HAL
open science

Développement d'une équation d'état applicable aux systèmes d'électrolytes eau-alcool-sels-hydrocarbures

Radia Inchekel

To cite this version:

Radia Inchekel. Développement d'une équation d'état applicable aux systèmes d'électrolytes eau-alcool-sels-hydrocarbures. Chimie. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1525 . pastel-00004399

HAL Id: pastel-00004399

https://pastel.hal.science/pastel-00004399

Submitted on 2 Dec 2008

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

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

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole des Mines de Paris

Spécialité 'Génie des Procédés'

présentée et soutenue publiquement par

Radia INCHEKEL

Le 30 janvier 2008

DEVELOPPEMENT D'UNE EQUATION D'ETAT APPLICABLE AUX SYSTEMES D'ELECTROLYTES EAU-ALCOOL-SELS-HYDROCARBURES

Directeur de thèse : Walter FÜRST

Jury

M.Claude-Gilles DUSSAP	Président, Rapporteur
M.Roland SOLIMANDO	Rapporteur
M.Kaj THOMSEN	Examinateur
M.Jean-Charles de HEMPTINNE	Examinateur
M. Walter FÜRST	Examinateur

Je dédie ce modeste travail à :

A ma mère

A la mémoire de mon père

A la mémoire de mon grand-père (Baba-Sidi)

A nos Poussins : Mendes et Tikinas

A mes sœurs : Djazia, Karima et Rabia

A mes frères : Samir, Mohammed, Mustapha et Said

A ma tante Samira et ses deux poussins Adel et Mouna

A mes oncles et tantes, et à toutes les personnes qui m'ont soutenu

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés dans la division Cimie et Physico-Cimie Appliquées de l'Institut Français du Pétrole, au sein du Département Thermodynamique et Modélisation Moléculaire en collaboration avec le laboratoire Réacteurs et Processus de l'Ecole Nationale des Techniques Avancées.

Je tiens à remercier :

Monsieur Claude-Gilles Dussap, Professeur à l'Université Blaise Pascal d'Aubière, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et de présider mon jury.

Monsieur Roland Solimando, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et de participer au jury chargé de son examen.

Je remercie également Monsieur Kaj Thomsen, Professeur à l'Université de Danemark d'avoir accepté de participer au jury d'examen.

Je remercie Monsieur Jacques Jarrin de m'avoir accueillie au sein de sa division.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame Véronique Ruffier-Meray, Chef du Département Thermodynamique et Modélisation Moléculaire pour avoir accepté de me confier la réalisation de ce travail et de m'avoir accueillie au sein de son département.

Ce travail a été réalisé sous la responsabilité de Monsieur Walter Fürst, Directeur de l'Unité Chimie et Procédés de l'Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées, à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour ses conseils, son aide et son soutien.

Monsieur Jean-Charles de Hemptinne, Ingénieur Chercheur à l'Institut Français du Pétrole, a encadré ce travail et m'a offert l'opportunité de réaliser cette thèse. J'aimerais lui exprimer mes sincères remerciements, pour sa disponibilité, son bonne humeur, son aide, ses conseils et son soutien et ses encouragements pendant tout au long de la période que j'ai passé au sein du département.

Je tiens à remercier particulièrement Patrice Paricaud, Enseignant Chercheur à l'Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées, et Carlos Nieto Draghi, Ingénieur Chercheur à l'Institut Français du Pétrole, pour leur contribution dans la réflexion et l'orientation du sujet de la thèse.

Je remercie Dominque le Roux et Michel Renard pour leur participation à la réalisation de la partie expérimentale de ce travail.

Je tiens à remercier tout le personnel du département pour leur gentillesse, sympathie et encouragements : Catherine, Isabelle, Catherine, Pascal, Alain, Anabelle, Nicolas, Raphaël, Christophe, Aurélie, Theo, Benoît, Sophie, Stéphane, Denis, sans oublier Philippe, Laurent, Hélène et Charlotte.
Un grand merci à mes amis, pour leur aide, soutien et encouragements : Ziad, Anas, Néjib, Anna, Carmen, Mohammed, Moustapha, Amel, Anissa, Sarah Farah, Nadia.

Table des Matières

Introduction **5**
I- Solutions d'électrolytes et thermodynamique **8**
I-1- L'eau comme solvant 8
I-1-1-La structure de la molécule d'eau 9
I-1-2-La liaison hydrogène 9
I-1-3- L'eau en présence d'autres molécules d'eau 11
I-1-3-1- Forces et potentiels intermoléculaires à courte et longue distances 12
I-1-3-2- Classification des modèles d'eau 13
I-1-3-3- Paramètres des modèles d'eau en simulation moléculaire et quelques résultats des propriétés de l'eau 15
I-1-4- La solvatation dans les solutions aqueuses des sels 17
I-1-4-1- Modélisation de la molécule d'eau en présence d'ions en simulation moléculaire 17
I-1-4-2- La structure solvatée d'un électrolyte 19
I-2-Les électrolytes 22
I-2-1- Généralités sur les électrolytes 23
I-2-1-1- Définitions 23
I-2-1-2- États de référence 24
I-2-1-3- Solutions réelles et coefficient d'activité 25
I-2-1-4- Fugacité et coefficient de fugacité 26
I-2-1-5- Propriétés des électrolytes 27
I-3- Conclusion 30
II- Modèles thermodynamiques applicables aux systèmes contenant des électrolytes **31**
II-1- L'approche γ-φ 31
II-1-1-Modèle de Debye-Hückel 33
II-1-2-Modèle de Guggenheim (1955) 34
II-1-3-Modèle de Pitzer (1973) 35
II-1-4-Modèles de composition locale 35
II-1-4-1-Modèle NRTL-électrolyte 36
II-1-4-2-Modèle UNIQUAC-électrolyte 36
II-2- L'approche φ-φ 38
II-2-1- Introduction sur les modèles de thermodynamique statistique 38

II-2-1-1-Les ensembles et fonction de partition 39
II-2-1-2-Les énergies d'interaction 40
II-2-1-3-La théorie de perturbation de Barker et Henderson 42
II-2-2- Contribution non électrolyte 45
II-2-2-1- Equation SAFT 45
II-2-2-1-2- Le terme associatif 46
II-2-2-1-3- Le terme de chaîne 47
II-2-2-1-4- Terme de référence 47
II-2-2-1-5- Terme dispersif 48
II-2-2-2-Equation CPA 48
II-2-3- Contribution électrolytique 50
II-2-3-1- Contribution Coulombienne longue distance (long range, LR) 50
II-2-3-1-1- La méthode de Debye-Hückel 50
II-2-3-1-2- La théorie de MSA 51
II-2-3-2- Les interactions courte distance (Solvatation) 53
II-2-3-2-1- Solvatation incluse dans le terme physique 54
II-2-3-2-2- Terme spécifique de solvatation 54
II-2-3-2-3- Approche quasi-chimique 54
II-2-3-2-4- Utilisation du terme associatif 55
II-2-3-2-5- La contribution de Born 55
II-2-3-3- Description de la constante diélectrique en fonction de la concentration en sel 57
II-2-3-3-1- Constante diélectrique du solvant pur 58
II-2-3-3-1-1- Constante diélectrique de l'eau 58
II-2-3-3-1-2- Constante diélectrique du méthanol 59
II-2-3-3-2- L'effet des ions sur la constante diélectrique 59
II-2-4-Conclusion : Les équations d'état pour électrolytes 65
II-3-Description du modèle proposé 71
II-3-1- L'équation CPA 72
II-3-2-1-L'équation de Soave-Redlich-Kong (SRK) 72
II-3-2-2-Le terme associatif 74
II-3-2-Termes d'électrolytes 76
II-3-2-1- Terme MSA 76
II-3-2-2-Terme SR2 77

II-3-3-3-Terme de Born 78
II-3-5- Paramètres intervenant dans le modèle développé (CPA-E) 78
II-3-6- Codage et programmation des termes d'électrolytes 81
III- Modélisation des systèmes eau-électrolytes 82
III-1- Introduction 82
III-2- Analyse des données expérimentales 83
III-3- Méthode de calcul et optimisation des paramètres 93
III-3-1 La fonction objectif et le calcul d'erreur 93
III-3-2- Dénombrement des paramètres ajustables 94
III-4- Etude des solutions de NaCl et $CaCl_2$ à 25°C 96
III-4-1-Utilisation de la version du modèle avec les termes MSA et SR2 (CPA_SR2)... 96
III-4-2- Utilisation de la version du modèle avec les termes MSA et Born (CPA_Born) 102
III-4-3- Contribution des termes et effet de la constante diélectrique dans l'équation CPA_Born 106
III-4-3-1-Contribution des termes du modèle CPA_Born pour représenter le coefficient d'activité moyen de NaCl 107
III-4-3-2- Influence de la constante diélectrique sur la représentation du coefficient d'activité moyen 109
III-4-3-3- Le modèle CPA_Born avec la fonction de Simonin 112
III-4-5- Introduction du paramètre d'interaction binaire k_{ij} 117
III-4-6- Etude de la sensibilité des paramètres par la représentation des contributions des termes CPA_Born avec le paramètre binaire k_{ij} 119
III-4-6-Conclusion 122
III-5- Deuxième partie : L'extension du modèle développé 123
III-5-1- Représentation des volumes et grandeurs d'excès en température 123
III-5-2- Prédiction de la tension de vapeur de l'eau 125
III-5-3- Extension du modèle développé à d'autres sels 126
III-6- Conclusion 128
IV- Etude du système eau-méthanol-sels-méthane 130
IV-1- Les systèmes binaires sans ions 131
IV-1-1- Système eau-méthane 131
IV-1-1-1-Données traitées 131
IV-1-1-2-Résultats de la régression de données 132

IV-1-2-Le binaire méthanol-méthane 135
IV-1-3-Le binaire eau-méthanol 136
IV-2- Systèmes binaires avec sels 139
IV-2-1- Résultats relatifs aux systèmes eau-sel utilisés pour la représentation du système complet 139
IV-2-2- Les binaires méthanol-sel 140
IV-2-2-1-Les données disponibles 140
IV-2-2-2- Régression de données 141
IV-2-2-3-Calcul des tensions de vapeur 143
IV-3- Transposition du modèle aux systèmes ternaires 144
IV-3-1-Le système eau-méthane-sels 144
IV-3-2-Le ternaire méthanol-eau-sel 147
IV-3-3- Etude du système ternaire méthanol-eau-méthane 150
IV-4-Conclusions 153
V- Conclusion générale et Perspectives 155
Références bibliographiques 158
ANNEXES 181
Annexe A 181
Annexe B 187
Annexe C 193
Annexe D 196

Introduction

L'eau intervient dans de nombreuses applications industrielles. Elle coexiste avec des fluides hydrocarbonés en présence des sels, souvent NaCl, mais également des carbonates. En effet, les électrolytes changent considérablement les solubilités mutuelles des mélanges eau-hydrocarbures et la représentation des propriétés thermodynamiques devient alors plus délicate. La prédiction des équilibres de phases de systèmes contenant, outre des hydrocarbures, des alcools, de l'eau et des sels est nécessaire dans plusieurs procédés de l'industrie pétrolière.

Le calcul d'équilibres de phases des systèmes d'hydrocarbures contenant des molécules associatives telle que l'eau et le méthanol est très difficile, et ceci est encore plus compliqué en présence d'électrolytes. En effet, les problèmes liés à la présence d'électrolytes sont divers. Lors du forage on utilise une émulsion d'huile avec de la saumure (eau+ sels). Les conditions de pression et de température y sont élevées, ce qui favorise le dépôt de calcaire dans les conduites. On rencontre le même phénomène dans les procédés de production de pétrole et de réinjection de gaz (H_2S, CO_2). Dans les conditions de transport par oléoducs de ces hydrocarbures, le risque de formation d'hydrates est tel qu'il est nécessaire d'ajouter des produits pour déplacer la température de leur formation. On ajoute alors des alcools (méthanol ou glycol). Les alcools forment de bons co-solvants pour l'eau et les hydrocarbures, leur présence augmente donc de manière significative les solubilités mutuelles de l'eau et des hydrocarbures. Ce phénomène de co-solvant est d'ailleurs exploité dans les procédés de traitement du gaz (séparation du CO_2 ou du H_2S par solvants physiques). Dans le cadre de notre recherche, on exploite ces phénomènes complexes d' équilibres de phases (formation d'équilibres triphasiques liquide-liquide-vapeur). Il est donc important qu'ils soient décrits correctement. De nombreux travaux ont étudié ce phénomène, aussi bien à l'IFP [1,2] qu'ailleurs [3,6].

En ce qui concerne le traitement de gaz, l'utilisation d'amines (solvants chimiques) complique encore le système car, dans la phase aqueuse, celles-ci forment des électrolytes qui modifient, bien sûr, de manière importante les équilibres. Trois thèses ont traité ce problème à l'IFP ([7]; [8]; [9]).

Les modèles d'équilibre de phases qui sont capables de décrire de tels mélanges sont habituellement de type hétérogène (coefficient d'activité dans la phase aqueuse). La thèse proposée ici utilisera des méthodes issues de la thermodynamique statistique pour développer une équation d'état, permettant de tenir compte des différentes interactions existantes au sein des mélanges contenant des hydrocarbures, de l'eau et du méthanol en présence de sels (électrolytes). L'objectif final est de mettre au point des outils pour décrire des équilibres de phases des systèmes complexes décrits ci-dessus.

Afin de permettre une bonne représentation des équilibres entre phases d'un mélange complexe pouvant notamment contenir des électrolytes, nous avons utilisé une équation de type CPA et ajouté à l'expression de l'énergie libre d'Helmholtz correspondante de nouveaux termes spécifiques des interactions impliquant des ions. Ainsi, nous espérons étendre le champ d'application des équations d'état avec termes associatifs aux solutions contenant des sels. Inspirés des travaux de Galindo [10] et de Fürst et Renon [11], notre choix s'est porté sur le modèle MSA (Mean Spherical Approximation), le terme de Born et le terme SR2 (Short Range 2) pour représenter les interactions d'électrolytes.

Pour valider ce modèle, nous procèderons en trois temps. Dans un premier temps, nous testerons sa capacité à prédire les propriétés thermodynamiques (densité, coefficient d'activité et coefficient osmotique) de solutions électrolytiques simples tels que le chlorure de sodium et dichlorure de calcium. Ensuite, nous étudierons sa capacité à représenter la variation de ces propriétés avec la température et d'autres sels à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Après cela, nous procéderons à l'étude des mélanges ternaires (eau-hydrocarbure-sel, eau-hydrocarbure-méthanol, eau-méthanol-sel), pour pouvoir traiter un système complet : eau-hydrocarbure-méthanol-sel.

Le modèle que nous proposons dans ce travail est caractérisé par un certain nombre de paramètres intervenant dans les différents termes. Leur optimisation sur des données expérimentales des propriétés thermodynamiques permet d'adapter ce modèle à des systèmes contenant aussi bien des hydrocarbures, de l'eau et/ou du méthanol, ainsi que des électrolytes.

Ce rapport s'articule de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous exposerons brièvement l'état des connaissances de la structure moléculaires des solutions. Nous rappellerons ce qu'est la molécule d'eau et nous résumerons les principaux modèles développés en simulation moléculaire pour la décrire. Puis, nous

décrirons le comportement des ions en présence de l'eau. Nous allons également résumer les spécificités de la thermodynamique des solutions d'électrolytes.

Ensuite, nous présenterons dans le chapitre II les différents modèles thermodynamiques utilisés pour décrire les équilibres de phases des systèmes contenant des électrolytes, en introduisant quelques bases de thermodynamique statistique, qui ont permis le développement des théories de comportements des fluides à partir des interactions intermoléculaires.
Nous détaillerons également chaque terme du modèle que nous avons développé pour prédire les équilibres de phases des mélanges d'hydrocarbures, de molécules associatives et des électrolytes.

Le chapitre III comportera les résultats obtenus pour valider le modèle à partir des données de solutions d'électrolytes simples, en précisant la démarche de travail entreprise et les différentes étapes de cette partie, sachant que c'est une partie essentielle sur laquelle est basée la suite de notre travail. Nous présenterons les résultats obtenus pour les binaires eau-sel par les deux combinaisons étudiées : CPA+MSA+SR2 et CPA+MSA+Born. La deuxième combinaison a été retenue pour continuer le travail, ce qui nous a amené à réaliser une étude approfondie concernant le terme de Born, qui est très sensible à la constante diélectrique, propriété exprimée en fonction de la concentration en sel dans la solution. En poursuivant nos investigations dans cet axe, nous avons effectué une étude de sensibilité des paramètres sur la représentation des propriétés, particulièrement le coefficient d'activité moyen, permettant ainsi de mieux comprendre le comportement de chaque terme de notre modèle et sa contribution pour décrire le coefficient d'activité moyen.

Enfin, nous introduirons les résultats sur l'étude des solvants mixtes dans le chapitre IV. Nous rappellerons les principaux résultats sur les binaires eau-méthane, eau-méthanol et méthanol-méthane obtenus par l'équation CPA antérieurement. Nous présenterons les résultats des systèmes binaires sel-méthanol. En ce qui concerne les ternaires, nous aborderons le système eau-méthane-sel qui a été représenté par l'optimisation des paramètres d'interaction binaire entre les ions et le méthane. Ensuite, nous exposerons les résultats du calcul prédictif des équilibres de phases des systèmes ternaires : eau-méthanol-sel et eau-méthane-méthanol.
Nous terminerons ce rapport par une conclusion sur l'ensemble du travail réalisé, les difficultés liées à ce sujet et enfin les perspectives et les solutions préconisées pour la suite du travail et l'amélioration du modèle développé.

I- Solutions d'électrolytes et thermodynamique

Dans de très nombreux procédés industriels on met en œuvre de l'eau et du méthanol, ces composés polaires formant d'excellents solvants de solutions d'électrolytes. Pour la maîtrise de ces procédés, il est indispensable d'utiliser une bonne modélisation thermodynamique des solutions d'électrolytes. Les écarts à l'idéalité ayant une très forte influence sur les équilibres tant chimiques qu'entre phases au sein de ces mélanges, nous nous efforcerons dans ce chapitre d'en décrire les causes.
L'eau est un solvant extrêmement répandu dans les applications pétrolières. Le méthanol, quant à lui, est souvent utilisé dans des procédés de séparation autant que co-solvant.

Dans ce chapitre, nous présenterons deux sections.
Dans la première section, nous aurons à coeur de résumer l'état des connaissances de la structure moléculaire des solutions. En effet, il est essentiel de bien comprendre le comportement moléculaire si nous désirons développer un modèle dont le sens physique est réaliste. Différents outils existent pour explorer le comportement microscopique de la matière. Parmi les outils expérimentaux, on trouvera la spectroscopie et les méthodes de diffraction, ou encore des mesures électrostatiques. Nous avons choisi d'utiliser plutôt des concepts issus de la simulation moléculaire, domaine en pleine croissance aujourd'hui. En effet, les outils de calculs utilisés dans ce domaine ont généralement été correctement validés par les données expérimentales et permettent d'avoir une vision directe du comportement moléculaire.
Dans une seconde section, nous exposons les principales caractéristiques thermodynamiques des solutions d'électrolytes en insistant sur les aspects spécifiques du formalisme thermodynamique, ce qui permettra de définir les grandeurs considérées dans la suite du manuscrit.

I-1- L'eau comme solvant

Cette section présente une brève description de la structure moléculaire des solutions d'électrolytes. Dans un premier temps, nous rappelons ce qu'est une molécule d'eau. Ensuite, nous décrirons comment les molécules d'eau se comportent en solution, et finalement, en présence de sels.

I-1-1-La structure de la molécule d'eau

La particularité de l'eau provient de sa structure moléculaire. Dans celle-ci, l'atome d'oxygène est lié aux deux atomes d'hydrogène par des liaisons covalentes mettant en jeu un doublet d'électrons. L'angle **H-O-H** est voisin de 104,5° (figure 1). La molécule est électriquement neutre mais elle est polarisée. En effet, la densité d'électrons est plus grande près du noyau d'oxygène que près des noyaux d'hydrogène. L'oxygène montre une surcharge négative (c'est un centre de charge négative) tandis que les hydrogènes sont appauvris en électrons et apparaissent comme des centres de charge positive. C'est la conséquence de l'**électronégativité** de l'oxygène, qui est supérieure à celle de l'hydrogène. Bien que la molécule d'eau soit globalement neutre, ses atomes constitutifs possèdent des **charges partielles** dont la somme s'annule dans la molécule entière.

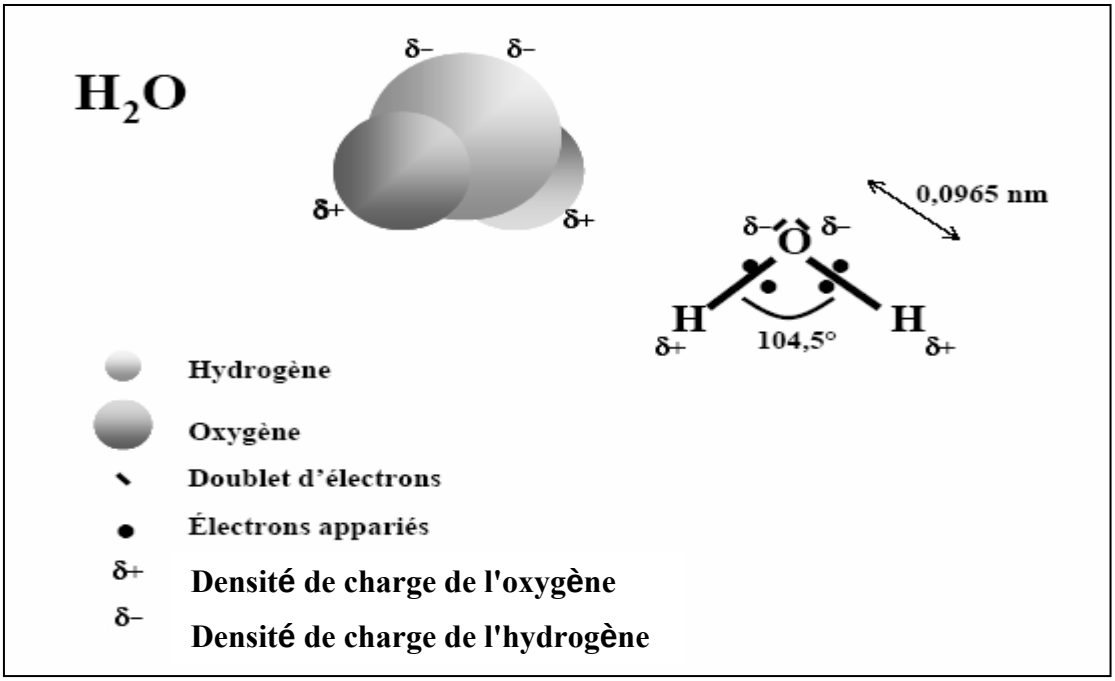


FIG.1 *Structure de la molécule d'eau.*

I-1-2-La liaison hydrogène

L'eau est également caractérisée par une forte structuration de la phase condensée du fait de l'existence de liaison hydrogène. L'origine de la liaison hydrogène est essentiellement électrostatique et de type dipôle-dipôle. L'hydrogène lié à un atome électronégatif porte une fraction de charge positive très localisée qui interagit fortement avec le dipôle produit par

l'autre atome électronégatif fonctionnant comme accepteur. Chaque molécule d'eau à la capacité d'établir quatre liaisons hydrogène, appelées également liaisons d'association.

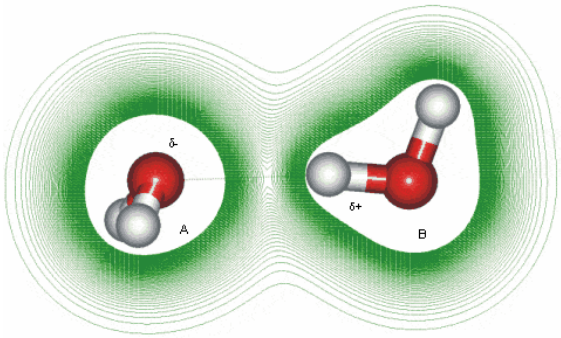


FIG.2 *Formation de liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.*

Etant donné que l'eau n'est entourée que de molécules semblables, le nombre de liaisons possible est équivalent au nombre de liaisons de valence, formant une structure mouvante, se brisant et se reformant perpétuellement (figure 3). L'énergie requise pour établir une liaison hydrogène varie entre 10 et 40 kJ/mole. Par comparaison, la liaison covalente est d'environ 460 kJ/mole. C'est la raison pour laquelle on qualifie les liaisons hydrogène de liaisons de faible énergie, ou liaisons faibles.

La liaison hydrogène possède en effet trois caractéristiques qui la rendent particulière et avantageuse dans toutes les réactions physico-chimiques :

- La liaison hydrogène est **directionnelle** (comme la liaison covalente) : la liaison O=H s'aligne dans l'axe de sa liaison de valence. Cette disposition explique la structure cristallographique de la glace par exemple. Sa polarité permet également aux ions (atome ou molécule ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons) de s'isoler des autres molécules, empêchant leur combinaison avec les ions d'autres molécules et de signe opposé.
- La liaison hydrogène est **souple.** La majorité des liaisons hydrogène s'établissent **a**vec une énergie de 10 et 40 kJ/mole et entre 27 et 37°C environ . C'est à ces températures qu'elles sont les plus flexibles sans pour autant être fragiles ni instables; elles peuvent se tordre, se rompre mais également se restaurer et évoluer en fonction de la température ou de la pression, ce que ne peuvent pas réaliser les liaisons covalentes, beaucoup trop énergétiques et donc rigides dans les mêmes conditions.
- Enfin, la liaison hydrogène permet de **transférer des ions hydrogène** (H^+ ou protons) entre les molécules qu'elle relie. Elle donne lieu à la réaction bien connue :

$2H_2O = H_3O^+ + OH^-$

dont la constante d'équilibre à 25°C est 10^{-14}. Cette réaction est essentielle au développement des réactions chimiques en solution aqueuse.

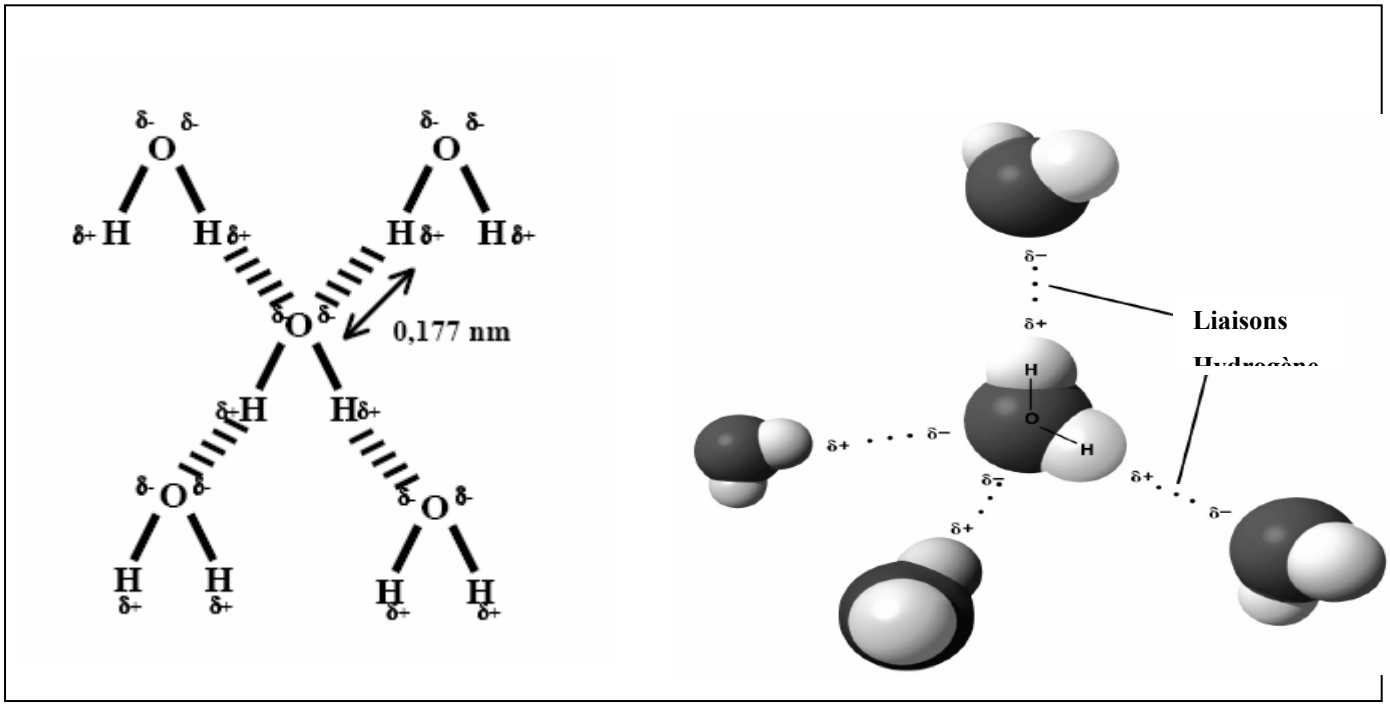


FIG.3 *Réseau partiel des liaisons hydrogène dans la molécule d'eau.*

I-1-3- L'eau en présence d'autres molécules d'eau

Avec l'avancement des études théoriques et de la modélisation, plusieurs modèles ont été développés pour décrire la molécule d'eau.

De nombreux modèles ont été proposés pour la simulation de l'eau, en se basant sur les approximations de la mécanique moléculaire.

Le premier modèle mettant en évidence la structure de l'eau est celui de Roentgen (1892), il suppose que l'eau liquide est constituée de deux types de molécules, les molécules liquides et les molécules sous forme de glace. En 1933, Bernal et Fowler ont considéré que les propriétés de l'eau proviennent de la géométrie tétraédrique de chaque molécule [12]. En revanche, Smailov (1946) a proposé un modèle 'interstitiel", qui suppose que l'eau liquide a la structure de la glace. En se basant sur la même hypothèse, Pauling a considéré l'eau liquide comme hydrate avec des structures de type "clathrate" [13].

Plus tard, Pople (1951) [14] a proposé un modèle pour des molécules d'eau qui ont une structure tétraédrique, où les quatre liaisons hydrogène sont en mouvement dans la glace, sans que celles-ci se cassent au moment de la fusion [14].
Avec le développement de la technologie informatique, l'eau a fait l'objet de plusieurs études de simulation, soit par la méthode de Monte Carlo soit par la dynamique moléculaire. L'une des première simulations de l'eau est celle de Barker et Watts en 1969 [15]. Ils ont utilisé la méthode de Monte Carlo en prenant le potentiel intermoléculaire de paire proposé dans les travaux de Rowlinson [16]. Ainsi, ils ont pu déterminer l'énergie, la chaleur spécifique et la fonction de distribution radiale de l'eau. Ben-Naim et Stillinger (1972) [17], quant à eux, ont proposé un modèle simple avec un site interactif [13].

Toutes les approches citées ici ont pour but de décrire et de prédire les différentes propriétés physiques de l'eau, en se basant sur des fonctions d'énergie, la structure et la géométrie des molécules d'eau et les interactions qui dérivent de ces molécules.

A. Forces et potentiels intermoléculaires à courte et longue distances

La simulation moléculaire consiste à représenter les interactions entre les molécules et les atomes, par l'intermédiaire des potentiels intermoléculaires. L'un des potentiels utilisés est de type Lennard-Jones (U_{LJ}), qui décrit les forces de dispersion et de répulsion.

$$U_{LJ}(r) = 4\tau\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad \text{(I-1)}$$

σ et τ sont les paramètres de Lennard-Jones, représentant respectivement le diamètre de sphère dure des particules et la profondeur du puits.
r étant la distance qui sépare deux particules en interaction.
Le potentiel de Lennard-Jones est usuellement tronqué à une distance critique r_c, pour laquelle ce potentiel devient très petit.
Ce potentiel représente les interactions répulsives et attractives à courte distance. A une distance intermédiaire, on observe essentiellement des interactions d'attraction qui sont représentées par ce même potentiel, mais elles sont non-directionnelles et en compétition avec les interactions électrostatiques directionnelles.

Pour les molécules polaires ou portant des charges partielles, on voit apparaître les interactions électrostatiques à longue distance, qui sont représentées par le potentiel de Coulomb (U_{Coul}) :

$$U_{Coul}(r_{ab}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum\frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \qquad \text{(I-2)}$$

Z_a, Z_b : charges des sites a et b des différentes molécules, respectivement.
r_{ab}: la distance entre les sites a et b.
ε_0: la constante diélectrique du vide.

B. Classification des modèles d'eau

L'un des modèles les plus simples pour décrire l'eau a été introduit par Ben-Naim en 1971 [18]. Il s'agit d'un modèle bidimensionnel. Dans son modèle, chaque molécule est représentée par un disque, qui interagit avec les autres molécules par un potentiel du type Lennard-Jones d'une part, et par des liaisons hydrogène (trois par molécule) qui dépendent de l'orientation des disques.

Ce modèle est appelé modèle MB (Mercedes-Benz) à cause de la forme représentative de l'eau qui ressemble au logo du constructeur d'automobiles Mercedes-Benz. Les trois axes représentent, pour deux d'entre eux la position des atomes d'hydrogène, et le troisième le site électronégatif de l'oxygène. Dans ce modèle, l'énergie d'interaction entre deux molécules d'eau est la somme de l'énergie d'attraction et de répulsion, ainsi que celle des interactions qui dépendent de l'orientation des liaisons hydrogène. Le modèle MB ne permet de prédire que qualitativement certaines propriétés de l'eau pure, telles que le volume, la densité, la fonction d'énergie libre en température, l'enthalpie et l'entropie, ainsi que la solvatation [19,20].

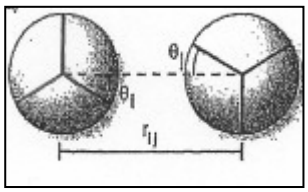


FIG.4 *Modèle MB pour la représentation de l'eau en simulation moléculaire.*

Le tableau suivant résume les différents types de modèles développés, classés selon le nombre de sites considérés, que nous exposerons brièvement.

Tableau 1 *Classification des différents types de modèles, selon le nombre de sites.*

Modèles à trois sites	Modèles à quatre sites	Modèles à cinq sites
TIPS [21] SPC [22] TIP3P [23] SPC/E [24]	BF [25] TIPS2 [26] TIP4P [23] TIP4P-Ew [27] TIP4P/Ice [28] TIP4P/2005 [29]	BNS [30] ST2 [30] TIP5P [31] TIP5P-E [32]

i. Les modèles à trois sites

Les trois sites d'interactions considérés dans ces modèles (voir tableau 1) correspondent aux trois atomes de la molécule d'eau (figure 5-a). Chaque atome se voit assigner une charge ponctuelle, caractérisé par les paramètres de Lennard-Jones. Etant donné la simplicité et l'efficacité de ces modèles dans les calculs, ils sont très utilisés en dynamique moléculaire. La plupart des modèles utilisent une géométrie rigide reproduisant la géométrie de la molécule d'eau. Le modèle SPC suppose un angle tétraédrique idéal (soit 109° au lieu de 104,5° pour l'angle HOH).

Le modèle SPC/E a ajouté une correction au modèle SPC, permettant de mieux représenter la masse volumique et la constante de diffusion que le modèle SPC.

ii. Les modèles à quatre sites

Dans ces modèles, la charge négative est située sur un pseudo-atome, placé près de l'oxygène le long de la bissectrice de l'angle HOH (figure 5, schéma c). Ceci améliore la représentation de la distribution de la charge électrostatique autour de la molécule d'eau. Cette approche a été utilisée par le modèle de Bernal-Fowler (BF) [13], cité plus haut.

iii. Les modèles à cinq sites

Dans ce cas, la charge négative se situe sur des sites fictifs, représentant les doublets non liants de l'atome d'oxygène. Le modèle BNS est l'un des anciens modèles développé par Ben-Naim et Stillinger, suivi du modèle ST2 de Stillinger et Rahman [13]. Le modèle le plus récent est TIP5P, proposé par Mahoney et Jorgensen [31]. Ce modèle apporte des améliorations dans la géométrie pour les dimères d'eau, permettant ainsi une meilleure reproduction de la fonction de distribution radiale et la température de la densité maximale de l'eau.

C. Paramètres des modèles d'eau en simulation moléculaire et quelques résultats des propriétés de l'eau

Le tableau suivant résume les caractéristiques d'un certain nombre des modèles évoqués ci-dessus et contient les valeurs des paramètres utilisés pour la représentation de la molécule d'eau.

Nous avons également présenté sous forme de tableau quelques résultats des propriétés de l'eau à savoir le moment dipolaire, la constante diélectrique et le coefficient de diffusion.

La figure suivante représente quelques géométries utilisées pour les différents types de modèles (tableau 2), qu'on peut classer selon le nombre de sites considérés pour définir le modèle.

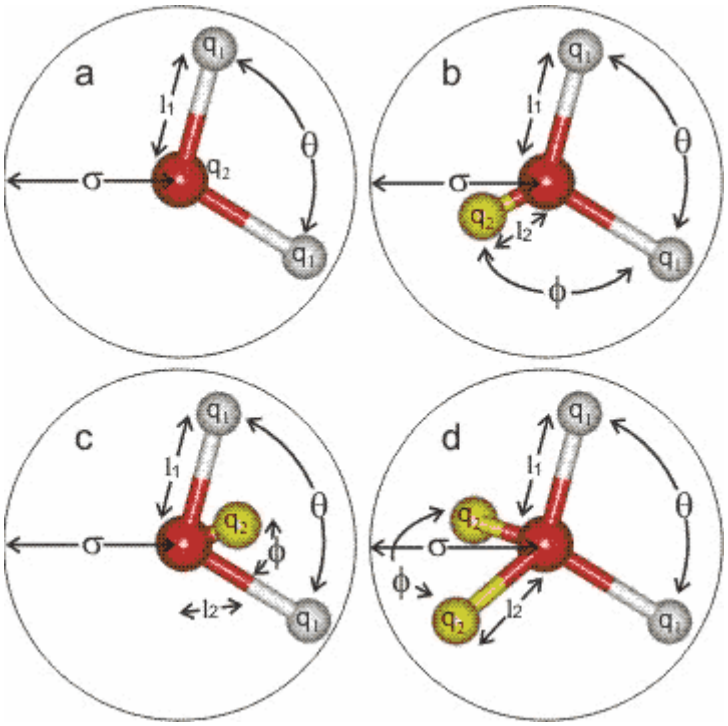


FIG.5 *Différentes configurations de l'eau.*

a, ***b*** *et* ***c*** *: géométrie plane.* ***d*** *: géométrie tétraédrique.*

Tableau 2 *Paramètres moléculaires des modèles d'eau* [33].

Modèle	Type*	σ (Å)	τ (kJ/mol)	l_1 (Å)	l_2 (Å)	Z_1	Z_2	θ °	ϕ
SPC	a	3,166	0,65	1	-	+0,41	-0,82	109,47	-
SPC/E	a	3,166	0,65	1	-	+0,4238	-0,8476	109,47	-
TIP3P	a	3,15061	0,6364	0,9572	-	+0,417	-0,834	104,52	-
TIP4P	c	3,15365	0,648	0,9572	0,15	+0,52	-1,034	106	127
TIP4P/Ew	c	3,16435	0,680946	0,9572	0,125	+0,52422	-1,04844	104,52	52,26
TIP4P/2005	c	3,1589	0,7749	0,9572	0,1546	+0,5564	-1,1128	104,52	52,26
TIP5P	d	3,12	0,6694	0,9572	0,7	+0,241	-0,241	104,52	109,47

* : Type du modèle selon la figure 5 qui illustre les distance l_1 et l_2 ainsi que les angles θ et Z_1, Z_2 : les charges partielles positive et négative respectivement, de la molécule d'eau.

Tableau 3 *Valeurs de quelques propriétés d'eau obtenues par quelques modèles d'eau en simulation moléculaire, à 25 C° et 1 bar* [34].

Modèle	Moment dipolaire (D)	Constante diélectrique	Coefficient de diffusion (10^{-5}*cm^2/s)
SPC	2,27	65	3,85

SPC/E	2,35	71	2,49
TIP3P	2,35	82	5,19
TIP4P	2,18	53	3,29
TIP4P-Ew	2,32	62,9	2,44
TIP4P/2005	2,305	60	2,08
TIP5P	2,29	81,5	2,62
Valeurs expérimentales	2,95	78,5	2,27

I-1-4- La solvatation dans les solutions aqueuses des sels

Grâce à sa polarité, l'eau est un excellent solvant. Quand un composé ionique ou polaire pénètre dans l'eau, il est entouré de molécules d'eau. La relative petite taille de ces molécules d'eau fait que plusieurs d'entre elles entourent la molécule de soluté. Les sites négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les sites positifs. L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques, et dissocie donc facilement les ions.

A. Modélisation de la molécule d'eau en présence d'ions en simulation moléculaire

Dans les différents travaux proposés pour l'étude des solutions aqueuses, l'eau est représentée par le modèle SPC/E, tandis que les ions sont représentés par le potentiel de Lennard-Jones. Les interactions au sein de la solution (eau + ions) sont donc décrites par l'expression suivante :

$$U(r_i, r_j) = 4\tau_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \qquad \text{(I-3)}$$

Les règles de mélange utilisées pour les paramètres du potentiel de Lennard-Jones entre l'espèce *i* et l'espèce *j* sont :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \qquad \text{et} \qquad \tau_{ij} = \sqrt{\tau_i \tau_j} \qquad \text{(I-4)}$$

r_{ij} représente la distance entre l'espèce *i* et l'espèce *j*.

Le tableau suivant regroupe les valeurs des paramètres utilisés par quelques auteurs, pour la simulation des solutions aqueuses.

La simulation moléculaire forme un ensemble de méthodes prometteuses pour la détermination des propriétés d'équilibres et de transport des solutions aqueuses dans les procédés industriels. Ceci explique qu'un nombre toujours croissant de recherches se développent qui ont pour but, via la simulation moléculaire, de mieux comprendre la structure et le comportement des ions au sein d'un solvant, particulièrement l'eau [33].

Tableau 4 *Paramètres utilisés en simulation des solutions aqueuses.*

atome/ion	σ (Å)	τ (kJ/mol)	Z	Auteurs
O	3,169	0,6502	-0,8476	[35]
H			+0,4238	
Na^+	2,583	0,4184	+1	
Cl^-	4,4	0,4184	-1	
Br^-	4,54	0,4184	-1	
OH^- O	3,233	0,632	-1,3	[36]
H	2,083	0,231	0,3	
Cl^-	3,791	0,566	-1	
HCl H	0	0	0,18	
Cl^-	4,062	0,566	-0,18	
H_2O O	3,166	0,65	-0,8476	
H	0	0	0,4238	
Na^+	2,69	0,5411	1	
K^+	3,952	0,0299	1	
Ca^{++}	2,763	1,107	2	
F^-	3,143	0,6998	-1	[37]
Cl^-	3,785	0,5216	-1	
Br^-	3,854	0,5216	-1	

I^-	4,168	0,5216	-1	
Li^+	2,337	0,67	+1	
Na^+	2,876	0,5216	+1	
K^+	3,25	0,5216	+1	
Ca^{++}	3,019	0,5216	+2	
H_2O O	3,166	0,6506	-0,8476	[38]
H	0	0	0,4238	
Na^+	2,85	0,234	1	
Cl^-	3,75	0,538	-1	
O	3,1656	0,65	-0,82	[39]
H	0	0	+0,41	
Na^+	2,35	0,544	+1	
Cl^-	4,4	0,419	-1	

Ces paramètres ont été utilisés pour déterminer les nombres de solvatation des ions, l'énergie de solvatation et l'étude du phénomène de diffusion, pour avoir une meilleure image des interactions entre les ions et l'eau. La plupart de ces travaux ont été menés à des faibles concentrations en ions.

B. La structure solvatée d'un électrolyte

La figure suivante est un schéma explicite du phénomène de la solvatation des ions dans l'eau, où on voit bien les liaisons entre l'ion et les molécules d'eau, ainsi que les liaisons hydrogène créées entre les molécules du solvant. Les cavités d'hydratation sont également représentées, qui ne sont d'autres que les différentes couches de solvatation.

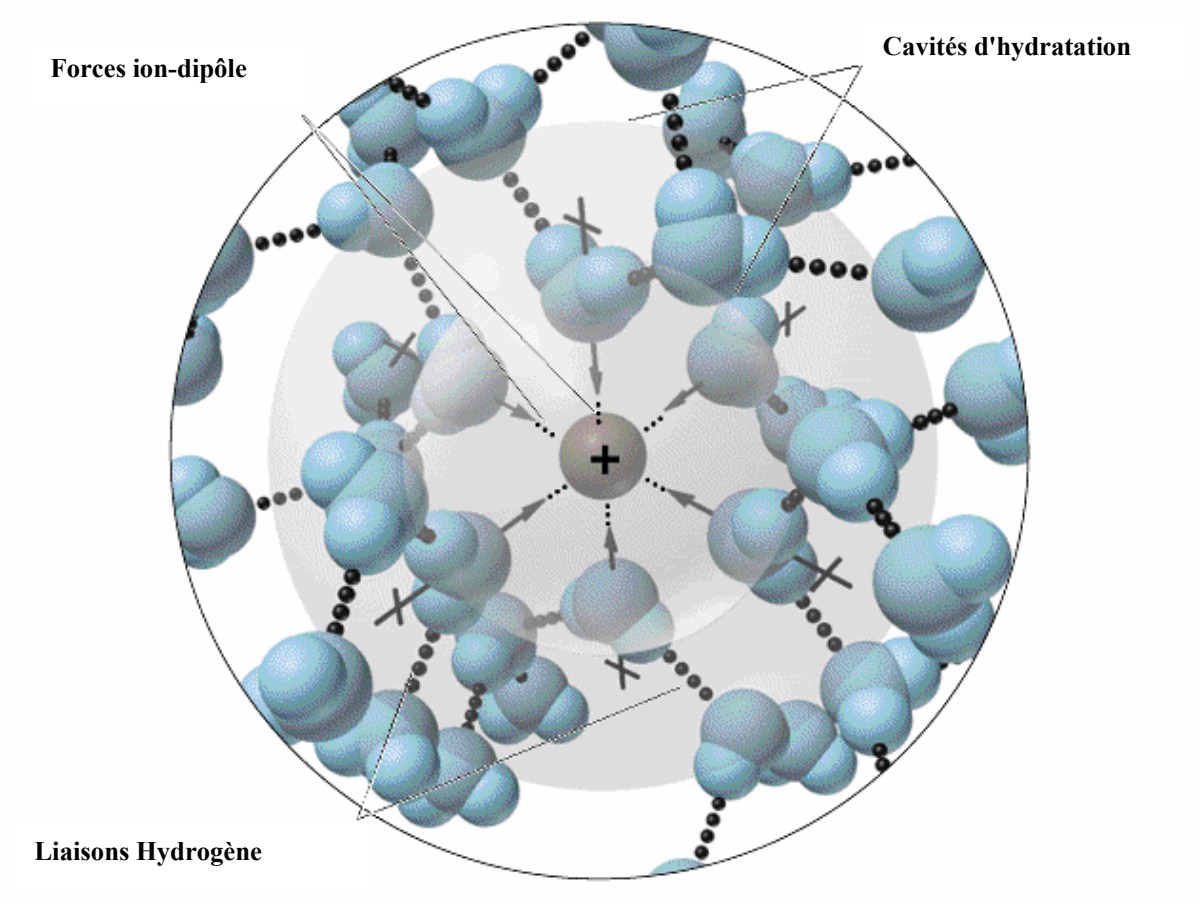


FIG.6 *Phénomène de la solvatation de l'eau avec un cation.*

La structure des molécules autour d'un ion est différente pour le cation ou l'anion. Le cation attire les molécules d'eau par leur partie négative (c'est à dire par l'oxygène), tandis que l'anion les attirent par leur partie positive (c'est à dire hydrogène).

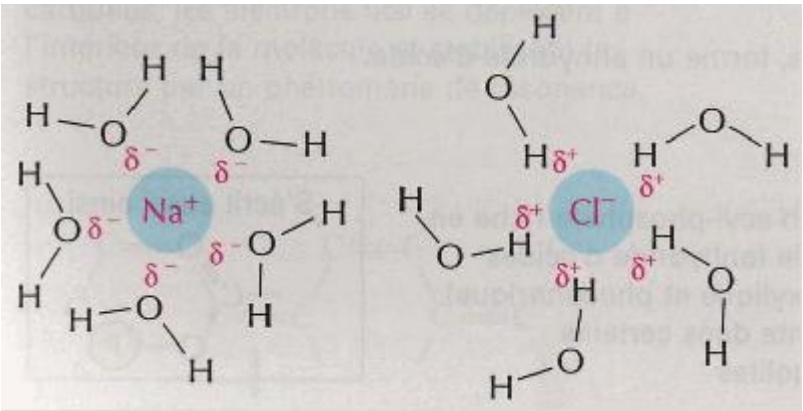


FIG.7 *Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).*

La configuration microscopique des ions dans une solution aqueuse a permis de montrer que les molécules d'eau approchent les cations par leurs atomes d'oxygène, tandis qu'elles approchent les anions par leurs atomes d'hydrogène. La solvatation est d'autant plus importante que les ions sont petits, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion [40]. Hribar et Col ont pu obtenir des résultats qui sont qualitativement en accord avec les données de la littérature. En utilisant la méthode de Monte Carlo, ils ont montré que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau autour d'eux [41].

Il faut noter que les résultats obtenus en simulation sont qualitativement satisfaisants mais ne reproduisent pas parfaitement les données expérimentales. Par contre, ils sont utilisés pour avoir une meilleure explication des phénomènes physiques qui existent au sein des solutions aqueuses.

Nous résumons quelques résultats obtenus dans les différents travaux sous forme de tableau, présenté ci-dessous.

Tableau 5 *Quelques résultats de la simulation moléculaire à 25 °C.*

atome/ion	Nombre de solvatation	Diamètre solvaté (Å)	Coefficient de diffusion $(m^2.s^-1)*10^{-9}$	Énergie libre de solvatation (Kcal/mol)	Auteurs
Li^+	4,16	3,1	1,61		[40]
Na^+	3,61	2,99	1,69		
K^+	2,46	2,75	2,89		
F^-	5,6	3,48	1,53		
Cl^-	3,69	3,24	2,71		
Cl^-			2,1		[35]
Br^-			2,2		

Cl^- Na^+ OH^-				-70,7 -76,7 -93,3	[36]
Na^+ (mol/l) 0,55 1 1,58 2,06 Cl^- (mol/l) 0,55 1 1,58 2,06			 1,2 1,2 0,9 0,9 1,4 1,1 0,8 0,7		[38]
Li^+ Na^+ K^+ F^- Cl^- Br^-	3,29 3,5 4,01 4,12 4,35 4,55				[41]
Li^+ Na^+ K^+ F^- Cl^- Br^-			3,19 3,03 3,04 2,96 3,09 2,9		[42]

Les points importants à retenir de tous ces travaux sont :

La structure de l'eau dépend systématiquement du diamètre de l'ion. Plus le diamètre ionique est petit, plus il influence la structure locale de l'eau.

La structure des molécules d'eau peut être interprétée par une compétition entre les interactions ion-eau, dues principalement aux effets des densités des charges et les interactions eau-eau, issues des liaisons hydrogène.

I-2-Les électrolytes

L'objectif final de ce travail consiste à développer des modèles pour décrire des équilibres de phases en présence d'électrolytes. Ces modèles se fondent sur des notions de thermodynamique générale que nous ne rappellerons pas ici. De nombreux ouvrages existent pour cela [43,44]. Mentionnons simplement que la grandeur de base est le potentiel chimique μ_i défini à partir de l'énergie de Gibbs, *G,* mais qui peut également être obtenu à partir de l'énergie d'Helmholtz, *A* :

$$\mu_i = \left.\frac{\partial G}{\partial n_i}\right|_{T,P,n_{j\neq i}} = \left.\frac{\partial A}{\partial n_i}\right|_{T,V,n_{j\neq i}} \qquad \text{(I-5)}$$

Le lien entre la structure moléculaire et le potentiel chimique fait l'objet du chapitre suivant. Dans ce qui suit, nous décrivons certains concepts qui ont été développés spécifiquement pour les solutions d'électrolytes [45]. De nombreux auteurs fournissent des données expérimentales qui utilisent ces concepts (coefficient d'activité moyen, coefficient osmotique). L'objectif de cette section est de rappeler ces définitions et de montrer comment elles sont calculées à partir des grandeurs habituelles en thermodynamique classique (coefficients de fugacité, énergie libre, enthalpie libre, ...).

I-2-1- Généralités sur les électrolytes

A. Définitions

Un électrolyte ou sel est un composé qui se dissocie dans un solvant en ions suivant la réaction ci-dessous :

$$A_pC_q \leftrightarrow pA^{Z^-} + qC^{Z^+} \qquad \text{(I-6)}$$

p et *q* sont les coefficients stœchiométriques respectifs de l'anion A^{Z^-} et du cation C^{Z^+} issus de la dissociation de l'électrolyte A_pC_q , tandis que Z^- et Z^+ sont les valeurs du nombre de charges de chaque ion.

Ces grandeurs sont reliées entre elles par le principe de l'électroneutralité :

$$p\left|Z^-\right| = q\left|Z^+\right| \qquad \text{(I-7)}$$

L'électrolyte est dit « fort » si la dissociation est totale, l'équilibre I-6 est alors totalement déplacé vers la droite. Si la dissociation est partielle, il y a coexistence de la forme moléculaire du soluté et des espèces ioniques issus de la dissociation et on parlera d'un électrolyte « faible ».

La proportion de chaque espèce dans la solution est déterminée par la constante d'équilibre K (constante de dissociation).

$$K = \frac{[a_A]^p [a_C]^q}{[a_{AC}]} \qquad \text{(I-8)}$$

a_A : l'activité de l'anion A

a_C : l'activité du cation C

a_{AC} : l'activité de l'électrolyte AC

La dissociation dépend fortement de la nature du solvant. Celle-ci est prise en compte dans l'équation (I-7) par l'utilisation de l'activité a qui dépend de la concentration en électrolyte et du solvant.

B. États de référence

D'une façon générale, l'activité d'un constituant i est définie par rapport à un état de référence du potentiel chimique μ :

$$\mu_i - \mu_i^{réf} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{réf}} \qquad \text{(I-9)}$$

R est la constante des gaz parfaits, T est la température. f est la fugacité du constituant i. L'indice *réf* correspond à l'état de référence.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{réf}} \qquad \text{(I-10)}$$

Ce qui donne :

$$\mu_i = \mu_i^{réf} + RT \ln a_i \qquad \text{(I-11)}$$

Pour le ou les solutés on choisit comme référence le plus souvent l'état infiniment dilué, dans le solvant considéré. On parle alors de convention asymétrique. Cette convention est utilisée de façon très générale dans le cas des ions pour lesquels l'état de référence est la dilution infinie dans le solvant, tous les autres ions étant à concentration nulle. Notons que dans le cas de solvants mixtes, l'état de référence dépend de la composition du solvant. Ceci ne sera pas génant dans nos travaux, puisque l'activité n'interviendra que pour les solvants purs.

Pour les solvants, l'état de référence est généralement le corps pur à l'état liquide, et à la pression et la température de l'équilibre. Ainsi,

$$f_s^{réf} = \underline{\lim}_{x_s \to 1} f_s \qquad \text{(I-12)}$$

x_s désignant la fraction molaire du solvant.

C. Solutions réelles et coefficient d'activité

Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés d'une solution réelle et celles d'une solution idéale définie par la condition de proportionnalité entre la fugacité en mélange et la fraction molaire (Lewis) sont appelées « grandeurs d'excès ». Ainsi se trouve défini l'enthalpie libre d'excès :

$$G^E = G - G^{id} \qquad \text{(I-13)}$$

$$\text{où : } G^{id} = \sum n_i \mu_i^{réf} + \sum n_i RT \ln x_i \qquad \text{(I-14)}$$

Ce qui peut être écrit comme :

$$G^E = \sum n_i (\mu_i - \mu_i^{id}) = \sum n_i RT \ln \frac{f_i}{f_i^{id}} \qquad \text{(I-15)}$$

n_i correspond au nombre de moles du constituant i.

En introduisant les coefficients d'activité γ_x, on a :

Pour les solvants : $f_i = f_i^{réf} \gamma_{i,x} x_i = f_i^{id} \gamma_{i,x}$

Pour les solutés : $f_i = f_i^{réf} \gamma_{i,x} x_i = f_i^{id} \gamma_{i,x}$

Ce qui fournit la relation entre l'enthalpie libre d'excès et les coefficients d'activité :

$$G^E = \sum n_i RT \ln \gamma_{i,x} \qquad \text{(I-16)}$$

Notons que le coefficient d'activité défini ci-dessus est basé sur les fractions molaires, d'où l'indice *x*.

Les coefficients d'activité peuvent également être calculés à l'aide de la relation :

$$RT \ln \gamma_{i,x} = \mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,N_j} \qquad \text{(I-17)}$$

D. Fugacité et coefficient de fugacité

Les équations permettant le calcul de la fugacité f_i et du coefficient de fugacité φ_i ($\varphi_i = f_i/Px_i$) d'un constituant en mélange dérivent de l'expression de l'énergie résiduelle d'Helmholtz, qui est donnée par le modèle d'équation d'état [43].

Le coefficient de fugacité s'exprime très simplement en fonction du potentiel chimique résiduel [43] :

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{Px_i} = \mu_i(T,P) - \mu_i^{\#}(T,P) \qquad \text{(I-18)}$$

Où # indique la propriété à l'état de gaz parfait.

On peut également écrire le coefficient de fugacité sous la forme suivante :

$$RT \ln \varphi_i = \left| \frac{\partial A}{\partial N_i} \right|_{T,V} - RT \ln Z \qquad \text{(I-19)}$$

Avec : Z facteur de compressibilité, $Z = \dfrac{PV}{NRT}$

C'est ainsi qu'est calculé le coefficient de fugacité à partir d'une fonction de l'énergie libre A (T,V,N).

E. Propriétés des électrolytes

a-Le coefficient d'activité moyen

Dans le cas des solutions d'électrolytes, la présence de cations implique nécessairement la présence d'anions pour assurer l'électroneutralité, d'où l'introduction de la notion de coefficient d'activité moyen γ.

Pour une solution d'électrolyte fort A_pC_q dans un solvant s :

$$G = \sum N_i \mu_i = N_s \mu_s + N_+ \mu^+ + N_- \mu^- \qquad \text{(I-20)}$$

Sachant que : $N_+ = qN_{sel}$ *et* $N_- = pN_{sel}$ d'où: $N_{sel} = \dfrac{N_+ + N_-}{p+q}$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln\gamma_s + N_{sel}\, RTq \ln\gamma_+ + N_{sel}\, RTp \ln\gamma_- \qquad \text{(I-21)}$$

$$G = G^{id} + N_s\, RT \ln\gamma_s + N_{sel}\, RT \ln\gamma_+^q + N_{sel}\, RT \ln\gamma_-^p \qquad \text{(I-22)}$$

Et comme le nombre de moles d'ion (N_{ion}) est proportionnel au nombre de moles en sel (N_{sel}):

$$N_{ion} = N_+ + N_- = (p+q)N_{sel} \qquad \text{(I-23)}$$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln\gamma_s + \frac{(N_+ + N_-)}{p+q} RT \ln \gamma_+^q \gamma_-^p \qquad \text{(I-24)}$$

On ne peut pas séparer expérimentalement le produit, $\gamma_+^q \gamma_-^p$, d'où l'introduction d'une notion géométrique d'un seul coefficient moyen de l'ion : $\gamma_\pm = (\gamma_+^q \gamma_-^p)^{1/p+q}$

On écrit alors : $$\ln \gamma_\pm^x = \frac{1}{p+q}\left(p \ln \gamma_{-,x} + q \ln \gamma_{+,x}\right) \qquad \text{(I-25)}$$

b- Le coefficient osmotique

Le coefficient d'activité moyen du solvant est généralement exprimé à l'aide d'une grandeur différente, appelée le coefficient osmotique (Φ). Le coefficient osmotique est une grandeur sans dimension et fonction de la température. Il est relié à l'activité du solvant par la relation suivante :

$$\Phi = -\frac{\ln a_s x_s}{\sum_j x_j} \qquad \text{(I-26)}$$

a_s : l'activité du solvant.
x_j : la fraction molaire des ions.
x_{sj} : la fraction molaire du solvant s.

c- La molalité

Pour l'étude des solutions d'électrolytes, beaucoup de modèles se basent sur des concentrations en soluté exprimées en molalité, et non en fraction molaire.
La molalité d'un soluté i dans un solvant s est définie par le rapport de son nombre de moles sur la masse de solvant en kg :

$$m_i = \frac{n_i}{m_s} = \frac{x_i}{x_s . M_s} \qquad \text{(I-27)}$$

x_i et x_s sont les fractions molaires du soluté i et du solvant s. M_s est la masse molaire du solvant en kg. On peut passer de la fraction molaire à la molalité et inversement.

d- Les coefficients d'activité dans l'échelle des molalités

En modélisation, les coefficients d'activité ou coefficients osmotiques sont généralement calculés dans l'échelle des fractions molaires, alors que les valeurs expérimentales sont déterminées dans l'échelle des molalités. Une relation entre la fraction molaire et la molalité permet de passer des coefficients exprimés dans l'échelle des fractions molaires à des coefficients exprimés en molalité.
En échelle de fraction molaire, de l'équation I-11, le potentiel chimique s'écrit [43] :

$$\mu_i = \mu_{i,x}^{réf} + RT \ln \gamma_{i,x} x_i \qquad \text{(I-28)}$$

Au contraire en échelle de molalité on a :

$$\mu_i = \mu_{i,m}^{réf} + RT \ln \gamma_{i,m} m_i \qquad \text{(I-29)}$$

D'où : $$\frac{\mu_{i,x}^{réf} - \mu_{i,m}^{réf}}{RT} = \ln \frac{\gamma_{i,x} x_i}{\gamma_{i,m} m_i} \qquad \text{(I-30)}$$

En utilisant la définition (I-25) et en considérant que l'état de référence est à dilution infinie, dans ces conditions $\gamma_{i,x} \to 1 \; et \; \gamma_{i,m} \to 1$:

$$\frac{\mu_{i,x}^{réf} - \mu_{i,m}^{réf}}{RT} = \ln \frac{x_i}{m_i} = \ln\left(M_s x_s\right) \qquad \text{(I-31)}$$

Le passage du coefficient d'activité moyen dans l'échelle de la fraction molaire au coefficient d'activité moyen dans l'échelle de la molalité, est alors exprimé par la relation suivante :

$$\gamma_{i,m} = \gamma_{i,x} x_s \qquad \text{(I-32)}$$

En terme de molalité, le coefficient d'activité moyen s'écrit donc :

$$\ln \gamma_{\pm,m} = \frac{1}{\nu_+ + \nu_-} (\ln \gamma_{+,x} + \ln \gamma_{-,x}) + \ln x_s \qquad \text{(I-33)}$$

e- Les coefficients d'activité et osmotique en fonction du coefficient de fugacité

Dans le cas de systèmes d'électrolytes, les modèles développés au cours de ce travail nous avons considéré, outre les données volumiques, des coefficients d'activité moyens et des coefficients osmotiques. Il faut donc exprimer ces deux grandeurs en fonction des coefficients de fugacité calculés. Le coefficient d'activité moyen et le coefficient osmotique peuvent être exprimés en fonction du coefficient de fugacité par les relations suivantes, déduites des équations I-11 et I-18 :

$$\gamma_{i,x} = \frac{\varphi_i}{\varphi_i^{réf}} \tag{I-34}$$

$$\Phi = \frac{-x_s \ln\left(\frac{\varphi_s}{\varphi_s^{réf}} x_s\right)}{\sum_i^{ions} x_i} \tag{I-33}$$

I-3- Conclusion

Ce travail de thèse porte sur la modélisation thermodynamique de solutions d'électrolytes. Afin d'aborder ce sujet dans les meilleures conditions, il nous a paru important, dans ce premier chapitre, de rappeler un certain nombre d'éléments de base de la physico-chimie des électrolytes. Nous avons abordé deux sujets distincts :

Dans un premier temps, nous nous sommes aidés des résultats de la simulation moléculaire pour illustrer le comportement microscopique des solutions d'électrolytes. En effet, la molécule d'eau a un certain nombre de particularité (polarité, association), qui font que, lorsque des ions y sont ajoutés, ceux-ci interagissent fortement avec le solvant ce qui résulte en un mélange fortement non-idéal. Les spécificités de ces interactions ont été mentionnées. Nous n'avons pas abordé la problématique des solvants mixtes eau-méthanol, car les phénomènes de solvatation y sont identiques, bien que moins marqués, du fait que la molécule de méthanol est nettement moins polaire que l'eau.

Dans un second temps, nous avons rappelé un certain nombre de définitions qui sont spécifiques aux solutions d'électrolytes. En effet, les modèles décrits plus loin sont basés sur des concepts de thermodynamique classique (coefficient de fugacité), et il était important de comprendre le lien qui relie ces concepts aux grandeurs expérimentales disponibles pour les solutions d'électrolytes (coefficient d'activité moyen, coefficient osmotique).

II- Modèles thermodynamiques applicables aux systèmes contenant des électrolytes

Comme indiqué dans l'introduction, les applications pétrolières mettent souvent en jeu, outre des fluides hydrocarbonés, de l'eau salée et du méthanol. La détermination des équilibres de phases de ces mélanges doit donc faire intervenir des modèles prenant en compte la présence d'ions et de molécules polaires.

Les équilibres de phases des mélanges complexes : eau-hydrocarbure-méthanol-sel sont prédits par deux types de méthodes distinctes. Le premier type concerne les méthodes hétérogènes, où un modèle différent est appliqué aux différentes phases. La raison invoquée pour cette approche est la forte polarité de l'eau et que de ce fait, les sels ne sont présents qu'en phase aqueuse. On décrit alors la phase aqueuse par un modèle de coefficient d'activité (γ) et la phase hydrocarbonée par une équation d'état faisant appel aux coefficients de fugacité (φ), c'est ce qu'on appelle l'approche **γ-φ**. Le second type de méthodes, appelé **φ-φ**, consiste à décrire les deux phases par une même équation.

Dans la première section de ce chapitre, nous présenterons brièvement les méthodes γ-φ. Notre effort se portera cependant sur la seconde section, où nous exposerons les équations d'état et la prise en compte des sels dans ces dernières. Enfin, dans la troisième section nous détaillerons chaque terme du modèle que nous avons développé dans le cadre de ce travail.

II-1- L'approche γ-φ

La modélisation thermodynamique des mélanges contenant, outre des hydrocarbures, de l'eau des alcools et des sels (électrolytes) est très délicate, car les propriétés de ces milieux résultent d'un ensemble d'interactions complexes et pas toujours bien définies. Ces forces d'interaction confèrent à la solution un caractère fortement non idéal.

Dans le cas de l'approche γ-φ (méthode hétérogène), les coefficients de partage s'écrivent : $K_i = \frac{H_i \gamma_i^L}{P_i \varphi_i^V}$ ou $K_i = \frac{f_i^{ref,L} \gamma_i^L}{f_i^V}$, où les grandeurs à calculer pour chaque constituant *i* sont :

- La fugacité à l'état de référence, $f_i^{ref,L}$, ou constante de Henry H_i pour les solutés. Celle-ci peut être déterminée par différentes méthodes, comme, par exemple, la méthode de Dhima [46]et la méthode de Harvey [47].
- La fugacité en phase hydrocarbonée, f_i^V. Elle est calculée à partir d'une équation d'état (calcul du coefficient de fugacité φ_i). Nous les décrirons dans le paragraphe II-2 consacré à l'approche φ-φ.
- Le coefficient d'activité en phase aqueuse, γ_i^L. Il est décrit par les modèles de phase liquide dont la base est une expression de l'enthalpie libre d'excès de la solution (g^E), qui seront décrit dans ce qui suit.

Nous exposons dans la suite de ce paragraphe les modèles de coefficient d'activité les plus utilisés pour les solutions d'électrolytes.

Deux types d'interactions sont spécifiques à la présence d'électrolyte.

1- Les interactions électrostatiques entre les charges portées par les ions, que l'on appelle également interaction à longue portée du fait qu'étant inversement proportionnel à la distance entre les charges, le potentiel d'interaction a un champ d'action beaucoup plus grand que les interactions classiques, dispersives, par exemple. Les modèles pour décrire ce phénomène sont tous basés sur les travaux de Debye-Hückel.
2- La solvatation qui représente l'interaction courte distance entre les ions et les molécules de solvants.

II-1-1-Modèle de Debye-Hückel

Dans la version initiale de ce modèle [48], les ions sont considérés comme des charges ponctuelles dans un milieu continu où leurs interactions sont définies par un potentiel électrostatique. Dans la cadre de ce modèle, le coefficient d'activité moyen s'exprime par :

$$\ln \gamma_{\pm} = -Z_{+}Z_{-}A^{DH}\sqrt{I} \qquad \text{(II-1)}$$

Où $$I = \frac{1}{2}\sum_{i} c_i Z_i^2 \qquad \text{(II-2)}$$

I : force ionique de la solution, exprimée en concentration.

Z_i : charge portée par les ions.

c_i : concentration de l'ion i.

A^{DH} : constante de Debye-Hückel dépendante de la température et de la constante diélectrique D_s du solvant.

$$A^{DH} = \sqrt{\frac{2\pi N_{av}}{1000}}\frac{e^2}{2{,}303(k_B D_s T)^{3/2}}$$

e : charge électronique (1,602 10^{-19} C)

N_{av} : nombre d'Avogadro (6,0225 10^{23})

T : température

Les hypothèses émises sont:

- Les électrolytes se dissocient complètement dans l'eau sous forme ionique.
- Les ions sont assimilés à des sphères dures non polarisables.
- La seule force prise en compte est d'origine électrostatique.
- La répartition des ions est désordonnée.
- Le solvant eau est considéré comme un milieu diélectrique continu.

La validité de ce modèle a été démontrée pour les très fortes dilutions, cependant ce modèle appelé loi limite de Debye-Hückel n'est, dans la pratique, valable que dans un domaine de concentration très faible. Il a été ensuite étendu en tenant compte du diamètre des ions, par l'intermédiaire d'un paramètre "a'" appelé distance minimale d'approche [49,50]. La valeur de ce paramètre correspond généralement au rayon hydraté des ions, pour intégrer finalement

l'influence de la solvatation. Ce qui permet de déterminer le coefficient d'activité moyen des sels dans l'échelle des molarités. On a alors :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-Z_{+}Z_{-}A^{DH}\sqrt{I}}{1+B^{DH}a'\sqrt{I}} \qquad \text{(II-3)}$$

B^{DH}: constante dépendante de la température et de la concentration.

En utilisant la forme générale (II-3), on peut étendre le domaine de validité jusqu'à 0,05m avec un diamètre approprié. Au delà, le modèle prévoit, contrairement aux résultats expérimentaux, une déviation négative par rapport à l'idéalité [51].
A très forte dilution, le terme B√I devient négligeable devant 1, ce qui conduit à la loi limite de Debye-Hückel. L'intérêt de la loi limite de Debye-Hückel n'est donc pas dans son application en tant que telle, mais plutôt dans le fait que tout modèle thermodynamique cohérent doit tendre, à dilution infinie, vers cette expression. Elle sert donc de référence pour tous les modèles [52].

II-1-2-Modèle de Guggenheim (1955)

Ce modèle est une extension du modèle de Debye-Hückel. Il comprend en plus du terme de Debye-Hückel, un terme empirique représenté par une expansion du Viriel au second ordre, tenant compte ainsi des interactions à courte distance entre les ions [53].
Pour une solution contenant w_s kg de solvant avec une molalité m_i , l'enthalpie libre d'excès G^E s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{G^E}{w_s RT} = \left(\frac{G^E}{n_w RT}\right)_{DH} + \sum_c \sum_a B_{ca} m_c m_a \qquad \text{(II-4)}$$

les indices c et a correspondent aux cations et anions respectivement et B_{ca} est un paramètre binaire, ajustable à partir des données expérimentales ou évalué à partir des caractéristiques des ions [54].
Son application est limitée à la représentation des solutions aqueuses contenant un sel dans un domaine de concentration ne dépassant pas 0,1 Kg/mol.

II-1-3-Modèle de Pitzer (1973)

Ce modèle peut être considéré comme une reformulation et une extension du modèle de Guggenheim. En s'appuyant sur des bases théoriques, il montre que les paramètres introduits par Guggenheim représentant les interactions à courte distance entre deux espèces ioniques, dépendent de la force ionique de la solution et de la température. De plus, il introduit un terme du Viriel au troisième ordre pour tenir compte des interactions à courte distance entre trois solutés distincts. L'enthalpie libre d'excès devient :

$$\frac{G^E}{w_s} = F(I) + \sum_{ij} \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_{ijk} \mu_{ijk} m_i m_j m_k \qquad \text{(II-5)}$$

avec $F(I)$ la forme simplifiée du terme de Debye-Hückel et w_s est la masse de solvant (kg), tandis que m_i, m_j, m_k sont les molalités des ions i, j et k. λ_{ij} et μ_{ijk} représentent les paramètres d'interaction binaire [55].

Contrairement aux paramètres λ_{ij} , la dépendance des paramètres μ_{ijk} en fonction de la force ionique est négligée. Ces deux types de paramètres sont symétriques et ajustables à partir des données expérimentales, ils représentent les interactions à courte distance.

Cette équation a été utilisée avec succès pour différents systèmes de solutions aqueuses [56]. Cependant, le nombre de paramètres à déterminer et les paramètres ternaires limitent la capacité du modèle à extrapoler. C'est néanmoins un modèle très utilisé, car de nombreux paramètres ont été déterminés.

II-1-4-Modèles de composition locale

Si on désire traiter des solutions ioniques contenant plusieurs espèces moléculaires (par exemple des solvants mixtes), il est préférable d'utiliser des modèles reposant sur un formalisme de non-électrolytes. Les modèles de composition locale supposent que la répartition spatiale des espèces n'est pas aléatoire, du fait des différences entre les énergies d'interaction. Nous présentons dans ce paragraphe deux types de modèles, le modèle NRTL-électrolyte et le modèle UNIQUAC-électrolyte.

De manière générale, ces modèles décrivent l'enthalpie libre d'excès comme une somme de contributions :

$$G^E = G^E_{ELEC} + G^E_{NRTL} \quad \text{ou} \quad G^E = G^E_{ELEC} + G^E_{UNIQUAC} \tag{II-6}$$

Où G^E_{ELEC} représente une contribution propre aux ions contenant, au minimum, un terme de type Debye-Hückel.

A. Modèle NRTL-électrolyte

Ce modèle a été développé à partir des modèles de composition locale, qui sont appréciés pour leur capacité à représenter, entre autre, des propriétés d'équilibres liquide-vapeur des systèmes non électrolytiques. Le terme de composition locale utilisé dans ce modèle, permet de tenir compte des interactions à courte distance entre les ions, les solutés moléculaires et les molécules du solvant. Ce terme est une modification du modèle NRTL [57] (Non-Random Two Liquids) exprimé par :

$$\frac{x_{ji}}{x_{iii}} = \frac{x_j}{x_i} G_{ji} \tag{II-7}$$

Avec $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji})$ et $\tau_{ji} = \dfrac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$

g_{ji} représente l'énergie d'interaction entre les espèces i et j, x_i la fraction molaire globale du composé i. τ_{ij} et α_{ji} sont des paramètres ajustables du modèle. α_{ji} est un paramètre qui tient compte du caractère non aléatoire de la distribution de i et j autour de i.

L'extension du modèle aux électrolytes a été proposé par Austgen [58]. Il fait intervenir un nombre important de paramètres à ajuster, pour tenir compte de toutes les interactions au sein de la solution. Des hypothèses ont été émises pour simplifier cette approche et réduire le nombre de paramètres ajustables, comme c'est le cas dans les travaux de Cruz et Renon et Ball et col [59,60].

B. Modèle UNIQUAC-électrolyte

Ce modèle développé à partir de la théorie de composition locale [61], a été étendu [62,63] pour représenter des solutions d'électrolytes forts en solution aqueuse et en solvants mixtes. L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès fait intervenir un terme d'électrolyte pour représenter les interactions à longue distance dues aux ions, et un terme dérivé du modèle UNIQUAC pour représenter les interactions à courte distance entre toutes les espèces au sein de la solution. Ainsi, l'enthalpie libre molaire d'excès totale s'écrit :

$$g^E = g^E_{ELEC} + g^E_{UNIQUAC} \qquad \text{(II-9)}$$

Le terme UNIQUAC est la somme de deux contributions énergétiques différentes :
Une contribution qui tient compte des différences de taille entre les particules (terme combinatoire) :

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\substack{UNIQUAC \\ Combinatoire}} = \sum_i x_i \ln\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2}\ln\frac{\theta_i}{\phi_i} \qquad \text{(II-10)}$$

Avec $\theta_i = \dfrac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$ et $\phi_i = \dfrac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j}$

r_i et q_i sont des paramètres de taille du corps pur correspondant, respectivement, au volume et à la surface.

La deuxième contribution du modèle UNIQUAC tient compte des interactions entre les divers composés. Elle est exprimée par le terme résiduel suivant :

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\substack{UNIQUAC \\ résiduel}} = -\sum_i x_i q_i \ln\left(\sum_j \theta_j \psi_{ji}\right) \qquad \text{(II-11)}$$

Avec $\psi_{ji} = \exp\left(\dfrac{-a_{ji}}{T}\right)$ et $a_{ji} = u_{ji} - u_{ii}$

u_{ji} et u_{ii} sont des énergies d'interaction, considérés comme des paramètres binaires du modèle.
Ce modèle a été étendu initialement pour représenter l'influence d'électrolytes forts sur les équilibres de solvants purs et de mélanges de solvants. La représentation des coefficients d'activité moyens des espèces ioniques, et l'activité de l'eau dans des solutions binaires d'électrolytes forts est satisfaisante [62]. A forte concentration, un terme supplémentaire de type Guggenheim a été ajouté afin d'améliorer la représentation des données expérimentales.
L'inconvénient de ce modèle est que le terme UNIQUAC fait intervenir beaucoup de paramètres binaires, dont certains dépendent de la température.

II-2- L'approche φ-φ

Dans ce cas, le coefficient de partage est calculé uniquement à partir de coefficients de fugacité ($K_i = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V}$), eux mêmes provenant d'une équation d'état. L'intérêt de cette approche est qu'elle est applicable à des hautes pressions.

Les équations d'état ont été appliquées avec succès à différents systèmes d'électrolytes. Ces derniers peuvent être considérés de trois manières distinctes dans les équations d'état. Nous nous concentrerons essentiellement sur la troisième.

1. La première approche, très pragmatique, consiste à considérer l'eau comme « eau salée », avec une équation d'état, le plus souvent cubique. On ne considère alors pas les sels comme des composants à part entière. L'exemple le plus connu est certainement le modèle de Soreide et Whitson [64], beaucoup utilisé dans l'industrie pétrolière, qui est basé sur l'équation d'état de Peng et Robinson [65,66]. Dans ce cas, les paramètres de l'eau sont fonctions de la salinité.

2. Une seconde approche consiste à considérer soit les sels, soit les ions, comme des constituants à part entière, au même titre que l'eau ou les espèces organiques. La règle de mélange classique des équations cubiques n'est alors bien entendu plus utilisable, et les auteurs en proposent d'autres, soit issues d'une approche de type 'Huron-Vidal [67]', comme Sorensen et col [68] ou Kiepe et col qui développe ainsi un modèle prédictif en utilisant UNIFAC [69], soit avec une approche spécifique qui utilise [70] un terme de type 'Debye Hückel, ou non [70,71].

3. La troisième approche, part de l'observation qu'une équation d'état est en réalité issue d'une expression de l'énergie libre, où les différentes contributions énergétiques peuvent s'additionner [47,72]. Cette approche est issue des théories de thermodynamique statistique.

II-2-1- Introduction sur les modèles de thermodynamique statistique

La thermodynamique statistique permet de développer des théories de comportement des fluides à partir des interactions intermoléculaires. L'objet n'est pas ici de détailler les théories.

Plusieurs ouvrages existent dans ce but [73,76] . Nous présenterons ici simplement quelques bases nécessaires pour comprendre les modèles utilisés.

A. Les ensembles et fonction de partition

L'application de méthodes statistiques implique de définir d'abord le système sur lequel le raisonnement se tient. C'est ce qu'on appelle un 'ensemble'. Plusieurs ensembles sont possibles, mais pour nos besoins, nous ne présentons que l'ensemble dit 'canonique'. Il correspond à un système de nombre de particules connues, à volume et température imposés (N,V,T). Dans cet ensemble, on calculera les propriétés thermodynamiques à partir de la fonction de partition canonique, définie comme :

$$Q(T,V,\mathrm{n}) = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \qquad \text{(II-12)}$$

où E_i représente l'énergie d'un état possible de cet ensemble, et la somme porte sur tous les états. On peut démontrer que l'énergie libre peut alors être calculée à partir de cette fonction comme [73] :

$$A(T,V,\mathrm{n}) = -kT \ln Q(T,V,\mathrm{n}) \qquad \text{(II-13)}$$

Toute la difficulté revient alors à calculer la fonction de partition, ou, en d'autres termes, d'évaluer l'énergie du système dans ses différentes configurations possibles.

Nous verrons que pour le développement des termes électrolytes, on ne considérera pas les molécules de solvant séparément, mais au contraire, on considère le solvant comme un milieu continu dans lequel les ions baignent tel un gaz idéal (système de type McMillan-Mayer [77]). Le solvant est ici considéré à potentiel chimique constant, plutôt qu'à nombre de particules constant. De ce fait, la fonction de partition et sa relation avec les propriétés macroscopiques n'est plus la même [78] :

$$B(T,V,\mathbf{n}/n_0,\mu_0) = A(T,V,\mathbf{n}) - n_0\mu_0 \qquad \text{(II-14)}$$

où l'indice 0 fait référence au solvant et μ_0 est son potentiel chimique. Ceci a comme conséquence que le coefficient d'activité s'écrit :

$$RT \ln \gamma_i = RT \ln \gamma_i^{MM} - \overline{v}_0 P^{elec} \qquad \text{(II-15)}$$

où $\overline{v}_0$ est le volume molaire partiel du solvant et $P^{elec} = -\left.\frac{\partial A^{elec}}{\partial V}\right|_{T,\mathbf{n}}$ est la pression qui résulte du terme électrique utilisé. Cette pression est généralement faible [79], et les auteurs la négligent habituellement. C'est également ce que nous ferons ici.

B. Les énergies d'interaction

On a vu que le calcul de la fonction de partition passait par un calcul de l'énergie du système. Plusieures voie existent pour calculer les propriétés macroscopiques à partir du comportement microscopique des espèces [74] : on passera soit par le calcul du facteur de compressibilité, soit par le calcul des constantes du Viriel, soit par l'énergie résiduelle. L'énergie interne résiduelle fournit l'énergie potentielle totale du système. Elle s'écrit, pour des molécules sphériques, et en faisant l'hypothèse que seules les interactions binaires sont importantes, comme :

$$\frac{U^{res}}{NkT} = \frac{2\pi\rho}{kT} \sum_i \sum_j x_i x_j \int_0^\infty g_{ij}(r) u_{ij}(r) r^2 dr \qquad \text{(II-16)}$$

où $g_{ij}(r)$ est la fonction de distribution radiale, c'est-à-dire la probabilité de trouver une molécule *j* à la distance *r* d'une autre molécule *i*. La fonction $u(r_{ij})$ est la fonction potentielle radiale de la molécule. Si l'on connaît précisément l'expression de cette fonction ainsi que les probabilités de trouver les molécule dans la configuration fournie, il est possible de calculer l'ensemble des propriétés thermodynamiques du système considéré.

De nombreux potentiels ont été proposés dans la littérature. Le potentiel de Lennard – Jones ou le potentiel à puits carré sont les plus connus.

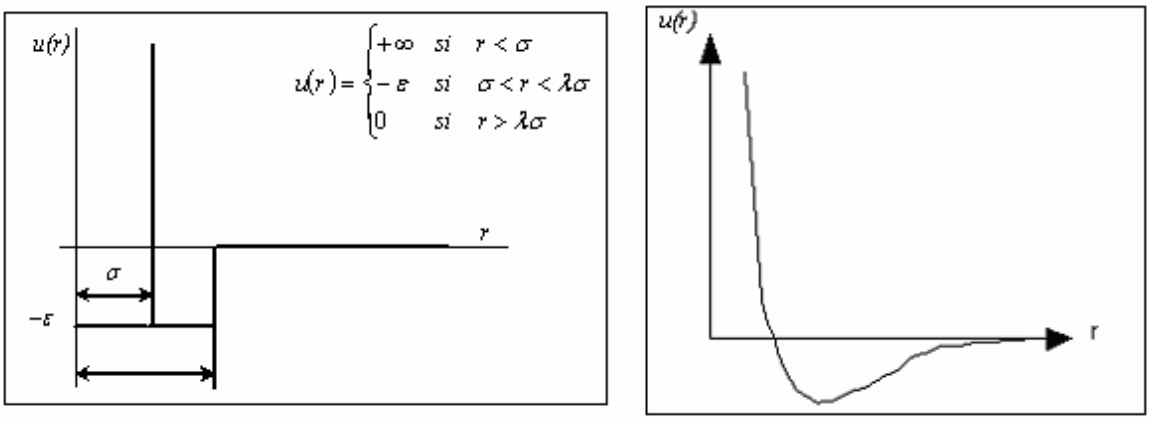


FIG.8 *Comportement typique du potentiel intermoléculaire, représenté, par exemple, par la loi de Lennard- Jones, ou par le puits carré.*

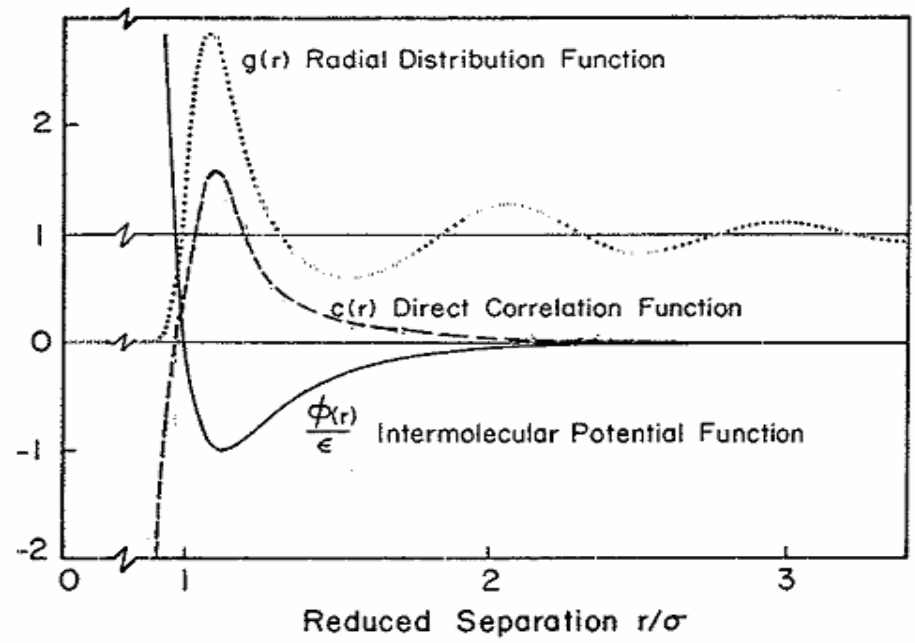


FIG.9 *Représentation des fonctions de distribution, ainsi que l'énergie d'interaction entre molécules, repris de* [80].

Outre le potentiel, on voit dans l'équation (II-16) qu'il est également important d'avoir accès à la fonction de distribution radiale afin de résoudre l'équation. Cette fonction peut s'obtenir à partir de la théorie des fonctions intégrales (integral equation theory), qui se base sur la relation d'Ornstein-Zernicke qui relie la fonction de corrélation totale $h_{ij}(r)$ à la fonction de corrélation directe $C_{ij}(r)$ par la relation suivante :

$$h_{ij}(r_{ij}) = C_{ij}(r_{ij}) + \rho \int_k C_{ik}(r_{ik}) h_{ki}(r_{ki}) dr_{ik} \qquad \text{(II-17)}$$

Cette équation fournit une définition pour la fonction de corrélation directe, $C_{ij}(r_{ij})$, à partir de la fonction de corrélation totale $h_{ij}(r_{ij}) = g_{ij}(r_{ij}) - 1$. La fonction de corrélation directe est en effet beaucoup plus simple à décrire car, contrairement aux autres fonctions de corrélation, elle ne fluctue pas (figure 9). Néanmoins, une relation indépendante entre cette fonction et le potentiel d'interaction reste indispensable pour sa résolution. C'est ce qu'on appelle la relation de clôture, présentée ci-dessous :

$$g_{ij}(r) = \exp\left(-\frac{u_{ij}(r)}{kT}\right)\left(g_{ij}(r) - c_{ij}(r)\right) \qquad \text{(II-18)}$$

Plusieurs approximations ont été proposées. Parmi elles, on trouve l'approximation de Percus – Yevick (PY), qui est assez bonne pour décrire les interactions à courte distance, et en particulier les sphères dures, mais également MSA.

Pour le développement de modèles d'électrolytes, avec des interactions à longue distance, on utilise beaucoup l'approximation dite 'MSA' (Mean Spherical Approximation) . Cette dernière a été proposée par Lebowitz et Percus, valable pour des potentiels u_{ij} faibles par rapport à l'agitation thermique [81].

C. La théorie de perturbation de Barker et Henderson

Un cas limite de comportement est celui de sphères dures pour lesquelles les interactions ne sont que répulsives (Figure II-2). Dans ce cas, l'expression de l'énergie libre est fournie en fonction de la compacité (η) par l'expression de Carnahan et Starling [82,83] :

$$\frac{A^{res}}{NkT} = \frac{A^{hs}}{nRT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \qquad \text{(II-19)}$$

où $\eta = \frac{v^*}{v}$ et v^* est le volume des sphères dures en empilement compact :

$$v^* = \frac{\pi N_{av} d^3}{6} \qquad \text{(II-20)}$$

où d est le diamètre des sphères dures. Rappelons que le nombre de molécules est exprimé par une majuscule, alors que le nombre de moles par une minuscule : $N = N_{av} n$. L'exposant '*hs*' signifie 'hard sphere' (sphère dure).

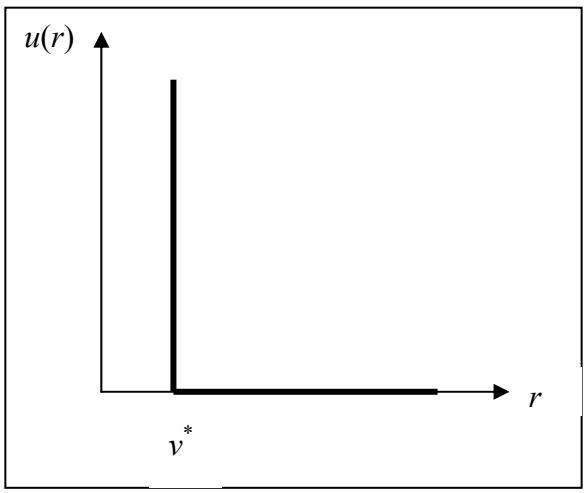


FIG.10 ***Potentiel intermoléculaire de sphères dures.***

Afin d'inclure également les interactions attractives dans l'équation, on utilise la théorie de la perturbation [84]. L'énergie potentielle intermoléculaire est écrite comme une somme d'un terme de référence (par exemple sphère dure) et d'une correction qui est proportionnelle à un paramètre λ. Lorsqu'on choisit λ =0, on a uniquement le terme de référence, et si λ =1, on a le potentiel complet :

$$u_{ij}\left(r_{ij}\right) = u_{ij}{}^{0}\left(r_{ij}\right) + \lambda u_{ij}{}^{1}\left(r_{ij}\right) \qquad \text{(II-21)}$$

Dans ce cas, l'énergie libre s'écrit comme un développement :

$$\frac{A^{res}}{NkT} = -\ln\left(\int \exp\left(-\frac{\mathrm{U}}{\mathrm{kT}}\right) d\vec{\mathrm{r}}_1 \ldots d\vec{\mathrm{r}}_\mathrm{N}\right) = \frac{A(\lambda=0)}{NkT} + \frac{\left(\partial A / \partial\lambda\big|_{\lambda=0}\right)}{NkT} + \frac{1/2!\left(\partial^2 A / \partial\lambda^2\big|_{\lambda=0}\right)}{NkT} + \ldots \qquad \text{(II-22)}$$

où le premier terme est celui de Carnahan – Starling [82]. Il peut être démontré [73] que le second terme sera égal à :

$$\left(\partial A / \partial\lambda\big|_{\lambda=0}\right) = \frac{\sum_i N_i \sum_j N_j \int_0^\infty u_{ij}^1(r) g_{ij}^0(r) 4\pi r^2 dr}{2V} \qquad \text{(II-23)}$$

Ce terme exprime que pour chaque binaire *i, j*, la contribution à l'énergie libre est obtenue en intégrant le potentiel énergétique multiplié par la probabilité de trouver une molécule à la distance *r* de la première. Ici, cette probabilité (la fonction de distribution radiale) porte l'exposant 0 indiquant qu'elle correspond à l'état de référence, c'est-à-dire les sphères dures. D'autres fonctions pourront être envisagées.

Comme exemple, notons le cas particulier où cette probabilité est considérée constante pour toute distance supérieure au diamètre de la sphère dure : $g=1$ pour $r>d_{ij}$ (c'est ce qu'on appelle la théorie du champ moyen, 'mean field theory'). Par ailleurs, on a $g=0$ pour $r<d_{ij}$ et on prend $u_{ij}=-\varepsilon_{ij}/r^6$.

Dans ce cas, nous trouvons :

$$\left(\partial A / \partial\lambda\big|_{\lambda=0}\right) = -\frac{2\pi}{3V} \sum_i N_i \sum_j N_j \frac{\varepsilon_{ij}}{d_{ij}^3} \qquad \text{(II-24)}$$

On pourra facilement en déduire la pression :

$$P = -\left.\frac{\partial A}{\partial V}\right|_T = -\frac{\frac{2\pi}{3} \sum\sum N_i N_j \frac{\varepsilon_{ij}}{d_{ij}^3}}{V^2} \qquad \text{(II-25)}$$

ce qui correspond au terme attractif de l'équation de van der Waals, avec $a_{ij} = \frac{2\pi}{3}\frac{\varepsilon_{ij}}{d_{ij}^3}$. C'est la raison pour laquelle les équations cubiques peuvent être considérées comme faisant partie de la même famille que celles développées par la théorie de perturbation, même si la justification théorique du terme répulsif est plus délicate (mais possible : voir pour cela Sandler [85]).

II-2-2- Contribution non électrolyte

La théorie résumée ci-dessus permet de découper l'énergie libre de Helmholtz comme une somme qui inclut les différentes contributions énergétiques. Ainsi, sa forme générale est :

$$A^{res} = A^{ref} + A^{disp} + A^{assoc} + \ldots \qquad \text{(II-26)}$$

Les termes qui décrivent les interactions entre espèces électriquement neutres (terme de référence -ou répulsif- terme dispersif, terme associatif, ...) sont généralement appelés 'termes physiques' ou encore 'non-électrolyte'. Dans ce travail, nous faisons suite aux réflexions récemment élaborées par de Hemptinne et col [86] et considérerons comme terme de ce type les équations SAFT et CPA.

A. Equation SAFT

De nombreux auteurs ont utilisé l'équation SAFT comme base pour le calcul des solutions d'électrolyte [10,87,90].

En utilisant la théorie de Wertheim [91], Chapman et col ont publié en 1988 et en 1990 [92,93] les premières idées qui ont mené à l'équation d'état SAFT (Statistical Associating Fluid Theory). Comme schématisé à la figure 11, ils considèrent qu'outre les interactions entre segments (qui sont décrites par la théorie de perturbation), deux autres contributions sont à retenir :

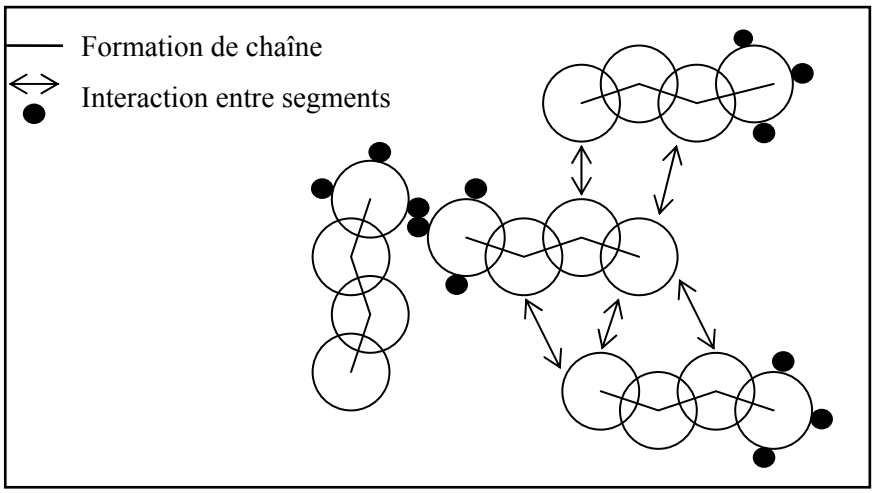


FIG.11 *Modélisation des interactions entre segments par SAFT.*

i. Le terme associatif

La première modification décrit la contribution due à la formation de liaisons associatives entre molécules à l'énergie libre. Ils écrivent :

$$\frac{A^{assoc}}{RT} = \sum_j n_j \sum_{A_j} \left(\ln\left(X^{A_j}\right) - \frac{1}{2} X^{A_j} + \frac{1}{2} \right) \qquad \text{(II-27)}$$

où X^{A_j} est la fraction de site A_j non liée. Le calcul de cette fraction est détaillé dans le rapport de de Hemptinne et col [94]. Elle est obtenue par la résolution du système d'équations implicites :

$$X^{A_j} = \left[1 + \sum_i \left(\rho_i \sum_{B_i} X^{B_i} \Delta^{A_j B_i} \right) \right]^{-1} \qquad \text{(II -28)}$$

où le paramètre clé est la force d'association, $\Delta^{A_j B_i}$, qui est une fonction de la température et de la distance entre les deux molécules *i* et *j* :

$$\Delta^{A_j B_i} = D_{ij}^3 g_{ij}\left(V, \mathrm{N}\right) \kappa^{A_j B_i} \left[\exp\left(\varepsilon^{A_j B_i} / kT \right) - 1 \right] \qquad \text{(II-29)}$$

où

$$D_{ij} = \frac{d_i + d_i}{2} \qquad \text{(II-30)}$$

Le paramètre ε^{AjBi} représente la force d'association entre les deux sites A_j et B_i, et le paramètre κ^{AjBi} caractérise le volume de l'association. La fonction de distribution radiale, $g_{ij}\left(V, \mathrm{N}\right)$, déjà rencontrée plus haut (équation II-23) se retrouve ici aussi. Dans II-23, elle se trouvait dans une intégrale, qui a été ici résolue. De ce fait, elle est fonction du volume molaire et de la

composition (N représente ici le vecteur compositionel), par le biais de densités réduites que nous expliciterons plus loin.

ii. Le terme de chaîne

La seconde contribution de Chapman et col [92,93] est leur suggestion de considérer une molécule chaîne comme un mélange de segments associatifs dont la force d'association est infinie. En utilisant l'équation II-27, ils arrivent ainsi à déterminer le changement de l'énergie libre du fait de la formation d'une chaîne. Ils écrivent donc :

$$A^{res} = m\left(A_0^{hs} + A_0^{disp}\right) + A^{chain} + A^{ass} \tag{II-31}$$

avec

$$A^{chain} = RT\sum_i n_i\left(1-m_i\right)\ln\left(g_{ii}\left(V,\mathbf{N}\right)\right) \tag{II-32}$$

où m_i est le nombre de segments dans la molécule *i*. Notons que la fonction de distribution radiale *g* ne concerne ici que le composé *i*.

iii. Terme de référence

Par ailleurs, on retrouve un terme de référence basé sur les sphères dures. Du fait qu'elle ne s'applique plus aux molécules, mais aux segments (d'où un indice '0'), elle est légèrement modifiée pour donner :

$$\frac{A_0^{hs}}{nRT} = \frac{6}{\left(\sum_i x_i m_i\right)\rho\pi N_{Av}}\left[\left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0\right)\ln\left(1-\zeta_3\right) + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3\left(1-\zeta_3\right)^2}\right] \tag{II-33}$$

où $\rho = n/V$ est la densité molaire. On notera également que, de ce fait, la définition des densités réduites est modifiée pour tenir compte du nombre de segments dans chaque chaîne :

$$\zeta_l = \frac{\pi}{6}\frac{N}{V}\sum_i x_i m_i d_i^l \tag{II-34}$$

iv. Terme dispersif

Le terme A_0^{disp} est le terme de dispersion (perturbation) pour un segment. Pour ce terme, chaque auteur utilise des hypothèses différentes, d'où le grand nombre de versions de l'équation SAFT. On peut citer, sans être exhaustif :

Huang and Radosz [95,96];
Banaszak et col [97] (SW-SAFT);
Kraska and Gubbins [98,99] (LJ-SAFT);
Fu and Sandler, [100] (S-SAFT) ;
Galindo et col [101] (HS-SAFT);
Blas and Vega, [102] (Soft-SAFT);
Von Solms et col [103] (simplified PC-SAFT);

Tamouza [104] en décrit quelques unes. Des revues ont également été publiées [105,107]. Malheureusement, il apparaît que le modèle SAFT, pourtant très puissant par ailleurs, n'est pas adapté à décrire correctement les équilibres eau-hydrocarbures [108,109] . Ces auteurs recommandent plutôt l'utilisation de CPA dans cette optique. C'est donc le choix que nous avons fait.

B. Equation CPA

Les équations d'état cubiques, du fait de leur grande simplicité, sont très largement utilisées pour la représentation des équilibres entre phases. Elles (SRK ou Peng Robinson [65,110]) sont purement empiriques, et ne permettent pas de tenir compte de l'association liée aux liaisons hydrogène, si ce n'est en utilisant des règles de mélange complexes [67] dont les paramètres sont calés sur des données expérimentales (risque en extrapolation).

Deux approches ont été proposées pour tenir compte de l'association : la théorie d'association de Wertheim [111] et la méthode quasi-chimique [112], [113]. La première théorie a donné lieu à de nombreux développements utilisant dans l'expression de l'énergie libre le terme A^{assoc} de Wertheim, les principaux modèles qui utilisent cette approche sont CPA et SAFT.

L'équation CPA (Cubic Plus Association) est en réalité une équation d'état dont les termes de répulsion et d'attraction sont repris d'une cubique (SRK, PR). Le terme de Wertheim a été ajouté à l'expression initiale pour représenter les interactions associatives. Son expression est fournie plus haut (équation II-27). L'utilisation de l'équation CPA en vue de la description des systèmes alcool-alcane a été proposée par Yakoumis [5,86]. Elle a ensuite été étendue aux systèmes eau-alcool-alcane par Voutsas [6], ainsi que Kontogeorgis [114]. Les équilibres liquide-vapeur entre phases hydrocarbonées sont bien représentés et, grâce à l'introduction du terme associatif , d'excellents résultats sont également obtenus en présence d'une phase aqueuse.

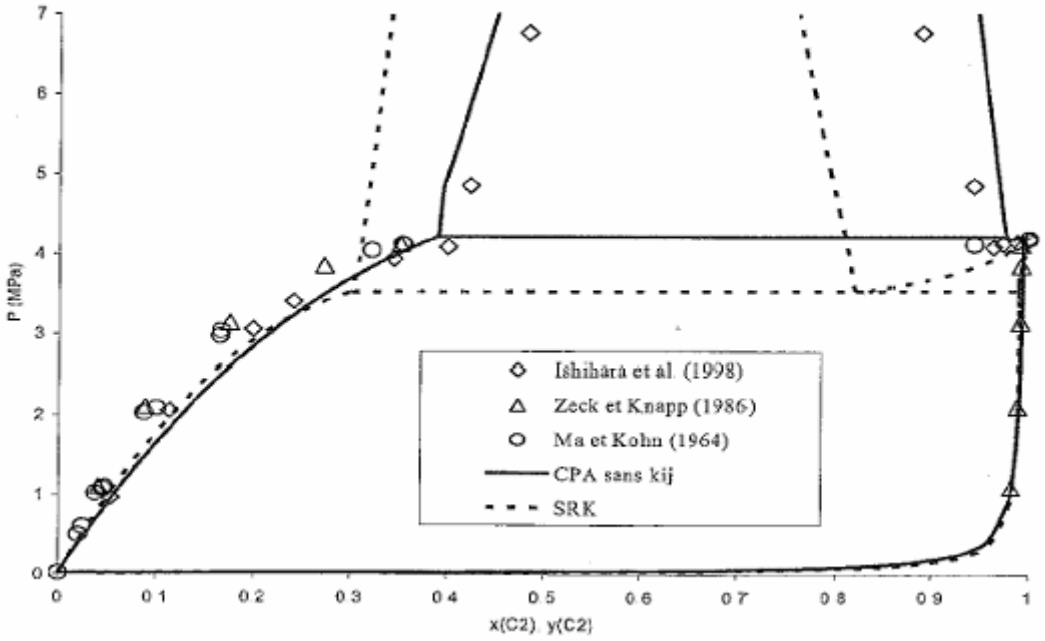


FIG.11 *Représentation du système éthane-méthanol à 298,15 K par les équations SRK et CPA, en comparaison avec les données expérimentales* [86].

La figure ci-dessus met en évidence un diagramme de phase du binaire éthane-méthanol avec un équilibre liquide-vapeur à basse pression et un équilibre liquide-liquide pour les pressions les plus élevées. Un palier d'équilibre triphasique liquide-liquide-vapeur assure la continuité entre les deux domaines diphasiques. En comparant les données expérimentales à 298,15 K avec les prédictions des équations CPA et SRK, une nette amélioration est observée lors du passage de SRK à CPA. En effet, l'équation SRK restitue correctement l'équilibre liquide-vapeur, mais la pression du palier triphasique est sous-estimée, de même que la composition de l'éthane dans les deux phases liquides. En revanche, CPA reproduit correctement

l'ensemble du diagramme de phase. Le palier triphasique est bien restitué, avec deux phases liquides et une phase vapeur dont les compositions respectives sont très proches à celles obtenues expérimentalement.

II-2-3- Contribution électrolytique

La prise en compte explicite d'une contribution électrolytique dans l'expression de l'énergie libre (l'approche φ-φ) est une méthode de plus en plus utilisée depuis quelques années. Les termes principalement utilisés sont décrits ci-dessous :

A. Contribution Coulombienne longue distance (long range, LR)

Ce terme décrit l'effet de la présence de charge électrique sur les espèces ioniques.

Plusieurs approches sont possibles.

- L'approche dite **'non-primitive'** décrit toutes les interactions entre les espèces moléculaires. Cette approche implique de tenir compte des interactions ion-dipôle de manière explicite. C'est l'approche utilisée en simulation moléculaire. Seuls quelques auteurs ont tenté d'utiliser cette méthode dans une équation d'état [115,116] . Ce ne sera pas l'approche préconisée ici. En effet, Lotfikian et Modarress, ayant comparé les deux méthodes, préconisent plutôt l'approche primitive [117].
- L'approche **'primitive'** au contraire, utilise la référence de Mc Millan-Mayer, décrite plus haut : Le solvant n'est pas considéré de manière moléculaire, mais plutôt comme un environnement de constante diélectrique (D) constant, dans lequel baigne un gaz de particules chargées. C'est la base des théories de Debye-Hückel [48,49] et de MSA [118,119].

i. La méthode de Debye-Hückel

Il s'agit d'une contribution de type 'Debye Hückel' qui décrit l'énergie liée à l'ajout d'une charge à une espèce neutre dans un milieu diélectrique constant (modèle primitif). Debye et Hückel [48,49] calculent la différence énergétique entre l'espèce neutre et l'espèce chargée. Le potentiel électrique (loi de Coulomb) à une distance r du centre d'un ion (point chargé) isolé est défini comme [120] :

$$\phi_i = \frac{Z_i e}{4\pi D r} \qquad \text{(II-35)}$$

La présence des autres ions de charge opposée fait qu'en réalité, le potentiel électrique décroît plus rapidement. Il est en quelque sorte 'écranté' par la présence des autres espèces.

$$\phi_i = \frac{Z_i e}{4\pi D r} \exp(-\kappa r) \qquad \text{(II-36)}$$

où le paramètre $\kappa = 1/r_D$ est un paramètre d'écran qui est l'inverse de la longueur de Debye, soit la distance au-delà de laquelle le potentiel devient très faible. D'après Debye et Hückel, ce paramètre se calcule à partir de la force ionique $I = \sum_i^{ions} \rho_i Z_i^2$ de la solution :

$$\kappa^2 = \frac{8\pi}{DkT} I \qquad \text{(II-37)}$$

En utilisant ces concepts, Debye et Hückel résolvent la relation de Poisson-Boltzmann simplifiée (linéarisée) :

$$\nabla^2 \phi_i(r) = \kappa^2 \phi_i(r) \text{ pour r>2σ} \qquad \text{(II-38)}$$

Gil-Villegas et col [88] décrivent bien les différentes contributions à l'énergie libre de Helmholtz, en fonction des simplifications faites :

- si le diamètre des ions est négligeable :

$$\frac{A^{Coul}}{NRT} = -\frac{\kappa^3}{12\pi} \qquad \text{(II-39)}$$

- si tous les diamètres σ sont identiques mais non-nuls :

$$\frac{A^{Coul}}{NRT} = -\frac{1}{4\pi\sigma^3}\left(\ln(1+\kappa\sigma) - \kappa\sigma + \frac{\kappa^2\sigma^2}{2}\right) \qquad \text{(II-40)}$$

ii. La théorie de MSA

L'alternative à la méthode de Debye – Hückel consiste à résoudre l'équation de Ornstein-Zernicke (voir II-17) avec l'équation de clôture (voir II-18). MSA (Mean Spherical Approximation) est l'une des approximations les plus utilisées. Cette dernière fait l'hypothèse

que la fonction de distribution radiale des espèces est nulle dans la sphère dure (r<s), alors que la fonction de distribution directe en dehors de la sphère dure est fournie par le potentiel intermoléculaire :

$$\begin{cases} g_{ij}(r_{ij}) = 0 & r_{ij} \langle \sigma_{ij} \\ C_{ij}(r_{ij}) = \dfrac{-\mu_{ij}}{k_B T} = \dfrac{-Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 D k_B T r_{ij}} & r_{ij} \rangle \sigma_{ij} \\ \sigma_{ij} = \dfrac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \end{cases} \qquad \text{(II-41)}$$

La première solution analytique de cette équation a été proposée par Waisman et Lebowitz en considérant un solvant continu dans lequel les ions sont de taille identique (modèle primitif restreint) [121]. Ils obtiennent :

$$\frac{A^{Coul}}{NRT} = -\frac{3\kappa^2\sigma^2 + 6\kappa\sigma + 2 - (1 + 2\kappa\sigma)^{3/2}}{12\pi\rho\sigma^3} \qquad \text{(II-42)}$$

Cette approche a fait l'objet de plusieurs travaux de modélisation, elle conduit au développement d'expressions relativement simples de nombreuses propriétés thermodynamiques.

En effet, Blum considère un mélange de sphères chargées et de dipôles durs et exprime l'énergie libre en fonction du potentiel d'interaction μ_{ij} et de la fonction de distribution de paire $g_{ij}(r_{ij})$ [119]. Par la suite, Blum et Hoye ont exprimé cette énergie pour des systèmes de sphères dures de différents diamètres σ_i (modèle primitif), en utilisant la méthode de Baxter [118] :

$$\frac{A^{Coul}}{NRT} = -\frac{N_{av} e^2}{4\pi\varepsilon_0 DRT}\left(\Gamma \sum_i^{ions} \frac{\rho_i Z_i^2}{\Gamma \sigma_i} + \frac{\pi}{2\Delta}\Omega P_n^2\right) + \frac{V\Gamma^3}{3\pi N_{av}} \qquad \text{(II-43)}$$

Avec *Pn,* Ω et Δ définies par les relations suivantes :

$$P_n = \frac{1}{\Omega}\sum_i \frac{\rho_i \sigma_i Z_i}{1+\Gamma\sigma_i}$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta}\sum_i \frac{\rho_i \sigma_i^3}{1+\Gamma\sigma_i}$$

$$\Delta = 1 - \frac{\pi\sum_{i=0}^{3}\rho_i(\sigma_i)^n}{6}$$

Dans cette expression, on a par ailleurs le paramètre d'écran, Γ qui remplace le paramètre de Debye-Hückel $\kappa = 1/r_D$, correspondant à l'inverse de l'approche minimale du terme Debye-Hückel. Il est calculé à l'aide de la relation implicite :

$$4\Gamma^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT}\sum_{i=1}^{ions}\rho_i\left(\frac{Z_i}{1+\Gamma\sigma_i}\right)^2 \qquad \text{(II-44)}$$

Wei et Blum [122] ont comparé les approches 'MSA' et 'Debye-Hückel' pour conclure que les deux théories étaient équivalentes à dilution infinie. Dans ce cas, 2Γ, qui est toujours inférieur à κ, tend vers ce dernier pour lui devenir égal.

Certains auteurs [11] négligent le dernier terme de l'équation II-43, rendant l'équation plus simple sans perdre de précision.

Ainsi, le modèle MSA permet d'avoir des résultats corrects, mais dans un domaine de molalité très restreint (jusqu'à 2 mol.Kg^{-1}). Il a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche, afin de rendre son domaine d'application plus large. Triolo et col ont proposé de tenir compte de la solvatation en considérant les diamètres ioniques fonction de la densité [123,124]. Tandis que Watanasiri et col ont obtenu de bons résultats en faisant varier les diamètres ioniques en fonction de la température plutôt qu'avec la densité [125]. D'autres auteurs ont augmenté considérablement le domaine de validité en concentration en faisant varier les diamètres ioniques mais également la constante diélectrique en fonction de la concentration [126,129].

B. Les interactions courte distance (Solvatation)

Lorsque la concentration en sel augmente, les interactions électrostatiques seront de plus en plus écrantées, et les interactions à courte distance, dues à l'orientation des dipôles des molécules de solvant autour des ions prennent le relais. C'est ce qu'on nomme la 'solvatation'.

Cet effet physique peut être décrit à l'aide d'une contribution énergétique spécifique. On trouve les options suivantes dans la littérature.

i. Solvatation incluse dans le terme physique

Certains auteurs considèrent que les interactions ion-solvant sont du même type que les interactions molécule-molécule et peuvent donc être décrites par le terme dispersif (ou attractif) de l'équation physique [87,130,131]. Ils utilisent donc un paramètre ajustable 'k_{ij}' ou adaptent la règle de mélange du terme physique.

ii. Terme spécifique de solvatation

Si le terme dispersif 'physique' est appelé SR1 (Short Range), Fürst et col [11] introduisent un second terme appelé terme de solvatation (SR2). Celui-ci est caractérisé par le diamètre des ions et par un paramètre binaire symétrique. Il a été développé par Planche et Renon [132] et modifié par Ball et col [60]. Il est basé sur une extension du modèle MSA non-primitif, où le potentiel intermoléculaire supplémentaire (ajouté au terme de charge, équation II-41) est :

$$\frac{u_{ij}}{k_B T} = \frac{w_{ij}}{2\pi r_{ij} N_{av}} \quad \text{pour } r_{ij} > \sigma_{ij} \tag{II-45}$$

et est nul ailleurs. Il introduit ainsi un paramètre empirique w_{ij} permettant de décrire les interactions de contact. Cette expression a été reprise dans le modèle de Fürst-Renon [11], donnée ci-dessous en terme d'énergie libre de Helmholtz.

$$\left(\frac{\Delta A}{RT}\right)^{SR2} = \sum_i \sum_j \frac{n_i n_j w_{ij}}{V(1-\xi_3)} \tag{II-46}$$

iii. Approche quasi-chimique

Avant l'utilisation courante du terme de Wertheim pour calculer l'association, l'approche la mieux adaptée pour décrire la liaison forte qui se crée entre les ions et les molécules de solvant consistait à écrire explicitement l'équilibre chimique entre les ions et le solvant [113,133,134]. Cette approche est également bien décrite par Elliott [135].

iv. Utilisation du terme associatif

Plus récemment, et grâce au développement du terme associatif de Wertheim, il est devenu possible de décrire explicitement les interactions ion-solvant en attribuant des sites associatifs aux ions. C'est ce que proposent certains auteurs [88,116,136]

v. La contribution de Born

Le terme MSA décrit les interactions entre ions chargés. On peut cependant considérer que l'ion chargé, seul, n'a pas la même énergie suivant le milieu dans lequel il se trouve. Myers et col [131] décrivent cela très bien à l'aide de la figure qui est reprise ci-dessous.

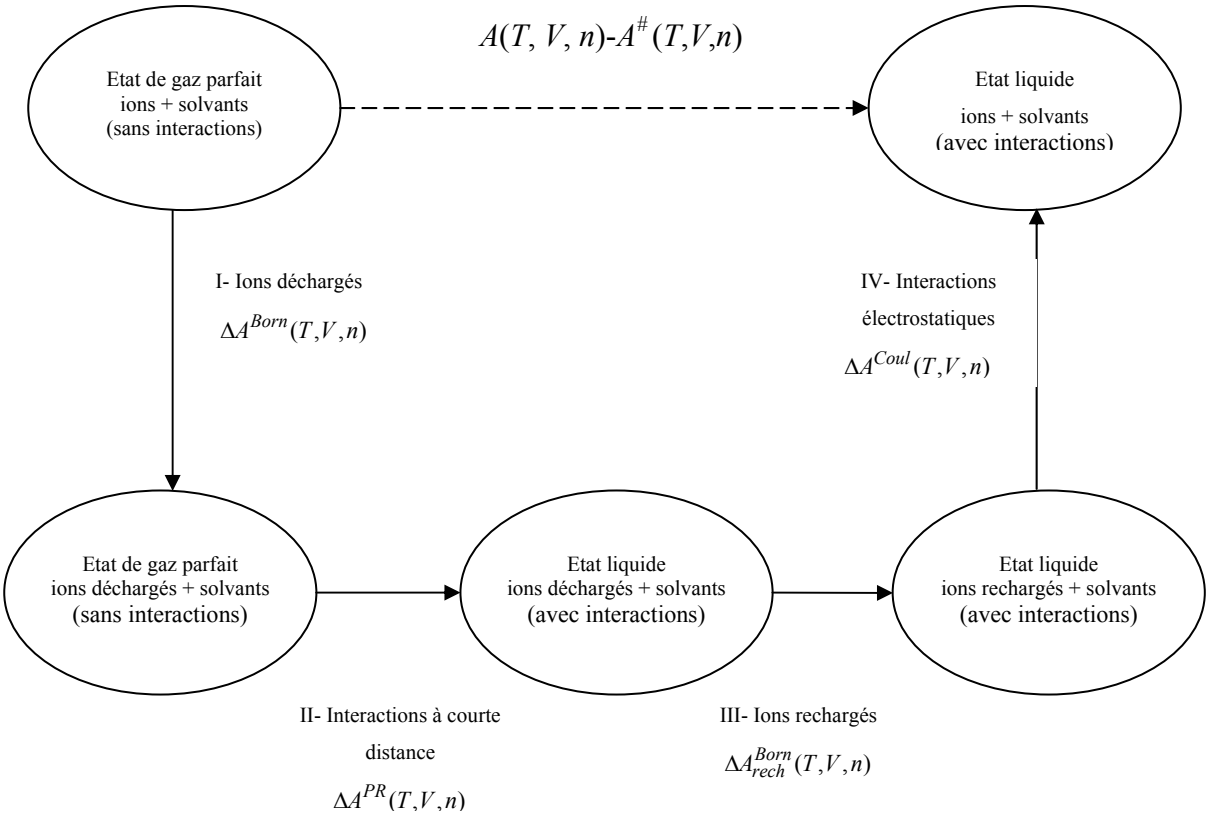


FIG.12 *Les contributions pour la mise en place d'une équation d'état pour électrolytes* [137].

Myers et col considèrent ici que l'équation d'état décrit la différence entre l'énergie libre de Helmholtz dans l'état gaz parfait et dans l'état liquide condensé. Cette différence peut se décomposer en plusieurs étapes, chacune correspondant à un des termes mentionnés ci-dessus. Parmi eux, on trouve une étape 'Ions déchargés' qui décrit la différence d'énergie entre les ions chargés et les mêmes espèces non chargées, à l'état gaz parfait. On trouve ensuite l'étape 'Ions rechargés' qui correspond à l'opposé (signe -) de cette même différence, cette fois

à l'état liquide condensé. Ce même terme a été utilisé par Lin et col [130] et par Wu et Prausnitz [136].

Born [138] propose une équation qui décrit le travail nécessaire pour transférer une charge du vide vers un milieu diélectrique *D*. Son approche est la suivante [120]. Un ion est considéré comme une sphère de diamètre σ_i dans un milieu diélectrique *D*. On peut utiliser l'équation II-35 pour décrire le potentiel électrique à sa surface, étant donné que la charge de l'ion vaut *q* :

$$\phi_i = \frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0 D\sigma_i} \tag{II-49}$$

Le travail nécessaire pour charger la sphère à partir d'une charge nulle jusqu'à la charge $Z_i e$ correspond alors à :

$$w = \int_{q_i=0}^{Z_i e} \phi_i dq_i = \frac{Z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 D\sigma_i} \tag{II-50}$$

C'est ainsi qu'on obtient :

$$A^{Born} = \frac{N_{av} e^2}{8\pi\varepsilon_0 D} \sum_i^{ion} \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \tag{II-51}$$

L'utilisation de cette formule dans une équation d'état correspond par conséquent à prendre ce terme deux fois : une première fois pour décrire l'action de décharger les ions dans un environnement gaz parfait (ε_0), une seconde fois pour l'action de charger les ions dans le mélange liquide ($\varepsilon_0 D$). On obtient ainsi :

$$\left(\frac{\Delta A}{RT}\right)^{Born} = \frac{N_{av} e^2}{8\pi\varepsilon_0 D}\left(1 - \frac{1}{D}\right) \sum_i^{ion} \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \tag{II-52}$$

C. Description de la constante diélectrique en fonction de la concentration en sel

Comme on peut le constater dans les paragraphes précédents, la perméabilité électrique du milieu et, donc, la constante diélectrique de la solution est un paramètre clef dans la représentation des interactions électrostatiques dont le potentiel s'écrit :

$$u_{ij} = \frac{4\pi \quad e^2 Z_i Z_j}{D \quad r} \qquad \text{(II-53)}$$

r : la distance entre l'espèce i et l'espèce j.

D intervient donc dans le terme MSA. Cette propriété joue également un rôle dans le terme de Born et nous verrons dans le chapitre suivant que c'est un rôle essentiel vis à vis de la qualité de représentation des données.

La constante diélectrique D, aussi appelée permittivité relative (adimensionnelle), se définit comme le rapport entre la permittivité ε du matériau considéré et la permittivité du vide ε_0.

$$D = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

$$\varepsilon_0 = 8.854187\ 10^{-12}\ \ Farads / m$$

Elle décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique E. Elle est le rapport ($\frac{\varepsilon}{E}$) du déplacement électrique (appelé aussi induction électrique ou excitation électrique) et de l'intensité du champ électrique.

Au niveau microscopique, celle-ci est liée à la polarisation électrique P des molécules ou atomes constituant le milieu par la relation suivante : $\varepsilon = \varepsilon_0 E + P$

La polarisation représente la déformation du nuage électronique lorsqu'il est soumis à l'influence du champ électrique extérieur E qui peut être créé par un atome ou un ion voisin. Plus le volume de l'atome est important, plus la polarisabilité augmente. Les anions seront donc très polarisables (plus que l'atome correspondant).

C'est l'étude de la polarisation en fonction du champ électrique E qui permet d'aboutir à des données expérimentales de la constante diélectrique.

Le calcul de la polarisabilité requiert une étude microscopique du matériau. En pratique, on a trois principaux mécanismes de polarisation : électronique, ionique et orientationnelle (ou dipolaire).

- La polarisation électronique provient du déplacement des électrons par rapport au noyau, c'est à dire de la déformation de la couche électronique ou nuage électronique.
- La polarisation ionique provient du déplacement relatif des ions de signe opposé en présence d'un champ électrique appliqué.
- La polarisation orientationnelle apparaît dans des substances composées de moments électriques permanents plus ou moins libres de changer d'orientation dans le champ.

La polarisation P établi le lien entre la constante diélectrique D et les aspects moléculaires par l'intermédiaire du moment dipolaire μ et le facteur de polarisation ψ.

$$\frac{(D-1)(2D+1)}{9D} = P = \frac{4\pi N_{av}}{3v}\left(\psi + \frac{\mu^2 g}{3kT}\right) \qquad \text{(II-54)}$$

v est le volume molaire et g est un facteur de corrélation qui caractérise les orientations relatives entre les molécules voisines.

i. Constante diélectrique du solvant pur

II-2-3-3-1-1- Constante diélectrique de l'eau

Dans le cadre de notre travail, nous avons, comme de nombreux autres auteurs, considéré la constante diélectrique de l'eau comme une fonction empirique de la densité et de la température. Pour cela, nous avons utilisé la corrélation de Schmidt [139].

$$D_s = 1 + \left(\frac{A}{T^*}\right)\rho^* + \left(\frac{B}{T^*} + C + DT^*\right)\rho^{*2} + \left(\frac{E}{T^*} + FT^* + GT^{*2}\right)\rho^{*3} + \left(\frac{H}{T^{*2}} + \frac{I}{T^*} + K\right)\rho^{*4} \qquad \text{(II-55)}$$

avec: $T^* = \dfrac{T}{T_0}$ et $\rho^* = \dfrac{\rho}{\rho_0}$

T_0: température ambiante (298,15 K)

ρ^*: densité où ρ représente la masse volumique de la solution et ρ_0 est la masse volumique de l'eau à pression atmosphérique et à 20 °C (ρ_0 = 1000 kg/m^3).

Les constantes de cette fonction sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6 *Valeurs numériques des constantes utilisées dans la corrélation de la constante diélectrique de l'eau.*

Constante	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
valeur numérique	7,62571	244,003	-140,569	27,7841	-96,2805	41,7909	-10,2099	-45,2059	84,6395	-35,8644

II-2-3-3-1-2- Constante diélectrique du méthanol

En ce qui concerne le méthanol, sa constante diélectrique n'est exprimée qu'en fonction de la température [140].

$$D_S = \frac{-41846{,}68}{T^2} + \frac{18855{,}6}{T} - 35{,}08116 + 0{,}0165816\ T \qquad \text{(II-56)}$$

Dans le cas où il s'agit de traiter des solvants mixtes tels que eau + méthanol, on utilise la règle de mélange suivante pour avoir la constante diélectrique D_s de ce mélange :

$$D_s = \frac{\sum_m n_m D_m}{\sum_m n_m} \qquad \text{(II-57)}$$

n_m : nombre de moles des molécules de solvant m.

ii. L'effet des ions sur la constante diélectrique

Pour tenir compte de cet effet, plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature, en faisant intervenir un ou plusieurs paramètres à optimiser, représentant les propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes. Ces modèles ont été pour la plupart d'entre eux utilisés tels qu'ils sont dans des modèles d'électrolytes, sans les tester sur des données de constante diélectrique. En effet, les données de ce genre sont peu nombreuses et sont très difficiles à obtenir, elles nécessitent un équipement très complexe et font appel à plusieurs approximations pour aboutir aux valeurs finales.

Dans beaucoup de modèles d'électrolytes et, notamment, ceux dérivant des modèles primitifs, la constante diélectrique utilisée dans le terme électrostatique est celle du solvant.

Cependant, de plus en plus de modèles [11,59,60,132,141,142] prennent en compte non pas la constante diélectrique du solvant mais celle de la solution en tenant compte de l'effet des ions sur *D*.

En effet les charges portées par les ions polarisent localement les molécules de solvant, ce qui diminue la constante diélectrique du milieu.
Les études expérimentales ont permis d'acquérir un certain nombre de données expérimentales de la constante diélectrique pour quelques solutions d'électrolytes [143,146]. Les méthodes les plus utilisées sont la méthode de cavité à résonance et la méthode à base de la transmission à interférence, elles sont assez complexes ce qui ne permet pas d'avoir une bonne précision sur les mesures expérimentales. De ce fait, les données expérimentales sont peu nombreuses et ne sont pas très cohérentes entres elles, comme le montre la figure suivante.

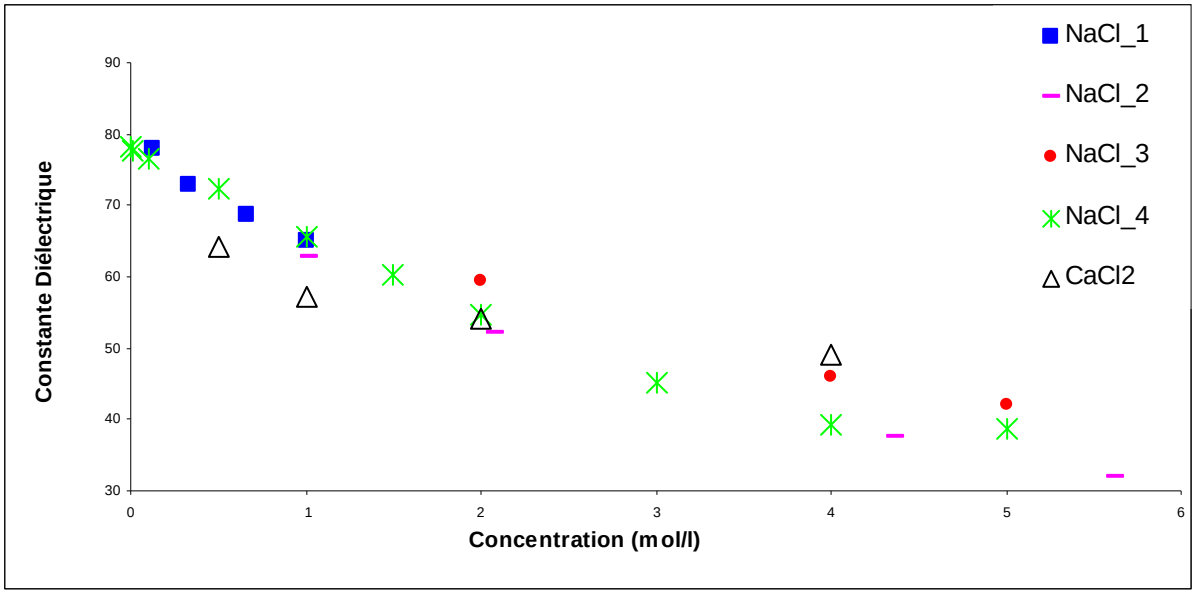


FIG.13 *Données expérimentales de constante diélectrique de NaCl et $CaCl_2$ à 298,15 K et 1 bar* [145,147].

A dilution infinie et faible concentration, les points expérimentaux de NaCl sont proches les uns des autres pour les quatre séries présentées. A ces concentrations, les points relatifs à $CaCl_2$ sont en dessous des points relatifs à NaCl, car le calcium est plus chargé que le sodium, ce qui se traduit par une constante diélectrique plus faible pour $CaCl_2$. Avec l'augmentation de la concentration, les écarts entre les différents points expérimentaux sont plus importants pour

NaCl. Pour $CaCl_2$, les points expérimentaux qui devraient être inférieurs aux points expérimentaux de NaCl ont le même ordre de grandeur que des points de NaCl à 2 et 4 mol/l.

Pour tenir compte de l'effet des ions sur la constante diélectrique, plusieurs modèles ont été mis au point.

iii. Modèle de Hasted

Le modèle Hasted et col (1968) a été développé en se basant sur l'expression empirique donnée par Decroocq (1968), elle-même issue de l'équation de Kirkwood (équation II-54) [59]. L'expression finale de la constante diélectrique est représentée par :

$$D = D_s + \omega_{AB}(D_{AB} - D_s) + \frac{\Delta_D \left[\frac{2000\overline{\delta}}{v^0_{AB}} - (D_{AB} - D_s)\omega_{AB}(1-\omega_{AB}) \right]}{\omega_{AB} \left[\frac{2000\overline{\delta}}{v^0_{AB}} - (D_{AB} - D_s)\omega_{AB}(1-\omega_{AB}) \right] + \Delta_D}$$

(II-58)

ω_{AB} : fraction volumique apparente de l'électrolyte.

ε_{AB} : constante diélectrique de l'électrolyte pur à l'état liquide et à une température d'équilibre.

Δ_D : appelé paramètre diélectrique de non-idéalité, il n'est obtenu qu'à des concentrations élevées en électrolyte, dans le domaine où la diminution de la constante diélectrique devient faible.

$\overline{\delta}$: décrément diélectrique, c'est ce paramètre qui représente la pente de la constante diélectrique à dilution infinie et faible concentration.

v^0_{AB} : volume apparent de l'électrolyte.

D_{AB} et Δ_D sont des paramètres ajustables sur des données expérimentales de constante diélectrique.

Cette expression a été utilisée par Cruz et Renon (1978) dans le terme de Born, pour représenter le coefficient d'activité moyen de quinze solutions d'électrolytes sur un large domaine de concentration. Pour la solution de LiCl, la représentation des données de la constante diélectrique avec les paramètres optimisés est assez bonne à

faible concentration. Avec l'augmentation de la concentration, les écarts entre les points expérimentaux et les points calculés sont plus importants [59].

iv. Modèle de Hinton

La constante diélectrique peut être aussi déterminée à partir du nombre de solvatation. Les travaux de Hinton et col (1971) ont porté sur la mesure expérimentale des nombres de solvatation, en se basant sur les résultats expérimentaux et les relations empiriques de la constante diélectrique. Ils considèrent que la constante diélectrique est une fonction linéaire de la concentration en sel (c) et du décrément diélectrique, déterminé à partir du nombre de solvatation [148].

La constante diélectrique est exprimée par :

$$D = D_s - \bar{\delta}\, c \quad \text{et} \quad \bar{\delta} = 1{,}5\left[v_{sol} \frac{(D_s - D_{\infty,ions})}{1000} + v_s \frac{(D_s - D_{\infty,s})}{1000} n \right]$$

(II-59)

v_{ion}, v_s : volumes molaires des ions et de l'eau respectivement.

$D_{\infty,ions}$, $D_{\infty,s}$: constantes diélectriques à fréquence nulle des ions et de l'eau, respectivement. Elle sont fixées à 2 et 5,5, respectivement.

n: nombre de solvatation moyen des ions.

Cette formule ne s'applique qu'à très faible concentration du fait qu'elle ne fournit que la pente à l'origine. Cette pente est importante pour d'autres modèles pour le calcul de la constante diélectrique, ceci explique pourquoi le modèle de Hinton ne peut être utilisé. Par contre, elle a permis de déterminer le nombre de solvatation de quelques sels tels que : NaF, NaCl, NaBr, NaI et LiCl, à partir des données expérimentales de constante diélectrique [148].

v. Modèle de Blum

Une méthode plus simple a été développée par Blum et col (1972) Elle est basée sur une fonction polynomiale du premier ordre dépendante de la densité des ions (ρ_{sel}), avec un paramètre ionique ajustable β_0.

$$D = D_s(1 + \beta_0 \rho_{sel})$$

(II-60)

Cette expression a été utilisée par Triolo et col (1978) dans le modèle MSA pour décrire des systèmes de solutions aqueuses, mais sur un faible domaine de concentration (de 0,2 à 2 mol.Kg^{-1}).

vi. Modèle de Pottel

L'un des modèles le plus utilisé est le modèle de Pottel. Ce modèle est dérivé des équations de Osanger, reliant la constante diélectrique de la solution à la compacité ionique de solution saturée (ξ_3'') qui représente les cavités entourant chaque ion [149]. C'est ce modèle que nous avons utilisé dans les termes d'électrolytes du modèle développé dans ce travail.

$$D - 1 = (D_s - 1)\frac{1 - \xi_3''}{1 + \frac{\xi_3''}{2}} \quad \text{(II-61)}$$

La concentration en ion intervient au travers de :

$$\xi_3'' = \frac{N_A \pi}{6} \sum_i^{ions} \frac{n_i \sigma_i^3}{V} \quad \text{(II-62)}$$

qui correspond à la compacité théorique des ions.

vii. Modèle de Simonin

Le deuxième modèle qui a fait l'objet d'une partie de notre étude et utilisé pour la suite du travail est le modèle de Simonin [127]. Ce modèle a une structure plus empirique et fait intervenir un paramètre ajustable α_i.

$$D = \frac{D_s}{1 + \sum_i^{ions} \alpha_i x_i} \quad \text{(II-63)}$$

Ce modèle exprime la constante diélectrique en fonction de la concentration en ions avec un paramètres ajustable (α_i) caractérisant le solvant dans le système considéré.
Dans le cas des solvants mixtes, il est possible de considérer pour chaque solvant *s* un paramètre par sel. On écrira alors :

$$\alpha_i = \frac{\sum_s n_i^s \alpha_s}{\sum_s x_i^s} \qquad \text{(II-64)}$$

L'origine de ce modèle provient de l'idée de vouloir représenter correctement les propriétés de plusieurs sels avec une fonction de la constante diélectrique. En effet, ceci a permis d'avoir une bonne représentation des coefficients osmotiques de plusieurs sels monovalents et bivalents, sur un large domaine de molalité allant jusqu'à 16 mol/kg pour HCl, avec des écarts absolus moyens ne dépassant pas 1% [127].

viii. Modèle de Martin et col

Martin et col ont utilisé une approximation de la théorie d'Adelman (1976) pour représenter des solutions d'électrolytes. Ils ont utilisé une fonction polynomiale de la constante diélectrique dépendante de la concentration *c* du sel, avec deux paramètres ajustables (ψ, ω) en se basant sur les méthodes expérimentales [150].

$$D = D_s - \psi\, c + \omega\, c^2 \qquad \text{(II-65)}$$

En utilisant cette fonction, le coefficient osmotique de plusieurs solutions aqueuses a été représenté sur un domaine de concentration relativement faible (de 0 à 2 mol.Kg^{-1}).

ix. Modèle de Henderson

Chan a appliqué un modèle ion-dipôle basé sur la théorie de perturbation pour les solutions d'électrolytes simples. Pour représenter la constante diélectrique, Chan a

utilisé l'expansion de cette propriété pour les fluides dipolaires; qui a été développée par Henderson et col [151].

$$D = 1 + 3y + 3y^2 + ... \quad \text{(II-66)}$$

où y est le moment dipolaire réduit défini par :

$$y = \frac{4\pi}{9k_B T}\mu^2 \rho(1 - x_{sel}) \quad \text{(II-67)}$$

μ : moment dipolaire

x_{sel} : fraction molaire du sel dans la solution.

En appliquant cette équation pour les mélanges ion-dipôle, la diminution de la constante diélectrique avec la force ionique est due à la diminution de la concentration du dipôle quand le paramètre "y" devient faible en fonction de la concentration en sel. En revanche, pour des petites valeurs de y, le troisième terme de l'équation de D peut être négligé, ce qui donne une variation linéaire de D en fonction de y. Cette condition est vérifiée pour des solutions d'électrolytes aux faibles concentrations.

II-2-4-Conclusion : Les équations d'état pour électrolytes

Bien qu'à l'origine, et à cause de la forte non-idéalité observée dans les mélanges d'électrolytes, les modèles d'équilibre utilisaient des approches de type γ–φ, aujourd'hui, les nouveaux modèles sont issus de développements des équations d'état. Ces dernières ont en effet beaucoup évolué à l'aide des théories de thermodynamique statistique, en particulier la théorie des équations intégrales.

Toutes ces équations d'état se présentent comme une somme de termes. Chacun des terme représente une contribution énergétique particulière. Bien que la justification de la combinaison des différents termes reste souvent floue [152], il faut garder en vue la complexité du problème et continuer à les considérer comme des développements semi-empiriques. L'utilisation de ces théories peut néanmoins nous donner l'espoir que ces équations pourront s'extrapoler avec une meilleure qualité que les méthodes traditionnelles

(extrapolation en pression, température, composition, mais également pour s'appliquer à d'autres propriétés que celles pour lesquelles elles ont été calées).

Plusieurs travaux basés sur ce principe ont été publiés. Dans la plupart des cas, ces équations sont confrontées à des données de coefficient d'activité moyen ou de coefficient osmotique relatifs à des solutions aqueuses (ou des mélanges de solvants). Elles nécessitent le calage d'un ou plusieurs paramètres suivant le modèle utilisé.
Le tableau 7 regroupe quelques unes de ces équations en spécifiant pour chacune d'entre elles les termes représentatifs des contributions non électrolyte et propres aux électrolytes. Ce tableau contient également des éléments d'information concernant les applications considérées au cours des études liées au développement des modèles.

Outre les coefficients osmotiques et d'activité, deux types d'applications sont directement reliées à ces propriétés. Il s'agit de la solubilité des sels (dépend du coefficient d'activité moyen) et les conditions de formation d'hydrates (dépend du coefficient osmotique).
Peu d'auteurs s'intéressent, comme nous, aux équilibres avec des hydrocarbures. Les différents modèles ont été utilisés pour la représentation des propriétés de systèmes d'électrolytes forts ou faibles, dans le cas de systèmes à un seul solvant ou en mélange de solvants, certains ayant également été testés dans le cas de mélanges eau-hydrocarbures.

Tableau 7 *Tableau récapitulatif de quelques équations d'état tenant compte d'électrolytes.*

Modèle	Applications	Contribution non électrolyte	Contribution électrolyte
Raatschen [153] (1987)	systèmes d'électrolytes en mélange de solvants (Φ, L-V)	terme attractif (Lennard-Jones)	terme de Debye-Hückel de type Pitzer (LD) terme de type Pitzer (CD) terme de Born
Copeman et Stein[154] (1987)	systèmes d'électrolytes forts (γ±)	terme répulsif (Sphère dure) terme attractif (théorie de perturbation)	MSA
Jin et Donohue[155] (1988)	systèmes d'électrolytes forts (γ±) systèmes d'électrolytes faibles (L-V)	PACT	contribution des interactions coulombiennes contribution à courte distance
Harvey et Prausnitz[47] (1989)	systèmes d'électrolytes (Φ, L-V) (haute pression)	terme dérivant d'un potentiel de Lennard-Jones	terme de Born MSA
Simon[156] (1991)	systèmes d'électrolytes forts en mélange de solvants. systèmes d'électrolytes faibles (γ±)	SRK	terme de Debye-Hückel de type Pitzer terme de Born
Fürst et Renon[11] (1993)	systèmes d'électrolytes forts (γ±, Φ) systèmes d'électrolytes faibles (γ±, Φ)	SRK	MSA SR2
Wu et Prausnitz[136] (1998)	(eau-méthane/ éthane/propane) (T<100°C) (L-V) NaCl (γ±)	terme de référence (PR) terme d'association (SAFT)	terme de Born MSA
Patel e col [87] (2003)	(eau-méthane-NaCl) (L-V)	SAFT-VR	MSA terme d'association
Myers et Sandler[137] (2002)	systèmes d'électrolytes (γ±, Φ)	Peng-Robinson (PR)	terme de Born MSA
Zuo et Guo[157] (1991)	systèmes d'électrolytes (L-V)	PT-EOS	terme de Debye-Hückel
Quang Vu et col[158] (2001)	Température de formation d'hydrates (méthane/ eau/méthanol/sels)	Extension de Peng-Robinson (PR) (Péneloux)	MSA SR2

Suite du tableau 7

Galindo et col [10] (1999) Gil-Vellegas et col [88] (2001)	Systèmes d'électrolytes (tension de vapeur, densité)	SAFT-VR	MSA
Ji et col[159] (2005)	Systèmes d'électrolytes (coefficient osmotique, densité)	SAFT-VR	MSA
Tan et col [160] (2005)	Systèmes d'électrolytes (coefficients d'activité et osmotique, densité, tension de vapeur)	SAFT-VR	MSA
Behzadi et col [89] (2005)	systèmes d'électrolytes (tension de vapeur: eau-sel, méthanol-sel)	SAFT-VR (Potentiel de Yukawa)	MSA
Cameretti et col[90] (2005)	Systèmes d'électrolytes (binaires, ternaires)	PC-SAFT	Terme de Debye-Hückel
Zhao et col [115] (2007)	Systèmes d'électrolytes	SAFT-VR	MSA
Lin et col [130] (2007)	Systèmes d'électrolytes (volume molaire apparent, coefficient d'activité, coefficient osmotique)	CPA	MSA Born

Tous les articles cités dans le tableau plus haut ont fait l'objet d'extension des équations SAFT et CPA aux électrolytes comme c'est le cas dans notre travail. Le principe est le même pour toutes les propositions : une équation (CPA ou SAFT) à laquelle s'ajoutent des termes d'électrolytes. La différence entre un modèle et un autre est dans le choix des termes d'électrolytes utilisés, la nature des paramètres considérés pour les ions et la base de données des propriétés sur laquelle sont effectuées les optimisations des paramètres.

Galindo et col ont étendu l'équation SAFT-VR aux électrolytes , incorporant le modèle MSA [121] pour avoir un nouveau modèle SAFT-VRE qui a été utilisé pour représenter les tension de vapeur de neuf solutions aqueuses entre 273 et 373 K [10], par l'optimisation des paramètres ioniques intervenant dans MSA pour la description des interactions électrostatiques et dans le terme dispersif de SAFT-VR pour représenter les interactions entre l'eau et les ions. Ils ont également représenté des densités des sels traités à 298,15 K. L'approche SAFT-VRE a été reprise dans plusieurs travaux pour décrire les tensions de vapeur des solutions aqueuses contenant un sel, mais également des solutions contenant des sels mixtes en utilisant les paramètres binaires obtenus avec les solutions simples (avec un seul sel) [87,88,161].

Ji et col ont également étendu l'équation SAFT-VR aux électrolytes, par l'ajout du terme MSA [121]. Cette extension (SAFT1-RPM) a été appliquée aux solutions simples d'électrolytes et aux solutions mixtes de sels en utilisant une règle de mélange sur les paramètres binaires entre les ions et l'eau. Ces paramètres ont été ajustés sur des données des coefficients osmotiques de plusieurs systèmes ternaires contenant : NaCl, KCl, NaBr, KBr et LiCl. Ensuite, ils ont été utilisés pour prédire la densité et la solubilité de systèmes ternaires, ainsi que le coefficient osmotique du système : NaCl-KCl-LiCl-eau [159]. La même approche a été utilisée pour représenter le coefficient d'activité moyen, la densité, le coefficient osmotique et la tension de vapeur de solutions aqueuses. Les paramètres ioniques de la solution aqueuse NaCl ont été calés sur des données de coefficient d'activité et de densité à 298,15 K et 1 bar [160].

Behzadi et col quant à eux, ont étendu SAFT-VR aux électrolyte par l'ajout de la version MSA développée par Blum et col [118], considérant les interactions dispersives

ion-slovant et solvant-solvant par le potentiel de Yukawa [89]. Des paramètres de solvants purs tels que l'eau et le méthanol, ont été calés sur des données de tension de vapeur et de densité. Ensuite, les données de tension de vapeur des solutions eau-sel et méthanol-sel ont été représentées par l'optimisation des paramètres ioniques intervenant dans le terme dispersif de l'équation et fixant leurs diamètres aux diamètres de Pauling , qui sont considérés dans MSA. Quelques uns des résultats ont été comparés aux résultats obtenus avec SAFT-VRE [10], avec moins de paramètres ajustables la représentation de neuf solutions aqueuses a été améliorée, mais ce modèle n'a pas été testé pour traiter de solvants mixtes.

L'approche PC-SAFT a également été étendue aux électrolytes, par l'ajout du terme Debye-Hückel pour tenir compte des interactions électrostatiques dues aux ions. Le modèle étendu ePC-SAFT représente des tensions de vapeur et des densité de plusieurs solutions aqueuses, sur un domaine de température de 278 à 393 K [90]. Les paramètres de l'eau ont été calés sur des données de densité et de tension de vapeur de l'eau pure, tandis que les paramètres ioniques ont été calés sur les propriétés étudiés pour les solutions aqueuses. Ce modèle a été testé pour des solutions aqueuses mixtes telles que eau-NaCl-KBr et eau-NaBr-KCl.

Récemment, Zhao et col ont étudié l'extension de l'équation SAFT-VR pour la représentation des tensions de vapeur de solutions d'électrolytes (SAFT-VR+DE), en prenant en compte les interactions des ions : électrostatiques, interactions charge-dipôle et interactions dipolaires, les interactions entre les ions et le solvant, ainsi que les interactions dipolaires du solvant [115]. Pour les interactions d'électrolytes, le modèle MSA selon le développement de Blum et col [118] a été utilisé. Leur travail a consisté à comparer des résultats de leur modèle aux résultats de la simulation moléculaire, mais ils ont également comparé leur modèle à différentes approches proposées dans la littérature. L'approche SAFT-VR+DE donne de bons résultats et ils sont en accord avec les résultats de la simulation moléculaire, mais son application est restreinte aux solutions aqueuses à faible concentration en sel.

Contrairement à l'équation SAFT, l'équation CPA n'a été abordée que dans peu de travaux de recherche dans cet axe. Wu et Prausnitz ont combiné l'équation CPA (Peng-Robinson+Association) avec des termes d'électrolytes (Born+MSA) pour représenter le coefficient d'activité moyen de NaCl. Une partie des travaux de Lin et col [130] a concerné l'extension de CPA aux électrolytes, par l'ajout de MSA et le terme de Born. Des paramètres de six ions ont été optimisés sur des données de volume molaire apparent, coefficient d'activité et coefficient osmotique, avec des paramètres binaires entre les ions et les molécules du solvant (eau). Des équilibres liquide-solide de certains sels ont été également représentés. Les volumes molaires apparents ne sont pas bien représentés en comparaison avec la représentation des grandeurs d'excès.

II-3-Description du modèle proposé

Notre travail consiste à étendre l'équation CPA aux électrolytes, dans le but de représenter la solubilité du méthane en présence de solvants mixtes et de sels. La validation de notre modèle (CPA-E) sur les solutions d'électrolytes est une étape importante, permettant d'avoir des paramètres ioniques pour prédire des systèmes ternaires (eau-sel-méthanol, eau-sel-méthane, méthanol-sel-méthane, eau-méthanol-méthane), et enfin un système quaternaire : eau-méthane-méthanol-sel.

CPA est un modèle hybride très intéressant du point de vue de sa simplicité et de son efficacité, combinant une équation d'état classique (SRK) avec le terme associatif développé par Werteim [111] qui a réalisé des travaux antérieurs permettant d'aboutir à des résultats encourageants concernant les équilibres eau-hydrocarbures.

Pour étendre le domaine d'application de ce modèle au cas des solutions d'électrolytes, nous devons introduire, dans l'expression de l'énergie libre, des termes spécifiques afin de représenter les interactions liées à la présences d'espèces portant des charges. Il s'agit d'une part des interactions électrostatiques et, d'autre part, des interactions de solvatation.

Nous avons utilisé un terme MSA (Mean Spherical Approximation) pour la représentation des interactions électrostatiques et, pour tenir compte des interactions à

courte portée entre les ions et les molécules , que l'on peut regrouper sous le terme de solvatation, nous avons comparé les résultats de deux types de termes, à savoir :

- le terme (SR2) de Fürst et Renon qui avait donné de très bons résultats en association avec un terme MSA et une équation d'état cubique [11].
- le terme de Born

II-3-1- L'équation CPA

L'équation CPA (Cubic Plus Association) est une modification récente de l'équation d'état cubique classique de Redlich Kwong et Soave (SRK) (équation II-35). Elle intègre un terme spécifique afin de tenir compte des phénomènes d'association entre molécules, décrits dans les travaux de Wertheim [114], [111].

Ainsi l'expression de l'énergie libre définissant le modèle s'écrit :

$$A = A^{\#} + A^{SRK} + A^{assoc} \qquad \text{(II-68)}$$

$A^{\#}$ désignant le terme de référence pour le gaz parfait.

A^{SRK} correspond à l'équation de Soave-Redlich-Kwong avec un terme de répulsion et le terme dispersif.

A^{assoc} désigne, enfin, le terme d'association.

A. L'équation de Soave-Redlich-Kong (SRK)

Les équations d'état cubiques sont inspirées de l'équation de Van der Waals (1876). C'est la première équation d'état qui a permis de décrire qualitativement les équilibres de phases [162,163]. Elle tient compte des interactions répulsives et attractives entre molécules, par la somme de deux termes caractérisés par un paramètre attractif et un covolume. Plusieurs équations ont été développées à partir de l'équation de Van der Waals, par la modification du terme attractif. La première version issue de celle-ci a été proposée par Redlich et Kwong [164], en introduisant une variation du paramètre attractif du terme répulsif avec la température. Ceci a permis de mieux représenter les propriétés volumétriques des fluides.

Afin de représenter la tension de vapeur avec une précision satisfaisante, Soave a considéré que le paramètre attractif devait dépendre de la température par une fonction dont le paramètre peut être corrélé en fonction du facteur acentrique [110]. Cette

équation (SRK) est l'une des équations les plus utilisées dans l'industrie pétrolière. La forme générale de l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong est représentée par l'équation :

$$\left(\frac{A}{RT}\right)^{SRK} = \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j a_{ij}}{RT \sum_i n_i b_i} \ln \frac{V}{V + \sum_i n_i b_i} + \sum_i n_i \ln \frac{V}{V - \sum_i n_i b_i} \qquad \text{(II-69)}$$

Nous avons appliqué la règle de mélange classique relative au terme attractif a_{ij} :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\,(1 - k_{ij}) \qquad \text{(II-70)}$$

Avec la fonction de Soave : $a_i = a_{c,i}\left(1 + m_i(1 - \sqrt{T_r})\right)^2$ (II-71)

a_i: terme attractif du constituant i

$$a_{c,i} = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

T_c, P_c, température critique et pression critique et Ω_a =0,42748.

$$m_i = 0,48 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2$$

b_i: volume propre du constituant i. $b_i = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$, Ω_b =0,08664.

En adoptant la règle de mélange donnée dans l'expression II-69, on ne fait intervenir qu'un seul paramètre d'interaction, k_{ij} dont la valeur se déduit d'une régression des données propres aux systèmes binaires.

Les paramètres a_i, b_i et m_i des corps purs peuvent être déterminés de plusieurs manières :

Pour les corps purs non associatifs, on peut utiliser la contrainte critique [43], qui est la méthode habituelle pour les équations d'état cubiques.

Pour les corps associatifs, les paramètres sont régressés sur les données de tension de vapeur et volume liquide.

Pour les ions, les paramètres seront ajustés sur des données de masse volumique et de grandeurs d'excès relatives aux solutions d'électrolytes.

B. Le terme associatif

L'association peut être décrite de trois manières différentes [108] :

1- L'approche chimique qui est basée sur la formation de nouvelles espèces [113] (oligomères). La distribution d'oligomères dépend de la densité, la température, la composition du système et la force d'association. Elle est introduite par une constante d'équilibre chimique [113].
2- Les modèles de réseau, introduisent des interactions spécifiques entre les sites adjacents pour représenter les liaisons associatives, à partir desquelles est déterminée la fonction de partition du système, donc les propriétés thermodynamiques [165].
3- Modèles de perturbation [166], basés sur la mécanique statistique. La fonction de partition exprime les interactions entre molécules, permettant ainsi l'estimation de l'énergie libre du système. Ce qui a donné naissance à l'équation SAFT [167].

Le terme associatif de SAFT, qui est le même que dans CPA, a été proposé par Chapman [168] d'après la théorie de Wertheim [111]. Il repose sur un certain nombre d'hypothèses :

1- La fraction de sites associés est indépendante des autres sites qui se trouvent sur la même molécule.
2- L'association ne peut se faire qu'entre un site unique d'une molécule et un autre site d'une autre molécule.

L'association est représentée par les équations II-27 à II-30, mais dans le cas de son utilisation dans notre modèle, D_{ij}^3 dans l'expression de l'intensité de l'association (équation II-29) représente le covolume b, identique à celui du terme SRK.

La fonction de distribution radiale *g(η)* utilisée dans l'équation CPA est une fonction simplifiée de la fonction de Carnahan et Starling [169], proposée par Elliot et col [170].

$$g(\eta) = \frac{1}{(1-1{,}9\eta)} \qquad \text{(II-72)}$$

Lorsqu'il y a des interactions croisées (cas du mélange méthanol + eau) des règles de mélanges doivent être introduites pour les paramètres [170]. On utilisera ici l'expression proposée par Derawi et col [170] :

$$\varepsilon^{A_iB_j} = \frac{\varepsilon^{A_iB_i} + \varepsilon^{A_jB_j}}{2} \qquad \text{et} \qquad \beta^{A_iB_j} = \sqrt{\beta^{A_iB_i}\beta^{A_jB_j}}$$

La figure suivante (reprise de Tamouza, [171]) représente un exemple de segments sphériques avec des sites associatifs *A* et *B* dans le terme associatif de Wertheim. Chaque site d'association peut avoir des interactions avec divers sites d'autres molécules identiques (auto-association) ou différentes.

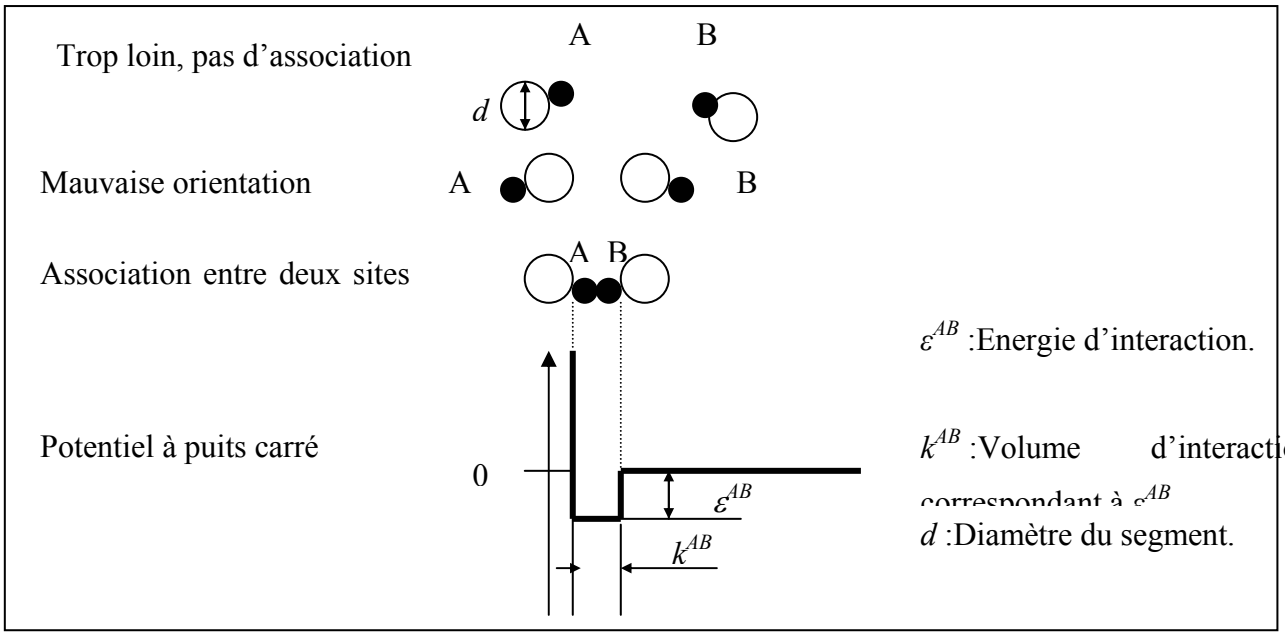


FIG.14 *Modèles de sphères dures avec un site d'association.*

Dans le cas où nous traitons des systèmes avec des électrolytes, nous ne faisons pas intervenir les ions dans le terme associatif, car ils sont considérés comme des constituants non-associatifs, donc leurs paramètres à savoir l'énergie et le volume d'association sont nuls.

II-3-2-Termes d'électrolytes

Comme indiqué dans l'introduction de ce paragraphe, nous avons considéré trois termes pour ce qui concerne les contributions des électrolytes. Nous allons donc, à présent, détailler successivement les termes MSA, SR2 et le terme de Born, que nous avons abordés plus haut.

Dans le cas où nous traitons des systèmes avec des électrolytes, nous ne faisons pas intervenir les ions dans le terme associatif, car ils sont considérés comme des constituants non-associatifs, sans aucun site associatif, donc leurs paramètres à savoir l'énergie d'association et le volume d'association sont nuls.

A. Terme MSA

Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature pour quantifier les interactions électrostatiques entre les charges au sein d'une solution d'électrolytes (voir **§-II-2-3**). L'un des modèles les plus utilisés est MSA (Mean Spherical Approximation). C'est une approximation proposée pour résoudre l'équation d'Ornstein-Zernicke pour son application aux solutions d'électrolytes. Nous retenons pour notre travail l'expression développée par Ball et col [60], que nous présentons en terme d'énergie libre :

$$\left(\frac{\Delta A}{RT}\right)^{MSA} = -\frac{N_{av}e^2}{4\pi\varepsilon_0 DRT}\sum_i^{ions}\frac{n_i Z_i^2 \Gamma}{1+\Gamma\sigma_i} + \frac{V\Gamma^3}{3\pi N_{av}} \qquad \text{(II-73)}$$

n_i : nombre de moles de l'ion i.

σ_i : diamètre ionique.

Dans cette expression figure le paramètre d'écran Γ qui est obtenu par résolution itérative de l'équation II-44 : $4\Gamma^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT}\sum_i^{ions}\rho_i\left(\frac{Z_i}{1+\Gamma\sigma_i}\right)^2$

Dans notre travail, nous considérons que ces diamètres représentent des diamètres solvatés, pour tenir compte des phénomènes de solvatation, en utilisant le modèle de Pottel (équation II-61) pour décrire la constante diélectrique.

B. Terme SR2

Le terme SR2 provient des travaux de Planche et col, dans lesquels ils attribuent une contribution énergétique aux interactions à courte distance, dues aux molécules polaires dans une solution d'électrolytes. Ils décrivent ces interactions par un potentiel non-électrostatique, un paramètre d'interaction binaire w_{ij}, soit entre les ions ou entre les ions et les molécules du solvant [132].

Ce terme (SR2) s'exprime par l'équation II-46, il contient un paramètre ajustable par binaire i, j (w_{ij}) dont la dimension correspond au volume molaire. Du fait que ce terme a été conçu pour décrire la solvatation, la prise en compte de paramètre binaire w_{ij} (w_{ij}= w_{ji}) ion-solvant semble plus logique, même si dans certains cas le paramètre binaire w_{ij} est utilisé entre deux espèces ioniques cation- anion (Fürst et Renon [11]). Dans ce travail, ils sont ajustés à partir d'un traitement de données de coefficients osmotiques relatifs à des solutions d'halogénures et se corrèlent, en fait, aux diamètres solvatés des cations et anions.

La compacité théorique ξ_3, défini de la même expression que ξ_3''(équation II-62), la sommation portant, dans ce cas (équation II-74), sur les molécules de solvant aussi bien que sur les ions :

$$\xi_3 = \frac{N_A\pi}{6}\sum_i \frac{n_i\sigma_i^3}{V} \qquad \text{(II-74)}$$

Il s'agit donc d'une compacité (b/v).

C. Terme de Born

Le terme de Born est un terme dont l'origine est l'évaluation du travail de charge d'un ion de diamètre donné dans un environnement caractérisé par sa constante diélectrique est couramment utilisé [59,60] pour changer l'état de référence des ions (**§-II-2-3-2-5**). C'est ainsi que l'on peut se ramener grâce au terme :

$$\left(\frac{\Delta A}{RT}\right)^{Born} = -\frac{N_{av}e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{D_2}-\frac{1}{D_1}\right)\sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \qquad \text{(II-75)}$$

à l'état de dilution infinie dans le solvant de constante diélectrique D_2 (qui peut être un mélange de solvants) vers un état défini comme la dilution infinie dans le solvant caractérisé par la constante diélectrique D_1 (par exemple de l'eau).

Il est également possible d'évaluer, par ce moyen, le travail nécessaire afin de transférer l'ion de la référence gaz parfait (constante diélectrique du vide) à une référence de phase liquide (équation II-52).

Il faut également souligner que le choix du diamètre de l'ion intervenant dans ce terme permet également d'en faire un terme permettant de tenir compte des phénomènes de solvatation, à condition d'admettre que la taille de la cavité utilisée pour y placer l'ion que l'on charge correspond à un ion solvaté.

II-3-5- Paramètres intervenant dans le modèle développé (CPA-E)

Au cours de ce travail nous avons donc deux modèles pour l'extension de CPA au cas des solutions d'électrolytes. Ces modèles sont d'une part ce que nous appellerons CPA_SR2 :

$$A^{CPA-E} = A^{\#} + A^{SRK} + A^{assoc} + A^{MSA} + A^{SR2} \qquad \text{(II-76)}$$

et d'autre part CPA_Born :

$$A^{CPA-E} = A^{\#} + A^{SRK} + A^{assoc} + A^{MSA} + A^{Born} \qquad \text{(II-77)}$$

Les deux expressions précédentes ne diffèrent que par le terme utilisé pour la représentation des interactions de solvatation.
Nous allons, à présent, faire le dénombrement des paramètres ajustables intervenant dans le modèle.
Outre les paramètres de CPA, on a des paramètres provenant des termes d'électrolytes qui sont spécifiques aux ions. Les paramètres du solvant dans CPA sont fixés pour ce travail. Dans les termes d'électrolytes, le solvant n'intervient qu'au travers de son diamètre solvaté dans le terme SR2, qui peut être ajusté dans certains cas. En ce qui concerne les ions, leurs paramètres seront tous calés sur des données des propriétés des solutions d'électrolytes, que ce soit pour CPA ou pour les termes d'électrolytes. Chaque ion a un paramètre attractif et un covolume dans l'équation CPA, mais les ions ne sont pas considérés dans le terme associatif.

Le terme MSA fait essentiellement intervenir les diamètres des ions, que nous considérons comme des diamètres solvatés (σ_{MSA}), c'est à dire qu'ils tiennent compte des diamètres propres des ions, qui sont des diamètres non solvatés de sphères dures σ_b, liés aux covolumes et de la couche des molécules du solvant qui les entourent.

Cependant, en fonction du modèle choisi pour la représentation de l'effet des ions sur la constante diélectrique, d'autres paramètres ajustables peuvent intervenir. C'est, par exemple, le cas du paramètre α_t du modèle de Simonin.
En ce qui concerne le terme de Born le seul paramètre intervenant, en dehors de ceux à prendre en compte dans l'expression de la constante diélectrique, est le diamètre des ions. Dans ce terme, les diamètres des ions sont des diamètres solvatés, pour tenir compte des phénomènes de la solvatation qui est prise en compte pour l'essentiel par l'intermédiaire de la constante diélectrique.
Enfin le dernier terme étudié, à savoir le terme SR2, fait intervenir deux types de paramètres. Comme dans le cas des autres termes d'électrolytes, on trouve un diamètre ionique paramètre dans l'expression de ξ_3. Notons cependant que dans ce paramètre intervient également les diamètres moléculaires, qui peuvent être considérés soit comme des diamètres solvatés, soit comme des diamètres de sphères dures correspondant aux covolumes dans CPA.

En outre ce terme fait intervenir des paramètres d'interaction binaire w_{ij} entre les espèces ioniques et les molécules ou entre les espèces ioniques elles-mêmes.
Les différents paramètres correspondant aux termes du modèle développé sont rappelés dans les tableaux suivants (CPA_SR2 et CPA_Born) :

Tableau 8 *Paramètres du modèle CPA_SR2.*

Contributions	paramètres de corps pur	paramètres d'interaction
SRK	terme attractif a covolume b (m^3/mol)	paramètre d'interaction binaire k_{ij}
association	énergie d'association $\varepsilon^{A_iB_j}$ volume d'association $\beta^{A_iB_j}$	
MSA SR2	diamètre ionique σ_i (Å) diamètre ionique σ_i (Å)	paramètre d'interaction binaire de solvatation w_{ij}

Tableau 9 *Paramètres du modèle CPA-Born.*

Contributions	paramètres de corps pur	paramètres d'interaction
SRK	terme attractif a covolume b (m^3/mol)	paramètre d'interaction binaire k_{ij}
association	énergie d'association $\varepsilon^{A_iB_j}$ volume d'association $\beta^{A_iB_j}$	
MSA Born	diamètre ionique σ_i (Å) diamètre ionique σ_i (Å)	

II-3-6- Codage et programmation des termes d'électrolytes

Dans le but de représenter les interactions électrolytiques par l'équation CPA, nous avons greffé les termes MSA, SR2 et Born dans celle-ci en introduisant toutes les dérivées utiles pour quantifier la contribution d'électrolytes en terme de pression et de fugacité (Annexe A). En effet, nous avons calculé des dérivées à partir des expressions de l'énergie d'Helmholtz en fonction du volume et du nombre de moles puis nous les avons incorporées dans le programme de CPA.

III- Modélisation des systèmes eau-électrolytes

III-1- Introduction

L'objet de ce travail consiste à proposer une extension de l'équation d'état CPA afin de permettre la représentation des propriétés des solutions d'électrolytes. Ainsi il doit être possible de traiter des mélanges complexes contenant à la fois des hydrocarbures, des molécules polaires et des sels. Le modèle CPA ayant déjà fait l'objet de nombreux travaux relatifs au cas des solutions de non-électrolytes [5,6,86,114,114], la phase de tests du modèle CPA étendu a porté uniquement sur le cas des solutions d'électrolytes, en commençant par les solutions aqueuses.

Les électrolytes les plus intéressants vis à vis des applications visées sont NaCl et $CaCl_2$, car ce sont les sels que l'on rencontre le plus souvent dans les systèmes pétroliers.

Dans le premier des sous-chapitres nous allons décrire les données expérimentales utilisées au cours de l'étude des systèmes eau-NaCl et eau-$CaCl_2$. Nous verrons que ces données comportent des propriétés d'excès (coefficient osmotique et coefficient d'activité), des données volumiques, mais aussi la constante diélectrique expérimentale des solutions en présence des sels.

Les calculs effectués au cours de ce travail ont pour principal objectif de déterminer le nombre optimal de paramètres ajustables et les valeurs de ces paramètres. Cependant, ils visent également à comparer différentes combinaisons de contributions. C'est par exemple le cas des comparaisons entre les performances d'extension du modèle CPA utilisant soit le terme SR2 soit le terme de Born.

Il faut souligner que l'un des objectifs étant la bonne représentation des propriétés d'excès et de volume simultanément, le modèle est très contraint. La représentation de ces deux familles de données est cependant ce qui justifie l'emploi d'une équation d'état de type CPA.

De plus nous verrons que nous avons décidé de nous fixer des règles concernant les valeurs des paramètres ioniques, en conformité avec la signification physique des paramètres. Ceci est lié au fait que les termes ioniques pris en compte dans le modèle sont associés à la représentation d'interactions bien définies.

A l'issue de cette étude, nous avons orienté notre travail vers l'étude de l'effet de la constante diélectrique.

Après avoir fixé les paramètres à température ambiante, nous avons étendu le modèle en température via l'optimisation des dépendances en température des différents paramètres. Ensuite, nous avons testé la capacité du modèle à représenter des tensions de vapeur, ce qui permet de valider les paramètres et de s'assurer du bon fonctionnement du modèle. Nous avons également étendu le modèle à d'autres sels à température ambiante.

III-2- Analyse des données expérimentales

L'utilisation de données expérimentales est essentielle pour la mise au point d'un modèle thermodynamique. Les données que nous considérerons ici ont pour objectif de permettre un calcul d'équilibre de phase liquide – vapeur. Ainsi, nous nous concentrons sur les données d'excès (coefficient osmotique et coefficient d'activité moyen des ions), car elles sont très abondantes, généralement bien validées, et qu'elles décrivent les propriétés nécessaires pour le calcul d'équilibres de phases. L'un des intérêts du modèle CPA étant sa capacité à représenter les densités, les données volumiques ont également été prises en compte d'autant que l'évolution de la fugacité avec la pression dépend du volume. La tension de vapeur de l'eau salée, qui est également une information importante sera également utilisée pour valider les calculs ultérieurement. Enfin, la constante diélectrique, dont l'importance a été soulignée lors de la description du modèle, sera également prise en compte.

a- Données à 25°C

Un grand nombre de données existent pour les mélanges eau–NaCl et eau–$CaCl_2$. Nous n'en avons utilisé qu'une petite partie, car ces données sont très cohérentes et équivalentes et donc il n'est pas nécessaire de les multiplier.

Le tableau (10) regroupe les données expérimentales exploitées pour l'étude des solutions aqueuses NaCl et $CaCl_2$ à 25°C.

Tableau 10 *Données expérimentales des propriétés des solutions NaCl et $CaCl_2$, à température ambiante et pression atmosphérique.*

Système	Propriété	Molalité maximale ($mol.kg^{-1}$)	Nombre de points	Références
NaCl-eau	Masse volumique	6,1	8	[172]
	Volume molaire apparent	6	19	[173]
	Coefficient osmotique	6,14 5,7 2 6,13 4,9 5,65	30 31 26 56 7 8	[174] [175] [176] [177] [178] [179]
	Coefficient d'activité moyen	4,78 6	36 24	[180] [181]
	Constante diélectrique	4	9	[144]
$CaCl_2$-eau	Masse volumique	5,61	34	[182]
	Volume molaire apparent	6,46	14	[173]
	Coefficient osmotique	6	23	[183]
	Coefficient d'activité moyen	6	23	[183]
	Constante diélectrique	4	4	[186,187]

Nous avons résumé, dans le tableau 11 plus loin dans le texte, les données expérimentales utilisées pour l'extension du modèle en température.

Plusieurs données expérimentales de coefficient d'activité moyen et de coefficient osmotique existent dans la littérature, en ce qui concerne les solutions aqueuses de NaCl et $CaCl_2$. La bonne description de ces propriétés est essentielle pour la représentation des équilibres de phases des systèmes en présence de sel. Mais comme ces deux propriétés sont reliées entre elles par la relation de Gibbs-Duhem [43], les données de coefficient d'activité ne sont pas inclues dans la base de régression. Elles sont au contraire utilisées pour valider les résultats de l'optimisation.

La solubilité maximale de NaCl dans l'eau à 25°C est de 6,15 mol/kg de solvant [187]. On voit que des données de densité et de coefficient osmotique existent jusqu'à cette concentration. La solubilité de $CaCl_2$ est légèrement plus forte [188] (12 mol/kg de solvant). Pour les deux sels, la molalité maximale des données traitées est en général de 6 $mol.kg^{-1}$. Cette limite s'explique par la volonté de limitation du nombre de paramètres à faire intervenir. En effet, au-delà de la valeur de 6 $mol.kg^{-1}$ le rapport du nombre de moles d'eau au nombre de moles d'ions devient tel qu'il y a un déficit de molécules de solvant, ce qui entraîne de grands changements dans les caractéristiques de solvatation des ions, comme le montre la figure suivante.

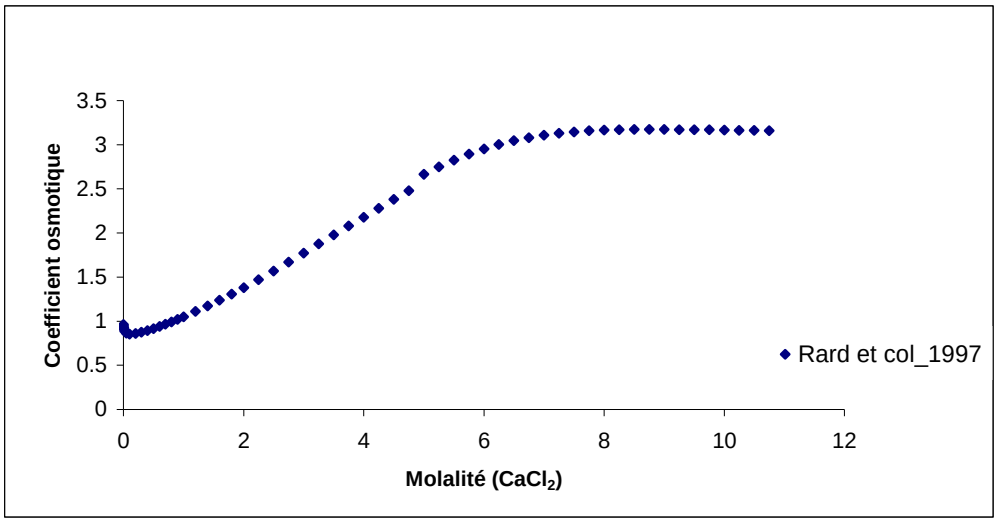


FIG.15 *Données expérimentales du coefficient osmotique de $CaCl_2$ à 25 °C* [189].

Dans le cas des solutions étudiées, l'eau étant largement majoritaire en terme de fraction molaire, la contribution principale au volume molaire de la solution est celle du solvant. C'est pourquoi, pour mieux représenter l'effet du sel sur la densité, nous utiliserons le

volume molaire propre du sel (Cumulative Salt Volume, ou *CSV*) plutôt que le volume molaire de la solution (figure 16). *CSV* se déduit directement des données de densité, en retranchant une estimation de la contribution de l'eau pure au volume de la solution :

$$CSV = v - x_{eau} v_{eau}^{pure} \qquad \text{(III-1)}$$

Dans nos calculs, le volume molaire de l'eau pure, v_{eau}^{pure}, à 25°C est pris égal à 18,11 cm^3/mol).

Cette démarche, usuelle dans le cadre de la thermodynamique des solutions d'électrolytes, permet d'avoir une grandeur qui est sensible à l'effet des ions. La variation de *CSV* en fonction de la teneur en sel est représentée sur la figure 16.

Le volume cumulatif en sel (*CSV*) est, par définition, nul dans le cas de l'eau pure. On remarque sur la figure 16 que si l'allure de la variation de *CSV* au fur et à mesure que la quantité en sel augmente n'est pas tout à fait linéaire, comme dans le cas du volume molaire de la solution, elle ne s'écarte pas notablement de ce type de comportement. Ceci s'explique par le fait qu'à l'ordre 1, l'effet principal est celui de x_{sel}. L'un des inconvénients de l'utilisation de cette fonction réside dans le fait que la contribution du sel est beaucoup plus importante à forte molalité qu'à faible molalité. C'est pourquoi nous avons également utilisé le volume molaire apparent (*AMV*) du sel qui est en réalité la pente de la courbe de *CSV* (figure 16) :

$$AMV = \frac{v - x_{eau} v_{eau}^{pure}}{x_{sel}} \qquad \text{(III-2)}$$

AMV est une grandeur dont la détermination suppose d'avoir une très grande précision sur la mesure des masses volumiques. Ceci est illustré par la figure 17, qui compare, dans le cas des solutions aqueuses de NaCl, les valeurs de *AMV* fournie par Perron et col et Vaslow à celles que l'on peut calculer en prenant les valeurs de densité publiées par Oakes et col [172]. On constate qu'à faible dilution du sel dans l'eau, les données divergent. On peut penser que celles de Oakes et col [172] sont moins précises.

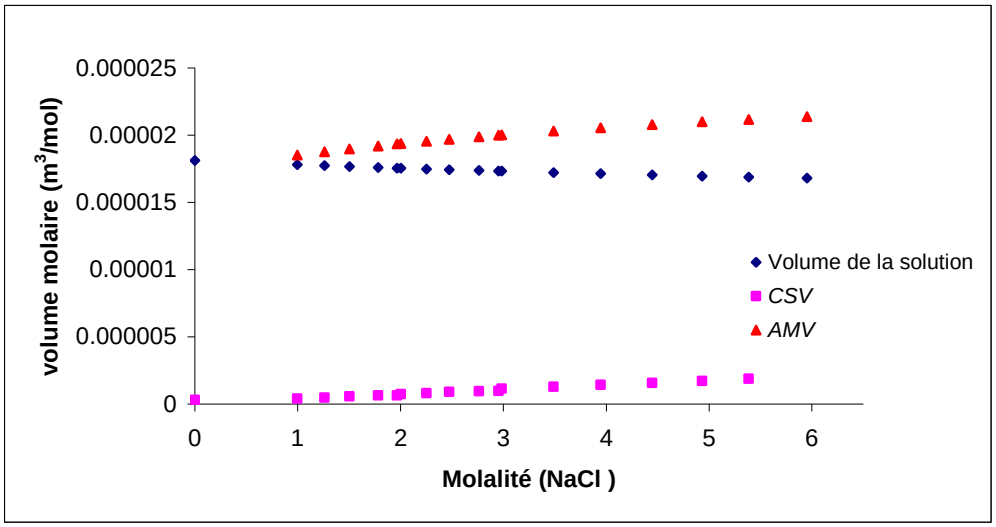


FIG.16 *Comparaison entre le volume molaire de la solution, AMV et CSV, des données de eau-NaCl à 25 °C* [173].

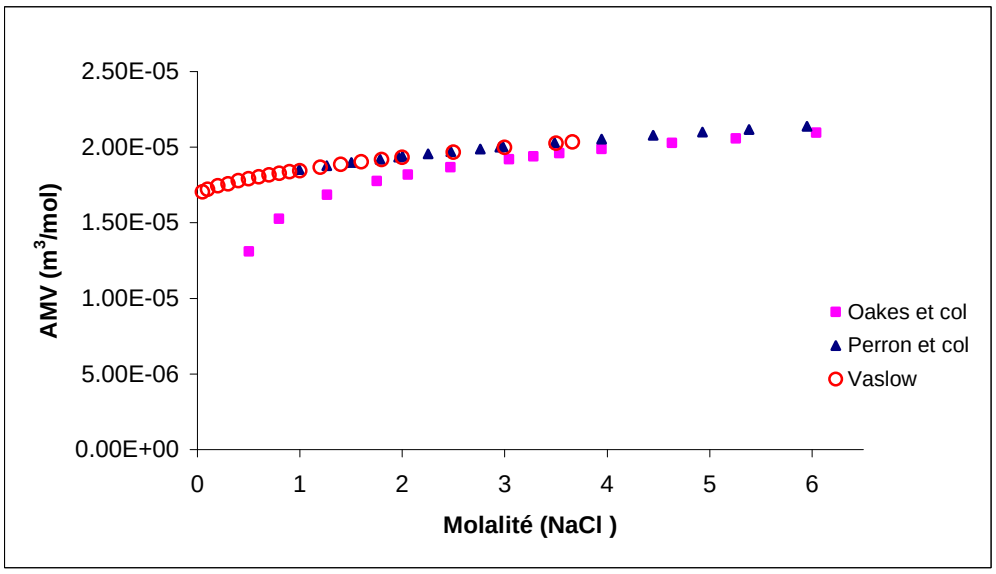


FIG.17 *Représentation des données expérimentales de volumes molaires apparents à 25°C* [172,173,194].

Nous cherchions à nous rendre compte s'il existe un lien entre les volumes molaires apparents des sels et les volumes molaires calculés à partir des diamètres de Pauling ($v = \sum_{ion} \frac{N_{av}\pi}{6}\sigma^3_{Pauling}$). La figure 18 représente ces deux propriétés pour un certain nombre de sels étudiés ici. Aucun lien n'apparaît réellement.

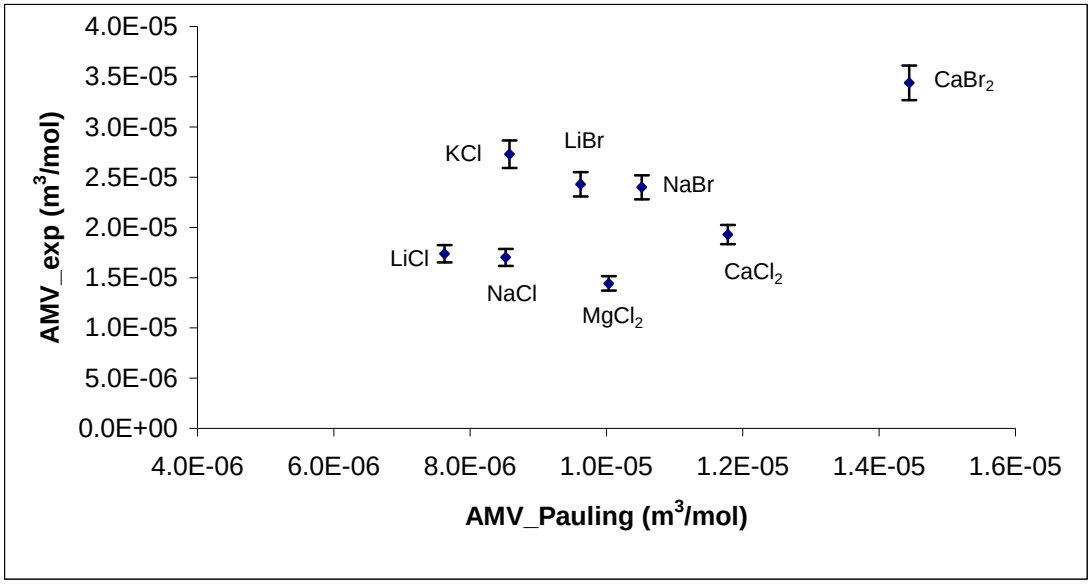


FIG.18 *Représentation des volumes molaires apparents expérimentaux de différents sels en fonction du volume molaire apparent déterminé à partir des diamètres de Pauling des ions.*

Le nombre de données disponibles pour les grandeurs d'excès (coefficients d'activité et coefficients osmotiques) est nettement plus important, notamment pour NaCl. La figure 19 montre combien ces données sont cohérentes entre elles. Les écarts sont inférieurs à 1%.

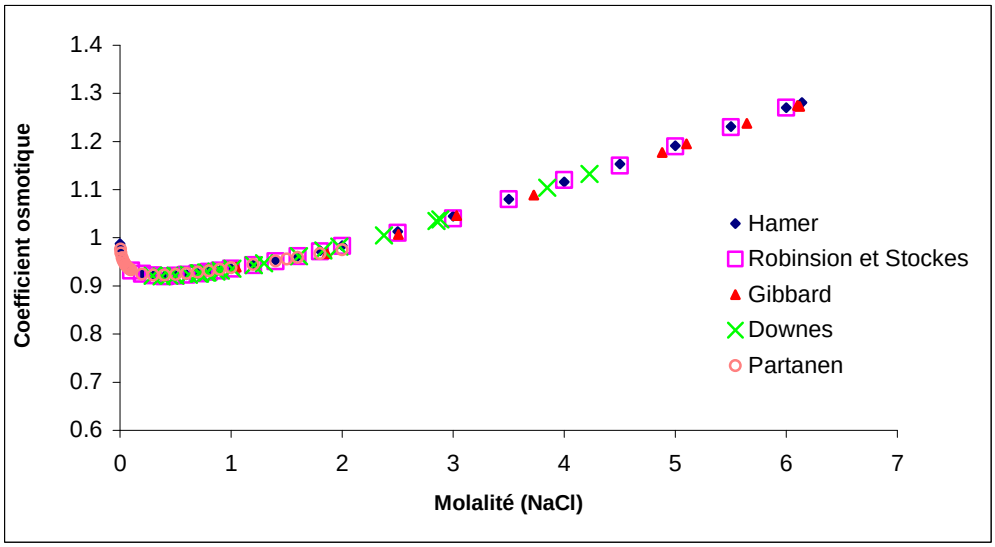


FIG.19 *Représentation des données expérimentales du coefficient osmotique de NaCl à 25°C.*

En revanche, les différentes données expérimentales de constante diélectrique, présentées à la figure 20, montrent que, bien que la tendance est toujours identique, les valeurs varient dans une fourchette de plus ou moins 30%. Ceci est dû aux difficultés liées à la mesure de la

constante diélectrique de milieux conducteurs. Elles sont obtenues à très haute fréquence, alors que les valeurs des constantes diélectriques sont extrapolées pour une fréquence nulle à partir de ces courbes expérimentales.

Quel que soit le sel, la constante diélectrique diminue en fonction de la concentration. Ceci peut s'expliquer par la présence de quantité croissante de trous diélectriques, zones où la constante diélectrique est très faible du fait de la présence d'un fort champ électrique local.

Or, pour une même molalité (pour ces deux sels, la concentration en sel égale la concentration en cation), il y a plus d'anions dans $CaCl_2$ que dans NaCl. Par conséquent, sur un même domaine de concentration, on s'attend à trouver une constante diélectrique de $CaCl_2$ plus faible que la constante diélectrique de NaCl. Ceci est vrai à faible dilution, mais à une molalité de 2, on voit que les données de constante diélectrique de $CaCl_2$ deviennent plus grandes que celles de NaCl. Par ailleurs, si nous comparons les données pour d'autres sels, nous nous rendons compte qu'il existe une grande dispersion dans ces données. Ceci est visible dans la figure ci-dessous.

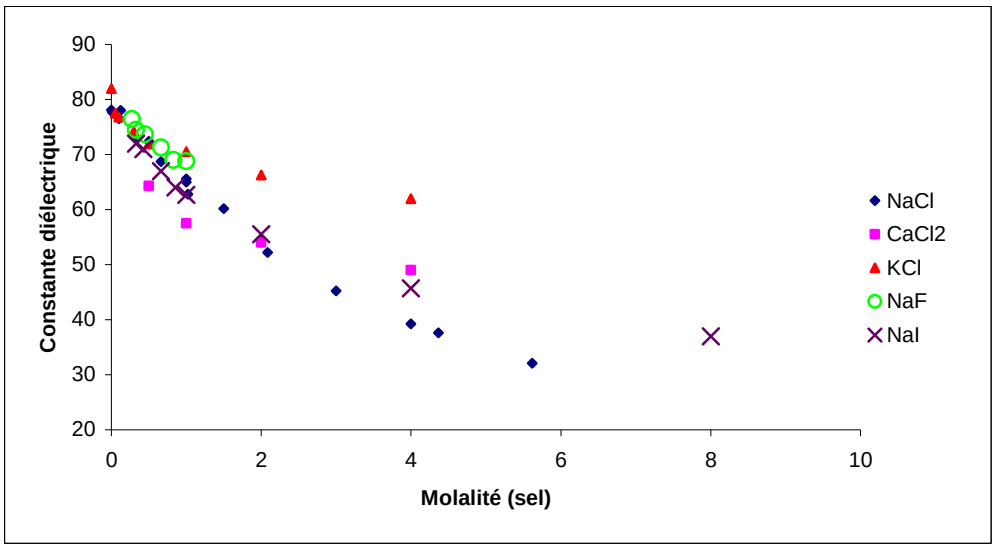


FIG.20 *Comparaison des données expérimentales de constante diélectrique de différents sels* [191].

Néanmoins, la pente de décroissance de la constante diélectrique avec la salinité semble peu fonction du sel. Faute de données plus cohérentes, nous estimerons que l'évolution de cette propriété avec la salinité est identique pour tous les sels étudiés, et prendrons le NaCl comme base dans nos calculs.

b- Données à d'autres températures

Pour étendre le modèle en température, nous avons traité les données de NaCl et $CaCl_2$ regroupées dans le tableau 11.

Tableau 11 *Données expérimentales des propriétés de NaCl et $CaCl_2$ à différentes températures.*

	Propriété	T(K)	Molalité maximale ($mol.kg^{-1}$)	Nombre de points	Références
NaCl	Volume molaire apparent	278,15 298,15 318,15	5,95 5,95 5,95	18 17 18	[174]
	Masse volumique (*CSV*)	298,2 303,2 308,2 313,2 318,2 338,2 348,2	6,1 6,1 6,1 6,1 6,1 2,5 2,5	[183] [183] [183] [183] [192] [192]	[183] [192]
	Coefficient osmotique	298,15 310,65 323,15 335,65 348,15 360,65 373,15	6,1 6,1 6,1 6,1 6,1 6,1 6,1	10 5 10 5 10 6 10	[178]
	Tension de vapeur (Pvap)	383,15- 653,1	6,34	250	[193]
$CaCl_2$	Masse volumique (*CSV*)	293,2 298,2 303,2 313,2 323,2 333,2 343,2	5,98 5,98 5,98 5,98 5,98 5,98 5,98	[194] [194] [194] [194] [194] [194] [194]	[194]
	Coefficient osmotique	273,15 298,15 313,15 323,15	7 6,5 3,1 6,5	22 39 25 13	[178]

Les données de volume molaire apparent (*AMV*) sont moins nombreuses que les données de densité, en température. En ce qui concerne NaCl, il existe des données de volume molaire apparent à trois températures (278,15, 298,15 et 318,15 K) dans un domaine de molalités allant jusqu'à 5,95 mol.kg^{-1}. Les données de densité quant à elles, sont disponibles sur un domaine de température plus large (jusqu'à 348,15 K), mais pour les deux séries aux plus fortes températures, les molalités ne dépassent pas 2,5 mol.kg^{-1}. L'utilisation des relations III-1 et III-2 a permis de vérifier la cohérence de ces données entre elles (figure 21). Nous constatons une légère différence entre les donnés de *AMV* expérimentales et les données de *AMV* calculées par des données de *CSV* (environ 5%). Ceci peut influencer notablement les calculs, car le modèle est très sensible à ce type de données.

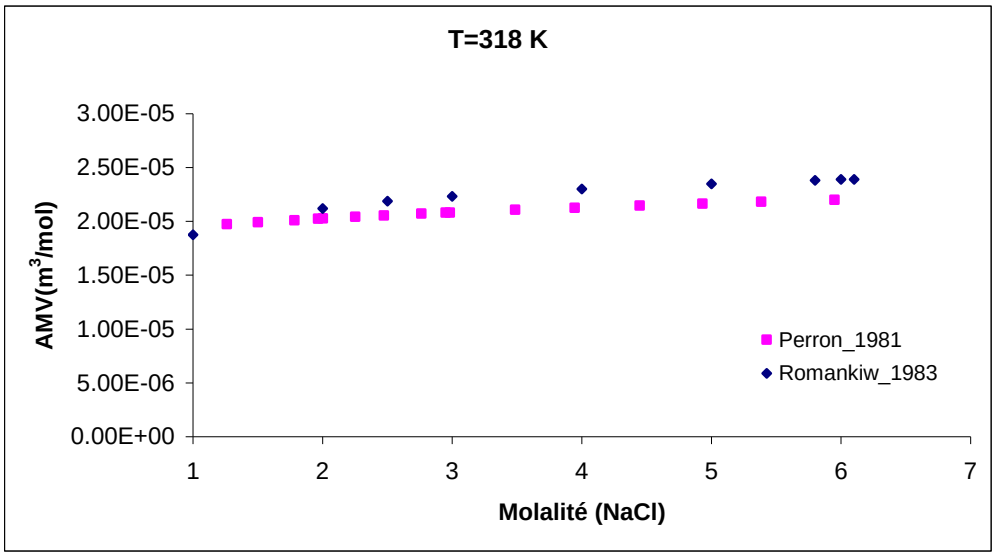


FIG.21 *Comparaison des données expérimentales du volume molaire apparent (Perron) avec des données de masse volumique (Romankiw) de NaCl.*

Nous avons également utilisé des données de coefficient osmotique entre 298,15 et 373,15 K dans un domaine de molalités atteignant 6 mol.kg^{-1}.

Pour $CaCl_2$, nous avons traité des données de masse volumique (*CSV*) de 293,2 à 343,2 K et des données de coefficient osmotique de 273,15 à 323,15 K.

Par ailleurs nous avons également utilisé des données de tension de vapeur (tableau 11) de l'eau en présence de NaCl sur un large domaine de température (383,15 à 653,1 K) et à des

molalités de NaCl comprises entre 0,17 et 6,34 mol.kg^{-1}. Ces données montrent clairement l'abaissement de la tension de vapeur avec la teneur en sel.

c- Données pour d'autres sels

Afin d'évaluer la qualité du modèle pour d'autres sels, nous avons inclus dans notre base de données des mesures effectuées avec d'autres sels. Ceux-ci sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12 *Données expérimentales des propriétés de différents sels à25°C.*

	Propriété	T(K)	Molalité maximale (mol.kg^{-1})	Nombre de points	Références
$MgCl_2$	Volume molaire apparent	298,15	0,34	9	[195]
	Coefficient osmotique	298,15	5,92	36	[196]
LiCl	Volume molaire apparent	298,15	3,83 6	21	[197]
	Coefficient osmotique	298,15		29	[175]
KCl	Volume molaire apparent	298,15	2,93	18	[190]
	Coefficient osmotique	298,15	4,5	26	[175]
NaBr	Volume molaire apparent	298,15	1,8	15	[197]
	Coefficient osmotique	298,15	6	29	[175]
$CaBr_2$	Volume molaire apparent	298,15	2,59	8	[198]
	Coefficient osmotique	298,15	6	22	[199]
$MgBr_2$	Coefficient osmotique	298,15	5	21	[200]
LiBr	Volume molaire apparent	298,15	2	15	[197]
	Coefficient osmotique	298,15	6	29	[175]
KBr	Coefficient osmotique	298,15	5,5	28	[175]

Le tableau 12 donne également les caractéristiques des données *AMV* et de coefficients osmotiques relatifs aux systèmes autres que NaCl et $CaCl_2$. La prise en compte des systèmes contenant $MgCl_2$, LiCl, KCl, NaBr, $CaBr_2$, $MgBr_2$, LiBr et KBr permettra de généraliser l'approche. On remarque dans ce tableau que certaines données ne sont pas disponibles. C'est le cas des données volumiques relatives aux systèmes contenant de KBr et $MgBr_2$. Un autre

cas de limitation tient au domaine de concentration. Par exemple les données de volume de solutions de $MgCl_2$ sont disponibles uniquement jusqu'à une valeur maximale de 0,34 mol/kg.

III-3- Méthode de calcul et optimisation des paramètres

III-3-1 La fonction objectif et le calcul d'erreur

L'évaluation des performances du modèle développé se fait par la régression des paramètres sur une base de données. La fonction objectif utilisée est définie par :

$$FO1 = \sum_i \left[W_i \left(\frac{val_i^{cal} - val_i^{\exp}}{val_i^{\exp}} \right) \right]^2 \qquad \text{(III-3)}$$

val^{cal} : valeur calculée.
val^{exp} : valeur expérimentale.

La contribution de chaque point expérimental est pondérée par un facteur W_i qui, en principe, peut prendre n'importe quelle valeur. Ceci permettra de donner plus de poids à certaines propriétés (les coefficients osmotiques) par rapport à d'autres (les volumes molaires apparents).

Dans ce qui suit, nous fournirons, pour chaque régression, la liste des données utilisées, leur pondération, et le choix des paramètres ajustés. Les résultats sont présentés sous forme de tableaux dans lesquels on retrouve les valeurs des paramètres ajustés et l'écart absolu moyen (*AAD*) pour chaque propriété étudiée. Il est basé sur un calcul d'erreur (err) qui exprime l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

$$err = \frac{(val^{cal} - val^{\exp})}{val_{\exp}} \qquad \text{(III-4)}$$

AAD s'en déduisant par :

$$AAD = \sum \frac{|err|}{\text{nombre de points}} \qquad \text{(III-5)}$$

En ce qui concerne les données de volume, l'écart absolu moyen calculé sur les données de volume molaire apparent (*AMV*) est le même s'il est calculé sur des données de volume cumulé (*CSV*) obtenu à partir des données de volume molaire apparent, et vice-versa.

III-3-2- Dénombrement des paramètres ajustables

Le traitement des données expérimentales des solutions étudiées consiste à ajuster des paramètres ioniques qui interviennent dans les différents termes du modèle développé, sachant que nous avons considéré deux versions du modèle, à savoir la version CPA_SR2 (équation II-76) et la version CPA_Born (équation II-77).

Par ailleurs, nous considérerons les solutions eau-NaCl et eau-$CaCl_2$ simultanément de façon à permettre de différencier les paramètres des cations Na^+ et Ca^{++} et ceux de l'anion Cl^-.

Ces équations nécessitent, pour chaque corps pur (ion), et pour chaque température, les paramètres unaires suivants :

- le paramètre attractif *a*, qui dépend de la température suivant la fonction de Soave :

$$a(T) = a_c\left[1 + m\left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]^2 \qquad \text{(III-6)}$$

où la température réduite des ions T_r est redéfinie, leur température critique étant inconnue, nous poserons : $T_r = \frac{bRT}{a_c}\frac{\Omega_a}{\Omega_b}$, Ω_a et Ω_b sont définis dans **§-II-5-2-1**.

Notons que lorsque nous aborderons l'extension en température, il sera plus simple de travailler avec les paramètres a_c et a (298,15 K) = a_0 qu'avec les paramètres a_c et m. C'est pourquoi nous redéfinirons *m* en inversant l'équation ci-dessus :

$$m = \frac{\sqrt{\frac{a_0}{a_c}} - 1}{1 - \sqrt{\frac{bRT_0}{a_c}\frac{\Omega_a}{\Omega_b}}} \qquad \text{(III-7)}$$

où T_0=298,15 K

- le covolume *b* qui est relié au diamètre de sphère dure σ_i par :

$$b_i = \frac{N_{av}\pi\sigma_i^3}{6} \qquad \text{(III-8)}$$

- le diamètre solvaté (voir **§-II-2-2**) intervient dans les termes électrolytes (MSA, SR2 et Born), nous considérons que le diamètre à utiliser peut être différent du diamètre de sphère dure. Néanmoins, on considère que les diamètres, que nous appelons ici σ_i^{MSA}, sont identiques dans tous ces termes. σ_i^{MSA} étant considéré comme le diamètre des ions solvatés, il doit être strictement supérieur au diamètre de sphère dure σ_i en conformité avec son sens physique. Dans ce cas, nous définissons le covolume solvaté b_i^{MSA} comme le covolume de sphère dure b_i auquel on ajoute autant de fois le covolume de l'eau b_w qu'il y a de molécule d'eau autour d'un ion :

$$b_i^{MSA} = b_i + b_w N_{s,i} \qquad \text{(III-9)}$$

Le diamètre solvaté est alors : $\sigma_i^{MSA} = \sqrt[3]{\frac{6b_i^{MSA}}{N_{av}\pi}}$. Ainsi, nous avons le choix de régresser le diamètre solvaté, ou le nombre de solvatation, $N_{s,i}$.

- Ensuite, pour chaque couple de composants, il faut définir les paramètres d'interaction binaire k_{ij} intervenants dans SRK, ainsi que le paramètre d'interaction binaire w_{ij} qui intervient uniquement dans le terme SR2.

Les paramètres de l'eau sont fixés à une valeur définie antérieurement à cette étude et ne sont pas concernés par les ajustements de ce travail (voir tableau 13). Ils ont été calés sur des données expérimentales de volume molaire liquide et de tension de vapeur [201] . L'eau est considérée comme un corps dont le schéma associatif est dit '4C' (quatre sites associatifs, dont deux électropositifs et deux électronégatifs). Notons que dans le terme SR2, le constituant 'eau' a également un diamètre solvaté, qui n'a bien entendu pas été régressé sur les données corps pur de l'eau (lorsqu'il n'y a pas d'ions, ce terme est nul). Le diamètre solvaté de l'eau prendra par défaut la valeur du diamètre de sphère dure (3,58 *Å*), sachant que la distinction entre diamètre 'solvaté' et 'non solvaté' n'a pas de sens physique pour l'eau. Cependant, nous nous sommes rendu compte de l'importance de ce paramètre lors de la régression. Bien que sa signification physique ne soit pas bien claire, nous l'avons néanmoins ajusté avec les autres.

Tableau 13 *Paramètres de l'eau dans le modèle CPA-E.*

paramètre	a_0 (Pa.m^6/mol)	m	b (*10^5) (m^3/mol)	ε^{ass}/R (Pa.m^3/mol)	β^{ass} (m^3/mol)	σ^{MSA} (Å)
eau	0,1227	0,6735	1,45	2002,73	0,0692	3,58

Notre travail consiste donc à n'optimiser que les paramètres 'unaires' des ions, ainsi que les paramètres binaires ion-eau ou ion-ion pour les paramètres w_{ij}. Dans certains cas, le diamètre de l'eau utilisé dans les termes d'électrolytes est également régressé.

En optimisant les paramètres, nous avons fixé quelques règles concernant les valeurs des paramètres ioniques ajustés. Ces relations sont basées sur ce que l'on peut déduire d'une analyse de la signification des paramètres. On connaît en effet leur diamètre de Pauling ($\sigma_{Pauling}^{Na^+}$=1,95Å, $\sigma_{Pauling}^{Ca^{++}}$=2,66Å et $\sigma_{Pauling}^{Cl-}$=3,6Å) [202]. On peut en déduire que les diamètres des ions doivent respecter un certain ordre :

$$\sigma_{Na^+} \langle \sigma_{Ca^{++}} \langle \sigma_{Cl^-} \qquad \text{(III-10)}$$

Dans certaines régressions, nous avons imposé cet ordre pour les diamètres de sphère dure (ou le covolume) des cations.

III-4- Étude des solutions de NaCl et $CaCl_2$ à 25°C

L'application du modèle aux solutions aqueuses d'électrolytes s'est faite en deux parties. Dans un premier temps, nous avons analysé le modèle à l'aide des données des sels NaCl et $CaCl_2$ à 25°C. Ensuite, une fois le modèle validé dans ces conditions, nous l'avons étendu à d'autres conditions de température et à d'autres systèmes d'électrolytes. Avant d'exposer les résultats, il nous faut définir les paramètres ioniques susceptibles d'être ajustés au cours des traitements de données.

III-4-1-Utilisation de la version du modèle avec les termes MSA et SR2 (CPA_SR2)

Dans ce cas, le modèle est représenté par l'équation II-76.

Avec le terme SR2, nous pouvons effectuer plusieurs tests en jouant sur le nombre de paramètres d'interaction à optimiser (entre les ions et les molécules de l'eau ou entre les ions eux-mêmes), qui permettent de tenir compte de la solvatation. Nous avons testé deux

approches : dans les deux cas, nous régresserons tous les paramètres unaires des ions. Dans le premier cas (régression 1), nous ne considérons, dans le terme SR2, que les interactions cation-anion; dans le deuxième cas (régression 2), nous ne considérons que les interactions ion-eau. Ce sont deux manières différentes de tenir compte des interactions de solvatation, à travers le terme SR2.

Les tableaux 14 et 15 résument l'ensemble des possibilités.

Tableau 14 *Résumé des paramètres unaires régressés dans les deux cas (reg 1 et reg 2).*

	a_0	b (ou σ_b)	σ_{MSA} (ou N_i)
Na^+	reg 1; reg 2	reg 1; reg 2	reg 1; reg 2
Ca^{++}	reg 1; reg 2	reg 1; reg 2	reg 1; reg 2
Cl^-	reg 1; reg 2	reg 1; reg 2	reg 1; reg 2
eau			reg 1; reg 2

Tableau 15 *Résumé des paramètres binaires w_{ij} dans les deux cas (1 et 2). (matrice symétrique)*

	Na^+	Ca^{++}	Cl^-	Eau
Na^+				
Ca^{++}				
Cl^-	reg 1	reg 1		
eau	reg 2	reg 2	reg 2	

Les données expérimentales utilisées dans les deux cas, avec leurs pondérations, sont fournies dans le tableau 16 suivant :

Tableau 16 *Résumé des données expérimentales utilisées pour l'optimisation et la validation des paramètres à 25 °C.*

Système	Propriété	pondération	Nombre de points	Références
NaCl-eau	*CSV*	1	8	[173]
	Coefficient osmotique	0,55 0,55 0,55 0,55 0,55 0,55	30 31 26 56 7 8	[175] [176] [177] [178] [179] [180]
$CaCl_2$-eau	*CSV*	1	34	[183]
	Coefficient osmotique	1	23	[184]

Il faut noter ici que la pondération sur les données de coefficient osmotique de NaCl est plus faible que celle des autres propriétés des deux solutions, car le nombre de points expérimentaux du coefficient osmotique de NaCl est trop important par rapport aux autres propriétés.

Régression 1 : Les valeurs des paramètres obtenus dans le cas 1 défini dans les tableaux 14 et 15 sont regroupées dans le tableau 17.

Tableau 17 *Valeurs des paramètres optimisés (régression 1) et valeurs de AAD calculé pour chaque propriété. En gras les valeurs régressées : σ_b est calculé à l'aide de l'équation III-8.*

Paramètres (σ_{MSA_eau}=**1,51** Å) $w_{Na^+_Cl^-}$=**-1,46 10^{-4}**, $w_{Ca^+_Cl^-}$=**-3,77 10^{-4}** (m^3/mol)					**AAD *(%)***							
					NaCl				$CaCl_2$			
Ion	*a* (Pa.m^6/mol)	*b* (m^3/mol)	σ_{MSA_ion} (Å)	σ_b (Å)	*CSV*	*AMV**	Φ	γ*	*CSV*	*AMV**	Φ	γ*
Na^+	**0,4**	**1,47 10^{-5}**	**4**	3,59	3,56	14,86	0,37	3,2	4,01	16,63	1,26	8,03
Ca^{++}	**0,653**	**1,65 10^{-5}**	**4,37**	3,74								
Cl^-	**0,0796**	**1 10^{-9}**	**2,87**	0,146								

**: calcul en prédiction*

Les points importants à souligner ici sont :

Le diamètre du chlorure est faible comparé au diamètre de Pauling correspondant.

Les covolumes semblent avoir des valeurs acceptables pour tous les ions, puisqu'ils donnent des diamètres de sphères dures plus petits que les diamètres solvatés. Le covolume du Cl^- est néanmoins beaucoup trop faible.
Le diamètre de l'eau (1.51 Å) est plus faible que les diamètres ioniques et ne correspond pas au diamètre équivalent de son covolume (équation III-6), qui doit être de l'ordre de 3,58 Å.
En ce qui concerne les paramètres attractifs ou les paramètres binaires w_{ij}, nous ne concluons rien car ne pouvons pas les comparer à des données physiques.

Les figures 22 ci-dessous montrent que l'ensemble des propriétés des deux solutions est bien représenté et ce aussi bien dans le cas de NaCl que de $CaCl_2$. En effet, si nous regardons les écarts absolus moyens (tableau 16), nous constatons que sur l'ensemble des calculs les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales sont faibles. L'écart absolu moyen du coefficient osmotique pour NaCl ne dépasse pas 0,5% et celui de son coefficient d'activité n'atteint que 1,26% (bien inférieur à la valeur maximale tolérée expérimentalement qui est de 5%).
Les écarts sont un peu plus élevés pour la solution $CaCl_2$, qui est difficile à représenter surtout aux fortes molalités. Ceci s'explique par le fait que, comme il s'agit d'un électrolyte 1-2, la valeur de la molalité « limite » au-delà de laquelle le rapport du nombre de molécules d'eau au nombre des ions interfère avec les caractéristiques de la solvatation doit être inférieure à la valeur de 6 $mol.kg^{-1}$ mentionnée au début de ce chapitre. Néanmoins nous avons conservé le même intervalle de molalités dans l'ajustement pour les deux sels quitte à obtenir des écarts entre valeurs expérimentales et les valeurs calculées plus grands dans le cas du chlorure de calcium.
La plupart des auteurs ayant développé des modèles sur les systèmes comme celui-ci ne tiennent pas compte des données volumiques. Le fait d'inclure les volumes dans les données à régresser (le *CSV* dans le cas présent) implique en effet de fortes contraintes pour le modèle, les deux propriétés étant totalement indépendantes l'une de l'autre. Dans notre cas le résultat est bon mais ce au prix de l'obtention de paramètres physiquement peu réalistes. Le calcul prédictif du volume molaire apparent n'est pas bon, notamment pour $CaCl_2$ où l'écart absolu moyen atteint 16 %.

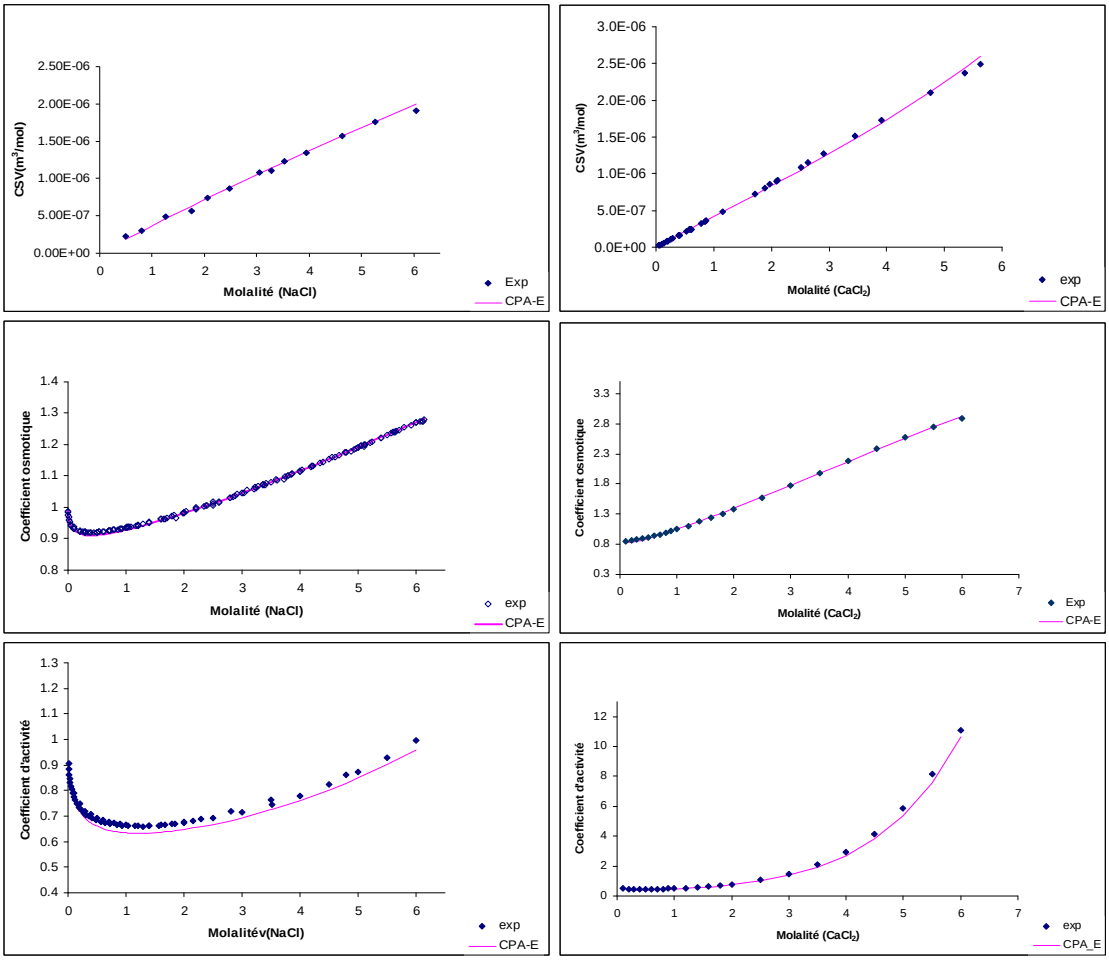


FIG.22 *Propriétés de NaCl e $CaCl_2$ à 25 °C calculés avec le modèle CPA_SR2 en utilisant les paramètres du tableau 15.*

Régression 2 : En optimisant les paramètres d'interaction entre les ions et les molécules d'eau, la qualité de la représentation (écarts moyens) est détériorée, comme le montre le tableau 18.

Tableau 18 *Valeurs des paramètres optimisés (régression 2) et valeurs de AAD calculé pour chaque propriété.*

Paramètres (σ_{MSA_eau}=**7,66**)						**AAD (%)**							
						NaCl				$CaCl_2$			
ion	*a* (Pa.m^6/mol)	*b* (m^3/mol)	σ_{MSA_ion} (Å)	σ_b	$w_{i\text{-}eau}$	*CSV*	*AMV**	Φ	γ*	*CSV*	*AMV**	Φ	γ*
Na^+	**0,003**	**4,66 10^{-6}**	**3,21**	2,45	**2,14 10^{-3}**	3,2	16,95	1,34	7,48	4,13	19,47	6,55	29,2
Ca^{++}	**0**	**2,63 10^{-6}**	**2,87**	2,02	**7,88 10^{-3}**								
Cl^-	**0,068**	**1,99 10^{-5}**	**1,8**	3,98	**6,56 10^{-3}**								

**: calcul en prédiction*

La perte de précision touche essentiellement le coefficient osmotique de $CaCl_2$, la valeur de *AAD* correspondante passant de 1,26% à 6,55%. La cohérence entre les valeurs optimisées des paramètres et celles attendues à partir de considération sur leur signification physique n'est pas du tout améliorée par rapport au cas précédent :

Nous obtenons maintenant un diamètre de l'eau trop élevé (tableau 16), qui ne correspond pas à la valeur attendue (3,58 Å). Notons que l'utilisation du diamètre obtenu fournit en réalité une compacité (ξ_3 dans l'équation II-74) supérieure à l'unité. De ce fait, la signification physique du terme SR2 est complètement perdue. Afin de garder cette signification entière, il serait préférable de fixer le diamètre de l'eau à la valeur de 3,58 Å. Malheureusement, le résultat de la régression dans ce cas est très mauvais.
Dans ce cas aussi, le diamètre du chlorure est plus faible que le diamètre de Pauling correspondant, ce qui est contraire au comportement physique.
Pour les cations, les diamètres de sphères dures sont plus petits que les diamètres solvatés correspondants (normal), tandis que pour le chlorure le diamètre de sphère dure est nettement plus élevé que son diamètre solvaté correspondant, ce qui correspond également à une impossibilité physique.

Conclusion : Un terme de solvatation doit décrire l'agglomération des molécules d'eau autour des espèces ioniques. On s'attend par conséquent à voir dans ce terme des paramètres d'interactions entre l'eau et les ions. Or, les deux régressions ci-dessus démontrent qu'en réalité il est préférable d'utiliser des interactions entre ions. Par ailleurs, nous avons observé que dans tous les cas, l'utilisation du terme SR2 ne permet pas d'avoir de bons résultats sans l'optimisation du diamètre 'MSA' de l'eau, qui normalement doit être fixé à la valeur de 3,58 Å.
Ce comportement inattendu serait le résultat de l'utilisation de données volumiques dans la régression. Nous désirons cependant garder ces données, car il est important que l'équation d'état puisse s'appliquer à des pressions élevées. C'est le volume qui en sera le garant.

En conclusion, si nous travaillons avec le terme SR2, nous adopterons les paramètres d'interaction binaire entre les ions eux-mêmes car ils permettent d'avoir de meilleurs résultats que l'utilisation des paramètres d'interaction binaire entre les ions et l'eau. Cependant, il sera difficile de traiter les solvants mixtes, car il est fort probable que la solvatation soit très différente avec un autre solvant, alors que les paramètres seraient identiques.

Au vu des résultats médiocres obtenus avec le terme SR2, nous avons préféré poursuivre le travail en utilisant le terme de Born pour décrire la solvatation. Ce terme ne dépend que du diamètre solvaté des ions et de la constante diélectrique, ce qui réduit considérablement le nombre de paramètres à ajuster.

III-4-2- Utilisation de la version du modèle avec les termes MSA et Born (CPA_Born)

Avec le terme de Born, les paramètres à optimiser se réduisent aux paramètres attractifs (a_0), aux diamètres solvatés (σ_i^{MSA} ou N_i) et aux covolumes des ions (b ou σ_b). Dans un premier temps, nous ne considérons pas de paramètres binaires. Nous présentons successivement les résultats issus de deux régressions différentes. Dans ces deux cas les paramètres à ajuster sont identiques, mais la base de données servant à la régression est différente, comme résumé dans le tableau 19. La première inclut des données de volume (sous forme *CSV*), alors que la seconde non. On note également que le nombre de points pour le système NaCl-eau est beaucoup plus important que pour $CaCl_2$-eau, ce qui aura comme conséquence que le premier binaire sera beaucoup mieux représenté que le second, c'est pour cela que la pondération est moins importante sur les données de coefficient osmotique de NaCl.

Tableau 19 *Résumé des données utilisées dans les deux régressions avec le modèle CPA_Born.*

Système	Propriété	pondération	Nombre de points	Références
NaCl-eau	*CSV*	reg 1: 1 reg 2: 0	8	[173]
	Coefficient osmotique	reg 1: 0,55 reg 2: 0,55	30 31 26 56 7 8	[175] [176] [177] [178] [179] [180]
$CaCl_2$-eau	*CSV*	reg 1: 1 reg 2: 0	34	[183]
	Coefficient osmotique	reg 1: 1 reg 2: 1	23	[184]

Régression 1: Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 20 ci-dessous.

Tableau 20 *Valeurs des paramètres optimisés (régression 1) et valeurs de AAD calculé pour chaque propriété.*

Paramètres					***AAD* (%)**							
					NaCl				$CaCl_2$			
ion	*a* (Pa.m^6/mol)	*b* (m^3/mol)	σ_{MSA_ion} (Å)	σ_b	*CSV*	*AMV**	Φ	γ*	*CSV*	*AMV**	Φ	γ*
Na^+	**0,0983**	**1,409 10^{-5}**	**4,21**	3,549	3,54	13,36	1,07	6,62	4,2	39,57	1,67	10,78
Ca^{++}	**4,22 10^{-10}**	**1,412 10^{-5}**	**5,5**	3,551								
Cl^-	**0,267**	**1,04 10^{-9}**	**0,83**	0,148								

* : *calcul en prédiction*

Il est intéressant de noter que la solution suggère des covolumes des cations très proches l'un de l'autre, ce qui permet de considérer que les diamètres de sphères dures sont égaux et supérieurs aux diamètres de Pauling correspondants. Par ailleurs les diamètres solvatés (MSA) cationiques sont dans le bon ordre (Ca^{++}>Na^+) et supérieurs aux diamètres de sphère dure. En ce qui concerne le chlorure, son diamètre solvaté, toujours très faible, est néanmoins supérieur au diamètre de sphère dure.

Nous pouvons conclure que la signification physique des diamètres est, à l'exception du cas du chlorure, correctement représentée.

Les écarts des valeurs calculées par rapport aux données expérimentales sont plus élevés pour $CaCl_2$ que pour NaCl. Ils sont, en outre, relativement importants pour le coefficient d'activité moyen des deux systèmes, ce qui se retrouve dans les figures ci-dessous (figures 23).

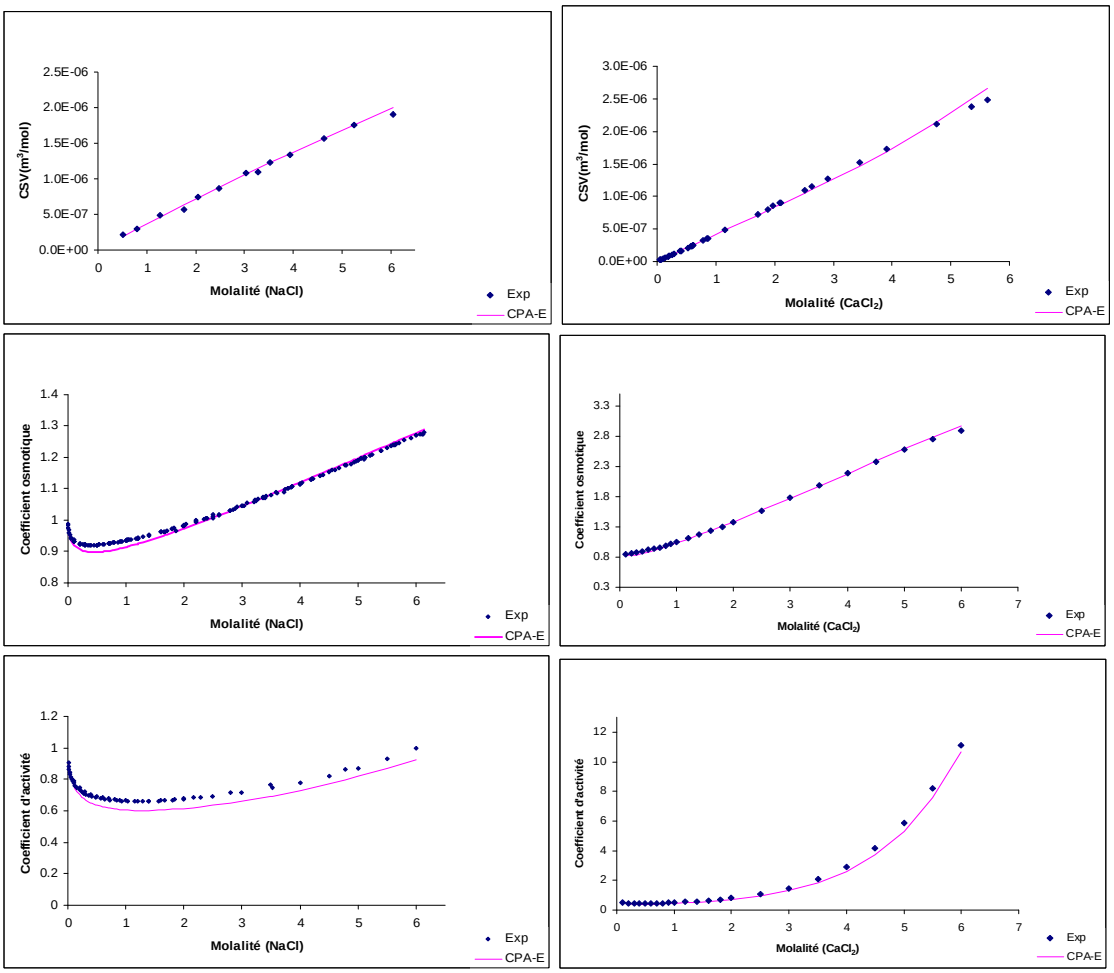


FIG.23 *Propriétés de NaCl e $CaCl_2$ à 25 °C calculés avec le modèle CPA_Born en utilisant les paramètres du tableau 19.*

Avec le terme de Born, les propriétés sont légèrement moins bien représentées qu'en utilisant le terme SR2, comme on peut s'en rendre compte en comparant les tableaux 17 et 19. L'utilisation d'un nombre de paramètres optimisés moins important explique ce résultat.

Régression 2 : Comme il a déjà été mentionné, la plupart des études consacrées aux systèmes d'électrolytes [11,47,89,90,115,131,153,157] ne considèrent pas les données volumiques. Afin d'avoir une idée de l'effet des contraintes imposées par la représentation simultanée des grandeurs d'excès et des données volumiques, nous avons répété la régression précédente en éliminant les données volumiques de la base de régression. Les résultats sont fournis dans le tableau 21.

Tableau 21 *Valeurs des paramètres optimisés (régression 2) et valeurs de AAD calculés pour chaque propriété.*

Paramètres					***AAD* (%)**					
					NaCl			$CaCl_2$		
Ion	*a* (Pa.m^6/mol)	*b* (m^3/mol)	σ_{MSA_ion} (Å)	σ_b	Φ	*CSV**	γ*	Φ	*CSV**	γ*
Na^+	**0,564**	**1,96 10^{-5}**	**6,25**	3,96	0,21	22	1,41	0,19	68	2,77
Ca^{++}	**1,95**	**1,9510^{-5}**	**7,88**	3,95						
Cl^-	**2**	**4,73 10^{-9}**	**1,67**	5,31						

* : *calcul en prédiction*

Si nous comparons la représentation des propriétés d'excès dans ce cas (figures 24) à celle des figures 23, nous voyons bien qu'en l'absence de contraintes liées à la représentation des données de volume, les propriétés d'excès sont très bien représentées, les courbes calculées se confondant avec les courbes expérimentales, particulièrement en ce qui concerne le coefficient d'activité de NaCl.

Au niveau des écarts, la régression 2 se traduit par un écart absolu moyen de 0,21% pour le coefficient osmotique, tandis qu'il est à 1,07% avec les données de volume. Pour le coefficient d'activité moyen la différence est plus accentuée, l'écart absolu moyen passe de 6,62% à 1,41%. En revanche, les écarts sur les volumes sont, bien entendu, beaucoup plus important dans cette seconde régression, notamment pour $CaCl_2$ où l'écart absolu moyen atteint les 68%.

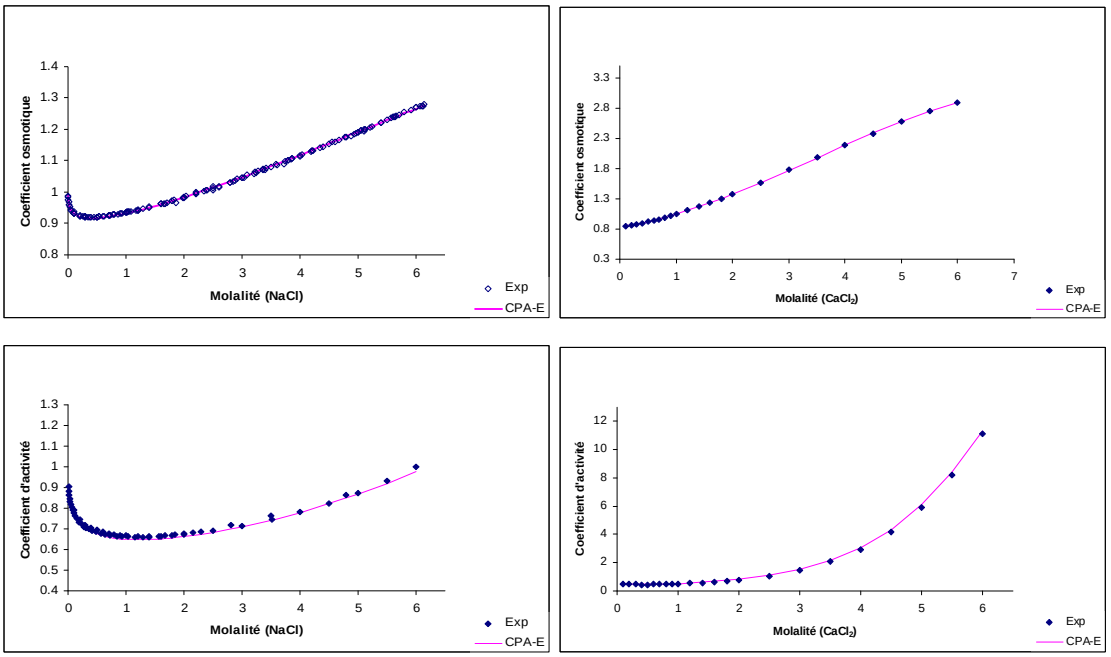


FIG.24 *Coefficients osmotique et d'activité de NaCl et $CaCl_2$ à 25 °C, calculés avec le modèle CPA_Born en utilisant les paramètres du tableau 20.*

En ce qui concerne les paramètres, ils ont le même comportement qu'ils soient optimisés sur des données de volume et de grandeurs d'excès ou uniquement sur des données de grandeurs d'excès. Mais, les valeurs des paramètres optimisés sont plus importantes dans le cas de l'optimisation sur des données de grandeurs d'excès (voir tableau 21), en comparaison avec les valeurs des paramètres optimisés sur des données de volumes et des grandeurs d'excès (tableau 20).

Conclusion : Nous pouvons conclure que pour la représentation des solutions aqueuses de NaCl et $CaCl_2$, l'approche CPA_Born présente des avantages non négligeables par rapport à l'approche CPA_SR2. En effet :

la signification physique des paramètres de CPA_Born est plus réaliste que dans le cas de CPA_SR2.

Les écarts obtenus par rapport aux données expérimentales utilisées pour la régression sont tout aussi acceptables, y compris pour le coefficient d'activité moyen, qui est calculé de manière prédictive (n'intervenant pas dans la base de données de régression).

le nombre de paramètres est fortement réduit, et en particulier, nous n'utilisons aucun paramètre d'interaction binaire.

Afin de mieux comprendre le fonctionnement de l'équation, nous avons étudié la contribution de chaque terme.

III-4-3- Contribution des termes et effet de la constante diélectrique dans l'équation CPA_Born

La forme du coefficient osmotique et du coefficient d'activité moyen des sels est très caractéristique du comportement habituellement rencontré en convention asymétrique avec les solutions d'électrolytes (Figure 25). Toutes deux prennent leur origine à l'unité, puisque la salinité nulle est utilisée comme définition de l'état de référence (voir les définitions dans le chapitre I). Ensuite, à très faible salinité, le coefficient d'activité diminue avec la molalité. Cela crée un écart négatif au comportement idéal (γ <1). Ce phénomène est directement lié aux interactions électrostatiques : les ions, chargés électriquement, s'entourent de molécules d'eau. Lorsque la salinité augmente, la pente du coefficient d'activité se retourne et devient positive. Ce phénomène est lié à la structuration de l'eau : plus les ions sont nombreux, plus cette structuration deviendra importante, avec comme conséquence une modification de ses propriétés, dont la constante diélectrique dont nous verrons l'importance plus loin.

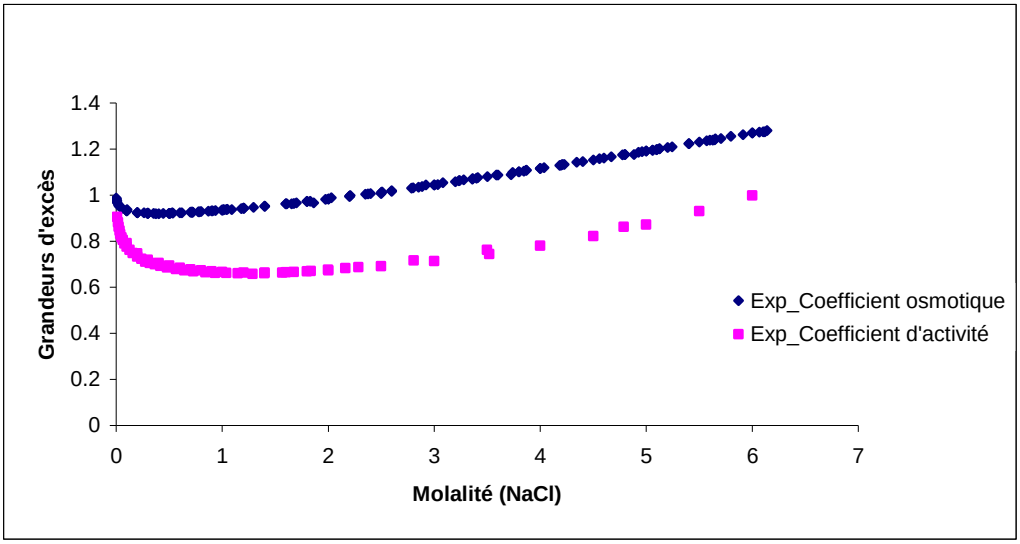


FIG.25 *Grandeurs d'excès expérimentales du NaCl en fonction de la molalité.*

Le coefficient osmotique et le coefficient d'activité moyen sont liés entre eux par la relation de Gibbs-Duhem. Le calcul du coefficient d'activité est directement lié à la forme de l'équation d'état par les relations :

$$Ln\gamma_{i,x} = Ln\varphi_i - Ln\varphi_i^{réf} \text{ et } \ln\varphi_i = \frac{1}{RT}\sum_j \left|\frac{\partial A}{\partial N_j}\right|_{T,V,j\neq i} - \ln Z \qquad \text{(III-11)}$$

Nous pouvons ainsi représenter la contribution de chaque terme de l'équation pour le calcul du coefficient d'activité en fonction de la molalité :

$$\ln\gamma_i = \frac{1}{RT}\sum_j \left(\left|\frac{\partial A}{\partial N_j}\right|_{T,V,j\neq i} - \left|\frac{\partial A}{\partial N_j}\right|_{T,V,j\neq i}^{réf} \right) - \left(LnZ - LnZ^{réf}\right) \qquad \text{(III-12)}$$

C'est pourquoi nous nous concentrons ici sur l'étude de cette grandeur.

A. Contribution des termes du modèle CPA_Born pour représenter le coefficient d'activité moyen de NaCl

La figure 26 présente la contribution au coefficient d'activité de chaque terme pour le modèle CPA_Born, avec les paramètres définis ci-dessus dans le tableau 15 où $\Delta\ln\gamma_i$ représente la différence du coefficient de fugacité des ions dans la solution par rapport à l'état de référence.

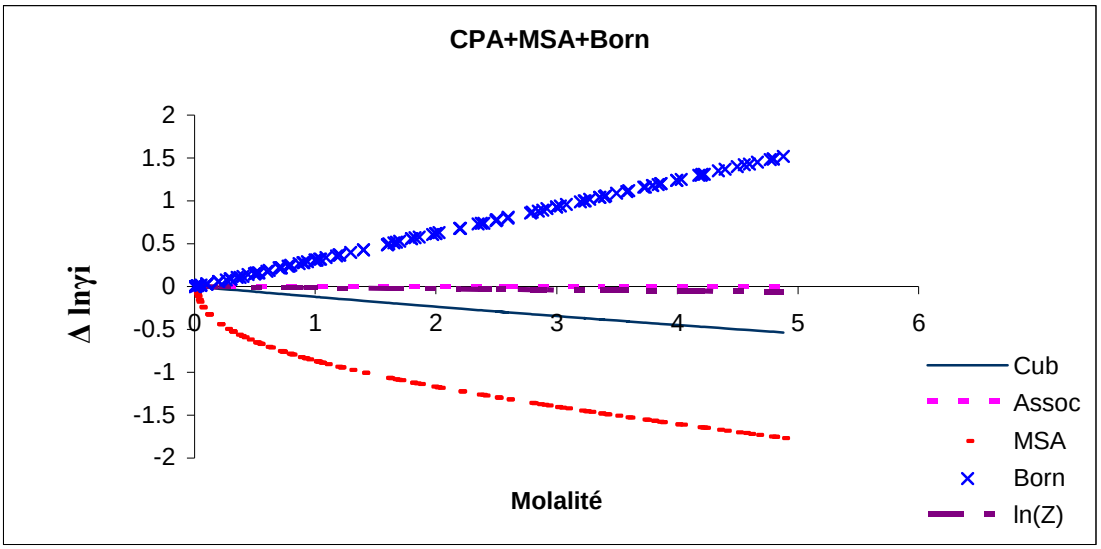


FIG.26 *Courbes de la différence du coefficient de fugacité des ions calculé pour chaque terme de CPA_Born en fonction de la molalité (NaCl).*

La contribution du terme cubique (SRK) est négative, tandis que celle de l'association est positive, mais cette dernière est quasiment nulle, tout comme la contribution du gaz parfait (ln*Z*). En revanche, la contribution des termes d'électrolytes est très importante permettant ainsi de représenter le coefficient d'activité moyen des ions. La contribution du terme de Born est positive tandis que celle de MSA est négative.

Le terme MSA est le plus important à faible molalité. Il est négatif (il décrit le fait que les ions sont plus stables lorsqu'ils sont entourés d'un milieu de constante diélectrique élevée) et décroît avec la concentration en sel. A dilution infinie, il intervient pour assurer la loi limite de Debye-Hückel. Par contre, le terme de Born, qui décrit l'effet du changement de constante diélectrique dans la solution compense la diminution du terme MSA et permet de remonter la courbe du coefficient d'activité. La contribution du terme de Born est très importante, alors qu'elle ne contient comme paramètre que les diamètres solvatés. En revanche, nous verrons qu'elle est très sensible à la constante diélectrique.

B. Influence de la constante diélectrique sur la représentation du coefficient d'activité moyen

Nous avons vu l'importance du terme de Born dans le paragraphe précédent. La forme analytique de cette contribution s'écrit :

$$\left(\left.\frac{\partial A}{\partial n_j}\right|_{T,V,j\neq i} - \left.\frac{\partial A^{ref}}{\partial n_j}\right|_{T,V,j\neq i} \right)^{Born} = \frac{N_{av}e^2}{2\varepsilon_0 k_B T}\left(\frac{1}{D_s}-\frac{1}{D}\right)\frac{Z_i^2}{\sigma_i^{ch}}\left.\frac{\partial D}{\partial n_j}\right|_{T,V,j\neq i} \qquad \text{(III-13)}$$

où D_s est la constante diélectrique du solvant pur et D celle de la solution. Par ailleurs, $\left.\frac{\partial D}{\partial n_j}\right|_{T,V,j\neq i}$ est la pente de la constante diélectrique avec la fraction molaire en sel. On voit donc très clairement, que si la constante diélectrique ne variait pas avec la salinité, ce terme serait nul. Ceci est illustré dans la figure 27 où les valeurs du coefficient osmotique obtenues par application du modèle CPA_Born sans tenir compte de l'effet des ions sur la constante diélectrique sont comparées avec les données expérimentales. Le terme de Born y est absent, et la remontée caractéristique ne peut plus être reproduite.

Cependant une bonne partie de l'efficacité de ce modèle vient de l'expression utilisée pour le calcul de la constante diélectrique du milieu. Or, jusqu'à ce stade dans nos travaux, nous avons utilisé le modèle de Pottel [11]. La figure 27 montre que ce modèle ne représente pas correctement les données expérimentales de la constante diélectriques de NaCl. Les courbes calculées n'ont pas la même allure que les courbes expérimentales et les écarts entre les points calculés et expérimentaux [140] sont très importants. Ceci influe directement sur la représentation des propriétés des solutions et sur la signification des paramètres optimisés.
Ainsi, nous nous sommes attachés à trouver une fonction de la constante diélectrique plus adaptée.

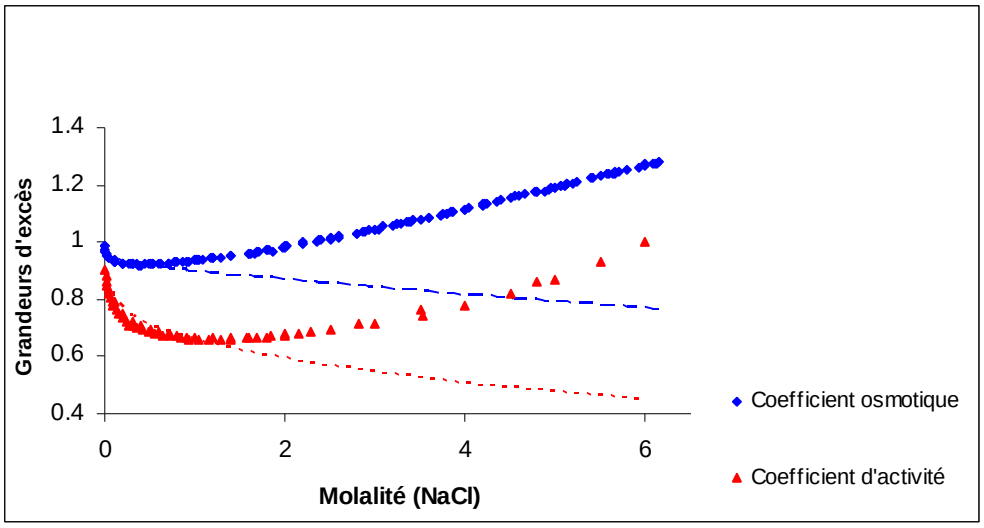


FIG.27 *Comparaison entre les valeurs expérimentales du coefficient osmotique et du coefficient d'activité de NaCl et les valeurs calculées par CPA_Born, en ignorant l'effet des sels sur la constante diélectrique, à 25 °C.*

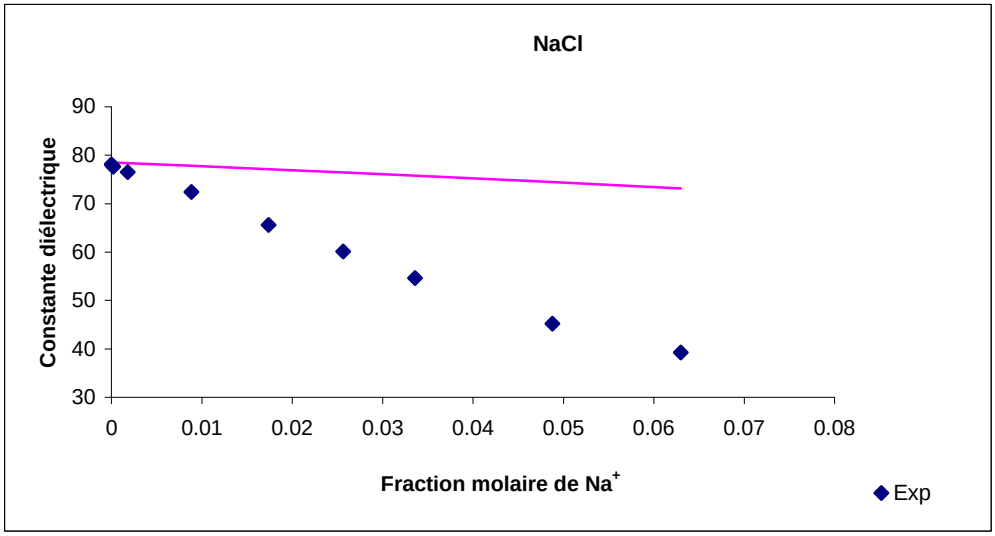


FIG.28 *Comparaison entre les données expérimentales de constante diélectrique et les valeurs calculées par l'expression de Pottel, à 25 °C.*

Les modèles de constante diélectrique

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre II, de nombreux modèles existent pour la constante diélectrique, basés sur des concepts théoriques, mais ils n'ont généralement pas été confrontés avec les données existantes [123,127,143,148]. Notre objectif est d'utiliser un modèle simple qui représenterait les données correctement. A cette fin, nous avons testé deux approches :

La première approche décrit la constante diélectrique d'une solution d'électrolytes comme la somme des constantes diélectriques D_i de toutes les espèces (solvant, ions), multipliées par leurs fractions volumiques ϖ_i correspondantes.

$$D = \sum_i \varpi_i D_i \qquad \text{(III-14)}$$

On fait ici l'hypothèse que le mélange présente des "trous diélectriques". Ces trous ont une constante diélectrique faible (D = 2) [203] et leur concentration est proportionnelle à celle des ions.

L'autre expression étudiée est celle de Simonin (équation II-63) qui relie la constante diélectrique à la salinité en utilisant le paramètre ajustable α caractéristique du solvant (l'eau dans notre cas). Ici, nous considérons que ce paramètre est le même pour les deux sels traités. Il a été optimisé indépendamment des autres propriétés sur les données de constante diélectrique de NaCl et a été ensuite utilisé pour les différents ajustements. La valeur obtenue pour ce paramètre est de 5,07. Cela donne un écart absolu moyen, par rapport aux données expérimentales de constante diélectrique *AAD* = 3,6% pour NaCl (figure 29) et *AAD* = 11,8% pour $CaCl_2$.

Contrairement au modèle de Simonin, la fonction linéaire (notée *Dl*) ne permet pas d'avoir une bonne représentation de la constante diélectrique (figure 29). Et si nous régressons la constante diélectrique des ions, nous aurons des valeurs négatives, ce qui n'est pas réaliste.

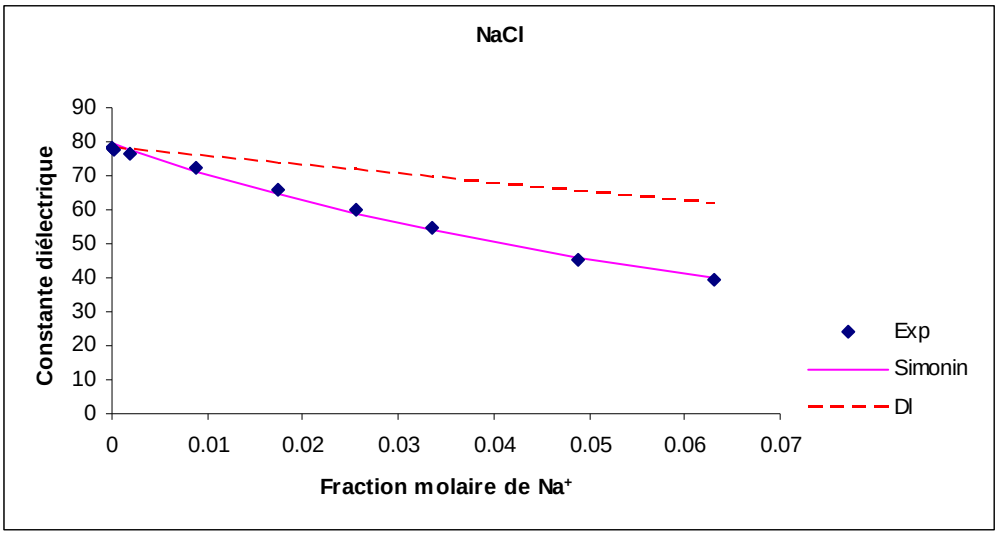


FIG.29 *Comparaison entre les données expérimentales de constante diélectrique de NaCl et les valeurs calculées par l'expression linéaire Dl et l'expression de Simonin.*

III-4-3-3- Le modèle CPA_Born avec la fonction de Simonin

Compte tenu de ce qui précède, nous avons repris le modèle CPA_Born et avons à nouveau régressé les paramètres des ions. Afin de contraindre le système à obtenir des paramètres dont le sens physique serait réaliste, nous avons choisi :

a- de régresser le nombre de solvatation en lieu et place du diamètre MSA, sachant que ces deux valeurs sont liées par la relation III-9. Le nombre de solvatation est obligatoirement positif ou nul.

b- En outre, pour contraindre encore ce nombre de solvatation nous admettrons que ce dernier est proportionnel à la charge et inversement proportionnel au diamètre de sphère dure. Cette relation est liée aux effets de taille et de charge sur le champ électrique produit par les ions, celui-ci étant très lié à l'intensité de la solvatation (voir chapitre I). Donc plus la charge est importante, plus le nombre de molécules de solvant qui l'entoure sera important, à taille constante. Au contraire, si la charge est constante et que le diamètre croît, la charge superficielle décroîtra, ce qui impliquera une diminution du nombre de solvatation. On a ainsi:

$$N_i = \lambda \frac{|Z_i|}{\sigma_i} \qquad \text{(III-15)}$$

Les deux paramètres $N_{Ca^{++}}$ (ou $\sigma^{MSA}_{Ca^{++}}$) et $N_{Na^{+}}$ (ou $\sigma^{MSA}_{Na^{+}}$) sont donc remplacés par le seul paramètre λ.

c- Finalement, nous avons contraint les diamètres à suivre l'ordre suivant : $\sigma_{Na^+} \langle \sigma_{Ca^{++}}$

Dans un premier temps, nous effectuerons le même type de calcul que précédemment, sans inclure de paramètre binaire. Ensuite, nous améliorerons la régression en considérant comme paramètres binaires les k_{ij} de l'équation cubique. Les paramètres régressés sont résumés dans le tableau 22 suivant :

Tableau 22 *Résumé des paramètres unaires et binaires régressés dans les deux cas (1 et 2).*

	a_0	b (ou σ_b)	N_i (ou σ_{MSA})	$k_{i\text{-}eau}$
Na^+	reg 1, reg 2	reg 1, reg 2	λ : reg 1, reg 2	reg 2
Ca^{++}	reg 1, reg 2	reg 1, reg 2		reg 2
Cl^-	reg 1, reg 2	reg 1, reg 2	reg 1, reg 2	reg 2

Les données utilisées sont celles du tableau 23.

Tableau 23 *Résumé des données utilisées dans les deux régressions avec le modèle CPA_Born.*

Système	Propriété	pondération	Nombre de points	Références
NaCl-eau	*AMV*	reg 1: 0,2* reg 2: 0,2*	8	[173]
	Coefficient osmotique	reg 1: 0,55** reg 2: 0,55**	30 31 26 56 7 8	[175] [176] [177] [178] [179] [180]
$CaCl_2$-eau	*AMV*	reg 1: 0,2* reg 2: 0,2*	34	[183]
	Coefficient osmotique	reg 1: 1 reg 2: 1	23	[184]

** : la valeur de 0,2 pour les volumes a été choisi afin de diminuer leur poids par rapport à celui des coefficients osmotiques. En effet, nous avons déjà mentionné plus haut la contrainte importante qu'implique le fait d'inclure des données de volume dans la régression. Ici, de surcroît, nous utilisons des données de type 'AMV' qui sont beaucoup plus sensibles aux incertitudes expérimentales (il existe des écarts de plus de 10% entre les différentes sources de données).*

*** : La valeur de 0,55 est utilisée pour le coefficient osmotique de la solution de NaCl, afin d'équilibrer le poids de cette solution et de la solution $CaCl_2$, pour laquelle le nombre de données est inférieur.*

Régression 1 : Avec la nouvelle fonction de constante diélectrique et les nouvelles contraintes sur les paramètres (8 paramètres ajustables), nous obtenons le Tableau 24, qui résume les paramètres et les écarts moyens obtenus.

Tableau 24 *Valeurs des paramètres optimisés (régression 1) et valeurs de AAD calculé pour chaque propriété.*

Paramètres				*AAD* (%)							
				NaCl				$CaCl_2$			
ion	a_0 (Pa.m^6/mol)	σ_b (Å)	N_i	*AMV*	*CSV**	Φ	γ*	*AMV*	*CSV**	Φ	γ*
Na^+	0,777	1,82	0	4,07	12,15	2,52	12,31	5,27	7,97	2,11	7,72
Ca^{++}	5,022	1,82	0								
Cl^-	0,695	4,13	0								

* *: calcul en prédiction*

Nous notons dans ce cas que :

Les propriétés sont moins bien représentées qu'avec la constante diélectrique calculée par le modèle de Pottel, comme le montrent les figures 30, notamment dans le cas de NaCl où les valeurs calculées des volumes propres des sels (*CSV*) ont tendance à s'éloigner des courbes expérimentales correspondantes, ceci se traduit par des valeurs élevées de l'écart absolu moyen, qui atteint 12% pour NaCl et 8% pour $CaCl_2$. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il existe une légère différence entre les différentes sources de données (figure 17). Le coefficient osmotique et le coefficient d'activité de NaCl sont moins bien représentés que ceux de $CaCl_2$ et l'écart absolu moyen monte jusqu'à 12% pour le coefficient d'activité de NaCl.

En ce qui concerne les valeurs des paramètres, nous constatons :

Tout d'abord, nous obtenons des nombres de solvatation nuls pour tous les ions (λ=0), ce qui veut dire que le modèle considère que les diamètres solvatés sont identiques aux diamètres de sphère dure. En d'autres mots, le même diamètre est utilisé dans tous les termes du modèle. Donc, individualiser les nombres de solvatation pour les cations et l'anion (équation III-15), ne changera rien aux résultats, comme ils sont tous nuls.

Les diamètres cationiques sont plus petits que le diamètre anionique qui est assez élevé et dépasse nettement le diamètre de Pauling correspondant. Cette observation est nouvelle par rapport aux résultats avec le modèle de Pottel (le diamètre de l'anion était toujours très faible).

Les diamètres cationiques sont identiques et le diamètre de Na^+ est proche du diamètre de Pauling.

Avec les contraintes imposées sur les paramètres, la représentation des propriétés thermodynamiques est mauvaise. Avec la nouvelle fonction de constante diélectrique, nous

n'arrivons pas à reproduire les courbes que nous avions dans le cas ci-dessus (figures 24). Ceci n'est pas étonnant puisque nous avions vu que c'était le terme de Born qui permettait cette bonne représentation. Or, le terme de Born a été modifié par la nouvelle constante diélectrique du fait d'une contrainte supplémentaire. Il n'est pas étonnant qu'imposer une bonne représentation de l'effet des sels sur la constante diélectrique des solutions détériore les autres résultats. C'est pourquoi nous avons envisagé l'introduction de paramètres d'interaction binaire.

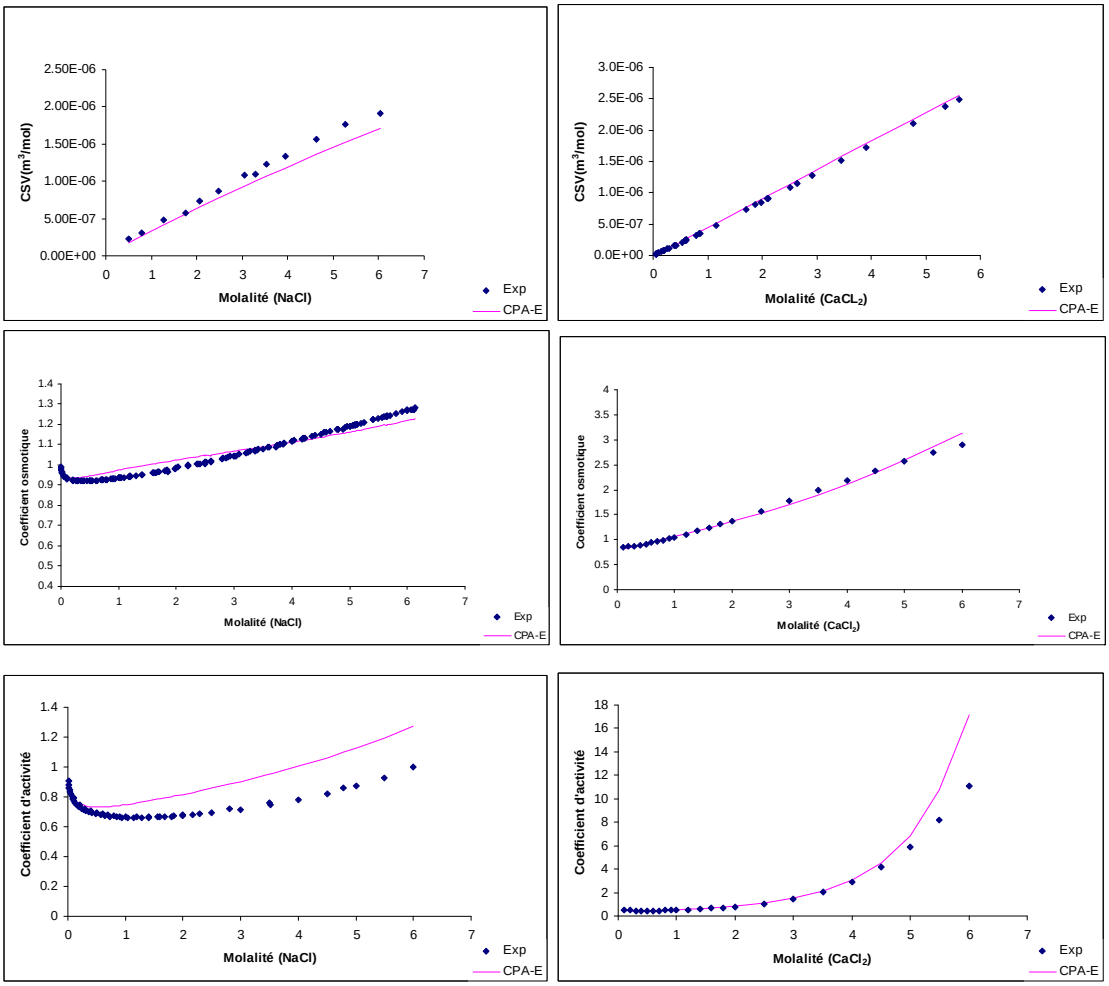


FIG.30 *Propriétés de NaCl et CaCl2 à 25 °C calculés au moyen du modèle CPA_Born avec la fonction de Simonin en utilisant les paramètres du tableau 24 (régression 1).*

III-4-5- Introduction du paramètre d'interaction binaire k_{ij}

Pour améliorer le calcul des propriétés, les paramètres d'interaction binaire entre les ions et les molécules d'eau ont été régressés, en procédant de la même manière que dans le cas III-4-3-3. Dans ce cas, nous avons donc onze paramètres ajustables.

Les résultats (paramètres et écarts moyens) sont présentés dans le tableau 25. Comme dans le cas précédent, les nombres de solvatation obtenus sont nuls, donc les diamètres solvatés sont identiques aux diamètres de sphère dure. Le paramètre d'interaction binaire du chlorure est faible, en comparaison avec les paramètres d'interaction binaire des cations. En ce qui concerne les diamètres obtenus, ceux des cations restent les mêmes pour les deux cations, mais ils sont un plus élevés ici que dans le cas précédent et dépassent leurs diamètres de Pauling respectifs. Par contre le diamètre du chlorure est plus faible que dans le calcul précédent et s'approche de la valeur du diamètre de Pauling.

Tableau 25 V*aleurs des paramètres optimisés du modèle CPA-Born avec la fonction de Simonin et valeurs de AAD calculés pour chaque propriété.*

Paramètres					*AAD* (%)									
					NaCl					$CaCl_2$				
ion	a_0 (Pa.m^6/mol)	σ_b (Å)	N_i	k_{ion_eau}	*AMV*	*CSV**	Φ	γ*	*D*	*AMV*	*CSV**	Φ	γ*	*D*
Na^+	3,016	3,21	0	-0,518	2,36	7,34	0,578	1,87	3,6	13,14	15,4	1,41	2,98	11,8
Ca^{++}	7,79	3,21	0	-0,685										
Cl^-	0,315	3,98	0	-0,018										

* *: calcul en prédiction*

Les figures suivantes montrent la comparaison entre les données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle. Les déviations sur les coefficients osmotique et d'activité sont acceptables sur l'ensemble des propriétés, l'écart le plus élevé est celui du coefficient d'activité de $CaCl_2$, mais il ne dépasse pas 5%.

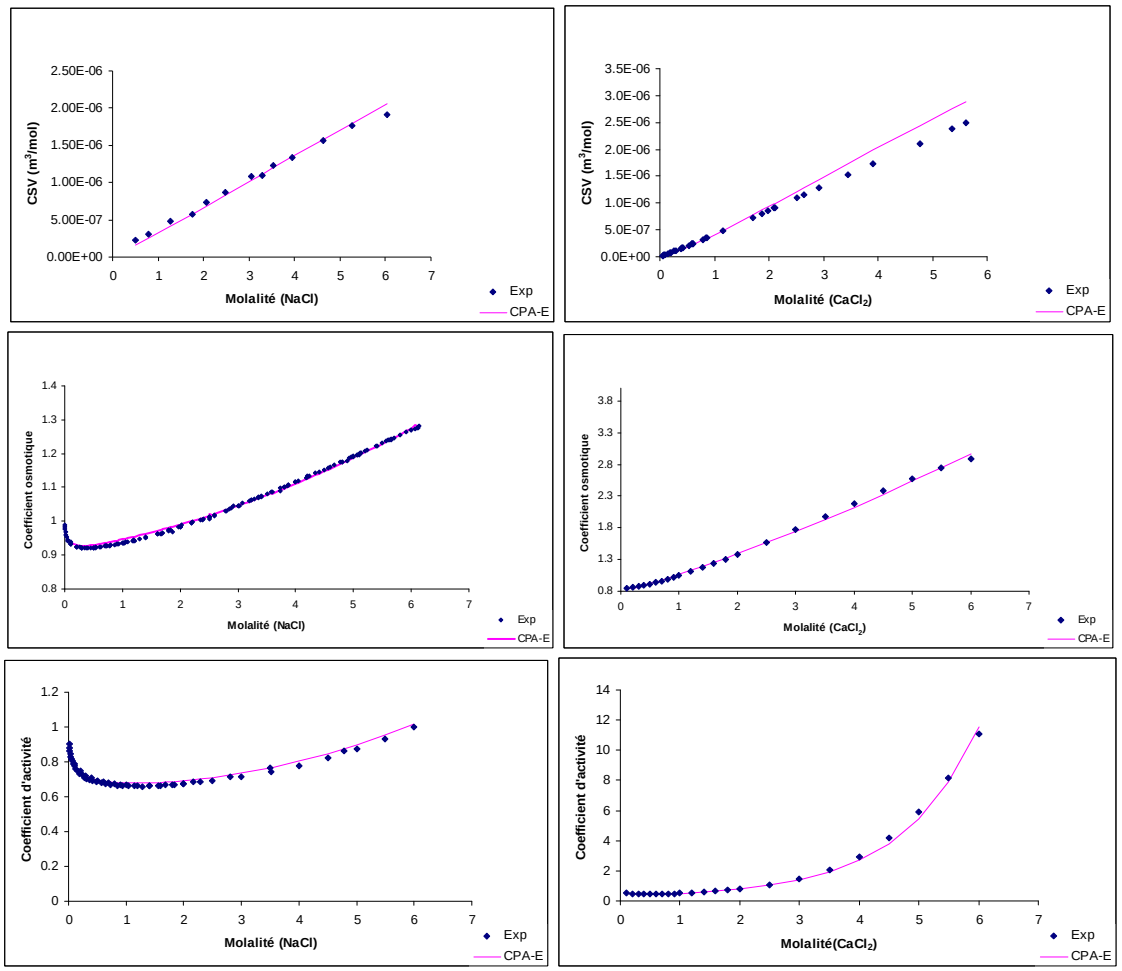


FIG.31 *Propriétés* de *NaCl et* $CaCl_2$ *calculés au moyen du modèle CPA_Born avec la fonction de Simonin, en utilisant les paramètres du tableau 25.*

Avec l'optimisation des paramètres d'interaction binaire, nous obtenons une représentation des propriétés significativement meilleure que dans le calcul précédent, comme on peut le constater sur les figures 31. Les paramètres que nous obtenons sont satisfaisants, et nous les avons utilisés dans la suite de notre travail pour la description des mélanges ternaires contenant des sels.

III-4-6- Etude de la sensibilité des paramètres par la représentation des contributions des termes CPA_Born avec le paramètre binaire k_{ij}

Lors de l'étude de la contribution des différents termes du modèle au coefficient d'activité moyen, nous avons vu qu'ils n'ont pas tous la même valeur, qui dépend en effet des paramètres utilisés. Pour la suite de notre travail, nous avons choisi les paramètres du système eau-sel, obtenus dans le cas III-4-5, pour mieux comprendre leur comportement et étudier leur sensibilité sur la représentation du coefficient d'activité.

Nous avons fait varier chaque paramètre de 10%.

Le tableau suivant résume les valeurs des trois paramètres étudiés : a, σ_b et k_{ij} pour chaque ion, sachant que nous avons fait varier chaque paramètre individuellement, en gardant les autres à leurs valeurs de référence.

Tableau 26 Valeurs *des paramètres testés pour le calcul du coefficient d'activité de NaCl et $CaCl_2$..*

	a	σ_b	k_{ij}	a^{min}	a^{max}	σ^{min}	σ^{max}	k_{ij}^{min}	k_{ij}^{max}
Na^+	**3,016**	**3,212**	**-0,518**	2,714	3,317	2,891	3,534	-0,466	-0,5704
Ca^{++}	**7,791**	**3,212**	**-0,018**	7,011	8,57	2,891	4,384	-0,016	-0,0199
Cl^-	**0,315**	**3,985**	**-0,684**	0,283	0,3465	3,586	3,534	-0,616	-0,7534

Nous étudierons la sensibilité des paramètres à deux niveaux :

a)- *au niveau des contributions de chaque terme au coefficient d'activité moyen.*

b)- *au niveau de la restitution des données expérimentales.*

a)- Les contributions (notées $\Delta \ln \gamma i$) des quatre termes de l'équation (figure 32) en fonction de la molalité, nous constatons que :

La contribution du terme associatif est très faible, dans tous les cas.

La contribution des termes d'électrolytes est importante. La contribution du terme de Born est positive tandis que celle du terme MSA est négative (figure 32). Ce que nous avons constaté dans le cas III-4-3-1.

En ce qui concerne le terme cubique (SRK), sa contribution est négative mais aussi importante que celle des termes d'électrolytes. Elle est beaucoup plus importante que dans le cas III-4-3-1. Ceci est dû à l'utilisation du paramètre d'interaction binaire k_{ij}, mais également à l'intervention du diamètre ionique utilisé dans les termes d'électrolytes dans le terme cubique,

par l'intermédiaire du covolume, calculé par l'équation III-8. Notons que cette observation peut dégager une piste pour améliorer la physique du modèle. En effet, nous savons qu'ajouter des associations entre les ions et les molécules de solvant aura pour effet d'augmenter la contribution du terme associatif. Il pourrait ainsi remplacer le terme cubique (qui était faible avec k_{ij}= 0) qui n'a pas de sens physique bien identifié.

Les paramètres n'ont pas le même effet sur les différentes contributions du modèle (voir figure en annexe B). Ce qui est marquant dans cette étude est qu'il apparaît que les paramètres ont très peu d'influence sur les termes d'électrolytes et le terme associatif. C'est le terme cubique qui est le plus sensible à la variation des trois paramètres. La sensibilité de ce terme n'est pas la même pour tous les paramètres, ni pour les cations ou l'anion.

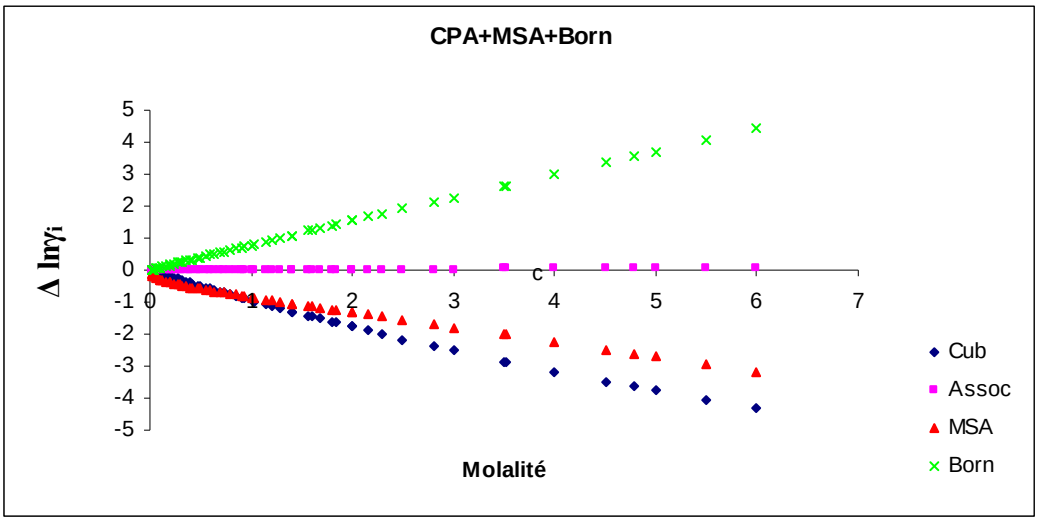


FIG.32 *Courbes de la différence du coefficient de fugacité de NaCl calculé pour chaque terme de CPA_Born en fonction de la molalité.*

Le terme cubique est sensible au paramètre attractif de Na^+. En augmentant ce paramètre, le terme cubique diminue, ceci se traduit par une courbe moins importante que la courbe de référence (a_{Na}= 3,016). Nous avons le même comportement avec le paramètre attractif de Ca^{++}, mais la sensibilité du terme cubique est moins prononcée qu'avec Na^+. La sensibilité de ce terme est peu importante en faisant varier le paramètre attractif de Cl^-.

Les diamètres Na^+ et Cl^- ont plus d'effet sur le terme cubique que le diamètre Ca^{++} (figures en annexe B). Dans ces cas, l'augmentation du diamètre implique une diminution de la contribution du terme cubique dans la représentation du coefficient d'activité, et vice-versa.

La variation du paramètre d'interaction binaire a un effet négligeable sur la contribution du terme cubique, pour les trois ions, mais il reste indispensable pour la bonne représentation des propriétés.

b)- Dans le tableau ci-dessous, nous avons représenté l'écart absolu moyen du coefficient d'activité par rapport aux données expérimentales, pour chaque paramètre modifié.

Tableau 27 *Valeurs de AAD (%) des coefficients d'activité de NaCl et $CaCl_2$, pour les différents tests (Modèle CPA_Born. avec la fonction de Simonin).*

		a	σ	k_{ij}
NaCl *AAD* de référence : **1,87**	Na^+ min max	 11,5 6,6	 9,6 20,7	 2,6 6,1
	Cl^- min max	 5,6 2,06	 21,4 50,7	 1,8 1,9
$CaCl_2$ *AAD* de référence : **2,98**	Ca^{++} min max	 20,9 19,8	 12,9 20,9	 13,6 12,4
	Cl^- min max	 9,8 11,9	 58,1 51,7	 3,03 2,9

Tableau 28 *Valeurs de AAD (%) des volume molaire apparent de NaCl et $CaCl_2$, pour les différents tests.*

		a	σ	k_{ij}
NaCl *AAD* de référence : **2,36**	Na^+ min max	 5,6 6,2	 22,2 26	 3,4 4,6
	Cl^- min max	 2 2,8	 40,8 48,7	 2,2 2,2
$CaCl_2$ *AAD* de référence : **13,14**	Ca^{++} min max	 13,7 13,88	 12,9 25,3	 13 14
	Cl^- min max	 13,36 13,24	 45,5 70	 13,2 13,2

Ces tableaux nous enseignent à nouveau que c'est le paramètre σ qui a l'effet le plus important sur le résultat. En particulier, la variation de 10% du diamètre de l'ion chlorure peut entraîner une déviation de 50% sur les coefficients osmotique. Nous voyons, de la même manière dans les deux tableaux, que le paramètre le moins sensible est le k_{ij}.

Notons aussi que pour certains paramètres, le *AAD* obtenu est plus petit que le *AAD* de référence, ceci s'explique par le fait que les paramètres n'ont pas tous la même influence sur la représentation des propriétés, et que le AAD de référence est obtenu à partir des valeurs optimales de paramètres sur l'ensemble des propriétés traitées.

III-4-6-Conclusion

Dans cette première partie, nous avons tenté de résumer le cheminement qui nous a amené à choisir le modèle final, en nous concentrant sur les mélanges électrolytes les plus importants : eau + NaCl et eau + $CaCl_2$ à 25°C. Notre modèle final utilise l'équation d'état CPA avec les termes MSA et Born. La fonction de la constante diélectrique est celle proposée par Simonin, avec un paramètre α=5,07.

Cette conclusion vient à la suite des étapes suivantes :

Le choix du terme de Born par rapport à celui de SR2 a été motivé par le fait qu'avec le terme SR2 les paramètres optimaux n'étaient pas cohérents avec les résultats physiques. En particulier, le diamètre de l'eau des termes d'électrolytes qui est trop faible. En revanche, en remplaçant les paramètres d'interaction binaire entre les ions eux-mêmes par les paramètres d'interaction entre les ions et la molécule d'eau les calculs se dégradent et les écarts deviennent plus importants avec des paramètres qui ne sont pas tous en accord avec les contraintes fixées. Les coefficients d'activité moyens sont les moins bien représentés, car ils ne sont pas pris en compte dans la base de données de régression des paramètres.

Avec le terme de Born, les résultats sont moyennement bons, mais le nombre de paramètres à optimiser est moins important. L'ajustement de neuf paramètres donne de bons résultats. Néanmoins, une analyse plus poussée montre que cette bonne représentation se fait au prix d'une mauvaise valeur de la constante diélectrique.

Plusieurs modèles de constante diélectrique ont été étudiés, et finalement, nous avons retenu le modèle de Simonin. Suite à cette modification, une nouvelle régression a été réalisée, en tenant compte d'un certain nombre de contraintes qui permettent de garder la signification physique des paramètres. En incluant les paramètres binaires k_{ij} ion-eau, nous obtenons finalement une bonne restitution des grandeurs physiques.

Enfin, le terme cubique du modèle est le plus sensible aux paramètres et il a une contribution considérable dans la représentation des propriétés. Ceci s'explique par l'utilisation du paramètre d'interaction binaire k_{ij} qui n'intervient que dans ce terme et est indispensable pour

une meilleure description des propriétés, mais également par le fait que le même diamètre intervient dans les termes d'électrolytes et dans le terme cubique.

III-5- Deuxième partie : L'extension du modèle développé

Le modèle que nous avons développé représente correctement les propriétés des solutions aqueuses NaCl et $CaCl_2$ à température ambiante et pression atmosphérique, et comme notre objectif final est de décrire la solubilité du méthane dans des solvants mixtes ou des solutions d'électrolytes à des températures et pressions élevées, il est important d'étendre le travail ci-dessus à d'autres températures, mais également à d'autres sels afin de vérifier le caractère général de l'approche.

Les résultats de cette section sont exposés en deux étapes.

1- La représentation des volumes et des coefficients osmotiques des solutions NaCl et $CaCl_2$ à différentes températures, cela nécessite d'optimiser un certain nombre de paramètres qui dépendent de la température.
2- L'extension du modèle à d'autres sels à température ambiante et pression atmosphérique, en optimisant tous les paramètres.

III-5-1- Représentation des volumes et grandeurs d'excès en température

Nous avons vu que le modèle arrive à décrire correctement les propriétés de NaCl et $CaCl_2$ à température ambiante. Dans ce qui suit, nous réutilisons les paramètres obtenus à 25°C (cf. section **§-III-4-4**) et considérons que seul le paramètre a varie avec la température, en utilisant la relation de Soave (équation III-6) . Les seuls nouveaux paramètres sont alors les paramètres a_c de chaque ion (3 paramètres).

Les données utilisées dans cette régression sont résumées dans le tableau 11.
Les valeurs des paramètres ajustés sont rapportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 29 *Valeurs des paramètres optimisés*

	a_c (Pa.m^6/mol)
Na^+	2,858
Ca^{+2}	6,614
Cl^-	0,44

Tableau 30 *Valeurs de AAD calculé pour chaque propriété en fonction de la température.*

Système	Propriété	T(K)	*AAD* (%)
NaCl-eau	*AMV*	278,15	16,99
		298,15	2,96
		310,65	6,99
	*CSV**	298,2	4,11
		303,2	5,31
		308,2	6,81
		313,2	8,18
		318,2	9,59
		338,2	20,7
		348,2	24,94
	Coefficient osmotique	298,15	3,44
		310,65	2,93
		323,15	2,35
		335,65	1,3
		348,15	2,6
		360,65	4,04
		373,15	4,66
$CaCl_2$-eau	*CSV**	293,2	18,83
		298,2	17,34
		323,15	15,24
		323,2	5,53
		333,2	7,92
		343,2	10,89
	Coefficient osmotique	273,15	4,66
		298,15	1,71
		313,15	5,17
		323,2	7,9

** : calculé en prédiction*

L'optimisation des paramètres a_c , en gardant les autres paramètres à 298,15 K, a permis au modèle de représenter les propriétés étudiées de NaCl et $CaCl_2$, sur tout le domaine de température considéré.

Les écarts entre les points expérimentaux et les points calculés deviennent plus importants aux fortes molalités et températures. Les écarts sont plus élevés pour les *CSV* de NaCl à 338,2 et 348,2 K. De même pour les *CSV* de $CaCl_2$, mais ces derniers n'ont pas fait partie de la base de régression.

Les points à retenir de cette régression sont :

La représentation des donnés de volume et de coefficient osmotique en température par le modèle est globalement satisfaisante.

Les écarts entre les données expérimentales et les points calculés sont plus importants sur les volumes que sur les coefficients osmotiques, car les volumes sont les plus difficiles à décrire comme nous l'avons mentionné dans les étapes précédentes.
L'extrapolation du modèle en température pour des ternaires contenant des solutions aqueuses, sera facilement réalisable.
Les graphes représentant la comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes calculées dans le cas des différentes propriétés sont présentés en annexe D-1.

III-5-2- Prédiction de la tension de vapeur de l'eau

La tension de vapeur augmente avec la température, mais elle décroît avec la concentration en sel. Pour tester la capacité du modèle à reproduire cette propriété, nous avons utilisé les paramètres obtenus pour la représentation des volumes et des grandeurs d'excès de NaCl et $CaCl_2$ en température. Les données de tension de vapeur représentées dans cette partie sont reportées dans 11 de la section **§-III-2**.

Les résultats sont présentés sous forme d'isothermes de la tension de vapeur en fonction de la fraction molaire de NaCl, en annexe D-2.

Tableau 31 *Valeurs de AAD calculé sur la tension de vapeur de la solution eau-NaCl, à diverses températures.*

T(K)	383	393	403	413	423	433	443	453	463	473	483	493	513
AAD (%)	5	3,4	2,6	2,9	3,2	2,7	2,3	6,6	3,5	3,6	4,3	4,6	3,5
T(K)	523	533	553	563	573	583	593	603	613	623	633	643	653
AAD (%)	3,4	4,2	4,6	4,6	4,4	3,6	3,8	3,8	3,2	2,8	2,4	6,7	2,7

Le modèle développé arrive à prédire assez facilement les données de tension de vapeur, car cette propriété est directement liée à l'activité de l'eau en solution, qui est exprimée dans la base de données de la régression par le coefficient osmotique. Les écarts absolus moyens sont acceptables, ils ne dépassent pas 7 %.
Donc, la représentation de la tension de vapeur est facilement reproduite avec notre modèle sur un large domaine de température, avec un écart absolu moyen de l'ordre de 3,61% sur l'ensemble des données utilisées.

III-5-3- Extension du modèle développé à d'autres sels

Comme expliqué en début de chapitre, la présence prédominante de NaCl et $CaCl_2$ dans les applications pétrolières nous a fait porter un intérêt particulier aux systèmes contenant ces deux sels. Cependant, avoir un modèle général suppose de tester la qualité du modèle pour d'autres espèces ioniques, ce qui est l'objectif de ce paragraphe.

Pour cela, nous avons optimisé les paramètres : a, σ_b, $k_{i\text{-}eau}$ de cinq cations (Na^+, Ca^{++}, K^+, Li^+ et Mg^{++}) et deux anions (Cl^-, Br^-). En considérant que le diamètre des termes électrolytes est identique au diamètre de sphère dure, on a ainsi trois paramètres ajustables par ion.

Tableau 32 *Résumé des données expérimentales utilisées pour les régression des paramètres de plusieurs sels, à 25 °C.*

Sel	Propriété	Molalité maximale ($mol.kg^{-1}$)	Pondération	Nombre de points	Références
NaCl	*AMV* Φ	6 6,14	0,2 1	19 156	[174] [175,180]
$CaCl_2$	*AMV* Φ	6 6	0,2 1	14 23	[174] [184]
$MgCl_2$	*AMV* Φ	0,34 5,92	0,2 1	9 36	[196] [195]
LiCl	*AMV* Φ	3,83 6	0,2 1	21 29	[197] [175]
KCl	*AMV* Φ	2,93 4,5	0,2 1	18 26	[190] [175]
NaBr	*AMV* Φ	1,8 6	0,2 1	15 29	[197] [175]
$CaBr_2$	*AMV* Φ	2,59 6	0,2 1	8 22	[198] [199]
$MgBr_2$	Φ	5	1	21	[200]
LiBr	*AMV* Φ	2 6	0,2 1	15 29	[197] [175]
KBr	Φ	5,5	1	28	[175]

La base de régression est résumée dans le tableau 32. Elle contient des données de volume molaire apparent et de coefficient osmotique, disponibles dans la littérature sur différents domaines de concentrations. Une fois les paramètres optimisés, nous avons transposé le calcul des propriétés volumiques à la représentation des volumes propres des sels (*CSV*) (en utilisant l'équation III-2).

Les paramètres obtenus sont résumés dans le tableau 33. L'ensemble des résultats obtenus pour les dix sels étudiés est bon, comme le montre les figures en annexe D-3 où les courbes calculées ont la même allure que les courbes expérimentales.

Tableau 33 *Valeurs des paramètres ioniques ajustés (en gras).*

ion	$\sigma_{Pauling}$ (Å)	σ_b (Å)	a (Pa.m^6/mol)	k_{i_eau}
Li^+	1,2	**3,39**	**4,31**	**-0,197**
Na^+	1,95	**2,03**	**3,08**	**0,267**
K^+	1,98	**2,96**	**2,75**	**0,815**
Mg^{++}	1,3	**3,28**	**5,42**	**0,852**
Ca^{++}	2,66	**2,21**	**5,65**	**0,922**
Cl^-	3,6	**4,17**	**3,6**	**-,09**
Br^-	3,9	**4,39**	**3,94**	**-0,844**

Tableau 34 *Déviations (en %) entre valeurs expérimentales et valeurs calculées à 25 °C par le modèle CPA_Born (paramètres du tableau 33).*

Sel	NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	LiCl	KCl	NaBr	$CaBr_2$	$MgBr_2$	LiBr	KBr
CSV	2,46	7,81	2,72	8,85	1,95	2,24	2,63	-	4,5	-
Φ	0,51	1,73	1,76	0,25	0,68	0,54	0,99	1,43	1,14	0,96

Le tableau ci-dessus (34) regroupe les écarts absolus moyens des *CSV* et coefficients osmotiques pour chaque sel. Nous remarquons que sur l'ensemble des résultats, les *AAD* des *CSV* sont plus élevés que ceux des coefficients osmotiques pour chaque sel correspondant. Le *AAD* le plus important est celui de LiCl puis vient celui de$CaCl_2$ pour les *CSV*. En ce qui concerne le coefficient osmotique, les écarts les plus importants sont ceux de $MgCl_2$, $MgCl_2$ et LiBr. Ceci est peut être dû aux cations Mg^{++} et Li^+ qui sont les cations les plus solvatés, donc plus difficile à représenter.

Nous remarquons que sans imposer de contraintes sur les paramètres optimisés, les diamètres obtenus sont plus élevés que les diamètres de Pauling correspondants pour chaque ion. Si on considère séparément les cations monovalents bivalents et les anions, les diamètres sont presque tous dans le bon ordre (sauf le diamètre de Li^+ qui est plus élevé que le diamètre de Na^+). Les diamètres des deux anions sont obtenus dans le bon ordre (celui de Br^- est plus élevé que celui de Cl^-).

Les résultats obtenus sont satisfaisants et encourageants, puisque le modèle a la capacité de décrire correctement les données de volume et de coefficient osmotique de tous les sels traités ici. Le modèle est donc assez général et peut être utilisé dans d'autres applications.

III-6- Conclusion

L'étude des systèmes eau-sel a été une étape primordiale pour valider le modèle et tester sa capacité à représenter les électrolytes et sélectionner les termes retenus pour la suite de travail. En effectuant des tests sur les termes SR2 et Born, nous avons conclu que le terme le plus adéquat dans le cadre de l'étude des solutions aqueuses est le terme de Born, tout en ayant comme contrainte la représentation des données de volume et l'obtention de paramètres qui se rapprochent le plus possible des valeurs attendues en leur attribuant une signification physique.

Les résultats obtenus avec le terme de Born sont satisfaisants, mais dans le deuxième paragraphe nous avons montré la sensibilité de ce terme par rapport à la constante diélectrique. La constante diélectrique de la solution ayant un effet important sur la représentation des propriétés étudiées, nous avons été amenés à étudier la constante diélectrique et sa représentation en fonction de la concentration en sel. La conclusion est que le modèle de Pottel n'est pas la bonne expression pour décrire la constante diélectrique en fonction de la concentration. Le modèle de Simonin est plus adapté et permet une bonne représentation de cette propriété avec un seul paramètre ajustable pour l'ensemble des deux sels considérés.

L'utilisation de cette fonction nous a permis de conclure que le diamètre à utiliser dans les termes électrolytes de l'équation d'état, généralement défini comme diamètre hydraté, pouvait être pris identique au diamètre de sphère dure. Ceci était vrai avec ou sans prise en compte de paramètre d'interaction binaire k_{ij} L'ajout de ce paramètre a permis au modèle de mieux représenter toutes les propriétés, bien qu'une analyse de sensibilité des paramètres indique que ce sont surtout les diamètres qui influent sur le résultat.

Dans la seconde partie du chapitre, les paramètres ayant été validés sur des tensions de vapeur de l'eau dans NaCl, le modèle a été étendu pour représenter les propriétés des deux solutions traitées en température et les propriétés de huit autres sels simultanément à 298,15 K et 1 bar. Ces derniers résultats sont très encourageants.

L'étape suivante concerne l'étude des solvants mixtes (eau et méthanol), en représentant d'abord les propriétés des solutions eau-méthanol. Pour ces solutions le nombre de données

est bien moins grand que dans le cas des systèmes aqueux mais suffisant pour valider le modèle. Les résultats relatifs à ces nouveaux essais sont exposés dans le chapitre suivant.

IV- Etude du système eau-méthanol-sels-méthane

L'objectif de ce travail était de développer un modèle qui puisse décrire de manière prédictive les systèmes complexes qui sont rencontrés dans les conduites de transport. En plus de la présence éventuelle de brut pétrolier, on y trouve en effet de l'eau salée (généralement NaCl, mais parfois également du $CaCl_2$), du méthanol (alcool utilisé pour éviter la formation d'hydrates) et du méthane, dans des conditions de température entre 5°C et 150°C, et de pression pouvant atteindre 150 bar.

Dans ces conditions, aucune donnée expérimentale n'est disponible. Les modèles sont donc utilisés en extrapolation ce qui est dangereux pour des modèles corrélatifs. Nous sommes bien conscients que la qualité du modèle proposé ici reste à améliorer, mais il était intéressant d'étudier ses capacités dans les applications industrielles.
Les paramètres utilisés pour les trois corps purs sont repris de [85]:

Tableau 35: *Paramètres utilisés pour les corps purs.* ***a.*** *Pour les corps associatifs (le méthanol est de type 2B et l'eau de type 4C, d'après la classification de Huang & Radosz [166]):*

	a_0 (Pa.m^3/mol)	c_1	b (x 10^5) (m^3/mol)	ε^{OH}/R (Pa.m^3/mol)	β^{OH}
méthanol	0,40521	0,431	3,0978	2957	0,0161
eau	0,12274	0,67359	1,4515	2002,73	0,0692

b. *Pour le méthane (non associatif: l'équation CPA se réduit à l'équation SRK):*

	T_C (K)	P_C (MPa)	ω
méthane	190,55	4,6	0,0111

IV-1- Les systèmes binaires sans ions

IV-1-1- Système eau-méthane

Selon la classification de Van konijnenburg et Scott [204], les systèmes eau-hydrocarbures sont caractérisés par un comportement de type III, présentant un équilibre triphasique liquide-liquide-vapeur. La phase liquide hydrocarbonée se confond avec la phase vapeur lorsqu'on s'approche du point critique de l'hydrocarbure.

Le comportement des systèmes eau-hydrocarbures à été décrit par Dhima [46]. On retient les points importants suivants :

- Les diagrammes d'équilibres de phases des systèmes eau-hydrocarbures peuvent inclure des domaines biphasiques (liquide-vapeur ou liquide-liquide) ou triphasiques (liquide-liquide-vapeur).
- La solubilité des hydrocarbures dans l'eau est plus faible que la solubilité de l'eau correspondante dans la phase hydrocarbonée. Par ailleurs, ces solubilités sont très sensibles à la température. Les solubilités liquide-liquide sont peu sensibles à la pression.
- La solubilité des hydrocarbures dans l'eau présente un minimum vers les températures relativement basses (30 °C), alors que la solubilité de l'eau dans les hydrocarbures est une fonction monotone croissante de la température, peu influencée par la nature chimique de l'hydrocarbure.

Notre intérêt se porte particulièrement sur le binaire eau-méthane.

A. Données traitées

Les systèmes eau-hydrocarbures sont très fréquents dans le domaine pétrolier et de ce fait, les données expérimentales sont très abondantes dans la littérature, mais il faut noter que la mesure expérimentale des solubilités mutuelles (eau dans la phase organique et hydrocarbure dans la phase aqueuse) est difficile, du fait de leur faible valeur.

Le modèle CPA fait uniquement intervenir, comme paramètre ajustable, le paramètre d'interaction binaire k_{ij} entre le méthane et l'eau. Ce paramètre a été ajusté sur les données de solubilité, qui a été ensuite utilisé pour le calcul des points de bulle. Le tableau suivant regroupe les données utilisées par ces calculs.

Tableau 36 *Les données expérimentales du binaire eau- méthane.*

Propriété	Température (K)	Nombre de points	Références
Solubilités	283,15-573,15	448	[86]
Pression de bulle	298,15-444,26	71	[205]

B. Résultats de la régression de données

Les paramètres des corps purs étant tous fixés en les optimisant sur des données expérimentales de corps purs de volume molaire liquide et de tension de vapeur [201], la régression n'a porté que sur les composantes en température du paramètre d'interaction eau-méthane.:

$$k_{ij} = k_{ij}^{0} + k_{ij}^{1} T$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 37 V*aleurs des paramètres binaires optimisés par un traitement des données d'équilibre eau - méthane.*

	k_{ij}^{0}	k_{ij}^{1}
k_{ij} (méthane - eau)	-0,539	0,00176

Avec un k_{ij} en fonction de la température, le modèle arrive à représenter la solubilité du méthane de façon satisfaisante. La figure suivante compare l'ensemble des solubilités calculées, exprimées en fraction molaire du méthane dans la phase aqueuse, aux valeurs expérimentales correspondantes. Les écarts sont plus prononcés sur les points qui sont proches du point critique, ce qui montre la difficulté du modèle à représenter les propriétés dans la région critique.

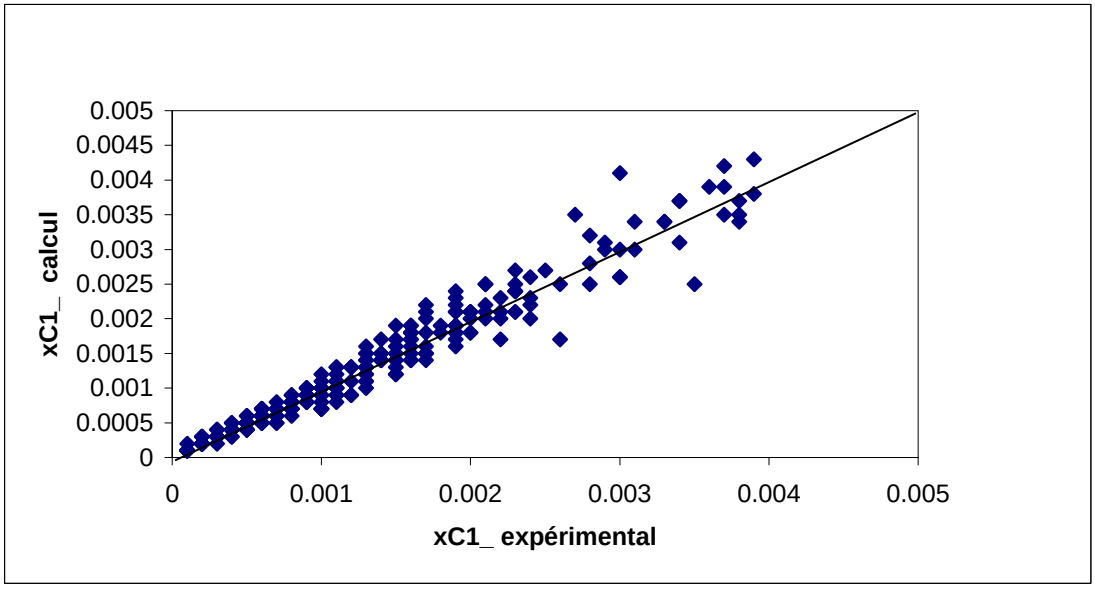


FIG.33 *Représentation des valeurs calculées en fonction des valeurs expérimentales de la fraction molaire du méthane en phase aqueuse obtenues par CPA : binaire eau-méthane (. xC1: fraction molaire du méthane en phase liquide).*

Les figures suivantes illustrent quelques uns de ces résultats, en représentant la pression de bulle en fonction de la fraction molaire du méthane à différentes températures. Ces résultats ont été obtenus en appliquant le modèle CPA et en utilisant les paramètres du tableau 36.

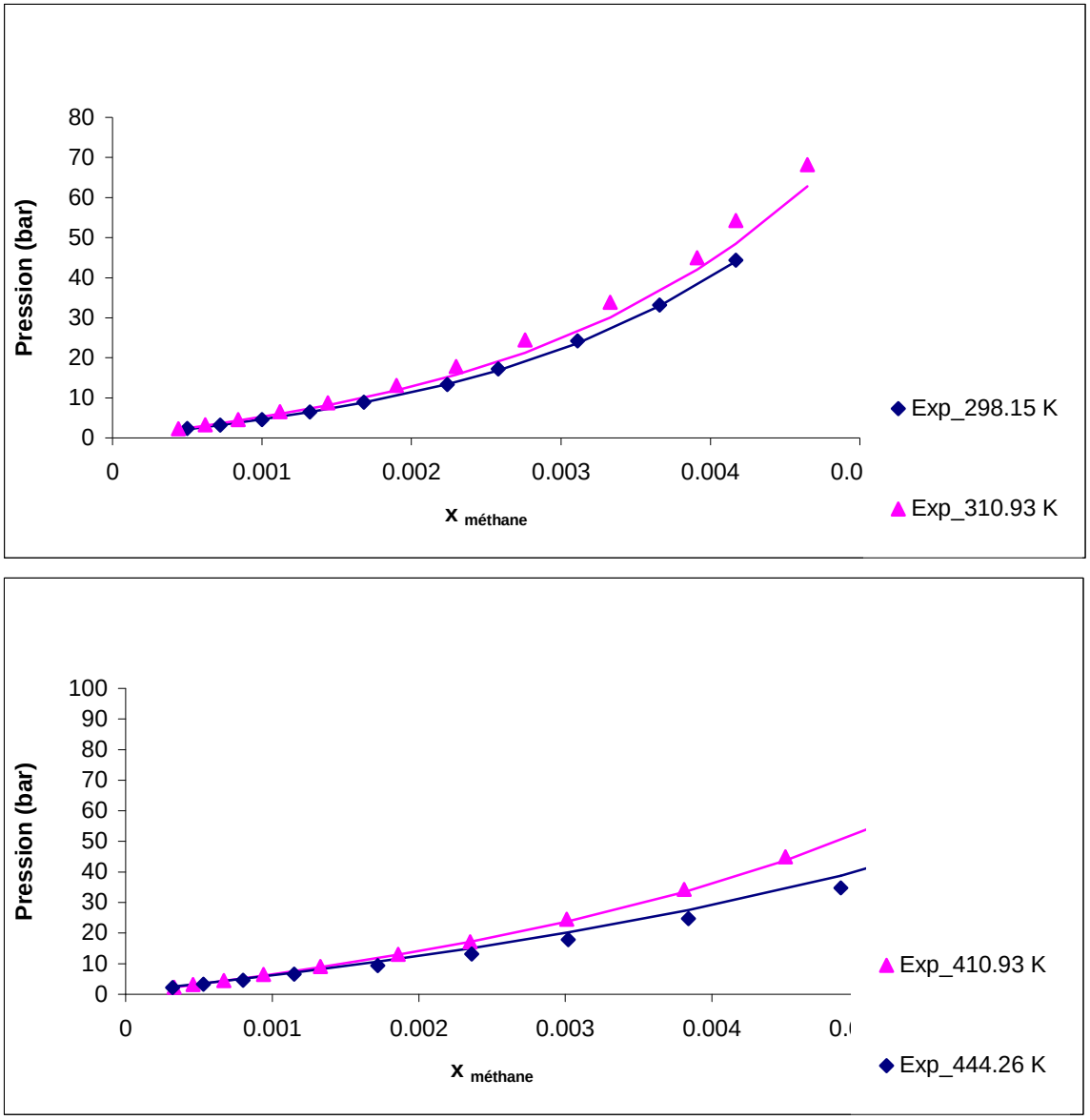


FIG.34 *Comparaison des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales de la pression de bulle du binaire eau-méthane, obtenues par CPA* [205]. *Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les courbes aux valeurs calculées.*

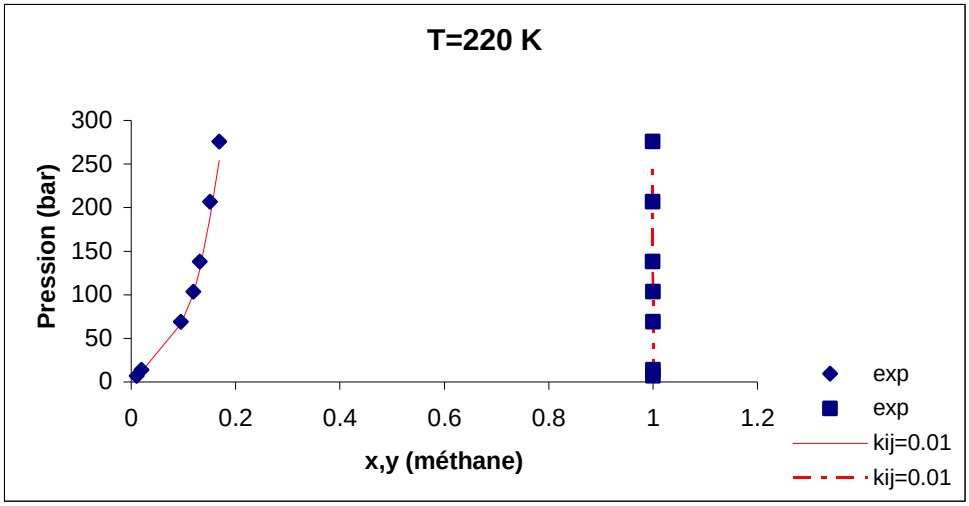
Le modèle donne une bonne représentation sur l'ensemble des données traitées. l'écart absolu moyen est de 10,6% sur tous les points, à différentes températures. Cet écart est dû essentiellement à la contribution des plus hautes températures, où la différence entre les courbes expérimentales et les courbes calculées devient significative, puisque le paramètre utilisé ici ne permet pas de minimiser les écarts sur la représentation de la solubilité du méthane dans cette région.

IV-1-2-Le binaire méthanol-méthane

Le binaire méthanol-méthane est un des sous-sytèmes du système complexe (eau-méthane-méthanol-sel). Il ne fait pas intervenir d'ions mais comme notre modèle est une extension aux cas des solutions d'électrolytes de l'équation CPA, nous pouvons réutiliser les résultats d'une étude antérieure à ce travail [206]qui s'est intéressée au binaire méthanol-méthane, qui représente un besoin important dans l'industrie, notamment dans le transport et les procédés de traitement de gaz. Les données utilisées dans l'étude des données d'équilibre liquide-vapeur du binaire méthanol-méthane, sont dans un domaine de température allant de 220 à 340,15 K [206]. Le nombre de points utilisé est de 56. Les paramètres du corps pur méthanol on été calés sur des données de volume molaire liquide et de tension de vapeur [201]. Ils sont fournis dans le tableau 35.

La régression du paramètre $k_{méthane\text{-}méthanol}$ sur les données d'équilibre de phases du binaire méthanol-méthane, a été réalisée par le calcul des pressions de bulle et de rosée en utilisant l'équation CPA (la même version utilisée dans ce travail). La valeur du paramètre optimisé est 0,02 et l'écart absolu moyen sur la pression est de 6,5%, tandis qu'il ne dépasse pas 2% pour les compositions en phase vapeur.

Nous représentons quelques graphes relatifs à la description de l'équilibre de phase du binaire méthane-méthanol en comparaison avec les données expérimentales, d'autres graphes étant fournis dans l'annexe C.



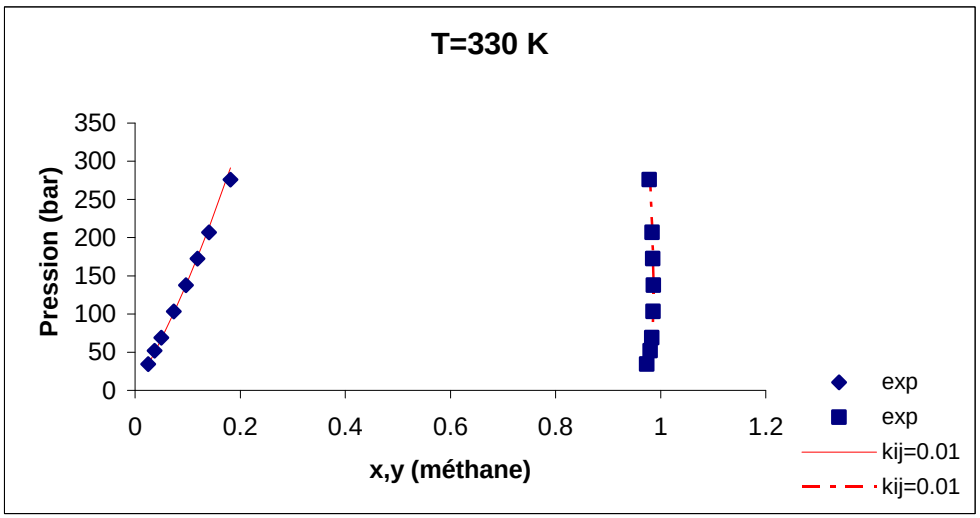


FIG.35 *Diagrammes de phases du binaire méthane-méthanol calculé avec CPA, en comparaison avec les données expérimentales* [207,208].

IV-1-3-Le binaire eau-méthanol

L'eau et le méthanol sont les deux solvants les plus utilisés en industrie pétrolière, d'où la nécessité de les modéliser. De plus il s'agit là d'un système important dans le cadre de notre travail puisqu'il s'agit du mélange de solvants mis en œuvre dans les systèmes avec ions. Dans le cadre de notre travail, nous reprenons les résultats du travail d'une thèse effectuée à l'IFP [209].

Plusieurs données expérimentales existent pour ce binaire, des données de densité, de volume et d'équilibre de phases. Les paramètres des corps purs (eau et méthanol) utilisés dans ce travail sont régressés sur des données de volume molaire liquide et de tension de vapeur [201].

Le paramètre binaire k_{ij} entre le méthanol et l'eau n'a été ajusté que sur des données d'équilibre liquide-vapeur. L'ensemble de données expérimentales utilisées pour cette la régression de k_{ij} sont en cohérence avec les données que nous avons utilisées pour vérifier que nous obtenons de bons résultats, mais également prédire des données à plus haute température.

Le paramètre binaire étant considéré comme indépendant de la température, il a été ajusté en utilisant la série de données à 298,15 K fournie par Kooner et col [210] . Le modèle ainsi obtenu a ensuite été appliqué à la représentation d'autres séries de mesures à différentes températures, comme l'indique le tableau 36. Cependant nous avons vérifié que les valeurs de ce deuxième lot de données étaient compatibles avec celles ayant servi à l'ajustement du paramètre, une comparaison directe étant possible à 298,15 K (Figure 36).

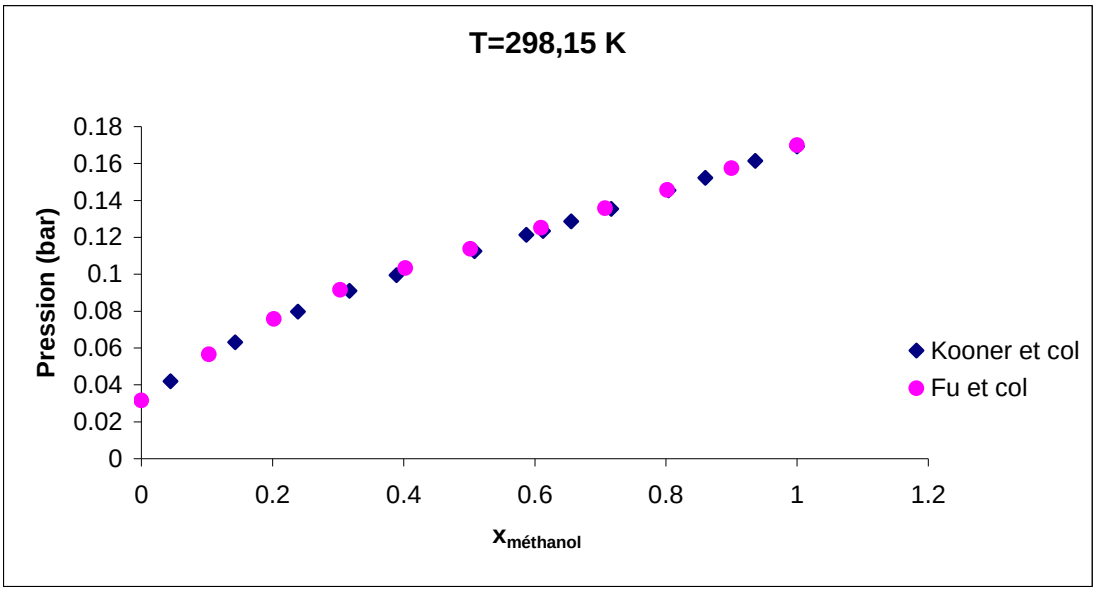


FIG.36 *Quelques données expérimentales du binaire eau-méthanol à 298,15 K* [210,211].

Tableau 38 *Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur utilisées.*

	Température (K)	Nombre de points	Références
Données de régression	298,15	14	[210]
Données de prédiction	298,15-333,15	55	[211]
	353,15-403,15	36	[212]
	323,15-33,15	52	[213]

La valeur du paramètre k_{ij} est -0,03, indépendant de la température.

Comme indiqué plus haut, la valeur obtenue du paramètre k_{ij} a été utilisée afin d'effectuer des calculs d'équilibres de phases sur d'autres données expérimentales, dans un domaine de température et avec un nombre de points plus importants.

Les figures suivantes montrent quelques résultats de ce calcul. Avec le paramètre ajusté notre modèle arrive à décrire correctement l'équilibre de phase du binaire eau-méthanol. L'écart absolu moyen sur toutes les données traitées est de 3%.

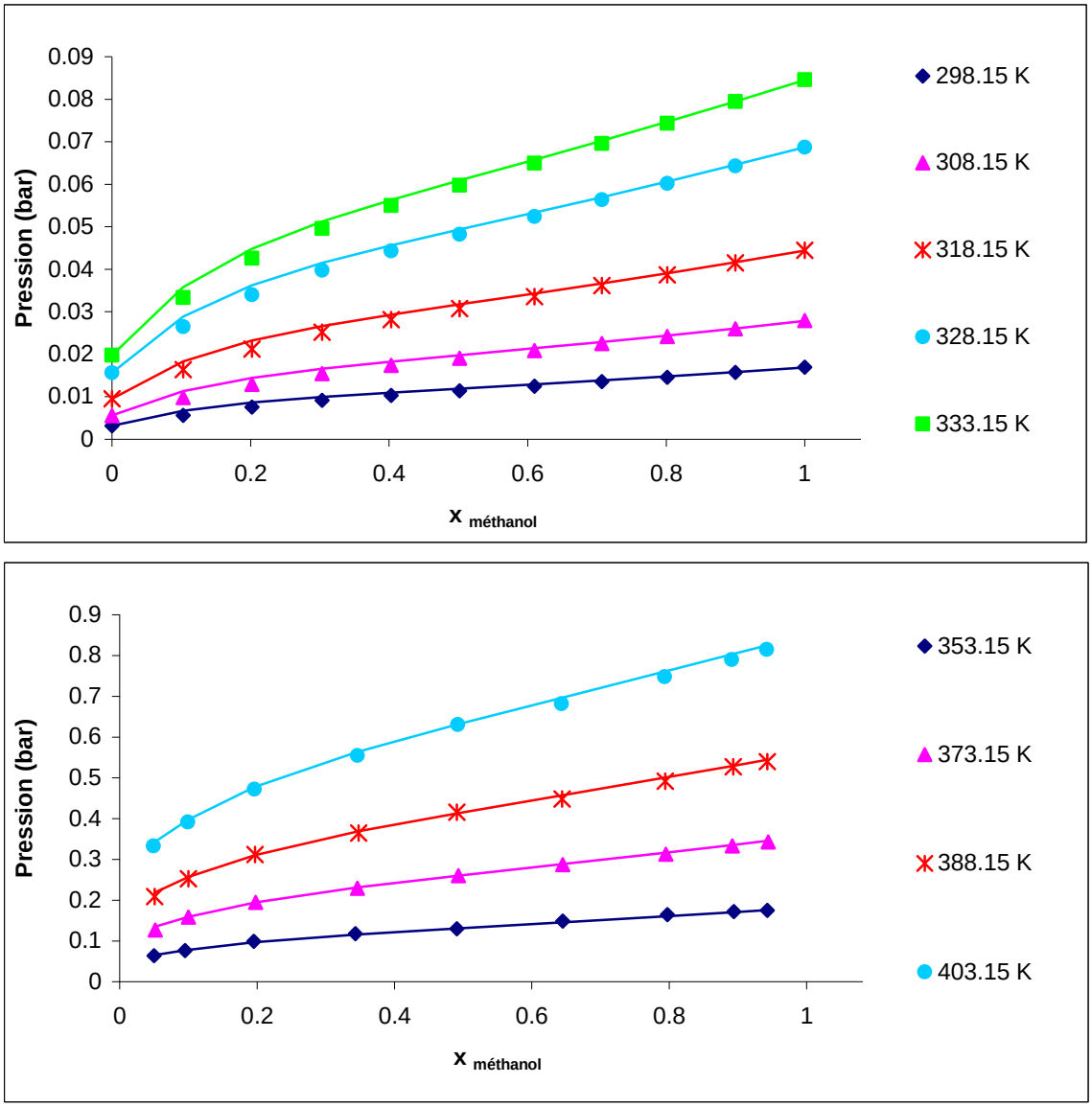


FIG.37 *Prédiction des équilibres de phases du binaire eau-méthanol par CPA. Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les courbes aux valeurs calculées.*

IV-2- Systèmes binaires avec sels

IV-2-1- Résultats relatifs aux systèmes eau-sel utilisés pour la représentation du système complet

Avant de présenter l'étude des systèmes avec méthanol et/ou méthane, nous résumons ici les résultats obtenus au chapitre précédent qui seront utilisés pour la modélisation du système complet eau – méthanol – méthane–sel.

Nous regroupons dans le tableau suivant l'ensemble des données utilisées dans le cadre de la représentation des solutions aqueuses par notre modèle.

Tableau 39 Données expérimentales étudiées pour les systèmes eau-sel.

Sel	Propriété	Température
NaCl	Volume (*AMV*, *CSV*)	278,15-348,2
	Coefficient osmotique	298,15-373,15
	Coefficient d'activité*	298,15
	Constante diélectrique	298,15
	Tension de vapeur*	383,15- 653,1
$CaCl_2$	Volume (*AMV*, *CSV*)	293,2-343,2
	Coefficient osmotique	273,15-323,15
	Coefficient d'activité*	298,15
	Constante diélectrique*	298,15

*: *calcul en prédiction*

Les paramètres des ions retenus pour la suite de notre travail ont été obtenus après avoir appliqué la combinaison CPA_Born au traitement des données du tableau 39. Les paramètres obtenus sont rappelés dans le tableau suivant.

Tableau 40 *Les valeurs des paramètres optimisés du modèle CPA_Born. (voir tableau 25)*

ion α_{eau}=5,07	a_0 (Pa.m^6/mol)	a_c (Pa.m^6/mol)	σ_b (Å)	k_{ion_eau}
Na^+	3,016	2,858	3,21	-0,518
Ca^{++}	7,79	6,614	3,21	-0,685
Cl^-	0,315	0,44	3,98	-0,018

IV-2-2- Les binaires méthanol-sel

Pour traiter les solvants mixtes, nous avons été amenés à étudier les solutions sel-méthanol pour avoir les paramètres binaires ion-méthanol et le paramètre $\alpha_{méthanol}$ intervenant dans l'expression donnant la variation de la constante diélectrique de la solution de méthanol en fonction de la concentration en sel. Dans ces calculs, nous avons gardé les valeurs des paramètres ioniques obtenus avec les solutions aqueuses. Les solutions traitées sont : NaCl-méthanol et $CaCl_2$-méthanol.

A. Les données disponibles

La solubilité du sel dans le méthanol est beaucoup plus faible que dans l'eau. A 25°C, le NaCl se dissout ainsi jusqu'à 14 g/kg de méthanol [214], alors que pour l'eau, la solubilité est 359 g/kg de solvant [215]. Pour le $CaCl_2$, la diminution de solubilité est moindre : 350 g/kg de méthanol [214] contre 820 g/kg d'eau. La faible solubilité des sels dans le méthanol se traduit par un nombre de données expérimentales [216] moins importants que dans l'eau. Ceci est aussi lié aux difficultés expérimentales, car le méthanol est un solvant très volatil et délicat à utiliser.

Le tableau 41 suivant résume les données expérimentales utilisées pour traiter les sels dans le méthanol.

Tableau 41 *Données expérimentales relatives aux solutions de NaCl et de $CaCl_2$ dans le méthanol.*

Système	Propriété	Température (K)	Molalité maximale ($mol.kg^{-1}$)	Nombre de points	Références
NaCl-méthanol	Densité (*CSV*)	298,15	1,37	7	[217]
	Coefficient d'activité moyen	298,15	0,0285	17	[181]
	Tension de vapeur	298,15	0,219	33	[218]
$CaCl_2$-méthanol	Densité (*CSV*)	298,15	2,247	10	[194]
	Coefficient osmotique	298,15	3,13	23	[219]
	Tension de vapeur	298,15 328,15- 348,15	2,26 1,07	10 25	[220] [221]

B. Régression de données

Comme nous souhaitons consrver les valeurs des paramètres purement ioniques à leur valeur dans l'eau, les seuls paramètres ajustables au cours de cette régression sont :

- le paramètre $\alpha_{méthanol}$ de l'équation de Simonin [127] (équation II-63)
- les trois k_{ij} entre le méthanol et les ions
- les nombres de solvatation définis par l'équation III-9 ($b_i^{MSA} = b_i + b_{méthanol} N_{s,i}$)

Tableau 42 *Résumé des paramètres régressés sur les données expérimentales de NaCl et $CaCl_2$ dans le méthanol.*

	Données de régression	Pondération	Paramètres régressés
NaCl-méthanol	*AMV* (calculé à partir de la densité)	0,2	$\alpha_{méthanol}$
	Coefficient d'activité moyen	1	$k_{Na^+ - méthanol}$
			$k_{Ca^{++} - méthanol}$
$CaCl_2$-méthanol	*AMV* (calculé à partir de la densité)	0,2	$k_{Cl^- - méthanol}$
	Coefficient osmotique	1	

Lors de la régression, nous constatons que le nombre de solvatation reste bloqué à sa valeur inférieure, qui est zéro. Ceci signifie que le diamètre à utiliser dans les termes électrolytes devrait être inférieur au diamètre de sphère dure pour une bonne optimisation. Nous avons bloqué cette option délibérément. Ainsi, nous restons cohérent avec l'observation faite pour le binaire eau-sel. Les résultats obtenus sont présents dans le tableau 43.

Tableau 43 *Valeurs des paramètres optimisés(du modèle CPA_Born) et les valeurs de AAD calculés pour chaque propriété.*

Paramètres		*AAD* (%)			
		NaCl		$CaCl_2$	
$\alpha_{méthanol}$	3,26	*CSV* (*AMV*)	γ	*CSV* (*AMV*)	Φ
$k_{Na^+ - méthanol}$	0,35	7,69	11,26	16,48	7,64
$k_{Ca^{++} - méthanol}$	-0,104				
$k_{Cl^- - méthanol}$	-0,807				

Lors de cette régression nous avons noté qu'il existe plusieurs solutions équivalentes. Toutes fournissent la même valeur pour α, mais de nombreuses solutions très différentes peuvent être identifiées pour les k_{ij}. Nous avons choisi la solution ci-dessus à cause de l'ordre de grandeur des k_{ij}, qui était plus proche de zéro.

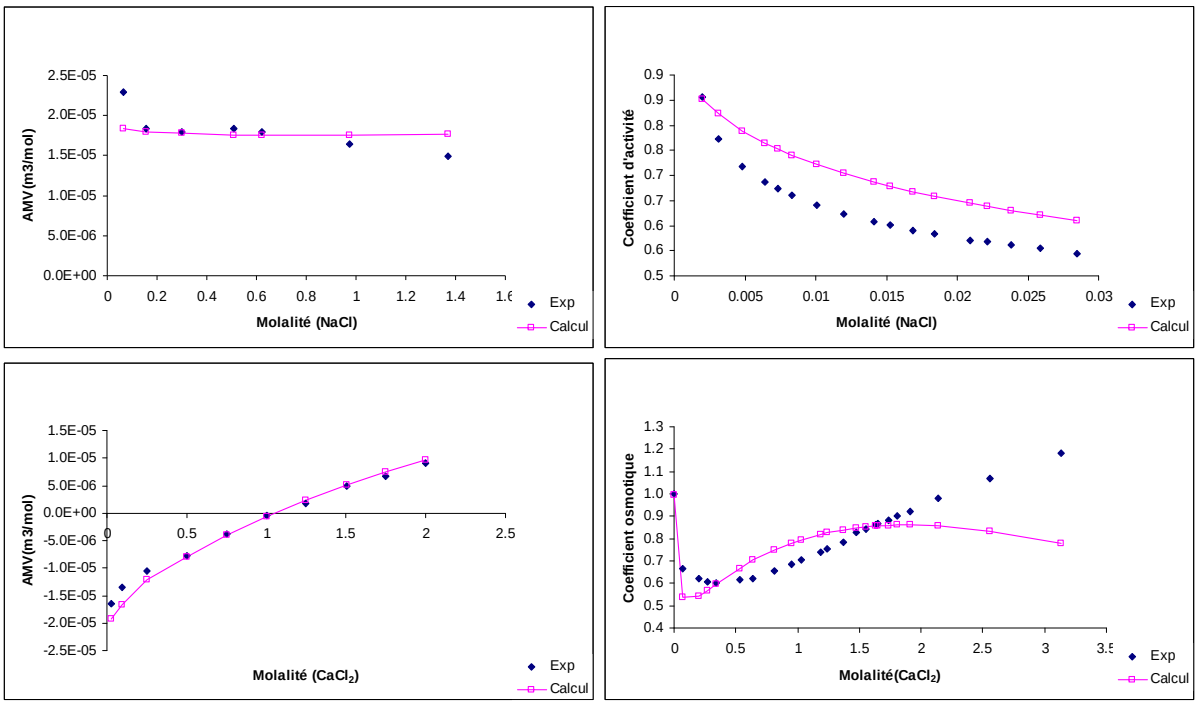


FIG.38 *Courbes des données expérimentales et valeurs calculées par CPA_Born en fonction de la molalité des propriétés de NaCl et $CaCl_2$ dans le méthanol.*

La forme de la courbe traduisant l'évolution du coefficient osmotique avec la quantité de sel montre clairement que la pente initiale calculée par le modèle est trop importante. Cette pente est liée, nous l'avons vu, au terme MSA, et plus particulièrement aux diamètres ioniques utilisés dans ce terme. Les tests que nous avons pu faire ont démontré que pour améliorer le résultat, il aurait fallu utiliser un diamètre ionique plus faible, donc inférieur au diamètre de sphère dure, qui, lui, est figé à cause du volume molaire. Il y a donc un choix à faire entre une bonne représentation du volume et celle du coefficient osmotique.

C. Calcul des tensions de vapeur

Pour vérifier la validité des paramètres obtenus, nous avons représenté les tensions de vapeur du méthanol dans les systèmes méthanol-sel. Le manque de données notamment pour NaCl, ne permet pas de tester le modèle sur un domaine de température aussi large que dans l'eau. Pour NaCl, nous disposons que d'une seule série de données à 298,15 K. Avec $CaCl_2$, le nombre de données est plus important, car ce sel est plus soluble dans le méthanol que NaCl.
Les figures suivantes représentent les résultats de la prédiction de la tension de vapeur par notre modèle à partir de calculs utilisant les paramètres ioniques obtenus sur les solutions aqueuses (Tableau 40) et les paramètres binaires obtenus sur des solutions de sels dans le méthanol (Tableau 41).

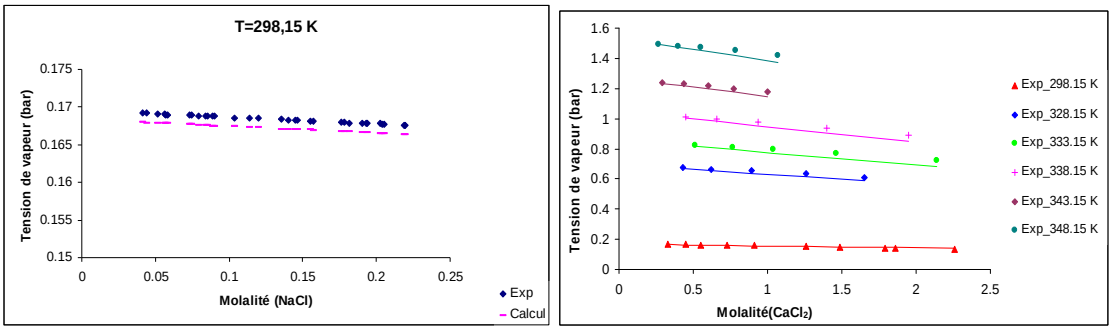


FIG.39 *Comparaison, en fonction de la molalité, entre les valeurs calculées par le modèle CPA_Born et valeurs expérimentales lors de la représentation des données de tension de vapeur du méthanol pour les systèmes méthanol- NaCl et méthanol-$CaCl_2$* [218,220,221]. *Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les courbes aux valeurs calculées.*

Dans le cas du système avec NaCl, les écarts entre les données expérimentales et calculées de la tension de vapeur du méthanol sont moins importants que dans le cas de $CaCl_2$.Ceci se traduit par un écart absolu moyen de 0,72% avec NaCl, tandis qu'avec $CaCl_2$ il atteint 2,14%. Deux raisons principales permettent d'expliquer ce résultat. D'une part les données traitées dans le cas de NaCl sont sur un faible domaine de molalité en sel, sachant qu'avec l'augmentation de la molalité les écarts par rapport aux données expérimentales deviennent de plus en plus importants. D'autre part, ces mêmes données sont à 298,15 K, tandis que les données de $CaCl_2$ sont entre 298,15 et 348,15 K. Or, comme les paramètres ajustés sur les données avec méthanol sont indépendants de la température, il est logique d'avoir une augmentation des écarts par rapport aux données expérimentales.

IV-3- Transposition du modèle aux systèmes ternaires

IV-3-1-Le système eau-méthane-sels

Un des objectifs des équations d'état est de calculer l'effet 'salting out'. Il s'agit de la diminution de la solubilité du méthane en présence de sels. Il est fort probable que le modèle développé ici ne permette pas de décrire facilement ce phénomène de manière prédictive. Néanmoins, nous avons la possibilité d'utiliser les paramètres binaires méthane – ion, qui ne peuvent pas être régressés que sur des données relatives à des systèmes au moins ternaires comportant du méthane et une solution aqueuse d'électrolytes. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux systèmes : méthane-eau-NaCl et méthane-eau-$CaCl_2$.

Les données expérimentales disponibles pour ce ternaire sont des données de pression de bulle. L'effet du sel sur les solubilités des hydrocarbures dans l'eau a été abordé dans les différents travaux de recherche, permettant de montrer que l'ajout du sel dans un mélange eau-hydrocarbure diminue la solubilité de l'hydrocarbure [222].

Nous avons optimisé les paramètres des ternaires étudiés dans un domaine de température allant de 298,15 à 398,15 K, avec une seule concentration en sel pour chaque ternaire (1 $mol.kg^{-1}$), par manque de données pour le ternaire eau-méthane-$CaCl_2$.

Tableau 44 *Données expérimentales des systèmes méthane-eau-sels*.

Système	Propriété	T (K)	Nombre de points	Références
méthane-eau-NaCl	Pression de bulle	324,65-398,15	18	[223]
méthane-eau-$CaCl_2$	Pression de bulle	298,15-398,15	29	[224]

Les paramètres des corps purs étant tous fixés, nous avons ici uniquement régressé les paramètres binaires (k_{ij}), en fonction de la température :

$$k_{ij} = k_{ij}^{0} + k_{ij}^{1} T$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 45 *Valeurs des paramètres binaires optimisés du modèle CPA_Born en fonction de la température.*

$k_{\text{méthane - ion}}$	k_{ij}^{0}	k_{ij}^{1}
Na^{+}	2,5	-0,0217
Ca^{++}	3,29	0,0275
Cl^{-}	-12,07	-0,0745

Nous noterons que les valeurs numériques de ces paramètres sont très importantes (tableau 46), ce qui laisse penser qu'il existe une corrélation entre trois paramètres de ce système.

Tableau 46 *Valeurs de k_{ij} en fonction de la température dans le modèle CPA_Born*

T(K)	289,15	324,25	344,15	375,65	398,15
Na^{+}	8,99	9,56	9,99	10,7	11,2
Ca^{++}	3,54	12,2	12,8	13,6	14,3
Cl^{-}	-12,3	-36,2	-37,7	-40,1	-49,1

Les résultats du calcul de la tension de vapeur du méthane dans les solutions aqueuses de NaCl et $CaCl_2$ sont représentés sous forme de graphes sur les Figures ci-dessous.

Nous remarquons que :

- La représentation de la pression de bulle du méthane est correcte aussi bien dans le cas des solutions de NaCl que dans celles de $CaCl_2$. En effet, les courbes calculées se confondent avec les courbes expérimentales.
- Les écarts entre les données expérimentales et les points calculés sont plus importants dans le cas des solubilités en méthane les plus élevées, et sont d'autant plus significatifs que la température augmente. Notant que l'écart absolu moyen pour le ternaire méthane-eau-NaCl est de 3,86%, tandis que celui du ternaire méthane-eau-$CaCl_2$ est pratiquement de 5%.

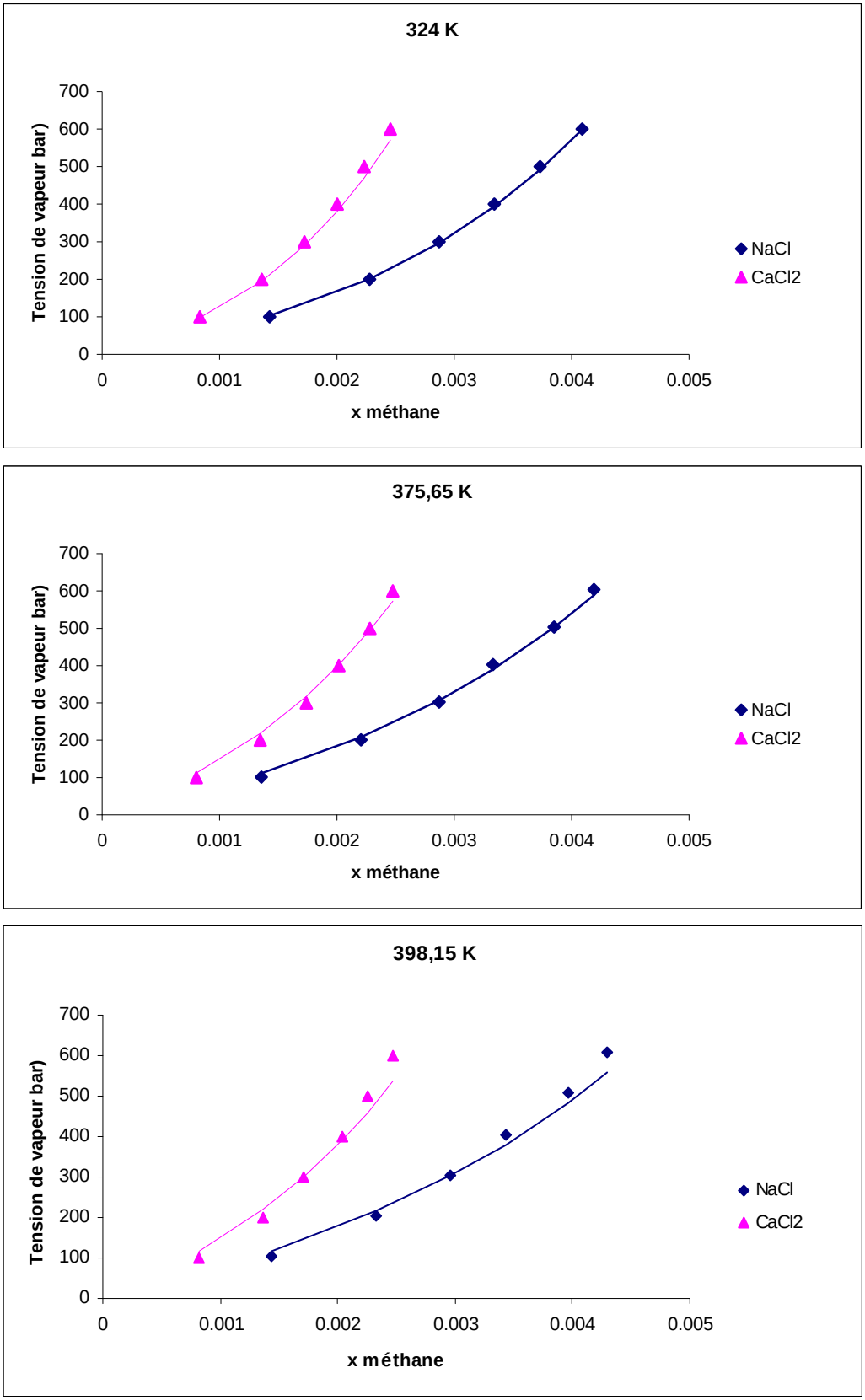


FIG.40 *Comparaison entre les valeurs calculées avec le modèle CPA_Born et les valeurs de la tension de vapeur dans les systèmes eau-méthane-sels à 324 K, 375,65 K et 398,15 K. Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les courbes aux valeurs calculées.*

IV-3-2-Le ternaire méthanol-eau-sel

Dans le ternaire méthanol-eau-sel, nous notons que tous les binaires ont déjà été traités (**§ IV-1-3 § IV-2**). Nous étudions par conséquent ce mélange de manière prédictive.

Les données expérimentales d'équilibres de phases sont peu nombreuses pour ce ternaire. Néanmoins, nous avons retrouvé un travail de thèse, dans lequel la tension de vapeur de ce système a été étudiée [225] et un article où des données du ternaire méthanol-eau-NaCl ont été obtenues et modélisées [226].

Ces données doivent donc permettre de vérifier la capacité du modèle à prédire les propriétés des mélanges ternaires, contenant des sels et des solvants mixtes à partir des paramètres individuels et des paramètres binaires.

La figure 41 présente quelques-unes des données de Getachew [225], en comparaison avec les données des binaires eau-sel et méthanol-sel. Nous pouvons constater que si, pour les binaires, la tension de vapeur des solvants diminue avec la salinité, ceci n'est pas le cas pour le solvant mixte: on observe plutôt une légère augmentation. Nous ne pouvons pas expliquer ce phénomène.

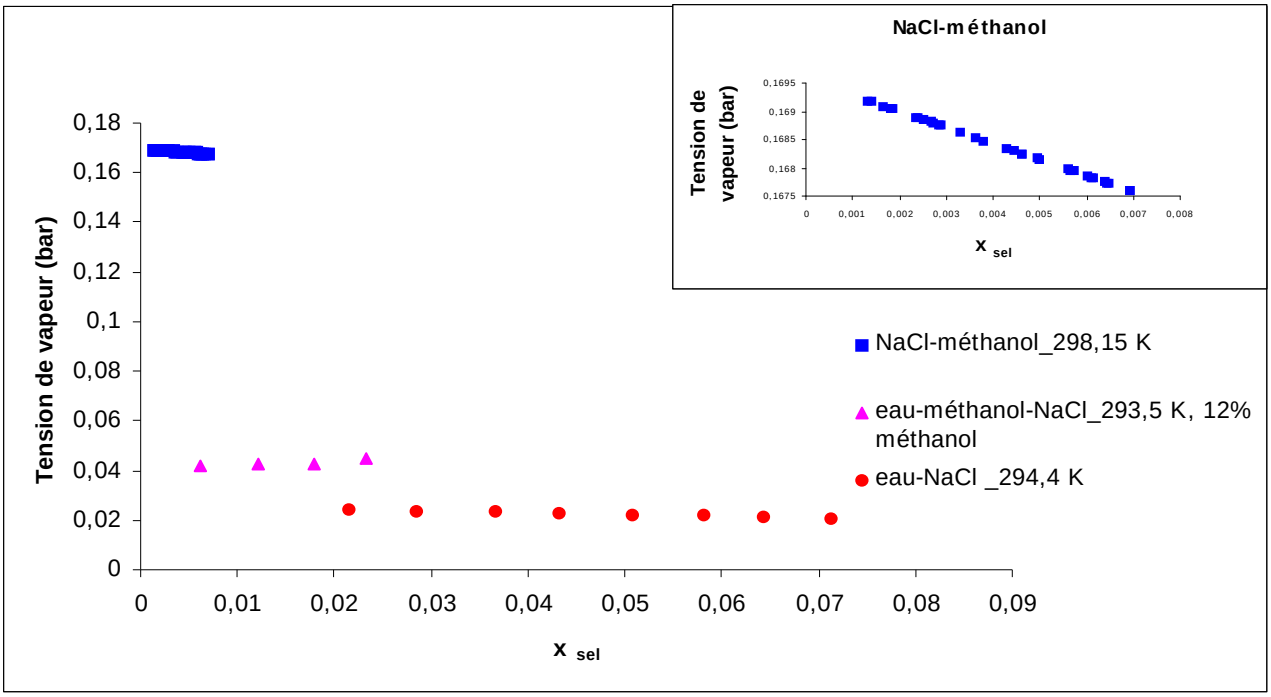


FIG.41 *Comparaison des données expérimentales des binaires: eau-NaCl, méthanol-NaCl et du ternaire:eau-méthanol-NaCl, avec 12% (molaire) de méthanol.*

Malheureusement, nous ne pouvons pas comparer les données de Getachew [225] avec les données de Jödecke et col [226], car les valeurs publiées par ces auteurs ont été obtenues à des températures différentes. D'après leurs résultats, la pression est indépendante et de la molalité en sel et de la proportion de méthanol dans le mélange de solvants ; seule la température a une influence notable sur la pression d'équilibre. Ce phénomène a été également observé dans d'autres travaux [227,228].

Tableau 47 *Données expérimentales des systèmes méthannol-eau-NaCl.*

Système	Propriété	T (K)	Nombre de points	Références
méthanol-eau-NaCl	Pression de bulle	253,7-303,4	64	[225]
	Pression de bulle	313-396,6	60	[226]

Pour le calcul prédictif de la tension de vapeur et la pression de bulle du ternaire méthanol-eau-sel, nous avons repris les paramètres unaires et binaires obtenus précédemment.

Nous avons représenté l'ensemble des résultats sous forme graphique, en exprimant les valeurs calculées en fonction des valeurs expérimentales pour chaque série de données.
La dispersion des points est plus importante dans la figure 42 que dans la figure 43, ceci se traduit par des écarts plus élevés avec les données de Getachew. En effet, l'écart absolu moyen pour ces données est de 23%, tandis qu'il n'est que de 12% pour les données de Jödecke et col.

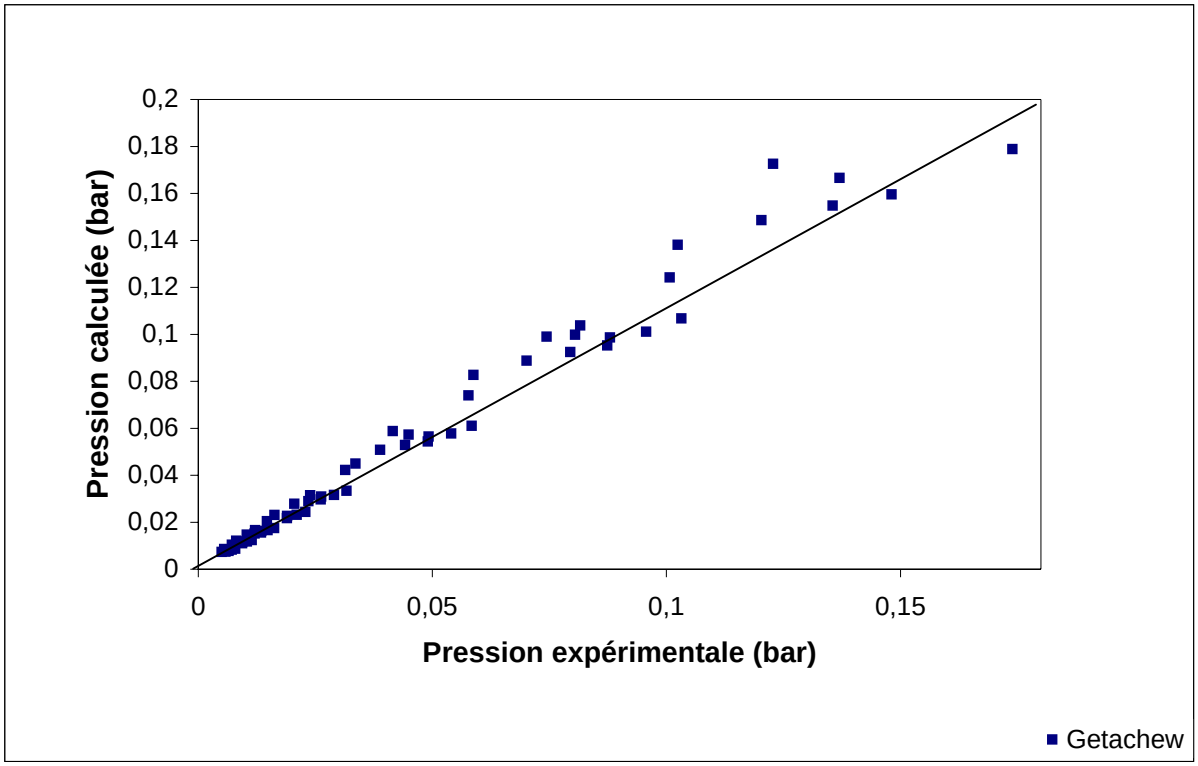


FIG.42 Comparaison des pressions de bulle expérimentales et des valeurs calculées par CPA_Born, dans le ternaire:eau-méthanol-NaCl [225] (données de Getachew).

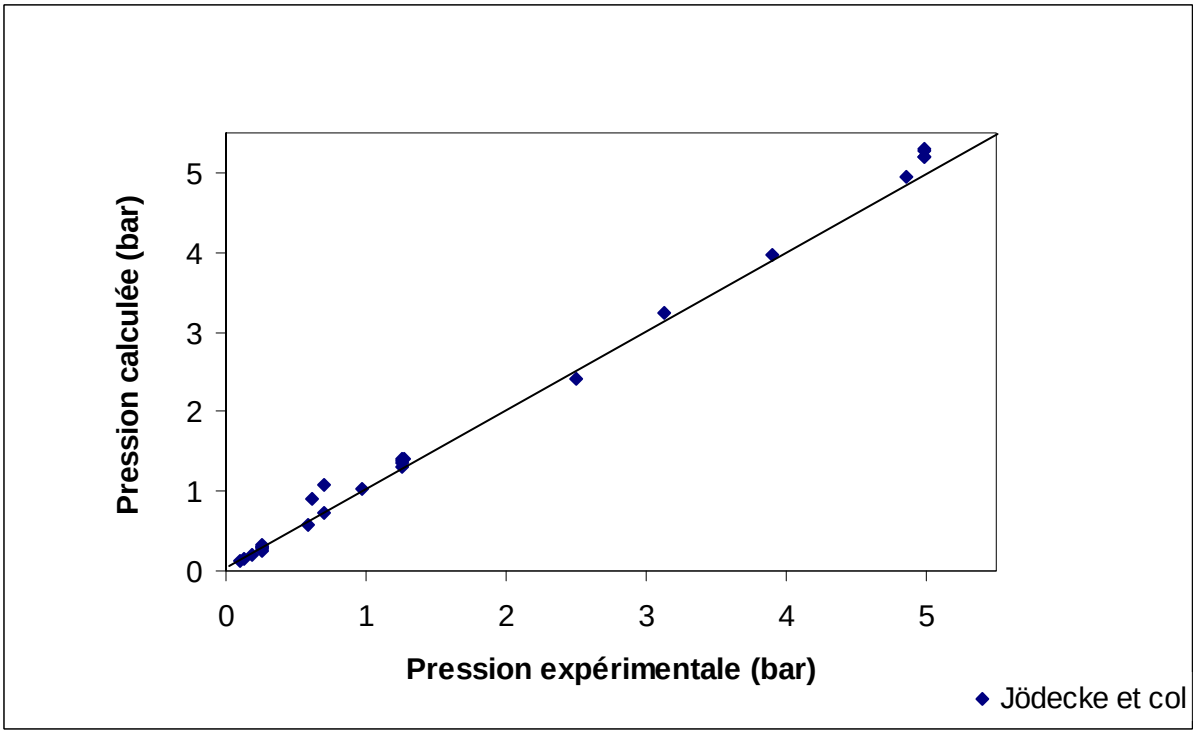


FIG.43 *Comparaison des données expérimentales et des données calculées par CPA_Born, du ternaire:eau-méthanol-NaCl (données de Jödecke et col).*

Avec les paramètres binaires, le modèle arrive à prédire le ternaire eau-méthanol-NaCl sur l'ensemble des données traitées. Nous remarquons que :

- Les écarts entre les points expérimentaux et les points calculés sont plus importants dans le domaine le plus faible en concentration du sel, dans le cas des solutions riches en méthanol.
- Pour chaque concentration de sel, l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe calculée devient plus important avec la température.
- L'écart absolu moyen sur le calcul réalisé par Jödecke et col sur leurs données est de 3%, moins important que l'écart absolu moyen obtenu sur les calculs de notre modèle (12%). En effet, le modèle UNIQUAC-électrolyte a été utilisé par Jödecke et col pour représenter leurs données, en ajustant des paramètre d'interaction binaire. Ceci explique l'importante différence entre les deux calculs, sachant que notre calcul est purement prédictif.

Les résultats obtenus pour ce système sont qualitativement bons et satisfaisants, sachant que le calcul est réalisé de manière prédictive.

IV-3-3- Étude du système ternaire méthanol-eau-méthane

En traitant ce système, nous avons une nouvelle fois testé la capacité du modèle à prédire des données expérimentales d'un mélange ternaire à partir des paramètres ajustés sur des données de systèmes binaires. Notons que ce ternaire ne fait pas intervenir les électrolytes.

Les données expérimentales disponibles sont, pour ce système, principalement des données de pression d'équilibre. De plus elles sont peu nombreuses. La distribution du méthanol entre la phase aqueuse et la phase gazeuse a fait l'objet de plusieurs études [1,3].

Les données expérimentales testées pour le ternaire méthanol-eau-méthane sont obtenues pour chaque température à différentes concentrations en eau et méthane, pour des concentrations fixes en méthanol, allant de 12% à 70%.

Tableau 48 *Données expérimentales des systèmes méthanol-eau-méthane.*

Système	Propriété	T (K)	Nombre de points	Références
méthanol-eau-méthane	Pression de bulle	283,2-303,2	96	[229]

Pour le calcul prédictif du ternaire méthanol-eau-méthane, nous avons utilisé les paramètres donnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 49 *Paramètres binaires utilisés pour la prédiction de la tension de vapeur du ternaire: eau-méthanol-méthane.*

	k_{ij}^{0}	k_{ij}^{1}
méthane-eau	-0,539	0,00176
méthane-méthanol	0,02	0
méthanol-eau	-0,03	0

La prédiction du ternaire méthanol-eau-méthane n'apparaît pas bonne avec les paramètres binaires utilisés. La représentation de la pression de bulle du binaire eau-méthane est assez bonne (voir figures ci-dessous), mais avec l'ajout du méthanol le calcul se dégrade (sous-estimation de la pression de bulle), et les écarts entre les points expérimentaux et les points calculés dépassent par fois 60% et l'écart absolu moyen est de 48 %.

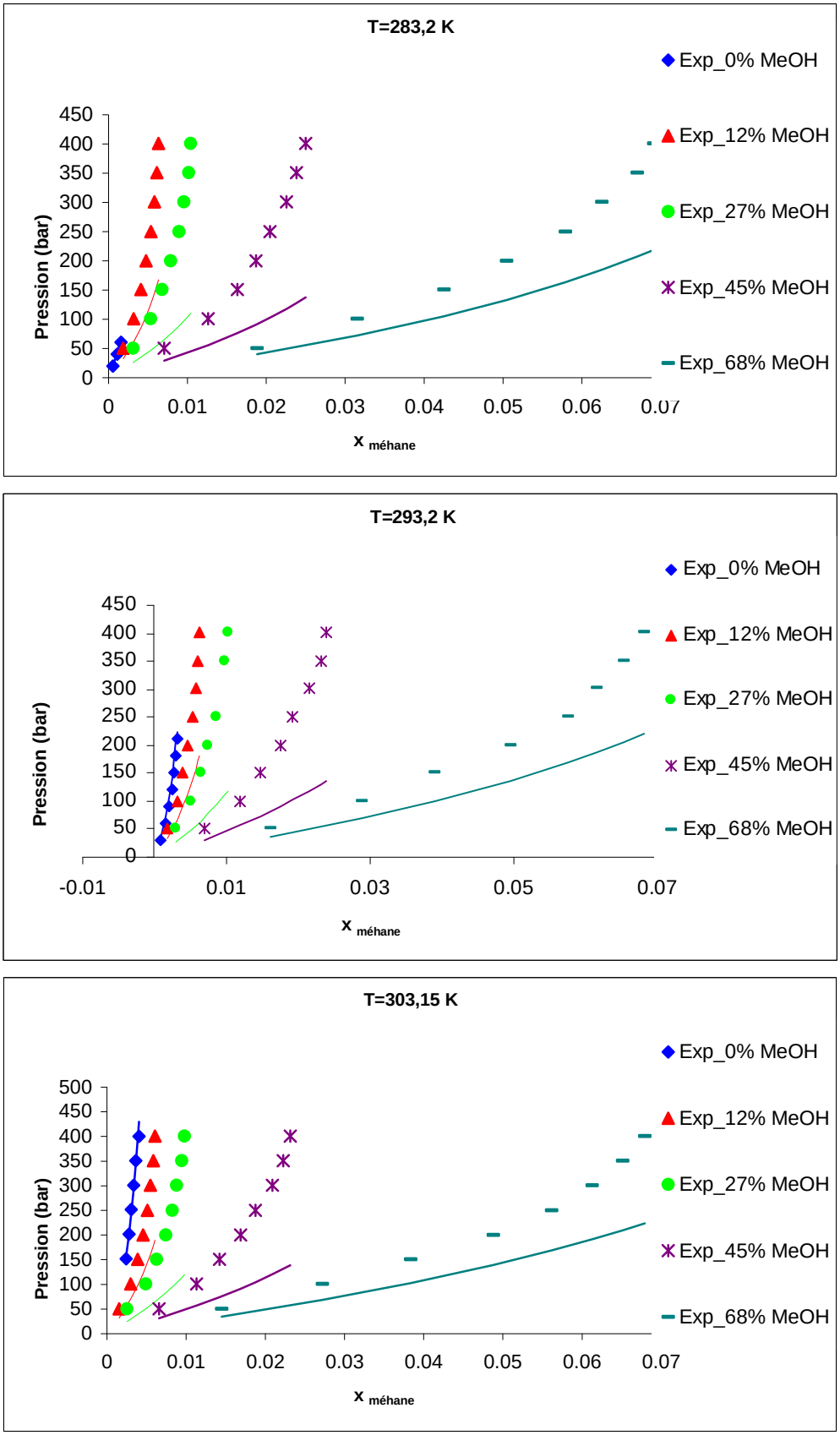


FIG.44 *Comparaison des pressions de bulle expérimentales et des valeurs calculées par CPA, dans le ternaire : eau-méthanol-méthane.*

En revanche, si nous représentons la solubilité du méthane en phase liquide de ce ternaire (figure 45), nous remarquons que les points calculés sont proches des points expérimentaux. La courbe calculée a la même tendance que la courbe expérimentale, mais est assez proche de celle-ci. L'écart absolu moyen dans ce cas passe à 42%. La solubilité du méthane dans le méthanol pur est également représentée, et on constante que le modèle la sous-estime légèrement. Il suit donc bien la tendance. En représentant les pressions de bulle (figures 44), on a une sous-estimation des points expérimentaux, tandis qu'en représentant la solubilité du méthane en phase liquide (figure 45), la surestimation du modèle est moins visible. la composition du méthane en phase liquide est sur-estimée aux faibles et moyennes concentrations.

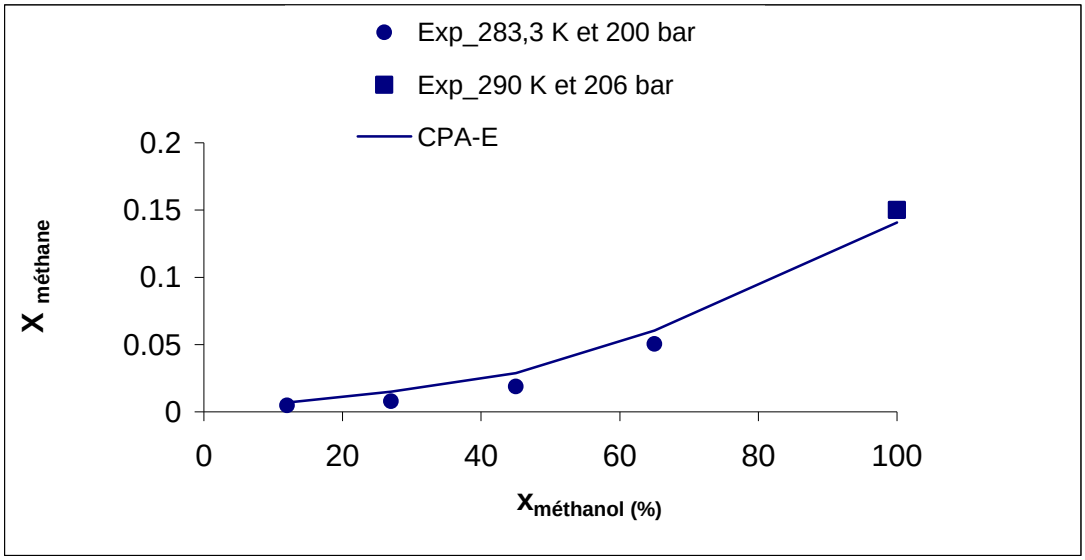


FIG.45 *Comparaison des données expérimentales et des données calculées par CPA, de la fraction molaire du méthane en phase aqueuse, en fonction de la fraction molaire du méthanol du ternaire : eau-méthanol-méthane.*

IV-4-Conclusions

Le système complet faisant l'objet de cette étude met en œuvre cinq composés, dont deux sels. L'ensemble des systèmes à considérer est donc très important. L'objectif de ce chapitre était de voir le comportement du modèle développé, ou du modèle CPA servant de base à cette approche, sur ces mélanges, sachant qu'une des difficultés vient de l'absence de données

pour certains systèmes. Les calculs aboutissent à un certain nombre de conclusions. (les binaires eau-méthane, eau-méthanol ou méthane-méthanol ont déjà été étudiés et ne sont donc pas discutés ici) :

- Les binaires eau-sel sont correctement représentés, sachant que le modèle a initialement été mis au point sur ce binaire. Il permet de calculer de manière prédictive les tensions de vapeur de l'eau salée.

- Les binaires méthanol-sel nous obligent à choisir entre une bonne représentation du volume ou une bonne représentation des coefficients osmotiques. Ayant fixé les paramètres ioniques sur les binaires eau-sel, ces derniers ne peuvent pas être représentés correctement.

- Par contre la représentation des équilibres liquide-vapeur des systèmes eau- méthanol - NaCl est satisfaisante en utilisant uniquement les paramètres issus de l'étude des trois système binaires.

- Le ternaire eau-sel-méthane nous permet de calculer des paramètres binaires entre les ions et le méthane. Grâce à cette régression, on arrive à représenter correctement les valeurs expérimentales. Néanmoins, nous constatons que les valeurs numériques des k_{ij} sont très importantes, ce qui montre que la règle de mélange utilisée n'est pas optimale.

- Le ternaire eau-méthane-méthanol, quant à lui, est moins bien représenté en prédiction. Pour améliorer le modèle, on peut envisager d'ajuster certains paramètres d'interaction (en particulier l'association croisée)en tenant compte des systèmes ternaires dans la base de régression.

En ce qui concerne le quaternaire complet (eau-sel-méthane-méthanol), l'absence de données expérimentales nous interdit toute conclusion. Cependant, l'utilisation de ce modèle en extrapolation pour les systèmes complexes conduit à des écarts significatifs.

V- Conclusion générale et Perspectives

L'objectif de ce travail était de développer une équation d'état capable de décrire les équilibres de phase de systèmes contenant de l'eau, du méthanol, des sels et des hydrocarbures. Pour ce faire, nous avons combiné deux approches:

- les équations d'état destinés à décrire ces équilibre en absence d'électrolytes: De nombreuses équations existent aujourd'hui, mais pour prédire correctement les équilibres eau-hydrocarbures, le choix reste néanmoins limité. Bien que nous cherchions à utiliser des équations avec une base théorique, telle l'équation SAFT, celle-ci ne permet pas de décrire correctement les solubilités mutuelles de l'eau et des hydrocarbures. Nous nous sommes donc orientés vers des équations semi-théoriques qui combinent des termes issus de la mécanique statistique avec des termes empiriques. L'équation CPA a en effet maintenant fait ses preuves pour ce type d'applications
- La spécificité liée aux électrolytes est traitée à l'aide des termes spécifiques, issu d'une approche de type McMillan-Mayer. Il s'agit de considérer les ions comme des sphères dures chargées dans un milieu de constante diélectrique élevé. Comme beaucoup d'autres auteurs, nous avons considéré que les termes pouvaient être additionnés. La contribution de plusieurs termes ont été étudié et les paramètres nécessaires ont été régressés. En particulier, nous avons étudié la contribution de trois termes, nommés 'MSA', 'SR2' et 'Born'.

Le terme 'MSA' décrit la contribution électrostatique d'un ion dans une solution. Elle est exacte, et rejoint le comportement limite de Debye-Hückel, à très forte dilution. On trouve dans ce terme la constante diélectrique du milieu et les diamètres solvatés des ions. Tous les modèles qui traitent de systèmes avec électrolytes l'utilisent.

Le terme nommé 'SR2' (pour 'Short Range') est conçu pour décrire les interactions à courte portée de la solvatation. Ce terme dépend également des diamètres solvaté des ions, et permet d'introduire des interactions binaires entre les espèces. Les tests effectués avec ce terme ne nous ont pas fourni de résultats acceptables, et nous avons donc abandonné son usage.

Le terme de Born doit décrire l'effet de la constante diélectrique sur l'état énergétique d'un ion. En effet, cette dernière propriété varie avec la salinité, et en conséquence, il nous a paru

important de tenir compte de la différence entre l'énergie de l'état de référence (eau pure) et celle des ions en solution. La sensibilité de ce terme à la constante diélectrique nous a amené à également utiliser une nouvelle fonctionnalité pour cette propriété.

Ce nouveau modèle, baptisé CPA-E, contient plusieurs paramètres que nous avons dû déterminer à partir de propriétés thermodynamiques. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la masse volumique (volume), au coefficient d'activité et au coefficient osmotique des solutions aqueuses NaCl et $CaCl_2$, qui sont les plus rencontrées dans le domaine pétrolier. Ceci nous a permis de fixer des paramètres ioniques à température ambiante. Nous nous sommes ainsi rendus compte que les diamètres ioniques à utiliser dans les différents termes pouvaient être considéré identiques. En d'autres termes, les diamètres dits 'solvatés', définis dans les termes électrolytes (MSA et Born) ne sont pas différents, pour ce modèle, des diamètres à utiliser dans les termes 'physiques' de CPA.

Dans un second temps, nous avons étendu le modèle afin de pouvoir l'utiliser dans d'autres conditions:

- extension en température, ce qui nous a permis de prédire le changement de tension de vapeur de l'eau salée en fonction de la température
- extension vers d'autres sels. Dix autres sels (chlorures et bromures) ont ainsi été traités, ce qui a fourni une base de paramètres cohérents.

Finalement, nous avons tenté d'étendre le modèle aux systèmes cibles, qui sont eau – méthanol – sel – hydrocarbures. C'est l'objet du dernier chapitre. Nous avons donc étudié le comportement du modèle développé avec le peu de données expérimentales existantes. Les binaires eau-méthane, eau-méthanol et méthane-méthanol ont été abordé antérieurement à notre travail avec le modèle CPA qui est la base de notre approche. Les binaires eau-sel sont bien représentés comme mentionné plus haut. Les binaires méthanol-sel, sachant que nous avons utilisé les paramètres unaires des ions obtenus pour les binaires eau-sel, sont moins bien représentés. Par contre, les résultats sont meilleurs sur la prédiction de leurs tensions de vapeur.

Les résultats sur les systèmes ternaires sont variés. Avec les paramètres obtenus sur les binaires, la représentation des équilibres liquide-vapeur du système eau-méthanol-NaCl est satisfaisante. Des paramètres binaires entre les ions et le méthane ont été obtenus par l'optimisation des données du ternaire eau-sel-méthane. La représentation de ces données est

correcte, mais les paramètres ont des valeurs très importantes, car la règle de mélange utilisée n'est pas optimale. Le ternaire eau-méthane-méthanol, quant à lui, est moins bien représenté en prédiction. C'est l'un des points faibles de notre modèle, qu'il faudra améliorer.
Malheureusement, il est impossible d'en conclure sur le comportement du modèle développé sur le quaternaire complet (eau-sel-méthane-méthanol), faute d'absence de données expérimentales.

Perspectives :
L'étude de la contribution de chaque terme de l'équation au coefficient d'activité moyen des sels, introduite dans ce travail, fournit une méthodologie intéressante pour améliorer l'équation. En particulier, il est apparu que l'introduction dans le terme de Born d'une fonctionnalité plus réaliste pour la constante diélectrique, a modifié sa valeur, qui a dû être compensée par un paramètre binaire dans le terme cubique. Si on considère que la solvatation peut être représentée par une association entre les ions et l'eau, on peut espérer s'affranchir (partiellement) de ces paramètres binaires.
Contrairement aux solutions aqueuses, les binaires méthanol-sel sont ne sont pas bien représentés et pour avoir une meilleure description de leurs propriétés, il serait intéressant d'optimiser les paramètres ioniques unaires sur des données des systèmes eau-sel et méthanol-sel simultanément. Ce qui permettrait également d'améliorer la représentation sur les ternaires qui font intervenir ces binaires.
Afin d'améliorer le caractère prédictif de l'équation, il peut être intéressant d'imposer des contraintes sur les paramètres ioniques, afin de les relier au diamètre de Pauling qui est bien connu.
Pour réduire les écarts du modèle par rapport aux données expérimentales, il est possible d'incorporer un certain nombre de données des systèmes complexes dans les régressions. Il est vrai que le modèle sera moins physique, néanmoins il permettrait d'améliorer la représentation des propriétés.
Enfin, pour mieux comprendre le comportement du modèle notamment en ce qui concerne les systèmes ternaires, il serait nécessaire d'acquérir un certain nombre de données expérimentales, surtout pour le système complet: eau-méthane-méthanol-sel.

Références bibliographiques

1- A.D.Defontaines, Equilibres Eau-Méthanol-Hydrocarbures dans les Conditions Opératoires du Procédé IFPX-1, IFP (1995).

2- P.Mougin, Modèle Thermodynamique VLE/VLLE pour les Systèmes Gaz (Acides)-méthanol-eau, IFP (2002).

3- H.Hocq, Etude expérimentale et Modélisation Thermodynamique des Mélanges Méthanol-eau-hydrocarbures, Université de Droit d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille (1994).

4- T.Lallemand, Modélisation Thermodynamique des Mélanges Méthanol-eau-hydrocabures, IFP (1998).

5- I.V.Yakoumis, G.M.Kontogeorgis, E.C.Voutsas and D.P.Tassios, Vapor-Liquid Equilibria for Alcohol-hydrocarbon Systems Using the CPA Equation of State, *Fluid.Phase.Equil*., **130** (1997) 31.

6- E.C.Voutsas, I.V.Yakoumis and D.P.Tassios, Prediction of Phase Equilibria in Water/alcohol/alkane Ssytems, *Fluid.Phase.Equil.,***158** (1999) 151.

7- G.Vallée, P.Mougin, S.Jullian and W.Fürst, Representation of CO_2 and H_2S Absorption by Aqueous Solutions of Diethanolamine Using Electrolyte Equation of State, *Ind.Eng.Res*., **38 (** 1999) 3473.

8- K.Habchi-Tounsi, Modélisation de l'Absorption des Gaz Acides dans un Solvant Mixte par le Modèle Electrolyte-NRTL, IFP (2002).

9- E.Blanchon le Bouhelec, Thermodynamique des Systèmes Gaz acides-eau-alcaloamine-méthanol, IFP (2005).

10- A.Galindo, A.Gil-Villegas and G.Jackson, A Statistical Associating Theory for Electrolytes Solutions SAFT-VRE, *Molecular Physics*, **102** (1999)10272.

11- W.Fürst and H.Renon, Representation of Excess Properties of Electrolyte Solutions Using a New Equation of State, *AICHE*, **39** (1993) 335.

12- P.Ungerer, B.Tavitian and A.Boutin, Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry : Monte Carlo Methods, *Ed.Technip* (2005).

13- K.A.Dill, T.M.Truskett, V.Vlachy, B.Hribar and S.H.Lee, Modeling Water, the Hydrphobic Effect, and Ion Solvation, *Annu.Rev.Biophys.Biomol.Struct*., **34** (2005) 173.

14- J.A.Pople, Molecular Association in Liquids.II. A Theory of the Structure of Water, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **205** (1951) 163.

15- J.A.Barker and R.watts, Structure of Water : A Monte Carlo Calculation, *Chem.Phys. Lett*., **3** (1969) 161.

16- J.S.Rowlinson, The Lattice Energy of Ice and the Second Virial Coefficient of Water Vapour, *Trans.Faraday.Soc*., **47** (1951) 120.

17- R.A.Horne, Water and Aqueous Solutions : Structure, Thermodynamics, and Transport Properties, *Ed.Wiley- Interscience* (1972).

18- A.Ben-Naim, Statistical Mechanics of "Waterlike" Particles in Two Dimensions.I. Physical model and Application of the Percus-Yevick Equation, *J.Chem.Phys*., **54** (1971) 3682.

19- N.T.Southall and K.A.Dill, The Mechanism of Hydrophobic Solvation Depends on Solute Radius, *J.Phys.Chem.B*, **104** (2000) 1326.

20- K.A.T.Silverstein, A.D.J.Hayemt and K.A.Dill, A Simple Model of Water and the Hydrophobic Effect, *J.Am.Chem.Soc*., **120** (1998) 3166.

21- W.L. Jorgensen, Quantum and Statistical Mechanical Studies of Liquids. 10. Transferable Intermolecular Potential Functions for Water, Alcohols, and Ethers. Application to Liquid Water, *J. Am. Chem. Soc*., **103** (1981) 335.

22- H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren and J. Hermans, In Intermolecular Forces, *B.Pullman* (Reidel, Dordercht) (1981) 331.

23- W.L.Jorgensen, J.Chandrasekhar, J.Madura, R.W.Impey and M.L.Klein, Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water, *J. Chem. Phys*., **79** (1983) 926.

24- H.J.C.Berendsen, J.R.Grigera and T.P.Straatsma, The Missing Term in Effective Pair Potentials, *J. Phys. Chem*., **91** (1987) 6269.

25- J.D.Bernal and R.H.Fowler, A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions, *J. Chem. Phys*., **1** (1933) 515.

26- W.L.Jorgensen, Revised TIPS for Wimulations of Liquid Water and Aqueous Solutions, *J.Chem. Phys.*, **77** (1982) 4156.

27- H.W.Horn, W.C.Swope, J.W.Pitera, J.Madura, T.J.Dick and G.L.Hura, T. Head-Gordon, Development of an Improved Four-site Water Model for Biomolecular Simulations : TIP4P-Ew, *J. Chem. Phys*., **120** (2004) 9665.

28- J.L.F.Abascal, E.Sanz, R.García Fernández and C.Vega, A Potential Model for the Study of Ices and Amorphous Water : TIP4P/Ice, *J. Chem. Phys*., **122** (2005) 234511.

29- J.L.F.Abascal and C.Vega, A General Purpose Model for the Condensed Phases of Water : TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.,* **123** (2005) 234505.

30- F.H.Stillinger and A.Rahman, Improved Simulation of Liquid Water by Molecular Dynamics, *J. Chem. Phys*., **60** (1974) 1545.

31- M.W.Mahoney and W.L.Jorgensen, A five-site Model Liquid Water and the Reproduction of the Density Anomaly by Rigid, Non-Polarizable Models, *J. Chem. Phys*., **112** (2000) 8910.

32- S.W.Rick, A Reoptimization of the Five-site Water Potential (TIP5P) for use with Ewald Sums, *J. Chem. Phys*., **120** (2004) 6085.

33- Source internet : http://www.sbu.ac.uk/water/ (2007).

34- A.Chandra, Dynamical Behavior of Anion-Water and Water-water Hydrogen Bonds in Aqueous Electrolytes Solutions : A Molecular Dynamics Study, *J. Chem. Phys. B*, **107** (2003) 3899.

35- P.B.Balbuena, K.P.Johnston and P.J.Rossky, Molecular Dynamics Simulation of Electrolyte Solutions in Ambient and Supercritical Water.1. Ion Solvation, *J. Chem. Phys*., **100** (1996) 2706.

36- S.Koneshan, J.C.Rasaiah, R.M.Lynden-Bell and S.H.Lee, Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in aqueous Solutions at 25 °C, *J. Chem. Phys. B*, **102** (1998) 4193.

37-R.Chitra and P.E.Smith, Molecular Dynamics Simulations of the Properties of Co-solvent Solutions, *J. Chem. Phys. B*, **104** (2000) 5854.

38-S.Bouazizi, S.Nasr, N.Jaîdane and M.C.Bellissent-Funel, Local Order in Aqueous NaCl Solutions and Pure Water : X-ray Scattering and Molecular Dynamics Simulations Study, *J. Chem. Phys. B*, **110** (2006) 23515.

39-J.Zhou, X.Lu, Y.Wang and J.Shi, Molecular dynamics Study on Ionic Hydration, *Fluid Phase Equil*., **194** (2002) 257.

40-B.Hribar, N.T.Southall, V.Vlachy and K.A.Dill, How Ions Affect the Structure of Water, *J. Am. Chem. Soc*., **124** (2002) 12302.

41-S.H.Lee and J.C.Rasaiah, Molecular Dynamics Simulation of Ion Mobility.2. Alkali Metal and Halide Ions Using the SPC/E Model for Water at 25 °C, *J. Phys. Chem*., **100** (1996) 1420.

42- J.Vidal, Thermodynamique, Application Au Génie Chimique et à L'industrie Pétrolière, *Ed.Technip* (1997).

43- J.M.Prausnitz, N.Lichtenthaler Rüdiger and Gomes de Azevedo Edmundo, Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equiliria*, Ed.Upper Saddle River (N.J) : Prentice Hall* (1999).

44- J.F.Zemaitis, D.M.Clark and M.Rafal, Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics, *Design Institute for Physical Properties* (DIPPR) (1986).

45- A.Dhima, Solubilité des Gaz Naturels dans L'eau à Pression Elevée, IFP (1998).

46- A.H.Harvey and J.M.Prausnitz, Thermodynamics of High-Pressure Aqueous Systems Containing Gases and Salts, *AICHE*, **35** (1989) 635.

47- P.Debye and E.Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte I : Gefrierpunktserniedrigung und Verwandte Erscheinungen, *Phys. Z.*, **24a** (1923) 185.

48- P.Debye and E.Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte II : das Grensgesetz für die Elektrische Leitfähigkeit, *Phys. Z.*, **24b** (1923) 385.

49- P.Debye and E.Hückel*, Phys. Z.*, **25 (**1924) 97.

50- G.Maurer, Electrolyte Solutions, *Fluid Phase Equil*., **13** (1983) 269.

51- G.Millot, Etudes des Phénomènes de Solvatation dans les Solutions d'Electrolytes, Application à la Modélisation des Propriétés Thermodynamiques par l'intermédiaire d'une équation d'Etat, *Ecole des Mines de Paris* (2003).

52- E.A.Guggenheim and J.C.Turgeon, Specific Interactions of Ions, *Trans. Faraday. Soc*., **51** (1955) 747.

53- L.A.Bromely, Approximate Individual Ion Values of B in Extented Debye-Hückel Theory for Univalent Aqueous Solutions at 298.115 K, *Chem. Thermo*., **4** (1972) 669.

54- K.S.Pitzer, Thermdynamics of Electrolytes.I. Theorical Basis and General Equations, *Chem. Phys.*, **2** (1973) 268.

55- K.S.Pitzer and G.Mayorga, Thermodynamics of Electrolytes II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with one or Both Ions Univalent, *Phys. Chem*., **3** (1974) 539.

56- H.Renon and J.M.Prausnitz, Local Composition in Thermodynamic. Excess Functions for Liquid Mixtures, *AICHE*, **14** (1968) 135.

57- D.M.Austgen, Model of Vapour-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas - Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation, *Ind. Eng. Chem. Res*., **28** (1989) 1060.

58- J.L.Cruz and H. Renon, A new Thermodynamics Representation of Binary Electrolytes Solutions non Ideality in the Whole range of Concentration, *AICHE*, **24** (1978) 817.

59- F.X.Ball, W.Fürst and H.Renon, Representation of Deviation From Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular Model, *AICHE*, **31** (1985) 392.

60- D.S.Abrams and J.M.Prausnitz , Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures : A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems, *AICHE*, **21** (1975) 116.

61- C.Christensen, B.Sander, A.Frendenslung and P.Rasmussen, Toward the Extension of UNIQUAC to Mixtures with Electrolytes, *Fluid Phase Equil.*, **13** (1983) 297.

62- B.Sander, A.Frendenslung and P.Rasmussen, Calculations of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation, *Chem. Eengng. Sci*., **41a** (1986) 1171.

63- I.Soreide and H.Whitson, Peng-Robinson Predicitons for Hydrocarbons, CO_2 , N_2 and H_2S with Pure Water and NaCl Brine, *Fluid Phase Equil.*, **77** (1992) 217.

64- D.Y.Peng and D.B.Robinson, A New Two-constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15** (1976) 59.

65- D.B.Robinson, The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng-Robinson Programs, *GPA Report* (1978).

66- M.J.Huron and J.Vidal, New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly non Ideal Mixtures, *Fluid Phase Equil.*, **3** (1979) 255.

67- H.Sorensen, K.S.Pedersen and P.L.Christensen, Modeling of Gas Solubility in Brines, *Org. Geochem.*, **33** (2002) 635.

68- J.Kiepe, S.Horstmann, K.Fischer and J.Gmehling, Application of the PSRK Model for Systems Containing Strong Electrolytes, *J.Am.Chem.Soc.*, **10** (2004) 1021.

69- Y.X.Zuo and T.M.Guo, Extension of the Patel-Teja Equation of State to the Prediction of the Solubility of Natural Gas in Formation Water, *Chem. Eng. Sci.*, **46** (1991) 3251.

70- Y.X.Zuo, E.Stenby and T.M.Guo, Simulation of the High-Pressure Phase Equilibria of Hydrocarbon-water/brine Systems, *J. Pet. Sci. Eng.*, **15** (1996) 201.

71- G.Sieder and G.Maurer, An extension of the Peng-Robinson Equation of State for the Correlation and Prediction of High-Pressure Phase Equilibrium in Systems Containing Supercritical Carbon Dioxide and a Salt, *Fluid Phase Equil.*, **225** (2004) 85.

72- D.A.Mc Quarrie, Statistical Mechanics, *University Science Books* (2000).

73- P.Cummings, Introduction to Integral Equation Approximations with Application to Near-Critical and Supercritical Fluids, in Supercritical Fluids : Fundamentals for Applications, E. Kiran, JMH Levelt Sengers (1994) 287.

74- C.G.Gray and K.E.Gubbins, Theory of Molecular Fluids,1: Fundamentals, *Ed.Oxford : Clarendon Press* (1984).

75- L.L.Lee, Molecular Thermodynamics of Non Ideal Fluids, *Ed.Butterworths Series in Chemical Engineering* (1988).

76- M.Cardoso and J.P.O'Conell, Activity Coefficients in Mixed Solvent Electrolyte Solutions, *Fluid Phase Equil*., **33** (1987) 315.

77- M.Breil and J.Mollerup, The McMillan-Mayer Framework and the Theory of Electrolyte Solutions, *Fluid Phase Equil*., **242** (2006) 129.

78- C.A.Haynes and J.Newman, On Converting from the McMillan-Mayer Framework : I. Single-solvent Systems, *Fluid Phase Equil*., **145** (1998) 255.

79- J.P.O'Conell, Thermodynamics and Fluctuation Solution Theory with some Applications to Systems at or near Supercritical Conditions, in Supercritical Fluids : Fundamentals for Applications, *Kluwer Academic Publishers* (1994) 191.

80- J.L.Lebowitz and J.K.Percus, Mean Spherical Model for Lattice Gases with Extend Hard Cores and Continuum Fluids, *Phys. Rev*., (1966) 144.

81- N.F.Carnahan and K.E.Starling, Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids, *AICHE*, **18** (1972) 1184.

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

83- J.A.Barker and D.Henderson, Perturbation Theory and Equation of State for Fluids : the Square well Potential, *J. Chem. Phys*., **47** (2856) 1967.

84- S.I.Sandler, From Molecular Theory to Thermodynamic Model, *Chem. Eng. Education*, **24** (1990)12.

85- J.C.de Hemptinne, P.Mougin, A.Barreau, L.Ruffine, S.Tamouza and R. Inchekel, Application to Petroleum Engineering of Statistical Thermodynamics-based Equations of state, *Oil & Gas Science & Technology*, **61** (2006) 363.

86- B.H.Patel, P.Paricaud, A.Galindo and G.C.Maitland, Prediction of the Salting-Out Effect of Strong Electrolytes on Water+Alkane Solutions, *Ind. Eng. Chem Res*., **42** (2003) 3809.

87- A.Gil-Villegas, A.Galindo and G.Jackson, A Statistical Associating Fluid Theory for Electrolyte Solutions (SAFT-VRE), *Molecular Physics*, **99** (2001) 531.

88- B.Behzadi, B.H.Patel, A.Galindo and C.Ghotbi, Modeling Electrolyte Solutions with the SAFT-VR Equation Using Yukawa Potentials and the Mean-Spherical Approximation, *Fluid Phase Equil.*, **236** (2005) 241.

89- L.F.Cameretti and G.Sadowski, Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions with Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory, *Ind. Eng. Chem Res*., **44** (2005) 3355.

90- M.S.Wertheim, Fluids with Highly Directional Attractive Forces, *J. Stat. Phys*., **35** (1984) 35.

91- W.G.Chapman, Phase Equilibria of Associating Fluids : Chain Molecules with Multiple Bonding Sites, *Molecular Physics*, **65** (1988) 1057.

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

93- J.C. de Hemptinne, P.Mougin, R.inchekel et L.Ruffine, Programmation de l'équation CPA dans la BOC, IFP (2005).

94- S.H.Huang and M.Radosz, Equation of State For Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules : Extension to Fluid Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res*., **29** (1990) 2284.

95- S.H.Huang, M.Radosz, Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules, *Ind. Eng. Chem Res*., **30** (1991) 1994.

96- M.Banaszak, Thermodynamic Perturbation Theory of Polymerisation, *Phys. Rev. E.* ,**48** (1993) 3760.

97- T.Kraska and K.E.Gubbins, Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State : 1. Pure Alkanes, Alcohols and Water, *Fluid Phase Equil*., **35** (1996) 4727.

98- T.Kraska and K.E.Gubbins, Phase Equilibria calculations with a modified SAFT equation of state : 2. Binary Mixtures of n-Alkanes, 1-Alcohols and Water, *Fluid Phase Equil*., **35**, (1996) 4738.

99- Y.H.Fu and K.E. Sandler, A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res*., **34** (1995) 1897.

100- A.Galindo, P.J.Whitehead, G.Jackson and A.N.Burgess, Predicting the High-Pressure Phase Equilibria of Water plus n-Alkanes Using a Simplified SAFT Theory with Transferable Intermolecular Interaction Parameters, *J.Phys.Chem*., **100** (1996) 6781.

101- F.J.Blas and L.V.Vega, Prediction of Binary and Ternary Diagrams Using the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Re*s., *37* (1998) 660.

102- N.von Solms, Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Asymmetric and Associating Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res*., **42** (2003) 1098.

103- S.Tamouza, Modélisation d'Equilibres de Phases d'Hydrocarbures Purs par l'Equation SAFT, IFP (2002).

104- Y.S.Wei and R.J.Sadus, Equation of State for the Calculation of Fluid Phase Equilibria, *AICHE*, **46** (2000) 169.

105- E.A.Muller and K.E.Gubbins, Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids : A Review of SAFT and Related Approaches, *Ind. Eng. Chem. Res*., **40** (2001) 2193.

106- I.G.Economou, Statistical Associating Fluid Theory : A Succesful Model for the Calculation of Thermodynamic and Phase Equilibrium Properties of Complex Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res*., **41** (2002) 953.

107- I.G.Economou, Associating Models and Mixing rules in Equations of State for Water-Hydrocarbon Mixtures, *Chem. Eng. Sci*., **52** (1997) 511.

108- E.C.Voutsas, G.C.Boulougouris, I.G.Economou and D.P.Tassios, Water/Hydrocarbon Phase Equilibria Using the Thermodynamic Perturbation Theory, *Ind Eng Chem Res*., **39**, (2000) 797.

109- G.Soave, Equilibrium Constants for a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Chem. Eng. Sci*., **27** (1972) 1197.

110- M.S.Wertheim, Fluids with Highly Directional Attractive Forces : II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations, *Stat. Phys.*, 35 (1984) 35.

111- R.Heidmann and J.M.Prausnitz , A Vander Waals Type Equation of State for Fluids for Associating molecules, *Proc. Natl. Acad. Sci*., **73** (1976) 1773.

112- A.Anderko, A Simple Equation of State Incorporating Association, *Fluid Phase Equil.*, **45** (1989) 39.

113- G.M.Kontogeorgis, E.C.Voutsas, I.V.Yakoumis and D.P.Tassios, An Equation of State for Associating Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res*., **35** (1996) 4310.

114- H.Zhao, M.C.dos Ramos and C.McCabe, Development of an Equation of State for Electrolyte Solutions by Combining the Statistical Associating Fluid Theory and the Mean Spherical Approximation for the Nonprimitive Model, *The journal of chemical physics*, **126** (2007) 244503.

115- Z.Liu, W.Wang and Y.Li, An Equation of State for Electrolyte Solutions by a Combination of Low-Density Expansion of Non-Primitive Means Spherical Approximation and Associating Fluid theory, *Fluid Phase Equil*., **227** (2005) 147.

116- M.Lotfikian, H.Modarress, Modification and Application of a Non-Primitive Mean Spherical Approximation Model for Simple Aqueous Electrolyte Solutions, *Fluid Phase Equil*., ***209*** (2003) 13.

117- L.Blum and J.S.Hoye, Mean Spherical Model for Asymmetric Electrolytes, *Molecular Physics*, **81** (1977) 1311.

118- L.Blum, Mean Spherical Model for Asymmetric Electrolytes I. Method of Solution, *Molecular Physics*, **30** (1975) 1529.

119- P. Atkins and J. de Paula, Physical Chemistry, Oxford (2002).

120- E.Waisman and J.L.Lebowitz, Mean Spherical Model Integral Equations for Charged Hard Spheres, *Chem. Phys*., **53** (1972) 3093.

121- D.Wei and L.Blum, Internal Energy in the Mean Spherical Approximation as Compared to Debye-Hückel Theory, *J. Phys. Chem*., **91** (1987) 4342.

122- R.Triolo, J.R.Grigera and L.Blum, Simple Electrolytes in the Mean Spherical Approximation, *J. Phys. Chem*., **80** (1976) 1861.

123- R.Triolo, L.Blum and M.A.Florianon, Simple Electrolytes in the Mean Spherical Approximation.2. Study of a Refined Model, *J. Phys. Chem.,* **82** (1978) 1368.

124- S.Watanasiri, M.Brulé and L.L.Lee, Predictions of Thermodynamics Properties of Electrolytic Solutions Using the Mean Spherical Approximation, *J. Phys. Ch*em., 86 (1982) 292.

125- J.P.Simonin, L.Blum and P.Turq, Real Ionic Solutions in the Mean spherical Approximation. 1. Simple Salts in the Primitive Model, *J. Phys. Chem.,* **100** (1996) 7704.

126- J.P.Simonin, Real Ionic Solutions in the Mean spherical Approximation. 2. Pure Strong Electrolytes up to Very High Concentrations, and Mixtures, in the Primitive Model, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 4313.

127- J.P.Simonin, O.Bernard and L.Blum, Real Ionic Solutions in the Mean spherical Approximation. 3. Osmotic and Activity Coefficients for Associating Electrolytes in the Primitive Model, *J. Phys. Chem.* B, **102** (1998) 4411.

128- R.Fawcett and A.C. Tikanen, Role of Solvent Permittivity in Estimation of Electrolyte Activity Coefficients on the Basis of the Mean Spherical Approximation, *J. Phys. Chem*., **100**, (1996) 4251.

129- Y.Lin, K.Thompson and J.C.de Hemptinne, Multicomponent Equations of State for Electrolytes, *AICHE*, accepted for publication (2007).

130- J.A.Myers, S.I. Sandler and R.H.Wood, An Equation of State for Electrolyte Solutions Covering Wide Ranges of Temperature, Pressure, and Composition, *Ind. Eng. Chem. Res*., **41**, (2002) 3282.

131- H. Planche and H. Renon, Mean Spherical Approximation Applied to a Simple Non Primitive Model of Interaction for Electrolyte Solution and Polar Substances, *Phys. Chem*., 85 (1981) 3924.

132- A.Anderko, Modeling Phase Equilibria Using an Equation of State Incorporating Association, *Fluid Phase Equil.*, **75** (1992) 89.

133- R.Heidmann and J.M.Prausnitz, A Vander Waals Type Equation of State for Fluids Associating Molecules*, Proc. Natl. Acad. Sci*., **73** (1976) 1773.

134- J.R.Elliott and C.T.Lira, Introductory Chemical Engineering Thermodynamics, *Ed.Upper Saddle River (N.J) : Prentice Hall* (1999).

135- J.Z.Wu and J.M.Prausnitz, Phase Equilibria for Systems Containing Hydrocarbons, Water, and, Salt : An Extended Peng-Robinson Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **37** (1998) 1634.

136- J.A.Myers, S.I.Sandler and R.H.Wood, An equation of State for Electrolyte Solutions Covering Wide Range of Temperature, Pressure and Composition, *Ind Eng Chem Res*., **41** (2002) 3282.

137- M.Born, Volumen und Hydratationswärme der Ionen, *Zeitschrift für Physik*, **1** (1920) 45.

138- E.Schmidt, Properties of Water and Steam in SI-Units, Ed.Springer-Verlag (1982) 175.

139- J.Barthel, H.J.Gores, R. eueder and A.Schmid, Electrolyte Solutions for Technology-New Aspects and Approaches, *Pure Appl. chem*., **71** (1999) 1705.

140- Y.J.Zuo, D.Zhang and W.Fürst, Predicting LLE-in Mixed-Solvent Electrolyte Systems by an Electrolyte EOS, *AICHE*, **46** (2000) 2318.

141- L.Zhi-Ping, L.Yi-Gui and L.Jiu-Fang, Low-Denstity Expansion of the Solution of Mean Spherical Approximation for Ion-Dipole Mixtures, *J. Phys. Chem*., **106** (2002) 5266.

142- R.Pottel, Dielectric Properties"Water, A Cpomrehension Treatise", *Ed.Plenum Press* (1973).

143- J.B.Hasted, D.M.Ritson and C.H.Coolie, Dielectric Properties of Aqueous Ionic Solutions, *J. Chem. Phys*., **16** (1948) 1.

144- J.Barthel, R.Buchner and M.Münsterer, Electrolyte Data Collection. Part 2 : Dielectric of Water and Aqueous Electrolyte Solutions, *Ed.Chemistry Data Series* (1985).

145- Y.Y.Akhadov, Dielectric Properties of Binary Systems (1981).

146- V.A.Uzbekov, V.I.Yermakov and V.V.cherbakov, *Zhur. Fiz. Khim*., **45** (1971).

147- J.F.Hinton and E.S.Amis, Solvation Numbers of Ions, Chemical Reviews, **71** (1971) 627.

148- J. L.Cruz, Ecarts à l'Idéalité des Systèmes Electrolytiques Binaires, dans tout L'Intervalle des Concentrations. Application au Calcul des Equilibres Liquide-Vapeur, *Université Claude Bernard-Lyon 1* (1977).

149- J.L.Martin, J.L.Gomrz-Estévez and M.Canales, Simple Statistical Mechanics of Electrolytes with a Concentration Dependent Dielectric Constant. Part 1. The Pressure Equation, *Journal of Solution Chemistry*, **16** (1986) 87.

150- C.Kwong-Yu, Ion-Dipole Perturbation Theory Applied to Simple Electrolytes, *J.Am.Chem.Soc*., **95** (1991) 7465.

151- I.Nezbeda, On molecular-based Equations of State: Rigor Versus Speculations, *Fluid Phase Equil*., **182** (2001) 3.

152- W.Raatschen, A.H.Harvey and J.M.Prausnitz, Equation of State for Solutions of Electrolytes in Mixed Solvents, *Fluid Phase Equil*., 38 (1987) 19.

153- T.W.Copeman and F.P.Stein, A Perturbed Hard-Sphere Equation of State for Solutions Containing an Electrolytes, *Fluid Phase Equil*., **35** (1987) 165.

154- J.Jin and M.D.Donohue, An Equation of State for Electrolyte Solutions.1. Aqueous Systems Containing Strong Electrolytes, *Ind. Eng. Chem. Res*., **27** (1988) 1073.

155- H.G.Simon, H.Kistenmacher, J.M.Prausnitz and D.Vortmeyer, An Equation of State for Systems Containing Electrolytes and Non Electrolytes, *Chem. Eng. Process*, **29** (1991) 139.

156- Y.X.Zuo and T.M.Guo, Extension of the Potel-Teja Equation of State to the Prediction of the Solubility of Natural Gas in Formation Water, *Chemical Engineering Science*, **46**, 1991, 3251.

157-V.Quang Vu, P.Duchet Suchaux and W.Fürst, Use of a Predictive Electrolyte Equation of State for the Calculation of the Gas Hydrate Formation Temperature in the Case of Systems with Methanol and Salts, *Fluid Phase Equil*., **194**, (2001) 361.

158- X.Ji, S.P.Tan, H.Adidharma and M Radosz, Statistical Associating Fluid Theory Coupled with Restricted Primitive Model to Represent Aqueous Strong Electrolytes: Multiple-Salt Solutions, *J.Am.Chem.Soc*., **44** (2005) 6.

159- S.P.Tan, H.Adidharma and M.Radosz, Statistical Associating Fluid Theory Coupled with Restricted Primitive Model to Represent Aqueous Strong Electrolytes, *Ind. Eng. Chem Res*., **44**, (2005) 4442.

160- P.Paricaud, A.Galindo and G.Jackson, Recent Advances in the Use of the SAFT Approach in Describing Electrolytes, Interfaces, Liquid Crystals and Polymers, *Fluid Phase Equil*., **194** (2002) 87.

161- S.I.Sandler and H.Orbey, Equations of State, Models for Thermodynamic and Phase Equilibria calculations, Ed.S.I.Sandler, University of Delaware, 2 (1992) 87.

162- Y.S.Wei and R.J.Sadus, Equation of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria, *AICHE*, **46**, (2000) 169.

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

164- C.Panayioutou and J.Sanchez, Hydrogen bonding in fluids : An Equation of State Approach , *J. Phys. Chem*., **95** (1991) 10090.

165- R.W.Zwanzig, High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method.Nonpolar Gases, *J. Chem. Phys*., **22** (1954) 1420.

166- S.H.Huang and M.Radosz, Equation of State For Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res*., **29** (1990) 2284.

167- W.G.Chapman, K.E.Gubbins, G.Jackson and M.Radosz, Equation of State Solution For Associating Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res*., **50** (1989) 31.

168- N.F.Carnahan and K.E.Strarling, Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, *J. Chem. Phys*., **51** (1969) 635.

169- J.R. Elliott, S.J. Suresh, M.D. Donohue, A Simple Equation of State for Non-Spherical and Associating Molecules, *Ind. Eng. Chem Res*., **29** (1990) 1476.

170- S.O.Derawi, G.M.Kontogeorgis, M.L.Michelsen and E.H.Stenby, Extension of the Cubic-Plus-Association Equation of State to Glycol-water Cross-Associating Systems, *Ind. Eng.Chem. Res*., **42** (2002) 1470.

171- S. Tamouza, Utilisation prédictive de l'équation d'état SAFT, *Université Paris XIII (Paris nord)* (2004).

172- C.S.Oakes, J.M.Simonson and R.J.Bodnars, The System NaCl-$CaCl_2$-H_2O.2. Densities for Ionic Strengths of 1,1-19,2 Mol/Kg at 298,.15 and 308,15 K and at 0,1 M.Pa, J. *Chem. Eng. Data*, **35** (1990) 304.

173- G.Perron, A.Roux and J.E.Desnoyers, Heat Capacities and Volumes of NaCl,$MgCl_2$, $CaCl_2$, and $NiCl_2$ up and to 6 Molal in Water, *Can. J. Chem*., **59** (1981) 3049.

174- W.J.Hamer and Y.C.Wu, Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Univalent Electrolytes in Water at 25 °C, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1** (1972) 1047.

175- J.A.Rard and D.G.Archer, Isopietic Investigation of the Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous NaBr and the Solubility of NaBr.2H_2O, *J. Chem. Eng. Data*, **40** (1995) 170.

176- J.I.Partanen and P.O.Minkkinen, Thermodynamic Activity Quantities in Aqueous Sodium and Potassium Chloride Solutions at 298,15 K up to a Molality of 2 mol/Kg, *Acta. Eng. Data*, **47** (1993) 768.

177- H.F.Gibbard, G.Scatchard, R.A.Rousseau and J.L.Creek, Liquid-Vapour Equilibrium of Aqueous Sodium Chloride, from 298 to 373 K and from 1 to 6 Mol/Kg, and related Properties, *J. Chem. Eng. Data*, **19** (1974) 281.

178- C.J.Downes, Thermodynamic of Mixed Electrolyte Solutions : The systems H_2O-NaCl-$CoCl_2$ and H_2O-$CaCl_2$-$CoCl_2$ at 25 °C, *Journal of Solution Chemistry,* **4** (1975) 191.

179- T.Koennecke, V.Neck, T.Fanghaenel and J.I.Kim, Activity Coefficients and Pitzer Parameters in the Systems Na(+)/Cs(+)/Cl(-)/TcO_4(-) and ClO_4(-)/H_2O at 25 °C, *Journal of Solution Chemistry,* **26** (1997) 561.

180- W.D.Yan, Y.J Xu and S.J.Han, Activity Coefficients of Sodium Chloride in Methanol - Water, *Hua Hsueh Hsueh Pao*, **52** (1994) 937.

181- H.R.Rabie, G.Wilcek.Vera and G.H.Vera, Activities of Individual Ions From Infinite Dilution to Saturated Solutions, *Journal of Solution Chemistry*, **28** (1999) 885.

182- L.A.Romankiw and I.M.Chou, Densities of Aqueous Sodium Chloride, Potassium Chloride, Magnesium Chloride, and Calcium Chloride Binary Solutions in the Concentration Range 0,5-6.1M at 25, 30, 35, 40, and 45 °C, *J. Chem. Eng. Data*, **28** (1983) 300.

183- R.A.Robinson, R.H.Stokes, Electrolyte Solutions, *Ed.Butterworths* (1970).

184- F.E.Harris and C.T.O'Konski, *J.Chem.Phys*., **61** (1957) 310.

185- H.Geneva Leopold and J.Johnston, The Vapor Pressure of the Saturated Aqueous Solutions of Ceratain Salts, *J. Am. Chem. Soc*., **49** (1927) 1974.

186- W.F.Ehret, Ternary Systems: $CaCl_2$-$Ca(NO_3)_2$-H_2O at 25 °C, $CaCl_2$-$Ca(ClO_3)_2$-H_2O at 25 °C, $SrCl_2$-Sr(NO_3)2-H_2O at 25 °C, KNO_3-$Pb(NO_3)_2$-H_2O at 0 °C, *J. Am. Chem. Soc*. **54** (1932) 3126.

187- J.A.Rard and S.L.Clegg, Critical Evaluation of the Thermodynamic Properties of Aqueous Calcium Chloride. 1. Osmotic and Activity Coefficients of 0-10,77 mol/kg Aqueous

Calcium Chloride Solutions at 298,15 K and Correlation with Extended Pitzer Ion-interaction Models, *J. Chem. Eng. Data*, **42** (1997) 819.

188- F.Vaslow, The Apparent Molar Volume of the Alkali Metal Chlorides in Aqueous Solution and Evidence for Salt-Induced Structure Transition, *J. Phys. Chem*., **70** (1966) 2286.

189- B.M.Fabuss, A.Korosi and A.K.M.Shamsul Huq, Densities of Binary and Ternary Aqueous Solutions of NaCl, $NaSO_4$, and $MgSO_4$ of Sea Water, and Sea Water Concentrations, *J. Chem. Eng. Data*, **11** (1966) 325.

190- I.K.Khaibullin, N.M.Borisov, Experimental Investigation of the Thermal Properties of Aqueous and Vapor Solutions of Sodium and Potassium Chlorides at Phase Equilibrium, *High Temp*., **4** (1966) 489.

191- Y.Tashima and Y.Arai, Densities of Some Alcohols and Water Containing Calcium Chloride in the Region 20-70 °C. Relation with Salt Effect on Vapor-Liquid Equilibria, *Mem. Fac. Eng. Kyushu. Univ*., **41** (1981) 217.

192- J.A.Rard and D.G. miller, Isopietic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous $MgCl_2$ Solution at 25 °C, *J. Chem. Eng. Data*, **26** (1981) 38.

193- G.Perron, J.E.Desnoyers and F.J.Millero, Apparent Molal Volumes and Heat Capacities of Alkaline Chlorides in Water at 25 °C, *Can. J. Chem*., **52** (1974) 3738.

194- F.Vaslow, The Apparent Molal Volumes of the Lithium and Sodium Halides. Critical-type Transitions in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem*., 73 (1969) 3745.

195- W.Grzybkowski and G.Atkinson, Thermodynamics of Concentrated Electrolyte Mixtures. 8. Apparent Molal Volumes, Adiabatic Compressibilities, and Hydration Numbers of Aqueous ZnBr2, CaBr2, and NaBr at 25 °C, *J. Chem. Eng. Data*, **31** (1986) 312.

196- R.A.Robinson and H.J.McCoach, Osmotic and Activity Coefficients of Lithium Bromide and Calcium Bromide Solutions, J. *Am. Chem. Soc*., **69** (1947) 2245.

197- R.H.Stokes, Thermodynamic Study of Bivalent Metal Halides in Aqueous Solution. Part XVII - Revision of Data for All 2:1 and 1:2 Electrolytes at 25 °C, and Discussion of Results, *Trans. Faraday Soc*., **44** (1948) 295.

198- E.Y.Kontogeorgis, Multicomponent Phase Equilibrium Calculations for Water-methanol-alcane Mixtures, *Fluid Phase Equil*., **158** (1999) 201.

199- L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, *Cornell University Press,*, Chap.10 (1940).

200- K.Giese, U.Kaatze and R.Pottel, Permittivity and Dielectric and Proton Magnetic Relaxation of Aqueous Solutions of the Alkali Halides, *J. Phys.Chem*., **74** (1970) 3718.

201- P.H.Van Konijnenburg and R.L. Scott, *Philos. Trans. R. Soc*., (1980) 298.

202- O.L.Culberson and J.J.McKetta, Phase Equilibria in Hydrocarbon - water Systems. III-The Solubility of Methane in Water at Pressures to 10,000 PSIA, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng*., **92** (1951) 223.

203- R.Inchekel, Etude de L'équation CPA pour les Fluides Associatifs, IFP (2004).

204- J.H.Hong, P.V.Malone, M.D.Jett and R.Kobayashi, The Measurement and Interpretation of the Fluid-Phase Equilibria of a Normal Fluid in a Hydrogen Bonding Solvent : The Methane-methanol System, *Fluid Phase Equil*., **38** (1987) 83.

205- N.L.Yarym-Agaev, R.P.Sinyavskaya, I.I.Koliushko and L.Y.Levinton, Phase Equilibria in the Water-methane and Methanol-methane Binary Systems under High Pressures, *J. Appl. Chem. USSR.*, ***58*** (1985) 154.

206- L.Ruffine, Equilibres de Phases à Basse Température de Systèmes Complexes CO_2-hydrocarbures légers-méthanol-eau : Mesures et Modélisation, *Université Claude Brnard-Lyon 1* (2005).

207- Z.S.Kooner, R.C.Phutela and D.V.Fenby, Determination of the Equilibrium Constants of Water-Mmethanol Deuterium Exchange Reactions from Vapor Pressure Measurements, Aust. *J. Chem.,* **33** (1980) 9.

208- Fu Jinyan, Wang Kun and Hu Ying, Studies on the Vapor-Liquid Equilibrium and Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium for a Methanol-methyl Methacrylate-water Ternary System. (I) Three Different Binary Systems, *Huagong Xuebao*, **39** (1988) 64.

209- Z.Bao, M.Liu, J.Yang and N.Wang, Measurement and Correlation of Moderate Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methanol-water Binary System, *Huagong Xuebao*, **46** (1995) 230.

210- K.Kurihara, T.Minoura, K.Takeda and K.Kojima, Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water, Methanol + Water, and Ethanol + Water, *J. Chem. Eng. Data*, **40** (1995) 679.

211- R.E.Harner, J.B.Sydnor and E.S.Gilreath, Solubilities of Anhydrous Ionic Substances in Absolute Methanol, *J. Chem. Eng. Data*, **8** (1963) 411.

212- J.E.Ricci and N.S.Yanick, The Ternary System NaCl - NaI - H_2O, J. *Am. Chem. Soc*., **58** (1936) 313.

213- E.R.Kirn and H.L.Dunlap, The Solubilities of Alkali Chlorides and Sulfates in Anhydrous Alcohols, *J. Am. Chem. Soc*., **53** (1931) 391.

214- L. Werblan, A. Rotowska, S. Minc, Viscosity of Water - Methanol Solutions of $LiClO_4$, $NaClO_4$ and NaCl, *Electrochim. Acta*., **61** (1971) 41.

215- J.Barthel, R.Neueder and G.Lauermann, Vapor Pressure of Non-Aqueous Electrolyte Solutions. Part 1. Alkali Metal Salts in Methanol, *Journal of Solution Chemistry*, **14** (1985) 621.

216- M.T.Zafarani-Moattar, J.J.Sardroodi and K.Nasirzadeh, Isopiestic Determination of Osmotic Coefficients and Evaluation of Vapor Pressures for Solutions of Calcium Chloride and Calcium Nitrate in Methanol at 298,15 K, *Fluid Phase Equil*., **200** (2002) 173.

217- H.Yamamoto, T.Terano, Y.Nishi and J.Tokunaga, Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Calcium Chloride, + Ammonium Iodide, and + Sodium Iodide at 298,15 K, *J. Chem. Eng. Data*, **40** (1995) 472.

218- B.Li, Y.Luo and Z.Zhu, Vapor-Liquid Equilibria for Salt-Containing Systems by Equation of State - Measurement and Correlation of Vapor Pressures for Salt Solutions with Single Solvent, *Hua Hsueh Kung Yeh Yu Kung Cheng*, **1** (1986) 102.

219- M.Brons, Etude des Systèmes Eau Salée-hydrocarbure-gaz acides, IFP (2001).

220- D.Thomas, O'sullivan, Norman O.Smith, The Solubility and Partial Molar Volume of Nitrogen and Methane in Water and in Aqueous Sodium Chloride from 50 to 125 ° and 100 to 600 atm, *J. phys.chem*., **74** (1970) 1460.

221- Luis H.Blanco C, Norman O.Smith, The high Pressure Solubility of Methane in Aqueous Calcium Chloride and Aqueous Tetrathylammoium Bromide. Partial Molar Properties of Dissolved Methane and Nitrogen in Relation to Water Structure, *The journal of physical chemistry*, **82** (1978) 186.

222- T.Getachew Sawaya, Etude de Systèmes Biphasiques d'Intérêt Pétrolier : Hydrocarbures Peu Volatils, Mélanges Eau-méthanol et Eau-méthanol-chlorure de Sodium, *Université Claude Bernard-Lyon 1*(1998).

223- M. Jödecke and A.P.-S. Kamps, G. Maurer, Experimental investigation of the Influence of NaCl on the Vapor-Liquid Equilibrium of CH_2OH+H_2O, *J. Chem. Eng. Data*, **50** (2005) 138.

224- A.I.Johnson and W.F.Furter, Salt effect in Vapor-Liquid Equilibrium. Part II, *Can. J. Chem. Eng*., **38** (1960) 78.

225- H.Nishi and E.Nagao, Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data for Alcohol-water Systems in the Presence of Salts. I. Experimental Measurement of VLE Containing LiCl, NaCl and KCl as Salt, *Wakayama Kogyo Koto Senmon Gakko Kenkyu Kiyo*, **25** (1990) 71.

226- Lu-Ku Wang, Guang-Jin Chen, Guang-He Han, Xu-Qiang Guo and Tian-Min Guo, Experimental Study on the Solubility of Natural Gas Components in Water with or Without Hydrate Inhibitor, *Fluid Phase Equil*., **207** (2003) 143.

ANNEXES

Annexe A

Dérivées des termes d'électrolytes en fonction du volume et du nombre de moles.

1- Calcul des dérivées du terme MSA

$$F^{MSA} = \frac{A^{ress}}{RT} = -\frac{N_{av}e^2}{4\pi\varepsilon_0 DRT}\sum_i \frac{n_i Z_i^2 \Gamma}{(1+\Gamma\sigma_i} + \frac{V\Gamma^3}{3\pi N_{av}} \tag{1}$$

$$F^{MSA} = -\frac{\alpha^2}{4\pi}\sum_i \frac{n_i Z_i^2 \Gamma}{(1+\Gamma\sigma_i} + \frac{V\Gamma^3}{3\pi N_{av}} \tag{2}$$

avec : $\alpha^2 = \dfrac{e^2 N_{av}}{\varepsilon_0 DRT}$ (3)

$$2\alpha\left(\frac{\partial\alpha}{\partial V}\right)_{T,n} = -\frac{\alpha^2}{D}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,n}$$

Ce qui donne : $\left(\dfrac{\partial\alpha^2}{\partial V}\right)_{T,n} = -\dfrac{\alpha^2}{D}\left(\dfrac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,n_i}$ (4)

et : $\left(\dfrac{\partial\alpha^2}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i} = -\dfrac{\alpha^2}{D}\left(\dfrac{\partial D}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i}$ (5)

Les dérivées de *D* par rapport au volume et au nombre de moles respectivement sont :

$$\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,n} = \frac{3}{2}\frac{D_s - 1}{V}\frac{\xi_3''}{(1+\frac{\xi_3''}{2})^2} \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial n_i}\right)_{T,V} = \frac{N_{Av}\pi}{4}\frac{D_s - 1}{(1+\frac{\xi_3''}{2})^2}\frac{\sum_i \sigma_i^3}{V} \tag{7}$$

Calcul de la pression P

L'expression générale de la dérivée du terme MSA par rapport au volume est :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n}^{MSA} = \frac{\alpha^2}{4\pi D}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,n_i}\sum_i \frac{n_i Z_i^2 \Gamma}{(1+\Gamma\sigma_i)} + \frac{\Gamma^2}{\pi N_{av}} + \left[\frac{V\Gamma^2}{\pi N_{av}} - \frac{\alpha^2}{4\pi}\sum_i \frac{n_i Z_i^2 (1+\Gamma\sigma_i - \Gamma\sigma_i)}{(1+\Gamma\sigma_i)^2}\right]\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_{T,n} \tag{8}$$

Avec : $$\frac{\alpha^2}{4\pi}\sum_i \frac{n_i Z_i^2 (1 + \Gamma\sigma_i - \Gamma\sigma_i)}{(1+\Gamma\sigma_i)^2} = \frac{V\Gamma^2}{\pi N_{av}} \tag{9}$$

D'où : $$\left(\frac{P}{RT}\right)^{MSA} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n}^{MSA} = -\frac{\alpha^2}{4\pi D}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,n_i}\sum_i \frac{n_i Z_i^2 \Gamma}{(1+\Gamma\sigma_i)} - \frac{\Gamma^2}{\pi N_{av}} \tag{10}$$

Avec:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_{T,,n} = \frac{\frac{-N_{av}\alpha^2}{DV}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,n}\sum_i n_i\left(\frac{Z_i}{1+\Gamma\sigma_i}\right)^2 \frac{-N_{av}\alpha^2}{V^2}\sum_i n_i\left(\frac{Z_i}{1+\Gamma\sigma_i}\right)^2}{8\Gamma + \frac{2N_{av}\alpha^2}{V}\sum_i \frac{n_i Z_i^2 \sigma_i}{(1+\Gamma\sigma_i)_3}} = \frac{\frac{-4\Gamma^2}{D}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,n_i} - \frac{4\Gamma^2}{V}}{8\Gamma + \frac{2N_{av}\alpha^2}{V}\sum_i \frac{n_i Z_i^2 \sigma_i}{(1+\Gamma\sigma_i)^3}} \tag{11}$$

Calcul de la dérivée de la pression par rapport au volume

La deuxième dérivée du terme MSA par rapport au volume s'exprime par la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,n}^{MSA} = \left(\frac{-2\alpha^2}{4\pi D^2}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,n}^2 + \frac{\alpha^2}{4\pi D}\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)_{T,n}\right)\sum_i \frac{n_i Z_i^2 \Gamma}{(1+\Gamma\sigma_i)} + \frac{\alpha^2}{4\pi D}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,n}\sum_i \frac{n_i Z_i^2}{(1+\Gamma\sigma_i)^2}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_{T,n} + \frac{\Gamma^2}{\pi N_{av}}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_{T,n} \tag{12}$$

La dérivée de la pression par rapport au volume s'écrit alors :

$$\frac{\partial (P/RT)^{MSA}}{\partial V}_{T,n} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,n}^{MSA} = -\left(\frac{-2\alpha^2}{4\pi D^2}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,n} + \frac{\alpha^2}{4\pi D}\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)_{T,n}\right)\sum_i \frac{n_i Z_i^2 \Gamma}{(1+\Gamma\sigma_i)}$$
$$-\frac{\Gamma^2 V}{\pi N_{av} D}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,n}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_{T,n} - \frac{\Gamma^2}{\pi N_{av}}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_{T,n} \quad (13)$$

Calcul du potentiel chimique et du coefficient de fugacité

Pour le calcul du potentiel chimique, la dérivée du terme MSA en fonction du nombre de moles est nécessaire.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i}^{MSA} = \frac{\alpha^2}{4\pi D}\left(\frac{\partial D}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i}\frac{\sum_j n_j Z_j^2 \Gamma}{(1+\Gamma\sigma_j)} + \left[-\frac{\alpha^2}{4\pi}\sum_j \frac{n_j Z_j^2}{(1+\Gamma\sigma_j)^2} + \frac{V\Gamma}{\pi N_{av}}\right]\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i} - \frac{\alpha^2}{4\pi}\frac{Z_i^2\Gamma}{(1+\Gamma\sigma_i)}$$
(14)

D'où : $$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i}^{MSA} = \frac{\alpha^2}{4\pi D}\left(\frac{\partial D}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i}\frac{\sum_j n_j Z_j^2 \Gamma}{(1+\Gamma\sigma_j)} - \frac{\alpha^2}{4\pi}\frac{Z_i^2\Gamma}{(1+\Gamma\sigma_i)} \quad (15)$$

avec :

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i} = \frac{\frac{-4\Gamma^2}{D}\left(\frac{\partial D}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i} + \frac{N_A \alpha^2}{V}\left(\frac{Z_i}{1+\Gamma\sigma_i}\right)^2}{8\Gamma + \frac{2N_{av}\alpha^2}{V}\frac{\sum_j n_j Z_j^2 \sigma_j}{(1+\Gamma\sigma_j)^3}} \quad (16)$$

L'expression du potentiel chimique en fonction de l'énergie libre d'Helmholtz en terme de MSA s'écrit :

$$\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)^{MSA} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{TnV,n\neq i}^{MSA} \quad (17)$$

Ainsi, le coefficient de fugacité peut s'écrire comme suit :

$$\left(\ln \varphi_i\right)^{MSA} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i}^{MSA} - \ln Z \tag{18}$$

Avec : $$Z = \frac{PV}{RT} \tag{19}$$

2-Calcul des dérivées liées au terme de solvatation SR2

En terme d' énergie d'Helmholtz résiduelle réduite:

$$F^{SR2} = \frac{A^{res}}{RT} = -\sum_i \sum_j \frac{n_i n_j w_{ij}}{V(1-\xi_3)} \tag{20}$$

Avec : $$\xi_3 = \frac{N_{av}\pi}{6} \sum_i \frac{n_i \sigma_i^3}{V} \tag{21}$$

ξ_3 : fonction des diamètres σ_i des différentes espèces.

Calcul de la pression P

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n}^{SR2} = \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j w_{ij}}{(V - \frac{N_{av}\pi}{6} \sum_i n_i \sigma_i^3)^2} = \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j w_{ij}}{V^2 (1-\xi_3)^3} \tag{22}$$

D'où : $$\left(\frac{P}{RT}\right)^{SR2} = \frac{-\sum_i \sum_j n_i n_j w_{ij}}{V^2 (1-\xi_3)^2} \tag{23}$$

Calcul de la dérivée de la pression par rapport au volume

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,n}^{SR2} = \frac{-2\sum_i \sum_j n_i n_j w_{ij}}{(V - \frac{N_A \pi}{6} \sum_i n_i \sigma_i^3)^3} = \frac{-2\sum_i \sum_j n_i n_j w_{ij}}{V^3 (1-\xi_3)^3} \tag{24}$$

D'où : $$\frac{\partial (P/RT)^{SR2}}{\partial V}_{T,n} = \frac{2\sum_i \sum_j n_i n_j w_{ij}}{V^3 (1-\xi_3)^3} \tag{25}$$

Calcul du potentiel chimique et du coefficient de fugacité

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i}^{SR2} = \frac{2\sum_j n_j w_{ij}}{V\left(1-\xi_3\right)} + \frac{N_{av}\pi}{6}\sigma_i^3 \frac{\sum_i\sum_j n_i n_j w_{ij}}{V^2(1-\xi_3)^2} \tag{26}$$

D'où : $$\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)^{SR2} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{TnV,n\neq i}^{SR2} \tag{27}$$

3-Calcul des dérivées liées au terme de Born

En terme d' énergie d'Helmholtz résiduelle réduite:

$$F^{Born} = \frac{A}{RT}^{res} = -\frac{N_{av}e^2}{4\pi\varepsilon_0 RT}\left(1-\frac{1}{D}\right)\sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \tag{28}$$

Calcul de la pression P

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n}^{Born} = -\frac{N_{av}e^2}{4\pi\varepsilon_0 RTD^2}\sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i}\frac{\partial D}{\partial V} \tag{29}$$

D'où : $$\left(\frac{P}{RT}\right)^{Born} = \frac{N_{av}}{4\pi\varepsilon_0 RTD^2}\sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i}\frac{\partial D}{\partial V} \tag{30}$$

Calcul de la dérivée de la pression par rapport au volume

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,n}^{Born} = -\frac{N_{av}e^2}{4\pi\varepsilon_0 RT}\sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i}\left(\frac{1}{D}\frac{\partial^2 D}{\partial V^2} - \frac{2}{D^3}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)^2\right) \tag{31}$$

D'où : $$\frac{\partial (P/RT)^{Born}}{\partial V}_{T,n} = \frac{N_{av}e^2}{4\pi\varepsilon_0 RT}\sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i}\left(\frac{1}{D}\frac{\partial^2 D}{\partial V^2} - \frac{2}{D^3}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)^2\right) \tag{32}$$

Calcul du potentiel chimique et du coefficient de fugacité

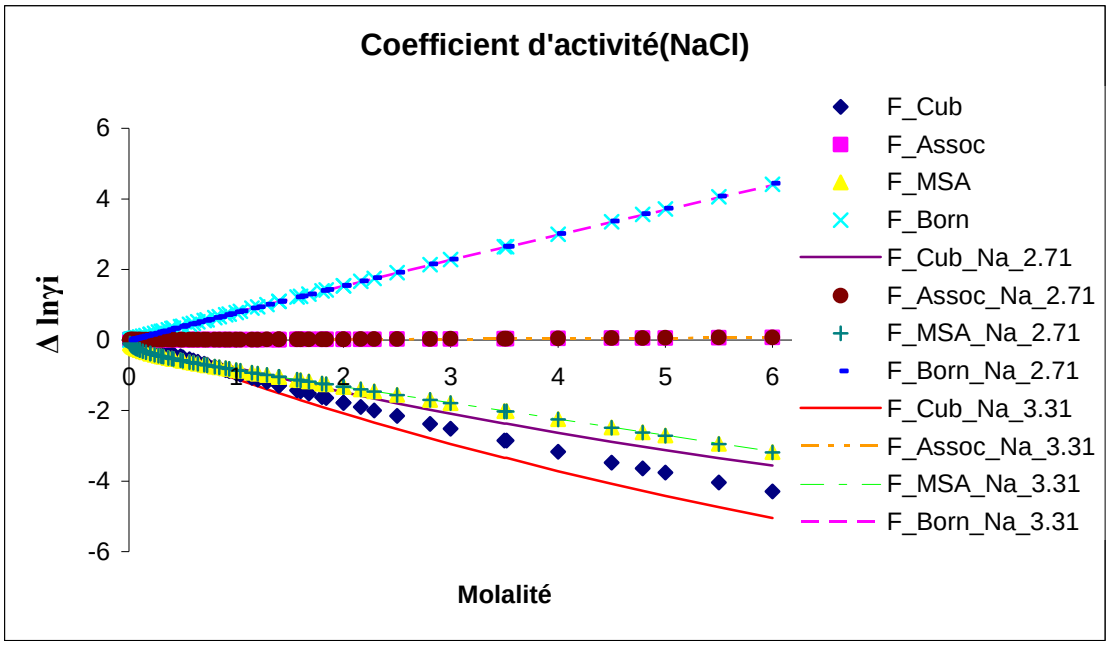
$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i}^{Born} = -\frac{N_{av}e^2}{4\pi\varepsilon_0 D^2}\left(\frac{\partial D}{\partial n_i}\right)_{T,V,n\neq i}\sum_j \frac{n_j Z_j^2}{\sigma_j} - \frac{N_{av}e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(1-\frac{1}{D}\right)\frac{Z_i^2}{\sigma_i} \tag{33}$$

D'où : $\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)^{SR2} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{TnV,n\neq i}^{SR2}$ (34)

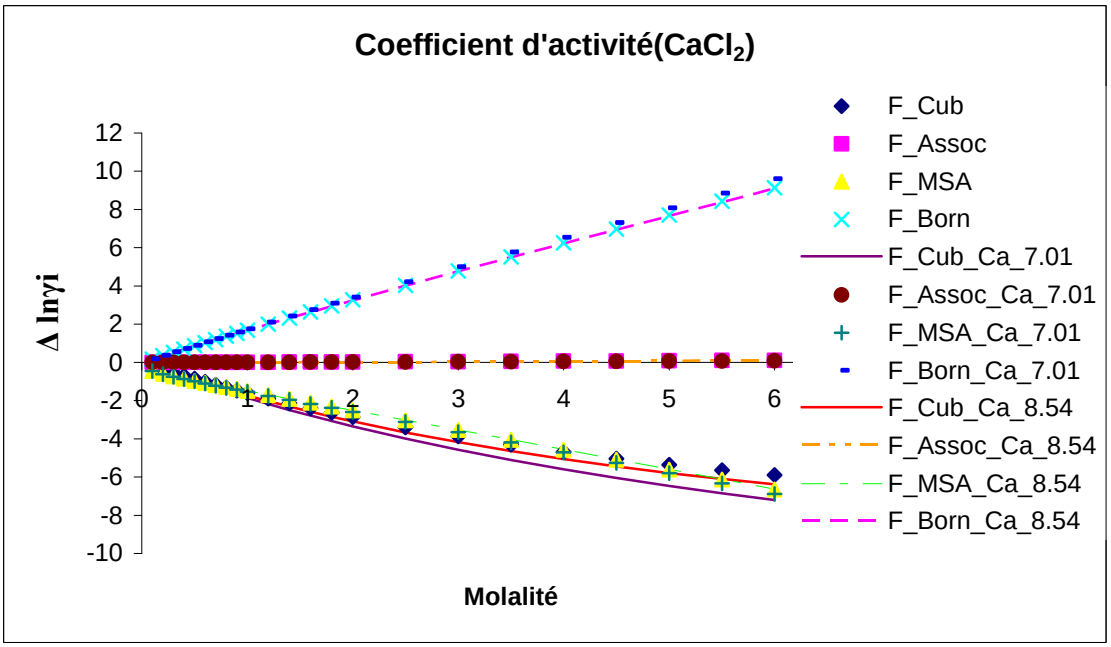
Annexe B

Représentation des contributions des termes de CPA_Born en fonction de la molalité, pour les différentes variations des paramètres.

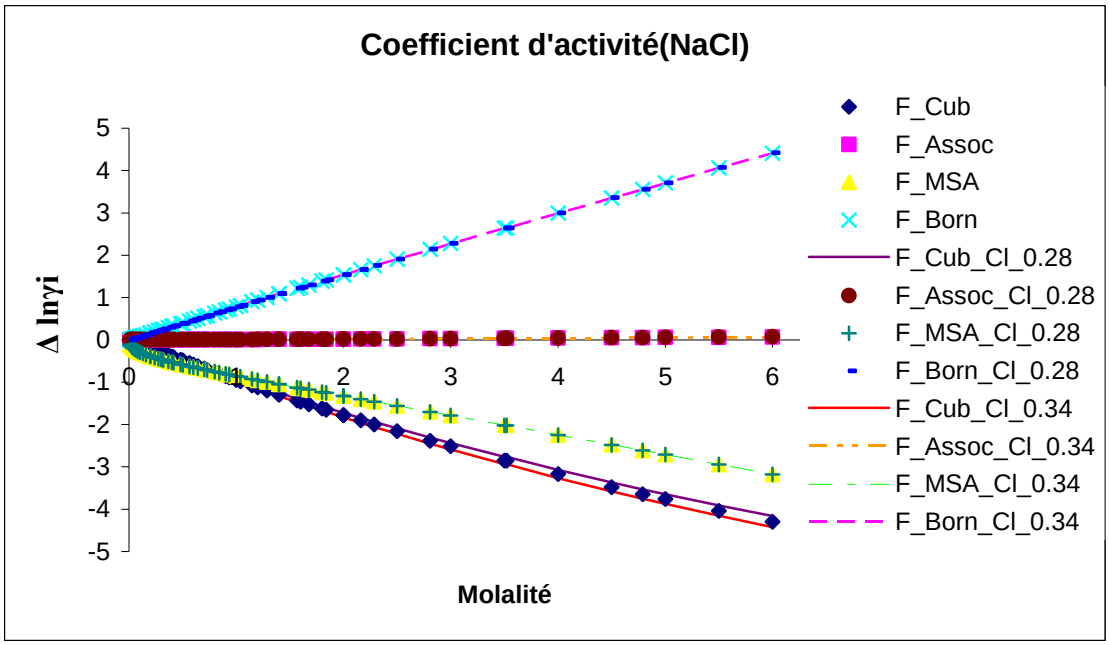
1-Variation du paramètre attractif a de Na^+

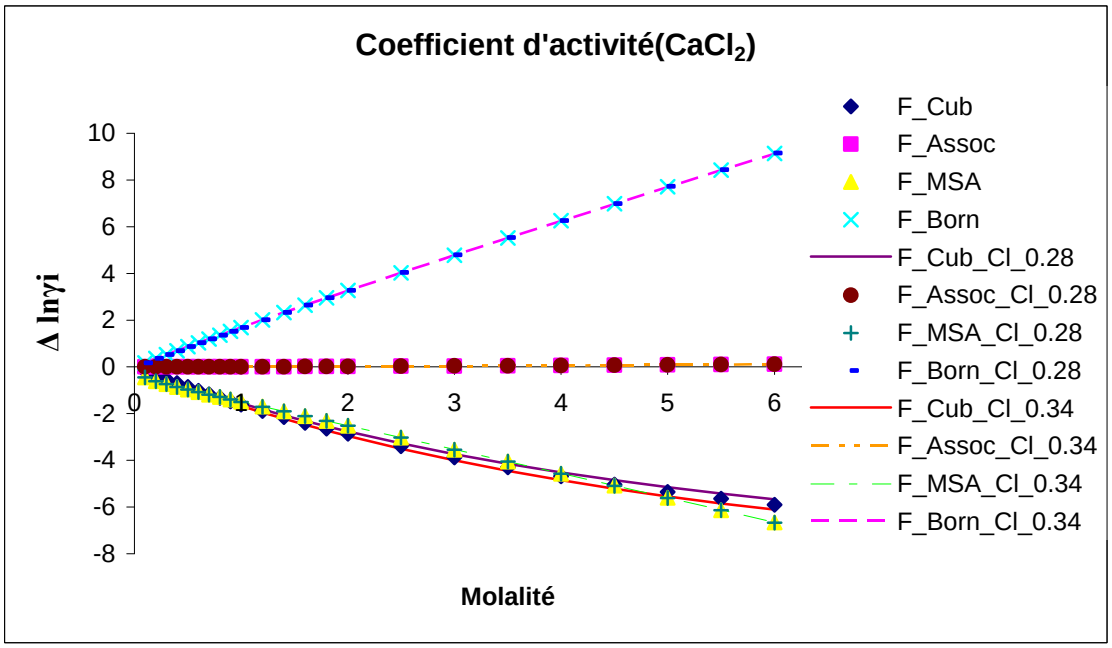


2-Variation du paramètre attractif a de Ca^{++}

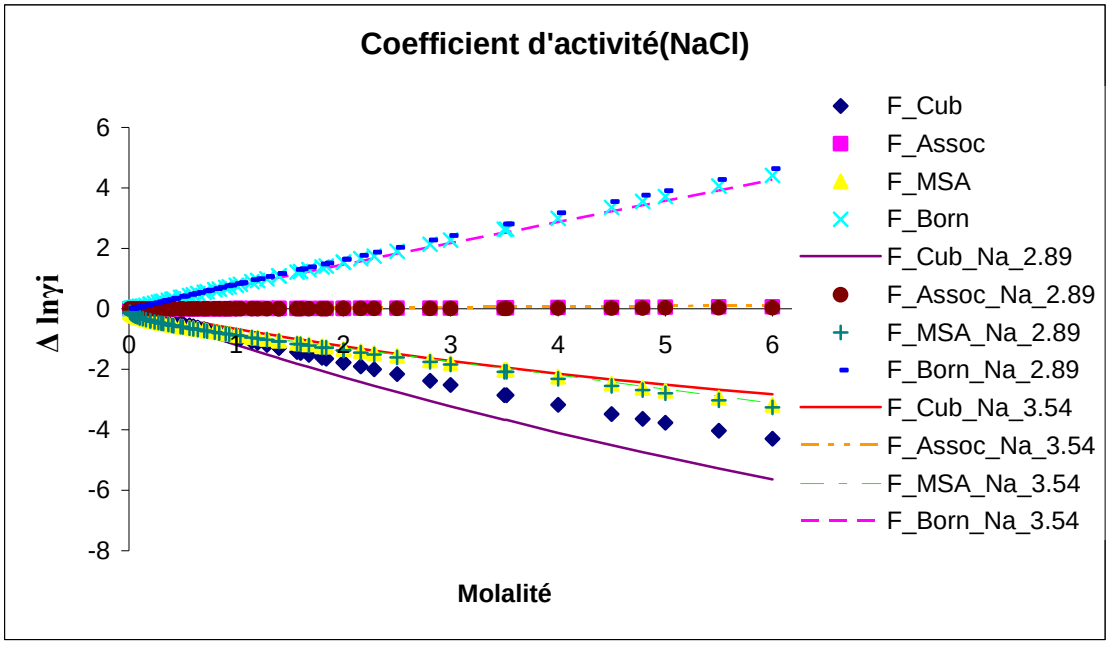


3-Variation du paramètre attractif a de Cl^-

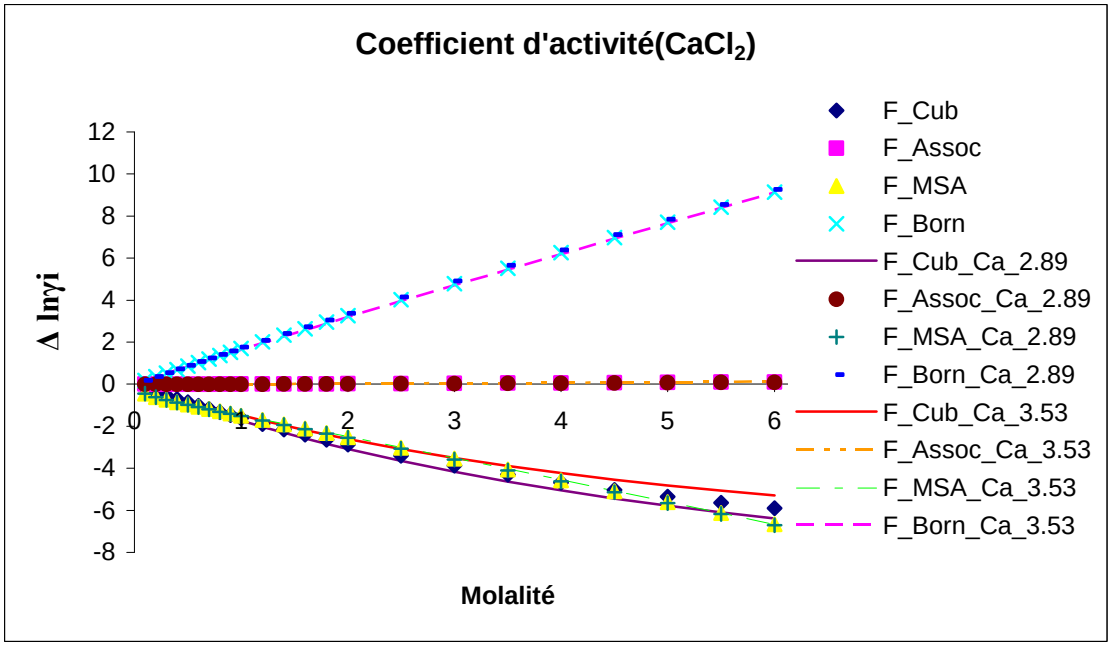




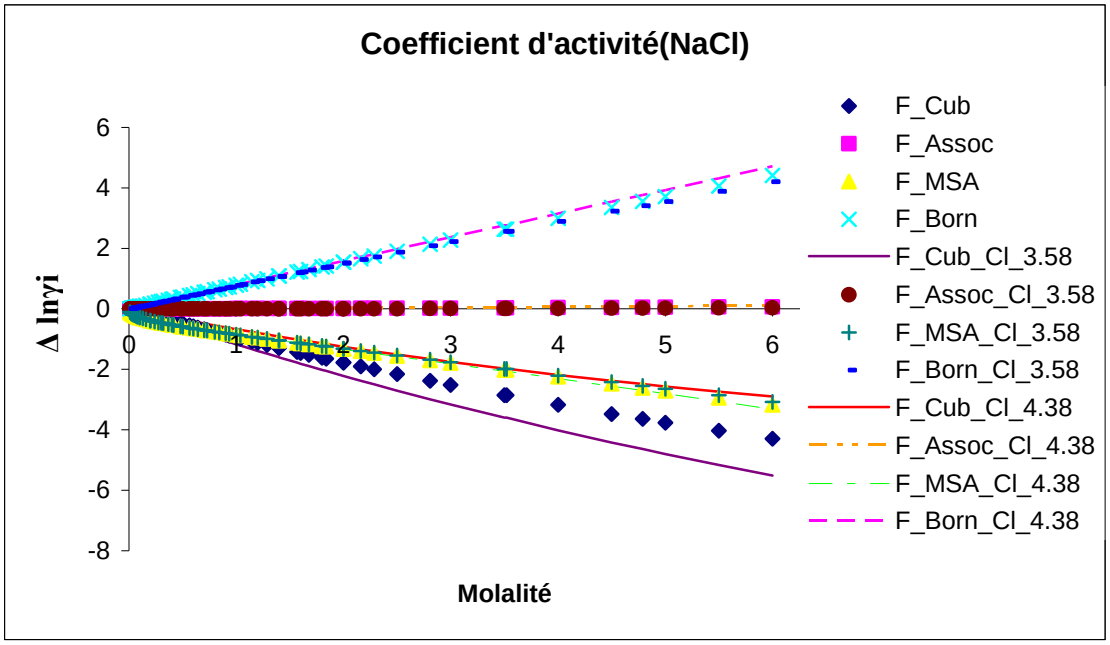
4-Variation du diamètre de Na^+

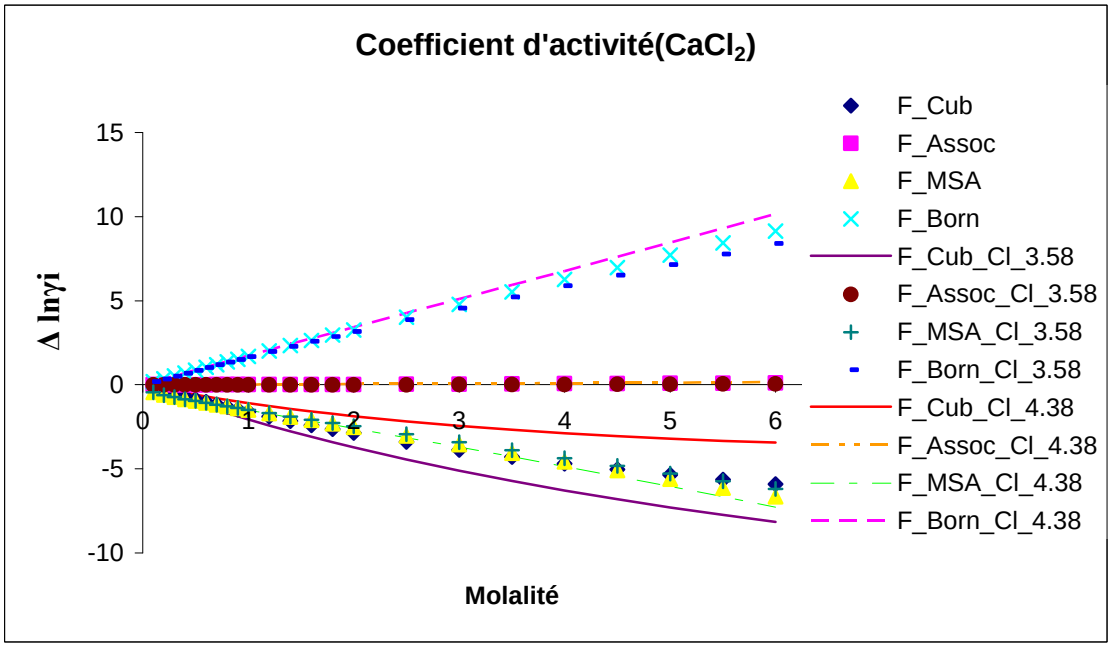


5-Variation du diamètre de Ca^{++}

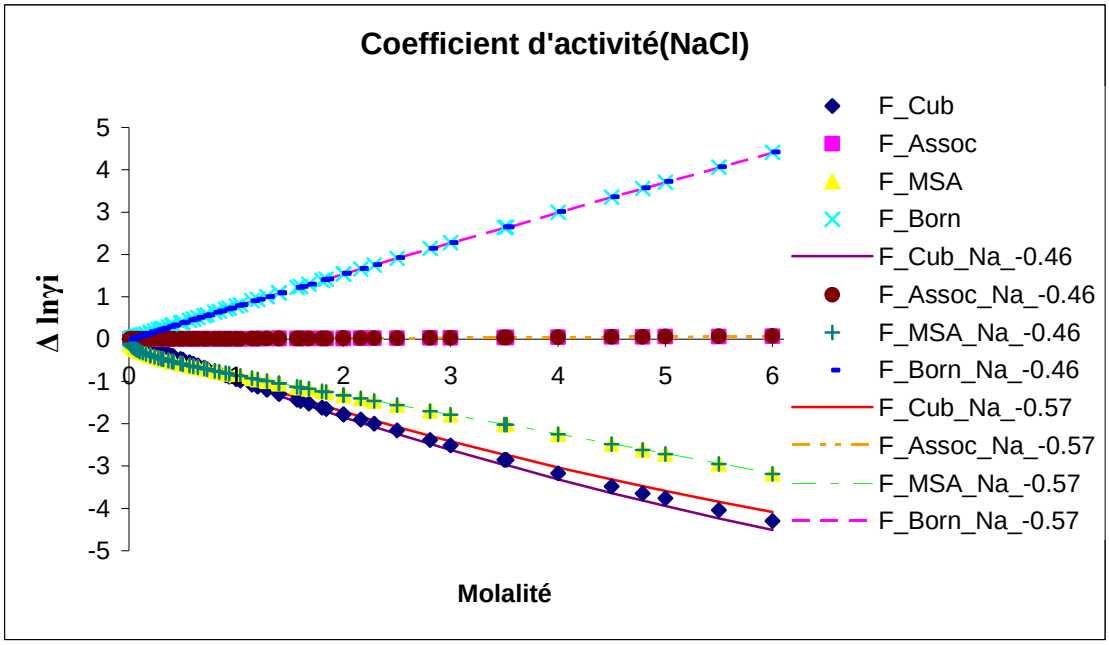


6-Variation du diamètre de Cl^-

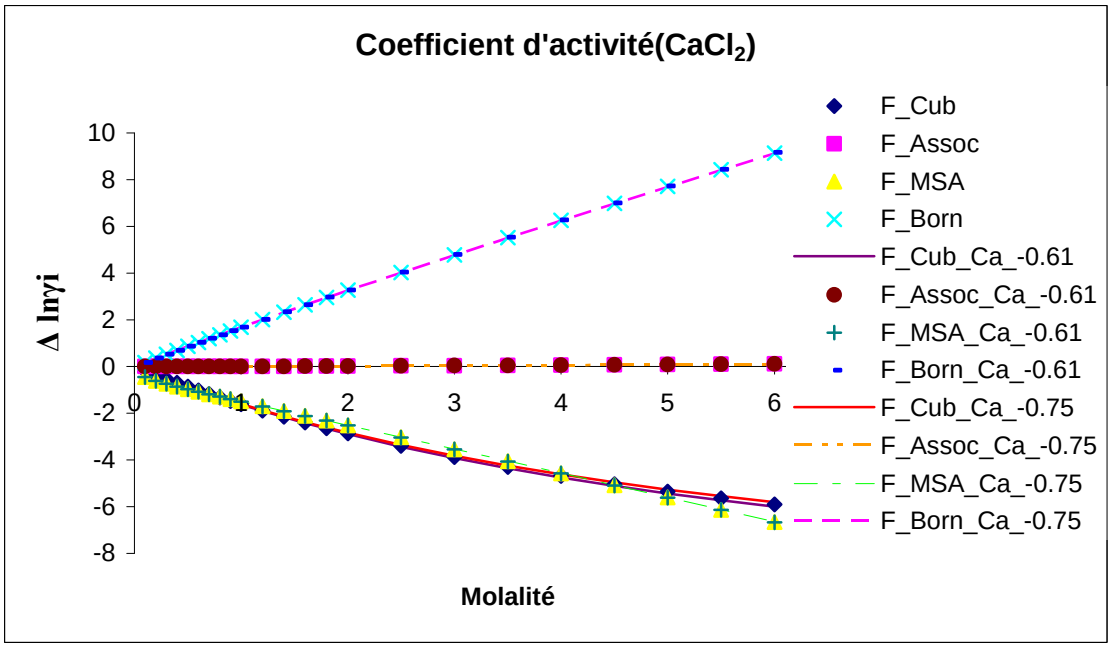




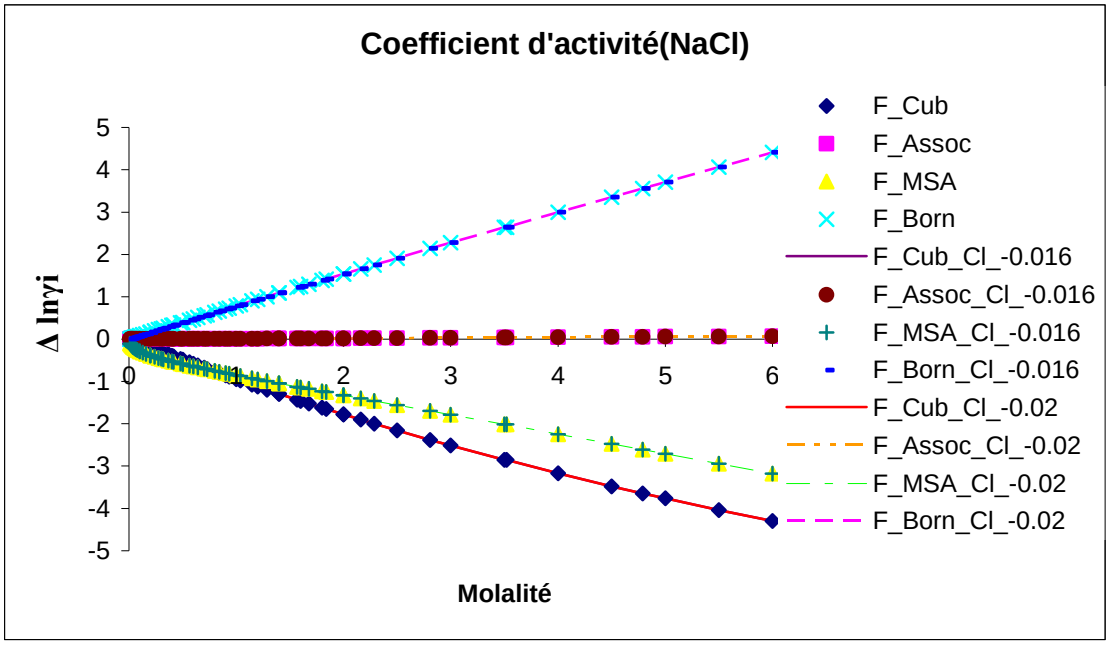
7-Variation du paramètre d'interaction k_{ij} de Na^+

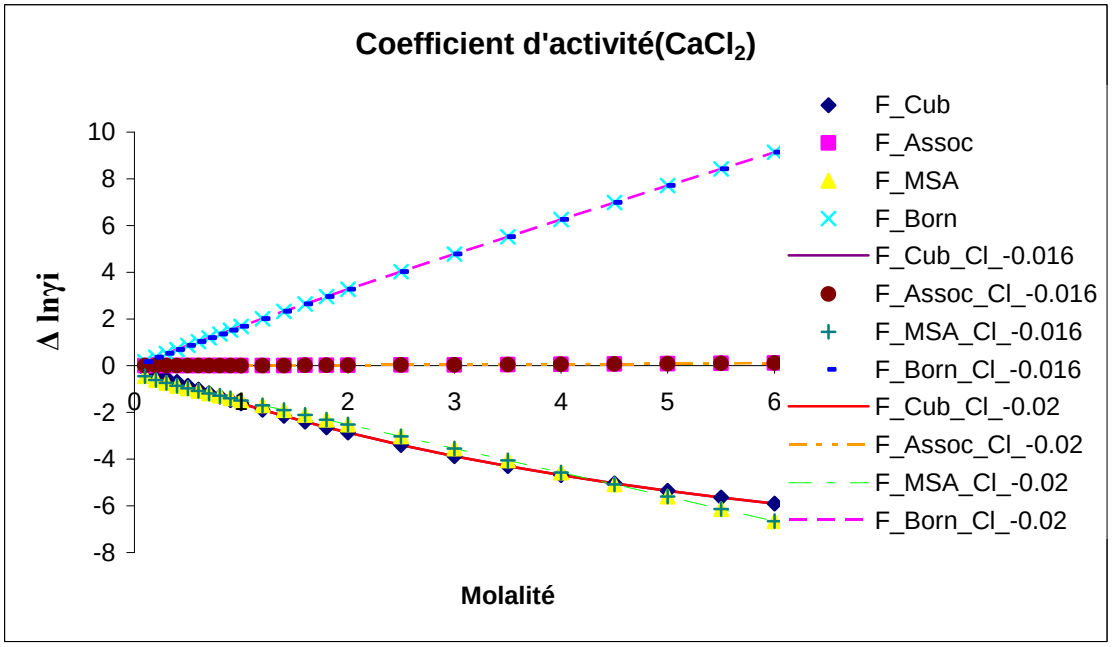


8-Variation du paramètre d'interaction k_{ij} de Ca^{++}



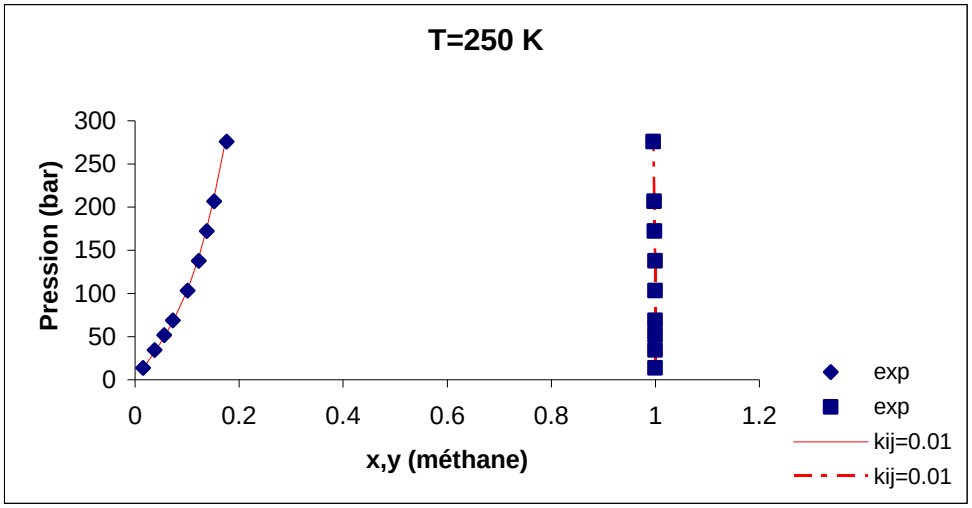
9-Variation du paramètre d'interaction k_{ij} de Cl^-

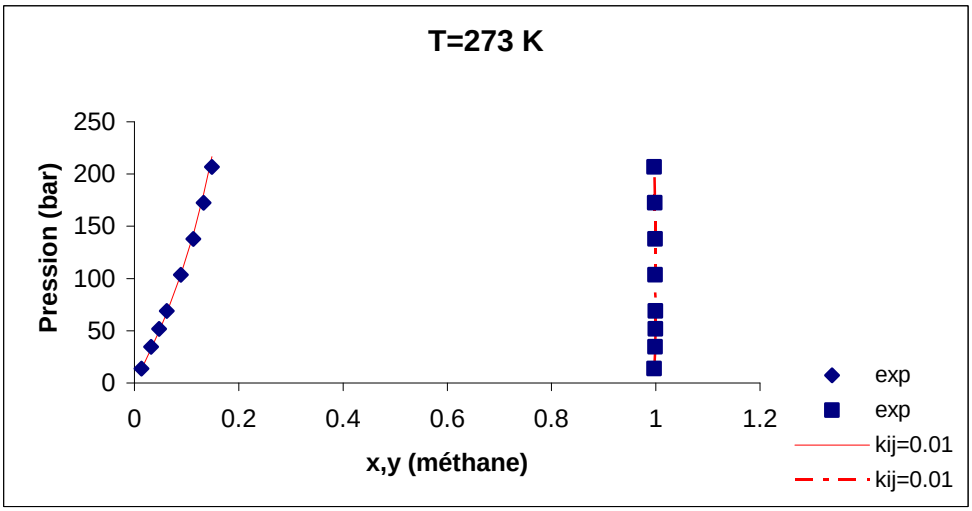


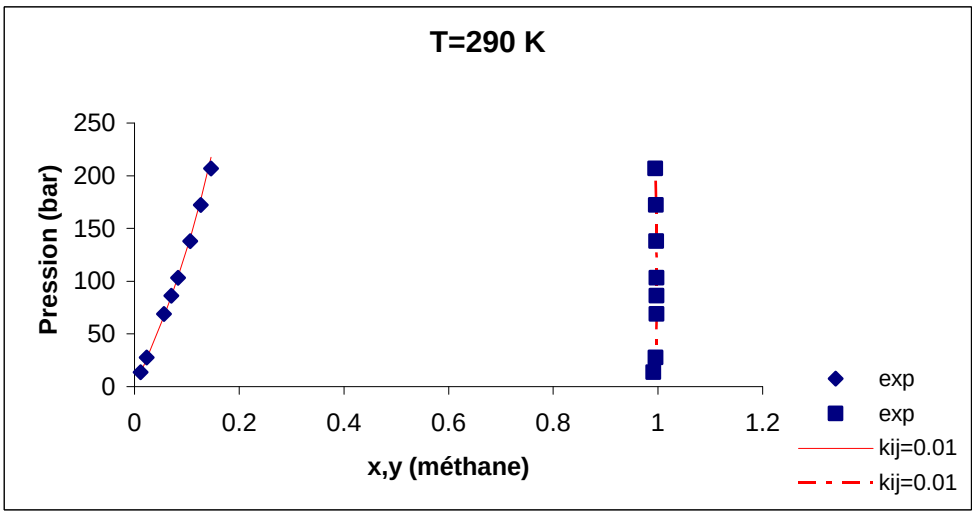


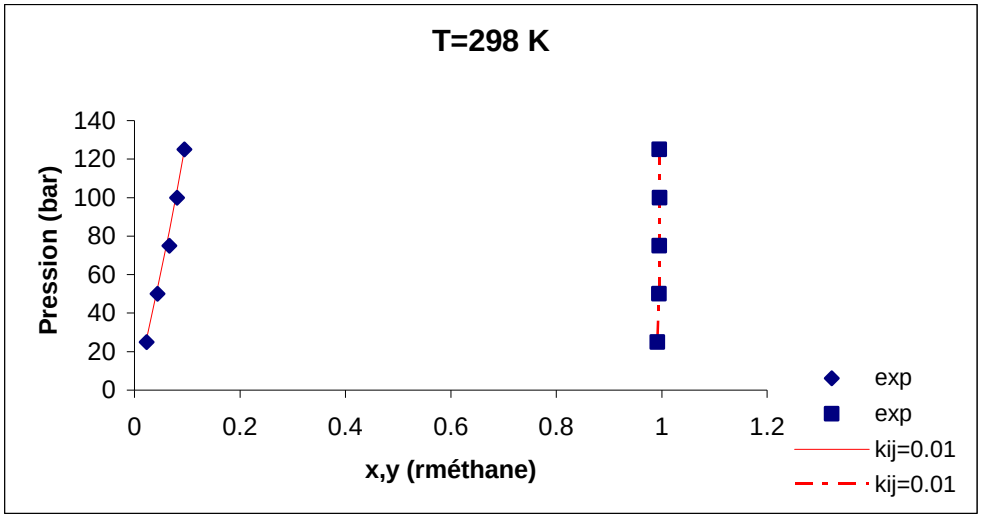
Annexe C

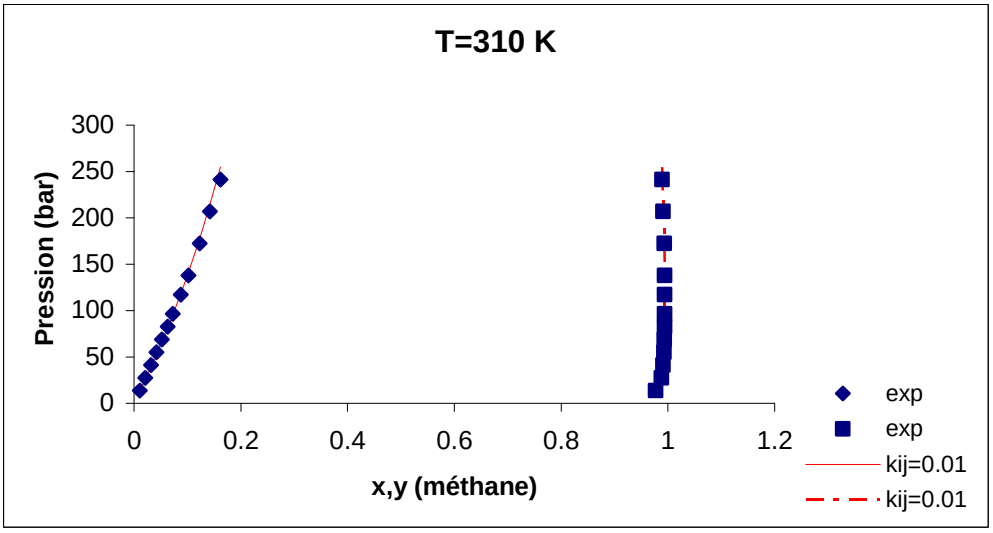
Diagrammes de phases des binaires méthane-méthanol

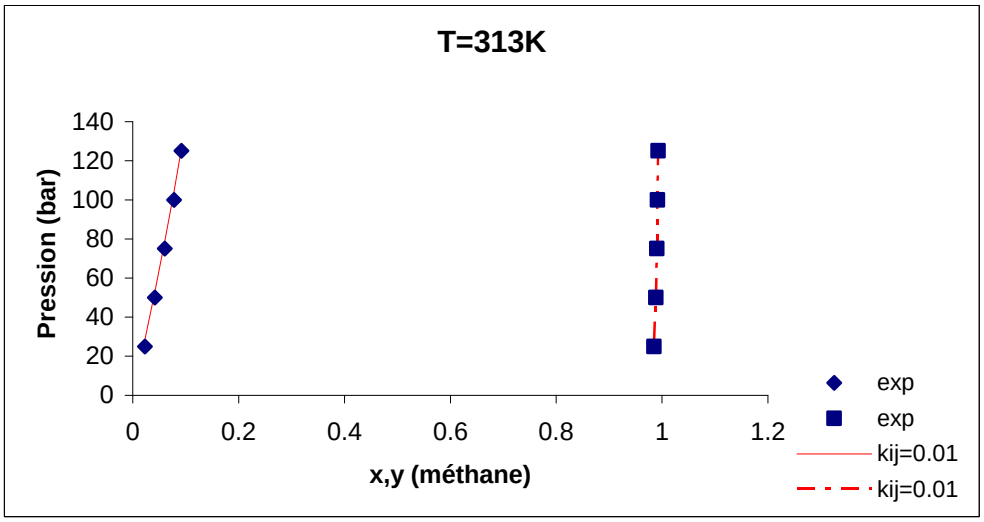


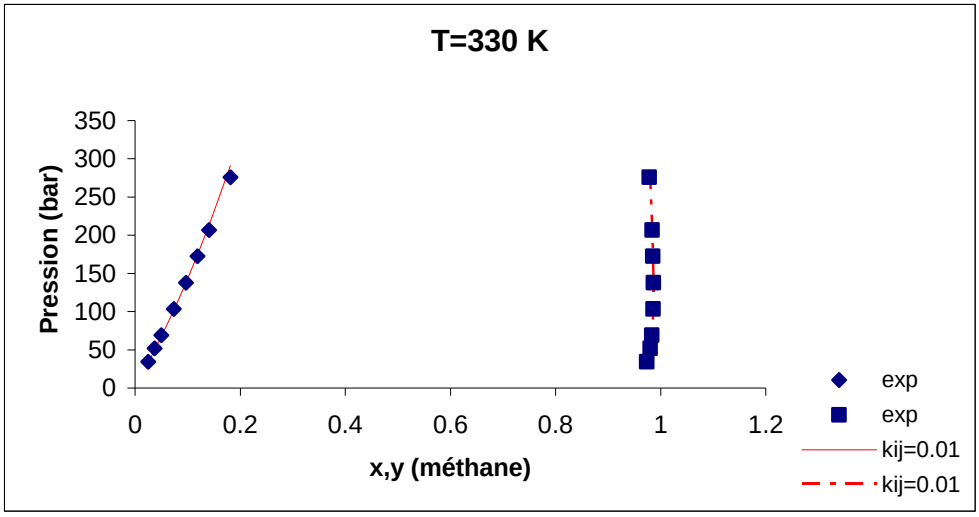


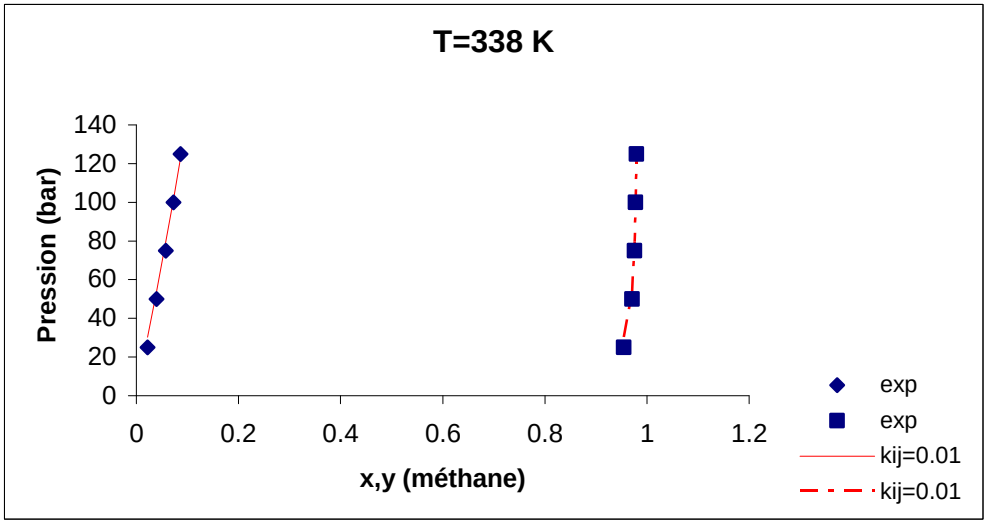



T=298 K
Pression (bar)
140
120
100
80
60
40
20
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
x,y (rméthane)
exp
exp
kij=0.01
kij=0.01


T=310 K
Pression (bar)
300
250
200
150
100
50
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
x,y (méthane)
exp
exp
kij=0.01
kij=0.01

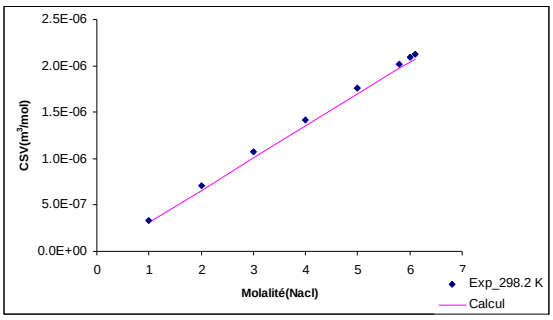

T=313K
Pression (bar)
140
120
100
80
60
40
20
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
x,y (méthane)
exp
exp
kij=0.01
kij=0.01

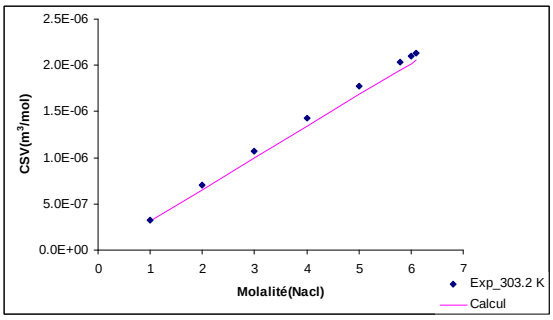

T=330 K
Pression (bar)
350
300
250
200
150
100
50
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
x,y (méthane)
exp
exp
kij=0.01
kij=0.01

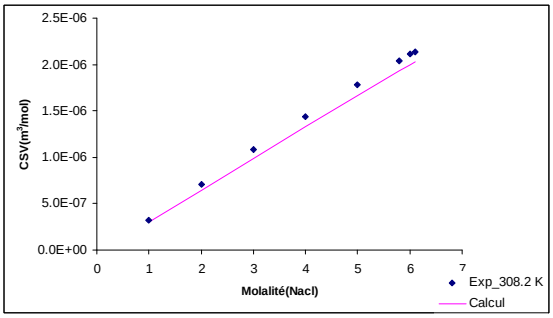

T=338 K
Pression (bar)
140
120
100
80
60
40
20
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
x,y (méthane)
exp
exp
kij=0.01
kij=0.01

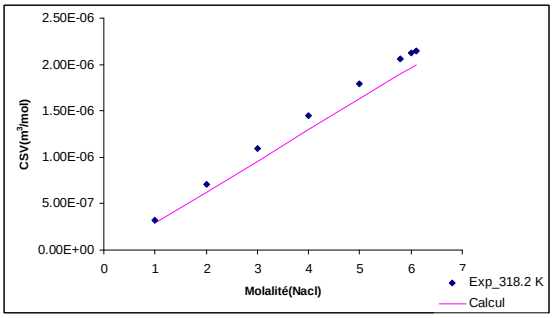
Annexe D

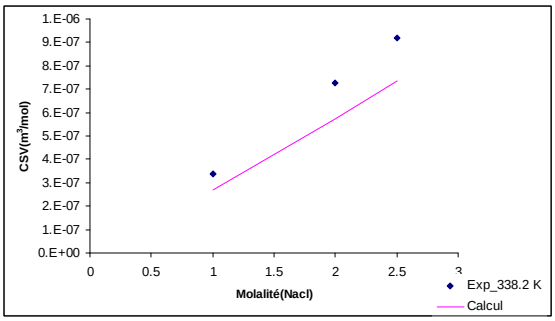
1- Comparaison des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales des propriétés de NaCl et $CaCl_2$ à différentes températures, en fonction de la molalité

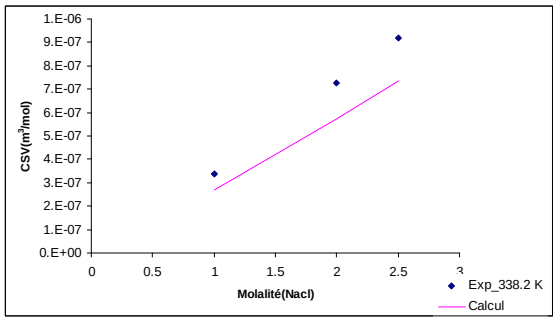


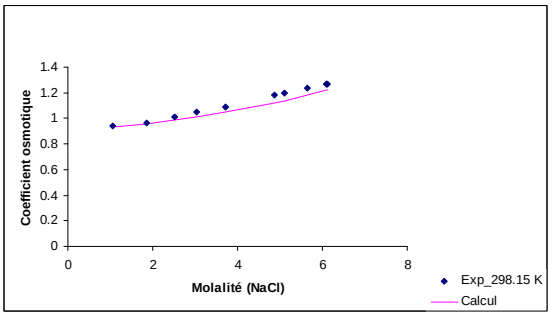


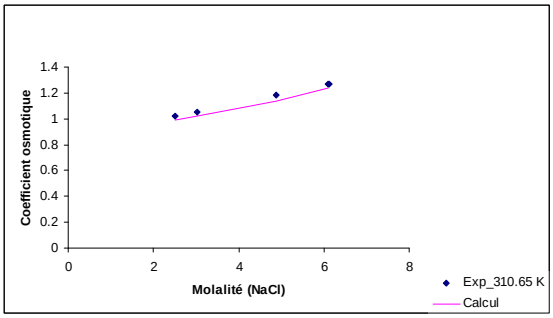


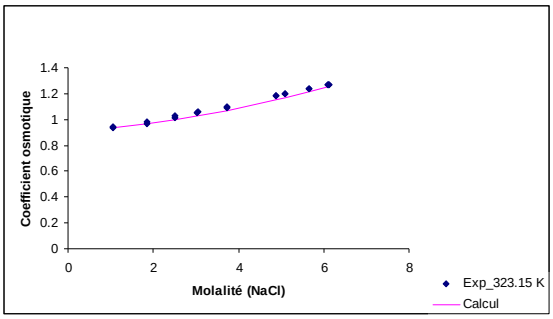


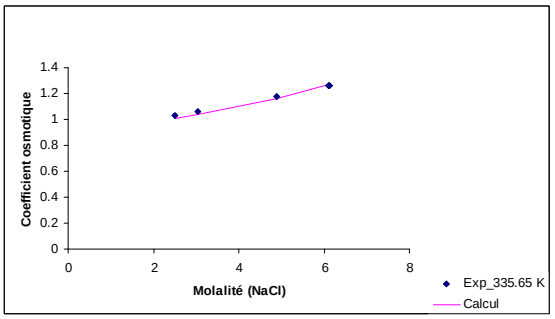


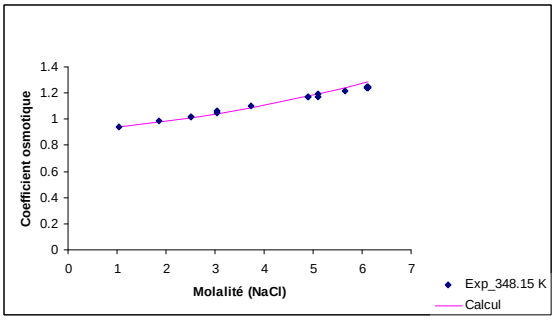


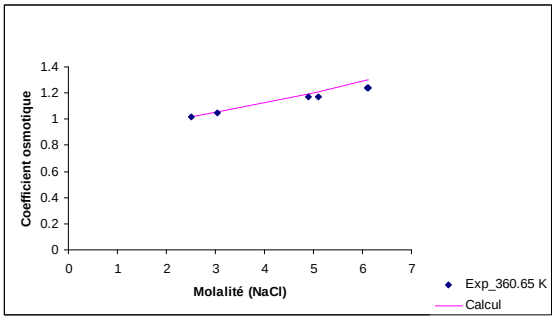


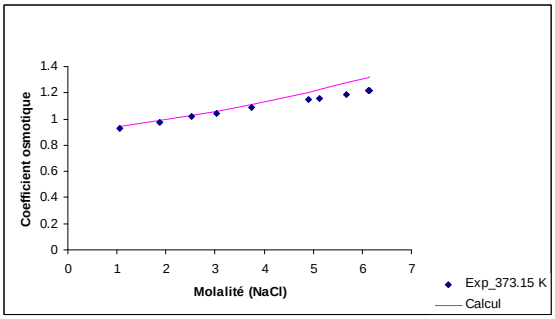


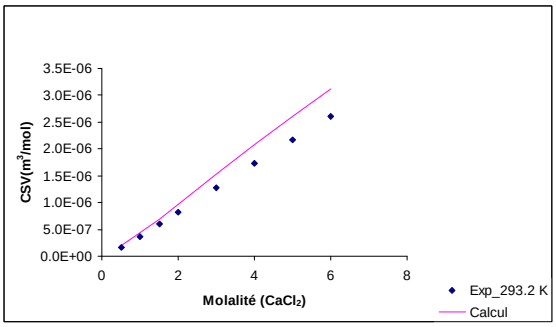

Coefficient osmotique
Molalité (NaCl)
Exp_323.15 K
Calcul

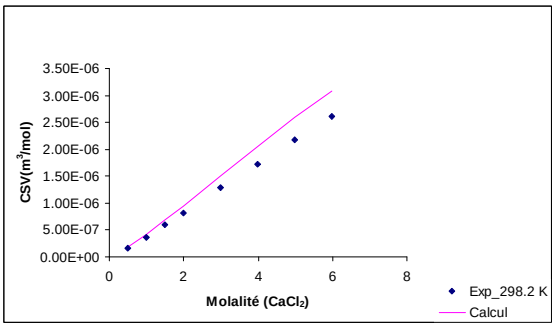

Coefficient osmotique
Molalité (NaCl)
Exp_335.65 K
Calcul

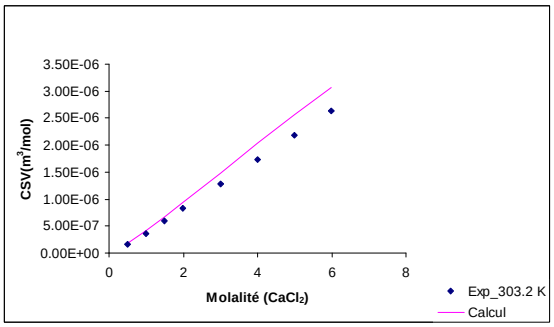

Coefficient osmotique
Molalité (NaCl)
Exp_348.15 K
Calcul

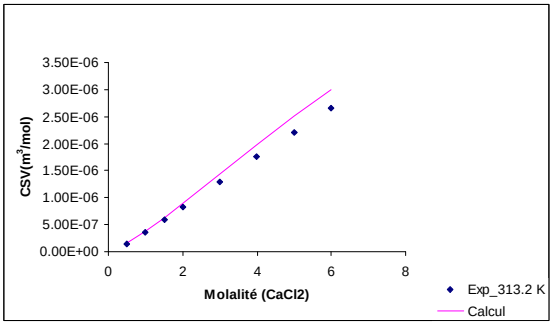

Coefficient osmotique
Molalité (NaCl)
Exp_360.65 K
Calcul

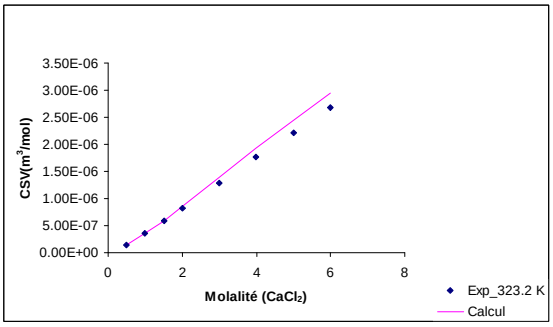

Coefficient osmotique
Molalité (NaCl)
Exp_373.15 K
Calcul

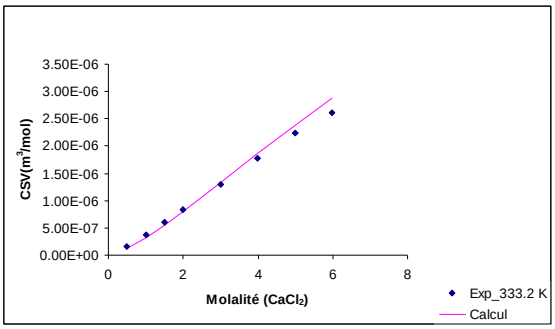

CSV(m3/mol)
Molalité (CaCl2)
Exp_293.2 K
Calcul

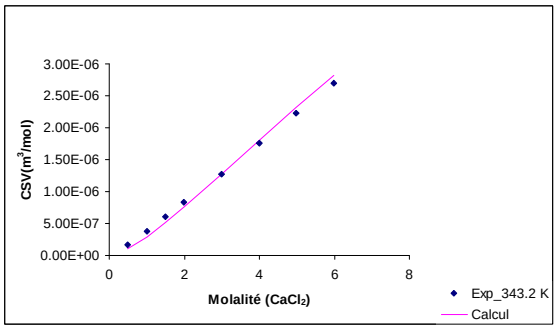

CSV(m3/mol)
Molalité (CaCl2)
Exp_298.2 K
Calcul

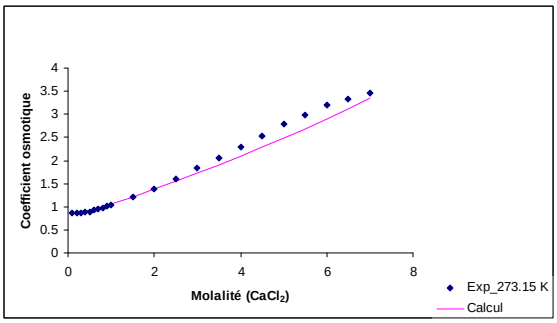

CSV(m3/mol)
Molalité (CaCl2)
Exp_303.2 K
Calcul

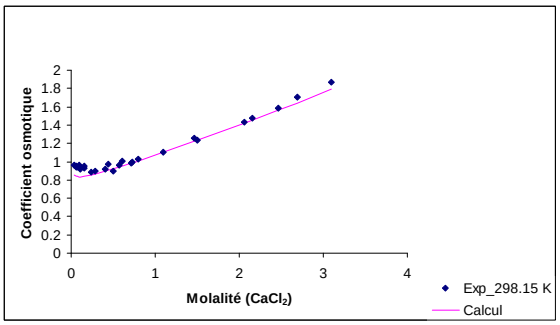

CSV(m3/mol)
Molalité (CaCl2)
Exp_313.2 K
Calcul

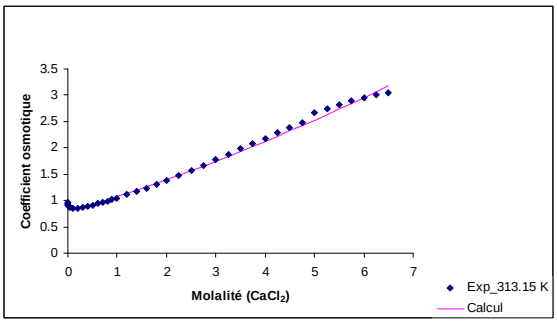

CSV(m3/mol)
Molalité (CaCl2)
Exp_323.2 K
Calcul

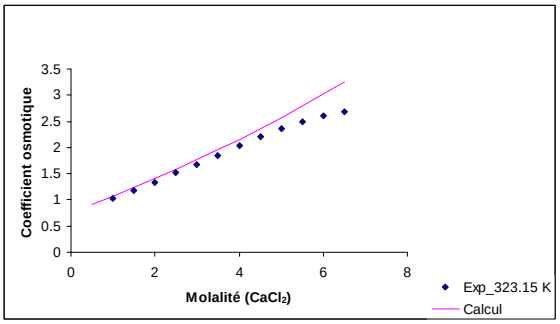

CSV(m³/mol)
3.50E-06
3.00E-06
2.50E-06
2.00E-06
1.50E-06
1.00E-06
5.00E-07
0.00E+00
0
2
4
6
8
Molalité (CaCl₂)
Exp_333.2 K
Calcul


CSV(m³/mol)
3.00E-06
2.50E-06
2.00E-06
1.50E-06
1.00E-06
5.00E-07
0.00E+00
0
2
4
6
8
Molalité (CaCl₂)
Exp_343.2 K
Calcul

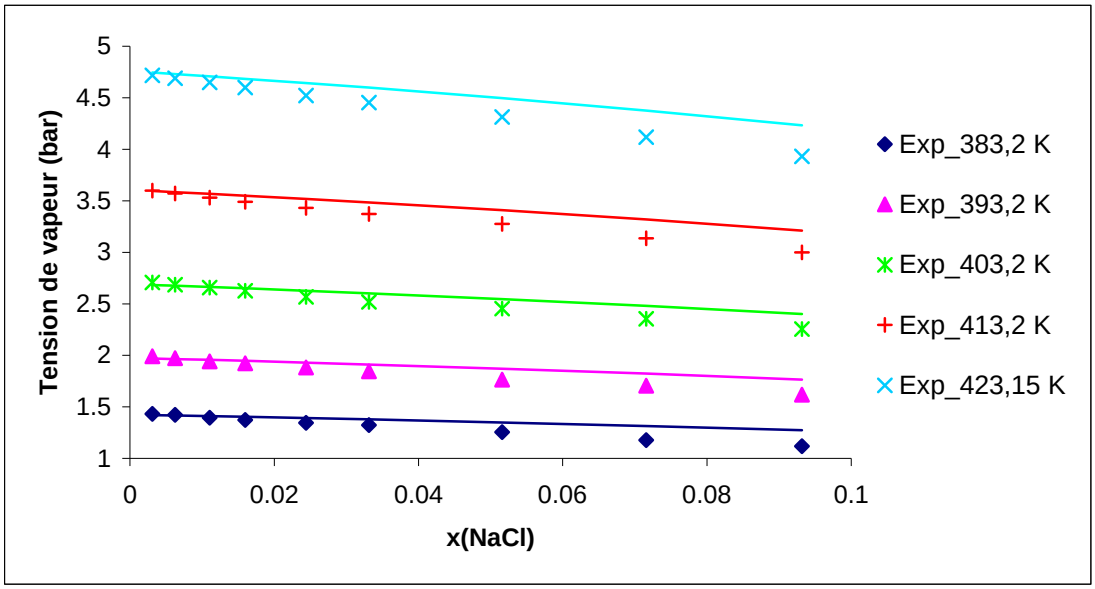

Coefficient osmotique
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
2
4
6
8
Molalité (CaCl₂)
Exp_273.15 K
Calcul

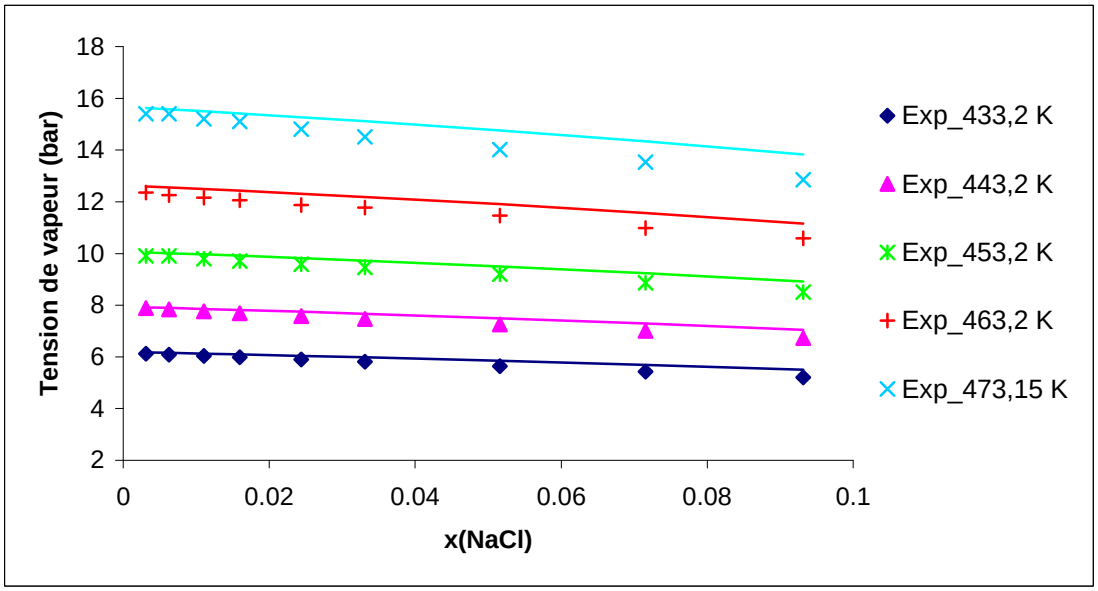

Coefficient osmotique
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
1
2
3
4
Molalité (CaCl₂)
Exp_298.15 K
Calcul

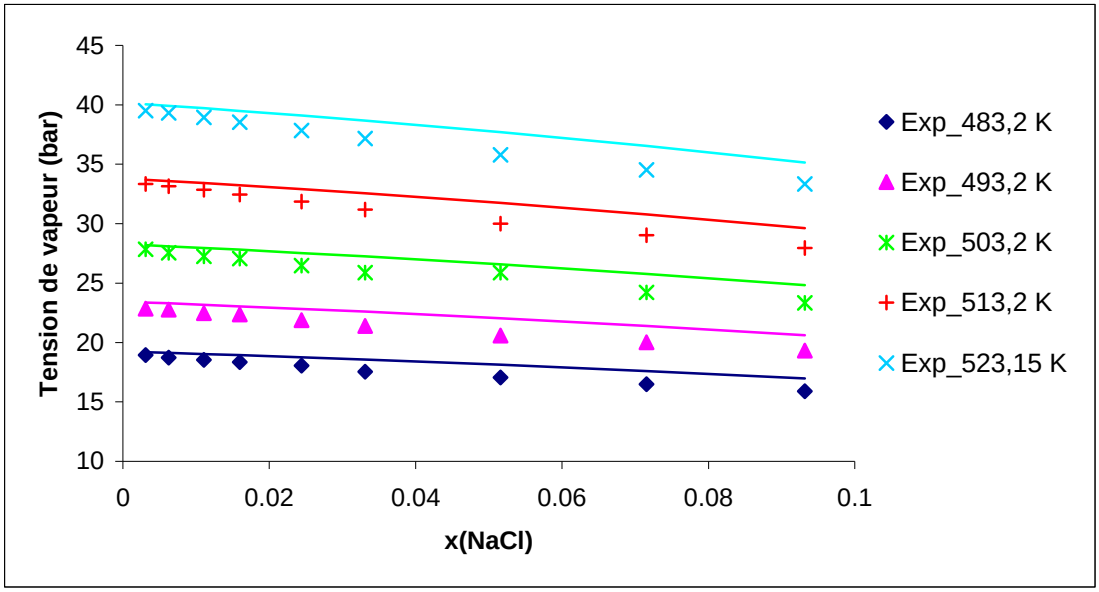

Coefficient osmotique
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
1
2
3
4
5
6
7
Molalité (CaCl₂)
Exp_313.15 K
Calcul

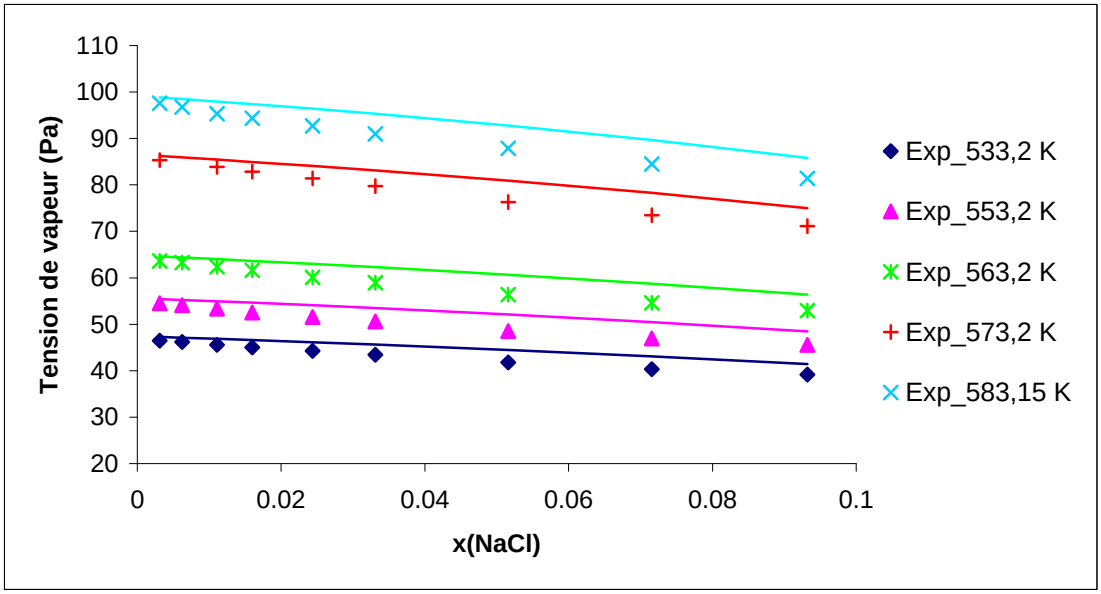

Coefficient osmotique
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
2
4
6
8
Molalité (CaCl₂)
Exp_323.15 K
Calcul

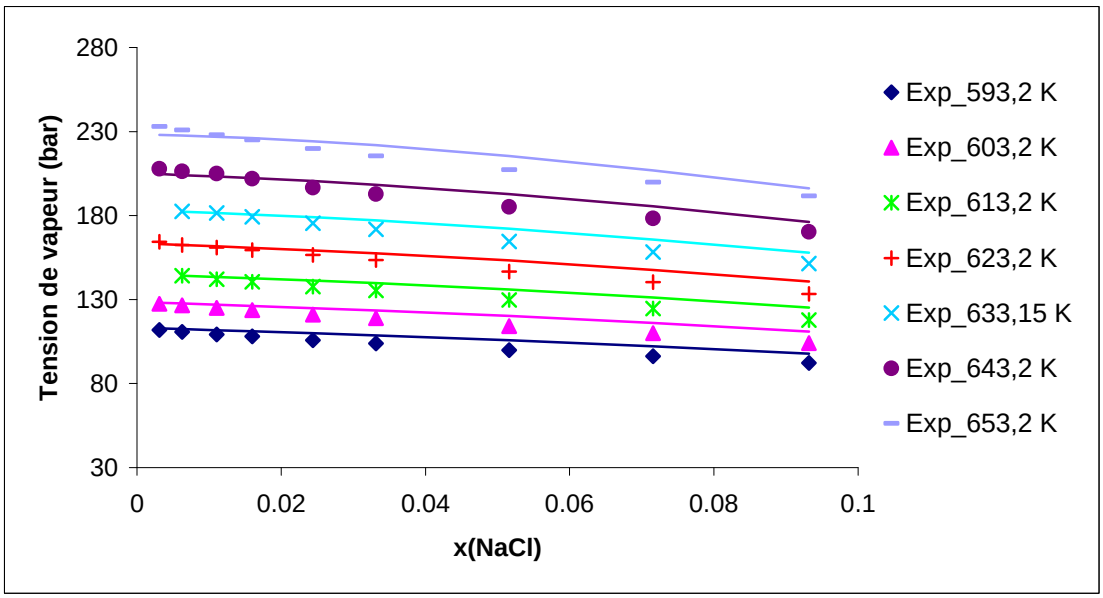
2- Comparaison des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales de la tension de vapeur de l'eau dans NaCl à différentes températures, en fonction de la fraction molaire du sel.



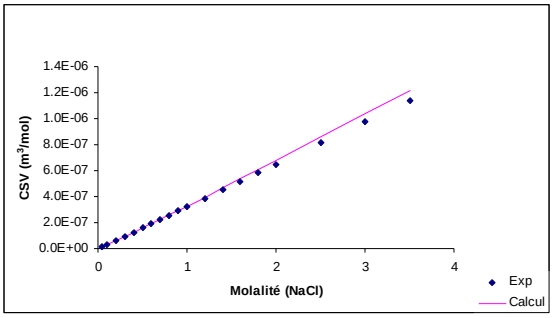


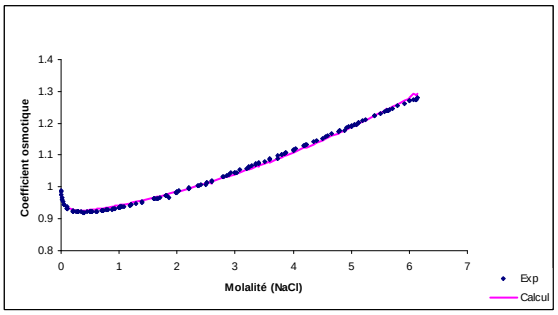

Tension de vapeur (bar)
45
40
35
30
25
20
15
10
0
0.02
0.04
0.06
0.08
0.1
x(NaCl)
Exp_483,2 K
Exp_493,2 K
Exp_503,2 K
Exp_513,2 K
Exp_523,15 K

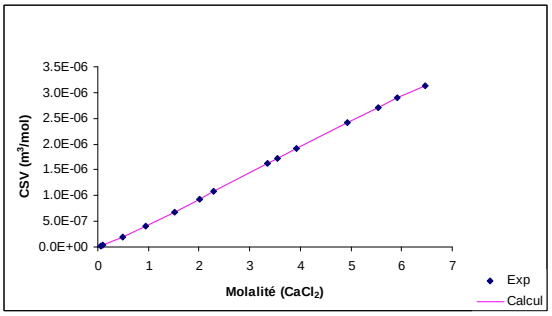

Tension de vapeur (Pa)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
0.02
0.04
0.06
0.08
0.1
x(NaCl)
Exp_533,2 K
Exp_553,2 K
Exp_563,2 K
Exp_573,2 K
Exp_583,15 K

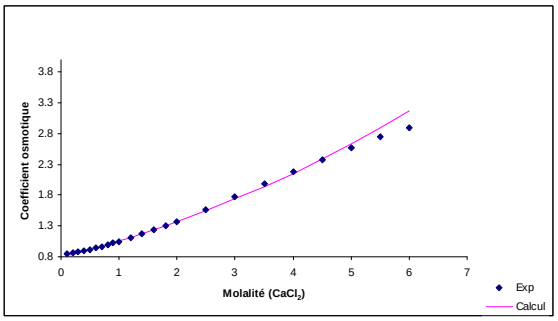

Tension de vapeur (bar)
280
230
180
130
80
30
0
0.02
0.04
0.06
0.08
0.1
x(NaCl)
Exp_593,2 K
Exp_603,2 K
Exp_613,2 K
Exp_623,2 K
Exp_633,15 K
Exp_643,2 K
Exp_653,2 K

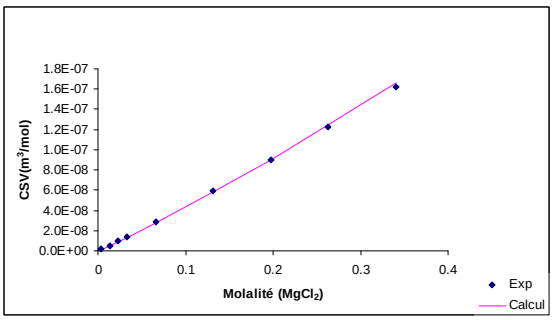
3-Comparaison des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales des propriétés de plusieurs solutions aqueuses à 298,15 K, en fonction de la molalité.

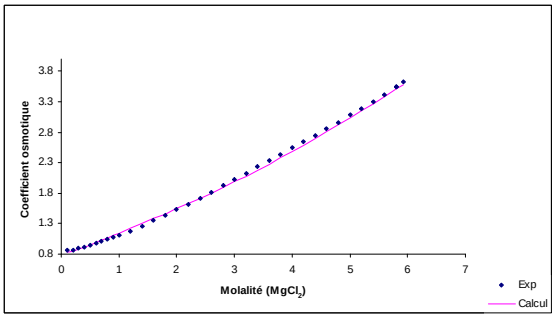


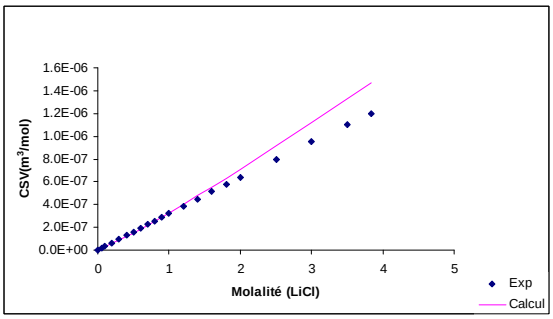


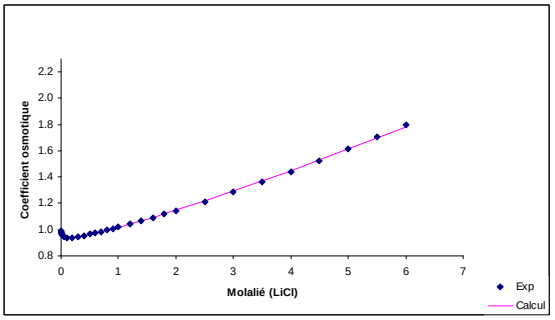


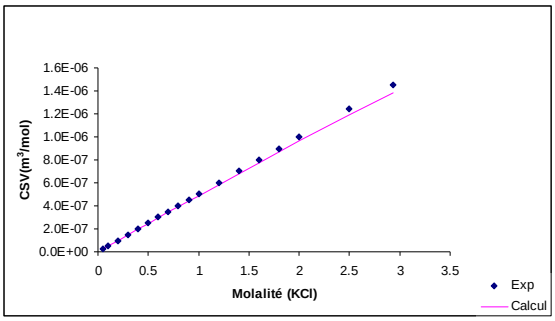


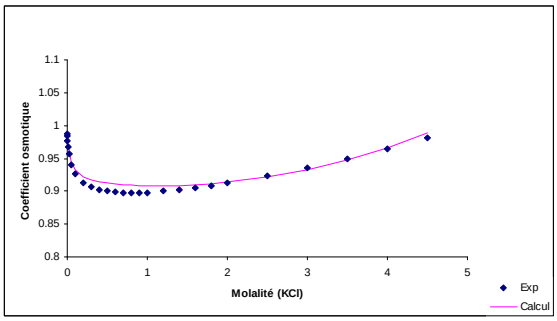


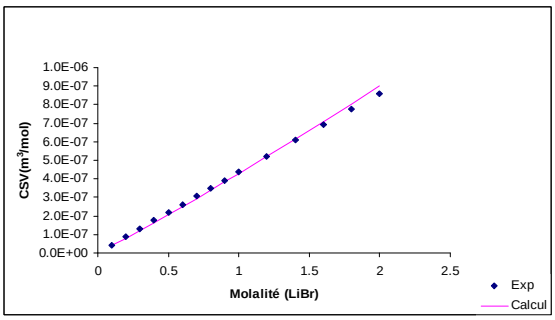


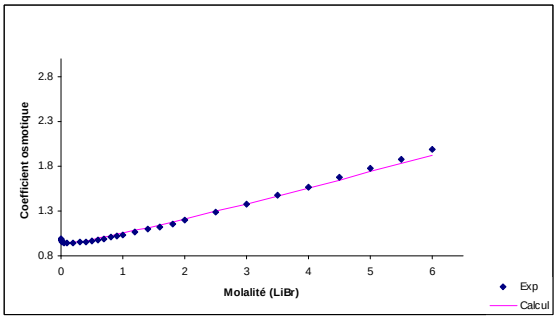


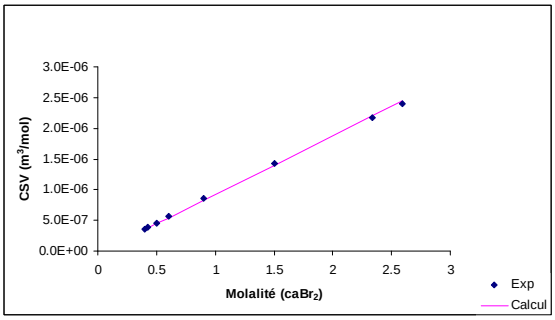


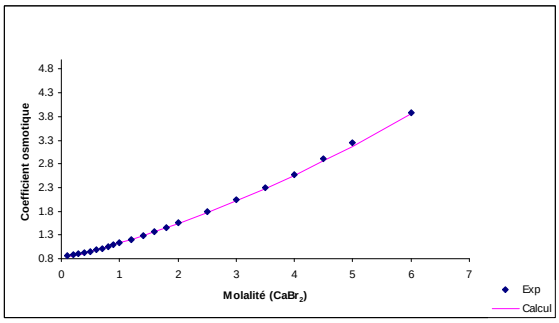

CSV(m³/mol)
Molalité (KCl)
Exp
Calcul

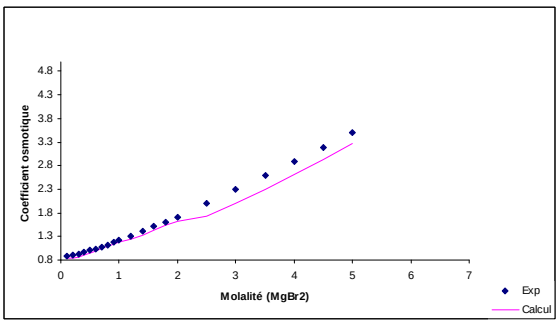

Coefficient osmotique
Molalité (KCl)
Exp
Calcul

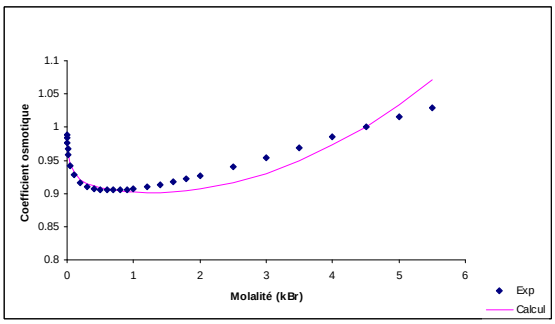

CSV(m³/mol)
Molalité (LiBr)
Exp
Calcul

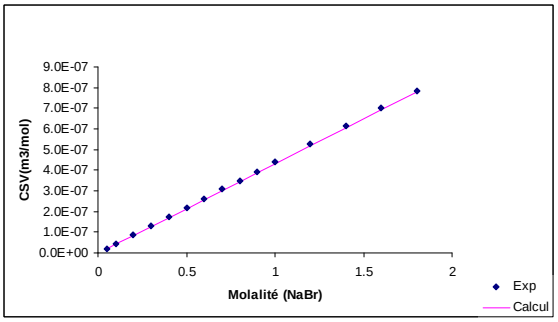

Coefficient osmotique
Molalité (LiBr)
Exp
Calcul

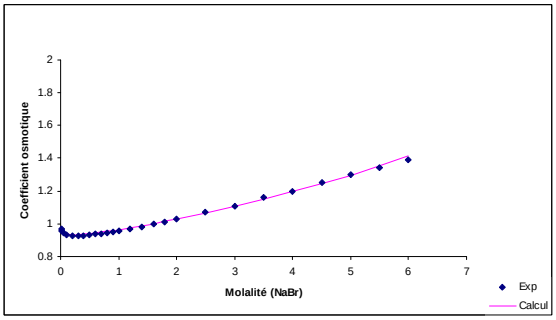

CSV (m³/mol)
Molalité (caBr₂)
Exp
Calcul


Coefficient osmotique
Molalité (CaBr₂)
Exp
Calcul


Coefficient osmotique
Molalité (MgBr2)
Exp
Calcul


Coefficient osmotique
Molalité (kBr)
Exp
Calcul


CSV(m3/mol)
Molalité (NaBr)
Exp
Calcul


Coefficient osmotique
Molalité (NaBr)
Exp
Calcul

DEVELOPPEMENT D'UNE EQUATION D'ETAT APPLICABLE AUX SYSTEMES D'ELECTROLYTES EAU-ALCOOL-SELS-HYDROCARBURES

Les électrolytes changent considérablement les solubilités mutuelles des mélanges eau-hydrocarbures et la représentation des propriétés thermodynamiques devient alors plus délicate. Les modèles d'équilibre de phases qui sont capables de décrire de tels mélanges sont habituellement de type hétérogène. La thèse proposée ici utilise des méthodes issues de la thermodynamique statistique pour développer une équation d'état, permettant de tenir compte des différentes interactions existantes (non-électrolyte, électrolyte). Nous avons utilisé une équation de type CPA (Cubic Plus Association) que nous avons combinée avec des termes spécifiques aux ions : MSA (Mean Spherical Approximation), le terme de Born et le terme de solvatation de Planche et Renon (SR2). La première partie de ce travail a été réalisée pour tester la capacité du modèle (CPA-E) à représenter les propriétés thermodynamiques (densité, coefficient d'activité et coefficient osmotique) de solutions électrolytiques simples tels que des solutions aqueuses de NaCl et de $CaCl_2$. Il a été ensuite, étendu en température, ainsi qu'à d'autres sels. Après cela, nous avons étudié les mélanges ternaires (eau-hydrocarbure-sel, eau-hydrocarbure-méthanol, eau-méthanol-sel), l'objectif étant de pouvoir traiter un système complet : eau-hydrocarbure-méthanol-sels.

Mots clés : ***Equations d'état, électrolytes, hydrocarbures, eau, méthanol, CPA, MSA, Born, solvatation, équilibres de phases.***

DEVELOPPEMENT OF AN EQUATION OF STATE APPLIED TO WATER-ALCOHOL-SALTS-HYDROCARBONS ELECTROLYTE SYSTEMS

The presence of electrolytes changes considerably the mutual solubilities of water-hydrocarbons mixtures and the representation of thermodynamic properties becomes more difficult. Often, heterogeneous models are used for these type pf problems. Yet, this study proposes an equation of state based on methods derived from statistical thermodynamic approaches. In this work, we focus on the extension to electrolyte systems of the CPA equation of state. To account for electrolyte interactions an MSA (Mean Spherical Approximation), SR2 and Born terms contributions are used. In this thesis, we first validate the model (CAP-E) to represent the properties of electrolyte solutions (NaCl, $CaCl_2$), using density, osmotic coefficient and activity coefficient experimental data, and its temperature extension. The model was also extended to other salts. Then, the results of the model extension to ternary mixtures are presented (water-hydrocarbon-salt, water-hydrocarbon-methanol, water-methanol-salt), the aim being to allow the representation of the properties of the complete system : water-hydrocarbon-methanol-salts.

Key words : ***Equations of State, electrolytes, hydrocarbons, water, methanol, CPA, MSA, Born, solvation, phase equilibria.***

Laboratoire d'accueil :	Laboratoire Chimie et Procédés UER UCP – Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées 32 boulevard Victor - 75739 Paris Cedex 15
Thèse présentée par :	INCHEKEL Radia **le :** 30-01-2008
Discipline :	" Génie des Procédés " - Ecole des Mines de Paris