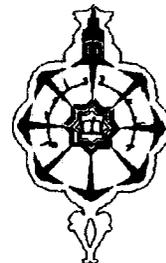
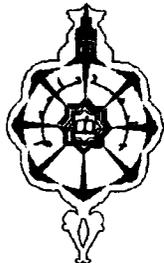


Inscrip. No. 14
Date le 20/12/07
Code:

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID DE TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER
EN CHIMIE PHYSIQUE

(Option : *Chimie Théorique et Modélisation Moléculaire*)

Par

Mademoiselle ASMA KHELASSI

THEME

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES ASSOCIES A L'AIDE DU
MODELE ERAS (EXTENDED REAL ASSOCIATED SOLUTION)

Soutenu le 17/12/2007 devant le Jury composé de

Monsieur	Saïd GHALEM	Professeur	Président
Mademoiselle	Amina NEGADI	Professeur	Examineur
Mademoiselle	Sihem AZIZI	Maître de Conférences	Examineur
Mademoiselle	Latifa NEGADI	Professeur	Promoteur

Année Universitaire : 2007-2008

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au sein du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen.

J'exprime ma respectueuse gratitude à mon directeur de thèse Mademoiselle **Latifa Negadi**, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen pour son esprit scientifique, sa compréhension, sa disponibilité et ses conseils durant toute la période de préparation de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Said Ghalem**, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Mademoiselle **Amina Negadi**, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mademoiselle **Sihem AZIZI**, Maître de Conférences à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, a accepté d'examiner ce travail. Je la remercie vivement.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance au personnel de l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, tout corps confondu, pour leur aide bienveillante et leurs conseils.

*A mes chers parents qui m'ont soutenue et encouragé
durant mes études.*

A mes frères: Mohamed said, Abdelilah.

A mes soeurs: Djamila, Amina, Atika.

A mes beau frères: Chouaib, Miloud, Abdelhak.

A ma belle soeurs: Asma.

*A mes neveux et nièces : Abdelkader, Firass Khalil et
Arahmane, Chaimaa Maram, Asim barae.*

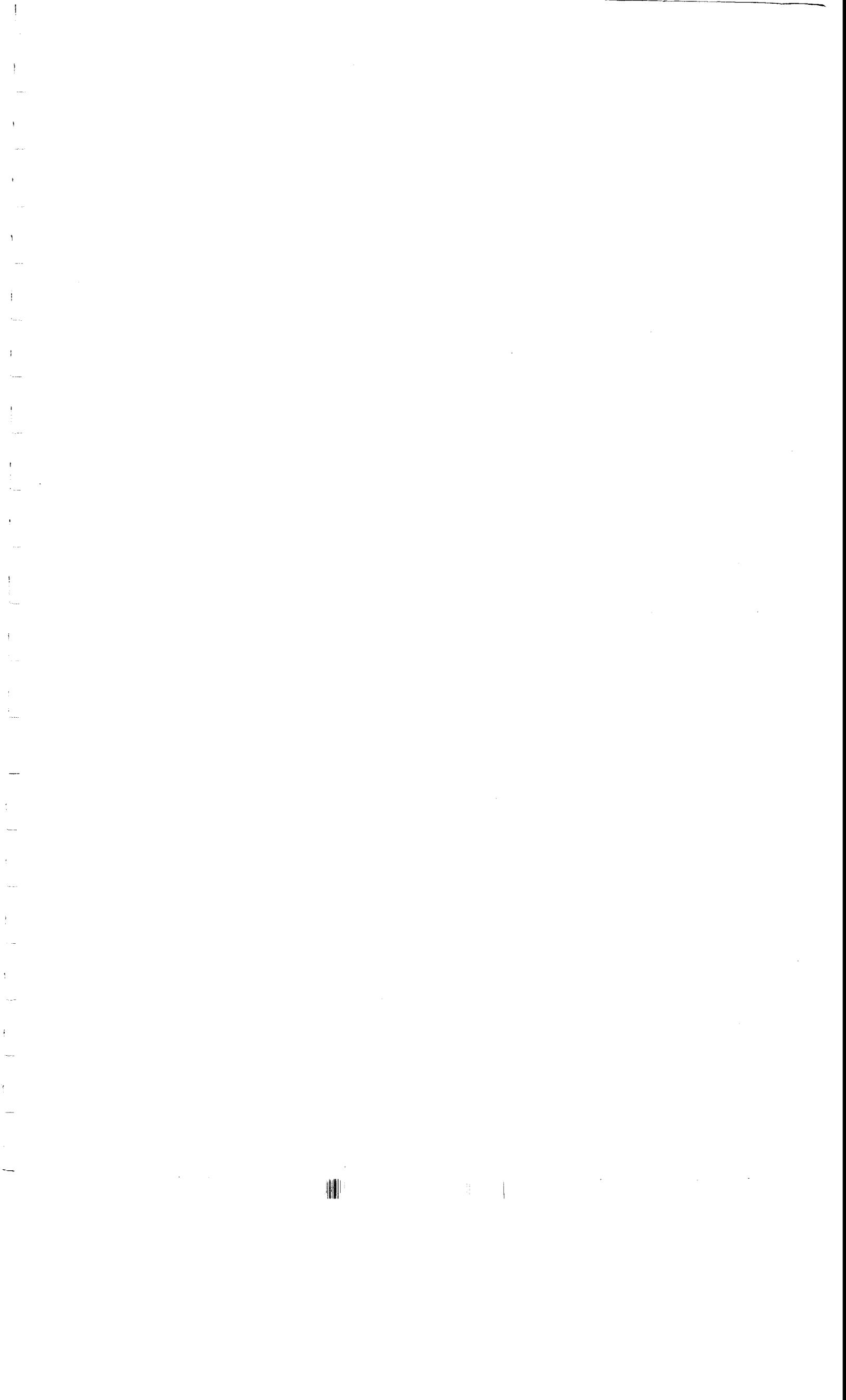
A ma cher amie: Saci Souad.

*A mes amies: Boumeddane Asma, Benhamed Karima,
Benaissa Fatima, Soumia, Wassila, Nouria, Iman, Amara.*

*A mes collègues: Houicha, Fatiha, saadia, Assia, Hafida
laaouér, Massaoudi, Tebbal, Azzoug.*

A toute la famille Khelassi et Bachiri.

A tout mes amis.



SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I : Les modèles thermodynamiques	
I. Théorie de Flory	6
I.1. Modèle de mélange liquide. Fonction de partition	6
I.2. Equation D'état	11
I.3. Paramètre caractéristique des constituants purs	13
I.4. Paramètres caractéristiques des mélanges	14
I.5. Energie libre, Entropie et Energie, Molaire configurationnelle. Grandeurs Partielles Molaires	15
I.6. Energie libre, Entropie et Energie, molaire d'excès	18
I.7. Volume molaire d'excès	19
I.8. Energie libre et entropie d'interéchange	20
I.9. Application aux mélanges réels	22
I.2. Théorie de Chao	26
I.2.1. Modèle de mélange liquide, Fonction de partition	26
I.2.2. Equation d'état	29
I.2.3. Paramètres caractéristiques des constituants purs	30
I.2.4. Paramètres caractéristiques des mélanges	32
I.2.5. Energie libre, entropie et énergie, molaire configurationnelle. Grandeurs partielles molaires	32
I.2.6. Energie libre, entropie et énergie, molaire d'excès	34
I.2.7. Volume molaire d'excès	35
I.2.8. Energie libre et entropie d'interéchange	36
I.2.9. Application aux mélanges réels	37
Bibliographie	40
Chapitre II : Le modèle ERAS :	
II.1 Les concepts du modèle ERAS	41
II.1.1 Le modèle des solutions associées	42
II.1.2 Théorie de Flory des liquides	44
II.1.3 La combinaison du modèle des solutions associée avec la théorie de Flory	46
Bibliographie	53

Chapitre III : Corrélation des propriétés thermodynamiques à l'aide du modèle combiné (ERAS):	54
III.1 Application du modèle ERAS	54
III.1.1 Détermination des paramètres	54
III.1.2 Résultats et Comparaison avec les données expérimentales	55
III.4. Résultats et discussion	55
Conclusion	64

INTRODUCTION

Introduction

La connaissance des propriétés thermodynamiques et thermophysiques des fluides dans une large gamme de température et de pression est essentielle d'une part, pour la conception et la réalisation de nombreux procédés, et d'autre part, pour une meilleure compréhension des systèmes.

Leur étude permet de caractériser la nature et l'intensité des interactions entre groupements fonctionnels responsables de la structure et du comportement des mélanges. L'approche est à la fois expérimentale et théorique ; les données expérimentales, principalement calorimétriques et volumétriques, sont nécessaires pour vérifier et améliorer les théories existantes, puis modéliser les systèmes à l'aide d'un modèle moléculaire qui permet de lier la nature de ceux-ci à leurs propriétés thermodynamiques, et prévoir leur comportement aux conditions non accessibles expérimentalement.

Les molécules organiques simples, c'est à dire, les membres de série homologue des classes de base des composés organiques tels que les alcanes, éthers, alcanones, alcools, ... etc, ont, à quelques exceptions près, une structure complexe et présentent des champs d'interaction fortement anisotropes. Chaque partie de ces molécules réagit avec le milieu environnant d'une manière spécifique.

Les mélanges des liquides organiques sont employés dans de nombreux procédés industriels : industrie des polymères, industries pétrolière et pharmaceutique. L'étude de leurs interactions moléculaires est d'une importance fondamentale pour la compréhension et la prévision de leurs propriétés physico-chimiques. Ces interactions moléculaires dépendent de facteurs structuraux résultant de la forme et de la taille des molécules et de facteurs énergétiques liés aux forces de dispersion et les forces électrostatiques (impliquant dipôles, dipôles induits...). L'existence d'interaction au sein d'un mélange se traduit par un écart à l'idéalité dont l'importance est directement liée à la grandeur de ces interactions. Il est possible d'évaluer par un modèle la contribution de ces forces.

Introduction

Pour élaborer ou optimiser les procédés chimiques, il est essentiel d'avoir des informations sur les propriétés thermodynamiques des systèmes concernés. L'enthalpie de mélange est particulièrement utile dans les calculs de génie chimique. Pour cette raison, il est très important d'avoir des méthodes convenables pour estimer les grandeurs thermodynamiques dans des conditions inaccessibles expérimentalement ou tout simplement pour pallier aux manques de données.

Il existe dans la littérature plusieurs méthodes de prévision des équilibres entre phases. Ces méthodes nécessitent la connaissance de données expérimentales sur des mélanges bien définis et l'utilisation d'un modèle pour passer de cette information limitée à un plus grand nombre de mélanges. Pour rendre plus efficaces et plus précises les applications de la thermodynamique moléculaire, il est nécessaire que le plus grand nombre de propriétés thermodynamiques soit pris en compte par le modèle théorique utilisé. Cela nécessite en priorité des données expérimentales de différents types (données d'équilibre entre phases, chaleurs de mélange, capacités calorifiques ...) obtenues avec la meilleure précision pour un certain nombre de systèmes-clés.

Pour corréler les fonctions thermodynamiques des mélanges liquides, on est souvent confronté à un choix de modèles théoriques. Dans le cadre de ce travail, le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution) a été choisi pour mettre en évidence les interactions moléculaires présentes dans les solutions binaires associées.

Le modèle ERAS est une combinaison du modèle des solutions associées avec le modèle de Flory. A l'origine, le modèle ERAS a été développé pour décrire les propriétés thermodynamiques d'excès des mélanges binaires alcools + alcanes. Récemment, il a été élaboré une forme plus générale du modèle pour l'adapter aux mélanges binaires alcools + amines ainsi que les mélanges ternaires alcools + amines + alcanes.

Les équations obtenues sont une somme de deux termes :

Introduction

- Un terme chimique du aux associations (pont hydrogène).
- Un terme physique du aux interactions non polaires de van der Waals incluant l'effet du volume libre.

Un grand nombre de travaux ont été publiés, durant la dernière décennie, dans lesquels leurs auteurs ont testé la capacité du modèle à prédire les propriétés thermodynamiques (équilibre liquide-vapeur, équilibre liquide-liquide, équilibre liquide-solide, capacités calorifiques d'excès, ...).

Dans le cadre de ce mémoire, le modèle ERAS a été appliqué pour calculer les enthalpies molaires d'excès et/ou les volumes molaires d'excès des mélanges binaires suivants :

- Méthanol + Hexane, + Hex-1-ène, + Hept-1-ène, + Oct-1-ène.
- Ethanol + Hexane, + Hex-1-ène, + Hept-1-ène, + Oct-1-ène.
- Propan-1-ol + iso-Octane
- Hexan-1-ol + Hexane
- Decan-1-ol + Hexane
- N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) + Cyclohexane, + Cyclooctane, + Cyclohexène

Les composés oxygénés, spécialement les éthers et les alcools, sont très souvent utilisés comme additifs de carburants ou même comme carburants de substitution. L'adjonction de ces composés à des carburants traditionnels répond, en effet, à deux problèmes très différents. Ces composés oxygénés ont un indice d'octane élevé et peuvent ainsi pallier à la diminution de cet indice qu'entraîne la suppression des composés au plomb, imposée par les nouvelles régulations concernant la protection de l'environnement. De plus, ils possèdent un intérêt économique certain ; il est possible, en effet, de produire certains de ces composés à partir de biomasses ou de matières premières autres que le pétrole. Les principaux types d'alcools sont le méthanol et l'éthanol. Des éthers comme le méthyl tert-butyl éther (MTBE), l'éthyl tert-butyl éther (ETBE)

ou le tert-amyl méthyl éther (TAME) sont largement utilisés par suite de la valeur élevée de leur indice d'octane.

Les systèmes n-méthyl-2-pyrrolidone + hydrocarbures interviennent tout particulièrement dans l'industrie électronique, chimique, ...

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons essayé d'exposer, d'une manière explicite la théorie de réseau de Flory et une modification de la théorie de Flory, proposée par Chao. Ces deux théories sont dérivées du modèle du réseau rigide élaboré par Guggenheim, dérivé par Barker et appliqué par Kehiaian en introduisant la notion d'interaction entre groupements fonctionnels par l'intermédiaire de leurs surfaces de contact.

Cette approche a été largement vérifiée sur plusieurs classes de mélanges moléculaires organiques, polaires ou non polaires. L'idée de départ est de considérer des mélanges où les interactions moléculaires sont faibles, ce qui signifie que les molécules sont disposées dans un « pseudo-réseau » d'une manière aléatoire. Les molécules sont supposées être formées de groupements fonctionnels assimilés à des segments, chaque segment occupant un nœud du pseudo-réseau.

Pour introduire le volume libre, le segment est supposé se déplacer dans un certain volume qui serait le volume de la cellule : Les équations obtenues correspondent au modèle de Flory.

Par contre, le traitement de la théorie de Chao nécessite la connaissance de plusieurs données thermodynamiques de qualité sur les composés purs et sur les mélanges.

Dans le second chapitre, nous avons rapporté les principales équations relatives au modèle ERAS. Pour ne pas alourdir le chapitre, nous avons préféré présenter, uniquement, le

Introduction

développement proposé, par Heintz pour les les systèmes caractérisés par un seul type d'association : l' auto-association linéaire.

Dans le troisième chapitre, nous avons utilisé les données expérimentales disponibles dans la littérature (enthalpies molaires d'excès et/ou volumes molaires d'excès expérimentaux) ainsi que les paramètres (χ , α , Δh^* , ...) pour représenter les fonctions molaires d'excès (H^E , V^E) des systèmes binaires alcools + alcanes ou alcènes à l'aide du modèle ERAS et mettre en évidence les interactions existant en solution.

LES MODELES
THEORIQUES

Les modèles théoriques

Dans le présent chapitre, nous essayons d'exposer, d'une manière explicite, la théorie de Flory [1] et une modification de la théorie de Flory proposée par Chao [2]. Un exposé détaillé de chaque théorie suivant la procédure décrite par l'auteur qui l'a développée, aurait alourdi lourdement le chapitre, sans pour autant mettre en évidence sa particularité par rapport à une autre théorie. Afin de mettre en relief les analogies dans les concepts et les développements de ces théories, nous avons décidé de prendre comme base de départ, le modèle du pseudo réseau « rigide » élaboré par Guggenheim [3], développé par Barker [4] et appliqué par Kehiaian [5], en introduisant la notion d'interaction entre groupements fonctionnels par l'intermédiaire de leurs surfaces de contact.

Ce modèle n'est pas reporté dans le présent travail puisqu'il a été décrit en détail par Dergal dans le cadre de son mémoire de Magister [6].

I.1 Théorie de Flory :

I.1.1. Modèle de mélange liquide. Fonction de partition :

Considérons, un mélange formé de N_i moles de molécules de type i ($i = 1, 2, \dots$). Définissons également un segment et associons à ce segment, à chaque constituant i , ainsi qu'au mélange, les volumes molaires, V_0^* , V_i^* et V^* , que nous appelons à présent, volumes molaires propres, rigides ou caractéristiques. Les grandeurs r_{re} , r et Φ_i ont la signification connue [6].

En dehors des volumes caractéristiques, nous prendrons maintenant en considération les volumes molaires réels des constituants purs, V_{ii} , ainsi que le volume molaire réel, V , du mélange. Nous définissons le volume molaire réel d'un segment de constituant pur i , V_{0i} , et du mélange, V_0 , par les relations suivantes :

$$r_i = \frac{V_i}{V_{0i}} \quad (I.1)$$

et

$$r_i = \frac{V}{V_0} \quad (I.2)$$

Contrairement à V_0^* , qui est une constante, V_0 dépend de la nature des constituants et de l'état du système (p, T et, pour les mélanges, composition).

Les rapports

$$\tilde{v}_i = \frac{V_{0i}}{V_0^*} = \frac{V_i}{V_i^*} \quad (I.3)$$

et

$$\tilde{V} = \frac{V_0}{V_0^*} = \frac{V}{V^*} \quad (I.4)$$

représentent respectivement, les volumes réduits des constituants purs et du système, et jouent un rôle essentiel dans cette théorie.

En effet, une des particularités de la théorie de Flory, est de tenir compte du fait que le volume molaire réel, V , est plus grand que le volume molaire propre, V^* , ce qui confère aux molécules un espace configurationnel plus grand que dans le modèle rigide, chaque segment dispose ainsi d'un « volume libre » égale à $V_0 - V_0^*$.

La fonction de partition a été construite en se référant au cas des systèmes unidimensionnels, formés de particules identiques, rigides de longueur

L^* et disposant d'un espace L . La théorie exacte conduit à une fonction de partition molaire du type [7].

$$\Omega \approx (L - L^*) \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \quad (\text{I.5})$$

Où U est l'énergie configurationnelle molaire.

Il est impossible de construire une théorie aussi exacte et simple pour un système tridimensionnel. Par analogie à l'équation (I.5), on a simplement admis que la fonction de partition molaire du constituant i pur aurait la forme :

$$\Omega_i = g_i^* \left[\gamma (V_{0i}^{1/3} - V_0^{*1/3})^3 \right]^{r_i c_i} \exp\left\{-\frac{U_i}{RT}\right\} \quad (\text{I.6})$$

L'expression (I.6) est identique à celle proposée par Prigogine et al. [8, 9] pour le modèle cellulaire des liquides.

La quantité $\gamma (V_{0i}^{1/3} - V_0^{*1/3})^3$ est l'équivalent de $L - L^*$, γ étant un simple facteur géométrique. Elle représente l'espace libre moyen par segment et par dimension.

On suppose que chaque segment du constituant i dispose dans chacune des trois dimensions d'un nombre moyen C_i de degrés de liberté intermoléculaires par mole. Le nombre de segments, donc du volume V_0^* , est choisi de telle manière que le nombre de degrés de liberté intermoléculaires par molécule, $\frac{C_i}{N}$, ne dépasse pas l'unité. On tient ainsi compte, d'une manière fort simplifiée, du nombre de configurations dues au volume libre. Comme le reconnaissent les auteurs, on ne peut attacher aux grandeurs C_i qu'une signification semi quantitative.

Les modèles théoriques

Le nombre de configurations des molécules, sans tenir compte du volume libre, est représenté par le facteur combinatoire, g_i^* , le même que dans l'approximation zéro, de la théorie du réseau rigide.

L'équation (I.6) peut se généraliser facilement pour le cas des mélanges. La fonction de partition molaire s'écrit

$$\Omega = g^* \left[\mathcal{N}_0^* (\tilde{V}^{1/3} - 1)^3 \right]^{rC} \exp \left\{ -\frac{U}{RT} \right\} \quad (\text{I.7})$$

Où

$$rC = \sum_i r_i c_i x_i \quad (\text{I.8})$$

Et

$$C = \sum_i C_i \phi_i \quad (\text{I.9})$$

x_i , r et ϕ_i ont les significations connues, à savoir les fraction molaire, le volume relatif et la fraction de volume du constituant i .

La deuxième particularité de la théorie de Flory concerne l'expression de U dans le facteur exponentiel. Nous vérifierons par la suite qu'à pression nulle, $P = 0$, U représente l'énergie configurationnelle molaire du système.

D'après Flory, U est inversement proportionnel au volume V . Ce que nous écrirons sous la forme:

$$\frac{U}{U^*} = \frac{V^*}{V} = \tilde{V}^{-1} \quad (\text{I.10})$$

Les modèles théoriques

La quantité U^* dans l'équation (I.10), est l'énergie caractéristique molaire du système que nous identifions à l'énergie configurationnelle molaire du réseau rigide, dans l'approximation (cf. Théorie du réseau rigide, [6]).

Dans l'exponentielle de l'équation (I.7), nous mettons donc

$$\frac{U}{RT} = \left(\frac{U^*}{RT} \right) \tilde{V}^{-1} \quad (\text{I.11})$$

Par conséquent, il suffirait de définir une température caractéristique, T^* , par la relation

$$-\frac{U^*}{RT^*} = rC \quad (\text{I.12})$$

Et une température réduite, T^* , par la relation

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (\text{I.13})$$

Pour exprimer Ω , eq (I.7), entièrement en fonction des variables réduites, \tilde{V} et \tilde{T} .

$$\Omega = g^* \left[\mathcal{N}_0^* (\tilde{V}^{1/3} - 1)^3 \right]^{rC} \exp \{ rC \tilde{V}^{-1} \tilde{T}^{-1} \} \quad (\text{I.14})$$

Il faut noter que RT^* représente l'énergie caractéristique molaire moyenne d'un segment par degré de liberté intermoléculaire et par dimension.

Les équations précédentes s'appliquent aussi bien au mélange qu'à chaque constituant pur. En particulier :

$$\frac{U_i}{RT} = \left(\frac{U_i^*}{RT} \right) \tilde{V}_i^{-1} \quad (\text{I.15})$$

Et

$$-\frac{U_i^*}{RT_i^*} = r_i C_i \quad (\text{I.16})$$

Où U_i^* est donnée par les équations (3.2.21) et (3.2.29).

I.1.2. Equation d'état:

A partir de la fonction de partition réduites, eq (I.14), nous pouvons déduire une équation d'état réduite, ayant la même forme pour un mélange et un constituant pur. En effet, on sait que la pression, P , est donnée par :

$$\frac{PV}{RT} = -V \left(\frac{\partial \left(\frac{F}{RT} \right)}{\partial V} \right)_{T, N_i} = V \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{T, N_i} \quad (\text{I.17})$$

Où F est l'énergie libre configurationnelle molaire.

En vertu de l'équation (I.4) et

$$\frac{PV}{RT} = \tilde{V} \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \tilde{V}} \right)_{T, N_i} \quad (\text{I.18})$$

Pour arriver à une équation d'état réduites, nous définissons encore une pression caractéristique, P^* , comme le rapport entre l'énergie configurationnelle caractéristique, $-U^*$, eq.(I.12) et le volume caractéristique, V^* , soit

$$\frac{P^*V^*}{RT^*} = -\frac{U^*}{RT^*} = rC \quad (\text{I.19})$$

Et, pour le constituant pur i ,

$$\frac{P_i^*V_i^*}{RT_i^*} = -\frac{U_i^*}{RT_i^*} = r_iC_i \quad (\text{I.20})$$

Avec

$$\tilde{p} = \frac{P}{P^*} \quad (\text{I.21})$$

Comme définition de la pression réduite nous pouvons écrire l'équation (I.18) sous une forme entièrement réduite

$$\tilde{p} = \frac{\tilde{T}}{rC} \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{T}, N_i} \quad (\text{I.22})$$

L'équation (I.114) donne

$$\ln \Omega = \ln g^* + rC \left[\ln(\mathcal{N}_0^*) + 3 \ln(\tilde{V}^{1/3} - 1) + \tilde{V}^{-1} \tilde{T}^{-1} \right] \quad (\text{I.23})$$

Et un calcul élémentaire conduit à

$$\tilde{p} = \frac{\tilde{T}}{\tilde{V}} \left(\frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \right) \quad (\text{I.24})$$

Pour une pression nulle, $P = 0$, l'équation d'état réduite s'écrit donc sous la forme :

$$\tilde{T} = (\tilde{V}^{1/3} - 1) \tilde{V}^{-4/3} \quad (\text{I.25})$$

I.1.3. Paramètre caractéristique des constituants purs:

Nous avons vu précédemment (I.2) qu'il suffit de connaître trois paramètres caractéristiques indépendants, parmi P^* , T^* , V^* , rC et U^* , n'importe quel ensemble exceptés les ensembles (P^*, V^*, U^*) et (T^*, rC, U^*) , pour calculer les deux autres.

Nous établirons maintenant les relations nécessaires pour calculer tous les paramètres caractéristiques à partir de quelques données expérimentales.

Les grandeurs expérimentales utilisées sont:

- a. le volume molaire, V
- b. Le coefficient d'expansion thermique, α , défini par :

$$\alpha = V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (I.26)$$

- c. Le coefficient de pression thermique, γ , défini par

$$\gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (I.27)$$

- d. Le coefficient de compressibilité isotherme, β , défini par

$$\beta = -V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (I.28)$$

lié à α et γ par la relation

$$\beta = \frac{\alpha}{\gamma} \quad (I.29)$$

Les modèles théoriques

- e. L'énergie molaire de cohésion, U , qu'on identifie à l'énergie configurationnelle et qu'on calcul à partir de l'enthalpie molaire de vaporisation, H_v .

En substituant dans l'équation (I.25) les grandeurs réduites, \tilde{V} et \tilde{T} , par les expressions qui les définissent, eqs (I.4) et (I.13), et en calculant la dérivée $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ on trouve facilement une relation entre \tilde{V} et α :

$$\tilde{V}^{1/3} = \frac{1 + \alpha T}{3(\alpha T + 1)} \quad (\text{I.30})$$

d'où l'on peut déduire la valeur de V^* et de T^* , eq (I.4), en connaissant le volume molaire, V , et de T^* , eqs. (I.25) et (I.13).

De la même manière, en calculant la dérivée $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ à partir de l'équation (I.24), on trouve

$$P^* = \gamma T \tilde{V}^2 \quad (\text{I.31})$$

Enfin, l'équation (I.10), représente elle-même une relation entre le paramètre caractéristique U^* et l'énergie de cohésion, U .

I.1.4. Paramètres caractéristiques des mélanges:

En vertu d'une des hypothèses de base du modèle, le volume molaire caractéristique du mélange, V^* , est additif par rapport aux volumes V_i^* des constituants purs.

En substituant les énergies U^* et U_i^* par les relations (I.19) et (I.20), nous obtenons une relation entre la pression caractéristique du mélange, P^* , les

paramètres caractéristiques des constituants purs et les énergies d'interéchange, $\Delta \varepsilon_{St}$:

$$\frac{P^*V^*}{RT} = \sum_i \left(\frac{P_i^*V_i^*}{RT_i^*} \right) \tilde{T}^{-1} x_i - \left(\frac{U^*E}{RT} \right) \quad (I.32)$$

Observons, enfin, que d'après les équations (I.8), (I.19) et (I.20) :

$$\frac{P^*V^*}{RT^*} \sum_i \left(\frac{P_i^*V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i \quad (I.33)$$

et, par conséquent

$$\tilde{T} = \frac{\sum_i \left(\frac{P_i^*V_i^*}{RT_i^*} \right)}{\sum_i \left(\frac{P_i^*V_i^*}{RT_i^*} \right) \tilde{T}^{-1} x_i - \left(\frac{U^*E}{RT} \right)} \quad (I.34)$$

Ce qui nous permet de calculer T^* dans l'équation (I.25), nous pouvons déterminer le volume réduit, \tilde{V} , du mélange. A partir de cette valeur, on peut calculer les fonctions thermodynamiques du mélange.

I.1.5. Energie libre, Entropie et Energie, Molaire configurationnelle. Grandeurs Partielles Molaires

En substituant le produit $r C$ dans l'équation (I.23) par sa valeur donnée par l'équation (I.19), nous écrivons l'énergie libre molaire configurationnelle sous la forme :

$$\frac{F}{RT} = \left(\frac{F_{comb}^*}{RT} \right) + \left(\frac{F_{res}}{RT} \right) \quad (I.35)$$

où

$$\frac{F_{res}}{RT} = - \left(\frac{P^* V^*}{RT^*} \right) \left[\ln(\gamma_0^*) + 3 \ln(\tilde{V}^{1/3} - 1) \right] + \left(\frac{U^*}{RT} \right) \tilde{V}^{-1} \quad (I.36)$$

$\frac{F_{comb}^*}{RT}$ est le terme d'énergie libre combinatoire, le même que dans le modèle du réseau rigide et $\frac{F_{res}}{RT}$ est le terme résiduel.

En dérivant par rapport à T, nous obtenons l'énergie molaire configurationnelle, U.

On trouve que U est bien donnée par l'équation (I.11), à condition que $\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \tilde{V}} \right)_{T, N_i} = 0$, c'est-à-dire à P=0, eq (I.22), et que U* soit évidemment indépendant de T.

Les énergies libres partielles molaires, \bar{F}_i , peuvent être obtenues en utilisant l'équation (I.14). La dérivation peut se faire à \tilde{V} constant, mais les formules obtenues ne sont alors strictement valables qu'à P=0.

$$\frac{\bar{F}_i}{RT} = \left(\frac{\bar{F}_{comb,i}^*}{RT} \right) + \left(\frac{\bar{F}_{res,i}}{RT} \right) \quad (I.37)$$

Le terme combinatoire, $\bar{F}_{comb,i}^*$, est le même que dans le modèle rigide (Dergal, 2006). Pour le terme résiduel, on trouve :

$$\frac{\bar{F}_{res,i}}{RT} = - \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) \left[\ln(\gamma_0^*) + 3 \ln(\tilde{V}^{1/3} - 1) \right] + \left(\frac{\bar{U}^*}{RT_i} \right) \tilde{V}^{-1} \quad (I.38)$$

Pour le constituant pur i :

$$\frac{F_i}{RT} = \left(\frac{F_{comb,i}^*}{RT} \right) + \left(\frac{F_{res,i}}{RT} \right) \quad (I.39)$$

Où $\frac{F_{comb,i}^*}{RT}$ possède la même expression que dans la théorie du réseau rigide [6] et :

$$\frac{F_{res,i}}{RT} = - \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) \left[\ln(\gamma V_0^*) + 3 \ln(\tilde{V}_i^{1/3} - 1) \right] + \left(\frac{U_i^*}{RT} \right) \tilde{V}_i^{-1} \quad (I.40)$$

Nous pouvons décomposer $\bar{F}_{res,i}$ et $F_{res,i}$ en deux termes :

$$\frac{\bar{F}_{res,i}}{RT} = \left(\frac{\bar{U}_i}{RT} \right) - \left(\frac{\bar{S}_{res,i}}{R} \right) \quad (I.41)$$

$$\frac{F_{res,i}}{RT} = \left(\frac{U_i}{RT} \right) - \left(\frac{S_{res,i}}{R} \right) \quad (I.42)$$

L'énergie partielle molaire, \bar{U}_i , est obtenue en dérivant $\bar{F}_{res,i}$, eq (I.38), par rapport à T :

$$\frac{\bar{U}_i}{RT} = \left(\frac{\bar{U}_i^*}{RT} \right) \tilde{V}_i^{-1} + \left[\left(\frac{\bar{U}_i^*}{RT} \right) - \left(\frac{T^*}{T_i^*} \right) \left(\frac{U_i^*}{RT} \right) \right] \tilde{V}_i^{-1} \alpha T \quad (I.43)$$

Avec αT donné par l'équation (I.30)

Pour le constituant pur i :

$$\frac{U_i}{RT} = \left(\frac{U_i^*}{RT} \right) \tilde{V}_i^{-1} \quad (I.44)$$

en accord avec l'équation (I.11)

L'entropie résiduelle partielle molaire du constituant i , $\bar{S}_{res,i}$ et son entropie molaire à l'état pur, $\bar{S}_{res,i}$, résultent des relations précédentes

$$\frac{\bar{S}_{res,i}}{R} = \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) \left[\ln(\gamma \mathcal{V}_0^*) + 3 \ln(\tilde{V}^{1/3} - 1) \right] + \left[\frac{\bar{U}_i^*}{RT} - \left(\frac{T^*}{T_i^*} \right) \left(\frac{U_i^*}{RT} \right) \right] \tilde{V}^{1/3} \alpha T \quad (I.45)$$

$$\frac{S_{res,i}}{R} = \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) \left[\ln(\gamma \mathcal{V}_0^*) + 3 \ln(\tilde{V}_i^{1/3} - 1) \right] \quad (I.46)$$

I.1.6. Energie libre, Entropie et Energie, molaire d'excès:

L'énergie libre partielle molaire d'excès, \bar{F}_i^E , déduire par l'équation (3.2.62), s'obtient à partir des équations (I.37) et (I.39).

Le terme combinatoire est le même que dans le modèle rigide. Pour le terme résiduel on trouve :

$$\frac{\bar{F}_{res,i}^E}{RT} = \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) \left[3 \ln \frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} + \tilde{T}_i^{-1} (\tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \right] + \left(\frac{\bar{U}_i^{*E}}{RT} \right) \tilde{V}^{-1} \quad (I.47)$$

Nous pouvons ainsi écrire le terme résiduel de l'énergie libre molaire d'excès, F_{res}^E

$$\frac{F_{res}^E}{RT} = \left(\frac{U^E}{RT} \right) - \left(\frac{S_{res}^E}{R} \right) \quad (I.48)$$

Où

$$\frac{U^E}{RT} = \sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i (\tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{T}_i^{-1} + \left(\frac{U^{*E}}{RT} \right) \tilde{V}^{-1} \quad (\text{I.49})$$

représente l'énergie molaire d'excès, U^E , et

$$\frac{S_{res}^E}{R} = -\sum_i 3 \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i \ln \frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} \quad (\text{I.50})$$

l'entropie molaire résiduelle d'excès.

L'énergie et l'entropie résiduelle, partielles molaires d'excès \bar{U}_i^E et $\bar{S}_{res,i}^E$, résultent des équations (I.43) - (I.45).

$$\frac{\bar{U}_i^E}{RT} = \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) \left[(\tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{T}_i^{-1} + (\tilde{T}^{-1} - \tilde{t}_i^{-1}) \tilde{V}^{-1} \alpha T \right] + \left(\frac{U_i^{*E}}{RT} \right) \tilde{V}^{-1} (1 + \alpha T) \quad (\text{I.51})$$

$$\frac{\bar{S}_{res,i}^E}{r} = \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) \left[3 \ln \frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} + (\tilde{T}^{-1} - \tilde{t}_i^{-1}) \tilde{V}^{-1} \alpha T \right] + \left(\frac{\bar{U}_i^E}{RT} \right) \tilde{V}^{-1} (1 + \alpha T) \quad (\text{I.52})$$

I.1.7. Volume molaire d'excès:

Le volume molaire d'excès, V^E , et le volume réduit d'excès, \tilde{V}^E sont définis par les équations

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i \quad (\text{I.53})$$

$$\tilde{V}^E = \tilde{V} - \sum_i \phi_i \tilde{V}_i \quad (\text{I.54})$$

En vertu des équations (I.3) et (I.4), on aura :

$$V^E = \left(\tilde{V} - \sum_i \phi_i \tilde{V}_i \right) \sum V_i^* x_i \quad (\text{I.55})$$

Il suffit donc d'avoir déterminé \tilde{V} du mélange pour calculer \tilde{V}^E et ensuite V^E .

I.1.8. Energie libre et entropie d'interchange:

La théorie, telle qu'elle a été exposée, ne nécessite pour son application qu'un seul paramètre d'interéchange, $\Delta\epsilon_{st}$, par contact (st). Tous les autres paramètres, et en particulier les paramètres caractéristiques, sont calculables à partir des propriétés des substances pures.

Comme pour le modèle rigide, un seul paramètre par contact s'avère insuffisant pour reproduire simultanément F^E et U^E . Par ailleurs, le calcul de V^E réclame également un paramètre énergétique, spécialement ajusté sur V^E .

Contrairement au modèle du réseau rigide, l'application classique de la théorie de Flory, ne permet pas de regarder les énergies ϵ_{SS} et $\Delta\epsilon_{st}$, comme des énergies libres, ω_{SS} et $\Delta\omega_{st}$, fonctions de T. En effet, dans ce cas, d'autres paramètres caractéristiques, plus particulièrement T_i^* et P_i^* des constituants purs, devraient être traités comme fonctions de température. En fait, ceci ne serait pas contraire à l'expérience, qui montre que les paramètres caractéristiques des substances pures ne sont pas des constantes, contrairement à ce que l'on postule dans la théorie de Flory. En d'autres termes, l'équation d'état de Flory, eqs (I.24) et (I.25) n'est pas strictement valable. C'est la raison principale pour laquelle la théorie de Flory s'applique à une température donnée, avec des paramètres ajustés pour cette température.

Dans le cadre de ce chapitre, nous nous contentons de vérifier une extension simple de la théorie, proposée par Flory, lui-même, suivant la démarche de Guggenheim, en considérant, à côté des énergies, $\Delta\epsilon_{st}$, les entropies

d'interéchange, $\Delta\sigma_{st}$. Evidemment, avec ces deux quantités on peut définir une énergie libre d'interéchange, $\Delta\varepsilon_{st}$, mais, dans cette extension simple, les $\Delta\omega_s$, n'affectent ni l'équation d'état, ni l'énergie ou le volume d'excès.

En effet, on introduit dans la fonction de partition, eq (I.7), un facteur $\exp\left\{\frac{S_{int}^*}{R}\right\}$, ce qui donne :

$$\Omega = g^* \left[\mathcal{N}_0^* (\tilde{V}^{1/3} - 1)^3 \right]^{rC} \exp\left\{-\frac{U}{RT}\right\} \exp\left\{\frac{S_{int}^*}{R}\right\} \quad (I.56)$$

Où S_{int}^* est une entropie interactionnelle caractéristique en dépendante de V (contrairement à l'énergie configurationnelle, U) et de T, et qui dépend de la composition de la même manière que S_{int}^* du modèle rigide dans l'approximation zéro

Par conséquent, les dérivées de $\ln \Omega$ par rapport à V et T restant inchangées, en d'autres termes, l'équation d'état, donc les valeurs de \tilde{V} , \tilde{T} et \tilde{P} , restent les mêmes. En particulier, U maintient sa signification d'énergie molaire configurationnelle, et U^E et V^E ne sont pas affectés.

La seule contribution apportée par S_{int}^* aux fonctions d'excès, se trouve dans les entropies et les énergies libres d'excès, molaires ou partielles molaires. On ajoute à ces grandeurs un terme identique à celui donnée dans le réseau rigide [6]. Les paramètres $\Delta\varepsilon_{st}$ et $\Delta\sigma_{st}$, étant ajustables, on peut ainsi reproduire l'énergie, avec $\Delta\varepsilon_{st}$ et l'énergie libre.

Le produit des exponentielles dans l'expression de Ω , eq (I.56), peut s'écrire sous la forme

$$\exp\left\{-\frac{U}{RT}\right\} \exp\left\{\frac{S_{int}^*}{R}\right\} = \exp\left\{-\frac{(U^* - TS_{int}^* \tilde{V})}{RT \tilde{V}^{-1}}\right\} \quad (I.57)$$

Au niveau des paramètres d'interéchange, on est conduit à considérer les quantités :

$$\left(\frac{\Delta \zeta_{St}}{RT}\right) - T \left(\frac{\Delta \sigma_{St}}{R}\right) \tilde{V} \quad (I.58)$$

qui ne représentent pas, évidemment, des énergies libres d'interéchange.

I.1.9. Application aux mélanges réels:

Nous comparons les valeurs calculées de \bar{F}_i^E , F^E et U^E directement avec les valeurs expérimentales de \bar{G}_i^E , G^E et H^E . Avec la théorie de Flory, nous pouvons évaluer le terme $P V^E$, qui reste toujours négligeable.

Notons par U_{St} et S_{St} les quantités $\Delta \varepsilon_{St}$ et $\Delta \sigma_{St}$ et rappelons les formules essentielles donnant les fonctions d'excès :

$$\begin{aligned} \frac{\bar{G}_K^E}{RT} = & \ln\left(\frac{\phi_K}{x_K}\right) - \left(\frac{\phi_K}{x_K}\right) + 1 + \left(\frac{P_K^* V_K^*}{RT_K^*}\right) \left[3 \ln \frac{\tilde{V}_K^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} + \tilde{T}_K^{-1} (\tilde{V}_K^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \right] + \\ & 2q_K \left(1 - \xi_K - 1/2 \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \right) \left[\left(\frac{u_{ij}}{RT}\right) - T \left(\frac{S_{ij}}{R}\right) \tilde{V} \right] \tilde{V}^{-1} \end{aligned} \quad (I.59)$$

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} = & \sum_i x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \sum_i 3 \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*}\right) x_i \ln \frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} + \sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*}\right) x_i (\tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{T}_i^{-1} + \\ & 1/2 \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \left[\left(\frac{u_{ij}}{RT}\right) - T \left(\frac{S_{ij}}{R}\right) \tilde{V} \right] \tilde{V}^{-1} \end{aligned} \quad (I.60)$$

$$\frac{H^E}{RT} = \sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i \left(\tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}^{-1} \right) \tilde{T}_i^{-1} + 1/2 \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \left(\frac{u_{ij}}{RT} \right) \tilde{V}^{-1} \quad (\text{I.61})$$

où

$$\frac{u_{ij}}{RT} = -1/2 \sum_S \sum_t (\alpha_{Si} - \alpha_{Sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) \left(\frac{u_{St}}{RT} \right) \quad (\text{I.62})$$

$$\frac{S_i}{R} = -1/2 \sum_S \sum_t (\alpha_{Si} - \alpha_{Sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) \left(\frac{S_{St}}{R} \right) \quad (\text{I.63})$$

Et

$$V^E = \sum_i V_i^* x_i \left(\tilde{V} - \sum_i \phi_i \tilde{V}_i \right) \quad (\text{I.64})$$

En connaissant les énergies d'interéchange u_{St} , on calcule d'abord

$$\frac{U^{*E}}{RT} = 1/2 \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \left(\frac{u_{ij}}{RT} \right) \quad (\text{I.65})$$

Où u_{ij} est donné par l'équation (I.62) et ensuite \tilde{V} du mélange, à partir des équations (I.25) et (I.34), c'est-à-dire de l'équation

$$\left(\tilde{V}^{1/3} - 1 \right) \tilde{V}^{-4/3} = \frac{\sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i}{\sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) \tilde{T}_i^{-1} x_i - \left(\frac{U^{*E}}{RT} \right)} \quad (\text{I.66})$$

Et H^E et V^E avec les équations (I.61) et (I.64).

Les modèles théoriques

Connaissant aussi les entropies d'interéchange, S_{st} , on peut également calculer \overline{G}_i^E et G^E avec les équations (I.59) et (I.60).

Si les énergies d'interéchange u_{st} ne sont pas connues (ou toutes connues), on peut les ajuster soit sur H^E , soit sur V^E , chaque fois par l'intermédiaire du volume réduit, \tilde{V} , du mélange, eq.(I.66). L'ajustement des entropies d'interéchange se fait ensuite sur la valeur de G^E .

L'expérience montre, que les énergies d'interéchange u_{st} dépendent de la propriété, H^E ou V^E , choisie pour l'ajustement. Les valeurs des entropies d'interéchange, S_{st} , ajustées sur G^E , en dépendront également. En plus, la représentation de G^E , nécessite la connaissance des u_{st} .

En limitant l'utilisation de la théorie de Flory, au seul but de prévision d'une propriété donnée, avec un ensemble de paramètres constantes, dans une série homologue, nous l'avons appliqué d'une manière un peu différente.

En négligeant les paramètres entropiques, S_{st} , dans les équations (I.60) et (I.63), nous pouvons ajuster des paramètres u_{st} séparément sur chacune des propriétés G^E , H^E et V^E et nous vérifier la constance de ces paramètres pour plusieurs classes de mélange.

Il n'y a pas de différence entre les deux manières d'application de la théorie de Flory en ce concerne H^E et V^E .

En fonction de la grandeur choisie, on obtient un paramètre u_{st} et un volume réduit \tilde{V} . Pour les distinguer, nous le noterons u_{st}^H et \tilde{V}^H , quand l'ajustement est fait sur H^E et u_{st}^V et \tilde{V}^V , quand l'ajustement est fait sur V^E .

La différence apparaît lors de l'ajustement sur G^E . Dans l'approche de Flory, on ajuste les paramètres entropiques, S_{st}^G , sur G^E , connaissant u_{st}^H et \tilde{V}^H .

Les modèles théoriques

Dans l'approche modifiée, on ajuste directement sur G^E , les paramètres u_{st}^G , auxquels correspond le volume réduit \tilde{V}^G . Entre ces paramètres, il existe une relation simple

$$u_{St}^G = u_{st}^H - TS_{St}^G \tilde{V}^H \quad (I.67)$$

Le problème consiste donc à voir lequel des deux paramètres, u_{st}^G ou S_{st}^G , est plus constant dans une série homologue, le paramètre u_{st}^H étant le même. L'approche qui donne un paramètre d'interéchange plus constant serait préférable dans les applications à but prévisionnel.

Notons, enfin, que l'équation (I.68) permet aussi de calculer la capacité calorifique molaire d'excès, C_p^E , en dérivant H^E par rapport à T . Dans l'application rigoureuse de la théorie de Flory, les énergies d'interéchange, u_{st} , sont indépendantes de T . Le calcul montre que l'expression de C_p^E , obtenue dans l'hypothèse que $C_{pSt} = \frac{du_{st}}{dT} = 0$, est loin de donner la valeur expérimentale de C_p^E . Pour pouvoir quand même faire une comparaison avec le modèle rigide, nous avons dérivé H^E par rapport à T , en supposant que $C_{pSt} \neq 0$, tout en négligeant la variation des autres paramètres.

La valeur de C_{pSt} a été ajustée sur C_p^E , en prenant comme \tilde{V} , la valeur \tilde{V}^H , calculée à partir de u_{st}^H .

On obtient ainsi :

$$\frac{C_p^E}{R} = \sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i \left[\left(\frac{4}{3} \tilde{V}_i^{1/3} - 1 \right)^{-1} - \left(\frac{4}{3} \tilde{V}_i^{-1/3} - 1 \right) \right] + \frac{1}{2} \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \left(\frac{C_{pij}}{R} \right) \tilde{V}^{-1} \quad (I.68)$$

où

$$\frac{C_{pij}}{R} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{Si} - \alpha_{Sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) \left(\frac{C_{PSt}}{R} \right) \quad (I.69)$$

I.2. Théorie de Chao:

I.2.1. Modèle de mélange liquide, Fonction de partition

Comme dans la théorie de Flory, nous considérons un mélange de N_i moles de molécules de type i ($i=1,2,\dots$). Nous définissons également un segment auquel nous associons un volume molaire propre ou caractéristique V_0^* . De la manière, nous attribuons au constituant i et au mélange, les volumes molaires propres ou caractéristiques, V_i^* et V^* . Les grandeurs r_i , r et ϕ_i ont la signification connue.

Les quantités V_i , V , V_{0i} et V_0 déjà définies précédemment restent essentiellement les mêmes et sont reliées par les équations (I.1) et (I.2). Les volumes réduits des constituants purs et du mélange sont définis par les relations (I.3) et (I.4).

Dans la théorie développée par Chao et al. [2], on suppose que chaque segment d'une molécule, assimilé à une sphère rigide, occupe une cellule, à laquelle nous associons, un volume molaire, V_{0i} dans le constituant pur i , et V_0 dans le mélange. Nous identifions ces quantités respectivement au volume molaire réel du segment dans le constituant pur i et dans le mélange définis en (I.1). Le segment dispose d'un volume libre, $V_{0i} - V_0^*$ dans le constituant pur i et $V_0 - V_0^*$ dans le mélange. Nous considérons ainsi une fonction de partition cellulaire molaire, ψ_i pour le segment du constituant pur i , qui est l'équivalent de la quantité $\gamma \left(V_{0i}^{1/3} - V_0^{*1/3} \right)^3$ dans la théorie de Flory.

Cette fonction de partition est dérivée de l'équation d'état des sphères rigides de Carnahan-Starling [10], qui est de la forme

$$\frac{PV_{0i}}{RT} = \frac{1 + \eta' + \eta'^2 - \eta'^3}{(1 - \eta')^3} \quad (\text{I.70})$$

où

$$\eta' = \frac{1}{\tilde{V}_i} = \frac{V_o^*}{V_{0i}}$$

Avec $V_o^* = \frac{\pi}{6} Nd^3$ et \tilde{V}_i donnée par la relation (I.3), d étant le diamètre de la sphère rigide. En substituant η' par sa valeur dans l'équation (I.70), nous obtenons :

$$P = \left(\frac{RT}{V_{0i}} \right) \frac{\tilde{V}_i^3 + \tilde{V}_i^2 + \tilde{V}_i - 1}{(\tilde{V}_i - 1)^3} \quad (\text{I.71})$$

L'équation d'état est reliée à la fonction de partition configurationnelle, ψ_i , par :

$$P = RT \left(\frac{\partial \ln \psi_i}{\partial V_{0i}} \right)_T \quad (\text{I.72})$$

Sachant que :

$$V_{0i} \left(\frac{\partial \ln \psi_i}{\partial V_{0i}} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln \psi_i}{\partial \ln \tilde{V}_i} \right)_T \quad (\text{I.73})$$

Nous aurons ainsi :

$$\psi_i = \tilde{V}_i \exp \left\{ - \frac{4\tilde{V}_i - 3}{(\tilde{V}_i - 1)^2} \right\} \quad (\text{I.74})$$



Les modèles théoriques

On associe à chaque segment du constituant pur i , un nombre C_i degrés de liberté intermoléculaire par mole. Les cellules sont supposées homogènes, donc toutes les fonctions de partition ψ_j dans un liquide donné sont égales, C_i est la seule variable caractéristique du segment. Comme dans la théorie de Flory, dans les calculs nous considérons le produit $r_i C_i$.

Nous pouvons alors définir la fonction de partition molaire du constituant i pur sous la forme

$$\Omega_i = g_i^* \left[\tilde{V}_i \exp \left\{ - \frac{(4\tilde{V}_i - 3)}{(\tilde{V}_i - 1)^2} \right\} \right]^{r_i C_i} \exp \left\{ - \frac{U_i}{RT} \right\} \quad (\text{I.75})$$

Où r_i est le nombre de segments dans le constituant pur i , g_i^* a la signification connue (chap.3.3).

L'équation (I.75) peut se généraliser facilement pour le cas des mélanges. La fonction de partition molaire s'écrit

$$\Omega = g^* \left[\tilde{V} \exp \left\{ - \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} \right\} \right]^{rC} \exp \left\{ - \frac{U}{RT} \right\} \quad (\text{I.76})$$

où rC et C sont définis par les équations (I.8) et (I.9).

A pression nulle, U représente l'énergie configurationnelle molaire du système. D'après Chao, U s'écrirait sous la forme :

$$U = \frac{U^*}{\tilde{V}} \exp \left(\frac{k}{\tilde{V}} \right) \quad (\text{I.77})$$

ou encore

$$\frac{U}{U^*} = \frac{1}{\tilde{V}} \exp\left(\frac{k}{\tilde{V}}\right) = \frac{V^*}{V} \exp\left(\frac{kV^*}{V}\right) \quad (I.78)$$

Dans cette équation, nous retrouvons la forme \tilde{V}^{-1} utilisée par Flory, la fonction exponentielle utilisée en plus a été ajustée sur les données des pressions internes des liquides, et a été choisie après une comparaison des résultats calculés avec ceux obtenus avec d'autres fonctions. Signalons que la valeur de la constante k obtenue lors de l'ajustement vaut 0.7.

Par conséquent la forme de l'énergie dispersive est donnée par l'équation (I.78), ou la quantité U^* est l'énergie caractéristique molaire du système que nous identifions à l'énergie configurationnelle molaire du réseau rigide, dans l'approximation zéro.

En définissant une température caractéristique, T^* , et une température réduite, \tilde{T} , comme dans la théorie de Flory, eqs (I.12) et (I.33), nous pouvons exprimer Ω entièrement en fonction des variables réduites \tilde{V} et \tilde{T} .

$$\Omega = g^* \left[\tilde{V} \exp\left\{-\frac{(4\tilde{V}-3)}{(\tilde{V}-1)^2}\right\} \right]^{rC} \exp\left\{\frac{rC}{\tilde{V}\tilde{T}} \exp\left(\frac{k}{\tilde{V}}\right)\right\} \quad (I.79)$$

Notons que les équations (I.78) et (I.79), s'appliquent aussi bien au mélange qu'à chaque constituant pur i.

1.2.2. Equation d'état:

Comme dans la théorie de Flory, à partir de la fonction de partition réduite, eq (I.79), nous pouvons déduire une équation d'état réduite, de la même forme pour un mélange et un constituant pur.

En utilisant les mêmes définitions de la pression caractéristique P^* , et de la pression réduite \tilde{P} , données par les équations (I.19), (I.20) et (I.21), nous pouvons écrire l'équation d'état sous une forme entièrement réduite (eq. (I.22)).

Ainsi l'équation (I.79) donne

$$\ln \Omega = \ln g^* + rC \left[\ln \tilde{V} - \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} + \tilde{V}^{-1} \tilde{T}^{-1} \exp\left(\frac{k}{\tilde{V}}\right) \right] \quad (\text{I.80})$$

et un calcul élémentaire conduit à

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}}{\tilde{V}} \left[1 + \tilde{V} \frac{(4\tilde{V} - 2)}{(\tilde{V} - 1)^3} - \frac{(1 + k/\tilde{V})}{\tilde{V}\tilde{T}} \exp(k/\tilde{V}) \right] \quad (\text{I.81})$$

Pour une pression nulle, $P = 0$, l'équation d'état réduite s'écrit :

$$\tilde{T} = \frac{(\tilde{V} - 1)^3 (1 + k/\tilde{V}) \exp(k/\tilde{V})}{\tilde{V}(\tilde{V}^3 + \tilde{V}^2 + \tilde{V} - 1)} \quad (\text{I.82})$$

I.2.3. Paramètres caractéristiques des constituants purs:

Comme dans la théorie de Flory, il suffit de connaître trois paramètres caractéristiques indépendants parmi P_i^* , V_i^* , T_i^* , $r_i C_i$ et U_i^* , n'importe quel ensemble excepté les ensembles (P_i^*, V_i^*, U_i^*) et $(T_i^*, r_i C_i, U_i^*)$, pour calculer les autres.

Les grandeurs expérimentales nécessaires pour le calcul des paramètres caractéristiques V_i^* , T_i^* et P_i^* sont le volume molaire, V_i et l'énergie molaire de cohésion U , qu'on identifie à l'énergie configurationnelle et qu'on calcule à partir de l'enthalpie molaire de vaporisation H_v .

Le volume molaire caractéristique du segment v_0 soit égal à au volume molaire absolu de ce dernier calculé par la méthode de Bondi [11]; ce qui est d'ailleurs proche de la réalité puisque le segment est assimilé à une sphère rigide. Par extension nous pouvons donc calculer aisément le volume molaire caractéristique du constituant i , V_i^* comme dans le modèle réseau rigide. Par conséquent le "volume libre", qui caractérise le degré dilatation du constituant i liquide par rapport à l'empilement le plus "compact" possible qui serait sa forme rigide, est parfaitement défini. Donc contrairement à la théorie de

I.2.4. Paramètres caractéristiques des mélanges:

Les hypothèses de base du modèle relatives à l'additivité des volumes caractéristiques, V_i^* des constituants purs, restent essentiellement les mêmes que celles de la théorie de Flory.

La pression caractéristique P^* et la température réduite \tilde{T} du mélange en fonction des quantités caractéristiques et réduites des constituant purs, i ainsi que les énergies d'interéchange $\Delta\zeta_{ij}$ sont données par les équations (I.32), (I.33) et (I.34), et permettant de calculer, T^* , par l'équation (I.13).

De la même manière que dans la théorie de Flory, en utilisant la valeur de \tilde{T} donnée par l'équation (I.34) dans l'équation (I.82), nous pouvons déterminer le volume réduit \tilde{V} du mélange. A partir de cette valeur, nous pouvons calculer les fonctions thermodynamiques du mélange.

I.2.5. Energie libre, entropie et énergie, molaire configurationnelle. Grandeurs partielles molaires:

En substituant le produit rC dans l'équation (I.80) par sa valeur donnée par l'équation (I.19), nous écrivons l'énergie libre molaire configurationnelle sous la forme :

$$\frac{F}{RT} = \left(\frac{F_{comb}^*}{RT} \right) + \left(\frac{F_{res}}{RT} \right) \quad (I.84)$$

où

$$\frac{F_{res}}{RT} = - \left(\frac{P^* V^*}{RT^*} \right) \left[\ln \tilde{V} - \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} \right] + \left(\frac{U^*}{RT} \right) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \quad (I.85)$$

$\frac{F_{comb}^*}{RT}$ est le terme combinatoire, il possède la même expression que celle de la théorie du réseau rigide [6], $\frac{F_{res}}{RT}$ est le terme résiduel.

L'énergie configurationnelle, U , est obtenue en dérivant par rapport à T , l'équation (I.80), à condition que $\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \tilde{V}}\right)_{T, N_i} = 0$, c'est-à-dire à $P = 0$, eq (I.22)

et que U^* soit indépendant de T . On trouve bien l'équation (I.77) :

Les énergies libres partielles molaires \bar{F}_i et l'énergie libre molaire, F_i , du constituant i pur sont obtenues de la même manière que dans la théorie de Flory. Ainsi nous aurons :

$$\frac{\bar{F}_i}{RT} = \left(\frac{\bar{F}_{comb,i}^*}{RT}\right) + \left(\frac{\bar{F}_{res,i}}{RT}\right) \quad (I.86)$$

Où $\bar{F}_{comb,i}^*/RT$ possède la même expression que dans la théorie du réseau rigide.

Pour le terme résiduel, $\frac{\bar{F}_{res,i}}{RT}$, on trouve :

$$\frac{\bar{F}_{res,i}}{RT} = -\left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*}\right) \left[\ln \tilde{V} - \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} \right] + \left(\frac{\bar{U}_i^*}{RT}\right) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \quad (I.87)$$

et

$$\frac{F_i}{RT} = \left(\frac{F_{comb,i}^*}{RT}\right) + \left(\frac{F_{res,i}}{RT}\right) \quad (I.88)$$

Où $\frac{F_{comb,i}^*}{RT}$ est donné par l'équation de la théorie du réseau rigide, et

$$\frac{F_{res,i}}{RT} = - \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) \left[\ln \tilde{V}_i - \frac{(4\tilde{V}_i - 3)}{(\tilde{V}_i - 1)^2} \right] + \left(\frac{U_i^*}{RT} \right) \tilde{V}_i^{-1} \exp\left(\frac{k}{\tilde{V}_i}\right) \quad (I.89)$$

Comme dans la théorie de Flory, l'énergie partielle molaire \bar{U}_i , est obtenue en dérivant par rapport à T, l'expression de $\bar{F}_{res,i}$, eq (I.87).

Connaissant ainsi $\bar{F}_{res,i}$ et \bar{U}_i , on peut déduire l'entropie résiduelle partielle molaire à l'aide de l'équation (I.41).

L'entropie résiduelle molaire du constituant, i pur $S_{res,i}$ peut être également calculée à partir de l'équation (I.89) et de l'équation (I.78), (appliquée au constituant, i pur) à l'aide de la relation (I.42).

I.2.6. Energie libre, entropie et énergie, molaire d'excès:

Comme dans la théorie du réseau rigide, l'énergie libre partielle molaire d'excès, \bar{F}_i^E , s'obtient à partir des équations (I.86) et (I.88).

Le terme combinatoire est rapporté par la théorie du réseau rigide.

Le terme résiduel obtenu s'écrit :

$$\frac{\bar{F}_{res,i}^E}{RT} = \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) \left[\ln \frac{\tilde{V}_i}{\tilde{V}} + \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} - \frac{(4\tilde{V}_i - 3)}{(\tilde{V}_i - 1)^2} + \frac{\tilde{V}_i^{-1} \left((\tilde{V}_i)^{-1} \exp(k/\tilde{V}_i) - (\tilde{V})^{-1} \exp(k/\tilde{V}) \right)}{\tilde{T}_i^{-1}} \right] + \left(\frac{\bar{U}_i^{*E}}{RT} \right) \tilde{V}_i^{-1} \exp(k/\tilde{V}_i) \quad (I.90)$$

Nous pouvons également écrire le terme de l'énergie libre molaire d'excès, F_{res}^E :

$$\frac{F_{res}^E}{RT} = \left(\frac{U^E}{RT} \right) - \left(\frac{S_{res}^E}{R} \right) \quad (I.91)$$

où

$$\frac{U^E}{RT} = \sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i \left[\left(\tilde{V}_i \right)^{-1} \exp\left(\frac{k}{\tilde{V}_i} \right) - \left(\tilde{V} \right)^{-1} \exp\left(k / \tilde{V} \right) \right] \tilde{T}_i^{-1} + \left(\frac{U^{*E}}{RT} \right) \tilde{V}^{-1} \exp\left(k / \tilde{V} \right) \quad (I.92)$$

représente l'expression de l'énergie molaire d'excès, U^E , et

$$\frac{S_{res}^E}{R} = - \sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i \left[\ln \frac{\tilde{V}_i}{\tilde{V}} + \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} - \frac{(4\tilde{V}_i - 3)}{(\tilde{V}_i - 1)^2} \right] \quad (I.93)$$

l'expression de l'entropie molaire résiduelle d'excès.

L'énergie et l'entropie résiduelle, partielles molaires d'excès \bar{U}_i^E et $\bar{S}_{res,i}^E$ s'obtiennent de la même manière que dans la théorie de Flory.

I.2.7. Volume molaire d'excès:

Le volume molaire d'excès, V^E , et le volume réduit d'excès, \tilde{V}^E , sont définis par les équations (I.53), (I.54) et (I.55). Il suffit de déterminer \tilde{V} pour calculer V^E (éq. (I.55)).

I.2.8. Energie libre et entropie d'interéchange:

Comme dans le modèle de Flory, la théorie de Chao ne nécessite pour son application, qu'un seul paramètre d'interéchange, $\Delta\varepsilon_{st}$, par contact (st); tous les autres paramètres et en particulier les paramètres caractéristiques, sont calculables à partir des propriétés des substances pures. Pour reproduire les grandeurs d'excès F^E , U^E et V^E , il est nécessaire d'ajuster un paramètre d'interéchange, par contact (st) et pour chaque propriété. D'autre part, les énergies ε_{SS} et $\Delta\varepsilon_{st}$ ne peuvent pas être considérées comme des énergies libres ω_{SS} et $\Delta\omega_{st}$ fonction de T.

Comme nous l'avons signalé (cf. (I.8)), il serait intéressant de traiter la théorie de Chao avec l'introduction de paramètres fonctions de T, notamment la température et la pression caractéristiques T^* et P^* . Chao a proposé une expression empirique représentant la variation du volume caractéristique, V^* avec la température, ce qui nous paraît discutable puisqu'il serait plus logique d'améliorer l'équation d'état.

Ainsi nous nous sommes contentés de vérifier la théorie par l'ajustement des énergies d'interéchange, $\Delta\varepsilon_{st}$, sur chaque propriété individuellement en l'occurrence F^E , U^E et V^E et d'examiner la constante de ces paramètres dans les séries homologues.

Nous pouvons également considérer des entropies d'interéchange $\Delta\sigma_{st}$ (comme en (I.8)), ce qui nous amène à introduire dans la fonction de partition, (eq (I.76)), un facteur $\exp\left\{\frac{S_{int}^*}{R}\right\}$. Nous aurons alors :

$$\Omega = g^* \left[\tilde{V} \exp\left\{-\frac{(4\tilde{V}-3)}{(\tilde{V}-1)^2}\right\} \right]^{rC} \exp\left\{-\frac{U}{RT}\right\} \exp\left\{\frac{S_{int}^*}{R}\right\} \quad (I.94)$$

où S_{int}^* a la signification donnée dans le chapitre (I.8).

Les conditions de dérivation de $\ln \Omega$ restent essentiellement les mêmes que celles exposés dans le sous-chapitre (I.8).

Ainsi au niveau des paramètres d'interéchange, nous considérons les quantités

$$\left(\frac{\Delta \varepsilon_{st}}{RT}\right) - T \left(\frac{\Delta \sigma_{st}}{R}\right) \tilde{V} / \exp(k / \tilde{V}) \quad (I.95)$$

qui comme dans la théorie de Flory ne représentent pas des énergies d'interéchange.

I.2.9. Application aux mélanges réels:

Nous comparons les valeurs calculées de \bar{F}_i^E , F^E et U^E directement avec les valeurs expérimentales de \bar{G}_i^E , G^E et H^E .

En notant par u_{st} et S_{st} , les quantités $\Delta \varepsilon_{st}$ et $\Delta \sigma_{st}$ les fonctions d'excès s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{\bar{G}_k^E}{RT} = & \ln\left(\frac{\phi_k}{x_k}\right) - \left(\frac{\phi_k}{x_k}\right) + 1 + \\ & \left(\frac{P_k^* V_k^*}{RT_k^*}\right) \left[\ln \frac{\tilde{V}_k}{\tilde{V}} + \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} - \frac{(4\tilde{V}_k - 3)}{(\tilde{V}_k - 1)^2} + \tilde{T}_k^{-1} \left((\tilde{V}_k)^{-1} \exp(k / \tilde{V}_k) - (\tilde{V})^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \right) \right] \\ & + 2q_k \left(1 - \zeta_k - 1 / 2 \sum_i \sum_j \zeta_i \zeta_j \right) \left[\left(\frac{u_{ij}}{RT} \right) - T \left(\frac{S_{ij}}{R} \right) \tilde{V} / \exp\left(\frac{k}{\tilde{V}}\right) \right] \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \end{aligned} \quad (I.96)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{G^E}{RT} &= \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \\
 &\sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i \left[\ln \frac{\tilde{V}_i}{\tilde{V}} + \frac{4\tilde{V} - 3}{(\tilde{V} - 1)^2} - \frac{(4\tilde{V}_i - 3)}{(\tilde{V}_i - 1)^2} \right] + \\
 &\sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i \left[(\tilde{V}_i)^{-1} \exp(k / \tilde{V}_i) - (\tilde{V})^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \right] \tilde{T}_i^{-1} + \\
 &1 / 2 \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \varepsilon_i \varepsilon_j \left[\left(\frac{u_{ij}}{RT} \right) - T \left(\frac{s_{ij}}{R} \right) \tilde{V} / \exp(k / \tilde{V}) \right] \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V})
 \end{aligned} \tag{I.97}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{H^E}{RT} &= \sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i \left[(\tilde{V}_i)^{-1} \exp(k / \tilde{V}_i) - (\tilde{V})^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \right] \tilde{T}_i^{-1} + \\
 &1 / 2 \sum_i q_i x_i \sum_i \sum_j \varepsilon_i \varepsilon_j \left(\frac{u_{ij}}{RT} \right) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V})
 \end{aligned} \tag{I.98}$$

où $\frac{u_{ij}}{RT}$ et $\frac{s_{ij}}{R}$ sont liés respectivement à $\frac{u_{st}}{RT}$ et $\frac{s_{st}}{R}$ par les équations (I.62) et (I.63); V^E est donnée par l'équation (I.64).

Les énergies d'interéchange u_{st} nous servent d'abord à calculer U^{*E} , à l'aide de l'équation (I.65) ou u_{ij} est donnée par l'équation (I.62), et ensuite \tilde{V} du mélange, à partir des équations (I.34) et (I.82), c'est-à-dire de l'équation :

$$\frac{(\tilde{V} - 1)^3 (1 + k / \tilde{V}) \exp(k / \tilde{V})}{\tilde{V} (\tilde{V}^3 + \tilde{V}^2 + \tilde{V} - 1)} = \frac{\sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) x_i}{\sum_i \left(\frac{P_i^* V_i^*}{RT_i^*} \right) \tilde{T}_i^{-1} - \left(\frac{U^{*E}}{RT} \right)} \tag{I.99}$$

Nous pouvons ensuite calculer H^E et V^E .

Comme dans la théorie de Flory, si les entropies d'interéchange s_{st} sont connues, on peut également calculer \bar{G}_i^E et G^E à l'aide des équations (I.96) et (I.97).

Les modèles théoriques

Si les énergies d'interéchange u_{st} sont connues partiellement ou ne sont pas du tout connues, on peut les ajuster soit sur H^E , soit sur V^E , chaque fois par l'intermédiaire du volume réduit, \tilde{V} du mélange (eq. (I.99)). L'ajustement des entropies d'interéchange se fait ensuite sur la valeur de G^E . D'autre part, les remarques que nous avons faites (eq. (I.9)) restent valables. Les énergies d'interéchange u_{st} dépendent de la propriété H^E ou V^E , choisie pour l'ajustement, il en est de même pour s_{st} , de plus le calcul de G^E nécessite la connaissance de u_{st} .

Bibliographie

- 1.** P. J. Flory, R. A. Orwol, A. Vrjj, J. Am. Chem. Soc. **1964**, 86, 3507
- 2.** T. Nitta, E.A. Turek, R.A. Greenkorn, K.C. Chao, AIChE J. **1977**, 23, 144
- 3.** E. Guggenheim, Mixtures, Clarendon Press, Oxford, **1952**
- 4.** J. Barker. J. Chem. Phys. **1952**, 20, 1526-1532.
- 5.** H. V. Kehiaian, Pure & Appl. Chem. **1985**, 57, 15
- 6.** F. Dergal, Mémoire de Magister, Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, **2006**.
- 7.** L. Tonks, Phys. Rev. **1936**, 50, 955
- 8.** I. Prigogine, Phys. Rev. **1953**, 91, 1263
- 9.** I. Prigogine, Molecular Theory of Solutions, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, **1957**.
- 10.** F. Carnahan, K. E. Starling, J. Chem. Phys. **1969**, 51, 635
- 11.** A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. J. Wiley & sons, New York, **1968**.

LE MODELE ERAS

(Extended Real Associated Solutions)

II.1 Les concepts du modèle ERAS:

La plupart des approches théoriques appliquées pour le calcul des propriétés d'excès des mélanges contenant des molécules associées ont été développés pour prédire les enthalpies libres d'excès G^E et les enthalpies H^E en utilisant soit les méthodes quasichimiques comme UNIQUAC [1] et UNIFAC [2,3] ou les modèles du réseau rigide qui tiennent compte de l'association linéaire des molécules d'alcools.

Un modèle d'association thermodynamiquement cohérent à été introduit par Kretschmer et Wiebe [4] et développé par Renon et Prausnitz [5] et par Kehiaian [6]. Ces auteurs ont ajouté un terme d'interaction physique au terme d'association. Plus récemment, une contribution physique pour les propriétés d'excès à été interprétée en termes de l'équation UNIQUAC par Nath et Benthier [7]. Des résultats spectroscopiques rapportés par Kleeberg et al. [8] mettent en évidence non seulement l'association des molécules d'alcool dans les mélanges contenant les alcanes sur tout l'intervalle de composition, mais montrent, également que l'énergie d'interaction non polaire de van der Waals est considérable dans les liquides d'alcools.

Même si ces deux modèles sont utiles pour prédire G^E et H^E , ils restent incapables de prédire V^E en raison de restriction du modèle du réseau rigide qui ne permet pas de mettre en évidence les changements de volume de mélange.

Les équations d'état prédisent, principalement, les échanges de volumes de mélange. Par conséquent, l'utilisation de ces équations combinées aux modèles d'association constitue une solution à ce problème. Récemment, quelques travaux prometteurs ont été effectués par Brandani et Prausnitz [9], Aguire-Ode [10], et par Wenzel et al. [11]. Cependant, ces modèles ont été améliorés pour prédire uniquement l'équilibre liquide-vapeur des mélanges polaires et n'ont pas été utilisés pour prédire G^E , H^E et V^E pour les mélanges alcool/alcanes simultanément. G^E , H^E et C_p^E pour ces mélanges sont larges et positives. V^E montre un comportement inhabituel puisqu'il change des valeurs

Le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution)

positives très larges aux valeurs négatives en fonction de la longueur de la chaîne de l'alcool.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une nouvelle approche théorique qui combine le modèle des solutions associées et l'équation d'état de Flory [12]. Cette équation ayant donné de très bons résultats pour les propriétés d'excès des mélanges d'hydrocarbures non polaires [13,17].

Dans les sections qui suivent, le modèle des solutions associées, la théorie de Flory et une version combinée des deux modèles sont discutés successivement.

II.1.1 Le modèle des solutions associées:

Ce modèle, publié originalement par Kretschmer et Weibe [4], est basé sur l'hypothèse d'associations linéaires consécutives de molécules telles que les molécules d'alcools, a été redérivé par Renon et Prausnitz [5] qui ont utilisé le traitement de Flory sur l'équilibre chimique dans les polymères hétérogènes [14]. La théorie donne alors l'expression suivante pour l'énergie de Helmholtz d'excès

$F_{p,ass}^E$:

$$\frac{F_{p,ass}^E}{RT} = x_A \ln \frac{\phi_1}{\phi_1^0 x_A} + x_B \ln \frac{\phi_B}{x_B} + K x_A (\phi_1 - \phi_1^0) \quad (II.1)$$

Où :

x_A et x_B sont les fractions molaires de l'alcool (A) et l'hydrocarbure (B).

$\phi_B = 1 - \phi_A$ est la fraction du volume de B,

ϕ_1 et ϕ_1^0 sont les fractions volumiques du monomère de l'alcool dans la solution et de l'alcool pur ($\phi_A = 1$) respectivement. Ils dépendent de la constante

d'association K par la relation $\phi_A = \frac{\phi_1}{(1 - K\phi_1)^2}$

Le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution)

K est défini par l'équation :

$$K = \frac{c_i}{c_{i-1}c_1} \frac{1}{V_1} = K_0 \exp\left[-\frac{\Delta h^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (\text{II.2})$$

Où i est le nombre d'unités d'alcool dans la chaîne, c_i est la concentration molaire du « i-mère » et V_1 est le volume molaire d'unité structurale. K_0 est la valeur de K à température standard $T_0(298.15)$ et Δh^* est l'énergie de la liaison d'hydrogène.

Par ailleurs, l'énergie interne d'excès est exprimée par :

$$U_{p,ass}^E = \frac{\left[\frac{\partial \left(\frac{A_{p,ass}^E}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]}{1} = K \Delta h^* x_A (\varphi_1 - \varphi_1^0) \quad (\text{II.3})$$

L'équation (II.3) peut être interprété comme étant la différence des énergies de liaison d'hydrogène dans le mélange et dans le corps pur. Une expression pour $V_{p,ass}^E$ analogue à $U_{p,ass}^E$ peut être définie par l'hypothèse de réaction de la liaison hydrogène ΔV^* [16]

$$V_{p,ass}^E = K \Delta V^* x_A (\varphi_1 - \varphi_1^0) \quad (\text{II.4})$$

En plus des volumes molaires des composés, les trois paramètres K_0 , Δh^* et ΔV^* sont nécessaires pour calculer les propriétés d'excès correspondant aux eqs (II.1) à (II.4) à partir desquelles toutes les autres quantités d'excès ($H_{p,Ass}^E, G_{p,Ass}^E, C_{p,Ass}^E$) peuvent être dérivées. Puisque les valeurs de Δh^* et ΔV^* physiquement raisonnables, sont négatives et $\varphi_1^0 > \varphi_1$, la théorie prédit

Le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution)

toujours des valeurs positives pour $G_{p,Ass}^E$, $H_{p,Ass}^E$, $C_{p,Ass}^E$ et $V_{p,Ass}^E$. Ce résultat est en accord quantitatif avec les données expérimentales de G^E , H^E et C_p^E [16, 22].

II.1.2 Théorie de Flory pour les liquides:

Le traitement de Flory des effets du volume libre des liquides et des mélanges de molécules non polaire de différentes tailles et formes, résulte de l'équation d'état appliquée dans sa forme réduite aux composés purs et aux mélanges [17,18] :

$$\frac{\tilde{p}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \quad (\text{II.5})$$

Les quantités réduites \tilde{V} , \tilde{p} et \tilde{T} sont définies par les équations suivantes :

$$\tilde{V} = \frac{V}{V^*}$$

$$\tilde{p} = \frac{p}{p^*} \quad (\text{II.6})$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}$$

V^* est le volume des corps durs de la molécule et p^* peut être interprété comme la densité d'énergie intermoléculaire. Connaissant les données expérimentales P-V-T des substances pures, p^* et V^* peuvent être déterminées, et T^* est calculé à partir de l'équation (II.5). Après avoir défini les règles de mélange pour p^* , V^* et T^* en fonction de la composition, l'équation (II.5) peut,

Le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution)

également, être appliquée aux mélanges et par conséquent, les propriétés d'excès U_p^E , V_p^E , S_p^E et F_p^E peuvent être dérivées [18]:

$$U_{p,Flory}^E = \left(V_A^* x_A + V_B^* x_B \right) \left[\phi_A \frac{p_A^*}{V_A} \phi_B \frac{p_B^*}{V_B} - \frac{p_M^*}{V_M} \right] \quad (II.7)$$

Avec:

$$p_M^* = \phi_A p_A^* + \phi_B p_B^* - \phi_A \phi_B x_{AB} \quad (II.8)$$

$$V_{p,Flory}^E = \left(V_A^* x_A + V_B^* x_B \right) [V_M - \phi_A V_A - \phi_B V_B] \quad (II.9)$$

$$H_{p,Flory}^E = U_{p,Flory}^E + p V_{p,Flory}^E \quad (II.10)$$

$$S_{p,Flory} = -R(x_A \ln \phi_A + x_B \ln \phi_B) - 3 \left(V_A^* x_A + V_B^* x_B \right) \left[\phi_A \frac{p_A^*}{T_A^*} \ln \left\{ \frac{V_A^{1/3} - 1}{V_M^{1/3} - 1} \right\} + \phi_B \frac{p_B^*}{T_b^*} \ln \left\{ \frac{V_B^{1/3} - 1}{V_M^{1/3} - 1} \right\} \right] + R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \left(V_A^* x_A + V_B^* x_B \right) V_B \phi_A Q_{AB} \quad (II.11)$$

$$G_{p,Flory}^E = H_{p,Flory}^E - T S_{p,Flory}^E \quad (II.12)$$

$$F_{p,Flory} = U_{p,Flory}^E - T S_{p,Flory}^E \quad (II.13)$$

Où :

ϕ_A et ϕ_B dans les équations (II.7)-(II.13) sont des fractions du volume des corps durs.

Le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution)

x_A et x_B sont des fractions molaires $\left(\phi_A = \frac{x_A V_A^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} = 1 - \phi_B \right)$.

X_{AB} et Q_{AB} sont deux paramètres ajustables pour les mélanges ; ils représentent, respectivement le paramètre d'énergie d'interaction et le paramètre d'entropie [18].

v_B est la fraction de la surface du composé B.

Appliquées aux mélanges d'hydrocarbures saturés, les équations (II.7)-(II.13) donnent, dans l'ensemble, une bonne représentation des propriétés d'excès avec des paramètres correctement ajustés : $4 < X_{AB} < 12$ pour les mélanges cyclohexane/n-alcane et n-alcane/n-alcane [13-19] et $0 < Q_{AB} < 0.035$ [20] pour ces mêmes mélanges. X_{AB} et Q_{AB} sont ajustés sur H_p^E et G_p^E respectivement.

L'équation d'état de Flory ne peut pas être appliquée aux liquides fortement polaires tels que les alcools mais sa combinaison avec le modèle des solutions associées conduit à une équation d'état généralisée qui peut être appliquée aux alcools purs et aux mélanges alcools/hydrocarbures.

II.1.3. Combinaison du modèle des solutions associées avec la théorie du Flory:

La fonction de la partition Z d'un mélange liquide constitué de molécules d'alcool et d'alcane peut être écrite sous la forme suivante :

$$Z = C_{Me}(T) \exp\left[-\frac{\Delta h^* x_A K \phi_1}{kT}\right] \left(v^{1/3} - v^* 1/3\right)^{3Nrc} \exp\left[\frac{p_M^* V_M^*}{(V_M RT)}\right] \quad (\text{II.14})$$

Le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution)

Le premier facteur C_{MeI} dans l'éq. (II.14) est un terme combinatoire, il représente le nombre d'arrangements distincts des molécules d'alcools associées et des molécules d'alcanes dans le mélange liquide.

Le second facteur contient l'énergie totale de la liaison d'hydrogène des molécules d'alcools dans le mélange liquide. $\Delta h^* \cdot x_A \cdot K \cdot \varphi_1$, dans l'équation (II.14), représente, approximativement, la somme de toutes énergies des liaisons hydrogène de tous « multimères » d'alcool dans la fonction de partition. Les quantités Δh^* , K et φ_1 ont la même signification que dans les équations (II.1)-(II.4).

Le troisième facteur résulte de la théorie du Flory et représente l'effet de volume libre aux mouvements des segmentaires des molécules dans le mélange, v^* est le volume moyen du corps dur d'un segment moléculaire. $\frac{V_M^*}{r}$ et v est le volume molaire du segment correspondant. \bar{r} est le nombre moyen des segments par molécule dans le mélange, il est arbitraire et nécessaire dans la réduction des paramètres définis par l'éq. (II.6), il n'apparaît pas directement dans les expressions théoriques des quantités thermodynamiques. Il en est de même pour \bar{c} qui à une valeur comprise entre 0 et 1 qui caractérise la flexibilité moyenne dans la chaîne moléculaire [21].

Le quatrième facteur dans l'éq. (II.14) contient l'énergie intermoléculaire de van der Waals de toutes les molécules dans le mélange. Le paramètre de réduction p_M^* est défini par l'équation (II.8) en relation avec la règle de mélange donnée dans la référence [18].

Au l'inverse de la théorie originale de Flory, le volume des corps durs de mélange $V_M^* = (V_A^* x_A + V_B^* x_B)$ dépend, principalement, de la température parce que V_A^* dépend à la température, V_A^* est relié avec K par le volume de réaction Δv^* :

Le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution)

$$V_{A(T)}^* = V_{A1}^* + \Delta v^* K \phi_1 \quad (II.15)$$

L'équation (II.15) implique que le volume moyen du corps dur $V_{A(T)}^*$ d'une molécule d'alcool monomère est différent du volume du corps dur d'un monomère isolé, V_{A1}^* puisque le volume du corps dur d'une chaîne multimère constituée d'un certain nombre des molécules d'alcools monomères isolés n'est la même que la somme des volumes des corps durs. Souvent, Δv^* est négatif pour les alcools et par conséquent $V_{A(T)}^*$ est petit par rapport à V_{A1}^* .

L'équation d'état dérivée de l'éq. (II.14) à la même forme que l'éq. (II.5). Cependant, l'énergie et l'entropie dérivées à partir de l'éq. (II.14) sont différentes de celles obtenues la théorie originale de Flory puisque ces quantités dépendent, essentiellement, des deux premiers facteurs dans l'éq. (II.14).

La procédure d'évaluation de V_A^* , p_A^* et T_A^* à partir des données expérimentales P-V-T de l'alcool est essentiellement la même que celle proposée par Flory et al. [17-18] bien que les équations utilisées sont plus compliquée et différent des équations originales par des termes supplémentaires dus aux effets d'association.

L'extension du traitement original de Flory [17] conduit à l'équation (II.16) dérivée à partir de l'équation d'état à pression zéro ; Elle est utilisé pour déterminer $V_{A(T)}^*$.

$$\tilde{v}^{1/3} - 1 = \frac{(\alpha - \alpha^*)T}{3(1 + (\alpha - \alpha^*) - T)} \quad (II.16)$$

$$\alpha^* = \frac{\Delta v^*}{V_{A1}^*} \frac{\Delta h^*}{RT^2} \left[\frac{(4K+1)^{1/2} - 2K(4K+1)^{-1/2} - 1}{2K} \right] \quad (II.17)$$

Le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution)

L'éq (II.16) est valable, seulement, à pression faible. α représente le coefficient d'expansion thermique et α^* est la contribution de α due aux effets d'association. La disponibilité des données expérimentales de V_{mol} et α permet la détermination de $V_{A(T)}^*$ et V_{A1}^* à partir des équations (II.6). Les équations (II.16) et (II.17) fournissent les valeurs propres de Δh^* , Δv^* et K_0 sont variables, p^* pouvant être déterminé à partir de l'équation suivante :

$$p^* = \frac{\alpha - \alpha^*}{\left(x - \alpha^* \frac{\Delta v^*}{\Delta h^*} T \right)} T \tilde{V}^2 \quad (II.18)$$

Où χ est la compressibilité isotherme, Les équations (II.16)-(II.18) sont aussi utilisées pour déterminer V_B^* , p_B^* et T_B^* à partir des données expérimentales de V_{mol} , α et χ de l'alcane pur avec $K = 0$, Δh^* et $\Delta v^* = 0$.

Pour calculer les propriétés d'excès, l'éq. (II.14) doit être appliquée pour les mélanges et les composés purs, par conséquent, il n'est pas nécessaire de spécifier $C_{MeI}(T)$ dans les détails. Si $C_{MeI} \exp\left[-\frac{\Delta h^* x_A K \phi_1}{(kT)}\right]$ caractérise la contribution chimique pour Z, la contribution chimique, $F_{p,chim}^E$, pour l'énergie d'excès de Helmholtz est donnée par l'équation :

$$F_{p,chim}^E = -RT \left[C_{Mix} C_A^{-x_A} C_B^{-x_B} \right] + \Delta h^* x_A K (\phi_1 - \phi_1^0) - RT [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \quad (II.19)$$

Le premier terme, qui contient C_{MeI} , C_A et C_B , est défini par la condition que $F_{p,chim}^E$ dans l'éq. (II.19) est le même que dans l'éq. (II.1).

Le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution)

Il à été constaté que $F_{p, chim}$ ne peut pas disparaître pour $K = 0$, comme prévu, pour la contribution chimique. $F_{p, chim}$ contient les effets d'association et la contribution combinatoire totale incluant le cas $K = 0$.

Il s'ensuit après la factorisation de l'équation (II.14) des contributions chimique et physique de $F_{p, chim}$, que l'énergie libre d'excès du modèle combiné peut être divisée en deux parties : une contribution chimique due aux effets d'associations et une contribution physique des facteurs de l'équation d'état » dans l'équation (II.14) :

$$\begin{aligned}
 F_{p, comb}^E = & RT \left[x_A \ln \frac{\phi_1}{\phi_1^0 x_A} + x_B \ln \frac{\phi_B}{x_B} + k x_A (\phi_1 - \phi_1^0) \right] \\
 & + \left[x_A p_A^* \frac{V_A^{*0}}{\tilde{V}_A} + x_B p_B^* \frac{V_B^*}{\tilde{V}_B} - p_M^* \frac{(V_A^* x_A + V_B^* x_B)}{\tilde{V}_M} \right] \\
 & - T (V_A^{*0} x_A + v_B^{*0} x_B) \left[v_B \phi_A Q_{AB} - 3 \phi_B \frac{p_B^*}{T_B^*} \ln \left\{ \frac{\tilde{V}_B^{1/3} - 1}{\tilde{V}_M^{1/3} - 1} \right\} - 3 \phi_A \frac{p_A^*}{T_A^*} \ln \left\{ \frac{\tilde{V}_A^{1/3} - 1}{\tilde{V}_M^{1/3} - 1} \right\} \right]
 \end{aligned}
 \tag{II.20}$$

Où :

V_A^{*0} et V_A^* la moyenne de volume du corps dur de l'alcool dans le liquides pur et dans le mélange respectivement. Le terme additionnel dans l'éq. (II.20) contenant la paramètre ajusté Q_{AB} qui à été introduit empiriquement en utilisant les arguments de Flory [18]. $F_{p, comb}^E$ devient identique à $F_{p, Flory}^E$ de l'éq. (II.13) si aucune association du composé A n'existe. Dans la dérivée de $U_{p, comb}^E$ à partir de l'éq. (II.20), il est supposé que $\left(\frac{\partial V^*}{\partial T} \right) = 0$.

Dans les expressions suivantes, l'énergie d'excès du modèle combiné est obtenue :

Le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution)

$$U_{p,comb}^E = K\Delta h^* x_A (\varphi_1 - \varphi_1^0) + \left[x_A p_A^* \frac{V_A^{*0}}{\tilde{V}_A} + x_B p_B^* \frac{V_B^{*0}}{\tilde{V}_B} - p_M^* \frac{(V_A^* x_A + V_B^* x_B)}{\tilde{V}_M} \right] \quad (II.21)$$

Eq (II.21) peuvent être réécrite sous la forme de l'équation (II.22) en utilisant l'équation (II.15)

$$U_{p,comb}^E = K\Delta h^* x_A (\varphi_1 - \varphi_1^0) x_A \frac{p_M^*}{\tilde{V}_M} K\Delta v^* (\varphi_1 - \varphi_1^0) + (V_A^{*0} x_A + V_B^* x_B) \left(\phi_A \frac{p_A^*}{\tilde{V}_A} + \phi_B \frac{p_B^*}{\tilde{V}_B} - \frac{p_M^*}{\tilde{V}_M} \right) \quad (II.22)$$

Le 1^{er} terme est identique avec l'éq. (II.3), celui de l'énergie d'excès dans le modèle associé des solutions associées. Le 2^{ème} terme apparaît en raison de la distinction entre V_A^{*0} et V_A^* et le 3^{ème} terme est identique avec l'éq. (II.7).

Les deux premiers termes de l'éq. (II.22) représentent la contribution chimique alors le dernier terme représente la contribution physique pour $U_{p,comb}^E$.

Le volume d'excès $V_{p,comb}^E$ de la théorie combinée est obtenue par la différence $(\tilde{V}_M (V_A^* x_A + V_B^* x_B) - x_A V_A^{*0} \tilde{V}_A - x_B V_B^* \tilde{V}_B)$. En utilisant l'équation (II.15), on obtient alors :

$$V_{p,comb}^E = \tilde{V}_M x_A K\Delta v^* (\varphi_1 - \varphi_1^0) + (V_A^{*0} x_A + V_B^* x_B) (\tilde{V}_M - \phi_A \tilde{V}_A - \phi_B \tilde{V}_B) \quad (II.23)$$

Le modèle ERAS (Extended Real Associated Solution)

Le 1^{er} terme représente la contribution chimique de $V_{p,comb}^E$, qui est essentiellement identique à $V_{p,ass}^E$ dans l'éq. (II.4) en plus du facteur additionnel \tilde{V}_M .

Le second terme de l'éq. (II.23) est identique à $V_{p,Flory}^E$ dans l'éq. (II.9), il représente la contribution physique dans $V_{p,comb}^E$.

L'énergie d'excès de Gibbs $G_{p,comb}^E$ et l'enthalpie d'excès $H_{p,comb}^E$ sont données par les expressions suivantes :

$$G_{p,comb}^E = F_{p,comb}^E + pV_{p,comb}^E \quad (\text{II.24})$$

$$H_{p,comb}^E = U_{p,comb}^E + pV_{p,comb}^E \quad (\text{II.25})$$

Bibliographie

- 1.** J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, P. Grenzheuser, U. Weidlich, B. Kolbe, Dechema Chemistry Data Series Vol. I, 2a-d.
- 2.** I. Nagata, K. Katoh, Fluid phase Equilibria **1981**, 5, 225.
- 3.** J. Schmelzer, I. Lieberwith, Fluid phase Equilibria **1982**, 9, 67.
- 4.** C. B. Kretschmer, R. Wiebe, J. Chem. Phys. **1954**, 22, 1697.
- 5.** H. Renon, J. M. Prausnitz, Chem. Eng. Sci. **1967**, 22, 229.
- 6.** H. Kehiaian, Bull. Acad. Pol. Sci. **1968**, 16, 165.
- 7.** A. Nath, E. Bender, Fluid phase Equilibria **1981**, 7, 275, *ibid.* **1981**, 7, 289, *ibid.* 10, 43 (1983).
- 8.** H. Kleeberg, O. Kocak, W. A. P. Luck, J. Solution Chem. **1982**, 11, 611.
- 9.** V. Brandani, J. M. Prausnitz, Fluid phase Equilibria **1981**, 7, 233.
- 10.** F. Aguirre-Ode, Fluid Phase Equilibria **1983**, 13, 321.
- 11.** H. Wenzel, R. A. S. Moorwood, M. Baumgaetner, Fluid Phase Equilibria **1982**, 9, 225.
- 12.** A. Heintz, Présenté au 1st IUPAC Workshop on Alkanol/Alkane Mixtures, Varsovie, Mai **1984**.
- 13.** A. Heintz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1979**, 83, 155.
- 14.** P. J. Flory, Chem. Phys. Chem. **1944**, 12, 425.
- 15.** I. Nagata, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **1973**, 252, 305.
- 16.** A. Heintz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1981**, 85, 632.
- 17.** P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, J. Am. Chem. Soc. **1964**, 86, 3507.
- 18.** B. E. Eichinger, P. J. Flory, Trans. Faraday Soc. **1968**, 64, 2035.
- 19.** A. Heintz, R. N. Lichtenthaler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1977**, 81, 921.
- 20.** A. Heintz, H. Wagner, R. N. Lichtenthaler, Ber. Bunsenges. Phys. **1984**, 88, 479
- 21.** A. Heintz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1981**, 85, 632.
- 22.** A. J. Treszczanowicz, G. C. Benson, J. Chem. Thermodynamics **1977**, 9, 1189; *ibid.* **1978**, 10, 967; *ibid.* **1980**, 12, 173.

**CORRELATION DES
PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES A
L'AIDE DU MODELE ERAS**

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus après le traitement des systèmes binaires à l'aide du modèle ERAS. Les données expérimentales calorimétriques et densimétriques rapportées par divers auteurs ont été utilisées pour comparer la capacité de prédiction et de corrélation du modèle ERAS.

I.1. Application du modèle ERAS

I.1.1. Détermination des paramètres

Les paramètres des corps purs V^* et P^* sont obtenus en ajustant les équations du modèle ERAS sur les données de la densité ρ , du coefficient de compressibilité thermique α et du coefficient d'expansion κ des liquides purs.

Les paramètres de mélanges X_{AB} et Q_{AB} sont ajustés sur les données expérimentales de H^E et V^E (disponibles dans la littérature) comme pour la théorie originale de Flory, pour les molécules non polaires.

Les valeurs de Δh^* varient selon la nature des composés. Elles sont par contre considérées comme constantes pour une même série homologue comme cela a été suggéré par plusieurs auteurs.

La procédure de détermination de Δv^* et des paramètres ajustables X_{AB} a été effectuée de cette manière : X_{AB} a été déterminée en ajustant l'équation (II.25) sur les données expérimentales de H^E pour un système donné alors que Q_{AB} a été prise comme nulle, puisque les données pour G^E ne sont pas disponibles pour les systèmes étudiés.

Comme les systèmes étudiés présentent un seul type d'association : l'autoassociation (le composé B est considéré comme inerte), le nombre de paramètres utilisés est plus restreint que dans la théorie générale d'ERAS et tous les paramètres qui mettent en évidence l'association croisée sont pris comme nuls (K_{AB} , Δh_{AB} , Δg_{AB}).

I.1.2. Résultats et comparaison avec les données expérimentales

Les systèmes binaires étudiés, dans ce travail, sont rapportés dans le tableau (III.1). Le tableau (III.2) contient les paramètres pour les substances pures obtenues par la méthode décrite précédemment. Dans le tableau (III.3), les valeurs des paramètres binaires sont rapportées pour tous les systèmes binaires étudiés.

La comparaison entre les valeurs expérimentales de H^E et V^E et celles obtenues, par le modèle ERAS est donnée graphiquement dans les *Figures (III.1) à (III.14)*. Les courbes mettant en évidence les contributions physiques et chimiques y sont également rapportées.

III.2. Résultats et discussion

Pour les systèmes alcools/alcènes, les enthalpies molaires d'excès, H^E , et les volumes molaires d'excès, V^E , sont correctement prédits par le modèle ERAS. Les déviations dépassent rarement les 5 % pour tout l'intervalle de composition. Ces résultats sont très intéressants puisqu'on a considéré que tous les paramètres mettant en évidence l'association croisée nuls.

Pour les systèmes alcools/alcènes, le signe et la forme des propriétés d'excès obtenues sont typiques des mélanges contenant un composé autoassocié (alcool) et un solvant inerte (alcane) : Les liaisons hydrogène des multimères de l'alcool sont « brisées » lors du mélange et les valeurs positives de H^E obtenues sont dominées par la contribution chimique.

Les résultats obtenus montrent que la double liaison carbone - carbone ou le voisinage des atomes d'hydrogène n'agissent pas comme des segments associés pour le OH libre de l'alcool. Ceci peut être conclu par le fait que tous les paramètres d'associations croisées (K_{AB} , Δh_{AB} , Δg_{AB}) ont été pris comme étant nuls. Ceci n'est pas le cas pour les mélanges contenant les alcynes.

Pour le mélange propan-1-ol + i-octane, l'accord entre les valeurs expérimentales de V^E et celles calculées par le modèle ERAS est très bon. Ce système se comporte comme les précédents, à savoir qu'il présente de grandes déviations par rapport à l'idéalité, ce qui reflète les fortes interactions mises en jeu. En effet, durant la formation de la solution, les liaisons hydrogènes sont détruites et de nouvelles liaisons sont formées mettant en évidence les effets thermiques.

Les mêmes constatations sont valables pour les H^E ou V^E des mélanges (méthanol + hexane) et (éthanol + hexane) En effet, les courbes sont correctement représentées par le modèle ERAS.

Ceci n'est pas le cas pour les systèmes contenant les alcools à chaînes longues (hexan-1-ol et decan-1-ol) en présence de l'hexane puisque la comparaison des valeurs expérimentales avec celles prédites par ERAS est qualitativement satisfaisante pour H^E : En effet la forme des courbes est reproduite mais l'amplitude diffère. Il en est de même pour V^E du système (hexan-1-ol + hexane) pour lequel la forme sinusoïdale de la courbe est reproduite par le modèle ERAS mais elle n'est pas suffisamment profonde.

Ce comportement peut être expliqué par le fait que certains paramètres ajustés sont considérés constants pour une même série homologue (dans ce cas les alcools). Une corrélation des volumes de corps V^* en fonction du nombre d'atomes de carbone améliorerait certainement la qualité des courbes obtenues.

La comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales pour les systèmes (NMP + cycloalcane) montre une relative bonne représentation de V^E par le modèle ERAS : les courbes sont du même signe (une légère symétrie est néanmoins observée). De meilleurs résultats sont observés pour (NMP + cyclooctane), principalement, parce que ce système a été utilisé comme base pour décrire les paramètres d'association de NMP.

L'addition de la double liaison au cyclohexane montre une diminution de V^E . La variation du volume molaire d'excès (expérimental) est sinusoïdale pour le système (NMP + cyclohexène). Malheureusement, la courbe sinusoïdale de V^E

Corrélation des Propriétés Thermodynamiques à l'aide du Modèle ERAS

par le modèle ERAS n'est pas prédite : Une constante d'association K plus forte est nécessaire pour prédire cette forme.

Les résultats montrent également que pour ces systèmes, les effets d'association (contribution chimique) sont négligeables par rapport à ceux dus aux interactions non polaires de van der Waals ainsi qu'à l'effet du volume libre.

Tableau (III.1) : Tableau récapitulatif des systèmes binaires étudiés à l'aide du modèle ERAS.

Systèmes binaires	Température	Sources bibliographiques
Méthanol + Hept-1-ène Méthanol + Hex-1-ène Méthanol + Oct-1-ène Ethanol + Hept-1-ène Ethanol + Hex-1-ène Ethanol + Oct-1-ène	298.15	Fluid phase Equilibria 112(1995)131-149
N-Methyl-2-pyrrolidone + Cyclohexane N-Methyl-2-pyrrolidone + Cyclooctane N-Methyl-2-pyrrolidone + Cyclohexène.	298.15	Fluid phase Equilibria 179(1998)323-337
Propan-1-ol + i-Octane Propan-1-ol+ i-Octane	298.15 313.15	Fluid Phase Equilibria 156(1999)115-135
Decan-1-ol + Hexane Ethan-1-ol + Hexane Hexan-1-ol + Hexane Methan-1-ol + Hexane	298.15 318.15 298.15 298.15	DDBST (2007)

Corrélation des Propriétés Thermodynamiques à l'aide du Modèle ERAS

Tableau (III.2) : Propriétés et paramètres des composés utilisés dans le modèle ERAS.

Composé	α [$10^{-4} \cdot K^{-1}$]	K_T [$10^{-4} MPa^{-1}$]	V_{mol}	Δh^* [$kJ mol^{-1}$]	Δg^* [$cm^3 mol^{-1}$]	K	T [K]
Méthanol	11.89	12.48	40.73	-25.1	-5.6	986	298.15
Ethanol	10.93	11.49	58.68	-25.1	-5.6	317	298.15
	11.30	13.18	59.99	-25.1	-5.6	168	318.15
Propan-1-ol	10.17	10.06	75.12	-25.1	-7.6	197	298.15
	10.20	11.20	76.31	-25.1	-7.6	121	313.15
Hexan-1-ol	9.13	8.36	125.9	-25.1	-5.6	120	298.15
Decan-1-ol	8.228	7.33	191.57	-21.0	-5.6	88	298.15
NMP	8.37	8.42	96.34	-23.6	-0.2	0.58	298.15
i-Octane	11.97	15.63	166.08	0	0	0	298.15
	12.42	17.74	168.99	0	0	0	313.15
Hexane	13.85	17.2	131.55	0	0	0	298.15
Hex-1-ène	14.14	16.89	125.98	0	0	0	298.15
Hept-1-ène	12.67	14.47	141.69	0	0	0	298.15
Oct-1-ène	11.70	12.97	157.82	0	0	0	298.15
Cyclohexane	12.22	11.40	108.75	0	0	0	298.15
Cyclooctane	9.82	7.96	134.83	0	0	0	298.15
Cyclohexène	9.70	12.02	101.90	0	0	0	298.15

Tableau (III.3) : Paramètres binaires pour les systèmes des composés utilisés dans le modèle ERAS.

<i>Systèmes</i>	<i>T</i> [K]	<i>X_{AB}</i> [J.cm ⁻³]	<i>K_{AB}</i>	<i>Δh_{AB}[*]</i>	<i>Δg_{AB}[*]</i>
Méthanol + Hexane	298.15	20.7	0	0	0
Méthanol + Hex-1-ène	298.15	16.5	0	0	0
Méthanol + 1-Hepène	298.15	18.5	0	0	0
Méthanol + Oct-1-ène	298.15	19.0	0	0	0
Ethanol + Hexane	313.15	12.8	0	0	0
Ethanol + Hex-1-ène	298.15	6.8	0	0	0
Ethanol + Hept-1-ène	298.15	8.0	0	0	0
Ethanol + Oct-1-ène	298.15	8.5	0	0	0
Propan-1-ol + i-Octane	298.15	0.6	0	0	0
Propan-1-ol + i-Octane	313.15	7.2	0	0	0
NMP + Cyclohexane	298.15	7.14	0	0	0
NMP + Cyclooctane	298.15	19.45	0	0	0
NMP + Cyclohexène	298.15	0.05	0	0	0
Decan-1-ol + Hexane	298.15	6.6	0	0	0
Hexan-1-ol + Hexane	298.15	5.1	0	0	0

Corrélation des Propriétés Thermodynamiques à l'aide du Modèle ERAS

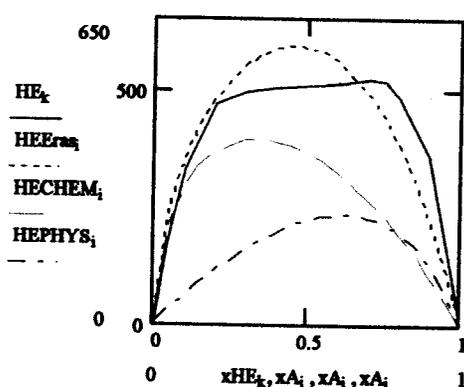


Figure III.1a : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 298,15 K, pour le système Méthanol (1) + Hexane (2) en fonction de X_A .

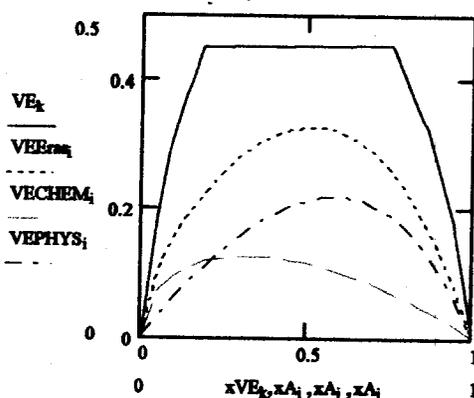


Figure III.1b : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour le volume molaire d'excès V^E , à 298,15 K, pour le système Méthanol (1) + Hexane (2) en fonction de X_A .

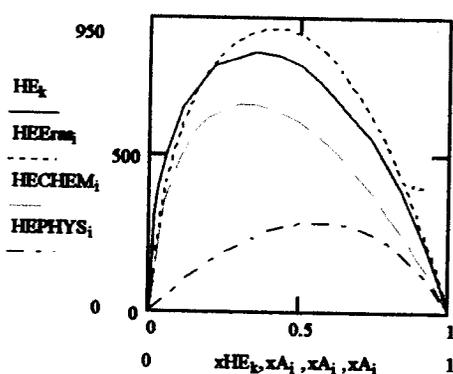


Figure III.2 : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 318,15 K, pour le système Ethanol (1) + Hexane (2) en fonction de X_A .

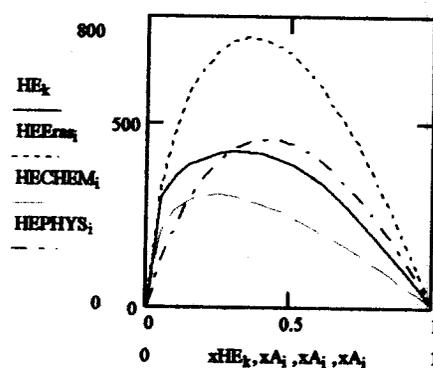


Figure III.3 : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 298,15 K, pour le système Decan-1-ol (1) + Hexane (2) en fonction de X_A .

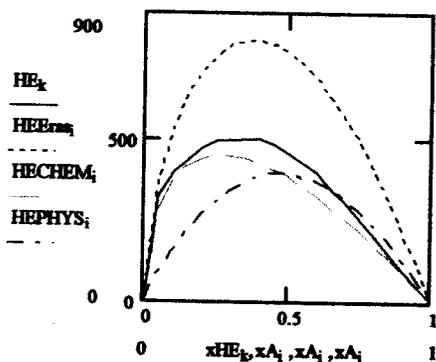


Figure III.4a : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 298,15 K, pour le système Hexan-1-ol (1) + Hexane (2) en fonction de X_A .

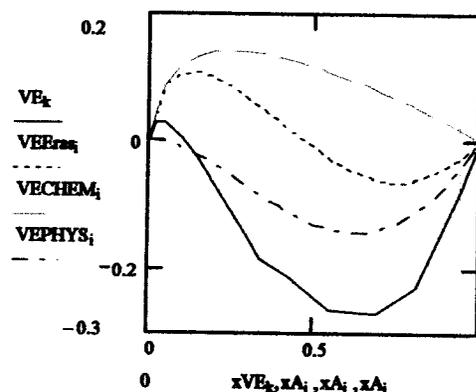


Figure III.4b : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour volume molaire d'excès V^E , à 298,15 K, pour le système Hexa-1-nol (1) + Hexane (2) en fonction de X_A .

Corrélation des Propriétés Thermodynamiques à l'aide du Modèle ERAS

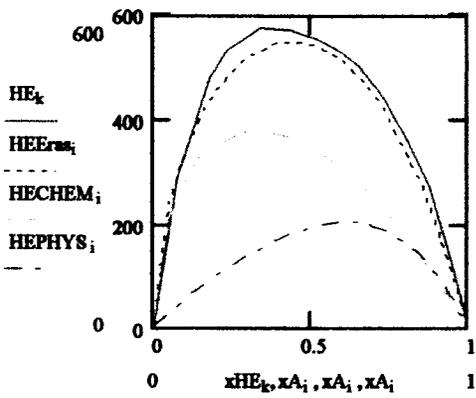


Figure III.5a : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 298,15 K, pour le système Méthanol (1) + Hex-1-ène (2) en fonction de X_A .

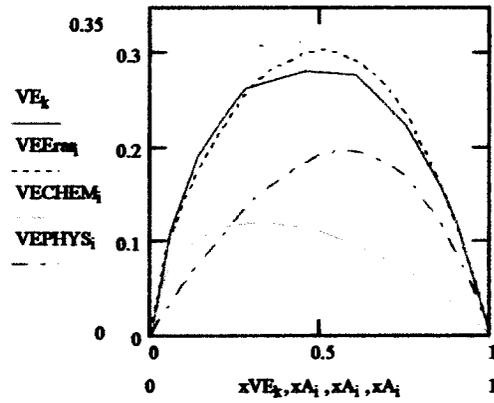


Figure III.5b : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour le volume molaire d'excès V^E , à 298,15 K, pour le système Méthanol (1) + Hex-1-ène (2) en fonction de X_A .

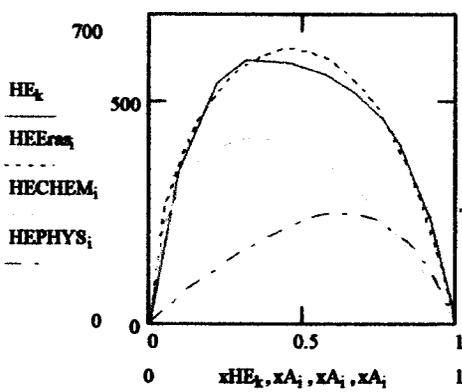


Figure III.6a : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 298,15 K, pour le système Méthanol (1) + Hept-1-ène (2) en fonction de X_A .

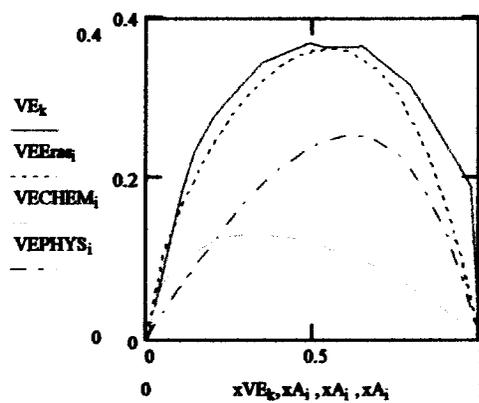


Figure III.6b : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour le volume molaire d'excès V^E , à 298,15 K, pour le système Méthanol (1) + Hept-1-ène (2) en fonction de X_A .

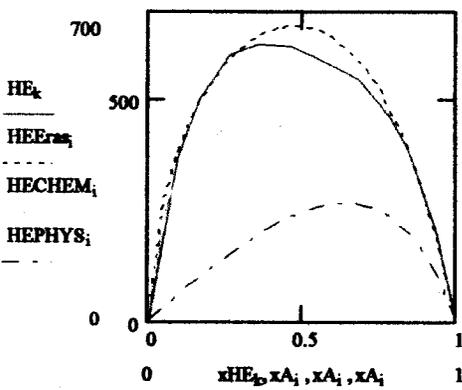


Figure III.7a : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 298,15 K, pour le système Méthanol (1) + Oct-1-ène (2) en fonction de X_A .

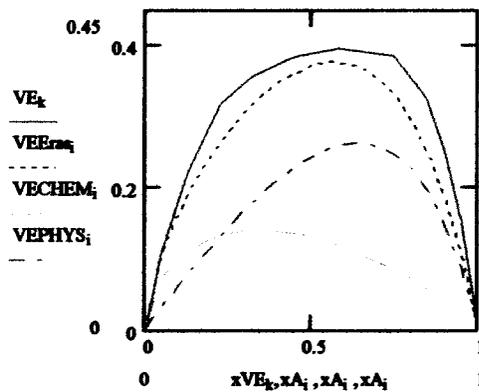


Figure III.7b : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour le volume molaire d'excès V^E , à 298,15 K, pour le système Méthanol (1) + Oct-1-ène (2) en fonction de X_A .

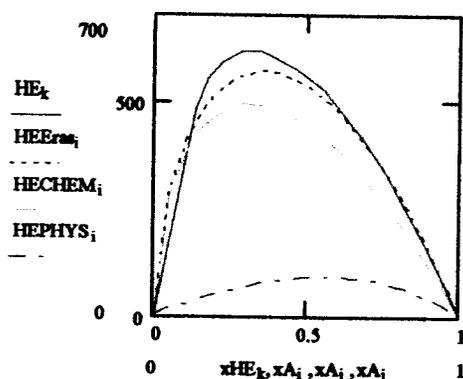


Figure III.8a : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 298,15 K, pour le système Ethanol (1) + Hex-1-ène (2) en fonction de X_A .

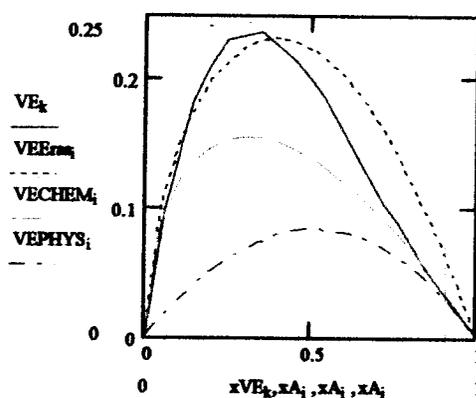


Figure III.8b : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour le volume molaire d'excès V^E , à 298,15 K, pour le système Ethanol (1) + Hex-1-ène (2) en fonction de X_A .

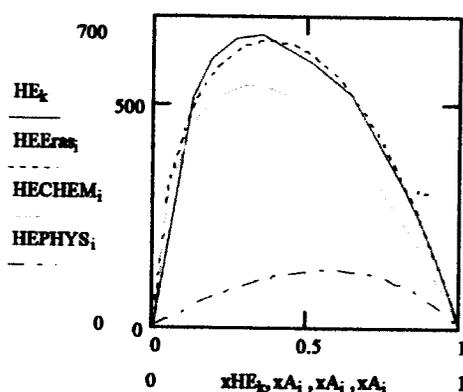


Figure III.9a : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 298,15 K, pour le système Ethanol (1) + Hept-1-ène (2) en fonction de X_A .

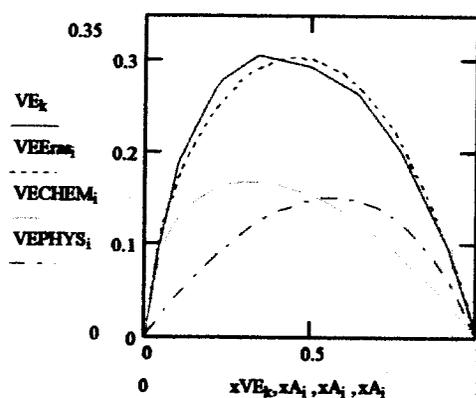


Figure III.9b : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour le volume molaire d'excès V^E , à 298,15 K, pour le système Ethanol (1) + Hept-1-ène (2) en fonction de X_A .

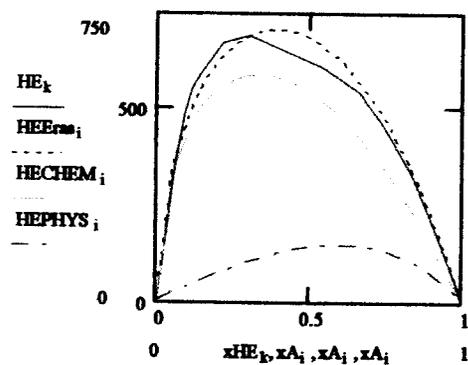


Figure III.10a : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 298,15 K, pour le système Ethanol (1) + Oct-1-ène (2) en fonction de X_A .

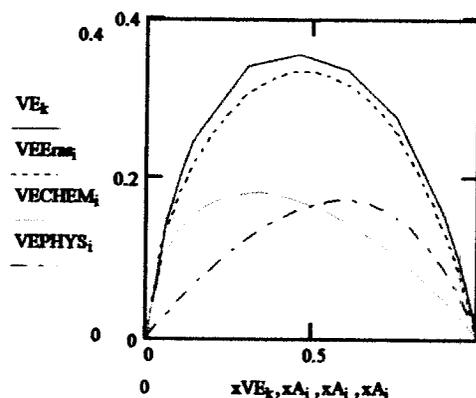


Figure III.10b : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour le volume molaire d'excès V^E , à 298,15 K, pour le système Ethanol (1) + Oct-1-ène (2) en fonction de X_A .

Corrélation des Propriétés Thermodynamiques à l'aide du Modèle ERAS

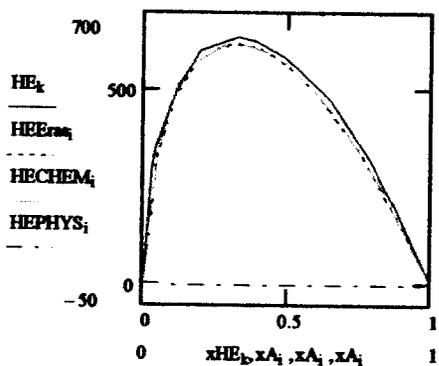


Figure III.11a: Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 298,15 K, pour le système Propan-1-ol (1) + i-Octane (2) en fonction de X_A .

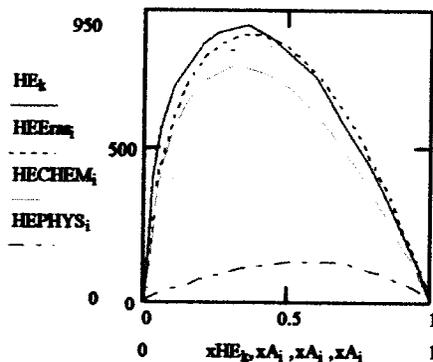


Figure III.11b: Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès H^E , à 313,15 K, pour le système 1-Propan-1-ol (1) + i-Octane (2) en fonction de X_A .

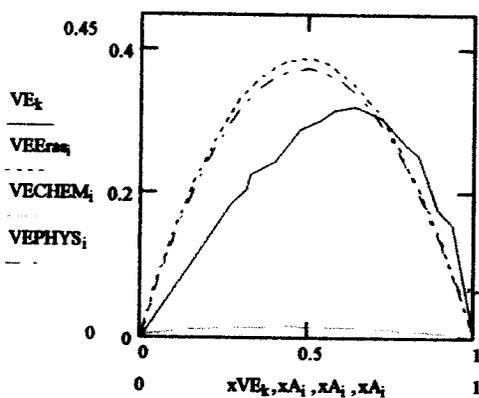


Figure III.12 : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès V^E , à 298,15 K, pour le système NMP (1) + Cyclohexane (2) en fonction de X_A .

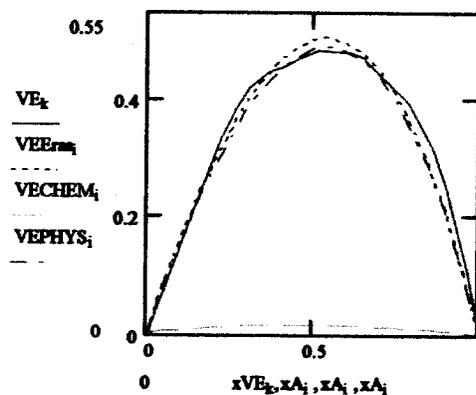


Figure III.13 : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès V^E , à 298,15 K, pour le système NMP (1) + Cyclooctane (2) en fonction de X_A .

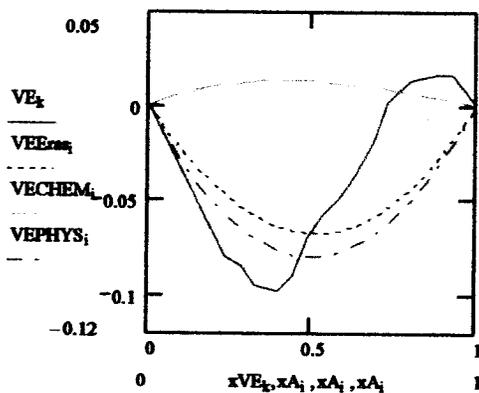


Figure III.14 : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès V^E , à 298,15 K, pour le système NMP (1) + Cyclohexène (2) en fonction de X_A .

CONCLUSION

Le travail que nous avons présenté entre dans le cadre d'un programme de recherche sur les interactions moléculaires dans les solutions contenant des composés associés.

Dans cette étude, nous avons passé en revue quelques modèles disponibles dans la littérature et permettant le calcul des propriétés thermodynamiques.

Dans une première partie, la théorie de Flory et une modification de la théorie de Flory, proposée par Chao ont été proposées d'une manière explicite. Ces deux théories sont dérivées du modèle du réseau rigide élaboré par Guggenheim, dérivé par Barker et appliqué par Kehiaian en introduisant la notion d'interaction entre groupements fonctionnels par l'intermédiaire de leurs surfaces de contact.

Ces théories sont basées sur un principe qui consiste à considérer des mélanges où les interactions moléculaires sont faibles, ce qui signifie que les molécules sont disposées dans un « pseudo-réseau » d'une manière aléatoire. Les molécules sont supposées être formées de groupements fonctionnels assimilés à des segments, chaque segment occupant un nœud du pseudo-réseau. Pour introduire le volume libre, le segment est supposé se déplacer dans un certain volume qui serait le volume de la cellule : Les équations obtenues correspondent au modèle de Flory. Par contre, le traitement de la théorie de Chao nécessite la connaissance de plusieurs données thermodynamiques de qualité sur les composés purs et sur les mélanges.

Dans la seconde partie, nous avons exposé les principales équations relatives au modèle ERAS (Extended Real Associated Solution). Le modèle ERAS est une combinaison du modèle des solutions associées avec le modèle de Flory. A l'origine, le modèle ERAS a été développé pour décrire les propriétés thermodynamiques d'excès des mélanges binaires alcools + alcanes. Récemment, il a été élaboré une forme plus générale du modèle pour l'adapter aux mélanges binaires alcools + amines ainsi que les mélanges ternaires alcools + amines + alcanes. Les équations obtenues sont une somme de deux termes : un terme chimique du aux associations (pont hydrogène) et un terme physique du aux interactions non polaires de van der Waals incluant l'effet du volume libre.

Dans le cadre de ce mémoire, le développement proposé par Heintz et qui concerne les systèmes caractérisés par un seul type d'association (l'auto-association linéaire) a été développé.

Dans la troisième partie, nous avons appliqué le modèle ERAS pour prédire les fonctions molaires d'excès (H^E , V^E) des systèmes binaires contenant des alcools ou des amines en présence d'alcanes ou d'alcènes. Les calculs ont été effectués uniquement pour les systèmes dont les paramètres de corrélation (pour les corps purs et binaires) sont disponibles dans la littérature.

Les calculs ont permis de montrer que le modèle ERAS est capable de représenter correctement les propriétés d'excès sur tout l'intervalle de composition. En effet, les formes et les amplitudes des courbes sont reproduites à l'exception des courbes sinusoidales ou pour les alcools possédant des chaînes carbonées longues.

Les résultats obtenus mettent, en évidence et confirment l'autoassociation des alcools et amines, par le biais de liaisons hydrogènes intramoléculaires.

Cette étude nous a permis, également, de prendre conscience de la complexité des interactions présentes dans les mélanges traités. Une étude plus approfondie de ces interactions par les méthodes d'analyse spectroscopiques est nécessaire pour pouvoir connaître la nature et l'intensité de ces dernières.

Cependant, le présent travail ne représente qu'une petite partie contribution au projet relatif à l'investigation des mélanges binaires ou à plusieurs constituants contenant des composés organiques associés.

Pour la suite de ce travail, nous nous proposons d'élargir notre étude par la détermination expérimentale de diverses propriétés thermodynamiques pour les mélanges présentant des associations croisées et l'application d'autres modèles ou équations d'estimation des fonctions d'excès afin de mettre en évidence les phénomènes existant en solution.

Résumé

Ce mémoire est consacré à la corrélation et la prévision des propriétés d'excès des systèmes binaires à l'aide du modèle ERAS (Extended Real Associated Solution).

Le modèle ERAS est une combinaison du modèle des solutions associées avec le modèle de Flory. Il a été développé pour décrire les propriétés thermodynamiques d'excès des mélanges binaires associés. Les équations obtenues sont une somme de deux termes : Un terme chimique due aux associations (pont hydrogène) et un terme physique due aux interactions non polaires de van der Waals incluant l'effet du volume libre.

Les données expérimentales disponibles dans la littérature (enthalpies molaires d'excès (H^E) et volumes molaires d'excès (V^E) expérimentaux) ainsi que les paramètres (χ , α , Δh^* , ...) ont été utilisés pour représenter les fonctions molaires d'excès (H^E , V^E) de plusieurs systèmes binaires. Les calculs ont permis de montrer que le modèle ERAS est capable de représenter correctement les propriétés étudiées sur tout l'intervalle de composition. En effet, les formes et les amplitudes des courbes sont reproduites à l'exception des courbes sinusoïdales. Les résultats obtenus mettent, également, en évidence et confirment l'autoassociation des alcools et amines, par le biais de liaisons hydrogènes intramoléculaires et les fortes interactions dipôle-dipôle.

Mots clés : ERAS – Propriétés d'excès – Association – Flory – Volume d'excès – Enthalpie d'excès.

Abstract

The present is devoted to the correlation of the excess properties of binary mixtures using the ERAS model (Extended Real Associated Solution).

This model is a combination of the model of the associated solution with classical with Flory's equation of state. It was developed to describe the thermodynamic excess properties of the associated binary mixtures. The equations obtained are a sum of two terms: A chemical term due to the associations (hydrogen bond) and a physical term due the van der Waals nonpolar interactions including the free volume effect.

The experimental data available in the literature (H^E , V^E) as well as the parameters (χ , α , Δh^* , ...) have been represent the molar excess functions for several binary systems. Calculations show that ERAS model is able to represent the correctly the investigated properties over the whole composition. Indeed, the shapes and the amplitudes of the curves are reproduced except for the S shapes. The results obtained put, also, in obviousness and confirm the "autoassociation" of alcohols and amines, by the means of intramolecular hydrogen bonds and the strong interactions dipole-dipole.

Keywords : ERAS – Excess properties – Association – Flory – Excess Volume – Excess Enthalpie.

ملخص

هذه المذكرة تتدرج تحت اطار الربط و التنبؤ بالخواص الزائدة للأنظمة الثنائية بواسطة النموذج ERAS. النموذج الديناميكية الحرارية الزائدة للمحاليل ERAS هو عبارة عن مزج بين نموذج المحاليل المترابطة ونموذج Flory. لقد تم تطويره من أجل تحليل الخصائص الثنائية المترابطة. المعادلات المحصل عليها تكتب على شكل مجموع عاملين: عامل كيميائي ناتج عن الروابط (الرابط الهيدروجينية) و عامل فيزيائي ناتج عن التداخلات الغير مستطبة ل van der Waals مع أخذ عامل الحجم الحر بعين الاعتبار. المعطيات التجريبية المتوفرة في المراجع (الانطالية المولية الزائدة H^E و الحجم المولية الزائدة V^E)، بالإضافة الى العوامل (χ, α) استخدمت من أجل تمثيل الخواص المولية الزائدة للعديد من الأنظمة الثنائية. لقد ساهمت الحسابات على البرهنة بأن النموذج (V^E, H^E) قادر على التمثيل الصحيح للخواص المدروسة في كل مجال النسب. و بالتالي اشكال و ادوار المنحنيات أعيد رسمها باستثناء المنحنيات الجيبية. النتائج المتحصلة عليها تضع بعين الاعتبار و تؤكد الترابط التلقائي للكحولات و الامينات بواسطة الروابط الهيدروجينية الداخلية للجزيئات و التداخلات القوية قطب-قطب.

الكلمات المفتاح:

ERAS- خواص الزيادة-الترابطة- Flory- حجم الزيادة-أو نطالية الزيادة.