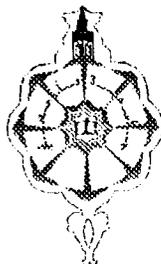


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID DE TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE  
PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER  
EN CHIMIE PHYSIQUE  
(Option : Chimie Théorique et Modélisation Moléculaire)

Par  
Mademoiselle Aouicha BELABBACI

THEME

PREDICTION DES EQUILIBRES ENTRE PHASES DES SYSTEMES BINAIRES  
A L'AIDE DES EQUATIONS D'ETAT

Soutenu le 18/07/2004 devant le Jury composé de

Boufeldja	TABTI	Professeur, UAB	Président
Ahmed	AIT KACI	Professeur, USTHB	Examineur
Abdelhamid	BENSAFI	Chargé de cours, UAB	Examineur
Sidi Mohammed	MEKELLECHE	Maître de Conférences, UAB	Examineur
Latifa	NEGADI	Maître de Conférences, UAB	Encadreur

***A mes très chers parents qui m'ont soutenue et encouragée  
durant mes études***

***A mes frères et sœurs***

***A toute ma famille***

***A tous mes amis qui m'ont toujours épaulée et encouragée***

## Avant-propos

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Théorique et Modélisation Moléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen sous la direction de Mademoiselle **Latifa Negadi**, Maître de Conférences à l'Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour sa disponibilité, son suivi constant et ses précieux conseils qui ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur **Boufeldja Tabti**, Maître de Conférences à l'Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, qui a bien voulu me faire l'honneur d'être le président du jury.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur **Ahmed Ait Kaci**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumédiène d'Alger pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur **Sidi Mohammed Mekelleche**, Maître de Conférences à l'Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, a accepté d'examiner ce travail. Je le remercie vivement.

Ma gratitude va également à Monsieur **Abdlhamid Bensafi**, Chargé de cours à l'Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je remercie également toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et plus particulièrement, Mademoiselle Amina Negadi.

## TABLE DE MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	1
Références	
<b>CHAPITRE I : LES EQUATIONS D'ETAT</b>	7
<b>I.1. LES EQUATIONS D'ETAT POUR LES MOLECULES SIMPLES</b>	9
I.1.1 Equation de van der Waals	9
I.1.2 Modification du terme attractif	10
I.1.3 Modification du terme répulsif	17
I.1.4 Modification des termes attractif et répulsif	20
<b>I.2. LES EQUATIONS D'ETAT POUR LES MOLECULES EN CHAINES</b>	24
I.2.1 Equation Perturbed Hard Chain Theory (PHCT)	24
I.2.2 Equation Simplified Perturbed Hard Chain Theory (SPHCT)	29
I.2.3 Equation d'état pour les molécules des chaînes de sphères dures	31
I.2.4 Equation d'état Perturbed Anisotropic Chain Theory (PACT)	34
<b>I.3. LES EQUATIONS D'ETAT POUR LES FLUIDES ASSOCIES</b>	37
I.3.1 Equation APACT (Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory)	37
I.3.2 Equation d'état SAFT	39
I.3.3 Equation d'état SSAFT	43
I.3.4 Equation d'état LJ-SAFT	44
I.3.5 Equation d'état SAFT-HS	47
I.3.6 Equation d'état SAFT-VR	48
I.3.7 Equation d'état Cubic Plus Associated (CPA)	51
Références	

<b>CHAPITRE II: L'EQUATION PC-SAFT</b>	<b>70</b>
<b>II.1. THEORIE</b>	<b>70</b>
II.1.1 Le modèle moléculaire	71
II.1.2 L'équation d'état	72
II.1.2.1 L'équation d'état pour la chaîne dure de référence	73
II.1.2.2 Théorie de perturbation pour les molécules de chaînes pures.	74
II.1.2.3 Détermination de constantes.	77
II.1.2.4 Les mélanges	78
<b>II.2 APPLICATION DE PC-SAFT AUX SYSTEMES ASSOCIES</b>	<b>80</b>
Références	
<b>CHAPITRE III : APPLICATION DE L'EQUATION PC-SAFT AUX EQUILBRES LIQUIDE-VAPEUR</b>	<b>87</b>
<b>III.1 CRITERES D'EQUILIBRE ENTRE PHASES</b>	<b>87</b>
II.1.1 Critères de coexistence des phases liquide-vapeur pour un composé pur	87
II.1.2 . Critères de coexistence des phases pour les mélanges binaires ou à plusieurs constituants	88
<b>III.1. APPLICATION DE L'EQUATION PC-SAFT</b>	<b>91</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>107</b>
ANNEXE A	109
ANNEXE B	121

# INTRODUCTION

La thermodynamique des équilibres entre phases est une des sciences fondamentales les plus importantes pour le développement des procédés dans l'industrie chimique. Durant les dernières décennies, les travaux effectués par un grand nombre de chercheurs ont permis un grand développement dans la prédiction des équilibres entre phases.

La prédiction ou la corrélation des propriétés thermodynamiques et des diagrammes de phases à l'aide des équations d'état représente un important enjeu dans le domaine de la chimie fondamentale ou industrielle.

L'équation d'état est la condition thermomécanique d'un système. Elle établit une relation entre la pression, la température, et le volume.

Si on sait exprimer les interactions entre les particules, la thermodynamique statistique permet de calculer les grandeurs macroscopiques du fluide. L'équation d'état  $P(T,V,N)$  et l'énergie libre d'Helmholtz  $A$  peuvent être calculées à partir de la fonction de partition canonique  $Q$ . Le problème fondamental en thermodynamique moléculaire est donc l'évaluation de la fonction de partition  $Q$ , ou plus précisément de l'intégrale configurationnelle. Dans ce but, il est essentiel de déterminer avec précision les interactions moléculaires. A l'exception des cas très simples, celles-ci ne sont jamais connues avec la précision suffisante.

En effet l'élaboration d'un modèle complètement théorique devrait avoir pour point de départ la mécanique quantique qui permet de calculer exactement les forces intermoléculaires en prenant en compte les interactions électrostatiques, la dispersion, la polarisation, et la répulsion entre les atomes et les molécules. A partir de ces forces, l'énergie potentielle de cet ensemble de molécules pourrait être évaluée. En pratique, ce calcul rigoureux est impossible à cause de trop grandes difficultés mathématiques. Les cas les plus simples sont rencontrés lorsque le fluide est considéré comme monoatomique ou constitué de molécules assimilables à des sphères pour lesquelles on peut utiliser des potentiels modèles à symétries sphériques (puits carré, Lennard-Jones, ...). Le traitement mathématique doit tenir

compte des différentes orientations moléculaires. Quelques approximations conduisent aux modèles d'équations d'état habituellement rencontrées.

Bien que le comportement des fluides purs soit important du point de vue pratique et théorique, les interactions entre les molécules dissimilaires dans les fluides génèrent une large variété de transitions de phases qui ne sont pas observées dans les fluides purs. Toutefois, le comportement de phases des systèmes binaires et ternaires est plus important dans la situation pratique car un grand nombre de composés coexistent.

Le comportement de phases des mélanges de fluides est très divers et dépend des caractéristiques des composés individuels et de leurs interactions.

La plupart des travaux expérimentaux et théoriques ont été concentrés sur les mélanges binaires. L'étude des mélanges binaires est importante dans la compréhension des mélanges à plusieurs constituants car elle élucide le rôle des interactions entre des molécules différentes. L'analyse théorique des mélanges binaires est bien documentée (Sadus 1992, 1994) et un effort considérable a été fait pour prédire l'état critique et le comportement de phases.

Il existe dans la littérature plusieurs équations d'état qui 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.

La première équation « théorique », basée sur les propriétés pression-volume-température, et permettant la prédiction de la coexistence des phases liquide et vapeur a été proposée par van der Waals en 1873 (Rowlinson, 1988). Plus tard, de meilleurs modèles ont été développés par Redlich et Kwong (1949), Soave (1972), Guggenheim (1965), Carnahan et Starling (1969), ....

Les paramètres ajustables sont le caractère commun de la plupart des équations d'état. Les paramètres, pour ces équations représentent quelques

propriétés physiques du fluide, comme le volume moléculaire, la forme et les forces attractives.

Comme la prédiction des propriétés du composé pur est le point de départ pour le développement d'une équation d'état pour les mélanges, les paramètres additionnels doivent être obtenus à partir des données supplémentaires relatives au composé pur. Elles nécessitent aussi une ou plusieurs règles de mélanges additionnelles, lorsque l'équation est généralisée aux mélanges, pour les paramètres ajustables. Toutefois, la prédiction d'équilibres entre phases est limitée par la précision de l'équation d'état, et la méthode utilisée pour obtenir leurs paramètres ajustables pour les règles du mélanges et les règles combinées.

Durant les dernières décennies, différentes équations d'état et règles de mélange ont été développées. La plupart utilisant le concept de mécanique statistique et supposant les molécules formant des réseaux ou se déplaçant librement dans un espace continu.

En effet, plusieurs études ont considéré les molécules non sphériques comme des chaînes de segments sphériques joints librement. Malgré sa simplicité, ce modèle a permis de mettre en évidence les effets de taille et de forme des molécules et a été appliqué avec succès à tous les types de molécules et mélanges. Parmi les équations d'état utilisant ce modèle, l'équation PHCT de Beret et Prausnitz (1975) et Donohue et Prausnitz (1978).

Plus récemment, un concept d'équation d'état pour les molécules en chaînes, basé sur la théorie de Wertheim du premier ordre (1984a & b, 1986a & b), a été proposé par Chapman et al. (1988, 1990) qui ont dérivé l'équation SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) pour les mélanges de chaînes.

Plusieurs modifications du modèle SAFT ont été proposées, telle que la version LJ-SAFT (Ghonasgi, 1994 ; Kraska, 1996a & b ; Blas, 1997), qui utilise le potentiel de Lennard-Jones comme référence pour la formation de la chaîne, ou VR-SAFT (Gil-Villegas, 1997) qui suppose que les potentiels d'attractions ont des largeurs variables.

La modification la plus réussie est l'équation PC-SAFT « Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory » (Gross et Sadowski, 2000-2002), dérivée de la version de l'équation SAFT de Huang et Radosz (1990, 1991), et basée sur la théorie de perturbation thermodynamique du premier ordre de Barker et Henderson (1967a & b).

Le présent travail entre dans le cadre d'un programme de recherche sur la prédiction des équilibres entre phases en utilisant les équations d'état pour les corps purs et les mélanges à deux ou plusieurs constituants.

Ce mémoire est consacré à la corrélation et la prévision des diagrammes de phases des systèmes binaires contenant des composés non associés. Il est divisé en trois chapitres :

a- Dans le *chapitre I*, nous passons en revue les principales équations d'état disponibles dans la littérature, en mettant l'accent sur leurs applications aux équilibres entre phases. Elles sont classées en trois familles : équations d'état pour les molécules simples, les molécules en chaînes et les fluides associés.

b- Dans le *chapitre II*, nous rapportons le développement théorique de l'équation d'état PC-SAFT que nous avons choisie pour étudier les diagrammes de phases des systèmes binaires.

c- Dans le *chapitre III*, nous appliquons l'équation PC-SAFT pour représenter les diagrammes de phases de systèmes binaires contenant des hydrocarbures non associés. Les résultats des corrélation à l'aide du modèle PC-SAFT sont comparés aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

- Blas, F. J.; Vega, L. F. (1997). Thermodynamic Behaviour of Homonuclear and Heteronuclear Lennard-Jones Chains with Association Sites from Simulation and Theory. *Mol. Phys.*, **92**, 135-150.
- Barker, J. A.; Henderson, D. (1967a). Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II: A successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.*, **47**, 2856.
- Barker, J. A.; Henderson, D. (1967b). Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II: A successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.*, **47**, 4714-4721.
- Beret, S.; Prausnitz, J. M. (1975). Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules. *AIChE J.*, **26**, 1123-1132.
- Carnahan, N. F.; Starling, K. E. (1969). Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.*, **51**, 635-636.
- Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. (1988). Phase Equilibria of Associating Fluids : Chain Molecules with multiple bonding sites. *Mol. Phys.*, **65**, 1057-1079.
- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. (1990). New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1709-1721.
- Donohue, M. D.; Prausnitz, J. M. (1978). Perturbed Hard Chain Theory for Fluid Mixtures Thermodynamic Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology. *AIChE J.*, **24**, 849-860.
- Ghonasgi, D.; Chapman, W. G. (1994). A New Equation of State for Hard Chain molecules. *J. Chem. Phys.*, **100**, 6633-6639.
- 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**, 4168-4186.
- Gross, J.; Sadowski, G. (2000). Application of the Perturbation Theory to a Hard-Chain Reference Fluid. Equation of State for Square-Well Chains. *Fluid Phase Equilib.*, **168**, 183.
- Gross, J.; Sadowski, G. (2001). Perturbed-Chain SAFT : An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1244.
- Gross, J.; Sadowski, G. (2002). Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* (disponible sur internet).
- Guggenheim, E. A. (1965). Variations on van der Waals Equation of State for High Densities. *Mol. Phys.*, **9**, 199-200.
- Huang, H.; Radosz, M. (1990). Equation of State For Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284-2294.

- Huang, 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.
- Kraska, T.; Gubbins, K. E. (1996a). Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 2. Binary Mixtures of n-Alkanes, 1-Alkanols, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4738-4746.
- Kraska, T.; Gubbins, K. E. (1996b). Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4727-4737.
- Redlich, O.; Kwong, J. N. S. (1949). On the Thermodynamics of Solutions. V: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.*, **44**, 233-244.
- Rowlinson, J. S. (1988). J. D. van der Waals : *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. Studies in Statistical Mechanics*. Vol. XIV, North-Holland Physics Publishing, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Hollande.
- Sadus, R. J. (1992). *High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures*, Elsevier, Amsterdam.
- Sadus, R. J. (1994). Calculating Critical Transitions of Fluid Mixtures : Theory Vs. Experiment. *AIChE J.*, **40**, 1376-1403.
- Soave, G. (1972). Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203.
- Wertheim, M. S. (1984a). Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, **35**, 19-34.
- Wertheim, M. S. (1984b). Fluids with highly directional attractive forces. II. thermodynamics. Perturbation Theory and Integral Equation. *J. Stat. Phys.*, **35**, 34-47.
- Wertheim, M. S. (1986a). Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple Attraction Sites. *J. Stat. Phys.*, **42**, 459-476.
- Wertheim, M. S. (1986b). Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium Polymerization. *J. Stat. Phys.*, **42**, 477-492.

Chapitre I

**LES EQUATIONS D'ETAT**

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 .

A l'origine, les équations d'état ont été utilisées, principalement, pour les composés purs. lorsque la première équation d'état a été appliquée aux mélanges, ce fut uniquement pour les mélanges de composés non polaires (Soave, 1972; Peng et Robinson, 1976) et de composés légèrement polaires (Huron et al., 1978; Asselineau et al., 1978; Graboski et Daubert, 1978). Depuis, les équations d'état ont été développées très rapidement pour le calcul des équilibres entre phases des mélanges non polaires et polaires.

L'avantage de l'équation d'état est son application dans un large intervalle de température et de pression pour divers composés, du gaz léger aux liquides denses. Elles peuvent être utilisées pour la représentation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide ainsi que des équilibres des fluides supercritiques. Elles peuvent être, également, appliquées au gaz, au liquide et aux phases supercritiques sans aucune difficulté.

Plusieurs équations d'état ont été proposées dans la littérature avec des bases empiriques, semi-empirique ou théoriques. Des revues importantes peuvent être trouvées dans les travaux de Martin (1979), Gubbins (1983), Tsonopoulos et Heidman (1985), Han et al. (1988), Anderko (1990), Sandler (1994) et Donohue et Economou (1995).

L'équation d'état de van der Waals a été la première équation capable de prédire la coexistence liquide-vapeur. Plus tard, l'équation d'état de Redlich-Kwong (Redlich et Kwong, 1949) a amélioré la précision de l'équation de van der Waals en proposant la dépendance en fonction de la température pour le terme attractif. Soave (1972) et Peng-Robinson (1976) ont proposé des modifications additionnelles pour

l'équation de Redlich-Kwong afin de prédire avec plus de précision les pressions de vapeur, les densités de liquides et les rapports d'équilibre. Carnahan et Starling (1969), Guggenheim (1965) et Boublik (1981) ont modifié le terme répulsif de l'équation d'état de van der Waals et ont obtenu des expressions précises pour les fluides formés de sphères dures. Christoforakos et Frank (1986) ont modifié les deux termes attractif et répulsif de l'équation de van der Waals.

En plus de la modélisation des petites molécules, des efforts considérables ont été déployés par divers auteurs afin de modéliser les molécules longues. Se basant sur les théories de Prigogine (1957) et Flory (1965), Beret et Prausnitz (1975) et Donohue et Prausnitz (1978) ont construit une équation pour les molécules traitées comme des chaînes de segments, Perturbed-Hard-Chain-Theory (PHCT). Pour surmonter la complexité mathématique de cette équation, Kim et al. (1986) ont développé l'équation SPHCT (Simplified PHCT) en remplaçant la partie attractive complexe de PHCT par une simple expression. Pour tenir compte de l'augmentation des attractions dues aux forces dipolaires et quadripolaires, Vimalchand et Donohue (1985) ont obtenu des calculs assez précis pour les mélanges multipolaires en utilisant l'équation PACT (Perturbed Anisotropic Chain Theory). Ikonou et Donohue (1986) ont développé l'équation précédente afin d'obtenir une équation d'état qui tient compte de l'existence de la liaison hydrogène : APACT (Associated PACT).

Le développement de la mécanique statistique et l'augmentation du pouvoir des moyens de calculs a permis le développement d'équations d'état basées sur les principes moléculaires. C'est ainsi qu'en utilisant la théorie de Wertheim, Chapman et al. (1990) et Huang-Radosz (1990) ont développé l'équation Statistical Associating Fluids Theory (SAFT), très précise pour les fluides purs et les mélanges contenant les fluides associés. Plusieurs versions modifiées telles que LJ-SAFT (Kraska et Gubbin, 1996a & b), SAFT-VR (Gil-Villegas et al., 1997), PC-SAFT (Sadowski et Gross, 2001) ont été développées.

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue un certain nombre d'équations en mettant l'accent sur les applications particulières aux équilibres entre phases. En général, les équations d'état peuvent être classées en trois familles :

1. Equations d'état pour les molécules simples
2. Equations d'état pour les molécules en chaînes
3. Equations d'état pour les fluides associés.

## **1.1 Les équations d'état pour les molécules simples**

### **1.1.1. Equation de van der Waals**

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

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.1)$$

Où  $P$  représente la pression,  $T$  est la température,  $V$  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 co-volume occupé par les molécules (si les molécules sont représentées par des sphères dures de diamètre  $\sigma$ , alors  $b = 2\pi N\sigma^3/3$ ).

Les paramètres «  $a$  » et «  $b$  » peuvent être obtenus à partir des propriétés critiques du fluide. L'équation de van der Waals peut être supposée comme la somme d'un terme répulsif (chaînes dures) et d'un terme attractif. Elle donne une description qualitative des phases liquide et vapeur et des transitions des phases (Van Konynenburg et Scott, 1980), mais elle est rarement précise pour les calculs des propriétés critiques et des équilibres entre phases. Le simple exemple est que pour

conserve le terme répulsif de van der Waals original avec l'addition d'un terme attractif dépendant de la température.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (I.3)$$

Pour les substances pures, les paramètres « a » et « b » sont exprimés comme suit :

$$a = 0.4278R^2T_c^{2.5}/P_c \quad (I.4)$$

$$b = 0.0867RT_c/P_c \quad (I.5)$$

Carnahan et Starling (1972) ont utilisé l'équation 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 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. Elle constitue un remarquable succès par rapport à l'équation de van der Waals avec une meilleure description du terme attractif. Joffe et Zudkevith (1966) ont montré qu'une amélioration substantielle dans la représentation de la fugacité des mélanges de gaz pouvait être obtenue en prenant les paramètres d'interaction comme des paramètres empiriques. 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 et al. (1969) ont démontré que l'équation RK pouvait être utilisée dans les calculs des propriétés critiques liquide-vapeur pour les mélanges binaires. Chueh et Prausnitz (1967a, b) ont montré que l'équation RK peut être adaptée pour prédire aussi bien les propriétés vapeur que liquide. Plusieurs autres auteurs (Dieters et Schneider, 1976; Baker et Luks, 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 et al. (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.

Le succès de l'équation RK a permis le développement d'autres modifications pour améliorer sa précision, particulièrement pour la phase liquide. C'est ainsi que Soave (1972) a suggéré de remplacer le terme  $a/T^{0.5}$  par un terme général dépendant de la température  $a(T)$ , qui est :

$$P = \frac{RT}{v-b} \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (I.6)$$

où :

$$a(T) = 0.4274 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left[ 1 + m \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right]^2 \quad (I.7)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (I.8)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (I.9)$$

Où  $\omega$  est le facteur acentrique. Pour tester la précision de l'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK), les pressions de vapeur de nombreux hydrocarbures et plusieurs mélanges binaires ont été calculées et comparées avec les données expérimentales. Contrairement à l'équation originale RK, la modification de Soave a corrélé correctement la courbe expérimentale. Elle a, également, été capable de prédire les diagrammes de phase des mélanges dans la région critique. Elliott et Daubert (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 sulfite d'hydrogène, le monoxyde du carbone et le dioxyde du carbone. Elliott et Daubert (1987) ont montré que l'équation de Soave améliore la précision des propriétés critiques pour ces mélanges. Des résultats précis (Han et al., 1988) ont, également, été obtenus pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur des mélanges symétriques et des mélanges contenant le méthane.

En 1976, Peng et Robinson (1976) ont redéfini  $a(T)$  comme :

$$a(T) = 0.45727 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + k \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 \quad (I.10)$$

$$k = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26922\omega^2 \quad (I.11)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (I.12)$$

Le facteur de compressibilité de l'équation RK ( $Z_c = 0.333$ ) étant surestimé, les auteurs ont proposé une version dépendant du volume :

$$P = \frac{RT}{V-b} \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (I.13)$$

**Tableau I.1** : Principales équations d'état obtenues à partir de la modification du terme attractif de van der Waals.

Equation	Année	Terme attractif
Redlich-Kwong	1949	$\frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}$
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	$\frac{a(T)}{(V+c)(V+2c+b)}$

L'équation de Peng-Robinson (PR) améliore légèrement la prédiction des volumes liquides et prédit un facteur de compressibilité  $Z_c = 0.307$ . Peng et Robinson ont donné des exemples de l'utilisation de l'équation de Peng-Robinson pour prédire la pression de vapeur, le comportement volumétrique des systèmes d'un seul composé, et le comportement volumétrique des systèmes binaire, ternaire, et à plusieurs constituants. Ils ont conclu que l'équation (I.10) peut être utilisée pour prédire, plus précisément, les pressions de vapeur des substances pures et les rapports d'équilibre des mélanges. L'équation de PR s'est avérée aussi performante sinon plus que l'équation SRK. Han et al. (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 utilisées largement 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 du volume du liquide saturé n'ont pas été améliorés.

Fuller (1976) a proposé une équation d'état à trois paramètres qui a la forme :

$$P = \frac{RT}{V-b} \frac{a(T)}{V(V+cb)} \quad (I.14)$$

avec un paramètre additionnel noté « c ». Au point critique :

$$\beta_c = \frac{b}{V_c} \quad (T = T_c) \quad (I.15)$$

Au même point, on obtient également :

$$\alpha(\beta) = \frac{1}{\beta} \left( \sqrt{\frac{1}{\beta} \frac{3}{4} \frac{3}{2}} \right) \quad (\text{I.16})$$

$$b = \Omega_b(\beta) \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{I.17})$$

$$\Omega_b(\beta) = \beta \frac{(1-\beta)(2+c\beta) - (1+c\beta)}{2+c\beta)(1-\beta)^2} \quad (\text{I.18})$$

$$a(T) = \frac{\Omega_a(\beta) R^2 T_c \alpha(T)}{P_c} \quad (\text{I.19})$$

$$\Omega_a(\beta) = \frac{(1+c\beta)^2 \Omega_b(\beta)}{\beta(1-\beta)^2(2+c\beta)} \quad (\text{I.20})$$

$$a^{1/2}(T) = 1 + q(\beta)(1 - T_r^{1/2}) \quad (\text{I.21})$$

$$q(\beta) = (\beta/0.26)^{1/4} m \quad (\text{I.22})$$

$$m = 0.480 + 1.5740\omega - 0.176\omega^2 \quad (\text{I.23})$$

$$Z_c(\beta) = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{-(1-\beta_c)(2+c_c\beta_c) - (1+c_c\beta_c)}{(2+c_c\beta_c)(1-\beta_c)^2} \quad (\text{I.24})$$

La modification de Fuller possède deux caractéristiques :

- L'équation d'état conduit à un facteur de compressibilité variable.
- Une nouvelle fonction de la température universelle est incorporée dans l'équation, rendant les paramètres « a » et « b » fonctions de la température.

L'équation de Fuller peut être réduite aux équation de Soave-Redlich-Kwong et van der Waals. Si  $\beta_c = 0.259921$ , alors on a  $c = 1$ ,  $\Omega_a = 0.4274802$ ,  $\Omega_b = 0.0866404$ ,  $Z_c = 0.333$  et l'équation de Soave-Redlich-Kwong est obtenue. Si  $\beta_c$  a une valeur de  $1/3$ , alors  $c = 0$ ,  $\Omega_a = 0.421875$ ,  $\Omega_b = 0.125$ ,  $Z_c = 0.375$  et l'équation de van der Waals est alors obtenue.

Fuller (1976) a indiqué que la modification proposée produisait une erreur relative inférieure à 5 % pour la corrélation des volumes de la phase liquide. Dans la majorité des cas, elle améliore, également, les déviations pour la pression de vapeur de l'équation de Soave-Redlich-Kwong originale. Les résultats des calculs indiquent que cette équation est capable, également, de décrire les molécules polaires avec une précision raisonnable.

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 est que les paramètres additionnels doivent être obtenus à partir des données supplémentaires relatives au composé pur. Elles nécessitent une ou plusieurs règles de mélanges additionnelles lorsque l'équation est généralisée aux mélanges. Les équations de PR et SRK sont simples et précises puisqu'elles nécessitent peu d'informations, sauf les propriétés critiques et le facteur acentrique pour estimer les paramètres généralisés « a » et « b ». Il s'ensuit que malgré le développement d'un grand nombre d'équations d'état, les équations de PR et SRK restent les plus utilisées dans l'industrie et donnent, parfois, de meilleurs résultats que les équations alternatives (Palenchar et al., 1986).

### I.1.3. 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. Plusieurs représentations précises ont été développées pour les interactions répulsives des sphères dures et incorporées dans

l'équation d'état. Parmi les différentes propositions rapportées, nous en avons résumées quelques unes dans le tableau I.2.

**Tableau I.2 :** Principales équations d'état obtenues à partir de la modification du terme répulsif de van der Waals.

Equation	Année	Terme répulsif
Reiss et al.	1959	$\frac{RT(1+y+y^2)}{V(1-y)^3}$
Theile	1963	$\frac{RT(1+y+y^2)}{V(1-y)^3}$
Guggenheim	1965	$\frac{RT}{V(1-y)^4}$
Carnahan-Starling	1969	$\frac{RT(1+y+y^2-y^3)}{V(1-y)^3}$
Scott	1971	$\frac{RT(V+b)}{V(V-b)}$
Boublik	1981	$\frac{RT(1+(3\alpha-2)y+(3\alpha^2-3\alpha+1)y^2-\alpha^2y^3)}{V(1-y)^3}$

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

$$Z_c = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} \quad (\text{I.25})$$

avec  $y = b/4v$  ( $b$  est le volume occupé par un mole de molécules).

Pour améliorer la précision de l'équation d'état de van der Waals, Carnahan et Starling ont introduit l'équation (I.25) dans le terme classique  $RT/(v-b)$ . Le résultat est :

$$P = \frac{RT(1+y+y^2-y^3)}{V(1-y)^3} - \frac{a}{V^2} \quad (1.26)$$

Les paramètres « a » et « b » peuvent être obtenus en utilisant les propriétés critiques ( $a = 0.4963 R^2T_c^2/P_c$ ,  $b = 0.18727 RT_c/P_c$ ).

Sadus (1993) a démontré que l'équation peut être utilisée pour prédire l'équilibre de type III pour les mélanges non polaires avec une précision considérable.

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

$$P = \frac{RT}{V(1-y)^4} - \frac{a}{V^2} \quad (1.27)$$

Les paramètres de l'équation a et b sont déterminés à partir des propriétés critiques ( $a = 0.49002 R^2T_c^2/P_c$ ,  $b = 0.18284 RT_c/P_c$ ).

L'équation de Guggenheim a été utilisée pour prédire les propriétés critiques de divers mélanges binaires (Hicks et Young, 1976; Hurle et al., 1977a & b; Hicks et al.; 1977 & 1978; Semmens et al., 1980; Sadus et Young, 1985a & b; Waterson et Young, 1978; Toczylkin et Young, 1977, 1980a & b & c; Sadus, 1992a & 1994). En effet, malgré la diversité des systèmes étudiés, de bons résultats ont été rapportés. Les équilibres liquide-liquide critiques de type II ont, également, été représentés convenablement. Par contre, les calculs concernant l'équilibre du type III sont semi-quantitatifs (Christou et al., 1986) [ L'équation de Guggenheim est, également, satisfaisante dans les calculs des propriétés critiques liquide-gaz (Sadus et Young,

1988) et des transitions critiques pour les mélanges ternaires (Sadus, 1992a; Wei et Sadus, 1994b).]

Boublik (1981) a généralisé le potentiel de sphères dures de Carnahan-Starling aux molécules de géométries arbitraires par l'introduction du paramètre de non-sphéricité ( $\alpha$ ). Svejda et Kohler (1983) ont employé l'expression de Boublik en conjonction avec le concept du Kihara (1963) du « hard convex body » (HCB) pour obtenir l'équation d'état de van der Waals généralisée (HCBvdW).

$$P = \frac{RT \left( 1 + (3\alpha - 2)y + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)y^2 - \alpha^2 y^3 \right)}{V(1-y)^3} \frac{a}{V^2} \quad (I.28)$$

Sadus et al. (1988) et Christou et al. (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 du Guggenheim. Sadus (1993) a proposé une procédure alternative pour obtenir les paramètres de l'équation d'état (I.28).

Sadus (1994) a comparé les facteurs de compressibilité prédits par les équations de van der Waals, Guggenheim et Carnahan-Starling avec les données de la simulation moléculaire (Alder et Wainwright, 1960; Barker et Henderson, 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.

#### **I.1.4. La 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 et Starling (1972) ont combiné le terme attractif de Redlich-Kwong avec leur terme répulsif :

$$P = \frac{RT(1+y+y^2-y^3)}{V(1-y)^3} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (I.29)$$

Leurs résultats ont démontré que cette combinaison améliore la prédiction des densités des hydrocarbures et l'équilibre de la phase supercritique. De Santis et al. (1976) ont, également, testé l'équation (I.29) 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 (1983) a combiné le modèle sphère dure de Guggenheim avec le terme attractif de l'équation de Redlich-Kwong :

$$P = \frac{RT}{V(1-y)^4} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (I.30)$$

La précision de cette équation n'a pas encore été largement testée.

Christoforakos et Franck (1986) ont proposé une équation d'état qui utilise l'expression de Carnahan-Starling pour le terme répulsif et le modèle du puits de potentiel carré pour les interactions intermoléculaires attractives.

$$P = \frac{RT}{V} \frac{V^3 + V^2\beta + V\beta^2 - \beta^3}{(V-\beta)^2} - \frac{4\beta RT}{V^2} (\lambda^3 - 1) \left[ \exp\left(\frac{\epsilon}{RT}\right) - 1 \right] \quad (I.31)$$

Où  $\beta = b(T_c/T)^{3/m}$ ,  $m$  est assigné d'une valeur de 10, et  $V$  représente le volume molaire. Les paramètres de cette équation peuvent être dérivés à partir des propriétés critiques :

$$b = 0.04682RT_c/P_c \quad (I.32)$$

$$\frac{\varepsilon}{R} = T_c \ln \left[ 1 + 2.65025/(\lambda^3 - 1) \right] \quad (I.33)$$

Le paramètre  $\varepsilon$  reflète la profondeur du potentiel intermoléculaire du puits carré et  $\lambda$  est la largeur relative du puits. Cette équation a été appliquée avec succès aux diagrammes de phases de quelques mélanges aqueux binaires à température élevée et sous pression élevée (Christoforakos et Franck, 1986).

Heilig et Franck (1989 & 1990) ont modifié l'équation d'état de Christoforakos-Franck. Ils ont également employé la représentation des forces attractives entre les sphères dures dépendant de la température de Carnahan-Starling (1969) et la représentation du puits carré pour les forces attractives.

$$P = \frac{RT(V^3 + V^2\beta + V\beta^2 - \beta^3)}{V(V - \beta)^2} + \frac{RTB}{V^2 + (C/B)V} \quad (I.34)$$

Où  $b = b_c(T_c/T)^z$ ,  $b_c$  est le volume moléculaire critique et  $z = 0$ . Les termes  $B$  et  $C$  dans l'équation (I.34) représentent les contributions des second et troisième coefficients du viriel, respectivement, d'un fluide de sphères dures en interaction via le potentiel du puits carré. Ce potentiel est caractérisé par trois paramètres reflétant la distance intermoléculaire ( $\sigma$ ), l'attraction intermoléculaire ( $\varepsilon/RT$ ) et la largeur relative du puits  $\lambda$ .

Des calculs précis des propriétés critiques des mélanges binaires et ternaires (Heilig et Franck, 1989 & 1990) ont été reportés. Shmonov et al. (1993) ont utilisé

l'équation (I.34) pour prédire l'équilibre entre phases, sous pression élevée, pour le mélange eau + méthane et ont indiqué que l'équation de Heilig-Franck est plus précise que les autres équations d'état «sphère dure + terme attractif» pour le calcul des équilibres entre phases contenant une molécule polaire.

Shah et al. (1994) ont développé une nouvelle équation d'état. Ils ont utilisé  $Z_{hs}$  et  $Z_{att}$  comme les contributions répulsive et attractive du facteur de compressibilité, respectivement.

$$Z_{hs} = \frac{V}{(V-k_0\alpha)} + \frac{\alpha k_1 V}{(V-k_0\alpha)^2} \quad (I.35)$$

$$Z_{att} = \frac{aV^2 + k_0\alpha cV}{V(V+e)(V-k_0\alpha)RT} \quad (I.36)$$

où  $\alpha = 0.165V_c \left\{ \exp \left[ -0.03125 \ln \left( \frac{T}{T_c} \right) - 0.0054 \left\{ \ln \left( \frac{T}{T_c} \right) \right\}^2 \right] \right\}^3$  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 des paramètres dépendant de la température. Une nouvelle équation, appelée équation d'état quartique, a été formée comme suit :

$$P = \frac{RT}{(V-k_0\alpha)} + \frac{\alpha k_1 RT}{(V-k_0\alpha)^2} - \frac{aV + k_0\alpha c}{V(V+e)(V-k_0\alpha)} \quad (I.37)$$

Elle nécessite seulement trois propriétés d'un fluide,  $T_c$ ,  $V_c$  et le facteur acentrique, pour être capable de reproduire précisément les données P-V-T et les propriétés thermodynamiques.

Shal et al. (1994) ont comparé leur équation quartique avec les équations d'état de Peng-Robinson (1976) et Kubic (1982). Ils ont conclu qu'elle était plus précise que les deux autres équations.

Lin et al. (1996) ont développé l'équation d'état quartique généralisée (équation (I.37)) aux fluides polaires. Appliquée à ces fluides, cette équation nécessite quatre propriétés caractéristiques des composés purs : La température critique, le volume critique, le facteur acentrique et le moment dipolaire. Ils ont calculé les propriétés thermodynamiques pour 30 composés polaires et les ont ainsi comparées aux valeurs expérimentales et à l'équation de Peng-Robinson pour sept composés polaires. Leurs résultats ont montré que plusieurs propriétés thermodynamiques prédites par l'équation quartique généralisée sont en bon accord avec les données expérimentales pour un large intervalle d'états et pour diverses propriétés thermodynamiques. L'équation quartique généralisée permet une bonne amélioration dans le calcul d'enthalpies, du second coefficient du viriel et des propriétés P-V-T.

## **I.2. Les équations d'état pour les molécules en chaînes**

Ces modèles ont été proposés dans le but de représenter correctement les équilibres liquide-vapeur et les propriétés volumétriques des composés longs à haut poids moléculaires tels les polymères. De nombreux auteurs ont cherché à les améliorer et à étendre leurs domaines d'application.

### **I.2.1. Equation Perturbed Hard Chain Theory (PHCT)**

Prigogine (1957) a introduit une théorie pour expliquer les propriétés des molécules en chaînes. Cette théorie est basée sur le principe que quelques mouvements de vibration et de rotation dépendent de la densité et par conséquent influent sur l'équation d'état et autres propriétés configurationnelles. Utilisant le concept de Prigogine, Flory (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.
- Elles donnent des résultats, qualitativement, incorrects aux basses densités, car elles ne s'approchent pas de la loi des gaz parfaits à densité nulle.

Se basant sur la théorie de perturbation des 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 uniquement pour les densités liquides), Beret et Prausnitz (1975) ont développé une nouvelle équation d'état, appelée Perturbed Hard Chain Theory (PHCT). Cette équation diffère de celles de Prigogine et de Flory en deux aspects importants (Vimalchand et Donohue, 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.
- Pour dépasser les limites des théories de Prigogine et Flory, PHCT en corrige le défaut majeur en mettant la limite du gaz idéal aux basses densités.

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

$$Q = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \left( \frac{V_f}{V} \right)^N \left[ \exp\left( \frac{-\phi}{2kT} \right) \right]^N (q_{r,v})^N \quad (\text{I.38})$$

Où  $q_{r,v}$  est la contribution des mouvements de vibration et de rotation de la molécule,  $N$  est le nombre de molécules,  $\Lambda$  la longueur d'onde de Broglie,  $\phi$  est le potentiel moyen,  $V_f$  est dit volume libre. Les valeurs de  $V_f$  peuvent être calculées à partir de l'expression de Carnahan-Starling pour les sphères dures.

$$V_f = V \exp \left[ \frac{\left( \frac{\tau}{\tilde{v}} \right) (3\tau/\tilde{v} - 4)}{\left( 1 - \tau/\tilde{v} \right)^2} \right] \quad (\text{I.39})$$

Où  $\tau$  est une constante ( $\tau = 0.7405$ ) et  $\tilde{v}$  est le volume réduit. Il est défini par  $\tilde{v} = V/Nrv^0$  ( $v^0$  étant le volume molaire compact (close-packed) et  $r$  le nombre de segments par molécule).

En général, l'équation de PHCT peut être écrite comme suit :

$$Z = Z(\text{chaîne dure}) - \frac{a}{RTV} \quad (\text{I.40})$$

Où le facteur de compressibilité  $Z$  est défini comme  $Z = PV/RT$  et

$$Z(\text{chaîne dure}) = 1 + c \frac{4 \left( \frac{\tau}{\tilde{v}} \right) - 2 \left( \frac{\tau}{\tilde{v}} \right)^2}{\left( 1 - \frac{\tau}{\tilde{v}} \right)^3} \quad (\text{I.41})$$

Où  $c = 1/3$  le nombre de degrés de liberté externes.

En utilisant les résultats de la dynamique moléculaire (Alder et al., 1972), la valeur de « a » peut être définie comme :

$$a = -R \left( \frac{\varepsilon q}{k} \right) (rv^0) \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^M \left( \frac{mA_{nm}}{\tilde{v}^{m-1}} \right) \left( \frac{1}{\tilde{T}^{n-1}} \right) \quad (I.42)$$

Où  $\varepsilon q$  est l'énergie caractéristique par molécule,  $k$  la constante de Boltzmann. Les coefficients  $A_{nm}$  sont des constantes sans dimension indépendantes de la nature des molécules et « n » et « m » les indices de l'exposant dans la série de Taylor du volume réduit.

L'équation PHCT possède trois paramètres ajustables :  $rv^0$ ,  $(\varepsilon q/k)$  et « c ». Ils peuvent être obtenus à partir des données P-V-T pour les gaz et les liquides et des pressions de vapeur. Beret et Prausnitz (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 était applicable pour un grand nombre de fluides (de l'hydrogène à l'eicosane ou au polyéthylène). Toutefois, ils ont reporté que l'équation PHCT n'était pas bonne dans la région critique.

Afin de généraliser l'application de l'équation PHCT aux propriétés des mélanges, Donohue et Prausnitz (1978) l'ont redéveloppée en modifiant légèrement la théorie de perturbation des sphères dures pour donner de meilleurs résultats pour les corps purs et les mélanges à plusieurs constituants. La fonction du partition a été, donnée par :

$$Q = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \left[ \frac{V_f}{V} \exp\left(\frac{-\phi}{2ckT}\right) \right]^{Nc} \quad (I.43)$$

L'équation (I.43) prend en compte les effets des degrés de liberté rotationnel et vibrationnel sur les forces attractive et répulsive. Les paramètres des composés pur et binaire peuvent être obtenus en lissant les données expérimentales. Pour les systèmes dont les valeurs expérimentales ne sont pas disponibles, la corrélation permet la prédiction des paramètres.

En utilisant ces deux méthodes, Donohue et Prausnitz (1978) ont indiqué que l'équation PHCT peut représenter les propriétés de la plupart des mélanges, rencontrés généralement dans les processus de raffinage du pétrole et de traitement du gaz naturel, même lorsque les composées diffèrent largement par la taille, la forme, ou l'énergie potentielle.

Depuis, plusieurs auteurs (Kaul et al., 1980; Liu et Prausnitz, 1979a & b, 1980; Ohzono et al., 1984) ont appliqué l'équation PHCT pour prédire les propriétés thermodynamiques de nombreux systèmes d'intérêts industriels. Kaul et al. (1980) ont prédit les constantes d'Henry, en utilisant l'équation PHCT avec de faibles valeurs de paramètres d'interaction binaires, et ont développé PHCT pour prédire le second coefficient du viriel des fluides purs et des mélanges de fluides. Liu et Prausnitz (1979a) ont montré que PHCT peut être utilisée pour prédire correctement la solubilité des gaz dans les polymères liquides, où le composé léger est dans l'état supercritique, alors que l'approche usuelle utilisant les fonctions d'excès n'est pas pratique dans le traitement de tels systèmes. Liu et Prausnitz (1979b, 1980) ont également appliqué l'équation PHCT pour le calcul des équilibres entre phases des systèmes de polymères (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. Par conséquent les

calculs consomment un temps important surtout pour les mélanges. Pour simplifier les calculs des propriétés, des modifications de la théorie ont été proposées.

### 1.2.2. Equation Simplified Perturbed Hard Chain Theory (SPHCT)

Kim et al. (1986) ont développé une version simple de l'équation PHCT en remplaçant le terme attractif de PHCT par un terme théorique plus simple basé sur le modèle de la composition locale de Lee et al. (1985) : L'équation est ainsi appelée Simplified Perturbed Hard Chain Theory (SPHCT).

Pour les composés purs, SPHCT est donnée par

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{cRT}{V} \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} - \frac{RT}{V} \frac{Z_m c V^* Y}{V + V^* Y} \quad (I.44)$$

L'équation SPHCT possède trois paramètres ( $c$ ,  $T^*$  et  $V^*$ ) qui peuvent être évalués par le lissage, simultanément, des données de pressions de vapeur et des densités des liquides. Kim et al. (1986) ont obtenu les valeurs de ces trois paramètres pour des alcanes et des fluides polaires.

Pour généraliser l'équation SPHCT aux mélanges, Kim et al. (1986) ont proposé les règles de mélange suivantes :

$$\langle V^* \rangle = \sum_i x_i V_i^* = \sum_i x_i \frac{s_i \sigma_{ii}^3}{\sqrt{2}} \quad (I.45)$$

$$\langle c \rangle = \sum_i x_i c_i \quad (I.46)$$

$$\langle c v^* Y \rangle = \sum_{ij} x_i x_j c_i v_{ji}^* \left( \exp \frac{\epsilon_{ij} Q_i}{2c_i kT} - 1 \right) \quad (I.47)$$

avec les termes croisés donnés par :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (I.48)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}} \quad (I.49)$$

Pour les mélanges, l'équation SPHCT devient alors :

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\langle c \rangle RT}{V} \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} - \frac{RT}{V} \left[ \frac{Z_m \langle cV^*Y \rangle}{V + \langle cV^*Y \rangle / \langle c \rangle} \right] \quad (I.50)$$

Où  $\eta = \tau \langle V^* \rangle / V$  est une constante égale à 0.7405.

L'équation SPHCT conserve les avantages de l'équation de PHCT. Elle peut être, également, utilisée pour prédire les propriétés des fluides : De l'argon et méthane jusqu'aux polymères. L'équation SPHCT prédit les volumes molaires et les pressions de vapeur des composés purs de manières aussi précise que l'équation PHCT originale (Beret et Prausnitz, 1975). Elle peut, également, prédire les propriétés des mélanges, avec une précision raisonnable, en utilisant les propriétés des composés purs. Cette simple équation a été utilisée dans nombreuses applications, y compris pour les mélanges de molécules qui diffèrent largement en taille (Peters et al., 1988). Van Pelt et al. (Van Pelt et al., 1991; Van Pelt, 1992) ont appliqué cette simple version à l'équilibre critique binaire. Ponce-Ramirez et al. (1991) ont indiqué que l'équation SPHCT était capable de prévoir convenablement les équilibres entre phases des mélanges binaires dioxyde du carbone + hydrocarbures pour un intervalle de température intéressant l'industrie pétrolière. Plackov et al. (1995) ont montré que l'équation SPHCT peut être utilisée pour améliorer la qualité de la prédiction des pressions de vapeur des molécules en chaîne dans l'intervalle de température relatif à la coexistence liquide-vapeur. Van Pelt et al. (1991) ont utilisé

Le facteur de compressibilité des sphères dures peut être déterminé avec précision exactement à partir de l'équation (I.25) de Carnahan-Starling. La fonction de corrélation site-site est donnée par :

$$g_{HS}(\sigma) = \frac{2-\eta}{2(1-\eta)^3} \quad (I.52)$$

Ghonasgi et Chapman (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 la sphère dure et de la fonction de corrélation de contact des sphères dures ( $g_{HS}$ ) et des dimères durs ( $g_{HD}$ ).

$$Z_m = m Z_{HS} - \frac{m}{2} \left( 1 + \eta \frac{\partial \ln g_{HS}(\sigma)}{\partial \eta} \right) - \left( \frac{m}{2} - 1 \right) \left( 1 + \eta \frac{\partial \ln g_{HD}(\sigma)}{\partial \eta} \right) \quad (I.53)$$

Chiew (1991) a obtenu les résultats de corrélation site-site pour les dimères :

$$g_{HD}(\sigma) = \frac{1+2\eta}{2(1-\eta)^2} \quad (I.54)$$

Chang et Sandler (1994) ont proposé deux modifications les équations TPT-D1 et TPT-D2 dont les expressions sont, respectivement, les suivantes :

$$Z_m = m \left( \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3} \right) - \frac{m}{2} \left( 1 + \frac{\eta(5-2\eta)}{(1-\eta)(2-\eta)} \right) - \left( \frac{m}{2} - 1 \right) \left( 1 + \frac{2\eta(2+\eta)}{(1-\eta)(1+2\eta)} \right) \quad (I.55)$$

$$Z_m = m \left( \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3} \right) - \frac{m}{2} \left( 1 + \frac{\eta(5-2\eta)}{(1-\eta)(2-\eta)} \right) - \left( \frac{m}{2} - 1 \right) \left( 1 + \frac{\eta(3.498-0.24\eta-0.414\eta^2)}{(1-\eta)(2-\eta)(0.534+0.414\eta)} \right) \quad (I.56)$$

Partant des concepts de Ghonasgi et Chapman (1994) et Chang et Sandler (1994), Sadus (1995) a proposé qu'en général :

$$g_{HD} = g_{HS}(\alpha\eta + c) \quad (I.57)$$

Où  $\alpha$  et «  $c$  » sont des constantes obtenues par simulation moléculaire des données de  $g_{HS}$  et  $g_{HD}$ . Il a ainsi obtenu une nouvelles 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 :

$$Z_m = 1 + m(Z_{HS} - 1) + (1 - m)\eta \frac{\partial \ln g_{HS}}{\partial \eta} + \frac{\alpha(2 - m)\eta}{2(\alpha\eta + c)} \quad (I.58)$$

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

Par l'utilisation de quelques éléments de la théorie d'un seul fluide (one fluid theory), Sadus (1996) a développé l'équation d'état STPT-D aux mélanges de chaînes de sphères dures sans l'addition d'autres paramètres. Le facteur du compressibilité prédit par STPT-D a été comparé avec les données de la simulation moléculaire pour des mélanges contenant des composés possédant des segments de sphères dures identiques ou dissimilaires. Un bon accord avec les données de la simulation a été obtenu lorsque le rapport des diamètres de sphères dures est inférieur à 2. La précision de STPT-D est favorablement comparée avec les résultats obtenus pour les autres équations d'état de chaînes de sphères dures.

Plus récemment une simplification de STPT-D a été proposée (Sadus, 1999b).

#### I.1.4. Equation d'état "Perturbed Anisotropic Chain Theory" (PACT)

Par l'introduction des effets des forces multipolaires anisotropiques dans l'équation d'état PHCT, Vimalchand et Donohue (1985) et Vimalchand et al. (1986) ont développé l'équation PACT applicable aussi bien aux simples molécules qu'aux polymères avec ou sans interactions anisotropies. 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 :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + Z^{\text{rep}} + Z^{\text{iso}} + Z^{\text{ani}} \quad (I.59)$$

Le terme répulsif, du aux chaînes dures, est calculé en utilisant le paramètre « c » et l'équation de Carnahan-Starling (1972) pour les molécules de sphères dures. Il a été défini comme suit :

$$Z^{\text{rep}} = c \left[ \frac{4(\tau/\tilde{v}_d) - 2(\tau/\tilde{v}_d)^2}{(1 - \tau/\tilde{v}_d)^3} \right] \quad (I.60)$$

Où similairement à la théorie de perturbation des chaînes dures,  $\tau$  est une constante (égale à 0.7405) et  $\tilde{v}_d$  est le volume réduit.

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

$$Z^{\text{iso}} = \left[ Z_1^{\text{LJ}} + Z_2^{\text{LJ}} - 2Z_1^{\text{LJ}} \left( \frac{A_2^{\text{LJ}}}{A_1^{\text{LJ}}} \right) \right] / \left( 1 - \frac{A_2^{\text{LJ}}}{A_1^{\text{LJ}}} \right)^2 \quad (\text{I.61})$$

Où Z est le facteur du compressibilité, A est la fonction d'Helmholtz, LJ indique Lennard-Jones, « iso » représente les interactions isotropiques.

$$\frac{A_1^{\text{LJ}}}{NkT} = \frac{c}{\tilde{T}_m} \sum \frac{A_{1m}}{\tilde{v}_d^m} \quad (\text{I.62})$$

$$Z_1^{\text{LJ}} = \frac{c}{\tilde{T}_m} \sum \frac{mA_{1m}}{\tilde{v}_d^m} \quad (\text{I.63})$$

Où  $A_{11} = -8.538$ ,  $A_{12} = -5.276$ ,  $A_{13} = 3.73$ ,  $A_{14} = -7.54$ ,  $A_{15} = 23.307$  et  $A_{16} = -11.2$ .

$$\frac{A_2^{\text{LJ}}}{NkT} = \frac{c}{\tilde{T}_m^2} \sum \frac{C_{1m}}{2\tilde{v}_d^m} + \frac{C_{2m}}{\tilde{v}_d^{m+1}} + \frac{C_{3m}}{2\tilde{v}_d^{m+2}} \quad (\text{I.64})$$

$$Z_2^{\text{LJ}} = \frac{c}{\tilde{T}_m^2} \sum \frac{mC_{1m}}{2\tilde{v}_d^m} + \frac{(m+1)C_{2m}}{\tilde{v}_d^{m+1}} + \frac{(m+2)C_{3m}}{2\tilde{v}_d^{m+2}} \quad (\text{I.65})$$

Avec les constantes  $C_{11} = -3.938$ ,  $C_{12} = -3.193$ ,  $C_{13} = -4.93$ ,  $C_{14} = 10.03$ ,  $C_{21} = 11.703$ ,  $C_{22} = -3.092$ ,  $C_{23} = 4.01$ ,  $C_{24} = -20.025$ ,  $C_{31} = -37.02$ ,  $C_{32} = 26.93$ ,  $C_{33} = 26.673$ , le paramètre « c » et les deux quantités réduites :

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{ckT}{\epsilon q} \quad \text{et} \quad \tilde{v}_d = \frac{v}{v_d^*} = \frac{v\sqrt{2}}{N_A r \sigma^3}$$

Où r est le nombre du segments par molécule et  $\sigma$  le diamètre du segment.

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

$$Z^{\text{ani}} = \left[ Z_2^{\text{ani}} + Z_3^{\text{ani}} - 2Z_2^{\text{ani}} \left( \frac{A_3^{\text{ani}}}{A_2^{\text{ani}}} \right) \right] / \left( 1 - \frac{A_3^{\text{ani}}}{A_2^{\text{ani}}} \right)^2 \quad (\text{I.66})$$

Où « ani » représente les interactions anisotropiques

$$\frac{A_2^{\text{ani}}}{NkT} = -12.44 \frac{cJ^{(10)}}{\tilde{T}_Q^2 \tilde{v}} \quad (\text{I.67})$$

$$Z_2^{\text{ani}} = -12.44 \frac{cJ^{(10)}}{\tilde{T}_Q^2 \tilde{v}} \left[ 1 + \tilde{\rho} \frac{\partial \ln J^{(10)}}{\partial \tilde{\rho}} \right] \quad (\text{I.68})$$

$$\frac{A_3^{\text{ani}}}{NkT} = 2.611 \frac{cJ^{(15)}}{\tilde{T}_Q^3 \tilde{v}} + 77.716 \frac{cK}{\tilde{T}_Q^3 \tilde{v}} \quad (\text{I.69})$$

$$Z_3^{\text{ani}} = 2.611 \frac{cJ^{(15)}}{\tilde{T}_Q^3 \tilde{v}} \left[ 1 + \tilde{\rho} \frac{\partial \ln J^{(15)}}{\partial \tilde{\rho}} \right] + 77.716 \frac{cK}{\tilde{T}_Q^3 \tilde{v}^2} \left[ 2 + \tilde{\rho} \frac{\partial \ln K}{\partial \tilde{\rho}} \right] \quad (\text{I.70})$$

Où  $\tilde{v} = \frac{v}{v^*} = \frac{v\sqrt{2}}{N_A r \sigma^3}$  et  $\tilde{T}_Q = \frac{T}{T_Q^*} = \frac{ckT}{\epsilon_{Qq}}$  avec  $\epsilon_Q = \left[ \frac{N_A}{\sqrt{2}} \right]^{5/3} \frac{Q_s^2}{a_s}$ ,  $a_s$  est la surface de

d'un segment et  $\sigma$  le diamètre d'un segment. Le moment quadripolaire,  $Q$  est relié à l'énergie d'interaction quadripolaire par segment par :  $Q_s^2 = Q^2 / r(v^*)^{5/3}$ .

L'équation PACT est valable pour les petites et longues molécules, pour les molécules polaires et non polaires, et à toutes les densités. Les calculs de Vimalchand et al. (1986) ont montré que l'introduction des forces multipolaires a permis la prédiction des propriétés des mélanges fortement non idéaux avec une précision raisonnable sans avoir recours aux paramètres d'interaction binaires. Pour les fluides purs, bien que la prédiction des propriétés par l'équation PACT n'était pas aussi bonne que par les autres équations, les paramètres pour les composés purs, obtenus avec PACT, étaient relativement raisonnables.

### 1.3. Les équations d'état pour les fluides associés

#### 1.3.1. Equation APACT (Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory)

Ikonomou et Donohue (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 ».

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. Elle est capable de prédire les propriétés thermodynamiques des composés associés purs ainsi que pour les mélanges de plus d'un seul composé associé (Ikonomou et Donohue, 1988). L'équation APACT est écrite en terme du facteur de compressibilité,  $Z$ , comme la somme des contributions dues à ces interactions particulières :

$$Z=1+Z^{\text{assoc}}+Z^{\text{rep}}+Z^{\text{att}} \quad (1.71)$$

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

Le terme d'association est donné par Ikonomou et Donohue (1986) et Economou et Donohue (1991, 1992)

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

Où  $n_T$  est le « véritable » nombre de moles, et  $n_0$  le nombre de moles en l'absence d'association.

Les termes répulsif et attractif sont indépendants de l'association car les hypothèses énoncent que les paramètres des espèces associés varient avec le degré d'association.  $Z^{\text{rep}}$ ,  $Z^{\text{attr}}$  sont donnés par Vimalchand et al. (1985, 1986) et Economou et al. (1995).

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

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

Economou et Donohue (1992) ont développé l'équation APACT aux composés possédant trois sites d'association par molécule. L'équation APACT à trois sites a été développée pour permettre les calculs d'équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide des systèmes d'eau et d'hydrocarbures. Economou et Donohue (1992) 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 de divers types de mélanges aqueux d'hydrocarbures non polaires sans paramètres ajustables. Pour les mélanges aqueux contenant des hydrocarbures polaires, cette équation nécessite un paramètre binaire pour l'estimation exacte des équilibres entre phases. La comparaison (Economou et Donohue, 1992) entre l'équation APACT à deux sites et l'équation APACT à trois

sites a, également, été examinée pour la prédiction des propriétés thermodynamiques de l'eau pure à partir du point triple jusqu'à point critique. Pour la plupart des systèmes examinés, l'équation APACT-trois sites est en bon accord avec les données expérimentales que APACT-deux sites.

Smits et al. (1994) ont appliqué l'équation APACT à la région supercritique d'eau pure et ont montré, que sur un large intervalle de pression et de température, l'écart entre les données expérimentales et les résultats de calculs avec l'équation APACT est bon, incluant la région critique la plus proche. Ils ont, également, indiqué que même si la différence entre APACT-deux sites et APACT-trois sites est petite, la précision de APACT-trois sites pour les propriétés volumiques est supérieure que celle du modèle à deux sites. Economou et Peters (1995) ont démontré que APACT peut être appliquée pour corréliser la pression de vapeur et les densités des liquide et vapeur saturés du fluorure d'hydrogène pur à partir du point triple jusqu'à point critique avec une bonne précision. Au cours de la même année, Economou et al. (1995) ont appliqué APACT à l'équilibre entre phases des systèmes eau + sel, et ont montré que celle-ci tient compte des fortes interactions dipôle -dipôle entre l'eau et le sel.

### 1.3.2. L'équation d'état SAFT (Statistical Associating Fluid Theory)

Par l'extension de la théorie de Wertheim (1984 a & b, 1986 a, b & c), Chapman (1988, 1990) et Huang et Radosz (1990) ont développé l'équation d'état SAFT (Statistical Associating Fluid Theory). L'équation d'état 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. Elle est présentée comme suit :

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{\text{ideal}}}{NkT} + \frac{A^{\text{seg}}}{NkT} + \frac{A^{\text{chain}}}{NkT} + \frac{A^{\text{assoc}}}{NkT} \quad (1.75)$$

Où  $A$  et  $A^{\text{idéal}}$  représentent la fonction d'Helmholtz totale et la fonction d'Helmholtz du gaz idéal à la même température et même densité.

Le terme  $A^{\text{seg}}$  représente les interactions segment-segment et peut être calculé à partir de :

$$\frac{A^{\text{seg}}}{NkT} = m \frac{A_0^{\text{seg}}}{NkT} \quad (\text{I.76})$$

Où  $m$  est le nombre de segments par chaîne et  $A_0^{\text{seg}}$  (par mole de segment) est la fonction d'Helmholtz résiduelle du segment sphérique non associé. Elle possède deux contributions : sphère dure et dispersion :

$$\frac{A_0^{\text{seg}}}{NkT} = \frac{A_0^{\text{hs}}}{NkT} + \frac{A_0^{\text{disp}}}{NkT} \quad (\text{I.77})$$

Le terme sphère dure peut être calculé selon Carnahan-Starling (1969) :

$$\frac{A_0^{\text{hs}}}{NkT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (\text{I.78})$$

Où  $\eta$  est la densité réduite. Pour un composé pur, elle est définie par :

$$\eta = \frac{\Pi N_{\text{AV}}}{6} \rho \sigma^3 m \quad (\text{I.79})$$

Où  $N_{\text{AV}}$  est le nombre d'Avogadro,  $\sigma$  le diamètre du segment indépendant de la température et  $\rho$  la densité molaire des molécules.

Pour le terme de dispersion, Huang et Radosz (1990) ont utilisé les séries d'Alder (1972) :

$$\frac{A_0^{\text{disp}}}{NkT} = \sum_i \sum_j D_{ij} \left[ \frac{u}{kT} \right] \left[ \frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad (\text{I.80})$$

Où  $D_{ij}$  sont des constantes universelles obtenues par le lissage des données P-V-T, de l'énergie interne et du second coefficient de viriel de l'argon (Chen et Kreglewski, 1977), et  $u/k$  est l'énergie de dispersion (dépendant de la température) des interactions entre les segments.

Le terme  $A^{\text{chain}}$  est due à la présence des liaisons covalentes le long des segments de la chaîne et peut être déterminé à partir :

$$\frac{A^{\text{chain}}}{NkT} = (1-m) \ln \frac{1-\eta/2}{(1-\eta)^3} \quad (\text{I.81})$$

Le terme  $A^{\text{assoc}}$  est la fonction d'Helmholtz due à l'association et pour un composé pur, il peut être calculé à partir de :

$$\frac{A^{\text{assoc}}}{NkT} = \sum_{\alpha} \left[ \ln \chi_{\alpha} - \frac{\chi_{\alpha}}{2} \right] + \frac{1}{2} M \quad (\text{I.82})$$

Où  $M$  est le nombre de sites d'associations sur chaque molécules,  $\chi_{\alpha}$  est la fraction molaire des molécules qui ne sont pas liées au site  $\alpha$ , et la sommation se fait sur tous les sites d'associations de la molécule.

L'équation SAFT a été, également, donnée par Huang et Radosz (1990) en termes du facteur de compressibilité  $Z$  :

$$Z = 1 + Z^{\text{hs}} + Z^{\text{disp}} + Z^{\text{chain}} + Z^{\text{assoc}} \quad (\text{I.83})$$

Où :

$$Z^{hs} = m \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} \quad (I.84)$$

$$Z^{disp} = m \sum_i \sum_j D_{ij} \left[ \frac{u}{KT} \right] \left[ \frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad (I.85)$$

$$Z^{chain} = (1-m) \frac{(5/2)\eta - \eta^2}{(1-\eta)[1-(1/2)\eta]} \quad (I.86)$$

$$Z^{assoc} = \rho \sum_{\Lambda} \left[ \frac{1}{X^{\Lambda}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{\Lambda}}{\partial p} \quad (I.87)$$

[ Chapman (1990) a trouvé un bon accord entre les résultats obtenus avec l'équation SAFT et les 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 et Radosz (1990, 1991) ont utilisé SAFT pour corréler 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 ] Lorsque SAFT a été développée aux mélanges, Huang et Radosz (1991) ont testé 60 ensembles de données d'équilibres entre phases pour des systèmes binaires asymétriques et associés. Ils ont conclu que les règles de mélange ne sont pas nécessaires pour les termes sphère dure, chaîne et association si des expressions de mécanique statistique rigoureuses sont appliquées. Par contre, le terme de dispersion nécessitait les règles de mélange et un seul paramètre binaire (indépendant de la température) était nécessaire pour représenter les données expérimentales qui sont, en général, difficiles à prédire à partir d'une équation d'état. Des calculs détaillés ont été donnés par Huang et Radosz (1991).

Yu et Chen (1994) ont utilisé, également, SAFT pour étudier les équilibres liquide-liquide de 41 mélanges binaires et 8 mélanges ternaires en utilisant plusieurs paramètres de Huang et Radosz (1990, 1991).

Economou et Tsonopoulos (1997) ont appliqué les équations APACT et SAFT pour prédire les équilibres entre phases des mélanges eau-hydrocarbures. Shukla et Chapman (1997) ont présenté une forme de l'équation SAFT pour les mélanges de fluides contenant des molécules formées de chaînes dures hétéronucléaires. Ils ont comparé les résultats obtenus, pour le facteur de compressibilité des systèmes de copolymères (aléatoires, block, alternés) avec ceux obtenus par simulation.

Blas et Vega (1998) ont appliqué leur version modifiée de l'équation SAFT (Blas et Vega, 1997) pour prédire les propriétés thermodynamiques et les équilibres liquide-vapeur des mélanges binaire et ternaire d'hydrocarbures.

### 1.3.3. Equation d'état SSAFT (Simplified Statistical Associating Fluid Theory)

Fu et Sandler (1995) ont développé l'équation « Simplified Statistical Associating Fluid Theory » (SSAFT) par la modification du terme dispersif de l'équation. SSAFT est donnée par :

$$Z=1+Z^{hs}+Z^{disp}+Z^{chain}+Z^{assoc} \quad (I.88)$$

Les termes sphère dure, chaîne et association originaux ont été maintenus, le terme attractif de Lee et al. (1985) du fluide potentiel carré a été remplacé par un terme de dispersion de doubles séries qui a rendu l'équation beaucoup plus simple.

$$Z^{disp}=-mZ_M\left(\frac{V^*Y}{V_s+V^*Y}\right) \quad (I.89)$$

Où  $Z_m$  est le nombre de coordination maximum,  $V_s$  le volume molaire d'un segment,  $V^*$  est le volume molaire compact d'un segment

$$Y = \exp\left(\frac{u}{2KT}\right) - 1 \quad (I.90)$$

Pour les composés purs, les paramètres de SSAFT ont été obtenus par le lissage des données de pressions de vapeur et des densités liquide. Les résultats ont montré que l'équation SSAFT était généralement similaire, ou légèrement plus précise que l'équation SAFT. Lorsque SSAFT a été appliquée aux mélanges binaires associés, un seul paramètre binaire ajustable a été nécessaire. La comparaison (Fu et Sandler, 1995) avec l'équation SAFT originale pour les mélanges binaires a démontré que SSAFT donne des résultats de corrélation meilleurs. De plus elle est simple et facile d'utilisation.

#### I.3.4. Equation LJ-SAFT (Lennard-Jones SAFT)

Kraska et Gubbins (1996 & b) ont modifié l'équation d'état SAFT de deux manières principales.

- i- une équation d'état Lennard-Jones a été utilisée pour la contribution des segments,
- ii- un terme a été ajouté pour les interactions dipôle-dipôle pour les substances telles que les 1-alcanols et l'eau. Cette modification a été appelée équation LJ-SAFT (Lennard-Jones SAFT) et l'expression générale pour la fonction d'Helmholtz est donnée par :

$$\frac{A}{NKT} = \frac{A_{\text{idéal}}}{NKT} + \frac{A_{\text{seg}}}{NKT} + \frac{A_{\text{chain}}}{NKT} + \frac{A_{\text{assoc}}}{NKT} + \frac{A_{\text{dipol}}}{NKT} \quad (I.91)$$

Où  $A_{\text{dipole}}$  est le terme dû à l'effet des interactions dipolaires de longues distances.

Pour le terme segment de Lennard-Jones, Kraska et Gubbins (1996 a & b) ont utilisé l'équation de Kolafa et Nezbeda (1994) qui couvre un large intervalle de température et de densité et qui est plus valable à l'extérieur du domaine de lissage.

Il est exprimé par :

$$\frac{A^{scg}}{NkT} = m \left( A^{hs} + \exp(-\gamma\rho^{*2})\rho T \Delta B_{2hBH} + \sum_{ij} (C_{ij} T^{i/2} \rho^{*j}) \right) \quad (I.92)$$

$$\frac{A^{hs}}{NkT} = T \left( \frac{5}{3} \ln(1-\eta) + \frac{\eta(34-33\eta+4\eta^2)}{6(1-\eta)^2} \right) \quad (I.93)$$

$$\Delta B_{2hBH} = \sum_{i=-7}^0 C_i T^{i/2} \quad (I.94)$$

$$\rho^* = mb/V_m \quad (I.95)$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho^* \sigma_{BH}^3 \quad (I.96)$$

$$\sigma_{BH} = \sum_{i=-2}^i D_i T^{i/2} + D_{ln} \ln T \quad (I.97)$$

Où  $C_i$  et  $D_i$ ,  $C_{ij}$  et  $D_{ln}$  sont des constantes numériques et des paramètres ajustables, l'indice hBH indique « hybrid Barker-Henderson ». Les détails ont été donnés par Kolafa et Nezbeda (1994).

Pour le terme dipôle-dipôle, la fonction d'Helmholtz résultante est :

$$\frac{A^{dipole}}{NkT} = R\tilde{T}B_2 \left( \frac{1}{1-(B_3/B_2)} \right) \quad (I.98)$$

$$B_2 = -\frac{2\pi}{3} \frac{\rho^* \mu^{*4}}{T^*} J^{(6)} \quad (\text{I.99})$$

$$B_3 = \frac{32\pi^3}{135} \sqrt{\frac{14\pi}{5}} \frac{\rho^{*2} \mu^{*6}}{T^{*2}} K_{222}^{333} \quad (\text{I.100})$$

$$\tilde{T} = \varepsilon / k_B \quad (\text{I.101})$$

$$T^* = \frac{T}{\tilde{T}} = \frac{T k_B}{\varepsilon} \quad (\text{I.102})$$

$$\mu^* = \mu / \sqrt{3m\sigma^3} \quad (\text{I.103})$$

$$\rho^* = \rho b \quad (\text{I.104})$$

$$b = N_1 \sigma^3 \quad (\text{I.105})$$

Les coefficients  $J^{(6)}$  et  $K_{222}^{333}$  sont les intégrales de la fonction de corrélation de deux corps et trois corps (two-body et three-body) pour le fluide de Lennard-Jones. Ils ont été calculés par Twu et Gubbins (1978 a & b).

→ [ Kraska et Gubbins (1996 a&b) ont appliqué l'équation LJ-SAFT aux fluides purs ainsi qu'aux mélanges binaires. Les résultats ont montré un bon accord avec l'expérience pour les diagrammes de phases des n-alcane, 1-alcane et eau. L'équation LJ-SAFT a été, également, plus précise, que l'équation SAFT originale, dans la description des mélanges binaires des mélanges n-alcane/n-alcane, 1-alcane/n-alcane et eau/n-alcane. ]

### 1.3.5. Equation d'état SAFT-HS (SAFT-Hard Sphere)

Il s'agit d'une autre version simple de l'équation SAFT, appelée « SAFT-Hard Sphere ». Cette équation traite les molécules comme des segments de sphères dures avec des interactions du type van der Waals. Dans l'équation SAFT-HS (Chapman et al., 1988), la fonction d'Helmholtz  $A$  est donnée par :

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{\text{ideal}}}{NkT} + \frac{A^{\text{hs}}}{NkT} + \frac{A^{\text{mf}}}{NkT} + \frac{A^{\text{chain}}}{NkT} + \frac{A^{\text{ssoc}}}{NkT} \quad (\text{I.106})$$

où  $A^{\text{hs}}$  est la contribution des sphères dures (HS) et  $A^{\text{mf}}$  est la contribution des forces de dispersion longue distance. La somme de  $A^{\text{hs}}$  et  $A^{\text{mf}}$  est appelée  $A^{\text{mono}}$ .

$$\frac{A^{\text{mono}}}{NkT} = \frac{A^{\text{hs}}}{NkT} + \frac{A^{\text{mf}}}{NkT} \quad (\text{I.107})$$

La contribution monomère-monomère se réfère au terme  $A^{\text{seg}}$  de l'équation originale SAFT (Chapman et al., 1990; Huang et Radosz, 1990)

Galindo et al. (1996, 1997) et Garcia-Lisbona et al. (1998) ont utilisé l'expression de Boublik (1970) pour la contribution sphères dures.

$$\frac{A^{\text{hs}}}{NkT} = \frac{6}{\pi\rho} \left[ \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} \right] \quad (\text{I.108})$$

Où  $\rho = N/V$  est la densité totale du mélange. Les densités réduites  $\zeta_i$  pour les mélanges binaires sont définies par :

$$\zeta_i = \frac{\pi\rho}{6} \left( \sum_{j=1}^n x_j m_j \sigma_j^i \right) = \frac{\pi\rho}{6} (x_1 \sigma_1^i + x_2 m_2 \sigma_2^i) \quad (\text{I.109})$$

$\zeta_3$  est la fraction du compacité totale du mélange,  $m_i$  et  $\sigma_i$  sont le nombre et le diamètre du segment sphérique de la chaîne « i ».

La contribution, due aux interactions attractives dispersives, est donnée au niveau du champ moyen en termes de la théorie d'un seul fluide (one-fluid theory) de van der Waals, par exemple, pour les mélanges binaires :

$$\frac{A_{mf}}{NkT} = -\frac{\rho}{kT} (\alpha_{11}x_1^2 + 2\alpha_{12}x_1x_2m_2 + \alpha_{22}x_2^2m_2^2) \quad (I.110)$$

Où  $\alpha$  représente la force intégrée de l'attraction du champ moyen segment-segment,  $m_2$  est le nombre de segments sphériques de la chaîne 2.

En utilisant l'équation SAFT-HS, Galindo et al. (1996, 1997) ont prédit les équilibre entre phases, avec un bon accord avec les résultats expérimentaux, pour les mélanges binaires eau + n-alcanes (Galindo et al., 1996) et eau + mélanges contenant le fluorure d'hydrogène (Galindo et al., 1997). Garcia-Lisbona et al. (1998) ont utilisé l'équation SAFT-HS pour décrire les équilibres entre phases des solutions aqueuses des mélanges des « alkyls polyoxyéthylène ». Ils ont indiqué que SAFT-HS était capable de décrire les diagrammes de phases de ces mélanges : Les résultats montrant un écart raisonnable entre la prédiction théorique et les résultats expérimentaux.

### I.3.6. Equation d'état SAFT-VR (SAFT-Variable Range)

Par l'addition d'un paramètre qui décrit la portée de la partie attractive du potentiel monomère-monomère, Gil-Villegas et al. (1997) ont proposé une version générale de l'équation SAFT pour les molécules en chaînes formées par des monomères de noyaux durs avec un potentiel arbitraire de portée variable « variable range » (VR). La forme générale de l'équation SAFT-VR est :

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{\text{ideal}}}{NkT} + \frac{A^{\text{mono}}}{NkT} + \frac{A^{\text{chain}}}{NkT} + \frac{A^{\text{assoc}}}{NkT} \quad (\text{I.111})$$

Les termes  $A^{\text{ideal}}$  et  $A^{\text{assoc}}$  sont les mêmes que dans l'équation SAFT originale.

La contribution due aux segments de monomères  $A^{\text{mono}}$  est donnée par :

$$\frac{A^{\text{mono}}}{NkT} = m \frac{A^m}{NkT} = m \left( \frac{A^{\text{hs}}}{NkT} + \beta \frac{A_1}{NkT} + \beta^2 \frac{A_2}{NkT} \right) \quad (\text{I.112})$$

Où  $A^m$  est la fonction d'Helmholtz par monomère, « m » est le nombre de segments par chaîne,  $\beta = 1/kT$ ,  $A_1$  et  $A_2$  sont les termes de perturbation d'ordre 1 et 2 associés au potentiel attractif.

La contribution de la fonction d'Helmholtz due à la formation d'une chaîne de « m » monomères  $A^{\text{chain}}$  est donnée par :

$$\frac{A^{\text{chain}}}{NkT} = (1-m) \ln y^m(\sigma) \quad (\text{I.113})$$

Où  $y^m(\sigma)$  est la fonction de corrélation monomère-monomère de base évaluée au contact du noyau dur.

Gil-Vellegas et al. (1997) ont donné des expressions analytiques pour  $A_1$  et  $A_2$  pour les fluides potentiel carré pour  $1.1 \leq \lambda \leq 1.8$ ,

$$A_1^{\text{SW}} = A_1^{\text{HS}} + \frac{1}{2} \varepsilon K_{\text{HS}} \eta^2 \left( \frac{\partial A_1^{\text{HS}}}{\partial \eta} \right) \quad (\text{I.114})$$

$$A_2^{\text{SW}} = \frac{1}{2} \varepsilon K_{\text{HS}} \eta \frac{\partial A_1^{\text{SW}}}{\partial \eta} \quad (\text{I.115})$$

Où  $\eta = \rho b$  est la fraction de compacité,  $\epsilon$  et  $\lambda$  sont la profondeur et le paramètre de portée du potentiel carré, respectivement :

$$A_1^{\text{VDW}} = -4\eta\epsilon(\lambda^3 - 1) \quad (\text{I.116})$$

$$g^{\text{HS}}(1; \eta_{\text{eff}}) = \frac{1 - \eta_{\text{eff}}/2}{(1 - \eta_{\text{eff}})^3} \quad (\text{I.117})$$

Avec

$$\eta_{\text{eff}} = c_1\eta + c_2\eta^2 + c_3\eta^3 \quad (\text{I.118})$$

Les coefficients  $c_n$  ont été donnés par la matrice :

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.25855 & -1.50349 & 0.249434 \\ -0.669270 & 1.40049 & -0.827739 \\ 10.1576 & -15.0427 & 5.30827 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \end{pmatrix} \quad (\text{I.119})$$

Dans le terme d'ordre deux (Eq.115),  $K^{\text{HS}}$  est la compressibilité isotherme du fluide de sphères dures. Elle est donnée par :

$$K^{\text{HS}} = \frac{(1-\eta)^4}{1+4\eta+4\eta^2} \quad (\text{I.120})$$

Les expressions analytiques de  $A_1$  et  $A_2$  pour les fluides de Sutherland et Yukawa, respectivement, ont été données par Gil-Villegas et al. (1997).

La théorie SAFT-VR a élargi le domaine de l'équation SAFT originale (Huang & Radosz, 1990) et amélioré la contribution de chaînes et la description du champ

moyen de van der Waals pour les forces de dispersion de SAFT-HS [Gil-Villegas et al. (1997) ont démontré la précision de l'équation SAFT-VR dans la description des équilibres entre phases des molécules en chaînes telles que les n-alcanes et n-perfluoroalcanes.]

Davies et al. (1998) ont montré que SAFT-VR est une équation d'état simple et compacte pour les chaînes de Lennard-Jones et elle est valable pour les intervalles de densité et de température d'intérêts particuliers. McCabe et al. (1998) ont utilisé l'équation SAFT-VR pour prédire les équilibres entre phases, sous pressions élevées, des mélanges binaires de n-alcanes et ont obtenu un bon accord avec l'expérience. [Galindo et al. (1998) ont fourni une analyse détaillée de l'équation SAFT-VR pour les mélanges avec des potentiels intermoléculaires non conformationnels, i.e qui ont des interactions attractives de portées variables. Ils ont examiné la précision de la contribution monomère de la fonction d'Helmholtz par la comparaison avec des données de simulation. 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 potentiel carré. »]

### 1.3.7. Equation d'état « Cubic Plus Association » (CPA)

[ Kontogeorgis et al. (1996) ont présenté une équation convenable pour la description des fluides associés. L'équation combine la simplicité de l'équation d'état cubique (SRK) et le concept de base de la théorie de perturbation employée pour la partie association. L'équation résultante, appelée équation d'état « Cubic Plus Association » (CPA) est donnée par :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b)} + \frac{RT}{V} \rho \sum_{\alpha} \left[ \frac{1}{\chi_{\alpha}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial \chi_{\alpha}}{\partial \rho} \quad (I.121)$$

Où le terme physique est celui de l'équation SRK et le terme d'association pris de l'équation SAFT (Huang et Radosz, 1990). Ils ont appliqué cette nouvelle équation

aux composés purs et obtenu de bonnes corrélations aussi bien pour les pressions que pour les densités des liquides saturés pour les alcool primaire, phénol, tert-butyl alcool, triéthylène glycol et eau. ]

[Voutsas et al. (1997) ont appliqué l'équation CPA pour le calcul des équilibres liquide-liquide des mélanges (alcool + hydrocarbure). Ils ont utilisé les règles de mélange de van der Waals pour le terme attractif « a » et le covolume « b ». Des résultats satisfaisants ont été obtenus, dans tous les cas, en utilisant un seul paramètre d'interaction binaire.] Ils ont, également, comparé la performance de l'équation CPA avec les équations d'état SRK et SAFT et conclu que CPA fournit une amélioration par rapport à SRK et une réalisation similaire au modèle SAFT. [Néanmoins elle est plus simple, ce qui a une grande importance dans le domaine du génie chimique. ]

Chapitre I

**REFERENCES**

- Abbott, M. M. (1979). Cubic Equation of State: An Interpretive Review. In Chao K. C. and Robinson, Jr. R. L. (Eds), *Equation of State in Engineering and Research, Advances in Chemistry Series.*, **128**, American Chemical Society, Washington. 47-70.
- Adachi, Y. ; Lu B. C. ; Sugie, H. (1983). Three-Parameter Equation of State. *Fluid phase Equilib.*, **13**, 133-142 .
- Alder, B. J.; Wainwright, T. E. (1960). Molecular Dynamics: II. Behaviour of Small Number of Elastic Spheres. *J Chem. Phys.*, **33**, 1439-1451.
- Alder, B. J.; Young, D. A.; Mark, M. A. (1972). Studies in Molecular Dynamics X. Corrections of the Augmented van der Waals Theory for Square-Well fluid. *J. Chem. Phys.*, **56**, 3013-3029.
- Anderko, A. (1990). Equation-of-State Methods for the Modelling of Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilib.*, **61**, 145-225.
- Asselineau, L.; Bogdanic, C.; Vidal, J. (1978). Calculation of Thermodynamic Properties and Vapour-Liquid Equilibria of Refrigerants. *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1269-1276.
- Blas, F. J.; Vega, L. F. (1997). Thermodynamic Behaviour of Homonuclear and Heteronuclear Lennard-Jones Chains with Association Sites from Simulation and Theory. *Mol. Phys.*, **92**, 135-150.
- Blas, F. J.; Vega L. F. (1998). Prediction of Binary and Ternary Diagrams Using the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equation of State. *Ind. Eng. Chem.Res.*, **37**, 660-674.
- Barker, J. A.; Henderson, D. (1967). Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II: A successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.*, **47**, 4714-4721.

- Barker, J. A.; Henderson, D. (1971). Monte Carlo Values for the Radial Distribution Function of a System of Fluid Hard Spheres. *Mol. Phys.*, **21**, 187-191.
- Barker, J. A.; Henderson, D. (1972) Theories of Liquids. *Ann. Phys. Chem.*, **23**, 439-484.
- Barker, L. E.; Luks, K. D. (1980). Critical Point and Saturation Pressure for Multipoint systems. *Soc. Pet. Eng. J.*, **20**, 15-24.
- Beret, S.; Prausnitz, J. M. (1975). Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules. *AIChE J.*, **26**, 1123-1132.
- 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**, 334-345.
- Boublik, T. (1970). Hard-Sphere Equation of State. *J. Chem. Phys.*, **53**, 471-473.
- Boublik, T. (1981). Statistical Thermodynamics of Nonspherical Molecule Fluid. *Ber. Bunsen Phys. Chem.*, **85**, 1038-1041.
- Carnahan, N. F.; Starling, K. E. (1969). Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.*, **51**, 635-636.
- Carnahan, N. F.; Starling, K. E. (1972). Intermolecular Repulsions and Equation of State for fluids. *AIChE J.*, **18**, 1184-1189.
- 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**, 2777-2791.



- Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. (1988). Phase Equilibria of Associating Fluids : Chain Molecules with multiple bonding sites. *Mol. Phys.*, **65**, 1057 – 1079.
- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. (1990). New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1709-1721.
- Chen, S. S.; Kreglewski, A. (1977). Application of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I : Pure Fluids. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **81**, 1048-1052.
- Chiew, Y. C. (1991). Percus-Yevick Integral Equation Theory for Athermal Hard-Sphere Chains. Part II. Everage Intermolecular Correlation Functions. *Mol. Phys.*, **73**, 359-373.
- Christoforakos, M.; Frank, E. U. (1986). An Equation of State for Binary Fluid Mixtures to High Temperatures and High Pressures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 780-789.
- Christou, G.; Morrow, T.; Sadus, R. J.; Young, G. L. (1986). Phase Behaviour of Fluorocarbon + Hydrocarbon Mixtures: Interpretation Type II and Type III Behaviour in Terms of a "Hard sphere + Attractive Term" Equation of State. *Fluid phase Equilib.*, **25**, 263-272.
- 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**, 510-514.
- Chueh, P.L.; Prausnitz, J. M. (1967a). Vapour-Liquid Equilibria at High Pressures. Vapour-Phase Fugacity Coefficients in Nonpolar and Quantum-Gas Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**, 492-498.

- 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**, 1099-1107.
- Davies, L. A., Gil-Villegas, A.; Jackson, G. (1998). Describing the Properties of Chains of Segments Interacting via Soft-Core-Potentials of Variable Range with the SAFT-VR Approach. *Int. J. Thermophys.*, **19**, 675.
- De Santis, R. D.; Gironi, F.; Marrelli, L. (1976). Vapour-Liquid Equilibrium from a Hard-Sphere Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundman.*, **15**, 183-189.
- 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**, 1316-1321.
- Donohue, M. D.; Prausnitz, J. M. (1978). Perturbed Hard Chain Theory for Fluid Mixtures Thermodynamic Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology. *AIChE J.*, **24**, 849-860.
- Economou, I. G.; Donohue, M. D. (1991). Chemical, Quasi-Chemical and Perturbation Theories for associating Fluid. *AIChE J.*, **37**, 1875-1894.
- 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**, 2388-2394.
- Economou, I. G.; Peters, C. J. (1995). Phase Equilibria Prediction of Hydrogen Fluoride Systems from an Associating Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1868-1872.

Economou, I. G.; Peters, C. J.; de Swaan Arons, J. (1995). Water-Salt Phase Equilibria at Elevated Temperatures and Pressures : Model Development and Mixture Prediction. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6182-6193.

Economou, I. G.; Tsonopoulos, C. (1997). Associating Models and Mixing rules in Equation of State for Water/Hydrocarbon Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 511-525.

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**, 743-748.

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**, 1686-1691.

Flory, P. J. (1965). Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833-1838.

Fu, Y. H.; Sandler, S. I. (1995). A simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures. *Ind. Eng. 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**, 254-257.

Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Jackson, G. (1996). Predicting the High-Pressure Phase Equilibria of Water + n-alkanes Using a Simplified SAFT Theory with transferable Intermolecular Interaction parameters. *J. Phys. Chem.*, **100**, 6781-6792

Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Jackson, G.; Burgess, A. B. (1997). Predicting the Phase Equilibria of Mixtures of Hydrogen Fluoride with Water,

- Difluoromethane (HFC-32), and 1, 1, 2- Tetrafluoroethane (HFC-134a) Using a Simplified SAFT Approach. *J. Phys. Chem.*, **101**, 2082-2091.
- Galindo, A.; Davies, L. A.; Gil-Vellegas, A.; Jackson, G. (1998). The Thermodynamics of Mixtures and the Corresponding Mixing Rules in the SAFT-VR Approach for Potentials of Variable Range. *Mol. Phys.*, **93**, 241-252.
- Garcia-Lisbona, M. N.; Galindo, A.; Jackson, G. (1998). Predicting the High Pressure Phase Equilibria of Binary Aqueous Solution of 1-Butanol, n-Butoxyethanol and n- Decylpentaoxyethylene Ether ( C<sub>10</sub>E<sub>5</sub>) Using the SAFT-HS Approach. *Mol. Phys.*, **93**, 57-71.
- Ghonasgi, D.; Chapman, W. G. (1994). A New Equation of State for Hard Chain molecules. *J. Chem. Phys.*, **100**, 6633-6639.
- 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**, 4168-4186.
- Grasboski, M. S.; Daubert, T. E. (1978). A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **17**, 443-454
- Gubbins, K. E. (1983). Equation of State-New Theories, *Fluid Phase Equilib.*, **13**, 35-57.
- Gubbins, K. E.; Twu, C. H. (1978). Thermodynamics of Polyatomic Fluid Mixtures. I: Theory, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 863-878.
- Guggenheim, E. A. (1965). Variations on van der Waals Equation of State for High Densities. *Mol. Phys.*, **9**, 199-200.

- 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**, 2327-2367.
- Harmens, A.; Knapp, H. (1980). Three Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances. *Ind. Chem. Fundam.*, **19**, 291-294.
- Heilig, M.; Franck, E. U. (1989). Calculation of Thermodynamics Properties of Binary Fluid Mixtures to High Temperatures and High Pressures. *Ber. Chem.*, **93**, 898-905.
- Heilig, M.; Franck, E. U. (1990). Phase Equilibria of Multicomponent Fluid Systems to High Pressures and Temperatures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 27-35.
- Hicks, C. P.; Young, C. L. (1976). Critical Properties of Binary Mixtures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **72**, 122-133.
- Hicks, C. P.; Hurle, R. L.; Young, C. L. (1977). Theoretical Prediction of Phase Behaviour at High Temperatures and Pressures for Non-Polar Mixture. Part 4. Comparison With Experimental Results for Carbon Dioxide + n-Alkane. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **73**, 1884-1888.
- Hicks, C. P.; Hurle, R. L.; Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1978). Upper Critical Solution Temperatures of Hydrocarbon + Fluorocarbon Mixtures. *Aust. J. Chem.*, **31**, 19-25.
- Huang, H.; Radosz, M. (1990). Equation of State For Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284-2294.

- Huang, 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.; Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1977a). Theoretical Predictions of Phase Behaviour at High Temperatures and Pressures for Non-Polar mixture. Part 2. Gas-Gas Immiscibility. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*, **73**, 613-617.
- Hurle, R. L.; Jones F.; Young, C. L. (1977b). Theoretical Predictions of Phase Behaviour at High Temperatures and Pressures for Non-Polar mixture. Part 3. Comparison With Upper Critical Solution Temperatures for Perfluoromethyl-cyclohexane + Hydrocarbons. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*, **73**, 618-622.
- Huron, M. J.; Dufour, G. N.; Vidal, J. (1978). Vapour-Liquid Equilibrium and Critical Locus Curve Calculations With the Soave Equation for Hydrocarbon Systems with Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide. *Fluid Phase Equilib.*, **1**, 247-265.
- Ikonomou, G. D.; Donohue, M. D. (1986). Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory. *AIChE J.*, **32**, 1716-1725.
- Ikonomou, G. D.; Donohue, M. D. (1988). Extension of the Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory to Mixtures with More Than One Associating Component. *Fluid Phase Equilib.*, **39**, 129-159.
- Joffe, J.; Zudkevitch, D. (1966). Fugacity Coefficients in Gas Mixtures Containing Light Hydrocarbons and Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 455-462.

- Kaul, B. K.; Donohue, M. D.; Prausnitz, J. M. (1980). Henry's Constants Second Virial Coefficients from Perturbed Hard Chain Theory . *Fluid Phase Equilib.*, **4**, 171-184.
- Kihara, T. (1963). Convex Molecules in Gaseous and Crystalline States. *Adv. In Chem. Phys.*, **V**, 147-188.
- Kim, C. H.; Vimalchand, P.; Donohue, M. D.; Sandler, D. L. (1986). Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory. *AIChE J.*, **32**, 1726-1733.
- Kolafa, J.; Nezbeda, I. (1994). The Lennard-Jones Fluid: An Accurate Analytic and Theoretically-Based Equation of State. *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 1-34.
- Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. (1996). An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4310-4318.
- Kraska, T.; Gubbins, K. E. (1996a). Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 2. Binary Mixtures of n-Alkanes, 1-Alkanols, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4738-4746.
- Kraska, T.; Gubbins, K. E. (1996b). Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4727-4737.
- Kubic, W. L. (1982). A Modification of the Martin Equation of State for Calculating Vapour-Liquid Equilibria. *Fluid Phase Equilib.*, **9**, 79-97.
- Lee, K. H.; Lombardo, M.; Sandler, D. I. (1985). The Generalized van der Waals Partition Function. II: Application to the Square-Well Fluid *Fluid Phase Equilib.*, **21**, 177-196.

- Lin, Y. L.; Binkowski, P. R.; Shah, V. M.; Cochran, H. D. (1996). Extension of a Generalized Quartic Equation of State to Pure Polar Fluids. *AIChE J.*, **40**, 152-159.
- Liu, D. D.; Prausnitz, J. M. (1979a). Thermodynamics of Gas Solubilities in Molten Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 725-733.
- Liu, D. D.; Prausnitz, J. M. (1979b). Molecular Thermodynamics of Polymer Compatibility: Effect of Contact Agility. *Macromolecules.*, **12**, 454-458.
- 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**, 205-211.
- Martin, J. J. (1979). Cubic Equation of State-Which? *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 81-97.
- McCabe, C.; Galindo, A.; Davies, L. A.; Gil-Villegas, A.; Jackson, G. (1998). Predicting the High-Pressure Phase Equilibria of Binary Mixtures of n-Alkanes Using the SAFT-VR Approach. *Int. J. Thermophys.*, **19**, 1511.
- McElroy, P. J. (1983). Association Parameters for Fluid Mixture Property Estimation. *CHEMECA 83: Aust. Chem. Eng. Conf.*, **11th**, 449-454.
- Ohzone, M.; Iwai Y.; Arai, Y. (1984). Correlation of Solubilities of Hydrogen Gases and Vapour in Molten Polymers Using Perturbed-Hard-Chain Theory. *J. Chem. Eng. Japan.*, **17**, 550-553.
- Palenchar, R. M.; Erickson, D. D.; Leland, T. W. (1986). Prediction of Binary Critical Loci by Cubic Equation of State. In Chao K. C. and Robinson, Jr. R. L. (Eds), Equation of State-Theories and Applications. *ACS Symp. Ser.*, **300**, 132-155.

- Patel, N. C.; Teja, A. S. (1982). A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 463-473.
- Peng, D. Y.; Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64.
- Peters, C. J.; de Swaan, J.; Levelt Sengers, J. M. H.; Gallagher, J. S. (1988). Global Phase Behaviour of Mixtures of Short and Long n-Alkanes. *AIChE J.*, **34**, 834-839.
- Plackov, D.; Mainwaring, D. E.; Sadus, R. J. (1995). Prediction of One-Component Vapour-Liquid Equilibria from the Triple Point to the Critical Point Using a Simplified Perturbed Hard-Chain Theory Equation of State. *Fluid Phase Equilib.*, **109**, 171-182.
- Ponce-Ramirez, L.; Lira-Galeana, C.; Tapia-Medina, C. (1991). Application of the PHCT model to the prediction of the Equilibria in CO<sub>2</sub>-Hydrocarbon Systems. *Fluid Phase Equilib.*, **70**, 1-18.
- Prigogine, I. (1957). *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland, Amsterdam.
- Redlich, O.; Kwong, J. N. S. (1949). On the Thermodynamics of Solutions. V: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.*, **44**, 233-244.
- Reiss, N. R.; Frisch, H. L.; Lebowitz, J. L. L. (1959). Statistical Mechanics of Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.*, **31**, 369-380.
- Rowlinson, J. S. (1988). J. D. van der Waals : *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. Studies in Statistical Mechanics*. Vol. XIV, North-Holland Physics Publishing, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Hollande.

- Sadus, R. J.; Young, C. L. (1985a). Phase Behaviour of Carbon Dioxide and Hydrocarbon Mixtures. *Aust. J. Chem.*, **38**, 1739-1743.
- 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**, 225-229.
- Sadus, R. J.; Young, C. L. (1988a). The Critical Properties of Ternary Mixtures : Siloxane and Perfluoromethylcyclohexane and Siloxane Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 883-885.
- Sadus, R. J.; Young, C. L.; Svejda, P. (1988b). Application of Hard Convex Body and Hard Sphere Equations of State to the Critical Properties of Binary Mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, **39**, 89-99.
- Sadus, R. J. (1992). *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**, 1985-1992.
- Sadus, R. J. (1994). Calculating Critical Transitions of Fluid Mixtures : Theory Vs. Experiment. *AIChE J.*, **40**, 1376-1403.
- Sadus, R. J. (1995). Equations of State for Hard-Sphere Chain. *J. Phys. Chem.*, **99**, 12363-12366.
- Sadus, R. J. (1996). A simplified Thermodynamics Perturbation Theory-Dimer Equation of State for Mixtures of Hard Sphere Chains. *Macromolecules.*, **29**, 7212-7216.

- Sandler, S. I. (1994). *Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations*. Marcel Dekker, New York.
- Schmidt, G.; Wenzel, H. (1980). H. A Modified van der Waals Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1503-1512.
- Schwartzentruber, J.; Renon, H. (1989). Development of a New Cubic Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. *Fluid Phase Equilib.*, **52**, 127-134
- Scott, R. L. (1971). in Eyring, H. Henderson, D. and Jost, W. (Eds). *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*, Vol. 8A: Liquid State. 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**, 1987-1992.
- Shah, V. M.; Bienkowski, P. R.; Cochran, H. D. (1994). Generalized Quartic Equation of State for Pure Nonpolar Fluids. *AIChE J.*, **40**, 152-159.
- Shmonov, V. M.; Sadus, R. J.; Franck, E. U. (1993). High Pressure and Supercritical Phase Equilibria PVT-data of the Binary Water + Methane Mixture to 723k and 200 MPa. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9054-9059.
- Shukla, K. P.; Chapman, W. G. (1997). SAFT Equation of State for Fluid Mixtures of Hard Chain Copolymers. *Mol. Phys.*, **91**, 1075-1081.
- Smits, P. J.; Economou, I. G.; Peters, C. J.; de Swaan Arons, J. (1994). Equation of State Description of Thermodynamic Properties of Near-Critical and Supercritical Water. *J. Phys. Chem.*, **98**, 12080-12085.

- Soave, G. (1972). Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203.
- Spear, R. R.; Robinson, Jr. R. L.; Chao, K. C. (1969). Critical States of Mixtures and Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8**, 2-8.
- Spear, R. R.; Robinson, Jr. R. L.; Chao, K. C. (1971). Critical States of Ternary Mixtures and Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**, 588-592.
- Stryjek, R.; Vera, J. H. (1986a). PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. *Can. J. of Chem. Eng.*, **64**, 323-333.
- Svejda, P.; Kohler, F. (1983). A Generalized van der Waals Equation of State: I. Treatment of Molecular Shape in Terms the Boublik-Nezbeda Equation. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 672-680.
- Thiele, E. (1963). Equation of State for Hard Sphere. *J. Chem. Phys.*, **39**, 474-479.
- Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1977). Comparison of the Values of Interaction Parameter from Upper Critical Solution Temperature of Acetone + Alkanes with Values obtained from Gas-Liquid Critical Temperature. *Aust. J. Chem.*, **30**, 767-770.
- Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1980a). Gas-Liquid Critical Temperature of Mixtures Containing Electron Donors. Part 1. Ether Mixtures. *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 355-364.
- Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1980b). Gas-Liquid Critical Temperature of Mixtures Containing Electron Donors. Part 2. Amine Mixtures. *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 365-370.

- Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1980c). Upper Critical Solution Temperature of Hydrogen + Fluorocarbon Mixtures : Mixtures with Specific interactions. *Aust. J. Chem.*, **33**, 465-469.
- Trebble, M. A.; Bishnoi, P. R. (1987). Extension of the Trebble-Bishnoi Equation of State to Fluid Mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, **40**, 1-21.
- Tsonopoulos, C.; Heidman, J. L. (1985). From Redlich-Kwong to the Present. *Fluid Phase Equilib.*, **24**, 1-23.
- Twu, C. H.; Gubbins, K. E. (1978a). Thermodynamics of Polyatomic Fluid Mixtures. I. Theory. *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 863-878.
- Twu, C. H.; Gubbins, K. E. (1978b). Thermodynamics of Polyatomic Fluid Mixtures. II. Polar, Quadrupolar and Octopolar Molecules. *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 879-887.
- Van Konynendurg, 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**, 495-540.
- Van Pelt, A.; Peters, C. J.; de Swaan Arons, J. (1991). Liquid-Liquid Immiscibility Loops Predicted with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory. *J. Chem. Phys.*, **95**, 7569-7575.
- Van Pelt, A. (1992). *Critical Phenomena in Binary Mixtures. Classification of Phase Equilibria with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory*. PhD Thesis, Delft Univ. of Technology, Rotterdam, The Netherlands.
- Vimalchand, P.; Donohue, M. D. (1985). Thermodynamics of Quadrupolar Molecules : The Perturbed-Anisotropic-Chain Theory. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 246-257.

- Vilmalchand, P.; Celmins, I.; Donohue, M. D. (1986). VLE Calculations for Mixtures Containing Multipolar Compounds Using the Perturbed Anisotropic Chain Theory. *AIChE J.*, **32**, 1735-1738.
- Vilmalchand, P.; Donohue, M. D. (1989). Comparison of Equations of State for Chain Molecules. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4355-4360.
- Voutsas, E. C.; Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. (1997). Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for Alcohol/Hydrocarbon Mixtures Using the CPA Equation of State. *Fluid Phase Equilib.*, **132**, 61-75.
- Waterson, S. D.; Young C. L. (1978). Gas-Liquid Critical Temperatures of Mixtures Containing an Organosilicon Compound. *Aust. J. Chem.*, **31**, 957-962.
- Wertheim, M. S. (1984a). Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, **35**, 19-34.
- Wertheim, M. S. (1984b). Fluids with highly directional attractive forces. II. thermodynamics. Perturbation Theory and Integral Equation. *J. Stat. Phys.*, **35**, 34-47.
- Wertheim, M. S. (1986a). Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple Attraction Sites. *J. Stat. Phys.*, **42**, 459-476.
- Wertheim, M. S. (1986b). Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium Polymerization. *J. Stat. Phys.*, **42**, 477-492.
- Wertheim, M. S. (1986c). Fluids of Dimerizing hard Spheres, and Fluid Mixtures of Hard Spheres and Dispheres. *J. Chem. Phys.*, **85**, 2929-2936.
- Wertheim, M. S. (1987). Thermodynamic Perturbation Theory of Polymerization. *J. Chem. Phys.*, **87**, 7323-7331.

Yu, J. M. ; Lu, B. C.-Y. (1987). A Three-Parameter Cubic Equation of State for Asymmetric Mixtures Density Calculation. *Fluid Phase Equilib.*, **94**, 149-166.

Yu, M. L.; Chen, Y. P. (1994). Correlation of Liquid-Liquid phase Equilibria using the SAFT equation of State. *Fluid Phase Equilib.*, **94**, 149-166.

## Chapitre II

# L'EQUATION PC-SAFT

Dans ce chapitre, nous présentons en détail l'équation Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) que nous utiliserons pour la détermination des diagrammes de phases des systèmes binaires. Cette équation est une des nombreuses modifications de l'équation SAFT que nous avons présentées dans le chapitre I.

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

L'équation d'état, développée, utilise donc les même termes 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.1. Théorie

Dans un premier temps, Gross et Sadowski (2000) ont développé une équation d'état basée sur la théorie des fluides de chaînes de potentiel carré « square well chain fluids » (2000). Dans le cas de PC-SAFT, cette théorie a été généralisée aux substances réelles de longueurs quelconques. La procédure permettant le développement de cette équation est similaire au travail de Chen et Kreglewski (1977) qui ont généralisé la théorie d'Alder et al. (1972) pour les sphères de potentiel carré « square well spheres ».

### II.1.1. Le modèle moléculaire

Dans l'équation d'état proposée, les molécules sont considérées comme des chaînes formées de segments sphériques. Le potentiel pour le segment de la chaîne est

donné par l'expression du potentiel du puits carré modifié suggérée par Chen et Kreglewski (1977) :

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - S_1) \\ 3\varepsilon & (\sigma - S_1) \leq r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Où  $u(r)$  est le potentiel pair,  $r$  la distance radiale entre deux segments,  $\sigma$  le diamètre du segment indépendant de la température,  $\varepsilon$  la profondeur du puits de potentiel,  $\lambda$  la largeur réduite du puits. Comme suggéré par Chen et Kreglewski (1977), le rapport de  $s_1/\sigma = 0.12$  est supposé. Par contre, aucune correction supplémentaire de la température pour l'intensité du potentiel n'est introduite. Par conséquent, les molécules non-associées sont caractérisées par trois paramètres pour les composés purs :  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  et le nombre de segments par chaîne  $m$ .

Bien que ce modèle de potentiel soit très simple, la fonction, dans le potentiel pair, à  $r < \sigma$ , tient compte de la caractéristique essentielle du comportement de la molécule réelle, à savoir la répulsion moue (soft repulsion). Cette répulsion est introduite car les molécules ont un diamètre de collision de  $\sigma$  seulement lorsqu'elles se heurtent à vitesse infiniment lente. L'augmentation de température résulte pour les faibles diamètres de collision.

### II.1.2. L'équation d'état

Selon les théories de perturbation, les interactions entre les molécules peuvent être divisées en deux parties : répulsive et attractive. Pour calculer la contribution répulsive, un fluide de référence est défini dans lequel les attractions n'existent pas. Les

interactions attractives sont considérées comme une perturbation par rapport au système de référence.

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

$$d(T) = \int_0^{\sigma} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (\text{II.2})$$

Le fluide de référence est donné, dans ce cas, par le fluide de chaîne dure et  $d(T)$  est le diamètre de collision effectif (réel) des chaînes de segments. Pour la fonction potentiel, donnée dans l'équation (II.1), l'intégration conduit au diamètre de segment dur, dépendant de la température,  $d_i(T)$  du composé « i » tel que :

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

L'équation d'état complète est donnée comme la somme des contributions du gaz parfait (id), chaîne dure (hc) et perturbation qui tient compte des interactions attractives (disp) :

$$Z = Z^{\text{id}} + Z^{\text{hc}} + Z^{\text{disp}} \quad (\text{II.4})$$

Où  $Z$  est le facteur de compressibilité, avec  $Z = PV/RT$  et  $Z^{\text{id}} = 1$ ,  $P$  la pression,  $V$  le volume molaire, et  $R$  la constante universelle des gaz parfaits. A ce niveau, seulement les interactions dispersives sont considérées. Les interactions spécifiques, telles que la

liaison hydrogène ou les interactions multipolaires sont traitées séparément (Chapman et al., 1988 ; Kraska et Gubbins, 1996a & b). Elles seront traitées ultérieurement.

### II.1.2.1. L'équation d'état pour la chaîne dure de référence

Se basant sur la théorie de perturbation thermodynamique du 1<sup>er</sup> ordre de Wertheim (1984a&b-1986a&b), Chapman et al. (1988, 1990) ont développé une équation d'état pour les chaînes de sphères dures homonucléaires composées de  $m$  segments, tel que :

$$Z^{hc} = \bar{m} Z^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \rho \frac{\partial \ln g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (\text{II.5})$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (\text{II.6})$$

Où  $x_i$  est la fraction molaire de la chaîne du composé «  $i$  »,  $m_i$  le nombre de segments dans la chaîne du composé «  $i$  »,  $\rho$  la densité totale de la molécules,  $g_{ii}^{hs}$  la fonction de distribution radiale pour les segments du composé «  $i$  » dans un système de sphères dures, l'exposant «  $hs$  » indique les quantités pour le système de sphères dures. Les expressions de Boublik (1970) et Mansoori et al. (1971) sont utilisées, pour les mélanges de systèmes références de sphères dures, dans l'équation (II.5). Elles sont données par :

$$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1-\zeta_3)^3} \quad (\text{II.7})$$

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (\text{II.8})$$

Où :

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (\text{II.9})$$

Il est à noter que les facteurs de compressibilité du fluide de chaînes dures dans l'équation (II.5) et du fluide de sphères dures dans l'équation (II.7) sont des propriétés résiduelles.

### II.1.2.2. Théorie de perturbation pour les molécules de chaînes pures

Après la définition du fluide de chaîne de référence (il est identique au fluide de référence de SAFT), 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 libre d'Helmholtz est donnée comme suit :

$$\frac{A^{\text{disp}}}{NkT} = \frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} \quad (\text{II.10})$$

Barker et Henderson ont dérivé leur théorie pour les molécules sphériques. Cette théorie peut être développée aux molécules chaînes tel que chaque segment de la chaîne considérée est de forme sphérique. L'interaction totale entre deux molécules chaîne dans la théorie de perturbation est alors donnée par la somme de toutes les interactions segment-segment individuelles (Gross et Sadowski, 2000). Chiew (1991) a obtenu les expressions pour la fonction de distribution radiale segment-segment  $g_{\alpha\beta}^{hc}(m, r_{\alpha\beta}, \rho)$  pour un segment  $\alpha$  d'une chaîne et d'un segment  $\beta$  d'une autre chaîne séparées par la

distance radiale  $r_{\alpha\beta}$ . Chiew a, également, introduit la fonction de distribution radiale segment-segment inter-chaîne moyenne  $g^{hc}(m, r, \rho)$ , où les différents segments dans la chaîne ne sont pas distincts. Il est convenable de déterminer l'interaction entre deux chaînes par l'application de cette fonction de distribution radiale moyenne. Gross et Sadowski (2000) ont utilisé les résultats de Chiew et ont testé la théorie des chaînes du puits carré (square well chains). Les équations appropriées sont, alors, écrites pour une fonction potentiel quelconque comme suit :

$$\frac{A_1}{kNT} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sigma^3 \int_1^\infty u(x) g^{hc}\left(m, x\frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx \quad (\text{II.11})$$

$$\frac{A_2}{kNT} = -\pi\rho m \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{Z^{hc}}{\partial\rho}\right)^{-1} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \sigma^3 \frac{\partial}{\partial\rho} \left[ \rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{hc}\left(m, x\frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx \right] \quad (\text{II.12})$$

Où  $x$  est la distance radiale réduite autour d'un segment ( $x = r/\sigma$ ),  $\tilde{u}(x) = u(x)/\varepsilon$  représente la fonction potentiel réduite et  $g^{hc}(m, x\sigma/d)$  est la fonction de distribution radiale moyenne segment-segment du fluide de chaîne dure avec le diamètre du segment  $d(T)$  dépendant de la température. Le terme de compressibilité dans l'équation (II.12) peut être obtenu à partir de l'équation (II.5) sous la forme :

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

Où la fraction de compacité (packing fraction)  $\eta$  est égale à  $\zeta_3$  défini dans l'équation (II.9).  $\eta$  représente la densité réduite du segment.

Les expressions de la fonction de distribution radiale du système chaîne dure sont valables sous une forme analytique (Tang et Lu, 1996; Chang et Kim, 1999).

Toutefois, ces expressions sont assez longues et conduisent à des calculs pénibles, comme l'intégration sur  $g^{hc}(r)$ . Il est donc plus judicieux de simplifier l'équation d'état, et pour ce faire, Goss et Sadowski ont introduit les abréviations suivantes pour les intégrales dans les équations (II.11) et (II.12) :

$$I_1 = \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left( m x \frac{\partial}{d} \right) x^2 dx \quad (\text{II.14})$$

$$I_2 = \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \rho \int_1^\infty \tilde{u}(x) 2 g^{hc} \left( m x \frac{\partial}{d} \right) x^2 dx \right] \quad (\text{II.15})$$

Pour les chaînes du puits carré (square-well-chains), ces intégrales sont des fonctions seulement de la densité et du nombre de segments. Pour les molécules qui présentent des répulsions moues (soft),  $I_1$  et  $I_2$  sont, également, des fonctions de la température. Toutefois, la dépendance de  $g^{hc}(mx\sigma/d)$  vis à vis de la température est modérée et peut être négligée dans ce cas. Avec ces hypothèses, il est possible de substituer les intégrales  $I_1$  et  $I_2$  par des séries de densité  $\eta$ , où les coefficients de la série sont des fonctions de la longueur de la chaîne.

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \quad (\text{II.16})$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \quad (\text{II.17})$$

Par ailleurs, Gross et Sadowski (2000) ont montré que l'expression proposée par Liu et Hu (1996) tient compte, précisément, de la dépendance des coefficients  $a_i(m)$  et  $b_i(m)$  vis à vis du nombre de segments, tel que :

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} a_{2i} \quad (\text{II.18})$$

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_{2i} \quad (\text{II.19})$$

Ces équations ont été dérivées à partir de la théorie de perturbation basée sur le modèle de Cummings et Stell (1984, 1985). Donc les équations (II.18) et (II.19) tiennent compte de la liaison entre un segment et le segment le plus voisin, et de la liaison possible entre un segment et le segment suivant le plus proche.

### II.1.2.3. Détermination des constantes

Les constantes  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$  ainsi que  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  et  $b_{2i}$  ont été déterminés (Gross et Sadowski, 2000) par le lissage des équations (II.14), (II.15), (II.16) et (II.17) en utilisant la fonction de distribution radiale proposée par Chiew (1991) pour le puits de potentiel carré. Les constantes du modèle obtenues sont universelles et tous les intervalles pour les paramètres  $m$  et  $\eta$  ont été couverts :  $m$  varie entre  $m = 1$  pour les molécules sphériques et  $m \rightarrow \infty$  pour les longues chaînes, et la fraction de compacité varie entre 0 pour un gaz idéal et  $\eta \leq 0.74$  pour les segments voisins.

Cette procédure est, en principe possible pour la fonction potentiel donnée précédemment (équation (II.1)), néanmoins il a été prouvé qu'il est plus avantageux, pour une équation d'état, d'incorporer les informations relatives aux fluides réels.

En effet, la plupart des modèles les plus satisfaisants, dérivés de la mécanique statistique, ajustent les constantes sur les données des substances réelles. C'est ainsi que les données relatives à l'argon ont été par exemple utilisées pour ajuster les constantes de l'équation d'état BACK de Chen et Kreglewski (1977). Le même terme de dispersion a été utilisé dans le modèle SAFT de Huang et Radosz (1990, 1991). Dans le cas de l'équation PHCT, l'argon et le méthane ont été utilisés pour ajuster les constantes (Beret et Prausnitz, 1975). Dans tous les cas, les constantes ont été considérées universelles.

Dans le cas de PC-SAFT, les coefficients  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$ ,  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  et  $b_{2i}$  ont été ajustés en utilisant les données expérimentales des composés purs. Comme le modèle tient compte de la forme des molécules dans le terme de dispersion, les molécules longues ont été intégrées dans la procédure d'ajustement : Les n-alcane a donc été pris comme substances modèles.

Dans un premier temps, les paramètres  $m$ ,  $\sigma$  et  $\epsilon/k$  ont été ajustés en utilisant les pressions de vapeur et les données PVT.

Dans une seconde étape, les coefficients  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$ ,  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  et  $b_{2i}$  ont été régressés en utilisant les paramètres obtenus précédemment, les pressions de vapeur et les volumes liquide, gazeux et supercritique, en appliquant l'algorithme de Levenberg-Marquardt, pour minimiser la fonction objective :

$$\text{Min} = \sum_{i=0}^{N^{\text{exp}}} \left( \frac{\Omega_i^{\text{exp}} - \Omega_i^{\text{calc}}}{\Omega_i^{\text{exp}}} \right) \quad (\text{II.20})$$

Où  $\Omega \in (P^{\text{sat}}, V)$  est la pression de vapeur ou le volume molaire et  $N^{\text{exp}}$  est le nombre total de points expérimentaux.

#### II.1.2.4. Les mélanges

La théorie de perturbation de Barker et Henderson utilise la fonction de distribution radiale moyenne et donc traite les segments d'une chaîne comme s'ils étaient identiques. Dans ce concept, l'application rigoureuse de la théorie de perturbation aux mélanges est, en principe, possible.

O'Lenick et al. (1995) ont dérivé un ensemble d'équations pour la fonction paire de distribution radiale moyenne pour les mélanges. Malheureusement ces expressions

ne sont pas valables sous forme analytique. Toutefois, l'équation d'état PC-SAFT peut être développée facilement aux mélanges en appliquant les règles de mélange d'un seul fluide. Les comparaisons avec les données de simulation pour les mélanges de petites chaînes montrent que la structure de la chaîne n'introduit pas d'erreurs additionnelles significatives pour ces règles (Blas et al., 1997; Gross et Sadowski, 2000).

L'application des règles de mélange d'un seul fluide de van der Waals aux termes de perturbation donne :

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{II.21})$$

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho \bar{m} \left( 1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} I_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{II.22})$$

Où les séries  $I_1$  et  $I_2$  (équations (II.14) et (II.15)) peuvent être évaluées à l'aide du nombre de segment moyen  $\bar{m}$  du mélange donné par l'équation (II.6).

Les paramètres pour une paire de segments différents sont obtenus par les règles combinées de Berthelot-Lorentz :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (\text{II.23})$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.24})$$

Où le paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  est introduit pour corriger les interactions segment-segment des chaînes différentes.

Le concept de la règle de mélange d'un seul fluide est également appliqué au terme de compressibilité dans l'équation (II.22) de la même manière que dans l'équation (II.13) :

$$\left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right) = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4}\right) + (1 + \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \quad (\text{II.25})$$

Les équations pour les pressions, les coefficients de fugacité et les fonctions énergétiques peuvent être dérivées à partir de l'énergie libre d'Helmholtz en appliquant les relations de la thermodynamique classique. Un résumé est présenté en annexe A.

## II. 2. Application de PC-SAFT aux systèmes associés

Pour généraliser l'équation d'état PC-SAFT, Sadowski et Gross l'ont développée pour les systèmes dans lesquels l'association moléculaire existe (2002). Dans ce cas, l'équation est donnée, en termes de facteur de compressibilité  $Z$ , par :

$$Z = 1 + Z^{hs} + Z^{disp} + Z^{assoc} \quad (\text{II.26})$$

Où  $Z^{assoc}$  représente la contribution des interactions dues à l'association. Son expression ayant été proposée par Chapman et al. (1990) et Huang et Radosz (1991).

L'équation est également caractérisée par deux paramètres mettant en évidence les interactions d'association entre les sites d'association  $A_i$  et  $B_i$  du composé pur «  $i$  » : Il s'agit de l'énergie d'association  $\varepsilon^{A_i B_i} / k$  et du volume d'association effectif  $\kappa^{A_i B_i}$ . Par ailleurs, étant donné qu'il est difficile d'obtenir les paramètres d'association croisés pour les substances «  $i$  » et «  $j$  », des valeurs approximatives pour ces paramètres peuvent être déterminés à partir des paramètres d'association des composés purs : Des

règles simples pour l'association croisée ont été suggérées par Wolbach et Sandler (1998). Ces derniers ont utilisé la considération de l'association de la phase gazeuse dans la limite des basses pressions tel que :

$$\epsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} \left( \epsilon^{A_i B_i} + \epsilon^{A_j B_j} \right) \quad (\text{II.27})$$

$$\kappa^{A_i B_j A} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left( \frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{\frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (\text{II.28})$$

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

Tous les composés associés sont assignés de deux sites d'associations (Huang et Radosz, 1990). Bien que ceci soit une hypothèse raisonnable pour quelques espèces tels que les alcools, il y a une simplification considérable pour les autres composés, en particulier l'eau. L'étude de Economou et Tsonopoulos (1997) indique que l'eau est mieux représentée avec un traitement de quatre sites, tandis que Suresh et Elliott (1992) ont montré que le modèle de deux sites représente correctement ce type de molécules : Par souci de simplification, l'équation PC-SAFT utilise le dernier modèle en assignant trois sites d'association pour l'eau.

Les paramètres des composés purs pour les substances associées ont été identifiés par le lissage, simultanément, des données de pression du vapeur et celles des densités du liquide. Cinq paramètres doivent être ajustés pour un composé associé quelconque « i » :

- le nombre du segment  $m_i$ ,
- le paramètre de l'énergie du segment  $\varepsilon_i/k$ ,
- l'énergie d'association  $\varepsilon A_i B_i/k$ ,
- Le volume d'association effectif  $\kappa^{A_i B_i}$ ,
- Le diamètre du segment  $\sigma_i$ .

Des données pour ces paramètres sont disponibles pour quelques alcools, amines, l'acide acétique et l'eau (Gross et Sadowski, 2002).

Chapitre II

**REFERENCES**

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

Barker, J. A.; Henderson, D. (1967a). Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential. *J. Chem. Phys.*, **47**, 2556.

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

Beret, S.; Prausnitz, J. M. (1975). Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules. *AIChE J.*, **26**, 1123-1132.

Blas, F. J.; Vega, L. F. (1997). Thermodynamics Behaviour of Homonucleare and Heteronuclear Lennard-Jones Chains with Associating Sites from Simulation and Theory. *Mol. Phys.*, **92**, 135.

Boublik, T. (1970). Hard-Sphere Equation of State. *J. Chem. Phys.*, **53**, 471-473.

Chang, J.; Kim, H. (1999). Analytical Expression for the Correlation Function of a Hard Sphere Chain Fluid. *Mol. Phys.*, **96**, 1789.

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. (1990). New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1709.

- Chen, S. S.; Kreglewski, A. (1977). Application of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I: Pure Fluids. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **81**, 1048-1052.
- Chiew, Y. C. (1991). Percus-Yevick Integral Equation Theory for Athermal Hard-Sphere Chains. Part II. Average Intermolecular Correlation Functions. *Mol. Phys.*, **73**, 359-373.
- Cummings, P. T.; Stell, G. (1984). Statistical Mechanical Models of Chemical Reactions, Analytic Solution of Models in the Percus-Yevick Approximation. *Mol. Phys.*, **51**, 253.
- Cummings, P. T.; Stell, G. (1985). Statistical Mechanical Models of Chemical Reactions. II. Analytic Solution of the Percus-Yevick Approximation for a Model of Homogeneous Association. *Mol. Phys.*, **55**, 33.
- Economou, I. G.; Tsnonopoulos, C. (1997). Associating Models and Mixtures Rules In Equations of State for Water/hydrocarbon mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 511.
- Gross, J.; Sadowski, G. (2000). Application of the Perturbation Theory to a Hard-Chain Reference Fluid. Equation of State for Square-Well Chains. *Fluid Phase Equilib.*, **168**, 183.
- Gross, J.; Sadowski, G. (2001), Perturbed-Chain SAFT : An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1244.
- Gross, J.; Sadowski, G. (2002). Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* (disponible sur internet).

- Huang, S. H.; Radosz, M. (1990). Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284.
- Huang, S. H.; Radosz, M. (1991). Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extensions to Fluid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1994.
- Kraska, T.; Gubbins, K. E. (1996a). Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 2. Binary Mixtures of n-Alkanes, 1-Alkanols, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4738-4746.
- Kraska, T.; Gubbins, K. E. (1996b). Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4727-4737.
- Lui, H.; Hu, Y. (1996). Molecular Thermodynamic Theory for Polymer Systems. II. Equation of State for Chain Fluids. *Fluid Phase Equilib.*, **122**, 75.
- Mansoori, G. A.; Carnahan, N. F.; Starling, K. E.; Lenand, T. W. (1971). Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixtures of Hard Spheres. *J. Chem. Phys.*, **54**, 1523.
- O'Lenick, R.; Li, X. J.; Chiew, Y. C. (1995). Correlation Functions of Hard-Sphere Chain Mixtures: Integral Equation Theory and Simulation Results. *Mol. Phys.*, **86**, 1123.
- Suresh, S. J.; Elliott, J. R. (1992). Multiphase Equilibrium Analysis via a Generalized Equation of State for Associating Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2783.
- Tang, Y.; Lu, B. C. Y. (1996). Direct Calculations of Radial Distribution Function for Hard-Sphere Chains. *J. Chem. Phys.*, **105**, 8262.

Wertheim, M. S. (1984a). Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, **35**, 19-34.

Wertheim, M. S. (1984b). Fluids with highly directional attractive forces. II. thermodynamics. Perturbation Theory and Integral Equation. *J. Stat. Phys.*, **35**, 34-47.

Wertheim, M. S. (1986a). Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple Attraction Sites. *J. Stat. Phys.*, **42**, 459-476.

Wertheim, M. S. (1986b). Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium Polymerization. *J. Stat. Phys.*, **42**, 477-492.

Wolbach, J. P.; Sandler, S. I. (1998). Using Molecular Orbital Calculations To Describe the Phase Behavior of Cross-Associating Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2917.

## Chapitre III

# APPLICATION DE L'EQUATION PC-SAFT AUX EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des corrélations, des équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires, obtenus à l'aide de l'équation d'état PC-SAFT.

Dans un premier temps, nous allons faire un bref rappel des critères d'équilibres de phases et des méthodes de calculs.

### **III.1. Critères d'équilibre entre phases**

#### **III.1.1. Critères de coexistence des phases liquide-vapeur pour un composé pur**

Il est bien connu qu'une phase liquide d'un composé pur est en équilibre avec sa vapeur si :

- la température (T) et la pression (P) des deux phases sont égales,
- le potentiel chimique ( $\mu$ ) des phases liquide et vapeur sont équivalents i.e.,

$$T' = T'' \quad (III.1)$$

$$P' = P'' \quad (III.2)$$

$$\mu' = \mu'' \quad (III.3)$$

Où les «primes» distinguent entre les phases liquide et vapeur, respectivement.

Pour un composé pur, il est plus convenable de remplacer l'équation (III.3) par une condition équivalente ; à savoir la fonction de Gibbs du liquide et de la vapeur, tel que :

$$G' = G'' \quad (III.4)$$

Où  $G$  indique la fonction de Gibbs. La fonction de Gibbs peut être obtenue directement à partir d'une équation d'état via de la relation thermodynamique :

$$G = A + PV \quad (\text{III.5})$$

dans laquelle la fonction d'Helmholtz ( $A$ ) est obtenue par l'intégration de la pression par rapport au volume ( $V$ ) :

$$A = -\int P dV \quad (\text{III.6})$$

Par conséquent, la pression de vapeur du composé pur, à une température spécifique, peut être estimée simplement en employant une équation d'état pour obtenir les volumes des phases vapeur et liquide coexistantes. Ceci peut être examiné par l'application des conditions de Maxwell des surfaces égales.

### III.1.1. Critères de coexistence des phases pour les mélanges binaires ou à plusieurs constituants

L'extension des critères précédents aux mélanges binaires ou à plusieurs constituants nous donne :

$$T' = T'' = T''' \quad (\text{III.7})$$

$$P' = P'' = P''' \quad (\text{III.8})$$

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' \quad (\text{III.9})$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\mu_m' = \mu_m'' = \mu_m''' \quad (\text{III.10})$$

Les potentiels chimiques sont simplement reliés à la fonction de Gibbs par :

$$G = \sum_{i=1}^m x_i \mu_i \quad (\text{III.11})$$

$$x_1 = 1 - \sum_{i=1}^m x_i \quad (\text{III.12})$$

Pour la détermination des conditions d'équilibre d'un mélange binaire sous deux phases, en utilisant le critère précédent ( $G = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2$ ,  $x_1 = 1 - x_2$ ,  $\mu'_1 = \mu''_1$ ,  $\mu'_2 = \mu''_2$ ), la condition d'équilibre peut être exprimée en terme de la fonction de Gibbs comme suit :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}' = \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' \quad (\text{III.13})$$

$$G' - x_2' \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}' = G'' - x_2'' \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' \quad (\text{III.14})$$

La transformation des équations précédentes en terme de la fonction d'Helmholtz (équation (III.6)), nous donne :

$$\left( \frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V}' = \left( \frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V}'' \quad (\text{III.15})$$

$$\left[ A + PV - x_2 \left( \frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V} \right]' = \left[ A + PV - x_2 \left( \frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V} \right]'' \quad (\text{III.16})$$

Où  $A$ ,  $V$  et  $x$  indiquent la fonction d'Helmholtz, le volume et la fraction molaire, respectivement.

De la même manière, nous pouvons déterminer les conditions d'équilibre d'un système à plusieurs constituants sous deux phases en utilisant  $G = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 + x_3\mu_3$ ,  $x_1 = 1 - x_2 - x_3$ ,  $\mu'_1 = \mu''_1$ ,  $\mu'_2 = \mu''_2$ ,  $\mu'_3 = \mu''_3$ ). Les critères d'équilibre sont alors exprimés comme suit :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{T,P}' = \left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{T,P}'' \quad (\text{III.17})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_3}\right)_{T,P}' = \left(\frac{\partial G}{\partial x_3}\right)_{T,P}'' \quad (\text{III.18})$$

$$G' - x_2' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{T,P}' - x_3' \left(\frac{\partial G}{\partial x_3}\right)_{T,P}' = G'' - x_2'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{T,P}'' - x_3'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_3}\right)_{T,P}'' \quad (\text{III.19})$$

Pour estimer les conditions d'équilibre entre phases, on peut procéder à deux types de calculs :

- Calcul éclair « flash » : Dans ce cas, la température et la pression sont données. Le calcul se fera pour les compositions des deux phases (s'il s'agit d'équilibres diphasiques) ou celles des trois phases (s'il s'agit d'équilibres triphasiques).
- Calcul du point de bulle ou du point de rosée : Dans ce cas, la température et la composition de l'une phases 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.

### **III.2. Application de l'équation PC-SAFT**

Le modèle PC-SAFT est applicable aux mélanges de gaz, solvants et polymères. Le travail présenté, dans le cadre de ce mémoire, est relatif uniquement aux systèmes binaires constitués d'hydrocarbures ne présentant pas d'association.

Les systèmes binaires étudiés sont rapportés dans le Tableau (III.1). Les données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur utilisées ont été sélectionnées dans :

- 1- *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data* (Ed. : Lide, D. R. et Kehiaian, H. V., 1994).
- 2- *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Aliphatic Hydrocarbons. Vol. 1, Part 6a.* Gmehling, J. ; Onken, U. et Arlt, W. (Ed. DECHEMA Chemistry Data Series).

Le modèle nécessitant un certain nombre de paramètres (cf. Chapitre II), ceux-ci sont rapportés dans les Tableaux (III. 2) pour les constantes universelles  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$ ,  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  et  $b_{2i}$  et (III.3) pour les paramètres  $m$ ,  $\sigma$  et  $\varepsilon/k$ .

Les calculs ont été effectués à l'aide d'un programme qui fonctionne de cette manière :

a- Un fichier « données » est créé, dans lequel les informations suivantes sont introduites :

- température [°C]
- pression [bar]
- nombre du segment du composé 1 ( $m_1$ )
- diamètre du segment du composé 1 ( $\sigma_1$ )
- paramètre d'énergie du composé 1 ( $\varepsilon_1$ )
- nombre du segment du composé 2 ( $m_2$ )

- diamètre du segment du composé 2 ( $\sigma_2$ )
- paramètre d'énergie du composé 2 ( $\epsilon_2$ )
- $k_{ij}$  : correction du paramètre d'interaction
- valeurs initiales de la fraction molaire du composé 1 dans les première et seconde phases.
- valeurs initiales de la densité dans les première et seconde phases.

b- Le programme est alors « lancé » : Il permet d'effectuer des calculs pour des isothermes ou des isobares. Le calcul est itératif et utilise l'algorithme de Newton-Raphson qui converge pour donner les fractions molaires des phases liquide et vapeur. L'équation PC-SAFT calcule les énergies libres résiduelles d'Helmholtz puis les coefficients de fugacité qui donnent les fractions molaires de la phase gazeuse.

c- Les résultats sont écrits et lus sur un fichier « résultats » : Les informations disponibles sont les compositions des phases liquide et vapeur, les températures et les pressions.

Une fois les résultats obtenus, nous les comparons avec les données expérimentales correspondantes afin de vérifier la capacité de prédiction du modèle PC-SAFT.

Avant de traiter les systèmes à étudier, nous avons effectué un certain nombre de tests sur des mélanges, que les auteurs du modèle PC-SAFT nous ont généreusement communiqués, afin de vérifier la rigueur de nos calculs.

A titre d'exemple, nous rapportons les calculs d'équilibre liquide-vapeur relatifs à un système de composés non associés : Il s'agit du mélange méthyl acrylate (1) + éthylène (2) à 15 °C (Référence pour les données expérimentales : Hasch, B. M. ; Mc Hugh, M.. *Fluid Phase Equilibria*, 64, (1991) 251-261).

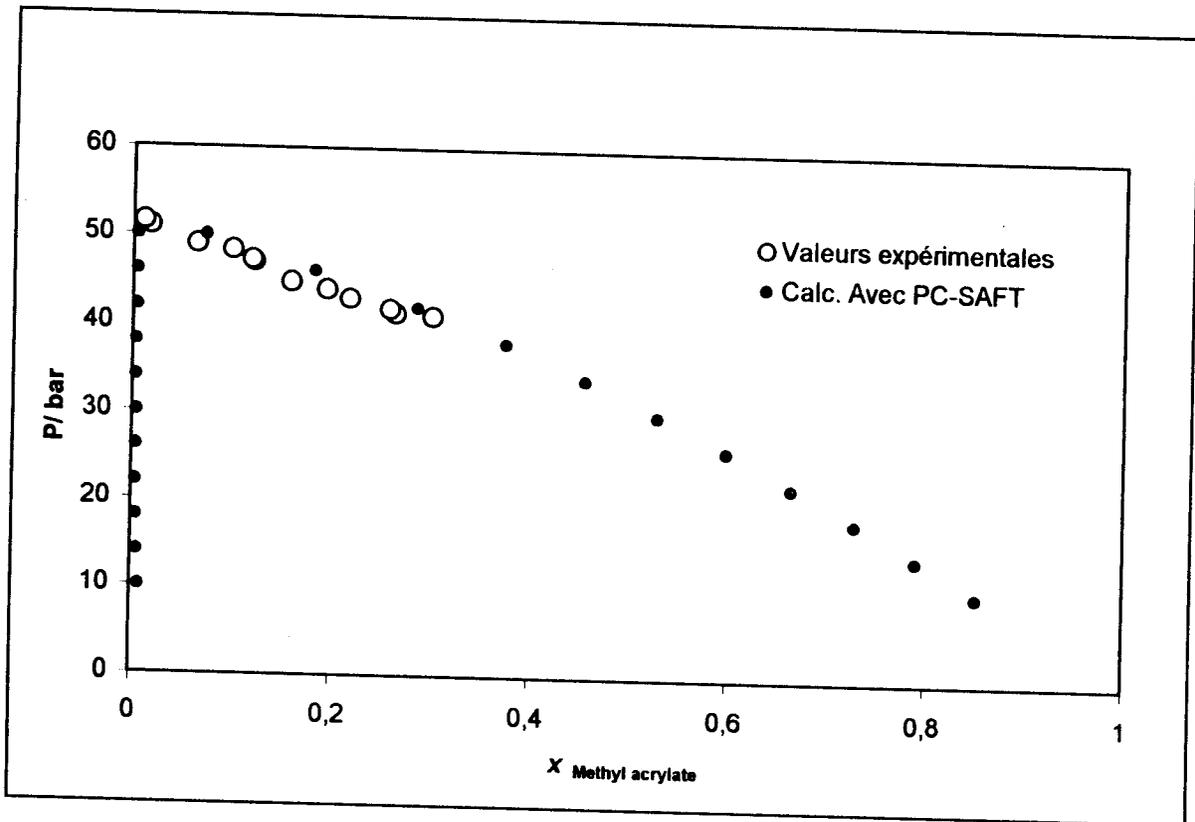
Les données introduites, dans le fichier de données, sont :

15  
 10  
 3.2860477785523954802d0  
 3.3117660536078d0  
 244.406938836954d0  
 1.593068931465d0  
 3.44499904d0  
 176.468725d0  
 0  
 0.999d0 , 0.001d0  
 0.4d0 , 1.d-8

Le fichier résultat se présente sous la forme suivante :

			x(1),	t / °C ,	p / bar	
Phase	1,	comp.	1	8,52E-01	1,50E+01	1,00E+01
Phase	2,	comp.	1	8,05E-03	1,50E+01	1,00E+01
Phase	1,	comp.	1	7,91E-01	1,50E+01	1,40E+01
Phase	2,	comp.	1	6,23E-03	1,50E+01	1,40E+01
Phase	1,	comp.	1	7,29E-01	1,50E+01	1,80E+01
Phase	2,	comp.	1	5,27E-03	1,50E+01	1,80E+01
Phase	1,	comp.	1	6,65E-01	1,50E+01	2,20E+01
Phase	2,	comp.	1	4,71E-03	1,50E+01	2,20E+01
Phase	1,	comp.	1	5,99E-01	1,50E+01	2,60E+01
Phase	2,	comp.	1	4,37E-03	1,50E+01	2,60E+01
Phase	1,	comp.	1	5,29E-01	1,50E+01	3,00E+01
Phase	2,	comp.	1	4,18E-03	1,50E+01	3,00E+01
Phase	1,	comp.	1	4,56E-01	1,50E+01	3,40E+01
Phase	2,	comp.	1	4,11E-03	1,50E+01	3,40E+01
Phase	1,	comp.	1	3,75E-01	1,50E+01	3,80E+01
Phase	2,	comp.	1	4,13E-03	1,50E+01	3,80E+01
Phase	1,	comp.	1	2,86E-01	1,50E+01	4,20E+01
Phase	2,	comp.	1	4,24E-03	1,50E+01	4,20E+01
Phase	1,	comp.	1	1,82E-01	1,50E+01	4,60E+01
Phase	2,	comp.	1	4,46E-03	1,50E+01	4,60E+01
Phase	1,	comp.	1	7,31E-02	1,50E+01	5,00E+01
Phase	2,	comp.	1	4,72E-03	1,50E+01	5,00E+01

La Figure III.1 représente la comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT pour l'équilibre liquide-vapeur du système binaire Methyl acrylate (1) + Ethylène (2) à la température de 15°C.



**Figure III.1 :** Equilibre liquide-vapeur du système binaire Methyl acrylate (1) + Ethylène (2) à la température de 15°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).

Concernant les systèmes choisis, il est à signaler que nous avons fait des calculs pour plus de cinquante systèmes. Néanmoins, nous avons décidé de ne rapporter que quinze mélanges représentatifs des divers hydrocarbures étudiés.

Pour tous les systèmes étudiés, y compris les systèmes asymétriques et polaires, nous avons effectué, dans une première étape, les calculs avec  $k_{ij} = 0$  afin de vérifier la capacité de l'équation PC-SAFT à prédire les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur sans correction.

Nous avons constaté que pour la plupart de ces mélanges, le coefficient  $k_{ij} = 0$  était suffisant pour représenter les diagrammes  $P-x_1-y_1$ .

Pour les mélanges, où cela s'est avéré insuffisant, nous avons introduit, dans une seconde étape, une valeur adéquate pour  $k_{ij}$ .

Pour tous ces cas, nous avons constaté que les valeurs des  $k_{ij}$  sont relativement faibles. Ce qui met en évidence la grande faculté prédictive de l'équation PC-SAFT.

Ceci est d'une importance particulière aussi bien du point de vue fondamental, pour la compréhension des équilibres entre phases et des interactions moléculaires, que pratique puisque les ingénieurs des industries pétrolière et chimique dépendent des capacités prédictives des équations d'état.

Etant donné que tous les systèmes étudiés sont isothermes, les Figures (III.2)-(III.16) représentent les diagrammes  $P-x_1-y_1$ .

Nous avons constaté que l'équation PC-SAFT s'est révélée performante, pour tous les systèmes, y compris au voisinage de  $x_1 = 0$  et  $x_1 = 1$ .

Il est à signaler que ces résultats mettent en évidence le fait qu'il est avantageux d'utiliser les équations d'état, avec des fondements théoriques puissants, pour représenter les systèmes nonidéaux tels que les mélanges de composés associés ou de polymères qui feront l'objet de nos travaux futurs.

**Tableau III.1** : Systèmes binaires traités par l'équation PC-SAFT.

Système	T <sub>étudiée</sub> [°C]	k <sub>ij</sub>
Heptane (1) + Octane (2)	55	0
Hexane (1) + Décane (2)	35	0
Hexane (1) + Cyclohexane (2)	35	0
Cyclohexane (1) + Heptane (2)	25	0
Cyclopentane (1) + 2,3-Diméthylbutane (2)	25	0
2,3-Diméthylbutane (1) + Cyclohexane (2)	25	0
Benzène (1) + Hexadécane (2)	35	0.010
Ethylbenzène (1) + Nonane (2)	60	0.010
Pentane (1) + 1-Chlorobutane (2)	25	0.016
1-Chlorobutane (1) + Heptane (2)	50.05	0.017
1-Chlorobutane (1) + Toluène (2)	25	0
Benzène (1) + Chlorobenzène (2)	25	0
Benzène (1) + Bromobenzène (2)	80	0
Toluène (1) + Chlorobenzène (2)	70	0
1-Pentène (1) + Chlorobenzène (2)	46.85	0

**Tableau III.2 :** Constantes universelles du modèle de l'équation Perturbed Chain-SAFT (obtenus à partir des équations (II.18) et (II.19)).

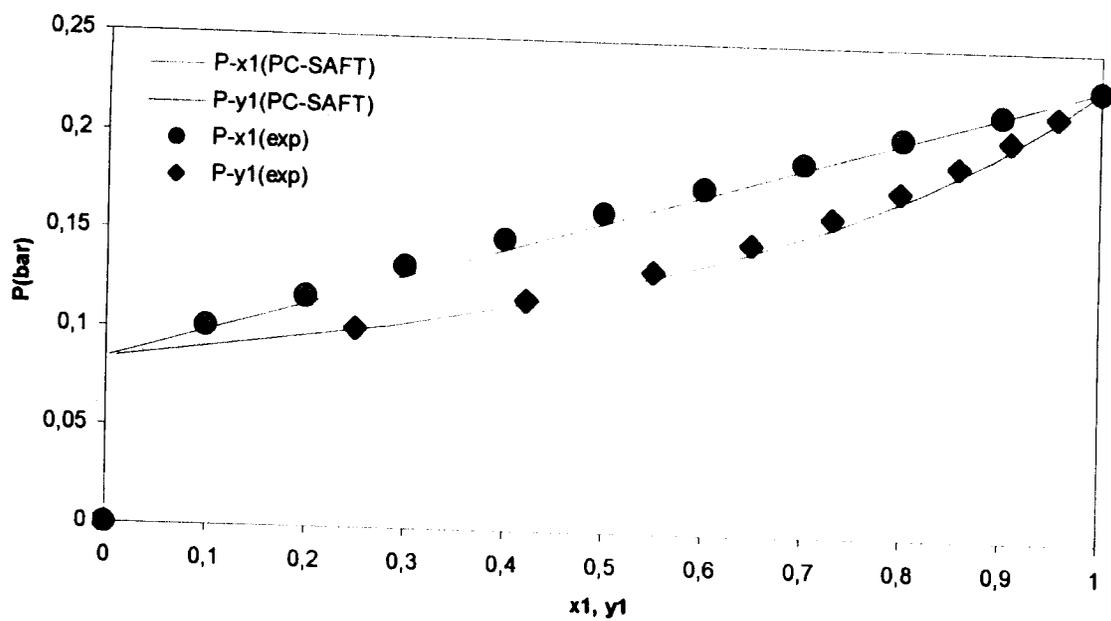
<b>i</b>	<b>a<sub>0i</sub></b>	<b>a<sub>1i</sub></b>	<b>a<sub>2i</sub></b>
0	0.9105631445	-0.3084016918	-0.0906148351
1	0.6361281449	0.1860531159	0.4527842806
2	2.6861347891	-2.5030047259	-2.5030047259
3	-26.547362491	21.419793629	21.419793629
4	97.759208784	-65.255885330	-65.255885330
5	-159.5914087	83.318680481	83.318680481
6	91.297774084	-33.746922930	-33.746922930

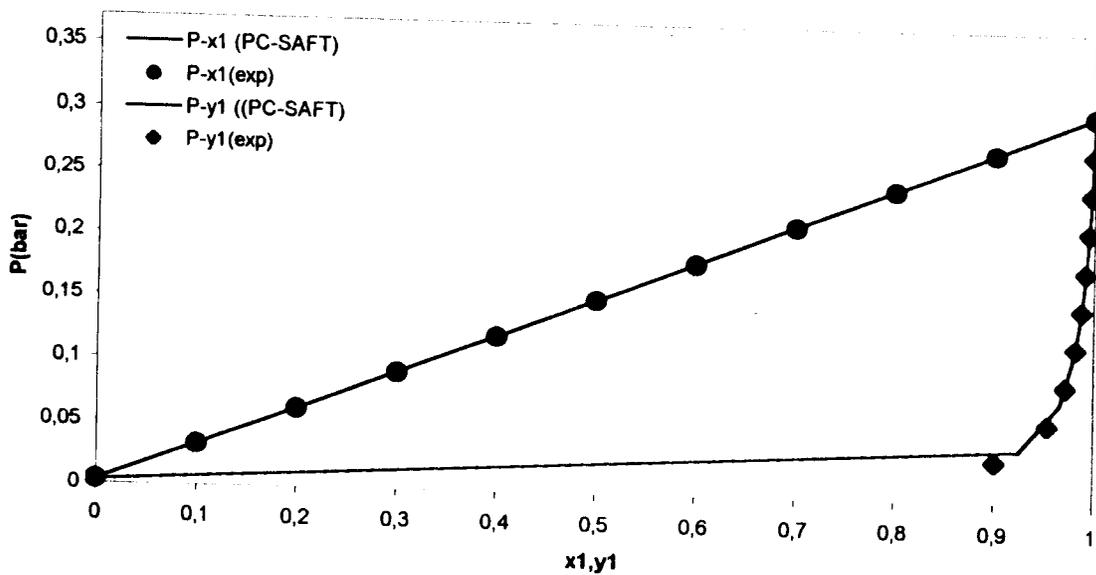
<b>i</b>	<b>b<sub>0i</sub></b>	<b>b<sub>1i</sub></b>	<b>b<sub>2i</sub></b>
0	0.7240946941	-0.5755498075	0.0976883116
1	2.2382791861	0.6995095521	-0.2557574982
2	-4.0025849485	3.8925673390	-9.1558561530
3	-21.003576815	-17.215471648	20.642075974
4	26.855641363	192.67226447	-38.804430052
5	206.55133841	-161.82646165	93.626774077
6	-355.60235612	-165.20769346	-29.666905585

**Tableau III.3.** : Paramètre  $m$ ,  $\sigma$  et  $\epsilon/k$ , des composés purs de l'équation PC-SAFT

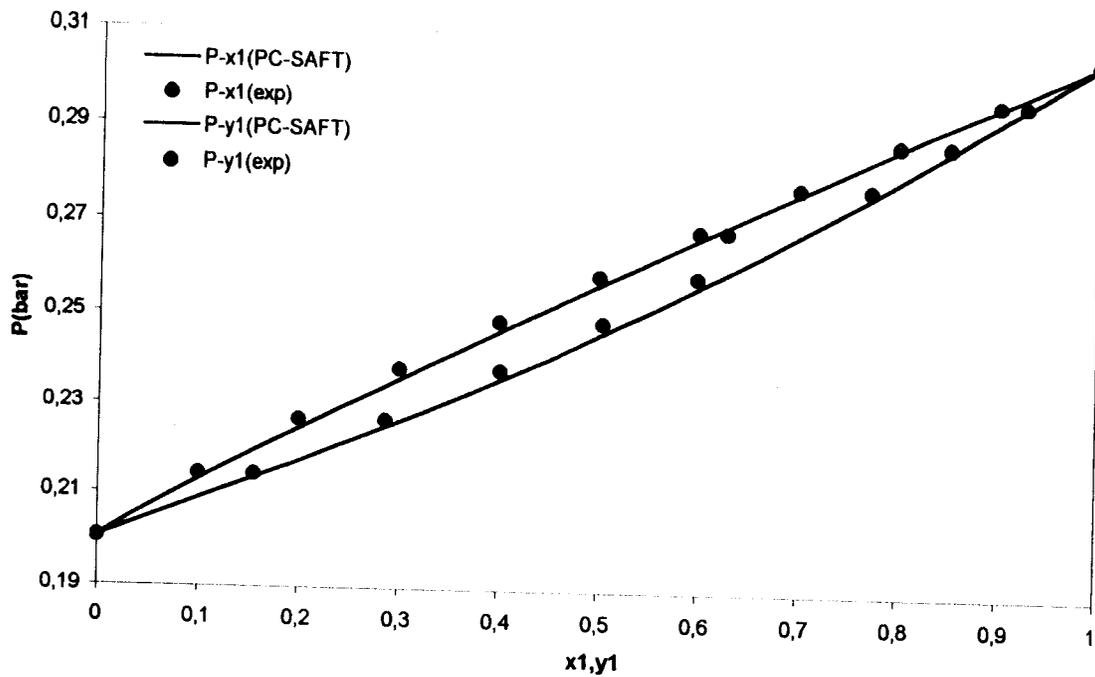
Substance	M [g/mol]	$m$ [-]	$\sigma$ [Å]	$\epsilon/k$ [K]
Pentane	72.146	2.6896	3.7729	231.20
Hexane	86.177	3.0576	3.7983	236.77
Heptane	100.203	3.4831	3.8049	238.40
Octane	114.231	3.8176	3.8373	242.78
Nonane	128.250	4.2079	3.8448	244.51
Décane	142.285	4.6627	3.8384	243.87
Hexadécane	226.446	6.6485	3.9552	254.70
2,3-diméthylbutane	86.1770	2.6853	3.9545	246.07
Cyclopentane	70.1300	2.3655	3.7114	265.83
Cyclohexane	84.1470	2.5303	3.8499	278.11
1-Pentène	70.1340	2.6006	3.7399	231.99
Benzène	78.1140	2.4653	3.6478	287.35
Toluène	92.1410	2.8149	3.7169	285.69
Ethylbenzène	106.167	3.0799	3.7974	387.35
1-Chlorobutane	92.5680	2.8585	3.6424	258.66
Chlorobenzène	112.558	2.6485	3.7533	315.04
Bromobenzène	157.010	2.6456	3.8360	334.37



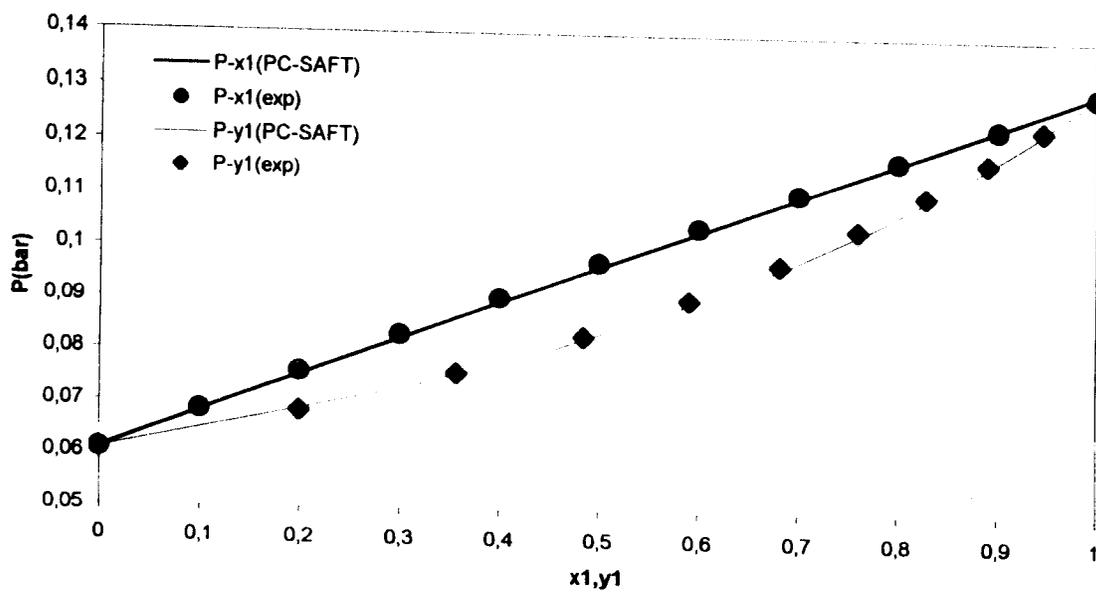
**Figure III.2 :** Equilibre liquide-vapeur du système binaire Heptane (1) + Octane (2)) à la température de 55°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).



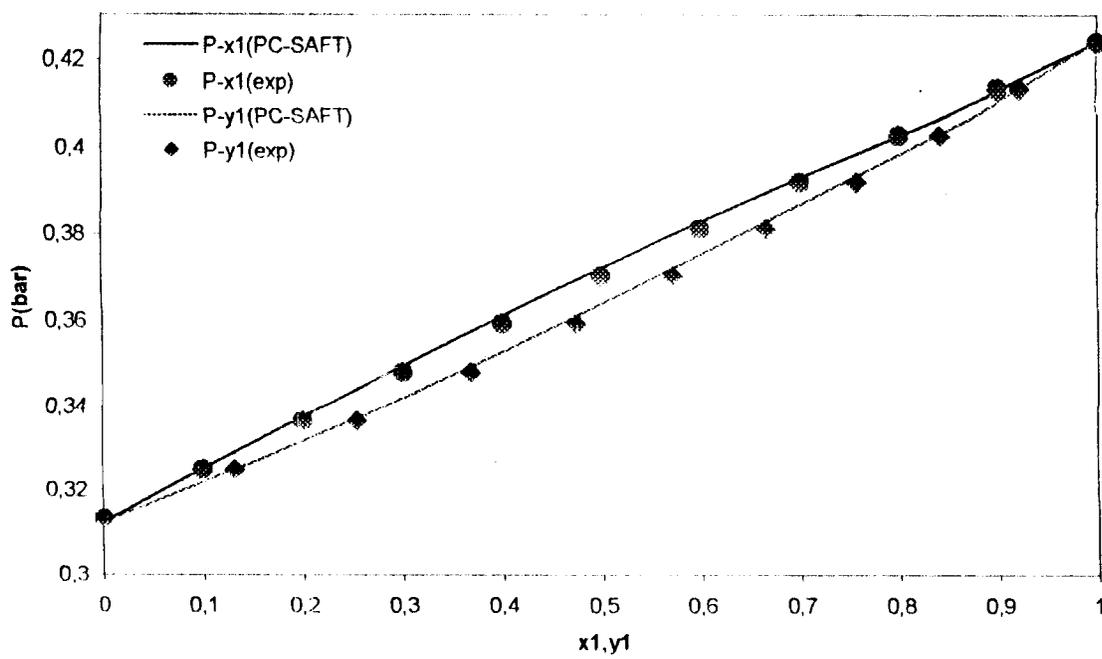
**Figure III.3 :** Equilibre liquide-vapeur du système binaire Hexane (1) + Décane (2) à la température de 35°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).



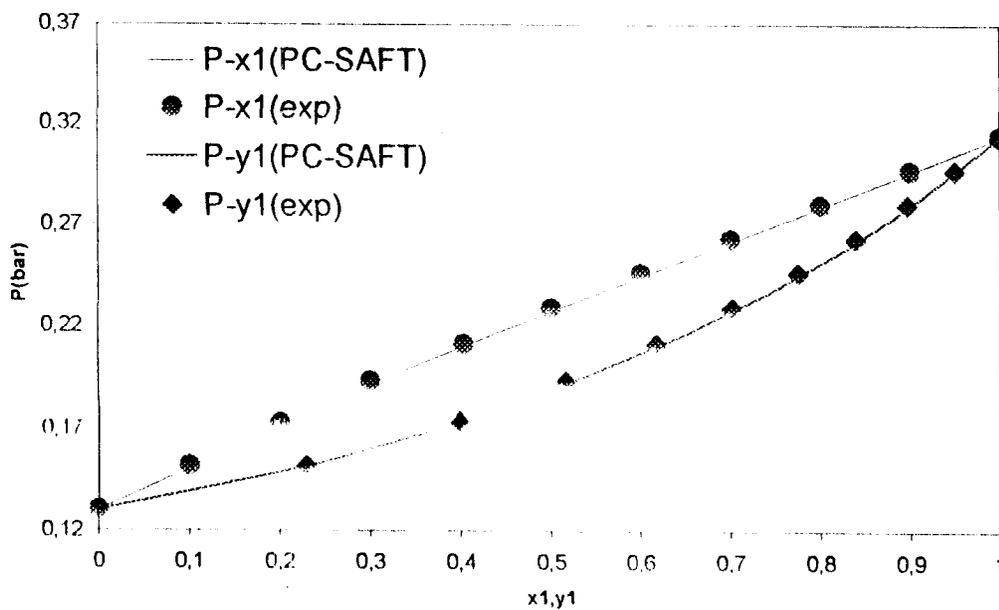
**Figure III.4 :** Equilibre liquide-vapeur du système binaire Hexane (1) + Cyclohexane (2) à la température de 35°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).



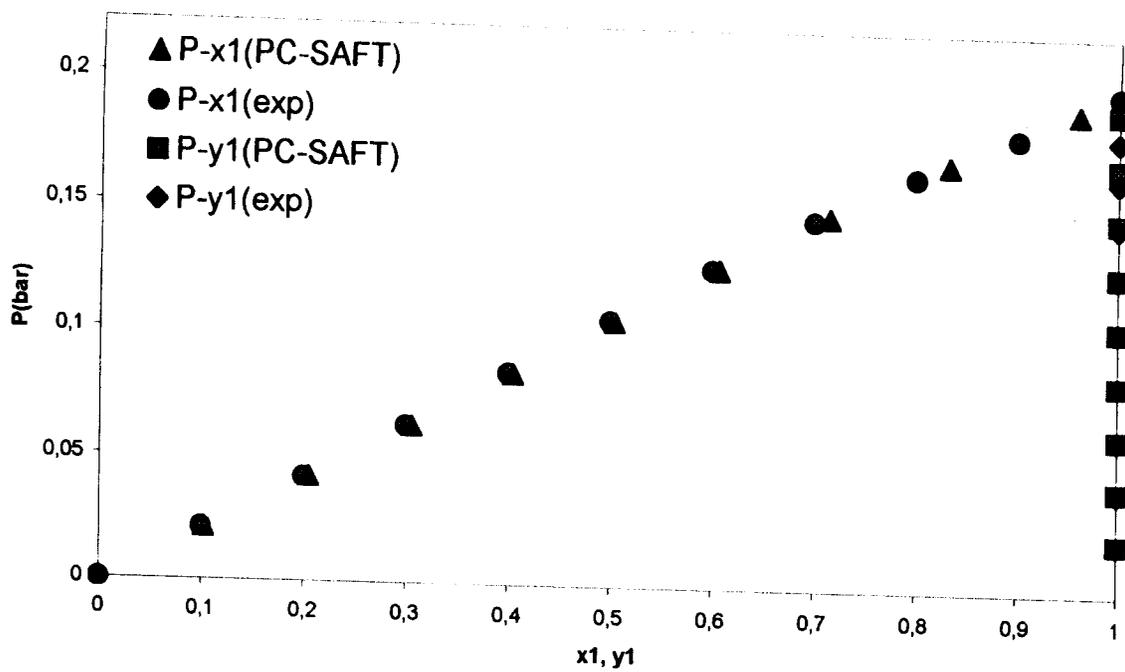
**Figure III.5 :** Equilibre liquide-vapeur du système binaire Cyclohexane (1) + Heptane (2) à la température de 25°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).



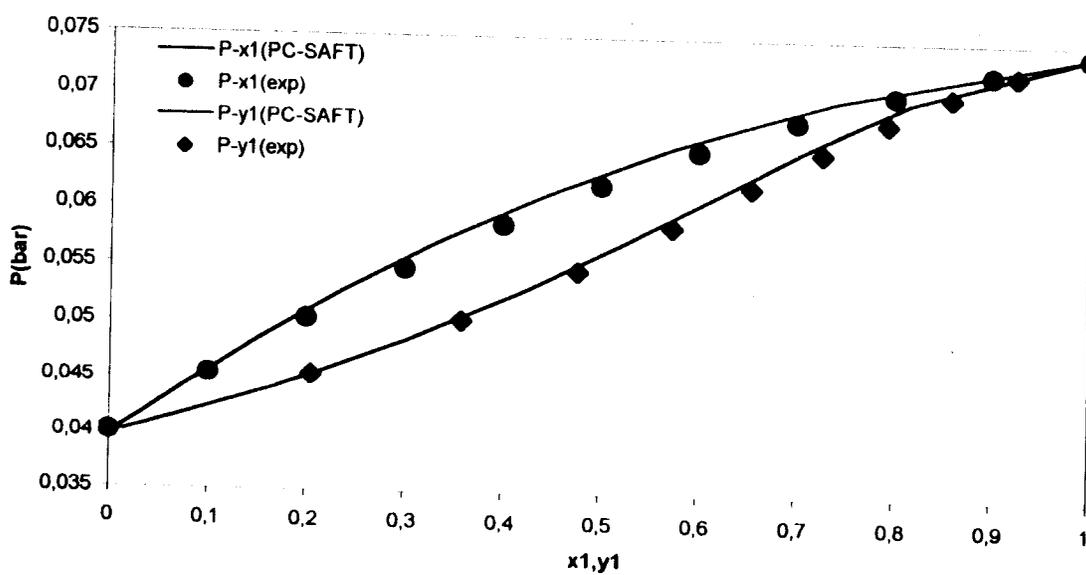
**Figure III.4 :** Equilibre liquide-vapeur du système binaire Cyclopentane (1) + 2,3-Diméthylbutane (2) à la température de 25°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).



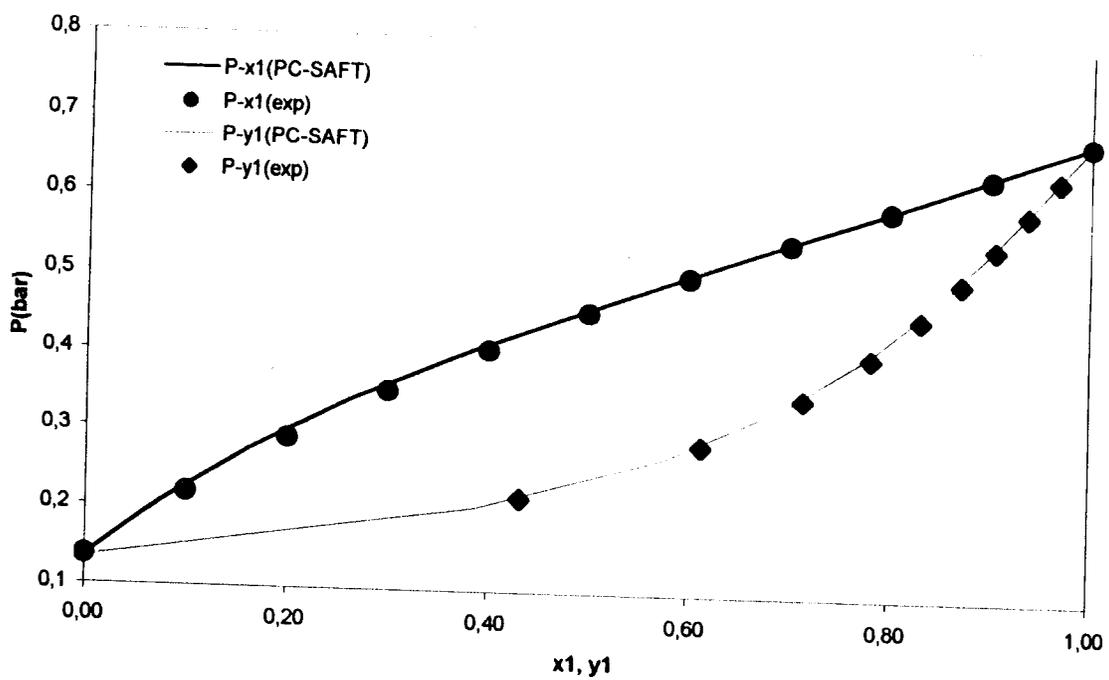
**Figure III.7 :** Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,3-Diméthylbutane (1) + Cyclohexane (2) à la température de 25°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).



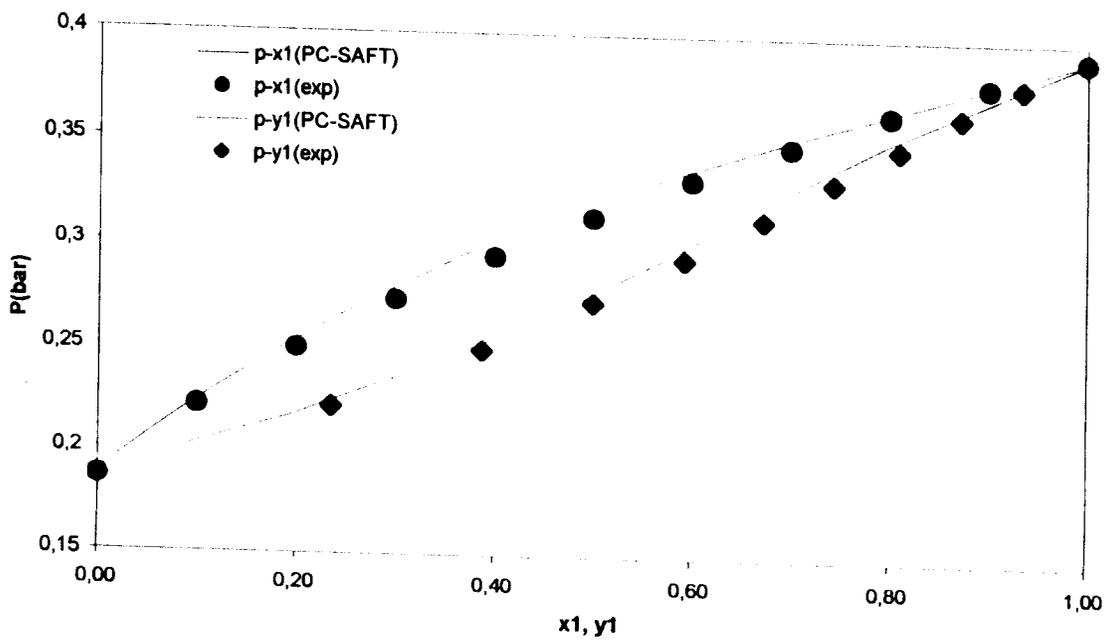
**Figure III.8 :** Equilibre liquide-vapeur du système binaire Benzène (1) + Hexadécane (2) à la température de 35°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0.010$ ).



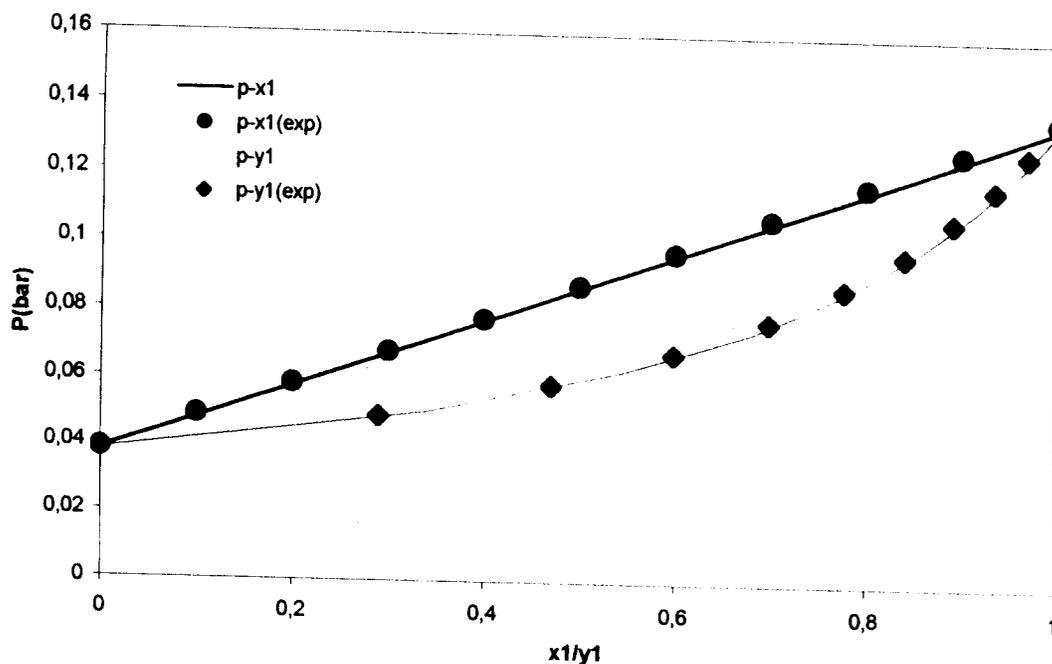
**Figure III.9 :** Equilibre liquide-vapeur du système binaire Ethylbenzène (1) + Nonane (2) à la température de 60°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0.010$ ).



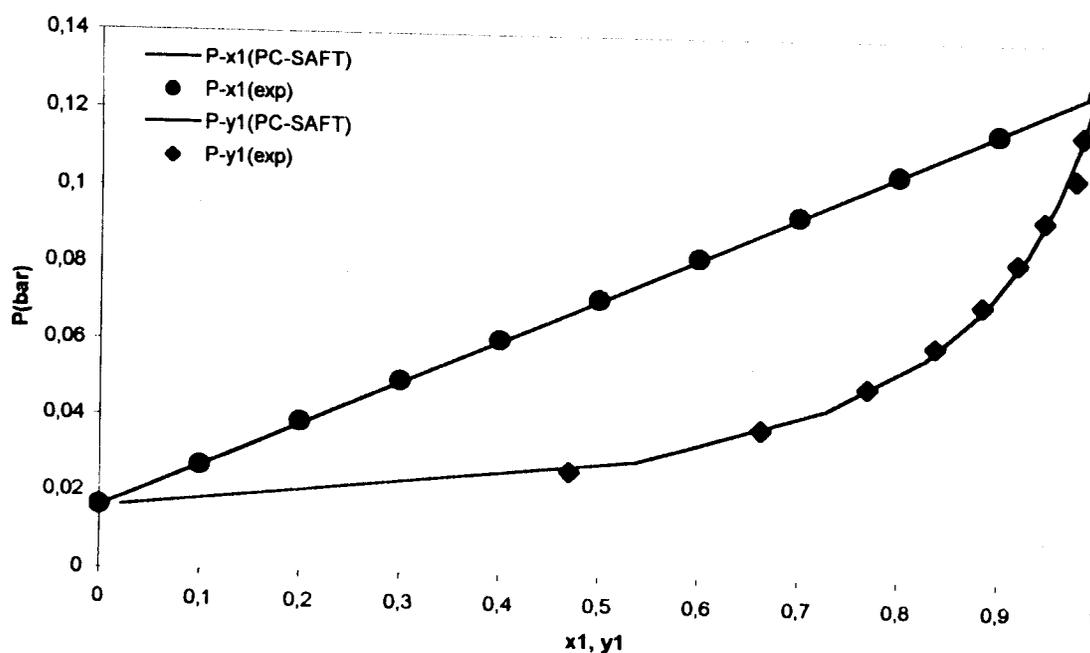
**Figure III.10** : Equilibre liquide-vapeur du système binaire Pentane (1) + 1-Chlorobutane (2) à la température de 25°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0.016$ ).



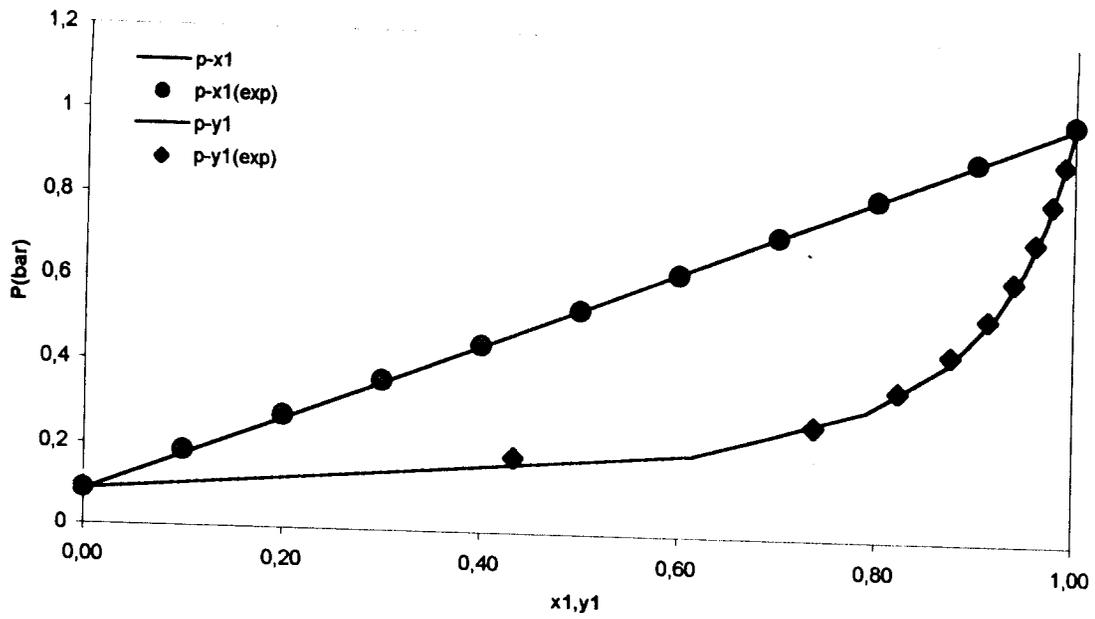
**Figure III.11** : Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Chlorobutane (1) + Heptane (2) à la température de 50.05°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0.017$ ).



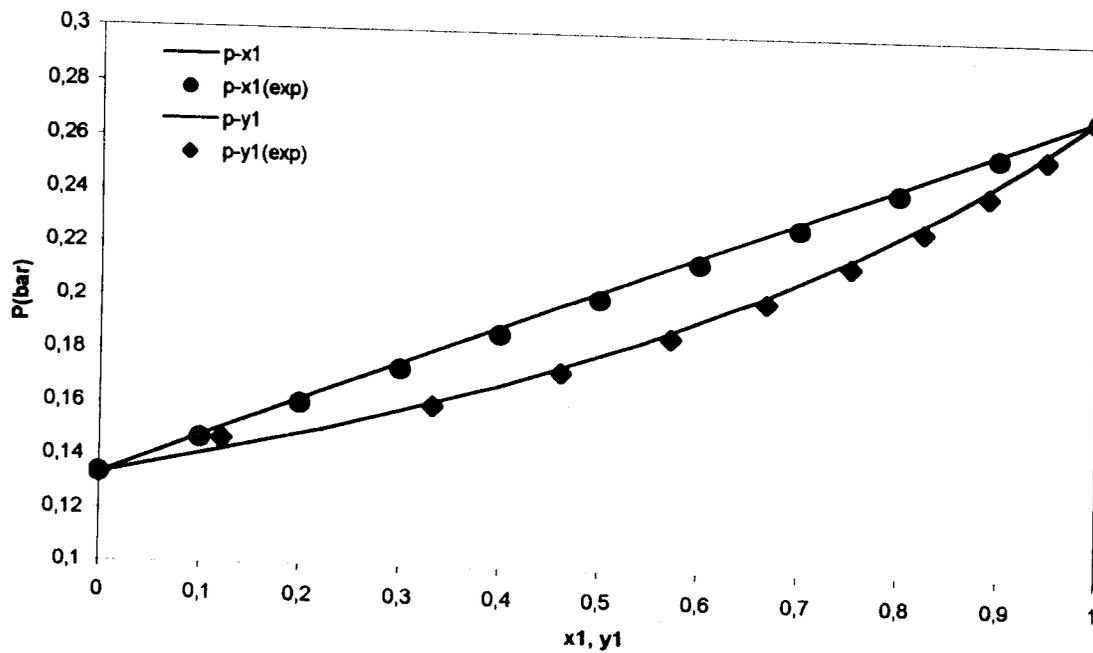
**Figure III.12** : Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Chlorobutane (1) + Toluène (2) à la température de 25°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).



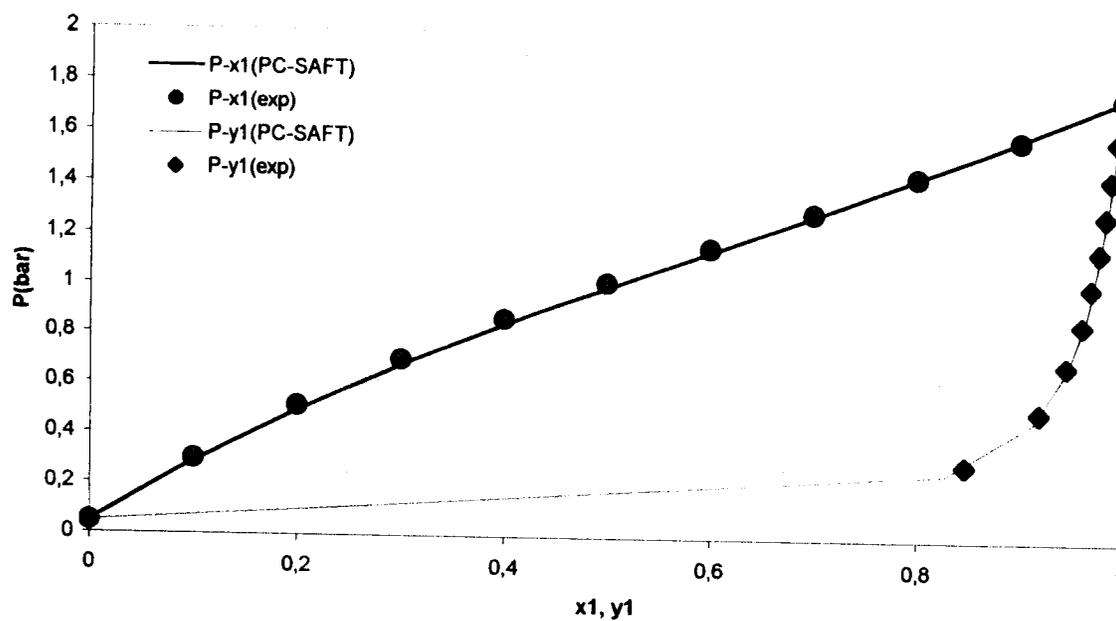
**Figure III.13** : Equilibre liquide-vapeur du système binaire Benzène (1) + Chlorobenzène (2) à la température de 25°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).



**Figure III.14** : Equilibre liquide-vapeur du système binaire Benzène (1) + Bromobenzène (2) à la température de 80°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).



**Figure III.15** : Equilibre liquide-vapeur du système binaire Toluène (1) + Chlorobenzène (2) à la température de 70°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).



**Figure III.16** : Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Pentène (1) + Chlorobenzène (2) à la température de 46.85°C. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ).

# CONCLUSION

Les équations d'état jouent un rôle important dans la prédiction des équilibres entre phases des systèmes à deux ou plusieurs constituants. Les recherches relatives aux comportements de phases, à partir des équations d'état, ont permis une meilleure compréhension de l'ensemble des capacités des équations d'état et ont fourni un aperçu des conséquences du comportement intermoléculaire sur les équilibres entre phases des systèmes binaires ou à plusieurs constituants.

Dans le cadre de ce travail, nous avons dans un premier temps présenté les principales équations d'état empiriques, semi-empiriques ou dérivées de théories. Nous avons également mis l'accent sur leurs performances quant à leurs applications éventuelles aux équilibres entre phases.

Parmi ces nombreuses équations, nous avons appliqué l'équation PC-SAFT avec les règles de mélange d'un fluide de van der Waals afin prédire les diagrammes de phases de systèmes binaires constitués de composés non associés.

Les calculs ont été effectués en considérant un certain nombre de mélanges contenant des hydrocarbures apolaires et/ou polaires.

La prédiction des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur nous a permis de montrer que l'équation PC-SAFT était capable de représenter correctement les courbes d'ébullition et de rosée sur tout l'intervalle de composition.

Pour certains systèmes, les calculs ont été effectués en considérant  $k_{ij} \neq 0$ . Nous avons constaté que ces valeurs sont relativement faibles; Ce qui met en évidence la grande capacité prédictive de l'équation PC-SAFT.

Par ailleurs, l'équation PC-SAFT s'est révélée performante pour représenter les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur, y compris au voisinage de  $x_1 = 0$  et  $x_1 = 1$ .

Le présent travail ne représente que le premier pas d'un programme de recherche que nous avons entamé et qui consiste en la prédiction et la corrélation des équilibres entre phases des systèmes à deux ou plusieurs constituants.

Comme perspective à ce travail, nous nous proposons de déterminer les paramètres des composés purs pour des substances non encore corrélées telles que les carbonates, les sulfoxides, les sulfones, ... afin de reproduire leurs diagrammes d'équilibres de phases (équilibre liquide-vapeur, enthalpie de mélange, ...).

Une autre perspective serait de vérifier si, en utilisant des règles de mélange plus performantes, nous pourrions améliorer encore les prédictions des équilibres entre phases pour les systèmes complexes tels que les mélanges de composés associés ou de polymères.

**ANNEXE A**

## Résumé des équations pour le calcul de la pression, la densité, les coefficients de fugacité et les fonctions thermodynamiques en utilisant le modèle PC-SAFT

Dans cette annexe, nous présentons un résumé des équations nécessaires au calcul des propriétés thermodynamiques en utilisant l'équation d'état PC-SAFT. L'énergie libre d'Helmholtz  $A^{\text{res}}$  est le point de départ dans ce paragraphe, puisque toutes les autres propriétés peuvent être obtenues par la dérivation de  $A^{\text{res}}$ . Le signe ( $\sim$ ) sera utilisé pour les quantités réduites et le symbole ( $\wedge$ ) indiquera les quantités molaires. L'énergie libre d'Helmholtz réduite, par exemple, est donnée par :

$$\tilde{a}^{\text{res}} = \frac{A^{\text{res}}}{NKT} \quad (\text{A.1})$$

En même temps, on peut écrire en fonction de la quantité molaire :

$$\tilde{a}^{\text{res}} = \frac{\hat{a}^{\text{res}}}{RT} \quad (\text{A.2})$$

### A.1. Energie libre d'Helmholtz

L'énergie libre d'Helmholtz résiduelle est la somme de la contribution de la chaîne dure de référence et de la contribution de dispersion :

$$\tilde{a}^{\text{res}} = \tilde{a}^{\text{hc}} + \tilde{a}^{\text{disp}} \quad (\text{A.3})$$

*Contribution de la chaîne dure de référence*

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

Où  $\bar{m}$  est le nombre de segment moyen dans un mélange.

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

L'énergie libre d'Helmholtz du fluide de sphère dure est donnée par :

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

et la fonction de distribution radiale du fluide de sphère dure est :

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

Avec  $\zeta_n$  définie comme suit :

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

Le diamètre du segment dépendant de la température  $d_i$  du composé  $i$  est donné par :

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

*Contribution Dispersive.* La contribution dispersive pour l'énergie libre d'Helmholtz est donnée par :

$$\tilde{a}^{\text{disp}} = -2\pi\rho l_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho m C_1 l_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (\text{A.10})$$

Où l'abréviation  $C_1$  pour l'expression de la compressibilité est définie comme suit :

$$C_1 = \left( 1 + Z^{\text{hc}} + \rho \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \rho} \right)^{-1} + \left( 1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right) \quad (\text{A.11})$$

On donne, également, les abréviations suivantes :

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{A.12})$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{A.13})$$

Les règles de combinaison conventionnelles sont employées pour déterminer les paramètres pour une paire de segments dissimilaires :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (\text{A.14})$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{A.15})$$

Les intégrales de la théorie de perturbation sont substituées par des simples séries en densité :

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{A.16})$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{A.17})$$

Où les coefficients  $a_i$  et  $b_i$ , dépendant de la longueur de la chaîne, sont donnés par :

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (\text{A.18})$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (\text{A.19})$$

Les coefficients  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$ ,  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  et  $b_{2i}$  sont rapportés dans la littérature.

## A.2. Densité

Pour un système donné, la densité pour une pression  $P_{\text{sys}}$  est déterminée itérativement en ajustant la densité réduite  $\eta$  jusqu'à  $P^{\text{cal}} = P_{\text{sys}}$ . Pour la phase liquide,  $\eta = 0.5$  est une valeur de départ convenable. Pour la phase vapeur,  $\eta = 10^{-10}$ .

Les valeurs de  $\eta > 0.7405$  [ $=\pi/(3\sqrt{2})$ ] n'ont aucune signification physique. Le nombre de la densité des molécules  $\rho$  est calculé à partir de  $\eta$  par :

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left( \sum_i x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \quad (\text{A.20})$$

Les quantités  $\eta_n$  données dans l'équation (A.8) peuvent être maintenant calculées. Pour une valeur convergente de  $\eta$ , on a la densité molaire  $\hat{\rho}$ , exprimée en  $\text{kmol}/\text{m}^3$ , à partir de :

$$\hat{\rho} = \frac{\rho}{N_{\text{AV}}} \left( 10^{10} \frac{\text{\AA}}{\text{m}} \right)^3 \left( 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{mol}} \right) \quad (\text{A.21})$$

Où  $\rho$  d'après l'équation (A.20) est donnée en unité de  $\text{Å}^{-3}$  et  $N_{AV} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  indique le nombre d'Avogadro.

### A.3. Pression

Les équations pour le facteur de compressibilité sont dérivées en utilisant la relation thermodynamique

$$Z = 1 + \eta \left( \frac{\partial \hat{a}^{\text{res}}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (\text{A.22})$$

La pression peut être calculé en  $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$  par l'application de la relation :

$$P = ZkT\rho \left( 10^{10} \frac{\text{Å}}{\text{m}} \right)^3 \quad (\text{A.23})$$

A partir des équations (A.22) et (A.3), elle est donnée par :

$$Z = 1 + Z^{\text{hc}} + Z^{\text{disp}} \quad (\text{A.24})$$

*Contribution de la chaîne dure de référence.* La contribution résiduelle de la chaîne dure pour le facteur de compressibilité est donné par :

$$Z^{\text{hc}} = mZ^{\text{hs}} \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{\text{hs}})^{-1} \rho \frac{\partial \ln g_{ii}^{\text{hs}}}{\partial \rho} \quad (\text{A.25})$$

Où  $Z^{\text{hs}}$  est la contribution résiduelle du fluide de sphères dures donnée par :

$$Z^{\text{hs}} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_3}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1-\zeta_3)^3} \quad (\text{A.26})$$

$$\rho \frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial \rho} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left( \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} \right) + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left( \frac{4\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right) \quad (\text{A.27})$$

et  $g_{ij}^{hs}$  a été donnée dans l'équation (A.7).

*Contribution dispersive.* La contribution dispersive pour le facteur de compressibilité peut être écrite comme suit :

$$Z^{\text{disp}} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \overline{m} \left[ C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (\text{A.28})$$

Où :

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 a_j(\overline{m})(j+1)\eta^j \quad (\text{A.29})$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 b_j(\overline{m})(j+1)\eta^j \quad (\text{A.30})$$

et où  $C_2$  est une abréviation définie par :

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \left( \overline{m} \frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1-\overline{m}) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 + 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3} \right) \quad (\text{A.31})$$

#### A.4. Coefficient de Fugacité

Le coefficient de fugacité  $\phi_k(T,P)$  est relié au potentiel chimique résiduel par :

$$\ln \phi_k = \frac{\mu_k^{\text{res}}(T,v)}{kT} - \ln Z \quad (\text{A.32})$$

Le potentiel chimique peut être obtenu à partir de :

$$\frac{\mu_k^{\text{res}}(T,v)}{kT} = \tilde{a}^{\text{res}} + (Z-1) + \left( \frac{\partial \tilde{a}^{\text{res}}}{\partial x_k} \right)_{T,v,x_{i \neq k}} - \sum_{j=1}^N x_j \left( \frac{\partial \tilde{a}^{\text{res}}}{\partial x_j} \right)_{T,v,x_{i \neq j}} \quad (\text{A.33})$$

Où les dérivés par rapport aux fractions molaires sont calculées sans tenir compte de la relation de sommation  $\sum x_j = 1$ . On peut définir les abréviations pour les dérivés de l'équation (A.8) par rapport à la fraction molaire.

$$\zeta_{n,xk} = \left( \frac{\partial \zeta_n}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{\pi}{6} \rho m_k (d_k)^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (\text{A.34})$$

*Contribution de la chaîne dure de référence :*

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{\text{hc}}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = m_k \tilde{a}^{\text{hs}} + \bar{m} \left( \frac{\partial \tilde{a}^{\text{hs}}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{\text{hs}})^{-1} \left( \frac{\partial \ln g_{ii}^{\text{hs}}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} \quad (\text{A.35})$$

avec

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{\text{hs}}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{\zeta_{0,xk} \tilde{a}^{\text{hs}} + 1}{\zeta_0} \left\{ \frac{3(\zeta_{1,xk} \zeta_2 + \zeta_1 \zeta_{2,xk})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1 \zeta_2 \zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2 \zeta_{2,xk}}{\zeta_3 (1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3 \zeta_{3,xk} (3\zeta_3 - 1)}{\zeta_3^2 (1-\zeta_3)^3} + \left( \frac{3\zeta_2^2 \zeta_{2,xk} \zeta_3 - 2\zeta_2^3 \zeta_{3,xk}}{\zeta_3^3} - \zeta_{0,xk} \right) \ln(1-\zeta_3) + \left[ \zeta_0 \frac{\zeta_2}{\zeta_3} \frac{\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)} \right] \right\} \quad (\text{A.36})$$

$$\left( \frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left( \frac{3\zeta_{2,xk} + 6\zeta_2 \zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^3} \right) + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left( \frac{4\zeta_2 \zeta_{2,xk} + 6\zeta_2 \zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2 \zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^4} \right) \quad (A.37)$$

Contribution dispersive :

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = -2\pi\rho \left\{ \overline{I_{1,xk} m^2 \epsilon \sigma^3 + I_1(m^2 \epsilon \sigma^3)_{xk}} - \pi\rho \left\{ \overline{m_k C_1 I_2 + \bar{m} C_{1,xk} I_2 + \bar{m} C_{1,2,xk} I_2} \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3 + \bar{m} C_{1,2} (m^2 \epsilon^2 \sigma^3)_{xk}} \right\} \right\} \quad (A.38)$$

Avec

$$\overline{(m^2 \epsilon \sigma^3)_{xk}} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left( \frac{\epsilon_{kj}}{kT} \right)^3 \sigma_{kj} \quad (A.39)$$

$$\overline{(m^2 \epsilon^2 \sigma^3)_{xk}} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left( \frac{\epsilon_{kj}}{kT} \right)^2 \sigma_{kj} \quad (A.40)$$

$$C_{1,xk} = C_2 \zeta_{3,xk} - C_1 \left( m_k \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} - m_k \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right) \quad (A.41)$$

$$I_{1,xk} = \sum_{i=0}^6 [a_i(\bar{m}) \zeta_{3,xk} \eta^{i-1} + a_{i,xk} \eta^i] \quad (A.42)$$

$$I_{2,xk} = \sum_{i=0}^6 [b_i(\bar{m}) \zeta_{3,xk} \eta^{i-1} + b_{i,xk} \eta^i] \quad (A.43)$$

$$a_{i,xk} = \frac{m_k}{m^2} a_{1i} + \frac{m_k}{m^2} \left(3 - \frac{4}{m}\right) a_{2i} \quad (\text{A.44})$$

$$b_{i,xk} = \frac{m_k}{m^2} b_{1i} + \frac{m_k}{m^2} \left(3 - \frac{4}{m}\right) b_{2i} \quad (\text{A.45})$$

### A.5. Enthalpie et Entropie

L'enthalpie molaire  $\hat{h}^{\text{res}}$  est obtenue par la dérivation de l'énergie libre d'Helmholtz par rapport à la température, tel que :

$$\frac{\hat{h}^{\text{res}}}{RT} = -T \left( \frac{\partial \hat{a}^{\text{res}}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + (Z-1) \quad (\text{A.46})$$

Contrairement à l'enthalpie du gaz parfait qui est, uniquement, fonction de la température, l'entropie du gaz parfait est fonction de la température et de la pression (ou densité). Par conséquent, l'entropie résiduelle exprimée en fonction des variables P et T est différente de celle utilisant les variables V et T.

$$\frac{\hat{S}^{\text{res}}(P,T)}{R} = \frac{\hat{S}^{\text{res}}(v,T)}{R} + \ln(Z) \quad (\text{A.47})$$

Toutes les équations pour  $\tilde{a}^{\text{res}}$  sont données avec les variables V et T. Ainsi donc, l'entropie résiduelle peut être écrite comme suit :

$$\frac{\hat{S}^{\text{res}}(P,T)}{R} = T \left[ \left( \frac{\partial \hat{a}^{\text{res}}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + \frac{\hat{a}^{\text{res}}}{T} \right] + \ln(Z) \quad (\text{A.48})$$

et l'énergie libre molaire résiduelle de Gibbs  $\hat{g}^{\text{res}}(P,T)$  est définie comme suit :

$$\frac{\hat{g}^{\text{res}}}{RT} = \frac{\hat{h}^{\text{res}}}{RT} - \frac{\hat{S}^{\text{res}}(P,T)}{R} \quad (\text{A.49})$$

ou plus simplement par :

$$\frac{\hat{g}^{\text{res}}}{RT} = \tilde{a}^{\text{res}} + (Z-1) - \ln(Z) \quad (\text{A.50})$$

La dérivée de  $\hat{a}^{\text{res}}$  par rapport à la température dans les équations (A.46) et (A.48) est la somme de deux contributions :

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{\text{res}}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = \left( \frac{\partial \tilde{a}^{\text{hc}}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + \left( \frac{\partial \tilde{a}^{\text{disp}}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} \quad (\text{A.51})$$

avec les abréviations pour les deux dérivés par rapport à la température :

$$d_{i,T} = \frac{\partial d_i}{\partial T} = \sigma_i \left[ 3 \frac{\varepsilon_i}{kT^2} \left[ -0.12 \exp \left( -3 \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \right] \quad (\text{A.52})$$

$$\zeta_{n,T} = \frac{\partial \zeta_n}{\partial T} = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i n d_{i,T} (d_i)^{n-1} \quad n \in \{1, 2, 3\} \quad (\text{A.53})$$

La contribution de la chaîne dure et la contribution dispersive peuvent être s'écrites comme suit :

*Contribution de la chaîne dure de référence*

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{\text{hc}}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = \bar{m} \left( \frac{\partial \tilde{a}^{\text{hs}}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{\text{hs}})^{-1} \left( \frac{\partial g_{ii}^{\text{hs}}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} \quad (\text{A.54})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = \frac{1}{\zeta_3^3} \left[ \frac{3(\zeta_{1,T}\zeta_2 + \zeta_1\zeta_{2,T})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,T}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3\zeta_{3,T}(3\zeta_3-1)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^3} \right] \ln(1-\zeta_3) + \left[ \frac{\zeta_2}{\zeta_3^2} \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)} \right] \quad (A.55)$$

L'équation A.54 nécessite seulement les paires i-i dans la dérivée, par rapport à la température, de la fonction de distribution radiale  $g_{ii}^{hs}$ . Pour simplifier, on peut remplacer les termes pour les paires i-i dans l'équation (A.7) par :

$$\frac{1}{2}d_i = \left( \frac{d_i d_i}{d_i + d_i} \right) \quad (A.56)$$

La dérivée, par rapport à la température, de la fonction de distribution radiale  $g_{ii}^{hs}$  est donc :

$$\left( \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial T} \right) = \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{1}{2}d_{i,T} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{1}{2}d_i \right) \left( \frac{3\zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^3} \right) + \left( \frac{1}{2}d_i d_{i,T} \right) \frac{2\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{1}{2}d_i \right)^2 \left( \frac{4\zeta_2\zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^4} \right) \quad (A.57)$$

### Contribution Dispersive

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = -2\pi\rho \left( \frac{\partial I_1}{\partial T} \frac{I_1}{T} \right) \frac{1}{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho m \left[ \frac{\partial C_1}{\partial T} I_2 + C_1 \frac{\partial I_2}{\partial T} - 2C_1 \frac{I_2}{T} \right] \frac{1}{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (A.58)$$

avec

$$\frac{\partial I_1}{\partial T} = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \zeta_{3,T} \eta^{i-1} \quad (\text{A.59})$$

$$\frac{\partial I_2}{\partial T} = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \zeta_{3,T} \eta^{i-1} \quad (\text{A.60})$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial T} = \zeta_{3,T} C_2 \quad (\text{A.61})$$

# ANNEXE B

### Corrélations des paramètres des composés purs de l'équation d'état PC-SAFT

L'équation (II.18) est une fonction convenable pour la corrélation des paramètres des composés purs avec la variation du nombre de segment. Généralement, cette équation tient compte de l'effet de la longueur de la chaîne sur les propriétés physiques. Il est souhaitable, cependant, de modifier cette équation pour obtenir une corrélation des paramètres des composés purs avec la masse molaire, plutôt qu'avec la variation du nombre de segment. Pour ce faire, nous choisissons la masse molaire d'une unité d'hydrocarbure égale à la masse molaire du méthane ( $M_{CH_4} = 16.043\text{g/mol}$ ) pour obtenir la relation suivante pour le diamètre de segment de la série des n-alcanes :

$$\sigma_i = q_{01} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{11} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{21} \quad (\text{B.1})$$

Pour le rapport ( $m_i/M_i$ ) et le paramètre d'énergie  $\epsilon_i/k$  des n-alcanes, nous obtenons :

$$(m_i/M_i) = q_{02} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{12} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{22} \quad (\text{B.2})$$

$$(\epsilon_i/k) = q_{03} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{13} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{23} \quad (\text{B.3})$$

Où  $q_{jk}$  sont des constantes qui peuvent être lissées par rapport au paramètre du composé pur donné dans le Tableau III.3. Pour la série des n-alcanes, ces constantes sont :

J	unités	0	1	2
$q_{j1}$	° Å	3.7039	-0.3226	0.6907
$q_{j2}$	mol/g	0.06233	-0.02236	-0.01563
$q_{j3}$	K	150.03	80.68	38.96