

N° d'ordre : 09/ 2011-D / CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTE DE CHIMIE



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de : Doctorat

En : Chimie

Par : **Mahdid Mahdia née Boussaha**

Sujet :

***Mesure et modélisation des équilibres de phases
de mélanges organiques.***

Soutenu publiquement le 19 Juin 2011 devant le jury composé de :

M. BRAHIMI Meziane	Pr. à L'USTHB	Président
M. DAHMANI Abdallah	Pr. à L'USTHB	Directeur de thèse
M. KHIMECHE Kamel	M.C/A à L'EMP	Co-Directeur de thèse
Mme. HASSANI Aicha	Pr. à L'ENS- Kouba	Examinatrice
M. BELARIBI Brahim Farid	Pr. à L'USTHB	Examineur
M. GHERBI Abdellah	Pr. à L'UMB	Examineur

A Djouher
A Amrane

Dédicaces

Aux Martyrs de ma chère Patrie l'Algérie, à qui je dois toute ma profonde reconnaissance, sans leurs sacrifices, je n'aurai jamais atteint le but de mes ambitions, sur une terre indépendante et souveraine.

A la mémoire de notre cher grand père « AMRANE »

A mon cher époux Dahleb, qui a su me soutenir et m'encourager tout en souffrant certainement de mon manque de disponibilité, rien n'aurait été possible sans lui. Sans oublier mes chers adorables Djouher Insaf et Mohamed Ikhlas.

A mes très chers parents, à qui je leur dois tout : la reconnaissance de m'avoir aidée, soutenue, encouragée, sans compter, tout l'amour du monde que peut apporter un enfant à ses parents, je ne peux l'exprimer en ces lignes.

A ma très chère belle famille qui a été d'un grand soutien. Que cet ouvrage soit une preuve de ma reconnaissance ainsi que toute la famille Mahdid, Boussaha, Brahimi et Khimili.

Remerciement

Sans se vanter d'avoir remercié notre Dieu unique qui a permis aux piètres personnes que nous sommes d'accomplir ce modeste travail, je le remercie par l'expression de mes sentiments les plus profonds et les plus intenses.

Ce travail a été réalisé au sein de l'Ecole Militaire Polytechnique (E.M.P) et au laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB).

Il m'est vraiment difficile de remercier Mr Dahmani Abdallah comme il se doit, car si ce travail de recherche s'est achevé dans le terme convenu et si ce manuscrit a vu le jour, c'est en grande partie dû à son implication maximale du début à la fin, et sur tous les plans. L'avoir eu comme directeur de thèse a été pour moi l'une des clés de la réussite de ce travail.

C'est un grand honneur pour moi de remercier Mr Kamel Khimèche, de l'Ecole Militaire Polytechnique, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, son enthousiasme, sa ténacité et de son intuition scientifique dont il a fait preuve, m'ont permis d'entreprendre de nombreuses expériences et ont grandement contribué à la richesse de cette thèse.

Ma respectueuse gratitude va à Monsieur Brahimi Meziane, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Que Madame et Messieurs les membres de jury trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce manuscrit en acceptant de faire partie du jury : Madame Hassani Aïcha, Professeur à l'ENS-Kouba et Messieurs Belaribi Ibrahim Farid, Professeur à l'USTHB et Gherbi Abdallah , Professeur à l'UMB- Boumerdès

Mes vifs remerciements s'adressent également à Messieurs R.Mahmoud, S.Lamouri, Y. Boucheffa et Z. Ihdene, qui m'ont accueillie de la meilleure des manières durant mon séjour très enrichissant à l'EMP. Je tiens à remercier aussi Mr A. Mekki pour son aide désintéressée qu'il m'a apporté.

Un grand merci à Mr et Mme Kadouma du Centre de Recherche Nucléaire de Birine, ainsi qu'à Mlle O.Naci, pour leur aide. Merci à tous ce qui de près ou de loin contribué à l'avancement de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : RAPPEL THERMODYNAMIQUE.....	4
I.1. Variables thermodynamiques.....	4
I.1.1. Types de liaisons intermoléculaires.....	4
I.2. Notion sur le potentiel chimique.....	5
I.2.1. Définitions.....	5
I.2.2. Variation du potentiel chimique en fonction de P et T.....	5
I.3. Notion sur la fugacité	6
I.3.1. Définition.....	6
I.3.2. Etat standard.....	6
I.3.3. Système symétrique de référence.....	6
I.3.4. Système dissymétrique de référence.....	6
I.4. Activité et coefficient d'activité.....	7
I.4.1. Variation de l'activité et du coefficient d'activité avec T, P et x.....	8
I.5. Solutions associées.....	8
I.5.1. Auto-association et association	8
I.5.2. Solutions contenant un soluté auto-associé et un solvant non-associable.....	9
I.5.2.1. Potentiels chimiques macroscopiques et potentiels chimiques des complexes.....	9
I.5.2.2. Modèle de la solution associée idéale et relations fondamentales.....	10
II. Equilibre liquide - solide (E.L.S).....	13
II.1. Diagrammes de phase.....	13
II.2. Calcul des E.L.S.....	13
III. Coefficients d'activité à dilution infinie.....	16
III.1. Equations de calcul.....	16
III.2. Calculs thermodynamiques.....	18
III.2.1. Enthalpies molaires de dissolution ΔH_i^{dis} et enthalpies molaires d'excès $\Delta H_i^{E,\infty}$ à dilution infini.....	18

III.2.2. Critères de choix de solvant.....	19
III.2.3. Corrélation d'Abraham.....	20
IV. Méthodes de contribution de groupes.....	21
IV.1 Modèle UNIFAC (Universal functions for activity coefficients).....	21
IV.1.1. UNIFAC original.....	21
IV.1.2. UNIFAC modifié (version Larsen).....	23
IV.1.2.1. UNIFAC modifié (version Gmehling).....	24
IV.2. Les limites du modèle UNIFAC.....	25
Références bibliographiques.....	27
CHAPITRE II : EXPERIMENTATION : Matériels et Méthodes.....	29
I. Détermination des coefficients d'activité à dilution infinie γ_i^∞	29
I.1 Technique de mesure.....	29
I.2 Chromatographie gazeuse en phase inverse (GLC).....	29
I.2.1 Principe.....	29
I.2.2 Procédure expérimentale.....	30
II. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	32
II.1. Principe.....	32
II.2. Procédure expérimentale.....	33
Références bibliographiques.....	34
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION :	36
I. Coefficients d'activité à dilution infinie.....	36
I.1. Utilisation de la CPGI dans la détermination des γ_i^∞	37
I.1.1. Préparation et conditionnement des colonnes.....	38
I.1.1.1. Remplissage de la colonne.....	38
I.1.1.2 Conditionnement de la colonne	38
I.2. Résultats expérimentaux.....	39
I.3. Discussion des résultats.....	55
I.4. Modèle d'Abraham.....	56
I.5. Le calcul de la sélectivité, la capacité et la quantité à dilution infinie....	66
Conclusion.....	68

II. Détermination expérimentale des diagrammes d'équilibres liquide-solide de mélanges binaires par DSC et application des méthodes de contribution de groupes.....	69
II.1. Introduction.....	69
II.2. Procédure expérimentale.....	70
II.2.1. Mesure expérimentale des solubilités.....	70
II.3. Résultats obtenus à partir des mesures d'équilibre liquide-solide.....	70
II.4. Interprétation des résultats obtenus.....	82
II.5. Modélisation des systèmes étudiés.....	84
II.5.1. Application du modèle UNIFAC.....	84
II.5.1.1. Représentation des résultats.....	85
II.5.1.2. Discussion des résultats.....	91
II.6. Caractérisation des alcools gras en mélange avec les diamines.....	92
II.6.1. Differential Scanning calorimetry (DSC).....	92
II.6.2. Diffraction aux Rayons X (DRX).....	93
II.6.2.1. Principe.....	93
II.6.2.2. Résultats et discussion.....	94
Références bibliographiques.....	99
 CHAPITRE IV : APPLICATION : ACTIVITE ANTIMICROBIENNE.....	 104
I. Introduction.....	104
I.1. Les bactéries.....	104
I.1.2. Culture des bactéries.....	104
I.1.3. Facteurs de pathogénicité.....	105
I.2. Les levures.....	106
I.3. Méthode utilisée.....	108
I.4. Les souches bactériennes.....	108
I.4.1. Les souches bactériennes utilisées et leurs lieux d'obtentions.....	108
I.4.2. Caractéristiques des souches bactériennes utilisées.....	108
I.4.2.1. Staphylococcus aureus	108
I.4.2.2. Escherichia Coli	109
I.4.2.3. Proteus mirabilis	110
I.4.2.4. Candida albicans	112

I.5. Mode opératoire	113
I.5.1. Technique de l'étude utilisée.....	113
I.5.2. Préparation de l'inoculation bactérienne.....	113
I.5.3. L'ensemencement.....	113
I.6. Résultats et interprétations	114
I.6.1. Résultats et discussion de l'activité antibactérienne.....	114
I.6.2. Résultats et discussion de l'activité antifongique.....	118
Conclusion	120
Références bibliographiques	121
 CONCLUSION GENERALE.....	 122
ANNEXES.....	124

Table des notations

a_i	: Activité du composé i.
a_{nm}, b_{nm}, c_{nm}	: Paramètres d'interaction de groupes (modèles UNIFAC), [K], [K ⁻¹].
A_k	: Surface de Van der Waals du groupe k donné par Bondi.
B_{ii}	: Second coefficient de Viriel du corps pur.
C_p	: Capacité calorifique [J. mol ⁻¹ .K ⁻¹].
C_p	: Capacité calorifique d'excès [J. mol ⁻¹ .K ⁻¹].
C_p^{id}	: Capacité calorifique du mélange idéale [J. K ⁻¹].
$C_{p,i}$	: Capacité calorifique virtuelle de fusion du constituant i [J. K ⁻¹].
CPG	: Chromatographie en phase gazeuse.
CGL	: Chromatographie gaz liquide.
CPGI	: Chromatographie en phase gazeuse inverse.
CS	: conditions standard.
DSC	: Differential Scanning Calorimeter.
F	: Energie libre [J].
f	: fugacité.
F_i^0	: fugacité du corps pur.
G	: Energie de Gibbs [J.mol ⁻¹].
G^E	: Energie de Gibbs d'excès [J.mol ⁻¹].
H	: Enthalpie [J.mol ⁻¹].
H^E	: Enthalpie d'excès [J.mol ⁻¹].
$H^{E,\infty}$	: Enthalpie d'excès à dilution infinie [kJ.mol ⁻¹].
H^{diss}	: Enthalpie de dissolution à dilution infinie [kJ.mol ⁻¹].
H^{vap}	: Enthalpie de vaporisation [kJ.mol ⁻¹].
$h_{m,i}$	: Enthalpie molaire du constituant i [J.mol ⁻¹].
$H_{1/2}$	: constante d'Henry.
J	: Joule
K	: Degré Kelvin.
K_1^∞	: Capacité à dilution infinie.
n	: Nombre de moles.
P	: Pression [mmHg].
P_i	: Pression à l'entrée de la colonne [mmHg].
P_0	: Pression à l'entrée de la colonne [mmHg].

Q_{12}^{∞}	: Quantité à dilution infinie.
q_i	: Surface relative de Van der Waals [cm^3]
S	: Entropie [$\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$].
S^E	: Entropie d'excès [$\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$].
S_{12}^{∞}	: Sélectivité à dilution infinie
SLE	: Equilibre liquide-solide.
T	: Température [K].
T_{am}	: Température ambiante [K].
T_c	: Température critique [K].
T_{eu}	: Température de l'eutectique [K].
T_f	: Température de fusion [K].
t	: Temps [min].
t_r	: Temps de rétention [min].
t_m	: Temps mort [min].
t_c	: Temps de rétention réduit (où corrigé) [min].
V	: Volume molaire [cm^3/mol].
V_g^0	: Volume de rétention spécifique [cm^3/g].
x	: Fraction molaire.
x_i	: Fraction molaire du constituant i.
x_{ij}	: Relatif à la composition locale.
x_{A1}	: Fraction molaire réelle des molécules A dans la solution.
x_{EU}	: Fraction molaire du point eutectique.
y_i	: Fraction molaire du constituant i dans le phase vapeur.

LETTRES GRECQUES :

Δ	: Déviation principale absolue de la température.
β_A	: Fraction molaire du soluté A.
ε_{AB}	: Energie de liaison entre les molécules A et B.
Φ_i	: Coefficient de fugacité.
Φ_i^{sat}	: Coefficient de fugacité à saturation du composé i.
γ_i^{∞}	: Coefficient d'activité à dilution infinie du constituant i.
μ_i	: Potentiel chimique du constituant i.
μ_{AI}	: Potentiel chimique des complexes.

θ_i	: Fraction moléculaire de surface du constituant i.
θ_{km}	: Fraction moléculaire du groupe k dans le mélange.
λ_{ij}	: Energie d'interactions moléculaires.
Γ_k^i	: Coefficient d'activité du groupe dans une solution contenant des molécules de type i.
Γ_k	: Coefficient d'activité du groupe k dans la solution.
Φ_i	: Fraction moléculaire de volume du constituant i.
Ψ_{nm}	: Paramètre du coefficient d'activité résiduel, dépendant de la température et des paramètres d'interactions de groupes.
v_k^i	: Nombre de groupes du type k dans la molécule i (UNIFAC).
ξ_A	: Degré moyen d'auto-association du soluté A.

Exposants

φ	: Relatif à la phase.
E	: Grandeur d'excès.
C	: Terme combinatoire.
R	: Terme résiduel.
•	: Relatif au corps pur.
°	: Relatif à l'état standard.
P	: Exposant relatif au paramètre de volume r de la molécule i.

Indices

f	: Relatif à la fusion.
i	: Relatif au composé i.
V	: Relatif à la phase vapeur.
f, fus	: Relatif à la fusion.
i, j	: Relatif au type de constituant i ou j.
k	: Relatif au composé k.
w	: Relatif au volume ou à la surface de Van der Waals.

INTRODUCTION GENERALE

La compréhension des équilibres de phases liquide-solide, liquide-vapeur ou solide-fluide supercritique constitue la clé de la résolution des problèmes rencontrés dans les opérations unitaires (séparation, purification, extraction, etc...) souvent utilisées à l'échelle industrielle. Entre autre, la meilleure maîtrise de ces équilibres de phase permet d'ajuster les conditions de production et donc de minimiser les frais d'exploitation.

Des secteurs importants de plus en plus nombreux, tels l'industrie pharmaceutique, le stockage souterrain de déchets, l'élimination de substances toxiques par voie humide, les procédés utilisant des fluides supercritiques, l'industrie du pétrole où les polyaromatiques sont à l'origine de la formation de dépôts dans les oléoducs et les installations industrielles de raffinage, font appel aux diagrammes d'équilibres liquides solides (ELS), afin notamment, d'envisager les opérations de séparation souhaitées.

Les coefficients d'activité à dilution infinie jouent un rôle important et ont des applications directes dans l'industrie. Ils peuvent servir à la sélection des solvants utilisés dans l'extraction et la distillation extractive. De part son intérêt pratique, le coefficient d'activité à dilution infinie peut avoir un intérêt théorique. En effet les données expérimentales des γ_i^∞ sont utiles pour la détermination des paramètres d'interaction des modèles prédictifs.

L'étendue de la question est telle que la mise à jour continuelle de nouvelles données expérimentales rigoureuses, de pair avec l'interprétation de ces données par des modèles théoriques, sont toujours nécessaires pour vérifier et améliorer les théories existantes, puis modéliser les systèmes et prévoir leurs comportements.

Le sujet de notre travail traite l'étude expérimentale et la prédiction des équilibres de phases de systèmes composés de matériaux organiques, principalement les alcools gras, les diamines et les polyaromatiques.

Les alcools gras sont des alcools aliphatiques à longue chaîne, dérivés des graisses et huiles animales et végétales, ils sont étroitement liés aux acides gras (Oméga 3 par exemple), ce qui met en évidence leurs utilisations dans l'industrie agro-alimentaire. Les alcools gras sont habituellement constitués de longues chaînes carbonées ayant un nombre pair d'atomes de carbone. Ils sont obtenus à partir des grains de céréale et des cires d'abeilles. Il a été montré que certains d'entre eux ont des activités anti cancéreuse ou antiviral. Leur utilisation est essentielle dans des suppléments médicamenteux utilisés en médecine ou, dans le domaine

de la santé. En raison de leurs natures amphipatiques, les alcools gras se comportent comme non-ioniques : agents tensioactifs. Ils sont utilisés comme émulsifiants, émollients et épaississement dans les produits de beauté et dans l'industrie alimentaire [1]. Des recherches récentes utilisent certains alcools gras dans la composition des biocarburants.

Les diamines représentent une classe importante de substances organiques [2-5] qui trouvent leurs applications dans l'industrie chimique, pharmaceutique, dans la lutte contre la corrosion (inhibiteurs de corrosion). Ils peuvent aussi être utilisés comme une classe de monomère d'une grande importance industrielle (précurseurs) dans la synthèse de différents polymères tels que les résines époxydes, polyamides et polyuréthanes. Malgré leur importance, les travaux relatifs à ces composés sont rares [6-8].

La première partie de notre travail est consacrée à l'utilisation de la chromatographie gaz-liquide (CGL) pour la détermination des propriétés thermodynamiques, principalement les coefficients d'activité à dilution infinie γ_i^∞ , les enthalpies molaires d'excès et les enthalpies molaires de dissolution à dilution infinie pour les systèmes alcools gras + solutés organiques. Les résultats expérimentaux obtenus ont servi par la suite à tester quelques modèles thermodynamiques.

La détermination des équilibres solide-liquide de mélanges binaires de constituants organiques tels que les alcools gras, les diamines linéaires et les polyaromatiques en utilisant la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) fait l'objet de la deuxième partie.

L'étude des propriétés thermodynamiques des mélanges de substance organique présente un intérêt théorique qui ressort quand les propriétés thermodynamiques sont interprétées à l'aide de modèles statistiques reliant les propriétés à la structure des substances et aux interactions moléculaires [9]. C'est dans cette optique qu'une investigation a été faite dans le but de vérifier la validité de ces modèles: UNIFAC avec ses deux versions (Gmehling et Larsen) dans le cas des systèmes ciblés, qui sont caractérisés par des effets intramoléculaires.

Dans cette partie, nous avons mis en évidence le comportement polymorphique de l'Eicosanol par Diffraction Rayons X (DRX).

La dernière partie sera consacrée à l'activité antimicrobienne des alcools gras, qui comporte une étude antibactérienne et antifongique de ces composés seuls et en mélange avec l'Octanediamine. Notre travail se termine par une conclusion générale sur les principaux résultats obtenus et les perspectives envisagées pour les prochains travaux.

Références bibliographiques

- [1] K. Nowek, W. Grafahrend, "Fatty Alcohol in Ullmann' Encyclopedia of Industrial Chemistry (2006), Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] C. Konin; A. Delmotte; P. Larno; B. Van Mele, Polymer, 39 (1998) 3697-3702.
- [3] M. Nagata, Polymer, 36 (1995) 2657-2662.
- [4] M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Quaranta. Tetrahedron, 54 (1998) 14145-14156.
- [5] R. Prasad, N. Gupta, J. Serb. Chem. Soc., 68 (2003) 455- 461.
- [6] L.Dall'acqua, G. Della Gatta, B. Nowicka, P. Ferloni, J. Chem. Thermodyn., 34 (2002) 1-12.
- [7] V.R. Thalladi, R. Boese, H.C. Weiss, Angew. Chem. Int. Ed., 39 (2000) 918-922.
- [8] K. Khimeche and A. Dahmani, J.Chem.Eng.Data, 51(2) (2006)382-385.
- [9] M.Boussaha, « Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des hétéropolycycliques aromatiques en mélange avec les n-alcanes à longue chaîne », thèse de Magister, 2001, E.M.P.

Introduction

En génie chimique, les opérations se focalisent en général sur les mélanges ; il est donc indispensable de pouvoir déterminer correctement les propriétés thermodynamiques de ces mélanges et d'être en mesure de calculer les équilibres entre phases [1]. Ainsi, lorsqu'on mélange deux corps purs, deux situations peuvent se présenter : si les molécules des deux corps interagissent faiblement, les grandeurs caractéristiques du mélange seront dans ce cas pratiquement égales à la somme des grandeurs caractéristiques des corps purs considérés. S'il existe une forte interaction entre molécules, alors les grandeurs caractéristiques du mélange seront différentes. Dans le premier cas, l'enthalpie du mélange est nulle ; nous avons à faire à un mélange idéal quelque soit l'état physique du mélange. Dans le second cas, on dira qu'il s'agit d'un mélange réel caractérisé par des grandeurs d'excès et des coefficients d'activité. Dans le cas des constituants fortement polaires (alcools, amines), nous pourrions alors considérer le cas d'une solution associée. Les mélanges liquides à haut poids moléculaire présentent généralement d'importantes déviations à l'idéalité ; celles-ci ne font que manifester à l'échelle macroscopique la redistribution des énergies.

I.1. Variables thermodynamiques :

On distingue des variables selon qu'elles soient microscopiques ou macroscopiques ; l'approche microscopique de la thermodynamique utilise en particulier la répartition des vitesses des molécules ou les distances entre elles. L'approche macroscopique qui seule nous intéressera dans ce travail, permet la description globale d'un système. Parmi ces variables macroscopiques on distingue : les variables intensives qui ne dépendent pas de la masse du système (pression, volume massique, température). La norme représente ces variables intensives par des caractères minuscules, exception faite de la température quand elle est exprimée en Kelvins. [2] La plupart des raisonnements thermodynamiques se basent sur les variables intensives. Les variables extensives sont additives et proportionnelles à la masse (poids, volume) ; elles sont notées en lettres majuscules.

I.1.1. Types de liaisons intermoléculaires :

Nous distinguons plusieurs types de forces, en particulier :

- Force de dispersion (de London) : pour toutes les molécules. Seules forces pour les molécules non polaires.
- Forces dipôle-dipôle (de Keesom) : pour les molécules polaires.

- Liaisons hydrogènes: pour les composés qui contiennent des liaisons O-H, N-H ou F-H
- Forces dipôle-dipôle induit (de Debye) : pour des molécules polaires mélangées à des molécules non polaires.

I.2. Notion sur le potentiel chimique :

I.2.1. Définitions :

Le potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange de n constituants est défini comme l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{i+j}} \quad (\text{I.1})$$

La différentielle totale de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.2})$$

Par application de la relation Gibbs-Helmholtz, on obtient :

$$d\left(\frac{G}{RT} \right) = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} + \sum_i \frac{\mu_i}{RT} dn_i \quad (\text{I.3})$$

Le potentiel chimique peut être introduit à partir d'autres fonctions thermodynamiques :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i+j}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{i+j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_{i+j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i+j}} \quad (\text{I.4})$$

I.2.2. Variation du potentiel chimique en fonction de P et T :

Le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange, dépend de la composition, de la pression et de la température ; la dépendance en pression est donnée par les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \bar{V}_i \quad (\text{I.5a})$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{T} \quad (\text{I.5b})$$

I.3. Notion sur la fugacité :**I.3.1. Définition :**

Lewis, en 1923, a proposé de présenter l'enthalpie libre à l'aide d'une propriété auxiliaire : la fugacité, dont les variations isothermes sont définies par la relation :

$$d\mu_i = RT \ln f_i \quad (\text{I.6})$$

Si les propriétés sont rapportées à un état standard (corps pur, gaz parfait, pression 0.1MPa),

alors :

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (\text{I.7})$$

I.3.2. Etat standard :

L'état standard est conventionnel, son choix est arbitraire et peut dépendre du problème à étudier ; il est défini par quatre propriétés : l'état physique, la composition (pur, dilution infinie, présence d'autres constituants définis), la température et enfin la pression.

I.3.3. Système symétrique de référence :

Le système est dit symétrique si les conditions standard sont définies de la même manière pour tous les constituants en solution. Toutes les fugacités f_i^0 sont prises comme étant celles du liquide pur i à la température T et à la pression P de la solution [3] :

$$f_i(T, P, x_i) = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (\text{I.8})$$

Si l'état réel se rapproche de l'état standard, alors

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} f_i = f_i^0 \quad (\text{I.9})$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{f_i}{x_i f_i^0} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (\text{I.10})$$

I.3.4. Système dissymétrique de référence :

Si pour tous les constituants de la phase liquide, on ne choisira pas le corps pur à T et P comme étant standard, alors le système de référence est dit dissymétrique. Dans le cas d'un système binaire, soit un composé 1 comme solvant existant à l'état liquide ou solide pur à T et P et soit un composé 2 comme soluté, dissous en faibles quantités dans le solvant (et pour lequel l'état solide ou liquide pur n'existe pas à T et à P). Dans la zone voisine de la fraction x_1 proche de l'unité (ou x_2 proche de zéro), nous aurons :

Pour le solvant : $f_1 = x_1 f_1^0$ loi de Raoult.

Pour le soluté : $f_2 = H_2 x_2$ loi de Henry.

$$H_{\frac{1}{2}} \text{ représente la constante de Henry : } H_{\frac{1}{2}} = f_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{x_2} \quad (\text{I.11})$$

I.4. Activité et coefficient d'activité :

Considérons une solution de k constituants à T et P, caractérisée par les fractions molaires $x_1, x_2, \dots, x_k$. Le potentiel de chaque élément de la solution est alors calculé par l'équation (I.12) :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, 1) + RT \ln f_i(T, P, x_i) \quad i = 1, k \quad (\text{I.12})$$

Dans la relation I.12, $\mu_i^*(T, 1)$ représente le potentiel chimique pour lequel l'état de référence ou l'état standard est choisi comme étant le gaz parfait à T et P atmosphérique. La fugacité, dans les conditions standard (CS), est donnée par :

$$\mu_i^0 = \mu_i^*(T, 1) + RT \ln f_i^0 \quad (\text{I.13})$$

En opérant une soustraction entre les relations (I.12) et (I.13), on obtient :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(CS) + RT \ln \frac{f_i(T, P, x_i)}{f_i^0(CS)} \quad (\text{I.14})$$

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(CS) + RT \ln a_i \quad (\text{I.15})$$

La relation I.15 définit l'activité a_i :

$$a_i = \frac{f_i(T, P, x_i)}{f_i^0(CS)} \quad (\text{I.16})$$

La valeur numérique de l'activité dépend de l'état du constituant i, à savoir, température, pression et composition du mélange considéré, mais également du choix de l'état standard. L'activité est donc une grandeur caractérisant l'état d'un composé dans une solution par rapport à des conditions standard choisies [3]. Si $CS \equiv$ (gaz parfait, $P=1\text{atm}$, corps pur), alors $a_i = f_i$ car $f_i^0(CS) = 1\text{atm}$. D'une façon générale, la relation I.15 pourra s'écrire :

$$\mu_i^0 = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (\text{I.17})$$

$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$ est le coefficient d'activité du constituant i dans la solution. Ce coefficient tient

compte de l'écart par rapport à l'état de référence CS.

I.4.1. Variation de l'activité et du coefficient d'activité avec T, P et x :

Les activités dépendent de la température, de la pression et de la composition : il est ainsi aisé d'établir les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T, n_{i+j}} = \frac{\bar{v}_i - v_{m,i}}{RT} \quad (\text{I.18})$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, n_{i+j}} = \frac{\bar{h}_i - h_{m,i}}{RT^2} \quad (\text{I.19})$$

Pour la variation de l'activité avec la composition, nous nous limitons dans le cas général à appliquer aux activités, la relation de Gibbs-Duhem : $\sum_i x_i (d \ln a_i)_{T,P} = 0$ (I.20)

Les dépendances des coefficients d'activité par rapport à la pression et à la température sont donnée par les relations :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, n_{i+j}} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT} \quad (\text{I.21})$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, n_{i+j}} = -\frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} \quad (\text{I.22})$$

C'est aux coefficients d'activité que la relation de Gibbs-Duhem est le plus couramment appliquée. A température et pression constantes, nous avons : $\sum_i x_i d(\ln \gamma_i) = 0$ (I.23)

I.5. Solutions associées :**I.5.1. Auto-association et association :**

Les interactions moléculaires peuvent conduire à la formation de composés d'association. Ainsi en est-il des systèmes comportant des composés susceptibles de former des liaisons hydrogène ; ces associations peuvent conduire à une polymérisation, comme c'est le cas des alcools $(\text{R-OH})_n$ et $n=1, \infty$.

En plus de ces auto-associations, peuvent se former des complexes linéaires ou cycliques par trans-association, entre deux alcools différents et conduisant à un mélange de *copolymères*.

Cela est le cas également entre deux composés qui, sans subir une auto-association, l'un se comporterait comme donneur des électrons et l'autre comme accepteur [4]. Soit une solution formée de n_B moles d'un constituant B non associable et jouant le rôle de solvant et de n_A moles d'un constituant A susceptible de s'auto-associer et jouant le rôle de soluté. Cette solution contiendrait alors n_B moles du solvant et $\sum_i n_i$ espèces formées de molécules du soluté (n_1 monomère, n_2 dimère, ...etc.). [5]

I.5.2. Solutions contenant un soluté auto-associé et un solvant non-associable :

En considérant le bilan de matière, on obtient : $n_A = \sum_i i n_{A_i}$ $i=1, \infty$.

$$n_B = n_{B_1}$$

I.5.2.1. Potentiels chimiques macroscopiques et potentiels chimiques des complexes :

Soient μ_A et μ_B les potentiels chimiques macroscopiques et μ_{A_i} le potentiel chimique des complexes. Entre les espèces chimiques, il existe des équilibres ($A_1 \leftrightarrow A_2$). La condition d'équilibre appliquée au deux constituants A et B est exprimée par l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_{A_i} = i\mu_A \quad (\text{Soluté A}) \quad (\text{I.24a})$$

$$\mu_B = \mu_{B_1} \quad (\text{Solvant non associable B}) \quad (\text{I.24b})$$

La solution peut être définie dans ce cas de deux manières :

1. En fonction des constituants formels dont le nombre de mole est n_A et n_B . L'enthalpie libre s'exprime alors en fonction de n_A et n_B par :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{n_B} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{n_A} dn_B \quad (\text{I.25a})$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (\text{I.25b})$$

2. En tenant compte de l'auto-association du soluté, c'est-à-dire de toutes les espèces chimiques réellement existantes ($n_{A_1}, \dots, n_{A_i}, \dots, n_{A_\infty}$) :

$$dG = \sum_i \mu_{A_i} dn_{A_i} + \mu_{B_1} dn_{B_1} \quad (\text{I.26a})$$

La combinaison des équations (I.24a), (I.26a) nous donne ;

$$dG = \mu_{A_i} \sum_i i dn_{A_i} + \mu_{B_i} dn_{B_i} \quad (\text{I.26b})$$

En tenant compte des expressions (I.24a), (I.24b) et (I.26b), on trouve :

$$dG = \mu_{A_1} dn_{A_1} + \mu_{B_1} dn_{B_1} \quad (\text{I.26c})$$

Par identification des équations (I.25b) et (I.26c), on obtient :

$$\mu_A = \mu_{A_1} \quad (\text{I.27a})$$

$$\mu_B = \mu_{B_1} \quad (\text{I.27b})$$

Le potentiel des molécules formelles est égal à celui des molécules monomères réellement existantes dans la solution considérée.

I.5.2.2. Modèle de la solution associée idéale et relations fondamentales :

La solution associée idéale est une solution où toutes les espèces chimiques réellement existantes forment une solution idéale. Les potentiels chimiques du solvant et des molécules monomères du soluté sont exprimés par les relations (I.27a) et (I.27b) :

$$\mu_{A_1} = \mu_{A_1}^*(T, P) + RT \ln x_{A_1} \quad (\text{I.28a})$$

$$\mu_{B_1} = \mu_{B_1}^*(T, P) + RT \ln x_{B_1} \quad (\text{I.28b})$$

x_{A_1} et x_{B_1} représentent les fractions molaires réelles des molécules A_1 et B_1 dans la solution :

$$x_{A_1} = \frac{n_{A_1}}{\sum_i n_{A_i} + n_B} \quad (\text{I.29a})$$

$$x_{B_1} = \frac{n_{B_1}}{\sum_i n_{A_i} + n_B} \quad (\text{I.29b})$$

Les relations (I.27a) et (I.27b) peuvent être formulées autrement :

$$\mu_i^* + RT \ln(x_A \gamma_A) = \mu_{A_1}^* + RT \ln x_{A_1} \quad (\text{I.30a})$$

$$\mu_i^* + RT \ln(x_B \gamma_B) = \mu_{B_1}^* + RT \ln x_{B_1} \quad (\text{I.30b})$$

On obtient ainsi les équations suivantes :

$$\gamma_A = \frac{x_{A_1}}{x_A} \exp \frac{(\mu_{A_1}^* - \mu_A^*)}{RT} \quad (\text{I.31a})$$

$$\gamma_B = \frac{x_{B_1}}{x_B} \exp \frac{(\mu_{B_1}^* - \mu_B^*)}{RT} \quad (\text{I.31b})$$

Dans le système symétrique de référence, on a:

$$X_A \rightarrow 1 \Rightarrow \begin{cases} \gamma_A \rightarrow 1 \\ x_{A_1} \rightarrow x_{A_1}^* \end{cases}$$

$x_{A_1}^*$: fraction molaire des molécules monomères A_1 dans une phase liquide A pure.

De la même manière, nous écrirons :

$$X_B \rightarrow 1 \Rightarrow \begin{cases} \gamma_B \rightarrow 1 \\ x_{B_1} \rightarrow x_{B_1}^* \end{cases}$$

$x_{B_1}^* = 1$ car B est non associable.

Ainsi, les expressions (I.31a) et (I.31b) deviennent :

$$\gamma_A = \frac{1}{x_{A_1}^*} \frac{x_{A_1}}{x_A} \quad (\text{I.32a})$$

$$\gamma_B = \frac{x_{B_1}}{x_B} \quad (\text{I.32b})$$

Les caractéristiques de l'auto-association du soluté A peuvent être définies à travers la fraction des molécules existantes sous forme de monomères selon l'équation :

$$\beta_A = \frac{n_A}{\sum_i n_{A_i}} < 1 \quad (\text{I.33})$$

Ainsi, le degré moyen d'auto-association du soluté A qui s'exprime par la relation :

$$\xi_A = \frac{n_A}{\sum_i n_{A_i}} > 1 \quad (\text{I.34})$$

En remplaçant x_{A_1} et x_A par l'expression (I.32a) et en tenant compte des relations (I.33) et (I.34), on obtient :

$$\gamma_A = \frac{1}{x_{A_1}^*} \beta_A \frac{1}{\frac{x_A}{\xi_A} + x_B} \quad (\text{I.35a})$$

Pour γ_B nous retrouvons la relation :

$$\gamma_B = \frac{1}{\frac{x_A}{\xi_A} + x_B} \quad (\text{I.35b})$$

Les caractéristiques de l'auto-association du soluté $(x_{A_1}^*, \gamma_B, \xi_A)$ ne peuvent être déterminées, car nous disposons dans ce cas de deux équations (I.35a) et (I.35b) pour trois inconnues. La levée d'une telle difficulté se fera en considérant le système assymétrique de référence dans lequel solvant et soluté ont des états de référence différents.

II. Equilibre liquide - solide (E.L.S)

II.1. Diagrammes de phase

Les diagrammes d'équilibre liquide – solide permettent de représenter, en fonction de la température et de la composition du mélange, l'état physique liquide, solide, ou solide plus liquide du mélange et renseignent sur la miscibilité des constituants.

Deux principaux types de diagrammes d'équilibre liquide – solide sont à considérer :

- diagrammes binaires sans miscibilité à l'état solide (diagrammes à eutectique).
- Diagrammes binaires avec miscibilité totale à l'état solide.

Bien qu'il existe d'autres types de diagrammes, les systèmes qui ont fait l'objet de notre étude sont à eutectique simple [6].

II.2. Calcul des E.L.S

Le calcul des équilibres liquide – solide s'exprime par l'égalité des fugacités dans les deux phases :

$$f_i^s = f_i^l \quad (I.36)$$

Les fugacités sont données par les expressions :

$$f_i^s = x_i^s \cdot \gamma_i^s \cdot f_i^{0s} \quad \text{et} \quad f_i^l = x_i^l \cdot \gamma_i^l \cdot f_i^{0l} \quad (I.37)$$

Où γ_i^s , γ_i^l sont les coefficient d'activité et f_i^{0s} , f_i^{0l} , les fugacités standards du composé i, respectivement dans les phases solide et liquide.

La fraction molaire du composé i dans la phase liquide est donnée par l'équation :

$$x_i^l = \frac{x_i^s \cdot \gamma_i^s \cdot f_i^{0s}}{\gamma_i^l \cdot f_i^{0l}} \quad (I.38)$$

Pour plusieurs systèmes liquide – solide, la fugacité de la phase solide à l'équilibre peut être

remplacée par la fugacité du solide pur ($x_i^s \cdot \gamma_i^s = 1$) : $x_i^l \cdot \gamma_i^l = \frac{f_i^{0s}}{f_i^{0l}}$ (I.39)

Le rapport $\frac{f_i^{0s}}{f_i^{0l}}$ peut être évalué en appliquant pour chaque phase, la relation fondamentale :

$$d \ln f = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \frac{\Delta V}{RT} dP \quad (I.40)$$

Ou encore :

$$d \ln \frac{f_i^{0s}}{f_i^{0l}} = \frac{H_l - H_s}{RT^2} dT - \frac{v_l - v_s}{RT} dP \quad (I.41)$$

La différence des volumes des phases condensées est considérée indépendante de la pression. Si l'on néglige l'effet de la température sur la variation de la capacité calorifique, l'enthalpie de fusion $\Delta H = H_l - H_s$ sera donnée par l'expression :

$$\Delta H = H_l - H_s = \Delta H_{fus, T_t, i} + \int_{T_t}^T (C_{pl} - C_{ps}) dT = \Delta H_{fus, T_t, i} + \Delta C_{p, i} (T - T_t) \quad (I.42)$$

Où $\Delta H_{fus, T_t, i}$, $\Delta C_{p, i}$, T_t , représentent respectivement, l'enthalpie molaire de fusion au point triple, la température du point triple et la variation de la capacité calorifique molaire au cours de la fusion (considérée indépendante de la température).

Après substitution de l'équation (I.41) dans l'équation (I.42) et l'intégration entre les températures et pression du point triple (T_t , P_t) et la température du système (P , T), le rapport des fugacités standards devient :

$$\ln \frac{f_i^{0s}}{f_i^{0l}} = -\frac{\Delta H_{fus, T_t, i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_t}\right) + \frac{\Delta C_{p, i}}{R} \left(\ln \frac{T}{T_t} + \frac{T_t}{T} - 1\right) - \frac{\Delta v}{RT} (P - P_t) \quad (I.43)$$

Avec $\Delta v = v_l - v_s$.

Si de plus, on néglige l'effet de la pression, le rapport des fugacités standards se calcule à partir de l'équation :

$$\ln \frac{f_i^{0s}}{f_i^{0l}} = -\frac{\Delta H_{fus, T_t, i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_t}\right) + \frac{\Delta C_{p, i}}{R} \left(\ln \frac{T}{T_t} + \frac{T_t}{T} - 1\right) \quad (I.44)$$

La température du point triple $T_{t, i}$ est généralement très proche de la température de fusion $T_{m, i}$ à pression atmosphérique, qui est souvent tabulée. Il en est de même pour les enthalpies molaires de fusion ($\Delta H_{fus, T_{tp}, i} = \Delta H_{fus, i}$) avec $\Delta H_{fus, i}$, l'enthalpie molaire de fusion du composé pur i à $T_{m, i}$.

L'équilibre liquide – solide se traduit alors par l'équation :

$$\ln x_i^l \gamma_i^l = -\frac{\Delta H_{fus, i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m, i}}\right) + \frac{\Delta C_{p, i}}{R} \left(\ln \frac{T}{T_{m, i}} + \frac{T_{m, i}}{T} - 1\right) \quad (I.45)$$

L'équation (I.44) permet le calcul des équilibres liquide – solide pour les systèmes à eutectique simple. Ces derniers représentent la plus grande partie des systèmes formés par les composés organiques. Dans certains cas, on a présence de transitions solide- solide devant la fusion du solide pur. Ces transitions sont prises en considération et le coefficient d'activité de chaque composé i dans la phase liquide peut être calculé [7, 8] :

$$\ln x_i^l \gamma_i^l = -\frac{\Delta H_{fus,i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left(\ln \frac{T}{T_{m,i}} + \frac{T_{m,i}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta H_{t,i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{t,i}} \right) \quad (I.46)$$

La prédiction de ces équilibres par les méthodes de contribution de groupe [9, 10] fait appel au calcul des coefficients d'activité à différentes fractions. L'équation (I.46) permet ainsi de déduire les températures d'équilibres correspondantes.

III. Coefficients d'activité à dilution infinie

La sélection des solvants les plus convenables dans les procédés de séparation, d'extraction ou de distillation joue un rôle important en industrie. La détermination des coefficients d'activité à dilution infinie fournit un moyen utile dans le choix des solvants. Dans ce paragraphe nous présentons les équations permettant le calcul des coefficients d'activité à dilution infinie à partir des résultats obtenus par la technique chromatographique et leur corrélation par le modèle d'Abraham.

III.1. Equations de calcul

À partir des volumes de rétentions spécifiques V_g^0 , on peut calculer les coefficients d'activité à la dilution infinie.

$$\gamma_i^\infty = \frac{273.15R}{V_g^0 \cdot f_i^0 \cdot M_s} \quad (I.47)$$

Où : R est la constante des gaz parfaits

V_g^0 : volume spécifique de rétention du soluté,

f_i^0 : fugacité du soluté pur à la pression de référence et à la température de la colonne.

M_s : Masse molaire du solvant (phase stationnaire).

Dans l'équation (1.47), seule f_i^0 est inconnue. Celle ci peut être déterminée en considérant l'équilibre liquide- vapeur au sein de la colonne chromatographique.

f_i^0 peut être calculée à partir de la relation générale pour un fluide non idéal :

$$d \ln f_i = \frac{v_i}{R.T} dP \quad (I.48)$$

v_i est le volume molaire du soluté, T la température et P la pression. L'équation (1.48) est valable à une température constante (dans notre cas c'est la température de la colonne).

Pour un liquide, l'intégration (équation (I.48)) entre la pression de saturation et une pression de référence P_R conduit à l'expression suivante :

$$\frac{f_i}{f_i^{sat}} = \exp \int_{P_i^{sat}}^{P_R} \frac{v_i^l}{RT} dP \quad (I.49)$$

$$\text{Où } f_i^{sat} = \phi_i^{sat} \cdot P_i^{sat}$$

Avec ϕ_i^{sat} coefficient de fugacité à saturation du composé i et P_i^{sat} pression de vapeur saturante du composé i.

En considérant le volume molaire du liquide indépendant de la pression et à une température inférieure à la température critique, on obtient l'équation :

$$f_i^0 = \phi_i^{sat} \cdot P_i^{sat} \cdot \exp\left(\frac{v_i^l \cdot (P_R - P_i^{sat})}{R.T}\right) \quad (I.50)$$

Le terme exponentiel représente le facteur de Poynting.

ϕ_i^{sat} peut être obtenu en appliquant l'équation de Viriel :

$$\phi_i^{sat} = \exp \int_0^{P_i^{sat}} (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (I.51)$$

d'où

$$\ln \phi_i^s = \frac{B_{ii} \cdot P_i^{sat}}{R.T} \quad (I.52)$$

Où B_{ii} est le second coefficient de Viriel du corps pur.

Ainsi, pour une pression de référence $P_R = 0$, l'équation (I.50) devient :

$$f_i^0 = P_i^{sat} \cdot \exp\left(\frac{P_i^{sat} (B_{ii} - v_i^l)}{R.T}\right) \quad (I.53)$$

Finalement, en remplaçant dans les équations (I.47), le coefficient d'activité à dilution infinie γ_2^∞ du soluté (2) dans le solvant (1) sera donné par l'équation [11, 12] :

$$\gamma_2^\infty = \frac{273.15R}{P_2^{sat} V_g^0 M_1} \exp\left(-\frac{P_2^{sat} (B_{22} - v_2^l)}{RT}\right) \quad (I.54)$$

La pression de vapeur saturante P_2^{sat} du soluté (2) à la température T est donnée par l'équation d'Antoine [13]. Le second coefficient de Viriel est calculé par la relation empirique de Tsonopoulos [14]:

$$B_{ii} = V_c \cdot \left[0,461 - 1,158 \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right) - 0,503 \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 \right] \quad (I.55)$$

V_c (cm³), et T_c (K) sont respectivement le volume et la température critique du soluté.

Le volume de rétention spécifique V_g^0 est donné par l'équation suivante citée dans la littérature [15-17] :

$$V_g^0 = \left(\frac{F}{W}\right) j \left(\frac{P_0 - P_w^s}{760}\right) \left(\frac{273,15}{T_{am}}\right) (t_r - t_m) \quad (I.56)$$

F (cm³/s) : débit de gaz vecteur.

W (g) : la masse du solvant (phase stationnaire).

j : paramètre de James Martin tel que :

$$j = \frac{3 \left(\frac{P_i}{P_0}\right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_i}{P_0}\right)^3 - 1} \quad (I.57)$$

P_i (mmHg) : pression à l'entrée de la colonne.

P_0 (mmHg) : pression à la sortie de la colonne.

P_w^s (mmHg) : pression de la vapeur saturante de l'eau à la température T_a .

T_{am} (K) : température ambiante.

t_r (s) : temps de rétention total du soluté.

t_m (s) : temps mort (temps de rétention de l'air).

La détermination des paramètres expérimentaux qui interviennent dans la formulation des équations et l'utilisation d'un équipement capable d'assurer une bonne précision permettront donc d'estimer de manière fiable les grandeurs ciblées (γ^∞) dans cette étude.

III.2. Calculs thermodynamiques

III.2.1. Enthalpies molaires de dissolution ΔH_i^{dis} et enthalpies molaires d'excès $\Delta H_i^{E,\infty}$ à dilution infinie

En se basant sur l'équation de Gibbs-Helmholz, l'enthalpie molaire d'excès à dilution infinie $\Delta H_2^{E,\infty}$ peut être obtenue à partir des coefficients d'activité à dilution infinie, γ_2^∞ d'un soluté (2) dans un solvant (1) [18, 19]:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2^\infty}{\partial (1/T)}\right)_{p,x} = \frac{\Delta H_2^{E,\infty}}{R} \quad (I.58)$$

A partir des données obtenues pour les V_g^0 , on peut déterminer l'enthalpie molaire de dissolution ΔH_2^{dis} , avec la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial \ln V_g^0}{\partial (1/T)} \right)_{p,x} = - \frac{\Delta H_2^{dis}}{R} \quad (I.59)$$

L'enthalpie molaire de vaporisation est déterminée par l'équation suivante :

$$\Delta H_2^{vap} = \Delta H_2^{E,\infty} - \Delta H_2^{dis} \quad (I.60)$$

Les grandeurs molaires d'excès peuvent alors être déterminées par :

$$\Delta G_2^{E,\infty} = RT \ln \gamma_2^\infty = \Delta H_2^{E,\infty} - T \Delta S_2^{E,\infty}$$

Les enthalpies molaires d'excès à dilution infinie permettent aussi la détermination des capacités calorifiques molaires d'excès à dilution infinie C_p^E :

$$C_p^E = \left(\frac{\partial \Delta H_2^{E,\infty}}{\partial T} \right)_p \quad (I.61)$$

Dans certains cas, le tracé de $\ln \gamma_2^\infty = f\left(\frac{1}{T}\right)$ n'est pas linéaire [20], indiquant que $\Delta H_2^{E,\infty}$ n'est pas constante dans l'intervalle de température étudié. Le coefficient d'activité à dilution infinie s'exprimera donc par l'équation :

$$\ln \gamma_2^\infty = \left(-\frac{C_p^E}{R} \right) \ln T + \frac{A}{RT} + B \quad (I.62)$$

III.2.2. Critères de choix de solvant

Généralement, la sélectivité est la première propriété dans le choix des solvants, car c'est la propriété du solvant à extraire à partir d'une solution préférentiellement un constituant plutôt qu'un autre. La sélectivité peut donc être exprimé par la relation suivante [21-23]

$$\beta_{ij}^\infty = \frac{\gamma_{i,s}^\infty}{\gamma_{j,s}^\infty} \quad (I.63)$$

Où : $\gamma_{i,s}^\infty$ coefficients d'activité à la dilution infinie du composé i dans le solvant étudié (s)

Parmi les autres critères qui différencient le choix du solvant, on peut citer :

- La récupérabilité.
- La réactivité et stabilité chimiques.
- La toxicité.

III.2.3. Corrélation d'Abraham

Les volumes de rétention spécifiques V_g^0 obtenus expérimentalement peuvent être exploités pour mettre en évidence les différentes interactions entre les solutés et les phases stationnaires. Ces dernières peuvent ainsi être caractérisées en utilisant la méthode d'Abraham [24, 25], appelée souvent relation linéaire d'énergie de solvation ou LSER (linear solvation energy relationships) qui s'exprime par :

$$\log V_g^0 = c + r R_2 + s \pi_2^H + a \alpha_2^H + b \beta_2^H + l \log L^{16} \quad (I.64)$$

Chaque terme de cette équation est attribué aux interactions soluté-solvant. Dans cette équation, cinq paramètres caractérisent les propriétés des solutés :

R_2 : paramètre de polarisabilité qui traduit la capacité d'interaction du soluté à travers les paires d'électrons π ,

π_2^H : paramètre de dipolarité du soluté,

α_2^H : acidité due aux liaisons hydrogène du soluté,

β_2^H : basicité due aux liaisons hydrogène du soluté et

L^{16} : coefficient de solubilité d'Ostwald du soluté dans l'hexadécane à 298 K

Les constantes c , r , s , a , b et l sont calculées en appliquant la méthode de régression linéaire à l'équation à plusieurs paramètres (I.64), utilisant des valeurs $\log V_g^0$ déterminées expérimentalement. Ces constantes caractérisent les interactions soluté-solvant et décrivent le comportement de la phase stationnaire :

c : constante de corrélation,

r : reflète la capacité d'interaction soluté-solvant à travers les paires d'électrons π et n ,

s : caractérise la polarisabilité de la phase stationnaire. C'est à dire les interactions dipôle-dipôle et dipôle- dipôle induit,

a : caractérise les interactions des solutés acides à travers les liaisons hydrogène. Elle mesure la basicité de la phase stationnaire,

b : caractérise les interactions des solutés basiques à travers les liaisons hydrogène. Cette constante mesure l'acidité de la phase stationnaire,

l : attribué aux forces dispersives soluté-solvant et à l'effet de formation de cavités au sein de la phase stationnaire (association de l'effet de formation des cavités et les interactions dispersives).

IV. Méthodes de contribution de groupes

IV.1 Modèle UNIFAC (Universal functions for activity coefficients)

Les méthodes de contribution de groupes ont été développés pour suppléer aux carences de données expérimentales, qui est un facteur limitatif pour les représentation des équilibres. La théorie UNIFAC a été élaborée par FREDENSLUND, JONES et PRAUSNITZ. Elle regroupe les avantages des concepts (ASOG et (UNIQUAC)). Les hypothèses de base de ce modèle s'appuient sur la théorie quasi réticulaire de Guggenheim et le concept des compositions locales [26].

L'idée fondamentale de la méthode UNIFAC est l'estimation des coefficients d'activité. La méthode a été introduite par Fredenslund et al (1975), et elle découle, comme pour la méthode ASOG, directement du formalisme de Wilson(1962) et aussi de la méthode UNIQUAC [27,28]. C'est-à-dire elle considère le mélange liquide non pas comme un ensemble de molécules, mais comme un ensemble de groupes fonctionnels. Le coefficient d'activité est une combinaison de deux termes l'un dit **combinatoire** est relatif aux différences de tailles et de formes dans les groupes fonctionnels, le second terme dit **résiduelle**, ou **terme enthalpique**

est l'expression des interactions qui ont lieu entre les groupes et il est dit résiduel [4] :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{I.65})$$

Le modèle UNIFAC a été proposé initialement par Prausnitz et Fredenslund [27].

L'idée de base a été de combiner le concept des solutions de groupe de la partie résiduelle avec le modèle UNIQUAC d'Abrams et Prausnitz [28] ; la partie combinatoire du coefficient d'activité est calculée à partir de l'expression de Stavermann-Guggenheim pour laquelle une correction a été apportée.

IV.1.1. UNIFAC original

Dans la version originale du modèle UNIFAC, la partie combinatoire est représentée par l'expression proposée par Stavermann applicable à des molécules de taille et de forme arbitraire [13, 29].

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{I.66})$$

$$\text{avec : } l_i = \left(\frac{z}{2}\right)(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{I.67})$$

$z = 10$ (nombre de coordination)

$$q_i = \sum_k \nu_k^i Q_k \quad \text{et} \quad r_i = \sum_k \nu_k^i R_k \quad (\text{I.68})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \text{et} \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{I.69})$$

ν_k^i : représente le nombre de groupes de type k dans la molécule i .

R_k et Q_k : les paramètres de groupe obtenus à partir du volume de van der waals V_{wk} (cm^3/mol) et de la surface de groupe de van der waals A_{wk} (cm^2/mol) selon :

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad \text{et} \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (\text{I.70})$$

Le terme résiduel est donné par l'équation :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{I.71})$$

Γ_k : Le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange.

Γ_k^i : Le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence ne contenant que des molécules i .

Tel que :

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln(\sum_m \theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m (\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}})] \quad (\text{I.72})$$

$$\text{Avec : } \theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (\text{fraction d'aire du groupe } m \text{ dans le mélange}) \quad (\text{I.73})$$

$$X_m = \frac{\sum_j x_j v_m^j}{\sum_n \sum_j x_j v_n^j} \quad (\text{fraction molaire du groupe m dans le mélange}) \quad (\text{I.74})$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (\text{I.75})$$

a_{mn} : Paramètre d'interaction (qui ont été évalués d'après les données expérimentales d'équilibre de phase),

avec : $a_{mn} \neq a_{nm}$

$$\ln \Gamma_k^i = Q_k [1 - \ln(\sum_m \theta_m^i \Psi_{mk}) - \sum_m (\frac{\theta_m^i \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n^i \Psi_{nm}})] \quad (\text{I.76})$$

$$\text{avec } \theta_m^i = \frac{X_m^i Q_m}{\sum_n X_n^i Q_n} \quad (\text{fraction d'aire du groupe n dans le corps pur i}) \quad (\text{I.77})$$

$$X_m^i = \frac{v_m^i}{\sum_n v_n^i} \quad (\text{fraction molaire de groupe m dans le corps pur i}) \quad (\text{I.78})$$

IV.1.2. UNIFAC modifié (version Larsen)

Dans le modèle UNIFAC original, les paramètres d'interaction sont presque indépendants de la température, d'où l'insuffisance de ce modèle pour la prédiction quantitative de l'enthalpie d'excès, H^E , aussi l'extrapolation de la température au-delà de 425 K doit être évitée.

C'est ainsi qu'indépendamment, deux modifications semblables à l'UNIFAC ont été développées (Gmehling et Weidlich 1986 et Larsen et al. 1987), englobant la modification des deux termes combinatoires et résiduel.

D'après la version Larsen du modèle UNIFAC, le terme combinatoire est donné par l'expression empirique suivante [30] :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{w_i}{x_i} + 1 - \frac{w_i}{x_i} \quad (\text{I.79})$$

$$w_i = \frac{r_i^p x_i}{\sum_j r_j^p x_j} \quad (\text{I.80})$$

L'exposant p est relatif au paramètre de volume r_i de la molécule. Il a été fixé à la valeur 2/3 par Kikic et al. [31]

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad (\text{I.81})$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (\text{I.82})$$

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m (\theta_k \Psi_{km}) / \left(\sum_n \theta_n \Psi_{nm} \right) \right) \quad (\text{I.83})$$

$$\theta_k = n_k \frac{z}{2} \frac{Q_k}{\sum_m n_m \frac{z}{2} Q_m} \quad (\text{I.84})$$

n_k : le nombre total de groupe k dans le mélange.

Les indices i,j se réfèrent aux composés ;k, m et n pour les groupes.

Les paramètres d'interactions s'expriment en fonction de la température.

$$\Psi_{mk} = \exp \left(\frac{-a_{mk}}{T} \right) \quad (\text{I.85})$$

$$a_{mk} = a_{mk,1} + a_{mk,2}(T - T_0) + a_{mk,3}(T \ln(T / T_0) + T - T_0) \quad (\text{I.86})$$

Avec T_0 température de référence prise arbitrairement égale à 298.15K

IV.1.2.1. UNIFAC modifié (version Gmehling)

La partie combinatoire est donnée par la relation empirique suivante qui met en évidence la taille des molécules. [32]

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (\text{I.87})$$

V_i' : est calculé par l'utilisation du volume de van der Waals R_k des différents groupes.

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (\text{I.88})$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{I.89})$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{I.90})$$

Le terme résiduel est calculé par la relation suivante :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_i^k (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{I.91})$$

$$\ln \Gamma_K = Q_K \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{I.92})$$

La fraction surfacique θ_m , du groupe m dans le mélange, est déduite de sa fraction molaire, X_m :

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (\text{I.93})$$

Et :

$$X_m = \frac{\sum_j x_j \nu_m^j}{\sum_n \sum_j x_j \nu_n^j} \quad (\text{I.94})$$

Contrairement au modèle UNIFAC original, le terme Ψ_{nm} devient dépendant de la température pour permettre une meilleure description des coefficients d'activité

$$\Psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T} \right) \quad (\text{I.95})$$

La déviation relative standard de la température (σ) est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{T_{ical} - T_{iexp}}{T_{iexp}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{I.96})$$

La déviation principale absolue (Δ (K)) est donnée par la relation suivante:

$$\Delta(K) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |T_{ical} - T_{iexp}| \quad (\text{I.97})$$

Telque : N : nombre de points expérimentaux.

$T_{i,cal}$ et $T_{i,exp}$ soient respectivement, les températures calculées par le modèle et expérimentales

IV.2. Les limites du modèle UNIFAC

La méthode UNIFAC, au cours des années, a été modifiée [15, 33] avec la tentative d'élargir les limites de l'application du modèle pour combler des insuffisances, qui sont :

- manque de distinction entre plusieurs isomères.

- emploie pour des pressions entre 10 et 15 barres.
- emploie pour une température comprise entre 275 et 425 K.
- impossibilité de considérer des gaz en conditions supercritiques.
- impossibilité d'utilisation pour les gaz non condensables.
- les effets de proximité entre les groupes ne sont pas considérés.
- les paramètres de l'équilibre liquide-liquide divers de ceux pour l'équilibre liquide-vapeur.

Entre plusieurs aspects, ceux de proximité jouent un rôle fondamental, surtout pour les groupements polaires. Ce problème peut être évité par l'application du modèle à des molécules ayant de petits groupements fonctionnels et séparés par trois ou quatre atomes de carbones.

Le problème de l'impossibilité de distinguer les isomères peut être résolu par un choix soigneux des groupes utilisés afin d'approcher le plus possible la représentation de la molécule.

Références bibliographiques

- [1] C.Coquelet, Etude des fluides frigorigènes : mesure et modélisation, thèse de Doctorat, Ecole des mines de Paris, 2003.
- [2] D.Descamps, Aide mémoire de thermodynamique, ENSAM, 2006.
- [3] S.Colle, Etude thermodynamique et cinétique de l'absorption du dioxyde de soufre dans des solutions d'acide sulfurique de moyennes et fortes concentrations contenant du peroxyde d'hydrogène, thèse de Doctorat, Faculté polytechnique de Mons, Belgique, 2006.
- [4] J. Vidal, Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Ed. Technip, Paris 1997.
- [5] A. Foudil, Y. Barka, Etude expérimentale et modélisation de mélanges binaires formés d'un alcool en solution dans le biphényle ou le n-eicosane. Mémoire d'ingénieur d'état, EMP, 2009.
- [6] K.Khimeche, Equilibre de phase de mélanges organiques. Détermination expérimentale et modélisation, thèse de Doctorat, USTHB, 2006.
- [7] G. Chandra Sekhar, P. Venktesu, T. Hofman, M.V. Prabhakara Rao, Fluid Phase Equilibria, 201 , 219, 2002.
- [8] F.Allal, A. Dahmani, Fluid Phase Equilib., 190, 33 – 45, 2001.
- [9] B.L. Larsen, P. Rasmussen, A. Fredeslund, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2274-2286,1987.
- [10] H. V. Kehiaian, Pure Appl Chem., 57, 15, 1985.
- [11] C. Knoop, D. Tiegs, J. Gmehling. J. Chem. Eng. Data, 34 ,240-247, 1989.
- [12] P.Polonia, these PHD, Departement of chemical, Enviironmental and Raw Materials Engineering (DICAMP), University de Trieste (Italy), 2003.
- [13] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill Book Co., New York, Fourth Edition 1987.
- [14] C. Tsounopoulos, AIChE J, 20, 263, 1974.
- [15] P. Alessi, A Cortesi, M. Napoli, L. Conte. Journal of Fluorine Chemistry, 72, 43-47, 1995.
- [16] Kojima, K.; Zhang, S.; Hiaki, T. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. Fluid Phase Equilib, 131, 145–179, 1997.
- [17] Laub, R. J.; Pecsoc, R. L. Physicochemical Application of gas Chromatography,

- wiley: New York, 1978.
- [18] Kozłowska M. K.; Letcher T. M.; Domanska, U. The determination of activity coefficients at infinite dilution using g.l.c. for hydrocarbons in furfural at T=278.15 K and T=298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, 36, 561–565, 2004.
 - [19] T.M. Letcher, P.G Whitehead, *J. Chem. Thermodynamics* 32, 1121, 2000.
 - [20] Kikic, I.; Alessi, P. The application of gas-liquid chromatography to the determination of the temperature dependence of the excess partial molar enthalpy of mixing at infinite dilution *J. Chromatogr. A.*, 100, 1, 202-205, 1974.
 - [21] C. J. Schult, B. J. Neely, R. L. Robinson. *Fluid Phase Equilibria*, 179, 117, 2000.
 - [22] Kozłowska M. K.; Letcher T. M.; Domanska, U. *J. Chem. Thermodyn.*, 36, 570, 2004.
 - [23] T.M. Letcher, P.K. Naiker, *J. Chem. Thermodynamics*, 32, 1627, 2000.
 - [24] Abraham, M. H.; Whiting, G. S.; Doherty, R. M.; Shuely, W.J. Hydrogen bonding: XVI. A new solute solvation parameter, π_2^H , from gas chromatographic data. *J. of Chromatogr.*, 587, 213-228, **1991**.
 - [25] E. Morales, J. L. Acosta, *Chromatographia*, 40, 724, 1995.
 - [26] E. A. Guggenheim, *Mixtures. The theory of equilibrium properties for some simple classes of mixtures solution and alloys*. Oxford, Clarendon Press, 1952.
 - [27] J. M. Prausnitz, A. Fredenslund, R. L. Jones, *AIChE J.* 21, 1086, 1975.
 - [28] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* 21, 116, 1975.
 - [29] S. Sandler, *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*, Ed. M. Dekker. University of Delaware, USA, 1993.
 - [30] I. Kikic, P. Alessi, P. Rasmussen, A. Fredenslund, *Can. J. Chem. Eng.*, 58, 1980.
 - [31] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 178-193, 1993.
 - [32] H. Ö. Paksoy, S. Örnektekin, B. Balçl, Y. Demirel, *Thermochimica acta* 287, 235, 1996.
 - [33] H. E. Gonzalez, J. Abildskov, R. Gani, P. Rousseaux, B. Le Bert, *AIChE. J.*, 53, 1620, 2007.

Introduction

Le choix judicieux d'une instrumentation adéquate permet de mener à bien les études expérimentales et d'éviter les problèmes d'incompatibilité des résultats. Ainsi pour notre travail, nous avons utilisé comme méthodes d'analyse la chromatographie en phase gazeuse inverse (CGL), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction RX.

I. Détermination des coefficients d'activité à dilution infinie γ_i^∞

I.1 Technique de mesure

Plusieurs méthodes expérimentales ont été mises au point pour la mesure directe du coefficient d'activité à dilution infinie, γ_i^∞ . Parmi les méthodes citées dans la littérature [1-5], les plus importantes et les plus utilisées sont :

- 1- Méthode de la chromatographie gazeuse en phase inverse (CGL).
- 2- Méthode de la chromatographie gaz-liquide à l'état non stationnaire (CGLNS).
- 3- Méthode de la chromatographie en phase gazeuse en espace de tête (CPGET).
- 4- Méthode basée sur la solubilité mutuelle (Inverse Solubility).
- 5- Méthode basée sur la mesure du changement de la température de point de bulle.
- 6- Méthode de la distillation de Rayleigh.
- 7- Méthode par ébulliométrie.
- 8- Méthode statique différentielle de mesure des pressions.
- 9- Méthode d'entraînement par gaz inerte ou méthode de dilution exponentielle (GS).
- 10- Méthode statique associée à la réticulation mécanique.

Ces méthodes sont toujours préférées à celles basées sur l'extrapolation des données des équilibres liquide-vapeur à concentrations finies habituellement utilisées dans la littérature.

I.2 Chromatographie gazeuse en phase inverse (CGL)

I.2.1 Principe

La technique CGL permet l'investigation de la phase stationnaire (solvant) par des molécules sondes (solutés), dont les propriétés sont connues. Ces molécules sondes peuvent agir comme des substances qui nous renseignent sur la capacité d'interaction avec le solvant et sur ses propriétés chimiques et thermodynamiques [6-10].

Dans ce travail, la chromatographie gaz-liquide est utilisée pour caractériser deux alcools gras (solvants) et obtenir les informations importantes concernant leur comportement en présence de différents composés organiques (solutés).

Les coefficients d'activité à dilution infinie, γ_i^∞ , de différentes séries de solutés (alcanes, oléfines, alcools, chloroalcanes, acétates, aromatique, cycloalcane et éthers) ont été déterminés en suivant la méthode décrite dans la littérature [11-21].

Le principe de la méthode consiste à déterminer le temps de rétention du soluté dans la colonne contenant la phase stationnaire saturée avec le solvant. L'appareil utilisé est un chromatographe en phase gazeuse du type GC PYE UNICAM PU 304, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

I.2.2 Procédure expérimentale

Nous avons utilisé des colonnes classiques en verre de longueur $L = 1,5$ m et diamètre interne $\varphi_{int} = 4$ mm, fournies par SUPELCO. La colonne est remplie de chromosorb WNAW (carlo Erba) 80 à 100 mesh, imprégné d'une phase non volatile (le solvant) avec un taux d'imprégnation de 15% en poids. Avant leur remplissage, les colonnes ont été d'abord lavées avec de l'acétone, puis séchées sous vide.

La température de la colonne a été mesurée avec une précision de $\pm 0.1^\circ\text{C}$, en utilisant un thermomètre électronique. La différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne chromatographique est mesurée avec une précision de ± 1 mm Hg à l'aide d'un manomètre à mercure. Les gradients de pression interne varient entre 517,151 à 646,438 mm Hg. La pression de sortie de la colonne est prise égale à la pression atmosphérique.

La colonne préparée est balayée de façon continue par un gaz inerte (azote) durant toute la durée du conditionnement, soit 8 heures. De faibles quantités de solutés organiques (0.2 μl) sont ensuite injectées. L'enregistrement des chromatogrammes se fait grâce à un enregistreur de type PYE UNICAM PU 304.

Le traitement des chromatogrammes enregistrés (figure 1) permet la détermination des temps de rétention des différents solutés, ainsi que le calcul des coefficients d'activité à dilution infinie. La précision des résultats est évaluée à ± 2 % ; cette valeur a été déterminée en prenant en considération les erreurs sur les mesures expérimentales (temps de rétention, pressions d'entrée et de sortie de la colonne, masse du solvant, débit du gaz vecteur et la température). La caractérisation des phases stationnaires commence d'abord par la

détermination des volumes de rétention V_g^0 spécifiques des solutés injectés dans la colonne à différentes températures [15-17].

Les volumes de rétention spécifique ainsi que les coefficients d'activité à dilution infinie qui en découlent sont donnés par les équations suivantes :

$$V_g^0 = \left(\frac{F}{W}\right)j\left(\frac{P_0 - P_w^s}{760}\right)\left(\frac{273,15}{T_{am}}\right)(t_r - t_m) \quad \text{et} \quad (\text{II.1})$$

$$\gamma_2^\infty = \frac{273.15R}{P_2^{\text{sat}}V_g^0M_1} \exp\left(-\frac{P_2^{\text{sat}}(B_{22} - v_2^l)}{RT}\right) \quad (\text{II.2})$$

La méthode CGL présente l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre. Des petites quantités de produits suffisent pour faire les mesures. De plus, la présence d'impuretés dans le soluté n'est pas préjudiciable aux mesures du γ_i^∞ dans la mesure où ces différents composés sont bien séparés par la colonne.

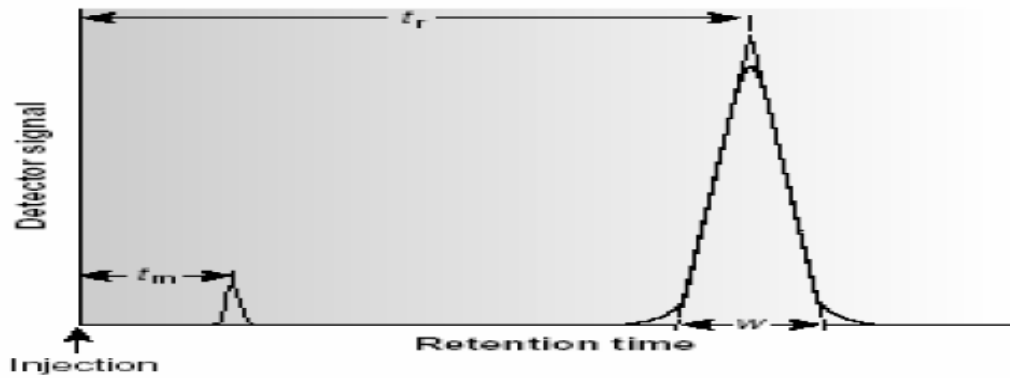


Figure 1. Exemple de pic d'analyse en CPG.

t_r : temps de rétention d'un soluté.

t_0 : temps mort (élution d'un composé non retenu).

t_c : temps de rétention réduit (où corrigé).

$t_c = t_r - t_0$.

II. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

II.1. Principe

La technique de mesure DSC se base sur le principe de compensation de puissance pour lequel deux boucles de contrôle sont impliquées (figure 3), l'une sert au contrôle des températures de l'échantillon et de la référence, alors que la seconde boucle permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (à cause d'une réaction exothermique ou endothermique dans l'échantillon), d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence. Ainsi, la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que la température de la tête de mesure de la référence s'ajuste de façon continue et automatique à l'aide de la puissance de chauffe. Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence (dH/dT) est enregistré [22, 23, 24].

II.2. Procédure expérimentale

Le calorimètre différentiel utilisé est un DSC NETZSCH type 204F1 Phoenix, fonctionnant à l'aide du logiciel Proteus, avec la possibilité de balayer une plage de température comprise entre -180 e +700°C.

Avant les analyses, l'étalonnage du DSC a été effectué avec l'indium, de pureté 99,999 %, ΔH (fusion) = 28,45 J/g et température de fusion = 156,60°C. Pour des gammes de températures plus élevées, en plus de l'étalonnage par l'indium, l'appareil doit être étalonné par un autre standard tel que le zinc de pureté 99,999 %.

Les incertitudes sur les mesures varient de $\pm 0,1$ K à $\pm 0,2$ K pour les températures.

Les analyses DSC ont été effectuées à des vitesses de chauffage de 1 K/min et sous atmosphère d'azote (20 ml/min). Les masses des échantillons ont été déterminées avec une précision de $\pm 2 \times 10^{-4}$ g.

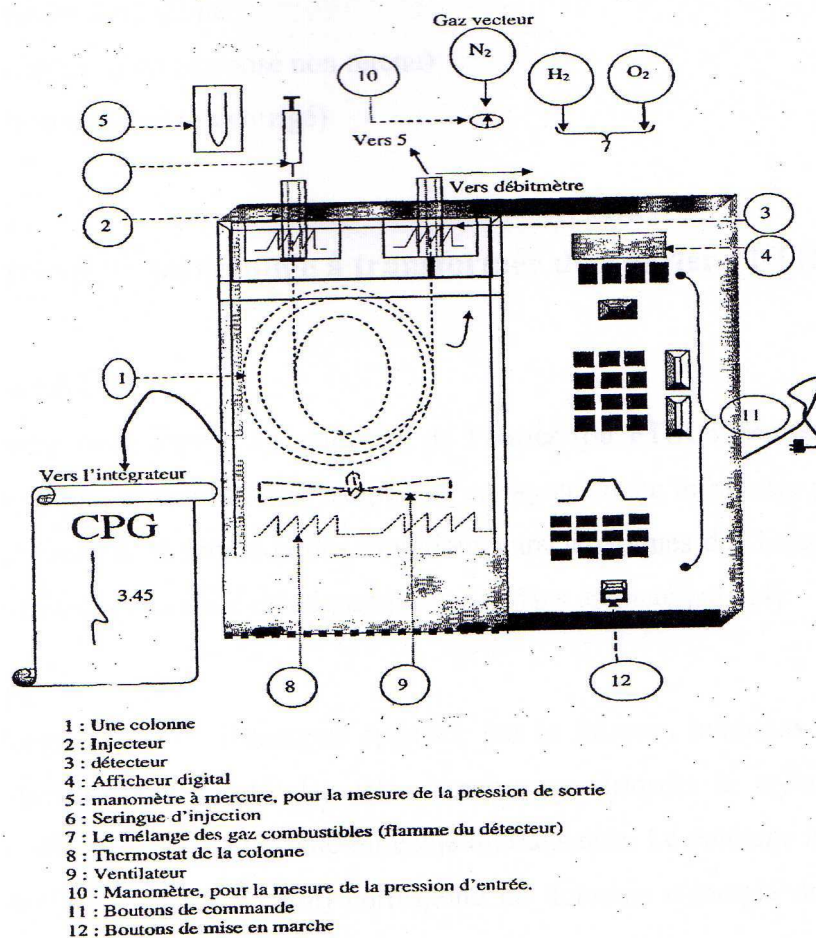


Figure 2. Schéma d'un chromatographe.

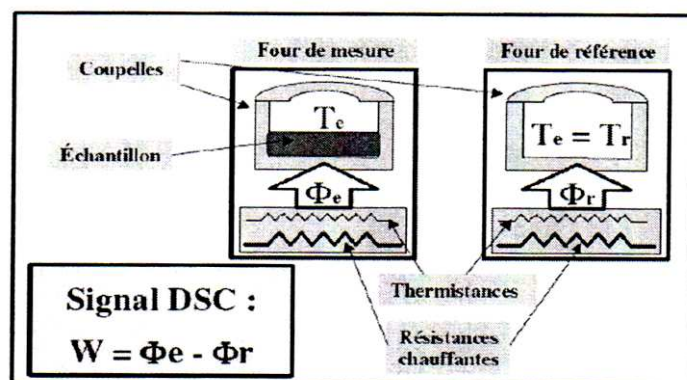


Figure 2. Schéma des boucles de contrôle de la DSC.

Références bibliographiques

- [1] Tiegs, D.; Gmehling, J.; Medina, A.; Soares, M.; Bastos, J.; Alessi, P.; Kikic, I. Activity Coefficients at Infinite Dilution; DECHEMA: Frankfurt/Main; Vol. IX, Parts 1 and 2, 1986.
- [2] C. A. Eckert, S. R. Sherman, Fluid Phase Equilibria, 116, 333, 1996.
- [3] S. Sandler, Fluid Phase Equilibria, 116, 343, 1996.
- [4] Kojima, K.; Zhang, S.; Hiaki, T. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. Fluid Phase Equilib., 131, 145–179, 1997.
- [5] R. Hadjoudj, “Procédé pour traitement des composés organiques volatils par absorption selective », thèse de Doctorat, ENSIC, Nancy, France, 2004.
- [6] T. M. Letcher, R. A. Harris, D. Ramjugernath, T. D. Raal, J. Chem. Thermodynamics, 33, 1655, 2001.
- [7] Heintz, A.; Kulikov, D. V.; Verevkin, S. P. J. Chem. Thermodyn. 34, 1341-1347, 2002.
- [8] J. R. Anderson, K. H. Napier, Aust. J. Chem, 10, 250, 1957.
- [9] M. M. McCann, D. S. Ballantine, J. of Chromat. A, 837, 171, 1999.
- [10] E. Morales, J. L. Acosta, Chromatographia, 40, 724, 1995.
- [11] Knoop, C.; Tiegs, D.; Gmehling, J. Measurement of γ^∞ Using GLC. 3. Results for the stationary phases 10-Nonadecanone, N-Formylmorpholine, 1-Pentanol, m-Xylene and Toluene. J. Chem. Eng. Data, 34, 240-247, 1989.
- [12] P. Alessi, I. Kikic, A. Papo, G. Torriano. Journal of Chemical and Engineering Data, 23, 29-33, 1978.
- [13] P. Alessi, A. Cortesi, M. Napoli, L. Conte. Journal of Fluorine Chemistry, 72, 43-47, 1995.
- [14] I. Kikic, P. Alessi, A. Cortesi, Fluid Phase Equilibria, 169, 117-125, 2000.
- [15] A. Fogar, Caractérisation physico-chimique des systèmes contenant des précurseurs de la vitamine B₅, Thèse de PHD, Université de Trieste, 2000.
- [16] P. Polonia, these PhD, Departement of chemical, Enviironmental and Raw Materials Engineering (DICAMP), University de Trieste (Italy), 2003.

- [17] L. Fabro, Propriétés thermodynamiques de systèmes contenant des vitamines, Thèse de PhD, Université de Trieste, 2002.
- [18] P. Alessi, I. Kikic, G. Tlutos, *La Chimica e l'Industria*, 52, 1970.
- [19] A. Vega and J. Coca, *Journal of Chromatography*, 586, 303, 1991.
- [20] P. Haimi, P. Uusi-Kyyny, J. P. Pokki, J. Aittamaa, K. I. Keskinen, *Fluid Phase Equilibria*, 243, 126, **2006**.
- [21] S. Nebig, V. Liebert, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria*, 277, 61, 2009.
- [22] C. Eyraud, A. Accary, *Analyse thermique et calorimétrie différentielles, Techniques de l'Ingénieur, traité d'analyse et caractérisation (PE 1295)*, 1985.
- [23] J.L. McNaughton et C.T. Mortimer, *La calorimétrie différentielle à balayage*, Reprinted from «IRS ; Physical Chemistry Series 2, Volume 10 » Butterworth, 2001.
- [24] C.C. Huang, Y.P. Chen, *Chemical Engineering Science* 55, 3175, 2000.

I. Coefficients d'activité à dilution infinie

Introduction

Les coefficients d'activité à dilution infinie caractérisent le comportement de la molécule de soluté entourée de solvant, qui indique généralement une non-idéalité maximale et fournit une information incisive concernant les interactions soluté-solvant à l'absence des interactions soluté-soluté [1], c'est en effet une propriété d'excès. Il est, en outre, plus simple de décrire ou de modéliser les coefficients d'activité en utilisant des théories de mécanique statistique ou bien des méthodes de simulation [2], ainsi ils fournissent des informations utiles pour tester la possibilité à appliquer les méthodes théoriques ou les méthodes de simulation [3].

Du point de vue industriel, les coefficients d'activité à dilution infinie offrent une application plus large qu'une toute autre mesure à concentration finie, ils peuvent être utilisés pour prédire le comportement de phase d'un mélange sur la gamme des concentrations [4].

Une connaissance sûre des coefficients d'activité à dilution infinie (γ_i^∞) revêt une importance particulière pour la synthèse, la conception et l'optimisation des procédés de séparation, puisque un grand effort de séparation est nécessaire pour éliminer les dernières traces d'impuretés.

Par ailleurs, les valeurs (γ_i^∞) sont nécessaires pour sélectionner les meilleures des solvants (entraîneurs) pour les procédés de séparation telles que la distillation extractive et de l'extraction, ou pour vérifier les problèmes de séparation (points azéotropiques, lacunes de miscibilité). En plus le modèle fiable de G^E ou des paramètres d'interaction de groupe sont obtenus en ajustant les paramètres requis simultanément des équilibres liquide-vapeur (VLE), enthalpies en excès (H^E) et les coefficients d'activité à dilution infinie.

Les coefficients d'activité à dilution infinie peuvent être déterminés par différentes méthodes: ébulliométrie, des méthodes statiques, la technique du diluteur « dilutor » et la chromatographie gaz liquide inverse (GLC) [5]. La technique GLC a été choisie comme la technique de mesure la plus préférable pour l'enquête prévue car elle montre plusieurs avantages en comparaison à d'autres méthodes: les méthodes statiques, la technique diluteur ..., etc.[6] Après la préparation minutieuse de la colonne, la méthode GLC permet la mesure d'un grand nombre de valeurs (γ_i^∞) dans un temps assez court. La fiabilité des données (γ_i^∞) obtenue par GLC a été confirmée par des auteurs différents [7-14].

Les alcools gras, tels que l'Octadécanol ($C_{18}H_{38}O$) et l'Eicosanol ($C_{20}H_{42}O$), dérivés de graisses et d'huiles naturelles sont à longue chaîne carbonée. Il existe des alcools gras synthétiques équivalents physiquement et chimiquement aux alcools naturels d'origine végétale comme par exemple : la noix de coco et l'huile de palme.

Les alcools gras sont des émulsifiants et émollients, utilisés pour rendre la peau plus lisse et pour prévenir la perte d'humidité. Comme les intermédiaires chimiques, l'utilisation principale d'alcools gras sont les matières premières pour la production d'acides gras, sels de sulfate et éthoxylates d'alcool pour le moussage et le nettoyage dans le domaine de l'industrie des détergents.

Les réactions chimiques des alcools primaires comprennent estérifications, éthoxylation, sulfatation, l'oxydation et de nombreuses autres réactions. Leurs dérivés comprennent: les tensioactifs non ioniques (éthoxylates et propoxylates), agents de surface anioniques (alkylsulfates et alkylsulfates éthoxy), des produits chimiques intermédiaires et des modificateurs de polymérisation, composés d'ammonium quaternaire pour désinfectants, adoucissant pour textiles, catalyseur de transfert de phase et des biocides, saveur et parfum.

Une grande quantité d'alcools gras sont utilisés comme solvants spéciaux dans la fabrication des plastifiants et des matériaux isolants pour l'industrie du bâtiment. Ils servent également comme ingrédients dans les industries des produits agricoles, denrées alimentaires, la transformation des métaux, additifs de lubrification, les produits cosmétiques et pharmaceutiques.

L'Octadécanol et l'Eicosanol ont un potentiel d'être de bon solvant pour séparer les alcanes, les alcènes, les alcools primaires ... etc. Dans ce travail, les coefficients d'activité à dilution infinie ont été déterminés en utilisant la méthode CGL, pour 22 substances, les interactions solutés-solvants et l'excès d'enthalpie molaire sont également calculés. D'après les résultats expérimentaux des coefficients d'activité à dilution infinie, la sélectivité et la capacité d'un entraîneur sont estimés afin de vérifier si les solvants étudiés peuvent être utilisés comme solvants sélectifs pour la séparation des aromatiques des composés aliphatiques.

I.1. Utilisation de la CGPI dans la détermination des γ_i^∞ :

Afin de bien conduire les expériences sur la CGPI, nous avons procédé suivant les étapes indiquées ci après :

Les phases stationnaires sont préparées en les solubilisant dans un solvant adéquat (l'éther), le support de type chromosorb WAW (Carlo Erba) 80-100 mesh, est ajouté progressivement tout en agitant doucement la solution, pour assurer une imprégnation homogène. Les phases sont préparés à des proportions de 15 % d'alcools gras et 85 % de chromosorb pour une masse totale de 25 g, on fait évaporer le solvant en utilisant un évaporateur rotatif à 65°C et à faible vitesse de rotation, jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

I.1.1. Préparation et conditionnement des colonnes

I.1.1.1. Remplissage de la colonne

Pour éviter les interactions possibles entre les phases stationnaires et les colonnes, il est judicieux d'utiliser des colonnes en verre.

La masse exacte de la phase stationnaire contenue dans la colonne et déterminée à la fin de cette opération.

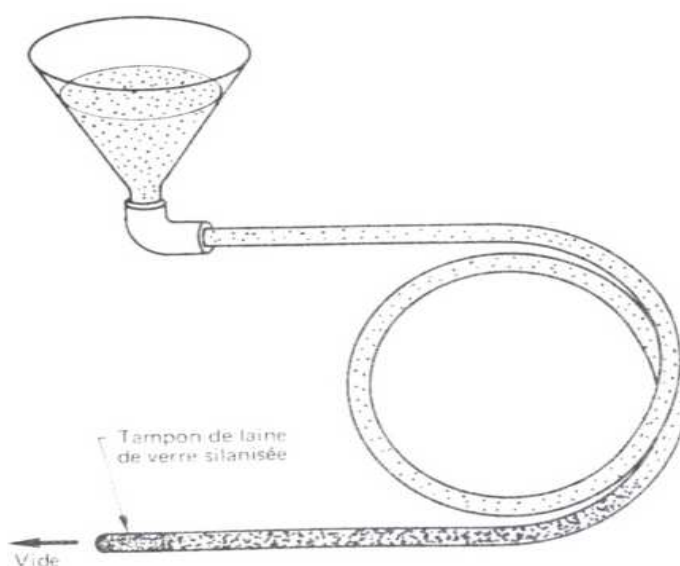


Figure 4. Remplissage de la colonne

I.1.1.2 Conditionnement de la colonne

Afin de chasser toutes les impuretés susceptibles d'exister à l'intérieur de la colonne, les deux colonnes sont conditionnées sous courant faible d'azote pendant 8 heures à des températures de 423,15 K pour le détecteur, 403,15 K pour l'injecteur et 353,15 K pour la colonne. Dans le but d'avoir une bonne résolution des pics, le choix du débit optimum du gaz vecteur utilisé au cours de l'injection de différentes sondes a été déterminé par le tracé de la courbe de Van Deemter pour chaque phase stationnaire.

I.2. Résultats expérimentaux

Les coefficients d'activité à dilution infinie de différentes familles de composés organiques à savoir : paraffines, oléfines, alcools, chloroalcane, acétates, éthers, cyclohexane et aromatique dans l'Octadécanol et l'Eicosanol, ont été déterminés en utilisant la chromatographie gaz-liquide [15-17] à des températures variant entre 333,15 et 353,15K. Le choix de ces dernières a été dicté par les caractéristiques de la phase stationnaire, en particulier sa température de fusion et sa température de dégradation.

Les coefficients d'activité à dilution infinie obtenus pour différents solutés à différentes températures, sont recensés dans les tableaux 1 et 2.

Les phases stationnaires l'Octadécanol et l'Eicosanol sont ensuite comparées sur la base de leur comportement vis-à-vis des solutés choisis dans cette étude.

Les résultats concernant les volumes de rétention spécifique V_g^0 permettent aussi de caractériser les alcools gras en termes du modèle d'Abraham [18] et de comparer leurs comportements en présence des différents composés organiques (solutés). Ces résultats sont représentés dans les tableaux 3 et 4.

Les valeurs de γ_i^∞ des solutés peuvent être corrélées par l'équation :

$$\ln (\gamma_i^\infty) = a + b / T \quad \text{(III.1)}$$

$$\text{et celle de } V_g^0 \text{ par l'équation } \ln (V_{g,i}^0) = a' + b' / T \quad \text{(III.2)}$$

Les variations de $\ln (\gamma_i^\infty)$ en fonction de l'inverse de la température, comme le montrent les tracés des graphes $\ln (\gamma_i^\infty) = f(1 / T)$ représentés sur les figures (1-10) et $\ln (V_{g,i}^0) = f(1 / T)$ représentés sur les figures(13-22) sont généralement linéaires.

La régression des points expérimentaux par une droite permet la détermination des enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie, $\Delta H_i^{E,\infty}$, et des enthalpies molaires partielles de dissolution, ΔH_i^{diss} [19, 20].

Les coefficients a , b , le coefficient de corrélation R^2 ainsi que les enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie, $\Delta H_i^{E,\infty}$, et des enthalpies molaires partielles de dissolution ΔH_i^{diss} pour les différents solutés dans chaque phase stationnaire, sont rapportés dans les tableaux (5-8). Les enthalpies de vaporisations sont déterminées par l'équation :

$$\Delta H_i^{\text{vap}} = \Delta H_i^{E,\infty} - \Delta H_i^{\text{diss}} \quad (\text{III.3})$$

Leurs valeurs sont rapportées dans le tableau 9.

Pour être en mesure d'estimer la sélectivité d'un solvant, il suffit souvent de connaître le facteur de séparation à dilution infinie [21]. Le rapport des coefficients d'activité des éléments à séparer est noté la sélectivité S_{12}^{∞} [22]

$$S_{12}^{\infty} = \frac{\gamma_1^{\infty}}{\gamma_2^{\infty}} \quad (\text{III.4})$$

En supposant que le soluté 2 est le composant à extraire dans le solvant sélectif.

En plus de la sélectivité, la capacité du solvant doit être considérée [23]. La capacité K_1^{∞} décrit la solubilité de l'élément à extraire dans le solvant, à savoir, les petites valeurs de coefficient d'activité indiquent une solubilité élevée. Dans le cas de dilution infinie, la capacité peut être définie comme [22]:

$$K_1^{\infty} = \frac{1}{\gamma_1^{\infty}} \quad (\text{III.5})$$

Une application typique de la distillation extractive ou l'extraction liquide-liquide est la séparation des aromatiques des composés aliphatiques. Dans la plupart des cas la capacité et la sélectivité se neutralisent, à savoir, des valeurs élevées de la capacité sont accompagnées par des valeurs faibles de la sélectivité. Pour décider lequel des solvants est plus approprié, la quantité Q_{12}^{∞} est introduite [23]. La quantité à dilution infinie est définie comme le produit de la sélectivité et de la capacité :

$$Q_{12}^{\infty} = S_{12}^{\infty} K_1^{\infty} \quad (\text{III.6})$$

Tableau 1. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour différents solutés dans l'Octadécanol

Solutés	γ^∞				
	T=333.15K	T= 338.15K	T= 343.15K	T= 348.15K	T = 353.15K
pentane	0.0292	0.0272	0.0259	0.0243	0.0231
hexane	0.0551	0.0468	0.0411	0.0359	0.0315
octane	0.0513	0.0497	0.0485	0.0473	0.0461
méthanol	0.0423	0.0386	0.0357	0.0330	0.0306
éthanol	0.0433	0.0396	0.0369	0.0343	0.0320
propanol	0.0722	0.0625	0.0597	0.0550	0.0510
butanol	0.1537	0.1360	0.1209	0.1101	0.0992
dichloromethane	0.0262	0.0233	0.0212	0.0194	0.0178
chloropropane	0.0331	0.0294	0.0269	0.0245	0.0225
chlorobutane	0.0389	0.0360	0.0338	0.0321	0.0300
chloroforme	0.0227	0.0220	0.0214	0.0208	0.0202
CCl ₄	0.0288	0.0285	0.0283	0.0280	0.0278
acétone	0.0185	0.0179	0.0174	0.0170	0.0166
THF	0.0204	0.0188	0.0177	0.0166	0.0156
éthylacétate	0.0445	0.0408	0.0384	0.0360	0.0335
butylacétate	0.0526	0.0468	0.0428	0.0391	0.0358
acétonitrile	0.1076	0.0969	0.0901	0.0832	0.0766
pentène	0.0261	0.0245	0.0234	0.0222	0.0213
heptène	0.0431	0.0417	0.0407	0.0397	0.0388
cyclohexane	0.0365	0.0337	0.0315	0.0294	0.0274
toluène	0.0372	0.0355	0.0343	0.0331	0.0318
diéthylether	0.0257	0.0235	0.0219	0.0204	0.0190

Tableau 2. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour différents solutés dans l'Eicosanol

Solutés	γ^∞			
	T = 338.15K	T = 343.15K	T = 348.15K	T = 353.15K
pentane	0.0954	0.0801	0.0668	0.0564
hexane	0.1288	0.1239	0.1193	0.1148
octane	0.1870	0.1606	0.1381	0.1204
méthanol	0.1219	0.0967	0.0737	0.0574
éthanol	0.1244	0.1174	0.1056	0.0950
propanol	0.2131	0.1930	0.1751	0.1586
butanol	0.431	0.3868	0.3521	0.3162
dichlorométhane	0.0790	0.0642	0.0532	0.0435
chloropropane	0.0779	0.0778	0.0778	0.0777
chlorobutane	0.0991	0.0954	0.0919	0.0886
chloroforme	0.0632	0.0622	0.0612	0.0604
CCl ₄	0.0862	0.0810	0.0760	0.0714
acétone	0.0557	0.0572	0.0587	0.0602
THF	0.0581	0.0543	0.0506	0.0471
éthylacétate	0.1233	0.1104	0.0990	0.0888
butylacétate	0.1400	0.1312	0.1229	0.1152
acétonitrile	0.3093	0.2647	0.2288	0.1972
pentène	0.0813	0.0742	0.0664	0.0600
heptène	0.1237	0.1181	0.1126	0.1076
cyclohexane	0.1080	0.1022	0.0969	0.0918
toluène	0.5437	0.4793	0.4207	0.3731
diéthylether	0.0652	0.0624	0.0598	0.0572

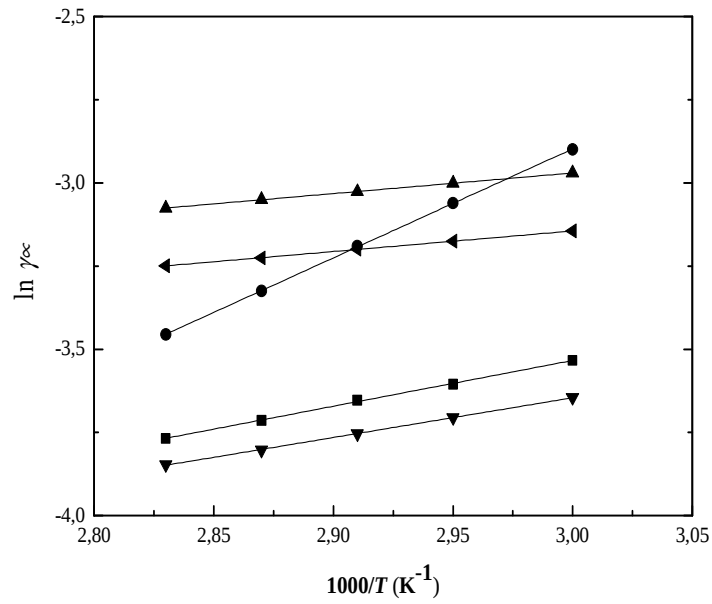


Figure 1. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour les alcanes et les alcènes dans l'Octadécanol en fonction de la température ; ■, pentane; ●, hexane; ▲, octane; ▼, pentene; ◄, heptene.

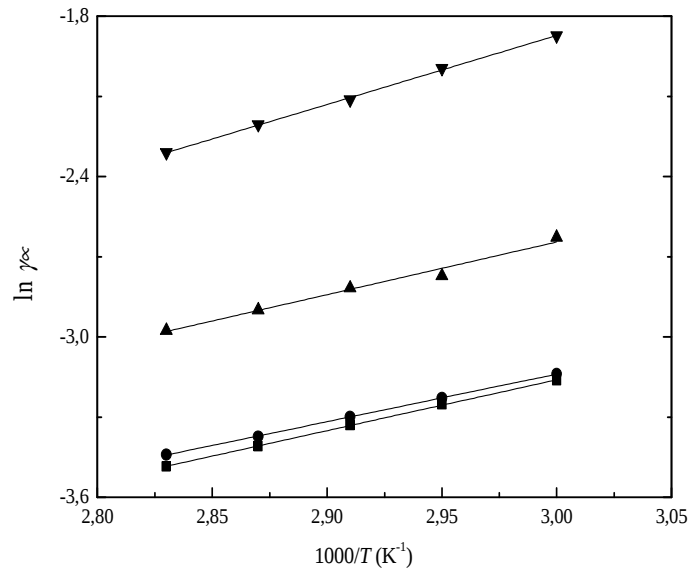


Figure 2. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour les alcools dans l'Octadécanol en fonction de la température; ■, méthanol; ●, éthanol; ▲, propanol; ▼, butanol.

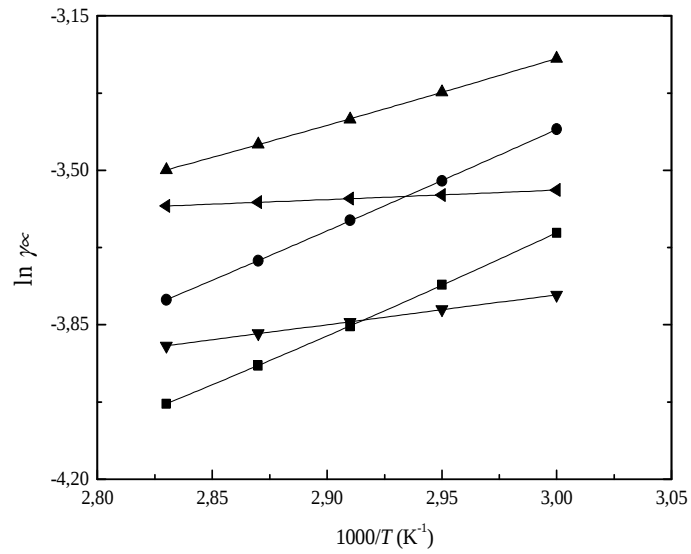


Figure 3. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour les chloroalcane dans l'Octadécanol en fonction de la température; ■, dichloromethane; ●, chloropropane; ▲, chlorobutane; ▼, chloroforme; ◆, tetrachlorométhane.

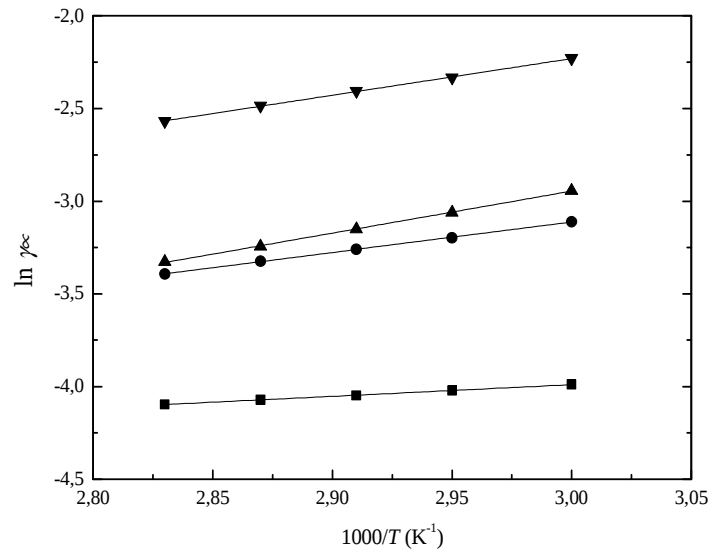


Figure 4. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour l'acétone, les acétates et l'acétonitrile dans l'Octadécanol en fonction de la température; ■, acétone; ●, éthylacetate; ▲, butylacétate; ▼, acétonitrile.

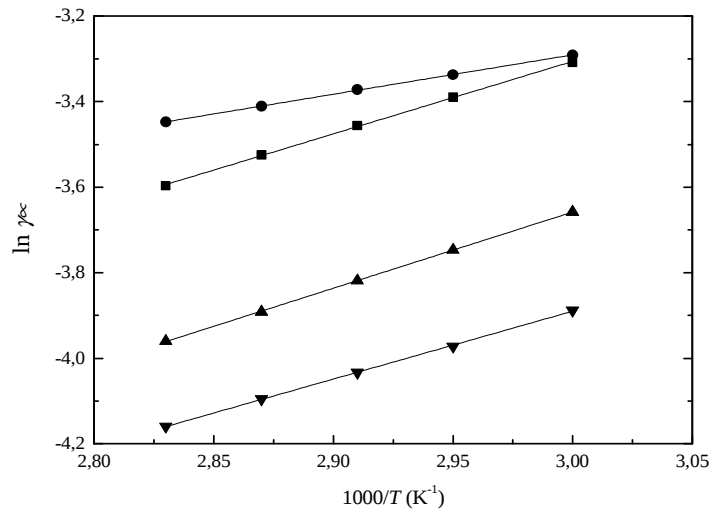


Figure 5. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour le cycloalcane, l'aromatique et les éthers dans l'Octadécanol en fonction de la température; ■, cyclohexane; ●, toluène; ▲, diéthyléther; ▼, tétrahydrofurane.

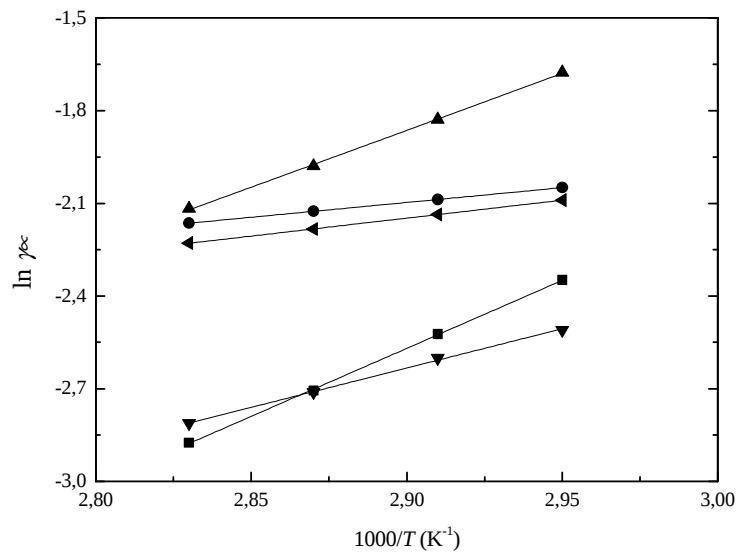


Figure 6. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour les alcanes et les alcènes dans l'Eicosanol en fonction de la température; ■, pentane; ●, hexane; ▲, octane; ▼, pentène; ◄, heptène.

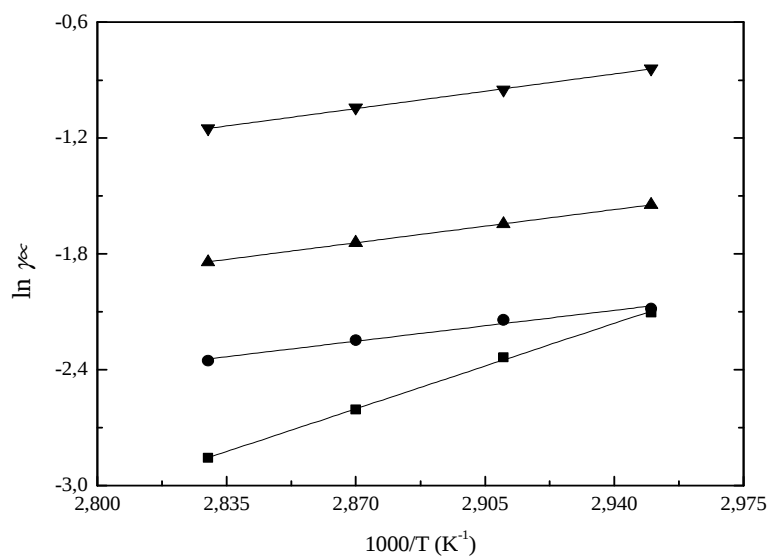


Figure 7. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour les alcools dans l'Eicosanol en fonction de la température; ■, méthanol; ●, éthanol; ▲, propanol; ▼, butanol.

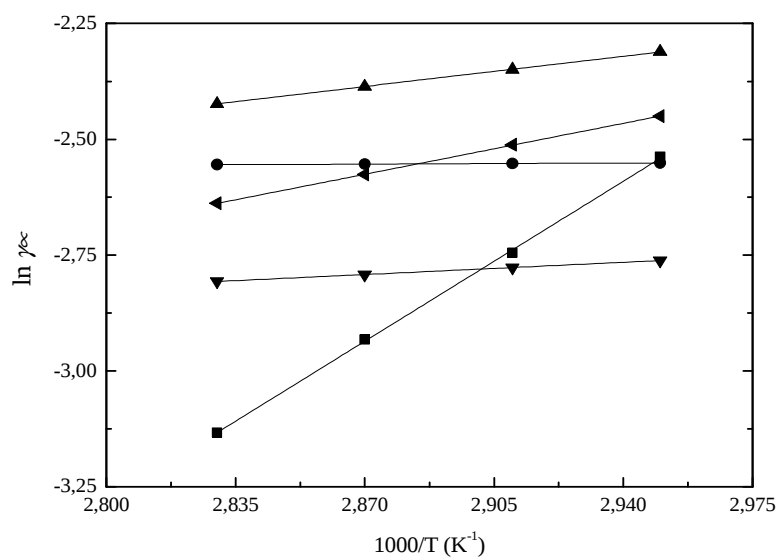


Figure 8. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour les chloroalcane dans l'Eicosanol en fonction de la température; ■, dichlorométhane; ●, chloropropane; ▲, chlorobutane; ▼, chloroforme; ◄, tétrachlorométhane.

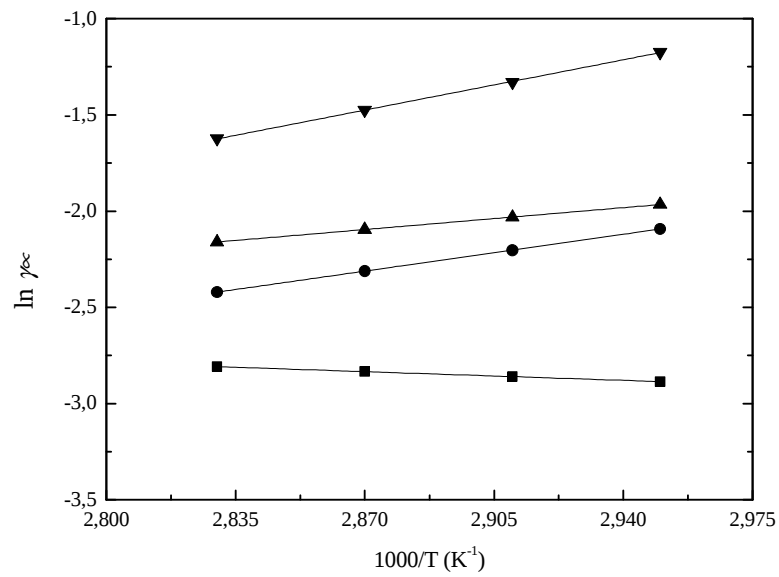


Figure 9. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour l'acétone, les acétates et l'acétonitrile dans l'Eicosanol en fonction de la température; ■, propanone; ●, éthylacétate; ▲, butylacétate; ▼, acétonitrile.

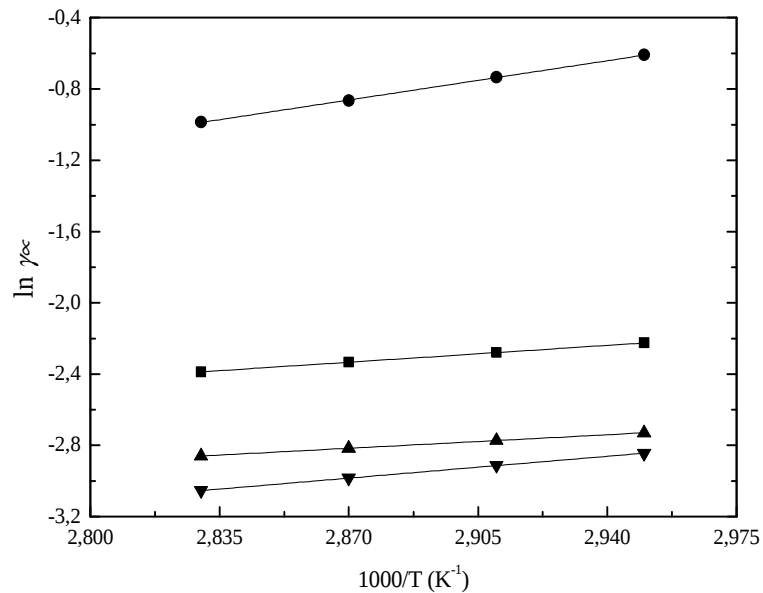


Figure 10. Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour le cycloalcane, l'aromatique et les éthers dans l'Eicosanol en fonction de la température; ■, cyclohexane; ●, toluène; ▲, diéthyléther; ▼, tétrahydrofurane.

Tableau 3. Valeurs des volumes de rétention spécifiques ($\log V_g^0$), expérimentale et calculées par le modèle d'Abraham, pour différents solutés dans l'Octadécanol.

Solutés	T=333.15K			T=338.15K			T=343.15K			T=348.15K			T=353.15K		
	exp	cal	dev%	exp	cal	dev%	exp	cal	dev%	exp	cal	dev%	exp	cal	dev%
Pentane	7.232	7.420	2.95	7.190	2.872	60.04	7.120	2.796	60.72	7.049	2.719	61.42	6.942	2.573	62.93
Hexane	7.662	3.426	55.28	7.635	3.332	56.35	7.621	3.242	57.45	7.605	3.152	58.55	7.597	2.982	60.75
Octane	9.742	4.369	55.15	9.509	4.248	55.32	9.274	4.132	55.44	9.095	4.015	55.85	8.955	3.796	57.61
Méthanol	7.843	3.618	53.86	7.708	3.495	54.65	7.576	3.371	55.49	7.471	3.256	56.41	7.382	3.023	59.04
Ethanol	8.351	3.893	53.37	8.205	3.764	54.12	8.079	3.634	55.01	7.967	3.512	55.91	7.830	3.269	58.24
Propanol	8.662	4.355	49.72	8.516	4.214	50.52	8.380	4.072	51.40	8.240	3.938	52.38	8.103	3.673	54.66
Butanol	8.858	4.958	44.03	8.713	4.798	44.92	8.573	4.638	45.89	8.419	4.485	46.72	8.286	4.185	49.49
Dichloromethane	7.441	4.246	42.93	7.385	4.129	44.08	7.367	4.014	45.51	7.345	3.900	46.84	7.275	3.684	49.34
Chloropropane	7.451	3.823	48.68	7.403	3.717	49.78	7.373	3.618	50.97	7.330	3.514	52.05	7.290	3.320	54.45
Chlorobutane	8.295	4.305	48.09	8.210	4.186	49.01	8.109	4.069	49.81	8.010	3.955	50.91	7.904	3.736	52.73
Chloroforme	8.311	4.655	43.98	8.165	4.528	44.53	8.018	4.401	45.10	7.904	4.281	45.83	7.766	4.040	47.97
Tétrachloromethane	8.528	4.509	47.12	8.375	4.395	47.52	8.232	4.272	48.00	8.063	4.171	48.27	7.905	3.955	49.95
Acétone	8.340	3.938	52.78	8.214	3.813	53.57	8.099	3.692	54.41	7.953	3.574	55.06	7.858	3.346	57.41
Ethyl acétate	8.153	4.253	47.83	8.065	4.121	48.90	7.944	3.993	49.73	7.850	3.866	50.74	7.773	3.626	53.34
Butylacétate	9.742	5.168	46.94	9.637	5.009	48.01	9.524	4.855	49.02	9.384	4.702	49.89	9.235	4.413	52.21
Acétonitrile	7.451	4.421	40.65	7.364	4.285	41.80	7.255	4.154	42.74	7.182	4.026	43.94	7.108	3.775	46.89
Pentène	7.205	3.010	58.21	7.136	2.928	58.96	7.052	2.849	59.59	6.988	2.771	60.34	6.866	2.622	61.80
Heptène	8.734	3.990	54.30	8.549	3.881	54.60	8.388	3.774	55.00	8.268	3.669	55.62	8.131	3.469	57.33
Cyclohexane	8.486	4.0581	52.18	8.355	3.954	52.66	8.242	3.851	53.26	8.156	3.753	53.98	8.010	3.561	55.54
Toluène	9.484	5.309	44.01	9.274	5.172	44.22	9.137	5.032	44.92	8.982	4.901	45.43	8.825	4.642	47.39
Diéthylether	7.329	3.362	54.12	7.274	3.257	55.22	7.220	3.155	56.29	7.166	3.055	57.36	7.111	2.866	59.69
Tétrahydrofurane	8.532	4.485	47.42	8.458	4.353	48.53	8.376	4.221	49.60	8.281	4.095	50.55	8.186	3.852	52.94

Tableau 4. Valeurs des volumes de rétention spécifiques ($\text{Log } V_g^0$), expérimentale et calculées par le modèle d'Abraham, pour différents solutés dans l'Eicosanol.

Solutés	T=338.15K			T=343.15K			T=348.15K			T=353.15K		
	exp	cal	dev%	exp	cal	dev%	exp	cal	dev%	exp	cal	dev%
Pentane	5.842	2.872	50.82	5.886	2.796	52.50	5.943	2.719	54.24	5.991	2.573	57.04
Hexane	6.469	3.332	48.49	6.414	3.242	49.44	6.311	3.152	50.05	6.178	2.982	51.73
Octane	8.040	4.248	47.15	8.011	4.132	48.42	7.974	4.015	49.64	7.912	3.796	52.02
Méthanol	6.376	3.495	45.17	6.342	3.371	46.84	6.311	3.256	48.40	6.256	3.023	51.67
Ethanol	6.925	3.764	54.64	6.829	3.634	46.78	6.725	3.512	47.77	6.632	3.269	50.70
Propanol	7.217	4.214	41.61	7.110	4.072	42.71	6.985	3.938	43.62	6.870	3.673	46.52
Butanol	7.459	4.798	35.67	7.311	4.638	36.56	7.158	4.485	37.34	7.007	4.185	40.26
Dichloromethane	6.083	4.129	32.11	6.161	4.014	34.84	6.212	3.904	37.15	6.283	3.684	41.35
Chloropropane	6.314	1.901	69.89	6.214	1.851	70.20	6.084	1.803	70.35	5.950	1.706	71.32
Chlorobutane	7.100	4.186	41.03	6.975	4.069	41.65	6.846	3.955	42.22	6.743	3.736	44.59
Chloroforme	7.015	4.528	35.45	7.015	4.401	36.02	6.745	4.281	36.53	6.613	4.041	38.89
Tétrachloromethane	7.232	4.353	39.80	7.121	4.221	40.62	7.064	4.095	42.03	6.980	3.852	44.81
Acétone	6.964	3.813	45.24	6.828	3.692	45.92	6.632	3.574	46.10	6.470	3.346	48.27
Ethyl acétate	6.841	4.121	39.76	6.803	3.993	41.30	6.749	3.866	42.70	6.692	3.626	45.80
Butylacétate	8.483	5.010	40.95	8.316	4.855	41.62	8.170	4.702	42.45	8.045	4.413	45.14
Acétonitrile	6.100	4.285	29.74	6.088	4.154	31.76	6.072	4.026	33.69	6.052	3.775	37.61
Pentène	5.842	2.928	49.87	5.842	2.849	51.01	5.798	2.771	52.20	5.762	2.622	54.48
Heptène	7.358	3.881	47.25	7.358	3.774	47.91	7.127	3.669	48.15	6.991	3.469	50.38
Cyclohexane	7.075	3.954	44.10	7.075	3.851	44.75	6.866	3.753	45.34	6.753	3.561	47.26
Toluène	6.447	5.172	19.77	6.387	5.082	21.21	6.338	4.901	22.67	6.285	4.642	26.14
Diéthylether	6.164	3.257	47.16	6.076	3.155	48.07	5.993	3.050	49.02	5.904	2.866	51.44
Tétrahydrofurane	7.232	4.353	39.80	7.121	4.221	40.62	7.064	4.095	42.03	6.980	3.852	44.81

Tableau 5. Coefficients de l'équation (III.1), coefficient de corrélation R^2 et valeurs des enthalpies molaire partielles d'excès à dilution infinie $\Delta H^{E,\infty}$ de différents solutés dans l'octadecanol.

Solutés	a	b	R^2	$\Delta H^{E,\infty}$ (J/mol)
Pentane	-7.6651	1378.8439	0.99984	11463.7082
Hexane	-12.7311	3277.8733	0.99991	27252.2386
Octane	-4.8276	619.2081	0.99991	5148.0961
Methanol	-8.8746	1904.7824	0.99964	15836.3608
Ethanol	-8.4898	1783.6651	0.99985	14829.3924
Propanol	-8.8602	2078.3145	0.9983	17279.1063
Butanol	-9.6209	2583.0429	0.99879	21475.4186
Dichlorométhan	-10.4871	2280.8710	0.99947	18963.1615
Chloropropane	-10.2261	2272.4774	0.99985	18893.3771
Chlorobutane	-7.7097	1487.2851	0.99963	12365.2883
Chloroforme	-5.8199	679.3552	0.99982	5648.1591
CCl4	-4.1798	211.5837	0.99967	1759.1068
Et Acetate	-8.0558	1647.9638	0.99947	13701.1703
Bt Acetate	-9.7490	2267.8507	0.99953	18854.9107
Acetonitrile	-8.1632	1977.5905	0.99936	16441.6874
Acétone	-5.8796	629.8070	0.99942	5236.2154
pentene	-7.2281	1194.1403	0.99941	9928.0824
heptene	-4.9972	617.6583	0.99972	5135.2111
Cyclohexane	-8.3897	1694.6719	0.99937	14089.5022
Toluène	-6.0546	921.3914	0.99976	7660.4481
THF	-8.6540	1588.0656	0.99961	13203.1774
Diéthyléther	-9.0016	1781.1878	0.99989	14808.7954

Tableau 6. Coefficients de l'équation (III.1), coefficient de corrélation R^2 et valeurs des enthalpies molaire partielles d'excès à dilution infinie $\Delta H^{E,\infty}$ de différents solutés dans l'eicosanol.

Solutés	a	b	R^2	$\Delta H^{E,\infty}$ (J/mol)
Pentane	-15.3410	4404	0.9997	36614.856
Hexane	-4.8818	960.25	0.99996	7983.518
Octane	-12.5390	3681.25	0.99918	30605.9125
Methanol	-20.7568	6325.5	0.99877	52590.207
Ethanol	-9.7904	2628	0.99997	21849.192
Propanol	-8.7999	2459	0.99997	20444.126
Butanol	-8.4141	2566.75	0.9988	21339.9595
Dichlorométhane	-17.08505	4930	0.99944	40988.02
Chloropropane	-2.6397	30	1	249.42
Chlorobutane	-5.0588	931.25	0.99999	7742.4125
Chloroforme	-3.8746	377.25	0.99989	3136.4565
CCl4	-7.0851	1571.25	0.99995	13063.3725
Et Acetate	-10.1597	2734.5	0.99998	22734.633
Bt Acetate	-6.7543	1623.25	0.99999	13495.7005
Acetonitrile	-12.2007	3737.25	0.99971	31071.4965
Acétone	-0.9766	647.25	0.99991	5381.2365
pentene	-9.9593	2525.5	0.99994	20997.007
heptene	-5.5206	1163	0.99997	9669.182
Cyclohexane	-6.21881	1353.75	0.99994	11255.0775
Toluène	-9.9039	3150.5	0.99963	26193.257
THF	-8.0102	1751.25	0.99991	14559.8925
Diéthyléther	-5.9268	1083.75	0.99998	9010.2975

Tableau 7. Coefficients de l'équation (III.2), coefficient de corrélation R^2 et valeurs des enthalpies molaire partielles d'excès à dilution infinie ΔH^{diss} de différents solutés dans l'octadecanol.

Solutés	a	b	R^2	ΔH^{diss} (KJ/mol)
Pentane	2.159	1699.176	0.94987	-14.126
Hexane	6.511	382.074	0.96586	-3.176
Octane	-4.478	4736.85	0.99125	-39.382
Méthanol	-0.432	2757.098	0.99504	-22.922
Ethanol	-0.784	3046.540	0.99888	-25.328
Propanol	-1.263	3311.848	0.99814	-27.534
Butanol	-1.376	3415.636	0.99699	-28.398
Dichlorométhane	4.771	889.893	0.92832	-7.3985
Chloropropane	4.635	938.993	0.99633	-7.8067
Chlorobutane	1.330	2326.785	0.99082	-19.344
Chloroforme	-1.323	3213.194	0.9983	-26.714
CCl_4	-2.551	3699.278	0.99455	-30.755
Et Acetate	1.205	2318.528	0.99097	-19.276
Bt Acetate	0.781	2995.667	0.98106	-24.905
Acétonitrile	1.258	2065.338	0.99327	-17.171
Acétone	-0.381	2910.334	0.9941	-24.196
pentène	1.352	1956.733	0.97259	-16.268
heptène	-1.909	3545.363	0.99699	-29.479
Cyclohexane	0.276	2738.215	0.99311	-22.765
Toluène	-2.036	3838.481	0.99884	-31.913
THF	2.371	2059.142	0.98659	-17.1971
Diéthyléther	3.462	1290.645	0.99726	-10.730

Tableau 8. Coefficients de l'équation (III.2), coefficient de corrélation R^2 et valeurs des enthalpies molaire partielles d'excès à dilution infinie ΔH^{diss} de différents solutés dans l'Eicosanol.

Solutés	a	b	R^2	ΔH^{diss} (KJ/mol)
Pentane	9.556	-1259.575	0.99717	10.472
Hexane	-0.717	2443.25	0.95372	-20.313
Octane	4.957	104.65	0.94988	-8.710
Méthanol	3.494	978.275	0.96974	-8.133
Ethanol	-0.336	2462.025	0.99935	-20.469
Propanol	-1.373	2913.225	0.99892	-24.220
Butanol	-3.671	3773.65	0.99994	-31.374
Dichlorométhane	10.888	-1627.375	0.99211	13.529
Chloropropane	-2.702	3059.95	0.99335	-25.440
Chlorobutane	-1.754	2999.25	0.9968	-24.935
Chloroforme	-2.876	3353.075	0.99994	-27.877
CCl_4	0.182	2370.175	0.99905	-19.705
Et Acetate	3.155	1251.075	0.98853	-10.401
Bt Acetate	-2.302	3652.875	0.99379	-30.370
Acétonitrile	4.917	401.5	0.97909	-3.338
Acétone	-5.402	4195.85	0.99319	-34.884
pentène	3.946	643.25	0.97048	-5.347
heptène	-1.614	3043.4	0.9972	-2.530
Cyclohexane	-0.820	2677.25	0.9992	-22.258
Toluène	2.499	1337.675	0.99759	-11.121
THF	1.314	2000.85	0.95316	-16.635
Diéthyléther	-0.221	2164.8	0.99976	-17.998

Tableau 9. Valeurs de $\Delta H_i^{E,\infty}$ ΔH_i^{diss} ΔH_i^{vap} expérimentales obtenues pour les différents solutés dans l'octadecanol et l'Eicosanol

Solutés	Octadecanol			Eicosanol			$\Delta H_{vap}/$ kJ·mol ⁻¹ (Litt)
	$\Delta H^{E,\infty}$ kJ·mol ⁻¹	ΔH^{dis} kJ·mol ⁻¹	ΔH^{vap} kJ·mol ⁻¹	$\Delta H^{E,\infty}$ kJ·mol ⁻¹	ΔH^{dis} kJ·mol ⁻¹	ΔH^{vap} kJ·mol ⁻¹	
Pentane	11.463	-14.126	25.586	36.614	10.472	26.142	25.79 ^a
Hexane	27.252	-3.176	30.428	7.983	-20.313	28.296	28.85 ^a
Octane	5.148	-39.382	44.530	30.605	-8.710	39.316	41.49 ^c
Méthanol	15.836	-22.922	38.758	52.590	8.133	43.880	35.21 ^b
Ethanol	14.823	-25.328	40.158	21.849	-20.469	42.318	42.32 ^b
Propanol	17.279	-27.534	44.813	20.444	-24.220	44.664	47.45 ^a
Butanol	21.475	-28.398	49.873	21.339	-31.374	52.714	52.35 ^c
Dichlorométh	18.963	-7.3985	26.361	40.988	13.529	27.458	28.06 ^c
Chloropropan	18.893	-7.8067	26.361	249.42	-25.440	25.689	27.18 ^c
Chlorobutane	12.365	-19.344	31.710	7.72	-24.935	32.678	30.39 ^c
Chloroforme	5.648	-26.714	32.362	3.136	-27.877	31.014	21.40 ^a
CCl ₄	1.759	-30.755	32.514	13.063	-19.705	32.769	32.43 ^b
Et Acetate	13.701	-19.276	32.977	22.734	-10.401	33.136	31.94 ^c
Bt Acetate	18.854	-24.905	43.759	13.495	-30.370	43.865	43.86 ^c
Acétonitrile	16.441	-17.171	33.612	31.071	-3.338	34.090	32.94 ^b
Acétone	5.236	-24.196	29.432	5.381	-34.884	40.265	29.10 ^b
pentène	9.928	-16.268	26.196	20.997	-5.347	26.344	25.20 ^a
heptène	5.135	-29.479	34.614	9.669	-2.530	12.199	35.49 ^a
Cyclohexane	14.089	-22.765	36.854	11.255	-22.258	33.513	33.01 ^b
Toluène	7.660	-31.913	39.573	26.193	-11.121	37.314	38.01 ^a
THF	13.203	-17.1971	30.400	14.559	-16.635	31.194	31.99 ^b
Diéthyléther	14.808	-10.730	25.539	9.010	-17.998	27.009	26.52 ^c

a : référence [24], b : référence [25], c : référence [26].

I.3. Discussion des résultats :

Les coefficients d'activité à dilution infinie de différents solutés sont déterminés pour l'Octadécanol à cinq températures (de 333.15 à 353.15K) et pour l'Eicosanol à quatre températures (de 343.15 à 353.15K). Afin de mieux expliquer le phénomène, deux types de déviations sont distingués par rapport à la loi de Raoult, selon le signe de γ_i^∞ :

- Déviation négative : $\gamma_i^\infty < 1$
- Déviation positive : $\gamma_i^\infty > 1$

Dans le premier cas, le solvant aura tendance à retenir le soluté. Tandis que dans le deuxième cas, le soluté aura tendance à s'échapper plus facilement du solvant. Plus le coefficient d'activité est petit devant l'unité, meilleure est la capacité d'absorption du solvant [27].

Les valeurs expérimentales de γ_i^∞ sont relativement faibles (< 1) pour les deux solvants. Ils sont plus grands dans l'eicosanol que dans l'octadécanol. Les plus grandes valeurs expérimentales de γ_i^∞ pour les alcools, acétates et les alcanes sont probablement dues à la différence significative dans la nature chimique ; à savoir la polarité entre ces solutés et les deux solvants : octadécanol et eicosanol. Ce qui explique leurs faibles solubilités en présence de ces composés. Inversement, les plus faibles valeurs de γ_i^∞ , sont enregistrées pour le diéthylether et le THF dans les deux solvants.

Les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie augmentent avec le nombre d'atomes de carbone dans les molécules d'une série homologue (figures 11 et 12). L'augmentation des γ_i^∞ avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée des composés d'une série homologue peut s'expliquer par l'augmentation du caractère hydrophobe de ces derniers, ce comportement a été observé pour d'autres phases stationnaires [5-14, 28, 29, 30].

La régression linéaire des points expérimentaux, concernant les coefficients d'activité à dilution infinie, permet de déterminer les enthalpies molaires d'excès à dilution infinie des différents solutés.

Dans ce travail, les valeurs de γ_i^∞ et V_g^0 correspondant aux différents solutés, diminuent généralement lorsque la température augmente, ce qui se traduit par les valeurs positives des enthalpies molaires d'excès à dilution infinie.

Les faibles valeurs de γ_i^∞ reflètent la compétition entre l'association attractive des composés différents et la dissociation de chacun des composés polaires ou polarisables purs. L'effet de

dissociation est dominant et les coefficients d'activité sont relativement faibles [31]. Cette dissociation des effets se reflètent également dans les grandes valeurs des enthalpies molaires d'excès à dilution infinie. Les enthalpies de vaporisation disponible dans la littérature [24-26] sont globalement proche des valeurs expérimentales trouvées tableau 9.

I.4. Modèle d'Abraham :

Le deuxième volet de notre investigation concerne le calcul des différentes interactions entre les solutés et les solvants en utilisant le modèle d'Abraham. Les résultats concernant les volumes de rétention, V_g^0 , permettent aussi de caractériser les différentes phases stationnaires étudiées en termes de modèle d'Abraham et de comparer leurs comportements en présence des différents composés organiques (solutés).

Les paramètres d'Abraham (R_2 , p_2^H , a_2^H , b_2^H , L^{16}) des différents solutés organiques considérés dans ce travail, sont donnés en annexe.

Le tableau 10 donne pour chaque phase stationnaire, les paramètres d'Abraham correspondants à l'équation (I.64) qui sont calculés en appliquant la méthode de régression linéaire à l'équation à plusieurs paramètres, en utilisant les valeurs de $\log(V_g^0)$ déterminées expérimentalement ainsi que les coefficients de corrélation avec les résultats expérimentaux.

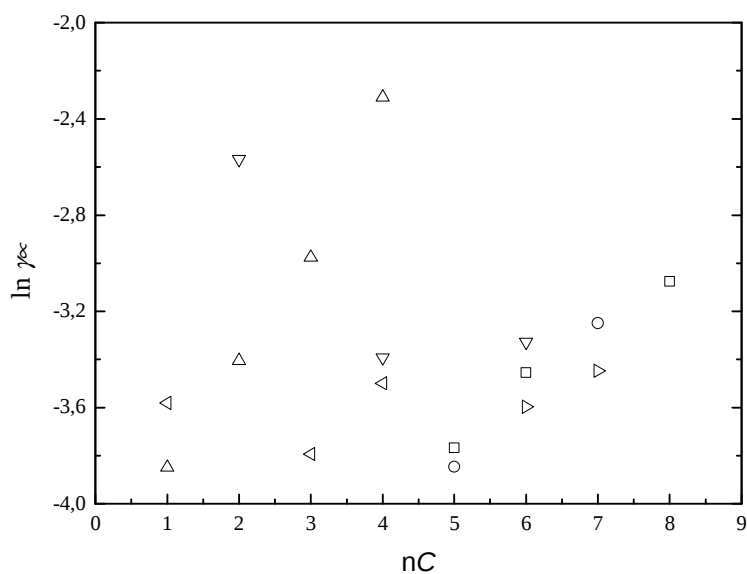


Figure 11. Variation of $\ln \gamma^\infty$ en fonction du nombre d'atomes de carbone pour différent solutés dans l'Octadecanol à $T = 353.15$ K. □, alkanes; ○, oléfines; Δ, alcools; ▽, acétates; ◁, chloroalcanes; ▷, aromatique and cyclohexane.

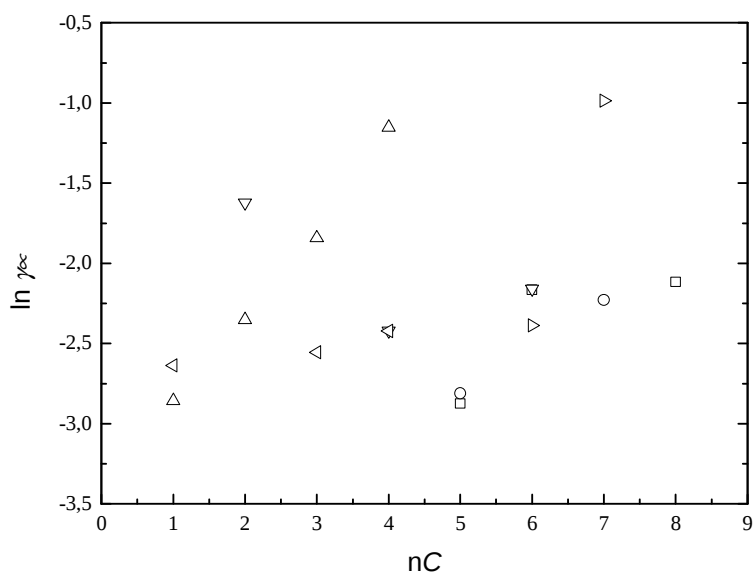


Figure 12. Variation of $\ln \gamma^\infty$ en fonction du nombre d'atomes de carbone pour différent solutés dans l'Eicosanol à $T = 353.15$ K. □, alkanes; ○, oléfines; Δ, alcools; ▽, acétates; ◁, chloroalcanes; ▷, aromatique and cyclohexane.

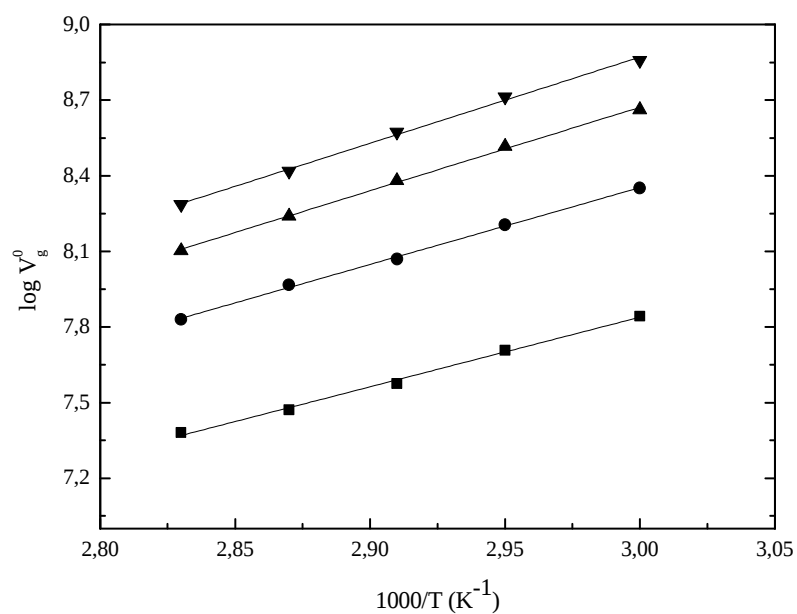


Figure 13. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les alcools dans l'Octadecanol : ■ méthanol, ● éthanol, ▲ propanol, ▼ butanol.

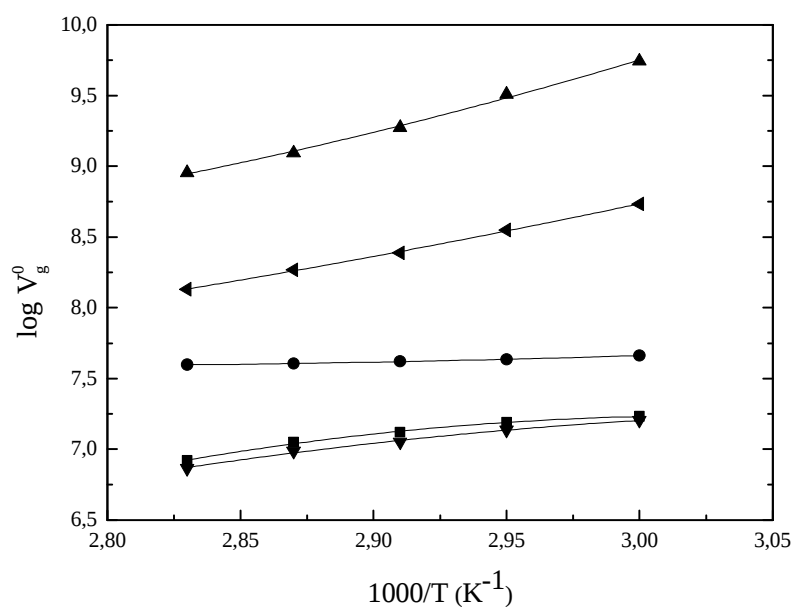


Figure 14. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les alcanes et les oléfines dans l'Octadecanol : ■ pentane, ● hexane, ▲ octane, ▼ pentène, ◄ heptène.

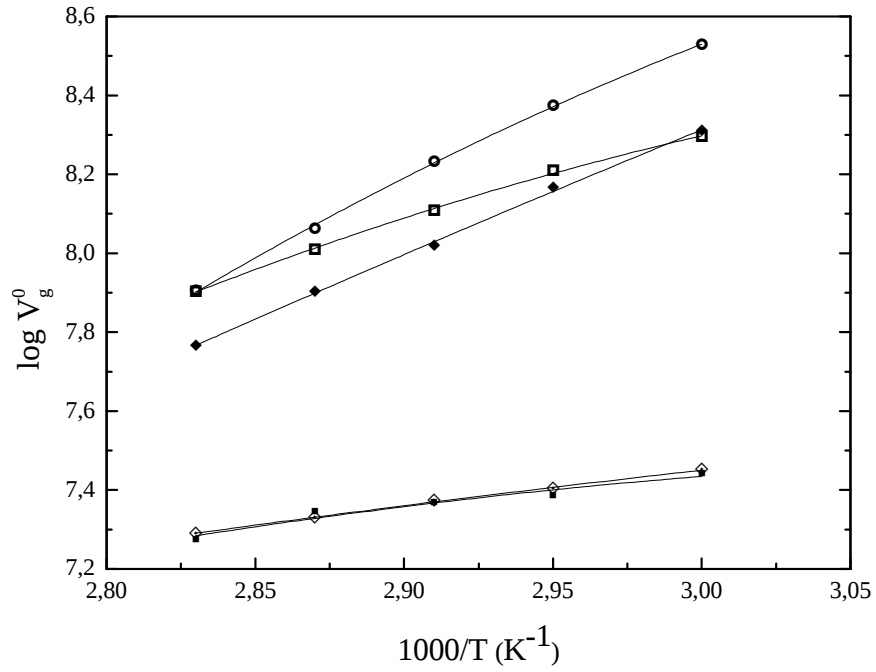


Figure 15. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les chloroalcane dans l'Octadecanol : $\circ$ CCl_4 ; $\square$ chlorobutane ; $\blacklozenge$ chloroforme ; $\diamond$ chloropropane ; $\blacksquare$ dichlorométhane.

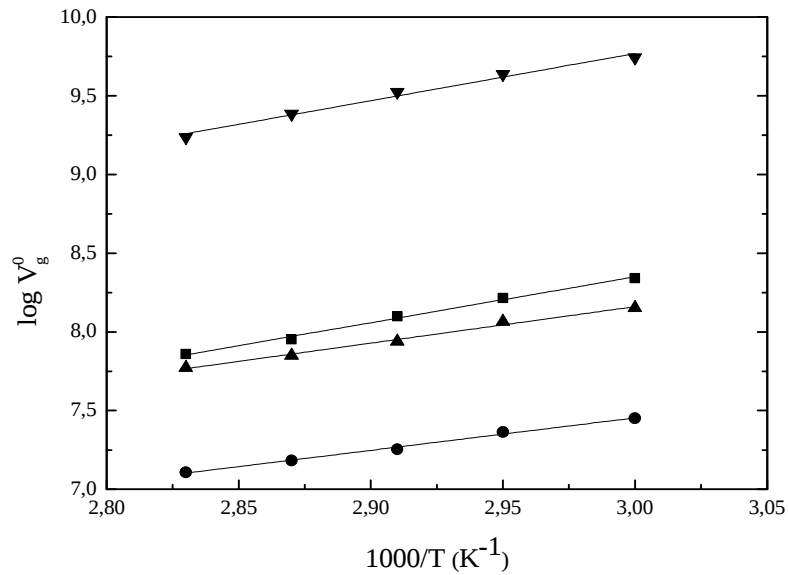


Figure 16. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour : l'acétone, l'acétonitrile et les acétates dans l'Octadecanol : $\blacksquare$ acétone, $\bullet$ acétonitrile, $\blacktriangle$ Ethylacétate, $\blacktriangledown$ butylacétate.

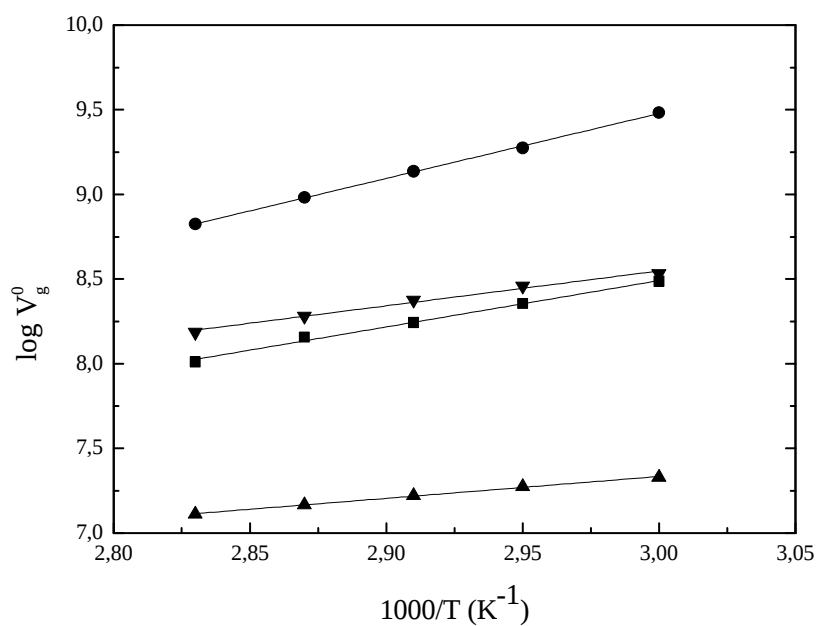


Figure 17. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour l'aromatique, le cycloalcane et les éthers dans l'Octadecanol : ■ cyclohexane, ● toluène, ▲ diéthylether, ▼ THF.

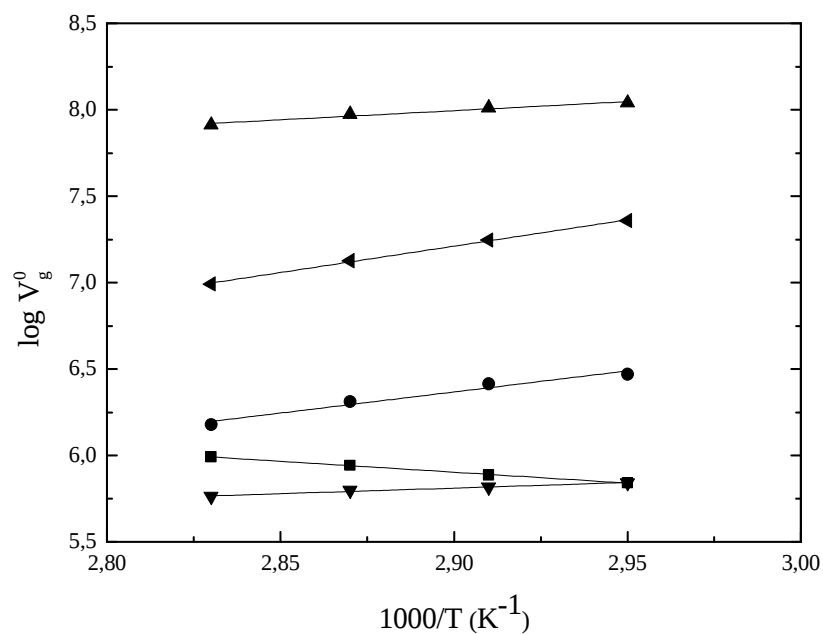


Figure 18. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les alcanes et les oléfines dans l'Eicosanol : ■ pentane, ● hexane, ▲ octane, ▼ pentène, ◄ heptène.

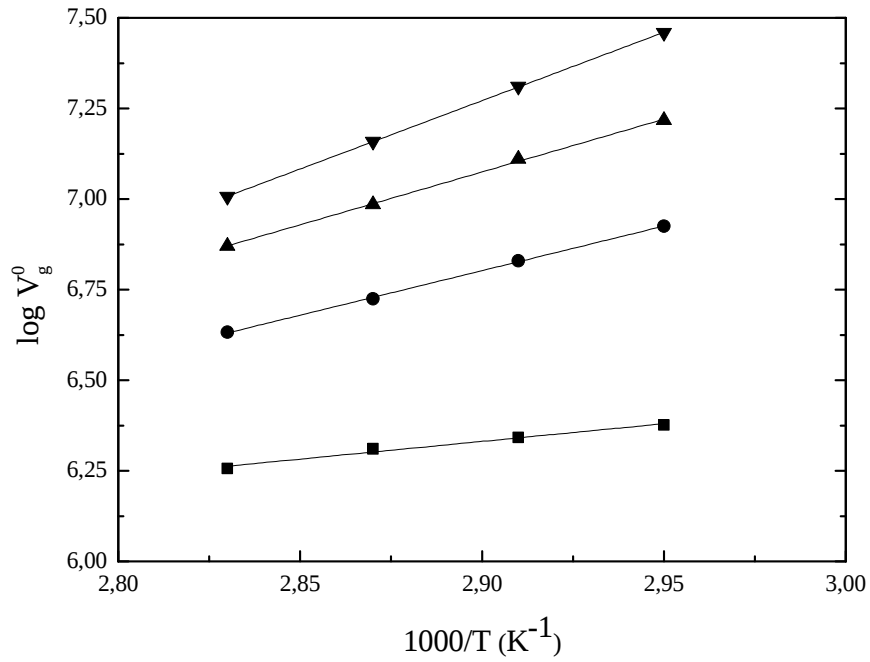


Figure 19. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les alcools dans l'Eicosanol : ■ méthanol, ● éthanol, ▲ propanol, ▼ butanol.

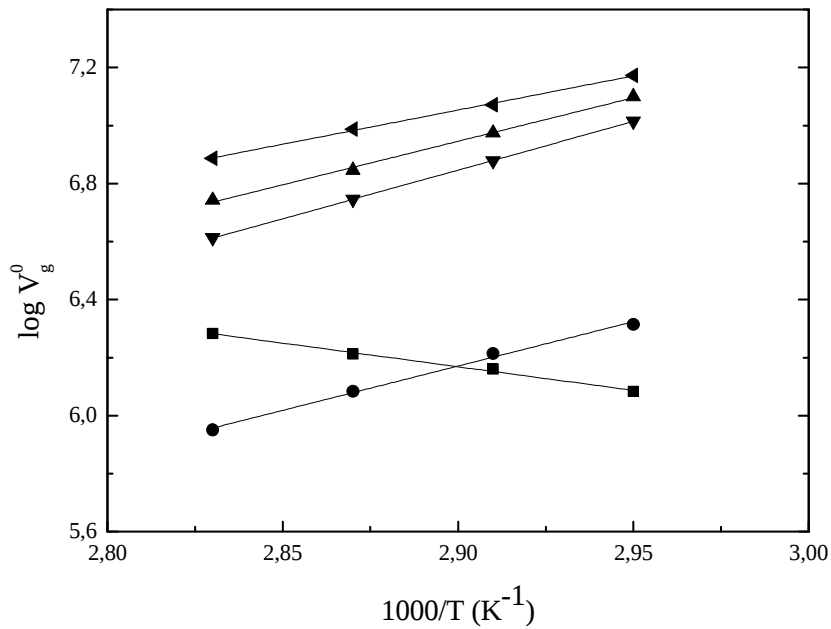


Figure 20. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les chloroalcanes dans l'Eicosanol: ■ dichlorométhane, ● chloropropane, ▲ chlorobutane, ▼ chloroforme. ◄ CCl₄.

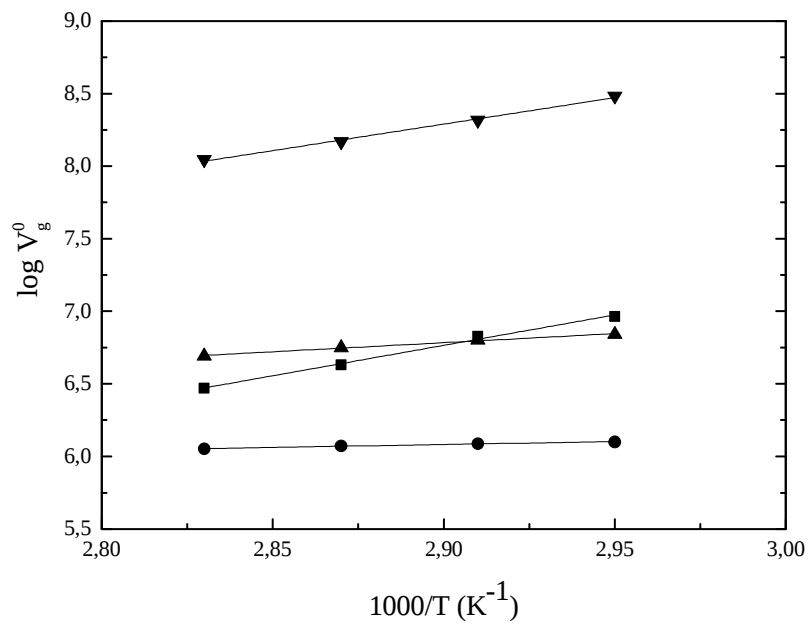


Figure 21. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour : l'acétone, l'acétonitrile et les acétates dans l'Eicosanol : ■ acétone, ● acétonitrile, ▲ Ethylacétate, ▼ butylacétate.

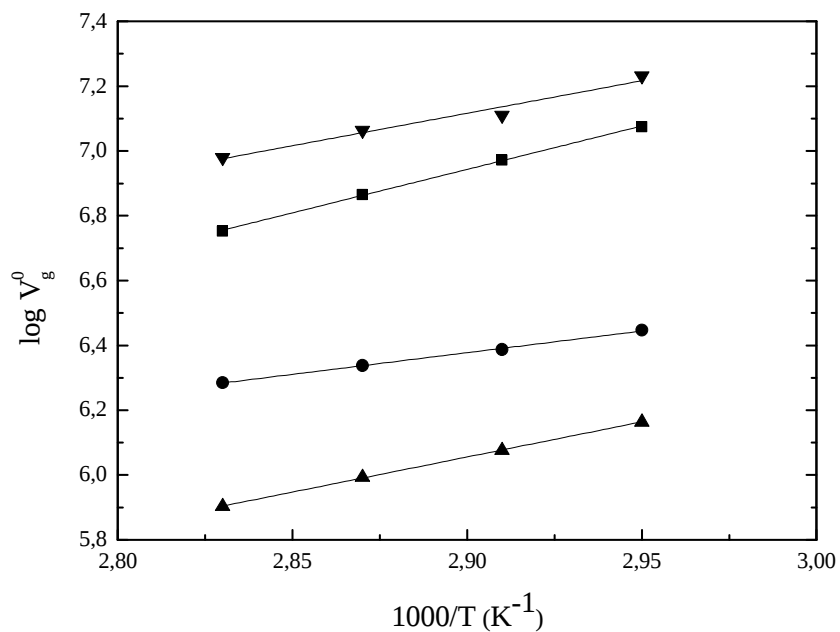


Figure 22. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour l'aromatique, le cycloalcane et les éthers dans l'Octadecanol : ■ cyclohexane, ● toluène, ▲ diéthylether, ▼ THF.

Le modèle d'Abraham permet ainsi le calcul des γ^∞ pour d'autres solutés non considérés dans cette étude.

En comparant les valeurs du paramètre b avec les valeurs du paramètre a , de l'équation d'Abraham, on peut déduire le caractère acide des deux phases stationnaires, qui est plus élevé dans le cas de l'octadecanol.

Le terme s reflète l'aptitude de la phase stationnaire à prendre part aux interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit et peut être prise comme une mesure de la bipolarité (polarisabilité) des phases stationnaires. Les valeurs du paramètre s justifient leur légère polarité, résultante de la présence du groupement OH.

Les valeurs de r nous indiquent la faible capacité d'interaction à travers les paires d'électrons π et n .

Pour les deux solvants étudiés, l'évolution des paramètres est linéaire (figures 23 et 24). Ce résultat est intéressant, du moment qu'il permettra d'élargir le domaine des températures pour la prévision des γ_i^∞ .

Tableau 10. Paramètres de l'équation d'Abraham pour les solvants étudiés à différentes températures. R^2 est le coefficient de corrélation.

Solvants	T/K	c	r	s	a	b	l	R^2
Octadecanol	333.15	4.9462	0.5117	-0.0976	1.6699	1.5840	1.1443	0.7951
	338.15	5.0167	0.4933	-0.1114	1.4514	1.5655	1.0799	0.8159
	343.15	5.0768	0.5438	-0.1523	1.2691	1.5425	1.0176	0.8330
	348.15	5.1372	0.4958	-0.1497	1.1723	1.4443	0.9650	0.8438
	353.15	5.1042	0.3341	-0.0728	1.1352	1.3880	0.9420	0.8419
Eicosanol	338.15	3.6986	0.6884	-0.0705	1.2808	1.5905	1.0872	0.8337
	343.15	3.8650	0.4544	0.0253	1.3093	1.3346	1.0281	0.8331
	348.15	3.9465	0.3618	0.0432	1.2453	1.1760	0.9715	0.8331
	353.15	4.0458	0.2443	0.1165	1.2174	0.9793	0.9136	0.8115

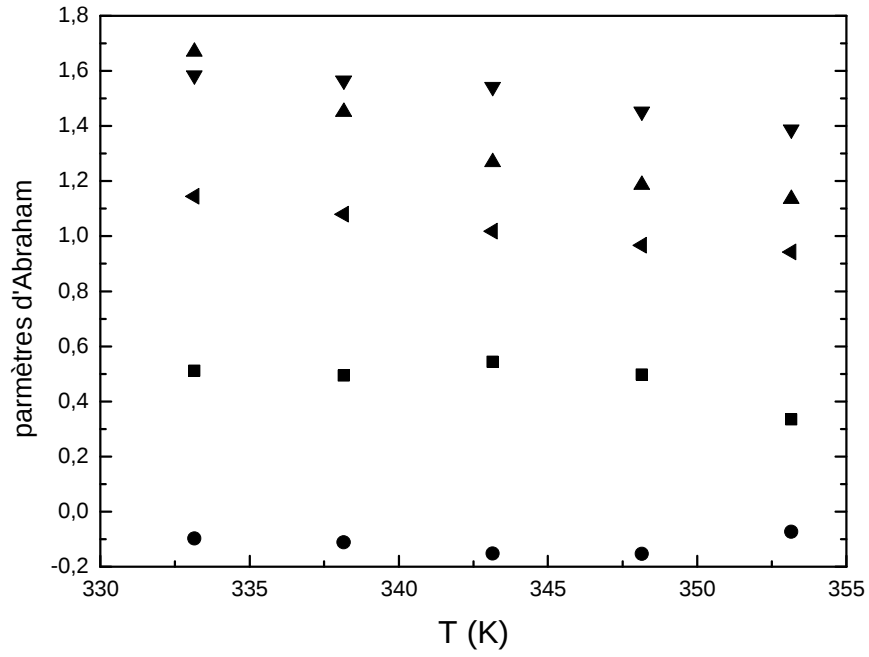


Figure 23. Evolution des paramètres d'Abraham en fonction de la température pour l'Octadecanol. ■, r ; ●, s ; ▲, a ; ▼, b ; ◄, l .

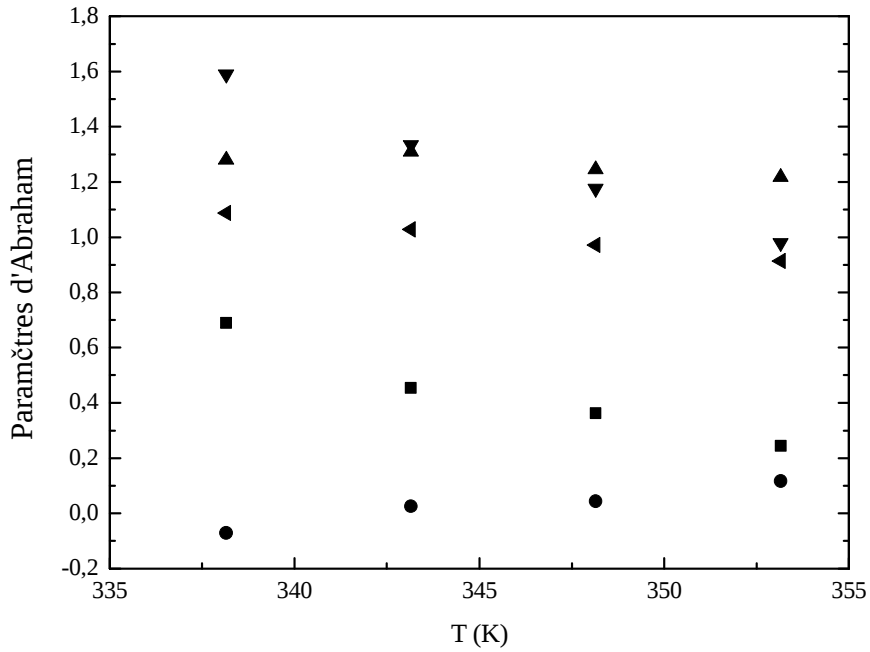


Figure 24. Evolution des paramètres d'Abraham en fonction de la température pour l'Eicosanol. ■, r ; ●, s ; ▲, a ; ▼, b ; ◄, l .

I.5. Le calcul de la sélectivité, la capacité et la quantité à dilution infinie :

Ce travail contient aussi une étude qui concerne la sélection d'un nouveau potentiel « entraîneur », en particulier pour la séparation des aromatiques des composés aliphatiques. Pour ce qui est de la sélectivité à dilution infinie S_{12}^{∞} pour une séparation typique de cyclohexane (1) à partir du toluène (2), le solvant octadecanol montre une meilleure sélectivité que l'eicosanol (figure 16). A l'égard de la capacité à dilution infinie k_1^{∞} , qui représente une mesure de la solubilité d'une substance dans un solvant extratif, le solvant octadecanol présente de grands avantages comparativement au solvant eicosanol (figure 17).

En comparant les valeurs des quantités à dilution infinie Q_{12}^{∞} de l'octadecanol et de l'eicosanol (figure 18), les valeurs de Q_{12}^{∞} de l'octadecanol sont presque vingt fois plus élevées de celles de l'eicosanol. Le solvant octadecanol doit être le meilleur entraîneur que le solvant eicosanol.

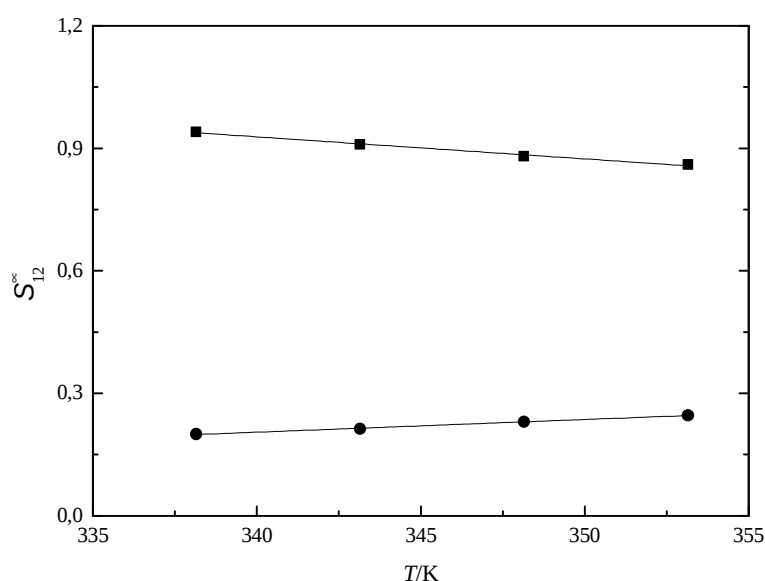


Figure 16. Sélectivité à dilution infinie pour les deux solvants à différentes températures concernant la séparation de cyclohexane du toluène: ■, dans l'Octadecanol; ●, dans l'Eicosanol.

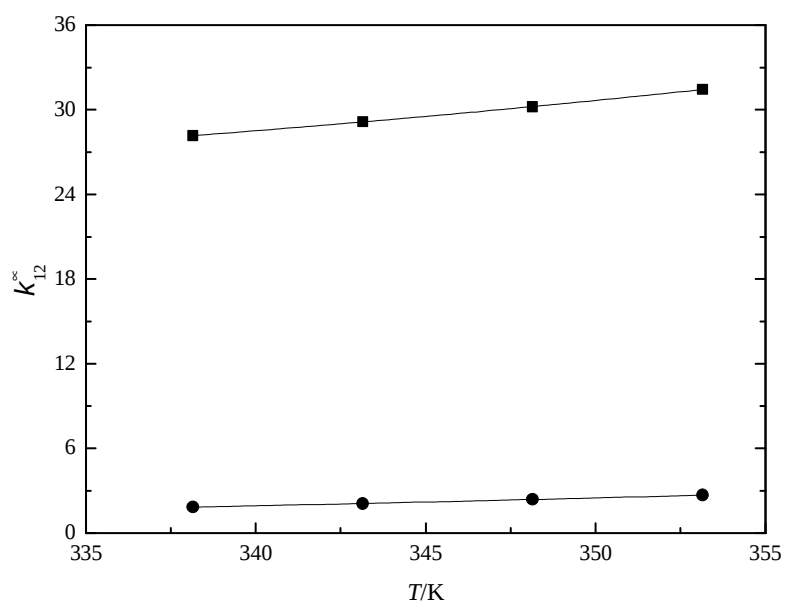


Figure 17. Capacité à dilution infinie pour les deux solvants à différentes températures concernant la séparation de cyclohexane du toluène: ■, dans l'Octadecanol; ●, dans l'Eicosanol.

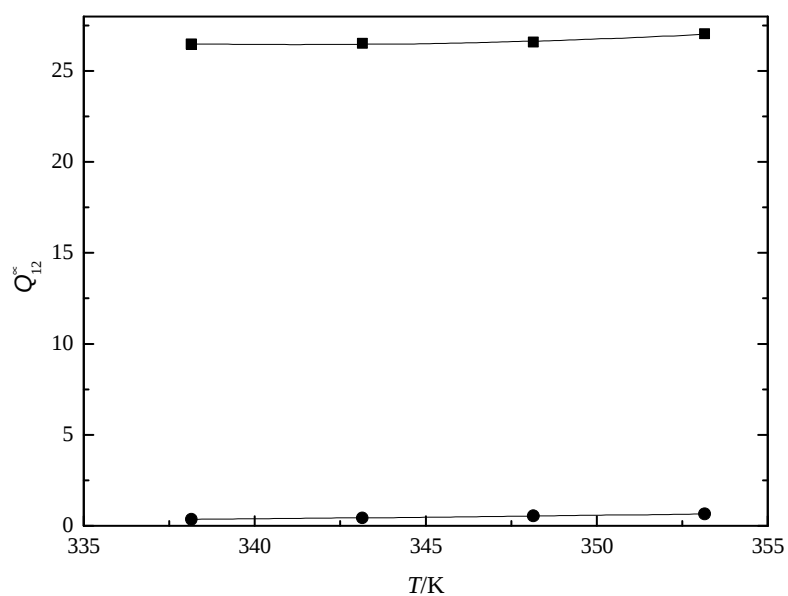


Figure 18. Quantité à dilution infinie pour les deux solvants à différentes températures concernant la séparation de cyclohexane du toluène: ■, dans l'Octadecanol; ●, dans l'Eicosanol.

Conclusion :

Les coefficients d'activité à dilution infinie de différentes familles de composés organiques à savoir : paraffines, oléfines, alcools, chloroalcanes, acétates, éthers, cyclohexane et aromatique dans l'octadécanol et l'eicosanol, ont été déterminés à des températures variant entre 333,15 et 353,15K par GLC. La technique du GLC a été choisie en raison de la possibilité d'une détermination rapide et fiable des valeurs de γ_i^∞ [22]. Les résultats montrent une grande solubilité des alcools gras étudiés dans les éthers.

Les données thermodynamiques relatives à ces mélanges ne sont pas facilement disponibles. En utilisant ces données, le comportement des composés peuvent être évalué dans des conditions différentes [27].

En outre, la variation des coefficients d'activité en fonction de la température a été vérifiée à l'aide des données expérimentales des enthalpies d'excès.

Les différentes interactions entre les solutés et les solvants ont été calculés en utilisant la méthode d'Abraham. Cette méthode, semble être la méthode la plus efficace pour le calcul des interactions moléculaires.

Pour vérifier si les solvants peuvent être utilisés comme des solvants sélectifs dans la séparation des aliphatiques à partir des aromatiques, les données de sélectivité, de capacité et leurs produit Q_{12}^∞ à dilution infinie ont été investiguées. L'octadécanol semble être le solvant sélectif.

II. Détermination expérimentale des diagrammes d'équilibres liquide-solide de mélanges binaires par DSC et application des méthodes de contribution de groupes

II.1. Introduction

La présente partie est consacrée à la description de la procédure expérimentale basée sur les modes de cristallisation, pour préparer cinq mélanges binaires étudiés en utilisant un calorimètre différentiel à balayage :

- Biphényle (1) + 1,10 décanediamine (2),
- Naphtalène (1) + 1,10 décanediamine (2),
- Biphényle (1) + 1,8 diaminonaphtalène (2),
- Octadécanol (1) + 1,8 octanediamine (2),
- Eicosanol (1) + 1,8 octanediamine (2).

Dans le tableau 11, sont rassemblées les températures et les enthalpies de fusion de tous les composés étudiés. La connaissance et la précision de ces propriétés sont d'une grande importance pour la détermination des ELS.

Tableau 11. Températures de fusion T_f et enthalpies de fusion ΔH_f (kJ/mol)

Propriétés Composées	T_f (K)	ΔH_f (kJ/mol)
Biphényle	342.08 ^a 342.15 ^b	18.57 ^a 19.67 ^b
1,10 Décanediamine	332.15 ^c	60.27 ^c
Naphtalène	353.41 ^a 354.69 ^b	19.01 ^a 19.52 ^b
1,8 Naphtalènediamine	336.69 ^c	12.86 ^c
1,8 Octanediamine	324.79 ^c	50.98 ^c
Octadécanol	331.05 ^a 332.05 ^d	45 ^a 61.26 ^d
Eicosanol	338.55 ^a	42 ^a

(a): référence [32],(b) : référence [33],(c) : référence [34],(d) : référence [35].

II.2. Procédure expérimentale

La préparation des mélanges s'effectue selon la procédure suivante :

Les produits sont pesés et mis dans un tube à essai, puis on plonge ce dernier dans des béchers remplis d'eau chaude à une température proche de la température de fusion du composé majoritaire. Le liquide obtenu est homogénéisé avec agitation continue, puis refroidi à l'air libre.

Pour les séries des binaires destinées à l'analyse par DSC, de faibles masses du produit solide (5 à 6 mg) ont été pesées dans des capsules en aluminium qui sont à leur tour, bien serties.

Le matériau est bien étalé la capsule avant sertissage pour ainsi assurer un bon contact thermique et afin d'obtenir des résultats reproductibles.

II.2.1. Mesure expérimentale des solubilités

Les mesures des diagrammes liquide-solide de systèmes binaires formés par les aromatiques-diamines et par les alcools gras-diamines, ont été effectuées en appliquant les conditions opératoires suivantes, durant toutes les mesures :

- o Le débit d'azote pur 20ml/min sous une pression de 1 bar.
- o La gamme de température est de [25 – 80]°C pour tous les binaires.
- o Vitesse de chauffe 2°C/min.
- o Masse des échantillons entre 5 et 6 mg.
- o La pesée des échantillons est faite en utilisant une balance analytique 10^{-6} .
- o Capsules en aluminium.
- o Nettoyage systématique des fours après chaque manipulation.

II.3. Résultats obtenus à partir des mesures d'équilibre liquide-solide

Les résultats expérimentaux donnant les températures (onset de fusion relative à différentes fraction des mélanges) sont récapitulés dans les tableaux (12-15), et ceux illustrés par les figures (19-30) représentent les thermogrammes DSC et les diagrammes liquide-solide qui en découlent, respectivement pour les systèmes binaires étudiés.

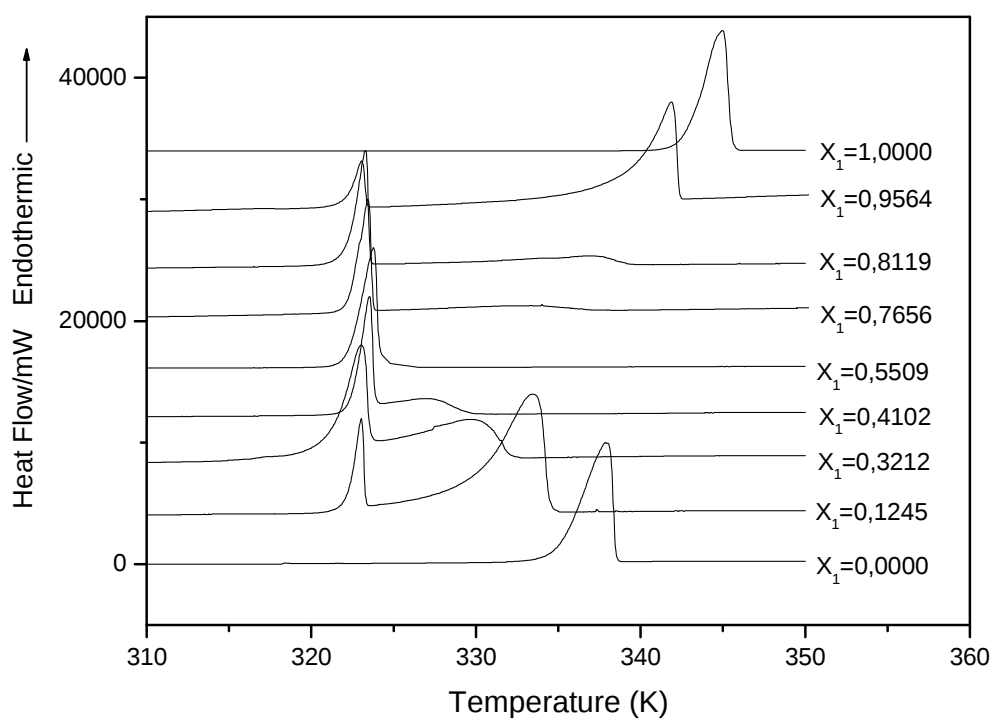
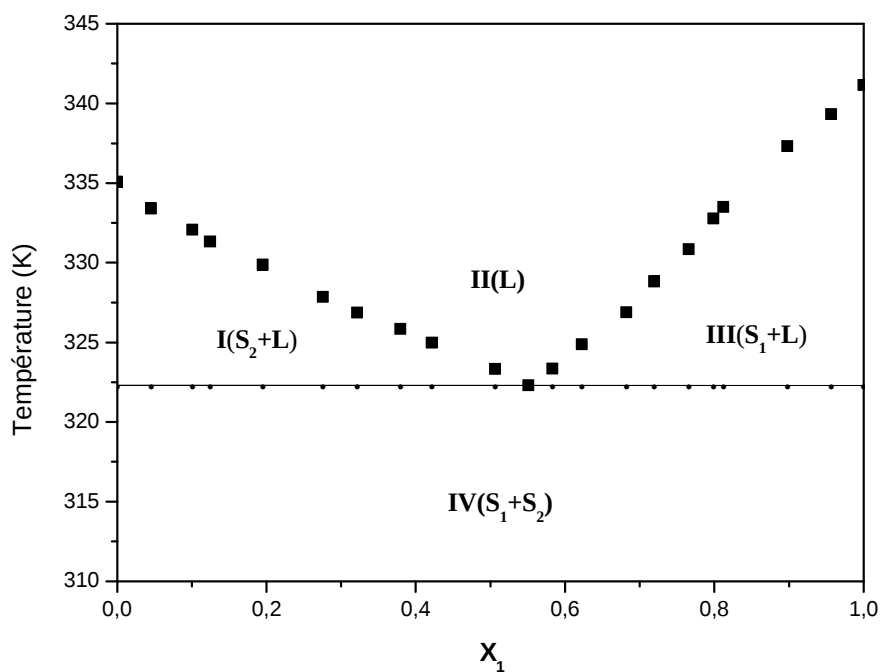


Figure 19. Thermogrammes DSC du mélange : Biphényle (1) + Décanediamine (2)

Tableau 12. Températures d'équilibre du mélange Biphényle (1) + 1,10 décanediamine (2)

X_1	$T_{f1}(K)$	$T_{f2}(K)$
0.0000	332.15	
0.1245	331.32	
0.1953	329.86	
0.2756	327.85	
0.3212	326.86	
0.3794	325.83	
0.4102	325.35	
0.4216	324.97	
0.5064	323.32	
0.5509		322.30
0.583		323.34
0.6227		324.26
0.6819		326.85
0.7195		328.83
0.7656		330.85
0.7984		332.77
0.8119		333.51
0.8977		337.31
0.9564		339.32
1.0000		342.15

**Figure 20.** Courbe de solubilité du mélange Biphényle (1) + décanediamine (2)

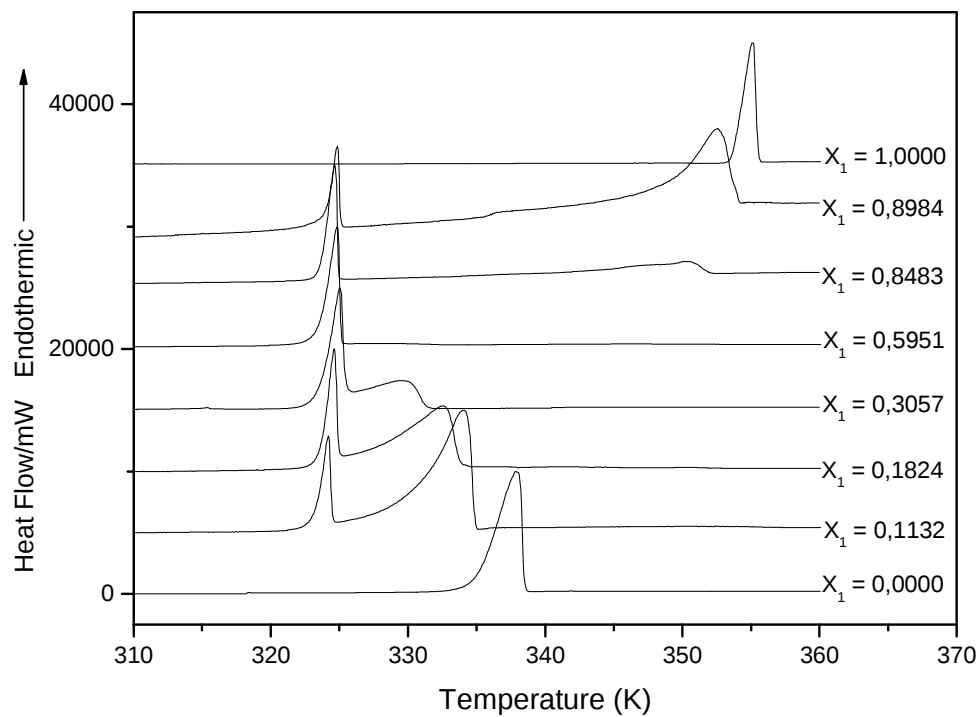
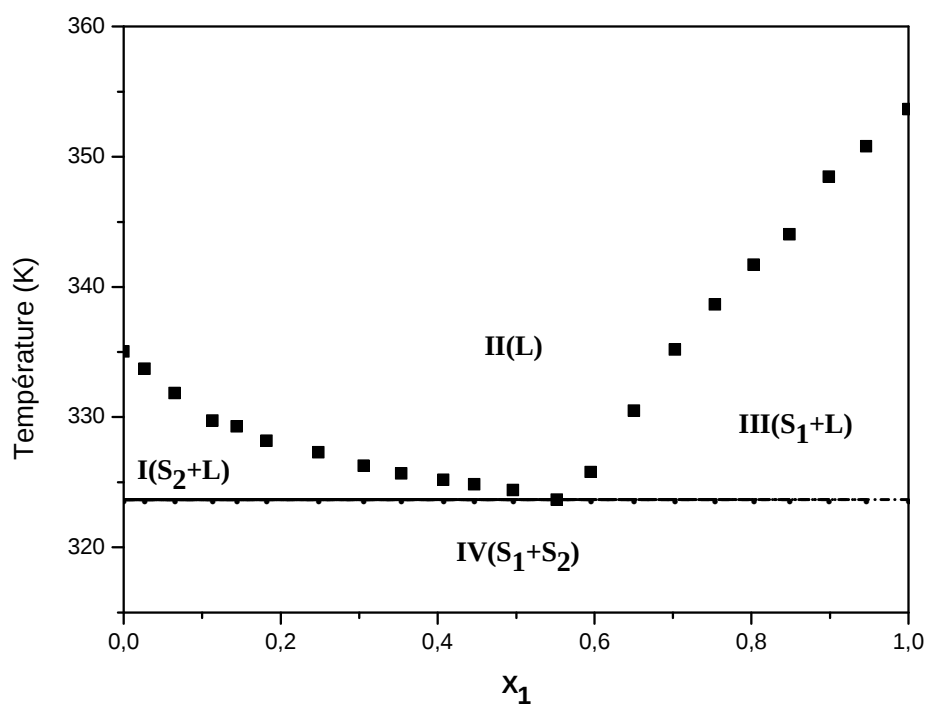


Figure 21. Thermogrammes DSC du mélange : Naphtalène(1) + Décanediamine (2).

Tableau 13. Températures d'équilibre du mélange Naphtalène (1) + 1,10 décanediamine (2)

X_1	$T_{f1}(K)$	$T_{f2}(K)$
0.0000	335.04	
0.1132	329.72	
0.1824	328.19	
0.2484	327.30	
0.3057	326.27	
0.3539	325.69	
0.4076	325.18	
0.4467	324.86	
0.4961	324.40	
0.5520		323.67
0.5951		324.40
0.6504		326.60
0.7025		330.86
0.7533		335.67
0.8028		340.51
0.8483		344.03
0.8984		348.49
0.9460		350.80
1.0000		354.69

**Figure 22.** Courbe de solubilité du mélange Naphtalène (1) + décanadiazine (2)

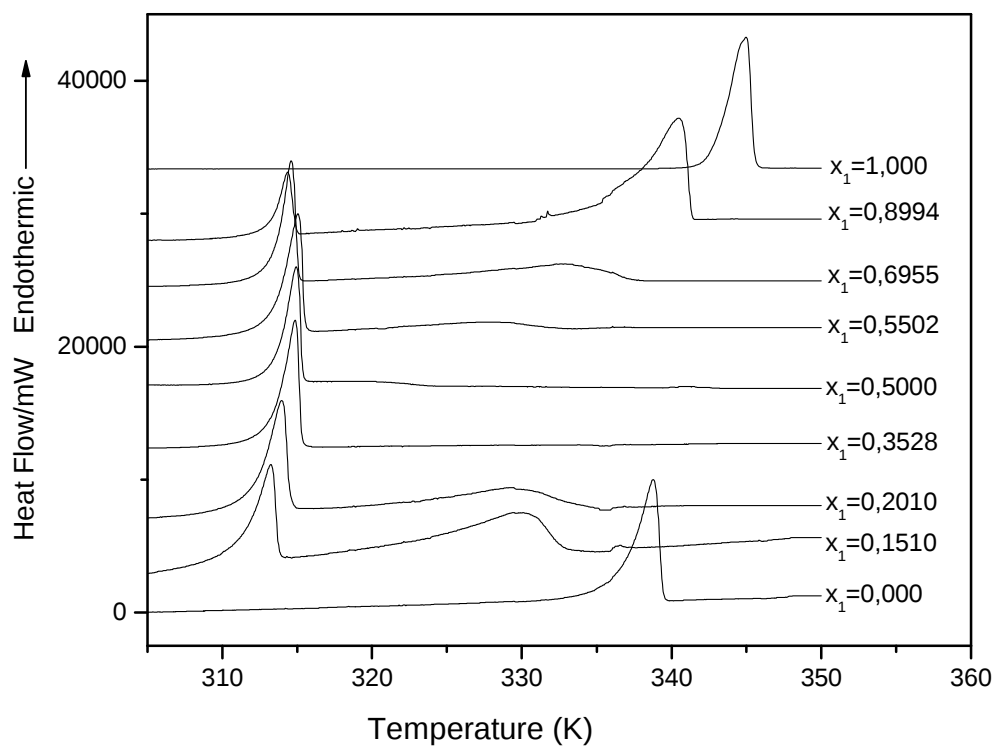
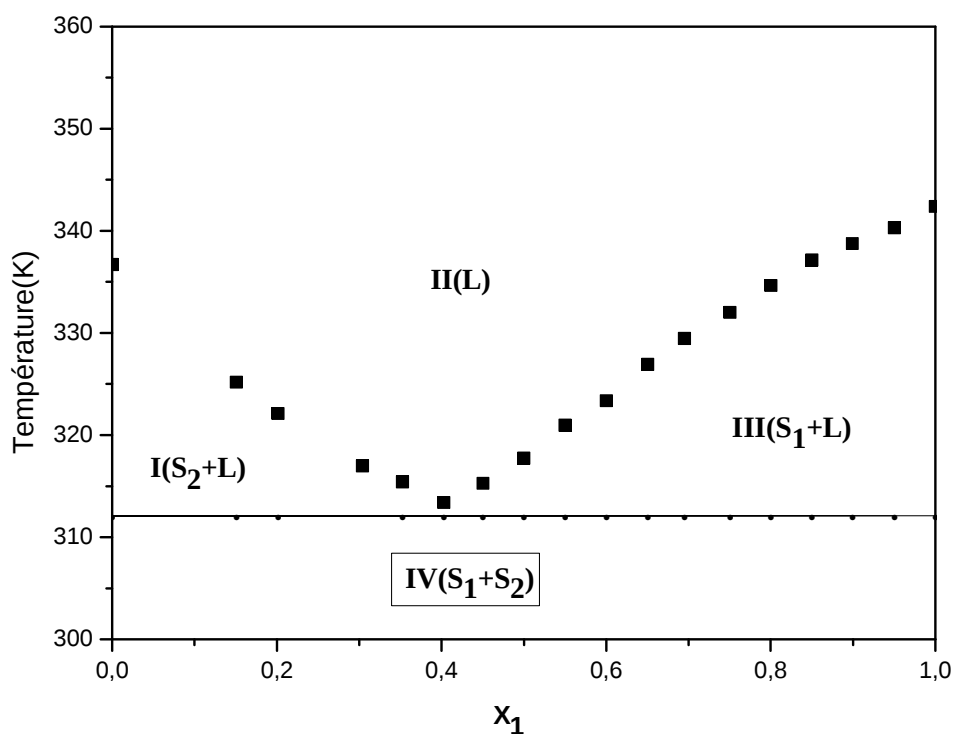


Figure 23. Thermogrammes DSC du mélange : Biphényle(1) + 1,8 diaminonaphtalène (2)

Tableau 14. Températures d'équilibre du mélange Biphényle(1) + 1,8 diaminonaphtalène (2)

X_1	$T_{f1}(K)$	$T_{f2}(K)$
0.0000	336.69	
0.1510	325.15	
0.2016	322.09	
0.3044	316.98	
0.3528	315.40	
0.4030		313.36
0.4503		315.25
0.5000		317.73
0.5502		320.95
0.6006		323.35
0.6507		326.91
0.6955		329.44
0.7505		332.02
0.8002		334.64
0.8501		337.12
0.8994		338.74
0.9503		340.28
1.0000		342.37

**Figure 24.** Courbe de solubilité du mélange Biphényle(1) + 1,8 diaminonaphtalène (2)

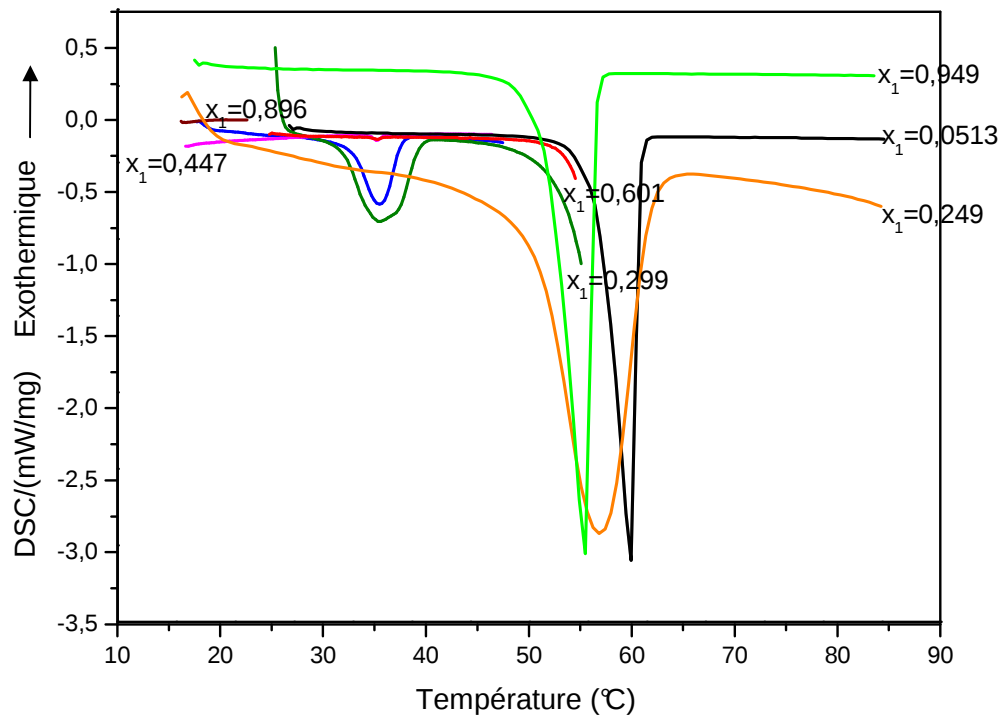


Figure 25. Thermogrammes DSC du mélange : Octadécanol (1) + Octanediamine (2)[1^{er} chauffage]

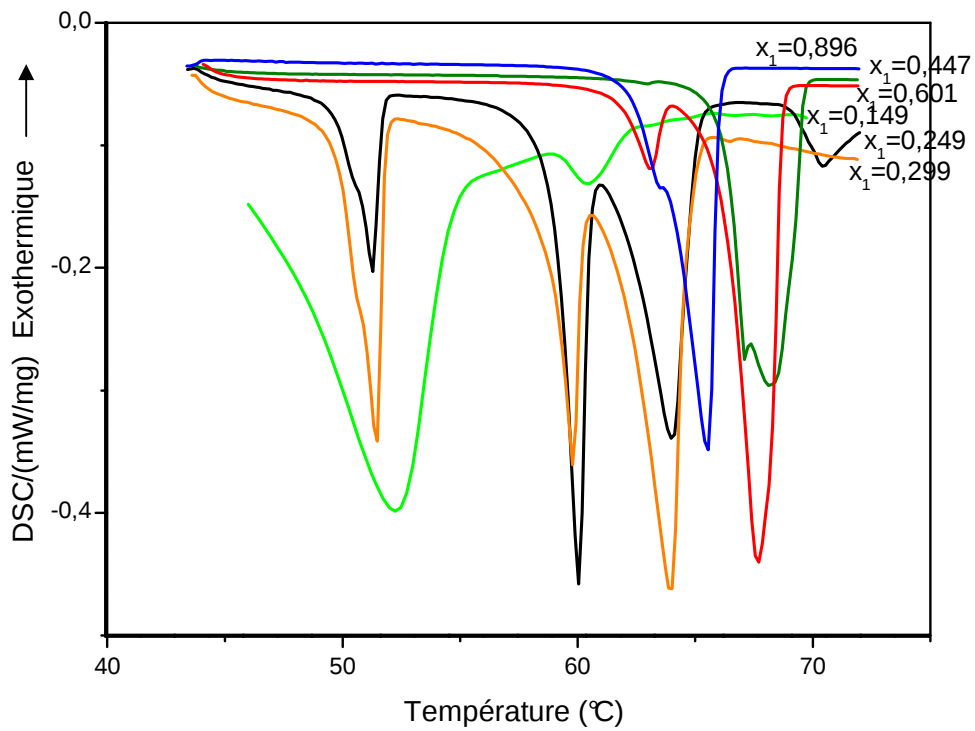


Figure 26. Thermogrammes DSC du mélange : Octadécanol (1) + Octanediamine (2) [2^{ème} chauffage]

Tableau 15. Températures d'équilibre du mélange Octadecanol(1) + 1,8 octanediamine (2)
[1^{er} chauffage]

X_1	T_{f1}	T_{f2}	T_{f3}
0	-	51.73	-
0.05	34.10	42.4	53.1
0.109	34.71	41.66	48.12
0.15	32	-	51
0.22	34.24	36.47	49.44
0.249	33	-	53.9
0.299	31.9	53.4	61
0.303	34.26	43.5	57.09
0.38	33.35	46.35	52.65
0.447	34.6	-	60.4
0.49	33.24	46.17	57.01
0.601	-	53.8	63
0.603	-	-	60.42
0.693	-	53.37	60.56
0.804	-	54.71	60.34
0.896	-	56.2	-
0.899	-	54.66	-
0.95	-	56.9	-
1.00	-	58.9	58.9

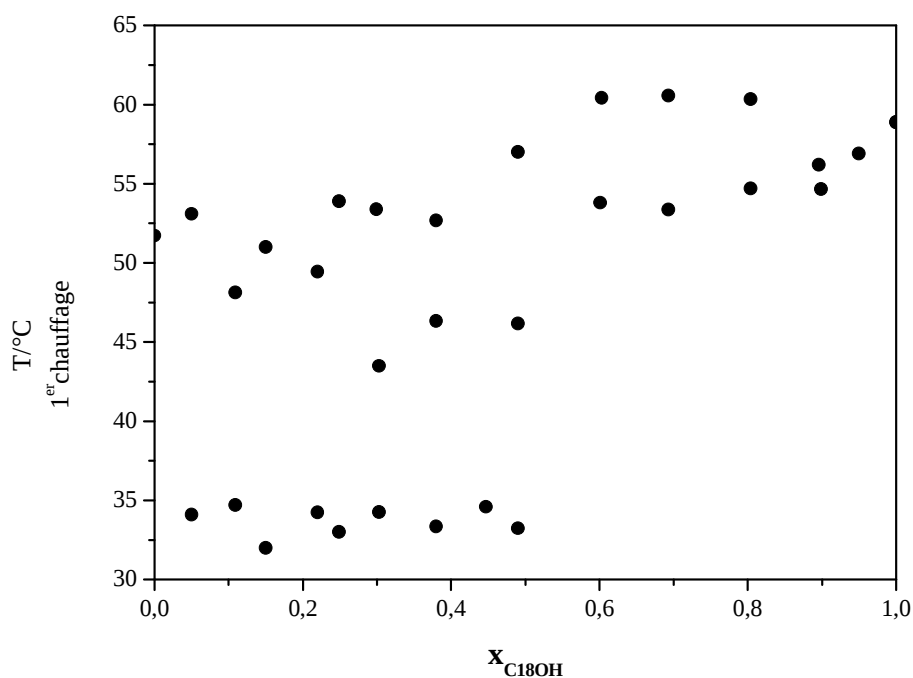


Figure 27. Courbe de solubilité du mélange Octadecanol(1) + 1,8 octanediamine (2)
[1^{er} chauffage]

Tableau 16. Températures d'équilibre du mélange Octadecanol(1) + 1,8 octanediamine (2)
[2^{ème} chauffage]

X_1	T_{f1}	T_{f2}	T_{f3}
0	-	51.73	-
0.05	34.10	42.4	53.1
0.109	34.71	41.66	48.12
0.15	-	48.7	59.3
0.22	34.24	36.47	49.44
0.249	33.2	47.8	53.9
0.299	32.8	47.6	53.2
0.303	34.26	43.5	57.09
0.38	33.35	46.35	52.68
0.447	-	-	60.2
0.49	-	-	-
0.601	-	52.6	60.2
0.603	-	-	60.42
0.693	-	53.37	60.56
0.804	-	54.71	60.34
0.896	-	56	-
0.899	-	56.9	-
0.95	-	56.9	-
1.00	-	58.9	58.9

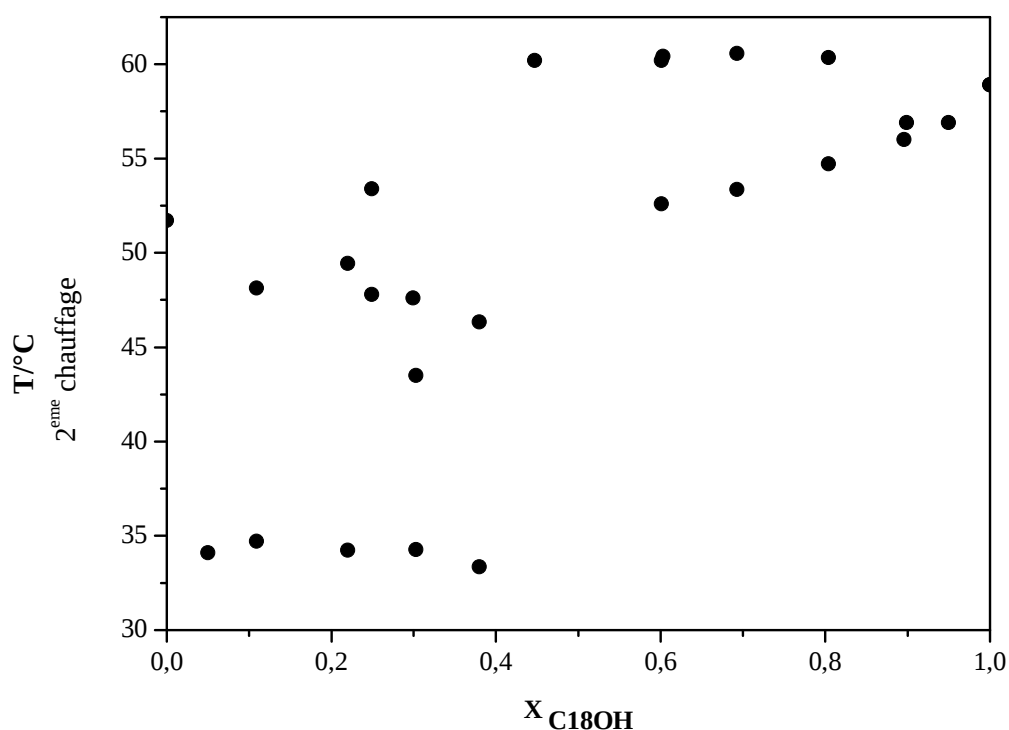


Figure 28. Courbe de solubilité du mélange Octadecanol(1) + 1,8 octanediamine (2)
[2^{ème} chauffage]

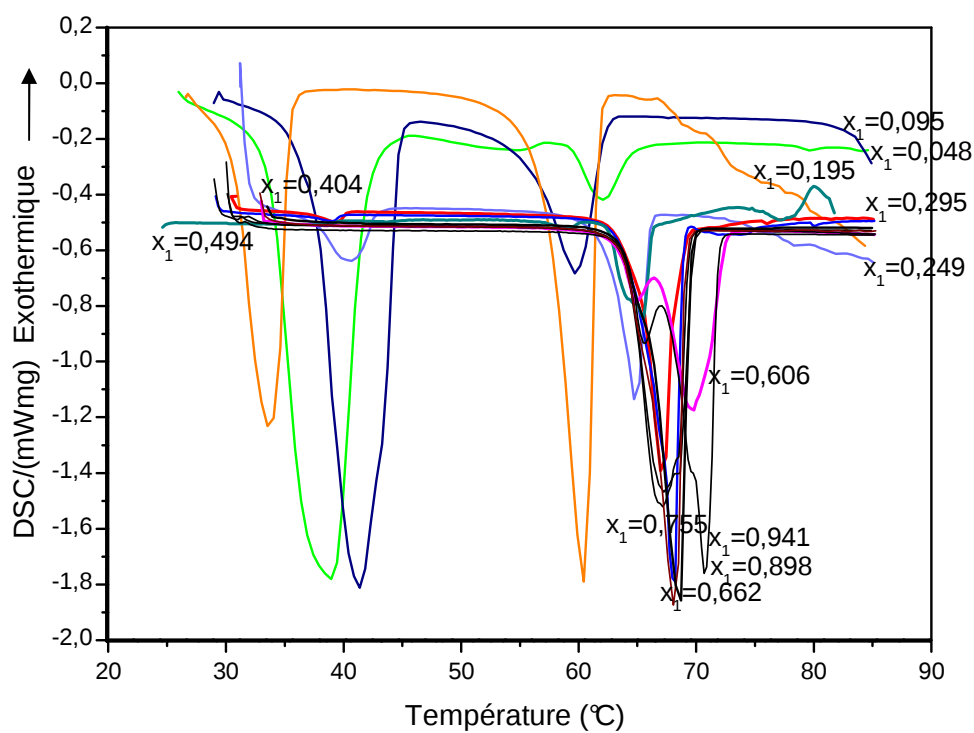
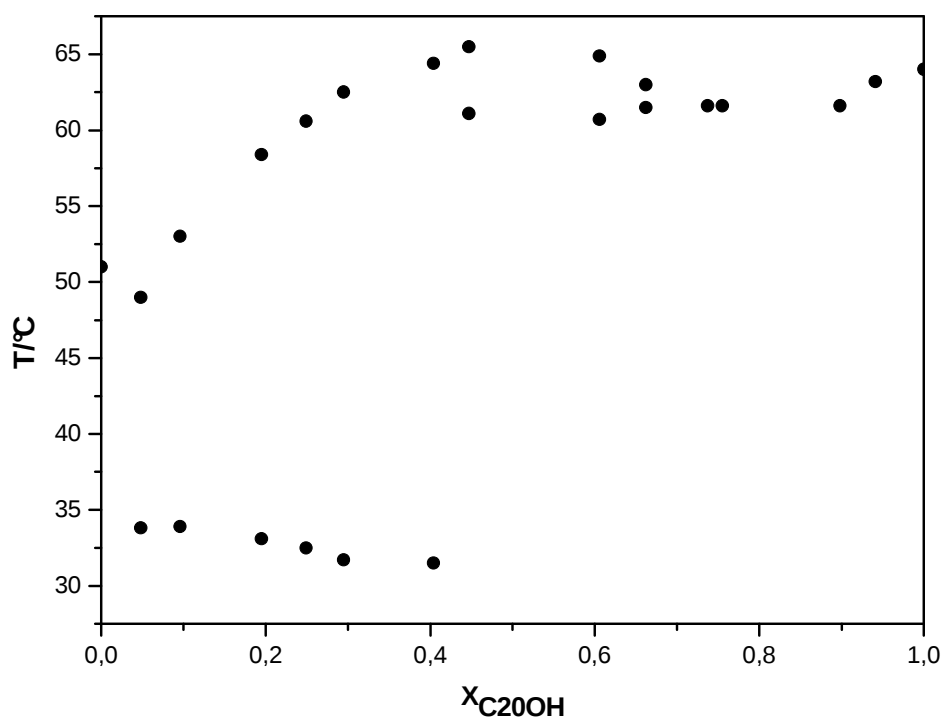


Figure 29. Thermogrammes DSC du mélange : Eicosanol (1) + Octanediamine (2)

Tableau 16. Températures d'équilibre du mélange eicosanol(1) + 1,8 octanediamine (2)

X_1	T_{f1}	T_{f2}	T_{f3}
0	-	51.73	-
0.0484	33.8	-	-
0.096	33.9	55.2	-
0.15	-	-	-
0.195	33.1	58.4	-
0.29	32.5	60.6	-
0.295	31.7	62.5	-
0.404	31.5	64.4	67.8
0.447	61.1	65.5	-
0.494	-	-	73.3
0.606	60.7	64.9	-
0.662	61.5	-	-
0.737	61.6	-	-
0.755	61.6	-	-
0.898	61.6	-	-
0.941	63.2	-	-
1	64	64	-

**Figure 30.** Courbe de solubilité du mélange eicosanol(1) + 1,8 octanediamine (2)

II.4. Interprétation des résultats obtenus

Les figures (19, 21, 23, 25, 26, 29) illustrent les thermogrammes obtenus par DSC pour les cinq systèmes étudiés.

Les thermogrammes obtenus pour les systèmes (Biphényle + 1,10Décanediamine), (Biphényle + 1,8 Naphtalènediamine) et (Naphtalène+ 1,10 Décanediamine) (figures 19, 21, 23) montrent que les binaires formant ces systèmes sont immiscible à l'état solide d'où l'apparition quelquefois de deux pics, le premier correspond à la phase eutectique, suivi par la fusion de tout le mélange.

Dans le cas d'un corps pur, le début d'apparition du pic (onset) indique la température de fusion. La surface d'un pic sur les courbes DSC est relative à la masse de l'échantillon mise dans les capsules et à la chaleur du mélange.

L'apparition du premier pic à une température constante, confirme que les systèmes étudiés par DSC sont à eutectique simple [36].

Les diagrammes de solubilités de ces mêmes systèmes (polyaromatique + diamines) délimitent quatre zones qui correspondent à différentes phases, plus précisément :

- Zone (I) : correspond à une partie de solide 2 et une phase liquide.
- Zone (II) : formée d'une seule phase liquide homogène.
- Zone (III) : désigne la présence d'une partie du solide (1) baignant dans une phase liquide correspondant aux composés (1) + (2).
- Zone (IV) : représente les deux phases solides non miscibles des composés purs (1) et (2).

L'intersection des quatre zones détermine le point eutectique. Ce dernier apparaît pour chaque binaire à une température constante, contrairement au pic de fusion qui évolue avec la composition du mélange.

Les valeurs (x_{1eu} , T_{eu}) déduites à partir des diagrammes d'équilibre des binaires (polyaromatique + diamines) montrent que la température des points eutectiques correspondent aux plus basses températures de fusion du mélange binaire. Ces valeurs sont données dans le tableau 17.

Tableau 17. Les points eutectiques des systèmes (polyaromatiques + diamines)

Systèmes Valeurs (x_{eu} , T_{eu})	Biphényle (1) + Décanediamine (2)	Naphtalène (1) + Décanediamine (2)	Biphényle (1) + 1,8Naphtalènediamine(2)
$X_{1(eu, exp)}$	0.5509	0.5520	0.4030
$T_{(eu, exp)} (K)$	332.30	323.67	313.36

Les thermogrammes obtenus pour les systèmes : (octadécanol + octanediamine) et (eicosanol + octanediamine) (figures 25, 26, 29) montrent l'apparition de trois pics et plus, ce indique que les molécules formant ces systèmes binaire sont susceptible d'être liées par un « pont » d'hydrogène, tel est le cas des alcools gras qui subissent une auto-association en chaîne polymérique [37] et ce qui explique aussi la dispersion des points expérimentaux sur les diagrammes de solubilités de ces systèmes. En plus du phénomène de l'auto-association, les alcools gras $C_{18}OH$ et $C_{20}OH$ présentent un comportement polymorphique partiellement décrit jusqu'à maintenant [38]. Une approche complémentaire incluant diffraction par rayon X a été utilisée. Les « n-alcanols » normaux sont parmi les plus simples des hydrocarbures substitués. Un seul groupe OH remplace l'atome d'hydrogène en une seule extrémité de la chaîne aliphatique. Pour les n-alcanols entre 12 et 20 atomes de carbone, deux phases monoclinique ordonnés à la température ambiante, nommées : β et γ , ont été décrit [39-47]. La description principale d'une structure commune est récapitulé ailleurs [48]. Elle est basée sur la supposition que la présence d'alcanols à longue chaîne entassée en un étalage cristallographique parallèle et régulier peut être décrite dans la base d'une sub-cellule qui définit l'unité répétée d'une structure entière. Cette sub-cellule tridimensionnel et définit par trois axes : c_s pour la translation entre des positions équivalente dans une chaîne a_s et b_s pour des translations latérales. Si le long axe d'une molécule se penche sur un axe court de la sub-cellule rectangulaire plane, la modification est appelée γ . Si le long axe de la molécule se penche sur l'axe long de la sub-cellule rectangulaire, la modification est appelée β . La phase γ est plus fréquente dans les n-alcanols paires.

Lors du processus de chauffage et de refroidissement étudié par DSC, les transitions solide-solide sont chevauchées avec le phénomène solid-liquid due à la phase γ . Alors que pendant le refroidissement, la cristallisation et la transition sont clairement séparées [38].

Les températures et les enthalpies de fusions sont obtenues lors du second chauffage des échantillons à une température au-dessus de la transition solid-solid, ceci est dû aux

chevauchements. L'enthalpie change à l'intérieur de cette transition solid-solid, est environ 2/3 de l'enthalpie de fusion [38].

Precht [44] et Dorset [49] ont caractérisés une phase β pour $C_{18}OH$ et $C_{20}OH$. Cette phase est aussi observée par Tasumi et al [50] en utilisant la Spectroscopie IR. Dorset a étudié la phase β du $C_{18}OH$ et $C_{20}OH$ par diffraction électron et les données des images. Il a conclu que la forme β est orthorhombique, obtenus par les valeurs des paramètres de cellule a et b ; il a également suggéré que les formes gauche sont mêlés dans la seule liaison $c_1 \cdots c_2$, où c_1 est le carbone lié au groupe OH. Precht a étudié les deux composés par électron et Diffraction Rayon X. Il a conclu que la forme β est monoclinique obtenus par les valeurs des paramètres de cellule et suggéré aussi la présence de la même forme gauche. Ishikawa [51], par Spectroscopie RMN, trouve que le comportement des carbones internes CH_2 de la phase rotatoire du $C_{18}OH$ est identique à celui du n-alcane orthorhombique, qui est contradictoire avec la symétrie monoclinique trouvé par Seto [43].

II.5. Modélisation des systèmes étudiés

La prédiction des propriétés thermo-physiques et les conditions d'équilibres des systèmes chimiques, est parmi les applications importantes de la thermodynamique dans le domaine du génie chimique. La méthode la plus courante pour l'obtenir est de comparer les données expérimentales aux résultats obtenus par le modèles thermodynamique et par la suite, utiliser ces modèles avec paramètres ajustés pour prédire les propriétés dans d'autres conditions d'équilibres [52].

Dans ce sens, nous allons décrire les propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés à l'aide de modèles prédictifs tel que UNIFAC dans sa version modifiée (Larsen et al, Gmehling et al) et le modèle idéal. Les résultats obtenus par l'application de ces modèles seront confrontés aux valeurs expérimentales.

II.5.1. Application du modèle UNIFAC

Après avoir défini les différents systèmes étudiés, les molécules mises en jeu sont découpées en différents sous groupes. La manière de la subdiviser et les valeurs des paramètres géométriques, volumes et surfaces des groupements fonctionnels considérés, ainsi que les paramètres d'interaction énergétiques, dépendent essentiellement du modèle prédictif utilisé ; ce qui veut dire qu'elles découlent des groupes recensés dans les tables issues de la « Dortmund Data Bank ». Par exemple, les sous groupes ACH et AC sont utilisés pour décrire les aromatiques, les OH sont utilisés pour décrire les alcools.

La manière de subdiviser les molécules et les valeurs des paramètres géométriques, relatives aux groupements fonctionnels utilisés dans la modélisation des systèmes étudiés, ainsi que les paramètres énergétiques, sont rassemblés en annexes.

II.5.1.1. Représentation des résultats

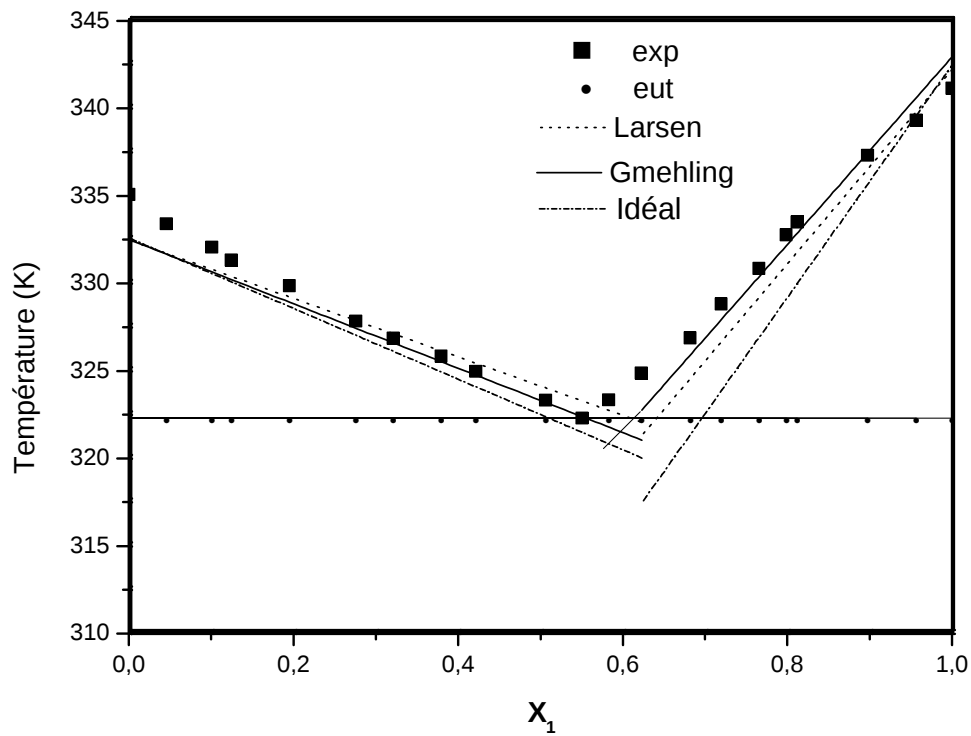


Figure 31. Courbe de solubilité expérimentale et prédictives du mélange :
Biphényle (1) + décanadamine (2)

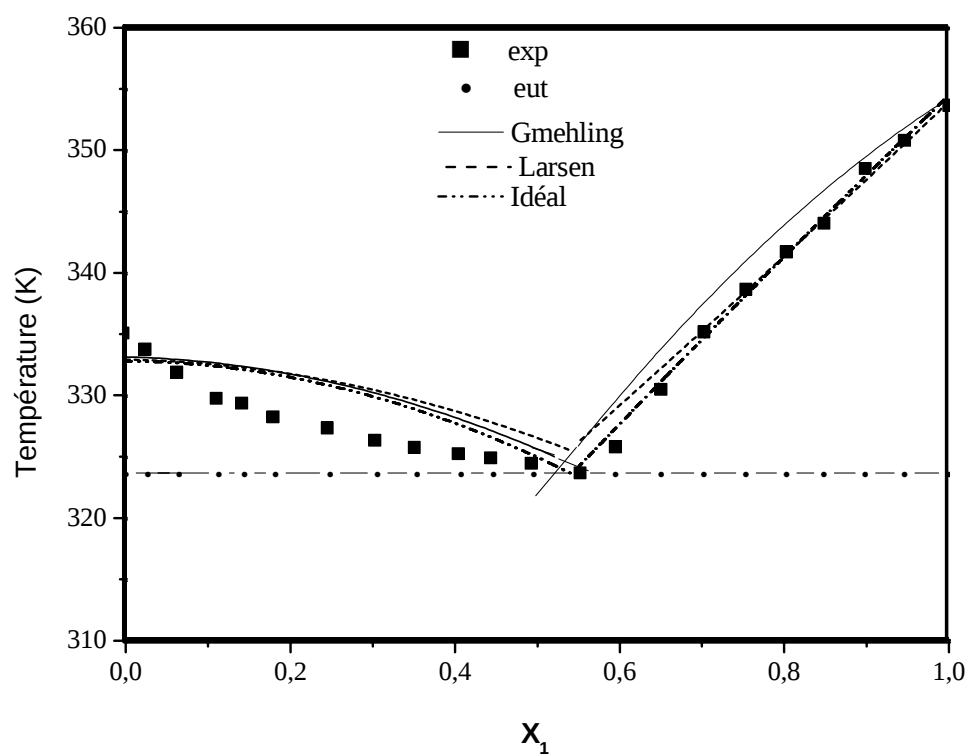


Figure 32. Courbe de solubilité expérimentale et prédictives du mélange :
Naphtalène (1) + décanadiazine (2)

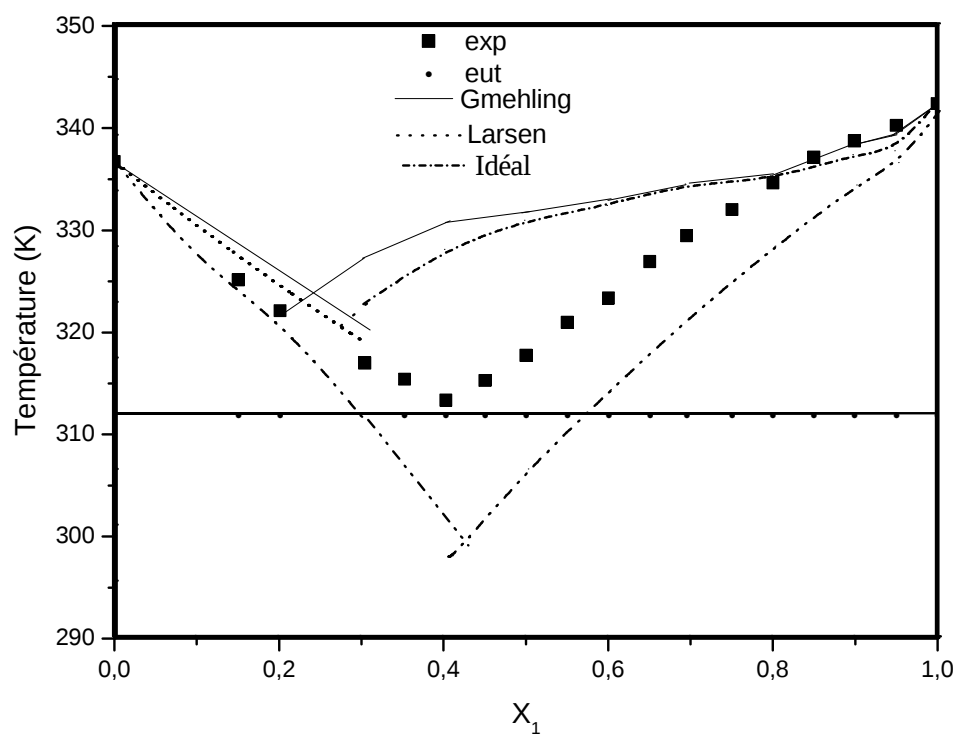


Figure 33. Courbe de solubilité expérimentale et prédictives du mélange :
Biphényle(1) + 1,8 diaminonaphtalène (2)

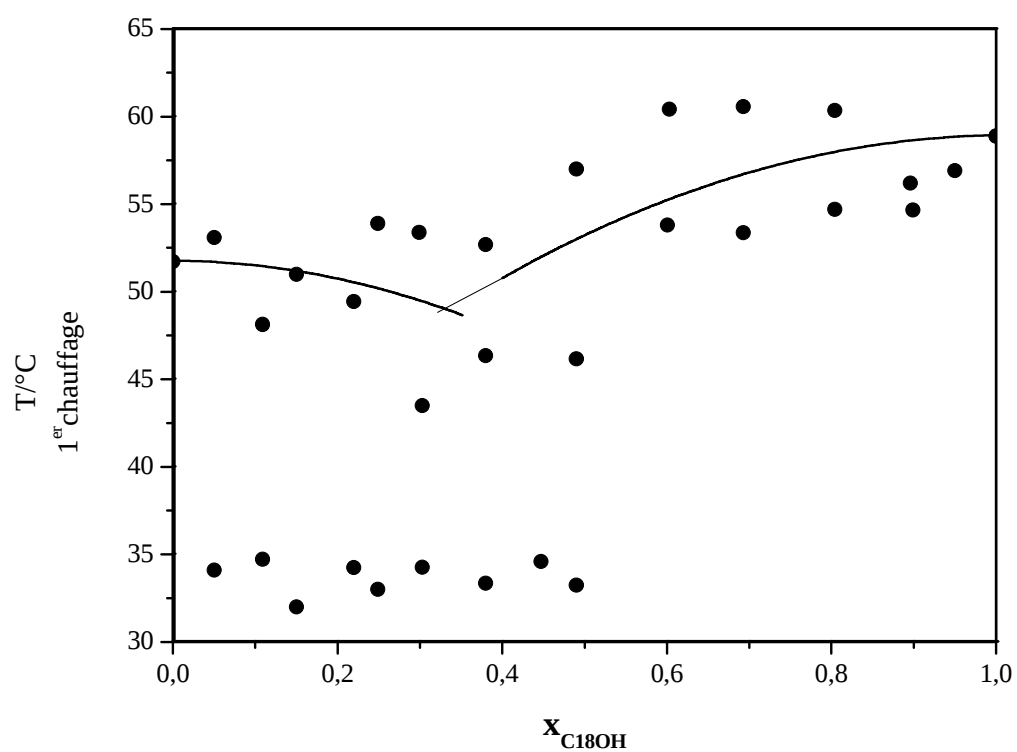


Figure 34. Courbe de solubilité expérimentale et prédictives du mélange :
Octadécanol (1) + Octanediamine (2) [1^{er} chauffage]

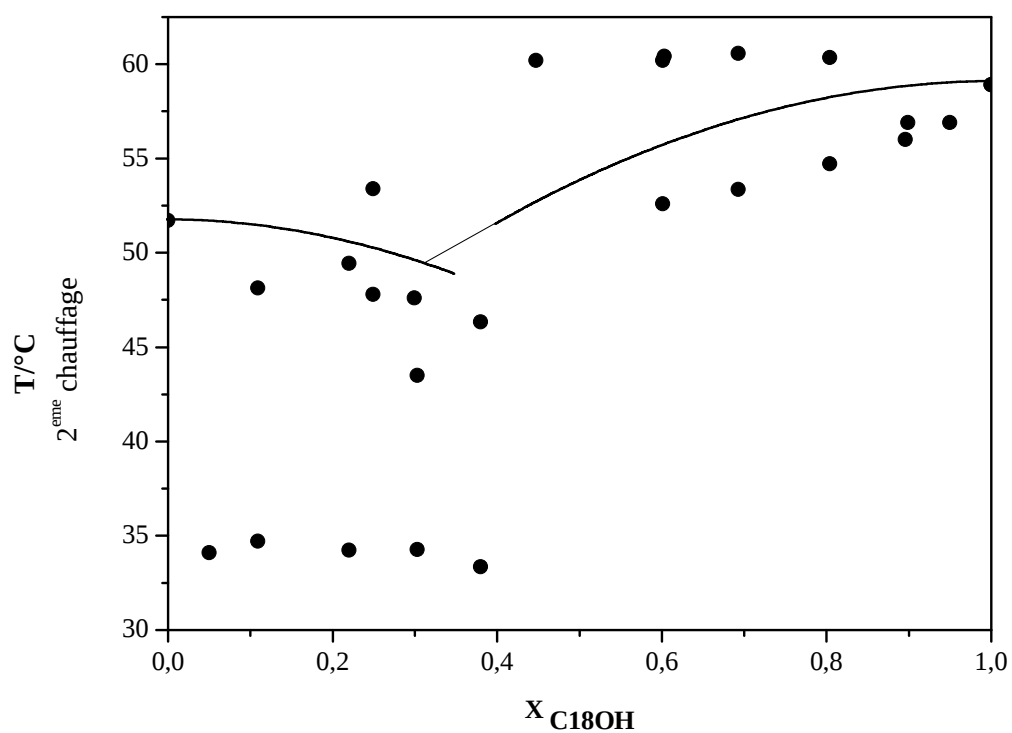


Figure 35. Courbe de solubilité expérimentale et prédictives du mélange :
Octadécanol (1) + Octanediamine (2) [2^{ème} chauffage]

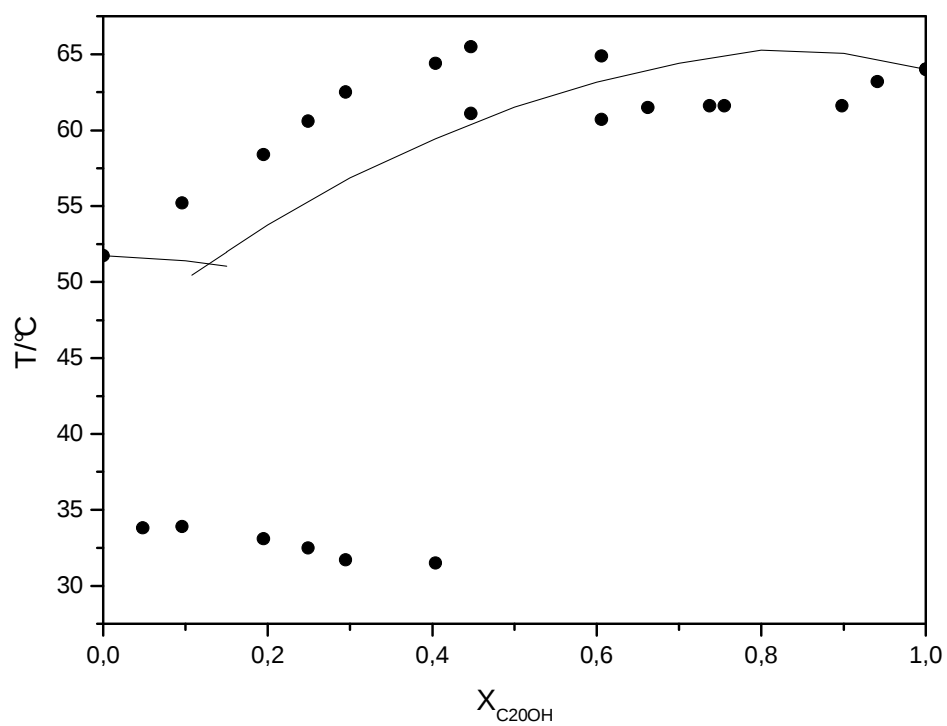


Figure 36. Courbe de solubilité expérimentale et prédictives du mélange :
Eicosanol (1) + Octanediamine (2)

Le tableau 18 présente les coordonnées des points eutectiques en comparaison avec les valeurs expérimentales et celles calculées par les modèles idéal, UNIFAC (version Larsen et Gmehling).

Tableau 18. Les points eutectiques obtenus expérimentalement et par modélisation (UNIFAC Larsen, Gmehling et idéal)

Valeurs eutectique Systèmes	X_1 (exp)	$T_{eut}(K)$ (Exp)	X_1 (Lar)	$T_{eut}(K)$ (Lar)	X_1 (Gme)	$T_{eut}(K)$ (Gme)	X_1 (Idé)	$T_{eut}(K)$ (Idé)
Biph (1) + DDA (2)	0.5509	322.30	0.6039	312.31	0.5502	321.99	0.6182	318.90
Naph (1) + DDA (2)	0.5520	323.67	0.5384	325.59	0.5232	324.96	0.5504	323.69
Biph (1) + 1,8 DAN (2)	0.4030	313.36	0.2719	320.87	0.2378	323.93	0.4089	302.22

II.5.1.2. Discussion des résultats

La détermination des courbes d'équilibres par les méthodes prédictive, donne de bons résultats, la différence, reste de façon générale tolérable, la complexité des mélanges étudiés est probablement une des raisons de ces différences, en plus de la grande réactivité des diamines vis-à-vis de l'humidité et du dioxyde de carbone présents dans l'atmosphère.

Le modèle UNIFAC (modifié), prend en considération les différents groupements existants dans les produits, pour la prédiction des équilibres. Mais l'effet de proximité engendré par la présence des groupements fonctionnels n'est pas pris en compte [53-55], ce qui explique les déviations par rapport aux résultats expérimentaux.

Si on considère les mélanges (Biph + DDA) et (Naph + DDA), les résultats obtenus sont très proches des valeurs expérimentales, car l'effet de proximité, pour les groupements

fonctionnels (-NH₂), n'est pas très considérable à cause de la longueur de la chaîne carbonique de la diamine.

Pour le mélange (Biph + 1,8 DAN), l'effet de proximité et les différentes interactions qui en résultent sont importantes, à cause des positions des groupes fonctionnels (-NH₂). Cet effet explique les déviations importantes existantes entre les résultats prédictifs et les résultats expérimentaux.

II.6. Caractérisation des alcools gras en mélange avec les diamines

II.6.1 Differential Scanning calorimetry (DSC)

La DSC est une technique de mesure dans laquelle le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un échantillon est suivi en fonction du temps et/ou de la température. La DSC est basée sur une méthode différentielle de mesure. Cette méthode consiste à mesurer les différences de propriétés (physiques, chimiques...) entre l'échantillon à analyser et un échantillon de référence. Pour permettre de telles mesures, les appareils de DSC sont constitués de deux compartiments jumeaux. L'avantage principal de cette méthode de mesure est que, en première approximation, une perturbation, comme la variation de température dans le système environnant, affecte de la même manière l'échantillon et la référence.

La DSC permet de mesurer rapidement et avec suffisamment de précision des chaleurs de réaction, de transition, de fusion ... ainsi que les températures associées, en utilisant de petites quantités d'échantillon (quelques milligrammes contre quelques grammes pour la calorimétrie classique).

Les facteurs influençant les courbes de DSC ont été responsables d'erreurs d'interprétations importantes, comme le soulignent de nombreux auteurs [56].

La vitesse de chauffe en DSC mais aussi la masse de l'échantillon ont une influence directe sur la résolution des événements thermiques, et cette influence est très dépendante de l'instrumentation.

La taille des particules, la géométrie des cristaux, les impuretés et les nucléi des polymorphes sont les principaux facteurs influençant les cinétiques des transitions de phase.

De manière générale, la présence d'impuretés a tendance à modifier la forme des pics et à diminuer la température de fusion du cristal. Si les pics de fusion sont très proches, la DSC ne permet pas, dans ce cas, d'identifier les différentes formes polymorphiques. Pour distinguer les polymorphes, la thermomicroscopie est ici un outil complémentaire indispensable.

De plus, les analyses DSC réalisées sur des mélanges de polymorphes obtenus en laboratoire peuvent être totalement différentes de celles réalisées sur un mélange obtenu industriellement après stockage. Le plus souvent, à cause des paramètres cinétiques, le thermogramme est mal défini et les pics ne sont pas séparés, rendant l'interprétation des courbes impossible.

II.6.2. Diffraction aux Rayons X (DRX)

Les diagrammes de phases sont l'outil indispensable à la croissance cristalline. À partir d'un mélange donné, ils permettent de prévoir le type et la quantité de solide qui va cristalliser. Un choix judicieux de la composition initiale permet également d'augmenter la pureté de solide final. C'est dans cette optique, que nous avons jugé utile d'analyser des échantillons du système eicoanol (1) + octanediamine (2) au DRX (PW3050/60 XPERT-PRO) à différentes compositions chimiques et en variant la température de 30° à 60°C.

La cristallographie aux rayons X, réalisée soit sur un cristal isolé soit sur une poudre, permet essentiellement d'analyser la structure élémentaire du cristal, c'est donc une technique particulièrement appropriée pour l'étude des polymorphes. [57]

II.6.2.1. Principe

L'arrangement tridimensionnel des atomes dans une structure cristalline est capable de diffracter une lumière dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la longueur périodique du réseau moléculaire. Cette période est de l'ordre de 10–10 m et correspond à la longueur d'onde des rayons X. Toutes les techniques de diffraction des rayons X sont basées sur la loi de Bragg qui décrit la diffraction d'un rayon X monochromatique incident à la surface d'un plan constitué d'atomes :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{III.7})$$

n : Ordre du réseau de diffraction,

λ : Longueur d'onde du faisceau incident,

d : Distance entre les plans cristallins,

θ : Angle du faisceau de diffraction.

La détermination expérimentale des angles de réflexion et de diffraction permet de calculer les paramètres de maille du réseau cristallin, et les intensités associées permettent de déterminer la structure atomique du cristal.

La cristallographie aux rayons X sur un cristal isolé permet donc d'avoir accès à des informations très précises sur la structure du cristal :

- o Paramètres de la maille unitaire,
- o Densité,
- o Désordre cristallin,
- o Conformation moléculaire,
- o Empilement moléculaire,
- o Réseau des liaisons hydrogène.

C'est pourquoi l'utilisation de cette technique s'est largement répandue. On peut trouver dans la littérature de nombreux exemples d'utilisation des rayons X pour caractériser non seulement les différentes structures cristallines mais aussi pour identifier les origines de ces différences [58] : liaisons hydrogène , arrangement de différents conformères , conformation moléculaire, torsion de liaisons ...etc.

Cependant, bien que cette méthode soit la plus précise, la nécessité d'avoir un échantillon de très bonne qualité « cristal parfait » limite son champ d'applications à des cristaux isolés de grande pureté (monocristaux). C'est pourquoi on a recours, la plupart du temps, à des techniques alternatives pour caractériser des solides qui ne sont pas parfaitement cristallins ou purs (Powder XRD, RMN, Spectroscopie ...).

II.6.2.2. Résultats et discussion

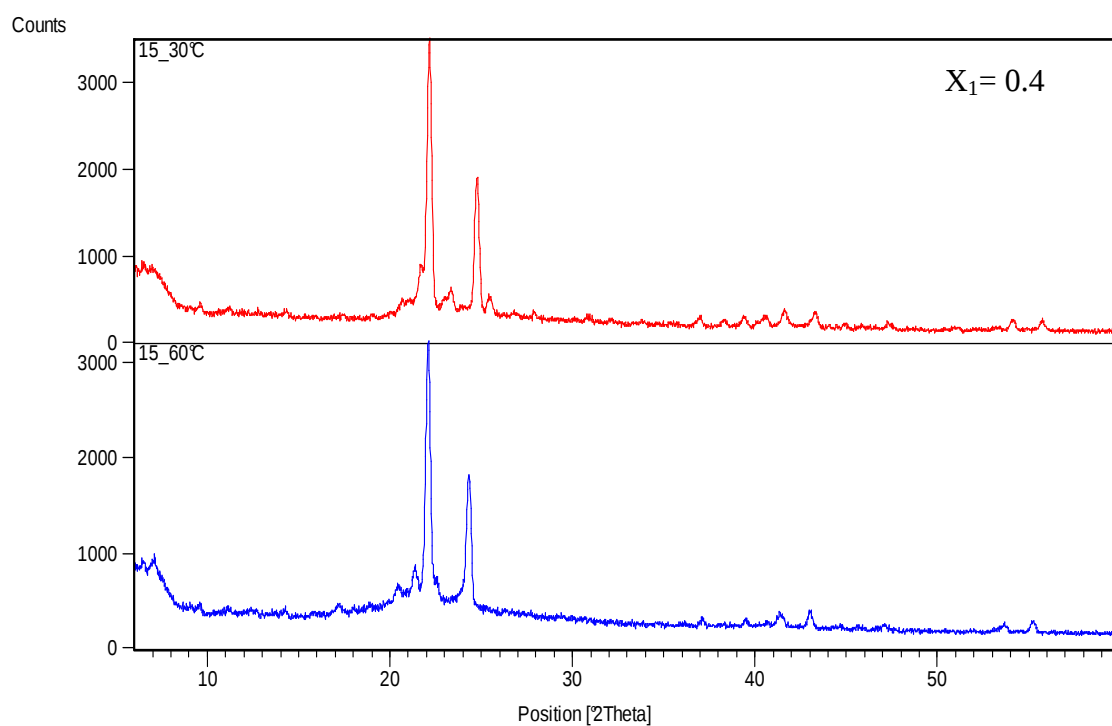
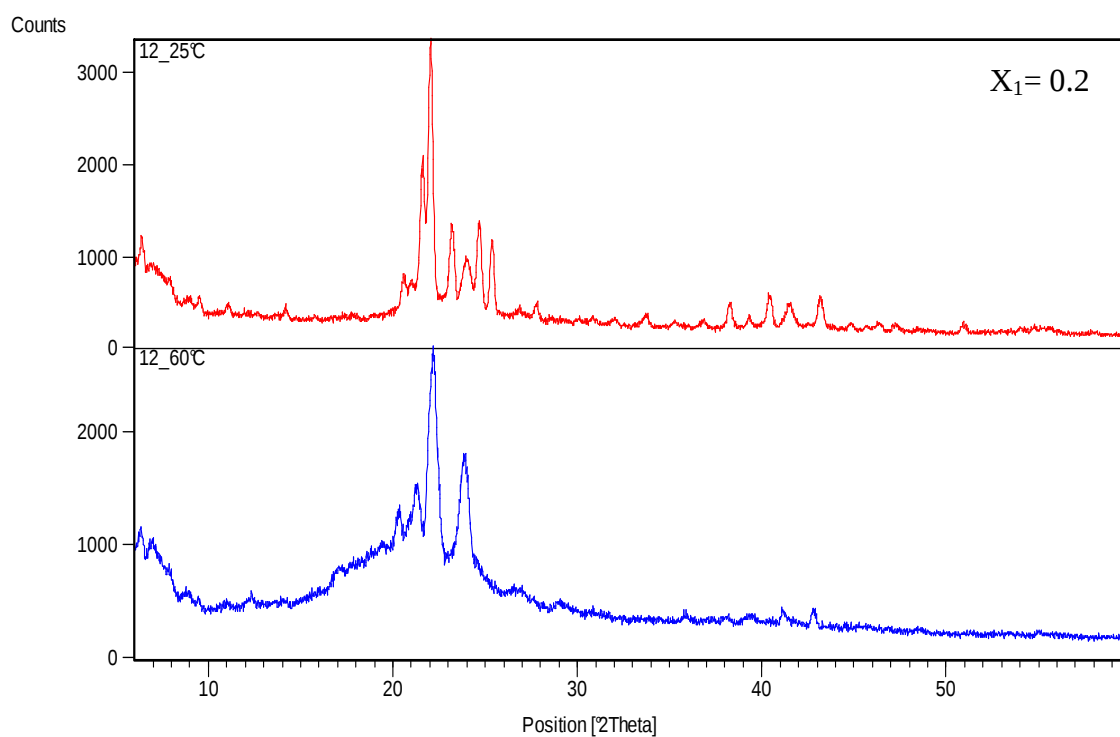
Les clichés obtenus sont donc constitués d'une série de pics détectés pour chaque composition chimique du mélange eicosanol (1) + octanediamine (2), pour deux températures 30°C et 60°C.

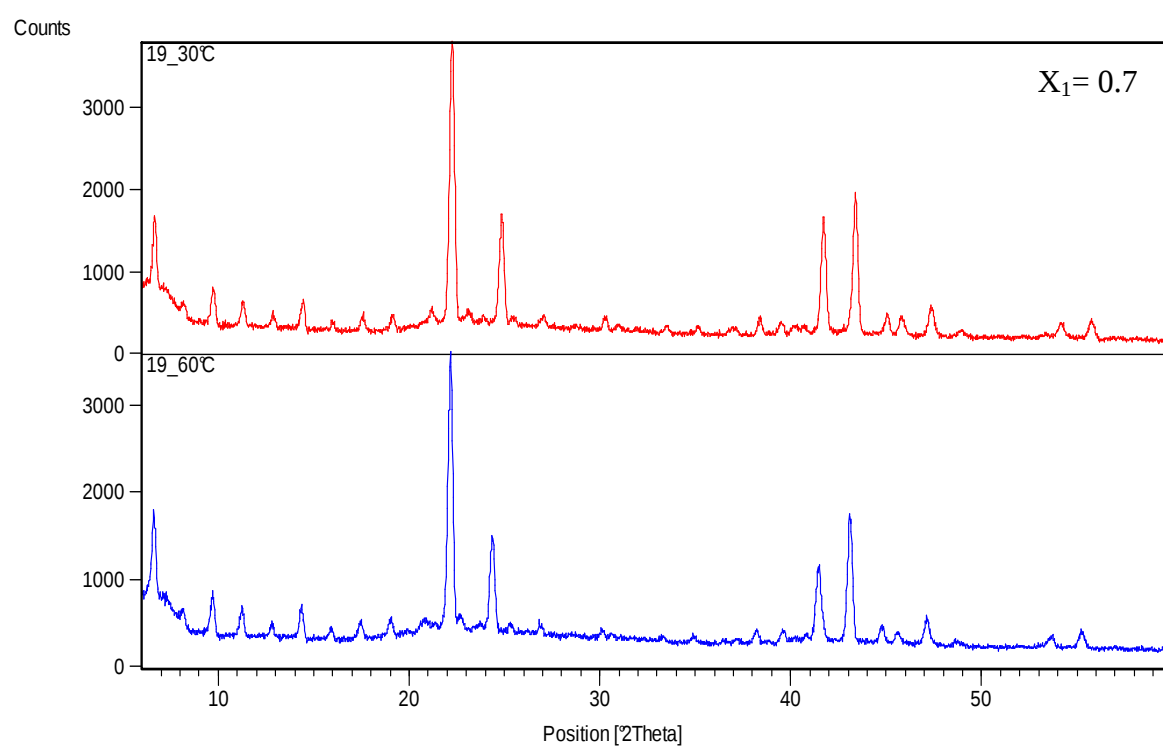
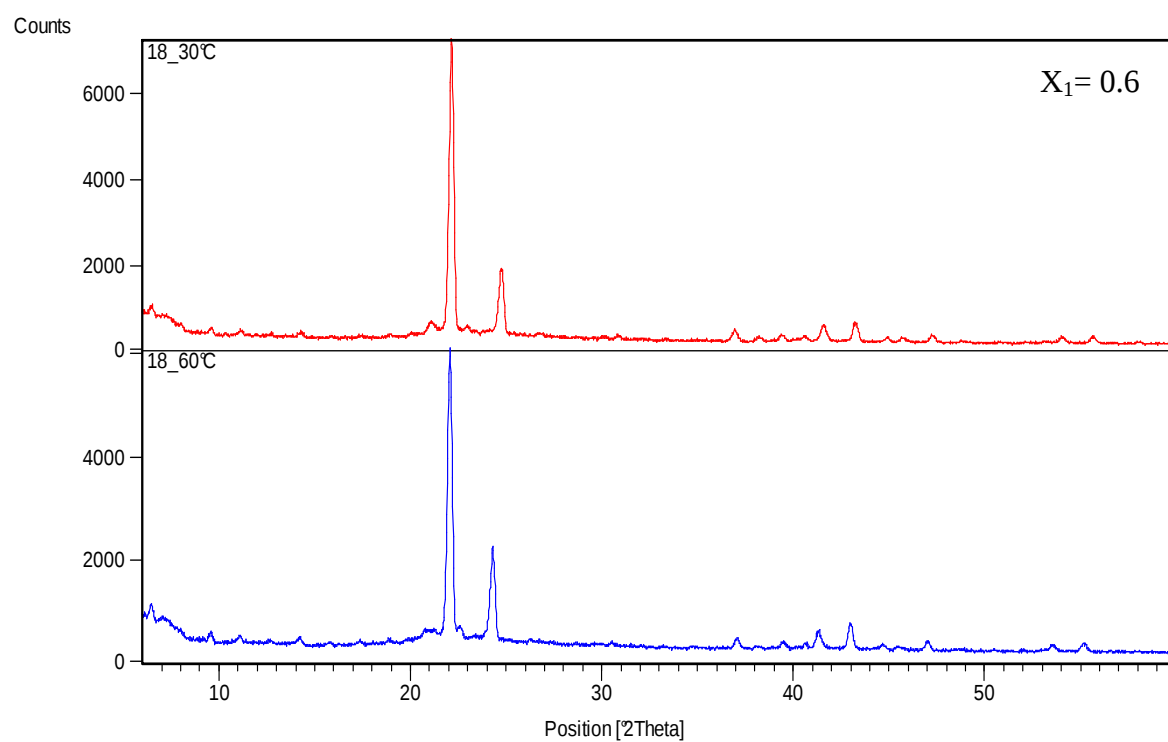
Les analyses obtenues montrent pour les compositions $x_1 = 0.4$ et $x_1 = 0.6$, les clichés présentent les mêmes pics alors que pour les compositions $x_1 = 0.6$ jusqu'à $x_1 = 0.8$ les clichés sont différents (figure 37), ce qui concorde avec les résultats obtenues par DSC et qui révèle une auto-association de type « AB » du système étudié.

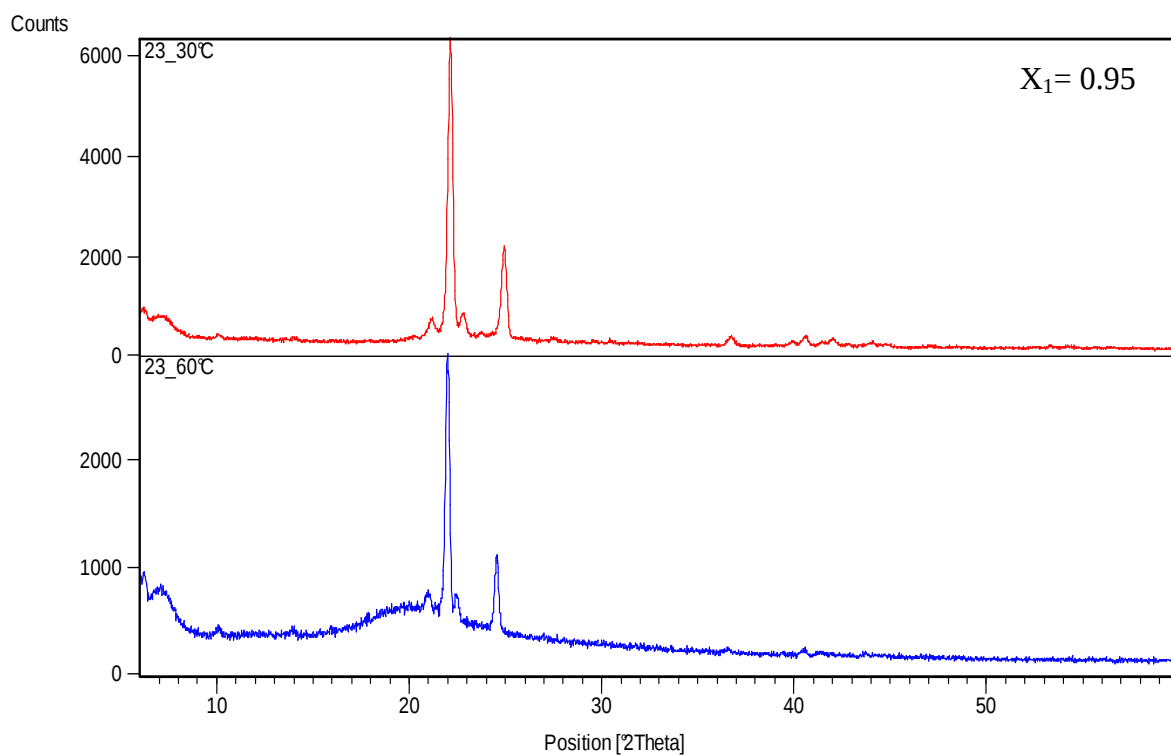
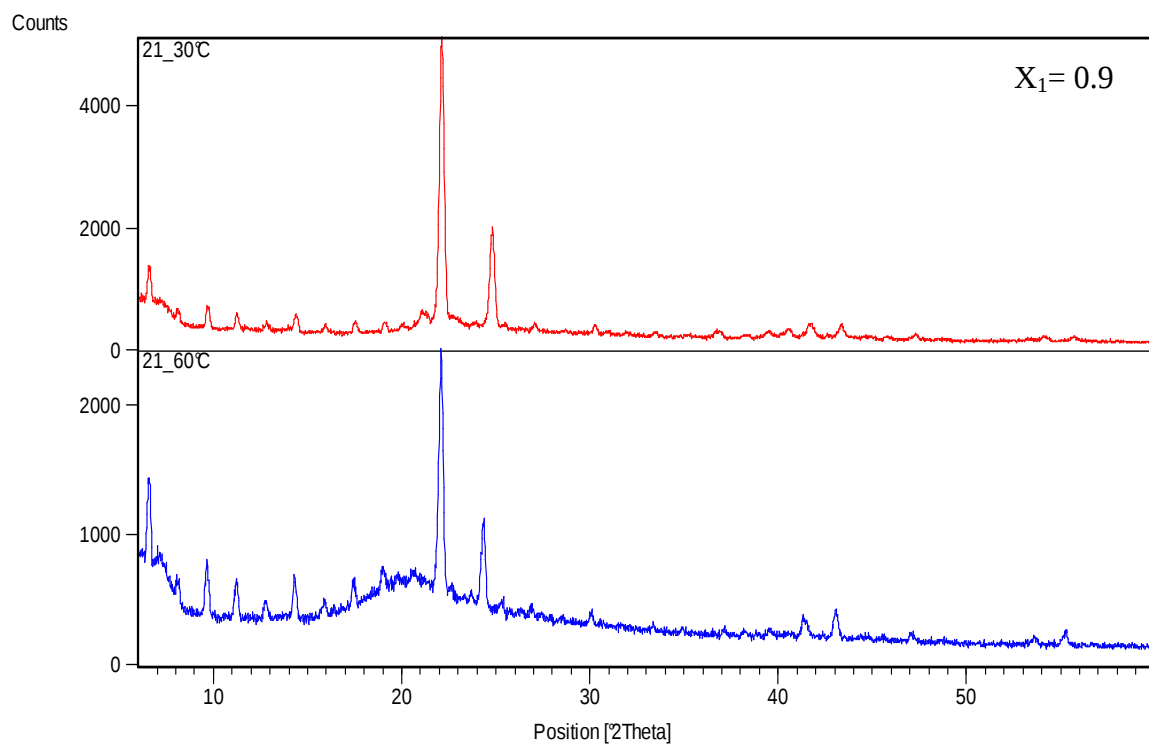
Les paramètres géométriques des mélanges cristallins obtenus par DRX sont recensés sur le tableau 19. Nous pourrions conclure que le complexe AB présente une structure cristalline du type hexagonale, puisque $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

Tableau 19. Paramètres géométriques des mélanges cristallins à différentes compositions chimiques.

	T = 30°C						T = 60°C					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
$X_1 = 0.2$	11.38	11.38	15.96	90	90	120	11.15	11.15	15.60	90	90	120
$X_1 = 0.4$	11.45	11.45	15.96	90	90	120	11.71	11.71	16.30	90	90	120
$X_1 = 0.6$	11.24	11.24	15.82	90	90	120	11.73	11.73	16.32	90	90	120
$X_1 = 0.7$	11.48	11.48	16.16	90	90	120	11.53	11.53	16.11	90	90	120
$X_1 = 0.8$	11.45	11.45	16.06	90	90	120	11.51	11.51	16.07	90	90	120
$X_1 = 0.9$	11.06	11.06	15.94	90	90	120	11.06	11.06	15.94	90	90	120
$X_1 = 0.95$	11.46	11.46	16.06	90	90	120	11.52	11.52	16.08	90	90	120







Figures 37. Diffractogramme DRX du système eicosanol (1) + octanediamine (2) à différentes composition chimique.

Références bibliographiques :

- [1] Kikic, I.; Alessi, P. The application of gas-liquid chromatography to the determination of the temperature dependence of the excess partial molar enthalpy of mixing at infinite dilution *J. Chromatogr. A*, 100, 1, 202-205, 1974.
- [2] Shing, K. S. Infinite-dilution activity coefficients from computer simulation. *Chem. Phys. Lett.*, 119, 149–151, 1985.
- [3] Tiegs, D.; Gmehling, J.; Medina, A.; Soares, M.; Bastos, J.; Alessi, P.; Kikic, I. *ActiVity Coefficients at Infinite Dilution; DECHEMA: Frankfurt/Main, Vol. IX, Parts 1 and 2*, 1986.
- [4] Kojima, K.; Zhang, S.; Hiaki, T. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. *Fluid Phase Equilib*, 131, 145–179, 1997.
- [5] Krummen, M.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution in *N*-methyl-2-pyrrolidone and *N*-formylmorpholine and their mixtures with water using the dilutor technique, *Fluid Phase Equilib.*, 215, 283–294, 2004.
- [6] Gruber, D.; Langenheim, D.; Moollan, C.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 7. Results for various solutes with *N*-Methyl-2-piperidone as stationary phase. *J. Chem. Eng. Data*, 43, 226-229, 1998.
- [7] Gmehling, J.; Menke, J.; Schiller, M. Activity coefficient at infinite dilution; DECHEMA chemistry data series IX; DECHEMA: Frankfurt, Part 1-4, 1994.
- [8] Weidlich, U.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 1, Results for the stationary phases *n*-Octacosane, 1-Docosanol, 10-Nonadecanone and 1-Eicosene. *J. Chem. Eng. Data*, 32, 138-142, 1987.
- [9] Weidlich, U.; Rohm, H. J.; Gmehling, J. Measurement of γ^∞ Using GLC. Part 2. Results for the Stationary Phases *N*-Formylmorpholine (*NFM*) and *N*-Methylpyrrolidone (*NMP*). *J. Chem. Eng. Data*, 32, 450-453, 1987.
- [10] Knoop, C.; Tiegs, D.; Gmehling, J. Measurement of γ^∞ Using GLC. 3. Results for the stationary phases 10-Nonadecanone, *N*-Formylmorpholine, 1-Pentanol, *m*-Xylene and Toluene. *J. Chem. Eng. Data*, 34, 240-247, 1989.

- [11] Schiller, M.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 4, Results for Alkylene glycol, Dialkyl ethers as stationary phases. J. Chem. Eng. Data, 37, 503-508, 1992.
- [12] Möllman, C.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 5, Results for N-Methylacetamide, N,N-Dimethylacetamide, N,N-Dibutylformamide and Sulfolane as stationary phases. J. Chem. Eng. Data, 42, 35-40, 1997.
- [13] Gruber, D.; Langenheim, D.; Moollan, C.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 6. Results for systems exhibiting Gas-Liquid Interface Adsorption with 1-Otanol as solvent. J. Chem. Eng. Data, 42, 882-885, 1997.
- [14] Gruber, D.; Topp hoff, M.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 8, Results for 22 solutes in Tetraethylene Glycol, Dibutyl ether at 303.15K and 343.15K. Int. Electron. J. Phys. Chem. Data, 3, 215-224, 1998.
- [15] Domanska, U; Marciniak a.; J. Chem. Thermodynamics, 40, 860, 2008.
- [16] Niebig, S.; Bôlts, R.; J. Gmehling, Fluid Phase Equilibria, 258, 168, 2007.
- [17] Kato, R.; Gmehling, J.; J. Chem. Thermodynamics, 37, 603, 2005.
- [18] Abraham, M. H.; Whiting, G. S.; Doherty, R. M.; Shuely, W.J. Hydrogen bonding: XVI. A new solute solvation parameter, π_2^H , from gas chromatographic data. J. of Chromatogr., 587, 213-228, 1991.
- [19] Heintz, A.; Kulikov, D. V.; Verevkin, S. P. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients at infinite dilution of polar solvents in 4-methyl-*n*-butylpyridinium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. J. Chem. Thermodyn., 34, 1341-1347, 2002.
- [20] Gmehling, J.; Kolbe, B. *Thermodynamik*, 2nd ed.; VCH-Verlag: Weinheim, 1992.
- [21] Gmehling, J.; Brehm, A. *Grundoperationen*; Thieme-Verlag: Stuttgart, 1996.
- [22] Gruber, D.; Topp hoff, M.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid chromatography. 9. Results for various solutes with the stationary phase. J. Chem. Eng. Data, 43, 935-940, 1998.
- [23] Hardetzky, G.; Hammerl, I.; Kisan, W.; Wehner, K; Bittrich, H. J. Data of selected solvents; VEB Deutcher Verlag der Wissenschaften: Berlin, 1989.
- [24] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. The Properties of Gases and Liquids; Fourth Edition (1987), McGraw-Hill Book Co., New York.

- [25] Perry, H. R.; Green, D. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*; Sixth Edition, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, 1984.
- [26] Majer, V.; Svoboda, V. *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical ReView and Data Compilation*, Blackwell Scientific Publications: Oxford 1985.
- [27] Dahmani, A.; Khimeche, K.; Alessi, P.; Kikic, I. 23rd European Symposium on Applied Thermodynamics, Cannes (France) May 29th to June 1st 2008. (ESAT2008).
- [28] Desty, D. H.; Swanson, W. T. Gas-Liquid Chromatography – Some Selective Stationnary Phases for Hdrocarbon Separations. *J. Phys.Chem.*, 65, 766-774, 1961.
- [29] Laub, R. J.; Pecsoc, R. L. *Physicochemical Application of gas Chromatography*, wiley: New York, 1978.
- [30] Morton, D. W.; Young, C. L. Infinite dilution activity coefficients of C2-C8 hydrocarbons in alkylcyclohexanes. *J. Chem. Thermodyn.*, 30 (2), 143–151, 1998.
- [31] Kozłowska M. K.; Letcher T. M.; Domanska, U. The determination of activity coefficients at infinite dilution using g.l.c. for hydrocarbons in furfural at $T=278.15$ K and $T=298.15$ K. *J. Chem. Thermodyn.* , 36, 561–565, 2004.
- [32] Linstrom, P. J., and Mallard, W. G., Editors, *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database No. 69, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, <<http://webbook.nist.gov>>.
- [33] Allilat, H; Ziane, F.; Etude expérimentale et prédiction des équilibres binaires de composes lourds. Application des diamines pour la synthèse des polyamides. Thèse d'ingéniorat, EMP, 2007.
- [34] K.Khimeche, Equilibre de phase de mélanges organiques. Détermination expérimentale et modélisation, thèse de Doctorat, USTHB, 2006.
- [35] Gandolfo, F. G ; Bot, A. ; Flöter, E.; Phase diagram of mixtures of stearic acid and stearyl alcohol. *Thermochimica Acta*, 404, 9-17, 2003.
- [36] K. Khimeche, A. Dahmani, *J. Chem. Thermodyn.*, 38, 1192-1198, 2006.
- [37] J. Vidal, *Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Ed. Technip, Paris 1997.
- [38] Van Miltenburg, J. C. ; Oonk, H. A. J.; Polymorphism of N-Alkanols: 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Nonadecanol, and 1-Eicosanol. *Chem. Mater*, 14, 508-517, 2002.

- [39] Tanaka, K.; Seto, T.; Watanabe, A.; Hayashida, T.; Bull. Inst. Chem. Res, Kyoto Univ. 37, 281, 1959.
- [40] Abrahamsson, S.; Larsson, G.; Von Sydow, E.; Acta Crystallogr, 13, 770, 1960.
- [41] Watanabe, A.; Bull. Chem. Soc. Jpn, 34, 1728, 1961.
- [42] Watanabe, A.; Bull. Chem. Soc. Jpn, 36, 336, 1963.
- [43] Seto, T.; Mem. Coll. Sci. University Kyoto, 30, 89, 1962.
- [44] Precht, D.; Fette Seifen Anstrichm, 4, 145, 1976.
- [45] Precht, D.; Fette Seifen Anstrichm, 5, 189, 1976.
- [46] Fujimoto, K.; Yamamoto, T.; Hara, T.; Rep, Prog, Polym. Phys. Jpn., 28, 163, 1985.
- [47] Michaud, F.; Ventolà, L.; Calvet, T. ; Cuevas-Diarte, M. A. ; Solans, X. ; Font-Bardia, M. ; Acta Crystallogr., 56, 219, 2000.
- [48] Small, D. M., Handbook of Lipid Research, Plenum Press : New York, 1986.
- [49] Dorset, D. L., Chem. Phys. Lipids, 23, 337, 1979.
- [50] Tasumi, M.; Shimanouchi, T.; Watanabe, A.; Goto, R.; Spectro-chim. Acta, 20, 629, 1964.
- [51] Ishikawa, S.; Ando, I.; J. Mol. Struct., 291, 183, 1993.
- [52] Mekki, A. Synthèse de stabilisants pour matériaux énergétiques et étude de leurs équilibres binaires. Thèse de Magister, EMP, 2009.
- [53] B.L. Larsen, P. Rasmussen, A. Freneslund, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2274-2286, 1987.
- [54] I. Kikic, P. Alessi, P. Rasmussen, A. Freneslund, Can. J. Chem. Eng., 58 (1980).
- [55] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller, Ind. Eng. Chem. Res., 32 , 178-193, 1993.
- [56] Millet, J., Sebaoun, A. & Thomas, G. A new analytical method for solid state investigations : Differential x-ray diffraction. Thermochem. Acta, 85, 135–138, 1985.

- [57] Teychené, S., Maîtrise du Polymorphisme dans les Procédés de Cristallisation de Produits d'Intérêts Pharmaceutiques : Application à La Cristallisation de l'Eflucimibe. Thèse de Doctorat, INPT, 2004.
- [58] Gerber, J., Caira, M. & Lotter, A. Structures of the conformational polymorphs of the cholesterol-lowering drug probucol. J. Crystallogr. Spectrosc. Res., 23, 863–872. 1993.

Tableau 5. Coefficients de l'équation (III.1), coefficient de corrélation R^2 et valeurs des enthalpies molaire partielles d'excès à dilution infinie $\Delta H^{E,\infty}$ de différents solutés dans l'Octadécanol.

Solutés	a	b	R^2	$\Delta H^{E,\infty}$ (kJ·mol ⁻¹)
Pentane	-7.6651	1378.8439	0.99984	11.4637082
Hexane	-12.7311	3277.8733	0.99991	27.2522386
Octane	-4.8276	619.2081	0.99991	5.1480961
Methanol	-8.8746	1904.7824	0.99964	15.8363608
Ethanol	-8.4898	1783.6651	0.99985	14.8293924
Propanol	-8.8602	2078.3145	0.9983	17.2791063
Butanol	-9.6209	2583.0429	0.99879	21.4754186
Dichlorométhan	-10.4871	2280.8710	0.99947	18.9631615
Chloropropane	-10.2261	2272.4774	0.99985	18.8933771
Chlorobutane	-7.7097	1487.2851	0.99963	12.3652883
Chloroforme	-5.8199	679.3552	0.99982	5.6481591
CCl ₄	-4.1798	211.5837	0.99967	1.7591068
Ethylacétate	-8.0558	1647.9638	0.99947	13.7011703
Buthylacétate	-9.7490	2267.8507	0.99953	18.8549107
Acetonitrile	-8.1632	1977.5905	0.99936	16.4416874
Acétone	-5.8796	629.8070	0.99942	5.2362154
Pentene	-7.2281	1194.1403	0.99941	9.9280824
Heptene	-4.9972	617.6583	0.99972	5.1352111
Cyclohexane	-8.3897	1694.6719	0.99937	14.0895022
Toluène	-6.0546	921.3914	0.99976	7.6604481
THF	-8.6540	1588.0656	0.99961	13.2031774
Diéthyléther	-9.0016	1781.1878	0.99989	14.8087954

Tableau 6. Coefficients de l'équation (III.1), coefficient de corrélation R^2 et valeurs des enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie $\Delta H^{E,\infty}$ de différents solutés dans l'Eicosanol.

Solutés	a	b	R^2	$\Delta H^{E,\infty}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Pentane	-15.3410	4404	0.9997	36.614856
Hexane	-4.8818	960.25	0.99996	7.983518
Octane	-12.5390	3681.25	0.99918	30.6059125
Methanol	-20.7568	6325.5	0.99877	52.590207
Ethanol	-9.7904	2628	0.99997	21.849192
Propanol	-8.7999	2459	0.99997	20.444126
Butanol	-8.4141	2566.75	0.9988	21.3399595
Dichlorométhane	-17.08505	4930	0.99944	40.98802
Chloropropane	-2.6397	30	1	0.24942
Chlorobutane	-5.0588	931.25	0.99999	7.7424125
Chloroforme	-3.8746	377.25	0.99989	3.1364565
CCl ₄	-7.0851	1571.25	0.99995	13.0633725
Ethylacétate	-10.1597	2734.5	0.99998	22.734633
Buthylacétate	-6.7543	1623.25	0.99999	13.4957005
Acetonitrile	-12.2007	3737.25	0.99971	31.0714965
Acétone	-0.9766	647.25	0.99991	5.3812365
Pentene	-9.9593	2525.5	0.99994	20.997007
Heptene	-5.5206	1163	0.99997	9.669182
Cyclohexane	-6.21881	1353.75	0.99994	11255.0775
Toluène	-9.9039	3150.5	0.99963	26193.257
THF	-8.0102	1751.25	0.99991	14.5598925
Diéthyléther	-5.9268	1083.75	0.99998	9.0102975

Tableau 7. Coefficients de l'équation (III.2), coefficient de corrélation R^2 et valeurs des enthalpies molaire partielles d'excès à dilution infinie ΔH^{diss} de différents solutés dans l'Octadécanol.

Solutés	a	b	R^2	ΔH^{diss} (kJ·mol ⁻¹)
Pentane	2.159	1699.176	0.94987	-14.126
Hexane	6.511	382.074	0.96586	-3.176
Octane	-4.478	4736.85	0.99125	-39.382
Méthanol	-0.432	2757.098	0.99504	-22.922
Ethanol	-0.784	3046.540	0.99888	-25.328
Propanol	-1.263	3311.848	0.99814	-27.534
Butanol	-1.376	3415.636	0.99699	-28.398
Dichlorométhane	4.771	889.893	0.92832	-7.3985
Chloropropane	4.635	938.993	0.99633	-7.8067
Chlorobutane	1.330	2326.785	0.99082	-19.344
Chloroforme	-1.323	3213.194	0.9983	-26.714
CCl ₄	-2.551	3699.278	0.99455	-30.755
Et Acetate	1.205	2318.528	0.99097	-19.276
Bt Acetate	0.781	2995.667	0.98106	-24.905
Acétonitrile	1.258	2065.338	0.99327	-17.171
Acétone	-0.381	2910.334	0.9941	-24.196
Pentène	1.352	1956.733	0.97259	-16.268
Heptène	-1.909	3545.363	0.99699	-29.479
Cyclohexane	0.276	2738.215	0.99311	-22.765
Toluène	-2.036	3838.481	0.99884	-31.913
THF	2.371	2059.142	0.98659	-17.1971
Diéthyléther	3.462	1290.645	0.99726	-10.730

Tableau 8. Coefficients de l'équation (III.2), coefficient de corrélation R^2 et valeurs des enthalpies molaire partielles d'excès à dilution infinie ΔH^{diss} de différents solutés dans l'Eicosanol.

Solutés	a	b	R^2	ΔH^{diss} (kJ·mol ⁻¹)
Pentane	9.556	-1259.575	0.99717	10.472
Hexane	-0.717	2443.25	0.95372	-20.313
Octane	4.957	104.65	0.94988	-8.710
Méthanol	3.494	978.275	0.96974	-8.133
Ethanol	-0.336	2462.025	0.99935	-20.469
Propanol	-1.373	2913.225	0.99892	-24.220
Butanol	-3.671	3773.65	0.99994	-31.374
Dichlorométhane	10.888	-1627.375	0.99211	13.529
Chloropropane	-2.702	3059.95	0.99335	-25.440
Chlorobutane	-1.754	2999.25	0.9968	-24.935
Chloroforme	-2.876	3353.075	0.99994	-27.877
CCl ₄	0.182	2370.175	0.99905	-19.705
Ethylacétate	3.155	1251.075	0.98853	-10.401
Buthylacétate	-2.302	3652.875	0.99379	-30.370
Acétonitrile	4.917	401.5	0.97909	-3.338
Acétone	-5.402	4195.85	0.99319	-34.884
Pentène	3.946	643.25	0.97048	-5.347
Heptène	-1.614	3043.4	0.9972	-2.530
Cyclohexane	-0.820	2677.25	0.9992	-22.258
Toluène	2.499	1337.675	0.99759	-11.121
THF	1.314	2000.85	0.95316	-16.635
Diéthyléther	-0.221	2164.8	0.99976	-17.998

Tableau 9. Valeurs de $\Delta H_i^{E,\infty}$ ΔH_i^{diss} ΔH_i^{vap} expérimentales obtenues pour les différents solutés dans l'Octadécanol et l'Eicosanol

Solutés	Octadécanol			Eicosanol			$\Delta H_{vap}/$ kJ·mol ⁻¹ (Lit)
	$\Delta H^{E,\infty}$ kJ·mol ⁻¹	ΔH^{dis} kJ·mol ⁻¹	ΔH^{vap} kJ·mol ⁻¹	$\Delta H^{E,\infty}$ kJ·mol ⁻¹	ΔH^{dis} kJ·mol ⁻¹	ΔH^{vap} kJ·mol ⁻¹	
Pentane	11.463	-14.126	25.586	36.614	10.472	26.142	25.79 ^a
Hexane	27.252	-3.176	30.428	7.983	-20.313	28.296	28.85 ^a
Octane	5.148	-39.382	44.530	30.605	-8.710	39.316	41.49 ^c
Méthanol	15.836	-22.922	38.758	52.590	8.133	43.880	35.21 ^b
Ethanol	14.823	-25.328	40.158	21.849	-20.469	42.318	42.32 ^b
Propanol	17.279	-27.534	44.813	20.444	-24.220	44.664	47.45 ^a
Butanol	21.475	-28.398	49.873	21.339	-31.374	52.714	52.35 ^c
Dichlorométh	18.963	-7.3985	26.361	40.988	13.529	27.458	28.06 ^c
Chloropropan	18.893	-7.8067	26.361	249.42	-25.440	25.689	27.18 ^c
Chlorobutane	12.365	-19.344	31.710	7.72	-24.935	32.678	30.39 ^c
Chloroforme	5.648	-26.714	32.362	3.136	-27.877	31.014	21.40 ^a
CCl ₄	1.759	-30.755	32.514	13.063	-19.705	32.769	32.43 ^b
Ethylacétate	13.701	-19.276	32.977	22.734	-10.401	33.136	31.94 ^c
Buthylacétate	18.854	-24.905	43.759	13.495	-30.370	43.865	43.86 ^c
Acétonitrile	16.441	-17.171	33.612	31.071	-3.338	34.090	32.94 ^b
Acétone	5.236	-24.196	29.432	5.381	-34.884	40.265	29.10 ^b
Pentène	9.928	-16.268	26.196	20.997	-5.347	26.344	25.20 ^a
Heptène	5.135	-29.479	34.614	9.669	-2.530	12.199	35.49 ^a
Cyclohexane	14.089	-22.765	36.854	11.255	-22.258	33.513	33.01 ^b
Toluène	7.660	-31.913	39.573	26.193	-11.121	37.314	38.01 ^a
THF	13.203	-17.1971	30.400	14.559	-16.635	31.194	31.99 ^b
Diéthyléther	14.808	-10.730	25.539	9.010	-17.998	27.009	26.52 ^c

a : référence [24], b : référence [25], c : référence [26].

I.3. Discussion des résultats :

Les coefficients d'activité à dilution infinie de différents solutés sont déterminés pour l'Octadécanol à cinq températures (de 333.15 à 353.15K) et pour l'Eicosanol à quatre températures (de 343.15 à 353.15K). Afin de mieux expliquer le phénomène, deux types de déviations sont distingués par rapport à la loi de Raoult, selon le signe de γ_i^∞ :

- Déviation négative : $\gamma_i^\infty < 1$
- Déviation positive : $\gamma_i^\infty > 1$

Dans le premier cas, le solvant aura tendance à retenir le soluté. Tandis que dans le deuxième cas, le soluté aura tendance à s'échapper plus facilement du solvant. Plus le coefficient d'activité est petit devant l'unité, meilleure est la capacité d'absorption du solvant [27].

Les valeurs expérimentale de γ_i^∞ sont relativement faible (< 1) pour les deux solvants. Ils sont plus grands dans l'Eicosanol que dans l'Octadécanol. Les plus grandes valeurs expérimentales de γ_i^∞ pour les alcools, acétates et les alcanes sont probablement due à la différence significative dans la nature chimique ; à savoir la polarité entre ces solutés et les deux solvants : Octadécanol et Eicosanol. Ce qui explique leurs faibles solubilités en présence de ces composés. Inversement, les plus faibles valeurs de γ_i^∞ , sont enregistrées pour le diéthylether et le THF dans les deux solvants.

Les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie augmentent avec le nombre d'atomes de carbone dans les molécules d'une série homologue (figures 11 et 12). L'augmentation des γ_i^∞ avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée des composés d'une série homologue peut s'expliquer par l'augmentation du caractère hydrophobe de ces derniers, ce comportement a été observé pour d'autres phases stationnaires [5-14, 28, 29, 30].

La régression linéaire des points expérimentaux, concernant les coefficients d'activité à dilution infinie, permet de déterminer les enthalpies molaires d'excès à dilution infinie des différents solutés.

Dans ce travail, les valeurs de γ_i^∞ et V_g^0 correspondant aux différents solutés, diminuent généralement lorsque la température augmente, qui ce traduit par les valeurs positives des enthalpies molaires d'excès à dilution infinie.

Les faibles valeurs de γ_i^∞ reflètent la compétition entre l'association attractive des composés différents et la dissociation de chacun des composés polaires ou polarisables pure. L'effet de

dissociation est dominant et les coefficients d'activité sont relativement faibles [31]. Cette dissociation des effets se reflètent également dans les grandes valeurs des enthalpies molaires d'excès à dilution infinie. Les enthalpies de vaporisation disponible dans la littérature [24-26] sont globalement proche des valeurs expérimentales trouvées (tableau 9).

I.4. Modèle d'Abraham :

Le deuxième volet de notre investigation concerne le calcul des différentes interactions entre les solutés et les solvants en utilisant le modèle d'Abraham. Les résultats concernant les volumes de rétention, V_g^0 , permettent aussi de caractériser les différentes phases stationnaires étudiées en termes de modèle d'Abraham et de comparer leurs comportements en présence des différents composés organiques (solutés).

Les paramètres d'Abraham (R_2 , p_2^H , a_2^H , b_2^H , L^{16}) des différents solutés organiques considérés dans ce travail, sont donnés en annexe 2.

Le tableau 10 montre pour chaque phase stationnaire, les paramètres d'Abraham correspondants à l'équation (I.64) qui sont calculés en appliquant la méthode de régression linéaire à l'équation à plusieurs paramètres, en utilisant les valeurs de $\log(V_g^0)$ déterminées expérimentalement ainsi que les coefficients de corrélation avec les résultats expérimentaux.

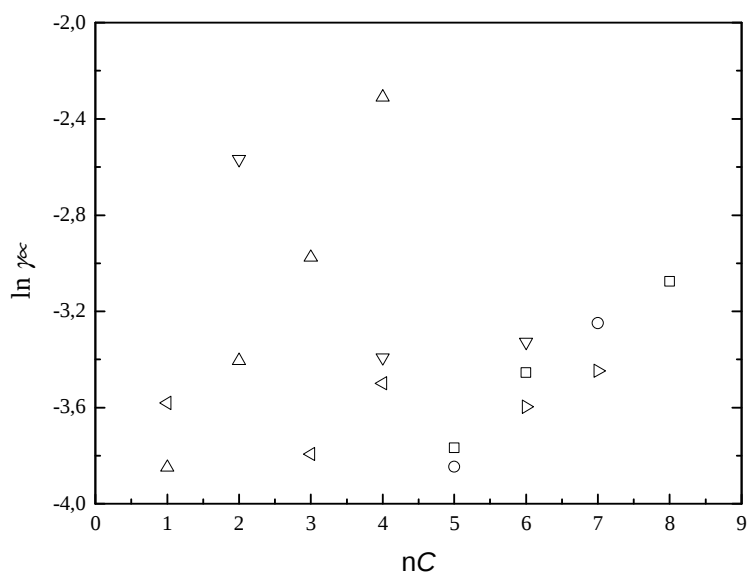


Figure 11. Variation de $\ln \gamma^\infty$ en fonction du nombre d'atomes de carbone pour différent solutés dans l'Octadécanol à $T = 353.15$ K. □, alcanes; ○, oléfines ; Δ, alcools ; ▽, acétates; ◁, chloroalcane; ▷, aromatique et cyclohexane.

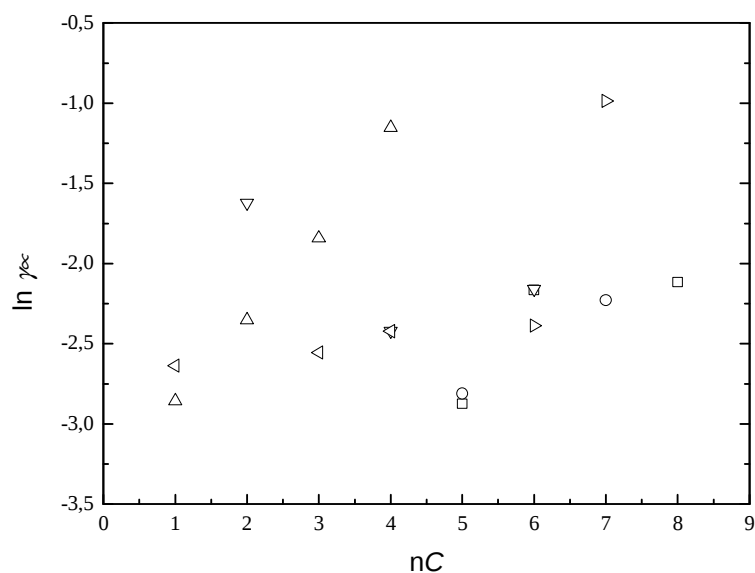


Figure 12. Variation de $\ln \gamma^\infty$ en fonction du nombre d'atomes de carbone pour différent solutés dans l'Eicosanol à $T = 353.15$ K. □, alcanes; ○, oléfines ; Δ, alcools ; ▽, acétates; ◁, chloroalcane; ▷, aromatique et cyclohexane.

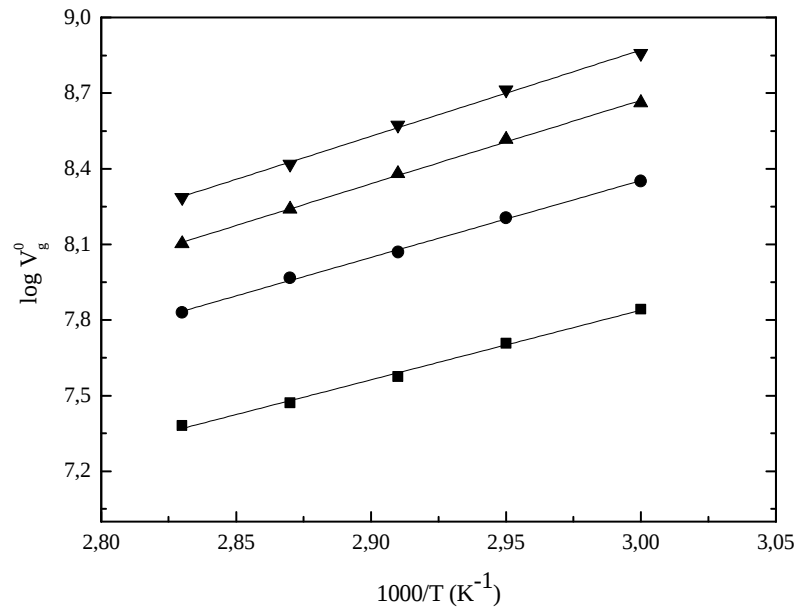


Figure 13. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les alcools dans l'Octadécanol : ■ méthanol, ● éthanol, ▲ propanol, ▼ butanol.

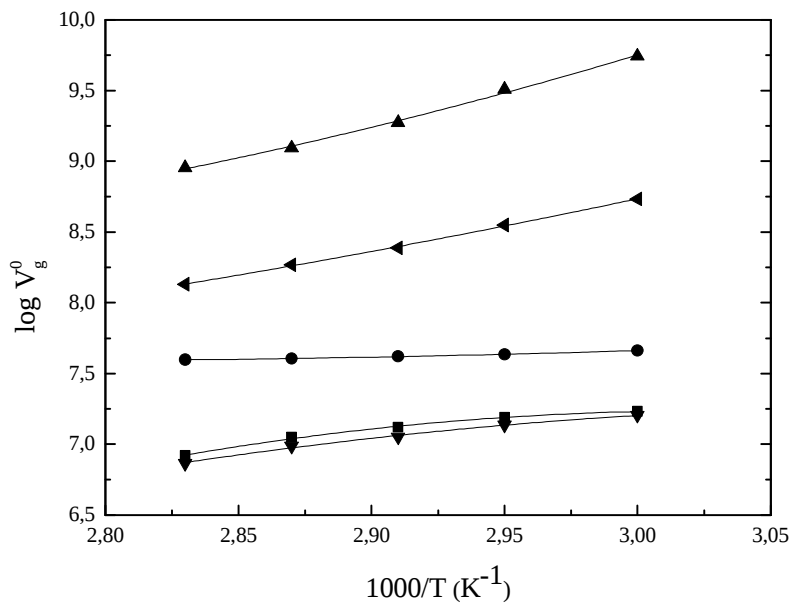


Figure 14. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les alcanes et les oléfines dans l'Octadécanol : ■ pentane, ● hexane, ▲ octane, ▼ pentène, ◄ heptène.

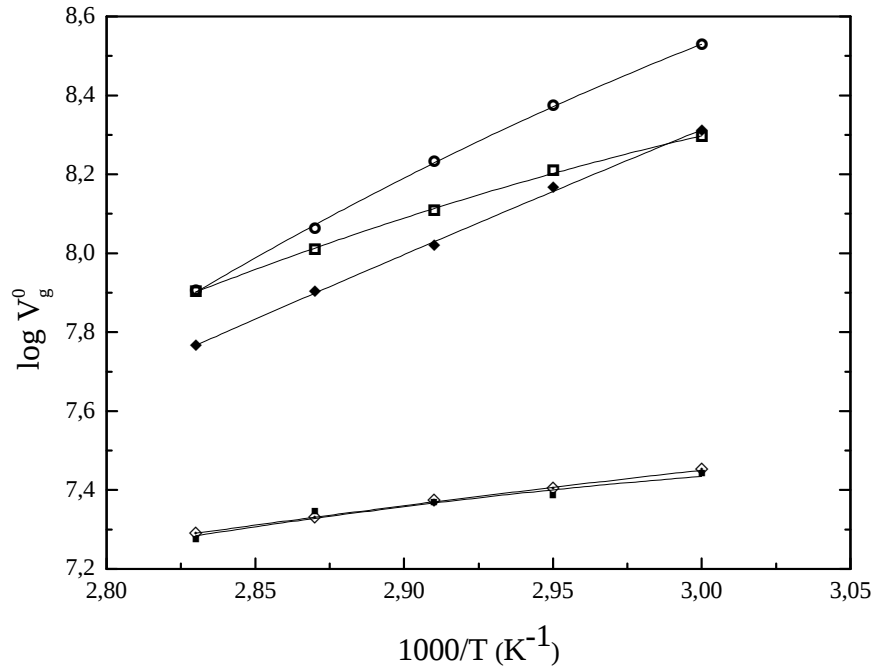


Figure 15. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les chloroalcane dans l'Octadécaneol : ○ CCl₄ ; ■ chlorobutane ; ◆ chloroforme ; ◇ chloropropane ; ◻ dichlorométhane.

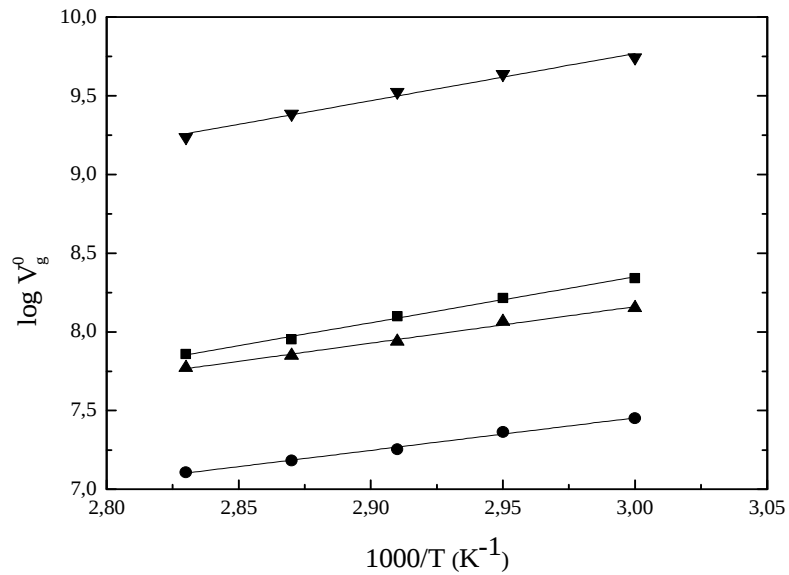


Figure 16. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour : l'acétone, l'acétonitrile et les acétates dans l'Octadécaneol : ■ acétone, ● acétonitrile, ▲ éthylacétate, ▼ butylacétate.

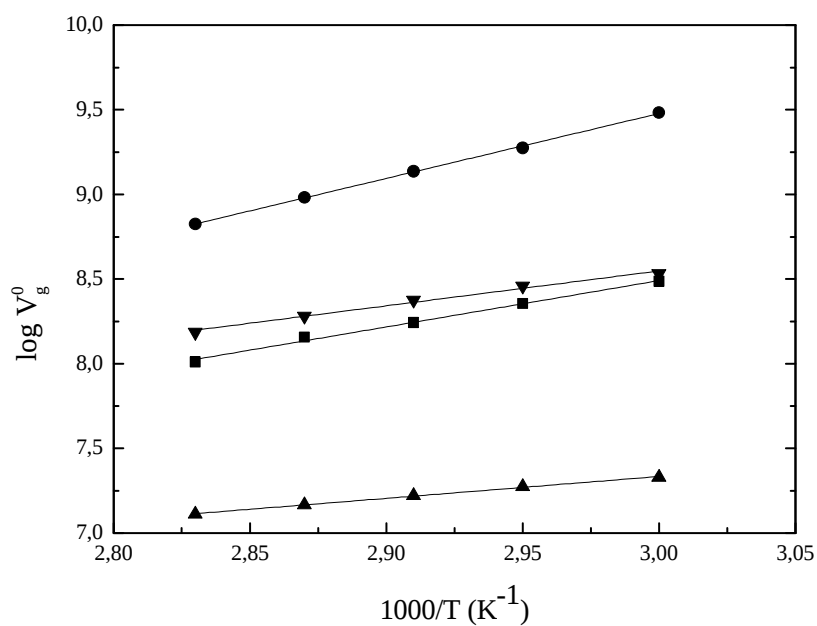


Figure 17. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour l'aromatique, le cycloalcane et les éthers dans l'Octadécanol : ■ cyclohexane, ● toluène, ▲ diéthylether, ▼ THF.

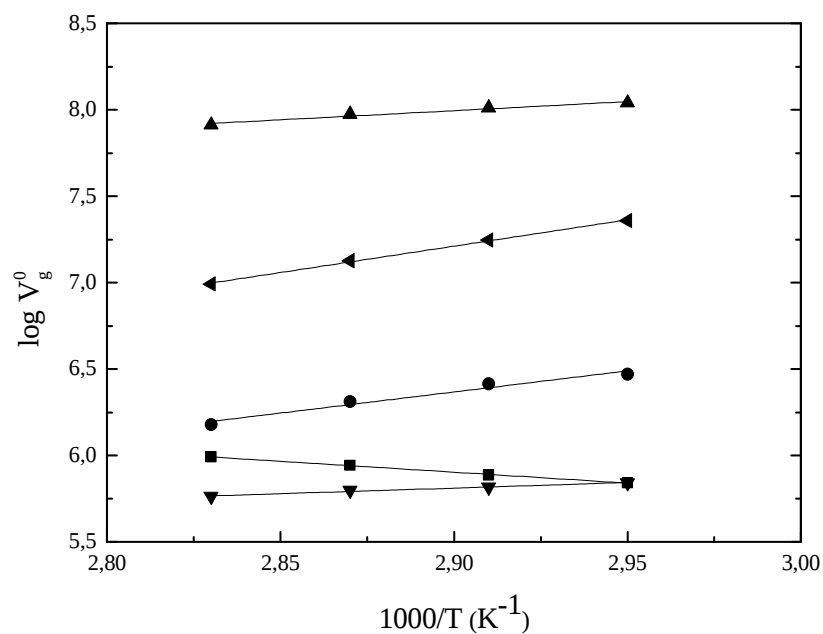


Figure 18. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les alcanes et les oléfines dans l'Eicosanol : ■ pentane, ● hexane, ▲ octane, ▼ pentène, ◄ heptène.

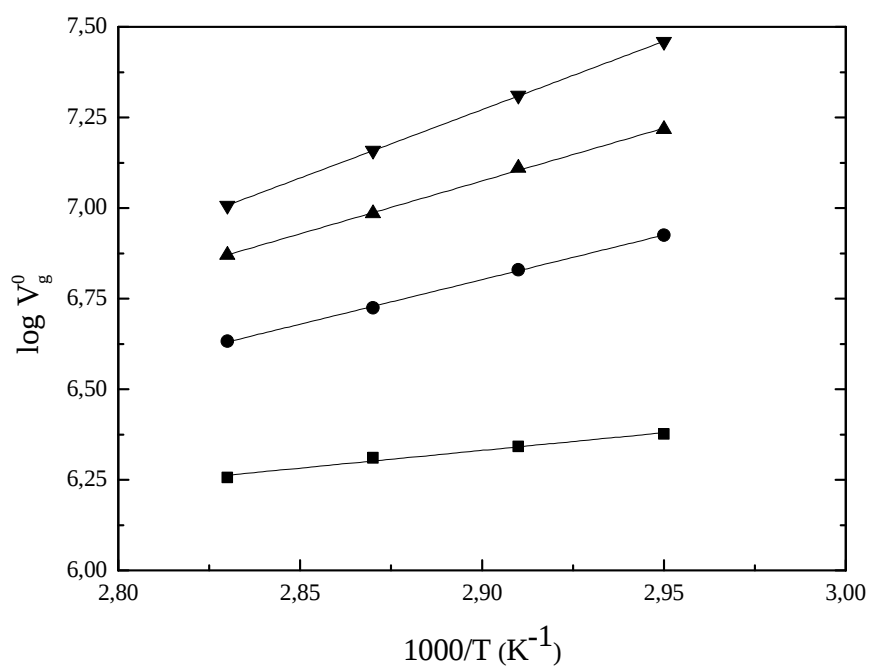


Figure 19. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les alcools dans l'Eicosanol : ■ méthanol, ● éthanol, ▲ propanol, ▼ butanol.

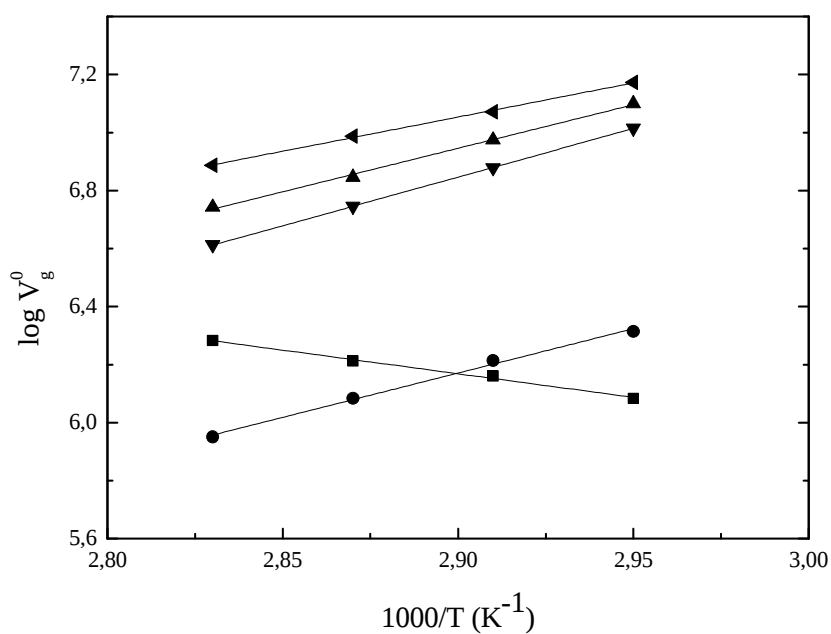


Figure 20. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour les chloroalcanes dans l'Eicosanol: ■ dichlorométhane, ● chloropropane, ▲ chlorobutane, ▼ chloroforme. ◀ CCl₄.

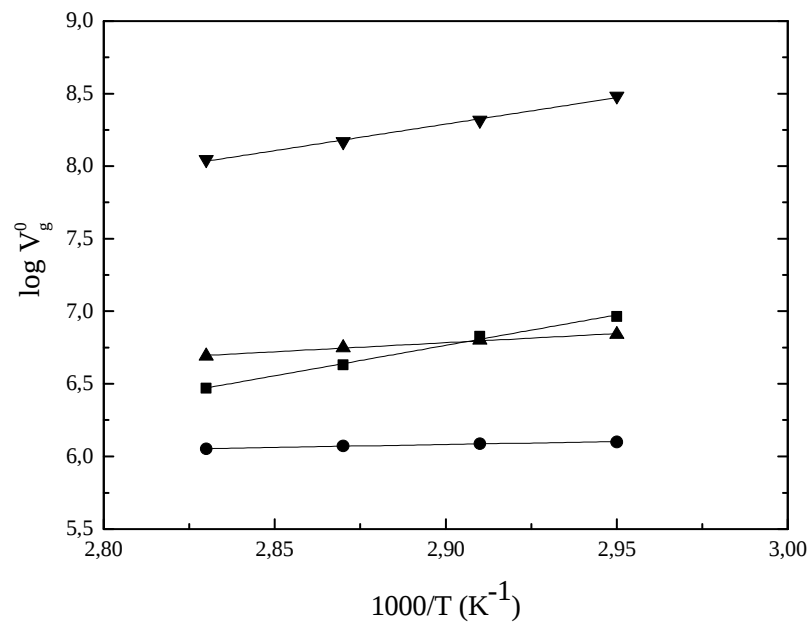


Figure 21. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour : l'acétone, l'acétonitrile et les acétates dans l'Eicosanol : ■ acétone, ● acétonitrile, ▲ éthylacétate, ▼ butylacétate.

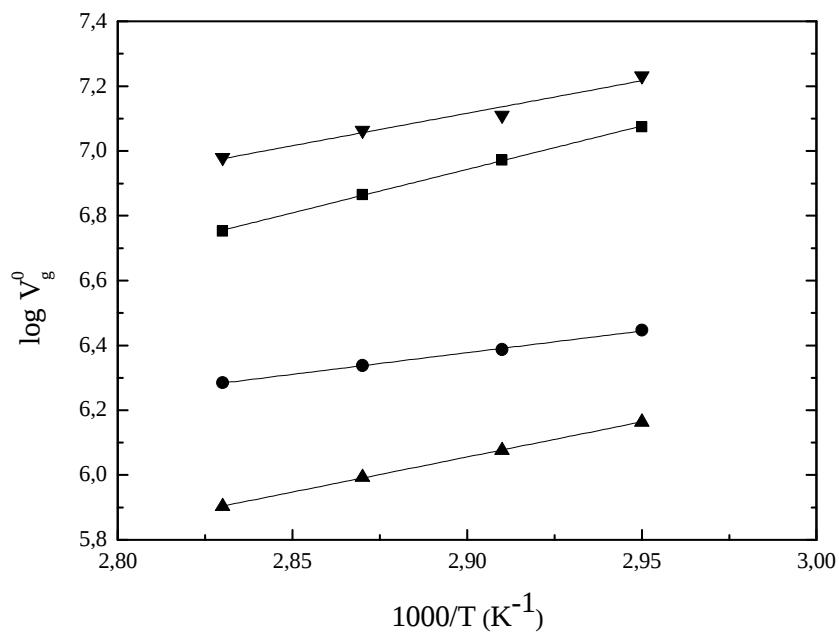


Figure 22. Variation des volumes de rétention en fonction de la température pour l'aromatique, le cycloalcane et les éthers dans l'Octadécanol : ■ cyclohexane, ● toluène, ▲ diéthylether, ▼ THF.

Le modèle d'Abraham permet ainsi le calcul des γ^∞ pour d'autres solutés non considérés dans cette étude.

En comparant les valeurs du paramètre **b** avec les valeurs du paramètre **a**, de l'équation d'Abraham, on peut déduire le caractère acide des deux phases stationnaires, qui est plus élevé dans le cas de l'Octadécanol.

Le terme **s** reflète l'aptitude de la phase stationnaire à prendre part aux interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit et peut être prise comme une mesure de la bipolarité (polarisabilité) des phases stationnaires. Les valeurs du paramètre **s** justifient leur légère polarité, résultante de la présence du groupement OH.

Les valeurs de **r** nous indiquent la faible capacité d'interaction à travers les paires d'électrons **π** et **n** .

Pour les deux solvants étudiés, l'évolution des paramètres est linéaire (figures 23 et 24). Ce résultat est intéressant, du moment qu'il permettra d'élargir le domaine des températures pour la prévision des γ_i^∞ .

Tableau 10. Paramètres de l'équation d'Abraham pour les solvants étudiés à différentes températures. R^2 est le coefficient de corrélation.

Solvants	T/K	c	r	s	a	b	l	R^2
Octadécanol	333.15	4.9462	0.5117	-0.0976	1.6699	1.5840	1.1443	0.7951
	338.15	5.0167	0.4933	-0.1114	1.4514	1.5655	1.0799	0.8159
	343.15	5.0768	0.5438	-0.1523	1.2691	1.5425	1.0176	0.8330
	348.15	5.1372	0.4958	-0.1497	1.1723	1.4443	0.9650	0.8438
	353.15	5.1042	0.3341	-0.0728	1.1352	1.3880	0.9420	0.8419
Eicosanol	338.15	3.6986	0.6884	-0.0705	1.2808	1.5905	1.0872	0.8337
	343.15	3.8650	0.4544	0.0253	1.3093	1.3346	1.0281	0.8331
	348.15	3.9465	0.3618	0.0432	1.2453	1.1760	0.9715	0.8331
	353.15	4.0458	0.2443	0.1165	1.2174	0.9793	0.9136	0.8115

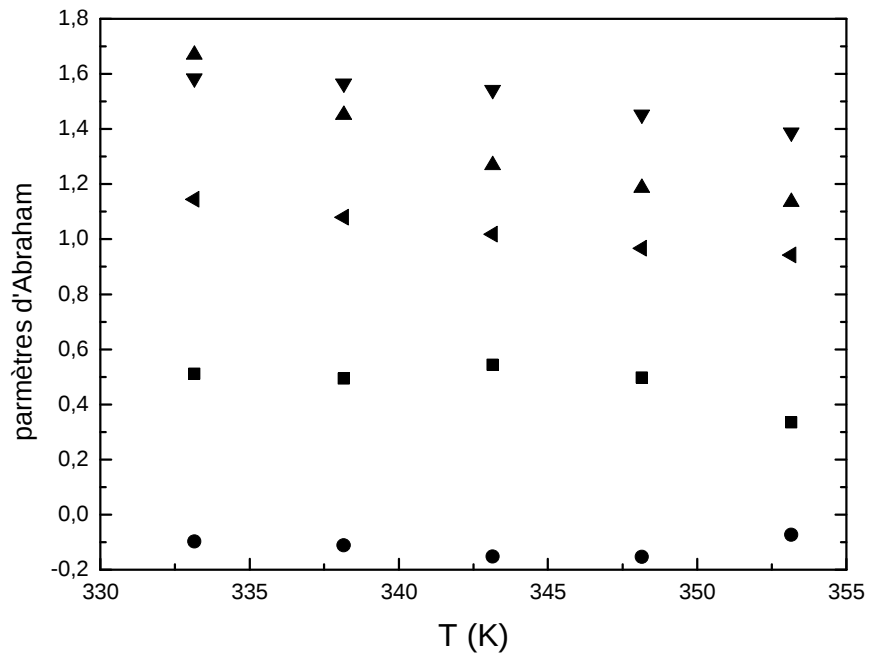


Figure 23. Evolution des paramètres d'Abraham en fonction de la température pour l'Octadécanol. ■, r ; ●, s ; ▲, a ; ▼, b ; ◄, l .

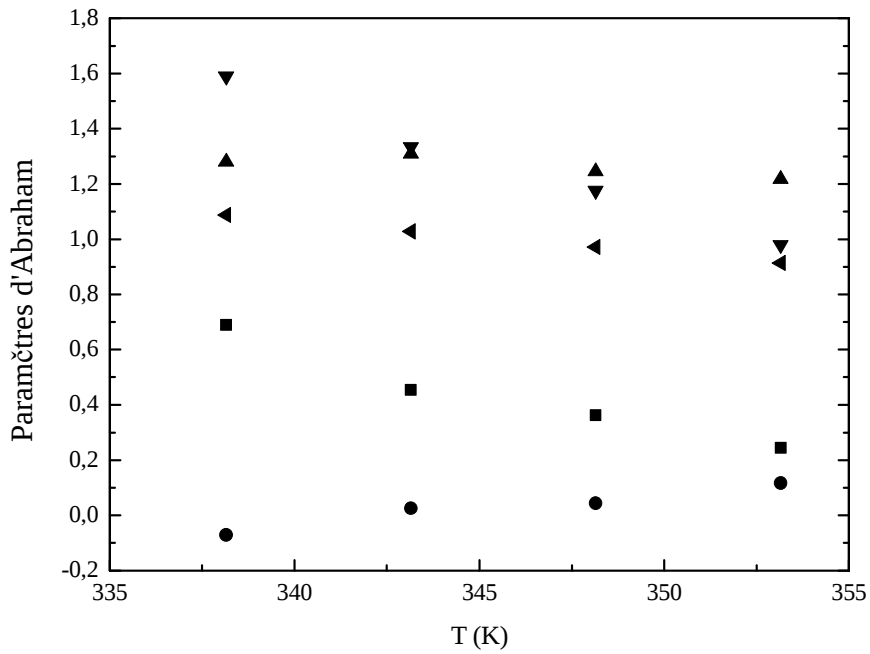


Figure 24. Evolution des paramètres d'Abraham en fonction de la température pour l'Eicosanol. ■, r ; ●, s ; ▲, a ; ▼, b ; ◄, l .

I.5. Le calcul de la sélectivité, la capacité et la quantité à dilution infinie :

Ce travail contient aussi une étude qui concerne la sélection d'un nouveau potentiel « entraîneur », en particulier pour la séparation des aromatiques des composés aliphatiques. Pour ce qui est de la sélectivité à dilution infinie S_{12}^{∞} pour une séparation typique de cyclohexane (1) à partir du toluène (2), le solvant Octadécanol montre une meilleure sélectivité que l'Eicosanol (figure 16). A l'égard de la capacité à dilution infinie k_1^{∞} , qui représente une mesure de la solubilité d'une substance dans un solvant extratif, le solvant Octadécanol présente de grands avantages comparativement au solvant Eicosanol (figure 17).

En comparant les valeurs des quantités à dilution infinie Q_{12}^{∞} de l'Octadécanol et de l'Eicosanol (figure 18), les valeurs de Q_{12}^{∞} de l'Octadécanol sont presque vingt fois plus élevées de celles de l'Eicosanol. Le solvant Octadécanol doit être le meilleur entraîneur que le solvant Eicosanol.

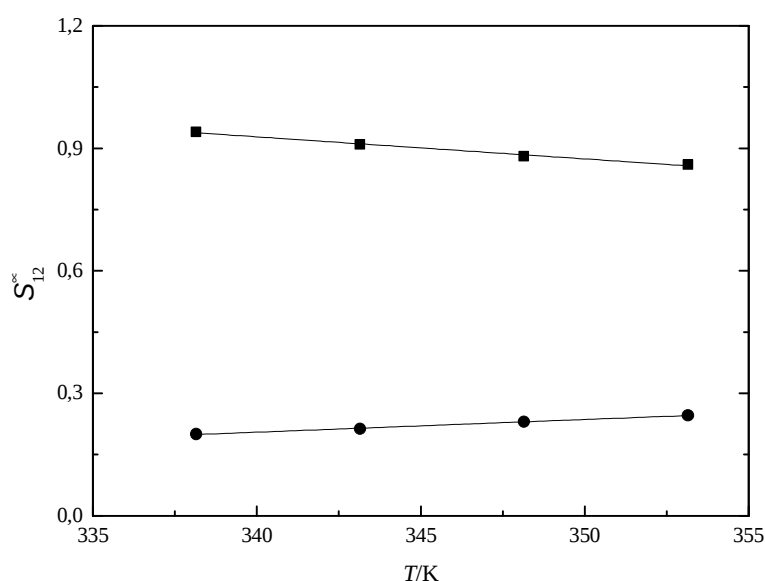


Figure 16. Sélectivité à dilution infinie pour les deux solvants à différentes températures concernant la séparation de cyclohexane du toluène: ■, dans l'Octadécanol; ●, dans l'Eicosanol.

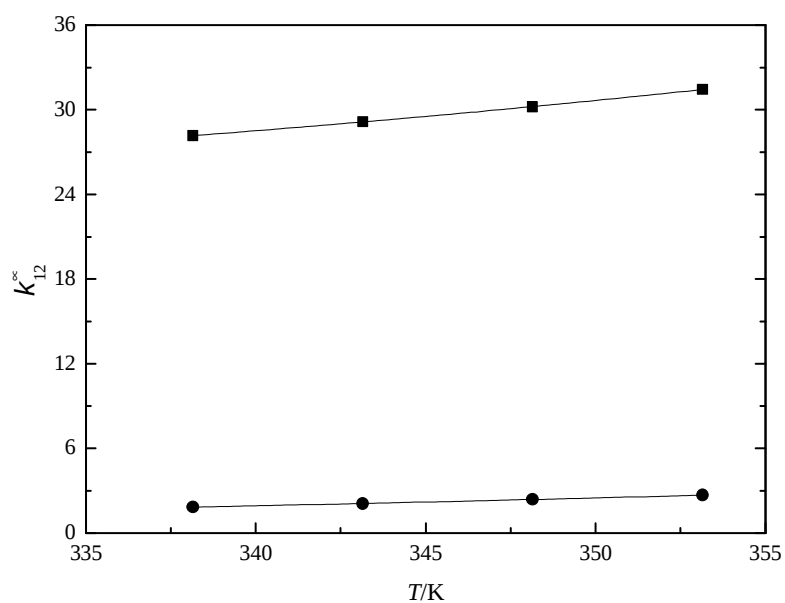


Figure 17. Capacité à dilution infinie pour les deux solvants à différentes températures concernant la séparation de cyclohexane du toluène: ■, dans l'Octadécanol; ●, dans l'Eicosanol.

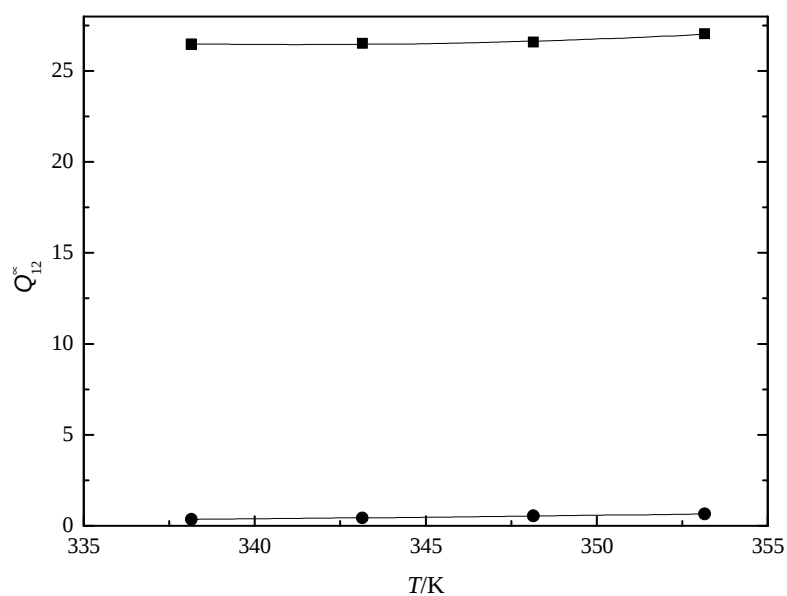


Figure 18. Quantité à dilution infinie pour les deux solvants à différentes températures concernant la séparation de cyclohexane du toluène: ■, dans l'Octadécanol; ●, dans l'Eicosanol.

Conclusion :

Les coefficients d'activité à dilution infinie de différentes familles de composés organiques à savoir : paraffines, oléfines, alcools, chloroalcanes, acétates, éthers, cyclohexane et aromatique dans l'Octadécanol et l'Eicosanol, ont été déterminés à des températures variant entre 333,15 et 353,15K par CGL. La technique du CGL a été choisie en raison de la possibilité d'une détermination rapide et fiable des valeurs de γ_i^∞ [22]. Les résultats montrent une grande solubilité des alcools gras étudiés dans les éthers.

Les données thermodynamiques relatives à ces mélanges ne sont pas facilement disponibles. En utilisant ces données, le comportement des composés peuvent être évalué dans des conditions différentes [27].

En outre, la variation des coefficients d'activité en fonction de la température a été vérifiée à l'aide des données expérimentales des enthalpies d'excès.

Les différentes interactions entre les solutés et les solvants ont été calculés en utilisant la méthode d'Abraham. Cette méthode, semble être la méthode la plus efficace pour le calcul des interactions moléculaires.

Pour vérifier si les solvants peuvent être utilisés comme des solvants sélectifs dans la séparation des aliphatiques à partir des aromatiques, les données de sélectivité, de capacité et leurs produit Q_{12}^∞ à dilution infinie ont été investiguées. L'Octadécanol semble être le solvant sélectif.

II. Détermination expérimentale des diagrammes d'équilibres liquide-solide de mélanges binaires par DSC et application des méthodes de contribution de groupes

II.1. Introduction

La présente partie est consacrée à la description de la procédure expérimentale basée sur les modes de cristallisation, pour préparer cinq mélanges binaires étudiés en utilisant un calorimètre différentiel à balayage :

- Biphényle (1) + 1,10 Décanediamine (2),
- Naphtalène (1) + 1,10 Décanediamine (2),
- Biphényle (1) + 1,8 Naphtalènediamine (2),
- Octadécanol (1) + 1,8 Octanediamine (2),
- Eicosanol (1) + 1,8 Octanediamine (2).

Dans le tableau 11, sont rassemblées les températures et les enthalpies de fusion de tous les composés étudiés. La connaissance et la précision de ces propriétés sont d'une grande importance pour la détermination des ELS.

Tableau 11. Températures de fusion T_f et enthalpies de fusion ΔH_f (kJ/mol)

Propriétés Composées	T_f (K)	ΔH_f (kJ/mol)
Biphényle	342.08 ^a 342.15 ^b	18.57 ^a 19.67 ^b
1,10 Décanediamine	332.15 ^c	60.27 ^c
Naphtalène	353.41 ^a 354.69 ^b	19.01 ^a 19.52 ^b
1,8 Naphtalènediamine	336.69 ^c	12.86 ^c
1,8 Octanediamine	324.79 ^c	50.98 ^c
Octadécanol	331.05 ^a 332.05 ^d	45 ^a 61.26 ^d
Eicosanol	338.55 ^a	42 ^a

(a): référence [32],(b) : référence [33],(c) : référence [34],(d) : référence [35].

II.2. Procédure expérimentale

La préparation des mélanges s'effectue selon la procédure suivante :

Les produits sont pesés et mis dans un tube à essai, puis on plonge ce dernier dans des béchers remplis d'eau chaude à une température proche de la température de fusion du composé majoritaire. Le liquide obtenu est homogénéisé avec agitation continue, puis refroidi à l'air libre.

Pour les séries des binaires destinées à l'analyse par DSC, de faibles masses du produit solide (5 à 6 mg) ont été pesées dans des capsules en aluminium qui sont à leur tour, bien serties.

Le matériau est bien étalé dans la capsule avant sertissage pour ainsi assurer un bon contact thermique et afin d'obtenir des résultats reproductibles.

II.2.1. Mesure expérimentale des solubilités

Les mesures des diagrammes liquide-solide de systèmes binaires formés par les aromatiques-diamines et par les alcools gras-diamines, ont été effectuées en appliquant les conditions opératoires suivantes, durant toutes les mesures :

- o Le débit d'azote pur 20ml/min sous une pression de 1 bar.
- o La gamme de température est de [25 – 80]°C pour tous les binaires.
- o Vitesse de chauffe 2°C/min.
- o Masse des échantillons entre 5 et 6 mg.
- o La pesée des échantillons est faite en utilisant une balance analytique 10^{-6} .
- o Capsules en aluminium.
- o Nettoyage systématique des fours après chaque manipulation.

II.3. Résultats obtenus à partir des mesures d'équilibre liquide-solide

Les résultats expérimentaux donnant les températures (onset de fusion relative à différentes fractions des mélanges) sont récapitulés dans les tableaux (12-17), et ceux illustrés par les figures (19-30) représentent les thermogrammes DSC et les diagrammes liquide-solide qui en découlent, respectivement pour les systèmes binaires étudiés.

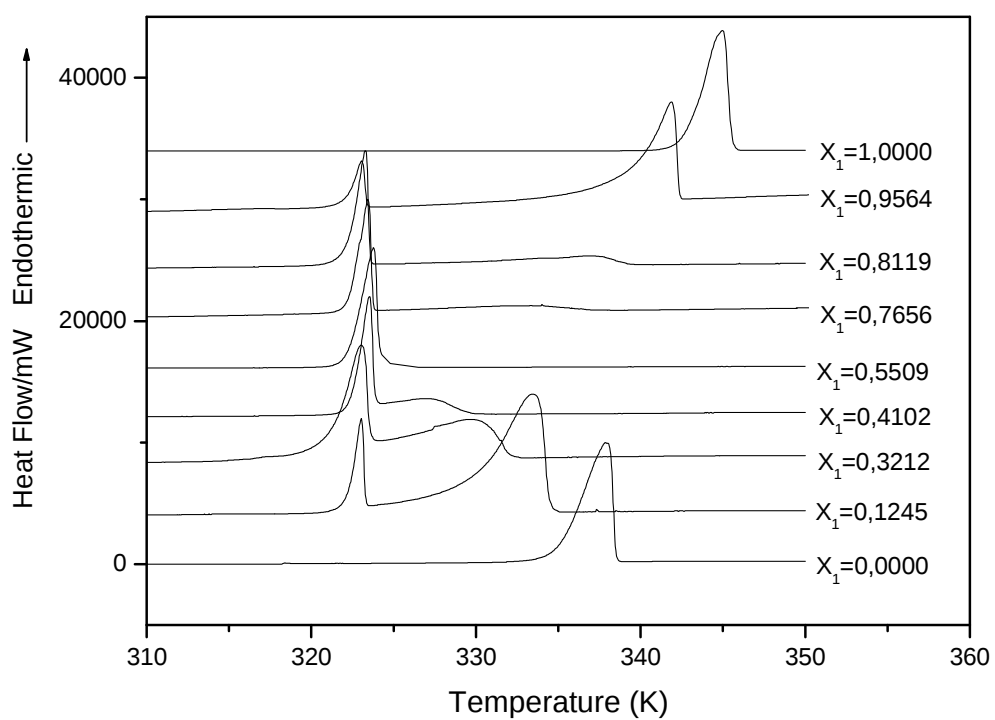
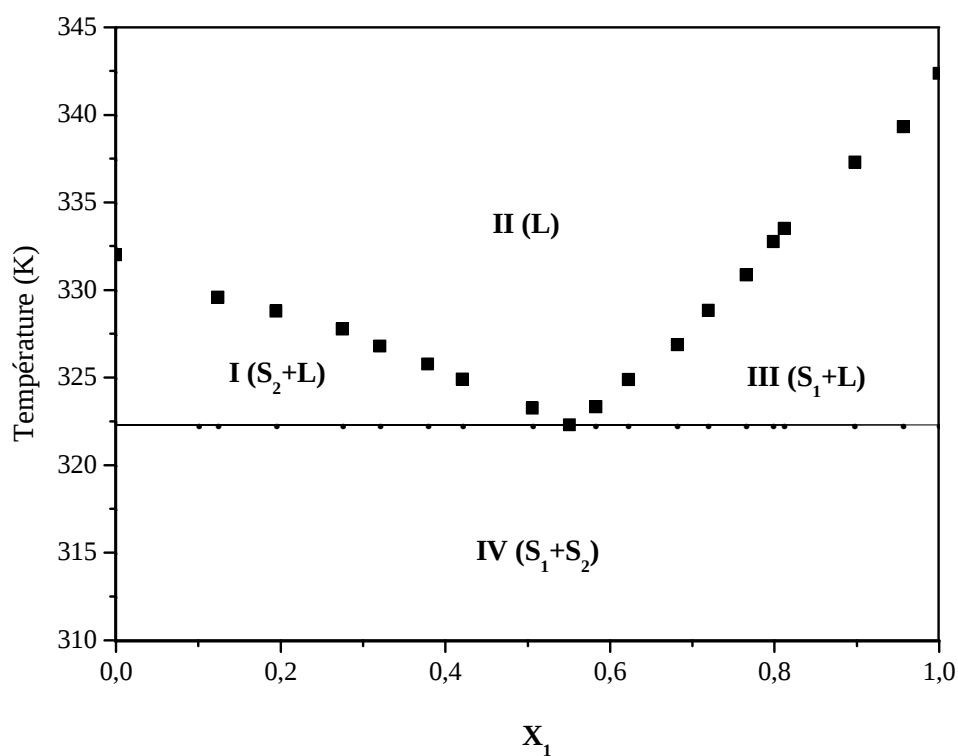


Figure 19. Thermogrammes DSC du mélange : Biphényle (1) + Décanediamine (2)

Tableau 12. Températures d'équilibre du mélange Biphényle (1) + 1,10 Décanediamine (2)

X_1	$T_{f1}(K)$	$T_{f2}(K)$
0.0000	332.15	
0.1245	331.32	
0.1953	329.86	
0.2756	327.85	
0.3212	326.86	
0.3794	325.83	
0.4102	325.35	
0.4216	324.97	
0.5064	323.32	
0.5509		322.30
0.583		323.34
0.6227		324.26
0.6819		326.85
0.7195		328.83
0.7656		330.85
0.7984		332.77
0.8119		333.51
0.8977		337.31
0.9564		339.32
1.0000		342.15

**Figure 20.** Courbe de solubilité du mélange Biphényle (1) + Décanediamine (2)

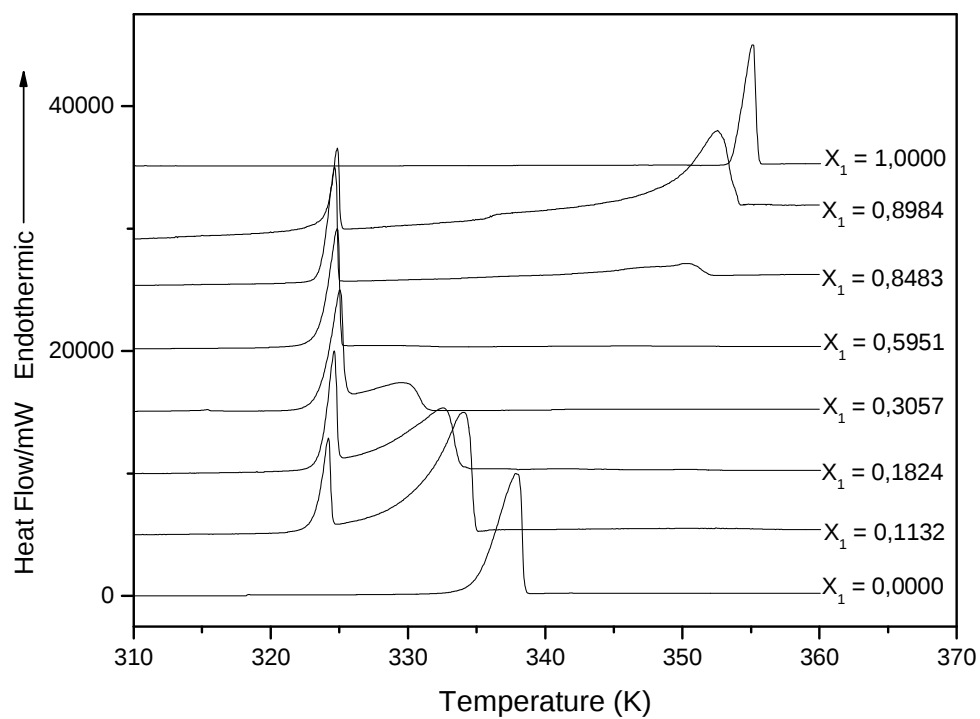
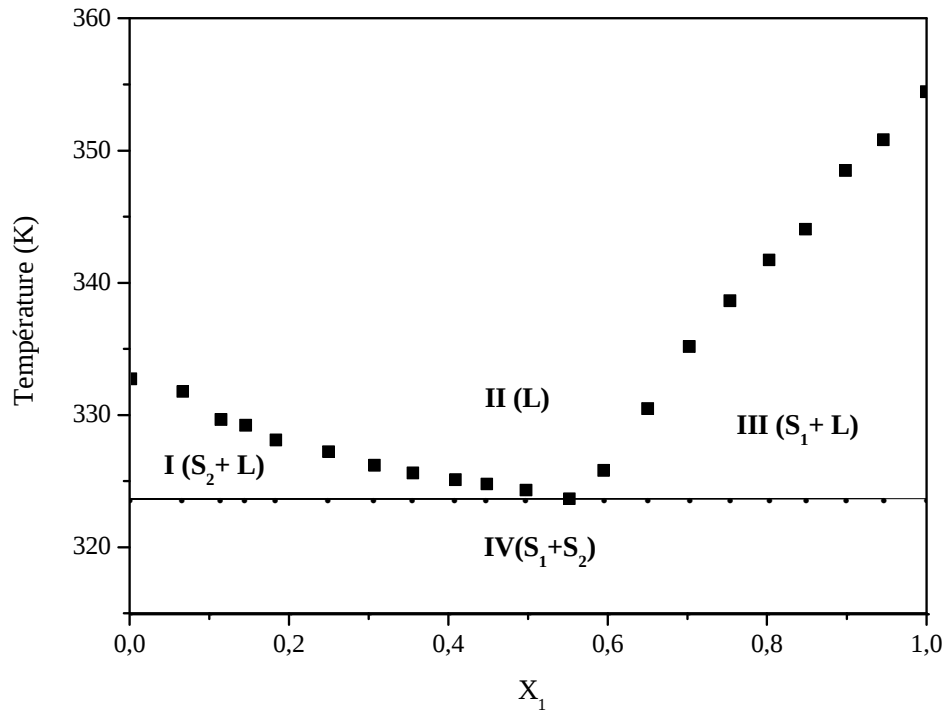


Figure 21. Thermogrammes DSC du mélange : Naphtalène(1) + Décanediamine (2).

Tableau 13. Températures d'équilibre du mélange Naphtalène (1) + 1,10 Décanediamine (2)

X_1	$T_{f1}(K)$	$T_{f2}(K)$
0.0000	332.15	
0.0652	331.84	
0.1132	329.72	
0.1443	329.30	
0.1824	328.19	
0.2484	327.30	
0.3057	326.27	
0.3539	325.69	
0.4076	325.18	
0.4467	324.86	
0.4961	324.40	
0.5520		323.67
0.5951		324.40
0.6504		326.60
0.7025		330.86
0.7533		335.67
0.8028		340.51
0.8483		344.03
0.8984		348.49
0.9460		350.80
1.0000		354.69

**Figure 22.** Courbe de solubilité du mélange Naphtalène (1) + Décanediamine (2)

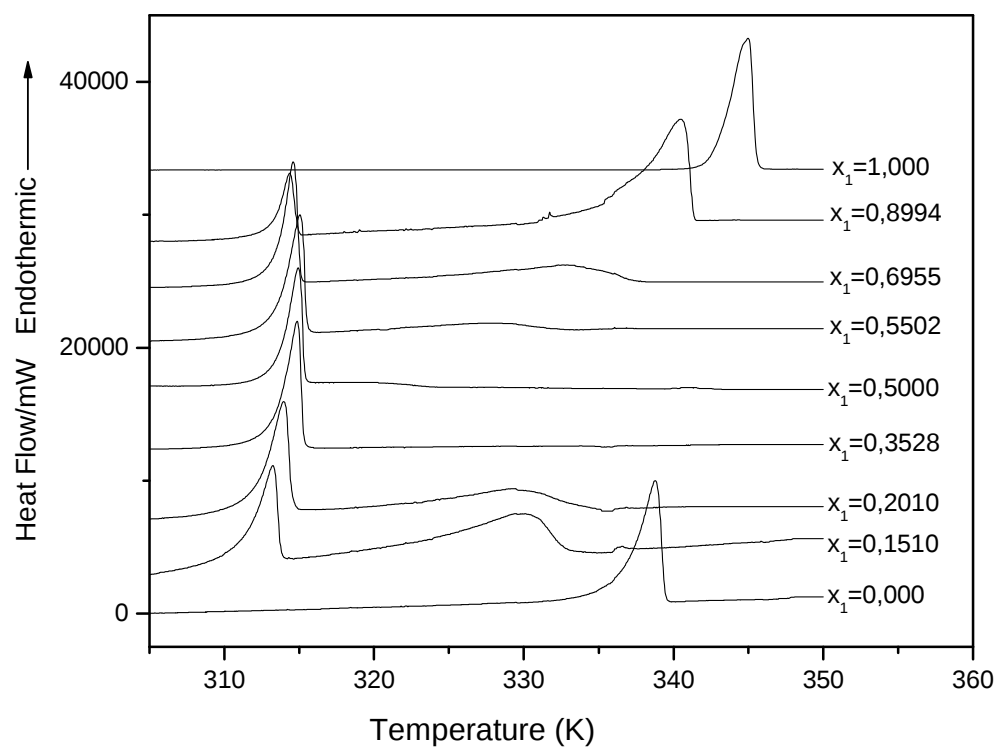
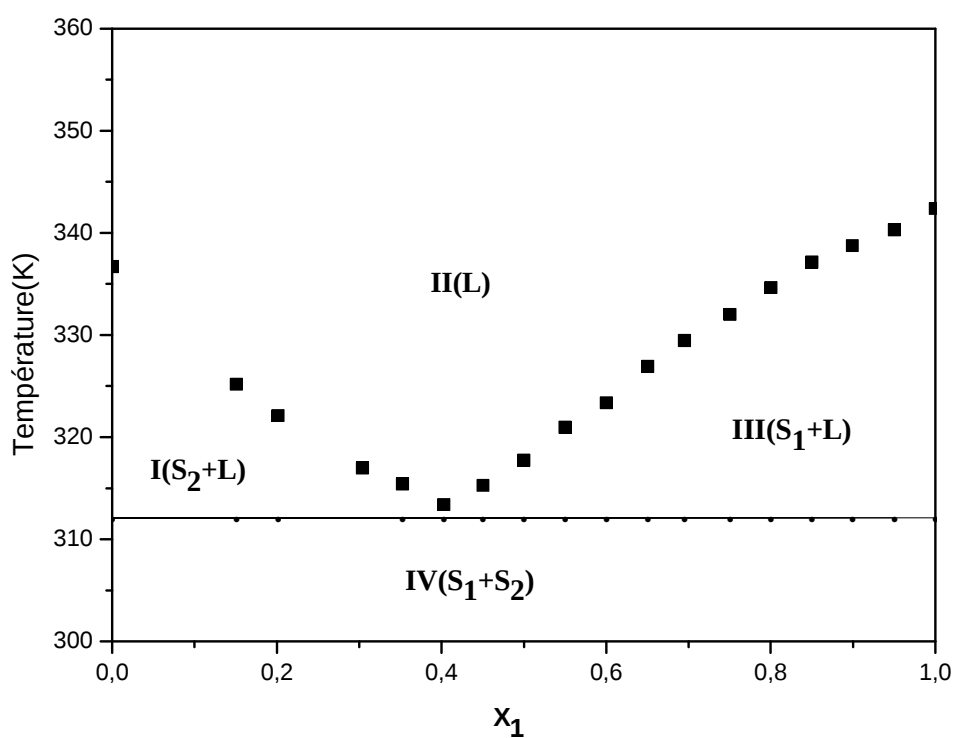


Figure 23. Thermogrammes DSC du mélange : Biphényle(1) + 1,8 Naphtalènediamine (2)

Tableau 14. Températures d'équilibre du mélange Biphényle(1) + 1,8 Naphtalènediamine (2)

X_1	$T_{f1}(K)$	$T_{f2}(K)$
0.0000	336.69	
0.1510	325.15	
0.2016	322.09	
0.3044	316.98	
0.3528	315.40	
0.4030		313.36
0.4503		315.25
0.5000		317.73
0.5502		320.95
0.6006		323.35
0.6507		326.91
0.6955		329.44
0.7505		332.02
0.8002		334.64
0.8501		337.12
0.8994		338.74
0.9503		340.28
1.0000		342.37

**Figure 24.** Courbe de solubilité du mélange Biphényle(1) + 1,8 Naphtalènediamine (2)

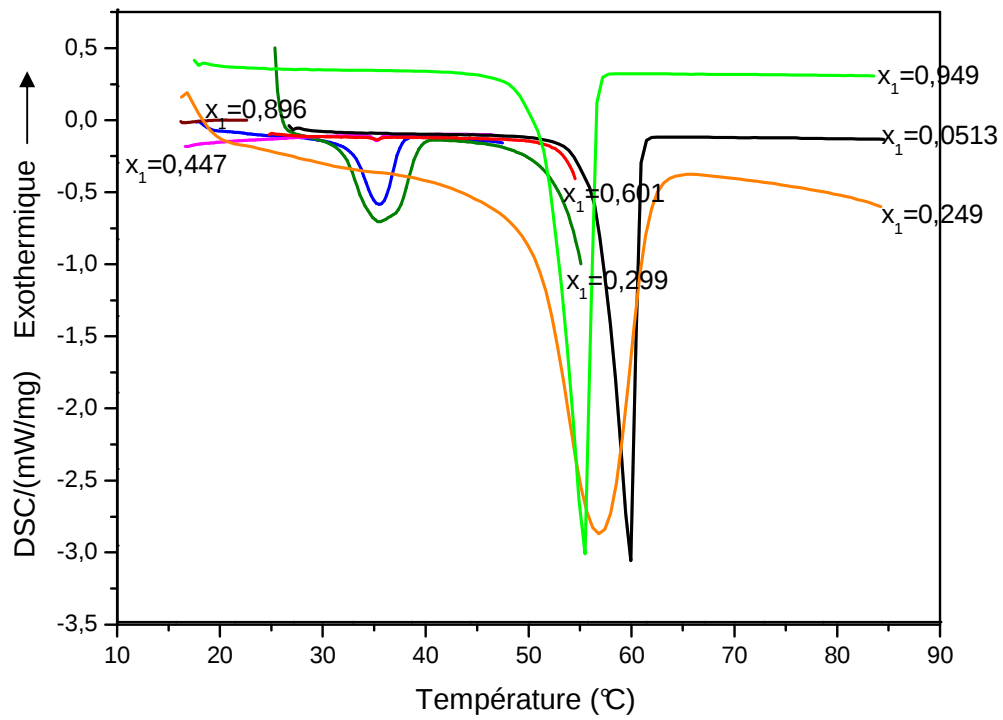


Figure 25. Thermogrammes DSC du mélange : Octadécanol (1) + Octanediamine (2) [1^{er} chauffage]

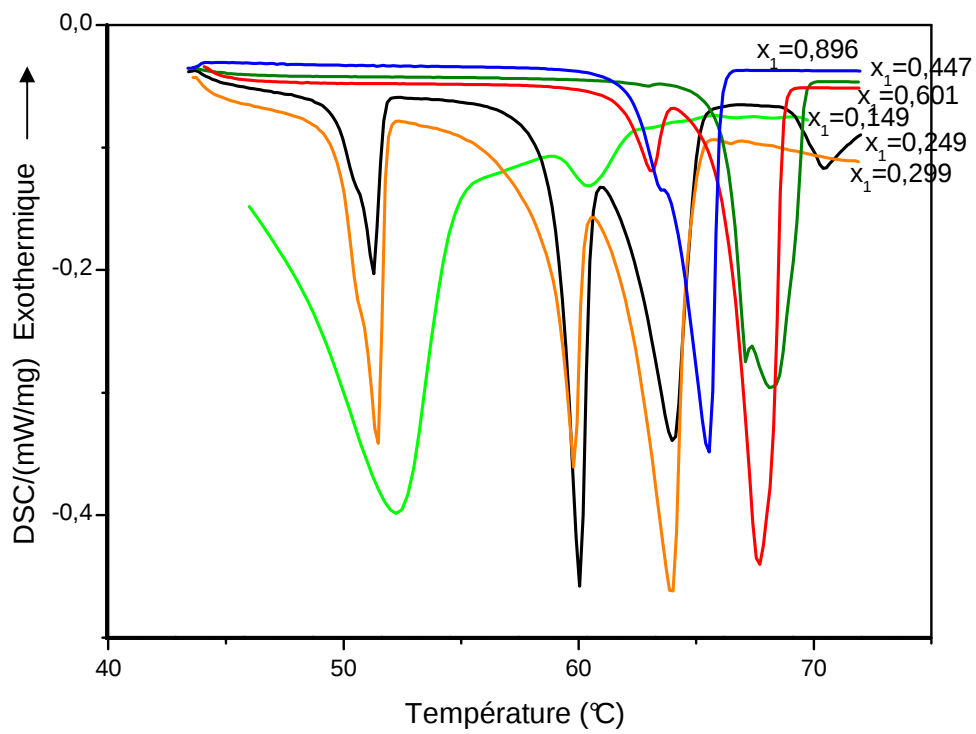


Figure 26. Thermogrammes DSC du mélange : Octadécanol (1) + Octanediamine (2) [2^{ème} chauffage]

Tableau 15. Températures d'équilibre du mélange Octadécanol(1) + 1,8 Octanediamine (2)
[1^{er} chauffage]

X_1	T_{f1}	T_{f2}	T_{f3}
0	-	51.73	-
0.05	34.10	42.4	53.1
0.109	34.71	41.66	48.12
0.15	32	-	51
0.22	34.24	36.47	49.44
0.249	33	-	53.9
0.299	31.9	53.4	61
0.303	34.26	43.5	57.09
0.38	33.35	46.35	52.65
0.447	34.6	-	60.4
0.49	33.24	46.17	57.01
0.601	-	53.8	63
0.603	-	-	60.42
0.693	-	53.37	60.56
0.804	-	54.71	60.34
0.896	-	56.2	-
0.899	-	54.66	-
0.95	-	56.9	-
1.00	-	58.9	58.9

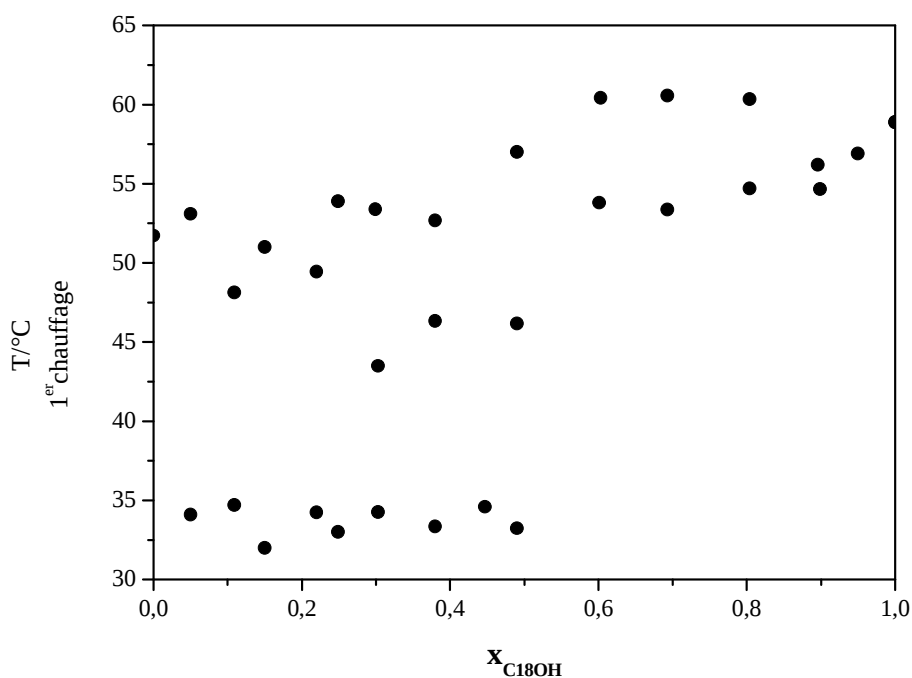


Figure 27. Courbe de solubilité du mélange Octadécanol(1) + 1,8 Octanediamine (2)
[1^{er} chauffage]

Tableau 16. Températures d'équilibre du mélange Octadécanol(1) + 1,8 Octanediamine (2)
[2^{ème} chauffage]

X_1	T_{f1}	T_{f2}	T_{f3}
0	-	51.73	-
0.05	34.10	42.4	53.1
0.109	34.71	41.66	48.12
0.15	-	48.7	59.3
0.22	34.24	36.47	49.44
0.249	33.2	47.8	53.9
0.299	32.8	47.6	53.2
0.303	34.26	43.5	57.09
0.38	33.35	46.35	52.68
0.447	-	-	60.2
0.49	-	-	-
0.601	-	52.6	60.2
0.603	-	-	60.42
0.693	-	53.37	60.56
0.804	-	54.71	60.34
0.896	-	56	-
0.899	-	56.9	-
0.95	-	56.9	-
1.00	-	58.9	58.9

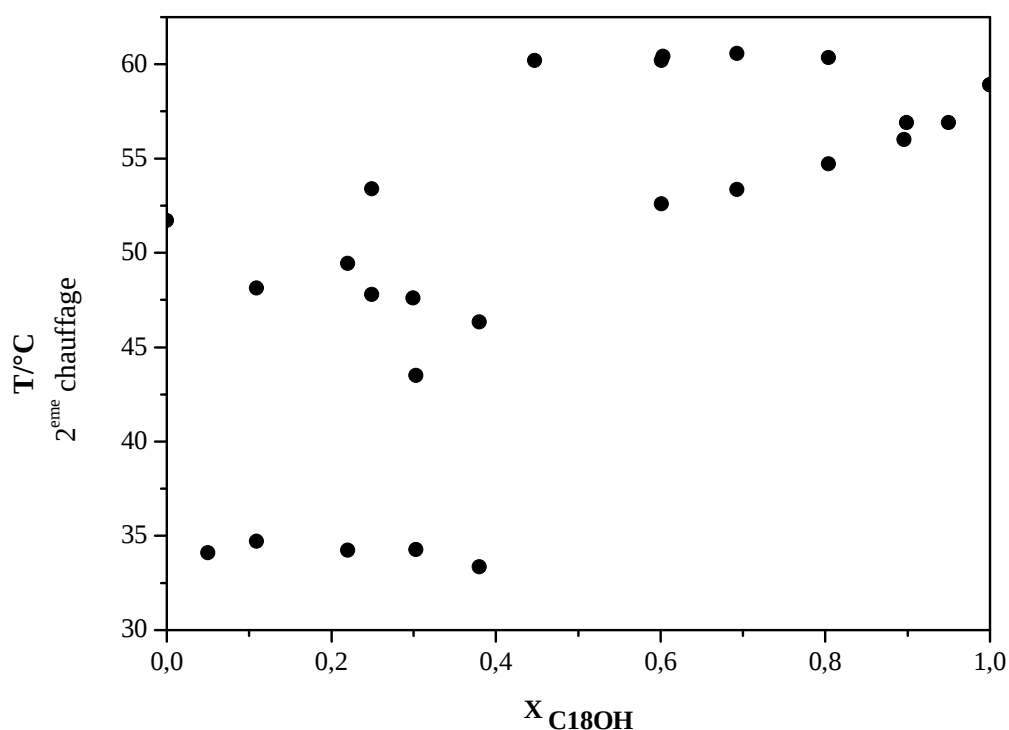


Figure 28. Courbe de solubilité du mélange Octadécanol(1) + 1,8 Octanediamine (2)
[2^{ème} chauffage]

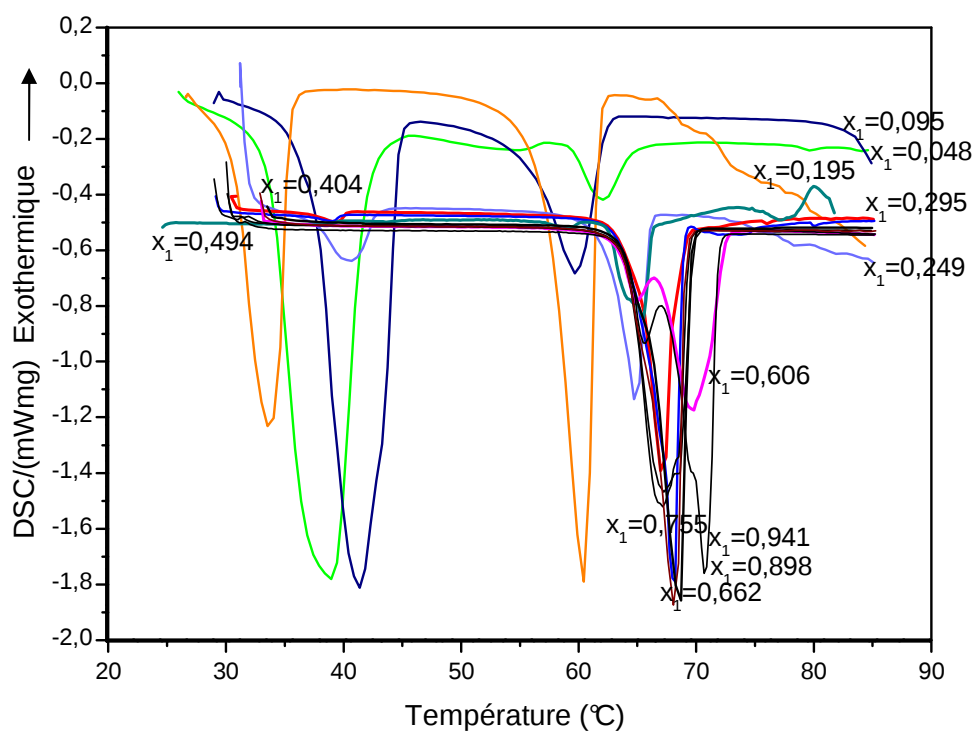
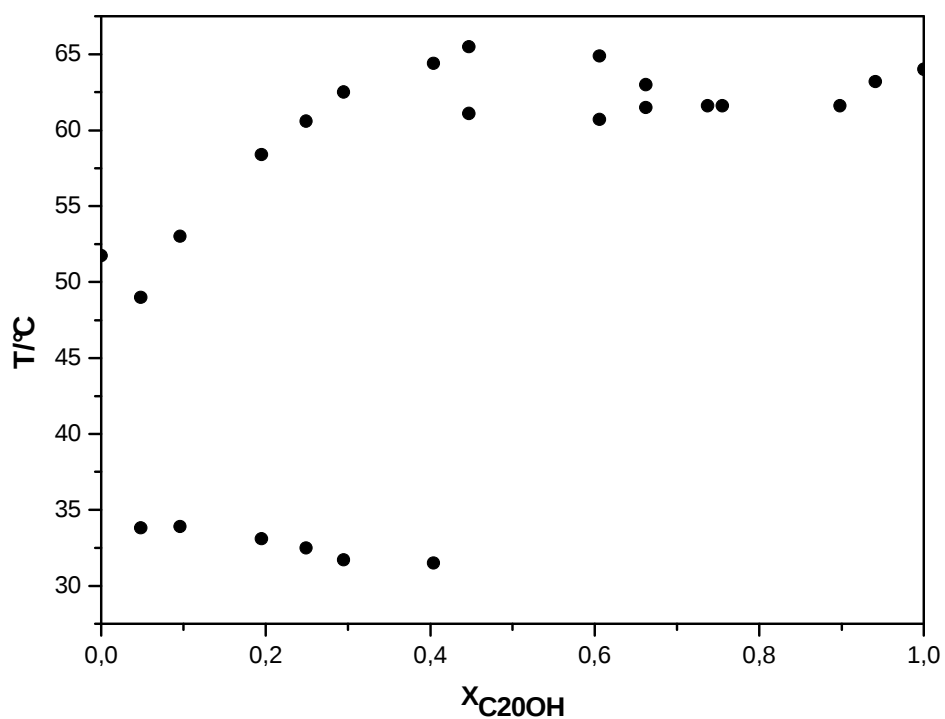


Figure 29. Thermogrammes DSC du mélange : Eicosanol (1) + Octanediamine (2)

Tableau 17. Températures d'équilibre du mélange Eicosanol(1) + 1,8 Octanediamine (2)

X_1	T_{f1}	T_{f2}	T_{f3}
0	-	51.73	-
0.0484	33.8	-	-
0.096	33.9	55.2	-
0.15	-	-	-
0.195	33.1	58.4	-
0.29	32.5	60.6	-
0.295	31.7	62.5	-
0.404	31.5	64.4	67.8
0.447	61.1	65.5	-
0.494	-	-	73.3
0.606	60.7	64.9	-
0.662	61.5	-	-
0.737	61.6	-	-
0.755	61.6	-	-
0.898	61.6	-	-
0.941	63.2	-	-
1	64	64	-

**Figure 30.** Courbe de solubilité du mélange Eicosanol(1) + 1,8 Octanediamine (2)

II.4. Interprétation des résultats obtenus

Les figures (19, 21, 23, 25, 26, 29) illustrent les thermogrammes obtenus par DSC pour les cinq systèmes étudiés.

Les thermogrammes obtenus pour les systèmes (Biphényle + 1,10 Décanediamine), (Naphtalène+ 1,10 Décanediamine) et (Biphényle + 1,8 Naphtalènediamine) (figures 19, 21, 23) montrent que les binaires formant ces systèmes sont immiscible à l'état solide d'où l'apparition quelquefois de deux pics, le premier correspond à la phase eutectique, suivi par la fusion de tout le mélange.

Dans le cas d'un corps pur, le début d'apparition du pic (onset) indique la température de fusion. La surface d'un pic sur les courbes DSC est relative à la masse de l'échantillon mise dans les capsules et à la chaleur du mélange.

L'apparition du premier pic à une température constante, confirme que les systèmes étudiés par DSC sont à eutectique simple [36].

Les diagrammes de solubilités de ces mêmes systèmes (polyaromatique + diamines) délimitent quatre zones qui correspondent à différentes phases, plus précisément :

- Zone (I) : correspond à une partie de solide 2 et une phase liquide.
- Zone (II) : formée d'une seule phase liquide homogène.
- Zone (III) : désigne la présence d'une partie du solide (1) baignant dans une phase liquide correspondant aux composés (1) + (2).
- Zone (IV) : représente les deux phases solides non miscibles des composés purs (1) et (2).

L'intersection des quatre zones détermine le point eutectique. Ce dernier apparaît pour chaque binaire à une température constante, contrairement au pic de fusion qui évolue avec la composition du mélange.

Les valeurs (x_{1eu} , T_{eu}) déduites à partir des diagrammes d'équilibre des binaires (polyaromatique + diamines) montrent que la température des points eutectiques correspondent aux plus basses températures de fusion du mélange binaire. Ces valeurs sont données dans le tableau 17.

Tableau 17. Les points eutectiques des systèmes (polyaromatiques + diamines)

Systèmes Valeurs (x_{eu} , T_{eu})	Biphényle (1) + Décanediamine (2)	Naphtalène (1) + Décanediamine (2)	Biphényle (1) + 1,8Naphtalènediamine(2)
$X_{1(eu, exp)}$	0.5509	0.5520	0.4030
$T_{(eu, exp)} (K)$	332.30	323.67	313.36

Les thermogrammes obtenus pour les systèmes : (Octadécanol + Octanediamine) et (Eicosanol + Octanediamine) (figures 25, 26, 29) montrent l'apparition de trois pics et plus, ce qui indique que les molécules formant ces systèmes binaire sont susceptible d'être liées par un « pont » d'hydrogène, tel est le cas des alcools gras qui subissent une association en chaîne polymérique [37], cela qui explique aussi la dispersion des points expérimentaux sur les diagrammes de solubilités de ces systèmes. En plus du phénomène d'association, les alcools gras $C_{18}OH$ et $C_{20}OH$ présentent un comportement polymorphique partiellement décrit jusqu'à maintenant [38]. Une approche complémentaire incluant diffraction par rayon X a été utilisée. Les « N-alcanols » normaux sont parmi les plus simples des hydrocarbures substitués. Un seul groupe OH remplace l'atome d'hydrogène en une seule extrémité de la chaîne aliphatique. Pour les N-alcanols entre 12 et 20 atomes de carbone, deux phases monoclinique ordonnées à la température ambiante, nommées : β et γ , ont été décrit [39-47]. La description principale d'une structure commune est récapitulée ailleurs [48]. Elle est basée sur la supposition que la présence d'alcanols à longue chaîne entassée en un étalage cristallographique parallèle et régulier peut être décrite dans la base d'une sub-cellule qui définit l'unité répétée d'une structure entière. Cette sub-cellule tridimensionnel et définit par trois axes : c_s pour la translation entre des positions équivalente dans une chaîne a_s et b_s pour des translations latérales. Si le long axe d'une molécule se penche sur un axe court de la sub-cellule rectangulaire plane, la modification est appelée γ , si par contre, le long axe de la molécule se penche sur un axe long de la sub-cellule rectangulaire, la modification est appelée β . La phase γ est plus fréquente dans les N-alcanols paires.

Lors du processus de chauffage et de refroidissement étudié par DSC, les transitions solide-solide sont chevauchées avec le phénomène solide-liquide due à la phase γ . Alors que pendant le refroidissement, la cristallisation et la transition sont clairement séparées [38].

Les températures et les enthalpies de fusions sont obtenues lors du second chauffage des échantillons à une température au-dessus de la température de transition solide-solide, ceci est

dû aux chevauchements. L'enthalpie change à l'intérieur de cette transition solide-solide et elle est d'environ 2/3 de l'enthalpie de fusion [38].

Precht [44] et Dorset [49] ont caractérisés une phase β pour $C_{18}OH$ et $C_{20}OH$. Cette phase est aussi observée par Tasumi et al [50] en utilisant la Spectroscopie IR. Dorset a étudié la phase β du $C_{18}OH$ et $C_{20}OH$ par diffraction des électrons et les données des images. Il a conclu que la forme β est orthorhombique, obtenue par les valeurs des paramètres de cellule a et b ; il a également suggéré que la forme gauche est mêlée dans la seule liaison c_1 --- c_2 , où c_1 est le carbone lié au groupe OH. Precht a étudié les deux composés par diffraction des électrons et Diffraction Rayon X. Il a conclu que la forme β est monoclinique obtenue par les valeurs des paramètres de cellule et suggéré aussi la présence de la même forme gauche. Ishikawa [51], par Spectroscopie RMN, trouve que le comportement des carbones internes CH_2 de la phase rotatoire du $C_{18}OH$ est identique à celui du N-alcane orthorhombique, qui est contradictoire avec la symétrie monoclinique trouvé par Seto [43].

II.5. Modélisation des systèmes étudiés

La prédiction des propriétés thermo-physiques et les conditions d'équilibres des systèmes chimiques, est parmi les applications importantes de la thermodynamique dans le domaine du génie chimique. La méthode la plus courante pour l'obtenir est de comparer les données expérimentales aux résultats obtenus par le modèles thermodynamique et par la suite, utiliser ces modèles avec des paramètres ajustés pour prédire les propriétés dans d'autres conditions d'équilibres [52].

Dans ce sens, nous allons décrire les propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés à l'aide de modèle prédictifs tel que UNIFAC dans sa version modifiée (Larsen et al, Gmehling et al) et le modèle idéal. Les résultats obtenus par l'application de ces modèles seront confrontés aux valeurs expérimentales.

II.5.1. Application du modèle UNIFAC

Après avoir défini les différents systèmes étudiés, les molécules mises en jeu sont découpées en différents sous groupes. La manière de la subdiviser et les valeurs des paramètres géométriques, volumes et surfaces des groupements fonctionnels considérés, ainsi que les paramètres d'interaction énergétiques, dépendent essentiellement du modèle prédictif utilisé ; ce qui veut dire qu'elles découlent des groupes recensés dans les tables issues de la « Dortmund Data Bank ». Par exemple, les sous groupes ACH et AC sont utilisés pour décrire les aromatiques, les OH sont utilisés pour décrire les alcools.

La manière de subdiviser les molécules et les valeurs des paramètres géométriques, relatives aux groupements fonctionnels utilisés dans la modélisation des systèmes étudiés, ainsi que les paramètres énergétiques, sont rassemblés en annexe 3.

II.5.1.1. Représentation des résultats

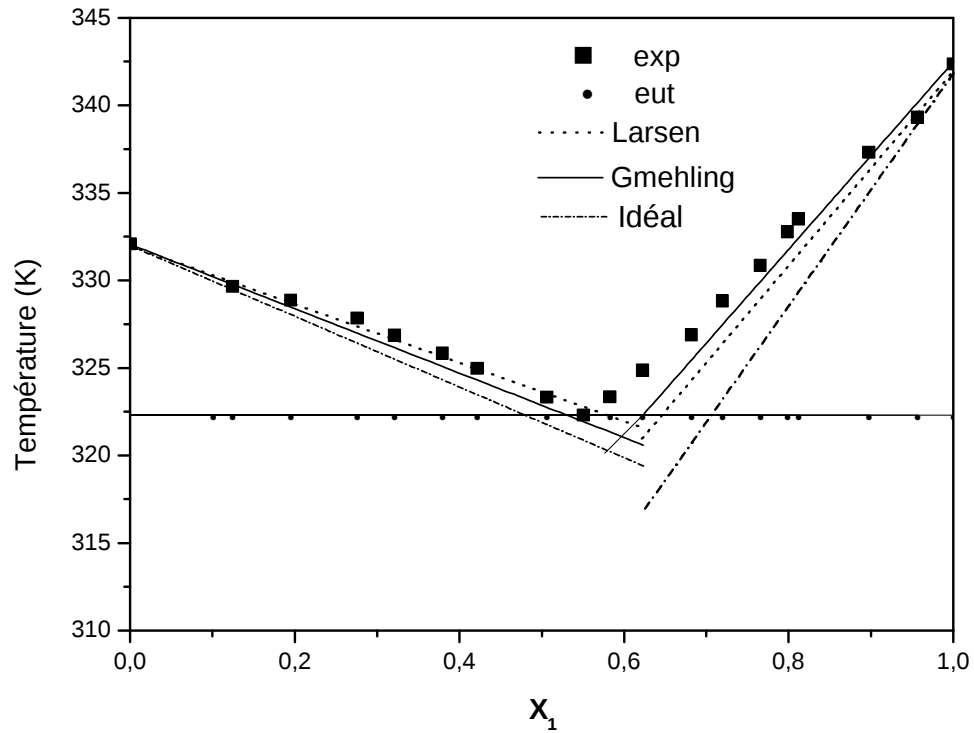


Figure 31. Courbe de solubilité expérimentale et prédictive du mélange :
Biphényle (1) + Décanadamine (2)

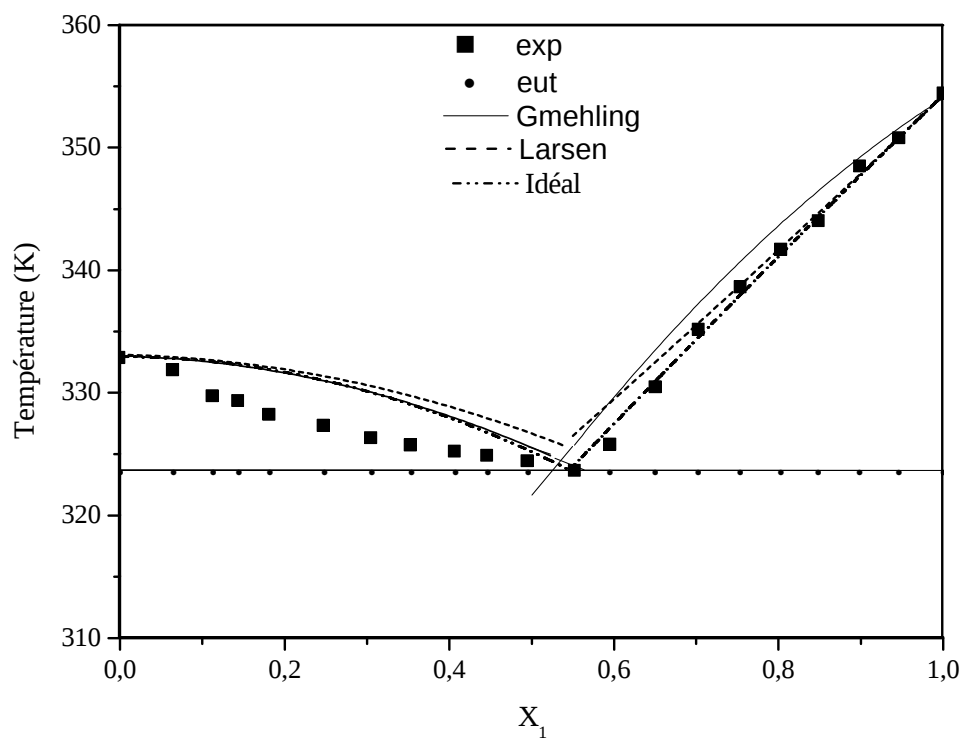


Figure 32. Courbe de solubilité expérimentale et prédictive du mélange :
Naphtalène (1) + Décanadiamine (2)

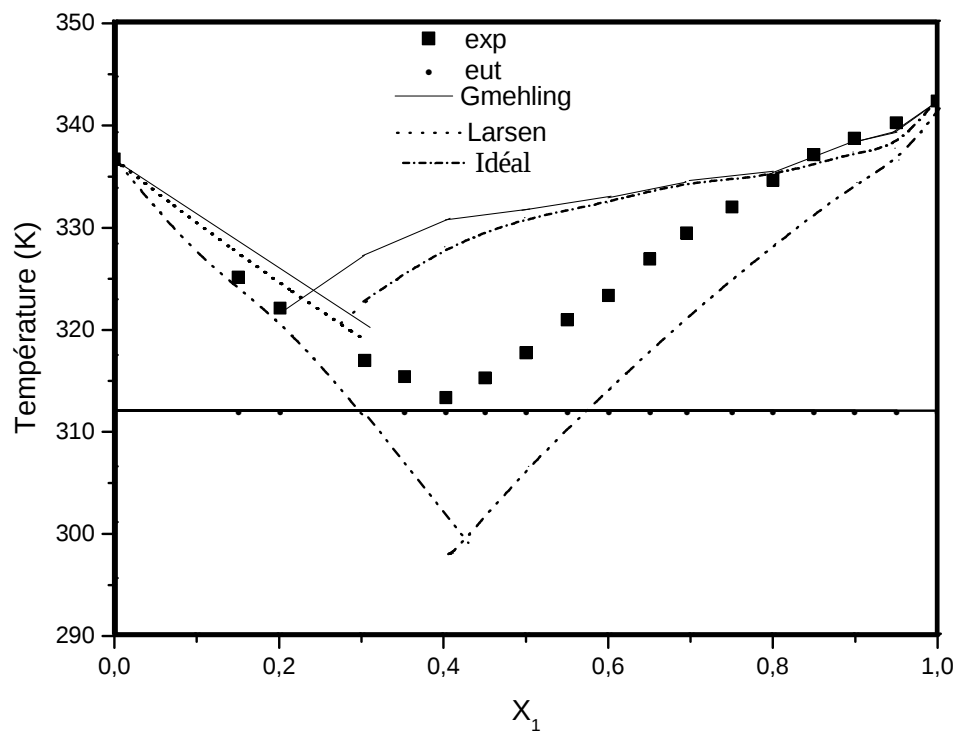


Figure 33. Courbe de solubilité expérimentale et prédictive du mélange :
Biphényle(1) + 1,8 Diaminonaphtalène (2)

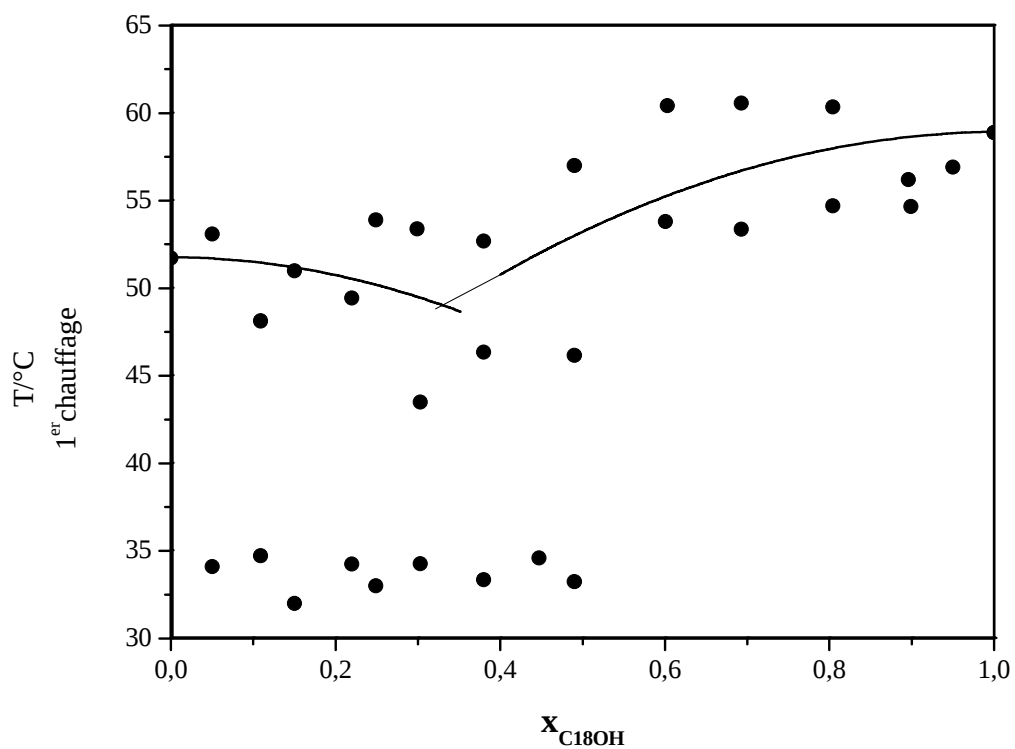


Figure 34. Courbe de solubilité expérimentale et prédictive du mélange :
Octadécanol (1) + Octanediamine (2) [1^{er} chauffage]

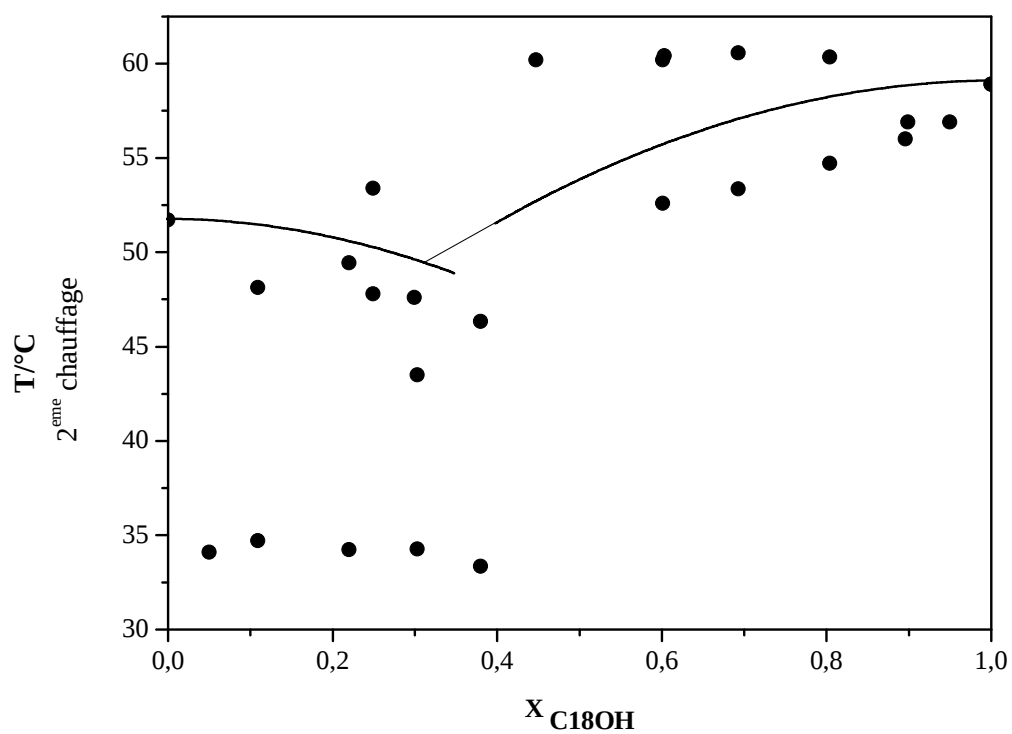


Figure 35. Courbe de solubilité expérimentale et prédictive du mélange :
Octadécanol (1) + Octanediamine (2) [2^{ème} chauffage]

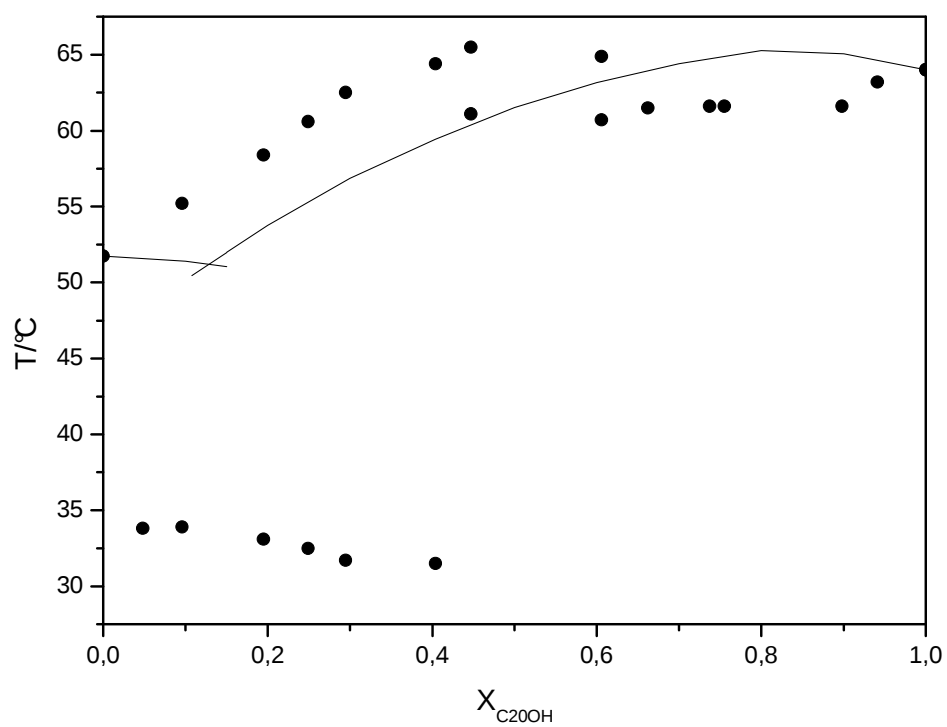


Figure 36. Courbe de solubilité expérimentale et prédictive du mélange :
Eicosanol (1) + Octanediamine (2)

Le tableau 18 présente les coordonnées des points eutectiques en comparaison avec les valeurs expérimentales et celles calculées par les modèles idéal, UNIFAC (version Larsen et Gmehling).

Tableau 18. Les points eutectiques obtenus expérimentalement et par modélisation (UNIFAC Larsen, Gmehling et idéal)

Valeurs eutectique Systèmes	X_1 (exp)	$T_{eut}(K)$ (Exp)	X_1 (Lar)	$T_{eut}(K)$ (Lar)	X_1 (Gme)	$T_{eut}(K)$ (Gme)	X_1 (Idé)	$T_{eut}(K)$ (Idé)
Biph (1) + DDA (2)	0.5509	322.30	0.6039	312.31	0.5502	321.99	0.6182	318.90
Naph (1) + DDA (2)	0.5520	323.67	0.5384	325.59	0.5232	324.96	0.5504	323.69
Biph (1) + 1,8 DAN (2)	0.4030	313.36	0.2719	320.87	0.2378	323.93	0.4089	302.22

II.5.1.2. Discussion des résultats

La détermination des courbes d'équilibres par les méthodes prédictive, donne de bons résultats, la différence, reste de façon générale tolérable, la complexité des mélanges étudiés est probablement une des raisons de ces différences, en plus de la grande réactivité des diamines vis-à-vis de l'humidité et du dioxyde de carbone présents dans l'atmosphère.

Le modèle UNIFAC (modifié), prend en considération les différents groupements existants dans les produits, pour la prédiction des équilibres. Mais l'effet de proximité engendré par la présence des groupements fonctionnels n'est pas pris en compte [53-55], ce qui explique les déviations par rapport aux résultats expérimentaux.

Si on considère les mélanges (Biph + DDA) et (Naph + DDA), les résultats obtenus sont très proches des valeurs expérimentales, car l'effet de proximité, pour les groupements

fonctionnels ($-NH_2$), n'est pas très considérable à cause de la longueur de la chaîne carbonique de la diamine.

Pour le mélange (Biph + 1,8 NDA), l'effet de proximité et les différentes interactions qui en résultent sont importantes, à cause des positions des groupes fonctionnels ($-NH_2$). Cet effet explique les déviations importantes existantes entre les résultats prédictifs et les résultats expérimentaux.

II.6. Caractérisation des alcools gras en mélange avec les diamines

II.6.1 Différentiel Scanning Calorimetry (DSC)

La DSC est une technique de mesure dans laquelle le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un échantillon est suivi en fonction du temps et/ou de la température. La DSC est basée sur une méthode différentielle de mesure. Cette méthode consiste à mesurer les différences de propriétés (physiques, chimiques...) entre l'échantillon à analyser et un échantillon de référence. Pour permettre de telles mesures, les appareils de DSC sont constitués de deux compartiments jumeaux. L'avantage principal de cette méthode de mesure est que, en première approximation, une perturbation, comme la variation de température dans le système environnant, affecte de la même manière l'échantillon et la référence.

La DSC permet de mesurer rapidement et avec suffisamment de précision des chaleurs de réaction, de transition, de fusion ... ainsi que les températures associées, en utilisant de petites quantités d'échantillon (quelques milligrammes contre quelques grammes pour la calorimétrie classique).

Les facteurs influençant les courbes de DSC ont été responsables d'erreurs d'interprétations importantes, comme le soulignent de nombreux auteurs [56].

La vitesse de chauffe en DSC mais aussi la masse de l'échantillon ont une influence directe sur la résolution des événements thermiques, et cette influence est très dépendante de l'instrumentation.

La taille des particules, la géométrie des cristaux, les impuretés et les nucléis des polymorphes sont les principaux facteurs influençant les cinétiques des transitions de phase.

De manière générale, la présence d'impuretés a tendance à modifier la forme des pics et à diminuer la température de fusion du cristal. Si les pics de fusion sont très proches, la DSC ne permet pas, dans ce cas, d'identifier les différentes formes polymorphiques. Pour distinguer les polymorphes, la thermomicroscopie est ici un outil complémentaire indispensable.

De plus, les analyses DSC réalisées sur des mélanges de polymorphes obtenus en laboratoire peuvent être totalement différentes de celles réalisées sur un mélange obtenu industriellement après stockage. Le plus souvent, à cause des paramètres cinétiques, le thermogramme est mal défini et les pics ne sont pas séparés, rendant l'interprétation des courbes impossible.

II.6.2. Diffraction aux Rayons X (DRX)

Les diagrammes de phases sont l'outil indispensable à la croissance cristalline. A partir d'un mélange donné, ils permettent de prévoir le type et la quantité de solide qui va cristalliser. Un choix judicieux de la composition initiale permet également d'augmenter la pureté de solide final. C'est dans cette optique, que nous avons jugés utile d'analyser des échantillons du système Eicoanol (1) + Octanediamine (2) au DRX (PW3050/60 XPERT-PRO) à différentes composition chimiques et en variant la température de 30° à 60°C.

La cristallographie aux rayons X, réalisée soit sur un cristal isolé soit sur une poudre, permet essentiellement d'analyser la structure élémentaire du cristal, c'est donc une technique particulièrement appropriée pour l'étude des polymorphes. [57]

II.6.2.1. Principe

L'arrangement tridimensionnel des atomes dans une structure cristalline est capable de diffracter une lumière dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la longueur périodique du réseau moléculaire. Cette période est de l'ordre de 10⁻¹⁰ m et correspond à la longueur d'onde des rayons X. Toutes les techniques de diffraction des rayons X sont basées sur la loi de Bragg qui décrit la diffraction d'un rayon X monochromatique incident à la surface d'un plan constitué d'atomes :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{III.7})$$

n : Ordre du réseau de diffraction,

λ : Longueur d'onde du faisceau incident,

d : Distance entre les plans cristallins,

θ : Angle du faisceau de diffraction.

La détermination expérimentale des angles de réflexion et de diffraction permet de calculer les paramètres de maille du réseau cristallin, et les intensités associées permettent de déterminer la structure atomique du cristal.

La cristallographie aux rayons X sur un cristal isolé permet donc d'avoir accès à des informations très précises sur la structure du cristal :

- o Paramètres de la maille unitaire,
- o Densité,
- o Désordre cristallin,
- o Conformation moléculaire,
- o Empilement moléculaire,
- o Réseau des liaisons hydrogène.

C'est pourquoi l'utilisation de cette technique s'est largement répandue. On peut trouver dans la littérature de nombreux exemples d'utilisation des rayons X pour caractériser non seulement les différentes structures cristallines mais aussi pour identifier les origines de ces différences [58] : liaisons hydrogène , arrangement de différents conformères , conformation moléculaire, torsion de liaisons ...etc.

Cependant, bien que cette méthode soit la plus précise, la nécessité d'avoir un échantillon de très bonne qualité « cristal parfait » limite son champ d'applications à des cristaux isolés de grande pureté (monocristaux). C'est pourquoi on a recours, la plupart du temps, à des techniques alternatives pour caractériser des solides qui ne sont pas parfaitement cristallins ou purs (Powder XRD, RMN, Spectroscopie ...).

II.6.2.2. Résultats et discussion

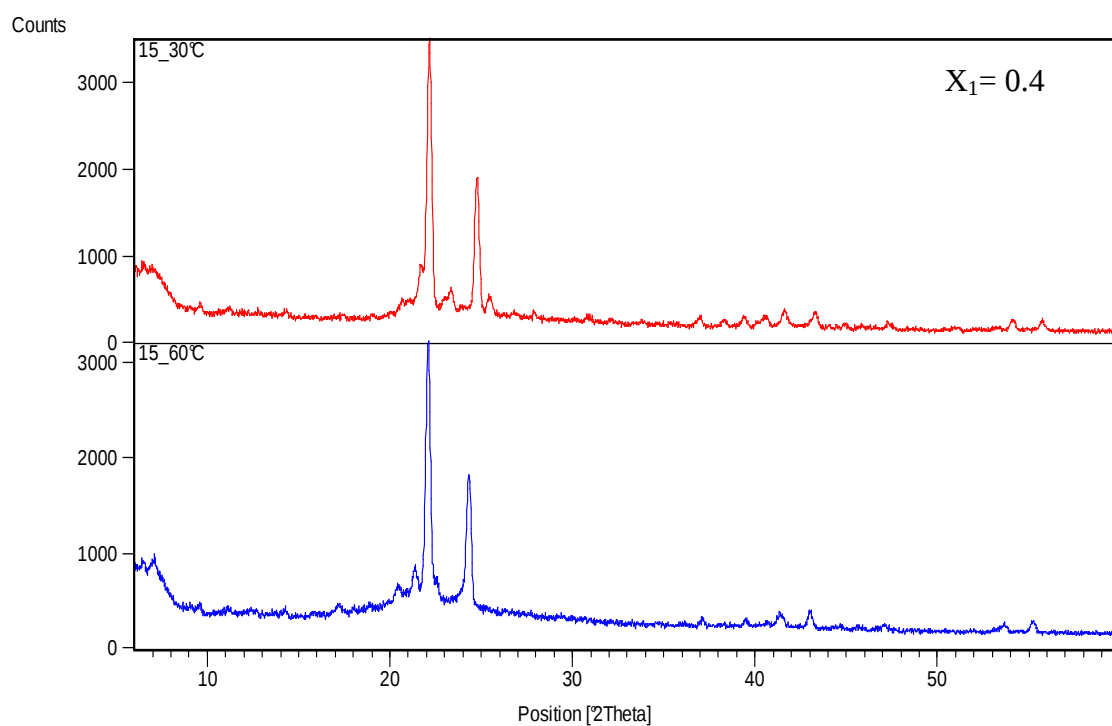
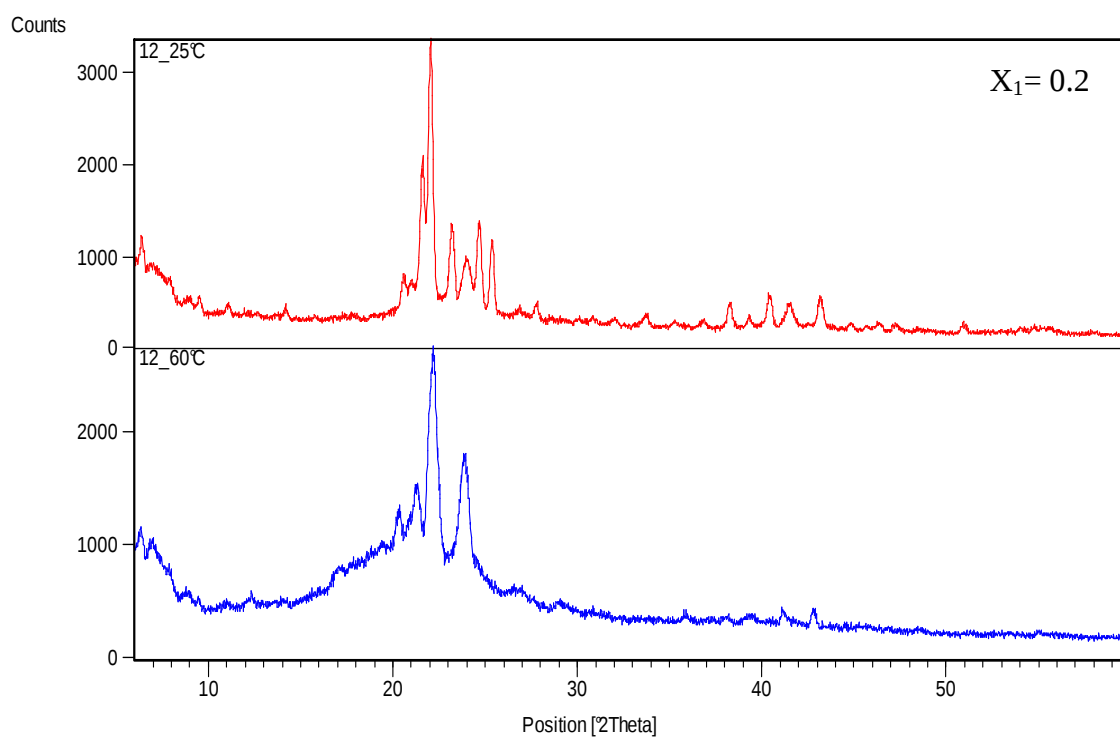
Les clichés obtenus sont donc constitués d'une série de pics détectés pour chaque composition chimique du mélange Eicosanol (1) + Octanediamine (2), pour deux températures 30°C et 60°C.

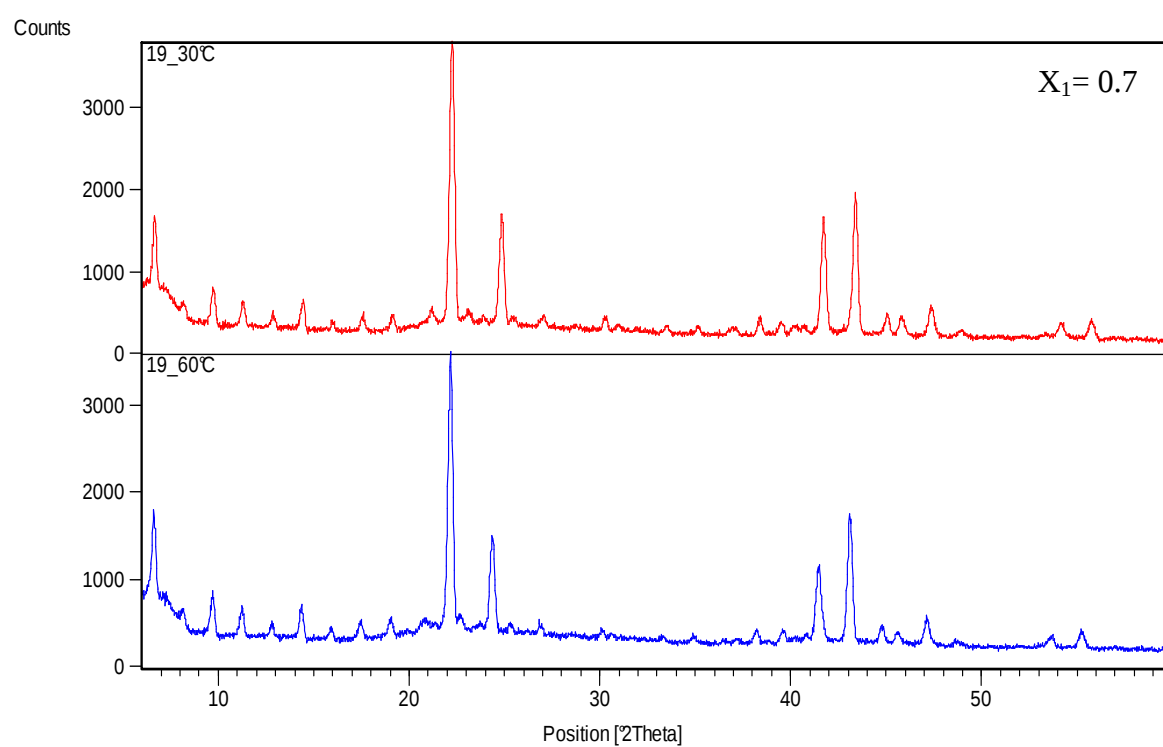
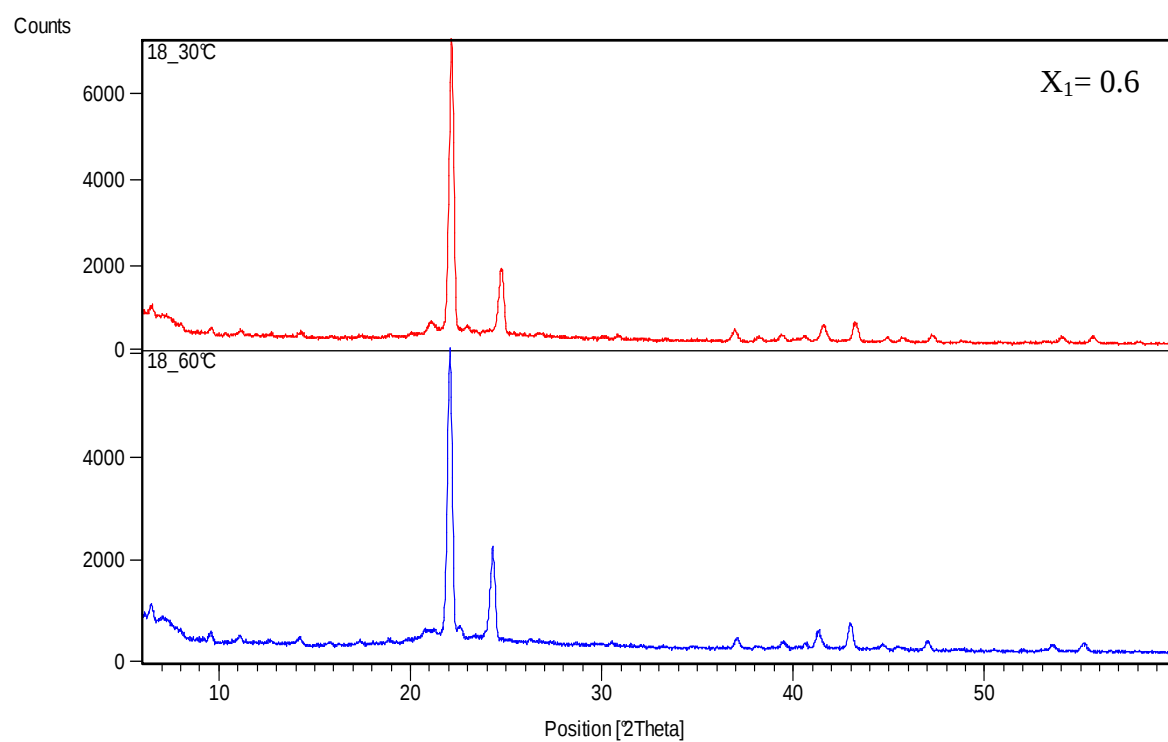
Les analyses obtenues montrent pour les compositions $x_1 = 0.4$ et $x_1 = 0.6$, les clichés présentent les mêmes pics alors que pour les compositions $x_1 = 0.6$ jusqu'à $x_1 = 0.8$ les clichés sont différents (figure 37), ce qui concorde avec les résultats obtenues par DSC et qui révèle une association de type « AB » du système étudié.

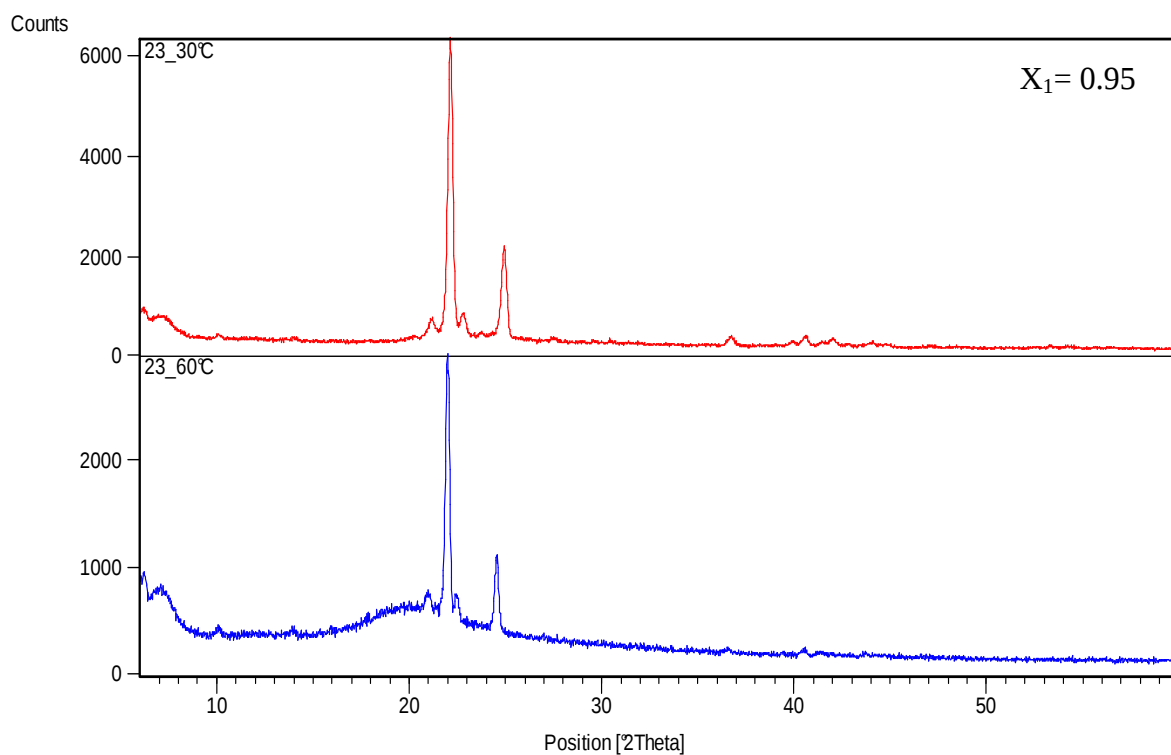
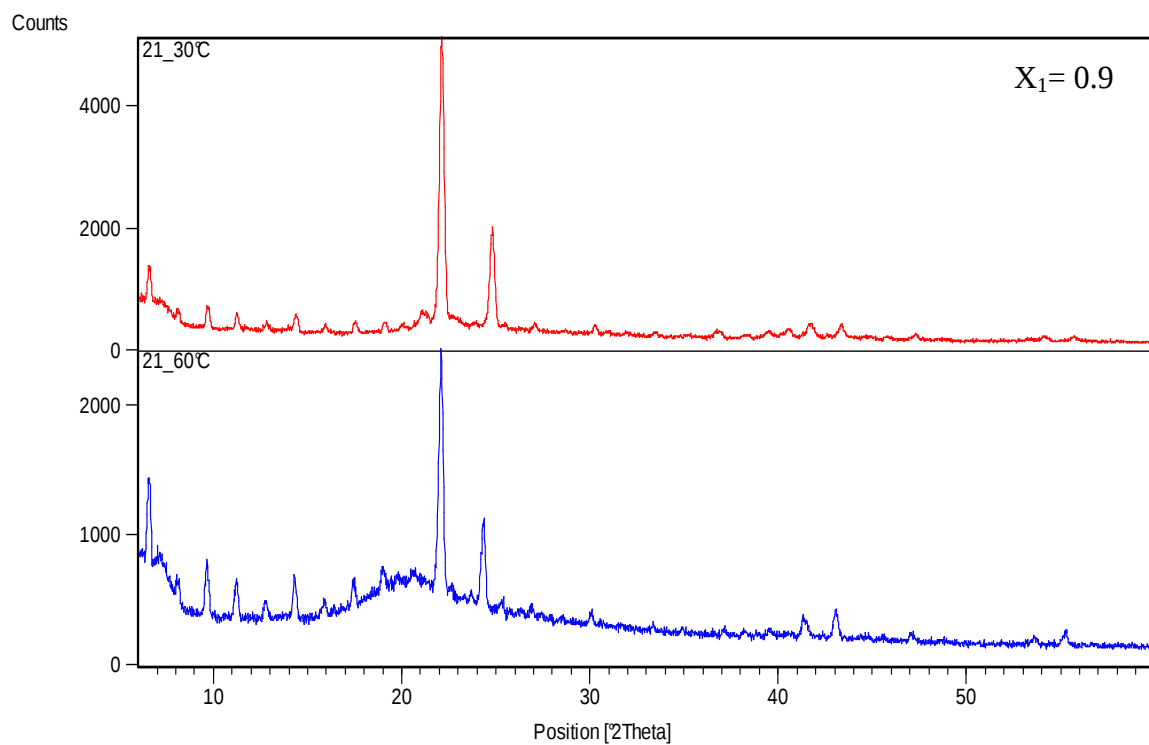
Les paramètres géométriques des mélanges cristallins obtenus par DRX sont recensés sur le tableau 19. Nous pourrions conclure que le complexe AB présente une structure cristalline du type hexagonale, puisque $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

Tableau 19. Paramètres géométriques des mélanges cristallins à différentes compositions chimiques.

	T = 30°C						T = 60°C					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
$X_1 = 0.2$	11.38	11.38	15.96	90	90	120	11.15	11.15	15.60	90	90	120
$X_1 = 0.4$	11.45	11.45	15.96	90	90	120	11.71	11.71	16.30	90	90	120
$X_1 = 0.6$	11.24	11.24	15.82	90	90	120	11.73	11.73	16.32	90	90	120
$X_1 = 0.7$	11.48	11.48	16.16	90	90	120	11.53	11.53	16.11	90	90	120
$X_1 = 0.8$	11.45	11.45	16.06	90	90	120	11.51	11.51	16.07	90	90	120
$X_1 = 0.9$	11.06	11.06	15.94	90	90	120	11.06	11.06	15.94	90	90	120
$X_1 = 0.95$	11.46	11.46	16.06	90	90	120	11.52	11.52	16.08	90	90	120







Figures 37. Diffractogramme DRX du système eicosanol (1) + octanediamine (2) à différentes composition chimique.

Références bibliographiques :

- [1] Kikic, I.; Alessi, P. The application of gas-liquid chromatography to the determination of the temperature dependence of the excess partial molar enthalpy of mixing at infinite dilution *J. Chromatogr. A*, 100, 1, 202-205, 1974.
- [2] Shing, K. S. Infinite-dilution activity coefficients from computer simulation. *Chem. Phys. Lett.*, 119, 149–151, 1985.
- [3] Tiegs, D.; Gmehling, J.; Medina, A.; Soares, M.; Bastos, J.; Alessi, P.; Kikic, I. *ActiVity Coefficients at Infinite Dilution; DECHEMA: Frankfurt/Main, Vol. IX, Parts 1 and 2*, 1986.
- [4] Kojima, K.; Zhang, S.; Hiaki, T. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. *Fluid Phase Equilib*, 131, 145–179, 1997.
- [5] Krummen, M.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution in *N*-methyl-2-pyrrolidone and *N*-formylmorpholine and their mixtures with water using the dilutor technique, *Fluid Phase Equilib.*, 215, 283–294, 2004.
- [6] Gruber, D.; Langenheim, D.; Moollan, C.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 7. Results for various solutes with *N*-Methyl-2-piperidone as stationary phase. *J. Chem. Eng. Data*, 43, 226-229, 1998.
- [7] Gmehling, J.; Menke, J.; Schiller, M. Activity coefficient at infinite dilution; DECHEMA chemistry data series IX; DECHEMA: Frankfurt, Part 1-4, 1994.
- [8] Weidlich, U.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 1, Results for the stationary phases *n*-Octacosane, 1-Docosanol, 10-Nonadecanone and 1-Eicosene. *J. Chem. Eng. Data*, 32, 138-142, 1987.
- [9] Weidlich, U.; Rohm, H. J.; Gmehling, J. Measurement of γ^∞ Using GLC. Part 2. Results for the Stationary Phases *N*-Formylmorpholine (*NFM*) and *N*-Methylpyrrolidone (*NMP*). *J. Chem. Eng. Data*, 32, 450-453, 1987.
- [10] Knoop, C.; Tiegs, D.; Gmehling, J. Measurement of γ^∞ Using GLC. 3. Results for the stationary phases 10-Nonadecanone, *N*-Formylmorpholine, 1-Pentanol, *m*-Xylene and Toluene. *J. Chem. Eng. Data*, 34, 240-247, 1989.

- [11] Schiller, M.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 4, Results for Alkylene glycol, Dialkyl ethers as stationary phases. J. Chem. Eng. Data, 37, 503-508, 1992.
- [12] Möllman, C.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 5, Results for N-Methylacetamide, N,N-Dimethylacetamide, N,N-Dibutylformamide and Sulfolane as stationary phases. J. Chem. Eng. Data, 42, 35-40, 1997.
- [13] Gruber, D.; Langenheim, D.; Moollan, C.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 6. Results for systems exhibiting Gas-Liquid Interface Adsorption with 1-Otanol as solvent. J. Chem. Eng. Data, 42, 882-885, 1997.
- [14] Gruber, D.; Topp hoff, M.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid Chromatography, 8, Results for 22 solutes in Tetraethylene Glycol, Dibutyl ether at 303.15K and 343.15K. Int. Electron. J. Phys. Chem. Data, 3, 215-224, 1998.
- [15] Domanska, U; Marciniak a.; J. Chem. Thermodynamics, 40, 860, 2008.
- [16] Niebig, S.; Bôlts, R.; J. Gmehling, Fluid Phase Equilibria, 258, 168, 2007.
- [17] Kato, R.; Gmehling, J.; J. Chem. Thermodynamics, 37, 603, 2005.
- [18] Abraham, M. H.; Whiting, G. S.; Doherty, R. M.; Shuely, W.J. Hydrogen bonding: XVI. A new solute solvation parameter, π_2^H , from gas chromatographic data. J. of Chromatogr., 587, 213-228, 1991.
- [19] Heintz, A.; Kulikov, D. V.; Verevkin, S. P. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients at infinite dilution of polar solvents in 4-methyl-*n*-butylpyridinium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. J. Chem. Thermodyn., 34, 1341-1347, 2002.
- [20] Gmehling, J.; Kolbe, B. *Thermodynamik*, 2nd ed.; VCH-Verlag: Weinheim, 1992.
- [21] Gmehling, J.; Brehm, A. *Grundoperationen*; Thieme-Verlag: Stuttgart, 1996.
- [22] Gruber, D.; Topp hoff, M.; Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using Gas-Liquid chromatography. 9. Results for various solutes with the stationary phase. J. Chem. Eng. Data, 43, 935-940, 1998.
- [23] Hardetzky, G.; Hammerl, I.; Kisan, W.; Wehner, K; Bittrich, H. J. Data of selected solvents; VEB Deutcher Verlag der Wissenschaften: Berlin, 1989.
- [24] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. The Properties of Gases and Liquids; Fourth Edition (1987), McGraw-Hill Book Co., New York.

- [25] Perry, H. R.; Green, D. *Perry's Chemical Engineers Handbook*; Sixth Edition, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, 1984.
- [26] Majer, V.; Svoboda, V. *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical ReView and Data Compilation*, Blackwell Scientific Publications: Oxford 1985.
- [27] Dahmani, A.; Khimeche, K.; Alessi, P.; Kikic, I. 23rd European Symposium on Applied Thermodynamics, Cannes (France) May 29th to June 1st 2008. (ESAT2008).
- [28] Desty, D. H.; Swanson, W. T. Gas-Liquid Chromatography – Some Selective Stationnary Phases for Hdrocarbon Separations. *J. Phys.Chem.*, 65, 766-774, 1961.
- [29] Laub, R. J.; Pecsoc, R. L. *Physicochemical Application of gas Chromatography*, wiley: New York, 1978.
- [30] Morton, D. W.; Young, C. L. Infinite dilution activity coefficients of C2-C8 hydrocarbons in alkylcyclohexanes. *J. Chem. Thermodyn.*, 30 (2), 143–151, 1998.
- [31] Kozłowska M. K.; Letcher T. M.; Domanska, U. The determination of activity coefficients at infinite dilution using g.l.c. for hydrocarbons in furfural at $T=278.15$ K and $T=298.15$ K. *J. Chem. Thermodyn.* , 36, 561–565, 2004.
- [32] Linstrom, P. J., and Mallard, W. G., Editors, *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database No. 69, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, <<http://webbook.nist.gov>>.
- [33] Allilat, H; Ziane, F.; Etude expérimentale et prédiction des équilibres binaires de composes lourds. Application des diamines pour la synthèse des polyamides. Thèse d'ingéniorat, EMP, 2007.
- [34] K.Khimeche, Equilibre de phase de mélanges organiques. Détermination expérimentale et modélisation, thèse de Doctorat, USTHB, 2006.
- [35] Gandolfo, F. G ; Bot, A. ; Flöter, E.; Phase diagram of mixtures of stearic acid and stearyl alcohol. *Thermochimica Acta*, 404, 9-17, 2003.
- [36] K. Khimeche, A. Dahmani, *J. Chem. Thermodyn.*, 38, 1192-1198, 2006.
- [37] J. Vidal, *Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Ed. Technip, Paris 1997.
- [38] Van Miltenburg, J. C. ; Oonk, H. A. J.; Polymorphism of N-Alkanols: 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Nonadecanol, and 1-Eicosanol. *Chem. Mater*, 14, 508-517, 2002.

- [39] Tanaka, K.; Seto, T.; Watanabe, A.; Hayashida, T.; Bull. Inst. Chem. Res, Kyoto Univ. 37, 281, 1959.
- [40] Abrahamsson, S.; Larsson, G.; Von Sydow, E.; Acta Crystallogr, 13, 770, 1960.
- [41] Watanabe, A.; Bull. Chem. Soc. Jpn, 34, 1728, 1961.
- [42] Watanabe, A.; Bull. Chem. Soc. Jpn, 36, 336, 1963.
- [43] Seto, T.; Mem. Coll. Sci. University Kyoto, 30, 89, 1962.
- [44] Precht, D.; Fette Seifen Anstrichm, 4, 145, 1976.
- [45] Precht, D.; Fette Seifen Anstrichm, 5, 189, 1976.
- [46] Fujimoto, K.; Yamamoto, T.; Hara, T.; Rep, Prog, Polym. Phys. Jpn., 28, 163, 1985.
- [47] Michaud, F.; Ventolà, L.; Calvet, T. ; Cuevas-Diarte, M. A. ; Solans, X. ; Font-Bardia, M. ; Acta Crystallogr., 56, 219, 2000.
- [48] Small, D. M., Handbook of Lipid Research, Plenum Press : New York, 1986.
- [49] Dorset, D. L., Chem. Phys. Lipids, 23, 337, 1979.
- [50] Tasumi, M.; Shimanouchi, T.; Watanabe, A.; Goto, R.; Spectro-chim. Acta, 20, 629, 1964.
- [51] Ishikawa, S.; Ando, I.; J. Mol. Struct., 291, 183, 1993.
- [52] Mekki, A. Synthèse de stabilisants pour matériaux énergétiques et étude de leurs équilibres binaires. Thèse de Magister, EMP, 2009.
- [53] B.L. Larsen, P. Rasmussen, A. Frenndeslund, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2274-2286, 1987.
- [54] I. Kikic, P. Alessi, P. Rasmussen, A. Frenndeslund, Can. J. Chem. Eng., 58 (1980).
- [55] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller, Ind. Eng. Chem. Res., 32 , 178-193, 1993.
- [56] Millet, J., Sebaoun, A. & Thomas, G. A new analytical method for solid state investigations: Differential x-ray diffraction. Thermochem. Acta, 85, 135–138, 1985.

- [57] Teychené, S., Maîtrise du Polymorphisme dans les Procédés de Cristallisation de Produits d'Intérêts Pharmaceutiques : Application à La Cristallisation de l'Eflucimibe. Thèse de Doctorat, INPT, 2004.
- [58] Gerber, J., Caira, M. & Lotter, A. Structures of the conformational polymorphs of the cholesterol-lowering drug probucol. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 23, 863–872. 1993.

I. Introduction

La progression importante des infections microbiennes, les pertes économiques dues aux altérations des aliments d'origine microbienne ne cessent d'augmenter au fil du temps. En plus les intoxications alimentaires ainsi que les contaminations qui en résultent, posent de plus en plus de problèmes de santé publique à l'échelle mondiale. D'autant plus que la résistance des microorganismes aux agents antimicrobiens chimiques (antibiotiques, conservateurs des aliments...) ne cesse d'augmenter. Ainsi la mise au point de nouvelles molécules bioactives s'avère indispensable [1].

I.1. Les bactéries :

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires classés parmi les procaryotes, car ils ne possèdent pas de membrane nucléaire. Ce caractère les distingue des autres organismes unicellulaires classés parmi les eucaryotes (champignons, algues, protozoaires). On distingue aussi les bactéries proprement dites (*Bacteria*) des bactéries primitives (*Archaea*). Toutes les bactéries rencontrées en pathologie appartiennent aux *Bacteria*. Les bactéries ont généralement un diamètre inférieur à 1mm. On peut les voir au microscope optique, à l'état frais ou après coloration. Leur forme peut être sphérique (cocci), en bâtonnet (bacilles), incurvée (vibrions) ou spiralée (spirochètes). Les détails de leur structure ne sont visibles qu'en microscopie électronique [2].

I.1.2. Culture des bactéries :

On utilise habituellement pour cultiver les bactéries des milieux complexes à base d'extraits ou d'hydrolysats enzymatiques de viandes. Ces milieux peuvent être liquides (bouillons) ou solides. La solidification des milieux est obtenue par l'addition de gélose, un extrait d'algues qui a la propriété de fondre à l'ébullition et se solidifier à des températures inférieures à 40°C. En milieu liquide, les bactéries se dispersent librement et leur multiplication se traduit par un trouble, le plus souvent homogène. Sur un milieu solide, lorsque la quantité de bactéries est faible, chaque bactérie va pouvoir se multiplier sur place jusqu'à former un amas de bactéries visible à l'œil nu, que l'on appelle colonie (Si la densité bactérienne est trop élevée dans l'échantillon ensemencé, les colonies sont confluentes et forment une nappe). L'emploi de milieux solides permet ainsi le dénombrement des bactéries viables dans un échantillon [3].

I.1.3. Facteurs de pathogénicité : [4]

On désigne comme pathogènes les bactéries capables de provoquer une maladie chez des sujets dont les mécanismes de défense sont normaux. Toutefois des bactéries classées comme pathogènes peuvent être hébergées sans produire de maladie. Les sujets qui les hébergent sont appelés porteurs sains. D'autres bactéries sont présentes sur le revêtement cutané-muqueux sans provoquer habituellement de dommage pour l'hôte. Il peut s'agir de bactéries dont la présence est habituelle (bactéries commensales) ou de bactéries de l'environnement dont la présence n'est que transitoire (bactéries saprophytes). Certaines de ces bactéries peuvent cependant devenir pathogènes lorsque les défenses de l'hôte sont affaiblies, ce sont des bactéries opportunistes.

Lorsque l'on dispose de modèles expérimentaux, on peut apprécier la virulence des bactéries, en déterminant par exemple la dose létale pour 50% des animaux (DL₅₀) ce qui permet de quantifier leur degré de pathogénicité.

Les bactéries pathogènes sont capables d'envahir l'organisme et de s'y multiplier, en général dans un site privilégié. Pour cela elles ont besoin d'armes offensives leur permettant de franchir les barrières anatomiques (les muqueuses le plus souvent) et éventuellement d'agresser l'hôte par la libération de substances nocives (les toxines). Elles ont aussi besoin d'armes défensives pour échapper aux mécanismes de défense de l'hôte (phagocytes, complément). Enfin elles ont besoin de trouver les nutriments nécessaires à leur multiplication.

Le pouvoir pathogène des bactéries dépend donc généralement de nombreux facteurs. Certains facteurs de pathogénicité sont codés par des gènes extrachromosomiques (situés sur des plasmides ou des prophages), d'où leur caractère inconstant dans l'espèce. Dans certaines espèces bactériennes les gènes chromosomiques codant pour des facteurs de pathogénicité peuvent être regroupés dans une région que l'on appelle îlot de pathogénicité. Ces segments d'ADN semblent avoir été acquis au cours de l'évolution, par transfert horizontal. On peut parfois trouver en effet des homologues de séquence dans des îlots de pathogénicité appartenant à des espèces différentes. Dans une espèce bactérienne donnée les facteurs de pathogénicité sont loin d'être répartis de manière égale. Cela explique qu'à l'intérieur d'une même espèce, comme *Escherichia coli* par exemple, le pouvoir pathogène varie de manière importante suivant les souches.

L'expression de certains facteurs de pathogénicité peut être régulée par des signaux provenant de l'environnement de la bactérie tels que la température, la concentration en fer, en calcium ou en oxygène, le contact avec une cellule eucaryote.

De façon générale, les facteurs permettant à certaines bactéries d'exercer un pouvoir pathogène sont multiples. On peut distinguer schématiquement les facteurs permettant à la bactérie de s'implanter (facteurs d'adhésion et éventuellement d'invasion cellulaire, captation des nutriments), les facteurs permettant d'échapper aux défenses de l'hôte et enfin les facteurs d'agression (toxines). La répartition des facteurs de pathogénicité peut varier à l'intérieur d'une espèce, selon les souches.

I.2. Les levures :

Une **levure** est un champignon unicellulaire apte à provoquer la fermentation des matières organiques animales ou végétales.

Le terme courant de levure désigne généralement le genre *Saccharomyces* (levure de bière ou levure de boulangerie). Il existe beaucoup d'autres genres de levures, en particulier *Candida* possédant un pouvoir pathogène (responsable des mycoses connues sous l'appellation de "candidoses"). Le terme candidoses désigne l'ensemble des manifestations pathologiques humaines ayant pour facteurs des champignons levuriformes du genre *Candida*.

Les levures sont des micro-organismes eucaryotes, ainsi elles possèdent les caractéristiques structurales propres à ce type cellulaire et d'autres plus spécifiques aux levures elles-mêmes. N'importe quel milieu de culture glucosé convient. Cependant on utilise de façon préférentielle certains milieux et dans des conditions particulières (incubation à 28 °C pendant 24 à 48 heures). Le milieu le plus sélectif est la gélose Sabouraud.

Un **Candida** est un genre de levures (dont la plus importante espèce est *Candida albicans*) [5] qui est répandu dans tout le monde habité et forme normalement un commensal parfaitement toléré par l'homme sain dans la bouche, sur la peau, dans le système digestif et dans la flore vaginale. Il devient pathologique et provoque parfois des mycoses (candidiase ou candidose) chez les humains et d'autres animaux quand l'organisme est affaibli.

Au laboratoire médical, la culture en boîte de Pétri des *Candida* donne des colonies qui sont grandes, rondes, de couleur blanche ou crème (*albicans* signifie « blanchâtre »). C'est un champignon unicellulaire qui se trouve dans le tube digestif et dans la bouche de la plupart

des humains. Il ne provoque cependant aucune pathologie chez les individus ayant un système immunitaire normal. Il peut se trouver sous plusieurs formes : levure, pseudohyphe ou hyphe.

Les espèces de *Candida* peuvent provoquer des infections assez bénignes, comme le muguet buccal chez l'enfant ou la candidose vulvo-vaginale chez la femme. Chez les patients dont le système immunitaire est affaibli, par exemple les patients recevant une chimiothérapie contre le cancer ou les patients atteints par le SIDA, les *Candida* peuvent provoquer des infections plus graves, comme des septicémies ou des candidoses digestives.

Dans l'immense majorité des cas pathologiques, c'est *Candida albicans* qui est en cause, mais sont également importants : *Candida pseudotropicalis*, cosmopolite comme le premier, *Candida tropicalis* plus fréquemment à l'origine des candidoses des zones intertropicales chaudes et humides, *Candida parapsilosis* et *Candida guilliermondii*.

Dans les prélèvements pathologiques, les candidas se présentent toujours comme de petites levures rondes ou ovalaires de 2 à 4 microns, bourgeonnantes, souvent accompagnées de filaments mycéliens ou pseudo-mycéliens [6]. En culture sur milieu de Sabouraud, on obtient en 24 ou 48 heures des colonies blanches, crémeuses, brillantes, ne contenant que la forme levure. Les *candida* se multiplient activement en milieu nettement acide, de pH 2 à pH 6, mais peuvent survivre jusqu'à pH 9.

En temps habituel, les levures sont maintenues en vie ralentie par la présence de salive abondante, d'une flore saprophyte intacte sur toutes les muqueuses digestives, de défenses organiques efficaces dans un organisme sain.

Autrefois, seule une déficience des défenses organiques (prématurés, vieillards) ou une tare physiologique (diabète, maladies chroniques, diathèses...) venaient modifier cet équilibre et s'accompagnaient d'une candidose dont la gravité dépendait du trouble causal qui se limitait généralement au traditionnel muguet. Il était alors classique de dire : « on ne meurt pas du muguet, on meurt avec le muguet. »

Notre travail consiste à étudier l'activité antimicrobienne de nos échantillons, à savoir : l'Octanediamine, l'Octadécanol, l'Eicosanol, ainsi que les mélanges équimolaires d'Octnediamine + Octadécanol, Octanediamine + Eicosanol, sont testés sur différentes souches bactériennes et une espèce de levure afin de déterminer leurs pouvoirs antibactériens et antifongiques. Ces espèces choisis pour leur pouvoir pathogène sur l'homme.

I.3. Méthode utilisée :

La technique utilisée, appelée antibiogramme ou encore méthodes des disques, est une technique de laboratoire visant à tester la sensibilité d'une souche bactérienne vis-à-vis d'un ou plusieurs antibiotiques supposés ou connus.

La technique consiste à utiliser des disques de papier imprégnés des différents produits à tester, les disques sont déposés à la surface d'une gélose uniformémentensemencée avec une suspension de la bactérie à étudier déposée dans une boîte de Pétri. Les bactéries croissent sur toute la surface de la gélose sauf là où elles rencontrent une concentration d'antibiotique suffisante pour inhiber leur croissance, on observe ainsi autour des disques une zone circulaire échappée de colonies appelée zone d'inhibition.

I.4. Les souches bactériennes :**I.4.1. Les souches bactériennes utilisées et leurs lieux d'obtentions :****Tableau IV.4.1. Les souches bactériennes utilisées**

Souches bactérienne	Type	Lieu d'obtention
Staphylococcus aureus	Bactérie	Laboratoire d'épidémiologie de l'hôpital Frantz Fanon- Blida
Echerichia Coli	Bactérie	
Proteus mirabilis	Bactérie	
Candidas albicans	Levure	

I.4.2. Caractéristiques des souches bactériennes utilisées :**I.4.2.1. Staphylococcus aureus : [7]**

Nom commun : Staphylocoque doré.

Morphologie : Cocci à gram positif en amas.

Habitat :

- Environnement : air, eau, sol, aliment, car très résistants.
- Homme et animaux : peau et muqueuses (nasale, périnée, oropharynx)
- Homme 25% porteurs sains permanents et 25% d'occasionnels.

Transmission :

- directe : manuportage
- indirecte : matériels hospitaliers, stéthoscopes.

- alimentaire.

Pouvoir pathogène :

- lésions suppurative et nécrotique
 - peau et muqueuse (furuncle)
 - os (ostéomyélite)
 - arthrites
 - tissus
- sépticémie, endocardite.
- Pneumopathies secondaires ou nosocomiales.
- Intoxications alimentaires due aux entérotoxines : début brutal (3 à 4 heures après l'ingestion, souvent observé lors de repas de réception).
- syndrome toxique.

I.4.2.2. Escherichia Coli : [7]

Morphologie : bacilles à gram négatif asporulés, souvent mobile.

Habitat :

- Hôtes normaux ou pathologiques de l'homme et des animaux.
- Très résistant dans le milieu extérieur : indice de contamination fécale.

Transmission

- contamination alimentaire et produits à usage humain.
- Par manuportage en milieu hospitalier.

Pouvoir pathogène :

- Infections extra-intestinales
 - o Infection urinaires (femme)
 - o Infection abdominales (cholécystites péritonites)
 - o Infection méningées néo natales (E. coli K1)
 - o Septicémies avec choc septique due à l'endotoxine O
- Infections intestinales
- Diarrhées infectieuses de différents types avec des E.coli de virulence différente

A-Entéropathogène :

- 1- Epidémie de gastro entérite infantile (< 2ans) dans les pays sous développé

2- Elles possèdent un facteur dit attachement –effacement car il détruit des microvillosités de la bordure en brosse.

B-Entéro invasifs (Shigella) :

- 1- Elles sont responsables des syndromes dysentériques.
- 2- Elles pénètrent à l'intérieure des entérocytes et provoquent leur nécrose =diarrhée sanglante.

C-Entérotoxinogènes :

- 1- Elles sont retrouvées dans les pays en développement. Elles provoquent des diarrhées hydriques. Elles sont la cause la plus fréquente de la diarrhée des voyageurs ou touristes.
- 2- Ces souches produisent deux toxines : une toxine thermo labile LT (= de la toxine de V. choléra) et une toxine thermo stable ST. Les gènes de ces toxines sont sur les plasmides.
- 3- Les souches possèdent des facteurs de colonisation CFA qui permettent la colonisation de l'intestin.
- 4 -Ces souches possèdent deux vérotoxines (VT1 et VT2) qui agissent sur le épithélium capillaires et sur globules rouges (=Shiga toxines) et provoquent une thrombose de la microcirculation intestinale et rénale.
- 5 -Elles sont consécutives à la consommation de viande de bœuf insuffisamment cuites et de produits laitiers non pasteurisés.

D-Entéro agglutinant :

- 1-Elles sont responsables des diarrhées chroniques chez les enfants de pays sous développés.
- 2 Ces souches produisent une entérotoxine et une hémolysine.

I.4.2.3. Proteus mirabilis : [8]

Le genre *Proteus* présente les caractères de la famille des Enterobacteriaceae et les caractères de la tribu des *Proteeae*.

Les *Proteus mirabilis* sont des bacilles à Gram négatif, très généralement mobiles, polymorphes, mesurant de 0,4 à 0,8 µm de diamètre sur 1,0 µm à 80 µm de longueur.

P.mirabilis est responsable de 90% de l'ensemble de *Proteus* infections chez l'homme. Une urine alcaline de l'échantillon est un signe possible de *P. mirabilis* .

P. mirabilis peuvent être diagnostiqués en laboratoire en raison de la mobilité essaimage caractéristique, et l'incapacité à métaboliser le lactose (sur une gélose de MacConkey plaque, par exemple). Aussi *P. mirabilis* produit une odeur très distincte.

Habitat et pouvoir pathogène

A l'exception de *Proteus myxofaciens* et de *Proteus hauseri*, les espèces du genre *Proteus* sont largement répandues dans la nature et elles sont isolées du sol, de l'eau, de l'intestin de l'homme et de l'intestin de nombreuses espèces animales (souris, rats, chiens, chats, bovins, porcins, oiseaux, reptiles...). Dans le milieu extérieur, ces bactéries jouent un rôle important dans la dégradation des matières organiques d'origine animale.

Les autres espèces du genre peuvent se comporter comme des pathogènes opportunistes notamment chez les individus hospitalisés, immunodéprimés, cathétérisés ou présentant des anomalies des voies urinaires. *Proteus mirabilis* est l'espèce la plus fréquemment isolée de prélèvements cliniques suivie de *Proteus vulgaris* et de *Proteus penneri*.

Chez l'homme, les infections les plus fréquentes concernent l'appareil urinaire [1]. Elles résultent soit d'une infection systémique soit d'une infection ascendante au cours de laquelle la bactérie colonise, étape par étape, l'urètre, la vessie, l'uretère et finalement les reins. Après *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis* est la bactérie la plus souvent isolée des urines et elle est à l'origine d'infections graves (urolithiases, obstruction des voies urinaires, formation de cristaux de struvite [cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien], formation de calculs vésicaux ou rénaux, pyélonéphrites aiguës) et parfois mortelles. Ces infections sont fréquentes en milieu hospitalier et chez les patients âgés. Les infections extra-hospitalières sont souvent liées à une malformation des voies urinaires ou à une pathologie associée comme le diabète.

Les *Proteus mirabilis* sont également responsables d'infections diverses : surinfections des plaies, infections cutanées, infections de l'ombilic, infections de l'œil (éventuellement consécutives à l'utilisation de collyres contaminés), infections du tractus respiratoire, infections de l'oreille... et, plus rarement, de septicémies et de méningites particulièrement graves chez les nourrissons. Leur rôle dans des gastro-entérites infantiles et dans des gastro-entérites succédant à l'ingestion d'aliments contaminés a été évoqué.

I.4.2.4. *Candida albicans* : [9]

Candida albicans est l'espèce de levure la plus importante et la plus connue du genre *Candida*. Elle provoque des infections fongiques (candidiase ou candidose) essentiellement au niveau des muqueuses digestive et gynécologique. Les candidoses sont une cause importante de mortalité chez les patients immunodéprimés comme les patients atteints du sida, les patients cancéreux sous chimiothérapie ou après transplantation de moelle osseuse. Les candidoses orale et œsophagienne sont fréquentes chez le patient atteint du sida. Lorsque *Candida* s'infiltré dans le flux sanguin, l'infection devient systémique et on parle alors de candidémie. Les candidémies sont caractérisées par une mortalité de l'ordre de 40%. *Candida albicans* peut donner également une multitude d'autre infections car il s'agit d'un pathogène opportuniste très polyvalent, il peut être responsable d'infection superficielle cutanée, causer un érythème fessier chez les nouveau-nés, une bronchopneumonie et/ou une pneumonie, une vaginite, une balanite ou être responsable d'infections profondes.

Candida albicans est un organisme vivant à l'état naturel sur la peau, dans la bouche et le tube digestif de l'être humain. On le retrouve chez 80% de la population, et il n'entraîne habituellement aucune maladie ou symptôme en particulier. C'est un organisme commensal saprophyte.

Au XXI^e siècle, les personnes meurent de candidose, mais il s'agit de candidoses iatrogènes provoquées par l'emploi sans précautions de certaines thérapeutiques :

- La généralisation des thérapeutiques antibiotiques qui favorisent les *candida* en détruisant la flore antagoniste, et même, peut-être, directement, ont amené une sélection et une prolifération des souches pathogènes ;
- L'utilisation courante des corticoïdes et des immunodépresseurs, en abaissant la défense immunitaire, a permis le développement des formes les plus graves : septicémies à *candida*, candidose viscérale, granulome moniliasique, naguère très exceptionnels ;
- La grande diffusion des oestroprogestatifs de synthèse, en modifiant de manière permanente l'acidité vaginale, a banalisé la candidose vulvo-vaginale.

En plus de la prolifération des souches traditionnellement pathogènes (*C. albicans*, *C. tropicalis*...), il y a apparition d'une pathogénicité certaine chez des *candida* réputés non

pathogènes. *Candida albicans* demeure cependant à la fois le plus fréquemment rencontré et le plus régulièrement pathogène.

I.5. Mode opératoire :

I.5.1. Technique de l'étude utilisée :

Les essais sur l'activité antibactérienne et antifongique seront réalisés en utilisant la méthode de disques, les disques utilisés sont stérile et ont des diamètres de 0.9 mm. Le milieu *mueller-hinton* a été entrepris comme milieu de culture pour les espèces bactérienne et le milieu *sabouraud* pour le *candida albicans*.

Milieu de MUELLER-HINTON [10]: (g/l) pH = 7.4

- o Macération de viande de boeuf 300ml
- o Péptone de caséine 17.5g
- o Amidon de maïs 1.5g
- o Agar-Agar 17g

Milieu de Sabouraud [10]: (g/l) pH= 6.0

- o Péptone..... 10 g
- o Glucose massé.....20 g
- o Agar-agar..... 15 g
- o Eau distillée (qsp)..... 1000 ml
- o vitamines et facteurs de croissance.

I.5.2. Préparation de l'inoculation bactérienne :

Les suspensions de microorganismes sont préparées à partir de bouillons d'enrichissement de différentes souches.

Dans chaque tube de 5ml de bouillon nutritif on en ensemence chaque bactérie à part et on les incube à 37°C pendant 24 heures.

I.5.3. L'ensemencement :

En premier lieu, on dissout le milieu de culture (la gélose) à 100°C dans un bain marie, on le laisse refroidir jusqu'à 50°C, elle doit être coulée en boîte de pétri de façon à

obtenir une épaisseur de 4 mm. On déverse une petite quantité de l'inoculation bactérienne d'une façon à recouvrir toute la surface gélosée. Enfin, on sèche les boîtes ensemencées pendant 15 minutes.

La distribution des disques : On dispose nos produits à tester sur les disques humides préalablement stérilisés à 80°C pendant 10 minutes, puis déposés à la surface d'un milieu de gélose, coulé en boîte de Pétri préalablement ensemencée en surface en nappe à l'aide d'une suspension de la bactérie étudiée.

On dépose ensuite les boîtes de pétri pour incubation à 37°C pendant 24 heures pour les bactéries et à 28°C pendant 72°C pour la levure. A la sortie de l'étuve, l'absence de la croissance microbienne se traduit par un halo translucide autour des disques, la lecture se fait par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition et exprimé en millimètres [10].

I.6. Résultats et interprétations :

I.6.1. Résultats et discussion de l'activité antibactérienne :

Après 24 heures d'incubation à 37°C, on peut remarquer l'apparition des diamètres du halo d'inhibition entourant les disques pour certaines souches, qu'on a mesuré en millimètres pour avoir les résultats suivants :

Tableau 20. Evaluation de l'activité des produits seuls sur les souches bactériennes.

Souches bactériennes	Zone d'inhibition des composés chimiques (mm)		
	Octanediamine	Octadécanol	Eicosanol
Staphylococcus aureus	28	12	-
Echirichia Coli	25	12	-
Proteus mirabilis	14	10	-

La première remarque à établir de ces résultats est que l'Octanediamine présente une activité antibactérienne considérable sur toutes les souches utilisées, suivi de l'Octadécanol. L'Eicosanol, par contre, montre une résistance aux bactéries utilisées.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes :

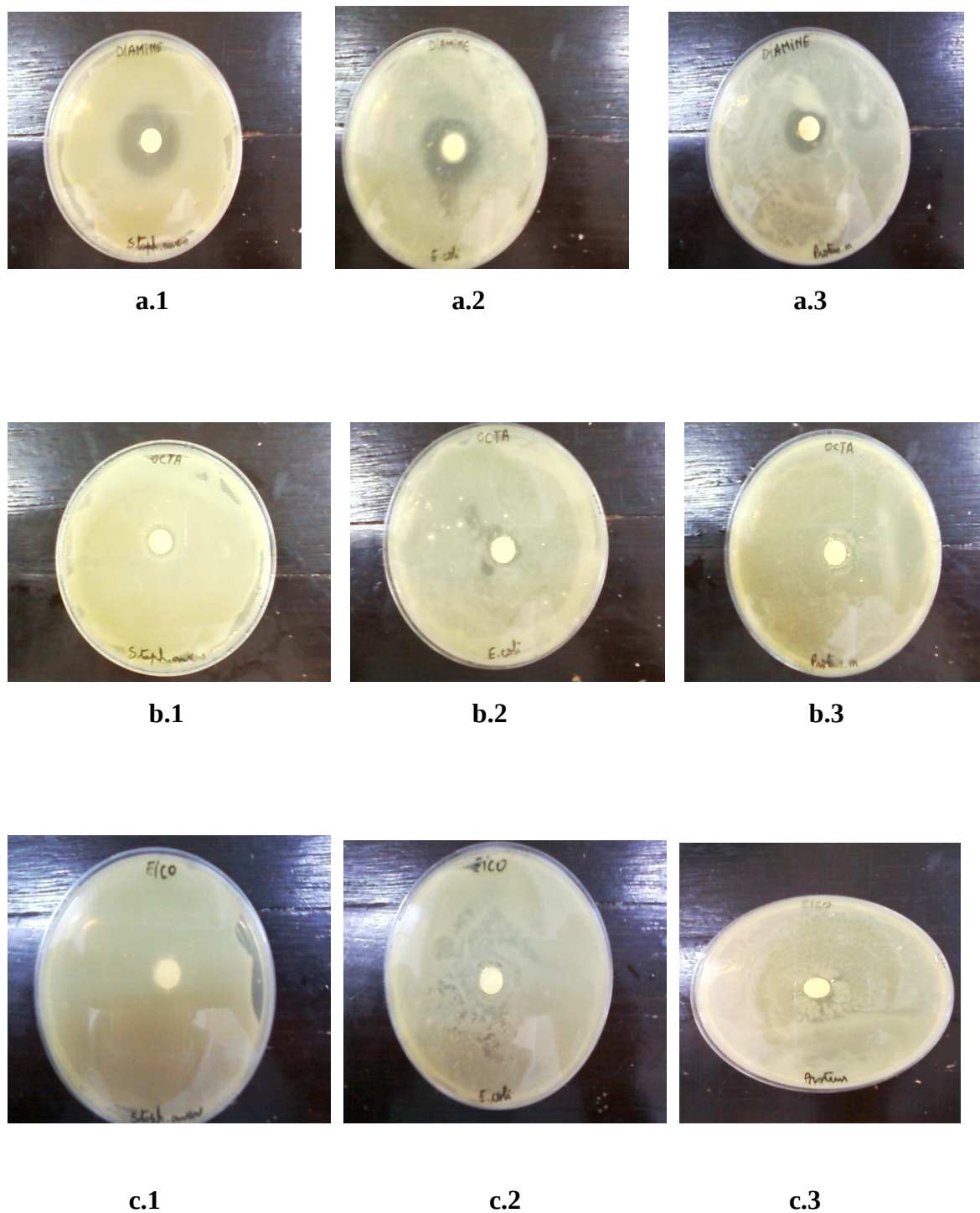


Figure 38. L'action des produits chimiques seuls (a- Octanediamine, b- Octadécanol, c- Eicosanol) sur les bactéries étudiées (1- Staphylococcus aureus, 2- E. coli, 3- Proteus mirabilis).

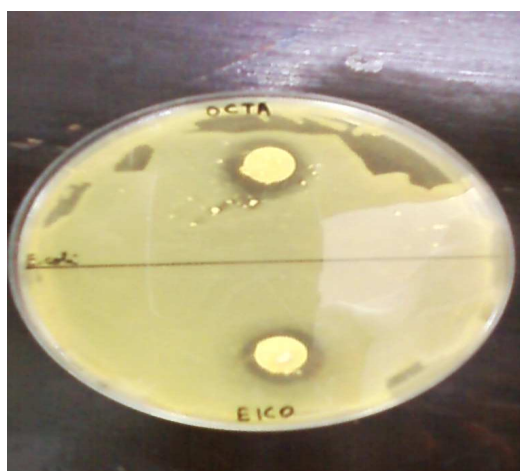
Tableau 21. Evaluation de l'activité antibactérienne des mélanges équimolaires :
Octanediamine + Alcools gras sur les souches bactériennes.

Souches bactériennes	Zone d'inhibition des composés chimiques (mm)	
	Octanediamine+Octadécanol	Octanediamine + Eicoanol
Staphylococcus aureus	12	11
Echirichia Coli	14	16
Proteus mirabilis	11	12

Malgré que l'Eicosanol seul ne présente aucune activité antibactérienne, mais en association avec l'Octanediamine, la sensibilité envers ces bactéries est nettement présente. Le mélange équimolaire de l'Octadecamine + Octadécanol présente lui aussi une sensibilité aux souches étudiées, qui est moins importante que le système Octanediamine + Eicoanol. Les résultats obtenus sont montrées sur les figures suivantes :



(1)



(2)



(3)

Figure 39. L'action des mélanges équimolaires : Octanediamine + Alcools gras sur les souches bactériennes étudiées (1- *Staphylococcus aureus*, 2- *Escherichia coli*, 3- *Proteus mirabilis*).

I.6.2. Résultats et discussion de l'activité antifongique :

Après l'incubation de trois jours à 28°C, la lecture des résultats se fait par la mesure du diamètre de l'auréole d'inhibition développée autour des disques. Les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau suivant :

Tableau 22. Evaluation de l'activité antifongique des produits seuls et des mélanges équimolaires : Octanediamine + Alcools gras sur le candida albicans.

Levure	Zone d'inhibition des composés chimiques (mm)				
	Octanediamine	Octadécanol	Eicosanol	Octanediamine + Octadécanol	Octanediamine + Eicoanol
Candida albicans	18	-	-	-	-

Il est intéressant de remarquer que l'association de l'Octanediamine avec les alcools gras ne donne aucune activité antifongique, bien que l'Octanediamine seul soit doué d'une activité inhibitrice sur le candida albicans.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes :



(1)



(2)



(3)



(4)

Figure 40. L'action des produits seuls (1- Octadécanol, 2- Eicosanol, 3- Octanediamine) et des mélanges équimolaires (4- Octanediamine + Alcools gras) sur le candida albicans.

Conclusion :

L'activité antimicrobienne des différents composés chimiques a été étudiée sur des souches microbiennes d'intérêt médical. Le test réalisé par la méthode des disques sur trois composés chimiques « seuls » et en mélange a permis de mettre en évidence l'activité antimicrobienne de ces composés, ce qui indique aussi l'efficacité de la méthode utilisée.

D'une façon générale, les systèmes Octanediamine + Octadécanol et Octanediamine + Eicosanol ont une activité antibactérienne qui varie d'une souche à une autre ; mais le meilleur résultat est observé pour *E. coli* de diamètre d'inhibition est de 14 mm et 16 mm respectivement. Par contre, ces systèmes montrent une résistance à la levure.

Les alcools gras étudiés ne présentent pas une activité antifongique, en l'occurrence, seul l'Octadécanol est sensible aux bactéries, il montre une activité très faible (la zone d'inhibition varie entre 10 et 12 mm).

L'Octanediamine a une activité antibactérienne et antifongique remarquable, surtout pour le *Staphylococcus aureus*, 28 mm d'auréole d'inhibition, ce qui est très intéressant.

composés	Zone d'inhibition des composés chimiques (mm)				
	Octanediamine	Octadécanol	Eicosanol	Octanediamine + Octadécanol	Octanediamine + Eicoanol
Levure et bactéries					
<i>Candida albicans</i>	18	-	-	-	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	28	12	-	12	11
<i>E. coli</i>	25	12	-	14	16
<i>Proteus mirabilis</i>	14	10	-	11	12

Références bibliographiques :

- [1] D. Monnet, C. Richard: Autres Enterobacteriaceae. in : J. Freney, F. Renaud, W. Hansen et C. Bollet : Manuel de bactériologie clinique, volume 2, 2^{ème} édition, Elsevier, collection Option Bio, Paris, 1053-1128, 1994.
- [2] Collier, L., Balos, A., **1998**, Arnold London, vol 2, p.11-44.
- [3] Davis, B., Dulbecco, R., **1990**, Microbioogy, Ed. Lippincott, 4th ed., p.1215.
- [4] Nauciel, C., **2000**, Bactériologie médicale, Ed. Masson, p.5-11, 17, 21, 35, 45, 55, 65, 75.
- [5] Sudbery P., N. Gow and J. Berman. Trends in microbiology. 2004.
- [6] Bennett, R.J. and A.D. Johnson. Embo J 22: 2505-2515. 2003.
- [7] Cours de bactériologie, DCEM1, 2007/2008, Faculté de médecine de Nantes.
- [8] GAASTRA (W.), van OOSTEROM (R.A.A.), PIETERS (E.W.J.), BERGMANS (H.E.N.), van DIJK (L.), AGNES (A.) et ter HUURNE (H.M.) : *Vet. Microbiol.*, 48, 57-71, 1996.
- [9] Bennet, R.J. and A.D. Johnson. Mating in *Candida albicans* and the search for a sexual cycle. *Annu. Rev. Microbiol.* 59:233-255. 2005.
- [10] J.L. Fauchère, J.L. Avril, « Bactériologie générale et médicale », Ellipses 1988.

CONCLUSION GENERALE

La détermination des propriétés thermodynamiques des mélanges présente un intérêt pratique résultant surtout de l'importance des grandeurs thermodynamiques dans l'élaboration des procédés chimiques. L'objectif de cette étude était de déterminer des propriétés thermodynamiques des composés organiques puis de les interpréter à l'aide de plusieurs modèles thermodynamiques.

Pour interpréter une grandeur thermodynamique, obtenue expérimentalement, on est souvent obligée de se contenter de corrélations, d'équations ou d'autres modèles faisant intervenir les propriétés, la structure de corps purs et construits à partir d'un certain nombre de paramètres.

Les coefficients d'activité à dilution infinie de différentes familles de composés organiques à savoir : paraffines, oléfines, alcools, chloroalcane, acétates, éthers, cyclohexane et aromatique dans l'Octadecanol et l'Eicosanol, ont été déterminés à des températures variant entre 333,15 et 353,15K par CGL. La technique du CGL a été choisie en raison de la possibilité d'une détermination rapide et fiable des valeurs de γ_i^∞ . Les résultats montrent une grande solubilité des alcools gras étudiés dans les éthers.

Les données thermodynamiques relatives à ces mélanges ne sont pas facilement disponibles. En utilisant ces données, le comportement de ces systèmes peut être évalué dans des conditions différentes.

Les différentes interactions entre les solutés et les solvants ont été calculés en utilisant la méthode d'Abraham. Cette méthode, semble être la plus efficace pour le calcul des interactions intermoléculaires.

Ce travail montre que la DSC est une technique efficace dans la détermination des équilibres liquide-solide de mélanges complexes. Les systèmes aromatiques + diamines sont à eutectique simple tandis que les systèmes N-alcanols + diamines montrent un phénomène d'association de ces mélanges binaires dû au comportement polymorphique des N-alcanols. Ces résultats sont confrontés aux résultats obtenus par diffraction aux Rayons X.

Les ELS calculés à l'aide des modèles UNIFAC (versions Larsen et Gmehling) concordent avec ceux déterminés expérimentalement. Les déviations observées par rapport à ces derniers restent acceptables pour des méthodes prévisionnelles et sont attribuées à la complexité des systèmes abordés et à l'effet de proximité dans le cas des binaires polyaromatiques + diamines.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'activité antimicrobienne de mélanges alcools gras+ diamine et cela dans le but de prévoir leur application dans l'industrie pharmaceutique.

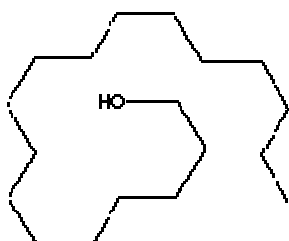
Les perspectives de ce travail peuvent être abordées sur l'étude thermodynamiques des équilibres liquide-solide des systèmes binaires et ternaires comportant différents alcools à longues chaînes en mélange avec des diamines aromatiques et linéaires, afin de prévoir leur évolution résultante d'une variation de la température et de la composition, de confirmer les substitutions effectuées lors de la prédiction par le modèle UNIFAC et participer à l'enrichissement de la banque de données.

Toutefois, il serait intéressant de continuer cette étude et d'approfondir les caractéristiques fonctionnelles de nos mélanges (alcools gras+ diamine) par des méthodes spectroscopiques telles FTIR, RMN, thermomicroscopie et le suivi des modes d'évolutions microstructurales.

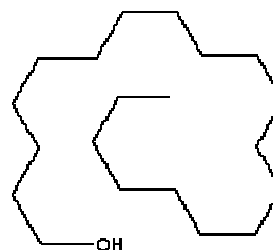
ANNEXE 1

Tableau 1. Origine et pureté des produits utilisés comme solutés en CGL.

Produits		Pureté (%)	Origine
Octadécanol	(C ₁₈ OH)	≥ 97	Fluka
Eicosanol	(C ₂₀ OH)	≥ 97	Fluka
n-Pentane	(C ₅)	≥ 99	Fluka
n-Hexane	(C ₆)	≥ 98	Merck
n-Octane	(C ₈)	≥ 99	Fluka
1-Pentène	(C ₅ =)	≥ 99	Fluka
1-Heptène	(C ₇ =)	≥ 99	Fluka
Méthanol	(Me-OH)	≥ 98	Merck
Ethanol	(Et-OH)	≥ 99	Fluka
Propanol	(Prop-OH)	≥ 99	Fluka
Butanol	(But-OH)	≥ 98	Fluka
Chloroforme	(CH-Cl ₃)	≥ 98	Fluka
Dichlorométhane	(CH ₂ Cl ₂)	≥ 98	Aldrich
Tétrachlorure de carbone	(CCl ₄)	≥ 98	Merck
Chloropropane	(C ₃ Cl)	≥ 99	Fluka
Chlorobutane	(C ₄ Cl)	≥ 98	Aldrich
Acétone		≥ 98	Aldrich
Tétrahydrofurane	(THF)	≥ 99	Fluka
Cyclohexane	(CyC ₆)	≥ 99	Fluka
Ethyl acétate	(Et-AC)	≥ 98	Fluka
Butyl acétate	(But-AC)	≥ 99	Fluka
Acétonitrile		≥ 97	Merck
Diéthylether	(Dieth-ether)	≥ 97	Merck
Toluène		≥ 99	Fluka



(A)



(B)

Figure 1 : Structure moléculaire de : (A) Octadécanol, (B) Eicoanol

ANNEXE 2

Tableau 2. Paramètres d'Abraham : R_2 , π_2^H , α_2^H , β_2^H , L^{16} des différents solutés organiques.

Soluté (2)	R_2	π_2^H	α_2^H	β_2^H	L^{16}
Pentane	0	0	0	0	2.162
Hexane	0	0	0	0	2.668
Octane	0	0	0	0	3.677
Méthanol	0.278	0.44	0.43	0.47	0.970
Ethanol	0.246	0.40	0.37	0.48	1.485
Propanol	0.236	0.42	0.33	0.48	2.031
Butanol	0.224	0.42	0.37	0.48	2.601
Dichlorométh	0.387	0.57	0.1	0.05	2.019
Chloropropan	0.216	0.40	0	0.1	0.202
Chlorobutane	0.210	0.40	0	0.1	2.722
Chloroforme	0.425	0.49	0.15	0.02	2.480
CCl ₄	0.458	0.38	0	0	2.823
Et Acetate	0.106	0.62	0	0.45	2.314
Bt Acetate	0.071	0.60	0	0.45	3.353
Acétonitrile	0.237	0.9	0.07	0.32	1.739
Acétone	0.179	0.7	0.04	0.49	1.696
pentène	0.093	0.08	0	0.07	2.013
heptène	0.092	0.08	0	0.07	3.063
Cyclohexane	0.305	0.1	0	0	2.964
Toluène	0.601	0.52	0	0.14	3.325
THF	0.289	0.52	0	0.48	2.636
Diéthyléther	0.041	0.27	0	0.45	2.061

ANNEXE 3

Tableau 3. Découpage des molécules en groupes selon le modèle UNIFAC (version Gmehling)

Composé	Groupes de molécules
Octadécanol	CH ₃ : 1, CH ₂ : 17, OH : 1
Eicosanol	CH ₃ : 1, CH ₂ : 19, OH : 1
Octanediamine	CH ₂ : 6, CH ₂ NH ₂ : 2
Decanediamine	CH ₂ : 8, CH ₂ NH ₂ : 2
Naphthalène	AC : 2, ACH : 8
Biphényle	AC : 2, ACH : 10

Tableau 4. Volume et surfaces des groupes fonctionnels

Groupe principal	m/n	Groupe	R _k	Q _k
Alcane CH ₂	1	CH ₃	0.6325	1.0608
	2	CH ₂	0.6325	0.7081
Aromatique ACH	3	AC	0.3763	0.2113
		ACH	0.3763	0.4321
Alcool	5	OH	1.2302	0.8927
Amine	14	CH ₂ NH ₂	1.6607	1.3377

Exemple de paramètres d'interactions (a_{ij}) :

1. Pour le système N-Alcanols (1) + Octanediamine (2)

a _{ij}	1	1	5	14
1	0	0	2777.0	-164.04
	0	0	-4.674	4.9683
	0	0	0.1551.10 ⁻²	-0.1025.10 ⁻¹
1	0	0	2777.0	-164.04
	0	0	-4.674	4.9683
	0	0	0.1551.10 ⁻²	-0.1025.10 ⁻¹
5	1606	1606	0	-923.7
	-4.746	-4.746	0	2.4680
	0.9181.10 ⁻³	0.9181.10 ⁻³	0	0
14	326.04	326.04	75.63	0
	-2.6348	-2.6348	-0.1511	0
	0.3358.10 ⁻²	0.3358.10 ⁻²	0	0

2. Pour le système Polyaromatiques (1) + Decanediimine (2)

a_{ij}	1	3	3	14
1	0 0 0	114.20 0.0933 0	114.20 0.0933 0	-164.04 4.9683 $-0.1025 \cdot 10^{-1}$
3	16.070 -0.2998 0	0 0 0	0 0 0	2036.0 -8.729 0.008138
3	16.070 -0.2998 0	0 0 0	0 0 0	2036.0 -8.729 0.008138
14	326.04 -2.6348 $0.3358 \cdot 10^{-2}$	-121.00 -1.9010 0.006999	-121.00 -1.9010 0.006999	0 0 0