

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID

-TLEMEN-

FACULTE DES SCIENCES

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MAGISTER EN PHYSIQUE

Spécialité physique des polymères

Présenté par

Amel AYAD

Sur le thème

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIAGRAMMES DE
PHASES DES MELANGES CONTENANT LES
POLYMERES**

Soutenue le 07/06/2012 devant le jury composé de :

Mr Mustapha BENMOUNA	Professeur (U. de Tlemcen)	Président du jury
Mme Lamia BEDJAOUI	Professeur (U. de Tlemcen)	Examinatrice
Mme Farida BENMOUNA	Professeur (U. de Tlemcen)	Examinatrice
Mr Abdelkader BERRAYAH	Professeur (U. de Tlemcen)	Examineur
Melle Amina NEGADI	Professeur (U. de Tlemcen)	Encadreur

Année universitaire : 2011-2012

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche sur les macromolécules, sous la direction de Mademoiselle Amina NEGADI professeur à l'université de Tlemcen.

J'adresse mes sincères remerciements à Mademoiselle Amina NEGADI, pour son encadrement et pour l'aide considérable qu'elle m'a apportée. La clarté et la précision innombrable de ses idées ont éclairé nos discussions. Elle m'a apporté beaucoup tant sur le plan scientifique que personnel. Je me plais à dire que j'ai eu le meilleur encadrement qui puisse être pour mener à bien ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur Mustapha BENMOUNA, Professeur à l'université de Tlemcen, qui a bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes respectueuses reconnaissances vont également à Mme Lamia BEDJAOUI, Professeur à l'université de Tlemcen ; Mme Farida BENMOUNA Professeur à l'université de Tlemcen ; Mr Abdelkader BERRAYAH, Professeur à l'université de Tlemcen ; de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

*A mes chers parents, qui ont sacrifiés leurs vies pour
donner sens à la mienne*

A ma sœur, Amina,

A mes frères, Ismail et Abderrahmane,

A ceux qui me sont chers...

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I. Généralités sur les équilibres liquide-vapeur et les équations d'état	
I.1. Généralité sur les équilibres liquide-vapeur.....	5
I.1.1. Conditions thermodynamiques des équilibres liquide-vapeur.....	5
a) La notion de variance.....	5
b) La règle de phase.....	5
c) Diagramme d'équilibre d'un corps pur.....	6
d) La relation de Clapeyron.....	6
I.1.2. Conditions d'équilibre liquide-vapeur.....	7
I.1.3. Approche thermodynamique pour la modélisation des équilibres liquide – vapeur.....	8
I.1.4. Classification des mélanges binaires.....	9
I.2. Les équations d'état.....	11
I.2.1. Le gaz parfait.....	13
a. Définitions macroscopiques et microscopiques du gaz parfait.....	13
b. Intérêt du gaz parfait.....	14
I.2.2. Les gaz réels.....	14
I.2.3. Equation d'état pour les gaz réels.....	14
I.2.4. Les équations d'état dérivées du développement du viriel.....	14
I.2.5. Les équations d'état pour les molécules simples.....	16
I.2.5.1. Equations de van der Waals.....	16
I.2.5.2. Modification du terme attractif.....	17
I.2.5.3. Modification du terme répulsif.....	22
I.2.5.4. Modification des termes attractif et répulsif.....	25
I.2.6. Les équations d'état pour les molécules en chaînes.....	27
I.2.6.1. Equation Perturbed Hard Chain Theory (PHCT).....	27
I.2.6.2. Equation d'état pour les molécules de chaînes de sphères dures...	30

I.2.6.3. Equation Perturbed Anisotropic Chain Theory (PACT).....	32
I.2.7. Les équations d'état pour les fluides associés	34
I.2.7.1. Equation Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory (APACT).....	34
I.2.7.2. Equation Statistical Associating Fluid Theory (SAFT).....	35
I.2.7.3. Les versions de l'équation SAFT.....	41
a. SAFT original.....	41
b. PC-SAFT.....	43
c. SAFT-VR.....	43
d. Soft-SAFT.....	45
I.2.7.4. Le modèle Cubic Plus Association.....	48
I.2.7.4.1. Présentation du modèle.....	49
I.2.7.4.2. Extension aux mélanges.....	50
I.2.7.4.3. Les arrangements d'association.....	52

Chapitre II. Le modèle PC-SAFT

II.1. La liaison hydrogène.....	54
II.2. Modélisation de l'association.....	56
II.3. Le modèle perturbed chain-SAFT (PC-SAFT).....	58
II.3.1. Le modèle moléculaire.....	59
II.3.2. Description du modèle.....	60
II.3.3. Les paramètres de composés purs pour les polymères.....	65
II.4. Extension de PC-SAFT aux copolymères.....	65
II.5. Influence de polydispersité.....	66
II.6. Extension de PC-SAFT aux polyélectrolytes.....	67

Chapitre III. Application des équations PC-SAFT et CPA aux équilibres liquide-vapeur

III.1. Application des équations PC-SAFT et CPA aux équilibres liquide-vapeur des systèmes simples.....	69
III.1.1. Les systèmes alcool-alcane.....	69
III.1.2. Les systèmes alcool-alcool.....	71
III.1.3. Les systèmes polaires.....	71

III.1.4. Les systèmes aqueux.....	72
III.2. Application de l'équation PC-SAFT aux équilibres liquide-vapeur des systèmes polymère-solvant.....	74
III.2.1. Les systèmes binaires en présence de polystyrène (PS).....	74
a) PS (50000)-Acétone ; PS (50000)-Chloroforme.....	74
b) PS (290000)-Chloroforme.....	75
c) PS(50000) - Benzène ; PS(50000) – Hexane.....	76
d) PS(290000) + Méthyle-éthyle-cétone (MEK).....	78
III.2.2. Les systèmes binaires en présence d'Acétate de poly vinyl (PVAc).....	89
a) PVAc(194000) + 1-Butanol ; PVAc(194000) + Chloroforme.....	80
b) PVAc (167000) + méthyl éthyl cétone (MEK).....	80
c) PVAc (167000) + 2-propanol.....	81
d) PVAc (100000) + 1-propylamine.....	82
e) PVAc (167000) + Acétone.....	83
f) PVAc (158000) + Benzène.....	84
III.2.3. Les systèmes binaires en présence de polypropylène (PP).....	85
III.2.4. Les systèmes binaires en présence de polyisobutylène (PIB).....	86
III.2.4. Les systèmes binaires en présence de polyéthylène basse densité (LDPE).....	87
a) LDPE (76000) + Cyclopentane.....	88
b) LDPE (76000) + n-pentane.....	89
c) LDPE (76000) + 1-Pentene.....	90
Conclusion générale et perspectives.....	93
Références.....	96

Introduction générale

Introduction générale

Durant ces dernières décennies, la modélisation des équilibres entre phases des systèmes devient de plus en plus importante pour de nombreux processus industriels et de produits.

La connaissance des équilibres liquide-vapeur de solutions de polymères est d'une extrême importance pour le développement de produits et procédés dans plusieurs secteurs industriels tels que, les Capteurs vapeur à ondes acoustiques de surface (Ballantine D.S., 1989; Grate J.W., 1992), la formulation optimale de peintures et revêtements (Napper D.M., 1983), les propriétés de transport de l'eau dans des verres de contact (Fornasiero F., 2005), le développement et l'utilisation de nouveaux matériaux, la dévolatilisation des polymères et autres processus de séparation utilisant des membranes polymériques (High M.S., 1990), les piles à combustible (Verbrugge M.W., 1992), l'encapsulation de substances pharmaceutiques dans des matrices polymère biodégradables (Pasquali, 2008) et la production de polymères nanocomposites et des films (Romero R.B., 2009, Tsivintzelis I., 2007). (Sé R.A.G, 2007)

Par ailleurs, le comportement de phases des systèmes polymère-solvant est important dans la synthèse de polymères, puisque les polymères sont produits dans/ou par l'intermédiaire de solutions (Hirano T., 2008). (Sé R.A.G, 2007)

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges de corps purs fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En effet, depuis que van der Waals en 1873 a proposé sa très célèbre équation d'état, un nombre très important de publications a vu le jour. Avec le développement de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une grande précision.

Les équations traditionnelles de type van der Waals (1873), telles que les équations Soave-Redlich-Kwong (1972) ou Peng-Robinson (1976) sont devenues les plus connues dans le domaine de la thermodynamique. Ces équations considèrent que les molécules sont sphériques ou faiblement asphériques. Cela n'est pas approprié pour des molécules de type chaîne, en particulier les polymères.

Malgré les tentatives d'amélioration de ces équations, elles montrent vite leurs limites en présence des phénomènes de polarité au sein des fluides.

Dans ce cas, les modèles des coefficients d'activités tels que NRTL (Non-Random Two-Liquids) (1968) ou UNIQUAC (universal quasi-chemical theory) (1975) sont plus appropriés pour la modélisation de la phase liquide. Malheureusement, ils montrent des limitations pour les fluides complexes et leurs capacités de prédiction sont très faibles quand la pression augmente.

Le développement dans le domaine de la mécanique statistique a permis l'émergence d'une série de nouvelles équations basées sur le comportement moléculaire des fluides, parce que les principes de la mécanique statistique permettent d'établir le lien entre les propriétés microscopiques et macroscopiques, notamment à travers le calcul de l'énergie libre molaire d'Helmholtz.

L'équation PC-SAFT appartient à la famille de l'équation d'état SAFT, qui considère les molécules comme des chaînes formées de segments sphériques, contrairement aux équations d'état cubiques, donc elle peut être facilement adaptée dans n'importe quel processus qui implique les composants polymères, ou complexes (amines, alcools, acides).

L'objet de ce travail s'inscrit dans un cadre très précis, limité à l'utilisation d'une équation d'état pour prédire les équilibres liquide-vapeur des mélanges polymère-solvant, dans une large gamme de température et de pression, à savoir l'équation PC-SAFT.

Ce manuscrit s'articule de la façon suivante :

Le chapitre I est consacré à quelques généralités sur les équilibres liquide-vapeur. Dans ce cadre, nous avons distingué entre deux modèles, le modèle combiné et le modèle commun. Une classification des mélanges binaires a été également présentée.

Par la suite, les équations d'état disponibles dans la littérature ont été exposées, en mettant l'accent sur leurs applications aux équilibres entre phases.

Nous présentons, ensuite dans **le chapitre II**, le développement théorique de l'équation d'état servant de base à ce travail, Perturbed Chain-SAFT (PC-SAFT) développée par Gross et Sadowski en 2001.

Dans un premier temps, nous donnons une définition de la liaison hydrogène existant dans les fluides associatifs. Ensuite, nous présentons les méthodes théoriques utilisées pour comprendre le comportement des fluides associatifs et la théorie de perturbation de Wertheim développée pour le traitement de l'association.

Dans un second temps, nous présentons en détail les différentes contributions du modèle PC-SAFT.

Dans **le chapitre III**, les résultats de la modélisation des équilibres liquide-vapeur sont rapportés.

Dans un premier temps, nous utilisons l'équation PC-SAFT en comparaison avec l'équation d'état CPA pour corrélérer les données expérimentales rapportées dans la littérature pour les systèmes binaires contenant des composants simples. Il s'agit principalement des binaires associés contenant des alcools en présence d'alcane, des systèmes de deux alcools, des systèmes polaires, et des systèmes contenant un alcool ou l'acide acétique dans une solution aqueuse.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présentons les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur pour les solutions de polymères. Nous avons étudié un large nombre de systèmes incluant cinq polymères : “ Polystyrène(PS), Acétate de poly vinyl (PVAc), Polypropylène (PP), Polyisobutylène (PIB), Polyéthylène basse densité (LDPE) “ à différents poids moléculaires avec une variété de solvants, non

associés (alcane linéaires et cycliques), polaires (cétones), et les solvants associés (alcools et amines).

Pour tous ces systèmes, les résultats obtenus à l'aide de l'équation PC-SAFT sont comparés aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

Pour la majorité des systèmes polymère-solvant nous avons comparés les prédictions de l'équation PC-SAFT avec les corrélations qui ont été obtenus par d'autres auteurs à l'aide de plusieurs équations d'état et modèles.

Pour la majorité des systèmes polymère-solvant nous avons comparés les prédictions de l'équation PC-SAFT avec les corrélations qui ont été obtenus par d'autres auteurs à l'aide de plusieurs équations d'état et modèles.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale et les perspectives que peut offrir cette étude.

Chapitre I

Généralités sur les équilibres liquide-vapeur et les équations d'état

Ce chapitre fournit un aperçu du développement d'équations d'état pour le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides et des mélanges industriels. Depuis les premières modélisations datant du 19^{ème} siècle, nous nous proposons de suivre les grandes lignes du développement de ces équations. Les approches classiques (équations d'état cubiques, équation du viriel) sont présentées ainsi que les équations utilisant des approches moléculaires, en particulier les équations d'état SAFT développées à partir de la théorie de Wertheim (1984). Mais avant cela, des notions théoriques sur l'équilibre liquide-vapeur sont présentées.

Les équations d'état jouent un rôle important dans le domaine de la chimie et du génie chimique, en particulier dans la compréhension et dans l'étude des équilibres entre phases des fluides et des mélanges de fluides.

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges de corps purs fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En fait, depuis que van der Waals en 1873 a proposé sa très célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications a vu le jour. (Hadj-Kali M. K., 2004).

Cette partie met en lumière quelques principes fondamentaux des équilibres liquide-vapeur et leurs modélisations par l'utilisation des équations d'état en particulier, les équations utilisant des approches moléculaires, telles que les équations d'état SAFT développées à partir de la théorie de Wertheim (1984).

I.1. Généralités sur les équilibres liquide-vapeur

Nous nous proposons de donner quelques généralités sur les équilibres liquide-vapeur, dans le but de faciliter la lecture ce manuscrit.

I.1.1. Conditions thermodynamiques des équilibres liquide-vapeur

La plus grande partie du domaine de l'équilibre des phases est régie par deux relations théoriques fondamentales. La première est la règle de phase, la seconde est la formule de Clapeyron.

a. La notion de variance

Considérons un système comprenant « N » constituants ne réagissant pas entre eux et répartis dans « φ » phases en équilibre. On appelle *variance* ou degré de liberté de ce système, le nombre minimal de variables intensives indépendantes qu'il faut fixer arbitrairement pour que l'état du système soit entièrement déterminé. (Foussard J-N., 2005).

b. La règle de phase

La règle de phase proposée par Gibbs fournit une relation générale entre la variance « v » d'un système, le nombre de phases « φ » et le nombre de constituants « c ». Elle s'écrit comme :

$$v = c + 2 - \varphi \quad (I.1)$$

Dans le cas d'un corps pur, c vaut un et la variance est égale à deux, un ou zéro selon que ce corps pur soit présent sous une, deux ou trois phases. (Foussard J-N., 2005).

b. Diagramme d'équilibre d'un corps pur

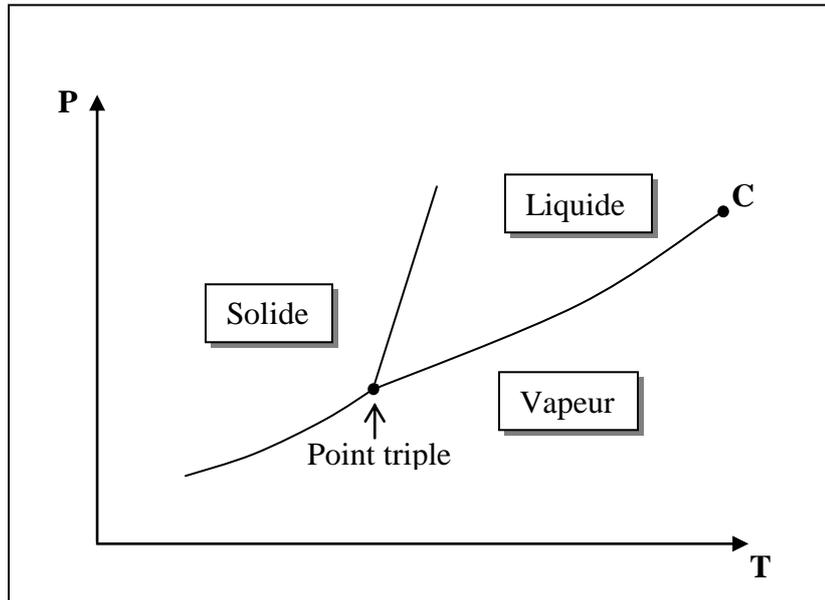


Figure I.1 Diagramme d'équilibre d'un corps pur.

Dans un diagramme de coordonnées pression et température (**figure I.1**) les équilibres de sublimation, fusion et vaporisation sont représentés par trois courbes qui passent par le point triple ou coexistent trois phases en équilibre. Le point critique “c” est le premier point à partir duquel le liquide et la vapeur deviennent indiscernables pour former un fluide supercritique. (Foussard J-N., 2005).

d. La relation de Clapeyron

La valeur de pression de saturation d'un corps pur dépend de sa température ; la pente d'équilibre liquide-vapeur dans le plan P, T est fixée par la relation de Clapeyron :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(V_G - V_L)} \quad (I.2)$$

Où $\Delta_{vap}H$ est l'enthalpie de vaporisation, et $\Delta_{vap}V$ est le volume molaire de vaporisation.

Dans le cas d'équilibre liquide-vapeur à basse pression, le volume spécifique de la phase condensée est généralement négligeable devant celui de la phase vapeur et la phase vapeur peut être assimilée à un gaz parfait, on peut écrire :

$$\frac{d \ln P^{sat}}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \quad (I.3)$$

L'une des relations les plus importantes fournissant cette variation pour des températures nettement inférieures à la température critique est l'équation empirique d'Antoine, de la forme :

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (I.4)$$

Où A , B , C sont des constantes empiriques relatives à un constituant donné et T la température donnée en degré Celsius. (Hadj-Kali M. K., 2004).

I.1.2. Conditions d'équilibre liquide-vapeur

Deux phases liquide et vapeur contenant N constituants sont à l'équilibre thermodynamique si le potentiel chimique de chaque constituant dans les deux phases sont égaux : (Vidal J., 1997)

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad i = 1, N \quad (I.5)$$

La condition d'équilibre s'écrit en terme de fugacité :

$$\mu_i^L(1, T) + RT \ln(f_i^L) = \mu_i^V(1, T) + RT \ln(f_i^V) \quad (I.6)$$

Par conséquent, le changement de phases ayant lieu à température et à pression constantes, la condition d'équilibre devient l'égalité des fugacités de chaque constituant i dans chacune des phases :

$$f_i^L = f_i^V \quad i = 1, N \quad (I. 7)$$

Si la pression est faible et le mélange est idéal (peu d'interactions entre les molécules présentes dans le mélange), l'équation (I. 3) se simplifie en la loi de Raoult :

$$y_i P = x_i P_i^0 \quad (I. 8)$$

Où P est la pression totale, $y_i P$ représente la pression partielle du constituant i dans la phase vapeur et P_i^0 la pression de vapeur saturante du constituant i .

I.1.3. Approche thermodynamique pour la modélisation des équilibres liquide – vapeur

On exprime habituellement l'équilibre liquide - vapeur pour chaque constituant i du mélange par l'équation introduisant la constante d'équilibre liquide - vapeur K :

$$y_i = K_i(T, P, x, y) x_i \quad i = 1, N \quad (I. 9)$$

K dépend de la température, de la pression et des fractions molaires des phases liquide et vapeur respectivement \mathbf{x} et \mathbf{y} . On distingue deux approches thermodynamiques : (Vidal J., 1997)

- **Le modèle combiné** suivant lequel la phase vapeur est décrite par une équation d'état et la phase liquide par un modèle des coefficients d'activité. Les expressions des fugacités pour chaque phase sont employées et la constante d'équilibre s'explique ainsi par :

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{\gamma_i(T, P, x) f_i^{0L}(T, P)}{\phi_i^V(T, P, y) P} \quad i = 1, N \quad (I. 10)$$

Où γ_i est le coefficient d'activité à la fraction molaire liquide x , f_i^{0L} est la fugacité liquide du constituant i dans un état standard de référence, et ϕ_i^V est le coefficient de fugacité vapeur à la fraction molaire vapeur y , à pression et à température du mélange.

Dans l'hypothèse d'un gaz parfait décrivant l'absence d'interactions entre des molécules supposées sphériques, valable notamment lorsque la pression reste voisine de la pression atmosphérique, les coefficients de fugacité vapeur ϕ^V sont égaux à 1. De même, l'absence d'interactions entre les molécules dans la phase liquide caractérise un mélange idéal pour lequel les coefficients d'activité γ sont égaux à 1 et f^{0L} est égale à la pression de vapeur saturante P^0 . Par conséquent, on retrouve l'expression de la loi de Raoult-Dalton décrivant l'équilibre liquide - vapeur d'un mélange idéal – gaz parfait :

$$y_i = \frac{P_i^0(T)}{P} x_i \quad i = 1, N \quad (\text{I.11})$$

- **Le modèle commun** dans lequel les deux phases liquide et vapeur sont décrites par une seule équation d'état. L'équation de la constante de l'équilibre liquide - vapeur s'écrit :

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{\phi_i^L(T, P, x)}{\phi_i^V(T, P, y)} \quad i = 1, N \quad (\text{I.12})$$

Où ϕ_i^L est le coefficient de fugacité liquide à la fraction molaire liquide x et ϕ_i^V est le coefficient de fugacité vapeur à la fraction molaire vapeur y .

I.1.4. Classification des mélanges binaires

La **figure I-2** représente, dans le domaine de coexistence des phases liquide et vapeur, le diagramme température - composition pour les différents types de mélanges binaires résultant de la non idéalité des solutions. On distingue des mélanges homogènes (une seule phase liquide) et hétérogènes (deux phases liquides en équilibre liquide – liquide). (Belaïssaoui B., 2006)

Lorsque les interactions intermoléculaires sont fortes, la non idéalité se caractérise par des déviations vis-à-vis de la loi de Raoult-Dalton et par l'apparition d'azéotropes (diagrammes b, c, d, e). Un azéotrope est un mélange pour lequel les compositions des deux phases liquide et vapeur sont égales :

$$y_i = x_i \quad i = 1, N \quad (I.13)$$

Comme pour un constituant pur, à pression donnée, sa température d'ébullition est bien définie et est soit supérieure à celle des constituants initiaux du mélange (azéotrope à température de bulle maximale / déviation négative vis-à-vis de la loi de Raoult-Dalton, diagramme d) soit inférieure (azéotrope à température de bulle minimale / déviation positive vis-à-vis de la loi de Raoult-Dalton, diagramme c). Une très forte déviation positive vis-à-vis de la loi de Raoult-Dalton se traduit par l'apparition d'une zone hétérogène (diagrammes b et e). Dans ce cas, la condition d'égalité des compositions pour l'azéotrope concerne la composition globale des deux phases liquides en équilibre.

L'existence d'une déviation positive ou négative vis-à-vis de la loi de Raoult-Dalton n'est pas une condition suffisante pour qu'un azéotrope apparaisse, mais peut néanmoins provoquer des pincements (diagrammes f, g et h). L'amplitude de la déviation et la différence de température d'ébullition des constituants du mélange entrent en considération (Kiva V.N., 2003).

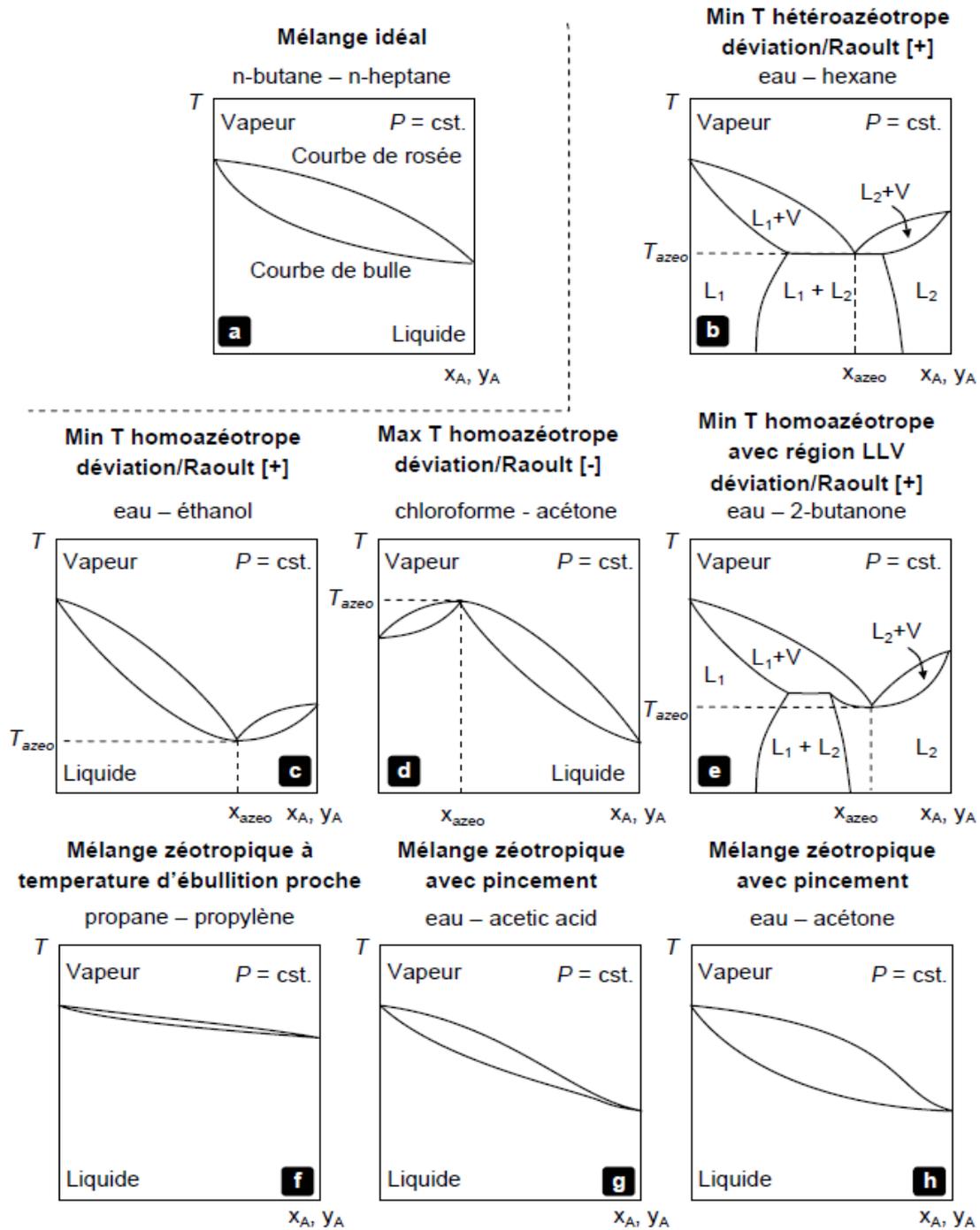


Figure I.2 : Equilibres liquide - vapeur pour différents mélanges binaires non idéaux.

I.2. Les équations d'état

Une équation d'état est une équation qui décrit l'état de la matière sous des conditions physiques. Les équations d'état se représentent à l'aide d'une expression mathématique :

$$E(T, P, V, X) = 0 \quad (\text{I. 14})$$

Où X représente la fraction molaire, et $X=1$ pour un corps pur. (Vidal J., 1997).

Toute équation d'état doit vérifier le critère suivant aux coordonnées critiques (c'est-à-dire pour $T = T_c$, $P=P_c$ et $V=V_c$) :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{I. 15})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{I. 16})$$

Ceci est dû au fait que l'isotherme critique possède une pente horizontale et un point d'inflexion au point critique, dans un diagramme de coordonnées P-V. La **figure I.3** représente le diagramme de Clapeyron (P, V) de l'isobutane en coordonnées logarithmiques. (Hadj-Kali M. K., 2004)

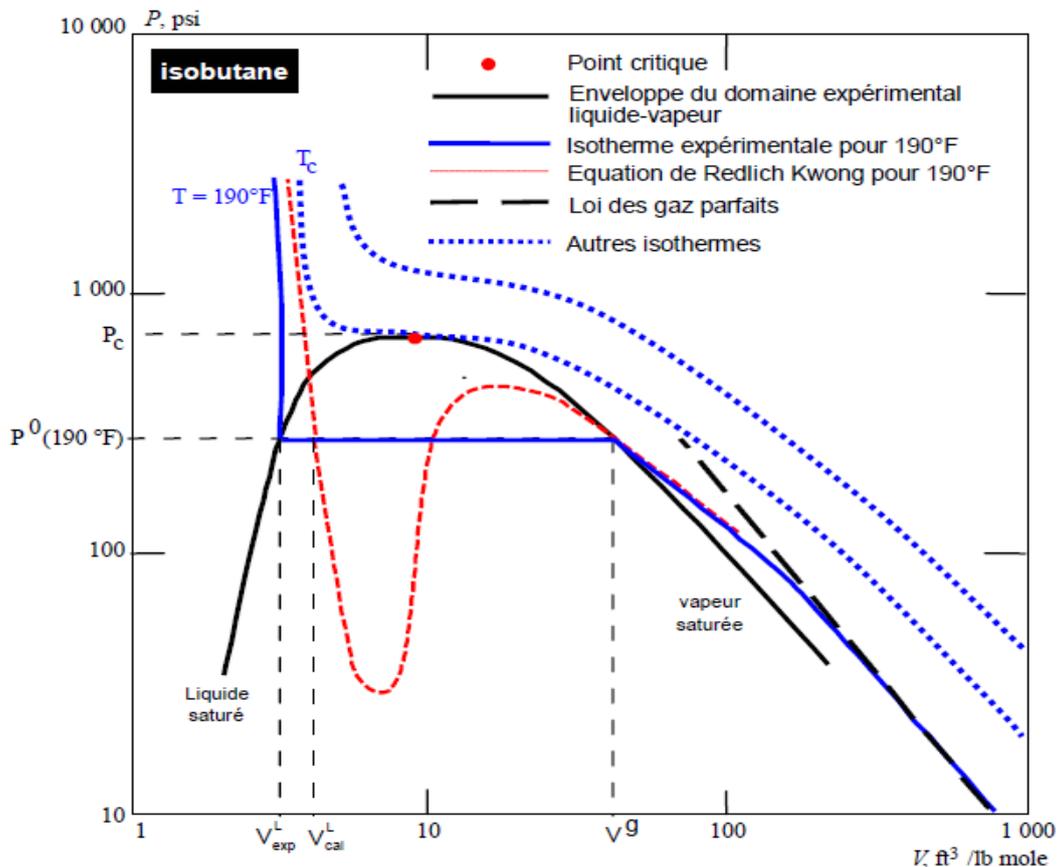


Figure I.3 : Diagramme de Clapeyron de l'isobutane.

Les équations d'état sont primordiales pour la description des propriétés thermodynamiques des fluides. Les paragraphes suivants ont pour objectif de donner dans un premier temps un aperçu général sur les équations d'état qui ont le plus marqué l'histoire de la thermodynamique, en mettant l'accent sur les applications particulières aux équilibres entre phases.

I.2.1. Le gaz parfait

Le gaz parfait est le modèle de fluide le plus simple qui puisse être envisagé. Il possède deux définitions complémentaires, suivant que l'on considère l'aspect *macroscopique* ou l'aspect *microscopique*. (Solimando R., 1995).

a. Définitions macroscopiques et microscopiques du gaz parfait

Au niveau *macroscopique*, un gaz parfait est un fluide pour lequel la température T , la pression P , le volume V et la quantité de matière n , sont reliés par la relation suivante :

$$PV = nRT \quad (\text{I.17})$$

Où R est la constante des gaz parfaits $R=8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Cette équation regroupe en fait les lois historiques énoncées par Boyle et Mariotte (invariance du produit PV à température constante), Gay-Lussac (proportionnalité entre pression et température à volume constant) et Charles (proportionnalité entre volume et température à pression constante). (Solimando R., 1995).

Au niveau *microscopique*, un gaz parfait est un fluide dont les particules constitutives sont assimilables à des points matériels sans interaction. Dans un tel fluide, il est supposé que les molécules n'ont pas de volume propre et possèdent seulement une énergie cinétique du fait de leur vitesse de déplacement. Le modèle de gaz parfait s'applique essentiellement au gaz sous faible pression, condition sous laquelle les interactions entre les molécules sont suffisamment faibles pour pouvoir être négligées. (Solimando R., 1995).

b. Intérêt du gaz parfait

Le modèle du gaz parfait, parfaitement connu et maîtrisé, est utilisé de ce fait comme état de référence dans le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides réel. (Solimando R., 1995).

I.2.2. Les gaz réels

La distinction entre un gaz réel et un gaz parfait est l'aptitude du gaz réel à être comprimé jusqu'à subir un changement de phase par liquéfaction. Un gaz réel occupe un volume déterminé et interagit avec son environnement. (Belkadi A., 2008).

L'écart du comportement d'un gaz réel par rapport à la loi des gaz parfaits permet de définir le facteur de compressibilité, Z : (Vidal J., 1997)

$$PV = ZRT \quad \text{Avec } Z \neq 1 \quad (\text{I. 18})$$

I.2.3. Equation d'état pour les gaz réels

Pour tenir compte de la transition liquide – vapeur des gaz réels, Hirn a modifié l'équation des gaz parfaits en proposant en 1867 la relation suivante :

$$(P + \pi)(V - b) = RT \quad (\text{I. 19})$$

Où le covolume b représente la part du volume molaire qui n'est pas réellement disponible à cause de la présence d'autres molécules, rendant compte ainsi de l'impossibilité de réduire à zéro le volume réellement occupé par la matière. La pression interne π est un terme correctif de pression dû à l'attraction mutuelle des molécules à courte distance. (Belkadi A., 2008).

I.2.4. Les équations d'état dérivées du développement du viriel

La valeur du facteur de compressibilité d'un fluide peut être développée en série autour du point où le fluide réel et le gaz parfait se confondent, ce qui correspond à une masse volumique nulle. La forme de cette équation, tronquée à l'ordre 2 est :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (\text{I. 20})$$

Les coefficients B, C, ... ne sont, pour un corps pur, fonction que de la température et sont appelés respectivement second, troisième, ... coefficient du viriel et sont associés respectivement aux interactions deux à deux, trois à trois,

On peut également définir un développement en fonction de la pression :

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (\text{I. 21})$$

Où les paramètres sont liés aux coefficients du viriel par des relations dont nous ne citons que les deux premières :

$$B' = \frac{B}{RT} \quad \text{et} \quad C' = \frac{C - B^2}{R^2T^2} \quad (\text{I. 22})$$

Ces développements en série ne sauraient être considérés comme une équation d'état, puisqu'ils comportent un nombre infini de termes dont la valeur est inconnue et la sommation impossible. Par contre, leur troncature a donné naissance aux « équations d'état du viriel » que l'on caractérise par l'ordre de la troncature et par la nature du développement dont elles sont dérivées, selon qu'il soit en volume ou en pression.

L'équation du viriel est souvent issue du développement du viriel tronqué au second ou au troisième terme. Elle est appliquée uniquement aux systèmes monophasiques gazeux, puisqu'elle est limitée théoriquement et en pratique aux basses pressions. On peut citer l'équation de Benedict, Webb et Rubin (BWR), qui est spécialement utilisée pour les hydrocarbures. (Vidal J., 1997)

➤ ***Equation de Benedict, Webb et Rubin (1940)***

Cette équation d'état a été généralement utilisée pour permettre l'interpolation ou le lissage de résultats expérimentaux décrivant le comportement volumique

d'hydrocarbures légers. Si on désigne par ρ la densité molaire, c'est-à-dire l'inverse du volume molaire, $\rho = 1/V$, elle s'écrit : (Vidal J., 1997)

$$P = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right)\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{CP^3}{T^2}(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2) \quad (I.23)$$

Où $B_0, A_0, C_0, b, a, \alpha, C$, et γ sont des constantes.

Elle peut en principe être appliquée aux états vapeur et liquide et au calcul des propriétés thermodynamiques (enthalpie, entropie, coefficient de fugacité) résiduelles.

Nous présentons ci-dessous la forme proposée par Starling (1971,1972) :

$$Z = 1 + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4}\right)\rho + \left(bRT - a - \frac{d}{T}\right)\rho^2 + \alpha\left(a + \frac{d}{T}\right)\rho^5 + \frac{c\rho}{T^2}(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2) \quad (I.24)$$

I.2.5. Les équations d'état pour les molécules simples

I.2.5.1. Equations de van der Waals

L'équation d'état de van der Waals, proposée en 1873 (Rowlinson J.S., 1988), a été la première équation capable de représenter la coexistence liquide-vapeur, est de la forme :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (I.25)$$

Où P représente la pression, T est la température, V est le volume et R la constante universelle des gaz parfaits. Le paramètre a est la mesure des forces attractives entre les molécules et le paramètre b est le covolume occupé par les molécules (si les molécules sont représentées par des sphères dures de diamètre σ alors $b = 2\pi N\sigma^3/3$).

Les paramètres a et b peuvent être obtenus à partir des propriétés critiques du fluide.

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c} \quad (\text{I.26})$$

$$b = \frac{1 RT_c}{8 P_c} \quad (\text{I.27})$$

L'équation de van der Waals peut être supposée comme la somme de deux termes, répulsif (sphères dures) et attractif. Elle donne une description qualitative des phases liquide et vapeur et des transitions des phases (Van Konynenburg P.H., 1980), mais elle est rarement précise pour les calculs des propriétés critiques et des équilibres entre phases.

Le simple exemple est pour tous les fluides, le facteur de compressibilité critique prédit par l'équation (I.25) est 0,375, alors que la valeur réelle pour différents hydrocarbures varie entre 0,24 et 0,29.

L'équation de van der Waals a été remplacée par un grand nombre d'autres équations d'état plus précises dont la plupart peuvent être classées suivant les modifications faites sur le modèle de van der Waals.

I.2.5.2. Modification du terme attractif

On désigne souvent les équations d'état dérivées de celle de van der Waals par modification du terme attractif sous le nom « *équations d'état cubiques* ». (Vidal J., 1997)

Le modèle le plus important pour la modification de l'équation de van der Waals est l'équation de Redlich-Kwong (RK) (Redlich O., 1949) qui conserve le terme original de sphère dur de van der waals avec l'addition d'un terme attractif dépendant de la température ; elle s'écrit sous la forme :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V + b)} \quad (\text{I.28})$$

Les caractéristiques du point critique peuvent être utilisées pour calculer les valeurs des paramètres a et b d'un composé. Le facteur de compressibilité critique prédit est 0,333 ; pour les substances pures, les paramètres "a " et " b " sont exprimés comme suit :

$$a = 0,4278 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad (\text{I. 29})$$

$$b = 0,0867 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{I. 30})$$

Carnahan et Starling (1972) ont utilisé l'équation de RK pour calculer les enthalpies de la phase vapeur pour différentes substances, la plupart étant polaires et/ ou de symétrie non sphérique. Leurs résultats ont montré que l'équation RK constitue une amélioration significative de l'équation de van der Waals.

Abbott (1979) a conclu que l'équation RK représente correctement les fluides simples tels que Ar, Kr et Xe (pour lesquels le facteur acentrique de Pitzer ω est nul), par contre elle n'est pas performante pour les fluides complexes (où le facteur acentrique est non nul).

L'équation d'état RK peut être utilisée pour les mélanges en appliquant les règles de mélange pour les paramètres de l'équation d'état. Les calculs des propriétés critiques des mélanges binaires ont indiqué que l'ajustement de la valeur des paramètres d'interaction binaires dans les règles de mélange pour le paramètre a de l'équation RK pouvait réduire les erreurs relatives sur les propriétés critiques. Spear R.R. et al en 1969 ont démontré que l'équation RK pouvait être utilisée dans les calculs des propriétés critiques liquide-vapeur pour les mélanges binaires. Chueh P.L et al (Chueh P.L, 1967 a, b) ont montré que l'équation RK peut être adaptée pour prédire les propriétés liquide et vapeur. Plusieurs autres auteurs (Dieters U., 1976 ; Baker L.E., 1980) ont appliqué l'équation RK aux propriétés critiques et aux équilibres entre phases sous haute pression des mélanges binaires. Pour les systèmes ternaires, Spear R.R. et al (Spear R.R., 1971) ont donné sept exemples pour lesquels les propriétés critiques liquide-vapeur des mélanges d'hydrocarbures ont été déterminées en utilisant l'équation RK. Les résultats montrant que la précision des calculs pour les systèmes ternaires est légèrement moins bonne que pour les systèmes binaires.

Comme le montre également la **Figure I.3**, l'équation de Redlich-Kwong ne s'applique bien qu'à la phase vapeur.

Soave G., (Soave G., 1972) a suggéré de remplacer le terme a/\sqrt{T} par un terme général dépendant de la température $a(T)$, qui est :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (I.31)$$

Où

$$a(T) = 0.4274 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 \quad (I.32)$$

$$m = 0.480 + 1.57\omega - 0.176\omega^2 \quad (I.33)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (I.34)$$

et ω est le facteur acentrique de Pitzer qui représente la mesure de non-sphéricité de la molécule. L'équation de Soave-Redlich-Kwong conduit à un écart systématique par excès dans le calcul des volumes molaires, pour la phase liquide en particulier. Pour les hydrocarbures, cet écart est particulièrement sensible quand le poids moléculaire augmente. Les tensions de vapeur, par contre sont assez bien représentées. (Vidal J., 1997).

Contrairement à l'équation originale RK, la modification de Soave a corrélé correctement la courbe expérimentale et a également été capable de prédire les diagrammes de phase des mélanges dans la région critique. Elliott J.R. et al (Elliott J.R., 1985) ont rapporté des calculs précis d'équilibres liquide-vapeur avec l'équation de Soave pour 95 systèmes binaires contenant les hydrocarbures, l'hydrogène, l'azote, le sulfure d'hydrogène, le monoxyde du carbone et le dioxyde du carbone. Elliott J.R. et al (Elliott J.R., 1987) ont également montré que l'équation de Soave améliore la précision des propriétés critiques pour ces mélanges. Des résultats précis (Han S.J., 1988) ont, également, été obtenus pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur des mélanges symétriques et des mélanges contenant le méthane.

Les modifications qui ont été suggérées depuis le travail de Soave avaient pour but d'améliorer le calcul des tensions de vapeur et de permettre une situation acceptable des volumes molaires de la phase liquide.

En 1976, Peng et Robinson (Peng D. Y., 1976) apportent une nouvelle expression pour le terme d'attraction, qui est :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (I.35)$$

Où

$$a(T) = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + K \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 \quad (I.36)$$

$$K = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26922\omega^2 \quad (I.37)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (I.38)$$

L'équation de Peng-Robinson (PR) améliore légèrement la prédiction des volumes liquide et prédit un facteur de compressibilité $Z_c = 0.307$. Peng et Robinson (PR) ont donné des exemples de l'utilisation de l'équation (I.35) pour prédire la pression de vapeur et le comportement volumétrique des systèmes d'un seul composé, ainsi que le comportement de phase et le comportement volumétrique des systèmes binaire, ternaire, et à plusieurs constituants. L'équation de PR s'est avérée aussi performante sinon plus que l'équation SRK.

Han S.J. et al (Han S.J., 1988) ont indiqué que l'équation de PR est meilleure pour la prédiction des équilibres liquide-vapeur pour les mélanges contenant l'hydrogène et l'azote.

Les équations de PR et SRK sont largement utilisées dans l'industrie. Ces deux équations possèdent l'avantage de présenter correctement et facilement la relation entre la pression, la température et les compositions des phases dans les systèmes binaires ou à plusieurs constituants. En effet, elles nécessitent, uniquement, les propriétés critiques et le facteur acentrique pour les paramètres généralisés et un temps de calcul relativement court pour prédire correctement les équilibres entre phases. Toutefois, le succès de ces modifications est limité à l'estimation de la pression de vapeur, les calculs de volume du liquide saturé n'ont pas été améliorés. De plus, quelles que soit les modifications apportées, il apparaît impossible de représenter de manière satisfaisante la région critique.

Le **tableau I.1** montre que l'amélioration de la majorité des équations d'état proposées réside dans l'addition des paramètres ajustables. Néanmoins, l'inconvénient des équations d'état à trois paramètres ou plus, comme celle de Fuller (Fuller G.F., 1976), est que les paramètres additionnels doivent être obtenus à partir de données supplémentaires relatives au composé pur.

Equation	Année	Terme attractif
Redlich-Kwong	1949	$\frac{a}{\sqrt{T}V(V+b)}$
Soave	1972	$\frac{a(T)}{V(V+b)}$
Peng-Robinson	1976	$\frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$
Fuller	1976	$\frac{a(T)}{V(V+cb)}$
Heyen (Sandler 1994)	1980	$\frac{a(T)}{V^2+(b(T)+c)V-b(T)c}$
Schmidt-Wenzel	1980	$\frac{a(T)}{V^2+ubV+wb^2}$
Harmens-Knapp	1980	$\frac{a(T)}{V^2+Vcb-(c-1)b^2}$
Kubic	1982	$\frac{a(T)}{(V+c)^2}$
Patel-Teja	1982	$\frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$
Adachi et al.	1983	$\frac{a(T)}{(V-b_2)(V+b_3)}$
Stryjek-Vera	1986a	$\frac{a(T)}{(V^2+2bV-b^2)}$
Yu et Lu	1987	$\frac{a(T)}{V(V+c)+b(3V+c)}$

Trebble et Bishnoi	1987	$\frac{a(T)}{(V^2 + (b + c)V - (bc + d^2))}$
Schwartzentruber et renon	1989	$\frac{a(T)}{(V + c)(V + 2c + b)}$

Tableau I.1 Les modifications du terme attractif de l'équation de van der Waals.

I.2.5.3. Modification du terme répulsif

Une autre manière de modifier l'équation de van der waals est d'examiner le terme répulsif du fluide de sphère dure.

La modification la plus largement utilisée est l'équation proposée par Carnahan et Starling en 1969 (Carnahan N. F., Starling K. E., 1969) qui donnent une expression précise pour le facteur de compressibilité des fluides de sphères dures. La forme de l'équation est :

$$Z_{hs} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (\text{I.39})$$

Où

$$\eta = \frac{b}{4V} \quad (\text{I.40})$$

Carnahan et Starling ont introduit l'équation (I.39) dans le terme classique $RT/(V - b)$ afin d'améliorer la précision de l'équation de van der Waals. Le résultat est :

$$P = \frac{RT(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{V(1 - \eta)^3} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{I.41})$$

Les paramètres a et b peuvent être obtenus en utilisant les propriétés critiques :

$$a = 0.4963 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{I.42})$$

$$b = 0.18727 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{I. 43})$$

Sadus R.J. et al (Sadus R.J., 1993) a démontré que l'équation (I.41) peut être utilisée pour prédire l'équilibre critique de type III pour les mélanges non polaires avec une précision considérable.

L'équation de Guggenheim (Guggenheim E.A., 1965) est une simple alternative à l'équation de Carnahan-starling. Elle incorpore, un terme répulsif de sphère dure amélioré en conjonction avec la description de van der Waals des interactions attractives :

$$P = \frac{RT}{V(1 - \eta)^4} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{I. 45})$$

Où

$$a = 0.49002 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{I. 46})$$

$$b = 0.18284 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{I. 47})$$

L'équation de Guggenheim a été utilisée pour prédire les propriétés critiques de divers mélanges binaires (Hicks C.P., 1976; Hurle R.L., 1977a,b; Hicks C.P., 1977, 1978; Semmens J., 1980 ; Sadus R.J., 1985a,b ; Waterson S.D., 1978 ; Toczylnin L.S., 1977, 1980a,b,c ; Sadus R.G., 1992a, 1994 ; Wei Y.S., 1994a, 1999), de bons résultats ont été rapportés pour les points critiques liquide-vapeur. L'équation de Guggenheim est, également, satisfaisante dans les calculs des propriétés critiques liquide-gaz (Sadus R.J., 1988) et généralement des transitions critiques pour les mélanges ternaires (Sadus R.J., 1992a; Wei Y.S., 1994b).

Boublik T. et al (Boublik T., 1981) a généralisé le potentiel de sphères dures de Carnahan-Starling aux molécules de géométries arbitraires par l'introduction du paramètre de non sphéricité(α).

Svejda P. et al (Svejda P., 1983) ont employé l'expression de Boublik en conjonction avec le concept du Kihara T. et al (Kihara T., 1963) du " hard convex body " (HCB) pour obtenir l'équation d'état de van der waals généralisée (HCB vdW).

$$P = \frac{RT[1 + (3\alpha - 2)\eta + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\eta^2 - \alpha^2\eta^3]}{V(1 - \eta)^3} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{I. 48})$$

Sadus R.J., et al en 1988 et Christou G., et al en 1991 ont utilisé l'équation précédente pour calculer les propriétés critiques liquide-vapeur des mélanges binaires contenant des molécules non sphériques. Les résultats obtenus ont été légèrement meilleurs que ceux obtenus à l'aide de l'équation de Guggenheim.

Sadus R.J. (Sadus R.J., 1994) a comparé les facteurs de compressibilité prédits par les équations de van der Waals, de Guggenheim et de Carnahan-Starling avec les données de simulation moléculaire (Alder B.J., 1960; Barker J.A., 1971) pour un fluide de sphères dures. Les résultats ont démontré que le terme sphère dure de l'équation de Guggenheim est aussi précis que le terme de Carnahan-Starling pour les faibles et moyennes densités.

Parmi les différentes propositions rapportées, le tableau I.2 résume quelques termes de sphères dures.

Equation	Terme répulsif
Reiss N.R., 1959	$\frac{RT(1 + \eta + \eta^2)}{V(1 - \eta)^3}$
Thiele E., 1963	$\frac{RT(1 + \eta + \eta^2)}{V(1 - \eta)^3}$
Guggenheim E.A., 1965	$\frac{RT}{V(1 - \eta)^4}$
Carnahan N.F., 1969	$\frac{RT(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{V(1 - \eta)^3}$

Scott R.L., 1971	$\frac{RT(V + b)}{V(V - b)}$
Boublik T., 1981	$P = \frac{RT[1 + (3\alpha - 2)\eta + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\eta^2 - \alpha^2\eta^3]}{V(1 - \eta)^3} - \frac{a}{V^2}$

Tableau I.2 Les modifications du terme répulsif de l'équation de van der Waals.

I.2.5.4. Modification des termes attractif et répulsif

D'autres équations d'état ont été élaborées par la modification des deux termes attractif et répulsif, ou par la combinaison d'un modèle précis de sphères dures avec une contribution attractive empirique dépendant de la température.

Carnahan N.F et al (Carnahan N.F., 1972) ont combiné le terme attractif de Redlich-Kwong avec leur terme répulsif :

$$P = \frac{RT(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{V(1 - \eta)^3} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V + b)} \quad (\text{I.49})$$

Leurs résultats ont démontré que cette combinaison améliore la prédiction des densités des hydrocarbures et l'équilibre de la phase supercritique. De Santis R. (De Santis R., 1976) ont, également, testé l'équation (I.49) et ont conclu qu'elle fournit de bons résultats dans le cas des composés purs à partir du gaz idéal jusqu'aux liquides saturés. Lorsqu'elle est appliquée aux mélanges pour prédire l'équilibre liquide-vapeur, une bonne précision peut être obtenue dans un large intervalle de température et de pression.

McElroy P.J. (McElroy P.J., 1983) a combiné le modèle sphère dure de Guggenheim avec le terme attractif de l'équation de Redlich-Kwong :

$$P = \frac{RT}{V(1-\eta)^4} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V+b)} \quad (I.50)$$

Shah V.M. et al (Shah V.M., 1994) ont développé une nouvelle équation d'état, par l'utilisation de la contribution répulsive Z_{hs} et la contribution attractive Z_{att} du facteur de compressibilité.

$$Z_{hs} = \frac{V}{(V - K_0\alpha)} + \frac{\alpha K_1 V}{(V - K_0\alpha)^2} \quad (I.51)$$

$$Z_{att} = \frac{aV^2 + K_0\alpha cV}{V(V + e)(V - K_0\alpha)RT} \quad (I.52)$$

Où

$$\alpha = 0.165V_c \left\{ \exp \left[-0.03125 \ln \left(\frac{T}{T_c} \right) - 0.0054 \left\{ \ln \left(\frac{T}{T_c} \right) \right\}^2 \right] \right\}^3 \quad (I.53)$$

α représente le volume molaire de la sphère dure du fluide, $K_0 = 1.2864$, $K_1 = 2.8225$, e est une constante et a et c sont les paramètres dépendant de la température. Une nouvelle équation, appelée équation d'état quartique, a été formée comme suit :

$$P = \frac{RT}{(V - K_0\alpha)} + \frac{\alpha K_1 RT}{(V - K_0\alpha)^2} - \frac{aV + K_0\alpha c}{V(V + e)(V - K_0\alpha)} \quad (I.54)$$

Elle nécessite seulement trois propriétés de fluide, T_c , V_c et le facteur acentrique pour reproduire précisément les données P-V-T et les propriétés thermodynamiques. Shah V.M. et al (Shah V.M., 1994) ont comparé leur équation quartique avec les

équations d'état de Peng D.Y. et al (Peng D.Y., 1976) et Kubic W.L., 1982 ; ils ont conclu qu'elle était plus précise que les deux autres équations.

I.2.6. Les équations d'état pour les molécules en chaînes

Les modèles présentés dans la partie suivante ont été proposés et améliorés par de nombreux auteurs dans le but de représenter correctement les propriétés volumétriques et les équilibres liquide-vapeur des composés longs à haut poids moléculaires.

I.2.6.1. Equation Perturbed Hard Chain Theory (PHCT)

Prigogine I. (Prigogine I., 1957) a introduit une théorie pour expliquer les propriétés des molécules en chaînes basée sur le principe que quelques mouvements de vibration et de rotation dépendant de la densité, ce qui influent sur l'équation d'état et d'autres propriétés configurationnelles.

Flory P.J. (Flory P.J., 1965) a proposé une théorie simple pour le comportement des polymères. Elle est similaire à la théorie de Prigogine à l'exception des expressions relatives aux interactions intermoléculaires qui sont prises à partir du concept du volume libre au lieu de la théorie de réseau. Les limites de ces deux théories sont :

- Elles peuvent être utilisées seulement aux densités élevées.
- Elles sont limitées aux calculs des propriétés de la phase liquide.

En se basant sur la théorie de perturbation de sphères dures (Perturbed Hard Sphere Theory, PHST) pour les petites molécules (valable pour toutes les densités) et la théorie de Prigogine pour les molécules en chaînes (valable pour les densités liquides), Beret S. et al (Beret S., 1975) ont développé une équation d'état pour les fluides contenant des molécules très larges ainsi que les molécules simples, l'équation est appelé Perturbed Hard Chain Theory (PHCT). Elle est valable pour

les propriétés de la phase liquide et gaz, et diffère de celles de Prigogine et Flory en deux aspects importants (Vimalchand P., 1989) :

- Pour augmenter le champ d'application de l'équation PHCT à toutes les valeurs de densité et de température, des expressions plus précises dans PHCT sont utilisées pour les fonctions de partition répulsive et attractive.
- PHCT corrige le défaut majeur des théories de Prigogine et Flory en mettant la limite du gaz idéal aux basses densités.

L'équation d'état PHCT est dérivée de la fonction de partition (Q) suivante :

$$Q = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \left(\frac{V_f}{V} \right)^N \left[\exp \left(\frac{-\Phi}{2KT} \right) \right]^N (q_{r,v})^N \quad (I.55)$$

Où

$q_{r,v}$: est la contribution des mouvements de vibration et de rotation de la molécule.

N : est le nombre de molécules.

Λ : la longueur d'onde de Broglie.

Φ : est le volume libre.

Les valeurs de V_f peuvent être calculées à partir de l'expression de Carnahan et Starling (1972) pour les sphères dures.

$$V_f = V \exp \left[\frac{(\tau/\tilde{v})(3\tau/\tilde{v} - 4)}{(1 - \tau/\tilde{v})^2} \right] \quad (I.56)$$

Avec $\tilde{v} = V/nrv^0$ ou \tilde{v} est le volume réduit, r le nombre de segments par molécule, et v^0 c'est le volume molaire compact (close-packed).

L'équation PHCT peut être écrite en termes du facteur de compressibilité comme :

$$Z = Z(\text{chaîne dure}) - \frac{a}{RTV} \quad (\text{I.57})$$

L'équation (I.57) est utilisée pour la détermination du facteur de compressibilité des chaînes dures et le paramètre a est calculé à partir de la relation polynomiale d'Alder (Alder B.J., 1972). La forme de l'équation PHCT devient :

$$Z = 1 + c \frac{4(\tau/\tilde{v}) - 2(\tau/\tilde{v})^2}{(1 - \tau/\tilde{v})^3} + \left(\frac{\epsilon q}{KTV}\right) (rv^0) \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^M \left(\frac{mA_{nm}}{\tilde{v}^{m-1}}\right) \left(\frac{1}{\tilde{T}^{n-1}}\right) \quad (\text{I.58})$$

Où c est le nombre de degrés de liberté externes égal à 1/3, ϵq est l'énergie caractéristique par molécule et K est la constante de Boltzmann. Les coefficients A_{nm} sont des constantes sans dimension indépendantes de la nature des molécules et, n et m sont les indices de l'exposant dans la série de Taylor du volume réduit.

L'équation d'état PHCT possède trois paramètres ajustables : rv^0 , $\epsilon q/K$, et c , qui peuvent être obtenus à partir des données P-V-T pour les gaz et les liquides et des pressions de vapeur. Beret S. et al (Beret S., 1975) ont donné les valeurs de ces paramètres pour 22 fluides purs et ont comparé la théorie avec l'expérience pour plusieurs fluides. Les résultats ont montré que PHCT est applicable pour un grand nombre de fluides. Toutefois, ils ont reporté que l'équation PHCT n'était pas bonne dans la région critique.

Liu D.D. et al (Liu D.D., 1979a) ont montré que PHCT peut être utilisée pour prédire correctement la solubilité des gaz dans les polymères liquide, où le composé léger est dans l'état supercritique. Liu D.D. et al (Liu D.D., 1979b, 1980) ont également appliqué l'équation PHCT pour le calcul des équilibres entre phases des systèmes (polymère-solvant, polymère-polymère, polymère-polymère-solvant), en tenant compte de la distribution de la masse moléculaire des polymères.

L'équation PHCT est convenable pour le calcul des propriétés des fluides, néanmoins elle est limitée par sa complexité mathématique, puisqu'elle utilise le terme du volume libre du Carnahan-Starling et les séries d'Alder, donc les calculs consomment un temps important surtout pour les mélanges. Plusieurs modifications de la théorie ont été proposées dans le but de simplifier cette équation d'état.

I.2.6.2. Equation d'état pour les molécules de chaines de sphères dures

Le concept de chaines de sphères dures a été la base de plusieurs essais systématiques pour améliorer les équations d'état pour les fluides ainsi que pour le développement des équations d'état pour les macromolécules.

Wertheim M.S. (Wertheim M.S., 1987) a proposé la théorie de perturbation thermodynamique (Thermodynamic Perturbation Theory, TPT) qui suppose les molécules comme des chaines dures.

Chapman W.G. et al (Chapman W.G., 1988) ont généralisé le modèle TPT de Wertheim pour obtenir l'équation d'état suivante en termes de facteur de compressibilité pour les chaines dures à m segments :

$$Z_{hs} = mZ_{hs} - (m - 1) \left(1 + \eta \frac{\partial \ln g_{hs}(\sigma)}{\partial \eta} \right) \quad (I.59)$$

Où $g_{hs}(\sigma)$ est la fonction de corrélation site-site de la sphère dure, σ est le diamètre de la sphère dure, $\eta = \pi m \rho \sigma^3 / 6$ est la fraction de compacité et ρ est la densité en nombre.

Le facteur de compressibilité des sphères dures peut être déterminé avec précision à partir de l'équation de Carnahan-Starling (I.39). La fonction de corrélation site-site est donnée par :

$$g_{hs}(\sigma) = \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} \quad (\text{I. 60})$$

Ghonasgi D. et al (Ghonasgi D. 1994) ont modifié l'équation TPT pour les chaînes de sphères dures par l'incorporation de l'information structurale pour les fluides diatomiques. Le facteur de compressibilité d'une chaîne dure peut être déterminé à partir du facteur de compressibilité de sphère dure et de la fonction de corrélation de contact des sphères dures (g_{hs}) et des dimères durs (g_{hd}).

$$Z = mZ_{hs} - \frac{m}{2} \left(1 + \eta \frac{\partial \ln g_{hs}(\sigma)}{\partial \eta} \right) - \left(\frac{m}{2} - 1 \right) \left(1 + \eta \frac{\partial \ln g_{hd}(\sigma)}{\partial \eta} \right) \quad (\text{I. 61})$$

$$g_{hd}(\sigma) = \frac{1 + 2\eta}{2(1 - \eta)^2} \quad (\text{I. 62})$$

Chang J. et al (Chang J., 1994) ont proposé deux variantes de l'équation Thermodynamic Perturbation Theory-Dimère (TPT-D) qui sont respectivement TPT-D1 et TPT-D2 dont les expressions sont :

$$Z = m \left(\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \right) - \frac{m}{2} \left(1 + \frac{\eta(5 - 2\eta)}{(1 - \eta)(2 - \eta)} \right) - \left(\frac{m}{2} - 1 \right) \left(1 + \frac{2\eta(2 + \eta)}{(1 - \eta)(1 + 2\eta)} \right) \quad (\text{I. 63})$$

$$Z = m \left(\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \right) - \frac{m}{2} \left(1 + \frac{\eta(5 - 2\eta)}{(1 - \eta)(2 - \eta)} \right) - \left(\frac{m}{2} - 1 \right) \left(1 + \frac{\eta(3.498 - 0.24\eta - 0.414\eta^2)}{(1 - \eta)(2 - \eta)(0.534 + 0.414\eta)} \right) \quad (\text{I. 64})$$

Partant des concepts de l'approche TPT-D (équation I.61), Sadus R.J. et al (Sadus R.J., 1995) a proposé qu'en général :

$$g_{hd} = g_{hs}(\alpha\eta + c) \quad (I.65)$$

Où α et c sont des constantes obtenues par simulation moléculaire de g_{hs} et g_{hd} . L'utilisation des deux équations (I.61 et I.65) permet d'obtenir une nouvelle équation d'état appelée « Simplified Thermodynamic Perturbation Theory-Dimer (STPT-D) ». La forme générale de l'équation STPT-D pour les chaînes de sphères dures pures est donnée par :

$$Z = 1 + m(Z_{hs} - 1) + (1 - m)\eta \frac{\partial \ln g_{hs}}{\partial \eta} + \frac{\alpha(2 - m)\eta}{2(\alpha\eta + c)} \quad (I.66)$$

Sadus R.J. et al (Sadus R.J., 1995) a appliqué l'équation d'état STPT-D pour la prédiction du facteur de compressibilité des chaînes dures le 4, 8, 16, 51 et 201 mères et le second coefficient du viriel jusqu'aux chaînes de 128 mères. La comparaison avec les données de la simulation moléculaire indiquant que l'équation STPT-D prédit généralement plus correctement le facteur de compressibilité et le second coefficient du viriel par rapport aux autres équations (TPT-D1, TPT-D2).

Sadus R.J. et al (Sadus R.J., 1996) a développé l'équation d'état STPT-D aux mélanges de chaînes de sphères dures sans avoir additionné d'autres paramètres, mais par l'utilisation de quelques éléments de la théorie d'un seul fluide (one fluid theory).

I.2.6.3. Equation Perturbed Anisotropic Chain Theory (PACT)

Par l'introduction des effets des forces multipolaires anisotropiques dans l'équation PHCT, Vimalchand et al. (Vimalchand P., 1985 ; Vimalchand P., 1986) ont développé l'équation PACT applicable aussi bien aux molécules simples qu'aux polymères avec ou sans interactions anisotropiques. L'équation PACT tient compte des effets de la différence de la taille, de la forme et des forces intermoléculaires

incluant les forces dipolaires et quadripolaires anisotropiques. En termes de facteur de compressibilité, l'équation PACT peut être représentée comme suit :

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{iso} + Z^{ani} \quad (I.67)$$

Le terme $1 + Z^{rep}$ est évalué de l'équation PHCT (équation I.58). Il a été défini comme suit :

$$1 + Z^{rep} = 1 + c \frac{4(\tau/\tilde{v}) - 2(\tau/\tilde{v})^2}{(1 - \tau/\tilde{v})^3} \quad (I.68)$$

Par l'extension de l'expression de perturbation de Barker J.A. et al (Barker J.A., 1967) pour les molécules sphériques aux molécules en chaînes identiques, les interactions attractives de Lennard-Jones ont été calculées comme suit :

$$Z^{iso} = \left[Z_1^{LJ} + Z_2^{LJ} - 2Z_1^{LJ} \left(\frac{A_2^{LJ}}{A_1^{LJ}} \right) \right] / \left(1 - \frac{A_2^{LJ}}{A_1^{LJ}} \right)^2 \quad (I.69)$$

Où A est la fonction d'Helmholtz, LJ indique Lennard-Jones, et " iso " représente les interactions isotropiques.

Les interactions anisotropiques multipolaires sont calculées, en utilisant l'expression de Gubbins K.E. et al (Gubbins K.E., 1978), en supposant les molécules effectivement linéaires.

$$Z^{ani} = \left[Z_2^{ani} + Z_3^{ani} - 2Z_2^{ani} \left(\frac{A_3^{ani}}{A_2^{ani}} \right) \right] / \left(1 - \frac{A_3^{ani}}{A_2^{ani}} \right)^2 \quad (I.70)$$

Où " ani " représente les interactions anisotropiques.

L'équation PACT est valable pour les petites et longues molécules, polaires et non polaires, et à toutes les densités. Les calculs de Vimalchand P. et al

(Vimalchand P., 1986) ont montré que l'introduction des forces multipolaires a permis la prédiction des propriétés des mélanges fortement non idéaux avec une précision raisonnables sans avoir recours aux paramètres d'interaction binaires.

I.2.7. Les équations d'état pour les fluides associés

I.2.7.1. Equation Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory (APACT)

Ikonomou G.D. et al (Ikonomou G.D., 1986) ont incorporé le modèle d'équilibre infini et le modèle monomère-dimère dans l'équation PACT et ont dérivé une nouvelle équation d'état, APACT « Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory ». (Kontogeorgis G.M., 2010).

L'équation APACT est écrite en termes du facteur de compressibilité Z , comme suit :

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{att} + Z^{assoc} \quad (I.71)$$

Où Z^{rep} , Z^{att} , et Z^{assoc} sont les contributions de répulsion, d'attraction et d'association, respectivement.

L'équation APACT tient compte des interactions répulsive et attractive, des interactions anisotropiques dues aux moments dipolaires et quadripolaires des molécules et de la liaison hydrogène.

Le terme d'association « Z^{assoc} » est donné par Ikonomou G.D. et al (Ikonomou G.D., 1986) et Economou I.G. et al (Economou I.G., 1991, 1992) :

$$Z^{assoc} = \frac{n_T}{n_0} - 1 \quad (I.72)$$

Où n_T est le véritable nombre de moles, n_0 le nombre de moles en l'absence d'association. Z^{rep} et Z^{att} sont donnés par Vimalchand P. et al (Vimalchand P., 1985, 1986) et Economou I.G. et al (Economou I.G., 1995) :

$$Z^{rep} = c \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (I.73)$$

$$Z^{att} = Z_1^{LJ} + Z_2^{LJ} + \dots + Z_2^{ani} + Z_3^{ani} + \dots \quad (I.74)$$

Economou I.G. et al (Economou I.G.1992) ont développé l'équation APACT aux composés possédant trois sites d'association par molécules pour permettre les calculs d'équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide des systèmes d'eau et d'hydrocarbures. Ils ont testé la précision de cette équation sur un large intervalle de température et de pression pour des mélanges aqueux contenant des hydrocarbures polaires et non polaires. Ils ont conclu que l'équation APACT à trois sites est précise dans la prédiction des équilibres entre phases des mélanges aqueux d'hydrocarbures non polaires sans paramètres ajustables mais elle nécessite un paramètre d'interaction binaire pour les mélanges aqueux contenant des hydrocarbures polaires. La comparaison entre l'équation APACT à deux sites et l'équation APACT à trois sites, pour la prédiction des propriétés thermodynamiques de l'eau pure à partir du point triple jusqu'au point critique. Pour la plupart des systèmes examinés, l'équation APACT à trois sites est en bon accord avec les données expérimentales que celle à deux sites. (Economou I.G., 1992)

I.2.7.2. Equation Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)

Chapman W.G. et al (Chapman W.G., 1989, 1990) ont présenté une équation d'état pour modéliser les fluides associatifs appelée SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), basée sur la théorie de Wertheim M.S. et al (Wertheim M.S., 1984a, b, 1986a, b, c, 1987). Huang S.H. et al (Huang S.H., 1990, 1991) ont développé l'équation d'état SAFT pour les composés purs et les mélanges.

L'équation SAFT tient compte des forces répulsives des sphères dures, des forces de dispersion, de la forme de la chaîne (pour les molécules non sphériques) et de l'association. (Adidharma H, B 2001).

La réussite de l'équation SAFT réside dans son fondement théorique basé sur la thermodynamique statistique tout en permettant une interprétation physique du système. L'expression générale de l'équation SAFT décrit l'énergie résiduelle molaire d'Helmholtz a^{res} comme suit :

$$a^{res} = a - a^{id} = a^{seg} + a^{chaîne} + a^{assoc} \quad (I.75)$$

Où a et a^{id} représentent l'énergie libre molaire d'Helmholtz totale et idéale, a^{seg} est la contribution due aux interactions entre segments, $a^{chaîne}$ et a^{assoc} sont les contributions dues à la formation de chaîne entre les segments identiques et la formation des forces d'association entre deux segments respectivement.

La modélisation des molécules avec l'équation SAFT nécessite la définition des paramètres moléculaires qui doivent être capables de décrire les molécules au sein du fluide. On définit le paramètre m qui est le nombre de segments sphériques formant la molécule chaîne, σ est le diamètre des segments et ε leur énergie dispersive. L'association nécessite l'introduction de deux paramètres pour tenir compte des phénomènes d'association qui sont le volume et l'énergie d'interaction respectivement K^{assoc} et ε^{assoc} . La **figure I.4** représente ces interactions :

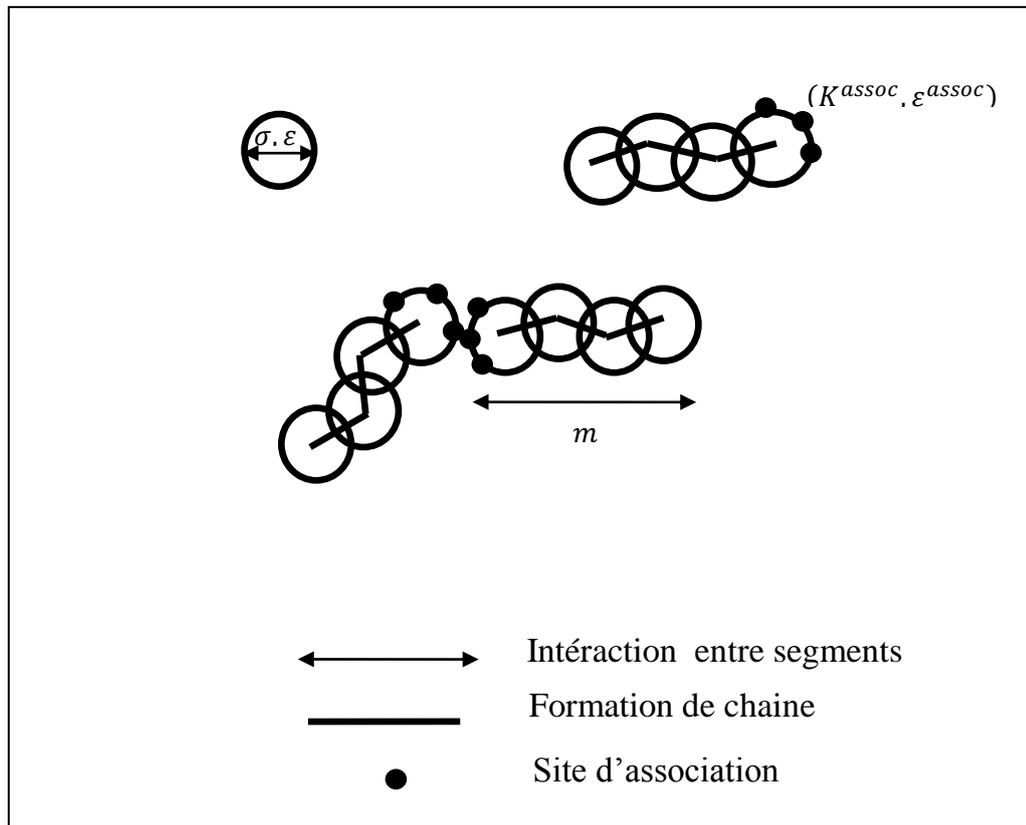


Figure I.4 Modélisation des interactions par le modèle SAFT.

Le terme a^{seg} est défini comme l'énergie libre d'Helmholtz des segments sphériques non associés. Pour un corps pur on a :

$$a^{seg} = m a^{monomère} \quad (I.76)$$

Où $a^{monomère}$ est l'énergie libre molaire d'Helmholtz du fluide si aucune liaison de chaîne n'existe.

$$a^{monomère} = a^{ref} + a^{pert} \quad (I.77)$$

Le terme a^{ref} décrit les interactions répulsives au sein du fluide, et a^{pert} décrit les interactions attractives pour tenir compte des forces dispersives de London.

Chaque version de SAFT utilise des expressions différentes de $a^{monomère}$. Dans le cas des mélanges, les règles de mélange de van der Waals sont généralement employées.

Pour les molécules contenant m segments, le nombre de liaisons rigides est de $(m-1)$ (**Figure I.5**). Cela se traduit par l'introduction d'un facteur $(m-1)$ dans le terme de chaîne. L'équation résultante s'écrit comme suit :

$$\frac{a^{chaîne}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln y^{seg}(l) \quad (I.78)$$

Où $y^{seg}(l)$ est la fonction de corrélation à la distance l , donné par la relation :

$$y^{seg}(l) = g^{seg}(l) \exp\left(\frac{\phi^{seg}(l)}{k_B T}\right) \quad (I.79)$$

Où $\phi^{seg}(l)$ est le potentiel d'interaction de paire utilisé et $g^{seg}(l)$ est la fonction de distribution radiale des segments évaluée au contact des sphères.

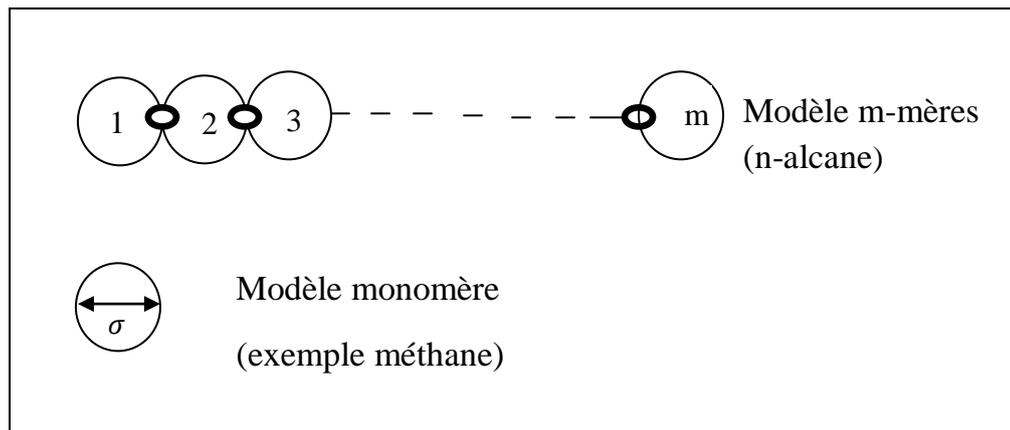


Figure I.5 Modèles de sphères dures (monomères) et de molécules chaînes (n- mères) avec des sites de liaison (Chapman W.G., 1990). (de Hemptinne J.C., 2006).

Un site associatif est caractérisé par un potentiel placé proche du paramètre de la molécule. Les interactions associatives dépendent de la distance et de l'orientation des molécules. La **figure I.6** décrit un exemple de segments sphériques munis de

sites d'association A et B. Les deux sphères ne peuvent former de liaisons dimères AB, que si la distance et l'orientation des sites sont favorables. Chapman a quantifié l'association via un potentiel à puits carré caractérisé par deux paramètres, l'énergie d'association (profondeur du puits) ε^{AB} , et K^{AB} caractérisant le volume d'association (lié à la largeur du puits r^{AB}) (Chapman W.G., 1990).

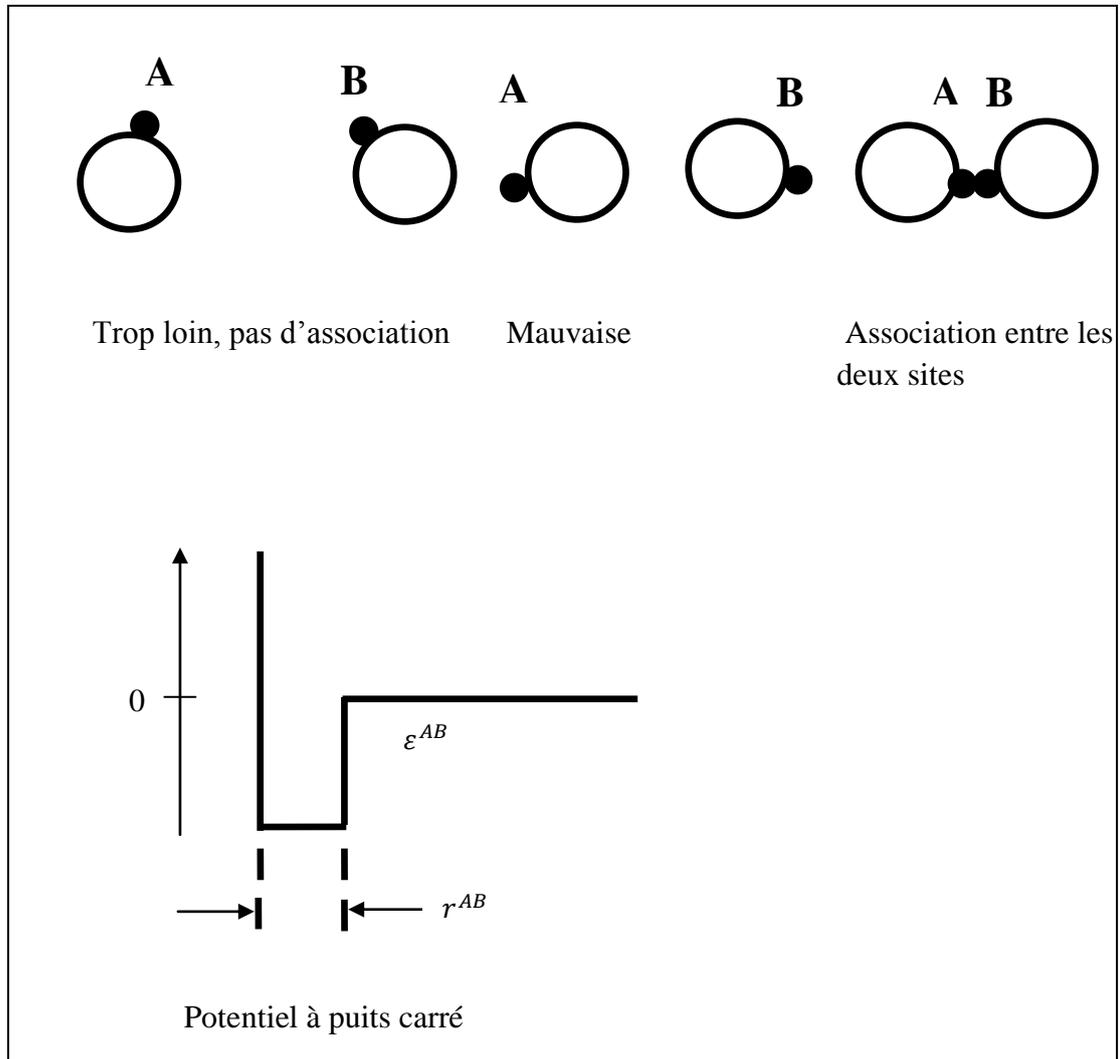


Figure I.6 Modèle de sphères dures avec un site d'association (Chapman W.G., 1990).

La contribution d'association pour l'énergie libre molaire d'Helmholtz est exprimée comme la somme de contributions de tous les sites associatifs d'un constituant.

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_i x_i \left[\sum_{\alpha} \left(\ln X_i^{\alpha} - \frac{X_i^{\alpha}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad (I.80)$$

Où X_i^{α} est la fraction molaire du constituant i non associé au site α , M_i est le nombre d'association de constituant i .

$$X_i^{\alpha} = \left[1 + N_{avog} \rho \sum_j X_j \sum_{\beta} X_j^{\beta} \Delta^{\alpha\beta j} \right]^{-1} \quad (I.81)$$

Où $\Delta^{\alpha\beta j}$ est relié à l'intensité d'association entre deux sites α et β des molécules i et j respectivement. L'expression proposée par Chapman W.G., 1990 est la suivante :

$$\Delta^{\alpha\beta j} = d_{ij} g_{ij}^{seg}(d) K_{ij}^{\alpha\beta} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}^{\alpha\beta}}{k_{\beta} T} \right) - 1 \right] \quad (I.82)$$

Où $g_{ij}^{seg}(d)$ est la fonction de distribution radiale, $K_{ij}^{\alpha\beta}$ représente l'énergie d'association entre le site α et β , et $\varepsilon_{ij}^{\alpha\beta}$ est lié à la portée et l'orientation des forces d'association entre les deux sites.

Pour les corps purs, la contribution de l'énergie libre molaire d'Helmholtz pour le terme associatif (équation I.80) peut être simplifiée sous la forme suivante (Chapman W.G., 1989) :

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_{\alpha} \left[\ln X^{\alpha} - \frac{X^{\alpha}}{2} \right] + \frac{M}{2} \quad (I.83)$$

Où M est le nombre de sites d'association sur chaque molécule, X^{α} est la fraction molaire des molécules non liées au site α .

Le facteur de compressibilité est obtenu en décrivant l'énergie libre molaire d'Helmholtz par rapport à la densité:

$$Z^{assoc} = \rho \sum_{\alpha} \left[\frac{1}{X^{\alpha}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{\alpha}}{\partial \rho} \quad (I.84)$$

Où ρ représente la densité molaire.

La fraction molaire X^α , est donnée par l'équation (Chapman W.G., 1989) :

$$X^\alpha = [1 + N_{avog}\rho \sum_{\beta} X^\beta \Delta^{\alpha\beta}]^{-1} \quad (I.85)$$

Chapman W.G., (Chapman W.G., 1990) a trouvé un bon accord entre les résultats obtenus avec l'équation SAFT et ceux de la simulation moléculaire, à tous les niveaux du développement du modèle, pour les sphères associées, les mélanges de sphères associées et les chaînes non associées jusqu'à $m=8$.

Huang S.H. et al (Huang S.H., 1990, 1991) ont utilisé SAFT pour corrélérer les équilibres liquide-vapeur de plus de 100 fluides. Ils ont, également démontré que SAFT était applicable aux molécules polydispersées, petites et larges ainsi qu'aux molécules associées pour l'intervalle total de la densité.

Economou I.G. et al (Economou I.G., 1997) ont appliqué les équations APACT et SAFT pour prédire les équilibres entre phases des mélanges eau-hydrocarbures.

I.2.7.3. Les versions de l'équation SAFT

D'une manière générale, les modèles SAFT considèrent la molécule comme constituée d'un ou de plusieurs segments sphériques (formation de chaîne).

La différence entre les versions SAFT réside dans le choix du fluide de référence et de la fonction de distribution radiale correspondante. Nous allons donner un aperçu des versions les plus populaires de l'équation SAFT.

a. SAFT original

Dans l'équation SAFT original, la contribution des segments est caractérisée par :

$$a^{monomère} = a^{ref} + a^{perturbation} = a^{hs}(d) + a^{disp} \quad (I.86)$$

Les segments sont modélisés par des sphères interagissant selon une contribution répulsive décrite par un potentiel de sphères dures et une contribution attractive (dispersive) attribuée à un terme de perturbation. (Belkadi A., 2008)

Pour le calcul du diamètre de sphère dure d , Chapman W.G. et al (Chapman W.G., 1989) utilisent une fonction similaire à celle ajustée par Cotterman R.L. et al (Cotterman R.L., 1986) pour un fluide de Lennard-Jones de rayon σ .

$$\frac{d}{\sigma} = \frac{1 + 0.2977T_R}{1 + 0.33163T_R + 0.0010477T_R^2} \quad (\text{I. 87})$$

Où T_R est la température réduite.

L'énergie libre molaire d'Helmholtz des sphères dures peut être calculée pour les corps purs par la relation définie par Carnahan N.F. et al (Carnahan N.F., 1969) :

$$\frac{a^{hs}}{RT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (\text{I. 88})$$

Avec η la densité réduite, définie par :

$$\eta = \frac{\pi N_{avog}}{6} \rho d^3 \sum_i [x_i m_i] \quad (\text{I. 89})$$

Où x_i est la fraction molaire de la molécule i , m_i est le paramètre de chaîne de la molécule i , ρ la densité moléculaire, et N_{avog} c'est le nombre d'Avogadro.

L'expression utilisée pour le terme de dispersion est celle de Cotterman R.L. et al (Cotterman R.L., 1986) :

$$a^{disp} = \left(\frac{a_1^{disp}}{T_R} + \frac{a_2^{disp}}{T_R^2} \right) \quad (\text{I. 90})$$

Avec

$$a_1^{disp} = \rho_R [-8.5959 - 2(4.5424\rho_R) - 3(2.21268\rho_R^2) + 4(10.285\rho_R^3)] \quad (\text{I. 91})$$

$$a_2^{disp} = \rho_R [-1.9075 - 2(9.9724\rho_R) - 3(22.216\rho_R^2) + 4(15.904\rho_R^3)] \quad (\text{I. 92})$$

La densité réduite du fluide est $\rho_R = 6/\eta\pi\sqrt{2}$.

Pour le calcul du terme de chaîne, on suppose que la fonction de distribution radiale des segments, évaluée au contact des sphères dures, est égale à la valeur de

la fonction de distribution radiale de sphères dures, évaluée à leur contact (Chapman W.G., 1990). L'expression utilisée pour la fonction de distribution radiale des sphères dures, est celle proposé par Carnahan N.F. et al (Carnahan N.F., 1969).

$$g^{seg}(d) = g^{hs}(d) = \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} \quad (I. 93)$$

b. PC-SAFT

L'équation PC-SAFT a été développée par Gross et Sadowski (Gross J., 2001), dans laquelle les molécules sont considérées comme des chaînes de segments sphériques avec une force attractive entre elles, le potentiel de paire pour le segment de chaîne est un potentiel à puits carré suggéré par Chen S.S. et al (Chen S.S., 1977).

L'étude détaillée du modèle PC-SAFT est présentée dans le chapitre II.

c. SAFT-VR

Dans le modèle SAFT-VR (variable Range), les interactions entre segments sont modélisées via un potentiel à puits-carré (**figure I.7**), dont la longueur est variable. Cette équation comprend un paramètre supplémentaire λ , caractérisant la portée des interactions attractives entre segments (Gil-Villegas A., 1997 ; Belkadi A., 2008).

L'énergie libre molaire d'Helmholtz pour le terme de dispersion est écrite sous la forme :

$$a^{disp} = \beta a_1 + \beta^2 a_2 \quad (I. 94)$$

Où a_1 et a_2 sont les deux termes de perturbation, associés au puits attractif avec $\beta = 1/k_B T$.

a_1 est le terme d'attraction moyenne (premier terme de perturbation). Il correspond à la moyenne de l'énergie du potentiel monomère – monomère, calculée pour une structure de type de sphères dures (Gil-Villegas A., 1997).

a_2 est un terme de fluctuation issu du développement au second ordre de perturbation. Il décrit les fluctuations de l'énergie attractive, due à l'action du puits attractif, sous l'effet de la compression du fluide.

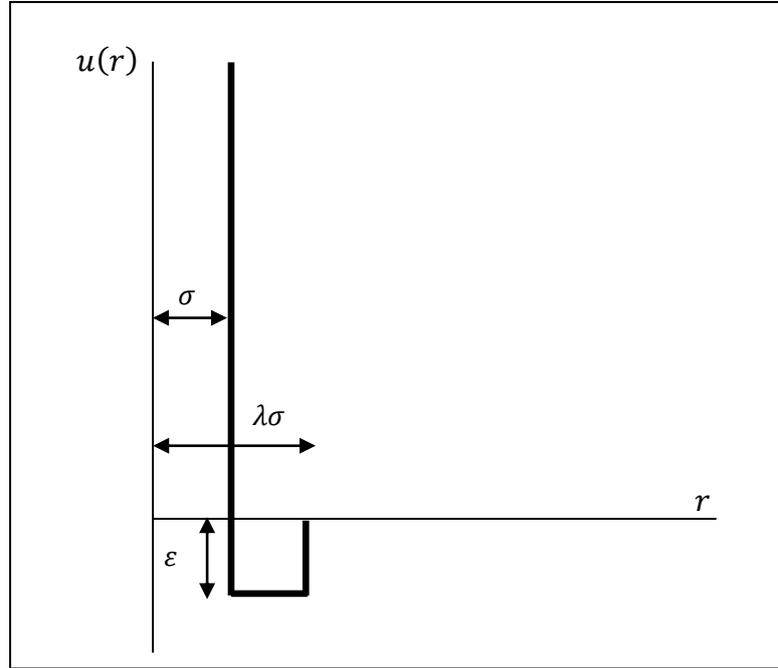


Figure I.7 Modèle de potentiel d'interaction de fluide à puits carré.

Gil-Villegas A. et al (Gil-Villegas A., 1997) ont proposé des expressions analytiques pour a_1 et a_2 pour des fluides à puits carré ; dont le facteur de portée λ est compris entre 1,1 et 1,8.

$$a_1 = a_1^{vdW} g^{hs}(1; \eta_{\text{eff}}) \quad (\text{I. 95})$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \varepsilon K^{hs} \eta \frac{\partial a_1^{sw}}{\partial \eta} \quad (\text{I. 96})$$

Où ε et λ sont respectivement, l'énergie et le paramètre de portée du puits attractif.

Le terme K^{hs} représente la compressibilité du fluide de sphères dures. Son expression est ici empruntée à Percus J.K. et al (Percus J.K., 1957). (Belkadi A., 2008) , (Wei Y. S., 2000).

Les auteurs ont introduit une densité réduite efficace η_{eff} permettant de calculer a_1 en fonction de la valeur de contact g^{hs} , soit $g^{hs}(1; \eta_{\text{eff}})$.

$$a_1^{vdW} = -4\eta\varepsilon(\lambda^3 - 1) \frac{1 - \eta_{\text{eff}}/2}{(1 - \eta_{\text{eff}})^3} \quad (\text{I. 97})$$

$$g^{hs}(1; \eta_{\text{eff}}) = \frac{1 - \eta_{\text{eff}}/2}{(1 - \eta_{\text{eff}})^3} \quad (\text{I. 98})$$

$$\eta_{\text{eff}} = c_1(\lambda)\eta + c_2(\lambda)\eta^2 + c_3(\lambda)\eta^3 \quad (\text{I. 99})$$

Les coefficients c_n , sont écrits sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.25855 & 1.50349 & 0.249434 \\ -0.66927 & 1.40049 & -0.827739 \\ 10.1576 & -15.0427 & 55.30827 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \end{pmatrix} \quad (\text{I. 100})$$

Gil-Villegas A., et al (Gil-Villegas A., 1997) ont démontré la précision de l'équation SAFT-VR dans la description des équilibres entre phases des molécules en chaines telles que les n-alcanes et n-perfluoroalcanes.

Galindo A. et al (Galindo A., 1998) ont fourni une analyse détaillée de l'équation SAFT-VR pour les mélanges avec des potentiels intermoléculaires non conformationnels, qui ont des interactions attractives de portées variables. Les résultats ont montré que l'équation SAFT-VR fournit une bonne représentation pour les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide des mélanges contenant des molécules à puits carré. (Wei Y. S., 2000)

d. Soft-SAFT

L'équation d'état Soft-SAFT est basée sur le potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones comme référence (**figure I.8**). La première version d'une équation basée sur un référence de Lennard –Jones, SAFT-LJ a été établie par Muller et Gubbins (Muller E.A., 1995) et Kraska et Gubbins (Kraska T., 1996). Soft-SAFT a

été ensuite proposée par Blas et Vega (Blas F.J., 1997) puis appliquée avec succès pour plusieurs types de mélanges. Le potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones ne fait pas que remplacer le terme de référence trouvé ; il intervient pour décrire les interactions entre les molécules dans plusieurs termes de l'équation SAFT.

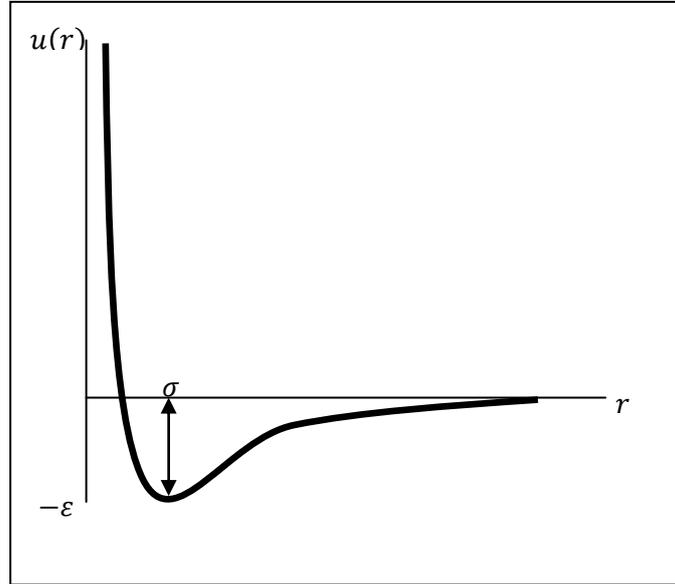


Figure I.8 Modèle de potentiel d'interaction de Lennard-Jones (Boublik T., 2000).

L'énergie libre d'Helmholtz molaire de la contribution du segment inclut à la fois la partie répulsive et attractive.

$$a^{monomère} = \varepsilon \left(\sum_{p=1}^8 \frac{a_p}{p} (\rho_c^{rf})^p + \sum_{p=1}^6 b_p G_p \right) \quad (\text{I. 101})$$

Où $\rho_c^{rf} = m\rho^{rf} = m\rho\sigma^3$ définit la densité des sphères de Lennard Jones. Les paramètres a_p , b_p , et G_p dépendent de la température et ont été régressés en utilisant les données de la simulation moléculaire (Johnson J.K., 1993).

Le terme de chaîne $a^{chaîne}$ prend en compte l'énergie de formation de chaîne à partir des segments de Lennard-Jones.

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln g^{LJ}(\sigma) \quad (\text{I. 102})$$

Où g^{LJ} est la fonction de distribution radiale d'un fluide de Lennard-Jones de sphères non associées. Régressée à partir des travaux de Johnson J.K., (Johnson J.K., 1993) elle dépend uniquement de la température et de la densité comme l'indique son expression :

$$g^{LJ}(\sigma) = 1 + \sum_{p=1}^5 \sum_{q=1}^5 a_{pq}(\rho_c) T^{1-q} \quad (I.103)$$

Où a_{pq} sont les constantes régressées à partir de données de simulation, ρ_c est la densité des sphères de Lennard-Jones, T est la température.

Dans le terme associatif, on utilise la fonction de distribution radiale g^{LJ} de Lennard-Jones. Cela signifie que les sites d'association sont incorporés dans le segment de référence, permettant ainsi un chevauchement des segments concernés par la formation d'une liaison entre deux sites associatifs. La figure suivante présente le placement des sites associatifs au sein de molécules dans ce cas.

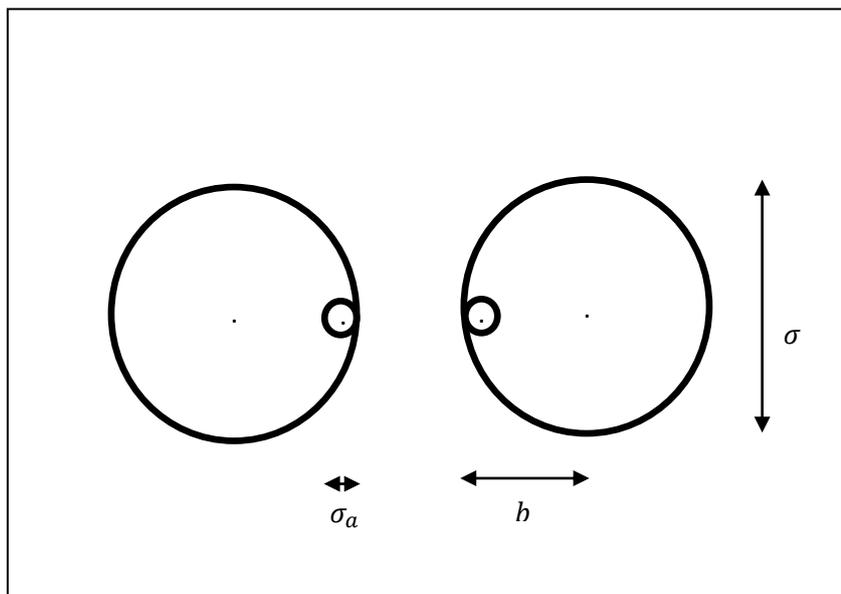


Figure I.8 Placement des sites associatifs dans l'équation soft-SAFT (Müller et Gubbins, 1995).

Dans ce cas, l'intensité de l'association se calcule de la façon suivante :

$$\Delta^{\alpha_i\beta_j} = 4\pi \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_{ij}^{\alpha\beta}}{k_B T}\right) - 1 \right] K^{\alpha_i\beta_j} I^{ij} \quad (\text{I.104})$$

Où I est une intégrale adimensionnelle définie par la relation suivante :

$$I^{ij} = \frac{1}{24b^2\sigma^3} \int_{2b-\sigma}^{2b+\sigma} g_{ref}^{LJ}(r) (\sigma_a + 2b - r)^2 (2\sigma_a - 2b + r) r dr \quad (\text{I.105})$$

Cette intégrale peut être évaluée numériquement en utilisant des valeurs précises de g_{ref} obtenues par simulation moléculaire. Les positions des sites sont définies par les relations suivantes pour définir les positions géométriques : $b = 0.4\sigma$, $\sigma_a = 0.4\sigma$. Cette géométrie a été précédemment testée dans les travaux de Johnson J.K. et al (Johnson J.K., 1992) ; Walsh G.M. et al (Walsh G.M., 1993) et Müller E.A. et al (Müller E.A., 1995) et donne de très bons résultats. (Belkadi A., 2008).

I.2.7.4. Le modèle Cubic Plus Association (CPA)

Le modèle CPA est largement décrit dans la littérature, y compris plusieurs études récentes et deux livres, alors que plusieurs publications récentes présentent des applications spécifiques liés au pétrole au gaz et à des produits chimiques. La version CPA par Kontogeorgis G.M. et al (Kontogeorgis G.M., 1996) est basé sur l'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK), tandis que d'autres chercheurs ont utilisé l'équation de Peng-Robinson (PR). (Kontogeorgis G M., 2010).

L'équation d'état Cubic Plus Association (CPA) de Kontogeorgis G.M. et al (Kontogeorgis G.M., 1996) est la synthèse d'une équation d'état cubique (SRK) et de la SAFT. Dans cette section, nous présenterons ce modèle.

I.2.7.4.1. Présentation du modèle

En terme de pression, CPA se présente de la façon suivante (Kontogeorgis G.M., 2000) :

$$P = P^{SRK} + P^{assoc} \quad (I.106)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} + \frac{RT}{V} \sum_i \rho_j \sum_{A_j} \left[\left(\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \right] \quad (I.107)$$

Cette dernière relation montre bien que la CPA résulte de la somme d'un terme physique et d'un terme associatif.

La partie physique relative aux interactions de van der Waals est décrite par l'équation d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong (SRK) détaillée dans le chapitre I section I.2.5.2, cependant, nous pourrions tout aussi bien utiliser une autre équation telle que l'équation d'état de Peng-Robinson. Ceci étant, afin de suivre la démarche de Kontogeorgis G.M., dans la partie physique l'équation SRK est conservée. Le terme associatif vient des travaux de Huang S.H. et al (Huang S.H., 1990) sur le modèle SAFT. (Yakoumis I.V., 1997).

L'élément clé dans le terme d'association est X^{A_i} , qui représente la fraction molaire de la molécule i non liée au site A.

$$X^{A_i} = \left(1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (I.108)$$

Où B_j indique la sommation sur tous les sites, et $\Delta^{A_i B_j}$ est la force d'association entre le site A sur la molécule i et le site B sur la molécule j ; $\Delta^{A_i B_j}$ est donné par :

$$\Delta^{A_i B_j} = g \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT} \right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (I.109)$$

Où g représente la fonction de distribution radiale, $\varepsilon^{A_i B_j}$ est l'énergie d'association, $\beta^{A_i B_j}$ est le volume d'association, et k la constante de Boltzmann. (Kontogeorgis G.M., 2004).

La fonction de distribution radiale utilise la base de Carnahan-Starling :

$$g = \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{1}{4} b\rho = \frac{b}{4V} \quad (\text{I.110})$$

Où η est la densité réduite et V le volume molaire.

La fonction de distribution radiale est complexe et d'un point de vue théorique, est correcte pour le modèle SAFT qui utilise le terme répulsif de sphère dure, mais devient fautive dans le cadre de la CPA ; celle-ci étant basée sur un terme répulsif de van der Waals (le covolume). Ainsi, une nouvelle fonction de distribution radiale simplifiée est proposée par Elliott J.R. et al (Elliott J.R., 1990) et appliqué à l'équation CPA par Kontogeorgis G.M. et al (Kontogeorgis G.M., 1999) :

$$g(\eta) = \frac{1}{1 - 1,9\eta} \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{b}{4V} \quad (\text{I.111})$$

La nouvelle expression de la fonction de distribution radiale est plus simple et plus rapide en termes du temps de calculs. Celle-ci est donc adoptée pour toutes les modélisations effectuées avec CPA. L'équation CPA avec l'expression (I.111) est dénoté sCPA (simplified CPA).

Le paramètre d'énergie a de l'équation d'état cubique (SRK) est donné par une dépendance de température de type Soave G. (Soave G., 1972) :

$$a = a_0 [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{I.112})$$

Où T_r est la température réduite ($T_r = T/T_c$, T_c étant la température critique). Les constantes a_0 et c_1 sont des paramètres ajustables. (Kontogeorgis G.M., 2000 et de Hemptinne J.C., 2006).

I.2.7.4.2. Extension aux mélanges

➤ *Le terme physique*

Quand l'équation d'état CPA est utilisée aux mélanges, il est nécessaire d'appliquer les règles de mélange et de combinaison de van der Waals « one-fluid » aux paramètres d'énergie et de covolume du terme physique (SRK) :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{avec} \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{I.113})$$

Où k_{ij} étant le paramètre d'interaction binaire.

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{I.114})$$

Quand le système se compose seulement de composés non-associés, l'équation CPA se réduit à l'équation de SRK.

Pour les mélanges binaires avec des composés auto-associés et non-associés, le paramètre d'interaction binaire est le seul paramètre ajustable. (Oliveira M.B., 2009 et Kontogeorgis G.M., 2008)

➤ ***Le terme d'association (mélanges d'association-croisé)***

Pour les composés avec des associations-croisées (association entre différentes molécules), les règles de combinaison pour l'énergie et le volume d'association sont également requises.

Une description détaillée des règles de combinaison proposées pour des mélanges de deux composés associés est présentée par Derawi S.O. et al (Derawi S.O., 2003).

Nous employons ici les deux règles de combinaisons « CR-1 » et « Elliott » les plus réussies dans les applications. (Breil M.P., 2011).

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} \varepsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (\text{I.115})$$

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \quad (\text{I.116})$$

Où $\varepsilon^{A_i B_i}$ est l'énergie d'association entre le site A d'une molécule i et le site B d'une autre molécule i, même chose pour $\varepsilon^{A_j B_j}$ (molécule de type j), et $\beta^{A_i B_i}$ est le

volume d'association entre le site A d'une molécule i et le site B d'une autre molécule i, même chose pour β^{AjBj} (molécule de type j)

Et la règle d'Elliott :

$$\Delta^{A_i B_j} = \sqrt{\Delta^{A_i B_i} \Delta^{A_j B_j}} \quad (I.117)$$

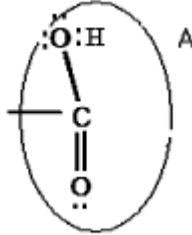
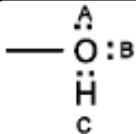
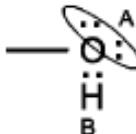
L'équation CPA possède cinq paramètres pour les composés associés, trois pour la partie physique (SRK), et deux dans la partie d'association.

Les paramètres de CPA sont estimés à partir des données de pression de vapeur et densité liquide. (Kontogeorgis G.M., 2006)

I.2.7.4.3. Les arrangements d'association

L'arrangement d'association est lié au nombre et au type de sites d'association pour les composés associés.

Il y a plusieurs arrangements classifiés par Huang et Radosz, comme le montre le tableau (II.2) : (Kontogeorgis G.M., 2006)

Espèces	Formule chimique	Type	Fractions des sites
Acide		1A	$X_1 = X^A$
Alcool		3B	$X^A = X^B ;$ $X^C = 2X^A - 1$
		2B	$X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B$

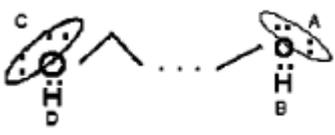
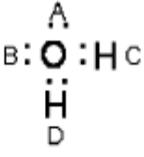
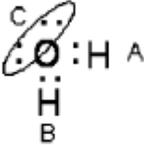
Glycol		4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
Eau		4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$

Tableau II.2 Les arrangements d'association dans les fluides associés (Huang S.H., 1990).

- L'arrangement « 1A » est appliqué aux acides et suppose que les groupes acides travaillent comme tache de colle capable de se coller avec un seul électron d'un atome d'hydrogène.
- Les arrangements 2B ou 3B sont appliqués aux alcools et supposent que la liaison hydrogène se produit entre l'hydroxyle d'hydrogène et les seules paires d'électrons de l'atome d'oxygène d'une autre molécule d'alcool.
- L'arrangement 4C est employé pour les substances fortement liées par l'hydrogène, comme le glycol et l'eau, et suppose que la liaison hydrogène se produit entre les deux atomes d'hydrogène d'une part et les deux seules paires d'électrons dans l'oxygène d'une autre molécule d'autre part.

Chapitre II

Le modèle PC-SAFT

*D*ans cette partie, nous traitons d'abord les phénomènes d'association par liaison hydrogène. Par la suite, pour les propriétés thermodynamiques des molécules nous présentons la théorie d'association de Wertheim, ainsi que le modèle PC-SAFT.

Différentes équations d'état ont été présentées dans le premier chapitre, et il a été montré que les équations d'état cubique ne tiennent compte que des interactions de type van der Waals, donc elles sont incapables de décrire de manière satisfaisante les fluides associés.

Dans ce chapitre, nous traitons les phénomènes d'associations par liaison hydrogène puis, nous présentons en détail l'équation Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) que nous utilisons pour la détermination des diagrammes de phases des systèmes binaires. Cette équation est une des nombreuses modifications de l'équation SAFT que nous avons précédemment présentées dans le chapitre I.

II.1. La liaison hydrogène

On peut qualifier les fluides associatifs comme étant les fluides ayant une capacité à former des liaisons hydrogènes.

En général, la liaison hydrogène est une interaction attractive dirigée entre l'hydrogène déficient en électrons et une région de forte densité électronique.

Le plus souvent, une liaison hydrogène est de type $X - H \cdots Y$, où X et Y sont des éléments électronégatifs et Y possède un ou plusieurs paires d'électrons libres. Dans la plupart des cas, X et Y sont des atomes de F, O et N. (Yong H., 2004).

L'importance de la liaison hydrogène est évidente, elle est par exemple responsable de la structure et des propriétés de l'eau, un composé essentiel pour la vie, qui apparaît lorsqu'un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau peut se lier à un atome d'oxygène d'une autre molécule d'eau, comme le montre la figure II.1 : (Perfetti E., 2006)

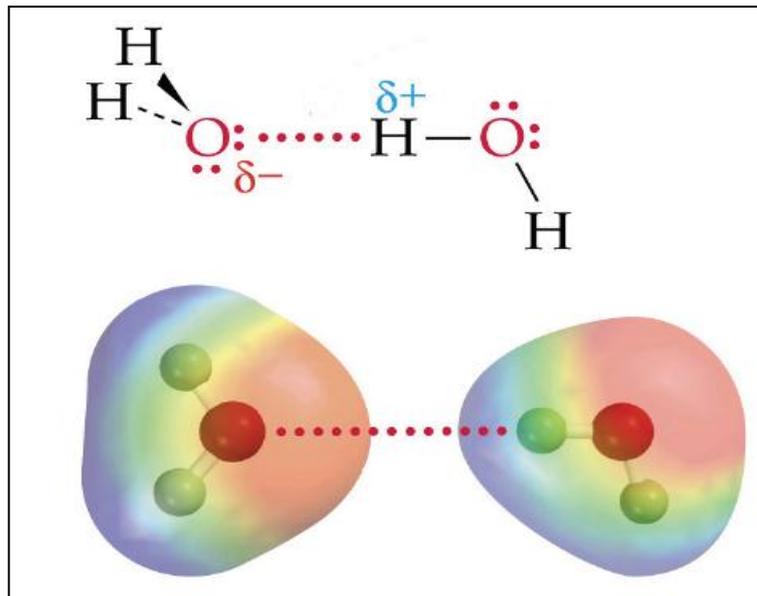


Figure II.1 La liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.

Les liaisons hydrogène sont généralement beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes ou d'autres liaisons polaires, mais beaucoup plus fortes que l'interaction de van der Waals, comme le montre le tableau II.1 : (Belkadi A., 2008)

Type de liaison	Energie d'interaction (kJ/mol)
<i>Fluides simples (forces de vdW)</i>	
Ne...Ne	0,14
Ar...Ar	0,50
<i>Fluides associatifs (Liaison Hydrogène)</i>	
NH ₃ ...NH ₃	15,90
H ₂ O...H ₂ O	22,3
<i>Liaisons chimiques</i>	
C-C	347
C-H	414

Tableau II.1 Valeurs de différentes énergies de liaison (Müller E.A., 2000).

II.2. Modélisation de l'association

Un certain nombre de méthodes théoriques ont été utilisées pour comprendre le comportement des fluides associatifs.

Les modèles qui permettent de tenir compte de la liaison hydrogène peuvent être divisés en trois catégories : (Yakoumis I.V., 1997)

- La théorie chimique : qui est basée sur la formation de nouvelles espèces (oligomères). La distribution d'oligomères dépend de la densité, de la température, de la composition du système et de la force d'association. Elle est introduite par une constante d'équilibre chimique. (Heidemann R.A., 1976 ; Wenzel H., 1990 ; Ikonomou G.D., 1988 ; Suresh S.J., 1991; Anderko A., (1989, 1992)).

- La théorie quasichimique ou de réseau « lattice theory » : introduit des interactions spécifiques entre les sites adjacents pour représenter les liaisons associatives (Panayiotou C., 1991).

- La théorie de perturbation : basé sur la mécanique statistique. La fonction de partition exprime les interactions entre molécules, permettant ainsi l'estimation de l'énergie libre du système. (Chapman W.G., 1990; Huang S.H., 1990, 1991; Campell S.W., 1994 ; Suresh S.J., 1992; Fu Y.H., 1995).

❖ La théorie de Wertheim (1984)

Wertheim (1984) a traité le problème d'association par la méthode de perturbation en utilisant un potentiel d'interaction. (Belkadi A., 2008).

La théorie de Wertheim est basée sur l'expansion de clusters en fonction du nombre total d'espèces dans le fluide (monomère, dimères,..., oligomères) et de

leur densité de monomère. Le développement de Wertheim suit la théorie de perturbation de premier ordre (TPT1) et relie le changement de l'énergie résiduelle d'Helmholtz « a » du au phénomène d'association des monomères.

Wertheim a d'abord présenté son développement pour des sphères dures avec un seul site attractif (1984 a). Il a ensuite utilisé sa théorie pour des systèmes à plusieurs sites d'association par molécule (1984 b, 1986 a, 1986 b). Chapman W.G., 1986 ont généralisé la théorie de Wertheim pour les mélanges binaires.

La théorie de Wertheim repose sur l'hypothèse principale qu'une liaison unique est permise pour chaque site associatif, cela implique que :

- ✚ Deux sites associés A et B chacun de molécule différente (Figure II.2, a) empêchent un troisième site C d'une autre molécule k de s'associer dans l'un des deux sites occupés.
- ✚ Deux sites de la même molécule j ne peuvent pas se lier en même temps à un site d'une autre molécule i (Figure II.2, b).
- ✚ La double association entre deux molécules i et j n'est pas permise pour des raisons d'encombrement (Figure II.2, c).
- ✚ La fraction des molécules associées en un site est indépendante des autres sites se trouvant sur la même molécule.
- ✚ Les propriétés du fluide sont indépendantes de l'angle formé par les liaisons d'association entre sites.

La figure suivante présente l'interprétation schématique de ces limitations :

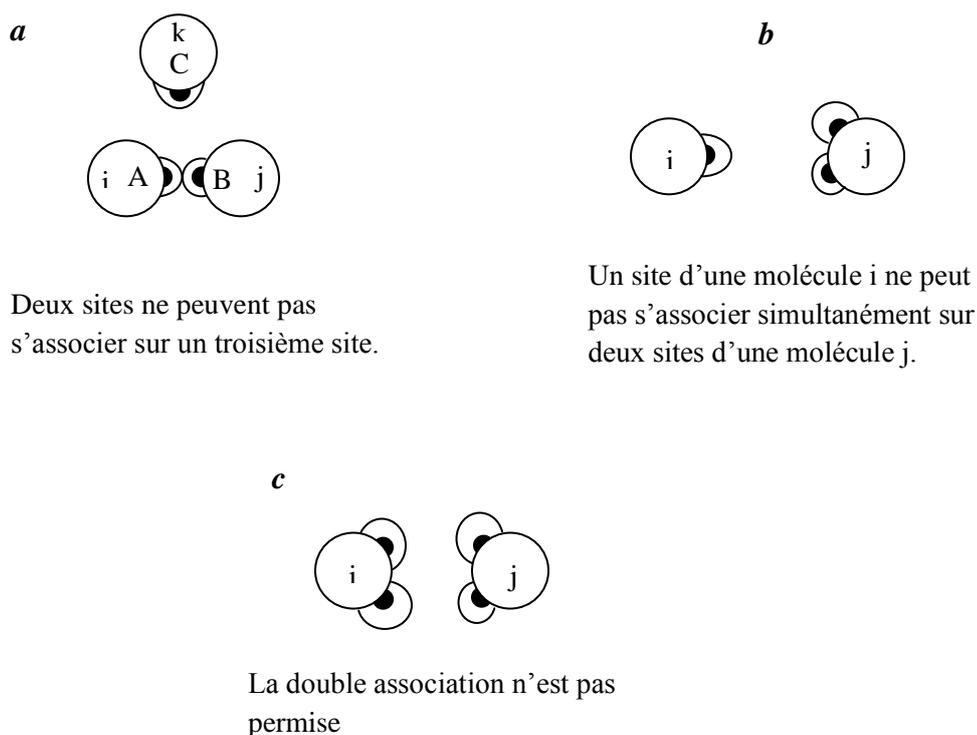


Figure II.2 Approximations dans la théorie de Wertheim.

II.3. Le modèle perturbed chain-SAFT (PC-SAFT)

Dans ce travail, l'équation d'état PC-SAFT a été choisie parmi les équations d'état qui ont été développés pour les systèmes polymères.

L'équation PC-SAFT a été développée par Gross et Sadowski (2001) qui ont dérivé l'expression de dispersion pour les molécules en chaîne par l'application de la théorie de perturbation de Barker-Henderson (1967) et l'ajustement des constantes appropriées du modèles sur les propriétés des n-alcanes.

L'équation d'état développée, utilise donc le même terme de chaîne et d'association que l'équation SAFT car le fluide de chaînes dures est conservé comme référence pour la théorie de perturbation.

II.3.1. Le modèle moléculaire

Dans l'équation d'état PC-SAFT, les molécules sont considérées comme des chaînes formées de segments sphériques, avec une force attractive entre elles. Le potentiel de paire pour le segment de la chaîne est donné par l'expression du potentiel à puits carré suggérée par Chen et Kreglewski (1977) décrit dans la figure II.3. (Gross J., 2001).

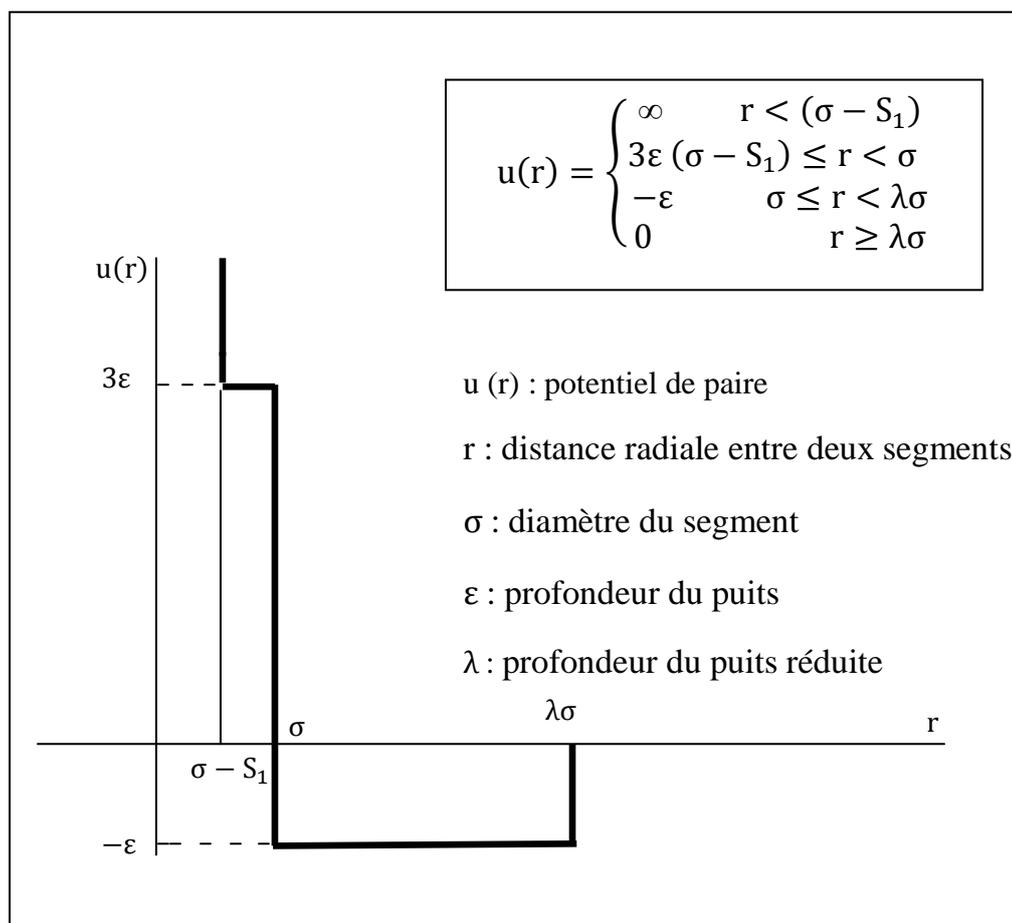


Figure II.3 Potentiel proposé par Chen et Kreglewski (1977).

II.3.2. Description du modèle

Dans la théorie de perturbation de Barker et Henderson (1967), un fluide de référence avec une répulsion dure et un diamètre de segment dépendant de la température $d(T)$ peut être utilisé pour décrire la répulsion soft des molécules, où :

$$d(T) = \int_0^{\sigma} \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (\text{II. 1})$$

L'équation d'état complète est donnée comme la somme des contributions de chaîne dure de l'anglais hard Chain (hc), de perturbation qui tient compte des interactions attractives (disp) et d'association (assoc) (figure II.4).

En terme de l'énergie résiduelle d'Helmholtz, cette équation est donnée par :

$$\tilde{a} \equiv \frac{A}{NkT} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (\text{II. 2})$$

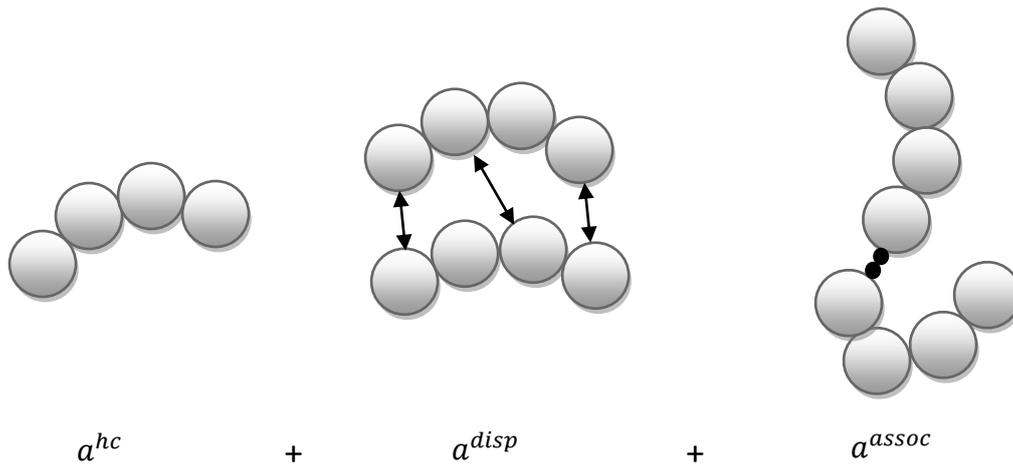


Figure II.4 Les contributions de l'énergie résiduelle d'Helmholtz.

Les différentes contributions de l'équation PC-SAFT sont présentées dans ce qui suit :

➤ **La contribution de chaine dure**

En se basant sur la théorie de perturbation thermodynamique du premier ordre (TPT1) de Wertheim M.S., (1984a et b, 1986a et b), Chapman W.G., (1988, 1990) ont développé une équation d'état pour les chaines de sphères dures homonucléaires composées de m segments donnée par :

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} + \tilde{a}^{chaine} \quad (\text{II. 3})$$

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (\text{II. 4})$$

Où \tilde{a}^{hs} est l'énergie d'Helmholtz pour les segments de sphères dure, x_i est la fraction molaire de la chaine du composé i , m_i est le nombre de segments dans la chaine, g_{ii}^{hs} la fonction de distribution radiale pour les segments du composé i dans un système de sphères dures, et σ_{ii} c'est le diamètre de segments du composé i .

Où le nombre de segments moyen dans le mélange est définit par :

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (\text{II. 5})$$

L'énergie d'Helmholtz pour les segments de sphères dure \tilde{a}^{hs} est donnée par :

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (\text{II. 6})$$

Et la fonction de distribution radiale pour le fluide de sphère dure est :

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (\text{II. 7})$$

Où ζ_n sont les fractions de volume partiel données par la relation suivante :

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (\text{II. 8})$$

Où ρ est la densité de nombre totale des molécules.

Le diamètre de segment dépendant de la température est défini par :

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp \left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (\text{II. 9})$$

Où σ_i c'est le diamètre de segment dépendant de la température et ε_i/k la profondeur du potentiel.

➤ **La contribution de dispersion**

La théorie de perturbation de Barker et Henderson peut être utilisée pour calculer la partie attractive des interactions. C'est une théorie de second ordre, où l'énergie résiduelle libre d'Helmholtz est donnée comme suit : (Gross J., 2001)

$$\tilde{a}^{disp} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2 \quad (\text{II. 10})$$

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (\text{II. 11})$$

Avec

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} \quad (\text{II. 12})$$

$$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad (\text{II. 13})$$

Les abréviations suivantes sont données comme suit :

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{II. 14})$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{II. 15})$$

Les règles de combinaison conventionnelles de Berthelot-Lorentz sont employées pour déterminer les paramètres pour une paire de segments :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (\text{II. 16})$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II. 17})$$

Les séries I_1 et I_2 dépendent uniquement de la densité et le nombre du segment :

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{II. 18})$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{II. 19})$$

Où les coefficients a_i et b_i dépendant du nombre de segment sont donnés par :

$$a_i(\bar{m}) = a_{0,i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1,i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2,i} \quad (\text{II. 20})$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0,i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1,i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2,i} \quad (\text{II. 21})$$

Les constantes $a_{0,i}$, $a_{1,i}$, $a_{2,i}$, $b_{0,i}$, $b_{1,i}$, $b_{2,i}$ sont données dans les travaux de Gross et Sadowski (2001).

➤ *La contribution d'association*

L'expression de la contribution des interactions dues à l'association a été proposée par Chapman W.G., 1990 et Huang S.H., 1991. Dans ce cas, l'énergie d'Helmholtz pour le terme d'association est donnée par :

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \sum_{A_i} \left(\ln X_{A_i} - \frac{X_{A_i}}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II. 22})$$

Ou X_{A_i} est la fraction des molécules i qui ne sont pas liées au site d'association A, définit par :

$$X_{A_i} = \left(1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j}^{n \text{ site}} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (\text{II. 23})$$

Avec

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{hs}(d_{ij}) K^{A_i B_j} \sigma_{ij}^3 \left(\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right) \quad (\text{II. 24})$$

Où $\varepsilon^{A_i B_j}/k$ et $K^{A_i B_j}$, sont l'énergie et le volume d'association effectif respectivement. Pour ces paramètres d'association croisés, des règles simples ont été suggérées par Wolbach J.P., 1998, tel que :

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad (\text{II. 25})$$

$$K^{A_i B_j} = \sqrt{K^{A_i B_i} K^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{1/2 (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (\text{II. 26})$$

Ce sont ces règles qui sont utilisées dans le cas de l'équation PC-SAFT. Un seul paramètre d'interaction binaire k_{ij} est utilisé pour la correction du terme dispersif.

Cinq paramètres doivent être ajustés pour un composé associé quelconque i :

- Le nombre du segment m_i
- Le paramètre de l'énergie du segment ε_i/k
- L'énergie d'association $\varepsilon^{A_i B_i}/k$
- Le volume d'association effectif $K^{A_i B_i}$
- Le diamètre du segment σ_i

Des données relatives à ces paramètres sont disponibles pour des alcools, des amines, l'acide acétique et l'eau sont disponibles dans les travaux de Gross J., 2002.

II.3.3. Les paramètres de composés purs pour les polymères

La méthode commune pour la déterminer les paramètres des composés purs, est d'ajuster les données de pressions de vapeur et de la densité liquide. Ceci n'est pas possible pour les polymères, puisque seules les données de densité liquide sont disponibles.

Toutefois, les paramètres de polymères obtenus à partir des données de la densité liquide conduisent souvent à des résultats insatisfaisants dans la description du comportement de phase des mélanges de polymères. La raison pour cela, est la faible sensibilité du paramètre d'énergie de l'équation d'état vers les densités liquides.

L'approche possible est d'ajuster simultanément les densités de polymère et la courbe de nuage de points d'un seul polymère-solvant, pour identifier les paramètres des composés purs de polymères et le paramètre binaire k_{ij} pour le système particulier polymère-solvant. (Tumakaka F., 2002).

II.4. Extension de PC-SAFT aux copolymères

Le comportement de phases des copolymères est influencé par la nature des différents monomères.

La version originale du modèle PC-SAFT (Gross J., 2001) considère la molécule comme une chaîne de segments identiques. L'extension de ce modèle aux systèmes copolymères nécessite de tenir compte de différents types de segments. Donc l'équation résultante est référée comme copolymère PC-SAFT.

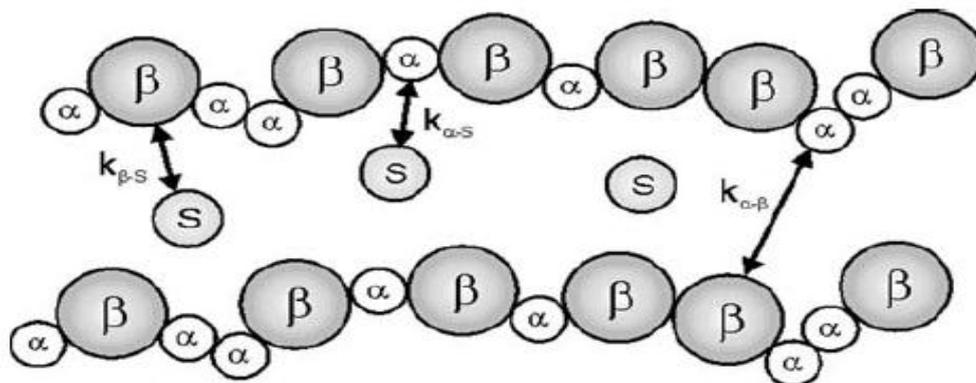


Figure II.5 Modèle moléculaire pour le copolymère de type poly (α -co- β).

La modélisation d'un mélange copolymère-solvant exige les paramètres appropriés de composés purs des segments homopolymère et du solvant respectivement.

Pour un copolymère de type poly (α -co- β) (**figure II.5**), composé des segments α et β en interaction avec un solvant S, il existe trois types d'interactions : α - β , α -S, et β -S, qui sont considérés par trois paramètres d'interactions binaires.

Les paramètres d'interactions binaires des systèmes homopolymère-solvant ($k_{\alpha-S}$, $k_{\beta-S}$) peuvent être déterminés depuis l'ajustement des données d'équilibre de phase des systèmes respectifs homopolymères-solvant.

Pour décrire le système de copolymère, un paramètre d'interaction binaire est nécessaire, peut être ajusté aux données binaires de copolymère, qui explique les interactions dispersives entre les différents segments homopolymères ($k_{\alpha-\beta}$) dans la solution de copolymère. (Sadowski G., 2011).

II.5. Influence de polydispersité

En général, tous les polymères sont supposés et modélisés comme étant monodisperses. Néanmoins, les polymères ont toujours une certaine polydispersité qui est généralement décrite par le rapport de la distribution moléculaire moyenne en poids (M_w) et moyenne en nombre (M_n). L'influence du poids moléculaire dans l'équilibre liquide-vapeur de système polymère-solvant est faible. Ce dernier ne

participe pas à la séparation de la phase liquide et vapeur, et généralement n'est pas pris en considération dans la modélisation. (Sadowski G., 2011).

II.6. Extension de PC-SAFT aux polyélectrolytes

Le modèle PC-SAFT a également été étendu aux solutions de polyélectrolytes par l'ajout des termes spécifiques dans l'expression de l'énergie libre afin de représenter les interactions électrostatiques liées à la présence d'espèces portant des charges. Pour cette raison, les systèmes polyélectrolytes sont généralement plus complexes que les systèmes de type polymères neutres.

Cameretti et al., (Cameretti L.F., 2005) ont récemment étendu le modèle PC-SAFT aux électrolytes (ePC-SAFT). (Naeem S., 2010).

$$\tilde{a} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} + \tilde{a}^{ion} \quad (\text{II. 27})$$

Le modèle résultant par l'extension du modèle ePC-SAFT aux systèmes polyélectrolytes est le PC-SAFT. La condensation des contreions est considérée par l'utilisation de la théorie de Manning 1969, pour déterminer le nombre effectif de contreions dans la chaîne du polymère chargé.

Pour déterminer la contribution de l'énergie résiduelle \tilde{a}^{ion} d'Helmholtz pour le polyélectrolyte en solution, le terme de Debye-Hückel pour les contreions libres et pour les segments chargés de la chaîne de polymère est utilisé. (Naeem S., 2011).

Comme conclusion à ce chapitre, l'équation PC-SAFT développée par Gross et Sadowski (2001), est entièrement dérivée de la théorie de perturbation.

Dans l'équation proposée (PC-SAFT), les molécules sont considérées comme des chaînes formées de segments sphériques. Son expression mathématique résulte de la somme des différentes interactions entre les molécules.

Nous utilisons cette équation (PC-SAFT) pour le calcul de l'équilibre liquide-vapeur des systèmes binaire considérés dans le chapitre suivant (Chapitre III).

Chapitre III

Application des équations PC-SAFT et CPA aux équilibres liquide-vapeur

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la modélisation des équilibres liquide-vapeur obtenus d'une part, à travers l'application des équations PC-SAFT et CPA aux équilibres binaires des systèmes simples et d'autre part, par l'utilisation de l'équation PC-SAFT pour les systèmes polymère-solvant.

Les résultats de modélisation obtenus à partir des équations d'état sont comparés avec les données expérimentales disponibles dans la littérature. Pour la majorité des systèmes polymère-solvant nous avons comparés les prédictions de l'équation PC-SAFT avec les corrélations qui ont été obtenus par d'autres auteurs à l'aide de plusieurs équations d'état et modèles.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de modélisation, d'une part des équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires simples, obtenus par les équations PC-SAFT et CPA, et d'autre part des systèmes polymères-solvant, obtenus à l'aide de l'équation d'état PC-SAFT.

Pour estimer les conditions d'équilibre entre phases, on peut procéder à deux types de calculs (BelabbaciA., 2004) :

- *Calcul éclair « flash »* : dans ce cas, la température et la pression sont données. Le calcul se fera pour les compositions des deux phases (équilibre diphasique) ou des trois phases (équilibre triphasique).
- *Calcul du point de bulle ou du point rosée* : dans ce cas, la température et la composition d'une phase sont données. On calcule alors la pression d'équilibre et la composition de l'autre phase.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons effectué, pour tous les systèmes, le calcul éclair puisqu'il permet de restituer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur binaires pour tout l'intervalle de composition.

En fonction des données disponibles, nous avons considéré soit des isothermes $P(x, y)$, soit des isobares $T(x, y)$.

Le paramètre d'interaction binaire du modèle PC-SAFT pour les mélanges binaires polymère-solvant est optimisé pour chaque température à partir des données expérimentales. Ce dernier est donc une fonction de la température. Il peut être positif ou négatif et sa valeur absolue est généralement nettement plus petite que l'unité.

Nous avons constaté que les valeurs de paramètre d'interaction binaire « k_{ij} » sont relativement faibles. Ce qui met en évidence la grande faculté prédictive de l'équation PC-SAFT pour les mélanges polymère-solvant, ainsi pour les composés associés.

Dans un premier temps, nous utilisons les modèles CPA et PC-SAFT pour le calcul de l'équilibre liquide-vapeur des systèmes simples.

III.1. Application des équations PC-SAFT et CPA aux équilibres liquide-vapeur des systèmes simples

Sur la base des modèles thermodynamiques présentés dans le chapitre I (CPA) et dans le chapitre II (PC-SAFT), les résultats du calcul des équilibres liquide-vapeur pour les systèmes simples en comparaison avec les résultats expérimentaux tirés de la littérature sont représentés dans les figures III (1 à 6).

Les systèmes que nous avons choisi sont les suivants : alcool-alcane, alcool-alcool, les systèmes polaires, et les systèmes aqueux. Les résultats des calculs de PC-SAFT et CPA sont représentés par des lignes continues et discontinues respectivement, les symboles représentent les données expérimentales.

III.1.1. Les systèmes alcool-alcane

La **figure III.1** représente les résultats des équilibres isothermes obtenus pour le système *Méthanol + n-Pentane*, et isobares pour le système *Ethanol + n-Hexane*.

Nous avons constaté que généralement les deux équations PC-SAFT et CPA s'approchent le mieux des données expérimentales. L'utilisation d'une faible valeur du paramètre d'interaction binaire k_{ij} a été suffisante pour atteindre une bonne concordance qualitative et quantitative. De plus, nous remarquons que les modèles PC-SAFT et CPA sont capables de décrire le comportement azéotropique (apparition d'azéotrope à pression maximale pour le *Méthanol + n-Pentane*, et d'un azéotrope à température minimale pour l'*Ethanol + n-Hexane*). Notons que lorsque les interactions intermoléculaires sont fortes, la non idéalité se caractérise par l'apparition d'un azéotrope.

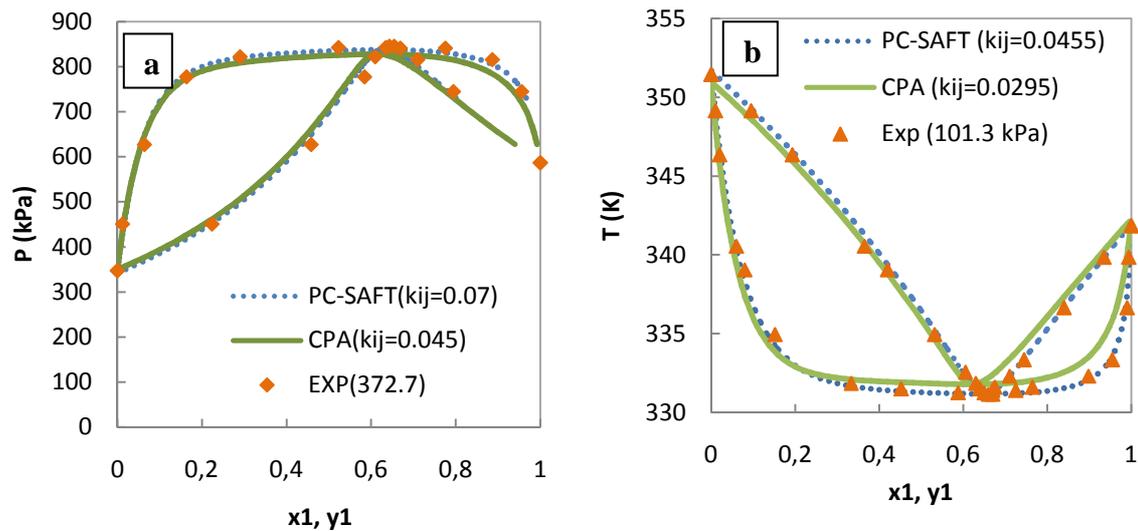


Figure III.1 : Equilibre liquide-vapeur du système Méthanol + n-Pentane (figure a), données expérimentales (Wilsak R.D., 1987) et Ethanol + n-Hexane (figure b), données expérimentales (Sinor J.E., 1960).

Dans la **figure III.2**, On observe un comportement idéal pour le système *1-Butanol* + *n-Hexane*. En effet, les deux molécules ont des tailles relativement voisines à l'inverse des systèmes précédents (**figure III.1**), ou une dissymétrie de taille est observée donnant lieu à un comportement non idéal.

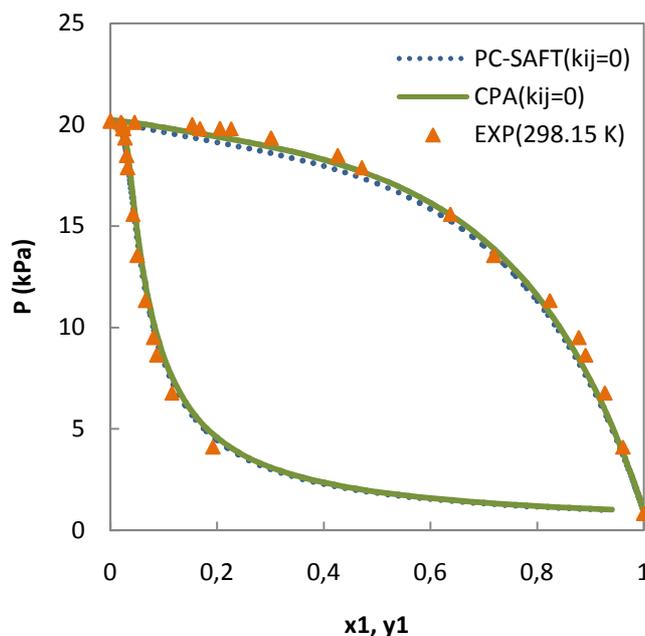


Figure III.2: Equilibre liquide-vapeur du système 1-Butanol + n-Hexane. Données expérimentales (Rodriguez V., 1993).

III.1.2. Les systèmes alcool-alcool

Les **figures III.3.a** et **III.3.b** représentent les diagrammes de phases des systèmes binaires *Méthanol + 1-Octanol* et *éthanol + 1-Octanol* respectivement.

Le modèle PC-SAFT fournit une très bonne corrélation avec les données expérimentales pour les deux systèmes, avec une faible valeur du paramètre d'interaction binaire, ce qui met en évidence la grande faculté prédictive de cette équation pour les mélanges alcooliques (grande association entre les molécules d'alcools).

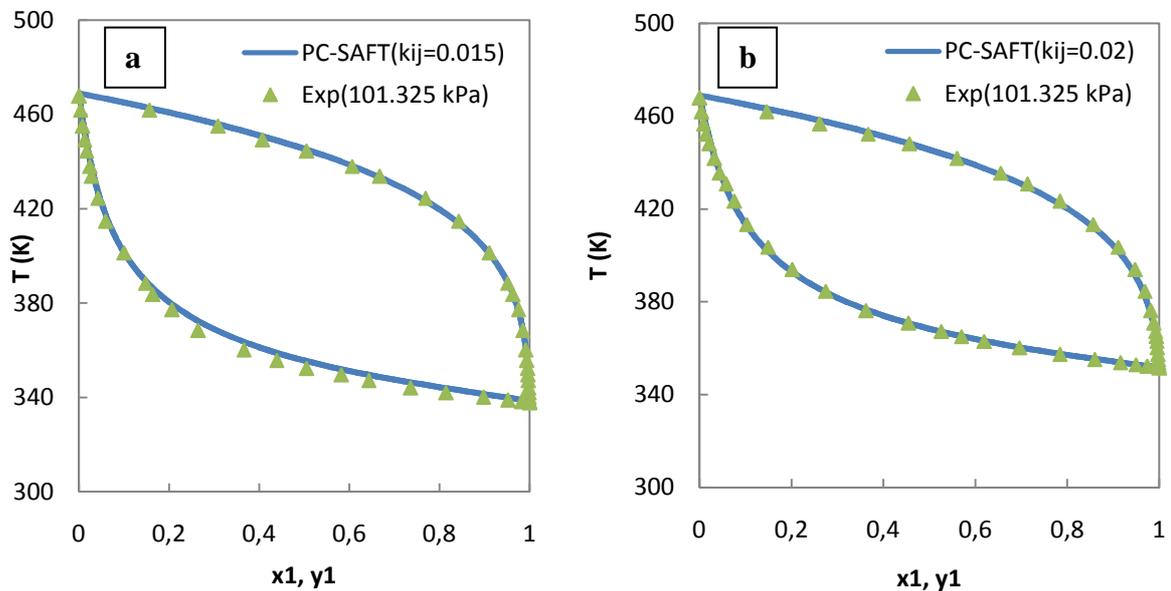


Figure III.3: Equilibre liquide-vapeur du système Méthanol + 1-Octanol (figure a), données expérimentales (ArceA., 1995) et éthanol + 1-Octanol (figure b), données expérimentales (ArceA., 1995).

Notons que les corrélations avec l'équation d'état CPA n'ont pas été possible pour ces deux systèmes. Les données de ces deux systèmes n'ont pas encore été incorporées au programme de calcul.

III.1.3. Les systèmes polaires

Sur la **figure III.4**, nous présentons le calcul isobare du système polaire formé d'*acétone* et *chloroforme*. Nous remarquons que le modèle PC-SAFT fournit un

meilleur résultat pour ce mélange polaire, avec une faible valeur du paramètre d'interaction binaire k_{ij} par rapport à celui de CPA. Donc l'équation PC-SAFT est capable de mieux décrire le comportement des composés polaires.

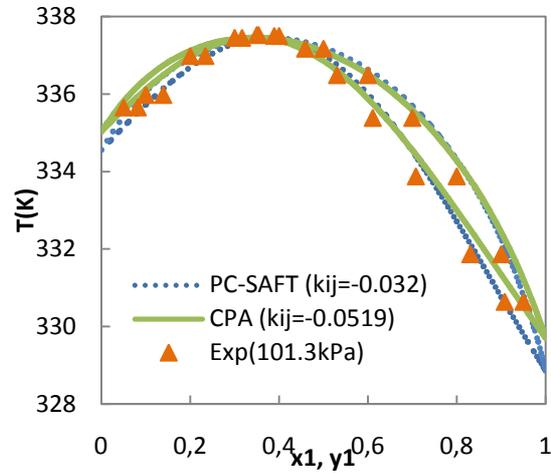


Figure III.4 : Equilibre liquide-vapeur du système Acétone + Chloroforme, données expérimentales (Kojima K., 1968).

III.1.4. Les systèmes aqueux

La **figure III.5**, représente les binaires *Ethanol + Eau* et *Méthanol + Eau*. Les résultats obtenus sont en accord avec les données expérimentales. De plus, les paramètres d'interactions binaires déduits sont relativement faibles pour l'équation PC-SAFT comparés à ceux obtenus par CPA, ce qui montre la capacité de l'équation PC-SAFT à représenter l'interaction associative due à la présence de la liaison hydrogène (forte) entre les molécules des deux systèmes.

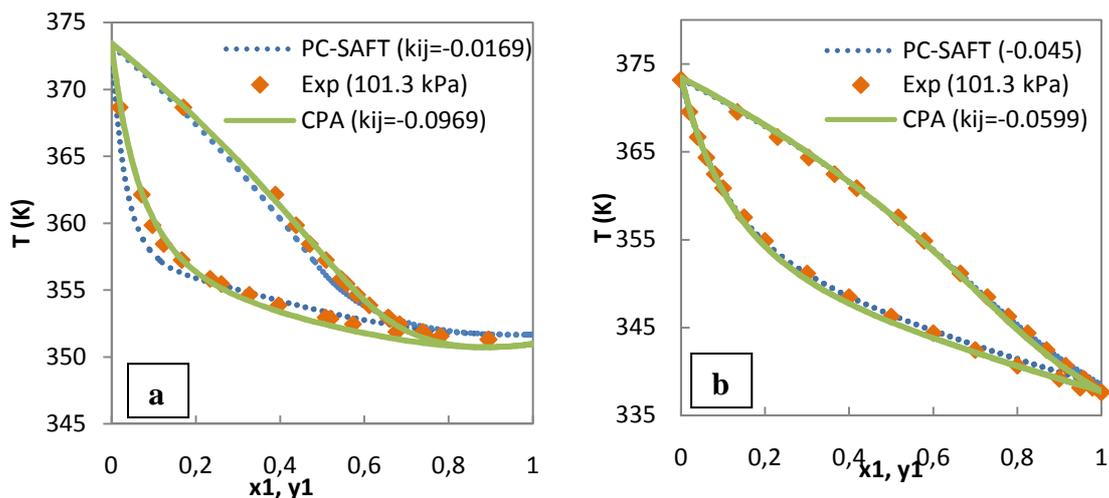


Figure III.5 : Equilibre liquide-vapeur du système Ethanol + Eau (figure a), données expérimentales (Carey J.S., 1932) et Méthanol + Eau (figure b), données expérimentales (Dunlop M. S., 1948).

Dans la **figure III.6**, pour le système *Eau + Acide acétique*, nous constatons que les deux équations PC-SAFT et CPA sont extrêmement précises. Une forte interaction associative existe entre l'eau et l'acide acétique par suite de la présence de la liaison hydrogène.

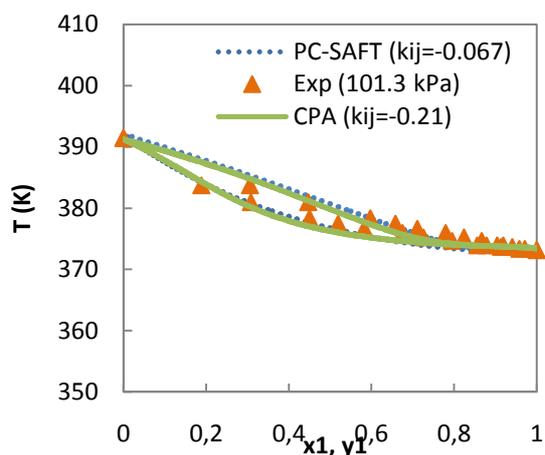


Figure III.6 : Equilibre liquide-vapeur du système Eau + Acide acétique. Données expérimentales (Brusset, 1968)

Les bons résultats obtenus montrent que PC-SAFT, de part sa capacité de tenir compte de différentes interactions en particulier l'interaction associative, semble être aussi un modèle adapté aux mélanges binaires aqueux.

III.2. Application de l'équation PC-SAFT équilibres liquide-vapeur des systèmes polymère-solvant

Dans cette seconde partie, nous utilisons l'équation PC-SAFT pour la corrélation de l'équilibre liquide-vapeur des solutions de polymères. Nous avons étudié un large nombre de systèmes incluant cinq polymères « *Polystyrène (PS)*, *Acétate de Polyvinyl (PVAc)*, *Polypropylène (PP)*, *Polyisobutylène (PIB)*, *Polyéthylène basse densité (LDPE)* » à différents poids moléculaires allant de 45000 à 290000 et une large variété de solvants.

III.2.1. Les systèmes binaires en présence de polystyrène (PS)

Le premier polymère considéré est le polystyrène (PS). Les équilibres liquide-vapeur de ce dernier avec l'Acétone, le Chloroforme, le Benzène, l'Hexane, et le Méthyle-éthyle-cétone sont modélisés par l'équation PC-SAFT comme le montre les **figures III (7 à 11)**.

Nous considérons les isothermes pour tous les systèmes cités ci-dessus: à savoir la pression en fonction de la fraction en poids du solvant $P(w)$.

a) PS (50000)-Acétone ; PS (50000)-Chloroforme

Dans les **figures III.7.a** et **III.7.b**, nous présentons les résultats de prédiction de l'équation PC-SAFT des systèmes *PS(50000)+Acétone* et *PS(50000)+Chloroforme* respectivement.

Nous constatons que, les résultats de prédiction de l'équation PC-SAFT sont excellentes pour le solvant polaire (Acétone) ainsi que pour le Chloroforme, où la liaison hydrogène existe. Dans les deux cas, la valeur du paramètre d'interaction binaire est faible, ce qui traduit la capacité de l'équation PC-SAFT à bien reproduire les équilibres liquide-vapeur pour ce type de mélanges.

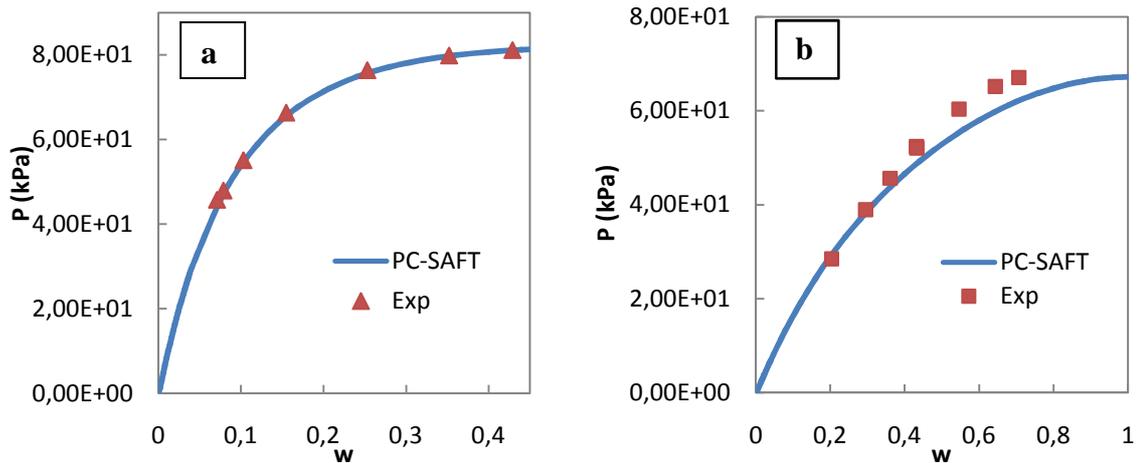


Figure III.7 : Equilibre liquide-vapeur du système PS(50000) + Acétone (figure III.7.a) avec $k_{ij}=0.035$ et PS(50000) + Chloroforme (figure III.7.b) avec $k_{ij}=-0.01$. Données expérimentales (Tanbonliog J.M., 1997) à 323.15 K.

b) PS (290000)-Chloroforme

Les résultats de calcul obtenus à l'aide de l'équation PC-SAFT sont en bon accord avec les données expérimentales du système PS (290000)-Chloroforme (figure III.8.a) en utilisant une faible valeur du paramètre d'interaction binaire.

Néanmoins une légère déviation pour les pressions élevées apparaît. D'un autre côté, ce mélange a également été modélisé par l'équation cubique Peng-Robinson (PR) avec différentes règles de mélange (Loui V., 2000). Il apparaît que la règle de mélange modifiée d'Huron-Vidal du premier ordre (MHV1) représente le mieux les données expérimentales comme le montre la figure III.8.b.

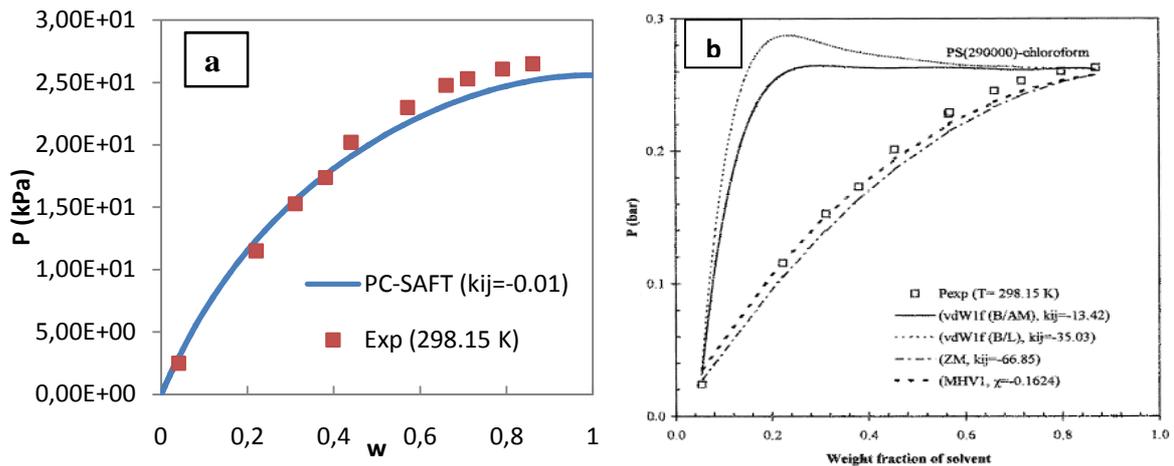


Figure III.8 : Equilibre liquide-vapeur du système PS (290000) + Chloroforme, la corrélation avec l'équation de Peng-Robinson à différentes règles de mélanges (LouiV., 2000) (figure III.8.b).Données expérimentales (WenH., 1991).

c) PS(50000) - Benzène ; PS(50000) - Hexane

Dans la **figure III.9.a**, nous présentons les résultats d'équilibre liquide-vapeur (P en fonction de w) des systèmes $PS(50000) + Benzène$ et $PS(50000) + Hexane$, à deux températures 303,15 K et 313,15 K.

Dans ce cas,nous considérons l'effet du solvant et de la température sur le comportement de système. Nous pouvons observer une déviation entre les prédictions de l'équation PC-SAFT et les données expérimentales.Cette déviation est plus grande pour le mélange du PS dans l'Hexane. Ceci est du à la différence qui existe dans la structure du polymère et du solvant. En effet, le Benzène a une structure chimique voisine de celle du Polystyrène, donc considéré comme bon solvant à l'inverse de l'Hexane, puisque la structure de ce dernier est très différente de celle du PS le rendant comme mauvais solvant.

Figure III.9.b représente la courbe $w = f(P)$ pour les mêmes systèmes que dans la **figure III.9.a**.Cette représentation n'a d'utilité que pour la comparaison avec les résultats de calculs des modèles Elbro-FV et UNIFAC Zhong effectués par Sé R.A.G., 2007

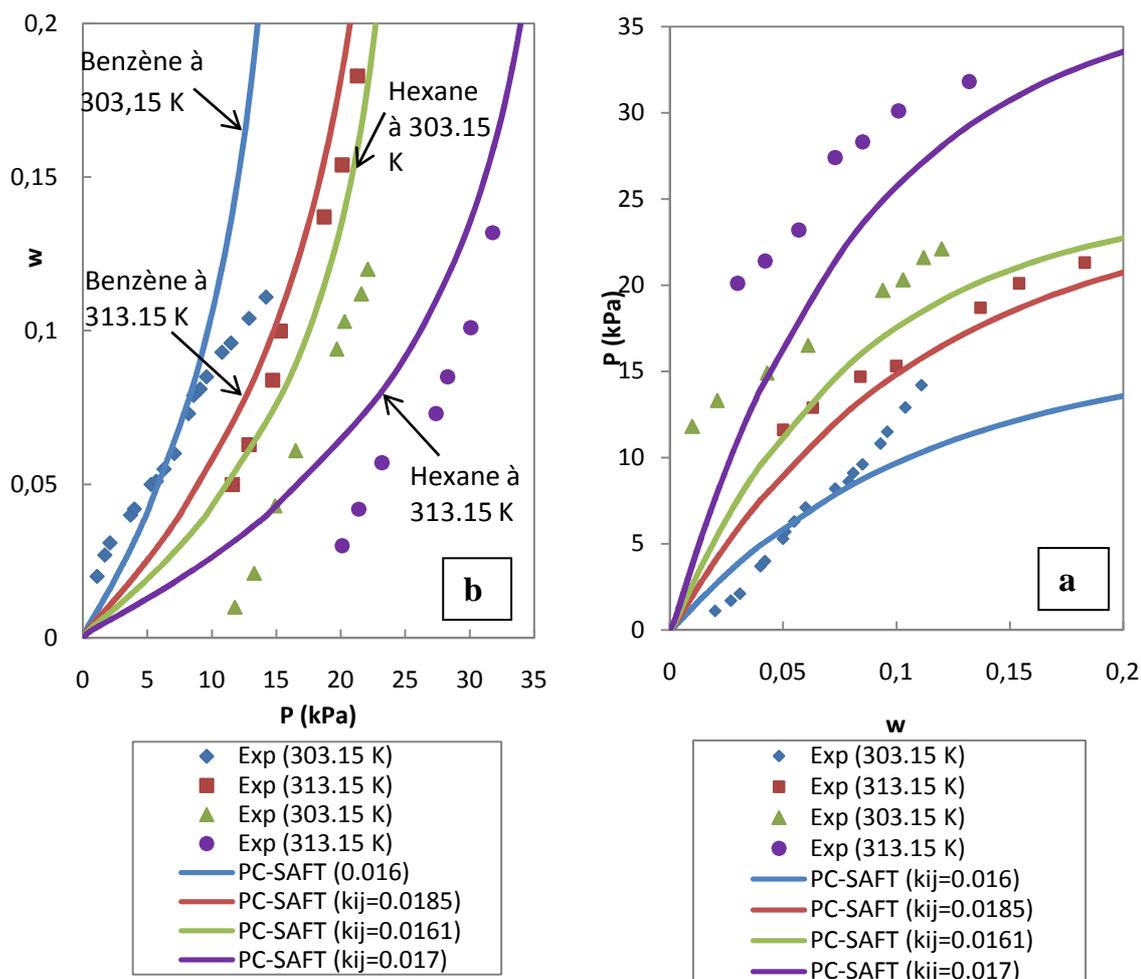


Figure III.9 : Equilibre liquide-vapeur des systèmes PS(50000) + Benzène et PS(50000) + Hexane. Données expérimentales (SéR.A.G., 2007).

La **figure III.10** montre les résultats obtenus pour les mêmes systèmes, PS(50000) + Benzène et PS(50000) + Hexane par des modèles de contribution de groupe, le modèle Elbro-FV (Elbro-free volume) **figure III.10.a** et le modèle UNIFAC Zhong (Universal quasi-chemical Functional group Activity Coefficients Zhong) **figure III.10.b**, avec les groupes fonctionnels original et nouveau. Le modèle Elbro-FV est capable de décrire les données expérimentales avec une précision raisonnable.

Nous constatons dans ce cas, que les prédictions du modèle Elbro-FV sont meilleures que celles obtenues par le modèle UNIFAC Zhong et par l'équation PC-

SAFT. Cependant, les résultats de l'équation PC-SAFT restent tout aussi acceptables qualitativement.

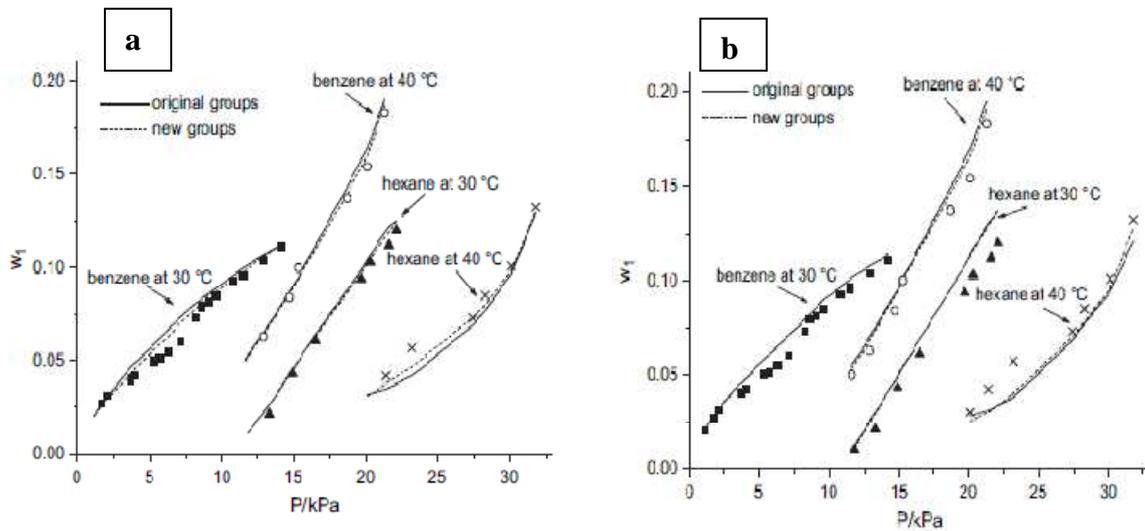


Figure III.10 : Equilibre liquide-vapeur des systèmes PS(50000) + Benzène et PS(50000) + Hexane, corrélation de l'équation Elbro-FV (figure III.10.a) et de UNIFAC Zhong (figure III.10.b). Données expérimentales (SÉR.A.G., 2007).

d) PS(290000) + Méthyle-éthyle-cétone (MEK)

Dans la figure ci-dessous, les résultats de prédiction de l'équation PC-SAFT comparés avec les données expérimentales de Wen H. et al (Wen H., 1991) aux températures de 298,15 K et 343,15 K pour le système PS(290000) + MEK de l'anglais Methylethylketone (figure III.11.a) sont excellents, même aux températures élevées (T=343,15 K), avec l'utilisation de faibles valeurs du paramètre d'interaction binaire ($k_{ij}=0,015$ à T=298,15 K et $k_{ij}=0,022$ à 343,15 K).

Dans la figure III.11.b, les corrélations obtenues par Louli. V et al avec l'équation cubique de Peng-Robinson et les règles de mélange suivantes : la règle de van der Waals 1fluid avec les règles de combinaison de Berthelot et Arithmétique [vdW1f (B/AM)], la règle de van der Waals 1fluid avec les règles de combinaison Berthelot de Lorentz et la règle de mélange de Zhong et Masuoka [vdw1f (B/L)&ZM] et la

règle de mélange modifiée d'Huron-Vidal du premier ordre [MHV1], sont représentées. Nous remarquons que les règles de mélanges utilisées représentent bien l'équilibre liquide-vapeur pour les faibles températures. En résumé, l'équation PC-SAFT donne des résultats excellents notamment aux températures élevées et devient plus précise que les autres corrélations de l'équation de PR.

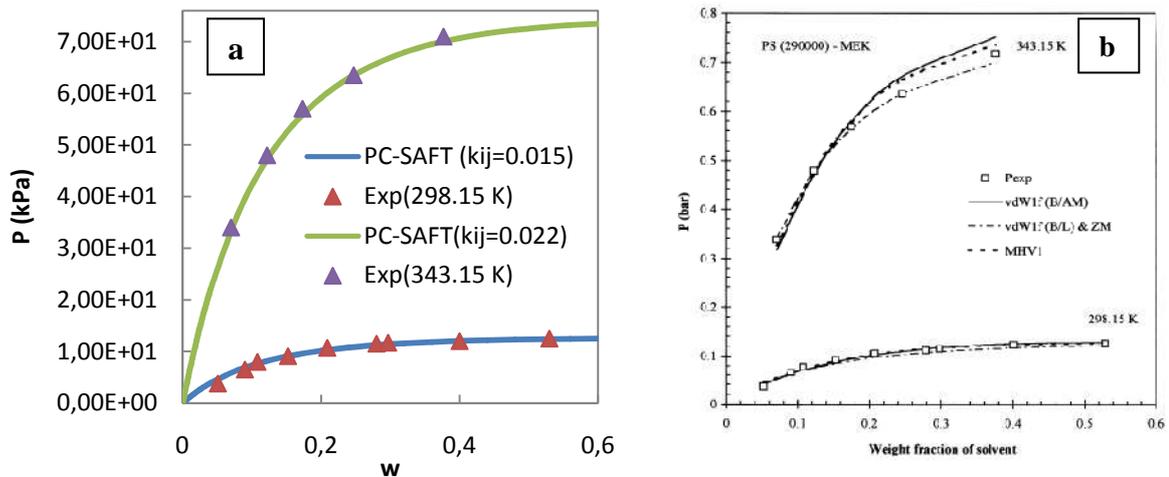


Figure III.11 : Equilibre liquide-vapeur du système PS(290000) + MEK, la corrélation avec l'équation de Peng Robinson pour différentes règles de mélanges(LouliV., 2000) (figure III.11.b). Données expérimentales (WenH., 1991).

III.2.2. Les systèmes binaires en présence d'Acétate de poly vinyl (PVAc)

Le second polymère que nous considérons est l'Acétate de poly vinyl, de l'anglais Poly vinylacetate (PVAc).

Les équilibres liquide-vapeur des systèmes *PVAc+1-Butanol*, *PVAc+Chloroforme*, *PVAc+Méthyle-éthyle-cétone*, *PVAc+2-Propanol*, *PVAc+1-Propylamine*, *PVAc+Acétone*, *PVAc+Benzène*, sont modélisés par l'équation PC-SAFT comme le montre les **figures III (12 à 17)**.

Notons, que nous avons utilisé les interactions d'association croisées entre les molécules du polymère et ceux du solvant dans les mélanges contenant les alcools et les amines.

a) PVAc(194000) + 1-Butanol ; PVAc(194000) + Chloroforme

Nous présentons dans la **figure III.12**, les résultats obtenus pour les systèmes PVAc (194000) + 1-Butanol (**figure III.12.a**), et PVAc(194000) + Chloroforme (**figure III.12.b**).

Dans ce cas les binaires sont correctement représentés néanmoins, nous observons une légère déviation entre les prédictions de l'équation PC-SAFT et les données expérimentales. Ceci s'explique par le fait que les interactions en phase liquide augmentent, et par l'existence de l'association croisée par liaison hydrogène entre la chaîne de PVAc et le 1-butanol d'une part et le Chloroforme d'autre part.

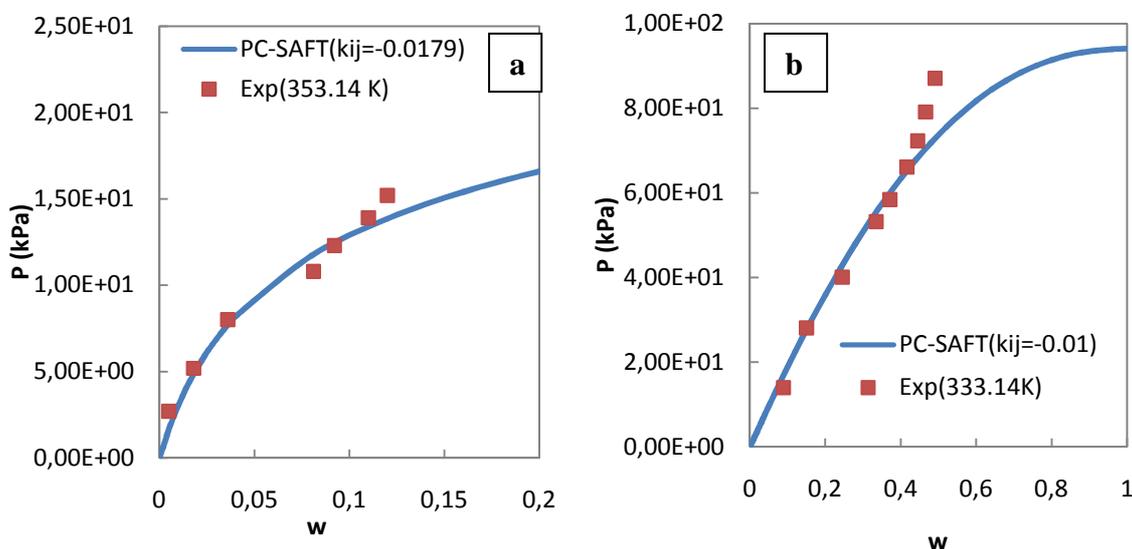
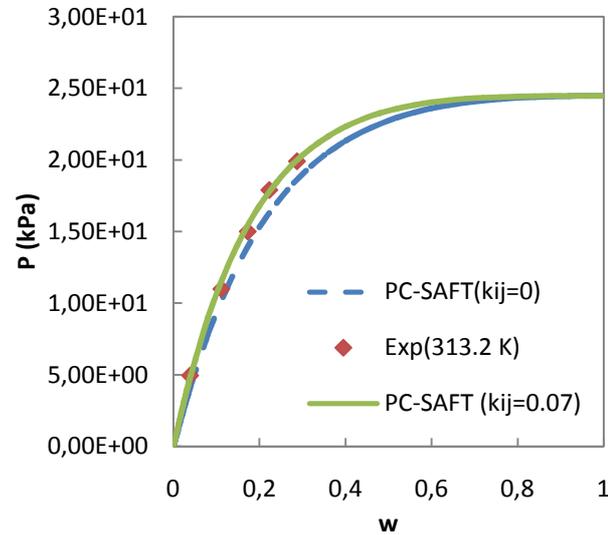


Figure III.12 : Equilibre liquide-vapeur du système PVAc(194000) + 1-Butanol(figure III.12.a) et PVAc(194000) + Chloroforme(figure III.12.b). Données expérimentales (Gupta R.B., 1995).

b) PVAc (167000) + méthyl éthyl cétone (MEK)

Le système PVAc (167000) + MEKest présenté dans la **figure III.13**. Les résultats obtenus par l'utilisation d'une faible valeur du paramètre d'interaction binaire ($k_{ij}=0,07$) sont excellents, ce qui confirme les capacités prédictives de l'équation

les solvants
l'utilisation
valeur du
d'interaction
peut réduire
améliorer la
propriétés du
ou cas ou le
d'interaction $k_{ij}=0$.



PC-SAFT pour
polaires. Ainsi
d'une petite
paramètre
binaire ($k_{ij}=0,07$)
les écarts et
modélisation des
mélange,
comparativement
paramètre

Figure III.13 : Equilibre liquide-vapeur du système PVAc (167000) +méthyl éthyl cétone. Données expérimentales (WibawaG., 2002).

c) PVAc (167000) + 2-propanol

La **figure III.14**, représente le système PVAc (167000) + 2-propanol. Une déviation entre les prédictions de l'équation PC-SAFT et les données expérimentales est observée pour les pressions élevées avec l'utilisation d'une

faible valeur du paramètre d'interaction binaire $k_{ij} = -0,0399$ (**figure III.14.a**), ceci est dû à la présence d'interactions type liaison hydrogène entre le PVAc et le 2-Propanol.

Tsivintzelis et Kontogeorgis (Tsivintzelis I., 2009) ont modélisé le système PVAc (167000) + 2-propanol à l'aide du modèle Non Random Hydrogen Bonding (NRHB) (**figure III.14.b**) à différentes températures. Les résultats obtenus sont en accord avec les données expérimentales avec l'utilisation de paramètre d'interaction binaire $k_{ij} \neq 0$. Par conséquent les prédictions du modèle NRHB sont meilleures que celles obtenues à l'aide de l'équation PC-SAFT.

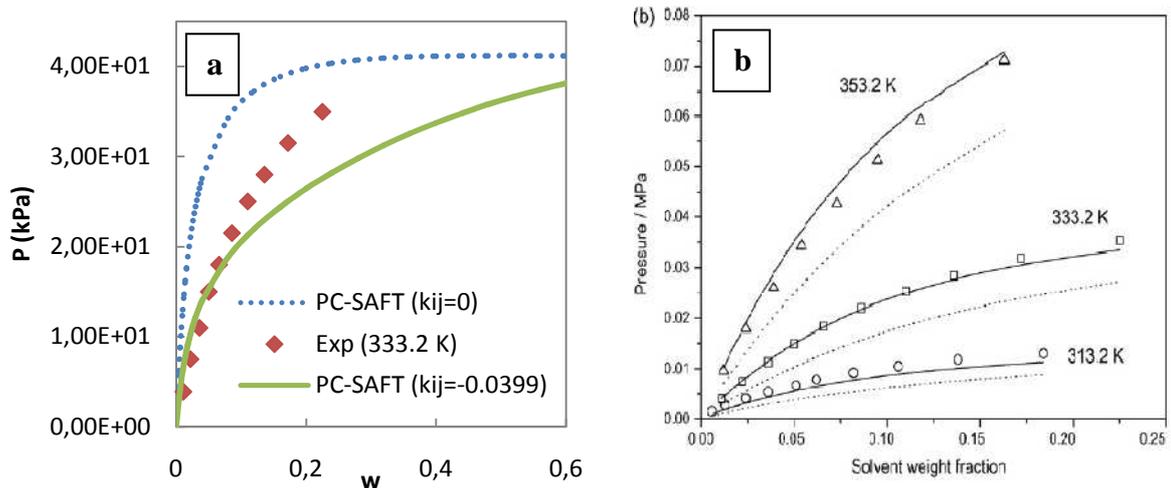


Figure III.14 : Equilibre liquide-vapeur du système PVAc (167000) + 2-propanol, corrélation par PC-SAFT (figure III.14.a), données expérimentales WibawaG., 2002, et la corrélation avec le modèle NRHB (TsivintzelisI., 2009), ($k_{ij}=0$, ligne discontinue) et ($k_{ij} \neq 0$, ligne continue) (figure III.14.b), données expérimentales (TsivintzelisI., 2009).

d) PVAc (100000) + 1-propylamine

Dans la **figure III.15**, nous présentons les résultats obtenus pour le système PVAc (100000) + 1-propylamine. Nous constatons un bon accord entre les prédictions de l'équation PC-SAFT et les données expérimentales avec un paramètre d'interaction binaire nul (**figure III.15.a**), ce qui montre la grande faculté prédictive de l'équation PC-SAFT pour les mélanges en présence d'amines.

D'un autre côté, Tsivintzelis et Kontogeorgis (Tsivintzelis I., 2009), ont modélisé l'équilibre liquide-vapeur du même système (PVAc + 1-propylamine) par le modèle NRHB (**figure III.15.b**). Des résultats satisfaisants sont obtenus avec l'utilisation d'une valeur non nulle du paramètre d'interaction binaire ($k_{ij} \neq 0$).

Néanmoins nous remarquons que, l'équation PC-SAFT donne de meilleures prédictions comparativement au modèle NRHB.

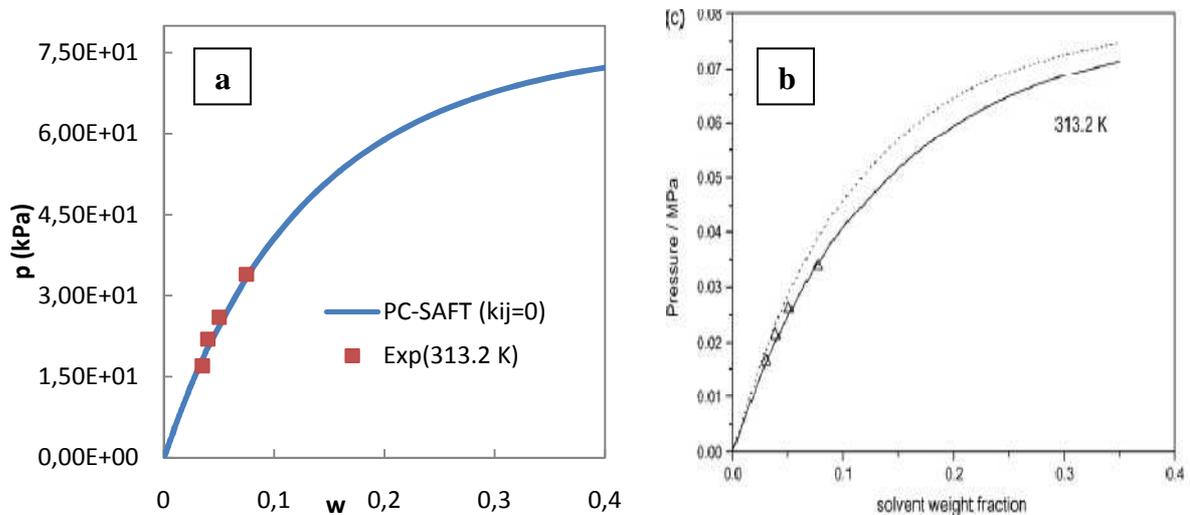


Figure III.15 : Equilibre liquide-vapeur du système PVAc (100000) + 1-propylamine, la corrélation avec NRHB (Tsivintzelis I., 2009) (figure III.15.b) ($k_{ij}=0$, ligne discontinue) et ($k_{ij} \neq 0$, ligne continue). Données expérimentales (Wen H., 1991).

e) PVAc (167000) + Acétone

Pour le mélange binaire formé de PVAc (167000) et d'Acétone (**figure III.16.a**), les résultats de corrélations des équilibres liquide-vapeur à l'aide de l'équation PC-SAFT comparés aux données expérimentales sont très bien reproduits même pour les hautes températures. De plus, les paramètres d'interactions binaires déduits des ajustements sur les données expérimentales sélectionnées sont relativement faibles.

Les résultats obtenus pour le système PVAc (167000) + Acétone par PC-SAFT (**figure III.16.a**) sont meilleurs que ceux obtenus avec le modèle NRHB obtenus par

Tsivintzelis et Kontogeorgis(Tsivintzelis I., 2009)(figure III.16.b). Ce dernier fournit de bonnes corrélations avec les données expérimentales pour une valeur non nulle du paramètre d'interaction binaire ($k_{ij} \neq 0$) aux faibles températures, tandis qu'une valeur nulle du paramètre d'interaction ($k_{ij}=0$) est suffisante pour corrélérer les températures élevées.

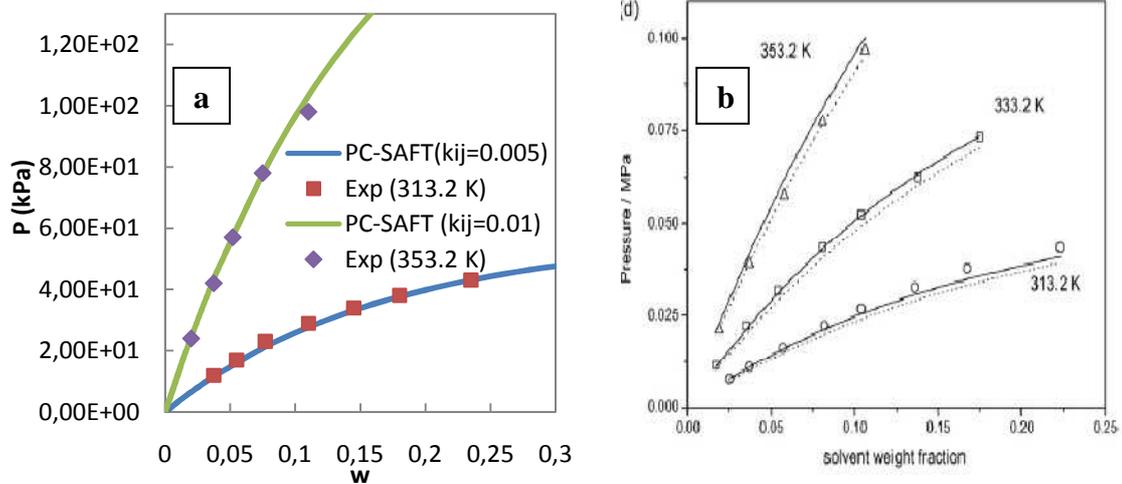


Figure III.16 : Equilibre liquide-vapeur du système PVAc (167000) + Acétone, la corrélation avec le modèle NRHB (TsivintzelisI., 2009)(figure III.16.b) ($k_{ij}=0$, ligne discontinue) et ($k_{ij} \neq 0$, ligne continue). Données expérimentales (WibawaG., 2002).

f) PVAc (158000) + Benzène

Dans la **figure III.17**, nous présentons le système binaire PVAc (158000) + benzène. Les résultats de corrélations de l'équation PC-SAFT avec les données expérimentales pour deux températures $T=313,15\text{K}$ et $T=333,15\text{K}$ (**figure III.17.a**) sont satisfaisants et similaires à ceux obtenus par Louli et Tassios(Louli V., 2000) à l'aide de l'équation de Peng et Robinson (PR) avec la règle de mélange de Zhong et Masuoka (ZM) pour les mêmes températures (**figure III.17.b**).

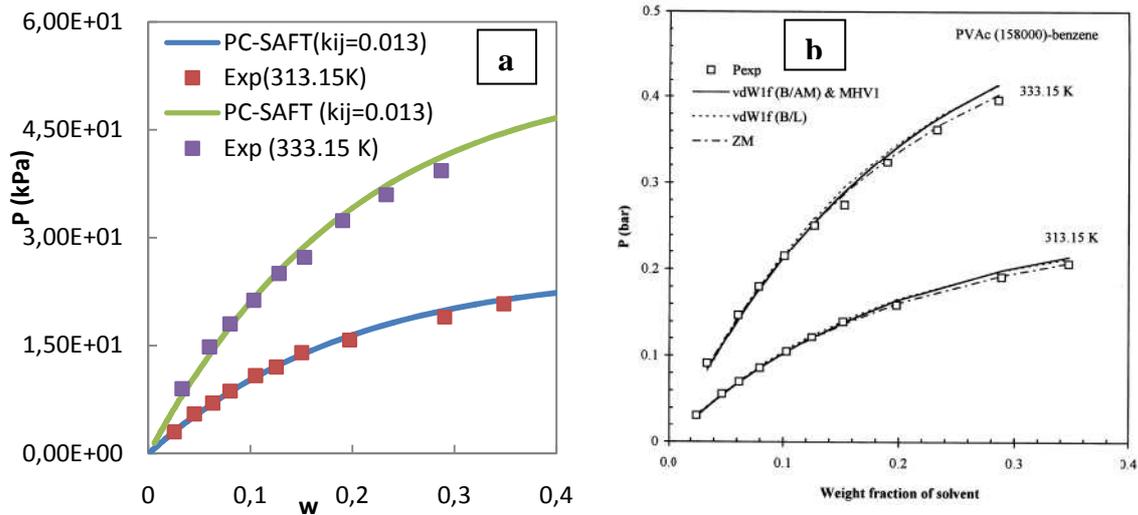


Figure III.17 : Equilibre liquide-vapeur du système PVAc (158000) + Benzène, la corrélation avec l'équation de Peng Robinson à différentes règles de mélanges(LouliV., 2000) (figure III.17.b). Données expérimentales (Wohlfarth C., 1994).

III.2.3. Les systèmes binaires en présence de Polypropylène (PP)

Le troisième polymère que nous considérons est le *Polypropylène* avec un solvant polaire, le *Diisopropyl cétone*.

PP (20000) + Diisopropyl cétone

La modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système *PP (20000) + Diisopropylcétone* au moyen de l'équation PC-SAFT pour une température $T=318K$ est présentée dans la figure ci-dessous (**figure III.18**).

Des résultats satisfaisants sont obtenus par cette équation en comparaison avec les données expérimentales obtenus par Brown W.B. et al (Brown W.B., 1964), avec l'utilisation d'une valeur faible du paramètre d'interaction binaire ($k_{ij}=0,009$).

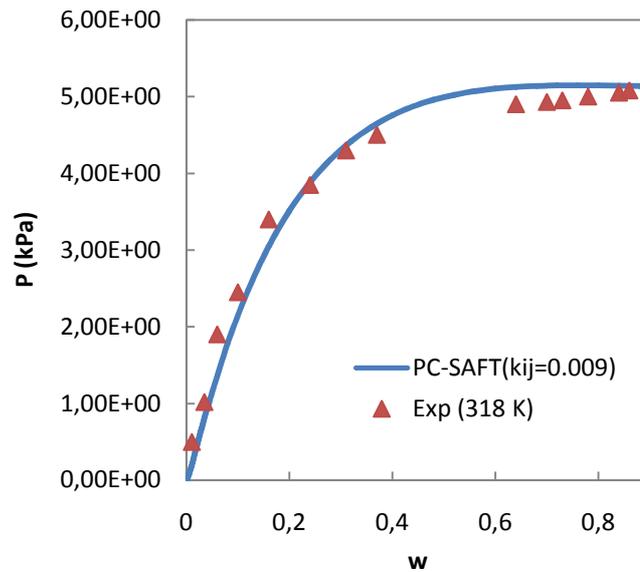


Figure III.18 : Equilibre liquide-vapeur du système PP(20000) + Diisopropyl cétone. Données expérimentales (Brown W.B., 1964).

III.2.4. Les systèmes binaires en présence de Polyisobutylène (PIB)

Nous étudions dans ce sous chapitre le Polyisobutylène dans le Benzène pour deux isothermes $T=298,15\text{K}$ et $T=313,15\text{K}$.

PIB(45000) + Benzène

Pour le binaire *PIB (45000) + benzène* (**figure III.19.a**), les corrélations de l'équilibre liquide-vapeur prédit par l'équation PC-SAFT sont en bon accord avec les données expérimentales de Wohlfarth C. et al. (Wohlfarth C., 1994) pour les deux températures. Par conséquent, l'équation PC-SAFT est capable de décrire l'équilibre liquide-vapeur des systèmes non polaires avec une précision raisonnable.

Par ailleurs, Louli et Tassios (Louli V., 2000) ont étudié les corrélations des équilibres liquide-vapeur du même système à l'aide de l'équation cubique de Peng et Robinson (PR), comme le montre la **figure III.19.b**. Ces auteurs ont obtenu les résultats suivants :

- Un très bon accord entre les corrélations de l'équation de PR avec la règle de mélange de van der Waals one fluid (Berthelot combiningrule / Lorentz combiningrule) & Zhong et Masuoka « vdW1f (B/L) & ZM »
- Un accord acceptable dans le cas de l'utilisation de l'équation de PR avec les règles suivantes vdW1f (B/AM) et MHV1.

Comme conclusion, l'équation PC-SAFT et l'équation de PR avec la règle de mélanges {vdW1f (B/L) & ZM} donnent des meilleures corrélations avec les résultats expérimentaux que ceux de PR avec les règles vdW1f (B/AM) et de MHV1.

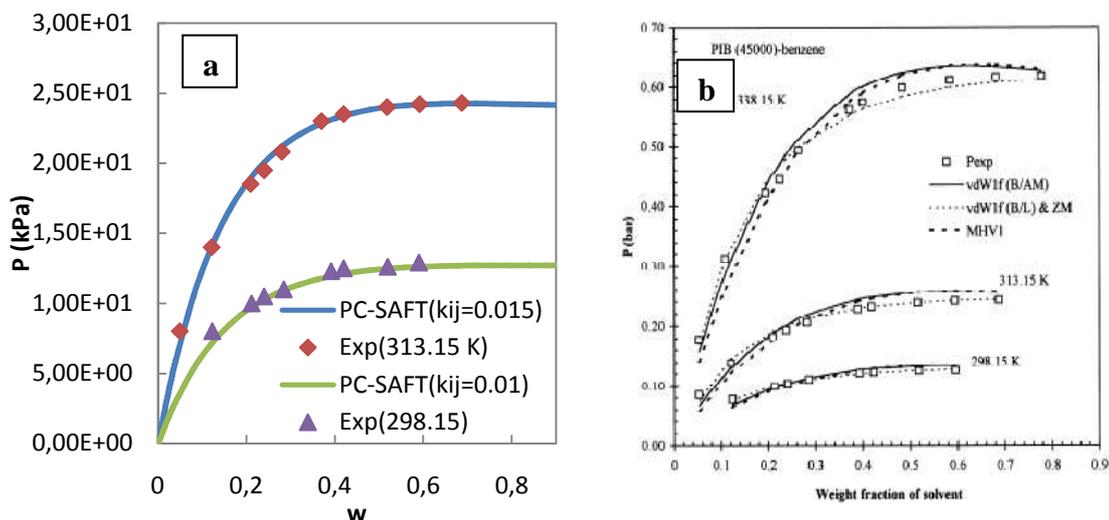


Figure III.19 : Equilibre liquide-vapeur du système PIB(45000) + Benzène, la corrélation avec l'équation de Peng Robinson à différentes règles de mélanges (Loui V., 2000) (figure III.19.b). Données expérimentales (Wohlfarth C., 1994).

III.2.5. Les systèmes binaires en présence de Polyéthylène basse densité (LDPE)

Le dernier polymère considéré dans ce travail est le polyéthylène basse densité (LDPE) avec les solvants suivants : Cyclopentane, n-Pentane, et le 1-Pentene figures III (20 à 22).

a) LDPE (76000) + Cyclopentane

Nous représentons les équilibres liquide-vapeur du système binaire *LDPE (76000)* + *Cyclopentane*, pour deux isothermes ($T=425,15\text{K}$ et $T=474,15\text{K}$) dans la **figure III.20**

Les résultats de corrélations de l'équation PC-SAFT avec les données expérimentales de Surana R.K et.al. (SuranaR.K., 1997) présentés dans la **figure III.21.a** sont donnés pour la température $T=425,15\text{K}$. Un bon accord est observé. Par ailleurs, un écart apparaît lorsque la température augmente ($T=474,15\text{K}$) et principalement aux pressions élevées.

D'un autre côté, la **figure III.20.b**, représente les résultats de corrélations obtenus par Staudt P.B et.al. (Staudt et al., 2010) à l'aide d'une nouvelle série d'équations d'état cubiques avec des règles de mélanges, à savoir l'équation SRK de Wong en combinaison avec la règle de mélange universelle (SRK.W.UMR) d'une part, et la règle de mélange universelle générique (SRK.W.UGMR) d'autre part, l'équation de PR de Louli et Tassios en combinaison avec les mêmes règles de mélanges (PR.LT.UMR, PR.LT.UGMR), et les règles de mélanges qui couplent PR avec UNIFAC (UMR, UGMR).

Les corrélations des équations d'état suivantes (PR.LT.UGMR, PR.LT.UMR, UMR, UGMR) sont en bon accord avec les données expérimentales (SuranaR.K., 1997). Par contre les équations (SRK.W.UMR, SRK.W.UGMR) donnent des résultats médiocres lorsque l'on compare leurs résultats avec les données expérimentales.

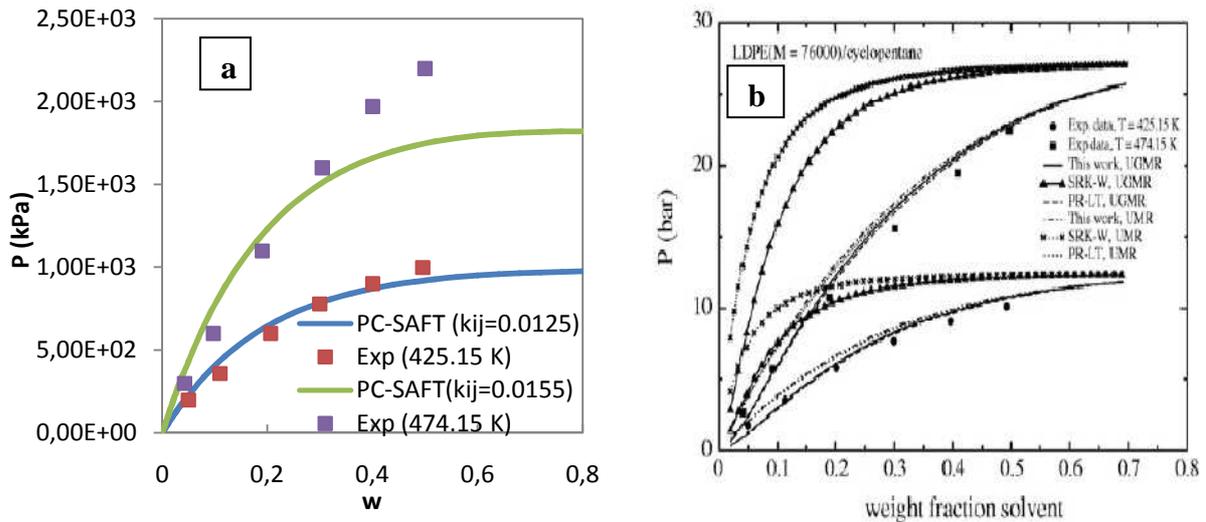


Figure III.20 : Equilibre liquide-vapeur du système LDPE (76000) + Cyclopentane, la corrélation avec de nouvelles équations d'état cubiques (Staudt P.B., 2010) (figure III.20.b).Données expérimentales (SuranaR.K., 1997).

b) LDPE (76000) + n-pentane

Dans le cas du système LDPE (76000) + n-Pentane, représenté dans la **figure III.21.a** par l'isotherme à $T=423,15$, nous observons un l'écart entre les données expérimentales et les prédictions de l'équation PC-SAFT, pour les pressions élevées.

Staudt P.B.et.al.(Staudt P.B., 2010) ont modélisé cet équilibre au moyen des équations d'état cubiques développéesci-dessus pour le système LDPE-Cyclopentane(**figure III.21.b**).

Ces auteurs ont constaté que la majorité des équations d'état cubiques (PR.LT.UGMR, PR.LT.UMR, UMR, UGMR) sont en accord avec les données expérimentales sauf pour quelques unes(SRK.W.UGMR et SRK.W.UMR) où il y a apparition d'une légère déviation lorsque la pression augmente.

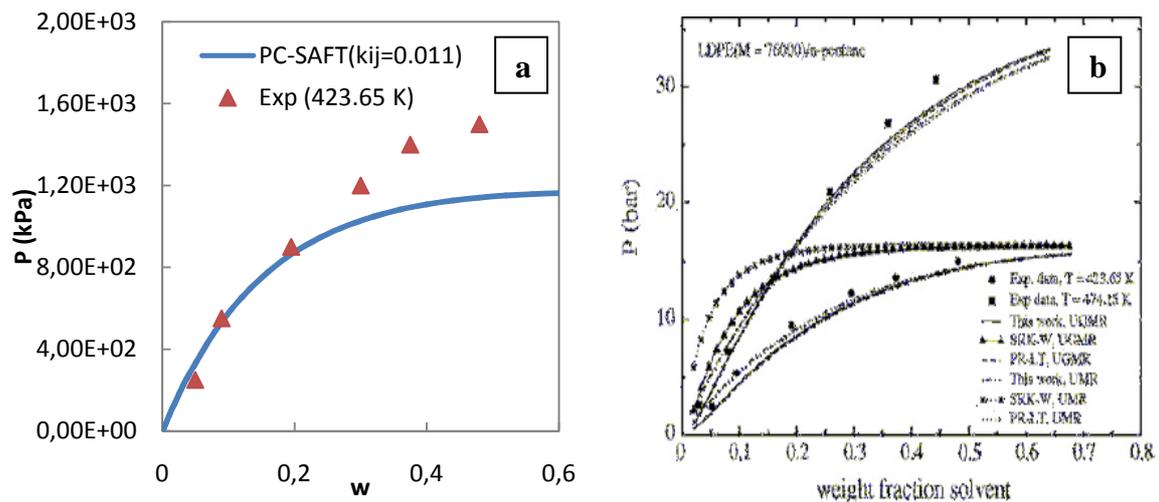


Figure III.21 : Equilibre liquide-vapeur du système LDPE (76000) + n-Pentane, la corrélation avec de nouvelles équations d'état cubiques (Staudt P.B., 2010) (figure III.21.b). Données expérimentales (SuranaR.K., 1997).

c) LDPE (76000) + 1-Pentene

Nous présentons les prédictions de l'équilibre liquide-vapeur à l'aide de l'équation d'état PC-SAFT pour le présent système *LDPE (76000) + n-pentane* pour une température égale à 423,15K (**figure III.22.a**).

Un bon accord entre les prédictions et les données expérimentales est observé pour les faibles pressions et les pressions modérées. Une déviation est observée lorsque la pression augmente.

Dans la **figure III.22.b**, Staudt et al. (Staudt et al., 2010) ont présenté les corrélations des nouvelles équations d'état cubiques pour le présent système. Les prédictions sont acceptables pour la majorité des équations d'état cubiques (PR.LT.UGMR, PR.LT.UMR, UMR, UGMR) sauf pour les équations SRK.W.UGMR et SRK.W.UMR, où une légère déviation apparaît pour les pressions élevées.

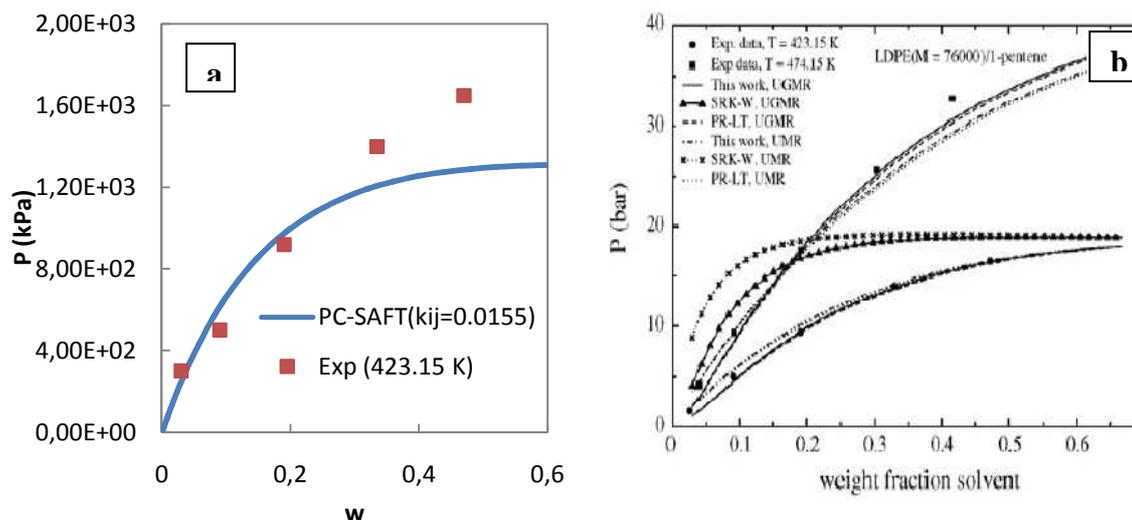


Figure III.22 : Equilibre liquide-vapeur du système LDPE (76000) + 1-Pentene corrélaté avec l'équation PC-SAFT (figure III.22.a), la corrélation avec de nouvelles équations d'état cubiques (Staudt P.B., 2010) (figure III.22.b). Données expérimentales (SuranaR.K., 1997).

Notons que les corrélations avec l'équation d'état PC-SAFT pour les systèmes binaires LDPE (76000) + n-Pentane et LDPE (76000) + 1-Pentene, n'ont pas été possibles. Le programme de calcul n'est pas en mesure de fournir des résultats pour l'isotherme $T=474,15\text{K}$.

A travers ce chapitre, nous pouvons conclure que l'équation PC-SAFT a été utilisée avec succès pour décrire les équilibres liquide-vapeur de mélanges non polymère en comparaison avec l'équation CPA.

L'équation PC-SAFT a été testée pour différents types de mélanges comprenant les alcools, les alcanes, les composés polaires, et les systèmes en présence d'une phase aqueuse.

En suite, l'équation PC-SAFT est appliquée aux équilibres liquide-vapeur de mélanges de polymère-solvant. Nous avons démontré que l'équation PC-SAFT possède un très bon comportement prédictif, pour les mélanges de polymères avec les alcanes linéaires, cyclique, et les cétones. Pour les solvants associés, tels que les alcools, l'écart par rapport aux données expérimentales devient significatif à partir de l'isotherme $T=333,15\text{K}$.

La modélisation des systèmes présentés tout au long de ce chapitre, nécessite bien souvent l'introduction du paramètre d'interaction binaire (k_{ij}). Une valeur nulle du paramètre d'interaction binaire ($k_{ij}=0$) indique que l'équation considérée tient en compte de différentes interactions qui existent au sein du mélange. Lorsque la valeur du paramètre d'interaction est faible, l'équation PC-SAFT est prédictive mais il existe toujours des phénomènes spécifiques compensés par l'utilisation de ce paramètre.

*Conclusion générale et
Perspectives*

Conclusion générale et perspectives

Les équations d'état jouent un rôle important dans l'étude d'équilibre de phase pour les fluides et les mélanges de fluides.

Initialement, les équations d'état étaient utilisées pour les composées pures, leurs applications aux mélanges étaient seulement pour les mélanges non polaires.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le développement de la mécanique statistique et l'augmentation du pouvoir des moyens de calculs a permis le développement de nouvelles équations d'état basées sur des principes moléculaires. C'est ainsi que la théorie de Wertheim a été introduite.

L'objectif de mémoire est d'évaluer et de développer un outil thermodynamique, en terme d'équation d'état, capable de décrire qualitativement et pour un grand prolongement quantitative l'équilibre de phase liquide-vapeur de systèmes polymères contenant des solvants non polaires, polaires ou même associés.

Dans ce travail l'équation d'état PC-SAFT (Perturbed Chain- Statistical Associating Fluid Theory) a été choisie parmi les équations d'état qui ont été développées pour les systèmes polymères.

PC-SAFT appartient à la famille d'équation d'état SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) basée sur le fluide de "segment sphérique" comme fluide de référence en opposition aux équations d'état cubiques. PC-SAFT peut être facilement adapté dans tout processus qui implique des composants polymériques ou complexes.

Notre travail a consisté à la modélisation des équilibres liquide-vapeur de mélanges polymère-solvant par l'équation d'état PC-SAFT.

Le paramètre d'interaction binaire k_{ij} du modèle PC-SAFT pour les mélanges binaires est optimisé pour chaque température à partir des données expérimentales.

La prédiction des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur nous a permis de montrer que l'équation PC-SAFT était capable de prédire correctement, les courbes de bulle et de rosée, sur tout l'intervalle de composition pour les systèmes binaires formés de molécules simples.

Les résultats obtenus dans un premier temps pour les mélanges binaires contenant des composés associés, ont montré la capacité de l'équation PC-SAFT à corrélérer et modéliser avec succès les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur en comparaison avec les prédictions de l'équation CPA. Cette dernière a été choisie en raison de sa capacité dans le domaine de la modélisation des fluides associatifs.

La prédiction des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur nous a permis de montrer que l'équation PC-SAFT était capable de décrire le comportement azéotropique, lorsque les interactions intermoléculaires sont fortes.

D'excellents résultats sont également obtenus par les deux équations PC-SAFT et CPA pour les composés associés en présence d'une phase aqueuse.

Dans la seconde partie de ce travail, l'équation d'état PC-SAFT a pu décrire avec succès les équilibres liquide-vapeur de mélanges de polymère avec une variété de solvants " alcanes linéaires et cycliques, cétones, solvants associés tels que les alcools et les amines.

Pour le mélange polymère-alcool, l'équation PC-SAFT a été incapable de reproduire les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur, pour les pressions et températures élevées, à cause de l'augmentation des interactions en phase liquide et l'existence de l'association par liaison hydrogène.

Pour le polyéthylène basse densité " LDPE", l'écart des prédictions de l'équation PC-SAFT par rapport aux données expérimentales apparaît toujours pour les températures élevées quelque soit le solvant utilisé "alcane linéaire ou cyclique ou alcène". Ceci est dû à l'architecture de polyéthylène basse densité " LDPE".

Les valeurs de paramètre d'interaction binaire « kij » utilisées pour tous les systèmes sont relativement faibles, Ce qui met en évidence la grande faculté prédictive de l'équation PC-SAFT pour les systèmes simples et ceux contenant les polymères.

Comme perspectives à ce travail ; il serait intéressant de poursuivre ce travail selon les axes suivants :

- Extension de l'application de l'équation CPA aux équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide des mélanges polymère-solvant.
- Modélisation des équilibres ternaires des mélanges polymère-solvant.
- Modélisation des équilibres liquide-vapeur pour des systèmes complexes tels que les polyelectrolytes, les micelles,

Références

REFERENCES

A

Abbott M. M., 1979, *Cubic Equation of State: An Interpretive Review*, *Equations of State in Engineering and Research*, Adv. in Chemistry Ser., 182, Chao K. C., Robinson R. L., eds., American Chemical Society, Washington, DC, p. 47.

Adachi Y., Lu B. C., Sugie H., 1983, *Three-Parameter Equations of State*, *Fluid Phase Equilibria.*, 13, 133.

Adidharma H., Radosz M., B 2001, *SAFTI for Associating Fluids: Alkanols*, *J. Phys. Chem.*, 105, 9822-9827.

Alder B. J., Wainwright T. E., 1960, *Molecular Dynamics: II. Behaviour of a Small Number of Elastic Spheres*, *J. Chem. Phys.*, 33, 1439.

Alder B. J., Young D. A., Mark M. A., 1972, *Studies in Molecular Dynamics: X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for Square-Well Fluid*, *J. Chem. Phys.*, 56, 3013.

Anderko A., 1989, *A simple equation of state incorporating association*, *Fluid Phase Equilibria*, 45, 39-67.

Anderko A., 1989, *Extension of the AEOS model to systems containing any number of associating and inert components*, *Fluid Phase Equilibria*, 50, 21-52.

Anderko A., 1992, *Modeling phase equilibria using an equation of state incorporating association*, *Fluid Phase Equilibria*, 75, 89-103.

Arce A., Blanco A., Soto A., and Jose T., **1995**, *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Methanol + 1-Octanol and Ethanol + 1-Octanol Mixtures*, J. Chem. Eng. Data, 40, 1011-1014.

B

Ballantine D.S., Wohltjen H., **1989**, Surface acoustic wave devices for chemical analysis, Anal Chem, 61, 704A-715A.

Banaszak M., Chen C.K, Radosz M, **1996**, *Copolymer SAFT equation of state. Thermodynamic perturbation theory extended to heterobonded chains*, Macromolecules 29, 6481–6486.

Barker J. A., Henderson D. **1967**, *Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential*. J. Chem. Phys., 47, 2856.

Barker J. A., Henderson D., **1967**, *Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II: A Successful Theory of Liquids*, J. Chem. Phys., 47, 4714.

Barker J. A., Henderson D., **1971**, *Monte Carlo Values for the Radial Distribution Function of a System of Fluid Hard Spheres*, Mol. Phys., 21, 187.

Baker L. E., Luks K. D., **1980**, *Critical Point and Saturation Pressure Calculations for Multipoint Systems*, Soc. Pet. Eng. J., 20, 15.

Belabbaci A., **2004**, *Prédiction des équilibres entre phases des systèmes binaires à l'aide des équations d'état*, thèse de magister.

Belaissaoui B., **2006**, *Généralisation d'une approche de conception de procédés de distillation réactive : application à la production d'hydrogène par le cycle*

thermochimique I-S, thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Belkadi A., 2008, *Modélisation de la matière avec l'équation SAFT pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides complexes à travers simulis thermodynamics*, thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Benedict M., Webb G. R., Rubin L. C., 1940, *An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures. I. Methane, Ethane, Propane and Butane*, J. Chem. Phys., 8, 334.

Beret S., Prausnitz J. M., 1975, *Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules*, AIChE J., 26, 1123.

Blas F. J., Vega L. F., 1997, *Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory*, Molec. Phys., 92, 135-150.

Boublik T., 1970, *Hard-Sphere Equation of State*, J. Chem. Phys., 53, 471.

Boublik T., 1981, *Statistical Thermodynamics of Nonspherical Molecule Fluids*, Ber. Bunsenges. hys. Chem., 85, 1038.

Boublik T., 2000, *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, Chapter 5: Perturbation Theory*, Editors: Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White Jr H.J., Elsevier, Amsterdam.

Breil M.P., Tsivintzelis I., Kontogeorgis G.M., 2011, *Modeling of phase equilibria with CPA using the homomorph approach*, Fluid Phase Equilibria 301, 112.

Brown W. B., Gee G., Taylor W. D., **1964**, *Part III Polypropylene plus various ketones*, Polymer, 5, 362.

Brusset, Kaiser, Hoequel, **1968**, Chim. Ind., GenteChim. 99, 207.

C

Cameretti L.F., Sadowski G., Mollerup J.M., **2005**, *Modeling of aqueous electrolyte solutions with perturbed-chain statistical association fluid theory*, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 8944–8944.

Cameretti L.F., Sadowski G., Mollerup J.M., **2005**, *Modeling of aqueous electrolyte solutions with perturbed-chain statistical associated fluid theory*, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 3355–3362.

Campbell S.W., **1994**, *Chemical Theory for Mixtures Containing any Number of Alcohols*, Fluid Phase Equilibria, 102, 61.

Carey J. S., Lewis W. K., **1932**, *Studies in Distillation Liquid-Vapor. Equilibria of Ethyl Alcohol-Water Mixtures*, Ind. Eng. Chem., 24, 882.

Carnahan N. F., Starling K. E., **1969**, *Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres*, J. Chem. Phys., 51, 635.

Carnahan N. F., Starling K. E., **1972**, *Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids*, AIChE J., 18, 1184.

Chang J., Sandler S. I., **1994**, *An Equation of State for the Hard-Sphere Chain Fluid: Theory and Monte Carlo Simulation*, Chem. Eng. Sci., 49, 2777.

Chapman W. G., Gubbins K. E., Joslin C. G. Gray C. G., **1986**, *Theory and simulation of associate liquid mixtures*, Fluid Phase Equilib., 29, 337-346.

Chapman W. G., Jackson G., Gubbins K. E., **1988**, *Phase Equilibria of Associating Fluids: Chain Molecules with Multiple Bonding Sites*, Mol. Phys., 65, 1057.

Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M., **1989**, *SAFT equation of state solution model for associating fluids*, Fluid Phase Equilibria., 52, 31-38.

Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M., **1990**, *New Reference Equation of State for Associating Liquids*, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1709.

Chen S. S., Kreglewski A., **1977**, *Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids: I. Pure Fluids*, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 81, 1048.

Christou G., Young C. L., Svejda P., **1991**, *Gas-Liquid Critical Temperatures of Binary Mixtures of Polar Compounds+Hydrocarbons or Other Polar Compounds*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 95, 510.

Chueh P. L., Prausnitz J. M., **1967a**, *Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures. Vapour-Phase Fugacity Coefficients in Nonpolar and Quantum-Gas Mixtures*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 6, 492.

Chueh P. L., Prausnitz J. M., **1967b**, *Vapour-Liquid Equilibria at High Pressures. Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures*, AIChE J., 13, 1099.

Cotterman R. L., Scharz B. J., Prausnitz J. M., **1986**, *Molecular Thermodynamics for fluids at low and high densities. Part I: Pure fluids containing small or large molecules*, AIChE J., 32, 1787-1798.

D

De Santis R., Gironi F., Marrelli L., **1976**, *Vapour-Liquid Equilibrium from a Hard-Sphere Equation of State*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 183.

Deiters U., Schneider G. M., **1976**, *Fluid Mixtures at High Pressures Computer Calculations of the Phase Equilibria and the Critical Phenomena in Fluid Binary Mixtures from the Redlich-Kwong Equation of State*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 80, 1316.

Derawi S.O.,Michelsen M.L., Kontogeorgis G.M., Stenby E.H., **2003**, Fluid Phase Equilib.209, 163–184.

Desiraju G.R., Steiner T., **1999**, *The weak hydrogen bond*. Oxford: Oxford University Press.

Dunlop M.S. **1948**, thesis, Brooklyn Polytechnic Institute.

E

Economou I. G., Donohue M. D., **1991**, *Chemical, Quasi-Chemical and Perturbation Theories for Associating Fluid*, AIChE J., 37, 1875.

Economou I. G., Donohue M. D., **1992**, *Equation of State with Multiple Associating Sites for Water and Water-Hydrocarbon Mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 2388.

Economou I. G., Peters C. J., **1995**, *Phase Equilibria Prediction of Hydrogen Fluoride Systems from an Associating Model*, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 1868.

Economou I. G., Tsonopoulos C., **1997**, *Associating Models and Mixing Rules in Equation of State for Water/Hydrocarbon Mixtures*, Chem. Eng. Sci., 52, 511.

Elliott J. R., Daubert T. E., **1985**, *Revised Procedures for Phase Equilibrium Calculations with the Soave Equation of State*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 743.

Elliott J. R., Daubert T. E., **1987**, *Evaluation of an Equation of State Method for Calculating the Critical Properties of Mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1686.

Elliott J.R., Suresh S.J. and Donohue M.D., **1990**, *A simple equation of state for non-spherical and associating molecules*, Ind. Eng. Chem. Res., 29,7, 1476-1485.

Perfetti E., **2006**, *Modélisation des propriétés PVTX des fluides du système H₂O-gaz prenant en compte l'association par liaisons hydrogènes et les interactions dipolaires*, thèse de doctorat en Géosciences, U.F.R. STMP (Sciences & Techniques de la Matière et des Procédés).

F

Flory P. J., **1965**, *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures*, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1833.

Folas G.K., Kontogeorgis G.M., Michelsen M.L., Stenby E.H., **2006**, Ind. Eng. Chem. Res. 45, 1527–1538.

Foussard J-N, Edmond Julien, **2005**, *Thermodynamique, bases et application*, Dunod, Paris.

Fornasiero F., Krull F, Prausnitz JM, Radke CJ., **2005**, *Steady-state diffusion of water through soft-contact-lens materials*, Biomaterials, 26, 5704-5716.

Fu Y.H., Sandler S.I., **1995**, *A simplified SAFT equation of state for associating compounds and mixtures*, Ind. Chem. Res., 34, 1897-1909.

Fuller G. G., **1976**, *A Modified Redlich-Kwong-Soave Equation of State Capable of Representing the Liquid State*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 254.

G

Galindo A., Davies L. A., **1998**, Gil-Villegas A., and Jackson G., *The Thermodynamics of Mixtures and the Corresponding Mixing Rules in the SAFT-VR Approach for Potentials of Variable Range*, Mol. Phys., 93, 241.

Ghonasgi D., Chapman W. G., **1994**, *A New Equation of State for Hard Chain Molecules*, J. Chem. Phys., 100, 6633.

Gil-Villegas A., Galindo A., Whitehead P. J., Mills S. J., Jackson G., Burgess A. N., **1997**, *Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range*, J. Chem. Phys., 106, 4168.

Grate JW, Klusty M, McGill RA, Abraham MH, Whiting G, Andonian-Haftvan J., **1992**, Anal Chem, 64, 610-24.

Gross J., Sadowski G., **2001**, *Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on Perturbation Theory for Chain Molecules*, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 1244.

Gross J., Spuhl O, Tumakaka F, Sadowski G, **2003**, Modeling copolymer systems using the Perturbed-Chain SAFT equation of state. Ind Eng Chem Res 42, 1266–1274

Gubbins K. E., Twu C. H., **1978**, *Thermodynamics of Polyatomic Fluid Mixtures: I. Theory*, Chem. Eng. Sci., 33, 863.

Guggenheim E. A., 1965, *Variations on van der Waals' Equation of State for High Densities*, Mol. Phys., 9, 199.

Gupta R.B., Prausnitz J.M., 1995, *Vapor-Liquid Equilibria of Copolymer + Solvent and Homopolymer + Solvent Binaries: New Experimental Data and Their Correlation*, J. Chem. Eng. Data, 40, 784-791.

H

Hadj-Kali M.K., 2004, *Application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide-vapeur des nitriles et pour la prédiction des azéotropes*, thèse de doctorat en Génie des Procédés, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Han S. J., Lin H. M., Chao K. C., 1988, *Vapour-Liquid Equilibrium of Molecular Fluid Mixtures by Equation of State*, Chem. Eng. Sci., 43, 2327.

Harmens A., Knapp H., 1980, *Three Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 291.

Heidmann R.A., Prausnitz, 1976, *A van der Waals type equation of state for fluids for associating molecules*, J.M., Proc. Nat. Acad. Sci., 73, 1173.

High M.S., Danner R.P., 1990, *Prediction of solvent activities in polymer solutions*, Fluid Phase Equilibria, 55, 1-15.

Hemptinne J.C., Mougou P., Barreau A., Ruffine L., Tamouza S., Inchekel R., 2006, *Application to Petroleum Engineering of Statistical Thermodynamics – Based Equations of State*, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 61, No. 3, pp. 363-386.

Hirano T., Kamikubo T., Fujioka Y., Sato T., **2008**, Hydrogen-bond-assisted of N-isopropylacrylamide : the solvent effect on the stereospecificity, *Eur. Polym. J.* 44, 1053–1059.

Heyen G., **1980**, *A Cubic Equation of State with extended range of application*, Chemical Engineering Thermodynamics, S.A. Newman, P175, Ann Arbor Science.

Hicks C. P., Young C. L., **1976**, *Critical Properties of Binary Mixtures*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 72, 122.

Hicks C. P., Hurle R. L., Young C. L., **1977**, *Theoretical Predictions of Phase Behaviour at High Temperatures and Pressures for Non-Polar Mixture: 4. Comparison with Experimental Results for Carbon Dioxide-alkane*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 73, 1884.

Hicks C. P., Hurle R. L., Toczykin L. S., Young C. L., **1978**, *Upper Critical Solution Temperatures of Hydrocarbon + Fluorocarbon Mixtures*, *Aust. J. Chem.*, 31, 19.

Huang S.H., Radosz M., **1990**, *Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2284-2294.

Huang S. H., Radosz M., **1991**, *Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1994-2005.

Hurle R. L., Toczykin L. S., Young C. L., **1977a**, *Theoretical Predictions of Phase Behaviour at High Temperatures and Pressures for Non-Polar Mixture: 2. Gas-Gas Immiscibility*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 73, 613.

Hurle R. L., Jones F., Young C. L., **1977b**, *Theoretical Predictions of Phase Behaviour at High Temperatures and Pressures for Non-Polar Mixture: 3.*

Comparison with Upper Critical Solution Temperatures for Perfluoromethylcyclohexane Hydrocarbons, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 73, 618.

I

Ikonomou G. D., Donohue M. D., **1986**, *Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory*, AIChE J., 32, 1716.

Ikonomou G.D., Donohue M.D., **1988**, *Extension of the associated perturbed anisotropic chain theory to mixtures with more*, Fluid Phase Equilibria, 39, 129.

J

Jeffrey G.A., **1997**, *An introduction to hydrogen bonding*, New York: Oxford University Press.

Johnson J. K., Gubbins K. E., **1992**, *Phase equilibria for associating Lennard-Jones fluids from theory and simulation*, Molec. Phys., 77, 1033-1053.

Johnson J. K., Müller E. A., Gubbins K. E., **1993**, *The Lennard-Jones equation of state revisited*, Mol. Phys. 78, 591-618.

K

Kojima K., Kato M., Sunaga H., Hashimoto S., **1968**, *Simple. Method for Measuring the Condensation Curve of a Binary. System*, Kagaku Kogaku 32, 337-342

Kontogeorgis G.M., Voutsas E., Yakoumis I., Tassios D.P. **1996**, *An equation of state for associating fluids*, Ind. Eng. Chem. Res. **35**, 4310-4318.

Kontogeorgis E., Yakoumis I., Meijer H., Hendriks E. and Moorwood T., **1999**, *Multicomponent phase equilibrium calculations for water - methanol - alkane mixtures*, Fluid Phase Equilibria., 158-60, 201-209.

Kontogeorgis G.M., Yakoumis I.V., Vlamos P.M., **2000**, *Application of the sCPA equation of state for polymer solutions*, Computational and Theoretical Polymer Science 10, 501-506.

Kontogeorgis G.M., Gani R., **2004**, *Computer-Aided Property Estimation for Process and Product Design*, Elsevier.

Kontogeorgis G.M., Michelsen M.L., Folas G., Derawi S., von Solms N., Stenby E.H., **2006**, *Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state Part I (Pure Compounds and Self-Associating Systems)*, Industrial & Engineering Chemistry Research 45 (14) 4855–4868.

Kontogeorgis G.M., Folas G. K., Muro-Suné N., von Solms N., Michelsen M.L., Stenby E.H., **2007**, *Modelling of Associating Mixtures for applications in the oil & gas and chemical industries*, Fluid Phase Equilibria 261, 205–211.

Kontogeorgis G.M., Folas G.K., Muro-Suné N., Roca Leon F. and Michelsen M.L., **2008**, *Solvation Phenomena in Association Theories with Applications to Oil & Gas and Chemical Industries*, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 63, No.3.

Kontogeorgis G.M., Folas G.K., Muro-Suné N., Roca Leon F., Michelsen M.L., **2008**, *Phenomena in Association Theories with applications to oil & gas and chemical industries*, OGST - Revue de l'IFP 63, 305–319.

Kontogeorgis G.M., Folas G.K., **2010**, *Thermodynamic Models for Industrial Applications. From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*, John Wiley & Sons, New York.

Kontogeorgis G.M., Tsivintzelis I., von Solms N., Grenner A., Bøgh D., Frost M., Knage-Rasmussen A., Economou I.G., **2010**, *Use of monomer fraction data in the parametrization of association theories*, Fluid Phase Equilibria 296 (2) 219–229.

Kontogeorgis G.M., Tsivintzelis I., Michelsen M.L., Stenby E.H., *Towards Predictive Association Theories*, Fluid Phase Equilibria, submitted for publication.

Kontogeorgis G.M., Economou I.G., **2010**, *Equations of state: From the ideas of van der Waals to association theories*, J. of Supercritical Fluids 55, 421–437.

Kouskoumvekaki I., **2004**, *Modeling of Phase Equilibria For Paint-Related Polymer Systems*, Dh. D. Thesis.

Kihara T., **1963**, *Convex Molecules in Gaseous and Crystalline States*, Adv. in Chem. Phys., V, 147.

Kiva V. N., Hilmen E. K., Skogestad S., **2003**, *Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey*, Chem. Eng. Sci., Vol. 58, No. 10, pp. 1903-1953.

Kraska T., Gubbins K. E., **1996**, *Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water*, Ind. Eng. Chem. Res., 35(12), 4727-4737.

Kubic W. L., **1982**, *A Modification of the Martin Equation of State for Calculating Vapour-Liquid Equilibria*, Fluid Phase Equilibria., 9, 79.

L

Liu D. D., Prausnitz J. M., **1979a**, *Thermodynamics of Gas Solubilities in Molten Polymers*, J. Appl. Poly. Sci., 24, 725.

Liu D. D., Prausnitz J. M., **1979b**, *Molecular Thermodynamics of Polymer Compatibility: Effect of Contact Agility*, Macromol., 12, 454.

Liu D. D., Prausnitz J. M., **1980**, *Calculation of Phase Equilibria for Mixtures of Ethylene and Low-Density Polyethylene at High Pressures*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 205.

Louli V., Tassios D., **2000**, *Vapor–liquid equilibrium in polymer–solvent systems with a cubic equation of state*, Fluid Phase Equilibria 168, 165–182.

M

Manning G.S., **1969**, *Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions*, J. Chem. Phys. 51, 924–933.

Manning G.S., **1969**, *Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions 11. Self-diffusion of the small ions*, J. Chem. Phys, 51, 934–938.

Müller E.A., Gubbins K.E., **2000**, *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, Chapter: 12: Associating Fluids and mixtures*, Editors: Sengers J.V., Kayser R.F., C.J. Peters, White Jr H.J., Elsevier Amsterdam.

Mansoori G. A., Carnahan N. F., Starling K. E., Leland T. W., **1971**, *Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres*, Journal of Chemical Physics, 54, 1523-1525.

McElroy P. J., **1983**, *Association Parameters for Fluid Mixture Property Estimation*, CHEMECA 83: Aust. Chem. Eng. Conf., 11th, 449-454.

Müller E. A., Gubbins K.E., **1995**, *An Equation of State for Water from a Simplified Intermolecular Potential*, Ind. End. Chem., Res. 34, 3662-3673.

N

Naeem S., Sadowski G., **2010**, *pePC-SAFT: Modeling of polyelectrolyte systems 1. Vapor–liquid equilibria*, Fluid Phase Equilibria 299, 84–93

Naeem S., Sadowski G., **2011**, *pePC-SAFT: Modeling of polyelectrolyte systems 2. Aqueous two-phase systems*, Fluid Phase Equilibria, 306, 67– 75.

Napper DM., **1983**, *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*, London, Academic Press.

O

Oliveira M.B., Teles A.R.R., Queimada A.J., Coutinho J.A.P., **2009**, *Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State*, Fluid Phase Equilibria 280, 22–29.

P

Panayiotou C. and Sanchez I.C., **1991**, *Hydrogen bonding in fluids: An equation of state approach*, J. Phys. Chem., 95, 10090.

Patel N. C., Teja A. S., **1982**, *A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Chem. Eng. Sci., 37, 463.

Peng D. Y., Robinson D. B., **1976**, *A New Two-Constant Equation of State*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59.

Percus J. K., Yevick G. J., **1957**, *Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates*, Phys. Rev., 110, 1-13.

Perfetti E., 2006, *Modélisation des propriétés PVTX des fluides du système H₂O-gaz prenant en compte l'association par liaisons hydrogènes et les interactions dipolaires*, thèse de doctorat, en Géosciences, Université Henri Poincaré, Nancy-I.

Prigogine I., 1957, *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland, Amsterdam.

R

Redlich O., Kwong J. N. S., 1949, *On the Thermodynamics of Solutions. V: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions*, Chem. Rev., 44, 233.

Reiss N. R., Frisch H. L. Lebowitz J. L. L., 1959, *Statistical Mechanics of Rigid Spheres*, J. Chem. Phys., 31, 369.

Rodriguez V., Pardo J., Lopez M. C., Royo F. M., Urieta J. S., 1993, *Vapor Pressures of Binary Mixtures of Hexane + l-Butanol, + 2-Butanol, + 2-Methyl-1-propanol, or + 2-Methyl-2-propanol at 298.15 K*, J. Chem. Eng. Data, 38, 350-352.

Romero R.B., Leite C.A.P., do Carmo Gonçalves M., 2009, Polymer 50, 161–170.

Rowlinson J. S., van der Waals J. D., 1988, *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*, Elsevier, Amsterdam.

S

Sadowski G., 2011, *Modeling of Polymer Phase Equilibria Using Equations of State*, Adv Polym Sci, 238, 389–418.

Sadus R. J., Young C. L., 1985a, *Phase Behaviour of Carbon Dioxide and Hydrocarbon Mixtures*, Aust. J. Chem., 38, 1739.

Sadus R. J., Young C. L., **1985b**, *Phase Behaviour of Binary n-Alkanenitrile and n-Alkanes and Nitromethane and Alkane Mixtures*, Fluid Phase Equilib., 22, 225.

Sadus R. J., Young C. L., **1988**, *The Critical Properties of Ternary Mixtures: Siloxane and Perfluoromethylcyclohexane and Siloxane Mixtures*, Chem. Eng. Sci., 43, 883.

Sadus R. J., **1992a**, *High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures*, Elsevier, Amsterdam.

Sadus R. J., **1993**, *Influence of Combining Rules and Molecular Shape on the High Pressure Phase Equilibria of Binary Fluid Mixtures*, J. Phys. Chem., 97, 1985.

Sadus R. J., **1994**, *Calculating Critical Transitions of Fluid Mixtures: Theory vs. Experiment*, AIChE J., 40, 1376.

Sadus R. J., **1995**, *Equations of State for Hard-Sphere Chains*, J. Phys. Chem., 99, 12363.

Sadus R. J., **1996**, *A Simplified Thermodynamic Perturbation Theory Dimer Equation of State for Mixtures of Hard-Sphere Chains*, Macromol., 29, 7212.

Sadus R. J., Young C. L., Svejda P., **1988**, *Application of Hard Convex Body and Hard Sphere Equations of State to the Critical Properties of Binary Mixtures*, Fluid Phase Equilib., 39, 89.

Saghir M.Z., C.G. Jiang, Derawi S.O., Stenby E.H., Kawaji M., **2004**, *Theoretical and experimental comparison of the Soret coefficient for water-methanol and water-ethanol binary mixtures*, Eur. Phys. J. E 15, 241-247.

Sandler S. I., 1994, ed., *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker, New York.

Scheiner S., 1997, *Hydrogen bonding*, New York: Oxford University Press.

Schmidt G., Wenzel H., 1980, *A Modified van der Waals Equation of State*, Chem. Eng. Sci., 35, 1503.

Se´ R.A.G., Aznar M., 2007, *Vapor- liquid equilibrium of polymer + solvent systems: Experimental data and thermodynamic modeling*, Polymer, 48, 5646-5652.

Shukla KP, Chapman WG, 1997, *SAFT equation of state for fluid mixtures of hard chain copolymers*, Mol Phys 91, 1075–1081.

Schwartzentruber J., Renon H., 1989, *Development of a New Cubic Equation of State for Phase Equilibrium Calculations*, Fluid Phase Equilibria, 52, 127.

Scott R. L., 1971, *Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Vol. 8A: Liquid State*, H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost, eds., Academic Press, New York.

Semmens J., Waterson S. D., Young C. L., 1980, *Upper Critical Solution Temperatures of Perfluoro-n-Hexane + Alkane, Sulfur Hexafluoride + Siloxane and Perfluoropropane + Siloxane Mixtures*, Aust. J. Chem., 33, 1987.

Shah V. M., Bienkowski P. R., Cochran H. D., 1994, *Generalized Quartic Equation of State for Pure Nonpolar Fluids*, AIChE J., 40, 152.

Sinor J. E., Weber J. H., 1960, *The volatility of hydrocarbon i relative to hydrocarbon j in the $i - j$ – solvent of experimental vapor pressure-temperature data*, J. Chem. Eng. Data, 5, 243.

Soave G., 1972, *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, Chem. Eng. Sci., 27, 1197.

Solimando R., Schuffenecker L., Jaubert J-N., **1995**, *Propriétés thermodynamiques du corps pur*, Techniques de l'Ingénieur, AF 4 050, 1-28.

Song Y., Hino T, Lambert SM, Prausnitz JM, **1996**, *Liquid-liquid equilibria for polymer solutions and blends, including copolymers*, Fluid Phase Equilib 117, 69–76.

Spear R. R., Robinson R. L., Jr., Chao K. C., **1969**, *Critical States of Mixtures and Equations of State*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 8, 2.

Spear R. R., Robinson R. L., Jr., Chao K. C., **1971**, *Critical States of Ternary Mixtures and Equations of State*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 10, 588.

Starling K. E., **1971**, *Thermo data refined for LPG. Hydrocarbon Processing*, 3, 101.

Starling K. E., Han M.S., **1972**, *Thermo data refined for LPG. Hydrocarbon Processing*, 5, 101.

Staudt P.B., **2010**, *A new cubic equation of state for prediction of VLE of polymer solutions*, Fluid Phase Equilibria 295, 38–45.

Surana R.K., Danner R.P., de Haan A., Beckers N., **1997**, *New technique to measure high pressure and high temperature*, Fluid Phase Equilibria, 139 (1–2) 361–370.

Suresh S.J. Elliott J.R., **1991**, *Applications of a Generalized Equation of State for Associating Mixtures* J.R., Ind. Chem. Res., 29, 524.

Suresh S.J. Elliott J.R., **1992**, *Multiphase equilibrium analysis via a generalized equation of state for associating mixtures*, J.R., Ind. Chem. Res., 31, 2783.

Suresh S.J., Elliott J.R., **1992**, *Multiphase equilibrium analysis via a generalized equation of state for associating mixture*, Ind. Eng. Chem. Res. 31, 2783–2794.

Starling K. E, Han M.S., **1972**, *Thermo data refined for LPG. Part 14, Mixtures, Hydrocarbon Processing*, May, 129-132.

Stryjek R., Vera J. H., **1986a**, *PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures*, Can. J. Chem. Eng., 64, 323.

Svejda P., Kohler F., **1983**, *A Generalized van der Waals Equation of State: I. Treatment of Molecular Shape in Terms of the Boublik Nezbeda Equation*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, 672.

T

Tanbonliog J. M., Prausnitz J. M., **1997**, *vapour-liquid equilibria of some binary and ternary polymer solutions*, polymer Vol. 38 No. 23, PP. 5775-5785.

Thiele E., **1963**, *Equation of State for Hard Spheres*, J. Chem. Phys., 39, 474.

Toczylkin L. S., Young C. L., **1977**, *Comparison of the Values of Interaction Parameter from Upper Critical Solution Temperatures of Acetone + Alkanes with Values Obtained from Gas-Liquid Critical Temperatures*, Aust. J. Chem., 30, 767.

Toczylkin L. S., Young C. L., **1980a**, *Gas-Liquid Critical Temperatures of Mixtures Containing Electron Donors. Part 1. Ether Mixtures*, J. Chem. Thermodyn., 12, 355.

Toczylkin L. S., Young C. L., **1980b**, *Gas-Liquid Critical Temperatures of Mixtures Containing Electron Donors. Part 2. Amine Mixtures*, J. Chem. Thermodyn., 12, 365.

Toczylkin L. S., Young C. L., **1980c**, *Upper Critical Solution Temperatures of Hydrocarbon + Fluorocarbon Mixtures: Mixtures with Specific Interactions*, Aust. J. Chem., 33, 465.

Treble M. A., Bishnoi P. R., **1987**, *Extension of the Treble Bishnoi Equation of State to Fluid Mixtures*, Fluid Phase Equilib., 40, 1.

Tsivintzelis I., Marras S.I., Zuburtikudis I., Panayiotou C., **2007**, *Porous poly(l-lactic acid) nanocomposite scaffolds prepared by phase inversion using supercritical CO₂ as antisolvent*, Polymer 48, 6311–6318.

Tsivintzelis I., Kontogeorgis G.M., **2009**, *Modeling the vapor–liquid equilibria of polymer–solvent mixtures: Systems with complex hydrogen bonding behavior*, Fluid Phase Equilibria 280, 100–109.

Tumakaka F., Tumakaka F., Gross J., Sadowski G., **2002**, *Modeling of polymer phase equilibria using Perturbed-Chain SAFT*, Fluid Phase Equilibria 194–197, 541–551.

V

van der Waals J. D., **1873**, *The equation of state for gases and liquids*, in ‘Noble lectures in Physics’ 1, 254-265. 1967, Elsevier, Amsterdam.

Van Konynenburg P. H., Scott R. L., **1980**, *Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures*, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 298, 495.

Verbrugge M.W., Hill R.F, Schneider E.W., **1992**, *Composite membranes for fuel-cell applications*, AIChE J, 38, 93-100.

Vidal J., **1997**, *Thermodynamique, Application Au Génie Chimique et à L'industrie Pétrolière*, Edition Technip.

Vimalchand P., Donohue M. D., **1985**, *Thermodynamics of Quadrupolar Molecules: The Perturbed-Anisotropic-Chain Theory*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 24, 246.

Vimalchand P., Donohue M. D., **1989**, *Comparison of Equations of State for Chain Molecules*, J. Phys. Chem., 93, 4355.

Vimalchand P., Celmins I., Donohue M. D., **1986**, *VLE Calculations for Mixtures Containing Multipolar Compounds Using the Perturbed Anisotropic Chain Theory*, AIChE J., 32, 1735.

Voutsas E., Perakis C., Pappa G., Tassios D., **2007**, *An evaluation of the performance of the Cubic-Plus-Association equation of state in mixtures of non-polar, polar and associating compounds: Towards a single model for non-polymeric systems*, Fluid Phase Equilibria 261, 343–350.

W

Walsh J. M., Gubbins K. E., **1993**, *The liquid structure and thermodynamic properties of Lennard-Jones spheres with association sites*, Molec. Phys., 80, 65-89.

Waterson S. D., Young C. L., **1978**, *Gas-Liquid Critical Temperatures of Mixtures Containing an Organosilicon Compound*, Aust. J. Chem., 31, 957.

Wei Y. S., Sadus R. J., **1994a**, *Calculation of the Critical High Pressure Liquid-Liquid Phase Equilibria of Binary Mixtures Containing Ammonia: Unlike Interaction Parameters for the Heilig-Franck Equation of State*, Fluid Phase Equilib., 101, 89.

Wei Y. S., Sadus R. J., **1994b**, *Critical Transitions of Ternary Mixtures: A Window on the Phase Behaviour of Multicomponent Fluids*, Int. J. Thermophys., 15, 1199.

Wei Y. S., Sadus R. J., **1999**, *Phase Behavior of Ternary Mixtures: A Theoretical Investigation of the Critical Properties of Mixtures with Equal Size Components*, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 4399.

Wei Y. S., Sadus R. J., **2000**, *Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria*, AIChE Journal , Vol. 46, No. 1.

Wen H., Elbro H.S., Alessi P., **1991**, *Polymer Solution Data Collection Part 1: Vapor-Liquid Equilibrium, DECHEMA Chemistry Data Series*, DECHEMA, Frankfurt.

Wenzel H., Krop E., **1990**, *Phase equilibrium by equation of state: a shortcut method allowing for association*, Fluid Phase Equilibria, 59, 147.

Wertheim M. S., **1984a**, *Fluids with Highly Directional Attractive Forces: I. Statistical Thermodynamics*, J. Stat. Phys., 35, 19.

Wertheim M. S., **1984b**, *Fluids with Highly Directional Attractive Forces: II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations*, J. Stat. Phys., 35, 34.

Wertheim M. S., **1986a**, *Fluids with Highly Directional Attractive Forces: III. Multiple Attraction Sites*, J. Stat. Phys., 42, 459.

Wertheim M. S., **1986b**, *Fluids with Highly Directional Attractive Forces: IV. Equilibrium Polymerization*, J. Stat. Phys., 42, 477.

Wertheim M. S., **1986c**, *Fluids of Dimerizing Hard Spheres, and Fluid Mixtures of Hard Spheres and Dispheres*, J. Chem. Phys., 85, 2929.

Wertheim M. S., **1987**, *Thermodynamic Perturbation Theory of Polymerization*, J. Chem. Phys., 87, 7323.

Wibawa G., Hatano R. , Sato Y., Takishima S., Masuoka H., **2002**, *Solubilities of 11 Polar Organic Solvents in Four Polymers Using the Piezoelectric-Quartz Sorption Method*, J. Chem. Eng. Data 47, 1022–1029.

Wilsak R. D, Campbell S.W, Thodos G, **1987**, *Vapor-liquid equilibrium measurements for the n-pentane-methanol system at 372.7, 397.7 and 422.6 K*, Fluid Phase Equilibria, 33, 157-171.

Wohlfarth C., **1994**, *Vapor–Liquid Equilibrium Data of Binary Polymer Solutions*, Elsevier, Amsterdam.

Wolbach J. P., Sandler S. I., **1998**, *Using Molecular Orbital Calculations to Describe the Phase Behavior of Gross-Associating Mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 2917.

Wu J, Prausnitz J.M., **1998**, *Phase equilibria for systems containing hydrocarbons, water, and salt: An extended Peng-Robinson equation of state*, Industrial & Engineering Chemistry Research 37, 1634–1643.

Y

Yakoumis I.V., Kontogeorgis G.M., Voutsas E.C., Tassios D.P., **1997**, *Vapor-liquid equilibria for alcohol/hydrocarbon systems using the CPA Equation of state*, Fluid Phase Equilibria 130, 31-47.

Yong H., Zhu B., Inoue Y., **2004**, *Hydrogen bonds in polymer blends*, Prog. Polym. Sci. 29, 1021–1051.

Yu J. M., Lu B. C.-Y., **1987**, *A Three-Parameter Cubic Equation of State for Asymmetric Mixture Density Calculation*, Fluid Phase Equilib., 34, 1.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIAGRAMMES DE PHASES DES MELANGES CONTENANT LES POLYMERES

Résumé

L'utilité des équations d'état dans le domaine de polymères a été démontrée depuis de nombreuses années, notamment les équations d'état cubiques. Leur pouvoir prédictif reste cependant limité. De nouvelles équations d'état, basées sur des principes de mécanique statistique, ont été développées, et sont maintenant de plus en plus utilisées. Dans cette thèse, nous nous concentrons essentiellement sur l'équation qui a pour base la théorie de perturbation (PC-SAFT). Les mélanges associatifs tels l'eau et les alcools en présence d'hydrocarbures ont toujours représenté un défi majeur pour les équations d'état. Nous montrons ici également le succès de l'équation d'état CPA, à représenter les équilibres liquide-vapeur, ainsi le pouvoir prédictif de l'équation PC-SAFT pour ces mélanges. En suite, nous présentons les prédictions d'équilibre liquide-vapeur de mélanges polymère-solvant. Un certain nombre de polymères ont été choisis avec une large gamme de solvants. Les résultats des prédictions de l'équation PC-SAFT ont été confrontés aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

Mots clés : *équilibre liquide-vapeur, équation d'état, PC-SAFT, CPA, polymère-solvant.*

CONTRIBUTION TO STUDY PHASES DIAGRAMS OF MIXTURES CONTAINER THE POLYMERS.

Abstract

Equations of state have proven their utility to polymer domain for many decades, especially for cubic equation of state. Their power remains, however, limited. New equations, based on principles of statistical mechanics, were developed and are used now more and more. In this thesis, we focus primarily on the equation that is based on the perturbation theory (PC-SAFT). Associative mixtures such as water and alcohols in the presence of hydrocarbons have always been a major challenge for the equations of state. We show here the success of CPA equation of state to represent vapor-liquid equilibrium, thus capacity predictive of equation PC-SAFT for these mixture. Next, we present the predictions of vapor-liquid equilibrium of polymer-solvent mixtures. A number of polymers have been chosen with a wide range of solvents. The results of the predictions of PC-SAFT equation were compared with experimental data available in the literature.

Keywords: *vapor-liquid equilibria, equation of state, PC-SAFT, CPA, polymer-solvent.*

المساهمة في دراسة المنحنيات البيانية للأطوار للخلائط المحتوية على البوليمر

ملخص

أثبتت معادلات الحالة فائدتها في مجال البوليمر منذ عدة سنوات خاصة معادلات الحالة المكعبة. لكن قدرتها لا تزال محدودة. تم تطوير معادلات جديدة للحالة تركز على مبادئ الميكانيك الكلاسيكية. يركز أساسا هذا البحث على المعادلة التي تعتمد على نظرية الاضطراب (PC-SAFT) الخليط المترابطة كالماء و الكحول بوجود المحروقات مثلت دائما تحدي لمعادلات الحالة، هنا نبين نجاح معادلة الحالة CPA لتمثيل التوازن سائل-بخار، وكذلك المقدرة التكنية للمعادلة PC-SAFT بالنسبة لهذه الخليط. ثم ، نقدم تكهنات التوازن سائل-بخار للخليط بوليمر- مذيب. وقد تم اختيار عدد من البوليمرات مع مجموعة واسعة من المذيبات. وقورنت نتائج تنبؤات معادلة الحالة PC-SAFT مع المعطيات التجريبية المتوفرة في الأدب.

كلمات مفتاحية: *التوازن سائل- بخار، معادلة الحالة، PC-SAFT، CPA، بوليمر-مذيب.*