 bar
- Gamme des températures: entre 30 et 90°C.

ANNEXE 2: Les thermogrammes obtenus pour la série homologue

Dibenzofurane (1) + n-alcane (2)

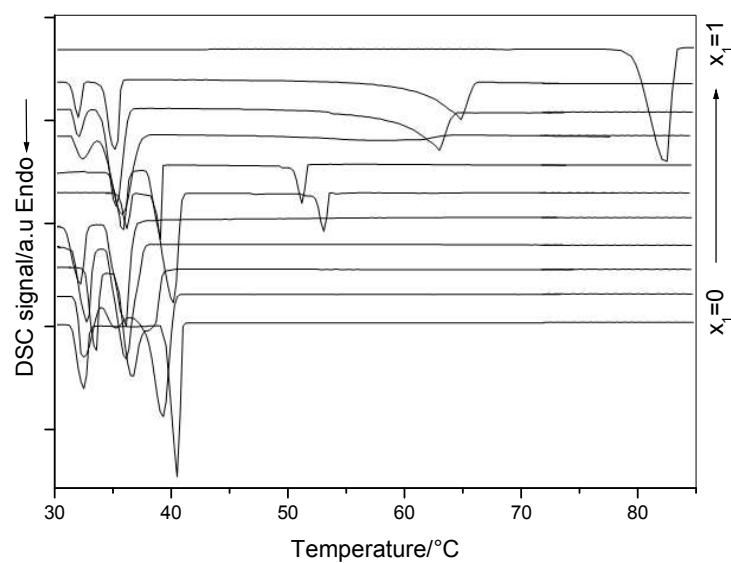


Figure A.2.1: Thermogramme DSC du Système Dibenzofurane (1) + n-C21 (2).

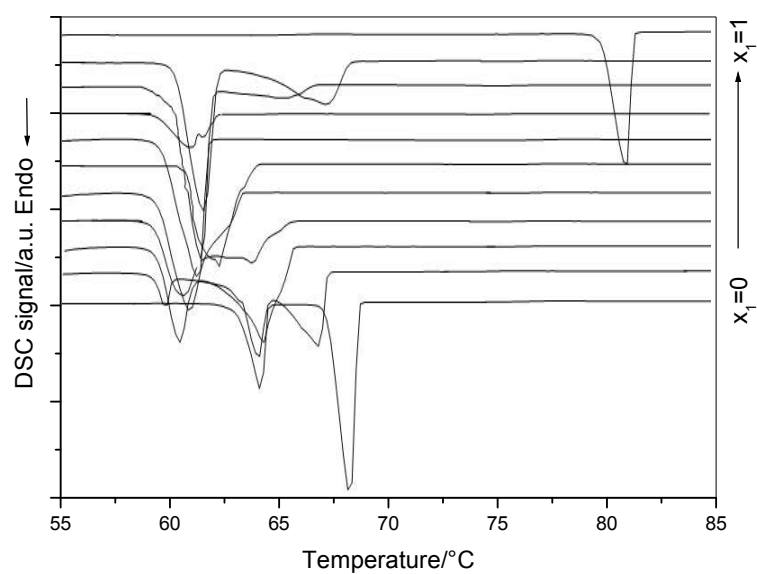


Figure A.2.2: Thermogramme DSC du Système Dibenzofurane (1) + n-C31 (2).

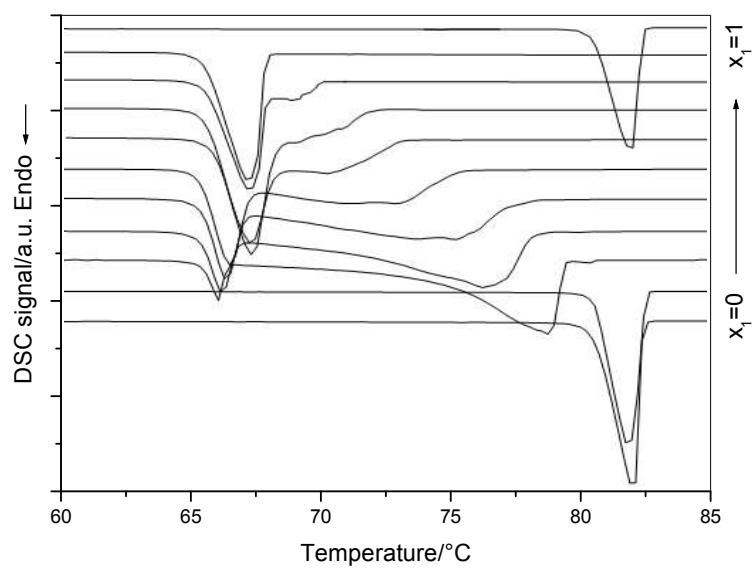


Figure A.2.3: Thermogramme DSC du Système Dibenzofurane (1) + n-C41 (2).

ANNEXE 3: Découpage des molécules et paramètres géométriques et d'interactions des modèles testés

Paramètres géométriques:

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.

✓ Modèle de Larsen et al.

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:

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

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.3.1: 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
Ether CHO	7	CHO	0.6908	0.6500

Les paramètres d'interactions a_{nm} et b_{nm} entre les groupes principaux CH_2 , CHO et ACH , sont donnés dans le tableau A.3.2.

Tableau A.3.2: Paramètres d'interactions énergétiques-modèle UNIFAC (Larsen et al.)

m	n	A_{mn} (K)	B_{mn}	C_{mn} (K ⁻¹)
1	5	62,8800	-0,2493	1,1030
5	1	-1,4470	-0.5638	-1.6120
1	7	230.500	-1.3280	-0.2493
7	1	369.91	-1.5420	-3.2280
5	7	82.8600	0.61060	-0.7392
7	5	125.2	-1.0930	0.5898

Tableau A.3.3: Paramètres d'interactions a_{nm} et b_{nm} - UNIFAC (Larsen et al.)

Groupe fonctionnel	"CH ₂ " (1)	"ACH" (2)	"CHO" (3)
"CH ₂ " (1)		$a_{12} = 62.88$ $b_{12} = -0.2493$	$a_{13} = 230.500$ $b_{13} = -1.3280$
"ACH" (2)	$a_{21} = -1.447$ $b_{21} = -0.5638$		$a_{23} = 82.8600$ $b_{23} = 0.61060$
"CHO" (3)	$a_{31} = 369.91$ $b_{31} = -1.5420$	$a_{32} = 125.2$ $b_{32} = -1.0930$	

✓ Modèle de Gmehling et al.

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 A.3.3 et A.3.4.

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.3.4: 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
Ether CHO	7	CHO	1.1434	0.8968

Tableau A.3.5: Paramètres d'interactions énergétiques-modèle UNIFAC (Gmehling et al.)

m	n	A _{mn} (K)	B _{mn}	C _{mn} (K ⁻¹)
1	5	114.20	0.0933	0.0000
5	1	16.070	-0.2998	0.0000
1	7	7.339	-0.4538	0.0000
7	1	47.200	0.3575	0.0000
5	7	139.20	-0.650	0.0000
7	5	-45.33	-0.4223	0.0000

Tableau A.3.6: Paramètres d'interactions a_{nm} et b_{nm} - modèle UNIFAC (Gmehling et al.)

Groupe fonctionnel	"CH ₂ " (1)	"ACH" (2)	"CHO" (3)
"CH ₂ " (1)		a ₁₂ = 114.2 b ₁₂ = 0.0933	a ₁₃ = 7.339 b ₁₃ = -0.4538
"ACH" (2)	a ₂₁ = 16.070 b ₂₁ = -0.2998		a ₂₃ = 139.20 b ₂₃ = -0.650
"CHO" (3)	a ₃₁ = 47.200 b ₃₁ = 0.3575	a ₃₂ = -45.33 b ₃₂ = -0.4223	

Tableau A.3.7 : Découpage des molécules en groupements fonctionnels (UNIFAC modifié)

Composé	Version Lyngby	Version Dortmund
Dibenzofurane	8 ACH, 3AC, 1ACO	8 ACH, 3AC, 1ACO
n-C21	19 CH ₂ , 2CH ₃	19 CH ₂ , 2CH ₃
n-C31	29 CH ₂ , 2CH ₃	29 CH ₂ , 2CH 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 $v_{1,1} = 2$, $v_{1,2} = 1$, $v_{1,3} = 1$, $v_{2,1} = 2$, $v_{2,2} = 5$, $v_{2,3} = 0$.

	CH ₃	CH ₂	CH ₂ CO
3- Pentanone	2	1	1
n- Heptane	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.26):

$$r_1 = 3.9223, \quad q_1 = 3,416$$

$$r_2 = 5,1742, \quad q_2 = 4,396$$

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.25) 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.32):

$$\psi_{1,3} = \exp\left(\frac{476.4}{333.15}\right) = 0.2595$$

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

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

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

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.31) appliquée au seul constituant considéré:

ANNEXE 3

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

$$\text{D'où : } x_{1,1} = 0.50$$

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

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

En appliquant la relation (III.30), on peut déduire les paramètres de surface:

$$\theta_{i,1} = \frac{x_{i,1} Q_i}{Q_1 x_{1,1} + Q_2 x_{2,1} + Q_3 x_{3,1}} \text{ tel que: } i = 1, 2, 3$$

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

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

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

L'application de l'équation (III.29) 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.28) on aura:

$$\ln \gamma_1^R = 0.7389$$

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

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

Résumé:

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

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

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

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

Abstract:

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

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

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

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

ملخص:

نظرا لصعوبة نقل المواد البترولية، تطرقنا لدراسة محاكاة ذو بانية الخلائط الثنائية المكونة من الدينزوفيران في محلول الألكانات الخطية عن طريق طرق إسهام مجموعة من أجل دراسة التوازن سائل-صلب لهذه الأنظمة قمنا بتطبيق نموذج إينفاك المطور بنسختيه قيمليتيق و لرسن مع الأخذ بالاعتبار التأثيرات الطاقوية بين المجموعات الوظيفية للجزيئات.

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

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