

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie Chimique

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de Magister en Génie Chimique

Présenté par :

BELGHIT Chafik

Ingénieur d'état en Génie Chimique (ENP)

Prévision des équilibres liquide-solide
Application de la méthode de contribution de groupes
UNIFAC modifiée de Kuramochi

Soutenu le 24 Février 2010 devant le jury composé de :

M^f T. AHMED ZAID, Professeur (ENP)

Président

M^{me} R. DERRICHE, Professeur (ENP)

Rapporteur

M^f A. SELATNIA, Professeur (ENP)

Examineur

M^f E. H. BENYOUSSEF, Professeur (ENP)

Examineur

Année universitaire 2009-2010

ملخص

في إطار هذه الدراسة , الهدف الرئيسي كان تطبيق طريقة ترموديناميكية تعتمد على طريقة مساهمة الزمر وهي الطريقة التنبؤية أونيفاك . (UNIFAC Modifiée de Kuramochi) لحساب التوازن " سائل - صلب " على مجموعة من الخلائط الثنائية و الثلاثية المتكونة من أحماض أمينية .
اختبرنا نوعان من الخلائط , الأول خليط ثنائي ماء + حمض أميني و الأخر عبارة عن خليط ثلاثي مركب من ماء + حمض أمينيان.
تطبيق الطريقة التنبؤية أونيفاك سمح لنا بالتنبؤ بعض الاستنتاجات تخص نوع التوازن سائل صلب في النظام المتعدد المحاليل للأحماض الأمينية.

المفاتيح:

توازن سائل – صلب، طريقة أونيفاك، حمض أمينية .

Résumé

Dans le cadre de cette étude, l'objectif principal est d'appliquer une méthode thermodynamique basée sur les méthodes de contribution de groupes qui est la méthode prédictive UNIFAC modifiée de Kuramochi, pour la prévision des équilibres liquide-solide des mélanges des acides aminés.

Deux types de mélanges ont été testés, le premier concerne les mélanges binaires de l'eau et d'acide aminé et l'autre ternaire de deux acides aminés et l'eau, l'application de la méthode UNIFAC à ces deux types de mélanges nous a permis de prédire les calculs des équilibres liquide-solide.

On utilise les résultats déjà obtenus moyennant l'application de la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi pour vérifier la justesse des suppositions des travaux antérieurs.

Mots clés :

Equilibres liquide-solide, modèle UNIFAC modifié de Kuramochi, acide aminé, solution solide.

Abstract

In this study, the main object is the application of a thermodynamic method based on the group contribution method which is the modified UNIFAC method of Kuramochi, in order to predict the solid - liquid equilibrium of binary and ternary mixtures of amino acid in water.

Two types of mixtures were tested, the first one is a binary mixture of amino acid + water and the other is a ternary mixture of two amino acid + water. The application of UNIFAC on these two types of mixtures lets us to have some conclusions about equilibrium type and also the applicability of this group contribution method.

Keywords:

Solid-liquid equilibrium, modified UNIFAC method of Kuramochi, amino acid, solid solution.

DEDICACE

AUX seuls deux personnes qui ont partagé avec moi les moments d'inquiétude avant ceux de joie, pendant ces longues années de ma vie. Sont soutien et ses mots m'ont toujours aidé à dépasser les moments difficiles. Il n'y a pas de mots suffisamment forts pour les deux exprimer ma gratitude. Je les remercie énormément pour la compréhension et la patience dont ils font preuve durant ces années. Mes parents, qui ont toujours cru en moi et qui, malgré la distance, m'ont accompagné moralement tout au long de ce parcours. L'éducation, le soin et les conseils qu'ils m'ont prodigués, m'ont toujours guidé pour faire les bons choix dans ma vie. Ils m'ont appris comment réaliser les rêves difficiles. Sans leur soutien, encouragement et prières, rien n'aurait été possible.

À mon frère et toutes mes sœurs qui, malgré la distance étaient toujours là pour me conseiller, me soutenir, m'encourager et prier pour moi. Je les remercie de tout mon cœur.

REMERCIEMENTS

Qu'il me soit d'abord permis de remercier et d'exprimer ma gratitude envers **Allah**, qui m'a donné la patience et le courage pour que je puisse continuer ce travail.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été effectués au sein du département de génie chimique à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (ENP). Le présent travail a été réalisé sous la direction de M^{me} R.DERRICHE, Professeur au département de génie chimique de l'ENP.

Qu'il me soit permis de lui exprimer vivement ma sincère reconnaissance d'avoir accepté de m'encadrer, cette faveur est le début de mon succès d'aujourd'hui, et pour le suivi de ce travail, je la remercie de tout mon cœur pour le temps qu'elle m'a consacré ainsi que pour nos nombreuses discussions scientifiques, ainsi que pour ses encouragements, ses précieux conseils, sa patience et sa disponibilité.

C'est avec un grand plaisir que j'exprime mes vifs remerciements à l'adresse de Monsieur Ahmed Ziad professeur à l'ENP d'être intéressé à ce travail et de m'avoir honoré d'accepter de présider le jury.

Mes remerciements vont également à : Monsieur Amar SELATNIA professeur à l'ENP et Monsieur Elhadi BENIOUSSEF professeur à l'ENP, de l'attention qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de m'honorer par leurs présence dans ce jury.

Je ne veux pas oublier, dans mes remerciements, tous les membres de département de Génie Chimique.

Je ne peux oublier, bien sûr, tous mes amis, avec qui j'ai passé les meilleurs moments durant ces dernières années et dont les conseils m'ont beaucoup aidé pour continuer mon travail dans les meilleures conditions.

Je suis très heureux d'exprimer ma gratitude à Mademoiselle BELGHIT Mouchira, ingénieur en informatique et D. Nordinne, ingénieur en automatique pour leur aide appréciable.

TABLE DES NOTATIONS

Abréviation :

SLE :	Equilibre solide-liquide.
VLE :	Equilibre vapeur-liquide.
LLE :	Equilibre liquide-liquide.
DL-ALA :	DL-alanine.
L-VAL :	L-valine.
COV :	composé organique volatil.
exp :	Exposant
ln :	Logarithme népérien.
min :	Minimum.
SS :	Solution solide.

Lettres majuscules :

A_{wk} :	Surface du groupe k donnée par BONDI.
$^{\circ}\text{C}$:	Degré Celsius
G^E :	Enthalpie libre d'excès ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
G :	énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre (J).
K :	Degré kelvin
M_i :	Masse molaire du composé i ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
M_n :	Poids moléculaire du solvant n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
$N_i^{(k)}$:	Nombre de moles du groupe k dans le constituant i.
N :	Nombre total de groupes.
Q_k :	Paramètre de surface du groupe k.
R_k :	Paramètre de volume du groupe k.
T :	Température ($^{\circ}\text{C}$ ou K).
V :	Volume (m^3 ou l).
V_{wk} :	Volume de groupe k donné par BONDI.
Z:	Nombre de coordination.

P :	la pression (atm)
R :	la constante des gaz ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ou $82,057 \text{ atm}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
T_{ti} :	température de point triple du constituant i

Lettres minuscules :

a_{nm} :	Paramètres d'interaction entre groupes met n
f_i :	Fugacité du constituant i (atm).
f_i° :	Fugacité en état de référence du constituant i (atm).
Δh_i^v :	Chaleur de vaporisation du constituant i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
Δh_i^{fus} :	l'enthalpie de fusion du constituant i à sa la température de fusion $T_f(\text{K})$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔC_p :	la différence de chaleurs spécifique entre le soluté en phase liquide et le soluté en phase solide ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
n :	Nombre de constituant i.
n_i :	Nombre de moles du constituant i.
n_g :	Nombre de groupes.
p :	Nombre de phase.
q_i :	Surface relative de Van Der Waals.
r_i :	Volume relatif de Van Der Waals.
x_i :	Fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.
z_i :	Fraction molaire du constituant i dans la phase solide.
a, b, c,...	des constantes.

Symboles grecs :

φ_i :	Coefficient de fugacité du constituant i.
$\varepsilon_{i,j}$:	Energie d'interaction entre les molécules i et j.
θ :	Fraction surfacique .
μ :	potentiel chimique ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
μ_i^E :	Enthalpie libre d'excès molaire partielle du constituant i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
v :	coefficient stœchiométrique.
Γ_k	Coefficient d'activité de groupe k dans le mélange.

$\Gamma_{k,i}$:	Coefficient d'activité de groupe k dans le constituant i.
$v_{k,i}$:	Nombre de groupe k dans le constituant i.
ϕ_i :	Fraction volumique du constituant i.
$\tau_{k,l}$:	Paramètre d'interaction des groupes, k et l.
ϕ^{fv} :	Fraction du volume libre.
γ :	Coefficient d'activité.
γ_i^{cal} :	Coefficient d'activité calculé du composé i.
γ_i :	Coefficient d'activité du constituant i.
$\gamma_i^{*\infty}$:	Coefficient d'activité du constituant i à la dilution infinie.
γ_i^* :	Coefficient d'activité asymétrique du constituant i.
γ_i^s :	Coefficient d'activité dans la solution solide du constituant i.

Liste des Exposants :

*	pour le gaz parfait.
0	pour le corps pur ou dans l'état standard.
E	d'excès.
f	de formation.
L	pour la phase liquide.
M	de mélange.
S	pour la phase solide.
vap	pour la phase vapeur.
bin	Système binaire.
tern	Système ternaire.

Liste des Indices :

c	au point critique
i	pour le constituant i
m	molaire
e	à la température d'ébullition
f	à la température de fusion
P	à pression constante
T	à température constante
V	à volume constant

Sommaire Général

SOMMAIRE GENERAL

I- Introduction générale.....	1
-------------------------------	---

CHAPITRE I

LES EQUILIBRES DES PHASES

I-1- Introduction.....	4
I-1- Conditions d'équilibre thermodynamique des phases	5
I-2- Diagrammes de phases.....	6
I-2-1- Règle de phase	6
I-3- Conclusion	7

CHAPITRE II

LES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE DANS LES SYSTEMES MULTI-SOLUTION

II-1- Introduction	8
II-2- Équilibre liquide-solide dans les systèmes multi-solutions.....	8
II-2-1- Systèmes binaires	8
II-2-1-1- Systèmes montrant le comportement eutectique.....	10
II-2-1-2- Systèmes formant les solutions solides.....	12
II-2-2- Systèmes ternaires	14
II-3- Techniques expérimentales pour observer l'équilibre liquide-solide	16
II-3-1- Méthode analytique	18
II-3-2- Méthode synthétique	20

Sommaire Général

II-4- Non-idéalités dans l'équilibre liquide-solide	22
II-4-1- Non-idéalité dans la Phase Liquide	22
II-4-2- Non-idéalité dans la phase solide	22
II-4-2-1- Polymorphisme	22
II-4-2-2- Racemate	23
II-5- multi-acides aminés dans l'eau	24
II-6- Conclusion	25

CHAPITRE III

CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE

III-1- Introduction	26
III-2- Méthodes de contribution de groupes	26
III-2-1- La méthode ASOG	29
III-2-2- Modèle UNIFAC	29
III-2-2-1- La version originale	30
III-2-2-2- Le modèle UNIFAC-Kuramochi de coefficient d'activité de la phase liquide	34
III-3- Modèles thermodynamiques pour l'équilibre liquide-solide	38
III-3-1- Modèles thermodynamiques pour les solutés non polaires	38
III-3-2- Modèles thermodynamiques pour les solutés polaires	39
III-5- Conclusion	39

Sommaire Général

CHAPITRE IV STRUCTURES DU PROGRAMME

IV-1- Introduction.....	40
IV-2- Programme de traitement des données expérimentales	42
IV-3- Partie simulation	43
IV-4- Choix du langage de programmation.....	45
IV-5- Conclusion	45

CHAPITRE V MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE

V-1- Introduction	46
V-2- Application du modèle UNIFAC modifié de Kuramochi	46
V-2-1- Choix de décomposition.....	47
V-2-1-1- Décomposition.....	48
V-2-2- Les paramètres d'interaction correspondant à chaque paire de groupe	49
V-2-3- Paramètres de surface et de volume correspondant à chaque groupe	49
V-2-4- Solubilité des acides aminés étudiés	50
V-2-5- Exemple d'application numérique de la méthode UNIFAC modifié de Kuramochi.....	52
V-2-5-1- Calcul du terme combinatoire.....	53
V-2-5-2- Calcul du terme résiduel	55
V-3- Les résultats des calculs	59
V-4- Calcul de solubilité supposant l'équilibre des solides purs avec les solutions liquides.....	63
V-5- Calculs de solubilité impliquant les solutions solides en équilibre avec les solutions liquides	66

Sommaire Général

V-6- Proposition et vérification de l'hypothèse69

V-7- Conclusion.....73

CONCLUSION GÉNÉRALE.....74

ANNEXE 1

ANNEXE 2

BIBLIOGRAPHIE

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Types des diagrammes des équilibres liquide-solide des systèmes organiques binaires et de la probabilité de leur occurrence.	9
Figure 2: Diagramme de phase Température-composition du Système qui montre le comportement eutectique.....	10
Figure 3: Diagramme de phase température-composition d'un système formant les solutions solides.....	13
Figure 4: Diagramme de phase SLE du système ternaire	15
Figure 5 : Diagramme de phase SLE du système eutectique : (a) binaire et (b) ternaire.	17
Figure 6 : Schématique diagrammes de la méthode analytique.....	18
Figure 7 : Diagramme de phase montre le changement de la composition dans la méthode analytique.....	19
Figure 8 : Schématiques diagrammes de la méthode synthétique.	20
Figure 9 : Diagramme de phase montre la courbe isotherme de solubilité à différent température T_i et T_f	21
Figure 10 : Approche de contribution de groupes.	27
Figure 11 : Etat de la matrice des paramètres de groupe de la méthode UNIFAC.....	32
Figure 12 : La structure générale du programme élaboré.	41
Figure 13 : Organigramme du calcul des coefficients d'activité par la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.	44
Figure 14 : Structure chimiques des composés choisis.....	47

Liste des figures

Figure 15 : Coefficients d'activité de la phase liquide de la DL-ALA dans le système binaire.....	61
Figure 16 : Coefficients d'activité de la phase liquide de la L-VAL dans le système binaire.....	61
Figure 17 : Coefficients d'activité de la phase liquide de la DL-ALA dans le système ternaire.....	62
Figure 18 : Coefficients d'activité de la phase liquide de la L-VAL dans le système ternaire.....	62
Figure 19 : Prévion de la solubilité dans le système L-VAL + DL-ALA + EAU.....	65
Figure 20 : Coefficients d'activité de la phase solide de la DL-ALA dans le système ternaire.....	68
Figure 21 : Coefficients d'activité de la phase solide de la L-VAL dans le système ternaire.....	68
Figure 22 : Coefficient d'activité de la phase solide dans le système L-VAL + DL-ALA + EAU : □ DL-ALA et Δ L-VAL obtenus par l'équation (V-9), et ■ DL-ALA ▲ L-VAL obtenus par l'équation (V-11).....	71
Figure 23 : Coefficient d'activité de la phase solide de la DL-ALA dans le système L-VAL + DL-ALA + EAU	72
Figure 23 : Coefficient d'activité de la phase solide de la DL-ALA dans le système L-VAL + DL-ALA + EAU	72

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau V-1 : La décomposition des constituants du mélange binaire DL-alanine + eau	48
Tableau V-2 : La décomposition des constituants du mélange binaire L-valine + eau	48
Tableau V-3 : La décomposition des constituants du mélange ternaire L-valine + DL- alanine + eau.....	48
Tableau V-4 : Les paramètres d'interaction entre les groupes.	49
Tableau V-5 : Les paramètres géométriques de surface et de volume des groupes. ..	49
Tableau V-6 : Les valeurs de solubilité de la L-alanine et de la L-valine dans l'eau...	50
Tableau V-7 : Les valeurs des fractions molaires dans les deux phases liquide et solide à l'équilibre de la DL-alanine et L-valine dans le mélange ternaire.....	51
Tableau V-8 : Nature et nombre de groupement du système L-VAL(1) + H ₂ O(2). ...	52
Tableau V-9 : Paramètres de surface et de volume.....	52
Tableau V-10 : Les paramètres d'interaction correspondant à chaque paire de groupe	53
Tableau V-11 : La transformation des valeurs des paramètres d'interaction.	55
Tableau V-12 : Les valeurs des coefficients d'activité de la phase liquide de constituant DL-alanine dans le système binaire DL-ALA + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi. .	59
Tableau V-13 : Les valeurs des coefficients d'activité de la phase liquide de constituant L-valine dans le système binaire L-VAL + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.	60

Liste des tableaux

- Tableau V-14 : Les valeurs des coefficients d'activité de la phase liquide des deux constituants DL-alanine et L-valine dans le système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.....60
- Tableau V-15 : Valeurs de solubilités expérimentales et calculées du système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU64
- Tableau V-16 : Valeurs des coefficients d'activité des deux phases liquide et solide des deux constituants DL-alanine et L-valine dans le système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.....67
- Tableau V-17 : Valeurs des coefficients d'activité de la phase solide des deux constituants DL-alanine et L-valine dans le système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU calculés en utilisant deux équations (V-9) et (V-11).....70

INTRODUCTION GENERALE

La simulation des procédés et leur optimisation supposent que soient bien connues les propriétés thermodynamiques et les équilibres de phases des mélanges traités. Cette connaissance repose encore sur les mesures expérimentales mais découle également de méthodes de calcul fondées sur les principes de la thermodynamique qui en contrôlent et en assurent la cohérence et leur confèrent un vaste champ d'application.

Il existe de nos jours une augmentation massive de méthodes prévisionnelles qui peuvent remplacer les travaux pénibles de laboratoire, et aussi permettre d'estimer les données quantitatives des phases en équilibres, ces données sont le plus souvent rares, éparpillées ou totalement absentes.

Divers modèles thermodynamiques, en particulier les méthodes de contribution de groupes ont été développées pour la prévision des propriétés thermodynamiques des mélanges.

Des travaux actuellement consacrés à l'étude des méthodes de contribution de groupes montrent que l'environnement du groupe, le rapprochement de groupements, ainsi que l'inclusion d'un groupement dans un cycle et la proximité de groupement fonctionnels sont parmi les causes apparentes de l'imperfection de ces méthodes.

Concilier la simplicité d'usage par les simulateurs de procédés, l'étendue du domaine d'application et aussi la fiabilité des prédictions, est un objectif très recherché dans la conception de ces méthodes. C'est à ce prix que la méthode UNIFAC est devenue très compétitive au plan de la prédiction. Cette supériorité comparant à d'autres modèles prédictifs est due à plus de 25 ans de développement continu.

Introduction générale

Malgré le succès de la méthode UNIFAC et ses versions modifiées, leur application sur les mélanges complexes présente des incertitudes notables, qui sont principalement due à la simplification de la structure des molécules qui est basée sur l'approche de solution de groupes.

Les substances choisies revêtent à la fois un double intérêt : un intérêt pratique et l'autre théorique:

L'intérêt pratique apparaît dans la mesure où les acides aminés sont les substances essentielles pour la vie, lorsqu'ils sont les blocs constitutifs des protéines, et sont également employés dans divers processus métaboliques dans notre corps. Puisque des acides aminés sont rarement trouvés dans la nature sous une forme libre, ils sont produits par l'hydrolyse des protéines ou des procédés de fermentation, en lesquels un produit d'acide aminé coexiste avec d'autres sous-produits et sels inorganiques dans un soluté. Ce n'est pas toutes les méthodes de séparation qui peuvent être appliquées à des produits bio-naturels puisqu'ils sont sensibles à la chaleur et se décomposent aux températures au-dessous de leurs points triples. De plus l'extension des études consacrées aux acides aminés n'a cessé de croître.

L'intérêt théorique ressort quand les solubilités de ces composés sont utilisées pour appliquer un modèle de contribution de groupes dans le but de prévoir des équilibres liquide solide des systèmes multi-solutions.

Dans ce travail, l'équilibre liquide-solide de paire des acides aminés dans les solutions aqueuses a été étudié comme modèle pour les systèmes isomorphes. Les données expérimentales sont collectées de la littérature, puis sont utilisées pour les prévisions des équilibres liquide-solide suivantes :

1) calculer le coefficient d'activité d'acide aminé dans deux types de mélanges: l'un binaire et l'autre ternaire. Dans le premier mélange, on a calculé le coefficient d'activité d'acide aminé dans l'eau. Dans le second mélange, on a calculé le coefficient d'activité d'acide aminé en présence d'un autre acide aminé dans l'eau.

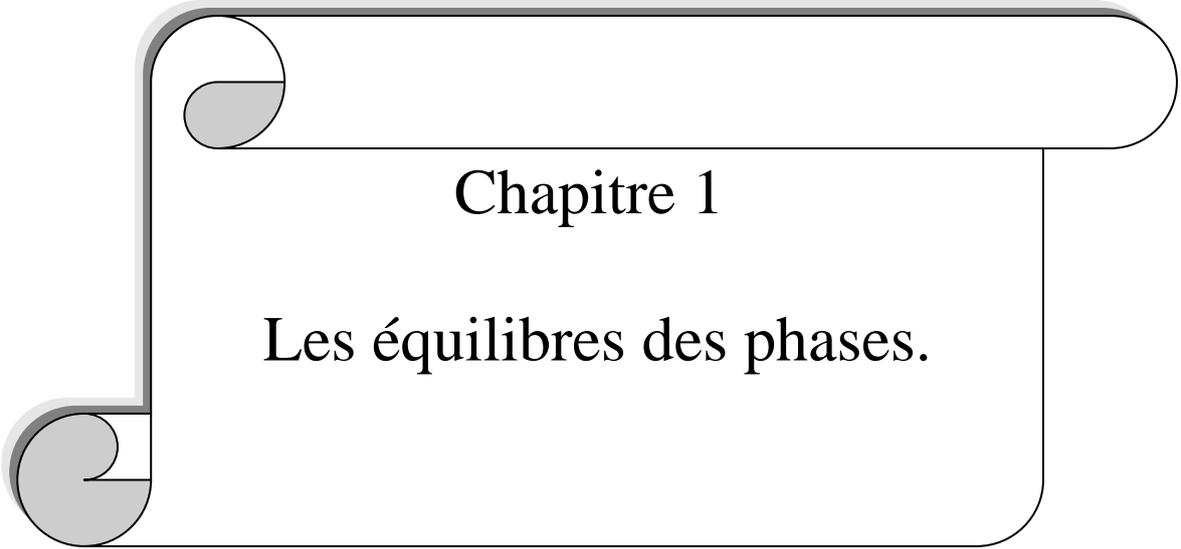
Introduction générale

2) Vérifier la supposition de Kuramochi (kuramochi et al-1996) selon laquelle il y a équilibre entre les solides purs et les solutions liquides. Pour ce faire, on utilise cette supposition pour calculer la solubilité des acides aminés dans l'eau. Par la suite, on compare les valeurs obtenues avec les valeurs expérimentales des travaux antérieurs afin de voir la justesse de cette supposition.

3) A partir des résultats obtenus dans la section précédente, on refait le calcul de la solubilité, mais cette fois-ci, en tenant compte de l'équilibre entre une solution solide et une solution liquide. Alors, on développe une relation mathématique qui relie la solubilité, le coefficient d'activité de la phase solide et le coefficient d'activité de la phase liquide.

4) Enfin, après avoir fait les calculs et obtenu les résultats, on lance la supposition selon laquelle les coefficients d'activité de la phase liquide dans les deux mélanges binaire ou ternaire sont constants dans l'intervalle des concentrations étudiées. On utilise cette supposition dans le but de simplifier le calcul de coefficient d'activité de la phase solide de telle façon à ce qu'on puisse le calculer en utilisant seulement la composition de la phase solide et la solubilité binaire et ternaire. Pour prouver cette supposition, on refait le calcul du coefficient d'activité de la phase solide en prenant en considération notre supposition et on compare les valeurs obtenues avec les valeurs trouvées sans utiliser cette supposition.

Enfin nous terminerons ce travail par une conclusion générale.



Chapitre 1

Les équilibres des phases.

CHAPITRE I
LES EQUILIBRES DES PHASES

I- Introduction

L'estimation et la prédiction des propriétés physico-chimiques des corps purs ou des mélanges dans un procédé, sont possibles à partir de la connaissance des équilibres de phases.

Ces équilibres expriment de façon concrète le nombre et la nature des phases qui peuvent être observées, en fonction de variables telles que la pression, la température et la composition.

L'utilité de l'étude des équilibres de phases est considérable, particulièrement dans les matériaux composites, ainsi que dans les processus de séparation utilisés dans l'industrie pétrochimique, dans la formulation en agroalimentaire, et pour les préparations cosmétiques...

Leur connaissance constitue donc la clé de la résolution des problèmes de préparation, de séparation, de purification, d'extraction ou de distillation. Dans l'étude des équilibres de phases, il convient de mettre également en évidence deux aspects importants qui permettent d'une part, de prévoir l'évolution d'un système résultant d'une variation de température, de pression ou de composition et d'autre part, pour l'aspect quantitatif, en calculant les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des constituants du système, tels les coefficients d'activités.

I-1- Conditions d'équilibre thermodynamique des phases (J.Vidal, 1997)

Un système hétérogène fermé contient deux ou plusieurs phases, chacune de composition uniforme. Chaque phase peut être considérée comme un système homogène, quand le système entier est à l'état d'équilibre. A ce stade, il n'existe pas de différence de potentiel engendrant des flux nets de matière ou d'énergie à travers les limites de la phase.

Les équations thermodynamiques développées pour des systèmes homogènes fermés peuvent être appliquées dans ce cas, pour chaque phase du système hétérogène, le calcul des propriétés thermodynamiques devrait être précédé par la détermination de l'état d'équilibre du système.

Pour cet état d'équilibre, il n'y a pas de changement dans les propriétés thermodynamiques du système; les variations d'entropie, de volume et du nombre de moles de chaque constituant, sont nulles.

$$\sum_K^P dS^{(K)} = 0 \quad (\text{I-1})$$

$$\sum_K^P dV^{(K)} = 0 \quad (\text{I-2})$$

$$\sum_K^P dN_i^{(K)} = 0 \quad \dots (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{I-3})$$

K: relatif à la phase.

P : nombre de phases.

N_i^K : nombre de moles du constituant i.

V : volume

Chapitre I : Les équilibres des phases.

Pour qu'un système hétérogène soit en équilibre, il faut que la température, la pression et le potentiel chimique soient identiques pour toutes les phases en présence. Les équations (I, 4) à (I, 6) constituent les critères de l'équilibre de phase.

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(M)} \quad (\text{I-4})$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(M)} \quad (\text{I-5})$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(M)} \quad (\text{I-6})$$

I-2- Diagrammes de phases (P.w Atkins, 1996)

Le diagramme de phases d'un mélange est une illustration empirique des conditions de température, de pression et de composition et pour les quelles, les différentes phases (solide, liquide ou gazeux) de ce mélange sont thermodynamiquement stables. Les diagrammes de phases permettent de suivre les changements que subissent les mélanges lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis ou leur composition change, ce diagramme se caractérise par le nombre de phases, le nombre de constituants indépendants et les degrés de liberté.

I-2-1- Règle de phase (J.Vidal, 1997. P.w Atkins, 1996)

Une phase p est un état de la matière qui est en tout point, uniforme par sa composition chimique et par son état physique. Le nombre de constituants indépendants, C , indique le nombre d'espèces chimiquement indépendantes nécessaires pour définir la composition de toutes les phases présentes dans un système. Le degré de liberté F est utilisé pour définir le nombre de variables intensives (T , P , x) que l'on peut modifier indépendamment sans changer le nombre de phases en équilibre. Pour l'analyse des diagrammes de phase, Gibbs a établi une relation générale entre les degrés de liberté, le nombre de constituants indépendants et le nombre de phase à l'équilibre.

Chapitre I : Les équilibres des phases.

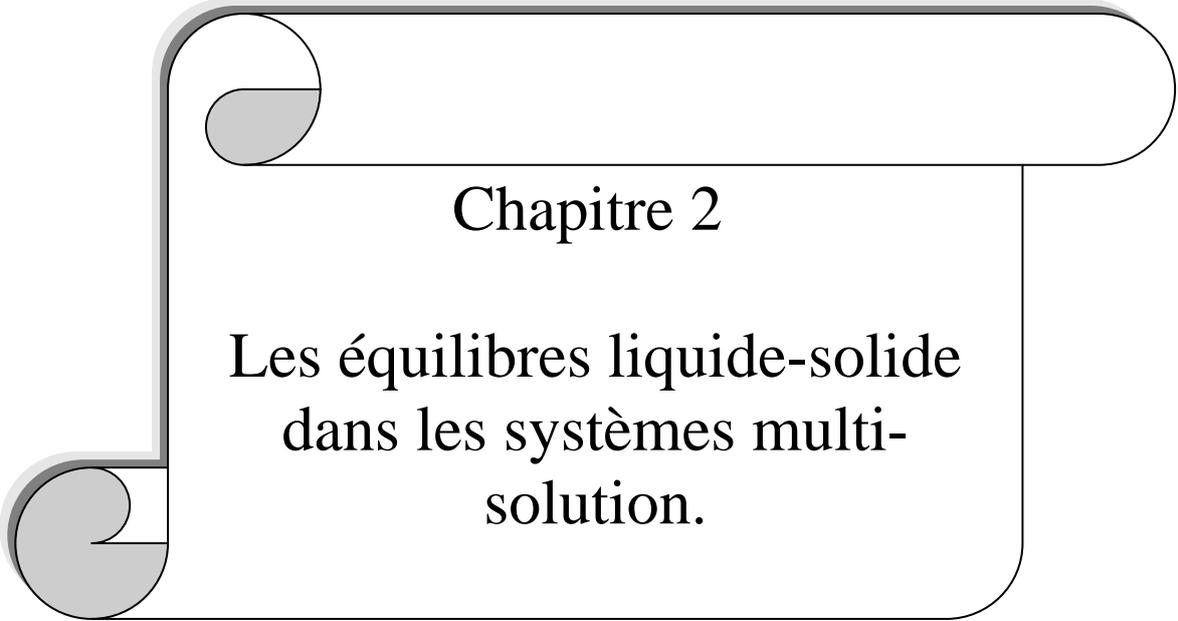
Cette relation appelée règle des phases, est applicable à tout système, quelle que soit sa composition, sans réaction chimique.

$$F = C - p + 2 \quad (I-7)$$

Le nombre de degré de liberté est également appelé la variance d'un système

I-3- Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les conditions d'équilibre et les règles générales des phases ainsi que les diagrammes de phases. On a essayé de les expliquer simplement et en peu de mots afin de les rendre compréhensibles.



Chapitre 2

Les équilibres liquide-solide
dans les systèmes multi-
solution.

CHAPITRE II

LES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE DANS LES SYSTEMES MULTI-SOLUTIONS

II-1- Introduction

Dans ce chapitre, la littérature sur les équilibres liquide-solide des systèmes multi-solutions est passée en revue. Ceci inclut le comportement général de phase et les diagrammes de phase spécifiques des systèmes multi-solutions. La littérature sur les modèles thermodynamiques applicables à l'équilibre liquide-solide dans les systèmes multi-solution est également passée en revue.

II-2- Équilibre liquide-solide dans les systèmes multi-solutions

II-2-1- Systèmes binaires

Les systèmes binaires peuvent avoir jusqu'à trois degrés de liberté selon la règle de phase de Gibbs : $F=C-P+2$ où F est le degré de liberté, C le nombre de composants, et P le nombre des phases. Par conséquent, l'état des composants binaires dans l'équilibre est défini par trois variables qui sont la température, la pression, et la concentration. Par exemple, à l'équilibre liquide-solide (SLE) dans un système binaire, la composition dans les deux phases solide et liquide change avec la température à une pression donnée.

Matsuoka (1991) a étudié les fréquences de l'occurrence des cas particuliers de diagrammes de SLE dans les mélanges organiques binaires et obtenu le diagramme présenté sur la figure-1. Il a constaté que plus que la moitié des systèmes dans la littérature montre le comportement eutectique simple (type (a)), et environ le quart des composants de la forme intermoléculaires (type (b) et (c)) où les cristaux formés sont purs ou des composés ayant une composition fixe. Le reste des systèmes étudiés expose les solutions solides (type (d), (e), et (f)).

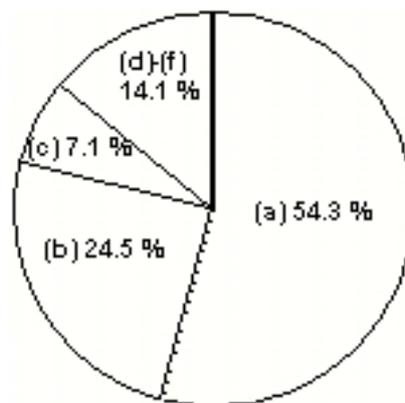
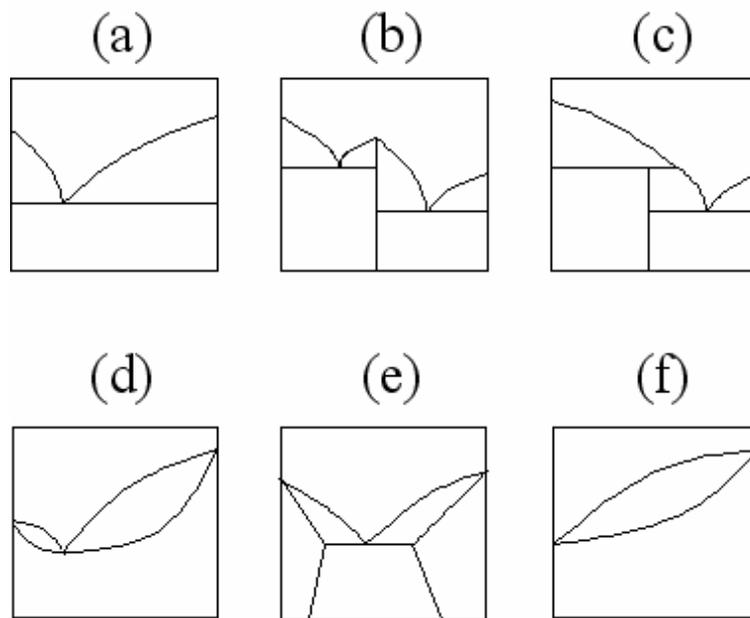


Figure 1: Types des diagrammes des équilibres liquide-solide des systèmes organiques binaires et de la probabilité de leur occurrence.

II-2-1-1- Systèmes montrant le comportement eutectique

La figure-2 montre un diagramme de phase d'un système dans lequel les phases solides se cristallisent comme cristaux purs. La courbe AEB et la ligne horizontale CED représentent les courbes de liquidus et de solidus, respectivement. La zone au-dessus AEB est la région des liquides insaturés et homogènes. La zone incluse par ACE et BED correspond aux régions du cristal pur α (S_α) + liquide et pur β (S_β) + liquide, respectivement. Au-dessous du CED la courbe de solidus, un mélange de S_α et S_β existe. Par exemple, si une solution avec une composition M_{T1} à la température T1 est refroidie à la température T2, correspondant à M_{T2} , le système est séparé en une phase liquide F et solide S_β . La quantité de chaque phase peut être déterminée en traçant une ligne horizontale FG et en employant la règle des moments chimiques (ou des leviers). Si la solution est refroidie davantage, le changement de la composition de la phase liquide se fait tout au long de la courbe de liquide lorsque la composition de la phase solide est maintenue au β pur. Quand la température atteint T3, S_α apparaît.

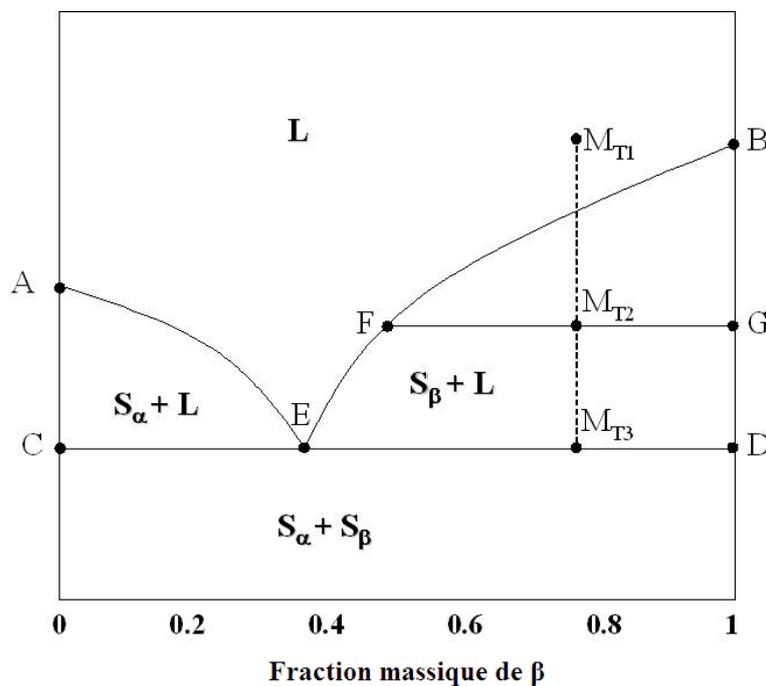


Figure 2: Diagramme de phase Température-composition du Système qui montre le comportement eutectique.

Chapitre II : Les équilibres liquide-solide dans les systèmes multi-solution.

La relation thermodynamique à l'équilibre entre une solution binaire liquide et solide pur est donnée par relation suivante:

$$f_i^{\circ S} = \gamma_i^L x_i f_i^{\circ L} \quad (i=\alpha, \beta) \quad (\text{II-1})$$

$f_i^{\circ S}$ et $f_i^{\circ L}$ sont respectivement les fugacités du solide pure et du liquide du constituant i , x_i et γ_i^L sont la composition et le coefficient d'activité dans la phase liquide du composant i , respectivement.

Le rapport des fugacités du solide pure et de liquide pur à la température et à la pression du système, $f_i^{\circ S} / f_i^{\circ L}$, peut être obtenu en utilisant la relation thermodynamique décrite par Prausnitz et al (1986) :

$$\ln \left(\frac{f_i^{\circ S}}{f_i^{\circ L}} \right) = \frac{\Delta h_i^{fus}}{RT} \left(1 - \frac{T_{ti}}{T} \right) + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left(1 - \frac{T_{ti}}{T} \right) - \frac{\Delta C_{pi}}{R} \ln \left(\frac{T_{ti}}{T} \right) \quad (\text{II-2})$$

Le Δh_i^{fus} est l'enthalpie de fusion du composant i à sa température T_{ti} de point triple, et le ΔC_{pi} est la différence entre les capacités calorifiques du composant i dans phase liquide et la phase solide. Les limites de ΔC_{pi} sont souvent omises puisque leur contribution est petite comparée à la limite de Δh_i^{fus} (Prausnitz et al, 1999).

Ainsi l'équation simplifiée à :

$$\ln \left(\frac{f_i^{\circ S}}{f_i^{\circ L}} \right) = \frac{\Delta h_i^{fus}}{RT_{ti}} \left(1 - \frac{T_{ti}}{T} \right) \quad (\text{II -3})$$

Si les propriétés du composant pur (Δh_i^{fus} , ΔC_{pi} et T_{ti}) sont disponibles, seulement γ_i^L le coefficient d'activité est requise pour obtenir le diagramme de phase.

Si la solution est toujours très diluée, le coefficient d'activité dans la phase liquide peut être remplacé par sa valeur à la dilution infinie γ_i^∞ . En outre, une équation simple peut être utilisée pour représenter le coefficient d'activité dans la dilution infini dépendant à la température comme suit :

$$\ln \gamma_i^\infty = a_i' + \frac{b_i'}{T} \quad (\text{II -4})$$

Si la phase liquide n'est pas diluée, les modèles thermodynamiques tels que UNIFAC (Fredenslund et autres, 1977) peuvent être employé pour estimer les valeurs de coefficient d'activité de la phase liquide. (Modèle présenté en chapitre-III)

II-2-1-2- Les systèmes formant les solutions solides

La figure-3 montre le comportement de phase d'un système qui forme les solutions solides. Une solution solide peut être considérée comme un solide dans lequel les atomes ou les molécules d'une des espèces occupant des emplacements dans le réseau cristallin des autres espèces sans modifier sa structure cristalline. Sachant qu'un système est également appelé isomorphe parce que ses composants sont complètement miscibles dans les deux phases liquide et solide. Dans le diagramme, la courbe ACB et la ADB sont respectivement les courbes de liquidus et de solidus. La zone au-dessus d'ACB représente la région des solutions liquides insaturées et homogènes. La zone incluse par ACBD correspond à la région du liquides+ la solution solide. Par exemple, une solution M_{T1} est refroidie à la température $T2$, le système M_{T2} devient un mélange du liquide C et la solution solide D. Selon que le refroidissement s'accroît, la composition de la phase solide change continuellement de D à G tout au long de la courbe de solidus, de même que fait la composition liquide de C à F tout au long la courbe de liquidus.

La relation thermodynamique à l'équilibre entre une solution solide binaire et une solution liquide binaire est décrite par l'équation suivante :

$$\gamma_i^S z_i f_i^{\circ S} = \gamma_i^L x_i f_i^{\circ L} \quad (\text{II -5})$$

Ou γ_i^S et z_i sont le coefficient d'activité et la composition de i dans la solution solide, respectivement.

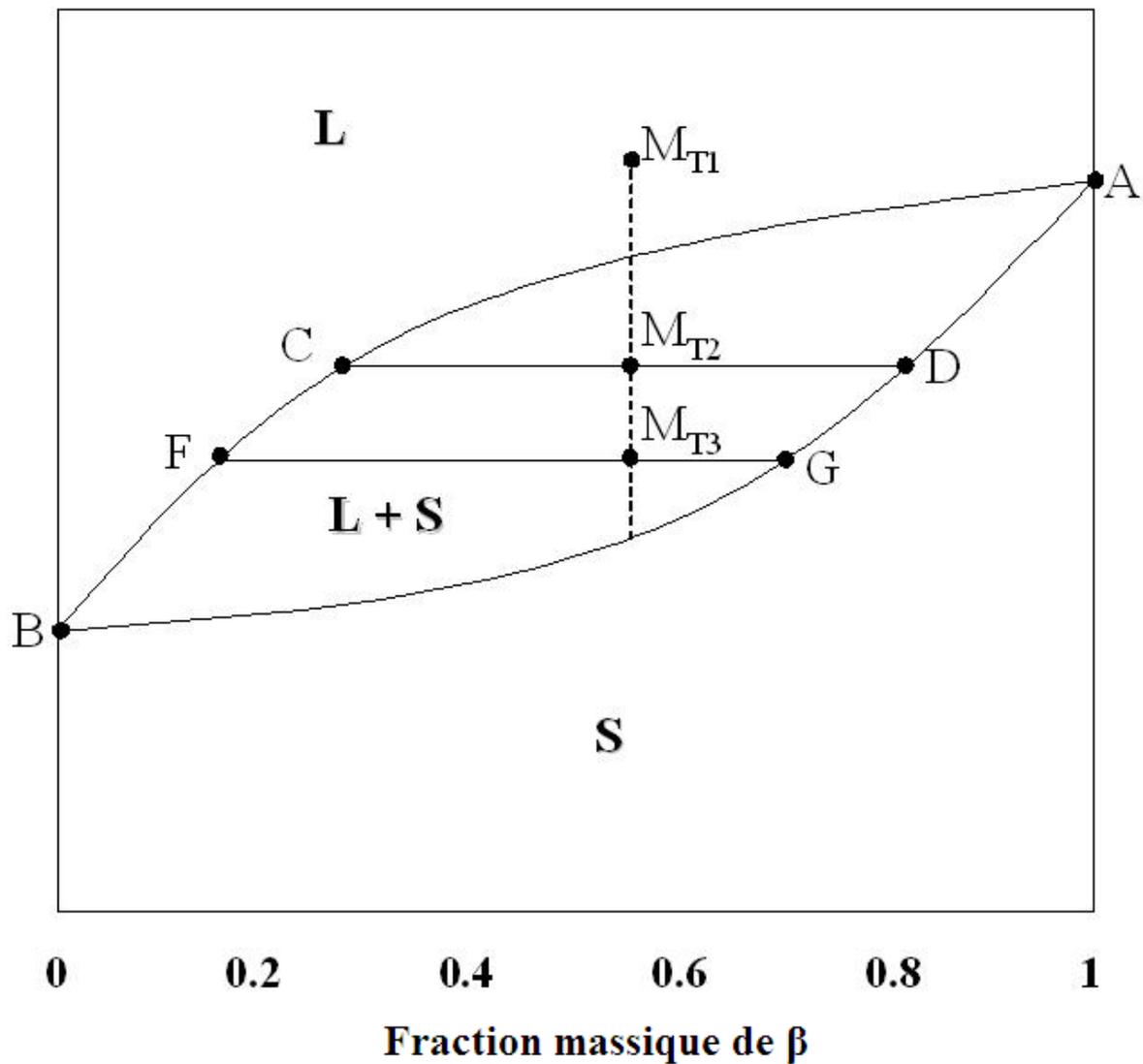


Figure 3: Diagramme de phase température-composition d'un système formant les solutions solides.

II-2-2- Systèmes ternaires

Les systèmes ternaires comme ceux contenant deux corps dissous dans un solvant montrent des différents types d'un comportement de phase selon l'état des solides à une température et une pression fixes comme le montre la figure-4 (a) et (b). Dans les figures □□ le point S_α (ou S_β) représente la solubilité de α pur (ou β) dans le solvant S, et les courbes $S_\alpha S_\beta$ correspond aux compositions liquides à l'équilibre isothermes.

Sur la figure-4 (a), le point E désigné généralement sous le nom d'un point eutectique où la solution est saturée avec les cristaux purs mélangés du α et β . Dans la région $S_\alpha E_\alpha$ (ou $S_\beta E_\beta$), la ligne de cravate passe toujours par la composition de pur solide et la composition globale du système, par conséquent, une composition liquide à l'équilibre, F, peut être calculée à partir de la composition globale, A, si la courbe de liquidus à la température est connue. Dans la région $E\alpha\beta$, une ligne de cravate passe toujours par le point E et la composition globale du système puisque la composition liquide est toujours fixe à une température et une pression fixes.

Sur la figure-4 (b), le secteur $S_\alpha S_\beta \beta \alpha$ représente la région du liquide + les solutions solides. Dans ce type de système, la composition dans les deux phases liquide et solide varie simultanément. Par conséquent, un ensemble de lignes de cravate (FF', GG', et HH') est nécessaire afin de déterminer la composition dans les deux phases à partir de la composition globale.

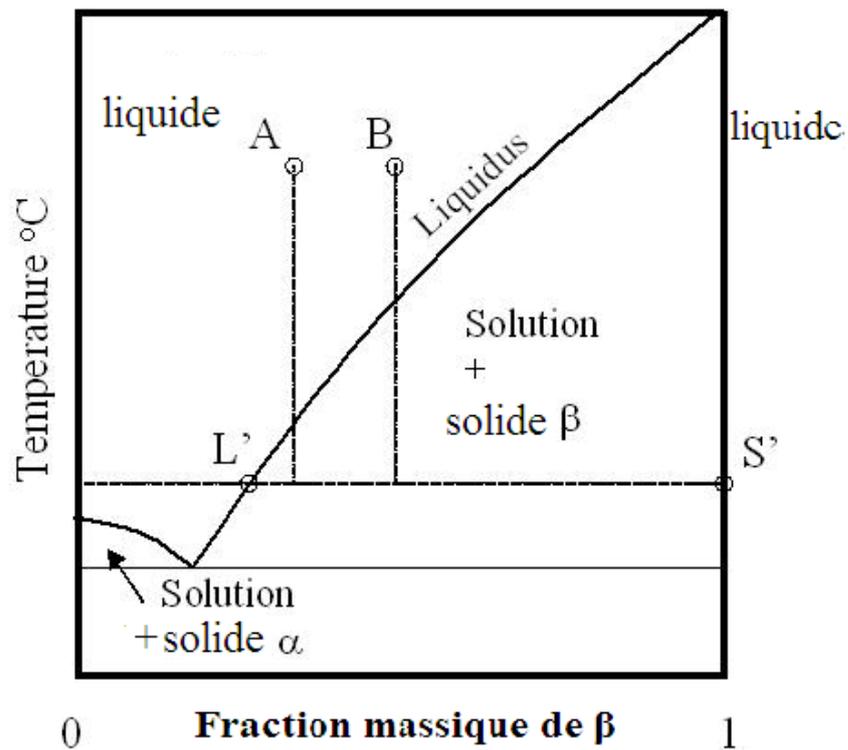
II-3- Techniques expérimentales pour observer l'équilibre liquide-solide

Afin de concevoir des procédures expérimentales, on devrait tenir compte des caractéristiques du comportement de la phase. À mesure que le nombre de composants augmente, le nombre de variables exigées pour représenter le comportement de phase augmente également selon la règle de phase de Gibbs. La figure-5 est un exemple prévu pour mettre en relief les différences entre les systèmes binaires et ternaires qui montrent le comportement eutectique semblable.

Dans un système binaire, la température de système est une variable typique dans le diagramme de phase isobare. Par exemple, les différentes concentrations de A et de B finissent vers le haut dans le même mélange de S' et L' dans une température et à une pression fixes. Par conséquent, le diagramme de phase dans les systèmes binaires, la température est réellement dépendante de la composition dans les deux phases solide et liquide.

D'autre part, dans un système ternaire, la concentration résulte de A et de B dans différents mélanges du $L_{A+\alpha}$ et $L_{B+\alpha}$ à une température et à une pression fixes. Par conséquent, un diagramme de phase dans les systèmes ternaires se compose souvent d'un ensemble de courbes liquidus isotherme et isobare (et de solidus) aux différentes températures. Des diagrammes de phase isothermes pour les systèmes multi-composants sont souvent obtenus en utilisant des techniques analytiques ou synthétiques (Nyvlt, 1977). Il devrait être noté que ni l'une ni l'autre technique n'implique généralement une analyse de la phase solide.

(a)



(b)

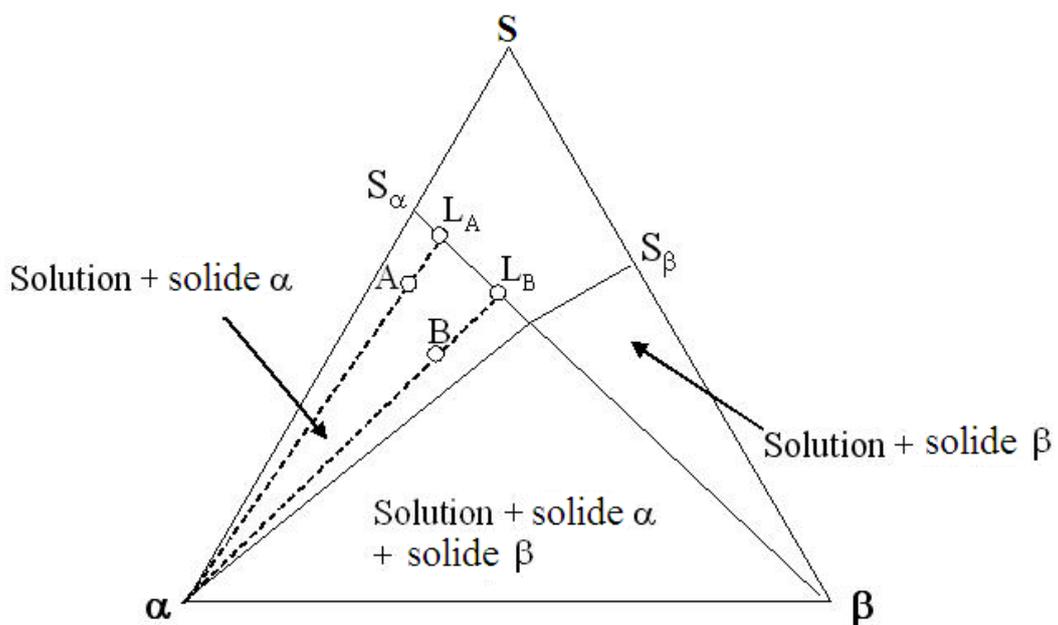


Figure 5 : diagramme de phase SLE du système eutectique : (a) binaire et (b) ternaire.

II-3-1- Méthode analytique

La figure-6 montre un schéma de principe de la méthode analytique pour un système ternaire de α et β de corps dissous dans un solvant. Dans cette méthode, une quantité de α est ajoutée à une solution insaturée de β ainsi qu'une partie du α solide reste non dissoute dans la phase solide dans toute l'expérience pour assurer la saturation de α . Après l'addition de α , le système est maintenu à une température constante pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre apparent. L'analyse de composition dans cette méthode est fondée sur une hypothèse selon laquelle les cristaux solides sont exclusivement de composant α .

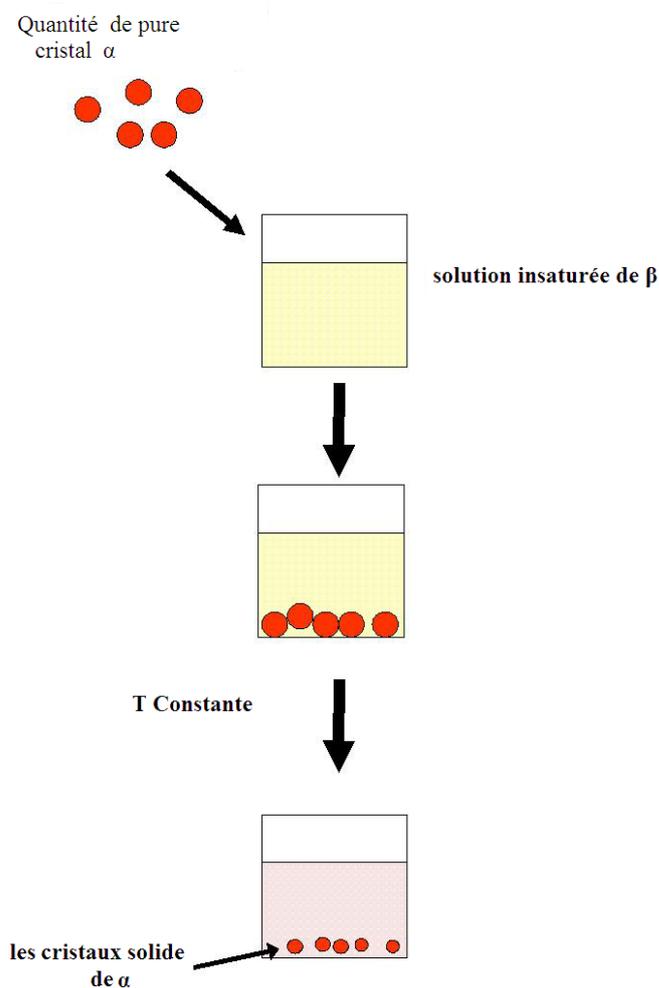


Figure 6 : Schématique diagramme de la méthode analytique.

La figure-7 montre le changement de la composition liquide le long de la courbe isotherme de solubilité $S_\alpha S_\beta$. Au début, la composition liquide est au S_i quand la solution contient seulement le composant β et le solvant. Puis, l'addition du α permet à la composition liquide de se déplacer suivant une ligne $S_i \alpha$, et de s'arrêter chez S_f où la phase liquide est saturée de α .

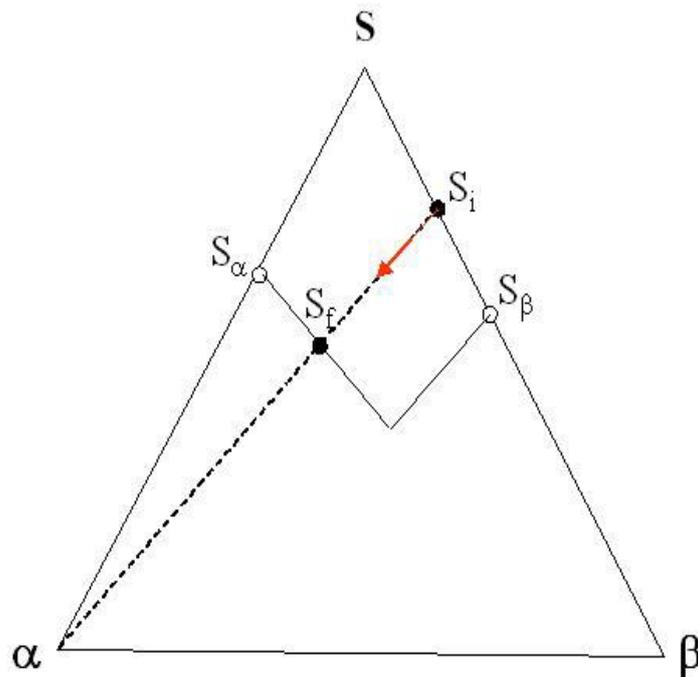


Figure 7 : Diagramme de phase montre le changement de la composition dans la méthode analytique.

La méthode analytique a été employée pour beaucoup des systèmes multi-composants due à sa simplicité. Cependant, cette méthode ne devrait pas être employée pour les systèmes qui forment les solutions solides parce que l'équilibre ne peut pas être atteint dans une période réaliste de temps due à la basse diffusivité dans la phase solide. En outre, même si le pseudo équilibre liquide-solide est établi entre la surface contaminée d'un cristal pur et la solution liquide correspondante, l'analyse de la composition solide sera encore exigée. Il y a seulement peu d'études qui ont explicitement mentionné la pureté des cristaux (Matsuoka, 1991 ; He et al, 2003).

II-3-2- Méthode synthétique

La méthode synthétique détermine la solubilité en mesurant la température à laquelle les cristaux solide se dissolvent complètement. L'avantage de la méthode est la facilité du prélèvement. L'inconvénient est que seulement les compositions de la phase liquide peuvent être obtenues.

La figure-8 montre un organigramme des changements de la composition qui se produisent dans la méthode synthétique. Des corps dissous sont d'abord ajoutés à un solvant dans un certain rapport C jusqu'à ce qu'une quantité de solide soit présent. La disparition des cristaux solides est détectée par un changement des propriétés chimiques et physiques telles que la conductivité, l'indice de réfraction, la densité et la pression de vapeur. La composition liquide à l'équilibre avec le dernier cristal à une température particulière est considérée à être la composition de l'alimentation.

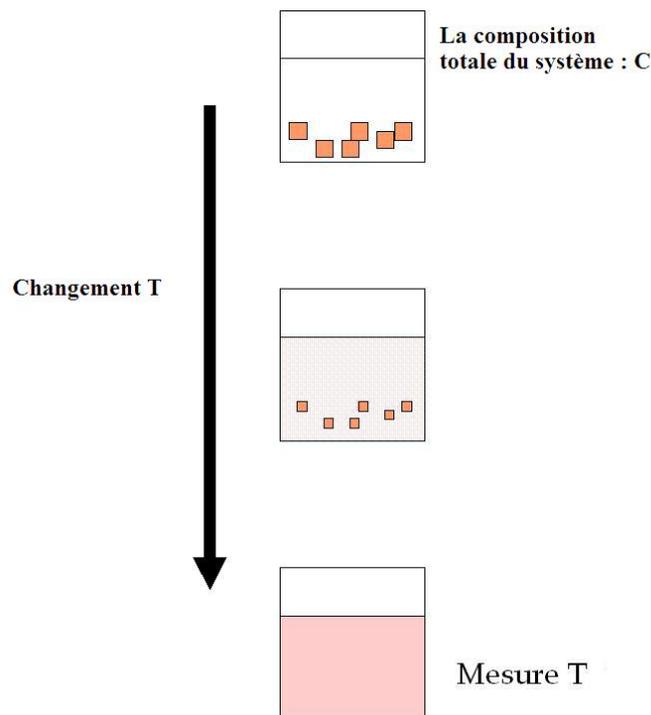


Figure 8 : Schématis diagramme de la méthode synthétique.

La figure-9 montre les courbes isotherme de solubilité, $S_{\alpha T_i} S_{\beta T_i}$ et $S_{\alpha T_f} S_{\beta T_f}$ au T_i et T_f , respectivement. Au début, la composition de l'alimentation C est dans la région de saturation à T_i . La température de système est changée jusqu'à ce que tous les solides soient dissous. (C est sur la courbe de solubilité). On suppose que la composition solide soit identique que la composition de l'alimentation. Cette prétention, cependant, peut ne pas être appropriée pour des systèmes où les solutions solides dans lesquelles la composition solide change avec la composition liquide.

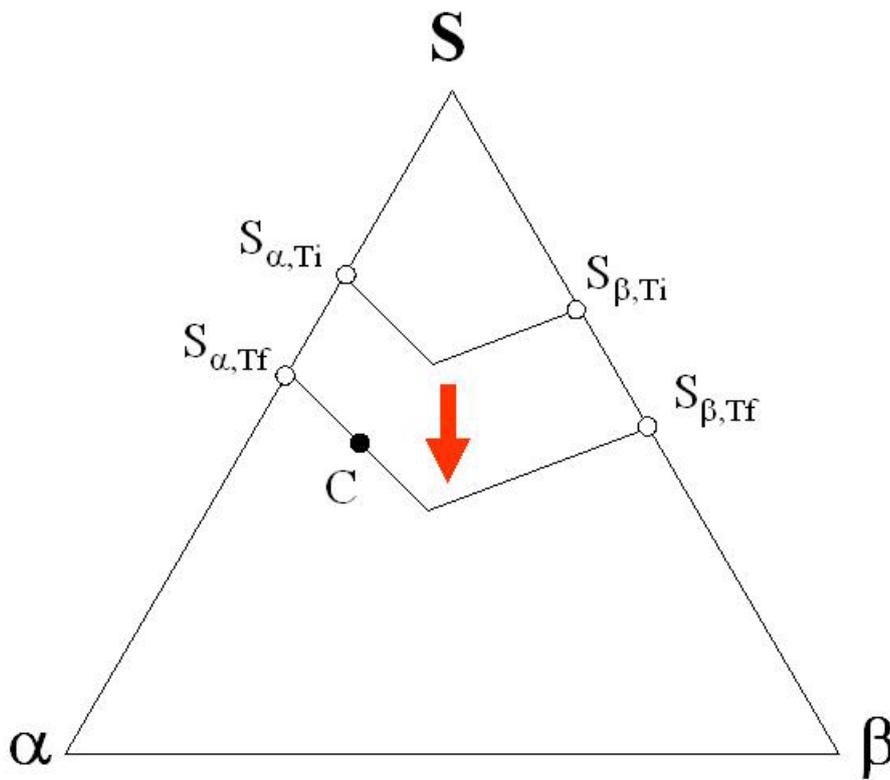


Figure 9 : Diagramme de phase montre la courbe isotherme de solubilité à différent température T_i et T_f .

II-4- Non-idéalités dans l'équilibre liquide-solide

Des diagrammes de phase liquide et solide peuvent être interprétés en termes de non-idéalités. Ces non-idéalités devraient également tenir compte du fait que la morphologie en cristal peut affecter le diagramme de phase comme dans le cas des polymorphes, des racemates, et des isomères structuraux.

II-4-1- Non-idéalité dans la Phase Liquide

Pradhan et Vera (2000) ont mesuré la solubilité des acides aminés (glycine, DL-alanine, DL-valine, et DL-sérine) dans les solutions aqueuses d'électrolyte (NaNO_3 , KNO_3 , NaCl , et KCl) à 298.2 K. Ils ont constaté que la solubilité des acides aminés dans les solutions contenant l'anion de nitrate est toujours plus haute que celui des solutions contenant l'anion chlorure. En termes de cations, la solubilité dans la solution en présence du potassium était toujours plus haute que celle avec du sodium à la même concentration, excepté dans le cas de la DL-alanine. La solubilité de la DL-alanine en solution avec du sodium est plus grande qu'avec du potassium en présence de l'anion de nitrate.

II-4-2- Non-idéalité dans la phase solide

II-4-2-1- Polymorphisme

Des matériaux qui exposent plus de deux structures cristallines s'appellent les polymorphes. Les polymorphes ont souvent différentes propriétés physiques telles que les températures de fusion et de sublimation, le taux de dissolution, la solubilité, l'hygroscopicité, et la réactivité à semi-conducteur (Beckmann, 2000 ; Wang et al, 2000, Giron, 1995 ; Lafferrere et al, 2003).

Il y a deux types de polymorphes : monotropique et enantiotropique. Les polymorphes monotropique ne sont pas interchangeables, ainsi il signifie que les structures cristallines ne changent rarement en d'autre par le chauffage ou la dissolution. Le graphite et le diamant sont des exemples des polymorphes monotropiques. Les polymorphes d'enantiotropique ont des structures cristallines interchangeable induites par la fusion ou la

dissolution. Par exemple, 5-méthyl-2-[(4-méthyl-2-nitrophényliques)aminé]-3-thiophenecarbonitrile se cristallise dans quatre modifications. Ces polymorphes ont différentes solubilités dans l'éthanol et différentes formes en cristal à la température ambiante. Cependant, trois d'entre eux se transforment à une forme stable vers 373 K ~ 388 K (He et al, 2001).

La présence de polymorphisme n'est pas toujours salutaire particulièrement dans l'industrie pharmaceutique. Par exemple, la production du ritonavir (Norvir) - un inhibiteur de protéase d'HIV a été arrêté en 1998 parce qu'on a observé un polymorphe inattendu. Ce nouveau polymorphe a eu un taux différent de dissolution dans l'eau (Rowe, 2001). Un autre exemple implique Glaxo Wellcome, qui a poursuivi Novopharm en 1997 pour la contrefaçon alléguée, maintenant que Novopharm a breveté une forme polymorphe différente du médicament de Glaxo, Zantac. Glaxo a perdu sa caisse et maintenant Novopharm et d'autres compagnies vendent les médicaments génériques de Zantac avec le nouveau polymorphe.

II-4-2-2- Racemate

Un « racemate » est un mélange des quantités égales d'énantiomères. Dans l'état gazeux ou liquide, un racemate se comporte comme mélange idéal, et ses propriétés physiques et chimiques sont indistinguables de ceux de différents énantiomères (Mitchell, 1998). À l'état solide, cependant, les propriétés dépendent si le racemate est un mélange racémique ou un composé racémique. Dans un mélange racémique, chaque énantiomère existe dans la phase solide comme un composé pur. Par conséquent, les propriétés de l'état solide telles que la densité ou la structure sont identiques à ceux des énantiomères purs. Par exemple, un mélange racémique a toujours la solubilité plus grande que celle des énantiomères purs, et la solubilité peut être deux fois par rapport à un énantiomère pur si les deux phases sont idéales (Lorenz et al, 2002). Un composé racémique, d'une part, est un mélange homogène des énantiomères, et ses propriétés à l'état solide sont différentes de ceux des énantiomères purs. Par conséquent, la solubilité d'un composé racémique n'est pas toujours plus grande que celle des énantiomères purs. Par exemple, la solubilité du composé racémique du chlorhydrate de dexclamol dans l'eau est environ cinq fois moins que celle des énantiomères purs (Liu et Hurwitz, 1978).

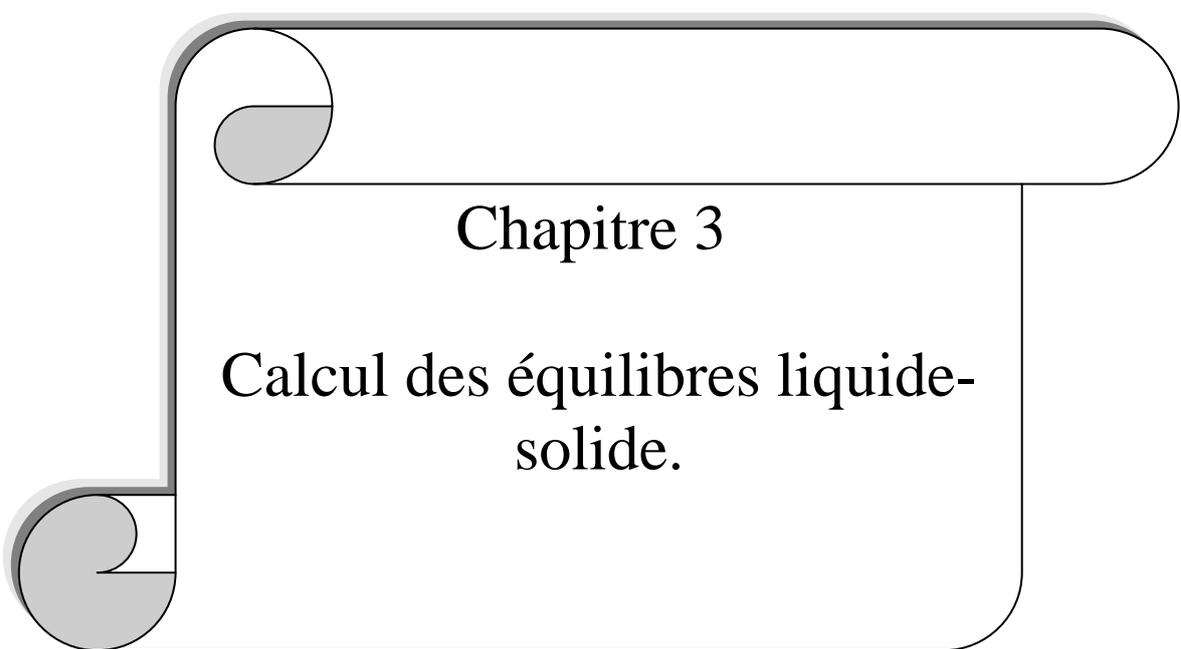
II-5- Multi-acides aminés dans l'eau

La méthode synthétique a été employée pour obtenir la solubilité des paires d'acides aminés dans l'eau en fonction de la température entre 20 °C et 140°C (Messer et al, 1981). Les paires d'acide aminé étudiées incluent la phénylalanine-leucine, la méthionine-leucine, la méthionine-norleucine, la méthionine-isoleucine, la leucine-isoleucine. Toute la concentration molal des acides aminés était constante dans les expériences de sorte qu'on ait pu supposer que le système soit un mélange pseudo-binaire. Les auteurs ont également précisé que des solutions solides ont été formées dans le système de L-isoleucine-L-leucine. Cependant, ils n'ont pas fait analyser la phase solide.

La méthode analytique a été employée pour obtenir la solubilité des paires d'acide aminé dans l'eau par Jin et Chao (1992). Ils ont examiné l'effet d'un acide aminé A sur la solubilité d'un autre acide aminé B pour quatre paires : L-glutamique (L-Glu) + glycine, L-Glu + L-aspartique, L-Glu + L-sérine, et L-sérine+ L-aspartiques. Pour toutes les paires, la solubilité d'un acide aminé a été toujours augmentée par la présence de l'autre. Cependant, Jin et Chao ont basé leur analyse de la composition liquide sur la prétention que les cristaux étaient purs. Cette prétention ne peut être appliquée aux systèmes où le solide inclut les deux acides aminés. En outre, l'effet du pH dans les solutions par l'addition de l'acide n'a pas été étudié. Kuramochi et al (1996) ont mesuré la solubilité de deux acides aminés dans l'eau à 298 K comprenant DL-alanine/DL-serine et DL-alanine/DL-valine dans le but de comprendre l'effet d'une molécule hydrophobe (DL-valine avec une chaîne latérale hydrophobe) ou de la molécule hydrophile d'acide aminé (DL-sérine avec une chaîne latérale hydrophile) sur la solubilité d'un autre acide aminé dans l'eau. La solubilité de la DL-alanine a diminué proportionnellement avec la molalité de la DL-valine. La solubilité de la DL-alanine, d'autre part, a augmenté avec la molalité de DL-sérine. Ils ont également supposé que le cristal était pur sans analyse approfondie de la phase solide.

II-6- Conclusion

Dans ce chapitre, on a essayé de présenter l'équilibre liquide solide dans les systèmes multi-solution. D'abord, on a parlé des types de ces systèmes (système binaire, système montrant le comportement eutectique, les systèmes formant les solutions solides et enfin les systèmes ternaires). Puis, on s'est intéressé aux techniques expérimentales pour observer SLE dont on a expliqué deux techniques qui sont la méthode analytique et la méthode synthétique. Et enfin, on a abordé la non idéalité dans l'équilibre liquide-solide en passant en revue les travaux antérieurs sur ce sujet.



Chapitre 3

Calcul des équilibres liquide-
solide.

CHAPITRE III

CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE.

III-1- Introduction

La connaissance des caractéristiques physiques et thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges repose essentiellement sur l'expérience. Or, dans la plupart des cas, le côté expérimental présente un certain nombre de limitations du point de vue de la complexité, du coût élevé et de la perte importante de temps.

Cette connaissance découle également des méthodes de calcul qui ont été développées. Celles-ci doivent leur valeur aux principes de la thermodynamique qui leur assurent un large champ d'application.

Les non idéalités dans la phase liquide sont généralement décrits en juste proportion par des expressions de coefficient d'activité telles que l'équation de Wilson (Coutinho et al, 1996), ou l'équation de NRTL (Chen et Zhu, 1989). Cependant, les données d'équilibre expérimentales sont requises pour obtenir les paramètres de ces modèles. Des données d'équilibre liquide-solide pour les solutions d'acide aminé ne sont pas communes, il est nécessaire d'employer les modèles prédictifs tels que le Modèle de contribution de groupe UNIFAC modifié de Kuramochi et al (1996) pour décrire les non idéalités dans la phase liquide dans de tels systèmes.

III-2- Méthodes de contribution de groupes

Ces modèles permettent de suppléer à l'indisponibilité de données expérimentales des équilibres de phases, ils sont couramment appliqués à la prédiction des grandeurs d'excès, avec raison, dans la mesure où l'on n'en attend pas une précision aussi grande que celle atteinte par les modèles qui s'appuient directement sur la corrélation de données expérimentales.

Chapitre III : Calcul des équilibres liquide-solide.

Dans les méthodes de contribution de groupes, le mélange n'est pas considéré comme un ensemble de molécules mais comme un ensemble de groupements fonctionnels, comme montré dans la figure-10 pour le système n-propanol+n-hexane.

L'avantage de cette conception de solution de groupes est que le nombre des groupes fonctionnels est assez inférieur que le nombre des constituants, cela veut dire qu'avec un nombre limité des paramètres d'interaction de groupes il sera possible de prédire les propriétés d'autres systèmes. Par exemple les paramètres d'interaction de groupes entre l'alcool et l'alcane dérivés à partir des données de plusieurs systèmes alcool - alcane peuvent être utilisés pour la prédiction des propriétés d'autres systèmes alcool- alcane et des systèmes alcool - alcool.

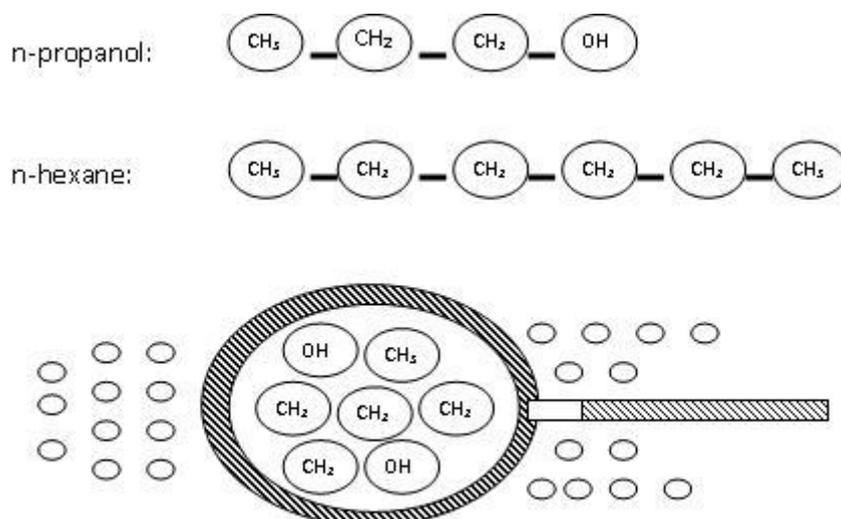


Figure 10 : Approche de contribution de groupes.

Différentes méthodes de contributions de groupes ont été proposées citons : ASOG et UNIFAC, proposées dans un but plus appliqué, les méthodes ASOG et UNIFAC suivent toutes deux la première et la troisième des propositions énoncées par G.M Wilson (1962).

❖ L'enthalpie libre d'excès molaire partielle :

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left(\frac{dG^E}{dN_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (\text{III-1})$$

Chapitre III : Calcul des équilibres liquide-solide.

- ✓ est la somme de deux contributions, la première, dite combinatoire, correspond aux différences de taille et de forme des constituants du mélange, la seconde, dite résiduelle, aux interactions entre groupes ;

Et le coefficient d'activité est :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduel}} \quad (\text{III-2})$$

Le terme résiduel est estimé en substituant à la notion de mélange de composés chimiques la notion de "solution de groupes". Ainsi dans un mélange contenant une mole d'hexane et une mole d'acétone, l'hexane apporte 2 moles de groupes CH₃, 4 moles de groupes CH₂, et l'acétone 2 moles de groupes CH₃ et une mole de groupe C=O; la composition molaire de la "solution de groupe" est donc de 4/9 pour les groupes CH₃, 4/9 pour les groupes CH₂ et 1/9 pour le groupe C=O. de même, les constituants seront considérés comme des "solutions de groupes particulières", la composition de l'hexane étant de 2/6 pour les groupes CH₃, 4/6 pour les groupes CH₂ et celle de l'acétone de 2/3 pour les groupes CH₃.

Les solutions de groupes ne sont pas idéales et chaque groupe k est caractérisé par sa fraction molaire x_k et son coefficient d'activité Γ_k . les coefficients d'activité résiduels des constituants eux mêmes, $\gamma_i^{\text{résiduel}}$ leur sont liés par l'expression :

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{ki}) \quad (\text{III-3})$$

v_{ki} : nombre de groupes k dans le constituant i.

Γ_{ki} : coefficient d'activité du groupe k dans le mélange de groupes que constitue le composé i pur.

Γ_k : coefficient d'activité de ce même groupe dans le mélange proprement dit.

Les deux modèles ASOG et UNIFAC sont similaires dans le principe différent dans les détails.

Chapitre III : Calcul des équilibres liquide-solide.

III-2-1- La méthode ASOG (Analytical solution of groups)

Introduite par Wilson (1962) et par Derr et Deal (1969), cette méthode a été développée par Kojima et Tochigi (1979), puis par Tochigi et al (1981).

Le terme combinatoire s'exprime en s'inspirant de la théorie de Flory, désignant par v_i le nombre d'atomes contenus dans le constituant i , à l'exception des atomes d'hydrogène, on écrit :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln \frac{v_i}{\sum_j v_j \cdot x_j} + 1 - \frac{v_i}{\sum_j v_j \cdot x_j} \quad (\text{III-4})$$

Dans le terme résiduel, les coefficients d'activité des groupes, Γ_k , sont calculés à l'aide de l'équation Wilson :

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_{l=1}^{ng} a_{kl} \cdot x_l \right) - \sum_{l=1}^{ng} \frac{x_l \cdot a_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} a_{lm} \cdot x_m} \quad (\text{III-5})$$

x_l : la fraction de groupe l dans le mélange :

$$x_l = \frac{\sum_j x_j \cdot v_{l,j}}{\sum_j x_j \cdot \sum_k v_{k,j}} \quad (\text{III-6})$$

$v_{l,j}$: le nombre de groupes l dans le constituant i .

Les paramètres d'interaction entre groupes $a_{k,l}$ dépendent de la température et de la nature du groupement fonctionnel selon la relation :

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (\text{III-7})$$

m_{kl} et n_{kl} ont été obtenus par régression de données d'équilibre liquide - vapeur.

III-2-2- Modèle UNIFAC (Universal Functional Group Activity Coefficients model)

Le modèle de contribution de groupe UNIFAC développé par Fredenslund et al (1975) est fréquemment utilisé dans l'industrie chimique pour la détermination des coefficients d'activités de la phase liquide des systèmes multi composants.

Chapitre III : Calcul des équilibres liquide-solide.

Cette méthode découle directement du formalisme défini par Wilson et de la méthode UNIQUAC.

Plusieurs versions, selon les expressions de $\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}}$ et de $\ln \Gamma_k$, ont été énoncées :

- La version originale.
- La version modifiée (Lyngby).
- La version modifiée.

III-2-2-1- La version originale (Vidal.J, 1996. J.David Raal and A.L. Mühlbaner, 1998.)

Dans cette version, le terme combinatoire $\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}}$ est donné par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j \cdot l_j \quad (\text{III-8})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

z : nombre de coordination est pris égal à 10.

Où ϕ_i , θ_i , x_i , r_i , q_i sont respectivement: la fraction volumique, la fraction de surface, la fraction molaire, le volume relatif et la surface relative du constituant i, ils sont définis par :

$$\phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad (\text{III-9})$$

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad (\text{III-10})$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (\text{III-11})$$

(n_i : nombre de moles du constituant i)

$$r_i = \sum_k v_{k,l} \cdot R_k \quad (\text{III-12})$$

$$q_i = \sum_k v_{k,l} \cdot Q_k \quad (\text{III-13})$$

R_k , Q_k : représentent les paramètres (de volume et de surface) du groupe k, qui sont obtenus à partir du volume V_{wk} et de la surface A_{wk} donnés par BONDI.

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (\text{III-14})$$

Chapitre III : Calcul des équilibres liquide-solide.

$$Q_k \frac{A_{wk}}{2.5 \cdot 10^9} \quad (\text{III-15})$$

Les facteurs de normalisations « 15.17 » et « 2.5×10^9 » représentent le volume et l'aire de la surface externe de l'unité CH_2 dans le polyéthylène.

Les coefficients d'activité des groupes Γ_k sont donnés par l'expression :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{ng} \theta_j \cdot \tau_{j,k} \right) - \frac{\sum_{j=1}^{ng} \theta_j \cdot \tau_{k,j}}{\sum_{m=1}^{ng} \theta_m \cdot \tau_{m,j}} \right] \quad (\text{III-16})$$

Où figurent les fractions de surface des groupes θ_k , déduites de leur fraction molaire x_k par les expressions :

$$\theta_k = \frac{x_k \cdot Q_k}{\sum_{m=1}^{ng} x_m \cdot Q_m} \quad (\text{III-17})$$

$$X_i = \frac{\sum_j x_j \cdot v_{i,j}}{\sum_j x_j \sum_k v_{k,i}} \quad (\text{III-18})$$

Les paramètres d'interaction entre groupes $\tau_{k,l}$ dépendent de la température selon la relation :

$$\tau_{k,l} = \exp \left(- \frac{a_{k,l}}{T} \right) \quad (\text{III-19})$$

Notons que chaque paire de groupes possède deux paramètres d'interaction a_{nm} et a_{mn} . Ces derniers sont obtenus à partir de la base de données en utilisant un large intervalle des résultats expérimentaux.

La matrice représentant ces paramètres s'est considérablement étendue, comme le montre la figure-11. On notera aussi, qu'il existe deux catégories de groupes : les groupes principaux correspondant à un type d'interaction, donc à un couple particulier des paramètres $a_{n,m}$, pour certains de ces groupes principaux, des « sous groupes » sont définis, qui diffèrent par les valeurs des paramètres de Bondi R_k et Q_k , par exemple les sous groupes CH_3 , CH_2 , CH , et C pour le groupe principal « CH_2 ».

Chapitre III : Calcul des équilibres liquide-solide.

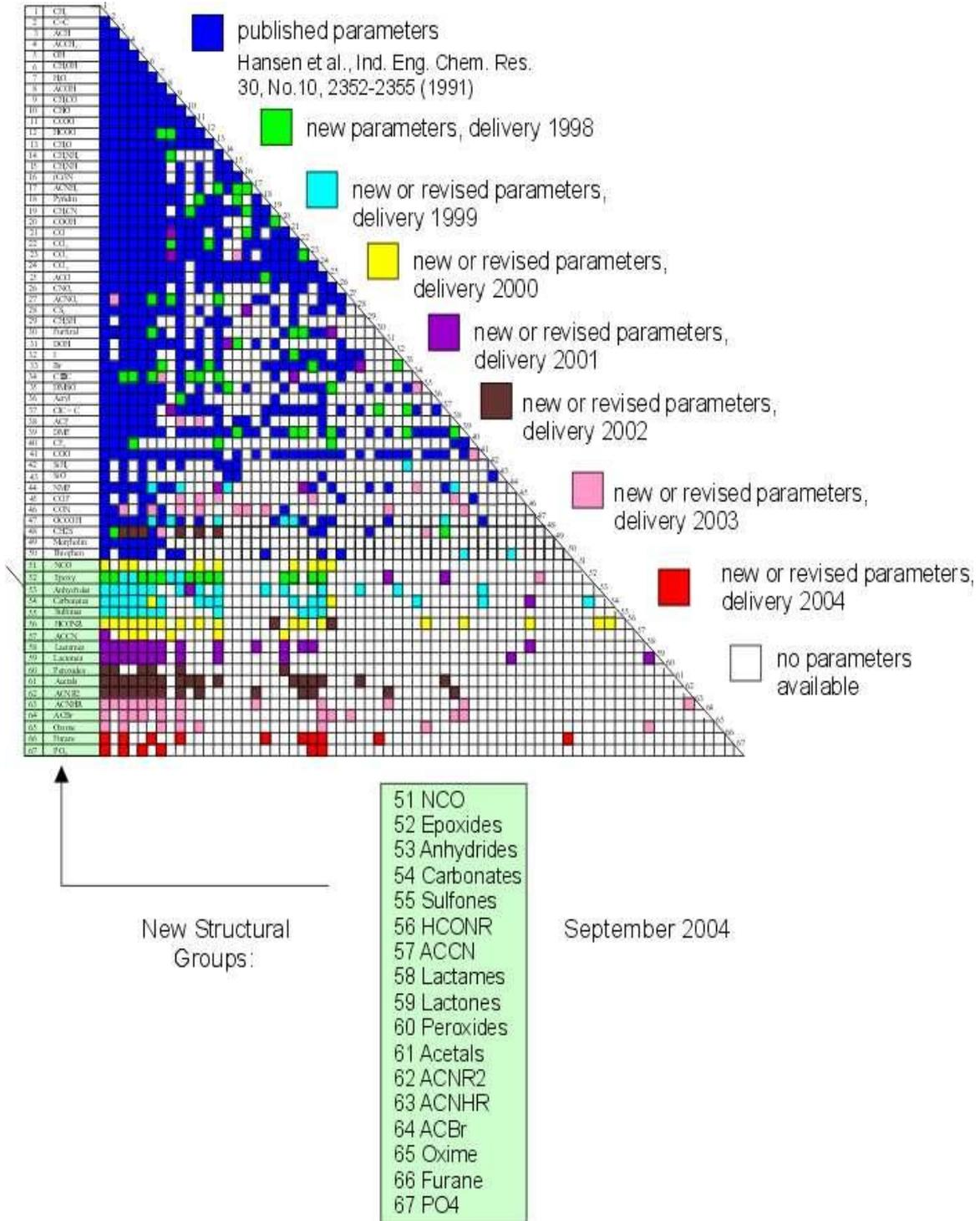


Figure 11 : Etat de la matrice des paramètres de groupe de la méthode UNIFAC original.

Chapitre III : Calcul des équilibres liquide-solide.

Depuis sa première définition, le modèle UNIFAC a été régulièrement développé. Les différentes modifications effectuées ont été motivées par des limitations inhérentes à ce modèle.

Ainsi, le modèle original ne distingue pas entre certains types d'isomères, le domaine d'application des pressions est limité à des valeurs au dessous de 10 à 15 atm, l'intervalle de température est limité à des valeurs approximatives entre 275 et 425K, les effets de proximité ne sont pas pris en compte. En plus, les gaz non condensables et les fluides supercritiques ne sont pas inclus. Le modèle original est limité également par le non similitude des paramètres des équilibres liquide - liquide avec ceux des équilibres Liquide – vapeur.

Le modèle UNIFAC a son application limitée aux systèmes dont les constituants ne présentent pas une trop grande différence des volumes molaires, malgré la prise en compte de cette différence par un terme combinatoire. Son application aux solutions de polymères a été établie mais sous faible pression et au prix de modifications importantes.

Dans sa forme originale, le modèle supporte relativement mal toutes les opérations de dérivation par rapport à la température et qui conduisent à une mauvaise précision au premier ordre, au calcul de l'enthalpie d'excès et au deuxième ordre, à la capacité calorifique d'excès.

En admettant que le paramètre a_{nm} soit indépendant de la température il est impossible de calculer correctement les enthalpies de mélange et de représenter ainsi la dépendance de la température de l'énergie de Gibbs.

Des modifications ont été apportées ainsi empiriquement par Kikic en 1980, Weidlich et Gmehling en 1987, Dang et Tassios en 1986, et d'autres afin d'améliorer ce modèle et permettre le traitement simultané des propriétés d'excès et les calculs des équilibres entre phases. Il existe différentes versions du modèle UNIFAC, elles sont similaires dans leurs principes mais différents dans les détails.

Chapitre III : Calcul des équilibres liquide-solide.

III-2-2-2- Le modèle UNIFAC-Kuramochi de coefficient d'activité de la phase liquide

Le modèle de Kuramochi et al est basé sur le modèle de Larsen et al 1987 versions du modèle d'UNIFAC et prolongent ce modèle aux acides aminés aliphatiques. Dans le modèle original d'UNIFAC (Fredenslund et al, 1977), l'énergie molaire d'excès de Gibbs est la somme de deux contributions comme suit :

$$g^E = g_c^E + g_r^E \quad (\text{III-20})$$

g_c^E et g_r^E sont les contributions combinatoires et résiduelles de l'énergie molaire d'excès de Gibbs de la solution.

La différentiation de la g^E en ce qui concerne un mole de la molécule i mène à l'expression suivante pour le coefficient d'activité :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (\text{III-21})$$

Le coefficient d'activité est la somme de deux contributions, la première, dite combinatoire, correspond aux différences de taille et de forme des constituants du mélange, la seconde, dite résiduelle, correspond aux interactions entre les groupes:

Dans cette version, le terme combinatoire $\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}}$ est donné par l'expression suivante qui est obtenue à partir de la théorie de Flory-Huggins :

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\phi_i}{X_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{X_i} - \frac{Z}{2} q_i \left(\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (\text{III-22})$$

Où ϕ_i , Z_i , θ_i sont respectivement : la fraction de volume moléculaire, nombre de coordination est pris égal à 10, et la fraction de surface du constituant i dans le mélange, La fraction de volume moléculaire et la fraction de surface sont définies comme suit :

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_i x_i r_i} \quad (\text{III-23})$$

$$\theta_i = \frac{x_i \frac{Z}{2} q_i}{\sum_i x_i \frac{Z}{2} q_i} \quad (\text{III-24})$$

Où r et $(z/2) q$ sont respectivement : le nombre de segments et le nombre de contacts. Le nombre de segments est défini comme suit :

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad (\text{III-25})$$

$$\frac{Z}{2} q_i = \sum_k v_{k,i} Q_k \quad (\text{III-26})$$

Le $v_{k,i}$ est le nombre de groupes de type k dans la molécule i

D'une part, en version de Larsen d'UNIFAC, la contribution combinatoire est obtenue comme suit :

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\omega_i}{X_i} \right) + 1 - \frac{\omega_i}{X_i} \quad (\text{III-27})$$

$$\text{Où } \omega_i = \frac{X_i r_i^{2/3}}{\sum_j X_j r_j^{2/3}} \quad (\text{III -28})$$

La combinatoire modifiée fournit une description meilleure pour VLE des mélanges d'alcane (Larsen, 1987). La contribution résiduelle est exprimée comme :

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{III -29})$$

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left[-\ln \left(\sum_m \theta_m \tau_{mk} \right) + 1 - \sum_i \frac{\theta_m \tau_{ki}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}} \right] \quad (\text{III -30})$$

Chapitre III : Calcul des équilibres liquide-solide.

Dans cette version le terme θ_k est donné par la relation suivante :

$$\theta_k = \frac{n_k \frac{z}{2} Q_k}{\sum_m n_m \frac{z}{2} Q_m} \quad (\text{III -31})$$

Kuramochi a utilisé dans l'équation (III-33) le nombre de groupes n_k au lieu d'utiliser la fraction de groupe k dans le mélange (x_k)

$$\tau_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right) \quad (\text{III -32})$$

$$\frac{z}{2} Q_k = \frac{A_w}{2.5 \times 10^9} \quad (\text{III -33})$$

n_k Représente le nombre total de groupes de type k dans le mélange, A_w est la surface de van der waals de groupe k et a_{mk} est un paramètre d'interaction entre groupes m et k .

Chapitre III : Calcul des équilibres liquide-solide.

Kuramochi et al (1996) ont présenté deux additions groupes, α -CH, et sc-CH₂ (côté chaîne-CH₂) dans le modèle de Larsen. Les paramètres d'interaction pour les nouveaux groupes étaient déterminés à partir des données de solubilité des acides tels que la glycine (Ellerton et al, 1964), DL-sérine et DL-thréonine (Smith et Smith, 1940a), DL-valine, DL-alanine, acide DL- α -aminé-n-butyrique, et DL- α -acide aminé-n-valérique (Smith and Smith, 1937), et des homopeptides tels que la glycyglycine, DL-alanyl-DL-alanine, et triglycine (Smith et Smith, 1940).

Il importe d'ajouter que le modèle de Kuramochi rapporte les coefficients d'activité qui sont symétriques en ce qui concerne l'état standard de Lewis et de Randall, tandis que des valeurs déjà publiées sont habituellement rapportées utilisant la convention asymétrique et un état standard de dilution infinie. Par conséquent, les valeurs calculées par le modèle UNIFAC- Kuramochi ont été converties en coefficients d'activité asymétriques utilisant l'expression suivante :

$$\gamma_{i,m}^* = \frac{\gamma_i(1-x_i)}{\gamma_i^{*\infty}} \quad (\text{III -34})$$

Où $\gamma_{i,m}^*$, γ_i et $\gamma_i^{*\infty}$ et sont respectivement : les coefficients d'activité asymétrique, symétrique, et le coefficient d'activité à la dilution infinie. Des coefficients d'activité à la dilution infinie ont été calculés en utilisant le modèle de Kuramochi avec $x_i = 10^{-10}$.

III-3- Modèles thermodynamiques pour l'équilibre liquide-solide

III-3-1- Modèles thermodynamiques pour les solutés non polaires

Won (1986) a développé un modèle thermodynamique pour prévoir l'équilibre vapeur-liquide-solide dans les mélanges paraffiniques d'hydrocarbure. Dans le modèle, l'équation d'état de Soave Redlich-Kwong a été employée pour l'équilibre liquide-vapeur et une théorie régulière modifiée de solution a été employée pour l'équilibre de phase liquide-solide. Dans la théorie de solution régulière modifiée, le paramètre de solubilité du solide est en fonction de la chaleur de vaporisation et de la fusion qui a été employée au lieu du paramètre conventionnel de solubilité. Pour les systèmes étudiés, le modèle de Won ne pouvait pas prévoir les données expérimentales mieux que d'un modèle alternatif supposant les cristaux purs mélangés dans la phase solide. Cependant, l'hypothèse dans le modèle alternatif n'a pas suivi la règle de phase de Gibbs.

Coutinho et al (1996), dans leurs modèle, le coefficient d'activité dans la phase liquide a été décrit comme somme de deux termes : le terme de volume libre de Flory (Coutinho et al, 1995) et le terme résiduel d'UNIFAC (Fredenslund et al, 1977 ; Hansen et al, 1991). La non-idéalité dans la phase solide a été calculée avec une version de l'équation de Wilson (Coutinho et al, 1996) où des fractions volumétriques ont été substituées avec les fractions molaires.

Khan et al (2000) ont développé un modèle thermodynamique basé sur le principe d'équilibre liquide-solide pour exprimer des isothermes d'adsorption liquides. Ils ont préparé l'adsorbant et l'adsorbé comme phase solide en équilibre avec la phase liquide. Dans le modèle, le coefficient d'activité de la phase solide était une fonction de la fraction massique de l'adsorbé dans la phase solide utilisant une équation de Redlich-Kister. On a supposé que le coefficient d'activité dans la phase liquide est constant et indépendant de la concentration des solutés. Ce modèle pouvait corrélérer des données de solubilité pour 14 systèmes différents avec une erreur moyenne environ de 6 %, mieux que d'autres méthodes disponibles telles que le modèle exponentiel, et les formes modifiées de l'isotherme de Freundlich.

Chapitre III : Calcul des équilibres liquide-solide.

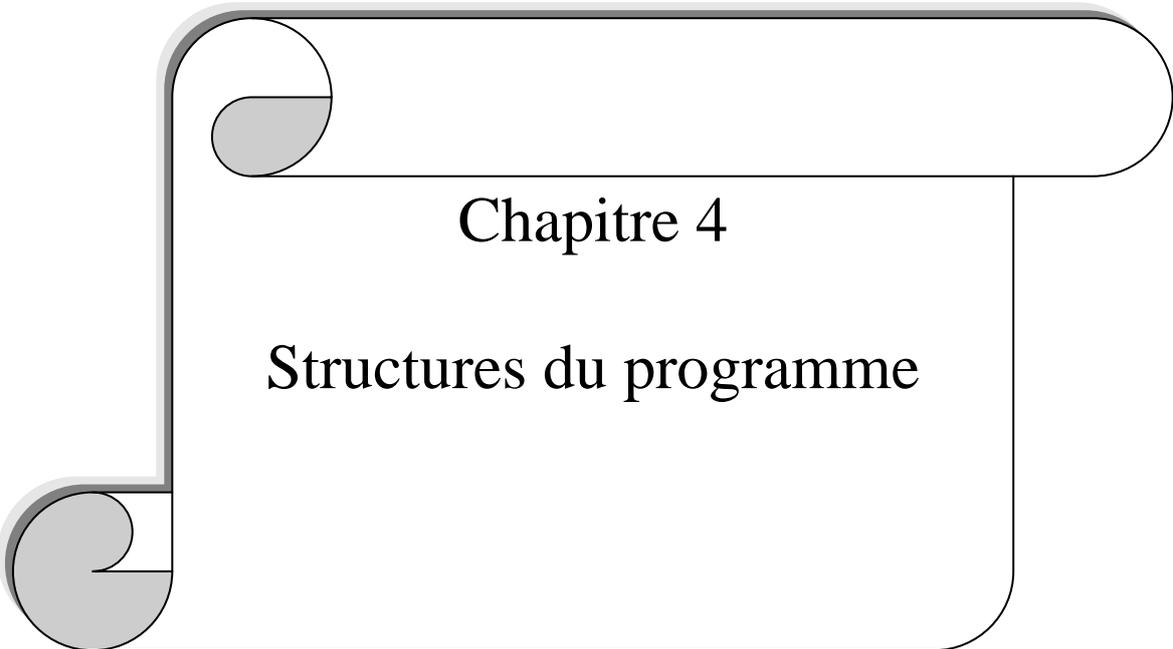
III-3-2- Modèles thermodynamiques pour les solutés polaires

Gupta et Heidemann (1990) ont essayé d'établir un modèle prédictif pour les effets de la température et du pH sur la solubilité des acides aminés dans l'eau. Les acides aminés étudiés étaient alanine, aminobutyrique, glycine, hydroxyproline, proline, sérine, thréonine, et valine. Des coefficients d'activité des acides aminés ont été corrélés avec le modèle modifié de contribution de groupe d'UNIFAC (Larsen et autres 1987) où des groupes de glycine et de proline ont été considérés. Par exemple, l'alanine, l'acide aminobutyrique, et la valine ont été considérés comme la glycine avec (CH, CH₂, ou CH₃) les groupes méthyliques, et l'hydroxyle-proline comme proline et un groupe hydroxyle. Cependant, ce modèle n'a pas prévu même le coefficient d'activité limité de la glycine, de l'alanine, de l'acide butyrique aminé et de la valine.

Chen et Zhu (1989) ont analysé des coefficients d'activité d'acides aminés dans l'eau utilisant un modèle Nonrandom (NRTL) modèle. L'impact d'autres espèces dipolaires ou ioniques sur la solubilité aqueuse d'acide aminé a été considéré comme des effets de la température et du pH utilisant seulement un paramètre pour chaque paire d'acides aminés. Les données expérimentales de la solubilité des acides aminés en présence d'un autre acide aminé ont montré l'augmentation non linéaire sur une échelle logarithmique avec la quantité d'un autre acide aminé. Cependant, le modèle a prévu que la solubilité augmente linéairement avec la concentration d'un autre acide aminé.

III-4- Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les méthodes de calculs des équilibres liquide-solide. On s'est penché également sur les méthodes de contribution de groupes dont on a utilisé la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi. Pour conclure, on a parlé d'une façon sommaire des modèles thermodynamiques déjà utilisés dans les travaux de recherche antérieurs.



Chapitre 4

Structures du programme

CHAPITRE IV

STRUCTURES DU PROGRAMME

IV-1- Introduction

Après le développement des possibilités d'utilisation des ordinateurs, un bon nombre de programme de simulation a été élaboré pour le calcul des procédés chimiques citons par exemple (PROSIM, ASPEN Plus, CHEMCAD).

Cependant la détermination des équilibres liquide- solide sera moins coûteuse et plus rapide mais l'information obtenue est moins fiable que celle obtenue expérimentalement.

Dans ce chapitre, nous présentons le programme informatique élaboré pour le calcul des équilibres liquide- solide.

Ce programme se compose de deux parties principales :

1-une partie de traitement des données expérimentales et rassemblement des paramètres du modèle (T, x, z, Q, R, et les paramètres d'interaction de chaque groupe).

2-une partie de simulation qui utilise une méthode de contribution de groupe, la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi, cette partie s'articule sur deux sous programmes :

- Programme de calcul du coefficient d'activité par la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi, c'est le γ^{cal} pour les deux systèmes binaire et ternaire.
- Programme de calcul des données de solubilité par simulation en utilisant le γ^{cal} pour les deux systèmes binaire et ternaire calculé par le modèle UNIFAC modifiée de Kuramochi.

L'organigramme suivant montre la structure générale du programme élaboré pour le calcul du coefficient d'activité utilisant la méthode UNIFAC modifié Kuramochi.

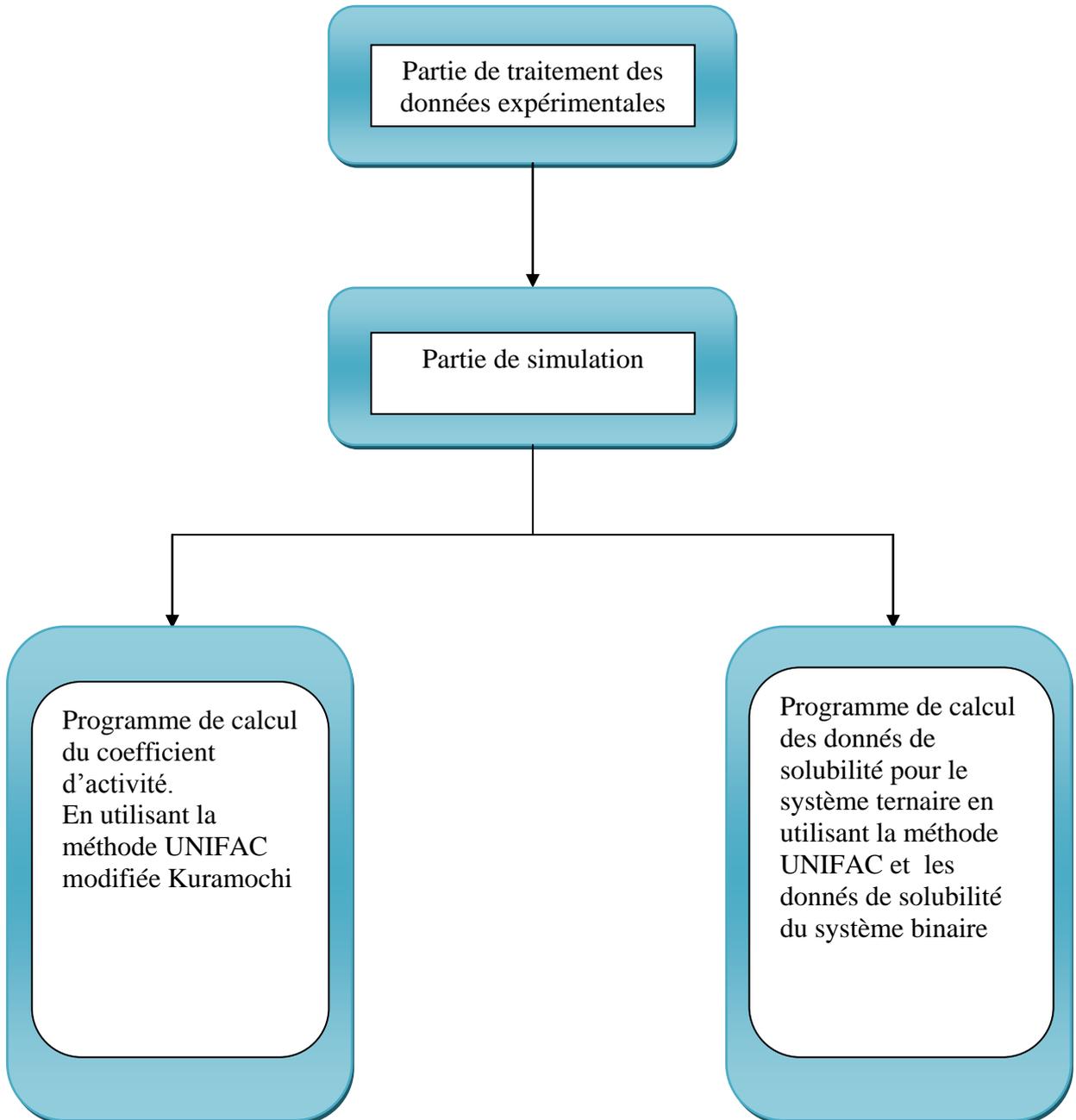


Figure 12 : La structure générale du programme élaboré.

IV-2- Programme de traitement des données expérimentales

Dans cette partie on introduit les données suivantes :

- ❖ Nombre de points de données expérimentales des équilibres liquide- Solide N,
- ❖ La température T,
- ❖ La composition molaire des deux phases Solide et liquide du deux systèmes

binaire et ternaire.

- ❖ Nombre total des groupes existent dans chaque système et le nombre de chaque groupe dans chaque système.

- ❖ Les paramètres d'interaction entre les groupes.
- ❖ Les paramètres de volume et de surface de chaque groupe Q, R.

IV-3- Partie simulation

L'organigramme 2 présente le déroulement du programme de calcul des coefficients d'activité par la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.

Tout d'abord, on lit les données citées ci-dessous :

- 1- les températures et les compositions molaires de la phase liquide.
- 2- Nombre de groupement total N, et le nombre de chaque groupement dans les deux/trois constituants.
- 3- Les paramètres d'interactions entre les groupes ainsi que les paramètres de surface et de volume de chaque groupement.

Après la lecture de toutes ces données on passe au calcul du terme combinatoire, puis le terme résiduel du coefficient d'activité en utilisant respectivement les trois relations (IV-2), (IV-3) (IV-4).

Le coefficient d'activité calculé est la somme des deux termes combinatoire et résiduel.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (\text{IV-1})$$

Et on calcule le terme combinatoire par la relation suivante :

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\phi_i}{X_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{X_i} - \frac{Z}{2} q_i \left(\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (\text{IV-2})$$

Et on calcule le terme résiduel par la relation suivante

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{IV-3})$$

L'équation suivante présente le coefficient d'activité du groupe K dans le mélange.

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left[- \ln \left(\sum_m \theta_m \tau_{mk} \right) + 1 - \sum_i \frac{\theta_i \tau_{ki}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}} \right] \quad (\text{IV-4})$$

L'organigramme suivant montre comment calculer le coefficient d'activité de la phase liquide en utilisant la méthode UNIFAC modifié Kuramochi.

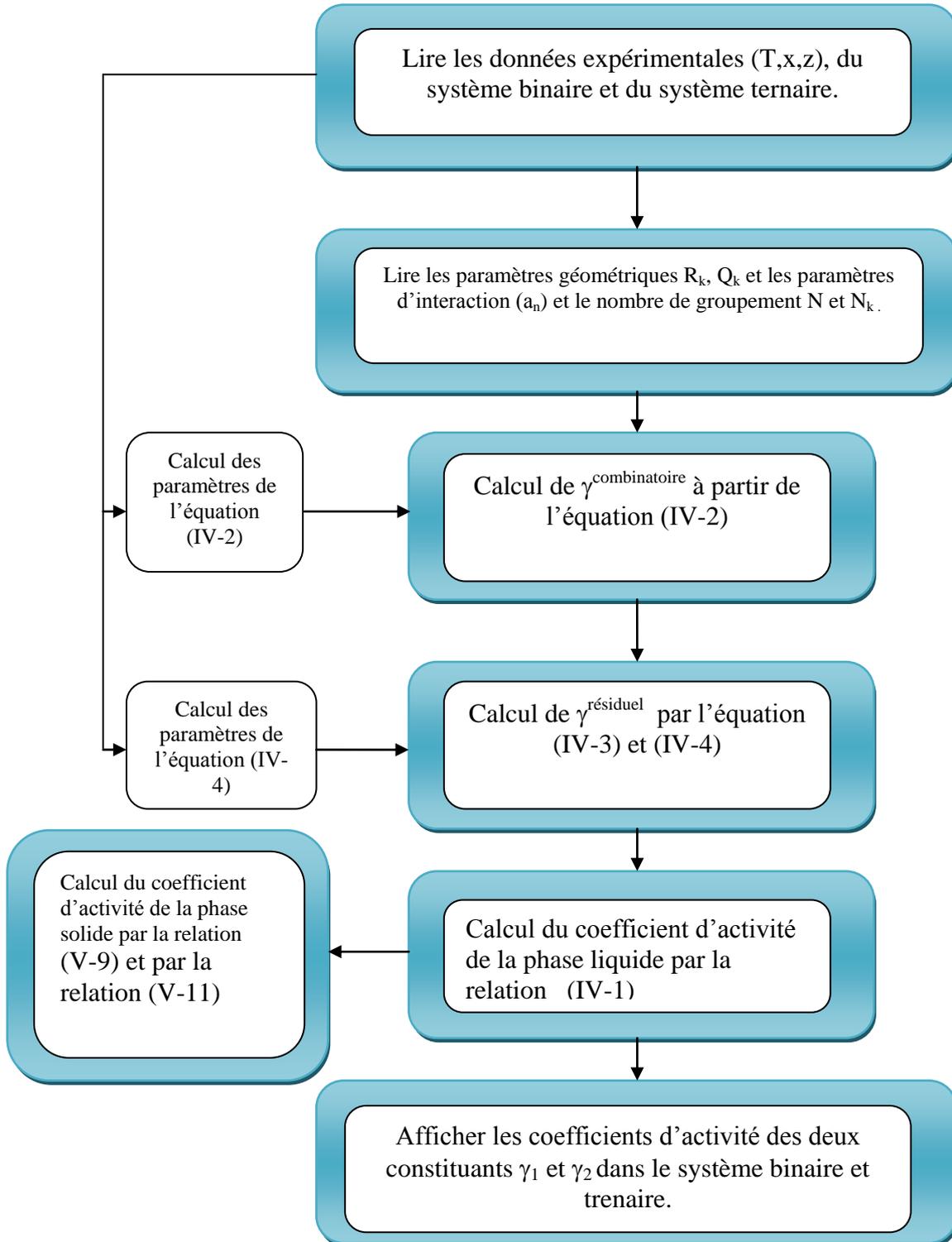


Figure 13 : Organigramme du calcul des coefficients d'activité par la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.

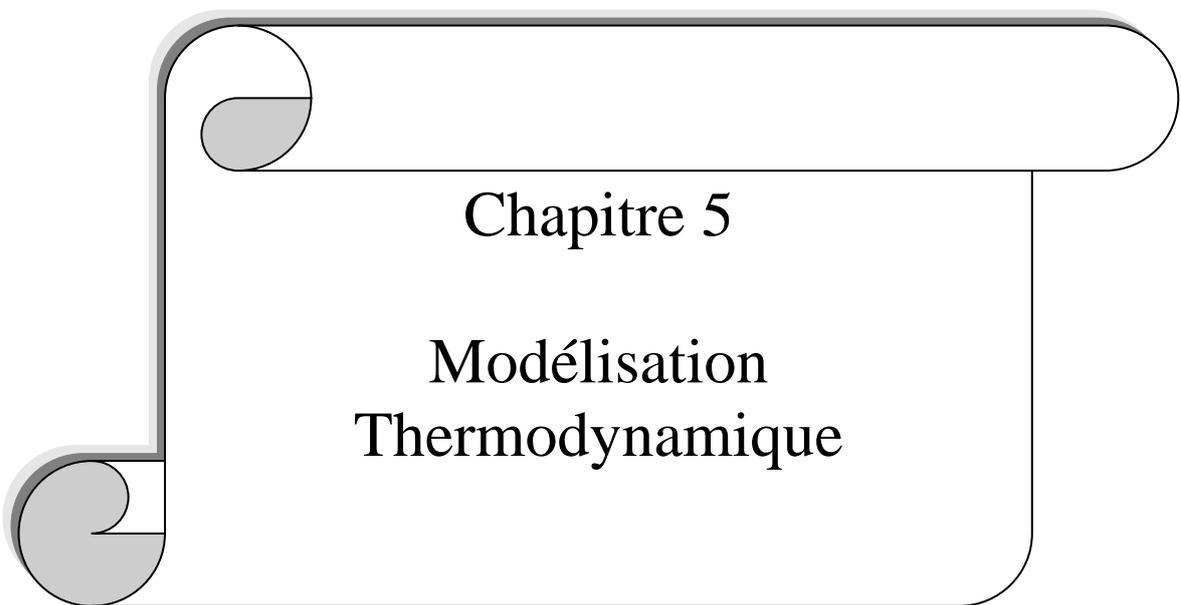
IV-4- Choix du langage de programmation

On a choisi le langage de programmation Python vue sa simplicité qui permet à quiconque ayant déjà utilisé le Matlab ou C⁺ de l'apprendre rapidement.

De plus, le Python est un programme essentiellement destiné pour la programmation des équations mathématiques ce qui est valable pour notre programme UNIFAC modifiée de Kuramochi. Aussi, il est open source de la base de linux et gratuit ce qui permet à la publication sans exiger son numéro de série.

IV-5- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté comment on a appliqué et programmé la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi. Nous avons également parlé de la structure de notre programme et de son organigramme sans perdre de vue le langage de programmation utilisé dans notre travail.



Chapitre 5

Modélisation
Thermodynamique

CHAPITRE V

MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE

V-1- Introduction

Dans ce chapitre, des relations thermodynamiques sont développées pour l'équilibre liquide-solide dans les systèmes aqueux contenant les acides aminés dissous, il est nécessaire d'expliquer la non idéalité dans les deux phases en décrivant l'équilibre liquide-solide dans de tels systèmes. Dans la section V-2 nous avons présenté comment on a appliqué la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi. Dans la section V-3, la prévision de la solubilité des deux acides aminés dans l'eau utilisant le modèle d'UNIFAC modifié de Kuramochi est décrit, et des comparaisons avec des données expérimentales sont présentées. Le calcul des coefficients d'activité en phase solide est décrit dans la section V-4.

Dans la section V-5, on fait une supposition selon laquelle le coefficient d'activité de la phase liquide est constant. Puis, on refait le calcul du coefficient d'activité de la phase solide et on le compare aux valeurs déjà trouvées dans la section V-4 pour vérifier cette supposition.

V-2- Application du modèle UNIFAC modifié de Kuramochi

Dans l'optique d'utiliser le modèle UNIFAC (version modifiée de Kuramochi) dans les prévisions des équilibres liquide solide, nous appliquons ce modèle sur deux types de mélanges d'acide aminés afin de prédire les données d'équilibres liquide-Solide qui seront par la suite comparées à celles trouvées expérimentalement.

Le premier type de mélanges consiste en systèmes binaires d'acide aminé avec l'eau, il s'agit des systèmes : L-valine + Eau, DL-alanine + Eau. Les données expérimentales d'équilibre liquide-solide de ces mélanges sont disponibles dans la littérature. (Izumi Kurosawa, 2004, Dalton, J. B; Schmidt, C. L. A. 1935)

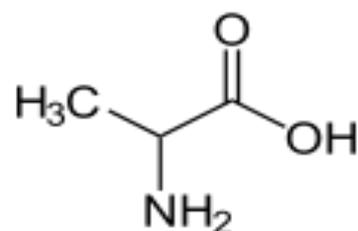
Tandis que le deuxième type est un mélange ternaire de deux acides aminés avec l'eau : L-valine + DL-alanine + Eau. Les données expérimentales d'équilibre liquide-solide de ce deuxième type de mélanges sont disponibles dans la littérature (Jin, X. Z.; Chao, K 1996), donc la comparaison des valeurs prédites sera faite par rapport à ces données existantes.

V-2-1- Choix de décomposition

L'application du modèle UNIFAC modifiée de Kuramochi nécessite la connaissance des paramètres géométriques (paramètres de surface et de volume) des groupements constituant les molécules, ainsi que les paramètres d'interaction correspondant à chaque paire de groupe. Il est donc impératif de définir clairement l'ensemble des groupes considérés pour chaque molécule.

Les formules chimiques de ces composés sont représentées ci-dessous :

DL-alanine (L-LEU)



L-valine (L-VAL)

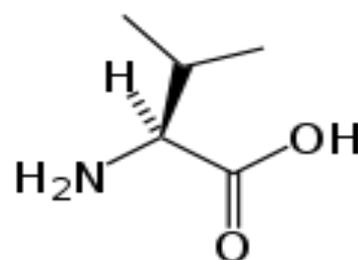


Figure 14 : Structure chimiques des composés choisis.

V-2-1-1- Décomposition

a- Mélange binaire :

- Le tableau (V-1) suivant présente comment s'est faite la décomposition des constituants du mélange binaire DL-alanine + eau (Nature et nombre de groupe constitutifs des composés du système)

Gpts	H ₂ O	a-CH	sc-CH ₃	sc-CH	NH ₂	COOH
Eau	1	0	0	0	0	0
Alanine	0	1	1	0	1	1

Tableau V-1 : La décomposition des constituants du mélange binaire DL-alanine + eau.

Le tableau (V-2) suivant présente comment s'est faite la décomposition des constituants du mélange binaire L-valine + eau

Gpts	H ₂ O	a-CH	sc-CH ₃	sc-CH	NH ₂	COOH
Eau	1	0	0	0	0	0
Valine	0	1	2	1	1	1

Tableau V-2 : La décomposition des constituants du mélange binaire L-valine + eau.

b- Mélange ternaire :

-Le tableau (V-3) suivant présente comment s'est faite la décomposition des constituants du mélange ternaire L-valine + DL-alanine + eau

Gpts	H ₂ O	a-CH	sc-CH ₃	sc-CH	NH ₂	COOH
Eau	1	0	0	0	0	0
Alanine	0	1	1	0	1	1
Valine	0	1	2	1	1	1

Tableau V-3 : La décomposition des constituants du mélange ternaire L-valine + DL-alanine + eau.

Pour la représentation des groupes fonctionnels existants dans chaque molécule, nous utilisons les notations suivantes :

H₂O : Eau

a-CH : groupe simple dans une paraffine.

COOH: groupe fonctionnelle d'acide.

sc-CH₃ : groupe CH₂ dans une chaîne.

sc-CH : groupe CH dans une chaîne.

V-2-2- Les paramètres d'interaction correspondant à chaque paire de groupe

Le tableau (V-4) suivant présente les valeurs des paramètres d'interaction entre les groupes de la méthode UNIFAC [Hidetoshi kuramochi et al, 1996]

Gpts	H ₂ O	a-CH	sc-CH ₃	sc-CH	COOH	NH ₂
H ₂ O	0.0	-1385.0	85.70	85.70	-66.39	8.62
a-CH	-401.4	0.0	-167.3	-167.3	-960.5	-573.2
sc-CH ₃	49.97	-896.5,	0.0	0.0	1554.0	218.6
sc-CH	49.97	-896.5,	0.0	0.0	1554.0	218.6
COOH	-244.5	-603.4	3085.0	3085.0	0.0	-489.0
NH ₂	86.44	921.8,	1360.0	1360.0	867.7	0.0

Tableau V-4 : Les paramètres d'interaction entre les groupes.

V-2-3- Paramètres de surface et de volume correspondant à chaque groupe

Le tableau (V-5) suivant présente les valeurs des paramètres géométriques de surface et de volume des groupes [Hidetoshi kuramochi et al, 1996]

Gpts	R	Q	Mw
H ₂ O	0.9200	1.400	18.0
a-CH	0.4469	0.228	13.0
sc-CH ₃	0.9011,	0.848	15.0
sc-CH	0.4469	0.228	13.0
NH ₂	0.6948	1.150	16.0
COOH	1.3013	1.224	45.0

Tableau V-5 : Les paramètres géométriques de surface et de volume des groupes.

V-2-4- Solubilité des acides aminés étudiés

a- Solubilité de la DL-ALA, L-VAL dans l'eau pure :

Le tableau (V-6) [L-VAL (Izumi Kurosawa 2004), Dalton, J. B; Schmidt, C. L. A. 1935] suivant présente les valeurs de solubilité de la L-alanine et de la L-valine dans l'eau

	DL-ALA [g/kg Eau]	L-VAL [g/kg eau]
Temperature[K]	Exp	Exp
292		58.05
293		
298	167	
301		61.09
303		
311	193	64.94
313	197	
321		69.64
323	228	
331		77.12
333	265	

Tableau V-6 : Les valeurs de solubilité de la DL-alanine et de la L-valine dans l'eau.

b- Solubilité de DL-ALA + L-VAL dans l'eau pure :

Le tableau (V-7) [Jin, X. Z. ; Chao, K 1996] suivant présente les valeurs des fractions molaires dans les deux phases liquide et solide à l'équilibre de la DL-alanine et L-valine dans le mélange ternaire.

La composition initiale [mol/mol] x 10 ²			Température d'équilibre 298 K			
			Liquide[mol/mol] x 10 ²		Solide[mol/mol]	
Température de solubilité totale de tous les cristaux [K]	DL-ALA	L-VAL	DL-ALA	L-VAL	DL-ALA	L-VAL
356	5.088	0.173	4,54	0.16	0.96	0.04
356	4.878	0.359	4,42	0.32	0.89	0.11
351	4.625	0.549	4,30	0.51	0.76	0.24
348	3.965	0.731	3,77	0.64	0.64	0.36
348	3.482	0.878	3,22	0.8	0.51	0.49
348	2.679	1.196	2,64	1.04	0.25	0.75
348	2.186	1.292	2,16	1.11	0.16	0.84
348	1.733	1.329	1,80	1.16	0.11	0.89
348	1.23	1.405	1,23	1.21	0.07	0.93
348	0.68	1.457	0,68	1.21	0.03	0.97
348	0.38	1.392	0,39	1.21	0.02	0.98

Tableau V-7 : Les valeurs des fractions molaires dans les deux phases liquide et solide à l'équilibre de la DL-alanine et L-valine dans le mélange ternaire.

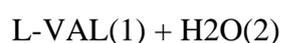
V-2-5- Exemple d'application numérique de la méthode UNIFAC modifié de Kuramochi

Afin de préciser l'application de la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi, nous donnerons un exemple numérique.

Soit, calculer le coefficient d'activité du système L-valine + eau, la fraction molaire de la L-valine est égale à 0.0106. Et la température d'équilibre est égale 311K

Chacun des deux constituants sera d'abord caractérisé par ses groupements constitutifs, obtenant ainsi les valeurs des coefficients $v_{k,j}$

Le Tableau (V-8) suivant présente la Nature et nombre de groupement constitutifs des composés du système



Gpts	H ₂ O	a-CH	sc-CH ₃	sc-CH	NH ₂	COOH
Eau	1	0	0	0	0	0
Valine	0	1	2	1	1	1

Tableau V-8 : Nature et nombre de groupement du système L-VAL(1) + H₂O(2).

On a ainsi $v_{1,1}=0$ $v_{1,2}=1$ $v_{1,3}=2$ $v_{1,4}=1$ $v_{1,5}=1$ $v_{1,6}=1$; $v_{2,1}=1$ $v_{2,2}=0$ $v_{2,3}=0$ $v_{2,4}=0$ $v_{2,5}=0$ $v_{2,6}=0$

On recherchera ensuite les valeurs des paramètres de volume R_k et de surface Q_k pour chaque groupement

Gpts	R	Q
H ₂ O	0.9200	1.400
a-CH ou sc-CH	0.4469	0.228
sc-CH ₃	0.9011	0.848
NH ₂	0.6948	1.150
COOH	1.3013	1.224

Tableau V-9 : Paramètres de surface et de volume.

Ainsi, $R_1=0.9200$; $R_2=0.4469$;, $Q_1= 1.400$; $Q_2=0.228$;

On recherchera ensuite les paramètres d'interaction entre groupes

Le tableau suivant présente les paramètres d'interaction de chaque groupement du système

Gpts	H ₂ O	a-CH	sc-CH ₃	sc-CH	NH ₂	COOH
H ₂ O	0.0	-1385.0	85.70	85.70	8.62	-66.39
a-CH	-401.4	0.0	-167.3	-167.3	-573.2	-960.5
sc-CH ₃	49.97	-896.5	0.0	0.0	218.6	1554.0
sc-CH	49.97	-896.5	0.0	0.0	218.6	1554.0
NH ₂	86.44	921.8	1360.0	1360.0	0.0	867.7
COOH	-244.5	-603.4	3085.0	3085.0	-489.0	0.0

Tableau V-10 : Les paramètres d'interaction correspondant à chaque paire de groupe

V-2-5-1- Calcul du terme combinatoire

Pour calculer le terme combinatoire, il faut d'abord calculer les paramètres de l'équation (III-22) qui sont les paramètres de volume et de surface et les fractions volumiques et surfaciques des constituants.

Les paramètres de volume et de surface des constituants sont calculés par application de la relation (III-23) et (III-24) ; ainsi :

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k$$

$$r_1 = 0 \cdot 0.9200 + 1 \cdot 0.4469 + 2 \cdot 0.9011 + 1 \cdot 0.4469 + 1 \cdot 0.6948 + 1 \cdot 1.3013 = 4,6921$$

$$r_2 = 0.9200$$

$$\frac{z}{2} q_i = \sum v_{k,i} Q_k$$

$$\frac{z}{2} q_1 = 0 \cdot 1.400 + 1 \cdot 0.228 + 2 \cdot 0.848 + 1 \cdot 0.228 + 1 \cdot 1.150 + 1 \cdot 1.224 = 4.526$$

$$\frac{z}{2} q_2 = 1.400$$

On en déduit les fractions volumiques et surfaciques des constituants :

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_i x_i r_i}$$

$$\theta_i = \frac{x_i \frac{z}{2} q_i}{\sum_i x_i \frac{z}{2} q_i}$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} = \frac{1.06 * 10^{-2} * 4.6921}{1.06 * 10^{-2} * 4.6921 + 0.9894 * 0.92} = 0.0518$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 \frac{z}{2} q_i}{x_1 \frac{z}{2} q_i + x_2 \frac{z}{2} q_i} = \frac{1.06 * 10^{-2} * 4.526}{1.06 * 10^{-2} * 4.526 + 0.9894 * 1.4} = 0.0335$$

Une fois les paramètres de volume et de surface et les fractions volumiques et surfaciques des constituants sont calculés, on les substituera dans l'équation suivante pour calculer le coefficient d'activité combinatoire.

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\phi_i}{X_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{X_i} - \frac{Z}{2} q_i \left(\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right)$$

Alors

$$\ln \gamma_1^c = \ln \left(\frac{0.0518}{1.06 * 10^{-2}} \right) + 1 - \frac{0.0518}{1.06 * 10^{-2}} - 4.526 \left(\ln \left(\frac{0.0518}{0.0335} \right) + 1 - \frac{0.0518}{0.0335} \right)$$

$$\ln \gamma_1^c = -1.79895$$

V-2-5-2- Calcul du terme résiduel

On présente ici comment calculer le terme résiduel étape par étape.

Dans la 1^{ère} étape, on calcule les paramètres de volume et de surface des constituants existants dans le système choisi et on évaluera, par application de la relation (III-32) les termes d'interactions τ_{mk} ; ainsi :

$$\tau_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right) \quad (\text{III-32})$$

$$\tau_{1,1} = \exp\left(\frac{0}{311}\right) = 1 \quad \tau_{1,2} = \exp\left(-\frac{-1385}{311}\right) = 85.92$$

Le **tableau (V-11)** ci-dessous les résultats relatifs a ce terme :

Gpts	H ₂ O	a-CH	sc-CH ₃	sc-CH	NH ₂	COOH
H ₂ O	1	85.92	0.76	0.76	0.97	1.24
a-CH	3.64	1	1.71	1.71	6.32	21.94
sc-CH ₃	0.85	17.86	1	1	0.49	0.007
sc-CH	0.85	17.86	1	1	0.49	0.007
NH ₂	0.76	0.052	0.012	0.012	1	0.0617
COOH	2.19	6.96	4.92E-05	4.92E-05	4.82	1

Tableau V-11 : La transformation de valeurs des paramètres d'interaction.

Chapitre V : Modélisation Thermodynamique

Il faut en premier lieu évaluer les coefficients d'activité de chacun des six groupes dans le constituant 1 (valine) pur, $\Gamma_{1,k}$, $k=1,6$;

Les paramètres de surface de ces groupes sont obtenus par la relation suivante :

$$\theta_k = \frac{n_k \frac{z}{2} Q_k}{\sum_m n_m \frac{z}{2} Q_m}$$

$$\theta_1 = \frac{v_{1,1} * Q_1}{v_{1,1} * Q_1 + v_{1,2} * Q_2 + v_{1,3} * Q_3 + v_{1,4} * Q_4 + v_{1,5} * Q_5 + v_{1,6} * Q_6} = 0$$

$$\theta_2 = \frac{1 * 0.228}{0 * 1.400 + 2 * 0.848 + 1 * 0.228 + 1 * 1.15 + 1 * 1.224 + 1 * 0.228} = 0,05037$$

Ces résultats ci-dessous sont obtenus en suivant la même méthode appliquée dans les calculs précédents.

$$\theta_3 = 0.37472$$

$$\theta_4 = 0.05037$$

$$\theta_5 = 0.25409$$

$$\theta_6 = 0.27043$$

Il reste à appliquer la relation (III-30) pour obtenir les valeurs de $\Gamma_{1,k}$; par exemple pour $\Gamma_{1,2}$

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left[-\ln \left(\sum_m \theta_m \tau_{mk} \right) + 1 - \sum_i \frac{\theta_m \tau_{ki}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}} \right] \quad \text{(III-30)}$$

Par exemple pour $\Gamma_{1,1}$:

$$\ln \Gamma_{1,1} = \frac{Z}{2} Q_1 \left[\begin{array}{l} -\ln(\theta_1\tau_{1,1} + \theta_2\tau_{2,1} + \theta_3\tau_{3,1} + \theta_4\tau_{4,1} + \theta_5\tau_{5,1} + \theta_6\tau_{6,1}) + 1 \\ \hline \theta_1\tau_{1,1} \\ \hline \theta_1\tau_{1,1} + \theta_2\tau_{2,1} + \theta_3\tau_{3,1} + \theta_4\tau_{4,1} + \theta_5\tau_{5,1} + \theta_6\tau_{6,1} \\ \hline \theta_2\tau_{1,2} \\ \hline \theta_1\tau_{1,2} + \theta_2\tau_{2,2} + \theta_3\tau_{3,2} + \theta_4\tau_{4,2} + \theta_5\tau_{5,2} + \theta_6\tau_{6,2} \\ \hline \theta_3\tau_{1,3} \\ \hline \theta_1\tau_{1,3} + \theta_2\tau_{2,3} + \theta_3\tau_{3,3} + \theta_4\tau_{4,3} + \theta_5\tau_{5,3} + \theta_6\tau_{6,3} \\ \hline \theta_4\tau_{1,4} \\ \hline \theta_1\tau_{1,4} + \theta_2\tau_{2,4} + \theta_3\tau_{3,4} + \theta_4\tau_{4,4} + \theta_5\tau_{5,4} + \theta_6\tau_{6,4} \\ \hline \theta_5\tau_{1,5} \\ \hline \theta_1\tau_{1,5} + \theta_2\tau_{2,5} + \theta_3\tau_{3,5} + \theta_4\tau_{4,5} + \theta_5\tau_{5,5} + \theta_6\tau_{6,5} \\ \hline \theta_6\tau_{1,6} \\ \hline \theta_1\tau_{1,6} + \theta_2\tau_{2,6} + \theta_3\tau_{3,6} + \theta_4\tau_{4,6} + \theta_5\tau_{5,6} + \theta_6\tau_{6,6} \end{array} \right]$$

$$\ln \Gamma_{1,1} = -1.01576$$

On trouve de même

$$\ln \Gamma_{1,2} = -1.7557; \ln \Gamma_{1,3} = 0.5786; \ln \Gamma_{1,4} = 0.1555; \ln \Gamma_{1,5} = 0.1385; \ln \Gamma_{1,6} = -0.1837$$

Un calcul semblable est ensuite appliqué au mélange lui-même : on détermine les paramètres de surface de chaque groupe dans le mélange ; ainsi le premier groupe :

$$\theta_1 = \frac{1*1.400}{1*1.400 + 2*0.848 + 1*0.228 + 1*1.15 + 1*1.224 + 1*0.228} = 0,236247$$

$$\text{De même } \theta_2 = 0,038475; \theta_3 = 0,286196; \theta_4 = 0,038475; \theta_5 = 0,19406; \theta_6 = 0,2065474$$

Ces paramètres de surface permettent d'appliquer à nouveau la relation (III-32) pour calcul des coefficients d'activité de chaque groupe dans le mélange :

$$\text{On trouve de même } \ln \Gamma_1 = -0.395; \ln \Gamma_2 = -1,821; \ln \Gamma_3 = 0,637; \ln \Gamma_4 = 0,171; \ln \Gamma_5 = 0,154; \\ \ln \Gamma_6 = -0,4825$$

Enfin par application de la relation (III-29)

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i)$$
$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^r &= 0 * (-0.3590 - ((-1.01576))) \\ &+ 1 * (-1,8209 - ((-1.7557))) \\ &+ 1 * (0,6372 - 0.5786) \\ &+ 2 * (0,1713 - 0.1555) \\ &+ 1 * (0,1538 - 0.1385) \\ &+ 1 * (-0,4825 - (-0.1837)) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_1^r = 0,63196$$

Il convient de tenir compte du terme combinatoire (relation IV-2) et on obtient en définitive :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r$$

$$\ln \gamma_1 = -1.92008 + 0,63196 = -1.28804$$

$$\gamma_1 = \mathbf{0,133}$$

le but de cette application numérique est de :

- ❖ Démontrer comment on a appliqué la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi ;
- ❖ Vérifier les résultats de notre programme par la comparaison des deux valeurs, l'une donnée par le programme et l'autre calculée manuellement et on a trouvé que le programme a bien fonctionné.

Il s'avère donc après cette application numérique que le calcul manuel prend beaucoup de temps pour un seul point, et alors pour plusieurs points. C'est pourquoi l'application de la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi nécessite l'élaboration d'un programme afin de gagner du temps.

V-3- Les résultats des calculs

On présentera dans cette partie les valeurs des coefficients d'activités calculés par la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.

Après la lecture des données concernant les paramètres de volume et de surface, ainsi que les paramètres d'interaction entre groupes, on fait appel au programme UNIFAC pour le calcul des coefficients d'activité.

- Le tableau (V-12) suivant présente les valeurs des coefficients d'activité de la phase liquide de constituant DL-alanine dans le système binaire DL-ALA + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.

	$x[\text{mol/mol}] \times 10^2$	$\gamma \times 10$
Température (k)	DL-ALA	DL-ALA
298	3.26	02. 93
311	3.75	03. 02
313	3.83	03. 04
323	4.40	03. 13
333	5.08	03. 23

Tableau V-12 : Les valeurs des coefficients d'activité de la phase liquide de constituant DL-alanine dans le système binaire DL-ALA + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.

Chapitre V : Modélisation Thermodynamique

-Le tableau (V-13) suivant présente les valeurs des coefficients d'activité de la phase liquide de constituants L-valine dans le système binaire L-VAL + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.

	$x[\text{mol/mol}] \times 10^2$	$\gamma \times 10$
Température (k)	L-VAL	L-VAL
292	0.88	1.17
301	0.93	1.31
311	0.99	1.32
321	1.06	1.34
331	1.17	1.36

Tableau V-13 : Les valeurs des coefficients d'activité de la phase liquide de constituants L-valine dans le système binaire L-VAL + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.

-Le tableau (V-14) suivant présente les valeurs des coefficients d'activité de la phase liquide des deux constituants DL-alanine et L-valine dans le système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.

$x[\text{mol/mol}] \times 10^2$		$z[\text{mol/mol}]$		$\gamma \times 10$	
DL-ALA	L-VAL	DL-ALA	L-VAL	DL-ALA	L-VAL
4,54	0.16	0.96	0.04	3.91	1.95
4,42	0.32	0.89	0.11	3.93	1.96
4,30	0.51	0.76	0.24	3.96	1.99
3,77	0.64	0.64	0.36	3.91	1.95
3,22	0.8	0.51	0.49	3.90	1.94
2,64	1.04	0.25	0.75	3.83	1.89
2,16	1.11	0.16	0.84	3.77	1.84
1,80	1.16	0.11	0.89	3.72	1.80
1,23	1.21	0.07	0.93	3.65	1.75
0,68	1.21	0.03	0.97	3.57	1.69
0,39	1.21	0.02	0.98	3.53	1.66

Tableau V-14 : Les valeurs des coefficients d'activité de la phase liquide des deux constituants DL-alanine et L-valine dans le système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.

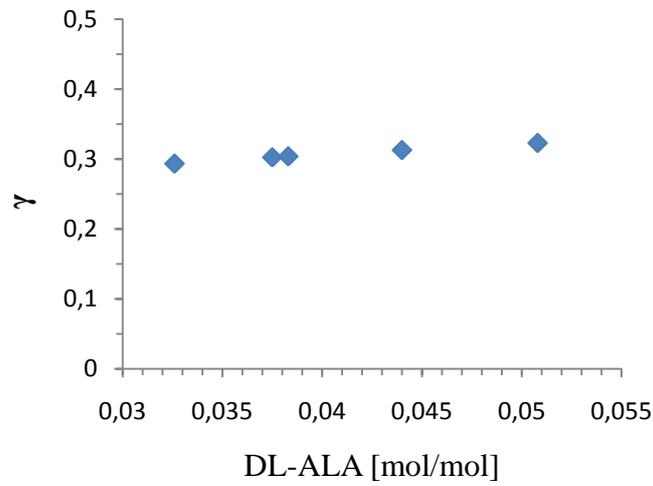


Figure 15 : Coefficients d'activité de la phase liquide de la DL-ALA dans le système binaire DL-ALA + EAU.

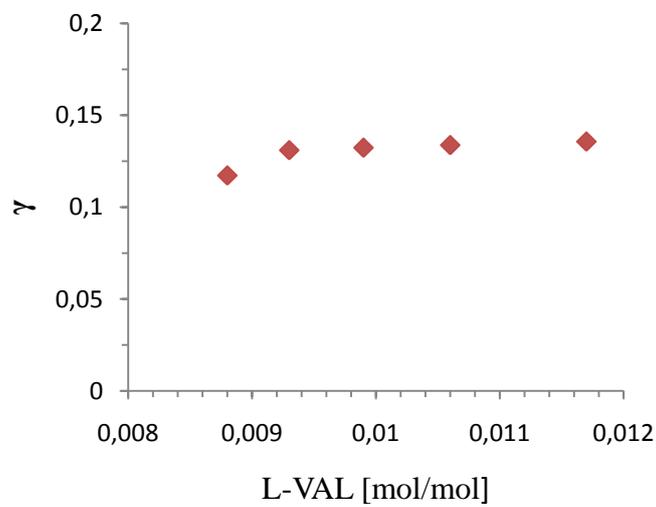


Figure 16 : Coefficients d'activité de la phase liquide de la L-VAL dans le système binaire L-VAL + EAU.

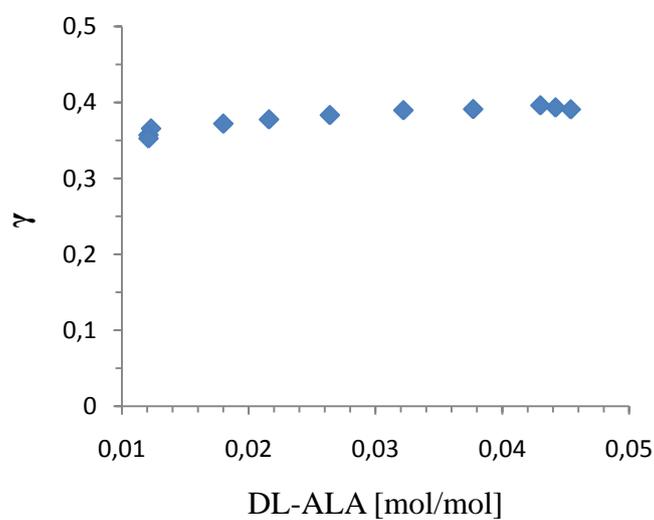


Figure 17 : Coefficients d'activité de la phase liquide de la DL-ALA dans le système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU.

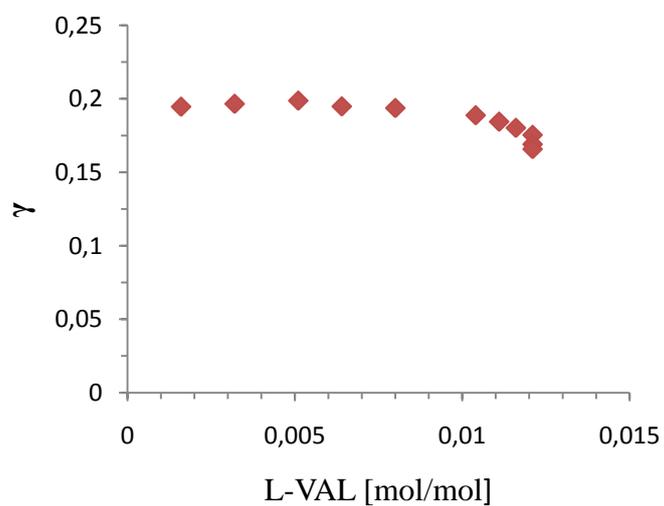


Figure 18 : Coefficients d'activité de la phase liquide de la L-VAL dans le système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU.

V-4- Calcul de solubilité supposant l'équilibre des solides purs avec les solutions liquides

Des solubilités des acides aminés dans les systèmes ternaires ont été calculées en assumant la phase solide qui est pure (Kuramochi et al 1996, Jin et Chao, 1992). Dans cette section, cette prétention de la pureté du cristal est examinée en utilisant les résultats des données expérimentales antérieures.

Si le solide pur i est en équilibre avec une solution binaire contenant le composant i (par exemple une solution d'acide aminé dans l'eau), nous pouvons écrire :

$$f_i^{\circ,S} = f_i^{bin,L} \quad (V-1)$$

$f_i^{\circ,S}$ est la fugacité du solide pur i et $f_i^{bin,L}$ est la fugacité de i dans la solution liquide (binaire). Si le solide pur i est en équilibre avec la solution ternaire contenant le composant i (par exemple une solution de deux acides aminés dans l'eau), nous pouvons écrire :

$$f_i^{\circ,S} = f_i^{tern,L} \quad (V-2)$$

Là où $f_i^{tern,L}$ est la fugacité de i dans la solution liquide ternaire. Ainsi :

$$f_i^{\circ,S} = f_i^{bin,L} = f_i^{tern,L} \quad (V-3)$$

La fugacité du composant i dans la phase liquide peut être exprimée comme suit :

$$f_i^{bin,L} = \gamma_i^{bin} x_i^{bin} f_i^{\circ,L} \quad (V-4)$$

$$f_i^{tern,L} = \gamma_i^{tern} x_i^{tern} f_i^{\circ,L} \quad (V-5)$$

x_i est la fraction molaire de i , γ_i est le coefficient d'activité de i , et $f_i^{\circ,L}$ est la fugacité du liquide pur (Prausnitz et autres, 1999).

Chapitre V : Modélisation Thermodynamique

Puisque le composant i est saturé dans ces solutions, x_i est sa solubilité. Par la substitution des équations de (V-4) et (V-5) dans l'équation (V-3), la solubilité ternaire peut être liée à la solubilité binaire par la relation suivante :

$$\gamma_i^{tern} x_i^{tern} = \gamma_i^{bin} x_i^{bin} = \frac{f_i^{\circ,S}}{f_i^{\circ,L}} = \text{constant} \quad (\text{V-6})$$

L'équation (V-6) indique que dans un système ternaire x_i peut être calculé à partir des données de solubilité binaire, si les coefficients d'activité sont connus ou s'ils peuvent être prévus d'un modèle tel que UNIFAC. Des données de solubilité binaire pour DL-ALA, et L-VAL dans l'eau pris des travaux antérieurs [Izumi Kurosawa, 2004, Dalton, J. B; Schmidt, C. L. A. 1935, Jin, X. Z.; Chao, K 1996] ont été employées avec des coefficients d'activité prévus utilisant le modèle d'UNIFAC- Kuramochi pour calculer le comportement (ternaire) de solubilité de deux acides aminés dans l'eau. Les résultats sont énumérés sur le tableau (V-15) et présentés sur la figure-19 avec des données expérimentales.

-Le tableau (V-15) suivant présente les valeurs des solubilités calculées en utilisant l'équation (V-6) et les valeurs des solubilités expérimentales du système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU

$x_{\text{EXP}} [\text{mol/mol}] \times 10^2$		$x_{\text{CAL}} [\text{mol/mol}] \times 10^2$	
DL-ALA	L-VAL	DL-ALA	L-VAL
4.54	0.16	4.98	0.30
4.42	0.32	4.25	0.50
4.30	0.51	4.27	0.59
3.77	0.64	3.66	0.71
3.22	0.8	3.73	0.88
2.64	1.04	3.24	1.08
2.16	1.11	3.06	1.08
1.80	1.16	2.79	1.16
1.23	1.21	2.52	1.17
0.68	1.21	2.25	1.21
0.39	1.21	1.97	1.27

Tableau V-15 : Valeurs de solubilités expérimentales et calculées du système
DL-ALA + L-VAL + EAU.

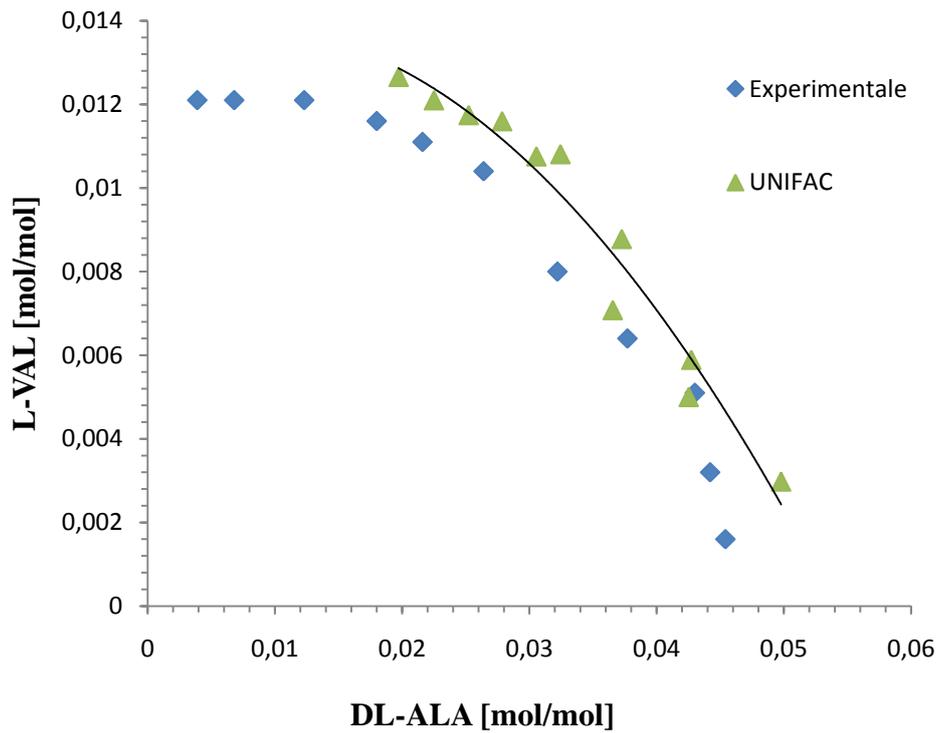


Figure 19 : Prédiction de la solubilité dans le système L-VAL + DL-ALA + EAU.

Les valeurs calculées ne sont pas généralement d'accord avec les données expérimentales. On peut donc conclure que la prétention selon laquelle la phase solide est en forme pure ne peut pas être employée dans le cas des acides aminés isomorphes ou semi-isomorphes tels que DL-ALA, et L-VAL. C'est susceptible d'être valable pour les autres composés isomorphes et semi-isomorphes.

V-5- Calculs de solubilité impliquant les solutions solides en équilibre avec les solutions liquides

La discussion ci-dessus suggère que la présence d'une solution solide devrait être considérée dans les calculs de solubilité impliquant deux acides aminés dans l'eau. En outre, la non-idéalité dans la phase solide doit également être prise en considération et ne doit pas être négligée à priori. Dans cette section donc, les coefficients d'activité de la phase solide sont estimés en utilisant les solubilités binaire et ternaire prises de la littérature et les coefficients d'activité de la phase liquide calculés par le modèle UNIFAC modifié de Kuramochi.

Comme décrit précédemment, l'équilibre entre un solide pur i et sa solution dans l'eau peut être décrit par :

$$f_i^{\circ,S} = \gamma_i^{bin} x_i^{bin} f_i^{\circ,L} \quad (V-7)$$

Dans le cas d'une solution solide de i et de j en équilibre avec une solution ternaire (contenant les deux constituants i et j), nous pouvons écrire :

$$z_i^{tern} \Gamma_i^{tern} f_i^{\circ,S} = x_i^{tern} \gamma_i^{tern} f_i^{\circ,L} \quad (V-8)$$

Où z_i est la fraction molaire de i , et Γ_i est le coefficient d'activité de i dans la phase solide. Substituant l'équation (V-7) dans l'équation (V-8), et réarrangeant comme suit :

$$\Gamma_i^{tern} = \frac{x_i^{tern} \gamma_i^{tern}}{z_i^{tern}} \bullet \frac{f_i^{\circ,L}}{f_i^{\circ,S}} = \frac{1}{z_i^{tern}} \bullet \frac{\gamma_i^{tern}}{x_i^{bin} \gamma_i^{bin}} x_i^{tern} \quad (V-9)$$

Les coefficients d'activité de la phase solide ont été obtenus en utilisant les solubilités expérimentales binaire et ternaire et les coefficients d'activité de la phase liquide calculés par le modèle UNIFAC modifié de Kuramochi. Les résultats sont énumérés dans le tableau (V-16) et tracés en fonction de la composition solide dans les figures (20, 21). Les courbes présentées semblent être raisonnables et en bon accord avec les différences de taille entre les molécules (L-VAL > DL-ALA le long du c-axe « la chaîne du carbone »).

Chapitre V : Modélisation Thermodynamique

-Le tableau (V-16) suivant présente les valeurs des coefficients d'activité des deux phases liquide et solide des deux constituants DL-alanine et L-valine dans le système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.

x[mol/mol] $\times 10^2$		z[mol/mol]		$\gamma \times 10$		Γ	
DL-ALA	L-VAL	DL-ALA	L-VAL	DL-ALA	L-VAL	DL-ALA	L-VAL
4.54	0.16	0.96	0.04	3.91	1.95	1.91	6.37
4.42	0.32	0.89	0.11	3.93	1.96	2.04	4.69
4.30	0.51	0.76	0.24	3.96	1.99	2.34	3.47
3.77	0.64	0.64	0.36	3.91	1.95	2.40	2.85
3.22	0.80	0.51	0.49	3.90	1.94	2.76	2.58
2.64	1.04	0.25	0.75	3.83	1.89	4.26	2.14
2.16	1.11	0.16	0.84	3.77	1.84	5.35	2.00
1.80	1.16	0.11	0.89	3.72	1.80	6.33	1.92
1.23	1.21	0.07	0.93	3.65	1.75	6.72	1.87
0.68	1.21	0.03	0.97	3.57	1.69	8.46	1.73
0.39	1.21	0.02	0.98	3.53	1.66	7.19	1.68

Tableau V-16 : Valeurs des coefficients d'activité des deux phases liquide et solide des deux constituants DL-alanine et L-valine dans le système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU calculés en utilisant la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi.

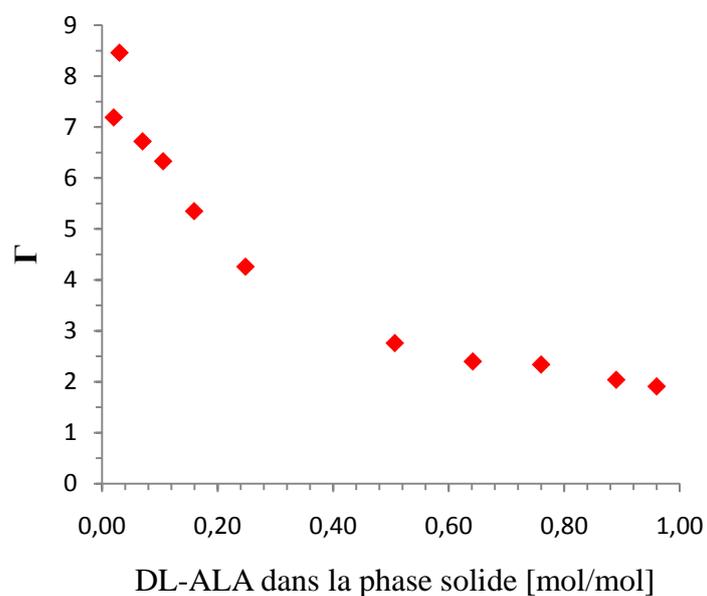


Figure 20 : Coefficients d'activité de la phase solide de la DL-ALA dans le système L-VAL + DL-ALA + EAU.

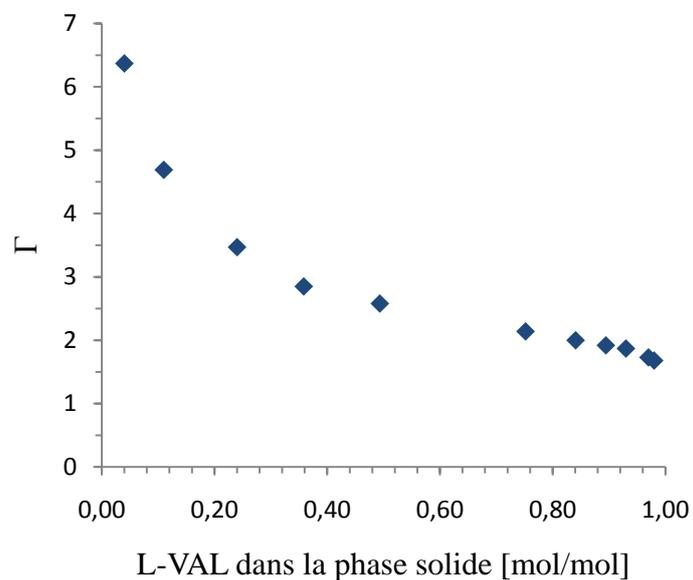


Figure 21 : Coefficients d'activité de la phase solide de la L-VAL dans le système L-VAL + DL-ALA + EAU.

V-6- Proposition et vérification de l'hypothèse

Les coefficients d'activité de la phase liquide, d'une part, étaient presque constants dans l'intervalle des concentrations étudiées (Tableau V-15), bien qu'il doive ajouter que les solutions étaient tout à fait diluées.

En raison du comportement montré par les coefficients d'activité de la phase liquide, il est possible de faire l'hypothèse suivante :

$$\gamma_i^{tern} = \gamma_i^{bin} = \gamma_i^{\infty} \quad (V-10)$$

Des coefficients d'activité en phase solide ont été recalculés par l'équation de substitution (V-10) dans (V-9) :

$$\Gamma_i^{tern} = \frac{1}{z_i^{tern}} \frac{\gamma_i^{tern} x_i^{tern}}{\gamma_i^{bin} x_i^{bin}} = \frac{1}{z_i^{tern}} \frac{x_i^{tern}}{x_i^{bin}} \quad (V-11)$$

Alors, après l'application de l'hypothèse, on a obtenu l'équation (V-11) qui nous permet de calculer le coefficient d'activité de la phase solide seulement en fonction de la composition de la phase solide et la solubilité binaire et ternaire.

Chapitre V : Modélisation Thermodynamique

-Le tableau (V-17) suivant présente les valeurs des coefficients d'activité de la phases solide des deux constituants DL-alanine et L-valine dans le système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU qui sont calculées premièrement en utilisant l'équation (V-9) et puis, calculées une deuxième fois en utilisant l'équation (V-11).

x[mol/mol] × 10 ²		z[mol/mol]		Γ calculé par l'équation (V-11)		Γ calculé par l'équation (V-9)	
DL-ALA	L-VAL	DL-ALA	L-VAL	DL-ALA	L-VAL	DL-ALA	L-VAL
4.54	0.16	0.96	0.04	1.87	6.26	1.91	6.37
4.42	0.32	0.89	0.11	1.99	4.59	2.04	4.69
4.30	0.51	0.76	0.24	2.29	3.34	2.34	3.47
3.77	0.64	0.64	0.36	2.35	2.79	2.40	2.85
3.22	0.80	0.51	0.49	2.70	2.52	2.76	2.58
2.64	1.04	0.25	0.75	4.17	2.09	4.26	2.14
2.16	1.11	0.16	0.84	5.23	1.95	5.35	2.00
1.80	1.16	0.11	0.89	6.19	1.87	6.33	1.92
1.23	1.21	0.07	0.93	6.57	1.83	6.72	1.87
0.68	1.21	0.03	0.97	8.27	1.69	8.46	1.73
0.39	1.21	0.02	0.98	7.03	1.64	7.19	1.68

Tableau V-17 : Valeurs des coefficients d'activité de la phase solide des deux constituants DL-alanine et L-valine dans le système ternaire DL-ALA + L-VAL + EAU calculés en utilisant deux équations (V-9) et (V-11).

La figure-22 suivante représente les deux courbes des valeurs du coefficient d'activité de la phase solide des deux constituants L-VAL et DL-ALA calculés en utilisant deux équations (V-9) et (V-11) : la 1^{ère} est obtenue avant la supposition de l'hypothèse, la seconde est obtenue après l'application de l'hypothèse.

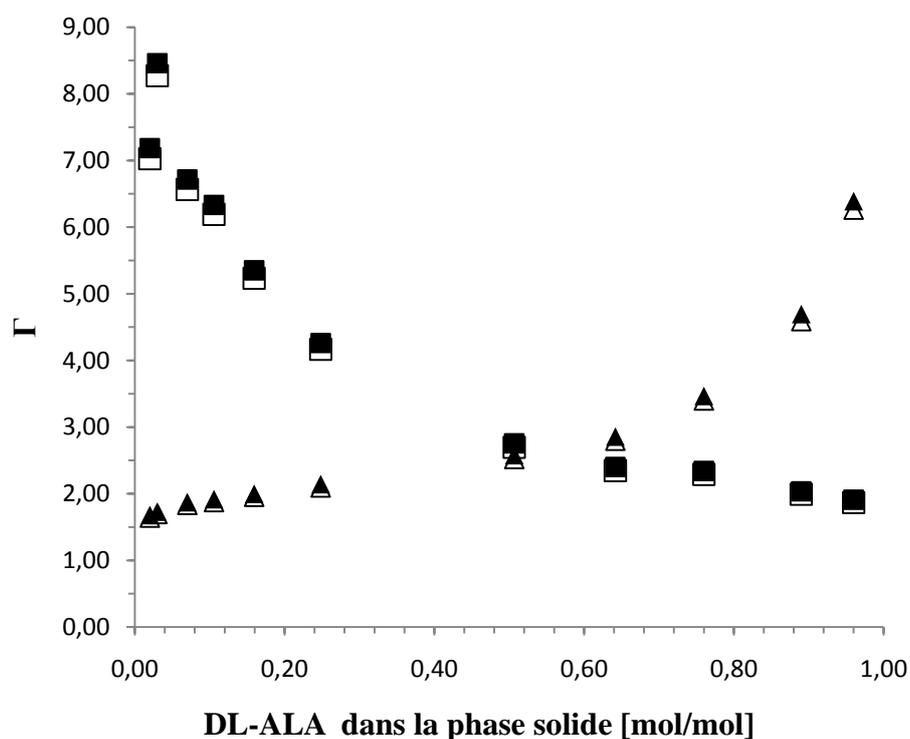


Figure 22 : Coefficient d'activité de la phase solide dans le système L-VAL + DL-ALA + EAU :
□ DL-ALA et Δ L-VAL obtenus par l'équation (V-9), et ■ DL-ALA ▲ L-VAL
obtenus par l'équation (V-11).

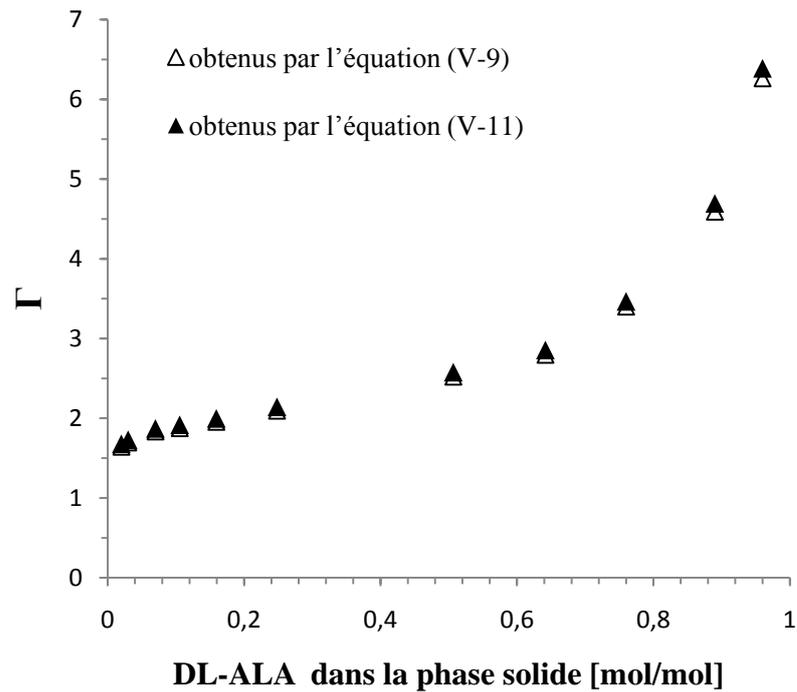


Figure 23 : Coefficient d'activité de la phase solide de la DL-ALA dans le système L-VAL + DL-ALA + EAU

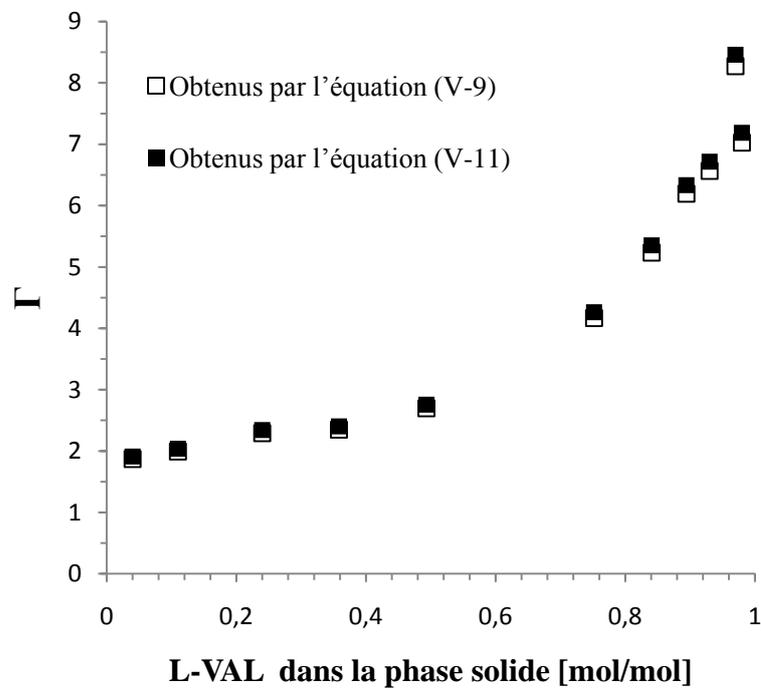


Figure 24 : Coefficient d'activité de la phase solide de la L-VAL dans le système L-VAL + DL-ALA + EAU

Et comparé aux résultats précédents. La comparaison est montrée sur les figures (22, 23, 24) pour le système L-VAL + DL-ALA + EAU. Les résultats obtenus à partir de l'équation (V-9) sont presque identiques que ceux obtenus utilisant l'équation (V-11). Ceci signifie que les coefficients d'activité de la phase solide peuvent être obtenus seulement à partir de la connaissance de la composition de la phase solide et des solubilités binaires et ternaires.

V-7- Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté le résultat de notre travail. On a expliqué comment on a appliqué la méthode UNIFAC modifiée de Kuramochi étape par étape. On a donné un exemple d'application numérique pour explication davantage. Et aussi pour vérifier la fiabilité de notre programme, on a comparé la valeur calculée manuellement avec celle donnée par le programme.

Nous avons montré que la supposition donnée par Kuramochi qui prétend qu'il y a équilibre entre les solides purs et les solutions liquides. Après qu'on prouvé l'existence d'une solution solide, on a calculé le coefficient d'activité de la phase solide.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail a porté sur la prévision des équilibres liquide - solide dans les systèmes multi-solution des acides aminés par l'application d'une méthode de contribution de groupes qui est la méthode UNIFAC modifiée de kuramochi.

De fait, on a calculé le coefficient d'activité de la phase liquide des deux types de mélanges, binaire et ternaire, et on a également vérifié la justesse de la supposition de Kuramochi qui postule qu'il y a équilibre entre les solides purs et la solution liquide. Il s'est avéré que cette supposition est fautive. Il est donc nécessaire de prendre en compte l'existence d'une solution solide.

Après avoir pris en considération l'équilibre entre une solution liquide et une solution solide, on calcule le coefficient d'activité de la phase solide.

Enfin, on suppose que les coefficients d'activité soient constants sur tout l'intervalle de la concentration étudiée. On utilise cette supposition dans le but de simplifier le calcul de coefficient d'activité de la phase solide de telle façon à ce qu'on puisse le calculer en utilisant seulement la composition de la phase solide et la solubilité binaire et ternaire. Après la vérification, on se rend compte que cette supposition est juste.

En perspective, on a jugé intéressant, pour confirmer nos propositions, d'élargir le nombre de systèmes étudiés en tenant compte d'autres composés, et aussi l'analyse de la phase solide est bien nécessaire pour déterminer la nature de l'équilibre, soit entre les solides purs et la solution liquide, soit entre la solution solide et la solution liquide.

Conclusion générale

Cependant, d'autres mesures expérimentales seront nécessaires, ces données peuvent être utilisées pour la proposition des nouveaux paramètres d'interaction des groupes constituant les composés et pour vérifier la généralisation de ce modèle vis-à-vis de la prédiction d'autres propriétés thermodynamiques telles que: l'enthalpie d'excès, capacité calorifique d'excèsetc. Enfin faire une comparaison avec d'autres modèles de contribution de groupes.

L'avenir peut être dans la modification de la méthode UNIFAC comme cité par la méthode de KT-UNIFAC.

Annexe 1

ANNEXE 1

Programme de calcul de coefficient d'activité de la phase liquide par l'application de la méthode de contribution de groupes UNIFAC modifiée de Kuramochi.

Ce programme est élaboré par BELGHIT Chafik en utilisant le langage de programmation Python

Ce programme se compose de trois parties :

- ❖ 1^{ère} partie : programme de calcul du coefficient d'activité de L-VAL dans le système binaire L-VAL+ eau.
- ❖ 2^{ème} partie : programme de calcul du coefficient d'activité de L-ALA dans le système binaire DL-ALA + eau.
- ❖ 3^{ème} partie : programme de calcul du coefficient d'activité de L-VAL et celui de L-ALA dans le système ternaire L-VAL+ DL-ALA+ eau.

Annexe 1

- ❖ 1^{ère} partie : programme de calcul du coefficient d'activité de L-VAL dans le système binaire L-VAL+ eau.

```
# Importer le module de calcul mathématique
from math import *

n    = 2          # Le nombre de constituants
s    = 5          # Le nombre d'échantillons
a    = 6 * [0]    # Vecteur de 6 colonnes
X    = 1 * [0]    # fraction molaire
nGroup = 2 * [0]  # Vecteur des nombres de groupements
r    = n * [0]    # Vecteur de paramètres de surface
q    = n * [0]    # Vecteur de paramètres de volume
q_m  = 0          # q de mélange
phi  = s * [n * [0]] # fractions volumiques
TET  = s * [n * [0]] # fractions surfaciques
gama_c = s * [n * [0]] # ln de coefficient d'activité combinatoire
gama_r = s * [n * [0]] # ln de coefficient d'activité résiduel
gama_e = s * [n * [0]] # la somme de deux ln de coefficient
gama  = s * [n * [0]] # Vecteur de n colonnes
tau   = s * [6 * [6 * [0]]] # paramètres d'interaction
t_tau = s * [6 * [6 * [0]]] # paramètres d'interaction % Matrice 6 x 6 le transpose de tau
teta  = n * [6 * [0]] # paramètres de surface dans le cnst i % Matrice n x 6
teta_m = 6 * [0] # paramètres de surface dans le mélange
GAMA_P = s * [n * [6 * [0]]] # coefficients d'activité de chaque groupe dans le cnst i
% Matrice 5 x n x 6
GAMA_M = s * [6 * [0]] # coefficients d'activité de chaque groupe dans le
mélange % Matrice 5 x 6
T      = [298, 311, 313, 323, 333] # Les temperatures
X[0]   = [3.26e-2, 3.75e-2, 3.83e-2, 4.40e-2, 5.08e-2] # La molarite de Valine
nGroup[0] = [0, 1, 1, 0, 1, 1] # Alanine
nGroup[1] = [1, 0, 0, 0, 0, 0] # Eau - toujours laissez l'eau dans la
dernière ligne
```

Annexe 1

```
R = [0.9200, 0.4469, 0.9011, 0.4469, 0.6948, 1.3013]
Q = [1.4000, 0.2280, 0.8480, 0.2280, 1.1500, 1.2240]
a[0] = [0000.00, -1385.00, 0085.70, 0085.70, 0008.62, -066.39]
a[1] = [-401.40, 00000.00, -167.30, -167.30, -573.20, -960.50]
a[2] = [0049.97, -0896.50, 0000.00, 0000.00, 0218.60, 1554.00]
a[3] = [0049.97, -0896.50, 0000.00, 0000.00, 0218.60, 1554.00]
a[4] = [0086.44, 00921.80, 1360.00, 1360.00, 0000.00, 0867.70]
a[5] = [-244.50, -0603.40, 3085.00, 3085.00, -489.00, 0000.00]
```

```
# Fonction pour calculer la somme d'un vecteur
```

```
def sum(vect):
```

```
    tmp = 0
```

```
    for i in range(len(vect)):
```

```
        tmp = tmp + vect[i]
```

```
    return tmp
```

```
# Fonction pour calculer le produit de deux vecteurs
```

```
def prod(vect1, vect2):
```

```
    return [vect1[i] * vect2[i] for i in range(len(vect1))]
```

```
# Fonction pour récupérer le transpose d'une matrice
```

```
def tran(mat):
```

```
    return [[mat[i][j] for i in range(len(mat))] for j in range(len(mat[0]))]
```

```
# Déduire la fraction molaire
```

```
X.append([1 - sum([X[i][j] for i in range(1)]) for j in range(5)])
```

```
# Calcul du terme combinatoire
```

```
r = [sum(prod(nGroup[i], R)) for i in range(n)]
```

```
q = [sum(prod(nGroup[i], Q)) for i in range(n)]
```

```
phi = [[prod(tran(X)[j], r)[i] / sum(prod(tran(X)[j], r))
```

```
        for i in range(n)] for j in range(s)]
```

```
TET = [[prod(tran(X)[j], q)[i] / sum(prod(tran(X)[j], q))
```

```
        for i in range(n)] for j in range(s)]
```

```
for j in range(s):
```

```
    gama_c[j] = [1 + log(phi[j][i] / X[i][j]) - phi[j][i] / X[i][j] - q[i] *
```

Annexe 1

```
(1 + log(phi[j][i] / TET[j][i]) - phi[j][i] / TET[j][i]) for i in range(n)]
# Calcul du term residuel
tau = [[[exp(-a[j][i] / T[k]) for i in range(6)] for j in range(6)] for k in range(s)]
teta = [[nGroup[j][i] * Q[i] / sum(prod(nGroup[j], Q)) for i in range(6)] for j in
range(n)]
GAMA_P = [[[Q[k] * (1 - log(sum(prod(teta[j], tran(tau[m])[k]))) - sum([teta[j][i] *
tau[m][k][i] / sum(prod(teta[j], tran(tau[m])[i])) for i in range(6)))]
for k in range(6)] for j in range(n)] for m in range(s)]
teta_m = [sum(tran(nGroup)[k]) * Q[k] / sum([sum(tran(nGroup)[m]) *
Q[m] for m in range(6)) for k in range(6)]
GAMA_M = [[Q[k] * (1 - log(sum(prod(teta_m, tran(tau[m])[k]))) -
sum([teta_m[i] * tau[m][k][i] / sum(prod(teta_m, tran(tau[m])[i]))
for i in range(6)))] for k in range(6)] for m in range(s)]
gama_r = [[sum([nGroup[i][k] * (GAMA_M[j][k] - GAMA_P[j][i][k])
for k in range(6)) for i in range(n)] for j in range(s)]
gama = [[gama_c[j][i] + gama_r[j][i] for i in range(n)] for j in range(s)]
gama_e = [[exp(gama[j][i]) * (1 - X[i][j]) / exp(gama[j][0]) for i in range(n)] for j in
range(s)]
gama_s = [[exp(gama[j][i]) for i in range(n)] for j in range(s)]
print gama_e
# Sauvgarder les resultats dans un fichier
result = open("resultat_a.txt", "w")
result.write("Les valeurs des coefficients d'activite du systeme DL-ALA +
H2O\n\n\n")
result.write("T: " + str(T) + "\n\n")
result.write("X: " + str(X[0]) + "\n\n")
result.write("G: " + str([exp(gama[i][0]) for i in range(s)]) + "\n")
result.close();
```

Annexe 1

- ❖ 2^{ème} partie : programme de calcul du coefficient d'activité de L-ALA dans le système binaire DL-ALA + eau.

```
# Importer le module de calcul mathematique
from math import *

n    = 2          # Le nombre de constituants
s    = 5          # Le nombre d'echantillons
a    = 6 * [0]    # Vecteur de 6 colones
X    = 1 * [0]    # Vecteur de la molarite
nGroup = 2 * [0]  # Vecteur des nombres de groupements
r    = n * [0]    # Vecteur de parametres de surface
q    = n * [0]    # Vecteur de parametres de volume
q_m  = 0          # q de melange
phi  = s * [n * [0]] # Matrice s x n
TET  = s * [n * [0]] # Vecteur de n colones
gama_c = s * [n * [0]] # Matrice 5 x n
gama_r = s * [n * [0]] # Matrice 5 x n
gama_e = s * [n * [0]] # Matrice 5 x n
gama  = s * [n * [0]] # Vecteur de n colones
gama_s = s * [n * [0]] # Vecteur de n colones
tau   = s * [6 * [6 * [0]]] # Matrice 6 x 6
t_tau = s * [6 * [6 * [0]]] # Matrice 6 x 6 le transpose de tau
teta  = n * [6 * [0]]      # Matrice n x 6
teta_m = 6 * [0]          # Teta de melange
GAMA_P = s * [n * [6 * [0]]] # Matrice 5 x n x 6
GAMA_M = s * [6 * [0]]      # Matrice 5 x 6
#0.88e-2

T      = [311, 301, 311, 321, 331]          # Les temperatures
X[0]   = [1.06e-2, 0.93e-2, 0.99e-2, 1.06e-2, 1.17e-2] # La molarite de Valine
nGroup[0] = [0, 1, 2, 1, 1, 1]              # Valine
nGroup[1] = [1, 0, 0, 0, 0, 0]              # Eau - toujours laissez l'eau dans la
derniere ligne
```

Annexe 1

```
R      = [0.9200, 0.4469, 0.9011, 0.4469, 0.6948, 1.3013]
Q      = [1.4000, 0.2280, 0.8480, 0.2280, 1.1500, 1.2240]
a[0]   = [0000.00, -1385.00, 0085.70, 0085.70, 0008.62, -066.39]
a[1]   = [-401.40, 00000.00, -167.30, -167.30, -573.20, -960.50]
a[2]   = [0049.97, -0896.50, 0000.00, 0000.00, 0218.60, 1554.00]
a[3]   = [0049.97, -0896.50, 0000.00, 0000.00, 0218.60, 1554.00]
a[4]   = [0086.44, 00921.80, 1360.00, 1360.00, 0000.00, 0867.70]
a[5]   = [-244.50, -0603.40, 3085.00, 3085.00, -489.00, 0000.00]
```

```
# Fonction pour calculer la somme d'un vecteur
```

```
def sum(vect):
```

```
    tmp = 0
```

```
    for i in range(len(vect)):
```

```
        tmp = tmp + vect[i]
```

```
    return tmp
```

```
# Fonction pour calculer le produit de deux vecteurs
```

```
def prod(vect1, vect2):
```

```
    return [vect1[i] * vect2[i] for i in range(len(vect1))]
```

```
# Fonction pour récupérer le transpose d'une matrice
```

```
def tran(mat):
```

```
    return [[mat[i][j] for i in range(len(mat))] for j in range(len(mat[0]))]
```

```
# Deduire la fraction molaire
```

```
X.append([1 - sum([X[i][j] for i in range(1)]) for j in range(5)])
```

```
# Calcul du term combinatoire
```

```
r = [sum(prod(nGroup[i], R)) for i in range(n)]
```

```
q = [sum(prod(nGroup[i], Q)) for i in range(n)]
```

```
phi = [[prod(tran(X)[j], r)[i] / sum(prod(tran(X)[j], r)) for i in range(n)] for j in range(s)]
```

```
TET = [[prod(tran(X)[j], q)[i] / sum(prod(tran(X)[j], q)) for i in range(n)] for j in range(s)]
```

```
for j in range(s):
```

Annexe 1

```
gama_c[j] = [1 + log(phi[j][i] / X[i][j]) - phi[j][i] / X [i][j] - q[i] * (1 + log(phi[j][i] / TET[j][i]) - phi[j][i] / TET[j][i]) for i in range(n)]
```

```
# Calcul du term residuel
```

```
tau = [[[exp(-a[j][i] / T[k]) for i in range(6)] for j in range(6)] for k in range(s)]
```

```
teta = [[nGroup[j][i] * Q[i] / sum(prod(nGroup[j], Q)) for i in range(6)] for j in range(n)]
```

```
GAMA_P = [[[Q[k] * (1 - log(sum(prod(teta[j], tran(tau[m])[k]))) - sum([teta[j][i] * tau[m][k][i] / sum(prod(teta[j], tran(tau[m])[i])) for i in range(6)))] for k in range(6)] for j in range(n)] for m in range(s)]
```

```
teta_m = [sum(tran(nGroup)[k]) * Q[k] / sum([sum(tran(nGroup)[m]) * Q[m] for m in range(6)]) for k in range(6)]
```

```
GAMA_M = [[Q[k] * (1 - log(sum(prod(teta_m, tran(tau[m])[k]))) - sum([teta_m[i] * tau[m][k][i] / sum(prod(teta_m, tran(tau[m])[i])) for i in range(6)))] for k in range(6)] for m in range(s)]
```

```
gama_r = [[sum([nGroup[i][k] * (GAMA_M[j][k] - GAMA_P[j][i][k]) for k in range(6)]) for i in range(n)] for j in range(s)]
```

```
gama = [[gama_c[j][i] + gama_r[j][i] for i in range(n)] for j in range(s)]
```

```
gama_e = [[exp(gama[j][i]) * (1 - X[i][j]) / exp(gama[j][0]) for i in range(n)] for j in range(s)]
```

```
gama_s = [exp(gama[j][i]) for i in range(n)] for j in range(s)]
```

```
# Sauvgarder les resultats dans un fichier
```

```
result = open("resultat_v.txt", "w")
```

```
result.write("Les valeurs des coefficients d'activite du systeme L-VAL + H2O\n\n\n")
```

```
# result.write("T: " + str(T) + "\n\n")
```

```
result.write("X: " + str(X[0]) + "\n\n")
```

```
result.write("X: " + str(X[1]) + "\n\n")
```

```
result.write("G: " + str([exp(gama[i][0]) for i in range(s)]) + "\n")
```

```
result.close();
```

Annexe 1

- ❖ 3^{ème} partie : programme de calcul du coefficient d'activité de L-VAL et celui de L-ALA dans le système ternaire L-VAL+ DL-ALA+ eau.

```
# Importer le module de calcul mathématique
from math import *

n = 3          # Le nombre de constituants
s = 11        # Le nombre d'échantillons
a = 6 * [0]   # Vecteur de 6 colonnes
X = (n - 1) * [0] # Vecteur de la molarité
nGroup = n * [0] # Vecteur des nombres de groupements
r = n * [0]   # Vecteur de paramètres de surface
q = n * [0]   # Vecteur de paramètres de volume
q_m = 0       # q de mélange
phi = s * [n * [0]] # Matrice s x n
TET = s * [n * [0]] # Vecteur de n colonnes
gama_c = s * [n * [0]] # Matrice 5 x n combinatoire
gama_r = s * [n * [0]] # Matrice 5 x n résiduelle
gama_e = s * [n * [0]] # Matrice 5 x n
gama = s * [n * [0]] # Vecteur de n colonnes
tau = s * [6 * [6 * [0]]] # Matrice 6 x 6
t_tau = s * [6 * [6 * [0]]] # Matrice 6 x 6 le transpose de tau
teta = n * [6 * [0]] # Matrice n x 6
teta_m = 6 * [0] # Teta de mélange
GAMA_P = s * [n * [6 * [0]]] # Matrice 5 x n x 6
GAMA_M = s * [6 * [0]] # Matrice 5 x 6
T = [298, 298, 298, 298, 298, 298, 298, 298, 298, 298, 298] # Les
temperatures
X[0] = [0.16e-2, 0.32e-2, 0.51e-2, 0.64e-2, 0.80e-2, 1.04e-2, 1.11e-2, 1.16e-2,
1.21e-2, 1.21e-2, 1.21e-2] # La fraction molaire de Valine
X[1] = [4.49e-2, 4.41e-2, 4.30e-2, 3.77e-2, 3.43e-2, 2.64e-2, 2.16e-2, 1.72e-2,
1.23e-2, 0.68e-2, 0.39e-2] # La fraction molaire de Alanine
nGroup[0] = [0, 1, 2, 1, 1, 1] # Valine
```

Annexe 1

```
nGroup[1] = [0, 1, 1, 0, 1, 1]           # Alanine
nGroup[2] = [1, 0, 0, 0, 0, 0]         # Eau - toujours laissez l'eau dans la
derniere ligne
R      = [0.9200, 0.4469, 0.9011, 0.4469, 0.6948, 1.3013]
Q      = [1.4000, 0.2280, 0.8480, 0.2280, 1.1500, 1.2240]
a[0]   = [0000.00, -1385.00, 0085.70, 0085.70, 0008.62, -066.39]
a[1]   = [-0401.40, 00000.00, -167.30, -167.30, -573.20, -960.50]
a[2]   = [0049.97, -0896.50, 0000.00, 0000.00, 0218.60, 1554.00]
a[3]   = [0049.97, -0896.50, 0000.00, 0000.00, 0218.60, 1554.00]
a[4]   = [0086.44, 00921.80, 1360.00, 1360.00, 0000.00, 0867.70]
a[5]   = [-244.50, -0603.40, 3085.00, 3085.00, -489.00, 0000.00]
# Fonction pour calculer la somme d'un vecteur
def sum(vect):
    tmp = 0
    for i in range(len(vect)):
        tmp = tmp + vect[i]
    return tmp
# Fonction pour calculer le produit de deux vecteurs
def prod(vect1, vect2):
    return [vect1[i] * vect2[i] for i in range(len(vect1))]
# Fonction pour recuperer le transpose d'une matrice
def tran(mat):
    return [[mat[i][j] for i in range(len(mat))] for j in range(len(mat[0]))]
# Deduire la fraction molaire
X.append([1 - sum([X[i][j] for i in range(2)]) for j in range(11)])
# Calcul du term combinatoire
r  = [sum(prod(nGroup[i], R)) for i in range(n)]
q  = [sum(prod(nGroup[i], Q)) for i in range(n)]
phi = [[prod(tran(X)[j], r)[i] / sum(prod(tran(X)[j], r)) for i in range(n)] for j in
range(s)]
TET = [[prod(tran(X)[j], q)[i] / sum(prod(tran(X)[j], q)) for i in range(n)] for j in
range(s)]
```

Annexe 1

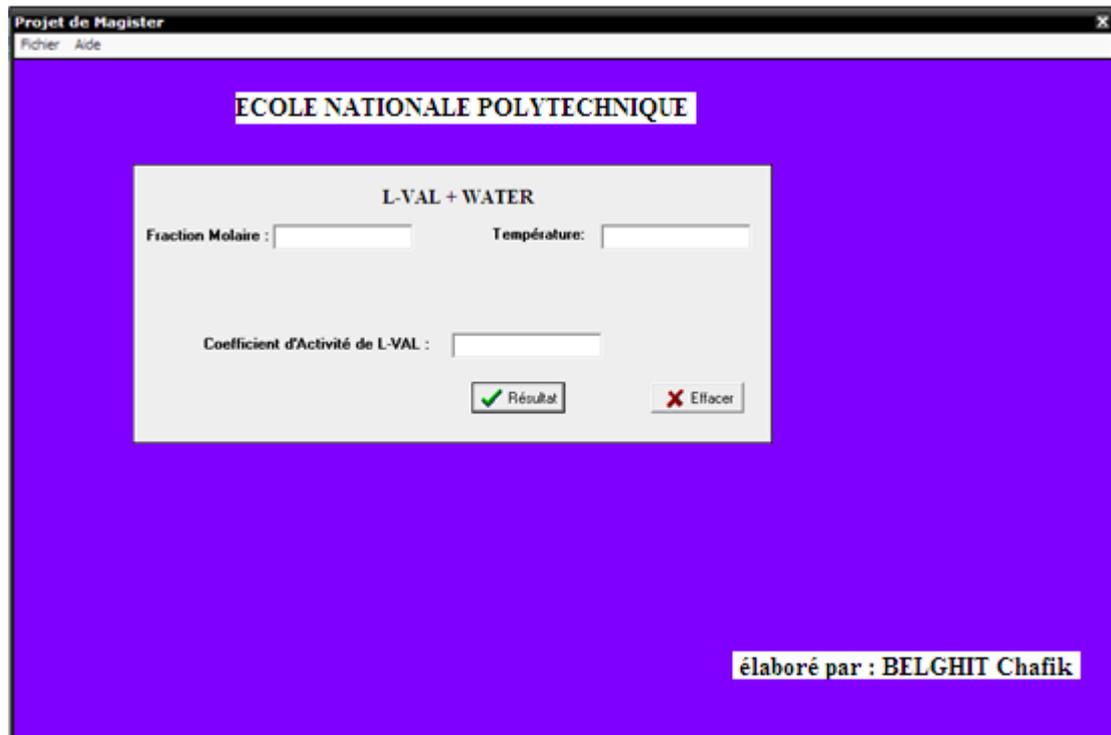
```
for j in range(s):
    gama_c[j] = [1 + log(phi[j][i] / X[i][j]) - phi[j][i] / X [i][j] - q[i] * (1 + log(phi[j][i] /
TET[j][i]) - phi[j][i] / TET[j][i]) for i in range(n)]
# Calcul du term residuel
tau = [[[exp(-a[j][i] / T[k]) for i in range(6)] for j in range(6)] for k in range(s)]
teta = [[nGroup[j][i] * Q[i] / sum(prod(nGroup[j], Q)) for i in range(6)] for j in
range(n)]
GAMA_P = [[[Q[k] * (1 - log(sum(prod(teta[j], tran(tau[m])[k]))) - sum([teta[j][i] *
tau[m][k][i] / sum(prod(teta[j], tran(tau[m])[i])) for i in range(6)))] for k in range(6)]
for j in range(n)] for m in range(s)]
teta_m = [sum(tran(nGroup)[k]) * Q[k] / sum([sum(tran(nGroup)[m]) * Q[m] for m in
range(6)]) for k in range(6)]
GAMA_M = [[Q[k] * (1 - log(sum(prod(teta_m, tran(tau[m])[k]))) - sum([teta_m[i] *
tau[m][k][i] / sum(prod(teta_m, tran(tau[m])[i])) for i in range(6)))] for k in range(6)]
for m in range(s)]
gama_r = [[sum([nGroup[i][k] * (GAMA_M[j][k] - GAMA_P[j][i][k]) for k in
range(6)]) for i in range(n)] for j in range(s)]
gama = [[gama_c[j][i] + gama_r[j][i] for i in range(n)] for j in range(s)]
gama_e = [[exp(gama[j][i]) * (1 - X[i][j]) / exp(gama[j][0]) for i in range(n)] for j in
range(s)]
gama_f = [[exp(gama[j][i]) for i in range(n)] for j in range(s)]
print gama_e
# Sauvgarder les resultats dans un fichier
result = open("resultat_av.txt", "w")
result.write("Les valeurs des coefficients d'activite du systeme DL-ALA + L-VAL +
H2O\n\n\n")
result.write("T      : " + str(T) + "\n\n")
result.write("X      : " + str(X[0]) + "\n\n")
result.write("X      : " + str(X[1]) + "\n\n")
result.write("G-Valine : " + str([exp(gama[i][0]) for i in range(s)]) + "\n")
result.write("G-Alanine: " + str([exp(gama[i][1]) for i in range(s)]) + "\n")
result.close();
```

Annexe 2

ANNEXE 2

Dans cette partie d'annexe, nous avons présenté les fenêtres d'interface de notre application.

La fenêtre suivante représente l'interface d'exécution du programme de calcul du coefficient d'activité de L-VAL.



Annexe 2

La fenêtre suivante représente l'interface d'exécution du programme de calcul du coefficient d'activité de DL-ALA.



Annexe 2

La fenêtre suivante représente l'interface d'exécution du programme de calcul du coefficient d'activité de DL-ALA et L VAL.

The image shows a software window titled "Projet de Magister" with a menu bar containing "Fichier" and "Aide". The main content area has a purple background and contains the following elements:

- ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE** (National Polytechnic School)
- DL-ALA + L-VAL + WATER** (DL-ALA + L-VAL + WATER)
- Input field for "Fraction Molaire de DL-ALA :"
- Input field for "Fraction Molaire de L-VAL :"
- Input field for "Coefficient d'Activité de DL-ALA :"
- Input field for "Coefficient d'Activité de L-VAL :"
- "Résultat" button (Result)
- "Effacer" button (Erase)
- Attribution: **élaboré par : BELGHIT Chafik**

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- ❖ Alex Y. Bekker , Dana E. Knox , and Steven E. Sund, Prediction of Solvent Activities Using the UNIFAC-FV Model, *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 16, No. 8, 7987-1986
- ❖ Carta, R.; Tola, G. Solubilities of L-cystine, L-tyrosine, L-leucine, and glycine in aqueous solutions at various pHs and NaCl concentrations. *J. Chem. Eng. Data* 1996, 41,414-417.
- ❖ Carta, R. Solubility of L-cystine, L-tyrosine, L-leucine, and glycine in their water solutions. *J. Chem. Eng. Data* 1999, 44, 563-567.
- ❖ Chen, C.; Zhu Y.; Evans, L. B. Phase partitioning of biomolecules: solubilities of amino acids. *Biotechnology Progress* 1989, 5(3), 111-118.
- ❖ Cohn, E. J.; Mcmeekin, T. L.; Edsall, J. T.; Weare, J. H. Studies in the physical chemistry of amino acids, peptides and related substances. II. The solubility of α -amino acids in water and in alcohol-water mixtures. *J. Amer. Chem. Soc.* 1934, 56, 2270-2282.
- ❖ Courriou. J.P, " Technique de l'ingénieur", J1026, J1027, J1028. 1989
- ❖ Coutinho, J. A. P.; Andersen, S. I.; Stenby, E. H. Evaluation of activity coefficient models in prediction of alkane solid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilib.* 1995, 103, 23-29.
- ❖ Coutinho, J. A. P.; Stenby, E. H. Predictive local composition models for solid/liquid equilibrium in n-alkane systems: Wilson equation for multi-component systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35(3), 918-925.
- ❖ Coutinho, J. A. P. Predictive UNIQUAC: A new model for the description of multiphase solid-liquid equilibria in complex hydrocarbon mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 4870-4875.
- ❖ Dunn, M. S.; Ross, F. J. Quantitative investigations of amino acids and peptides. IV. The solubilities of the amino acids in water-ethyl alcohol mixtures. *J. Biol. Chem.* 1938, 125,309-332.
- ❖ Ellerton, H.; Reinfelds, G.; Mulcahy, D. E.; Dunlop, P. J. Activity, density, and relative viscosity data for several amino acids, lactamide, and raffinose in aqueous solution at 25°. *J. Phys. Chem.* 1964, 68(2), 398.
- ❖ Fasman, G. D. Handbook of Biochemistry and Molecular Biology, 3rd edition, *Physical and Chemical Data*, vol. 1, CRC Press, Cleveland, OH, 1976.

Bibliographie

- ❖ Fredenslund, Aa.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC. A group-contribution method. Elsevier Scientific, Amsterdam, Netherlands. 1977.
- ❖ Givand, J. The effect of relative solubility on crystal purity. Ph. D. Dissertation, Georgia Institute of Technology, 1999.
- ❖ Givand, J. C.; Teja, A. S.; Rousseau, R. W. Effect of relative solubility on amino acid crystal purity. *AIChE Journal* 2001, 47(12), 2705-2712.
- ❖ Hansen, H. K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, Aa.; Schiller, M.; Gmehling, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution 5. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2352-2355.
- ❖ Izumi Kurosawa. Solid-liquid equilibrium in multi solute systems. Ph. D, Georgia Institute of Technology, 2004.

- ❖ Jin, X. Z.; Chao, K., Solubility of Four Amino Acids in Water and of four pairs of amino acids in their water solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1992, 37, 199-203.
- ❖ Jin, X. Z.; Chao, K. J. Solid-liquid equilibrium of pairs of amino acids in water, *Ind Eng. Chem*, Vol 03 (8), 1996 172-181.

- ❖ J.David Raal and A.L. Mühlbaner "Phase Equilibria Measurement and computation". Edition Taylor & Francis. USA .1998.
- ❖ Kuramochi, H.; Noritomi, H; Hoshino, D.; Nagahama, K. Measurements of Solubilities of two amino acids in water and prediction by the UNIFAC model. *Biotechnology Progress* 1996, 12, 371-379.
- ❖ Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 2274-2286.
- ❖ M.Abott, W.Vanness, "Théorie et application de la thermodynamique". Edition McGraw-Hill, Paris .1985.

- McMeekin, T. L.; Cohn, E. J.; Weare, J. H. Studies in the physical chemistry of amino acids, peptides and related substances. VII. A comparison of the solubility of amino acids, peptides and their derivatives. *J. Amer. Chem. Soc.* 1936, 58(11), 2173-2181.
- ❖ Messer, C. E.; Malakoff, G.; Well, J.; Lablb, S. Phase equilibrium behavior of certain pairs of amino acids in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry* 1981, 85, 3533-3540.
- ❖ M.Sandler "Models For Thermodynamic and Phase equilibria calculations". Edition DEKKER USA.1994.

Bibliographie

- ❖ Nývlt, J. *Solid-liquid Phase Equilibria*. Elsevier Scientific Publishing Company, NY, 1977.
- ❖ Pradhan, A. A.; Vera, J. H. Effect of acids and bases on the solubility of amino acids. *Fluid phase equilibria* 1998, *152*, 121-132.
- ❖ Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler R. N.; de Azevedo D.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2nd ed., PTR Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1986. 205
- ❖ Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azavedo, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. 3rd Ed., Prentice-Hall, Upper Sadle River, NJ, 1999.
- ❖ Smith, P. K.; Smith, E. R. B. Thermodynamic properties of solutions of amino acids and related substances. II. The activities of aliphatic amino acids in aqueous solution at twentyfive degrees. *J. Biol. Chem.* 1937, *121*, 607-613.
- ❖ Smith, P. K.; Smith, E. R. B. Thermodynamic properties of solutions of amino acids and related substances. VI. The activities of some peptides in aqueous solution at twenty-five degrees. *J. Biol. Chem.* 1940, *135*, 273-279.
- ❖ Vidal, J. "Thermodynamique. Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière", édition Technip. Paris 1997.
- ❖ Zumstein, R. C., Modeling, determination, and measurement of growth rate dispersion in crystallization. The crystallization of L-isoleucine and L-VAL in aqueous solutions. Ph. D. Dissertation, North Carolina State University, 1987.
- ❖ P. Alessi / I. Kikic. Détermination des coefficients d'activité par chromatographie liquide-liquide: influence de la solubilité mutuelle des solvants) Istituto di Chimica Applicata, Università di Trieste, 1-34127 Trieste, Italia