



HAL
open science

Modélisation de la matière avec l'équation SAFT pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides complexes à travers simulis thermodynamics

Abdelkrim Belkadi

► **To cite this version:**

Abdelkrim Belkadi. Modélisation de la matière avec l'équation SAFT pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides complexes à travers simulis thermodynamics. Génie des procédés. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2008. Français. ⟨NNT : 2008INPT034G⟩. ⟨tel-04426482⟩

HAL Id: tel-04426482

<https://hal.science/tel-04426482v1>

Submitted on 30 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et de l'Environnement*

Présentée et soutenue par *BELKADI Abdelkrim*
Le 30 septembre 2008

Titre : *MODELISATION DE LA MATIERE AVEC L'EQUATION SAFT POUR LA PREDICTION
DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES FLUIDES COMPLEXES A TRAVERS SIMULIS
THERMODYNAMICS*

JURY

M. GERBAUD Vincent - Directeur de thèse
M. DE-HEMPTINNE Jean Charles - Rapporteur
M. JAUBERT Jean Noël - Rapporteur
M. JOULIA Xavier - Examineur
Mme VEGA Lourdes - Examineur
M. BAUDOIN Olivier - Examineur

Ecole doctorale : *MEGEP*
Unité de recherche : *Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS 5503*
Directeur(s) de Thèse : *GERBAUD Vincent*
Rapporteurs : *DE-HEMPTINNE Jean Charles et JAUBERT Jean-Noël*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (CNRS, UMR 5503) sous la direction de Joël Bertrand au sein de l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés dirigé par Xavier Joulia.

C'est en premier lieu à Joël Bertrand, son directeur, que je dois exprimer ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie ensuite Xavier Joulia, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieur en Arts Chimiques et Technologiques, de m'avoir accueilli dans son équipe.

C'est un grand bonheur pour moi de remercier le Professeur Jean-Charles DE-HEMPTINNE, de l'Institut Français du Pétrole, d'avoir accepté de juger ce travail et d'y apporter sa touche particulière. Je remercie Monsieur Jean-Noël JAUBERT Professeur à l'ENSIC d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

J'exprime également ma gratitude à Monsieur Olivier Baudouin, Responsable procédés à Prosim, qui a accepté de mettre sa compétence exceptionnelle en logiciels, et celle de son équipe, à notre service tout au long de cette thèse et en faisant partie du jury.

Je souhaite également remercier Mme Lourdes Vega Directrice de Laboratoire MatGas de Barcelone ou je dois avouer que j'ai pris du plaisir à travailler dans le domaine de la mécanique statistique.

Que tous les membres du l'Institut des Sciences et des Matériaux de Barcelone permanents et doctorants (Félix, Carlemo, Nuno, Aurelio, Alexandra, Carlos, Jordi), qui m'ont accueilli de la meilleure des manières durant un stage très enrichissant.

Mes sincères remerciements à mes collègues : Lynda, Edgar, Fabima, Ilyes, Félicie, Hicham, Mohamed, Caroline pour les moments passés ensemble au travail et pour le soutien et l'aide qu'ils m'ont apportés tout au long de ma thèse. Je leur exprime toute mon amitié. Je remercie également tous les permanents et doctorants du laboratoire de Génie Chimique pour l'intérêt et l'écoute qu'ils ont portés à l'avancement de ma thèse et aux conseils donnés.

Je tiens à exprimer spécialement ma gratitude à Vincent mon Directeur de thèse, sans lui ce travail de recherche s'est achevé dans le terme convenu et si ce manuscrit a vu le jour à temps, c'est en grande partie dû à son implication maximale, du début à la fin, et sur tous les plans. L'avoir eu comme directeur de thèse a été l'une des clés de la réussite de ce travail.

Enfin je tiens à m'adresser à ceux que je ne remercierai jamais assez d'être simplement présents à mes côtés :

A mes parents, pour leurs encouragements et leur amour,

A ma sœur Nassima, que j'affectionne tant et dont je suis fière,

A mes frères Abdo, Hak, Djamel et Kam pour leurs soutien et amour!

A mon beau frère Hamid, et mes belles sœurs Sabira et Wassila pour leurs conseils et leurs attention

A mes adorables nièces et neveu Nounou, Imane et Yanis.

A la mémoire de Farida

Résumé

L'émergence d'équations d'état basées sur la thermodynamique statistique telles que les équations SAFT (Statistical Associating fluid Theory) est prometteur pour la modélisation et la simulation de procédés mettant en jeu des fluides polaires complexes mal décrits à haute pression par les modèles de coefficients d'activité ou par les équations d'état cubiques applicables aux constituants non polaires.

Le premier volet de ce travail détaille l'intégration de telles équations dans l'environnement du serveur de propriétés thermodynamiques Simulis thermodynamics de Prosim SA, qui fournit un ensemble de fonctions de calculs d'équilibre entre phase à tout modèle capable de décrire la fugacité de chaque phase pour une composition, pression et température donnée. Les paramètres SAFT sont directement liés à la structure moléculaire des constituants et leur stockage dans les objets bases de données du serveur demande des adaptations. Une validation de la procédure sur des systèmes binaires avec les alcanes est présentée.

Le deuxième volet présente l'utilisation de l'équation soft-SAFT pour modéliser différents systèmes polaires. Premièrement la famille des nitriles saturés (acétonitrile, propionitrile, n-butyronitrile, isobutyronitrile, valéronitrile, hexanonitrile), avec une approche générique conduisant à des corrélations linéaires des paramètres SAFT en fonction de la masse moléculaire. Deuxièmement, le système réactif $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ et le système CO_2 , ainsi que leur mélange dans des conditions de CO_2 supercritique, avec un traitement crossover pour la région critique. L'approche SAFT permet d'accéder à la fraction de monomère NO_2 libre dans le mélange, qui est le réactif de l'oxydation de la cellulose dans un mélange $\text{CO}_2 - \text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ en conditions supercritiques.

Mots clés : Equation d'état SAFT, système réactif $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$, CO_2 supercritique, nitriles, région critique, serveur Simulis Thermodynamics.

Abstract

Recent equations of state based on statistical thermodynamic like SAFT equations of states (Statistical Associating fluid Theory) are promising for the modelling and the simulation of processes involving complex polar fluids. Those are poorly described by classical cubic equations of states or at high pressure by activity coefficient models.

First is presented the integration of such equations into the framework of Prosim's Simulis Thermodynamic property server, that offers many flash calculations routines to any model describing the fugacity of a phase at a given composition pressure and temperature. SAFT parameters are linked to the molecule structure and their implementation within the server databases requires some adjustments. The integration is validated through the computation of phase equilibria with mixtures including alcanes.

Second, the use of the soft-SAFT equation to model the various polar systems is presented. Saturated nitriles (acetonitrile, propionitrile, n-butyronitrile, isobutyronitrile, valeronitrile, hexanonitrile) are modelled with a generic approach involving linear correlations of the SAFT parameters with the molecular weight. $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ with CO_2 mixtures are modelled from the pure compound parameters in CO_2 supercritical conditions. A specific crossover treatment of the critical region is used. The SAFT modelling enables to evaluate the amount in the mixture of free NO_2 monomer that is the oxydizing reactant of cellulose in a mixture $\text{CO}_2 - \text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ in supercritical conditions.

Key words: SAFT EoS, reacting system $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$, supercritical CO_2 , nitriles, critical region, Simulis Thermodynamics.

Titre de la these en anglais

SAFT modelling for the prediction of complex fluids thermodynamic properties within SIMULIS THERMODYNAMIC property server

Discipline : Génie des Procédés

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	vii
Liste des tables	x
Nomenclature et symboles	xii
Chapitre I. Introduction générale	1
Chapitre II. Equations d'état pour les systèmes industriels	5
A. Introduction.....	5
B. Chronologie succincte des équations d'état	5
1. Loi des gaz parfaits et théorie cinétique des gaz	6
2. Les gaz réels	7
3. Equation d'Etat pour les gaz réels	10
a. Gaz réels à molécules sphériques (gaz rares, méthane) :	10
b. Gaz réels à molécules non sphériques :	12
4. Le développement du viriel	13
5. Les équations d'état cubiques	14
a. L'équation d'état de van der Waals.....	14
b. Détermination des paramètres des équations d'état cubique.....	15
c. Principales équations d'état cubique utilisées dans l'industrie	15
d. Domaines d'application :	17
e. Application des équations d'états cubiques aux mélanges	17
i. Règles de mélange classiques.....	17
ii. Règles de mélange complexes	18
6. Conclusion sur les équations d'état classiques.....	20
C. Les équations d'état basées sur la thermodynamique statistique	20
1. Interpréter une grandeur macroscopique à partir d'une information microscopique.....	21
a. Mesure expérimentale : la moyenne temporelle.	21
b. Prédiction numérique : la moyenne d'ensemble.	21
c. Fonction de partition canonique.....	22

	d.	Potentiel thermodynamique de l'ensemble canonique et grandeurs thermodynamiques	22
2.		La théorie de la perturbation	24
	a.	Les modèles de potentiel d'interaction intermoléculaire	24
		i. Modèle sphères dures	25
		ii. Modèle à puits carré	25
		iii. Modèle de Lennard-Jones	26
	b.	La fonction de distribution radiale	27
	c.	Les concepts de base de la théorie de perturbation.....	28
	d.	Exemple d'application de la théorie de perturbation (construction de l'équation d'état de van der Waals).....	30
D.		Statistical Associating Fluid Theory SAFT	32
	1.	Introduction.....	32
	2.	Théorie chimique de l'association.....	33
	3.	Théorie de l'association de Wertheim.....	34
	4.	L'équation d'état SAFT	35
		a. Terme de segment	37
		b. Terme de chaîne	38
		c. Terme d'association	39
		i. Modèle d'association de sphères dures	39
		ii. Corps purs	41
		iii. Les mélanges associatifs	43
	5.	Les versions de l'équation SAFT	47
		a. SAFT original.....	47
		b. PC-SAFT.....	49
		c. SAFT-VR.....	51
		d. soft-SAFT	52
	6.	Extension de l'équation SAFT aux systèmes polaires.....	54
E.		Conclusion.....	54
Chapitre III.		Intégration d'une équation SAFT dans un serveur de propriétés thermodynamiques pour la simulation des procédés	56
A.		Thermodynamique appliquée pour la simulation des procédés.....	56
	1.	Utilisation de modèles thermodynamique dans l'industrie.....	56
	2.	Quelques types de modèles et leurs limitations	57
	3.	Mise en œuvre pratique des modèles thermodynamiques dans un simulateur de procédés	58

B.	Le serveur de propriétés thermodynamiques Simulis® Thermodynamics	59
1.	Présentation du progiciel Simulis Thermodynamics®	59
2.	Bref aperçu de l'objet COM Simulis® Thermodynamics.....	60
3.	La base component plus et le vecteur PUR	61
4.	La résolution des équilibres entre phases dans Simulis® Thermodynamics	62
C.	Intégration de SAFT dans Simulis® Thermodynamics	63
1.	Introduction des paramètres moléculaires dans l'environnement Simulis®.....	63
2.	Forme mathématique de SAFT – Original	64
a.	Coefficient de fugacité	65
b.	Facteur de compressibilité.....	65
i.	Contribution des segments	65
ii.	Contribution chaîne :.....	66
iii.	Contribution associative :.....	67
c.	Potentiel chimique	68
i.	Contribution des segments :	68
ii.	Contribution chaîne :.....	69
iii.	Contribution associative :.....	69
3.	Diagrammes UML et algorithmique de code SAFT	69
a.	Diagramme de classe.....	69
b.	La partie SIMULIS®	71
c.	La partie MOLECULE.....	72
d.	La partie SAFT	73
e.	La partie MATHS.....	73
D.	Validation du code SAFT_O.....	73
1.	Exemples de calcul de binaires alcane -alcane	73
E.	Validation avec l'équation d'état SAFT pour les corps purs.....	74
1.	Les n-alcane	74
2.	Les 1-alcools	77
3.	L'eau	80
F.	Conclusion.....	82
Chapitre IV.	Modélisation de l'équilibre liquide – vapeur et d'association du système NO₂ / N₂O₄ et son mélange avec le CO₂.....	83

A.	Les fluides supercritiques et applications	83
1.	Quelques applications	83
2.	La région supercritique	86
B.	Modélisation de la région critique	87
1.	Régression des paramètres moléculaire de l'équation soft-SAFT	87
2.	Correction des effets de taille	89
a.	Méthode d'Ising	89
b.	Méthode de compensation d'échelle dans l'ensemble de Gibbs.....	89
3.	Renormalisation de groupe (RG) de Wilson.....	90
a.	Approche de phase-space cell	90
b.	Le modèle mathématique	91
4.	Calcul de la ligne critique.....	93
C.	Résultats de la modélisation.....	94
1.	Le CO ₂	94
2.	N ₂ O ₄ = 2NO ₂	96
a.	Equilibre de dimérisation du NO ₂	96
b.	Modélisation de système NO ₂ / N ₂ O ₄	98
i.	Résultats.....	98
ii.	Discussion	101
iii.	Prédiction de la densité liquide.....	102
iv.	Prédiction de la fraction de monomère.....	102
v.	Prédiction de la constante de dissociation	104
c.	Le mélange CO ₂ + NO ₂ / N ₂ O ₄	105
i.	Procédure de calcul des fractions massiques	105
ii.	Résultats.....	106
D.	Conclusion.....	108
Chapitre V.	Modélisation des nitriles linéaires.....	110
A.	Les fluides à fortes forces interactions associatives	110
B.	Travaux antérieurs sur les nitriles.....	110
1.	Les données expérimentales	110
2.	Modélisation et simulation moléculaire des nitriles.....	111
3.	Modélisation par SAFT	113

C.	Modélisation des nitriles par l'équation crossover soft-SAFT	114
1.	Méthodologie d'optimisation des paramètres moléculaires	114
a.	Choix des molécules de référence.....	114
b.	Régression des paramètres pour les molécules de référence	115
c.	Ré-optimisation des paramètres pour les molécules de référence à partir des corrélations linéaires	116
d.	Extrapolation aux nitriles linéaires	118
e.	Mélange acétonitrile – CO ₂	120
2.	Distinction entre isomères	121
3.	Conclusion sur les paramètres d'association et modélisation de l'acide acétique.....	123
D.	Conclusions.....	124
Chapitre VI. Conclusion générale et perspectives.....		126
Liste des références.....		130
Annexe I	Description mathématique détaillée de l'équation soft-SAFT	142
AI.1	Le terme idéal.....	142
AI.2	Terme de référence.....	142
AI.3	Terme de chaîne	143
AI.4	Terme d'association	144
AI.5	Terme quadrupolaire	145
Annexe II	Code de calcul simplifié pour le traitement de la cross-association	147
AI.1	Méthode itérative pour la résolution des fractions non associées X_i^α (équation II-108)	147
AI.2	Méthode de résolution du système d'équation $[\Lambda_{pq}] \cdot \left[\frac{\partial}{\partial \zeta} [X_i^\alpha] \right] = [\Psi_p^\zeta]$ (équation II-111)	147
Annexe III	Diagrammes UML de code SAFT-O	149
AIII.1	MOLEC_PARAMS	149
AIII.2	MIXTURES_COMBINATIONS_RULES.....	150
AIII.3	DIST_FUNC	153
AIII.4	SEGMENTS	155
AIII.5	CHAINE.....	157
AIII.6	ASSOCIATION.....	159
AIII.7	SOMME_CONTRIBUTIONS_SAFT.....	162
AIII.8	EQUATIONS_MOD.....	164
AIII.9	NEWTON-RAPHSON_RTSAFE	165
AIII.10	Diagramme de séquence : calcul d'un flash liquide – vapeur.....	167

Annexe IV	Détail des données expérimentales	172
AIV.1	Données d'équilibre liquide – vapeur pour le CO ₂ (*)	172
AIV.2	Données d'équilibre liquide – vapeur pour le NO ₂ /N ₂ O ₄ (**)	173
AIV.3	Données d'équilibre liquide – vapeur pour le CO ₂ +NO ₂ /N ₂ O ₄ (***)	174
AIV.4	Données d'équilibre liquide – vapeur de la famille des nitriles	175
AIV.1.	Acetnointrile	175
AIV.2.	Propionitrile	176
AIV.3.	n-Butyronitrile	177
AIV.4.	n-Valeronitrile	178
AIV.5.	n-Hexanonitrile	179

Liste des figures

Chapitre II. Equations d'état pour les systèmes industriels

Figure II 1. Modèle du gaz parfait	6
Figure II 2. Modèle du gaz réel	8
Figure II 3. Diagramme de Clapeyron du CO ₂	9
Figure II 4. Représentation universelle de la coexistence de la phase liquide et vapeur de certains fluides (Guggenheim, 1945).	11
Figure II 5. Description du facteur acentrique de Pitzer (Vidal, 1997)	12
Figure II 6. Le volume soustrait autour de chaque sphère dure. a) basses densités, b) hautes densités	14
Figure II 7. Les différents modèles de potentiels d'interaction. a) Modèle de fluide sphères dures. b) Modèle de fluide à puits carré. c) Modèle de fluide de Lennard-Jones (Boublik, 2000).	25
Figure II 8. Fonction de distribution radiale pour un fluide.....	27
Figure II 9. Approximations dans la théorie de Wertheim ; a) deux sites ne peuvent pas s'associer sur un troisième site ; b) un site d'une molécule i ne peut pas s'associer simultanément sur deux sites d'une molécule ; c) la double association n'est pas permis. D'après Chapman et al. (1989).....	35
Figure II 10. Modélisation des interactions par le modèle SAFT	36
Figure II 11. Modèles de sphères dures (monomères) et de molécules chaines (n- mères) avec des sites de liaison. Le modèle de chaîne peut donc représenter des molécules non sphériques (Chapman et al. 1989)	39
Figure II 12. Modèle de sphères dures avec un site d'association (Chapman et al. 1990)	40
Figure II 13. Représentation des types de sites d'association dans une molécule d'eau.....	43
Figure II 14. Modèle des sites d'association pour le système eau – acide fluorhydrique.....	46
Figure II 15. Potentiel proposé par Chen et Kreglewski (1977), ils suggèrent un ratio $s_1/\square = 0,12$ (Gross et Sadowski, 2000)	49
Figure II 16. Placement des sites associatifs dans l'équation soft-SAFT (Müller et Gubbins, 1995).....	53

Chapitre III. Intégration d'une équation SAFT dans un serveur de propriétés thermodynamiques pour la simulation des procédés

Figure III 1. Architecture simplifiée d'un simulateur de procédés.	59
Figure III 2. Représentation graphique du vecteur PUR dans Simulis®.....	61
Figure III 3. Diagramme UML de lecture dans Simulis® Thermodynamics des paramètres moléculaires SAFT.....	64
Figure III 4. Diagramme de classe de l'intégration de l'équation SAFT dans Simulis®	70

Figure III 5. Diagramme de séquence d'appel de l'équation SAFT dans Simulis®.....	71
Figure III 6. Diagramme du classe de module qui décrit les constituants	72
Figure III 7. Calcul d'équilibre liquide –vapeur. a) mélange n-butane/n-octane à 2,07 MPa (données de Kay, W. B.; Genco, J.; Fichtner, D. A. J. Chem. Eng. Data 1974, 19, 275). b) mélange Hexane/Octane à 328,15K. (données de Kirss H., Kudryavtseva L. S., Eizen O. G., Eesti NSV Tead. Akad. Toim Keem. Geol., 24 (1) (1975) 15).....	73
Figure III 8. Calcul d'équilibre liquide –vapeur du mélange butane/décane à 510,93.15K. (données de Reamer H. H., Sage B. H., J. Chem.Eng. Data., 9 (1964) 24).....	74
Figure III 9. Représentation d'une molécule d'alcane linéaire, le n-pentane.....	75
Figure III 10. Schéma de modèle des n-alcane par le SAFT	75
Figure III 11. Equilibre liquide vapeur de la famille des n-alcane. a) diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.	76
Figure III 12. Présentation graphiques linéaires des paramètres moléculaires pour la famille des n-alcane.....	77
Figure III 13. Représentation réelle d'une molécule d'alcool.	78
Figure III 14. Modèle SAFT d'une molécule d'alcool.	78
Figure III 15. Type d'association 3B d'une molécule d'alcool.	78
Figure III 16. Equilibre liquide vapeur de la famille des 1-alcools. a) diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.	80
Figure III 17. Présentation graphiques linéaires des paramètres moléculaires pour les 1-alcools	80
Figure III 18. Présentation du modèle d'eau utilisé dans ce travail	81
Figure III 19. Localisation des sites d'association dans les atomes d'Hydrogène et d'Oxygène	81
Figure III-20: Equilibre liquide vapeur de l'eau. a) diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.....	82

Chapitre IV. Modélisation de l'équilibre liquide – vapeur et d'association du système NO₂ / N₂O₄ et son mélange avec le CO₂

Figure IV 1. Images de transitions de l'équilibre liquide- vapeur jusqu'à l'état supercritique pour dioxyde de carbone (image extraite de site http://chem.leeds.ac.uk/People/CMR/criticalpics.html .)	107
Figure IV 2. Représentation bidimensionnelle (pression, température) du diagramme de phase du CO ₂ (adapté de http://www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/phasediags.html).....	109
Figure IV 3. Equilibre liquide – vapeur pour l'hexane. a) Diagramme Température – densité, b) diagramme Pression – température. (D'après Pamiès et al. 2004).	111
Figure IV 4. Évolution de la densité de deux phases en équilibre au voisinage du point critique pour un fluide de Lennard Jones	112
Figure IV 5. Schéma de modèle 'Phase Cell Approximation'. a) le fluide est modélisé par plusieurs molécules réparties en cellule. b) les propriétés d'une cellule sont calculée à partir d'une équation d'état. c) chaque cellule est considérée comme une seule molécule qui interagit avec son voisinage de nouveau par une équation d'état. d) la procédure est suivie jusqu'à ce que toutes les molécules de fluides sont traitées.	114

Figure IV 6. Equilibre liquide vapeur du dioxyde de carbone. a) Diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.	118
Figure IV 7. Représentation de la fonction de localisation des électrons et de la liaison N-N dans la molécule N ₂ O ₄ (d'après les calculs théoriques ab-initio de Chesnut et al., 2005)	122
Figure IV 8. Equilibre liquide vapeur de NO ₂ / N ₂ O ₄ . a) Diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.	123
Figure IV 9. Diagramme pression-densité du système NO ₂ / N ₂ O ₄ . a) (294.3K), b) (360.9K).....	125
Figure IV 10. Température – fraction de monomères de NO ₂ . a) région de coexistence liquide – vapeur. b) phase liquide à basses températures.	126
Figure IV 11. Fraction molaire de NO ₂ dans la phase vapeur à 293,15K	127
Figure IV 12. Constante d'équilibre de système NO ₂ / N ₂ O ₄ à P=1atm.	128
Figure IV 13 . Isothermes du mélange CO ₂ + (NO ₂ / N ₂ O ₄).	131

Chapitre V. Modélisation des nitriles linéaires

Figure V 1. Représentation schématique de la famille des nitriles	136
Figure V 2. Représentation graphique des paramètres moléculaires de l'acétonitrile, propionitrile et n-butyronitrile avec l'approche soft-SAFT.	138
Figure V 3. Equilibre liquide vapeur de la famille des nitriles. a) Diagramme température-densité, b) Diagramme pression-température.	140
Figure V 4. Equilibre liquide vapeur de la famille des nitriles. a) Diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.	142
Figure V 5. Isothermes pour le mélange Acétonitrile avec Dioxyde de Carbone.	143
Figure V 6. Equilibre liquide vapeur de la famille des nitriles. a) Diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.	145
Figure V 7. Equilibre liquide vapeur de l'acide acétique. a) Diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.	146

Liste des tableaux

Chapitre II. Equations d'état pour les systèmes industriels

Table II 1. Valeurs de paramètres utilisés dans quelques équations cubiques	16
Table II 2. Type d'énergies intermoléculaires (Müller et Gubbins 2000).....	33
Table II 3. Expressions analytiques des fractions non associées pour les corps purs 42	

Chapitre III. Intégration d'une équation SAFT dans un serveur de propriétés thermodynamiques pour la simulation des procédés

Table III-1. Les paramètres moléculaires de la famille des n-alcanes (C1 au C8) (Tamouza et al. 2004)	98
Table III-2. Les paramètres moléculaires de la famille des n-alcools (C1 au C8) (Tamouza et al. 2004)	102
Table III-3. Les paramètres moléculaires de l'eau (Tamouza et al. 2004)	104

Chapitre IV. Modélisation de l'équilibre liquide – vapeur et d'association du système NO₂ / N₂O₄ et son mélange avec le CO₂

Table IV 1. Les propriétés critiques de quelques solvants industriels (Cansell et al. 1998)	108
Table IV 2. Jeux de paramètres pour optimiser la prédiction des propriétés critiques	111
Table IV 3. Les paramètres moléculaire de CO ₂ avec l'équation soft-SAFT sans et avec crossover	117
Table IV 4. Coordonnées critiques de dioxyde de carbone (valeurs expérimentales, valeurs calculées par l'équation soft-SAFT avec et sans crossover).....	118
Table IV 5. Paramètres moléculaire de NO ₂ avec l'équation soft-SAFT sans et avec crossover et calcul de l'erreur moyenne à différentes plages de température.	122
Table IV 6. Coordonnées critiques du dioxyde de azote/tetroxyde de diazote (valeurs expérimentales, valeurs calculées par l'équation soft-SAFT avec et sans crossover)	123
Table IV 7. Les erreurs moyennes de la pression, les points expérimentaux sont ceux de Camy et al. (2006)	129

Chapitre V. Modélisation des nitriles linéaires

Table V 1. Les données DIPPR utilisées dans ce travail.....	133
Table V-2. Les paramètres moléculaires de l'acétonitrile modélisé par l'approche PC-SAFT (Spuhl et al. 2004)	135
Table V 3. Les paramètres moléculaires des nitriles (C2-C4) (sans approche crossover).....	137

Table V 4. Paramètres moléculaires soft-SAFT de l'acétonitrile, propionitrile et n-butyronitrile.....	139
Table V 5. Paramètres moléculaires soft-SAFT du valeronitrile et hexanonitrile	141
Table V 6. Erreurs relatives par rapport à la pression calculée pour le mélange acétonitrile / dioxyde de carbone.	143
Table V 7. Paramètres moléculaires soft-SAFT de n-butyronitrile et iso-butyronitrile.....	144
Table V 8. Les paramètres moléculaires de l'acide acétique.	146

Nomenclature et symboles

Abréviation

<i>AAD</i>	Erreur relative moyen (Absolute Average Deviation)
EoS	Equation d'état
HSA	Hard Sphere Equation of State
LG	Transition Liquide- Gas
NRTL	Non-RandomTwo Liquid Model
PC	Perturbed Chain
PR	Peng-Robinson
RG	Renormalization Group
RK	Redlich-Kwong
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SES	Semi Empirical Equation of State
SG	Transition Solide- Gas
SL	Transition Solide- Liquide
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SW	Square-Well
UNIFAC	Universal Functional Activity Coefficient Model
UNIQUAC	Universal Quasi-Chemical Approach
VLE	Equilibre liquide- vapeur
VR	Variable Range

Symboles

a	Energie libre d' Helmholtz, activité
a et b	Paramètre de l'équation de type vdW (paramètre énergétique et covolume respectivement)
a_{pq}	Cosntantes de l'équation Benedict Webb et Rubin
C	Concentration
d	Diamètre des sphères dures
k_B	constante de Boltzmann
f	Coefficient de fugacité
G	Énergie standard de Gibbs

g	Fonction de distribution radiale
H	Enthalpie
I	Intégrale adimensionnelle utilisée dans l'équation soft-SAFT
i et j	Indices des constituants
K	Constante d'équilibre
L	La longueur de cutoff dans l'équation crossover soft-SAFT
m	Nombre de segments, molalité
MW	Masse moléculaire
N	Nombre de particules
N_{avg}	Nombre d'Avogadro
N_p	Nombre de points expérimentaux
P	Pression
Q	Moment quadrupolaire
R	Constante des gaz parfaits
S	Entropie
T	Température absolue
U	Potentiel d'interaction
v	Volume molaire
w	Intervalle de potentiel attractif dans la région critique
x	Composition globale, composition molaire en phase liquide
x	variable intégrale (région critique)
X	Fraction des molécules non associées
x_p	Fraction des segments qui sont affectés par le moment quadrupolaire
y	Composition molaire en phase vapeur
Z	Facteur de compressibilité

Lettres grecques

a	Site associatif, volume interaction dans le terme crossover dans l'équation soft-SAFT
β	Site associatif
β	Facteur de Boltzmann
Δ	Intensité d'association
ϵ	Énergie d'interaction
ϵ_{assoc}	Énergie d'association
η	Densité réduite du fluide

φ	Coefficient de fugacité
ϕ	Constante de crossover. Potentiel d'interaction utilisé dans la fonction de distribution radiale
κ^{assoc}	Volume d'association
λ	paramètre de portée des interactions dispersives (équation SAFT-VR)
μ	Potentiel chimique
ζ	Paramètre binaire utilisé dans les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot
γ	Coefficient d'activité
ρ	Densité molaire
σ	Diamètre des segments
Ω	Fonction de fluctuation de la densité
ν	Coefficient stœchiométrique

Indices

0	Variation de 0 ordre
c	Critique
i	Constituant de référence
max	Maximum
min	Minimum
n	Variation de $n^{\text{ème}}$ ordre, nombre de constituant
r	Réduit

Exposants

0	Référence
$assoc$	Contribution de l'association dans l'équation SAFT
β	Portée de l'attraction
cal	Calculée
$chain$	Contribution chaîne dans l'équation SAFT
$cross$	Crossover
exp	Expérimentale
gaz	Phase gaz
id	Idéale

<i>l</i>	Portée longue distance de l'attraction
<i>L</i>	Phase liquide
<i>LJ</i>	Lennard-Jones
<i>liq</i>	Phase liquide
<i>monomère</i>	Contribution des monomères
<i>polar</i>	Polaire
<i>s</i>	Portée courte distance de l'attraction
<i>sat</i>	Saturation
<i>p</i>	Perturbation
<i>qq</i>	Quadrupolaire
<i>ref</i>	Référence
<i>V</i>	Phase vapeur

Chapitre I. Introduction générale

Chapitre I. Introduction générale

Les propriétés thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges, en particulier les équilibres de phases, sont nécessaires dans des intervalles de température et de pression les plus larges possibles pour la synthèse et l'optimisation des procédés et des matériaux dans l'industrie chimique. Même si les données expérimentales sont toujours préférables, il n'est pas concevable d'acquérir l'ensemble des données nécessaires à la recherche des conditions opératoires optimales des procédés. Bien souvent, les données expérimentales sont manquantes ou bien imprécises dans des conditions particulières, telles que les mélanges avec des traces d'impuretés. Dans tous les cas, l'information reste cruciale et cela conduit naturellement à l'utilisation des modèles thermodynamiques les plus précis possibles.

Modéliser est un vieux rêve, celui de se passer de l'expérience. Mais pour rester plus réaliste, la modélisation est un outil précieux d'acquisition de connaissances pouvant être utilisé pour orienter des vérifications expérimentales avant la construction effective d'une unité de production. Depuis la modélisation des propriétés des hydrocarbures nécessaires pour l'industrie pétrochimique, et du fait de l'avancement dans le domaine du développement des solvants industriels, la modélisation a progressivement concerné de nouveaux domaines, par exemple les fluides ioniques, les biomolécules et les macromolécules, mais aussi les mélanges en conditions supercritiques ou en présence d'impuretés. C'est cette progression que décrivent Prausnitz et Tavares (2004) dans leur revue qui parcourt 50 ans de développement des modèles thermodynamiques.

Les hydrocarbures et les fluides non polaires peuvent être modélisés par l'approche symétrique où les fugacités des deux phases liquide et vapeur sont modélisées par l'utilisation d'une même équation d'état. Les équations cubiques, de type van der Waals (1873), telles que les équations de Soave – Redlich – Kwong (1972) ou de Peng – Robinson (1976) et les règles de mélanges complexes sont devenues les plus connues dans le domaine de la thermodynamique appliquée à l'industrie. Hélas, malgré les tentatives d'améliorations de ces équations, elles montrent vite leurs limites quand on assiste à des phénomènes de polarité au sein des fluides. Dans ce cas, les modèles de coefficient d'activité tels que NRTL (1968) ou UNIQUAC (1975) sont plus appropriés pour la modélisation de la phase liquide. Malheureusement ils montrent des limitations pour les fluides complexes et leurs capacités de prédiction est très faible quand la pression augmente, *a fortiori* dans la région critique.

Pour les fluides associatifs qui incluent de très nombreux fluides industriels tels que les acides carboxyliques, les alcools primaires ou secondaires ou les amines, une modélisation thermodynamique spécifique est nécessaire pour décrire l'équilibre de formation de systèmes associés. Le plus souvent, ces molécules s'auto-associent en formant des dimères mais les structures peuvent parfois être plus complexes et, en présence d'autres constituants, les phénomènes d'association croisée deviennent significatifs. De

plus l'association n'a pas seulement lieu en phase vapeur mais aussi en phase liquide dès l'instant où l'équilibre liquide – vapeur est aussi satisfait. Une preuve expérimentale d'association en phase liquide est celle du NO_2 pour former N_2O_4 (James et Marshall, 1968) ; un fluide sur lequel nous allons porter toute notre attention au chapitre IV.

Dans les deux dernières décennies, les progrès dans le domaine de l'informatique ont participé à résoudre des problèmes réels, comme la prédiction de l'équilibre liquide – vapeur des systèmes fortement non idéaux, par les techniques de simulation moléculaire en respectant les principes de la mécanique statistique qui permettent de décrire des propriétés macroscopiques à partir de celles de systèmes microscopiques (Allen et Tildesley, 1987 ; De Pablo et Escobedo, 2002). Ils ont ainsi permis de valider un certain nombre d'équations d'état en réalisant des simulations sur les mêmes systèmes modèles que ceux sur lesquels se basent ces équations d'état qui ont été développées elles aussi à partir des principes de la mécanique statistique. Il n'en reste pas moins que le temps de calcul des outils de simulation moléculaire reste un frein à leur utilisation quotidienne et que les équations d'état gardent donc tout leur intérêt en génie des procédés puisqu'elles sont applicables dans des intervalles très larges de conditions opératoires.

Le chapitre II « *Equations d'état pour les systèmes industriels* » fournit un aperçu du développement d'équations d'état pour le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides et des mélanges industriels. Depuis les premières modélisations datant du 19^{ème} siècle, le lecteur est invité à suivre les grandes lignes du développement de ces équations en insistant sur les hypothèses sous-jacentes d'organisation des systèmes matériels qu'elles représentent, leur utilité et leur usage dans les simulateurs de procédés. Les approches classiques (équations d'état cubiques, équation du Viriel) sont présentées ainsi que les équations utilisant des approches moléculaires, en particulier celles qui, comme les équations d'état SAFT ont été développées à partir de la théorie de Wertheim (1984) ; une théorie de perturbation appliquée à des potentiels d'interaction de paire.

Développée en 1990 l'équation d'état SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) est potentiellement attractive pour le génie des procédés car elle présente des résultats encourageants, aussi bien dans la restitution des propriétés thermodynamiques employées pour régresser les paramètres que dans la prédiction de nouvelles propriétés, et ce pour des fluides non polaires, polaires, des macromolécules, fluides ioniques, ... dans toutes les conditions opératoires. Les paramètres ne sont plus les coordonnées critiques comme pour les équations d'état cubique mais restent peu nombreux et sont assez liés à la structure de la molécule. Nous rappelons dans le chapitre II les différentes versions de l'équation SAFT à savoir, SAFT-O (Original SAFT) proposée par Chapman *et al.* (1989), SAFT VR (Variable-Range) proposée par Gil-Villegas *et al.* (1997), PC-SAFT (Perturbed Chain) proposée par Gross et Sadowski (2000) et soft-SAFT (Blas et Vega, 1997), cette dernière étant utilisée dans les chapitres IV et V.

Mais l'utilisation effective d'une équation d'état en génie des procédés passe par sa mise à disposition au sein de simulateurs de procédés, ce qui n'est pas encore le cas pour les équations SAFT qui ne sont vraiment employées que par les équipes universitaires de thermodynamiciens réputés qui les ont développées. Sans préjuger de la compétence requise pour utiliser avec efficacité ces équations, le chapitre III « *Intégration d'une équation SAFT dans un serveur de propriétés thermodynamiques pour la simulation des procédés* » identifie une démarche pour l'intégration de l'équation SAFT-O dans un serveur de propriétés thermodynamiques pour la simulation des procédés, en l'occurrence SIMULIS® THERMODYNAMICS développé par ProSim SA. Nous explicitons ainsi la structure de ce serveur de propriétés thermodynamiques où on distingue une base de données de corps purs et de mélanges, une bibliothèque de modèles thermodynamiques, et des méthodes numériques pour la résolution des séparateurs diphasiques aussi qualifiés de « flash ». Nous exploitons ensuite l'architecture découpée du simulateur de façon à intervenir là où c'est nécessaire, plus précisément au niveau de la bibliothèque de modèles thermodynamiques. Nous détaillons aussi la façon de stocker les paramètres moléculaires de l'équation qui, rappelons le, sont différents des coordonnées critiques utilisées par les équations d'états cubiques usuelles. La description mathématique de l'équation SAFT ainsi que le code de calcul interfacé avec SIMULIS® Thermodynamics sont rappelés en annexe via des diagrammes UML (Unified Modeling Language) des modules développés. Des exemples de calculs flash binaires alcanes-alcanes et des corps purs sont aussi présentés dans ce chapitre.

Le chapitre IV « *Modélisation de l'équilibre liquide – vapeur et d'association du système NO₂ / N₂O₄ et son mélange avec le CO₂* » est consacré à l'utilisation de l'équation soft-SAFT (Blas et Vega, 1997) pour la prédiction de l'équilibre liquide – vapeur et d'association du système CO₂ + NO₂ / N₂O₄. Prédire l'équilibre liquide – vapeur de ce mélange est d'une importance majeure pour accéder à l'estimation des quantités de monomères de NO₂ dans le milieu solvant CO₂ supercritique + NO₂ / N₂O₄. Un tel mélange constitue le milieu réactionnel dans un procédé novateur où des polymères biodégradables utilisables dans le domaine pharmaceutique sont obtenus à travers l'oxydation de macromolécules végétales (Vignon *et al.* 2004). L'agent oxydant supposé est le monomère NO₂ mais sa mesure expérimentale dans le milieu réactionnel mélangé au CO₂ n'existe pas actuellement et constitue un frein à une optimisation des conditions opératoires du procédé. La prédiction via le modèle soft-SAFT constitue donc l'objectif du chapitre. Les résultats concernant la modélisation de l'équilibre liquide – vapeur du corps pur CO₂, du système réactif NO₂ / N₂O₄ et leurs isothermes de mélange à différentes températures sont alors présentés. Le chapitre IV est divisé en trois volets. Le premier volet concerne des généralités sur les fluides supercritiques et leurs applications industrielles majeures puisque le procédé d'oxydation devra travailler à des conditions pour lesquelles le CO₂ pur sera dans un état supercritique. Le second détaille quelques approches utilisées pour modéliser la région critique, et en particulier la méthode de renormalisation de groupe (Wilson, 1971) sur laquelle se base l'équation soft-SAFT avec crossover qui est employée finalement (Llovel et Vega, 2004).

Enfin le troisième volet présente les résultats de la modélisation avec l'équation soft-SAFT avec le traitement crossover pour la région critique, d'abord pour les corps purs puis pour le mélange.

Le chapitre V « *Modélisation des nitriles linéaires* » se concentre sur la modélisation de l'équilibre liquide – vapeur pour la famille des nitriles linéaires ($R-C\equiv N$) avec l'équation soft-SAFT. Nous proposons un modèle d'association pour modéliser les interactions polaires présentes dans les nitriles. Les paramètres moléculaires sont d'abord régressés pour les trois premiers nitriles de la famille (acétonitrile, propionitrile, n-butyronitrile) puis corrélés linéairement en fonction de la masse moléculaire afin de proposer un modèle générique pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des nitriles linéaires. La corrélation est ensuite validée pour le valéronitrile et l'hexanonitrile. Nous explorons ensuite la possibilité de distinguer entre les isomères iso-butyronitrile et n-butyronitrile par une simple modification des paramètres obtenus pour le n-butyronitrile. Nous finissons ce chapitre par une comparaison entre les paramètres d'association des fluides associatifs modérés (alcools) et des fluides associatifs étudiés dans ce travail (nitriles et système réactif NO_2 / N_2O_4 et l'acide acétique).

Le chapitre VI conclut ce travail en identifiant les limitations observées dans les chapitres III, IV et V et en proposant des perspectives pour la suite du travail.

Les annexes proposent différents compléments aux chapitres, notamment le détail de l'implémentation de l'équation SAFT-original dans SIMULIS®, la procédure de calcul des termes d'association croisée génériques selon Pitakan *et al.* (2004) et la liste des données expérimentales utilisées pour la régression des paramètres du chapitre IV.

Chapitre II. Equations d'état pour les systèmes industriels

Chapitre II. Equations d'état pour les systèmes industriels

A. Introduction

Les propriétés thermodynamiques sont primordiales pour la conception et l'optimisation des procédés industriels. Ces étapes s'appuient notamment sur les simulateurs de procédés pour lesquels des modèles thermodynamiques capables de reproduire des équilibres de phases avec précision sont requis. Les systèmes se sont complexifiés au fil de l'évolution des industries concernées, depuis les systèmes peu polaires rencontrés en pétrochimie, puis les systèmes organiques issus de la pétrochimie, de la chimie lourde puis de la chimie de spécialité. Actuellement le défi réside dans la modélisation des procédés complexes des propriétés de fluides eux-mêmes complexes, tels que les systèmes polaires, les systèmes de macromolécules biologiques, les liquides ioniques, parfois en conditions supercritiques. Dans le cadre de cette thèse nous n'avons considéré que des composés polaires usuels. Un tel défi de modélisation constitue une motivation forte pour le développement de modèles thermodynamiques « moléculaires », comme ceux issus de la théorie d'association (Statistical Associating Fluid Theory : SAFT), capables dans une certaine mesure de décrire à l'échelle moléculaire les systèmes précités dans leur complexité structurelle.

Ce chapitre fournit donc un aperçu du développement des équations d'état pour le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides et des mélanges industriels. Depuis les premières modélisations datant du 19^{ème} siècle, le lecteur est invité à suivre les grandes lignes du développement de ces équations en insistant sur les hypothèses sous-jacentes d'organisation des systèmes matériels qu'elles représentent, leur utilité et leur usage dans les simulateurs de procédés. Les approches classiques (équations d'état cubiques, équation du Viriel) sont présentées ainsi que les équations utilisant des approches moléculaires, en particulier celles telles que les équations d'état SAFT développées à partir de la théorie de Wertheim (1984), elle-même n'étant qu'une théorie de perturbation appliquée à des potentiels d'interaction de paire. Ce sont des équations de type SAFT qui sont employées pour modéliser les systèmes complexes (système réactif $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$, constituant polaire CO_2 , nitriles linéaires) présentés dans les chapitres suivants.

B. Chronologie succincte des équations d'état

Une équation d'état est une équation qui décrit l'état de la matière sous des conditions physiques. Elle nous fournit la relation mathématique entre des fonctions d'état associées à la matière, comme par exemple la température T , la pression P , et le volume V . Le terme état désigne l'état physique : solide, liquide ou gaz. Les équations d'état sont primordiales pour la description des propriétés thermodynamiques des fluides.

Les paragraphes suivants ont pour objectif de donner dans un premier temps un aperçu général sur les équations d'état qui ont le plus marqué l'histoire de la thermodynamique.

1. Loi des gaz parfaits et théorie cinétique des gaz

❖ 1787

Se basant sur des observations expérimentales, Robert Boyle en 1662 et Edme Mariotte en 1676 ont développé une équation qui relie la pression P et le volume V d'un gaz quand la température T et la composition de ce gaz sont gardées constantes :

$$T = \text{cte} : P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad [\text{II-1}]$$

Les travaux de Jacques Charles en 1787 et Joseph-Louis Gay-Lussac en 1808 démontrent que le volume d'une quantité de gaz est directement proportionnel à la température quand la pression reste constante :

$$\text{à } P = \text{cte} : \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad [\text{II-2}]$$

$$\text{à } V = \text{cte} : \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad [\text{II-3}]$$

Ces observations combinées sont à l'origine de la première équation d'état connue sous le nom de l'équation des gaz parfaits :

$$Pv = RT \quad [\text{II-4}]$$

Où P est la pression, v est le volume molaire, T est la température et R la constante universelle des gaz parfaits, $R=8,314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Cette équation est satisfaisante pour des gaz à basse pression (en pratique jusqu'à quelques atmosphères), mais reste en général inadéquate pour la représentation des systèmes à moyennes et hautes pressions. Le développement de cette équation est étroitement associé à celui de la théorie cinétique des gaz. On peut représenter le gaz dilué (à basse pression) comme un gaz parfait, c'est-à-dire un ensemble de N atomes, ou molécules homogènes et ponctuelles, soumis à une agitation perpétuelle et aléatoire (dite agitation moléculaire ou thermique) et sans interaction entre eux du fait de la faible pression qui y règne :

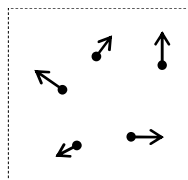


Figure II-1. Modèle du gaz parfait

La pression résultante au sein du gaz est la force surfacique exercée sur la paroi de l'enceinte de volume V , à cause des nombreux chocs élastiques des molécules sur les parois de l'enceinte. En se rappelant que la distribution des vitesses des molécules est aléatoire et donc isotrope, on démontre que la pression est proportionnelle au carré de la vitesse quadratique moyenne des molécules, $\langle v \rangle$:

$$P = \frac{N}{3V} m \langle v \rangle^2 \quad [\text{II-5}]$$

Par ailleurs, les molécules étant sans interaction entre elles, leur énergie potentielle est nulle. Ainsi, l'agitation thermique $3/2 k_B T$ est due à la seule énergie cinétique E_c d'une molécule ($1/2 m \langle v \rangle^2$). :

$$\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad [\text{II-6}]$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($R/N_{\text{avog}} = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K avec N_{avog} le nombre d'Avogadro $6,023 \cdot 10^{23}$ molécules/mole). En utilisant ces deux dernières relations, on obtient la loi des gaz parfaits :

$$P = \frac{N}{3V} m \langle v \rangle^2 = \frac{N}{V} k_B T = \frac{n N_{\text{avog}}}{V} k_B T = \frac{RT}{v} \quad [\text{II-7}]$$

où, n est le nombre de moles (N/N_{avog}). La pression varie donc de façon hyperbolique avec le volume molaire dans le diagramme de Clapeyron (P, v).

Parmi les autres propriétés des gaz parfaits, citons :

- l'énergie interne (et aussi l'enthalpie) ne dépend que de T ,
 - Gaz monoatomique (Ar, He, Ne, ...) avec 3 degrés de liberté de translation des atomes :
 - $U = 3/2 nRT$ et $H = U + pV = 5/2 nRT$ soit, $C_v = dU/dT = 3/2 nR$ et $C_p = dH/dT = 5/2 nR$
 - Gaz diatomique (H_2, N_2, O_2, \dots) avec un degré de liberté supplémentaire (rotation de la molécule autour de son axe considéré comme rigide) :
 - $U = 5/2 nRT$ et $H = 7/2 nRT$ soit, $C_v = 5/2 nR$ et $C_p = 7/2 nR$
- les variations ΔU et ΔH pour une transformation isotherme ($T = \text{cte}$) sont nulles.

2. Les gaz réels

La distinction entre un gaz réel et un gaz parfait est l'aptitude du gaz réel à être comprimé jusqu'à subir un changement de phase par liquéfaction. Naturellement, cela suppose de reconsidérer la représentation du système matériel en levant plusieurs des hypothèses énoncées pour le gaz parfait : un gaz réel occupe un volume déterminé et interagit avec son environnement.

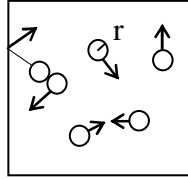


Figure II-2. Modèle du gaz réel

Lors de la compression du gaz, le volume molaire diminue mais le comportement dépend fortement de la température :

- si $T > T_c$, au-dessus d'une certaine température T_c , dite critique, le fluide se comprime régulièrement en restant à l'état gazeux, tandis que la loi $P = f(v, T)$ s'écarte sensiblement de celle du gaz parfait.
- si $T < T_c$, au-dessous de la température critique on observe un début de liquéfaction du gaz pour $v = v_G$. En se réduisant, le volume molaire provoque une augmentation des interactions et des chocs entre les molécules et cette énergie supplémentaire provoque, au-delà d'un seuil critique pour la nucléation, la formation de nuclei puis d'agrégats stables (gouttes) et organisés qui finalement coalescent pour former la phase liquide. La partie de gaz liquéfié augmente progressivement alors que le volume molaire diminue. Pour $v = v_L$, il n'y a plus que du liquide et la liquéfaction est totale. Une augmentation du volume molaire à partir de la phase liquide provoque la déstructuration de l'organisation de la phase liquide et l'apparition de la phase vapeur. Néanmoins, certaines conditions expérimentales permettent d'obtenir des états métastables du liquide (liquide sous tension) et de la vapeur (vapeur sursaturée).
- si $T = T_c$, le palier de liquéfaction horizontale se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale caractérisé par les valeurs (P_c, v_c, T_c)

L'écart du comportement d'un gaz réel par rapport à la loi des gaz parfaits permet de définir un facteur de compressibilité, Z :

$$Pv = Z \cdot RT \text{ avec } Z \neq 1 \quad [\text{II-8}]$$

Le diagramme de Clapeyron pour le CO_2 (Figure II-3) illustre bien les changements occasionnés par la réduction du volume molaire.

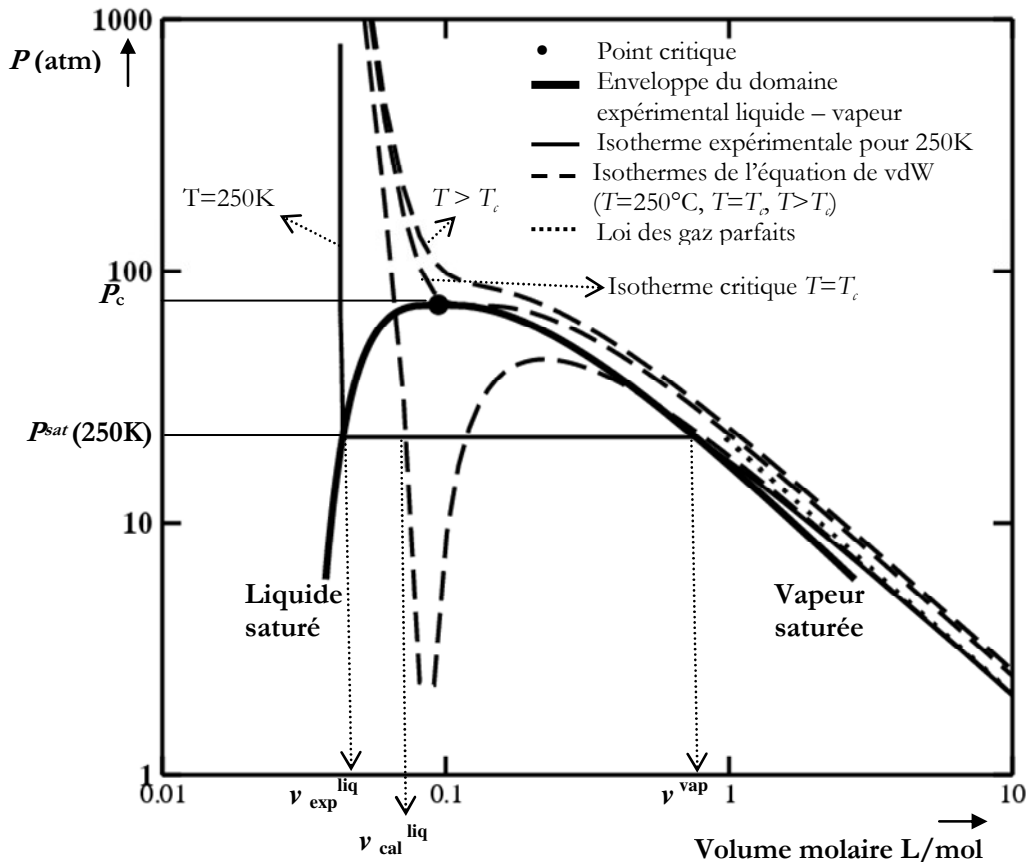


Figure II-3. Diagramme de Clapeyron du CO₂

Ce diagramme a plusieurs particularités :

- La courbe de coexistence liquide – vapeur correspond à la courbe de saturation entre les deux phases qui peut être modélisée sur une plage restreinte de température par la loi d'Antoine ($\log_{10}P^{sat} = A - B/(T + C)$) ou par d'autres corrélations valables sur un domaine de validité plus important (ex. celle de la DIPPR).
- Au point critique, l'isotherme critique présente un point d'inflexion : $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0$
- Les états métastables du liquide (liquide sous tension) et de la vapeur (vapeur sursaturée) sont situés à l'intérieur de la zone de coexistence des deux phases (branches en traits discontinus sur l'isotherme). On peut les observer expérimentalement (ex. dans une chambre à bulle).
- Les états stables et métastables des phases sont caractérisés par un coefficient de compressibilité isotherme positif. ($\chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \geq 0$). Naturellement la compressibilité isotherme est très faible pour la phase liquide, située dans des domaines de volume molaire également faible ; et élevée pour la phase vapeur, située dans des domaines de volume molaire élevé.

- L'état instable est situé à l'intérieur de la zone de coexistence des deux phases (branche en pointillés sur l'isotherme), dans des domaines de volume molaire intermédiaire et n'est pas observable expérimentalement. Il correspond à un coefficient de compressibilité isotherme négatif $\chi_T < 0$.
- Il y a égalité des aires comprises entre l'isotherme et la droite d'ordonnée P^{sat} ($Aire_1 = Aire_2$). C'est la condition de Maxwell qui exprime la relation existant entre une équation d'état et l'équilibre liquide – vapeur.

3. Equation d'Etat pour les gaz réels

❖ 1867

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

$$(P + \pi) \cdot (v - b) = RT \quad [\text{II-9}]$$

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

a. Gaz réels à molécules sphériques (gaz rares, méthane) :

❖ 1870

Vers 1870, Johannes van der Waals constate que Z ne dépend que des paramètres réduits T_r et P_r :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \text{ et } P_r = \frac{P}{P_c} \quad [\text{II-10}]$$

Cela est à l'origine de la loi des états correspondants :

Toutes les substances ayant les mêmes coordonnées réduites (T_r, P_r) ont le même facteur de compressibilité Z . Ou autrement dit : les écarts aux lois du gaz parfait (ou grandeurs résiduelles) ne dépendent que des coordonnées réduites.

La Figure II-4 montre les données expérimentales de la coexistence de la masse volumique réduite en phases liquide et vapeur de quelques constituants tels que l'argon, l'hélium, méthane, ...etc. Il est clair que tous les fluides présentés dans cette figure suivent le même comportement décrit par la courbe présentée par une ligne (Guggenheim, 1945).

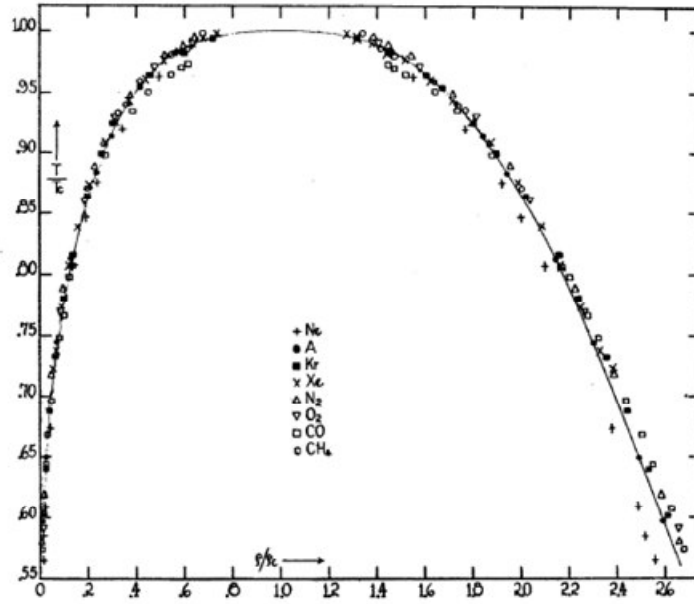


Figure II-4. Représentation universelle de la coexistence de la phase liquide et vapeur de certains fluides (Guggenheim, 1945).

Si l'on admet ce principe pour le calcul de la masse volumique, alors il s'applique également à la détermination du coefficient de compressibilité, du coefficient de fugacité, et des termes résiduels adimensionnels d'enthalpie $(H - H^{ideal})/RT$, d'entropie $(S - S^{ideal})/R$, de capacité calorifique $(C_p - C_p^{ideal})/R$ (idéal : état de gaz parfait)

Par exemple pour le calcul de l'enthalpie résiduelle nous appliquerons la relation :

$$H_{res}(T, P) = \int_0^P \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad [\text{II-11}]$$

Et remplaçant le volume molaire par son expression dans l'équation II-8, soit :

$$v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = - \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad [\text{II-12}]$$

On obtient ainsi :

$$\frac{H_{res}(T, P)}{RT} = - \int_0^P \frac{T}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P dP = - \int_0^{P_r} \frac{T_r}{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_P dP_r \quad [\text{II-13}]$$

De même pour calculer le coefficient de fugacité, nous écrivons :

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP = \int_0^{P_r} \left(Z - \frac{1}{P_r} \right) \frac{dP_r}{P_r} \quad [\text{II-14}]$$

Il apparaît ainsi que, le facteur de compressibilité obéissant à la loi des états correspondants, c'est-à-dire n'étant fonction que de T_r et de P_r , il en est de même de l'enthalpie résiduelle et du coefficient de

compressibilité. Cette loi des états correspondants ne fournit cependant qu'une première approximation, parfois assez grossière, des termes résiduels. Les écarts sont notamment importants quand on l'applique au voisinage du point critique.

b. Gaz réels à molécules non sphériques :

Pour des molécules non sphériques, on a constaté qu'il y a une déviation par rapport à la loi des états correspondants, d'où la nécessité d'introduire un troisième paramètre qui tient compte de la non sphéricité de la molécule. Plusieurs types de paramètres ont été proposés dont le facteur de compressibilité critique Z_c par Meissner et Seferian et le paramètre α_c proposé par Riedel, mais celui qui a connu le plus grand succès est le facteur acentrique de Pitzer ω , défini par :

$$\omega = -\left(\log P_r^{sat}\right)_{T_r=0.7} - 1 \quad \text{Facteur acentrique de Pitzer} \quad [\text{II-15}]$$

avec : $P_r^{sat} = \frac{P^{sat}}{P_c}$

Le facteur de compressibilité s'exprime alors par la relation suivante :

$$Z = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega \cdot Z^{(1)}(T_r, P_r) \quad [\text{II-16}]$$

Le premier terme de cette égalité ($Z^{(0)}$) représente le facteur de compressibilité pour une molécule sphérique, alors que $Z^{(1)}$ exprime la déviation par rapport à la sphéricité idéale de la molécule. Pitzer et ses collaborateurs ont réparti dans un tableau les valeurs de $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$ en fonction des coordonnées réduites T_r et P_r , alors qu'Edmister propose les mêmes valeurs sous forme de diagrammes. Le diagramme donné dans la Figure II-5 nous renseigne sur la description des facteurs acentriques de quelques fluides (Ar, Kr, Xe).

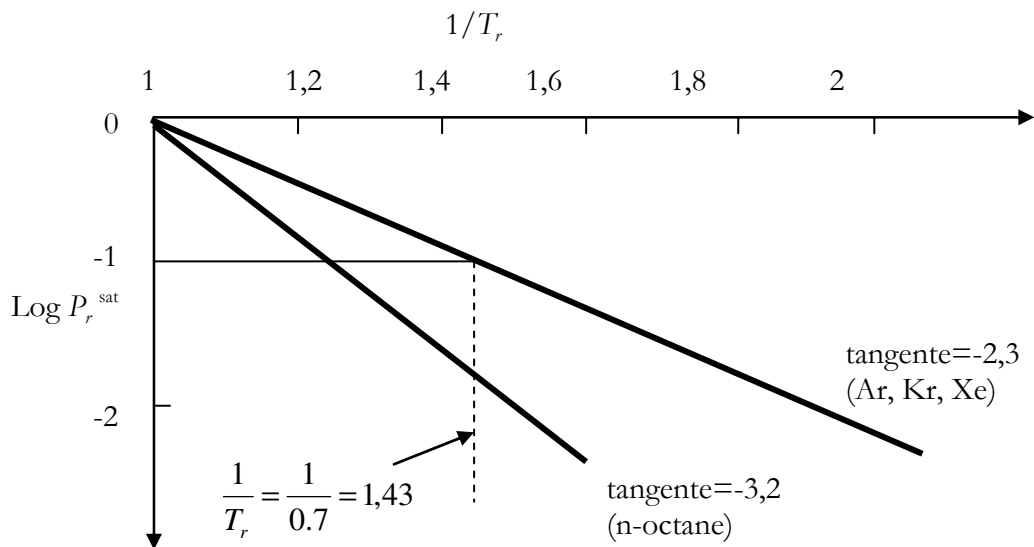


Figure II-5. Description du facteur acentrique de Pitzer (Vidal, 1997)

4. Le développement du viriel

L'équation d'état de viriel est un développement polynomial infini en pression ou en densité (inverse de volume) (Poling *et al.* 2001).

Cette équation a été proposée en premier par Thiesen en 1885 sur des bases empiriques, et représente le comportement volumétrique d'un fluide réel peu dense, à partir de la référence gaz parfait (Sandler et Orbey, 1992).

La forme de cette équation, tronquée à l'ordre de 2 est :

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad [\text{II-17}]$$

où les coefficients B, C, ... sont appelés respectivement second, troisième, ... coefficient du viriel et sont associés respectivement aux interactions entre particules élémentaires deux à deux, trois à trois, Pour un fluide pur, les coefficients du viriel ne dépendent que de la température. On peut aussi exprimer le développement en facteur de compressibilité en fonction de la pression sous la forme :

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad [\text{II-18}]$$

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

$$B' = \frac{B}{RT} \quad \text{et} \quad C' = \frac{C - B^2}{R^2 T^2} \quad [\text{II-19}]$$

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

$$Z = 1 + \frac{\left(b - \frac{a}{RT}\right)}{v} + \frac{b}{v^2} + \frac{b}{v^3} + \dots \quad [\text{II-20}]$$

Soit, la contribution du gaz parfait (le 1) complétée par des termes proportionnelles à b, la correction du volume liée à la taille finie des molécules.

Il existe différentes méthodes pour déterminer les coefficients des équations d'état du viriel, notamment les coefficients B et B', soit à partir de données expérimentales, soit à partir de corrélations (Vidal, 1997). L'équation du viriel est souvent issue du développement du viriel tronqué au second ou au troisième terme. Elle est appliquée uniquement aux systèmes monophasiques gazeux, puisqu'elle est limitée théoriquement et en pratique aux basses pressions.

5. Les équations d'état cubiques

a. L'équation d'état de van der Waals

❖ 1873

En 1873 Johannes van der Waals (1873) démontre que la pression interne π est inversement proportionnelle au carré du volume molaire :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \text{ ou encore, } P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} = P_{rep} + P_{attr} \quad [\text{II-21}]$$

Dans cette équation a et b sont des constantes caractéristiques du corps pur. a , le paramètre d'attraction est une mesure de l'intensité d'attraction entre les molécules. On l'appelle également pression de liaison ; et le paramètre b est le covolume défini auparavant. Le terme $(v-b)$ est appelé volume moléculaire effectif dans la contribution de répulsion (Figure II-6).

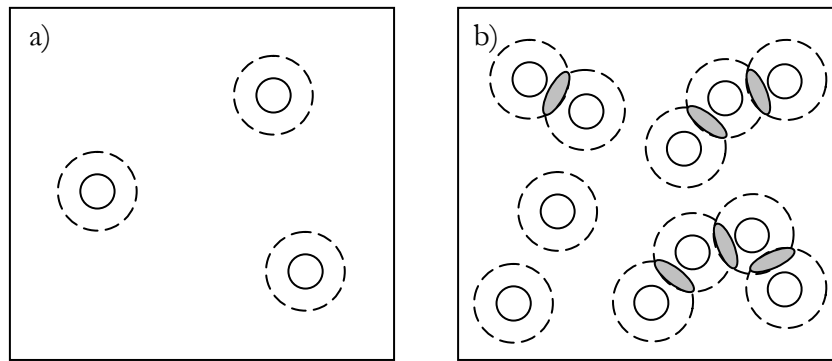


Figure II-6. Le volume soustrait autour de chaque sphère dure. a) basses densités, b) hautes densités

Cette équation est aussi une équation d'état cubique dans le sens où dans la zone de coexistence des phases liquides et gaz en équilibre, sa résolution en volume pour une température donnée permet de trouver 3 solutions / racines réelles, les deux extrêmes correspondant au volume molaire du liquide et du gaz, comme le montre sa représentation dans le diagramme de Clapeyron pour un corps pur (Figure II-3).

Au delà du point critique, l'équation a une seule racine réelle positive comme le montre la Figure II-3 ; la solution est généralement supérieure au covolume b . Pour l'isotherme critique ($T=T_c$) c'est aussi une solution qui correspond au volume molaire critique v_c . (Smith *et al.* 2005).

Hormis son caractère historique, l'équation de van der Waals n'est pas quantitativement précise. Par exemple, elle prédit une valeur pour le facteur de compressibilité critique égale à $3/8 = 0,375$ pour tous les fluides :

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} \quad [\text{II-22}]$$

La valeur expérimentale de Z_c pour différents hydrocarbures varie de 0,24 à 0,29, et cet intervalle est plus grand si d'autres fluides non hydrocarbures sont considérés. De même, les pressions de saturation prédites sont incorrectes.

A cause de ces insuffisances, de nombreux chercheurs ont tenté de modifier la forme de l'équation de van der Waals afin d'améliorer sa précision dans trois directions : modification de la dépendance en température du paramètre a , modification du paramètre b , translation en volume. Nous ne présenterons pas la translation en volume et invitons le lecteur à consulter la littérature bien résumée dans le livre de Vidal (1997).

b. Détermination des paramètres des équations d'état cubique

La détermination des paramètres de l'équation, et ceux des autres équations d'état cubiques, s'effectue selon deux alternatives :

1. La première consiste à choisir des paramètres qui permettent de reproduire des données expérimentales, généralement la pression de vapeur saturante et la densité liquide ou vapeur. Avec l'équation de Van der Waals dont les coefficients ne dépendent pas de la température, une seule température suffit. Pour les autres équations, par contre, où ces paramètres seront fonction de la température, il faudra régresser ces paramètres sur un intervalle de température.

2. La deuxième procédure qui reste la plus recommandée utilise la condition d'inflexion des isothermes au point critique $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0$

D'où, pour l'équation de van der Waals,

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c} \text{ et } b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad [\text{II-23}]$$

c. Principales équations d'état cubique utilisées dans l'industrie

L'équation d'état de van der Waals a subi plusieurs modifications pour l'amélioration de calculs d'équilibre liquide-vapeur. Les principales modifications ont porté essentiellement sur les expressions de calculs de a et b . Les équations d'état cubiques que cette section présente s'écrivent toutes sous la forme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+c_1b)(v+c_2b)} \quad [\text{II-24}]$$

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T) \quad [\text{II-25}]$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad [\text{II-26}]$$

Modèle	Ω_a	Ω_b	c_1	c_2	$\alpha=f(T_r)^*$	M_0	M_1	M_2	Z_c
<i>vdW</i>	27/64	1/8	0	0	1	-	-	-	0,375
<i>RK</i>	0,42748	0,08664	0	1	$\sqrt{T_r}$	-	-	-	1/3
<i>SRK</i>	0,42748	0,08664	0	1	$(1+m(1-\sqrt{T_r}))^2$	0,47979	1,574	-0,176	1/3
<i>PR</i>	0,45724	0,07780	$1-\sqrt{2}$	$1+\sqrt{2}$	$(1+m(1-\sqrt{T_r}))^2$	0,37464	1,54226	-0,26992	0,307

$$* m = M_0 + M_1\omega + M_2\omega^2$$

Table II-1. Valeurs de paramètres utilisés dans quelques équations cubiques

❖ 1949 :

Redlich et Kwong (*RK*) ont proposé une modification empirique du terme d'attraction de Van der Waals en introduisant une variation du paramètre a avec la température. L'équation (*RK*) est plus précise que *vdW*, notamment pour la phase vapeur mais n'apporte pas d'amélioration significative dans le calcul des équilibres liquide – vapeur, étant imprécise pour le volume molaire liquide. Elle est adéquate pour le calcul des propriétés des gaz dans un intervalle de température et de pression réduites hors de la région critique.

❖ 1964 :

Wilson a apporté des modifications sur l'équation en introduisant le facteur acentrique de Pitzer ω dans le terme attractif par l'étude de la variation du comportement des fluides à différentes températures réduites.

❖ 1972 :

Soave a suivi l'idée de Wilson en remplaçant le terme $T^{-1/2}$ dans le terme attractif de l'équation de *RK* par une fonction $\alpha=f(T,\omega)$ qui dépend de facteur acentrique.

L'équation de Soave-Redlich-Kwong (1972) est encore une des plus utilisées pour des problèmes industriels, avec celle de Peng et Robinson. Mais elle conserve la même valeur du facteur de compressibilité critique ($Z_c = 0,333$) qui reste donc trop élevée par rapport aux valeurs expérimentales constatées. Cela se traduit naturellement par un écart important dans le calcul des volumes molaires, de la phase liquide en particulier. L'amélioration principale concerne la représentation des lois de tension de vapeur sauf aux faibles températures réduites.

❖ 1976 :

Peng et Robinson (1976) ont proposé une nouvelle équation en modifiant le terme attractif dans le but de répondre aux besoins suivants :

- Exprimer les paramètres en fonction des propriétés critiques et du facteur acentrique.
- Reproduire des résultats raisonnables au voisinage du point critique, plus particulièrement pour le calcul du facteur de compressibilité et de la densité liquide.

- Les règles de mélanges (voir plus loin) ne devraient pas utiliser plus d'un paramètre binaire, qui doit être indépendant de la température, de la pression et de la composition.
- L'équation doit être applicable pour tous les calculs des propriétés des fluides dans les procédés du gaz naturel.

De très nombreuses autres modifications ont été proposées et sont décrites dans la littérature (Vidal, 1997 ; Valderrama, 2003), notamment la variation du paramètre d'attraction a avec la température, la modification du terme d'attraction ou la translation du volume pour corriger la surestimation du volume molaire liquide.

d. Domaines d'application :

Les équations de Peng-Robinson (1976) et de Soave-Redlich-Kwong (1972) sont largement utilisées dans l'industrie, particulièrement pour le raffinage et la simulation des réservoirs. Leurs avantages résident dans le fait qu'elles nécessitent peu de données expérimentales (les coordonnées critiques et le facteur acentrique), un temps de simulation relativement court et surtout qu'elles conduisent à une bonne estimation des équilibres entre phase liquide – vapeur pour les hydrocarbures qui sont particulièrement importants pour la conception des procédés.

Cependant, ces équations présentent d'importantes limitations. Par exemple, les densités liquides ne sont pas correctement évaluées, les paramètres ne sont pas adéquats pour les fluides non hydrocarbures, notamment les fluides polaires. De plus, quelles que soient les modifications apportées, il apparaît impossible de représenter de manière satisfaisante le voisinage du point critique à moins d'appliquer une correction dûe aux fluctuations de densité dans cette région. Ce dernier point est abordé dans le chapitre IV relatif à la modélisation du système $\text{CO}_2 + \text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ en conditions supercritiques.

e. Application des équations d'états cubiques aux mélanges

Les équations d'état ont été développées initialement pour des fluides purs puis étendues pour les mélanges. Cette extension nécessite l'introduction de règles de mélange permettant le calcul des paramètres de mélange en fonction de ceux des corps purs. En général on utilise les règles de mélange de van der Waals pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des mélanges, cependant l'utilisation de ces règles ne fournit pas de bons résultats pour les systèmes complexes. Pendant ces dernières 20 années un effort a été fait dans le domaine pour des règles de mélanges pour la représentation des équilibres entre phases pour les mélanges contenant des constituants polaires. On cite d'abord les règles de mélanges classiques et puis on présente quelques règles de mélange complexes.

i. Règles de mélange classiques

La règle de mélange la plus répandue est sans doute la règle de mélange de Van der Waals, qui permet de calculer les coefficients de mélange a_m et b_m par les deux relations :

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad [\text{II-27}]$$

$$b_m = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j (b_{ii} + b_{jj}) (1 - l_{ij}) \quad [\text{II-28}]$$

Où k_{ij} et l_{ij} sont les paramètres d'interaction binaire qui expriment les forces d'interaction exercées entre les différents types de particules i et j qui constituent le mélange. Même s'il existe des tentatives de prédiction de ces paramètres à partir des pseudo potentiels d'ionisation des corps purs (revue dans la thèse de Nguyen Huynh, 2008), ils doivent être régressés à partir de données expérimentales du binaire considéré. l_{ij} est pris égal à zéro, ce qui permet d'écrire le second coefficient sous la forme $b_m = \sum_i x_i b_{ii}$.

Les règles de mélange classiques ne s'appliquent qu'aux systèmes non polaires (même domaine d'application que les équations d'état dont elles dérivent) ou dans le cas des solutions présentant une légère déviation par rapport à l'idéalité et qui peuvent être décrits par la théorie de la solution régulière (Hildebrand et Scott, 1962). Cependant, la plupart des systèmes d'intérêt industriel sont des systèmes polaires ou présentent une importante déviation par rapport à l'idéalité. Dans ce cas, l'alternative principale à l'utilisation des équations d'état est l'utilisation de modèles de coefficient d'activité, hélas inapplicables à haute pression. Pourtant, les règles de mélanges complexes proposent une autre alternative que nous présentons maintenant.

ii. Règles de mélange complexes

Vidal en 1978 et plus tard Huron et Vidal en 1979 ont introduit une nouvelle génération de règles de mélange combinant une équation d'état avec un modèle de coefficient d'activité. Une des motivations est de conserver les bénéfices des deux types de modèles : application aux systèmes polaires pour les modèles de coefficient d'activité ; utilisation à toute pression, notamment au voisinage du point critique pour les équations d'état. Cette combinaison est réalisée par le biais de l'expression de l'enthalpie libre d'excès calculée à partir d'une équation d'état pour développer une règle de mélange qui reproduit le même résultat :

$$G^{ex} = RT \left(L_H \Phi - \sum_i x_i L_H \Phi_i \right) \quad [\text{II-29}]$$

Où Φ et Φ_i représentent respectivement les coefficients de fugacité de la solution et du constituant i pur. Applicables avec des modèles comme Wilson, NRTL, UNIQUAC ou UNIFAC, ces règles de mélanges ont permis de décrire avec succès des solutions fortement non idéales. Ces règles sont associées à un état de référence pour lequel le modèle avec règle de mélange complexe tend vers le modèle de coefficient d'activité.

Huron et Vidal (1979) ont d'abord développé une règle dont l'état de référence est l'état à pression infinie :

$$P \rightarrow \infty \quad v \rightarrow b \text{ et } G^{\text{ex}} \rightarrow \text{mod } G_{\gamma}^{\text{ex}} \quad [\text{II-30}]$$

$$a = b \left[\sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_{\gamma}^{\text{ex}}(T, x_i)}{C^*} \right] \quad \text{et } b = \sum_i x_i b_i \quad [\text{II-31}]$$

Bien que l'approche de Huron-Vidal permette d'accéder aux modèles de l'enthalpie libre d'excès G^{ex} par l'intermédiaire des équations d'état, les paramètres obtenus ne sont pas les mêmes que ceux obtenus par régression directe des données expérimentales à l'aide des seuls modèles de coefficient d'activité. Par conséquent, il n'est plus possible de travailler avec les tables de paramètres développées pour l'enthalpie libre d'excès G^{ex} à basse pression (publiées par exemple dans la DECHEMA).

Quelques auteurs ont alors tenté de palier à ces insuffisances et ce sont les travaux de Michelsen (1990) aboutissant au modèle MHV1 puis MHV2 (Modified Huron-Vidal second-order) qui ont connu le plus de succès car ils permettaient l'utilisation des tables de coefficient d'activité déjà existant mais aussi de faire des prédictions en l'absence de données expérimentales par combinaison avec la méthode de contribution de groupe UNIFAC. D'autres règles de mélange telles que celles de Wong et Sandler (1983, 1992a, 1992b) et de PSRK (Chen *et al.* 2002) ont été aussi proposées.

L'état de référence de la règle MHV2 est l'état à pression nulle

$$P \rightarrow 0 \quad G_0^{\text{ex}} \rightarrow \text{mod } G_{\gamma}^e \quad [\text{II-32}]$$

Extrapolation pour le calcul d'une solution liquide

$$\alpha = \sum x_i \alpha_i + \frac{1}{q_i} \left[\frac{G_{\gamma}^{\text{ex}}(T, P=0, x_i)}{RT} + \sum x_i L_n \frac{b}{b_i} \right] \quad (\text{MHV1}) \quad [\text{II-33}]$$

$$q_1(\alpha - \sum x_i \alpha_i) + q_2(\alpha^2 - \sum x_i \alpha_i^2) = \frac{G_{\gamma}^{\text{ex}}(T, P=0, x_i)}{RT} + \sum x_i L_n \frac{b}{b_i} \quad (\text{MHV2}) \quad [\text{II-34}]$$

avec $\alpha = \frac{a}{bRT}$ et $\alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT}$

En résumé, les avantages de ces règles de mélange complexes sont l'absence de limitation en pression, ou quant à la nature des constituants (polaire, non polaire) ; une grande qualité d'extrapolation ; une faible sensibilité des paramètres d'interaction binaire par rapport à la température ; la possibilité de réutiliser tels quels les coefficients d'interaction binaire déjà publiés dans la littérature et régressés à basse pression avec des modèles de coefficients d'activité.

Les inconvénients sont une procédure d'extrapolation pour calculer une solution liquide ($P \rightarrow 0$) et le non respect de la dépendance quadratique du second coefficient du viriel. Ce dernier inconvénient est levé avec la règle de mélange de Wong et Sandler (Sandler, 1994, Valderrama, 2003).

6. Conclusion sur les équations d'état classiques

Les propriétés physico-chimiques sont à la base de la synthèse des procédés industriels. De nos jours les simulateurs de procédés sont devenus l'outil principal dans le domaine de développement et de l'optimisation des procédés chimiques. Il est évident par conséquent que la représentation des équilibres entre phases reste une clé du développement des modèles qui régissent les procédés.

Les propriétés physico-chimiques des fluides purs ou de leurs mélanges sont obtenues en général par l'expérience, mais aussi par des modèles puisqu'il est illusoire de vouloir acquérir les données expérimentales pour tous les mélanges à toutes les conditions de pression et de température.

Les équations d'état permettent de calculer les propriétés à toutes les pressions. La forme mathématique cubique des équations d'état classiques est générique et a démontré à la fois sa capacité à représenter les propriétés d'équilibre entre phases des mélanges et son aptitude à être facilement résolue par des méthodes numériques appropriées. Cependant, elles sont obtenues après de nombreuses approximations théoriques et présentent un faible pouvoir prédictif. De plus, elles nécessitent de connaître les coordonnées critiques des corps purs ainsi que d'estimer des paramètres d'interaction binaire dans les mélanges. C'est particulièrement inadapté pour un large ensemble de problèmes industriels mettant en jeu des macromolécules biologiques ou polymères, des fluides lourds, des systèmes ioniques, notamment les liquides ioniques puisque la plupart de ces composées n'ont pas de coordonnées critiques connues.

Nous présentons maintenant des équations moléculaires basées sur la mécanique statistique et plus particulièrement une équation d'état SAFT.

C. Les équations d'état basées sur la thermodynamique statistique

Les équations traditionnelles de type van der Waals considèrent que les molécules sont sphériques, ou faiblement asphériques par l'intermédiaire du facteur acentrique. Cela n'est pas approprié pour des molécules de type chaîne, en particulier les polymères.

Le développement dans le domaine de la mécanique statistique a permis l'émergence d'une série de nouvelles équations basées sur le comportement moléculaire des fluides. Dans une certaine mesure les équations de type van der Waals sont aussi des équations moléculaires mais simplifiées, qui prennent en compte l'attraction et le volume des molécules, respectivement via les paramètres a et b .

Les développements actuels d'équations d'état sont de plus en plus basés sur le comportement moléculaire des fluides parce que les principes de la mécanique statistique permettent d'établir le lien entre les propriétés microscopiques et macroscopiques, notamment à travers le calcul de l'énergie libre molaire d'Helmholtz. Il existe de nombreux ouvrages de mécanique statistique et d'application de la simulation moléculaire auxquels le lecteur pourra se référer (McQuarrie, 1976 ; Allen et Tildesley, 1987 ; Prausnitz, 1999 ; Hadj-Kali, 2004, Ungerer *et al.*, 2005).

1. Interpréter une grandeur macroscopique à partir d'une information microscopique

a. Mesure expérimentale : la moyenne temporelle.

La mesure d'une propriété macroscopique M est toujours conditionnée à plusieurs facteurs : le capteur par l'intermédiaire duquel on fait la mesure doit avoir un temps de réponse instantané par rapport à la durée même de la mesure. L'environnement ne doit pas être perturbé pour réduire les incertitudes, sachant que la grandeur macroscopique mesurée ne sera rien de plus qu'une évaluation moyenne sur la durée de l'observation. Par exemple pour la température, la valeur mesurée est toujours le résultat des mouvements chaotiques et des collisions d'un très grand nombre de molécules (l'exemple du mouvement brownien). Ainsi, si cette propriété était observée sur une très petite échelle de temps (par exemple 10^{-10} s), on remarquerait que c'est une quantité fluctuante. En pratique, cependant, le temps de mesure macroscopique est si grand (de l'ordre de 1 ms à 10 s) par rapport à l'échelle de temps des fluctuations que celles-ci ne sont pas observées et que la valeur de la propriété *paraît* constante.

En d'autres termes, les valeurs des propriétés macroscopiques que l'on mesure sont des moyennes temporelles d'un très grand nombre d'états dégénérés du système (Prausnitz, 1999).

Supposons qu'on puisse écrire la valeur instantanée de la propriété M comme une fonction $M(\Gamma)$ ou Γ est une configuration particulière du système étudié à un instant donné. Etant donné que le système évolue au cours de la mesure, Γ est une fonction du temps t , la valeur instantanée de M change et la valeur macroscopique de la propriété M_{obs} observée expérimentalement est égale à la moyenne temporelle de $M(\Gamma(t))$ prise sur un long intervalle de temps :

$$M_{obs} = \langle M \rangle_{temps} = \langle M(\Gamma(t)) \rangle_{temps} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} M(\Gamma(t)) dt \quad [\text{II-35}]$$

Où les crochets $\langle \rangle$ indiquent qu'il s'agit d'une moyenne et τ le temps d'observation.

b. Prédiction numérique : la moyenne d'ensemble.

Dans les années 1880, Boltzmann et Gibbs ont proposé une approche conceptuelle nouvelle du problème du calcul de la valeur moyenne d'une grandeur physique. A cause de la complexité de l'évolution en fonction du temps de la propriété thermodynamique $M(\Gamma(t))$, Gibbs a suggéré de remplacer la moyenne temporelle par une moyenne sur un ensemble statistique de configurations. Les configurations qui sont des ensembles de positions et de moments des constituants du système sont distribuées selon une densité de probabilité $\rho(\Gamma)$ qui représente le système à un instant donné.

De son côté, Boltzmann a quantifié cette densité en stipulant que la probabilité p de trouver un système, microscopique ou macroscopique, en équilibre à une température T dans une configuration s d'énergie E_s , est donnée par la relation :

$$p_s = Cte \times \exp(-\beta E_s) \quad [\text{II-36}]$$

Où la grandeur $\beta = 1/(k_B T)$, appelée facteur de Boltzmann, est probablement la façon la plus naturelle d'exprimer le concept de température puisqu'elle souligne l'inaccessibilité d'une température absolue nulle : lorsque T tend vers 0, β devient infini, ce qui implique une probabilité nulle ; k_B étant la constante universelle de Boltzmann égale à $1,38066 \times 10^{-23}$ J/K. Notons que c'est cette distribution de probabilité qui est à l'origine de la théorie cinétique des gaz.

c. Fonction de partition canonique

Lorsqu'on fixe la température T , le volume du système V et le nombre de particules N comme variables caractéristiques indépendantes (c'est-à-dire lorsqu'on travaille dans l'ensemble canonique NVT), l'expression de la probabilité p qui se trouve dans un état j s'écrit sous la forme :

$$p_j = \frac{e^{(-\beta E_j(N,V))}}{\sum_j e^{(-\beta E_j(N,V))}} \quad [\text{II-37}]$$

Connaissant la probabilité de trouver un système aux variables N , V et T fixées dans le $j^{\text{ième}}$ état dégénéré, on peut calculer la moyenne de l'ensemble canonique de n'importe quelle propriété par :

$$\bar{M} = \sum_j M_j p_j \quad [\text{II-38}]$$

Où M_j est la valeur de la propriété M au $j^{\text{ième}}$ état dégénéré du système.

Le dénominateur de l'expression de la probabilité apparaît alors à travers toutes les moyennes dans l'ensemble canonique. Cette quantité est appelée la fonction de partition de l'ensemble canonique qu'on distinguera par la notation :

$$Q_{NVT} = Q(N, V, T) = Q(N, V, \beta) = \sum_j e^{(-\beta E_j(N,V))} \quad [\text{II-39}]$$

La connaissance de la fonction de partition d'un système permet d'accéder à l'ensemble de ses grandeurs thermodynamiques par l'intermédiaire de calculs de dérivées de Q_{NVT} par rapport à ses variables.

d. Potentiel thermodynamique de l'ensemble canonique et grandeurs thermodynamiques

Le potentiel thermodynamique caractéristique de l'ensemble canonique est l'énergie libre molaire d'Helmholtz (McQuarrie, 1976), dont on rappelle l'expression :

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln Q_{NVT} \quad [\text{II-40}]$$

Ainsi, une fois la fonction de partition Q_{NVT} ou, similairement, l'énergie libre molaire de Helmholtz du système A connue en fonction des variables caractéristiques N , V et T , toutes les autres propriétés

thermodynamiques seront accessibles (Sandler, 1994) ; en particulier, l'équation d'état, fonction de P , V et T sera donnée par la relation :

$$P(N, V, T) = \kappa_B T \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial V} \right)_{T, N} = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N} \quad [\text{II-41}]$$

D'autre part, l'expression de la fonction de partition peut être précisée en séparant les contributions cinétique et potentielle à l'énergie du système et en remplaçant la sommation de l'équation (II-39) par des intégrales, ce qui permet d'écrire la fonction de partition sous la forme :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \left(\frac{q_i(T)}{V} \right)^N Z_N \quad [\text{II-42}]$$

Où $q_i(T)$ représente la fonction de partition moléculaire qui traduit les contributions vibratoire, rotationnelle, électronique et nucléaire (McQuarrie, 1976). Pour de petites molécules, $q_i(T)$ n'est fonction que de la température et donc n'affecte pas l'équation d'état volumétrique. L'intégrale de configuration Z_N , est intégrée sur toutes les positions r_i des particules.

$$Z_N = \int_V \dots \int_V e^{-U_N(r_1, r_2, \dots, r_N) / \kappa_B T} dr_1 dr_2 \dots dr_N = \int_V \dots \int_V e^{-\beta U_N(r_1, r_2, \dots, r_N)} dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad [\text{II-43}]$$

Où κ_B est le facteur de Boltzmann et U l'énergie d'interaction.

Si nous considérons un système idéal où les particules n'interagissent pas entre elles, U prendra la valeur 0 et on obtiendra immédiatement $Z = V^N$, ce qui, introduit dans l'équation (II-41), donne l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$P(N, V, T) = \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{q_i(T)^N}{N!} V^N \right) \right)_{T, N} = \left(N \frac{\partial \ln V}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{N}{V} \quad [\text{II-44}]$$

En multipliant cette équation par le nombre d'Avogadro N_{Avog} , on obtient l'expression classique de l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$PV = nRT \quad \text{ou} \quad \frac{P}{\kappa_B T} = \rho \quad [\text{II-45}]$$

Où ρ est la densité moléculaire. La constante des gaz parfaits R est égale au produit de la constante de Boltzmann $\kappa_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et du nombre d'Avogadro $N_{Avog} = 6,023 \cdot 10^{23}$. La dérivation de l'équation des gaz parfaits est une illustration remarquable de la façon dont une hypothèse microscopique très simple (pas d'énergie d'interaction) permet de dériver une équation macroscopique importante.

Ce comportement est approché par tous les gaz réels aux faibles densités. A de plus fortes densités, les particules se rapprochent et interagissent de façon non négligeable. Dans ce cas, l'intégrale de

configuration Z_N n'est plus égale à V^N . Pour établir l'expression d'une équation d'état il faut donc établir une expression pour Z_N , chose possible par la théorie de la perturbation.

Nous présentons dans le paragraphe qui suit un exemple de calcul de perturbation pour mettre en évidence les caractéristiques d'une équation d'état. Les résultats sont obtenus à partir de la fonction de partition canonique du système.

2. La théorie de la perturbation

La théorie de perturbation est une approche de la thermodynamique statistique dans laquelle la structure d'un système n'est pas a priori définie, à l'inverse d'autres approches comme la théorie quasi-réseau où une structure de réseau est choisie. Ici, c'est une fonction de distribution radiale qui décrit le système, dépendante d'un champ de forces intermoléculaire. La fonction de distribution radiale nous donne une information sur le nombre moyen de paires, de triplets, ... en fonction des distances intermoléculaires.

a. Les modèles de potentiel d'interaction intermoléculaire

Considérons d'abord le cas d'un système contenant N atomes. L'énergie potentielle peut être divisée en termes dépendant des coordonnées individuelles des atomes, paires, triplets, etc. :

$$U = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad [\text{II-46}]$$

La notation $\sum_i \sum_{j>i}$ signifie la sommation de toutes les paires distinctes i et j sans compter une paire deux fois (ij égale à ji) ; la même considération étant applicable pour les triplets et plus. Le terme $u_1(r_i)$ caractérise les effets externes sur le système. Le second terme est le potentiel de paire et dépend seulement de la magnitude de la distance entre les deux atomes $r_{ij} = |r_i - r_j|$. Il peut donc s'écrire $u_2(r_{ij})$.

Les calculs impliquant des triplets et plus, consomment beaucoup de temps de calcul et n'apportent pas des améliorations significatives sur les résultats (Allen et Tildesley, 1987). Les interactions de paires seules pouvant représenter d'une manière correcte les propriétés des fluides, on définit alors un potentiel effectif pour compenser les autres interactions, on écrit donc :

$$U = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{\text{eff}}(r_{ij}) \quad [\text{II-47}]$$

Les potentiels de paire qui apparaissent en général dans les simulations moléculaires sont généralement considérés comme des potentiels effectifs censés représenter toutes les interactions inter et intramoléculaires et sont usuellement notés $u(r)$.

Plusieurs modèles d'interactions ont été proposés dans la littérature pour étudier les propriétés des fluides notamment ceux qui sont schématisés dans la Figure II-7:

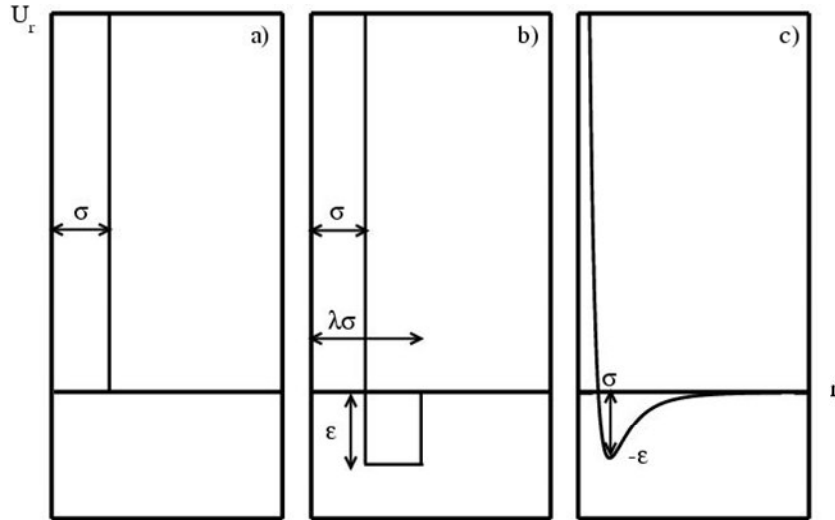


Figure II-7. Les différents modèles de potentiels d'interaction. a) Modèle de fluide sphères dures. b) Modèle de fluide à puits carré. c) Modèle de fluide de Lennard-Jones (Boublik, 2000).

i. Modèle sphères dures

Le plus simple des modèles est le modèle de sphères dures (figure II-7a) très utilisé pour la simulation des liquides, et défini par la relation suivante :

$$u^{HS}(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ 0 & (\sigma \leq r) \end{cases} \quad [\text{II-48}]$$

Il caractérise les interactions répulsives en traduisant l'impossibilité pour des atomes de s'approcher infiniment du fait de la répulsion des nuages électroniques périphériques de l'atome. Grâce à sa simplicité, il a permis dès les années 50 de réaliser des simulations moléculaires permettant de comprendre la structure des phases solide (compacité, structures cristallines, ...), liquide (fonctions de distributions radiales, ...) et vapeur et leurs équilibres de phases pour des systèmes modèles de sphère dure.

ii. Modèle à puits carré

Le potentiel du puits carré en anglais « Square well » utilise une variable supplémentaire, λ , caractérisant la portée des interactions attractives entre segments du fluide (figure II-7b)

$$u^{SW}(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ -\epsilon & (\sigma < r < \lambda\sigma) \\ 0 & (\lambda\sigma \leq r) \end{cases} \quad [\text{II-49}]$$

Ce potentiel fait apparaître une région stable (énergie d'interaction négative) qui rend compte de la stabilisation observée lors de l'interaction de deux corps, du fait de leurs interactions faibles de type van der Waals.

iii. Modèle de Lennard-Jones

La plus connue des fonctions de potentiel de type van der Waals est la fonction de Lennard-Jones 12-6 (figure II-7c), dans laquelle les énergies de dispersion et de répulsion sont définies par une seule et même expression qui s'écrit pour les deux molécules, neutres et non polaires, i et j sous la forme :

$$u_{ij}^{LJ12-6}(r) = u_{rep}(r) + u_{disp}(r) = \sum_i \sum_j 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad [\text{II-50}]$$

Où l'indice i représente les atomes de la première molécule et l'indice j ceux de la deuxième molécule.

Cette équation contient deux paramètres ajustables : le diamètre de collision (σ_{ij}), qui est la distance minimale d'approche entre les deux atomes i et j pour laquelle l'énergie entre deux atomes est nulle, et la profondeur du puits (ϵ_{ij}) qui représente le minimum de l'énergie potentielle, qui correspond à l'interaction la plus stable (figure II-7c). Remarquons que sa forme caractéristique est très analogue à la forme d'une courbe de potentiel électrostatique calculée en mécanique quantique lors de l'interaction de deux atomes susceptibles de former une liaison.

- Le premier terme en $1/r^{12}$ prend compte des interactions répulsives à très courtes distances mises en jeu dans les chocs quasi-élastiques entre les molécules, comme dans une phase vapeur et exprimant la non pénétration et la répulsion électrostatique des nuages électroniques à très courtes distances.
- Le deuxième terme prend compte des interactions attractives entre deux corps qui sont à l'origine de la cohésion mécanique de la phase condensée liquide. Sa forme en $1/r^6$ a pour origine les travaux de van der Waals et est la somme des contributions en $1/r^6$ des forces de dispersion de London ou interactions dipôle instantané – dipôle induit, des forces d'orientation de Keesom ou interactions dipôle – dipôle, des forces d'induction de Debye ou interactions dipôle – dipôle induit (Israelachvili, 1991)

L'application du potentiel de Lennard Jones pour un mélange de deux constituants distincts se fait facilement : le diamètre équivalent (σ_{ij}) et le paramètre énergétique (ϵ_{ij}) s'obtiennent à partir de ceux des corps purs par des règles de mélange classiques, dont celles de Lorentz-Berthelot, qui propose une loi de mélange quadratique pour le paramètre énergétique (règle de Berthelot) et une loi de mélange arithmétique pour le paramètre géométrique (règle de Lorentz), c'est à dire :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad [\text{II-51}]$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \quad [\text{II-52}]$$

b. La fonction de distribution radiale

La structure d'un simple fluide monoatomique est caractérisée par un jeu de fonctions de distribution des positions atomiques, la plus simple étant la fonction de distribution paire notée $g_2(r_i, r_j)$, ou $g_2(r_{ij})$ ou simplement $g(r)$. Elle nous renseigne principalement sur la probabilité de trouver une paire d'atome à une distance r . Sa forme est la suivante :

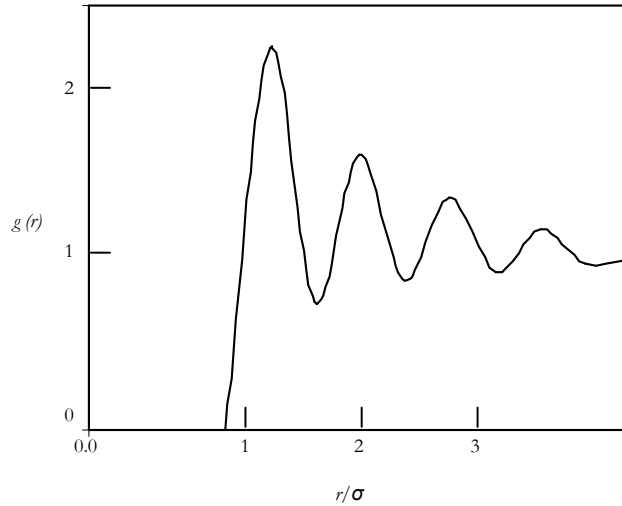


Figure II-8. Fonction de distribution radiale pour un fluide

Elle se calcule par l'équation suivante (Allen et Tildesley, 1987) :

$$g(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_N} \int dr_3 \dots dr_N e^{-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_N)} \quad \text{[II-53]}$$

La fonction de distribution radiale joue un rôle important dans la théorie des fluides. Sa connaissance rend possible la détermination de toutes les fonctions thermodynamiques des fluides purs et leurs mélanges. Par exemple on en déduit les propriétés suivantes :

L'énergie interne $\frac{U}{Nk_B T} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2k_B T} \int_0^\infty u(r)g(r)4\pi r^2 dr$ [II-54]

Le facteur de compressibilité $Z = 1 - \frac{2\pi\rho}{3k_B T} \int_0^\infty \frac{du(r)}{dr} g(r)r^3 dr$ [II-55]

La compressibilité isotherme $\kappa_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right) = 1 + 4\pi\rho \int [g(r) - 1] r^2 dr$ [II-56]

La détermination des fonctions de distribution radiale n'est pourtant pas évidente même lorsqu'il s'agit de fluides simples. Seules les fonctions pour les systèmes de sphères dures et quelques fluides de Lennard-Jones sont disponibles (exemple l'Argon (Boublik, 2000)).

Le grand avantage de la théorie de Perturbation est alors de nous permettre d'exploiter notre connaissance des fonctions de distribution radiale pour des systèmes simples pour décrire le comportement des systèmes réels avec des interactions intermoléculaires sophistiquées.

c. Les concepts de base de la théorie de perturbation

L'application de la théorie de perturbation est connue dans plusieurs domaines de la physique (exemple : mécanique quantique, astronomie, mathématiques, etc.) où une ou plusieurs propriétés du système sont exprimées sur la base de la connaissance de la fonction de partition canonique de système.

Dans son travail Zwanzig (1954) suppose que l'énergie potentielle U_N est donnée par la somme de l'énergie potentielle d'une référence U^0 , et une énergie potentielle de perturbation U^p (de valeur absolue faible).

$$U_N = U_N^0 + U_N^p \quad [\text{II-57}]$$

La fonction de partition configurationnelle Z_N peut être réécrite en multipliant et divisant son expression

$$\text{par } \int \dots \int e^{-\beta U_N^0} dr_1 dr_2 \dots dr_N$$

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta U_N^0} dr_1 dr_2 \dots dr_N \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N(r_1, r_2, \dots, r_N)} dr_1 dr_2 \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\beta U_N^0} dr_1 dr_2 \dots dr_N} \quad [\text{II-58}]$$

Cette relation fait apparaître comme 1^{er} facteur dans le membre de droite Z_N^0 , l'intégrale de configuration du système de référence et comme second facteur, la moyenne de $e^{-\beta U_N^p}$ sur le système de référence notée $\langle \dots \rangle_0$ on peut donc écrire :

$$Z_N = Z_N^0 \langle e^{-\beta U_N^p} \rangle_0 \quad [\text{II-59}]$$

On peut écrire l'expression suivante pour la différence des énergies d'Helmholtz, A et A_0 pour le système :

$$\frac{A - A^0}{k_B T} = -\ln \frac{1}{Z_N^0} \int \dots \int e^{-\beta (U_N^0 + U_N^p)} dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad [\text{II-60}]$$

Si U_N^p est petit, la moyenne $\langle \dots \rangle_0$ de l'équation II-59 peut être développée en série de puissances de U_N^p et introduite dans l'équation II-60 :

$$\frac{A - A^0}{k_B T} = \ln \left(1 - \beta \langle U_N^p \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!} \langle (U_N^p)^2 \rangle_0 + \dots \right) \quad [\text{II-61}]$$

Puis par le développement en série de Taylor de la fonction logarithmique on obtient la fonction suivante :

$$\frac{A - A^{id}}{\kappa_B T} = \frac{A^0 - A^{id}}{\kappa_B T} + \frac{\langle U_N^p \rangle_0}{\kappa_B T} - \frac{\langle (U_N^p)^2 \rangle_0 - \langle U_N^p \rangle_0^2}{2! (\kappa_B T)^2} + \dots \quad [\text{II-62}]$$

Où A^{id} désigne l'énergie d'Helmholtz pour un gaz parfait dont la fonction de partition configurationnelle est égale à $Z_N^{id} = V^N$. A^0 est l'énergie d'Helmholtz du fluide de référence. On introduit ainsi les fonctions résiduelles $A^{res} = A - A^{id}$ pour le système étudié et pour la référence qui sont souvent liées par une équation d'état dans le domaine de la thermodynamique des liquides.

L'expression II-62 s'écrit aussi de la forme :

$$\frac{A - A^{id}}{\kappa_B T} = \frac{A^0 - A^{id}}{\kappa_B T} + A_1 - \frac{A_2}{2! (\kappa_B T)^2} + \dots \quad [\text{II-63}]$$

$$\text{Avec } A_1 = \langle U_N^p \rangle_0 \quad [\text{II-64}]$$

$$A_2 = \langle (U_N^p)^2 \rangle_0 - \langle U_N^p \rangle_0^2 \quad [\text{II-65}]$$

Le calcul du premier terme du développement A_l est considérablement simplifié lorsque U_N^p peut être écrit sous la forme d'une somme de potentiels de paires (hypothèse qu'on avait faite auparavant), c'est-à-dire de potentiels d'interactions entre deux molécules :

$$U_N^p = \sum_{i < j} u^p(r_{ij}) \quad [\text{II-66}]$$

Tomas Boublík (2000) a donné une autre formulation pour le terme de développement de premier ordre sous une forme ne tenant compte que des potentiels de paires.

$$A_1 = \frac{1}{2} N \rho \int_0^\infty u^p(r_{12}) g_0(r_{12}) 4\pi r_{12}^2 dr_{12} \quad [\text{II-67}]$$

Dans ce cas :

$$\langle U_N^p \rangle_0 = \left\langle \sum_{i < j} u^p(r_{ij}) \right\rangle_0 = \frac{N(N-1)}{2} \langle u^p(r_{12}) \rangle_0 \quad [\text{II-68}]$$

$$\langle U_N^p \rangle_0 = \frac{\rho^2 V}{2} \int u^p(r) g_0(r) 4\pi r^2 dr = A_1 \quad [\text{II-69}]$$

Ici ρ désigne la densité moléculaire, N/V .

Cette dernière expression suppose que le fluide est homogène et les interactions isotropes. Elle fait intervenir la fonction de distribution radiale g_0 du système de référence. Cette dernière fonction renseigne sur la structure du fluide autour d'une molécule centrale.

Dans le cas où il y a plusieurs interactions de différentes natures (dispersives, associatives, polaires,...) et pourvu que les potentiels de paire correspondants soient additifs :

$$u_{ij} = u_{ij}^{disp} + u_{ij}^{assoc} + u_{ij}^{dd} + \dots \quad [\text{II-70}]$$

Alors :

$$A = A^0 + A^{disp} + A^{chaîne} + A^{assoc} + A^{dd} + \dots \quad [\text{II-71}]$$

Les termes d'ordre 2 sont plus complexes à évaluer ; le lecteur est renvoyé aux articles d'inspiration de cette partie (Hansen et Mc Donald, 1996) pour des détails.

d. Exemple d'application de la théorie de perturbation (construction de l'équation d'état de van der Waals)

L'équation de van der Waals est la base de toutes les équations cubiques utilisées dans le domaine de la thermodynamique et du Génie Chimique. Ici on la démontre en utilisant la théorie de perturbation à basses densités. La discussion des approximations utilisées pour développer l'équation de van der Waals permet de mettre en lumière les limites et les applications de la théorie.

Pour notre exemple on utilise le développement de la théorie au premier ordre A_1 de l'équation II-67 en l'introduisant dans l'équation II-62 pour l'énergie d'Helmholtz :

$$\frac{A - A^{id}}{Nk_B T} = \frac{A_0 - A^{id}}{Nk_B T} + \frac{A_1}{Nk_B T} = \frac{A_0 - A^{id}}{Nk_B T} + \frac{\rho}{2k_B T} \int_0^\infty u^p(r) g_0(r) 4\pi r^2 dr \quad [\text{II-72}]$$

Le système de référence est un fluide de sphères dures dont l'équation d'état et la fonction de distribution radiale sont connues. Le potentiel d'interaction de sphères dures s'écrit sous la forme de l'équation II-48 :

$$u_0^{HS}(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ 0 & (\sigma \leq r) \end{cases} \quad [\text{II-73}]$$

Tandis que la fonction de distribution radiale des sphères dures à basses densités, égale à $e^{-\beta u_N^0}$, prend deux valeurs :

$$g_0(r) = \begin{cases} 0 & \text{Pour } r < \sigma \\ 1 & r \geq \sigma \end{cases} \quad [\text{II-74}]$$

Comme le prévoit le modèle de van der Waals, le volume du système est réduit du volume occupé par chacune des N sphères du système (figure II-6 plus haut). Si on considère deux sphères de diamètre σ en contact, elles ne peuvent s'approcher d'une distance inférieure à σ , soit deux fois leur rayon $\sigma/2$. Traçant une sphère imaginaire qui contient les deux particules, on constate que son rayon est également σ et son

volume est par conséquent égal à $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$. Le volume d'exclusion par sphère, le covolume b , est la moitié de ce volume $b = \frac{2}{3}\pi\sigma^3$. Le volume libre V_{libre} est donc exprimé suivant la relation suivante :

$$V_{libre} = V - \frac{2}{3}\pi N\sigma^3 = V - Nb \quad [\text{II-75}]$$

Avec cette expression, la fonction de partition configurationnelle Z_N^0 du système de référence de sphères dures devient :

$$Z_N^0 = (V - Nb)^N \quad [\text{II-76}]$$

L'énergie résiduelle d'Helmholtz pour le système de référence de l'équation II-60 s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\frac{A_0 - A^{id}}{Nk_B T} = -N \ln\left(\frac{V - Nb}{V}\right) = -N \ln(1 - \rho b) \quad [\text{II-77}]$$

Choisissons arbitrairement pour faciliter la dérivation une forme spécifique du potentiel de paire attractif :

$$u^p(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \text{Pour } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad [\text{II-78}]$$

Le terme de premier ordre utilise le fluide de référence de sphères dures dont l'expression de la fonction de distribution radiale est donnée par la relation II-74 :

$$\frac{A_1}{k_B T} = -\frac{2}{3}\pi N\rho\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\sigma^3(\lambda^3 - 1) \quad [\text{II-79}]$$

En définissant le paramètre a comme suit :

$$a = \frac{2}{3}\pi\varepsilon\sigma^3(\lambda^3 - 1) \quad [\text{II-80}]$$

On a

$$\frac{A_1}{k_B T} = -\frac{\rho a}{k_B T} \quad [\text{II-81}]$$

et ce, quelle que soit la forme du potentiel attractif de paire.

Finalement l'énergie d'Helmoltz résiduelle s'écrit d'après l'équation II-72 comme la somme des contributions proportionnelle à $A_0 - A^{id}$ et de la perturbation de premier ordre proportionnelle à A_1 :

$$\frac{A - A^{id}}{Nk_B T} = -\ln(1 - b\rho) - \frac{\rho a}{k_B T} \quad [\text{II-82}]$$

Et l'équation d'état est obtenue en appliquant les relations de la thermodynamique :

$$\rho \frac{\partial(A - A^{id})}{\partial \rho} = Z - 1 \quad [\text{II-83}]$$

où $Z = PV / Nk_B T$ est le facteur de compressibilité microscopique.

On obtient finalement l'équation de van der Waals :

$$\frac{PV}{Nk_B T} = \frac{1}{1 - \rho b} - \frac{\rho a}{k_B T} \quad [\text{II-84}]$$

A partir de la dérivation de l'équation de van der Waals on remarque qu'elle ne dépend pas de la forme ni du détail du potentiel de paires que l'on avait choisi arbitrairement (équation II-78).

D. **Statistical Associating Fluid Theory SAFT**

1. Introduction

Les équations d'état cubiques développées à partir des idées de van der Waals reproduisent avec une bonne précision le comportement des fluides simples, caractérisés par des interactions modérées attractives et répulsives. Mais comme le montre la Table II-2, les forces d'interaction de nombreux fluides peuvent être très supérieures à celles des fluides simples tout en restant inférieures aux énergies de liaisons covalentes.

On peut qualifier de fluides associatifs les fluides ayant une capacité à former des liaisons hydrogène (par exemple pour les alcools où la longueur de liaison varie entre 2,1 et 2,9 Å) voire d'autres interactions plus fortes ($\text{O}_2\text{N} : \text{NO}_2 : 1,78 \text{ \AA}$). Cette aptitude à interagir fortement provient de la présence dans les molécules d'atomes électronégatifs (O, N, S, Halogène) avec ou sans doublets électroniques et d'atomes d'hydrogène à proximité (H_2S , NH_3 , $\text{HCl} \dots \text{CH}_3\text{CHO}$, etc). Le cas des polymères qui sont généralement des macromolécules constitue aussi un cas de fluide complexe : leur taille, leur aptitude à se plier et à se déplier provoque des interactions (Lambert, 2000 ; Müller et Gubbins, 2000). Enfin les liquides ioniques, les électrolytes, les systèmes chargés constituent une classe de fluides où les énergies d'interaction s'approchent de celles des liaisons chimiques.

Type de liaison	Energie d'interaction (kJ.mol ⁻¹)
Fluides simples (forces de van der waals)	
Ne...Ne	0,14
Ar...Ar	0,50
CH ₄ ...CH ₄	0,60
C ₆ H ₆ ...C ₆ H ₆	1,60
Fluides associatifs (Liaisons d'Hydrogène)	
H ₂ S...H ₂ S	5,86
NH ₃ ...NH ₃	15,90
HF...HF	21,10
H ₂ O...H ₂ O	22,30
HCl...CH ₃ CHO	28
H ₂ O...NH ₃	31
Liaisons chimiques	
C-C	347
N-H	389
C-H	414
O-H	465
C=C	611
C=O	737

Table II-2. Type d'énergies intermoléculaires (Müller et Gubbins 2000)

Un certain nombre de méthodes théoriques ont été utilisées pour comprendre le comportement des fluides associatifs ; basées sur la théorie chimique et la mécanique statistique. La plus ancienne pour la description d'équilibre de phases pour les systèmes associatifs est la théorie chimique développée par Dolezalek (1908) et est présentée dans la section qui suit.

2. Théorie chimique de l'association

La théorie chimique postule la formation de nouvelles espèces, modélisées par une réaction chimique équilibrée avec donc une constante d'équilibre chimique. Le cas le plus simple est celui d'une substance A qui s'associe avec le même type de molécule A pour former des dimères A₂ (on parle d'auto-association). Citons par exemple les acides carboxyliques, les oxydes d'azote NO et NO₂. En résolvant les lois d'action de masse on peut définir la distribution des nouvelles espèces. Elle est fonction de la densité, de la température, de la composition de système et de la force d'association. Plusieurs expressions

analytiques de cette distribution peuvent être obtenues dans des cas simples, mais dans les cas plus complexes les seules solutions possibles sont numériques (Economu et Donohue, 1991).

Les principaux inconvénients de cette démarche sont la difficulté d'évaluer les constantes d'équilibre de formation des nouvelles espèces chimiques et la nécessité de travailler avec des fractions molaires vraies, différentes des fractions molaires apparentes correspondantes aux espèces introduites au départ. Les constantes d'équilibres peuvent être déterminées à partir des données thermochimiques expérimentales (ΔG° , ΔH° , ΔS°) ou théoriques (calculs *ab-initio*) ou finalement régressées. Pour plus de détail, se référer aux travaux de Heidemann et Prausnitz (1976) et à l'article de synthèse de Müller et Gubbins (2001). Voir aussi le chapitre IV sur la modélisation du dioxyde d'azote.

3. Théorie de l'association de Wertheim

Wertheim (1984) a traité le problème d'association par une méthode de perturbation en utilisant un potentiel d'interaction. C'est cette méthode qui est utilisée pour modéliser les interactions associatives dans le modèle SAFT décrite après.

La théorie de Wertheim est basée sur l'expansion de clusters en fonction du nombre total d'espèces dans le fluide (monomères, dimères, ... oligomères) et de leur densité et de la densité de monomère. Le développement de Wertheim suit la théorie de perturbation de premier ordre (TPT1) et relie le changement de l'énergie résiduelle d'Helmholtz ' a ' due au phénomène d'association des monomères. Wertheim a d'abord présenté son développement pour des sphères dures avec un seul site attractif (1984a). Il a ensuite utilisé sa théorie pour des systèmes à plusieurs sites d'association par molécule (1984b, 1986a, 1986b). Chapman *et al.* (1986,1987) ont généralisé la théorie de Wertheim pour les mélanges binaires.

Jackson *et al.* (1988) ont utilisé la théorie de Wertheim pour étudier l'effet de l'association sur les propriétés d'équilibre liquide – vapeur pour des sphères dures avec un ou plusieurs sites d'association, montrant d'excellents résultats comparés avec ceux de la simulation moléculaire de Monte Carlo de sphères dures dans l'ensemble de Gibbs. Ils ont ainsi validés « théoriquement » leur modèle d'association, puisque les simulations moléculaires sont, aux incertitudes d'échantillonnage près, exactes pour le modèle de référence choisi. Le choix des sphères dures comme modèle de référence est le plus simple parce que son équation d'état et sa fonction de distribution radiale sont connues de façon exacte.

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

- Deux sites associés A et B (chacun de molécule différente i et j , Figure II-9a) empêchent un troisième site C d'une autre molécule k de s'associer dans l'un des deux sites occupés.
- Deux sites de la même molécule j ne peuvent pas se lier en même temps à un site d'une autre molécule i (Figure II-9b).

- La double association entre deux molécules i et j n'est pas permise pour des raisons d'encombrement. (Figure II-9c).
- La fraction des molécules associées en un site est indépendante des autres sites se trouvant sur la même molécule.
- Les angles de liaison n'étant pas spécifiés, les propriétés du fluide sont indépendantes de l'angle formé par les liaisons d'association entre site.

L'interprétation schématique de ces limitations est présentée dans la figure suivante :

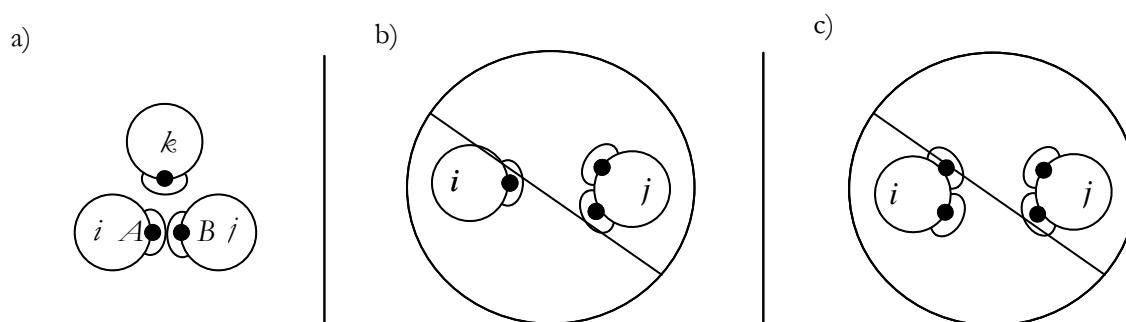


Figure II-9. Approximations dans la théorie de Wertheim ; a) deux sites ne peuvent pas s'associer sur un troisième site ; b) un site d'une molécule i ne peut pas s'associer simultanément sur deux sites d'une molécule ; c) la double association n'est pas permis. D'après Chapman *et al.* (1989).

4. L'équation d'état SAFT

Chapman *et al.* (1989-1990) ont présenté une équation d'état pour modéliser les fluides associatifs appelée SAFT (Statistical Association Fluid Theory), basée sur la théorie de Wertheim. La description mathématique de l'équation SAFT est présentée dans les publications de Chapman et al (1989-1990), et aussi Huang et Radosz (1990-1991) qui a appliqué l'équation pour les fluides réels purs et leurs mélanges.

Economou (2002) et Müller et Gubbins (2001) ont publié des synthèses des principales versions de l'équation SAFT qui portaient sur des modifications précises pour l'amélioration et l'extension de l'équation pour des fluides plus complexes en comparant avec des résultats de la simulation moléculaire. La réussite de l'équation SAFT réside dans son fondement théorique basé sur la thermodynamique statistique tout en permettant une interprétation physique du système. Elle nous renseigne sur la façon dont les interactions se produisent dans le fluide et comment elles contrôlent les propriétés macroscopiques à partir des paramètres moléculaires décrivant la structure de la molécule.

L'expression générale de l'équation SAFT décrit l'énergie résiduelle molaire d'Helmholtz comme une somme des contributions dues aux interactions entre segments ' a^{seg} ', la formation de chaînes entre les segments identiques ' $a^{chaîne}$ ', et la formation des forces d'association entre deux segments ou de chaînes ' a^{assoc} '.

$$a^{res} = a - a^{id} = a^{seg} + a^{chaîne} + a^{assoc} \quad [II-85]$$

Où a^{res} et a^{id} représentent l'énergie libre molaire résiduelle et idéale d'Helmholtz. La contribution de l'énergie libre molaire d'Helmholtz pour un fluide parfait pur s'écrit sous la forme :

$$\frac{a^{id}}{RT} = \ln \rho - 1 \quad [II-86]$$

Pour modéliser les molécules avec une équation SAFT on a besoin de définir des paramètres moléculaires qui soient capables de décrire les molécules au sein du fluide. On définit le paramètre m qui est le nombre de segments sphériques formant la molécule chaîne, σ est le diamètre des segments et ε leur énergie dispersive. L'ajout de l'association nécessite aussi l'introduction de deux paramètres pour tenir compte des phénomènes d'association qui sont le volume et l'énergie d'interaction κ^{assoc} et ε^{assoc} . Tous ces types d'interactions sont représentés dans la Figure II-10. Dans certains cas on peut rajouter des interactions multipolaires (Nguyen Huynh, 2008).

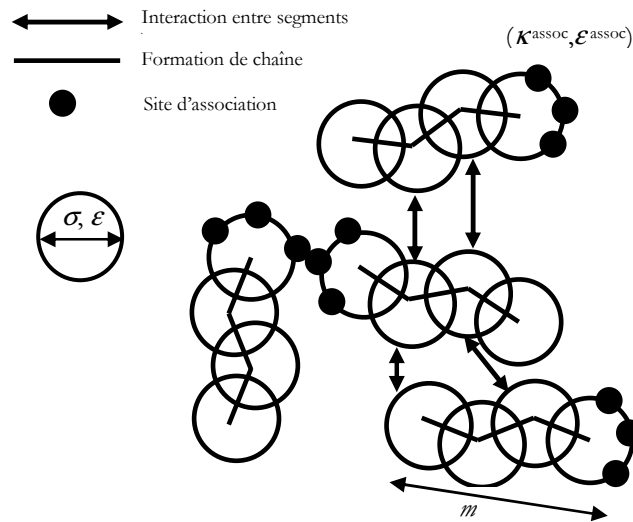


Figure II-10. Modélisation des interactions par le modèle SAFT

L'une des limitations des modèles SAFT réside dans le fait que les paramètres moléculaires sont difficiles à identifier dans le cas où on n'a pas assez de données expérimentales pour les régresser. Mais des travaux récents ont proposé une méthode de contribution de groupe qui permet d'estimer les paramètres moléculaires par le biais de règles de contributions de groupes (Tamouza *et al.*, 2004 ; Nguyen Huynh, 2008).

a. Terme de segment

a^{seg} est définie comme l'énergie libre molaire d'Helmholtz des segments sphériques non associés. Le segment peut correspondre à un groupement d'atomes, une fonction chimique, une unité de répétition, etc. Un seul de ces segments ne peut pas décrire la plupart des molécules qui ont en général des formes non sphériques ou présentent d'autres anisotropies à cause des interactions intramoléculaires. Chaque molécule i est composée de m_i segments. Par conséquent, la contribution totale a^{seg} est la somme des contributions individuelles des monomères de toutes les molécules de fraction molaire x_i . Pour un corps pur on a :

$$a^{seg} = m \cdot a^{monomere} \quad [\text{II-87}]$$

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

$$a^{monomere} = a^{ref} + a^{pert} \quad [\text{II-88}]$$

Le premier terme décrit les interactions répulsives au sein du fluide. Le second décrit les interactions attractives pour tenir compte des forces dispersives de London.

Chaque version de SAFT utilise des expressions différentes de $a^{monomere}$. Elle s'écrit dans la version originale de SAFT sous la somme d'un terme de référence défini par des sphères dures, et d'un terme de perturbation tenant compte des interactions dispersives résultant dans la partie attractive du potentiel. Dans la version de soft-SAFT, c'est une seule contribution de type Lennard Jones qui inclut déjà des parties répulsive et attractive.

Le choix du terme de référence est crucial. D'une part il doit être proche du fluide réel et d'autre part il doit être connu avec précision. La structure moléculaire des fluides de sphères dures étant la plus proche de celle des fluides denses liquides, ils constituent à priori l'un des systèmes de référence les plus adaptés (Weeks *et al.* 1971). C'est le fluide de référence utilisé dans la version originale de SAFT proposée par Chapman *et al.* (1989-1990) en utilisant l'équation des sphères dures de Carnahan et Starling (1969-1970), son expression est donnée dans le chapitre III dans la section forme mathématique de l'équation SAFT:

Quelques autres potentiels intermoléculaires ont été proposés afin de développer les performances de l'équation SAFT. Parmi les propositions les plus importantes on cite :

- ❖ Le potentiel à puits carrés (Square Well :SW) employé par plusieurs auteurs (Bensazak *et al.* 1993 ; Tavares *et al.* 1997). Utilisant le potentiel (SW), Gil-Villegas *et al.* (1997) ont développé une fonction de potentiel généralisée avec une partie attractive de portée variable. L'équation SAFT avec le potentiel intermoléculaire (SW) est appelée « SAFT-VR ».
- ❖ Le potentiel de Lennard-Jones (LJ) qui compte les interactions répulsives et attractives des monomères dans le même terme. Ce potentiel a été utilisé pour développer les versions « LJ-SAFT » (Müller et Gubbins, 1995), et « soft-SAFT » (Blas et Vega, 1997).

- ❖ Le potentiel de chaînes de sphères dures, qui considère les attractions chaînes (Sadowski, 1998), le modèle est connu sous le nom de Perturbed-Chain SAFT « PC-SAFT » (Gross et Sadowski, 2001).

Il est important de noter que le terme de segment est écrit pour un corps pur et que, pour le cas des mélanges avec différents nombres de segments, on crée un pseudo-composant avec les mêmes propriétés thermodynamiques que le mélange. Les règles de mélange de Van der Waals sont généralement employées en bonne concordance avec les données de simulations moléculaires de sphères de même taille (Rowlinson *et al.* 1982].

$$\sigma^3 = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3}{\left(\sum_i x_i m_i \right)^2} \quad [\text{II-89}]$$

$$\varepsilon \sigma^3 = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}{\left(\sum_i x_i m_i \right)^2} \quad [\text{II-90}]$$

$$m = \sum_i x_i m_i \quad [\text{II-91}]$$

Ces expressions nécessitent de connaître la fraction molaire x_i , la longueur de la chaîne m_i pour chaque constituant, les paramètres σ_{ij} , ε_{ij} calculés par des règles de combinaisons de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \eta_{ij} \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad [\text{II-92}]$$

$$\varepsilon_{ij} = \xi_{ij} \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad [\text{II-93}]$$

Où η_{ij} et ξ_{ij} corrigent les moyennes arithmétique et géométrique, respectivement entre les constituants i et j . Plusieurs informations sur l'avantage et les désavantages de diverses règles de mélange peuvent être consultés dans les travaux de Diaz Pena *et al.* (1982).

b. Terme de chaîne

Le développement de l'expression analytique du terme de chaîne est basé sur une extension de la théorie d'association de Wertheim (1984a ; 1984b ; 1984c ; 1986b) pour décrire l'association de particules sphériques (les monomères). Il y réussit en prenant pour le terme d'association une intensité d'association à l'infini censée représenter la liaison covalente entre deux segments (Chapman *et al.* 1988 ; 1990).

Pour des molécules contenant m segments, le nombre de liaisons rigides est de $(m-1)$ (Figure II-11). Cela se traduit correctement par l'introduction d'un facteur $(m-1)$ dans le terme de chaîne. L'équation résultante est de la forme suivante :

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln y^{seg}(l) \quad [II-94]$$

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

$$y^{seg}(l) = g^{seg}(l) \cdot \exp\left(\frac{\phi^{seg}(l)}{k_B T}\right) \quad [II-95]$$

Où $\phi^{seg}(l)$ est le potentiel d'interaction de paire utilisé et $g^{seg}(l)$ est la fonction de distribution radiale des segments évaluée au contact des sphères. Pour un certain nombre de potentiel d'interaction, cette expression est simplifiée. Ainsi, pour un fluide de sphères de Lennard Jones tangentes de rayon σ , ou bien de sphères dures tangentes de diamètre d :

$$\begin{aligned} y^{LJ}(\sigma) &= g^{LJ}(\sigma) \\ y^{hs}(d) &= g^{hs}(d) \end{aligned} \quad [II-96]$$

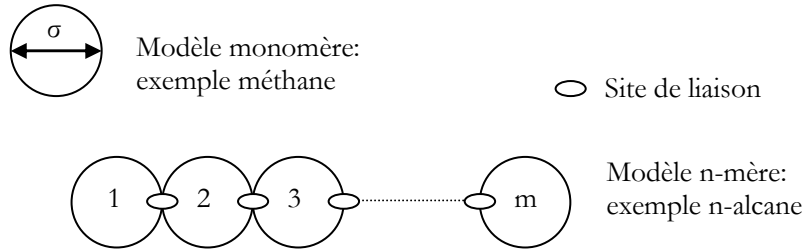


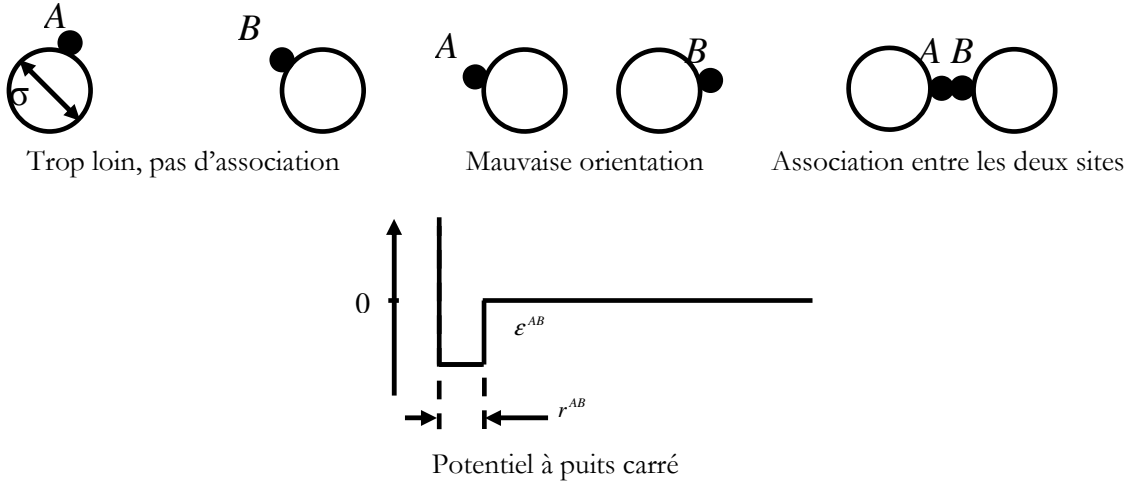
Figure II-11. Modèles de sphères dures (monomères) et de molécules chaines (n-mères) avec des sites de liaison. Le modèle de chaîne peut dont représenter des molécules non sphériques (Chapman *et al.* 1989)

c. Terme d'association

L'établissement d'une liaison hydrogène entre deux molécules est l'un des exemples les plus frappants d'interactions associatives. Ce type de phénomène peut changer considérablement le comportement d'un fluide ; l'eau en est un exemple ; et est à la base de la théorie de Wertheim. Une molécule peut avoir un ou plusieurs sites associatifs. Un site associatif est caractérisé par un potentiel placé proche du périmètre de la molécule. Les interactions associatives dépendent de la distance et de l'orientation des molécules (Figure I-12).

i. Modèle d'association de sphères dures

La Figure II-12 décrit un exemple simple de segments sphériques munis de sites d'association A et B. Les deux sphères ne peuvent former de liaisons dimères AB, que si la distance et l'orientation des sites sont favorables. Le degré de dimérisation dépend de l'intensité de l'interaction et de sa portée. Chapman a quantifié l'association via un potentiel à puits carré caractérisé par deux paramètres : l'énergie d'association \mathcal{E}^{AB} , (profondeur du puits), ainsi que κ^{AB} caractérisant le volume d'association (lié à la largeur du puits r^{AB}) (Chapman *et al.* 1990). Les mêmes approximations que Wertheim dans le paragraphe ci-dessus sont faites.


 Figure II-12. Modèle de sphères dures avec un site d'association (Chapman *et al.* 1990)

La contribution associative pour l'énergie libre molaire d'Helmholtz est exprimée en somme de contributions de tous les sites associatifs d'un constituant i :

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_i x_i \left[\sum_{\alpha} \left(\ln X_i^{\alpha} - \frac{X_i^{\alpha}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad [\text{II-97}]$$

Où M_i est le nombre d'association de constituant i , X_i^{α} est la fraction molaire de constituant i non associé au site α qui peut être obtenue par la relation suivante issue du bilan de matière :

$$X_i^{\alpha} = \frac{1}{1 + N_{avg} \rho \sum_j x_j \sum_{\beta} X_j^{\beta} \Delta^{\alpha, \beta_j}} \quad [\text{II-98}]$$

Le terme Δ^{α, β_j} est relié à l'intensité d'association entre deux sites α et β des molécules respectives i et j . L'expression proposée par Chapman *et al.* (1990) est la suivante :

$$\Delta^{\alpha, \beta_j} = d_{ij} g_{ij}^{seg}(d) \cdot \kappa_{ij}^{\alpha\beta} \cdot \left[\exp\left(\frac{\epsilon_{ij}^{\alpha\beta}}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad [\text{II-99}]$$

La fonction de distribution radiale $g^{seg}(d)$ est celle du fluide de référence et dépend de la densité. Une expression plus complète est explicitée dans l'article de synthèse de Müller et Gubbins (2001). Ainsi, une liaison est caractérisée par deux paramètres :

- $\kappa_{ij}^{\alpha\beta}$ qui représente l'énergie d'association entre le site α et le site β .
- $\epsilon_{ij}^{\alpha\beta}$ qui est lié à la portée et l'orientation des forces d'association entre les deux sites.

ii. Corps purs

L'expression générale de l'énergie libre molaire d'Helmholtz pour le terme associatif donnée par la relation II-97 peut être simplifiée pour les corps purs et s'écrit alors sous la forme (Chapman *et al.* 1989):

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_{\alpha} \left[\ln X^{\alpha} - \frac{X^{\alpha}}{2} \right] + \frac{M}{2} \quad [\text{II-100}]$$

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

Le facteur de compressibilité est obtenu en dérivant l'énergie libre molaire de Helmholtz par rapport à la densité sous la forme :

$$Z^{assoc} = \rho \cdot \sum_{\alpha} \left[\frac{1}{X^{\alpha}} - \frac{1}{2} \right] \cdot \frac{\partial X^{\alpha}}{\partial \rho} \quad [\text{II-101}]$$

Où ρ représente la densité molaire.

La fraction molaire X^{α} , est donnée par le système d'équation implicite [Chapman *et al.* 1989]:

$$X^{\alpha} = \frac{1}{1 + N_{avg} \rho \sum_{\beta} X^{\beta} \Delta^{\alpha\beta}} \quad [\text{II-102}]$$

La sommation se fait sur tous les sites β d'une molécule telle que la force d'association $\Delta^{\alpha\beta}$ de la liaison ne soit pas nulle. Les fractions des autres sites s'expriment de manière équivalente :

$$\begin{cases} X^{\alpha} = \left(1 + \rho \sum_N X^N \Delta^{\alpha N} \right)^{-1} \\ X^{\beta} = \left(1 + \rho \sum_N X^N \Delta^{\beta N} \right)^{-1} \\ \dots \end{cases} \quad [\text{II-103}]$$

Dans certains cas particuliers, le système d'équations ci-dessus peut être résolu de manière analytique, et on obtient les équations telles que présentées dans la Table II-3 :

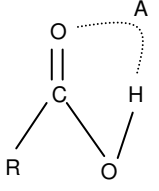
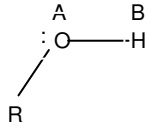
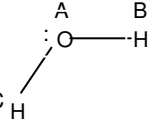
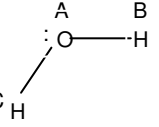
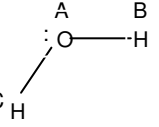
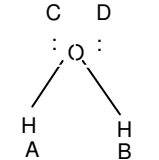
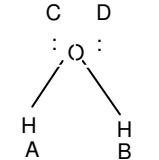
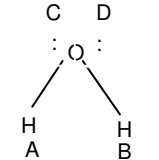
Nombre de sites	Approximation sur Δ	Fractions molaires des molécules non associées	Exemple
1A	$\Delta^{AA} \neq 0$	$X^A = \frac{-1 + (1 + 4N_{av}\rho\Delta)^{1/2}}{2N_{av}\rho\Delta}$	
2A	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = \Delta^{AB} \neq 0$	$X^A = X^B = \frac{-1 + (1 + 8N_{av}\rho\Delta)^{1/2}}{4N_{av}\rho\Delta}$	
2B	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0$ et $\Delta^{AB} \neq 0$	$X^A = X^B = \frac{-1 + (1 + 4N_{av}\rho\Delta)^{1/2}}{2N_{av}\rho\Delta}$	
3A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} \neq 0$	$X^A = X^B = \frac{-1 + (1 + 12N_{av}\rho\Delta)^{1/2}}{6N_{av}\rho\Delta}$	
3B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = 0$ et $\Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0$	$X^A = X^B = \frac{-(1 - N_{av}\rho\Delta) + ((1 + N_{av}\rho\Delta)^2 + 4N_{av}\rho\Delta)^{1/2}}{4N_{av}\rho\Delta}$ $X^C = 2X^A - 1$	
4A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC}$ $= \Delta^{AD} = \Delta^{BD} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = X^D = \frac{-1 + (1 + 16N_{av}\rho\Delta)^{1/2}}{8N_{av}\rho\Delta}$	
4B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AD} = \Delta^{BD} = \Delta^{CD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = \frac{-(1 - 2N_{av}\rho\Delta) + ((1 + 2N_{av}\rho\Delta)^2 + 4N_{av}\rho\Delta)^{1/2}}{6N_{av}\rho\Delta}$ $X^D = 3X^A - 2$	
4C	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BC} = \Delta^{BD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = X^D = \frac{-1 + (1 + 8N_{av}\rho\Delta)^{1/2}}{4N_{av}\rho\Delta}$	

Table II-3. Expressions analytiques des fractions non associées pour les corps purs

La relative complexité de la table II-3 est caractéristique de la démarche habituelle employée pour calculer les fractions non liées dans des mélanges de fluides associatifs présentant des types de sites différents : chaque cas spécifique de la table II-3 (et les autres !) est codé indépendamment. Pourtant il existe une méthode générale qui est explicitée dans le paragraphe suivant.

iii. Les mélanges associatifs

L'objectif de ce paragraphe est de présenter une méthode numérique robuste proposée par Pikatan *et al.* (2004) pour calculer les fractions molaires non liées X^{α_i} des molécules associatives et leurs dérivées, quelle que soit la nature et le nombre de sites d'association dans chaque constituant.

Comme cité auparavant l'énergie libre molaire d'Helmholtz due à l'association s'écrit sous la forme :

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_i x_i \sum_{\alpha_j} \left[\ln X^{\alpha_j} - \frac{X^{\alpha_j}}{2} \right] + \frac{M_i}{2} \quad [\text{II-104}]$$

où x_i est la fraction molaire de constituant i , X^{α_i} est la fraction de constituant i non associée dans les sites α . M_i est le nombre de sites associatifs de chaque constituant i . Avec

$$X^{\alpha_i} = \frac{1}{1 + N_{avg} \sum_j \sum_{\beta_j} \rho_j X^{\beta_j} \Delta^{\alpha, \beta_j}} \quad [\text{II-105}]$$

Qui est une autre façon d'écrire l'équation II-98 avec la densité molaire de l'espèce j dépendant de la densité du mélange et de la fraction molaire : $\rho_j = x_j \cdot \rho$.

Pikatan *et al.* (2004) tiennent compte explicitement du nombre de sites associatifs M_i de chaque constituant en identifiant chaque type de site dans chaque constituant par le paramètre S_i^{α} qui représente le nombre de site de type α dans le constituant i .

Par exemple pour la molécule d'eau (Figure II-13) on a deux sites de type 1 (Δ) et deux sites de type 2 (\diamond), ce qui nous permet d'écrire que les paramètres S_i^{α} prennent les valeurs $S_1^1 = S_1^2 = 2$.

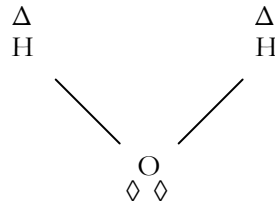


Figure II-13. Représentation des types de sites d'association dans une molécule d'eau.

Pikatan *et al.* (2004) réécrivent l'expression générale de l'énergie libre molaire d'Helmholtz pour tenir compte des S_i^{α} sous la forme suivante :

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{\beta=1}^s S_i^\alpha \left[\ln(X_i^\alpha) - \frac{X_i^\alpha}{2} + \frac{1}{2} \right] \quad [\text{II-106}]$$

où x_i est la fraction molaire de constituant i .

X_i^α est calculée par un bilan de matière généralisé sous la forme suivante :

$$x_i \rho (1 - X_i^\alpha) = (x_i \rho X_i^\alpha) \cdot \sum_{j=1}^n \sum_{\beta=1, \beta \neq \alpha}^s S_j^\beta (x_j \rho X_j^\beta) \Delta_{ji}^{\beta\alpha} \quad [\text{II-107}]$$

Signification des termes de l'équation :

$x_i \rho (1 - X_i^\alpha)$: Nombre de molécules de type i associées aux sites de type α

$(x_i \rho X_i^\alpha)$: Nombre de molécules de type i non associées aux sites de type α

$\sum_{j=1}^n \sum_{\beta=1, \beta \neq \alpha}^s S_j^\beta (x_j \rho X_j^\beta) \Delta_{ji}^{\beta\alpha}$: Probabilité d'association entre les sites de type α de molécules i et les sites β de la molécule j .

où ρ est la densité molaire, $\Delta_{ji}^{\beta\alpha}$ est l'intensité d'association entre les sites de type α de molécules i et les sites β de la molécule j exprimée suivant l'équation analogue à l'équation II-99 :

$$\Delta_{ij}^{\alpha\beta} = d_{ij}^3 g_{ij}^{seg}(d_{ij}) \cdot \kappa_{ij}^{\alpha\beta} \cdot \left[\exp\left(\frac{\epsilon_{ij}^{\alpha\beta}}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad [\text{II-108}]$$

Le terme $\epsilon_{ij}^{\alpha\beta}$ dans cette équation mesure la force d'association entre les sites de type α de molécules i et les sites β de la molécule j . Il est clair que dans le cas où i est égal à j nous serons dans le cas de l'auto-association, si non ça sera le cas de l'association croisée. Aussi assiste-t-on à des paires symétriques c.-à-d. :

$$\epsilon_{ij}^{\alpha\beta} = \epsilon_{ji}^{\beta\alpha} \quad [\text{II-109}]$$

D'après le bilan de matière établi ci-dessus, l'expression des fractions non associées s'écrit sous la forme suivante :

$$X_i^\alpha = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{\beta=1, \beta \neq \alpha}^s S_j^\beta X_j^\beta \Delta_{ij}^{\beta\alpha}} \quad i = 1, \dots, n; \quad \alpha = 1, \dots, s \quad [\text{II-110}]$$

Cette expression est similaire à celle qui existe dans la littérature (Chapman *et al.* 1989) sauf que dans ce cas le nombre de type de sites par molécule est explicitement introduit.

Ces expressions permettent de mettre en place une résolution numérique générique incluant toutes les possibilités d'auto-association, d'association croisée et aussi d'absence de l'association.

Si on a s type de sites d'association et n constituants dans le mélange, il y aura donc $(s \times n)$ cas d'association et qui devront être résolus itérativement pour avoir $(s \times n)$ valeurs de X_i^α . Notons par exemple que s'il n'existe pas un site d'association α dans une molécule i , on écrit alors : $S_i^\alpha = 0$, $\Delta_{ij}^{\alpha\beta} = 0$, et l'équation ci-dessus donnera donc la valeur : $X_i^\alpha = 1$ et qui, d'après l'équation II-105 n'a pas d'incidence sur l'énergie libre molaire d'Helmholtz d'association. Pour la résolution des fractions non associées X_i^α on peut utiliser une méthode itérative de substitution successive de point fixe qui commence par une initialisation comprise entre 0 et 1, en générale égale à 0.5.

Pour le calcul de toute propriété thermodynamique on doit utiliser les relations fondamentales de dérivation de l'énergie libre molaire d'Helmholtz par rapport à des variables thermodynamiques telles que la température, la densité, la pression, ...etc. Cela implique la dérivation des fractions molaires des molécules non associées puisqu'elles aussi dépendent des variables thermodynamiques. On peut dériver la fraction des molécules non liées par rapport à une variable ξ :

$$\frac{\partial X_i^\alpha}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{1}{1 + \rho \sum_j^n x_j \sum_{\beta=1, \beta \neq \alpha}^s S_j^\beta X_j^\beta \Delta_{ij}^{\alpha\beta}} \right) \quad \text{[II-111]}$$

Ce qui donne :

$$\frac{\partial X_i^\alpha}{\partial \xi} = -(X_i^\alpha)^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\rho \sum_j^n x_j \sum_{\beta=1, \beta \neq \alpha}^s S_j^\beta X_j^\beta \Delta_{ij}^{\alpha\beta} \right) \quad i = 1, \dots, n; \quad \alpha = 1, \dots, s \quad \text{[II-112]}$$

La variable ξ peut être la densité, la température, le nombre de moles. L'expression de la dérivation de X_i^α nous ramène à une expression générale de résolution d'un système d'équations écrit sous la forme suivante :

$$[\Lambda_{pq}] \cdot \left[\frac{\partial}{\partial \xi} [X_i^\alpha] \right] = [\Psi_p^\xi] \quad \text{[II-113]}$$

Où les coordonnées de la matrice Λ_{pq} sont les suivants :

$$p = n(j-1) + i \quad i = 1, \dots, n \quad j = 1, \dots, s \quad \text{[II-114]}$$

$$q = n(l-1) + k \quad k = 1, \dots, n \quad l = 1, \dots, s \quad \text{[II-115]}$$

L'ordre de la matrice Λ_{pq} est $(s \times n) \times (s \times n)$, ses éléments s'écrivent sous la forme suivante :

$$\Lambda_{pq} = \begin{cases} \delta_{ki} & l = j \\ \rho x_k S_k^l \Delta_{ki}^{lj} (X_i^j)^2 & l \neq j \end{cases} \quad \text{[II-116]}$$

Les éléments de la matrice ψ_p^ξ pour les dérivées de X par rapport à la densité, à la température ainsi que par rapport aux fractions molaires s'écrivent sous la forme suivante :

$$\psi_p^\rho = -(X_i^j)^2 \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{X_i^j} - 1 \right) + \rho \sum_{k=1}^n x_k \sum_{l=1, l \neq j}^s S_k^l X_k^l \frac{\partial \Delta_{ki}^j}{\partial \rho} \right] \quad \text{[II-117]}$$

$$\psi_p^T = -(X_i^j)^2 \rho \sum_{k=1}^n x_k \sum_{l=1, l \neq j}^s S_k^l X_k^l \frac{\partial \Delta_{ki}^j}{\partial T} \quad \text{[II-118]}$$

$$\psi_p^{x_m} = -(X_i^j)^2 \rho \sum_{l=1, l \neq j}^n \left(S_m^l X_m^l \Delta_{mi}^j \sum_{k=1}^s x_k S_k^l X_k^l \frac{\partial \Delta_{ki}^j}{\partial x_m} \right) \quad \text{[II-119]}$$

Les expressions des dérivées secondes selon T , ρ et x , ainsi que la méthode numérique utilisée pour la résolution du système d'équation II-112 sont détaillées dans l'article de Pitakan et *al.* (2004). Cependant les étapes principales de la résolution numérique de la méthode sont :

Etape1 : Résoudre l'équation [II-109] qui nous donne les fractions X_i^α par la méthode de point fixe

Etape2 : Calculer les éléments de la matrice Λ_{pq} et de son inverse

Etape3 : Calculer les éléments de la matrice ψ_p^ξ

Etape4 : Calculer le produit $\psi_p^\xi \cdot (\Lambda_{pq})^{-1}$ pour avoir les valeurs de $\frac{\partial X_i^\alpha}{\partial \xi}$

Le détail de la méthode est donné en annexe AII.

Pour illustrer brièvement la description de molécules associatives par cette méthode, prenons le mélange Eau + HF. La Figure II-14 détaille les deux molécules et leurs sites d'association :

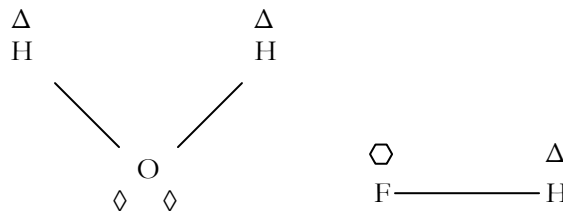


Figure II-14. Modèle des sites d'association pour le système eau – acide fluorhydrique

On note l'eau par 1 en indice et l'acide fluorhydrique par 2 en indice. Chaque hydrogène a un site d'association (type 1 en exposant, triangle). L'oxygène a deux sites d'association ; les paires d'électrons ; (type 2 en exposant, losange). Le fluor a un site d'association (type 3 en exposant, hexagone).

Comme on peut le constater sur la molécule d'eau (1), il y a deux sites de type 1 et deux de type 2 : $S_1^1 = S_1^2 = 2$. Sur HF, il y a un site de type 1 et un site de type 3 : $S_2^1 = S_2^3 = 1$. Du fait de l'absence de l'oxygène dans le HF et de F dans l'eau, on a également : $S_1^3 = S_2^2 = 0$.

L'interaction dans le cas des sites absents est égale à zéro ($\epsilon_{11}^{13} = \epsilon_{22}^{12} = 0$). Les autres sont non nulles. La matrice Λ_{pq} est une matrice d'ordre [$s = 2 \times n = 3$ soit 6] x 6 tandis que ψ_p^{ϵ} est d'ordre 6 x 1. La procédure de résolution implique $X_1^3 = X_2^2 = 1$ et une valeur nulle pour leurs dérivées. Toutes les autres interactions (auto et cross-association) sont résolues par la procédure de résolution de système d'équations présentée ci-dessus.

5. Les versions de l'équation SAFT

D'une manière générale, les modèles SAFT considèrent la molécule comme constituée d'un ou de plusieurs segments sphériques (formation de la chaîne). Chaque segment est caractérisé par son diamètre σ et une énergie d'interaction ϵ ; et chaque molécule est caractérisée par son nombre de segments m (pour les molécules non sphériques). Rappelons que les équations SAFT s'écrivent de la manière notée ci-dessous

$$a^{res} = a - a^{id} = a^{seg} + a^{chaîne} + a^{assoc} \quad [\text{II-120}]$$

La différence entre les versions SAFT réside dans le choix du fluide de référence et de la fonction de distribution radiale correspondante. Nous allons donner un aperçu de 4 des versions les plus populaires de l'équation SAFT.

a. SAFT original

Dans l'équation SAFT original, le terme de segment référence est modélisé par des interactions entre sphères dures, dont le potentiel a été schématisé dans la figure II-7a. La contribution des segments est alors caractérisée par :

$$a^{monomère} = a^{ref} + a^{perturbation} = a^{bs}(d) + a^{disp} \quad [\text{II-121}]$$

On suppose ainsi que les segments sont modélisés par des sphères interagissant selon une contribution répulsive décrite par un potentiel de sphères dures + une contribution attractive (dispersive) attribuée à un terme de perturbation. C'est ce qu'on avait supposé pour dériver l'équation de van der Waals avec la théorie de la perturbation.

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

$$\frac{d}{\sigma} = \frac{1 + 0,2977 \cdot T_R}{1 + 0,33163 \cdot T_R + 0,0010477 \cdot T_R^2} \quad [\text{II-122}]$$

Avec : ($T_R = k_B T / \varepsilon$) appelée la température réduite, m est le nombre de segments dans l'équation SAFT. A l'origine, le coefficient numérique de T_R^2 dans cette expression était une fonction de m qui a été simplifiée en prenant $m = 1$.

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

$$\frac{a^{hs}}{RT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad [\text{II-123}]$$

Avec η la compacité, ou densité réduite, qui est calculée de la manière suivante :

$$\eta = \frac{\pi N_{avog}}{6} \rho d^3 \sum_i [x_i m_i] \quad [\text{II-124}]$$

x_i est la fraction molaire de la molécule i .

m_i est le paramètre de chaîne de la molécule i .

ρ est la densité moléculaire.

N_{avog} est le nombre d'Avogadro.

Le terme de dispersion est déterminé par des corrélations utilisant des données de simulation moléculaire de fluide de Lennard-Jones (équation II-123, II-124). L'expression utilisée est celle de Cotterman *et al.* (1986) :

$$a^{disp} = \left(\frac{a_1^{disp}}{T_R} + \frac{a_2^{disp}}{T_R^2} \right) \quad [\text{II-125}]$$

$$a_1^{disp} = \rho_R \left[-8,5959 - 2(4,5424 \rho_R) - 3(2,21268 \rho_R^2) + 4(10,285 \rho_R^3) \right] \quad [\text{II-126}]$$

$$a_2^{disp} = \rho_R \left[-1,9075 - 2(9,9724 \rho_R) - 3(22,216 \rho_R^2) + 4(15,904 \rho_R^3) \right] \quad [\text{II-127}]$$

ρ_R est la densité réduite de fluide $\rho_R = \frac{6}{\eta \pi \sqrt{2}}$

Pour le calcul du terme de chaîne (équation II-94), on suppose que la fonction de distribution radiale des segments, évaluée au contact des sphères dures, équivaut à la valeur de la fonction de distribution radiale de sphères dures, évaluée à leur contact (Chapman *et al.* 1990). L'expression utilisée pour la fonction de distribution radiale des sphères dures (fluide de référence), est celle proposée par Carnahan et Starling (1969).

$$g^{seg}(d) = g^{hs}(d) = \frac{2-\eta}{2(1-\eta)^3} \quad [\text{II-128}]$$

Pour les mélanges de sphères dures, il existe plusieurs expressions se substituant à l'équation II-128 dont celle de Boublík (1970) :

$$g_{ij}^{hs}(\sigma_{ij}, \zeta_3) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + 3 \frac{d_{ij} \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + 2 \frac{(d_{ij} \zeta_2)^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad [\text{II-129}]$$

Avec :

$$d_{ij} = \frac{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}} \quad [\text{II-130}]$$

$$\zeta_l = \frac{\pi}{6} N_{av} \rho \sum_{i=1}^n x_i m_i d_{ii}^l \quad [\text{II-131}]$$

b. PC-SAFT

L'originalité de cette équation d'état réside dans le choix du fluide de référence qui est une chaîne de sphères dures.

$$a^{monomère} = a^{ref} + a^{perturbation} = a^{bc} + a^{dispersion} \quad [\text{II-132}]$$

avec $a^{bc} = a^{hs} + a^{chaîne} \quad [\text{II-133}]$

Cela ne change pas la forme globale de l'équation SAFT mais juste le terme de référence. Le potentiel d'interaction utilisé pour l'équation PC-SAFT est décrit dans la figure suivante :

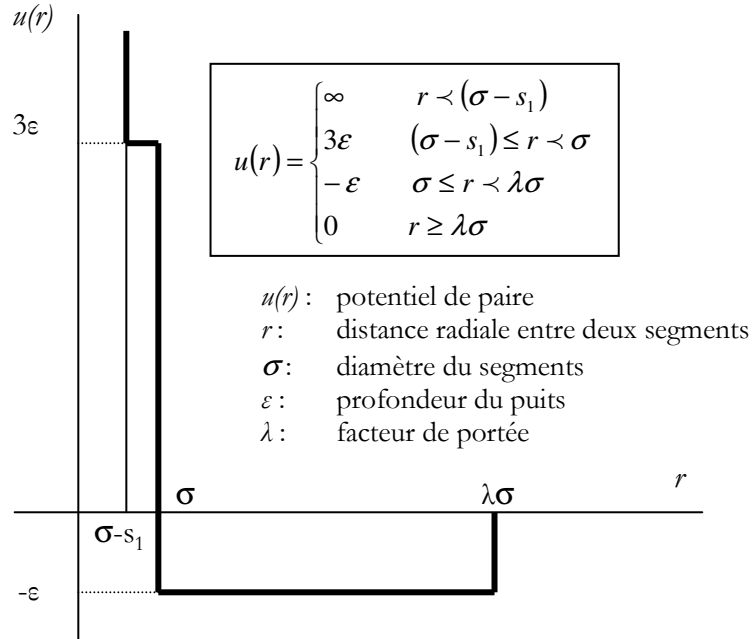


Figure II-15. Potentiel proposé par Chen et Kreglewski (1977), ils suggèrent un ratio $s_1/\sigma = 0,12$ (Gross et Sadowski, 2000)

Gross et Sadowski (2000) ont proposé dans un premier temps, un terme de dispersion pour un fluide de référence constitué de chaînes de segments interagissant selon un potentiel à puits carré. Pour ce faire, ils ont introduit une dépendance en m (le nombre de segments par molécule) dans la fonction de distribution radiale du fluide de référence utilisée pour le calcul des deux premiers termes de perturbation, en utilisant une approximation proposée par Chiew. Nous détaillons donc ici le terme de référence a^{bc} 'hard chains' :

$$a^{bc} = a^{bs} - \sum_{i=1}^n x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{bs}(\sigma_{ii}) \quad [\text{II-134}]$$

Le terme des sphères dures est celui utilisé par Huang et Radosz (1991), dérivé par Boublik (1970) et de Mansoori et *al.* (1971) pour les mélanges :

$$a^{bs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad [\text{II-135}]$$

Les ζ_i sont déterminés par l'équation (II-130), et g^{bs} est l'équation de distribution radiale des sphères dures donnée par la relation (II-128)

L'expression permettant de calculer le diamètre de sphères dures correspondant à l'équation PC-SAFT est empruntée à Chen et Kreglewski (1977) qui se sont eux-mêmes inspirés des travaux de Barker et Henderson (1967).

$$\frac{d}{\sigma} = \left[1 - 0,12 \exp\left(-\frac{3\epsilon}{kT}\right) \right] \quad [\text{II-136}]$$

Le terme de dispersion dans l'équation PC-SAFT est écrit sous la forme d'une somme de deux termes :

$$a^{disp} = a_1 + a_2 \quad [\text{II-137}]$$

Où a_1 et a_2 sont les deux premiers termes de perturbation et ils sont exprimés de la façon suivante :

$$a_1 = -2\pi\rho m \cdot I_1(\eta, \bar{m}) \cdot \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} \quad [\text{II-138}]$$

$$a_2 = -\pi\rho m \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial P^{bc}} \right) \cdot I_2(\eta, \bar{m}) \cdot \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad [\text{II-139}]$$

Le terme $\left(\frac{\partial \rho}{\partial P^{bc}} \right)$ est la compressibilité isotherme définie par l'équation :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P^{bc}} \right) = \left(1 + \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{((1-\eta)(2-\eta))^2} \right) \quad [\text{II-140}]$$

$$\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \frac{\epsilon_{ij}}{k_B T} \sigma_{ij}^3 \quad [\text{II-141}]$$

$$m^2 \varepsilon^2 \sigma^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad [\text{II-142}]$$

Les intégrales I_1 et I_2 sont déterminées par :

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \quad [\text{II-143}]$$

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \quad [\text{II-144}]$$

Les valeurs de a_i et b_i dépendent de la longueur de la chaîne :

$$a_i(m) = a_{0,i} + \frac{m_x - 1}{m_x} a_{1,i} + \frac{m_x - 1}{m_x} \frac{m_x - 2}{m_x} a_{2,i} \quad [\text{II-145}]$$

$$b_i(m) = b_{0,i} + \frac{m_x - 1}{m_x} b_{1,i} + \frac{m_x - 1}{m_x} \frac{m_x - 2}{m_x} b_{2,i} \quad [\text{II-146}]$$

Les constantes $a_{0,i}$, $a_{1,i}$, $a_{2,i}$, $b_{0,i}$, $b_{1,i}$ et $b_{2,i}$ sont données dans les travaux de Gross *et al.* (2000).

c. SAFT-VR

Dans le modèle SAFT-VR (Variable Range), les interactions entre segments sont modélisées via un potentiel à puits-carré (figure II-7b), dont la largeur est variable. Cette équation comprend donc un paramètre supplémentaire λ , caractérisant la portée des interactions attractives entre segments (Gil-Villegas *et al.* 1997).

Le terme de dispersion a été développé spécifiquement pour l'équation SAFT-VR. L'expression globale du terme de segment est développée au second ordre, suivant la théorie de perturbation de Barker et Henderson. L'énergie libre molaire d'Helmholtz est écrite sous la forme suivante :

$$a^{disp} = \beta a_1 + \beta^2 a_2 \quad [\text{II-147}]$$

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

a_1 est le terme d'attraction moyenne (premier terme de perturbation), que l'on rencontre dans les autres équations. Il correspond à la moyenne de l'énergie du potentiel monomère – monomère, calculée pour une structure de type de sphères dures (Gil-Villegas *et al.* 1997).

a_2 est un terme de fluctuation issu du développement au second ordre de perturbation. Il décrit les fluctuations de l'énergie attractive, due à l'action du puits attractif, sous l'effet de la compression du fluide. Gil Villegas *et al.* (1997) ont proposé des expressions analytiques pour a_1 et a_2 , pour des fluides à puits carré ; dont le facteur de portée λ est compris entre 1,1 et 1,8.

$$\begin{aligned}
 a_1 &= a_1^{vdw} g^{bs}(1; \eta_{eff}) \\
 a_2 &= \frac{1}{2} \varepsilon K^{bs} \eta \frac{\partial a_1^{sw}}{\partial \eta}
 \end{aligned}
 \tag{II-148}$$

Où ε et λ sont respectivement, l'énergie et le paramètre de portée du puits attractif. Les auteurs ont introduit une densité réduite efficace η_{eff} permettant de calculer a_1 en fonction de la valeur de contact g^{bs} , soit $g^{bs}(1; \eta_{eff})$.

$$\begin{aligned}
 a_1^{vdw} &= -4\eta\varepsilon(\lambda^3 - 1) \\
 g^{bs}(1; \eta_{eff}) &= \frac{1 - \eta_{eff}/2}{(1 - \eta_{eff})^3} \\
 \eta_{eff} &= c_1(\lambda)\eta + c_2(\lambda)\eta^2 + c_3(\lambda)\eta^3
 \end{aligned}
 \tag{II-149}$$

Les coefficients c_n , sont écrits sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2,25855 & 1,50349 & 0,249434 \\ -0,66927 & 1,40049 & -0,827739 \\ 10,1576 & -15,0427 & 55,30827 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \end{pmatrix}
 \tag{II-150}$$

Le terme K^{bs} dans l'expression de a_2 représente la compressibilité du fluide de sphères dures. Son expression est ici empruntée à Percus et Yevick (1957).

$$K^{bs} = \frac{(1 - \eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2}
 \tag{II-151}$$

d. soft-SAFT

L'équation d'état soft-SAFT est une variante de l'équation originale de SAFT qui est basée sur le potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones comme référence. La première version d'une équation basée sur une référence de Lennard Jones, SAFT-LJ a été établie par Müller et Gubbins (1995) et Kraska et Gubbins (1996). Une autre dérivation, nommée, Soft-SAFT a été ensuite proposée par Blas et Vega (1997) puis appliquée avec succès pour plusieurs types de mélanges. Le potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones (LJ) ne fait pas que remplacer le terme de référence trouvé dans les autres équations (a^{hs} ou a^{bs}) ; il intervient pour décrire les interactions entre les molécules dans plusieurs des termes de l'équation SAFT.

L'équation de Lennard Jones dépendante de la température et de la densité a été proposée par Johnson *et al.* (1993), s'inspirant de l'équation de Benedict-Webb-Rubin. Son expression en termes de pression et de potentiel chimique est donnée en annexe AI.2

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

$$a^{monomere} = \varepsilon \left(\sum_{p=1}^8 \frac{a_p}{p} (\rho_c^{Tf})^p + \sum_{p=1}^6 b_p G_p \right) \quad \text{[II-152]}$$

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

Le terme de chaîne a^{chain} prend en compte l'énergie de formation de la chaîne à partir des segments de Lennard-Jones. Ce terme est semblable à celui de l'équation originale et s'écrit sous la forme

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln g^{LJ}(\sigma) \quad \text{[II-153]}$$

Mais comme on peut le constater, la version soft-SAFT utilise la fonction de distribution radiale g^{LJ} d'un fluide de Lennard-Jones de sphères non associées. Régressée à partir des travaux de Johnson *et al.* (1993) elle dépend de la température et de la densité comme l'indique son expression :

$$g^{LJ}(\sigma) = 1 + \sum_{p=1}^5 \sum_{q=1}^5 a_{pq}(\rho_c) \Gamma^{1-q} \quad \text{[II-154]}$$

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

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

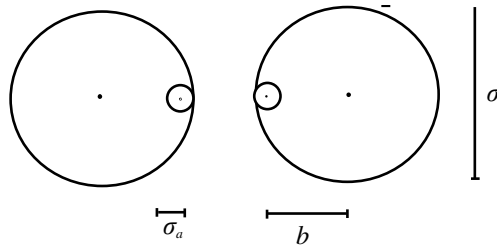


Figure II-16. Placement des sites associatifs dans l'équation soft-SAFT (Müller et Gubbins, 1995)

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

$$\Delta^{\alpha,\beta_j} = 4\pi \left[\exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}^{\alpha\beta}}{k_B T} \right) - 1 \right] \mathbf{K}^{\alpha,\beta_j} \Gamma^{ij} \quad \text{[II-155]}$$

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

$$I^{ij} = \frac{1}{24b^2\sigma^3} \int_{2b-\sigma}^{2b+\sigma} g_{ref}^{IJ}(r) (\sigma_a + 2b - r)^2 (2\sigma_a - 2b + r) r dr \quad [II-156]$$

Cette intégrale peut être évaluée numériquement en utilisant des valeurs précises de g_{ref} obtenues par simulation moléculaire. Les résultats peuvent être convertis en une expression analytique fonction de la température et de la densité (Müller et Gubbins, 1995). Les positions des sites sont définies par les relations suivantes pour définir les positions géométriques : $b = 0,4\sigma$, $\sigma_a = 0,4\sigma$. Cette géométrie est précédemment testée dans les travaux de (Johnson et Gubbins, 1992 ; Walsh et Gubbins, 1993 ; Müller et Gubbins, 1995) et donne de très bons résultats.

6. Extension de l'équation SAFT aux systèmes polaires

La description de systèmes polaires avec des modèles classiques nécessite l'utilisation de paramètres supplémentaires souvent dépendant des conditions du système. Plusieurs travaux ont été effectués sur l'utilisation de termes supplémentaires permettant de tenir compte d'interactions polaires. On peut envisager plusieurs cas dans ce type d'interactions, on cite par exemple :

- ❖ Les interactions de type dipôle – dipôle, observées sur des composés tels que les cis- oléfines, les alcools, etc.
- ❖ Les interactions de type quadrupôle – quadrupôle observées sur les molécules telles que les aromatiques et le dioxyde de carbone.

L'expression générale utilisée pour quantifier les interactions polaires est proposée par Gubbins et Twu (1978), Elle fait apparaître un terme de référence a_0 et des termes de perturbation.

$$a^{pol} = a_0 + a_2 \left[\frac{1}{1 - \frac{a_3}{a_2}} \right] \quad [II-157]$$

Les second et troisième termes de perturbation a_2 et a_3 sont calculés explicitement par des expressions détaillées dans l'étude de Gubbins et Twu, [1978], pour plus de précisions nous invitons le lecteur à consulter cette référence.

Les valeurs de a_0 , a_1 , a_2 et a_3 sont différentes selon qu'il s'agit d'un dipôle ou d'un quadrupôle.

Dans le cas de ce travail nous avons utilisé le terme quadrupolaire pour modéliser le dioxyde de carbone. D'autres expressions des interactions polaires ont été revues dans la thèse de Nguyen Huynh (2008).

E. Conclusion

Ce chapitre a permis de donner une vue d'ensemble sur les équations d'état utilisées dans l'industrie chimique, notamment les équations d'état cubiques en insistant sur les représentations structurelles des

fluides concernés et des interactions au sein de ces fluides. Des exemples de dérivation de certaines équations à partir des principes de la mécanique statistique puis de la théorie de la perturbation ont montré que toutes les équations partagent les mêmes bases mécanistiques mais diffèrent dans leur modèle du fluide. Au fil du temps, les améliorations ont portées sur ces modèles de fluide avec l'ambition de mieux représenter les propriétés expérimentales des phases denses, notamment liquide. Les équations d'état classiques reposent sur des paramètres de corps purs (coordonnées critiques et facteur acentrique) disponibles pour un grand nombre de constituants. Pour autant, elles ne s'appliquent qu'aux fluides avec des molécules sphériques ou modérément asphériques et dont les interactions intramoléculaires sont principalement celles décrites par van der Waals. Ainsi, elles ne sont pas applicables aux fluides composés de molécules fortement anisotropiques, dans leur configuration, comme les polymères, et / ou dans leurs interactions intramoléculaires. Ces dernières peuvent provenir de charges ponctuelles, de différences d'électronégativité. Par ailleurs, une autre classe de fluides ne peuvent être décrit par les équations d'état classique, celle de fluides pour lesquels les coordonnées critiques ne sont pas connues ou mesurables, c'est notamment le cas des liquides ioniques qui prennent une importance grandissante dans les procédés.

Les équations d'états dites moléculaires sont une alternative séduisante pour étendre les avantages des équations d'état dans la résolution des équilibres entre phases à toute pression à des constituants polaires. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux équations SAFT (Statistical Associating Fluid Theory). De nouveau, la théorie de la perturbation est à l'origine du développement de ces équations à partir de potentiels de paires. Elles permettent de décrire élégamment la structure des fluides avec quelques paramètres, m , σ , ϵ pour les principaux. Leur conception est basée sur la sommation de contributions, monomère + formation des liaisons entre les monomères + association + multipôles + ... Nous allons employer par la suite l'équation soft-SAFT. Un désavantage certain reste la nécessité de régresser les paramètres cités, malgré la possibilité grandissante d'établir des corrélations au sein d'une même famille chimique ou d'employer des méthodes de contribution de groupe (Nguyen Huynh, 2008).

Chapitre III. Intégration d'une équation SAFT dans un serveur de propriétés thermodynamiques pour la simulation des procédés

Chapitre III. Intégration d'une équation SAFT dans un serveur de propriétés thermodynamiques pour la simulation des procédés

A. Thermodynamique appliquée pour la simulation des procédés

Selon Chen et Mathias (2002), l'industrie chimique investit une valeur estimée de 500 milliards de dollars dans le monde entier dans le domaine des études de synthèse et de conception des procédés chimiques, de construction, des conditions opératoires et la maintenance des installations industrielles. Aujourd'hui, les outils de simulation et de modélisation sont incontournables pour réaliser ces tâches.

La modélisation en Génie des Procédés concerne d'une part la détermination des conditions opératoires d'un procédé plus ou moins complexe, d'autre part la définition de la structure d'une unité, et enfin dans le cas présentant le plus haut degré de sophistication, la détermination simultanée de la structure et des conditions opératoires d'un ensemble d'unités interconnectées. Le succès de la simulation des procédés dépend principalement de la capacité des modèles à représenter avec précision les propriétés thermodynamiques et le comportement d'équilibre entre phases du système matériel mis en jeu. Au-delà de la représentation des grandes caractéristiques thermodynamiques des fluides impliqués dans les procédés, il est souvent important pour un modèle de prouver sa capacité à représenter les éléments clefs (azéotropes, points eutectiques) ou marginaux (propriétés à dilution infinie des impuretés) qui sont les indicateurs de performance des procédés. Cela devient difficile à cause de l'absence de données expérimentales dans les conditions opératoires concernées. Mais l'espoir des modélisateurs réside dans l'utilisation de modèles décrivant de mieux en mieux les phénomènes intrinsèques des procédés.

L'avènement de nouveaux modèles thermodynamiques basés sur une approche moléculaire, tels que les équations SAFT, et leur validation sur un grand nombre de systèmes matériels invite à considérer leur utilisation au sein de simulateurs de procédés à travers leur intégration dans les serveurs de propriétés thermodynamiques utilisés par ces simulateurs. Nous avons eu l'opportunité de collaborer avec la société ProSim SA et d'intégrer une équation SAFT (SAFT-Original) au sein de Simulis® Thermodynamics, leur serveur de propriétés thermodynamiques développé par cette société.

1. Utilisation de modèles thermodynamique dans l'industrie

La différence entre la simulation et l'expérimental est commenté par Laesecke et van der Gulik (2002) : les simulations moléculaires nous fournissent une vision de ce qui se passe à un état thermodynamique à l'intérieur d'un modèle du système réel qui est décrit par diverses interactions : dispersion, répulsion, forces coulombiennes, etc.. De leur côté, les mesures expérimentales nous donnent

une information sur les propriétés macroscopiques du système réel dans un état thermodynamique sans avoir recours à la nature des interactions qui existent au sein du système. En clair la simulation nous aide à comprendre ce que nous connaissons, tandis que l'expérience peut révéler ce que nous ne connaissons pas encore. Pourtant la conception de nouveaux procédés, la réingénierie de procédés existants exige d'utiliser des outils de simulation et de modélisation pour évaluer la faisabilité thermodynamique, économique, ... et pour orienter les vérifications expérimentales finales.

Pour cela, l'industrie utilise une large gamme de modèles thermodynamiques, essentiellement des corrélations et des modèles phénoménologiques et plus rarement des méthodes de contributions de groupe (UNIFAC et PPR78). Actuellement, la simulation nous fournit des estimations quantitatives de propriétés importantes dans le domaine des procédés telles que l'enthalpie de vaporisation, les enthalpies de formation de produits, l'entropie, la chaleur spécifique, les propriétés de transports comme la viscosité, la conductivité thermique, ... qui sont primordiales pour la construction d'un modèle de procédé chimique. De façon générique, le besoin essentiel réside dans la modélisation des équilibres, réactionnel et entre phase et des phénomènes de transfert parce qu'au cours de tous les processus de transformation de la matière, les molécules fournies par les matières premières réagissent et changent d'état physique à l'occasion de transferts de matière, de chaleur et de quantité de mouvement, avant de terminer en produit fini.

2. Quelques types de modèles et leurs limitations

Les corrélations sont des équations mathématiques reliant les variables entre elles par l'intermédiaire de paramètres. Elles permettent de décrire des lois fondamentales, comme la loi d'Antoine pour la pression de vapeur saturante, issue de la loi fondamentale de Clapeyron sur les courbes de saturation entre changement de phases. La difficulté réside dans la régression des paramètres de ces corrélations. La validité de ces corrélations reste ainsi cantonnée aux conditions opératoires balayées par les données utilisées pour la régression et bien sûr à la forme mathématique de ces équations : la loi dépendance linéaire de la loi d'Antoine de $\log_{10} P^o = f(1/T)$ n'est valable que sur une plage restreinte de température et de pression. Afin de renforcer la robustesse des corrélations, il est recommandé de prendre en compte les incertitudes des données expérimentales lors de l'identification des paramètres, par exemple en minimisant une fonction objectif basée sur un critère des moindres carrés pondérés.

Les modèles thermodynamiques phénoménologiques sont surtout employés pour décrire les équilibres entre phases. Les équations d'état cubiques avec leurs règles de mélanges standards présentées dans le chapitre précédent sont conseillées pour les systèmes peu polaires. D'autres modèles pour les systèmes polaires (modèles de coefficients d'activité NRTL (Renon et Prausnitz, 1968) ou UNIQUAC (Abraham et Prausnitz, 1975)), ou électrolytiques (modèle de Pitzer, (Pitzer, 1980 ; Chen *et al.*, 1999)), existent mais ils restent limités aux faibles pressions. Les équations moléculaires de type SAFT sont un compromis pour modéliser tous les systèmes matériels, polaires ou non, dans toutes les conditions de pression et de température.

Comme nous l'avons décrit au chapitre précédent, tous ces modèles phénoménologiques reposent sur une représentation particulière du système matériel réel (sphères, molécules anisotropes, interactions simples ou complexes, ...) et sur l'application de concepts de thermodynamique statistique afin d'obtenir des équations mathématiques plus ou moins complexes. In fine de nombreuses hypothèses sont réalisées et les équations finales contiennent de nombreux paramètres qu'il faut aussi régresser à partir de données expérimentales. De la capacité du modèle et des paramètres à décrire les phénomènes au sein du système matériel réel dépend la capacité de prédiction des modèles, qui reste en général limitée : les paramètres des corps purs s'emploient dans toutes les conditions opératoires mais les paramètres d'interactions binaire sont souvent dépendant de conditions de température, pression voire de composition particulières.

Les méthodes de contribution de groupe sont basées sur un modèle phénoménologique pour lequel les paramètres sont déterminés à partir de contributions associées à des éléments constitutifs du système matériel, le plus souvent des groupements chimiques, qui forment les molécules une fois assemblés. Parmi, les plus connues, la méthode UNIFAC et ses évolutions (Fredenslund et *al.* 1977), et le modèle PPR78 (Vitu et *al.* 2006) et récemment une version contribution de groupe de l'équation SAFT (Tamouza, 2004, Nguyen Huynh, 2008). Leur capacité d'interpolation est bonne au sein de l'ensemble des données et molécules utilisées pour la régression des contributions des groupements chimiques. Leur capacité prédictive est aussi réelle en permettant de décrire les propriétés de molécules qui n'ont pas été employées pour régresser les contributions des groupements chimiques, mais elle reste évidemment peu précise. Il est ainsi évident de toujours devoir étendre la base de données utilisée pour la régression.

3. Mise en œuvre pratique des modèles thermodynamiques dans un simulateur de procédés

Les modèles thermodynamique représentent le comportement de systèmes matériels qu'il faut donc décrire en choisissant les molécules dans des bases de données. Une des principales finalités de ces modèles est d'être employés dans la simulation de procédés au sein de modèles d'opérations unitaires qui font appels aux modèles d'équilibre entre phases. Toutes ces équations forment des systèmes d'équations non linéaires algébriques qui sont résolus par des méthodes numériques. C'est ce découpage qui est présenté dans la figure III-1 ci-dessous, mettant en évidence la séparation des différentes fonctions.

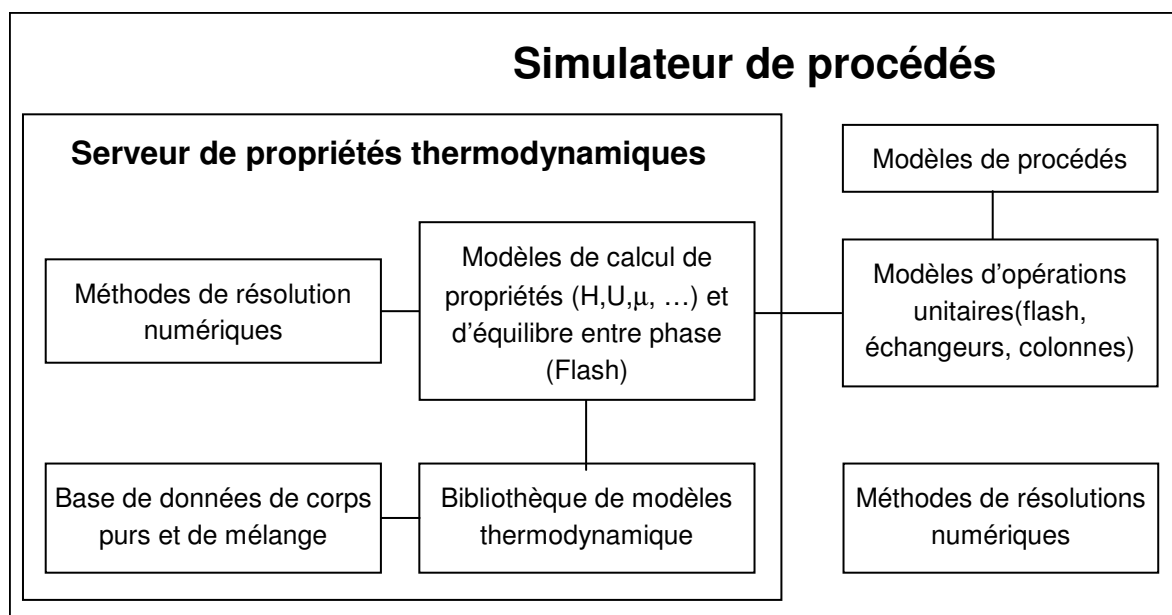


Figure III-1. Architecture simplifiée d'un simulateur de procédés.

Habituellement, dans la plupart des équipes de recherche qui développent des modèles thermodynamiques, tout doit être codé : les fichiers de données des molécules, les équations proprement dites, les méthodes de résolution des modèles de flash exploitant les modèles thermodynamiques, ...

Nous allons exploiter l'architecture découpée du simulateur de façon à intervenir là où c'est nécessaire. Ainsi, la Figure III-1 indique que l'insertion d'un nouveau modèle thermodynamique doit se faire logiquement au sein de la bibliothèque de modèles thermodynamiques. Après cela, nous pourrions exploiter la totalité des modèles de flash déjà existant sans les redévelopper. Nous devons également formaliser le stockage et la pérennité des paramètres de corps purs grâce aux interfaces avec les bases de données. Par la suite, le modèle deviendra accessible comme tout autre modèle dans le simulateur de procédé à travers le serveur de propriétés thermodynamiques.

B. Le serveur de propriétés thermodynamiques Simulis® Thermodynamics

1. Présentation du progiciel Simulis Thermodynamics®

Simulis® Thermodynamics est un composant logiciel jouant le rôle de serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres entre phases, développé par la société Prosim SA. A travers la technologie COM, propriété de MS Microsoft, on peut accéder à Simulis® dans différents environnements sous Windows supportant ce middleware : ce sera une macro complémentaire dans MS-Excel, une toolbox dans MATLAB ou un module "pluggable" dans tout autre programme nécessitant des propriétés physico-chimiques. Simulis® Thermodynamics met à la disposition des ingénieurs et des développeurs de logiciels des modèles de propriétés physico-chimiques et les routines de calculs associées.

Ces calculs peuvent être intégrés dans tout type d'application de portée plus large (calcul d'équipement, modélisation de système, etc.) assurant ainsi la cohérence et la qualité des calculs effectués. Il permet spécialement :

- D'accéder au calcul de tout type de propriétés de transfert (chaleur spécifique, viscosité,...), thermodynamiques (enthalpie, facteur de compressibilité, ...) ou d'équilibre entre phases (LV, LL, LLV, formation de sels) sur les systèmes multi constituants.
- D'accéder à une bibliothèque de modèles thermodynamiques (équations d'état, coefficients d'activité...).
- D'accéder à la base de données DIPPR riche de plus de 1700 constituants.
- De satisfaire au standard CAPE-OPEN (1.0 et 1.1), standard d'interopérabilité logicielle en simulation des procédés permettant ainsi d'utiliser les modèles thermodynamiques développés dans Simulis® au sein de tout simulateur compatible CAPE-OPEN (ProSimPlus®, AspenPlus®, Pro-II®, AspenHysis®, BelsimVali®, INDISS®, gPROMS®...)
- De proposer des services de visualisation graphique des propriétés, d'exportation sous format excel, de tracé de diagrammes ternaires...

2. Bref aperçu de l'objet COM Simulis® Thermodynamics

Simulis® Thermodynamics est un composant logiciel jouant le rôle de serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres thermodynamiques entre phases. Ce composant fait partie de la gamme Simulis® composée aujourd'hui de :

- Simulis® Conversion, un environnement de gestion des grandeurs et de conversion d'unités.
- Simulis® Properties, un serveur de propriétés des corps purs incluant lui-même Simulis® Conversion.
- Simulis Thermodynamics®, un composant constitué lui-même de :
 - Simulis® Properties, et tout ce qui lui est associé
 - Thermodynamics,
 - un ensemble de près de 40 modèles thermodynamiques (équations d'état, modèles de coefficients d'activité)
 - plus de 15 modèles de calculs de flash / d'équilibre entre phase
 - Binaries, une base de données de paramètres d'interaction binaires
 - Parameters, une interface avec les paramètres des méthodes numériques de résolution des équations (principalement basées sur un algorithme de Newton Raphson)

Chaque méthode de chaque composant est accessible dès l'instant où l'objet Simulis® est créé. Créer un objet Simulis® Thermodynamics signifie choisir des constituants, des modèles thermodynamiques, définir les paramètres d'interaction binaire éventuels et les paramètres numériques de résolution des équilibres entre phases.

Chaque composant dispose d'une interface permettant d'accéder à ses éléments. C'est un grand avantage puisqu'ainsi, il est possible de lire, voire de modifier, à tout instant ces éléments : les données des corps purs, les coefficients des corrélations, les paramètres d'interaction binaire, ou la forme même des équations mathématiques des corrélations. Par exemple, on peut substituer la loi d'Antoine par la corrélation DIPPR de vapeur saturante, en régressant in situ les nouveaux paramètres puis en les modifiant un par un, ou bien en prédisant des paramètres d'interaction binaire manquant à partir de données générées par une méthode de contribution de groupes de type UNIFAC.

3. La base component plus et le vecteur PUR

La base de données Component Plus contient les propriétés de nombreux composés chimiques dont toutes les substances d'importance industrielle. Pour chacun de ces composés chimiques, elle propose plusieurs propriétés intrinsèques constantes (masse molaire, température critique, pression critique...) et les coefficients des corrélations qui permettent d'atteindre 15 propriétés dépendantes de la température (chaleur spécifique, tension de vapeur, viscosité liquide...). Ces propriétés sont stockées dans un espace mémoire qui n'est qu'un vecteur appelé explicitement 'PUR'. Ce dernier contient toutes les données thermodynamiques de corps purs citées ci-dessus ; classées par grandes familles (Figure III-2)

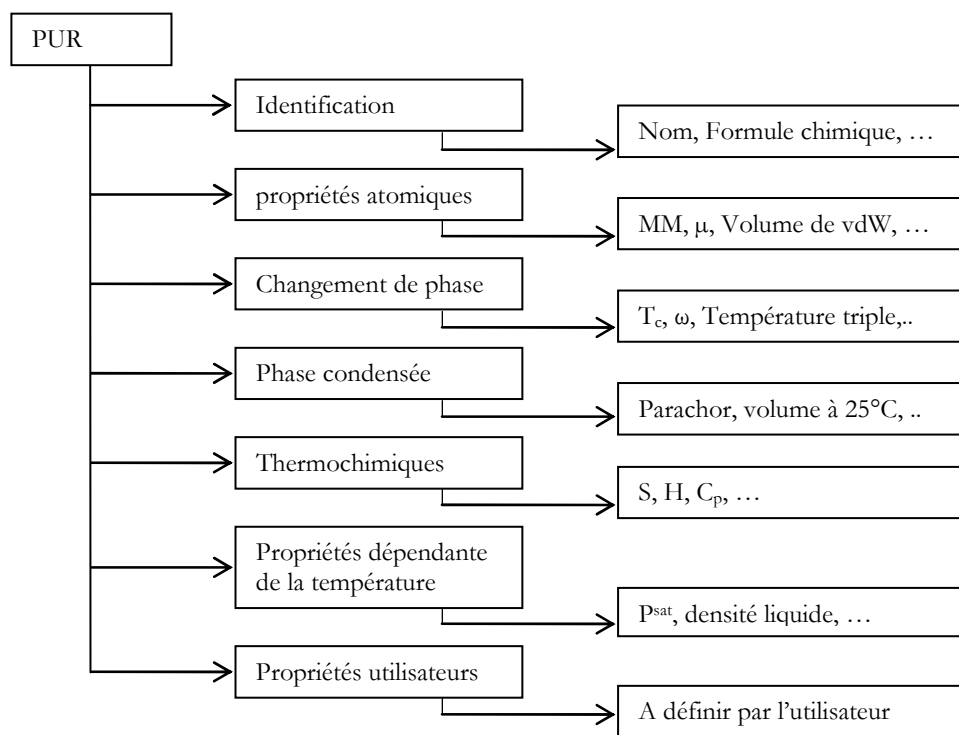


Figure III-2. Représentation graphique du vecteur PUR dans Simulis®

La dernière case 'propriétés utilisateurs' est l'espace mémoire que nous utilisons pour stocker les paramètres moléculaires de l'équation SAFT, nous détaillerons cette partie dans la section de l'introduction des paramètres moléculaires à l'intérieur de Simulis® Thermodynamics. Grâce aux particularités des objets COM, il sera possible ensuite d'utiliser ces paramètres au sein du modèle SAFT codé dans la bibliothèque de modèles thermodynamiques.

4. La résolution des équilibres entre phases dans Simulis® Thermodynamics

La modélisation d'un système physique repose sur la connaissance d'un certain nombre de propriétés de corps purs et de binaires. Ces propriétés servent de base à la détermination des propriétés thermodynamiques, de transfert et des équilibres entre phases. Ainsi la qualité des résultats est directement liée aux données corps purs et binaires et aux modèles choisis pour représenter le comportement thermodynamique du système considéré. Le choix du modèle thermodynamique est principalement dicté par le souci de rigueur, de fiabilité et de validité dans le domaine opératoire considéré.

Deux types de méthodes existent pour calculer les équilibres entre phases. La première façon d'aborder le problème est dite « hétérogène » et consiste à appliquer aux deux phases en présence des modèles différents : les fugacités en phase liquide sont calculées à partir d'un état de référence, qui est caractérisé par le corps pur dans les mêmes conditions d'état physique, de température et de pression. La loi des solutions idéales est corrigée en utilisant un modèle d'enthalpie libre d'excès ou de coefficient d'activité (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC,...). Les fugacités en phases vapeur sont quant à elles calculées par une équation d'état (gaz parfait, SRK, PR,...). Ces méthodes sont utilisées pour représenter l'hétérogénéité du système traité et sont classiquement appelées méthodes "hétérogènes". Leur application couvre plutôt le domaine des basses pressions et nous rappelons qu'elles ne satisfont pas la continuité existant dans la zone critique entre l'état vapeur et l'état liquide.

$$\phi_i^V(y_i, T, P) \cdot y_i \cdot P = \gamma_i^L(x_i, y_i, T, P) \cdot x_i \cdot f_i^{0L} \quad \text{[III-1]}$$

Où ϕ_i est le coefficient de fugacité du corps i dans la phase vapeur qui tend vers 1 lorsque P tend vers 0 ; et γ_i est le coefficient d'activité du corps pur i dans la phase liquide ; égal à 1 pour un mélange idéal. Et f_i^{0L} est la fugacité liquide du corps pur i dans l'état standard, qui en première approximation est égale à la pression de vapeur saturante $P_i^\circ(T)$.

La seconde façon dite "homogène" applique le même modèle aux deux phases en présence, généralement une équation d'état, permettant ainsi d'assurer une continuité au point critique. Les équations d'état cubiques avec leurs règles de mélange classiques (SRK, PR, LKP,...) font partie de cette deuxième catégorie. Cependant, le domaine d'application de ces modèles se limite aux systèmes apolaires.

$$\phi_i^V(\bar{y}, T, P) \cdot y_i \cdot P = \phi_i^L(\bar{x}, T, P) \cdot x_i \cdot P \quad \text{[III-2]}$$

En intégrant dans les règles de mélange des équations d'état les modèles d'enthalpie d'excès, certains auteurs ont réussi à réunir ces deux approches. L'appellation attribuée à ce type de modèle est l'approche combinée avec règle de mélange complexe.

Il est à noter que des modèles spécifiques ont également été développés pour certains domaines d'application : solutions électrolytiques, acides forts, etc. ... mais que leurs conditions d'application (états de référence, fluides particuliers) les limitent à des domaines très spécifiques.

La procédure générale de la résolution numérique des calculs de l'opération unitaire « flash » utilise une méthode itérative de type Newton Raphson pour chercher les racines d'un système d'équation (Smith *et al.*, 2001). Dans certains cas de flash, le système d'équation se simplifie : par exemple le flash à T et P consiste à résoudre l'équation de Rachford-Rice donnée par la relation suivante (Smith et van Ness, 2005) :

$$\sum \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (K_i - 1)w} = 0 \quad \text{[III-3]}$$

Où w est le taux de vaporisation, z_i est la composition totale du constituant i dans le mélange, et K_i est la constante d'équilibre. De l'équation III-2 on peut déduire l'expression de K_i de la forme :

$$K_i = \frac{x_i}{y_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad \text{[III-4]}$$

Ensuite, les fractions molaires liquides x_i , et vapeur y_i sont calculées à partir de w et de K_i . Cet exemple simple montre qu'une des phases essentielles de l'intégration d'un nouveau modèle n'est pas de se concentrer sur la résolution particulière d'un modèle de flash mais simplement de fournir une expression du coefficient de fugacité $\phi_i^{phase}(\bar{x}, T, P)$ où \bar{x} est le vecteur des fractions molaires de la phase concernée.

C. Intégration de SAFT dans Simulis® Thermodynamics

1. Introduction des paramètres moléculaires dans l'environnement Simulis®

La première étape consiste à introduire les données des paramètres moléculaires SAFT des constituants (m , σ , ϵ , ϵ^{assoc} , K^{assoc}) via le serveur Simulis®. Logiquement ces paramètres sont stockés dans la base des données intrinsèques des constituants au sein du vecteur PUR, dans les 10 éléments vides labellisés « propriétés utilisateurs » (voir Figure III-2). Dans le futur, on peut imaginer que sera définie une zone de paramètres spécifique pour chaque équation SAFT.

L'accès à ces paramètres se fait naturellement en faisant référence à leur position dans le vecteur PUR : PUR(i,161) à PUR(i,170). Comme cela est décrit plus tard, nous stockons ces informations dans un module « molécule » intermédiaire qui a le mérite d'être plus explicite qu'un vecteur de réel dans le code informatique et peut se voir attribuer d'autres propriétés dans le futur.

Le diagramme de séquence UML simplifié permettant d'accéder aux paramètres moléculaires est de la forme présentée dans la figure III-3. En abscisse on trouve des noms de modules, c'est-à-dire des objets comportant des attributs (descripteur de l'objet) et des méthodes permettant de manipuler ces attributs pour calculer diverses choses. Les modules sont décrits plus loin. Un diagramme de séquence dessous décrit les relations entre les différents acteurs. C'est une transcription du cheminement dynamique de l'information, ici pour rendre disponible les paramètres SAFT à destination des méthodes de calcul, de la fugacité par exemple. Noter que le nom de la molécule est lu mais pas stocké dans le module « molécule » puisqu'il n'a pas d'usage dans le code informatique de l'équation SAFT.

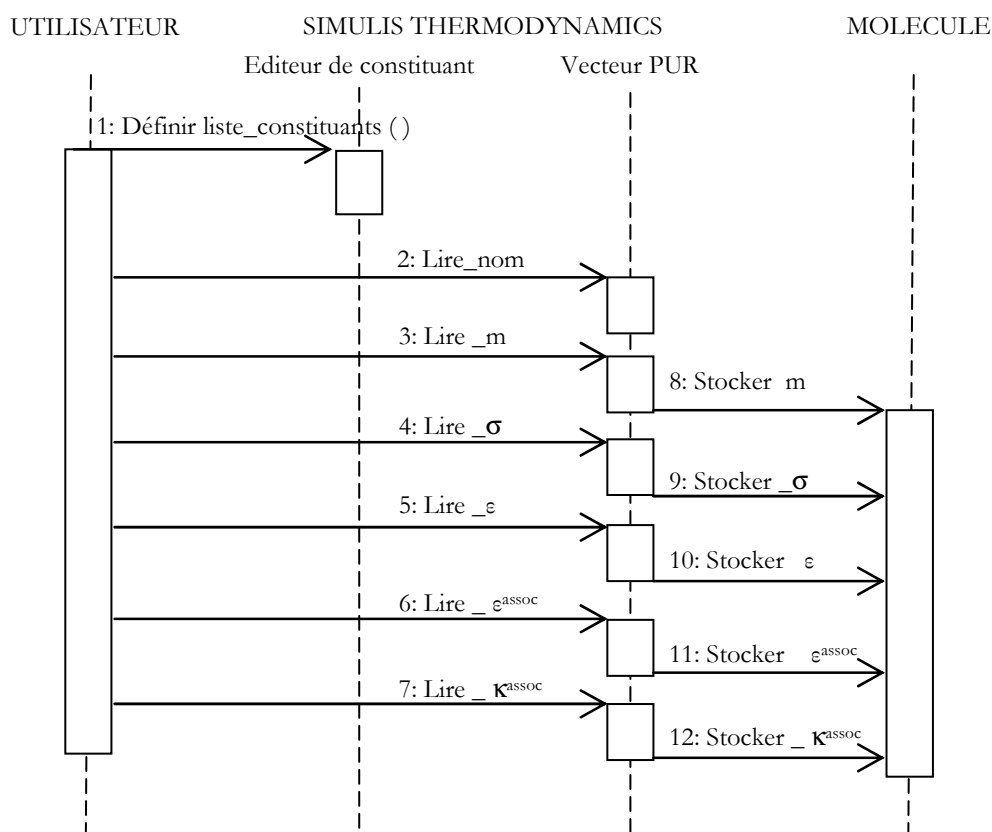


Figure III-3. Diagramme UML de lecture dans Simulis® Thermodynamics des paramètres moléculaires SAFT

2. Forme mathématique de SAFT – Original

Dans le chapitre II nous avons donné un aperçu général des équations de type SAFT, en exprimant la propriété thermodynamique de base qui est l'énergie libre d'Helmholtz en fonction du volume molaire et de la température. Le but de ce paragraphe est de donner la relation entre les propriétés thermodynamiques nécessaires pour le calcul d'équilibre liquide – vapeur à savoir le coefficient de fugacité, la compressibilité et le potentiel chimique, et aussi on donnera leurs relations analytiques avec l'énergie d'Helmholtz.

Rappelons que l'équation générale de SAFT s'écrit sous la forme d'une expression de l'énergie libre de Helmholtz sommant différentes contributions attribuées d'une part aux segments formant les molécules, d'autre part à la constitution des liaisons entre ces segments pour former la molécule, enfin à l'association éventuelle s'il existe des sites d'association sur les molécules (ex. formation de liaison hydrogène) :

$$a^{res} = a - a^{id} = a^{seg} + a^{chaîne} + a^{assoc} \quad [\text{III-5}]$$

a. Coefficient de fugacité

Le coefficient de fugacité requis dans l'expression de la constante d'équilibre entre phases est obtenu par l'application de la relation suivante :

$$RT \ln \phi_i(T, P) = \mu_i^{res}(T, P) - RT \ln Z \quad [\text{III-6}]$$

Où Z le facteur de compressibilité et μ^{res} le potentiel chimique résiduel sont calculés par les relations ci-dessous.

b. Facteur de compressibilité

La pression est calculée par la relation pour un gaz réel :

$$Pv = ZRT \quad [\text{III-7}]$$

La relation qui fait le lien entre la pression et l'énergie libre d'Helmholtz peut être obtenue en appliquant la

relation de Maxwell $P = -\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T$, de laquelle on peut déduire l'expression de Z :

$$Z = -\frac{v}{RT} \left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T \quad [\text{III-8}]$$

Nous allons développer chaque terme (segments, chaîne et association) de l'équation SAFT pour déduire celle de Z . Cette démarche sera appliquée pour toutes les autres propriétés.

Les propriétés thermodynamiques selon le modèle SAFT s'écrivent en général à partir de l'expression des termes résiduels, sous la forme de la somme des contributions de segments, chaîne et association :

$$Z^{res} = Z - Z^{id} = Z^{seg} + Z^{chaîne} + Z^{assoc} \quad [\text{III-9}]$$

avec $Z^{id} = 1$, pour le gaz parfait.

i. Contribution des segments

La contribution des segments est celle-ci :

$$Z^{seg} = 1 + (Z_0^{seg} - 1) \cdot \sum_i x_i m_i \quad [\text{III-10}]$$

$$\text{Avec } Z_0^{seg} = Z_0^{hs} + Z_0^{dis} \quad [\text{III-11}]$$

La partie répulsive est celle d'un modèle de sphère dure :

$$Z_0^{hs} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \text{ Avec } \eta = \frac{\pi N_{avg} \rho d^3 m}{6} \quad [\text{III-12}]$$

η est la compacité qui est équivalente à une grandeur densité sans dimension (v^*/v , v^* étant le volume dans les conditions d'empilement compact). η est proche de l'unité à pression infinie et vaut 0 à pression nulle. m étant le nombre de segments qui forment la chaîne

d est le diamètre dépendant de la température déduit par la théorie de Barker-Henderson (1967) pour un fluide de Lennard-Jones de rayon σ :

$$\frac{d}{\sigma} = \frac{1 + 0,2977 \cdot T_R}{1 + 0,33163 \cdot T_R + 0,0010477 \cdot T_R^2} \quad [\text{III-13}]$$

Avec $T_R = \frac{k_B T}{\epsilon}$ la température réduite.

La partie attractive caractérisant les forces de dispersion de London est la somme de deux termes :

$$Z_0^{disp} = \left(\frac{Z_{01}^{disp}}{T_R} + \frac{Z_{02}^{disp}}{T_R^2} \right) \quad [\text{III-14}]$$

$$Z_{01}^{disp} = \rho_R \left[-8,5959 - 2(4,5424 \rho_R) - 3(2,21268 \rho_R^2) + 4(10,285 \rho_R^3) \right] \quad [\text{III-15}]$$

$$Z_{02}^{disp} = \rho_R \left[-1,9075 - 2(9,9724 \rho_R) - 3(22,216 \rho_R^2) + 4(15,904 \rho_R^3) \right] \quad [\text{III-16}]$$

Avec $\rho_R = \frac{6\eta}{\pi\sqrt{2}}$ qui est la densité réduite.

ii. Contribution chaîne :

La contribution du terme de chaîne au facteur de compressibilité est proportionnelle au nombre des $m - 1$ liaisons entre les m segments et est donnée par la relation :

$$Z^{ch} = \sum_i x_i (1 - m_i) \rho \left[\frac{\partial \ln g_{ii}^{hs}(d_{ii}^{hs})}{\partial \rho} \right]_{T, x_j} \quad [\text{III-17}]$$

Où ρ est la densité molaire des molécules (mol/m^3), inverse du volume molaire. Selon l'expression de Boublik (1970), pour i et j distincts

$$g_{ij}(d_{ij}^{reg}) \approx g_{ij}(d_{ij}^{hs}) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \frac{\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + 2 \left[\frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \right]^2 \frac{\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad [\text{III-18}]$$

$$\text{Pour } i \text{ et } j : g_{ii}^{reg}(d_{ii}) \approx g_{ii}^{hs}(d_{ii}) = \frac{1}{1-\zeta_3} + \frac{3d_{ii}}{2} \frac{\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + 2 \left[\frac{d_{ii}}{2} \right]^2 \frac{\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad \text{[III-19]}$$

Avec

$$\rho \left[\frac{\partial \ln g_{ii}^{hs}(d_{ii})}{\partial \rho} \right]_{T, X_j} = \frac{1}{g_{ii}^{hs}(d_{ii})} \left[\frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3}{2} \frac{d_{ii} \zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3d_{ii} \zeta_2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{d_{ii}^2 \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{3}{2} \frac{d_{ii}^2 \zeta_2^3 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right] \quad \text{[III-20]}$$

La grandeur ζ_l , $l = 1, 2$ ou 3 est estimée de la manière suivante :

$$\zeta_l = \frac{\pi}{6} N_{avog} \rho \left[\sum_{i=1}^n x_i m_i (d_{ii})^l \right] \quad \text{[III-21]}$$

iii. Contribution associative :

La contribution associative au facteur de compressibilité est donnée par la relation dérivée de la théorie de Wertheim :

$$Z^{assoc} = \sum_i X_i \left[\sum_j \rho_j \sum_{A_j} \left[\left(\frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{k \neq i}} \left[\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \right] \right] \quad \text{[III-22]}$$

$$\text{Avec } X^{A_i} = \left[1 + N_{avog} \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad \text{[III-23]}$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \right]_{T, \rho_{k \neq i}} &= - (X^{A_j})^2 \left[N_{av} \sum_{B_i} X^{B_i} \Delta^{A_j B_i} \right. \\ &\quad \left. + \sum_k \sum_{B_k} N_{av} \rho_k \left[\Delta^{A_j B_k} \left(\frac{\partial X^{B_k}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{l \neq i}} + X^{B_k} \left(\frac{\partial \Delta^{A_j B_k}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{l \neq i}} \right] \right] \end{aligned} \quad \text{[III-24]}$$

L'expression de la force d'association entre un site A sur une molécule i et un site B sur une molécule j est

$$\text{Et } \Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 \cdot g_{ij}^{reg}(d_{ij}) \cdot \kappa^{A_i B_j} \cdot \left[\exp \left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad \text{[III-25]}$$

La dérivée de la force d'association est donnée par l'équation :

$$\left[\frac{\partial \Delta^{A_j B_k}}{\partial \rho_i} \right]_{T, \rho_{k \neq i}} = d_{jk}^3 \cdot \left[\frac{\partial g_{jk}^{reg}(d_{jk})}{\partial \rho_i} \right]_{T, \rho_{l \neq i}} \cdot \left[\exp \left(\frac{\epsilon^{A_j B_i}}{k_B T} \right) - 1 \right] \cdot \kappa^{A_j B_k} \quad \text{[III-26]}$$

Où

$$\left[\frac{\partial g_{jk} (d_{jk})^{b_s}}{\partial \rho_i} \right]_{T, \rho_{i \neq i}} = \frac{\pi N_{avog}}{6} m_i \left\{ \frac{d_{ii}^3}{(1-\zeta_3)^2} + 3 \frac{d_{jj} d_{kk}}{d_{jj} + d_{kk}} \left[\frac{d_{ii}^2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{2d_{ii}^3 \zeta_2}{(1-\zeta_3)^3} \right] \right. \\ \left. + 2 \left(\frac{d_{jj} d_{kk}}{d_{jj} + d_{kk}} \right)^2 \left[\frac{2d_{ii}^2 \zeta_2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{3d_{ii}^3 \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^4} \right] \right\} \quad [\text{III-27}]$$

Les deux paramètres décrivant l'association sont donc l'énergie d'association $\varepsilon^{A_j B_k}$ et le volume d'association $\kappa^{A_j B_k}$.

c. Potentiel chimique

Le potentiel chimique résiduel s'écrit lui aussi sous la forme d'une somme de diverses contributions.

$$\mu_i^{res}(T, P) = \mu_i - \mu_i^{id} = \mu_i^{seg} + \mu_i^{chain} + \mu_i^{assoc} \quad [\text{III-28}]$$

i. Contribution des segments :

La contribution des segments s'exprime sous la forme :

$$\frac{\mu_i^{seg}}{m_i RT} = \frac{a_0^{seg}}{RT} + (Z_0^{seg} - 1) \left[\frac{2 \sum_j x_j m_j \sigma_{ij}^3}{\sigma^3 \sum_j x_j m_j} - 1 \right] + \frac{u_0^{seg}}{RT} \left[\frac{2 \sum_j x_j m_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}{\varepsilon \sigma^3 \sum_j x_j m_j} - \frac{2 \sum_j x_j m_j \sigma_{ij}^3}{\sigma^3 \sum_j x_j m_j} \right] \quad [\text{III-29}]$$

$$\text{Avec } \frac{u_0^{seg}}{RT} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial (a_0^{seg} / RT)}{\partial (1/T)} \right] - (Z_0^{seg} - 1) \frac{3}{d} T \frac{\partial d}{\partial T} \quad [\text{III-30}]$$

$$\frac{1}{T} \left[\frac{\partial (a_0^{seg} / RT)}{\partial (1/T)} \right] = \frac{a_{01}^{disp}}{T_R} + 2 \frac{a_{02}^{disp}}{T_R^2} \quad [\text{III-31}]$$

$$\text{avec } a_1^{disp} = \rho_R \left[-8,5959 - 4,5424 \rho_R - 2,21268 \rho_R^2 + 10,285 \rho_R^3 \right] \quad [\text{III-32}]$$

$$a_2^{disp} = \rho_R \left[-1,9075 - 9,9724 \rho_R - 22,216 \rho_R^2 + 15,904 \rho_R^3 \right] \quad [\text{III-33}]$$

$$\text{et } \frac{T}{d} \frac{\partial d}{\partial T} = \left[\frac{1 - f(m) \cdot T_R^2}{1 + 0,33163 \cdot T_R + f(m) \cdot T_R^2} - \frac{1}{1 + 0,2977 \cdot T_R} \right] \quad [\text{III-34}]$$

Avec $T_R = \frac{k_B T}{\varepsilon}$ la température réduite. On prend une valeur constante pour

$$f(m) = 0,0010477 + 0,025337 \cdot \frac{m-1}{m} \text{ avec } m = 1, \text{ soit } f(m) = 0,0010477.$$

ii. Contribution chaîne :

La contribution due à la formation des $m - 1$ liaisons (chaîne) entre les m segments est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{\mu_i^{chain}}{RT} = (1 - m_i) \ln(g_{ii} (d_{ii})^{bs}) + \sum_j X_j (1 - m_j) \rho \left[\frac{\partial \ln g_{jj} (d_{jj})^{bs}}{\partial \rho_i} \right]_{T, \rho_{k \neq i}} \quad \text{[III-35]}$$

Où la dérivée de la fonction de distribution des sphères dures est donnée par :

$$\left[\frac{\partial \ln g_{jj} (d_{jj})^{bs}}{\partial \rho_i} \right]_{T, \rho_{k \neq i}} = \frac{\pi}{6} \frac{N_{av} m_i}{g_{jj} (d_{jj})^{bs}} \left[\frac{d_{ii}^3}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3}{2} \frac{d_{jj} d_{ii}^2}{(1 - \zeta_3) 2} + \frac{3 d_{jj} d_{ii}^3 \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^3} \right. \\ \left. + \frac{d_{jj}^2 d_{ii}^2 \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^3} + \frac{3}{2} \frac{d_{jj}^2 d_{ii}^3 \zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^4} \right] \quad \text{[III-36]}$$

iii. Contribution associative :

Le terme associatif s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{\mu_i^{assoc}}{RT} = \sum_{A_i} \left[\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i + \sum_j \rho_j \sum_{A_j} \left[\left(\frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{k \neq i}} \left[\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \right] \quad \text{[III-37]}$$

Pour plus détail nous invitons le lecteur à consulter la publication de W. Chapman *et al.* (1990).

3. Diagrammes UML et algorithmique de code SAFT

a. Diagramme de classe

La Figure III-4 présente le diagramme de classe général du code SAFT. On distingue 4 parties principales :

- La partie SIMULIS® qui représente l'interface avec Simulis® Thermodynamics, la bibliothèque de modèles thermodynamiques, les méthodes de résolution de flash, la base de données de corps purs.
- La partie MOLECULE qui est la transcription explicite d'informations contenues dans le vecteur PUR de Simulis®, notamment les paramètres SAFT des corps purs
- La partie SAFT contenant les équations mathématiques de SAFT avec leurs différentes contributions (segment, chaîne, association, ...)
- La partie MATHS concernant la résolution numérique pour déterminer le volume molaire correspondant à la phase désirée suivant l'initialisation indiquée. Le volume molaire permet ensuite de calculer le facteur de compressibilité Z, le coefficient de fugacité et le potentiel chimique.

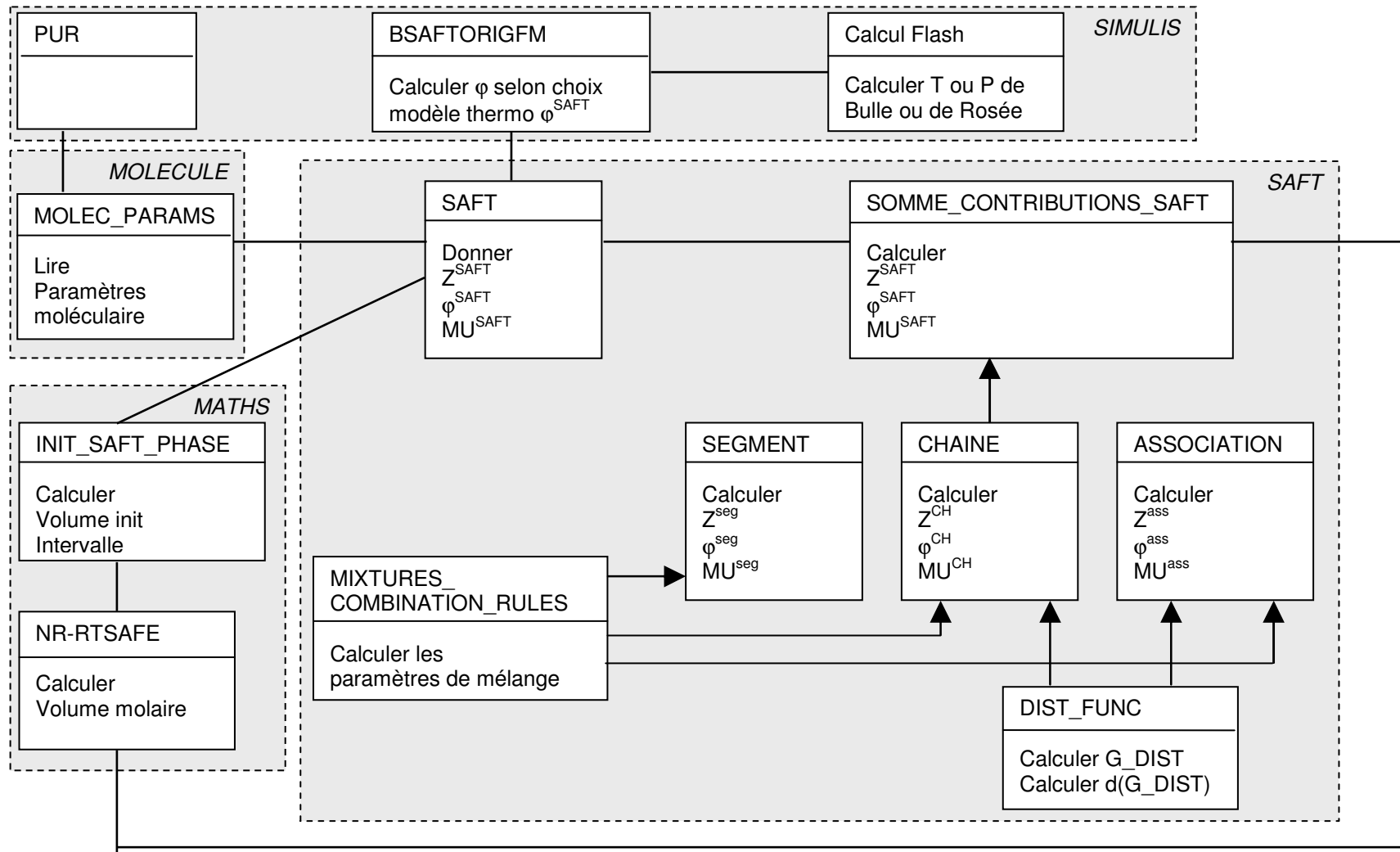


Figure III-4. Diagramme de classe de l'intégration de l'équation SAFT dans Simulis®

b. La partie SIMULIS®

La partie SIMULIS® n'en est pas une dans la mesure où l'utilisation du modèle SAFT se fait au sein du serveur SIMULIS®. Il décrit simplement les éléments et méthodes de SIMULIS® requises pour l'équation SAFT.

Les arguments d'entrée – sortie du modèle SAFT se trouvent dans les arguments de la routine SAFT (subroutine BSAFTORIGFM), dans la bibliothèque de modèles thermodynamiques et, historiquement dans une zone mémoire commune (zcommune.h) :

Paramètres d'entrée :

- Les paramètres moléculaires via le module MOLEC_PARAMS de la partie MOLECULE qu'on va détailler ci-dessous,
- Le choix du modèle thermodynamiques qui se fait via la variable ICODE ;

Paramètres de sortie :

- Coefficients de fugacité φ (modèle thermodynamique)

Le diagramme de séquence utilisé pour l'appel de l'équation SAFT à l'intérieur de Simulis® Thermodynamics est donné par la figure III-5.

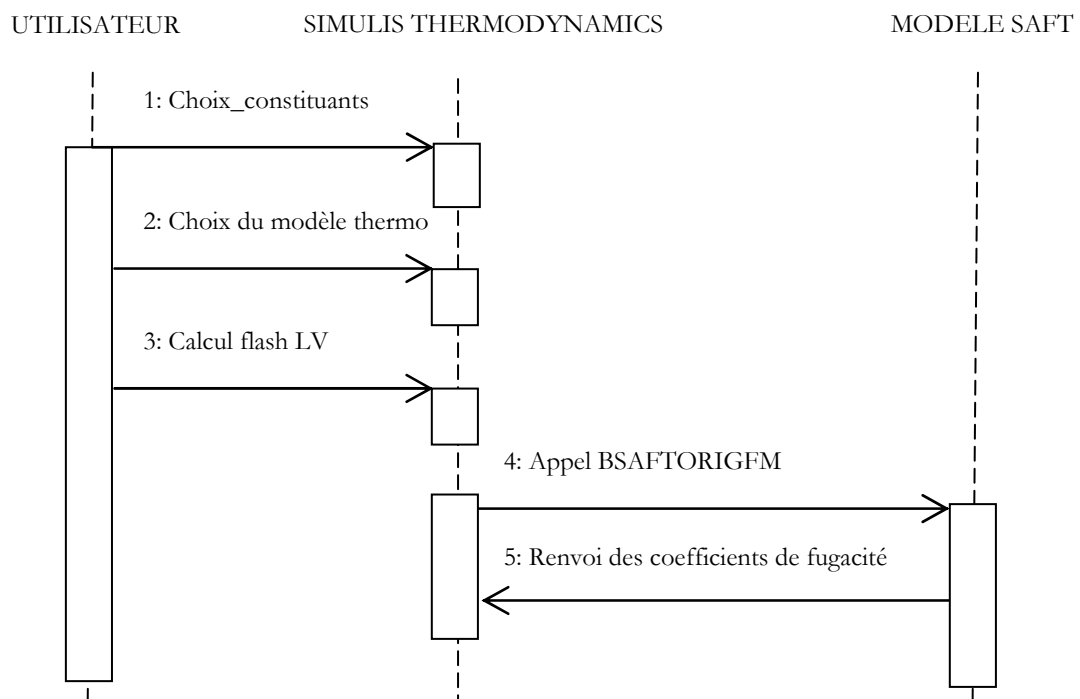


Figure III-5. Diagramme de séquence d'appel de l'équation SAFT dans Simulis®

c. La partie MOLECULE

C'est la partie du code qui contient le module MOLEC_PARAMS où les informations qui concernent les valeurs des paramètres moléculaires de SAFT des constituants purs sont stockées. Il contient principalement un type dérivé appelé CONSTITUANT qui est défini par des attributs qui sont les paramètres moléculaires de l'équation SAFT à savoir : m , σ , ε , ε^{assoc} , κ^{assoc} .

La première raison pour définir un tel type dérivé est d'avoir une description explicite des constituants au sein de serveur thermodynamique Simulis® Thermodynamics en permettant par exemple de faire référence à la valeur de sigma par « Molecule(i)%sigma » au lieu de « PUR(i,162) ».

Comme l'on a vu auparavant, les paramètres moléculaires sont lus via l'intermédiaire de 'user properties' de Simulis® Thermodynamics et puis stockés dans un vecteur type dérivé appelé explicitement CONSTITUANT

Le diagramme de classe du module MOLEC_PARAMS.F90 est donné dans la figure suivante :

MOLEC_PARAMS
Nom : Nom de la molécule
m : Longueur de chaîne
σ : Diamètre des segments
ε : Energie des segments
ε^{assoc} : Energie d'association
κ^{assoc} : Volume d'association
Lire_m ()
Lire_σ ()
Lire_ε ()
Lire_ε ^{assoc} ()
Lire_κ ^{assoc} ()

Figure III-6. Diagramme du classe de module qui décrit les constituants

La déclaration d'un type CONSTITUANT permet de manipuler de façon claire dans le reste du code les informations qui concernent les corps purs. Dans notre cas présent, il s'agit des paramètres SAFT, m , σ , ε , ε^{assoc} , κ^{assoc} . Mais aussi c'est un type qui est expansible et pourrait contenir de nombreuses informations, comme par exemple l'attribut « nom » ; une chaîne de caractère ; que nous avons déclaré mais pas utilisé. Korichi *et al.*, (2008) ont récemment décrit une structure de l'information conformationnelle des molécules sous forme de graphes moléculaires : formule brute, formule développée, agrégation de groupes élémentaires, agrégation de groupes basiques, agrégation de groupes composés, coordonnées tridimensionnelles sont ainsi décrites par des graphes expansibles. pouvant être exploitée pour la décomposition automatique des corps purs en groupes. Cette expansivité possible du type constituant constitue la deuxième raison pour laquelle nous l'avons défini.

La structure de code de calcul est conçu d'une manière modulaire et générique dans l'objectif d'intégrer facilement les autres équations de type SAFT. Le détail de la structure de code de calcul SAFT-O est donné en annexe II.

d. La partie SAFT

La partie SAFT contenant les équations mathématiques des différentes contributions de SAFT.

e. La partie MATHS

La partie MATHS concernant la résolution numérique pour déterminer le volume molaire correspondant à la phase désirée suivant l'initialisation indiquée. Le volume molaire permet ensuite de calculer le facteur de compressibilité Z , le coefficient de fugacité et le potentiel chimique.

Plusieurs tests préliminaires nous ont fait choisir d'initialiser avec un état physique phase vapeur, pour garantir la convergence systématique vers le bon état physique.

D. Validation du code SAFT-O

Plusieurs travaux (Müller *et al.* 2001) ont montré l'aptitude des équations d'état SAFT à prédire les mélanges d'alcane linéaires avec des écarts relativement faibles en dehors de la zone critique du mélange.

1. Exemples de calcul de binaires alcane -alcane

Les mélanges d'alcane sont souvent rencontrés dans l'industrie plus précisément l'industrie pétrochimique. Si les deux composés sont dans des conditions sous-critiques, les mélanges sont quasi-idéaux. Sur la figure ci-dessous on représente un exemple de calcul isobare pour le mélange n-butane / n-octane et isotherme pour le mélange n-hexane / n-octane.

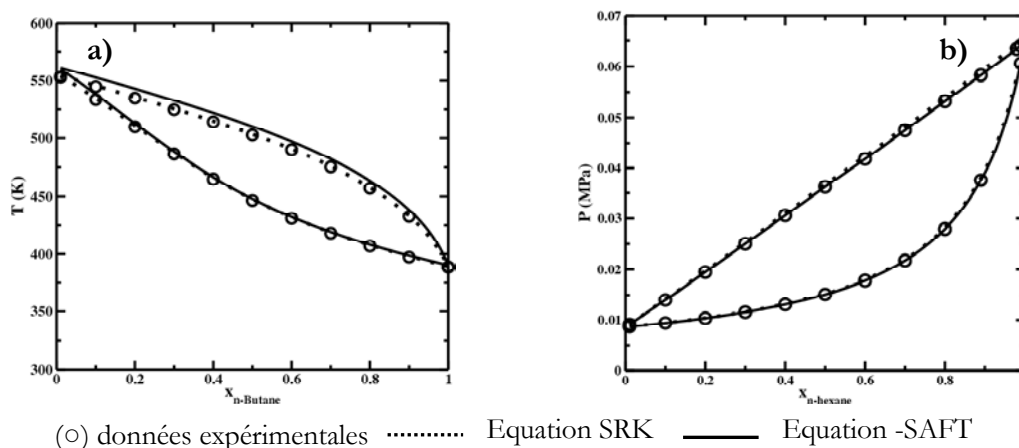


Figure III-7. Calcul d'équilibre liquide-vapeur. a) mélange n-butane/n-octane à 2,07 MPa (données de Kay, W. B.; Genco, J.; Fichtner, D. A. J. Chem. Eng. Data 1974, 19, 275). b) mélange Hexane/Octane à 328,15K. (données de Kirss H., Kudryavtseva L. S., Eizen O. G., Eesti NSV Tead. Akad. Toim Keem. Geol., 24 (1) (1975) 15).

Les résultats obtenus entre les deux équations d'état concordent bien et sont en accord avec les données expérimentales. Des écarts apparaissent cependant entre SRK et SAFT-O, dus à la différence des valeurs prédites pour les corps purs. Mais globalement, pour de tels mélanges peu polaires, les équations de type SAFT et les équations cubiques sont globalement équivalentes.

Le cas d'un mélange binaire de type 'alcane léger/ alcane lourd' est plus délicat, en particulier au voisinage du point critique du mélange. Il a été constaté dans la littérature que c'est généralement l'équation SAFT qui s'approche le mieux des données expérimentales (Tamouza *et al.* 2004). Nous représentons dans la figure ci-dessous un exemple de calcul d'un mélange n-butane / n-décane à 510,93K. On voit que la représentation de la pression de bulle par les deux équations diffère à partir d'une certaine pression.

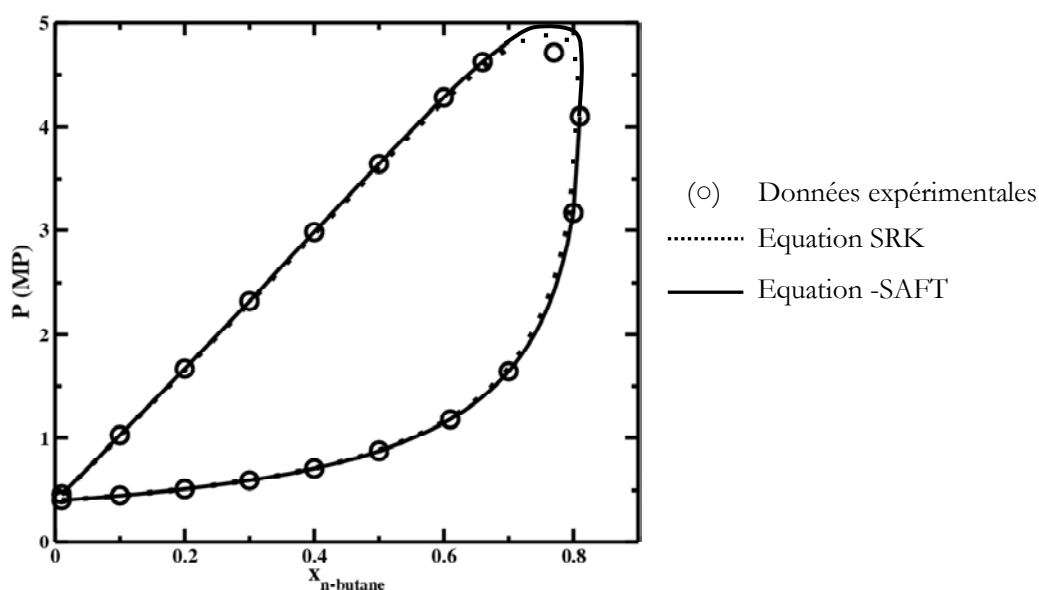


Figure III-8. Calcul d'équilibre liquide –vapeur du mélange butane/décane à 510,93.15K. (données de Reamer H. H., Sage B. H., J. Chem.Eng. Data., 9 (1964) 24)..

E. Validation avec l'équation d'état SAFT pour les corps purs

Nous présentons dans cette section les résultats de calcul d'équilibre liquide – vapeur des corps purs obtenus par l'équation SAFT originale (Chapman *et al.* 1989).

1. Les n-alcane

La famille des n-alcane a été choisie à cause de sa relative simplicité moléculaire, ainsi que de l'importance industrielle que présente cette famille chimique dans le domaine de la pétrochimie. Ils sont constitués principalement de groupements CH₂ avec deux groupements CH₃ aux deux extrêmes de chaque molécule (Figure III-9).

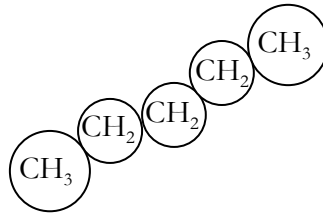


Figure III-9. Représentation d'une molécule d'alcane linéaire, le n-pentane.

Du point de vue de la modélisation avec l'équation SAFT cette famille est décrite comme une chaîne de sphères homo-nucléaire, modélisée par un nombre de m segments d'un diamètre σ , et d'une énergie d'interaction ϵ (figure III-10). Les valeurs des paramètres moléculaires sont présentées dans le tableau III-1, on note que ces paramètres sont tirés de la littérature plus spécialement des travaux de thèse de S. Tamouza (2004). Leur détermination a été définie par l'approche de la minimisation de la fonction objective en fonction des données thermodynamiques de densité liquide v_{liq} et pression de vapeur saturante P^{sat} , la fonction objectif utilisée est basée sur la somme des écarts quadratiques :

$$F_{obj}^{corps} = \frac{1}{N_{p^{sat}}} \sum_{i=1}^{N_p} \left(\frac{P_i^{sat,cal} - P_i^{sat,exp}}{P_i^{sat,exp}} \right)^2 + \frac{1}{N_{v_{liq}}} \sum_{i=1}^{N_p} \left(\frac{v_{liq,i}^{cal} - v_{liq,i}^{exp}}{v_{liq,i}^{exp}} \right)^2 \quad [III-38]$$

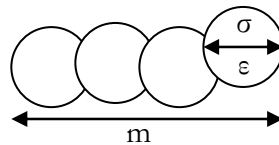


Figure III-10. Schéma de modèle des n-alcane par le SAFT

Comme on peut le constater, les données expérimentales sont cruciales en modélisation, non seulement pour ajuster les paramètres, mais aussi pour valider les résultats obtenus par le modèle. Les données expérimentales qu'on a utilisées lors de la présentation des résultats de calculs proviennent de la base de données DIPPR (Design Institute for Physical Property Data).

Le domaine de température dans lequel on a sélectionné les données DIPPR sont comprises dans un ensemble de l'intervalle $[0,4T_c, 0,9T_c]$. Cet intervalle correspond quasiment à l'ensemble de la courbe de saturation à l'exception du point critique ou l'équation SAFT, comme toutes les équations d'état n'arrive pas à représenter l'aplatissement des courbes liées aux fluctuations de densités à l'approche de point critique (voir le chapitre IV sur la modélisation du système $CO_2 + NO_2 / N_2O_4$ en conditions supercritiques). Le point triple est inclus dans la courbe de saturation des corps purs.

molécule	T (K)	m	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	AAD ν (%)	AADP (%)
n-Méthane	90-130	1,00	3,76	146,6	1,57	1,34
n-Ethane	130-300	1,81	3,39	165,0	1,60	1,73
n-Propane	151-336	2,24	3,46	179,5	1,46	1,59
n-Butane	175-420	2,63	3,51	190,9	2,24	1,38
n-Pentane	188-463	3,16	3,49	193,4	2,32	1,85
n-Hexane	208-503	3,78	3,44	192,8	3,1	2,26
n-Heptane	218-538	4,21	3,46	196,6	2,68	2,57
n-Octane	231-561	4,71	3,45	198,1	3,01	2,67

Table III-1 : Les paramètres moléculaires de la famille des n-alcane (C1 au C8) (Tamouza *et al.* 2004)

Les données de calcul SAFT fournis par le code SAFT de la famille des n-alcane sont représentées dans la figure III-31. Elle montre la coexistence de la phase liquide et vapeur (densité, et pression de vapeur saturante respectivement figure III-11a et figure III-11b) des huit premiers constituants de la famille des n-alcane. Comme le montre la figure III-11 les résultats de prédiction de l'équation SAFT sont excellents à l'exception de la région proche du point critique.

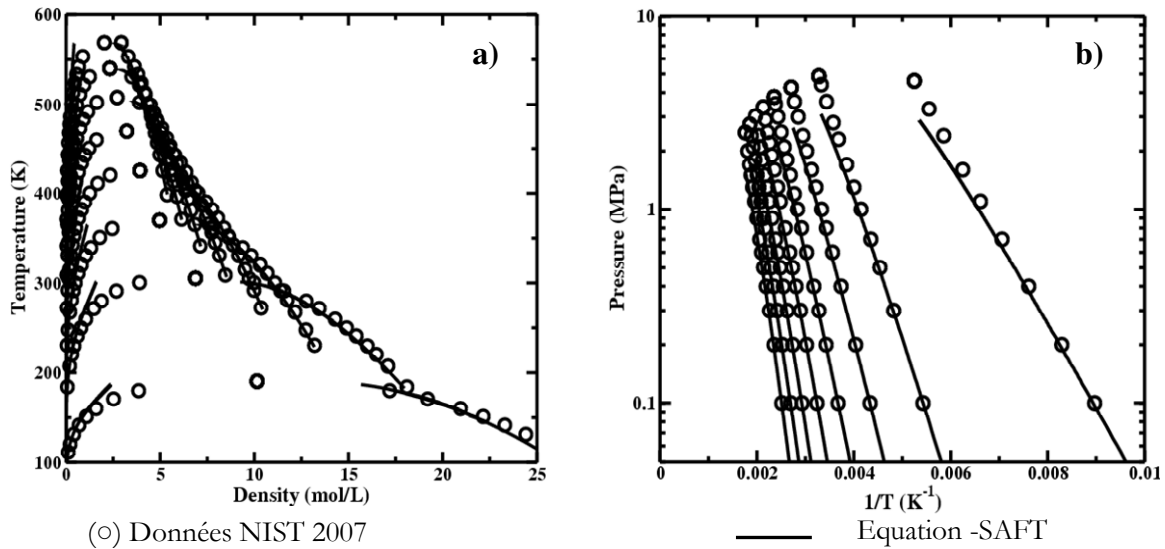


Figure III-11. Equilibre liquide vapeur de la famille des n-alcane. a) diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.

Comme cela a été fait dans des travaux précédents concernant la modélisation des n-alcanes, 1-alcools, les perfluoralkanes avec le soft-SAFT (Llovel *et al.* 2004, et Pedrosa *et al.* 2004), les paramètres moléculaires des n-alcanes avec l'approche SAFT peuvent être corrélés en fonction de la masse moléculaire, une visualisation de ces corrélations est donnée dans la figure III-12. Le coefficient de corrélation pour les trois courbes (m , $m\sigma^3$, $m\epsilon/k_B$) est supérieur à 0,98, laissant présager un excellent pouvoir d'extrapolation des équations SAFT pour des familles homologues (voir aussi le chapitre V sur la modélisation de la famille des nitriles avec soft-SAFT).

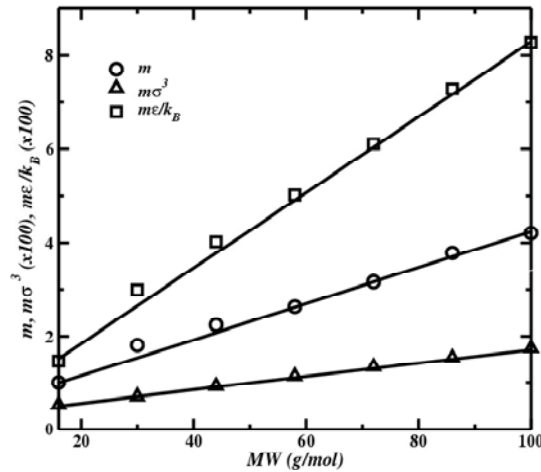


Figure III-12. Présentation graphiques linéaires des paramètres moléculaires pour la famille des n-alcanes

Les corrélations sont exprimées selon les équations suivantes :

$$m = 0,0367M_w + 0,5592 \quad \text{[III-39]}$$

$$m\sigma^3 = 1,449M_w + 29,0335 \quad \text{[III-40]}$$

$$m\epsilon/k_B = 7,8567M_w + 45,570 \quad \text{[III-41]}$$

2. Les 1-alcools

La famille des alcools a un grand intérêt du point de vue d'applications industrielles et académiques. Les alcools sont utilisés en industrie comme solvants, carburants. Comme exemple méthanol et l'éthanol brûlent sans autant de rejets de gaz à effet de serre que le diesel ou l'essence. De plus l'éthanol est caractérisé par sa faible toxicité et son pouvoir de dissolution des substances non polaires. Il est aussi utilisé comme solvant dans les applications médicales, parfumeries.

Du point de vue théorique, les alcools sont considérés comme des fluides associatifs du fait de la présence de groupe hydroxyle (figure III-13). Pour cette raison ils sont caractérisés par un point d'ébullition plus élevé que celui des n-alcanes.

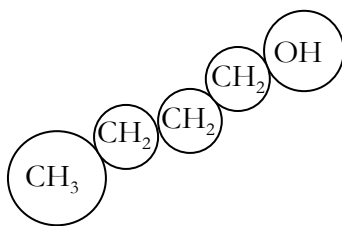


Figure III-13. Représentation réelle d'une molécule d'alcool.

Suivant les travaux de plusieurs auteurs, la famille des alcools est modélisée avec l'équation SAFT avec un terme associatif où l'on voit apparaître les deux paramètres (ϵ^{assoc} , κ^{assoc}) caractérisant le phénomène d'association. Pour ce type de molécules, le modèle à trois sites d'association 3B est estimé le plus rigoureux [Huang *et al.* 1990]. C'est celui que nous choisirons aussi dans ce travail. Le schéma du modèle SAFT correspondant est représenté dans la figure III-14:

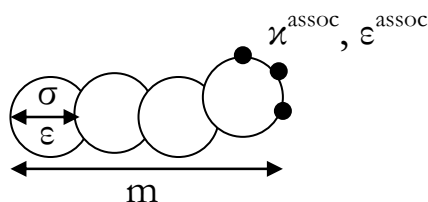


Figure III-14. Modèle SAFT d'une molécule d'alcool.

Ce modèle 3B représente trois sites associatifs notés par les lettres A, B et situés sur l'atome d'Oxygène (paires d'électron) et un site C localisé sur l'Hydrogène (figure III-15) :

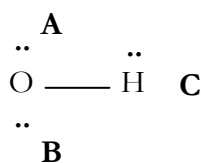


Figure III-15. Type d'association 3B d'une molécule d'alcool.

Huang *et al.* 1990 *et al.* ont fait la supposition suivante :

- Les forces d'interactions d'association entre les sites identiques sont nulles c.-à-d. interactions entre les sites localisés entre Oxygène-Oxygène et Hydrogène-Hydrogène sont nulles (AA, AB, BB et CC sont nulles). La seule interaction autorisée est celle entre un site situé sur l'Oxygène et un site situé sur l'Hydrogène c.-à-d. AC et BC.

$$\begin{aligned}
 \Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} &= 0 \\
 \Delta^{AC} = \Delta^{BC} &\neq 0
 \end{aligned}
 \tag{III-42}$$

La fraction molaire de la molécule d'alcool non associée se calcule par la formule analytique suivante :

$$X^A = X^B = -\frac{(1 - N_a \rho \Delta) + \left((1 - N_a \rho \Delta)^2 + 4 N_a \rho \Delta \right)^{\frac{1}{2}}}{4 N_a \rho \Delta} \quad \text{[III-43]}$$

$$X^C = 2X^A - 1$$

Les valeurs des paramètres moléculaires sont représentées dans le tableau III-2. Elles montrent un sens physique (taille de la chaîne m qui augmente en fonction du nombre de carbones ainsi que la taille σ qui manifeste le même comportement). A partir d'un certain nombre de carbones, plusieurs auteurs ont rapporté que la taille des segments σ atteint un palier horizontal, en raison du très grand nombre de groupement CH2 qui est très élevé par rapport au groupement CH3 (égale à 1, dans le cas des alcools linéaires).

De nouveau, il est possible de corrélérer linéairement les paramètres de longueur de chaîne m et l'énergie ε , à l'exception du premier constituant (méthanol) et de l'octanol. Le comportement des premiers constituants d'une série homologue est souvent particulier, comme cela a été noté pour la régression des paramètres UNIFAC (Fredenslung *et al.*, 1977). Pour l'octanol, les paramètres de Tamouza ne sont pas optimisés comme l'a noté S. Tamouza d'où on a tirés les paramètres).

molécule	T (K)	m	σ (Å)	ε/k_B (K)	ε^{assoc}/k_B (K)	γ^{assoc}	AADP (%)	AAD ν (%)
Méthanol	220-500	3,51	2,44	154,4	1805,4	0,173	1,32	2,54
Ethanol	243-514	2,82	2,90	186,9	2127,1	0,031	1,31	1,54
1-Propanol	273-537	3,44	3,03	194,0	2059,0	0,022	1,36	1,65
1-Butanol	296-563	3,72	3,16	205,1	2165,7	0,012	1,34	2,38
1-Pentanol	287-573	4,28	3,17	204,1	2069,4	0,015	1,62	1,54
1-Hexanol	310-603	4,54	3,30	200,9	2072,3	0,030	2,10	1,26
1-Heptanol	316-603	5,72	3,17	196,0	2097,4	0,016	1,68	1,53
1-Octanol	293-549	3,92	3,81	244,4	2718,3	0,003	2,21	1,67

Table III-2 : Les paramètres moléculaires de la famille des 1-alcools (C₁ au C₈) (Tamouza *et al.* 2004)

La figure III-16 présente l'enveloppe de phase (densité et pression de vapeur) pour les huit premiers constituants des n-alcools, l'accord entre les résultats de prédiction de l'équation SAFT avec les données DIPPR est très bon.

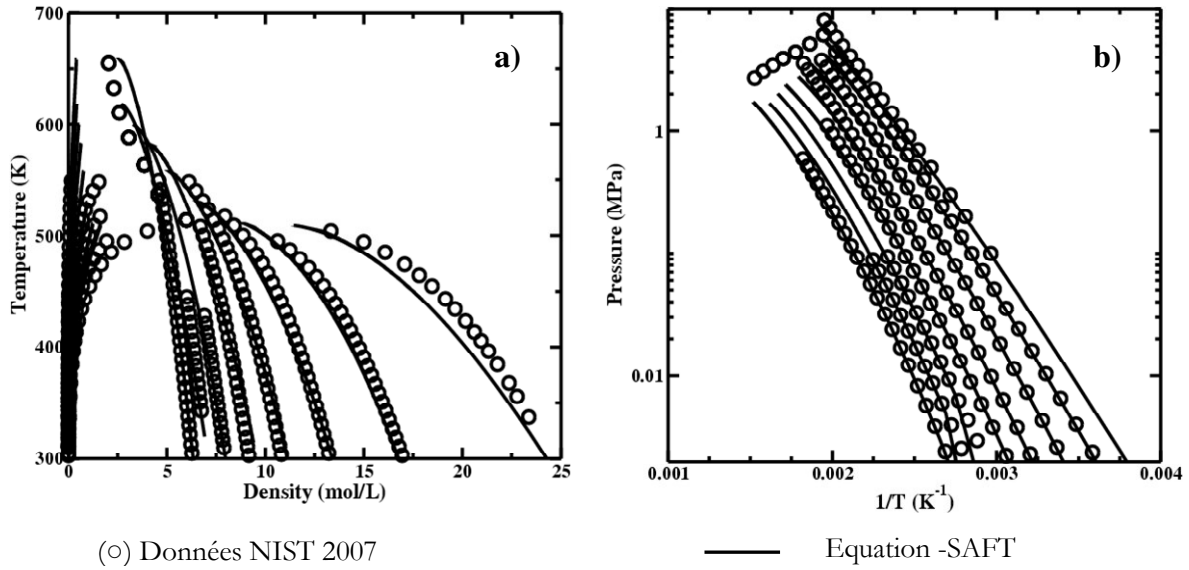


Figure III-16. Equilibre liquide vapeur de la famille des 1-alcools. a) diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.

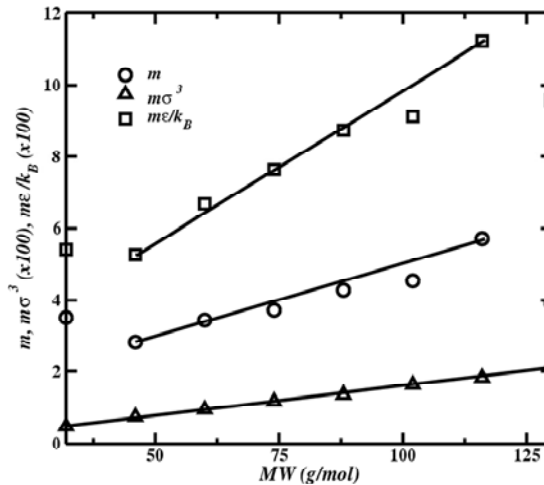


Figure III-17. Présentation graphique linéaires des paramètres moléculaires pour les 1-alcools

Les corrélations sont exprimées selon les équations suivantes :

$$m = 0,0375M_w + 1,0516 \quad \text{[III-44]}$$

$$m\sigma^3 = 1,5418M_w + 3,4744 \quad \text{[III-45]}$$

$$m\epsilon / k_B = 7,785M_w + 180,40 \quad \text{[III-46]}$$

3. L'eau

Plusieurs modèles hypothétiques pour modéliser l'eau ont été développés dans l'objectif de découvrir sa structure (Wallqvist *et al.* 1993). On reprend les paramètres moléculaires donnés dans les

travaux de thèse de Tamouza *et al.* (2004). Le modèle contient quatre sites d'association (figure III-18). Les paramètres moléculaires sont présentés dans la table III-3.

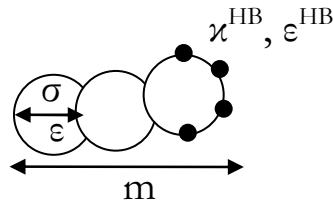


Figure III-18. Présentation du modèle d'eau utilisé dans ce travail

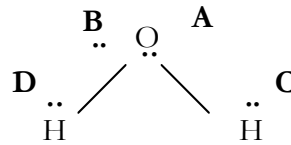


Figure III-19. Localisation des sites d'association dans les atomes d'Hydrogène et d'Oxygène

molécule	m	σ (Å)	ε/k_B (K)	ε^{HB}/k_B (K)	χ^{HB} (Å ³)
Eau	2,65	2,07	151,3	1515,0	0,432

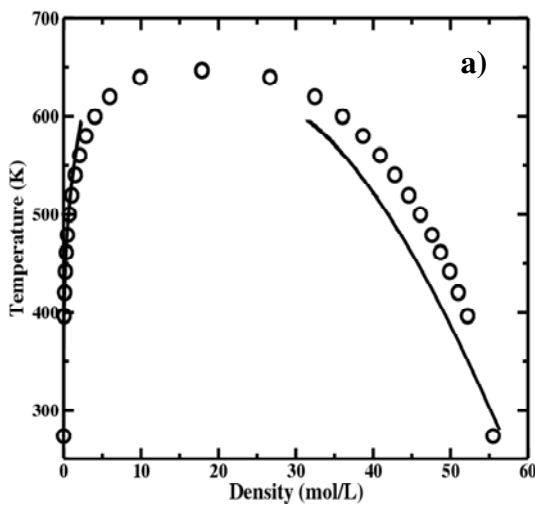
Table III-3: Les paramètres moléculaires de l'eau

La fraction des sites d'association est donnée par l'équation suivante :

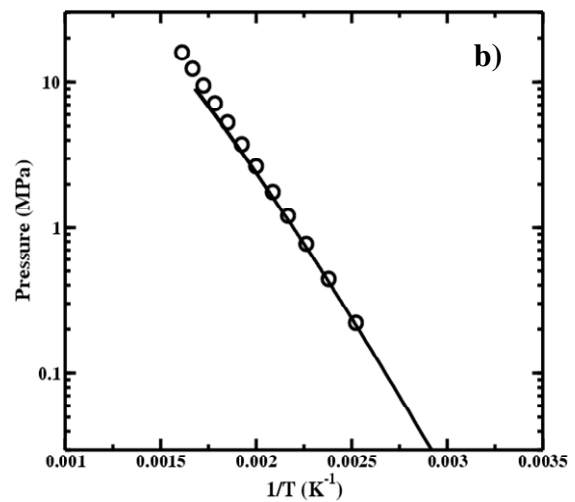
$$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} = 0 \quad [\text{III-47}]$$

$$\Delta^{AC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BC} = \Delta^{BD} \neq 0$$

$$X^A = X^B = X^C = X^D = \frac{-1 + (1 + 8N_{av}\rho\Delta)^{1/2}}{4N_{av}\rho\Delta} \quad [\text{III-48}]$$



(○) Données NIST 2007



— Equation -SAFT

Figure III-20: Equilibre liquide vapeur de l'eau. a) diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.

Une grande famille de constituants chimiques ainsi que leurs mélanges sont modélisés avec l'équation SAFT (Huang *et al.* 1990). L'objectif de la partie qui suit est de donner une méthodologie pour l'intégration de l'équation SAFT au sein de serveur de propriétés thermodynamiques Simulis Thermodynamics®.

F. Conclusion

Aujourd'hui, les environnements de simulation à base de composants ouvrent de nouveaux horizons dans l'étude des procédés. Nous avons validé à travers ce chapitre le code de calcul SAFT conçu au Laboratoire de Génie Chimique en calculant l'équilibre liquide- vapeur des constituants. Nous avons présenté au cours de ce chapitre les fonctionnalités de base du serveur de propriétés thermodynamiques Simulis® Thermodynamics. Nous avons ensuite donné une description mathématique détaillée de l'équation SAFT et une méthodologie d'intégration de cette équation dans l'environnement de Simulis® Thermodynamics. Nous présentons aussi la base de donnée DIPPR et la méthodologie de stockage des données de l'équation SAFT plus spécialement les paramètres moléculaires des constituants.

Chapitre IV. Modélisation de l'équilibre liquide – vapeur et d'association du système NO₂ / N₂O₄ et son mélange avec le CO₂

Les travaux de ce chapitre ont été présentés à deux congrès internationaux

- A. BELKADI, V. GERBAUD, M. HADJKALI, X. JOULIA, L.F. VEGA, F. LLOVELL Application of the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) for the calculation of the vapour-liquid equilibrium: Modeling of the N₂O₄-NO₂ reacting system. Actes du congrès “Thermodynamics 2007” (Rueil Malmaison, France, 25-27/09/07), 2007
- A. BELKADI, V. GERBAUD, L.F. VEGA. Crossover soft-SAFT modelling of the CO₂+NO₂/N₂O₄ mixture. Actes du congrès “EMSCF 11” (Barcelona, Espagne, 04-07/05/08), 2008

et publiés sous la forme d'un article :

- A. BELKADI, F. LLOVELL, M. K. HADJ-KALI, V. GERBAUD, L.F. VEGA. Modeling the vapor – liquid equilibrium and association of nitrogen dioxide / dinitrogen tetroxide and its mixtures with carbon dioxide. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2008.01.026> . Fluid Phase Equilibria, 266(1-2), 154-163, 2008

Chapitre IV. Modélisation de l'équilibre liquide – vapeur et d'association du système $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ et son mélange avec le CO_2

L'objectif de ce chapitre est d'utiliser une équation SAFT pour décrire l'équilibre liquide – vapeur et d'association du système $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$. La prédiction de l'équilibre liquide – vapeur de ce mélange est d'une importance majeure pour accéder à l'estimation des quantités de monomères de NO_2 dans le milieu solvant CO_2 supercritique + $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$. Un tel mélange constitue le milieu réactif dans un procédé novateur où des polymères biodégradables utilisables dans le domaine pharmaceutique sont obtenus à travers l'oxydation de macromolécules végétales (Vignon *et al.* 2004). L'agent oxydant supposé est le monomère NO_2 mais sa mesure expérimentale dans le milieu réactif mélangé au CO_2 n'existe pas actuellement ce qui constitue un frein à une optimisation des conditions opératoires du procédé.

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est d'acquérir une connaissance précise des propriétés thermodynamiques et de solvation du mélange réactionnel $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$. Cela afin de définir des conditions opératoires optimales du procédé pour contrôler les propriétés des biomatériaux selon chaque application médicale spécifique. Pour pallier au manque de données, nous utiliserons l'équation SAFT, plus précisément l'équation Soft-SAFT est développée par Vega *et al.* (1997) depuis 15 ans, décrit les interactions moléculaires et permet l'étude des molécules complexes. Sa base théorique a permis l'application à de nombreux systèmes d'intérêt industriel.

Dans ce chapitre, les résultats concernant la modélisation de l'équilibre liquide – vapeur du corps purs CO_2 et le système réactif $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ et leurs isothermes à différentes températures sont présentés. Le chapitre est divisé en trois volets. Le premier volet concerne des généralités sur les fluides supercritiques et leurs applications industrielles majeures. Le second volet détaille quelques approches utilisées pour modéliser la région critique, et en particulier la méthode de renormalisation de groupe (Wilson, 1971) sur laquelle se base l'équation soft-SAFT avec crossover qui est employé finalement. Enfin le troisième volet présente les résultats de simulation avec l'équation soft-SAFT avec le traitement crossover pour la région critique.

A. Les fluides supercritiques et applications

1. Quelques applications

L'existence d'un état supercritique fut découverte par le Baron Cagniard de la Tour en 1822 qui constata la disparition de la frontière entre les phases gaz et liquide de certaines substances chauffées en milieu fermé. La figure V-1 présente quatre photographies de l'équilibre entre la phase liquide et vapeur du dioxyde de carbone. Sur la première image (figure V-1a) les deux phases liquide et vapeur du CO_2 sont facilement observables et bien séparées. Avec l'augmentation de la température, la ligne ou l'interface qui sépare les deux phases commence à disparaître (figure V-1b). En continuant à augmenter la température,

les deux phases liquide et vapeur deviennent similaires tandis que l'interface est à peine localisable (figure V-1c). A une température encore supérieure, la distinction entre les deux phases n'est plus visible. Cet état est appelé état supercritique (figure V-1d)

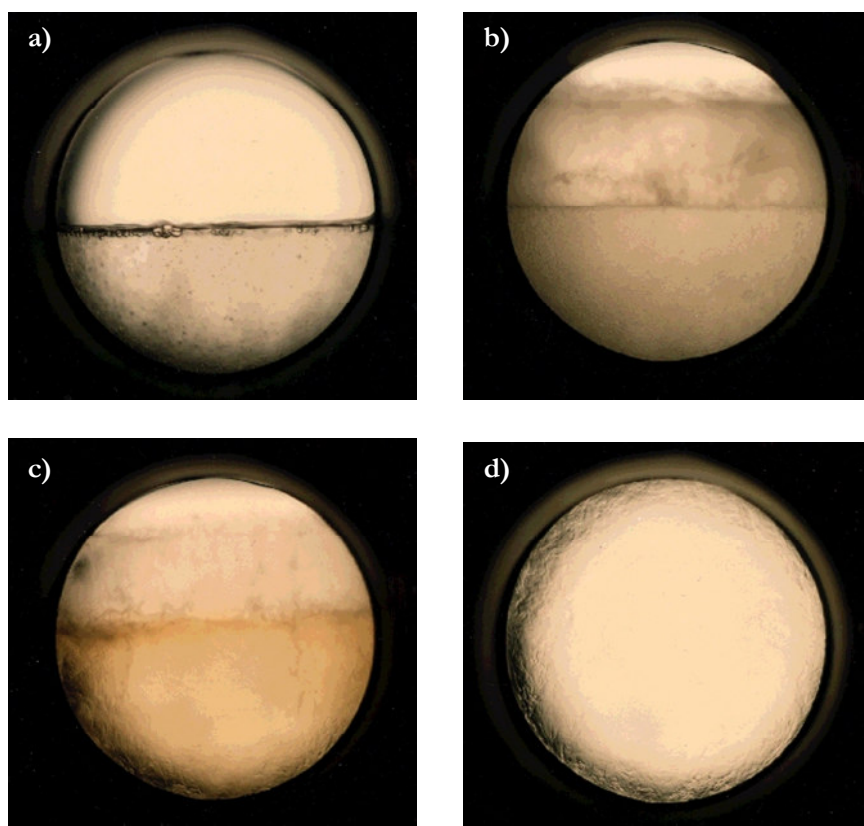


Figure IV-1. Images de transitions de l'équilibre liquide- vapeur jusqu'à l'état supercritique pour dioxyde de carbone (image extraite de site <http://chem.leeds.ac.uk/People/CMR/criticalpics.html>.)

En 1879, le pouvoir solvant des fluides supercritiques fut décrit par Hannay et Hogarth (1879) qui observèrent la solubilité élevée de l'iodure de potassium dans l'éthanol supercritique ($T_c=243^\circ\text{C}$ et $P_c=63$ atm) et montrèrent que la réduction de la pression provoquait la précipitation du sel à partir du fluide homogène. Une des applications les plus connues au niveau industriel est l'extraction par fluide supercritique (EFSC) comme la décaféinisation de grains de café proposée en 1971. En 1989, l'agence américaine de protection de l'environnement lança un programme de développement des méthodes EFSC en vue de diminuer de 95% la consommation de solvants organiques chlorés.

La technologie utilisant les fluides supercritiques suscite actuellement beaucoup d'intérêt dans différents domaines : industriel, pharmaceutique et agroalimentaire, notamment avec l'avènement de technologies fiables pour étudier ces fluides (Cansell *et al.* 1998). L'intérêt majeur de ces milieux réside dans la possibilité de moduler et d'ajuster continuellement leurs propriétés physico-chimiques, de l'état gazeux à l'état liquide (masse volumique, propriétés de transports, ...). Le récent symposium 11th EMSCF 2008 à Barcelone (onzième European Meeting on Super Critical Fluids) montre bien que les applications sont très diverses, dans les applications pharmaceutiques, dans les procédés de la cristallisation, solubilité des

liquides ioniques dans les fluides super critiques, ...etc. Les résultats de ce chapitre ont d'ailleurs été présentés dans ce symposium.

Les procédés mettant en œuvre les fluides supercritiques sont divers et d'un intérêt grandissant dans de nombreux secteurs tels que la pharmacie, la parfumerie, l'agroalimentaire (extraction d'arômes, caféine, ..), la chimie (synthèse de polyéthylène basse densité, élaboration de matériaux), la pétrochimie et l'environnement (destruction de déchets organiques, valorisation) (Akgerman et Madras, 1994 ; Lentz et Mormann, 1992).

Ainsi, de nombreuses études concernant l'application des fluides supercritiques à la technologie des polymères ont été menées depuis les années 80 (Mc Hugh et Krukoni, 1989). Ceux-ci sont utilisés soit comme milieu réactionnel de polymérisation, soit pour imprégner ou recristalliser des polymères. Ils sont aussi employés pour extraire des impuretés, présentes dans le milieu réactionnel (solvant, catalyseur, ..) ou fractionner des matériaux macromoléculaires. Les premiers fractionnements de polymères par un fluide supercritique datent de 1945 lorsque Krase (1945) a mis au point un procédé pour séparer un échantillon de polyéthylène en plusieurs fractions monodisperses.

Parmi les solvants supercritiques le dioxyde de carbone CO_2 est considéré comme un fluide supercritique à fort potentiel applicatif car ses propriétés critiques (température T_c , pression P_c et masse volumique critiques ρ_c) sont faibles et peuvent être atteintes par un faible effort énergétique ($T_c = 31,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 7,38 \text{ MPa}$) comparé à d'autres fluides présentés dans la table IV-1.

Fluide	T_c ($^\circ\text{C}$)	P_c (MPa)	ρ_c ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Dioxyde de Carbone	31,2	7,38	468
Dioxyde de Nitrogène	36,4	7,24	457
Ammoniaque	132,4	11,29	235
Eau	374,1	22,1	317
Ethylène	9,5	5,06	220
Ethane	32,5	4,91	212
Propane	96,8	4,26	225
n-Pentane	196,6	3,37	232
Cyclohexane	279,9	4,03	270
Benzène	289,5	4,92	304
Toluène	320,8	4,05	290
Méthanol	240,0	7,95	275
Ethanol	243,1	6,39	280
Acétone	235,0	4,76	273

Table IV-1. Les propriétés critiques de quelques solvants industriels (Cansell et al. 1998)

Nous nous intéressons dans ce travail à une application industrielle qui consiste à modéliser le système CO_2 supercritique en présence de milieu réactionnel $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ dans un procédé d'oxydation de

macromolécules végétales. Le Laboratoire de Génie Chimique (LGC, Toulouse) a breveté un nouveau procédé d'oxydation de polysaccharides par voie chimique. Pour produire de nouveaux matériaux biocompatibles à des fins médicales (Vignon *et al.* 2004). Ce procédé en réacteur discontinu sous haute pression consiste à oxyder les groupements hydroxyles des unités glucosiques de la cellulose et plus généralement des polysaccharides par le dioxyde d'azote (NO_2), en utilisant le dioxyde de carbone (CO_2) sous haute pression comme solvant de réaction. L'usage du CO_2 est une alternative remarquable aux solvants actuels peu biocompatibles (perfluorés en particulier) et plus onéreux. Les études préliminaires du procédé montrent que les propriétés de la cellulose oxydée dépendent des conditions opératoires et du mélange solvant CO_2 / réactif $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$. Le produit fini, la cellulose oxydée, est un matériau bio-résorbable qui a beaucoup d'applications dans la chirurgie. Malgré ses applications potentielles, il manque une connaissance précise des propriétés thermodynamiques du milieu réactionnel, vitale pour envisager une optimisation plus poussée du procédé. Ce manque est dû, d'une part, aux risques associés aux mesures expérimentales (à cause de la toxicité et corrosivité du NO_2), et d'autre part à la pauvre précision des méthodes théoriques disponibles pour faire des calculs sur des mélanges réactionnels aussi complexes.

2. La région supercritique

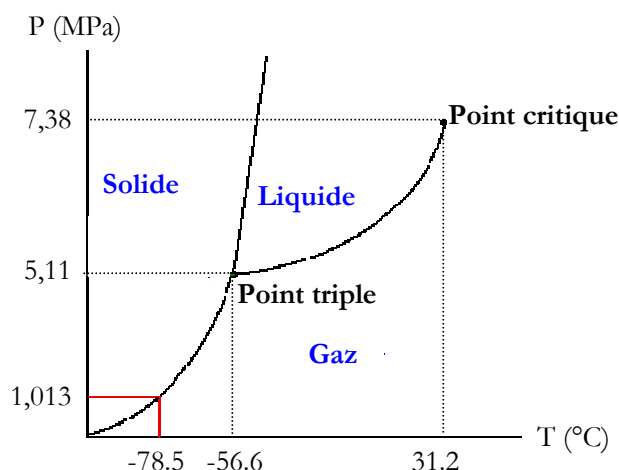


Figure IV-2. Représentation bidimensionnelle (pression, température) du diagramme de phase du CO_2 (adapté de <http://www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/phasediags.html>)

L'état d'un composé peut être décrit par trois variables d'état, la pression (P), la température (T), et le volume (V), reliées entre elles par une équation d'état $f(P, T, V) = 0$. La représentation du diagramme pression température dans la figure IV-2 illustre les différents états physiques de CO_2 (solide, liquide et gazeux) en fonction de la pression et de la température. A chaque point de cette figure, correspond un état du système. Les trois états gaz (G), Liquide (L), solide (S) sont séparés par des domaines de coexistences solide – gaz, liquide – gaz et solide – liquide identifiés sur le diagramme par les courbes de saturation. L'intersection des trois courbes de saturation se produit au point triple (5,11 MPa et -56,6 °C pour le CO_2). La courbe de saturation liquide – gaz se termine au point critique (7,38 MPa et +31,2 °C pour le

CO_2). Par définition, l'état supercritique est caractérisé par la disparition de l'interface séparant l'état liquide et l'état gazeux au-dessus d'une certaine température et d'une certaine pression.

B. Modélisation de la région critique

La modélisation de la région critique revêt une importance particulière au vu des nombreuses applications des fluides supercritiques concernés. Les observations expérimentales (Baron Cagniard de la Tour en 1822 et la figure IV-1) et les résultats de simulations moléculaires (Frenkel et Smith 1996 ; Hadj-Kali, 2004) confirment que pour tout corps pur il existe des fluctuations de densité dans la région critique, bien visible au dessus de la température réduite $T_R = T/T_c = 0,95$. Leur origine est attribuée à des fluctuations causées par des corrélations à longues distances entre les molécules qui provoquent des singularités des propriétés thermodynamiques des fluides difficilement modélisables par les équations d'état classiques analytiques.

Parmi les approches pour la modélisation des équilibres liquide – vapeur, l'approche dissymétrique une équation d'état pour la phase vapeur, un modèle de coefficient d'activité pour la phase liquide ne peut converger au point critique et est à rejeter pour modéliser ce phénomène (Vidal, 1997). L'approche symétrique ; avec une même équation d'état employée pour les phases liquide et vapeur converge au point critique mais hélas surestime très largement celui-ci notamment pour la température (de l'ordre de 20 °C). Comme toute équation d'état, les équations de type SAFT sont incapables de décrire seule correctement les propriétés thermodynamiques quand on est proche de la région critique.

Dans cette section, nous présentons différentes approches utilisées pour modéliser la région critique.

1. Régression des paramètres moléculaire de l'équation soft-SAFT

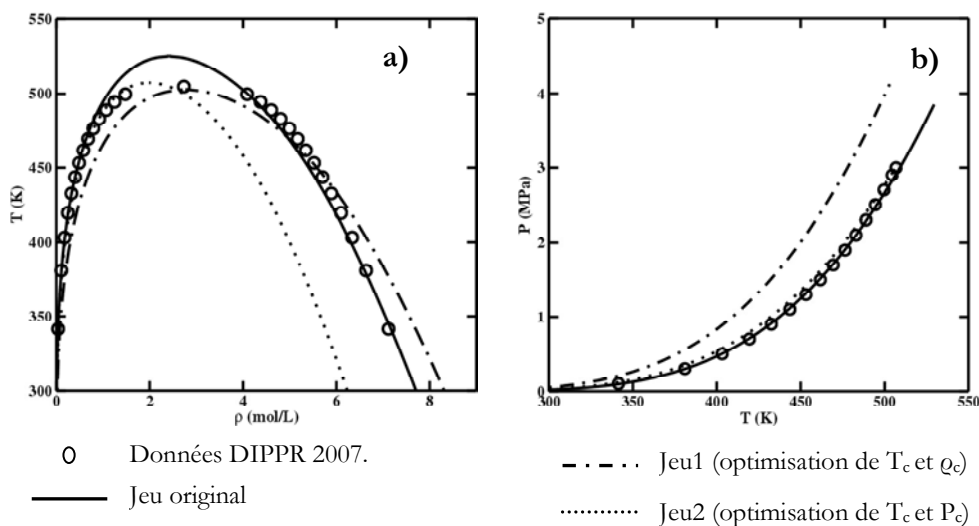
Dans le cas de l'équation soft-SAFT des tentatives pour résoudre le problème ont été menées en définissant un jeu de paramètres moléculaires pour que le point critique des corps purs soit bien calculé (Blas et Vega., 1998b ; Jackson et McCabe, 1999 ; Pàmies *et* Vega, 2002).

La procédure suivie par Pàmies et Vega (2002) consiste d'abord à trouver des paramètres de l'équation soft-SAFT capables de prédire deux propriétés critiques de l'hexane, parmi les trois propriétés (T_c , P_c et ρ_c), et ensuite à tester les paramètres pour la prédiction de la troisième propriété critique et pour prédire l'ensemble de la courbe de coexistence de la phase liquide et vapeur. Les jeux de paramètres utilisés dans cette procédure sont présentés dans la table IV-2 tandis que les diagrammes température – densité et pression – température sont présentés sur la figure IV-3.

Modèle	m	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	Propriétés critiques à prédire
Jeu Original (Pamiès <i>et al.</i> , 2002)	2,832	3,929	254,4	-
Jeu 1 (Pamiès <i>et al.</i> , 2002)	2,821	3,780	239,2	T_c , ρ_c
Jeu 2 (Pamiès <i>et al.</i> , 2002)	2,821	4,093	239,2	T_c , P_c

Table IV-2. Jeux de paramètres pour optimiser la prédiction des propriétés critiques

- Jeu original régressé sans tenir compte de la région critique : la comparaison avec les données expérimentales est satisfaisante, sauf dans la région critique : la température et la pression critiques sont surestimées (Figure IV-3b) tandis que la densité critique est sous-estimée (Figure IV-3a).
- Jeu 1 régressé pour satisfaire la température et la densité critique T_c et ρ_c : la régression est satisfaisante mais la pression critique est surestimée (Figure IV-3b). De plus, la densité vapeur est fortement surestimée à toute température tandis que la densité liquide est sous-estimée (au dessus de 450 K et surestimée en dessous (Figure IV-3a).
- Jeu 2 régressé pour satisfaire la température et la pression critique T_c et P_c : de nouveau, les données T_c et P_c sont bien régressées (Figure IV-3b) mais au dépend cette fois de la prédiction de la densité critique qui est sous-estimée. L'écart par rapport à la densité de la phase liquide est gigantesque (figure IV-3a).


 Figure IV-3. Equilibre liquide – vapeur pour l'hexane. a) Diagramme Température – densité, b) diagramme Pression – température. (D'après Pamiès *et al.* 2004).

Le nouveau jeu de paramètres améliore effectivement le comportement critique pour plusieurs mélanges, mais un autre jeu de paramètres est nécessaire dans la région loin de la région critique. La conclusion qu'on peut tirer de cette étude est qu'on ne peut pas utiliser un seul jeu de paramètres moléculaires capable de décrire la région proche et loin de point critique. Il est donc utile d'avoir une théorie qui soit valide pour la région proche et loin de point critique avec un seul jeu de paramètres.

2. Correction des effets de taille

a. Méthode d'Ising

On peut aussi accéder aux propriétés critiques par extrapolation des densités à l'équilibre liquide – vapeur. C'est notamment le cas pour la densité critique calculée à partir des simulations dans l'ensemble de Gibbs pour des températures inférieures à $T_R=0.8$. La température critique T_c est obtenue en ajustant les paramètres de la loi d'échelle suivante :

$$\rho_{liq} - \rho_{vap} = A \cdot (T - T_c)^\lambda \quad [\text{IV-1}]$$

Où A est une constante à déterminer et λ est le facteur d'Ising. La valeur de $\lambda = 0,32$ déterminée pour les alcanes est fréquemment prise pour évaluer les coordonnées critiques pour tous les composés chimiques (Frenkel et Smit, 1996). En effet, même si une procédure a été décrite, aucune étude détaillée n'a été réalisée pour identifier le facteur d'Ising pour d'autres familles chimiques, notamment pour les nitriles ou le NO_2 .

Puis la densité critique (ρ_c) est déterminée à partir de la loi des diamètres rectilignes :

$$\frac{\rho_{liq} + \rho_{vap}}{2} = \rho_c + B \cdot (T - T_c) \quad [\text{IV-2}]$$

Où B est une constante à déterminer.

b. Méthode de compensation d'échelle dans l'ensemble de Gibbs

Les simulations moléculaires sont réalisées sur des systèmes de taille finie (Allen et Tildesley, 1987 ; Frenkel et Smit, 1996 ; Hadj Kali, 2004). Bien que des conditions périodiques soient appliquées pour assimiler le système fini à une phase homogène, les effets de la taille sont significatifs au voisinage du point critique et provoquent les fluctuations des grandeurs thermodynamiques associées comme observé par Hadj-Kali lors des simulations des équilibres liquide – vapeur d'un fluide de Lennard Jones dans l'ensemble de Gibbs (figure IV-4).

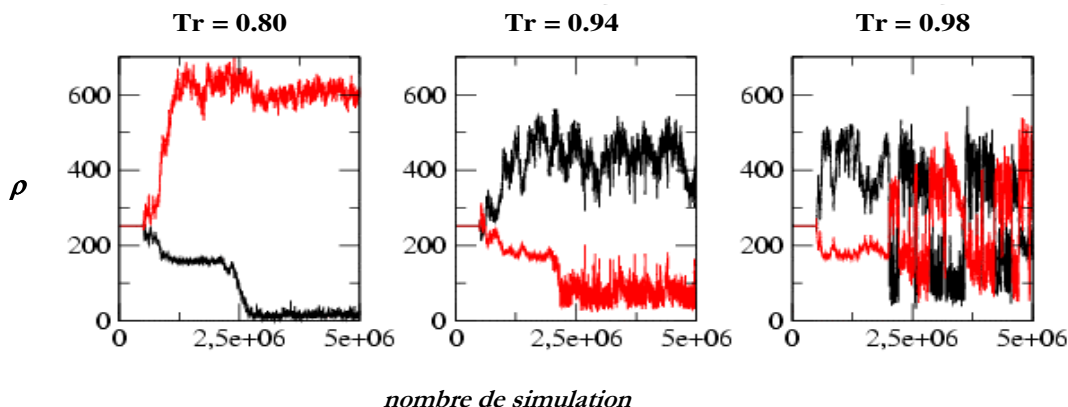


Figure IV-4. Évolution de la densité de deux phases en équilibre au voisinage du point critique pour un fluide de Lennard Jones

Pour éviter cela des techniques d'échantillonnages multiples de simulations de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique ont été récemment utilisées pour calculer la coexistence des phases à proximité du point critique pour le thiophène (Pellitero *et al.* 2008). Ces auteurs ont en effet analysé les résultats obtenus par la technique de repondération d'histogrammes (Reweighting Histogram) et de compensation d'échelle (Finite Size Scaling) via le paramètre de Binder pour obtenir la coexistence des phases dans la région critique.

3. Renormalisation de groupe (RG) de Wilson

Les méthodes de renormalisation de groupe (RG) ont été appliquées avec succès pour décrire les propriétés des systèmes près du point critique par Wilson (Wilson, 1971; Wilson et Fischer, 1972) ce qui, avec d'autres contributions, lui valut le prix nobel de physique en 1982. Ces méthodes sont intimement liées à l'invariance d'échelle, c'est à dire que le système apparaît identique quelque soit l'échelle à laquelle on le regarde. Cependant la théorie proposée par Wilson n'a été développée que pour la région critique et il a été nécessaire donc de l'étendre pour le reste de l'enveloppe de phase. Il existe différentes approches dans lesquelles les fluctuations de densités à longue distance sont prises en compte dans la région critique dans le but de trouver une équation globale des fluides réels (Anisimov et Senger, 2000). Pour information, on citera l'approche basée sur l'expansion de Landau (Chen *et al.*, 1990a,b) et l'approche basée sur la 'first-principle hierarchical reference theory' (HRT) proposée par Parola et Reatto (1985, 1991, 1995) mais c'est l'approche de 'phase-space cell' qui est mise en œuvre avec l'équation soft-SAFT et que nous détaillons ici.

a. Approche de phase-space cell

White et ses collaborateurs ont étendu le domaine d'applicabilité des méthodes de renormalisation de groupe de Wilson basées sur l'approximation de phase space-cell en proposant un jeu d'équations récursives pour l'analyse du comportement des corps purs proches du point critique (White, 1992; Salvino et White, 1993; White et Zhang, 1993, 1995). Ces équations permettent d'inclure les contributions

des fluctuations longues distances dans l'énergie libre. Cela conduit à la renormalisation de toutes les variables en donnant le comportement correct asymptotique des fluides réels à l'intérieur de la région critique, grâce à l'introduction d'un 'crossover' au voisinage de la région critique entre les comportements classiques et critiques ; et aussi en se réduisant à la loi des gaz parfaits aux faibles densités.

L'explication intuitive de la théorie de phase-space cell suit le principe d'invariance d'échelle et peut être exprimée de la façon suivante : On suppose que le fluide est divisé en petites cellules, chaque cellule contenant un nombre de molécules (Figure IV-5a). Les molécules qui sont dans une cellule (Figure IV-5b) interagissent entre elles par un potentiel suivant la théorie du champ moyen (mean field theory). Cette théorie de mécanique statistique considère que les interactions d'une particule avec chacune des particules qui l'entoure peuvent être représentées comme l'interaction de cette particule avec un champ moyen effectif. Cela peut être par une équation d'état quelconque ; dans notre cas c'est l'équation soft-SAFT. La procédure d'interaction est répétée pour chaque cellule qui sera considérée ensuite comme une molécule effective capable de représenter les molécules d'une cellule (Figure IV-5c). Puis chaque molécule effective va interagir avec une autre molécule effective par la théorie du champ moyen. La procédure est suivie jusqu'à ce que tout le volume de fluide soit traité (Figure IV-5d).

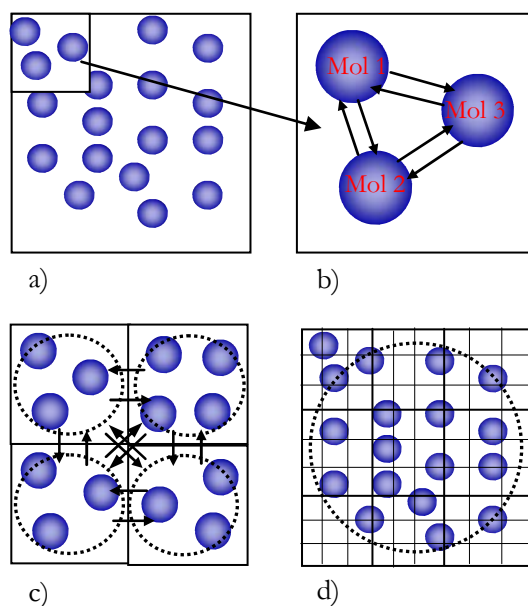


Figure IV-5. Schéma de modèle 'Phase Cell Approximation'. a) le fluide est modélisé par plusieurs molécules réparties en cellule. b) les propriétés d'une cellule sont calculée à partir d'une équation d'état. c) chaque cellule est considérée comme une seule molécule qui interagit avec son voisinage de nouveau par une équation d'état. d) la procédure est suivie jusqu'à ce que toutes les molécules de fluides sont traitées.

b. Le modèle mathématique

Lourdes Vega et ses étudiants (Llovel *et al.* 2004 ; Dias *et al.*, 2005) ont intégré la théorie globale RG de White dans l'équation soft-SAFT en suivant la procédure de Lue et Prausnitz (1998a, 1998b) et Jiang et Prausnitz (1999, 2000). Quelque soit le potentiel d'interaction décrivant les interactions au sein du fluide, il est divisé en deux termes : la contribution de référence due principalement aux interactions répulsives, et

la contribution perturbatrice qui est due aux interactions attractives. La théorie de RG est appliquée seulement à la partie attractive du potentiel qui est à son tour partagé en contributions courte et longue distance.

- La contribution des fluctuations des courtes distances peut être évaluée en utilisant l'équation soft-SAFT ou n'importe quel potentiel obéissant à la théorie du champ moyen.
- La contribution des fluctuations longues distances est prise en compte, au delà d'une distance de longueur L à travers l'approximation 'Phase Space Cell'. D'une manière récursive, l'énergie libre d'Helmholtz par volume d'un système à une densité ρ peut être calculée selon les expressions suivantes (White, 1990 ; 2000) :

$$a_n(\rho) = a_{n-1}(\rho) + da_n(\rho) \quad [\text{IV-3}]$$

Avec l'initialisation suivante $a_0(\rho) = a^{\text{soft-SAFT}}$

Où a est l'énergie libre d'Helmholtz et da_n est le terme qui tient compte les fluctuation longues distances est calculé de la manière suivante :

$$da_n(\rho) = -K_n \ln \frac{\Omega_n^s(\rho)}{\Omega_n^l(\rho)}, \quad 0 \leq \rho \leq \frac{\rho_{max}}{2} \quad [\text{IV-4}]$$

$$da_n(\rho) = 0, \quad \frac{\rho_{max}}{2} \leq \rho \leq \rho_{max} \quad [\text{IV-5}]$$

Où ρ_{max} est la densité moléculaire maximale possible; définie par l'équation suivante :

$$\rho_{max} = \frac{1}{mN_{av}\sigma^3} \quad [\text{IV-6}]$$

Dans le cas ou la densité est supérieure à la moitié de la densité maximale, l'effet des fluctuations longues distances n'est plus significatif devant la valeur calculée par l'équation soft-SAFT. K_n est un coefficient qui se calcule par :

$$K_n = \frac{k_B T}{2^{3n} L^3} \quad [\text{IV-7}]$$

T est la température et L la longueur de *cut-off* (qui est un paramètre ajustable).

L'utilisation de tels « cut-off » est un moyen simple de ne pas considérer la contribution d'une interaction longue portée au-delà d'un certain rayon autour du centre de force considéré.

Ω^s, Ω^l représentent les densités des fluctuations attractives à courtes et longues distances.

$$\Omega_n^\beta = \int_0^\rho \exp\left[\frac{-G_n^\beta(\rho, x)}{K_n}\right] dx \quad [\text{IV-8}]$$

$$G_n^\beta(\rho, x) = \frac{\bar{a}_n^\beta(\rho+x) + \bar{a}_n^\beta(\rho-x) - 2\bar{a}_n^\beta(\rho)}{2} \quad [\text{IV-9}]$$

L'exposant β fait référence aux contributions à longue distance (l) et courte distance (s) suivant le cas.

$$\bar{a}_n^l(\rho) = a_{n-1}(\rho) + \alpha(m\rho)^2 \quad [\text{IV-10}]$$

$$\bar{a}_n^s(\rho) = a_{n-1}(\rho) + \alpha(m\rho)^2 \frac{\phi w^2}{2^{2n+1} L^2} \quad [\text{IV-11}]$$

Où m est le nombre de segments dans l'équation soft-SAFT, Φ est un paramètre ajustable, a , est un paramètre d'interaction de volume, et w indique la portée de la contribution attractive du potentiel d'interaction. Pour un fluide de Lennard-Jones a et w sont écrits de la manière suivante (Llovell et Vega, 2006) :

$$\alpha = \frac{16\pi\epsilon\sigma^3}{9} \quad \text{Et} \quad w^2 = \frac{9\sigma^2}{7} \quad [\text{IV-12}]$$

Il a été observé par les auteurs (Salvino et White, 1993) qu'après cinq itérations ($n=5$), il n'y a plus de modifications sur l'énergie libre d'Helmholtz. Dans le cas de notre travail nous avons utilisé la valeur $n=5$.

4. Calcul de la ligne critique

Le calcul des propriétés critiques des corps purs et de leur mélange est fait par une résolution numérique des conditions critiques qui concernent les dérivées de second et de troisième ordre par rapport à la composition (x) de l'énergie de libre de Gibbs (Sadus *et al.* 1992) :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3} \right)_{P,T} = 0 \quad [\text{IV-13}]$$

On rajoute à ces conditions le critère de stabilité des points critiques à travers l'équation

$$\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4} \right)_{P,T} > 0 \quad [\text{IV-14}]$$

Mais puisque l'équation d'état soft-SAFT est explicite en termes d'enthalpie libre de Helmholtz \mathcal{A} , ses grandeurs thermodynamiques sont la température, le volume et la composition. Ainsi, il est préférable d'exprimer les conditions critiques en termes de dérivées de \mathcal{A} par rapport à ses variables naturelles (Blas et Vega, 1998) :

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{A}}{\partial x^2} \right)_{V,T} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{A}}{\partial V^2} \right)_{x,T} - \left[\left(\frac{\partial^2 \mathcal{A}}{\partial x \partial V} \right)_{T} \right]^2 = 0 \quad [\text{IV-15}]$$

$$\left(\frac{\partial^3 A}{\partial x^3}\right)_{V,T} - 3 \cdot \left(\frac{\partial^3 A}{\partial V \partial x^2}\right)_T \frac{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial x \partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{x,T}} + 3 \cdot \left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^2 \partial x}\right)_T \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial x \partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{x,T}} \right]^2 - \left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^3}\right)_{x,T} \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial x \partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{x,T}} \right]^3 = 0 \quad \text{[IV-16]}$$

C. Résultats de la modélisation

1. Le CO_2

Le CO_2 supercritique est bien connu comme solvant dans les procédés d'extraction. La modélisation du CO_2 est déjà faite avec une bonne précision par une équation d'état cubique, que ce soit Soave-Redlich-Kwong ou Peng Robinson. Cependant la molécule de CO_2 montre un moment quadrupolaire dont l'impact sur la modélisation des mélanges avec le CO_2 a été récemment démontré (Dias *et al.* 2006). Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre bibliographique, le moment quadrupolaire peut être explicitement pris en compte par l'ajout d'un terme additionnel à l'équation SAFT (Twu et Gubbins, 1978).

Une modélisation récente du système CO_2 – perfluoralkanes pour la prédiction de l'équilibre liquide – vapeur par l'utilisation de l'équation soft-SAFT montre que l'introduction de moment quadrupolaire Q lors de la modélisation du CO_2 , permet de ne pas utiliser de paramètres binaires correctifs pour les mélanges (Dias *et al.* 2006). Llovel et Vega (2006) ont fait la même constatation pour le mélange CO_2 – alcool modélisé par l'équation soft-SAFT.

Le moment quadrupolaire Q est un paramètre explicite de l'équation soft-SAFT au côté des autres paramètres de Lennard – Jones, à savoir la longueur de la chaîne m , le diamètre σ et le paramètre d'énergie d'interaction ε . Ces trois paramètres ainsi que les paramètres de crossover ; à savoir φ et L ; sont régressés par rapport aux valeurs expérimentales de la densité liquide saturée et la pression de vapeur (NIST 2007). Les paramètres moléculaires présentés dans la table IV-3 sont ceux de Dias *et al.* (2006) et ceux qui ont été ré-optimisées dans ce travail pour affiner la représentation du diagramme de phase. On note que la valeur de moment quadrupolaire Q est prise à partir d'une étude de régression faite par Dias *al.* (2006) et elle est proche de moment quadrupolaire expérimentale Vrabec *et al.* (2001).

La table IV-3 compare les résultats obtenu avec et sans crossover pour une température réduite inférieure à 0,8, pour une température réduite comprise entre 0,8 et 1 (que nous considérons comme la région critique), et une dernière comparaison pour toute l'enveloppe de phase.

Les erreurs moyennes par rapport à la densité liquide et la pression de vapeur saturante sont calculées suivant l'équation.

$$AAD(Y) = \frac{1}{N^P} \sum_{i=1}^{N^P} \left(\frac{Y_i^{cal} - Y_i^{exp}}{Y_i^{exp}} \right)^2 \quad \text{[IV-17]}$$

Où Y est la propriété à optimiser, à savoir la densité liquide saturée (ρ_{liq}) et la pression de vapeur (P^{vap}). Les valeurs expérimentales sont détaillées en annexe.

L'équation soft-SAFT décrite auparavant a été utilisée avec les paramètres reportés dans la table IV-3.

	m	σ (Å)	ε/k_B (K)	Φ	L/ σ	Q (C.m ²)	Plage de T_R	% AAD P^{vap}	% AAD ρ_{liq}	$N_{pt}^{(+)}$
Dias et al. (2006)	1,571	3,184	160,2	-	-	4,4 10 ⁻⁴⁰	$T_R < 0,8$	0,50	0,90	10
							$0,8 < T_R < 1$	5,50	4,88	5
							tout T_R	3,36	3,90	10
Jeu sans crossover ^(*)	1,606	3,174	158,5	-	-	4,4 10 ⁻⁴⁰	$T_R < 0,8$	0,61	0,94	10
							$0,8 < T_R < 1$	5,62	4,56	5
							tout T_R	3,45	3,86	15
Jeu avec crossover ^(*)	1,606	3,174	158,5	5,70	1,130	4,4 10 ⁻⁴⁰	$T_R < 0,8$	0,54	0,87	10
							$0,8 < T_R < 1$	0,70	0,98	5
							tout T_R	0,55	0,82	15

(*) : paramètres obtenus dans ce travail.

(⁺) : données expérimentales du NIST chemistry webbook (2007)

Table IV-3. Les paramètres moléculaire de CO_2 avec l'équation soft-SAFT sans et avec crossover

La Figure IV-6a est le diagramme température-densité du CO_2 tandis que la figure IV-6b est celle du diagramme pression-température. Il est distingué le jeu de paramètre de Dias *et al.* (2006) (ligne pointillée), le jeu régressé sans crossover (ligne discontinue) et avec crossover (ligne continue).

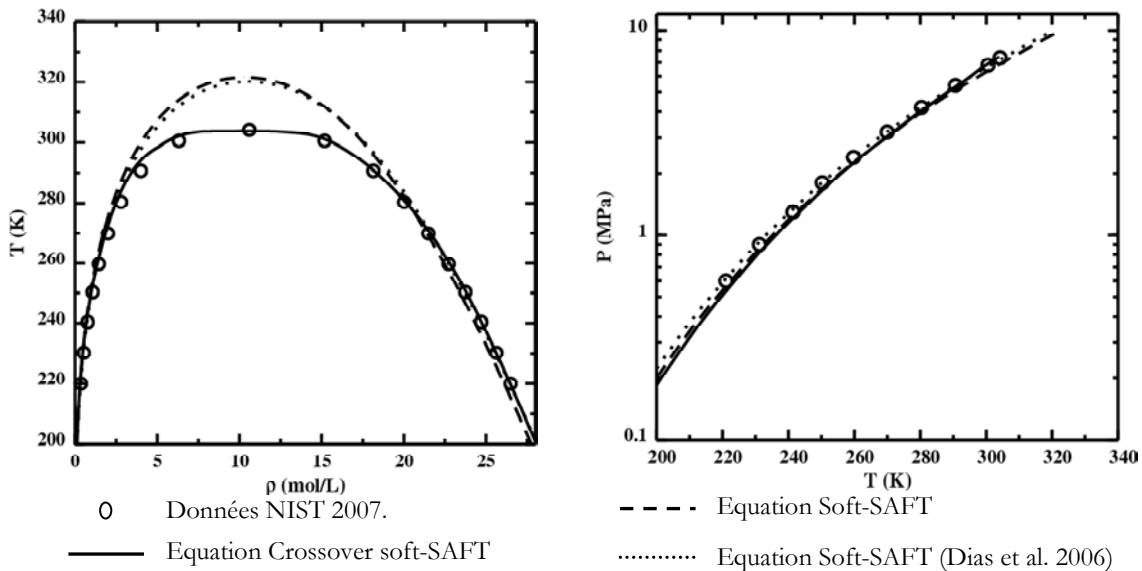


Figure IV-6. Equilibre liquide vapeur du dioxyde de carbone. a) Diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.

On remarque que la nouvelle régression des paramètres avec l'ajout de Crossover améliore la qualité des résultats pour tous les intervalles $T_R < 0,8$; $0,8 < T_R < 1$ et dans tout l'intervalle de température utilisé pour

les données NIST 2007). Pour le domaine sub-critique ($T_R < 0,8$) la différence de prédiction pour la densité liquide n'est pas très grand (0,87% pour l'équation Crossover soft-SAFT utilisant les paramètres obtenus dans ce travail, et 0,90% pour l'équation soft-SAFT utilisant les paramètres de Dias et *al.*, 2006). Le nouveau jeu avec le Crossover obtenu dans ce travail améliore la description de l'équilibre liquide – vapeur (Table IV-3).

Nous remarquons que l'ajout du traitement crossover de point de vue de qualité de prédiction n'a pas d'effet pour $T_R < 0,8$ et son effet n'est palpable qu'au voisinage de la région critique ($T_R > 0,8$). Observant la figure IV-6 on remarque que l'équation soft-SAFT avec crossover améliore nettement la représentation de la région critique sans dégrader celle du reste de la courbe d'équilibre liquide – vapeur qui est bien représentée. Le calcul du point critique correspond avec une grande précision avec la valeur expérimentale (Table IV- 4)

T_c (K)			P_c (MPa)			ρ_c (mol/L)		
Exp	Avec crossover	Sans crossover	Exp	Avec crossover	Sans crossover	Exp	Avec crossover	Sans crossover
304,1	304	324	7,38	7,46	9,76	10,62	10,42	11,25

Table IV-4. Coordonnées critiques de dioxyde de carbone (valeurs expérimentales, valeurs calculées par l'équation soft-SAFT avec et sans crossover)

2. $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$

a. Equilibre de dimérisation du NO_2

Les oxydes d'azote présentent un grand intérêt dans le domaine industriel, notamment leurs implications biologiques. Le NO_2 est connu comme un fluide associatif dans la phase liquide pour produire le N_2O_4 (James et Marshall, 1968). Dans la phase vapeur la dimérisation existe aussi selon Powell et Adams (1978), mais l'hypothèse de la formation de trimères, tétramères ou d'autres oligomères n'est pas confirmée. La réaction de dissociation à considérer dans le cas de la dimérisation du NO_2 est la suivante :



L'équilibre chimique est atteint rapidement (De Souza et Deiters. 2002) et décrit par l'égalité des potentiels chimiques des réactifs et des produits de la réaction décrite par l'équation IV-18

$$\mu_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2\mu_{\text{NO}_2} \quad [\text{IV-19}]$$

Suivant l'interprétation des spectres des rayons X de Raman (Giauque et Kemp, 1938) et l'étude très récente de calcul quantique *ab initio* de la structure chimique de N_2O_4 (Chesnut et Crumbliss, 2005), il a été confirmé que dans le NO_2 l'association prend place à travers la liaison NN de 1.78 Å, et il est raisonnable de considérer que le NO_2 et N_2O_4 sont des molécules rigides.

Dans la phase liquide, le potentiel chimique de chaque constituant i est fonction de l'activité a_i

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad [\text{IV-20}]$$

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad [\text{IV-21}]$$

Avec μ_i^0 le potentiel chimique à l'état standard du constituant i , et f_i^0 la fugacité au même état standard. La constante d'équilibre de la réaction chimique est écrite sous la forme suivante :

$$K = \frac{a_{\text{NO}_2}^2}{a_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad [\text{IV-22}]$$

D'après les équations IV-20 et IV-22, la constante d'équilibre est reliée à l'énergie standard de Gibbs de la réaction $\Delta G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0$ (μ_i^0 est le potentiel chimique de constituant i à l'état de référence, ν_i est le coefficient stœchiométrique de constituant i) est défini par la relation :

$$\ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT} = \frac{-(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{RT} \quad [\text{IV-23}]$$

Dans l'équation IV-21 décrivant l'écart entre l'état réel et l'état standard des constituants, pour laquelle les données sont disponibles, l'état standard est toujours à la température d'équilibre. Pour une réaction en phase gazeuse, l'état standard des gaz est l'état d'un gaz parfait à la pression standard, pour laquelle $f_i^0 = P^0 = 1 \text{ atm}$. L'expression de la fugacité vapeur f_i dépend de la composition y_i et du coefficient de fugacité ϕ_i :

$$f_i = \phi_i y_i P \quad [\text{IV-24}]$$

La constante d'équilibre dans la phase gazeuse s'écrit alors sous la forme :

$$K^{\text{gaz}} = \frac{\phi_{\text{NO}_2}^2}{\phi_{\text{N}_2\text{O}_4}} \frac{y_{\text{NO}_2}^2}{y_{\text{N}_2\text{O}_4}} P = \frac{\phi_{\text{NO}_2}^2}{\phi_{\text{N}_2\text{O}_4}} \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\phi_{\text{NO}_2}^2}{\phi_{\text{N}_2\text{O}_4}} K_P \quad [\text{IV-25}]$$

L'introduction de K_P est très fréquente dans la mesure où, si on considère qu'à faible pression la phase gaz se comporte comme un gaz parfait, les coefficients de fugacité ϕ_i sont égaux à l'unité, les valeurs de K et de K_P sont identiques, aux unités près.

Les quantités thermodynamiques expérimentales de la réaction en phase gazeuse sont reportées par Verhoek et Daniels (1931). Les pressions d'équilibre mesurées ont permis de déduire les valeurs suivantes : $K^{\text{gaz}} = 0,1426 \text{ atm}$ à $T = 298,15 \text{ K}$, $\Delta H^{\text{gaz}} = 60,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G^{\text{gaz}} = 4,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $298,15 \text{ K}$ avec $\Delta S^{\text{gaz}} = 188 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Powell *et al.* (1978) donnent des valeurs expérimentales concordantes : $K^{\text{gaz}} = 0,137 \pm 0,001 \text{ atm}$ à $T = 298,15 \text{ K}$, avec $\Delta H^{\text{gaz}} = 60,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Calculant les données à partir du gaz parfait, Chao *et al.* (1974) trouvent $K^{\text{gaz}} = 0,146 \text{ atm}$ à $T = 298,15 \text{ K}$, $\Delta H^{\text{gaz}} = 57,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G^{\text{gaz}} = 4,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $298,15 \text{ K}$ avec $\Delta S^{\text{gaz}} = 175,86 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et donnent des constantes d'équilibre K_p^{gaz} dans un intervalle de température entre $273,15 \text{ K}$ et $403,93 \text{ K}$.

Pour la réaction en phase liquide, le coefficient d'activité est introduit avec la fraction molaire à l'intérieur de l'expression de l'activité

$$a_i = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f_i^0} \quad [\text{IV-26}]$$

Loin de la région critique $f_i/f_i^0=1$, et en considérant le liquide pur comme état de référence, la constante d'équilibre de dissociation dépend seulement du coefficient d'activité et des fractions molaires. Même si la solution s'écarte de l'idéalité, la difficulté d'évaluer la valeur du coefficient d'activité amène la plupart des auteurs de prendre l'hypothèse d'idéalité (coefficient d'activité égale à l'unité) et d'exprimer la constante d'équilibre due à l'association en termes de fractions molaires, concentrations (mol/dm^3) ou en fonction de la molalité (mol/kg de solvant). L'expression IV-26 s'écrit sous la forme :

$$a_i = \gamma_i x_i = \gamma_{i,c} [C]_i = \gamma_{i,m} m_i \quad [\text{IV-27}]$$

Les indices c et m indiquent respectivement les échelles de la concentration et la molalité. Dans notre cas de dimérisation de NO_2 (équation IV-22) la constante s'écrit sous plusieurs formes selon l'échelle de référence :

$$K = \frac{\gamma_{\text{NO}_2}^2 x_{\text{NO}_2}^2}{\gamma_{\text{N}_2\text{O}_4} x_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\gamma_{\text{NO}_2,c}^2 [\text{NO}_2]^2}{\gamma_{\text{N}_2\text{O}_4,c} [\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\gamma_{\text{NO}_2,m}^2 m_{\text{NO}_2}^2}{\gamma_{\text{N}_2\text{O}_4,m} m_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad [\text{IV-28}]$$

Avec

$$K_x = \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}}, K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}, K_m = \frac{m_{\text{NO}_2}^2}{m_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad [\text{IV-29}]$$

K est calculée à partir de l'équation IV-23 avec les données de la phase liquide $\Delta G^{liq} = 24,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 296 K obtenues à partir des mesures ESR qui est sensible à seulement des radicaux de NO_2 (Redmond *et al.* 1968). Mais, en considérant l'isomérisation de N_2O_4 , ce qui est possible à partir de mesures de l'absorption dans le visible, Pinnik *et al.* (1992) trouvent $\Delta H^{liq} = 78,7 \pm 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta G^{liq} = 25,8 \pm 3,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K avec $\Delta S^{liq} = 177,3 \pm 21 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ces auteurs ont noté qu'à 1 atm et à 21°C 0.3% de N_2O_4 est dissociée.

b. Modélisation de système $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$

i. Résultats

Le système réactif $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ a déjà été étudié par De Souza et Dieters (2000) qui a modélisé son équilibre liquide – vapeur par deux équations d'état basées sur des approches moléculaires : l'équation attractive des sphères dures (Hard Sphere Attractive ; HSA) et une équation qualifiée de semi empirique (Semi Empirical Equation ; SES). Dans l'équation HSA, chaque molécule est modélisée comme une sphère dure. Deux paramètres sont nécessaires dans ce cas : le diamètre de la sphère dure ainsi que son

énergie d'interaction attractive. Dans la deuxième équation SES il y a un paramètre empirique supplémentaire en plus du diamètre et de l'énergie qui est le paramètre anisotropique.

Sans surprise, l'équation SES avec son paramètre ajustable anisotropique, donne des meilleurs résultats. Comme ces équations n'incluent pas un traitement spécifique de la région critique, les prédictions sont moins précises lorsque la région critique est approchée où les données expérimentales de dissociation diffèrent de -25% (HSA) et +5% (SES). La modélisation des binaires $\text{NO}_2 + \text{CCl}_4$ et $\text{NO}_2 + \text{Cyclohexane}$ par ces mêmes auteurs donne des résultats raisonnables de même que la prédiction de la constante de dissociation de NO_2 pure. Par la suite, nous comparons notre modélisation à celles de De Souza et Dieters (2000)

Dans notre cas la molécule de NO_2 est modélisée comme un fluide associatif avec un seul site d'association localisé sur l'atome de N. On note que la molécule de NO_2 présente un moment dipolaire faible de l'ordre de 0.32μ (NIST2006), sa valeur est prise implicitement à travers le modèle associatif.

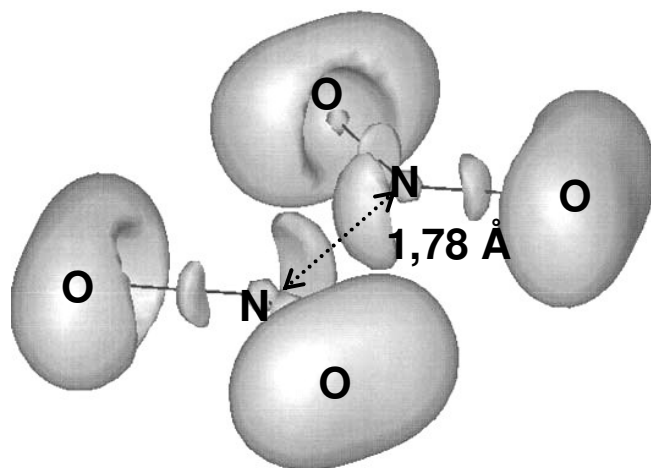


Figure IV-7. Représentation de la fonction de localisation des électrons et de la liaison N-N dans la molécule N_2O_4 (d'après les calculs théoriques *ab-initio* de Chesnut *et al.*, 2005)

Les paramètres de NO_2 sont optimisés par l'utilisation de l'approche soft-SAFT avec et sans crossover, ce qui nous amène à deux jeux de paramètres dans la table IV-5. L'erreur est calculée de la même façon que pour le CO_2 . Les données expérimentales des densités de coexistence de la région liquide - vapeur sont prises des données de Reamer et Sage (1952). On a rajouté des données supplémentaires à basse température du Gray et Ratassocone (1958) et les pressions de vapeur saturantes à faible température du Giaupe et Kemp (1938). Les valeurs expérimentales sont détaillées en annexe.

	m	σ (Å)	ε/k_B (K)	Φ	L	$\varepsilon^{\text{assoc}}/k_B$ (K)	χ^{assoc} (Å ³)	Plage de T_R	% AAD P^{vap}	% AAD ρ	N^{pt} (*)
Jeu sans crossover	1,295	3,200	247,8	-	-	6681	1,0	$T_R < 0,8$	0,35	0,22	25
								$0,8 < T_R < 1$	4,80	5,22	5
								tout T_R	3,80	4,24	30
Jeu avec crossover	1,295	3,200	247,8	6,50	1,172	6681	1,0	$T_R < 0,8$	0,35	0,22	25
								$0,8 < T_R < 1$	0,45	0,32	5
								tout T_R	0,45	0,32	30

* données expérimentales de Reamer et Sage, 1952, Gray et Ratassocone, 1985, Giaque et Kemp, 1938

Table IV-5. Paramètres moléculaire de NO_2 avec l'équation soft-SAFT sans et avec crossover et calcul de l'erreur moyenne à différentes plages de température.

La figure IV-8 présente l'équilibre liquide – vapeur de NO_2 . La figure IV-8a montre le diagramme température – densité tant que la figure IV-8b montre le diagramme pression de vapeur saturante en fonction de la température.

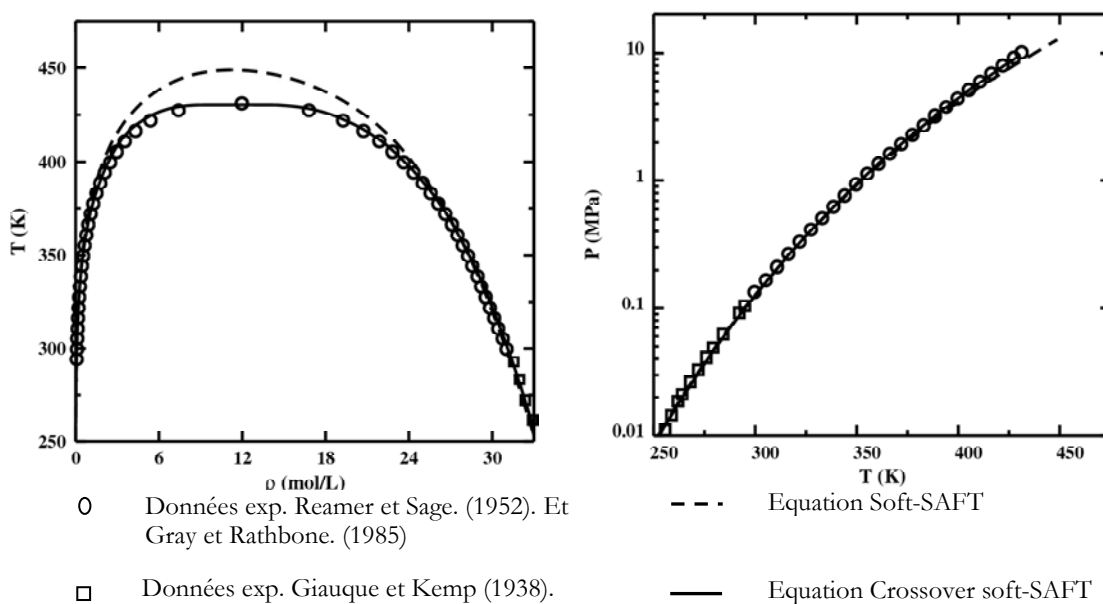


Figure IV-8. Equilibre liquide vapeur de $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$. a) Diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.

La table IV-6 présente les valeurs expérimentales du point critique (NIST, 2007) et celles obtenues avec les deux jeux de paramètres, avec et sans crossover.

T_c (K)			P_c (MPa)			ρ_c (mol/L)		
Exp	Avec crossover	Sans crossover	Exp	Avec crossover	Sans crossover	Exp	Avec crossover	Sans crossover
431,0	431,1	450	10,13	9,90	12,82	11,96	11,79	11,21

Table IV-6. Coordonnées critiques du dioxyde de azote/tetroxyde de diazote (valeurs expérimentales, valeurs calculées par l'équation soft-SAFT avec et sans crossover)

ii. Discussion

Au sujet de la valeur des paramètres soft-SAFT, d'après les observations de Huang et Radosz (1990) à propos de la magnitude de l'énergie d'association ε^{assoc} et du volume d'association κ^{assoc} , NO_2 peut être classifié comme un fluide associatif fort d'association avec une valeur de ε^{assoc} très grande et une valeur de κ^{assoc} trop petite. En effet, le volume d'association κ^{assoc} est beaucoup plus petit par rapport aux volumes des fluides associatifs modérés (alcools de l'ordre de 2300 \AA^3) modélisés par l'approche soft-SAFT (Llovel et Vega, 2006). Contrairement à l'association des alcools, ou même des acides carboxyliques qui correspondent à des liaisons d'hydrogène de 2,1 à 2,8 Å , l'association chimique dans le N_2O_4 correspond effectivement à une liaison plus courte (1,78 Å d'après Chesnut et Crumbliss, 2005). L'énergie d'association du NO_2 est aussi 2 à 3 fois celle des alcools (de l'ordre de 3000K) d'après l'étude de Llovel et Vega (2006).

Concernant la représentation de l'équilibre liquide – vapeur du NO_2 , comme l'indique l'erreur moyenne, les deux jeux de paramètres donnent de bons résultats dans la région subcritique (ici $T_R < 0,8$). Par contre le jeu de paramètre avec crossover est indéniablement meilleur dans la région critique, et sur l'ensemble des données expérimentales.

Les graphes de la figure IV-8 illustrent ces conclusions sans ambiguïté : l'équation soft-SAFT sans crossover (ligne discontinue) surestime largement la température critique par rapport à l'équation incluant le crossover (ligne continue).

Le calcul des coordonnées du point critique confirme cela (table IV-6) pour la température et la pression critique. L'écart sur la température critique (19K) est analogue à celui calculé pour le CO_2 (Table IV-4). En revanche, contrairement au cas du CO_2 où l'utilisation l'équation soft-SAFT sans crossover montre un écart important de la densité critique calculée par rapport à la valeur expérimentale, la densité critique est correctement évaluée avec ou sans l'utilisation de crossover. Ceci pourrait s'expliquer par le fait de la très grande force d'association présente dans la molécule de NO_2 qui joue un rôle important sur l'influence des interactions dans la région critique.

Les paramètres moléculaires obtenues en utilisant les données d'équilibre liquide – vapeur sont ensuite utilisés pour prédire d'autres propriétés exclues de la procédure d'identification.

iii. Prédiction de la densité liquide

La figure IV-9 présente ainsi la variation de la densité liquide prédite en fonction de la pression totale à deux températures (294,3K et 360,9K), comparée aux données expérimentales (Reamer et Sage, 1952). Comme observé, les modèles soft-SAFT avec ou sans crossover sont légèrement différents mais fournissent tous les deux de très bons résultats. Sur les deux températures, ils sont également meilleurs que les prédictions des équations HSA et SES (De Souza et Dieters, 2000) qui dévient un peu plus à hautes pressions, particulièrement pour le modèle SES à 360,9K et le modèle HSA à 294,3K.

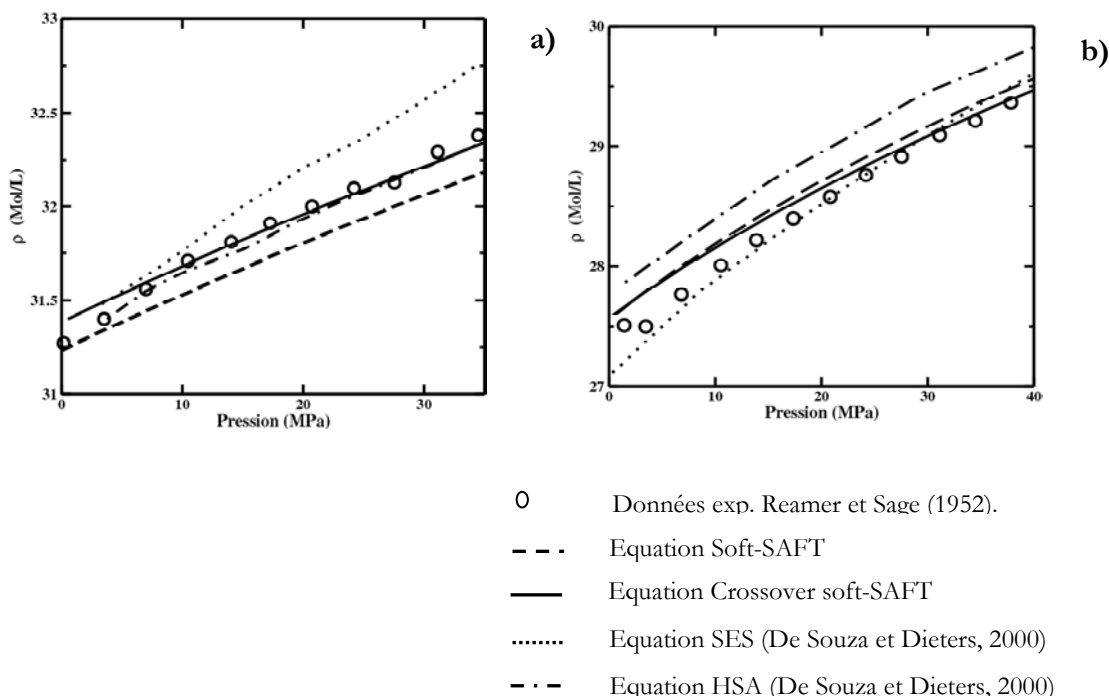


Figure IV-9. Diagramme pression-densité du système $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$. a) (294.3K), b) (360.9K).

iv. Prédiction de la fraction de monomère

Un des avantages des équations SAFT est d'évaluer la fraction de molécules de NO_2 non associées. C'est précisément cette grandeur qui est recherchée pour optimiser le procédé d'oxydation des macromolécules végétales. Les fractions de monomère NO_2 expérimentales dans la phase liquide sont rares et obtenues à basse température 246,65 – 295,95 K (James et Marshall. 1968). Comme le montre la figure IV-10a l'équation soft-SAFT avec crossover prédit 40% de monomères de NO_2 (50% sans le crossover) à la température critique calculée, et atteint un maximum de 50% et 55% de monomères. Comme cela avait été observé par De Souza et Dieters (2000), la fraction molaire maximale de monomère NO_2 dans le mélange n'est pas atteinte à la température critique (Figure IV-10a). Le zoom des données expérimentales en phase liquide (Figure IV-10b) montre cependant un écart avec les prédictions aux basses températures. Les résultats de calcul et les points expérimentaux du James et Marshall diffèrent d'ordre de magnitude, la valeur absolue des fractions de NO_2 non associées reste trop petite.

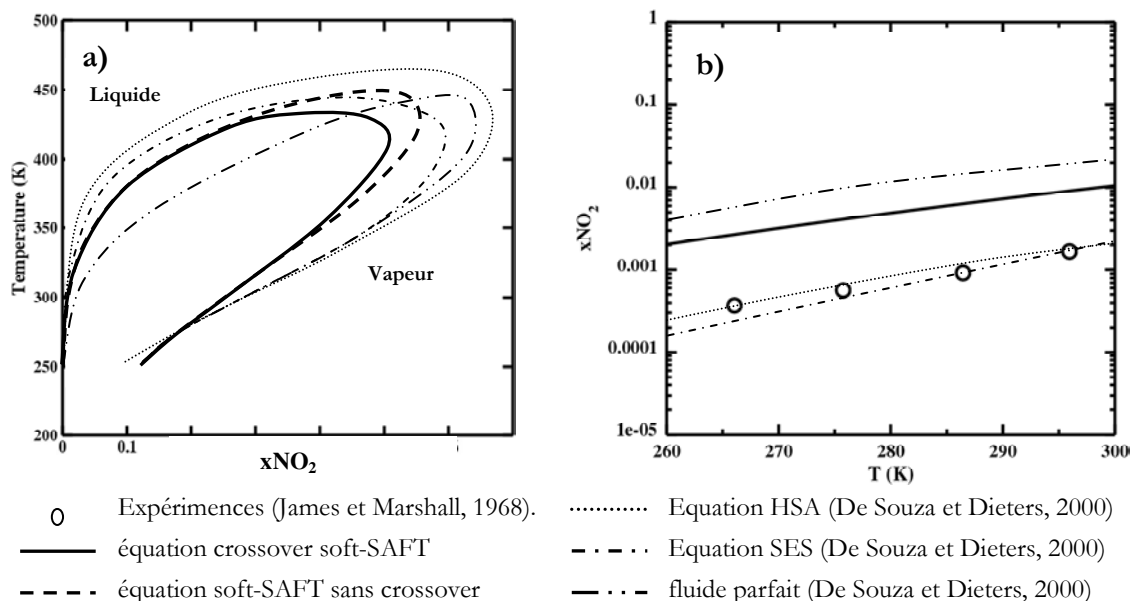


Figure IV-10. Température – fraction de monomères de NO_2 . a) région de coexistence liquide – vapeur. b) phase liquide à basses températures.

Dans la figure IV-10b les résultats de prédictions avec ou sans crossover ne peuvent être distingués du fait qu'on est à des températures loin de la région critique. Sur l'ensemble du diagramme (Figure IV-10a), le traitement crossover se démarque dans la région critique. Les résultats de calcul par l'équation soft-SAFT sont qualitativement similaires à ceux obtenus par De Souza et Dieters (2000) avec leurs modèles HSA et SES mais moins bon quantitativement, sur les rares données expérimentales disponibles (Figure IV-10b). Il faut noter que les modèles HSA et SES ont été régressés sur un très large ensemble de données expérimentales, notamment ces mêmes données expérimentales de fraction de monomère.

Comme nous l'avons indiqué, seul l'équation soft-SAFT avec crossover prédit quantitativement le point critique et l'allure des courbes indique que cela conduit à prédire une fraction de monomère moindre, jusqu'à 17% de moins que le maximum prédit par le modèle HSA. Autrement dit, la surestimation de la température critique par les autres modèles prédit des fractions maximales de monomère supérieures de 5 à 17% en fraction molaire. Un tel écart a des conséquences importantes pour évaluer la quantité de réactif effectivement disponible pour oxyder les macromolécules végétales. On ne peut que recommander d'utiliser l'équation soft-SAFT avec crossover.

De Souza et Dieters (2000) ont aussi calculé la fraction des monomères en supposant l'idéalité de la phase liquide et vapeur. Les résultats obtenus avec l'équation soft-SAFT ou bien avec les modèles HSA et SES indiquent que l'hypothèse d'idéalité n'est pas valable dans la phase liquide, où elle contribue à des fractions molaires de NO_2 très nettement plus élevée que les fractions observées dans le cas réel : de l'ordre de 11% de monomère pour le cas idéal à 350 K contre moins de 4,5% pour les 4 modèles. Dans la phase vapeur, l'écart à l'idéalité devient significatif pour l'équation soft-SAFT à partir de 280 K ; correspondant d'après la figure IV-8b à environ 0,7 bar ; une pression faible comme attendue pour un gaz susceptible de s'associer. Curieusement, ce n'est pas aussi évident pour les modèles HSA et SES dans la vapeur saturée

jusqu'à 330 K ; correspondant à une pression de vapeur saturante d'environ 7 bar ; une pression élevée pour supposer « parfait » un gaz susceptible de s'associer.

La figure IV-11 indique justement la fraction molaire de NO_2 non associée dans la phase vapeur en fonction de la pression à 293,15 K avec les incertitudes expérimentales (Yoshino *et al.*, 1997). La ligne continue représente la prédiction de l'équation soft-SAFT, sans pouvoir distinguer avec ou sans crossover. La ligne pointillée indique le modèle gaz parfait ; les modèles HSA et SES étant similaires selon De Souza et Dieters (2000). Tous les modèles concordent avec les données expérimentales aux incertitudes près. Comme on l'avait indiqué auparavant, ces données précisent qu'à 293,15 K sous faible pression de 0,005 bar, il y a près de 3% molaire de N_2O_4 . La figure IV-10a indique qu'à saturation, l'association dans la phase vapeur est nettement plus élevée : il y a près de 80% molaire de N_2O_4

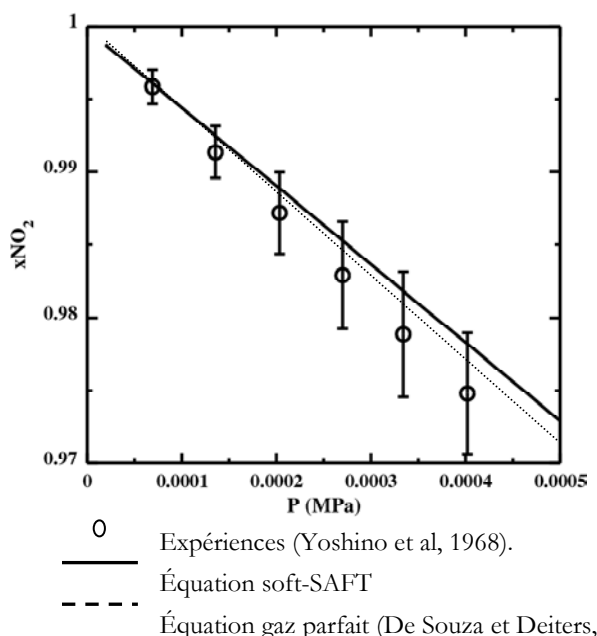


Figure IV-11. Fraction molaire de NO_2 dans la phase vapeur à 293,15K

v. Prédiction de la constante de dissociation

Un grand nombre des valeurs de la constante de dissociation sont disponibles en littérature spécialement en phase liquide. La figure IV-12 compare les valeurs expérimentales de Dunn *et al.* (1962) qui donne les valeurs de la constante d'équilibre fonction avec des unités de pression K_p (IV-30) dans un intervalle de température entre 300 K et 370 K avec la prédiction de l'équation soft-SAFT avec est sans crossover. La comparaison est satisfaisante mais sous estime la constante d'équilibre entre 320 et 370 K et la surestime entre 300 et 320 K. Les équations HSA et SES prédisaient également des valeurs concordantes avec les mesures expérimentales. La constante d'équilibre K_p calculée par soft-SAFT se fait à

travers la relation :
$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(X_{\text{NO}_2})^2 P^2}{(1 - X_{\text{NO}_2})P}$$
 X_{NO_2} est la fraction de NO_2 non associés.

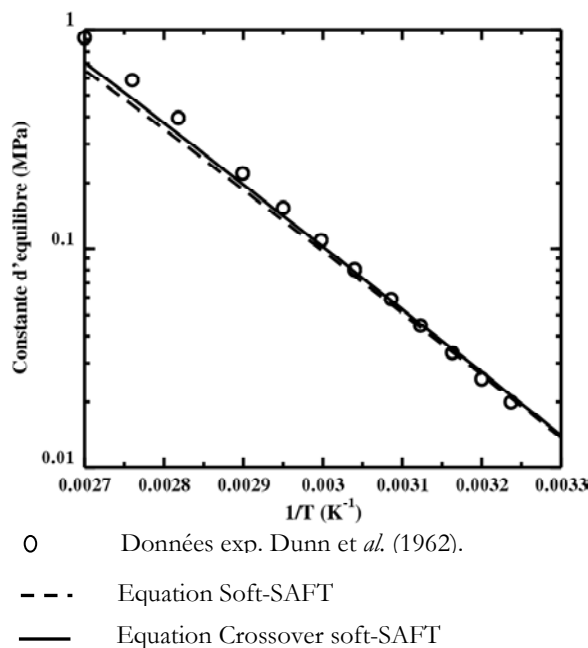


Figure IV-12. Constante d'équilibre de système $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ à $P=1\text{atm}$.

c. Le mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$

Les paramètres obtenus précédemment dans l'évaluation des propriétés des corps purs sont utilisés pour la prédiction du comportement thermodynamique du mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ en équilibre liquide – vapeur. Les seules données expérimentales disponibles ont été acquises au cours de cette thèse par nos collègues Jean Stéphane Condoret et Séverine Camy du Laboratoire de Génie Chimique et Jean Jacques Letourneau de l'ENSTIMAC (Camy *et al.*, 2007). Ils ont mesuré la pression en fonction de la fraction massique de CO_2 à cinq températures, 298,15 K (1 point), 313,15 K (14 points), 328,45 K (3 points), 362,85 K (1 point) et 378,15 K (1 point). Hélas, seuls les 14 points obtenus à 313,15 K sont en quantité suffisante pour être exploités et nous écartons de la modélisation les points à 362,85 K et 378,15 K. Camy *et al.* (2007) ont estimé les erreurs absolues suivante : $\Delta x_{\text{CO}_2}=0.036$ l'erreur sur la mesure de la fraction massique de CO_2 et $\Delta P=0.075\text{MPa}$ l'erreur sur la pression d'équilibre mesurée.

i. Procédure de calcul des fractions massiques

On note que tous les calculs des isothermes sont obtenus en fonction de la fraction massique de CO_2 contrairement à ce qui se fait habituellement avec les fractions molaires. Cependant, la régression des paramètres de l'équation soft-SAFT nécessite de calculer les fractions molaires correspondantes. Cela pose la question de la référence : doit-on calculer les fractions molaires de NO_2 par rapport à la masse molaire du monomère NO_2 ou bien du dimère N_2O_4 ? Pour de tels systèmes contenant des fluides réactifs nous choisissons d'utiliser le monomère comme molécule apparente et sa fraction non associée dans le mélange X fournie par l'équation soft-SAFT.

Le bilan de matière est le suivant :

$$x_{\text{CO}_2} + x_{\text{Oxydes d'azote}} = 1 \quad [\text{IV-31}]$$

Où x_{CO_2} et $x_{\text{Oxydes de Azotes}}$ sont les fractions molaires de dioxyde de carbone et des oxydes d'azote dans le mélange.

Naturellement la fraction des oxydes d'azote est égale à la somme des fractions molaires de NO_2 et de N_2O_4

$$x_{\text{Oxydes d'azote}} = x_{\text{NO}_2} + 2x_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad [\text{IV-32}]$$

$x_{\text{Oxydes d'azote}}$ est une donnée à partir de laquelle on peut déduire la fraction de NO_2 et de N_2O_4 par le biais de la fraction molaire des NO_2 non associées calculée par l'équation soft-SAFT :

$$x_{\text{NO}_2} = X \cdot x_{\text{Oxydes de Nitrogènes}} \quad [\text{IV-33}]$$

$$x_{\text{NO}_2} = (1 - X) \cdot x_{\text{Oxydes de Nitrogènes}} \quad [\text{IV-34}]$$

Donc à partir des équations IV-30, IV-32 et IV-33 qui nous fournissent les fractions molaires de CO_2 , NO_2 et de N_2O_4 on peut faire la transformation vers les fractions massiques :

$$w_{\text{CO}_2} = \frac{x_{\text{CO}_2} MW_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}_2} MW_{\text{CO}_2} + x_{\text{NO}_2} MW_{\text{NO}_2} + x_{\text{N}_2\text{O}_4} MW_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad [\text{IV-35}]$$

$$w_{\text{NO}_2} = \frac{x_{\text{NO}_2} MW_{\text{NO}_2}}{x_{\text{CO}_2} MW_{\text{CO}_2} + x_{\text{NO}_2} MW_{\text{NO}_2} + x_{\text{N}_2\text{O}_4} MW_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad [\text{IV-36}]$$

$$w_{\text{CO}_2} = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4} MW_{\text{N}_2\text{O}_4}}{x_{\text{CO}_2} MW_{\text{CO}_2} + x_{\text{NO}_2} MW_{\text{NO}_2} + x_{\text{N}_2\text{O}_4} MW_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad [\text{IV-37}]$$

ii. Résultats

La modélisation de mélanges nécessite bien souvent d'introduire des paramètres correctifs, paramètres d'interaction binaire, pour modéliser des phénomènes spécifiques au mélange mais aussi parfois pour compenser une mauvaise modélisation des corps purs (se souvenir que l'introduction du moment quadrupolaire du modèle soft-SAFT du CO_2 a permis de ne pas utiliser de paramètre d'interaction binaire pour les mélanges CO_2 – perfluoroalcanes (Dias et *al.*, 2005).

Pour ce binaire nous n'utiliserons que la version crossover de l'équation soft-SAFT étant intéressés au comportement de ce mélange dans la région critique et au-delà.

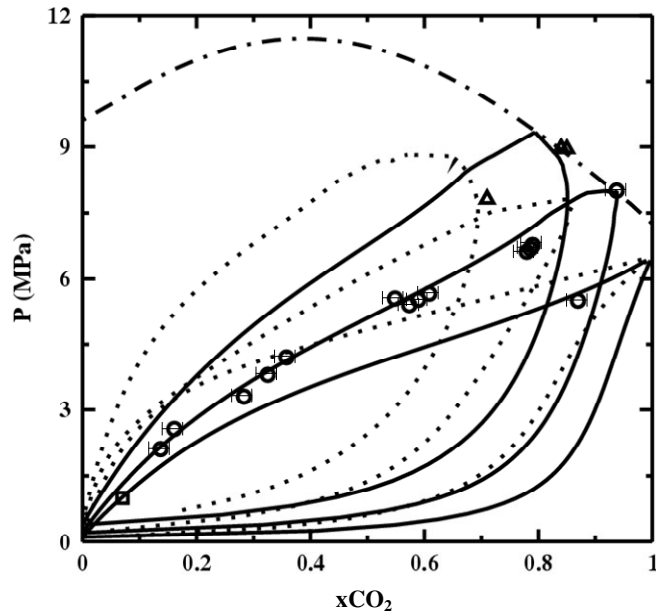
Les prédictions de l'équation crossover soft-SAFT sont faites sans paramètre d'interaction binaire ($\xi_{ij} = 1,0$) et avec l'utilisation d'un seul paramètre binaire ξ_{ij} . Seuls les 14 points de l'isotherme à 313,15 K sont utilisés pour la régression, 13 points de rosée et 1 point de bulle. L'erreur absolue moyenne par rapport à la pression est calculée de la même façon qu'auparavant (équation IV-17). Les résultats sont présentés dans la table IV-7 et dans la figure IV-13 :

	T (K)	ξ_j	N_{pt}	AADP %
Sans paramètre d'interaction binaire	298,15	1,000	1	2,00
	313,15	1,000	14	6,56
	328,45	1,000	3	9,20
Avec paramètre d'interaction binaire	298,15	1,045	1	0,003
	313,15	1,045	14	0,825
	328,45	1,045	3	2,200

Table IV-7. Les erreurs moyennes de la pression, les points expérimentaux sont ceux de Camy *et al.* (2006)

La Table IV-7 montre que l'erreur absolue moyenne sur la pression est importante lorsqu'aucun paramètre d'interaction binaire est introduit ($\xi_{ij} = 1,0$). En revanche, avec $\xi_{ij} = 1,045$ l'amélioration est très significative. Utilisant une valeur unique pour les trois températures, l'erreur absolue moyenne sur la pression semble augmenter mais on manque de point pour conclure sur la nécessité d'introduire ou pas une dépendance du paramètre d'interaction binaire vis-à-vis de la température.

La figure IV-13 présente le diagramme d'équilibre pression – composition du mélange à trois différentes températures, 298,15K, 313,15K et 328,45K. Les symboles représentent les données expérimentales qui proviennent du Camy *et al.* (2007) ; les barres d'erreurs ($\Delta x_{\text{CO}_2} = 0,036$ et $\Delta P = 0,075$ MPa) ayant été reportée mais celle sur la pression ne pouvant être distinguées des symboles. Les lignes continues sont les prédictions du crossover soft-SAFT, la ligne discontinue est la ligne critique calculée aussi par l'équation soft-SAFT avec crossover en résolvant les conditions critiques rappelées auparavant.



Symboles : Données exp. Camy et al. 2006
 (□) 298.15K, (○) 313.15K and (Δ) 328.45K.

- Equation Crossover Soft-SAFT (sans paramètre binaire ξ_{ij})
- Equation Crossover soft-SAFT (avec paramètre binaire ξ_{ij})
- . . . Ligne critique calculée par l'équation Crossover soft-SAFT.

Figure IV-13 . Isothermes du mélange $\text{CO}_2 + (\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4)$.

L'observation de la figure IV-13 complète l'analyse faite avec les résultats de la Table IV-7 : l'absence de paramètre d'interaction binaire $\xi_{ij} = 1,0$ ne permet pas de représenter les données expérimentales. La valeur du paramètre $\xi_{ij} = 1,045$ permet de bien représenter l'isotherme à 313,45 K. Le manque des données expérimentales aux autres températures nous empêche cependant de conclure définitivement sur la qualité du modèle.

D. Conclusion

L'équation crossover soft-SAFT a été utilisée avec succès pour décrire les propriétés de l'équilibre liquide – vapeur du mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ après avoir prédit celles des corps purs. La prédiction d'un tel mélange est d'une importance primordiale pour une bonne évaluation de la quantité des monomères de NO_2 qui joue le rôle de l'agent oxydant de la cellulose dans le mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$, permettant la production de polymère biodégradable utilisables dans le domaine de la chirurgie.

Les paramètres de CO_2 sont régressés de nouveau avec la même procédure que Llovel *et al.* (2004) pour l'équation soft-SAFT existant dans la littérature Dias *et al.* (2006) dans l'objectif d'améliorer la

représentation de la densité en phase liquide. Notons que le moment quadrupolaire a été pris en compte de façon explicite au moment de la modélisation.

Le NO_2 a été traité comme un composé auto-associatif avec un seul site d'association. En comparant avec d'autres molécules auto associatives, la très grande valeur de l'énergie d'association $\varepsilon^{\text{assoc}}$ et la petite valeur de volume d'association χ^{assoc} optimisés du NO_2 indiquent un fluide fortement associatif, en bonne concordance avec les observations expérimentales et les simulations qui indiquent une liaison associative N-N relativement courte (1,78 Å, d'après Chesnut et Crumbliss, 2006). La valeur de χ^{assoc} est significativement petite par rapport aux valeurs optimisées de celles des fluides associatifs modérés (alcools) modélisés par l'approche crossover soft-SAFT (Llovell et Vega, 2006). Comparant avec la même étude menée par Llovell et Vega, (2006) la valeur de l'énergie d'association $\varepsilon^{\text{assoc}}$ est trois fois plus grande que celle des alcools.

L'équation soft-SAFT avec crossover prédit avec satisfaction le comportement du NO_2 en phase liquide, vapeur ou en équilibre liquide – vapeur. Il se compare très favorablement avec les modélisations précédentes, notamment par sa capacité à prédire quantitativement le point critique. Celle-ci prédit des fractions molaires maximales de NO_2 dans la vapeur saturée de l'ordre de 50%, très inférieure aux 63 – 65% prédit par les modèles HSA ou SES de De Souza et Dieters (2000).

Finalement, l'équation soft-SAFT avec crossover a été testée pour évaluer l'équilibre liquide – vapeur du mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ et sa ligne critique en utilisant les paramètres des corps purs. Les valeurs expérimentales de fraction massique de CO_2 récemment mesurées [Camy et al ; 2007] sont utilisées pour la comparaison. L'utilisation d'un seul paramètre binaire $\xi_{ij} = 1,045$ a été suffisante pour atteindre une bonne concordance qualitative et quantitative avec l'isotherme à 313,45 K. Mais l'acquisition complémentaire de données expérimentales est nécessaire pour évaluer la performance du modèle pour le mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ pour les autres isothermes.

Chapitre V. Modélisation des nitriles linéaires

Les travaux de ce chapitre ont été présentés à deux congrès internationaux

- A. BELKADI, M.K. HADJ-KALI, F. LLOVELL, V. GERBAUD, L.F. VEGA. Phase behavior of strongly associating fluids. Actes du congrès “*ESAT 2008*” (Nice, France, 29/05/08-01/06/08), 2008
- A. BELKADI, V. GERBAUD, M.K. HADJ-KALI, X. JOULIA, L.F. VEGA, F. LLOVELL. Phase Equilibrium modeling of Nitriles by using the Soft-SAFT Equation of State. Actes du congrès “*ESCAPE 18*” (Lyon, France, 01-04/06/08), 2008

Chapitre V. Modélisation des nitriles linéaires

La compréhension des systèmes chimiques complexes dépend de la description précise des interactions énergétiques du système moléculaire. Le travail présenté dans ce chapitre se concentre sur la modélisation de l'équilibre liquide – vapeur pour la famille des nitriles ($R-C\equiv N$) avec l'équation soft-SAFT. Les résultats de ce chapitre se limitent à la modélisation des corps purs. La simulation des mélanges avec les nitriles n'a pas été réalisée faute de temps. Pourtant les motivations sont fortes et un plan de travail et des perspectives sont proposés à la fin. En effet, le qualificatif de solvant est fréquemment donné aux nitriles et il indique qu'ils sont systématiquement rencontrés en mélange dans les procédés, citons l'exemple de la séparation par distillation du système eau-acétonitrile, effluents de chromatographie séparative en présence d'acrylonitrile (Rodriguez-Donis *et al.* 2002).

A. Les fluides à fortes forces interactions associatives

Les nitriles sont connus comme des molécules polaires et associatives d'un intérêt industriel certain :

- Solvants industriels sélectifs dans des procédés divers comme l'extraction des cires et des graisses,
- Intermédiaires de synthèse pour des produits pharmaceutiques et des pesticides,
- Intermédiaires pour la fabrication de fibres textiles.

Ils se présentent comme un défi du point de vue de leur modélisation à cause des fortes interactions. Ce travail concerne le calcul de l'équilibre liquide – vapeur des nitriles en utilisant l'équation soft-SAFT : l'équation a été choisie du fait de sa précision dans le domaine de la modélisation des fluides associatifs. Dans ce travail les interactions associatives et dipolaires présentes dans la famille des nitriles sont prises en compte par le terme d'association dans l'équation soft-SAFT

B. Travaux antérieurs sur les nitriles

1. Les données expérimentales

Disposer de données expérimentales nombreuses et fiables sont le prérequis indispensable à toute régression de paramètres, ceux de l'équation soft-SAFT ne faisant pas exception. La recherche bibliographique a montré que la banque de données expérimentales fiables sur les équilibres liquide - vapeur des nitriles est pauvre. Seul l'acétonitrile a été le sujet de beaucoup d'expériences qui permettent une bonne détermination de sa courbe d'équilibre liquide – vapeur et des propriétés en phase liquide pour un large éventail de valeurs de température et de pression. L'acétonitrile est aussi typique d'un liquide

aprotique dipolaire dont les propriétés thermodynamiques, structurales et de dynamiques des fluides ont été étudiées. Son moment dipolaire élevé ($4,3\mu$, NIST2007) lui permettent de dissoudre les substances polaires et même ioniques et font de lui un solvant majeur en chimie et en génie chimique.

Pour les molécules propionitrile et n-butyronitrile un unique article, écrit en russe de surcroît (Chakhmuradov et Guseinov, 1984), fournit des données expérimentales de pression de vapeur saturante sur une plage de température et de pression significative. C'est pourquoi nous avons utilisé exclusivement la base de DIPPR accessible à travers le serveur Simulis® Thermodynamics (<http://www.prosim.net/>).

Les grandeurs utilisées pour la régression sont la pression de vapeur saturante P^{sat} et la densité liquide ρ^{liq} . La liste des données est présentée dans la table V-1 et fournie en annexe AIV-4 :

Molécules	T (K)	N _{pts}	Types de données	référence
acetonitrile	283,15 - 538,15	50	$P_{sat}, v_{liq}, v_{vap}$	DIPPR
propionitrile	283,15 - 558,15	55	$P_{sat}, v_{liq}, v_{vap}$	DIPPR
n-butyronitrile	283,15 - 573,15	58	$P_{sat}, v_{liq}, v_{vap}$	DIPPR
n-valeronitrile	283,15 - 583,15	52	P_{sat}, v_{liq}	DIPPR
n-hexanonitrile	283,15 - 600,15	56	P_{sat}, v_{liq}	DIPPR
i-butyronitrile	283,15 - 565,15	54	$P_{sat}, v_{liq}, v_{vap}$	DIPPR

Table V-1. Les données DIPPR utilisées dans ce travail

De par leur importance industrielle la modélisation des nitriles été réalisée à différentes échelles, nous présentons maintenant un aperçu des approches qui ont traités la modélisation des nitriles.

2. Modélisation et simulation moléculaire des nitriles

L'obtention des connaissances à l'échelle moléculaire avec des outils de simulation moléculaire associe toujours des techniques d'exploration d'un ensemble de configuration avec un modèle d'interaction entre les éléments du système. Les techniques d'exploration les plus connues sont des méthodes de minimisation (de l'énergie) de dynamique moléculaire (résolution aléatoire des configurations selon un critère d'acceptation/rejet énergétique).

Les modèles appartiennent soit à la chimie quantique (résolution de l'équation de Schrödinger avec des interactions décrites dans l'hamiltonien) qui s'intéresse aux électrons orbitant autour de noyaux atomiques le plus souvent figés ; soit à la mécanique moléculaire où les interactions de type van der Waals et Coulombiennes sont associées à des centres de masse, fréquemment les noyaux atomiques. Le regroupement ou non de plusieurs atomes dans un seul centre de masse distingue les modèles UA (Unified Atoms) ; on trouvera plus de détails sur ces modèles dans des ouvrages spécialisée (Allen et Tildesley, 1987 ; Frenkel et Smith, 1996 ; Leach, 1996 ; Hadj-Kali, 2004).

Les calculs sont réalisés dans un ensemble statistique aux propriétés fixées (ex : NVT, NPT) et l'application des principes de la thermodynamique statistique permet d'évaluer des grandeurs macroscopiques. Leur précision est sujette à une description précise des interactions au sein du système considéré et à un échantillonnage statistiquement représentatif de l'ensemble de configurations.

- Bohm *et al.* ont utilisé un modèle à six sites de type All Atoms (les 3 H, C de CH₃, C et N de – C≡N) pour l'acétonitrile dans des simulations de dynamique moléculaire (Bohm *et al.* 1983 ; 1984). Ces auteurs ont prouvé que leur modèle donne une excellente description de la phase liquide.
- Jorgensen *et al.* ont employé un modèle à trois sites de centres de force de type United Atoms (CH₃, C et N) avec un potentiel intermoléculaire comprenant un terme de Lennard-Jones et un potentiel de coulomb (Jorgensen *et al.* 1988). Ils ont effectué des simulations de Monte Carlo dans l'ensemble NPT à deux températures (298,15K et 343,15K) à la pression atmosphérique. Les propriétés liquides simulées (densité et enthalpie de vaporisation) étaient en accord avec les valeurs expérimentales avec des erreurs moyennes d'environ 1 à 2%. En outre, leur étude met en évidence l'importance des interactions électrostatiques sur la structure de la phase liquide. Par rapport à Bohm *et al.* la réduction du nombre de sites a permis un gain de temps calcul d'un facteur 3 à 4 ; le temps calcul étant proportionnel au nombre de site.
- Récemment, Hloucha *et al.* (1997 ; 2000) ont réalisé une étude complète afin d'essayer d'établir le lien entre l'information contenue dans l'énergie d'interaction obtenue par des calculs quantiques *ab initio* et la prédiction de propriétés macroscopiques. Dans la dernière publication, ils ont réalisé des calculs de simulation moléculaire en utilisant un potentiel basé sur les calculs *ab initio* de Bukowski *et al.* (1999) qui a appliqué la Symmetry Adapted Perturbation Theory (SAPT) afin de calculer les énergies d'interaction pour des centaines de configurations de paires de molécules dont la paire acétonitrile – acétonitrile. Comme décrit dans leur papier original, Hloucha *et al.* (2000) ont réalisés trois régressions différentes des énergies d'interactions *ab initio* de Bukowski *et al.* (1999) pour obtenir deux potentiels de Lennard-Jones (nommés ACN1 et ACN2) et un potentiel de Buckingham modifié (nommé ACN3). Ils ont ajouté à chaque fois un potentiel coulombien multi-site avec des charges ponctuelles régressées à partir de surfaces de potentiel électrostatique calculées au niveau *ab-initio*. Les potentiels ACN1, ACN2 et ACN3 ont été ensuite utilisés dans des simulations de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo pour calculer le diagramme d'équilibre liquide – vapeur de l'acétonitrile. Les résultats varient fortement selon les trois modèles ; le modèle ACN1 donnant les meilleurs résultats par rapport aux données expérimentales.
- Hadj-Kali et Gerbaud (2004) ont élaboré un champ de force générique anisotrope (AUA4, Ungerer, 1999) en optimisant des paramètres de Lennard Jones de la contribution de Van der Waals pour le groupe nitrile à partir des données de ρ^{liq} , P^{sat} , ΔH_{vap} . Pour cela, des simulations

d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo et des simulations de la phase liquide condensée dans l'ensemble isobare – isotherme NPT ont été réalisées. Le caractère polaire des nitriles a été pris en compte par la contribution électrostatique au travers de charges ponctuelles issues d'une analyse de population de type MEP ou Mulliken. Les résultats obtenus sont meilleurs que ceux des travaux cités dessus avec un écart moyen inférieur à 2,5%.

3. Modélisation par SAFT

Une étude a été menée par Spuhl *et al.* (2004) où l'acétonitrile a été modélisé par l'équation PC-SAFT (Gross *et al.* 2001) par trois modèles moléculaires différents : le premier modèle considère l'acétonitrile comme une chaîne de sphères dures, le deuxième propose un modèle associatif avec un seul site d'association pour le groupe nitrile $C\equiv N$, le dernier prend en compte le moment dipolaire. Les résultats montrent que le modèle qui tient compte explicitement du moment dipolaire est le plus capable de reproduire les données expérimentales confirmant l'importance de la contribution polaire. Le terme dipolaire utilisé est celui de Saager *et al.* (1992) qui donnent l'expression de l'énergie libre d'Helmholtz de la contribution dipolaire. La table ci-dessous donne les résultats d'optimisation des paramètres moléculaires de l'acétonitrile modélisé par l'approche PC-SAFT (Gross *et al.* 2001). Les meilleurs résultats obtenus sont observés pour le modèle qui tient compte de la contribution dipolaire avec des erreurs relatives très faibles par rapport à la densité liquide et la pression de vapeur saturante. On note que la valeur du moment dipolaire utilisée dans ce travail est régressée mais qu'elle se rapproche du moment calculé par simulation moléculaire (Saager *et al.* 1992). Cependant on note aussi que le modèle associatif donne des bons résultats (Spuhl *et al.* 2004). On note aussi que l'évidence de l'existence de l'association dans la famille des nitriles est démontré dans une étude d'analyse NMR (Résonance Magnétique Nucléaire) pour le propionitrile. Cette observation nous aidera à la suite pour modéliser les nitriles avec l'équation soft-SAFT.

modèle	m	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	ϵ^{assoc}/k_B (K)	κ^{assoc} (Å ³)	μ (D)	AAD ρ^{liq} (%)	AAD P^{sat} (%)
Dipolaire	1,6092	3,6162	190,21	-	-	5,4531	0,41	0,89
Associatif	3,7034	2,5587	150,76	3,8618	1468,37	-	3,11	0,26
Chaîne	2,2661	3,3587	313,04	-	-	-	12,08	1,35

Table V-2. Les paramètres moléculaires de l'acétonitrile modélisé par l'approche PC-SAFT (Spuhl *et al.* 2004)

C. Modélisation des nitriles par l'équation crossover soft-SAFT

L'objectif de ce travail est de déterminer un modèle générique pour la famille homologue des nitriles linéaires saturés. On modélise les nitriles comme une chaîne de segments de Lennard-Jones avec un seul site associatif. Les paramètres moléculaires utilisés sont : m , la longueur de la chaîne, σ le diamètre des sphères de Lennard-Jones qui forment la chaîne, et ϵ l'énergie d'interaction entre les segments. Pour les molécules associatives deux autres paramètres sont nécessaires pour modéliser l'association : κ^{assoc} le volume de site associatif, et ϵ^{assoc} l'énergie d'interaction entre les sites d'association. La figure III-1 montre un schéma de modèle nitriles avec l'approche soft-SAFT. Le modèle proposé dans ce travail décrit les nitriles par une association avec un seul site localisé sur le groupe $C\equiv N$.

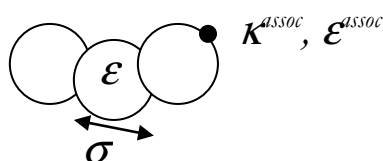


Figure V-1. Représentation schématique de la famille des nitriles

Les interactions dipolaires présentes dans le système sont prises en compte d'une manière implicite dans les autres paramètres moléculaires. Ceci est une approche valide vu que tous les paramètres SAFT sont effectifs, cependant cette approche risque de ne pas permettre d'extrapoler notre modèle dans le cas des mélanges [Colina *et al.* 2004]. Nous n'avons pas eu le temps de vérifier cette hypothèse. Si on voulait considérer explicitement la contribution dipolaire, l'approche proposée par Gubbins et Twu (Twu *et al.* 1978) décrite dans le chapitre II le permet en rajoutant une contribution dépendant du moment dipolaire μ .

1. Méthodologie d'optimisation des paramètres moléculaires

La méthodologie d'optimisation des paramètres moléculaires de la famille des nitriles par l'équation soft-SAFT est similaire à celle adoptée par Pedrosa *et al.* (2005). Elle consiste principalement à décrire l'équilibre liquide – vapeur des molécules légères de la même famille puis de déterminer des corrélations linéaires entre les paramètres moléculaires et la masse moléculaire. L'avantage de cette méthode consiste principalement dans le sens physique des paramètres moléculaires, ainsi que sa capacité de décrire le comportement de l'équilibre liquide – vapeur pour les corps lourds dont les données expérimentales de la pression de vapeur sont indisponibles.

a. Choix des molécules de référence

Les composants de référence choisis sont l'acétonitrile, le propionitrile et le n-butyronitrile de formule semi développée dans l'ordre CH_3CN , C_2H_5CN , C_3H_7CN . Ce choix a été fait d'une part parce

que ces trois molécules représentent les trois premiers constituants de la famille des nitriles et d'autres part parce que ce sont celles pour lesquelles il y a le plus de données expérimentales. Elle serviront pour l'obtention d'un jeu générique de paramètres moléculaire par corrélations linéaires dont nous vérifieront la validité pour d'autres constituants plus lourds de la famille des nitriles.

b. Régression des paramètres pour les molécules de référence

L'objectif de cette première étude d'obtention de paramètres moléculaires consiste d'abord à avoir des paramètres moléculaires capables de représenter le diagramme de phase liquide – vapeur des nitriles avec des erreurs relativement faibles.

Toutes les valeurs des paramètres moléculaires sont obtenues en régressant les données de la densité liquide saturée ρ^{liq} et de la pression de vapeur saturante P^{sat} pour chaque constituant en minimisant la fonction objectif appelée aussi 'Absolute Average Deviation' AAD :

$$AADY(\%) = \frac{1}{N^p} \sum_{i=1}^{N_p} \left(\frac{Y_i^{cal} - Y_i^{exp}}{Y_i^{exp}} \right)^2 \quad [V-1]$$

Où Y représente la propriété utiliser dans la régression ρ^{liq} et P^{sat} .

Les données utilisées pour la régression des paramètres ont été données dans la table V-1 et détaillées en annexe.

Les paramètres d'association (κ^{assoc} et ϵ^{assoc}) sont régressés différemment pour l'acétonitrile et le propionitrile. Les nitriles légers comme l'acétonitrile présentent un comportement particulier de fait de la liaison chimique petite de radical CH_3 liée à la fonction nitrile $C\equiv N$ qui domine la nature des interactions (très grande association). On trouve aussi cette particularité dans le modèle UNIFAC qui considère l'acétonitrile (C_2H_3N) et l'acrylonitrile (C_2H_2N) comme des groupes à part entière.

Tous les paramètres sont présentés dans la table V-3. Ils montrent que l'acétonitrile est décrit par un modèle fortement associatif vu la grande valeur de l'énergie d'association et la petite valeur de volume d'association comparées aux autres valeurs d'association obtenues pour les fluides associatifs modérés comme exemple les alcools (Llovell *et al.* 2006). Pour le propionitrile, le volume d'association régressé est encore réduit et reste très faible. Les paramètres d'association sont pris constants à partir du propionitrile.

molécule	m	$\sigma K (\text{Å})$	$\epsilon/k_B (\text{K})$	$\epsilon^{assoc}/k_B (\text{K})$	$\kappa^{assoc} (\text{Å}^3)$	T_R	AAD $\rho^{liq} (\%)$	AAD $P^{sat} (\%)$
CH ₃ CN	1,45	3,70	268,0	8425	69	$T_R < 0,8$	1,00	2,83
C ₂ H ₃ CN	1,57	3,98	274,0	8425	49	$T_R < 0,8$	1,36	2,73
C ₃ H ₇ CN	1,66	4,25	280,0	8425	49	$T_R < 0,8$	0,95	3,92

Table V-3. Les paramètres moléculaires des nitriles (C₂-C₄) (sans approche crossover)

Comme on peut le constater dans la table V-3 l'erreur moyenne est de l'ordre de 1% par rapport à la densité et aux alentours de 3% pour la pression de vapeur saturante, ce qui est très satisfaisant. Notons que nous n'avons considéré que des points expérimentaux pour des températures réduites inférieures à 0,8 puisque nous savons que sans un traitement crossover analogue à celui utilisé dans le chapitre précédent, la modélisation de la région critique sera médiocre avec une surestimation significative de la température et de la pression critique.

c. Ré-optimisation des paramètres pour les molécules de référence à partir des corrélations linéaires

Les paramètres moléculaires présentés dans la table V-3 sont ensuite corrélés en fonction de la masse molaire de chaque constituant avec un coefficient de corrélation $R^2=0,99$:

$$m = 0,0083M_w + 1,1083 \quad [V-2]$$

$$m\sigma^3 = 2,1143M_w - 13,878 \quad [V-3]$$

$$m\varepsilon/k_B = 3,025M_w + 263,53 \quad [V-4]$$

Notons que ces corrélations passent par les valeurs optimisées pour l'acétonitrile.

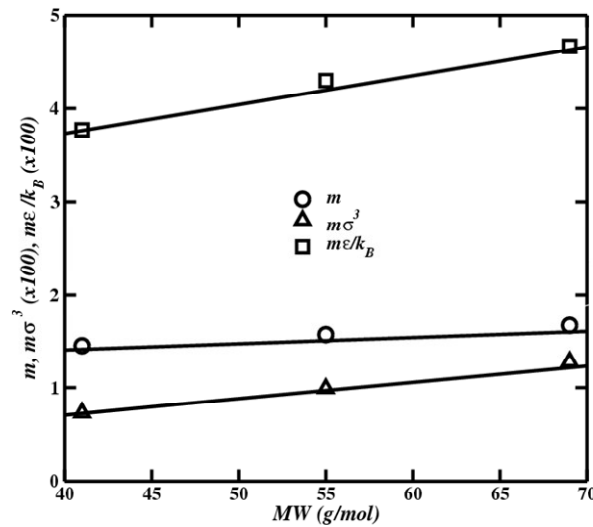


Figure V-2. Représentation graphique des paramètres moléculaires de l'acétonitrile, du propionitrile et du n-butyronitrile avec l'approche soft-SAFT.

Souhaitant intégrer le traitement crossover de l'équation soft-SAFT (présenté dans le chapitre IV) pour le modéliser correctement la région critique et obtenir de meilleurs résultats sur toute l'enveloppe de phase, nous avons optimisé les paramètres moléculaires ϕ et L pour l'acétonitrile, le propionitrile et le n-butyronitrile. Les paramètres d'association sont gardés constants, tant dis que nous utilisons les valeurs de m , σ et ε déterminées par les corrélations V-2, V-3 et V-4. Nous avons inclus les données expérimentales disponibles pour $T_R > 0,8$.

La table V-4 compare les différents jeux de paramètres. Les valeurs de la densité liquide et de la pression de vapeur saturante de la base DIPPR sont présentées dans la figure V-3 avec les résultats de prédictions de l'équation soft-SAFT sans et avec crossover en utilisant les paramètres moléculaires de la table V-4).

molécule	m	$\sigma(\text{Å})$	ϵ/k_B (K)	ϵ^{assoc}/k_B (K)	κ^{assoc} (Å ³)	ϕ	L	T_R	AAD ρ^{liq} (%)	AAD P^{sat} (%)
CH ₃ CN										
Régression	1,45	3,70	268,0	8425	69	-	-	$T_R < 0,8$	1,00	2,83
corrélation	1,45	3,70	268,0	8425	69	-	-	$T_R < 0,8$ $0,8 < T_R < 1$	1,00 5,10	2,83 7,24
corrélation + régression ϕ, L	1,45	3,70	268,0	8425	69	8,47	1,25	$T_R < 0,8$ $0,8 < T_R < 1$ [Toute T_R]	1,00 0,45 0,70	2,83 1,86 1,54
C ₂ H ₅ CN										
Régression	1,57	3,98	274,0	8425	49	-	-	$T_R < 0,8$	1,36	2,73
corrélation	1,55	3,97	272,0	8425	49	-	-	$T_R < 0,8$ $0,8 < T_R < 1$	0,92 6,13	2,10 8,23
corrélation + régression ϕ, L	1,55	3,97	272,0	8425	49	8,57	1,27	$T_R < 0,8$ $0,8 < T_R < 1$ [Toute T_R]	0,92 0,82 0,42	2,10 1,76 2,10
C ₃ H ₇ CN										
Régression	1,66	4,25	280,0	8425	49	-	-	$T_R < 0,8$	0,95	3,92
corrélation	1,65	4,22	276,0	8425	49	-	-	$T_R < 0,8$ $0,8 < T_R < 1$	0,80 4,54	3,50 6,50
corrélation + régression ϕ, L	1,65	4,22	276,0	8425	49	8,75	1,28	$T_R < 0,8$ $0,8 < T_R < 1$ [Toute T_R]	0,80 0,60 0,60	3,50 1,95 1,50

Table V-4. Paramètres moléculaires soft-SAFT de l'acétonitrile, propionitrile et n-butyronitrile

Les paramètres optimisés obtenus par les corrélations linéaires prédisent mieux le comportement des nitriles, même pour $T_R < 0,8$, que les paramètres de la table V-3. Néanmoins les écarts par rapport à la valeur DIPPR pour la densité liquide et de la pression de vapeur restent faibles pour les deux jeux et autour de 1% et 2-4% respectivement. En particulier, on ne peut pas conclure sur la « mauvaise » optimisation ayant permis de trouver les paramètres de la table V-3 puisque ceux-ci modélisent avec des écarts très faibles comparé aux données expérimentales pour $T_R < 0,8$. Pour $T_R > 0,8$, l'absence de traitement crossover se traduit par des écarts importants souvent au-delà de 5%.

En revanche, la régression des paramètres de crossover et l'utilisation de l'équation soft-SAFT avec le traitement crossover réduit remarquablement les écarts autour de 0,5% pour la densité liquide saturé et de

1,8% pour la pression de vapeur saturante pour $T_R > 0,8$. Cela s'explique par l'existence de fluctuations de densité dans cette région qui ne sont pas prises en compte par l'équation soft-SAFT sans un traitement spécifique, tel que le crossover présenté dans le chapitre précédent

Sur l'ensemble de la plage de température réduite, l'écart obtenu avec l'équation soft-SAFT avec traitement crossover est à notre connaissance le plus faible de tous les modèles évoqués au début de ce chapitre.

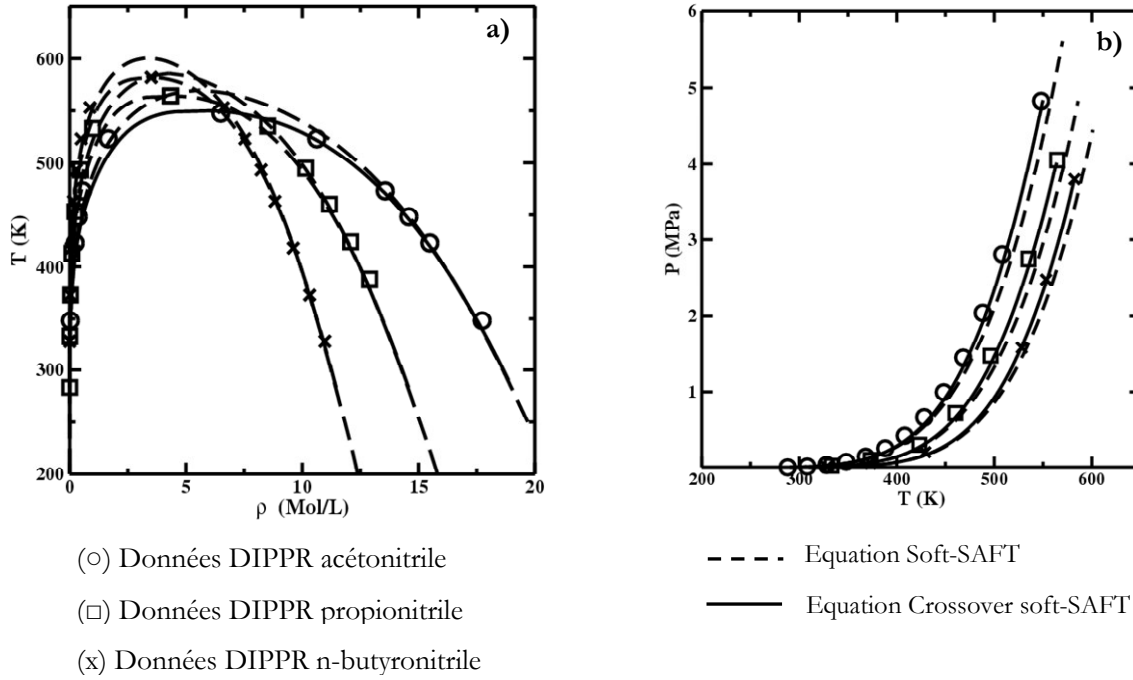


Figure V-3. Equilibre liquide-vapeur de la famille des nitriles. a) Diagramme température-densité, b) Diagramme pression-température.

d. Extrapolation aux nitriles linéaires

L'avantage d'avoir des paramètres qui ont un sens physique et qui décrivent d'un point de vue microscopique le fluide est que leurs valeurs peuvent être utilisées dans la même famille. (Llovel *et al.* 2006) et (Pedrosa *et al.* 2005) ont utilisés des corrélations linéaires qui relient les paramètres moléculaires en fonction de la masse moléculaire de constituant de la même famille. Pour notre cas des nitriles les corrélations obtenues sont :

$$m = 0,0083M_w + 1,1083 \quad [V-2]$$

$$m\sigma^3 = 2,1143M_w - 13,878 \quad [V-3]$$

$$m\epsilon / k_B = 3,025M_w + 263,53 \quad [V-4]$$

$$m\phi = 0,0603M_w + 8,5491 \quad [V-5]$$

$$mL = 0,0127M_w + 1,2904 \quad [V-6]$$

Avec les unités pour σ et ϵ/k_B sont Å et K.

Nous utilisons donc les corrélations obtenues dans le paragraphe précédent pour la prédiction de l'équilibre liquide – vapeur des deux nitriles linéaires suivant dans la famille ; le valeronitrile (C_4H_9CN) et l'hexanonitrile ($C_5H_{11}CN$) ; sans avoir recours à une nouvelle démarche d'optimisation des paramètres moléculaire en utilisant les corrélations V-2, V-3, V-4, V-5 et V-6. Les valeurs des paramètres sont présentées dans la table V-5.

molécule	m	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	ϵ^{assoc}/k_B (K)	κ^{assoc} (Å ³)	ϕ	L	T_R	AAD ρ^{liq} (%)	AAD P^{sat} (%)
C₄H₉CN										
corrélation	1,80	4,48	286,3	8425	49	-	-	$T_R < 0,8$ $0,8 < T_R < 1$	1,10 5,1	2,25 6,34
corrélation	1,80	4,48	286,3	8425	49	8,80	1,34	$T_R < 0,8$ $0,8 < T_R < 1$ [Toute T_R]	1,10 1,02 1,23	2,25 1,13 2,27
C₅H₁₁CN										
corrélation	1,92	4,76	291,1	8425	49	-	-	$T_R < 0,8$ $0,8 < T_R < 1$	1,05 5,23	2,25 7,43
corrélation	1,92	4,76	291,1	8425	49	8,91	1,37	$T_R < 0,8$ $0,8 < T_R < 1$ [Toute T_R]	1,05 1,01 1,05	2,25 1,97 2,45

Table V-5. Paramètres moléculaires soft-SAFT du valeronitrile et hexanonitrile

La prédiction (il ne s'agit plus d'une régression mais d'une réelle prédiction) permet d'obtenir une déviation moyenne inférieure à 1,3% pour la densité liquide et inférieure à 2,45% pour la pression de vapeur pour les deux molécules. La figure V-4 confirme cette bonne impression. La table V-5 et la figure V-4 montrent à nouveau l'efficacité du traitement crossover de l'équation soft-SAFT à modéliser la région critique, sans dégrader pour autant la modélisation du reste des données.

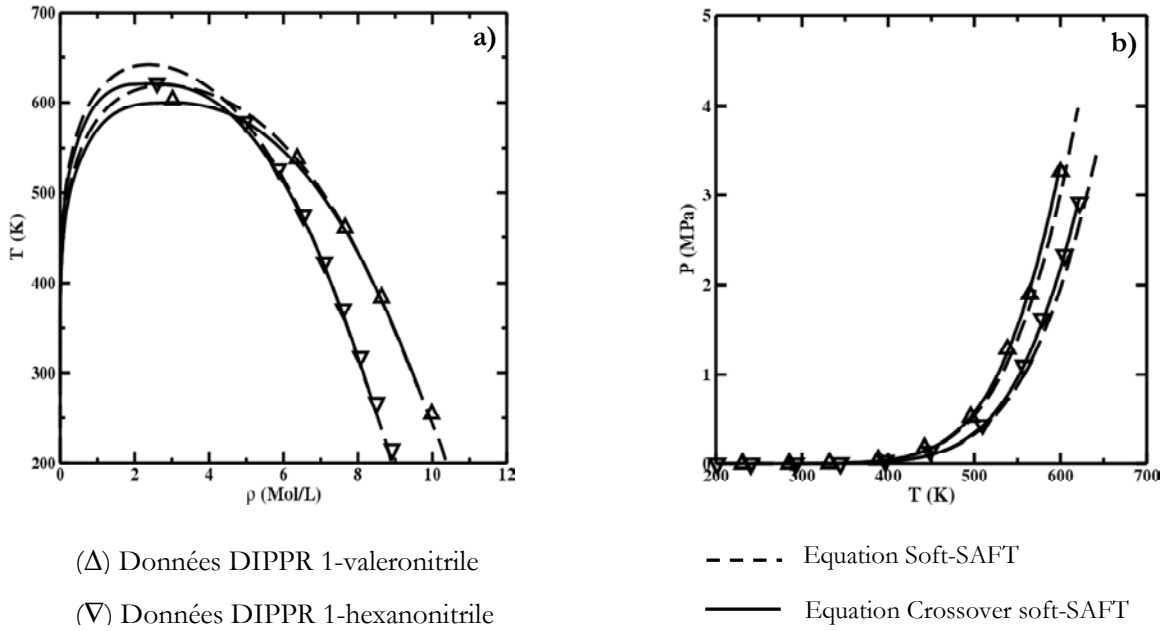
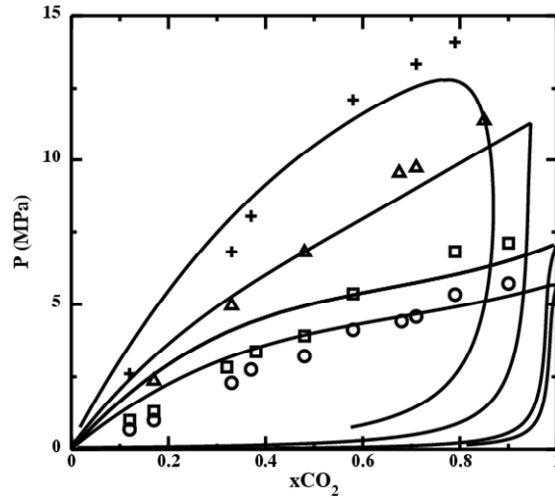


Figure V-4. Equilibre liquide vapeur de la famille des nitriles. a) Diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.

e. Mélange acétonitrile – CO_2

Une fois les paramètres moléculaires des corps purs connus, l'équation soft-SAFT peut être utilisée pour l'étude de comportement au mélange. On présente dans ce paragraphe un exemple de calcul d'équilibre liquide – vapeur d'un binaire qui est l'acétonitrile en présence de dioxyde de carbone déjà modélisé dans le chapitre IV. Les résultats expérimentaux sont tirés de la littérature (Wiebe *et al.*, 1940). Les résultats de calculs de soft-SAFT sont représentés par des lignes dans la figure ci-dessous, les symboles représentent les données expérimentales.

Les déviations entre le modèle et l'expérience sont perceptibles dans la table V-5 et la figure V-5. L'erreur moyenne maximale est de l'ordre de 5% et est obtenue à haute température (373K), les autres erreurs sont représentées dans la table V-6.



Symboles : données expérimentales (Wiebe et al. 1940).

(○) 298K, (□) 308K, (Δ) 343K, (+) 373K.

— Equation soft-SAFT sans paramètres binaires

Figure V-5. Isothermes pour le mélange Acétonitrile avec Dioxyde de Carbone.

	T (K)	N_{pt}	$AADP_{sat}$ %	Référence
CH ₃ CN + CO ₂	298	10	3,45	Spuhl et al, 2002
	308	8	3,65	Spuhl et al, 2002
	343	6	4,20	Spuhl et al, 2002
	373	6	5,12	Spuhl et al, 2002

Table V-6. Erreurs relatives par rapport à la pression calculée pour le mélange acétonitrile / dioxyde de carbone.

Plusieurs explications à ces écarts significatifs sont proposées et constituent des pistes de travail futur :

- on note ici que les résultats sont obtenus sans l'utilisation de paramètres d'interaction binaires comme cela a été fait dans le chapitre précédent. Il n'a pas été fait d'optimisation qui pourrait réduire les écarts et améliorer la modélisation des propriétés du mélange.
- Faute de disposer d'une version du code adéquate, nous n'avons pas inclus explicitement le moment dipolaire des nitriles dans la modélisation avec l'équation soft-SAFT, préférant la cacher implicitement dans l'optimisation des paramètres SAFT.

2. Distinction entre isomères

Dans les travaux de Tamouza *et al.* [2004] une étude a été menée en couplant les méthodes de contribution de groupes avec l'équation SAFT pour modéliser les isomères tels que les molécules

possédant un ou plusieurs groupes branchés ou encore un groupement fonctionnel positionné au milieu de la chaîne hydrocarbonée.

En effet, le problème majeur rencontré habituellement est de distinguer les différents isomères en fonction de leurs structures, car la position des groupes n'est généralement pas spécifiée. Pour palier ce problème des corrélations en fonction de la température d'ébullition (Benzaghoul *et al.* 2001 ; Crampon *et al.* 2004) ou encore un réajustement des paramètres sont possibles. Comme l'a démontré Benzaghoul *et al.* (2004) un alcane branché possède un comportement similaire à celui d'un alcane linéaire mais plus léger (plus court : température critique plus faible). Il semble alors raisonnable de tenir compte du branchement à travers des paramètres géométriques, à savoir le nombre de segment m et leur diamètre σ .

Nous allons adopter cette démarche pour tester la distinction entre le n-butyronitrile et de son isomère iso-butyronitrile ou le groupement CH₂ se situe en position iso. On remarque que la longueur de la chaîne iso-butyronitrile est plus faible que celle de n-butyronitrile, et un diamètre plus grand. Ceci est du de fait que la molécule iso-butyronitrile est plus volumineuse.

N'ajustant que la longueur de la chaîne m et le diamètre des segments σ , l'énergie d'interaction entre les segments ϵ et aussi les paramètres d'association (κ^{assoc} et ϵ^{assoc}) du groupe fonctionnel nitrile C≡N sont gardés constants. La table V-7 présente les paramètres moléculaires de n-butyronitrile ainsi que son isomère. La figure V-6 présente les diagrammes température – densité et pression – température.

molécule	m	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	ϵ^{assoc}/k_B (K)	κ^{assoc} (Å ³)	φ	L	T_R	AAD ρ^{liq} (%)	AAD P^{sat} (%)	
n-C ₃ H ₇ CN											
corrélation	1,65	4,22	279,3	8425	49	-	-	$T_R < 0,8$	0,80	3,50	
								$0,8 < T_R < 1$	4,54	6,50	
régression	1,65	4,22	279,3	8425	49	8,70	1,31	$T_R < 0,8$	0,80	3,50	
								$0,8 < T_R < 1$	0,67	1,95	
									[Toute T_R]	0,60	1,50
i-C ₃ H ₇ CN											
régression	1,59	4,44	279,3	8425	49	-	-	$T_R < 0,8$	1,05	2,55	
								$0,8 < T_R < 1$	5,28	7,23	
									$T_R < 0,8$	1,05	2,55
régression	1,59	4,44	279,3	8425	49	8,72	1,30	$0,8 < T_R < 1$	1,01	1,97	
								[Toute T_R]	1,05	2,45	

Table V-7. Paramètres moléculaires soft-SAFT de n-butyronitrile et iso-butyronitrile.

Globalement, la modification des paramètres m et σ va dans le sens indiqué : l'iso-butyronitrile est plus petit (m est plus faible) et plus volumineux (σ est plus élevé). Enfin, comme nous l'avons constaté

précédemment l'utilisation du traitement crossover a un effet significatif sur la région proche de point critique ($T_R > 0,8$).

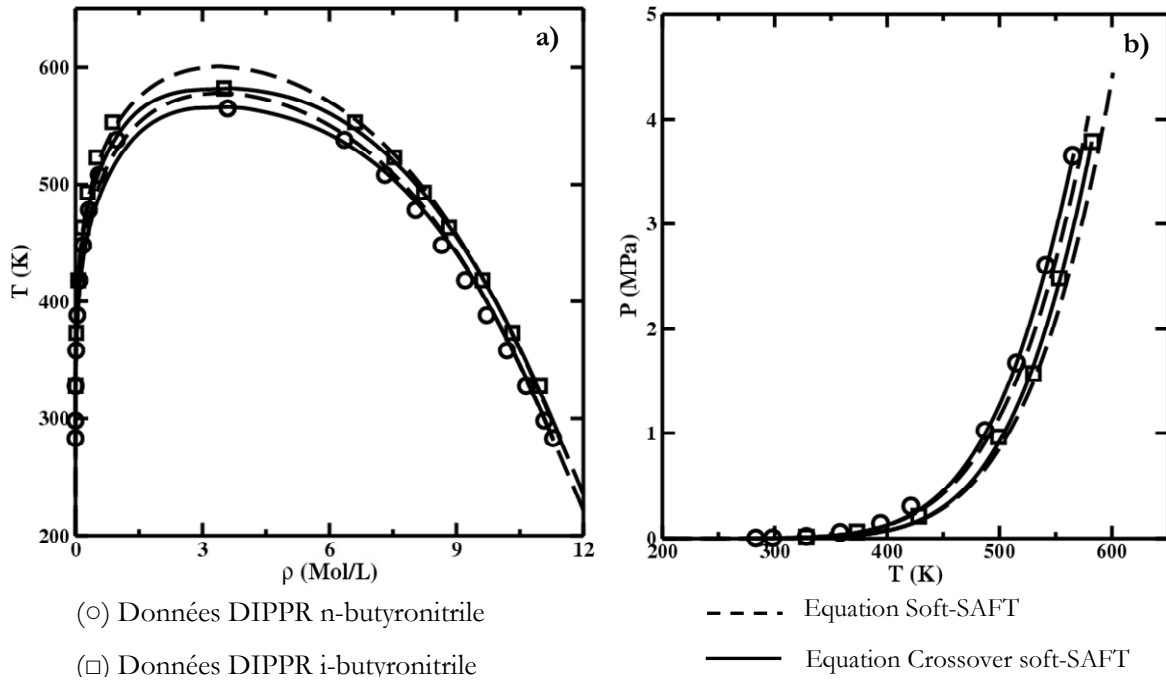


Figure V-6. Equilibre liquide vapeur de la famille des nitriles. a) Diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.

3. Conclusion sur les paramètres d'association et modélisation de l'acide acétique

Dans notre étude sur les molécules de la famille des nitriles, ainsi que sur le dioxyde d'azote au précédent chapitre, nous avons employé un modèle d'association avec un seul site d'association. D'après les observations de Huang et Radosz (1990, 1991) sur les valeurs des paramètres d'association à savoir ϵ^{assoc} et κ^{assoc} , on peut classer les nitriles et le dioxyde d'azote comme des fluides associatifs à très grande force d'association puisqu'ils ont une grande valeur d'énergie d'association ϵ^{assoc} et une très faible valeur de volume d'association κ^{assoc} , en comparant avec les paramètres d'association des alcools (Llovell *et al.* 2004).

C'est aussi le cas de l'acide acétique pour lequel nous avons effectué une modélisation identique. Les acides carboxyliques sont connus pour leur forte attraction intermoléculaire dans la phase gazeuse résultant en dimères en équilibre avec les monomères même à pression atmosphérique. Ces phénomènes sont attribués à la formation des liaisons d'Hydrogène entre les monomères de l'acide acétique. Les observations par des études de spectroscopie (Crupi *et al.*, 1996) ont démontrés la formation des dimères, trimères et plus dans la phase liquide.

Huang et Radosz (1990) ont modélisés l'acide acétique par l'équation SAFT simplifiée par un modèle associatif avec un seul site d'association, Les valeurs des paramètres d'association : énergie d'association

est très large ϵ^{assoc} , le volume d'association κ^{assoc} est très faible comparant avec les valeurs des paramètres d'association des alcools.

S. Derawi *et al.* (2004) a utilisé le modèle CPA (Cubic Plus Association : qui utilise un modèle physique avec une équation cubique, plus le terme associatif pour modéliser l'association) pour la modélisation des mélanges contenant de l'acide acétique. Parmi plusieurs possibilités de schémas d'association, le modèle avec un seul site d'association (1A) donne des très bons résultats. Dans notre cas on utilise la version soft-SAFT avec un seul site d'association. Les paramètres sont notés dans la table V-6 :

molécule	T_R	m	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	ϵ^{assoc}/k_B (K)	κ^{assoc} (Å ³)	AAD ρ^{liq} (%)	AAD P^{sat} (%)
Acide acétique	0,3-0,85	1,55	3,73	290,7	7701	95,0	0,80	1,50

Table V-8. Les paramètres moléculaires de l'acide acétique.

La figure V-7 représente les résultats de prédictions par l'équation soft-SAFT avec les données expérimentales. L'erreur obtenue par rapport à la densité liquide et la pression de vapeur saturante est inférieure à 0.57%

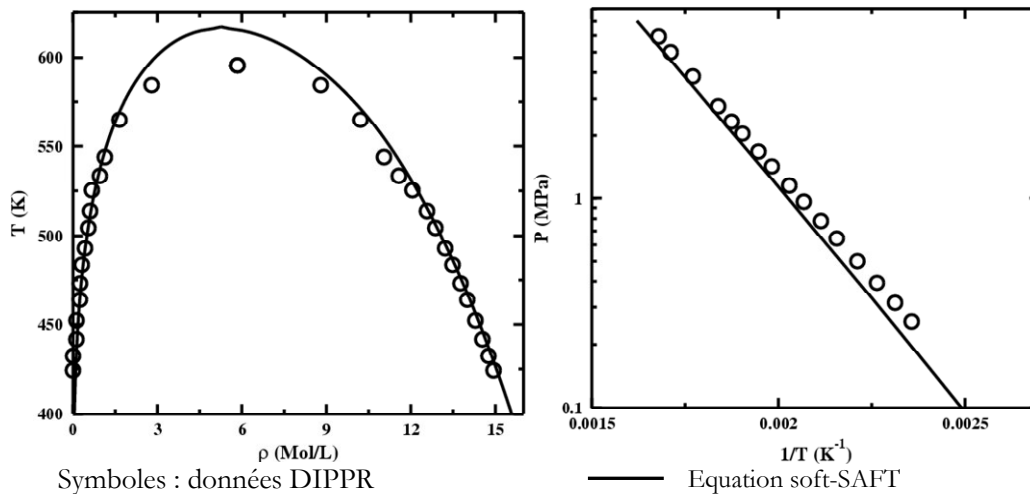


Figure V-7. Equilibre liquide-vapeur de l'acide acétique. a) Diagramme température-densité, b) diagramme pression-température.

D. Conclusions

Nous avons déterminé avec l'équation soft-SAFT un modèle moléculaire générique pour la prédiction de l'équilibre liquide – vapeur de la famille des nitriles linéaires. Ces derniers sont modélisés comme une chaîne de fluide de Lennard-Jones avec un seul site associatif pour représenter implicitement les interactions dipolaires des groupes nitriles CN. L'optimisation des paramètres moléculaires est réalisée

pour les nitriles légers à savoir l'acétonitrile, le propionitrile et le n-butyronitrile. Nous avons ensuite corrélé les paramètres moléculaires en fonction de la masse moléculaire et extrapolé avec succès les paramètres pour la prédiction de l'équilibre liquide – vapeur de n-valéronitrile et n-hexanonitrile avec des erreurs moyennes relativement faibles (inférieure à 3%) par rapport à la densité liquide et à la pression de vapeur saturante. L'équation soft-SAFT s'avère aussi capable de distinguer entre les deux isomères nitriles n-butyronitrile et iso-butyronitrile par une simple modification des paramètres moléculaires qui tiennent compte de la description géométrique de la molécule, à savoir la longueur de la chaîne m et le diamètre des segments σ .

Cependant ce travail reste inachevé parce que l'intérêt principal d'une modélisation des nitriles réside dans la modélisation de mélanges incluant des nitriles. Or la tentative que nous avons faite avec le mélange acétonitrile – CO₂ montre que plusieurs améliorations sont possibles, notamment qu'il serait souhaitable d'intégrer explicitement la contribution du moment dipolaire dans l'équation soft-SAFT avant d'envisager éventuellement la détermination de paramètres d'interaction binaires comme cela a été fait dans le chapitre précédent.

Chapitre VI. Conclusion générale et perspectives

Chapitre VI. Conclusion générale et perspectives

La connaissance des données physico-chimiques est un élément essentiel en Génie des Procédés, notamment des équilibres entre phases, phénomènes importants pour la conception et la simulation de beaucoup de procédés de séparation comme la distillation et l'extraction liquide-liquide.

Le chapitre II a donné une vue d'ensemble sur les équations d'état utilisées dans l'industrie chimique, notamment les équations d'état cubiques en insistant sur les représentations structurelles des fluides concernés et des interactions au sein de ces fluides. Ces équations d'état classique reposent sur des paramètres de corps purs (coordonnées critiques et facteur acentrique) disponibles pour un grand nombre de constituants. Pour autant, elles ne s'appliquent qu'aux fluides avec des molécules sphériques ou modérément asphériques et dont les interactions intramoléculaires sont principalement celles décrites par van der Waals. Ainsi de nombreux fluides anisotropiques, polaires ou pour lesquels les coordonnées critiques ne sont pas connues ou mesurables requièrent d'autres approches. Les équations d'états dites moléculaires sont une alternative séduisante pour étendre les avantages des équations d'état dans la résolution des équilibres entre phase à toute pression à des constituants polaires. Nous avons décrit les équations SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), notamment soft-SAFT, issues de la théorie de la perturbation appliquée à des potentiels de paires. Les équations SAFT décrivent la structure des fluides avec quelques paramètres, m , σ , ε . Leur conception est basée sur la sommation de contributions, monomère + formation des liaisons entre les monomères + association + multipôles + ... Un désavantage certain reste la nécessité de régresser les paramètres cités, malgré la possibilité d'établir des corrélations au sein d'une même famille chimique.

Le chapitre III détaille l'intégration d'une équation SAFT au sein d'un serveur de propriétés thermodynamique, SIMULIS®, développé par la société Prosim SA (Toulouse, France). Un tel serveur est le cœur des simulateurs de procédés. Nous avons décrit succinctement l'architecture du simulateur de procédés (modules d'opérations unitaires, modules méthodes de calculs flash et bibliothèque de modèles thermodynamiques) ; ceci est pour comprendre le lieu d'intégration d'une équation de type SAFT au sein du serveur SIMULIS® sans toucher ou modifier la structure de serveur. Celle-ci diffère sensiblement de celle des équations d'état cubiques utilisant des grandeurs intrinsèques des fluides ; les coordonnées critiques. Avec les équations SAFT, il s'agit de stocker des paramètres moléculaires qu'il faut régresser à partir de données ou, dans d'autres travaux, prédire à l'aide de méthodes de contribution de groupe. Grâce à l'architecture ouverte de SIMULIS®, basée sur une technologie middleware COM, l'intégration reste finalement simple puisqu'il suffit de coder la fonction renvoyant le coefficient de fugacité pour une phase de composition, pression et température connue. Nous validons ensuite le code de calcul SAFT par des calculs d'équilibre liquide – vapeur des corps purs (n-alcanes, 1-alcools, eau, etc.) et de mélanges

binaires (n-alcane, n-alcane) en exploitant les méthodes déjà existantes dans le serveur de Simulis. La démarche d'intégration est générique à toutes les équations SAFT.

Le chapitre IV consiste à modéliser les propriétés de l'équilibre liquide – vapeur du mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$. La modélisation d'un tel mélange est importante pour évaluer la quantité des monomères de NO_2 qui joue le rôle de l'agent oxydant de la cellulose dans le mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$, permettant la production de polymère biodégradable utilisables dans le domaine de la chirurgie. Le procédé travaillant dans le mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ à des pressions élevées, au-delà du point critique du CO_2 , le choix de l'équation soft-SAFT avec traitement crossover pour la région critique s'impose. L'équation soft-SAFT est issue des travaux du groupe de recherche de Lourdes Vega (ICMAB, Barcelone, Espagne) et le traitement crossover permet de tenir compte des fluctuations de densités dans la région critique et ainsi de la modéliser correctement là où toutes les équations d'état, cubiques ou moléculaires, surestime largement la température et la pression du point critique.

Les paramètres de CO_2 de l'équation soft-SAFT m, σ, ϵ , les paramètres de crossover ϕ, L sont régressés à partir de données expérimentales de pression de vapeur saturante et de densité liquide en équilibre liquide – vapeur. Le moment quadrupolaire a été explicitement introduit dans notre modèle. Le CO_2 est ainsi modélisé avec un excellent accord sur l'ensemble de sa région de coexistence liquide – vapeur, y compris la région critique. La modélisation se compare favorablement avec les précédentes modélisations, notamment celle de Dias *et al.*, (2006) qui avait utilisé la même équation mais sans crossover.

Le NO_2 est modélisé comme un composé auto-associatif avec un seul site d'association, s'appuyant sur de calculs récents *ab-initio* de Chesnut et Crumbliss (2005) qui indiquent une liaison associative N-N relativement courte (1,78 Å, d'après Chesnut et Crumbliss, 2006). Les mêmes paramètres que CO_2 plus ceux d'association ϵ^{assoc} et κ^{assoc} sont régressés à partir de données expérimentales de pression de vapeur saturante et de densité liquide en équilibre liquide – vapeur. En comparant avec d'autres molécules auto associatives, la valeur élevée de l'énergie d'association ϵ^{assoc} et la petite valeur de volume d'association κ^{assoc} optimisés du NO_2 indiquent un fluide fortement associatif, en bonne concordance avec les observations expérimentales et les simulations de Chesnut et Crumbliss. La valeur du volume d'association κ^{assoc} est significativement petite par rapport aux valeurs optimisées de celles des fluides associatifs modérés (alcools) modélisés par l'approche crossover soft-SAFT (Llovel et Vega, 2006). Comparant avec la même étude menée par Llovel et Vega, (2006) la valeur de l'énergie d'association ϵ^{assoc} est trois fois plus grande que celle des alcools. L'équation soft-SAFT avec crossover reproduit avec satisfaction le comportement du NO_2 en équilibre liquide – vapeur utilisé pour la régression. Globalement, il se compare très favorablement avec les modélisations précédentes avec les modèles HSA ou SES de De Souza et Dieters (2000), notamment par sa capacité à prédire quantitativement le point critique. Il prédit aussi avec précision d'autres données non utilisées pour la régression, notamment la densité liquide et la fraction de monomère. Les fractions molaires maximales de monomère NO_2 dans la vapeur saturée sont de l'ordre de

50%, très inférieures aux 63 – 65% prédit par les modèles HSA ou SES. Il n'y a pas de valeurs expérimentales.

Puis, l'équation soft-SAFT avec traitement crossover est utilisée pour prédire l'équilibre liquide – vapeur du mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ et sa ligne critique à partir des seuls paramètres des corps purs. Les valeurs expérimentales de fraction massique de CO_2 récemment mesurées dans ce mélange (Camy *et al.* 2007) sont utilisées pour la comparaison. L'utilisation d'un seul paramètre binaire $\xi_{ij} = 1,045$ est suffisante pour atteindre une bonne concordance qualitative et quantitative avec l'isotherme à 313,45 K. Mais l'acquisition complémentaire de données expérimentales est nécessaire pour évaluer la performance du modèle pour le mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ pour les autres isothermes.

Dans le chapitre V nous déterminons avec l'équation soft-SAFT un modèle moléculaire générique pour la prédiction de l'équilibre liquide – vapeur de la famille des nitriles linéaires. Ces derniers sont modélisés comme une chaîne de fluide de Lennard-Jones avec un seul site associatif pour représenter implicitement les interactions dipolaires des groupes nitriles CN. L'optimisation des paramètres moléculaires est réalisée pour les nitriles légers à savoir l'acétonitrile, le propionitrile et le n-butyronitrile. Nous avons ensuite corrélé les paramètres moléculaires en fonction de la masse moléculaire et extrapolé avec succès les paramètres pour la prédiction de l'équilibre liquide – vapeur de n-valeronitrile et n-hexanonitrile avec des erreurs moyennes relativement faibles (inférieure à 3%) par rapport à la densité liquide et à la pression de vapeur saturante. L'équation soft-SAFT s'avère aussi capable de distinguer entre les deux isomères nitriles n-butyronitrile et iso-butyronitrile par une simple modification des paramètres moléculaires qui tiennent compte de la description géométrique de la molécule, à savoir la longueur de la chaîne m et le diamètre des segments σ . Nous avons conclu ce chapitre par une comparaison entre les paramètres d'association des fluides associatifs modérés (alcools) et des fluides associatifs étudiés dans ce travail (nitriles et système réactif $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ et l'acide acétique) que l'on peut qualifier de fluides fortement associatifs.

Ce travail amène un certain nombre de perspectives :

✚ Chapitre III, intégration d'une équation SAFT dans un simulateur de procédé :

- Compléter le codage de l'équation SAFT par un codage générique de l'association en suivant les propositions de Pitakan *et al.* (2004), qui tiennent compte de toutes les combinaisons d'interactions possibles (auto-association seule, cross-association seule, self et cross association en même temps).
- Intégrer les autres équations SAFT. La forme contributive de l'équation et la structure du code actuel devrait le permettre assez facilement.
- Mettre en place la méthode de contribution de groupe GC-SAFT utilisé dans les travaux de thèse de Tamouza (2004) et Nguyen Huynh (2008). Simulis® dispose notamment d'une

interface évoluée pour la gestion des différentes méthodes de contribution de groupe UNIFAC. Elle pourrait être utilisée pour GC-SAFT.

✚ Chapitre IV, modélisation du système $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$:

- Réaliser des mesures complémentaires sur le mélange $\text{CO}_2 + \text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ de façon à conclure sur la modélisation du mélange à l'aide d'un seul paramètre d'interaction binaire.

✚ Chapitre V, modélisation des nitriles :

- Ce travail de modélisation des nitriles reste inachevé parce que l'intérêt principal d'une modélisation des nitriles réside dans la modélisation de mélanges incluant des nitriles. Or la tentative que nous avons faite avec le mélange acétonitrile – CO_2 montre que plusieurs améliorations sont possibles, notamment qu'il serait souhaitable d'intégrer explicitement la contribution du moment dipolaire dans l'équation soft-SAFT avant d'envisager éventuellement la détermination de paramètres d'interaction binaires comme cela a été fait dans le chapitre précédent.
- Modéliser les équilibre liquide – vapeur pour des systèmes complexes tels que eau – acétonitrile et acétonitrile – acrylonitrile qui sont des systèmes d'intérêt industriels certains.

Liste des références

Liste des références

A

Abrams D.S., Prausnitz J.M., 1975, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE Journal*, 21(3):116-128.

Akgerman A., Madras G., 1994, Fundamentals of solid extraction by supercritical fluids. Supercritical fluids: Fundamentals for applications, Edited by E. Kiran and L. Sengers, JMH Kluwer Academic, 669-695.

Allen M.P. and D.J. Tildesley, 1987, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Publications, ISBN 0-19-855645-4, New York, Royaume-Uni. [nouvelle édition en 2000].

Anisimov M. A., Senger J. V., 2000, Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, Critical, Chapter 11 Critical Region, Editors, J. V. Senger, R. F. Kayser, C. J. Peters, and H. J. White, Jr., Elsevier, Amsterdam.

B

Barker J. A., Henderson D., 1967, Perturbation Theory and Equation Of State for Fluids II. A successful Theory of Liquids, *J. Chem. Phys.*, 47, 4714-4720.

Bensazak M., Chiew Y. C., Radosz M., 1993, Thermodynamic perturbation theory. Sticky chain and square well chains, *Phys. Rev. E.*, 48, 3760-3765.

Benzaghoul S. A. Y., 2001, une approche pour l'utilisation semi-prédictive de l'équation d'état SAFT : Application aux hydrocarbures, au dioxyde de carbone, aux alcools, à l'eau et à leurs mélanges, Thèse de doctorat, Université de Paris Nord.

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

Blas F. J., Vega L. F., 2001, Thermodynamic properties and phase equilibria of branched Chain fluids using first and second order Wertheim's thermodynamic perturbation theory, *J.Chem. Phys.*, 115, 3906-3915.

Blas F. J., Vega L. F., 1998, Critical Behaviour and Partial Miscibility Phenomena in Binary Mixtures of Hydrocarbons by the Statistical Associating Fluid Theory, *Ind.Eng.Chem. Res.*, 109, 17, 660-674.

Blas F. J.; Vega, L. F. *J. Chem. Phys.* 1998, Critical behavior and partial miscibility phenomena in binary mixtures of hydrocarbons by the statistical associating fluid theory, 109, 7405-7413.

Böhm H.J., McDonald I.R., Madden P.A., 1983, an effective pair potential for liquid acetonitrile, *Mol. Phys.*, 49(2), 347-360.

Böhm H.J., Lynden-Bell R.M., Madden P.A. and McDonald I.R., 1984, Molecular motion in a model for liquid acetonitrile, *Mol. Phys.*, 51(3), 761-777.

Boublik T., 1970, Hard sphere equation of state, *J. Chem. Phys.*, 53, 471-476.

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

Bukowsky R., Szalewicz K., Chabalaowski C.F., 1999, Ab initio interaction potentials for simulations of dimethylnitramine solutions in supercritical carbon dioxide with cosolvents, *J. Phys. Chem. A.*, 103, 7322-7340.

C

Camy S., Letourneau J.J., Condoret J.S., 2007, communication privée.

Cansell F., Rey S., Beslin P., 1998, thermodynamic aspects of supercritical fluids processing: applications to polymers and wastes treatment. *Oil and Gas Science and Technology.*, 53 (1), 71-98.

Carnahan N. F., Starling K. E., 1969, Equation of state of non attracting rigid spheres, *J. Chem. Phys.*, 51, 635-636.

Carnahan N. F., Starling K. E., 1970, Thermodynamic properties of rigid sphere fluid, *J. Chem. Phys.*, 53, 600-603.

Chao J., Wilhoit R.C., Zwolinski B.J., 1974, Gas phase chemical equilibrium in dinitrogen trioxide and dinitrogen tetroxide, *Thermochemica Acta.* 10, 359-371.

Chakhmuradov C.G., Guseinov S.O., 1984, *Iz. Vys. Uc. Zav.*, 65-69. (En russe)

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

Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M., 1990, New Reference Equation of State for Associating Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709-1721.

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

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.

Chen Z., Abbaci A., Sengers T. S., 1990a, Global Thermodynamic Behavior of Fluids in the Critical Region, *J. Phys. Rev. A.*, 42, 4470-4484.

- Chen S. S., Kreglewski A., 1977, Application of the argumented van der Waals Theory of fluids: I. Pure Fluids, Ber. Bunsen-Ges, *Phys. Chem.*, 81 (10),1048-1052.
- Chen Z., Abbaci A., Sengers T. S., 1990b, Crossover from Singular Critical to Regular Classical Thermodynamic Behaviour of Fluids, *Phys. Rev. A.*, 41, 3161-3177.
- Chen C.C., Britt H.I., Boston J. F., Evans L.B., 1982, Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems, *AIChE Journal*, 28:588-596.
- Chen C. C., Mathias P. M., 2002, Applied Thermodynamics for Process Modeling, *AIChE Journal*, 48, 194-200
- Chen J., Fisher K., Gmehling J., 2002, Modification of PRSK mixing rules and results for vapor-liquid equilibria, enthalpy of mixing and activity coefficients at infinite dilution, *Fluid Phase Equilibria*, 200, 411-429.
- Chesnut D.B., Crumbliss A.L., 2005, An ELF and AIM study of NO₂ and N₂O₄, *Chemical Physics*. 315, 53–58.
- Chiew Y. C., Percus-Yevick, 1991, Integral Equation Theory for athermal hard spheres chains, II. Average intermolecular correlation functions, *Mol. Phys.*, 73, 359-373.
- Cotterman R. L., Scharz B. J., Prausnitz J. M., 1986, Molecular Thermodynamics for fluids at low and high densities. Part I: Pure fluids containing small or large molecules, *AIChE J.*, 32, 1787-1798.
- Colina, C. M.; Galindo, A.; Blas, F. J.; Gubbins, K. E., 2004, Phase behavior of carbon dioxide mixtures with *n*-alkanes and nperfluoroalkanes. *Fluid Phase Equilib.*, 222, 77-85.
- Crampon C., Trassy L., Avaullée L., Neau E., Coniglio L., 2004, Simplification and extension of a predictive group contribution method for estimating heavy organic pures compound vapor pressure : I. Hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibria.*, 216, 95-109.
- Crupi V., Magazu S., Maisano G., Majolino D., Migliardo P., 1996, hydrogen bonding and the ultrafast time response in carboxylic acids, *Journal of molecular structure* , 381, (1-3), 219-226.

D

- De Souza L.E.S, Deiters U.K., 2000, Modeling of the N₂O₄ - NO₂ reacting system, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 5606-5613.
- Dias A. M. A., Carrier H., Daridon J. L., Pàmies J. C., Vega L. F., Coutinho J. A. P., Marrucho I. M., 2006, Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide-Perfluoroalkane Mixtures: Experimental Data and SAFT Modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2341-2350.
- Dias A. M. A., 2005, Thermodynamics properties of blood substituting liquid mixtures, PhD Dissertation, Universidade de Aveiro.

Diaz Peña M., Pando C., Renuncio J. A. R., 1982, Combination rules for intermolecular potential parameters. I. Rules based on approximations for the long-range dispersion energy, *J. Chem. Phys.*, 76, 325-332.

DIPPR (Design Institute for Physical Property Data) from Simulis Thermodynamics.

Dolezalek F., 1908, Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen, *Z. Phys. Chem.*, 64, 727-747.

Donohue M. D., J. M. Prausnitz, 1978, Perturbed hard chain theory for fluid mixtures; thermodynamic properties for mixture in natural gas and petroleum technology, *AIChE J.*, 24, 849-860

Dunn M. G., Wark K. Jr, Agnew J.T., 1962, Determination of the Equilibrium Constant for the Gas-Phase Dissociation of Nitrogen Tetroxide by Infrared Absorption Techniques, *J. Chem. Phys.*, 37 (10), 2445-2448.

E

Economou I.G., Donohue D., 1991, Chemical, quasi-chemical and perturbation theories for associating fluids, *AIChE J.*, 37(12) 1875-1894.

Economou I. G., 2002, Statistical Associating Fluid Theory: A Successful Model for the Calculation of Thermodynamic and Phase Equilibrium Properties of Complex Fluid Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 953-962.

F

Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P., 1977, Vapor liquid equilibria using UNIFAC; Elsevier, Amsterdam.

Frenkel D., Smit B., 1996, *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*, Academic Press, ISBN 0-12-267370-0, San Diego.

G

Giauque W. F., Kemp J. D., 1938, The Entropies of Nitrogen Tetroxide and Nitrogen Dioxide. The Heat Capacity from 15°K to the Boiling Point. The Heat of Vaporization and Vapor Pressure. The Equilibria $N_2O_4=2NO_2=2NO+O_2$, *J. Chem. Phys.*, 6 (1) 40-52.

Gil-Vilegas 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.

Gray P., Ratassocone P., 1958, Dissociation of liquid dinitrogen tetroxide; Henry's law coefficients, heats and entropies of solution, and the thermodynamics of homolytic dissociation in the pure liquid, *J. Chem. Soc.*, 3550-3557.

Gross J., Sadowski G., 2001, Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1244-1260.

Gubbins K. E., Twu C. H., 1978, Thermodynamics of Polyatomic fluid mixtures-I Theory, *Chem. Eng. Sci.*, 33, 863-878.

Guggenheim E. A., 1945, Principle of corresponding state, *J. Chem. Phys.*, 13, 253-261.

H

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

Hannay J.B., Hogarth J., 1879, On the solubility of solids in gases. Proceedings of the Royal *Society of London.*, 29, 324-326.

Hansen J. P., Mc Donald I. R., 1996, Theory of simple liquids, 2nd Edition. Academic Press.

Heidemann R. A., Prausnitz J. M., 1976, A van der waals equation of state for fluids with associating molecules, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 73, 1773-1776.

Hildebrand J. H., Scott R. L., 1962, Regular solutions, Prentice-hall, Inc Englewood Cliffs, New Jersey

Hloucha M., Deiters U.K., 1997, Monte Carlo simulations of acetonitrile with an anisotropic polarisable molecular model, *Mol. Phys.*, 90(4), 593-597.

Hloucha M., Sum A.K. and Sandler S.I., 2000, Computer Simulation of Acetonitrile and Methanol with *abinitio*Based Pair Potential, *J. Chem. Phys.*, 113(13), 5401-5406.

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

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

Huron, M.J., Vidal, J., 1979, New mixing rules in simple equations of state for representing vapor - liquide equilibria of strongly non-ideal mixtures, *Fluid Phase Equilibria.*, 3, 255-271.

I

Israelachvili J., 1991, *Intermolecular and surface forces*, academic Press, Londres ; Idem, 2nd Edition. Igwilo C., Pilpel N., Effects of coating the powder on the tensile strength, disintegrate on and dissolution of lactose tablets, *Int. J. Pharm.*, 15, 73-85.

J

Jackson G., Chapman W. G., Gubbins K. E., 1988, Phase equilibria of associating fluids. Spherical molecules with multiple bonding sites, *Molec. Phys.*, 65, 1-31.

James D. W., Marshall R. C., 1968, , Electron spin resonance study of the dinitrogen tetroxide-nitrogen dioxide system, *J. Phys. Chem.*, 72, 2963-2966.

Jiang J., Prausnitz J. M., 1999, Equation of State for Thermodynamic Properties of Chain Fluids Near-To and Far-From the Vapor-Liquid Critical Region, *Chem. Phys.*, 111, 5964-5974.

Jiang J., Prausnitz J. M., 2000, Phase Equilibria for Chain-Fluid Mixtures Near To and Far From the Critical Region, *AIChE J.*, 46, 2525-2536.

Johnson J. K., Müller E. A., Gubbins K. E., 1994, Equation of State for Lennard-Jones Chains, *J. Phys. Chem.*, 98(25), 6413-6419.

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

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

Jorgensen W.L., Briggs J.M., 1988, Monte Carlo simulations of liquid acetonitrile with a three-site model, *Mol. Phys.*, 63(4), 547-558.

K

Krase N. W.. Process of separation Ethylene Polymers. US Patent. 2, 388,160, 1945.

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

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, New York, 1978.

Korichi M., Gerbaud V., FLOquet P., Meniai A.H., Nacef S., Joulia X., 2008, Computer aided aroma design: I – molecular knowledge framework. *Chem Eng. Proc.*, in press

L

Laesecke A., Van der Gulik P. S., 2002, Through Measurement to Knowledge: The Inaugural Lecture of Heike Kamerlingh Onnes (1882), *J. Res. N.I.S.T.*, 107, 261-277.

Lambert S.M., 2000, Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, Chapter 14: Equations of State for Polymer Systems, Editors: Sengers J.V., Kayser R.F., C.J. Peters, White Jr H.J., Elsevier, Amsterdam (2000)

Leach A.R., 1996, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Longmann, Harlow, Royaume-Uni, 1996

Lentz H., Mormann W., 1992, Chemical recycling of Polyurethanes and separation of the components by supercritical ammonia. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 57, 305-310.

Llovel F., Vega L.F., 2006, Global Fluid Phase Equilibria and Critical Phenomena of Selected Mixtures Using the Crossover Soft-SAFT Equation , *J. Phys. Chem. B.* 110 (3), 1350-1362.

Llovell F., Vega L.F., Seiltgens Mejía D., A., Segura H., 2008, An accurate direct technique for parametrizing cubic equations of state Part III. Application of a crossover treatment, *Fluid Phase Equilibria.*, **264**, 1 201-210.

Llovell F., Pàmies J.C., Vega L.F., 2004, Thermodynamic properties of Lennard-Jones chain molecules: Renormalization-group corrections to a modified statistical associating fluid theory, *J. Chem. Phys.*, **121** (21), 10715-10724.

Lue L., Prausnitz J. M., 1998, Thermodynamics of Fluid Mixtures Near To and Far From the Critical Region, *AIChE J.*, **44**, 1455-1466.

Lue L., Prausnitz J. M., 1998, Renormalization group corrections to an approximate free energy model for simple fluids to and far from the critical region, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5529-5536.

M

Mansoori G. A., Carnahan N. F., Starling K. E., Leland T. W., 1971, **54**, 1523.

Marek J., Collection of Czechoslovak Chemical Communications. **19** (5) (1954) 1074-1081.

Marek J., Collection of Czechoslovak Chemical Communications. **20** (6) (1955), 1490-1502.

McCabe C., Jackson G. 1999, SAFT-VR modelling of the Phase Equilibrium of Long-Chain n-alkanes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2057-2064.

McHugh M. A., Krukoniš V. J., 1989, Supercritical fluids. *Encyclopaedia of polymer Science and Engineering*, 368-397.

McQuarrie D. A., *Statistical Mechanics*, University Science Books (2000)

Michelsen M.L., 1990, A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state, *Fluid Phase Equilibria*, **60** (1-2), 213-219.

Müller E., Gubbins K. E., 1996, An Equation of State for Water from a Simplified Intermolecular Potential, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3662-3673.

Müller E. A., Gubbins K.E., 2001, Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches, *Ind. Eng. Chem., Res.* **40**, 2193-2211.

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

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

N

Nguyen Huynh D., 2008, Modélisation thermodynamique de mélanges symétriques et asymétriques de composés polaires oxygénés et/ou aromatiques par GC-SAFT. Thèse de doctorat en Génie des Procédés, 22 septembre 2008, Université de Paris XIII

P

Pablo J.J. De, Escobedo F.A., 2002, Molecular simulations in chemical engineering: Present and future, *AIChE J.*, 48 (12), 2716-2721.

Pàmies J. C.; Vega, L. F., 2002, Critical Properties of Homopolymer Fluids Studied by a Lennard-Jones Statistical Associating Fluid Theory, *Mol. Phys.*, 100: 2519-2529.

Parola A., Reatto L., 1985, Hierarchical Reference Theory of Fluids and the Critical Point, *Phys. Rev. A.*, 31, 3309-3322.

Parola A., Reatto L., 1991, Microscopic Approach to Critical Phenomena in Binary Fluids, *Phys. Rev. A.*, 44, 6600-6615.

Parola A., Reatto L., 1995, Liquid State Theories and Critical Phenomena, *Adv. Phys.*, 44, 211-289.

Pedrosa N., Pàmies J. C., Coutinho J. A. P., Marrucho I. M., Vega L. F., 2005, Phase Equilibria of Ethylene Glycol Oligomers and Their Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 7027-7037.

Pellitero J. P., Ungerer P., Mackie A. D., 2008, Near critical coexistence an AUA model of thiophenes, *Oil and Gas Science and technology*, 60, 277-282.

Peng D. Y., Robinson D. B., 1976, A new two constant equation of state, *Fluid Phase Equilibria.*, 15, 59-64

Pikatan S. T., Adidharma H., Radosz M., 2004, Generalized Procedure for Estimating the Fractions of Nonbonded Associating Molecules and Their Derivatives in Thermodynamic Perturbation Theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 203-208.

Pinnik D. A., Agnew S. F., Swason B. I., 1992, Fluid dinitrogen tetroxide at very high pressure and high temperature: observation of the nitrite isomer, *J. Phys. Chem.* 96, 7092-7096.

Powell D. R., Adams E.T. jr, 1978, Self-association of gases. 1. Theory. Application to the nitrogen dioxide-dinitrogen tetraoxide system, *J. Phys. Chem.*, 82 (17), 1947-1952.

Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P., 2001, The properties of gases and liquids, Fifth Edition, Mc Graw-Hill.

Prausnitz J. M., Tavares F. W., 2004, Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria for Standard Chemical Engineering Operations, *AIChE J.*, 50 (4), 739-761.

Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N. and de Azevedo E.G., 1999, Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibrium. 3rd edition. Prentice Hall International, Upper Saddle River. ISBN 0-13-977745-8.

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

Pitzer K., 1980, Electrolytes. From dilute solutions to fused salts, *J. Am. Chem. Soc.*;102:2902-2906.

R

Reamer H. H., Sage B.H., 1952, Volumetric Behavior of Nitrogen Dioxide in the Liquid Phase, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (1), 185-187.

Redmond T. F., Wayland B. B., 1968, Dimerization of nitrogen dioxide in solution: a comparison of solution thermodynamics with the gas phase, *J. Phys. Chem.*, 72, 1626-1629.

Renon H., Prausnitz J.M. , 1968, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE Journal*; 14(3):135-144.

Rowlinson J. S., Swinton, F. L., 1982, Liquid and Liquid Mixtures; Butterworth Scientific: London.

Rodriguez- Donis I., Gerbaud V., Joulia X., 2002, Feasibility of Heterogeneous Batch Distillation Processes. *AIChE Journal*, 48 (6), 1168-1178.

S

Sadus R. J., 1992, High pressure phase behaviour of multicomponent fluid mixtures. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.

Sadowski G. A., 1998, Square-well based equation of state taking into account the connectivity in chain molecules, *Fluid Phase Equilibria.*, 149, 75-89.

Saager, B.; Fischer, J. 1992, Construction and application of physically based equations of state. Part II. The dipolar and quadrupolar contributions to the Helmholtz energy, *Fluid Phase Equilibria.*, 72, 67-88.

Salvino L.W., White J. A. 1992, Calculation of the density fluctuation contributions to the thermodynamic properties of simple fluids. *J. Chem. Phys.*, 96, 4559-4568.

Sandler S.I., 1994, Models for thermodynamic and Phase Equilibria Calculations, Marcel Dekker Inc., New York, ISBN 0-8247-9130-4, Etats-Unis.

Sandler S.I., Orbey H., 1992, Equations of State, Models for thermodynamic and Phase Equilibria Calculations, Ed. Sandler S. I., University of Delaware, 2, 87.

Smith J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M., 2005, Introduction to chemical engineering thermodynamics, 7th edition, McGraw-Hill's

Soave G., 1972, Equilibrium constant from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203.

Spuhl O., Herzog S., Gross J., Smirnova I., Arlt W., 2004, Reactive Phase Equilibria in Silica Aerogel Synthesis: Experimental Study and Prediction of the Complex Phase Behavior Using the PC-SAFT Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 4457-4464.

T

Tamouza S. M., 2004, Utilisation prédictive de l'équation d'état SAFT, Thèse de doctorat en génie des procédés, Université de Paris XIII.

Tan S. P., Adidharma H., Radosz M., 2004, Generalized Procedure for Estimating the Fractions of Nonbonded Associating Molecules and Their Derivatives in Thermodynamic Perturbation Theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 203-208.

Tavares F. W., Chang J., Sandler S. I., 1997, A completely analytic equation of state for square-well fluid of variable well width, *Fluid Phase Equilibria.*, 140, 129-143.

U

Ungerer P., 1999, Calcul des propriétés d'équilibre et de transport de mélanges d'hydrocarbures par simulation moléculaire, rapport de thèse, Université de Paris-sud.

Ungerer P., Tavitian B., Boutin A., 2005, Applications of molecular simulation in the oil and gas industry - Monte Carlo methods, Editions Technip, Paris, 308 p. ISBN : 2-7108-0858-7

V

Valderrama J. O., 2003, The State of the Cubic Equations of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1603-1618.

Van der waals J. D., 1873, The equation of state for gases and liquids, in 'Noble lectures in Physics' 1, 254-265. 1967, Elsevier, Amsterdam

Verhoek F. H., Daniels F., 1931, The dissociations constants of nitrogen tetroxide and of nitrogen trioxide, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1250-1263.

Vidal J., 1997, Thermodynamique: Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Edition Technip.

Vignon M., Montanari S., Samain D., Condoret J. S., 2004, Procédé d'Oxydation contrôlée de Polysaccharides, Patent n°2.873.700, FR 04 08402, 29/07/04.

Vitu, S.; Jaubert, J. N.; Mutelet, F. *Fluid Phase Equilib.* 2006, 243, 9-28.

W

Wallqvist A., Mountain R. D., 1999, Molecular models of water: derivation and description, *Reviews in Comp. Chem.*, 13, 183-247.

Walsh J. M., Gubbins K. E., 1993, The liquid structure and thermodynamic properties of Lennard-Jones spheres with association sites, *Molec. Phys.*, 80, 65-89.

- Weeks D. J., Chandler D., Andersen H. C., 1971, Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids, *J. Chem. Phys.*, 54 (12), 5237-5246.
- Wertheim M. S., 1987, Thermodynamic perturbation theory of polymerization, *J. Chem. Phys.*, 87, 7323-7331.
- Wertheim M. S., 1984, Fluids with highly directional attractive forces. 1. Statistical thermodynamics., *J. Stat. Phys.*, 35, 19-34.
- Wertheim M. S., 1984, Fluids with highly directional attractive forces. 2. Thermodynamic perturbation-theory and integral-equations, *J. Stat. Phys.*, 35, 35-47.
- Wertheim M. S., 1986, Fluids with highly directional attractive forces. 3. Multiple attraction Sites, *J. Stat. Phys.*, 42, 459-476.
- Wertheim M. S., 1986, Fluids with highly directional attractive forces. 4. Equilibrium polymerization, *J. Stat. Phys.*, 42, 477-492.
- Wertheim M. S., 1963, Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 321-323.
- White J. A., 1992, Contribution of Fluctuations to Thermal Properties of Fluids with Attractive Forces of Limited Range: Theory Compared with PT and Cv Data for Argon, *Fluid Phase Equilibria.*, 75, 53-64.
- White J., Zhang S., 1993, Renormalization Group Theory for Fluids, *J. Chem. Phys.*, 99, 2012-2019.
- White J. A., 1999, Lennard-Jones as a Model for Argon and Test of Extended Renormalization Group Calculations, *J. Chem. Phys.*, 111, 9352-9356.
- White J. A., 2000, Global Renormalization Calculations Compared with Simulations for Lennard-Jones Fluid, *J. Chem. Phys.*, 112, 3236-3244.
- Wiebe R., Gaddy V. L., 1940, The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical phenomena., *J. Am. Chem.Soc.* 62, 815-817.
- Wilson K. G., 1971, Renormalization Group and Critical Phenomena. I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture, *Phys. Rev.*, B4: 3174-3183.
- Wilson K. G.; Fischer M. E., 1972, Critical Exponents in 3.99 Dimensions, *Phys. Rev. Lett.*, 28, 240-243.
- Wong, D.S.H., Sandler, S.I., and Teja, A.S., 1983, Corresponding states, complex mixtures and mixture models, *Fluid Phase Equilibria.*, 14, 79-90.
- Wong, D.S.H. and Sandler, S.I., 1992, Theoretically correct new mixing rule for cubic equations of state, *AIChE J.*, 38, 671-680.

Wong, D.S.H., Orbey, H., and Sandler, S.I., 1992, An equation of state mixing rule for nonideal mixtures using available activity coefficient model parameters and which allows extrapolation over large ranges of temperature and pressure, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *31*, 2033-2039.

Y

Yoshino K., Esmond J. R., Parkinson W.H., 1997, High-resolution absorption cross section measurements of NO₂ in the UV and visible region, *Chem. Phys.*, *221*, 169-174.

Z

Zwanzig R., J., 1954, High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases, *J. Chem. Phys.*, *22*, 1420-1426.

Annexes

Annexe I Description mathématique détaillée de l'équation soft-SAFT

Dans cette annexe une description mathématique détaillée de l'équation soft-SAFT étudiée dans ce travail est donnée

AI.1 Le terme idéal

Le terme idéal pour toutes les équations de type SAFT est le même. L'énergie libre d'Helmholtz est écrite sous la forme suivante:

$$a^{ideal} = \sum_i x_i RT (\ln \rho - 1) \quad [A1-1]$$

La pression ainsi que le potentiel chimique peuvent être obtenus par dérivation de l'équation qui définit l'énergie libre d'Helmholtz

$$p^{ideal} = - \left(\frac{\partial a^{ideal}}{\partial v} \right)_{T, x_k} = \rho^2 \left(\frac{\partial a^{ideal}}{\partial v} \right)_{T, x_k} = R \rho T \quad [A1-2]$$

Qui représente l'équation des gaz parfaits.

$$\mu_i^{ideal} = - \left(\frac{\partial a^{ideal}}{\partial x_i} \right)_{T, \rho, x_k \neq i} = RT \ln(\rho x_i) \quad [A1-3]$$

AI.2 Terme de référence

Ce qui rend toutes les équations de type SAFT différentes des unes des autres c'est le choix de terme de référence. Dans le cas de soft-SAFT le terme de référence n'est que l'équation de Benedict-Webb-Rubin qui définit l'équation d'état du fluide de Lennard-Jones. L'équation utilise des paramètres (a_p , b_p et G_p) qui dépendent de la température et sont fittés en utilisant les données de la simulation moléculaire.

Dans le contexte de l'équation soft-SAFT, les relations de l'énergie libre d'Helmholtz, la pression et de potentiel chimique sont données par les équations suivantes :

$$a^{ref} = R \mathcal{E} \left(\sum_{p=1}^8 \frac{a_p}{\hat{p}} (\rho_c^{ref})^p + \sum_{p=1}^6 b_p G_p \right) \quad [A1-4]$$

Où

$\rho_c^{ref} = m \rho^{ref} = m \rho \sigma^3$ Définit la densité des sphères de Lennard-Jones.

La pression et le potentiel chimique sont données par :

$$P^{ref} = R \frac{\varepsilon}{m\sigma^3} \left(\sum_{p=1}^8 a_p (\rho_c^{rf})^{p+1} + F \sum_{p=1}^6 b_p (\rho_c^{rf})^{2p+1} \right) \quad [A1-5]$$

Avec : $F = e^{-\gamma\rho^2}$, γ paramètre ajustable.

$$\mu^{ref} = a^{ref} + \frac{P^{ref}}{\rho} \quad [A1-6]$$

AI.3 Terme de chaîne

L'expression utilisée pour prendre en compte la formation de chaîne est de la forme suivante :

$$a^{chain} = RT \sum_{i=1}^n x_i (1 - m_i) \ln g_{ii}(\sigma_{ii}) \quad [A1-7]$$

g_{ii} est la fonction de distribution radiale du fluide de référence, qui est dans le contexte de l'approche soft-SAFT le fluide de Lennard-Jones. Les relations de l'énergie libre d'Helmholtz, la pression et de potentiel chimique sont données par les équations suivantes :

$$P^{chain} = RT\rho^2 \sum_{i=1}^n x_i \frac{1}{g_{ii}(\sigma_{ii})} \left(\frac{\partial g_{ii}(\sigma_{ii})}{\partial \rho} \right)_{T, x_i} \quad [A1-8]$$

$$\mu_i^{chain} = RT \left[(1 - m_i) \ln g_{ii}(\sigma_{ii}) + (1 - \bar{m}) \frac{1}{g_{ii}(\sigma_{ii})} \left(\frac{\partial g_{ii}(\sigma_{ii})}{\partial \rho} \right)_{T, \rho, x_j \neq i} \right] \quad [A1-9]$$

La fonction de distribution radiale dans le cas du fluide de Lennard-Jones fittée par Johnson et al. (1994) est sous la forme :

$$g_{LJ}(\sigma) = 1 + \sum_{p=1}^5 \sum_{q=1}^5 a_{pq} (\rho_c^{rf})^p T^{1-q} \quad [A1-10]$$

La dérivation de la fonction de distribution radiale suivant la densité et la composition molaire est :

$$\frac{\partial g_{LJ}(\sigma)}{\partial \rho} = m\sigma^3 \sum_{p=1}^5 p \sum_{q=1}^5 a_{pq} (\rho_c^{rf})^{p-1} T^{1-q} \quad [A1-11]$$

$$\frac{\partial g_{LJ}(\sigma)}{\partial x_i} = \sum_{p=1}^5 \sum_{q=1}^5 a_{pq} (\rho_c^{rf})^{p-1} T^{1-q} \left[p \frac{m_i}{m} + \frac{p}{\sigma^3} \left(\frac{\partial \sigma^3}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} - \frac{1-q}{\varepsilon \sigma^3} \left(\frac{\partial \varepsilon \sigma^3}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} \right] \quad [A1-12]$$

Où

$$\sigma^3 = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3}{\left(\sum_i x_i m_i \right)^2}$$

$$\varepsilon\sigma^3 = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}{\left(\sum_i x_i m_i\right)^2} \quad [\text{A1-13}]$$

$$\left(\frac{\partial \sigma^3}{\partial x_i}\right)_{x_{j \neq i}} = \frac{m_i}{m} \left[\sum_j x_{ji} \sigma_{ij}^3 - \sigma^3 \right] \quad [\text{A1-14}]$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon \sigma^3}{\partial x_i}\right)_{x_{j \neq i}} = \frac{2m_i}{m} \left[\sum_j x_{ji} \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 - \varepsilon \sigma^3 \right] \quad [\text{A1-15}]$$

La variable x_{ij} est la composition des segments de Lennard-Jones donnée par la relation :

$$x_{ij} = \frac{\sum_j x_j m_j}{\left(\sum_i x_i m_i\right)^2} \quad [\text{A1-16}]$$

AI.4 Terme d'association

Les termes de l'énergie libre d'Helmholtz est le même que celui du SAFT original

$$a^{assoc} = \rho k_B T \sum_i x_i \sum_\alpha \left(\ln X_i^\alpha - \frac{X_i^\alpha}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \quad [\text{A1-17}]$$

$$X_i^\alpha = \frac{1}{1 + N_{avg} \rho \sum_j x_j \sum_\beta X_j^\beta \Delta^{\alpha, \beta_j}} \quad [\text{A1-18}]$$

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

$$\Delta^{\alpha, \beta_j} = 4\pi \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_{ij}^{\alpha\beta}}{k_B T}\right) - 1 \right] \kappa^{\alpha, \beta_j} I^{ij} \quad [\text{A1-19}]$$

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

$$I^{ij} = \frac{1}{24b^2 \sigma^3} \int_{2b-\sigma}^{2b+\sigma} g_{ref}(r) (\sigma_a + 2b - r)^2 (2\sigma_a - 2b + r) r dr \quad [\text{A1-20}]$$

La pression et le potentiel chimique sont écrits sous la forme suivante :

$$P^{assoc} = RT\rho^2 \sum_i x_i \sum_\alpha \left(\frac{1}{X_i^\alpha} - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\partial X_i^\alpha}{\partial \rho} \right)_{T, x_j} \quad [\text{A1-21}]$$

$$\mu_i^{assoc} = RT \left[\sum_{\alpha} \left(\ln X_i^{\alpha} - \frac{X_i^{\alpha}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} + \sum_k x_k \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{X_k^{\alpha}} - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\partial X_k^{\alpha}}{\partial \rho} \right)_{T, \rho, j \neq i} \right] \quad [A1-22]$$

AI.5 Terme quadrupolaire

Le terme quadrupolaire peut être rajouté pour prendre en compte ce type d'interaction due à la présence de moment quadrupolaire. Le terme rajouté dans l'équation soft-SAFT est le terme quadrupolaire-quadrupolaire développée par Gubbins et Twu (1978), qui introduit un nouveau paramètre dans l'équation soft-SAFT qui est le moment quadrupolaire Q. L'énergie libre d'Helmholtz pour ce type d'interaction est donnée par la relation :

$$a^{quad} = a_2 \left[\frac{1}{1 - \frac{a_3}{a_2}} \right] \quad [A1-23]$$

$$\begin{cases} a_2 = -\frac{14\pi N\rho}{5kT} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{1}{m_i m_j} \left(\frac{1}{\sigma_{ij}^7} \right) Q_i^2 Q_j^2 J_{ij}^{(10)} \\ a_3 = a_{3A} + a_{3B} \end{cases} \quad [A1-24]$$

Avec

$$\begin{cases} a_{3A} = \frac{144\pi N\rho}{245(kT)^2} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{1}{m_i m_j} \left(\frac{1}{\sigma_{ij}^{12}} \right) Q_i^3 Q_j^3 J_{ij}^{(15)} \\ a_{3B} = \frac{32\pi^3}{2,025} (2,002\pi)^{1/2} \frac{N\rho^2}{(kT)^2} \cdot \\ \cdot \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k \frac{1}{m_i m_j m_k} \left(\frac{1}{\sigma_{ij}^3 \sigma_{ik}^3 \sigma_{jk}^3} \right) Q_i^2 Q_j^2 Q_k^2 K_{ijk}(444;555) \end{cases} \quad [A1-25]$$

$$K_{ijk}(444,555) = (K_{ij} \cdot K_{ik} \cdot K_{jk})^{1/3} \quad [A1-26]$$

$$\ln[Integrale^{(n)}] = A_n \rho^{*2} \ln T^* + B_n \rho^{*2} + C_n \rho^* \ln T^* + D_n \rho^* + E_n \ln T^* + F_n \quad [A1-27]$$

Les expressions de ρ^* et T^* sont calculées de la façon suivante :

$$\rho^* = N_w \rho \frac{\sum_i x_i m_i \sum_j \sigma_{ij}^3 x_i x_j m_i m_j}{\left(\sum_i x_i m_i \right)^2} \quad [A1-28]$$

$$T_R = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad [A1-29]$$

Constantes des intégrales J et K

Intégrale	A_n	B_n	C_n	D_n	E_n	F_n
$J^{(10)}$	-0,698790	1,278054	1,020604	-0,880027	-0,140749	-1,222733
$J^{(15)}$	-0,856655	1,587957	1,169885	-0,928269	0,074849	-1,698853
$K(444,555)$	-1,616385	2,881007	2,577600	-2,484990	-0,828596	-4,175589

Annexe II Code de calcul simplifié pour le traitement de la cross-association

AI.1 Méthode itérative pour la résolution des fractions non associées X_i^α (équation II-108)

```

! Initialisation
X_A = 0.5d0
del = 1.0d0
! Iterations with tolerance of 10-9
do while (del > 1.0d-9)
  X_A_old = X_A
  do i = 1,nComp
    do j = 1,nSite
      sum1 = 0.0d0
      do k = 1,nComp
        sum2 = 0.0d0
        do l = 1,nSite
          if(l==j)cycle
          sum2 = sum2 + S(l,k)*X_A_old(l,k)*delta(l,k,j,i)
        end do
        sum1 =sum1 + x(k)*sum2
      end do
      X_A(j,i) = 1.0d0/(1.0d0 + rho*sum1)
      dif(j,i) = dabs((X_A(j,i)-X_A_old(j,i))/X_A(j,i))
    end do
  end do
  del = maxval(dif)
end do

```

AI.2 Méthode de resolution du système d'équation $[\Lambda_{pq}] \left[\frac{\partial}{\partial \zeta} [X_i^\alpha] \right] = [\Psi_p^\zeta]$ (équation II-111)

L'étape se déroule en quatre parties principales à savoir :

- Calcul des éléments de la matrice $[\Lambda_{pq}]$

```

p = 0; q = 0
do j = 1,nSite
  do i = 1,nComp
    p = p + 1
    do l = 1,nSite
      do k = 1,nComp
        q = q + 1
        if(l==j) then
          if(k==i) then
            m_lambda(p,q) = 1.0d0
          else
            m_lambda(p,q) = 0.0d0
          end if
        cycle
      end if
    end if
  end if
end if

```

```

                m_lambda(p,q) * x(k)*rho*S(l,k)*delta(l,k,j,i)*(X_A(j,i))**2
            end do
        end do
    q = 0
end do
end do

```

- Calcul des éléments de la matrice $[\Lambda_{pq}]^{-1}$

Le calcul se fait par une méthode d'inversion matricielle

- Calcul des éléments de la matrice $[\Psi_p^r]$

```

p = 0
do j = 1,nSite
    do i = 1,nComp
        sum1 = 0.0d0
        do k = 1,nComp
            sum2 = 0.0d0
            do l = 1,nSite
                if(l)j= cycle
                    sum2 = sum2 + S(l,k)*X_A(l,k)*d_delta_d_rho(l,k,j,i)
            end do
            sum1 = sum1 + x(k)*sum2
        end do
        p = p + 1
        psi(p) = -(X_A(j,i))**2*(rho*sum1+(1.0d0/X_A(j,i)-1.0d0)/rho)
    end do
end do

```

- Calcul des éléments de la matrice $[\Lambda_{pq}]^{-1}[\Psi_p^r]$

```

dX_A = 0.0d0
do p = 1,order
    do q = 1,order
        dX_A(p) = dX_A(p) + m_lambda(p,q)*psi(q)
    end do
end do

```

Annexe III Diagrammes UML de code SAFT-O

AIII.1 MOLEC_PARAMS

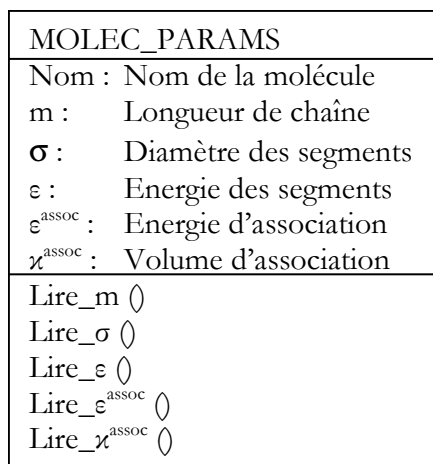


Figure AIII-1. Diagramme du classe de module qui décrit les constituants

MODULES REQUIS :

Ce module doit accéder aux informations de SIMULIS® relatives aux paramètres SAFT des corps purs, stockées actuellement à partir de la position 161 dans le vecteur PUR, accessibles par l'intermédiaire d'une instruction COMMON, reliquat du code fortran 77 dans SIMULIS :

```
COMMON /THPUR/ PUR(LTDH1,161)
```

ATTRIBUTS :

```
!
!!! DECLARATION DU TYPE CONSTITUANT
!
TYPE CONSTITUANT
CHARACTER (LEN=20)      :: NAME ! NOM DE LA MOLECULE
DOUBLE PRECISION       :: M, SIGMA, EPSILON, ENERGY_ASSOC, VOLUME_ASSOC ! PARAMETRES SAFT
END TYPE CONSTITUANT
```

VARIABLES UTILISEES :

Entrée :

```
INTEGER                :: I ! INDICE DE LA MOLECULE DANS LA LISTE DES CONSTITUANTS DE SIMULIS
```

Sortie :

Les informations relatives à la molécule (paramètres moléculaires)

METHODES :

Les seules méthodes exploitées pour l'équation SAFT sont les méthodes de lecture des valeurs des paramètres stockées dans la base de données de corps pur de SIMULIS et accessibles par l'intermédiaire du vecteur PUR.

```

SUBROUTINE LIRE_M(I)
! METHODE DE LECTURE DU PARAMETRE M DANS LES DONNEES SIMULIS DU CORPS PUR I
MOLECULE(I)%M = PUR(I,161)
!

SUBROUTINE LIRE_SIGMA(I)
! METHODE DE LECTURE DU PARAMETRE SIGMA DANS LES DONNEES SIMULIS DU CORPS PUR I
!

SUBROUTINE LIRE_EPSILON(I)
! METHODE DE LECTURE DU PARAMETRE EPSILON DANS LES DONNEES SIMULIS DU CORPS PUR I
!

SUBROUTINE LIRE_ENERGY_ASSOC(I)
! METHODE DE LECTURE DU PARAMETRE ENERGY _ASSOC DANS LES DONNEES SIMULIS DU CORPS PUR I
!

SUBROUTINE LIRE_VOLUME_ASSOC(I)
! METHODE DE LECTURE DU PARAMETRE VOLUME_ASSOC DANS LES DONNEES SIMULIS DU CORPS PUR I

```

AIII.2 MIXTURES_COMBINATIONS_RULES

La méthode usuelle permettant de traiter des mélanges par les équations d'état, est basée sur la théorie du fluide unique de van der Waals. Cette théorie postule qu'un mélange de plusieurs espèces peut être modélisé par un fluide dont les caractéristiques sont obtenues en moyennant les paramètres de corps purs propres à chaque constituant, via des règles de mélanges.

Ces règles de mélanges font-elle mêmes intervenir des paramètres croisés calculés pour des paires de segments, via des règles de combinaison. Le calcul des paramètres croisés est généralement effectué avec les règles de Lorentz Berthelot.

Le diagramme de classe pour ce module est donné par la figure AII-1 :

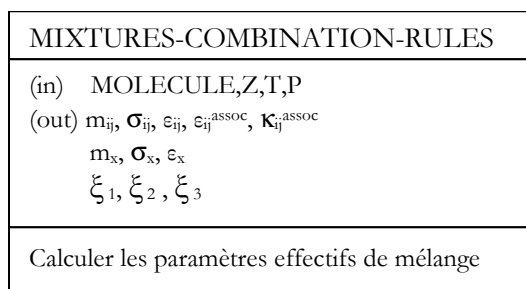


Figure AIII-2. Diagramme de classe de module qui décrivant la règle des mélanges et de combinaison.

MODULES REQUIS :

Ce module utilise le module MOLEC_PARAMS décrit avant, ainsi que le module MODCOM contenant les valeurs numériques des constantes physiques universelles (constante de gaz parfaits R_{gas} , nombre d'Avogadro N_{avg} , Facteur de Boltzmann k_B , etc..).

```

USE MOLEC_PARAMS
USE MODCOM

```

ATTRIBUTS :**VARIABLES UTILISEES :****Entrée :**

Vecteur MOLECULE de type CONSTITUANT contenant les paramètres moléculaires $m, \sigma, \varepsilon, \kappa^{ass}, \varepsilon^{ass}$, la composition chimique x_i , la température T .

```

INTEGER                                :: NBCOMP      ! NOMBRE DE CONSTITUANTS
REAL(KIND(0.D0))                       :: K_BINAIRE,L_BINAIRE ! PARAMETRES BINAIRES
!
TYPE(CONSTITUANT), DIMENSION(:),       :: MOLECULE    ! VECTEUR MOLECULES
!
REAL(KIND(0.D0)), DIMENSION(NBCOMP)    :: Z ! COMPOSITION
REAL(KIND(0.D0))                       :: T ! TEMPERATURE
!
INTEGER                                :: I,J ! INDICATEURS DE BOUCLES
INTEGER                                :: ISITES,JSITES ! INDICES DE SITES D'ASSOCIATION
!
```

Sortie :

Les paramètres issus des règles de mélange et de combinaison : $m_x, \sigma_x, \varepsilon_x, m_{ij}, \sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}, \varepsilon_{ij}^{assoc}, \kappa_{ij}^{assoc}$

```

! PARAMETRES CROISEES SIGMAij ET EPSij (DIAMETRE ET ENERGIE CROISEES DES SEGMENTS)
! SIGMAij : DIAMETRE CROISEE (TYPE TABLEAU (2 DIMENSIONS) REEL)
! EPSij   : ENERGIE CROISEE (TYPE TABLEAU (2 DIMENSIONS) REEL)
!
REAL(KIND(0.D0)), DIMENSION(NBCOMP,NBCOMP) :: EPSij      ! ENERGIE CROISEE
REAL(KIND(0.D0)), DIMENSION(NBCOMP,NBCOMP) :: SIGMAij    ! DIAMETRE CROISEE
!
! PARAMETRES CROISEES KASSij ET EPSASSij (VOLUME ET ENERGIE D'ASSOCIATION CROISEES)
! EPSASSij : ENERGIE CROISEE D'ASSOCIATION (TYPE TABLEAU (4 DIMENSIONS) REEL)
! KASSij   : VOLUME CROISEE D'ASSOCIATION (TYPE TABLEAU (4 DIMENSIONS) REEL)
!
REAL(KIND(0.D0)), DIMENSION(NBCOMP, ISITES, NBCOMP, JSITES) :: EPSASSij ! ENERGIE ASSO CROISEE
REAL(KIND(0.D0)), DIMENSION(NBCOMP, ISITES, NBCOMP, JSITES) :: KASSij   ! VOLUME ASSO CROISEE
!
! PARAMETRES DE MELANGE MX, SIGX ET EPSX (CHAINE, DIAMETRES ET ENERGIE DE MELANGE)
! MX      : LONGUEUR DE CHAINE DE MELANGE (TYPE SCALAIRE REEL)
! SIGX    : DIAMETRE EFFECTIF DE MELANGE (TYPE SCALAIRE REEL)
! EPSX    : ENEGIE EFFECTIVE DE MELANGE (TYPE SCALAIRE REEL)
!
REAL(KIND(0.D0)) :: MX      ! CHAINE DE MELANGE
REAL(KIND(0.D0)) :: SIGX    ! DIAMETRE DE MELANGE
REAL(KIND(0.D0)) :: EPSX    ! ENERGIE DE MELANGE
```

METHODES :**SUBROUTINE SIGij_EPSij**

Les règles de combinaisons utilisées sont celles de Lorentz - Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \eta_{ij} \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad [\text{AII-1}]$$

$$\varepsilon_{ij} = \xi_{ij} \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad [\text{AII-2}]$$

Avec les paramètres binaires η_{ij} et ξ_{ij} , correctifs de la taille et de l'énergie.

Le code de calcul simplifié est de la forme suivante :

```

!
SUBROUTINE EPSij_SIGMAij(NBCOMP, K_BINAIRE, L_BINAIRE, MOLECULE, EPSij, SIGMij)
!
```

```

Boucle de calcul de  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$ ,
!
END SUBROUTINE EPSij_SIGMAij
!
```

SUBROUTINE KASSij_EPSASS_ij

Il existe des règles de combinaison pour les paramètres d'association ε_{ij}^{assoc} , κ_{ij}^{assoc} :

$$\varepsilon_{ij}^{assoc} = \sqrt{\varepsilon_{ii}^{assoc} \varepsilon_{jj}^{assoc}} \quad [\text{AII-3}]$$

$$\kappa_{ij}^{assoc} = \left(\frac{(\kappa_{ii}^{assoc})^{1/3} + (\kappa_{jj}^{assoc})^{1/3}}{2} \right)^3 \quad [\text{AII-4}]$$

```

!
SUBROUTINE KASSij_EPSASSij(NBCOMP, MOLECULE, KASSij, EPSASSij)
!
Boucle de calcul de  $\varepsilon_{ij}^{assoc}$ ,  $\kappa_{ij}^{assoc}$ 
!
END SUBROUTINE EPSX_SIGMAX
!
```

SUBROUTINE MIXTURE_CHAINE

Cette méthode calcule la longueur de chaîne effective du mélange m_x suivant la relation suivante :

$$m = \sum_i x_i m_i \quad [\text{AII-5}]$$

```

!
SUBROUTINE MIXTURE_CHAINE(NBCOMP, Z, MOLECULE, MX)
!
Boucle de calcul du paramètre de chaîne effectif  $m_x$ 
!
END SUBROUTINE MIXTURE_DIAMETER
!
```

SUBROUTINE MIXTURE_DIAMETER

Cette méthode calcule le paramètre diamètre effectif $d\sigma_x$ de l'équation SAFT pour les mélanges selon les règles de mélanges de van der Waals :

$$\sigma^3 = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3}{\left(\sum_i x_i m_i \right)^2} \quad [\text{AII-6}]$$

```

!
SUBROUTINE MIXTURE_DIAMETER(NBCOMP, Z, MOLECULE, SIGMAX, SIGX)
!
Boucle de calcul du paramètre de chaîne effectif  $m_x$  de diamètre effectif du mélange  $\sigma_x$ 
!
END SUBROUTINE MIXTURE_DIAMETER
!
```

SUBROUTINE MIXTURE_ENERGY

Cette méthode calcule les paramètres SAFT ε_x pour les mélanges selon les règles de mélanges de van der Waals :

$$\epsilon\sigma^3 = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}{\left(\sum_i x_i m_i \right)^2} \quad [\text{AII-7}]$$

```
!
SUBROUTINE MIXTURE_ENERGY(NBCOMP,Z,MOLECULE,EPSX,SIGMAX,EPX) ! manque NBCOMP
!
Boucle de calcul de diamètre effectif du mélange  $\epsilon_x$ 
!
END SUBROUTINE MIXTURE_ENERGY
!
```

SUBROUTINE COTTERMAN_DIAMETER

$$\frac{d}{\sigma} = \frac{1 + 0.2977kT/\epsilon}{1 + 0.33163kT/\epsilon + 0.0010477(kT/\epsilon)^2} \quad [\text{AII-8}]$$

```
!
SUBROUTINE COTTERMAN_DIAMETER(T,EPX,SIGX,D_DEPNDX)
!
! Expression de diamètre de Cotterman
!
END SUBROUTINE COTTERMAN_DIAMETER
!
```

On remarque qu'on aura besoin de σ_x et de ϵ_x comme entrée, calculés précédemment par les sous-routines MIXTURE_DIAMETER et MIXTURE_ENERGY.

AIII.3 DIST_FUNC

Les valeurs de la fonction de distribution radiale et de sa dérivée (équations 0-18 et 0-20) sont utilisées dans les contributions de chaîne et d'association. Le diagramme de classe est sous la forme suivante (figure AII-2) :

DIST-FUNC
(in) d_{ij} (out) GDIST,dGDIST,dlogGDIST
Calculer ξ_2, ξ_3 Calculer fonction de distribution radiale et ses dérivées

FigureAIII-3. Diagramme de classe de module qui décrivant la fonction de distribution radiale.

MODULES REQUIS :

Ce module utilise le module MIXTURES_COMBINATIONS_RULES qui calcule les diamètres de cotterman, ainsi que le module MODCOM

```
USE MIXTURES_COMBINATIONS_RULES
```

USE MODCOM

VARIABLES UTILISEES :**Entrée :**Valeur de diamètre de Cotterman nécessaire d .

REAL (KIND (0.D0)) :: D1,D2 ! DIAMETRES DE COTTERMAN

Sortie :

Les valeurs des paramètres eta et, sous forme de fonction, la fonction de distribution radiale, sa dérivée logarithme et sa dérivée par rapport à la densité.

REAL (KIND (0.D0)) :: ETA2,ETA3

MÉTHODES :**SUBROUTINE ETA_MIX**

Cette méthode calcule les paramètres ξ_1, ξ_2, ξ_3 utilisé pour les calculs de la fonction de distribution radiale et ses dérivées dans G_DIST. L'expression de ζ_l ($l=1,2,3$) est donnée par l'expression suivante :

$$\zeta_l = \frac{\pi}{6} N_{av} \rho \left[\sum_{i=1}^n x_i m_i (d_{ii})^l \right] \quad [\text{AII-9}]$$

```
!
SUBROUTINE ETA_MIX (NBCOMP, Z, d, ETA1, ETA2, ETA3)
!
! Boucle de calcul ETA1, ETA2, ETA3
!
END SUBROUTINE ETA_MIX
!
```

FONCTION DISTRIBUTION RADIALE

L'équation qui nous sert à calculer la fonction de distribution radiale utilisée pour la contribution chaîne est donnée par :

$$g_{ii} (d_{ii})^{sg} \approx g_{ii} (d_{ii})^{bs} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \frac{3d_{ii}}{2} \frac{\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + 2 \left[\frac{d_{ii}}{2} \right]^2 \frac{\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad [\text{AII-10}]$$

```
!
REAL*8 FUNCTION G_DIST (d1,d2,ETA2,ETA3)
!
Expression de la fonction de distribution radiale pour la contribution chaîne
!
END FUNCTION G_DIST
!
```

FONCTION DE DERIVEE LOGARITHMIQUE DE LA FONCTION

$$\rho \left[\frac{\partial \ln g_{ii} (d_{ii})^{bs}}{\partial \rho} \right]_{T,X_j} = \frac{1}{g_{ii} (d_{ii})^{bs}} \left[\frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3}{2} \frac{d_{ii} \zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3d_{ii} \zeta_2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{d_{ii}^2 \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{3}{2} \frac{d_{ii}^2 \zeta_2^3 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right] \quad [\text{AII-11}]$$

```
!
REAL*8 FUNCTION der_LOG_G_DIST (SIGMA1,SIGMA2,ETA2,ETA3)
!
Expression de la dérivée de la fonction de distribution radiale pour la contribution chaîne
!
END FUNCTION der_LOG_G_DIST
!
```

FONCTION DERIVEE DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE

$$\left[\frac{\partial g_{jk} (d_{jk})^{ls}}{\partial \rho_i} \right]_{T, \rho_{l \neq i}} = \frac{\pi N_{av}}{6} m_i \left\{ \frac{d_{ii}^3}{(1-\zeta_3)^2} + 3 \frac{d_{jj} d_{kk}}{d_{jj} + d_{kk}} \left[\frac{d_{ii}^2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{2d_{ii}^3 \zeta_2}{(1-\zeta_3)^3} \right] \right. \\ \left. + 2 \left(\frac{d_{jj} d_{kk}}{d_{jj} + d_{kk}} \right)^2 \left[\frac{2d_{ii}^2 \zeta_2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{3d_{ii}^3 \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^4} \right] \right\} \quad [\text{AII-12}]$$

Cette fonction sera utilisée pour le calcul de la contribution associative

```
!
REAL*8 FUNCTION der_G_DIST (SIGMA1, SIGMA2, ETA2, ETA3)
!
Expression de la dérivée de la fonction de distribution radiale pour la contribution chaîne
!
END FUNCTION der_G_DIST
!
```

AIII.4 SEGMENTS

La contribution segment sert à calculer les propriétés de la contribution en question, son diagramme UML simplifié est de la forme suivante :

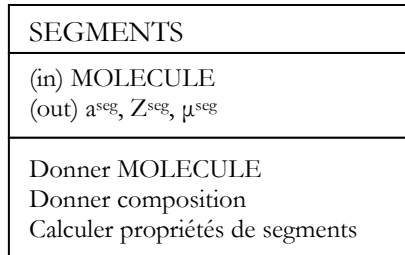


Figure AIII-4. Diagramme de classe de module qui décrivant la contribution des segments.

MODULES REQUIS :

Ce module utilise le module MOLEC_PARAMS qui décrit les constituants, le module MIXTURES_COMBINATIONS_RULES qui contient les règles de mélanges et de combinaison, ainsi que le module DIST_FUNC qui contient les expressions de la fonction de distribution radiale g_{ij} et ses dérivées.

```
USE MOLEC_PARAMS
USE MIXTURES_COMBINATIONS_RULES
USE DIST_FUNC
```

VARIABLES UTILISEES :

Entrée :

Vecteur MOLECULE de type constituant contenant les paramètres moléculaires m , σ , ϵ , κ^{ss} , ϵ^{ss} , la composition chimique x_i , la température T , et le volume molaire v .

```
INTEGER :: NBCOMP ! NOMBRE DE CONSTITUANTS
REAL(KIND(0.D0)) :: VOLUME_MOLAIRE
REAL(KIND(0.D0)) :: TEMPERATURE
REAL(KIND(0.d0)), DIMENSION(NBCOMP) :: COMP ! COMPOSITION MOLAIRE
!
!!! DECLARATION DU TYPE MOLECULE
```

```

TYPE (CONSTITUANT), DIMENSION (:),           :: MOLECULE ! VECTEUR MOLECULES
!
INTEGER                                       :: I, J ! INDICATEURS DE BOUCLES

```

Sortie :

Les propriétés de la contribution des segments à savoir : l'énergie libre d'Helmholtz a^{seg} , le coefficient de compressibilité Z_{seg} , le potentiel chimique μ^{seg} ,

```

!!! DECLARATION DE VARIABLES ISSUES DE CALCULS DANS LES DIFFERENTS CALCUL DANS CE MODULE
! ASEG : ENERGIE LIBRE D'HELMHOLTZ DES SEGMENTS (TYPE REEL)
! ZSEG : COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITE DES SEGMENTS (TYPE REEL)
! MUSEG : POTENTIEL CHIMIQUE DES SEGMENTS (TYPE TABLEAU (1DIMENSION) REEL)
REAL (KIND (0.D0))                          :: ASEG
REAL (KIND (0.D0))                          :: ZSEG
REAL (KIND (0.D0)), DIMENSION (NBCOMP)      :: MUSEG

```

METHODES :**SUBROUTINE SEG_HELMHOLTZ**

C'est la subroutine qui calcule la contribution segment de l'énergie libre d'Helmholtz détaillée précédemment.

```

!
SUBROUTINE SEG_HELMHOLTZ (NBCOMP, Z, MOLECULE, T, VOLUME_MOLAIRE, ASEG)
!
Calcul des expressions de l'énergie libre d'Helmholtz de la contribution segments
!
END SUBROUTINE SEG_HELMHOLTZ
!

```

SUBROUTINE SEG_COMPRESSIBILTY

C'est la subroutine qui calcule la contribution segment du coefficient de compressibilité détaillée précédemment.

```

!
SUBROUTINE SEG_COMPRESSIBILTY (NBCOMP, Z, MOLECULE, T, VOLUME_MOLAIRE, ZSEG)
!
Calcul de coefficient de compressibilité du fluide de référence (sphères dures : équation de
Carnahan et Starling)
!
Calcul de coefficient de compressibilité du la partie de perturbation (dispersion : équation
Cotterman)
!
END SUBROUTINE SEG_COMPRESSIBILTY
!

```

SUBROUTINE SEG_POTENTIEL (potentiel chimique de la contribution segments)

C'est la subroutine qui calcule la contribution segment du potentiel chimique détaillée précédemment.

```

!
SUBROUTINE SEG_POTENTIAL (NBCOMP, Z, MOLECULE, T, VOLUME_MOLAIRE, ZSEG)
!
MEME PRINCIPE
!
END SUBROUTINE SEG_POTENTIAL
!

```

Le diagramme de classe décrivant la liaison entre le module segment et règle des mélanges est donné par la figure AII-4

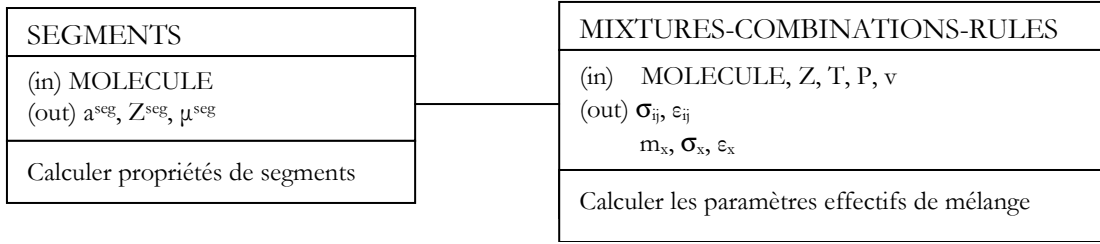


Figure AIII-4. Diagramme de classe entre les différents modules de la contribution de segment

AIII.5 CHAINE

La contribution chaîne sert à calculer les propriétés de la contribution en question

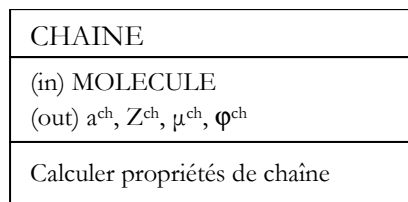


Figure AIII-5. Diagramme de classe de module qui décrivant la contribution chaîne.

MODULES REQUIS :

Ce module utilise le module MOLEC_PARAMS qui décrit la molécule, le module MIXTURES_COMBINATIONS_RULES qui contient les règles de mélanges et de combinaison, ainsi que le module DIST_FUNC qui contient les expressions de la fonction de distribution radiale g_{ij} et ses dérivées.

```
USE MOLEC_PARAMS
USE MIXTURES_COMBINATIONS_RULES
USE DIST_FUNC
```

VARIABLES UTILISEES :

Entrée :

Vecteur MOLECULE contenant les paramètres moléculaires $m, \sigma, \epsilon, K^{ass}, \epsilon^{ass}$, la composition chimique x_i , la température T , et le volume molaire v , la fonction de distribution radiale et sa dérivée logarithmique

```
INTEGER                                :: NBCOMP ! NOMBRE DE CONSTITUANTS
REAL(KIND(0.D0))                       :: VOLUME_MOLAIRE
REAL(KIND(0.D0))                       :: TEMPERATURE
REAL(KIND(0.d0)), DIMENSION(NBCOMP)    :: COMP ! COMPOSITION MOLAIRE
REAL(KIND(0.D0))                       :: G_DIST, der_LOG_G_DIST ! FONCTION
DE DISTRIBUTION RADIALE ET DE SON DERIVEE LOGARITMIQUE
!
!!! DECLARATION DU TYPE MOLECULE
TYPE(CONSTITUANT), DIMENSION(:),      :: MOLECULE ! VECTEUR MOLECULES
!
INTEGER                                :: I, J ! INDICATEURS DE BOUCLES
```

Sortie :

Les propriétés de la contribution de la formation de la chaîne à savoir : coefficient de compressibilité l'énergie libre d'Helmholtz $a^{\text{ch}}, Z^{\text{ch}}$, potentiel chimique μ^{ch} , etc.

```

!!! DECLARATION DE VARIABLES ISSUES DE CALCULS DANS LES DIFFERENTS CALCUL DANS CE MODULE
! ACHAINE : ENERGIE LIBRE D'HELMHOLTZ DE LA CHAINE (TYPE REEL)
! ZCHAINE : COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITE DE LA CHAINE (TYPE REEL)
! MUACHAINE : POTENTIEL CHIMIQUE DE LA CHAINE (TYPE TABLEAU (1DIMENSION) REEL)
REAL(KIND(0.D0)) :: ACHAINE
REAL(KIND(0.D0)) :: ZCHAINE
REAL(KIND(0.D0)), DIMENSION(NBCOMP) :: MUACHAINE

```

METHODES :**SUBROUTINE CHAINE_HELMHOLTZ**

C'est la subroutine qui calcule la contribution chaîne du coefficient de l'énergie libre d'Helmholtz détaillée précédemment.

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln g_{ii} (d_{ii})^{hs} \quad [AII-13]$$

```

!
SUBROUTINE CHAINE_HELMHOLTZ (NBCOMP, Z, MOLECULE, T, VOLUME_MOLAIRE, ZCHAINE)
!
Calcul de l'énergie libre d'Helmholtz des chaînes
!
SUBROUTINE CHAINE_HELMHOLTZ
!

```

SUBROUTINE CHAINE_COMPRESSIBILITY

C'est la subroutine qui calcule la contribution chaîne du coefficient de compressibilité détaillée précédemment.

$$Z^{ch} = \sum_i x_i (1 - m_i) \rho \left[\frac{\partial \ln g_{ii} (d_{ii})^{hs}}{\partial \rho} \right]_{T, x_j} \quad [AII-14]$$

```

!
SUBROUTINE CHAINE_COMPRESSIBILTY (NBCOMP, Z, MOLECULE, T, VOLUME_MOLAIRE, ACHAINE)
!
Calcul de facteur de compressibilité de la contribution chaîne
!
SUBROUTINE CHAINE_COMPRESSIBILTY
!

```

SUBROUTINE CHAINE_POTENTIEL

C'est la subroutine qui calcule la contribution chaîne du potentiel chimique détaillée précédemment.

$$\frac{\mu_i^{chain}}{RT} = (1 - m_i) \ln (g_{ii} (d_{ii})^{hs}) + \sum_j X_j (1 - m_j) \rho \left[\frac{\partial \ln g_{ij} (d_{ij})^{hs}}{\partial \rho_i} \right]_{T, \rho_{k \neq i}} \quad [AII-15]$$

```

!
SUBROUTINE CHAINE_POTENTIAL (NBCOMP, Z, MOLECULE, T, VOLUME_MOLAIRE, MUACHAINE)
!
Calcul de facteur de potentiel chimique de la contribution chaîne
!
SUBROUTINE CHAINE_POTENTIAL
!

```

Le diagramme AII-6 donne le lien entre les trois modules segments, mixtures ainsi que celui qui calcule la fonction de distribution radiale.

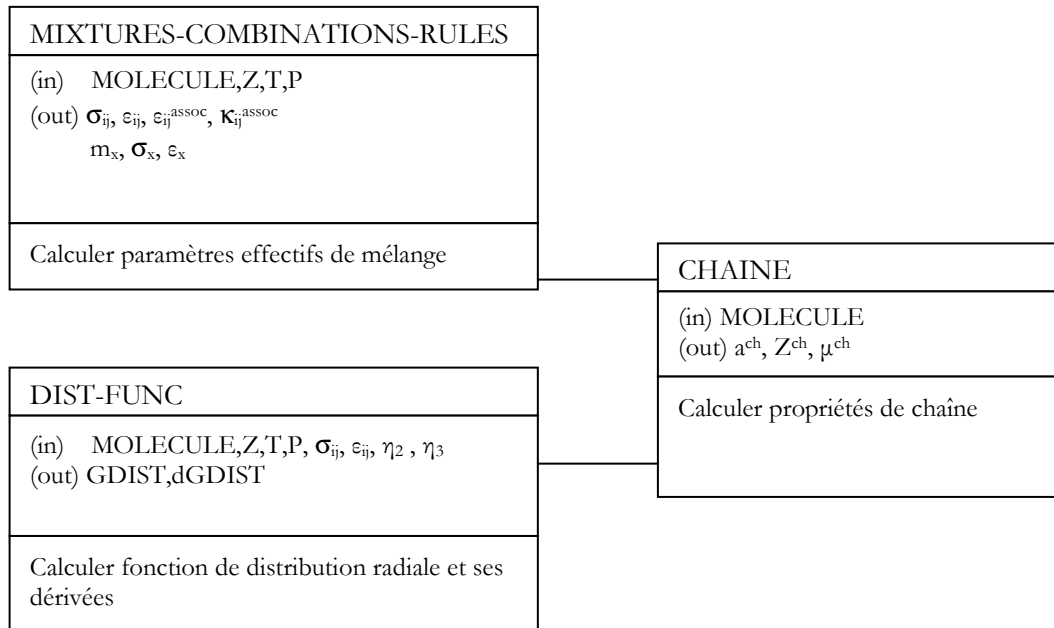


Figure AIII-6. Diagramme de classe entre les différents modules de la contribution de chaîne

AIII.6 ASSOCIATION

La contribution association sert à calculer les propriétés de la contribution en question

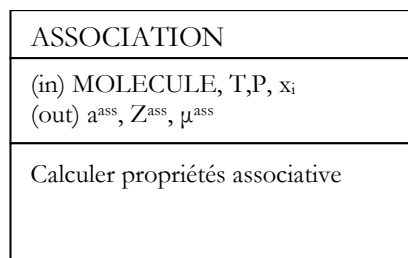


Figure AIII-7. Diagramme de classe pour la contribution associative

MODULES REQUIS :

Ce module utilise le module MOLEC_PARAMS qui décrit la molécule, le module MIXTURES_COMBINATIONS_RULES qui contient les règles de mélanges et de combinaison, ainsi que le module DIST_FUNC qui contient les expressions de la fonction de distribution radiale g_{ij} et ses dérivées.

```
USE MOLEC_PARAMS
USE MIXTURES_COMBINATIONS_RULES
USE DIST_FUNC
```

VARIABLES UTILISEES :**Entrée :**

Vecteur MOLECULE contenant les paramètres moléculaires K^{ass}, ϵ^{ass} , la composition chimique x_i , la température T , et le volume molaire v , et aussi en entrée le choix de modèle d'association (nombre de sites d'association).

```

INTEGER                                :: NBCOMP ! NOMBRE DE CONSTITUANTS
REAL(KIND(0.D0))                       :: VOLUME_MOLAIRE
REAL(KIND(0.D0))                       :: TEMPERATURE
REAL(KIND(0.d0)), DIMENSION(NBCOMP)    :: COMP ! COMPOSITION MOLAIRE
REAL(KIND(0.D0))                       :: G_DIST, der_G_DIST! FONCTION DE
                                         DISTRIBUTION RADIALE ET DE SON DERIVEE
!
!!! DECLARATION DU TYPE MOLECULE
TYPE(CONSTITUANT), DIMENSION(:),      :: MOLECULE ! VECTEUR MOLECULES
!
INTEGER                                :: I, J ! INDICATEURS DE BOUCLES

```

Sortie :

Les propriétés de la contribution de la formation de la chaîne à savoir : coefficient de compressibilité l'énergie libre d'Helmholtz $a^{assoc} Z^{assoc}$, potentiel chimique μ^{assoc} , etc.

```

!!! DECLARATION DE VARIABLES ISSUES DE CALCULS DANS LES DIFFERENTS CALCUL DANS CE MODULE
! AASSOC : ENERGIE LIBRE D'HELMHOLTZ DE L'ASSOCIATION (TYPE REEL)
! ZASSOC : COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITE DE L'ASSOCIATION (TYPE REEL)
! MUASSOC : POTENTIEL CHIMIQUE DE L'ASSOCIATION (TYPE TABLEAU (1DIMENSION) REEL)
REAL(KIND(0.D0))                       :: AASSOC
REAL(KIND(0.D0))                       :: ZASSOC
REAL(KIND(0.D0)), DIMENSION(NBCOMP)    :: MUASSOC

```

METHODES :**SUBROUTINE ASSOCIATION_HELMOLTZ**

C'est la subroutine qui calcule la contribution association de l'énergie libre d'Helmholtz :

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_i x_i \sum_{\alpha_j} \left[\ln X^{\alpha_j} - \frac{X^{\alpha_j}}{2} \right] + \frac{M_i}{2} \quad [\text{AII-16}]$$

```

!
SUBROUTINE ASSOC_COMPRESSIBILITY (NBCOMP, MODELE_ASSOCIATION, Z, MOLECULE, T, VOLUME_MOLAIRE, AASS)
!
Calcul des fractions molaires non associées suivant choix de modèle d'association (Table II-3)
!
CASE (MODELE_ASSOCIATION==1)
EXPRESSION DE XA
!
CASE (MODELE_ASSOCIATION==2)
EXPRESSION DE XA
!
CASE (MODELE_ASSOCIATION==3)
EXPRESSION DE XA
!
CASE (MODELE_ASSOCIATION==4)
EXPRESSION DE XA
!
Calcul de l'énergie libre d'Helmholtz de l'association
!
END SUBROUTINE ASSOC_COMPRESSIBILITY
!

```

SUBROUTINE ASSOCIATION_COMPRESSIBILITY

C'est la subroutine qui calcule la contribution association du facteur de compressibilité :

$$Z^{assoc} = \sum_i X_i \left[\sum_j \rho_j \sum_{A_j} \left[\left(\frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{k \neq i}} \left[\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \right] \right] \quad [\text{AII-17}]$$

```
!
SUBROUTINE ASSOC_COMPRESSIBILTY (NBCOMP, MODELE_ASSOCIATION, Z, MOLECULE, T, VOLUME_MOLAIRE, ZASS)
!
Calcul de coefficient de compressibilité de l'association
!
END SUBROUTINE ASSOC_COMPRESSIBILTY
!
```

SUBROUTINE ASSOCIATION_POTENTIAL

C'est la subroutine qui calcule la contribution association du potentiel chimique :

$$\frac{\mu_i^{assoc}}{RT} = \sum_{A_i} \left[\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i + \sum_j \rho_j \sum_{A_j} \left[\left(\frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{k \neq i}} \left[\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \right] \quad [\text{AII-18}]$$

```
!
SUBROUTINE ASSOC_POTENTIEL (NBCOMP, MODELE_ASSOCIATION, Z, MOLECULE, T, VOLUME_MOLAIRE, MUASS)
!
MEME PRINCIPE
!
END SUBROUTINE ASSOC_POTENTIEL
!
```

Le diagramme de classe qui relie entre l'association et les modules règles des mélanges et fonction de distribution radiale est donné dans la figure suivante (figure AII-8) :

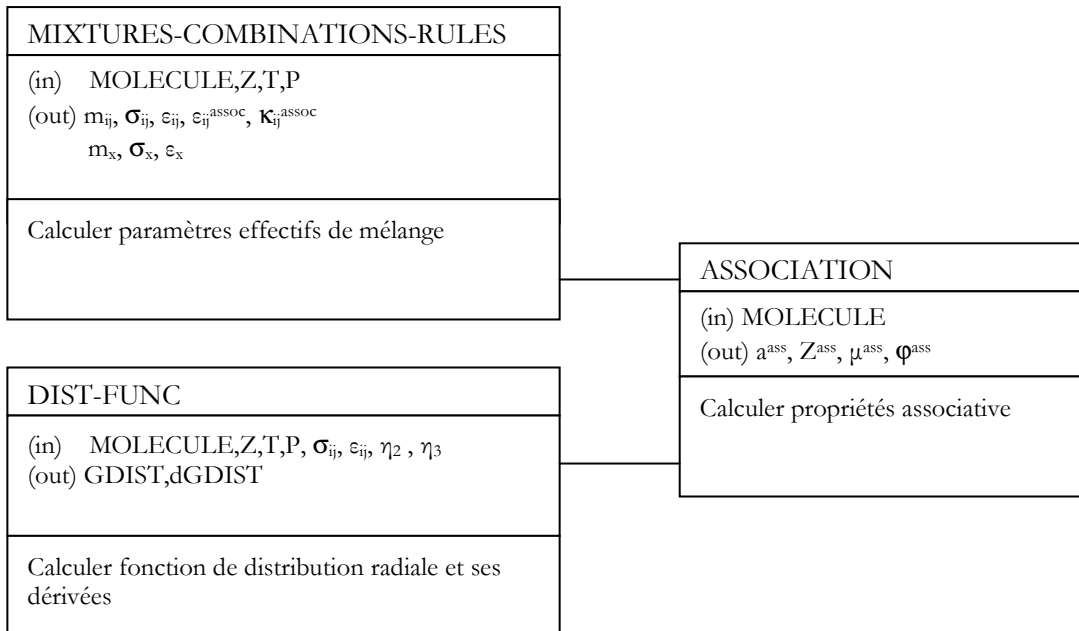


Figure AIII-8. Diagramme de classe entre les différents modules de la contribution d'association

AIII.7 SOMME_CONTRIBUTIONS_SAFT

Le module SOMME_CONTRIBUTIONS_SAFT est le module qui collecte les propriétés de chaque contributions (segments, chaîne, association), et qui fait la somme pour obtenir la propriété totale. Le code de calcul simplifié est de la forme :

MODULES REQUIS :

Ce module utilise le module MOLEC_PARAMS qui décrit la molécule, et les modules des différentes contributions SAFT (segments, chaîne, association).

```
USE MOLEC_PARAMS
USE SEGMENTS
USE CHAINE
USE ASSOCIATION
```

VARIABLES UTILISEES :

Entrée :

Vecteur MOLECULE contenant les paramètres moléculaires $m, \sigma, \varepsilon, \kappa^{ass}, \varepsilon^{ass}$, la composition chimique x_i , la température T , et le volume molaire v , et aussi en entrée le choix de modèle d'association (nombre de sites d'association). INTEGER
 :: NBCOMP ! NOMBRE DE CONSTITUANTS
 REAL(KIND(0.D0)) :: VOLUME_MOLAIRE
 REAL(KIND(0.D0)) :: TEMPERATURE
 REAL(KIND(0.d0)), DIMENSION(NBCOMP) :: COMP ! COMPOSITION MOLAIRE
 DE DISTRIBUTION RADIALE ET DE SON DERIVEE LOGARITMIQUE
 !
 !!! DECLARATION DU TYPE MOLECULE
 TYPE(CONSTITUANT), DIMENSION(:), :: MOLECULE ! VECTEUR MOLECULES
 !

Sortie :

Les propriétés thermodynamiques de l'équation SAFT à savoir : l'énergie libre d'Helmholtz a^{SAFT} le coefficient de compressibilité Z^{SAFT} , le potentiel chimique μ^{SAFT} , le coefficient de fugacité ϕ^{SAFT}

```
!!! DECLARATION DE VARIABLES ISSUES DE CALCULS DANS LES DIFFERENTS CALCUL DANS CE MODULE
! ACHAINE : ENERGIE LIBRE D'HELMHOLTZ DE L'EQUATION SAFT (TYPE REEL)
! ZCHAINE : COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITE DE L'EQUATION SAFT (TYPE REEL)
! MUCHAINE : POTENTIEL CHIMIQUE DE L'EQUATION SAFT (TYPE TABLEAU (1DIMENSION) REEL)
! MUCHAINE : COEFFICIENT DE FUGACITE DE L'EQUATION SAFT (TYPE TABLEAU (1DIMENSION) REEL)
REAL(KIND(0.D0)) :: ASAFT
REAL(KIND(0.D0)) :: ZSAFT
REAL(KIND(0.D0)), DIMENSION(NBCOMP) :: MUSAFT
REAL(KIND(0.D0)), DIMENSION(NBCOMP) :: PHISAFT
```

METHODES :

SUBROUTINE SAFT_COMPRESSIBILITY

C'est la subroutine qui calcule le coefficient de compressibilité (Z^{SAFT}) en sommant les contributions segments, chaîne, association en additionnant la partie de gaz parfaits (+1)

$$Z^{SAFT} = 1 + Z^{seg} + Z^{chaîne} + Z^{assoc} \quad [AII-19]$$

```
!
SUBROUTINE SAFT_COMPRESSIBILITY
!
CALL PRESSION_SEGMENT (MOLECULES, T, P, Z, ZSEG)
CALL PRESSION_CHAINE (MOLECULES, T, P, Z, P_ZCHAINEC)
CALL PRESSION_ASSOCIATION (MOLECULES, T, P, Z, ZASSOC)
ZSAFT=SOMME CONTRIBUTIONS
```

```
!
END SUBROUTINE SAFT_COMPRESSIBILITY
!
```

SUBROUTINE SAFT_POTENTIAL

C'est la subroutine qui calcule le potentiel chimique résiduel μ^{SAFT}

$$\mu^{\text{SAFT}} = \mu^{\text{seg}} + \mu^{\text{chaîne}} + \mu^{\text{assoc}} \quad [\text{AII-20}]$$

```
!
SUBROUTINE SAFT_POTENTIEL
!
CALL POTENTIEL_SEGMENT (MOLECULES, T, P, Z, PHI_SEG)
CALL POTENTIEL_CHAINE (MOLECULES, T, P, Z, PHI_CHAINE)
CALL POTENTIEL_ASSOCIATION (MOLECULES, T, P, Z, PHI_ASSOC)
μSAFT=SOMME CONTRIBUTIONS
!
END SUBROUTINE SAFT_POTENTIEL
!
```

SUBROUTINE SAFT_FUGACITY)

Les coefficients de fugacité ϕ^{SAFT} des constituants sont calculés dans cette subroutine

$$RT \ln \phi_i = \mu_i^{\text{res}} - RT \ln Z^{\text{SAFT}} \quad [\text{AII-21}]$$

```
!
SUBROUTINE SAFT_FUGACITY
!
RT*lnPHI_SAFT=μSAFT-RTlnZSAFT
!
END SUBROUTINE SAFT_FUGACITY
!
```

Le diagramme de classe est de la forme suivante :

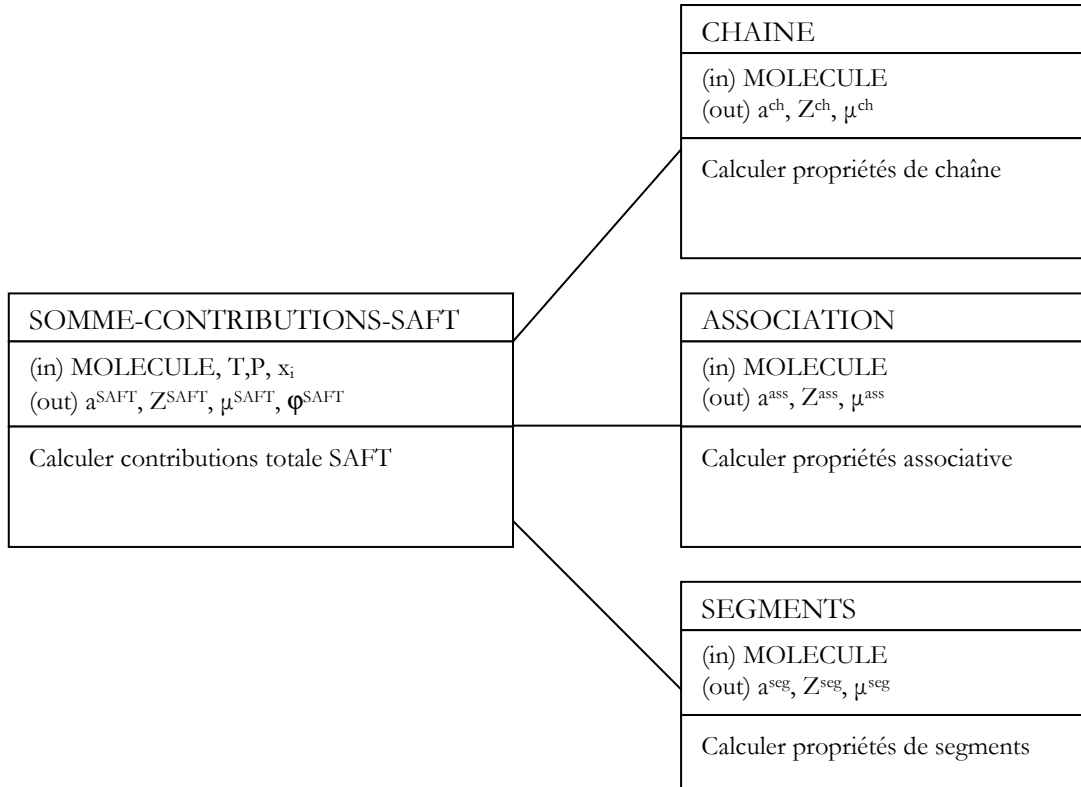


Figure AIII-9. Diagramme de classe du collecteur des contributions segment, chaîne et association

AIII.8 EQUATIONS_MOD

Le module EQUATIONS_MOD est conçu pour calculer la fonction objectif pour la résolution des volumes molaires. Il nous fournit aussi l'intervalle dans lequel se trouve la solution, ainsi que l'initialisation pour le choix d'une phase liquide ou vapeur.

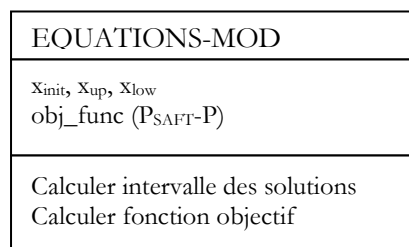


Figure AIII-10. Diagramme de classe de module qui décrivant les équations à résoudre.

VARIABLES :

```

! NDIM: NOMBRE DE FONCTIONS OBJECTIFS A RESOUDRE (ENTIER). DANS NOTRE CAS NDIM=1 CAR ON RESOUT
! SEULEMENT LES VOLUMES MOLAIRES AVEC UNE SEULE FONCTION OBJECTIF
INTEGER                                :: NDIM !

! XINIT : VALEUR INITIAL DE VOLUME MOLAIRES A UTILISER DANS LE SOLVEUR NEWTON-RAPHSON (TYPE
TABLEAU 1 DIEMNSION, REEL)
REAL(KIND(0.d0)), DIMENSION(NDIM)    :: XINIT
! XLOW : BORNE INFERIEURE DE VOLUME MOLAIRES A UTILISER DANS LE SOLVEUR NEWTON-RAPHSON (TYPE
TABLEAU 1 DIEMNSION, REEL)
REAL(KIND(0.d0)), DIMENSION(NDIM)    :: XLOW
    
```

```

! XUP : BORNE SUPERIEURE DE VOLUME MOLAIRE A UTILISER DANS LE SOLVEUR NEWTON-RAPHSON (TYPE
TABLEAU 1 DIEMNSION, REEL)
REAL(KIND(0.d0)), DIMENSION(NDIM)                :: XUP
! FUNC : VALEUR DE LA FONCTION OBJECTIF EN FONCTION DES VOLUMES MOLAIRES A UTILISER DANS LE
SOLVEUR NEWTON-RAPHSON (TYPE TABLEAU 1 DIEMNSION, REEL)
REAL(KIND(0.d0)), DIMENSION(NDIM)                :: FUNC
! DERIV : VALEUR VAMEUR DE LA DERIVEE NUMERIQUE A UTILISER DANS LE SOLVEUR NEWTON-RAPHSON
(TYPE TABLEAU 1 DIEMNSION, REEL)
REAL(KIND(0.d0)), DIMENSION(NDIM)                :: DERIV
!
! SOLUTION : VALEUR DE VOLUME MOLAIRE CONVERGEE DANS LE SOLVEUR NEWTON-RAPHSON (TYPE TABLEAU 1
DIEMNSION, REEL)
REAL(KIND(0.d0)), DIMENSION(NDIM)                :: SOLUTION

```

Le choix de la solution initiale est primordial pour atteindre une convergence rapide.

SUBROUTINE INIT_SAFT_VAPEUR (Initialisation volume molaire phase vapeur)

En phase vapeur le fluide a un comportement proche de celui de gaz parfait, naturellement on pose une solution initiale égale au volume d'un gaz parfait dans les mêmes conditions de température et P :

$$(volume\ init)_{vap} = \frac{R_{gas} \cdot T}{P} \quad [AII-22]$$

SUBROUTINE INIT_SAFT_LIQUIDE (Initialisation volume molaire phase liquide)

Dans cette phase on prendra la solution initiale égale au covolume des molécules donné par la relation :

$$(volume\ init)_{liq} = \frac{\pi}{6} N_{av} d^3 m \quad [AII-23]$$

SUBROUTINE OBJECTIF_FUNCTION

C'est la fonction objectif à résoudre, dans notre cas on résout les volumes molaires (itérations en fonction de l'écart entre la pression calculée et la pression imposée par le simulateur SIMULIS®).

$$FO = (P_{SAFT} - P)^2 < \epsilon (= 10^{-8}) \quad [AII-24]$$

AIII.9 NEWTON-RAPHSON_RTSAFE

Le module Newton-Raphson contient le solveur numérique qui résout les volumes molaires des phases liquides, nous avons adopté une méthode numérique qui consiste en un couplage entre la méthode de Newton-Raphson avec la méthode de bisection pour atteindre une convergence rapide. Le calcul de volume molaire se fait en minimisant la fonction objectif

Le diagramme de classe du module Newton-Raphson est donné dans la figure suivante :

NR-RTSAFE
Volume molaire
Calculer volume molaire

Figure AIII-11. Diagramme de classe de module qui décrivent la méthode NR.

L'objectif est donc trouver des volumes molaires qui satisfassent le critère de la fonction objectif. L'organigramme général du code SAFT est donné dans la figure suivante :

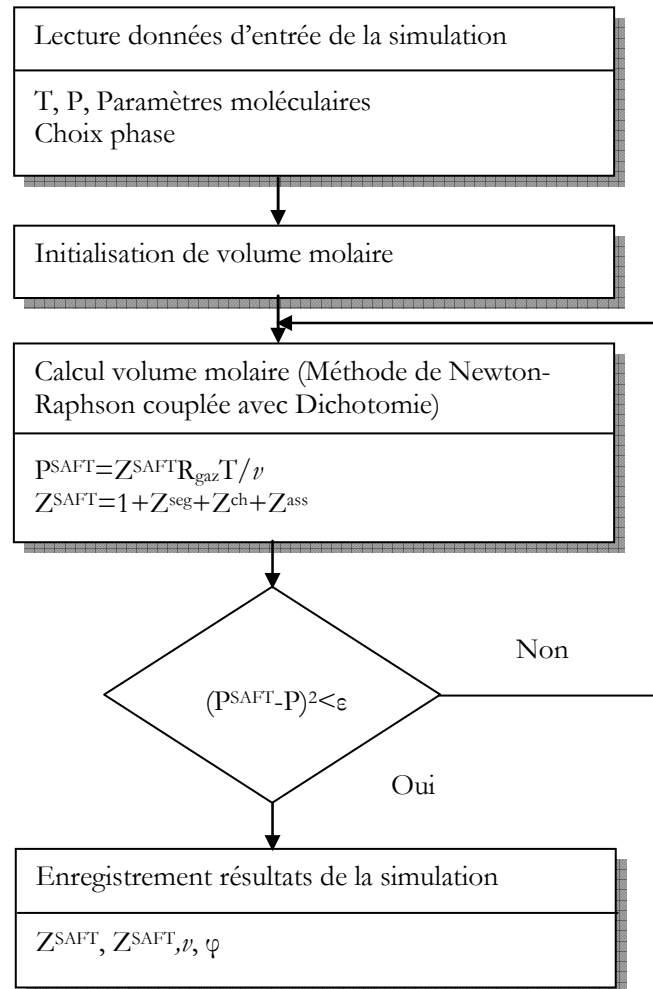


Figure AIII-12. Diagramme simplifié pour la procédure de calcul des volumes molaires

La méthode numérique utilisée dans la procédure de résolution des volumes molaires est la méthode de Newton-Raphson, cependant cette méthode reste limitée en termes de rapidité de convergence loin de la solution et surtout de son application dans des intervalles où l'on ne connaît pas bien l'intervalle dont les solutions existent. Par ailleurs, elle est très sensible à l'initialisation.

Pour palier ces défauts nous avons couplé la méthode de Newton-Raphson avec la méthode de la bisection (dite aussi de Dichotomie). L'algorithme hybride réalise une étape de bisection dans le cas où la méthode de Newton-Raphson cherche des solutions à l'extérieur de l'intervalle de recherche des solutions ou aussi dans le cas où elle ne peut pas réduire rapidement la taille de l'intervalle de recherche.

L'algorithme très simplifié est de la forme :

```
!
SUBROUTINE NR_RTSAFE
Test d'existence de la solution par la méthode de bisection
Si oui
Application de la méthode de Newton-Raphson
Si non
Redéfinir les bornes supérieure et inférieure
END SUBROUTINE NR_RTSAFE
!
```

AIII.10 Diagramme de séquence : calcul d'un flash liquide – vapeur

La principale donnée de sortie de l'équation SAFT codée dans ce travail est le coefficient de fugacité pour chaque phase. Leur valeur est ensuite transmise vers le module BFPMGL qui fait les calculs flash. Le diagramme de séquence simplifié est donné dans la figure ci-dessus

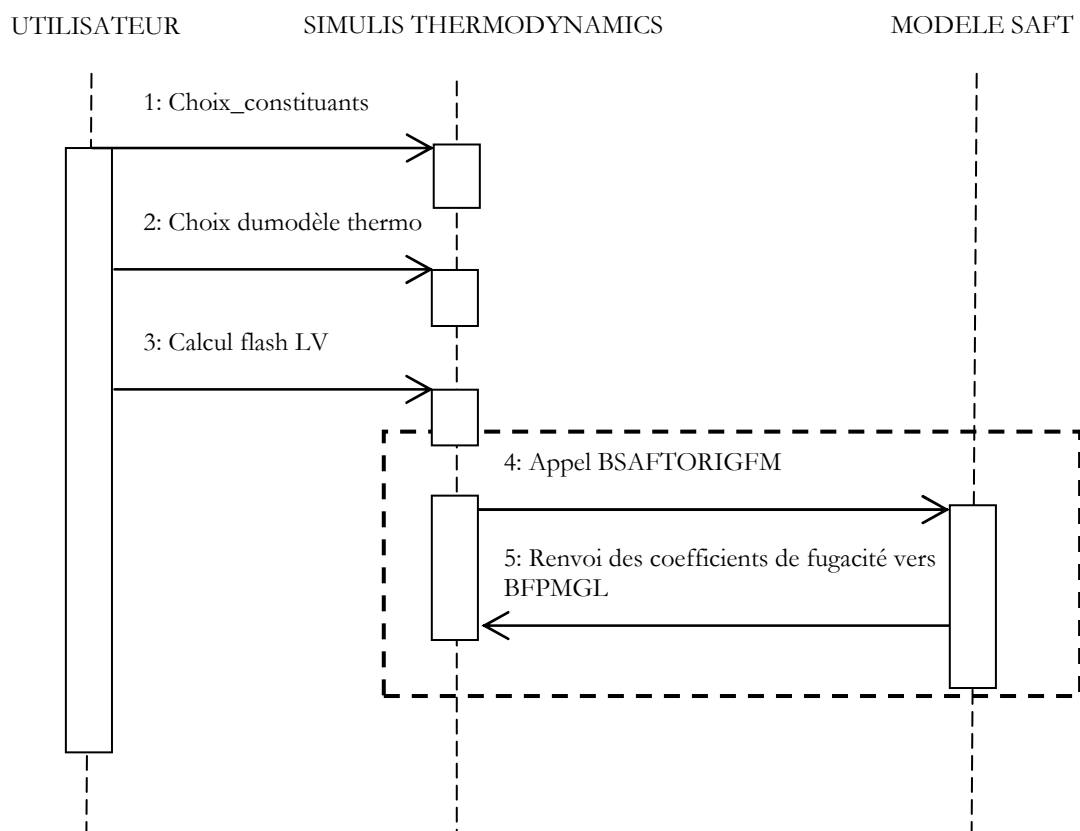


Figure AIII-13. Diagramme de séquence de l'appel des coefficients de fugacité de SAFT par les routines de calculs flash de Simulis®

On peut détailler la partie encadré en point qui représente le modèle SAFT par la figure suivante :

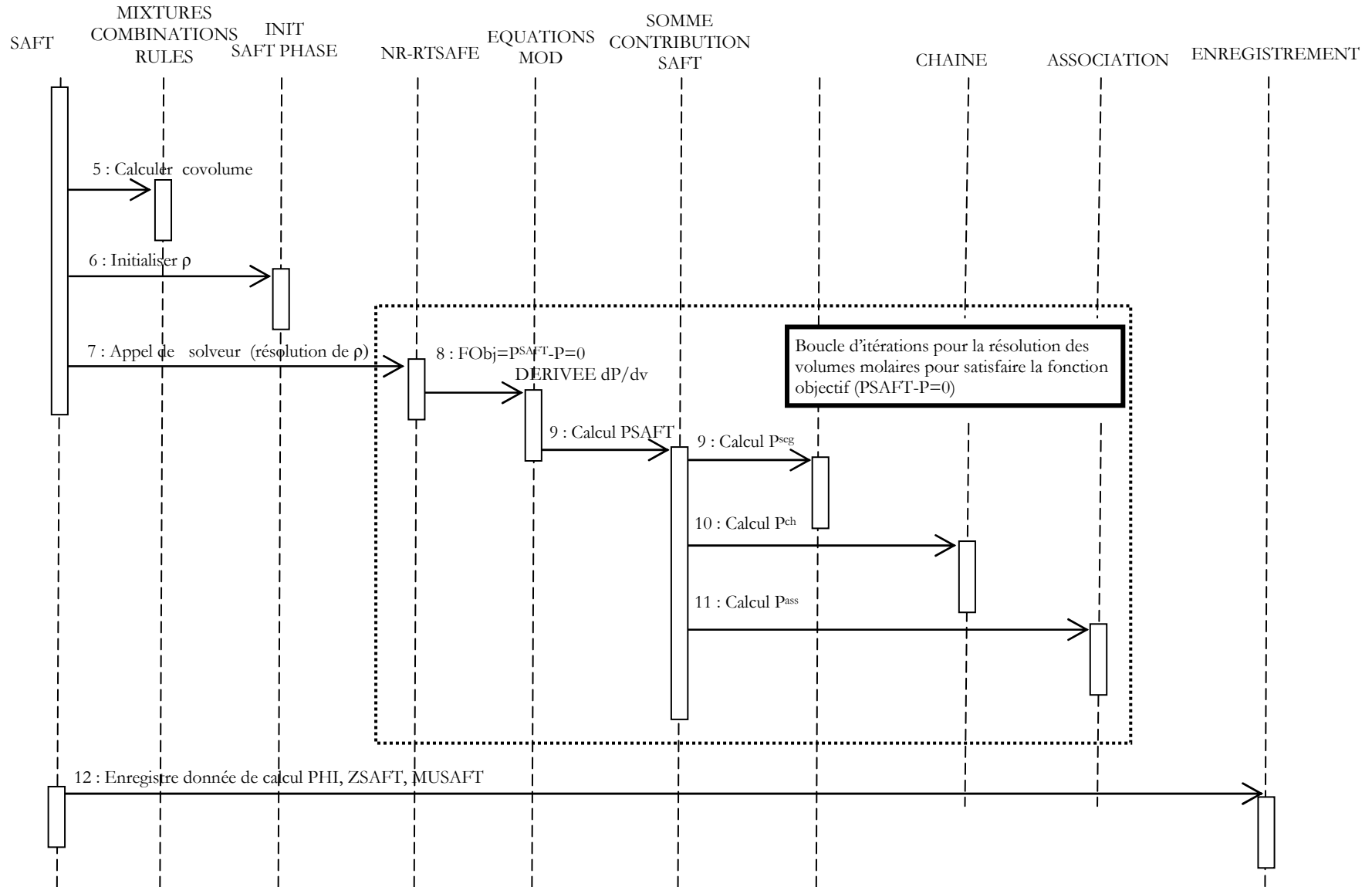


Figure AIII-15. Diagramme de séquence détaillé des différents appels dans le code SAFT

Le détail de la partie calcul des propriétés de la contribution segment, chaîne et association est :

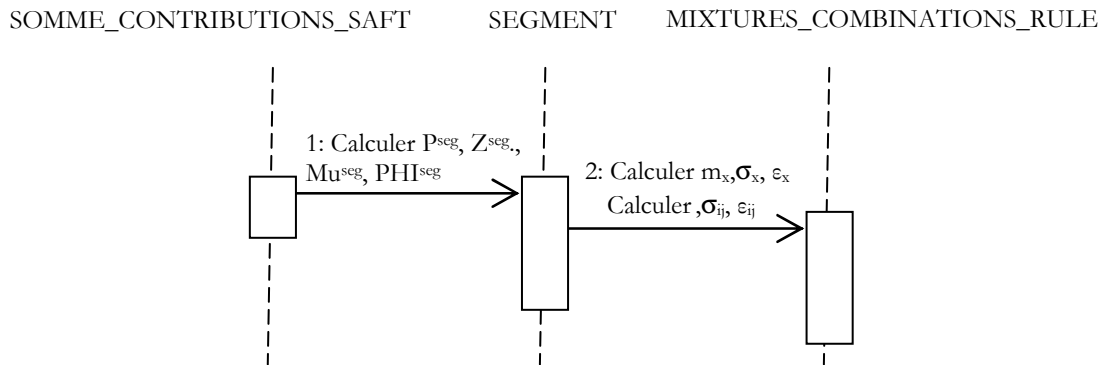


Figure AIII-16. Diagramme de séquence de la contribution segment

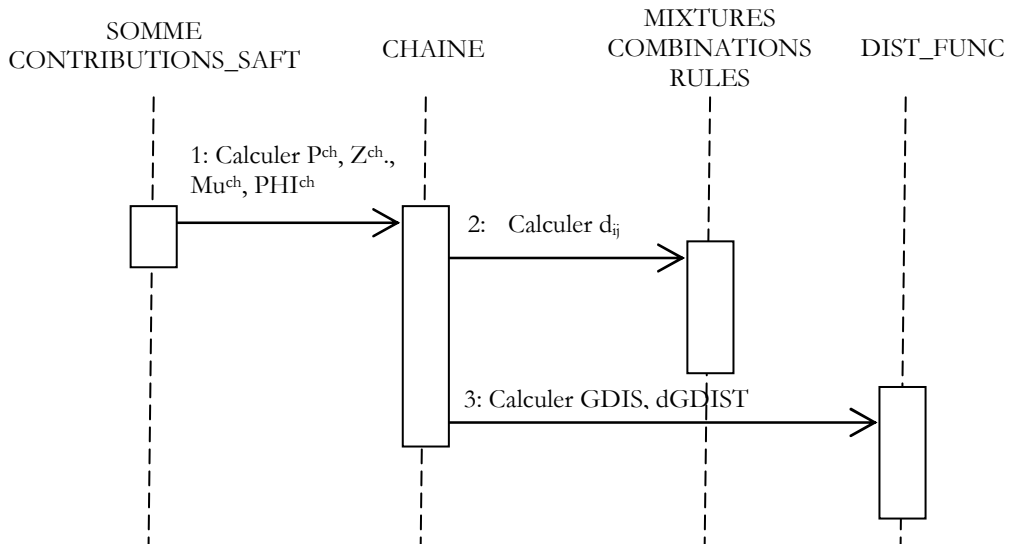


Figure AIII-17. Diagramme de séquence de la contribution chaîne

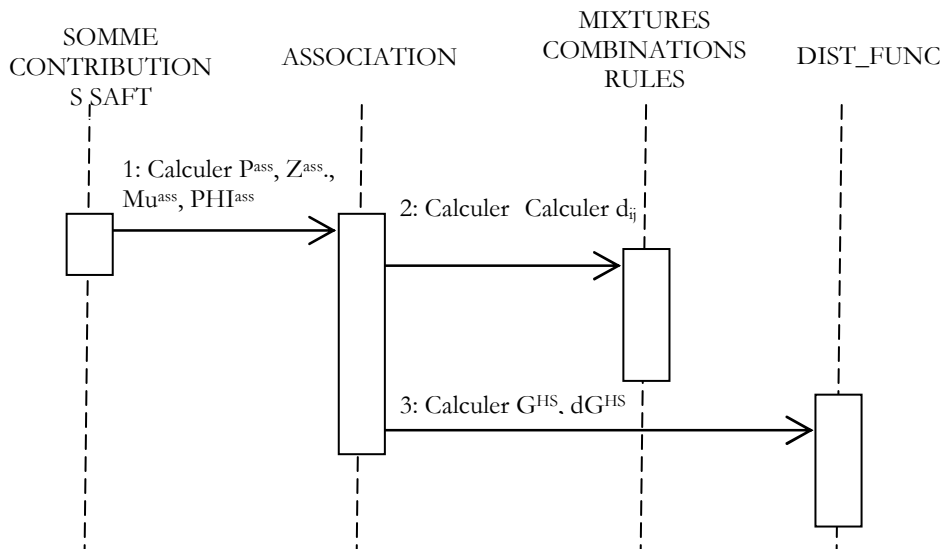


Figure AIII-18. Diagramme de séquence de la contribution associative

Les modules sont connectés entre eux selon chaque fonctionnalité, par exemple le module CHAINE aura besoin de module DIST_FUNC pour lui fournir les valeurs de la fonction de la distribution radiale pour le calcul de la contribution chaîne.

Nous donnons dans le diagramme suivant les différents appels dans chaque module.

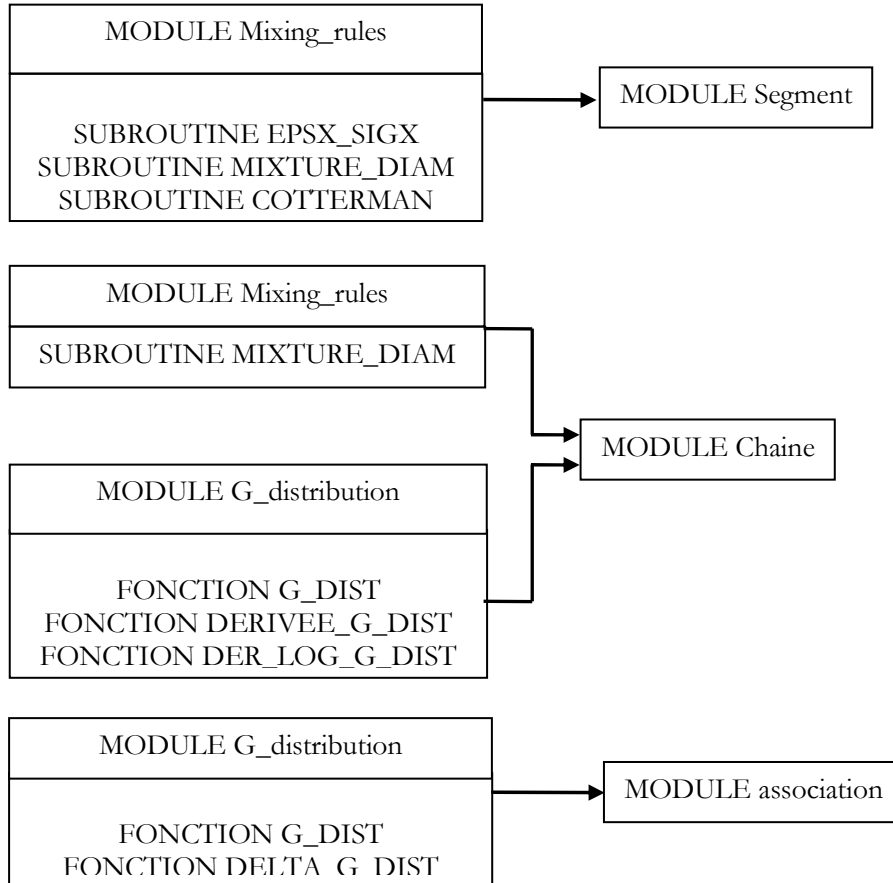


Figure AIII-19. Différents appels dans le programme SAFT.

Annexe IV Détail des données expérimentales

AIV.1 Données d'équilibre liquide – vapeur pour le CO₂ (*)

T (K)	P (Mpa)	ρ_l (Mol/L)	ρ_v (Mol/L)	T (K)	P (Mpa)	ρ_l (Mol/L)	ρ_v (Mol/L)
220,03	0,6	26,494	0,35991	279,42	4,1	20,167	2,7142
223,78	0,7	26,181	0,41746	280,37	4,2	20,019	2,8002
227,15	0,8	25,894	0,47509	281,31	4,3	19,87	2,888
230,21	0,9	25,628	0,53288	282,23	4,4	19,72	2,9775
233,03	1	25,379	0,59091	283,13	4,5	19,57	3,069
235,65	1,1	25,143	0,64922	284,02	4,6	19,418	3,1626
238,09	1,2	24,919	0,70787	284,89	4,7	19,266	3,2583
240,39	1,3	24,705	0,76691	285,75	4,8	19,112	3,3563
242,57	1,4	24,499	0,82636	286,6	4,9	18,956	3,4568
244,63	1,5	24,3	0,88628	287,43	5	18,798	3,56
246,59	1,6	24,108	0,94668	288,25	5,1	18,639	3,6659
248,47	1,7	23,922	1,0076	289,06	5,2	18,477	3,7749
250,26	1,8	23,74	1,0691	289,86	5,3	18,313	3,8871
251,99	1,9	23,563	1,1312	290,65	5,4	18,146	4,0029
253,65	2	23,389	1,1938	291,42	5,5	17,976	4,1225
255,25	2,1	23,219	1,2572	292,18	5,6	17,803	4,2462
256,79	2,2	23,053	1,3212	292,93	5,7	17,625	4,3745
258,29	2,3	22,889	1,3859	293,68	5,8	17,444	4,5078
259,73	2,4	22,727	1,4513	294,41	5,9	17,257	4,6467
261,14	2,5	22,568	1,5175	295,13	6	17,065	4,7917
262,5	2,6	22,41	1,5846	295,84	6,1	16,867	4,9437
263,83	2,7	22,255	1,6524	296,54	6,2	16,661	5,1035
265,12	2,8	22,101	1,7211	297,23	6,3	16,447	5,2723
266,37	2,9	21,948	1,7908	297,92	6,4	16,223	5,4514
267,6	3	21,796	1,8614	298,59	6,5	15,988	5,6427
268,79	3,1	21,646	1,933	299,26	6,6	15,738	5,8485
269,96	3,2	21,496	2,0056	299,91	6,7	15,47	6,072
271,1	3,3	21,347	2,0793	300,56	6,8	15,181	6,3179
272,22	3,4	21,199	2,1541	301,2	6,9	14,862	6,593
273,31	3,5	21,051	2,2301	301,83	7	14,504	6,9083
274,38	3,6	20,904	2,3074	302,45	7,1	14,086	7,2839
275,43	3,7	20,757	2,3859	303,07	7,2	13,565	7,763
276,45	3,8	20,609	2,4658	303,67	7,3	12,812	8,478
277,46	3,9	20,462	2,5471	304,2	7,38	10,6	10,6
278,45	4	20,315	2,6299				

(*) : NIST 2007

AIV.2 Données d'équilibre liquide – vapeur pour le $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ (**)

Référence: Reamer H. H., Sage B.H., 1952, Volumetric Behavior of Nitrogen Dioxide in the Liquid Phase, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (1), 185-187.

T (K)	P (Mpa)	ρ_l (Mol/L)	ρ_v (Mol/L)
294,11	0,102046	31,28638	0,0739
299,67	0,1344525	31,03542	0,09363
305,22	0,166859	30,76125	0,11218
310,78	0,2116765	30,43858	0,13824
316,33	0,266147	30,14869	0,16978
321,89	0,332339	29,83868	0,20789
327,44	0,4137	29,53498	0,25454
333	0,5109195	29,21287	0,30925
338,56	0,6281345	28,94575	0,37431
344,11	0,766724	28,56582	0,4503
349,67	0,934962	28,2644	0,54121
355,22	1,13078	27,8797	0,64592
360,78	1,354178	27,50532	0,76498
366,33	1,628599	27,09863	0,91156
371,89	1,938874	26,62212	1,07741
377,44	2,294656	26,12284	1,26948
383	2,7159405	25,56662	1,50094
388,56	3,197901	24,99766	1,7721
394,11	3,7501905	24,33385	2,09391
399,67	4,397631	23,62397	2,48904
405,22	5,125743	22,81896	2,9535
410,78	5,9579695	21,87295	3,53772
416,33	6,9287855	20,72723	4,30057
421,89	7,9975105	19,25981	5,38536
427,44	9,2151675	16,80586	7,40888
431,22	10,121287	11,96623	11,96623

AIV.3 Données d'équilibre liquide – vapeur pour le $\text{CO}_2+\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ (***)

T	Z CO_2	Z $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$	P (MPa)
298,15	0,0700000	0,9300000	1,00
313,15	0,2832824	0,7167176	3,30
	0,32496006	0,67503994	3,80
	0,35790559	0,64209441	4,20
	0,93744713	0,06255287	8,00
	0,13696864	0,86303136	2,10
	0,1611539	0,8388461	2,56
	0,77192803	0,22807197	6,54
	0,7782019	0,2217981	6,57
	0,78985984	0,21014016	6,77
	0,54848977	0,45151023	5,55
	0,57346213	0,42653787	5,40
	0,58923768	0,41076232	5,52
	0,60847883	0,39152117	5,66
	0,86950000	0,13050000	5,50
328,45	0,840000	0,1600000	8,97
	0,850000	0,1500000	8,95
	0,710000	0,2900000	7,81

(***) S. Camy et al. (2006)

AIV.4 Données d'équilibre liquide – vapeur de la famille des nitriles

Référence: DIPPR 2007 Simulis Thermodynamics®

AIV.1. Acetnointrile

T (K)	P (Mpa)	ρ_l (Mol/L)	ρ_v (Mol/L)	T (K)	P (Mpa)	ρ_l (Mol/L)	ρ_v (Mol/L)
283,15	0,0059	0,00251855	19,30436502	413,15	0,4787	0,15314915	15,5729133
288,15	0,0076	0,003177223	19,17672698	418,15	0,5354	0,17073038	15,4043875
293,15	0,0096	0,003972557	19,04817276	423,15	0,5974	0,18996983	15,2329788
298,15	0,0121	0,00492539	18,91867077	428,15	0,6648	0,21100757	15,0584921
303,15	0,0152	0,006058527	18,78818796	433,15	0,7380	0,23399805	14,8807099
308,15	0,0188	0,007396803	18,65668975	438,15	0,8174	0,2591124	14,6993883
313,15	0,0231	0,008967142	18,52413994	443,15	0,9033	0,28654121	14,5142531
318,15	0,0283	0,010798615	18,39050053	448,15	0,9961	0,3164979	14,3249941
323,15	0,0343	0,012922504	18,25573165	453,15	1,0963	0,34922287	14,131258
328,15	0,0414	0,015372375	18,11979132	458,15	1,2042	0,38498868	13,9326404
333,15	0,0496	0,018184153	17,98263528	463,15	1,3201	0,42410659	13,7286746
338,15	0,0591	0,021396214	17,84421678	468,15	1,4447	0,46693482	13,5188176
343,15	0,0700	0,025049492	17,70448632	473,15	1,5783	0,51388933	13,3024322
348,15	0,0825	0,029187602	17,56339134	478,15	1,7213	0,56545793	13,0787622
353,15	0,0967	0,033856985	17,42087593	483,15	1,8744	0,62221915	12,8469001
358,15	0,1129	0,039107082	17,27688043	488,15	2,0379	0,68486807	12,6057411
363,15	0,1312	0,044990531	17,13134106	493,15	2,2124	0,75425244	12,353919
368,15	0,1518	0,051563411	16,98418945	498,15	2,3985	0,83142468	12,089711
373,15	0,1750	0,058885513	16,83535211	503,15	2,5967	0,91771937	11,8108957
378,15	0,2008	0,067020665	16,68474984	508,15	2,8077	1,01487327	11,5145265
383,15	0,2296	0,076037114	16,53229709	513,15	3,0319	1,125221	11,1965576
388,15	0,2617	0,086007961	16,37790121	518,15	3,2702	1,25203423	10,8511789
393,15	0,2971	0,097011678	16,22146153	523,15	3,5231	1,4001603	10,4695337
398,15	0,3363	0,109132705	16,06286847	528,15	3,7913	1,57736648	10,0369362
403,15	0,3794	0,122462153	15,90200232	533,15	4,0756	1,79767691	9,525705
408,15	0,4268	0,13709862	15,73873195	538,15	4,3768	2,09227543	8,87052361

AIV.2. Propionitrile

T(K)	P(MPa)	ρ_l (Mol.L)	ρ_v (Mol.L)	T(K)	P(MPa)	ρ_l (Mol.L)	ρ_v (Mol.L)
283,15	0,0029	0,001224929	14,37300302	423,15	0,3874	0,12045342	11,6544839
288,15	0,0038	0,00158091	14,28723632	428,15	0,4323	0,13391301	11,5401107
293,15	0,0049	0,002019036	14,20083329	433,15	0,4811	0,14858129	11,4238906
298,15	0,0063	0,002553218	14,11377825	438,15	0,5341	0,16455266	11,3057043
303,15	0,0080	0,003198804	14,02605478	443,15	0,5915	0,18193057	11,1854195
308,15	0,0101	0,003972606	13,93764568	448,15	0,6535	0,20082883	11,0628889
313,15	0,0127	0,00489293	13,84853286	453,15	0,7204	0,22137328	10,9379478
318,15	0,0157	0,005979598	13,75869733	458,15	0,7925	0,24370373	10,8104112
323,15	0,0193	0,007253963	13,66811909	463,15	0,8701	0,26797633	10,6800709
328,15	0,0236	0,008738931	13,57677701	468,15	0,9534	0,29436644	10,5466906
333,15	0,0286	0,010458982	13,48464879	473,15	1,0428	0,32307223	10,410001
338,15	0,0345	0,01244019	13,39171075	478,15	1,1385	0,35431913	10,2696933
343,15	0,0413	0,014710257	13,29793776	483,15	1,2409	0,3883654	10,1254106
348,15	0,0492	0,017298548	13,20330304	488,15	1,3504	0,42550933	9,97673693
353,15	0,0582	0,020236144	13,10777801	493,15	1,4672	0,46609851	9,82318342
358,15	0,0685	0,023555902	13,01133207	498,15	1,5919	0,51054206	9,66416886
363,15	0,0803	0,027292534	12,91393242	503,15	1,7246	0,5593271	9,49899404
368,15	0,0936	0,031482706	12,81554379	508,15	1,8659	0,61304125	9,3268057
373,15	0,1085	0,036165153	12,71612818	513,15	2,0162	0,6724044	9,1465451
378,15	0,1254	0,041380828	12,61564461	518,15	2,1759	0,73831461	8,95687243
383,15	0,1442	0,047173067	12,51404872	523,15	2,3454	0,81191704	8,75605135
388,15	0,1652	0,053587795	12,41129247	528,15	2,5253	0,89471163	8,54176518
393,15	0,1885	0,060673765	12,30732373	533,15	2,7161	0,98873056	8,31080774
398,15	0,2143	0,068482836	12,20208578	538,15	2,9183	1,09685021	8,05852677
403,15	0,2427	0,077070302	12,09551686	543,15	3,1325	1,22338962	7,77772756
408,15	0,2741	0,086495274	11,98754954	548,15	3,3593	1,37540425	7,4562253
413,15	0,3085	0,096821122	11,87811012	553,15	3,5992	1,56603381	7,07025077
418,15	0,3462	0,108115994	11,7671178	558,15	3,8529	1,82632514	6,5597918

AIV.3. *n*-Butyronitrile

T (K)	P (MPa)	ρ_l (Mol/L)	ρ_v (Mol/L)	T (K)	P (MPa)	ρ_l (Mol/L)	ρ_v (Mol/L)
283,15	0,0011	0,000463352	11,574768	433,15	0,2984	0,0895168	9,36469941
288,15	0,0015	0,000615961	11,5104276	438,15	0,3334	0,09958581	9,27875718
293,15	0,0020	0,000809263	11,4455179	443,15	0,3714	0,11054443	9,19166977
298,15	0,0026	0,001051487	11,3800322	448,15	0,4127	0,12245831	9,1033641
303,15	0,0034	0,001351944	11,313964	453,15	0,4574	0,13539913	9,0137577
308,15	0,0044	0,001721084	11,247307	458,15	0,5057	0,14944559	8,9227574
313,15	0,0056	0,002170527	11,180055	463,15	0,5579	0,16468455	8,83025793
318,15	0,0071	0,002713102	11,1122018	468,15	0,6141	0,18121237	8,73614013
323,15	0,0090	0,003362864	11,0437413	473,15	0,6746	0,19913657	8,64026885
328,15	0,0112	0,004135113	10,9746675	478,15	0,7396	0,21857776	8,54249048
333,15	0,0139	0,005046404	10,904974	483,15	0,8093	0,23967209	8,44262988
338,15	0,0170	0,006114546	10,8346544	488,15	0,8841	0,26257417	8,34048661
343,15	0,0208	0,007358609	10,7637021	493,15	0,9641	0,28746075	8,23583023
348,15	0,0252	0,008798919	10,6921098	498,15	1,0498	0,31453527	8,12839449
353,15	0,0303	0,01045706	10,6198701	503,15	1,1415	0,34403371	8,01786971
358,15	0,0363	0,012355875	10,5469745	508,15	1,2395	0,376232	7,90389314
363,15	0,0431	0,014519474	10,4734139	513,15	1,3441	0,41145579	7,78603608
368,15	0,0510	0,016973246	10,3991782	518,15	1,4559	0,4500933	7,66378675
373,15	0,0600	0,019743886	10,3242561	523,15	1,5753	0,49261276	7,53652676
378,15	0,0701	0,022859428	10,2486346	528,15	1,7027	0,53958654	7,40349816
383,15	0,0817	0,026349299	10,1722994	533,15	1,8387	0,59172531	7,26375596
388,15	0,0946	0,030244386	10,0952341	538,15	1,9839	0,64992814	7,11609746
393,15	0,1092	0,034577125	10,0174199	543,15	2,1390	0,71535858	6,95895295
398,15	0,1254	0,039381615	9,93883573	548,15	2,3046	0,78956561	6,79020838
403,15	0,1435	0,044693757	9,85945752	553,15	2,4815	0,87468694	6,60690045
408,15	0,1635	0,050551432	9,77925796	558,15	2,6707	0,97381682	6,404651
413,15	0,1857	0,0569947	9,69820605	563,15	2,8730	1,09173906	6,17650576
418,15	0,2101	0,064066059	9,61626667	568,15	3,0894	1,23660481	5,91018022
423,15	0,2369	0,071810738	9,53340006	573,15	3,3213	1,42470176	5,57986279
428,15	0,2663	0,080277048	9,44956125				

AIV.4. *n*-Valeronitrile

T (K)	P (MPa)	ρ_{liq} (mol/l)	T (K)	P (MPa)	ρ_{liq} (mol/l)
176,95	1,20E-09	10,6989279	392,126768	0,05395429	8,53671703
181,253535	2,84E-09	10,6606411	396,430303	0,0614546	8,48588691
185,557071	6,40E-09	10,6222104	400,733838	0,06976868	8,43459774
189,860606	1,38E-08	10,5836333	405,037374	0,07895889	8,3828336
194,164141	2,87E-08	10,5449074	409,340909	0,08909022	8,33057767
198,467677	5,75E-08	10,5060301	413,644444	0,10023031	8,27781214
202,771212	1,11E-07	10,4669986	417,94798	0,11244952	8,22451812
207,074747	2,09E-07	10,4278104	422,251515	0,12582095	8,17067558
211,378283	3,80E-07	10,3884627	426,555051	0,14042045	8,11626323
215,681818	6,71E-07	10,3489524	430,858586	0,15632668	8,0612584
219,985354	1,16E-06	10,3092768	435,162121	0,17362118	8,00563694
224,288889	1,94E-06	10,2694327	439,465657	0,19238843	7,94937305
228,592424	3,19E-06	10,229417	443,769192	0,21271591	7,89243916
232,89596	5,13E-06	10,1892266	448,072727	0,23469417	7,8348057
237,199495	8,08E-06	10,1488579	452,376263	0,25841698	7,77644097
241,50303	1,25E-05	10,1083077	456,679798	0,28398138	7,71731083
245,806566	1,89E-05	10,0675724	460,983333	0,31148783	7,65737851
250,110101	2,83E-05	10,0266483	465,286869	0,34104032	7,59660431
254,413636	4,15E-05	9,98553177	469,590404	0,37274656	7,53494521
258,717172	5,99E-05	9,94421878	473,893939	0,40671809	7,47235454
263,020707	8,53E-05	9,90270537	478,197475	0,44307047	7,40878148
267,324242	0,0001199	9,86098741	482,50101	0,48192351	7,3441706
271,627778	0,00016628	9,81906059	486,804545	0,52340142	7,27846118
275,931313	0,00022778	9,77692049	491,108081	0,56763307	7,21158656
280,234848	0,00030841	9,73456254	495,411616	0,61475222	7,14347324
284,538384	0,00041296	9,69198197	499,715152	0,66489779	7,07403993
288,841919	0,00054717	9,64917389	504,018687	0,71821412	7,0031963
293,145455	0,00071776	9,6061332	508,322222	0,77485129	6,93084156
297,44899	0,00093261	9,56285464	512,625758	0,8349654	6,85686271
301,752525	0,00120083	9,51933273	516,929293	0,89871898	6,78113239
306,056061	0,00153289	9,47556179	521,232828	0,96628128	6,7035062
310,359596	0,00194074	9,43153596	525,536364	1,03782867	6,62381943
314,663131	0,0024379	9,3872491	529,839899	1,11354508	6,54188281
318,966667	0,00303959	9,34269487	534,143434	1,1936224	6,45747721
323,270202	0,00376281	9,29786665	538,44697	1,27826097	6,37034667
327,573737	0,00462648	9,25275758	542,750505	1,36767001	6,28018923
331,877273	0,00565147	9,2073605	547,05404	1,4620682	6,1866447
336,180808	0,00686073	9,16166796	551,357576	1,5616842	6,08927787
340,484343	0,00827936	9,11567219	555,661111	1,6667572	5,98755503
344,787879	0,00993468	9,06936508	559,964646	1,77753758	5,88081022
349,091414	0,0118563	9,02273818	564,268182	1,89428752	5,76819518
353,394949	0,01407614	8,97578266	568,571717	2,0172817	5,64860227
357,698485	0,01662854	8,92848928	572,875253	2,14680799	5,5205403
362,00202	0,01955024	8,88084838	577,178788	2,28316827	5,3819227
366,305556	0,02288046	8,83284985	581,482323	2,42667919	5,22967935
370,609091	0,02666093	8,7844831	585,785859	2,57767305	5,05897319
374,912626	0,03093587	8,73573702	590,089394	2,7364987	4,86138988
379,216162	0,03575205	8,68659995	594,392929	2,90352245	4,61978514
383,519697	0,04115881	8,63705962	598,696465	3,07912918	4,28678891
387,823232	0,04720806	8,58710317	603	3,26372329	3,02183195

AIV.5. *n*-Hexanonitrile

T (K)	P (MPa)	ρ_{liq} (mol/l)	T (K)	P (MPa)	ρ_{liq} (mol/l)
192,85	1,38E-08	9,0839757	409,617677	0,0469134	7,23263642
197,185354	2,64E-08	9,05108711	413,95303	0,05346368	7,18927183
201,520707	4,91E-08	9,01807852	418,288384	0,06074758	7,14552351
205,856061	8,89E-08	8,98494791	422,623737	0,06882553	7,10137814
210,191414	1,57E-07	8,95169316	426,959091	0,07776082	7,05682165
214,526768	2,70E-07	8,91831215	431,294444	0,08761967	7,01183914
218,862121	4,55E-07	8,88480264	435,629798	0,09847118	6,96641483
223,197475	7,50E-07	8,85116237	439,965152	0,11038734	6,92053196
227,532828	1,21E-06	8,81738899	444,300505	0,12344297	6,87417272
231,868182	1,92E-06	8,78348011	448,635859	0,13771573	6,82731817
236,203535	2,99E-06	8,74943324	452,971212	0,15328608	6,77994809
240,538889	4,57E-06	8,71524584	457,306566	0,17023723	6,73204094
244,874242	6,89E-06	8,68091528	461,641919	0,18865512	6,68357364
249,209596	1,02E-05	8,64643886	465,977273	0,20862837	6,63452149
253,544949	1,50E-05	8,61181379	470,312626	0,23024824	6,58485797
257,880303	2,16E-05	8,57703721	474,64798	0,25360859	6,53455457
262,215657	3,08E-05	8,54210614	478,983333	0,27880585	6,48358055
266,55101	4,33E-05	8,50701754	483,318687	0,30593893	6,43190272
270,886364	6,02E-05	8,47176826	487,65404	0,33510925	6,37948513
275,221717	8,28E-05	8,43635504	491,989394	0,36642065	6,32628878
279,557071	0,00011273	8,40077453	496,324747	0,39997939	6,27227122
283,892424	0,0001519	8,36502324	500,660101	0,43589408	6,21738613
288,227778	0,00020272	8,3290976	504,995455	0,47427571	6,1615828
292,563131	0,00026808	8,29299389	509,330808	0,51523757	6,10480553
296,898485	0,00035141	8,25670828	513,666162	0,55889531	6,04699295
301,233838	0,0004568	8,2202368	518,001515	0,60536686	5,98807715
305,569192	0,00058906	8,18357533	522,336869	0,6547725	5,92798271
309,904545	0,00075382	8,14671962	526,672222	0,70723482	5,8666255
314,239899	0,0009576	8,10966525	531,007576	0,76287879	5,80391116
318,575253	0,00120796	8,07240764	535,342929	0,82183178	5,7397334
322,910606	0,00151354	8,03494205	539,678283	0,88422357	5,67397171
327,24596	0,0018842	7,99726354	544,013636	0,95018648	5,60648863
331,581313	0,00233114	7,959367	548,34899	1,01985537	5,53712627
335,916667	0,00286697	7,92124712	552,684343	1,09336779	5,46570183
340,25202	0,00350585	7,88289835	557,019697	1,17086404	5,39200185
344,587374	0,0042636	7,84431496	561,355051	1,25248729	5,31577455
348,922727	0,00515781	7,80549094	565,690404	1,33838376	5,23671966
353,258081	0,00620792	7,76642006	570,025758	1,42870279	5,15447446
357,593434	0,00743537	7,72709583	574,361111	1,52359711	5,06859426
361,928788	0,00886366	7,68751145	578,696465	1,62322295	4,97852433
366,264141	0,0105185	7,64765986	583,031818	1,72774028	4,88355834
370,599495	0,01242786	7,60753365	587,367172	1,83731306	4,78277429
374,934848	0,01462207	7,56712511	591,702525	1,95210947	4,67493141
379,270202	0,01713394	7,52642615	596,037879	2,07230217	4,55829441
383,605556	0,01999877	7,48542831	600,373232	2,19806867	4,43031141
387,940909	0,0232545	7,44412272	604,708586	2,32959157	4,28696455
392,276263	0,02694171	7,4025001	609,043939	2,46705898	4,12127042
396,611616	0,03110372	7,36055067	613,379293	2,61066489	3,91901636
400,94697	0,0357866	7,3182642	617,714646	2,76060953	3,64100122
405,282323	0,04103924	7,2756299	622,05	2,91709991	2,60422936