



**HAL**  
open science

# Estimation d'énergies de GIBBS de solvation pour les modèles cinétiques d'auto-oxydation : développement d'une banque de données étendue et recherche d'équations d'état cubiques et SAFT adaptées à leur prédiction

Edouard Moine

## ► To cite this version:

Edouard Moine. Estimation d'énergies de GIBBS de solvation pour les modèles cinétiques d'auto-oxydation : développement d'une banque de données étendue et recherche d'équations d'état cubiques et SAFT adaptées à leur prédiction. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0295 . tel-02130150

**HAL Id: tel-02130150**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02130150>**

Submitted on 14 Jan 2020

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

## **THESE**

Présentée par

**Edouard MOINE**

**Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques**

pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE**

**Spécialité : Génie des Procédés, des Produits et des Molécules**

**Estimation d'énergies de GIBBS de solvation pour les  
modèles cinétiques d'auto-oxydation :  
développement d'une banque de données étendue  
et recherche d'équations d'état cubiques et SAFT  
adaptées à leur prédiction**

Thèse soutenue publiquement le 20 décembre 2018 devant la commission d'examen :

### **Rapporteurs :**

M. Guillaume GALLIERO  
Mme. Lourdes VEGA

Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France  
Professeur à l'Université de Khalifa, Abu Dhabi, Emirats arabes unis

### **Examineurs :**

M. Romain PRIVAT  
M. Baptiste SIRJEAN

Maître de conférences à l'Université de Lorraine, Nancy, France (directeur de thèse)  
Chargé de recherche CNRS, Nancy, France (co-directeur de thèse)

### **Invités :**

M. Laurent AVAULLEE  
M. Olivier BAUDOUIN  
M. Jean-Noël JAUBERT

TOTAL, Pau, France  
Directeur Procédés, ProSim, Labège, France  
Professeur à l'Université de Lorraine, Nancy, France (co-directeur de thèse)

---

---

---

# Table des matières

---

<b>Table des matières</b> .....	<b>iii</b>
<b>Remerciements</b> .....	<b>ix</b>
<b>Liste des symboles</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
Contexte .....	2
Etat de l'art et objectif.....	3
De EXGAS vers EXLIQ, les énergies de GIBBS de solvation.....	4
L'approche privilégiée dans cette thèse .....	6
Plan de la thèse .....	7
<b>Chapitre I.    Energie de solvation : définition et expression à partir de grandeurs thermodynamiques</b> .....	<b>9</b>
Introduction .....	10
I.    Définition du procédé de solvation et grandeurs associées .....	10
I.1.    Définition du procédé de solvation selon BEN-NAIM.....	10
I.2. <i>Pseudo potentiel chimique</i> d'un constituant.....	12
I.3.    Energie de GIBBS de solvation .....	13
I.4.    Expression pratique de l'énergie de GIBBS de solvation molaire partielle d'un constituant .....	14
II.    Revue des expressions de l'énergie de GIBBS de solvation en fonction de différentes grandeurs thermodynamiques mesurables.....	16
II.1.    Relation entre l'énergie de GIBBS de solvation et le coefficient d'activité <i>de RAOULT</i> à dilution infinie. ....	16
II.2.    Relation entre l'énergie de GIBBS de solvation et la constante de HENRY.....	17
III.    Lien entre ces expressions et les expressions classiquement employées dans la littérature pour mesurer ou calculer des énergies de GIBBS de solvation .....	17
III.1.    Remarque préliminaire sur la dilution infinie.....	18
III.2.    Expression de l'énergie de solvation d'un constituant infiniment dilué dans son solvant en fonction d'un coefficient de partage $K_i$ .....	19
III.3.    Expression de l'énergie de solvation d'un constituant infiniment dilué dans son solvant en fonction de la constante de HENRY écrite dans l'échelle des concentrations .....	20
III.4.    Expression de l'énergie de solvation d'un constituant infiniment dilué dans son solvant en fonction du coefficient d'activité à dilution infinie .....	21
Conclusion.....	21
<b>Chapitre II.    Article : “Estimation of solvation quantities from experimental thermodynamic data : Development of the Comprehensive databank for pure and mixed solutes”</b> .....	<b>23</b>
Authors .....	24
Abstract .....	24

Keywords .....	24
I. Introduction .....	25
II. Expressions of solvation energies for their practical estimation from experimental data.....	30
II.1. Expression of the GIBBS energy of solvation derived from BEN-NAIM's definition.....	30
II.2. General expressions of chemical potentials of solvation.....	31
II.3. Practical estimation of chemical potentials of solvation for pure components .....	32
II.4. Expressions of chemical potentials of solvation of infinitely-diluted solutes .....	33
II.5. Estimation of partial molar entropy and enthalpy of solvation .....	38
II.6. Summary of the different expressions relating the chemical potential of solvation to experimentally-accessible properties.....	39
III. Presentation of the methodology used for developing the CompSol database.....	41
III.1. Generation of pure-component solvation chemical potential data .....	41
III.2. Generation of binary solvation chemical potential data at infinite dilution .....	43
IV. Global analysis of the obtained results: presentation of the CompSol database .....	47
IV.1. On the behavior of pure-component solvation properties .....	47
IV.2. On the behavior of binary-system solvation properties.....	52
V. Conclusion.....	59
Acknowledgement.....	60
Appendix A1: On the composition independence of the pseudo-chemical potential of a molecule $i$ in a perfect-gas mixture.....	61
Appendix A2: On the pressure independence of the solvation chemical potential .....	62
<b>Chapitre III. Article : “Can we safely predict solvation GIBBS energies of pure and mixed solutes with a cubic equation of state ?” .....</b>	<b>63</b>
Authors .....	64
Abstract .....	64
Keywords .....	64
Introduction .....	65
I. The CompSol database.....	66
II. The UMR-PR EoS.....	67
III. Semi-prediction of experimental data from the CompSol database and evaluation of the UMR-PR model performances.....	68
III.1. Practical estimation of solvation GIBBS energies using an EoS.....	68
III.2. Semi-prediction of pure-component solvation GIBBS energies.....	69
III.3. Semi-prediction of solvation GIBBS energies for solutes infinitely diluted in solvents ....	71
IV. How accurate is the prediction of solvation GIBBS energies when using a fully-predictive version of the UMR-PR EoS? .....	74
IV.1. Full prediction of pure-component solvation GIBBS energy of solvation .....	75
IV.2. Full prediction of GIBBS energy of solvation for solutes infinitely-diluted in solvents ....	76
Conclusion.....	77

Acknowledgement.....	78
Appendix A: procedure to estimate the solvation GIBBS energy from a cubic EoS.....	78
<b>Chapitre IV. Article : “Application of the corresponding-state law to the parameterization of SAFT-type models : generation and use of generalized charts” .....</b>	<b>79</b>
Authors .....	80
Abstract .....	80
Keywords .....	80
Introduction .....	81
I. Corresponding-state law satisfied by SAFT-type equations of state for non-associating pure species .....	82
II. Use of generalized charts deduced from the 3-parameter corresponding-state law to check the safeness of SAFT-EoS input parameters.....	85
II.1. Examples of generalized charts in the literature.....	85
II.2. What have we learnt from the study by POLISHUK et al. [80]? .....	86
II.3. Comprehensive generalized charts for SAFT-type EoS aimed at helping their safe parameterization .....	86
II.4. Calculation of generalized charts for a given SAFT-type EoS.....	87
II.5. Results and discussion.....	88
III. Use of generalized charts deduced from the 3-parameter corresponding-state law to parameterize SAFT-EoS like cubic EoS .....	93
Conclusion.....	98
Acknowledgement.....	99
<b>Chapitre V. Article : “General discussion about SAFT-type and cubic equations of state parameterization leading to the first industrialized version of the PC-SAFT equation of state for pure components” .....</b>	<b>101</b>
Authors .....	102
Abstract .....	102
Keywords .....	102
I. Parameterization of a SAFT-type model containing three EoS input parameters.....	106
I.1. Parameterization method 2: input parameters fit to saturation properties ( $P^{\text{sat}}, \Delta_{\text{vap}}H$ , $c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}, v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ ).....	106
I.2. Parameterization method 1: exact reproduction of ( $T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}}$ ) .....	106
II. Parameterization of cubic equations of state containing three input parameters.....	108
II.1. Parameterization method 1: exact reproduction of ( $T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}}$ ) .....	108
II.2. Parameterization method 2: input parameters fit to saturation properties ( $P^{\text{sat}}, \Delta_{\text{vap}}H$ , $c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}, v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ ).....	109
III. Comparison of cubic and SAFT-Type EoS containing three input parameters .....	109



IV. Addition of a fourth parameter in order to exactly reproduce the experimental critical temperature and pressure on the one side and to accurately estimate vapor-pressure and liquid density data on the other side .....	114
Conclusion.....	117
Acknowledgement.....	119
Appendix A. Selection of $T$ range of experimental data in order to perform pure components parameters regression and/or MAPE calculations.....	119
<b>Intermède entre les chapitres V et VI. Réflexions générales sur notre démarche de développement d'une nouvelle version de l'équation PC-SAFT .....</b>	<b>121</b>
<b>Chapitre VI. Prédiction des énergies de GIBBS de solvation avec le modèle I-PC-SAFT : faut-il ajouter un terme d'association dans l'expression de l'équation d'état ?125</b>	
Introduction .....	126
I. Calcul des énergies de GIBBS de solvation des corps purs avec I-PC-SAFT .....	126
II. Prédiction des énergies de GIBBS de solvation molaires partielles d'un soluté infiniment dilué dans un solvant avec le modèle I-PC-SAFT.....	128
II.1. Présentation sommaire de l'équation d'état I-PC-SAFT utilisée pour décrire les mélanges. ....	128
II.2. Méthodologie d'analyse des résultats du modèle : classification des systèmes binaires selon la nature des déviations à l'idéalité et selon leur degré d'association.....	130
II.3. Résultats et analyse des qualités de prédiction selon la nature des déviations à l'idéalité des systèmes binaires.....	130
III. Analyse des déviations observées entre les prédictions du modèle I-PC-SAFT et les données de la banque de données CompSol selon le degré d'association des systèmes binaires : <i>faut-il ajouter un terme d'association à l'équation I-PC-SAFT pour prédire l'énergie de solvation d'un soluté dans un solvant ?</i> .....	132
III.1. Classification des systèmes binaires {soluté + solvant} selon leur degré d'association .	132
III.2. Résultats .....	133
Conclusion.....	136
<b>Chapitre VII. Utilisation des méthodes d'estimation des énergies de solvation pour la génération automatique de modèles cinétiques de combustion en phase liquide.....</b>	<b>137</b>
I. Modification des constantes d'équilibre et de vitesse pour convertir un mécanisme réactionnel en phase GP à un mécanisme réactionnel en phase liquide.....	139
I.1. Rappel : les constantes d'équilibre et de vitesse en phase GP.....	139
I.2. Modification des constantes d'équilibre pour la phase liquide .....	143
I.3. Modification des constantes de vitesse pour la phase liquide .....	144
I.4. Calcul de la constante de diffusion d'un soluté infiniment dilué dans un solvant.....	145
II. Bref rappel sur le fonctionnement actuel du générateur de modèle cinétique de réactions de combustion en phase gaz parfait développé au LRGP (nommé EXGAS) .....	146
III. Les modifications à apporter à EXGAS pour pouvoir générer des mécanismes de réactions en phase liquide .....	147
<b>Conclusions .....</b>	<b>149</b>

<b>Annexe Revue des expressions du potentiel chimique des corps purs et des constituants en mélange.....</b>	<b>153</b>
Introduction .....	154
I. Expression du potentiel chimique du corps pur.....	156
I.1. Définition et conséquence directe.....	156
I.2. Potentiel chimique d'un gaz parfait pur .....	157
I.3. Potentiel chimique du fluide réel pur .....	158
II. Expression du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange de GP ou dans un mélange fluide réel.....	161
II.1. Généralités sur les mélanges .....	163
II.2. Potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits.....	164
II.3. Potentiel chimique d'un constituant $i$ dans un mélange fluide réel (référence mélange de gaz parfaits) .....	167
II.4. Potentiel chimique d'un constituant $i$ dans un mélange fluide réel défini à partir du potentiel chimique de $i$ dans un <i>mélange de référence de RAOULT</i> ou dans un <i>mélange de référence de HENRY</i> .....	169
II.5. Généralisation des concepts : écriture du potentiel chimique du constituant $i$ dans un mélange fluide réel avec d'autres variables de composition que les fractions molaires (concentrations molaires) .....	181
<b>Bibliographie.....</b>	<b>189</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>197</b>

---

# Remerciements

---

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) au sein de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) de Nancy.

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur Laurent Falk, directeur du LRGP, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Mes plus chaleureux remerciements vont à monsieur Romain Privat. Que ce soit pour ses immenses qualités scientifiques, sa pédagogie, sa sympathie, sa qualité d'écoute et sa disponibilité, il fut un directeur de thèse plus qu'exemplaire. Je suis, aujourd'hui, absolument honoré d'avoir partagé toutes nos discussions, qu'elles aient été scientifiques ou non. Je suis conscient de la chance que j'ai eu d'avoir pu collaborer avec lui durant ces trois années. J'ai énormément appris à ses côtés. Au-delà des liens professionnels, je tiens également à le remercier pour son amitié fidèle, qu'il n'a cessé de tisser et de me démontrer tout au long de ce doctorat. Je tiens à écrire ici qu'il a contribué, plus qu'il ne le pense, à mes trois heureuses années durant ce doctorat.

Ma gratitude la plus profonde va à monsieur le professeur Jean-Noël Jaubert, co-directeur de ma thèse. Outre ses grandes connaissances en thermodynamique et la qualité de sa pédagogie dont j'ai eu la chance de bénéficier depuis mon arrivée en tant qu'élève ingénieur à l'ENSIC, je tiens également à le remercier pour sa gentillesse, sa générosité, et les conseils qu'il m'a toujours prodigués. Je suis très fier d'avoir fait partie de son équipe et de l'avoir eu comme co-directeur de thèse.

Je remercie également monsieur Baptiste Sirjean, co-directeur de ma thèse, pour m'avoir fait confiance, m'avoir soutenu et aidé durant ces trois années. Nos discussions ont toujours été sympathiques et constructives. Sa contribution au bon déroulement de cette thèse ne fait aucun doute.

Que madame le professeur Lourdes Vega et monsieur le professeur Guillaume Galliero trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Leur présence dans le jury m'honore énormément.

Que monsieur Laurent Avallée du groupe pétrolier Total trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour les moyens financiers qu'il a mis à ma disposition pour mener à bien mes travaux de thèse. Je tiens également à le remercier de s'être déplacé pour venir assister à ma soutenance et participer à la discussion ayant suivi ma présentation.

Je remercie monsieur Olivier Baudouin de la société ProSim de m'avoir fait l'honneur de venir assister à ma soutenance et d'avoir participé à la discussion ayant suivi ma présentation. Je tiens également à le remercier chaleureusement pour la confiance qu'il m'a accordée pour mon travail futur.

Je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe ThermE pour leur accueil et les différentes discussions que nous avons pu avoir durant ces trois années. J'ai une pensée toute particulière pour mon grand ami de longue date Andrés David Pina Martinez et pour mes deux anciens collègues de bureau Silvia Lasala et Yohann Le Guennec. Qu'elles soient, ou non, scientifiques, nos nombreuses conversations ont évidemment contribué au déroulement heureux de mon doctorat. Je les remercie pour leur gentillesse et leur qualité amicale.

Je souhaite également témoigner ma plus sincère sympathie à mes collègues que j'ai eu le plaisir de croiser à travers mes enseignements réalisés à l'ENSIC. Je tiens donc à saluer entre

autres, Alexandra Père-Gigante, Guillain Mauviel, Jean-François Portha, Nouceiba Adouani, Olivier Herbinet, Emanuel Kesmareck ainsi que toute l'équipe d'informatique : Romain Privat, Cécile Lemaitre, Boris Arcen, Dimitrios Meimaroglou, François Lesage, Nicolas Blet, Marc Offroy et Lucie Coniglio-Jaubert. Ce fut un plaisir d'enseigner à leur côté. J'ai également à cœur de saluer les étudiants de l'ENSIC pour leur accueil, leur sympathie et toutes les discussions que nous avons pu avoir. Certains d'entre eux sont devenus de véritables amis. Ils se reconnaîtront. Je remercie cette école pour tout le bien qu'elle m'a apporté.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes amis de Nancy, en thèse ou non, pour les innombrables discussions (et verres) partagées après une journée de travail. Ils occupent une part importante de ma thèse. Ce fut un réel plaisir de vous avoir dans « ma team » : Pauline, Mathilde et Mathilde, Nicolas, Felipe, Maïa, Zeinab, Aurélia, Bastien, Sylvain, Ludivine, Lucie. J'ai une pensée toute particulière pour mes chers Morgan, Vesna, Thibaut et Sarah.

Il me semble évident d'avoir un mot pour mes plus fidèles amis. Je remercie donc Thomas, Louise, Cédric, Chloé, Mathieu, Thibaut, François, et Keyvan de m'accompagner, de me faire rire et de me soutenir depuis tout ce temps. Votre présence à ma soutenance me va droit au cœur. Votre amitié sans faille est un bien rare à mes yeux. Je veux qu'ils sachent qu'ils comptent énormément pour moi.

Enfin, je ne saurais terminer ces remerciements sans citer les membres de ma famille qui ne peuvent se douter de la place qu'ils occupent dans ma vie et de leur contribution à la réussite de ma thèse.

Je commencerai par mes deux sœurs Marion et Mélissa. Même si je suis loin du foyer familial, elles ont toujours été là pour moi, pour m'écouter, me conseiller et rigoler. Je profite de ces remerciements pour leur écrire que je suis très fier d'elles et que je suis ravi que nous ayons cette relation si singulière.

Je remercie du fond du cœur ma précieuse Charlotte. Tout ce temps passé à ses côtés n'a pas de prix. Elle a fait de moi ce que je suis aujourd'hui, elle me rend heureux jours après jours depuis dix belles années. Elle a donc, par son amour quotidien, et tous nos moments partagés ensemble, contribué à la réussite de ce travail. Elle ne peut imaginer à quel point elle est chère à mes yeux.

J'ai évidemment une pensée pour mes chers parents. Au-delà d'un amour sans faille, ils m'ont également toujours soutenu avec l'attitude adéquate et des mots toujours justes. Je suis absolument heureux de les avoir, eux qui m'ont toujours amené à prendre de bonnes décisions, à être épanoui dans et en dehors de mon travail. Je leur dois indéniablement ma joie de vivre. Je les remercie d'avoir été près de moi depuis toujours et plus particulièrement lors de ma soutenance.

Enfin, je remercie mes deux grands-mères pour leur amour, leur soutien. Je suis touché que ma mémé soit venue me voir à Nancy. J'ai également une profonde pensée pour ma mamie qui n'a pas pu se déplacer. Ce manuscrit est dédié à mes deux grands-pères qui me manquent.

Nancy, le 31 janvier 2019.

Edouard Moine.



---

# Liste des symboles

---

## Alphabet Latin

Symbole	Signification	Unité
$a$	Energie de HELMHOLTZ molaire totale	$J \cdot mol^{-1}$
$a_i$	Paramètre $a$ d'une équation d'état cubique du corps pur $i$	$kg \cdot m^5 \cdot s^{-2} \cdot mol^{-2}$
$B_i$	Second coefficient du viriel du constituant $i$	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$b_i$	Covolume du corps pur $i$	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$c_\varphi$	Vecteur des concentrations molaires dans une phase	$mol \cdot m^{-3}$
$c_i$	Paramètre de translation volumique du constituant $i$ de l'équation d'état	$m^3$
$c_{i,\varphi}$	Concentration molaire du constituant $i$ dans une phase $\varphi$	$mol \cdot m^{-3}$
$c_P$	Capacité calorifique molaire à pression constante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$f_i$	Fugacité du constituant $i$	$Pa$
$g_i$	Energie de GIBBS molaire du constituant $i$ pur (potentiel chimique du constituant $i$ pur)	$J \cdot mol^{-1}$
$\bar{g}_i$	Energie de GIBBS moléculaire partielle du constituant $i$ (potentiel chimique moléculaire du constituant $i$ dans un mélange)	$J$
$\bar{g}_i$	Energie de GIBBS molaire partielle du constituant $i$ dans un mélange (potentiel chimique de $i$ dans un mélange)	$J \cdot mol^{-1}$
$\bar{g}_i^\circ$	Pseudo-potentiel chimique du constituant $i$	$J \cdot mol^{-1}$
$\bar{g}_i^\circ$	Pseudo-potentiel chimique moléculaire du constituant $i$	$J \cdot mol^{-1}$
$h$	Enthalpie molaire totale	$J \cdot mol^{-1}$
	Constante de PLANCK	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-1}$
$H_{ij}$	Constante de HENRY d'un soluté $i$ dans un solvant $j$	$Pa$
$k$	Constante de vitesse	—
$k_B$	Constante de BOLTZMANN (noté également $k$ )	$J \cdot K^{-1}$
$K_c$	Constante d'équilibre d'une réaction dans l'échelle des concentrations	—
$K_i$	Coefficient de partage du constituant $i$	—
$k_{ij}$	Coefficient d'interactions binaires entre les molécules $i$ et $j$	—
$m_i$	Nombre de segments du constituant $i$ - paramètre corps pur de l'équation PC-SAFT	—
$N$	Vecteur du nombre de molécules	—
$n$	Vecteur du nombre de moles	$mol$
$N_A$	Constante D'AVOGADRO	$mol^{-1}$
$N_i$	Nombre de molécules du constituant $i$	—
$n_i$	Nombre de moles du constituant $i$	$mol$
$P$	Pression	$Pa$



---

$P_{c,i}$	Pression critique du constituant $i$	$Pa$
$P_c$	Pression critique du constituant $i$	$Pa$
$R$	Constante des gaz parfaits	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$s$	Entropie molaire totale	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$s_i^\circ$	Entropie molaire standard d'un corps pur	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$T$	Température absolue	$K$
$T_{c,i}$	Température critique du constituant $i$	$K$
$T_{r,i}$	Température réduite du constituant $i$	—
$V$	Volume	$m^3$
$v$	Volume molaire	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$v_c$	Volume molaire critique	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$v_{r,i}$	Volume molaire réduit du constituant $i$	—
$\mathbf{x}$	Vecteur des fractions molaires liquides	—
$x_i$	fraction molaire liquide du constituant $i$	—
$\mathbf{y}$	Vecteur des fractions molaires en phase gaz	—
$y_i$	Fraction molaire de $i$ en phase gaz	—
$z_{c,i}$	Facteur de compressibilité critique de $i$	—
$z_i$	Facteur de compressibilité de $i$	—

## Alphabet grec

Symbole	Signification	Unité
$\gamma_i$	Coefficient d'activité du constituant $i$	–
$\Delta_f H_i^\circ$	Enthalpie de formation molaire standard du corps pur $i$	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_r \Delta_{solv} G$	Energie de GIBBS de solvation de réaction molaire	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_r G$	Energie de GIBBS de réaction molaire	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_r H$	Enthalpie de réaction molaire	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_r S$	Entropie de réaction molaire	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Delta_{solv} A$	Energie de HELMHOLTZ de solvation totale	$J$
$\Delta_{solv} G$	Energie de GIBBS de solvation totale	$J$
$\Delta_{solv} g_i$	Energie de GIBBS de solvation molaire du corps pur $i$	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_{solv} \bar{g}_i$	Energie de GIBBS de solvation molaire partielle du constituant $i$ dans un mélange	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_{solv} H$	Enthalpie de solvation totale	$J$
$\Delta_{solv} h_i$	Enthalpie de solvation molaire du corps pur $i$	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_{solv} \bar{h}_i$	Enthalpie de solvation molaire partielle du constituant $i$ dans un mélange	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_{solv} S$	Entropie de solvation totale	$J \cdot K^{-1}$
$\Delta_{solv} s_i$	Entropie de solvation molaire du corps pur $i$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Delta_{solv} \bar{s}_i$	Entropie de solvation molaire partielle du constituant $i$ dans un mélange	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Delta_{solv} U$	Energie interne de solvation totale	$J$
$\Delta_{vap} H$	Enthalpie de vaporisation	$J \cdot mol^{-1}$
$\varepsilon_i$	Profondeur du puits de potentiel de la molécule $i$ - paramètre corps pur de l'équation PC-SAFT	$J$
$\eta$	Densité réduite	–
$\Lambda_i$	Longueur d'onde de DE BROGLIE du constituant $i$	$m$
$\nu_i$	Coefficient stœchiométrique de $i$	–
$\rho$	Densité molaire du mélange	$mol \cdot m^{-3}$
$\rho_i$	Densité molaire du corps pur $i$	$mol \cdot m^{-3}$
$\sigma_i$	Diamètre des segments de $i$ - paramètre corps pur de l'équation PC-SAFT	$\text{Å}$
$\varphi_i$	Coefficient de fugacité du constituant $i$ dans un mélange	–
$\varphi_{\text{pure } i}$	Coefficient de fugacité du constituant $i$ pur	–
$\omega_i$	Facteur acentrique du constituant $i$	–

# Indices et exposants

Symbole	Signification
•	Gaz parfait
*	Grandeur réduite moléculaire
$\infty$	Grandeur à dilution infinie
o	Grandeur à l'état standard
c	Grandeur critique
calc	Grandeur calculée
E	Grandeur d'excès
éc	Grandeur d'écart
ELV	Grandeur de l'équilibre liquide-vapeur
exp	Grandeur expérimentale
gaz	Grandeur en phase gaz
HENRY	Grandeur écrite en prenant comme référence un mélange de HENRY
liq	Grandeur en phase liquide
pur	Grandeur d'un corps pur
r	Grandeur réduite
RAOULT	Grandeur écrite en prenant comme référence un mélange de RAOULT
rés	Grandeur résiduelle
sat	Grandeur à saturation
Triple	Grandeur du point triple
TST	Grandeur relative à l'état de transition
x	Grandeur utilisant les fractions molaires comme variables de composition



---

# Introduction

---

## Contexte

Bien que de plus en plus contestée par l'opinion publique sensible aux enjeux écologiques, l'industrie pétrolière occupe toujours une place prépondérante dans l'offre énergétique mondiale. A titre d'exemple, 31.7% de la production mondiale d'énergie provenait du pétrole ou de ses dérivés en 2015<sup>1</sup>. Ce chiffre s'explique, en grande partie, par l'importance du secteur du transport dans la consommation énergétique mondiale (31% en 2017 [1]), qui nécessite essentiellement l'emploi des carburants liquides (extraits du pétrole). L'utilisation de carburants dans ce secteur s'explique d'une part, par leur remarquable densité énergétique (définie comme l'énergie générée par unité de volume de carburant), et d'autre part, par leur importante stabilité chimique dans les conditions naturelles de température et de pression. La mondialisation, le développement de certaines régions du monde, l'augmentation des mouvements de populations et des échanges commerciaux vont induire une demande en énergie toujours plus importante. Les scénarios établis par le Conseil Français de l'Energie sur la production énergétique en 2050 à l'échelle mondiale concluent que « le bouquet énergétique de 2050 restera majoritairement fossile ». Pour anticiper l'impact écologique de ces scénarios, il est impérieux de s'intéresser dès à présent à la problématique de limitation des émissions polluantes. A ce dessein, il convient de maîtriser les transformations subies par le pétrole, qui influencent ses propriétés et donc son impact écologique. Cette thèse se concentrera sur une transformation bien précise subie par le pétrole ou ses produits dérivés (carburants par exemple) au cours de sa production et son exploitation : les réactions d'oxydation en phase liquide.

Celles-ci surviennent lorsque les hydrocarbures liquides se retrouvent en contact avec l'oxygène de l'air. Ces réactions d'oxydation en phase liquide (aussi appelées réactions d'auto-oxydation) entraînent un changement de composition chimique des carburants liquides lui-même à l'origine d'une modification de ses propriétés :

- Lorsqu'un carburant liquide est stocké dans une cuve avant son utilisation, ses propriétés évoluent dans le temps. Un carburant oxydé va avoir une plus forte tendance à encrasser un moteur qu'un carburant frais ; il accroît de plus les effets de pollution de l'environnement par les rejets du moteur. On parle de « vieillissement des carburants ».
- Lorsqu'elles sont contrôlées, ces réactions d'oxydation en phase liquide peuvent être utilisées pour valoriser un produit pétrolier en matière organique. Plus précisément, des précurseurs de polymères peuvent être obtenus à partir de pétrole. On peut alors employer ces réactions pour transformer des hydrocarbures en nylon, en polytéréphtalate d'éthylène (PET), base des bouteilles en plastique, ou encore en résine permettant la bonne tenue des peintures.

Ne se limitant pas uniquement à l'oxydation des hydrocarbures en phase liquide, ces réactions sont également étudiées dans d'autres circonstances :

- Pour des enjeux de sécurité par exemple : lors du stockage de certains produits chimiques liquides comme les esters, une réaction d'oxydation, induite par contact avec l'oxygène de l'air, peut conduire à une accumulation de produits d'oxydation (hyperoxydes) qui sont à l'origine des risques d'explosion.
- Dans le cadre de la synthèse de carburants verts : ces réactions régissent en effet certaines méthodes de synthèse des biocarburants à partir de la biomasse. Ces transformations suscitent actuellement un grand intérêt car elles impliquent une matière renouvelable et consomment du dioxyde de carbone.

Actuellement mal connu, le phénomène d'auto-oxydation est pourtant au cœur des diverses problématiques présentées ci-dessus. De nombreux verrous scientifiques restent à lever ; citons notamment une meilleure compréhension du phénomène et sa modélisation dans le but de

---

<sup>1</sup> Chiffre tiré de *Key World Energy Statistics*, International Energy Agency (IEA), 2017

pouvoir le contrôler efficacement. Afin de contribuer à cet enjeu scientifique massif, **cette thèse a pour ambition de poser les bases d'un nouvel outil capable de modéliser la cinétique des réactions d'oxydation des hydrocarbures en phase liquide.**

## Etat de l'art et objectif

L'oxydation en phase liquide relève de mécanismes radicalaires en chaîne impliquant des milliers d'espèces. En raison de l'intérêt croissant pour ce type de réaction, de nombreuses données expérimentales (conversions, données énergétiques) relatives à ces réactions sont désormais accessibles dans la littérature. En revanche, leur modélisation reste lacunaire.

La simulation minutieuse de ces réactions impose l'écriture d'un modèle cinétique détaillé impliquant des milliers de réactions élémentaires. L'écriture manuelle de tels modèles pour des réactions d'oxydation d'hydrocarbures (même légers) reste aujourd'hui une tâche fastidieuse et complexe pour la communauté cinétique en raison du très grand nombre de voies de réactions possibles et de la multiplicité des produits finaux et intermédiaires générés par chacune de ces voies réactionnelles. Afin de traiter ce problème, les chercheurs en cinétique utilisent l'appui de l'informatique : des codes permettant de générer automatiquement ces mécanismes réactionnels, selon une méthode systématique, ont vu le jour. Ces logiciels ont initialement été développés pour simuler la cinétique de combustion de carburants (phase gazeuse). Quelques groupes de recherche dans le monde se sont illustrés dans ce domaine par le passé ; parmi eux :

- l'équipe du professeur GREEN du MIT (Massachusetts Institute of Technologie) a développé le code RMG (*Reaction Mechanism Generator*), capable de générer des mécanismes d'oxydation en phase gaz ou liquide à toute température,
- le groupe du professeur RANZI de l'Ecole Polytechnique de Milan a quant à lui développé le logiciel MAMOX (en 1995) spécifique à la phase gaz,
- enfin, l'équipe de cinétique du Laboratoire Réaction et Génie des Procédés de Nancy (LRGP) développe depuis deux décennies le logiciel EXGAS [2], spécifique aux mécanismes en phase gaz.

Chacun de ces codes de génération automatique de mécanismes cinétiques se doit, pour fonctionner, d'avoir accès à des données thermodynamiques et cinétiques (expérimentales ou prédites) pour toutes les molécules et tous les radicaux libres intervenant dans le mécanisme afin de déterminer successivement les constantes d'équilibre et de vitesse des réactions élémentaires à l'aide de relations dites *thermocinétiques* (qui sont donc définies comme des équations reliant des grandeurs thermodynamiques, telles que les constantes d'équilibre, et des grandeurs cinétiques, telles que les constantes de vitesse).

La motivation de ce travail de thèse, réside dans le fait que :

- Peu de logiciels traitent actuellement la phase liquide (à notre connaissance, celui développé par l'équipe du MIT est le seul à pouvoir le faire),
- Le logiciel proposé par le MIT calcule automatiquement des données thermodynamiques en phase liquide uniquement à 298.15 K qui sont ensuite extrapolées à d'autres températures.
- Ce même logiciel utilise une approche type LSER (mentionnée par la suite) pour estimer certaines grandeurs thermodynamiques de solvation impliquées dans la procédure de calcul. Cette procédure reste toutefois assez approximative et limitée à un nombre relativement restreint de solvants. Elle peut être améliorée par une approche reposant sur des modèles thermodynamiques plus fiables et applicables à plus de solvants tels que les équations d'état.

**Proposer des outils permettant d'estimer voire de prédire l'information thermodynamique nécessaire à la description des mécanismes cinétiques des réactions d'oxydation en phase liquide, à toute température d'intérêt, constitue l'objectif principal de cette thèse de doctorat.**

L'approche proposée consiste à s'appuyer sur le logiciel EXGAS [2] développé dans notre laboratoire (LRGP), capable de simuler les mécanismes des réactions d'oxydation des hydrocarbures en phase gaz parfait. Pour générer les mécanismes en phase liquide, il suffit de corriger les grandeurs thermodynamiques du gaz parfait puis d'appliquer les mêmes règles de génération de mécanismes cinétiques que celles en vigueur dans EXGAS. Le code permettant de générer les mécanismes d'oxydation en phase liquide sera nommé EXLIQ par la suite.

Avant de décrire le fonctionnement attendu du code EXLIQ, intéressons-nous plus en détail au logiciel EXGAS. Celui-ci est illustré en Figure i-1. On remarque que EXGAS reçoit des données thermodynamiques et cinétiques nécessaires à la génération du mécanisme envoyées par deux programmes en amont : les logiciels THERGAS et KINGAS.

- Le logiciel THERGAS fournit les données thermodynamiques (enthalpies molaires standard de formation  $\Delta_f H^\circ(T)$ , entropies molaires standard  $s^\circ(T)$ , capacités calorifiques molaires standard  $c_p^\circ(T)$  ...). Toutes ces données sont prédites à partir des méthodes de contribution de groupes de BENSON [3], [4] ou tabulées à partir de bases de données expérimentales.
- Le logiciel KINGAS transmet les constantes de vitesse de chacune des réactions à partir de corrélations structure-réactivité. Les données cinétiques des réactions des espèces comprises entre C0-C2, communes aux réactions d'oxydation de tous les hydrocarbures, sont quant à elles tabulées dans des bases de réactions.

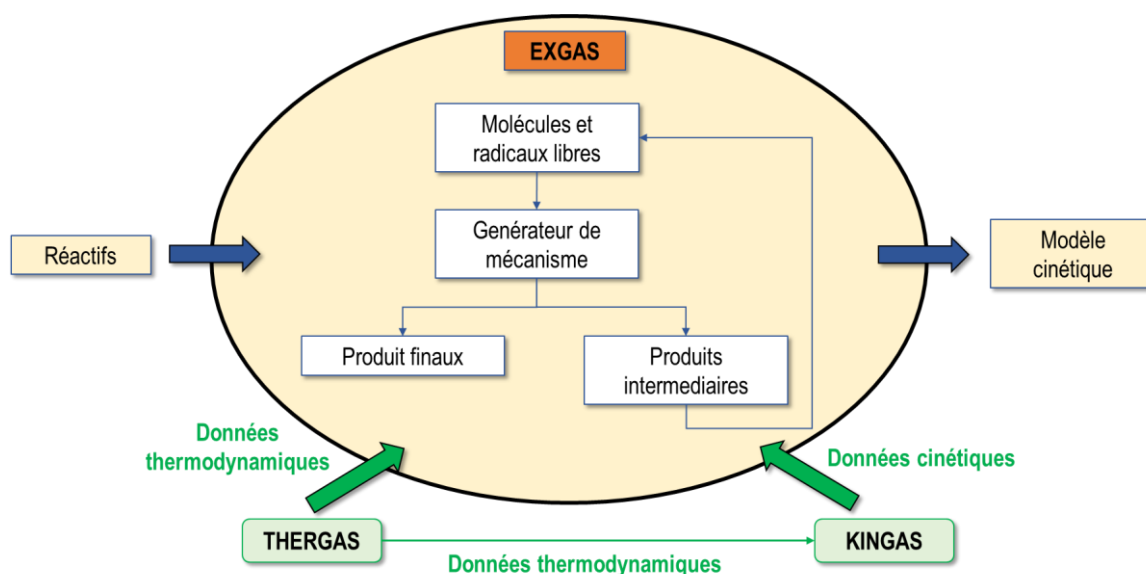


Figure i-1. Architecture simplifiée du logiciel EXGAS

## De EXGAS vers EXLIQ, les énergies de GIBBS de solvation

Alors que la littérature a établi que les réactions élémentaires mises en jeu lors de l'oxydation des hydrocarbures sont de même nature en phases gazeuse et liquide, cela n'est pas le cas des paramètres thermocinétiques (constante de vitesse, constante d'équilibre ...). En phase gaz parfait, les propriétés thermocinétiques ne sont pas influencées par les autres constituants du système à l'inverse de celles de la phase liquide qui dépendent à la fois du



solvant et des autres solutés. Une méthode possible pour évaluer ces grandeurs en phase liquide consiste à appliquer un terme correctif aux données déjà accessibles en phase gaz parfait. Cette méthode s'inspire des travaux de JALAN et al. de l'équipe du professeur GREEN du MIT [5]–[7]. **Ce terme correctif introduit des quantités appelées : énergies de GIBBS de solvation molaires partielles des constituants dans la solution (notées  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$ ).** A titre d'exemple, dans le cadre d'une réaction élémentaire produisant un état de transition (TS), on peut montrer que la relation entre les constantes d'équilibre ( $K_c$ , exprimée dans l'échelle des concentrations) en phases liquide et gaz parfait implique une énergie de solvation de réaction (définie ci-dessous à partir des énergies de GIBBS de solvation molaires partielles). La même relation s'applique aux constantes de vitesse. C'est ce que montre l'équation ci-dessous, écrite dans le cas où la solution liquide est idéale (au sens de la loi de HENRY), à la température  $T$ , la pression  $P$  et à la composition  $\mathbf{x}$  (vecteur des fractions molaires en phase liquide) :

$$\begin{cases} K_{c,\text{liq}}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r \Delta_{\text{solv}} G(T, P, \mathbf{x})}{RT}\right) \cdot K_c^\bullet(T) \\ k_{\text{TST},\text{liq}}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r \Delta_{\text{solv}} G(T, P, \mathbf{x})}{RT}\right) \cdot k_{\text{TST}}^\bullet(T) \end{cases} \quad (1)$$

Avec :

- ❖  $K_{c,\text{liq}}(T) = \prod_{i=1}^{N_{\text{const}}} (c_{i,\text{liq}})^{\nu_i}$  et  $K_c^\bullet(T) = \prod_{i=1}^{N_{\text{const}}} (c_i^\bullet)^{\nu_i}$  sont respectivement les constantes d'équilibre de la réaction en phase liquide idéale et en phase gaz parfait ;  $c_{i,\text{liq}}$  et  $c_i^\bullet$  sont respectivement la concentration molaire du constituant  $i$  en phases liquide idéale et gaz parfait ;  $\nu_i$  représente le coefficient stœchiométrique.
- ❖  $k_{\text{TST},\text{liq}}$  et  $k_{\text{TST}}^\bullet$  sont les constantes de vitesse de formation de l'état de transition en phase liquide idéale et en phase gaz parfait.
- ❖  $\Delta_r \Delta_{\text{solv}} G = \sum_{i=1}^{N_{\text{const}}} \nu_i \cdot \Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  et  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  énergie de GIBBS de solvation molaire partielle du constituant  $i$ .

On remarque que cette énergie de GIBBS de solvation molaire partielle n'est qu'une correction à apporter aux constantes thermocinétiques de la phase gaz parfait employées dans le générateur de mécanismes afin d'obtenir ces mêmes constantes en phase liquide. Il est important de noter que, dans le cadre de la combustion des hydrocarbures, les constituants peuvent être des molécules chimiques, mais aussi des radicaux libres. Dans le cadre de cette thèse, on se limitera à la prise en compte des espèces moléculaires. De même, la gestion des états de transition, espèces transitoires, ne sera pas traitée dans ce manuscrit.

La mutation du logiciel EXGAS vers le logiciel EXLIQ nécessite donc la mise en place d'une méthode visant à estimer de manière fiable ces énergies de GIBBS de solvation molaires partielles pour chacun des constituants  $i$  du mélange. Actuellement, ces énergies sont le plus souvent estimées à partir de calculs de simulation moléculaire (dynamique moléculaire), d'approches type COSMO ou bien de méthodes de type LSER (Linear Solvation Energy Relationship) mêlant descripteurs moléculaires et paramètres expérimentaux. Ces méthodes ne paraissent pas opportunes pour l'objectif visé car :

- La simulation moléculaire et, dans une moindre mesure, les approches de type COSMO imposent des temps de calcul très longs, qui ne sont pas compatibles avec un outil de simulation gérant plusieurs milliers de réactions.
- Au-delà de la précision relative de ses estimations, la méthode LSER, ne permet d'effectuer que des calculs d'énergies de GIBBS de solvation à une température de 298.15 K. Cette limitation peut s'avérer problématique dans le cas de la simulation de nombreux procédés d'oxydation d'hydrocarbures ayant lieu dans des gammes de températures bien différentes, engendrant des variations conséquentes des paramètres thermocinétiques.

Par ailleurs, afin de valider l'utilisation d'un modèle, il est nécessaire de disposer de données expérimentales étendues (en termes de nature chimique des composés et de gamme de températures).

Aujourd'hui, seulement quelques banques de données expérimentales d'énergies de GIBBS de solvation sont répertoriées dans la littérature. Ces banques ne contiennent que peu de points, tous mesurés à 298.15 K, pour un faible nombre de systèmes. Ce déficit de données représente l'un des principaux obstacles au développement de modèles plus robustes et plus généraux.

### L'approche privilégiée dans cette thèse

Nous avons cherché à mettre en place :

- Une banque de données étendue de valeurs expérimentales d'énergie de GIBBS de solvation molaire partielle,
- une méthode d'estimation des énergies de GIBBS de solvation molaires partielles qui soit tout à la fois rapide, prédictive et précise. Les équations d'état, qui permettent de décrire des espèces de natures chimiques variées et incluent naturellement des dépendances en température, ont été retenues. Ces modèles sont, de plus, compatibles avec les exigences de temps de calcul d'un générateur de mécanisme.

Comment relier les énergies de GIBBS de solvation molaires partielles aux grandeurs thermodynamiques classiquement mesurées ou estimables par équation d'état ?

L'analyse des travaux de BEN-NAIM [8], proposant une définition unanimement acceptée du phénomène de solvation et des énergies de solvation associées, nous a permis de montrer qu'une énergie de GIBBS de solvation molaire partielle d'un constituant s'exprime simplement en fonction de deux grandeurs thermodynamiques classiquement estimables par équation d'état : un coefficient de fugacité du constituant en phase liquide et la densité molaire de la phase liquide :

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) = RT \ln \left[ \frac{P \cdot \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{RT \cdot \rho_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} \right] \quad (2)$$

Avec :

- ❖  $\varphi_{i,\text{liq}}$  coefficient de fugacité du constituant  $i$  en phase liquide,
- ❖  $\rho_{\text{liq}}$  densité molaire de la phase liquide supposée uniforme.

De plus, cette relation nous montre que cette énergie de GIBBS de solvation molaire partielle n'est en réalité que le produit  $RT \cdot \ln(z_{\text{liq}} \cdot \varphi_{i,\text{liq}})$ , appelé classiquement en

thermodynamique le potentiel chimique d'écart (*residual- $T, v$  GIBBS energy*). En accord avec la définition de ce potentiel chimique d'écart, l'énergie de GIBBS de solvation doit, dès lors, être vue comme une quantification de l'écart entre l'énergie de GIBBS molaire partielle du constituant  $i$  dans le mélange liquide et l'énergie de GIBBS molaire partielle du constituant  $i$  dans un mélange de gaz parfaits. La phase liquide et le mélange de gaz parfaits ayant impérativement la même température, le même volume molaire et la même composition.

Revenons à présent à la problématique de constitution d'une banque de données. L'équation (2) montre qu'il est possible de relier les énergies de GIBBS de solvation à toute quantité analogue à un coefficient de fugacité. Nous nous sommes donc appuyés sur des données de coefficients d'activité à dilution infinie  $\gamma_i^\infty$ , de constantes de HENRY  $H_{i,j}$  et de données d'équilibre liquide-vapeur  $(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y})$  pour générer des données expérimentales d'énergies de GIBBS de solvation molaires partielles.

## Plan de la thèse

- Dans le premier chapitre de cette thèse, les définitions du processus de solvation et de l'énergie qui lui est associée ont été présentées. Les expressions générales de l'énergie de solvation utilisées dans le reste de la thèse ont été introduites et démontrées. Enfin, on y passera en revue les expressions trouvées dans la littérature et l'on montrera que sous certaines hypothèses, elles dérivent des expressions générales précédemment fournies
- De ces expressions, un lien a été établi entre les énergies de GIBBS de solvation et différentes données mesurables expérimentalement (données de corps purs et mesurées à dilution infinie pour des mélanges binaires). Ces relations ont mené à la création de la banque de données CompSol (pour *Comprehensive Solvation database*) regroupant 21 671 données d'énergie de GIBBS de solvation molaires ( $\Delta_{\text{solv}} g_i$ ) pour 1 969 corps purs (traduisant la solvation d'un corps pur par lui-même) et 70 062 données d'énergies de GIBBS de solvation molaires partielles ( $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$ ) pour 14 102 systèmes binaires à différentes températures. Le chapitre II sera entièrement dédié à la création et la présentation de cette banque de données. Notamment, une analyse de l'évolution de ces énergies en fonction de la température, de leurs valeurs en fonction du degré d'association du mélange sera discutée.

La suite de ce manuscrit sera alors dédiée à l'emploi d'équations d'état prédictives afin d'estimer des énergies de GIBBS de solvation.

- L'équation d'état prédictive de type cubique UMR-PR (Universal Mixing Rule – PENG ROBINSON) développée par VOUTSAS et al. en 2006 [9], reconnue pour sa bonne description thermodynamique des mélanges, qu'ils soient polaires ou non, qu'ils soient associés ou non, a été considérée. Grâce aux données expérimentales présentes dans la CompSol, nous avons pu valider son utilisation dans le générateur de mécanismes en phase liquide. La capacité de cette équation à reproduire des données expérimentales d'énergie de GIBBS de solvation fera l'objet du chapitre III de cette thèse.
- Une équation de type SAFT a également été considérée pour modéliser les énergies de GIBBS de solvation molaires partielles. Ces équations ayant le grand désavantage de ne pas être prédictives, une nouvelle méthode de paramétrage a été développée afin de fixer de manière simple, immédiate et universelle les paramètres des corps purs non associés ( $m, \sigma, \varepsilon$ ) de l'équation afin qu'ils reproduisent parfaitement les données critiques expérimentales (température  $T_c$  et pression  $P_c$ ) et un point de la courbe de saturation (à travers le facteur acentrique  $\omega$ ). En d'autres termes, une équation d'état

de type SAFT paramétrée de la même manière qu'une équation d'état cubique a été développée pour les corps purs non-associés. Les performances de cette nouvelle équation SAFT ont été comparées avec celles des équations d'état cubiques classiques. Il faut noter que cette étude constitue la première pierre d'un projet beaucoup plus large visant à développer une équation d'état de type SAFT totalement industrialisée (i.e., dont les paramètres seraient aisément estimables à partir de données expérimentales très accessibles ou à partir de méthodes de contribution de groupes) à la fois pour les corps purs et les mélanges, présentant ou non de l'association.

Les chapitres IV et V de ce manuscrit traiteront de cette nouvelle manière de paramétrer les équations d'état de type SAFT et des performances observées sur le calcul de différentes propriétés thermodynamiques. Le chapitre VI sera exclusivement dédié au calcul des énergies de GIBBS de solvation avec le modèle développé.

- Enfin, un dernier chapitre présente la méthodologie à suivre pour développer un modèle cinétique pour la combustion en phase liquide s'appuyant sur les méthodes d'estimation des énergies de solvation présentées auparavant. On reviendra sur la nature de la correction à appliquer aux constantes thermocinétiques en phase gaz parfait pour générer des constantes applicables à la phase liquide.

---

## **Chapitre I.**

# **Energie de solvation : définition et expression à partir de grandeurs thermodynamiques**

---

## Introduction

Dans la littérature, les énergies de solvation sont quasi-exclusivement définies à partir de considérations ayant trait à la mécanique statistique et à une fenêtre d'observation moléculaire des mélanges liquides. L'un des enjeux essentiels de ce travail de thèse auquel je fus confronté immédiatement fut de convertir sa définition moléculaire en définition macroscopique :

- Utilisable pour relier cette quantité aux grandeurs mesurables classiquement en thermodynamique dans le but de pouvoir générer ensuite des données expérimentales d'énergie de solvation,
- Compatible avec l'utilisation de modèles macroscopiques que j'ai considérés par la suite (les équations d'état).

Ce chapitre doit donc être perçu comme un outil au service des développements suivants :

- La création d'une banque de données d'énergies de solvation (Chapitre II),
- L'estimation ou la prédiction de ces grandeurs à partir d'une équation d'état (Chapitre II et Chapitre III).

## I. Définition du procédé de solvation et grandeurs associées

Cette partie s'inspire des travaux de BEN-NAIM compilés dans son livre *Solvation Thermodynamics* [8].

### I.1. Définition du procédé de solvation selon BEN-NAIM

Le processus de solvation suscite un grand intérêt depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle. Avant la parution du livre de BEN-NAIM, le phénomène de solvation était souvent décrit de manière imprécise ou variable selon les auteurs. A titre d'exemple, en 1974, l'Encyclopaedia Britannica [10] décrivait la solvation de la manière suivante : « *When a solvent and a solute molecule link together with weak bonds, the process is called solvation* ». En dépit d'un accord général pour affirmer que le processus de solvation est contrôlé par les interactions entre un solvant et un soluté, des querelles sur la définition exacte du procédé ou la nature des interactions mises en jeu persistaient.

En 1987, BEN-NAIM fut le premier à proposer une analyse moléculaire du phénomène de solvation. Ceci l'amena, en définissant de nouvelles grandeurs comme *le pseudo potentiel chimique*, à une définition rigoureuse du processus de solvation sur laquelle les spécialistes s'accordent désormais.

#### **Le processus de solvation selon BEN-NAIM :**

Le processus de solvation d'une molécule  $s$  dans un fluide  $l$  est le procédé associé au transfert de cette molécule  $s$  d'une position donnée à l'intérieur d'un gaz parfait  $g$  vers une position donnée au sein d'un fluide  $l$ . Ce procédé s'effectue à température et pression constantes. La composition de la phase fluide  $l$  n'est pas impactée par l'ajout de la molécule  $s$ .

*“We now define the solvation process of a molecule  $s$  in a fluid  $l$  as the process of transferring the molecule  $s$  from a fixed position in an ideal gas phase  $g$  into a fixed position in the fluid or liquid phase  $l$ . The process is carried out at constant temperature  $T$  and pressure  $P$ . Also, the composition of the system is unchanged.” [8]*

Remarque :

Le terme « position fixée » signifie que le centre de masse de la molécule est supposé immobile. Celle-ci est donc dépourvue d'énergie cinétique de translation. Ceci implique que la molécule ne peut pas se déplacer dans tout le volume  $V$ . De plus, elle se distingue des autres molécules qui sont libres de tout mouvement :

“We have constrained the particle to a fixed position. Such a particle cannot wander in the entire volume  $V$ , does not have momentum partition function  $\Lambda_i$ , and, being at a fixed position, is distinguishable from the rest of the  $N$  members of the same species” [8]

En d'autres termes, le processus de solvation d'une molécule de  $i$  tel que défini par BEN-NAIM est le transfert de cette molécule dépourvue d'énergie cinétique, d'une position fixée  $R_1$  dans un mélange uniforme de gaz parfaits (GP) vers une position fixée  $R_2$  dans un fluide réel (FR) uniforme à température  $T$  et pression  $P$  constantes. Il est primordial de noter que le FR vers lequel est transféré la molécule de  $i$  peut être aussi bien un gaz réel ou un liquide réel. La solvation ayant le plus souvent lieu en phase liquide, dans la suite de cette thèse nous considérerons toujours que ce FR est liquide.

Le processus de solvation est schématisé par la Figure I-1.

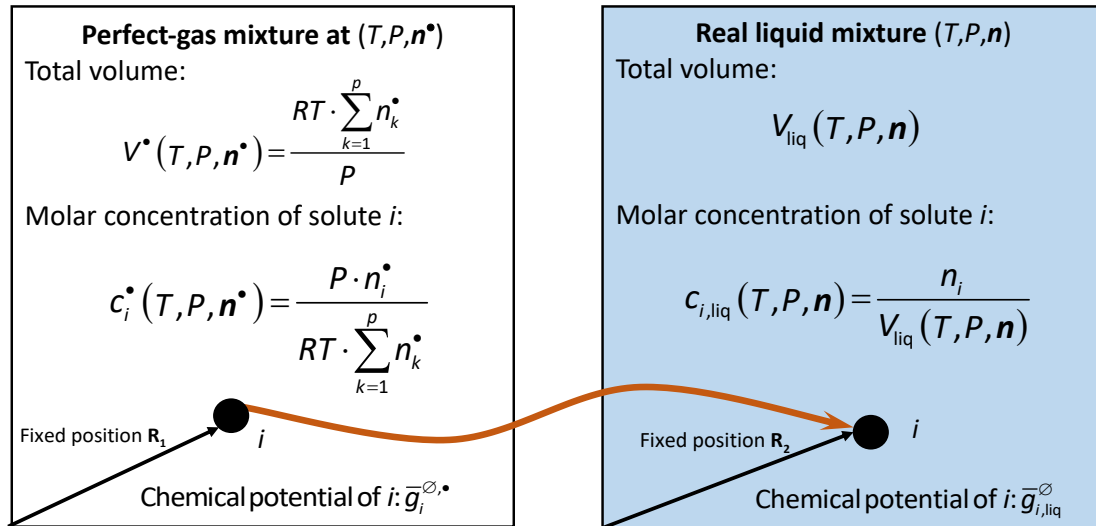


Figure I-1. Illustration du processus de solvation de BEN-NAIM

Remarques :

- on trouve dans la littérature d'autres définitions de la solvation qui, à la différence de celle de BEN-NAIM, ne reposent pas sur une définition moléculaire de ce procédé mais sur des considérations macroscopiques. Celles-ci ne supposent pas que le transfert de la molécule s'effectue à positions initiale et finale fixées. En revanche, les autres définitions formulent des hypothèses sur l'état des deux phases en présence. A titre d'exemple, on citera la définition de la solvation donnée en 1939 par FOWLER et GUGGENHEIM [11] :

“The Gibbs free energy of solvation is the energy involved in the transference of a solute between gas-phase in the standard state (hypothetical ideal gas with  $P=1$  bar ) whose chemical potential is  $\mu_{s,g}^0$  and solution in the standard state: (hypothetical ideal dilute

solution fulfilling HENRY law with  $x_{solute} \rightarrow 1$ ).” [12]

- Néanmoins, BEN-NAIM [8] et SORDO [12] ont par la suite unifié ces définitions en mettant en évidence les relations entre elles.

- *Ne faisant aucune hypothèse sur la nature des phases en présence, la définition de BEN-NAIM est considérée comme plus générale et donc préférable.*

## I.2. Pseudo potentiel chimique d'un constituant

L'énergie de GIBBS de solvation présentée ultérieurement se définit à partir d'une quantité nommée *pseudo potentiel chimique* d'un constituant.

### Remarques préliminaires :

Dans toute la suite de ce chapitre, on considérera que :

- *k* représente la constante de BOLTZMANN qui s'interprète comme la constante des gaz parfaits ramenée à une molécule, soit :  $k = \frac{R}{N_A} = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

- Le potentiel chimique **moléculaire** d'un constituant *i* (en J) dans une phase  $\varphi$  est noté

$$\bar{g}_{i,\varphi}(T, P, \mathbf{N}) = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (\text{où } N_i \text{ désigne le nombre de molécules } i);$$

- Le potentiel chimique **molaire** d'un constituant *i* (en J/mol) dans une phase  $\varphi$  est noté :

$$\bar{g}_{i,\varphi}(T, P, \mathbf{n}) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}.$$

Le potentiel chimique d'une molécule de constituant *i* dans une **position fixée (i.e., sans énergie cinétique)** à l'intérieur d'une phase  $\varphi$  uniforme sera nommé *pseudo potentiel chimique* et noté  $\bar{g}_{i,\varphi}^\circ(T, P, N)$ . Ce *pseudo potentiel chimique* est lié au potentiel chimique d'une molécule du constituant *i* dans le mélange  $\bar{g}_{i,\varphi}(T, P, N)$  par la relation :

$$\bar{g}_{i,\varphi}(T, P, N) = \bar{g}_{i,\varphi}^\circ(T, P, N) + kT \ln \left[ \mathbf{c}_{i,\varphi}(T, P, N) \cdot \Lambda_i^3(T) \right] \quad (\text{I.1})$$

Où :

- ❖  $kT \ln \left[ \mathbf{c}_{i,\varphi}(T, P, N) \cdot \Lambda_i^3(T) \right]$  est appelé *terme de libération* et  $\mathbf{c}_i(T, P, N) = \frac{N_i}{V(T, P, N)}$  est la concentration moléculaire en *i*.
- ❖  $\Lambda_i(T)$  est la longueur d'onde de DE BROGLIE de la molécule *i* (également nommée *momentum partition function*) :  $\Lambda_i(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_i kT}}$  avec *h*, *m<sub>i</sub>*, *k* et *T* respectivement la constante de PLANCK, la masse de la molécule *i*, la constante de BOLTZMANN et la température.

Le *pseudo potentiel chimique* molaire du constituant *i* se définit par la relation [8] :

$$\bar{g}_{i,\varphi}(T, P, \mathbf{n}) = \bar{g}_{i,\varphi}^\circ(T, P, \mathbf{n}) + RT \ln \left[ \mathbf{c}_{i,\varphi}(T, P, \mathbf{n}) \cdot N_A \cdot \Lambda_i^3(T) \right] \quad (\text{I.2})$$

Où :

- ❖  $N_A$  désigne la constante d'AVOGADRO.



Selon BEN-NAIM, cette relation se démontrant à partir de la mécanique statistique est valable tant que les principes de la mécanique statistique peuvent être appliqués. Elle est d'une importance capitale pour la suite de ce chapitre. Etant valable pour toute molécule, pour toute concentration en  $i$ , et dans n'importe quelle solution, elle permettra d'établir une définition générale de l'énergie de GIBBS de solvation :

*“The most important property of this equation, which constitutes the cornerstone of the entire content of this book, is its generality. It is valid for any kind of molecule (argon, benzene, or a protein), in any fluid mixture (i.e., in a multicomponent system), and for any concentration of  $s$  (from very dilute systems up to pure liquid  $s$ ). The only assumption that has been introduced to render this equation valid is the applicability of classical statistical mechanics ( $c_s \cdot \Lambda_s^3 \approx 1$ ). As noted above, we shall deal in this book only with systems that obey classical statistical mechanics.” [8]*

### I.3. Energie de GIBBS de solvation

En combinant la définition du *pseudo potentiel chimique* et la définition du processus de solvation, il devient possible de définir l'énergie de GIBBS de solvation molaire partielle d'un soluté  $i$   $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  et l'énergie de GIBBS de solvation totale  $\Delta_{\text{solv}} G$  d'une phase. Pour cela, il faut pouvoir estimer la variation du *pseudo potentiel chimique* accompagnant le transfert d'une molécule de  $i$  d'une position fixée dans une phase gaz parfait vers une position fixée dans une phase fluide (liquide en pratique), à température  $T$  et pression  $P$  constantes :

$$\underbrace{\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i (T, P, N)}_{\substack{\text{Energie de GIBBS de solvation} \\ \text{molaire partielle} \\ \text{du constituant } i}} = \underbrace{\bar{g}_{i,\text{liq}}^{\ominus} (T, P, N)}_{\substack{\text{Pseudo potentiel chimique d'une} \\ \text{molécule de } i \text{ de position fixée} \\ \text{dans un mélange liquide}}} - \underbrace{\bar{g}_i^{\ominus,\bullet} (T, P)}_{\substack{\text{Pseudo potentiel chimique d'une} \\ \text{molécule de } i \text{ de position fixée} \\ \text{dans un mélange de gaz parfaits}}} \quad (\text{I.3})$$

De  $\bar{g}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = N_A \cdot \bar{g}_i = N_A \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}$ , on déduit :

**Energie de GIBBS de solvation molaire partielle d'un constituant  $i$  :**

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i (T, P, \mathbf{n}) = \bar{g}_{i,\text{liq}}^{\ominus} (T, P, \mathbf{n}) - \bar{g}_i^{\ominus,\bullet} (T, P) \quad (\text{I.4})$$

On suppose que le mélange de gaz parfaits et la phase liquide contiennent  $p$  constituants, sous une température  $T$ , une pression  $P$  et une composition :  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_p)$ . D'après le théorème d'EULER, l'expression de l'énergie de GIBBS totale de solvation vaut :

$$\Delta_{\text{solv}} G(T, P, \mathbf{n}) = \sum_{i=1}^p n_i \cdot \Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i (T, P, \mathbf{n}) \quad (\text{I.5})$$

Remarque :

- *Il est important de noter que le pseudo potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange de gaz parfaits ne dépend pas de la composition. Cette affirmation est démontrée en annexe A1 du Chapitre II.*

- La fonction d'état énergie de GIBBS étant fonction caractéristique dans les variables  $T$  et  $P$ , on peut en déduire les expressions de toutes les autres grandeurs thermodynamiques dans le même jeu de variables par dérivation :

$$\Delta_{\text{solv}} S = -\left(\partial \Delta_{\text{solv}} G / \partial T\right)_{P,n} \quad (\text{I.6})$$

$$\Delta_{\text{solv}} H = \Delta_{\text{solv}} G + T \Delta_{\text{solv}} S \quad (\text{I.7})$$

$$\Delta_{\text{solv}} V = \left(\partial \Delta_{\text{solv}} G / \partial P\right)_{T,n} \quad (\text{I.8})$$

$$\Delta_{\text{solv}} A = \Delta_{\text{solv}} G - P \Delta_{\text{solv}} V \quad (\text{I.9})$$

$$\Delta_{\text{solv}} U = \Delta_{\text{solv}} H - P \Delta_{\text{solv}} V \quad (\text{I.10})$$

#### I.4. Expression pratique de l'énergie de GIBBS de solvation molaire partielle d'un constituant

Par la suite, on fait référence à des définitions de grandeurs thermodynamiques macroscopiques (notamment les expressions du potentiel chimique de corps purs et de constituants en mélange selon l'approche considérée) et de solutions de référence (RAOULT, HENRY) rappelées dans l'annexe de cette thèse.

La relation (I.2) peut être écrite pour un composé  $i$  dans un mélange liquide et pour un composé  $i$  dans un mélange de gaz parfaits. On utilisera désormais les *fractions molaires* comme variables de composition (voir annexe). La relation (I.2) appliquée à un constituant  $i$  en phase liquide et en phase gaz parfait donne :

$$\begin{cases} \text{(i)} & \bar{g}_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) = \bar{g}_{i,\text{liq}}^{\ominus}(T, P, \mathbf{x}) + RT \ln \left[ c_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot N_A \cdot \Lambda_i^3(T) \right] \\ \text{(ii)} & \bar{g}_i^{\bullet}(T, P, \mathbf{x}^{\bullet}) = \bar{g}_i^{\ominus,\bullet}(T, P) + RT \ln \left[ c_i^{\bullet}(T, P, \mathbf{x}^{\bullet}) \cdot N_A \cdot \Lambda_i^3(T) \right] \end{cases}$$


---


$$\text{(i)-(ii)} \quad \bar{g}_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) - \bar{g}_i^{\bullet}(T, P, \mathbf{x}^{\bullet}) = \underbrace{\bar{g}_{i,\text{liq}}^{\ominus}(T, P, \mathbf{x}) - \bar{g}_i^{\ominus,\bullet}(T, P)}_{\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, n)} + RT \ln \left[ \frac{c_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{c_i^{\bullet}(T, P, \mathbf{x}^{\bullet})} \right] \quad (\text{I.11})$$

On peut exprimer la différence entre le potentiel chimique de  $i$  dans le mélange liquide de composition  $\mathbf{x}$  et le potentiel chimique de  $i$  dans le mélange de GP de composition  $\mathbf{x}^{\bullet}$  à  $T, P$  fixées selon :

$$\bar{g}_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) - \bar{g}_i^{\bullet}(T, P, \mathbf{x}^{\bullet}) = \underbrace{\left[ \bar{g}_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) - \bar{g}_i^{\bullet}(T, P, \mathbf{x}^{\bullet}) \right]}_{RT \ln \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} + \left[ \bar{g}_i^{\bullet}(T, P, \mathbf{x}) - \bar{g}_i^{\bullet}(T, P, \mathbf{x}^{\bullet}) \right]$$

Ce qui, d'après la partie III. de l'annexe de cette thèse peut se traduire par :

$$\bar{g}_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) - \bar{g}_i^{\bullet}(T, P, \mathbf{x}^{\bullet}) = RT \ln \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) + RT \ln \left( \frac{x_i}{x_i^{\bullet}} \right) \quad (\text{I.12})$$

Avec :

❖  $\varphi_{i,\text{liq}}$  : coefficient de fugacité liquide du constituant  $i$

De plus, on peut modifier le rapport de concentrations de l'équation (I.11) en introduisant les fractions molaires de  $i$  dans le mélange liquide et dans le mélange de GP :

$$\begin{cases} c_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) = \frac{n_{i,\text{liq}}}{V_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} = \frac{n_{i,\text{liq}}}{n_{\text{tot,liq}}} \cdot \frac{n_{\text{tot,liq}}}{V_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} = \frac{x_i}{v_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} \\ c_i^\bullet(T, P, \mathbf{x}^\bullet) = \frac{n_i^\bullet}{V^\bullet(T, P, \mathbf{x}^\bullet)} = \frac{x_i^\bullet \cdot n_{\text{tot}}^\bullet}{V^\bullet(T, P, \mathbf{x}^\bullet)} = \frac{x_i^\bullet \cdot P}{RT} \end{cases}$$

L'équation (I.11) peut donc désormais s'écrire comme :

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) = RT \ln \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) + RT \ln \left[ \frac{v_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot P}{RT} \right] \quad (\text{I.13})$$

De plus, nous savons que :

$$\bar{g}_i^{\text{éc}}(T, P, \mathbf{x}) - \underbrace{\bar{g}_i^{\text{rés}}(T, P, \mathbf{x})}_{RT \ln \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} = RT \ln z_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \quad (\text{I.14})$$

Avec :

- ❖  $z_{\text{liq}}$  : facteur de compressibilité molaire de la phase liquide  $z_{\text{liq}} = \frac{v_{\text{liq}} \cdot P}{RT}$
- ❖  $\bar{g}_i^{\text{éc}}$  et  $\bar{g}_i^{\text{rés}}$  sont respectivement le potentiel chimique résiduel (*TP-residual* en anglais) et le potentiel chimique d'écart (*Tv-residual* en anglais) du constituant  $i$  dans le mélange. Ils sont définis dans l'annexe de cette thèse

Il est donc, finalement possible d'écrire l'énergie de GIBBS de solvation molaire partielle d'un constituant  $i$  dans un mélange liquide comme étant :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) &= \bar{g}_i^{\text{éc}}(T, P, \mathbf{x}) \\ &= RT \ln \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) + RT \ln z_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \\ &= RT \ln \left[ \frac{\varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot v_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot P}{RT} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

**L'équation (I.15) est la pierre angulaire de cette thèse. Tous les développements présents dans les chapitres qui suivent ayant trait à l'énergie de solvation l'utilisent comme définition.**

## II. Revue des expressions de l'énergie de GIBBS de solvation en fonction de différentes grandeurs thermodynamiques mesurables.

Cette partie a pour but de donner l'expression de l'énergie de GIBBS de solvation molaire partielle de  $i$  dans un mélange liquide en fonction de différentes grandeurs classiquement utilisées en thermodynamique et mesurables. Elles dérivent toutes de l'équation (I.15). Des expressions de cette quantité seront également données dans le cas particulier (mais fréquemment considéré) où la phase liquide dans laquelle le soluté est transféré est un solvant pur (différent du soluté). On parlera alors de soluté infiniment dilué dans le solvant.

### II.1. Relation entre l'énergie de GIBBS de solvation et le coefficient d'activité de RAOULT à dilution infinie.

Le coefficient de fugacité d'un constituant  $i$  dans le mélange liquide  $\varphi_{i,\text{liq}}$  et le coefficient d'activité  $\gamma_i^{\text{RAOULT}}$  (l'exposant « RAOULT » rappelle qu'un mélange de référence de RAOULT est utilisé pour définir le coefficient d'activité – plus de détails peuvent être obtenus par lecture de l'annexe) sont reliés par :

$$\gamma_i^{\text{RAOULT}}(T, P, \mathbf{x}) = \frac{\varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{\varphi_{\text{pur } i, \text{liq}}(T, P)} \quad (\text{I.16})$$

Avec :

❖  $\varphi_{\text{pur } i, \text{liq}}$  : coefficient de fugacité du constituant  $i$  pur liquide

On obtient donc :

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) = RT \ln \left[ \frac{\varphi_{\text{pur } i, \text{liq}}(T, P) \cdot v_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot \gamma_i^{\text{RAOULT}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot P}{RT} \right] \quad (\text{I.17})$$

Remarques :

- Dans l'annexe, la variable de composition (concentration  $c$  ou fraction molaire  $z$ ) est également précisée dans la notation du coefficient d'activité. Etant donné que nous travaillerons toujours avec les fractions molaires, cette indication n'est plus précisée dans la notation des  $\gamma$ .
- Il est important de noter que cette équation n'est soumise à aucune hypothèse. Elle est valable pour tout mélange liquide, quelle que soit la concentration en  $i$ .

### Cas particulier d'un mélange réel où le soluté $i$ est infiniment dilué

La valeur particulière prise par le coefficient d'activité  $\gamma_i^{\text{RAOULT}}$  du constituant  $i$  infiniment dilué dans son solvant (i.e., lorsque  $x_i \rightarrow 0$ ) est à présent notée  $\gamma_i^{\text{RAOULT},\infty}$ . Dans ces conditions, le volume molaire du mélange liquide  $v_{\text{liq}}$  devient celui du solvant  $j$  pur  $v_{j,\text{pur},\text{liq}}$ . On a alors :

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty (T, P) = RT \ln \left[ \frac{\varphi_{\text{pur } i, \text{liq}} (T, P) \cdot v_{\text{pur } j, \text{liq}} (T, P) \cdot \gamma_i^{\text{RAOULT}, \infty} (T, P) \cdot P}{RT} \right] \quad (\text{I.18})$$

**Remarques :**

- La partie III. 5. 3. de l'annexe fournit les relations de passage entre les coefficients d'activité selon le mélange de référence et la variable de composition choisie.
- Dans toute la suite, la notation  $\gamma_i^{\text{RAOULT}}$  sera simplifiée en  $\gamma_i$

**II.2. Relation entre l'énergie de GIBBS de solvation et la constante de HENRY.**

L'utilisation de la constante de HENRY impose, par sa définition, de considérer un système à dilution infinie. La constante de HENRY du constituant  $i$  dans le solvant  $j$  à température  $T$  et pression  $P$  fixées est donnée par :

$$H_{i,j} (T, P) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left[ \frac{f_{i,\text{liq}} (T, P, \mathbf{x})}{x_i} \right] \quad (\text{I.19})$$

De  $f_{i,\text{liq}} (T, P, \mathbf{x}) = x_i \cdot \gamma_{i,\text{liq}} (T, P, \mathbf{x}) \cdot f_{\text{pur } i, \text{liq}} (T, P)$  (voir la démonstration en annexe) et de  $\gamma_i^\infty = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i$ , on obtient une nouvelle expression de l'énergie de GIBBS de solvation molaire partielle du constituant  $i$  infiniment dilué dans un solvant  $j$  liquide :

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty (T, P) = RT \ln \left[ \frac{H_{i,j} (T, P) \cdot v_{\text{pur } j, \text{liq}} (T, P)}{RT} \right] \quad (\text{I.20})$$

**Remarque :**

Comme pour le coefficient d'activité, lorsqu'elle ne sera pas précisée dans la notation de la constante de HENRY, la variable de composition sera toujours la fraction molaire.

**III. Lien entre ces expressions et les expressions classiquement employées dans la littérature pour mesurer ou calculer des énergies de GIBBS de solvation**

Les différentes expressions de l'énergie de GIBBS de solvation trouvées dans la littérature ne sont pas celles qui viennent d'être présentées. Il apparaît que cette énergie de GIBBS est le plus souvent mesurée ou calculée dans des conditions bien particulières. Ici, nous proposons une revue des expressions les plus souvent trouvées dans la littérature. Le lien entre ces expressions et celles démontrées ci-dessus sera présenté, mettant en évidence les différentes hypothèses effectuées.

### III.1. Remarque préliminaire sur la dilution infinie.

Depuis le début de ce chapitre, nous avons vu que l'énergie de GIBBS de solvation dépend de trois variables :

- La température  $T$
- La pression  $P$
- La composition du mélange liquide  $x$  (on rappelle que les fractions molaires liquides ont été choisies comme variables de composition)

**Par la suite, nous allons voir que l'énergie de GIBBS de solvation est toujours mesurée à partir de données expérimentales relatives à un système en équilibre liquide-vapeur (ELV) :** ce sont par exemple des données d'équilibre  $(T, P, x, y)$ , des constantes de HENRY, des coefficients d'activité à dilution infinie etc.). Il est toujours considéré que le constituant  $i$  est **infiniment dilué** dans un solvant  $j$  **liquide incompressible**. On peut montrer que dans ce cas, l'énergie de solvation ne dépend que de la température. En effet :

- Le fait de considérer  $i$  infiniment dilué dans le solvant  $j$  fixe la composition du mélange :  $x_i \rightarrow 0$  et  $x_j \rightarrow 1$ . L'énergie de GIBBS de solvation ne dépend alors plus que de la température et la pression.

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i (T, P, \times)$$

- Si l'on considère de plus que cette énergie de GIBBS de solvation ne dépend pas de la pression (car c'est une propriété de phase liquide, **supposée incompressible**), on peut alors dire que cette quantité ne dépend que de la température.

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i (T, \cancel{P}, \times)$$

Pour illustration, sur la Figure I-2, on a représenté un diagramme isotherme classique d'ELV de système binaire. L'énergie de solvation à dilution infinie du solvant  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty$  est l'énergie de solvation du constituant  $i$  dans n'importe quelles conditions de pression et de composition décrites par la zone hachurée (correspondant à une phase liquide, de concentration en constituant  $i$  suffisamment faible pour que le soluté puisse être considéré infiniment dilué, à n'importe quelle pression pour laquelle l'hypothèse de l'incompressibilité peut être formulée). En particulier, l'énergie de solvation  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty$  peut être assimilée à l'énergie de solvation d'une phase liquide impliquée dans un ELV dans tous les cas où le mélange est décrit par un point situé à la fois sur la courbe de bulle du binaire et dans la zone hachurée.

**Ainsi, toute mesure d'ELV du système binaire  $\{i+j\}$  à température  $T$  et pression  $P$  fixées établie sur une gamme de composition où le soluté  $i$  peut être considéré infiniment dilué, où le solvant peut être considéré incompressible permet l'estimation de  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty (T)$ .**

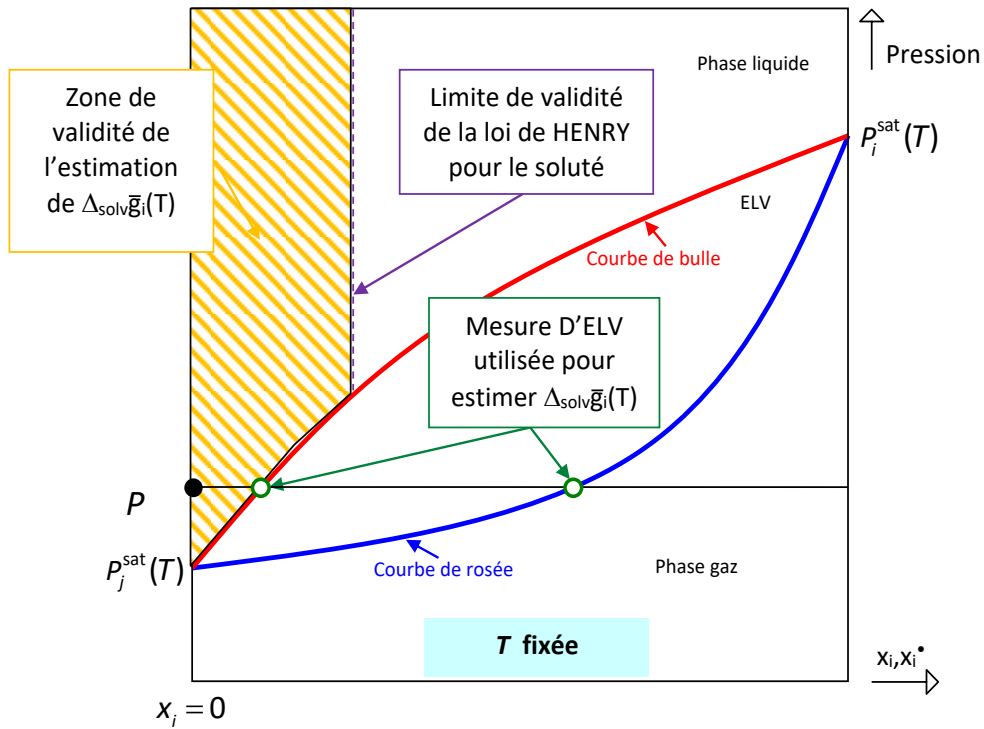


Figure I-2. Mise en évidence de la zone du diagramme de phases isotherme dans laquelle l'énergie de solvation du constituant  $i$  sous dilution infinie peut être supposée uniforme et égale à  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T)$ .

### III.2. Expression de l'énergie de solvation d'un constituant infiniment dilué dans son solvant en fonction d'un coefficient de partage $K_i$

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, pour mesurer une énergie de solvation, on effectue des mesures d'ELV.

L'expression la plus souvent utilisée afin de mesurer expérimentalement des énergies de GIBBS de solvation à dilution infinie est celle reliant cette énergie et le coefficient de partage écrit dans l'échelle des concentrations :

$$K_i = \frac{c_{i,\text{gaz}}(T, P)}{c_{i,\text{liq}}(T, P)} \quad (\text{I.21})$$

Où  $c_{i,\text{gaz}}$  et  $c_{i,\text{liq}}$  sont les concentrations de l'espèce  $i$  dans les phases gaz et liquide en équilibre.

Cette quantité est mesurable à l'ELV. L'expression rencontrée dans la littérature est [13]–[17] :

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P) = RT \ln K_i \quad (\text{I.22})$$

Cette expression est notamment utilisée pour générer la plupart des données expérimentales d'énergies de GIBBS de solvation de la banque de données MnSol développée par l'équipe du professeur D. G. TRUHLAR de l'université du Minnesota [13].

**Démontrons-là.**

Cette expression se redémontre aisément à partir de l'équation (I.15). En combinant cette dernière avec l'équation :

$$\begin{cases} c_{i,\text{liq}} = \frac{x_i}{v_{\text{liq}}(T, P)} \\ c_i^\bullet = \frac{P \cdot x_i^\bullet}{RT} \end{cases} \quad (\text{I.23})$$

Il vient :

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P) = RT \ln \left[ \frac{\varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot x_i \cdot c_i^\bullet}{x_i^\bullet \cdot c_{i,\text{liq}}} \right] \quad (\text{I.24})$$

La relation d'ELV dans l'hypothèse où la phase gaz est parfaite s'écrit :

$$\varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot x_i = x_i^\bullet \cdot \underbrace{\varphi_i^\bullet(T, P, \mathbf{x}^\bullet)}_{=1 \text{ si GP}} \quad (\text{I.25})$$

En combinant les équations (I.24) et (I.25), on retrouve donc bien l'expression (I.22).

### III.3. Expression de l'énergie de solvation d'un constituant infiniment dilué dans son solvant en fonction de la constante de HENRY écrite dans l'échelle des concentrations

On trouve également dans la littérature des données d'énergies de GIBBS de solvation en fonction de constantes de HENRY écrites dans l'échelle des concentrations [13], [18], [19] :

$$\begin{cases} \Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P) = RT \ln \left[ \frac{H_{i,j}^c(T, P)}{RT} \right] \\ \text{Définition : } H_{i,j}^c(T, P) = \lim_{c_i \rightarrow 0} \left[ \frac{f_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{c})}{c_i} \right] \left( \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}} \right) \end{cases} \quad (\text{I.26})$$

Idem, ces données sont établies en considérant un système à l'ELV entre une phase liquide où  $i$  est infiniment dilué dans un solvant  $j$  et un mélange de gaz parfaits.

#### Démonstration :

La constante de HENRY écrite dans l'échelle des concentrations peut être reliée à la constante de HENRY écrite dans l'échelle des fractions molaires selon :

$$H_{i,j}^c(T, P) \underset{c_i \rightarrow 0}{\approx} \frac{f_{i,\text{liq}}(T, P) \cdot v_{\text{liq}}(T, P)}{x_i \cdot RT} = \frac{H_{i,j}^x(T, P) \cdot v_{\text{liq}}(T, P)}{RT} \quad (\text{I.27})$$



A dilution infinie, on a  $v_{\text{liq}}(T, P) = v_{\text{pur j, liq}}(T, P)$ . En combinant les équations (I.20) et (I.27), on retrouve immédiatement l'équation (I.26)

### III.4. Expression de l'énergie de solvation d'un constituant infiniment dilué dans son solvant en fonction du coefficient d'activité à dilution infinie

Enfin, l'expression reliant  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty$  et le coefficient d'activité à dilution infinie trouvée dans la littérature [18], [20] est :

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty (T, P \approx P_{\text{pur solvant}}^{\text{sat}}) = RT \ln \left[ \frac{v_{\text{pur solvant}}^{\text{sat}}(T) \cdot \gamma_i^{\text{RAOULT}, \infty}(T, P \approx P_{\text{pur solvant}}^{\text{sat}}) \cdot P_{\text{pur solvant}}^{\text{sat}}}{RT} \right] \quad (\text{I.28})$$

Au regard de l'équation (I.18), qui elle repose sur la seule supposition que  $v_{\text{liq}} \underset{x_i \rightarrow 0}{\approx} v_{\text{pur solvant, liq}}$ , l'équation (I.28) s'établit en ajoutant les hypothèses suivantes :

➤ Sachant que

$$\varphi_{\text{pur } i, \text{liq}}(T, P) = \varphi_i^{\text{sat}}(T) \cdot \underbrace{\exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{P_i^{\text{sat}}(T)}^P v_{\text{pur } i, \text{liq}}(T, P) dP \right]}_{\text{Facteur de POYNTING du constituant } i \text{ à } T \text{ et } P}$$

On considère alors que

- Le facteur de POYNTING du constituant  $i$  à température et pression fixées vaut 1 (hypothèse valable sous pression faible à modérée),
  - La phase gaz du constituant  $i$  pur à l'ELV à température  $T$  peut être supposée parfaite (hypothèse valable sous pression faible, de quelques bars) :  $\varphi_i^{\text{sat}} = \varphi_{\text{pur } i}^\bullet = 1$
- De plus, le constituant  $i$  étant infiniment dilué à l'ELV, on considère que :
- la pression à laquelle l'énergie de GIBBS de solvation est calculée est proche de la pression de saturation du solvant pur :  $P \approx P_{\text{pur solvant}}^{\text{sat}}(T)$

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'expression (I.15) que nous considérons à présent comme définition de la grandeur thermodynamique « énergie de solvation ».

Nous avons également fourni les expressions (I.18) et (I.20) qui sont des déclinaisons de l'équation (I.15) lorsqu'un soluté est infiniment dilué dans son solvant, cas qui nous intéresse au premier chef car c'est l'hypothèse que nous effectuerons pour réaliser les modélisations cinétiques.

Enfin, nous avons présenté les expressions utilisées dans la littérature pour mesurer les énergies de solvation. Dans le chapitre suivant destiné à présenter la création d'une banque de données d'énergies de solvation à partir de banques de données de grandeurs thermodynamiques classiquement mesurées, nous ne repartirons pas de ces expressions qui sont applicables à des cas parfois très particuliers mais considérerons des expressions plus générales que nous simplifierons le moins possible dans le but de collecter le plus grand nombre possible de données.



---

## Chapitre II.

**Article : “Estimation of solvation  
quantities from experimental  
thermodynamic data :  
Development of the  
Comprehensive databank for pure  
and mixed solutes”**

---

## **Authors**

Edouard Moine, Romain Privat, Baptiste Sirjean, Jean-Noël Jaubert

## **Abstract**

The GIBBS energy of solvation measures the affinity of a solute for its solvent and is thus a key property for the selection of an appropriate solvent for a chemical synthesis or a separation process. More fundamentally, GIBBS energies of solvation are choice data for developing and benchmarking molecular models predicting solvation effects. The Comprehensive Solvation – CompSol – database was developed with the ambition to propose very-large sets of new experimental solvation chemical-potential, solvation entropy and solvation enthalpy data of pure and mixed components, covering extended temperature ranges. For mixed compounds, the solvation quantities were generated in infinite-dilution conditions by combining experimental values of pure-component and binary-mixture thermodynamic properties. Three types of binary-mixture properties were considered: partition coefficients, activity coefficients at infinite dilution and Henry's law constants. A rigorous methodology was implemented with the aim to select data in appropriate conditions of temperature, pressure and concentration for the estimation of solvation data. Finally, our comprehensive CompSol database contains 21,671 data associated with 1,969 pure species and 70,062 data associated with 14,102 binary mixtures (including 760 solvation data related to the ionic-liquid class of solvents). On the basis of the very-large amount of experimental data contained in the CompSol database, it is finally discussed how solvation energies are influenced by hydrogen-bonding association effects.

## **Keywords**

activity coefficient; chemical potential of solvation; databank; database; HENRY's law; infinite dilution; solvation data; solvation process; thermodynamics

## I. Introduction

The term *solvation* commonly defines a physico-chemical process in which a small quantity of a solid or gaseous substance called *solute* is spread out in large quantities of a liquid compound or mixture called *solvent*. Similar general definitions of *solvation* can be found in mainstream scientific literature with more or less emphasis on the nature of the physical interactions involved in the solvation process; for instance, while *Encyclopædia Britannica* solely mentions that the solvent and solute molecules “*link together with weak bonds*”, [10] the *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) provides more details: “Such interactions generally involve electrostatic forces and VAN DER WAALS forces, as well as chemically more specific effects such as hydrogen bond formation”. [21] The quantification of solvation effects is also a recurrent issue for scientists that has given birth to a variety of roughly-similar definitions. For example, for the IUPAC institution, the so-called *solvation energy* is defined as “the change in GIBBS energy when an ion or molecule is transferred from a vacuum (or the gas phase) to a solvent”. [22] In the late 1970’s, BEN-NAIM asserts that a measure of solvation energy: [23]

- is “presumed to describe the ‘free energy of interaction with the solvent’ [and] is expected to decrease to zero when the solvent density tends to zero”,
- should be “devoid of the liberation free energy” (i.e., “the free energy change due to the release of the new particle from a fixed position”; this term accounts for the contribution to the free energy due to translational freedom).

This leads him to conclude that the “conventional” measures of solvation quantity are not the most appropriate ones and “cannot serve as *bona fide* measures of the free energy of interaction with solvent”. [23] In addition, BEN-NAIM observes that the multiplicity of solvation-process definitions do not induce a univocal way of quantifying the energies governing the process and questions the classical assumption that the solvation phenomenon implies binary or pseudo-binary systems in which it is possible to identify a solvent (that is, a molecule present in large amounts) and a solute (that is, a molecule present in small amounts) and excludes the case of binary solutions of arbitrary compositions. [8]

Starting from the facts that “thermodynamics alone cannot discriminate between the relative significance of the various standard quantities” [23] and that the solvation process is “inherently a molecular process, dependent upon local rather than macroscopic properties”, [8] he introduces new definitions based on statistical mechanics considerations, which in his opinion, “deserve to be referred to as *bona fide* measures of solvation” [8]: “*We now define the solvation process of a molecule  $s$  in a fluid  $L$* ” (which can be a pure phase or a mixture and which may possibly contain a large amount of  $s$ ) “*as the process of transferring the molecule  $s$  from a fixed position in an ideal gas phase  $g$  into a fixed position in the fluid or liquid phase  $L$ . The process is carried out at constant temperature  $T$  and pressure  $P$ . Also, the composition of the system is unchanged*”. [8] It is here meant that the ideal-gas phase  $g$  and the fluid or liquid phase  $L$  have the same temperature and pressure and that the composition of the liquid phase is not affected by the transfer. Note that the composition of the ideal-gas phase is not fixed by the definition for the simple reason that solvation quantities (e.g., GIBBS energy, enthalpy and entropy of solvation) are independent of the ideal-gas composition, as discussed below and proved in Appendix A1 of this article.

Among other advantages, his new definition makes it possible to “describe the thermodynamics of solvation without reference to any standard state. This is a considerable improvement relative to the present situation in the field”. [8] Following this definition, the GIBBS energy of solvation can be pragmatically seen as the GIBBS energy change that would be measured in an isothermal and isobaric device in which, one molecule of fixed  $s$  (i.e., without

kinetic energy) would be transferred from a perfect-gas mixture to a liquid  $L$ . As a straightforward consequence, a negative molar GIBBS energy of solvation indicates that “with respect to the adopted standard states, the (liquid) solution state is thermodynamically more stable than the gas phase”. [24]

The rate of adherence of the scientific community to these definitions can be evaluated through the growing occurrence of BEN-NAIM’s book quotations in peer-reviewed publications during the past four decades, as shown in Figure II-1. In this study, the definition of the solvation process proposed by BEN-NAIM is thus definitively adopted. Figure II-1 also illustrates the growing interest of scientists for solvation thermodynamics issues as revealed by the occurrences of the keywords “solvation energy” and “solvation process” on the same period.

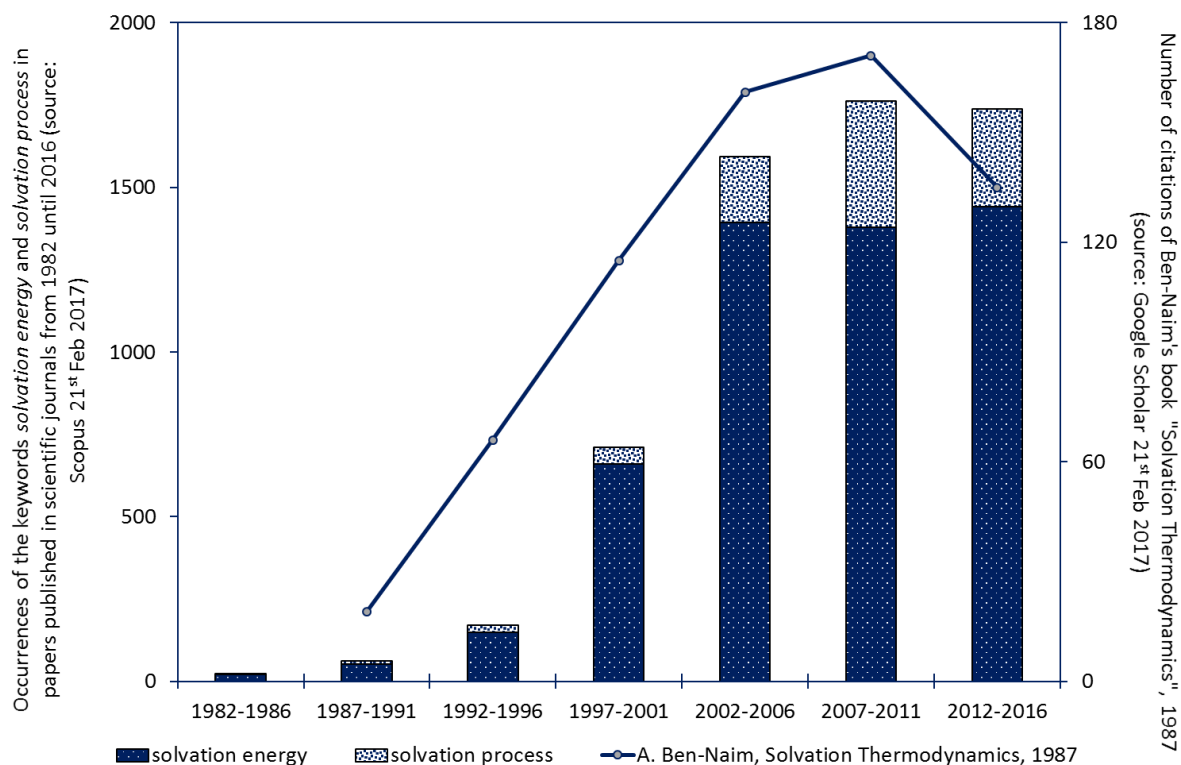


Figure II-1. Occurrences of the keywords “solvation energy” and “solvation process” in published scientific journals (bar chart). Number of citations of BEN-NAIM’s book “Solvation Thermodynamics” (line)

The usefulness of these concepts can be simply appreciated through the variety of practical and theoretical applications referring to solvation quantities.

- Since these energies basically describe and quantify interactions, mainly size and energetic effects, resulting from the insertion of a static molecule (solute) in a “medium” (solvent), they can be used to measure and compare affinities of solutes for solvents. In this respect, different methodologies based on the same spirit have been proposed: for a given solvent, a general chart representing the solvation energies of reference solutes as a function of a solute-specific or mixture property is built in order to highlight reference behaviors. Once this general chart available, points specific to new solutes are placed on the chart so that their affinities can be quantified through the distance between points and reference-solute behaviors.

For illustration, some authors have proposed to use as general chart, the *molar GIBBS energy of solvation* versus the *VAN DER WAALS surface area of the solute*. Doing so, for a given solvent, linear trends are observed in homologous series of solutes. [24]–[26]

Among others, this tool has been used to study how the branching of alkanes modifies their affinity for a given solvent.

As another illustration, working on solvophobic effects (i.e., low affinity of a solute for a solvent), SEDOV et al. have used as general chart, the plane *solvation GIBBS energy* versus *solvation enthalpy*. They showed that points related to hydrocarbons in non-associating solvents are all located on the same universal straight line.[27]–[30] Considering this straight line as reference behavior for systems made up of solutes showing high affinity for solvents, they proposed a way to quantify solvophobic effect through the deviation between points related to a given (solute + solvent) pair and the reference straight line.

Such methods make it possible to simply quantify the degree of affinity between two compounds and can be obviously used to select an appropriate solvent for a given application.

- Solvation quantities are also extensively considered in biological applications where solvent effects play a key role. In pharmacology, the properties of active molecules are affected by their matrix / solvent / environment and therefore, special attention needs to be paid to the solvation process. For instance, remembering that the conformations of proteins depend upon their solvent and determine their biological function, solvation quantities appear as key properties for the study of protein-structure stability and fluctuation in solution.[31]–[36]

Solvation properties are also of particular importance for “drug design” applications, the aim of which is to produce a molecule capable of binding to a target molecule.[32], [36], [37] A particular drug is indeed expected “to have a favorable interaction with both water (for transport in the blood) and lipophilic media (for transport through cell membranes)” (chapter 4 of [38]).

In the same way, solvation quantities can be used to study the interaction of nanoparticles (e.g., fullerenes) with biological systems. Functionalized fullerenes are considered as potential HIV protease inhibitors or immunosensors for the detection of cancers and viruses. Their toxicity may be linked to their partitioning between aqueous and organic phases. In this respect, REDMILL et al. have computed values of molar GIBBS solvation energy of fullerenes derivatives in octanol and water from molecular simulation techniques with the aim of providing “molecular insight into the solubility and partitioning of fullerenes”.[39]

Note that an interesting review highlighting – among others – the usefulness of solvation energies for drug-design and environmental applications has been recently published.[37]

- Solvation quantities were also used for the selection of appropriate stationary phases for gas-chromatography applications. To do so, a *solvation parameter model* was used to predict the distribution of a solute between a gas phase and various stationary phases potentially usable.[40]–[42]

More anecdotally, some authors have recently reworked macroscopic thermodynamic models in order to use solvation energies as input parameters. As a first illustration, PLIEGO Jr has shown how GIBBS energies of solvation can be incorporated into the SCATCHARD-HILDEBRAND activity-coefficient model to predict liquid-liquid phase equilibria.[43] As another illustration, HSIEH and LIN have introduced GIBBS energies of solvation in the attractive-parameter expression of the PENG-ROBINSON cubic equation of state (EoS).[44]–[46] The COSMO-SAC solvation model was used to generate GIBBS energies of solvation.

To conclude with the list of potential applications related to solvation quantities, let us mention the generation of detailed kinetic models (involving potentially thousands of species and

reactions) for liquid-phase reactions.[6], [7] To estimate rate constants of reactions taking place in liquid phases, a theory allowing to switch from gas-phase-reaction rates to liquid-phase-reaction rates is considered. The implementation of this theory requires the preliminary knowledge of GIBBS energies of solvation data which makes it possible to build a bridge between liquid-phase and gas-phase properties.

Considering that each of the applications mentioned above requires the preliminary knowledge of GIBBS energies of solvation, it becomes necessary to dispose of accurate estimation methods such as experimental determinations (which, as explained below, are all based on vapor-liquid equilibrium (VLE) property measurements) or model predictions. The estimation of molar GIBBS energies of solvation of a given solute requires the combined knowledge of the solvent density and the fugacity of the solute in the liquid phase. Under certain conditions, this latter quantity can be estimated from partition-coefficient data (accessible from direct vapor-liquid equilibrium measurements) or from alternative sets of properties such as {pure-solute and pure-solvent vapor pressures + pure-solute density + pure solute fugacity coefficient at saturation + infinite-dilution activity coefficients} or HENRY's law constants. A large number of papers detail experimental determinations of GIBBS energies of solvation for various pairs of solute + solvent systems.[24]–[26], [37], [47] To the best of our knowledge, only a few databanks reporting such data or data estimated from molecular-simulation techniques however exist. The main ones are:

- the Minnesota Solvation (MNSol) Database developed by TRUHLAR, CRAMER and coworkers, updated in 2012, which compiles experimental values of molar GIBBS energy of solvation at 298 K for 3,037 binary systems (involving 790 solutes and 92 solvents), estimated from experimentally-measured properties (solute densities, solute vapor pressures, solute solubilities, partition coefficient and HENRY's law constants),[13]
- another database developed in 2006 by the same research group reporting 2 364 experimental hydration GIBBS energy values (which is the solvation GIBBS energy in the water solvent) for 182 solutes at different temperatures (estimated from solute vapor pressures, solute solubilities, infinite-dilution activity coefficient and HENRY's law constants),[18]
- the FreeSolv database proposed in 2014 by MOBLEY and GUTHRIE reporting hydration GIBBS energy values at 298 K for more than 600 solutes.[48]

As mentioned above, predictive methods can be used alternatively for estimating GIBBS energies of solvation. A comprehensive review of these methods can be found in a recent article by JALAN et al.[7] Here are the main ones:

- The Linear Solvation Energy Relationship (LSER) model is of QSAR type (QSAR means Quantitative Structure-Activity Relationship) and can be used to express the solvation GIBBS energy with respect to solvent coefficients and solute molecular descriptors (excess molar refractivity, solute dipolarity/polarizability, hydrogen bond acidity and basicity and MCGOWAN characteristic volume). Solvent coefficients can be obtained from solubility or chromatographic data, from databases or can be estimated from group-contribution methods. [42], [47], [49], [50]
- Various more theoretical *a priori* calculation methods can be used to predict GIBBS energies of solvation. They can be divided into two categories:
  - Solvation models considering the solute molecule surrounded by a discrete number of solvent molecules: in this approach, the solvation quantities can be deduced from molecular simulation techniques (Molecular Dynamics or Monte Carlo) or the integral equation theory.[32], [35], [37], [39], [51]–[53]



- Continuum solvation models (also called *implicit solvation models*): in this case, the solute is represented by a discrete molecule (molecular level) while the solvent is considered as a continuum surrounding the solute.[18], [54]–[57] For instance, in COSMO-based models, the solvent is a dielectric continuum of given permittivity surrounding the solute molecules lying in a molecular cavity. These models process the screening charge density on the surface of solute molecules to calculate chemical potentials from which, solvation GIBBS energies are deduced. Screening charge densities being accessible from classical ab initio calculations, COSMO-based models can thus be considered as totally predictive.[58]–[60]

Note that some other continuum solvation models exist. A comparison of the performances of different implicit solvation models is proposed in GUTHRIE's study.[61]

As a final remark regarding prediction methods, let us mention that although not addressed in the open literature, solvation GIBBS energies could be advantageously estimated from any existing predictive EoS with the advantage that these models account naturally for the temperature-dependence of these quantities. The relationships connecting solvation GIBBS energies and EoS can be found in papers by HSIEH and LIN.[44]–[46]

The above presentation of the application fields and estimation methods of GIBBS solvation energies puts in evidence the great need of reliable data for practical and theoretical studies but also for a proper parameterization of models and assessment of their performances. Observing that current databases contain a rather-limited number of data, that most of these data are provided at a fixed temperature and that datapoints usable for solvation GIBBS energy estimation (that are: partition coefficients, infinite-dilution activity coefficients, HENRY's law constants and so on) are today extensively accessible in the open literature or in commercial databanks for a very large number of systems, a comprehensive databank of solvation GIBBS energies, solvation entropies and solvation enthalpies of pure components (solvation of a species by itself) and {infinitely-diluted solute + solvent} binary systems has been developed and is proposed in the present article. For pure components, the database contains solvation quantities in saturated-liquid conditions for the sole reason that solvation GIBBS energy data can be simply generated under such conditions. For binary mixtures, it has been decided to only consider species that are infinitely-diluted in a solvent because the corresponding solvation data are the focus of interest of most studies dealing with solvation issues.

To create a comprehensive databank, the highest number of experimental measurements describing the largest possible ranges of temperature were considered:

- For pure species: vapor-pressure and saturated-liquid density data have been used,
- For binary systems: pure-component properties have been combined to either experimental vapor-liquid equilibrium measurements (temperature, pressure, liquid-phase and vapor-phase compositions) or infinite-dilution activity coefficients or HENRY's law constants. Note that we considered data published up to and including 2015.

Surprisingly, while the aforementioned types of thermodynamic data are profuse, they were quasi-never used until then for the estimation of solvation GIBBS energies.

Eventually, it has been possible to estimate molar GIBBS energies of solvation for around 2,000 pure components and 14,100 binary mixtures (non-electrolytic solutes were exclusively considered). In particular, let us note that 136 binary systems use ionic liquids as solvents. For all pure components and the major part of binary systems, GIBBS energies of solvation were

estimated at different temperatures making it possible to estimate enthalpies and entropies of solvation.

## II. Expressions of solvation energies for their practical estimation from experimental data

### II.1. Expression of the GIBBS energy of solvation derived from BEN-NAIM's definition

BEN-NAIM's definition of a solvation process has been previously introduced. As an important feature, during the solvation process, a molecule devoid of liberation energy, stemming from a  $p$ -component perfect-gas mixture at a fixed temperature  $T$ , pressure  $P$  and composition  $\mathbf{n}^* = (n_1^*, n_2^*, \dots, n_p^*)$  (vector of mole numbers) is transferred to a 1-phase real-fluid mixture (assumed to be liquid in the remainder of the paper) of composition  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_p)$  having the same temperature and pressure as the perfect-gas mixture. Note that the term *perfect gas* is preferred to *ideal gas* following a recent discussion.[62]

The transfer of a given molecule  $i$  through BEN-NAIM's solvation process is illustrated in Figure II-2. Notations used thereafter are introduced in this Figure. In particular, note that superscript “•” is affected to perfect-gas properties.

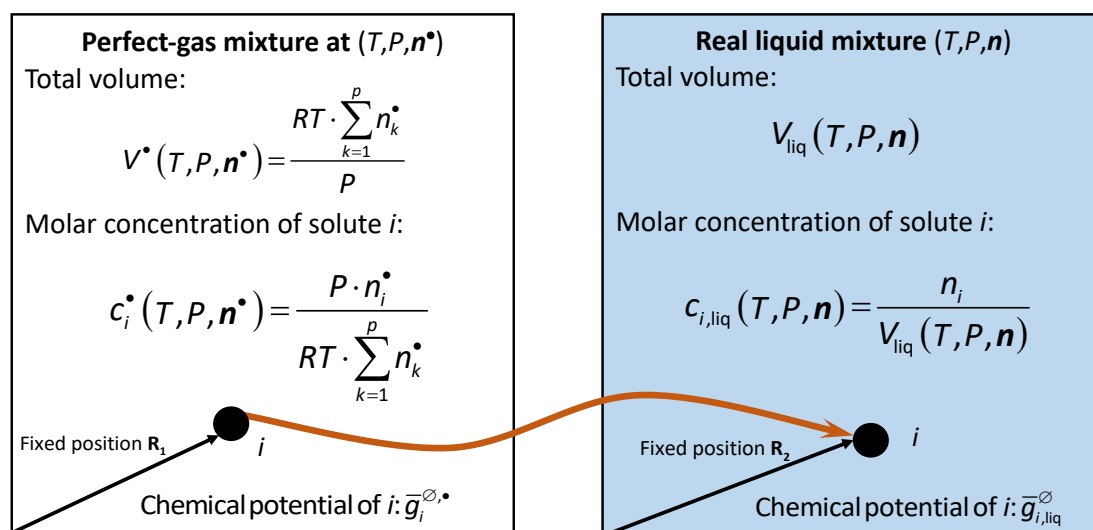


Figure II-2. Illustration of BEN-NAIM's solvation process

It should be observed that BEN-NAIM's definition does not necessitate any assumption on the concentration of the solute in the liquid mixture, this latter being either infinitely diluted or concentrated. Regarding vocabulary issues, the use of the word *solute* - which generally refers to infinite-dilution conditions - could be avoided by using the more general term *solvaton* instead, as advised by BEN-NAIM. However, in the present paper, following general practices, it has been decided to consider the word “solute” as a synonymous of “solvaton”.

The partial molar **GIBBS energy of solvation of a solute  $i$**  (or equivalently, its *chemical potential of solvation*) is the chemical potential change accompanying the solvation process. The chemical potential of a solute  $i$  free of liberation energy (i.e., without kinetic energy) in the

initial state is denoted  $\bar{g}_i^{\ominus,\bullet}$ ; the chemical potential of a fixed solute  $i$  in the final-state liquid mixture is denoted  $\bar{g}_{i,\text{liq}}^{\ominus}$ . The expression of the solvation chemical potential  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i$  is thus:

$$\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i(T, P, \mathbf{n}) := \bar{g}_{i,\text{liq}}^{\ominus}(T, P, \mathbf{n}) - \bar{g}_i^{\ominus,\bullet}(T, P) \quad (\text{II.1})$$

The quantity  $\bar{g}_i^{\ominus}$  was christened **pseudo chemical potential** (PCP) by BEN-NAIM;[8] in Eq. (II.1),  $\bar{g}_{i,\text{liq}}^{\ominus}$  is the molar PCP of  $i$  in the real liquid phase and  $\bar{g}_i^{\ominus,\bullet}$  denotes the molar PCP of  $i$  in the corresponding fictitious perfect-gas mixture at the same  $T$  and  $P$  as the liquid mixture. Note that the  $\bar{g}_i^{\ominus,\bullet}$  quantity has the feature to be independent of the composition  $\mathbf{n}^{\bullet}$  (a proof of this assertion is given in Appendix A1).

Following mechanical statistics derivations[8] (assuming that the gas phase internal partition function is not affected by the solvent), the molar PCP of a rigid molecule  $i$  can be expressed as a function of the (classical) molar chemical potential of  $i$  (denoted  $\bar{g}_i$ ) following:

$$\bar{g}_i^{\ominus}(T, P, \mathbf{n}) = \bar{g}_i(T, P, \mathbf{n}) - RT \ln \left[ c_i(T, P, \mathbf{n}) \cdot N_A \cdot \Lambda_i^3(T) \right] \quad (\text{II.2})$$

Where  $R$  is the gas constant,  $c_i$  the molar concentration of  $i$ ,  $N_A$  the AVOGADRO constant and  $\Lambda_i$ , the thermal DE BROGLIE wavelength of  $i$  which is temperature dependent:

$$\Lambda_i(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_i kT}} \quad (\text{II.3})$$

$h$ ,  $k$  and  $m_i$  are respectively the PLANCK constant, the BOLTZMANN constant and the molecular mass of  $i$ .

Next paragraphs are devoted to explain how  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i$  can be linked to thermodynamic properties accessible from experiments.

## II.2. General expressions of chemical potentials of solvation

By introducing  $x_i$  and  $x_i^{\bullet}$ , the mole fractions of  $i$  in the liquid and perfect-gas systems, respectively,  $\mathbf{x}$  and  $\mathbf{x}^{\bullet}$ , the corresponding mole fraction vectors and by combining Eqs. (II.1) and (II.2), one gets:

$$\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) = \bar{g}_{i,\text{liq}}^{\ominus}(T, P, \mathbf{x}) - \bar{g}_i^{\ominus,\bullet}(T, P, \mathbf{x}^{\bullet}) - RT \ln \left[ \frac{c_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{c_i^{\bullet}(T, P, \mathbf{x}^{\bullet})} \right] \quad (\text{II.4})$$

The following substitutions are made:

$$\left\{ \begin{aligned}
 \bar{g}_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) - \bar{g}_i^\bullet(T, P, \mathbf{x}^\bullet) &= [\bar{g}_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) - \bar{g}_i^\bullet(T, P, \mathbf{x})] + [\bar{g}_i^\bullet(T, P, \mathbf{x}) - \bar{g}_i^\bullet(T, P, \mathbf{x}^\bullet)] \\
 &= RT \ln \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) + RT \ln(x_i / x_i^\bullet) \\
 c_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) &= \frac{n_i}{V_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{n})} = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^p n_k} \cdot \frac{\sum_{k=1}^p n_k}{V_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{n})} = x_i \cdot \rho_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{n}) \\
 c_i^\bullet(T, P, \mathbf{x}^\bullet) &= \frac{n_i^\bullet}{V^\bullet(T, P, \mathbf{n}^\bullet)} = \frac{x_i^\bullet \sum_{k=1}^p n_k^\bullet}{V^\bullet(T, P, \mathbf{n}^\bullet)} = \frac{x_i^\bullet P}{RT}
 \end{aligned} \right.$$

(II.5)

Where  $\varphi_{i,\text{liq}}$  is the so-called *fugacity coefficient* of species  $i$ . Hence:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) = RT \ln \left[ \frac{P \cdot \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{RT \cdot \rho_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} \right] \quad (\text{II.6})$$

Note that this expression was derived straightforwardly from the definition of the solvation process, without making any assumption and applies for any mixture containing an arbitrary number of components. It can be shown (see Appendix A2) that  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  is a typical liquid-phase property and is thus not very sensitive to pressure.

The aim of the present study being to develop a database of solvation data, the very first concern that comes in mind is the availability of the property data required for the estimation of  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$ . While density data are rather profuse, fugacity coefficients cannot be simply estimated at any temperature and pressure from properties accessible from experiments. More information on how they can be estimated is given in the next sections.

### II.3. Practical estimation of chemical potentials of solvation for pure components

When dealing with pure species, the solvation process is named *self-solvation*. The expression of the solvation chemical potential of  $i$  is deduced from Eq. (II.6):

$$\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}(T, P) = RT \ln \left[ \frac{P \cdot \varphi_{\text{pure } i,\text{liq}}(T, P)}{RT \cdot \rho_{\text{pure } i,\text{liq}}(T, P)} \right] \quad (\text{II.7})$$

with  $\varphi_{\text{pure } i,\text{liq}}$ , the fugacity coefficient of pure  $i$ ,  $\rho_{\text{pure } i,\text{liq}}$  the molar density of pure-liquid  $i$  at  $T$  and  $P$ . This molar density is reported for a large number of compounds but only in saturation conditions (sat), i.e., for a pure liquid phase in equilibrium with its vapor. By applying Eq. (II.7) in the particular case where the pure component  $i$  is in VLE at temperature  $T$ , one gets:

$$\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T) = RT \ln \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}(T) \cdot \varphi_i^{\text{sat}}(T)}{RT \cdot \rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)} \right] \quad (\text{II.8})$$

Where  $P_i^{\text{sat}}$ , the vapor pressure of  $i$  is an extensively-measured property.  $\varphi_i^{\text{sat}}(T)$  is the fugacity coefficient of pure  $i$  in VLE, that is common to the saturated-liquid and saturated-vapor phases. Although not measurable and thus, not reported in usual databanks,  $\varphi_i^{\text{sat}}$  can be estimated from simple though efficient models, e.g., models derived from the law of corresponding-states or the truncated virial EoS involving the second virial coefficient (denoted  $B_i$  thereafter) which is a property frequently tabulated in pure-component databanks.

*Note:*

*the pure-component VLE specification is denoted S1 in the remainder. The term specification must be understood as “particular application conditions” of a general formula (in other words, the temperature, pressure or composition domains of application are restricted but the equation remains exact); on the contrary, the term assumption must be understood as “approximation” and the formula is no longer rigorously exact.*

#### II.4. Expressions of chemical potentials of solvation of infinitely-diluted solutes

Binary mixtures contain two components denoted  $i$  and  $j$  thereafter. In the case of infinitely-diluted solutions, indices  $i$  and  $j$  designate the solute and the solvent, respectively. In order to make appear HENRY's law constants, partition coefficients or infinite-dilution activity coefficients in the mathematical expression of  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x})$  for an infinitely-diluted solute, it is convenient to introduce in Eq. (II.6) the fugacity  $f_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})$  of solute  $i$ . By definition:

$$f_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) = P \cdot x_i \cdot \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \quad (\text{II.9})$$

By combining Eqs. (II.6) and (II.9), one has:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) = RT \ln \left[ \frac{f_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{x_i} \times \frac{1}{RT \cdot \rho_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} \right] \quad (\text{II.10})$$

In the case where solute  $i$  is infinitely diluted in solvent  $j$ , the mixture density tends to the pure solvent density:  $\rho_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \rightarrow \rho_{\text{pure } j,\text{liq}}(T, P)$  and Eq. (II.10) becomes:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P) = RT \ln \left[ \left( \frac{f_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{x_i} \right)^{\infty} \times \frac{1}{RT \cdot \rho_{\text{pure } j,\text{liq}}(T, P)} \right] \quad (\text{II.11})$$

Note that symbol “ $\infty$ ” is used to indicate infinite-dilution conditions.

##### II.4.1. Estimation of $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P)$ from HENRY's law constant measurements

Classical thermodynamics defines HENRY's law constant of solute  $i$  in solvent  $j$ , denoted  $H_{i,j}(T, P)$  as:

$$H_{i,j}(T, P) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left[ \frac{f_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{x_i} \right] \quad (\text{II.12})$$

By incorporating Eq. (II.12) in Eq. (II.11), the following expression of  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}$  is obtained:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P) = RT \ln \left[ \frac{H_{i,j}(T, P)}{RT \cdot \rho_{\text{pure } j, \text{liq}}(T, P)} \right] \quad (\text{II.13})$$

Eq. (II.13) is rigorous and can be applied if experimental values of both HENRY's law constant and pure-solvent density are available at given  $(T, P)$ . In practice, several cases may be encountered:

**Case 1:**  $H_{i,j}(T, P)$  is not very sensitive to pressure and thus, the pressure at which it is measured is frequently not reported. In such a case, it is assumed that HENRY's law constant is measured using an ebulliometer so that the total pressure of the VLE system (involving a solute nearly infinitely diluted in the liquid phase) is close to the solvent vapor pressure:  $P_j^{\text{sat}}(T)$ . In such a case,  $\rho_{\text{pure } j, \text{liq}}(T, P) \rightarrow \rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  (assumption A1) and  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}$  becomes pressure-independent. It can be calculated through:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P \approx P_j^{\text{sat}}(T)) = RT \ln \left[ \frac{H_{i,j}(T, P)}{RT \cdot \rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)} \right] \quad (\text{II.14})$$

**Case 2:** the pressure at which  $H_{i,j}(T, P)$  was measured is reported. In the particular case where  $P$  does not deviate a lot from  $P_j^{\text{sat}}(T)$ , let us say:  $|P - P_j^{\text{sat}}(T)| \leq 10 \text{ bar}$ , it can be assumed that the liquid solvent  $j$  is incompressible on the pressure range  $[P_j^{\text{sat}}(T); P]$  and consequently,  $\rho_{\text{pure } j, \text{liq}}(T, P)$  can be replaced by  $\rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  (assumption A1). As explained above, this latter property is reported in a number of pure-component property databanks. If an experimental or estimated value of  $\rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  is available, Eq. (II.14) can be used. On the other hand, if  $|P - P_j^{\text{sat}}(T)| > 10 \text{ bar}$ ,  $\rho_{\text{pure } j, \text{liq}}(T, P)$  cannot be replaced by  $\rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  and in such a case,  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P)$  cannot be calculated.

#### II.4.2. Estimation of $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P)$ from partition coefficients (i.e., VLE solubility data) measured in a composition range where HENRY's law can be used as a sound approximation of solute $i$ behavior

In the composition range where HENRY's law can be used as a sound approximation of solute  $i$  fugacity (assumption A2), Eq. (II.12) can be simplified as:

$$f_{i, \text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \underset{x_i \text{ low enough}}{\approx} x_i \cdot H_{i,j}(T, P) \quad (\text{II.15})$$

If such a liquid phase is in equilibrium with a gas phase (specification S2), the equilibrium condition:

$$f_{i, \text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) = f_{i, \text{gas}}(T, P, \mathbf{y}) \quad (\text{II.16})$$

makes it possible to write:

$$x_i \cdot H_{i,j}(T, P) = P \cdot y_i \cdot \varphi_{i, \text{gas}}(T, P, \mathbf{y}) \quad (\text{II.17})$$

By introducing the partition coefficient:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{II.18})$$

in Eq. (II.17), one has:

$$H_{i,j}(T, P) = P \cdot K_i \cdot \varphi_{i,\text{gas}}(T, P, \mathbf{y}) \quad (\text{II.19})$$

Finally, by combining Eqs. (II.13) and (II.19), one obtains:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty = RT \ln \left[ \frac{P \cdot K_i \cdot \varphi_{i,\text{gas}}(T, P, \mathbf{y})}{RT \cdot \rho_{\text{pure } j,\text{liq}}(T, P)} \right] \quad (\text{II.20})$$

In Eq. (II.20), for a zeotropic binary system, the total pressure  $P$  at which a VLE is measured, lies between  $P_i^{\text{sat}}(T)$  and  $P_j^{\text{sat}}(T)$ . Since HENRY's law applies to diluted solute  $i$ , the total pressure is certainly close to  $P_j^{\text{sat}}(T)$ . By assuming that the liquid solvent is incompressible between  $P_j^{\text{sat}}(T)$  and  $P$ ,  $\rho_{\text{pure } j,\text{liq}}(T, P)$  can be approximated by  $\rho_{j,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  (assumption A1). Moreover, in the particular case where the total pressure is low to moderate, the gas phase may be considered as perfect and the fugacity coefficient of any component in the gas phase is equal to one:  $\varphi_{i,\text{gas}}(T, P, \mathbf{y}) = 1$  (assumption A3).

To conclude:

- If the compositions of the liquid ( $x_i$ ) and gas ( $y_i$ ) phases in equilibrium are experimentally determined at low to moderate pressure,
- If HENRY's law is a sound approximation of solute  $i$  behavior in the liquid equilibrium phase ( $x_i$ ),
- If the solvent can be considered as incompressible (and thus  $\rho_{\text{pure } j,\text{liq}}(T, P) \approx \rho_{j,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$ ),

Therefore, Eq. (II.20) simplifies as follows:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P) \approx RT \ln \left[ \frac{P \cdot K_i(T, P)}{RT \cdot \rho_{j,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)} \right] \quad (\text{II.21})$$

For better understanding the various assumptions, these latter are summed up in Figure II-3 representing an isothermal projection of the VLE behavior of an arbitrary binary system.

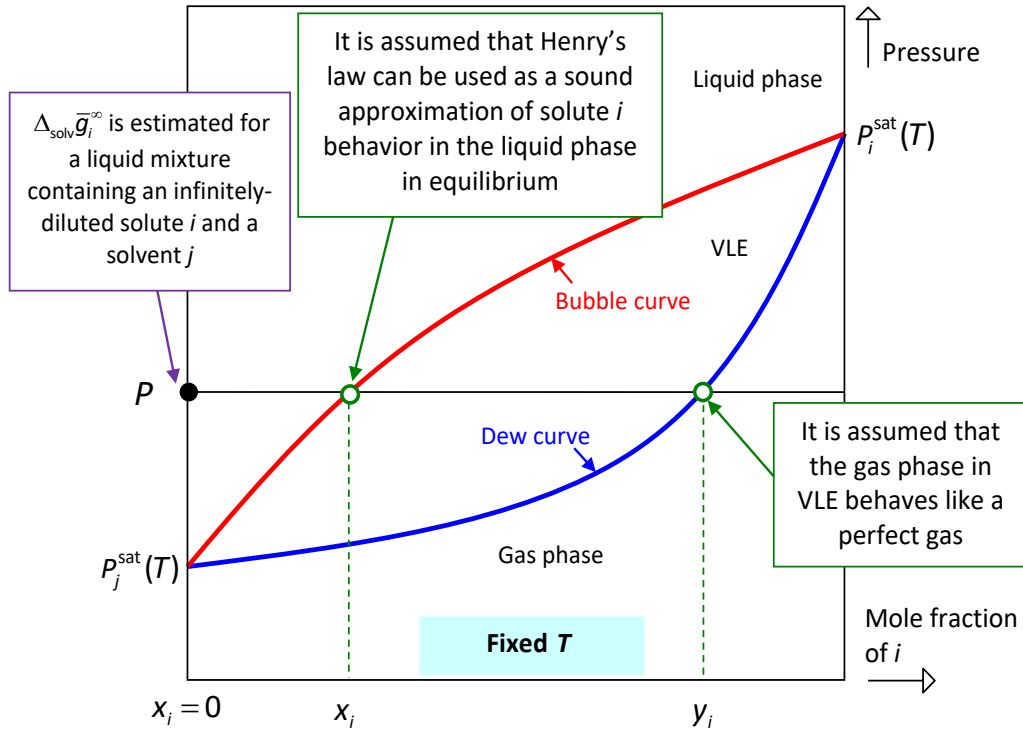


Figure II-3. Summary of the various assumptions used to derive Eq. (II.21) in the  $Pxy$  isothermal VLE phase diagram of an arbitrary binary system

#### II.4.3. Estimation of $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$ from RAOULT'S law infinite-dilution activity-coefficient measurements

According to classical thermodynamics, a straightforward relation exists between HENRY's law constants and RAOULT's law infinite-dilution activity coefficients (denoted  $\gamma_i^\infty$ ). Consequently,  $\gamma_i^\infty$  can also be used to determine  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$ . To start, it is recalled that the fugacity of species  $i$  ( $f_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})$ ) is related to RAOULT's law activity coefficient through:

$$f_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) = x_i \cdot \gamma_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot f_{\text{pure } i,\text{liq}}(T, P) \quad (\text{II.22})$$

By combining Eqs. (II.12) and (II.22), one has:

$$\begin{aligned} H_{i,j}(T, P) &= \lim_{x_i \rightarrow 0} [\gamma_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot f_{\text{pure } i,\text{liq}}(T, P)] \\ &= \gamma_i^\infty(T, P) \times f_{\text{pure } i,\text{liq}}(T, P) \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

Eqs. (II.13) and (II.23) lead to:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P) = RT \ln \left[ \frac{\gamma_i^\infty(T, P) \cdot f_{\text{pure } i,\text{liq}}(T, P)}{RT \cdot \rho_{\text{pure } j,\text{liq}}(T, P)} \right] \quad (\text{II.24})$$

Eq. (II.24) is rigorous but not simply usable in practice and thus, must be adapted. Several cases are now considered.



**Case 1:**  $\gamma_i^\infty(T, P)$  is not very sensitive to pressure so that the pressure at which it is measured is frequently not reported. In such a case, it is assumed that  $\gamma_i^\infty(T, P)$  is measured using an ebulliometer so that at infinite dilution, the total pressure is close to the solvent vapor pressure  $P_j^{\text{sat}}(T)$ . In such a case:

$$\rho_{\text{pure } j, \text{liq}}(T, P) \rightarrow \rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T) \quad (\text{II.25})$$

(assumption A1) and

$$f_{\text{pure } i, \text{liq}}(T, P) \rightarrow f_{\text{pure } i, \text{liq}}(T, P_j^{\text{sat}}(T)) \quad (\text{II.26})$$

The fugacity of pure solute  $i$  can be estimated through the following exact relation:

$$f_{\text{pure } i, \text{liq}}(T, P_j^{\text{sat}}(T)) = P_i^{\text{sat}}(T) \cdot \phi_i^{\text{sat}}(T) \cdot \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{P_j^{\text{sat}}(T)}^{P_j^{\text{sat}}(T)} \frac{dP}{\rho_{\text{pure } i, \text{liq}}(T, P)} \right] \quad (\text{II.27})$$

Under the assumption (A4) that pure liquid  $i$  is incompressible (its density does not depend on pressure), one has:

$$f_{\text{pure } i, \text{liq}}(T, P_j^{\text{sat}}(T)) = \frac{P_i^{\text{sat}}(T) \cdot \phi_i^{\text{sat}}(T)}{\exp \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}(T) - P_j^{\text{sat}}(T)}{RT \cdot \rho_{i, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)} \right]} \quad (\text{II.28})$$

Combining Eqs. (II.24), (II.25) and (II.28), the following expression of the solvation chemical potential of  $i$  is obtained:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P = P_j^{\text{sat}}(T)) \approx RT \ln \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}(T) \cdot \gamma_i^\infty(T) \cdot \phi_i^{\text{sat}}(T)}{RT \cdot \rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T) \cdot \exp \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}(T) - P_j^{\text{sat}}(T)}{RT \cdot \rho_{i, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)} \right]} \right] \quad (\text{II.29})$$

**Case 2:** the pressure at which  $\gamma_i^\infty(T, P)$  was measured is reported. In the particular case where  $P$  does not deviate a lot from  $P_j^{\text{sat}}(T)$ , let us say:  $|P - P_j^{\text{sat}}(T)| \leq 10$  bar, it can be assumed that the liquid solvent  $j$  is incompressible on the pressure range  $[P_j^{\text{sat}}(T); P]$  and consequently,  $\rho_{\text{pure } j, \text{liq}}(T, P)$  can be replaced by  $\rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  (assumption A1). If simultaneously,  $P$  does not deviate a lot from  $P_i^{\text{sat}}(T)$ , let us say:  $|P - P_i^{\text{sat}}(T)| \leq 10$  bar, it can be reasonably assumed that pure  $i$  is incompressible on the pressure range  $[P; P_i^{\text{sat}}(T)]$  (assumption A4). Doing so, Eq. (II.28) becomes:

$$f_{\text{pure } i, \text{liq}}(T, P) = \frac{P_i^{\text{sat}}(T) \cdot \varphi_i^{\text{sat}}(T)}{\exp\left[\frac{P_i^{\text{sat}}(T) - P}{RT \cdot \rho_{i, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)}\right]} \quad (\text{II.30})$$

The final expression of  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty$  with respect to  $\gamma_i^\infty$  is given by:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P) \approx RT \ln \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}(T) \cdot \gamma_i^\infty(T, P) \cdot \varphi_i^{\text{sat}}(T)}{RT \cdot \rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T) \cdot \exp\left[\frac{P_i^{\text{sat}}(T) - P}{RT \cdot \rho_{i, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)}\right]} \right] \quad (\text{II.31})$$

On the other hand, if  $|P - P_j^{\text{sat}}(T)| > 10 \text{ bar}$  or  $|P - P_i^{\text{sat}}(T)| > 10 \text{ bar}$ ,  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$  cannot be calculated.

## II.5. Estimation of partial molar entropy and enthalpy of solvation

These quantities are classically derived from the chemical potential of solvation:

$$\begin{cases} \Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i = - \left( \frac{\partial \Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i}{\partial T} \right)_{P, \text{composition}} \\ \Delta_{\text{solv}} \bar{h}_i = \Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i + T \Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

## II.6. Summary of the different expressions relating the chemical potential of solvation to experimentally-accessible properties

This summary appears in Table II-1 and Table II-2.

Table II-1. List of expressions and related assumptions potentially usable for the estimation of the chemical potential of solvation (CPS) of species  $i$ . Specifications S1, S2 and assumptions A1 to A4 are explicated in Table II-2.

Applicability	Assumptions / specifications	Expressions of the chemical potential of solvation of species $i$	Eq.
Pure component	None	$\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}(T, P) = RT \ln \left[ \frac{P \cdot \varphi_{\text{pure } i, \text{liq}}(T, P)}{RT \cdot \rho_{\text{pure } i, \text{liq}}(T, P)} \right]$	(II.7)
	S1	$\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T) = RT \ln \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}(T) \cdot \varphi_i^{\text{sat}}(T)}{RT \cdot \rho_{i, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)} \right]$	(II.8)
Binary mixture	A1	$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P \approx P_j^{\text{sat}}(T)) = RT \ln \left[ \frac{H_{i, j}(T)}{RT \cdot \rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)} \right]$	(II.14)
	S2 + A1 + A2 + A3	$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P) \approx RT \ln \left[ \frac{P}{RT} \cdot \frac{K_i}{\rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)} \right]$ with $K_i = \frac{y_i}{x_i}$	(II.21)
	A1 + A4	$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P = P_j^{\text{sat}}(T)) \approx RT \ln \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}(T) \cdot \gamma_i^{\infty}(T) \cdot \varphi_i^{\text{sat}}(T)}{RT \cdot \rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T) \cdot \exp \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}(T) - P_j^{\text{sat}}(T)}{RT \cdot \rho_{i, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)} \right]} \right]$	(II.29)
	or	or	or
	A1 + A4	$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P) \approx RT \ln \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}(T) \cdot \gamma_i^{\infty}(T, P) \cdot \varphi_i^{\text{sat}}(T)}{RT \cdot \rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T) \cdot \exp \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}(T) - P}{RT \cdot \rho_{i, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)} \right]} \right]$	(II.31)

Table II-2. Description of the specifications and assumptions mentioned in Table II-1

<b>List of specifications:</b>	
S1	pure $i$ is in VLE at given $T$
S2	a VLE exists for the binary system at fixed $(T, P)$
<b>List of assumptions:</b>	
A1	the liquid-phase density of pure $j$ is independent of $P$ (and thus, $\rho_{\text{pure } j, \text{liq}}(T, P) \approx \rho_{j, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)$ )
A2	HENRY's law assumption for solute $i$ at $(T, P, \mathbf{x})$
A3	the solute $i$ in the saturated gas phase at fixed $(T, P)$ exhibits a perfect gas behavior, and thus: $\varphi_{i, \text{gas}} = 1$ .
A4	the liquid-phase density of pure $i$ is independent of $P$ (and thus, $\rho_{\text{pure } i, \text{liq}}(T, P) \approx \rho_{i, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)$ )

### III. Presentation of the methodology used for developing the CompSol database

Experimental data contained in databanks of pure-component and binary-mixture thermodynamic properties cover large ranges of temperature and pressure (and composition also, in the case of binary mixtures). Equations connecting chemical potentials of solvation to thermodynamic properties (introduced in the latter section) were established provided a series of assumptions can be made, thus limiting the number of experimental data likely to be integrated within the solvation database.

In this section, the algorithms used to select appropriate data and to derive solvation quantities are detailed.

#### III.1. Generation of pure-component solvation chemical potential data

The estimation of experimentally-derived values of chemical potentials of solvation  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  for pure components is based on Eq. (II.8). Chemical potentials of solvation of pure  $i$  can thus be evaluated at  $T$  provided the saturation pressure  $P_i^{\text{sat}}(T)$ , saturated-liquid density  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  and saturation fugacity coefficient  $\phi_i^{\text{sat}}(T)$  can be estimated. In this study, the DIPPR (Design Institute for Physical Properties) database has been used to generate *pseudo-experimental* data of  $P_i^{\text{sat}}(T)$  and  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$ . [63] These data are considered as pseudo-experimental as for each pure component, the DIPPR database provides  $P_i^{\text{sat}}(T)$  and  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  data in the form of temperature-dependent correlations fitted to real experimental data. These correlations can only be used on limited ranges of temperatures (denoted  $[T_{\text{min}}^{P_i^{\text{sat}}}, T_{\text{max}}^{P_i^{\text{sat}}}]$  and  $[T_{\text{min}}^{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}}, T_{\text{max}}^{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}}]$ ). In most cases, one has:  $T_{\text{max}}^{P_i^{\text{sat}}} = T_{\text{max}}^{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}} = T_{c,i}$  where  $T_{c,i}$  is the critical temperature of pure  $i$ . Saturation fugacity coefficients  $\phi_i^{\text{sat}}(T)$  cannot be directly measured and are thus absent from pure-component property databases. The  $\phi_i^{\text{sat}}(T)$  quantities have been estimated using the corresponding-state law as proposed by HOUGEN, WATSON and RAGATZ (HWR) [64]. The HWR method has been preferred over other corresponding-state methods as it provides correlations for  $\phi_i^{\text{sat}}(T)$  (i.e., fugacity coefficients of pure components in VLE). Note however that the HWR model only applies for molecules of critical compressibility factor ranging between 0.25 and 0.29 and for water as well. For other molecules, the truncated virial EoS has been used after having verified the applicability of this model. Eventually, the following rules were applied to generate  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  data from  $P_i^{\text{sat}}(T)$ ,  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$ ,  $B_i(T)$  and  $\phi_i^{\text{sat}}(T)$  data on the largest possible range of temperature:

- (1). Only components having a critical temperature  $T_{c,i}$  lower than 950 K are considered for the next steps. Species showing higher critical temperatures are actually pure metals which are out of the scope of this study.
- (2). For each component  $i$ , a temperature range  $[T_{\text{min},i}, T_{\text{max},i}]$  such that  $P_i^{\text{sat}}(T)$  and  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  correlations can be simultaneously applied, is defined. The lower and upper limits are calculated as:  $T_{\text{min},i} = \max[T_{\text{min}}^{P_i^{\text{sat}}}, T_{\text{min}}^{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}}]$  and  $T_{\text{max},i} = \min[T_{\text{max}}^{P_i^{\text{sat}}}, T_{\text{max}}^{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}}]$ . If no correlation is available either for  $P_i^{\text{sat}}(T)$  or  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  or if  $[T_{\text{min},i}, T_{\text{max},i}] = \emptyset$ , then the pure component is not considered further.

- (3). The estimation of saturation fugacity coefficients  $\varphi_i^{\text{sat}}(T)$  was mainly carried out by using the 3-parameter HWR corresponding-state law which has the advantage to be both accurate and applicable from low to critical pressures. In the rare cases where this law could not be applied, the virial EoS, which can only be used to model weakly-imperfect gases, was used instead. The following procedure has finally been followed:
- CASE 1: when the reduced pressure  $P_{r,i}^{\text{sat}}(T) = P_i^{\text{sat}}(T)/P_{c,i} < 0.05$  then pure gaseous component  $i$  in VLE exhibits a perfect-gas behaviour and the saturation fugacity coefficient of  $i$  is nearly equal to 1.
  - CASE 2: Otherwise, the HOUGEN WATSON RAGATZ (HWR) [64] corresponding-state law can be used for water and for any other pure compound  $i$  having its critical compressibility factor  $z_{c,i}$  within the range  $0.25 \leq z_{c,i} \leq 0.29$ .
  - CASE 3: Otherwise, the truncated virial EoS is used on condition that the reduced saturated pressure  $P_{r,i}^{\text{sat}}(T)$  does not exceed 0.5. This model expresses the saturation fugacity coefficient as:

$$\varphi_i^{\text{sat}}(T) = \exp \left[ \frac{B_i(T) \cdot P_i^{\text{sat}}(T)}{RT} \right] \quad (\text{II.33})$$

The *second virial coefficient*  $B_i(T)$  is obtained from DIPPR correlations (provided temperature  $T$  is included in the second-virial coefficient application range).

- Finally, if at the considered temperature, conditions for applying cases 1, 2 or 3 are not met, then the pure component is not considered further.

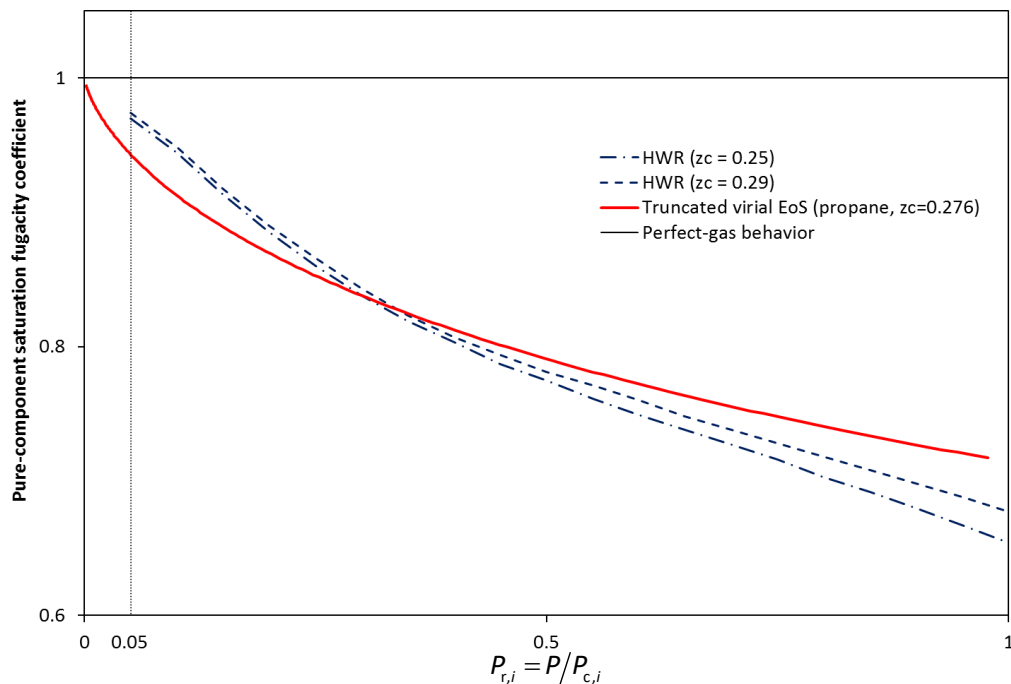


Figure II-4. Saturation fugacity coefficients of pure components versus reduced pressure. Dashed and dashed-dotted lines: predictions from the HWR corresponding-state law for a pure component with  $z_c = 0.25$  and  $z_c = 0.29$ , respectively. Continuous bold line: prediction from the truncated virial EoS for pure propane ( $z_c = 0.279$ ). Horizontal line: perfect-gas behavior

For illustration, the three methods used to estimate  $\varphi_i^{\text{sat}}(T)$  are compared in Figure II-4. It is observed that the HWR corresponding-state law and the virial EoS lead to similar trends and perfectly coincide for reduced pressures around 0.4.

- (4).  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  data are then generated at different temperatures lying in the range  $[T_{\text{min},i}, T_{\text{max},i}]$ . For each pure component, the number of regularly-spaced temperatures ( $N_{\text{temp}}$ ) has been determined as follows:

$$\begin{cases} N_{\text{temp}} = 1 & \text{if } (T_{\text{max},i} - T_{\text{min},i}) < 5 \text{ K} \\ N_{\text{temp}} = 3 & \text{if } 5 \text{ K} \leq (T_{\text{max},i} - T_{\text{min},i}) < 50 \text{ K} \\ N_{\text{temp}} = 5 & \text{if } 50 \text{ K} \leq (T_{\text{max},i} - T_{\text{min},i}) < 100 \text{ K} \\ N_{\text{temp}} = 5(i+1) & \text{if } (i \times 100 \text{ K}) < (T_{\text{max},i} - T_{\text{min},i}) < [(i+1) \times 100 \text{ K}] \text{ with } i = 1, 2, \dots \end{cases}$$

When possible,  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}$  at 298.15K is also estimated.

- (5). For each pure component and at a given temperature,  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  is calculated according to Eq. (II.8).
- (6). Molar enthalpies  $\Delta_{\text{solv}} h_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  and entropies  $\Delta_{\text{solv}} s_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  of solvation have been numerically estimated from Eq. (II.32). Uncertainties on  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  data estimations have been also estimated from uncertainties on  $P_i^{\text{sat}}(T)$  and  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  data reported in the DIPPR database and by using the propagation-error formula. Due to a lack of reliable information on the accuracy of  $\varphi_i^{\text{sat}}(T)$  estimation methods, the corresponding uncertainty has been neglected. The calculated relative uncertainty estimation on  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  is thus certainly optimistic:

$$\Delta(\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T))_{\%} = \frac{\sqrt{\Delta(P_i^{\text{sat}})_{\%}^2 + \Delta(\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}})_{\%}^2}}{\left| \ln \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}(T) \cdot \varphi_i^{\text{sat}}(T)}{R \cdot T \cdot \rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)} \right] \right|} \quad (\text{II.34})$$

## III.2. Generation of binary solvation chemical potential data at infinite dilution

### III.2.1. Estimation of $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P)$ from complete VLE measurements

Following Eq. (II.21), the solvation chemical potential  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^{\infty}(T, P)$  of species  $i$  at infinite dilution at given  $(T, P)$  can be estimated from the simultaneous knowledge of a complete VLE datapoint  $(T, P, x_i, y_i)$  and the saturated-liquid density  $\rho_{j,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  of solvent  $j$  as well. As previously detailed, Eq. (II.21) was derived under certain assumptions (A1, A2, A3) which must be carefully verified before applying it. To do so and as explained below, additional properties are required such as the critical pressure of pure solute  $i$  ( $P_{c,i}$ ) or the saturation pressure of pure solvent  $j$  ( $P_j^{\text{sat}}$ ). It is recalled that pure-component properties were taken from the DIPPR databank. Experimental binary VLE data were extracted from the Dortmund databank (DDB)

which has the feature to be nearly exhaustive. The following steps have been followed to estimate  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$  in keeping with assumptions A1 to A3:

- (1). For a given pair of solute + solvent, it is checked first whether the DDB and DIPPR databanks provide a consistent property set for the estimation of  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$ :
  - (1.1). Binary VLE data extracted from the DDB database must be complete, i.e., the temperature, pressure and compositions of the two phases  $(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y})$  must be known. Otherwise, VLE data are not considered for our study. Pure-component VLE data (such that  $x_i = 0$  or  $y_i = 0$ ) are also disregarded.
  - (1.2). For a given VLE datapoint  $(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y})$ , the words “solute” and “solvent” are affected following the criterion:  $x_{\text{solute } i} < x_{\text{solvent } j}$ .
  - (1.3). For each binary system, the presence of pure-component properties ( $\rho_{j,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$ ,  $P_j^{\text{sat}}(T)$  and  $P_{c,i}$ ) in the DIPPR is checked. In case of failure, the binary mixture is not considered further.
  - (1.4). Is the VLE temperature  $T$  of the binary-system data within the temperature ranges of DIPPR correlations for  $\rho_{j,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  and  $P_j^{\text{sat}}(T)$ ? If not, corresponding VLE datapoints are removed.
- (2). Validation of the assumptions associated with expression (II.21):
  - (2.1). To consider that the liquid phase density of pure  $j$  at  $(T, P)$  is pressure independent (A1) and thus, can be approximated by its saturated-liquid density at  $T$ , the pressure  $P$  must be close enough to the saturation pressure  $P_j^{\text{sat}}(T)$  of pure  $j$  at  $T$ . The following criterion has been used to quantify the closeness of the VLE pressure and the vapor pressure of pure  $j$  at the same temperature:

$$|P - P_j^{\text{sat}}(T)| \leq 10 \text{ bar} \quad (\text{II.35})$$

- (2.2). According to assumption (A2), HENRY’s law activity coefficient of solute  $i$  at  $(T, P, \mathbf{x})$  must be equal to 1 (in other words, HENRY’s law must be applicable to component  $i$ ). The GIBBS-DUHEM equation makes it possible to evidence that if HENRY’s law is valid for the solute, then the solvent shows RAOULT’s law and reciprocally. By combining RAOULT’s law for solvent  $j$  and the binary VLE relation, one obtains:

$$P \cdot y_j(T, P) = P_j^{\text{sat}}(T) \cdot x_j(T, P) \quad (\text{II.36})$$

Finally, assumption (A2) will be considered as valid provided:

$$\left| 1 - \frac{P \cdot y_j(T, P)}{P_j^{\text{sat}}(T) \cdot x_j(T, P)} \right| \leq 0.01 \quad (\text{II.37})$$

- (2.3). To ensure that the gas phase in VLE at  $(T, P)$  can be considered as a perfect-gas mixture (A3) (and thus, that the fugacity coefficient of  $i$  in the gas phase is equal



to 1), the VLE pressure  $P$  must be both low enough and far from the critical pressure of  $i$ . The following criterion is used:

$$P < \min\{0.05 \times P_{c,i} ; 5 \text{ bar}\} \quad (\text{II.38})$$

- (3). Due to the observation of inconsistent solvation-chemical-potential data in the CompSol database, the two steps presented below have been added a posteriori.
  - (3.1). High deviations from general trends in the  $(\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty, T)$  plane were observed in the cases where VLE data associated with very low molar fraction of solute were used. Such deviations result from the inaccuracy accompanying the measurement of mole fractions lower than 0.01. To overcome this issue, only points for which  $y_i > 0.01$  and  $x_i > 0.01$  were considered.
  - (3.2). Some series of experimental VLE datasets contain many datapoints measured at the same  $(T, P)$ , by the same author, for the same binary mixture but leading to scattered values of partition coefficient. To identify these inconsistent experimental behaviors, the following test was implemented
    - For each considered dataset, the maximum and minimum experimental temperatures  $T_{\text{min}}$  and  $T_{\text{max}}$ , the maximum and minimum experimental pressures  $P_{\text{min}}$  and  $P_{\text{max}}$  and the maximum and minimum partition coefficients of the solute  $K_{i,\text{min}}$  and  $K_{i,\text{max}}$  are calculated.
    - If 
$$\begin{cases} T_{\text{max}} - T_{\text{min}} < 1 \text{ K} \\ P_{\text{max}} - P_{\text{min}} < 0.05 \text{ bar} \\ \frac{K_{i,\text{max}} - K_{i,\text{min}}}{K_{i,\text{min}}} > 0.07 \end{cases}$$
 then the dataset is considered as thermodynamically inconsistent and is not considered further.
- (4). Once steps (1) to (3) validated, the chemical potential of solvation of  $i$  can be estimated from Eq. (II.21).

### III.2.2. Estimation of $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$ from RAOULT's law infinite-dilution activity-coefficient measurements

Equations (II.29) or (II.31) are used to rely  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty$  to  $\gamma_i^\infty(T, P)$  depending on whether an experimental pressure is explicitly associated with the  $\gamma_i^\infty$  data. These equations also involve pure-component saturated-liquid properties that are: the saturation pressures  $P_i^{\text{sat}}(T)$  and  $P_j^{\text{sat}}(T)$ , the saturated-liquid densities  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  and  $\rho_{j,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  and the fugacity coefficient of  $i$  at saturation  $\phi_i^{\text{sat}}(T)$ . The critical pressure of pure  $i$  ( $P_{c,i}$ ) is indirectly required to estimate this latter quantity. As previous, the binary data ( $\gamma_i^\infty(T)$  in the present case) are extracted from the DDB while saturated-liquid properties of pure species stem from the DIPPR databank.

- For only 0.34% of the experimental  $\gamma_i^\infty$  data reported in the DDB, the temperature  $T$  and pressure  $P$  are conjointly indicated. In such a case, the  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$  property can be evaluated using Eq. (II.31).

- For all other experimental datapoints, the experimental pressure value is not mentioned. As explained below, Eq. (II.29) is used in such cases.

The following algorithm is proposed to estimate  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$  or  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P = P_j^{\text{sat}}(T))$  from  $\gamma_i^\infty$  data:

- (1). This step is similar to step 1 implemented in the section III.2.1.
  - Exploitable and compatible experimental data are selected both from the Dortmund and DIPPR databanks (regarding the compatibility of the data, it is checked whether the temperature of the  $\gamma_i^\infty(T)$  data is within the common temperature range of the  $P_i^{\text{sat}}(T)$ ,  $P_j^{\text{sat}}(T)$ ,  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  and  $\rho_{j,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  DIPPR correlations),
  - For each datapoint, the names of the solute and solvent are extracted from the DDB.
- (2). Validation of the assumptions associated with Eqs. (II.29) and (II.31):
  - Assumptions (A1) and (A4) are considered as valid provided the following criteria are simultaneously verified:

$$\begin{cases} |P - P_i^{\text{sat}}(T)| \leq 10 \text{ bar} \\ |P - P_j^{\text{sat}}(T)| \leq 10 \text{ bar} \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

- Note that if not indicated, the experimental pressure is approximated by the vapor pressure of pure  $j$  at  $T$ .
- (3). The fugacity coefficient of pure  $i$  at saturation is estimated as previous.
- (4). Calculation of  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$  or  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P = P_j^{\text{sat}}(T))$  using Eqs. (II.29) or (II.31)

### III.2.3. Estimation of $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$ from HENRY's law constant measurements

Equation (II.14) is used for the estimation of  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$  from HENRY's law constant data  $H_{i,j}(T, P)$  (extracted from the DDB). As for activity coefficients at infinite dilution, although HENRY's law constant theoretically depends on pressure, experimental pressure values are not systematically indicated since HENRY's law constant is not very sensitive to pressure (like most of incompressible liquid properties). In the DDB, it was observed that for 84% of the data, the pressure  $P$  was not reported. In such cases, the pressure was approximated by:  $P = P_j^{\text{sat}}(T)$ . The following saturated-liquid properties involved in Eq. (II.14) or used to verify assumption (A1) were taken from the DIPPR database: saturated-liquid density of the solvent  $\rho_{j,\text{liq}}^{\text{sat}}(T)$  and vapor pressure of the solvent  $P_j^{\text{sat}}(T)$ . The following algorithm has been used:

- (1). This step is similar to step 1 implemented in section III.2.2.
- (2). Equation (II.14) is based on one assumption to be checked:
  - The following criterion is used to check assumption (A1):

$$|P - P_j^{\text{sat}}(T)| \leq 10 \text{ bar} \quad (\text{II.40})$$

- If not indicated, the experimental pressure is approximated by the vapor pressure of pure  $j$  at  $T$ .
- (3). Calculation of  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$  or  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P = P_j^{\text{sat}}(T))$  using Eq. (II.14)

### III.2.4. Methodology for systems using an ionic liquid as solvent

Systems involving ionic liquid as solvent require a specific treatment. Indeed, while HENRY's law constant data are available in literature for such systems, the database used for the extraction of pure-component properties (DIPPR) does not contain any ionic liquid. However, pure-ionic-liquid density data can also be found in literature.

To include ionic-liquid systems in our database, we have thus decided to compile density data of pure ionic liquids from literature and for each ionic liquid, to estimate the four coefficients ( $C_1$  to  $C_4$ ) and the corresponding validity range  $\left[ T_{\min}^{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}}, T_{\max}^{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}} \right]$  associated with the following equation, generally used by developers of the DIPPR database for correlating liquid density data:

$$\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}(T) / (\text{kmol m}^{-3}) = \frac{C_1}{C_2 \left[ 1 + \left[ 1 - (T/K) / C_3 \right]^{C_4} \right]}, \quad \text{for } T \in \left[ T_{\min}^{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}}, T_{\max}^{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}} \right] \quad (\text{II.41})$$

Then, by knowing at a given temperature, a HENRY's law constant data and a solvent (ionic liquid) density, Eq. (II.14) can be used to estimate a solvation energy data.

It is worth noting that density of pure solvent is the only additional property required to generate solvation GIBBS energies from HENRY's law constants. To generate  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T, P)$  from other mixture properties such as infinite-dilution activity coefficient and partition coefficient data, some other pure-component properties must be known, and in particular, the vapor pressures of pure ionic liquids which are very low at moderate temperature and therefore, very tricky to measure. For this reason, infinite-dilution activity coefficient and partition coefficient data were not considered for generating solvation data for ionic-liquid containing systems.

## IV. Global analysis of the obtained results: presentation of the CompSol database

### IV.1. On the behavior of pure-component solvation properties

#### IV.1.1. Description of the CompSol pure-component database

The CompSol databank (provided as supplementary material) contains 1,969 pure components and reports for each of them solvation chemical potential, enthalpy and entropy data at different temperatures. In total, CompSol reports 21,671 values of self-solvation chemical potential data (expressed in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ; it is recalled that  $1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ J}$ ), 21,671 values of self-solvation entropy data (expressed in  $\text{kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) and 21,671 values of self-solvation enthalpy data (expressed in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ). For each chemical-potential data, the database indicates an estimation of the relative error (%) obtained from Eq. (II.34).

#### IV.1.2. Mutual agreement between the CompSol and MNSol databases

As a validation step, pure-component data contained in the CompSol database have been compared to data extracted from the MNSol database (database mentioned in the introduction) on the basis of 72 pure compounds, common to the two databases. It is recalled that the MNSol database contains exclusively solvation chemical-potential data at 298.15 K. An average deviation of 1.46% between both databases has been obtained indicating their good reciprocal agreement, as highlighted by the parity plot shown in Figure II-5 (note that only one point, associated with pure pentanol, deviates significantly from the linear trend).

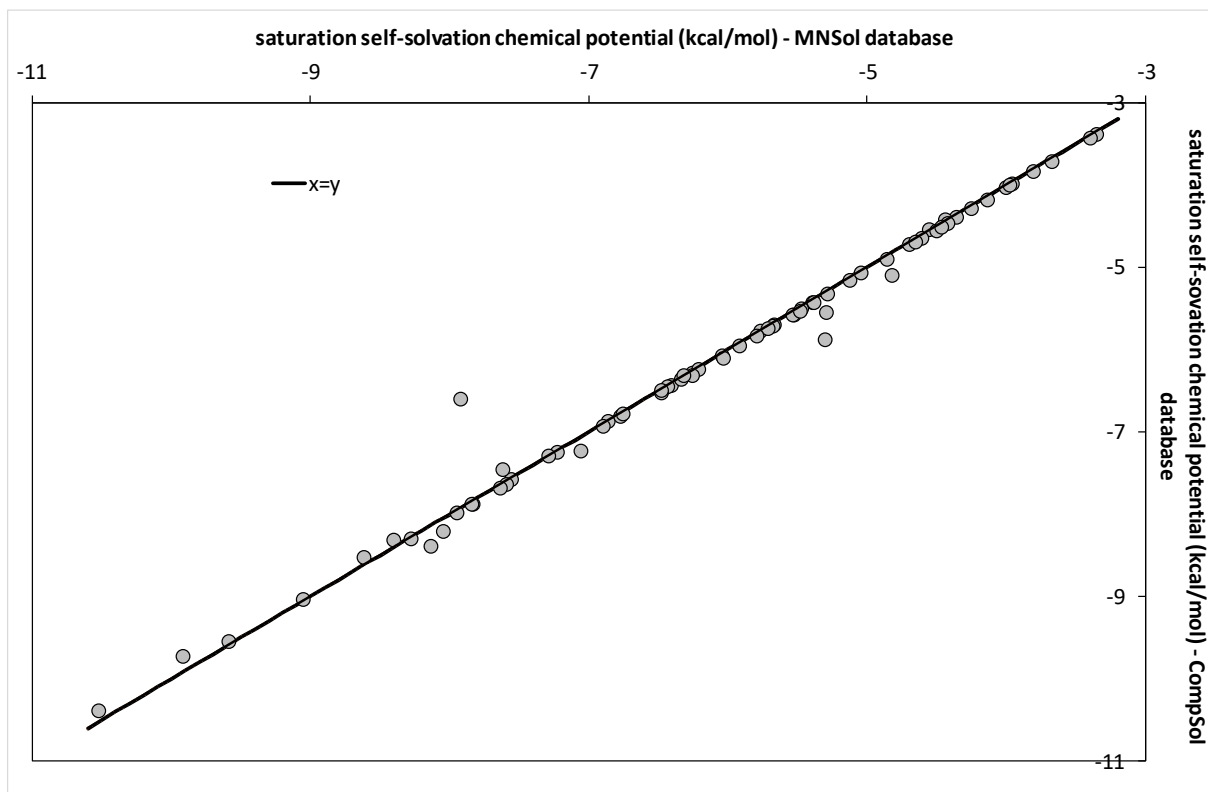


Figure II-5. Parity plot comparing  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}$  data at 298.15 K contained in the MNSol and CompSol databases, on the basis of 72 pure components

#### IV.1.3. What can be learnt from self-solvation data?

Taking advantage of the number and the variety of the compounds contained in the CompSol database and for each of them, of the numerosity of the data at different temperatures as well, we examined complete series of  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  curves generated from CompSol to draw some general observations. Figure II-6 (a) shows a set of  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  curves related to compounds of various critical compressibility factors (denoted  $z_{c,i}$  for a given species  $i$ ) and chemical families, considered as well representative of the whole database content. It appears that self-solvation chemical potentials are all negative and increasing functions of temperature. An inflection point seems to systematically arise at an intermediate temperature separating the low-temperature concave behavior from the high-temperature convex behavior.

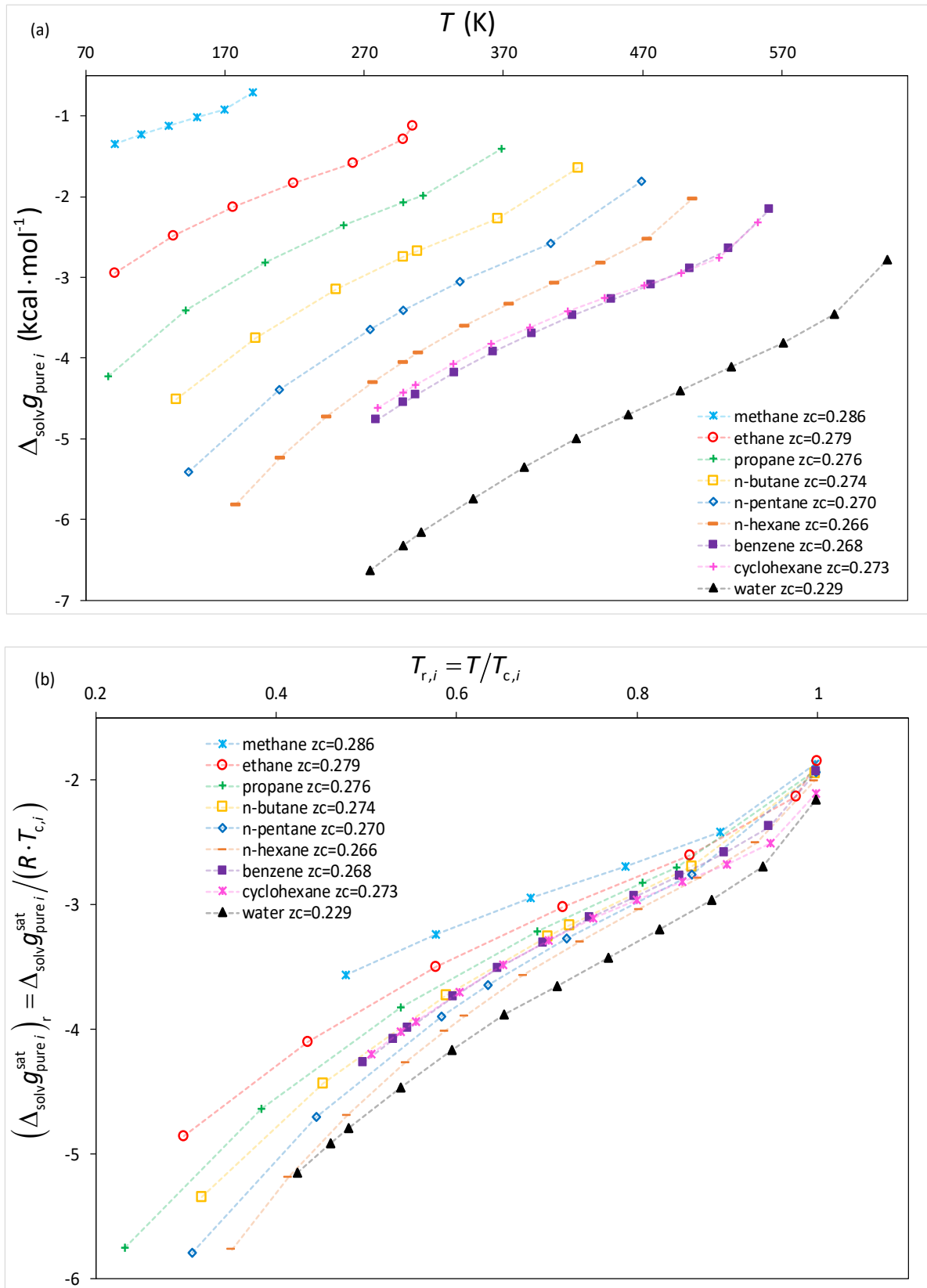


Figure II-6. (a)  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}$  vs.  $T$ , (b)  $(\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}})_r$  vs.  $T_{r,i}$  for different linear alkanes, benzene, cyclohexane and water

To better understand the nature of the factors that influence the shapes of the  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  curves, the law of corresponding states can be invoked. According to this theory initially developed by VAN DER WAALS, 2 pure compounds of similar critical compressibility factor exhibit the same (dimensionless) VLE reduced properties at the same reduced temperature  $T_{r,i} = T/T_{c,i}$ . Note that the critical compressibility factor is sometimes replaced by alternative properties, e.g., the acentric factor. In the present case, the reduced self-solvation chemical potential is defined as:  $(\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}})_r = \Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}} / (R \cdot T_{c,i})$ . As highlighted in Figure II-6 (b), the  $(\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}})_r$  versus  $T_r$  curves of different pure compounds of similar  $z_{c,i}$  values are nearly superimposed which seems to indicate that the  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}$  property follows the corresponding-state law. As a consequence, it can be claimed that the  $(\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}})_r$  quantity only depends on the reduced temperature and the critical compressibility factor. Figure II-6 (b) shows that for a given reduced temperature, the lower the critical compressibility factor, the lower the property  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}$ .

In the same way, Figure II-7 (a) and (b) show that the reduced solvation entropies  $(\Delta_{\text{solv}} S_{\text{pure } i}^{\text{sat}})_r = \Delta_{\text{solv}} S_{\text{pure } i}^{\text{sat}} / R$  and reduced solvation enthalpies  $(\Delta_{\text{solv}} h_{\text{pure } i}^{\text{sat}})_r = \Delta_{\text{solv}} h_{\text{pure } i}^{\text{sat}} / (R \cdot T_{c,i})$  follow the corresponding state law but, in addition, are nearly temperature independent on a large temperature range. Consequently and as confirmed by Figure II-6 (a), the  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  can be approximated by a linear function on this temperature range:

$$\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T) \approx \Delta_{\text{solv}} h_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T_0) - T \cdot \Delta_{\text{solv}} S_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T_0) \quad (\text{II.42})$$

Where  $T_0$  is a reference temperature for the estimation of  $\Delta_{\text{solv}} h_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$  and  $\Delta_{\text{solv}} S_{\text{pure } i}^{\text{sat}}(T)$ .

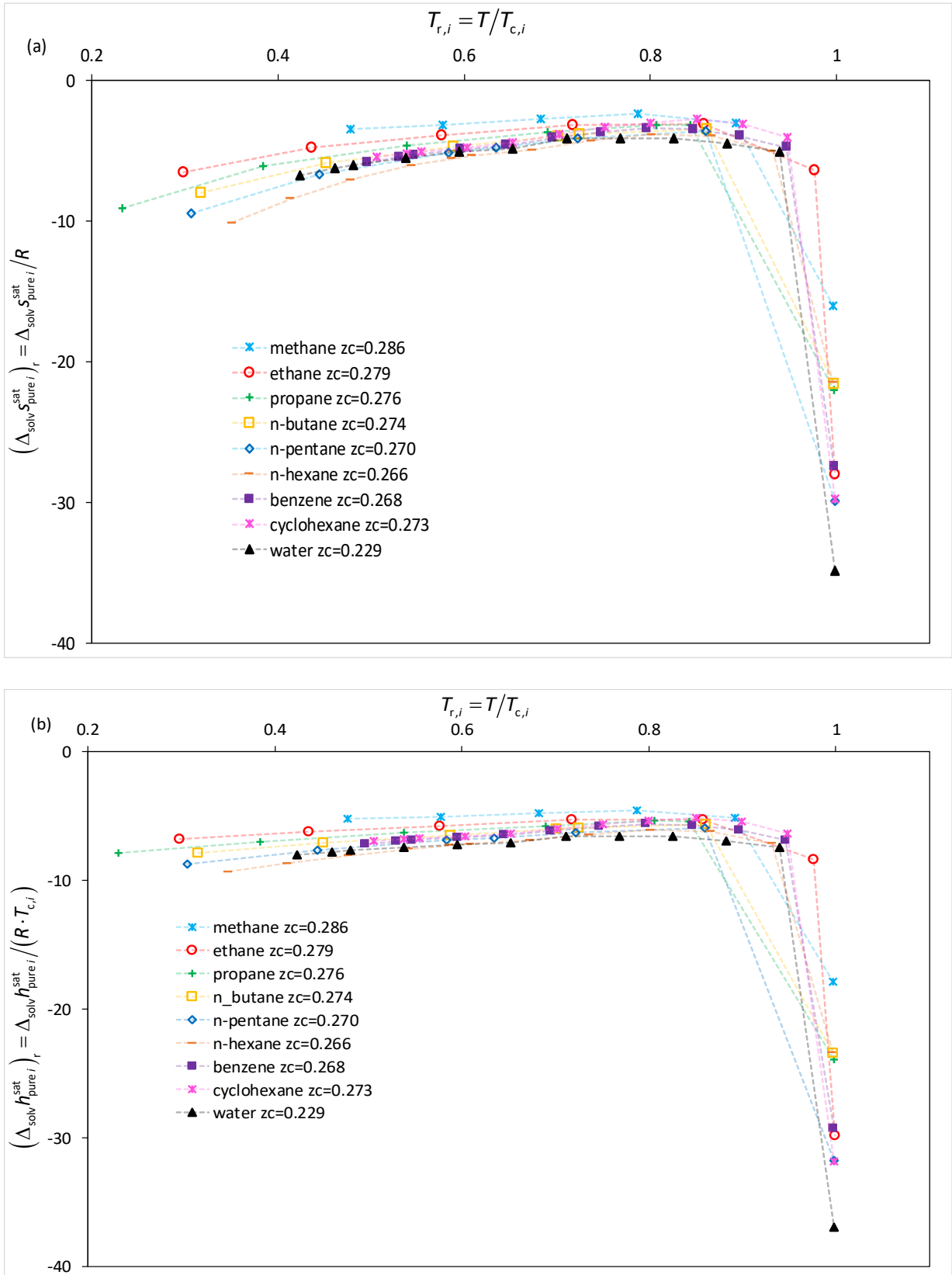


Figure II-7. (a)  $(\Delta_{\text{sol}} s_{\text{pure } i}^{\text{sat}})_r = \Delta_{\text{sol}} s_{\text{pure } i}^{\text{sat}} / R$  and (b)  $(\Delta_{\text{sol}} h_{\text{pure } i}^{\text{sat}})_r = \Delta_{\text{sol}} h_{\text{pure } i}^{\text{sat}} / (R \cdot T_{c,i})$  vs.  $T_{r,i} = T/T_{c,i}$  for different linear alkanes, benzene, cyclohexane and water.

## IV.2. On the behavior of binary-system solvation properties

### IV.2.1. Description of the CompSol binary-system database

The CompSol databank (available as supplementary material of the present paper) contains 14,102 binary mixtures involving 865 different solutes and 775 different solvents (including ionic liquids). In total, 70,062 values of infinite-dilution solvation chemical potential data (expressed in kcal mol<sup>-1</sup>) at different temperatures (K) are reported in CompSol as well as 29,344 values of infinite-dilution solvation entropy data (expressed in kcal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) and 29,344 values of infinite-dilution solvation enthalpy data (expressed in kcal mol<sup>-1</sup>).

Note that systems involving ionic liquids are reported separately from other systems. For each solvation data, additional information is also provided:

- the pressure of the experimental data used for the estimation of  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i^\infty$  is indicated (as explained above, in the many cases where  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i^\infty$  was deduced from infinite-dilution activity coefficient or HENRY's law constant data, this pressure is either the experimental value or if not known, the saturation pressure of the solvent  $j$  at the temperature of interest). It is however recalled that due to the incompressible character of liquid phases under low to moderate pressures, solvation energies can be considered as pressure independent (a proof of this statement is given in Appendix A2).
- the nature of the experimental data used for estimating  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i^\infty$  is mentioned ("VLE" for VLE solubility data, "ACO" for infinite-dilution activity-coefficient data and "HLC" for HENRY's law constant data).
- the complete reference of the paper in which the VLE, ACO or HLC data were published.
- when disposing of a sufficient number of infinite-dilution solvation chemical potential data in a large-enough temperature range, infinite-dilution solvation entropy ( $\Delta_{\text{solv}}\bar{s}_i^\infty$ ) and enthalpy ( $\Delta_{\text{solv}}\bar{h}_i^\infty$ ) data were estimated by using Eq. (II.32).

As mentioned in section III.2.4, systems containing ionic liquids require a special treatment for the estimation of liquid density data. For each ionic liquid contained in the database, coefficients  $C_1$  to  $C_4$  of equation (II.41), their corresponding validity range  $\left[ T_{\text{min}}^{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}}, T_{\text{max}}^{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}} \right]$  and the references of the datapoints used for estimating these quantities are specifically reported in the database.

### IV.2.2. Data consistency

Although many consistency tests are proposed in the literature to analyze the reliability of binary-system VLE data, none of them can be applied to infinite-dilution data. For this reason, it was not possible (except in some rare cases) to analyze the consistency of the solvation data we generated.

### IV.2.3. Mutual agreement between the CompSol and MNSol databases

As for pure components, a comparison between the CompSol and MNSol databases has been performed to check their mutual agreement (by considering all the data common to the two databases). To do so, 601 binary-system experimental  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i^\infty$  data at 298.15 K were extracted from both databases and compared. The parity plot represented in Figure II-8 shows a satisfactory agreement between the CompSol and MNSol databanks. An average deviation of 4.9% and an absolute deviation of 0.11 kcal mol<sup>-1</sup> have been obtained. Note that an average value of  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i^\infty$  was calculated when the CompSol database provided different values for the same binary mixture at 298.15K.



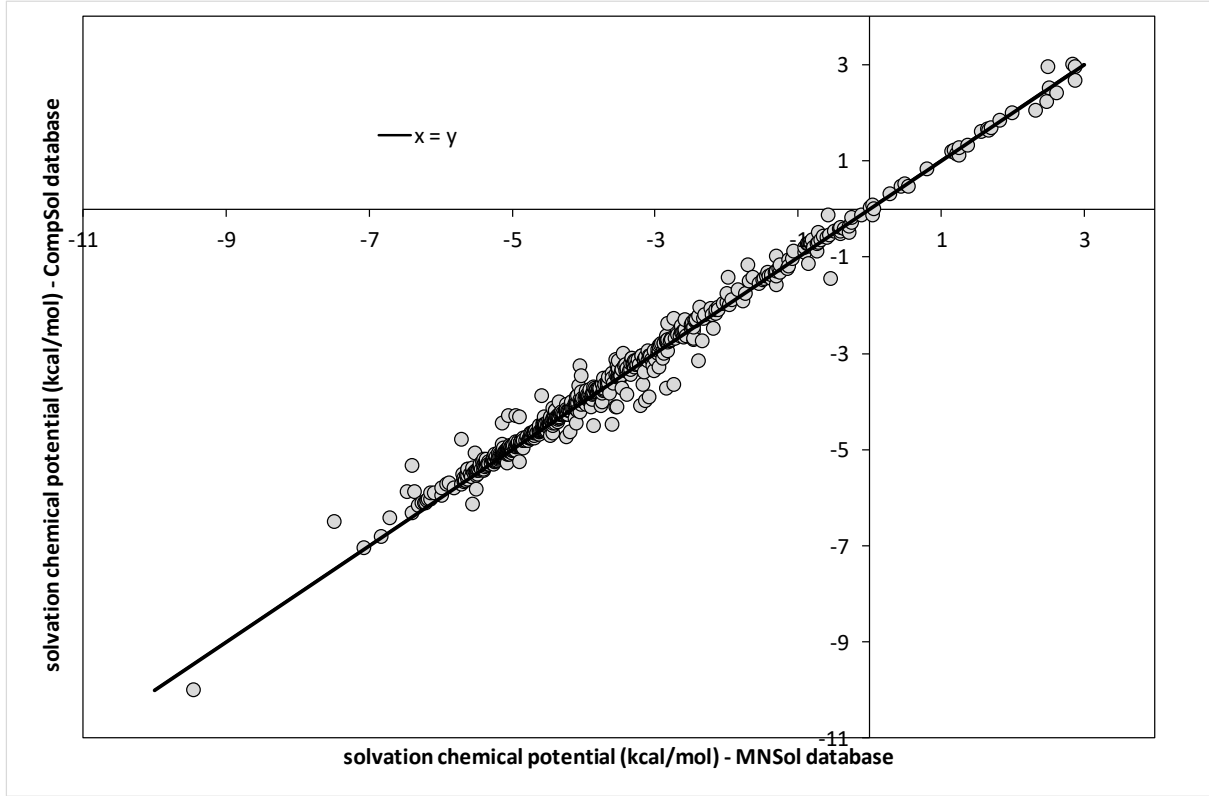


Figure II-8. Parity plot comparing  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty$  data at 298.15 K contained in the MNSol and CompSol databases, based on 601 binary systems

#### IV.2.4. Focus on the generation of infinite-dilution solvation enthalpy and entropy data

As previously explained, It is worth noting that the CompSol databank also includes infinite-dilution solvation entropy ( $\Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i^\infty$ ) and enthalpy ( $\Delta_{\text{solv}} \bar{h}_i^\infty$ ) data for 3,684 binary mixtures. These properties were only calculated by applying Eq. (II.32) to binary systems showing a linear  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T)$  function (other behaviors have been considered as unverifiable or uncertain and have been thus disregarded). When  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T)$  data describe a linear trend, the quantities  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty$ ,  $\Delta_{\text{solv}} \bar{h}_i^\infty$  and  $\Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i^\infty$  are related through the following equation:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T) \approx \Delta_{\text{solv}} \bar{h}_i^\infty(T_0) - T \cdot \Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i^\infty(T_0) \text{ with } T \in [T_{\min}; T_{\max}] \quad (\text{II.43})$$

Where  $[T_{\min}; T_{\max}]$  is the temperature range covered by the  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty$  data;  $\Delta_{\text{solv}} \bar{h}_i^\infty(T_0)$  and  $\Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i^\infty(T_0)$  are the infinite-dilution solvation enthalpy and entropy, respectively which are assumed as constant on  $[T_{\min}; T_{\max}]$ . For illustration, four binary systems showing a linear  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T)$  function are represented in Figure II-9 (a); reciprocally, four other binary systems exhibiting non-linear or unclassifiable behaviors are presented in Figure II-9 (b). To sum up: for a given binary system, if the series of  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T)$  data describe a straight line, constant  $\Delta_{\text{solv}} \bar{h}_i^\infty$  and  $\Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i^\infty$  values are reported for all of these data excepted those deviating significantly from the linear behavior. On the contrary, if the series of  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty(T)$  data does not contain enough data to conclude about their linearity or if the data series do not describe a linear behavior, then no  $\Delta_{\text{solv}} \bar{h}_i^\infty$  or  $\Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i^\infty$  values is reported.



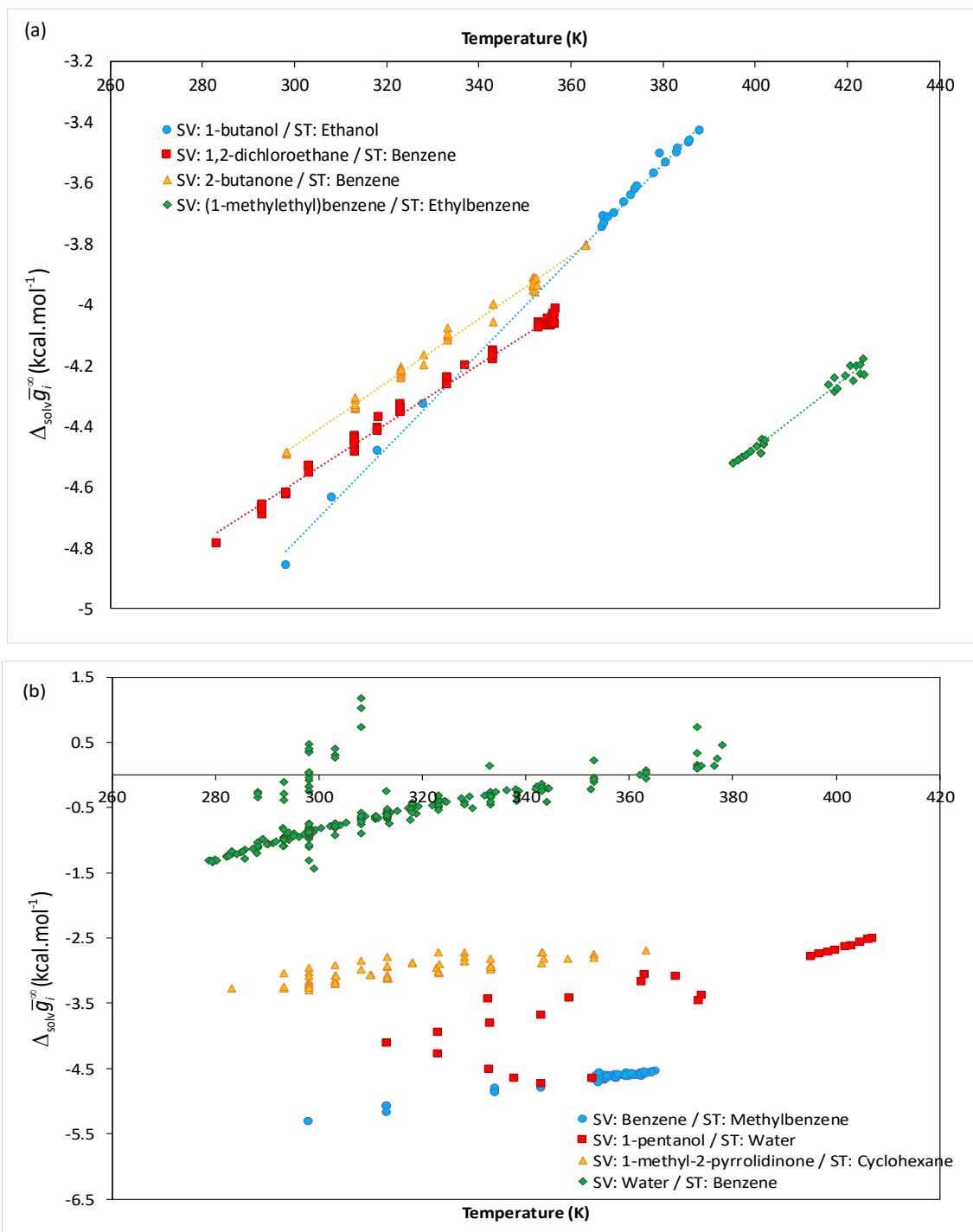


Figure II-9. ST = solute; SV = solvent. (a) Examples of binary systems showing a linear  $\Delta_{\text{soliv}} \bar{g}_i^{\infty}(T)$  function.

(b) Example of binary systems such that it is not possible to conclude about the linearity of the  $\Delta_{\text{soliv}} \bar{g}_i^{\infty}(T)$  function.

#### IV.2.5. Effect of hydrogen bonding on binary-system solvation properties.

By using the corresponding-state law principle, it has been previously shown that reduced pure-component solvation data values are essentially governed by two factors:

- The reduced temperature,
- The critical compressibility factor.

When two non-reacting pure compounds  $i$  and  $j$  are mixed together, self-interactions  $i-i$  and  $j-j$  between pure species still exist but are softened by cross interactions  $i-j$  between unlike species. Following the classical solution theory, these latter mainly account for combinatorial (or size, or entropic) effects and residual (or energetic, or enthalpic) effects. Eventually, binary-mixture solvation data values under infinite dilution conditions are influenced by:

- The temperature,
- The molecular sizes and shapes of the 2 compounds,
- The  $i-j$  and  $j-j$  energetic effects ( $i$  being infinitely diluted in  $j$ , interactions  $i-i$  are absent).

How solvation properties are influenced by combinatorial effects (i.e., change on solvation property induced by differences of size and shape between the two components of a binary system) is an issue frequently addressed in literature studies; e.g., these effects are typically discussed when comparing the solvation of a given solute in linear alkanes and in branched alkanes.[25], [26] Working on the quantification of such effects, some authors have highlighted that solvation is favored with solvents of high BONDY's surface area parameter.[24]–[26]

Energetic effects are revealed by the presence of intermolecular weak bonds due to, e.g., VAN DER WAALS forces or association through hydrogen bonding. Because of their high intensity, hydrogen bonding may influence significantly solution properties. As they may favor or perturb the solvation process, solvation properties are specifically affected by these effects.

The variety of chemicals present in the CompSol database and for each of them, the numerosity of solvation data makes it possible to evidence relationships between chemical structures and solvation energies. Consequently, this allows us to validate or disconfirm intuitions on solvation effects. In the present case, it is proposed to discuss how energetic effects induced by association phenomena (i.e., ability of a solute or / and a solvent to create hydrogen bounds) may influence the solvation of a solute in a solvent.

Following the spirit of the classification proposed by DANNER and GESS [65] in the early 1990's, it has been decided to order pure components following their ability to generate association phenomena in solution (i.e., ability of a solute or / and a solvent to create hydrogen bounds).

To observe chemical association between 2 molecules, one of them must possess a labile hydrogen atom (a hydrogen atom linked to a hetero atom conferring it a high tendency to switch on a  $H^+$  form), as in carboxylic acid or water, while the second one must show a lone pair of electrons able to link with a labile hydrogen, as in ammonia or water.

Starting from this basic analysis, 4 classes of pure components can be identified (numbered with pure association codes 1 to 4) and are presented in Table II-3.

Table II-3. Description of the 4 association codes for pure components

Pure-component association code (abbreviation)	Description	Example
1 (NA for "non associating")	Molecules do not present any association site (neither labile hydrogen, nor lone pair of electrons);	Alkanes, non-substituted aromatics

2 (H)	Molecules present a labile hydrogen atom only	Organochlorides, organobromides
3 (E)	Molecules present a lone pair of electrons only	Ketones, amides, esters
4 (SA f-or “self associating”)	Molecules present both a labile hydrogen atom and a lone pair of electrons and give birth to self association (SA)	Alcohols, water, amines, carboxylic acids

A classification of binary systems can be immediately deduced by simple combination of pure-component association codes. Because there are 4 possible pure-component classes for a solute and 4 possible pure-component classes for a solvent, there are thus 16 possible combinations for the corresponding binary system, as shown in Figure II-10.

		Solute			
		1	2	3	4
Solvent	1	1-1 NA-NA	1-2 NA-NA	1-3 NA-NA	1-4 SA-NA
	2	2-1 NA-NA	2-2 NA-NA	2-3 E/H-H/E	2-4 SA-E/H
	3	3-1 NA-NA	3-2 E/H-H/E	3-3 NA-NA	3-4 SA-E/H
	4	4-1 NA-SA	4-2 E/H-SA	4-3 E/H-SA	4-4 SA-SA

Figure II-10. Classification of binary systems into 16 categories deduced from pure-component association codes presented in Table 3 (1-1, 1-2, 1-3 ...). Classification of binary systems into 7 categories called “association classes” (NA-NA, SA-NA, SA-E/H ...) following their ability to generate hydrogen bonding in solution.

By gathering binary-system classes leading to the same kind of association phenomena in solution, the 16 classes can be reduced to 7 classes that are:

- NA-NA: both pure compounds are non-associating and cannot create hydrogen bonds.
- SA-NA: self-associating solute mixed with a non-associating solvent. Hydrogen bonds are only possible between 2 molecules of solute.
- NA-SA: self-associating solvent mixed with a non-associating solute. Hydrogen bonds are only possible between 2 molecules of solvent.
- E/H-H/E: the solute presents a lone pair of electrons or a labile hydrogen while the solvent presents a labile hydrogen or a lone pair of electrons, respectively. Only cross association between unlike molecules is possible.
- SA-E/H: self-associating solute mixed with a solvent showing either a lone pair of electrons or labile hydrogen. Hydrogen bonds are possible either between 2 molecules of solute (self association) or between 2 unlike molecules (cross association).
- E/H-SA: self-associating solvent mixed with a solute showing either a lone pair of electrons or labile hydrogen. Hydrogen bonds are possible either between 2 molecules of solvent (self association) or between 2 unlike molecules (cross association).

- SA-SA: self-associating solute mixed with a self-associating solvent. Hydrogen bonds are possible either between 2 molecules of solute (self association), 2 molecules of solvent (self association) or between 2 unlike molecules (cross association).

Figure II-11 shows how 6,409 infinite-dilution solvation energy data estimated at a reference temperature of 298.15 K ( $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i^\infty(298.15\text{ K})$ ) fall into the 7 association classes of binary systems defined above. For a given binary-system class, binary systems are distributed into 8 ranges of  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i^\infty(298.15\text{ K})$  values (the darkest color is associated with highly-negative solvation-energy values while the lightest color indicates positive values); the surface area associated with a given color is proportional to the ratio of binary systems falling into the corresponding range of solvation energies.

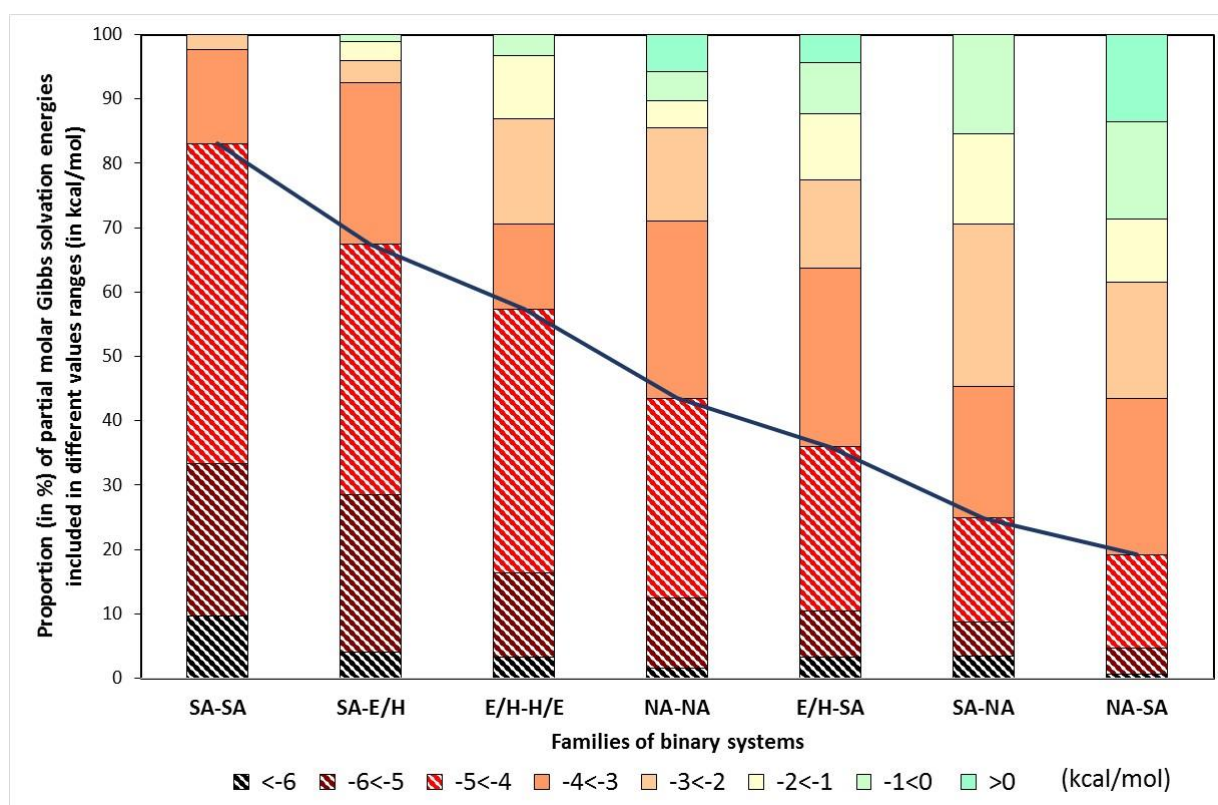


Figure II-11. Distribution of  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i^\infty$  values at 298.15 K following the seven classes of binary systems defined in Figure II-10.

It is recalled that the more  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i^\infty$  is negative, the more solute  $i$  is stable in the solute + solvent liquid mixture with respect to a hypothetical perfect-gas mixture and consequently solute  $i$  is considered as well solvated by its solvent as  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i^\infty$  is low. Figure II-11 evidences that the 7 binary-system association-classes can be ordered following the crosshatched surface area thus revealing relationships between association phenomena and solvation.

- The NA-NA class, which is characterized by the absence of hydrogen bonds in solution, is found exactly in the middle of the seven classes (see Figure II-11) and can be considered as reference behavior in the sense that association does not play any role in the solvation process (neither contributing, nor perturbing). When no association effect is present in the mixture (no self-association and no cross-association), only temperature, size and weak-interaction (e.g., VAN DER WAALS forces) effects determine

$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty$  values. Note that around 50% of the considered experimental data fall into the NA-NA association class.

- Binary classes located on the left-hand side of NA-NA systems (in Figure II-11) exhibit more negative  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i^\infty$  values and consequently, it can be claimed that in these cases, association phenomena have a positive effect on the solvation process. In the SA-E/H class, although the solute has the capacity to self-associate, the probability for two solute molecules to meet up tends to zero as solutes are infinitely diluted in their solvents. Consequently, cross-association dominates. Therefore, in the SA-E/H and E/H-H/E classes of systems, it can be claimed that only cross-association interactions take place leading to a higher stability of the solute-solvent pair. SA-SA type systems show the more favorable distribution of solvation energies to the solvation process. It must be concluded that in the families of chemical compounds likely to self-associate, cross associations  $i$ - $j$  are generally more stable than solvent-solvent ( $j$ - $j$ ) associations.
- On the right-hand side of the NA-NA class of systems (in Figure II-11), association phenomena tend to hinder the solvation process. In the E/H-SA and NA-SA binary-system classes, the solvent self-associates thus generating aggregates few conducive to the insertion of a solute molecule. In addition, solute and solvent molecules involved in binary systems of the NA-SA or SA-NA classes are characterized by the absence of stabilizing cross associations and are generally very dissymmetrical in terms of physical properties (e.g., polarity) and chemical functions thus contributing to their low reciprocal affinity. The SA-NA class is found to be the less favorable one to the solvation process.

## v. Conclusion

By starting from a rigorous definition of the solvation process, exact relations between thermodynamic properties accessible from experiments and solvation properties have been evidenced. As a second step, pure-component and binary-system thermodynamic-property data have been extracted from commercial comprehensive databases. By applying the evidenced relations to the experimental property data, experimental solvation data have been generated thus giving birth to the CompSol database. CompSol stands for “Comprehensive Solvation” (database), as we endeavored to consider the largest possible sets of thermodynamic data to generate this database: CompSol contains 21,671 data associated with 1,969 pure species and 70,062 data associated with 14,102 binary mixtures.

Beyond the numerosity of the data and the variety of pure compounds and binary systems considered, the two key strengths of this database are certainly the presence of solvation data at different temperatures and of solvation enthalpy and entropy data.

The CompSol database offers today the advantage to be the most extensive databank of pure and mixed solvation-energy data and could be used in many respects, e.g., search for an appropriate solvent for a given solute or mixture of solutes, development of solvation models, qualitative or quantitative studies of the factors influencing the solvation process.

What now remains to be done to complete our work?

Regarding binary-system data, we only focused on solvation properties under infinite-dilution conditions which are certainly the most useful ones when one wants to compare affinities of solutes for solvents. However, for some other applications, e.g., estimation of kinetic rate constants of reactions taking place in liquid phases or development of solvation models, solvation data at higher concentrations  $x$  of solute could be very useful. To reach this goal, estimations of activity coefficients and liquid-mixture densities are necessary, as highlighted by Eq. (II.44)

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) = RT \ln \left[ \frac{P}{RT \cdot \rho_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} \cdot K_i(T, P) \cdot \frac{\gamma_{i,\text{liq}}^{(x)}(T, P, \mathbf{x})}{\gamma_{i,\text{liq}}^{(x)}(T, P, \mathbf{x}^{\text{VLE}})} \right] \quad (\text{II.44})$$

which can be applied regardless of the solute composition domain considered (provided a VLE exists at given  $(T, P)$  and the gas phase can be considered as perfect);  $\mathbf{x}^{\text{VLE}}$  denotes the composition of the liquid phase involved in the VLE. The estimation of activity coefficients at any composition is difficult in the sense that this requires the use of an appropriate activity-coefficient model (also called *excess GIBBS energy model*). However, it should be noted that the estimation of solvation chemical potentials in a bubble-point condition becomes easier since in such a case, one has:  $\mathbf{x} = \mathbf{x}^{\text{VLE}}$  and consequently:  $\gamma_{i,\text{liq}}^{(x)}(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_{i,\text{liq}}^{(x)}(T, P, \mathbf{x}^{\text{VLE}})$ . Doing so, Eq. (II.44) is:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x} = \mathbf{x}^{\text{VLE}}) = RT \ln \left[ \frac{P \cdot K_i(T, P)}{RT} \left( \frac{x_i}{\rho_{\text{pure } i, \text{liq}}(T, P)} + \frac{x_j}{\rho_{\text{pure } j, \text{liq}}(T, P)} + v_{\text{liq}}^{\text{E}}(T, P, \mathbf{x}) \right) \right] \quad (\text{II.45})$$

Where  $v_{\text{liq}}^{\text{E}}$  denotes the excess molar volume of the system. By neglecting this quantity (which is a reasonable assumption for many binary systems),  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x} = \mathbf{x}^{\text{VLE}})$  could be estimated for any composition  $\mathbf{x}^{\text{VLE}}$ . Eventually, any value of  $K_i$  makes it possible to generate immediately a  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  data. By considering the very extensive number of VLE data present in the literature, on the one hand, and the simplicity of the relation between  $K_i$  and  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  on the other hand, we think that developing such a database would be both fastidious and useless. Another possible extension of our work could be the use of calorimetric data to generate infinite-dilution solvation enthalpies. It can indeed be shown that under the assumption that the gas phase is perfect and that the liquid phase is incompressible, one has:[24]

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{h}_i^{\infty}(T) \approx \bar{h}_i^{\text{E}, \infty}(T) - \Delta_{\text{vap}} h_{\text{pure } i}(T) \quad (\text{II.46})$$

Where  $\bar{h}_i^{\text{E}, \infty}$  is the partial molar excess enthalpy of solute  $i$  under infinite dilution (estimable from calorimetric data) and  $\Delta_{\text{vap}} h_{\text{pure } i}$  is its molar enthalpy of vaporization (e.g., available in the DIPPR databank).

## Acknowledgement

The authors would like to thank Dr. Andreas KLAMT (COSMOlogic GmbH&CoKG & Inst. of Phys. and Theor. Chemistry, Regensburg), warmly for helpful discussions and suggestions regarding the generation of solvation GIBBS energy data.



## Appendix A1: On the composition independence of the pseudo-chemical potential of a molecule $i$ in a perfect-gas mixture

Classically, the chemical potential of a molecule  $i$  in a perfect-gas mixture at fixed  $T$ ,  $P$  and of molar fraction  $y_i$  is expressed as:

$$\bar{g}_i^\bullet(T, P, y_i) = g_i^\bullet(T, P) + RT \ln y_i \quad (\text{II.47})$$

The molar fraction can be related to the molar concentration through

$$y_i = c_i \cdot \frac{RT}{P} \quad (\text{II.48})$$

By incorporating Eq. (II.48) to Eq. (II.47), one has:

$$\bar{g}_i^\bullet(T, P, c_i) = g_i^\bullet(T, P) + RT \ln \left( c_i \cdot \frac{RT}{P} \right) \quad (\text{II.49})$$

By combining Eqs. (II.2) and (II.49), one obtains:

$$\bar{g}_i^{\varnothing, \bullet}(T, P) = g_i^\bullet(T, P) + RT \ln \left[ \frac{R \cdot T}{P \cdot N_A \cdot \Lambda_i^3(T)} \right] \quad (\text{II.50})$$

It can be observed that the pseudo-chemical potential of a molecule  $i$  in a perfect gas mixture depends on the temperature and the pressure but does no longer depend on the mixture composition.

## Appendix A2: On the pressure independence of the solvation chemical potential

Equation (II.6) relates the solvation chemical potential of species  $i$  in a liquid phase ( $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x})$ ) to the product  $P \cdot \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})$  (fugacity coefficient of  $i$  times pressure) and to the liquid-phase density  $\rho_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})$ .

It is well admitted that the density of a liquid phase few depends on the pressure (because of the incompressible character of a liquid phase under moderate pressure).

The same conclusion can be reached for  $P \cdot \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})$ . Here is a short proof: the fugacity coefficient of  $i$  is related to the activity coefficient of  $i$  through the relation:  $\varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot \varphi_{\text{pure } i,\text{liq}}(T, P)$ . The product  $P \cdot \varphi_{\text{pure } i,\text{liq}}(T, P)$  defines the *fugacity* of pure liquid  $i$  at  $T$ ; under moderate pressure, this quantity can be approximated by the vapor pressure of pure  $i$  at  $T$  (this is a classical assumption). Consequently, one can claim that under moderate pressure:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) = RT \ln \left[ \frac{P \cdot \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{RT \cdot \rho_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} \right] \approx RT \ln \left[ \frac{\gamma_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) \cdot P_i^{\text{sat}}(T)}{RT \cdot \rho_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} \right] \quad (\text{II.51})$$

By considering the activity coefficient  $\gamma_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})$  as pressure-independent (once again, because of the incompressible character of the liquid phase – this is a classical assumption), it appears that  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x})$  can be considered as pressure independent.

---

## Chapitre III.

**Article : “Can we safely predict solvation GIBBS energies of pure and mixed solutes with a cubic equation of state ?”**

---

## **Authors**

Edouard Moine, Romain Privat, Jean-Noël Jaubert, Baptiste Sirjean, Nefeli Novak, Epaminondas Voutsas, Christos Boukouvalas

## **Abstract**

Solvation GIBBS energies are basically defined as a chemical potential change when transferring a fixed molecule from a perfect gas to a real liquid mixture. This quantity is of special interest for many practical applications (pharmacology, kinetics, development of molecular simulation models ...) as it quantifies the degree of affinity of a solute for its solvent. Few methods are currently available in the literature for the prediction of solvation GIBBS energies, and among these, few of them could be used in a simulation software requiring short computation times. In this article, a new approach is proposed: the use of a predictive cubic equation of state (EoS). The UMR-PR (Universal Mixing Rule Peng-Robinson) EoS has been selected for its known capacity to semi-predict behaviors of complex systems including polar and associating compounds (by semi-prediction, it is meant that the EoS predicts binary interaction parameters but requires pure-component properties as input parameters). UMR-PR predictions have been compared to experimental data extracted from the extensive CompSol database (containing around 22,000 pure component data and 70,000 binary data). Accurate predictions were obtained (a mean absolute deviation of 0.36 kcal/mol was obtained for all the binary data). Finally, when using a fully-predictive approach (i.e., pure-component EoS parameters are predicted from group-contribution methods), the prediction accuracy is roughly preserved.

## **Keywords**

Solvation; energy of solvation; UMR-PR; equation of state; prediction; group contributions.

## Introduction

The GIBBS energy of solvation (simply called “solvation energy”, generally) is a convenient indicator of the degree of affinity between a solute and a solvent. It is basically defined as a change of chemical potential when transferring a fixed molecule (a solute) from a perfect gas (pure component or mixture) to a liquid phase (pure component or mixture) [8], [66]. Although the definition of this property involves a rather-unusual quantity, the “pseudo-chemical potential” (i.e., the chemical potential of a pure species devoid of kinetic energy), it has been recently shown that the GIBBS energy of solvation (denoted  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  for a given solute  $i$ ) can be expressed as a simple function of classical thermodynamic quantities [66]:

$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) = RT \ln \left[ \frac{P \cdot \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{RT \cdot \rho_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} \right] \quad (\text{III.1})$$

Where  $(T, P, \mathbf{x})$  are the temperature, pressure and vector of mole fractions in the liquid phase, respectively;  $\varphi_{i,\text{liq}}$  is the fugacity coefficient of component  $i$  in the liquid phase and  $\rho_{\text{liq}}$  is the molar density of the liquid phase.  $R$  is the gas constant.

GIBBS energies of solvation bear a multitude of miscellaneous applications in various scientific domains. Among these, let us mention:

- Their use in classical chemistry to select an adequate solvent for a given separation process or for a specific chemical reaction [24], [26]–[30].
- Their use in pharmacology and, more precisely, in drug-design applications: solvation energies make it possible to predict the distribution of a drug between the lipophilic cell membrane and the intra- and extra-cellular aqueous system [37].
- Their use in kinetics: solvation energies were recently utilized to predict thermokinetic constants (i.e., kinetic rate constants and equilibrium constants) of elementary chemical reactions taking place in a liquid phase from their known values in a perfect-gas phase [6], [7]. As a straightforward application, kinetic models (kinetic mechanisms and related kinetic parameters) for a perfect-gas phase were transferred to liquid phase by replacing gas-phase by liquid-phase thermokinetic constants.

Various strategies were experimented in the past to predict solvation GIBBS energies:

- molecular-based approaches (including molecular dynamics simulations or/and *ab initio* calculations). These methods can be but are sometimes rather time consuming (in comparison with expectations from simulation-software users).
- Correlations like the Linear Solvation Energy Relationship (LSER) which is a faster but less accurate method. In particular, only solvation GIBBS energy values at 298.15 K are usually returned by LSER correlations.
- In the late 2000’s, HSIEH and LIN [44]–[46] showed that solvation GIBBS energy data (generated from molecular simulation) could be used as input parameters of cubic equations of state (EoS) for estimating the attractive and co-volume parameters. Recently, VARFOLOMEEV et al. [20] worked on the prediction and correlation of solvation GIBBS energies for 6 binary systems containing Guaiacol. Different approaches were tested out. Among these, the GC-PPC-SAFT equation of state (EoS) was considered. This model can be seen as partially-predictive as it involves both predicted and fit parameters.

In this article, a rather unusual strategy is proposed to predict solvation GIBBS energies: the semi-predictive UMR-PR cubic equation of state (EoS) was selected and benchmarked [9], [67] (the term “semi-predictive” is explicated below). This model is known for providing accurate predictions of fluid-phase equilibria and classical thermodynamic properties (enthalpy, heat capacity, density ...) from ideal to complex mixtures. Such an EoS has been chosen as it contains advanced mixing rules for EoS mixture parameters resulting from the combination of the EoS with the UNIFAC activity-coefficient model at a null reference pressure. Such mixing rules make the model capable of reproducing the behavior of mixtures containing polar or associating compounds with a reasonable accuracy [9], [68]–[70]. The UNIFAC model being fully predictive, the only input parameters required by the UMR-PR EoS are  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$ , the critical temperature, pressure and the acentric factor of each component  $i$ , respectively which are always set to their experimental value.

Therefore, the proposed approach takes the advantage to be semi-predictive (i.e., pure-component parameters are not predicted while binary parameters are) and simple to implement (note that Eq. (1) only involves quantities easily estimable from EoS models).

To benchmark the UMR-PR model, experimental solvation GIBBS energy data were extracted from the comprehensive CompSol database (containing data for pure and mixed solutes for a large number and variety of systems) [66] and compared to UMR-PR predictions.

Eventually, the UMR-PR EoS was combined to a group-contribution method enabling the prediction of the 3 input parameters  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$ . Doing so, the estimation of solvation GIBBS energies was made fully predictive. The accuracy of such an approach, which could be of interest when considering unclassical components for which  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$  were not measured, has been evaluated.

## I. The CompSol database

For benchmarking the UMR-PR EoS, reference data are required. In this study, the “Comprehensive Solvation database” (called CompSol) was used. It was recently developed by MOINE et al. [66] with the aim of filling the lack of experimental data in terms of solvation GIBBS energies. This databank contains data for 1,969 pure components (in this case, the solvation of a solute by itself is called self-solvation) and for 13,966 solute + solvent binary systems, at different temperatures, in infinite-dilution conditions (the solute is infinitely diluted in its solvent).

Starting from the unanimously accepted definition of the solvation process by BEN-NAIM [8], MOINE et al. have shown how solvation GIBBS energies are related to various kinds of measurable thermodynamic properties. More precisely, for binary systems, solvation GIBBS energy data were generated from 3 types of experimental data measured in vapor-liquid equilibrium (VLE) conditions: partition-coefficient data, infinite-dilution activity coefficient data and HENRY’s law constant measurements.

Claiming that no consistency test can be applied to infinite-dilution data, MOINE et al. did not perform any analysis of the data to detect unreliable data (“except in some rare cases” when a comparison between data measured by different authors for the same system was possible and relevant). Consequently  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  experimental data used to test the capabilities of the UMR-PR EoS are affected by uncertainties that cannot be accurately quantified. Depending on protocols, devices and many other factors, the actual uncertainties of experimental data in the CompSol database are certainly of variable magnitude. Nevertheless, as the database contains a

considerable number of experimental datapoints, it seems reasonable to postulate that the effect of some outliers is softened by other experimental data.

## II. The UMR-PR EoS

The Universal Mixing Rule – PENG ROBINSON (UMR-PR) equation of state is developed since 2004 by VOUTSAS et al. [9], [67]. As mentioned above, the UMR-PR model combines a volume-translated PENG ROBINSON cubic equation of state and a MHV-based (Modified HURON VIDAL-based) mixing rule involving the UNIFAC activity coefficients model. Contrary to the original formulation of the MHV mixing rules, modifications were made to annihilate the negative effects of a double combinatorial term and to improve the representation of complex mixtures involving associating compounds. The development of this EoS was motivated by the following expectations:

- to dispose of a semi-predictive cubic EoS, capable of representing the behavior of binary mixtures exhibiting important combinatorial and/or enthalpic effects (it is recalled that combinatorial effects are due to size asymmetry between components while enthalpic effects stem from polarity effects and/or associating phenomena like hydrogen bonding) [9].
- to use as group-contribution parameter values, the ones determined in the early 1990's by HANSEN et al. for the low-pressure UNIFAC model [67], [71].

Eqs.(2) provides the EoS formulation for a given pure component  $i$  :

$$P(T, v) = \frac{RT}{v + c_i - b_i} - \frac{a_i(T)}{(v + c_i)(v + c_i + b_i) + b_i(v + c_i - b_i)} \quad (\text{III.2})$$

With

$$\left\{ \begin{array}{l} X = \frac{1}{3} \left[ -1 + (6\sqrt{2} + 8)^{1/3} - (6\sqrt{2} - 8)^{1/3} \right] \\ a_i(T) = \frac{8(5X + 1)}{49 - 37X} \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}^2} \left[ 1 + m_i \left[ 1 - (T / T_{c,i})^{0.5} \right] \right]^2 \\ m_i = 0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \\ b_i = \frac{X}{X + 3} \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \end{array} \right. \quad (\text{III.3})$$

Where  $(P, T, v)$  are the pressure, temperature and molar volume of pure  $i$ . The Soave  $\alpha$ -function is used in the attractive parameter  $a_i$ . As highlighted by Eq. (3), 3 input parameters are required to calculate the pure-component EoS parameters  $a_i$  and  $b_i$  (covolume): the experimental critical temperature, critical pressure and acentric factor  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$  of  $i$ . The constant volume-translation parameter  $c_i$  involved in Eq. (2) is deduced from a correlation proposed by PENELOUX et al. [72] involving the EoS input parameters  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_i = \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} F(\omega_i) \\ F(\omega_i) = -0.014471 + 0.067498\omega_i - 0.084852\omega_i^2 + 0.067298\omega_i^3 - 0.017366\omega_i^4 \end{array} \right. \quad (\text{III.4})$$

Experimental values of pure-component input parameters of the EoS  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$  were extracted from the DIPPR database.

The one-fluid theory is considered to switch from pure components to mixtures: the EoS formulation remains the same (see Eq.(III.2)) but pure-component EoS parameters are replaced by mixture EoS parameters. The following Universal Mixing Rule (UMR) proposed by VOUTSAS et al. [9] is selected for expressing mixture parameters  $a$ ,  $b$  and  $c$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} b = \sum_{i=1}^{N_{comp}} \sum_{j=1}^{N_{comp}} x_i x_j \left( \frac{b_i^{0.5} + b_j^{0.5}}{2} \right)^2 \\ \frac{a}{bRT} = -\frac{1}{0.53} \frac{g^{E,SG} + g_{UNIFAC}^{E,res}}{RT} + \sum_{i=1}^{N_{comp}} x_i \frac{a_i(T)}{b_i RT} \\ c = \sum_{i=1}^{N_{comp}} x_i C_i \end{array} \right. \quad (III.5)$$

The STAVERMAN-GUGGENHEIM ( $g^{E,SG}$ ) and residual ( $g_{UNIFAC}^{E,res}$ ) excess GIBBS energy terms are those of the original UNIFAC model [73]. Similarly to the original UNIFAC model, group-volume and group-surface parameters were taken from BONDI et al. [74]. The group-interaction parameter  $\psi_{nm}$  (involved in the residual term) was modified with respect to the original UNIFAC formulation and was made temperature dependent according to HANSEN et al. [71]:

$$\psi_{nm} = \exp \left[ -\frac{A_{nm} + B_{nm}(T - 298.15) + C_{nm}(T - 298.15)^2}{T} \right] \quad (III.6)$$

In this study, interaction parameters  $A_{nm}$ ,  $B_{nm}$  and  $C_{nm}$  were taken from HANSEN et al. [71] at the exception of groups [CO<sub>2</sub>] (carbon dioxide), [N<sub>2</sub>] (nitrogen), [CH<sub>4</sub>] (methane), [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] (ethane), [CH<sub>3</sub>], [CH<sub>2</sub>], [CH], [C] (alkyl groups), [ACH], [AC], [ACCH<sub>3</sub>], [ACCH<sub>2</sub>], [ACCH] (groups for aromatic compounds) and [H<sub>2</sub>O] (water) for which values published by PETROPOULOU and VOUTSAS [68] and LOULI et al. [69] were used.

### III. Semi-prediction of experimental data from the Compsol database and evaluation of the UMR-PR model performances

In this part, the UMR-PR EoS is considered taking experimental values  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$  as input parameters of each pure species  $i$ . It is recalled that the approach is said semi-predictive as it requires experimental pure-component parameter values while binary interactions are predicted through the use of the UNIFAC model.

#### III.1. Practical estimation of solvation GIBBS energies using an EoS

According to MOINE et al.[66], solvation GIBBS energies can be expressed using Eq.(III.1). This equation describes both the solvation of a given solute in a solvent and the self-solvation of a pure species.



Self-solvation data available in the CompSol database were generated in saturation conditions. For each pure component  $i$ , the database provides experimental values  $\left[\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}\right]_{\text{exp}}$  for various temperatures  $T_{\text{exp}}$ . Eq (III.1) was used to predict these data from the UMR-PR EoS (it is worth noting that the UMR-PR EoS reduces to a translated version of the classical PENG-ROBINSON EoS for pure species):

$$\left[\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}\left(T_{\text{exp}}\right)\right]_{\text{EoS}} = RT_{\text{exp}} \ln \left[ \frac{P_i^{\text{sat}}\left(T_{\text{exp}}\right) \cdot \varphi_i^{\text{sat}}\left(T_{\text{exp}}\right)}{RT_{\text{exp}} \cdot \rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}\left(T_{\text{exp}}\right)} \right] \quad (\text{III.7})$$

Where  $P_i^{\text{sat}}$  and  $\varphi_i^{\text{sat}}$  are the vapor pressure and fugacity coefficient of pure  $i$  in VLE;  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}$  denotes the molar density of the saturated-liquid phase. The procedure used to estimate solvation GIBBS energies from a pressure-explicit EoS is briefly described in Appendix A. Binary-system data present in the CompSol database were all estimated in infinite-dilution conditions. For a given solvent, temperature  $T_{\text{exp}}$  and pressure  $P_{\text{exp}}$ , the solvation GIBBS energy of solute  $i$  was predicted using Eq. (III.8):

$$\left[\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i\left(T_{\text{exp}}, P_{\text{exp}}, x_i \rightarrow 0\right)\right]_{\text{EoS}} = RT_{\text{exp}} \ln \left[ \frac{P_{\text{exp}} \cdot \varphi_{i,\text{liq}}\left(T_{\text{exp}}, P_{\text{exp}}, x_i \rightarrow 0\right)}{RT_{\text{exp}} \cdot \rho_{\text{pure solvent,liq}}\left(T_{\text{exp}}\right)} \right] \quad (\text{III.8})$$

Where  $\varphi_{i,\text{liq}}$  is the fugacity coefficient of the solute  $i$  and  $\rho_{\text{pure solvent,liq}}$  is the molar density of the liquid solvent. In some cases, the UMR-PR EoS predicted gaseous solvent states at given  $(T_{\text{exp}}, P_{\text{exp}})$  instead of liquid states. In such cases, pressure  $P_{\text{exp}}$  was replaced by the saturation pressure of the solvent in order to ensure that the EoS returns a stable liquid phase in the temperature, pressure and mole fraction conditions  $(T_{\text{exp}}, P_{\text{solvent}}^{\text{sat}}(T_{\text{exp}}), x_i \rightarrow 0)$  (note that this pressure change has little influence on  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  values due to the incompressible character of a liquid phase). Therefore, the pressure used to perform EoS calculations was denoted  $P^{\text{used}}$  and determined as the maximum pressure between the one specified in the CompSol database and the saturation pressure of the solvent.

$$P^{\text{used}} = \max \left\{ P_{\text{exp}} ; P_{\text{solvent}}^{\text{sat}}\left(T_{\text{exp}}\right) \right\} \quad (\text{III.9})$$

### III.2. Semi-prediction of pure-component solvation GIBBS energies

All pure-component data available in the CompSol database were considered first. Among these, data related to compounds that could not be split into elementary UNIFAC groups or such that  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$  were not available, were disregarded. Finally, 8,223 data associated with 750 pure compounds were kept and compared to UMR-PR predictions. Deviations between experimental data and EoS predictions expressed as Absolute Average Deviation, % Absolute Average Deviation (AAD, %AAD) and Standard Deviation (SD) are shown in Table III-1.

Table III-1. Absolute, relative and standard deviations between experimental solvation GIBBS energy data of pure species and their prediction using the UMR-PR EoS.

Number of data ( $N_{\text{points}}$ )	$AAD = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{points}}}  \Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat,calc}} - \Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat,exp}} }{N_{\text{points}}}$	$\%AAD = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{points}}} \left  \frac{\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat,calc}} - \Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat,exp}}}{\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat,exp}}} \right }{N_{\text{points}}}$	SD kcal.mol <sup>-1</sup>
8,223	0.17 kcal.mol <sup>-1</sup>	3.46 %	0.28 kcal.mol <sup>-1</sup>

These global deviations highlight the capacity of the UMR-PR EoS to predict solvation data of pure species. This conclusion is reinforced by Figure III-1 and Figure III-2. Figure III-1 represents the distribution of the data with respect to the absolute deviation (AD). It is observed that more than 90 % of the calculated  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}$  are estimated with an AD lower than 0.5 kcal/mol (which is generally considered as an acceptable error for the various applications mentioned in the introduction section).

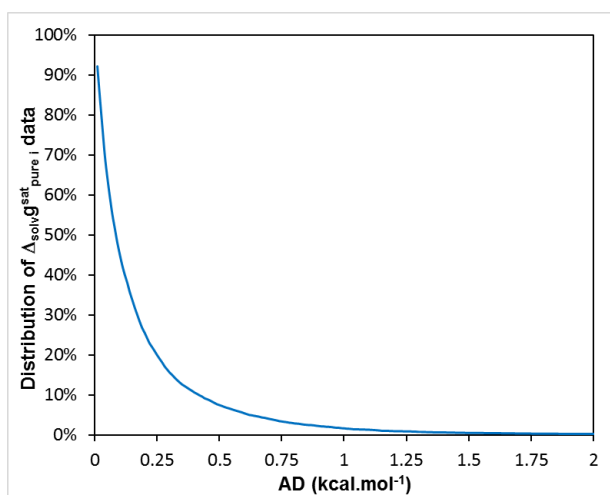
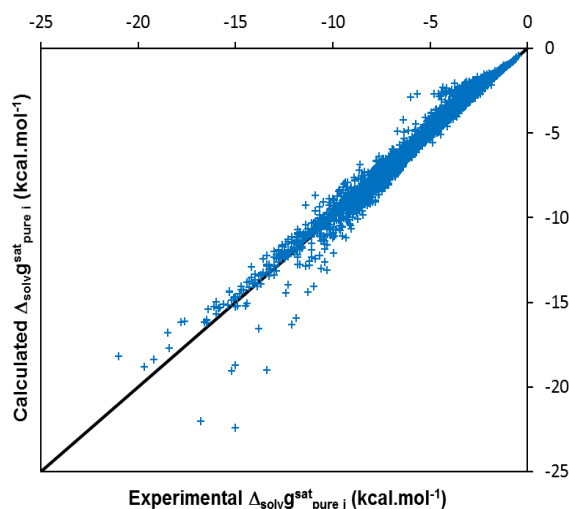


Figure III-1. Distribution of pure-component solvation GIBBS energies wrt. Absolute Deviation.


 Figure III-2. Parity plot comparing  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}$  data from the CompSol database and the corresponding prediction from the UMR-PR model.

The parity plot shown in Figure III-2 emphasizes the general good agreement between experimental and calculated  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}$  values and puts in evidence that the more negative the experimental value of GIBBS energy of solvation, the more the calculated pure GIBBS energy of solvation deviates from experimental datapoints. These highest deviations are often observed for high (close to 1) or low (less than 0.5) reduced temperatures  $T_{r,i} = T/T_{c,i}$  as shown in Figure III-3. This phenomenon can be simply explained: solvation energies were predicted from Eq. (III.7) involving both saturation pressure  $P_i^{\text{sat}}$  and saturated-liquid density  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}$  (among others). At low  $T_{r,i}$  values, high deviations are certainly due to the inaccurate prediction of vapor-pressure data by the EoS (while liquid-density data are generally well reproduced in this temperature range). On the contrary, for high  $T_{r,i}$  values, high deviations result from inaccurate EoS predictions of  $\rho_{i,\text{liq}}^{\text{sat}}$  close to the critical point (while  $P_i^{\text{sat}}$  data are generally well reproduced in this temperature range).

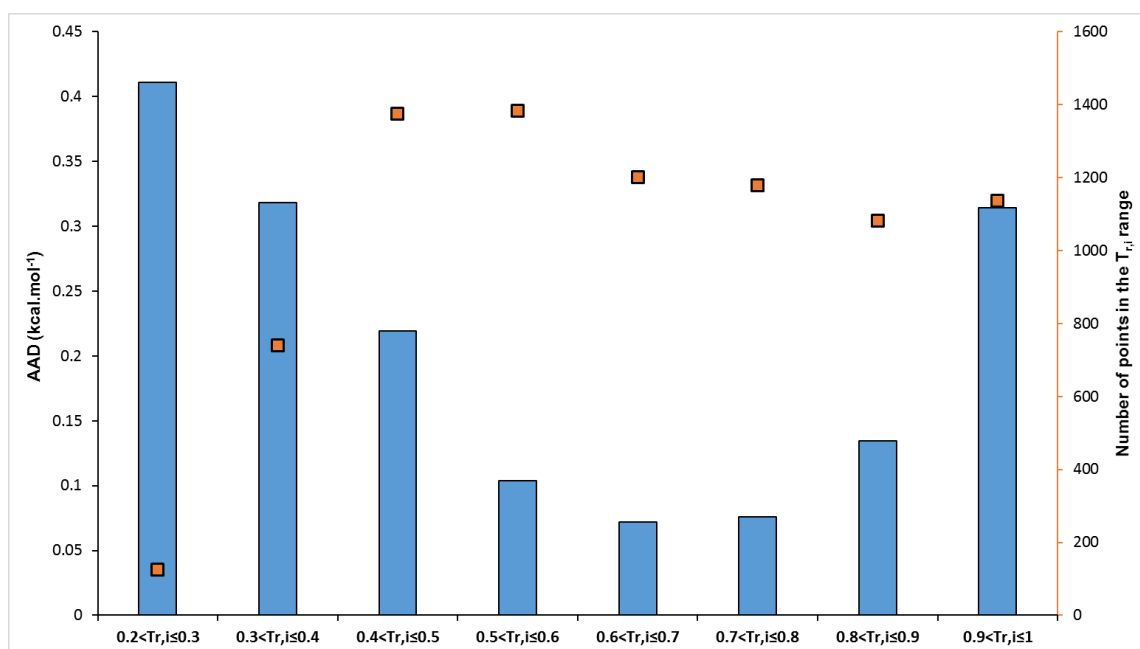


Figure III-3. Bar chart: AAD versus reduced temperature ( $T_{r,i}$ ) values. ■: number of datapoints in a given reduced-temperature range.

Nevertheless, the overall low absolute deviations observed make the UMR-PR EoS a choice model for the semi-prediction of pure-component solvation GIBBS energy data.

### III.3. Semi-prediction of solvation GIBBS energies for solutes infinitely diluted in solvents

When a solute is (infinitely) diluted in a solvent, solvation GIBBS energies are influenced by various factors, mainly: the temperature on one side and structural effects, on the other side. These latter can be basically sorted in combinatorial and enthalpic effects:

- Combinatorial (or entropic) effects result from shape and size-asymmetries in the binary system.
- Residual (or enthalpic) effects are observed when molecular interactions A-A, B-B and A-B of a binary system {A + B} are of different natures and strengths. These effects often result from the polarity of the species or their capacity to associate (through, e.g., hydrogen bonding).

When the two components A and B of a binary system are sufficiently similar in terms of size, shape and interactions, combinatorial and residual effects vanish and the binary system {A + B} behaves as an ideal mixture.

On the contrary, the presence of residual and/or combinatorial effects reveals the complexity of a binary system. Therefore, the more such effects are present, the more an EoS shows difficulties to reproduce accurately thermodynamic properties (including solvation GIBBS energies). Results presented in this section are analyzed through this interpretation grid. To do so, the 9,793 binary mixtures at infinite dilution extracted from the CompSol database were sorted into 4 different families:

- Ideal systems,
- Non-ideal systems resulting from residual effects,
- Non-ideal systems resulting from combinatorial effects,
- Non-ideal systems resulting from mixed effects (residual and combinatorial).

The affectation of a given system to one out of these 4 families was established using an approximate method aimed at putting in evidence general trends. The temperature was fixed at

298.15 K and an arbitrary equimolar composition was adopted. Two simple models were considered to discuss the presence of combinatorial or enthalpic effects:

- For roughly quantifying combinatorial effects, a FLORY-HUGGINS model was chosen:

$$\begin{cases} \frac{g_{FH}^E}{RT} = x_1 \ln\left(\frac{\phi_1}{x_1}\right) + (1-x_1) \ln\left(\frac{\phi_2}{1-x_1}\right) \\ \phi_i = \frac{x_i q_i}{x_1 q_1 + (1-x_1) q_2} \\ x_1 = 0.5 \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Parameter  $q_i$  is the VAN DER WAALS volume of component  $i$ ; it was taken from the DIPPR database.

By analyzing how  $g_{FH}^E / (RT)$  varies in propane + n-alkane systems (for n from 4 to 12), it was decided to consider that combinatorial effects are present if  $g_{FH}^E / (RT)$  values are equal or higher than 0.1.

- For roughly quantifying residual effects, a SCATCHARD-HILDEBRAND model was considered.

$$\begin{cases} \frac{g_{SH}^E}{RT} = [x_1 v_1 + (1-x_1) v_2] \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \\ \phi_i = \frac{x_i v_i}{x_1 v_1 + (1-x_1) v_2} \\ x_1 = 0.5 \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

where  $v_i$  and  $\delta_i$  are the pure liquid molar volume and solubility parameter of component  $i$ . Both of them were extracted from the DIPPR database. DANNER and GESS [65] proposed a similar approach but considered a 1-suffix MARGULES activity-coefficient model. They used as criterion to discriminate ideal / non-ideal systems the condition:

$g_{\text{Margules}}^E / (x_1 x_2 RT) < 0.6$ . For an equimolar mixture, this criterion is equivalent to :  $g_{\text{Margules}}^E / (RT) < 0.15$ . Consequently, it was decided to consider systems exhibiting a  $g_{SH}^E / (RT)$  value higher than 0.15 as non-ideal (in terms of residual effects).

As previous, binary systems involving components for which at least one of the input parameters  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$  was missing in the DIPPR database were disregarded. Similarly, systems involving components that could not be split into elementary UNIFAC groups were also disregarded. The numbers of datapoints and systems for each of the four families are reported in Table III-2. Absolute Average Deviations (AAD) and Standard Deviations (SD) between model predictions and experimental solvation GIBBS energy data are provided in this Table.

Table III-2. Solvation GIBBS energies of infinitely diluted solutes: data and system numbers, absolute average deviations (AAD), standard deviations (SD) and % Absolute Average Deviation (%AAD) between UMR-PR predictions and experimental data. (\*) %AAD were calculated by removing solvation GIBBS energies too close to zero (to avoid infinite %AAD values); a boundary value of  $|0.5|$  kcal/mol was adopted.

Binary system family	Number of datapoints used to calculate AAD and SD	Number of binary systems considered to calculate AAD and SD	AAD (kcal.mol <sup>-1</sup> )	SD (kcal.mol <sup>-1</sup> )	%AAD <sup>(*)</sup>	Number of datapoints used to calculate %AAD
Ideal	20,793	3,861	0.15	0.25	3.67	20,793
Residual	18,949	3,928	0.33	0.64	13.60	18,726
Combinatorial	3,489	691	0.18	0.22	6.36	3,301
Residual & combinatorial	10,006	1,313	0.89	1.04	42.40	9,127
TOTAL	53,237, (≈77 % of the CompSol databank)	9,793, (≈70 % of the CompSol databank)	0.36	0.67	14.20	51,947

These statistical results show that:

- with an overall AAD of 0.36 kcal.mol<sup>-1</sup> for 77 % of the data included in the CompSol database, it can be claimed that the UMR-PR EoS provides reasonable estimations of the property of interest ( $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$ ).
- As expected, the predictive capacity of the UMR-PR EoS depends on the thermodynamic complexity of binary systems. It is observed that for highly non-ideal systems, the UMR-PR EoS should be used with caution when predicting  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  values.

These statements are illustrated in Figure III-4 showing the distribution of  $(\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i)_{\text{EoS}}$  with respect to Absolute Deviations between model predictions and data. In particular, for ideal systems and systems showing a non-ideal behavior resulting from combinatorial effects, less than 5 % of the data exhibit an AD higher than 0.5 kcal/mol. This proportion increases to 20 % when considering all data or when considering data from system associated with residual effects. Finally, as expected above, the prediction of  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  using the UMR-PR EoS when mixed effects take place is, by far, less accurate. In this class of systems, nearly 50 % of the considered datapoints show an AD higher than 0.5kcal/mol. It is worth noting that aqueous systems all belong to this class of systems.

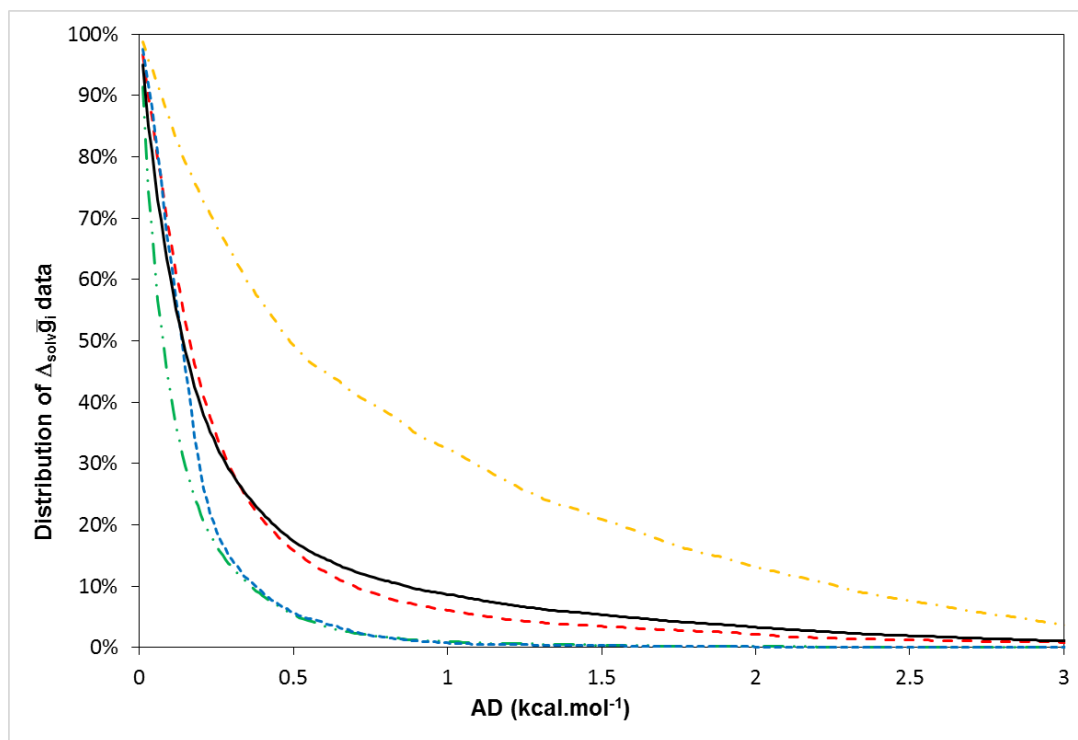


Figure III-4. Distribution of solvation GIBBS energy data wrt. Absolute Deviations.

Continuous black line : ALL / - - -: Ideal systems / - - -: systems showing non-ideality due to residual effects / - - -: systems showing non-ideality due to combinatorial effects / - - -: systems showing non-ideality due to mixed effects

#### IV. How accurate is the prediction of solvation GIBBS energies when using a fully-predictive version of the UMR-PR EoS?

In this section, it is proposed to investigate whether solvation GIBBS energies can be accurately predicted with a model combining the UMR-PR EoS and a group-contribution (GC) method to estimate the 3 pure-component input parameters  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$ . This practice is especially of interest for studying systems containing complex or uncommon molecules, for which no experimental value of at least one input parameters is available. As previously mentioned, GC methods take as input parameter the chemical structure of the components expressed in terms of group occurrences. Three different GC methods were considered in the present study: MARRERO and GANI [75], CONSTANTINO and GANI [76] and JOBACK and REID [77]. For a given component and a given property, the most accurate method among these three ones was selected (this accuracy depends both on the nature of the component and the property). The ICAS software (originally developed by Prof. Rafiqul GANI's team from the Danish Technical University) was used to perform this selection automatically. The results obtained from this approach are compared to both experimental and the semi-predictive approach detailed in the previous section (in which, three EoS input parameters  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$  were experimental data issued from the DIPPR database).

In this section, the superscript '*GC-input*' is used to designate a fully-predictive approach (i.e., when  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$  are guesstimated from GC methods) while superscript '*EXP-input*' is used for referring to the approach relying on experimental  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$  parameters.

#### IV.1. Full prediction of pure-component solvation GIBBS energy of solvation

In the CompSol database, 7,821 experimental data at different temperatures for 731 components were extracted to benchmark the fully-predictive approach. Note that all the molecules that could be split into elementary groups were considered here. Let us mention that the critical temperature  $T_{c,i}^{GC-method}$  is now a predicted quantity that is sometimes lower than the actual one. In such a case, for any temperature  $T_{exp}$  higher than  $T_{c,i}^{GC-method}$ , the predictive approach does not predict VLE and therefore, solvation GIBBS energies in saturation conditions cannot be calculated. Results are provided in Table III-3 providing AAD and %AAD between the various estimation methods.

Table III-3. Comparison of the various approaches for estimating pure-species solvation GIBBS energies. Statistical results (AAD, %AAD and SD) are calculated over 7,821 experimental datapoints.

Comparison between:	AAD	%AAD	SD
$\Delta_{solv} g_{pure\ i}^{sat,exp}$ and $\Delta_{solv} g_{pure\ i}^{sat,calc} / (T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{EXP-input}$	0.17 kcal.mol <sup>-1</sup>	3.12 %	0.27 kcal.mol <sup>-1</sup>
$\Delta_{solv} g_{pure\ i}^{sat,exp}$ and $\Delta_{solv} g_{pure\ i}^{sat,calc} / (T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{GC-input}$	0.34 kcal.mol <sup>-1</sup>	6.94 %	0.42 kcal.mol <sup>-1</sup>

As expected,  $\Delta_{solv} g_{pure\ i}^{sat}$  predictions are less accurate when  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{GC-input}$  are used instead of  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{EXP-input}$ . However, deviations remain acceptable regardless of the chosen approach. Figure III-5 showing the parity plot between calculated and experimental  $\Delta_{solv} g_{pure\ i}^{sat}$  data also leads to the same conclusion: no significant deterioration is observed when switching from  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{EXP-input}$  to  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{GC-input}$ .

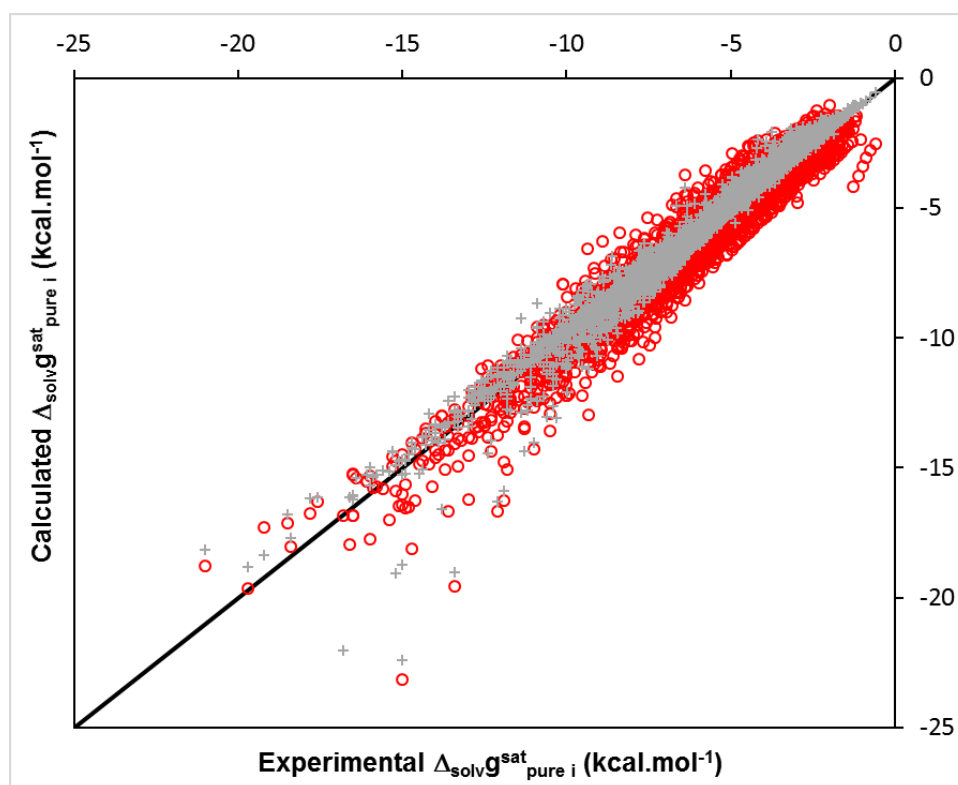


Figure III-5. Parity plot between experimental and calculated pure-component solvation Gibbs energies.

$$+ : \Delta_{\text{sol}} \bar{g}_{\text{pure } i}^{\text{sat,calc}} (T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{\text{EXP-input}} \text{ versus } \Delta_{\text{sol}} \bar{g}_{\text{pure } i}^{\text{sat,exp}} / \circ : \Delta_{\text{sol}} \bar{g}_{\text{pure } i}^{\text{sat,calc}} (T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{\text{GC-input}} \text{ versus } \Delta_{\text{sol}} \bar{g}_{\text{pure } i}^{\text{sat,exp}}$$

## IV.2. Full prediction of GIBBS energy of solvation for solutes infinitely-diluted in solvents

The study can now be performed on 44,952 datapoints at different temperatures belonging to 9,003 binary mixtures {solute + solvent}. As previously explained, systems containing molecules that could not be split into elementary groups were disregarded. Results are shown in Table III-4. A good agreement between UMR-PR EoS predictions and experimental data is found which is more or less independent of the approach used to estimate  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$ . Consequently, the same conclusions as previous can be drawn: calculations of solvation GIBBS energies for infinitely-diluted solutes remain accurate and little depend on input EoS parameter estimation methods.

Table III-4. Comparison of the various approaches for estimating solvation GIBBS energies of infinitely-diluted solutes. Statistical results (AAD, %AAD and SD) are calculated over 44,952 experimental datapoints. (\*) %AAD were calculated by removing solvation GIBBS energies too close to zero (to avoid infinite %AAD values); a boundary value of  $|0.5|$  kcal/mol was adopted. Eventually, %AAD were calculated over 44,537 datapoints.

Comparison between:	AAD	%AAD(*)	SD
$\Delta_{\text{sol}} \bar{g}_i^{\text{exp}}$ and $\Delta_{\text{sol}} \bar{g}_i^{\text{calc}} / (T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{\text{EXP-input}}$	0.23kcal.mol <sup>-1</sup>	8.17 %	0.44 kcal.mol <sup>-1</sup>
$\Delta_{\text{sol}} \bar{g}_i^{\text{exp}}$ and $\Delta_{\text{sol}} \bar{g}_i^{\text{calc}} / (T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{\text{GC-input}}$	0.34kcal.mol <sup>-1</sup>	11.6 %	0.49 kcal.mol <sup>-1</sup>

This results is confirmed by Figure III-6 showing a similar distribution of the calculated solvation GIBBS energy with respect to AD when using  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{\text{GC-input}}$  or



$(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{EXP-input}$  parameters. In total, both of these input-parameter sets lead to mean absolute deviations lower than 1 kcal/mol for 95 % of the considered points of the CompSol database.

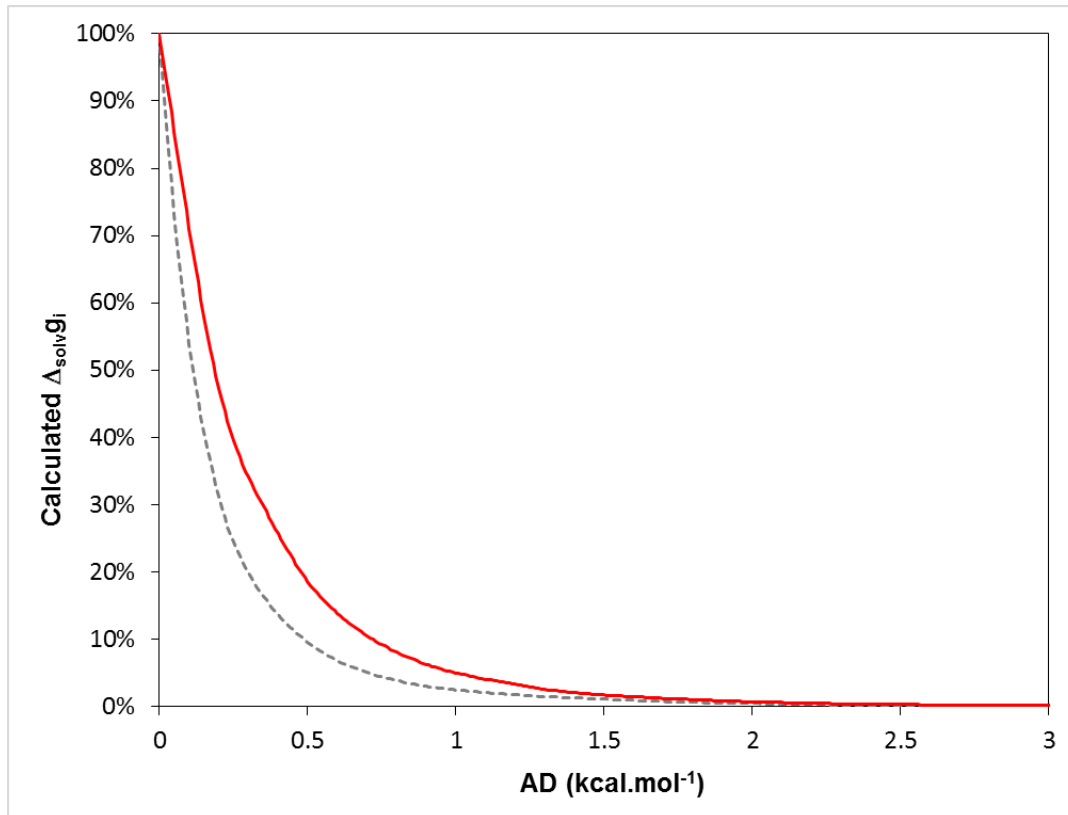


Figure III-6. Distribution of calculated solvation GIBBS energies of infinitely-diluted solutes wrt. Absolute Deviation.

$$--: \Delta_{\text{sol}} \bar{g}_i^{\text{calc}} (T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{EXP-input} / \text{continuous red line: } \Delta_{\text{sol}} \bar{g}_i^{\text{calc}} (T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)^{GC-input}$$

## Conclusion

In this article, the cubic UMR-PR EoS was used to predict solvation GIBBS energies. This EoS requires 3 input parameters per component:  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$ . To benchmark the proposed approach:

- 8,223 solvation GIBBS energy data of pure species (in VLE conditions) at different temperatures were extracted from the CompSol database and predicted with the UMR-PR model (the 3 input parameters were estimated from experimental data; such an approach was said *semi-predictive*); note that these data are associated with 750 pure components.
- 53,237 solvation GIBBS energies of infinitely-diluted solutes were extracted from the same database and estimated using the *semi-predictive* approach. These data cover no less than 9,793 binary systems.

Absolute Average Deviations on all these points are 0.17 kcal/mol and 0.36 kcal/mol for pure-component and binary-system solvation GIBBS energies, respectively.

It can be concluded that the UMR-PR EoS approach makes it possible to safely semi-predict such quantities. Nevertheless, the UMR-PR EoS shows some defects that were put in evidence in this study:

- the calculation of pure-component solvation GIBBS energies at low reduced temperatures or at reduced temperatures close to one could be tarnished by a significant error.
- For binary systems, predictions of solvation GIBBS energies from an EoS deteriorate with the binary system complexity. For mixtures exhibiting a pronounced non-ideal behavior (mixing combinatorial and residual effects), the use of the UMR-PR EoS may induce significant deviations.

Eventually, an additional study was performed to investigate whether the good performances of the UMR-PR model are maintained when switching from experimental to predicted input parameters  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$ . Deviations observed for pure and mixed solutes from experimental data were found very close to the ones associated with experimental  $(T_{c,i}, P_{c,i}, \omega_i)$  input parameters.

As a conclusion, we recommend the use of a semi-predictive UMR-PR EoS for estimating solvation GIBBS energies but encourage users to remain cautious when considering highly non-ideal mixtures. If a semi-predictive approach cannot be used, it can be safely replaced by a fully-predictive approach.

## Acknowledgement

The French Petroleum Company TOTAL (and more particularly Dr. Laurent AVAULLEE, expert in thermodynamics) is gratefully acknowledged for sponsoring this research.

## Appendix A: procedure to estimate the solvation GIBBS energy from a cubic EoS.

At given temperature, pressure and mole fraction vector  $(T, P_0, \mathbf{x})$ , the general expression for  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P_0, \mathbf{x})$  is given by Eq.(III.1). The expression of a pressure-explicit EoS can be written in terms of intensive phase variable  $P(T, v, \mathbf{x})$  or in terms of extensive phase variables  $P(T, V, \mathbf{n})$  where  $(V, \mathbf{n})$  denote the total volume and mole vector, respectively. After rearranging Eq (III.1), the following expression is obtained, making it possible to deduce the quantity of interest from the mere knowledge of the pressure-explicit EoS  $P(T, V, \mathbf{n})$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, v, \mathbf{x}) = \Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, V, \mathbf{n}) = - \int_{+\infty}^V \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV \\ V \text{ is obtained by solving the EoS at fixed } T, P_0, \mathbf{n}, \text{ i.e.: } P_0 = P(T, V, \mathbf{n}) \end{array} \right. \quad (\text{III.12})$$

For a pure component in VLE, the mole vector reduces to the mole number of the pure component and the total volume is determined by solving the VLE conditions.

---

## Chapitre IV.

**Article : “Application of the  
corresponding-state law to the  
parameterization of SAFT-type  
models : generation and use of  
generalized charts”**

---

## **Authors**

Romain Privat, Edouard Moine, Jean-Noël Jaubert, Baptiste Sirjean

## **Abstract**

Most of SAFT and cubic equations of state (EoS) for non-associating pure components obey the 3-parameter corresponding-state law meaning that the knowledge of 3 component-specific properties is a prerequisite to apply an EoS to a given pure species. The way used to attribute values to EoS parameters is called "parameterization procedure" here. In this article, it is shown that generalized charts, derived from the corresponding-state theory, can be used advantageously to parameterize SAFT models. By remembering that most of SAFT EoS are likely to predict unrealistic phenomena, generalized charts can be used to detect whether such unrealistic phenomena affect pure-component phase diagrams in the temperature and pressure domains of interest. As a second application, it is proposed to parameterize SAFT EoS in the same spirit as cubic EoS: the 3 SAFT input parameters are fixed in order to exactly reproduce the experimental critical temperature, critical pressure and one point of the vaporization curve through the acentric factor. It is shown that the procedure is simple to implement and opens the door to a large industrialization of SAFT EoS (i.e., the possibility to determine SAFT input parameters for any compound using a universal and univocal method).

## **Keywords**

corresponding states; SAFT; cubic; equations of state; parameterization; generalized chart.

## Introduction

The corresponding-state law is a general principle, deduced from empirical observations, postulating a universal (i.e., non component-specific) relationship between a set of dimensionless thermodynamic parameters (generally called “reduced variables”). In practice, the number of reduced parameters may vary depending on the expected accuracy.

As a well-known result, the classical VAN DER WAALS, PENG-ROBINSON (PR) and SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK) models obey the corresponding-state law. For a pure substance, these equations of state (EoS) can be written as a universal relationship between the state variables: reduced temperature  $T_r = T/T_c$  (where  $T_c$  is the critical temperature), reduced pressure  $P_r = P/P_c$  (where  $P_c$  is the critical pressure) and reduced molar volume  $v_r = v/v_c$  (where  $v_c$  is the critical molar volume). For the SRK and PR EoS, an additional dimensionless size parameter (the acentric factor  $\omega$ ) is added in the universal relationship which can be written in the general form:  $P_r = f(T_r, v_r, \omega)$ . It is said that the SRK and PR EoS obey the 3-parameter corresponding state law.

To apply such models to a given pure species, one needs to switch from a space of dimensionless reduced state-variables  $(T_r, P_r, v_r)$  to a space involving dimensional state-variables  $(T, P, v)$ . To do so, these EoS require the knowledge of 3 input parameters: the critical temperature  $T_{c,\text{exp}}$ , critical pressure  $P_{c,\text{exp}}$  and acentric factor  $\omega_{\text{exp}}$ .

What about SAFT EoS? Derived from molecular-potential models, these equations of state consider as input variables, the ones used in the underlying molecular-potential models, that are:  $m$  (segment number),  $\sigma$  (segment diameter) and  $\varepsilon$  (energy parameter), described below. Therefore, SAFT-type EoS also obey the 3-parameter corresponding-state law. When dealing with this class of models, the reduced state-variables involved in the corresponding-state law are normalized using combinations of the input model parameters  $(m, \sigma, \varepsilon)$ . In this molecular approach, the reduced temperature, pressure and density are denoted:  $T^*$ ,  $P^*$  and  $\eta$ . In their universal form, SAFT-type EoS for non-associating pure species obey the 3-parameter corresponding state law and therefore, they can be written as a universal relationship between the 3 aforementioned reduced state-variables and the size parameter  $m$ . As a consequence, it can be shown that:

- the reduced critical coordinates of a critical point only depend on the  $m$  parameter,
- the reduced coordinates of a liquid-liquid-vapour triple point only depend on the  $m$  parameter (note that SAFT-type EoS are known to predict triple points although this behaviour is physically meaningless [78]–[80]),
- the acentric factor of a pure component only depends on  $m$ .

These observations can be of special interest when thinking about the parameterization of SAFT-type EoS. The present article is aimed at discussing two potential applications of such results in terms of EoS parameterization.

First, as briefly sketched in a previous work by POLISHUK et al. [80], it will be shown that it is possible to identify all the ‘dangerous’ combinations of SAFT EoS parameters (i.e., the ones leading to unrealistic predictions such as fictitious critical points or fictitious triple points) in comprehensive generalized charts deduced from the corresponding-state law. These charts are plotted for a wide range of  $m$  parameters, including the domains of very low and very high  $m$  values (typical for polymer compounds).

As a second application, it is shown that SAFT-type EoS could be parameterized using an approach different from the one adopted by SAFT EoS users until now. For a pure component,

the  $(m, \sigma, \varepsilon)$  parameters are generally fit to vapour-pressure and liquid-density data which are subcritical properties. This approach that was proposed originally by the first SAFT EoS developers, and was perpetuated until by subsequent developers and users, shows advantages and limitations. Surprisingly, while cubic EoS were parameterized since VAN DER WAALS' seminal work by imposing the reproduction of experimental critical coordinates  $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}})$ , this procedure was never adopted by the SAFT community.

In the present paper, an alternative procedure, inspired from both the corresponding-state law and the classical parameterization of cubic EoS, is introduced: it is proposed to determine SAFT-EoS parameters  $(m, \sigma, \varepsilon)$  such that the three experimental properties  $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}})$  are exactly reproduced by the EoS. It is shown that such a procedure is simple, robust ( $m, \sigma, \varepsilon$  values satisfying such constraints always exist and are unique) and universal (i.e., can be applied to any non-associating compound provided  $T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}}$  are available). Advantages and limitations of this alternative way are briefly discussed.

## I. Corresponding-state law satisfied by SAFT-type equations of state for non-associating pure species

The corresponding-state law (sometimes called 'theorem of corresponding states') indicates that two equally-sized pure fluids having the same reduced temperature  $T_r = T/T_c$  and the same reduced pressure  $P_r = P/P_c$  share a series of reduced properties such as the reduced molar volume  $v_r = v/v_c$  or reduced departure functions (from the perfect-gas law). As a consequence, this law postulates the existence of a universal relationship (i.e., non component-specific) between the three reduced state-variables  $T_r, P_r$  and  $v_r$ :

$$P_r = f(T_r, v_r) \quad (\text{IV.1})$$

As an example, the well-known VAN DER WAALS EoS obeys the corresponding-state law:

$$P_r(T_r, v_r) = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2} \quad (\text{IV.2})$$

As highlighted by Eq.(IV.2), two parameter among the three reduced variables  $T_r, P_r$  and  $v_r$  must be specified to apply the corresponding-state law. Equivalently, it can be said that two input parameters, to be chosen among the critical temperature, pressure or molar volume, must be preliminarily known to apply Eq. (IV.2) to a specific compound. For illustration, the pressure expression provided by the VAN DER WAALS EoS is:

$$P(T, v, T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}) = \frac{RT}{v - \left(\frac{1}{8} \frac{RT_{c,\text{exp}}}{P_{c,\text{exp}}}\right)} - \frac{\left(\frac{27}{64} \frac{R^2 T_{c,\text{exp}}^2}{P_{c,\text{exp}}}\right)}{v^2} \quad (\text{IV.3})$$

Consequently, experimental values of the critical temperature  $T_{c,\text{exp}}$  and critical pressure  $P_{c,\text{exp}}$  must be preliminary known to apply the VAN DER WAALS EoS to a given pure compound. As a limitation, it is generally observed that two size-asymmetric pure fluids having the same  $T_r$  and  $P_r$  deviate significantly from the 2-parameter corresponding-state law. To overcome this issue, an additional parameter must be introduced. The 3-parameter corresponding-state

law introduces frequently the acentric factor or the critical compressibility factor as additional parameter. The universal relationship between reduced variables becomes then:

$$P_r = f(T_r, v_r, \omega \text{ or } z_c) \quad (\text{IV.4})$$

As an example, the well-known SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK) EoS [81] obeys the 3-parameter corresponding-state law:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_r(T_r, v_r, \omega_{\text{exp}}) = \frac{3T_r}{3v_r - (2^{1/3} - 1)} - \frac{[1 + m(\omega_{\text{exp}})(1 - \sqrt{T_r})]^2}{v_r(2^{1/3} - 1)[v_r + (2^{1/3} - 1)]} \\ \text{with: } m(\omega_{\text{exp}}) = 0.480 + 1.574\omega_{\text{exp}} - 0.176\omega_{\text{exp}}^2 \end{array} \right. \quad (\text{IV.5})$$

Where the acentric factor  $\omega_{\text{exp}}$  is considered as an experimental property since it is a straightforward function of experimental quantities (i.e., the vapour-pressure at  $T_r = 0.7$  and the critical pressure). Consequently, knowing experimental values of 3 input parameters ( $T_{c,\text{exp}}$ ,  $P_{c,\text{exp}}$ ,  $\omega_{\text{exp}}$ ) is a prerequisite to apply the 3-parameter corresponding-state law as illustrated with the SRK EoS.

$$P(T, v, T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}}) = \frac{RT}{v - \frac{(2^{1/3} - 1)}{3} \frac{RT_{c,\text{exp}}}{P_{c,\text{exp}}}} - \frac{\left[ \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} \frac{R^2 T_{c,\text{exp}}^2}{P_{c,\text{exp}}} \left[ 1 + m(\omega_{\text{exp}}) \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,\text{exp}}}} \right) \right]^2 \right]}{v \left( v + \frac{(2^{1/3} - 1)}{3} \frac{RT_{c,\text{exp}}}{P_{c,\text{exp}}} \right)} \quad (\text{IV.6})$$

The 3-parameter corresponding-state law entails that reduced vapour-liquid equilibrium (VLE) properties depend solely on the reduced temperature and acentric factor as well:

$$P_r^{\text{sat}}(T_r, \omega_{\text{exp}}), \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT_c} = f(T_r, \omega_{\text{exp}}), \text{ etc.} \quad (\text{IV.7})$$

Where  $P_r^{\text{sat}}$  is the reduced vapour pressure and  $\Delta_{\text{vap}}H$ , the enthalpy of vaporization of pure species.

What about SAFT-type EoS? Because of the procedure used to derive SAFT-type EoS, these models are narrowly linked to intermolecular potential models. The input parameters used by both types of models are microscopic quantities describing a pure fluid at a molecular scale. In some intermolecular potential models (e.g., LENNARD-JONES) and in most of SAFT-type EoS (e.g., PC-SAFT), a molecule of pure fluid is seen as an assembly (or a chain) of  $m$  molecular segments (or monomers) characterized by a unique segment diameter  $\sigma$  and a unique dispersion energy  $\varepsilon$ . The corresponding-state law for such fluids is classically expressed by introducing variables reduced with respect to the input parameters  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ . For the temperature, pressure and molecular volume, these dimensionless parameters (denoted with superscript \*) are [82]:

$$\begin{cases} T^* = kT / \varepsilon \\ P^* = P\sigma^3 / \varepsilon \\ v^* = V / N\sigma^3 \end{cases} \quad (\text{IV.8})$$

Where  $k$  is the BOLTZMANN constant and  $V / N$  is the molecular volume. Similarly to Eq. (IV.1), the molecular corresponding-state law applied to a monomer fluid can be written in the general form (see Eq. (4-77) of reference [82]):

$$P^* = f(T^*, v^*) \quad (\text{IV.9})$$

If considering now a chain of  $m$  monomers instead of free monomers, the molecular corresponding-state law becomes analogous to Eq. (IV.4):

$$P^* = f(T^*, v^*, m) \quad (\text{IV.10})$$

In SAFT-type models, a reduced density variable denoted  $\eta$  is often introduced as volumetric state variable. Eq. (IV.10) writes then:

$$P^* = f(T^*, \eta, m) \quad (\text{IV.11})$$

According to GIBBS' phase rule, one degree of liberty is lost when switching from a 1-phase to a VLE system. For the vapour pressure and reduced densities of the equilibrium phases, one has thus:

$$\begin{cases} P^{\text{sat},*} = f(T^*, m) \\ \eta_{\text{liq}}^{\text{sat}} = f(T^*, m) \\ \eta_{\text{gas}}^{\text{sat}} = f(T^*, m) \end{cases} \quad (\text{IV.12})$$

The critical point being a particular point lying on the vaporization curve, a critical fluid loses one degree of liberty with respect to VLE systems. Consequently and in agreement with the proof given in the study by POLISHUK et al. [80], the reduced critical temperature, pressure and density solely depend on  $m$ :

$$\begin{cases} P_c^* = f(m) \\ \eta_c = f(m) \\ T_c^* = f(m) \end{cases} \quad (\text{IV.13})$$

Note that the reduced coordinates defined for the classical (macroscopic) corresponding-state law are connected to molecular reduced coordinates through:

$$\begin{cases} T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{kT / \varepsilon}{kT_c / \varepsilon} = \frac{T^*}{T_c^*} \\ P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{P\sigma^3 / \varepsilon}{P_c\sigma^3 / \varepsilon} = \frac{P^*}{P_c^*} \end{cases} \quad (\text{IV.14})$$

The acentric factor can be defined from reduced properties and is a function of  $m$  only:



$$\omega = -1 - \log_{10} \left[ \frac{P^{\text{sat}}(T_r = 0.7)}{P_c} \right] = -1 - \log_{10} \left[ \frac{P^{*,\text{sat}}(T^* = 0.7T_c^*(m), m)}{P_c^*(m)} \right] = f(m) \quad (\text{IV.15})$$

To conclude this section, it has been emphasized that SAFT-type EoS applied to non-associating pure substances obey the 3-parameter corresponding-state law. This law can be alternatively expressed in terms of molecular reduced properties  $(P^*, T^*, \eta, m)$  or in terms of macroscopic reduced properties  $(P_r, T_r, v_r, \omega)$ . Both formulations are actually equivalent. This statement can be proved rather briefly. A pure fluid obeying the macroscopic corresponding-state law satisfies Eq. (IV.4). By combining Eqs. (IV.4), (IV.14) and (IV.15), one obtains:

$$P^* \cdot P_c^*(m) = f(T^* \cdot T_c^*(m), v^* \cdot v_c^*(m), \omega(m)) \quad (\text{IV.16})$$

This equation is similar to Eq. (IV.10): it proves that the molecular reduced pressure depends on the molecular reduced temperature, molar volume and the  $m$  parameter as well.

As mentioned in the introduction, the results presented in this section can now be used to develop useful approaches for properly parameterizing SAFT-type EoS. In the next section, it is explained how exhaustive ‘generalized charts’ can be plotted to detect dangerous combinations of SAFT-EoS parameters (i.e., combinations of parameters leading to the prediction of unrealistic behaviors in temperature, pressure or density ranges of interest).

## II. Use of generalized charts deduced from the 3-parameter corresponding-state law to check the safeness of SAFT-EoS input parameters

### II.1. Examples of generalized charts in the literature

Generalized charts or tables providing an overview of model predictions in a given parameter space were proposed a number of times in the past. This practice is quite frequent for authors developing universal correlations based on the corresponding-state law [83], [84]. These charts or tables provide graphical representation of reduced state properties expressed as functions of  $(T_r, P_r)$  (for the 2-parameter corresponding-state law) or  $(T_r, P_r, \omega$  or  $z_c)$  (for the 3-parameter corresponding-state law).

As another example of generalized charts, “master diagrams” were introduced by VAN KONYNENBURG and SCOTT [85], [86] as diagrams enabling a global view of all possible model predictions, at a glance, in a well-chosen model-parameter space. Note that such representations are sometimes called “global phase diagrams” [85], [87]. More precisely, working with the VAN DER WAALS equation of state, VAN KONYNENBURG and SCOTT proposed a classification of binary-system phase behaviours including 6 different types (a type is mainly defined by the arrangement of critical lines and 3-phase lines in the pressure-temperature projection) [88]. Master diagrams were then introduced as a synthetic tool making it possible to predict the system type from the mere knowledge of three master variables defined from a smart combination of VAN DER WAALS parameters.

While rather frequent for cubic EoS, master diagrams are almost never used to discuss SAFT EoS predictions. As a noticeable exception, POLISHUK et al. presented figures playing the role of master diagrams and enabling the prediction of pure-component behaviours depending on

the values of the parameter set  $(m; \varepsilon/k)$  [80]. As this study prefigures ours, it is discussed with more details below.

## II.2. What have we learnt from the study by POLISHUK et al. [80]?

If SAFT-type EoS for pure components only reproduced experimentally-observable phenomena in the fluid domain, the (pressure versus temperature) planes of pure species predicted by such models would be limited to a single vaporization curve ended by an (ordinary) vapour-liquid critical point. In practice, SAFT-type EoS are known to predict also unrealistic phenomena [78]–[80] in a systematic manner: an additional fluid-fluid saturation curve ended by an (additional) fluid-fluid critical point coexists with the ordinary ones. The fluid phases involved in this additional fluid-fluid equilibrium curve exhibit the characteristic of liquid-like phases justifying why the corresponding saturation curve was assimilated to a liquid-liquid equilibrium curve. The ordinary and additional saturation curves are connected through a triple point involving a vapour-liquid-liquid equilibrium.

POLISHUK et al. [80] showed that ordinary and unrealistic critical temperatures of pure components solely depend on the 2 input parameters  $m$  and  $\varepsilon/k$ . They introduced the so-called “global maps” (a kind of master diagrams) for identifying, at a glance, ‘dangerous’ combinations of  $(m; \varepsilon/k)$  leading to the prediction of unrealistic phenomena in temperature ranges of interest. In agreement with the 3-parameter corresponding-state law mentioned above, they also showed that such predictions can be condensed advantageously in a simple 2-dimension representation space:  $(m; T_c^*)$ .

## II.3. Comprehensive generalized charts for SAFT-type EoS aimed at helping their safe parameterization

An extension of the work by POLISHUK et al. is proposed here. The PC-SAFT EoS is chosen as reference EoS for proving our statements and illustrating our conclusions. As indicated above, only non-associating pure species are concerned with the present study (the case of other species is discussed in the conclusion of this article). Let us note however that the proposed methodology is not limited to the PC-SAFT EoS and applies more generally to any non-associating SAFT-type EoS, *mutatis mutandis*.

Following the spirit of VAN KONYNENBURG and SCOTT’ approach, it is assumed that a pure-component phase behaviour modelled by a SAFT-like EoS is fully determined by loci of variance equal to or lower than one [88]. In the present case, critical-point coordinates solely depend on the  $m$  parameter and are thus characterized by a variance equal to one. The same conclusion can be drawn for the triple-point coordinates. Consequently, all SAFT EoS predictions, i.e., the ones corresponding to physically acceptable states and the others as well, can be advantageously gathered in a unique diagram (with  $m$  as abscissa and a property of interest such as, e.g.,  $T^*$ ,  $P^*$  or  $\eta$ , as ordinate) having all the feature of a master diagram. To emphasize the propinquity between such diagrams and the corresponding-state law concept, the term “generalized chart” is preferred to “master diagram” thereafter. As will be shown in the next sections, the PC-SAFT EoS predicts more unrealistic critical phenomena than those mentioned in the previous study by POLISHUK et al., that are essentially found at very low  $m$  values (lower than one) and at high  $m$  values, typical for polymer systems.

The main advantage of such a generalized diagram is the possibility to sketch a corresponding pure-component pressure-temperature or pressure-reduced density projection from the mere knowledge of  $m$ . For a given compound characterized by a given  $m$  value, it

becomes easy to check whether unrealistic phenomena are likely to arise in a specified temperature, pressure or density range of interest.

#### II.4. Calculation of generalized charts for a given SAFT-type EoS

Generalized charts contain pure-component critical loci and triple-point loci as well.

**Calculation of critical points.** The calculation of critical loci follows a 3-step procedure.

- **Step 1.** 25 discrete  $m$  values were generated in the range  $]0 ; 200]$  (following a non-uniform distribution favoring low  $m$  values). For each  $m$  value, all the corresponding critical points were computed. It is recalled that a critical point satisfies 2 equations (the so-called “critical constraints”):

$$\left( \frac{\partial P^*}{\partial \eta} \right)_{T^*} (T_c^*, \eta_c) = \left( \frac{\partial^2 P^*}{\partial \eta^2} \right)_{T^*} (T_c^*, \eta_c) = 0 \quad (\text{IV.17})$$

By solving these 2 equations using, e.g., a method, the 2 variables  $(T_c^*, \eta_c)$  can be evaluated. More complex is the case where several critical points coexist at the same  $m$  value. The convergence of the method to a critical point or another strongly depends on the initial guesses chosen for the 2 variables  $(T_c^*, \eta_c)$ . To ensure the detection of all the critical points existing at a given  $m$  value, it was decided to generate a high number of initial guesses in the variable ranges:

$$\begin{cases} 0 < T_c^* < 10 & (\text{step: } \Delta T_c^* = 0.2) \\ 0.001 < \eta_c < 0.900 & (\text{step: } \Delta \eta_c = 0.01) \end{cases} \quad (\text{IV.18})$$

and to run a NEWTON-RAPHSON method for each possible combination of both variables.

- **Step 2.** The critical loci passing through each of the critical points calculated in step 1 can now be traced out. These loci are calculated following a procedure similar to the one proposed by CISMONTI and MICHELSEN [89]. In short, each singular critical point (stemming from step 1) is considered as the first point of its locus and is characterized by coordinates  $(m_{(1)}, T_{c,(1)}^*, \eta_{c,(1)})$ . The second point of the locus is calculated by specifying a  $m$  value equal to  $m_{(2)} = m_{(1)} + \Delta m$ , with  $\Delta m > 0$ . A sensitivity analysis is then performed to determine which variable among  $(m, T_c^*, \eta_c)$  should be specified. The specified variable is then increased and the third critical point is computed, and so on for all the other points of the critical locus. Critical line calculation stops when either the  $m$  value exceed 200, or the reduced temperature becomes negative, or the reduced density becomes negative or higher than 1. At this stage, only the first part of the locus was calculated: it is the one connected to the first point and directed to increasing values of  $m$  in the vicinity of the first point  $(m_{(1)}, T_{c,(1)}^*, \eta_{c,(1)})$  denoted  $C_{(1)}$ . Consequently, the missing part of the locus is the one directed to decreasing values of  $m$  in the vicinity of  $C_{(1)}$ . To complete the critical locus calculation;  $C_{(1)}$  is therefore considered again and the previous procedure is repeated with  $\Delta m < 0$ .

Note that the stability of each critical point, characterized by variables  $(T_c^*, P_c^*, \eta_c)$ , is systematically tested: to do so, the EoS is solved at a fixed temperature and pressure set to the critical temperature and the critical pressure of the tested point, respectively. When several roots are found, the corresponding fugacity coefficients are computed. The root  $\eta_c$  is considered as stable if it shows the lowest fugacity-coefficient value.

- **Step 3.** From step 2, there are as many critical loci as singular critical points calculated in step 1. Most of them are the same. All these critical loci are thus compared in order to remove the redundant ones. The remaining ones are reported on the generalized chart.

**Calculation of liquid-liquid-vapour triple points.** Triple points are characterized by a set of 4 equations:

$$\begin{cases} \ln \varphi(T_{\text{triple}}^*, \eta_G) = \ln \varphi(T_{\text{triple}}^*, \eta_{L1}) = \ln \varphi(T_{\text{triple}}^*, \eta_{L2}) \\ P^*(T_{\text{triple}}^*, \eta_G) = P^*(T_{\text{triple}}^*, \eta_{L1}) = P^*(T_{\text{triple}}^*, \eta_{L2}) \end{cases} \quad (\text{IV.19})$$

Where  $\eta_G$ ,  $\eta_{L1}$  and  $\eta_{L2}$  are the gas root and liquid roots involved in the triple-point equilibrium;  $\varphi$  denotes the pure-component fugacity coefficient. The complete triple-point locus is calculated by solving Eq. (IV.19) with respect to the four unknowns  $(\eta_G, \eta_{L1}, \eta_{L2}, T_{\text{triple}}^*)$  by varying the  $m$  value.

## II.5. Results and discussion

As previously mentioned; a “generalized chart” can be represented in various types of plane projections using  $m$  as abscissa. In our opinion, the projection in the  $(T^*, m)$  plane, represented in Figure IV-1, is certainly the most convenient representation.

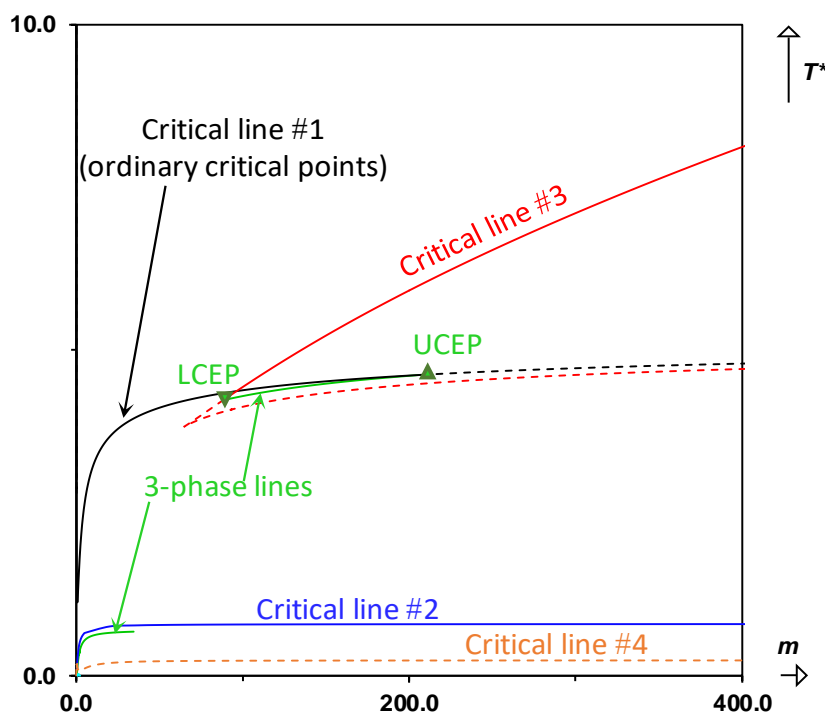


Figure IV-1: Generalized chart of PC-SAFT EoS predictions for non-associating compounds represented in the (reduced temperature; segment number) plane (full scale). Continuous lines: 3-phase lines and stable parts of critical lines. Dashed lines: non-stable parts of critical lines. (U/L)CEP = (upper/lower) critical end point.

This figure corroborates some results introduced in reference [80]: at low to moderate  $m$  values (i.e., for  $1 < m < 20$ ), the PC-SAFT EoS predicts 2 stable critical points located on critical lines #1 and #2 assimilated to “ordinary” vapour-liquid critical points and to unrealistic liquid-liquid critical points, respectively. This figure highlights also the presence of a non-stable critical line (see critical line #4), regardless of the  $m$  value. In accordance with results shown previously [80], a 3-phase line (that can be considered as a vapor-liquid-liquid equilibrium line) starts at low  $m$  values and vanishes at  $m \approx 35$  (note that the 3-phase pressure tends to zero as  $m$  approaches this limiting value). As a consequence, because all ‘normal’ pure fluids (i.e., non-polymeric and non-associating pure components) are associated with segment numbers higher than 1 and lower than 20-30, the  $(P^*, T^*)$  projections of their phase diagrams contain systematically two critical points (one is liquid-liquid, the other is vapor-liquid) and one (vapor-liquid-liquid) triple point. As an illustration, Figure IV-2 shows the typical shape of a  $(P^*, T^*)$  phase-diagram projection for such pure species (in the present case, a segment number equal to 5 was selected).

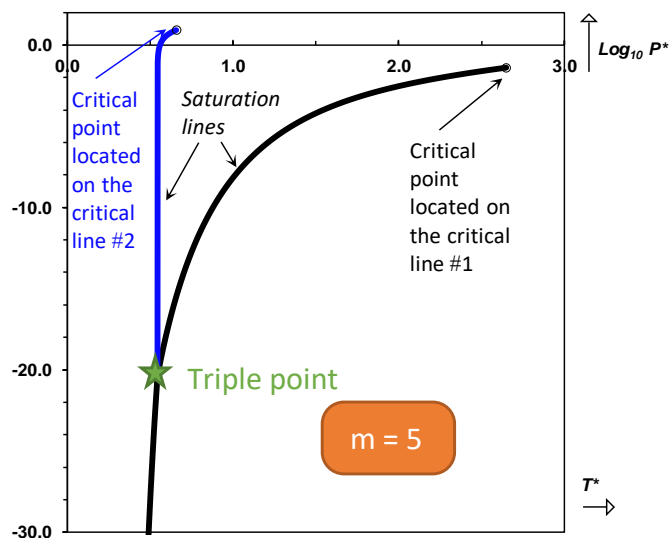


Figure IV-2: Typical  $(P^*, T^*)$  projection of an ordinary non-associating pure component predicted by the PC-SAFT EoS (this diagram was calculated for a segment number equal to 5).

Figure IV-1 also shows interesting results for people working with polymer systems. Following GROSS and SADOWSKI [90], the segment number of a polymer compound is a linear function of the molar mass and consequently segment numbers higher than 100 are classically obtained for such species. For any  $m$  ranging in [88; 207], the generalized chart shows the simultaneous presence of 3 stable critical points (located on critical lines #1, #2 and #3), two non-stable critical points (located on critical lines #3 and #4) and one triple point (located on the 3-phase line bounded by the LCEP and UCEP). The LCEP and UCEP denote *lower and upper critical end points*, respectively. These points are traditionally met in phase-diagram types II to VI, according to the classification of VAN KONYNENBURG and SCOTT for binary systems [88] and are associated with 3-phase equilibrium systems in which two phases among the three ones merge together to form a critical point. Although experimentally unlikely, these critical end points are found in pure-component phase diagrams predicted by the PC-SAFT EoS for the simple reason that this model predicts both unrealistic pure-component 3-phase systems and critical behaviors. Let us note also the presence of a cusp on the non-stable part of critical line #3; this phenomenon is highly similar to those observed in binary systems when computing global phase-equilibrium diagrams [89]. For illustrating PC-SAFT EoS predictions for polymer-like compounds (i.e. compounds showing high segment number values), the pressure-temperature projection of a fictitious component having a segment number equal to 125 is represented in Figure IV-3.

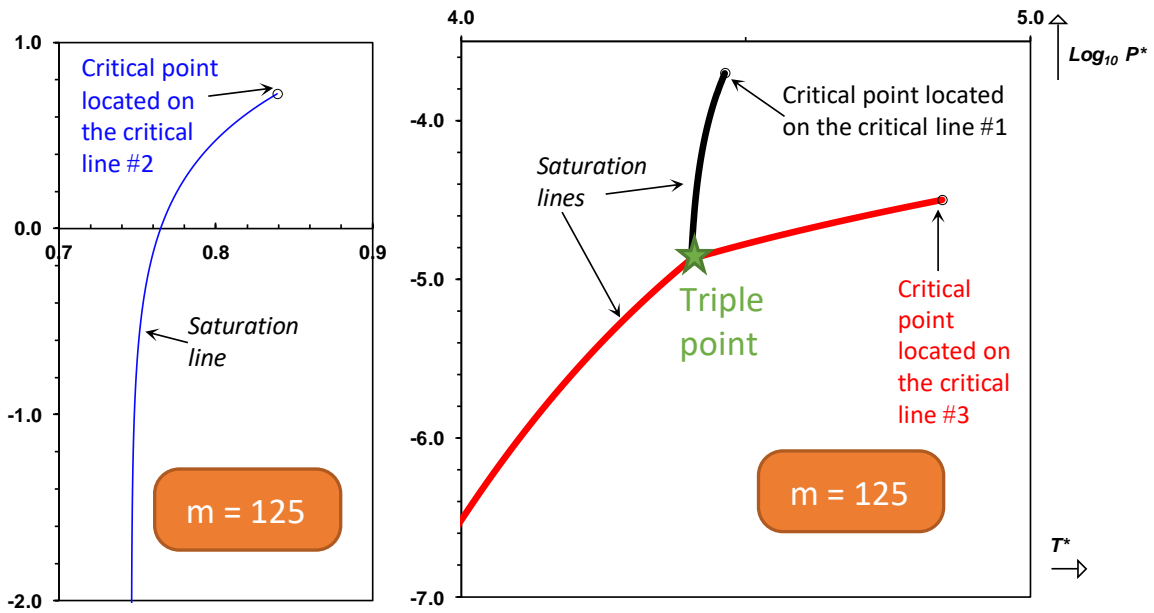


Figure IV-3:  $(P^*, T^*)$  projection of pure component having a segment number value equal to 125, as predicted by the PC-SAFT EoS. Left hand side: low-temperature region; right hand side: high-temperature region.

As another result of the present study, it was observed that:

- The PC-SAFT EoS predicts an additional critical line at very low segment-number values looking like an islet. This critical line #5 is represented in Figure IV-4 that highlights the low-temperature, low segment number part of the generalized chart shown in Figure IV-1.
- The critical line #1 (containing “ordinary” critical points) diverges as  $m$  approaches zero (see the left hand side of Figure IV-4).

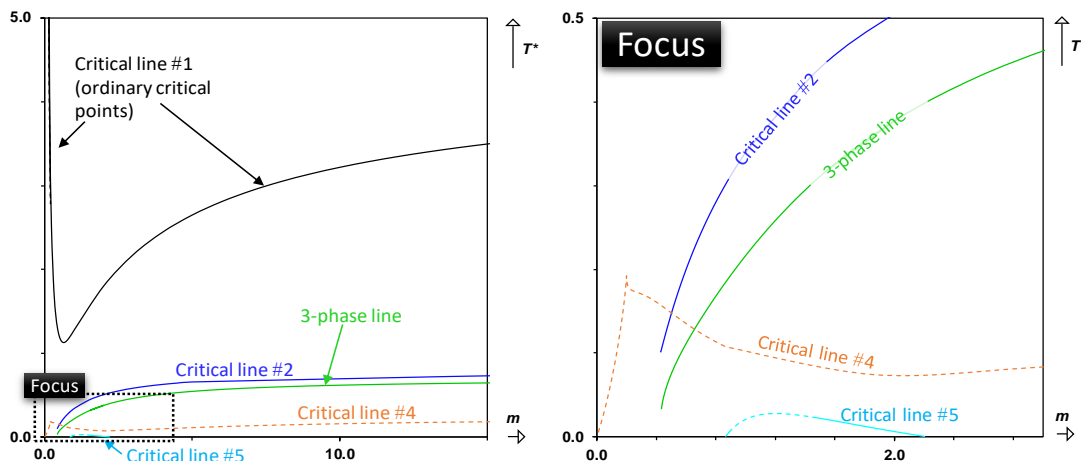


Figure IV-4: Enlargement of the low- $m$ , low  $T^*$  region of the generalized chart represented in Figure IV-1. Continuous lines: 3-phase lines and stable parts of critical lines. Dashed lines: non-stable parts of critical lines.

Let us focus more specifically on the decreasing part of the critical line #1, represented in Figure IV-5(a). As a curiosity, for extremely small segment-number values (i.e., for  $m < 0.3$ ), the critical line exhibits an unusual behavior including 2 complex transitions from stable to non-stable states and from non-stable to stable states that reveal the presence of critical end points (LCEP and UCEP). A three phase line occurs between those 2 CEP. In addition, two cusps are found in the non-stable part of the critical line. Once again, the simultaneous existence of these

phenomena (cusps and CEP bounding a 3-phase line) is an exact reproduction of phenomena observed in the (pressure-temperature) plane of binary systems showing type IV or type V phase behaviors [88], [89], [91]. For illustrating this behavior, the  $(P^*, T^*)$  phase-diagram projection of a fictitious component associated with a segment number equal to 0.18 is shown in Figure IV-5(b). The value  $m=0.18$  lies in the segment-number range of the 3-phase line. As a consequence, the  $(P^*, T^*)$  phase diagram contains one triple point and two critical points.

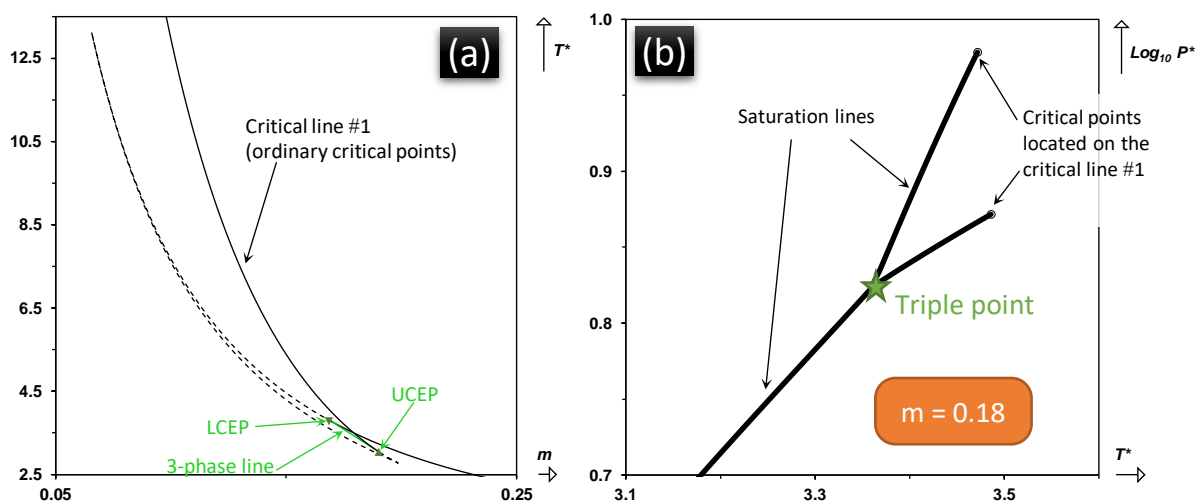


Figure IV-5: (a) Enlargement of the very-low- $m$  region of the generalized chart represented in Figure IV-1. Continuous lines: 3-phase line and stable parts of critical lines. Dashed lines: non-stable parts of critical lines. (U/L)CEP: upper/ lower critical end points. (b)  $(P^*, T^*)$  phase diagram projection for a component having a segment number equal to 0.18.

For the sake of completeness, let us mention that although the  $(T^*, m)$  projection is a convenient representation of a generalized chart, other types of projections could be used for analyzing EoS predictions. The  $(P^*, m)$  and  $(\eta, m)$  projections are represented in Figure IV-6(a) and (b). Naturally, all the phenomena present in the  $(T^*, m)$  projection are visible in these projections. As an exception, the critical line #4, which only contains non-stable critical points, cannot be seen in Figure IV-6(b) which uses the decimal logarithm of reduced critical pressures as ordinate, for the reason that the corresponding critical pressures are all negative.



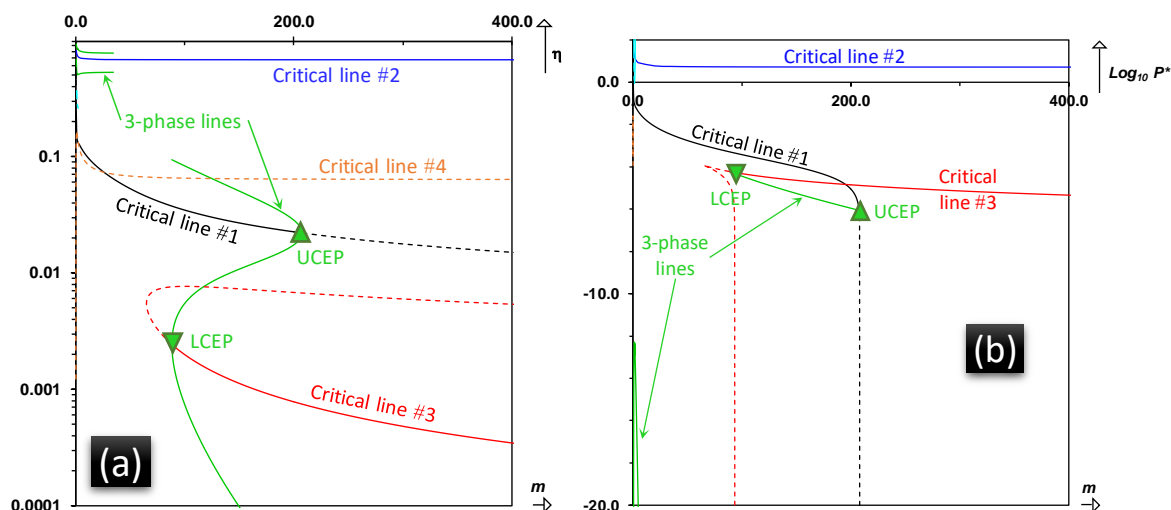


Figure IV-6: Generalized chart of PC-SAFT EoS predictions for non-associating compounds represented in (a) the (reduced density; segment number) plane and (b) the (reduced pressure; segment number) plane. Continuous lines: 3-phase lines and stable parts of critical lines. Dashed lines: non-stable parts of critical lines. (U/L)CEP = (upper/lower) critical end point

To conclude this section, it can be claimed that generalized charts provide an efficient tool for SAFT EoS users who can use them to check a priori whether safe calculations can be performed in the pressure and temperature ranges of interest. Although generated for the unique PC-SAFT EoS in the frame of the present study, the proposed method could be applied to any SAFT-type EoS likely to predict unrealistic phenomena. In particular, when input SAFT parameters are fit to experimental data, the use of generalized charts is highly recommended for checking the safeness of the parameter values returned by an optimization routine, thus ensuring a proper EoS parameterization.

### III. Use of generalized charts deduced from the 3-parameter corresponding-state law to parameterize SAFT-EoS like cubic EoS

As mentioned in the introduction, people working with SAFT EoS are used to fit EoS input parameters on vapor-pressure and liquid-density data. As a main advantage, this procedure ensures an accurate reproduction of saturation properties and liquid-density data up to temperatures close to the critical temperature (provided data are available for both properties on a wide temperature range including near-critical temperatures). The limitations of this approach are:

- EoS parameters can only be estimated if a sufficient number of data is available,
- EoS parameter values strongly depend on the temperature range covered by the data, the presence of both property data (vapour-pressure and liquid-density data) or of one of them only.
- The EoS systematically overestimates the critical pressure of heavy compounds (which can be prejudicial to the prediction of supercritical properties for pure components and multicomponent systems involving these components).

In this section, an alternative procedure for parameterizing SAFT-type EoS is proposed with the aim of to counterbalancing the above limitations. This procedure is strongly inspired from parameterization methods classically used with cubic EoS and is fundamentally justified by the corresponding-state theory applied to SAFT EoS, as discussed above.

Let us recalled that the attractive parameter and covolume of cubic EoS are always calibrated in order cubic models:

- reproduce exactly experimental values of the critical temperature and pressure. This is the reason for which mathematical expressions of the attractive parameter and covolume are always [92]:

$$\begin{cases} a(T) = \Omega_a R^2 T_{c,\text{exp}}^2 \alpha(T_r) / P_{c,\text{exp}} \\ b = \Omega_b R T_{c,\text{exp}} / P_{c,\text{exp}} \end{cases} \quad (\text{IV.20})$$

Where  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  are universal constants the values of which are fixed by the constraint to exactly reproduce critical coordinates;  $\alpha(T_r)$  is the so-called ‘alpha’ function (which is also constrained as discussed in reference [92]).

- reproduce accurately the experimental vaporization curve in the (pressure; temperature) plane. To do so, the experimental value of the acentric factor  $\omega_{\text{exp}}$  is generally used to calibrate the alpha function. It is recalled that  $\omega_{\text{exp}}$  must be considered as a vapour-pressure data at a reduced temperature  $T_r = 0.7$ . Thus, using  $\omega_{\text{exp}}$  as input parameter is roughly equivalent to constraint the EoS to reproduce the vapour-pressure data at  $T_r = 0.7$ .

In the same spirit, it is possible to parameterize SAFT EoS, i.e., to determine values of input parameters ( $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ), in order the EoS can exactly reproduce the  $T_{c,\text{exp}}$ ,  $P_{c,\text{exp}}$  and  $\omega_{\text{exp}}$  data.

This parameterization procedure for SAFT EoS is based on the observation that  $T_c^*$ ,  $P_c^*$  and  $\omega$  can be expressed as univocal functions of  $m$  as discussed earlier and as illustrated in Figure IV-7. Discrete evaluations of these functions for  $m$  ranging from 1 to 20 are provided in Table IV-1.

Alternatively, the following polynomial correlations can be used to approximate the relation between  $T_c^*$ ,  $P_c^*$  and  $\omega$  and  $m$ :

$$\begin{cases} \omega(m) \approx -8.5775 \cdot 10^{-4} m^2 + 0.13079m - 0.12138 \\ T_c^*(m) \approx 4.7968 \cdot 10^{-6} m^5 - 3.0895 \cdot 10^{-4} m^4 + 7.8649 \cdot 10^{-3} m^3 \\ \quad - 1.0215 \cdot 10^{-1} m^2 + 0.75358m + 0.63659 \\ \text{Log}_{10} P_c^*(m) \approx 1.6345 \cdot 10^{-7} m^6 - 1.1346 \cdot 10^{-5} m^5 + 3.1389 \cdot 10^{-4} m^4 \\ \quad - 4.4618 \cdot 10^{-3} m^3 + 3.6282 \cdot 10^{-2} m^2 - 2.2498 \cdot 10^{-1} m - 7.7655 \cdot 10^{-1} \end{cases} \quad (\text{IV.21})$$

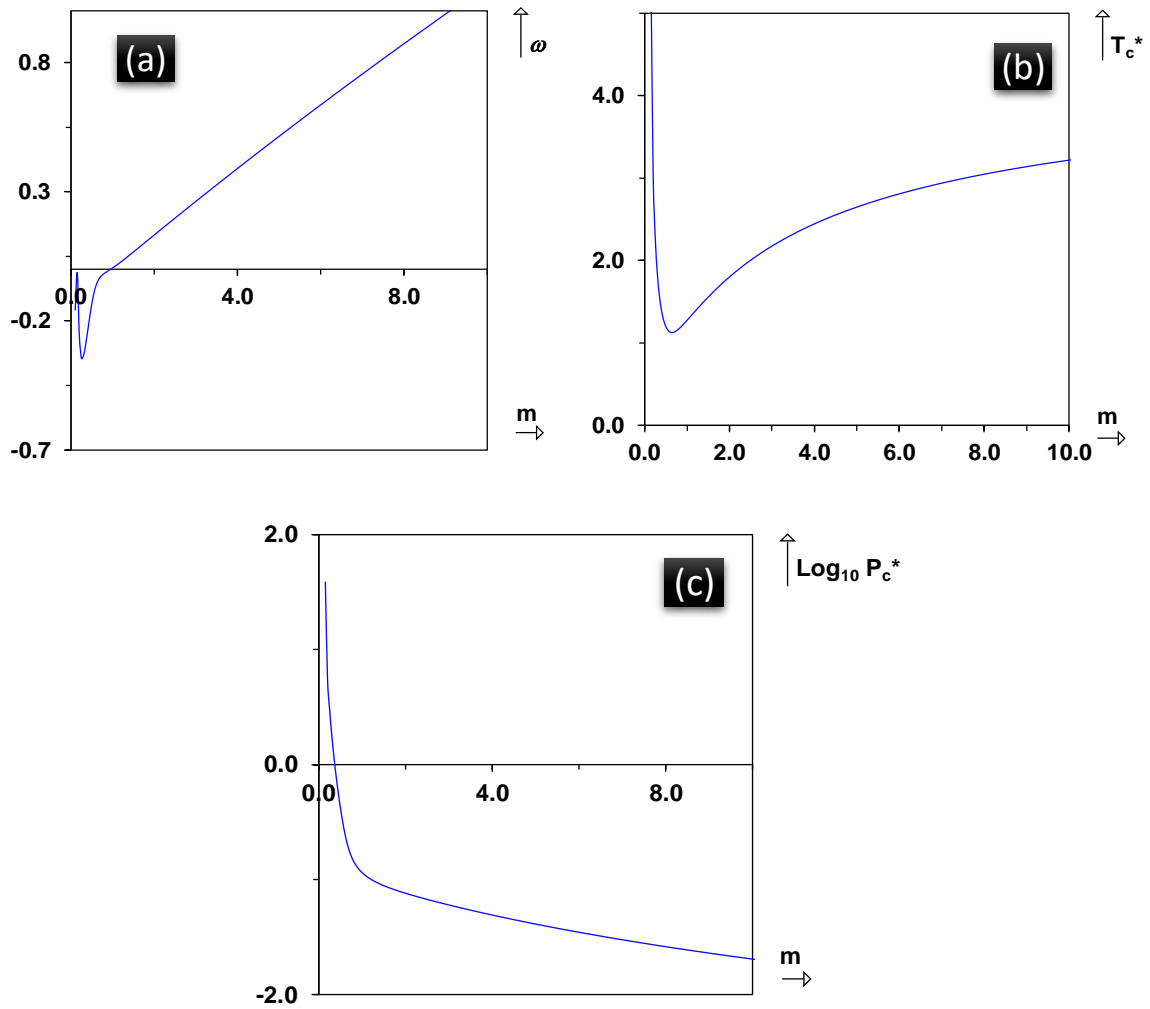


Figure IV-7: Graphical representation of the universal functions  $\omega(m)$ ,  $T_c^*(m)$  and  $\text{Log}_{10} P_c^*(m)$  as predicted by the PC-SAFT EoS for  $m < 10$  (most of 'normal' compounds are located within this range). Note that panels (b) and (c) are enlargements of the general charts introduced in Figure IV-1 and Figure IV-6(b).

Table IV-1: Discrete evaluations of the universal functions represented in Figure IV-7 for  $m$  in  $[1; 20]$

$m$	$T_c^*$	$P_c^*$	$\omega$
<b>1.0</b>	0.00507	1.27575	0.11468
<b>1.5</b>	0.06672	1.55830	0.08843
<b>2.0</b>	0.13260	1.80172	0.07601
<b>2.5</b>	0.19805	2.00494	0.06720
<b>3.0</b>	0.26275	2.17553	0.06012
<b>3.5</b>	0.32671	2.32040	0.05419
<b>4.0</b>	0.38997	2.44499	0.04914
<b>4.5</b>	0.45254	2.55338	0.04478
<b>5.0</b>	0.51443	2.64868	0.04100
<b>5.5</b>	0.57566	2.73325	0.03770
<b>6.0</b>	0.63625	2.80893	0.03479
<b>6.5</b>	0.69622	2.87713	0.03222
<b>7.0</b>	0.75562	2.93899	0.02994
<b>7.5</b>	0.81445	2.99543	0.02790
<b>8.0</b>	0.87274	3.04720	0.02607
<b>8.5</b>	0.93053	3.09488	0.02442
<b>9.0</b>	0.98783	3.13900	0.02293
<b>9.5</b>	1.04466	3.17998	0.02158
<b>10.0</b>	1.10104	3.21817	0.02034
<b>10.5</b>	1.15701	3.25387	0.01921
<b>11.0</b>	1.21256	3.28735	0.01818
<b>11.5</b>	1.26772	3.31882	0.01723
<b>12.0</b>	1.32251	3.34848	0.01635
<b>12.5</b>	1.37694	3.37651	0.01554
<b>13.0</b>	1.43103	3.40304	0.01479
<b>13.5</b>	1.48478	3.42821	0.01409
<b>14.0</b>	1.53822	3.45213	0.01345
<b>14.5</b>	1.59134	3.47490	0.01284
<b>15.0</b>	1.64417	3.49662	0.01228
<b>15.5</b>	1.69671	3.51736	0.01175
<b>16.0</b>	1.74898	3.53720	0.01126
<b>16.5</b>	1.80097	3.55621	0.01079
<b>17.0</b>	1.85270	3.57443	0.01036
<b>17.5</b>	1.90418	3.59193	0.00995
<b>18.0</b>	1.95542	3.60875	0.00956
<b>18.5</b>	2.00642	3.62494	0.00920
<b>19.0</b>	2.05718	3.64054	0.00886
<b>19.5</b>	2.10772	3.65558	0.00853
<b>20.0</b>	2.15804	3.67010	0.00822

The leading idea is simply to identify  $(m, \sigma, \varepsilon/k)$  from  $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}})$  by imposing the following constraints:

$$\begin{cases} \omega_{\text{exp}} = \omega_{\text{predicted by the SAFT EoS}} = \omega(m) \\ T_{c,\text{exp}} = T_{c,\text{predicted by the SAFT EoS}} = \frac{\varepsilon}{k} \times T_c^*(m) \\ P_{c,\text{exp}} = P_{c,\text{predicted by the SAFT EoS}} = \frac{\varepsilon}{\sigma^3} \times P_c^*(m) \end{cases} \quad (\text{IV.22})$$

In practice, knowing  $\omega_{\text{exp}}$ , Figure IV-7(a) makes it possible to estimate univocally the  $m$  parameter. Once  $m$  known, Figure IV-7(b) provides the value of  $T_c^*$ . According to Eq. (IV.22), parameter  $\varepsilon/k$  is given by :

$$\frac{\varepsilon}{k} = \frac{T_{c,\text{exp}}}{T_c^*(m)} \quad (\text{IV.23})$$

Then, knowing  $m$ , Figure IV-7(c) provides the value of  $P_c^*$ . Knowing both the values of  $m$  and  $\varepsilon/k$ , the last input parameter  $\sigma$  is obtained from the following formula also deduced from Eq. (IV.22):

$$\sigma = \left[ \frac{\varepsilon}{k} \cdot \frac{k \cdot P_c^*(m)}{P_{c,\text{exp}}} \right]^{1/3} \quad (\text{IV.24})$$

This parameterization method offers as main advantages:

- its simplicity,
- its robustness: as can be observed in Figure IV-7, functions  $\omega(m)$ ,  $T_c^*(m)$  and  $P_c^*(m)$  are bijective functions on the practical range of interest  $m \in [0.4; 20]$ ,
- its wide applicability: by using this parameterization method, the actual input variables of the PC-SAFT EoS are no longer  $(m, \sigma, \varepsilon/k)$  but  $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}})$ . Not only, experimental values of these 3 latter properties are available for a large number of ordinary compounds, but in addition, quantity of predictive methods exist for their estimation (e.g., group-contribution methods for well-defined compounds and characterization methods for ill-defined pseudo components).

For these reasons, the proposed parameterization method opens the door to an intensive industrialization of SAFT type EoS (i.e., to apply this EoS to any non-associating pure species following a robust and systematic parameterization procedure).

As a main limitation of the proposed method, the reproduction of the  $T_{c,\text{exp}}$  and  $P_{c,\text{exp}}$  critical coordinates entails inevitably a less accurate prediction of liquid densities (as liquid density is not a target property of the new parameterization method).

The application of the proposed methodology to hundreds of compounds, the evaluation of the model performances parameterized as proposed, the discussion of the limitations and the proposition of solutions for overcoming these limitations will be the subject of a next study.

Eventually, let us mention that the proposed methodology can be immediately applied to non-associating components. Let us note first that a large part of pure species encountered in chemical-engineering processes are non-associating. Its application to associating component is however not straightforward as for this class of compounds, the EoS is augmented by an association term that involves additional input parameters. The modification of the proposed methodology for such systems will be addressed in a next study.

## Conclusion

SAFT and cubic models obey the corresponding-state theory, a fundamental law based on experimental observations. While VAN DER WAALS initially introduced a 2-parameter corresponding-state law, meaning that the sole knowledge of 2 component-specific properties makes it possible to apply cubic EoS to a given pure substance, further developments of SAFT and cubic EoS have shown that a third parameter is required to gain accuracy. It is recalled that the parameterization of a model is the selection of appropriate values for the model input parameters.

When dealing with cubic EoS, the parameterization method is unambiguous and nearly-universally admitted: EoS parameters are determined in order to exactly reproduce the experimental critical coordinates  $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}})$  and to describe accurately vapor-pressure data.

The parameterization of SAFT-type EoS is however not well established and depend on both the availability of properties used for fitting input parameters and SAFT-user habits. From our viewpoint, SAFT developers often concentrate their efforts on the modification of model terms (addition of terms to better account for specific types of interactions, e.g., use of advanced association schemes, addition of dipolar, quadrupolar terms ...) to the detriment of parameterization issues which influence yet in a large extent the model performances.

In the present study, the relationship between the corresponding-state law and SAFT type EoS have been highlighted and used to parameterize these EoS. It was shown that:

- Generalized charts based on the corresponding-state law can be generated and provide a comprehensive overview of model predictions (both physically-meaningful and unrealistic predictions). They can be used to detect the domains of parameter spaces where the EoS can be safely used.

For illustration, this methodology was applied to the PC-SAFT EoS for non-associating compounds. In particular, it was shown that unrealistic predictions are likely to arise when working with polymer compounds.

- Generalized charts also inspired the development of an alternative parameterization method for SAFT EoS. Indeed, it was proposed to parameterize SAFT EoS using the same spirit as the parameterization method used with cubic EoS. It was shown that the 3 input parameters  $(m, \sigma, \varepsilon/k)$  can be determined using an univocal way in order to exactly reproduce the data  $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}})$ . This proposal shows advantages and limitations. The main advantage lies in the possibility to industrialize SAFT versions by proposing a robust, systematic and widely applicable parameterization method. The main limitation is the less-accurate reproduction of liquid-density data (although few discussed in this article, this issue will be extensively discussed in the next study).

To conclude, we consider this article as the first stone of an ambitious project aimed at proposing an industrialized version of a SAFT EoS. The next study will be dedicated to a fair and extended comparison between SAFT and cubic EoS performances. In this study, SAFT EoS will be parameterized as proposed here and will be modified in order to overcome liquid-density limitations.

Parameterization methods for associating compounds will be proposed in the future.

## **Acknowledgement**

The French Petroleum Company TOTAL (and more particularly Dr. Laurent AVAULLEE, expert in thermodynamics) is gratefully acknowledged for sponsoring this research.





---

## Chapitre V.

**Article : “General discussion about SAFT-type and cubic equations of state parameterization leading to the first industrialized version of the PC-SAFT equation of state for pure components”**

---

## Authors

Edouard Moine, Andrés Pina-Martinez, Romain Privat, Jean-Noël Jaubert

## Abstract

The SAFT and cubic models are often compared in the open literature. Usually, limitations and strengths of both types of equations of state (EoS) are ascribed to their theoretical foundations. Little attention has been paid until now to the influence of parameterization choices on the performance of these EoS. By parameterization, it is here meant the way or method used to attribute values to EoS parameters. SAFT and cubic EoS for pure compounds use two different parameterization methods: SAFT parameters are generally regressed on vapor-pressure and liquid-density data while cubic models use as input parameters experimental values of the critical temperature, pressure and acentric factor and are parameterized in order to exactly reproduce these three quantities. As a consequence of these parameterization methods, SAFT EoS overestimate critical pressures of heavy compounds while cubic EoS fail in reproducing accurately liquid-density data.

In order to discuss the influence of parameterization methods on EoS performances, three types of parameterization methods are considered and applied to both SAFT and cubic models. It is shown that at a fixed parameterization method, SAFT and cubic EoS are equivalent as they exhibit similar accuracies in terms of reproduction of vapor-pressure, enthalpy of vaporization, heat capacity and liquid-density data. These results lead us to conclude that parameterization plays a key role in EoS performances, may be more than the sophistication of the underlying theory.

In particular, this study has led us to parameterize SAFT EoS using a method usually applied to cubic EoS (i.e., search for input parameters reproducing exactly the experimental critical temperature, pressure and acentric factor and addition of a fourth volume-translation parameter for reproducing a liquid-density data). The strengths of this parameterization method are its applicability to any compound (for a given species, it requires only 4 input data that are available in all pure-component databases or can be easily estimated from predictive correlations), its transparency and its simplicity. The resulting model can be considered as the first industrialized version of SAFT EoS.

Moreover, this EoS shows excellent performances, similar to the ones obtained with the best cubic models: for the 587 non-associating compounds that we considered, vapor-pressure data are predicted with an error of 1.5 %, liquid-heat capacity and enthalpy of vaporization are predicted with an error of 3% while liquid density data are predicted with an error of 4%; critical temperatures and pressures are exactly reproduced.

## Keywords

SAFT; cubic; comparison; parameterization, model evaluation.

Equations of state contain two types of parameters, those fixed by the theoretical foundations and those that are not fixed by the theory and can thus be freely-chosen. They are sometimes fit to well-chosen experimental data or estimated from empirical correlations. The procedure that consists in attributing numerical values to non-fixed EoS parameters is called *parameterization method* here.

Usually, parameterization method is implicitly associated with the model itself: for instance, the covolume and the attractive parameter of cubic equations of state for pure compounds are always determined using the same parameterization method: they are fixed in order to exactly reproduce the experimental critical temperature and pressure. In the literature, there is no other method to fix these parameters, this procedure of parameterization is thus inseparable from the cubic models. The influence on model performances of another parameterization method for determining cubic EoS parameters has more or less never been assessed.

More generally, the accuracy of a model is the result of both its theoretical foundations and its parameterization. In our opinion, parameterization is thus an important issue, rarely addressed by model developers. By the way, when one wants to compare two models, it would be fairer to use identical parameterizations.

In addition, the parameterization method used is also the key to make a model industrialized. It is worth recalling that it is possible to talk about an industrialized version of a model:

- when the parameterization of a model follows a well-established protocol, especially a universal and transparent one, as stated by POLISHUK [93],
- when the input parameters of the model are easily available in databases,
- and there are predictive correlations to estimate them.

What can be said about parameterization methods applied to well-known cubic and SAFT EoS?

There is a common feature between non-associating SAFT and cubic models: both of them require generally three input parameters.

- Regarding non-associating SAFT-type EoS: their classical parameterization consists generally in fitting the three input parameters on vapor pressure, liquid density, and, sometimes, speed of sound data [94], [95]. However, the considered properties may vary from one developer to another. In addition:
  - The temperature ranges for each property data is not well defined and depend on data availability. There is no standardized procedure defining the minimal number of data, the minimal and maximal temperatures of the temperature range covered by the data.
  - The fitting procedure is sometimes performed using only one type of target property only (e.g., for ionic liquids, some authors only consider liquid-density data since the small vapor pressures of ionic liquids are rarely known at low to moderate temperatures). What is the consequence of such a practice on the determination of EoS parameters and thus, on EoS performances?
  - In the same spirit, the use of a given target property instead than another one in the fitting procedure is rarely discussed and questioned.

As a consequence, it can be claimed that the parameterization method for SAFT EoS is not well-established in the literature and for this reason, there is currently no industrialized version of these EoS.

- With respect to cubic models for pure species, their parameterization, i.e., the exact reproduction of the experimental critical temperature and pressure and an accurate reproduction of the vaporization curve, has been imposed by the industrial needs and, in particular, by the oil & gas industry: throughout the 20<sup>th</sup> century, liquid density was not a target property for cubic EoS since the oil & gas companies had satisfactory correlations for that purpose (RACKETT [96], COSTALD [97]); while vapor pressures, critical point and energetic properties (mainly, heat capacity and enthalpy) were important target properties.

It appears that the parameterization of SAFT and cubic models are quite different. Nevertheless, the reasons for such choices are not so often discussed by the model developer community, with the exception of TING et. al. [98], VOUTSAS et. al. [99] and POLISHUK [93].

To sum up, the parameterization of each model seems to have been induced by the weight of history. On one side, the industrial needs imposed the parameterization for cubic models. On the other hand, the parameterization proposed by the authors of the first SAFT models have been retained throughout the years. As discussed above, the parameterization method generally used for SAFT EoS is not well-fixed and not well-reproducible leading to the absence of an industrialized version. This is today an obstacle for SAFT models. As an illustration in 2010, the Working Party on Thermodynamic and Transport Properties of the European Federation of Chemical Engineering (EFCE) [100] noticed that even if “the use of new methods, such as SAFT, is increasing”, “they are not yet in position to replace traditional methods such as cubic EoS”. Just before pointing out the “lack of standardization, reference data, and correct and transparent implementations, especially in commercially available simulation programs”. Moreover, most of commercial chemical-engineering simulation software contain different SAFT versions. Sometimes parameter libraries are provided and sometimes it is not the case. Even when provided, these libraries rarely contain information about parameters related to the association term. In addition, no widely-accepted predictive method exist for SAFT EoS parameters.

SAFT and cubic EoS are often compared in literature studies. With respect to the differences between the SAFT and cubic models, it is often stated that:

- SAFT-type EoS provide very accurate predictions of liquid density data until  $T_r$  close to 1, of vapor-pressure data but highly overestimate the critical pressure.
- cubic EoS are well-known for their providing accurate vapor-pressure predictions and reproduce exactly the experimental critical coordinates in the (pressure, temperature) plane. Nevertheless, liquid-density data are not accurately estimated.

Usually, limitations and strengths of both type of EoS are immediately related to their theoretical foundations. For cubic EoS, it is said that their limitations are assigned to the not-sophisticated enough VAN DER WAALS theory, while their success is largely attributed to the cancellation of errors of both repulsive and attractive term. For SAFT-like EoS, in turn, it is stated that their good performance is explained by the advanced theory underlying such models.

Nevertheless, as mentioned above, insignificant attention has been paid to the parameterization choice classically employed for these types of EoS. One may wonder which of these limitations are inherent to the models (and their theoretical foundations) and which ones are due to parameterization choices.

In this paper, the influence of the parameterization on the performance of the models is studied. For each model type (SAFT and cubic), two parameterization methods are tested:

- Parameterization method 1: the three input parameters are constrained to exactly reproduce  $T_{c,\text{exp}}$ ,  $P_{c,\text{exp}}$  and a second point of the vapor-pressure curve by means of the acentric factor (i.e., the vapor pressure at a reduced temperature equal to 0.7).
- Parameterization method 2: the three input parameters are fitted to vapor-pressure ( $P^{\text{sat}}$ ), enthalpy of vaporization ( $\Delta_{\text{vap}}H$ ), saturated-liquid heat-capacity ( $c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}$ ) and liquid molar volume ( $v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ ) data. It induces that the model is not constrained to pass through the experimental critical coordinates ( $T_{c,\text{exp}}$ ,  $P_{c,\text{exp}}$ ).

To provide global and significant results and to be totally fair when comparing the EoS and their parameterization, it is decided to work on a basis of 587 non-associating pure compounds, belonging to various chemical families. These 587 components were selected in the DIPPR database (Design Institute for Physical Properties). They are all considered as non-self-associating, meaning that they do not have both a lone pair of electron and a labile hydrogen which could generate hydrogen bonding. Moreover, all the temperature-dependent thermodynamic properties considered in this paper ( $P^{\text{sat}}$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H$ ,  $c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}$ ,  $v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ ), the critical coordinates ( $T_c$ ,  $P_c$ ) and acentric factor  $\omega$  present an error  $\leq 5\%$  in the DIPPR. Details about the considered temperature range in order to estimate the deviations on each property are discussed in Appendix A.

For cubic EoS, it is customary to modify the model by means of a volume translation in order to improve the accuracy of the prediction of liquid molar volumes. In doing so, a fourth input parameter is added to the model (called volume-translation parameter). A third parameterization has thus been addressed:

- Parameterization method 3: the four input parameters are constrained to exactly reproduce  $T_{c,\text{exp}}$ ,  $P_{c,\text{exp}}$ , a second point of the vapor pressure curve by means of the acentric factor and a saturated-liquid density data.

As a major result of this study, it is shown that the application of the three parameterization methods mentioned above makes it possible to derive for the first time an industrialized version of the PC-SAFT EoS for non-associating pure components. The performances of this model in terms of vapor pressure, liquid-density, heat-capacity and vaporization enthalpy data reproduction are evaluated and compared to the most accurate cubic models.

For clarity, it is decided to provide the plan of the publication in Table V-1. A color code was defined for all different used parameterization methods. Part 0 is dedicated to the parameterization of the PC-SAFT EoS using methods 1 and 2. Part II introduces cubic EoS parameterized using also these 2 approaches. The comparison of both EoS at fixed parameterization method is presented in part III. Parameterization method 3 is treated in part IV for both SAFT and cubic models.

Table V-1. Representation of the plan of the present paper.

		<b>Model: Theoretical foundations</b>		
		<b>SAFT</b>	<b>CUBIC</b>	
<b>Parameterization</b>		<u>Parameterization 1</u> : exact reproduction of $T_{c,\text{exp}}$ , $P_{c,\text{exp}}$ and a second point of the vapor pressure curve by means of $\omega$ .	Part I.2	Part II.1
		<u>Parameterization 2</u> : input parameters fitted on saturation properties ( $P^{\text{sat}}$ , $\Delta_{\text{vap}}H$ , $c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}$ , $v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ ).	Part I.1	Part II.2
		<u>Parameterization 3</u> : exact reproduction of $T_{c,\text{exp}}$ , $P_{c,\text{exp}}$ , a second point of the vapor pressure curve by means of $\omega$ and a point of the saturated-liquid density curve.	Part IV	Part IV

## I. Parameterization of a SAFT-type model containing three EoS input parameters

### I.1. Parameterization method 2: input parameters fit to saturation properties

$$(P^{\text{sat}}, \Delta_{\text{vap}}H, c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}, v_{\text{liq}}^{\text{sat}}).$$

The PC-SAFT EoS has been selected here as reference SAFT-type EoS. When applied to a non-associating pure component, the PC-SAFT EoS requires 3 input parameters that are denoted : ( $m_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $\varepsilon_i/k$ ), a segment number, a segment diameter and an energy parameter, respectively. In the original version of PC-SAFT, GROSS & SADOWSKI [101] regressed these parameters on vapor-pressure ( $P^{\text{sat}}$ ) and liquid density ( $\rho_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ ) data.

In this work, the three input parameters are fit to  $P^{\text{sat}}$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H$ ,  $c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}$ ,  $v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$  by means of the minimization of the objective function given by eq. (V.1). The detailed description of the fitting procedure is described in our previous paper [102].

$$\begin{aligned}
 OF = \sum_{i=1}^{50} \left[ \left| \frac{P^{\text{sat,DIPPR}}(T_i^{P^{\text{sat}}}) - P^{\text{sat,EoS}}(T_i^{P^{\text{sat}}})}{P^{\text{sat,DIPPR}}(T_i^{P^{\text{sat}}})} \right| + \left| \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\text{DIPPR}}(T_i^{\Delta_{\text{vap}}H}) - \Delta_{\text{vap}}H^{\text{EoS}}(T_i^{\Delta_{\text{vap}}H})}{\Delta_{\text{vap}}H^{\text{DIPPR}}(T_i^{\Delta_{\text{vap}}H})} \right| \right. \\
 \left. + \left| \frac{c_{P,\text{liq}}^{\text{sat,DIPPR}}(T_i^{c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}}) - c_{P,\text{liq}}^{\text{sat,EoS}}(T_i^{c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}})}{c_{P,\text{liq}}^{\text{sat,DIPPR}}(T_i^{c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}})} \right| + \left| \frac{v_{\text{liq}}^{\text{sat,DIPPR}}(T_i^{v_{\text{liq}}^{\text{sat}}}) - v_{\text{liq}}^{\text{sat,EoS}}(T_i^{v_{\text{liq}}^{\text{sat}}})}{v_{\text{liq}}^{\text{sat,DIPPR}}(T_i^{v_{\text{liq}}^{\text{sat}}})} \right| \right] \quad (\text{V.1})
 \end{aligned}$$

### I.2. Parameterization method 1: exact reproduction of ( $T_{c,\text{exp}}$ , $P_{c,\text{exp}}$ , $\omega_{\text{exp}}$ )

The main feature of the parameterization method 1 is that the ( $m_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $\varepsilon_i$ ) parameters are constrained to exactly reproduce the experimental critical temperature and pressure and one point of the vaporization curve as presented in a recent paper [Chapitre IV de cette thèse]. As shown in that paper, these ( $m_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $\varepsilon_i$ ) parameters values can be very easily determined using the

simple correlations between the 3 dimensionless quantities  $(T_c^*, P_c^*, \omega)$ , defined in equation (V.2), and the  $m_i$  pure-component parameter. These correlations are represented in Figure V-1.

$$\begin{cases} T_c^*(m_i) = \frac{T_{c,i}}{\varepsilon_i/k} \\ P_c^*(m_i) = \frac{P_{c,i} \cdot \sigma_i^3}{k \cdot (\varepsilon_i/k)} \\ \omega(m_i) = -\log_{10} \left( \frac{P^{\text{sat}}(T/T_{c,i} = 0.7)}{P_{c,i}} \right) \end{cases} \quad (\text{V.2})$$

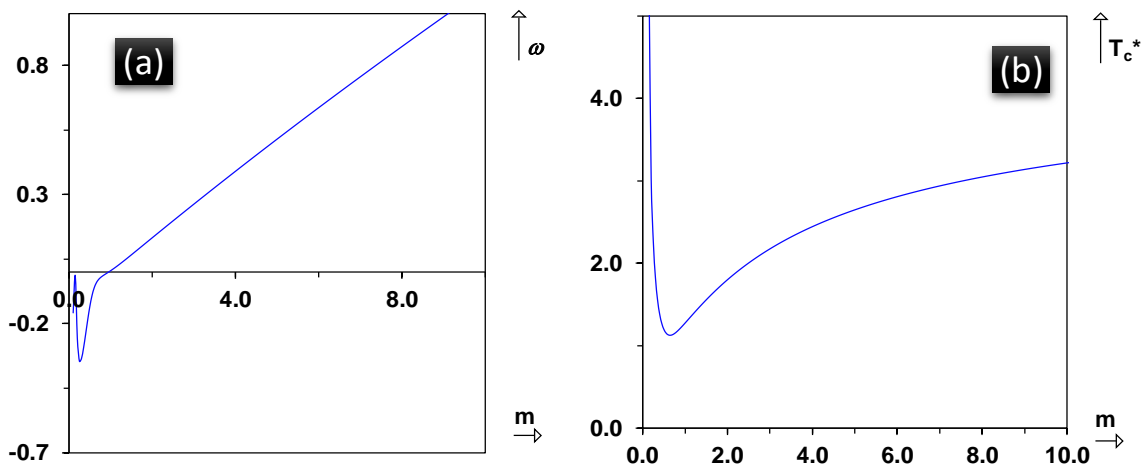
In practice, knowing  $\omega_{\text{exp},i}$ , Figure V-1(a) makes it possible to estimate univocally the  $m_i$  parameter. Once  $m_i$  known, Figure V-1(b) provides the value of  $T_c^*(m_i)$ . According to Eq. (V.2), parameter  $\varepsilon_i/k$  is given by :

$$\frac{\varepsilon_i}{k} = \frac{T_{c,i,\text{exp}}}{T_c^*(m_i)} \quad (\text{V.3})$$

Then, knowing  $m_i$ , Figure V-1 (c) provides the value of  $P_c^*(m_i)$ . Knowing both the values of  $m_i$  and  $\varepsilon_i/k$ , the last input parameter  $\sigma_i$  is obtained from the following formula also deduced from Eq (V.2):

$$\sigma_i = \left[ \frac{\varepsilon_i}{k} \cdot \frac{k \cdot P_c^*(m_i)}{P_{c,i,\text{exp}}} \right]^{1/3} \quad (\text{V.4})$$

Since experimental values  $T_c$ ,  $P_c$  and  $\omega$  are known for most of usual chemicals or can be simply estimated from correlations, this parameterization method takes the advantage of being universal (i.e., applicable to any pure species), transparent and systematic.



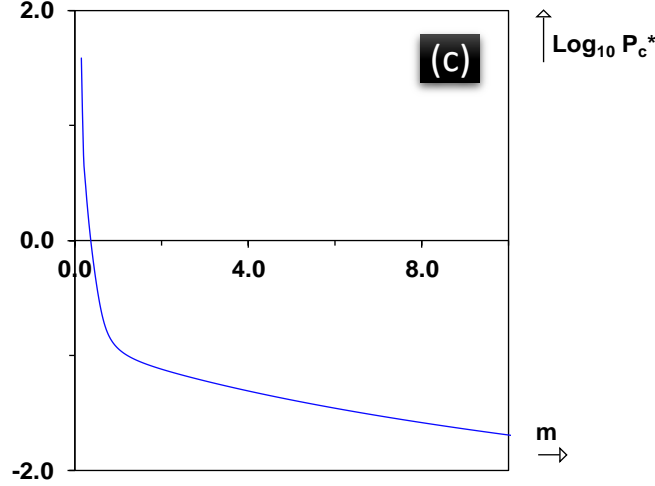


Figure V-1. Simplified Generalized Charts of the PC-SAFT EoS

In practice, it is advised to use the following polynomial correlations (established for  $m$  ranging from 1 to 20) to approximate the relations between  $T_c^*$ ,  $P_c^*$  and  $\omega$  and  $m$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega(m_i) \approx -8.5775 \cdot 10^{-4} m_i^2 + 0.13079 m_i - 0.12138 \\ T_c^*(m_i) \approx 4.7968 \cdot 10^{-6} m_i^5 - 3.0895 \cdot 10^{-4} m_i^4 + 7.8649 \cdot 10^{-3} m_i^3 \\ \quad - 1.0215 \cdot 10^{-1} m_i^2 + 0.75358 m_i + 0.63659 \\ \text{Log}_{10} P_c^*(m_i) \approx 1.6345 \cdot 10^{-7} m_i^6 - 1.1346 \cdot 10^{-5} m_i^5 + 3.1389 \cdot 10^{-4} m_i^4 \\ \quad - 4.4618 \cdot 10^{-3} m_i^3 + 3.6282 \cdot 10^{-2} m_i^2 - 2.2498 \cdot 10^{-1} m_i - 7.7655 \cdot 10^{-1} \end{array} \right. \quad (\text{V.5})$$

## II. Parameterization of cubic equations of state containing three input parameters

### II.1. Parameterization method 1: exact reproduction of $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}})$

In this work, the REDLICH-KWONG (RK) EoS is used as reference cubic EoS. Using parameterization method 1, the covolume and the attractive parameter of the cubic equation of state are fixed by the exact reproduction of the experimental critical coordinates  $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}})$  and a second point of the vaporization curve by means of the acentric factor. The latter is involved in the generalized Soave  $\alpha$ -function [81]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha(T_{r,i}) = \left[ 1 + f(\omega_{i,\text{exp}}) (1 - \sqrt{T_{r,i}}) \right]^2 \\ f(\omega_{i,\text{exp}}) = 0.480 + 1.574 \omega_{i,\text{exp}} - 0.176 \omega_{i,\text{exp}}^2 \end{array} \right. \quad (\text{V.6})$$

Where  $T_{r,i} = T/T_{c,i,\text{exp}}$  denotes the reduced temperature.



II.2. **Parameterization method 2: input parameters fit to saturation properties** ( $P^{\text{sat}}, \Delta_{\text{vap}}H, c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}, v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ ).

The parameters of the RK EoS are fit to vapor-pressure, enthalpy of vaporization, saturated-liquid heat-capacity and liquid density data using the objective function described in section I. It is decided to replace the function  $f(\omega_{i,\text{exp}})$  of the Soave  $\alpha$ -function by an adjustable parameter denoted  $f_i$  and to fit this parameter to the target property data. It is worth recalling that using this parameterization method, the critical temperature and pressure predicted by the EoS are different from the experimental ones. With the three input parameters fit to experimental data, it is thus possible to calculate the new critical coordinates, to compare them with experimental ones, and to assess the impact of this parameterization.

**III. Comparison of cubic and SAFT-Type EoS containing three input parameters**

In this section, it is presented a comparison between SAFT and cubic models at fixed parameterization method. The results yielded for both models using the two proposed parameterization methods for their three input parameters, are presented in Table 2, Table 3 and Figure V-2.

Table 2: MAPE between experimental data points and predictions from the PC-SAFT EoS, calculated over 587 pure components.

Property	Parameterization method 1	Parameterization method 2
$v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$	17%	1.5%
$v_c$	19%	4.4%
$P^{\text{sat}}$	1.5%	1.7%
$\Delta_{\text{vap}}H$	3.2%	2.4%
$c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}$	2.3%	2.3%
$T_c$	0.0%	1.8%
$P_c$	0.0%	17%

Table 3: MAPE between experimental data points and predictions from the RK EoS, calculated over 587 pure components.

Property	Parameterization method 1	Parameterization method 2
$v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$	16%	1.7%
$v_c$	29%	14%
$P^{\text{sat}}$	1.7%	1.1%
$\Delta_{\text{vap}}H$	2.6%	3.3%
$c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}$	3.4%	5.6%
$T_c$	0.0%	2.2%
$P_c$	0.0%	16%

First of all, it is possible to highlight that  $P^{\text{sat}}$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H$ ,  $c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}$  deviations are more or less the same regardless of the model considered (PC-SAFT or RK) and regardless of the parameterization method used. It can thus be claimed that both theoretical foundations enable EoS to reproduce satisfactorily  $P^{\text{sat}}$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H$ ,  $c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}$  data.

On the other hand, it is observed that when the couple (model + parameterization 1) is used, the experimental critical pressure is exactly reproduced, while poor reproduction of liquid molar volume data is yielded (this observation applies both for the PC-SAFT and cubic EoS). Conversely, the couple (model + parameterization 2) leads to well reproduction of  $v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$  and to the overestimation of  $P_c$  for heavy molecules (this observation applies both for the PC-SAFT and cubic EoS).

As a conclusion, regarding deviations on  $v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ ,  $v_c$  and  $P_c$ , it can be claimed that:

- models exhibit the same behavior whether they are parameterized using the same method
- the parameterization method modifies dramatically the model performances and thus, plays a major role in that respect.

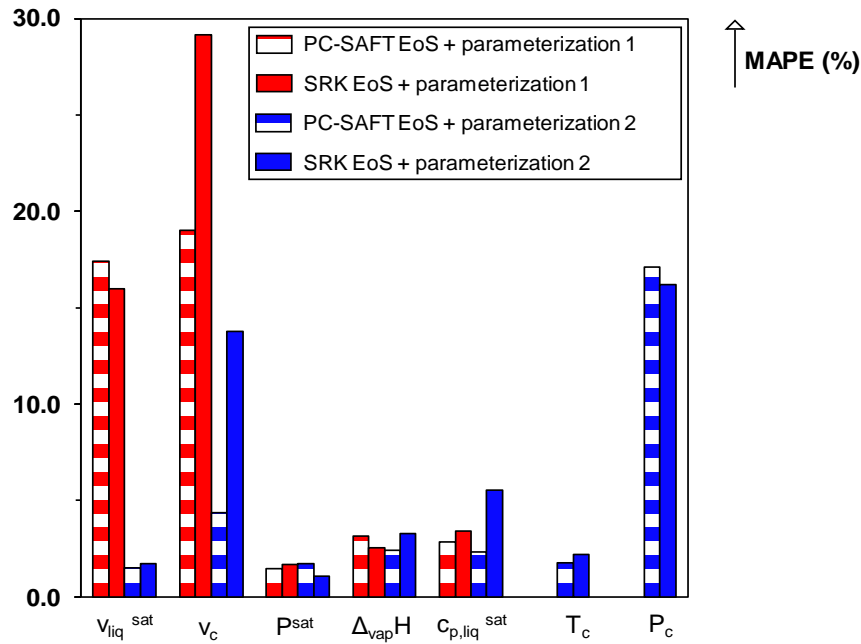


Figure V-2. MAPE (mean average percent errors) on several thermodynamic properties as predicted by the RK and PC-SAFT EoS with three input parameters. Parameterization 1 (red): three input parameters constrained to the exact reproduction of  $(T_{c,exp}, P_{c,exp}, \omega_{exp})$ . Parameterization 2 (blue): three input parameters fit to saturation properties

$$(P^{sat}, \Delta_{vap} H, c_{p,liq}^{sat}, v_{liq}^{sat}).$$

These results are also graphically illustrated in Figure V-3 and Figure V-4. In such figures, a hydrocarbon (n-decane), a ketone (3-pentanone) and a permanent gas (nitrogen) are deliberately selected to highlight the impact of the parameterization method on the performances of the couple (model + parameterization) for both SAFT and cubic models. It is possible to observe that for a small molecule as nitrogen,  $P_c$  is not overestimated, regardless of the model and the parameterization. For heavier molecules, the fact of reproducing quite well the liquid density induces the overestimation of the critical pressure, as observed for n-decane and 3-pentanone.

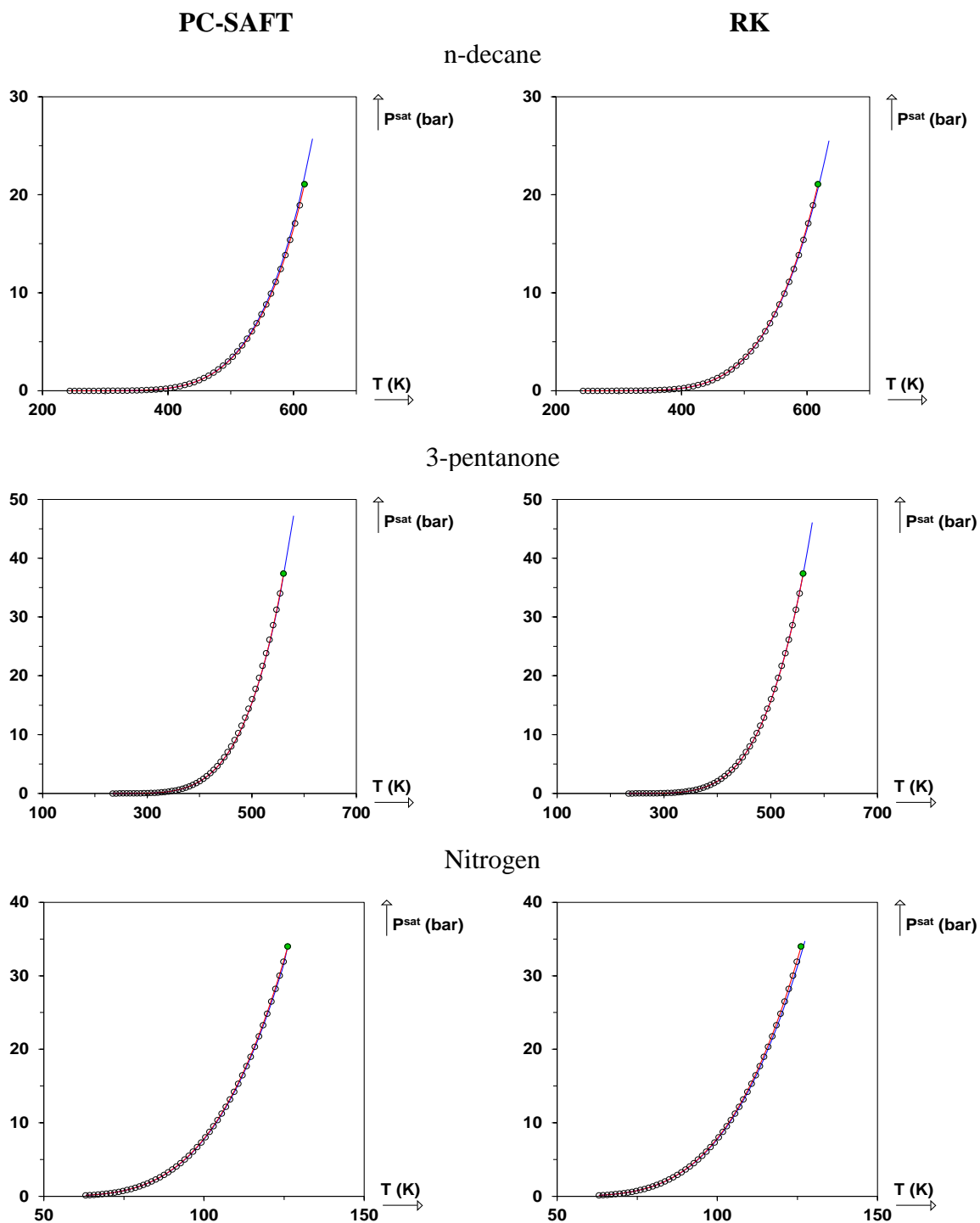


Figure V-3. Vaporization curve with respect to temperature predicted by PC-SAFT (left) and RK (right) EoS. Parameterization 1 (red): three input parameters constrained to the exact reproduction of  $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}})$ . Parameterization 2 (blue): three input parameters fit to saturation properties  $(P^{\text{sat}}, \Delta_{\text{vap}} H, c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}, v_{\text{liq}}^{\text{sat}})$ .

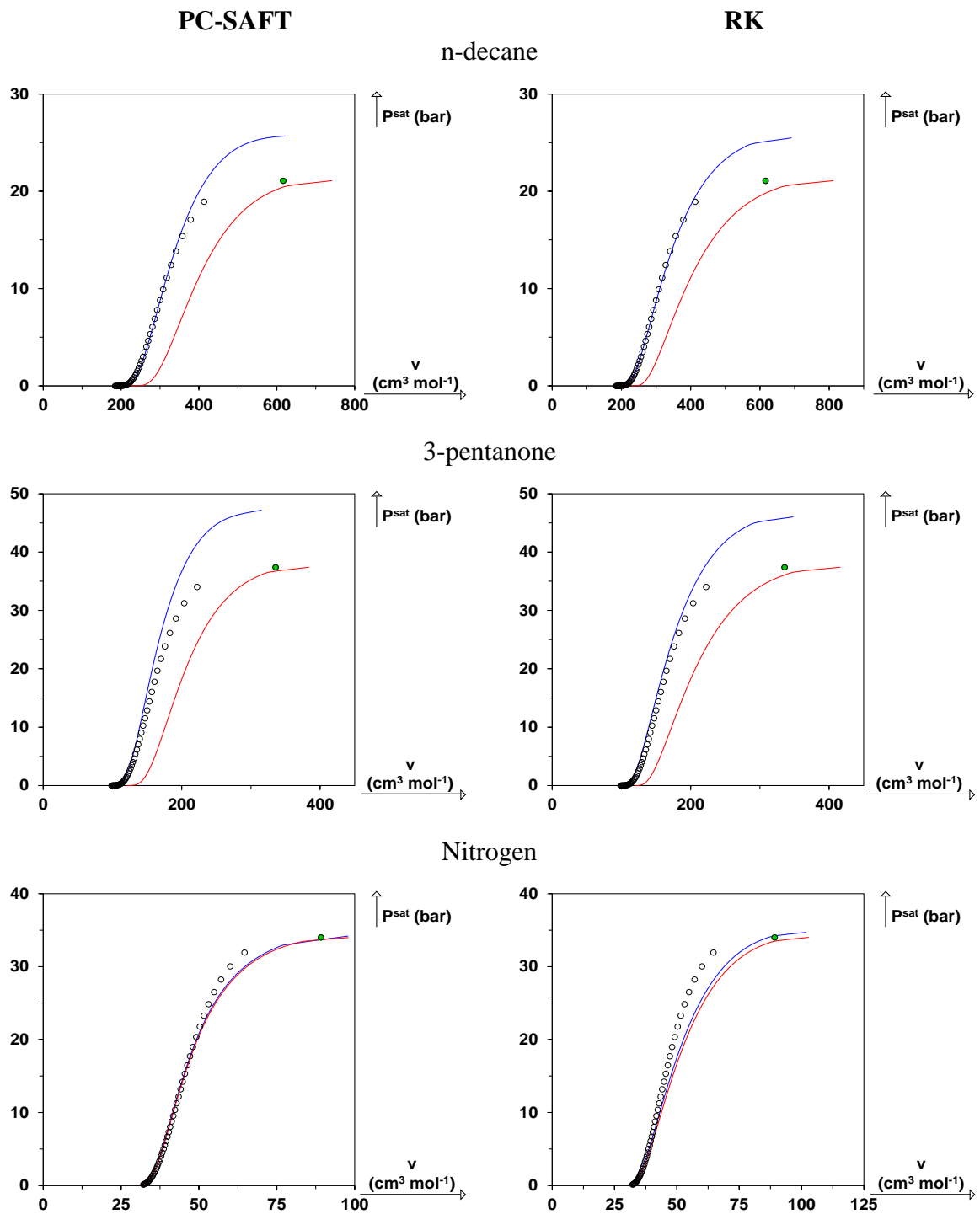


Figure V-4. (Pressure, volume) plane predicted by PC-SAFT (left) and RK (right) EoS. Parameterization 1 (red): three input parameters constrained to the exact reproduction of  $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}})$ . Parameterization 2 (blue): three input parameters fit to saturation properties  $(P^{\text{sat}}, \Delta_{\text{vap}} H, c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}, v_{\text{liq}}^{\text{sat}})$ .

Figure V-2 shows a real antagonism between the exact reproduction of the experimental critical pressure on the one side and an accurate reproduction of liquid molar volume data, on the other side for both SAFT and cubic models involving three input parameters. This antagonism is highlighted and detailed in Figure V-5, generated by incorporating the reproduction of the critical pressure in the objective function with an increasing weight. For heavy molecules, it is really clear that better the prediction of  $P_c$  is, the more deteriorated the liquid molar volumes are (and vice-versa). A way to counterbalance this problem is proposed in the following section. It should be noticed that the behavior observed in Figure V-5 is an indication of the limits of the three-parameter corresponding-states law, and the need to switch to a four-parameter law of corresponding states.

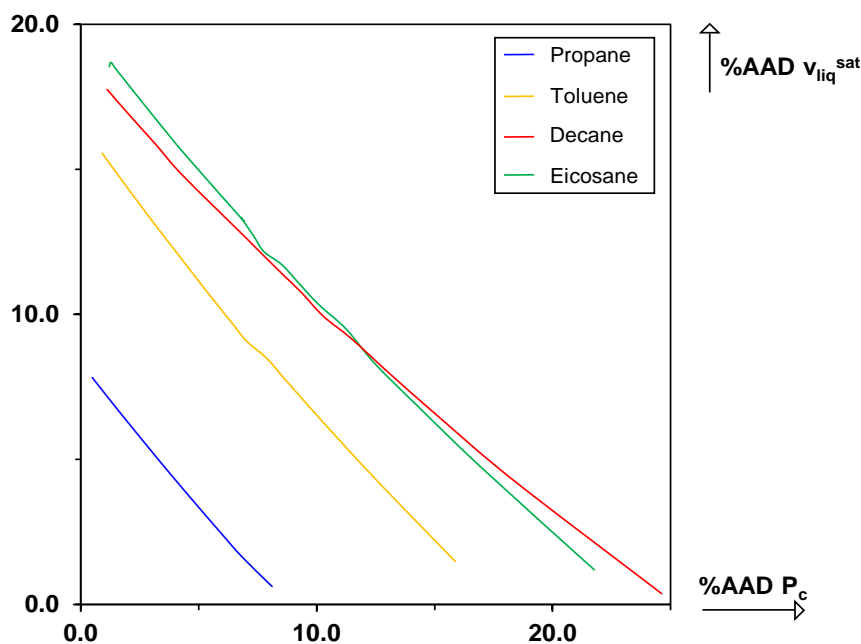


Figure V-5. Deviation on  $P_c$  wrt. deviation on  $v_{liq}^{sat}$  obtained with different parameterizations of PC-SAFT.

#### IV. Addition of a fourth parameter in order to exactly reproduce the experimental critical temperature and pressure on the one side and to accurately estimate vapor-pressure and liquid density data on the other side

As discussed in the previous section, when both SAFT and cubic models are coupled with parameterization method 1, it is not possible to achieve a good reproduction of both the experimental critical pressure and the liquid molar volume data. It is well-known that cubic EoS exhibit such a behavior since their input parameters have been classically constrained to reproduce  $T_{c,exp}$ ,  $P_{c,exp}$  and  $\omega_{exp}$ . In order to overcome this shortcoming, a volume-translation parameter is often introduced in cubic equations of state. Given that the difference between the calculated and the experimental volume is more or less constant when varying the temperature out of the critical region, a temperature-independent volume translation significantly improves the description of saturated liquid densities in the low temperature range ( $T_r < 0.8$ ). To calculate the volume-translation parameter in this work, it is imposed to exactly reproduce the experimental saturated-liquid molar volume at a reduced temperature of 0.8. The volume translation parameter is thus calculated as:

$$c = v_{\text{liq}}^{\text{sat,calc}}(T_r = 0.8) - v_{\text{liq}}^{\text{sat,exp}}(T_r = 0.8) \quad (\text{V.7})$$

In doing so, a new parameterization is taking place. As depicted in the introduction, it is called parameterization method 3. The latter imposes, thus, the exact reproduction of  $T_{c,\text{exp}}$ ,  $P_{c,\text{exp}}$ , a second point of the vapor pressure curve by means of  $\omega_{\text{exp}}$  and a point of the saturated-liquid density curve. To fix the ideas, with both the consistent RK EoS coupled with parameterization method 1 and parameterization method 3 (the RK EoS is then called “ $tc$ -RK” [102], [103]), it is possible to achieve very small average deviations on  $\Delta P^{\text{sat}} = 1.7\%$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H = 2.6\%$  and  $\Delta c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}} = 3.4\%$ . As a spectacular result, the deviations on  $\Delta v_{\text{liq}}^{\text{sat}}(T_r < 0.9)$  are reduced from 16% to 3.7% when the model parameterization switches from method 1 to method 3. From a theoretical standpoint, the addition of a 4<sup>th</sup> parameter ( $c$ : the constant-volume translation) enables a well reproduction of both  $P_c$  and liquid-density data. In other words, we must switch from the 3-parameter corresponding state law to the 4-parameter corresponding state law to achieve well estimation of both  $P_c$  and  $v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ .

Inspired by:

- the accurate results obtained with cubic EoS coupled with parameterization 3,
- the fact that both SAFT and cubic models behave similarly when they are parameterized using the same method (as shown above),

it is decided to apply the same parameterization method to the PC-SAFT EoS with the ambition to both exactly reproduce the experimental critical coordinates (temperature and pressure) and to accurately reproduce the vapor pressure and liquid density data. Results are shown in Figure V-6 and Table 4. They highlight that this fourth parameter corrects considerably the reproduction of liquid molar volumes without modifying the exact reproduction of the critical pressure. Note that the calculated critical molar volume is also corrected by a constant volume translation. This trends are graphically illustrated for n-decane and 3-pentanone in Figure V-7.

Table 4: MAPE of the PC-SAFT and RK EoS parameterized following method 3 (called I-PC-SAFT and  $tc$ -RK, respectively), calculated over 587 pure components.

Property	I-PC-SAFT	tc-RK
$v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$	4.1%	3.7%
$v_c$	12%	23%
$P^{\text{sat}}$	1.5%	1.7%
$\Delta_{\text{vap}}H$	3.2%	2.6%
$c_{P,\text{liq}}^{\text{sat}}$	2.9%	3.4%
$T_c$	0.0%	0.0%
$P_c$	0.0%	0.0%

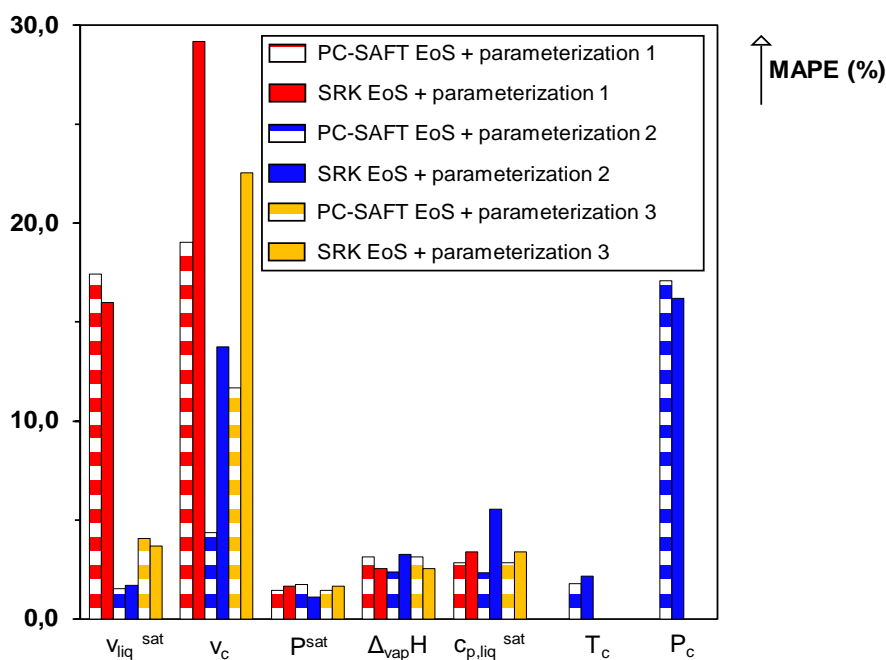


Figure V-6. MAPE on several thermodynamic properties as predicted by PC-SAFT and RK EoS. Parameterization 1 (red): three input parameters constrained to the exact reproduction of  $(T_{c,exp}, P_{c,exp}, \omega)$ .

Parameterization 2 (blue): three input parameters fit to saturation properties  $(P^{sat}, \Delta_{vap} H, c_{p,liq}^{sat}, v_{liq}^{sat})$ .

Parameterization 3 (yellow): four input parameters constrained to the exact reproduction of  $(T_{c,exp}, P_{c,exp}, \omega_{exp})$  and a point of the saturated-liquid density curve.

It is observed that the parameterization method 3 offers the best compromise between the reproduction of liquid density and the critical coordinates (temperature and pressure), especially the critical pressure. Consequently, this procedure appears as a choice parameterization method as it ensures an accurate description of critical properties, vapor-pressure data and liquid-density data and makes it possible to industrialize the SAFT EoS as the four input parameters that are  $(T_{c,exp}, P_{c,exp}, \omega_{exp}, v_{liq}^{sat}(T_r = 0.8))$ , are easily accessible in common databases for most of ordinary components. This parameterization method can be considered as transparent, general and systematic, following POLISHUK's [93] and HENDRICKS' et al. [100] recommendations. For this reason, it is proposed to baptize this new version of the PC-SAFT EoS: the **Industrialized-PC-SAFT (I-PC-SAFT) EoS**. As highlighted by Table 4, this model shows an accuracy similar to what can be considered as an optimal cubic EoS: the tc-RK model.



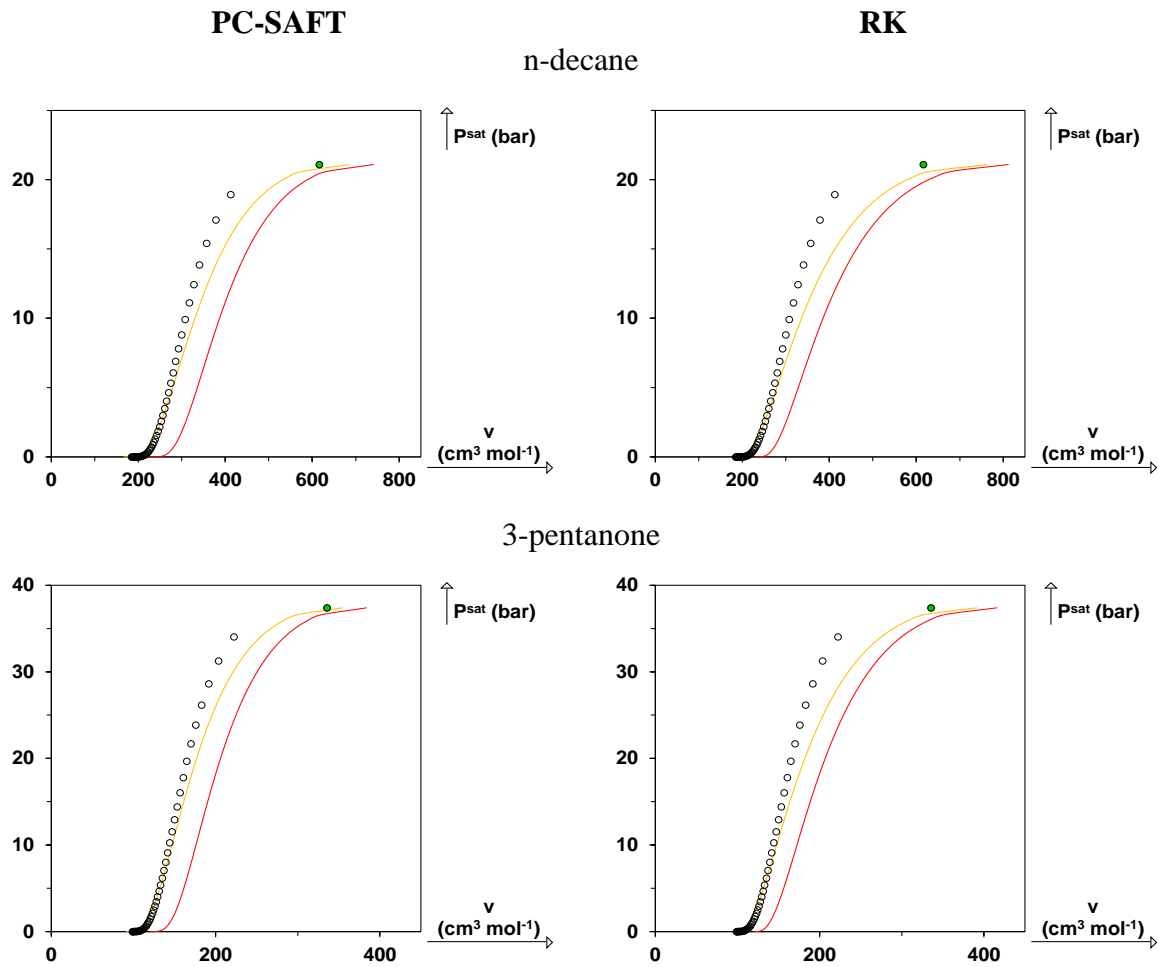


Figure V-7. (Pressure, volume) plane predicted by PC-SAFT (left) and RK (right) EoS. Parameterization 1 (red): three input parameters constrained to the exact reproduction of  $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega)$ . Parameterization 3 (yellow): four input parameters constrained to the exact reproduction of  $(T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega)$  and a point of the saturated-liquid density curve.

## Conclusion

This paper was devoted to study which of the well-known limitations of SAFT and cubic models were inherent to the theoretical foundations, and which ones were due to parameterization choices. For that purpose, the influence of the parameterization on the performance of the models was addressed. In this work, it has been shown that:

- The parameterization is the key factor on the performances of SAFT and cubic EoS,
- The theoretical foundations of SAFT and cubic EoS are equivalent since they lead to the same performances when they are parameterized using the same method.
- To parameterize the SAFT and cubic EoS with four parameters (parameterization 3) yields to excellent results regardless the chosen model.

587 non-associating pure components were considered to perform the comparison between models and parameterization methods.

As a major result of this study, an **industrialized version of the PC-SAFT EoS** has been proposed. Such a version is ready to be integrated in any commercial process simulation

software, as it is parameterized in a universal and transparent manner, and it requires as input parameters ( $T_{c,\text{exp}}, P_{c,\text{exp}}, \omega_{\text{exp}}, v_{\text{liq}}^{\text{sat}}(T_r = 0.8)$ ): the critical temperature, the critical pressure, the acentric factor and one point of the saturated-liquid density curve.

Let us mention the case of polar compounds that were disregarded in the rest of the study. For these compounds, the  $tc$ -RK EoS is quite good, as proved earlier [102], [103]. The thermodynamic properties of these compounds were evaluated using the I-PC-SAFT EoS in order to get an idea of the model performances when association terms are disregarded and to discuss the effective need for adding such a term. Figure V-8 makes it possible to assess the potential improvement in pure-compounds property predictions whether an association term is included in the PC-SAFT model. However, regarding the results, one may consider that the addition of such term will penalize the industrialization of the model at the expense of a modest gain in the accuracy.

Therefore, the addition of an association term is certainly interesting for the modelling of mixture properties, as it is known by experience that in such cases accurate cannot be achieved without this term. In the light of our results, it is expected that such an addition along with the same parameterization method should lead, theoretically, to identical results, regardless the chosen model (I-PC-SAFT + association term or RK EoS + association term; this latter is called CPA in the literature).

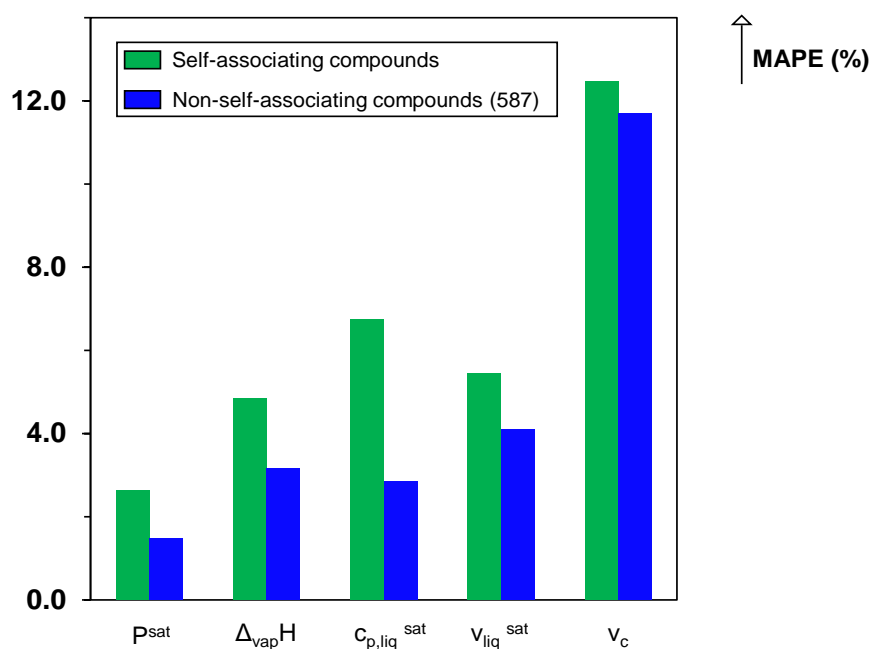


Figure V-8. Prediction of the I-PC-SAFT EoS on self-associating and non-self-associating compounds.

## Acknowledgement

The French Petroleum Company TOTAL (and more particularly Dr. Laurent AVAULLEE, expert in thermodynamics) is gratefully acknowledged for sponsoring this research.

## Appendix A. Selection of $T$ range of experimental data in order to perform pure components parameters regression and/or MAPE calculations

For each pure component and each considered  $T$ -dependent thermodynamic property, the regression of pure component parameters and/or the MAPE calculations are performed on 50 experimental points on a defined temperature range. These temperature range depend on the considered property according to the condition described in Table 5. MAPE are estimated from equation (V.8).

$$MAPE_{prop} (\%) = \sum_{i=1}^{50} \left| \frac{prop_{i,calc} - prop_{i,exp}}{prop_{i,exp}} \right| \quad (V.8)$$

Table 5. Description of  $T$  range considered for each  $T$ -dependent thermodynamic properties for MAPE calculation and pure components parameters regression.

Property	$T_{min}$	$T_{max}$	Reason of modifications
$P^{sat}$	$Max\{T_{min}^{DIPPR}; T^{cb}(P^{sat} = 0.1 \text{ bar})\}$	$T_{max}^{DIPPR}$	If $P^{sat} < 0.1$ bar, the low value of the saturation pressure handicap the calculation of the MAPE. Moreover, very few processes work at very low pressures.
$\rho_{liq}^{sat}$	$T_{min}^{DIPPR}$	$Min\{T_{max}^{DIPPR}; 0.9 \times T_{c,exp}\}$	It is well known that EoS are inaccurate in the $(P, \rho_{liq}^{sat})$ plane for $T_r > 0.9$ . This could lead to wrong evaluation of pure comp. parameters.
$\Delta_{vap}H$	$T_{min}^{DIPPR}$	$Min\{T_{max}^{DIPPR}; 0.98 \times T_{c,exp}\}$	The slope in the $(T, \Delta_{vap}H)$ is too strong for $T_r > 0.98$
$C_{P,liq}^{sat}$	$T_{min}^{DIPPR}$	$Min\{T_{max}^{DIPPR}; 0.98 \times T_{c,exp}\}$	The slope in the $(T, C_{P,liq}^{sat})$ is too strong for $T_r > 0.98$

Note also that, if the calculated property from the EoS is out this temperature range, the point is not considered in the MAPE calculation.



---

**Intermède entre les chapitres V et  
VI.**

**Réflexions générales sur notre  
démarche de développement d'une  
nouvelle version de l'équation  
PC-SAFT**

---

Développer une équation de type SAFT qui réponde à la problématique d'être industrialisée (Chapitre V) nécessite la mise en place d'une méthode précise. Voici celle que nous avons suivie pour proposer une nouvelle version de l'équation PC-SAFT :

→ **Equation des corps purs**

- Nous sommes convaincus que le développement d'une équation d'état précise pour les mélanges passe nécessairement par le développement d'une équation d'état des corps purs. Pour cette raison, nous avons focalisé une bonne partie de notre attention sur les corps purs dans le cadre du développement de l'équation I-PC-SAFT.
- Tout d'abord, nous nous sommes concentrés sur **la reproduction de propriétés cibles, d'intérêt industriel**. Les termes de base des équations d'état de type SAFT s'appliquent aux **composés non-associés**. Pour cette raison, il convient de débiter le développement du modèle en s'intéressant à cette famille de composés.
- La gestion de la complexité du modèle fut une préoccupation constante (il s'agissait d'utiliser le moins de paramètres possible pour représenter les corps purs non associés mais parallèlement, de faire en sorte que toutes les propriétés cibles soient reproduites précisément).  
Pour décrire précisément les propriétés critiques, les propriétés de pression de vapeur saturante, d'enthalpie de vaporisation et de capacité calorifique liquide, 3 paramètres d'entrée s'avéraient suffisants. Pour obtenir des estimations précises de la densité liquide, il fut nécessaire de modifier l'équation d'état (en la translatant) et d'ajouter un quatrième paramètre d'entrée : une donnée de densité liquide. **Nous considérons que l'ajout de ce 4<sup>e</sup> paramètre constitue le prix à payer pour une représentation précise de l'ensemble des propriétés visées.**
- L'étape d'industrialisation du modèle fut également une préoccupation importante. Il a été prouvé dans le Chapitre V que :
  - Il peut être judicieux de modifier la nature des paramètres d'entrée de l'équation d'état dans le but d'en faciliter le paramétrage et l'industrialisation,
  - La méthode de paramétrage doit être applicable à tout composé (universelle) et si possible, simple à mettre en œuvre (il est préférable d'éviter les méthodes d'optimisation qui nécessitent de disposer de nombreuses données expérimentales).
- **Cas des composés associés :**  
Bien que convaincus par les études de la littérature de l'importance d'ajouter un terme d'association au modèle pour les systèmes présentant de l'association, nous avons décidé de tester les capacités du modèle en l'absence de terme d'association pour en vérifier la stricte nécessité et surtout pour pouvoir quantifier a posteriori l'amélioration induite par la présence de ces termes. Cela sera discuté dans le chapitre qui suit.

→ **Equation des mélanges**

- Le passage d'une équation d'état des corps purs à une équation des mélanges est classiquement réalisé par l'usage de la théorie à un fluide. La forme mathématique de l'équation reste inchangée, seuls les paramètres de l'équation d'état spécifiques aux corps purs sont changés en paramètres du mélange. Des règles de mélange doivent alors être utilisées.  
Ces règles de mélange peuvent impliquer des **paramètres d'interaction binaire** qui sont des coefficients ajustables apportant de la flexibilité au modèle.  
**Est-il pertinent de les introduire dans l'équation I-PC-SAFT ? c'est l'un des points que nous discuterons dans le chapitre suivant.**

Pour le voir, nous utiliserons une équation d'état dépourvue de paramètres d'interaction binaire et analyseront dans le but de percevoir si la présence de tels paramètres est susceptible d'apporter une amélioration notable du modèle.

- Le cas des systèmes contenant des composés associés doit également être approfondi. Là encore, nous nous intéresserons à une équation d'état dépourvue de terme d'association dans le but de mettre en évidence l'intérêt de leur ajout au modèle et surtout, de pouvoir quantifier l'amélioration induite par cet ajout.

Pour conclure cet intermède, précisons que l'ajout de terme d'association au modèle ne se fera pas dans le cadre de cette thèse mais sera envisagé très prochainement par les Chercheurs de l'équipe ThermE du LRGP.





---

## **Chapitre VI.**

**Prédiction des énergies de GIBBS  
de solvation avec le modèle  
I-PC-SAFT :  
faut-il ajouter un terme  
d'association dans l'expression de  
l'équation d'état ?**

---

## Introduction

L'équation d'état I-PC-SAFT, dont le développement a été présenté dans les Chapitre IV et Chapitre V est à présent utilisée pour prédire les données d'énergie de GIBBS de solvation des corps purs à l'état de liquide saturé et les énergies de GIBBS de solvation molaires partielles d'un soluté infiniment dilué dans un solvant. Pour évaluer la capacité du modèle I-PC-SAFT à prédire ce type de données, on utilise la même méthodologie que celle développée au Chapitre III avec l'équation UMR-PR : les données expérimentales de la banque de données CompSol (Chapitre II) seront comparées aux valeurs prédites par le modèle I-PC-SAFT.

L'équation I-PC-SAFT a été paramétrée de manière à prédire avec précision les propriétés thermodynamiques des corps purs non associés ; pour un corps pur  $k$  donné, quatre paramètres d'entrée doivent être fournis au modèle pour pouvoir l'utiliser. Il s'agit de  $(T_{c,k}, P_{c,k}, \omega_k, v_{liq,k}(T_{r,k} = 0.8))^{EXP}$ , c'est-à-dire les valeurs expérimentales de température et de pression critiques, du facteur acentrique et du volume molaire liquide à la température réduite  $T_{r,k} = 0.8$ . Dans le Chapitre V, nous avons conclu qu'avec 4 paramètres par corps pur, le modèle I-PC-SAFT reproduit avec une précision satisfaisante les propriétés expérimentales non seulement des corps purs non-associés mais également des corps purs associés. On rappelle qu'il a été montré que la qualité de prédiction de cette équation de type SAFT s'apparente à celle obtenue à partir d'une équation d'état cubique paramétrée similairement.

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'appliquer l'équation I-PC-SAFT aux corps purs mais également aux mélanges, qu'ils contiennent ou non des composés associés. A la lumière des déviations obtenues, il sera possible de conclure sur la nécessité d'incorporer un terme d'association au modèle.

Pour passer de l'équation d'état des corps purs à celle des mélanges, on a classiquement admis l'utilisation de règles de combinaison de LORENTZ-BERTHELOT pour les paramètres  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  et l'on n'a pas considéré de paramètres d'interaction binaire  $k_{ij}$ . Là également, à la lumière des déviations obtenues, nous concluons sur l'intérêt d'ajouter ces paramètres  $k_{ij}$ .

## I. Calcul des énergies de GIBBS de solvation des corps purs avec I-PC-SAFT

Dans cette partie, on s'intéresse à la capacité du modèle I-PC-SAFT à prédire les énergies de GIBBS de solvation des corps purs à l'état liquide saturé  $\Delta_{solv} g_{pure\ i}^{sat}$ . Comme évoqué dans le paragraphe précédent, il s'agira de conclure sur la nécessité ou non d'inclure un terme d'association dans l'équation d'état pour la prédiction de ces propriétés. Rappelons qu'au Chapitre V, il a été observé que l'estimation des propriétés  $(P^{sat}, \rho_{liq}^{sat}, \Delta_{vap} H, c_{p,liq}^{sat})$  à partir du modèle I-PC-SAFT est excellente pour les composés non-associés mais reste satisfaisante pour les composés associés.

Les calculs des énergies de GIBBS de solvation à saturation ont été menés sur 21 083 points expérimentaux contenus dans la banque de données CompSol (soit plus de 97% de la banque) à différentes températures pour 1 964 composés. Les déviations entre les données expérimentales et les valeurs calculées par l'équation I-PC-SAFT sont présentées dans le Tableau VI-1 en terme de moyenne de déviations absolues (AAD : *Absolute Average*

*Deviation*), de moyenne de déviations relative (%AAD) et d'écart type (SD : *Standard Deviation*)

Tableau VI-1. Déviation absolue, relative et écart type entre les données expérimentales d'énergies de GIBBS de solvation à saturation des corps purs et leur calcul à partir de l'équation I-PC-SAFT.

Nombre de points ( $N_{\text{points}}$ )	$AAD = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{points}}}  \Delta_{\text{solv}} g_{\text{pur } i}^{\text{sat,calc}} - \Delta_{\text{solv}} g_{\text{pur } i}^{\text{sat,exp}} }{N_{\text{points}}}$	$\%AAD = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{points}}} \left  \frac{\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pur } i}^{\text{sat,calc}} - \Delta_{\text{solv}} g_{\text{pur } i}^{\text{sat,exp}}}{\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pur } i}^{\text{sat,exp}}} \right }{N_{\text{points}}}$	SD
21,083	0.14 kcal/mol	2.55 %	0.27 kcal/mol

Avec une déviation moyenne de 0.14 kcal/mol, nous pouvons affirmer qu'en moyenne, l'équation d'état I-PC-SAFT réussit à reproduire précisément les énergies de GIBBS de solvation expérimentales des corps purs liquides saturés. Ce résultat est renforcé par la Figure VI-1 qui montre que pour plus de 95% des 21 083 points, les déviations entre valeurs expérimentale et calculée par le modèle sont inférieures à 0.5 kcal/mol. Cette bonne adéquation est également soulignée par le diagramme de parité de la Figure VI-2.

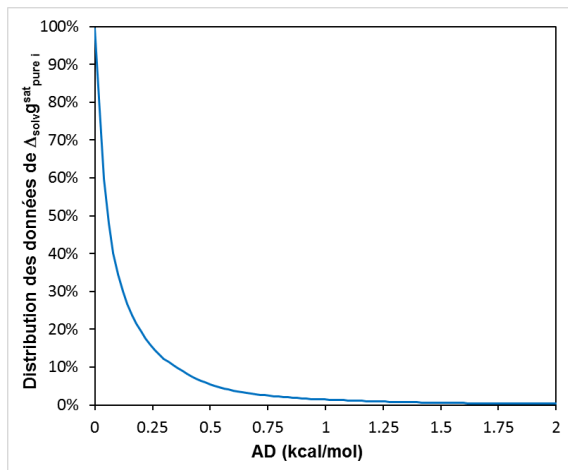


Figure VI-1. Distribution des données de  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}$  en fonction de la déviation absolue (AD) entre valeurs expérimentale et calculée par l'équation d'état I-PC-SAFT

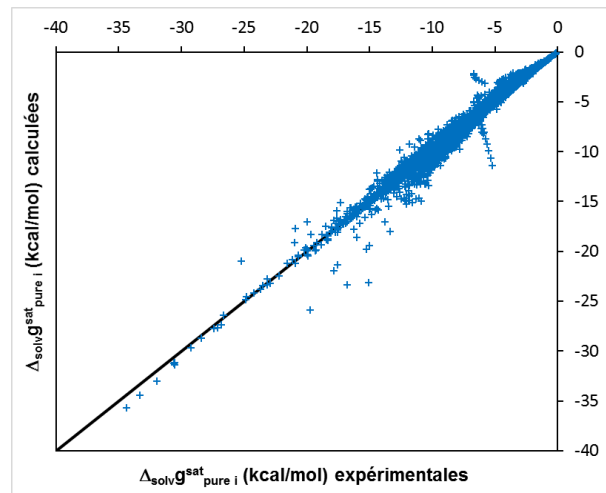


Figure VI-2. Diagramme de parité des données  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}$  expérimentales de la CompSol et prédites par l'équation d'état I-PC-SAFT

Cependant, conformément à ce que nous avons observé lorsque les données  $\Delta_{\text{solv}} g_{\text{pure } i}^{\text{sat}}$  furent prédites à partir du modèle UMR-PR, la Figure VI-3 montre que la précision du calcul avec I-PC-SAFT dépend, en grande partie, de la température réduite du constituant  $T_{r,i}$  à laquelle l'énergie de GIBBS de solvation a été calculée : les déviations les plus importantes sont observées pour de très faibles ou de très grandes valeurs de  $T_{r,i}$ .

En raison de la proximité de comportement de l'équation d'état I-PC-SAFT et des équations d'état cubiques, les effets observés peuvent être attribués aux mêmes causes que celles identifiées au Chapitre III :

- Les déviations plus importantes du modèle par rapport aux données expérimentales pour de faibles valeurs de  $T_{r,i}$  sont imputables à la précision moindre avec laquelle les pressions de vapeur saturante faibles sont prédites.

- En revanche, pour les hautes valeurs de  $T_{r,i}$ , la déviation vient vraisemblablement de l'imprécision avec laquelle les densités liquides sont estimées au voisinage du point critique.

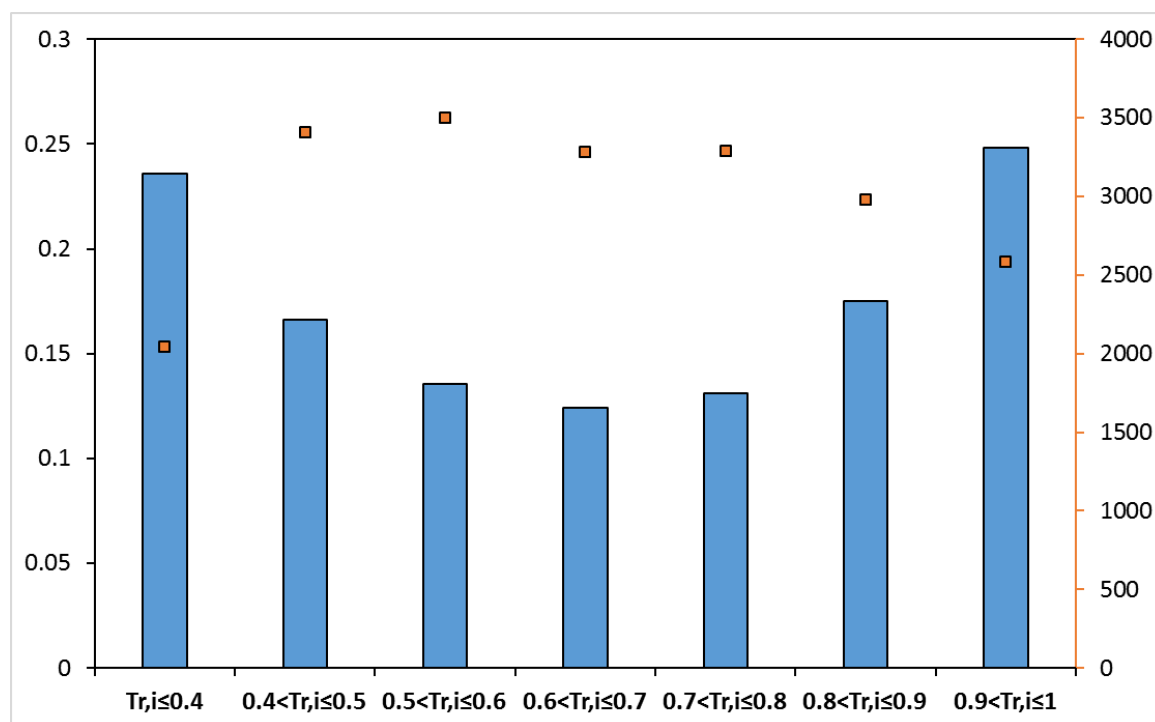


Figure VI-3. Histogramme : AAD vs. température réduite du composé  $i$  ( $T_{r,i}$ ). ■ : Nombre de données expérimentales considérées dans une gamme de  $T_{r,i}$  donnée.

## II. Prédiction des énergies de GIBBS de solvation molaires partielles d'un soluté infiniment dilué dans un solvant avec le modèle I-PC-SAFT

### II.1. Présentation sommaire de l'équation d'état I-PC-SAFT utilisée pour décrire les mélanges

L'objectif de cette partie est d'apprécier les capacités de l'équation I-PC-SAFT, à son stade de développement actuel, à prédire les énergies de GIBBS de solvation molaires partielles de solutés infiniment dilués dans des solvants. Comme précédemment, on s'intéresse à la quantification des déviations entre les estimations de  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  fournies par le modèle I-PC-SAFT et les données expérimentales de la banque de données CompSol. Ces déviations seront rattachées au degré d'association du mélange binaire considéré (selon la classification présentée en Chapitre II.IV.2.5) pour conclure sur la nécessité ou non de prendre explicitement en compte ce phénomène dans l'équation d'état.

Les règles de mélange employées dans l'équation I-PC-SAFT des mélanges sont celles classiquement utilisées dans l'équation d'état PC-SAFT de GROSS et SADOWSKI [101]. Ces règles de mélange fournissent les expressions :

- du paramètre de segment moyen  $\bar{m}$  qui ne dépend que du paramètre  $m_k$  des corps purs

- des paramètres  $(\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}, \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3})$  faisant intervenir mutuellement chacun des trois paramètres de corps pur  $(m_k, \sigma_k, \varepsilon_k)$ .

Ces règles de mélange sont données par le système d'équations (VI.1)

$$\begin{cases} \overline{m} = \sum_{k=1}^{N_{\text{const}}} x_k m_k \\ \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_{k=1}^{N_{\text{const}}} \sum_{l=1}^{N_{\text{const}}} x_k x_l m_k m_l \left( \frac{\varepsilon_{kl}}{k_B T} \right) \sigma_{kl}^3 \\ \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_{k=1}^{N_{\text{const}}} \sum_{l=1}^{N_{\text{const}}} x_k x_l m_k m_l \left( \frac{\varepsilon_{kl}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{kl}^3 \end{cases} \quad (\text{VI.1})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{l} \diamond k_B : \text{constante de BOLTZMANN} \end{array} \right.$$

Classiquement, les règles de combinaison fournissant les expressions des paramètres  $\sigma_{kl}$  et  $\varepsilon_{kl}$  dans les termes quadratiques des règles de mélange sont celles dites de LORENTZ-BERTHELOT et s'écrivent :

$$\begin{cases} \sigma_{kl} = \frac{\sigma_k + \sigma_l}{2} \\ \varepsilon_{kl} = \sqrt{\varepsilon_k \cdot \varepsilon_l} \cdot (1 - k_{kl}) \end{cases} \quad (\text{VI.2})$$

Avec :

$$\left| \begin{array}{l} \diamond k_{kl} : \text{coefficient d'interaction binaire entre le constituant } k \text{ et } l \end{array} \right.$$

Dans le cadre de cette étude, **les coefficients d'interaction binaire seront toujours pris égaux à 0**. Comme pour les paramètres d'association, nous discuterons l'intérêt d'incorporer ou non ces paramètres dans le modèle.

Enfin, le paramètre de translation volumique en mélange est obtenu par une règle de mélange linéaire (c'est la seule règle de mélange qui laisse intactes les prédictions des équilibres de phases lorsque l'on translate une équation d'état en volume [104]) :

$$\overline{c} = \sum_{k=1}^{N_{\text{const}}} x_k c_k \quad (\text{VI.3})$$

Tous les binaires possibles de la CompSol ont été considérés dans cette étude.

L'intérêt de l'ajout de coefficients d'interaction binaire dans les règles de mélange sera discuté au paragraphe III de ce chapitre.

## II.2. Méthodologie d'analyse des résultats du modèle : classification des systèmes binaires selon la nature des déviations à l'idéalité et selon leur degré d'association

Dans ce chapitre, les résultats du modèle ont été analysés selon deux éclairages différents :

- D'une part en reprenant la méthode d'analyse présentée Chapitre III.III.3: **les systèmes binaires ont été classés selon la nature de leur déviation à l'idéalité**. Pour rappel, quatre familles de binaire avaient été définies :
  - Les systèmes idéaux,
  - Les systèmes non-idéaux au sein desquels les effets résiduels sont prédominants,
  - Les systèmes non-idéaux au sein desquels les effets combinatoires sont prédominants,
  - Les systèmes non-idéaux au sein desquels les effets résiduels et combinatoires cohabitent.

L'affectation d'un système binaire donné à chacune de ces familles a été faite approximativement dans l'unique but d'observer des tendances générales. Pour cela et comme décrit Chapitre III.III.3, nous avons calculé les valeurs de  $g^E/(RT)$  de chacun de ces effets pour connaître leur importance, à partir des modèles de FLORY-HUGGINS (effets combinatoires) et de SCATCHARD-HILDEBRAND (effets résiduels).

*Cette analyse est présentée au paragraphe II.3 ci-après.*

- D'autre part, **les systèmes binaires ont été classés selon leur degré d'association**. Cet éclairage semblait d'autant plus pertinent que la formulation classique des équations de type SAFT se prête naturellement à l'ajout d'un terme prenant en compte explicitement les effets de l'association. Ayant observé que ces termes n'étaient pas indispensables à la bonne reproduction des énergies de solvation des corps purs, nous nous interrogeons, dans le cas des systèmes binaires, sur leur nécessité.

*Cette analyse est décrite au paragraphe III de ce chapitre.*

## II.3. Résultats et analyse des qualités de prédiction selon la nature des déviations à l'idéalité des systèmes binaires

Les déviations entre les données expérimentales de  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  de la banque de données CompSol et les valeurs calculées par le modèle I-PC-SAFT sont présentées dans le Tableau VI-2 sous forme de AAD, %AAD et SD pour environ 58 000 données impliquant plus de 11 000 systèmes binaires triés selon la classification mentionnée en partie II.2.

**Prédiction des énergies de GIBBS de solvation avec l'équation I-PC-SAFT : mise en évidence de l'utilité d'un terme d'association pour I-PC-SAFT en mélange**

---

Tableau VI-2. Qualité de la prédiction par le modèle I-PC-SAFT des données d'énergie de GIBBS de solvation molaire partielle d'un soluté infiniment dilué dans un solvant extraites de la banque de données CompSol. Sont reportés dans le tableau : le nombre de données et le nombre de systèmes binaires considérés pour calculer la moyenne des déviations absolues (AAD), la moyenne des déviations absolues (%AAD) et l'écart type (SD) entre les données expérimentales et les valeurs calculées par I-PC-SAFT.

(\*) On notera que la déviation moyenne relative (%AAD) a été calculée en retirant les données pour lesquelles l'énergie de GIBBS de solvation expérimentale était trop proche de 0 (qui avaient tendance à faire diverger la quantité %AAD). Une valeur limite de 0.5 kcal/mol a été considérée.

Famille du système binaire	Nombre de points considérés pour calculer AAD et SD	Nombre de systèmes binaire considérés pour calculer AAD et SD	AAD (kcal/mol)	SD (kcal/mol)	%AAD(*)	Nombre de points utilisés pour calculer %AAD
Systèmes idéaux	22 261	4 300	0.26	0.38	6.48	22 261
Effets résiduels	21 125	4 507	1.39	1.37	54.66	20 800
Effets combinatoires	3 874	821	0.47	0.73	17.20	3 654
Effets résiduels & combinatoires	10 662	1 517	3.95	3.80	229.17	9 693
TOTAL	57 922, (≈84 % de la CompSol)	11 145 (≈80 % de la CompSol)	1.37	2.28	63.21	56 408

Au regard de ces déviations, les conclusions générales sont :

- Avec 0.26 kcal/mol de déviation moyenne entre les données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle, l'équation I-PC-SAFT peut être considérée comme précise pour estimer les  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  des systèmes binaires quand ceux-ci sont idéaux. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la modélisation thermodynamique de solutions idéales par une équation d'état (de type cubique ou de type SAFT) ne présente généralement aucune difficulté.
- On note également que lorsque les systèmes ne sont pas idéaux mais présentent des déviations à l'idéalité dues aux effets combinatoires, l'équation d'état reste très performante (déviation moyenne de 0.47 kcal/mol)
- En revanche, dès que le système présente des déviations à l'idéalité dues aux effets résiduels, le modèle peine à prédire précisément les  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$ . Cette imprécision est déjà flagrante lorsque le système présente uniquement des effets résiduels (1.39 kcal/mol de déviation moyenne) mais s'amplifie lorsque le système présente des déviations à l'idéalité mixtes, c'est-à-dire résultant à la combinaison des effets résiduels et combinatoires (3.95 kcal/mol de déviation moyenne).

Ces conclusions s'illustrent à partir de la Figure VI-4 qui montre que :

- Pour les systèmes idéaux ou pour ceux associés à des effets combinatoires, environ 90% des points sont estimés avec une déviation absolue inférieure à 1 kcal/mol
- Pour les systèmes présentant principalement des déviations à l'idéalité par effet résiduel, un peu moins de 50% des points présentent des déviations inférieures à 1 kcal/mol
- Cette part s'accroît jusqu'à 70% pour les systèmes binaires sièges d'effets à la fois combinatoires et résiduels.

Il apparaît donc que les systèmes binaires qui sont le siège d'effets résiduels mettent en échec l'équation I-PC-SAFT en matière de prédiction des données d'énergie de solvation  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$ .

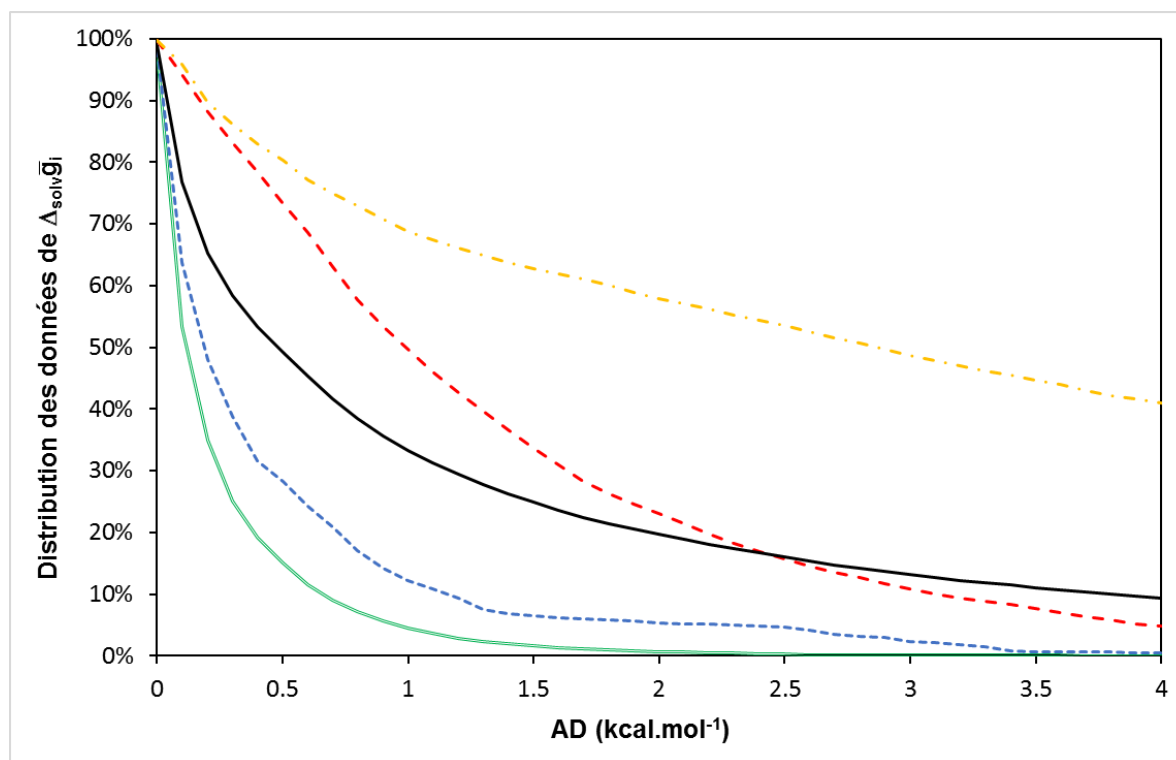


Figure VI-4. Distribution des données de  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  en fonction de la déviation absolue entre les points expérimentaux et les valeurs calculées par I-PC-SAFT.

Ligne noire continue : tous les points / = : systèmes idéaux / - - : systèmes tels que les déviations à l'idéalité sont principalement dues aux effets résiduels / -- : systèmes tels que les déviations à l'idéalité sont principalement dues aux effets combinatoires / -.- : systèmes tels que les déviations à l'idéalité sont dues à la juxtaposition d'effets résiduels et combinatoires

### III. Analyse des déviations observées entre les prédictions du modèle I-PC-SAFT et les données de la banque de données CompSol selon le degré d'association des systèmes binaires : *faut-il ajouter un terme d'association à l'équation I-PC-SAFT pour prédire l'énergie de solvation d'un soluté dans un solvant ?*

#### III.1. Classification des systèmes binaires {soluté + solvant} selon leur degré d'association

Afin d'analyser l'intérêt que pourrait avoir l'ajout d'un terme d'association dans une équation d'état, il convient de savoir si les systèmes dont les données sont mal reproduites par l'équation d'état sont le siège de phénomènes d'association.

Pour ce faire, les systèmes binaires doivent être classés selon leur degré d'association. La classification proposée en Chapitre II.IV.2.5 et rappelée ci-dessous sera utilisée.



Pour observer un phénomène d'association entre deux molécules, il est nécessaire que :

- l'une d'elles possède un atome d'hydrogène labile (atome d'hydrogène lié à un hétéro-atome lui conférant une tendance à libérer un ion  $H^+$ )
- l'autre doit posséder une paire d'électrons libres capable de se lier à un atome d'hydrogène labile.

Pour parvenir à une classification simple des systèmes binaires selon leur degré d'association, nous avons choisi de commencer par classer les corps purs en quatre catégories :

- **Catégorie NA (pour *non-associating*)** : le corps pur ne possède ni d'atome d'hydrogène labile, ni de paire d'électrons libres,
- **Catégorie H** : il possède uniquement un atome d'hydrogène labile,
- **Catégorie E** : il possède uniquement une paire d'électrons libres,
- **Catégorie SA (pour *self-association*)** : il possède à la fois un hydrogène labile et une paire d'électrons libres.

Une classification des systèmes binaires peut directement se déduire de cette classification des corps purs. Après fusion de certaines combinaisons, on distingue finalement sept familles différentes de systèmes binaires qui sont décrites dans le Tableau VI-3.

Tableau VI-3. Classification des systèmes binaires selon le type de phénomènes d'association en présence. : Code d'association de chaque famille et description de chacune d'entre elles.

Code d'association	Description
NA-NA	Le soluté et le solvant ne sont pas auto-associés et ne peuvent pas s'associer ensemble.
SA-NA	Le soluté est auto-associé mais le solvant ne peut pas s'associer.
NA-SA	Le solvant est auto-associé mais le soluté ne peut pas s'associer.
E/H-E/H	Le soluté et le solvant ne sont pas auto-associés mais ils peuvent seulement faire de l'association croisée : des liaisons hydrogène sont possibles uniquement entre une molécule de solvant et une molécule de soluté.
SA-E/H	Le soluté est auto-associé et il peut également faire de l'association croisée avec un solvant qui possède soit un hydrogène labile, soit une paire d'électrons libres.
E/H-SA	Le solvant est auto-associé et il peut également faire de l'association croisée avec un soluté qui possède soit un hydrogène labile, soit une paire d'électrons libres.
SA-SA	Le soluté et le solvant sont auto-associés. Des liaisons hydrogène peuvent avoir lieu à la fois entre deux molécules de solvant, deux molécules de soluté ou une molécule de solvant et une molécule de soluté.

Chaque famille de systèmes binaires décrite en partie II.2 a été scindée en 7 sous-familles selon ce classement par degré d'association. Cela permettra d'apprécier l'influence du phénomène d'association sur les déviations observées en matière de prédiction des énergies de solvatation.

### III.2. Résultats

52 097 points expérimentaux de la banque de données CompSol ont donc été utilisés afin de comparer les déviations obtenues à partir du modèle I-PC-SAFT. Les résultats obtenus à

partir du modèle UMR-PR ont également été reportés dans le but de comparer les deux modèles mais également de statuer sur l'intérêt qu'il pourrait y avoir à ajouter un terme d'association au modèle UMR-PR (de la même manière que procèdent les développeurs du modèle CPA [105]). Les résultats sont consignés sur la Figure VI-5 sous forme d'histogrammes. Le nombre de points utilisés pour calculer ces déviations est indiqué dans le Tableau VI-4.

Tableau VI-4. Nombre de points expérimentaux dans chaque sous-famille de systèmes binaires (classés selon le degré d'association ET selon la nature de la déviation à l'idéalité). Ces points ont été utilisés pour comparer les modèles UMR-PR et I-PC-SAFT en matière de prédiction des énergies de GIBBS de solvation molaires partielles d'un soluté infiniment dilué dans un solvant.

		<u>Classification des binaires selon la nature de l'écart à l'idéalité</u>				
		Idéaux	Combinatoires	Résiduels	Combinatoires & résiduels	TOTAL
Classification des binaires par degré d'association	NA-NA	15 300	2 613	5 836	732	24 481
	EH-EH	377	145	177	43	742
	SA-NA	451	32	1 409	1 013	2 905
	NA-SA	645	125	6 630	2 479	9 879
	SA-EH	864	51	1 103	746	2 764
	EH-SA	751	102	2 293	2 079	5 225
	SA-SA	2 167	61	1 224	2 649	6 101

Au regard de cet histogramme, nous pouvons affirmer que :

- les déviations affichées par les deux modèles sont faibles lorsque les systèmes binaires sont idéaux ou lorsqu'ils présentent uniquement des effets combinatoires. On notera que les déviations sont uniformes, quel que soit le degré d'association des binaires. Ceci nous amène à deux nouvelles conclusions :
  - 1. L'ajout d'un terme d'association n'est pas justifié dans le cas de ces systèmes,
  - 2. Pour les systèmes dits combinatoires, l'équation I-PC-SAFT des mélanges présente les mêmes performances que l'équation d'état UMR-PR qui fait intervenir une règle de mélange complexe. Tenter d'optimiser la valeur d'un paramètre d'interaction binaire impliqué dans le modèle I-PC-SAFT sur ce type de mélange amènera de la complexité à l'équation d'état sans en améliorer significativement les performances. C'est donc pour l'instant une piste d'amélioration qui n'est pas à envisager.
- Les systèmes présentant des déviations à l'idéalité provoquées par la présence d'effets résiduels amènent à des conclusions différentes : on remarque que les systèmes SA-NA, NA-SA et E/H-SA, tous impliquant des molécules auto-associées, mettent en échec le calcul de  $\Delta_{\text{soliv}} \bar{g}_i$  par le modèle I-PC-SAFT. En revanche, le modèle UMR-PR semble parvenir à prédire plus efficacement ces données. On notera que dans le cas des systèmes NA-NA, les prédictions fournies par les deux modèles restent raisonnables. Pour ces systèmes, la présence d'un coefficient d'interaction binaire ne semble donc pas justifiée (cela ajouterait un surcroît de complexité au modèle pour un gain faible)
- Pour les systèmes présentant des effets mixtes (combinatoires et résiduels), la tendance est davantage marquée. **Cela nous amène à affirmer que les défauts de prédiction du modèle I-PC-SAFT en mélange ne sont imputables qu'au phénomène d'auto-association.** L'ajout d'un terme d'association au modèle permettrait donc certainement d'améliorer grandement la prédiction des énergies de solvation pour les systèmes binaires contenant un composé auto-associé.

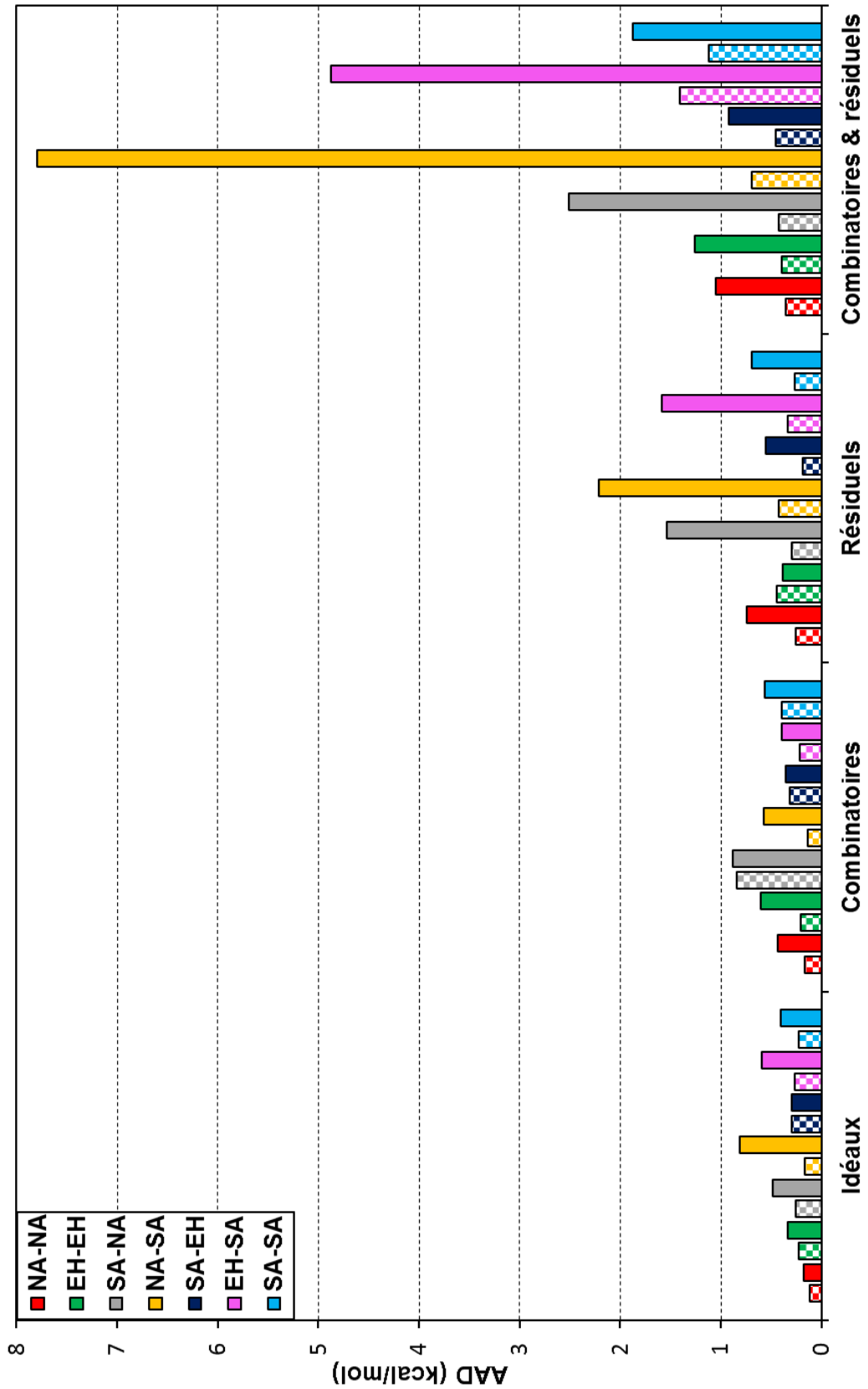




Figure VI-5. Déviations moyennes absolues (AAD) entre les données de expérimentales d'énergie de solvation contenues dans la banque de données CompSol et les valeurs calculées par :  UMR-PR (barres à damier) /  I-PC-SAFT (barres remplies) pour chaque famille définissant l'idéalité ou l'écart à l'idéalité du système et chaque famille spécifiant les phénomènes d'association en présence.

Toujours dans le cas des systèmes mixtes, il est également intéressant de noter que le modèle UMR-PR peine à prédire les énergies de solvation des systèmes contenant un composé auto-associé.

Les systèmes mixtes de type NA-NA montrent des déviations moyennes de l'ordre de 1 kcal/mol pour les deux modèles. La présence d'un coefficient d'interaction binaire pourrait certainement faire diminuer ces déviations. Reste à apprécier si le prix à payer pour l'utilisateur du modèle (surcroît de complexité par ajout d'un paramètre ajustable) en vaut la peine.

## Conclusion

La capacité de l'équation I-PC-SAFT à prédire avec précision les données d'énergie de GIBBS de solvation de corps pur et de soluté dans un solvant a été testée dans ce chapitre. Il apparaît que :

- En accord avec les résultats du Chapitre V, **la version actuelle du modèle I-PC-SAFT à 4 paramètres de corps pur reproduit de manière satisfaisante les énergies de GIBBS de solvation des corps purs à l'état liquide saturé**, que le composé considéré présente ou non de l'association. I-PC-SAFT s'affirme donc comme un modèle de choix pour le calcul de ces propriétés.
- En revanche, lorsque l'on considère la prédiction des énergies de GIBBS de solvation d'un soluté infiniment dilué dans un solvant, **l'équation I-PC-SAFT présente des déviations importantes entre prédiction et expérience lorsque l'un des composés est auto-associé.**
- Ce chapitre a mis en évidence que le tri des systèmes binaires selon leur degré d'association semble être une méthode plus pertinente pour l'analyse des déviations entre les prédictions du modèle et les données expérimentales qu'un tri selon la nature des déviations à l'idéalité. **Nous en concluons que le degré d'association pourrait être vu comme une mesure de la complexité thermodynamique d'un système (et de la difficulté d'un modèle à en décrire la thermodynamique).**
- **L'ajout d'un paramètre d'interaction binaire dans le modèle I-PC-SAFT ne semble pas être une nécessité** à la lumière des résultats obtenus en matière d'énergies de solvation. Dans le cadre d'un développement plus général du modèle (i.e., si celui-ci n'était pas cantonné à la prédiction des données de solvation), il conviendrait de confirmer ce résultat par l'analyse d'autres propriétés.
- **Les modèles UMR-PR et I-PC-SAFT sont de précision équivalente lorsque les systèmes binaires sont idéaux ou présentent des effets combinatoires. Le modèle UMR-PR semble avoir la capacité de prédire les énergies de solvation des systèmes présentant des effets résiduels. En revanche, il peine à prédire ces données dans le cas de systèmes mixtes.**

Pour conclure, cette étude a donc permis de confirmer les bonnes performances du modèle I-PC-SAFT pour le calcul des propriétés des corps purs, et de donner des pistes pour l'amélioration des capacités de l'équation d'état concernant la prédiction des propriétés des mélanges.

Enfin, il peut être mis en avant que l'utilisation d'une large banque de données expérimentales comme la CompSol, représentative de tous types de corps purs et de systèmes binaires, s'est imposée pour réaliser l'analyse de déviations et des pistes d'amélioration des modèles considérés.

---

## **Chapitre VII.**

# **Utilisation des méthodes d'estimation des énergies de solvatation pour la génération automatique de modèles cinétiques de combustion en phase liquide**

---

Comme évoqué à plusieurs reprises depuis le début de ce manuscrit de thèse, la génération automatique des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures en phase liquide est encore aujourd'hui un défi de taille. Elle nécessite, en effet de disposer :

- d'un générateur automatique de mécanismes pour des réactions ayant lieu en phase gaz, supposée être un gaz parfait (GP). En particulier, pour alimenter ce générateur, il faut fournir des données thermodynamiques et cinétiques (expérimentales ou prédites) en phase GP, pour toutes les molécules ou les radicaux libres et leurs réactions élémentaires intervenant dans le mécanisme. Ces données permettent d'estimer les constantes d'équilibre et de vitesse des réactions élémentaires en présence.
- des énergies de GIBBS de solvation à température  $T$  fixée, de chacune des espèces dans le solvant considéré afin de modifier ces constantes d'équilibre et de vitesse pour les rendre applicables non plus à un système GP mais à un fluide réel qui sera ici une phase liquide où le soluté est considéré infiniment dilué dans le solvant.

Actuellement, le seul logiciel de génération de mécanismes en phase liquide de la littérature est celui mis en place depuis 2010 par l'équipe du professeur GREEN du MIT : Le RMG (*Reaction Mechanism Generator*) [6], [7]. Voici comment les données thermodynamiques et cinétiques à une température  $T$  sont utilisées pour l'appliquer à la phase liquide :

- Toutes les données thermodynamiques ( $\Delta_f H^\circ(T)$ ,  $s^\circ(T)$ ,  $c_p^\circ(T)$ ) relatives à la phase gaz (considérée GP) sont obtenues à partir des méthodes d'additivité de groupes de BENSON [3], [4] ou de bases de données de la littérature.
- Les données cinétiques sont représentées par une loi d'ARRHENIUS. Cette loi nécessite la connaissance du facteur pré-exponentiel  $A$  et de l'énergie d'activation  $E_a$  des différentes réactions élémentaires. Ces paramètres GP sont obtenus à partir de données expérimentales, de corrélations structure-réactivité ou sont calculées à l'aide de méthodes *ab initio* (chimie quantique + thermodynamique statistique + théorie de l'état de transition).
- Les énergies de solvation  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  à 298K sont obtenus à partir de la méthode LSER (*Linear Solvation Energy Relationship*) développée par ABRAHAM [42], [50] faisant intervenir des descripteurs moléculaires du soluté et du solvant, déterminés expérimentalement.
- Afin de calculer  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  à une température  $T$ , RMG fait l'approximation que, sur une gamme de températures considérées  $\Delta_{\text{solv}} \bar{h}_i$  et  $\Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i$  ne dépendent pas de la température.
  - On peut donc approximer le  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T)$  par sa tangente en une température  $T_0 = 298.15$  K (cette approximation est classiquement utilisée en réaction chimique sous le nom d'approximation d'ULICH). Ce faisant, on obtient :
 
$$\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T) = \Delta_{\text{solv}} \bar{h}_i(298.15 \text{ K}) - T \cdot \Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i(298.15 \text{ K})$$
  - Le terme  $\Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i(298.15 \text{ K})$  est calculé à partir de la *Scaled Particle Theory* (SPT) [106] qui exprime, après approximations, ce terme  $\Delta_{\text{solv}} \bar{s}_i(298.15 \text{ K})$  comme une fonction de la pression, de la densité du solvant et des rayons de VAN DER WAALS du soluté et du solvant [107].
  - Le  $\Delta_{\text{solv}} \bar{h}_i(298.15 \text{ K})$  est lui estimé à partir de corrélations linéaires établies par MINTZ qui fonctionnent, comme celles d'ABRAHAM, à l'aide de descripteurs moléculaires [108]–[112].

Il est important de mentionner que certaines autres méthodes comme les méthodes de Monte Carlo ou de dynamique moléculaire sont actuellement utilisées pour calculer précisément des énergies de GIBBS de solvation à toute température  $T$ . Cependant ces méthodes requièrent de longs temps de calculs dès lors que les molécules considérées sont complexes. Ce dernier point est une réelle limitation à l'implémentation de ce type de méthodes dans un générateur automatique de mécanismes qui nécessite des temps de calculs courts, en raison du nombre important de molécules et de réactions dans le système.

Le fait d'estimer le  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i(T)$  directement par une équation d'état comme réalisé dans cette thèse, présente l'avantage

- de proposer des énergies de GIBBS de solvation précises avec un temps de calcul rapide (Chapitre III et Chapitre VI),
- de ne pas faire les approximations sous-jacentes à la méthode d'estimation de  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i(T)$  implantée dans le RMG pour inclure une dépendance en température. Les  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i(T)$  et  $\Delta_{\text{solv}}\bar{h}_i(T)$  sont, de surcroît, calculables par simple dérivation à toute température.

Dans ce chapitre, on rappelle tout d'abord les relations entre les constantes d'équilibre et les constantes de vitesse en phase GP d'une part, les constantes d'équilibre et de vitesse en phase liquide et les énergies de GIBBS de solvation molaires partielles d'autre part. Le calcul de la constante de diffusion du soluté dans le solvant, non négligeable en phase liquide, sera également détaillé. Une deuxième et une troisième parties seront consacrées à une brève description du fonctionnement actuel du générateur automatique de mécanismes de réaction en phase GP développé par les Chercheurs du LRGP (nommé EXGAS), et à la manière d'adapter ce logiciel pour la génération automatique de modèles cinétiques en phase liquide.

## I. Modification des constantes d'équilibre et de vitesse pour convertir un mécanisme réactionnel en phase GP à un mécanisme réactionnel en phase liquide

### I.1. Rappel : les constantes d'équilibre et de vitesse en phase GP

#### I.1.1. Les constantes d'équilibre dans l'échelle des concentrations en phase GP

Les constantes d'équilibre dans l'échelle des concentrations  $K_c$  d'une phase  $\varphi$  se définissent en fonction des concentrations  $c_i$  et du coefficient stœchiométrique  $\nu_i$  :

$$K_{c,\varphi} = \prod_{i=1} (c_{i,\varphi})^{\nu_i} \quad (\text{VII.1})$$

Le but de cette partie est de voir comment est actuellement calculée cette grandeur pour des mécanismes écrits en phase GP. Pour cela, on repart de l'écriture du potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans une phase gaz réel à  $(T, P, \mathbf{y})$  qui peut, d'après l'annexe de cette thèse, s'écrire comme :

$$\bar{g}_{i,\text{gaz}}(T, P, \mathbf{y}) = g_{i,\text{gaz}}^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{f_{i,\text{gaz}}(T, P, \mathbf{y})}{P^\circ} \right) \quad (\text{VII.2})$$

Avec :

- ❖  $\bar{g}_{i,\text{gaz}}$  : potentiel chimique du constituant  $i$  dans un mélange de gaz réels
- ❖  $g_{i,\text{gaz}}^\circ$  : potentiel chimique du corps pur  $i$  à l'état standard. En phase gaz cet état standard est le constituant  $i$  GP pur sous une pression de 1 bar
- ❖  $f_{i,\text{gaz}}$  : fugacité du constituant  $i$  dans le mélange de gaz
- ❖  $P^\circ$  : pression standard (= 1 bar)
- ❖  $(T, P, \mathbf{y})$  = température, pression et vecteur des fractions molaires des constituants en phase gaz.

En sommant cette relation, nous obtenons :

$$\underbrace{\sum_{i=1}^N \nu_i \bar{g}_{i,\text{gaz}}(T, P, \mathbf{y})}_{=0 \text{ à l'équilibre chimique}} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \nu_i g_{i,\text{gaz}}^\circ(T)}_{=\Delta_r G_{\text{gaz}}^\circ(T)} + RT \underbrace{\sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \ln \left( \frac{f_{i,\text{gaz}}(T, P, \mathbf{y})}{P^\circ} \right)}_{\ln \prod_{i=1}^N \left( \frac{f_{i,\text{gaz}}(T, P, \mathbf{y})}{P^\circ} \right)^{\nu_i}} \quad (\text{VII.3})$$

Avec :

- ❖  $\Delta_r G_{\text{gaz}}^\circ$  : énergie de GIBBS de réaction à l'état standard en phase gaz
- ❖  $N$  : nombre de constituants en mélange

En écrivant l'expression, donnée en annexe de la thèse, de la fugacité du constituant  $i$  dans un mélange réel de gaz en fonction de la pression  $P$ , de sa fraction molaire  $y_i$  de son coefficient de fugacité  $\phi_{i,\text{gaz}}$  (= 1 lorsque le mélange de gaz est considéré GP), on obtient :

$$\prod_{i=1}^N \left( \frac{P y_i \phi_{i,\text{gaz}}(T, P, \mathbf{y})}{P^\circ} \right)^{\nu_i} = \exp \left( - \frac{\Delta_r G_{\text{gaz}}^\circ(T)}{RT} \right) \quad (\text{VII.4})$$

En exprimant les fractions molaires des constituants en fonction de leurs concentrations  $c_{i,\text{gaz}}$ , on fait alors apparaître la constante d'équilibre dans l'échelle des concentrations :

$$\exp \left( - \frac{\Delta_r G_{\text{gaz}}^\circ(T)}{RT} \right) = \prod_{i=1}^N (c_{i,\text{gaz}})^{\nu_i} \cdot \prod_{i=1}^N \left( \frac{P \phi_{i,\text{gaz}}(T, P, \mathbf{y})}{P^\circ c_{T,\text{gaz}}} \right)^{\nu_i} \quad (\text{VII.5})$$

Enfin, en considérant que le mélange de gaz est un mélange de GP, il vient :

$$K_{c,\text{gaz}} = \left( \frac{P^\circ}{RT} \right)^{\sum_i \nu_i} \cdot \exp \left( - \frac{\Delta_r G_{\text{gaz}}^\circ(T)}{RT} \right) \quad (\text{VII.6})$$

### I.1.2. Estimation de $\Delta_r G_{\text{gaz}}^\circ$

L'énergie de GIBBS de réaction molaire standard est calculée à une température  $T$  à partir de l'enthalpie et l'entropie de la réaction molaires standard  $\Delta_r H_{\text{gaz}}^\circ$  et  $\Delta_r S_{\text{gaz}}^\circ$  selon :

$$\Delta_r G_{\text{gaz}}^\circ(T) = \Delta_r H_{\text{gaz}}^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S_{\text{gaz}}^\circ(T) \quad (\text{VII.7})$$



Ces deux grandeurs sont obtenues à partir des enthalpies et des entropies de formation des corps purs selon les relations :

$$\begin{cases} \Delta_r H_{\text{gaz}}^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) \\ \Delta_r S_{\text{gaz}}^\circ(T) = \sum_i \nu_i \cdot s_i^\circ(T) \end{cases} \quad (\text{VII.8})$$

Avec :

- ❖  $\Delta_f H_i^\circ$  : enthalpie de formation molaire standard du constituant  $i$
- ❖  $s_i^\circ$  : entropie molaire standard du constituant  $i$

Ces deux quantités sont, le plus souvent, connues à une température  $T_0 = 298.15 \text{ K}$ . Cependant, afin de pouvoir les calculer à toutes températures, on utilise les relations :

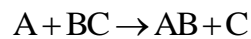
$$\begin{cases} \Delta_f H_i^\circ(T) = \Delta_f H_i^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_f C_{P,i}^\circ(T) \cdot dT \\ s_i^\circ(T) = s_i^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_{P,i}^\circ(T)}{T} \cdot dT \end{cases} \quad (\text{VII.9})$$

Où  $\Delta_f C_{P,i}^\circ$  désigne la capacité calorifique de formation molaire standard du constituant  $i$ .

Ces équations sont celles utilisées dans le solveur CHEMKIN [113] qui permet de résoudre numériquement le système d'équations constitué des bilans de matière et d'énergie dans des réacteurs idéaux. Le logiciel EXGAS génère automatiquement  $\Delta_f H_i^\circ(T_0)$ ,  $s_i^\circ(T_0)$  et  $c_{P,i}^\circ(T)$  pour toutes les espèces du mécanisme. Les données non tabulées dans les bases de données sont obtenues automatiquement à l'aide du logiciel THERGAS qui repose sur la méthode d'additivité de groupes de BENSON.

### I.1.3. Les constantes de vitesse en phase GP

Afin de formuler la vitesse d'un processus élémentaire intervenant dans le mécanisme réactionnel en phase GP, il faut utiliser la théorie de l'*état de transition* (ou du *complexe activé*). Lors d'une réaction :



le système en réaction fait intervenir un *état de transition* noté  $ABC^\ddagger$ , molécule fictive qui représente énergétiquement une configuration de non-retour de la réaction : si, à partir des réactifs  $A + BC$  la barrière énergétique menant à la formation de la molécule fictive  $ABC^\ddagger$  est franchie, cette dernière conduira forcément à la formation des produits de la réaction  $AB + C$ . Ce processus est schématisé en Figure VII-1.

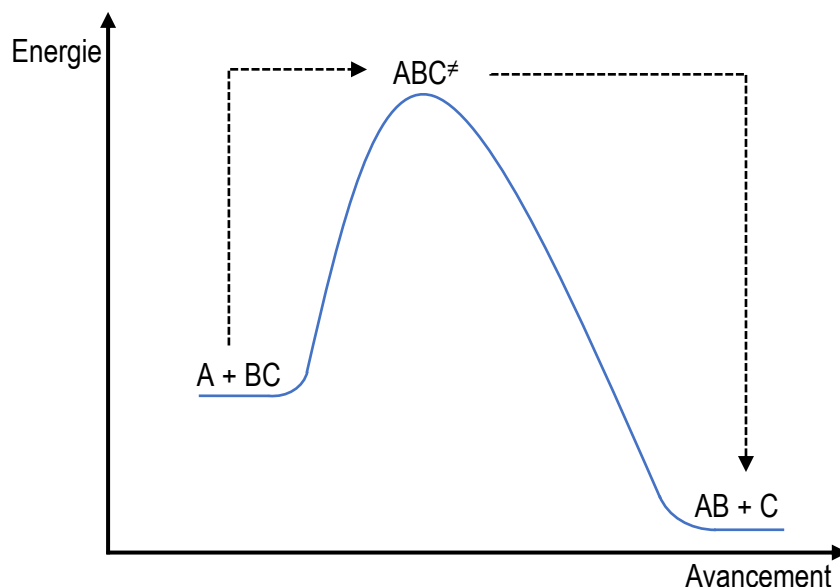


Figure VII-1. Illustration de la théorie de l'état de transition

D'après SCACCHI et al. [114], la constante de vitesse dite de formation de l'état de transition, notée  $k_{TST}$ , est donnée par :

$$k_{TST, \text{gaz}} = \frac{k_B \cdot T \cdot K_{c, \text{gaz}}^\ddagger}{h \cdot c_0} \quad (\text{VII.10})$$

Avec :

- ❖  $k_B$  : constante de BOLTZMANN
- ❖  $h$  : constante de PLANCK
- ❖  $c_0$  : contration unitaire = 1 mol.L<sup>-1</sup>

Cette expression fait intervenir la constante d'équilibre dans l'échelle des concentrations relative à l'état de transition. Appliquée à notre exemple, cette constante s'exprime comme :

$$K_{c, \text{gaz}}^\ddagger = \frac{c_{ABC^\ddagger}}{c_A \cdot c_{BC}} \quad (\text{VII.11})$$

L'expression de la constante de vitesse en phase GP peut s'exprimer à l'aide de la relation (VII.6) selon :

$$k_{TST, \text{gaz}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta_r G_{\ddagger, \text{gaz}}^\circ(T)}{RT} \right] \quad (\text{VII.12})$$

Avec :

- ❖  $\Delta_r G_{\ddagger, \text{gaz}}^\circ$  : énergie de GIBBS d'activation, correspondant à l'énergie de GIBBS de réaction entre l'état de transition et le(s) réactif(s)

## I.2. Modification des constantes d'équilibre pour la phase liquide

Le but de cette partie est de démontrer les relations entre la constante d'équilibre dans l'échelle des concentrations lorsque la réaction a lieu en phase liquide  $K_{c,\text{liq}}$  et la constante d'équilibre lorsque la réaction a lieu en phase GP  $K_{c,\text{gaz}}$ . Ces relations feront intervenir l'énergie de GIBBS de solvation molaire partielle  $\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i$  de chacun des constituants impliqués dans la réaction.

Pour cela, écrivons, en accord avec l'annexe de cette thèse, le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange liquide à  $(T, P, \mathbf{x})$  en prenant comme référence le potentiel chimique de ce constituant pur dans son état standard gazeux (GP à  $P = 1$  bar) à la température  $T$  :

$$\bar{g}_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x}) = g_{i,\text{gaz}}^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{f_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{P^\circ} \right) \quad (\text{VII.13})$$

En multipliant cette relation par  $\nu_i$  et en sommant ces relations pour l'ensemble des constituants, nous obtenons :

$$\underbrace{\sum_{i=1}^N \nu_i \bar{g}_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}_{=0 \text{ à l'équilibre chimique}} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \nu_i g_{i,\text{gaz}}^\circ(T)}_{=\Delta_r G_{\text{gaz}}^\circ(T)} + RT \sum_i \nu_i \ln \left( \frac{f_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{P^\circ} \right) \quad (\text{VII.14})$$

Avec :

- ❖  $\bar{g}_{i,\text{liq}}$  : potentiel chimique du constituant  $i$  dans un mélange liquide réel
- ❖  $f_{i,\text{liq}}$  : fugacité du constituant  $i$  dans le mélange liquide

En écrivant l'expression, donnée en annexe, de la fugacité du constituant  $i$  dans un mélange réel liquide en fonction de la pression  $P$ , de sa fraction molaire  $x_i$  de son coefficient de fugacité  $\varphi_{i,\text{liq}}$ , on obtient :

$$0 = \Delta_r G_{\text{gaz}}^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^N \nu_i \left[ \ln \left( \frac{x_i}{P^\circ} \right) + \ln (P \cdot \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})) \right] \quad (\text{VII.15})$$

Cette expression peut également s'exprimer en fonction de l'énergie de GIBBS de solvation molaire partielle du constituant  $i$  rappelée en équation (VII.16)

$$\Delta_{\text{solv}}\bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) = RT \ln \left[ \frac{P \cdot \varphi_{i,\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})}{RT \cdot \rho_{\text{liq}}(T, P, \mathbf{x})} \right] \quad (\text{VII.16})$$

Avec :

- ❖  $\rho_{\text{liq}}$  : densité de la phase liquide. Cette quantité n'est autre que la concentration totale de la phase liquide :  $c_{T,\text{liq}}$

En remplaçant les fractions molaires par les concentrations  $c_{i,\text{liq}}$ , les expressions (VII.15) et (VII.16) mènent à :

$$0 = \Delta_r G_{\text{gaz}}^\circ(T) + RT \ln \prod_{i=1}^N \left( \frac{RT c_{i,\text{liq}}}{P^\circ} \right)^{\nu_i} + \Delta_r \Delta_{\text{solv}} G(T, P, \mathbf{x}) \quad (\text{VII.17})$$

Avec :

$$\diamond \Delta_r \Delta_{\text{solv}} G : \text{énergie de GIBBS de solvation de réaction égale à } \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i(T, P, \mathbf{x})$$

Soit :

$$\exp\left(-\frac{\Delta_r G_{\text{gaz}}^\circ(T)}{RT}\right) \cdot \left(\frac{P^\circ}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^N \nu_i} = \prod_{i=1}^N (c_{i,\text{liq}})^{\nu_i} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r \Delta_{\text{solv}} G(T, P, \mathbf{x})}{RT}\right) \quad (\text{VII.18})$$

Ce qui, par application de l'équation (VII.6) et de la définition  $K_{c,\text{liq}}$ , fournit une relation reliant  $K_{c,\text{gaz}}$  à  $K_{c,\text{liq}}$  faisant intervenir  $\Delta_r \Delta_{\text{solv}} G$  :

$$K_{c,\text{liq}} = K_{c,\text{gaz}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r \Delta_{\text{solv}} G(T, P, \mathbf{x})}{RT}\right) \quad (\text{VII.19})$$

Il est important de noter que cette relation a été établie en ne faisant aucune hypothèse sur la phase liquide. Elle est donc valable pour n'importe quelle phase liquide, que le soluté soit infiniment dilué ou non. On remarquera en particulier que c'est le terme  $\Delta_r \Delta_{\text{solv}} G$  qui rend compte des déviations à l'idéalité de la phase liquide.

Par la suite, on supposera que les solutés sont infiniment dilués dans leur solvant (les  $\Delta_r \Delta_{\text{solv}} G$  seront estimés dans le cadre de cette hypothèse).

### I.3. Modification des constantes de vitesse pour la phase liquide

L'équation (VII.10) est aussi bien applicable à une réaction ayant lieu en phase liquide qu'en phase GP [114]. Ce n'est plus alors la constante d'équilibre dans l'échelle des concentrations de la réaction en phase GP mais celle en phase liquide qui intervient.

$$k_{TST,\text{liq}} = \frac{k_B \cdot T \cdot K_{c,\text{liq}}^\ddagger}{h \cdot c_0} \quad (\text{VII.20})$$

En combinant les équations (VII.10), (VII.19) et (VII.20), on obtient :

$$k_{TST,\text{liq}} = k_{TST,\text{gaz}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r \Delta_{\text{solv}} G(T, P, \mathbf{x})}{RT}\right) \quad (\text{VII.21})$$

**Remarque importante :**

Le  $\Delta_r \Delta_{\text{solv}} G$  fait désormais intervenir l'énergie de GIBBS de solvation de l'état de transition :  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_{\text{ABC}^\ddagger}$ . Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur l'estimation de ces grandeurs de solvation uniquement pour des molécules classiques. La gestion de ce type de molécule fictive n'a pas été étudiée. Cependant, elle sera indispensable à la génération automatique de mécanismes en phase liquide et constitue, de ce fait, l'une des prochaines problématiques à aborder dans le cadre de la poursuite de ces travaux.

**I.4. Calcul de la constante de diffusion d'un soluté infiniment dilué dans un solvant**

La correction des constantes de vitesse en phase gaz parfait de manière à estimer celles de la phase liquide implique la quantité  $\Delta_r \Delta_{\text{solv}} G$ , selon l'équation (VII.19) présentée dans le paragraphe précédent. Cette correction est suffisante pour une réaction de type unimoléculaire. Dans le cas de réactions bimoléculaires (A+B) en phase liquide, il est nécessaire de prendre en compte les effets de diffusion des réactifs sur les constantes cinétiques.

En cinétique en phase liquide, la théorie de SMOLUCHOWSKI est utilisée pour prendre en compte la cinétique de diffusion sur les constantes de vitesse. La réaction bimoléculaire A+B est supposée se dérouler selon l'équation bilan :  $A+B \rightleftharpoons (A-B) \rightarrow \text{produits}$ , où les réactifs A et B sont transportés l'un vers l'autre avec une constante de vitesse de diffusion  $k_{\text{diff}}$  pour former des paires de rencontre (A-B). Les produits de réaction issus de (A-B) sont formés avec une constante de vitesse intrinsèque  $k_{\text{int,liq}}$  qui correspond à la constante de vitesse en phase liquide définie au paragraphe I.3. La constante de vitesse effective  $k_{\text{eff}}$  du processus  $A+B \rightarrow \text{produits}$  combine les constantes de vitesse de diffusion et intrinsèque selon :

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_{\text{diff}} \cdot k_{\text{int,liq}}}{k_{\text{diff}} + k_{\text{int,liq}}} \quad (\text{VII.22})$$

La constante de diffusion est définie comme :

$$k_{\text{diff}} = 4\pi \cdot (r_A + r_B) \cdot (D_A + D_B) \quad (\text{VII.23})$$

Avec :

- ❖  $r_A, r_B$  : rayons des réactifs A et B
- ❖  $D_A, D_B$  : coefficients de diffusion de A et B

Le coefficient de diffusion d'un soluté  $i$  dans un solvant  $j$  peut être calculé à partir de l'équation de STOKES-EINSTEIN reposant sur une théorie hydrodynamique de diffusion moléculaire, développée par EINSTEIN au cours de son doctorat. Cette relation s'applique dans le cas de solvants qui ne peuvent pas induire de liaisons hydrogène avec le soluté :

$$D_{ij}^{SE} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_j r_i} \quad (\text{VII.24})$$

Avec :

- ❖  $D_{ij}^{SE}$  : coefficient de diffusion du soluté  $i$  dans le solvant  $j$  établie à partir de la relation de STOKES-EINSTEIN

- ❖  $k_B$  : constante de BOLTZMANN
- ❖  $\eta_j$  : viscosité du solvant  $j$
- ❖  $r_i$  : rayon moléculaire du soluté  $i$

Le calcul des constantes de diffusion dans cette approximation nécessite donc de ne connaître que les rayons moléculaires des réactifs (solutés) et la viscosité du solvant. Ceci est un atout pour la génération automatique de mécanismes d'oxydation en phase liquide car la viscosité du solvant peut être tabulée dans une base de données associée au générateur et le rayon moléculaire peut être estimé à partir du modèle UNIFAC.

Le rayon moléculaire du soluté s'obtient à partir des paramètres  $\mathfrak{R}_k$  contenus dans le modèle UNIFAC selon :

$$\begin{cases} r_i = 3.18 \cdot R_i^{1/3} \cdot 10^{-10} \\ R_i = \sum_k \nu_k^{(i)} \mathfrak{R}_k \end{cases} \quad (\text{VII.25})$$

Avec :

- ❖  $\nu_k^{(i)}$  : Occurrence du groupe UNIFAC  $k$  dans la molécule  $i$

## II. Bref rappel sur le fonctionnement actuel du générateur de modèle cinétique de réactions de combustion en phase gaz parfait développé au LRGP (nommé EXGAS)

La simulation rigoureuse de l'oxydation des composés organiques, en phase gazeuse ou liquide, nécessite l'utilisation de modèles cinétiques détaillés. Ces modèles reposent sur la théorie des réactions radicalaires en chaîne et conduisent donc rapidement à un très grand nombre de réactions élémentaires (milliers) et d'espèces (centaines). La manipulation et la construction de tels modèles nécessitent de recourir à des logiciels de génération automatique. Ils font appel à des règles de génération des réactions élémentaires, et à des corrélations permettant d'estimer les données thermodynamiques et cinétiques associées.

Depuis plusieurs années, l'équipe de cinétique du LRGP développe le logiciel, EXGAS [2] qui permet de générer automatiquement des mécanismes chimiques détaillés pour la combustion en phase gazeuse d'alcanes, d'alcènes, de composés aromatiques et d'esters méthyliques.

La Figure VII-2 présente le principe de fonctionnement de EXGAS.

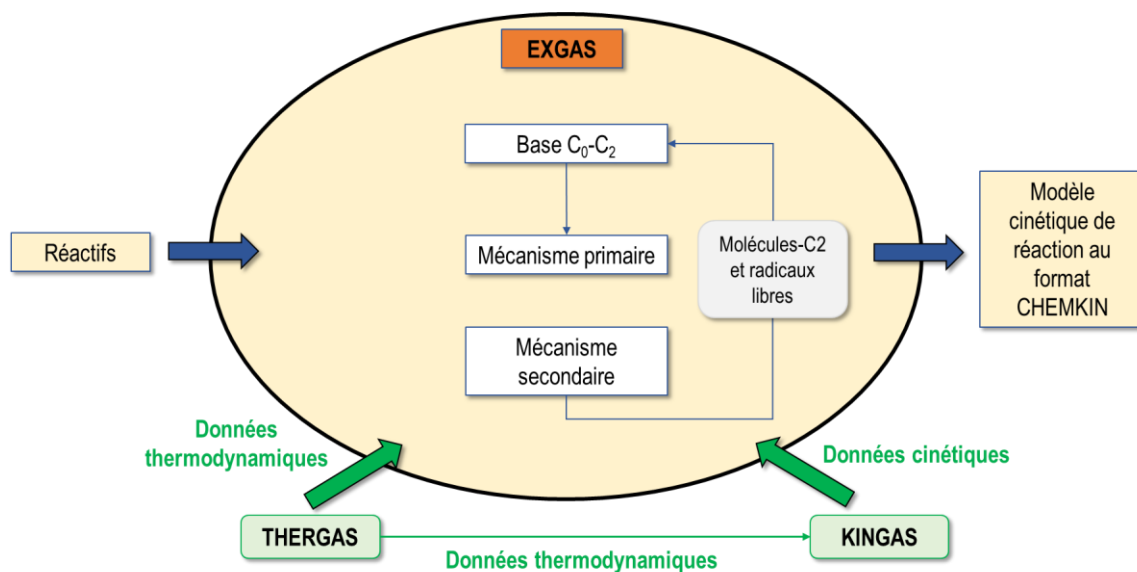


Figure VII-2. Architecture du logiciel EXGAS.

Ce logiciel nécessite, en entrée, une spécification des combustibles et du comburant (oxygène) qui sont définis comme les réactifs. Le générateur de réaction peut être schématisé par trois parties distinctes :

- un mécanisme primaire où le logiciel génère de façon exhaustive l'ensemble des réactions élémentaires primaires impliquant les réactifs et les radicaux qui en découlent à partir de processus élémentaires génériques ;
- le mécanisme secondaire où les réactions de consommation des produits moléculaires du mécanisme primaire sont générées. Afin de limiter l'explosion exponentielle du nombre de réactions élémentaires, certaines espèces de même formule brute et comportant les mêmes groupements fonctionnels sont regroupées en une seule et même espèce. De même certaines réactions élémentaires successives de dégradation d'une molécule sont globalisées, conduisant directement à la formation de petites molécules ou de petits radicaux.
- une base C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub> [115] mise à jour régulièrement, décrit finalement les réactions des petites espèces contenant moins de 3 atomes de carbone.

Comme déjà mentionné dans ce chapitre, les données thermodynamiques associées aux espèces sont évaluées à l'aide du logiciel THERGAS. Les constantes de vitesse sont obtenues à partir des corrélations du logiciel KINGAS.

Le couplage entre EXGAS et le calcul automatique des énergies de GIBBS de solvation à partir de UMR-PR est en cours de réalisation, en collaboration avec V. WARTH, ingénieur de recherche CNRS au laboratoire. Afin de mettre en place ce couplage, nous nous sommes focalisés sur un exemple relativement simple : le modèle cinétique d'oxydation du *n*-butane (qui sera considéré comme le solvant car toujours présent en grande quantité par rapport aux espèces générées durant les réactions).

### III. Les modifications à apporter à EXGAS pour pouvoir générer des mécanismes de réactions en phase liquide

Après avoir généré le modèle cinétique d'oxydation en phase gazeuse avec EXGAS, les données thermodynamiques GP ont été corrigées à l'aide des énergies de GIBBS de solvation

molaires partielles des espèces en présence. La Figure VII-3 permet de visualiser précisément à quel endroit intervient cette correction dans le schéma de fonctionnement général du logiciel.

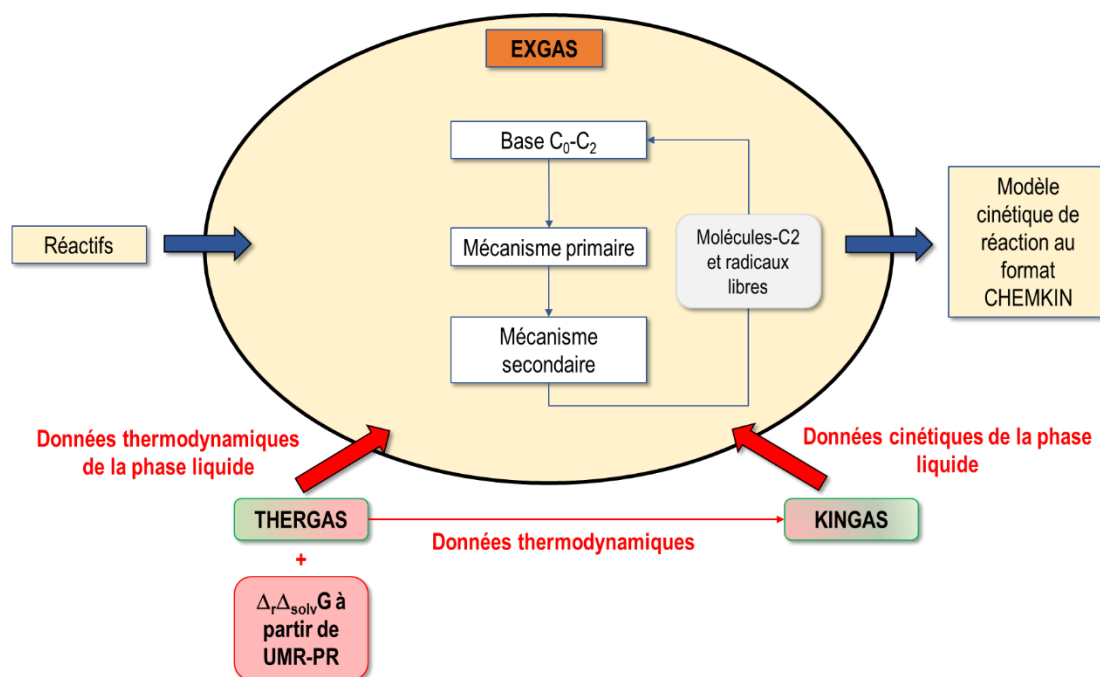


Figure VII-3. Modification de EXGAS pour la génération de mécanismes cinétiques en phase liquide.

Le mécanisme d'oxydation du *n*-butane est en cours de génération. Cette première esquisse de génération de mécanisme cinétique en phase liquide a déjà permis de mettre en évidence plusieurs verrous scientifiques :

- Comme déjà évoqué, les corrections, par les énergies de GIBBS de solvation, à appliquer aux radicaux libres générés lors de la réaction ne sont pas calculables directement par une équation d'état (car les paramètres d'entrée de l'équation UMR-PR ne sont pas connus pour les radicaux). Afin de contourner ce problème, dans le cadre de ce travail de thèse, le centre radicalaire d'un radical donné a été remplacé par un atome d'hydrogène afin de combler la valence et ainsi créer une molécule. Une étude permettant de traiter ces radicaux de manière plus rigoureuse doit être menée.
- Toutes les molécules intervenant dans le mécanisme réactionnel d'oxydation du *n*-butane en phase GP ne sont pas décomposables en groupes UNIFAC. C'est notamment le cas des constituants de type hydroperoxyde. Dans de tels cas, l'équation d'état UMR-PR ne peut pas calculer l'énergie de GIBBS de solvation  $\Delta_{\text{solv}} \bar{g}_i$  du constituant. La constante de diffusion  $D_{ij}^{SE}$  ne peut également pas être calculée. Pour l'instant, en l'absence de méthode adaptée pour ces composés, les propriétés de ces molécules ne sont pas corrigées.

Là aussi, les futurs travaux devront permettre de surmonter ces limitations.



---

# Conclusions

---

La motivation de ma thèse de doctorat était de développer tous les outils nécessaires à la transposition de modèles cinétiques de combustion en phase gaz à des modèles cinétiques de combustion en phase liquide. Comme évoqué dans l'introduction et détaillé dans le dernier chapitre, les énergies de solvation jouent un rôle clef dans ce processus de transposition.

**Le fil conducteur de ce travail de thèse fut donc l'estimation, et si possible la prédiction, des énergies de solvation de solutés dans des solvants dans des conditions de dilution infinie (hypothèse raisonnablement applicable aux espèces formées lors des processus de combustion en phase liquide).**

**Le travail que j'ai réalisé fut essentiellement orienté vers des aspects thermodynamiques : la compréhension de la signification de cette quantité, la génération de données expérimentales et la proposition de méthodes pour son estimation.**

Habituellement cantonné à une description moléculaire sur laquelle repose la définition proposée par BEN-NAIM en 1987, le processus de solvation a été analysé à travers le prisme de la thermodynamique macroscopique dans le cadre de ce travail de thèse de doctorat. Cette approche a permis de mettre en évidence les relations entre les énergies impliquées dans le processus de solvation et les grandeurs classiquement utilisées en thermodynamique macroscopique (coefficients d'activité, constantes de Henry, coefficients de fugacité ...). Il a ainsi été prouvé **qu'une énergie de solvation n'est autre qu'une énergie de GIBBS molaire partielle d'écart** (*residual- $T,v$  GIBBS energy*), quantité classiquement introduite en thermodynamique macroscopique.

Alors que les énergies de solvation sont généralement calculées voire prédites à partir de simulations moléculaires (impliquant des temps de calculs importants) ou de corrélations de type LSER (méthode souvent approximative, ne permettant une estimation de ces énergies qu'à la température de 298 K), nous avons proposé dans le cadre de cette thèse d'estimer les énergies de GIBBS de solvation à partir d'équations d'état, modèles de base pour l'ingénieur procédés. Les équations d'état ont l'avantage de pouvoir être appliquées à toute température de l'état fluide et sont généralement peu exigeantes en temps de calculs. A la différence de la méthode LSER, elles permettent de prédire la dépendance en température des énergies de solvation.

Ces modèles ont été utilisés pour estimer :

- les énergies de GIBBS de solvation de corps purs à saturation,
- les énergies de GIBBS de solvation d'un soluté  $i$  infiniment dilué dans un solvant  $j$ .

Les équations d'état considérées pour l'estimation des énergies de solvation sont :

- une **équation d'état cubique prédictive applicable aux mélanges**, UMR-PR, ne nécessitant comme paramètres d'entrée que la seule connaissance de la formule chimique des molécules considérées en sus des propriétés de corps purs : température critique, pression critique et facteur acentrique. Ce modèle est reconnu pour la précision des estimations des propriétés thermodynamiques de corps purs et de mélanges complexes qu'il fournit. Testé en matière de prédiction des énergies de solvation sur plus de 8 200 corps purs et de 9 700 systèmes binaires, le modèle UMR-PR fournit des estimations suffisamment précises pour **valider l'utilisation de ce modèle, et plus généralement d'une équation d'état cubique, comme outil de prédiction des énergies de GIBBS de solvation.**
- une **équation d'état de type SAFT** (limitée aux composés non associés car elle ne contient pas de terme d'association à ce stade de développement) : il s'agit de l'équation PC-SAFT paramétrée selon la méthode proposée dans le cadre de ce travail. L'objectif de ce paramétrage d'un nouveau genre était de contourner les procédures classiques d'estimation des paramètres d'entrée ( $m, \sigma, \varepsilon/k$ ) qui ne sont pas standardisées et

nécessitent de disposer de données expérimentales en nombre pour régresser les paramètres. Il a alors été proposé d'établir un lien entre les paramètres d'entrée naturels de l'équation d'état  $(m, \sigma, \varepsilon/k)$  et des propriétés largement disponibles dans les banques de données ou facilement estimables à partir de corrélations :  $(T_{c,exp}, P_{c,exp}, \omega_{exp})$ . Afin de ne pas dégrader la reproduction des densités liquides, un paramètre de translation volumique a été incorporé à l'équation d'état. Le modèle obtenu a été intitulé **I-PC-SAFT** (où le « I » signifie « *Industrialized* »). Cette équation a l'avantage d'être industrialisée à un stade bien plus avancé que les équations SAFT classiques : ses paramètres corps purs sont estimables pour n'importe quelle molécule pour laquelle on dispose de  $(T_{c,exp}, P_{c,exp}, \omega_{exp})$  et d'une donnée de densité liquide. En d'autres termes, **cette équation de type SAFT est paramétrée de la même manière qu'une équation d'état cubique.**

En fixant à l'identique la méthode de paramétrage d'une équation de type SAFT et de type cubique, nous avons pu réaliser une comparaison des performances intrinsèques de ces deux types de modèle. Nous avons montré que, **paramétrées de manière identique, les équations SAFT et cubiques fournissent des résultats semblables** pour le calcul des propriétés thermodynamiques des corps purs. Ce résultat montre l'influence essentielle, et pourtant souvent négligée, du paramétrage sur la qualité de prédiction d'une équation d'état.

En matière d'estimation des énergies de GIBBS de solvation des corps purs, les résultats fournis par I-PC-SAFT sont semblables à ceux obtenus à partir du modèle UMR-PR (qui, pour les corps purs, est une équation de Peng-Robinson translaturée). Nous avons noté que la qualité de prédiction dépend peu de la présence de sites d'auto-association sur les corps purs. Cependant, les déviations observées entre :

- les énergies de GIBBS de solvation d'un soluté dans un solvant mesurées
- et calculées à partir de l'équation I-PC-SAFT étendue aux mélanges (sans terme d'association, sans coefficient d'interactions binaires)

nous ont confirmé **qu'un terme d'association doit être incorporé au modèle I-PC-SAFT afin de bien traiter les mélanges contenant des composés associés.**

Ces conclusions sur le modèle I-PC-SAFT ouvrent la voie aux travaux qui suivront en pointant les futurs développements à entreprendre.

En amont de ce travail, la création d'une large banque de données contenant des données d'énergies de GIBBS de solvation a dû être mise en place pour évaluer la capacité des modèles testés à reproduire les données expérimentales. Cette banque de données a été intitulée **CompSol**. Elle contient :

- 21 671 mesures d'énergie de GIBBS de solvation à saturation pour 1 969 corps purs
- 70 062 mesures d'énergie de GIBBS de solvation molaire partielle d'un soluté  $i$  infiniment dilué dans un solvant  $j$  (soit pour 14 102 systèmes binaires {soluté+solvant}). 760 de ces données expérimentales concernent des solvants de type liquide ionique.

A notre connaissance, cette banque de données expérimentales d'énergies de solvation est **la plus complète en la matière parmi l'ensemble des banques de données existantes.**

Enfin, dans l'ultime chapitre de cette thèse, nous avons montré comment la prédiction des énergies de GIBBS de solvation à dilution infinie par le modèle UMR-PR peut être utilisée pour générer des modèles cinétiques d'auto-oxydation (en phase liquide). **Ces énergies permettent de corriger les constantes thermodynamiques (d'équilibre chimique) et cinétiques (de vitesse) des réactions en phase gaz parfait pour prédire ces constantes en phase liquide.** Lorsque les outils développés seront pleinement intégrés dans les codes

cinétiques existants (travail en cours), le générateur de mécanismes réactionnels sera applicable à des réactions ayant lieu en phase gaz (parfait) ou en phase liquide.

**S'inscrivant dans un projet ambitieux, certains verrous scientifiques restent encore à lever à l'issue de ce travail de doctorat :**

- L'équation I-PC-SAFT développée pour la prédiction des paramètres corps purs doit désormais être améliorée pour être pleinement étendue aux mélanges contenant des composés associés.  
Cette piste de développement doit certainement être considérée comme prioritaire.
- Bien que l'implémentation du calcul des énergies de GIBBS de solvation dans le générateur de mécanismes réactionnels développé au LRGP (nommé EXGAS) soit en cours, certaines questions restent en suspens : l'estimation des propriétés des radicaux libres doit être étudiée (actuellement, les radicaux libres sont supposés identiques aux molécules obtenues en leur adjoignant un atome d'hydrogène), tout comme l'estimation des propriétés thermodynamiques des espèces associées à l'état de transition dans les mécanismes cinétiques.

---

## **Annexe**

# **Revue des expressions du potentiel chimique des corps purs et des constituants en mélange**

---

## Introduction

D'un point de vue qualitatif, le potentiel chimique (noté  $\mu$  dans un premier temps) d'un constituant dans un mélange peut être vu comme :

- Une mesure de la capacité du constituant à migrer d'un endroit à un autre (le potentiel chimique est la force motrice de la diffusion de la matière).
- Une mesure de sa tendance à réagir chimiquement ou à faire changer le constituant d'état physique.

Ces considérations découlent de l'application du second principe de la thermodynamique aux systèmes fermés isobares et isothermes. Qu'il s'agisse d'une réaction chimique, d'un changement de phase ou d'un déplacement, il est possible d'affirmer que la transformation  $A \rightarrow B$  s'effectuera spontanément dans de tels systèmes si et seulement si  $\mu_A > \mu_B$  tandis que l'équilibre sera obtenu pour  $\mu_A = \mu_B$ .

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéressera à la modélisation de systèmes complexes dans lesquels se produisent des équilibres entre phases et des réactions chimiques (auto-oxydation). De plus, les énergies de solvation définies ultérieurement à partir de la notion de potentiel chimique, apparaissent comme un paramètre clef pour la description des cinétiques d'auto-oxydation en phase liquide. Le traitement de tous ces aspects nécessite de savoir exprimer les potentiels chimiques des constituants afin de pouvoir en déduire des expressions pratiques des énergies de solvation ou des relations d'équilibre.

Cette annexe est donc naturellement dédiée à fournir toutes les expressions du potentiel chimique qui seront utilisées dans les chapitres suivants.

Il existe de nombreuses possibilités pour exprimer le potentiel chimique d'un fluide réel pur  $i$  et plus encore pour exprimer le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange (liquide ou gazeux). Comme souvent en thermodynamique, la valeur de la propriété d'un fluide réel est estimée en corrigeant la valeur de la propriété calculée dans un *état de référence*<sup>2</sup> arbitrairement choisi :

$$\mu_i^{\text{état réel}} = \mu_i^{\text{état de référence}} + \Delta\mu_i$$

correction à apporter  
pour passer de l'état de  
référence à l'état réel

On notera que l'expression du potentiel chimique d'un constituant est déterminée par le choix de cet *état de référence* (mélange ou corps pur).

L'organigramme présenté en Figure A-1 donne un aperçu des *fluides de référence* couramment utilisés pour exprimer le potentiel chimique (d'un corps pur ou d'un constituant dans un mélange). L'expression du potentiel chimique dépend également du choix d'une *variable de composition* (fraction molaire, concentration molaire, ...).

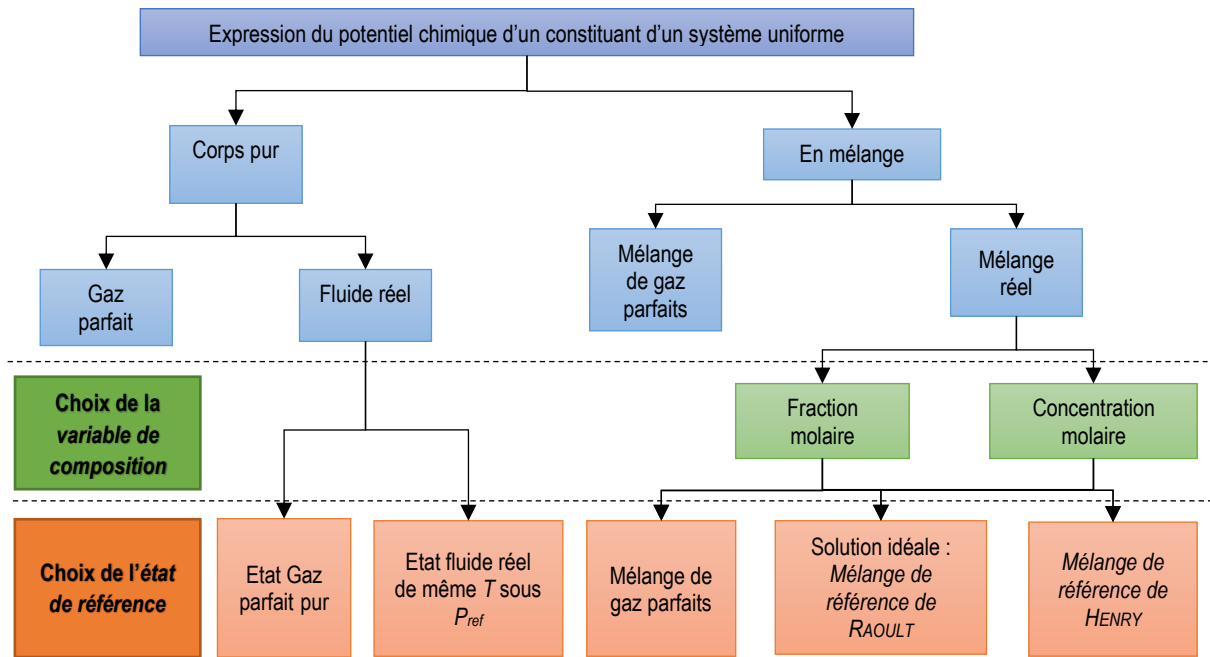


Figure A-1. Description des différentes manières permettant d'exprimer le potentiel chimique d'un constituant d'un système uniforme

Dans le cas des solutions liquides sous pression basse à modérée, deux approches sont généralement utilisées pour exprimer les potentiels chimiques des constituants :

- on parle d'approche **symétrique** lorsque l'état de référence choisi pour exprimer le potentiel chimique de chaque constituant dans un mélange réel est le constituant pris dans une solution idéale de même température, même pression, même composition et même état physique que le mélange réel (la solution idéale sera également nommée *mélange de référence de RAOULT* par la suite).
- pour certains mélanges réels assimilables à des mélanges pseudo-binaires de type solutés + solvant (le solvant désignant le composé ultra-majoritaire au sein du mélange tandis que les solutés sont des composés présents en faible quantité), on a coutume d'utiliser :
  - **pour exprimer le potentiel chimique du solvant** : un *mélange de référence de RAOULT*
  - **pour exprimer les potentiels chimiques des solutés** : un *mélange de référence* dans lequel les propriétés des solutions très diluées s'appliquent sur tout le domaine de composition (on parle alors de solutés dans un *mélange de référence de HENRY*).

Cette approche qui consiste à choisir un type de *mélange de référence* différent selon que l'on traite les solutés ou le solvant est dite *dissymétrique*. Elle est très fréquemment employée dans le cadre de la théorie de la solvation où l'on considérera que l'espèce solvatée (le soluté) est présente en très faible quantité par rapport au solvant.

Après s'être intéressé à l'expression du potentiel chimique du corps pur (gaz parfait (GP) pur et fluide réel (FR) pur) uniforme, on montrera comment exprimer le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange réel uniforme selon que l'on utilise un *mélange de référence gaz parfait*, de *RAOULT* ou de *HENRY*. On discutera, dans une dernière partie, l'influence du choix de la *variable de composition* sur l'écriture de ces potentiels chimiques.

## I. Expression du potentiel chimique du corps pur

L'étude de cette partie I porte uniquement sur l'expression du potentiel chimique d'un constituant  $i$  pur (gaz parfait ou fluide réel) dans un système uniforme.

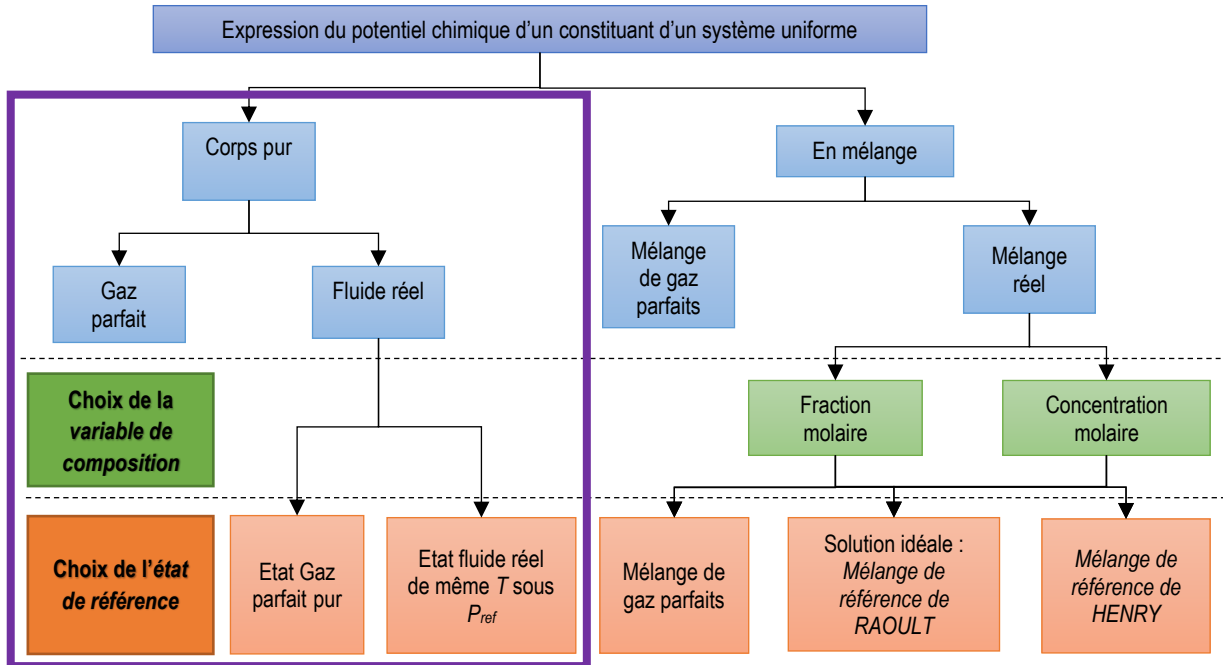


Figure A-2. Description des différentes manières d'exprimer le potentiel chimique d'un corps pur

### I.1. Définition et conséquence directe

#### Potentiel chimique :

Dans le cas d'un corps pur, le potentiel chimique est la grandeur définie par :

$$\left( \begin{array}{c} \text{Potentiel chimique} \\ \text{du corps pur} \end{array} \right) := \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} \quad (\text{A.1})$$

On peut montrer que le potentiel chimique d'un corps pur est identique à son énergie de GIBBS molaire :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = g \quad (\text{A.2})$$

Avec :

- ❖  $U$  : Energie interne du corps pur
- ❖  $S$  : Entropie du corps pur
- ❖  $G$  : Energie de GIBBS du corps pur
- ❖  $g$  : Energie de GIBBS molaire du corps pur



## I.2. Potentiel chimique d'un gaz parfait pur

### Définition structurale du gaz parfait pur :

Un gaz est considéré parfait s'il n'y a pas d'interactions entre les molécules du gaz. En d'autres termes :

- Il n'y a **aucune force de répulsion entre les molécules**. Par conséquent, il n'existe pas de contrainte empêchant les molécules de pouvoir s'interpénétrer (elles ne se repoussent jamais). Tout se passe comme si les molécules de gaz parfait étaient des molécules ponctuelles puisque la probabilité qu'elles se repoussent à la suite d'une collision est strictement nulle.

En pratique, cette condition est vérifiée lorsque la taille des molécules est négligeable par rapport à la distance moyenne entre les molécules (dans une enceinte de volume fixé, cette condition est atteinte sous réserve que la pression soit suffisamment faible).

- Il n'y a **aucune force d'attraction** entre les molécules de gaz parfait.

En pratique, cette condition est vérifiée lorsque les molécules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que les attractions (qui sont des interactions à longue distance) puissent être négligées (dans une enceinte de volume fixé, cette condition est également atteinte sous réserve que la pression soit suffisamment faible).

En pratique, tout fluide réel se comporte comme un gaz parfait lorsque sa pression tend vers 0.

### L'équation d'état du gaz parfait :

L'équation d'état du gaz parfait pur est donnée par :

$$PV = nRT \quad (A.3)$$

Avec :

- ❖  $P$  : Pression totale du système
- ❖  $V$  : Volume total du système
- ❖  $n$  : Quantité de matière totale du système
- ❖  $T$  : Température du système
- ❖  $R$  : Constante des gaz parfaits

### Potentiel chimique d'un gaz parfait pur :

Le potentiel chimique d'un gaz parfait pur est noté  $g^\bullet$ .

En écrivant la variation de la fonction d'état énergie de GIBBS molaire, nous avons :

$$dg^\bullet = -s^\bullet \cdot dT + v^\bullet \cdot dP$$

Avec :

- ❖  $s^\bullet$  : Entropie molaire du gaz parfait pur

Pour une transformation isotherme, on obtient :

$$dg_T^\bullet = v^\bullet \cdot dP$$

Or, pour un gaz parfait :  $v^* = \frac{R \cdot T}{P}$ , donc :  $dg_T^* = RT \frac{dP}{P}$

Par intégration entre les pressions  $P_1$  et  $P_2$ , on a :

$$g^*(T, P_2) = g^*(T, P_1) + RT \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (\text{A.4})$$

Et si  $P_1 = P^\circ$  (pression normale):

$$g^*(T, P) = g^*(T, P^\circ) + RT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \quad (\text{A.5})$$

### I.3. Potentiel chimique du fluide réel pur

Un FR pur se définit par opposition au gaz parfait pur. Son potentiel chimique est noté  $g^*$ . Comme observé sur la Figure A-2, le potentiel chimique d'un fluide réel pur peut être exprimé en prenant comme référence le potentiel chimique du gaz parfait pur ou bien le potentiel chimique de ce même fluide réel pur dans un état thermodynamique différent (généralement de même température et de même état physique). Il sera important de bien préciser quelles variables sont utilisées (température, pression ou volume molaire).

#### I.3.1. Référence gaz parfait de mêmes température et pression que le fluide réel pur

Le potentiel chimique d'un fluide réel (FR) pur peut être exprimé dans les variables  $(T, P)$  en prenant comme référence le potentiel chimique du gaz parfait pur à la même température et à la même pression que le fluide réel pur :

$$\underbrace{g_{FR}^*(T, P)}_{\substack{\text{Potentiel chimique du} \\ \text{FR pur à } T, P \\ \text{(liquide ou gaz)}}} = \underbrace{g^*(T, P)}_{\substack{\text{Potentiel chimique} \\ \text{du GP pur} \\ \text{de mêmes } T, P \\ \text{que le FR}}} + \underbrace{g^{rés}(T, P)}_{\substack{\text{Potentiel chimique résiduel} \\ \text{du FR pur}}} \quad (\text{A.6})$$

Grandeurs résiduelles d'un corps pur :

Notons,  $\Upsilon \in \{Z, z\}$  avec :

- ❖  $Z$  : grandeur totale du corps pur - grandeurs extensives<sup>3</sup> du corps pur  
 $Z \in \{V, H, S, G, A, U, C_p, C_v, \dots\}$
- ❖  $z$  : grandeur molaire (totale) -  $z = \frac{Z}{n}$  ;  $z \in \{v, h, s, g, a, u, c_p, c_v, \dots\}$

<sup>3</sup> Grandeur proportionnelle à la taille du système.

**Grandeurs résiduel du corps pur :**

**Grandeur résiduelle (*residual-T,P property* en anglais) d'un corps pur:**

Une grandeur résiduelle  $\Upsilon^{rés}$  du corps pur est la différence entre la grandeur du FR pur et la grandeur du GP pur, le FR pur et le GP pur ayant même température  $T$  et même pression  $P$ .

$$\Upsilon^{rés}(T, P) := \Upsilon(T, P) - \Upsilon^*(T, P) \quad (\text{A.7})$$

**Coefficient de fugacité :**

**Coefficient de fugacité du corps pur:**

L'énergie de GIBBS étant le potentiel thermodynamique en variables  $(T, P)$ , la connaissance de  $g^{rés}$  permet de calculer toutes les autres grandeurs résiduelles. Son importance est telle qu'on lui associe un nombre sans dimension appelé coefficient de fugacité  $\varphi^*$  qui se définit par :

$$RT \ln \varphi^*(T, P) := g^{rés}(T, P) \quad (\text{A.8})$$

Les expressions (A.6) et (A.8) mènent à :

$$g^*(T, P) = g^\bullet(T, P) + RT \ln \varphi^*(T, P) \quad (\text{A.9})$$

**Fugacité :**

**Fugacité du corps pur:**

Par définition de la fugacité  $f^*(T, P)$  d'un fluide réel pur, on a :

$$g^*(T, P) = g^\bullet(T, P^\circ) + RT \ln \left[ \frac{f^*(T, P)}{P^\circ} \right] \quad (\text{A.10})$$

La fugacité a la dimension d'une pression.

**Relation entre la fugacité et le coefficient de fugacité du fluide réel :**

Par définition du coefficient de fugacité (équation (A.9)), on a :

$$g^*(T, P) = g^\bullet(T, P) + RT \ln \varphi^*(T, P)$$

Or, le potentiel chimique d'un gaz parfait pur peut s'exprimer (équation (A.5)) selon :

$$g^*(T, P) = g^*(T, P^\circ) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Et donc :

$$g^*(T, P) = g^*(T, P^\circ) + RT \ln\left[\frac{P \cdot \varphi^*(T, P)}{P^\circ}\right]$$

Par identification avec l'équation (A.10), il vient pour un fluide réel pur :

$$f^*(T, P) = P \cdot \varphi^*(T, P) \quad (\text{A.11})$$

Ecrire sous cette forme, la variation du potentiel chimique d'un fluide réel pur lors d'une transformation isotherme a une forme similaire à celle du gaz parfait pur. En effet, on a :

Gaz parfait pur (d'après l'équation (A.5))	Fluide réel pur
$g^*(T, P_2) = g^*(T, P_1) + RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$	$\left\{ \begin{array}{l} g^*(T, P_1) = g^*(T, P^\circ) + RT \ln\left[\frac{f^*(T, P_1)}{P^\circ}\right] \\ g^*(T, P_2) = g^*(T, P^\circ) + RT \ln\left[\frac{f^*(T, P_2)}{P^\circ}\right] \end{array} \right.$ <hr/> $g^*(T, P_2) = g^*(T, P_1) + RT \ln\left[\frac{f^*(T, P_2)}{f^*(T, P_1)}\right]$

Ces deux expressions sont similaires à ceci près que la pression est remplacée par la fugacité lors du passage du gaz parfait au fluide réel. Pour tout corps pur (FR ou GP), on a donc :

$$g(T, P_2) = g(T, P_1) + RT \ln\left[\frac{f(T, P_2)}{f(T, P_1)}\right] \quad \text{avec} \quad \begin{cases} f^\bullet = P \\ f^* = P \cdot \varphi^* \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

### I.3.2. Référence gaz parfait de mêmes température et volume molaire que le fluide réel pur

De même, le potentiel chimique d'un fluide réel pur peut être exprimé dans les variables  $(T, v)$  en prenant comme référence le potentiel chimique du gaz parfait pur de même température et de même volume molaire que le fluide réel pur :

$$\underbrace{g_{FR}^*(T, v)}_{\substack{\text{Potentiel chimique du} \\ \text{FR pur à } T, v \\ \text{(liquide ou gaz)}}} = \underbrace{g^*(T, v)}_{\substack{\text{Potentiel chimique} \\ \text{du GP pur de} \\ \text{mêmes } T, v \text{ que le FR}}} + \underbrace{g^{\text{éc}}(T, v)}_{\substack{\text{Potentiel chimique d'écart} \\ \text{du FR pur}}} \quad (\text{A.13})$$

**Grandeurs d'écart du corps pur :**

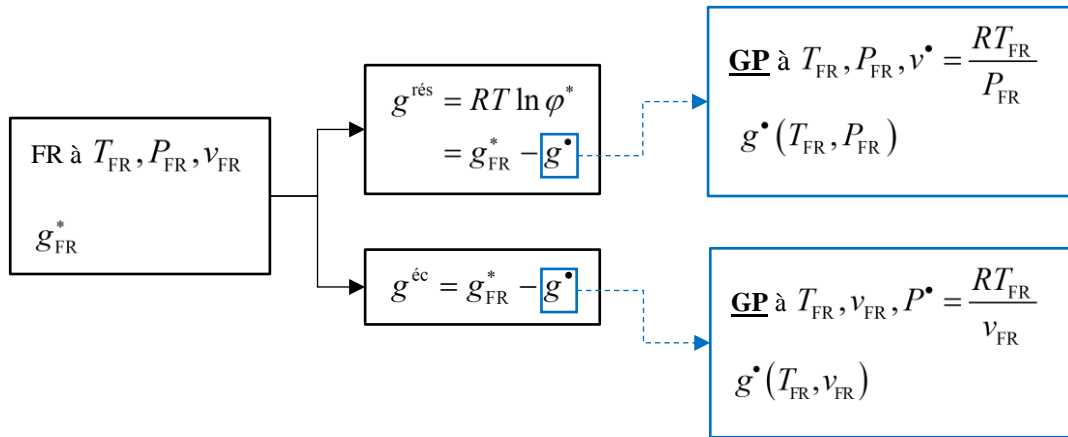
Notons,  $\Upsilon \in \{Z, z\}$

**Grandeur d'écart (*residual-T,v property* en anglais) du corps pur:**  
 Une grandeur d'écart  $\Upsilon^{éc}$  du corps pur est la différence entre la grandeur du FR pur et la grandeur du GP pur, le FR pur et le GP pur ayant même température  $T$  et même volume molaire.

$$\Upsilon^{éc}(T, v) := \Upsilon(T, v) - \Upsilon^*(T, v) \tag{A.14}$$

**I.3.3. Résumé**

Le potentiel chimique d'un fluide réel pur peut donc s'exprimer de deux manières selon le choix de la référence gaz parfait utilisée :



**I.3.4. Référence fluide réel pur**

On peut exprimer le potentiel chimique d'un fluide réel pur en prenant comme référence ce même fluide réel pur à la même température mais sous une pression différente. La variation isotherme du potentiel chimique d'un fluide réel pur avec la pression est donnée par l'expression suivante :

$$g^*(T, P) = g^*(T, P_{ref}) + \int_{P_{ref}}^P v^*(T, P) \cdot dP \tag{A.15}$$

**II. Expression du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange de GP ou dans un mélange fluide réel**

De manière générale, le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange fluide réel (FR)  $\mu_i^{FR}$  s'estime de la manière suivante :

$$\mu_i^{FR} = \mu_i^{mélange\ de\ référence} + \Delta\mu_i$$

correction à apporter  
pour passer du mélange de  
référence au mélange réel

Avec

- $\mu_i^{\text{mélange de référence}}$  : potentiel chimique du constituant  $i$  dans un *mélange de référence* sélectionné.  
Un *mélange de référence* est un mélange modèle hypothétique pour lequel on sait parfaitement exprimer le potentiel chimique  $\mu_i^{\text{mélange de référence}}$  de chaque constituant  $i$  (mélange de GP, *mélange de référence de RAOULT*, *mélange de référence de HENRY* – voir Figure A-3).  
En pratique, un *mélange de référence* est toujours défini en extrapolant le comportement qu'adoptent les mélanges réels sur une certaine gamme de  $(T, P, z)$  ; l'estimation du potentiel chimique du constituant  $i$  dans un FR dans n'importe quelles conditions  $(T, P, z)$  à partir du potentiel chimique du constituant  $i$  dans un *mélange de référence* nécessite la présence d'un terme correctif  $\Delta\mu_i$ .
- $\Delta\mu_i$  : terme de correction à apporter au potentiel chimique du constituant  $i$  dans le *mélange de référence* pour estimer le potentiel chimique du constituant  $i$  dans le mélange réel.

Pour un mélange réel, il est donc possible d'exprimer le potentiel chimique d'un constituant  $i$  en fonction du potentiel chimique du constituant  $i$  dans un *mélange de référence* arbitrairement choisi et de la correction à apporter à ce potentiel chimique (voir Figure A-3).

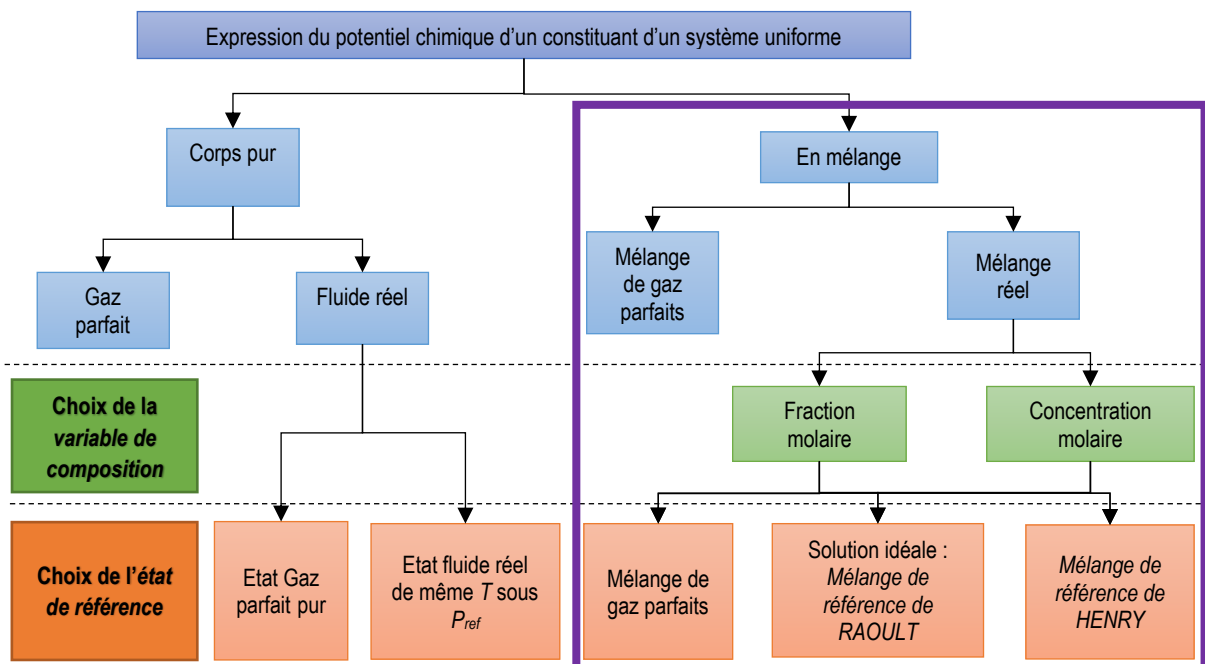


Figure A-3. Description des différentes manières d'exprimer le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange

Après avoir rappelé quelques éléments de formalisme des mélanges, on traitera en partie II.2 et II.3 l'écriture du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange de gaz parfaits puis l'écriture du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange réel lorsque le *mélange de référence* est un mélange de gaz parfaits. La partie II.4 sera intégralement consacrée à la définition des *mélanges de référence de RAOULT* et de *HENRY* ainsi qu'aux expressions associées du potentiel chimique (lorsque la fraction molaire est choisie comme *variable de composition*). Enfin, dans une dernière partie, on établira les relations permettant d'exprimer ces mêmes grandeurs dans une autre échelle de composition : celle des concentrations molaires.

## II.1. Généralités sur les mélanges

On considère un système fermé homogène de volume  $V$  contenant  $p$  constituants, sous une température  $T$  et une pression  $P$ . Les quantités de matière des  $p$  constituants sont respectivement :  $n_1, n_2, \dots, n_p$ .

La quantité de matière totale du système est  $n = \sum_{i=1}^p n_i$ . Le volume molaire total du système

$$\text{est : } v = \frac{V}{n}$$

### Grandeurs totales :

#### **Grandeurs totales :**

Les grandeurs totales  $Z$  sont les grandeurs extensives du système multi-constituant :

$$Z \in \{V, H, S, G, A, U, C_p, C_v, \dots\}$$

### Grandeurs molaires totales :

#### **Grandeurs molaires totales :**

Les grandeurs molaires totales  $z$  du système de  $p$  constituants se définissent à partir des grandeurs totales  $Z$  du système multi-constituant par la relation :

$$z := \frac{Z}{n} ; z \in \{v, h, s, g, a, u, c_p, c_v, \dots\}$$

### Grandeurs molaires partielles :

#### **Grandeurs molaires partielles :**

Les grandeurs molaires partielles  $\bar{z}_i$  sont définies pour chaque constituant  $i$  du système par :

$$\bar{z}_i := \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} ; \bar{z}_i \in \{\bar{v}_i, \bar{h}_i, \bar{s}_i, \bar{g}_i, \bar{a}_i, \bar{u}_i, \bar{c}_{p,i}, \bar{c}_{v,i}, \dots\}$$

**Lien entre les grandeurs totales et les grandeurs molaires partielles :****Théorème d'EULER :**

A température et pression fixées, les grandeurs totales étant additives, ce sont toutes des fonctions homogènes de degré 1 des quantités de matières<sup>4</sup>, le théorème d'EULER des fonctions homogènes s'écrit :

$$Z = \sum_{i=1}^p n_i \cdot \bar{z}_i \quad (\text{A.16})$$

Ou encore :

$$z = \sum_{i=1}^p x_i \cdot \bar{z}_i \quad \text{avec} \quad x_i = \frac{n_i}{n} \quad (\text{A.17})$$

**Potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange :**

Le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange n'est autre que son énergie de GIBBS molaire partielle. Ce potentiel chimique est noté  $\bar{g}_i$ .

**II.2. Potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits****Définition d'un mélange de gaz parfaits :**

On considère un mélange de gaz parfaits de température  $T$ , de volume total  $V$  contenant  $p$  constituants. Les quantités de matière des  $p$  constituants sont respectivement :  $n_1, n_2, \dots, n_p$ . La quantité de matière totale du système est  $n = \sum_{i=1}^p n_i$ .

Par définition d'un mélange de gaz parfaits, l'énergie de HELMHOLTZ totale est égale à la somme des énergies de HELMHOLTZ qu'auraient les différents constituants si chacun occupait seul à la température  $T$ , le volume total  $V$  offert au mélange. On peut, dans le cas d'un système binaire, illustrer cette propriété par le schéma suivant :

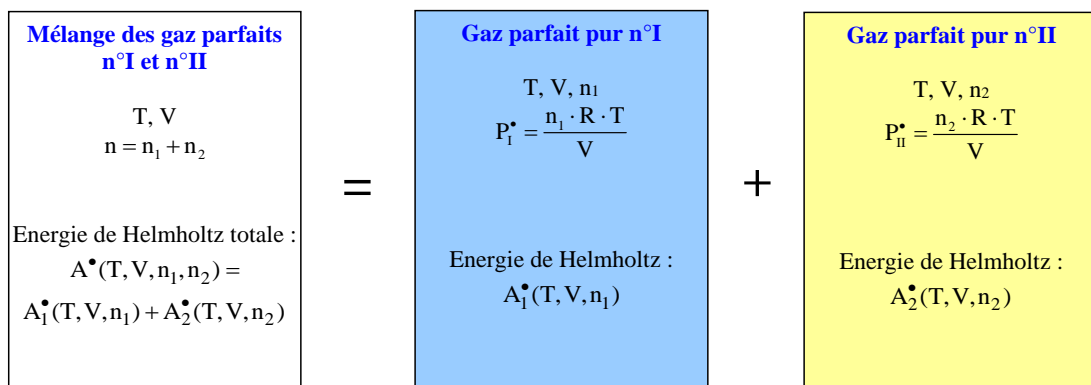


Figure A-4. Illustration de la définition d'un mélange binaire de gaz parfaits

<sup>4</sup> Une fonction  $f$  homogène de degré  $k$  des variables  $x_i$  vérifie :

$$\forall \lambda \in \mathfrak{R}, f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_2) = \lambda^k \cdot f(x_1, \dots, x_2)$$



Pour un mélange de GP composé de  $p$  constituants, l'énergie de HELMHOLTZ totale peut donc s'exprimer comme étant :

$$A^*(T, V, \mathbf{n}) = \sum_{i=1}^p A_i^*(T, V, n_i) \quad (\text{A.18})$$

**L'équation d'état des gaz parfaits :**

Dans un mélange de gaz parfaits, la pression totale du mélange peut s'exprimer en fonction de la quantité de matière totale  $n$ . Il s'agit de l'équation d'état volumique d'un mélange de gaz parfaits :

$$\begin{aligned} P^*(T, V, \mathbf{n}) &= - \left( \frac{\partial A^*(T, V, \mathbf{n})}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \\ &= - \sum_{i=1}^p \left( \frac{\partial A_i^*(T, V, n_i)}{\partial V} \right)_{T, n_{j \neq i}} \\ &= \sum_{i=1}^p P_i^*(T, V, n_i) \\ &= \sum_{i=1}^p \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V} \\ &= \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

On appelle *pression partielle* d'un constituant  $i$  au sein d'un mélange gazeux de  $p$  constituants (parfait ou réel), notée  $P_i$ , le produit de sa fraction molaire par la pression totale :  $P_i = y_i \cdot P$ .

On a toujours : 
$$P = P \cdot \sum_{i=1}^p y_i = \sum_{i=1}^p (P \cdot y_i) = \sum_{i=1}^p P_i$$

**La loi de DALTON :**

**Loi de DALTON :**  
 Dans un mélange de gaz parfaits, la *pression partielle*  $P_i$  d'un des constituants  $i$  est la pression qu'aurait ce gaz parfait s'il occupait seul à la même température, le volume  $V$  offert au mélange.

L'équation (A.20) résume la loi de DALTON:

$$\underbrace{P_i^*(T, V, \mathbf{n})}_{\substack{\text{Pression partielle} \\ \text{du constituant } i \\ \text{dans un mélange de GP} \\ \text{de température } T \\ \text{de volume } V \\ \text{de composition } n}} = \underbrace{P^*(T, V, \mathbf{n})}_{\substack{\text{Pression totale} \\ \text{du mélange de GP} \\ P = \sum P_i = \frac{nRT}{V}}} \cdot y_i = \frac{n_i RT}{V} = \underbrace{P_i^*(T, V, n_i)}_{\substack{\text{Pression du GP } i \text{ pur} \\ \text{de même température } T \\ \text{de même volume } V \\ \text{que le mélange de GP}}} \quad (\text{A.20})$$

**Expression du potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits :**

Par définition du potentiel chimique, nous avons :  $\bar{g}_i(T, V, \mathbf{n}) = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}}$ . En dérivant

l'équation (A.19) par rapport à  $n_i$  à  $T$ ,  $V$  et  $n_{j \neq i}$ , on peut exprimer la dérivée partielle de l'énergie totale de HELMHOLTZ du mélange de gaz parfaits par rapport à  $n_i$  en maintenant la température, le volume et les autres quantités de matière constantes :

$$\underbrace{\bar{g}_i^*(T, V, \mathbf{n})}_{\substack{\text{Potentiel chimique d'un GP } i \\ \text{dans un mélange de GP} \\ \text{à } T, V, n, P^*, y \\ \text{noté } \bar{g}_i^*(T, P^*, y) \text{ par la suite}}} = \left( \frac{\partial A^*(T, V, \mathbf{n})}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial A_i^*(T, V, n_i)}{\partial n_i} \right)_{T, V} = \underbrace{g_i^*(T, V, n_i)}_{\substack{\text{Potentiel chimique du GP } i \text{ pur} \\ \text{de même température } T \text{ et de même volume } V \\ \text{que le mélange (mais de pression } P_i^*) \\ \text{noté } g_i^*(T, P_i^*) \text{ par la suite}}}$$
 (A.21)

Soit :

$$\underbrace{\bar{g}_i^*(T, P^*, y)}_{\substack{\text{Potentiel chimique du GP } i \text{ dans} \\ \text{un mélange de GP à } T, P^*, V, n}} = \underbrace{g_i^*(T, P_i^*)}_{\substack{\text{Potentiel chimique du GP } i \text{ pur} \\ \text{à la température } T \text{ et sous une pression} \\ \text{égale à sa pression partielle dans le mélange}}}$$
 (A.22)

En choisissant  $T$ ,  $P$  et  $y$  comme variables d'état, on peut alors exprimer le potentiel chimique d'un gaz parfait  $i$  dans un mélange de gaz parfaits à  $T$  et  $P$  en fonction du potentiel chimique du gaz parfait  $i$  pur pris à mêmes température et pression que le mélange, à partir de l'équation (A.5) par :

$$\begin{aligned} \bar{g}_i^*(T, P, y) &= g_i^*(T, P_i) = g_i^*(T, P) + RT \ln \left( \frac{P_i}{P} \right) \\ &= g_i^*(T, P) + RT \ln y_i \end{aligned}$$
 (A.23)

**Remarque :**

La propriété que l'on vient d'obtenir sur le potentiel chimique d'un gaz parfait  $i$  dans un mélange de gaz parfaits n'est autre que l'application du théorème de GIBBS au potentiel chimique.

**Théorème de GIBBS :**

Toute grandeur molaire partielle  $\bar{g}_i$  (à l'exception du volume molaire partiel  $\bar{v}_i^*$ ) relative à un gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits est égale à la grandeur molaire de ce gaz parfait pur, pris à la température  $T$  et sous le volume  $V$  du mélange :  $\bar{z}_i^*(T, V, \mathbf{n}) = z_i^*(T, V, n_i)$ . En introduisant la variable d'état pression, cette relation devient :

$$\bar{z}_i^*(T, P, y) = z_i^*(T, P \cdot y_i)$$
 (A.24)

**Fugacité d'un gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits :**

La fugacité  $f_i^\bullet$  d'un gaz parfait  $i$  dans un mélange de gaz parfaits est, d'après les équations (A.10) et (A.12) :

$$\bar{g}_i^\bullet(T, P, \mathbf{y}) = g_i^\bullet(T, P^\circ) + RT \ln \left( \frac{f_i^\bullet}{P^\circ} \right)$$

Or, des équations (A.5) et (A.23), on déduit :

$$\bar{g}_i^\bullet(T, P, \mathbf{y}) = g_i^\bullet(T, P^\circ) + RT \ln \left( \frac{P \cdot y_i}{P^\circ} \right)$$

Par identification :

$$f_i^\bullet = P \cdot y_i = P_i \quad (\text{A.25})$$

**II.3. Potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange fluide réel (référence mélange de gaz parfaits)**

En préambule de ce paragraphe, on énonce la définition d'une grandeur d'écart et d'une grandeur résiduelle dans le cas d'un mélange :

Notons,  $\Upsilon \in \{Z, z, \bar{z}_i\}$

**Grandeur d'écart :**

**Grandeur d'écart (*residual-T,v property en anglais*) :**

Une grandeur d'écart  $\Upsilon^{\text{éc}}$  est la différence entre la grandeur du fluide réel et la grandeur du gaz parfait, le fluide réel et le gaz parfait ayant même température  $T$ , même volume molaire  $v$  et même composition  $z$  (vecteur des fractions molaires).

$$\Upsilon^{\text{éc}}(T, v, z) := \Upsilon(T, v, z) - \Upsilon^\bullet(T, v, z) \quad (\text{A.26})$$

**Grandeur résiduelle :**

**Grandeur résiduelle (*residual-T,P property en anglais*) :**

Une grandeur résiduelle  $\Upsilon^{\text{rés}}$  est la différence entre la grandeur du fluide réel et la grandeur du gaz parfait, le fluide réel et le gaz parfait ayant même température  $T$ , même pression  $P$  et même composition  $z$  (vecteur des fractions molaires).

$$\Upsilon^{\text{rés}}(T, P, z) := \Upsilon(T, P, z) - \Upsilon^\bullet(T, P, z) \quad (\text{A.27})$$

### II.3.1. Référence mélange de gaz parfaits de même pression, de même température et de même composition que le mélange fluide réel

On peut exprimer le potentiel chimique d'un constituant  $i$  au sein d'un mélange fluide réel en prenant comme référence le potentiel chimique qu'aurait ce constituant s'il était dans un mélange de gaz parfaits de même composition, même température et même pression que le mélange fluide réel. On a :

$$\bar{g}_i(T, P, z) = \bar{g}_i^\bullet(T, P, z) + \bar{g}_i^{\text{rés}}(T, P, z) \quad (\text{A.28})$$

#### Coefficient de fugacité d'un constituant $i$ dans un mélange fluide réel :

##### **Coefficient de fugacité :**

On définit le coefficient de fugacité  $\varphi_i(T, P, z)$  du constituant  $i$  dans un mélange fluide réel par:

$$\bar{g}_i^{\text{rés}}(T, P, z) := RT \ln \varphi_i(T, P, z) \quad (\text{A.29})$$

On a donc :

$$\bar{g}_i(T, P, z) = \bar{g}_i^\bullet(T, P, z) + RT \ln \varphi_i(T, P, z) \quad (\text{A.30})$$

#### Fugacité d'un constituant $i$ dans un mélange fluide réel :

##### **Fugacité :**

On définit la fugacité  $f_i(T, P, z)$  d'un constituant  $i$  dans un mélange fluide réel par:

$$\bar{g}_i(T, P, z) = g_i^\bullet(T, P^\circ) + RT \ln \left[ \frac{f_i(T, P, z)}{P^\circ} \right] \quad (\text{A.31})$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \bar{g}_i(T, P, z) &= g_i^\bullet(T, P) + RT \ln z_i + RT \ln \varphi_i(T, P, z) \\ &= g_i^\bullet(T, P^\circ) + RT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right) + RT \ln z_i + RT \ln \varphi_i(T, P, z) \\ &= g_i^\bullet(T, P^\circ) + RT \ln \left[ \frac{P \cdot z_i \cdot \varphi_i(T, P, z)}{P^\circ} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Par identification des équations (A.31) et (A.32) :

$$f_i(T, P, z) = P \cdot z_i \cdot \varphi_i(T, P, z) \quad (\text{A.33})$$

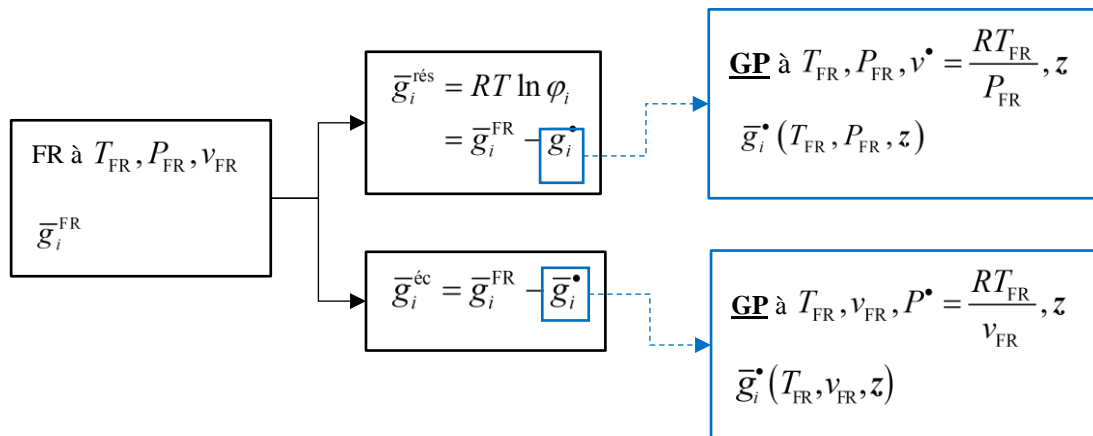
### II.3.2. Référence gaz parfait de même volume molaire, de même température et de même composition que le fluide réel

On peut exprimer le potentiel chimique d'un constituant  $i$  au sein d'un mélange fluide réel en prenant comme référence le potentiel chimique qu'aurait ce constituant s'il était dans un mélange de gaz parfaits de même composition, même température et de même volume molaire que le fluide réel.

$$\bar{g}_i(T, v, z) = \bar{g}_i^*(T, v, z) + \bar{g}_i^{\text{éc}}(T, v, z) \quad (\text{A.34})$$

### II.3.3. Résumé

Le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange fluide réel écrit en référence mélange de gaz parfaits peut donc s'exprimer des manières suivantes :



### II.4. Potentiel chimique d'un constituant $i$ dans un mélange fluide réel défini à partir du potentiel chimique de $i$ dans un mélange de référence de RAULT ou dans un mélange de référence de HENRY

Le but de cette partie est de fournir des expressions du potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange fluide réel.

De la manière la plus générale le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange fluide réel s'écrit toujours comme la somme de deux termes :

$$\bar{g}_i^{FR} = \underbrace{\bar{g}_i^{\text{mél de réf}, \zeta}}_{\text{Potentiel chimique de } i \text{ dans le mélange de référence}} + \underbrace{\Delta \bar{g}_i}_{\text{correction à apporter pour passer du mélange de référence au mélange réel}}$$

En pratique, un *mélange de référence* est obtenu en extrapolant le comportement qu'adopte le mélange réel sur une certaine gamme de  $(T, P, z)$  à tout le domaine de  $(T, P, z)$ . On notera que le terme correctif  $\Delta \bar{g}_i$  dépend du *mélange de référence* choisi pour décrire le potentiel

chimique d'un constituant dans un mélange fluide réel.  $\zeta$  désigne la *variable de composition* choisie pour exprimer le potentiel chimique de  $i$  (fractions molaires, concentrations molaires,...).

Pour un mélange réel, on définit autant de *mélanges de référence* que de constituants. Dans cette partie, on s'intéresse aux deux *mélanges de référence* suivants :

- Le *mélange de référence de RAOULT* (solution idéale) : ce *mélange de référence* pour le constituant  $i$  est obtenu en extrapolant le comportement d'une solution réelle concentrée en  $i$  à tout le domaine de concentration.
- Le *mélange de référence de HENRY* : ce *mélange de référence* pour le constituant  $i$  est obtenu en extrapolant le comportement d'une solution réelle infiniment diluée en  $i$  à tout le domaine de concentration.

On verra par la suite que le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans n'importe quel *mélange de référence* peut toujours s'écrire comme la somme d'une fonction uniquement dépendante de  $T$  et de  $P$  et d'un terme de composition de la forme :

$$\bar{g}_i^{\text{mél de réf.}\zeta} = F_i(T, P) + RT \ln \zeta_i$$

Avec :

- ❖  $F_i(T, P)$  : Fonction uniquement dépendante de  $T$  et de  $P$ .
- ❖  $\zeta_i$  : Variable de composition -  $\zeta_i \in \{\text{fraction } x_i, \text{ concentration } c_i, \text{ molalité } m_i, \dots\}$ .

On notera que cette fonction  $F_i(T, P)$  représente toujours le potentiel chimique d'un **constituant pur**.

Le terme de correction  $\Delta \bar{g}_i$  est généralement exprimé en fonction d'une grandeur appelée coefficient d'activité du constituant  $i$  dans sa phase  $\varphi$  notée  $\gamma_{i,\varphi}^{\text{mél de réf.}\zeta}$  selon  $\Delta \bar{g}_i = RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{mél de réf.}\zeta}$ . Cette grandeur dépend du *mélange de référence* et de la *variable de composition* choisie  $\zeta$ . Le potentiel chimique du constituant  $i$  dans le mélange fluide réel peut donc être réécrit de manière générale selon la formulation :

$$\bar{g}_i^{\text{FR}} = \bar{g}_i^{\text{mél de réf.}\zeta} + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{mél de réf.}\zeta}$$

De plus, on peut définir l'activité d'un constituant  $i$  dans un mélange réel comme étant le produit de la *variable de composition* et du coefficient d'activité du constituant  $i$  :

$$a_{i,\varphi}^{\text{mél de réf.}\zeta} = \zeta_i \cdot \gamma_{i,\varphi}^{\text{mél de réf.}\zeta}$$

Comme le terme de correction, l'activité est fonction du *mélange de référence* choisi pour exprimer le potentiel chimique du constituant  $i$  dans le mélange réel ainsi que du choix de la *variable de composition*  $\zeta$ .

Dans cette partie, on fournira les différentes expressions des grandeurs énoncées ci-dessus et les relations qui les unissent.

## II.4.1. Le mélange idéal

Ce paragraphe s'inspire, en partie, des travaux de PRIVAT & JAUBERT [116], PRIVAT et al. [62], GRAY et al. [117] et TAMIR et al [118].

### Définition structurale :

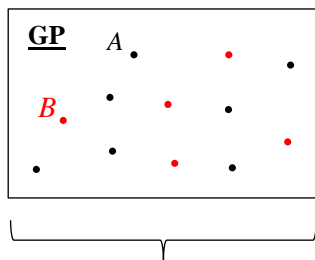
#### **Mélange idéal. Définition structurale :**

Un mélange idéal (liquide ou gazeux) est un mélange composé de molécules semblables du point de vue des interactions moléculaires qu'elles exercent les unes sur les autres et du point de vue de leur forme et de leur taille.

Un mélange binaire composé de molécules  $A$  et  $B$  est idéal si les molécules  $A$  et  $B$  ont mêmes tailles et mêmes formes et que l'énergie d'interaction  $A-B$  est égale à la moyenne des énergies d'interactions  $A-A$  et  $B-B$ .

#### Remarque :

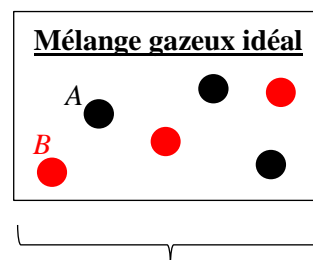
Il est important de ne pas confondre un mélange gazeux idéal (mélange idéal de gaz réels) avec un mélange de gaz parfaits.



- Molécules ponctuelles (de taille nulle)

- Pas d'interaction entre les molécules

$$E_{AA} = E_{BB} = E_{AB} = 0$$



- Molécules de mêmes tailles et mêmes formes (taille  $\neq 0$ )

$$- E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \neq 0$$

Figure A-5. Différence entre le mélange gazeux idéal et le mélange de gaz parfaits

Dans un mélange de gaz parfaits, les interactions entre les molécules sont nulles.

$$E_{AA} = E_{BB} = 0 \text{ et } E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) = 0$$

Un mélange de gaz parfaits est donc un cas particulier de mélange gazeux idéal.

**Potentiel chimique d'un constituant  $i$  en mélange idéal :****Mélange idéal. Définition en termes de potentiel chimique :**

Un mélange idéal (liquide ou gaz), est un mélange dans lequel pour toute température  $T$ , toute pression  $P$  et toute composition  $z$ , le potentiel chimique  $\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{id}}(T, P, z)$  de chaque constituant s'écrit:

$$\left\{ \begin{array}{l} \forall z_i \\ \forall P \\ \forall T \end{array} \right. \text{ on a } \underbrace{\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{id}}(T, P, z)}_{\substack{\text{Potentiel chimique du constituant} \\ i \text{ dans le mélange idéal} \\ (\varphi = \text{liquide ou gazeux})}} = \underbrace{g_{i,\varphi}^*(T, P)}_{\substack{\text{Potentiel chimique du constituant} \\ i \text{ pur dans le même état physique } \varphi, \\ \text{de même température} \\ \text{et de même pression} \\ \text{que le mélange idéal}}} + RT \ln z_i \quad (\text{A.35})$$

**Remarques :**

- *Un mélange de gaz parfaits étant un cas particulier de mélange idéal, l'écriture du potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange de gaz parfaits suit l'équation (A.35).*
- *En changeant la composition globale d'un système binaire à température et pression fixées, le mélange peut subir un changement d'état. On considèrera le mélange comme étant idéal si dans son domaine liquide, il se comporte comme un liquide idéal, dans son domaine vapeur il se comporte comme un gaz idéal et si dans son domaine diphasique, chaque phase se comporte comme un mélange idéal.*

Un mélange idéal peut être utilisé comme mélange de référence pour écrire le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange réel.

**II.4.2. Expression du potentiel chimique du constituant  $i$  dans un mélange fluide réel en prenant comme référence le potentiel chimique de ce constituant dans un mélange idéal (aussi appelé *mélange de référence de RAOULT*)****Définition du coefficient d'activité (*mélange de référence de RAOULT*) :**

Il est possible d'exprimer le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange réel (liquide ou gazeux) en corrigeant le potentiel chimique de ce même constituant dans un mélange idéal de même état physique, à la même température, à la même pression et de même composition que le mélange réel (liquide ou gazeux). Pour ce faire, on définit un terme correctif nommé potentiel chimique d'excès :

$$\underbrace{\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, z)}_{\substack{\text{Potentiel chimique du} \\ \text{constituant } i \text{ dans le} \\ \text{mélange de fluides réels} \\ \varphi = \text{liquide ou gazeux}}} = \underbrace{\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{id}}(T, P, z)}_{\substack{g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln z_i}} + \underbrace{\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{E}}(T, P, z)}_{\substack{\text{Energie de GIBBS molaire partielle} \\ \text{d'excès du constituant } i}} \quad (\text{A.36})$$

Le terme « excès » signifie écart au mélange idéal de la même manière que le terme « résiduel » signifie écart au mélange de gaz parfaits.



L'écriture du potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange réel s'appuie sur la définition d'un *mélange de référence*. Dans le cas présent, le mélange idéal a été utilisé et sera nommé par la suite « *mélange de référence de RAOULT* ». L'équation (A.36) peut donc s'écrire :

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, \mathbf{z}) = \underbrace{\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \text{RAOULT}, \mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z})}_{\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{id}}(T, P, \mathbf{z})} + \bar{g}_{i,\varphi}^{\text{E}}(T, P, \mathbf{z}) \quad (\text{A.37})$$

**Coefficient d'activité :**

Le coefficient d'activité  $\gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT}, \mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z})$  du constituant  $i$  dans un mélange fluide réel est un nombre adimensionnel défini par :

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{E}}(T, P, \mathbf{z}) := RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT}, \mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z}) \quad (\text{A.38})$$

Remarque :

La littérature fournit un grand nombre de modèles d'énergie de GIBBS molaire d'excès pour décrire des solutions liquides (UNIQUAC, UNIFAC, NRTL, ...). Notons toutefois que rien n'interdit de définir des coefficients d'activité en phase gaz.

Le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange fluide réel peut donc s'exprimer selon les relations (A.36) et (A.38) de la manière suivante :

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, \mathbf{z}) = g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln z_i + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT}, \mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z}) \quad (\text{A.39})$$

**Conséquence directe :**

Lorsque la fraction molaire du constituant  $i$  tend vers 1, le mélange tend vers le corps pur  $i$ . On a donc :

$$\lim_{z_i \rightarrow 1} \left[ \bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, \mathbf{z}) \right] = g_{i,\varphi}^*(T, P) \quad (\text{A.40})$$

Ce qui, avec les équations (A.36) et (A.38), conduit à :

$$\lim_{z_i \rightarrow 1} \left[ \bar{g}_{i,\varphi}^{\text{E}}(T, P, \mathbf{z}) \right] = \lim_{z_i \rightarrow 1} \left[ RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT}, \mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z}) \right] = 0 \quad (\text{A.41})$$

Et donc :

$$\lim_{z_i \rightarrow 1} \left[ \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT}, \mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z}) \right] = 1 \quad (\text{A.42})$$

Dans un mélange idéal, la relation (A.35) s'applique pour toute température, toute pression et toute composition. Dans un mélange idéal, on a donc pour tous les constituants  $i$  présents dans le mélange :

$$\begin{cases} \forall z_i \\ \forall P \\ \forall T \end{cases} \gamma_{i,\varphi}^{id,RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z}) = 1 \quad (\text{A.43})$$

**Définition de l'activité (mélange de référence de RAOULT) :**

**Activité du constituant  $i$  exprimée par rapport à un mélange de référence de RAOULT :**

L'activité est un nombre sans dimension défini par :

$$a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z}) := z_i \cdot \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z}) \quad (\text{A.44})$$

Le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange réel s'écrit donc également (en prenant comme référence un *mélange de référence de RAOULT*):

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{FR}(T, P, \mathbf{z}) = g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z}) \quad (\text{A.45})$$

En accord avec la relation (A.43), l'activité au sein d'un mélange idéal est :

$$\begin{cases} \forall z_i \\ \forall P \\ \forall T \end{cases} a_{i,\varphi}^{id,RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z}) = z_i \quad (\text{A.46})$$

**La loi de RAOULT :**

**Loi de RAOULT:**

La loi de RAOULT indique qu'à température et pression données :

$$\begin{cases} \lim_{z_i \rightarrow 1} \left( \frac{a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z})}{z_i} \right)_{T,P} = 1 \\ \lim_{z_i \rightarrow 1} \left( \frac{\partial a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z})}{\partial z_i} \right)_{T,P} = 1 \end{cases} \Rightarrow a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z}) \underset{z_i \rightarrow 1}{\sim} z_i \quad (\text{A.47})$$

Cette loi peut également s'énoncer en termes de coefficients d'activité ou en termes de fugacités :

<b>En termes de coefficients d'activité</b>	$\lim_{z_i \rightarrow 1} \left( \frac{\ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T,P,z)}{z_i} \right)_{T,P} = \lim_{z_i \rightarrow 1} \left( \frac{\partial \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T,P,z)}{\partial z_i} \right)_{T,P} = 0$ <p>(A.48)</p>
<b>En termes de fugacité</b>	$\lim_{z_i \rightarrow 1} \left( \frac{f_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T,P,z)}{z_i} \right)_{T,P} = \lim_{z_i \rightarrow 1} \left( \frac{\partial f_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T,P,z)}{\partial z_i} \right)_{T,P} = f_{i,\varphi}^*(T,P)$ <p>(A.49)</p>

Conséquence :

Cette loi s'applique à tout constituant d'un mélange réel lorsque sa fraction molaire  $z_i$  est voisine de 1, soit lorsque le constituant  $i$  est quasiment pur. On illustre cette loi en traçant la courbe  $a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}$  vs.  $z_i$  dans le cas d'un mélange à  $T$  et  $P$  fixées. En accord avec l'équation (A.47), l'activité du constituant  $i$  équivaut à la composition  $z_i$  au voisinage de  $z_i = 1$ .

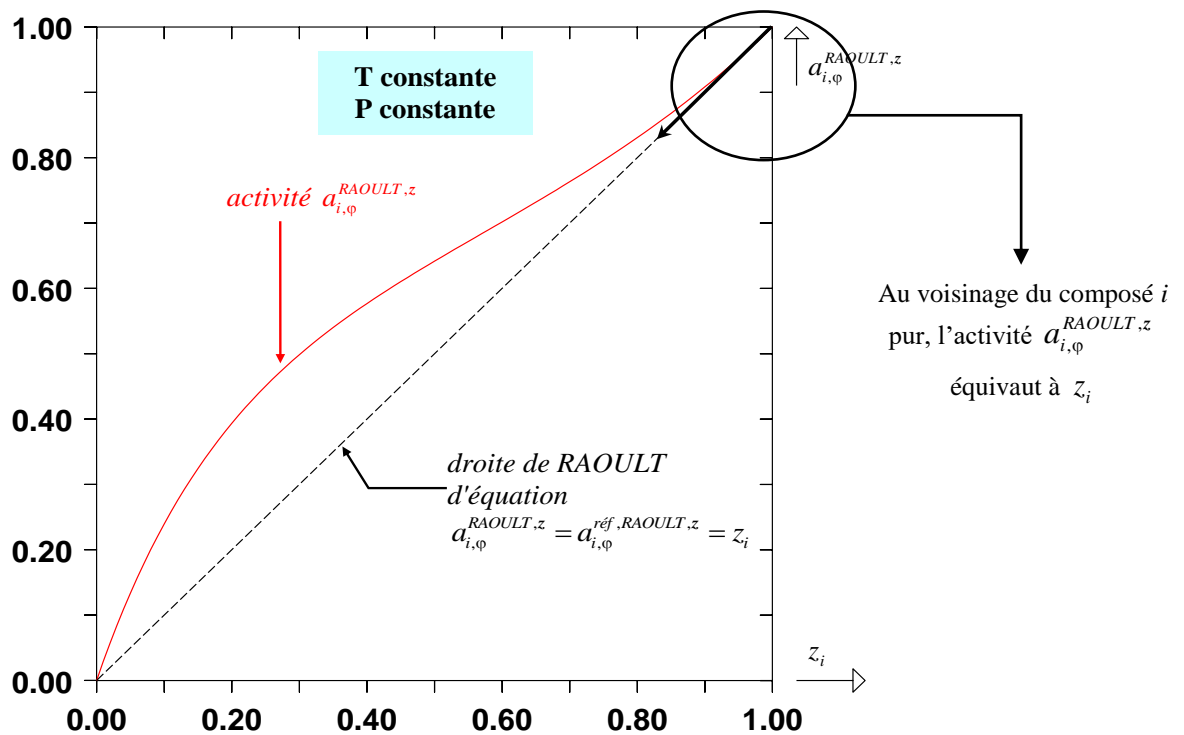


Figure A-6. Illustration de la loi de RAOULT:  $a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}$  vs.  $z_i$  à  $T$  et  $P$  constantes

L'activité d'un constituant dans un mélange idéal est telle que pour toute température, toute pression et toute composition  $a_{i,\varphi}^{id,RAOULT,z}(T,P,z) = a_{i,\varphi}^{ref,RAOULT,z}(T,P,z) = z_i$ . Dans le plan  $(a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}; z_i)$ , l'activité d'un constituant  $i$  d'une solution idéale suit toujours la droite de RAOULT. Pour un mélange réel, l'activité est assimilable à la droite de RAOULT uniquement au voisinage de  $z_i = 1$ . C'est pourquoi, lorsque le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange réel est exprimé en fonction du potentiel chimique de ce même constituant dans un

mélange idéal, il faut lui apporter un terme correctif  $RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}$  qui tendra vers 0 lorsque la fraction molaire du constituant  $i$  tendra vers 1.

### II.4.3. Expression du potentiel chimique du constituant $i$ dans un mélange réel en prenant comme référence un mélange obéissant à la loi de HENRY extrapolé à tout le domaine de composition (*mélange de référence de HENRY*)

#### La loi de HENRY :

Contrairement à la loi de RAOULT, la loi de HENRY décrit le comportement d'un constituant  $i$  dans un mélange lorsque ce constituant est infiniment dilué ( $z_i \rightarrow 0$ ). Cette loi affirme que le coefficient d'activité défini précédemment  $\gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}$  tend vers une valeur **finie non nulle** lorsque  $z_i$  tend vers 0. Cette valeur sera notée  $\gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}$ . On écrira :

$$\lim_{z_i \rightarrow 0} \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z}) = \lim_{z_i \rightarrow 0} \left( \frac{a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}}{z_i} \right) = \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T, P) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty} \neq 0 \\ \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty} \neq \infty \end{cases} \quad (\text{A.50})$$

Ceci est aussi valable pour la dérivée de l'activité par rapport à la composition à température et pression fixées en vertu de la *règle de l'HOPITAL*<sup>5</sup>:

#### **Loi de HENRY:**

En résumé, la loi de HENRY stipule que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{z_i \rightarrow 0} \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z}) = \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T, P) \\ \lim_{z_i \rightarrow 0} \left( \frac{a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z})}{z_i} \right)_{T,P} = \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T, P) \quad \Rightarrow \quad a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z}) \underset{z_i \rightarrow 0}{\sim} z_i \cdot \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T, P) \\ \lim_{z_i \rightarrow 0} \left( \frac{\partial a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z})}{\partial z_i} \right)_{T,P} = \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T, P) \end{array} \right.$$

avec  $\gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty} \neq 0$  et  $\gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty} \neq \infty$

(A.51)

<sup>5</sup> Soient  $f$  et  $g$  deux fonctions de la variable  $x$ , continues et dérivables sur un intervalle  $[a,b]$  qui contient  $x_0$ . Si  $\lim_{x \rightarrow x_0} f(x) = \lim_{x \rightarrow x_0} g(x) = 0$  et si  $g'(x)$  ne s'annule pas sur l'intervalle  $[a,b]$  sauf éventuellement en  $x_0$  alors :

$$\lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f'(x)}{g'(x)}.$$

Cette loi peut également s'énoncer en termes de fugacités :

**Loi de HENRY écrite en termes de fugacité :**

Dans le cadre d'un système binaire de composés  $i$  et  $j$ , la loi de HENRY peut s'énoncer en termes de fugacité :

$$\lim_{z_i \rightarrow 0} \left( \frac{f_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z})}{z_i} \right)_{T,P} = \lim_{z_i \rightarrow 0} \left( \frac{\partial f_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, \mathbf{z})}{\partial z_i} \right)_{T,P} = H_{i,j}^z(T, P) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} H_{i,j}^z(T, P) \neq 0 \\ H_{i,j}^z(T, P) \neq \infty \end{cases} \quad (A.52)$$

Avec :

- ❖  $H_{i,j}^z$  : Constante de HENRY dans l'échelle des fractions molaires du constituant  $i$  et dans le solvant  $j$  considéré. Cette constante est reliée au coefficient d'activité du constituant  $i$  à dilution infinie par  $H_{i,j}^z(T, P) = f_i^*(T, P) \cdot \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T, P)$  et dépend de la température, de la pression et du solvant  $j$ .

Conséquence :

Cette loi décrit le comportement d'un mélange réel au voisinage de  $z_i = 0$ , soit lorsque le constituant  $i$  est infiniment dilué. Nous pouvons illustrer cette loi en traçant la courbe  $a_{i,\varphi}^{RAOULT,x}$  vs.  $z_i$  dans le cas d'un mélange à  $T$  et  $P$  fixées. En accord avec l'équation (A.51), l'activité du constituant  $i$  peut être assimilée à  $z_i \cdot \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}$  au voisinage de  $z_i = 0$ .

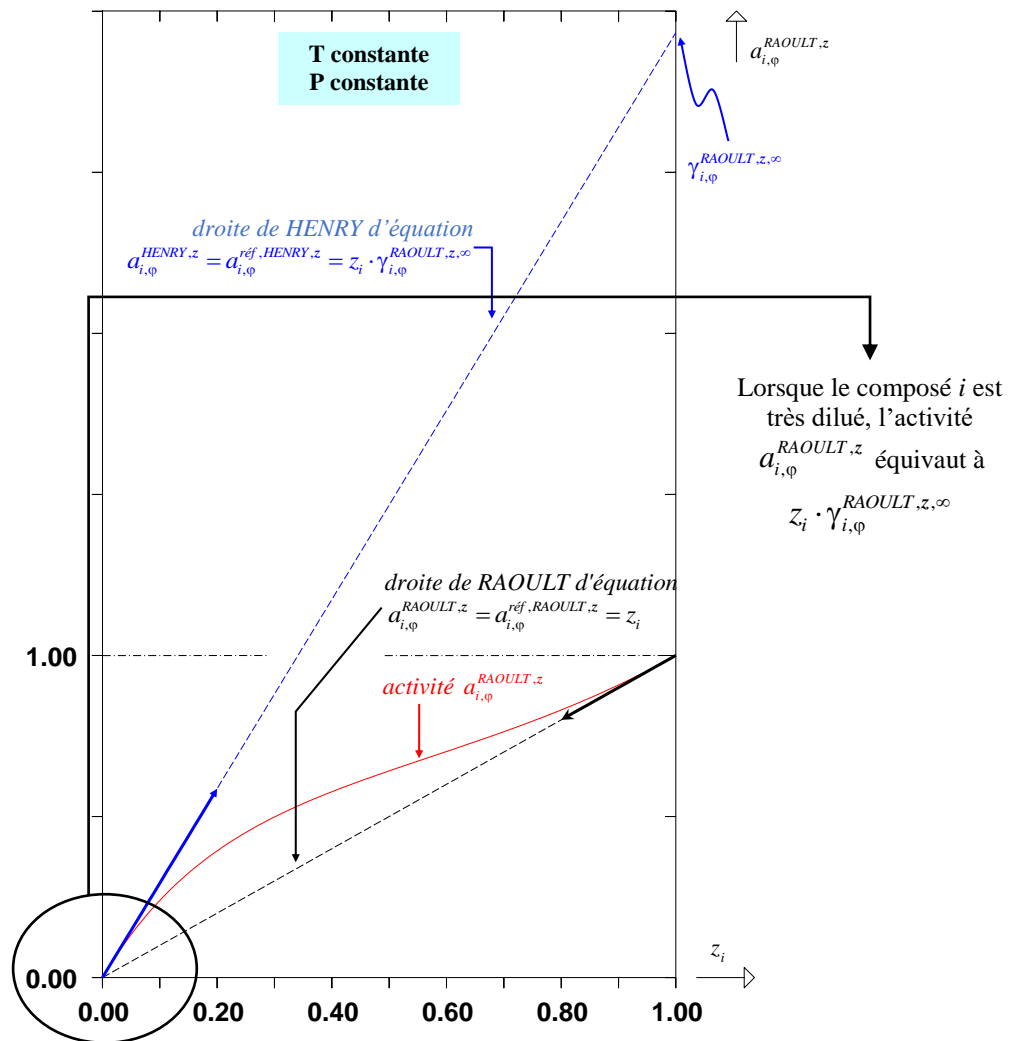


Figure A-7. Illustration de la loi de HENRY:  $a_{i,\phi}^{RAOULT,z}$  à  $T$  et  $P$  constantes

La loi de HENRY peut être traduite en termes de potentiel chimique. En partant de l'expression (A.39), on peut estimer le comportement du potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange réel lorsque sa fraction molaire tend vers 0 :

$$\bar{g}_{i,\phi}^{FR}(T, P, z) \underset{z_i \rightarrow 0}{\approx} g_{i,\phi}^*(T, P) + RT \ln z_i + RT \ln \gamma_{i,\phi}^{RAOULT,z,\infty}(T, P) \quad (A.53)$$

Remarque :

- Cette loi est classiquement utilisée pour décrire des mélanges liquides. Cependant, rien ne s'oppose à son utilisation dans le cadre de mélanges gazeux.
- La constante de HENRY  $H_{i,j}^z$  doit être regardée comme la fugacité du constituant  $i$  pur dans un état liquide fictif (ou hypothétique). Comme on peut le voir en Figure A-8,  $H_{i,j}^z$  se lit sur la courbe  $f_i$  vs  $x_i$  lorsque la droite de HENRY coupe l'axe des ordonnées en  $z_i = 1$  (corps  $i$  pur) dans le plan  $(f_i, z_i)$  :

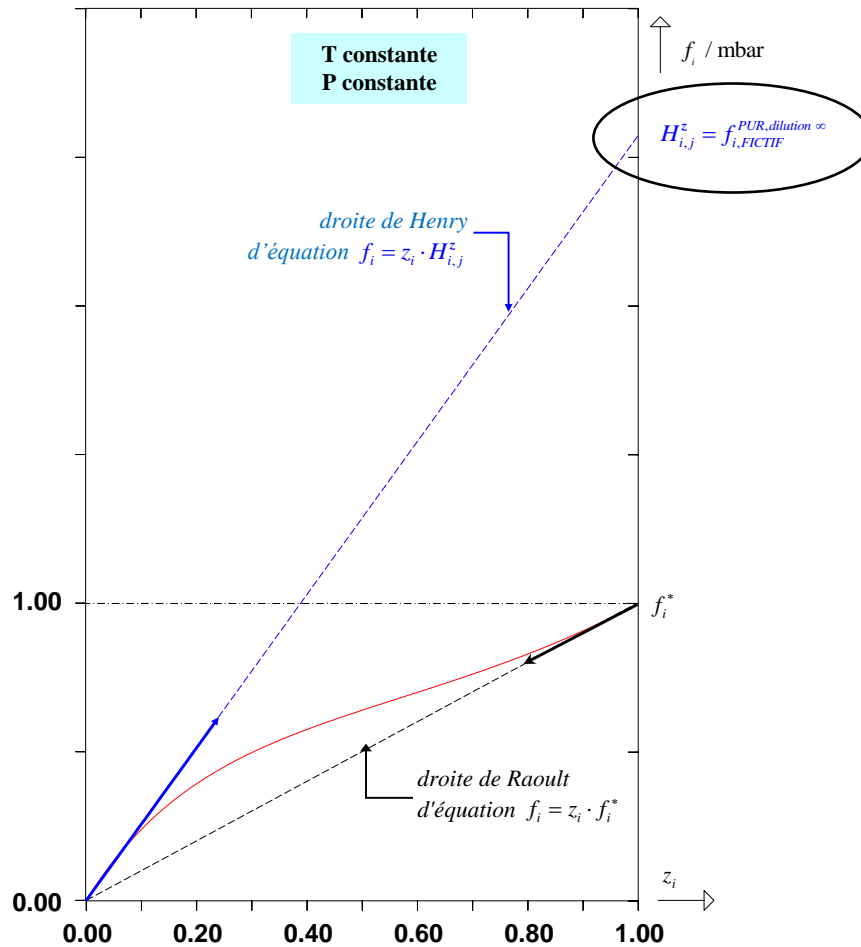


Figure A-8. Détermination graphique de la constante de HENRY

**Définition d'un mélange de référence dans lequel les propriétés du constituant  $i$  dilué s'appliquent sur tout le domaine de composition (mélange de référence de HENRY) :**

On peut définir un *mélange de référence de HENRY* pour un constituant  $i$  comme étant un mélange ou le comportement de  $i$  dans un mélange réel au voisinage de  $z_i = 0$  (suivant la loi de HENRY) est extrapolé à tout le domaine de composition.

Par extension de l'équation (A.53) sur tout le domaine de composition, on définit le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un *mélange de référence de HENRY* comme étant :

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf},\text{HENRY},z}(T,P,z) = g_{i,\varphi}^*(T,P) + RT \ln z_i + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT},z,\infty}(T,P) \quad (\text{A.54})$$

**Remarque :**

À  $T$  et  $P$  fixées, l'activité (selon RAOULT) du constituant  $i$  dans ce mélange de référence est égale à  $z_i \cdot \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT},z,\infty}(T,P)$  sur toute la plage de composition. Ceci implique qu'au voisinage de  $z_i = 1$ , l'activité du constituant  $i$  n'équivaut pas à  $z_i$  et la loi de RAOULT est donc violée.

**Expression du potentiel chimique du constituant i dans un mélange réel vu comme une extension d'un mélange de référence de HENRY :**

On peut exprimer le potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange réel en fonction du potentiel chimique qu'aurait ce même constituant dans un mélange de référence de HENRY . De la même manière qu'au paragraphe II.4.2, on exprime le terme correctif en fonction d'un coefficient d'activité  $\gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T,P,z)$ . L'expression du potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange réel en fonction du potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange de référence de HENRY est :

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{FR}(T,P,z) = \underbrace{\bar{g}_{i,\varphi}^{réf,HENRY,z}(T,P,z)}_{g_{i,\varphi}^*(T,P) + RT \ln z_i + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T,P)} + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T,P,z) \quad (A.55)$$

**Remarque :**

On pourrait théoriquement définir une infinité de mélanges de référence pour écrire le potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange réel. En pratique, on n'utilise que les mélanges de référence de RAOULT et de HENRY (voir paragraphe II.5.1).

**Relation entre les coefficients d'activité utilisés lorsque le potentiel chimique d'un constituant i est écrit en utilisant un mélange de référence de RAOULT ou un mélange de référence de HENRY :**

On peut égaliser les expressions (A.39) et (A.55) afin d'obtenir une relation entre  $\gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T,P,z)$  et  $\gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T,P,z)$  :

$$\begin{aligned} g_{i,\varphi}^*(T,P) + RT \ln z_i + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T,P) + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T,P,z) \\ = g_{i,\varphi}^*(T,P) + RT \ln z_i + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T,P,z) \end{aligned}$$

D'où :

$$\gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T,P,z) = \frac{\gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T,P,z)}{\gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T,P)} \quad (A.56)$$

**Remarque :**

Dans une solution idéale (mélange de référence de RAOULT),  $\gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z} = \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty} = \gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z} = 1$ . Graphiquement, cela se traduit par le fait que les deux droites de RAOULT et de HENRY (ainsi que celle décrivant le mélange réel) sont confondues (voir Figure A-7). De plus, dans une solution idéale, la constante de HENRY du constituant i est telle que  $H_{i,j}^z = f_i^*$  (voir Figure A-8).



## II.5. Généralisation des concepts : écriture du potentiel chimique du constituant $i$ dans un mélange fluide réel avec d'autres variables de composition que les fractions molaires (concentrations molaires)

### II.5.1. Ecriture généralisée du potentiel chimique d'un constituant dans l'échelle des fractions molaires

On a précédemment obtenu les expressions du potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange réel en fonction du potentiel chimique de ce même constituant dans un *mélange de référence de RAOULT* et dans un *mélange de référence de HENRY* écrites dans l'échelle des fractions molaires.

<b>Mélange de référence de RAOULT</b>	$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, \mathbf{z}) = \underbrace{\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \text{RAOULT}, \mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z})}_{g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln z_i} + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT}, \mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z}) \quad (\text{A.57})$
<b>Mélange de référence de HENRY</b>	$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, \mathbf{z}) = \underbrace{\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \text{HENRY}, \mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z})}_{g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln z_i + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT}, \mathbf{z}, \infty}(T, P)} + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY}, \mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z}) \quad (\text{A.58})$

### Coefficient d'activité d'un constituant $i$ dans un mélange fluide réel défini pour un mélange de référence donné :

Pour un *mélange de référence* donné, on définit le coefficient d'activité du constituant  $i$  à partir de la relation :

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, \mathbf{z}) = \bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z}) + RT \ln \underbrace{\gamma_{i,\varphi}^{\mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z})}_{\substack{\text{Depend du mélange} \\ \text{de référence choisi} \\ \text{et de la variable} \\ \text{de composition}}} \quad (\text{A.59})$$

### Activité d'un constituant $i$ dans un mélange réel défini pour un mélange de référence donné :

Pour un *mélange de référence* donné, l'activité du constituant  $i$  dans le mélange réel est définie par :

$$a_{i,\varphi}^{\mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z}) = \underbrace{z_i}_{\substack{\text{Depend du mélange} \\ \text{de référence choisi} \\ \text{et de la variable} \\ \text{de composition}}} \cdot \underbrace{\gamma_{i,\varphi}^{\mathbf{z}}(T, P, \mathbf{z})}_{\substack{\text{Depend du mélange} \\ \text{de référence choisi} \\ \text{et de la variable} \\ \text{de composition}}} \quad (\text{A.60})$$

Dans les cas des *mélanges de référence de RAOULT* ou de *HENRY*, l'activité d'un constituant  $i$  s'écrit :

<b>Mélange de référence de RAOULT</b>	$a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, z) = z_i \cdot \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, z) \quad (A.61)$
<b>Mélange de référence de HENRY</b>	$a_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T, P, z) = z_i \cdot \gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T, P, z) \quad (A.62)$

### Résumé :

Ces grandeurs sont reliées comme montré dans le tableau ci-dessous :

<b>Mélange de référence de RAOULT</b>	$\bar{g}_{i,\varphi}^{FR}(T, P, z) = g_{i,\varphi}^*(T, P) + \underbrace{RT \ln z_i + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z}(T, P, z)}_{RT \ln a_{i,\varphi}^{RAOULT,z}} \quad (A.63)$
<b>Mélange de référence de HENRY</b>	$\bar{g}_{i,\varphi}^{FR}(T, P, z) = g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T, P) + \underbrace{RT \ln z_i + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T, P, z)}_{RT \ln a_{i,\varphi}^{HENRY,z}} \quad (A.64)$

Remarque : généralisation de la notion de mélange de référence

Les deux mélanges de référence (RAOULT et HENRY) précédemment introduits sont définis par :

$$\begin{cases} \bar{g}_{i,\varphi}^{ref,RAOULT,z}(T, P, z) = g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln z_i \\ \bar{g}_{i,\varphi}^{ref,HENRY,z}(T, P, z) = g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T, P) + RT \ln z_i \end{cases}$$

En termes d'activité, les relations précédentes s'écrivent :

$$\begin{cases} a_{i,\varphi}^{ref,RAOULT,z}(T, P, z) = z_i \\ a_{i,\varphi}^{ref,HENRY,z}(T, P, z) = z_i \cdot \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T, P) \end{cases}$$

De manière générale, le potentiel chimique et l'activité d'un constituant  $i$  dans un mélange de référence s'écrivent :

$$\begin{cases} \bar{g}_{i,\varphi}^{ref,z}(T, P, z) = g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln k^{ref}(T, P) + RT \ln z_i \\ a_{i,\varphi}^{ref}(T, P, z) = z_i \cdot k^{ref}(T, P) \end{cases}$$

Avec :

- ❖  $k^{ref}$  : constante de proportionnalité associée au mélange de référence choisi ne dépendant au plus que de  $T$  et de  $P$  :

$$\begin{cases} k^{ref} = 1 & \text{dans un mélange de référence de RAOULT} \\ k^{ref} = \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T,P) & \text{dans un mélange de référence de HENRY} \end{cases}$$

### II.5.2. Ecriture du potentiel chimique d'un constituant dans d'autres variables de composition

Dans toute cette partie, on se place dans les unités du système international. Les résultats présentés sont issus de plusieurs ouvrages [82], [119]–[121].

Jusqu'à présent, le potentiel chimique du constituant  $i$  a été écrit en prenant comme *variable de composition* la fraction molaire  $z_i$  (pour le signifier, l'exposant  $z$  a été utilisé dans les équations). Il est possible d'écrire ce même potentiel chimique en prenant d'autres *variables de composition* comme la concentration molaire ou la molalité (en mol/kg de solvant). Pour cela, les termes dépendant du vecteur des fractions molaires doivent être réévalués.

#### Relation entre les coefficients d'activité du constituant $i$ d'un fluide réel dans l'échelle des fractions molaires et dans l'échelle des concentrations molaires dans le cas où un mélange de référence de HENRY est utilisé :

En prenant un *mélange de référence de HENRY*, le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange réel écrit dans l'échelle des fractions molaires s'exprime par la relation suivante :

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{FR}(T,P,z) = g_{i,\varphi}^*(T,P) + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T,P) + RT \ln z_i + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T,P,z) \quad (\text{A.65})$$

De plus, la fraction molaire de  $i$  et la concentration molaire de  $i$  sont reliées par :

$$z_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{V} \cdot \frac{V}{n} = c_i \cdot v \quad (\text{A.66})$$

Avec :

- ❖  $n = \sum_k n_k$  : quantité de matière totale du système
- ❖  $V$  : volume total du système
- ❖  $v$  : volume molaire total du système

En injectant l'équation (A.66) dans l'équation (A.65), il vient :

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{FR}(T,P,c) = g_{i,\varphi}^*(T,P) + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T,P) + RT \ln c_i + RT \ln \left[ v(T,P,z) \cdot \gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T,P,z) \right]$$

Soit, en introduisant la concentration standard  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

96

$$\begin{aligned} \bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, \mathbf{c}) = & g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT},z,\infty}(T, P) + RT \ln \left( \frac{c_i}{c^\circ} \right) \\ & + RT \ln [v(T, P, \mathbf{z}) \cdot c^\circ] + RT \ln [\gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},z}(T, P, \mathbf{z})] \end{aligned} \quad (\text{A.67})$$

Remarques :

- Il est important de noter que l'équation (A.67) est valable pour tout type de mélanges. En effet, cette relation s'établit sans aucune supposition sur la présence de composés majoritaires ou minoritaires (solutés ou solvants) dans le FR.
- On peut obtenir le même type de relation en prenant comme mélange de référence un mélange de référence de RAOULT.

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, \mathbf{c}) = g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln \left( \frac{c_i}{c^\circ} \right) + RT \ln [v(T, P, \mathbf{z}) \cdot c^\circ] + RT \ln [\gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT},z}(T, P, \mathbf{z})]$$

L'échelle des concentrations est fréquemment utilisée dans le cadre des travaux portant sur le phénomène de solvation. Par la suite, on s'intéresse uniquement à des **systèmes pseudo-binaires** composés de :

- un solvant  $s$  présent en quantité ultra-majoritaire.
- un ensemble de  $p$  solutés tous présents en très faibles quantités.

On définit à présent un coefficient d'activité dans l'échelle des concentrations molaires selon [82], [120], [121] :

$$\gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},c} = \frac{v}{v_s^*} \cdot \gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},z} \quad (\text{A.68})$$

Avec :

- ❖  $v_s^*$  : volume molaire du solvant pur
- ❖  $v$  : volume molaire total de la solution



La relation (A.68) est valable uniquement dans le cas où  $\lim_{c_i \rightarrow 0} v = v_s^*$ , soit lorsque :

- ❖ le système est un binaire composé d'un solvant  $s$  et d'un soluté  $i$ ,
- ❖ le système est un pseudo-binaire composé d'un solvant  $s$ , d'un soluté  $i$  et d'autres solutés tous présents en très faibles quantités (infiniment dilués),

Dans ce cas, le coefficient d'activité  $\gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},c}$  vaut toujours 1 lorsque  $c_i$  tend vers 0 :

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} \gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},c} = \lim_{z_i \rightarrow 0} \frac{v}{v_s^*} \gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},z} = \frac{v_s^*}{v_s^*} \times \underbrace{\lim_{z_i \rightarrow 0} \gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},z}}_1 = 1$$

Remarque :

- Cette relation n'est pas unanimement établie dans la littérature. En effet, MICHELSEN & MOLLERUP [119] considèrent que le coefficient d'activité d'un constituant est

indépendant de l'échelle des concentrations choisie, i.e.,  
 $\gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T,P,z) = \gamma_{i,\varphi}^{HENRY,c}(T,P,c)$

- Une approche similaire pourrait permettre de définir des coefficients d'activité de RAOULT dans l'échelle des concentrations :

$$\gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,c} = \frac{V}{v_i^*} \cdot \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z} \quad (A.69)$$

Avec :

❖  $v_i^*$  : Volume molaire du soluté  $i$  pur

**Relation entre les potentiels chimiques d'un soluté  $i$  dans un mélange de référence de HENRY dans l'échelle des fractions molaires et dans l'échelle des concentrations :**

En repartant de l'expression du potentiel chimique d'un soluté  $i$  dans un mélange réel écrite en fonction du potentiel chimique de ce soluté dans un *mélange de référence de HENRY*, on peut établir la relation entre  $\bar{g}_{i,\varphi}^{réf,HENRY,z}(T,P,z)$  et  $\bar{g}_{i,\varphi}^{réf,HENRY,c}(T,P,c)$ . En effet, on peut écrire :

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{FR}(T,P,z) = g_{i,\varphi}^*(T,P) + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T,P) + RT \ln z_i + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{HENRY,z}(T,P,z)$$

Or, d'après les équations (A.66) et (A.68), on a :

$$\begin{aligned} \bar{g}_{i,\varphi}^{FR}(T,P,c) &= g_{i,\varphi}^*(T,P) + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T,P) + RT \ln [c_i \cdot v(T,P,c)] \\ &+ RT \ln \left[ \frac{v_s^*(T,P)}{v(T,P,c)} \cdot \gamma_{i,\varphi}^{HENRY,c}(T,P,c) \right] \end{aligned} \quad (A.70)$$

Après simplification et introduction de la concentration standard  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , cette équation peut se réécrire :

$$\begin{aligned} \bar{g}_{i,\varphi}^{FR}(T,P,c) &= g_{i,\varphi}^*(T,P) + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T,P) + RT \ln [v_s^*(T,P) \cdot c^\circ] + RT \ln \left( \frac{c_i}{c^\circ} \right) \\ &+ RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{HENRY,c}(T,P,c) \end{aligned} \quad (A.71)$$

On peut en déduire l'expression du potentiel chimique d'un soluté  $i$  dans un *mélange de référence de HENRY* :

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{réf,HENRY,c}(T,P,c) = g_{i,\varphi}^*(T,P) + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{RAOULT,z,\infty}(T,P) + RT \ln [v_s^*(T,P) \cdot c^\circ] + RT \ln \left( \frac{c_i}{c^\circ} \right) \quad (A.72)$$

**Remarques :**

- Comme déjà énoncé ci-dessus, la relation n'est valable que dans le cas d'un système binaire composé d'un soluté  $i$  et d'un solvant  $s$  ou dans le cas de systèmes pseudo-

binaires contenant un solvant  $s$ , un soluté  $i$  et d'autres solutés en très faibles quantités de sorte que  $\lim_{c_i \rightarrow 0} v = v_s^*$ .

- Le même raisonnement peut être fait en prenant comme référence un mélange de référence de RAOULT. On obtient alors :

$$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf,RAOULT},c}(T, P, \mathbf{c}) = g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln [v_i^*(T, P) \cdot c^\circ] + RT \ln \left( \frac{c_i}{c^\circ} \right) \quad (\text{A.73})$$

### II.5.3. Récapitulatif sur l'écriture du potentiel chimique d'un constituant $i$ dans un mélange réel en fonction du choix de la *variable de composition* et du *mélange de référence*

Comme énoncé en introduction de la partie II.4 le potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange réel peut s'écrire de manière générale :

$$\bar{g}_i^{\text{FR}}(T, P, \zeta) = \bar{g}_i^{\text{mél de réf}, \zeta}(T, P, \zeta) + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{mél de réf}, \zeta}(T, P, \zeta) \quad (\text{A.74})$$

Avec :

- ❖  $\zeta$  : vecteur de la *variable de composition* choisie (fraction molaire, concentration molaire...)
- ❖  $\bar{g}_i^{\text{mél de réf}, \zeta}$  : potentiel chimique du constituant  $i$  dans un *mélange de référence* choisi. Ce potentiel chimique dépend donc du choix du *mélange de référence* <sup>mél de réf</sup> et de la *variable de composition*  $\zeta$
- ❖  $\gamma_{i,\varphi}^{\text{mél de réf}, \zeta}$  : coefficient d'activité dépendant du choix du *mélange de référence* <sup>mél de réf</sup> et de la *variable de composition*  $\zeta$

Les tableaux récapitulatifs ci-dessous fournissent les différentes formulations du potentiel chimique d'un constituant  $i$  dans un mélange réel selon le choix de la *variable de composition* (fraction molaire ou concentration molaire) et le choix du *mélange de référence* (*mélange de référence de RAOULT* ou *mélange de référence de HENRY*)

**Expressions du potentiel chimique du constituant  $i$  dans le mélange de référence :**

$\bar{g}_i^{\text{mél de réf. } \zeta}$	Mélange de référence de <b>RAOULT</b>	Mélange de référence de <b>HENRY</b>
<b>Echelle des fractions molaires</b>	$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \text{RAOULT}, z} = g_{i,\varphi}^* + RT \ln z_i$	$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \text{HENRY}, z} = g_{i,\varphi}^* + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT}, z, \infty} + RT \ln z_i$
<b>Echelle des concentrations molaires</b>	$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \text{RAOULT}, c} = g_{i,\varphi}^*(T, P) + RT \ln(v_i^* \cdot c^\circ) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$	$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \text{HENRY}, c} = g_{i,\varphi}^* + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT}, z, \infty} + RT \ln(v_s^* \cdot c^\circ) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$ ⚠



La relation est valable uniquement dans le cas où  $\lim_{c_i \rightarrow 0} v = v_s^*$ , soit lorsque :

- ❖ le système est un binaire composé d'un solvant  $s$  d'un soluté  $i$
- ❖ le système est un pseudo-binaire composé d'un solvant  $s$ , d'un soluté  $i$  et d'autres solutés tous présents en très faibles quantités (infiniment dilués)

On rappelle les expressions générales du potentiel chimique du constituant  $i$  dans un mélange réel en fonction du *mélange de référence* choisi et de la *variable de composition*  $\zeta$  :

**Expressions du potentiel chimique du constituant  $i$  dans le mélange fluide réel :**

$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, \zeta)$	Mélange de référence de <b>RAOULT</b>	Mélange de référence de <b>HENRY</b>
<b>Echelle des fractions molaires</b>	$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, z) = \bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \text{RAOULT}, z} + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT}, z}$	$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, z) = \bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \text{HENRY}, z} + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY}, z}$
<b>Echelle des concentrations molaires</b>	$\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, c) = \bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \text{RAOULT}, c} + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT}, c}$	⚠ $\bar{g}_{i,\varphi}^{\text{FR}}(T, P, c) = \bar{g}_{i,\varphi}^{\text{réf.}, \text{HENRY}, c} + RT \ln \gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY}, c}$

Les relations entre les différents coefficients d'activité sont regroupées dans le tableau ci-après.

**Relations de passages entre les coefficients d'activité du constituant  $i$  dans le mélange fluide réel :**

$\gamma_{i,\varphi}^{\text{CHOIX REF.}\zeta}$	<i>Mélange de référence de RAOULT</i>	$\leftrightarrow$	<i>Mélange de référence de HENRY</i>
<b>Echelle des fractions molaires</b>	$\gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT},z}$	$\gamma_i^{\text{HENRY},z} = \frac{\gamma_i^{\text{RAOULT},z}}{\gamma_i^{\text{RAOULT},z,\infty}}$	$\gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},z}$
$\updownarrow$	$\gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT},z} = \frac{v_i^*}{v} \cdot \gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT},c}$		$\triangle \gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},z} = \frac{v_s^*}{v} \cdot \gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},c}$
<b>Echelle des concentrations molaires</b>	$\gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT},c}$	$\triangle \gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},c} = \frac{v_i^*}{v_s^*} \cdot \frac{\gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT},c}}{\gamma_{i,\varphi}^{\text{RAOULT},z,\infty}}$	$\triangle \gamma_{i,\varphi}^{\text{HENRY},c}$



---

# **Bibliographie**

---

- [1] A. De Vita *et al.*, *EU reference scenario 2016: energy, transport and GHG emissions : trends to 2050*. Luxembourg: Publications Office, 2016.
- [2] V. Warth, F. Battin-Leclerc, R. Fournet, P. . Glaude, G. . Côme, and G. Scacchi, "Computer based generation of reaction mechanisms for gas-phase oxidation," *Comput. Chem.*, vol. 24, no. 5, pp. 541–560, Jul. 2000.
- [3] S. W. Benson and J. H. Buss, "Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties," *J. Chem. Phys.*, vol. 29, no. 3, pp. 546–572, Sep. 1958.
- [4] S. W. Benson, *Thermochemical kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*, 2d ed. New York: Wiley, 1976.
- [5] A. Jalan, "Predictive Kinetic Modeling of Low-Temperature Hydrocarbon Oxidation," Massachusetts Institute of Technology, 2014.
- [6] A. Jalan, R. H. West, and W. H. Green, "An Extensible Framework for Capturing Solvent Effects in Computer Generated Kinetic Models," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 10, pp. 2955–2970, Mar. 2013.
- [7] A. Jalan, R. W. Ashcraft, R. H. West, and W. H. Green, "Predicting solvation energies for kinetic modeling," *Annu. Rep. Sect. C Phys. Chem.*, vol. 106, p. 211, 2010.
- [8] A. Ben-Naim, *Solvation Thermodynamics*. Boston, MA: Springer US, 1987.
- [9] E. Voutsas, V. Louli, C. Boukouvalas, K. Magoulas, and D. Tassios, "Thermodynamic property calculations with the universal mixing rule for EoS/GE models: Results with the Peng–Robinson EoS and a UNIFAC model," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 241, no. 1–2, pp. 216–228, Mar. 2006.
- [10] *Encyclopaedia Britannica*, 15th ed., vol. 16. 1974.
- [11] R. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*. Cambridge University: Press, Cambridge, 1956.
- [12] J. Á. Sordo, "Solvation thermodynamics: two formulations and some misunderstandings," *RSC Adv*, vol. 5, no. 116, pp. 96105–96116, 2015.
- [13] A. V. Marenich *et al.*, "Minnesota Solvation Database - version 2012, University of Minnesota, Minneapolis, 2012.," 2012.
- [14] T. Kim and H. Park, "Computational prediction of octanol–water partition coefficient based on the extended solvent-contact model," *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 60, pp. 108–117, Jul. 2015.
- [15] D. J. Giesen, G. D. Hawkins, D. A. Liotard, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "A universal model for the quantum mechanical calculation of free energies of solvation in non-aqueous solvents," *Theor. Chem. Acc. Theory Comput. Model. Theor. Chim. Acta*, vol. 98, no. 2–3, pp. 85–109, Dec. 1997.
- [16] A. J. Bordner, C. N. Cavasotto, and R. A. Abagyan, "Accurate Transferable Model for Water, *n*-Octanol, and *n*-Hexadecane Solvation Free Energies," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 42, pp. 11009–11015, Oct. 2002.
- [17] J. Dearden and G. Bresnen, "Thermodynamics of Water-octanol and Water-cyclohexane Partitioning of some Aromatic Compounds," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 119–129, Jan. 2005.
- [18] A. C. Chamberlin, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Predicting Aqueous Free Energies of Solvation as Functions of Temperature," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 11, pp. 5665–5675, Mar. 2006.
- [19] V. Majer, J. Sedlbauer, and G. Bergin, "Henry's law constant and related coefficients for aqueous hydrocarbons, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S over a wide range of temperature and pressure," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 272, no. 1–2, pp. 65–74, Oct. 2008.
- [20] M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, M. A. Stolov, N. Ferrando, R. Lugo, and J.-C. de Hemptinne, "Guaiacol and its mixtures: New data and predictive models. Part 2: Gibbs energy of solvation," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 470, pp. 91–100, Aug. 2018.
- [21] P. Muller, "Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 5, p. 1164, Jan. 1994.
- [22] V. I. Minkin, "Glossary of terms used in theoretical organic chemistry," *Pure Appl. Chem.*, vol. 71, no. 10, p. 1962, Jan. 1999.

- [23] A. Ben-Naim, "Standard thermodynamics of transfer. Uses and misuses," *J. Phys. Chem.*, vol. 82, no. 7, pp. 792–803, Apr. 1978.
- [24] L. Bernazzani *et al.*, "Thermodynamic study of organic compounds in di-n-butyl ether. Enthalpy and Gibbs energy of solvation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, no. 21, pp. 4829–4836, 2000.
- [25] L. Lepori, P. Gianni, and E. Matteoli, "Thermodynamic study of tetrachloromethane or heptane + cycloalkane mixtures: Excess and solvation Gibbs energies," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 124, no. 3, pp. 1497–1509, Jun. 2016.
- [26] L. Lepori, E. Matteoli, P. Gianni, and M. C. Righetti, "Thermodynamic study of heptane+amine mixtures. V. Excess and solvation Gibbs energies," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 387, pp. 198–208, Feb. 2015.
- [27] I. A. Sedov, M. A. Stolov, and B. N. Solomonov, "Solvophobic effects and relationships between the Gibbs energy and enthalpy for the solvation process: SOLVOPHOBIC EFFECTS," *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 24, no. 11, pp. 1088–1094, Nov. 2011.
- [28] I. A. Sedov, M. A. Stolov, and B. N. Solomonov, "Enthalpies and Gibbs free energies of solvation in ethylene glycol at 298K: Influence of the solvophobic effect," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 354, pp. 95–101, Sep. 2013.
- [29] I. A. Sedov, M. A. Stolov, and B. N. Solomonov, "Evaluating the contribution of solvophobic effects to the Gibbs energy of solvation in methanol," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 85, no. 4, pp. 621–626, Apr. 2011.
- [30] I. A. Sedov, T. I. Magsumov, M. A. Stolov, and B. N. Solomonov, "Standard molar Gibbs free energy and enthalpy of solvation of low polar solutes in formamide derivatives at 298K," *Thermochim. Acta*, vol. 623, pp. 9–14, Jan. 2016.
- [31] N. Matubayasi, "Free-energy analysis of protein solvation with all-atom molecular dynamics simulation combined with a theory of solutions," *Curr. Opin. Struct. Biol.*, vol. 43, pp. 45–54, Apr. 2017.
- [32] S. A. Martins, S. F. Sousa, M. J. Ramos, and P. A. Fernandes, "Prediction of Solvation Free Energies with Thermodynamic Integration Using the General Amber Force Field," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, no. 8, pp. 3570–3577, Aug. 2014.
- [33] B. Dominy, "Molecular Recognition and Binding Free Energy Calculations in Drug Development," *Curr. Pharm. Biotechnol.*, vol. 9, no. 2, pp. 87–95, Apr. 2008.
- [34] K. Raha and K. M. Merz, "Chapter 9 Calculating Binding Free Energy in Protein–Ligand Interaction," *Annu. Rep. Comput. Chem.*, vol. 1, pp. 113–130, 2005.
- [35] M. R. Shirts, J. W. Pitera, W. C. Swope, and V. S. Pande, "Extremely precise free energy calculations of amino acid side chain analogs: Comparison of common molecular mechanics force fields for proteins," *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 11, pp. 5740–5761, Sep. 2003.
- [36] W. L. Jorgensen, "The Many Roles of Computation in Drug Discovery," *Science*, vol. 303, no. 5665, pp. 1813–1818, Mar. 2004.
- [37] E. L. Ratkova, D. S. Palmer, and M. V. Fedorov, "Solvation Thermodynamics of Organic Molecules by the Molecular Integral Equation Theory: Approaching Chemical Accuracy," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 13, pp. 6312–6356, Jul. 2015.
- [38] M. Rami Reddy and M. D. Erion, Eds., *Free energy calculations in rational drug design*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001.
- [39] P. S. Redmill, S. L. Capps, P. T. Cummings, and C. McCabe, "A molecular dynamics study of the Gibbs free energy of solvation of fullerene particles in octanol and water," *Carbon*, vol. 47, no. 12, pp. 2865–2874, Oct. 2009.
- [40] C. West, J. Ogden, and E. Lesellier, "Possibility of predicting separations in supercritical fluid chromatography with the solvation parameter model," *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, no. 29, pp. 5600–5607, Jul. 2009.
- [41] J. V. Seeley, E. M. Libby, K. A. H. Edwards, and S. K. Seeley, "Solvation parameter model of comprehensive two-dimensional gas chromatography separations," *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, no. 10, pp. 1650–1657, Mar. 2009.
- [42] M. H. Abraham, C. F. Poole, and S. K. Poole, "Classification of stationary phases and other materials by gas chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 842, pp. 79–114, 1999.

- [43] J. R. Pliego Jr., "Prediction of Phase Separation Using a Modified Regular Solution Theory and the SMD Continuum Solvation Model," *J. Braz. Chem. Soc.*, 2015.
- [44] C. Hsieh and S. Lin, "Determination of cubic equation of state parameters for pure fluids from first principle solvation calculations," *AIChE J.*, vol. 54, no. 8, pp. 2174–2181, Aug. 2008.
- [45] C.-M. Hsieh and S.-T. Lin, "First-Principles Predictions of Vapor–Liquid Equilibria for Pure and Mixture Fluids from the Combined Use of Cubic Equations of State and Solvation Calculations," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 6, pp. 3197–3205, Mar. 2009.
- [46] S.-T. Lin, "Thermodynamic equations of state from molecular solvation," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 245, no. 2, pp. 185–192, Aug. 2006.
- [47] M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. Fuchs, and E. J. Chambers, "Thermodynamics of solute transfer from water to hexadecane," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 2, p. 291, 1990.
- [48] D. L. Mobley and J. P. Guthrie, "FreeSolv: a database of experimental and calculated hydration free energies, with input files," *J. Comput. Aided Mol. Des.*, vol. 28, no. 7, pp. 711–720, Jul. 2014.
- [49] J.-C. Bradley, M. H. Abraham, W. E. Acree, and A. Lang, "Predicting Abraham model solvent coefficients," *Chem. Cent. J.*, vol. 9, no. 1, p. 12, 2015.
- [50] M. H. Abraham, A. Ibrahim, and A. M. Zissimos, "Determination of sets of solute descriptors from chromatographic measurements," *J. Chromatogr. A*, vol. 1037, no. 1–2, pp. 29–47, May 2004.
- [51] J. Zhang, B. Tuguldur, and D. van der Spoel, "Force Field Benchmark of Organic Liquids. 2. Gibbs Energy of Solvation," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 55, no. 6, pp. 1192–1201, Jun. 2015.
- [52] T. P. Straatsma, H. J. C. Berendsen, and J. P. M. Postma, "Free energy of hydrophobic hydration: A molecular dynamics study of noble gases in water," *J. Chem. Phys.*, vol. 85, no. 11, pp. 6720–6727, Dec. 1986.
- [53] B. Wang, Z. Zhao, and G.-W. Wei, "Automatic parametrization of non-polar implicit solvent models for the blind prediction of solvation free energies," *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 12, p. 124110, Sep. 2016.
- [54] J. D. Thompson, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Predicting aqueous solubilities from aqueous free energies of solvation and experimental or calculated vapor pressures of pure substances," *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 3, pp. 1661–1670, Jul. 2003.
- [55] J. Wang, W. Wang, S. Huo, M. Lee, and P. A. Kollman, "Solvation Model Based on Weighted Solvent Accessible Surface Area," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 21, pp. 5055–5067, May 2001.
- [56] T. Sulea, D. Wanapun, S. Dennis, and E. O. Purisima, "Prediction of SAMPL-1 Hydration Free Energies Using a Continuum Electrostatics-Dispersion Model <sup>†</sup>," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 14, pp. 4511–4520, Apr. 2009.
- [57] A. Nicholls, S. Wlodek, and J. A. Grant, "The SAMPL1 Solvation Challenge: Further Lessons Regarding the Pitfalls of Parametrization <sup>†</sup>," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 14, pp. 4521–4532, Apr. 2009.
- [58] A. Klamt and M. Diedenhofen, "Calculation of Solvation Free Energies with DCOSMO-RS," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 21, pp. 5439–5445, May 2015.
- [59] A. Klamt, "Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 7, pp. 2224–2235, Feb. 1995.
- [60] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger, and J. C. W. Lohrenz, "Refinement and Parametrization of COSMO-RS," *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, no. 26, pp. 5074–5085, Jun. 1998.
- [61] J. P. Guthrie, "A Blind Challenge for Computational Solvation Free Energies: Introduction and Overview," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 14, pp. 4501–4507, Apr. 2009.
- [62] R. Privat, J.-N. Jaubert, and E. Moine, "Improving Students' Understanding of the Connections between the Concepts of Real-Gas Mixtures, Gas Ideal-Solutions, and Perfect-Gas Mixtures," *J. Chem. Educ.*, vol. 93, no. 12, pp. 2040–2045, Dec. 2016.
- [63] R. Rowler, W. Wilding, J. Oscarson, Y. Yang, and N. Giles, *DIPPR Data Compilation of Pure Chemical Properties*. Design Institute for Physical Properties, AiChE, New York, NY, 2010.

- [64] O. A. Hougen, K. M. Watson, and R. A. Ragatz, *Chemical process principles. 2: Thermodynamics*, 2. ed., [Nachdr.]. New York: Wiley, 1959.
- [65] R. P. Danner and M. A. Gess, "A data base standard for the evaluation of vapor-liquid-equilibrium models," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 56, pp. 285–301, Jan. 1990.
- [66] E. Moine, R. Privat, B. Sirjean, and J.-N. Jaubert, "Estimation of Solvation Quantities from Experimental Thermodynamic Data: Development of the Comprehensive CompSol Databank for Pure and Mixed Solutes," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 46, no. 3, p. 33102, Sep. 2017.
- [67] E. Voutsas, K. Magoulas, and D. Tassios, "Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng–Robinson Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 19, pp. 6238–6246, Sep. 2004.
- [68] E. G. Petropoulou and E. C. Voutsas, "Thermodynamic Modeling and Simulation of Natural Gas Dehydration Using Triethylene Glycol with the UMR-PRU Model," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 25, pp. 8584–8604, Jun. 2018.
- [69] V. Louli *et al.*, "Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 334, pp. 1–9, Nov. 2012.
- [70] G. D. Pappa, C. Perakis, I. N. Tsimpanogiannis, and E. C. Voutsas, "Thermodynamic modeling of the vapor–liquid equilibrium of the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixture," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 284, no. 1, pp. 56–63, Oct. 2009.
- [71] H. K. Hansen, B. Coto, and B. Kuhlmann, "UNIFAC with Lineary Temperature-Dependent Group-Interaction Parameters. Internal Report.," Institut for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Universitet, 1992.
- [72] A. Pénélox, E. Rauzy, and R. Fréze, "A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 8, no. 1, pp. 7–23, Jan. 1982.
- [73] A. Fredenslund, R. L. Jones, and J. M. Prausnitz, "Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures," *AIChE J.*, vol. 21, no. 6, pp. 1086–1099, Nov. 1975.
- [74] A. Bondi, *Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses*. Wiley, 1968.
- [75] J. Marrero and R. Gani, "Group-contribution based estimation of pure component properties," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 183–184, pp. 183–208, Jul. 2001.
- [76] L. Constantinou and R. Gani, "New group contribution method for estimating properties of pure compounds," *AIChE J.*, vol. 40, no. 10, pp. 1697–1710, Oct. 1994.
- [77] K. G. Joback and R. C. Reid, "ESTIMATION OF PURE-COMPONENT PROPERTIES FROM GROUP-CONTRIBUTIONS," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 57, no. 1–6, pp. 233–243, Jul. 1987.
- [78] R. Privat, R. Gani, and J.-N. Jaubert, "Are safe results obtained when the PC-SAFT equation of state is applied to ordinary pure chemicals?," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 295, no. 1, pp. 76–92, Aug. 2010.
- [79] R. Privat, E. Conte, J.-N. Jaubert, and R. Gani, "Are safe results obtained when SAFT equations are applied to ordinary chemicals? Part 2: Study of solid–liquid equilibria in binary systems," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 318, pp. 61–76, Mar. 2012.
- [80] I. Polishuk, R. Privat, and J.-N. Jaubert, "Novel Methodology for Analysis and Evaluation of SAFT-Type Equations of State," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 38, pp. 13875–13885, Sep. 2013.
- [81] G. Soave, "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 6, p. 1197-, 1972.
- [82] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 3rd ed. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall PTR, 1999.
- [83] O. A. Hougen, K. M. Watson, and R. A. Ragatz, *Chemical process principles Part II Thermodynamics*, Second edition. 1959.
- [84] B. I. Lee and M. G. Kesler, "A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states," *AIChE J.*, vol. 21, no. 3, pp. 510–527, May 1975.
- [85] R. L. Scott, "Models for phase equilibria in fluid mixtures," *Acc. Chem. Res.*, vol. 20, no. 3, pp. 97–107, Mar. 1987.
- [86] P. H. Van Konynenburg and R. L. Scott, "Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures," *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 298, no. 1442, pp. 495–540, 1980.

- [87] J. M. H. Levelt Sengers, *How fluids unmix: discoveries by the school of Van der Waals and Kamerlingh Onnes*. Amsterdam: Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, 2002.
- [88] R. Privat and J.-N. Jaubert, "Classification of global fluid-phase equilibrium behaviors in binary systems," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 10, pp. 1807–1839, Oct. 2013.
- [89] M. Cismondi and M. L. Michelsen, "Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid–liquid–vapour equilibrium in binary mixtures," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 39, no. 3, pp. 287–295, Jan. 2007.
- [90] J. Gross and G. Sadowski, "Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 22, pp. 5510–5515, Oct. 2002.
- [91] J.-W. Qian, R. Privat, and J.-N. Jaubert, "Predicting the Phase Equilibria, Critical Phenomena, and Mixing Enthalpies of Binary Aqueous Systems Containing Alkanes, Cycloalkanes, Aromatics, Alkenes, and Gases ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2$ ) with the PPR78 Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 46, pp. 16457–16490, Nov. 2013.
- [92] Y. Le Guennec, S. Lasala, R. Privat, and J.-N. Jaubert, "A consistency test for  $\alpha$ -functions of cubic equations of state," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 427, pp. 513–538, Nov. 2016.
- [93] I. Polishuk, "Standardized Critical Point-Based Numerical Solution of Statistical Association Fluid Theory Parameters: The Perturbed Chain-Statistical Association Fluid Theory Equation of State Revisited," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 36, pp. 14127–14141, Sep. 2014.
- [94] X. Liang and G. M. Kontogeorgis, "New Variant of the Universal Constants in the Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 4, pp. 1373–1384, Feb. 2015.
- [95] T. Lafitte *et al.*, "Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments," *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 15, p. 154504, Oct. 2013.
- [96] H. G. Rackett, "Equation of state for saturated liquids," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 15, no. 4, pp. 514–517, Oct. 1970.
- [97] R. W. Hankinson and G. H. Thomson, "A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures," *AIChE J.*, vol. 25, no. 4, pp. 653–663, Jul. 1979.
- [98] P. D. Ting, P. C. Joyce, P. K. Jog, W. G. Chapman, and M. C. Thies, "Phase equilibrium modeling of mixtures of long-chain and short-chain alkanes using Peng–Robinson and SAFT," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 206, no. 1–2, pp. 267–286, Apr. 2003.
- [99] E. C. Voutsas, G. D. Pappa, K. Magoulas, and D. P. Tassios, "Vapor liquid equilibrium modeling of alkane systems with Equations of State: 'Simplicity versus complexity,'" *Fluid Phase Equilibria*, vol. 240, no. 2, pp. 127–139, Feb. 2006.
- [100] E. Hendriks *et al.*, "Industrial Requirements for Thermodynamics and Transport Properties," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 22, pp. 11131–11141, Nov. 2010.
- [101] J. Gross and G. Sadowski, "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 4, pp. 1244–1260, Feb. 2001.
- [102] A. Pina-Martinez, Y. Le Guennec, R. Privat, J.-N. Jaubert, and P. Mathias, "Analysis of the combinations of property data that are suitable for a safe estimation of consistent Two  $\alpha$ -function parameters. Updated parameter values for the translated-consistent tc-PR and tc-RK cubic equations of state.," *J. Chem. Eng. Data*, 2018.
- [103] Y. Le Guennec, R. Privat, and J.-N. Jaubert, "Development of the translated-consistent tc-PR and tc-RK cubic equations of state for a safe and accurate prediction of volumetric, energetic and saturation properties of pure compounds in the sub- and super-critical domains," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 429, pp. 301–312, Dec. 2016.
- [104] R. Privat, J.-N. Jaubert, and Y. Le Guennec, "Incorporation of a volume translation in an equation of state for fluid mixtures: which combining rule? which effect on properties of mixing?," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 427, pp. 414–420, Nov. 2016.
- [105] G. M. Kontogeorgis, E. C. Voutsas, I. V. Yakoumis, and D. P. Tassios, "An Equation of State for Associating Fluids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 11, pp. 4310–4318, Jan. 1996.
- [106] R. A. Pierotti, "A scaled particle theory of aqueous and nonaqueous solutions," *Chem. Rev.*, vol. 76, no. 6, pp. 717–726, Dec. 1976.

- 
- [107] R. W. Ashcraft, S. Raman, and W. H. Green, "Ab Initio Aqueous Thermochemistry: Application to the Oxidation of Hydroxylamine in Nitric Acid Solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 41, pp. 11968–11983, Oct. 2007.
- [108] C. Mintz, M. Clark, W. E. Acree, and M. H. Abraham, "Enthalpy of Solvation Correlations for Gaseous Solutes Dissolved in Water and in 1-Octanol Based on the Abraham Model," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 47, no. 1, pp. 115–121, Jan. 2007.
- [109] C. Mintz, M. Clark, K. Burton, W. E. Acree, and M. H. Abraham, "Enthalpy of Solvation Correlations for Gaseous Solutes Dissolved in Toluene and Carbon Tetrachloride Based on the Abraham Model," *J. Solut. Chem.*, vol. 36, no. 8, pp. 947–966, Jun. 2007.
- [110] C. Mintz, M. Clark, K. Burton, W. E. Acree, and M. H. Abraham, "Enthalpy of Solvation Correlations for Gaseous Solutes Dissolved in Benzene and in Alkane Solvents Based on the Abraham Model," *QSAR Comb. Sci.*, vol. 26, no. 8, pp. 881–888, Aug. 2007.
- [111] C. Mintz, T. Ladlie, K. Burton, M. Clark, W. E. Acree, and M. H. Abraham, "Enthalpy of Solvation Correlations for Gaseous Solutes Dissolved in Alcohol Solvents based on the Abraham Model," *QSAR Comb. Sci.*, vol. 27, no. 5, pp. 627–635, May 2008.
- [112] C. Mintz, K. Burton, W. E. Acree, and M. H. Abraham, "Enthalpy of solvation correlations for gaseous solutes dissolved in dimethyl sulfoxide and propylene carbonate based on the Abraham model," *Thermochim. Acta*, vol. 459, no. 1–2, pp. 17–25, Jul. 2007.
- [113] R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller, "Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics," Sandia National Labs., Livermore, CA, USA, Sep. 1989.
- [114] G. Scacchi, M. Bouchy, J.-F. Foucaut, O. Zahraa, and Fournet, *Cinétique et catalyse*. Paris: Lavoisier, 2011.
- [115] P. Barbe, F. Battin-Leclerc, and G. Côme, "Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K," *J. Chim. Phys.*, vol. 92, pp. 1666–1692, 1995.
- [116] R. Privat and J.-N. Jaubert, "Discussion around the paradigm of ideal mixtures with emphasis on the definition of the property changes on mixing," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 82, pp. 319–333, Sep. 2012.
- [117] C. G. Gray, K. E. Gubbins, and C. G. Joslin, *Theory of molecular fluids. Vol. 2: Applications*. Oxford: Oxford Univ. Press, 2011.
- [118] E. Tamir, A. Tamir, and M. B. King, "Explaining characteristic azeotropic behaviour," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 4, pp. 765–771, 1981.
- [119] M. L. Michelsen and J. M. Mollerup, *Thermodynamic models: fundamentals & computational aspects*, 2. ed. Holte: Tie-Line Publications, 2007.
- [120] S. Glasstone, *Thermodynamics for chemists*. New York: Narahari Press, 1947.
- [121] J. R. Elliott and C. T. Lira, *Introductory chemical engineering thermodynamics*, 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2012.





---

# Résumé

---

### Résumé en français

Les réactions d'oxydation d'hydrocarbures en phase liquide (aussi appelées *auto-oxydation*) jouent un rôle essentiel dans un grand nombre de procédés de l'industrie pétrochimique car elles assurent la conversion du pétrole en composés chimiques organiques valorisables. Elles régissent également la stabilité à l'oxydation des carburants (vieillesse) et des produits chimiques dérivés du pétrole. Ces réactions d'oxydation en phase liquide relèvent de mécanismes radicalaires en chaîne impliquant des milliers d'espèces et de réactions élémentaires. La modélisation cinétique de tels systèmes reste actuellement un défi car elle nécessite de disposer de données thermodynamiques et cinétiques précises, qui sont rares dans la littérature.

Le logiciel EXGAS, développé au LRGP, permet de générer automatiquement des modèles cinétiques détaillés pour des réactions d'oxydation d'hydrocarbures en phase gazeuse. Qu'il s'agisse d'une phase gazeuse ou liquide, les réactions élémentaires mises en jeu sont de même nature et la méthodologie de génération du mécanisme est la même. Pour passer d'un mécanisme en phase gaz à un mécanisme en phase liquide il convient d'adapter les valeurs des constantes d'équilibre et de vitesse (appelées constantes thermocinétiques) des réactions du mécanisme. L'objectif de cette thèse est de proposer une méthode pour corriger les constantes thermocinétiques de la phase gaz pour qu'elles deviennent applicables à la phase liquide.

Cette correction fait intervenir une grandeur appelée *énergie de GIBBS de solvation molaire partielle*. Une analyse de la définition précise de cette quantité nous a permis de montrer qu'elle s'exprime simplement en fonction d'un coefficient de fugacité et d'une densité molaire. Nous avons ensuite relié cette grandeur à des quantités thermodynamiques mesurables (coefficients d'activité, constantes de HENRY ...) et nous nous sommes appuyés sur toutes les données qu'il nous a été possible de trouver dans la littérature pour créer la banque de données expérimentales d'énergies de GIBBS de solvation molaires partielles la plus complète (intitulée *CompSol*).

Cette banque de données a ensuite servi à valider l'utilisation de l'équation d'état UMR-PRU pour prédire ces énergies. Les bases d'une équation d'état de type SAFT, au paramétrage original développé dans le cadre de cette thèse, ont été posées. Notre objectif était de simplifier l'estimation des paramètres corps purs de cette équation d'état en proposant une méthode de paramétrage ne nécessitant aucune procédure d'optimisation, claire et reproductible, à partir de données très facilement accessibles dans la littérature. Cette équation a été utilisée pour estimer les énergies de GIBBS de solvation molaires des corps purs et les énergies de GIBBS de solvation molaires partielles de systèmes {soluté+solvant}. Enfin, ces méthodes d'estimation des énergies de GIBBS de solvation molaires partielles ont été combinées au logiciel EXGAS afin de modéliser l'oxydation du n-butane en phase liquide.

### Résumé en anglais

Liquid phase oxidation of hydrocarbons (also called *autoxidation*) is central to a large number of processes in the petrochemical industry as it plays a key role in the conversion of petroleum feedstock into valuable organic chemicals. This phenomenon is also crucial in oxidation-stability studies of fuels and its derivatives (aging). These liquid-phase oxidation reactions entail radical mechanisms involving more than thousands of compounds and elementary reactions. Kinetic modelling of these kinds of reactions remains a significant challenge because it requires thermodynamic and kinetic parameters, which are not abundant in literature.

The EXGAS software, developed at LRGP, is able to generate these kinds of models but only for oxidation reactions taking place in a gaseous phase. It is assumed that the nature of elementary reactions in the liquid and gaseous phases is the same. The unique need to transfer a kinetic mechanism from a gas phase to a liquid phase is to update kinetic rate constant values and equilibrium constant values (called thermokinetic constants) of mechanism reactions. Therefore, in the framework of this PhD thesis, a new method aimed at applying a correction term to thermokinetic constants of gaseous phases is proposed in order to obtain constants usable to describe liquid-phase mechanisms.

This correction involves a quantity called *partial molar solvation GIBBS energy*. An analysis of the precise definition of this property led us to conclude that it can be simply expressed as a function of fugacity coefficients and liquid molar density. As a result, this property could also be expressed with respect to measurable thermodynamic quantities as activity coefficients or HENRY's law constants. By combining all the experimental data related to these measurable properties that can be found in the literature, it was possible to develop a comprehensive databank of partial molar solvation GIBBS energies (called the *CompSol* database).

This database was used to validate the use of the UMR-PRU equation of state to predict solvation quantities. Moreover, the bases of a new parameterization for SAFT-type equations of state were laid. It consists in estimating pure-component parameters of SAFT-like equation using a very simple, reproducible and transparent path for non-associating pure components. This equation was used to calculate partial molar GIBBS energy of solvation of pure and mixed solutes.

Last, equations of state were combined with EXGAS software to model the oxidation of n-butane in the liquid phase.