

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur**  
**et de la Recherche Scientifique**

**Université Salah Boubnider Constantine 3**



**Faculté de Génie des Procédés**  
**Département : Génie Chimique**

N° d'ordre : ... ..

Série : ... ..

**Mémoire de Master**

Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie Chimique

**Etude expérimentale par DSC<sub>131</sub> evo et prédiction de  
la solubilité par le modèle GC-NRTL**

Dirigé par :

**Dr : MOUDJARI Youcef**

Présenté par :

**GUERRAICHE Ahmed**

**LAOUAR Sami**

Année Universitaire 2018/2019.

Session : Juillet

## Table de matière

Liste des tableaux .....	I
Liste des figures.....	III
Nomenclature.....	V
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Représentation thermodynamique des équilibres solide-liquide.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1 Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Equilibre liquide-solide.....</b>	<b>3</b>
I.2.1 Solubilité.....	3
I.2.2 Equation de solubilité .....	4
I.2.3 Grandeurs des corps purs nécessaires pour les équilibres solide-liquide .....	8
I.2.4 Solubilité idéale .....	9
I.2.5 Solubilité réelle.....	10
<b>I.3 Modèles thermodynamiques de coefficient d'activité.....</b>	<b>10</b>
I.3.1 Introduction .....	10
I.3.2 Généralité sur les modélisations .....	10
I.3.3 Modèles semi-prédictifs .....	11
I.3.3.1 Modèle UNIQUAC.....	11
I.3.3.2 Modèle NRTL.....	13
I.3.4 Les modèles prédictifs .....	14
I.3.4.1 Modèle UNIFAC .....	15
I.3.4.2 Modèle (GC- NRTL) .....	18
<b>Chapitre II : Etude expérimentale et méthodologie de la DSC.....</b>	<b>21</b>
<b>II .1 Introduction .....</b>	<b>21</b>
<b>II .2 Présentation générale de la DSC .....</b>	<b>21</b>
II .2.1 DSC : principes, domaines d'application.....	21
<b>II .3 Mise en service de DSC <sup>131 EVO</sup>.....</b>	<b>24</b>
II .3.1 définition de DSC <sup>131 EVO</sup> .....	24
II .3.2 Avantage de cette appareille .....	24
II .3.3 Raccordement des fluides.....	25
II .3.3.1 Circuit du gaz de balayage.....	25
II .3.3.2 Circuit de refroidissement .....	25
II .3.2.2.a Refroidissement à air.....	25
II .3.2.2.b Accélérateur de refroidissement .....	26
II .3.3 Mise en service du capteur calorimétrique.....	27

II .3.3.1 Présentation du capteur calorimétrique .....	27
<b>II .4 Utilisations de DSC 131 EVO .....</b>	<b>28</b>
II .4.1 Choix du creuset.....	28
<b>II .5 Préparation de l'expérimentation .....</b>	<b>29</b>
II .5.1 Pesée de l'échantillon .....	29
II .5.2 Mise en place des creusets dans le DSC .....	29
II .5.3 Choix du balayage gazeux.....	30
<b>II .6 Propriétés des corps pur .....</b>	<b>30</b>
<b>Chapitre III : Résultat et discussions .....</b>	<b>33</b>
<b>III.1 Prédiction de la solubilité .....</b>	<b>33</b>
<b>III.2 Systèmes considérés .....</b>	<b>33</b>
<b>III.3 Résultat obtenu.....</b>	<b>36</b>
<b>III.4 Discussion des résultats obtenus .....</b>	<b>59</b>
<b>III.5 Estimation des nouveaux paramètres d'interaction de groupes.....</b>	<b>60</b>
III.5.1 Procédure d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes .....	60
III.5.2 Méthode de Simplexe de Nelder & Mead.....	61
III.5.3 Méthode d'initialisation .....	62
III.5.4 Algorithme de calcul des paramètres d'interaction .....	63
III.5.5 Test de validation du modèle GC-NRTL.....	63
<b>III.6 Résultats obtenus .....</b>	<b>64</b>
<b>III.7 interprétation générale des résultats obtenus.....</b>	<b>70</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>71</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Annexes</b>	

## الملخص :

الهدف الأساسي لهذا العمل هو الدراسة بتعمق في كيفية استعمال النموذج الترموديناميكي لحساب وتقدير ذوبانية الجزيئات المعقدة في مذيبات مختلفة. ولهذا استعملنا مواد ذات استخدامات مختلفة:

Glucose, Mannitol, Acide citrique, Aspirine, Paracétamol, Acide salicylique, Naphtalène.

النماذج المستعملة هي: UNIFAC ، GC-NRTL ، وهما نماذج تنبؤية قائمة على مفهوم مساهمة المجموعات

الجزء الأول لهذا العمل يتضمن دراسة تجريبية في قياس درجة حرارة الانصهار وأنطالبي لسبع مواد

صلبة باستعمال DSC<sub>131 EVO</sub>.

الجزء الثاني يحتوي على تقدير وتنبؤ 22 نظام ثنائي (صلب-سائل) عن طريق UNIFAC و GC-NRTL

مقارنة هذه النتائج تظهر بأن الذوبانية المقدره بنموذج GC-NRTL في اتفاق جيد مع نظيرتها التجريبية

أين نجد الفارق المطلق  $AAD = 3,79\%$  بالعكس مع النتائج المتحصل عليها عن طريق النموذج

UNIFAC أين نجد الفارق  $AAD = 12,01\%$ .

الفرضية استغللت لتحديد 32 معامل تفاعلي جديد بالنسبة للنظام الغير متوفر على المعاملات التفاعلية

المحددة سابقا أين أعطت نتائج مرضية جدا تسمح باعتماد هذه المعاملات في الاستخدامات المستقبلية

للأنظمة التي تحتوي على هذه المجموعات من النتائج التي سمحت لنا بتقييم قدرة وحدود النموذج

GC-NRTL كذلك الطريقة التجريبية DSC<sub>131 EVO</sub>.

الكلمات المفتاحية: توازن صلب-سائل، الذوبانية، GC-NRTL، المعاملات التفاعلية، DSC<sub>131 EVO</sub>.

## Résumé :

L'objectif principal de ce travail est d'étudier, et d'approfondir, l'utilisation de modèles thermodynamique pour prédire la solubilité de molécules complexes dans différents solvants. Pour cela, sept molécules à différents usages sont prises pour référence : le mannitol, le paracétamol, l'acide salicylique, l'aspirine, l'acide citrique, le glucose et le naphtalène. Les modèles étudiés sont GC-NRTL et UNIFAC qui sont des modèles prédictifs basés sur le concept de contribution de groupe.

La première partie de ce travail porte à une étude expérimentale de détermination des températures et enthalpies de fusion pour les sept substances par le biais de la DSC<sub>131evo</sub>. La deuxième partie consiste à la prédiction des diagrammes de phases des équilibres liquide-solide pour 22 systèmes binaires par les modèles GC-NRTL et UNIFAC. La comparaison de ces résultats nous a montré que les solubilités prédites par GC-NRTL sont en très bon accord avec celles expérimentales dont la déviation absolue moyenne AAD est égale **3.79 %**, contrairement à celles obtenues par UNIFAC dont AAD est **12.01 %**..

L'occasion a été exploitée pour déterminer 32 nouveaux paramètres d'interaction entre groupes pour le modèle GC-NRTL, jusque là inexistant. Les paramètres d'interaction calculés pour le modèle GC-NRTL à partir de données d'équilibre ont donné d'excellents résultats et donc deviennent disponibles pour de futures utilisations des systèmes impliquant ces groupements.

Les résultats de cette étude ont permis de mieux évaluer les capacités et limites de modèle GC-NRTL, ainsi que la calorimétrie différentielle à balayage DSC<sub>131evo</sub>.

Mots-clés : Equilibre L - S, Solubilité, GC-NRTL, paramètres d'interaction entre groupes, DSC<sub>131evo</sub>.