



**HAL**  
open science

# Modélisation des propriétés PVTX des fluides du système H<sub>2</sub>O-gaz prenant en compte l'association par liaisons hydrogènes et les interactions dipolaires

Erwan Perfetti

► **To cite this version:**

Erwan Perfetti. Modélisation des propriétés PVTX des fluides du système H<sub>2</sub>O-gaz prenant en compte l'association par liaisons hydrogènes et les interactions dipolaires. Géochimie. Université Henri Poincaré - Nancy I, 2006. Français. NNT: . tel-00255940

**HAL Id: tel-00255940**

**<https://theses.hal.science/tel-00255940>**

Submitted on 14 Feb 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.



FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. STMP (Sciences & Techniques de la Matière et des Procédés)  
École Doctorale RP2E (Ressources, Produits, Procédés, Environnement)  
Département de Formation Doctorale Géosciences

## Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Géosciences

par Erwan PERFETTI

*Modélisation des propriétés PVTX des fluides du système H<sub>2</sub>O-gaz prenant en compte l'association par liaisons hydrogènes et les interactions dipolaires*

Soutenance publique prévue le 15 novembre 2006

Membres du jury :

Rapporteurs :	M. Dominique RICHON	Directeur de recherches ENSPM, Paris
	M. Yves GARRABOS	Directeur de Recherches CNRS, Bordeaux
Examineurs :	M. Jean DUBESSY	DR CNRS., Nancy, UHP Nancy I (Directeur de thèse)
	M. François MONTEL	Ingénieur TOTAL, Pau
	M. Jacques PIRONON	Directeur de Recherches CNRS, UHP Nancy I
	M. Laurent RICHARD	Maître de Conférences, UHP Nancy I (Directeur de thèse)

---

Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Énergétiques  
Faculté des Sciences & Techniques - 54500 Vandœuvre-lès-Nancy



## Remerciements

*J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur Dominique Richon, Directeur de Recherche à l'École des Mines de Paris et Monsieur Yves Garrabos, Directeur de Recherche au CNRS d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur François Montel, Ingénieur TOTAL et Monsieur Jacques Pironon, Directeur de Recherche au CNRS pour l'honneur et la gentillesse qu'ils me témoignent en participant à ce jury de thèse.*

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'UMR 7566 G2R du CNRS et du CREGU. Je remercie ainsi Monsieur Jacques Leroy et Monsieur Michel Cathelineau, directeurs successifs de cette unité pour avoir bien voulu m'accueillir durant ces trois années.*

*Je ne saurais trop remercier Jean Dubessy, Directeur de Recherche au CNRS et co-directeur de cette thèse pour sa participation active dans ma formation, sa présence et sa disponibilité. Ses conseils scientifiques et ses qualités humaines ont été une aide précieuse quant au bon déroulement de cette thèse.*

*Ces mêmes remerciements vont à mon co-directeur de thèse, Laurent Richard, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré, pour son sens critique, ses conseils et sa sincérité. J'ai trouvé ici non seulement un excellent co-directeur de thèse mais surtout un ami.*

*Je souhaite adresser toute ma gratitude à Régis Thiery, Maître de Conférences à l'Université Blaise Pascal de Clermont - Ferrand pour m'avoir confié et expliqué le code de son algorithme LOTHER, pour ses discussions scientifiques, sa pédagogie, ce qui m'a permis de mener à bien mes travaux. Merci aussi d'avoir eu l'extrême patience de m'avoir formé au langage C<sup>++</sup>. Je n'oublierai jamais nos discussions thermodynamiques depuis ce premier camp de terrain de Licence de Géologie qui m'ont permis, à la sortie de mon DUT Physique, de mieux appréhender la thermodynamique des fluides géologiques, et de m'avoir aiguillé dans cette voie. Encore une fois, sincèrement, un grand merci.*

*Je voudrais aussi remercier ici plusieurs personnes dont les conseils et discussions ont été un atout quant à la compréhension, délicate, de la thermodynamique des fluides : Georgios Kontogeorgis (DTU, Copenhague) pour m'avoir expliqué la CPA, Roland Solimando et Jean-Noël Jaubert (Professeurs à l'ENSIC - Nancy) pour m'avoir éclairé sur les équilibres de phases.*

*Je ne pourrais pas exclure de ces remerciements la personne qui m'a su me donner le goût à la recherche scientifique : Yvon Pointud, Chargé de Recherche au Laboratoire de Thermodynamique des Fluides de Clermont - Ferrand, lorsque celui-ci encadra mon premier stage de recherche à la fin de mon DUT Physique.*

*Ces trois années passées au laboratoire ont été très agréables et surtout grâce au personnel et néanmoins amis et plus particulièrement : Pierre Schuhmacher, Roland Mairet, Régine Ruck, Cécile Fabre, Jérôme Sterpenich (tu es allé chercher les bières ? !), Judith Sausse, Christian Hibsich, Anne-Sylvie André, Oliver Vanderaeghe, Christine Léonard, Marc Brouand, Patrick Lagrange, etc... Une mention spéciale aux amis thésards, anciens et actuels qui font, en plus des précédents, que je resterai toujours attaché à Nancy : Laurent Désindes, Gregoire André, Remy Chemillac, Cédric Carpentier, Olivier Cardon et Sandrine Cinelu (qui furent d'ailleurs les seuls à oser venir à la Bourboule et me suivre sur les pentes du Sancy !), Pauline Michel (merci pour les CD de musique baroque !), Luc Siebenaller, mes colocs de bureau (Audrey et Gaëtan), et tous les autres.*

*Clin d'œil particulier à mes amis de promotion du DEA de Volcanologie de Clermont - Ferrand, à savoir, les Grelôts, les Grelettes, les Morues et les Belges (au fait, à quand notre prochain congrès ? !), et à mes amis d'Auvergne Pierre Tinard et Pierre-Henri Coulon (Ma !).*

*Enfin je remercie mes parents, qui ont su me soutenir, me pousser dans mes études et croire en moi ; Julia et sa famille pour leur présence.*

*Je dédie ce mémoire de thèse à mon Grand - Père, qui n'est malheureusement plus là pour en voir l'aboutissement.*





## Résumé

L'étude des fluides géologiques passe par la description précise des propriétés thermodynamiques des systèmes eau - gaz sur de larges gammes de températures, pressions et compositions à partir d'équations d'état. Les équations d'état cubiques de type Van der Waals couramment utilisées telles que Soave Redlich Kwong (SRK) ou Peng Robinson permettent des calculs simples à mettre en œuvre sur de larges gammes de températures et de pressions à partir des paramètres critiques des fluides étudiés. En revanche, la précision de ces modèles se dégrade lorsque l'eau devient un composant majeur du mélange puisque ni l'association par liaisons hydrogènes ni les interactions dipolaires ne sont prises en compte dans ces modèles.

Sur le principe de la factorisation des fonctions de partition, l'énergie de Helmholtz d'un fluide peut être écrite sous la forme de la somme des différentes contributions énergétiques. Le modèle développé ici pour  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{S}$  considère trois contributions : celle du fluide de référence de type Van der Waals prise en compte par une équation cubique, celle de l'association par liaison hydrogène par un terme issu du modèle Cubic Plus Association (CPA) et celle des interactions dipolaires entre molécules non liées par la théorie Mean Spherical Approximation (MSA). Le modèle CPAMSA ainsi proposé est à six paramètres ajustables dont trois sont des grandeurs physiques compatibles avec leur estimation expérimentale. Les propriétés thermodynamiques de l'eau pure sont ainsi sensiblement mieux reproduites qu'avec le modèle CPA le long de l'équilibre liquide - vapeur et les extrapolations à plus hautes températures et pressions sont satisfaisantes. De même, la prise en compte des interactions dipolaires dans la molécule  $\text{H}_2\text{S}$  améliore significativement les calculs volumétriques effectués avec une équation d'état cubique simple.

Des règles de mélange simples entre molécules dipolaires ont été élaborées afin de modéliser le système binaire  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{H}_2\text{S}$  par une approche symétrique. Les compositions des phases à l'équilibre liquide - vapeur sont reproduites avec des écarts moyens aux données expérimentales inférieurs à 7% tout comme pour les systèmes  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CH}_4$ . Excepté pour ce dernier système, les paramètres d'interaction binaire ajustés sur les données expérimentales sont proches de zéro confirmant que le modèle proposé prend bien en compte les principales contributions énergétiques de ces fluides.





## Abstract

Modelling fluid-rock interactions as well as mixing and unmixing phenomena in geological processes requires robust equations of state (EOS) which must be applicable to systems containing water, gases over a broad range of temperatures and pressures. Cubic equations of state based on the Van der Waals theory (e. g. Soave-Redlich-Kwong or Peng-Robinson) allow simple modelling from the critical parameters of the studied fluid components. However, the accuracy of such equations becomes poor when water is a major component of the fluid since neither association through hydrogen bonding nor dipolar interactions are accounted for.

The Helmholtz energy of a fluid may be written as the sum of different energetic contributions by factorization of partition function. The model developed in this thesis for the pure  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{S}$  considers three contributions. The first contribution represents the reference Van der Waals fluid which is modelled by the SRK cubic EOS. The second contribution accounts for association through hydrogen bonding and is modelled by a term derived from Cubic Plus Association (CPA) theory. The third contribution corresponds to the dipolar interactions and is modelled by the Mean Spherical Approximation (MSA) theory.

The resulting CPAMSA equation has six adjustable parameters, which three represent physical terms whose values are close to their experimental counterpart. This equation results in a better reproduction of the thermodynamic properties of pure water than obtained using the classical CPA equation along the vapour-liquid equilibrium. In addition, extrapolation to higher temperatures and pressure is satisfactory. Similarly, taking into account dipolar interactions together with the SRK cubic equation of state for calculating molar volume of  $\text{H}_2\text{S}$  as a function of pressure and temperature results in a significant improvement compared to the SRK equation alone.

Simple mixing rules between dipolar molecules are proposed to model the  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{S}$  binary system using a symmetrical approach. Calculated phase equilibria in the  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CH}_4$  systems reproduced the experimental data within 7% of errors. Except for the  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CH}_4$  system, binary interactions parameters estimated by fitting experimental data are closed to zero.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>10</b>
Les fluides géologiques . . . . .	11
Étude des fluides géologiques . . . . .	13
Plan du mémoire . . . . .	14
Références . . . . .	16
<b>1 Les équations d'état cubiques : historique, apports et insuffisances</b>	<b>18</b>
1.1 Historique . . . . .	20
1.1.1 L'équation de Van der Waals . . . . .	20
1.2 Les équations d'état cubiques généralisées . . . . .	24
1.2.1 Redlich - Kwong (1949) . . . . .	25
1.2.1.1 Expression du modèle, résultats . . . . .	25
1.2.1.2 Discussion sur le modèle . . . . .	26
1.2.2 Soave Redlich Kwong (1972) . . . . .	28
1.2.2.1 La notion de facteur acentrique . . . . .	28
1.2.2.2 La fonction d'attraction de Soave . . . . .	28
1.2.2.3 Résultats obtenus avec SRK . . . . .	30
1.2.2.4 Discussions sur le modèle SRK . . . . .	32

1.2.3	Peng - Robinson (1976) . . . . .	33
1.2.3.1	Résultats obtenus avec Peng - Robinson . . . . .	34
1.2.3.2	Discussion sur le modèle . . . . .	36
1.3	Amélioration des équations d'état cubiques . . . . .	37
1.3.1	Translation de volumes . . . . .	37
1.3.2	Autres développements . . . . .	38
1.3.2.1	Équation de Schmidt et Wenzel (1980) . . . . .	39
1.3.2.2	Harmens et Knapp (1980) . . . . .	39
1.3.2.3	Patel et Teja (1982) . . . . .	40
1.4	Les mélanges . . . . .	40
1.5	Bilan sur les équations d'état cubiques . . . . .	41
	Références . . . . .	44
<b>2</b>	<b>Rappels thermodynamiques - Algorithmique appliquée</b>	<b>46</b>
2.1	Les conditions de l'équilibre thermodynamique . . . . .	47
2.1.1	Conditions d'équilibre . . . . .	47
2.1.2	Potentiel chimique du gaz parfait pur . . . . .	47
2.1.3	Potentiel chimique d'un constituant $i$ dans un fluide réel . . . . .	48
2.1.4	Équilibre en terme de fugacité . . . . .	50
2.1.5	Formulation à partir de l'énergie de Helmholtz . . . . .	50
2.2	Résolution par Newton Raphson . . . . .	51
2.3	Algorithmique pour les équations d'états cubiques . . . . .	53
2.3.1	Calculs des volumes et des coefficients de fugacité . . . . .	53
2.4	Pression de saturation, équilibres de phase . . . . .	56

2.4.1	Pression de saturation d'un fluide pur . . . . .	56
2.4.2	Pression de bulle et de rosée pour un mélange binaire . . . . .	57
2.4.2.1	Algorithme de pression de bulle . . . . .	58
2.4.2.2	Algorithme de flash L-V isothermique . . . . .	60
2.5	Le programme LOTHER . . . . .	64
2.5.1	Principe de l'algorithme de calcul. . . . .	65
2.5.2	Calculs thermodynamiques avec Lotther . . . . .	67
	Références . . . . .	68
<b>3</b>	<b>La prise en compte de l'association dans l'eau, le modèle CPA</b>	<b>70</b>
3.1	L'association dans l'eau . . . . .	71
3.1.1	La liaison hydrogène . . . . .	71
3.1.2	Structure de l'eau liquide . . . . .	73
3.1.3	La notion de site d'association . . . . .	76
3.2	Modélisation de l'association . . . . .	77
3.2.1	La théorie de Wertheim (1984) . . . . .	77
3.2.1.1	Principe théorique . . . . .	78
3.2.1.2	Molécule à un seul site d'association . . . . .	78
3.2.1.3	Molécules à multiples sites d'association . . . . .	80
3.2.2	Statistical Associating Fluid Theory . . . . .	81
3.2.2.1	Principe de la SAFT . . . . .	82
3.2.2.2	Le terme association de SAFT pour un fluide pur . . . . .	83
3.2.2.3	Bilan de la SAFT . . . . .	85
3.3	Discussion de Van der Waals à SAFT . . . . .	87

3.4	Le modèle Cubic Plus Association . . . . .	88
3.4.1	Présentation du modèle . . . . .	88
3.4.1.1	Modifications et simplifications de CPA . . . . .	90
3.4.1.2	Énergie de Helmholtz du modèle CPA . . . . .	92
	Énergie de Helmholtz CPA . . . . .	93
	Détails de la partie cubique (SRK) . . . . .	93
	Détails de la partie association . . . . .	93
3.4.1.3	Signification des paramètres . . . . .	94
3.4.2	Modélisation de l'eau avec le modèle CPA . . . . .	95
3.4.2.1	Choix du modèle de site . . . . .	95
	Modèle à 3 sites . . . . .	95
	Modèle à 4 sites . . . . .	96
3.4.2.2	Stratégie de la modélisation de l'eau pure avec CPA .	97
3.4.2.3	Résultats de la modélisation de l'eau pure avec CPA	98
3.4.2.4	Commentaires sur la modélisation de l'eau pure avec CPA . . . . .	98
	Volumes et pressions de saturation reproduits pour T < 310°C . . . . .	98
	Erreurs statistiques . . . . .	100
	Point critique prédit avec CPA . . . . .	102
	CPA sur le domaine (T, P) géologique . . . . .	103
3.4.2.5	Bilan CPA sur l'eau pure . . . . .	105
	Points positifs . . . . .	105
	Points négatifs . . . . .	106

3.4.3	CPA et les mélanges . . . . .	106
3.4.3.1	Théorie . . . . .	106
	Mélange non associé . . . . .	106
	Mélange avec 1 molécule associée . . . . .	107
	Mélange avec 2 molécules associées . . . . .	107
3.4.3.2	Exemple eau - CO <sub>2</sub> . . . . .	108
3.4.4	Perspectives apportées par la CPA . . . . .	110
	Références . . . . .	112
<b>4</b>	<b>Prise en compte des interactions dipôle-dipôle, le modèle CPAMSA</b>	<b>116</b>
4.1	Les interactions dipôle - dipôle . . . . .	117
4.1.1	Interactions dipôle-dipôle dans les fluides géologiques . . . . .	118
4.1.1.1	Eau . . . . .	118
4.1.1.2	Sulfure d'hydrogène . . . . .	119
4.2	Conception du modèle . . . . .	121
4.2.1	Stratégie . . . . .	121
4.2.1.1	Choix des équations . . . . .	122
	Fluide de référence . . . . .	122
	Association . . . . .	122
	Interactions dipolaires . . . . .	122
4.2.1.2	Choix des paramètres à optimiser . . . . .	125
	Facteur acentrique . . . . .	125
4.3	Modélisation de H <sub>2</sub> S pur . . . . .	125
4.3.1	Équation . . . . .	125



4.3.2	Optimisation des paramètres . . . . .	126
4.3.2.1	Algorithmique . . . . .	126
	Algorithmique sous LOTHER . . . . .	126
4.3.2.2	Choix des valeurs expérimentales . . . . .	127
4.3.3	Résultats des optimisations . . . . .	127
4.3.4	VLE et erreurs statistiques . . . . .	128
4.3.4.1	Équilibre liquide - vapeur . . . . .	128
4.3.4.2	Erreurs statistiques . . . . .	130
4.3.5	Discussion sur le modèle CPMSA . . . . .	131
4.4	Modélisation de l'eau pure . . . . .	132
4.4.1	Le modèle CPAMSA . . . . .	132
4.4.1.1	Construction du modèle MSA . . . . .	132
4.4.1.2	Modification MSA . . . . .	133
4.4.2	Optimisation des paramètres . . . . .	134
4.4.2.1	Stratégie d'optimisation . . . . .	134
4.4.2.2	Choix de $\mu$ dans CPAMSA pour l'eau pure . . . . .	135
4.4.2.3	Choix des autres paramètres . . . . .	135
4.4.3	Paramètres CPAMSA obtenus pour l'eau pure . . . . .	135
4.4.4	Équilibre liquide - vapeur, pressions de saturation . . . . .	136
4.4.5	Erreurs statistiques . . . . .	138
4.4.5.1	Volumes calculés entre 25-450°C et 1-1000 bar . . . . .	139
4.4.5.2	Eau pure sur le domaine 25-1000°C, 1-10kbar . . . . .	141
	Erreurs sur les volumes . . . . .	142
	Erreurs sur les fugacités . . . . .	144

	Erreurs sur les pressions . . . . .	146
	Coefficients de fugacité . . . . .	147
4.4.6	Discussion CPAMSA . . . . .	148
	Références . . . . .	150
<b>5</b>	<b>Modélisation des binaires avec CPAMSA</b>	<b>154</b>
5.1	Règles de mélange pour CPAMSA . . . . .	155
5.1.1	Règles de mélange dipôle - dipôle . . . . .	155
	Moment dipolaire . . . . .	156
	Diamètre de la molécule . . . . .	156
5.2	Modélisation du système H <sub>2</sub> O - H <sub>2</sub> S . . . . .	157
5.2.1	Choix des données expérimentales . . . . .	157
5.2.2	Ajustement des paramètres d'interaction binaire . . . . .	158
5.2.3	Solubilité de H <sub>2</sub> S en phase aqueuse . . . . .	160
5.2.4	Résultats phase gazeuse . . . . .	162
5.2.5	Courbe critique . . . . .	164
5.3	Modélisation du système H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> . . . . .	164
5.3.1	Paramètres du modèle CPAMSA . . . . .	165
5.3.2	Choix des données expérimentales . . . . .	165
5.3.3	Ajustement des paramètres d'interaction binaire . . . . .	167
5.3.4	Résultats solubilités . . . . .	168
5.3.5	Résultats concernant la phase gazeuse . . . . .	172
5.3.6	Courbe critique . . . . .	173
5.4	Modélisation du système H <sub>2</sub> O - CH <sub>4</sub> . . . . .	174

5.4.1	Choix des données expérimentales. . . . .	174
5.4.2	Optimisation du paramètre d'interaction binaire . . . . .	176
5.4.3	Résultats sur les solubilités . . . . .	178
5.4.4	Résultats en phase gazeuse . . . . .	179
5.5	Discussions autour du modèle CPAMSA . . . . .	182
	Références . . . . .	184
<b>Conclusions - Perspectives</b>		<b>188</b>
	Conclusions . . . . .	189
	Perspectives . . . . .	192



# Introduction

## Les fluides géologiques.

La géologie (du grec  $\gamma\eta$  (ge-, « la terre ») et  $\lambda\omicron\gamma\omicron\varsigma$  (logos, « la parole », « la raison ») est la science qui traite de la composition, de la structure, de l'histoire et de l'évolution de la Terre ainsi que de ses propriétés physiques et des processus qui la façonnent. Les fluides étant présents dans la plupart des processus géologiques, la géologie se doit d'étudier la physique et la chimie de ces fluides. Ils sont classiquement composés d'eau, de sels, de gaz simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ...) et d'hydrocarbures. Entre la surface de la Terre et l'interface croûte - manteau, les conditions de pressions et de températures sont fortement contrastées et de nombreux échanges se produisent entre les roches et les fluides. Ce sont les interactions fluides roches, que nous retrouvons dans les principaux environnements géologiques (diagénèse, hydrothermalisme, anatexie, métamorphisme, volcanologie,...). Par exemple, lors d'une subduction de croûte océanique, d'importantes quantités de volatils tels que  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  sont libérées. À des profondeurs moindres, dans les bassins sédimentaires, la compaction des roches expulse de grandes quantités d'eau et génère du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$ . De même, la matière organique enfouie, transformée en kérogène, occupe une part importante dans la génération de fluides.

Dans un premier temps, ce kérogène, est soumis à une augmentation de température et de pression lors de son enfouissement, conduisant à de profondes altérations chimiques. Les composés inorganiques comme  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  sont produits aux faibles profondeurs, et lorsque la température d'enfouissement dépasse les 80 - 100 degrés Celsius, il y a production de pétrole. Le méthane est quant à lui généré au stade ultime par la dégradation du kérogène et le cracking des différents hydrocarbures de ce kérogène

Dans un second temps, le pétrole est expulsé de la roche mère à faible porosité vers des milieux plus poreux, sollicité par diverses forces gravitationnelles. Lors de cette migration, le fluide se trouve en contact permanent avec l'eau. La nature du réservoir sera fonction des différences de solubilité dans l'eau des divers composés produits.

Si les fluides tiennent une place importante lors de la genèse d'un réservoir pétrolier, ils jouent un rôle fondamental lors de la mise en production de ce réservoir.

Par exemple, les réservoirs pétroliers à huile légère à faible profondeur ayant tendance à se raréfier, les industries pétrolières doivent extraire le plus possible de pétrole lourd par différents types de récupération assistée. La récupération de type « secondaire » est obtenue par l'injection, au moyen de puits spéciaux, de fluides tels que le gaz extrait du puits associé au pétrole et fortement comprimé ou du gaz de pétrole liquéfié (butane/propane) ou encore de l'eau, cette dernière pratique étant courante, mais moins efficace. La récupération de type « tertiaire » agit sur les caractéristiques physiques du pétrole. On peut employer des méthodes thermiques, des méthodes par entraînement par fluide miscible, des méthodes chimiques ou des méthodes de forage. Les méthodes thermiques consistent à réduire, par la chaleur, la viscosité du pétrole pour faciliter sa migration dans les roches poreuses. On l'obtient par injection de vapeur ou par combustion souterraine. Pour l'entraînement par fluide miscible, on utilise le gaz carbonique ou des hydrocarbures légers (butane/propane). Dans les méthodes chimiques, l'objectif est de réduire les forces capillaires qui contribuent à retenir les hydrocarbures dans la roche. Des polymères ou des « micro - émulsions » (mélange d'huile, d'eau, d'alcool et de tensioactifs) sont alors utilisés.

Les nouvelles politiques environnementales imposent aux industries émettrices de gaz acides tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  de limiter les rejets atmosphériques. L'industrie pétrolière ainsi que les gros producteurs de gaz acides (les aciéries, les centrales thermiques,...) sont donc amenés à séquestrer ces gaz dans des formations géologiques tels que des anciens réservoirs pétroliers ou dans des aquifères profonds. L'étude des processus naturels ou industriels mentionnés précédemment exige de pouvoir modéliser les propriétés thermodynamiques des fluides complexes des systèmes  $\text{H}_2\text{O}$  - gaz - sels - (hydrocarbures).

Pour les paléofluides, l'étude des fluides en géologie est initialisée par Sorby en 1858 qui démontre l'intérêt des inclusions fluides pour la compréhension de la cristallisation de certains minéraux (quartz, saphir...). En effet, Les inclusions fluides sont des microcavités au sein des minéraux qui contiennent des micro - volumes des fluides ayant existé dans la roche lors de sa formation et de son évolution. Ainsi, une inclusion est représentative des propriétés initiales du fluide si son volume, donc sa densité, et sa composition n'ont pas changé depuis le piégeage du micro - volume

de fluide. L'interprétation des températures des transitions de phase est basée sur l'hypothèse que ces inclusions se comportent comme des systèmes fermés et isochores.

Ainsi, que ce soit pour l'étude d'une réaction métamorphique, de fumerolles volcaniques, de processus métallogéniques, que pour l'évolution d'un réservoir pétrolier, mais aussi pour la mise en oeuvre de récupération assistée d'hydrocarbures ou de séquestration géologique de gaz acides, la connaissance des propriétés thermodynamiques des fluides est primordiale. En effet, dans chacun de ces cas, les solubilités de gaz, les équilibres de phases liquide - vapeur, la densité et les fugacités évoluent lorsque la température, la pression et la composition du fluide sont modifiées par le mélange.

## Étude des fluides géologiques

Les fluides géologiques peuvent être étudiés de deux manières. La première est l'expérimentation. La puissance de l'expérimentation est de permettre une approche descriptive et quantitative. Par exemple, la mesure de la solubilité d'un gaz dans une phase aqueuse ou hydrocarbonée pour une température - pression - composition (T, P, x) donnée.

La seconde passe par les modèles théoriques basés sur la dynamique moléculaire, les méthodes Monte - Carlo, pour prédire les grandeurs macroscopiques en s'appuyant sur les concepts de la thermodynamique statistique. Le géochimiste a besoin de modèles mathématiquement simples et faciles à programmer pour reproduire les données expérimentales, les interpoler et éventuellement les extrapoler. La modélisation des propriétés thermodynamiques des fluides peut être envisagée de plusieurs façons. La première et la plus pragmatique est de passer par des équations empiriques sans capacité prédictive, donc limitées au domaine étudié par l'expérimentation amont. La seconde est l'équation d'état.



## Plan et objectifs du mémoire

L'objet de ce travail s'inscrit dans un cadre très précis, limité à l'élaboration d'une équation d'état pour les fluides géologiques à eau et gaz, robuste et prédictive dans une large gamme de températures, de pressions et de compositions. Les gaz étudiés seront le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  et le méthane  $\text{CH}_4$ . La première partie de ce mémoire sera consacrée à la présentation détaillée, à l'étude bibliographique et historique des différentes équations d'état en précisant leurs avantages et inconvénients respectifs.

La modélisation thermodynamique des fluides nécessite non seulement des équations d'état robustes, mais aussi une algorithmique pointue : comment, à partir d'une simple équation, sont calculées les propriétés thermodynamiques. La seconde partie de ce mémoire traitera donc de la résolution des équations d'état et par conséquent, de l'algorithmique utilisée couramment et de celle utilisée pour ce travail.

L'équation d'état servant de base à ce travail sera présentée dans la troisième partie de ce mémoire. Les fondements thermodynamiques de l'équation, les résultats des modélisations seront détaillés. Il s'en suivra d'une réflexion justifiant le choix de cette équation d'état comme base du modèle développé dans le cadre de ce travail.

La quatrième partie traitera du développement du nouveau modèle thermodynamique. Après avoir exposé son fondement physique, la nouvelle équation d'état sera présentée. Ensuite, ses capacités à modéliser les propriétés de l'eau pure et des gaz purs seront évaluées. Les règles de mélanges élaborées pour ce nouveau modèle seront explicitées avant de confronter la prédiction des équilibres de phase de mélange binaires aux données expérimentales dans une cinquième partie.

Il s'en suivra une réflexion sur ce nouveau modèle dans un chapitre dédié aux conclusions générales de ce travail et aux perspectives qu'offre ce modèle.



## Références

Daridon J-L. (1992). Mesure et représentation des équilibres de phase sous pression de mélanges d'eau, de paraffines et de dioxyde de carbone. *Thèse de doctorat*

Roedder E. (1984). Fluids Inclusions. *Review in Mineralogy*, **12**, 644p.

Thiery R. (1996) Les systèmes eau - gaz - sels. Modélisation des équilibres de phases, application aux fluides géologiques. *Thèse de doctorat*

Vanderbeken - Petit I. (1998). Les systèmes eau - gaz - sels. Modélisation des équilibres de liquide - vapeur. *Thèse de doctorat*



# Chapitre 1

Les équations d'état cubiques :  
historique, apports et insuffisances

La description des équilibres de phase des fluides est une discipline importante de la chimie et de la thermodynamique. Il y a deux manières de l'aborder.

La première est basée sur la quantification des phénomènes macroscopiques liés aux transitions de phases tels que les transferts de chaleur et les variations de densité. Ceci est à l'origine de la thermodynamique classique et a permis de mettre en évidence les premier et second principes de la thermodynamique, avec en corollaire, l'existence de fonctions d'état. La seconde méthode utilise quant à elle, une description à l'échelle moléculaire de la matière. Ainsi, il suffit de connaître les potentiels intermoléculaires pour être capable de prédire les transitions de phase. Toutefois, cette pratique se heurte à des difficultés pratiques importantes puisque la matière est composée d'un très grand nombre de molécules dont les mouvements changent très fréquemment. De ce fait, cette approche ne peut pas être utilisable dans un code géochimique et est un objet de recherche distinct. Néanmoins cette approche peut être utilisée aussi pour ajuster les paramètres d'un potentiel intermoléculaire sur la base de données expérimentales, générer des données PVT qui pourront servir de base à l'ajustement d'une équation d'état.

La solution vient de la physique statistique qui permet de dériver les propriétés macroscopiques d'un fluide à partir de l'estimation des potentiels intermoléculaires. La première équation d'état capable de prédire et décrire au moins qualitativement tout aussi bien la phase liquide que la phase gazeuse est celle de Van der Waals en 1873. Cette équation d'état cubique lie la pression, la température et la composition au volume du fluide pris au cube. Celle-ci a été améliorée depuis et ces équations jouaient et jouent encore un rôle majeur dans la modélisation des comportements des fluides à but appliqué. Ce développement est motivé principalement par des besoins industriels (industrie pétrolière, parapétrolière, pétrochimique...) parmi lesquels la modélisation des équilibres de phase se doit d'être précise. Ces équations sont ensuite utilisées sur les mêmes types de fluides, mais cette fois, à but géologique.

Ce chapitre sera ainsi consacré à une revue chronologique et bibliographique des équations d'états cubiques. Le sujet est très large et il est impossible de dresser la liste complète des développements réalisés depuis 1873. C'est pourquoi, nous nous attacherons uniquement à la description des équations les plus pertinentes et les plus utilisées aussi bien dans l'industrie pétrolière que dans les sciences de la Terre.

## 1.1 Historique

### 1.1.1 L'équation de Van der Waals

La première équation d'état capable de prédire et représenter aussi bien les phases liquides que gazeuses a été proposée par Van der Waals en 1873. Bien que celle-ci soit dérivée de manière très intuitive, elle permet de modéliser les comportements des fluides correctement d'un point qualitatif. Selon les hypothèses de Van der Waals, la molécule modélisée a un diamètre fini, ceci induisant qu'une partie du volume  $v$  n'est pas disponible pour les mouvements moléculaires. Ainsi, si nous considérons un système fermé à volume constant, la pression interne du fluide est produite par les collisions des molécules contre sa paroi. Cependant, le volume disponible n'est pas  $v$  mais  $v - b$ , où  $b$  est une constante caractéristique de chaque fluide appelé le covolume. D'un autre côté, les attractions moléculaires ont tendance à contrecarrer la pression par l'augmentation de la vitesse entre molécules. La baisse de pression est proportionnelle au nombre de molécules par unité de volume et inversement proportionnelle au volume. Ainsi, la diminution de la pression due aux attractions intermoléculaires est de :  $(-a/v^2)$ . Il est ensuite admis que le volume disponible  $(v - b)$  et la pression corrigée  $(P + a/v^2)$  obéissent à la loi des gaz parfaits.

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1.1)$$

Ceci amène une équation d'état à deux termes pour la pression :

$$P = \left(\frac{RT}{v - b}\right) - \left(\frac{a}{v^2}\right) \quad (1.2)$$

correspondant respectivement aux contributions répulsives et attractives à la pression. Bien que les termes originaux de Van der Waals ne représentent pas quantitativement

vement les réelles forces répulsives et attractives, il est prouvé que le concept même de séparation de ces termes dans les équations d'état est extrêmement pertinent pour représenter les propriétés des fluides. D'ailleurs, il s'agit de la pierre angulaire de la théorie de Van der Waals généralisée (Sengers *et al.*, 2000).

L'équation originale de Van der Waals a deux caractéristiques importantes qui la rendent très pratique à calculer. Premièrement, elle peut être réécrite sous la forme d'un polynôme du troisième degré en volume (d'où le nom d'équation cubique), donc analytiquement facile à résoudre pour calculer des densités. C'est pourquoi le terme « cubique » a été retenu dans les développements qui ont suivi. Deuxièmement, les deux paramètres  $a$  et  $b$  peuvent être déterminés d'après les coordonnées du point critique du fluide étudié défini par les deux équations définissant ce point caractéristique :

$$\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0 \quad (1.3)$$

Après de simples manipulations algébriques, les valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  peuvent être déduites et sont fonction de la température  $T_c$  et pression  $P_c$  critiques du fluide considéré.

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c^2} \quad (1.4)$$

$$b = \frac{1 R T_c}{8 P_c} \quad (1.5)$$

La figure 1.1 montre trois isothermes calculés dans le plan P-V avec l'équation d'état de Van der Waals pour l'eau. On distingue trois types d'isothermes : (1) les isothermes où  $T > T_c$  pour lesquels toutes les pressions calculées sont positives et pour lesquels il n'y a pas de coexistence des phases liquide et vapeur. (2) L'isotherme critique  $T = T_c$  ayant un point d'inflexion au point critique. (3) Les isothermes où  $T < T_c$  pour lesquels il existe des pressions négatives et trois racines en volume dont les deux extrêmes correspondent aux volumes molaires des phases liquide et gazeuse à l'équilibre.

Bien qu'imprécises, les valeurs obtenues demeurent raisonnables dans le champ  $P - V - T$ . En revanche, cette théorie implique une prédiction du facteur de compressibilité critique constant quel que soit le fluide, ce qui n'est pas le cas dans la



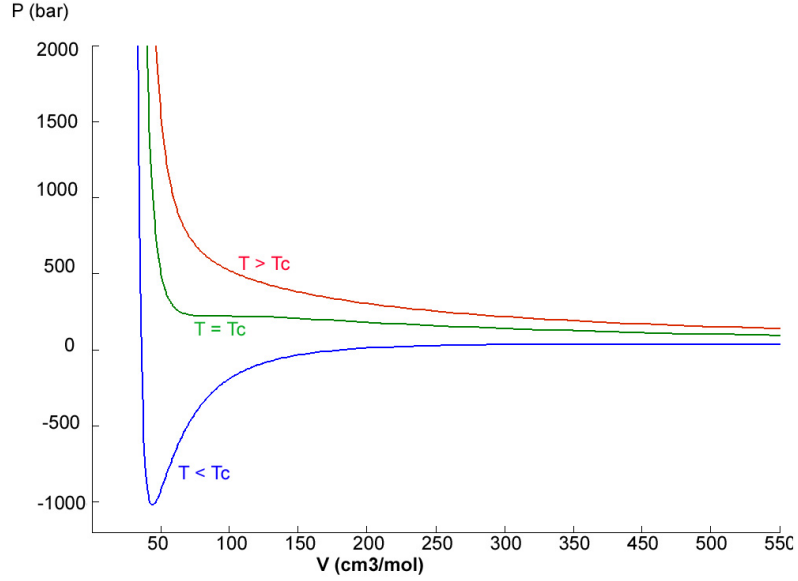


FIG. 1.1 – Isothermes calculés avec l'équation d'état de Van der Waals.

réalité. De nombreux chercheurs ont été inspirés par cette équation pour améliorer les équations d'état. Parmi eux, nous pouvons retenir Clausius en 1881 qui remplaça le volume  $v$  dans le terme attractif par  $v + c$  où  $c$  est ainsi un troisième paramètre.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{(v + c)^2} \quad (1.6)$$

Dans le cas des mélanges à  $n$  constituants, les règles de mélange sont :

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (1.7)$$

De même, le covolume  $b$  s'écrit :

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (1.8)$$

Toutefois, bien que les règles de mélange présentées pour  $a$  et  $b$  soient correctes vis-à-vis des hypothèses formulées par Van Der Waals, seule l'expression de  $a$  est conservée telle qu'elle. En revanche, une approximation est faite sur  $b$  :

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (1.9)$$

Ces règles de mélange sont, du moins dans leur structure, conservées pour toutes les autres équations d'état dérivant de Van der Waals.

Bien que simple, et peu appropriée pour les fluides réels (en opposition au gaz parfait), la forme analytique de cette équation peut être dérivée des propriétés microscopiques représentées par un potentiel intermoléculaire en utilisant la thermodynamique et en partant du principe que dans un fluide où toutes les molécules interagissent entre elles, chaque molécule se déplace indépendamment dans un champ de potentiel uniforme créé par les autres molécules. La seule contrainte quant au déplacement de celles-ci, est qu'elles ne peuvent pas s'entre-pénétrer. Ainsi, l'énergie potentielle inter-moléculaire ( $\phi$ ) en fonction de la distance ( $r$ ) peut s'écrire sous la forme du potentiel de Sutherland (Greiner *et al.* 1999) où on admet que les molécules sont des sphères rigides de diamètre  $r_0$ . Pour  $r > r_0$ , le potentiel est attractif et est proportionnel à  $r^{-6}$ .

$$\lim_{\delta \rightarrow \infty} \left\{ \begin{array}{ll} \phi(r) = +\infty & r < r_0 \\ \phi(r) = -\epsilon (r_0/r)^6 & r \geq r_0 \end{array} \right\} \quad (1.10)$$

où  $\epsilon$  est la profondeur du puit et  $\delta$  une constante.

Ceci est illustré par la figure 1.2 où le potentiel intermoléculaire de Sutherland est tracé en fonction de  $r$ .

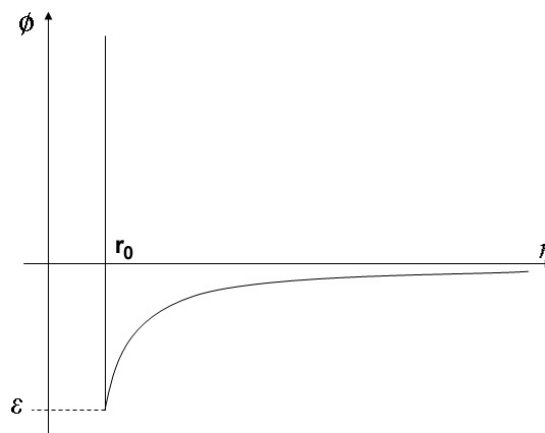


FIG. 1.2 – Potentiel intermoléculaire  $\phi$  de Sutherland en fonction de la distance intermoléculaire  $r$ .

Plus tard, Berthelot fit un grand pas en avant dans l'amélioration des équations d'état cubique en considérant que le paramètre  $a$  de la partie attractive varie selon la température :  $a_T = a/T$  ce qui permet d'augmenter la précision des calculs d'équilibres de phases. Par ailleurs, plus tard au  $XX^{\text{ème}}$  siècle, les équations d'état basées sur la théorie de Van der Waals auront tendance à être supplantées par les équations du viriel et ses développements empiriques. Toutefois, en génie chimique, le développement de la maîtrise des procédés a stimulé un regain d'intérêt dans les équations d'état cubiques afin de calculer simplement et précisément les fugacités des fluides. C'est ainsi que différentes équations d'états cubiques furent créées et sont encore de nos jours largement utilisées, notamment dans l'industrie pétrolière.

## 1.2 Les équations d'état cubiques généralisées

L'équation originale de Van der Waals représente la pression par la somme de deux termes, l'un contenant le paramètre  $b$ , relatif aux interactions répulsives, l'autre contenant le paramètre  $a$  relatif aux interactions attractives entre sphères dures. Dans les années soixante-dix, l'expression de l'attraction dans les équations dérivées de Van der Waals a été améliorée par différents auteurs afin de modéliser plus fidèlement les équilibres liquide - vapeur. Malgré toutes les améliorations apportées, trois équations ont fait référence dans le domaine pétrolier : l'équation de Redlich - Kwong (RK) en 1949, puis de Soave - Redlich - Kwong (SRK) en 1972 et enfin celle de Peng - Robinson en 1976. Nous présenterons ces trois modèles ainsi que leurs forces et leurs faiblesses.

Dans les sections suivantes, toutes les erreurs statistiques sur les grandeurs  $\zeta_i$  correspondent à la moyenne des écarts relatifs :

$$\sigma = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\zeta_i^{calc} - \zeta_i^{exp}| / \zeta_i^{exp} \quad (1.11)$$

### 1.2.1 Redlich - Kwong (1949)

Introduit en 1949, ce modèle tient compte de l'évolution thermique du terme attractif. Redlich établit qu'il n'y avait aucune base théorique particulière mais plutôt une modification empirique du modèle de Van der Waals.

*Several theoretical and practical considerations lead to the following equation of state. We omit a detailed discussion because the reasoning is circumstantial and by no means rigorous. The equation is therefore essentially empirical. Its justification rests mainly on the degree of approximation obtained by comparative simple means.*

#### 1.2.1.1 Expression du modèle, résultats

L'équation proposée par Redlich & Kwong (1949) est représentée par :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)\sqrt{T}} \quad (1.12)$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.13)$$

$T_c$  et  $P_c$  : température et pression critique de la molécule étudiée.

La prise en compte de l'attraction en fonction de la température augmente considérablement la précision des modélisations d'équilibres liquide-vapeur des molécules simples. Afin d'illustrer ce propos, les courbes de pression saturante du méthane calculées par Redlich - Kwong sont comparées aux valeurs expérimentales et à celles estimées par l'équation de Van der Waals.

Comme nous pouvons le remarquer sur la figure 1.3, le modèle Redlich- Kwong est beaucoup plus adapté que le modèle de Van der Waals. Ce dernier est qualitatif, c'est à dire qu'il ne fait que rendre compte des tendances des variations de la pression et des densités en fonction de la température. Au contraire, le modèle RK permet une modélisation plus précise : les valeurs des pressions et densités calculées le long de la courbe de vapeur saturante sont proches des valeurs obtenues expérimentalement.

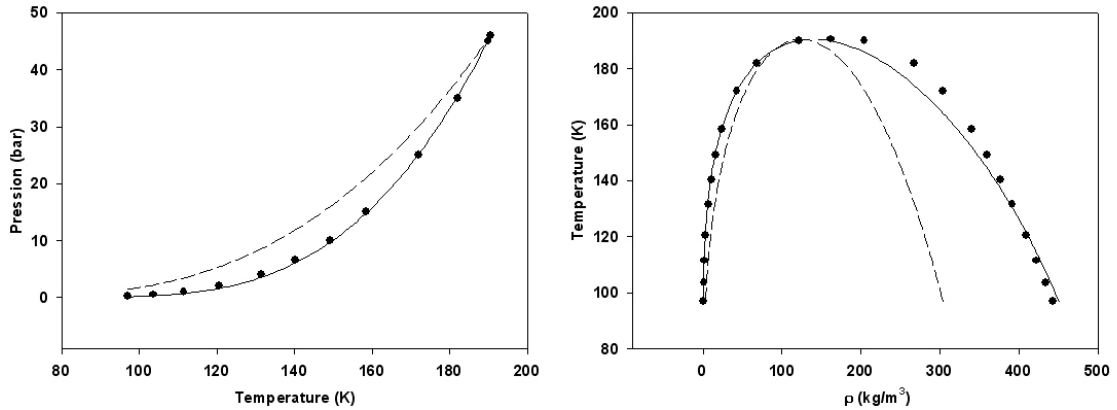


FIG. 1.3 – Modélisation de la pression de vapeur saturante (gauche) et de des densités le long de la courbe d'équilibre liquide-vapeur (droite) du méthane avec les modèles de Van der Waals (— — —) et Redlich-Kwong (—), comparée aux données expérimentales (●) (IUPAC). Les paramètres  $T_c$  et  $P_c$  sont la température et pression critiques expérimentales (190 K, 46 bar).

La figure 1.4 représente l'évolution des erreurs relatives des deux modèles par rapports aux données expérimentales pour la pression de saturation, les volumes molaires à l'équilibre en fonction de la température. Les erreurs sur les volumes liquides sont importants lorsque la température approche le point critique au delà de  $-105^\circ\text{C}$ . En phase gazeuse, les erreurs les plus importantes sont pour les températures les plus basses.

De même, le tableau 1.1 indique les erreurs statistiques calculées avec les deux modèles sans optimiser mathématiquement les paramètres (dans les équations d'état cubiques, les valeurs de  $T_c$  et  $P_c$  du méthane ne sont jamais ajustées pour réduire ces erreurs mais sont des valeurs expérimentales mesurées). Bien qu'importantes, les erreurs du modèle RK sont beaucoup plus faibles que celles obtenues avec le modèle de Van der Waals.

### 1.2.1.2 Discussion sur le modèle

Ce modèle empirique basé sur la théorie de Van der Waals a l'avantage de considérer les forces attractives comme étant une fonction de la température. C'est

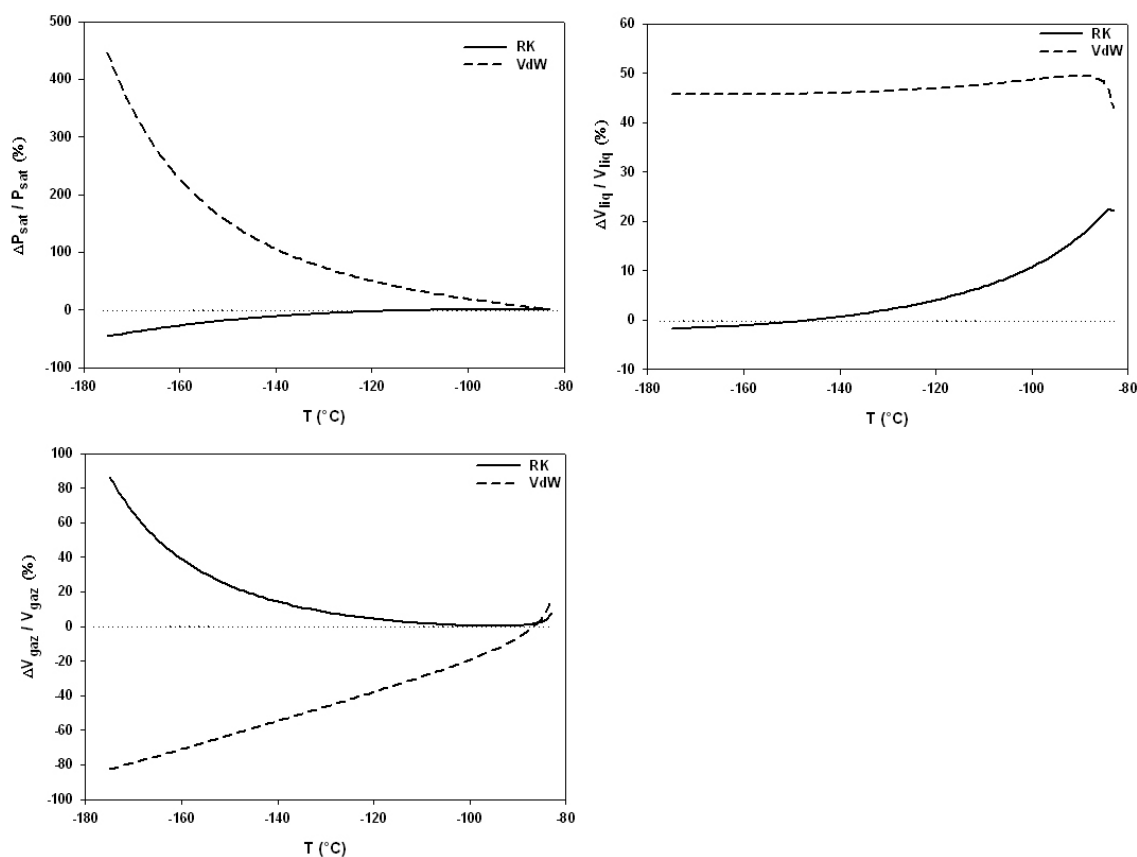


FIG. 1.4 – Erreurs relatives (%) en fonction de la température obtenues avec les équations de Van der Waals et de Redlich - Kwong sur les pressions de saturation et volumes molaires liquides et gazeux à l'équilibre liquide - vapeur pour le méthane.

	$\sigma_{R-K}$	$\sigma_{VdW}$
Psat (%)	16.0	153.0
Vliq (%)	8.2	46.5
Vgaz (%)	25.9	51.0

TAB. 1.1 – Erreurs statistiques obtenues par les modèles de R-K et Van der Waals sur le méthane par rapport aux données de l'IUPAC.

la première équation d'état qui permet de faire des modélisations quantitatives et d'améliorer les calculs de pressions de saturation ainsi que la densité des liquides. Toutefois, les erreurs statistiques du modèle sont importantes et il est limité aux molécules simples. Ceci étant, ce modèle va ouvrir la voie pour de nouvelles améliorations (plus de 110 modèles seront basés sur RK) portant notamment sur la thermo dépendance de l'attraction.

## 1.2.2 Soave Redlich Kwong (1972)

Parmi ce grand nombre d'améliorations basées sur le modèle RK, celle de Soave se détache particulièrement. C'est le modèle Soave-Redlich-Kwong (SRK). La fonction attractive ( $a/T^{0.5}$ ) est remplacée par une formulation beaucoup plus complexe faisant intervenir un nouveau paramètre : le facteur acentrique  $\omega$ .

### 1.2.2.1 La notion de facteur acentrique

Les équations vues précédemment sont basées sur l'hypothèse que les molécules sont sphériques. Ceci est certes vrai pour les gaz rares comme l'argon et le krypton où la molécule est constituée uniquement d'un seul atome, mais faux pour la plupart des molécules notamment celles rencontrées dans les fluides géologiques comme les hydrocarbures (à l'exception du méthane), l'eau, le dioxyde de carbone. Le facteur acentrique de Pitzer permet de rendre compte de l'écart à la sphéricité des molécules. La définition du facteur acentrique vient d'une simple constatation : pour les gaz rares, la pression de vapeur saturante réduite ( $P_R^{sat} = P/P_c$ ) vaut approximativement 0.1 pour une température réduite ( $T_R = T/T_c$ ) de 0.7. Ce sont des fluides simples monoatomiques, alors que pour les autres gaz,  $P_R^{sat}$  est inférieure à 0.1 pour  $T_R = 0.7$ . Le facteur acentrique, noté  $\omega$ , est défini par la relation suivante :

$$\omega = \log_{10} (P_R^{sat})_{fluidesimpleT_R=0.7} - \log_{10} (P_R^{sat})_{T_R=0.7} \quad (1.14)$$

or, pour les fluides simples,  $P_R^{sat} = 0.1$  pour  $T_R = 0.7$ , ainsi :

$$\omega = -1 - \log_{10} (P_R^{sat})_{T_R=0.7} \quad (1.15)$$

### 1.2.2.2 La fonction d'attraction de Soave

La fonction d'attraction de Soave faisant intervenir le facteur acentrique est appelée fonction  $\alpha$ . Or, comme stipulé précédemment, le paramètre d'attraction ne dépendait que de  $T_c$  ou  $P_c$ , c'est-à-dire uniquement du point critique et non de la gamme de température du domaine biphasique.

Ainsi, l'expression du paramètre attractif  $a$  en fonction du paramètre  $a_c$ , c'est-à-dire le paramètre  $a$  calculé au point critique, est :

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (1.16)$$

avec  $\alpha(T) = 1$  pour  $T = T_c$

Le comportement de la fonction  $\alpha$  en fonction de la température est donné sur la figure 1.5.

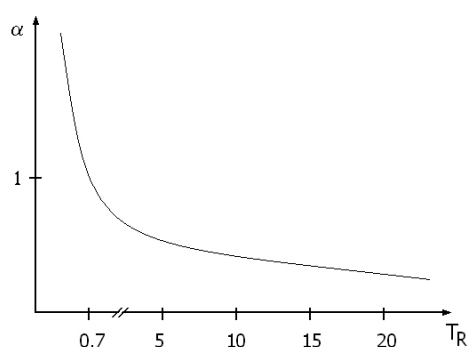


FIG. 1.5 – Variation de la fonction  $\alpha$  en fonction de la température réduite  $T_R$

En 1972, Soave a introduit la fonction  $\alpha$  suivante afin d'améliorer le calcul des volumes des phases vapeur et liquide de certains fluides en vue de modéliser leurs tensions de vapeur :

$$\alpha(T) = \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \quad (1.17)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.175\omega^2 \quad (1.18)$$

La fonction  $m$  (équation 1.18) est donc uniquement dépendante de la molécule considérée par le biais du facteur acentrique. Les coefficients de la fonction  $m$  ont été ajustés pour des tensions de vapeur correspondant à  $T_R = 0.7$  afin d'être en accord avec la définition du facteur acentrique de Pitzer.

Le tableau 1.2 rassemble les valeurs du facteur acentrique de certaines molécules. Nous pouvons constater que celles de l'argon et le krypton sont proches de zéro et sont élevées pour les chaînes hydrocarbonées. Il est important de souligner la valeur particulièrement élevée du facteur acentrique de l'eau.



Molécule	$\omega$	Molécule	$\omega$
Argon	0.001	méthane	0.011
Krypton	0.005	n-octane	0.398
$CO_2$	0.239	n-decane	0.489
$H_2O$	0.344	$NH_3$	0.250

TAB. 1.2 – Valeurs du facteur acentrique  $\omega$  pour différentes molécules.

Ainsi, l'équation 1.19 donne la formulation du modèle de Soave - Redlich - Kwong :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{v(v+b)} \quad (1.19)$$

$$a_c = 0.42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.20)$$

### 1.2.2.3 Résultats obtenus avec SRK

Dans la mesure où le terme attractif a été optimisé sur les phases vapeurs afin de modéliser au mieux les tensions de vapeur, et qu'il intègre le facteur acentrique, la pression des équilibres liquide - vapeur modélisée par SRK a une précision acceptable. Reprenons l'exemple du méthane : comme le montre le tableau 1.3, les calculs effectués sur le méthane sont plus précis qu'avec le modèle RK. Toutefois, la reproduction des densités de la phase liquide n'est pas satisfaisante, conséquence de l'optimisation sur la phase vapeur sans contrainte sur les densités des phases coexistantes. La figure 1.6 montre l'évolution de ces erreurs en fonction de la température.

	$\sigma_{SRK}$	$\sigma_{RK}$
Psat (%)	1.9	16.0
Vliq (%)	8.4	8.2
Vgaz (%)	4.22	25.9

TAB. 1.3 – Erreurs statistiques obtenues par les modèles SRK et RK sur le méthane par rapport aux données de l'IUPAC (1973) entre 91 et 190K.

Le tableau 1.4 indique les erreurs statistiques obtenues sur l'eau.

Les résultats obtenus sur le méthane sont prometteurs quant à la modélisation de fluides géologiques. L'eau est omniprésente dans ces fluides et son facteur acen-

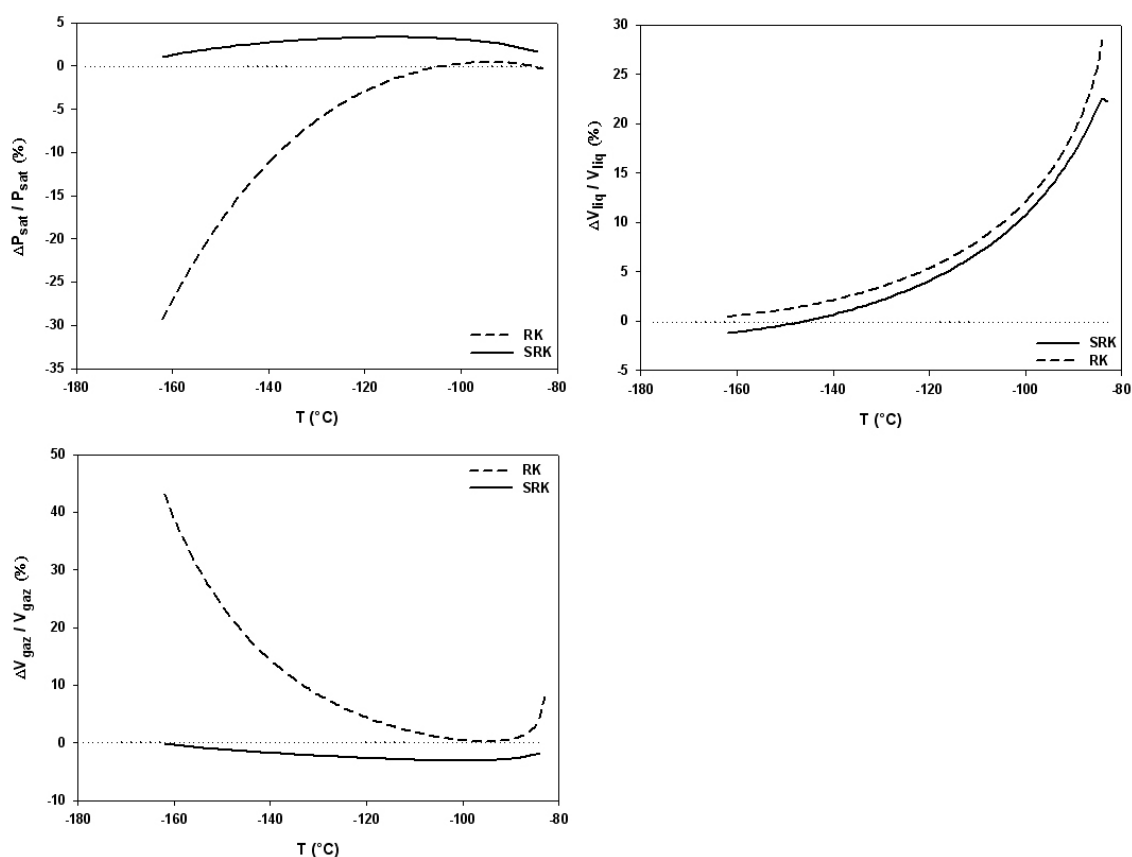


FIG. 1.6 – Erreurs relatives (%) en fonction de la température obtenues avec les équations de Redlich - Kwong et de Soave - Redlich - Kwong sur les pressions de saturation et volumes molaires liquides et gazeux à l'équilibre liquide - vapeur pour le méthane.

	$\sigma_{SRK}$	$\sigma_{RK}$
Psat (%)	12.3	186.6
Vliq (%)	41.0	48.2
Vgaz (%)	17.5	51.6

TAB. 1.4 – Erreurs statistiques obtenues par les modèles SRK et RK sur l'eau pure par rapport aux données de NIST entre 373 et 647K.

trique est élevé, ce qui nous autorise à tester SRK sur ce composé. La figure 1.7 présente la prédiction des pressions de saturation et des densités le long de la courbe de coexistence liquide vapeur pour l'eau pure avec le modèle SRK. Les paramètres de l'équation n'ont pas été ajustés : ils sont déduits des paramètres critiques expérimentaux de l'eau ( $T_c = 647.4K$ ,  $P_c = 221bar$ ,  $\omega = 0.344$  - Assael 1996). Nous

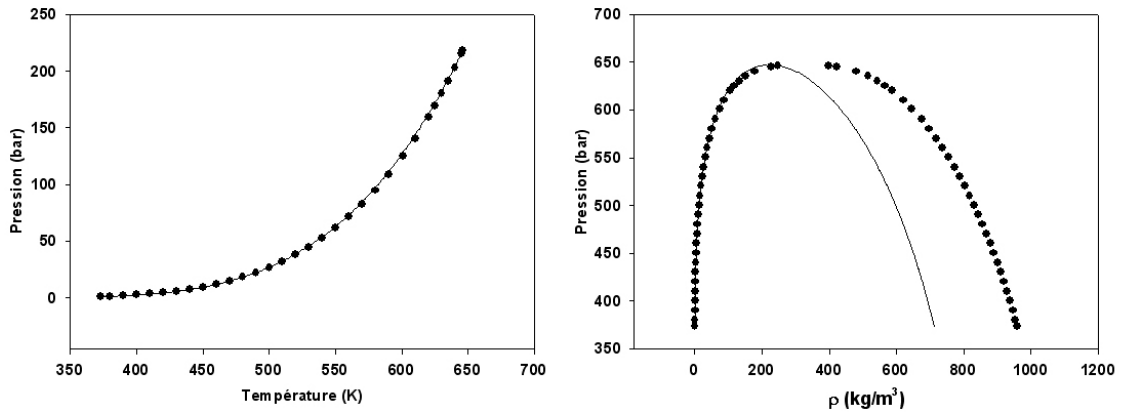


FIG. 1.7 – Modélisation de la pression saturante (gauche) et de des densités le long de la courbe d'équilibre liquide-vapeur (droite) de l'eau pure avec le modèle SRK (—), comparée aux données expérimentales (●) issue de NIST.

pouvons clairement nous rendre compte que le modèle est inadapté pour la phase liquide (densités élevées). En revanche, la phase vapeur est très bien modélisée, tout comme la pression de saturation.

Bien qu'importantes, les déviations (figure 1.8) sur les pressions de saturation et sur les densités en phase vapeur sont beaucoup moins élevées que celles estimées avec le modèle RK qui ne tient pas compte de l'acentricité de la molécule. En revanche, comme dans l'exemple du méthane, les volumes liquides sont mal reproduits. Notons aussi que les erreurs sur les volumes liquides de l'eau sont de l'ordre de 40% et celles du méthane de 8%.

#### 1.2.2.4 Discussions sur le modèle SRK

Le modèle SRK est une amélioration importante du modèle de Redlich-Kwong dans le sens où il intègre une fonction attractive améliorée tenant compte de la géométrie de la molécule. Les prédictions obtenues sont de précision nettement supérieures au modèle RK. Ce modèle, mis au point pour reproduire les tensions de vapeur, est ainsi très efficace pour le calcul des pressions de saturation et les volumes gazeux pour beaucoup de molécules. De plus, la résolution de cette équation est aisée la rendant très prisée dans l'industrie pétrolière. En revanche, la reproduction des volumes de la phase liquide de l'eau est moins précise que pour celle des liquides du méthane le long des courbes de coexistence de chacun de ces composés.

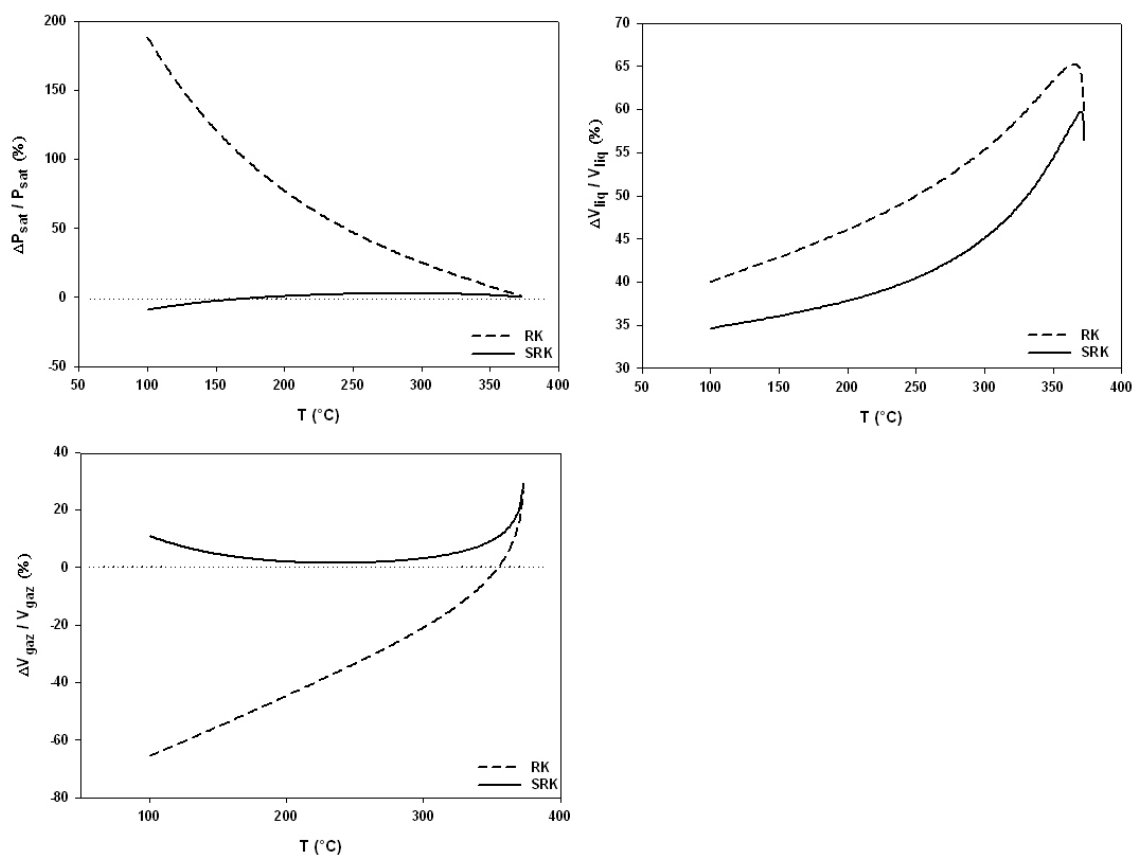


FIG. 1.8 – Erreurs relatives (%) en fonction de la température obtenues avec les équations de Redlich - Kwong et de Soave - Redlich - Kwong sur les pressions de saturation et volumes molaires liquides et gazeux à l'équilibre liquide - vapeur pour l'eau pure.

### 1.2.3 Peng - Robinson (1976)

En 1976, Peng et Robinson reprennent les travaux de Soave afin d'améliorer le modèle SRK, notamment la prédiction des volumes en phase liquide. La forme de la fonction  $\alpha$  reste identique à celle proposée par Soave, en revanche, la formulation de la fonction faisant intervenir le facteur acentrique (équation 1.18) est différente. Ceci est dû au fait que Peng et Robinson ont optimisé cette fonction sur l'ensemble de la courbe d'équilibre liquide - vapeur expérimentale, tandis que Soave le fit seulement au point critique et à la pression de saturation pour  $T_R = 0.7$ , selon les valeurs du facteur acentrique. De plus, la partie attractive est modifiée. La formulation du modèle Peng-Robinson est donnée par l'équation 1.21 :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (1.21)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T/T_c}\right)\right]^2 \quad (1.22)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (1.23)$$

De même, les valeurs du paramètre attractif et du covolume sont modifiées :

$$a = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.24)$$

### 1.2.3.1 Résultats obtenus avec Peng - Robinson

Reprenons l'étude de la reproduction des propriétés PVT de l'eau pure le long de la courbe de saturation. La figure 1.9 montre les pressions de saturation de l'eau pure et les densités à l'équilibre liquide - vapeur en fonction de la température calculées avec le modèle de Peng - Robinson et comparées au modèle de Soave Redlich Kwong. Le modèle de Peng - Robinson reproduit mieux la densité de la phase liquide que SRK, les deux modèles reproduisant très bien la phase vapeur.

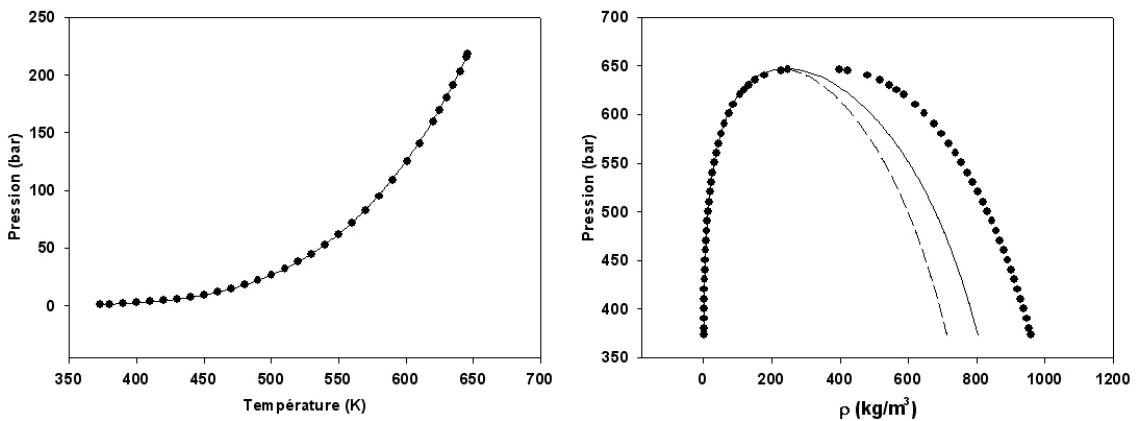


FIG. 1.9 – Modélisation de la pression saturante (gauche) et de des densités le long de la courbe d'équilibre liquide-vapeur (droite) de l'eau pure avec les modèles de Soave - Redlich - Kwong (---) et Peng - Robinson (—), comparée aux données expérimentales (●) issue de NIST. Les paramètres  $T_c$  et  $P_c$  sont la température et pression critiques expérimentales : 647.4K, 221bar (Assael 1996) non ajustées. Le facteur d'acentricité est pris égal à 0.344 (Assael 1996).

La figure 1.10 montre l'évolution des erreurs relatives obtenues pour les modèles de Soave - Redlich - Kwong et de Peng - Robinson sur les pressions de saturation et les volumes molaires à l'équilibre liquide - vapeur de l'eau pure en fonction de la température. Les erreurs sur le volume de la phase liquide restent encore importants (entre 20 et 40%).

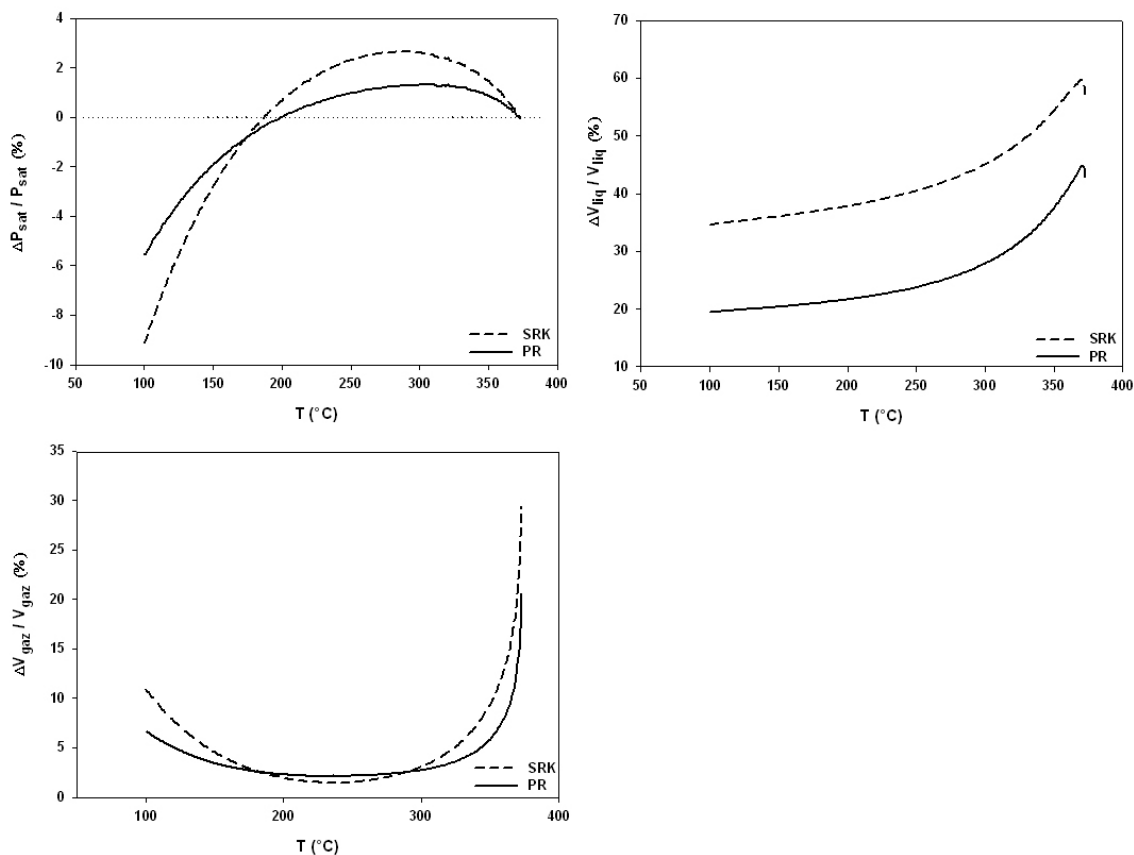


FIG. 1.10 – Erreurs relatives (%) en fonction de la température obtenues avec les équations de Soave - Redlich - Kwong et de Peng - Robinson sur les pressions de saturation et volumes molaires liquides et gazeux à l'équilibre liquide - vapeur pour le méthane.

Le tableau 1.5 indique les erreurs statistiques obtenues sur l'eau avec les deux derniers modèles présentés dans ce chapitre. La précision du modèle Peng-Robinson est deux fois plus forte que celle de SRK.

	PR	SRK
Psat (%)	7.0	12.3
Vliq (%)	25.6	41.0
Vgaz (%)	9.53	17.5

TAB. 1.5 – Erreurs statistiques obtenues par les modèles SRK et RK sur l'eau pure par rapport aux données de NIST entre 373 et 647K.

### 1.2.3.2 Discussion sur le modèle

L'équation d'état cubique Peng Robinson est l'équation dérivée de la théorie de Van der Waals la plus aboutie. Elle intègre correctement la fonction d'attraction de Soave tout en l'ayant optimisée sur un domaine de pressions de vapeur plus large. Les volumes liquides sont mieux reproduits, notamment ceux des hydrocarbures. En revanche, la densité de l'eau en phase liquide reste mal reproduite. En effet, l'erreur statistique sur les volumes liquides le long de l'équilibre liquide vapeur de l'eau est trois fois plus élevée pour l'eau que pour le méthane.

Ceci est dû aux hypothèses physiques de la théorie des équations d'état de type Van der Waals qui considère les molécules soumises uniquement aux interactions attractives et répulsives de Van der Waals, hypothèse valide pour la plupart des hydrocarbures légers et des molécules non polaires et ne formant pas de liquide associé par liaison hydrogène. Les propriétés PVT des molécules polaires comme l'eau sont de ce fait mal reproduites par les équations cubiques et c'est pourquoi de nombreuses modifications empiriques, détaillées plus loin, ont été élaborées, ou que de nouvelles équations basées sur la physique statistique ont vu le jour. Le but de la cette thèse est d'ailleurs l'élaboration d'un modèle simple capable de reproduire le plus précisément possible les propriétés PVT de ce type de molécules, en prenant en compte les différentes contributions énergétiques entre molécules.

## 1.3 Amélioration des équations d'état cubiques

Le principal défaut des équations d'état cubiques est qu'elles donnent de piètres prédictions de volumes liquides, en particulier pour les liquides associés comme l'eau. Plusieurs corrections empiriques ont été apportées afin de réduire l'imprécision des modèles. Parmi ces nombreuses corrections, nous pouvons signaler celle de Pénélox (1982) qui introduisit les translations de volumes, et celle de Strijek et Vera (1986).

### 1.3.1 Translation de volumes

Le principe de cette amélioration est de corriger le volume liquide calculé sans affecter sur l'ensemble du champ PVT les calculs faits sur la phase gazeuse. La clef de cette méthode est de remplacer le volume molaire  $v$  dans l'équation cubique choisie par le volume molaire traduité  $\tilde{v}$  défini par la relation 1.25

$$\tilde{v} = v + c(T) \quad (1.25)$$

Dans cette relation,  $c(T)$  est la correction qui dépend uniquement du fluide et de la température. Pour calculer le volume molaire à une température et pression donnée, l'équation est d'abord résolue pour  $v$ , puis la relation 1.25 est ensuite appliquée pour obtenir le volume corrigé. Etant donné que la translation de volume n'affecte pas la forme des isothermes dans le plan P-V, cette correction n'affecte pas le calcul des pressions de vapeur, et  $c(T)$  doit être ajusté uniquement sur les volumes en phase liquide le long de l'équilibre liquide vapeur. C'est principalement le modèle de Peng - Robinson qui est choisi comme équation de base aux translations de volume.

L'expression 1.26 suivante est celle donnée par Pénélox *et al.* (1982).

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - \tilde{b}} - \frac{a\alpha(T)}{\tilde{v}^2 + 2\tilde{v}\tilde{b} - \tilde{b}^2} \quad (1.26)$$

$$\tilde{v} = v + c \quad \tilde{b} = b + c \quad \text{paramètre de Pénélox : } c/b \quad (1.27)$$

La figure 1.11 représente l'équilibre liquide - vapeur et la courbe de pression saturante de l'eau pure obtenue avec le modèle de Pénélox. Les paramètres  $T_c$  et  $P_c$  sont la température et pression critiques expérimentales (647.4K, 221bar) non ajustées.



Le facteur d'acentricité est pris égal à 0.326 et le paramètre  $c/b = 0.256$  (Pfohl *et al.*, 1998). L'erreur statistique moyenne sur l'ensemble des volumes liquides est de 10% (tableau 1.6) ce qui est deux à trois fois plus faible qu'avec le modèle de Peng Robinson. Bien que l'amélioration empirique de Peneloux soit remarquable, la prédiction de la phase liquide dense n'est toujours pas fidèle aux données expérimentales en ce qui concerne l'eau pure.

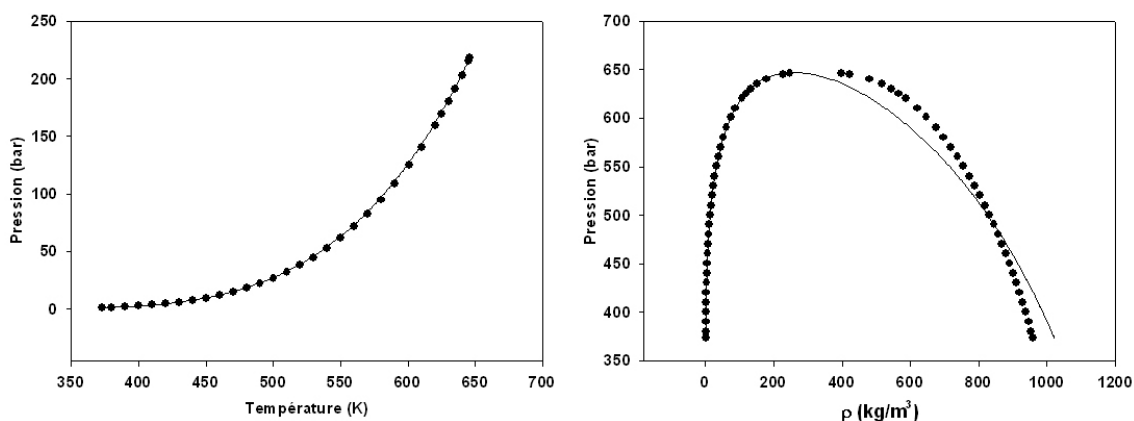


FIG. 1.11 – Modélisation de la pression saturante (gauche) et de des densités le long de la courbe d'équilibre liquide vapeur (droite) de l'eau pure avec le modèle de Pénélox, comparée aux données expérimentales (•) issue de NIST.

	$\sigma_{Peneloux}$
Psat (%)	3.1
Vliq (%)	12.3
Vgaz (%)	2.56

TAB. 1.6 – Erreurs statistiques obtenues par le modèle de Pénélox sur l'eau pure par rapport aux données de l'IUPAC

### 1.3.2 Autres développements

Les équations présentées dans cette section sont des améliorations empiriques des équations d'état cubiques généralisées précédentes et c'est pourquoi nous ne les détaillerons pas. Toutefois, ces développements ne sont applicables que pour certaines gammes restreintes en températures et en composés. De ce fait, ces équations

sont très peu utilisées et apparaissent très rarement dans les différentes revues d'équations d'état applicables en industrie pétrolière ou pour les fluides géologiques.

### 1.3.2.1 Équation de Schmidt et Wenzel (1980)

L'équation de Schmidt et Wenzel est une équation d'état intermédiaire entre SRK et Peng - Robinson. La formulation est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (1.28)$$

avec  $u + w = 1$  et  $w = -3\omega$

Dans cette équation, le facteur acentrique apparaît explicitement. Lorsque le facteur acentrique tend vers zero, cette équation se resume à SRK, tandis que s'il tend vers 0.35, elle revient à celle de Peng - Robinson. Cette équation permet de représenter plus correctement les densités tout en conservant le caractère simple des équations à deux paramètres (Daridon, 1992). La fonction décrivant les variations du paramètre d'attraction  $a$  en fonction de la température est identique à celle définie par Soave.

### 1.3.2.2 Harmens et Knapp (1980)

Cette équation est de forme similaire à celle de Schmidt et Wenzel et permet de mieux reproduire les isothermes critiques et tensions de vapeur des corps purs (Daridon, 1992). Son expression est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + cbv - (c - 1)b^2} \quad (1.29)$$

Ici,  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont une fonction d'un coefficient  $\zeta$ , représentant le facteur de compressibilité critique calculé par l'équation d'état et est lié au facteur acentrique (les valeurs de  $\zeta$  étant toujours supérieures au facteur de compressibilité expérimental, conséquence nécessaire pour obtenir une bonne représentation des isothermes critiques).

De plus, Harmens et Knapp proposent également une extension empirique à deux paramètres ( $m$  et  $n$ ) de la formule de Soave :

$$\alpha(T) = \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) - n \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \right]^2 \quad (1.30)$$

### 1.3.2.3 Patel et Teja (1982)

Le modèle de Patel et Teja reprend le formalisme de Harmens et Knapp tout en gardant la forme de Soave pour la fonction d'attraction. Cependant, le paramètre  $\zeta$  est empiriquement corrélé afin de mieux décrire les volumes liquides (Daridon, 1992).

## 1.4 Les mélanges

Nous avons vu plus haut (équations 1.7 et 1.8) que des règles de mélange avaient été élaborées par Van der Waals. En effet, pour modéliser les équilibres de phase de systèmes à plusieurs composés par l'intermédiaire d'une équation d'état, il convient d'y faire apparaître des grandeurs caractéristiques de la composition. Les règles de mélange de Van der Waals reposent sur l'hypothèse du fluide unique, c'est à dire que les constituants du mélange ne sont pas trop dissemblables en taille, forme et polarité. Ainsi, le mélange peut être considéré comme un fluide homogène, donc unique, donc pouvant être décrit par la même équation d'état que celle servant à caractériser un corps pur.

Bien entendu, les règles de mélanges établies par Van der Waals s'appliquent pour le cas du fluide idéal. Soave (1972) introduit un paramètre correctif dans la règle de mélange du terme attractif : il s'agit du paramètre d'interactions binaires  $k_{ij}$  (équation 1.31) dont la valeur varie avec la dissymétrie du mélange.

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (1.31)$$

Le paramètre d'interaction binaire est ajusté sur les valeurs expérimentales d'équilibre liquide - vapeur dans un mélange binaire. Le tableau 1.7 donne quelques exemples de  $k_{ij}$  pour l'équation de Peng - Robinson calculés à l'aide du logiciel *Phase Equilibria* (Pfohl *et al.*, 1998).

Systeme	$k_{ij}$
$H_2O - CO_2$	-0.056
$CO_2 - CH_4$	0.09
$CO_2 - H_2S$	0.08
$H_2O - CH_4$	0.19

TAB. 1.7 – Valeurs des paramètres d'interaction binaire  $k_{ij}$  pour différents mélanges. Ces valeurs sont valables uniquement pour l'équation de Peng - Robinson

## 1.5 Bilan sur les équations d'état cubiques

Les équations d'état cubiques reposent sur une adaptation du seul terme d'attraction de l'équation de Van der Waals, le terme de répulsion étant inchangé. Avec seulement trois paramètres, les équations de Soave - Redlich - Kwong et de Peng-Robinson sont les plus abouties des équations d'état dans le sens où les prédictions volumétriques obtenues sur les fluides purs sont relativement satisfaisantes compte tenu de leur simplicité d'expression. Si pour les molécules quasi sphériques et les hydrocarbures légers leurs capacités prédictives sont appréciables grâce notamment à l'introduction du facteur acentrique, il n'en demeure pas moins que ces équations sont moins bien adaptées pour les molécules complexes comme l'eau. En effet, les équations cubiques sont basées sur un modèle ne prenant en compte que les interactions de type Van der Waals entre molécules supposées sphériques. Ainsi, les équations d'état cubiques reproduisent bien les propriétés P-V-T-X des composés à molécules simples non - polaires dont les interactions sont celles de Van der Waals et implicitement celles de London (moments polaires induits instantanés dont la valeur moyenne sur une courte échelle de temps est zéro) et dont le potentiel intermoléculaire peut être représenté par un potentiel de type Lennard Jones ou Sutherland. En revanche, ces équations cubiques sont très imprécises pour les molécules

polaires. Par exemple, l'eau liquide est une phase caractérisée par l'association entre molécules d'eau via des liaisons hydrogène qui ne sont pas assez prises en compte dans les équations d'état cubique.

Ainsi, notre intention ne sera pas de proposer une n-ième modification des termes de répulsion ou d'attraction, mais plutôt de rajouter à une équation cubique les termes rendant compte des propriétés particulières de l'eau et des autres molécules complexes. Ce choix stratégique s'explique par le fait qu'il est préférable de conserver la puissance et la polyvalence d'une équation d'état cubique pour les molécules simples et hydrocarbures lors de mélange avec l'eau.

Enfin, il est nécessaire de rappeler les éléments essentiels du point critique afin de mieux préciser ce que l'on peut ou non attendre d'un modèle au voisinage du point critique. L'étude des phénomènes critiques a montré que la structure microscopique des fluides ne joue aucun rôle fondamental au voisinage du point critique. Ainsi, les homogénéités locales ou fluctuations de densité et l'extension spatiale de ces fluctuations divergent au point critique et deviennent bien supérieures à celles de l'échelle moléculaire. Ainsi, les propriétés physiques dans la région critique dépendent plus des fluctuations que d'un paramètre d'ordre. L'hypothèse d'un champ sphérique moyen qui fonde les équations d'état basées sur le calcul de l'énergie des interactions à partir d'un potentiel moyen n'est pas applicable. C'est pourquoi à priori, le modèle que nous proposons n'est pas destiné à reproduire correctement le point critique ou la zone critique.



## Références

- Angus S., Armonstrong B., Reuck K.M. (1976). Methane, international thermodynamic tables of the fluid state -5. *IUPAC - Pergamon Press*
- Assael M.J., Martin Trusler J.P., Tsloakis T.F. (1996). Thermophysical Properties of Fluids. *Imperial College Press*
- Daridon J-L. (1992). Mesure et représentation des équilibres de phases sous pression de mélanges d'eau, de paraffines et de dioxyde de carbone. *Thèse de doctorat*
- Ghosh P. (1999). Prediction of vapor - liquid equilibria using Peng - Robinson and Soave - Redlich - Kwong equations of state. *Chem. Eng. Technol.* **22**, pp 379-399
- Hemptinne (de) J.C., Mougin P., Barreau A., Ruffine L., Tamouza S., Inchekel R. (2006). Application to petroleum engineering of statistical thermodynamics - based equation of state. *Oil & Gaz Science and Technology - Rev IFP* **61,3**, pp 63-386
- Hervey A.H., Peskin A.P., Klein S.A. (1996). NIST/ASME Steam. Nist Standard references database 10 for pure water. *IAPWS*
- Péneloux A., Abdoul W., Frèze R. (1989). Excess functions and equations of state. *Fluid Phase Equilib.* **47**, pp 115-132
- Péneloux A., Rauzy E., Frèze R. (1982). A consistent correction for Redlich - Kwong - Soave volumes. *Fluid Phase Equilib.* **8**, pp 7-23
- Peng D.Y., Robinson D.B. (1976). A new two constant equation of states. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15**, pp 59-64
- Pfohl, O. Giese, T. Dohrn, R. Brunner, G. (1998). Comparison of 12 Equations of State with Respect to Gas-Extraction Processes : Reproduction of Pure-Component Properties When Enforcing the Correct Critical Temperature and Pressure. *I&EC Res.*, **37**, 2957.
- Pfohl, O. Petkov, S. Brunner, G. (1998) Usage of PE - A Program to Calculate Phase Equilibria. *Herbert Utz Verlag Munchen*, ISBN 3-89675-410-6
- Redlich O., Kwong J.N.S. (1949). On the thermodynamics of solutions : V An equation of state fugacities of gaseous solutions solution. *Chem. Rev.* **44**, pp 233-244

- Senger J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White Jr H.J. (2000). Equations of states for fluids and fluid mixtures Vol1 - Vol2. *IUPAC - Elsevier*
- Soave G. (1972). Equilibrium constant for a modified Redlich - Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* **27**, pp 1197-1203
- Solimando R., Rogalski M, Neau E., Pénéloux A. (1995). Modifying the Peng - Robinson equation for a homogeneous representation of pure fluid PVT properties. *Fluid Phase Equilib.* **105**, pp 59-80
- Soreide I., Whitson C.H. (1992). Peng Robinson predictions for hydrocarbons, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S with pure water and NaCl brine. *Fluid Phase Equilibria* **77**, pp 217-240
- Strijek R., Vera J.H. (1986). PRSV : An improved Peng - Robinson equation of state for pure compounds and mixture. *The canadian Journal of Chemical Engineering* **64**, pp 323-333
- Strijek R., Vera J.H. (1986). PRSV : An improved Peng - Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. *The canadian Journal of Chemical Engineering* **64**, pp 334-340
- Strijek R., Vera J.H. (1986). PRSV2 : A cubic equation of state for accurate vapor - liquid equilibria calculations. *The canadian Journal of Chemical Engineering* **64**, pp 820-826
- Tsai J.C., Chen Y.P. (1998). Application of a volume translated Peng - Robinson equation of state on vapor - liquid equilibrium calculations. *Fluid Phase Equilibria* **145**, pp 193-215
- Van der Waals (1873). The equation of state fo gases and liquids. *Nobel Lectures in Physics* **1**, pp 264-265
- Vanderbeken - Petit I. (1998). Les systèmes eau - gaz - sels. Modélisation des équilibres de phase liquide - vapeur. *Thèse de doctorat*
- Vidal J. (1997). Thermodynamique, application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. *Editions Technip*
- Zabaloy M., Vera J.H. (1998). The Peng - Robinson Sequel. An analysis of the particulars of the second and third generations. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **37**, pp 1591-1597



## Chapitre 2

# Rappels thermodynamiques - Algorithmique appliquée

Les équations d'état cubiques sont exprimées en fonction de la pression, de la température et du volume. Ainsi, connaissant la pression et la température, le volume peut aisément être calculé. En revanche, le calcul des équilibres de phase, des pressions de saturation fait intervenir non seulement le volume et les conditions PT, mais aussi les propriétés dérivées telles que les fugacités.

Les calculs de volumes, de fugacités et d'équilibres liquide - vapeur doivent faire appel à une algorithmique rigoureuse puisqu'il ne suffit pas d'avoir une équation robuste, mais il faut aussi savoir l'utiliser. Ce chapitre sera donc consacré au mode d'emploi de ces équations et à la présentation des codes de calculs.

## 2.1 Les conditions de l'équilibre thermodynamique

### 2.1.1 Conditions d'équilibre

Deux phases liquide et vapeur contenant  $n$  constituants sont à l'équilibre thermodynamique si le potentiel chimique de chaque constituant dans les deux phases sont égaux :

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad i \in [1, n] \quad (2.1)$$

Ceci exige donc d'être capable de calculer le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans une phase fluide.

### 2.1.2 Potentiel chimique du gaz parfait pur

Le potentiel chimique est lié à l'énergie libre de Gibbs et est défini par la relation générale :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (2.2)$$

Or l'énergie de  $n_T$  moles du fluide de volume  $V$  à la pression  $P$  et température  $T$  données est égale à :

$$G_i(P, T) = \int_0^P \left[ V - \frac{n_T RT}{P} \right] dP + n_T RT \ln(P) + n_T \cdot G_i(1, T) \quad (2.3)$$

où  $G_i(1, T)$  est l'énergie libre du gaz parfait à 1 bar et à la température  $T$ . Pour un gaz parfait, pression, température, volume et quantité de matière sont liés par la relation  $PV = n_T RT$ . Ainsi,  $n_T RT/P = V$  si bien que l'intégrale est nulle :

$$G_i(P, T) = n_T RT \ln(P) + n_T G_i(1, T) \quad (2.4)$$

Le potentiel chimique d'un gaz parfait s'écrit donc :

$$\mu_i(P, T) = RT \ln(P) + G_i(1, T) \quad (2.5)$$

Le potentiel chimique peut aussi s'écrire comme suit :

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \bar{v}_i \quad (2.6)$$

Pour un gaz parfait, on a la relation  $P\bar{v}_i = RT$  ce qui conduit par intégration à la relation suivante :

$$\mu_i(P, T) - \mu_i(P^o, T) = RT \ln \left( \frac{P}{P^o} \right) \quad (2.7)$$

$$\mu_i(P, T) = \mu_i(P^o, T) + RT \ln \left( \frac{P}{P^o} \right) \quad (2.8)$$

Dans ces relations,  $\mu_i(P^o, T)$  est le potentiel chimique standard. Si l'état standard est défini par une pression de 1 bar à la température  $T$ , alors le potentiel chimique du gaz parfait est égal à  $G_i(1, T)$  aux conditions standard.

### 2.1.3 Potentiel chimique d'un constituant $i$ dans un fluide réel

Pour un fluide réel pur, la quantité  $n_T RT/P$  est différente de  $v$  contrairement au gaz parfait. Ainsi, le potentiel chimique du fluide réel  $i$  dans les conditions  $P$  et  $T$  s'écrit :

$$\mu_i(P, T) = \int_0^P \left[ \frac{\partial V}{\partial n_i} - \frac{RT}{P} \right] dP + RT \ln(P) + G_i(1, T) \quad (2.9)$$

Sachant que  $V = n_i \cdot \bar{v}_i$  où  $\bar{v}_i$  est le volume molaire du fluide dans les conditions  $(T, P)$  :

$$\mu_i(P, T) = \int_0^P \left[ \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP + RT \cdot \ln(P) + G_i(1, T) \quad (2.10)$$

Compte tenu de la définition du potentiel chimique standard :

$$\mu_i(P, T) = \mu_i(1, T) + RT \cdot \ln(P) + \int_0^P \left[ \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.11)$$

Par comparaison avec la forme du potentiel chimique du gaz parfait :

$$\mu_i^{gp}(P, T) = \mu_i(1, T) + RT \cdot \ln(P) \quad (2.12)$$

On peut définir la fugacité de telle sorte que :

$$\mu_i(P, T) = \mu_i(1, T) + RT \cdot \ln(f) \quad (2.13)$$

avec  $f = \varphi \cdot P$  où  $\varphi$  est le coefficient de fugacité défini par l'équation :

$$RT \cdot \ln(\varphi_i) = \int_0^P \left[ \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.14)$$

Sachant que le coefficient de compressibilité  $z$  est défini par la relation :

$$z_i = \frac{P \bar{v}_i}{RT} \quad (2.15)$$

on en déduit donc que :

$$\ln \left( \frac{f}{P} \right)_{i_{pur}} = \ln(\varphi)_{i_{pur}} = \int_0^P \frac{z - 1}{P} dP \quad (2.16)$$

Pour le cas d'un fluide contenant plusieurs constituants, la démarche conduisant au calcul du coefficient de fugacité est identique à partir de l'expression de l'énergie libre du mélange à  $T$  et  $P$  données contenant  $n_T$  moles et dont la fraction molaire du constituant  $i$  est  $y_i$  :

$$G(T, P) = \int_0^P \left[ V - \frac{n_T \cdot RT}{P} \right] dP + RT \sum_i n_i \ln(y_i P) + \sum_i n_i G(1, T) \quad (2.17)$$

ce qui conduit à :

$$RT \cdot \ln(\varphi_i) = \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left[ \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.18)$$

avec  $\frac{f_i}{y_i P} = \phi_i$  coefficient de fugacité du constituant  $i$  à  $T, P$  et  $y_i$  donnés.

### 2.1.4 Équilibre en terme de fugacité

À partir de l'expression du potentiel chimique d'un constituant  $i$  la condition d'équilibre s'écrit :

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (2.19)$$

$$\mu_i^L(1, T) + RT \cdot \ln(f_i^L) = \mu_i^V(1, T) + RT \cdot \ln(f_i^V) \quad (2.20)$$

soit :

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.21)$$

### 2.1.5 Formulation à partir de l'énergie de Helmholtz

La pression et le potentiel chimique sont deux grandeurs qui dérivent de l'énergie de Helmholtz pour un système à  $N$  moles à température  $T$  et de volume  $V$  selon les relations suivantes :

$$P = - \left( \frac{\partial A(N, T, V)}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (2.22)$$

$$P = - \left( \frac{\partial A(N, T, V)}{\partial n_i} \right)_{T, n_i \neq n_j} \quad (2.23)$$

Ainsi, si l'on dispose d'une formulation de l'énergie de Helmholtz il est possible de résoudre les problèmes d'équilibre de phase dans un système quelconque. Ceci est possible de par la mécanique statistique qui permet de prendre en compte les différentes contributions énergétiques de Helmholtz. Pour ce faire, il faut considérer l'ensemble canonique pour lequel on définit la fonction de partition canonique (Praisnitz *et al.* 1986) telle que :

$$Q = \sum_i e^{-E_i(V, N)/kT} \quad (2.24)$$

où  $E_i(V, N)$  est l'énergie d'un système fermé de volume  $V$  à  $N$  molécules.

Selon la thermodynamique statistique :

$$A = -kT \cdot \ln(Q) \quad (2.25)$$

La factorisation de la fonction de partition en une contribution interne (ne dépendant pas du volume) et d'une contribution associée à la contribution translationnelle

$Q_{trans}(N, T, V)$ , permet de séparer les contributions énergétiques des différents degrés de liberté des molécules :

$$Q = Q_{int}(N, T) \cdot Q_{trans}(N, T, V) \quad (2.26)$$

La fonction de partition translationnelle  $Q_{trans}$  est également factorisée en deux termes, l'un correspondant à l'énergie cinétique et l'autre à l'énergie potentielle :

$$Q_{trans}(N, T, V) = Q_{bin}(N, T, V) \cdot Z_N(N, T, V) \quad (2.27)$$

$Z_N(N, T, V)$  est la fonction de partition configurationnelle qui contient les contributions dépendant des forces intermoléculaires.

Ainsi, l'énergie de Helmholtz peut être écrite comme étant la somme des différentes contributions énergétiques de Helmholtz.

## 2.2 Résolution par Newton Raphson

Avant de détailler l'algorithmique appliquée aux équations d'état, il est nécessaire de présenter la méthode de résolution d'un système de fonctions. En effet, une propriété thermodynamique est le plus souvent le résultat (ou racine) d'une fonction telle que l'équation du second ou troisième degré dont il n'existe pas de méthode de résolution directe. C'est pourquoi nous utilisons la méthode de Newton Raphson efficace pour trouver des approximations du zéro (ou racine) d'une fonction à valeurs réelles.

L'approche graphique est la suivante : une valeur d'abscisse raisonnablement proche du vrai zéro est choisie. On remplace alors la courbe par sa tangente et on calcule le zéro de l'approximation associée à la tangente (ce qui se réalise facilement avec l'algèbre élémentaire). Ce zéro de la tangente sera généralement plus proche du zéro de la fonction, et la méthode peut être réitérée : figure 2.1.

La fonction  $f$  dont on veut trouver la (ou les solutions) doit être dérivable et définie sur l'intervalle de l'étude. Une valeur arbitraire  $x_0$  proche de la vraie solution est choisie comme valeur d'initialisation. On définit alors, par récurrence pour chaque pas  $n$  :

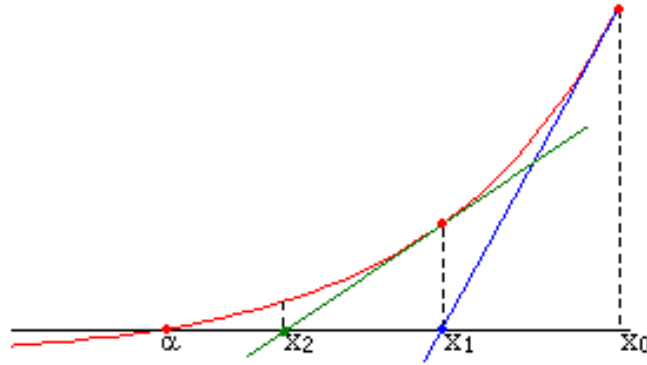


FIG. 2.1 – Evolution des itérations successives de Newton Raphson vers la solution  $\alpha$

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (2.28)$$

où  $f'$  désigne la dérivée de la fonction  $f$ .

On peut prouver que, si  $f'$  est continue et si le zéro inconnu  $\alpha$  est isolé, alors il existe un voisinage de  $\alpha$  tel que pour toutes les valeurs de départ  $x_0$  dans ce voisinage, la suite  $x_n$  va converger vers  $\alpha$ . De plus, si  $f'(\alpha) \neq 0$ , alors la convergence est quadratique, ce qui signifie intuitivement que le nombre de chiffres corrects est approximativement doublé à chaque étape.

La généralisation de Newton Raphson à un système de plusieurs équations à plusieurs inconnues passe par la voie matricielle.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{n+1} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_n - \begin{pmatrix} f(x) & f(y) & f(z) \\ g(x) & g(y) & g(z) \\ h(x) & h(y) & h(z) \end{pmatrix}_n \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} & \frac{\partial f}{\partial z} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} & \frac{\partial g}{\partial z} \\ \frac{\partial h}{\partial x} & \frac{\partial h}{\partial y} & \frac{\partial h}{\partial z} \end{pmatrix}_n^{-1} \quad (2.29)$$

Cette méthode est très efficace mais nécessite que certains aspects soient pris en compte. La fonction dérivée doit être précisément connue ou calculée. De plus, la valeur initiale doit être relativement proche du vrai zéro puisque, dans le cas contraire, la convergence n'a pas lieu.

## 2.3 Algorithmique pour les équations d'états cubiques

Les équations d'état cubiques ne sont pas formulées en terme d'énergie de Helmholtz : la pression  $P$  est directement fonction du volume  $v$ , de la composition  $x$  et de la température  $T$  du système. Ceci permet de calculer aisément une des variables connaissant la valeur des autres, par exemple, en domaine monophasique, si  $T$ ,  $P$  et  $x$  sont donnés, le volume  $v$  se calcule directement par résolution du polynôme. Dans cette section et la suivante, les algorithmes de calculs thermodynamiques seront appliqués à l'équation d'état cubique de Peng - Robinson.

### 2.3.1 Calculs des volumes et des coefficients de fugacité

Nous nous plaçons ici dans le cas où la température et la pression du fluide sont connues. L'équation de Peng Robinson est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (2.30)$$

La première méthode consiste à calculer directement le volume en fonction de  $T$  et  $P$ . Il est préférable, dans ce cas, d'écrire l'équation de Peng - Robinson sous forme d'un polynôme de degré 3 ce qui induit 3 solutions mathématiques.

$$Pv^3 + v^2(bP - RT) + v(a - b(3bP + 2RT)) - b(a - b(bP + RT)) = 0 \quad (2.31)$$

Le calcul du volume molaire passe donc par une résolution de Newton Raphson. Or, les valeurs des volumes peuvent être très dispersées de quelques dizaines de  $cm^3/mol$  (fluide liquide dense et supercritique) à plusieurs milliers de  $cm^3/mol$  (fluide en phase vapeur proche du gaz parfait de volume  $v_{gp} = 22400cm^3/mol$  à  $0^\circ C$  - 1bar) selon la molécule, la température, la pression et à fortiori l'état du fluide. Ceci pose problème lors de l'initialisation pour la recherche des racines du polynôme par Newton Raphson dans le sens où si nous voulons programmer une routine de calcul du volume quels que soient les conditions PVTx, nous serons obligés d'imposer des valeurs initiales différentes.



C'est pourquoi il est préférable de raisonner en terme de facteur de compressibilité puisqu'il évolue dans le domaine restreint  $]\epsilon, 1+\epsilon]$ . Ainsi, en choisissant comme valeur initiale pour le calcul du volume en phase gazeuse  $z_{G_{ini}} = 1$  et pour le calcul du volume en phase liquide  $z_{L_{ini}} = 0.02$ , donc des valeurs assez proches des résultats à obtenir, nous assurons la stabilité de la résolution par la méthode de Newton Raphson. Le polynôme 2.31 doit être alors écrit en  $z$ .

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) \quad (2.32)$$

$$A_i = 0.45724\alpha_i \frac{P_{r,i}}{T_{r,i}^2} \quad B_i = 0.07780 \frac{P_{r,i}}{T_{r,i}} \quad (2.33)$$

où  $\alpha$  est la fonction d'attraction de Soave,  $T_{r,i}$  et  $P_{r,i}$  sont la température et la pression réduite. Les règles de mélanges pour  $A$  et  $B$  sont les mêmes que pour  $a$  et  $b$ .

▷ **Signification physique des racines du polynôme.**

L'équation cubique en  $z$  a plusieurs groupes de trois solutions selon les conditions thermodynamiques du fluide.

- 3 solutions réelles  $z_1 < z_2 < z_3$  : coexistence des phases liquide et vapeur
  - \*  $z_1$  proche de 0  $\equiv$  volume liquide
  - \*  $z_2$  sans signification physique
  - \*  $z_3$  proche de 1  $\equiv$  volume gazeux
- 2 solutions complexes, 1 solution réelle  $z_1$ 
  - \*  $z_1 \approx 0.90 - 1.1 \equiv$  Volume phase gazeuse unique
  - \*  $z_1 \approx 0.2 \equiv$  Volume phase liquide unique
  - \*  $z_1 \approx 0.37 \equiv$  Volume phase critique ou supercritique unique

La figure 2.2 illustre ce propos précédent en représentant la fonction  $z$  (équation 2.32) pour différentes conditions  $(T, P)$  : une correspondant au domaine de coexistence liquide - vapeur, une au point critique et une en condition supercritique.

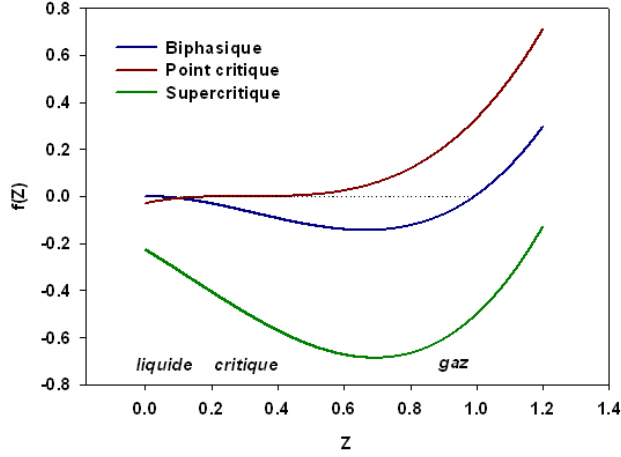


FIG. 2.2 – Fonction  $z$  (équation 2.32) pour différentes conditions thermodynamiques. Le fluide de cet exemple est le méthane pur.

### ▷ Calculs des fugacités

L'expression du coefficient de fugacité est fonction du facteur de compressibilité et de l'intégration en volume de la pression du système donnée par l'équation cubique (équations 2.34 et 2.35) :

$$\ln \phi = \int_0^P \left( \frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (2.34)$$

$$\ln \phi = -\frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left( P - \frac{RT}{V} \right) dV + (z - 1) - \ln(z) \quad (2.35)$$

En appliquant cette relation à l'équation de Peng-Robinson, nous obtenons l'expression du coefficient de fugacité directement liée au facteur de compressibilité et aux paramètres  $a$  et  $b$  de la cubique.

Ainsi, la valeur du coefficient de fugacité pour l'espèce  $k$  pour l'équation cubique de Peng Robinson (1976) est donnée par la relation 2.36. Pour le corps pur, il suffit de considérer  $i = 1$ .

$$\ln \phi_k = \frac{b_k}{b} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{2B\sqrt{2}} \left( \frac{2 \sum_n^i x_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left( \frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right) \quad (2.36)$$

Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $A$  et  $B$  ont été définis au chapitre précédent.

## 2.4 Pression de saturation, équilibres de phase

Nous avons montré précédemment comment calculer le volume d'un fluide et la fugacité de ses composants pour une température et pression données. Ces calculs simples sont la base des calculs de pression de saturation et d'équilibres de phases liquide - vapeur dans la mesure où l'équilibre correspond à une égalité des potentiels chimiques, donc des fugacités.

### 2.4.1 Pression de saturation d'un fluide pur

Calculer une pression de saturation à une température donnée pour un fluide pur revient à calculer la pression à laquelle les fugacités des phases liquide et vapeur sont égales (équation 2.37). D'un point de vue algorithmique, ceci se résout en minimisant la différence des fugacités en fonction de la pression (équation 2.38). La racine de la fonction de minimisation est calculée par la méthode de Newton Raphson (équation 2.39), impliquant le bon choix de la pression de saturation initiale. Celle-ci peut être prédéterminée par l'équation d'Antoine ( $\ln P^{sat} = A - B/(T + C)$  où A B et C sont des constantes dépendantes du corps pur étudié).

$$f_L = f_V \quad \equiv \quad \phi_L = \phi_V \quad (2.37)$$

$$\mathcal{F}(P) = (\phi_L - \phi_V) \quad (2.38)$$

$$P_{i+1} = P_i - \frac{\mathcal{F}(P)}{\mathcal{F}'(P)} \quad (2.39)$$

Cette première méthode nécessite toutefois de calculer la dérivée par rapport à la pression de la fonction à minimiser par méthode numérique ou analogique (calcul formel ou calcul approché). L'expression formelle étant complexe à obtenir, il est plus aisé de calculer par valeur approchée (équation 2.40).

$$\frac{\mathcal{F}(P + \delta P) - \mathcal{F}(P)}{\delta P} \quad (2.40)$$

Cette méthode donne des résultats satisfaisants et a l'avantage d'être stable, mais lourde puisque utilisant Newton Raphson. Il est possible de calculer les pressions de

saturation par une autre manière en ne faisant pas intervenir de dérivées donc de calculs lourds. Pour une température donnée, une pression initiale est fixée puis calculée par le rapport des fugacités jusqu'à la convergence définie par un critère d'arrêt  $\epsilon$ . L'algorithme est présenté en figure 2.3.

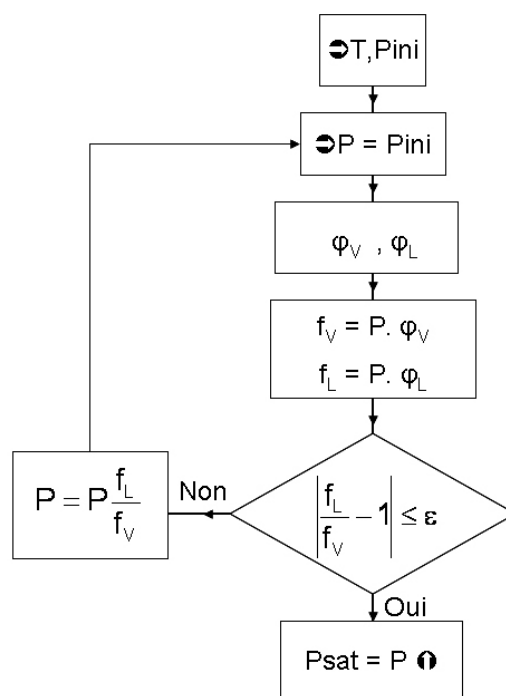


FIG. 2.3 – Algorithme de calcul de la pression de saturation d'un corps pur. Le paramètre  $\epsilon$  est le critère d'arrêt. (Sandler S.I. - 1999)

C'est cet algorithme qui a été utilisé pour les calculs de pression de vapeur saturante des corps purs avec les équations d'état cubiques du chapitre précédent.

## 2.4.2 Pression de bulle et de rosée pour un mélange binaire

La pression de bulle est la pression à laquelle la première bulle apparaît (ou dernière bulle disparaît), c'est-à-dire la pression de début de vaporisation ; la pression de rosée étant la pression où la première goutte de liquide apparaît (ou dernière goutte disparaît), c'est-à-dire la pression de début de condensation.

Nous nous plaçons ici dans le cas d'un mélange binaire dont la température et la composition sont connues. Pour un système binaire à l'équilibre, la règle des phases

impose une variance égale à 2. Ainsi, pour une température et composition données, seule la pression peut être calculée. La figure 2.4 montre un exemple de la forme que peut prendre un équilibre de phase isothermale. Ainsi pour une composition  $C$ , le point  $A$  représente le point de bulle,  $B$  est le point de rosée.  $D$  est la composition de la phase vapeur au point de bulle.

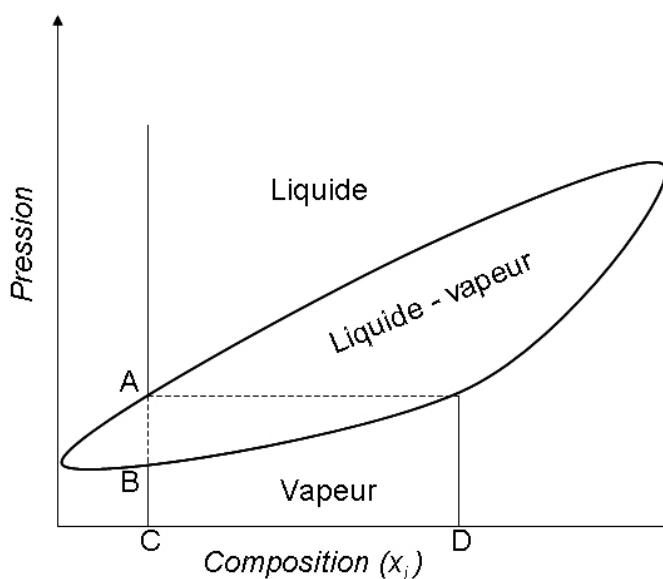


FIG. 2.4 – Exemple de diagramme de phase binaire isothermale. Pour une composition  $C$  fixée, la pression de bulle et de rosée sont respectivement représentées par  $A$  et  $B$ .

#### 2.4.2.1 Algorithme de pression de bulle

Le calcul de la pression de bulle impose des contraintes sur les fugacités et sur les compositions des phases à l'équilibre :

- égalité des fugacités liquide et vapeur de chacun des constituants  $i$  :  $f_i^L = f_i^V$ ,
- somme des fractions molaires des constituants dans chacune des phases égale à 1.

L'algorithme utilisé pour le calcul des pressions de point de bulle est le suivant. La température et la composition de la phase liquide du fluide sont fixées, de même qu'une valeur de pression initiale. Le rapport des compositions  $K_i = y_i/x_i$  est lui aussi initialisé à une valeur arbitraire. L'algorithme calcule la valeur des fugacités en phase vapeur et itère en composition de la phase vapeur jusqu'à convergence de

celle ci. Une fois la convergence atteinte, la pression est recalculée jusqu'à ce que la somme des compositions calculées soit égale à 1. Nous obtenons ainsi un algorithme à deux boucles. Celui est décrit en figure 2.5 (Sandler S.I 1999).

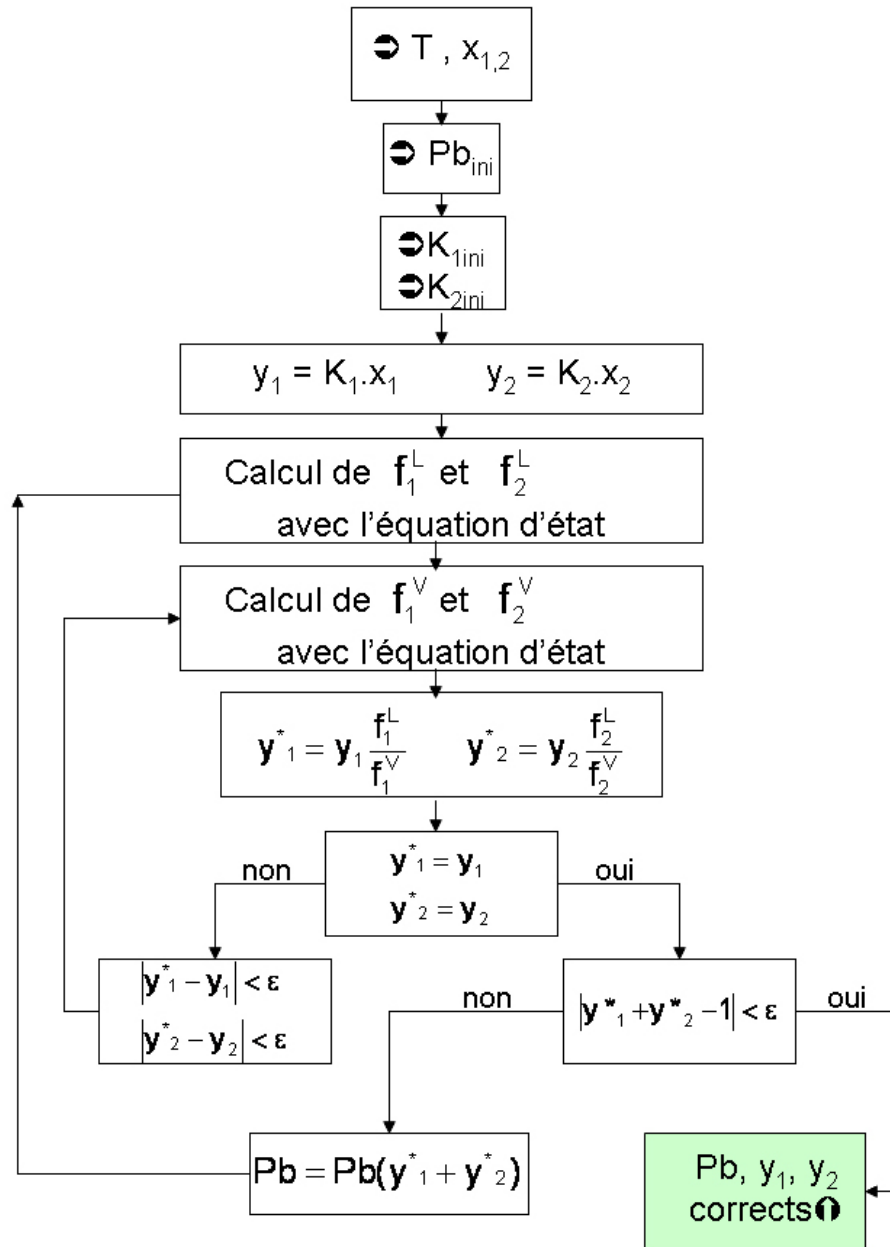


FIG. 2.5 – Algorithme de calcul de la pression de bulle.  $\epsilon$  est le critère d'arrêt.

Le calcul des pressions de rosée suit le même raisonnement, la convergence étant alors faite sur les compositions de la phase liquide.

### 2.4.2.2 Algorithme de flash L-V isothermique

#### ▷ Définition du flash

Pour une température, une pression et un fluide à plusieurs constituants connus (2 dans notre cas d'étude), il est intéressant de calculer la composition des phases liquide et vapeur à l'équilibre si celui-ci existe, ainsi que la proportion de liquide et de vapeur dans le système. Le flash est le procédé qui permet de faire ce calcul.

Le flash peut aussi être utilisé, par extension, pour calculer la solubilité d'un gaz dans un liquide pour une température, pression, et composition globale donnée. La figure 2.6 donne le principe du flash.

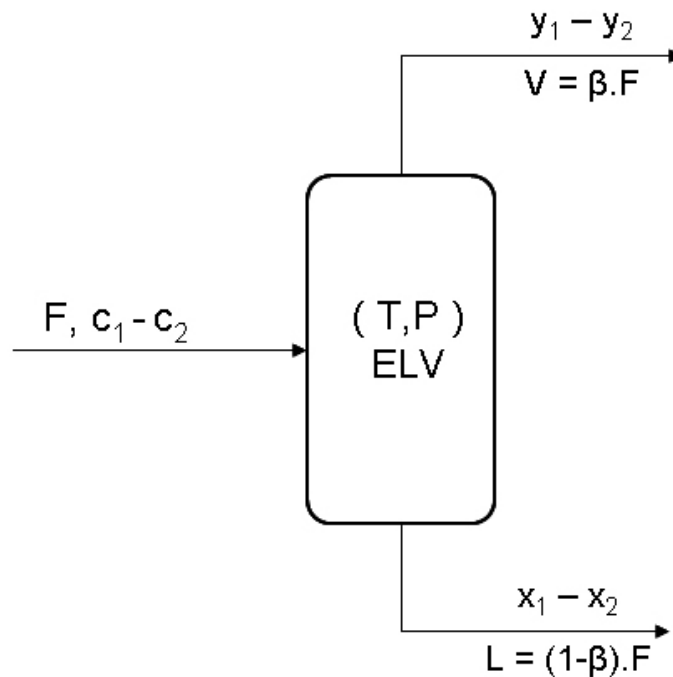


FIG. 2.6 – Schéma de principe du flash isothermique. Le fluide  $F$  est un mélange binaire mécanique dont on connaît la composition globale  $c_1$  et  $c_2$ . À la température et pression d'équilibre liquide - vapeur (EVL) données, la composition de la phase de vapeur ( $y_1$  et  $y_2$ ) et celle de la phase liquide ( $x_1$  et  $x_2$ ) (L), ainsi que la proportion molaire de liquide et de vapeur ( $\beta$ ) sont calculées.

▷ **Algorithmique du flash**

À l'équilibre liquide - vapeur, une partie du système est en phase liquide et l'autre en phase gazeuse dont les proportions molaires respectives sont  $L$  et  $V$ .

$$L + V = 1 \quad (2.41)$$

Considérons ensuite un constituant  $i$  dans ce système. Globalement, sa composition dans ce système (en fraction molaire par rapport aux autres constituants) est notée  $x_i^0$ . Celle ci se répartit dans les deux phases du système : une certaine fraction  $x_i$  dans la phase liquide, et l'autre dans la phase gazeuse ( $y_i$ ). Ainsi :

$$x_i L + y_i V = x_i^0 \quad (2.42)$$

La somme des fractions molaires dans chaque phase doit être égale à 1 :

$$\sum_i x_i = 1 \quad \sum_i y_i = 1 \quad (2.43)$$

De plus, à l'équilibre liquide - vapeur, nous avons :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.44)$$

La conservation de la matière nous impose :

$$x_i L + y_i V = x_i^0 \quad (2.45)$$

Soit le développement suivant :

$$x_i L + y_i V + y_i - y_i = x_i^0 \quad (2.46)$$

$$x_i L - y_i(1 - V) + y_i = x_i^0 \quad (2.47)$$

$$x_i L - y_i L + y_i = x_i^0 \quad (2.48)$$



$$x_i L - x_i \frac{y_i L}{x_i} + x_i \frac{y_i}{x_i} = x_i^0 \quad (2.49)$$

$$x_i L - x_i K_i L + x_i K_i = x_i^0 \quad (2.50)$$

$$x_i = \frac{x_i^0}{L + K_i - K_i L} \quad (2.51)$$

Ainsi :

$$x_i = \frac{x_i^0}{L + K_i (1 - L)} \quad (2.52)$$

Cette dernière équation nous permet d'avoir une relation entre la composition de la phase liquide, la composition du fluide et la proportion de liquide. Bien entendu, le principe est le même pour la caractérisation de la phase vapeur et de la proportion de vapeur.

Avant la procédure d'itérations pour égaliser les fugacités des phases vapeur et liquide pour chacun des constituants, il est nécessaire de calculer la fraction molaire de liquide (ou de vapeur). Ceci passe par la résolution de  $L = f(x_i^0, K_1, K_2)$  par la méthode de Newton Raphson.

$$L = \frac{(1 - K_1) X_1^0}{L + K_1 (1 - L)} + \frac{(1 - K_2) (1 - X_1^0)}{L + K_2 (1 - L)} \quad (2.53)$$

La figure 2.7 présente l'algorithme de calcul du flash pour un fluide à deux constituants. Il est nécessaire d'initialiser les compositions des phases liquide et vapeur à des valeurs cohérentes, c'est-à-dire proches des valeurs réelles, ainsi que la fraction de liquide dans le système.

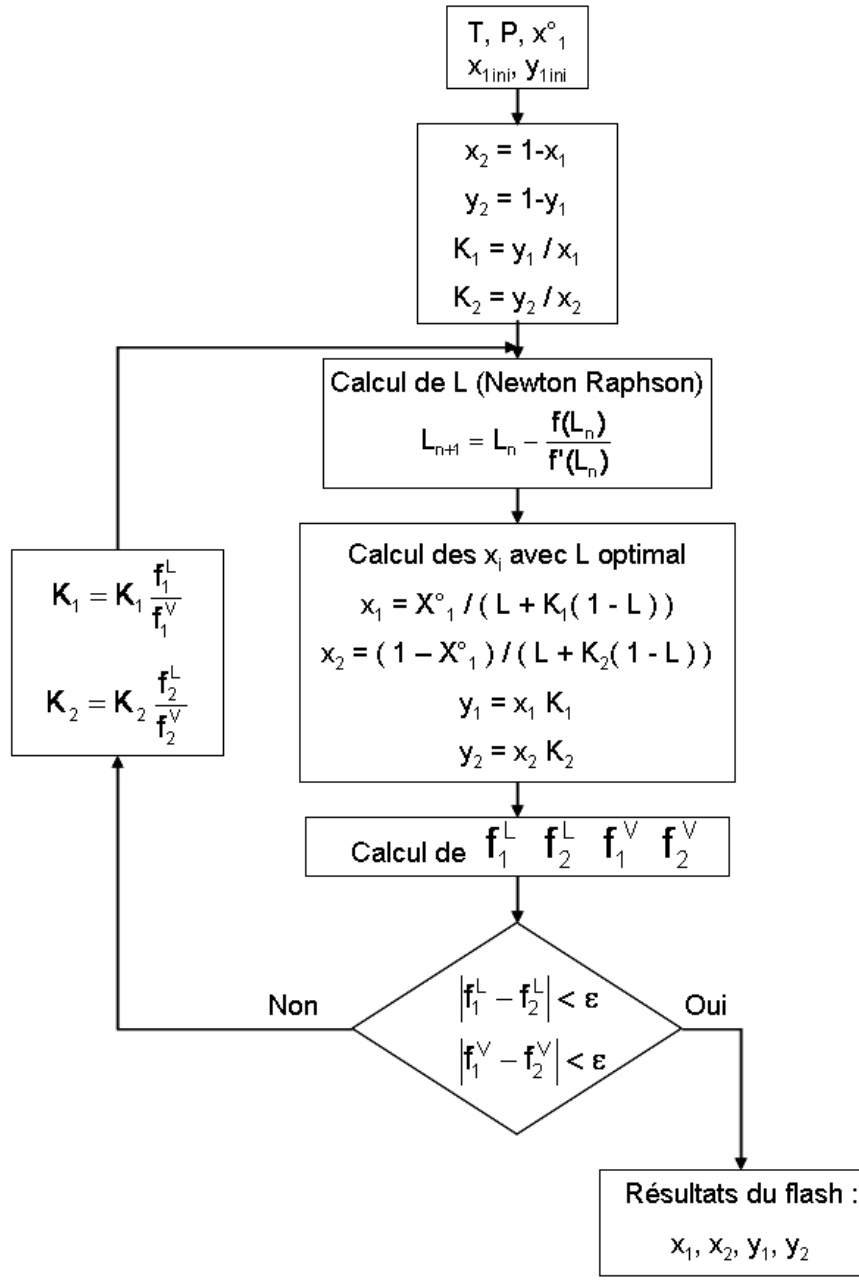


FIG. 2.7 – Algorithme du flash pour un mélange binaire à température, pression et composition fixées. Les valeurs d’entrées sont en orange et les résultats sont en vert. La fonction L est résolue par un module de Newton Raphson dont l’algorithme n’est pas présenté ici. (Sandler S.I. - 1999)

## 2.5 Le programme LOTHER

Les calculs des propriétés thermodynamiques nécessitent de connaître l'expression des dérivées ou des intégrales des équations d'état cubiques. On peut citer le potentiel chimique, nécessaire au calcul des fugacités, qui est la dérivée par rapport à la composition de l'intégration en volume de la pression. Ainsi, pour une équation d'état donnée  $P = f(T, V)$  pour laquelle il est impossible de trouver une expression analytique simple pour la fugacité, il faudrait déterminer l'expression de l'énergie de Helmholtz puis dériver celle-ci. Si les expressions de l'intégrale et la dérivée du premier ordre sont relativement simples à obtenir, ceci se complique dès que l'ordre de la dérivée augmente. Par exemple, la détermination d'un point critique fait appel à la dérivée seconde de la pression par rapport au volume. De plus, toutes les équations d'état n'ont pas la simplicité des équations d'état cubiques vues précédemment et sont d'ailleurs exprimées sous la forme de l'énergie de Helmholtz.

Ainsi, pour les calculs d'équilibres de phases ou de propriétés thermodynamiques, il est nécessaire de déterminer les dérivées jusqu'à l'ordre 4, voire plus pour certaines procédures d'ajustement de paramètres. Les dérivées premières et secondes peuvent être déterminées analogiquement sans trop d'erreurs par rapport au calcul formel, ce qui n'est pas le cas lorsque l'ordre de la dérivée augmente. Ceci est problématique d'autant plus que les calculs thermodynamiques se doivent d'être d'une grande précision. Il est donc nécessaire de développer manuellement le calcul formel des propriétés thermodynamiques ce qui représente une grosse charge de travail dans la mesure où le nombre de termes augmente exponentiellement à chaque incrémentation de l'ordre de différenciation, augmentant d'autant plus les erreurs sur le résultat final. Par exemple, la dérivée à l'ordre 4 de la simple fonction  $u/v$  implique plus d'une centaine de termes.

Le programme présenté ici, et utilisé pour tous les calculs présentés dans ce mémoire est une alternative efficace à ces logiciels limités. Il s'agit du programme LOTHER de R. Thiery (1996). Celui-ci a la forme d'une librairie informatique orientée objet, c'est-à-dire un code source développé en C++. La puissance et l'originalité de ce programme réside dans le fait que les dérivées jusqu'à l'ordre 4 des opérateurs mathématiques (addition, soustraction, division, multiplication, logarithme, expo-

entiel, puissance) sont préprogrammées. La conception de l'équation d'état se limite à programmer la succession des opérations mathématiques pour le calcul de l'énergie de Helmholtz.

### 2.5.1 Principe de l'algorithme de calcul.

La première alternative pour les calculs de dérivées est apportée par les logiciels de calcul symbolique. Ceux-ci mémorisent les expressions arithmétiques. Dans ce cas, une expression complexe peut être décomposée en opérations élémentaires sous la forme d'un *arbre* comme illustré à la figure 2.8-A. Chaque *noeud* de l'arbre est une opération arithmétique (addition, soustraction, division, multiplication, logarithme, exponentiel). Le noeud supérieur est la *racine* et contient l'expression à décomposer. La décomposition se fait jusqu'aux noeuds les plus bas appelés *feuilles* qui contiennent les expressions irréductibles.

Ainsi, pour calculer la dérivée première d'une expression, le programme de calcul symbolique part des feuilles à la racine en appliquant à chaque noeud la règle de la dérivée première. Le résultat obtenu est un nouvel arbre. La figure 2.8-B montre l'arbre obtenu pour la dérivée première de  $f(x)$ . La racine de ce nouvel arbre contient l'expression de la dérivée. Il est important de remarquer que la taille de l'arbre a considérablement augmenté. Pour le calcul à la  $n^{\text{ième}}$  dérivée, cet algorithme est appliqué  $n$  fois. Ainsi, bien qu'il n'y ait pas de limite théorique sur l'ordre de dérivation, la capacité mémoire du calculateur demandée est quant à elle limitée, limitant ainsi les calculs à la dérivée du troisième ordre.

L'algorithme LOTHER de Thiery (1996), pour le calcul analytique des valeurs des dérivées, est une alternative au calcul symbolique. Il se base toujours sur la représentation en arbre mais avec de grandes différences quant à la méthode utilisée par le calcul symbolique. Nous avons vu plus haut que ces programmes manipulent les expressions des dérivées sous forme de chaînes de caractères. Ces chaînes peuvent ensuite être insérées dans un code source de programme de calcul. Au contraire, l'algorithme LOTHER n'obtient pas l'expression analytique des dérivées partielles, mais calcule leurs valeurs numériques.

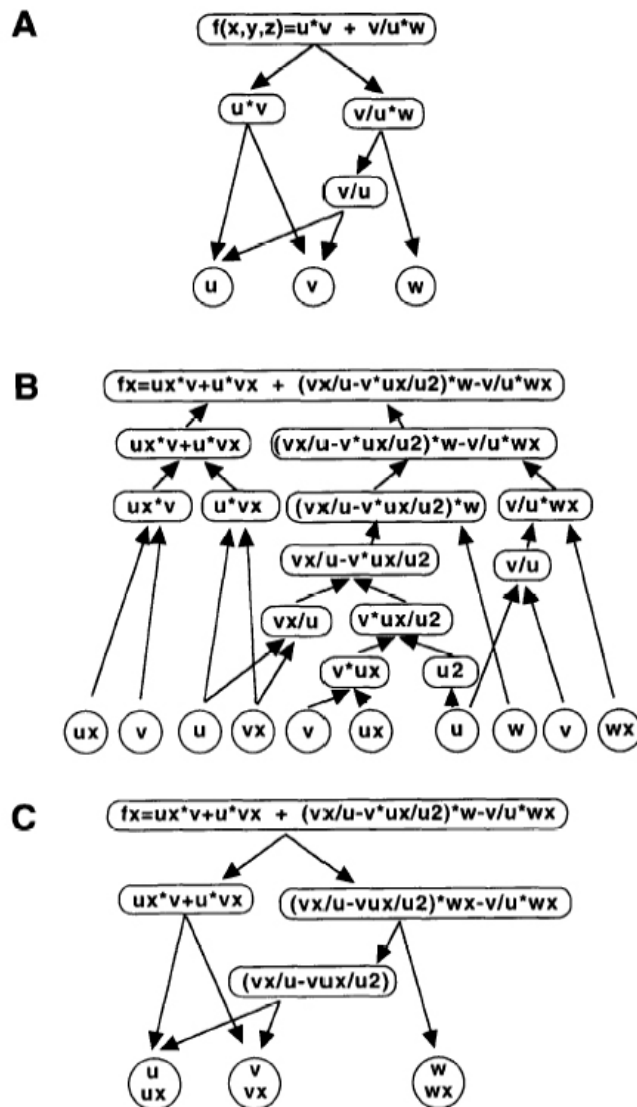


FIG. 2.8 – Comparaison de l'algorithme de dérivation des logiciels de calculs symbolique avec celui de LOTHER. *A* : Le point de départ est une expression arithmétique décomposée en sous expressions élémentaires simples (ovales). Les expressions irréductibles sont les feuilles (représentées par des cercles). Les flèches indiquent le sens de la décomposition (de la racine aux feuilles). *B* Le logiciel de calcul symbolique construit un nouvel arbre pour chaque dérivée. On représente ici l'arbre de la fonction dérivée par rapport à  $x$  de l'expression en *A*. En *C*, l'arbre est le même qu'en *A* pour le calcul de la dérivée du premier ordre. Les différenciations sont obtenues en appliquant les règles de dérivation programmées dans LOTHER. Les notations  $u_x$ ,  $v_x$ ,  $w_x$ ,  $u^2$  représentent les fonctions  $u(x)$ ,  $v(x)$ ,  $w(x)$  et  $u^2$ .

Contrairement aux logiciels de calcul symbolique qui ne peuvent appliquer que les règles de la dérivée du premier ordre, LOTHER possède les codes de calculs des dérivées des premier, second, troisième et quatrième ordres pour chaque opérateur mathématique. Ceci a l'avantage d'utiliser peu de mémoire au calculateur. De plus, aucun arbre n'est construit pour chaque dérivée mais uniquement pour l'expression de la racine. Ainsi, pour calculer la dérivée à l'ordre  $n$ , le programme LOTHER utilise seulement l'arbre de l'expression arithmétique construite par l'utilisateur comme le montre la figure 2.8-C.

## 2.5.2 Calculs thermodynamiques avec Lother

LOTHER offre la possibilité d'obtenir les dérivées quatrièmes de l'expression de l'énergie de Helmholtz de n'importe laquelle des équations d'état. Ceci permet de calculer un nombre important de propriétés thermodynamiques PVT comme les points critiques, les courbes critiques de mélanges binaires, les isochores, les équilibres biphasiques, triphasiques. Les enthalpies, les capacités thermiques, l'expansivité thermique ou la compressibilité isothermique sont autant de fonctions programmées sous Lother. De plus, ce logiciel possède un grand nombre d'interfaces consacrées aux optimisations de paramètres de l'équation d'état choisie.

C'est un logiciel sous forme d'un code source C++ tout à fait modifiable par l'utilisateur, et la structure en *objets* permet d'avoir accès à toutes les étapes des calculs thermodynamiques et de les intégrer si besoin à d'autres fonctions de calculs thermodynamiques. Par exemple, il a été très aisé de concevoir un algorithme de flash en faisant appel aux objets calculant les fugacités pour une pression et une température donnée.

La simplicité de programmation, la multitude de fonctions thermodynamiques préprogrammées, les interfaces d'optimisation de paramètres la rapidité du calcul et la possibilité de modifier facilement le code source sont autant d'arguments qui font que le logiciel Lother ait été choisi dans le cadre de la thèse pour tous les calculs thermodynamiques et optimisations de modèles.

## Références

- Peng D.Y., Robinson D.B. (1976). A new two constant equation of states. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15**, pp 59-64
- Sandler S. I. (1999). Chemical and engineering thermodynamics 3rd Edition. *John Wiley & Sons, Inc.*
- Senger J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White Jr H.J. (2000). Equations of states for fluids and fluid mixtures Vol1 - Vol2. *IUPAC - Elsevier*
- Thiery R. (1996) Les systèmes eau - gaz - sels. Modélisation des équilibres de phases, application aux fluides géologiques. *Thèse de doctorat*
- Thiery R. (1996). A new object-oriented library for calculating analytically high-order multivariable derivatives and thermodynamic properties of fluids with equations of state. *Computers & Geosciences* **22**, **7**, pp 801-815
- Vidal J. (1997). Thermodynamique, application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. *Editions Technip*





## **Chapitre 3**

### **La prise en compte de l'association dans l'eau, le modèle CPA**

Dans le premier chapitre, différentes équations d'état cubiques basées sur la théorie de Van der Waals ont été présentées et il a été montré qu'aucune d'entre elles n'est capable de représenter de manière satisfaisante les propriétés volumétriques de l'eau pure. Ceci est dû au fait que ces modèles ne tiennent compte que des interactions de type Van der Waals. Or, nous le détaillerons par la suite, les molécules d'eau ne sont pas uniquement soumises à ces interactions, mais aussi aux interactions dipolaires et à l'association par liaison hydrogène. Dans ce chapitre, nous traiterons des phénomènes d'association par liaison hydrogène dans l'eau liquide, puis des modèles développés pour prendre en compte cette contribution, notamment la CPA (Cubic Plus Association).

## 3.1 L'association dans l'eau

### 3.1.1 La liaison hydrogène

La molécule d'eau appartient au groupe des chalcogènes comme, à masse molaire décroissante,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  et  $\text{H}_2\text{S}$ . La figure 3.1 montre que les températures de fusion, d'ébullition, et critiques décroissent linéairement avec le poids moléculaire. Si l'eau était un chalcogène ne développant pas d'interactions moléculaires autres que celles de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ , et  $\text{H}_2\text{Te}$ , ses températures de fusion, d'ébullition et critiques devraient être inférieures à celles du sulfure d'hydrogène. Or, celles-ci sont beaucoup plus élevées que celles prévues par la tendance : l'eau est en effet liquide à température et pression ambiante, et son point critique est élevé en température et pression. Ce caractère atypique fait partie des soixante-trois propriétés anormales de l'eau (<http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>). L'état liquide de l'eau s'explique par le fait que les molécules d'eau sont fortement liées entre elles, et qu'il faut énormément d'agitation thermique pour casser cette force de cohésion afin de porter l'eau à ébullition sous pression ambiante. Cette force est due à la liaison hydrogène, qui apparaît lorsqu'un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau peut se lier à un atome d'oxygène d'une autre molécule d'eau, comme nous le montre la figure 3.2.

L'énergie de la liaison hydrogène est de l'ordre de 20 à 30 kJ/mol alors que l'énergie de la liaison covalente O-H est d'environ 460 kJ/mol : la liaison hydrogène

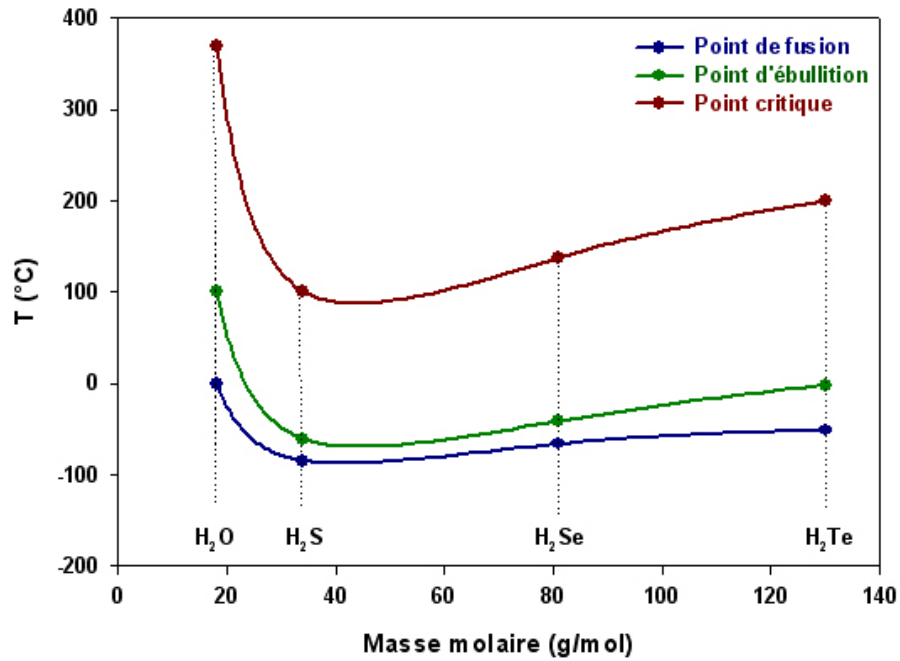


FIG. 3.1 – Températures de fusion, d'ébullition et critiques en fonction du poids moléculaire pour les chalcogènes. H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se et H<sub>2</sub>Te ont leur température critique parfaitement corrélée avec leur masse molaire. Seule l'eau est nettement en dehors de cette tendance, conséquence de la liaison hydrogène.

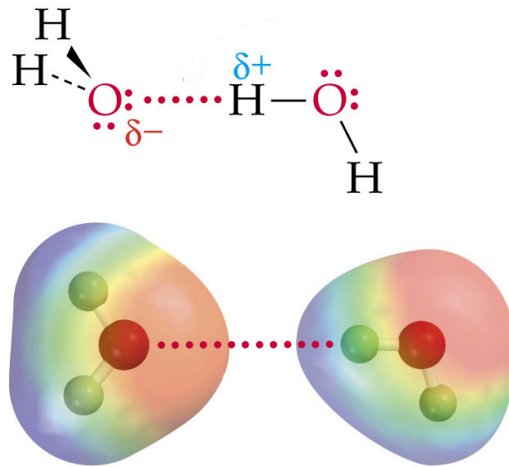


FIG. 3.2 – La liaison hydrogène entre deux molécules d'eau (entourées par leur nuage électronique) est représentée par la ligne de pointillés rouges. Elle est définie comme étant une interaction attractive entre un atome d'hydrogène et un atome à forte électronégativité, l'oxygène (Reisse 2006).

a une faible énergie comparée à l'énergie covalente (cf. tableau 3.1) mais supérieure aux interactions dipolaires. Ces liaisons se font et se défont constamment et ont une durée de vie de l'ordre de la nanoseconde (Teixeira, 2005).

	Liaison	Energie (kJ/mol)
Fluides simples	Ne -Ne	0,14
	CH <sub>4</sub> - CH <sub>4</sub>	0,6
	CO <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	0,9
Fluides associés	NH <sub>3</sub> - NH <sub>3</sub>	15,9
	H <sub>2</sub> O - H <sub>2</sub> O	22,3
	H <sub>2</sub> O - NH <sub>3</sub>	31
Liaisons chimiques	N - H	389
	O - H	465

TAB. 3.1 – Valeurs de différentes énergies de liaison

La liaison hydrogène renforce la nature polaire de l'eau par l'augmentation des charges négatives sur l'atome d'oxygène et donc par l'augmentation des charges positives de l'atome d'hydrogène. La molécule d'eau forme un angle de 104,45° au niveau de l'atome d'oxygène entre les deux atomes d'hydrogène. Puisque l'oxygène a une électronégativité plus forte que l'hydrogène, le côté de la molécule d'eau où se trouve l'atome d'oxygène est chargé négativement, par comparaison avec le côté hydrogène. Cette différence de charge crée donc un dipôle et fait que les molécules d'eau s'attirent les unes les autres, le côté positif de l'une attirant le côté négatif d'une autre.

### 3.1.2 Structure de l'eau liquide

La liaison hydrogène est directionnelle et s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée. C'est ainsi que les atomes O H et O sont alignés. Cette propriété permet de développer des architectures moléculaires transitoires de symétrie tétraédrique type *glace*.

De nombreuses études spectroscopiques ont été menées sur l'eau pure afin de mieux comprendre les phénomènes d'association parmi lesquelles nous pouvons citer

Chen *et al.*, (1984), Du *et al.* (1993), Guo *et al.* (2002), Wernet *et al.* (2005). Les techniques les plus utilisées dans ce genre d'études sont la spectrométrie infra rouge (IR), à rayon X (XRS) et Raman. Elles nous renseignent sur les énergies mises en jeu, sur la durée de vie de la liaison hydrogène et sur la structure de l'eau. Nous nous intéressons dans cette partie, aux conclusions apportées sur l'eau pure solide, liquide, gazeuse et supercritique par ces travaux afin de mieux appréhender la modélisation de l'association par liaison hydrogène dans l'eau pure.

La glace possède un ordre tridimensionnel et est structurée tel un cristal : les liaisons hydrogènes sont responsables de sa structure tétraédrique (figure 3.3).

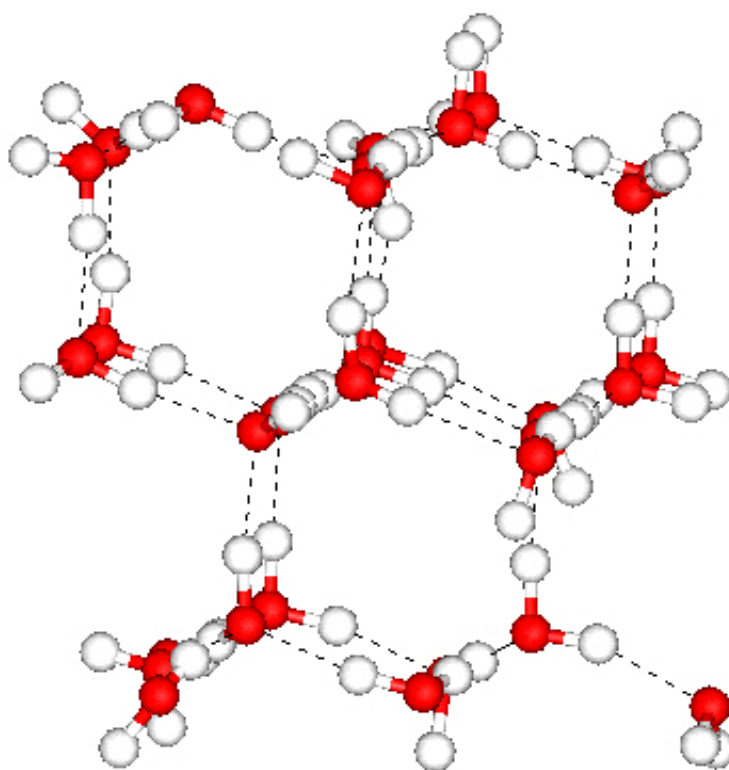


FIG. 3.3 – Structure tétraédrique de la glace : les molécules d'eau sont toutes liées par les liaisons hydrogène. L'eau est sous forme cristalline. (le Calvé O. - 2006).

La fusion, due à l'augmentation de l'agitation thermique suffisamment élevée pour rompre quelques liaisons hydrogène, provoque un effondrement partiel de la structure tridimensionnelle et une diminution des distances entre les molécules d'eau. C'est pourquoi la densité de la glace est plus faible que celle du liquide. L'eau

liquide est donc un mélange d'amas de molécules liées par liaison hydrogène et de molécules libres comme montré sur la figure 3.4. Ces liaisons se font sur les quatre sites d'association, mais l'agitation thermique fait que ces liaisons ne sont pas assez stables, induisant une configuration différente de celle de la glace. La température augmentant, la proportion de molécules non liées devient de plus en plus importante.

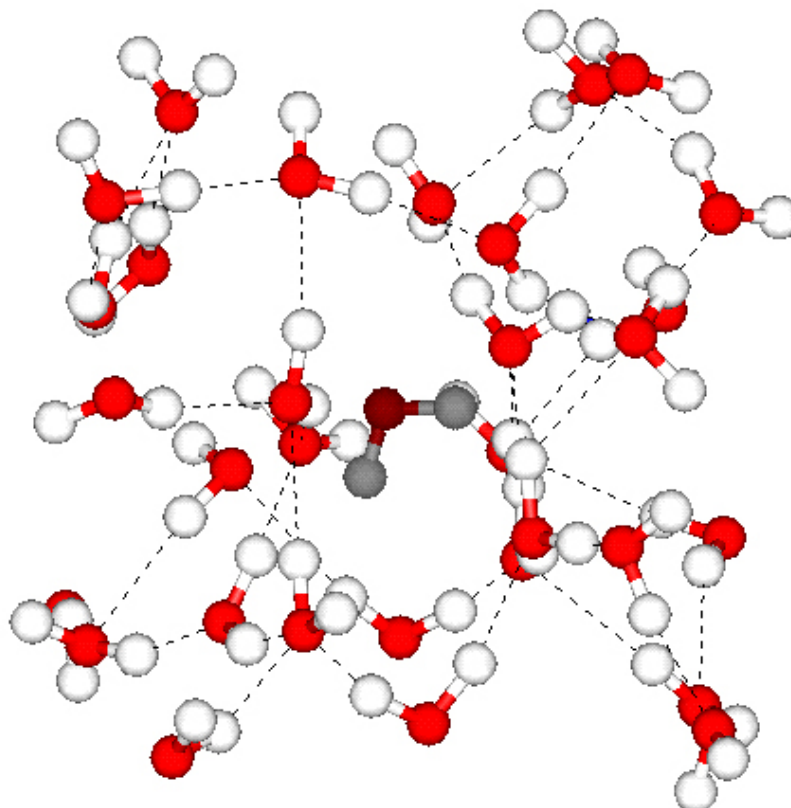


FIG. 3.4 – L'eau en phase liquide est composée d'amas de molécules liées entre elles par liaisons hydrogène entourés de molécules isolées non liées. (le Calvé O. - 2006).

En phase vapeur, la distance intermoléculaire devient trop élevée pour que les liaisons hydrogène puissent se mettre en place (Teixeira *et al.*, 2005). L'eau n'est pas associée en phase vapeur.

En revanche, dans le domaine supercritique, l'eau est encore plus hétérogène qu'en phase liquide. Une étude spectroscopique menée par Wernet *et al.* (2005) montre que 65% des molécules d'eau ont une configuration différente de celles dans le liquide et la glace. En effet, ces molécules sont liées par 4 sites d'association mais avec des longueurs de liaisons plus importantes que dans la glace. Enfin, les 35% restantes ne

sont pas soumises aux liaisons hydrogènes ou alors sont liées par un ou deux sites d'association.

Lors de la transition liquide- domaine critique, l'eau, comme tout fluide, présente des fluctuations de densité (Morita *et al.*, 2000) : le long de l'isochore critique, à l'approche du point critique, la stabilité des amas devient très aléatoire, induisant un fluide à densité hétérogène.

### 3.1.3 La notion de site d'association

L'association se fait par la liaison hydrogène entre donneur(s) et accepteur(s) d'électron(s). Le donneur est l'hydrogène et l'accepteur l'oxygène. Ceci vient du fait qu'il y a une hybridation  $2s - 2p$  de l'atome d'oxygène de l'eau pour former quatre nouvelles orbitales hybrides  $sp^3$ . Comme la couche électronique comporte 6 électrons, deux d'entre eux forment les liaisons covalentes avec les 2 atomes d'hydrogène, alors que chacune des deux autres orbitales porte un doublet d'électrons non liants. Ainsi, l'oxygène peut accepter deux électrons, l'hydrogène en donner un. Comme l'eau est composée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, il y a donc au maximum quatre sites d'association pour une molécule d'eau. La figure 3.5 montre les quatre sites d'association sur une molécule d'eau :  $O1$ ,  $O2$ ,  $H1$  et  $H2$ .

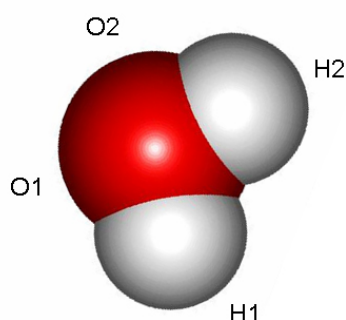


FIG. 3.5 – Les quatre sites d'association sur une molécule d'eau : 2 sites sur l'oxygène, 1 site sur chaque hydrogène.

## 3.2 Modélisation de l'association

La liaison hydrogène agit comme une force attractive entre des molécules d'eau déjà affectées par les forces répulsives et attractives de Van der Waals faussant ainsi les prédictions des propriétés volumétriques des équations d'état cubiques présentées au chapitre 1. Il est donc nécessaire de tenir compte quantitativement de l'effet énergétique de l'association dans les modèles thermodynamiques. Plusieurs théories basées sur la physique moléculaire ont vu le jour dans les années 1980 - 1990, décrivent ces associations moléculaires d'un point de vue statistique, notamment la Statistical Association Fluid Theory (SAFT).

L'équation d'état SAFT développée par Chapman *et al.* (1990), est entièrement dérivée de la théorie de perturbation de Wertheim *et al.* (1984) que nous détaillerons par la suite. Elle établit un lien entre les propriétés microscopiques (liaison hydrogène) et macroscopiques du fluide et son expression mathématique résulte de la somme des différentes interactions entre les molécules. Ces interactions sont de types attractifs, dispersifs, polaires ou encore associatifs. Il existe un certain nombre de versions de l'équation SAFT qui diffèrent principalement par le nombre et l'expression des termes. Cette équation a toutefois une structure complexe mais présente l'avantage de donner une expression de l'énergie de Helmholtz pour l'association. Plus tard, Kontogeorgis *et al.* (1996) ont repris l'expression de l'association de SAFT, l'ont simplifié et l'ont joint à une équation d'état cubique : la Cubic Plus Association (CPA).

### 3.2.1 La théorie de Wertheim (1984)

Les équations basées sur les théories de perturbations moléculaires rendant compte des interactions moléculaires sont dérivées d'une expression de l'énergie libre de Helmholtz ( $A$ ). Celle-ci est une fonction de la densité globale du fluide : l'hypothèse étant que le fluide a une densité homogène. Cette hypothèse est valable si nous nous plaçons à une grande échelle d'observation. En revanche, elle n'est plus valable dès lors que nous nous focalisons sur un volume micrométrique de fluide composé de molécules à hautes forces directionnelles. Si ces forces sont attractives, comme l'est



la liaison hydrogène, elles tendent à favoriser l'association en dimères, trimères et autres polymères dont la conformation dépend de la géométrie de la répulsion et de l'attraction directionnelle. Le fluide est donc conceptuellement un mélange de polymères et de monomères, et de ce fait, il est impropre de le considérer comme étant un fluide à densité unique et homogène à l'échelle micrométrique.

Dans les années 1980, les phénomènes d'association ont été étudiés par Wertheim. Dans Wertheim *et al.* I-II (1984) et III (1986), les auteurs élaborent une théorie pour quantifier l'énergie d'association dans des fluides hautement associés que nous décrirons dans cette section.

### 3.2.1.1 Principe théorique

Dans la formulation de Wertheim, le potentiel intermoléculaire  $\phi^{(ij)}$  est pris égal à la somme d'un potentiel de répulsion de référence  $\phi_R$  (potentiel de sphère dure) et d'un potentiel attractif  $\phi_{A_{ab}}^{(ij)}$  lié à l'association sur un certain nombre de sites comme le montre la relation suivante :

$$\phi^{(ij)}(12) = \phi_R^{(ij)}(12) + \sum_{a \in \Gamma^i} \sum_{b \in \Gamma^j} \phi_{A_{ab}}^{(ij)} \quad (3.1)$$

Où  $\Gamma^i$  correspond à l'ensemble de tous les sites d'association ( $a, b, c, \dots$ ) sur une molécule des composés  $i$  et  $j$ . La notation (12) est relative aux positions et orientations des molécules 1 et 2.

### 3.2.1.2 Molécule à un seul site d'association

Afin de simplifier son raisonnement, Wertheim considère le cas d'un fluide composé de molécules ayant un seul site d'association. Dans ce cas,  $\Gamma^i$  ne comprend qu'un seul terme et par conséquent :

$$\phi = \phi_R(12) + \phi_A(12) \quad (3.2)$$

La base de la théorie de Wertheim étant de considérer des densités distinctes dans le fluide selon chaque configuration d'association sur une molécule (formalisme du développement à densités multiples), le fait d'avoir un seul site d'association implique deux densités indépendantes : la densité totale de molécules (quand il n'y a aucune association)  $\rho(1)$ , et la densité de molécules non liées (les monomères)  $\rho_0(1)$  dans ce même fluide.

Ainsi, l'expression de la densité totale du système est (Sengers *et al.* 2000) :

$$\begin{aligned}\rho(1) &= \rho_0(1) + \rho_0(1) \int g_{00}(12) f_{HB}(12) \rho_0(2) d(2) \\ f_{HB}(12) &= \exp\left(-\frac{\phi_A(12)}{kT}\right) - 1\end{aligned}\quad (3.3)$$

Où  $g_{00}$  est la fonction de corrélation entre deux molécules non liées dans le fluide, et  $f_{HB}$  est la fonction de Mayer du potentiel d'association. Le chiffre 1 se rapporte à l'orientation et à la position de la molécule 1. L'intégration est réalisée sur toutes les distances et orientations de la molécule 2 :  $\int d(2)$ .

La solution de la théorie de perturbation thermodynamique est obtenue en remplaçant  $g_{00}$  par la fonction de distribution du potentiel de référence  $g_R(12)$ . Cette approximation est convenable à faible densité et reste valide quand une partie importante des molécules sont liées entre elles.

Wertheim développe cette relation en terme énergétique afin d'exprimer la différence des énergies de Helmholtz  $A$  d'un fluide associé  $A$  et d'un fluide non associé de référence  $A_R$ . Il s'agit de la relation 3.4 :

$$\frac{A - A_R}{RT} = \int \left( \rho(1) \ln \left( \frac{\rho_0(1)}{\rho(1)} \right) - \rho_0(1) + \rho(1) \right) d(1) - \Delta c^0 \quad (3.4)$$

$\Delta c^0$  est un terme prenant en compte toutes les possibilités de liaison. Dans le cas d'un modèle à un seul site d'association par molécule, ce terme fait intervenir la fonction de corrélation du fluide de référence :

$$\Delta c^0 = \frac{1}{2} \int \rho_0(1) g_R(12) f_{HB}(12) \rho_0(2) d(1) d(2) \quad (3.5)$$

L'expression 3.4 est ensuite simplifiée et l'énergie de Helmholtz de la contribution énergétique de l'association peut être exprimée ainsi :

$$\frac{A^{assoc}}{RT} = \ln X_{nl} - \frac{X_{nl}}{2} + \frac{1}{2} \quad (3.6)$$

Cette relation, qui est l'aboutissement de la théorie de Wertheim, est utilisée dans tout modèle tenant compte de l'association puisqu'elle relie très simplement l'énergie de Helmholtz à la fraction de molécules non liées  $X_{nl}$ . Cette fraction de monomère, pour une molécule à un seul site d'association est fonction de la force d'association  $\Delta_{hb}$  :

$$X_{nl} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta_{hb}}}{2\rho\Delta_{hb}} \quad \Delta_{hb} = \int g_R(12) f_{HB}(12) d(2) \quad (3.7)$$

### 3.2.1.3 Molécules à multiples sites d'association

La théorie de perturbation de premier ordre utilisée dans la section précédente peut être directement étendue aux molécules ayant plusieurs sites d'association comme l'eau, et aux mélanges de ces molécules. Les formulations de l'énergie de Helmholtz de l'association, de la fraction molaire de monomère et des forces d'association sont tout aussi simples mais tiennent compte du nombre  $M$  de site d'association et des fractions molaires  $y_i$  des composants  $i$  dans le mélange.

Ainsi, l'énergie Helmholtz est :

$$\frac{A^{assoc}}{RT} = \sum_i y^{(i)} \left[ \frac{M}{2} + \sum_{a \in \Gamma^i} \left( \ln X_a^{(i)} - \frac{X_a^{(i)}}{2} \right) \right] \quad (3.8)$$

Les fractions molaires de molécules non liées au site  $a$  sont obtenues par les lois d'action de masses classiques :

$$\begin{aligned} X_a^{(i)} &= \left[ 1 + \rho \sum_j y^{(j)} \left( \sum_{b \in \Gamma^i} X_b^{(j)} \Delta_{ab}^{(ij)} \right) \right]^{-1} \\ \Delta_{ab}^{(ij)} &= \int g_R^{12}(12) f_{HB_{ab}^{ij}}(12) d(2) \end{aligned} \quad (3.9)$$

La fraction de monomères du composant  $i$  est le produit des fractions molaires de molécules non liées pour chaque site d'association :

$$X^{(i)} = \prod_{a \in \Gamma^i} X_a^{(i)} \quad (3.10)$$

Ces relations ont leur importance et seront reprises par la suite dans tous les modèles thermodynamiques prenant en compte l'association par liaison hydrogène dans des mélanges dont les molécules possèdent plusieurs sites d'association, notamment la SAFT de Chapman *et al.* (1990).

### 3.2.2 Statistical Associating Fluid Theory

L'équation d'état dérivant de la Statistical Associating Fluid Theory (SAFT), de Chapman *et al.* (1989 - 1990), est un modèle spécialement dédié aux fluides associés comme le méthanol, l'acide acétique et bien entendu l'eau... Ce modèle diffère complètement des équations d'état cubiques dans le sens où la base physique n'est plus celle de Van der Waals et qu'il est écrit sous la forme de la somme de trois termes énergiques de Helmholtz décrivant chaque interaction moléculaire dans le fluide, notamment l'association dont l'expression de la force d'association (ou force de liaison hydrogène) a été développée en détail.

### 3.2.2.1 Principe de la SAFT

Le modèle SAFT considère trois types de contributions énergétiques dans les liquides associés. La première est liée aux interactions segment - segment qui entrent en jeux entre les monomères et est communément modélisée par la théorie de la sphère dure (répulsions entre molécules considérées sphériques). La seconde est liée à la formation des chaînes par exemple les monomères méthanol se groupant en chaîne alkanol par liaisons covalentes comme le montre la figure 3.6. La troisième, enfin, est l'association entre les molécules par liaison hydrogène. Nous ne rentrerons pas dans le détail de tous les termes de la SAFT mais développerons la partie associative.

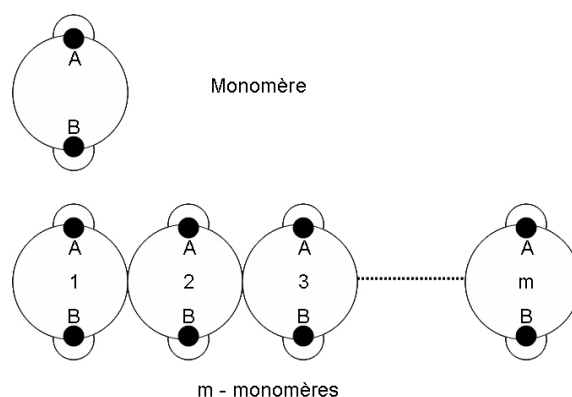


FIG. 3.6 – Schéma du modèle de la chaîne de monomères à deux sites d'association  $A$  et  $B$ . Chapman *et al.* (1990)

La formulation de la SAFT est donnée par la relation 3.11.

$$\frac{A}{RT} = \frac{A^{ideal}}{RT} + \frac{A^{segment}}{RT} + \frac{A^{chaîne}}{RT} + \frac{A^{association}}{RT} \quad (3.11)$$

L'énergie de Helmholtz de la chaîne est donnée par la relation 3.12. Elle est fonction de la fraction molaire ( $X_i$ ) et du nombre de segments ( $m_i$ ) pour une molécule  $i$ , et fait aussi intervenir la fonction de corrélation de paire ou fonction de distribution radiale ( $g_{ii}$ , expression 3.13) pour deux sphères dures ( $hs$ ) d'une espèce  $i$  distantes de  $d_{ii}$ . Une expression algébrique de cette fonction 3.13 a été donnée par Carnahan & Starling en 1969 puis modifiée par Reed & Gubbins en 1973.

$$\frac{A^{chaîne}}{RT} = \sum_i X_i (1 - m_i) \ln [g_{ii} (d_{ii})^{hs}] \quad (3.12)$$

$$g_{ii} (d_{ii})^{hs} = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_{ii}}{2} \frac{\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{1}{2} \frac{d_{ii}^2 \zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (3.13)$$

L'expression de l'énergie de Helmholtz relative aux segments est quant à elle donnée par la relation 3.14.

$$\frac{A^{segment}}{RT} = a_0^{seg} \sum_i X_i m_i \quad (3.14)$$

Dans la relation 3.14,  $a_0^{seg}$  est l'énergie résiduelle de Helmholtz pour des segments sphériques non associés. Le rapport entre le nombre de segments et de molécules dans le fluide est donné par  $\sum_i X_i m_i$

### 3.2.2.2 Le terme association de SAFT pour un fluide pur

Lors de la description de la théorie de Wertheim, nous avons présenté l'expression de l'énergie de Helmholtz de la contribution associative. Celle-ci était fonction de la fraction molaire de monomères mais le calcul de cette dernière n'était pas détaillé précisément. Chapman *et al.* (1990) proposent quant à eux une formulation pour la force d'association. D'après la théorie de Wertheim, pour  $M$  sites d'association, l'énergie d'Helmholtz d'association est telle que :

$$\frac{A^{assoc}}{RT} = \sum_A \left[ \ln X^{nLA} - \frac{X^{nLA}}{2} \right] + \frac{1}{2} M \quad (3.15)$$

où  $X^{nLA}$  est la fraction de molécules non liées au site A d'une molécule.

Cette fraction de molécules non liées peut être déterminée comme suit :

$$X^{nlA} = \left[ 1 + N_A \sum_B \rho X^{nlB} \Delta^{AB} \right]^{-1} \quad (3.16)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $\rho$  la densité molaire des molécules. Le terme  $\Delta^{AB}$  est la force d'association entre deux sites  $A$  et  $B$  définie par Wertheim :

$$\Delta^{AB} = 4\pi \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{kT}\right) - 1 \right] \int_d^{r_c} r^2 \Omega(r) g(r)^{seg} dr \quad (3.17)$$

où  $4\pi r^2 \Omega(r) dr$  est le volume occupé par les liaisons hydrogène (la liaison est supposée avoir lieu entre  $r_c$  et au contact de la sphère dure. Le terme  $\epsilon^{AB}$  est l'énergie de la liaison hydrogène. Chapman *et al.* (1990) donnent une approximation de l'intégrale donnée dans l'équation 3.17.

Sur la figure 3.7 décrivant l'association, nous montrons pour une association entre chaque site  $A$  de deux molécules que la force d'association est modélisée par une fonction de puits carré de profondeur  $\epsilon^{AA}$  et de largeur  $r^{AA}$ , correspondant à un volume d'interaction (volume d'association)  $\kappa^{AA}$ . Ainsi, pour une association entre deux sites  $A$  et  $B$  appartenant à deux molécules distinctes (pouvant être de même nature ou non), Chapman *et al.* (1990) écrivent la relation 3.18.

$$\Delta^{AB} = d^3 g(d)^{seg} \kappa^{AB} \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.18)$$

Cette relation est la principale contribution de la SAFT aux modèles tenant compte de l'association. Elle dépend de deux propriétés relatives aux segments : le diamètre  $d$  du segment et la fonction radiale de distribution de ce segment  $g(d)^{seg}$ .

Une approximation est faite en considérant que les segments agissent comme des sphères dures dont la fonction de distribution radiale a été donnée par Carnahan & Starling en 1969 :

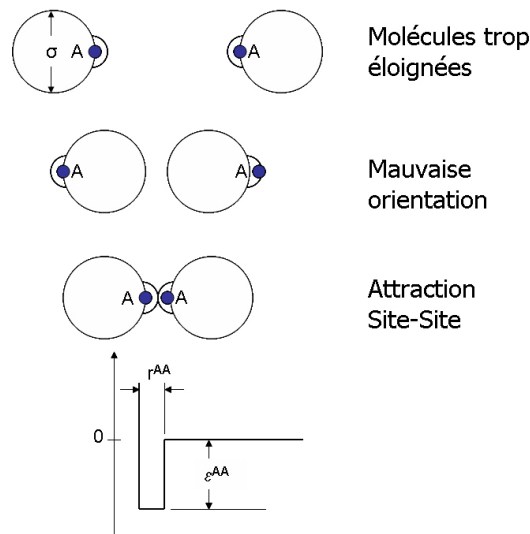


FIG. 3.7 – Schéma du modèle de sphères dures à un seul site d’association  $A$ . La figure du haut montre que l’association ne peut avoir lieu si les molécules sont trop éloignées. Les figures du milieu montrent que l’association n’est possible que si les molécules sont bien orientées. La figure du bas représente la modélisation de l’association par une fonction de puits carré de profondeur  $\epsilon^{AA}$  (énergie d’association) et de largeur  $r^{AA}$  (diamètre de la sphère d’association).

$$g(d)^{seg} \approx g(d)^{hs} = \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} \quad \eta = \frac{\pi N_{av}}{6} \rho d^3 m \quad (3.19)$$

Ainsi, pour un fluide pur, la force d’association donnée par la SAFT ne dépend que de trois paramètres : le diamètre de la molécule, le volume d’association et l’énergie d’association.

L’expression de la force d’association dans le cas des mélanges dépend aussi de ces trois paramètres. En revanche, la fonction de distribution radiale est plus complexe puisque décrivant deux molécules différentes.

### 3.2.2.3 Bilan de la SAFT

Le modèle de Chapman *et al.* (1990) a été une étape importante après la théorie de Wertheim dans la modélisation des fluides associés dans la mesure où il propose



une expression analytique relativement simple de la force d'association dépendante seulement de trois paramètres (énergie d'association, diamètre de la molécule et volume d'association) ou calculables ou ajustables. Ce modèle a plusieurs fois été repris ou développé pour divers fluides associés. L'extension proposée par Huang & Radosz (1990) est intéressante dans le sens où elle propose plusieurs expressions de la fraction molaire de molécules non liées selon le nombre de sites d'association et la configuration des molécules mises en jeu. La figure 3.8, tirée de la publication de leurs travaux, présente ces expressions.

type	$\Delta$ approximations	$X^A$ approximations	$X^A$
1	$\Delta^{AA} \neq 0$		$\frac{-1 + (1 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{2\rho\Delta}$
2A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} \neq 0$	$X^A = X^B$	$\frac{-1 + (1 + 8\rho\Delta)^{1/2}}{4\rho\Delta}$
2B	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0$ $\Delta^{AB} \neq 0$	$X^A = X^B$	$\frac{-1 + (1 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{2\rho\Delta}$
3A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C$	$\frac{-1 + (1 + 12\rho\Delta)^{1/2}}{6\rho\Delta}$
3B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0$	$X^A = X^B$ $X^C = 2X^A - 1$	$\frac{-(1 - \rho\Delta) + ((1 + \rho\Delta)^2 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{4\rho\Delta}$
4A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BD} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = X^D$	$\frac{-1 + (1 + 16\rho\Delta)^{1/2}}{8\rho\Delta}$
4B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AD} = \Delta^{BD} = \Delta^{CD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C$ $X^D = 3X^A - 2$	$\frac{-(1 - 2\rho\Delta) + ((1 + 2\rho\Delta)^2 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{6\rho\Delta}$
4C	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BC} = \Delta^{BD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = X^D$	$\frac{-1 + (1 + 8\rho\Delta)^{1/2}}{4\rho\Delta}$

species	formula	rigorous type	assigned type
acid		1	1
alkanol		3B	2B
water		4C	3B
amines			
tertiary		1	non-self-associating
secondary		2B	2B
primary		3B	3B
ammonia		4B	3B

FIG. 3.8 – Fractions molaires de molécules non liées selon les différents sites d'association. Huang & Radosz (1990)

### 3.3 Discussion de Van der Waals à SAFT

Dans le premier chapitre nous avons montré l'impossibilité de modéliser correctement les fluides associés comme l'eau avec les équations d'état cubiques de type Van der Waals. La base physique de tels modèles fait qu'ils sont plus adaptés aux reproductions des propriétés PVTx des molécules de type gaz rares dans les phases liquides et gazeuses et de l'eau mais uniquement en phase gazeuse. En effet, la base du modèle de Van der Waals ne tient pas compte de l'association entre les molécules d'eau dues aux liaisons hydrogène.

Les techniques et l'algorithmique évoluant, les phénomènes d'association et de liaison hydrogène ont pu être étudiés plus en détail et leur modélisation rendue possible. D'un point de vue thermodynamique, les théories de Wertheim sont les premières à quantifier l'énergie de Helmholtz due à l'association en fonction de la fraction molaire de molécules non liées par l'association. Cette étude théorique est ensuite reprise par Chapman *et al.* (1990) dans un modèle thermodynamique dans lequel l'expression de la fraction molaire de monomères est développée en une fonction à trois paramètres. Cette équation, la SAFT, montre aussi qu'il est possible de décrire l'énergie totale de Helmholtz d'un fluide comme étant la somme des différentes contributions énergétiques de Helmholtz des interactions mises en jeu dans ce fluide. De ce fait, même si ce modèle n'apporte pas de connaissance sur la physique de la liaison hydrogène, il permet toutefois de reproduire correctement voire d'extrapoler les propriétés PVT de fluides associés. En revanche, si les modélisations avec les équations d'état cubiques sont assez simples à mettre en oeuvre d'un point de vue algorithmique, les modèles de type SAFT sont lourds à programmer en raison de la multitude de termes à dériver.

Pour modéliser un mélange eau - gaz, il y a deux méthodes : asymétrique et symétrique. Dans une méthode asymétrique, l'équation d'état décrivant la phase aqueuse est différente de celle décrivant la phase gazeuse. Par exemple, la SAFT pourrait décrire la phase aqueuse liquide puisque tenant compte des liaisons hydrogène prédominantes dans la phase liquide et une équation d'état cubique pour la phase vapeur où se concentrent préférentiellement les gaz. En revanche, une méthode symétrique implique d'utiliser la même équation pour chacune des phases en ques-

tion. Cette dernière a notre préférence puisque qu'elle est plus simple à mettre en oeuvre dans la mesure où il n'y a juste qu'une seule équation à dériver et programmer.

C'est dans la méthode symétrique que réside l'avantage des équations cubiques à l'unique condition que l'eau ne soit pas un composant majeur du mélange. De plus, dans la plupart des codes géochimiques et pétroliers, ces équations cubiques sont déjà largement utilisées. Ainsi, un objectif de ce travail est de prendre en compte la contribution associative dans une équation d'état cubique. Dans ce cas, l'équation cubique décrit toutes les déviations à l'idéalité dues aux forces physiques (attraction et répulsion de sphères dures), à laquelle on adjoint la contribution énergétique de l'association. C'est justement la voie suivie par Kontogeorgis *et al.* (1996) pour élaborer l'équation d'état CPA : Cubic Plus Association.

### 3.4 Le modèle Cubic Plus Association

L'équation d'état CPA de Kontogeorgis *et al.* est la synthèse des équations d'état cubiques et de la SAFT. Dans cette section, nous présenterons ce modèle, puis testerons ce modèle sur divers fluides rencontrés en sciences de la Terre et dans les réservoirs pétroliers. Enfin, nous expliquerons pourquoi le modèle CPA a servi de base au modèle élaboré dans le cadre de cette thèse.

#### 3.4.1 Présentation du modèle

En terme d'énergie totale de Helmholtz, CPA se présente de la façon suivante :

$$\frac{A}{RT} = \frac{A^{vdw}}{RT} + \frac{A^{association}}{RT} \quad (3.20)$$

Cette dernière relation montre bien que la CPA résulte de la somme d'un terme physique et d'un terme associatif. La partie relative aux interactions de Van der Waals est décrite par l'équation d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

détaillée dans le premier chapitre, cependant, nous pourrions tout aussi bien utiliser une autre équation telle que l'équation d'état de Peng-Robinson. Ceci étant, afin de suivre la démarche de Kontogeorgis *et al.* (1996), nous conserverons dans la partie physique l'équation SRK. Le terme associatif est tiré de la SAFT mais il a été simplifié et modifié pour pouvoir être utilisé conjointement avec l'équation cubique.

Kontogeorgis *et al.* (1996) présente l'équation CPA sous la forme  $P = f(V, T, x)$  comme toute équation cubique :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \rho \sum_A \left[ \frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \quad (3.21)$$

Nous reconnaissons dans le premier terme l'équation SRK, et le second terme relatif à l'association vient des travaux de Huang & Radosz (1990) sur le modèle SAFT. Si le fluide n'est pas associé, alors la variation de la fraction molaire de molécules non liées par rapport à la densité du fluide est nulle, et de ce fait l'équation se résume à celle de SRK.

Le paramètre fondamental dans la SAFT est la force d'association  $\Delta$  faisant intervenir la densité réduite  $\eta$  qui est une fonction de la température, du diamètre  $d$  des segments de nombre  $m$  (équations 3.18 et 3.19). Le modèle CPA est quant à lui basé sur la densité du fluide. Ainsi la densité réduite n'est plus une fonction du nombre de segments. Elle est exprimée en fonction du covolume  $b$  intervenant dans l'équation cubique, fonction du diamètre de la molécule :

$$\eta = \frac{\pi N_A}{6} \rho m d^3 \quad b = \frac{2\pi N_A d^3}{3} \quad (3.22)$$

$$\eta = \frac{b}{4V} \quad (3.23)$$

L'expression de la force d'association entre les sites d'association  $A$  et  $B$  de deux molécules distinctes pour le modèle CPA est donc :

$$\Delta^{AB} = g^{CPA} \beta b \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.24)$$

où  $\beta$  est alors un paramètre sans dimension ajustable lié au volume d'association et  $b$  est le covolume de la molécule associée intervenant dans l'équation d'état cubique.  $k$  et  $\epsilon^{AB}$  sont respectivement la constante de Boltzmann et l'énergie de liaison hydrogène entre les sites  $A$  et  $B$ . La fonction de distribution radiale  $g^{CPA}$  est la suivante :

$$g^{CPA} = \frac{2 - \frac{b}{4v}}{2 \left(1 - \frac{b}{4v}\right)^3} \quad (3.25)$$

### 3.4.1.1 Modifications et simplifications de CPA

Pour des raisons algorithmiques, Kontogeorgis *et al.* (1999) ont modifié la fonction de distribution radiale de la CPA présentée par Kontogeorgis *et al.* (1996). En effet celle-ci est une fonction de la densité réduite élevée au cube. Ceci implique plusieurs opérations pour dériver cette fonction de distribution radiale, donc des augmentations d'erreurs d'arrondis et de temps de calculs. De plus, cette fonction de distribution radiale est correcte pour le modèle SAFT puisque utilisant le terme répulsif de la sphère dure (le diamètre  $d$ ), mais devient fautive dans le cadre de la CPA, celle-ci étant basée sur un terme répulsif de Van der Waals (le covolume  $b$ ). Ainsi, une nouvelle fonction de distribution radiale approchée et simplifiée est donnée dans Kontogeorgis *et al.* (1999) (équation 3.26).

$$g_{simple}^{CPA} = \frac{1}{1 - 1.9 \frac{b}{4v}} \quad (3.26)$$

Ces deux fonctions de distribution radiale sont graphiquement comparées sur la figure 3.9. Nous pouvons constater que les résultats obtenus sont quasi identiques quelles que soient les valeurs de densité réduite. La nouvelle expression de la fonction radiale étant plus simple et plus rapide en terme de temps de calculs, celle-ci est donc adoptée pour toutes les modélisations effectuées avec la CPA.

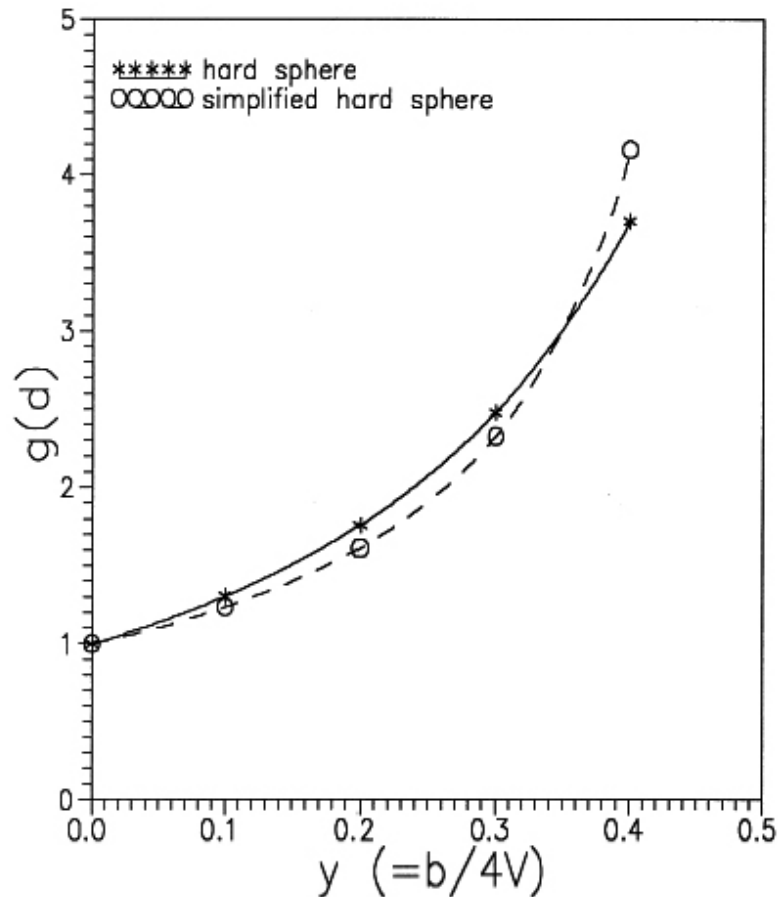


FIG. 3.9 – Comparaison de la fonction de distribution radiale de sphères dures utilisées dans SAFT et dans la première version du modèle CPA avec la fonction de distribution radiale simplifiée. (Kontogeorgis *et al.*, 1999)

Le modèle CPA étant un développement à partir d'une équation cubique, Kontogeorgis *et al.* (1996) ont donné une expression de la pression  $P = f(T, v, x)$ . Cette formulation fait déjà apparaître un terme *dérivée* (équation 3.21). L'utilisateur doit donc procéder lui-même à la dérivation de la fraction molaire de molécules non liées par rapport à la densité du fluide ce qui peut s'avérer être un exercice long et risqué en terme de propagation des erreurs. Plus tard, Michelsen *et al.* (2001) proposent alors des fonctions de minimisation afin de simplifier les calculs de volumes molaires et des potentiels chimiques à température, pression et composition fixées. Ils proposent des expressions où ce n'est plus la fraction molaire de molécules non liées qu'il faut dériver par rapport à la densité mais la fonction de distribution radiale.

- Kontogeorgis *et al.* (1999) :

$$\frac{P^{assoc}}{RT} = - \sum_i n_i \sum_{A_i} \left[ \frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_i}}{\partial V} \quad (3.27)$$

$$\frac{\mu_i^{assoc}}{RT} = \sum_{A_i} \left[ \ln(X^{A_i}) - \frac{1}{2} X^{A_i} + \frac{1}{2} \right] + \sum_j n_j \sum_{A_j} \left[ \frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_j}}{\partial n_i} \quad (3.28)$$

- Michelsen *et al.* (2001)

$$\frac{P^{assoc}}{RT} = -\frac{1}{2} \left[ 1 - V \frac{\partial \ln(g)}{\partial V} \right] \sum_i n_i \sum_{A_i} (1 - X^{A_i}) \quad (3.29)$$

$$\frac{\mu_i^{assoc}}{RT} = \sum_{A_i} (X^{A_i}) - \frac{1}{2} \sum_i n_i (1 - X^{A_i}) \frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} \quad (3.30)$$

où  $n_i$  est le nombre de moles du composé  $i$  dans le fluide de volume total  $V$ .

Les expressions mathématiques de Michelsen *et al.* (2001) permettent de simplifier les dérivations nécessaires aux calculs des propriétés thermodynamiques, et donc facilitent l'algorithmique qui leur est associée.

### 3.4.1.2 Énergie de Helmholtz du modèle CPA

Bien que les relations de Michelsen *et al.* (2001) soient un progrès considérable en terme de simplicité algorithmique, il n'en demeure pas moins qu'il reste encore une fonction à dériver, contrairement à l'expression sous forme d'énergie de Helmholtz. Dans la mesure où nous utilisons le programme de calcul thermodynamique LOTHER, c'est cette dernière forme que nous retiendrons pour le modèle CPA. Le modèle CPA complet est ainsi détaillé par les relations suivantes :

### ▷ Énergie de Helmholtz CPA

Le terme  $\sum_{A_i}$  signifie que la somme se fait sur l'ensemble des sites d'association des molécules  $i$ .

$$\frac{A^{CPA}}{RT} = \frac{A^{cubique}}{RT} + \frac{A^{association}}{RT} \quad (3.31)$$

$$\frac{A^{CPA}}{RT} = -\ln(v-b) - \frac{a}{bRT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + \sum_{A_i} \left[ \ln(X_A) - \frac{X_A}{2} + \frac{1}{2} \right] \quad (3.32)$$

### ▷ Détails de la partie cubique (SRK)

Contrairement aux équations cubiques, les paramètres  $a_{0_i}$ ,  $b_i$  ne sont plus des fonctions des températures et pressions critiques mais deviennent des paramètres ajustables quelconques. De même, la valeur de la fonction d'attraction de Soave  $c_{1_i}$  faisant intervenir le facteur acentrique est ramenée à un paramètre également ajustable. Les règles de mélanges de la partie cubique restent inchangées.

$$a_i = a_{0_i} \left[ 1 + c_{1_i} \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right] \quad (3.33)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad b = \sum_i x_i b_i \quad (3.34)$$

### ▷ Détails de la partie association

La fonction de la force d'association est donnée ici pour le cas d'un mélange entre un composé associé et un composé non associé. Le paramètre  $b_i$  est le covolume de la molécule associée  $i$  et est le même que celui exprimé dans la partie cubique. Ce n'est en aucun cas le covolume du mélange qui lui intervient dans la fonction de distribution radiale simplifiée. Le développement de  $X^A$  en fonction du nombre de sites d'association est donné dans la figure 3.8 d'après les travaux sur le modèle SAFT de Huang & Radosz (1990).



$$X^{A_i} = \left[ 1 + \rho \sum_i x_i \sum_{B_i} X^{B_i} \Delta^{A_i B_i} \right]^{-1} \quad (3.35)$$

$$\Delta^{A_i B_i} = \beta b_i \left[ \frac{1}{1 - 1.9 \frac{b}{4v}} \right] \left[ \exp \left( \frac{\epsilon^{A_i B_i}}{kT} \right) - 1 \right] \quad (3.36)$$

Dans ces expressions,  $\epsilon^{A_i B_i}$  est l'énergie de liaison hydrogène entre le site  $A$  d'une molécule  $i$  et le site  $B$  d'une autre molécule  $i$ ,  $\kappa$  un paramètre sans dimension lié au volume d'association.  $k$  est la constante de Boltzmann.

### 3.4.1.3 Signification des paramètres

Le modèle Cubic Plus Association est ainsi une équation à cinq paramètres ajustables (trois pour la partie cubique et deux pour la partie association). Afin de mieux comprendre le principe physique de ce modèle, il convient de détailler la signification de chacun de ces paramètres.

Le paramètre  $\epsilon$  est l'énergie de la liaison hydrogène qui est une valeur physique estimable, donc ce paramètre doit être dans la gamme de valeurs admises et non ajusté au hasard. Pour plus de simplicité, nous donnons ce paramètre directement sous forme  $\epsilon/k$  (en Kelvin  $K$ ). Le second paramètre de la partie associative,  $\beta$ , n'a quant à lui aucune signification physique. En effet, selon la théorie de SAFT dont est issu le modèle CPA,  $\beta$  est lié au volume d'association, c'est-à-dire le volume créé par la liaison hydrogène entre deux sites. Néanmoins, dans le modèle CPA, ce paramètre est sans dimension et librement ajustable pour que le modèle reproduise fidèlement les données expérimentales volumétriques.

Les paramètres de la partie cubique de Soave Redlich Kwong du modèle CPA sont le covolume molaire  $b$  et les paramètres d'attraction  $a_0$  et  $c_1$  et ont été détaillés dans le chapitre consacré aux équations d'état cubiques. Dans l'équation CPA, ils ne sont pas calculés à partir des paramètres critiques de la molécule étudiée, mais ajustés sur la courbe de saturation expérimentale. Le fait de prendre en compte

la contribution énergétique de la liaison hydrogène d'une molécule associée à une équation cubique permet de supposer que la contribution énergétique de l'équation cubique est celle d'un fluide dit de référence tel qu'il serait sans association. Ainsi, pour l'eau, le fluide de référence serait une molécule d'eau dépourvue de liaison hydrogène, par conséquent un fluide de température et pression critiques beaucoup plus faibles que l'eau telle qu'elle existe à l'état naturel. On peut à partir des valeurs ajustées des paramètres  $a_0$  et  $b$  de la cubique calculer les paramètres pseudo critiques du pseudo fluide de référence. Bien que ces termes n'aient pas réellement de sens physique rigoureux, leurs valeurs permettent de tester la cohérence de l'ajustement des paramètres du modèle CPA. Par exemple, pour l'eau, il ne serait pas cohérent d'obtenir une température et une pression pseudo critiques plus élevées que celles du sulfure d'hydrogène si nous nous référons à la figure 3.1.

### 3.4.2 Modélisation de l'eau avec le modèle CPA

La théorie du modèle CPA se distingue des autres modèles dans la mesure où elle allie la simplicité de l'équation cubique SRK et l'expression physique de l'association basée sur la théorie du modèle SAFT. Dans cette section nous nous intéresserons aux résultats obtenus sur l'eau pure dans la mesure où, dans cette thèse, l'accent est mis sur la reproduction la plus fidèle des propriétés volumétriques des systèmes eau - gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ...).

#### 3.4.2.1 Choix du modèle de site

La modélisation de l'eau pure passe tout d'abord par le choix du modèle d'association. En effet, Huang & Radosz (1990), dans les théories SAFT proposent un modèle à trois sites d'association alors que l'eau possède quatre sites d'association. Nous devons donc en premier lieu choisir le modèle de site le plus approprié.

##### ▷ Modèle à 3 sites

Le modèle à trois sites considère un site d'association sur chacun des atomes d'hydrogène et un site d'association pour l'oxygène, ce qui n'est pas cohérent avec la structure électronique de la molécule d'eau. Néanmoins, les premiers calculs effectués

avec la SAFT sur l'eau pure par Huang & Radosz (1990) prennent en compte un modèle à trois sites ce qui peut être cohérent si nous nous en tenons à la géométrie des molécules d'eau et aux réseaux tridimensionnels formés en phase liquide. Cette configuration à trois sites a été conservée dans la première version de la CPA de Kontogeorgis *et al.* (1996).

#### ▷ Modèle à 4 sites

La configuration à quatre sites est celle compatible avec la structure tétraédrique de l'eau, mais n'a pas été utilisée dans les modèles antérieurs prenant en compte l'association. Yakoumis *et al.* (1998), afin de mieux modéliser les équilibres de phases des systèmes aqueux contenant des alcanes avec le modèle CPA, utilisent quant à eux, un modèle à quatre sites d'association pour l'eau. Pour justifier leur choix ils comparent les erreurs obtenues sur la courbe d'équilibre liquide - liquide (pressions de saturations et volumes molaires) du mélange eau - *n*-hexane calculée avec CPA selon le type de modèle d'association choisi. En reprenant les formulations de Huang & Radosz (1990) données pour les modèles d'association à 1, 2, 3 et 4 sites, Yakoumis *et al.* (1998) concluent que le modèle à quatre sites donne des résultats plus précis que les autres dans chacune des phases. De plus, l'expression mathématique de la fraction molaire de molécules non liées pour un modèle à quatre sites est beaucoup plus simple que celle du modèle à trois sites dans la mesure où les contributions énergétiques de liaison hydrogène sont les mêmes quels que soient les sites d'association. Le tableau 3.2 présente les différents paramètres et erreurs sur l'équilibre liquide - liquide du mélange eau - *n*-hexane selon le nombre de sites d'association mis en jeu.

Type	$b$	$a_0$	$c_1$	$\epsilon_{AB}$	$\beta$	$\Delta P$ (%)	$\Delta V$ (%)
2b1	14,66	0,273	0,175	2693	0,020	2,05	0,85
3b1	15,52	0,357	0,153	2335	0,007	2,07	2,19
4c2	14,53	0,099	1,067	1620	0,079	0,77	0,33

TAB. 3.2 – Paramètres et erreurs obtenus par Yakoumis *et al.* (1998) pour la modélisation de l'équilibre liquide - liquide du système eau - *n*-hexane avec CPA. Les références 2b, 3b et 4c correspondent à la nomenclature des sites d'association établie par Huang & Radosz (1990). Les plus faibles erreurs sont obtenues avec le modèle à quatre sites d'association pour l'eau.  $b$  en  $cm^3/mol$ ,  $a$  en unités S.I.,  $\epsilon_{AB}$  en  $K$ ,  $\beta$  et  $c_1$  sont sans dimension.

De ce fait, à partir de l'étude de Yakoumis *et al.* (1998), les modélisations effectuées dans les systèmes aqueux avec CPA utilisent la typologie 4C, à savoir le modèle le plus compatible avec la structure tétraédrique de l'eau. Pour la suite de cette étude, pour la modélisation de l'eau pure, nous utiliserons aussi le modèle 4C. De plus, le modèle à quatre sites possède une justification physique à faible température. Lorsque la température augmente, le nombre de sites d'association a tendance à baisser mais les études spectrométriques de Wernet *et al.* (2005) montrent que l'eau est composée de molécules libres dans lesquelles baignent des clusters dont les molécules sont liées par quatre sites d'association.

### 3.4.2.2 Stratégie de la modélisation de l'eau pure avec CPA

La modélisation des propriétés thermodynamiques de l'eau pure avec la CPA passe tout d'abord par l'optimisation des paramètres le long de l'équilibre liquide - vapeur. Kontogeorgis *et al.* (1999) fixent une fonction objectif à minimiser. Dans cette étude, l'effort est porté aussi bien sur la phase liquide que la phase gazeuse :

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{Vl_i^{exp} - Vl_i^{calc}}{Vl_i^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{Vg_i^{exp} - Vg_i^{calc}}{Vg_i^{exp}} \right)^2 \quad (3.37)$$

L'optimisation des paramètres se fait donc sur l'ensemble de l'équilibre liquide - vapeur à partir de 25°C jusqu'au point critique, le modèle étant ensuite testé pour les températures supérieures.

Les paramètres du modèle CPA sont donc tous optimisés afin d'avoir la fonction objectif la plus faible possible sur l'ensemble de l'équilibre liquide - vapeur. Afin d'être cohérent avec l'approche physique de la partie association, nous veillerons à ce que la valeur du paramètre d'énergie d'association  $\epsilon/k$  soit cohérente avec les valeurs estimées sur l'eau pure, c'est à dire de l'ordre de 2000 à 2500 K (17-21 kJ/mol), et à ce que le point pseudo critique soit lui aussi cohérent.

### 3.4.2.3 Résultats de la modélisation de l'eau pure avec CPA

Kontogeorgis *et al.* (1999) fixent les paramètres du modèle CPA pour une reproduction des propriétés volumétriques de l'eau pure la plus juste. Ces paramètres sont les suivants :

$a_0$	$c_1$	$b$	$\epsilon/k$	$\beta$
0,12277	0,67359	14,515	2005,8	0,0692

TAB. 3.3 – Tableau des paramètres de CPA optimisés sur l'eau pure par Kontogeorgis *et al.* (1999).

Les paramètres présentés ici pour un modèle d'eau à quatre sites sont cohérents : la valeur de  $\epsilon/k$  est dans la gamme de valeurs expérimentales de l'énergie de liaison hydrogène de l'eau. De plus, les paramètres  $a$  et  $b$ , fixent le point pseudo critique à 206K (-67°C) - 102 bar, donc inférieur au point critique de H<sub>2</sub>S, ce qui est compatible avec la tendance de la figure 3.1.

L'équilibre liquide - vapeur et la courbe de pression de vapeur saturante ainsi obtenus sont représentés sur la figure 3.10 et comparés avec ceux donnés par le modèle de Peng-Robinson. Les mesures expérimentales de l'eau pure sont issues du logiciel Nist-Steam calculant les propriétés thermodynamiques à partir de la base de données expérimentales standard de référence de l'International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS -1995).

### 3.4.2.4 Commentaires sur la modélisation de l'eau pure avec CPA

#### ▷ Volumes et pressions de saturation reproduits pour $T < 310^\circ\text{C}$

Le premier point remarquable est le progrès réalisé par le modèle CPA en terme de reproduction de la phase liquide par rapport à une équation cubique classique comme Peng Robinson. Ceci est la preuve que la prise en compte de l'association a un intérêt non négligeable dans la modélisation des fluides aqueux notamment en phase liquide. Les volumes liquides sont bien reproduits jusqu'à 310°C. De même, les volumes en phase gazeuse sont aussi bien reproduits, preuve que le modèle distingue bien les

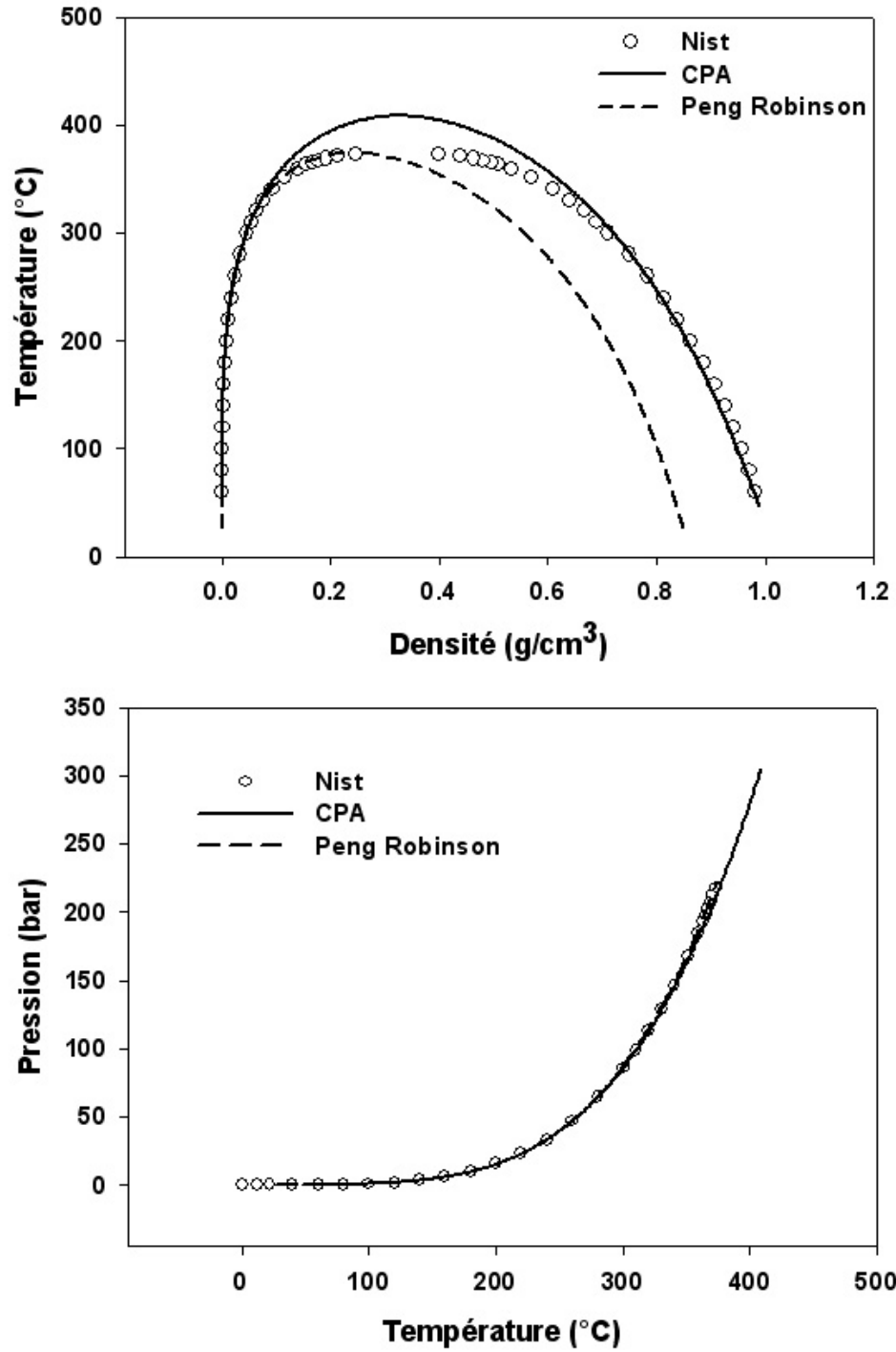


FIG. 3.10 – Densité liquides et gazeuses ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) de l'eau pure le long de la courbe d'équilibre liquide vapeur et pressions de saturation en fonction de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ) calculées avec le modèle CPA (—) et Peng-Robinson (- - -) et comparées aux données expérimentales de Nist-Steam ( $\circ$ ).

deux phases : pour des volumes molaires élevés, donc gazeux, la fraction molaire de molécules non liées est élevée donc la contribution énergétique de l'association est faible. Pour illustrer ce propos, la figure 3.11 montre la cartographie des fractions molaires de molécules d'eau pure liées par liaison hydrogène modélisées par CPA. Nous voyons clairement que l'eau dense (hautes pressions et températures faibles) a jusqu'à 90% de molécules liées puisque les distances intermoléculaires courtes tendent à favoriser la formation de liaisons hydrogène.

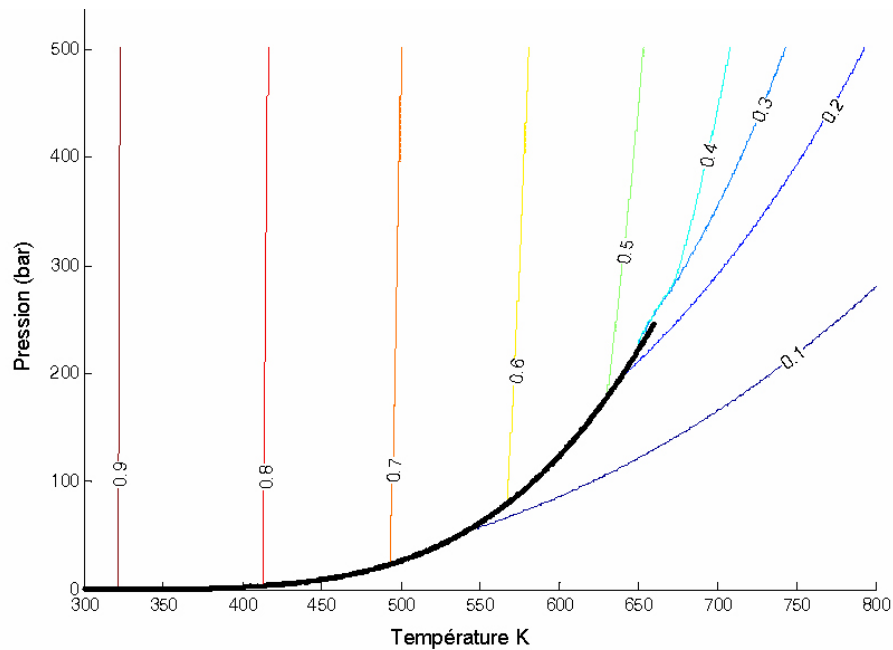


FIG. 3.11 – Équilibre liquide - vapeur obtenu avec CPA (trait noir épais) pour l'eau pure. Les droites en couleur représentent les isovalues de fractions molaires de molécules d'eau liées entre elles.

### ▷ Erreurs statistiques

Pour mieux se rendre compte de l'intérêt de l'équation CPA dans la modélisation de l'eau pure, nous avons calculé les erreurs statistiques sur le calcul des pressions de saturation et des volumes molaires liquides et gazeux entre 25°C et le point critique expérimental de l'eau (373°C). L'erreur statistique relative est définie par la relation 3.38.

$$\sigma = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\xi_i^{exp} - \xi_i^{calc}}{\xi_i^{exp}} \right| \quad (3.38)$$

Ces erreurs sont les suivantes :

	$\sigma(P)$	$\sigma(V_{liq})$	$\sigma(V_{gaz})$
P-R EOS	7,00	25,60	9,53
CPA	1,21	7,07	18,46

TAB. 3.4 – Erreurs relatives absolues (%) sur le modèle CPA entre 25°C et 373°C

De même nous avons étudié l'évolution des écarts du modèle aux données expérimentales en fonction de la température afin de distinguer correctement les domaines de températures où CPA surestime les résultats et ceux où, au contraire, ils sont sous-estimés. Nous définissons l'écart aux données par la relation 3.39

$$\Delta\xi_i/\xi_i = \frac{\xi_i^{exp} - \xi_i^{calc}}{\xi_i^{exp}} \quad (3.39)$$

La figure 3.12 est l'ensemble des courbes représentant les écarts à la pression de saturation, aux volumes molaires liquide et gazeux le long de l'équilibre liquide - vapeur jusqu'au point critique expérimental de l'eau pure.

Nous remarquons sur cette figure que les erreurs les plus importantes apparaissent à partir de 310°C comme le montre aussi la figure 3.10. En dessous de cette température, en revanche, les erreurs sont faibles (< 1%). De même ce modèle ne surestime pas ou ne sous-estime pas préférentiellement les volumes molaires et les pressions de saturation sur l'ensemble des températures. Par contre, au dessus de 310°C, les volumes molaires liquides sont constamment sous-estimés montrant ainsi qu'à l'approche du point critique expérimental de l'eau, la contribution énergétique de l'association calculée par le modèle est trop forte, induisant ainsi un point critique calculé plus élevé que l'expérimental. Cette température limite de 310°C correspond en terme de température réduite ( $T_{ri} = T_i/T_{ci}$  en Kelvin) à 0,9Tc.



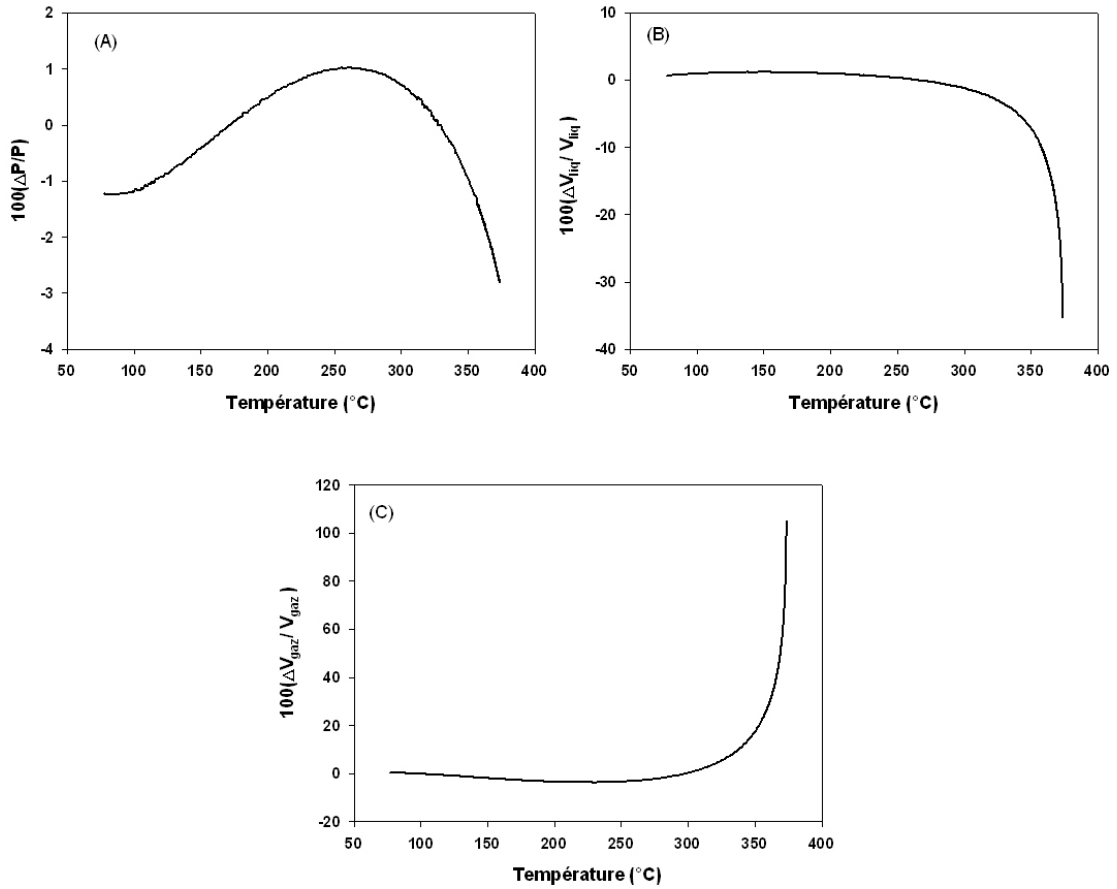


FIG. 3.12 – Évolution des erreurs relatives le long de l'équilibre liquide - vapeur de l'eau pure. (A) : erreurs sur la pression de saturation, (B) : erreurs sur les volumes molaires liquides à Psat, (C) : erreurs sur les volumes molaires gazeux à Psat.

### ▷ Point critique prédit avec le modèle CPA

L'algorithme LOTHER permet de calculer le point critique prédit par le modèle. Le point critique est défini par les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (3.40)$$

Le tableau 3.5 donne la valeur du point critique prédit par CPA avec les paramètres optimisés sur l'équilibre liquide - vapeur de l'eau pure.

Le point critique prédit est nettement surestimé de plusieurs dizaines de degrés

	Tc eau (°C)	Pc eau (bar)
Expérimental	373	221
CPA	407.8	301.4

TAB. 3.5 – Point critique de l'eau pure comparé au point critique calculé.

et de plusieurs dizaines de bars par rapport aux valeurs expérimentales bien que l'équilibre liquide - vapeur soit très bien reproduit jusqu'à 310°C. Ce paradoxe est dû au fait qu'il est impossible lors d'une optimisation de paramètres, de bien modéliser l'équilibre liquide - vapeur sur sa globalité *et* d'obtenir un point critique correct. En effet, l'optimisation de paramètres se fait sur un ensemble de données expérimentales à la saturation (pressions de saturation et volumes molaires liquides à l'équilibre, or le point critique n'est qu'une température dans cet ensemble, donc le point critique a un poids très faible par rapport au reste de l'équilibre liquide - vapeur. Ainsi, puisque l'optimisation consiste à minimiser une fonction objectif où toutes les données expérimentales sont de même poids, une erreur, même importante, sur le point critique prédit n'aura aucune conséquence si le reste de l'ensemble est correctement corrélé.

Il est possible de forcer l'algorithme d'optimisation de paramètres à prédire correctement la zone critique mais l'expérience montre que dans ce cas, l'équilibre liquide - vapeur est moins bien reproduit et la fonction objectif est de valeur plus élevée dans ce cas là. Pour expliquer ceci, nous formulons l'hypothèse que les interactions moléculaires ayant lieu autour du point critique sont trop particulières pour les modèles censés représenter les propriétés volumétriques classiques des fluides.

#### ▷ CPA sur le domaine (T, P) géologique

Les paramètres du modèle CPA optimisés par Kontogeorgis *et al.* (1999) ont été optimisés sur l'équilibre liquide - vapeur de l'eau pure. Nous nous proposons dans cette partie de tester les capacités prédictives de l'équation, c'est-à-dire, vérifier si ces paramètres obtenus sont valides à des températures et pressions supérieures à celles de l'optimisation.

Une cartographie d'erreurs sur les volumes molaires est dressée sur une large gamme de pressions et températures favorisant les phases liquide dense et supercritique : entre 25 et 630°C, et entre 300 et 10.000 bar (figure 3.13).

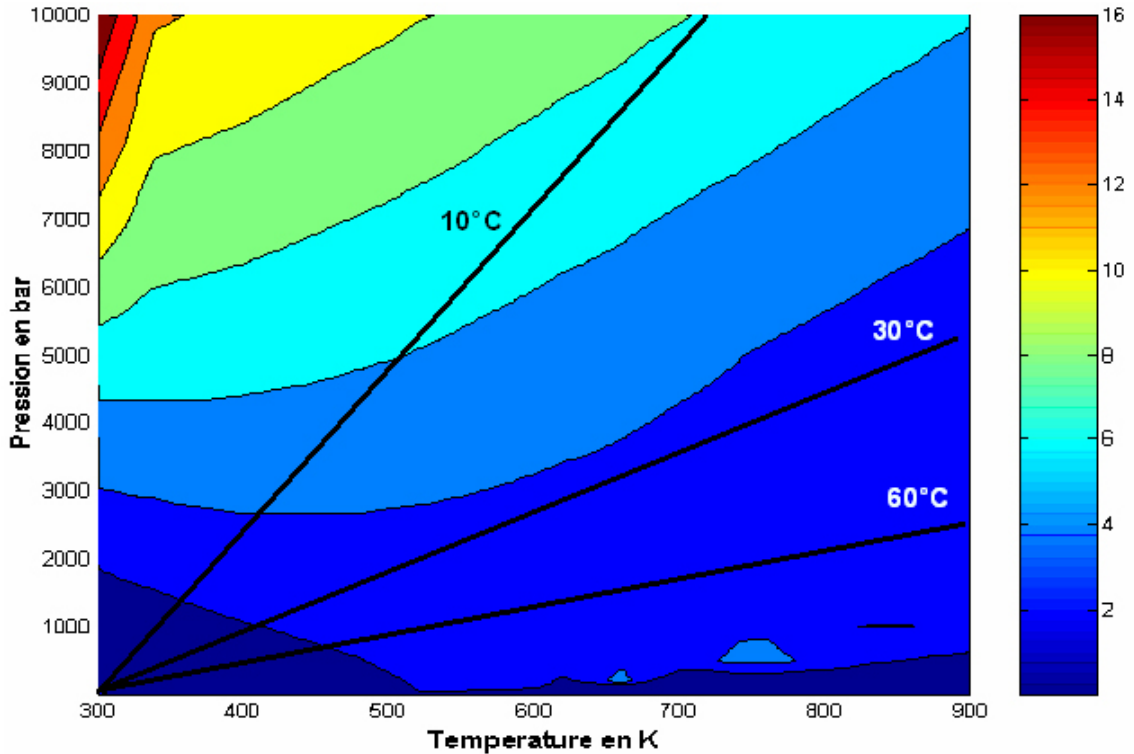


FIG. 3.13 – Cartographie des erreurs sur les volumes molaires de l'eau pure obtenues avec CPA par rapport aux données de Nsit-Steam. Les géothermes 10°C/km, 30°C/km et 60°C/km ont été reportés sur la figure.

Dans le domaine géologique délimité par les différents géothermes lithostatiques, les erreurs ne dépassent pas 3% : les volumes molaires liquides et supercritiques sont bien reproduits malgré l'erreur importante autour du point critique. Le modèle CPA reproduit bien le domaine supercritique dense (au-delà de 700 K - 300 bar) puisque les erreurs maximales sont de l'ordre de 6%. En revanche, la phase liquide dense ( $T < 450\text{K}$ ,  $P > 6000\text{ bar}$ ) est moins bien reproduite, et ces erreurs augmentent d'autant plus que la température tend vers 300 K et que la pression augmente. Ceci est dû à la structure même du modèle, en effet, les volumes molaires expérimentaux de l'eau pure à ces conditions sont de l'ordre de  $15\text{ cm}^3/\text{mol}$ . Or à  $25^\circ\text{C} - 1\text{ bar}$ , le volume molaire de l'eau est de  $18\text{ cm}^3/\text{mol}$  c'est-à-dire très proche de la valeur du covolume (paramètre  $b$ ) intervenant dans la partie cubique de l'équation CPA. Dans

T(°C)	P (kbar)	Vliq exp (cm <sup>3</sup> /mol)	Vliq cal (cm <sup>3</sup> /mol)	\Delta V/V  (%)
700	10	19,65	19,43	1.12
710	14	18,18	18,35	0.94
710	18,5	16,98	17,6	3.65
700	20	16,4	17,38	5.98
500	15	16,37	17,24	5.31
710	25	15,79	16,94	7.28
500	25	14,72	16,38	11.28
500	40	13,33	15,79	18.45
700	85	11,78	15,36	30.40

TAB. 3.6 – Volumes molaires de l’eau pure à HT-HP calculés par Duan *et al.* (2005) comparés à ceux calculés par CPA.

l’expression de l’énergie de Helmholtz de l’équation CPA, nous avons la fonction ( $\ln(v - b)$ ) définie si  $v > b$ . Ainsi, en théorie, nous ne pouvons pas obtenir avec CPA des volumes inférieurs ou égaux à la valeur du covolume, donc, pour l’eau pure, des volumes inférieurs à 14,6 cm<sup>3</sup>/mol. Ainsi, les prédictions du modèle se dégradent lorsqu’il s’agit de reproduire les volumes de fluides ultra denses. Le tableau 3.6 illustre ce propos : les volumes molaires d’eau pure dense calculés par CPA sont comparés à ceux mesurés par Duan *et al.* (2005). Nous voyons clairement que le modèle ne peut pas reproduire des volumes molaires inférieurs à 17 cm<sup>3</sup>/mol.

### 3.4.2.5 Bilan CPA sur l’eau pure

#### ▷ Points positifs

Le modèle CPA est un progrès considérable dans la modélisation des propriétés thermodynamiques de l’eau pure comparé aux résultats obtenus avec les équations cubiques classiques. Grâce à la prise en compte de la contribution énergétique de l’association, les volumes molaires liquides calculés à l’équilibre liquide - vapeur reproduisent fidèlement les volumes expérimentaux avec une erreur relative absolue faible jusqu’à 0.9T<sub>c</sub>, sans affecter pour autant les résultats obtenus sur les volumes molaires gazeux. De plus, il est possible d’extrapoler le modèle CPA jusqu’à des

températures et pressions de l'ordre de 700°C - 10kbar.

L'équation d'état CPA est un modèle à cinq paramètres ajustables, soit deux de plus que pour une équation d'état cubique classique ce qui permet d'avoir des procédures algorithmiques simples aussi bien en terme d'optimisation de paramètres qu'en terme de calcul de propriétés thermodynamiques à fortiori avec le logiciel LOTHER.

#### ▷ **Points négatifs**

La véritable limite du modèle CPA est la reproduction de la zone critique expérimentale de l'eau. Le point critique calculé est surestimé de 40°C et 80 bar ce qui est trop élevé. Cette lacune est due à la conception du modèle inapte à modéliser les propriétés volumétriques particulières lorsque la température avoisine celle du point critique. Ceci est problématique si nous voulons calculer des courbes critiques dans des systèmes aqueux binaires et donc décrire complètement les isoplèthes des équilibres liquide - vapeur.

### **3.4.3 CPA et les mélanges**

#### **3.4.3.1 Théorie**

Avec le modèle CPA, nous devons considérer trois configurations de mélanges. Par exemple, dans le cas d'un mélange binaire :

- Les deux composants du mélange sont non associés ( $\text{CO}_2$  -  $\text{CH}_4$  ...)
- Un des composants est associé ( $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CO}_2$ ...)
- Les deux composants sont associés ( $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CH}_3\text{OH}$ ...)

#### ▷ **Mélange de molécules non associées**

Dans le premier cas, aucune des deux molécules n'étant associée, la contribution énergétique est nulle. Le modèle CPA se réduit à l'équation d'état cubique de Soave Redlich Kwong avec les règles de mélange de Van der Waals modifiées par Soave (1972). L'unique paramètre à optimiser est le paramètre d'interactions binaires  $k_{ij}$ .

### ▷ Mélange avec 1 molécule associée

Dans ce cas, le plus classique en géologie, le mélange fait intervenir une molécule associée (l'eau en général) et une autre non associée, comme le dioxyde de carbone ou le méthane. La contribution énergétique de l'association est alors seulement dépendante de la fraction molaire du composant associé ( $x_i$ ), et la règle de mélange n'intervient que dans la partie cubique. L'unique paramètre à optimiser pour le mélange, est le paramètre  $k_{ij}$  de l'équation cubique. Celui ci est ajusté comme pour les équations cubiques classiques sur les données expérimentales d'équilibres de mélanges binaires en phase gazeuse et / ou liquide.

### ▷ Mélange avec 2 molécules associées

Lorsque dans un fluide deux constituants ( $A$  et  $B$ ) sont associés, ils interagissent entre eux et la contribution énergétique de l'association du fluide doit être caractéristique du mélange. Les interactions par liaison hydrogène ont lieu entre molécules  $A-A$ , entre molécules  $B-B$  et entre les deux types de molécules  $A-B$  (interactions croisées). Il est ainsi nécessaire de définir des règles de mélange pour la partie associative. Voustras *et al.* (1999) ont testé trois différentes règles de mélanges concernant l'énergie et le volume d'association des interactions croisées. Ils ont montré que le choix de la loi de mélange du volume d'association ( $\beta$ ) est primordial : ils proposent d'employer une moyenne géométrique plutôt qu'une moyenne arithmétique. En revanche, des résultats similaires sont obtenus avec des lois géométriques ou arithmétiques pour l'énergie d'association. En conclusion, nous devons retenir les règles de mélanges suivantes :

$$\epsilon = \frac{\epsilon^A + \epsilon^B}{2} \quad \text{ou} \quad \epsilon = \sqrt{\epsilon^A \epsilon^B} \quad (3.41)$$

$$\beta = \sqrt{\beta^A \beta^B} \quad (3.42)$$

Dans ces expressions, l'exposant  $A$  se rapporte à l'énergie d'association concernant le corps pur  $A$  et l'exposant  $B$  pour le corps pur  $B$ . Ainsi, l'énergie d'association entre un oxygène de la molécule l'eau et un hydrogène de la molécule d'un alcool est considéré identique à l'énergie d'association entre un oxygène de l'alcool et un hydrogène de l'eau. Il faut noter qu'ici que la règle de mélange ne considère pas le

cas où une nouvelle association résulte de la mise en présence des deux corps. Par conséquent, dans le modèle CPA pour fluide à mélange multiconstituants associés, celui-ci ne doit pas se traduire par l'apparition de nouvelles interactions.

### 3.4.3.2 Exemple eau - CO<sub>2</sub>

Le modèle CPA donnant de bons résultats sur l'eau pure, nous nous proposons de tester et de comparer CPA dans le cas d'un mélange binaire. Nous prenons pour l'exemple un fluide géologique simple et courant : le mélange eau - CO<sub>2</sub>.

La procédure est la suivante :

- Choix des paramètres de l'eau pure,
- Choix des paramètres du CO<sub>2</sub> pur,
- Choix des données expérimentales pour optimiser  $k_{ij}$ .

Les paramètres CPA de l'eau pure utilisés sont ceux de Kontogeorgis *et al.* (1999). Les paramètres du CO<sub>2</sub> sont uniquement les paramètres critiques intervenant dans la partie cubique (les molécules de CO<sub>2</sub> ne développant pas d'association entre elles) c'est à dire  $T_c = 304.1K$ ,  $P_c = 73.8bar$  et  $\omega = 0.239$  (Assael, 1996).

Le paramètre  $k_{ij}$  est optimisé sur les données expérimentales de fractions molaires de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O à l'équilibre liquide - vapeur de Wiebe & Gaddy (1939). La figure 3.14 montre les résultats du modèle comparés aux points expérimentaux à 120°C. La valeur du  $k_{ij}$  optimisé est très faible : -0.027 et la moyenne des erreurs statistiques relatives sur les compositions en CO<sub>2</sub> dans chacune des phases est de 1,24%.

Le tableau 3.7 donne les erreurs relatives de notre ajustement pour chacun des points expérimentaux. Nous pouvons constater que les erreurs de solubilité de CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse sont beaucoup plus faibles que celles de la phase vapeur.

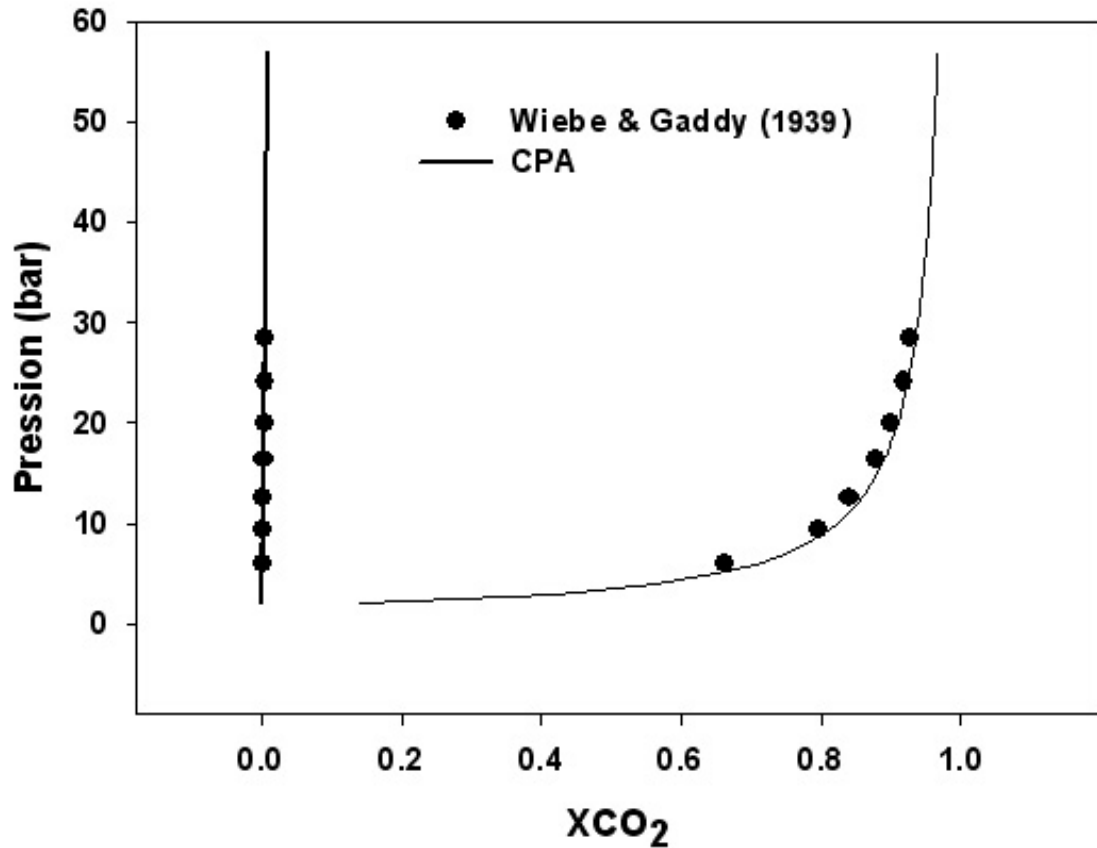


FIG. 3.14 – Courbes de pression - composition en  $\text{CO}_2$  dans le mélange eau -  $\text{CO}_2$  à l'équilibre liquide - vapeur pour  $120^\circ\text{C}$ .  $k_{ij} = -0.027$ . Données expérimentales de Wiebe & Gaddy (1939).

P (bar)	$\sigma_{X\text{CO}_2}$	$\sigma_{Y\text{CO}_2}$
5,99	0,73	6,58
9,39	0,38	2,02
12,65	0,28	2,23
16,31	0,12	1,32
19,95	0,35	1,13
24,12	0,25	0,79
28,48	0,24	1,01

TAB. 3.7 – Tableau des erreurs statistiques (en %) obtenues par CPA dans le mélange eau -  $\text{CO}_2$  à  $120^\circ\text{C}$ . Données de Wiebe & Gaddy (1939).  $X_{\text{CO}_2}$  et  $Y_{\text{CO}_2}$  sont respectivement les fractions molaires de  $\text{CO}_2$  dans les phases liquide et gazeuse.



Les mêmes données optimisées avec les équations d'état cubiques sont moins précises et la valeur du  $k_{ij}$  est plus élevée. Evelein *et al.* (1976) montre que l'équation d'état SRK représente après ajustements ces mêmes données expérimentales avec un  $k_{ij}$  égal à 0.28 soit une valeur dix fois plus élevée en absolu que celui trouvé avec CPA. De plus, Evelein *et al.* utilisent un second paramètre correctif dans l'expression du covolume.

Les bons résultats obtenus lors de cet exemple montre que CPA, de part sa capacité à bien reproduire l'eau pure, semble aussi être un modèle adapté aux mélanges binaires aqueux.

### 3.4.4 Perspectives apportées par la CPA

Le modèle CPA est le premier modèle basé sur une équation d'état cubique et qui tient compte distinctement de la contribution énergétique de l'association dans un fluide. De plus, la formulation de l'énergie d'association est issue du modèle SAFT garantissant ainsi sa base physique. Il semble donc que de considérer indépendamment les contributions énergétiques des perturbations et d'utiliser l'équation d'état cubique pour le fluide de référence (exempt de ces perturbations) soit une bonne stratégie.

Or, la contribution énergétique de l'association n'est pas la seule à perturber un fluide idéal. En effet, les interactions dipôles - dipôles peuvent aussi éloigner un fluide dipolaire de l'idéalité comme pour le sulfure d'hydrogène. L'eau aussi est soumise aux interactions dipôles - dipôles. L'objectif du prochain chapitre sera de prendre en compte cette interaction et de l'ajouter, comme l'association avec CPA, à une équation d'état cubique, voire même de la rajouter au modèle CPA pour les molécules soumises à l'association et aux interactions dipôle - dipôle comme l'eau.



## Références

Assael M.J., Martin Trusler J.P., Tsloakis T.F. (1996). Thermophysical Properties of Fluids. *Imperial College Press*

Blumberg R.L., Stanley E., Geiger A., Mausbach P. (1984). Connectivity of hydrogen bonds in liquid water *The Journal of Chemical Physics* **80-10** pp 5230-5241

Calvé (le) O. (2006). Propriétés physiques du milieu marin *Cours Université Toulon*, <http://isitv.univ-tln.fr/lecalve/oceano/>

Carnahan N.F., Starling K.E. (1969). Equation of state for Nonattracting rigid spheres. *J. Chem. Phys.* **51**, pp 635-636

Cavalleri M. (2004). Local structure of hydrogen bonded liquids *Thèse de doctorat, Université de Stockholm*

Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson, G., Radosz M. (1989). SAFT. Equation-of-state solution model for associating fluids *Fluid Phase Equilib.*, **51, 1** pp 31-38

Chapman W.G., Keith J.J., Gubbins E., Jackson G., Radosd M. (1990). New Reference Equation of State for Associating Liquids *Ind. Eng. Chem. Res.* **29** pp 1709-1721

Chen S.H., Toukan K., Loong C.K., Price D.L., Teixeira J. (1984). Hydrogen-Bond Spectroscopy of Water by Neutron Scattering *Physical Review Letters* **53-14** pp 1360-1363

Derawi S.O., Kontogeorgis G.M., Michelsen M.L., Stenby E.H. (2003). Extension of the CPA equation of state to glycol - water cross associating systems *Ind. Eng. Chem. Res* **42** pp 1470-1477

Donohue M.D., Economou I.E. (1996). Equations of state for hydrogen bonding systems. *Fluid Phase Equilib.* **116** pp 518-529

Du Q., Superfine R., Freysz E., Shen Y.R. (1993). Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface *Physical Review Letters* **70-15** pp 2313-2316

Duan Z., Zhang Z. (2005). Prediction of the PVT properties of water over a wide range of temperatures and pressures from molecular dynamics simulation *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **149** pp 335-354

- Economou I.G., Tsonoploulos C. (1997). Associating models and mixing rules in equations of state for water / hydrocarbon mixtures *Chem. Eng. Science* **52-4** 51-527
- Evelein K.A., Moore R.G, Heidemann R.A. (1976). Correlation of the phase behavior in the systems hydrogen - sulfide and carbon dioxide - water *Ind. Chem. Process Des. Dev.* **15,3**, pp 423-428
- Guo J.-H., Luo Y., Augustsson A., Rubensson J.-E., S  the C.,   gren H., Siegbahn H., Nordgren J. (2002). X-ray emission spectroscopy of hydrogen bonding and electronic structure of liquid water *Physical Review Letters* **89-13** 1374021-1374024
- Huang S.H., Radosz M. (1990). Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules *Ind. Eng. Chem. Res.* **29** pp 2284-2294
- Jog P.K., Garcia-Cuellar A., Chapman W.G. (1999). Extensions and applications of the SAFT equation of state to solvents, monomers and polymers. *Fluid Phase Equilib.* **158** pp 321-326
- Kontogeorgis G.M., Voutsas E.C., Yakoumis I.V., Tassios D.P. (1996). An equation of state for Associating fluids *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** pp 4310-4318
- Kontogeorgis G.M. (2004). Association theories and models - The Cubic Plus Association (CPA) equation of state. *Course 28423 Danmarks Tekniske Universitet DTU*
- Kontogeorgis G.M., Yakoumis I.V., Meijer H., Hendriks E.M., Moorwood T. (1999) Multicomponent phase equilibrium calculations for water - methanol - alkane mixtures *Fluid Phase Equilib.* **158-160** pp 201-209
- Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A. (1999). Hydrogen bonds in computer simulated water *Journal of Molecular Liquids* **82** pp 27-38
- Michelsen M.L., Hendriks E.M. (2001). Physical properties from association models *Fluid Phase Equilib.* **180** pp 165-174
- Morita T., Kusano K., Ochiai H., Saitow K., Nishikawa K. (2000). Study of inhomogeneity of supercritical water by small-angle X-ray scattering *Journal of Chemical Physics* **112-9** pp4203-4211

- Müller E.A., Gubbins K.E. (2001). Molecular based equations of state for associating fluids : a review of SAFT and related approaches *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** pp 2193-2211
- Poole P.H., Sciortino F., Grande T., Stanley H.E., Angell C.A. (1994). Effect of hydrogen bonds on the thermodynamic behavior of liquid water *Physical Review Letters* **73-12** pp 1632-1635
- Reed T., Gubbins K.E. (1973). Applied Statistical Mechanics *MacGraw-Hill*, New York
- Reisse J. (2006). Rapport GDR Exobiologie GDR EXOBIO *www.exobio.cnrs.fr*
- Teixara J., Cabanne B., Caupin F. (2005). Les mystères de l'eau *Le Journal du CNRS* **181** pp 13-14
- Voutsas E.C., Yakoumis I.V., Tassios D.P. (1999). prediction of phase equilibria in water / alcohol / alkane systems *Fluid Phase Equilib.* **158-160** pp 151-163
- Voutsas E.C., Boulougouris G.C., Economou I.G., Tassios D.P. (2000). Water / hydrocarbon phase equilibria using the thermodynamic perturbation theory *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** pp 797-804
- Wiebe R., Gaddy V.L. (1939). The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75, and 100°, at Pressures to 700 Atmospheres, *J. Am. Chem. Soc.* **61** p 315
- Wernet P., Testemale D., Hazemann J.-L., Argoud R., Glatzel P., Pettersson L.G.M., Nilsson A., Bergmann U. (2005). Spectroscopic characterization of microscopic hydrogen - bonding disparities in supercritical water *Journal of Chemical Physics* **123** pp 1-7
- Wertheim M.S. (1984). Fluids with highly directional attractive forces. I Statistical thermodynamics *Journal of Statistical Physics* **35** pp 19-34
- Wertheim M.S. (1984) Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations *Journal of Statistical Physics* **35** pp 35-47
- Wertheim M.S. (1986) Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction site *Journal of Statistical Physics* **35** pp 35-47

Yu M.L., Chen Y.P. (1994) Correlation of liquid-liquid equilibria using the SAFT equation of state *Fluid Phase Equilib.* **94** pp 149-165

Wu J., Prausnitz J.M. (1998) Phase equilibria for systems containing hydrocarbons, water and salt : An extended Peng - Robinson equation of state *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** pp 1634-1643

Xenides D., Randolph B.R., Rode B.M. (2006). Hydrogen bonding in liquid water : an ab-initio QM/MM MD simulation study *Journal of Molecular Liquids* **123** pp 61-67

Yakoumis I.V., Kontogeorgis G.M., Voutsas E.C., Hendriks E.M., Tassios D.P. (1998). Prediction of phase equilibria in binary aqueous systems containing alkanes, cycloalkanes and alkenes with the CPA equation of state *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** pp 4175-4182

Yakoumis I.V., Kontogeorgis G.M., Voutsas E.C., Tassios D.P. (1997). Vapor - liquid equilibria for alcohol / hydrocarbon systems using the CPA equation of state *Fluid Phase Equilibria* **130** pp 31-47

## Chapitre 4

### Prise en compte des interactions dipôle-dipôle, le modèle CPAMSA

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que les équations d'état cubiques classiques offraient de bons résultats sur la modélisation des propriétés volumétriques des fluides à structure moléculaire simple mais ces résultats étaient décevants dès lors que la prise en compte des seules interactions attractives et répulsives de Van der Waals ne suffisent plus à décrire le fluide étudié. Nous avons vu qu'il était possible de distinguer chacune des contributions énergétiques auxquelles sont soumises les molécules du fluide étudié : l'énergie totale de Helmholtz du fluide peut être écrite sous la forme de la somme des différentes contributions énergétiques, ce grâce à la factorisation des fonctions de partition. C'est ce que proposait le modèle CPA de Kontogeorgis *et al.* (1996). Ce modèle permet d'obtenir la reproduction satisfaisante des propriétés volumétriques de l'eau pure avec des erreurs trois à quatre fois plus faibles que celles obtenues avec une équation d'état cubique classique. Cependant, ces résultats peuvent être améliorés, et la stratégie initiée par CPA peut être étendue à d'autres types de contributions énergétiques comme celles dues aux interactions dipôle - dipôle présentes entre les molécules de H<sub>2</sub>S et de H<sub>2</sub>O aussi.

Ainsi, ce chapitre est consacré à l'élaboration d'un nouveau modèle tenant compte des principales contributions énergétiques des systèmes eau - gaz - hydrocarbures avec à la base une équation d'état cubique. Nous nous efforcerons de conserver les bases physiques des équations décrivant les contributions énergétiques perturbatrices afin d'avoir un modèle cohérent et le plus possible prédictif.

## 4.1 Les interactions dipôle - dipôle

Les différents types d'interactions dipôle - dipôle communément distingués sont les suivants :

- Interactions entre molécules polaires (moments permanents) : effet Keesom.
- Interactions entre un moment permanent et un dipôle induit : effet Debye.
- Interactions entre moment dipolaire instantané dû au déplacement des électrons et moment induit : effet London.

Dans notre cas, nous nous intéresserons uniquement aux interactions entre molécules polaires à moment permanent.



Les interactions dipôle - dipôle sont des interactions électrostatiques de longues distances. Elles sont liées à l'existence d'un moment dipolaire électrique dans une molécule polaire. Nous pouvons schématiser le dipôle par un système de deux charges opposées  $q^\pm$  distantes de  $r$ . Le moment dipolaire est alors défini par la relation  $\mu = q.r$  dont l'unité pratique à l'échelle atomique est le Debye ( $1D = 3,33564.10^{-30}$  C.m).

L'énergie d'interaction entre deux dipôles s'écrit :

$$E = \frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (4.1)$$

où  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sont les moments dipolaires des molécules 1 et 2 et  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide,  $r$  la distance entre deux dipôles alignés.

Le tableau 4.1 donne quelques valeurs de moments dipolaires selon les liaisons. Nous pouvons remarquer que le moment dipolaire de la liaison O-H est très élevé.

Liaison	$\mu$ (D)
H - I	0,38
H - S	0,97
H - N	1,31
H - Cl	1,07
H - O	1,51
H - F	1,82

TAB. 4.1 – Valeurs de moment dipolaire pour quelques liaisons moléculaires.

## 4.1.1 Interactions dipôle-dipôle dans les fluides géologiques

### 4.1.1.1 Eau

Le moment dipolaire de l'eau s'explique par la symétrie de la molécule d'eau et par la polarisation des liaisons O-H qui fait apparaître une charge négative partielle sur l'atome d'oxygène et une charge positive partielle sur chacun des atomes d'hydrogène. Les moments électriques d'ordre supérieur (quadripolaire, octupolaire,...)

sont non négligeables et c'est ce qui explique que le champ électrique autour d'une molécule d'eau est inhomogène (Reisse, 2006).

Les interactions dipôle - dipôle dans l'eau sont non négligeables tout comme la liaison hydrogène même si l'effet de cette dernière est plus important du moins dans la phase liquide à basse et moyenne température. C'est pourquoi il serait judicieux de tenir compte de l'effet des interactions dipôle - dipôle dans les modèles thermodynamiques faisant intervenir les fluides où l'eau est un composant majoritaire puisque ces interactions deviennent certainement importantes quand les liaisons hydrogènes sont détruites par l'augmentation de l'agitation thermique.

La valeur du moment dipolaire de l'eau est dépendante de la phase considérée. Dans la phase gazeuse, les mesures expérimentales fixent le moment dipolaire de l'eau à  $1.86 D$  (Clough *et al.* 1973, mesuré par effet Stark), valeur d'ailleurs communément admise depuis pour les modélisations moléculaires (Silvestrelli & Parrinello, 1999). En revanche, les différentes études menées sur l'eau liquide donnent des résultats plutôt dispersés. Du fait de la structure particulière de l'eau liquide, c'est-à-dire des amas de molécules liées (polymérisées) autour de molécules libres, la valeur du moment dipolaire déduit des données de spectrométrie infra rouge peut atteindre  $2.7D$ . De même, les études de dynamiques moléculaires *ab initio* récentes menées par Silvestrelli & Parrinello (1999) montrent que la valeur moyenne du dipôle de l'eau liquide peut atteindre  $3.0 D$  avec de larges fluctuations autour de cette valeur comme représentée sur la figure 4.1.

#### 4.1.1.2 Sulfure d'hydrogène

Mis à part de nombreux hydrocarbures, parmi les molécules rencontrées dans les fluides géologiques, peu sont dipolaires. Après l'eau, la molécule polaire la plus abondante est le sulfure d'hydrogène  $H_2S$ . Les molécules de sulfure d'hydrogène, bien que ressemblant à celle de l'eau (Soufre et Oxygène appartenant à la même colonne), ne développent pas de liaisons hydrogène entre elles.

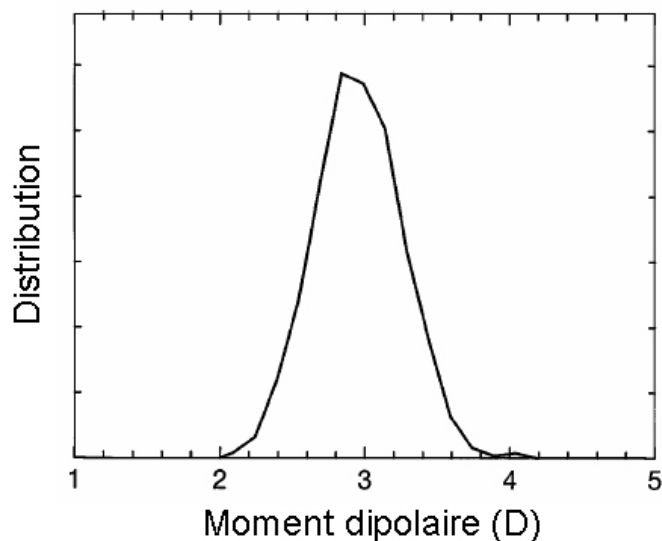


FIG. 4.1 – Distribution du module du moment dipolaire de la molécule d'eau calculée par dynamique moléculaire à 25°C - 1 bar par Sylvestrelli & Parrinello (1999)

Des calculs de dynamiques moléculaires *ab initio* ont été effectués par Henon *et al.* (2003) puis et par Nath (2003) pour déterminer la valeur du moment dipolaire de H<sub>2</sub>S. Plusieurs valeurs ressortent de ces travaux mais sont cohérentes entre elles et avec les précédents modèles (Nath 2003) et sont comprises entre 0.97 *D* et 1.4 *D*. Ces valeurs sont plus faibles que celles de l'eau et moins dispersées mais suffisamment importantes pour devoir être prises en compte dans des modèles thermodynamiques de propriétés volumétriques.

Les masses spécifiques des phases liquide et vapeur à l'équilibre de H<sub>2</sub>S pur sont calculées avec l'équation cubique simple SRK est comparé sur la figure 4.2 avec les données expérimentales de Reamer *et al.* (1950). Tout comme pour l'eau, les volumes molaires en phase liquide calculés ne s'accordent pas avec les valeurs expérimentales car ceux-ci sont systématiquement surestimés. En effet, SRK prend mal en compte les forces attractives dues aux interactions dipôle - dipôle en jeu entre les molécules de sulfure d'hydrogène. Or, celles-ci ont tendance à diminuer le volume qu'aurait H<sub>2</sub>S sans ces interactions et c'est pourquoi le modèle que nous présenterons ici tiendra compte de la contribution énergétique des interactions dipôle - dipôle.

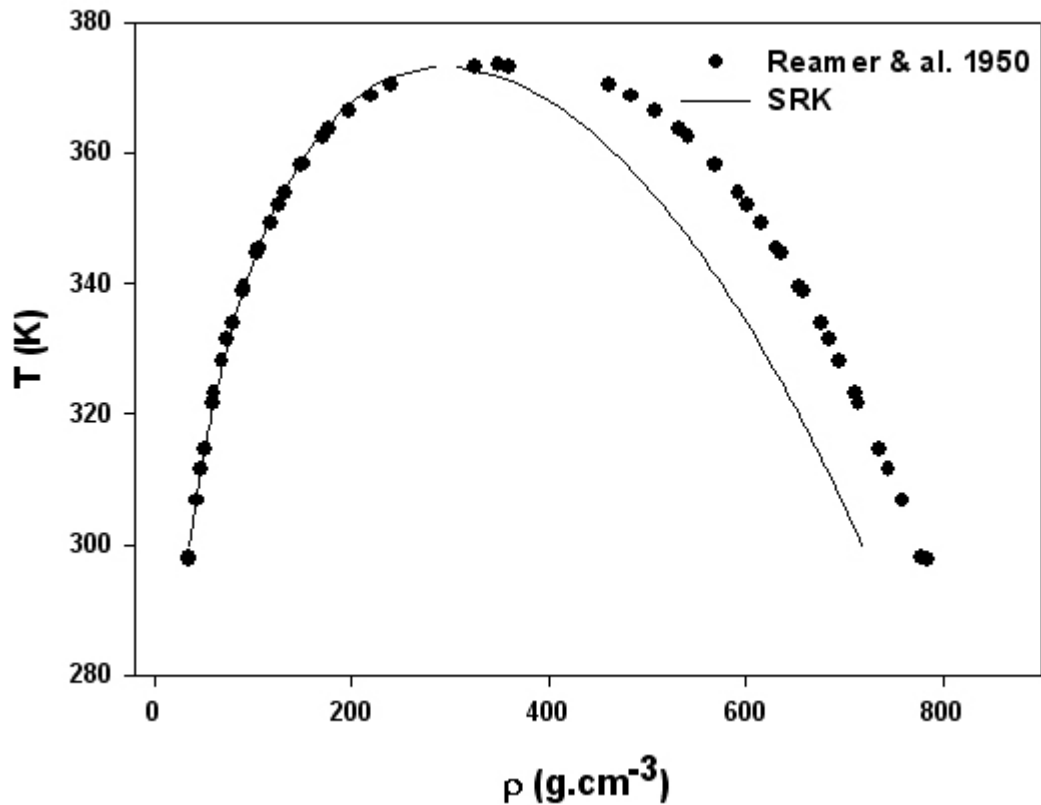


FIG. 4.2 – Modélisation de l'équilibre liquide - vapeur de  $\text{H}_2\text{S}$  avec l'équation d'état cubique SRK, comparée aux données expérimentales de Reamer *et al.* (1950). La sur-estimation systématique du volume molaire liquide est dû à l'absence de la contribution énergétique des interactions dipôle - dipôle dans le modèle SRK.

## 4.2 Conception du modèle

### 4.2.1 Stratégie

La manière la plus simple de modéliser les propriétés thermodynamiques d'un fluide est de décrire son énergie totale de Helmholtz puisque les différentes contributions énergétiques de Helmholtz peuvent s'additionner à celle d'un fluide de référence. Le fluide de référence est le fluide de Van der Waals, c'est-à-dire, tel qu'il serait sans les contributions énergétiques de l'association et des interactions dipolaires.

Ainsi, la structure du modèle sera, sous forme d'énergie totale de Helmholtz :

$$\frac{A}{RT} = \frac{A^{f.ref}}{RT} + \frac{A^{assoc}}{RT} + \frac{A^{dip-dip}}{RT} \quad (4.2)$$

Les équations modélisant les différentes contributions énergétiques devront avoir une base physique, afin de minimiser le nombre de paramètres ajustables sans signification physique et d'obtenir un modèle prédictif puis applicable à toutes les molécules soumises à l'association et aux interactions dipôle - dipôle. De plus, nous nous efforcerons d'utiliser des paramètres dont la valeur peut être mesurable par expérimentation, comme l'énergie d'association, le moment dipolaire et le diamètre de la molécule considérée.

#### 4.2.1.1 Choix des équations

##### ▷ **Fluide de référence**

Le fluide de référence est un fluide simple dont les molécules, supposées sphériques, sont uniquement soumises aux interactions de type Van der Waals. Ainsi, comme pour le modèle CPA, le fluide de référence est modélisé par l'équation cubique SRK. Ce choix s'explique aussi par le fait que les équations cubiques ont été largement développées dans les codes de calculs géochimiques.

##### ▷ **Association par liaison hydrogène**

Deux options sont possibles pour prendre en compte la contribution énergétique de l'association : le terme issu de SAFT ou bien le terme de dérivé de SAFT utilisé dans CPA. Pour le modèle développé ici, nous choisissons le terme simplifié de CPA. Ainsi, la base du modèle est le modèle CPA en lui-même auquel nous rajoutons le terme énergétique des interactions dipôle - dipôle.

##### ▷ **Interactions dipolaires**

L'expression mathématique de la contribution énergétique des interactions dipôle - dipôle ne doit pas être empirique afin d'avoir un modèle ayant une réelle base physique. C'est pourquoi nous portons notre intérêt sur les modèles thermodynamiques

des fluides théoriques composés de dipôles. Le modèle le plus utilisé pour décrire les interactions ion- dipôle et dipôle - dipôle est basé sur la théorie de la *Mean Spherical Approximation* (MSA). Elle a été créée initialement dans le but de prendre en compte l'effet des sels dans une solution aqueuse et c'est pourquoi, MSA décrit aussi bien les interactions ion - ion, ion - dipôle et dipôle - dipôle. La théorie MSA permet de calculer les propriétés thermodynamiques d'un fluide à partir des potentiels moléculaires et l'équation est seulement fonction de paramètres ayant tous une signification physique : le moment dipolaire, le diamètre de la molécule, et la charge et la valence des ions. Nous choisissons donc la théorie MSA pour la modélisation des interactions dipôle - dipôle, ce choix étant justifié aussi par la possibilité de prendre en compte l'effet des sels dans un modèle ultérieur.

Il existe deux types de théories MSA : la MSA primitive et la MSA non - primitive. La première a été souvent utilisée dans les modélisations de solutions électrolytiques mais tenait compte uniquement des interactions entre les ions sans aucune formulation concrète des interactions ion - solvant, le solvant étant l'eau, donc un solvant soumis aux interactions dipôle- dipôle. Dans ce cas, les effets des sels sur le solvant se traduisaient uniquement par la modification de la constante diélectrique du solvant. En revanche, la MSA non - primitive prend en compte toutes les interactions de toutes les espèces dans le modèle. Blum (1975), Blum & Hoye (1977) et Vericat & Blum (1980) établirent les expressions des propriétés thermodynamiques des sphères dures dipolaires et chargées et c'est ainsi que Blum & Wei (1987) introduirent un terme de perturbation énergétique lié aux interactions ion- ion, ion - dipôle, dipôle - dipôle. Le potentiel intermoléculaire de paire pour les interactions entre deux dipôles  $i$  et  $j$  de moment dipolaire  $\mu$  et d'angle d'orientation  $\theta$ , distants de  $r$ , est fixé par la formule d'électrostatique :

$$U_{ij}^{dd} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_i\mu_j}{r^3} [2\cos\theta_i\cos\theta_j - \sin\theta_i\sin\theta_j\cos(\theta_i - \theta_j)] \quad (4.3)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide.

Les travaux de Liu *et al.* (1999) et de Gao *et al.* (1999) ont permis de faire une synthèse de la MSA non - primitive et donnent les expressions clefs des contributions énergétiques de Helmholtz des différentes interactions prises en compte par MSA. Les équations suivantes établissent l'expression de la contribution énergétique de Helmholtz des interactions dipôle - dipôle pour un solvant dipolaire (eau) unique de fraction molaire  $x_w$  :

$$\frac{A^{dd}}{RT} = \frac{\frac{A_2^{dd}}{RT}}{1 - \frac{A_3^{ddd}}{A_2^{dd}}} \quad (4.4)$$

$$\frac{A_2^{dd}}{RT} = \frac{-2\pi}{3d^3 (4\pi\epsilon_0)} \rho \left( \frac{x_w \mu^2}{kT} \right)^2 I_{dd} \quad (4.5)$$

$$\frac{A_3^{ddd}}{RT} = \frac{4\pi^2}{27d^3 (4\pi\epsilon_0)^2} \rho^2 \left( \frac{x_w \mu^2}{kT} \right)^3 I_{ddd} \quad (4.6)$$

$$I_{dd} = \left( \frac{1}{3} \right) \frac{1 + 0.18158\rho^* - 0.11467\rho^{*2}}{1 - 0.49303\rho^* + 0.06293\rho^{*2}} \quad (4.7)$$

$$I_{ddd} = \left( \frac{5}{24} \right) \frac{1 + 1.12754\rho^* + 0.56192\rho^{*2}}{1 - 0.05495\rho^* + 0.13332\rho^{*2}} \quad (4.8)$$

avec  $\rho^* = \rho x_w d^3$ ,  $\rho = N_{Av}/v$  et  $k$  est la constante de Boltzmann.

Ces expressions ne font intervenir aucun terme empirique et sont directement fonction du nombre de molécules par unité de volume ( $\rho$ ), du diamètre ( $d$ ) de la molécule et du moment dipolaire ( $\mu$ ) de la molécule. Les termes  $A_2^{dd}$  et  $A_3^{ddd}$  sont relatifs respectivement aux interactions entre deux dipôles et aux interactions entre trois dipôles.

$I_{dd}$  et  $I_{ddd}$  sont les intégrales des fonctions de corrélations pour deux et trois dipôles données par Stell *et al.* (1974).

#### 4.2.1.2 Choix des paramètres à optimiser

Le modèle CPAMSA ainsi établi est un modèle à sept paramètres dont trois sont des valeurs mesurables expérimentalement : le diamètre, le moment dipolaire et l'énergie d'association. Afin de conserver la base physique au modèle, les valeurs de ces paramètres doivent être proches de celles mesurées pour chacune des molécules étudiées. Ainsi, l'ajustement du modèle se fait sur les paramètres pseudo critiques de l'équation cubique ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$ ) et sur le paramètre  $\beta$  puisque aucune contrainte n'est imposée, soit sur les quatre paramètres .

##### ▷ Facteur acentrique

Un des paramètres de l'équation cubique utilisée pour le fluide de référence est le facteur acentrique. Nous avons vu dans le chapitre consacré aux équations cubiques que le facteur acentrique prend en compte l'écart à la sphéricité de la molécule, mais aussi, il reflète l'effet de l'association et / ou des interactions dipolaires. Dans la mesure où le modèle CPAMSA prend en compte indépendamment ces différentes contributions énergétiques dues à ces interactions et que sa partie cubique représente un fluide de référence de Van der Waals, nous imposerons la valeur nulle au facteur acentrique de ce pseudo fluide. Ainsi, le nombre de paramètres à optimiser est de trois : les paramètres  $a$  et  $b$  de la cubique (donc indirectement les pseudo paramètres critiques) et le paramètre  $\beta$  de l'association.

### 4.3 Modélisation de H<sub>2</sub>S pur

#### 4.3.1 Équation

Les molécules de H<sub>2</sub>S sont uniquement soumises aux interactions dipôle - dipôle.

Ainsi la structure du modèle CPMSA est :

$$\frac{A}{RT} = \frac{A^{SRK}}{RT} + \frac{A^{dip-dip}}{RT} \quad (4.9)$$



$$\frac{A}{RT} = -\ln(v-b) - \frac{a}{bRT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + \frac{A^{dd}}{RT} = \frac{\frac{A_2^{dd}}{RT}}{1 - \frac{A_3^{dd}}{A_2^{dd}}} \quad (4.10)$$

## 4.3.2 Optimisation des paramètres

### 4.3.2.1 Algorithmique

H<sub>2</sub>S est modélisé par une équation à cinq paramètres dont deux ont une signification physique : le moment dipolaire  $\mu$  et le diamètre de la molécule  $d$ . L'optimisation des paramètres se fait sur l'ensemble des données expérimentales de pression de saturation et de volume en phase liquide à l'équilibre liquide - vapeur entre 25°C et le point critique de H<sub>2</sub>S. Le volume de la phase vapeur n'est pas pris en compte dans la fonction objectif d'optimisation de paramètre pour réduire le temps de calcul. La fonction objectif à minimiser est la suivante :

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{Vl_i^{exp} - Vl_i^{calc}}{Vl_i^{exp}} \right)^2 \quad (4.11)$$

À la première étape de l'optimisation des paramètres, nous fixons les paramètres physiques à leur valeur expérimentale moyenne et calculons les paramètres  $a$  et  $b$  de la partie cubique minimisant la fonction objectif. Une fois ceci effectué, nous refaisons une optimisation des paramètres de la cubique et affinons les paramètres physiques (moment dipolaire, diamètre de la molécule) autour de leurs valeurs expérimentales pour minimiser d'autant plus la fonction objectif tout en conservant des paramètres physiques cohérents.

#### ▷ Algorithmique sous LOTHER

Le modèle est programmé sous LOTHER (Thiery -1996) sous forme d'énergie de Helmholtz (code source en annexe) et sur l'ensemble des températures expérimentales, nous utilisons les fonctions de calculs de pression de saturation et de volume liquide à cette pression afin de calculer la fonction objectif. La fonction objectif

est calculée pour toutes les combinaisons de paramètres et c'est la combinaison de paramètres qui donne la fonction objectif la plus faible qui est retenue. Ces combinaisons sont obtenues en fixant pour chaque paramètre des bornes inférieures et supérieures. Les incréments des paramètres sont choisis de manière à avoir un maillage très fin entre les différents ensembles de paramètres et de l'ordre de grandeur de la précision voulue sur chacun de ces paramètres. Par exemple le paramètre  $b$  en  $\text{cm}^3/\text{mol}$  est donné avec une précision de 0.01, donc l'incrément de  $b$  est de 0.01.

#### 4.3.2.2 Choix des valeurs expérimentales

Les données volumétriques de référence du sulfure d'hydrogène pur sont générées à partir du modèle NIST Standard Reference Database 69 (NIST Chemistry Web-Book 2005) ajusté sur les données expérimentales référencées par Sadoka & Uematsu (2004). Les incertitudes par rapport à l'ensemble des données expérimentales sur les densités obtenues par le modèle NIST sont de 0.1% pour la phase liquide en dessous du point critique, de 0.4% pour la phase vapeur (Lemmon *et al.*, 2005).

#### 4.3.3 Résultats des optimisations

Les paramètres du modèle CPMASA permettant d'avoir la valeur de la fonction objectif la plus faible est données dans le tableau 4.2. Nous donnons dans ce tableau, pour la partie cubique, les paramètres pseudo critiques ( $T_c^*$  et  $P_c^*$ ), les valeurs  $a$  et  $b$  pouvant être déduites des paramètres pseudo critiques :

$$a = 0.42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.12)$$

$T_c^*$ (K)	$P_c^*$ (bar)	$a$	$b$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\omega$	$\mu$ (D)	$d$ (Å)
330.2	82.0	0.3929	29.01	0	1,11	2,50

TAB. 4.2 – Paramètres de CPMSA optimisés pour  $\text{H}_2\text{S}$  pur.

Le moment dipolaire de H<sub>2</sub>S optimisé dans ce modèle est très proche de sa valeur expérimentale moyenne, de même que le diamètre de la molécule qui est légèrement inférieur à sa valeur mesurée. En effet, Henon *et al.* (2003) fixent par modélisation moléculaire le diamètre de la molécule entre 2.6 et 2.7Å, et le moment dipolaire à 0.97 *D*, Nath (2003) le fixant à 1.134 *D*. Les paramètres pseudo critiques sont cohérents dans la mesure où la température pseudo critique est plus basse que la température critique expérimentale. Pour rappel, la température et la pression critiques mesurées pour H<sub>2</sub>S sont 373.2 K et 89.4 bar (Assael *et al.*, 1996). Les interactions dipôle - dipôle ont tendance à augmenter l'attraction entre les molécules et ainsi favoriser une température critique plus élevée, ce qui explique que la température critique du fluide de référence soit plus faible que celle du fluide réel.

#### 4.3.4 VLE et erreurs statistiques

##### 4.3.4.1 Équilibre liquide - vapeur

Avec les paramètres obtenus par optimisation, les pressions de saturation et les densités le long de l'équilibre liquide - vapeur de H<sub>2</sub>S sont calculées de -73°C jusqu'au point critique et sont reportées sur les figures 4.3 et 4.4.

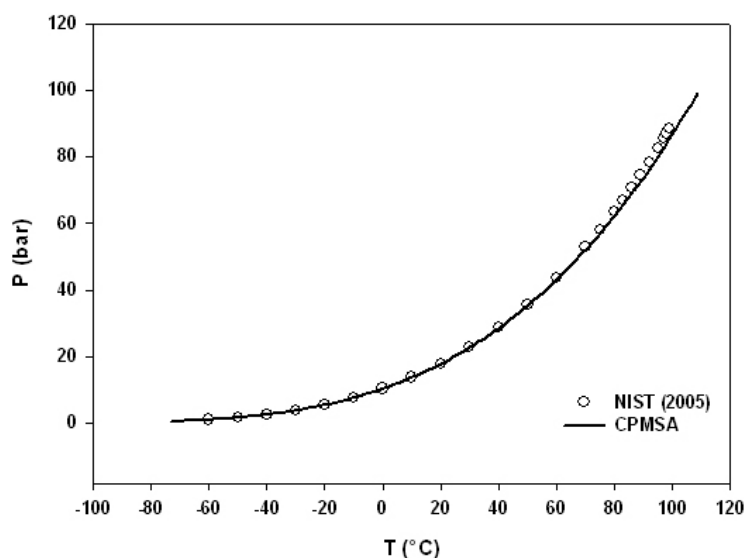


FIG. 4.3 – Modélisation de la courbe de pression de saturation de H<sub>2</sub>S avec CPMSA. Les valeurs de référence ont été générées par le WebBook NIST (2005).

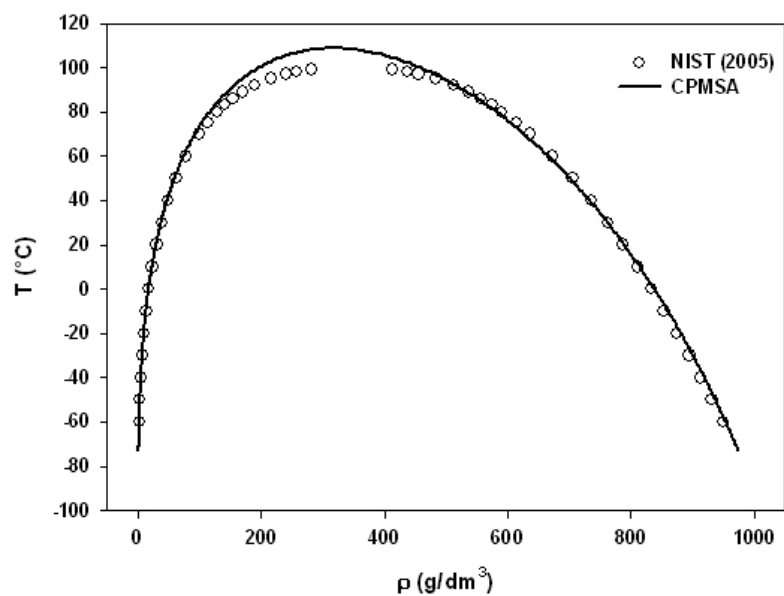


FIG. 4.4 – Modélisation de l'équilibre liquide vapeur de  $\text{H}_2\text{S}$  avec CPMSA. Les valeurs de référence ont été générées par le WebBook NIST (2005).

Nous pouvons constater dans un premier temps que les densités de la phase liquide sont beaucoup mieux reproduites qu'avec le modèle SRK grâce à la prise en compte des interactions dipolaires. De même nous pouvons constater que les densités de la phase gazeuse sont aussi précises qu'avec le modèle SRK bien que l'optimisation des paramètres soit faite uniquement sur les pressions de saturation et les volumes du liquide. Toutefois nous pouvons constater que la température critique calculée pour  $\text{H}_2\text{S}$  est plus élevée de  $6^\circ\text{C}$  que celle obtenue expérimentalement. Ceci n'est pas sans rappeler la modélisation de l'eau avec CPA où le point critique calculé, du fait de la surestimation de la prise en compte de la contribution énergétique de la liaison hydrogène au point critique, était lui aussi beaucoup plus élevé que l'expérimental. De même, la pression critique est surestimée de 10 bar. Le tableau 4.3 compare le point critique calculé au point critique expérimental de  $\text{H}_2\text{S}$ .

	Calculé	Expérimental
$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	106	100
$P_c$ (bar)	100	89,4

TAB. 4.3 – Point critique calculé avec CPMSA comparé au point critique expérimental (Assael *et al*, 1996).

### 4.3.4.2 Erreurs statistiques

L'évolution des erreurs relatives en fonction de la température est tracée sur les figures 4.5. Celles ci montrent que le modèle CPMSA est uniformément fidèle aux valeurs de référence sur l'ensemble des températures et est significativement plus juste que le modèle SRK excepté pour les volumes en phase gazeuse, en revanche, les erreurs augmentent à l'approche de la zone critique.

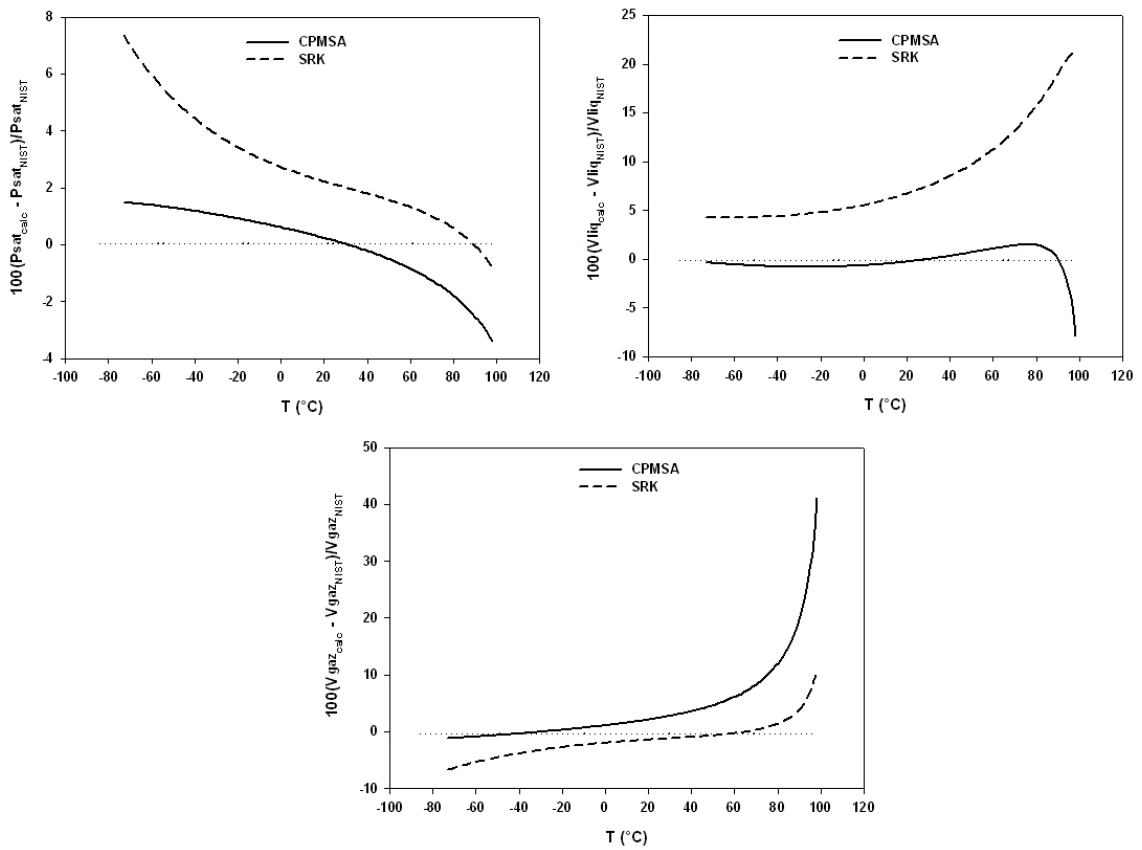


FIG. 4.5 – Évolution des erreurs en fonction de la température pour la modélisation de la pression de saturation et des volumes des phases liquide et vapeur à l'équilibre avec le modèle CPMSA. Les valeurs de références sont générées par le WebBook NIST (2005).

Le tableau 4.4 montre les erreurs statistiques relatives absolues du modèle CPMSA obtenues avec les paramètres présentés plus haut le long de l'équilibre liquide vapeur. À titre de comparaison, nous présentons aussi les erreurs obtenues avec le modèle SRK. Les volumes molaires liquide à l'équilibre sont beaucoup mieux reproduits avec CPMSA qu'avec SRK, en effet, les erreurs sont diminuées d'un facteur cinq, passant

de 10% à 2%. Des améliorations significatives ont été apportées sur la pression de saturation et sur les volumes molaires gazeux.

	$\sigma V_l(\%)$	$\sigma V_v(\%)$	$\sigma P_{sat}(\%)$
SRK	8.2	2.6	2.8
CPMSA	0.8	4.6	1.0

TAB. 4.4 – Moyenne des erreurs relatives du modèle CPMSA et SRK sur l'ensemble des données expérimentales pour H<sub>2</sub>S pur.

### 4.3.5 Discussion sur le modèle CPMSA

Le fait de rajouter à l'équation cubique SRK la prise en compte de la contribution énergétique des interactions dipôle - dipôle améliore significativement les prédictions des volumes molaires en phase liquide. De plus, la formulation des interactions dipôle - dipôle est issue de la théorie MSA ce qui permet de donner au modèle CPMSA une réelle base physique et les paramètres moléculaires ( $\mu$  et  $d$ ) sont conformes à leurs valeurs expérimentales. D'un point de vue algorithmique, la programmation du modèle CPMSA reste simple avec le logiciel LOTHER dans la mesure où l'expression même de l'énergie de Helmholtz est elle aussi simple. Les points négatifs de CPMSA mis en évidence ici sont la prédiction du point critique calculé puisque celui-ci est surestimé de 6°C - 10 bar, ainsi que les volumes et pressions de saturation dans la zone critique.

## 4.4 Modélisation de l'eau pure

Dans l'eau pure liquide, les molécules d'eau sont non seulement soumises aux liaisons hydrogène, mais aussi aux interactions dipôle - dipôle. Nous devons donc tenir de ces deux types de contributions énergétiques dans les modèles thermodynamiques afin de mieux respecter les réalités physiques.

### 4.4.1 Le modèle CPAMSA

#### 4.4.1.1 Construction du modèle MSA

Notre modèle est basé sur l'équation CPA à laquelle nous rajoutons la contribution énergétique des interactions dipôle- dipôle. Ainsi, la formulation de l'énergie de Helmholtz de l'eau pure est la suivante :

$$\frac{A}{RT} = \frac{A^{CPA}}{RT} + \frac{A^{dip-dip}}{RT} \quad (4.13)$$

$$\frac{A}{RT} = \frac{A^{SRK}}{RT} + \frac{A^{assoc}}{RT} + \frac{A^{dip-dip}}{RT} \quad (4.14)$$

$$\frac{A}{RT} = -\ln(v - b) - \frac{a}{bRT} \ln\left(\frac{v + b}{v}\right) + 4 \left[ \ln(X_A) - \frac{X_A}{2} + \frac{1}{2} \right] + \frac{\frac{A_2^{dd}}{RT}}{1 - \frac{A_3^{ddd}}{A_2^{dd}}} \quad (4.15)$$

Les détails de ces expressions ont été donnés dans le chapitre 3. Le modèle CPAMSA comporte sept paramètres dont trois sont des paramètres physiques mesurables expérimentalement : l'énergie de la liaison hydrogène  $\epsilon$ , le moment dipolaire  $\mu$  et le diamètre de la molécule  $d$ . L'unique paramètre totalement empirique est  $\beta$ , et nous retrouvons les trois paramètres de l'équation cubique SRK  $a$ ,  $b$  (implicitement les pseudo  $T_c$  et  $P_c$ ) et le facteur acentrique. Le nombre 4 dans la relation 4.15 traduit le fait que nous utilisons le modèle à quatre sites d'association pour l'eau pure puisque celui - ci est le plus proche de la réalité physique.

#### 4.4.1.2 Modification MSA

Le terme MSA présenté plus haut fait intervenir la fraction molaire de solvant soumis aux interactions dipôle - dipôle ( $x_{dd}$ ). Dans le cas de H<sub>2</sub>S pur, toutes les molécules y sont soumises ce se traduit naturellement par  $x_{dd} = 1$ . Or dans l'eau pure, les molécules sont soumises aux deux types d'interaction. L'association par liaison hydrogène crée des polymères et la fraction molaire des molécules non liées varie selon la température et la pression.

Les interactions dipôle - dipôle ont lieu entre molécules et / ou ensembles de molécules ayant un moment dipolaire non nul. Le modèle à 4 sites implique que des molécules d'eau peuvent former des tétraèdres de type glace où la somme vectorielle des moments dipolaires des molécules d'eau mises en jeu est nulle, d'où un moment dipolaire nul pour les ensembles de molécules liées par tous les sites d'association. Ainsi, les interactions dipôle - dipôle ont lieu uniquement entre les molécules non - liées à un site d'association quelconque.

Le modèle CPA permet de déterminer la fraction molaire de molécules non liées ( $X_{nl}$ ) en fonction des conditions thermodynamiques. Nous introduisons donc ce paramètre dans l'expression MSA de la contribution énergétique des interactions dipôle - dipôle tel que la fraction molaire de solvant dipolaire soit la fraction molaire de molécules d'eau non liées :

$$x_w = X_{nl} \quad (4.16)$$

L'expression de l'énergie de Helmholtz des interactions dipôle -dipôle modifiée pour l'eau pure est donc :

$$\frac{A^{dd}}{RT} = \frac{\frac{A_2^{dd}}{RT}}{1 - \frac{A_3^{ddd}}{A_2^{dd}}} \quad (4.17)$$

$$\frac{A_2^{dd}}{RT} = \frac{-2\pi}{3d^3 (4\pi\epsilon_0)} \rho \left( \frac{X_{nl}\mu^2}{kT} \right)^2 I_{dd} \quad (4.18)$$

$$\frac{A_3^{ddd}}{RT} = \frac{4\pi^2}{27d^3 (4\pi\epsilon_0)^2} \rho^2 \left( \frac{X_{nl}\mu^2}{kT} \right)^3 I_{ddd} \quad (4.19)$$



## 4.4.2 Optimisation des paramètres

### 4.4.2.1 Stratégie d'optimisation

La stratégie d'optimisation des paramètres de CPAMSA est la même que pour le modèle CPMSA avec  $\text{H}_2\text{S}$ . La différence réside dans le nombre de paramètres à optimiser. Dans un premier temps, nous fixons les paramètres physiques à des valeurs expérimentales cohérentes puis optimisons les paramètres de la cubique afin d'obtenir la fonction objectif la plus faible. Une fois cette première étape effectuée, tous les paramètres sont affinés autour des valeurs calculées précédemment. Ceci à l'avantage de pouvoir affiner les paramètres physiques autour de leurs valeurs expérimentales initiales et de peu en dévier.

Comme pour le modèle CPMSA, nous considérons ici que le facteur acentrique doit être nul, contrairement à sa valeur dans les équations cubiques classiques. En effet, dans ce type d'équation sa valeur est de 0.344 ce qui est très élevé par rapports aux facteurs acentriques des molécules diatomiques comme le diazote (0.039) et a fortiori aux composés monoatomiques comme l'argon (0.001). Cette valeur élevée reflète l'effet de l'association et des interactions dipôle - dipôle. Or, dans le modèle CPAMSA, la partie cubique n'est censée représenter que le fluide de référence, c'est-à-dire des molécules d'eau supposées sphériques uniquement soumises aux interactions de Van der Waals, donc sans liaison hydrogène et / ou interactions dipôle - dipôle, ce qui induit une valeur du facteur acentrique très faible. Les paramètres de la cubique sont donc réduits à deux, et par conséquent, le modèle CPAMSA à six paramètres.

Comme pour le modèle CPMSA avec  $\text{H}_2\text{S}$  pur, les paramètres physiques sont ajustés autour de leurs valeurs expérimentales et nous optimisons uniquement les paramètres de la cubique. Si la gamme d'énergie d'association et le diamètre de la molécule sont estimés expérimentalement sans dispersion, ceci n'est pas le cas pour le moment dipolaire. En effet, sa valeur pour l'eau peut varier de 1.8 D à 2.7 D selon la phase considérée. Afin de respecter l'approche symétrique du modèle, c'est-à-dire un modèle unique pour les deux phases liquide et gazeuse, nous ne pouvons pas distinguer le moment dipolaire en phase liquide du moment dipolaire en phase gazeuse. Ainsi nous devons choisir la valeur du moment dipolaire de l'eau pour le modèle CPAMSA.

#### 4.4.2.2 Choix de $\mu$ dans CPAMSA pour l'eau pure

La proportion de molécules non liées étant d'autant plus faible dans la phase liquide lorsque la densité augmente, les interactions dipôle - dipôle ont une contribution énergétique beaucoup faible que l'association. Par conséquent, il est inutile de considérer dans le modèle CPAMSA un moment dipolaire de type liquide dense ayant une valeur élevée (2.7 D). De même, en phase gazeuse, la fraction de molécules non liées est certes plus importante mais les distances intermoléculaires élevées ne favorisent pas l'établissement d'interactions dipôle - dipôle ce qui impose de prendre la valeur expérimentale du moment dipolaire de l'eau en phase gazeuse faible (1.8 D). Ainsi, nous préférons prendre la valeur intermédiaire, c'est-à-dire un moment dipolaire avoisinant 2.2 D.

#### 4.4.2.3 Choix des autres paramètres

Le diamètre de la molécule d'eau est donné par les études spectroscopiques et par modélisation moléculaire. Le diamètre d'une molécule d'eau supposée sphérique et dure communément admise est de  $3.2\text{\AA}$ . C'est donc cette valeur qui sera utilisée dans notre modèle. De même, nous fixons une contrainte autour de l'énergie d'association de la liaison hydrogène dans l'eau pure à la valeur expérimentale moyenne communément admise dans l'eau liquide, à savoir autour de  $20 - 22\text{kJ/mol}$ , c'est-à-dire  $\epsilon/k$  autour de  $2400 - 2650\text{K}$ .

#### 4.4.3 Paramètres CPAMSA obtenus pour l'eau pure

La fonction objectif à minimiser (expression 4.20) tient compte uniquement des déviations sur les pressions de saturation et les volumes molaires liquides à l'équilibre entre  $25^\circ\text{C}$  et le point critique de l'eau. La procédure est identique à celle utilisée pour le modèle CPMSA. Les valeurs de référence pour l'eau pure sont générées par le logiciel Nist-Steam (Hervey *et al.*, 1996).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{V_i^{l,exp} - V_i^{l,calc}}{V_i^{l,exp}} \right)^2 \quad (4.20)$$

Les paramètres du modèle CPAMSA qui donnent la fonction objectif la plus faible sont répertoriés dans le tableau 4.5.

	SRK	CPA	CPAMSA
$T_c$ (K)	647,3	647,3	647,3
$P_c$ (bar)	221,1	-	-
$a$	-	0,12277	0,0871
$\omega$	0,344	-	0
$b$ ( $cm^3/mol$ )	-	14,515	13,851
$\epsilon/k$ (K)	-	2003,2	2496
$\beta$	-	0,0692	0,026
$\mu$ (D)	-	-	2,2
$d$ (Å)	-	-	3,2

TAB. 4.5 – Paramètres CPAMSA pour l'eau pure comparés aux paramètres des modèles SRK et CPA.  $T_c$  et  $P_c$  sont liés aux paramètres  $a$  et  $b$  par les relations écrites pour SRK.

Les paramètres physiques ( $\mu$ ,  $d$  et  $\epsilon k$ ) du modèle CPAMSA de l'eau pure sont cohérents avec leurs valeurs expérimentales respectives. De plus, en conséquence de la prise en compte des interactions dipôle - dipôle par une expression indépendante, le terme attractif de la partie cubique ( $a$ ) est plus faible que dans le modèle CPA.

#### 4.4.4 Équilibre liquide - vapeur, pressions de saturation

La courbe de pression saturante et l'équilibre liquide vapeur de l'eau pure modélisés par CPAMSA avec les paramètres du tableau 4.5 sont tracés sur les figures 4.6 et 4.7.

Ces figures montrent que le modèle CPAMSA permet de calculer de manière satisfaisante les pressions de saturation et les volumes molaires liquides notamment à l'approche du point critique. Celui-ci est d'ailleurs moins surestimé avec CPAMSA qu'avec CPA : 394°C - 275 bar avec CPAMSA et 410°C - 301 bar avec CPA (valeur expérimentale 373°C - 221bar). De plus les volumes molaires en phase gazeuse sont eux bien reproduits. Nous nous proposons d'étudier les erreurs statistiques des différents modèles ainsi que leurs évolutions en fonction de la température afin de mieux illustrer notre propos.

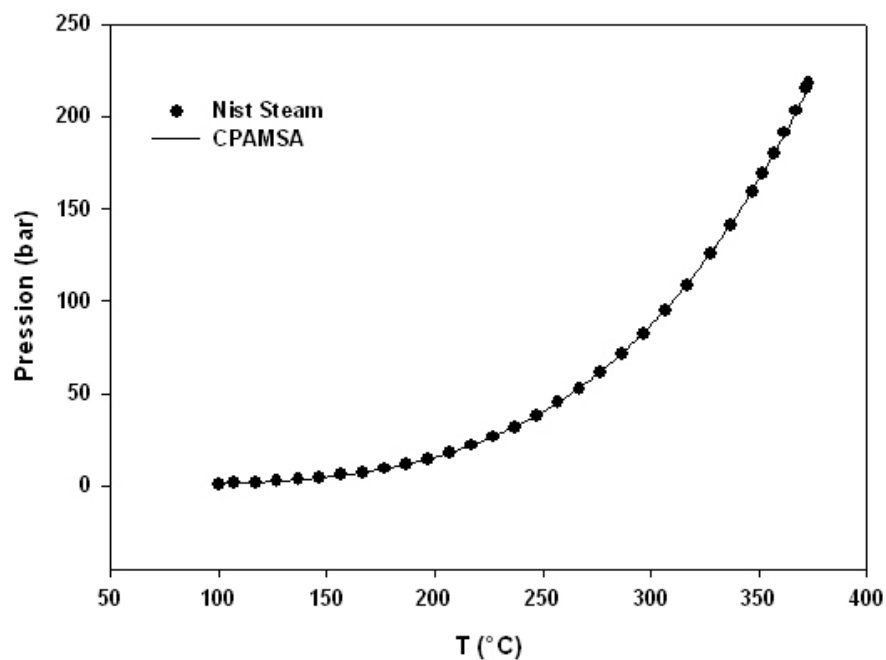


FIG. 4.6 – Pression de saturation de l'eau pure en fonction de la température modélisée par CPAMSA. Les valeurs de référence sont générées par le logiciel Nist - Steam.

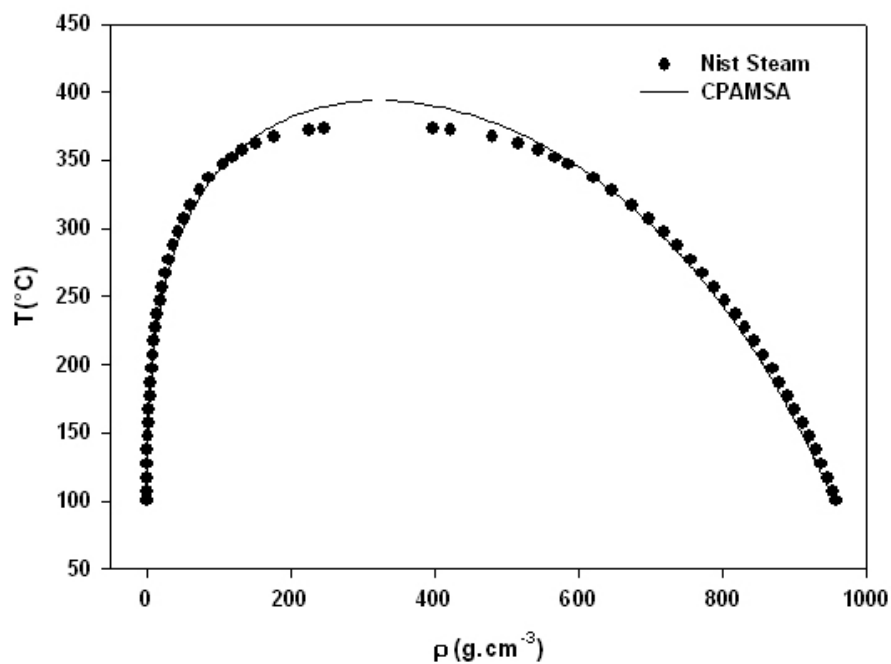


FIG. 4.7 – Équilibre liquide - vapeur de l'eau pure en fonction de la température modélisé par CPAMSA. Les valeurs de référence sont générées par le logiciel Nist - Steam.

#### 4.4.5 Erreurs statistiques

Les figures 4.8 montrent l'évolution de ces erreurs en fonction de la température pour les modèles CPA et CPAMSA. Celles-ci sont plus importantes à l'approche du point critique ( $T_c = 0.95$ ). Il est aussi important de remarquer que le modèle CPA surestime les volumes molaires liquides de façon systématique contrairement au modèle CPAMSA.

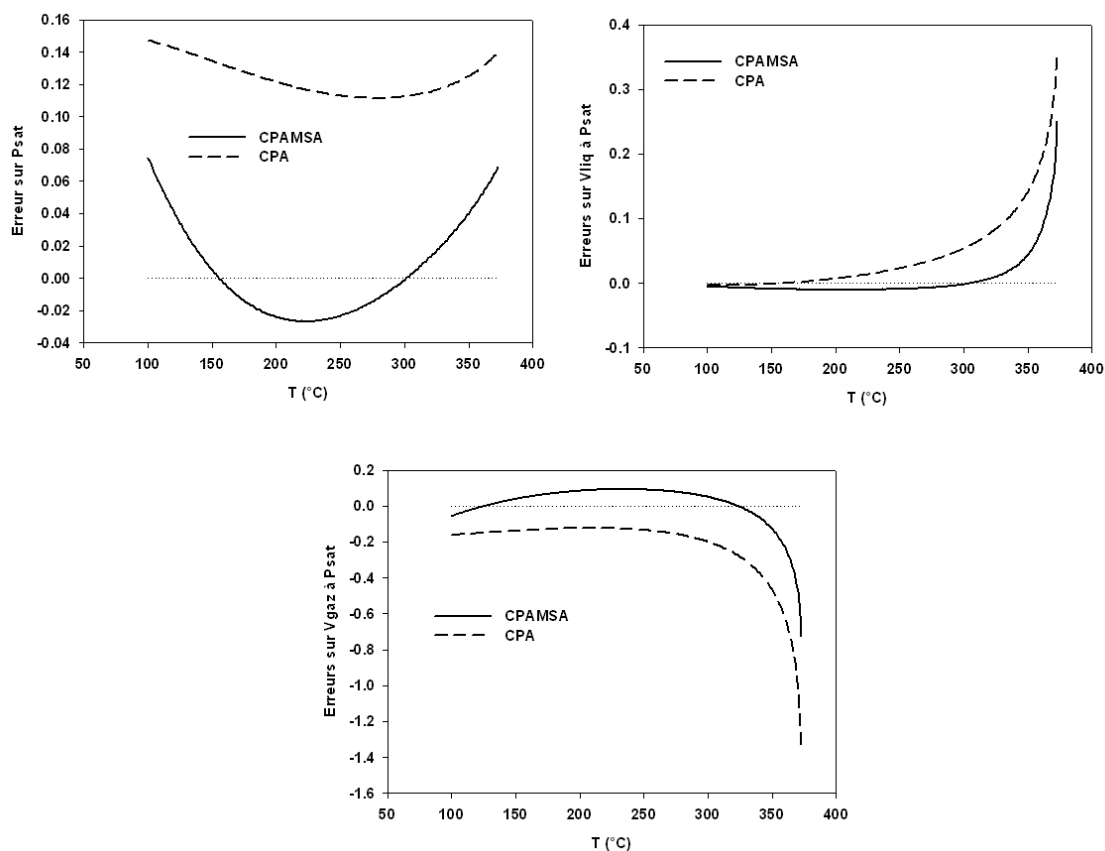


FIG. 4.8 – Évolutions des erreurs statistiques sur les pressions de saturation et les volumes molaires liquides et gazeux pour les modèles CPAMSA comparées à celles obtenues avec CPA. Les valeurs de référence sont générées par le logiciel Nist - Steam.

Les erreurs statistiques relatives obtenues le long de l'équilibre liquide vapeur par le modèle CPAMSA sont données par le tableau 4.6. Les erreurs relatives obtenues sur la phase liquide avec CPAMSA sont deux fois plus faibles que celles obtenues avec le modèle CPA. Le progrès est plus marqué en revanche pour la reproduction des volumes molaires en phase gazeuse et pour les pressions de saturation où en effet, le

modèle CPAMSA les reproduit aussi fidèlement que le modèle SRK. Ainsi, la prise en compte des interactions dipôle - dipôle au modèle CPA est justifiée puisqu'il apporte une amélioration des modélisations.

	$\sigma V_{liq}$ (%)	$\sigma V_{gaz}$ (%)	$\sigma P_{sat}$ (%)
SRK	41.6	9.7	3.2
CPA	5.8	26.6	12.5
CPAMSA	3.2	12.1	3.0

TAB. 4.6 – Erreurs statistiques des modèles SRK, CPA et CPAMSA obtenues le long de l'équilibre liquide - vapeur

#### 4.4.5.1 Volumes calculés entre 25-450°C et 1-1000 bar

Les ajustements de paramètres sont obtenus uniquement sur les données expérimentales à l'équilibre - vapeur ce qui permet de minimiser uniquement les erreurs des volumes molaires aux pressions de saturation. Il est donc nécessaire de tester le modèle sur les domaines où l'eau est en phase liquide et où elle est en phase vapeur. Une cartographie des erreurs ( $\sigma = |\Delta v/v|$ ) des volumes molaires à températures et pressions fixées est donc dressée sur l'ensemble du domaine délimité par des températures comprises entre 25° et le point critique et par des pressions comprises entre 1 et 1000 bar. Sur cette cartographie (figure 4.9), les géothermes lithostatiques correspondant aux gradients de température 10 - 30 - 60°C / km ont été reportés.

Cette cartographie montre que les erreurs dans l'ensemble du domaine liquide traversé par les géothermes sont faibles puisque inférieures à 3%. De même, dans le domaine vapeur, les erreurs sont toutes aussi faibles. Les erreurs maximales sont concentrées dans la zone critique ce qui est toutefois cohérent dans la mesure où le modèle CPAMSA surestime le point critique de l'eau pure.

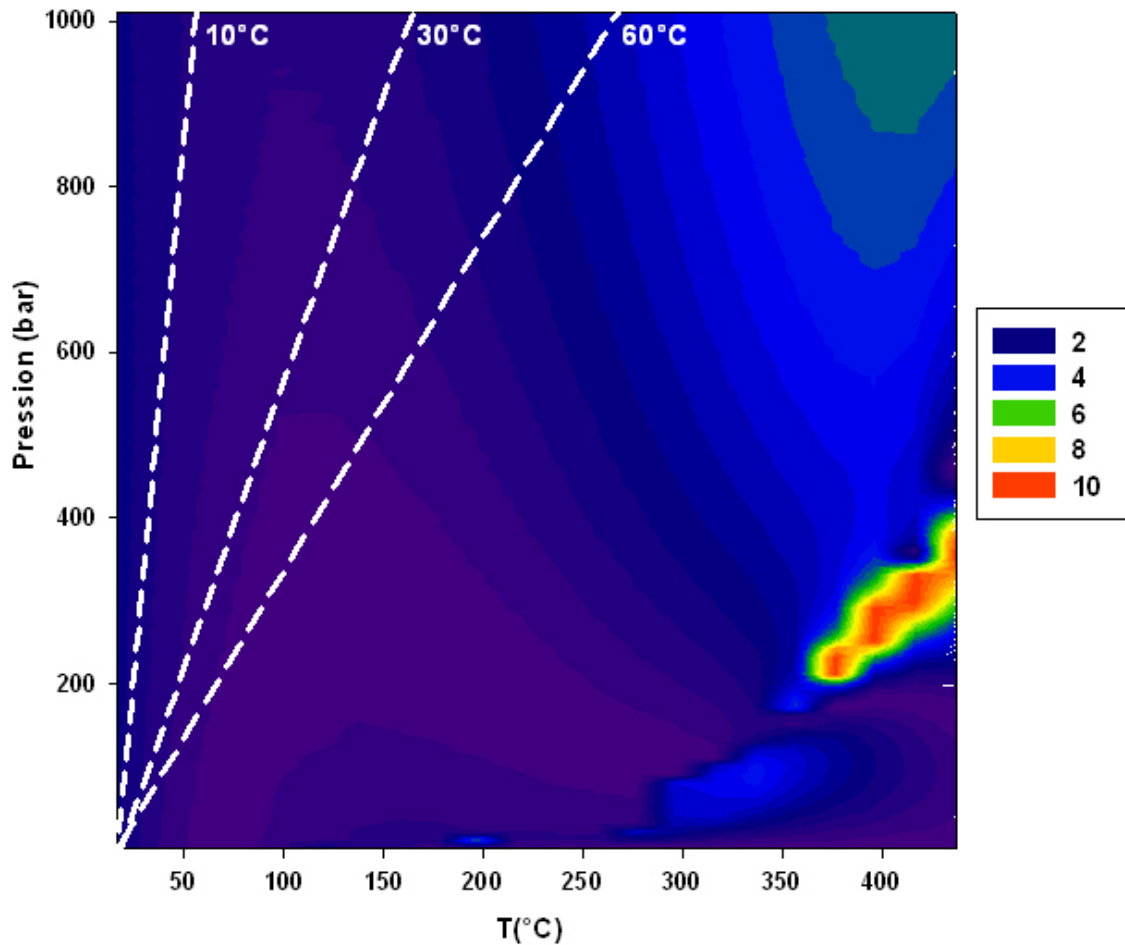


FIG. 4.9 – Cartographie des erreurs sur les volumes molaires en phases liquide et gazeuse. Valeurs de référence pour l'eau pure générées par le logiciel Nist-Steam. (- - -) : géothermes 10, 30, 60°C/km.

De même, les erreurs des fugacités calculées par le modèle CPAMSA jusqu'à 450°C - 1000 bar sont reportées dans la cartographie 4.10.

Les plus fortes erreurs en fugacités sont inférieures à 16% et concernent les températures inférieures à 90°C quelle que soit la pression, bien que les volumes, dans ce domaine, soient bien reproduits (écarts < 3%). En revanche, pour des températures supérieures à 100°C, et ce jusqu'à 450°C, les fugacités sont relativement bien reproduites puisque les écarts du modèle aux données expérimentales sont inférieurs à 8%. Dans le domaine géologique délimité par les gradients géothermiques 10°C / km - 60°C/km, les erreurs sont comprises entre 2 et 6%.

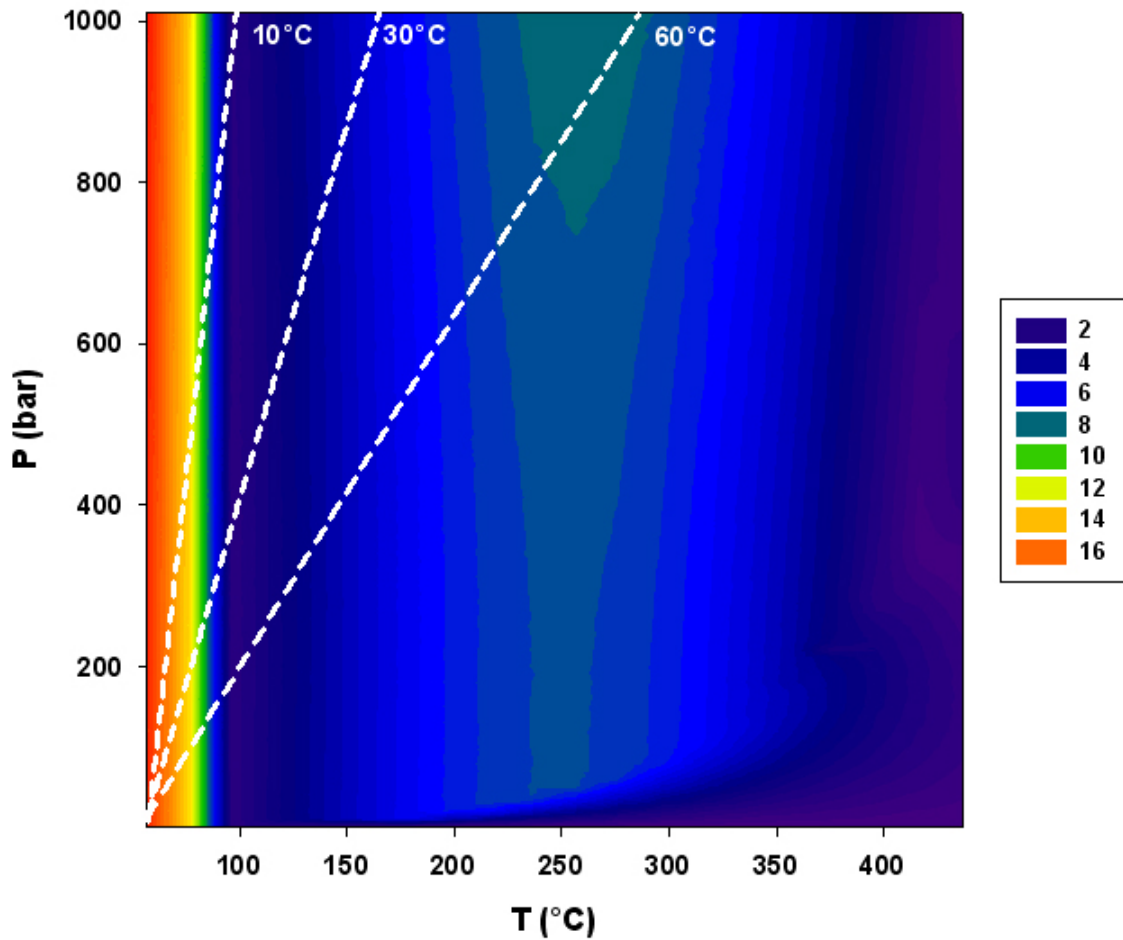


FIG. 4.10 – Cartographie des erreurs sur les fugacités en phases liquide et gazeuse. Valeurs de référence pour l'eau pure générées par le logiciel Nist-Steam. (- - -) : géothermes 10, 30, 60°C/km.

#### 4.4.5.2 Eau pure sur le domaine 25-1000°C, 1-10kbar

Les cartographies des erreurs sur les volumes molaires, les pressions, les fugacités et les coefficients de fugacités calculés pour l'eau pure avec le modèle CPAMSA ont été dressées sur une large gamme de températures et pressions couvrant les domaines gazeux, liquides et supercritiques. Chaque cartographie s'accompagne d'une projection dans le (T, P) des courbes d'isovaleurs des écarts relatifs afin de se rendre compte si le modèle surestime ou sous-estime les grandeurs calculées.



## ▷ Volumes

Les cartographie des erreurs sur les volumes molaires, de l'eau pure calculés avec le modèle CPAMSA sont reportées en figure 4.11.

La cartographie obtenue montre que le modèle est globalement précis pour les pressions les plus élevées et températures inférieures à 400°C. Les volumes molaires supercritiques obtenus dans la gamme de températures et pressions géologiques (géothermes 10-30-60°C / km) sont reproduits avec entre 2% et au maximum 8 à 10% d'erreur. De même, pour des températures supérieures à 600°C et des pressions comprises entre 400 et 1000 bar, les erreurs sur les volumes molaires sont de l'ordre de 2 à 4%. De plus, dans le domaine géologique délimité par les géothermes 10 - 60°C, les volumes sont sous-estimés ce qui signifie que les contributions énergétiques attractives sont surestimées. En revanche, pour la phase liquide la plus dense ( $T < 230^\circ\text{C}$  -  $P > 4000$ ), l'attraction est sous-estimée puisque les volumes molaires prédits sont plus élevés que ceux mesurés expérimentalement. En revanche, cette cartographie montre un large domaine de température et pressions où les erreurs sont de l'ordre de 12% avec une zone proche du point critique où l'erreur maximale est de 16%. Les couples de températures pressions de cette cartographie présentant les plus fortes erreurs sont placés sur la figure 4.12 où la courbe d'équilibre liquide - vapeur a préalablement été reportée en échelle logarithmique et forme donc une droite. Il est intéressant de remarquer que les couples de températures et pressions présentant les plus fortes erreurs sont alignés avec la courbe de pressions de vapeur saturante. Ceci montre que les erreurs les plus importantes sont obtenues dans l'extrapolation de la courbe de pression saturante, au dessus de l'isochore critique. Toutefois, le modèle CPAMSA est confronté aux volumes molaires extrêmes calculés par Duan & Zhang (2005) en phase dense par dynamique moléculaire (tableau 4.7). Le modèle de Duan et Zhang (2005) reproduit les données expérimentales disponibles avec moins de 1% d'erreur statistique. Les écarts relatifs aux valeurs de Duan & Zhang (2005) sont calculés avec CPAMSA et comparés à ceux obtenus avec CPA. Les erreurs obtenues avec le modèle CPAMSA sont moins élevées que celles obtenues avec le modèle CPA pour les volumes les plus faibles. Ceci est dû au fait que la valeur du covolume (paramètre  $b$ ) utilisé dans la partie cubique du modèle CPAMSA est plus faible que celle utilisée dans le modèle CPA.

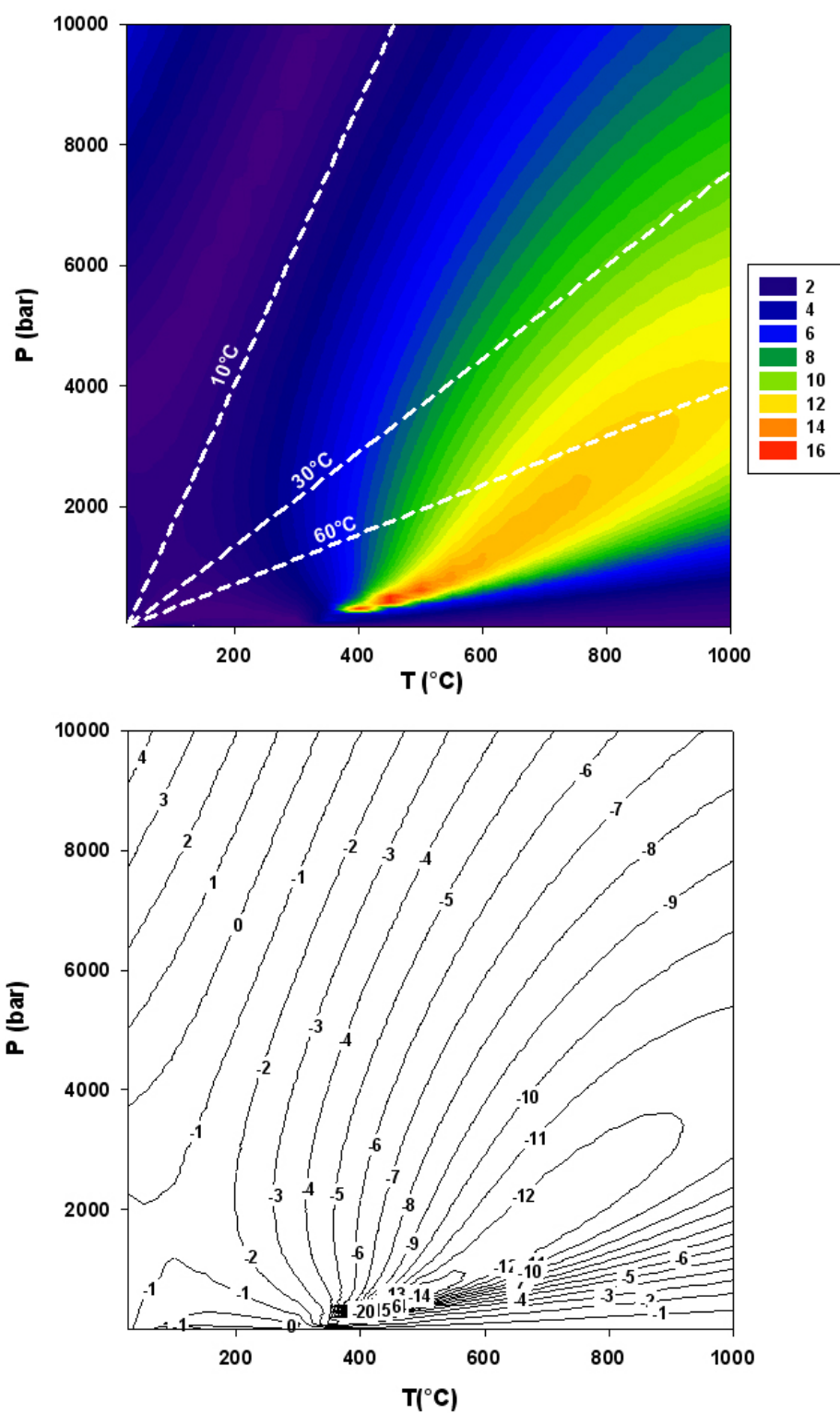


FIG. 4.11 – Cartographie des erreurs statistiques sur les volumes molaires et courbes d'isovaleurs des écarts relatifs (sous-estimation du modèle :  $<0$ , surestimation  $>0$ ). Valeurs de référence pour l'eau pure générées par le logiciel Nist-Steam. (- - -) : géothermes 10, 30, 60 °C/km.

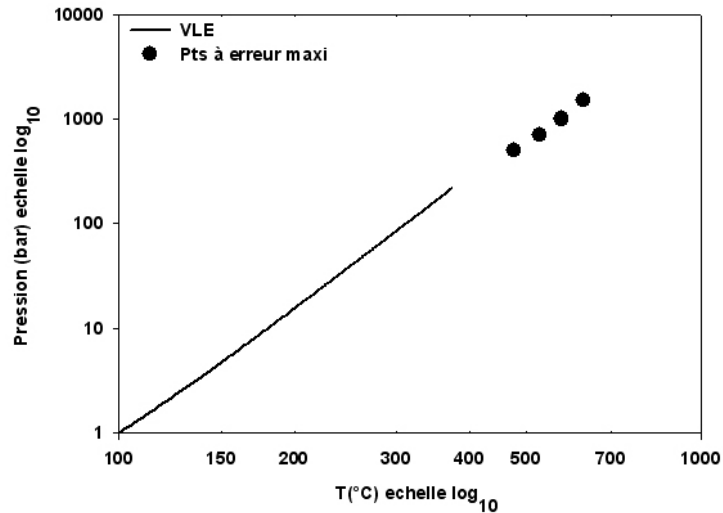


FIG. 4.12 – Équilibre liquide - vapeur en échelle logarithmique de l'eau pure, et couples de températures - pressions présentant les plus fortes erreurs obtenues par le modèle CPAMSA en phase supercritique.

T (°C)	P (kbar)	$V_{Duan}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_{calc}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\sigma_{CPAMSA}$ (%)	$\sigma_{CPA}$ (%)
700	10	19,68	18,55	5,742	1.12
710	14	18,18	17,31	4,785	0.94
710	18,5	16,98	16,61	2,179	3.65
700	20	16,4	16,53	0,793	5.98
500	15	16,37	16,59	1,344	5.31
710	25	15,79	16,02	1,457	7.28
500	25	14,72	15,71	6,726	11.28
500	40	13,33	15,12	13,428	18.45
700	85	11,78	14,65	24,363	30.40

TAB. 4.7 – Volumes molaires de l'eau pure à HT-HP calculés par Duan *et al.* (2005) comparés à ceux calculés par CPAMSA et CPA.

### ▷ Fugacités

Sur la figure 4.13 sont reportées la cartographie des erreurs sur les fugacités et les courbes d'isovaleurs des écarts relatifs. Ces figures montrent que les fugacités sont de moins en moins bien reproduites quand la température et la pression augmentent puisque les erreurs sont de l'ordre de 20 à 25% à partir de 500°C - 2000 bar. Celles-ci sont systématiquement sous estimées.

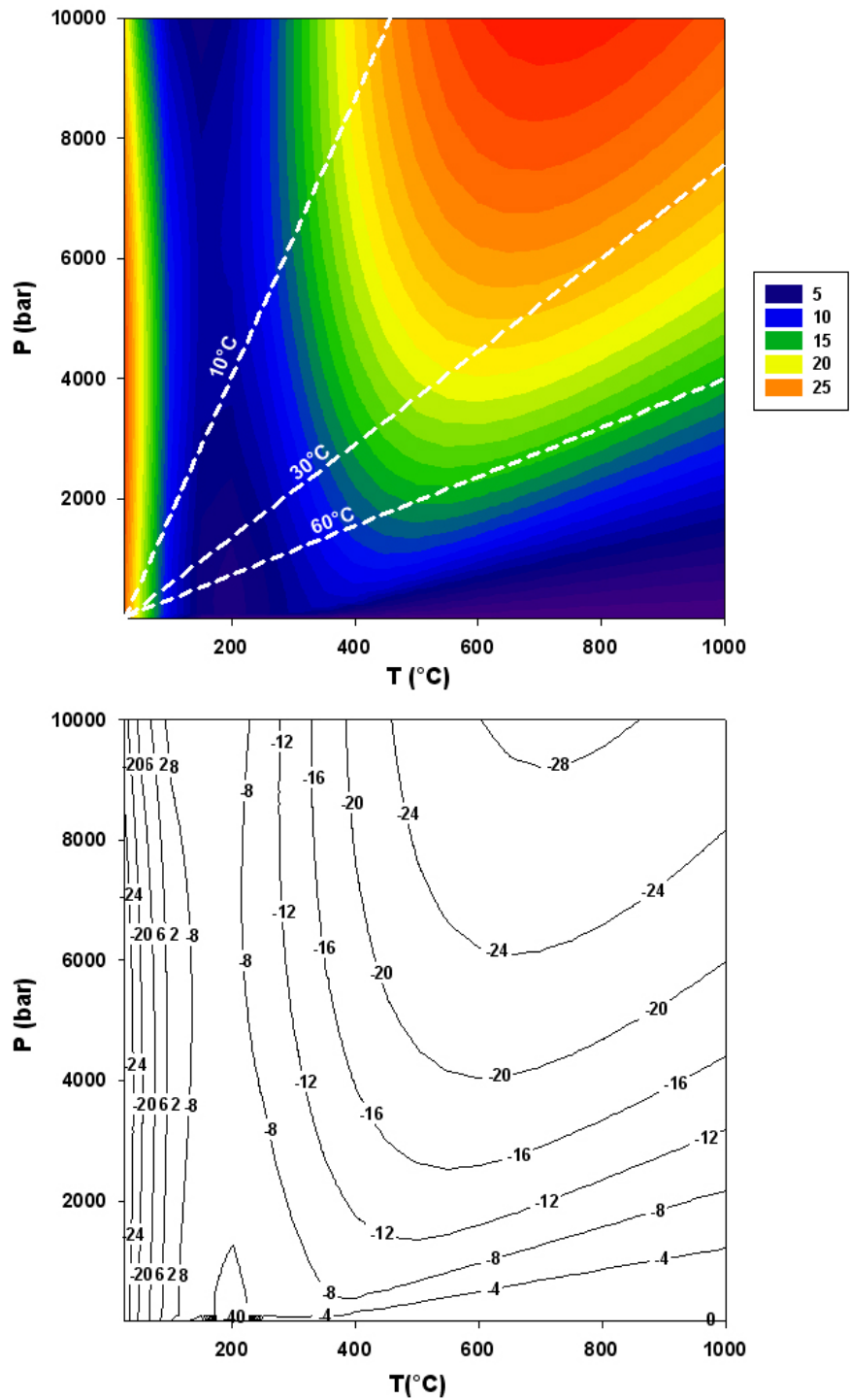


FIG. 4.13 – Cartographie des erreurs statistiques sur les fugacités et courbes d'isovaleurs des écarts relatifs (sous-estimation du modèle :  $<0$ , surestimation  $>0$ ). Données expérimentales Nist -Steam. (- - -) : géothermes 10, 30, 60°C/km.

## ▷ Pressions

La cartographie des erreurs sur les pressions calculées avec le modèle CPAMSA ainsi que les courbes d'iso valeurs des écarts relatifs sont représentées sur les figures 4.14 et 4.15.

Les erreurs sur les pressions les plus élevées le sont en phase liquide dense où les calculs de pression sont plus sensibles aux variations de volumes. Ainsi, une très faible erreur sur le volume induit une erreur importante sur la pression calculée. Celles-ci sont par ailleurs surestimées, contrairement aux pressions calculées dans le domaine géologique puisque celle-ci sont sous-estimées de 25%.

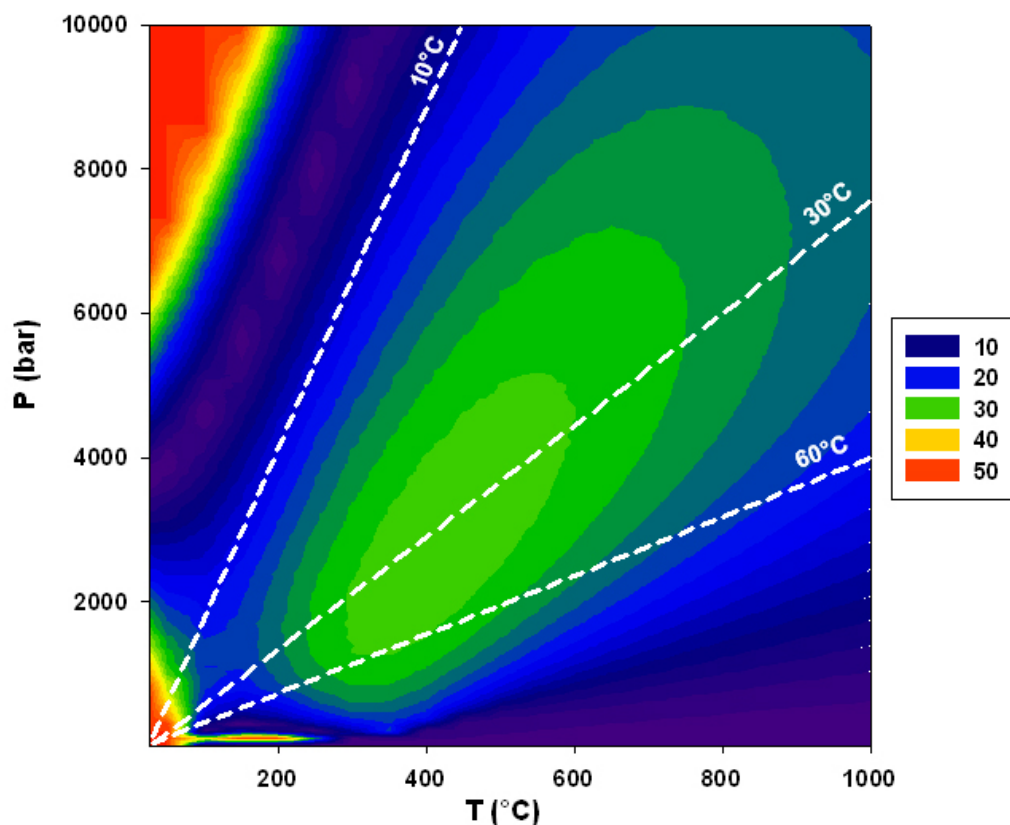


FIG. 4.14 – Cartographie des erreurs statistiques sur les pressions. Données expérimentales. Nist -Steam. ( - - ) : géothermes 10, 30, 60 $^{\circ}\text{C}/\text{km}$ .

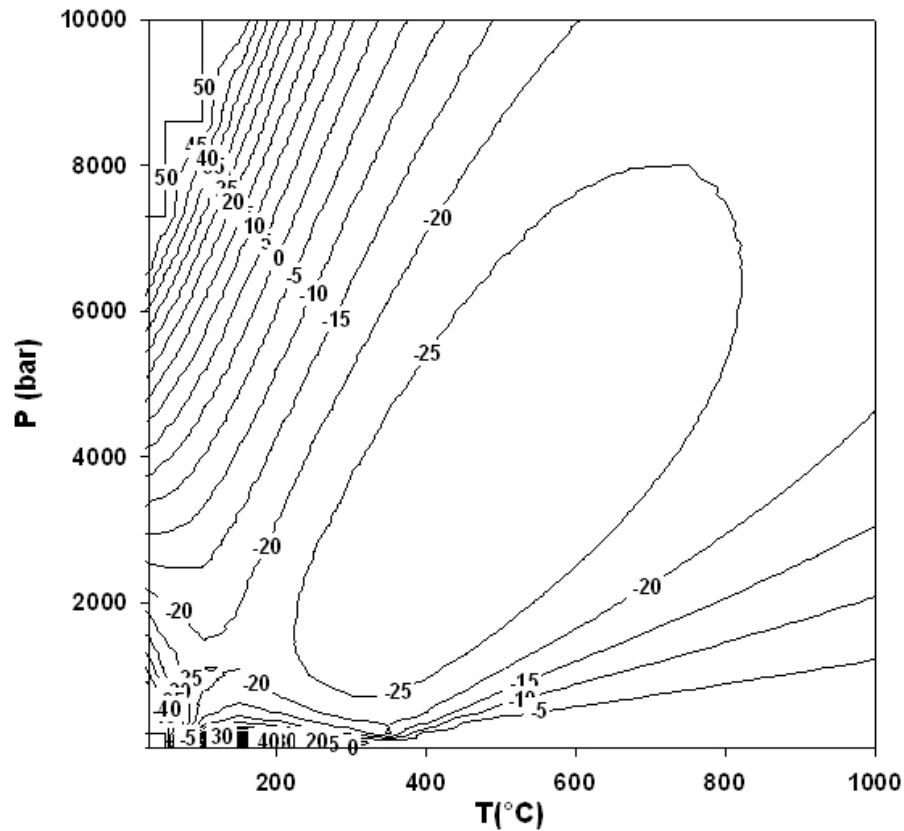


FIG. 4.15 – Courbes d'isovaleurs des écarts relatifs (sous-estimation du modèle :  $< 0$ , surestimation  $> 0$ ). Données expérimentales. Nist -Steam.

#### ▷ Coefficients de fugacité

La fugacité et la pression étant liées par le coefficient de fugacité ( $f = P \cdot \phi$ ), il est intéressant de dresser la cartographie des erreurs sur le coefficient de fugacité (figure 4.16).

Les coefficients de fugacité sont mieux reproduits que les pressions et les fugacités dans le domaine géologique hormis une zone autour de 300°C 1000 bar. Ainsi les erreurs sur les fugacités et pressions se compensent entre elles notamment pour les domaines de températures et pressions supérieures à 600°C et supérieures à 4000 bar, où les erreurs sur les fugacités étaient les plus élevées.

Les erreurs dans le domaine liquide dense (200°C,  $P > 7000$  bar), sont supérieures à 25% et sont uniquement liées aux erreurs sur les pressions discutées précédemment.

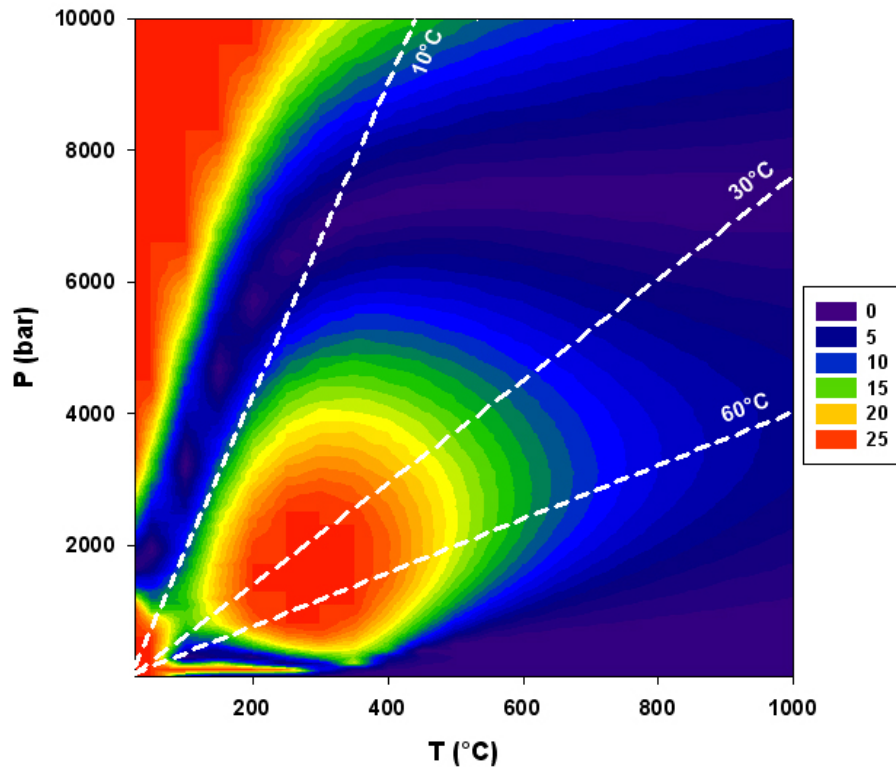


FIG. 4.16 – Cartographie des erreurs statistiques sur les coefficients de fugacité. Données expérimentales Nist -Steam. (- - -) : géothermes 10, 30, 60°C / km.

#### 4.4.6 Discussion CPAMSA

Le modèle CPAMSA se proposait d'améliorer les modélisations des propriétés volumétriques de l'eau pure en prenant en compte distinctement les différentes contributions énergétiques de Helmholtz, c'est-à-dire l'attraction - répulsion entre sphères dure de Van der Waals, l'association par liaisons hydrogène et les interactions dipôle - dipôle. De plus, les paramètres des équations régissant ces contributions se devaient d'être physiquement cohérents avec leurs valeurs expérimentales respectives. Les optimisations de paramètres effectuées avec le logiciel LOTHER sur l'eau pure ont permis d'atteindre ces objectifs. En effet, le modèle CPAMSA, avec des paramètres physiques égaux à leurs valeurs expérimentales, obtient de bons résultats. La phase liquide à l'équilibre liquide - vapeur est modélisée avec deux fois moins d'erreurs que le modèle CPA. De plus, la phase gazeuse est elle aussi nettement améliorée par rapport à la CPA. Le second point positif de CPAMSA est que le point critique calculé est plus proche de sa valeur expérimentale qu'avec CPA. Ceci étant,

il demeure toujours surestimé de 20°C ce qui rend impossible tout calcul précis de courbe critique binaire. Le troisième point positif est l'extrapolation au domaine supercritique où le modèle CPAMSA donne des résultats satisfaisants. En revanche, les volumes molaires prédits autour du point critique et le long de l'isochore critique sont calculés avec des erreurs beaucoup plus importantes (de l'ordre de 12 à 14%). Les fugacités modélisées par CPAMSA sont bien reproduites jusqu'à 450°C. Au-delà de cette température, seuls les volumes molaires situés en dehors de l'isochore critique sont bien reproduits, les pressions et les fugacités étant sous-estimées d'au plus 25%. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce problème :

- D'une part, le modèle d'association utilisé ici implique quatre sites d'association pour la molécule d'eau alors qu'à haute température et moyenne densité, le nombre de site d'association diminue.
- De plus, dans le modèle CPAMSA, le facteur acentrique est pris égal à zéro par simplification puisque il est censé représenter implicitement, dans une équation cubique, l'influence de l'association du dipôle. En revanche, celui-ci prend aussi en compte l'influence de la forme de la molécule et étant donné que l'eau n'est pas une sphère parfaite, ceci peut altérer les précisions obtenues.



## Références

Blum L. Hoyer J.S. (1977). Mean spherical model for asymmetric electrolytes. 2. Thermodynamic properties and the pair correlation function *The Journal of Physical Chemistry* **81-13**, pp 1311-1316

Blum L., (1975). Mean spherical model for asymmetric electrolytes I. Method of solution *Molecular Physics* **30-5** pp 1529 - 1535

Blum L., Wei D.Q. (1987). Analytical solution of the mean spherical approximation for an arbitrary mixture ions in a dipolar solvent *J. Chem. Phys.* **87-1**, pp 555-565

Boero M., Terakura K., Ikeshoji T., Liew C.C., Parrinello M. (2000). Hydrogen bonding and dipole moment of water at supercritical conditions : A first-principle molecular dynamics study *Physical Review Letters* **85-15**, pp 3245-3248

Carlevaro C.M., Blum L., Vericat F. (2003). Generalized mean spherical approximation for a model of water with dipole, quadrupole, and short range potential of tetrahedral symmetry *Journal of Chemical Physics* **119-10**, pp 5198-5215

Clough S.A., Beer Y., Klein P., Rothman L.S. (1973). Dipole moment of water from Stark measurements of H<sub>2</sub>O, HDO and D<sub>2</sub>O *The Journal of Chemical Physics* **59-5** pp 2254-2259

Daridon J-L. (1992). Mesure et représentation des équilibres de phases sous pression de mélanges d'eau, de paraffines et de dioxyde de carbone. *Thèse de doctorat*

Duan Z., Moller N., Weare J.H. (1996). A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60-7**, 1209-1216

Duan Z., Zhang Z. (2005). Prediction of the PVT properties of water over a wide range of temperatures and pressures from molecular dynamics simulation *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **149** pp 335-354

Gao G.H., Tan Z.Q., Yu Y.X. (1999). Calculation of high pressure solubility of gas in aqueous electrolyte solution based on non-primitive mean spherical approximation and perturbation theory *Fluid Phase Equilibria* **165**, pp 169-182

- Henon E., Cours T., Tyuterev V.G. (2003). A CASPT2 study of the dipole moment surfaces of hydrogen sulphide molecule *Chemical Physics Letters* **367-6**, pp 284-292
- Hervey A.H., Peskin A.P., Klein S.A. (1996). NIST/ASME Steam. Nist Standard references database 10 for pure water. *IAPWS*
- Ihmels E.C., Lemmon E.W., Gmelhing J. (2003). An equation of state and compressed liquid and supercritical densities for sulfur dioxide *Fluid Phase Equilibria* **207**, pp 111-130
- Kalinichev A.G., Churakov S.V. (2001). Thermodynamics and structure of molecular clusters in supercritical water *Fluid Phase Equilib.* **183-184**, pp 271-278
- Kontogeorgis G.M., Voutsas E.C., Yakoumis I.V., Tassios D.P. (1996). An equation of state for Associating fluids *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** pp4310-4318
- Lemmon E.W., McLinden M.O., Friendand D.G. (2005). Thermophysical Properties of Fluid Systems dans le WebBook de Chimie NIST, *Base de Données Standard de Référence NIST Numéro 69*, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>)
- Liu W.B., LI Y.G., Lu J.F. (1999). A new equation of state for real aqueous ionic fluids based on electrolyte perturbation theory, mean spherical approximation and statistical associating fluid theory *Fluid Phase Equilib.* **158-159**, pp 595-606
- Liu Z., Wang W., Li Y. (2005). An equation of state for electrolyte solutions by a combination of low-density expansion of non-primitive mean spherical approximation and statistical associating fluid theory *Fluid Phase Equilib.* **227**, pp 147-156
- Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A. (1999). Hydrogen bonds in computer-simulated water *Journal of Molecular Liquids* **82**, pp 27-38
- Mi J.G., Gao G.H., Fei W.Y. (2002). Equation of state extended from SAFT with improved results for polar fluids across the critical point *Fluid Phase Equilib.* **201**, pp 295-307
- Morita T., Kusano K., Ochiai H., Saitow K., Nishikawa K. (2000). Study of inhomogeneity of supercritical water by small angle X-Ray scattering *Journal of Chemical Physics* **112-9**, pp 4203-4211

- Nath S.K. (2003). Molecular simulation of vapor-liquid phase equilibria of hydrogen sulfide and its mixtures with alkanes *J. Phys. Chem. B* **107-35**, pp 9498 -9504
- Ohtaki H. (2003). Effects of temperature and pressure on hydrogen bonds in water and in formamide *Journal of Molecular Liquids* **103-104**, pp 3-13
- Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. (1950). Volumetric behavior of hydrogen sulfide *Industrial and Engineering Chemistry* **2-1**, pp 140-143
- Reisse J. (2006). Rapport GDR Exobiologie GDR EXOBIO [www.exobio.cnrs.fr](http://www.exobio.cnrs.fr)
- Sadoka N., Uemastu M. (2004). A thermodynamic property model for fluid phase hydrogen sulfide *International Journal of Thermophysics* **25-3** pp 709-737
- Silvestrelli P.L., Parrinello M. (1999). Water molecule dipole in the gas and the liquid phase *Physical review letters* **82-16** pp 3308-3311
- Smith J.D., Cappa C.D., Wilson K.R., Cohen R.C., Geissler P.L., Saykelly R.J. (2005). Unified description of temperature-dependent hydrogen-bond rearrangements in liquid water *PNAS*, **102-40**, pp 14171-14174
- Stell G., Rasaiah J.C., Narang H. (1974). Thermodynamic perturbation theory for simple polar fluids. II *Molecular Physics* **27-5** pp 1393-1414
- Tassaing T., Danten Y., Besnard M. (2002). Infrared spectroscopy study of hydrogen-bonding in water at high temperature and pressure *Journal of Molecular Liquids* **101**, pp 149-158
- Thiery R. (1996) Les systèmes eau - gaz - sels. Modélisation des équilibres de phases, application aux fluides géologiques. *Thèse de doctorat*
- Thiery R. (1996). A new object-oriented library for calculating analytically high-order multivariable derivatives and thermodynamic properties of fluids with equations of state. *Computers & Geosciences* **22, 7**, pp 801-815
- Vericat F., Blum L. (1980). Mean spherical model for hard ions and dipoles : Thermodynamics and correlation functions *Journal of Statistical Physics* **22-5**, pp 593-604
- Wu J., Lu. J., Li Y. (1994). A new perturbation method for electrolyte solutions based on MSA *Fluid Phase Equilib.* **101**, pp 124-136



# Chapitre 5

## Modélisation des binaires avec CPAMSA

Le modèle CPAMSA améliore significativement les modélisations effectuées sur les corps purs dipolaires comme l'eau et le sulfure d'hydrogène. Reste maintenant à développer ce modèle pour les mélanges binaires. Le but de cette section est ainsi d'établir les règles de mélange entre deux composés dipolaires comme le système H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>S, puis de tester le modèle sur les systèmes H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O - CH<sub>4</sub>.

## 5.1 Règles de mélange pour CPAMSA

Les règles de mélanges décrites ici concernent en particulier la partie cubique, et la partie dipôle - dipôle. Parmi les fluides étudiés dans ce mémoire, seule l'eau liquide est associée, il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte les règles de mélange relatives à l'association. Il convient donc d'établir les règles de mélange entre deux composés soumis aux interactions dipôle - dipôle comme par exemple pour le système binaire H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>S.

Les règles de mélange usuelles proposées par Soave (1972) pour la partie cubique sont :

$$a = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} (1 - k_{12}) \quad (5.1)$$

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (5.2)$$

Cette règle de mélange fait donc apparaître un seul paramètre ajustable : le coefficient d'interaction binaire  $k_{12}$ . Ce paramètre est totalement empirique et il a pour fonction d'améliorer les représentations des données expérimentales quand la règle de mélange initiale ( $k_{12} = 0$ ) n'est pas satisfaisante.

### 5.1.1 Règles de mélange dipôle - dipôle

L'équation établissant la contribution énergétique des interactions dipôle - dipôle est fonction de deux paramètres propres à chaque dipôle : le moment dipolaire et le diamètre de la molécule (donc le volume moléculaire). Les règles de mélange sont relatives à ces deux paramètres. Dans la mesure où aucune règle de mélange simple

pour les modèles d'interactions dipolaires n'a encore été établie, nous proposons d'établir des règles de mélange définissant le dipôle moyen et le volume moléculaire moyen du fluide.

#### ▷ **Moment dipolaire**

Lorsque deux composés C1 et C2 d'un mélange sont soumis aux interactions dipolaires, on distingue trois cas :

- interactions C1 - C1 : moment dipolaire de C1
- interactions C2 - C2 : moment dipolaire C2
- interactions C1 - C2 et C2 - C1 : moment dipolaire moyen.

La règle de mélange à établir doit prendre en compte ces trois cas. En conditions limites, c'est à dire quand la fraction molaire d'un des deux composés tend vers zéro, nous devons retrouver l'expression de l'énergie de Helmholtz du corps pur. Dans les expressions de  $A_2^{dd}$  et  $A_3^{ddd}$  le moment dipolaire  $\mu$  et la fraction molaire de composé dipolaire  $x_i$  est sous la forme  $x_i\mu^2$ . La valeur du moment dipolaire moyen créé par deux dipôles est supposée être le produit des valeurs des moments dipolaires des deux dipôles, pondérés par leur fraction molaire respective. Ainsi, l'expression de la règle de mélange binaire pour le moment dipolaire est :

$$\mu_{mix}^2 = x_1\mu_1^2 + x_2\mu_2^2 \quad (5.3)$$

Ainsi, la règle de mélange sur le moment dipolaire dans le cas d'un mélange entre l'eau et une molécule non associée (2) s'écrit :

$$\mu_{mix}^2 = x_{eau}X_{nl}\mu_{eau}^2 + x_2\mu_2^2 \quad (5.4)$$

#### ▷ **Diamètre de la molécule**

Pour les interactions dipolaires, la règle de mélange établie est plus simple et se base sur celle utilisée pour le covolume  $b$  de la partie cubique. En effet, le covolume a la dimension d'un volume et dans l'expression MSA des interactions dipôle - dipôle, le diamètre  $d$  apparaît au cube, donc aussi de dimension d'un volume moléculaire

( $V^{mol}$ ). C'est pourquoi nous appliquerons la règle de mélange du covolume sur le paramètre  $d^3$  :

$$V_{mix}^{mol} = x_1 V_1^{mol} + x_2 V_2^{mol} \quad (5.5)$$

soit :

$$d_{mix}^3 = x_1 d_1^3 + x_2 d_2^3 \quad (5.6)$$

soit, pour un mélange binaire avec l'eau :

$$d_{mix}^3 = x_{eau} X_{nl} d_{eau}^3 + x_2 d_2^3 \quad (5.7)$$

Les règles de mélange établies pour la contribution énergétique des interactions dipôle - dipôle ne font pas intervenir de paramètre correctif ajustable. Ainsi, le seul paramètre à ajuster est le paramètre d'interactions binaires  $k_{ij}$  de la partie cubique. Pour plus de précision, ce paramètre sera ajusté à chaque température.

## 5.2 Modélisation du système H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>S

Ce mélange fait intervenir deux composés dipolaires dont un est partiellement associé (l'eau). C'est donc dans ce système que la règle de mélange pour la contribution énergétique des interactions dipôle - dipôle est testée. Les paramètres du modèle CPAMSA sont les paramètres optimisés précédemment pour H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>S purs. Le seul paramètre à optimiser dans ce mélange est le paramètre d'interactions binaires  $k_{12}$ .

### 5.2.1 Choix des données expérimentales

Les données expérimentales relatives au binaire H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S sont particulièrement peu nombreuses. Cette particularité n'est pas due au désintérêt de la communauté scientifique sur ce composé, mais réside plutôt dans les difficultés auxquelles sont confrontés les expérimentateurs lorsqu'il s'agit de le manipuler.



Dubessy *et al.* (2005) dressent un inventaire de ces données expérimentales et une dizaine de références sont ainsi sélectionnées selon les critères de Duan *et al.* (1996). Dans le cadre de l'optimisation du paramètre d'interaction binaire, le nombre de mesures expérimentales est beaucoup plus restreint puisque cette optimisation doit se faire le long de l'équilibre liquide- vapeur le long d'isothermes. Parmi les références sectionnées dans Dubessy *et al.* (2005), seules Lee & Mather (1977), Selleck *et al.* (1952) et Chapoy *et al.* (2005) sont retenues. Celles - ci sont cohérentes entre elles mais limitées en pression car à partir d'une centaine de bar (selon les températures,), l'équilibre n'est plus biphasique mais triphasique (liquide - liquide - gaz). L'algorithme développé pour les équilibres liquide - vapeur sous LOTHER n'est pas apte à déterminer les équilibres triphasiques et la réalisation d'un tel algorithme est un exercice qui dépasse le cadre de ce mémoire.

### 5.2.2 Ajustement des paramètres d'interaction binaire

Un module de calcul de flash a été ajouté au logiciel LOTHER permettant de calculer les solubilités des gaz en phase aqueuse à l'équilibre selon la température et la pression voulue. Puisque c'est en phase aqueuse qu'il y a le plus de données expérimentales, les paramètres d'interactions binaires sont optimisés sur les mesures de solubilité du sulfure d'hydrogène dans l'eau.

Les valeurs des paramètres d'interactions optimisées sur les solubilités pour les isothermes choisis sont reportées dans le tableau 5.1, ainsi que les moyennes des erreurs statistiques obtenues.

T (°C)	$k_{12}$	$\sigma_{H_2S}$ (%)
60	0,018	1.7
90	0,023	1.3
120	0,023	1.4
150	0,021	1.2
180	0,013	1.4

TAB. 5.1 – Valeurs des paramètres d'interactions binaires du système H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S ajustés sur les valeurs expérimentales de cinq isothermes d'équilibre liquide - vapeur.

Pour rappel, la moyenne des erreurs statistiques est donnée par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\zeta_i^{exp} - \zeta_i^{calc}}{\zeta_i^{exp}} \right| \quad (5.8)$$

Les valeurs des paramètres d'interaction binaire sont faibles. Ceci signifie d'une part que les règles de mélange définies pour le modèle CPAMSA, bien que simples, sont bien aptes à prédire les propriétés thermodynamiques des mélanges entre composés soumis aux interactions dipolaires, du moins, en premier lieu, dans la phase aqueuse. Il n'est pas nécessaire d'introduire un paramètre d'interaction binaire élevé comme c'est le cas pour un modèle SRK strict pour lequel  $k_{H_2O-H_2S}$  est égal à 0.17 (Evelein *et al.*, 1976). Le signe positif du  $k_{ij}$  indique que l'attraction entre les sphères dures de Van der Waals dans le mélange modélisé par la partie cubique est légèrement sur-estimée, d'où la nécessité de la diminuer par le biais du paramètre d'interaction binaire.

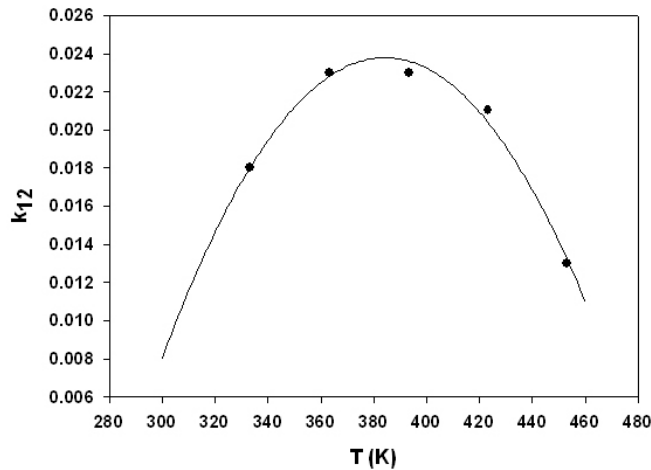


FIG. 5.1 – Évolution du paramètre d'interactions binaires du système H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>S avec la température (en K).

Comme le montre la figure 5.1, la valeur du paramètre d'interaction binaire est dépendant de la température. La fonction déduite est la suivante :

$$k_{12} = -2,222.10^{-6}T^2 + 1,7073.10^{-3}T - 3.0416.10^{-1} \quad (5.9)$$

### 5.2.3 Solubilité de H<sub>2</sub>S en phase aqueuse

Les diagrammes d'équilibres liquide - vapeur du mélange eau - sulfure d'hydrogène calculés avec le modèle CPAMSA sont reportés sur la figure 5.2. L'algorithme utilisé pour ces calculs est uniquement dédié aux équilibres liquide - vapeur et limite donc les modélisations à des pressions inférieures à la centaine de bars.

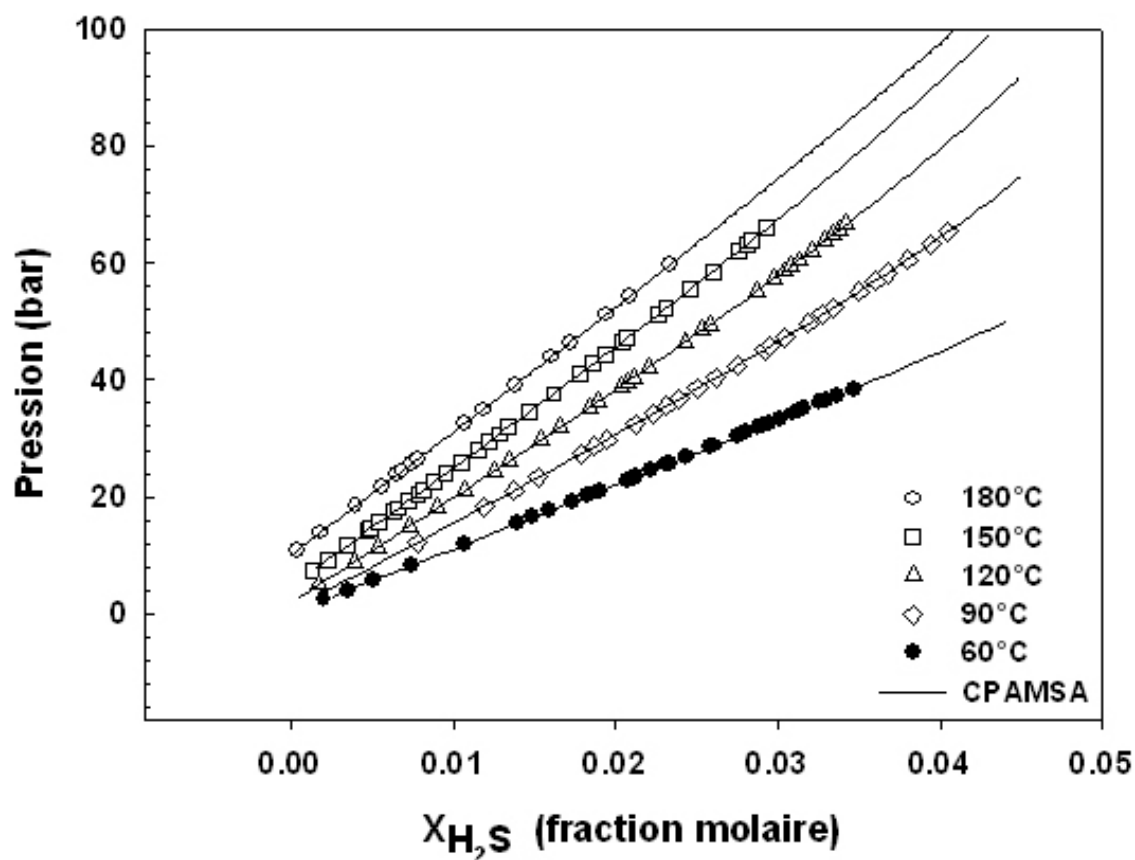


FIG. 5.2 – Projection des isothermes de courbes de pressions de bulle dans le plan pression - Composition. Comparaison avec les données expérimentales de Lee & Mather (1977).

L'évolution des erreurs du modèle CPAMSA par rapport aux données expérimentales de solubilités de H<sub>2</sub>S en fonction de la pression pour chaque isotherme est reportée dans la figure 5.3. Sur chacune des isothermes, excepté à 180°C, les erreurs sont proches de zéro et les erreurs maximales qui se détachent de la tendance peuvent être dues aux erreurs expérimentales en elles mêmes.

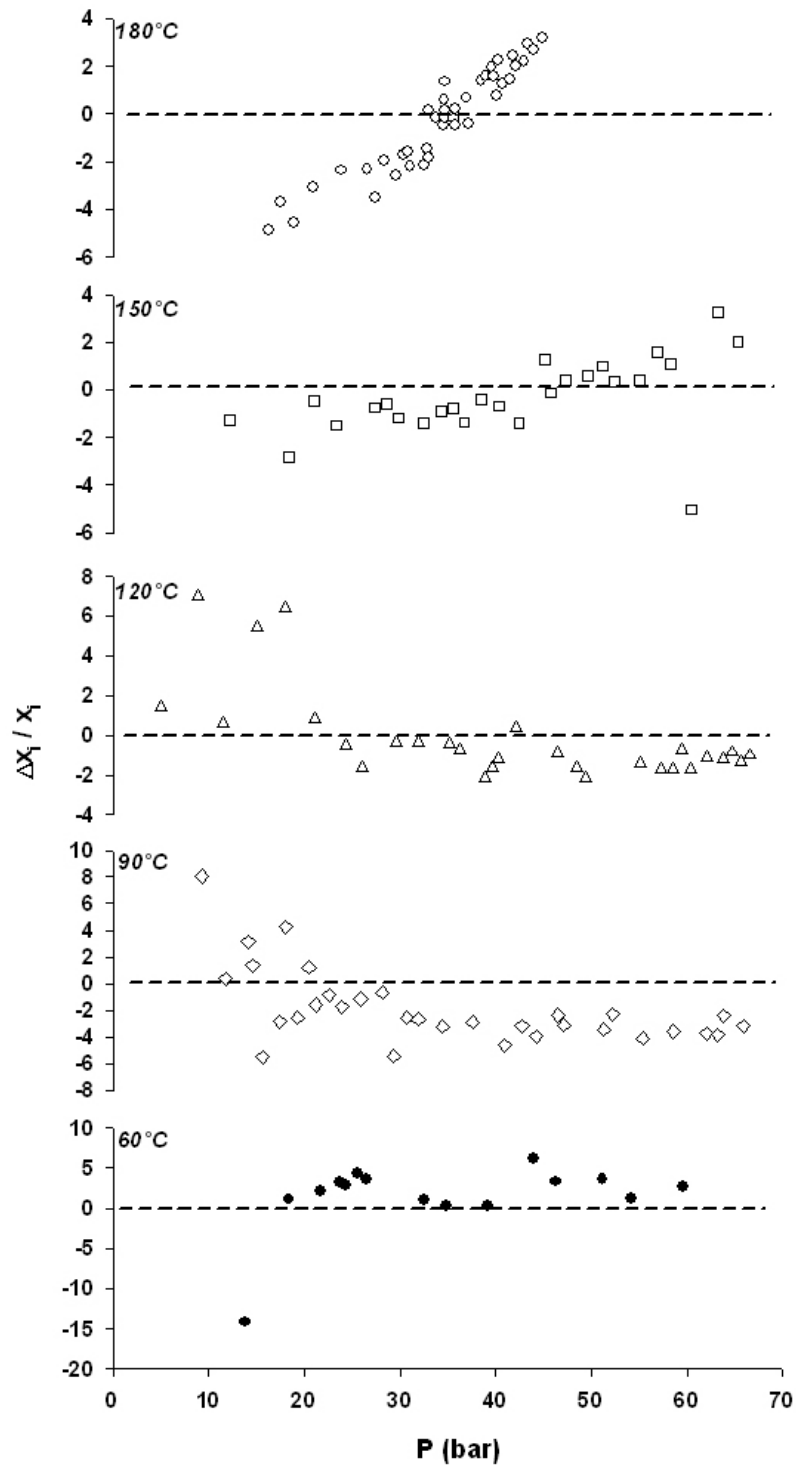


FIG. 5.3 – Erreurs (en %) du modèle CPAMSA par rapport aux données expérimentales de solubilités de H<sub>2</sub>S en phase aqueuse le long des isothermes en fonction de la pression.

$$\Delta x_i / x_i = (x_i^{cal} - x_i^{exp}) / x_i^{exp}$$

Les modélisations des solubilités pour le binaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$  le long de l'équilibre liquide - vapeur sont satisfaisantes et valident ainsi les règles de mélange utilisées.

Les courbes isoplèthes du mélange  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$  sont calculées d'après le modèle CPAMSA à l'aide du logiciel LOTHER. Celles-ci sont tracées pour des fractions molaire de  $\text{H}_2\text{S}$  comprises entre 0.001 et 0.04 (figure 5.4).

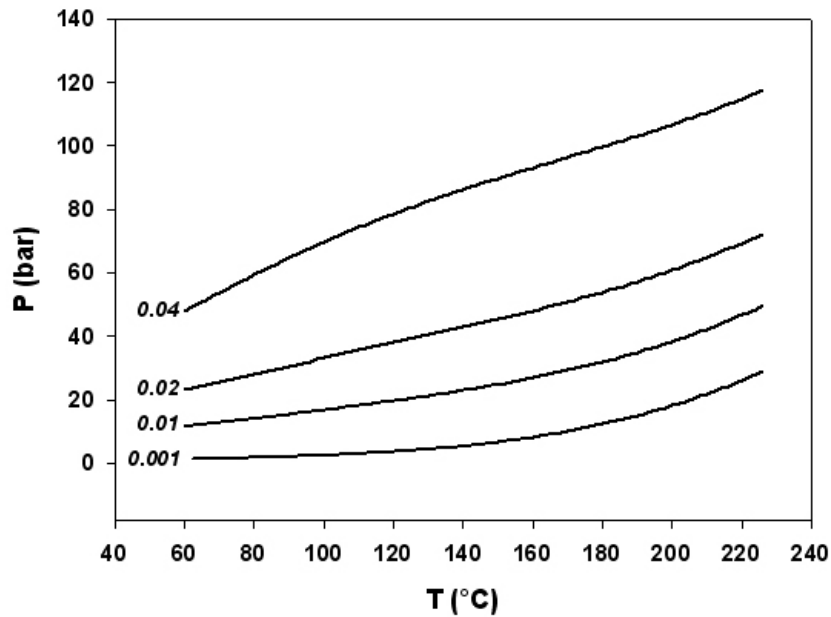


FIG. 5.4 – Courbes isoplèthes du mélange  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$  pour  $x_{\text{H}_2\text{S}} = 0.001$  à 0.04

#### 5.2.4 Résultats phase gazeuse

Les diagrammes d'équilibres liquide - vapeur pour le système  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$  ont aussi été déterminés dans la phase gazeuse riche en sulfure d'hydrogène en utilisant les paramètres d'interactions binaires obtenus sur les données expérimentales de solubilité. Les données expérimentales de Selleck *et al.* (1952) limitées aux équilibres liquide - vapeur uniquement sont reproduites avec des erreurs statistiques moyennes inférieures à 2.5%. Pour exemples, la figure 5.5 montre ces diagrammes pour 104 et 171°C. Les erreurs du modèle CPAMSA relatives à des isothermes sont reportées sur la figure 5.6.

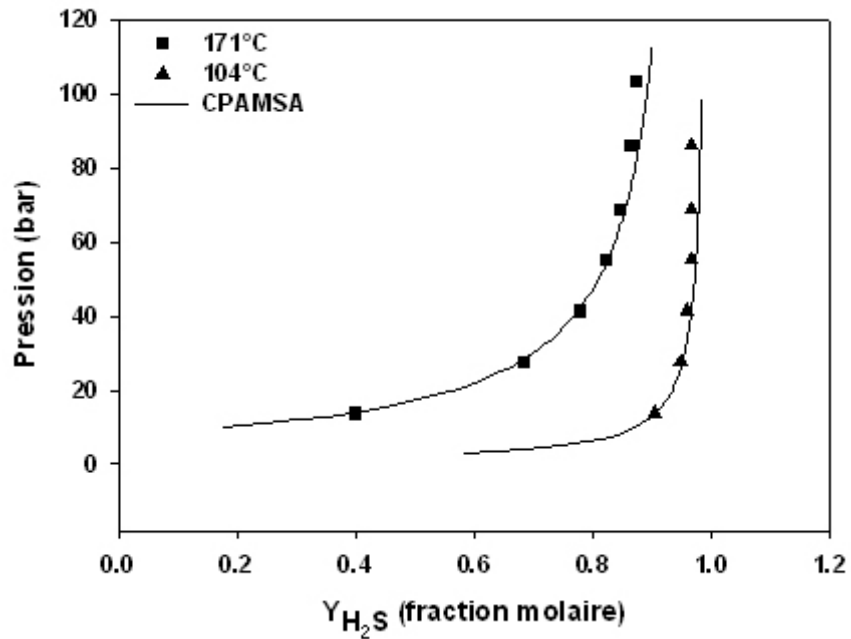


FIG. 5.5 – Projection des isothermes 104 et 171°C des courbes de rosée dans le plan Pression - Composition du binaire H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>S. Données expérimentales de Selleck *et al.* (1952).

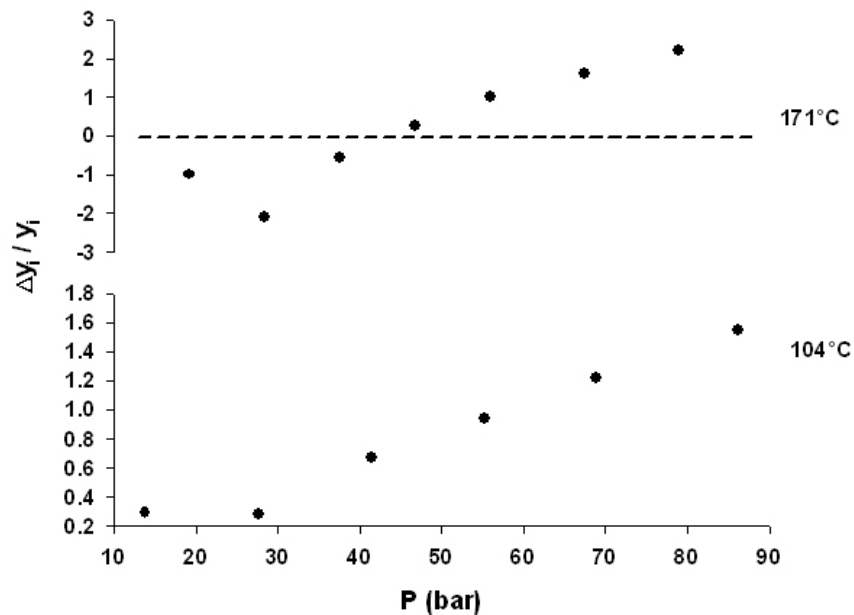


FIG. 5.6 – Erreurs (%) sur les compositions en H<sub>2</sub>S de la phase riche en gaz à l'équilibre liquide - vapeur par le modèle CPAMSA pour les isothermes 104 et 171°C.  $\Delta y_i / y_i = (y_i^{cal} - y_i^{exp}) / y_i^{exp}$ .

### 5.2.5 Courbe critique

Il est possible avec le logiciel LOTHER de calculer la courbe critique d'un mélange binaire. La courbe critique du binaire  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$  est donc calculée et reportée sur la figure 5.7. Les données expérimentales des points critiques étant inexistantes pour ce mélange, cette courbe critique est purement semi - qualitative. Celle-ci présente un minimum thermique à  $250^\circ\text{C}$ . Toutefois, le modèle surestimant la température critique de l'eau de  $20^\circ\text{C}$ , la courbe critique est ainsi surestimée en température d'une vingtaine de degrés.

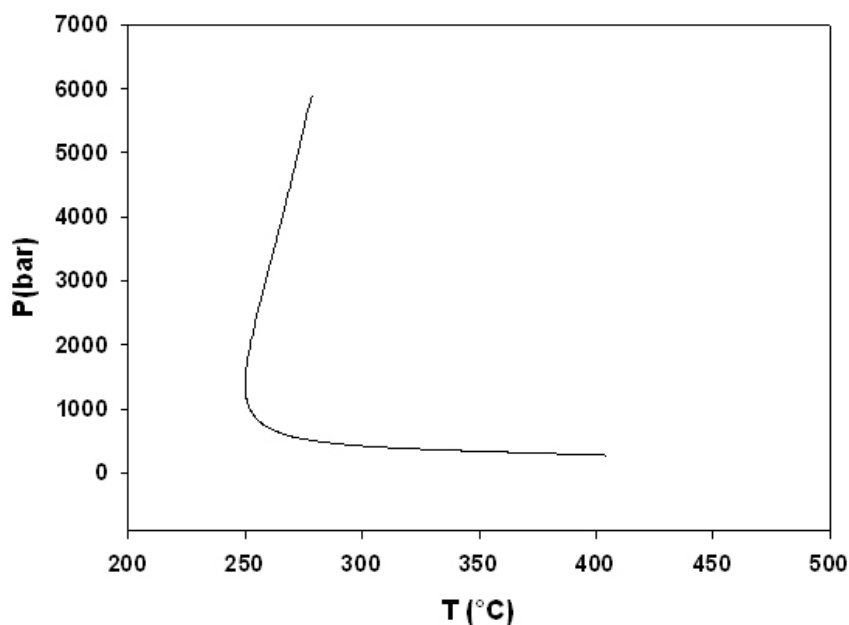


FIG. 5.7 – Courbe critique du mélange binaire  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$  calculée par le modèle CPAMSA.

## 5.3 Modélisation du système $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$

Bien que la molécule de dioxyde carbone soit un quadripôle, seule la partie cubique du modèle CPAMSA la prend en compte. En effet, les expressions analytiques des contributions énergétiques de Helmholtz des interactions quadripôle - dipôle et quadripôle - quadripôle de la théorie MSA n'ont pas encore été résolues contrairement à celles des interactions dipolaires.

### 5.3.1 Paramètres du modèle CPAMSA

Le modèle CPAMSA doit considérer deux types de molécules : l'eau et le dioxyde de carbone. Les paramètres intervenant dans les règles de mélanges sont ceux des corps purs. Les paramètres du modèle CPAMSA pour l'eau pure sont donc obligatoirement choisis. Le dioxyde de carbone n'étant ni associé ni soumis aux interactions dipôle - dipôle est donc uniquement modélisé par la partie cubique du modèle CPAMSA, c'est à dire par le modèle de Soave (1972). C'est tout naturellement que ses paramètres critiques expérimentaux et facteur acentrique seront utilisés :

Paramètre	Valeur
$T_c$	304,1 <i>K</i>
$P_c$	73,8 <i>bar</i>
$\omega$	0,239

TAB. 5.2 – Paramètres de l'équation de Soave (1972) pour le CO<sub>2</sub> (Assael *et al.* 1996)

### 5.3.2 Choix des données expérimentales

Les données expérimentales de solubilités et de composition de la phase gazeuse nécessaires à caler un modèle se doivent d'être cohérentes entre elles et nombreuses. Un grand nombre d'études expérimentales de solubilités ont été effectuées sur le système H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> depuis la fin de la première moitié du XXème siècle, mais les données en phase gazeuse sont quant à elles beaucoup plus rares. Dubessy *et al.* (2005) proposent un choix de références bibliographiques de mesures expérimentales de solubilité de CO<sub>2</sub> en phase aqueuse pour caler leur modèle basé sur la loi de Henry. Toutes les données expérimentales sont reportées sous forme d'isothermes dans un diagramme pression - composition en phase aqueuse. Ce type de diagramme, dont un exemple est donné pour 50°C en figure 5.8, permet d'éliminer les discontinuités à la tendance générale. L'ensemble des données expérimentales est le suivant : Zel'vinskii (1937), Wiebe & Gaddy (1939 - 1941), Prutton & Savage (1945), Tödheide & Franck (1963), Takenouchi & Kennedy (1964), Matous *et al.* (1969), Malinin & Savelyeva (1972), Malinin & Kurovskova (1975), Drummond (1981), Zawisza & Malensinska (1981), Gillepsie & Wilson (1982), Briones *et al.* (1987), Müller *et al.* (1988), Nighs-



wander *et al.* (1989), Sako *et al.* (1991), Dhorn *et al.* (1993), D'Souza *et al.* (1998) et Bamberger *et al.* (2000).

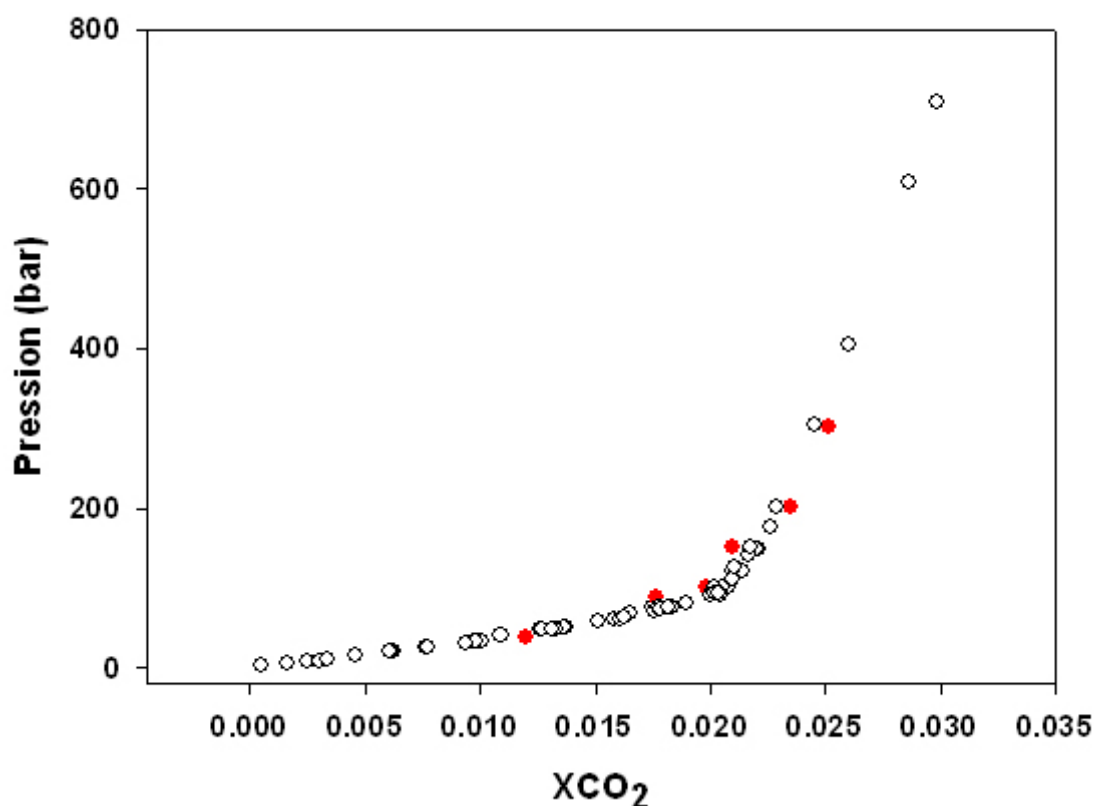


FIG. 5.8 – Ensemble des données expérimentales de solubilité du  $CO_2$  en phase aqueuse pour l'isotherme  $50^\circ C$ . Nous pouvons constater des points (en rouge) en dehors de la tendance générale entre 100 et 200 *bar*. Les données expérimentales correspondant à ces points sont exclues de l'ensemble des données servant à cadrer le modèle CPAMSA.

Le tableau 5.3 montre le nombre de données expérimentales retenues pour chacune des références citées plus haut.

Le paramètre d'interaction binaire du modèle CPAMSA pour le mélange binaire  $H_2O - CO_2$  est donc optimisé pour chaque température à partir des données sélectionnées par Dubessy *et al.* (2005). Il s'agira donc d'un paramètre d'interaction binaire relatif à la phase liquide.

Référence	T (°C)	P (bar)	Nb pts exp	Nb pts exp retenus
[1]	50-80	40.5-141.1	29	23
[2]	50	68.2-176.8	8	0
[3]	50-75	101.3-152	4	0
[4]	50	101-301	3	0
[5]	36.3-318.5	40.2-211.7	53	42
[6]	31.05-93.3	6.9-101.4	16	7
[7]	50-75	48,1-48,3	2	2
[8]	100-150	49-52,7	2	2
[9]	oct-40	50-80	9	9
[10]	100-200	3.25-81.1	49	46
[11]	79.7-198.1	21.1-102.1	33	4
[12]	101-120	23-703	26	0
[13]	75.15-148.25	101.8-197.2	7	0
[14]	110-300	100-250	8	4
[15]	200-300	200	5	3
[16]	50-100	50-300	29	21
[17]	31.04-40	25-300	25	15
[18]	50-200	1.54-53.9	33	28
[19]	50-100	19-95	55	50

TAB. 5.3 – Données expérimentales de [1] : Bamberger et al. (2000) ; [2] : Briones et al. (1987) ; [3] : D’Souza et al. (1998) ; [4] : Dhorn et al. (1993) ; [5] : Drummond (1981) ; [6] : Gillepsie & Wilson (1982) ; [7] : Malinin and Savelyeva (1972) ; [8] : Malinin and Kurovskova (1975) ; [9] : Matous et al. (1969) ; [10] : Müller et al. (1988) ; [11] : Nighswander et al. (1989) ; [12] : Prutton & Savage (1945) ; [13] : Sako et al. (1991) ; [14] : Takenouchi & Kennedy (1964) ; [15] : Tödheide & Franck (1963) ; [16] : Wiebe & Gaddy (1939) ; [17] : Wiebe & Gaddy (1941) ; [18] : Zawisza & Malesinska (1981) ; [19] : Zel’vinskii (1937). Tableau issu de Dubessy *et al* (2005).

### 5.3.3 Ajustement des paramètres d’interaction binaire

La détermination du paramètre d’interaction binaire se fait pour chaque isotherme es courbes de bulle et de rosée. Un module de calcul de flash a été ajouté au logiciel LOTHER permettant de calculer les solubilités des gaz en phase aqueuse à l’équilibre selon la température et la pression voulue. L’écart absolu moyen aux solubilités modélisées est calculé pour chaque isotherme en fonction de paramètres d’interactions binaires compris entre -1 et +1. Le  $k_{12}$  retenu sera celui minimisant cette moyenne.

### 5.3.4 Résultats solubilités

Le tableau 5.4 dresse les valeurs des paramètres d'interaction binaires retenus pour le calcul des solubilités du CO<sub>2</sub> en phase aqueuse jusqu'à 1000 *bar*.

T	k <sub>12</sub>	$\sigma x_{CO_2}$ (%)
50	0,047	5.0
100	0,063	4.9
120	0,069	7.0
200	0,044	5.0

TAB. 5.4 – Valeurs des paramètres d'interactions binaires en fonction des isothermes et moyenne des écarts absolus obtenus avec CPAMSA pour le mélange H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub>. Calculs effectués sur les données de solubilité.

Le paramètre d'interaction binaire est donc une fonction de la température. Celle-ci n'est pas linéaire mais les valeurs sont peu dispersées et proches de 0.05. Le choix de la valeur du paramètre d'interaction peut se résumer à prendre cette valeur moyenne.

Les erreurs moyennes obtenues sur les solubilités sur l'ensemble de la gamme de pressions expérimentales sont faibles ce qui montre que les modélisations effectuées avec le modèle CPAMSA peuvent être particulièrement fidèles aux données expérimentales. La valeur du paramètre d'interaction binaire traduit l'aptitude d'un modèle à prendre en compte la non idéalité des mélanges : par exemple. Par exemple, avec le modèle SRK, Evelein *et al.* (1976) obtiennent pour ce même mélange binaire des valeurs proches de 0.5, ceci étant dû aux faiblesses de SRK à reproduire l'eau pure. Ici, la faible valeur de ce paramètre suggère que les interactions dipôle - quadrupôle, entre les molécules d'eau et de dioxyde de carbone, sont intégrées à la règle de mélange de la partie cubique et ne nécessite pas, à ce stade du développement du modèle, de prendre en compte la contribution énergétique des interactions quadrupolaires dans la partie MSA.

Les ensembles de figures 5.9 et 5.10 représentent les diagrammes d'équilibre liquide- vapeur H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> modélisés avec CPAMSA avec les paramètres d'interactions calculés précédemment pour différentes températures et sont comparées aux données expérimentales de solubilité.

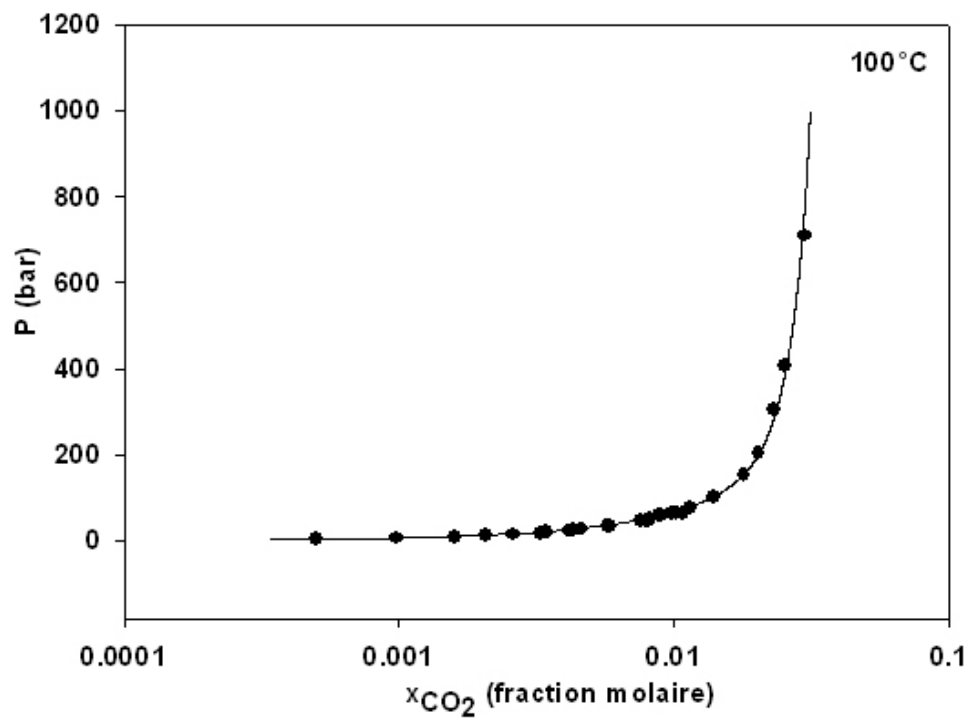
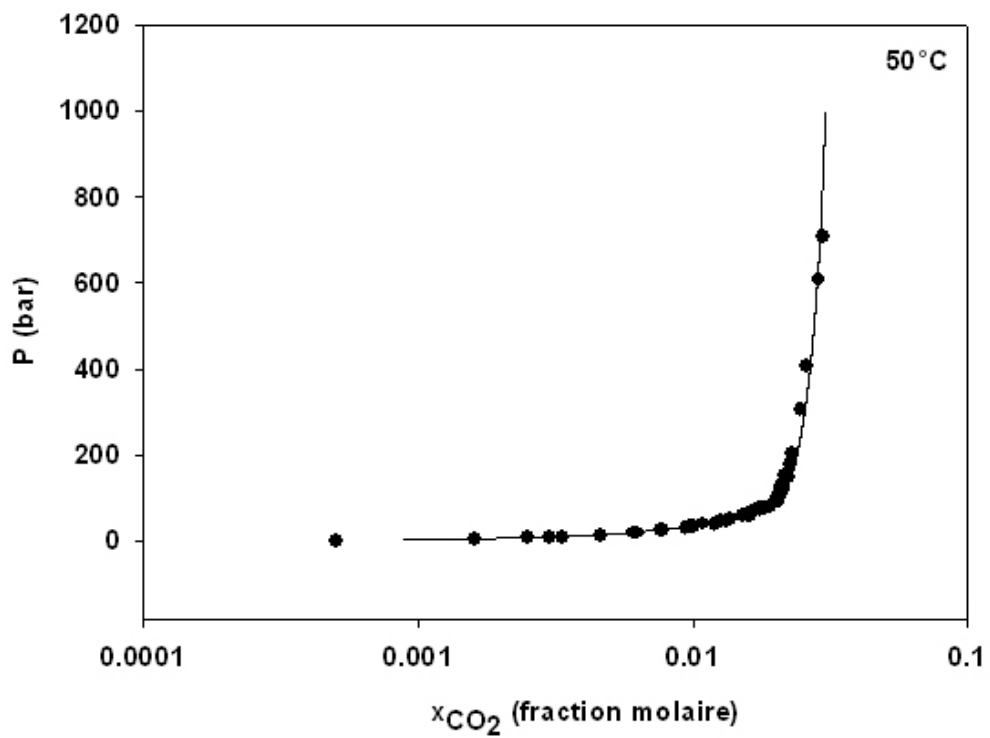


FIG. 5.9 – Solubilités du  $\text{CO}_2$  dans  $\text{H}_2\text{O}$  modélisées par CPAMSA à 50 et 100°C.

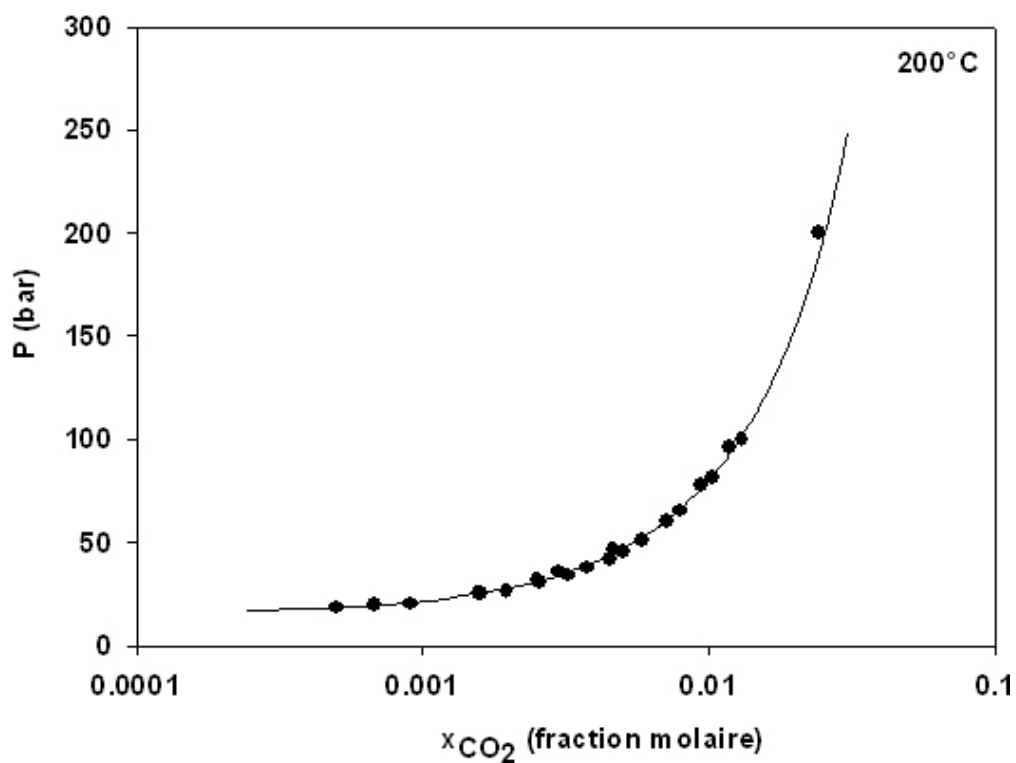
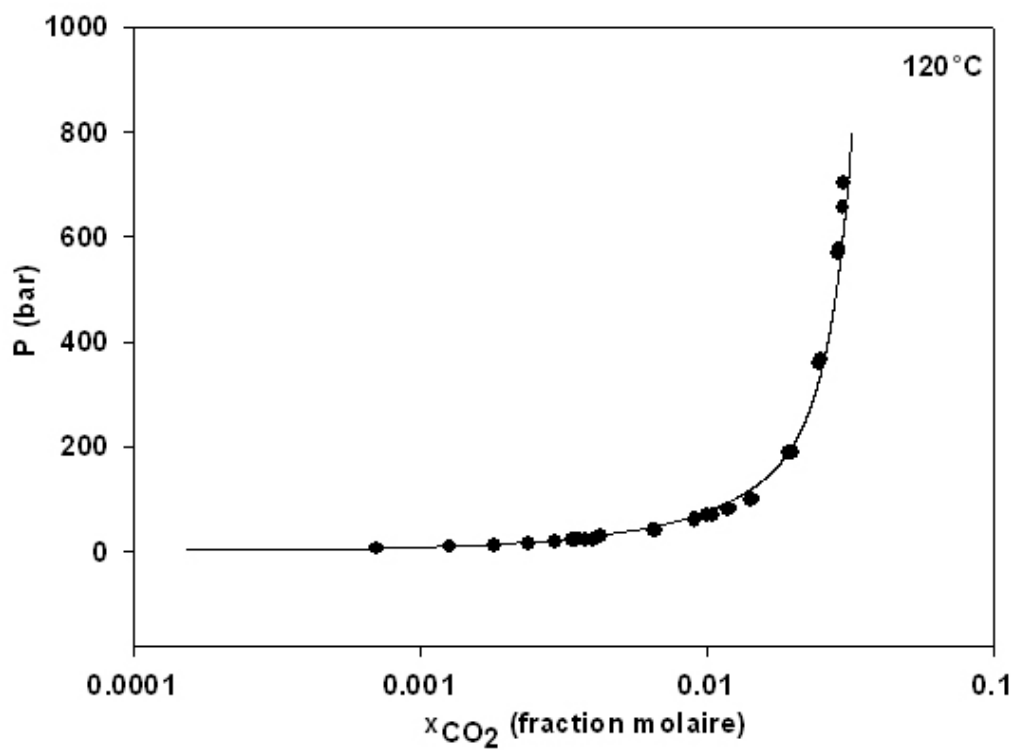


FIG. 5.10 – Solubilités du CO<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>O modélisées par CPAMSA à 120 et 200°C.

L'évolution des erreurs sur les solubilités de CO<sub>2</sub> en fonction de la pression pour chaque isotherme est reportée sur la figure 5.11. Cette figure montre que les solubilités sont le plus souvent sous-estimées et que les écarts maxima du modèle aux données expérimentales sont regroupés pour les pressions les plus faibles (en dessous de 20 bar) et qu'il s'amenuisent lorsque la pression augmente, donc lorsque la solubilité augmente.

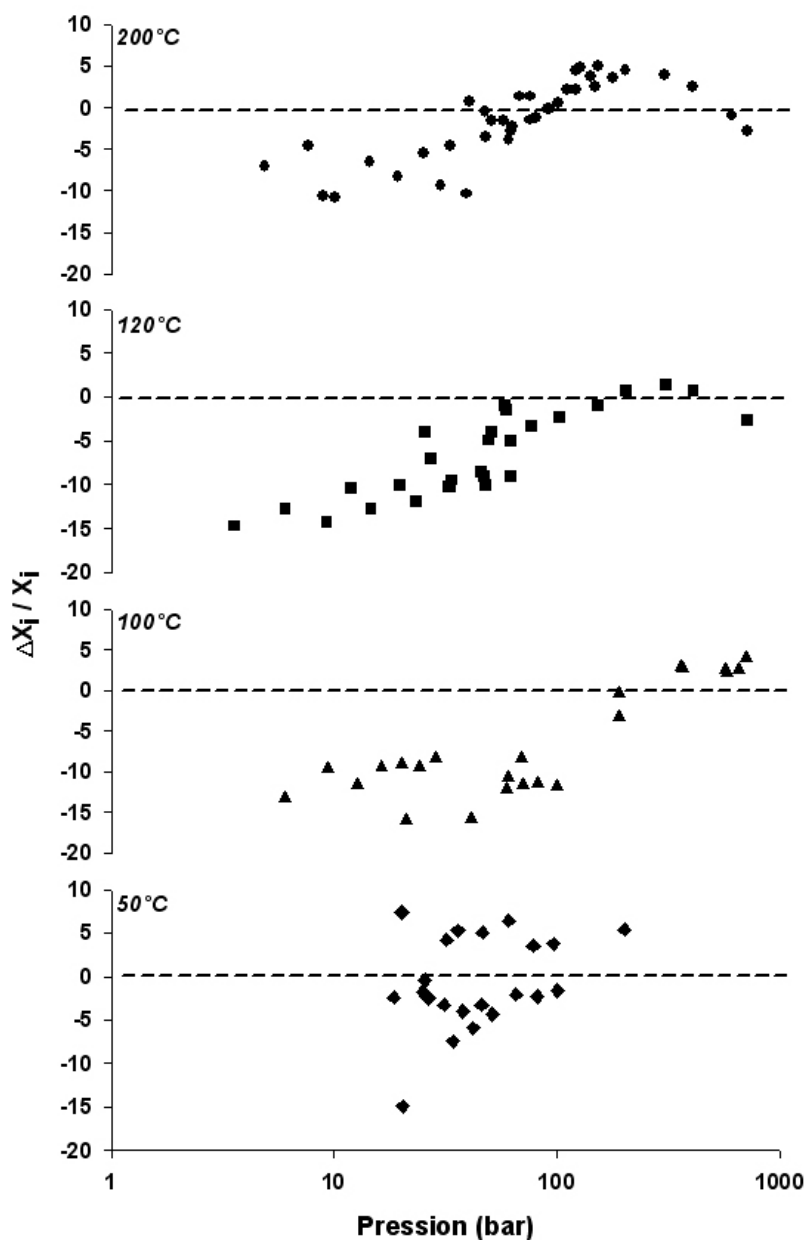


FIG. 5.11 – Évolution des erreurs (%) sur les solubilités du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression pour les isothermes étudiées.

De même, il est possible, à l'aide du logiciel LOTHER, de tracer les courbes isoplèthes du binaire H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> pour des solubilités en CO<sub>2</sub> comprises entre  $1.10^{-4}$  et  $2.10^{-2}$ . Le diagramme de ces isoplèthes est présenté sur la figure 5.12

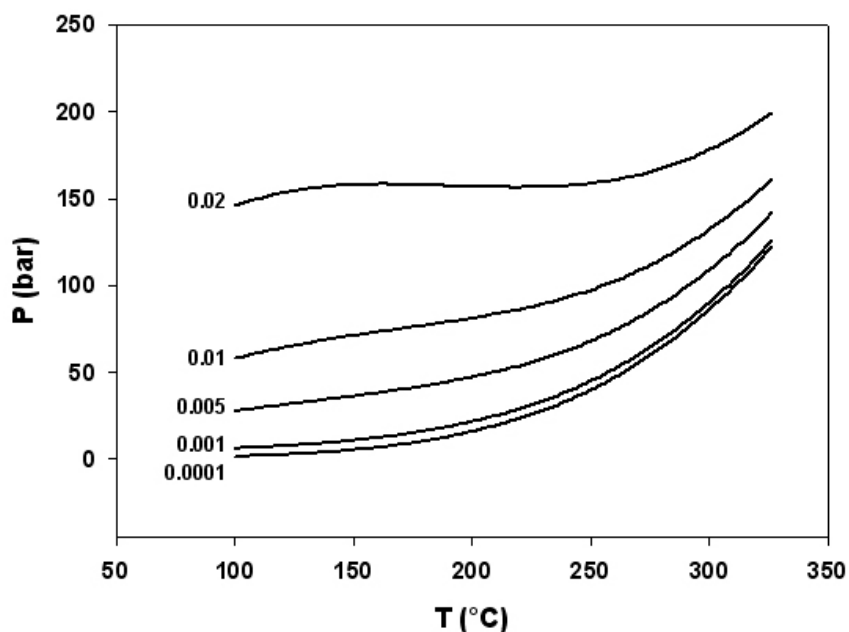


FIG. 5.12 – Isoplèthes du binaire H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> pour  $1.10^{-4} < x_{CO_2} < 2.10^{-2}$

### 5.3.5 Résultats concernant la phase gazeuse

Les données expérimentales de compositions en phase gazeuse étant moins nombreuses que celles en phase liquide, nous n'avons pas optimisé les paramètres d'interactions binaires sur cette phase. Néanmoins, dans un souci de conserver l'approche symétrique du modèle, les compositions de la phase vapeur sont calculées avec ceux optimisés sur la phase liquide puis elles sont comparées aux données expérimentales. Les modélisations ainsi effectuées avec CPAMSA sont fidèles aux données expérimentales de Wiebe & Gaddy (1941), de Müller *et al.* (1988) et sur celles issues des modélisations moléculaires précises de Vorholz *et al.* (2002). Par exemple, à 120°C (figure 5.13), la moyenne des erreurs relatives sur la composition en CO<sub>2</sub> en phase gazeuse est de 0.8% ce qui est aussi bon que celles obtenues en phase liquide avec les mêmes paramètres d'interaction binaire.

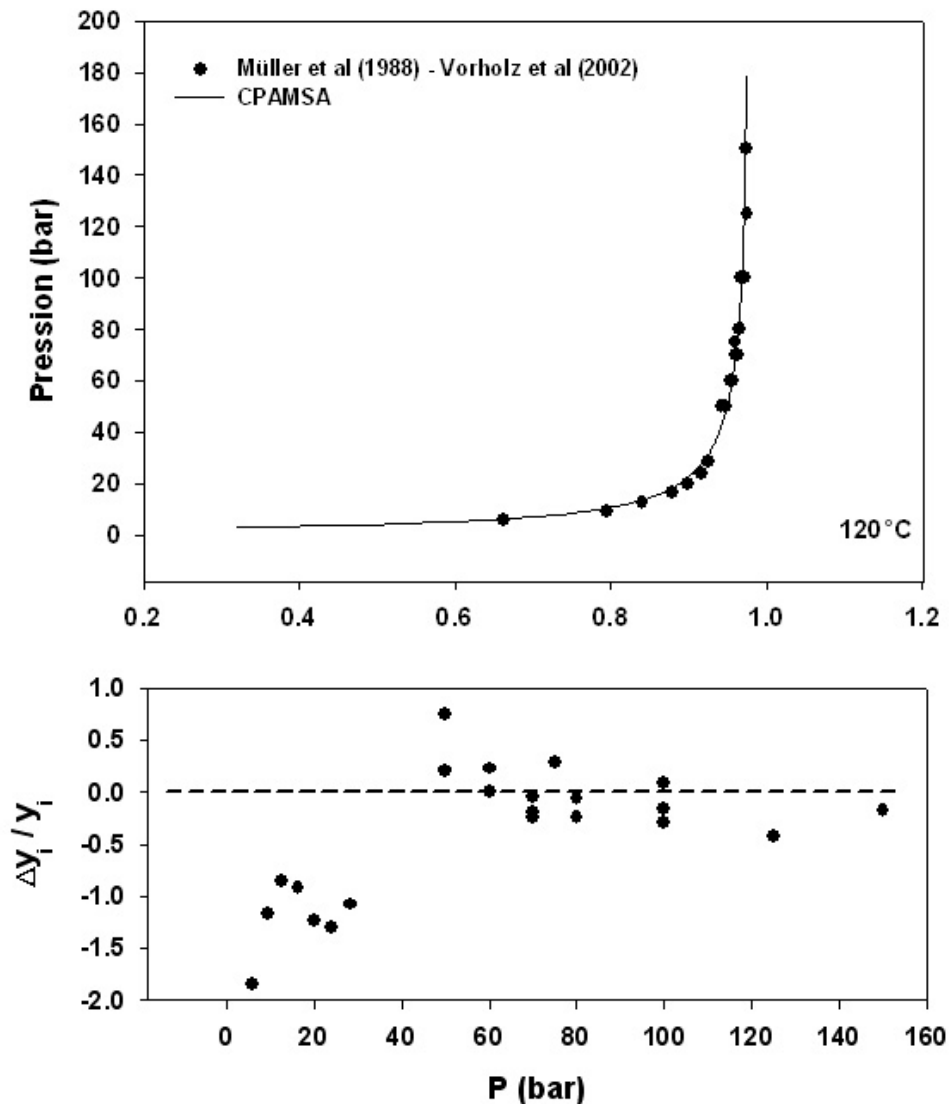


FIG. 5.13 – Modélisation du diagramme d'équilibre liquide - vapeur H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> à 120°C, composition en CO<sub>2</sub> de la phase gazeuse en fonction de la pression, et écarts (%) du modèle aux données expérimentales de Müller *et al.* (1988) et de Vorholz *et al.* (2002).

### 5.3.6 Courbe critique

La courbe critique du mélange CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O est présentée sur la figure 5.14 et comparée aux données expérimentales de Takenouchi & Kennedy (1964). Le calcul surestime la température de la courbe critique à pression donnée mais prédit toutefois le minimum thermique. Ce décalage en température peut s'expliquer en partie seulement par la surestimation de la température critique de l'eau. Cette surestimation augmente avec la pression.



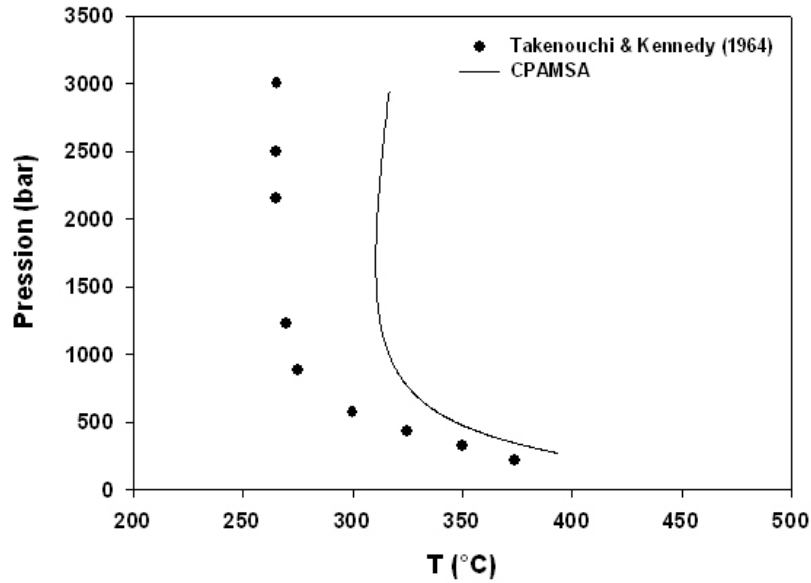


FIG. 5.14 – Courbe critique du mélange binaire H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> modélisé avec CPAMSA, comparée aux données expérimentales de Takenouchi & Kennedy (1964)

## 5.4 Modélisation du système H<sub>2</sub>O - CH<sub>4</sub>

La molécule de méthane possède un moment octopolaire et par conséquent, seule l'expression cubique modélise la prise en compte du méthane dont les paramètres sont les paramètres critiques expérimentaux (tableau 5.5). L'unique paramètre à optimiser est donc le paramètre d'interaction binaire.

Paramètre	Valeur
T <sub>c</sub>	190.6 K
P <sub>c</sub>	45.99 bar
ω	0.011

TAB. 5.5 – Point critique expérimental et facteur acentrique du CH<sub>4</sub>. (Assael - 1996)

### 5.4.1 Choix des données expérimentales.

Les données de solubilité du méthane en phase aqueuse sont particulièrement nombreuses puisque ce système est largement étudié dans le domaine pétrolier. Nous

pouvons citer Culberson & McKetta (1951), Michels *et al.* (1936), O’Sullivan & Smith (1970), Price (1979), Sultanov *et al.* (1972), Davis & McKetta (1960), Levkam & Bishnoi (1997). Néanmoins, il convient de sélectionner les données cohérentes entre elles pour chaque isotherme afin de pouvoir ajuster le plus rigoureusement possible le modèle. La figure 5.15 montre l’ensemble de ces données expérimentales de solubilité due méthane dans l’eau et permet de constater que certaines données sont incohérentes entre elles.

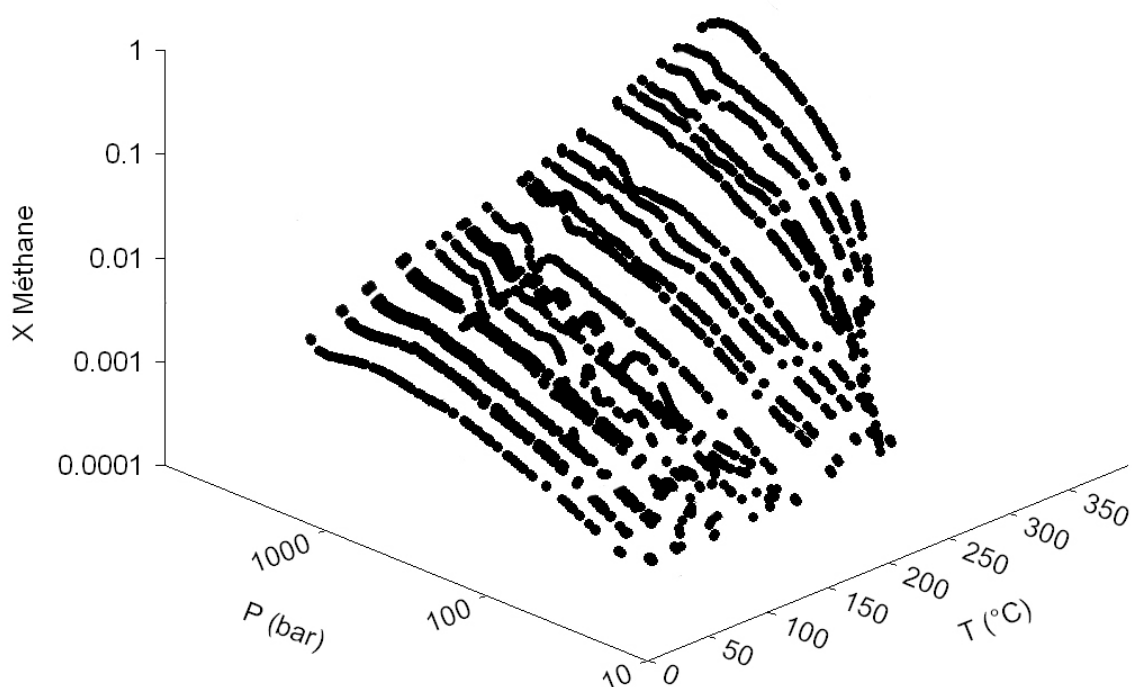


FIG. 5.15 – Ensemble des mesures de solubilités de méthane dans l’eau de Culberson & McKetta (1951), Michels *et al.* (1936), O’Sullivan & Smith (1970), Price (1979), Sultanov *et al.* (1972), Davis & McKetta (1960), Levkam & Bishnoi (1997).

Austergard *et al.* (2006) dressent un inventaire des données expérimentales de solubilité du méthane dans l’eau disponibles dans la littérature et testent leur cohérence. Les données expérimentales retenues sont celles qui ont le meilleur accord avec un modèle SRK-Huron-Vidal dont les nombreux paramètres ont été optimisés pour ce binaire dans la gamme de pression et températures expérimentales. Ils montrent par exemple que les solubilités mesurées par Culberson & McKetta (1951) ne s’écartent de ce modèle que de 3.7%. Dans le cadre de l’optimisation du modèle CPAMSA, les

solubilités de Culberson & McKetta (1951) sont donc retenues, de plus, elles sont nombreuses et mesurées le long d'isothermes dans une large gamme de température et pression (70-170°C et 22-700 bar). A plus haute température, ce sont les solubilités mesurées par Sultanov *et al.* (1972) qui sont retenues puisque s'accordant parfaitement à celles de Culberson & McKetta (1951). En revanche, les données expérimentales disponibles pour les isothermes en dessous de 70°C (O'Sullivan & Smith (1970) et Michels *et al.* (1936)) ne sont pas cohérentes entre elles et ne s'accordent pas avec l'isotherme de Culberson & McKetta (1951) (figure 5.16).

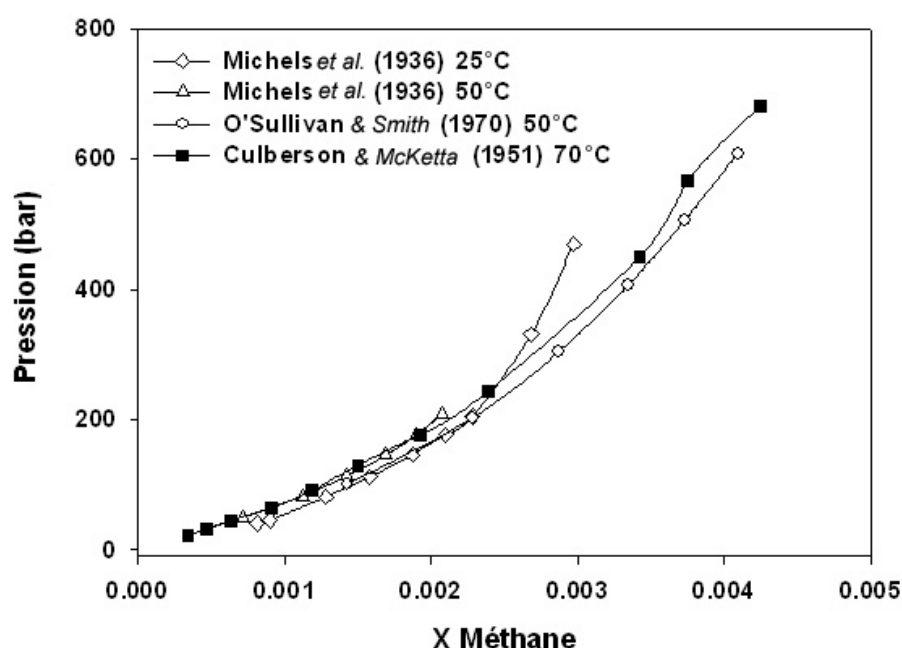


FIG. 5.16 – Isothermes de solubilités expérimentales de méthane dans l'eau. Incohérences entre Michels *et al.* (1936), O'Sullivan & Smith (1970) et Culberson & McKetta (1951).

Ainsi, le paramètre d'interaction binaire est optimisé entre 70°C et 250°C.

#### 5.4.2 Optimisation du paramètre d'interaction binaire

Le paramètre d'interaction binaire est optimisé sur différents isothermes afin de déterminer l'influence de la température. Le tableau 5.6 dresse les résultats obtenus sur ces paramètres ainsi que la moyenne des écarts du modèle CPAMSA aux données expérimentales de Culberson & McKetta (1951) et O'Sullivan & Smith (1970).

T (°C)	$k_{12}$	$\sigma X_{CH_4}$ (%)
71	0,323	3.5
105	0,394	3.4
137	0,444	2.9
171	0,46	2.9
250	0,505	6.9

TAB. 5.6 – Paramètres d’interactions binaires du modèle CPAMSA et moyenne des écarts aux données expérimentales.

La première constatation à faire est que contrairement aux précédents systèmes, les valeurs du paramètre d’interaction binaire sont très élevées ce qui signifie que l’attraction entre l’eau et le méthane est largement surestimée. En revanche, les erreurs statistiques sont faibles puisque inférieures à 7% et de l’ordre de 3% en dessous de 200°C ce qui prouve que le modèle CPAMSA reproduit correctement les solubilités de méthane dans la phase aqueuse malgré la large surestimation de l’attraction de type Van der Waals ( $k_{12} = 0$ ) entre les molécules de ce mélange.

La seconde constatation est la nette dépendance des paramètres d’interactions binaires avec la température comme le montre la figure 5.17. La relation algébrique entre la température (en K) et le paramètre d’interaction binaire est la suivante :

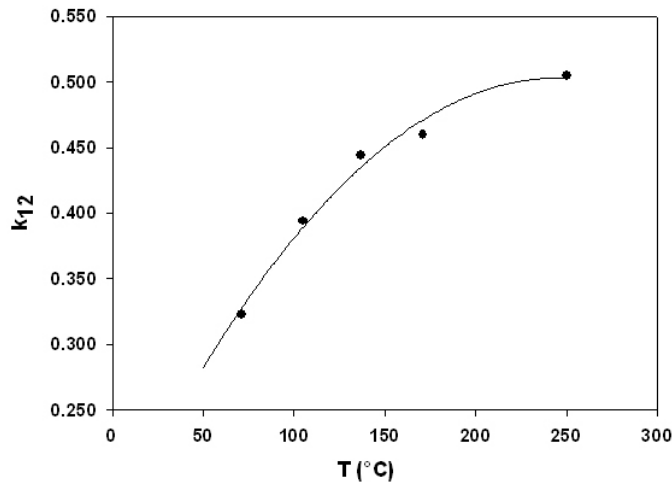
$$k_{12} = -5,7912 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 6,0012 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,0517$$


FIG. 5.17 – Évolution des paramètres d’interaction binaire en fonction de la température.

### 5.4.3 Résultats sur les solubilités

Les diagrammes d'équilibre liquide- vapeur déterminés avec le modèle CPAMSA sont tracés avec les paramètres précédemment calculés et comparés aux données expérimentales. De même, pour chacune des isothermes, les écarts du modèle aux données expérimentales sont calculés (figure 5.18).

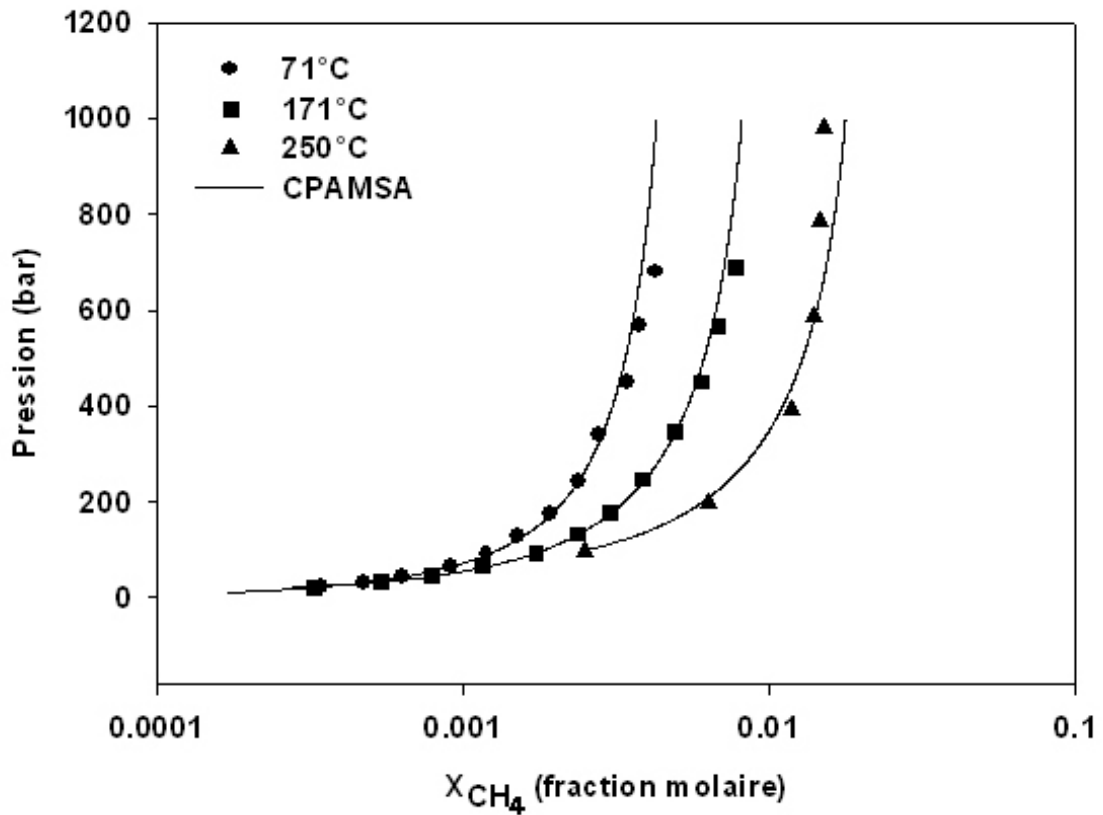


FIG. 5.18 – Diagrammes d'équilibre liquide- vapeur du système H<sub>2</sub>O - CH<sub>4</sub> dans la phase aqueuse calculés avec CPAMSA, comparaisons avec les données expérimentales de Culberson & McKetta (1951) : 71°C - 171°C, et de O'Sullivan & Smith (1970) : 250°C.

Les diagrammes 5.19 montrent que les erreurs maximales sont obtenues aux plus fortes pressions. les erreurs ne sont pas systématiquement surestimées ou sous-estimées. Toutefois il convient de comparer le modèle CPAMSA au modèle CPA de Voustas *et al.* (2000) puisque ces derniers, avec le modèle CPA, obtiennent des erreurs proches de 23% sur les solubilités de méthane dans l'eau. Le modèle CPAMSA apporte donc une amélioration significative par rapport à CPA.

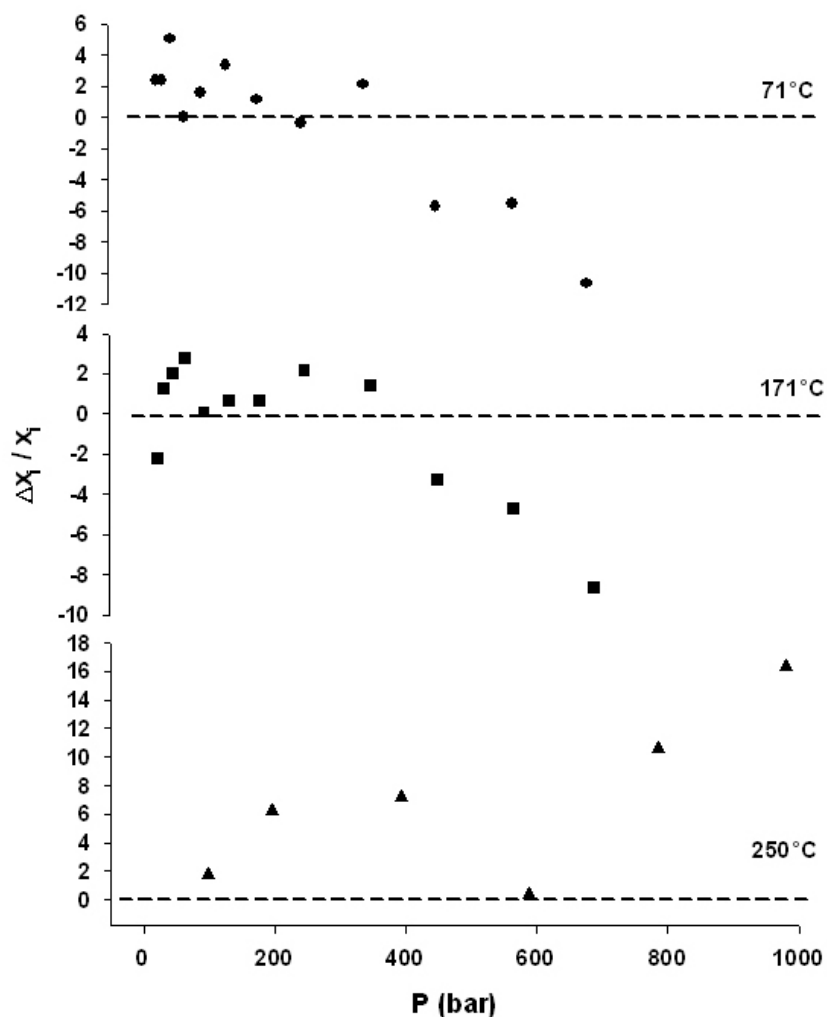


FIG. 5.19 – Erreurs avec les données expérimentales de Culberson & McKetta (1951) : 71°C - 171°C, et de O'Sullivan & Smith (1970) : 250°C.  $\Delta x_i/x_i = (x_i^{cal} - x_i^{exp})/x_i^{exp}$ .

#### 5.4.4 Résultats en phase gazeuse

Les données expérimentales de Olds *et al* (1942) sont utilisées pour ajuster le paramètre d'interaction binaire en phase gazeuse. Celles-ci sont en effet cohérentes entre elles pour des isothermes compris entre 70 et 250°C pour des pressions entre 10 et 600 *bar* (Daridon -1992).

Les valeurs des paramètres d'interaction binaire optimisés pour chacune des isothermes sont différentes de celles obtenues en phase liquide et surtout bien plus élevées. La moyenne des erreurs statistiques sur la composition en eau dans la phase gazeuse riche en méthane est calculée pour chaque  $k_{12}$  (tableau 5.7).

T (°C)	$k_{12v}$	$\sigma(Y_{H_2O})$ (%)
71	1,18	6.1
104	1,15	4.9
137	1,13	2.7
171	1,10	3.1
204	1,01	2.5
238	0,96	2.2

TAB. 5.7 – Paramètres d’interaction binaire ajustés pour le système H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub> en phase gazeuse. Moyenne des écarts calculés avec CPAMSA sur la composition en eau dans la phase riche en méthane.

La valeur des paramètres d’interaction binaire en phase gazeuse est thermodépendante comme le montre la figure 5.20. L’équation est (T en Kelvin) :  $k_{12v} = -5,970.10^{-6}T^2 + 5,177.10^{-4}T + 1,170$ .

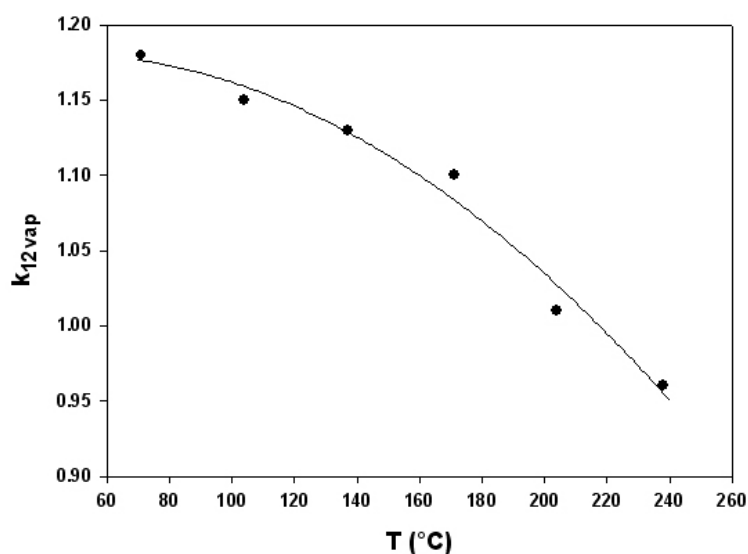


FIG. 5.20 – Évolution avec la température du paramètre d’interaction binaire pour le système H<sub>2</sub>O - CH<sub>4</sub> en phase vapeur riche en méthane.

Les diagrammes d’équilibre liquide - vapeur de la phase riche en méthane sont reproduits avec le modèle CPAMSA et comparés aux données expérimentales de Olds *et al.* (1942) sur la figure 5.21. Les écarts du modèle aux données expérimentales sont calculés et reportés sur la figure 5.22.

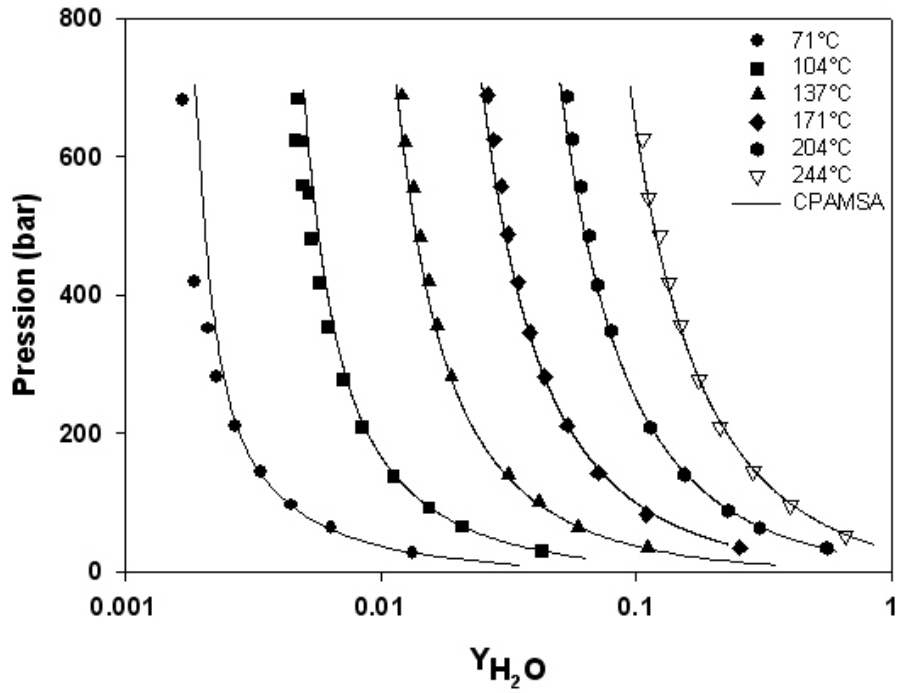


FIG. 5.21 – Projection dans le plan Pression - Composition des isothermes des courbes de rosée. Données expérimentales de Olds *et al* (1942)

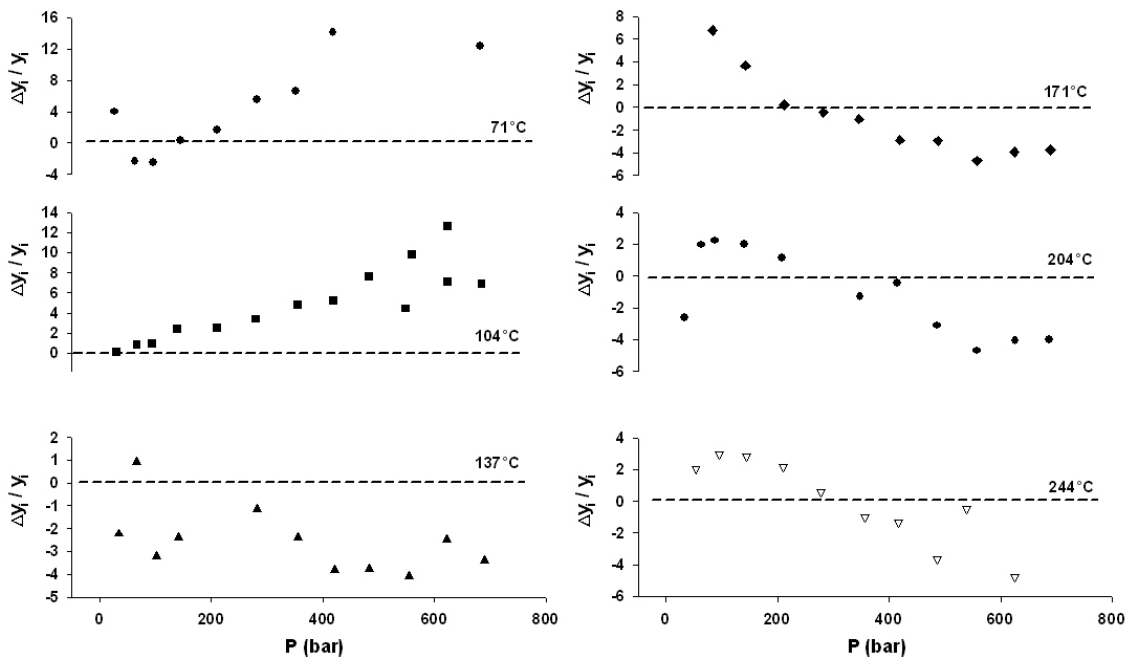


FIG. 5.22 – Erreurs (%) sur les compositions en eau de la phase riche en méthane à l'équilibre liquide - vapeur par le modèle CPAMSA pour différentes isothermes.  $\Delta y_i / y_i = (y_i^{cal} - y_i^{exp}) / y_i^{exp}$ .



Le système  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4$  se distingue des précédents par les valeurs particulièrement élevées et distinctes des phases des paramètres d'interaction binaire. Daridon (1992), en utilisant uniquement une équation cubique de type Peng Robinson, montre que pour les mélanges hautement dissymétriques comme pour le système eau - méthane, la règle de mélange de Van der Waals à paramètre d'interaction unique et faible ne suffit pas. Ainsi, Daridon (1992) propose lui aussi des paramètres d'interaction binaire élevés dépendant de la température pour chacune des phases.

## 5.5 Discussions autour du modèle CPAMSA

Le modèle CPAMSA est basé sur le modèle CPA qui ajoute à une équation cubique la contribution énergétique de l'association par liaison hydrogène. Le modèle CPAMSA, avec deux paramètres en plus, se distingue du modèle CPA par la prise en compte, en plus de l'association, des interactions dipolaires dans la formulation de l'énergie de Helmholtz du fluide étudié. Celle-ci est basée sur des équations décrivant correctement les interactions moléculaires et faisant intervenir des paramètres à réelle signification physique comme le diamètre de la molécule, le moment dipolaire et l'énergie d'association, et dont les valeurs sont égales à celles estimées et couramment admises lors d'études expérimentales précédentes.

Le modèle CPAMSA améliore significativement la reproduction des propriétés thermodynamiques de l'eau pure par rapport à une équation CPA classique. L'ajout de la contribution énergétique des interactions dipolaires à une simple équation cubique permet d'obtenir de très bons résultats sur le composé polaire  $\text{H}_2\text{S}$ . Le seul point négatif du modèle sur les corps purs est la reproduction du point critique puisque celui-ci est constamment surestimé.

Les compositions des phases aqueuses et gazeuses modélisées avec le modèle CPAMSA sont bien reproduites aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse avec des paramètres d'interaction binaire faibles exceptés pour le mélange eau - méthane où la dissymétrie des molécules est trop forte. De plus, conséquence directe de la surestimation des points critiques, les courbes critiques binaires sont décalées vers les hautes températures, bien que leur forme soit correcte.



## Références

Assael M.J., Martin Trusler J.P., Tsloakis T.F. (1996). Thermophysical Properties of Fluids. *Imperial College Press*

Austergard A., Solbraa E., De Koeijer G., Molnvik M.J. (2006). Thermodynamic model for calculating mutual solubilities in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture *Chemical Engineering Research and Design* **84** pp. 1-14

Bamberger A., Sieder G., Maurer G. (2000). High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K *Journal of Supercritical Fluids* **17-2**, pp 97-110

Briones J.A., Mullins J.C., Thies M.C., Kim B.U. (1987). Ternary phase equilibria for acetic acid-water mixtures with supercritical carbon dioxide *Fluid Phase Equilibria* **36**, pp 235-246

Chapoy A., Coquelet C., Richon D. (2003). Solubility measurement and modeling water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12K and pressures up to 34.5MPa *Fluid Phase Equilib.* **214**, pp 101-117

Chapoy A., Mohammadi A.H., Tohidi B., Valtz A., Richon D. (2005). Experimental measurements and phase behavior modeling of hydrogen sulfide-water binary system *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 7567-7574

Crovetto R., Fernandez-Prini R., Japas M. (1982). Solubilities of inert gases and methane in H<sub>2</sub>O and in D<sub>2</sub>O in the temperature range of 300 to 600 K *Journal of Chemical Physics* **76**, pp 1077-1086

Culberson O.L., McKetta J.J., (1951). Phase equilibria in hydrocarbon-water systems. Part III : The solubility of methane in water at pressures to 1000psia *Petroleum Transactions AIME*, **192 3**, pp 223-226

Davis J., McKetta J. (1960). Solubility of methane in water *Petroleum Refiner* **39**, p 205

- Dohrn R., Bunz A.P., Devlieghere F., Thelen D. (1993). Experimental measurements of phase equilibria for ternary and quaternary systems of glucose, water, CO and ethanol with a novel apparatus *Fluid Phase Equilib.* **83-2**, pp 149-158
- Drummond, S.E. (1981). Boiling and mixing of hydrothermal fluids : Chemical effects on mineral precipitation *PhD Thesis, Pennsylvania State University*
- D'Souza R., Patrick J.R., Teja A.S. (1988). High pressure phase equilibria in the carbon dioxide-n-hexadecane and carbon dioxide-water systems *Canadian Journal of Chemical Engineering* **66-2**, pp 319-323
- Duan Z., Moller N., Grenberg J., Weare J.H. (1996). Prediction of the solubility of H<sub>2</sub>S in NaCl aqueous solution : an equation of state approach. *Chemical Geology* **130**, pp 15-20
- Dubessy J., Tarantola A., Sterpenich J., Brosse E. (2005). Modelling of liquid-vapour equilibria in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl and H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S-NaCl systems to 270°C *Oil & Gas Science and Technology* **60-2**, pp 339 - 355
- Evelein K.A., Moore R.G., Heidemann R.A. (1976). Correlation of the phase behavior in the systems hydrogen sulfide-water and carbon dioxide-water *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* **15-3**, pp 423-428
- Gillepsie P.C., Wilson G.M. (1982). Vapor-liquid and liquid-liquid equilibria : Water-methane, water-carbon dioxide, water-hydrogen sulfide, water-npentane, water-methane-n-pentane *Research Report RR-48, Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma*
- Lee J.I., Mather A.E. (1977). Solubility of hydrogen sulfide in water *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics* **81-10**, pp 1020-1023
- Lekvam K., Bishnoi P.R. (1997). Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures *Fluid Phase Equilib.* **131**
- Malinin S.D., Kurovskova N.I. (1975). Solubility of CO<sub>2</sub> in chloride solutions at elevated temperatures and CO<sub>2</sub> pressures *Geochem. Int.* **12**, pp 199-201
- Malinin S.D., Savelyeva N.I. (1972). The solubility of CO<sub>2</sub> in NaCl and CaCl<sub>2</sub> solutions at 25, 50 and 75°C under elevated CO<sub>2</sub> pressures *Geochem. Int.* **9**, pp 410-418

- Matous J., Sobr J., Novak, J.P., Pick J. (1969). Solubility of carbon dioxide in water at pressures up to 40 atm *Collection Czechoslov. Cem. Commun.* **34**, pp 3982-3985
- Michels A., Gerver J., Biji A. (1936). The influence of pressure on the solubility of gases *Physica* **3**, pp 797-808
- Müller G., Bender E., Maurer G. (1988). Vapor-Liquid-Equilibrium in the Ternary System Ammonia-Carbon Dioxide-Water at High Water Contents in the Range 373 K to 473 K. *Gerichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics* **92-2**, pp 148-160
- Nighswander J.A., Kalogerakis N., Mehrotra A.K. (1989). Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt% NaCl solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200°C *Journal of Chemical and Engineering Data* **34-3**, pp 355-360
- Olds R.H., Sage B.H., Lacey W.N. (1942). Phase equilibria in hydrocarbons system, composition of the dew point gas of the methane-water system *Ind. Eng. Chem.* **34**, 1223-1227
- O'Sullivan T.D., Smith N.O. (1970). The Solubility and Partial Molar Volume of Nitrogen and Methane in Water and in Aqueous Sodium Chloride from 50 to 125°C and 100 to 600 Atm *Journal of Physical Chemistry* **74**, pp 1460-1466
- Price L.C. (1979). *Am. Assn. Pet. Geol. Bull.* **63**, pp 1527-1533
- Prutton C.F., Savage R.L. (1945). The solubility of carbon dioxide in water and calcium chloride solutions *J. Am. Chem. Soc.* **67**, pp 1150-1154
- Sako T., Sugeta T., Nakazawa N., Okubo T., Sato M., Taguchi T., Hiaki T. (1991). Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide *Journal of Chemical Engineering of Japan* **24-4**, pp 449-455
- Selleck F.T., Carmichael L.T., Sage B.H. (1952). Phase behavior in the hydrogen sulfide-water system *Ind. Eng. Chem.* **44**, pp 2219-2226
- Sultanov R.G., Skripa V.G., Namoit A.Y. (1972). *Zh. Fiz. Khim* **46**, p 2160

- Takenouchi S., Kennedy G.C. (1964). The binary system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at high temperatures and pressures *Am. J. Sci.* **262**, pp 1055-1072
- Tödheide K., Franck E.U. (1963). Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im system Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken von 3600 bar. *Z. Phys. Chemie. Neue Folge* **37**, pp 387-401
- Vorlhoz J., Rumpf B., Maurer G. (2002). Prediction of the vapor-liquid phase equilibrium of hydrogen sulfide and the binary system water-hydrogen sulfide by molecular simulation *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, pp 4449-4457
- Voutsas E.C., Boulougouris G.C., Economou I.G., Tassios D.P. (2000). Water / hydrocarbon phase equilibria using the thermodynamic perturbation theory *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** pp 797-804
- Wiebe R., Gaddy V.L. (1939). The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75, and 100°, at Pressures to 700 Atmospheres, *J. Am. Chem. Soc.* **61** p 315
- Wiebe R., Gaddy, V.L. (1941). Vapor phase composition of carbon dioxide-water mixtures at various temperatures and at pressures to 700 atmospheres *J. Am. Chem. Soc.* **63**, pp 475-477
- Zawisza A., Malesinska B. (1981). Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2 - 5 MPa and at temperatures up to 473K *Journal of Chemical and Engineering Data* **26-4**, pp 388-391
- Zel'vinskii Y.(1937). Carbon dioxide solubility in water under pressure *Zhurn. Khim. Prom.* **14**, pp 1250-1257

# Conclusion, perspectives

## Conclusion

L'objectif de cette thèse était de concevoir un modèle thermodynamique pour les fluides géologiques simples ( $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4$ ) apte à reproduire les équilibres entre les phases aqueuses et gazeuses dans une large gamme de températures et de pressions. La revue bibliographique sur les différentes équations d'état montre que les modèles les plus simples, donc les plus utilisés, sont les équations d'état cubiques dont les développements sont basés sur la théorie de Van der Waals. Les propriétés thermodynamiques des molécules simples comme le méthane ou le dioxyde de carbone sont reproduites sans trop d'erreurs avec les équations d'état cubiques Peng - Robinson ou Soave - Redlich - Kwong. Malheureusement, un défaut majeur de ces équations est leurs piètres performances pour la reproduction des propriétés thermodynamiques des phases liquides denses. Ainsi, des corrections empiriques, comme les translations de volumes ou les modifications des fonctions d'attraction, ont été apportées dans le passé afin de les rendre plus précises. En revanche, ces équations d'état cubiques même corrigées, sont totalement inaptes à modéliser les propriétés thermodynamiques de l'eau. En effet, les équations d'état cubiques sont basées sur la théorie de Van der Waals qui ne prend en compte que les forces d'attraction et de répulsions entre sphères dures, or d'autres forces intermoléculaires, d'intensité plus ou moins importante, existent : par exemple, l'association par les liaisons hydrogène, les interactions dipolaires.

Les équations d'état cubiques étant limitées aux molécules non associées et non dipolaires, de nouvelles théories sont apparues pour pouvoir modéliser les propriétés thermodynamiques de ces molécules, parmi lesquelles, la théorie SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) de Chapman *et al.* (1990) qui décrit la contribution énergétique de l'association par liaison hydrogène à partir des travaux de Wertheim *et al.* (1984). Plus tard, Kontogeorgis *et al.* (1996) ont adjoint à une équation cubique cette contribution énergétique de l'association : le modèle CPA (Cubic Plus Association). Dans ce modèle, l'énergie de Helmholtz du fluide est décrite comme étant la somme des contributions énergétiques de l'attraction -répulsion entre sphères dures de Van der Waals et de la contribution énergétique de l'association. Ainsi, la partie cubique modélise une molécule telle qu'elle serait sans liaison hydrogène, et la partie associative modélise uniquement les phénomènes d'association par liaison hy-



drogène. Les propriétés thermodynamiques des molécules associées comme l'eau sont ainsi beaucoup mieux reproduites qu'avec une équation d'état cubique classique. Le second avantage du modèle CPA est que lorsque l'association dans un fluide est nulle, est qu'il revient à une simple équation d'état cubique dont les résultats, pour les molécules simples, sont suffisamment satisfaisants et surtout dont l'algorithmique est simple.

Le modèle CPA sert ainsi de base au modèle développé dans cette thèse. En effet, l'association n'est pas la seule contribution énergétique perturbatrice et il convient donc de prendre aussi en compte les interactions dipôle - dipôle qui ont lieu entre les molécules polaires comme l'eau et le sulfure d'hydrogène. C'est ainsi, que cette contribution énergétique est ajoutée au modèle CPA. Pour ce faire, l'expression de la contribution énergétique de Helmholtz des interactions dipôle-dipôle est déduite de la théorie MSA (Mean Spherical Approximation).

Toutes les propriétés thermodynamiques dérivent de l'expression de l'énergie de Helmholtz dont les différentes contributions énergétiques. C'est pourquoi le modèle CPAMSA est construit sous forme d'énergie de Helmholtz dont la valeur totale est la somme des contributions énergétiques de Van der Waals, de l'association et des interactions dipolaires. La première est modélisée par l'équation cubique SRK, la seconde par le terme associatif de CPA et la troisième par le terme MSA. Ces contributions étant indépendantes entre elles, la partie cubique ne modélise qu'une pseudo molécule sphérique simple de type gaz rare. De plus, le modèle CPAMSA considère que seules les molécules non liées à un site d'association quelconque par liaison hydrogène sont soumises aux interactions dipôle - dipôle, excluant ainsi les molécules liées sous forme tétraédrique.

Le modèle CPAMSA ainsi obtenu est un modèle à base physique puisque faisant intervenir des équations non empiriques décrivant la contribution des diverses interactions moléculaires à l'énergie de Helmholtz. Il comporte sept paramètres parmi lesquels trois ont une signification physique réelle et c'est pourquoi leurs valeurs sont très proches de celles estimées expérimentalement ce qui confirme le caractère physique et non empirique du modèle CPAMSA. Seuls les paramètres de la cubique sont ajustés et correspondent aux température et pression pseudo - critiques qu'aurait le fluide si les molécules n'étaient pas affectées par l'association ou les interactions dipolaires.

Le modèle CPAMSA a été ajusté avec succès sur l'eau pure et sur le sulfure d'hydrogène. Pour le premier composé, les propriétés thermodynamiques sont mieux reproduites qu'avec le modèle CPA, et pour le second, l'ajout de la contribution énergétique des interactions dipôle - dipôle à l'équation cubique a amélioré très significativement la reproduction des propriétés thermodynamiques en phase liquide. Bien que les optimisations des paramètres aient été effectuées sur le domaine biphasique, le modèle est prédictif puisque les calculs effectués à de plus hautes températures et pressions sont en accord avec les données expérimentales. La seule limite du modèle est liée à la structure même de l'expression cubique du modèle, qui ne permet pas de reproduire des volumes expérimentaux égaux et inférieurs à la valeur du paramètre covolume. Le point négatif du modèle est la mauvaise reproduction des points critiques puisque ceux-ci sont constamment surestimés de quelques 5-20°C et 5 - 20 *bar* ce qui surestime les températures des courbes critiques binaires.

Le modèle CPAMSA a ensuite été testé sur les mélanges ce qui a nécessité d'élaborer une règle de mélange simple entre deux molécules dipolaires. Pour ce faire, les expressions d'un dipôle moyen et d'un diamètre moyen ont été écrites puis testées. Ces règles de mélanges dipolaires ne font intervenir aucun paramètre correctif. Ainsi, pour modéliser les systèmes binaires, seul un paramètre intégré à l'expression cubique est ajusté : le paramètre d'interaction binaire.

Les résultats obtenus sur les binaires H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>S sont satisfaisants puisque les diagrammes d'équilibres liquide - vapeur sont très bien reproduits avec des erreurs statistiques inférieures à 5% aussi bien en phase gazeuse qu'en phase aqueuse et ce sur des domaines températures - pressions élevés. De plus, les paramètres d'interaction binaire déduits des ajustements sur les données expérimentales préalablement sélectionnées sont relativement faibles comparés à ceux obtenus avec les équations d'état cubiques classiques. Le binaire H<sub>2</sub>O - CH<sub>4</sub> est lui aussi correctement modélisé avec des erreurs statistiques inférieures à 7%, qui sont trois fois plus faibles que celles obtenues avec CPA sur le même système. En revanche, les valeurs des paramètres d'interactions binaires déterminés sont beaucoup plus élevés et tendent vers ceux obtenus avec les équations cubiques classiques (proches de 0,5) et sont différents entre la phase gazeuse et la phase aqueuse.

## Perspectives

Le modèle CPAMSA est donc une amélioration significative par rapport aux équations cubiques classiques et du modèle CPA mais qui demande toutefois à être amélioré afin de mieux reproduire les points critiques expérimentaux. Le modèle CPAMSA utilise pour la partie cubique la fonction attractive de Soave. Il serait envisageable de recréer une fonction d'attraction optimisée selon la température, entre 25°C et la zone critique pour améliorer d'autant plus les résultats de CPAMSA ce qui permettrait ainsi de s'affranchir des erreurs obtenues à l'approche du point critique.

Le modèle CPAMSA élaboré dans le cadre de cette thèse ne prend en compte que les interactions dipolaires mais pas les interactions dipôle - quadripôle et quadripolaires. Or ces dernières interactions ont lieu entre les molécule de CO<sub>2</sub> celle-ci étant un quadripôle. L'approche utilisée pour notre modèle permet d'ajouter ces contributions, de plus celles-ci peuvent être aussi décrites par le formalisme de la théorie MSA. Pour ce faire, il faudrait développer les expressions mathématiques des contributions énergétiques de Helmholtz des interactions dipôle - quadripôle et quadripôle - quadripôle, définir les règles de mélange, et les intégrer à CPAMSA.

Les théories MSA utilisées dans le modèle CPAMSA ont été initialement élaborées pour les solutions aqueuses salées. Ainsi, le développement le plus intéressant et important à effectuer dans le futur sera d'intégrer les expressions MSA au modèle pour prendre en compte l'effet des sels. Ainsi, au final, le modèle CPAMSA<sub>(sel)</sub> serait un modèle polyvalent pour les systèmes eau - gaz - sels, qui se réduirait aux modèles CPAMSA lorsque le fluide serait exempt de sels, puis à un modèle CPA lorsque le fluide serait ensuite exempt d'interactions dipolaires, puis à une équation cubique simple lorsque qu'il ne sera composé d'aucune molécule associée. Le grand avantage d'un tel modèle serait qu'il faudrait uniquement rajouter des modules spécifiques aux logiciels d'interactions fluides - roches intégrant à la base une équation d'état cubique



# Annexes

# Codes C++ pour le logiciel LOTHER

## 1. Annexe 1

*Fichier h2oh2sinteraction.cpp*

Code source *c++* du modèle CPAMSA pour le binaire H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S

Construction du modèle

## 2. Annexe 2

*Fichier h2oh2sinteraction.h*

Code source *header* du modèle CPAMSA pour le binaire H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S

Construction du modèle

## 3. Annexe 3

*Fichier h2oh2sequation.cpp*

Code source *c++* du modèle CPAMSA pour le binaire H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S

Pour lien avec bibliothèque LOTHER

## 4. Annexe 4

*Fichier h2oh2sequation.h*

Code source *header* du modèle CPAMSA pour le binaire H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S

Pour lien avec bibliothèque LOTHER

## 5. Annexe 5

*Fichier mainh2oh2s.cpp*

Code source *c++* pour contrôle CPAMSA

## 6. Annexe 6

*Fichier flash.cpp*

Code source *c++* du calcul de flash pour LOTHER



## ANNEXE 1 : Fichier h2oh2sinteraction.cpp

```
#include "h2oh2s_interaction.h"
#include <stdio.h>
#include <stdarg.h>
#include <stdlib.h>

#define iT 0
#define iV 1
#define ix 2
#define ix1 2
#define ix2 3

//~~~~~
h2oh2s_interaction :: h2oh2s_interaction () : Interaction ()
//~~~~~
{

// Entrée des paramètres

// Eau
Tc1 = 647.3 ;
cons_a1 = 0.0871 ;
b1 = 13.851e-6 ;
m1 = 0.48508 ;
epsilon_k = 2496;
beta = 0.026 ;
mu1 = 2.20*3.33567 ;
d1 = 3.2 ;

// H2S
Tc2 = 352.5 ;
Pc2 = 90.1e5 ;
cons_a2 = 0.42747 * 8.31415 * 8.31415 * Tc2 * Tc2 / Pc2 ;
b2 = 0.08664 * 8.31415 * Tc2 / Pc2 ;
m2 = 0.48508 ;
mu2 = 1.08* 3.33567 ;
d2 = 2.802 ;

// Cubique de base
Tr1 . tie ( _T ) ;
Tr1 . set_scalars ( 1/Tc1 , 0.0 ) ;
sTr1 . tie ( Tr1 ) ;
sTr1 . set_scalars ( -1.0, 0.5, 0.0 ) ;
mTr1 . tie ( sTr1 ) ;
mTr1 . set_scalars ( m1, 1.0 + m1 ) ;
a1 . tie ( mTr1 ) ;
a1 . set_scalars ( cons_a1 ) ;

b . tie ( _x1, _x2 ) ;
b . set_scalars ( b1 , b2, 0.0 ) ;
```



```

mRT . tie ( _T );
mRT . set_scalars ( 1.0 / R );

// Répulsion
Arepulsion . tie ( Vmb );
Arepulsion . set_scalars ( -1.0, 0.0, 0.0 );
Vmb . tie ( _V, b );
Vmb . set_scalars ( 1.0, -1.0, 0.0 );

// Attraction
A1 . tie ( _V );
A1 . set_scalars ( 1.0, 0.0, 0.0 );
Attr1 . tie ( ab, A1 );

Vpb . tie ( _V, b );
Vpb . set_scalars ( 1.0, 1.0, 0.0 );
A2 . tie ( Vpb );
A2 . set_scalars ( -1.0, 0.0, 0.0 );
ab . tie ( a, b );
Attr2 . tie ( ab, A2 );
Attraction1 . tie ( mRT, Attr1 );
Attraction2 . tie ( mRT, Attr2 );

// Interaction
Tr2 . tie ( _T );
Tr2 . set_scalars ( 1/Tc2, 0.0 );
sTr2 . tie ( Tr2 );
sTr2 . set_scalars ( -1.0, 0.5, 0.0 );
mTr2 . tie ( sTr2 );
mTr2 . set_scalars ( m2, 1.0 + m2 );
a2 . tie ( mTr2 );
a2 . set_scalars ( cons_a2 );
a1a2 . tie ( a1, a2 );
sa1a2 . tie ( a1a2 );
sa1a2 . set_scalars ( 1.0 - k12, 0.5, 0.0 );

x1x1 . tie ( _x1 );
x2x2 . tie ( _x2 );
x1x2 . tie ( _x1, _x2 );
x1x1a1 . tie ( x1x1, a1 );
x2x2a2 . tie ( x2x2, a2 );
x1x2a12 . tie ( x1x2, sa1a2 );

ap1 . tie ( x1x1a1, x2x2a2 ); //Sum2
ap1 . set_scalars ( 1, 1, 0 );

a . tie ( ap1, x1x2a12 ); //Sum2
a . set_scalars ( 1, 2, 0 );

// Association pour l'eau
epskT . tie ( _T );
epskT . set_scalars ( epsilonk );
expT . tie ( epskT );
expT . set_scalars ( 0.0, 1.0, 1.0 );
cexpT . tie ( expT );
cexpT . set_scalars ( b1 * beta, - b1 * beta );
bV . tie ( b, _V );

```

```

bV . set_scalars ( -0.475 );
mbV . tie ( bV );
mbV . set_scalars ( 1.0, 1.0 );
gV . tie ( mbV );
delta . tie ( gV, cexpT );
deltax1 . tie ( delta, _x1 );
deltax1v . tie ( deltax1, _V );
f1 . tie ( deltax1v );
f1 . set_scalars ( 8.0, 1.0 );
rackf1 . tie ( f1 );
rackf1 . set_scalars ( 1.0, 0.5, 0.0 );
num . tie ( rackf1 );
num . set_scalars ( 1.0, -1.0 );
xa . tie ( num, deltax1v );
xa . set_scalars ( 0.25 );
lxa . tie ( xa );
sxa . tie ( xa );
sxa . set_scalars ( -0.5, 0.5 );

pxa . tie ( lxa, sxa );
pxa . set_scalars ( 1.0, 1.0, 0.0 );
Acpa . tie ( _x1, pxa );
Acpa . set_scalars ( 4.0 );

```

#### // Dipole dipole

```

pi = 3.14159265358979 ;
Nav = 6.0221367 ;
k = 1.380658 ;
perm = 8.854187817 ;

```

```

cons_bloc1 = 1000 * Nav * 1*1*1*1 / ( k*k * perm*perm * 1*1*1 );
cons_rho_st = 1e-7 * Nav ;

```

```

cons_rap_Add = -1e-2 * Nav * 1*1 / ( 18 * k * perm );

```

#### /// regles de mélanges pour solvant à 2 constituants

```

xeau . tie ( _x1 , xa );
xeau . set_scalars ( 1 );

```

```

d_mix . tie ( _x1 , _x2 );
d_mix . set_scalars ( d1*d1*d1 , d2*d2*d2, 0 );

```

```

rho_st . tie ( d_mix , _V );
rho_st . set_scalars( cons_rho_st );

```

```

mu_mix . tie ( xeau , _x2 );
mu_mix . set_scalars ( mu1*mu1 , mu2*mu2 , 0 );

```

```

mu_mix_2 . tie ( mu_mix );
mu_mix_2 . set_scalars ( 1 );

```

```

mix_Add2 . tie ( mu_mix_2 , d_mix );
mix_Add2 . set_scalars ( cons_bloc1 );

```

```

Addd3_Add2_p1 . tie ( mu_mix , inv_VT );
Addd3_Add2_p1 . set_scalars ( cons_rap_Add );

```

```
Add2cor . tie ( Add2 , mix_Add2 ) ;  
Add2cor . set_scalars ( 1 ) ;
```

```
VT . tie ( _V , _T ) ;  
VT . set_scalars ( 1 ) ;
```

```
inv_VT . tie ( VT ) ;  
inv_VT . set_scalars ( 1 ) ;
```

```
Add2 . tie ( Idd , inv_VT2 ) ;  
Add2 . set_scalars ( -1/(24*pi) ) ;
```

```
Iddd_Idd . tie ( Iddd , Idd ) ;  
Iddd_Idd . set_scalars ( 1 ) ;
```

```
Add3_Add2 . tie ( Iddd_Idd , Add3_Add2_p1 ) ;  
Add3_Add2 . set_scalars ( 1 ) ;
```

```
Add_den . tie ( Add3_Add2 ) ;  
Add_den . set_scalars ( -1 , 1 ) ;
```

```
Adipole_dipole . tie ( Add2cor , Add_den ) ;  
Adipole_dipole . set_scalars ( 1 ) ;
```

```
T2 . tie ( _T ) ;  
VT2 . tie ( _V , T2 ) ;  
VT2 . set_scalars ( 1 ) ;
```

```
inv_VT2 . tie ( VT2 ) ;  
inv_VT2 . set_scalars ( 1 ) ;
```

```
rho_st2 . tie ( rho_st ) ;  
Idd1 . tie ( rho_st , rho_st2 ) ;  
Idd1 . set_scalars ( 0.18158 , -0.11467 , 1 ) ;  
Idd2 . tie ( rho_st , rho_st2 ) ;  
Idd2 . set_scalars ( -0.49303 , 0.06293 , 1 ) ;  
Idd . tie ( Idd1 , Idd2 ) ;  
Idd . set_scalars ( 0.333333333333333333333333 ) ;  
Iddd1 . tie ( rho_st , rho_st2 ) ;  
Iddd1 . set_scalars ( 1.12754 , 0.56192 , 1 ) ;  
Iddd2 . tie ( rho_st , rho_st2 ) ;  
Iddd2 . set_scalars ( -0.05495 , 0.13332 , 1 ) ;  
Iddd . tie ( Iddd1 , Iddd2 ) ;  
Iddd . set_scalars ( 0.208333333333333333333333 ) ;
```

```
A = new Sum ;
```



```

//NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN
void h2oh2s_interaction :: check_derivatives ()
//NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN
{
//if ( N != 2 )
//    exit (1) ;

FILE * report = fopen ( "derivatives.txt" , "w" ) ;

double * var = allocate (5) ;
double * dvar = allocate (5) ;

var [iT] = T ;
var [iV] = V ;
var [ix1] = x [0] ;
var [ix2] = x [1] ;

dvar [iT] = 1.0e-7 ;
dvar [iV] = 1.0e-12 ;
dvar [ix1] = 1.0e-9 ;
dvar [ix2] = 1.0e-9 ;

Expression * p = A ;

p -> check_pointers (report) ;
p -> print (report) ;

// fprintf ( report , "Check A -----\\n\\n" ) ;

p -> check1 ( report , var , dvar ) ; fprintf ( report , "\\n" ) ;
p -> check2 ( report , var , dvar ) ; fprintf ( report , "\\n" ) ;
p -> check3 ( report , var , dvar ) ; fprintf ( report , "\\n" ) ;
p -> check4 ( report , var , dvar ) ; fprintf ( report , "\\n" ) ;

fprintf ( report , "Check A -----\\n\\n" ) ;

A -> check1 ( report , ix1 , var , dvar [ix1] ) ; fprintf ( report , "\\n" ) ;
A -> check2 ( report , ix1 , var , dvar [ix1] ) ; fprintf ( report , "\\n" ) ;
A -> check3 ( report , ix1 , var , dvar [ix1] ) ; fprintf ( report , "\\n" ) ;
A -> check4 ( report , ix1 , var , dvar [ix1] ) ; fprintf ( report , "\\n" ) ;

fclose ( report ) ;
delete [ ] var ;
delete [ ] dvar ;
}

//NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN
void h2oh2s_interaction :: change_k12 (double k12Value)
//NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN
{
k12 = k12Value ;
sa1a2 . set_scalars ( 1.0 - k12, 0.5, 0.0 ) ;
}

```

ANNEXE 2 h2oh2sinteraction.h

```
#define_h2oh2s_INTERACTION_H
#define_h2oh2s_INTERACTION_H
#include "Leaf.h"
#include "Attraction.h"
#include "Sum.h"
#include "Logarithm.h"
#include "Product.h"
#include "Division.h"
#include "Util.h"
#include "Power.h"
#include "Square.h"
#include "fVar.h"
#include "Inverse.h"
#include "Exponential.h"
#include "powo.h"
```

```

//~~~~~
class_h2oh2s_interaction : public Interaction
//~~~~~
//      The Schmidt attraction term
//
//~~~~~
{
public :

    double Tc1 ;
    double m1 ;
    double cons_a1 ;
    double b1 ;
    double mu1 ;
    double d1 ;
    double epsilon ;
    double beta ;

    double Tc2 ;
    double Pc2 ;
    double m2 ;
    double cons_a2 ;
    double b2 ;
    double mu2 ;
    double d2 ;

    double k12 ;

    fVar_T ;
    fVar_V ;
    fVar_x1 ;
    fVar_x2 ;

    Sum1 Tr1 ;
    Sum1 Tr2 ;
    Power sTr1 ;
    Power sTr2 ;
```

```

Sum1 mTr1 ;
Sum1 mTr2 ;
Square a1 ;
Square a2 ;
Product a1a2 ;
Power sa1a2 ;
Square x1x1 ;
Square x2x2 ;
Product x1x2 ;
Product x1x1a1 ;
Product x2x2a2 ;
Product x1x2a12 ;
Sum2 ap1 ;
Sum2 a ;
Sum2 b ;
Inverse mRT ;
Product A0 ;
Division ab ;
Product Aattraction ;
Logarithm Arepulsion ;
Sum2 Vmb ;
Sum2 Vpb ;
Logarithm A1 ;
Logarithm A2 ;
Product Aattr1 ;
Product Aattr2 ;
Product Aattraction1 ;
Product Aattraction2 ;

```

```

Sum1 cexpT ;
Inverse epskT ;
Exponential expT ;
Division bV ;
Sum1 mbV ;
Inverse gV ;
Product delta ;
Product deltax1 ;
Division deltax1v ;
Sum1 f1 ;
Power rackf1 ;
Sum1 num ;
Division xa ;
Logarithm lxa ;
Sum1 sxa ;
Sum2 pxa ;
Product Acpa ;

```

// declaration des variables pour MSA dipole - dipole.

```

double k ;
double pi ;
double perm ;
double Nav ;

double cons_bloc1 ;

```

```

double cons_bloc2 ;
double cons_rho_st ;
double cons_rap_Add ;
Square T2 ;
Product VT2 ;
Inverse inv_VT2 ;

Product T3 ;
Square V2 ;

Product V2T3 ;
Inverse inv_V2T3 ;

Square rho_st2 ;

Square xa2 ;

Sum2 Idd1 ;
Sum2 Idd2 ;
Division Idd ;

Sum2 Iddd1 ;
Sum2 Iddd2 ;
Division Iddd ;

Product Add2 ;
Product Addd3 ;

Division Add_part1 ;
Sum1 Add_part2 ;
Division Add ;
Division Adipole_dipole ;
Inverse inv_VT ;
Product VT ;
Product Addd3_Add2_p1;
Division Iddd_Idd ;
Product Addd3_Add2 ;
Sum1 Add_den ;

Product Add2cor ;

Product xEAU ;
Square xEAU2 ;
Sum2 d_mix ;
Division rho_st ;
Sum2 mu_mix ;
Square mu_mix_2 ;
Division mix_Add2 ;

public :

h2oh2s_interaction () ;
void number_of_components (short) ;
void updateParameters () ;
void check_derivatives () ;
void change_k12 (double) ;
};

#endif

```



## ANNEXE 3 : h2oh2sequation.cpp

```
#include "h2oh2s_equation.h"  
#include "h2oh2s_interaction.h"  
#include "Ideal.h"  
#include "fluidphase.h"  
#include "newton.h"
```

```
//~~~~~  
h2oh2s_equation :: h2oh2s_equation (short nphase) : FluidPhase (1,nphase)  
//~~~~~  
{  
interaction [0] = new h2oh2s_interaction ;  
ideal = new Ideal ;  
}
```

```
//~~~~~  
void h2oh2s_equation :: number_of_components ( short ncomp )  
//~~~~~  
{  
FluidPhase :: number_of_components (ncomp) ;  
if ( N != 2 )  
{  
fprintf ( stdout , "Can handle only two-component fluid\n" ) ;  
}  
}
```

```
//~~~~~  
void h2oh2s_equation :: read_component_data ( short i , char * compo )  
//~~~~~  
{  
}
```

```
//~~~~~  
void h2oh2s_equation :: change_k12( double k12_Value )  
//~~~~~  
{  
double k12v = k12_Value ;  
( ( h2oh2s_interaction *) interaction [0] )->change_k12(k12v) ;  
}
```

## ANNEXE 4 h2oh2sequation.h

```
#ifndef _h2oh2s_EQUATION_H
#define _h2oh2s_EQUATION_H
```

```
#include "FluidPhase.h"
#include "Interaction.h"
#include "h2oh2s_interaction.h"
```

```
//NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN
    class h2oh2s_equation : public FluidPhase
//NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN
    {
public :

    h2oh2s_equation (short) ;
    void number_of_components (short) ;
    void read_component_data ( short , char * ) ;

    void change_k12( double ) ;

};
```

```
#endif
```

## ANNEXE 5 mainh2oh2s.cpp

```
#include "Interaction.h"
#include "Expression.h"

#include <stdlib.h>
#include "h2oh2s_equation.h"
#include "h2oh2s_interaction.h"

#include <iostream.h>
#include <fstream.h>
#include <stdio.h>
#include <io.h>

int main( )
{

h2oh2s_equation fluid (LIQUID) ;

fluid . number_of_components (2) ;
fluid . add_components ( "H2O" , "H2S" ) ;

fluid . composition_of_component ( 1 ,0.00001) ;
fluid . composition_of_component ( 0 ,0.99999 ) ;

fluid . VI0 = 20e-6 ;
fluid . Vv0 = 2000e-6;

// Declaration des variables.
int nbData ;
float Temp[99] , Press[99] , xh2o[99] , yh2o[99] , xh2s[99] , yh2s[99] ;

int j ;
double Texp ;
double Pexp ;
double X1exp ;
double Y1exp ;
double X2exp ;
double Y2exp ;
double x1F ;
double x2F ;
double y1F ;
double y2F ;
double ecartx1 ;
double ecartx2 ;
double ecarty1 ;
double ecarty2 ;
double ecart_flash [ 99 ] ;
double cum_fct_obj = 0 ;
double fct_obj ;
```

```

// ***** LECTURE DES DONNEES EXPERIMENTALES *****
printf ( "\n" );
nbData = 0 ;
FILE *fic ;
fic = fopen( "G:\\tool\\H2S-H2O\\h2s378v.txt", "r" ) ;
for ( j=0 ; !feof(fic) ; j=j+1 )
{
nbData = nbData + 1 ;

fscanf (fic, "%f", &Temp[j]) ;
fscanf (fic, "%f", &Press[j]) ;
fscanf (fic, "%f", &yh2s[j]) ;
cout << Temp[j] << "\t" << Press[j] << "\t" << yh2s[j] << "\n" << endl ;
}
fclose(fic) ;

FILE * foutput = fopen ( "resul.txt" , "w" ) ;
double kij = -1.000 ;

while (kij <= 1.000)
{

cum_fct_obj = 0 ;

//***** OPTIMISATION k12 *****

// initialisation des variables

double vqL = 20e-6 ;
double vqG = 2000e-6 ;
double Xrini = 0.90 ;
double x1ini = 0.95 ;
double y1ini = 0.20 ;
double Lini = 0.90 ;

int i = 0 ;
while ( i < nbData )
{

Texp = Temp [i] ;
Pexp = Press [i] ;
Y1exp = 1 - yh2s [i] ;
Y2exp = yh2s [i] ;

fluid . change_k12 ( kij) ;

fluid . VI0 = vqL ;
fluid . Vv0 = vqG ;

fluid . calc_flash ( Texp , Pexp , Xrini , x1ini , y1ini , Lini ) ;

```

```

x1F = fluid . X1flash ;
x2F = fluid . X2flash ;
y1F = fluid . Y1flash ;
y2F = fluid . Y2flash ;

ecarty1 = (( Y1exp - y1F )*( Y1exp - y1F ) / ( Y1exp * Y1exp )) ;
ecarty2 = (( Y2exp - y2F )*( Y2exp - y2F ) / ( Y2exp * Y2exp )) ;
ecart_flash [ i ] = ecarty2 ;
cum_fct_obj = cum_fct_obj + ecarty2 ;

i = i + 1 ;

}

kij = kij + 0.001 ;

fprintf ( foutput , "%Lg %Lg %Lg \n", Texp, kij, cum_fct_obj ) ;

}

fclose ( foutput ) ;

return 0 ;

}

```

## ANNEXE 6 flash.cpp

```
#include "FluidPhase.h"

//*****
void FluidPhase :: calc_flash (double Tflash, double Pflash, double Xo1, double x1, double y1,
double Lini)
//*****

// declaration des variables
double x2 ;
double y2 ;
double K1 ;
double K2 ;
double glob_test ;
double epsil ;
double L ;
double test ;
double Li ;
double fonct_L ;
double L_eps ;
double dfonct_L ;
double derivee ;
double Lip1 ;
double test1 ;
double test2 ;
double fugl1 ;
double fugl2 ;
double fugv1 ;
double fugv2 ;

temperature ( Tflash ) ;
pressure ( Pflash ) ;

glob_test = 10 ;
x2 = 1 - x1 ;
y2 = 1 - y1 ;

K1 = y1 / x1 ;
K2 = y2 / x2 ;

epsil = 1e-7 ;

while ( glob_test > 1e-5 )
{
    // Calcul de L.
    L = Lini ;
    test = 10 ;
    while ( test > 1e-5 )
    {
        Li = L ;
        fonct_L = (( 1 - K1 ) * Xo1 ) / ( L + K1 * ( 1 - L ) ) + (( 1 - K2 ) * ( 1 - Xo1 ) ) / ( L + K2 * ( 1 -
L ) ) ;
        L_eps = L + epsil ;
        dfonct_L = (( 1 - K1 ) * Xo1 ) / ( L_eps + K1 * ( 1 - L_eps ) ) + (( 1 - K2 ) * ( 1 - Xo1 ) ) / (
L_eps + K2 * ( 1 - L_eps ) ) ;
        derivee = ( dfonct_L - fonct_L ) / epsil ;
        L = L - fonct_L / derivee ;
    }
}
}
```

```

        Lip1 = L ;
        test = ( Lip1 - Li ) ;
        if (test < 0)
        {
            test = - test ;
        }
    }

    // Calcul des xi avec L optimal
    x1 = Xo1 / ( L + K1*( 1 - L ) ) ;
    x2 = ( 1 - Xo1 ) / ( L + K2*( 1 - L ) ) ;
    y1 = x1 * K1 ;
    y2 = x2 * K2 ;

    // Calcul des fugacités.
    set_the_phase_as ( LIQUID ) ;
    composition ( x1 , 1 - x1 ) ;
    calculate_molar_volume ( ) ;
    double volume_flash_L = V ;
    calculate_fugacities ( ) ;
    fugl1 = fugacity [0] ;
    fugl2 = fugacity [1] ;

    set_the_phase_as ( VAPOUR ) ;
    composition ( y1 , 1 - y1 ) ;
    calculate_molar_volume ( ) ;
    double volume_flash_V = V ;
    calculate_fugacities ( ) ;
    fugv1 = fugacity [0] ;
    fugv2 = fugacity [1] ;

    test1 = ( fugl1- fugv1 ) ;
    if (test1 < 0)
    {
        test1 = - test1 ;
    }
    test2 = ( fugl2- fugv2 ) ;
    if (test2 < 0)
    {
        test2 = - test2 ;
    }
    glob_test = 0.5 * ( test1 + test2 ) ;

    K1 = K1 * ( fugl1/ fugv1 ) ;
    K2 = K2 * ( fugl2/ fugv2 ) ;
}

x1 = Xo1 / ( L + K1*( 1 - L ) ) ;
x2 = ( 1 - Xo1 ) / ( L + K2*( 1 - L ) ) ;
y1 = x1 * K1 ;
y2 = x2 * K2 ;

X1flash = x1 ;
X2flash = x2 ;
Y1flash = y1 ;
Y2flash = y2 ;

liqflash = L ;
}

```