

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 GENIE MECANIQUE ET GENIE DES PROCEDES



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de : **Magister**

En : **Chimie Industrielle**

Spécialité : **Génie des procédés.**

Par

BENKHENNOUF Mustapha

SUJET

**MESURE ET CALCUL DES SOLUBILITES
DE COMPOSES ORGANIQUES**

Soutenu publiquement le 04 juin 2005 ; Devant le jury composé de :

- Mr. H. Ait Amar, Professeur, USTHB _____ Président
Mr. A. Dahmani, Professeur, USTHB _____ Directeur de thèse
Mme. Z. Bendjama, Maître de Conférences, USTHB _____ Examineur
Mr. A. Azzi, Maître de Conférences, USTHB _____ Examineur

Remerciements

je remercie, Monsieur le Professeur Abdallah Dahmani, pour m'avoir proposé, et dirigé mes travaux de recherche et de m'avoir soutenu à mener à terme ce travail. Qu'il trouve ici toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je remercie, Monsieur le Professeur Hamid Ait Amar, pour l'intérêt continu qu'il porte à nos travaux, pour ces encouragements, et de nous avoir honoré en acceptant de présider notre jury.

Je remercie Madame Zoubida Bendjema, pour m'avoir encouragé sans cesse à poursuivre ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie Monsieur Abd el Ouahid Azzi pour l'intérêt qu'il a voulu porter à notre travail et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements vont à toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont aidé et soutenu pour l'aboutissement de ce travail ;

A tous, encore une fois merci.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I : Modèles thermodynamiques

I.1.	Introduction	3
I.2.	Les forces intermoléculaires	4
I.3.	Les modèles thermodynamiques	5
I.3.1.	La théorie de Van Laar	5
I.3.2.	La théorie de Scatchard Hildebrand	7
I.3.3.	La théorie du réseau	8
I.3.4.	Modèle de Flory-Huggins	10
I.3.5.	Le modèle de Wilson	11
I.3.6.	Le modèle NRTL	12
I.3.7.	Le modèle UNIQUAC	14
I.3.8.	Méthodes de contribution de groupes	15
I.3.8.1.	Introduction	15
I.3.8.2.	Modèle ASOG (Analytical solution of group model)	16
I.3.8.3.	Modèle UNIFAC (The UNIQUAC functional group activity coefficient model)	17
❖	Version originale	17
❖	Version modifiée (Lyngby)	19
❖	Version modifiée (Dortmund)	20
I.3.8.4.	Modèle quasi chimique	21
❖	Modèle DISQUAC	22

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1	Introduction	24
II.2	Produits utilisés :	26
	Aperçu des molécules	27
II.3	Technique de Rossini	28
II.3.1	Appareillage	28
II.3.2	Mode opératoire	30
II.4	DSC	31
II.4.1	Introduction	31
II.4.2	Instrumentation et analyse du signal.	31
II.4.3	Etalonnage.	34
II.4.4	Applications : Appareils et procédures	35
	Appareils	35
	Procédures	35

Chapitre III : Résultats

III.1.	Technique de Rossini	36
III.2.	DSC	41
III.2.1.	Corps purs	41
III.2.2.	Mélanges	50
III.2.3.	Thermogrammes	55

Chapitre IV : Application des modèles thermodynamiques

IV.1.	Modèles semi-empiriques	103
IV.1.1	Modèle de Wilson	103
IV.1.2.	Modèle NRTL	105
IV.2.	Modèles de contribution de groupes	114

Conclusion		125
-------------------	--	------------

Bibliographie.		126
-----------------------	--	------------

LISTE DES FIGURES

Figure II.1 : Diagramme pression-température d'un constituant pur	25
Figure II.2 : Appareil de Rossini	29
Figure II.3 : Les principes de (a) heat-flux DSC et (b) power compensation DSC	33
Figure III.1 : courbe de refroidissement	36
Figure III.2 : Equilibre liquide-solide du système Bromohexadecane + Tétrachlorure de carbone (2)	37
Figure III.3 : Equilibre liquide-solide du système Bromohexadecane + Cyclohexane	38
Figure III.4 : Equilibre liquide-solide du système Bromohexadecane + Benzène	39
Figure III.5 : Equilibre liquide-solide du système Bromohexadecane + Xylène	40
Figure III.6 : Naphtalène pur analysé par DSC 7 Perkin Elmer.	42
Figure III.7 : Naphtalène pur analysé par DSC 111 SETARAM.	43
Figure III.8 : 2,3Dimethylnaphtalène pur analysé par DSC 7 Perkin Elmer.	44
Figure III.9 : 2,3Dimethylnaphtalène pur analysé par DSC 111 SETARAM	45
Figure III.10 : Biphenyl pur analysé par DSC 7 Perkin Elmer.	46
Figure III.11 : Biphenyl pur analysé par DSC 111 SETARAM	47
Figure III.12 : Anthracène pur analysé par DSC 111 SETARAM	48
Figure III.13 : Anthracène Biphenyl pur analysé par DSC 111 SETARAM	49
Figure III.14 : Equilibre liquide-solide du système binaire Naphtalène + Biphenyl	51
Figure III.15 : Equilibre liquide-solide du système Biphenyl + 2,3Dimethylnaphtalène	52
Figure III.16 : Equilibre liquide-solide du système 2,3Diméthylnaphtalène + Naphtalène	53
Figure III.17 : Equilibre liquide-solide du système Anthracène + 2,3Dimethylnaphtalène	54
Figure III.18 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :	
Thermogramme pour $X_1 = 0.100$	56
Figure III.19 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :	
Thermogramme pour $X_1 = 0.200$	57
Figure III.20 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :	
Thermogramme pour $X_1 = 0.300$	58
Figure III.21 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :	
Thermogramme pour $X_1 = 0.400$	59
Figure III.22 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :	
Thermogramme pour $X_1 = 0.499$	60
Figure III.23 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :	
Thermogramme pour $X_1 = 0.599$	61
Figure III.24 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :	
Thermogramme pour $X_1 = 0.700$	62
Figure III.25 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :	
Thermogramme pour $X_1 = 0.800$	63
Figure III.26 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :	
Thermogramme pour $X_1 = 0.899$	64
Figure III.27 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	
Thermogramme pour $X_1 = 0.100$	65

Figure III.28 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.100$	_____ 66
Figure III.29 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.199$	_____ 67
Figure III.30 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.199$	_____ 68
Figure III.31 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.199$	_____ 69
Figure III.32 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.299$	_____ 70
Figure III.33 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.299$	_____ 71
Figure III.34 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.399$	_____ 72
Figure III.35 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.399$	_____ 73
Figure III.36 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.496$	_____ 74
Figure III.37 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.600$	_____ 75
Figure III.38 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.700$	_____ 76
Figure III.39 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.799$	_____ 77
Figure III.40 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.799$	_____ 78
Figure III.41 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.900$	_____ 79
Figure III.42 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.100$	_____ 80
Figure III.43 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.199$	_____ 81
Figure III.44 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.300$	_____ 82
Figure III.45 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.400$	_____ 83
Figure III.46 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.501$	_____ 84
Figure III.47 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.599$	_____ 85
Figure III.48 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.700$	_____ 86
Figure III.49 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.800$	_____ 87
Figure III.50 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.900$	_____ 88

Figure III.51 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.100$	_____ 89
Figure III.52 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.222$	_____ 90
Figure III.53 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.292$	_____ 91
Figure III.54 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.392$	_____ 92
Figure III.55 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.392$	_____ 93
Figure III.56 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.496$	_____ 94
Figure III.57 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.594$	_____ 95
Figure III.58 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.594$	_____ 96
Figure III.59 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.699$	_____ 97
Figure III.60 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.699$	_____ 98
Figure III.61 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.779$	_____ 99
Figure III.62 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.779$	_____ 100
Figure III.63 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.902$	_____ 101
Figure III.64 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):	_____
Thermogramme pour $X_1 = 0.902$	_____ 102

Figure IV.1 : Application du modèle de Wilson dans le calcul des diagrammes d'équilibre	_____
liquide-solide du système binaire Naphtalène + Biphenyl	_____104
Figure IV.2 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre	_____
liquide-solide du système Bromohexadecane + Tétrachlorure de carbone	_____106
Figure IV.3 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre	_____
liquide-solide du système Bromohexadecane (1) + Cyclohexane (2)	_____107
Figure IV.4 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre	_____
liquide-solide du système Bromohexadecane (1) + Xylène (2)	_____108
Figure IV.5 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre	_____
liquide-solide du système Bromohexadecane (1) + Benzène (2)	_____109
Figure IV.6 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre	_____
liquide-solide du système 2,3 Dimethyl-naphtalène (1) - Naphtalène (2)	_____110
Figure IV.7 Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre	_____
liquide-solide du système Naphtalène (1) - Biphenyl (2)	_____111
Figure IV.8 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre	_____
liquide-solide du système Biphenyl (1) - 2,3 Dimethyl-naphtalène (2)	_____112
Figure IV.9 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre	_____
liquide-solide du système Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalene (2)	_____113
Figure IV.10 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système	_____
Bromohexadecane (1) + Tétrachlorure de carbone (2)	_____117
Figure IV.11 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système	_____
Bromohexadecane (1) + Cyclohexane (2)	_____118
Figure IV.12 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système	_____
Bromohexadecane (1) + Xylène (2)	_____119
Figure IV.13 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système	_____
Bromohexadecane (1) + Benzène (2)	_____120
Figure IV.14 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système	_____
2,3 Dimethyl-naphtalène (1) - Naphtalène (2)	_____121
Figure IV.15 Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système	_____
Naphtalène (1) - Biphenyl (2)	_____122
Figure IV.16 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système	_____
Biphenyl (1) - 2,3 Dimethyl-naphtalène (2)	_____123
Figure IV.17 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système	_____
Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalene (2)	_____124

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Origine des produits utilisés	26
Tableau III.1 : Equilibre liquide-solide du système Bromohexadecane + Tétrachlorure de carbone (2)	37
Tableau III.2 : Equilibre liquide-solide du système Bromohexadecane + Cyclohexane	38
Tableau III.3 : Equilibre liquide-solide du système Bromohexadecane + Benzène	39
Tableau III.4 : Equilibre liquide-solide du système binaire	40
Tableau III.5 : températures et enthalpies de fusion des corps purs étudiés	41
Tableau III.6 : Equilibre liquide-solide du système Naphtalène + Biphenyl	51
Tableau III.7 : Equilibre liquide-solide du système Biphenyl + 2,3Dimethylnaphtalène	52
Tableau III.8 : Equilibre liquide-solide du système 2,3Dimethylnaphtalene + Naphtalène	53
Tableau III.9 : Equilibre liquide-solide du système Anthracène + 2,3Dimethylnaphtalene	54
Tableau IV.1 : Les paramètres d'interaction Δg_{ij} pour le calcul diagramme de l'équilibre du système naphtalène(1) + Biphenyl(2) selon le modèle de Wilson.	103
Tableau IV.2 : Paramètres d'interaction ainsi que les déviations standards σ (T) des différents binaires étudiés	105
Tableau IV.3 : Paramètres géométriques (version Dortmund)	114
Tableau IV.4 : Paramètres géométriques (version Lingby).	114
Tableau IV.5 : Paramètres d'interactions (version Dortmund)	115
Tableau IV.6 : Paramètres d'interactions (version Lingby).	116

Introduction générale

Introduction générale

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 diagrammes de phase jouent un rôle très important en chimie, ils établissent l'existence de phases et ils en précisent les conditions et les champs d'existence, ils sont à la base de nombreuses méthodes de traitement, de préparation, de séparation et de purification.

Ainsi, l'étude des équilibres liquides-solides des systèmes organiques en particulier, du fait de la prééminence industrielle des molécules organiques, établie actuellement en millions de composés connus et qui peuvent être de complexité variable, est d'un intérêt indéniable.

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

Ainsi, nous nous sommes intéressés, à faire les mesures de solubilité de systèmes organiques complexes par analyse thermique simple (technique de Rossini) et par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry).

La DSC, technique d'analyse thermique d'applications diverses, est de plus en plus utilisée dans le domaine de contrôle de la qualité et dans les recherches relatives aux produits industriels tels que les polymères, les produits pharmaceutiques, les argiles et substances minérales, les métaux et les alliages.

Les résultats expérimentaux obtenus ont servi par la suite à tester quelques modèles thermodynamiques empiriques.

Les modèles thermodynamiques appropriés choisis ont répondu globalement aux prédictions ; les écarts relatifs par rapport à ceux là, nous ont permis de faire quelques discussions sur les différents aspects de la question des équilibres liquides solides de composés organiques.

Ainsi donc, de discuter entre autres de l'influence, de la nature et l'intensité des interactions entre groupements fonctionnels (la base sur laquelle ont été édifiés les modèles) des composés organiques étudiés ; et d'apprécier l'application d'un modèle par rapport à un autre selon les systèmes étudiés.

Les caractéristiques d'interactions des groupes fonctionnels sont dépendants bien entendu de la nature et de la conformation des molécules (taille, forme) responsables de la structure et du comportement des mélanges.

Dans ce travail, nous avons donc déterminé les diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes binaires de composés organiques, en utilisant deux techniques, la technique de Rossini d'une part, et par DSC d'autre part. Nous avons, d'autre part, appliqué à ces systèmes des modèles thermodynamiques prédictifs, qui nous ont permis ainsi de faire les comparaisons avec les résultats obtenus et d'en discuter des applications.

A l'aide de la technique de Rossini nous avons mesuré la solubilité du Bromohexadecane dans plusieurs solvants organiques.

- Bromohexadecane + tétrachlorure de carbone
- Bromohexadecane + Cyclohexane
- Bromohexadecane + Xylène
- Bromohexadecane + benzène,

Avec la DSC nous avons pu mesurer les diagrammes d'ELS des systèmes suivants :

- Naphtalène + 2,3-dimethylnaphtalene
- Naphtalène + Biphenyl
- 2,3-dimethylnaphtalene + Biphenyl
- 2,3-dimethylnaphtalene + anthracène

Chapitre I : Les modèles thermodynamiques

I.1. Introduction

La notion de liquide est une notion familière, l'état liquide étant, avec l'état solide et l'état gazeux, l'un des trois états communs de la matière. On peut étudier un liquide comme une phase condensée fluide. Cela signifie que le liquide a une masse spécifique élevée, proche de celle du solide, et qu'il est aisément déformable, au point d'adapter sa forme à celle des récipients dans lesquels il est placé, contrairement au solide.

De même par le fait que le liquide n'a pas une forme propre comme le gaz, il s'en rapproche, mais il s'en distingue parcequ'il ne diffuse pas dans tout l'espace qui lui est offert.

Les molécules dans un liquide conservent une certaine mobilité. Ce facteur s'ajoute au nombre et à la proximité pour rendre l'état liquide le plus complet et le plus complexe des trois états de la matière, ce qui conduit alors à l'utilisation des méthodes de la mécanique statistique pour décrire les liquides.

Le but de la théorie de solution réside dans la détermination des propriétés d'un mélange liquide en fonction des forces intermoléculaires qui déterminent ces propriétés.

Les propriétés thermodynamiques des solutions sont d'une large mesure dépendantes de la nature et l'intensité des interactions entre molécules et groupements fonctionnels responsables de la structure et du comportement des mélanges.

L'approche à la fois expérimentale et théorique ; les données expérimentales, principalement calorimétriques et volumétriques, permettent soit de vérifier ou améliorer les théories existantes, puis modéliser les systèmes et prévoir leur comportement aux conditions non accessibles expérimentalement.

La théorie simple des solutions liquides est celle déduite de la loi de Raoult, elle exprime la pression partielle de chaque composé en fonction de la pression de vapeur et la fraction molaire dans la phase liquide.

La relation de Raoult devient exacte si et seulement si, les composés du mélange sont identiques, et son échec est du aux différences des dimensions moléculaires et les forces intermoléculaires des constituants purs. Il apparaît utile d'utiliser la relation de Raoult comme référence et d'exprimer le comportement observé des solutions réelles comme une déviation du comportement calculé par la loi de Raoult [1,2].

I.2. Les forces intermoléculaires

Les liaisons physiques résultent des forces intermoléculaires s'exerçant entre atomes ou molécules distinctes, en contraste avec les liaisons chimiques qui mettent en jeu les forces intramoléculaires.

Dans un liquide, les forces intermoléculaires sont plus faibles que dans un solide : les molécules sont en effet soumises à une agitation thermique. Un liquide est une substance compacte partiellement ordonnée. Les molécules d'un liquide sont ordonnées à courte distance mais désordonnées à longue distance.

Le comportement moléculaire dépend, pour une grande part, de l'équilibre entre les forces d'attraction ou de répulsion des molécules.

Les forces d'attraction, qui s'exercent à grande distance, sont à l'origine de la cohésion des molécules dans un liquide.

Le phénomène des forces de répulsion, de faible portée, est plus complexe. Celui-ci est observé en général avec des molécules qui n'interagissent pas chimiquement. Ces forces deviennent significatives lorsque les nuages électroniques des molécules se recouvrent.

Le problème qui se pose réside en la prise en compte au niveau de leur résultante macroscopique des forces d'interaction moléculaires. Les forces intermoléculaires sont essentiellement de quatre sortes :

- Forces de polarisation (Keesom)
- Forces d'induction (Debye)
- Forces de dispersion (London)
- Forces d'association

A côté de ces forces d'attraction intermoléculaires existent des forces répulsives.

Les forces de dispersion sont les plus importantes parmi toutes les interactions attractives par leur universalité, ce sont le plus souvent les forces dominantes.

Les interactions de dispersion jointes à celles d'induction et d'orientation sont désignées collectivement interactions de van der Waals.

La connaissance de la structure des molécules du mélange, de la nature et l'intensité des forces intermoléculaires mises en jeu et induites, déterminent le choix du modèle thermodynamique à utiliser.

I.3. Les modèles thermodynamiques

La connaissance des propriétés d'équilibre thermodynamiques des mélanges, nécessaires dans les procédés chimiques, est essentielle pour la conception et la réalisation de nombreux processus technologiques.

L'approche à la fois expérimentale et théorique pour l'étude de ces propriétés thermodynamiques, a conduit à la conception d'un nombre considérable de modèles thermodynamiques.

La modélisation théorique et empirique, de la représentation et de l'extrapolation de données expérimentales, principalement calorimétriques, a connu des développements, et des corrections d'applications, considérables, portant principalement, sur le principe de l'influence de la nature et l'intensité des interactions (interactions polaires - non polaires), entre groupes fonctionnels responsables de la structure, et du comportement des mélanges, et de la conformation des molécules (taille, forme).

I.3.1. La théorie de Van Laar :

Van Laar [1,3] proposa un modèle très simple. Le mélange se faisant à température et pression constante. Il fait les approximations suivantes :

$$\begin{aligned} &\triangleright v^E = 0 \\ &\triangleright s^E = 0 \end{aligned}$$

Ainsi à pression constante :

$$\triangleright g^E = u^E + pv^E - Ts^E \quad (\text{I.1})$$

Il en résulte d'après les approximations de van Laar :

$$\triangleright g^E = u^E \quad (\text{I.2})$$

Il obtient :

$$g^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (\text{I.3})$$

Où : z^E : grandeur d'excès
 v^E : volume d'excès
 u^E : énergie interne d'excès
 g^E : enthalpie libre d'excès
 s^E : entropie d'excès

Une représentation mathématique particulière de l'équation (I.3) est :

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left[1 + \frac{A' x_1}{B' x_2}\right]^2} \quad (\text{I.4})$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left[1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right]^2} \quad (\text{I.5})$$

$$A' = \frac{b_1}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (\text{I.6})$$

$$B' = \frac{b_2}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (\text{I.7})$$

Les équations (I.4) et (I.5) sont les équations de Van Laar, elles relient le coefficient d'activité à la température, la composition et aux propriétés des constituants purs (a_1 , b_1) et (a_2 , b_2).

Deux caractéristiques importantes sont déduites des équations de Van Laar :

1. Le logarithme des coefficients d'activité est inversement proportionnel de la température.
2. Selon la théorie de Van Laar, les coefficients d'activité de chaque constituant sont différents de 1 (>1) ; cette théorie prévoit souvent des déviations positives à l'idéalité.

I.3.2. La théorie de Scatchard Hildebrand :

Scatchard et Hildebrand [1,3,4,5] ont estimé que la théorie de Van Laar peut être améliorée, si elle était libérée des approximations de l'équation d'état de van der Waals ; cela peut être réalisé par la définition d'un paramètre C selon :

$$C = \frac{\Delta U_{i \text{ vap}}}{V_i^l} \quad (\text{I.8})$$

Où $\Delta U_{i \text{ vap}}$ est l'énergie de vaporisation, et C paramètre appelé "densité de l'énergie cohésive".

On obtient :

$$U^E = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \phi_1 \phi_2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (\text{I.9})$$

avec ϕ_i , la fraction volumique du constituant i ,

$$\phi_i = \frac{x_i v_i}{\sum_j x_j v_j} \quad (\text{I.10})$$

et δ_i est appelé paramètre de solubilité ,

$$\delta_i = C_i^{1/2} = \left(\frac{\Delta U_{i \text{ vap}}}{v_i^l} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_i^{\text{vap}} - RT}{v_i^l} \right)^{1/2} \quad (\text{I.11})$$

Pour compléter leur théorie de solution, Scatchard et Hildebrand ont fait intervenir une autre hypothèse : à température et pression constante, l'entropie d'excès s'annule.

Cette supposition est conforme à celle de Hildebrand (le volume d'excès des solutions régulières est négligeable).

$$g^E = u^E$$

d'où :

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \phi_2^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (\text{I.12})$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (\text{I.13})$$

Les équations (I.12) et (I.13) correspondent à une solution régulière, celle ci présente une déviation positive à l'idéalité.

Les paramètres de solubilité δ_1 et δ_2 dépendent de la température, mais leur différence est souvent presque indépendante de la température.

Les équations de la solution régulière donnent une bonne représentation semi-quantitative des coefficients d'activité des constituants non polaires. Aussi, la théorie du paramètre de solubilité prévoit une bonne estimation des enthalpies libres d'excès, g^E de plusieurs mélanges de liquides non polaires.

La théorie de Scatchard et Hildebrand ressemble beaucoup à celle de Van Laar, mais elle est libérée de toute équation d'état.

Les solutions régulières présentent une insuffisance pour des corps ayant des paramètres de solubilité voisins ou égaux, cette insuffisance peut être relevée par l'introduction d'une constante caractéristique du mélange l_{12} .

I.3.3. La théorie du réseau [1] :

Le liquide est considéré comme étant un réseau quasi-cristallin. Les déviations à l'idéalité des solutions liquides sont dues principalement aux effets suivants :

- Les forces d'attraction entre les molécules asymétriques diffèrent quantitativement de celles des molécules symétriques, ce qui amène à une augmentation de la chaleur de mélange.
- Si, les molécules asymétriques diffèrent considérablement en taille et en structure, l'arrangement moléculaire dans le mélange doit être différent de celui des liquides purs, ceci engendre une augmentation de l'entropie de mélange.
- On considère un mélange de deux liquides simples i et j, les molécules de type i et j sont petites, sphériques, symétriques, le rapport de leur taille est proche de l'unité.

On suppose que l'arrangement des molécules dans chaque liquide pur est celui de la solution régulière.

En vue de la similarité entre les deux types de molécules, le mélange de i et j est parfaitement en désordre. L'entropie de mélange de n_i molécules de i et n_j molécules de j s'écrit sous la forme :

$$\frac{\Delta S_{mélange}}{R} = -n_i \ln \left(\frac{n_i}{n_i + n_j} \right) - n_j \ln \left(\frac{n_j}{n_i + n_j} \right) \quad (I.14)$$

L'équation ci-dessus donne l'entropie de mélange d'une solution idéale.

Le processus de mélange à pression et température constantes se fait sans variation de volume :

$$h^E = u^E \quad (v^E = 0)$$

L'enthalpie libre d'excès d'une solution régulière est donnée par l'équation suivante :

$$g^E = Wx_i x_j \quad (\text{I.15})$$

Où W l'énergie d'interéchange, est définie comme suit :

$$W = Z \left[\Gamma_{ij} - \frac{1}{2} (\Gamma_{ii} + \Gamma_{jj}) \right] \quad (\text{I.16})$$

elle est lié aux interactions moléculaires.

Z est le nombre de coordination

Γ_{ii} est l'énergie potentielle d'une paire de molécules de type i-i

Γ_{ij} est l'énergie potentielle d'une paire de molécules de type i-j

Les coefficients d'activité sont donnés par :

$$RT \ln \gamma_i = \frac{Wx_j^2}{kT} \quad (\text{I.17})$$

$$RT \ln \gamma_j = \frac{Wx_i^2}{kT} \quad (\text{I.18})$$

Où k est la constante de Boltzmann.

I.3.4. Modèle de Flory-Huggins

Les écarts à l'idéalité sont attribués souvent aux interactions moléculaires, mais nous devons souligner l'influence de la différence de volume molaire sur le comportement idéal.

Selon Flory et Huggins [3,6,7], ces écarts à l'idéalité sont d'origine entropique et correspondent aux possibilités de répartition des molécules de polymères dans un réseau tridimensionnel. Une molécule polymérique est assimilée à une chaîne contenant un grand nombre de segments de même dimension, chaque segment occupe un site dans le réseau.

Si on a n_1 moles du solvant, et n_2 moles de polymère et m segments, le nombre total de sites est $(n_1 + mn_2)N_A$.

Les fractions volumiques ϕ_1 et ϕ_2 du solvant et du polymère, sont données par :

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + mn_2}$$

Flory et Huggins ont montré que, si le polymère amorphe (non cristallin) et le solvant sont mélangés sans aucun effet thermique (comportement athermique), la variation de l'enthalpie libre et de l'entropie de mélange sont données par l'expression suivante :

$$\frac{\Delta G_{\text{mélange}}}{RT} = \frac{\Delta S_{\text{mélange}}}{R} = -n_1 \ln \phi_1 - n_2 \ln \phi_2 \quad (\text{I.19})$$

L'expression de Flory et Huggins conduit à :

$$\frac{S^E}{R} = -x_1 \ln \left[1 - \phi_2 \left(1 - \frac{1}{m} \right) \right] - x_2 \ln [m - \phi_2 (m - 1)] \quad (\text{I.20})$$

L'arrangement algébrique de l'équation (I.20), montre que pour $m > 1$, $S^E > 0$

Par conséquent, le modèle de Flory et Huggins prévoit des déviations négatives de l'idéalité pour une solution athermique.

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R} = 0 - \frac{S^E}{R} < 0 \quad (\text{I.21})$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 \right] + \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 \quad (\text{I.22})$$

Le résultat théorique de Flory et Huggins peut être appliqué sur les solutions non athermiques, si et seulement si, un terme semi-empirique est impliqué dans l'expression de la chaleur de mélange, ce dernier tient compte des interactions énergétiques entre les constituants du mélange.

L'équation de Flory et Huggins d'un polymère devient :

$$\frac{\Delta G_{\text{mélange}}}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 (n_1 + m n_2) \quad (\text{I.23})$$

Où χ est le paramètre d'interaction de Flory, il est lié aux énergies d'interaction moléculaires par le paramètre d'inter-échange w_{12} .

$$\chi = -\frac{z(2\varepsilon_{21} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})}{2kT} = \frac{w_{12}}{kT} \quad (\text{I.24})$$

Le modèle de Flory et Huggins peut être approché de la théorie des solutions régulières en écrivant :

$$\chi = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{I.25})$$

où v_1 est le volume molaire du solvant, δ_1 et δ_2 les paramètres de solubilité du solvant et du polymère.

I.3.5. Le modèle de Wilson [3,8]

L'équation de Wilson par son habilité de s'adapter aux systèmes non idéaux mais miscibles s'est révélé d'un grand intérêt.

Le modèle semi- théorique de Wilson [8] est fondé sur le concept de la fraction volumique locale, où sont incorporés les effets dus à la différence des tailles des molécules dans la solution, ainsi que les interactions moléculaires.

Par analogie avec l'expression de Flory-Huggins, Wilson remplace la fraction volumique par la fraction volumique locale :

$$\xi_i = \frac{v_{il} x_i \exp\left(\frac{-g_{ii}}{RT}\right)}{\sum_j v_{jl} x_j \exp\left(\frac{-g_{ij}}{RT}\right)} \quad (\text{I.26})$$

Les paramètres d'interaction binaires Λ_{ij} sont définies comme suit :

$$\Lambda_{12} = \frac{v_{2L}}{v_{1L}} \exp\left[-\frac{g_{12} - g_{11}}{RT}\right] \quad (\text{I.27})$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_{1L}}{v_{2L}} \exp \left[-\frac{g_{21} - g_{22}}{RT} \right] \quad (\text{I.28})$$

avec : $g_{ij} = g_{ji}$; mais $g_{ii} \neq g_{jj}$

Ceci conduit à :

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (\text{I.29})$$

Le modèle de Wilson ne nécessite que deux paramètres ajustables par système binaire, s'applique correctement aux mélanges totalement miscibles, et aux équilibres liquide-vapeur.

L'équation de Wilson a été appliquée à un très grand nombre de systèmes polaires ou non polaires, et permet leurs corrélations de manière très satisfaisante.

I.3.6. Le modèle NRTL [3,9]

Le modèle NRTL (non random two liquids), équation développée par Renon et Prausnitz[9] est également fondée sur le concept de composition locale, mais présente l'avantage sur le modèle de Wilson, de pouvoir représenter des équilibres liquide-liquide.

En effet, le modèle NRTL introduit le concept de composition locale, basé sur l'hypothèse de la répartition non aléatoire des molécules j autour de la molécule i.

Ce modèle considère, pour un mélange de n constituants, n cellules élémentaires différentes.

Pour prendre en considération le caractère non aléatoire des molécules 1, 2, ..., j, ..., k, ..., n autour de la molécule i, on suppose que les fractions molaires locales X_{ji} et X_{ij} sont liées par la relation :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp\left(-\frac{\alpha_{ji} g_{ji}}{RT}\right)}{x_i \exp\left(-\frac{\alpha_{ii} g_{ii}}{RT}\right)} \quad (\text{I.30})$$

g_{ji} et g_{ii} sont les paramètres d'enthalpie libre pour des interactions de type j-i et i-i.

α_{ji} caractérise la répartition non aléatoire des molécules j autour des molécules i, ses valeurs sont comprises entre 0.2 et 0.47 selon le système binaire choisi.

α_i et α_j sont les fractions molaires globales des constituants i et j dans le mélange.

On pose de plus : $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

En remarquant que pour une cellule i , on en déduit les valeurs des compositions locales :

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp\left(-\frac{\alpha_{ji} C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_{k=1}^c x_k \exp\left(-\frac{\alpha_{ki} C_{ki}}{RT}\right)} \quad (\text{I.31})$$

L'équation NRTL contient pour chaque système binaire, trois paramètres ajustables.

L'enthalpie libre molaire d'excès d'un mélange de n constituants, peut s'écrire en explicitant les fractions molaires locales et en faisant apparaître les paramètres NRTL, comme suit :

$$g^E = RT \sum_{i=1}^c x_i \frac{\sum_{j=1}^c x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^c x_k G_{ki}} \quad (\text{I.32})$$

Où
$$G_{ji} = \exp\left[-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right] \quad (\text{I.33})$$

et
$$\tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (\text{I.34})$$

Le coefficient d'activité est donné par l'expression ci-dessous :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^c G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^c \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^c G_{kj} \tau_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \right] \quad (\text{I.35})$$

Tout comme l'équation de Wilson, le modèle NRTL présente une propriété importante; seuls les paramètres des systèmes binaires sont utilisés pour représenter les mélanges à multicomposants.

Le modèle NRTL nécessite trois paramètres par système binaire, dépendants de la température.

I.3.7. Le modèle UNIQUAC [3,10]

Le modèle UNIQUAC (universal quasi chemical), proposé par Abrams et Prausnitz [10], est lui aussi fondé sur le concept de composition locale, qui a été développé sur une base théorique de thermodynamique statistique, fournie par le modèle du réseau quasi chimique de Guggenheim[6].

La composition est considérée comme un concept local dépendant de l'environnement de la molécule, qui considère un paramètre de volume q_i et un paramètre d'aire r_i , dont les valeurs sont déterminées à partir des angles et des longueurs des liaisons d'un corps pur.

Le modèle UNIQUAC nécessite deux paramètres ajustables τ_{ij} et τ_{ji} par binaire.

L'enthalpie libre molaire d'excès est décomposée en une partie combinatoire et une partie résiduelle.

Les coefficients d'activité sont calculés en appliquant les expressions suivantes :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,comb} + \ln \gamma_{i,resid} \quad (I.36)$$

$$\ln \gamma_{i,comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (I.37)$$

avec : $l_i = z/2 (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ et $z = 10$

$$\ln \gamma_{i,résiduel} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ij} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (I.38)$$

Le modèle UNIQUAC nécessite la connaissance des paramètres géométriques, le volume (r_i) et la surface (q_i) de chaque constituant qui sont calculés additivement par la méthode de Bondi [11], et des paramètres d'interaction (τ_{ij}) évalués par corrélations de données expérimentales.

A l'instar des modèles de Wilson et NRTL, le modèle UNIQUAC dérive du concept de composition locale, notion introduite par Wilson ; ces modèles se sont révélés applicables même pour des systèmes non idéaux.

I.3.8. Méthodes de contribution de groupes

I.3.8.1. Introduction

En 1960, Wilson et Deal [12] et ensuite, Derr et Deal [13] ont présenté des méthodes basées sur la prise en considération de groupements fonctionnels plutôt que de molécules.

Les méthodes de contribution de groupe représentent une approche prédictive pour l'estimation des propriétés des systèmes de multicomposants, cette approche nous emmène à connaître les processus chimiques de séparation de mélanges de fluides.

Malgré l'existence de milliers de constituants chimiques, présentant un intérêt dans l'industrie chimique, le nombre de groupements fonctionnels de ces composés est plus petit. De plus, si on suppose qu'une propriété physique des mélanges liquides est la somme des contributions des groupements fonctionnels présents dans les molécules, on obtient une corrélation pour prévoir les propriétés d'un grand nombre de constituants.

L'application d'une théorie de contribution de groupe dépend des caractéristiques des molécules et du modèle théorique (ou semi-empirique), qui est à la base de cette méthode.

Les méthodes de contribution de groupes sont approximatives, du fait que les effets intramoléculaires sont des facteurs importants ignorés, en particulier l'effet de proximité qui provoque le changement du paramètre d'interaction du groupe par suite de la présence d'un autre groupe sur la même molécule.

L'énergie libre molaire d'excès, ou simplement le logarithme du coefficient d'activité est la somme de deux contributions, une est due aux différences de taille, l'autre est due aux interactions entre les groupes fonctionnels.

- La contribution due aux différences de taille est donnée par la relation de Flory-Huggins :

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (\text{I.39})$$

x_i est la fraction molaire du constituant i dans la solution.

- La contribution due aux interactions entre les groupements fonctionnels est donnée par:

$$\ln \gamma_i^s = \sum_k v_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (\text{I.40})$$

Γ_k est le coefficient d'activité du groupe k dans le mélange.

$\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité du groupe k dans une solution contenant seulement les molécules de type i .

Finalement, les contributions de groupes individuels (Γ_k) dépendent des concentrations des groupes, de la température et de la pression.

I.3.8.2. Modèle ASOG (Analytical solution of group model) [13]

Le modèle d'ASOG, proposé par Derr et Deal [13], provient de l'idée de Wilson et Deal [12].

Le coefficient d'activité est donné par :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^s + \ln \gamma_i^g \quad (\text{I.41})$$

La partie combinatoire du coefficient d'activité est décrite par l'expression de Flory-Huggins :

$$\ln \gamma_i^s = \ln \left(v_i \sum_{i=1}^n x_i v_i \right) + 1 - \frac{v_i}{\sum_{j=1}^n x_j v_j} \quad (\text{I.42})$$

La partie liée aux interactions est décrite par l'équation de Wilson :

$$\ln \gamma_i^g = \sum_k v_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (\text{I.43})$$

$$\ln \Gamma_k = -\ln \left(\sum_l x_l^g a_{lk} \right) + 1 - \sum_l \frac{x_l^g a_{kl}}{\sum_m x_m^g a_{lm}} \quad (\text{I.44})$$

x_l représente la fraction molaire du groupe et $a_{lk} \neq a_{kl}$

Les paramètres d'interaction a_{lk} et a_{kl} sont inversement proportionnels à la température.

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (\text{I.45})$$

Dans le domaine de températures le plus utilisé, ceci est en accord avec la forme exponentielle des paramètres Λ_{ij} de Wilson.

L'équation (I.45) peut être écrite sous la forme :

$$a_{kl} = \exp \left[m_{kl} + \left(n_{kl} / T \right) \right] \quad (\text{I.46})$$

I.3.8.3 Modèle UNIFAC (The UNIQUAC functional group activity coefficient model) [10,14,15]

Le modèle de contribution de groupe UNIFAC développé par Fredenslund et al[14,15] est fréquemment utilisé dans l'industrie chimique pour la prédiction des coefficients d'activité de la phase liquide des systèmes de multiconstituants.

Le modèle UNIFAC incorpore les principes des groupes de solution dans la description UNIQUAC.

Le coefficient d'activité du composant i dans un mélange de multiconstituants, comme dans le modèle UNIQUAC, est séparé en deux termes : un terme combinatoire associé aux différences de taille et de forme moléculaire et un terme résiduel émanant des interactions entre groupements structuraux moléculaires.

$$\text{Ln}\gamma_i = \text{Ln}\gamma_i^c + \text{Ln}\gamma_i^r \quad (\text{I.47})$$

avec

$$\text{Ln}\gamma_i^r = v_{ki} \left[\text{Ln}\Gamma_k - \text{Ln}\Gamma_k^{(i)} \right] \quad (\text{I.48})$$

Où :

v_{ki} désigne le nombre de groupes k dans la molécule du constituant i.

Γ_k est le coefficient d'activité du groupe k dans le mélange.

$\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité du groupe k dans une solution contenant seulement les molécules de type i.

Plusieurs versions ont été proposées, selon les expressions du coefficient d'activité du terme combinatoire et celui du terme résiduel.

❖ Version originale

Dans cette version, le terme combinatoire $\text{Ln}\gamma_i^c$ est donné par l'expression suivante :

$$\text{Ln}\gamma_i = \text{Log}\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + \frac{1}{2} zq_i \text{Ln}\left(\frac{\theta_i}{\Phi_i}\right) + l_i - \left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) \sum_j x_j l_j + \sum_k v_{ki} \left(\text{Ln}\Gamma_k - \text{Ln}\Gamma_k^{(i)} \right) \quad (\text{I.49})$$

où Φ_i , θ_i , x_i , r_i , q_i sont respectivement : la fraction volumique, la fraction de surface, la fraction molaire, le volume relatif et la surface relative du constituant i. Ils sont définis par :

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{I.50})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{I.51})$$

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad (I.52)$$

$$q_i = \sum_k v_{ki} Q_k \quad (I.53)$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (I.54)$$

Où : n_i est le nombre de moles du constituant i

v_{ki} est le nombre de groupes de type k dans la molécule i .

R_k et Q_k représentent les paramètres (de volume et de surface) du groupe k , ils sont obtenus à partir du volume V_{wk} et de la surface A_{wk} donnés par Bondi [11].

$$R_k = V_{wk} / 15.17$$

$$Q_k = A_{wk} / (2.5 \times 10^9)$$

où les facteurs de normalisation 15.17 et 2.5×10^9 représentent le volume et l'aire de la surface externe de l'unité CH_2 dans le polyéthylène.

Le logarithme népérien du coefficient d'activité du groupe k , soit dans le mélange soit dans le corps pur i , est donné par :

$$\text{Ln} \Gamma_k = Q_k \left[1 - \text{Ln} \left(\sum_m \theta_m^g \Psi_{mk} \right) \right] - \sum_m \frac{\theta_m^g \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n^g \Psi_{nm}} \quad (I.55)$$

La fraction de surface du groupe m est calculée de la même façon que θ_i

$$\theta_m^g = \frac{X_m^g Q_m}{\sum_n Q_n X_n^g} \quad (I.56)$$

où X_m^g est la fraction molaire du groupe m dans le mélange.

$$X_m^g = \frac{\sum_j x_j v_{jk}}{\sum_j x_j v_j} \quad (I.57)$$

où v_i : le nombre des groupes de tous les types de surfaces dans le constituant i .

Ψ_{nm} : le paramètre d'interaction entre les groupes n et m .

$$\Psi_{nm} = \exp(-(U_{mn} - U_{mm})/RT) = \exp(-a_{nm}/T) \quad (I.58)$$

où U_{nm} : est l'énergie d'interaction entre les groupes n et m .

a_{mn} paramètres d'interaction évalués à partir des résultats expérimentaux,

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

❖ **Version modifiée (Lyngby) [16] :**

Dans cette version, le terme combinatoire peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) + 1 - \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) \quad (\text{I.59})$$

avec

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{I.60})$$

par contre, l'expression du coefficient d'activité du groupe k est donnée par :

$$\ln \Gamma_k = (Z/2) Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{m,k} \right) - \frac{\sum_m \theta_m \psi_{k,m}}{\sum_n \theta_n \psi_{n,m}} \right] \quad (\text{I.61})$$

La variation des coefficients d'interaction avec la température est donnée par :

$$\psi_{nm} = \exp(-a_{nm}/T) \quad (\text{I.62})$$

avec

$$a_{nm} = a1_{nm} + a2_{nm} (T - T_0) + a3_{nm} \left(T \ln(T_0/T) + T - T_0 \right) \quad (\text{I.63})$$

et

$$T_0 = 298.15\text{K}$$

$a1_{nm}$, $a2_{nm}$, $a3_{nm}$ désignent les paramètres d'interaction entre les groupes n et m.

❖ **Version modifiée (Dortmund) [17]**

Dans cette version, le terme combinatoire est décrit par l'expression ci-dessous :

$$\ln \gamma_i^c = 1 - \phi_i' + \ln \phi_i' - 5q_i \left[1 - (\phi_i / \theta_i) + \ln(\phi_i / \theta_i) \right] \quad (\text{I.64})$$

avec

$$\phi_i' = r_i^{3/4} / \sum_j x_j r_j^{3/4} \quad (\text{I.65})$$

$$\phi_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{I.66})$$

Par contre, l'expression du coefficient d'activité du groupe est la même que celle décrite dans la version originale. La dépendance des paramètres d'interaction avec la température est donnée par l'expression suivante :

$$\Psi_{nm} = \exp\left(\frac{-a_{nm}}{T}\right) \quad (\text{I.67})$$

$$a_{nm} = a1_{nm} + a2_{nm} T + a3_{nm} T^2 \quad (\text{I.68})$$

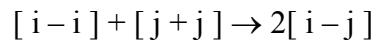
I.3.8.4. Modèle quasi chimique

La théorie du réseau rigide ne fait appel qu'aux paramètres géométriques des constituants purs. Le volume relatif des molécules n'intervient que dans le calcul de l'entropie combinatoire.

Dans les théories actuelles de l'état liquides, la grandeur d'excès est considérée comme la somme de trois termes :

- Un terme combinatoire dont la valeur dépend essentiellement de la taille des molécules.
- Un terme d'interaction et un terme de volume libre.

L'équation du modèle relie les différents type de contacts et les exprime comme une transformation chimique réversible :



La constante d'équilibre d'un mélange contenant n_i molécules du constituant i et n_j moles du constituant j est donnée par la relation suivante :

$$K = n_{ij}^2 / n_{ii} n_{jj}$$

La constante d'équilibre est reliée aux énergies d'interaction ε_{ij} par la relation :

$$K = 4 \exp [(2 \varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj}) / kT]$$

Il a été appliqué dans des versions de contributions de groupes par Kehiaian (1983) et pour représenter les solutions polymères par Vera (1980), High (1990).

❖ Modèle DISQUAC [18,19]

Le modèle DISQUAC a été développé par H.V.Kehiaian [18,19], à partir de la théorie du réseau rigide de Barker [20] et Guggenheim [6], il introduit la notion d'interaction entre groupements fonctionnels par l'intermédiaire de leurs surfaces de contact (infinité de points) au lieu des points de contact.

Dans ce modèle, il est plus réaliste de tenir compte des contributions dispersive (random) et quasichimique (non random).

L'énergie de configuration est donnée par :

$$U^c = A/2 \left[\sum_s \alpha_s \varepsilon_{ss}^{dis} + 1/2 \sum_s \sum_t \alpha_s \alpha_t \varepsilon_{st}^{dis} \right] + A/2 \left[\sum_s \chi_s \varepsilon_{ss}^{quac} + 1/2 \sum_s \sum_t \varepsilon_{st}^{quac} \right] \quad (I.69)$$

Chaque contact est caractérisé par un coefficient dispersif et un coefficient quasichimique.

L'enthalpie libre molaire d'excès est donnée par l'équation suivante :

$$G^E = G_{comb}^E + G_{quac}^E + G_{dis}^E \quad (I.70)$$

Avec

$$G_{i,comb}^E / RT = \ln(\phi_i / x_i) - (\phi_i / x_i) - 1 \quad (I.71)$$

est le terme combinatoire de Flory-Huggins, ϕ_i est la fraction volumique et x_i est la fraction molaire du constituant i .

Le terme quasi-chimique est donné par :

$$G_{quac}^E = \sum_i x_i \mu_{i,quac}^E \quad (I.72)$$

$$\mu_{i,quac}^E = zq_i \sum_s \alpha_{si} \ln(X_s \alpha_{si} / X_{si} \alpha_s) \quad (I.73)$$

Les quantités X_s et X_t sont les solutions du système de Barker.

$$X_s \left(X_s + \sum_t X_t \eta_{st} \right) = \alpha_s \quad (I.74)$$

X_{si} et X_{ti} sont les solutions de l'équation (I.74) pour $x_i=1$ (constituant pur).

g_{st}^{quac} est un paramètre quasichimique d'interéchange du contact (s,t) et z est le nombre de coordination.

q_i : est la surface relative totale de la molécules i.

q_{si} : est l'aire relative de la surface de type s sur une molécule de type i.

$\alpha_s = \sum_i \alpha_{si} \xi_i$: est la fraction de surface de type s dans le système.

$\alpha_{si} = q_{si}/q_i$: est la fraction de surface de type s sur la molécule i

$\xi_i = \frac{q_i' x_i}{\sum_j q_j' x_j}$: est la fraction de surface du constituant i dans le mélange.

Les termes dispersifs sont donnés par les expressions suivantes :

$$G_{dis}^E = \frac{1}{2} \left(\sum_i q_i' x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j g_{ij}^{dis} \quad (I.75)$$

$$g_{ij}^{dis} = - \frac{1}{2} \sum_s \sum_t \left(\alpha_{si} - \alpha_{sj} \right) \left(\alpha_{ti} - \alpha_{tj} \right) g_{st}^{dis} \quad (I.76)$$

où g_{st}^{dis} est le paramètre dispersif d'interéchange du contact (st).

L'application du modèle nécessite la connaissance de certains paramètres géométriques à savoir : les volumes r_i , et les surfaces q_i , relatifs des molécules.

Ces paramètres sont calculés additivement à partir des paramètres des groupements pris en considération par la méthode de Bondi [11].

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1 Introduction

Le calcul des équilibres de phase des systèmes à constituants multiples est basé sur le concept de potentiel chimique dû à J.W.Gibbs [21].

A l'équilibre, les potentiels chimiques de chaque constituant sont comme la température et la pression égaux dans toutes les phases en présence.

La solubilité ne dépend pas uniquement du coefficient d'activité du soluté, qui est fonction des forces intermoléculaires entre le soluté et le solvant, mais aussi de la fugacité de l'état standard et la fugacité du solide pur.

L'équation de l'équilibre s'écrit sous la forme :

$$f_2(\text{solide pur}) = f_2(\text{soluté en solution liquide}) \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Où} \quad f_2(\text{solide pur}) = \gamma_2 x_2 f_2^0 \quad (\text{II.2})$$

Où x_2 est la solubilité (composition) du soluté dans le solvant
 γ_2 est le coefficient d'activité de la phase liquide
 f_2^0 est la fugacité à l'état standard

D'après l'équation (II.2) :

$$x_2 = f_2(\text{solide pur}) / \gamma_2 f_2^0 \quad (\text{II.3})$$

Ainsi, la solubilité dépend du rapport des fugacités comme le montre l'équation (II.3).

Le choix de l'état standard est arbitraire, elle est défini comme étant la fugacité du liquide sous-refroidi à la température de la solution .

La solubilité d'une solution idéale est donnée par l'équation suivante :

$$x_2 = P_2^s / P_2^s(\text{liquide pur sous-refroidi}) \quad (\text{II.4})$$

Le diagramme (pression-température) représenté sur la figure (II.1), donne une signification de l'équation (II.4)

Si, le soluté est un solide, la température de la solution est nécessairement au dessous de la température du point triple. La pression de vapeur du solide à la température T est déduite à partir du diagramme d'équilibre solide-vapeur, mais la pression de vapeur du liquide sous-refroidi est extrapolée du diagramme d'équilibre liquide-vapeur de la température du point triple à la température de la solution T.

Les équilibres liquide-solide, appelés aussi diagrammes de phase jouent un rôle très important en chimie, ils établissent l'existence de phases et ils en précisent les conditions et les champs d'existence, ils sont à la base de nombreuses méthodes de traitement, de préparation, de séparation et de purification.

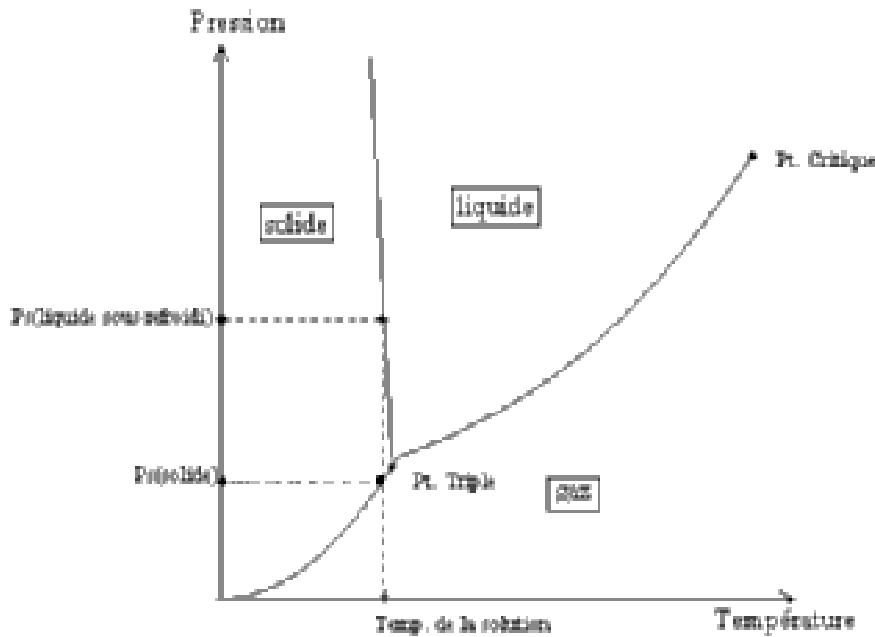


Figure II.1 : Diagramme pression-température d'un constituant pur [1]

Les diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes binaires ci dessous, sont déterminés respectivement par la technique de Rossini [22] d'une part, et par DSC d'autre part :

- Bromohexadecane + tétrachlorure de carbone.
- Bromohexadecane + Cyclohexane.
- Bromohexadecane + Xylène
- Bromohexadecane + benzène,

- Naphtalène + 2,3-dimethylnaphtalene.
- Naphtalène + Biphenyl.
- 2,3-dimethylnaphtalene, + Biphenyl.
- 2,3-dimethylnaphtalene + anthracène

II.2 Produits utilisés :

L'ensemble des produits utilisés sont d'origine commerciale tels que présentés dans le tableau II.1. Ils ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Tableau II.1 : origine des produits utilisés

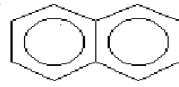
Composé	Formule semi-développée	Pureté commerciale
Tétrachlorure de carbone	CCl_4	Merck extrapure
Cyclohexane	C_6H_{12}	Merck 99%
Benzène	C_6H_6	Fluka $\geq 99,5\%$
Bromohexadecane	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$	Merck 96%
Naphtalène	C_{10}H_8	Fluka $\geq 98\%$
2.3-Dymethylnaphtalene	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_{10}\text{H}_6$	BDH
Biphenyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	Fluka $\geq 98\%$
Xylène	C_8H_{10}	Riedel-de-Haën $\geq 96\%$
Anthracène	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	Bayer $\geq 98\%$

Aperçu des molécules

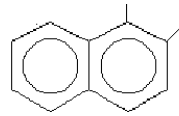
Bromohexadecane : $C_{16}H_{33}Br$



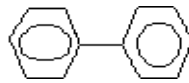
Naphtalène : $C_{10}H_8$



2.3-Dymethylnaphtalene : $(CH_3)_2 C_{10} H_6$



Biphenyl : $C_{12}H_{10}$



Anthracène : $C_{14}H_{10}$



II.3 Technique de Rossini

II.3.1 Appareillage

La technique de Rossini est une méthode dynamique, d'analyse thermique simple, Elle permet de suivre l'évolution de la température de l'échantillon utilisé en fonction du temps, elle permet d'obtenir des courbes de refroidissement.

L'appareillage représenté sur la figure II.2 comprend :

- une cellule à double paroi dans laquelle on met l'échantillon à analyser, après avoir fait un vide pour obtenir une vitesse de refroidissement de l'ordre de 0.5°C par minute.
- un vase Dewar d'une capacité de 2 litres, contenant de la glace pilée qui assure le refroidissement.
- une agitation mécanique verticale. L'agitateur est constitué d'une tige métallique inoxydable où est fixé un bout de Téflon de forme spirale, plongé dans la solution, assurant ainsi l'homogénéisation de la température et maintenant les cristaux lors du refroidissement de l'échantillon.
- un enregistreur de type Servotrace (Sefram, France) qui permet de détecter les f.e.m avec une sensibilité de $2\mu\text{v}$ qui correspond ainsi à une température de cristallisation de l'ordre de 0.05K .
- un thermocouple plongé dans la cellule de mesure.

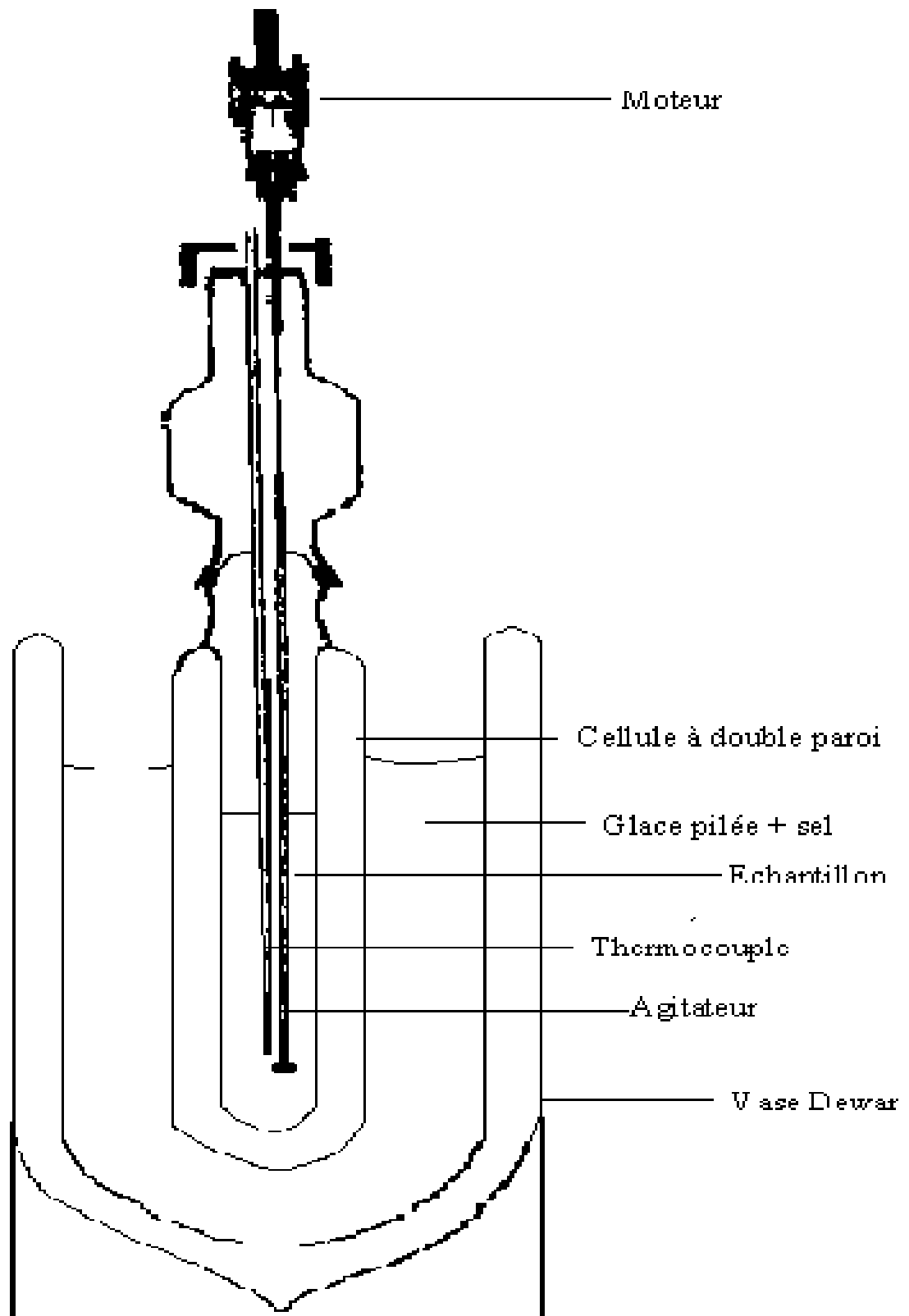


Figure II.2 : Appareil de Rossini

II.3.2 Mode opératoire

Après avoir lavée, séchée et vidée la cellule de mesure, un volume d'environ 20 ml y est introduit ; Ce volume est choisi de manière à assurer l'imprégnation et la centralisation du thermocouple et de l'agitateur.

La cellule est plongée ensuite dans le vase Dewar rempli de glace pilée et l'agitation est alors déclenchée grâce à un moteur.

On suit l'abaissement de la température de l'échantillon en fonction du temps grâce à un enregistreur. La vitesse de déroulement du papier est de 5 millimètres par minute.

Les courbes de refroidissement montrent l'apparition fréquente de phénomène de surfusion, qui gêne l'exploitation des courbes.

II.4 DSC

II.4.1 Introduction

La technique d'analyse thermique différentielle DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) mesure les échanges d'énergie dans une substance. Quand un matériau subit un changement d'état physique tel qu'une fusion ou une transition d'une forme cristalline en une autre, ou bien, si ce composé réagit chimiquement ; de la chaleur est soit absorbée, soit dégagée. De tels processus peuvent être initiés simplement en augmentant la température du matériau.

Les calorimètres différentiels à balayage (DSC) sont conçus pour déterminer les enthalpies de ces processus. Le terme différentiel met l'accent sur le fait que les mesures impliquent l'échantillon lui même, et une substance de référence. La définition formelle de la technique a été ratifiée par IUPAC.

Historiquement la minéralogie est la plus figurative dans le développement des techniques d'analyse thermique, plus récemment la science du polymère et pharmaceutique ont eu des espaces majeures d'application.

La commercialisation de la technique calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a permis la réalisation de grands progrès dans leur instrumentation.

L'évolution technologique a conduit à des appareils de sensibilité croissante et à la possibilité d'utilisation d'échantillons de masse de moins d'un mg ; Les exigences de plages de température différentes allant de -150°C à 1500°C , et sur la rapidité de chauffage et du refroidissement ($>100^{\circ}\text{C min}^{-1}$), sont satisfaites par une grande variété de matériel.

D'un autre coté le choix de travailler à haute ou basse pression est possible avec un certain type d'appareil DSC.

Le contrôle des expériences et l'interprétation des résultats est intégralement asservit par des systèmes informatiques.

Avec une gamme d'applications multiples, et avec une grande flexibilité, la DSC comme technique d'analyse thermique, qui a fait ses preuves, est de plus en plus un outil indispensable de laboratoire.

II.4.2 Instrumentation et analyse du signal.

L'usage répandu des techniques de l'analyse thermique peut être situé à l'avènement "Boersma ATD" en 1955 [23] lequel a mené au "heat flux DSC" et à l'introduction de "power compensation DSC" en 1964 [24].

Dans la technique par "compensation de puissance", l'échantillon et la référence sont chauffés par deux sources distinctes afin de maintenir leurs températures égales, mais aussi afin que les températures augmentent (ou diminuent) de manière linéaire. Dans la calorimétrie différentielle "à flux de chaleur", on mesure la différence des flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant que l'on augmente (ou diminue) la température de manière linéaire.

Ainsi dans le cas de la technique par compensation de puissance, durant toute l'expérience, l'échantillon et la référence sont à même température. Un signal proportionnel à la différence de puissance de chauffe des deux fours est transmis au système d'acquisition des données. Cette différence de puissance, souvent exprimée en milliwatts, est portée en fonction de la température moyenne de l'échantillon.

Autrement dit le signal de l'instrument est soit la conséquence de la différence de la température entre l'échantillon et la référence dans le cas du DSC dit à flux de chaleur (heat flux DSC), ou conséquence de la chaleur différentielle fournie à l'échantillon et la référence pour les maintenir à même température dans le cas du DSC dit à pouvoir de compensation (power compensation DSC) (Fig. II.3). Dans les deux cas le signal de l'instrument donné par le DSC est proportionnel au pouvoir thermique différentiel.

Le thermogramme obtenu exprime le flux de chaleur échangé en fonction de la température ; et le bilan thermique est établi à partir de l'équation habituelle suivante :

$$\delta Q = m C_p dT \quad (\text{II.5})$$

où Q = énergie totale absorbée ou libérée (J)

C_p = capacité calorifique (J/(g K))

m = masse de l'échantillon (mg)

T = température (K)

Comme le signal est un flux de chaleur, on applique les relations suivantes :

$$W = \delta Q / dt \quad (\text{II.6})$$

$$C_p = (W/m) / (dT/dt) \quad (\text{II.7})$$

où W = flux de chaleur (en mW)

dT / dt = vitesse de chauffage (K/s)

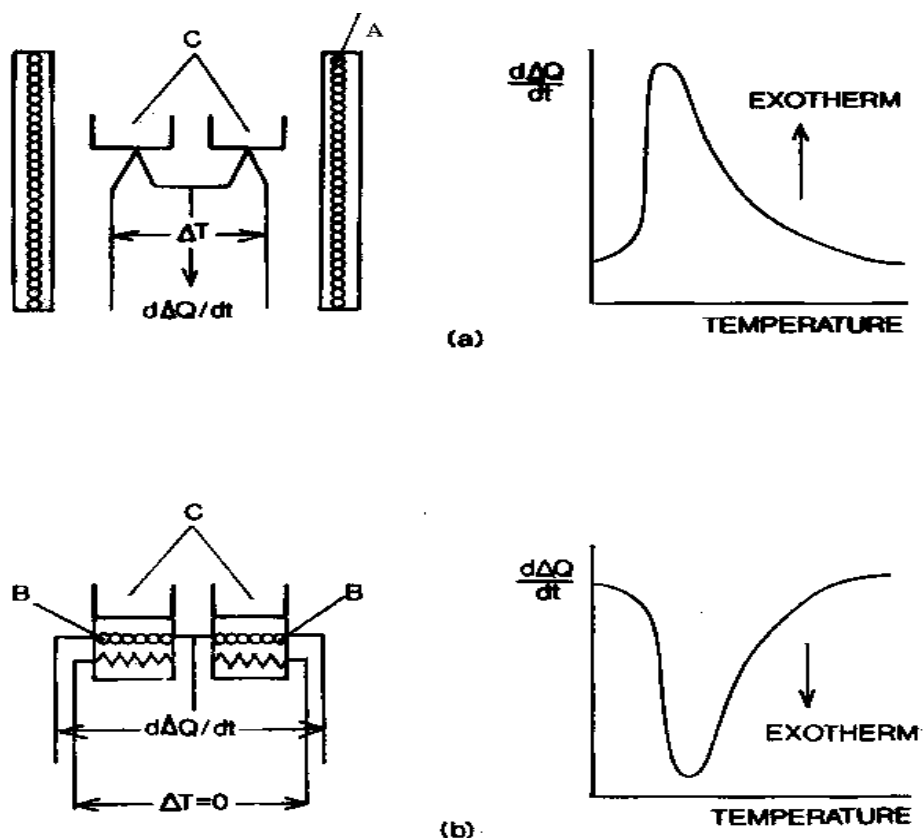


Figure II.3 : Les principes de (a) heat-flux DSC et (b) power compensation DSC.

A: four commun à l'échantillon et la référence,

B: appareils de chauffage électriques séparés pour échantillon et référence.

C: échantillon et creusets de la référence.

Le contrôle de la qualité a souvent été une application importante de la DSC. Cependant c'est l'application quantitative qui attire la plus grande attention dans la littérature scientifique. Les caractéristiques clés de la courbe de l'analyse thermique sont le déplacement du signal et l'aire du pic qui respectivement mènent à la capacité calorifique et à l'enthalpie. L'Analyse de la forme des courbes de fusion donne des informations entre autres sur la pureté, une application importante de l'analyse thermique.

Wendlandt [25] a énuméré seize paramètres qui influent sur la forme des courbes de l'analyse thermique : si certains paramètres dépendent du design de l'appareil, les autres sont laissés à la libre volonté de l'opérateur. La masse de l'échantillon et sa préparation, matériau du creuset, de vitesse de chauffage, atmosphère du four, tous ceux ci sont connus pour leur influence non négligeable sur la forme des résultats.

La discussion à propos des avantages et inconvénients des deux approches à la DSC, a cédé la place à l'aveu, que pour une grande part c'est le résultat pratique dans une application particulière plutôt que la théorie qui est le facteur le plus opportun.

II.4.3 Etalonnage.

L'étalonnage se trouve au cœur des techniques.[26,27] l'analyse thermique est dépendante des standards chimiques. Il y a une tendance à perdre de vue le fait évident que les résultats ne peuvent pas être plus exacts ou avoir une plus grande précision que l'étalonnage choisi. La production d'un nombre injustifié de chiffres considérable est une caractéristique fâcheuse de résultats produits par les ordinateurs. L'importance de l'étalonnage a été reconnue par la Confédération Internationale d'Analyse Thermique (ICTA) laquelle a établi un nouveau comité pour considérer les standards. Avec l'avènement d'instruments modernes il est peu probable que les standards de la température promus par l'ICTA en 1974 [28,29] et disponibles de l'Institut National de Science et Technologie (NIST) soient utilisés de la manière initialement choisie. L'objectif étant de s'assurer que les instruments ont été étalonnés selon des standards communs.

L'incertitude dans certaines températures certifiées n'est plus acceptable lors de l'utilisation d'équipement présentant une grande résolution. De nos jours l'étalonnage de la température est réalisé par l'utilisation des métaux purs et en attribuant la température onset extrapolée du pic de fusion à la température de fusion.

L'étalonnage pour enthalpie présente une situation très délicate. La situation a été résumée dans un publication [30] récente où il a été dit clairement qu'il y a nécessité de résoudre entièrement la question d'étalonnage. Le Laboratoire Physique National a des données disponibles de matières organiques avec leurs enthalpies de fusion bien définies [31], mais la gamme de la température est limitée à $<250^{\circ}\text{C}$. Il y a une exigence urgente pour les nouvelles mesures par calorimétrie classique sur les métaux. Le travail est en cours pour produire de nouvelles valeurs. Dans ce contexte les valeurs mesurées par les analyses thermiques ne sont pas déterminées d'une manière indépendante.

II.4.4 Applications : Appareils et procédures

Appareils

Pour la réalisation des expériences deux types de DSC ont été utilisés. Les systèmes binaires Naphtalène + 2,3-Dimethylnaphtalene, Naphtalène + Biphenyl et 2,3-Dimethylnaphtalene + Anthracène ont été étudiés à l'aide du DSC 111 SETARAM de type 'power compensation', alors que le système Biphenyl + 2,3-dimethylnaphtalene à l'aide du DSC7 Perkin-Elmer qui est de type 'heat flow'.

Procédures

On prépare tout d'abord pour chaque système binaire à étudier une série de mélanges à différentes compositions. Pour cela, on pèse avec précision les quantités des composés nécessaires afin d'obtenir par addition la composition souhaitée. L'échantillon de composition souhaitée ainsi préparé est chauffé très lentement à l'intérieur d'une cellule de verre jusqu'au voisinage de la température de fusion du composant majeur. L'échantillon liquide est agité soigneusement en continu jusqu'à solidification. Une petite quantité de l'échantillon solide est prise, pesée, et après scellée dans une cellule DSC appropriée.

La cellule de l'échantillon est mise en place dans le DSC sous une atmosphère d'argon pur, et les différents paramètres opérationnels de l'appareil DSC sont fixés. La plage de température est en fonction des systèmes à analyser, les températures de fusion des composés du mélange étant comprises dans l'intervalle de température choisie ; et la vitesse de chauffage étant fixée à 5,0 K/mn.

Chapitre III : Résultats

III.1. Technique de Rossini

Les températures de cristallisation et de l'eutectique ont été déterminées par l'intersection des tangentes des courbes de refroidissement et d'échauffement (cristallisation et fusion). (figure III.1).

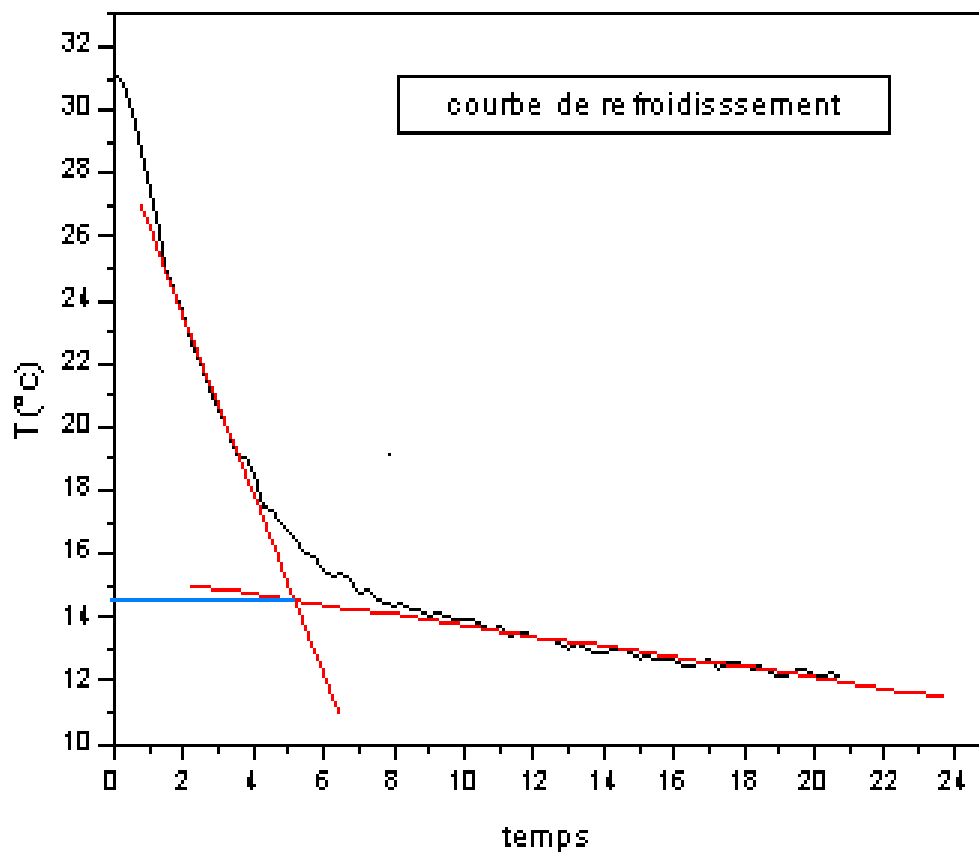


Figure III.1 : courbe de refroidissement

Nous avons établi les diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes binaires :

- Bromohexadecane + tétrachlorure de carbone.
- Bromohexadecane + Cyclohexane.
- Bromohexadecane + Xylène
- Bromohexadecane + benzène,

Les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux III.1 à III.4.

Tableau III.1 : Equilibre liquide-solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Tétrachlorure de carbone (2)

X_1	T_α (K)
1	290,6
0,950	289,8
0,900	288,7
0,799	288,0
0,701	285,8
0,600	282,4
0,500	278,4

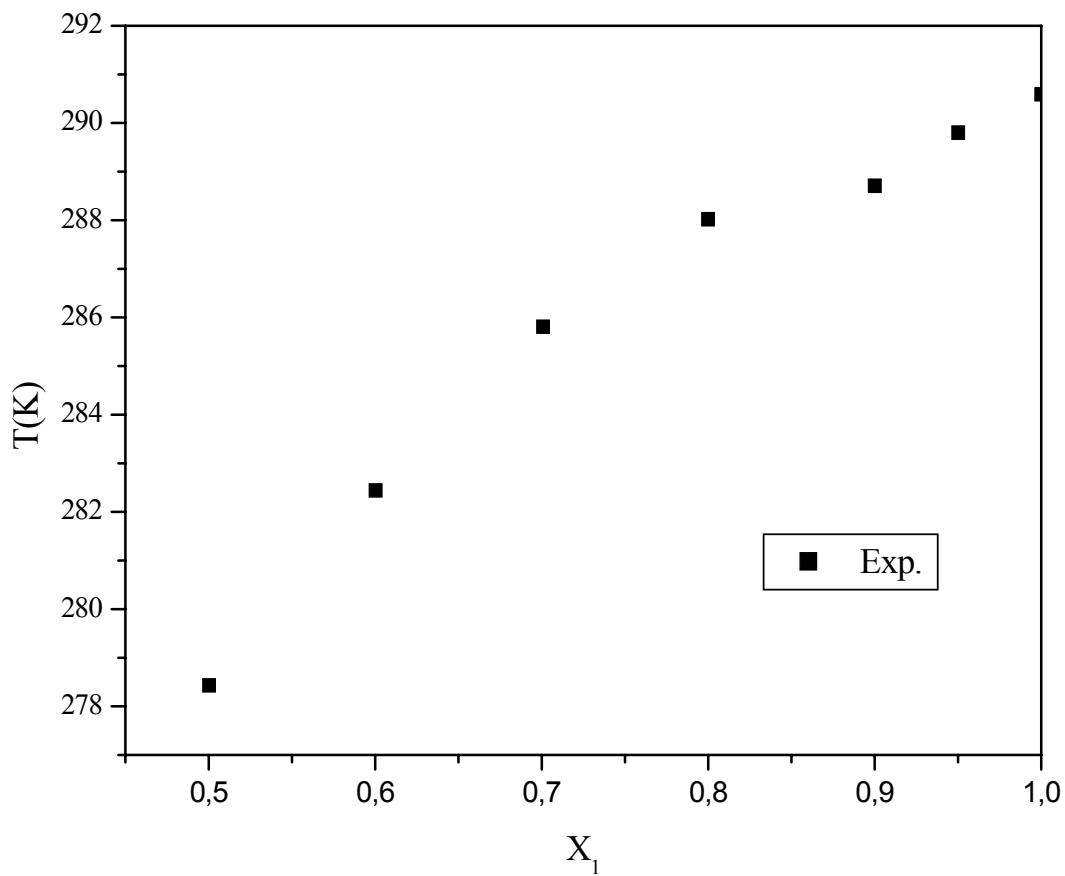
**Figure III.2** : Equilibre liquide-solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Tétrachlorure de carbone (2)

Tableau III.2 : Equilibre liquide-solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Cyclohexane (2)

X_1	$T_{f\alpha}/K$	$T_{f\beta}/K$	T_e/K
0	280,2		
0,100	274,0		
0,300		274,1	263,2
0,527		277,6	
0,556		281,7	263,2
0,589		282,2	
0,625		282,4	
0,667		284,1	263,2
0,711		284,2	
0,833		287,1	
0,909		288,5	263,2
0,950		288,6	
1		290,6	

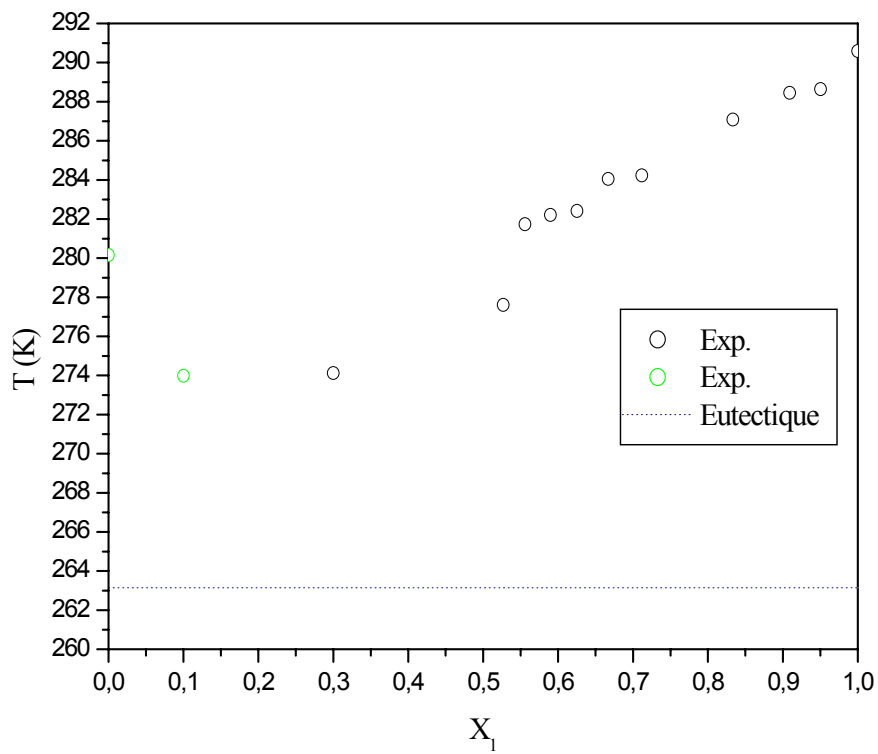
**Figure III.3** : Equilibre liquide-solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Cyclohexane (2)

Tableau III.3 : Equilibre liquide-solide du système binaire Bromohexadecane(1) + Benzène(2)

X_1	T_{fa}/K	T_{fb}/K	T_e/K
1	290,6		
0,899	288,5		261,3
0,799	287,0		
0,700	285,0		261,3
0,500	279,6		
0,200		267,7	
0,050		274,6	261,3
0		278,5	

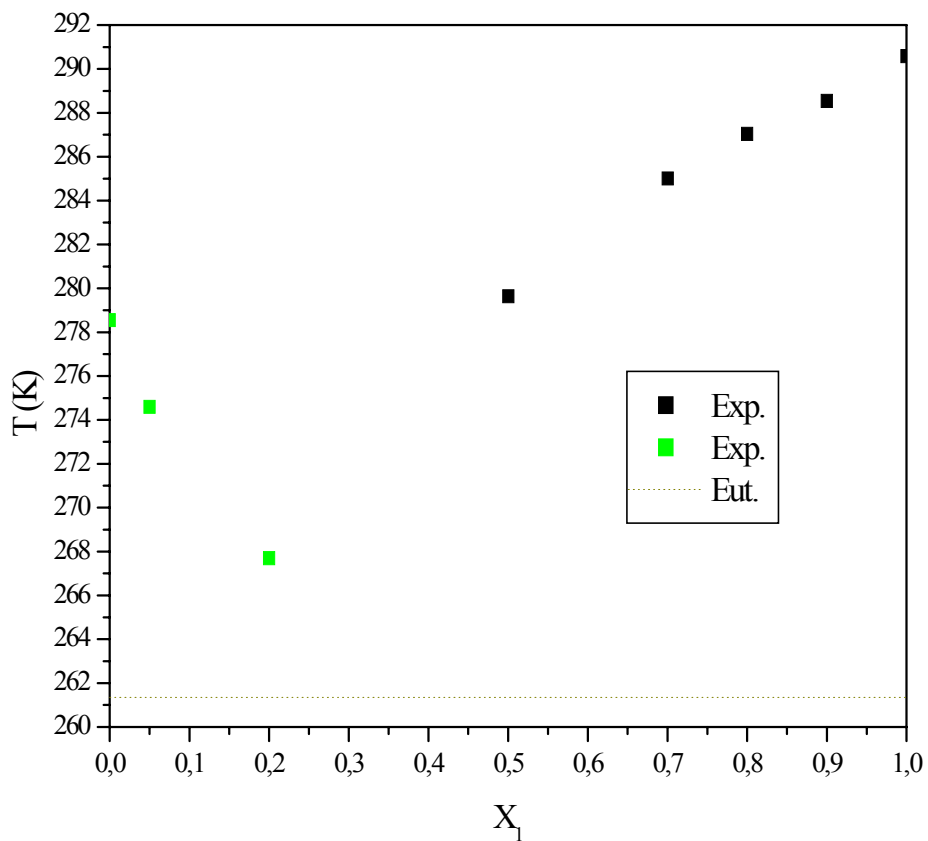
**Figure III.4**: Equilibre liquide-solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Benzène (2)

Tableau III.4 : Equilibre liquide-solide du système binaire
Bromohexadecane (1) + Xylène (2)

X_1	T_α / K
1	290,6
0,900	288,3
0,800	286,6
0,700	284,8
0,600	282,2
0,500	278,1
0,400	272,4

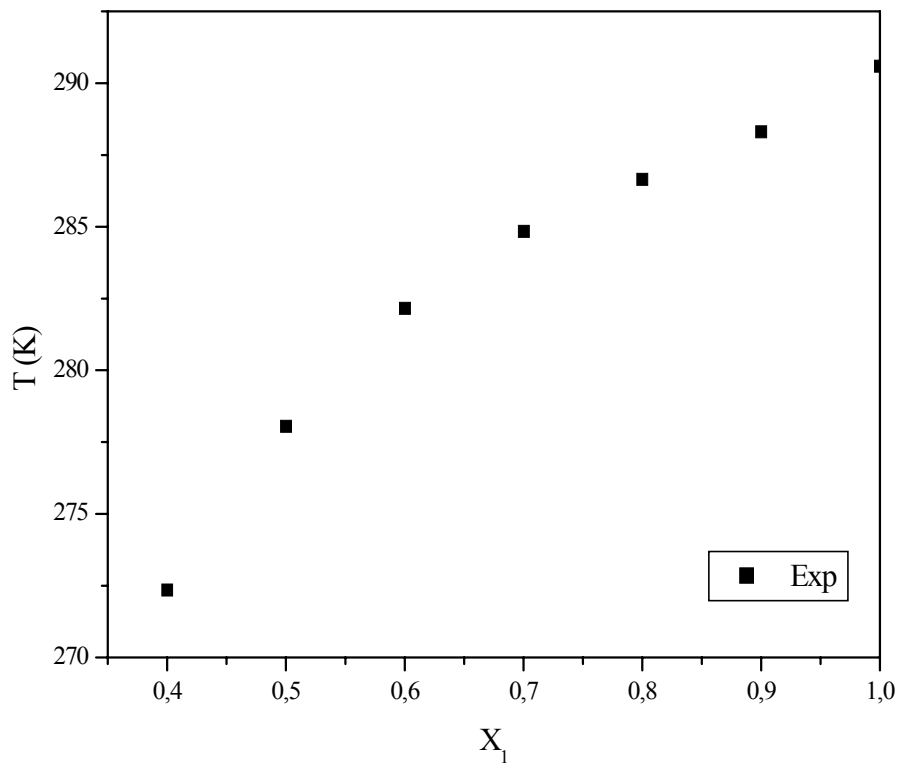


Figure III.5 : Equilibre liquide-solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Xylène (2)

III.2. DSC

III.2.1. Corps purs

Nous avons mesuré les températures de fusion ainsi que les enthalpies de fusion des quatre corps purs. Les figures III.6 à III.13 représentent les thermogrammes des corps purs. Les résultats sont donnés dans le tableau III.5; l'accord avec les données de la littérature est satisfaisant.

Tableau III.5 : températures et enthalpies de fusion des corps purs étudiés

	$T_{f \text{ exp}} / \text{K}$	$T_{f \text{ lit}} / \text{K}$	$\Delta H_{f \text{ exp}}$ (J/mole K)	$\Delta H_{f \text{ lit}}$ (J/mole K)	ΔC_p^f (J/mole)
Naphtalène	355.83 ¹ 354.84 ²	353.45 ^a	19616.6 ²	19061 ^b 18245 ^c	8.900 ^c
2.3-Dymethylnaphtalène	375.74 ¹ 377.52 ²	375.65 378.16	16592.7 ¹ 19300 ²	16670	
Biphenyl	340.72 ¹ 344.34 ²	342.6 ^c	19267 ²	18730 ^d	36.274 ^d
Anthracène	486.18 ¹	488.93	28959 ¹	29250	

1 : DSC 111 SETARAM

2 : DSC 7 Perkin Elmer

a : [32]; b : [33]; c : [34]; d : [35]

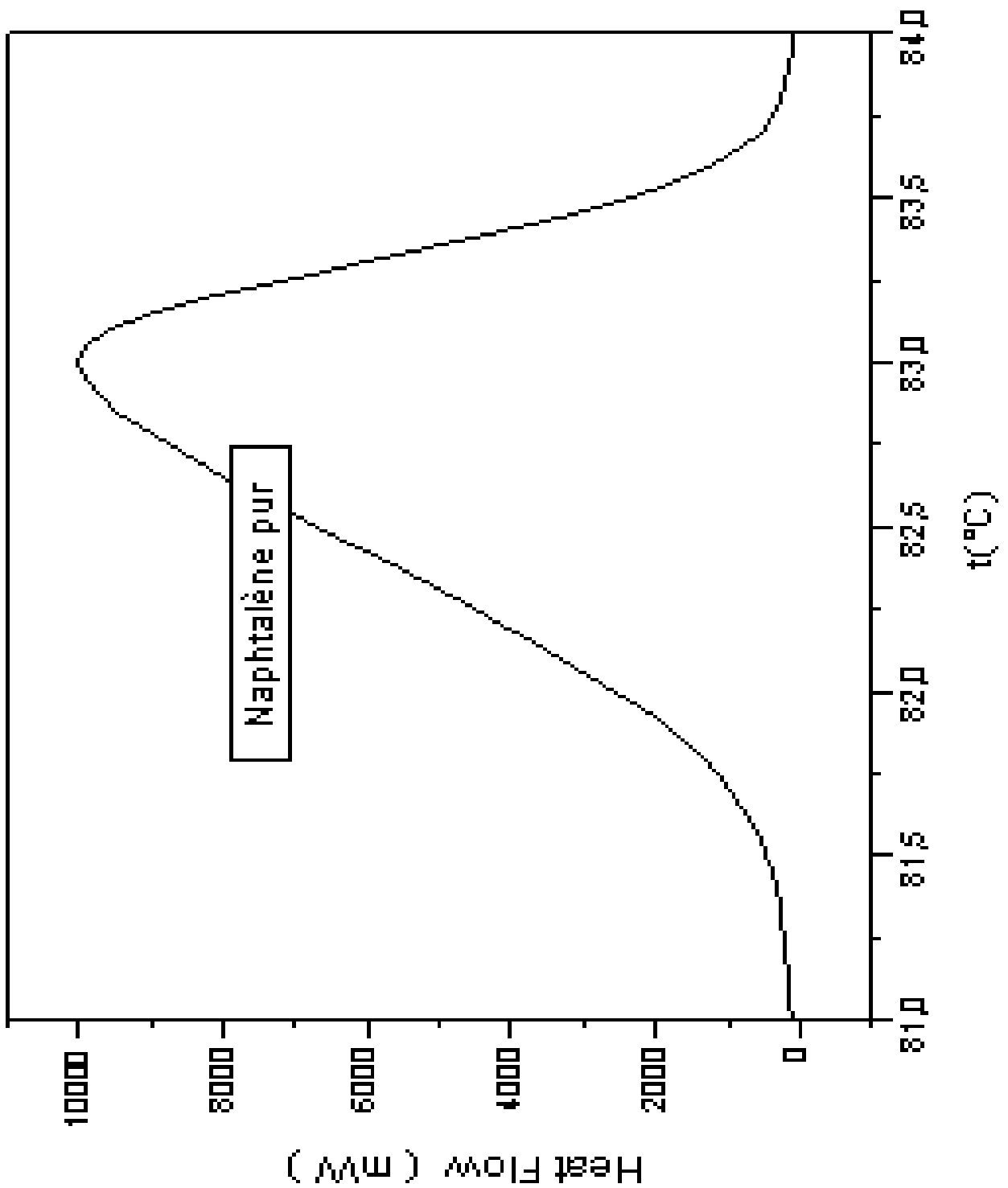


Figure III.6 : Naphtalène pur analysé par DSC 7 Perkin Elmer.

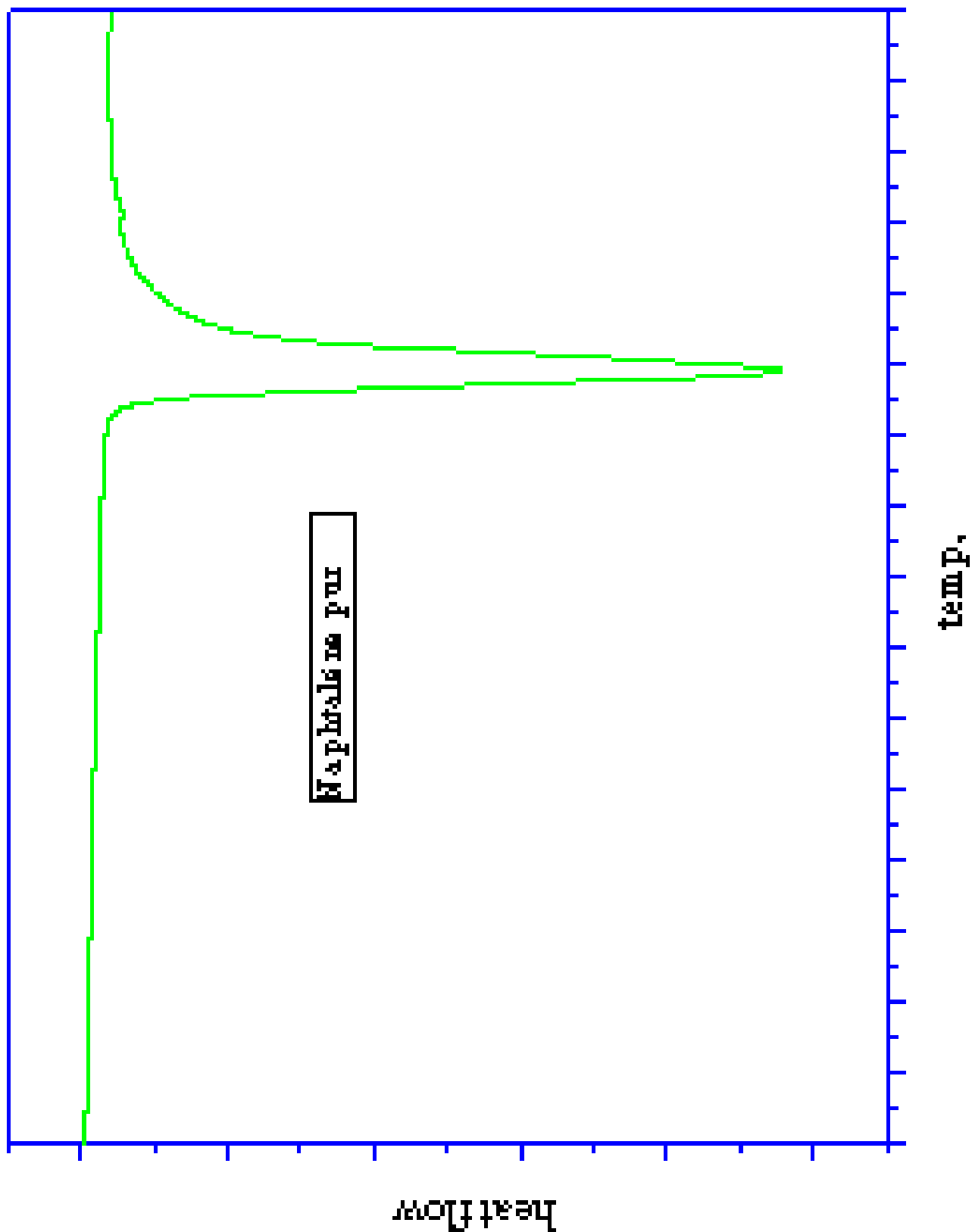


Figure III.7 : Naphtalène pur analysé par DSC 111 SETARAM.

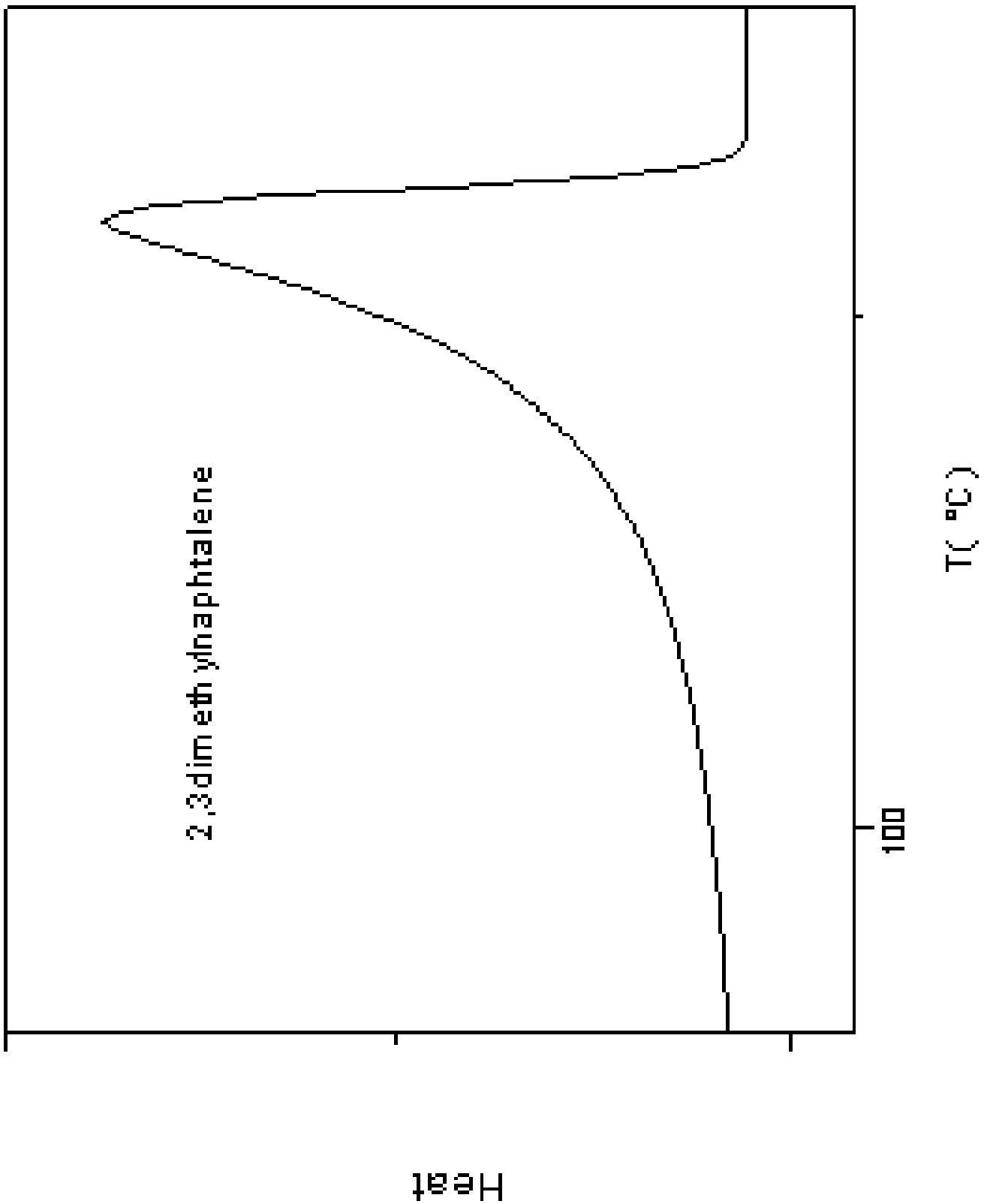


Figure III.8 : 2,3Dimethylnaphtalène pur analysé par DSC 7 Perkin Elmer.

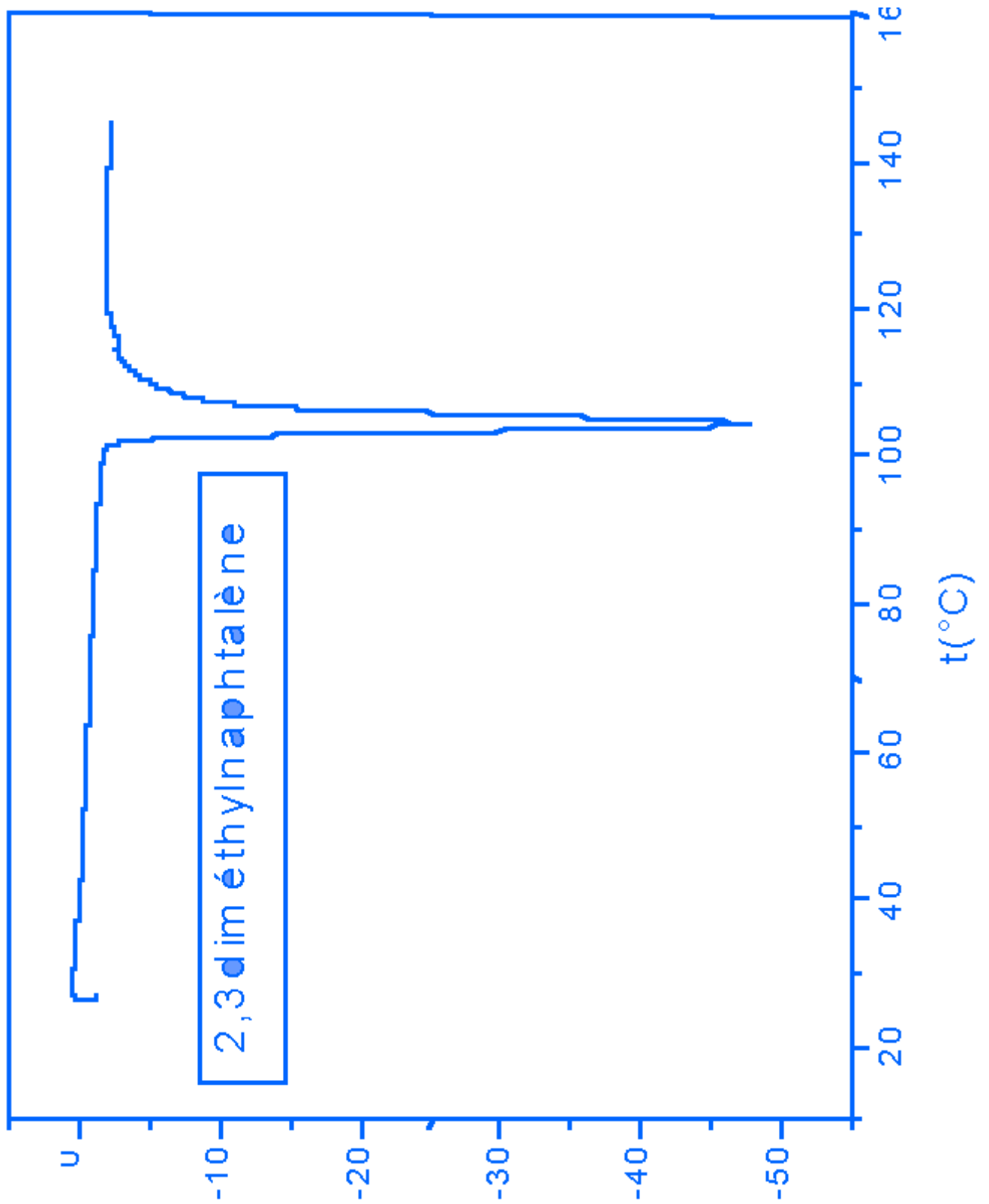


Figure III.9 : 2,3Diméthyl naph talène pur analysé par DSC 111 SETARAM

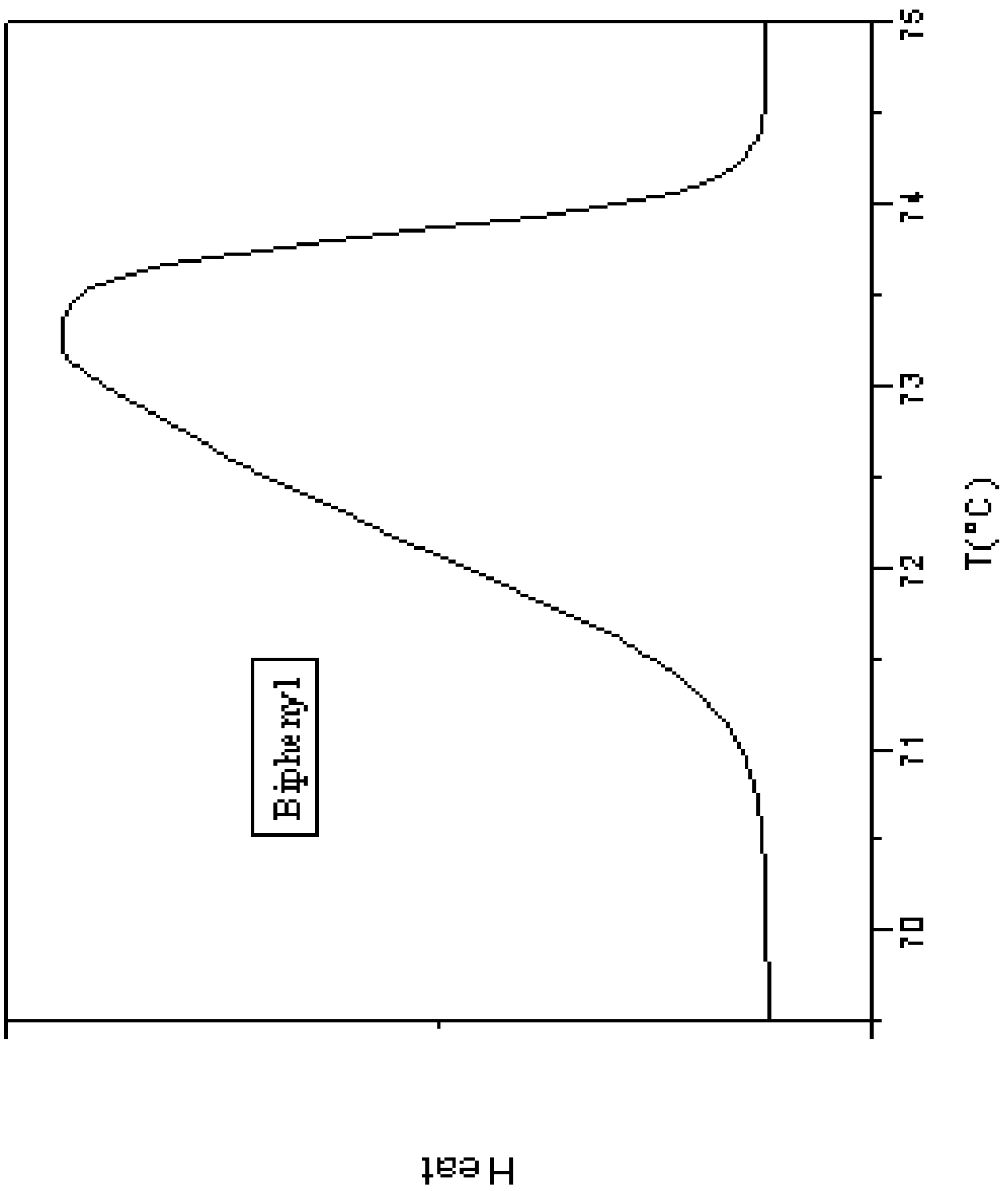


Figure III.10 : Biphenyl pur analysé par DSC 7 Perkin Elmer.

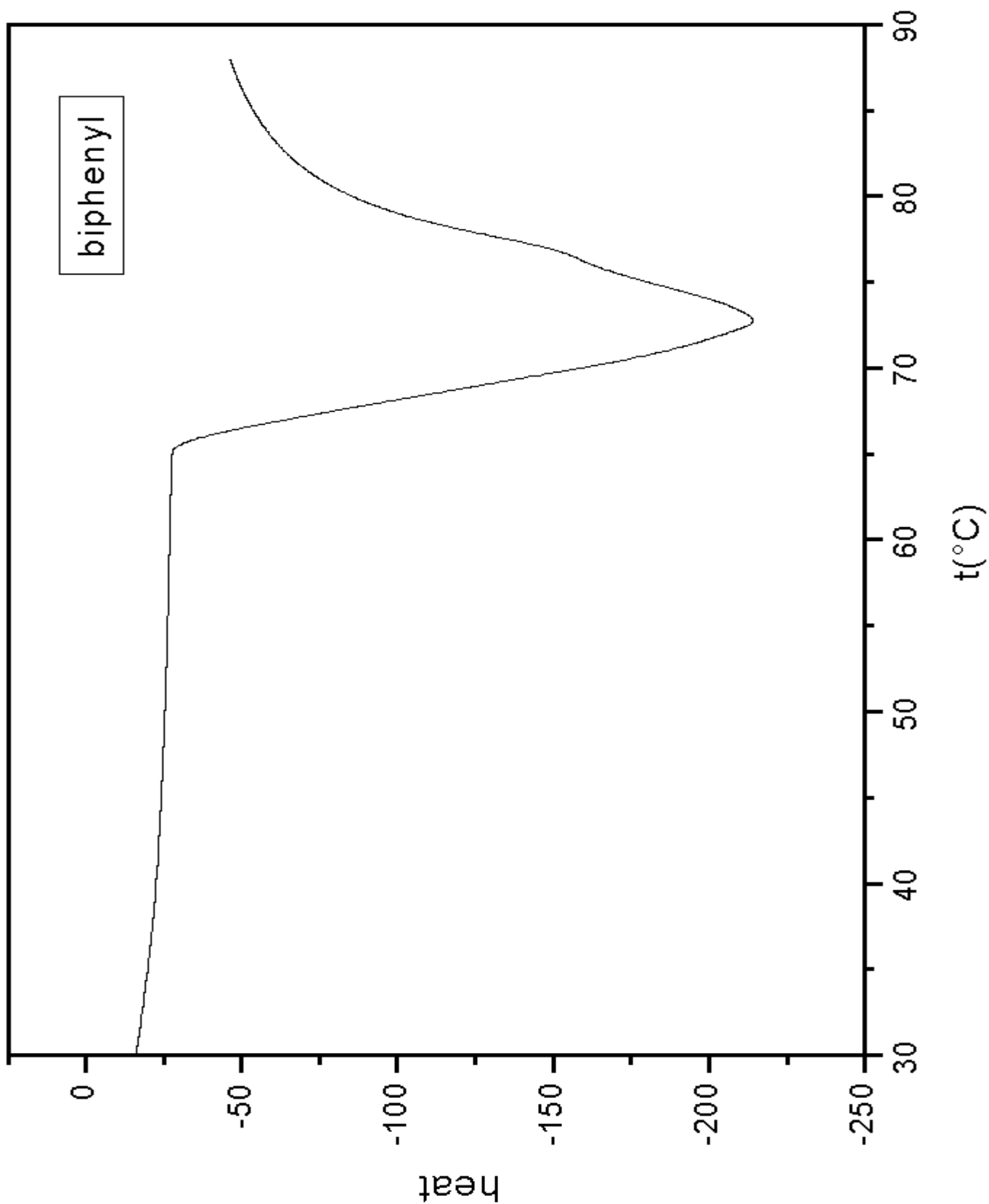


Figure III.11 : Biphenyl pur analysé par DSC 111 SETARAM

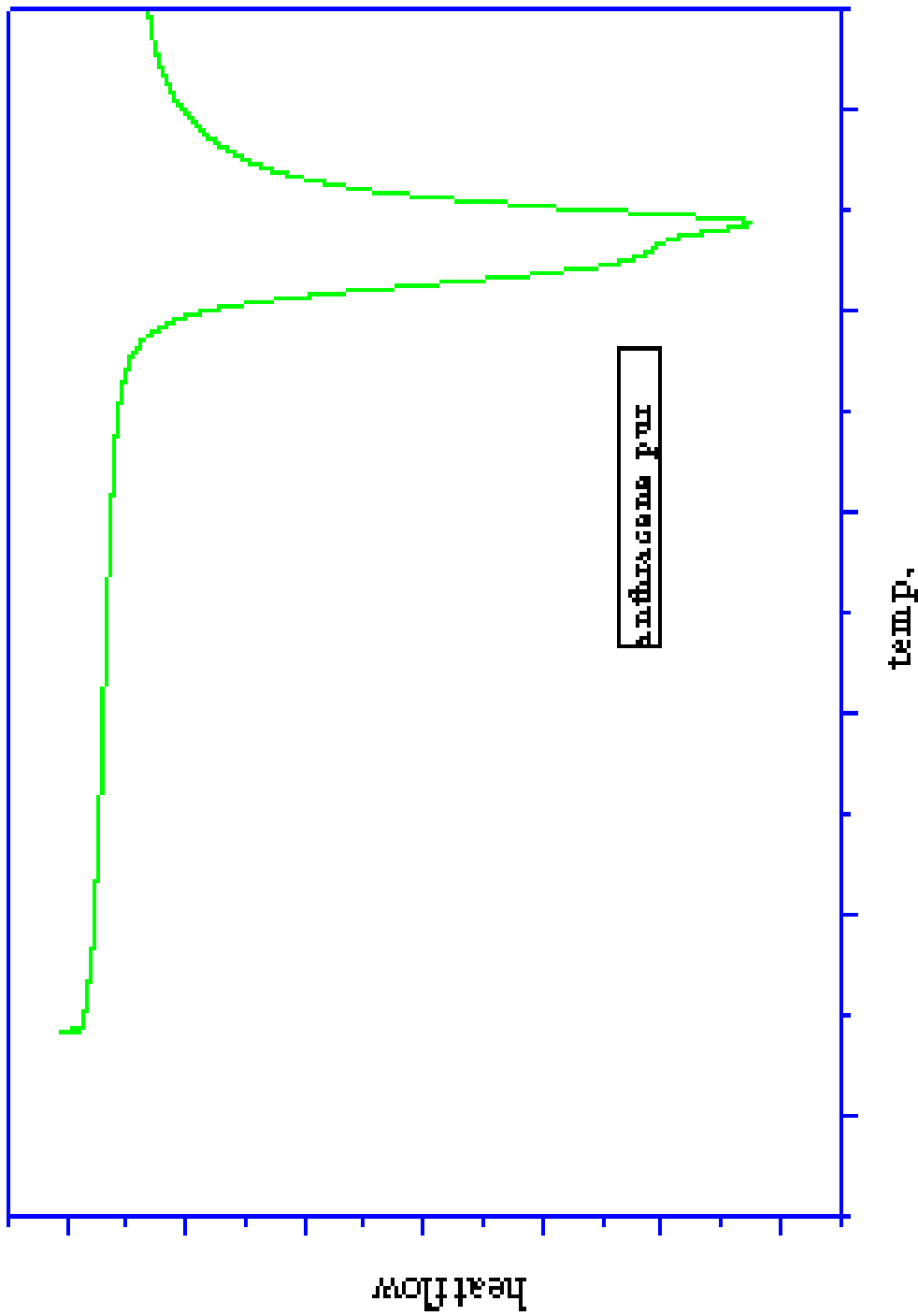


Figure III.12 : Anthracène pur analysé par DSC 111 SETARAM

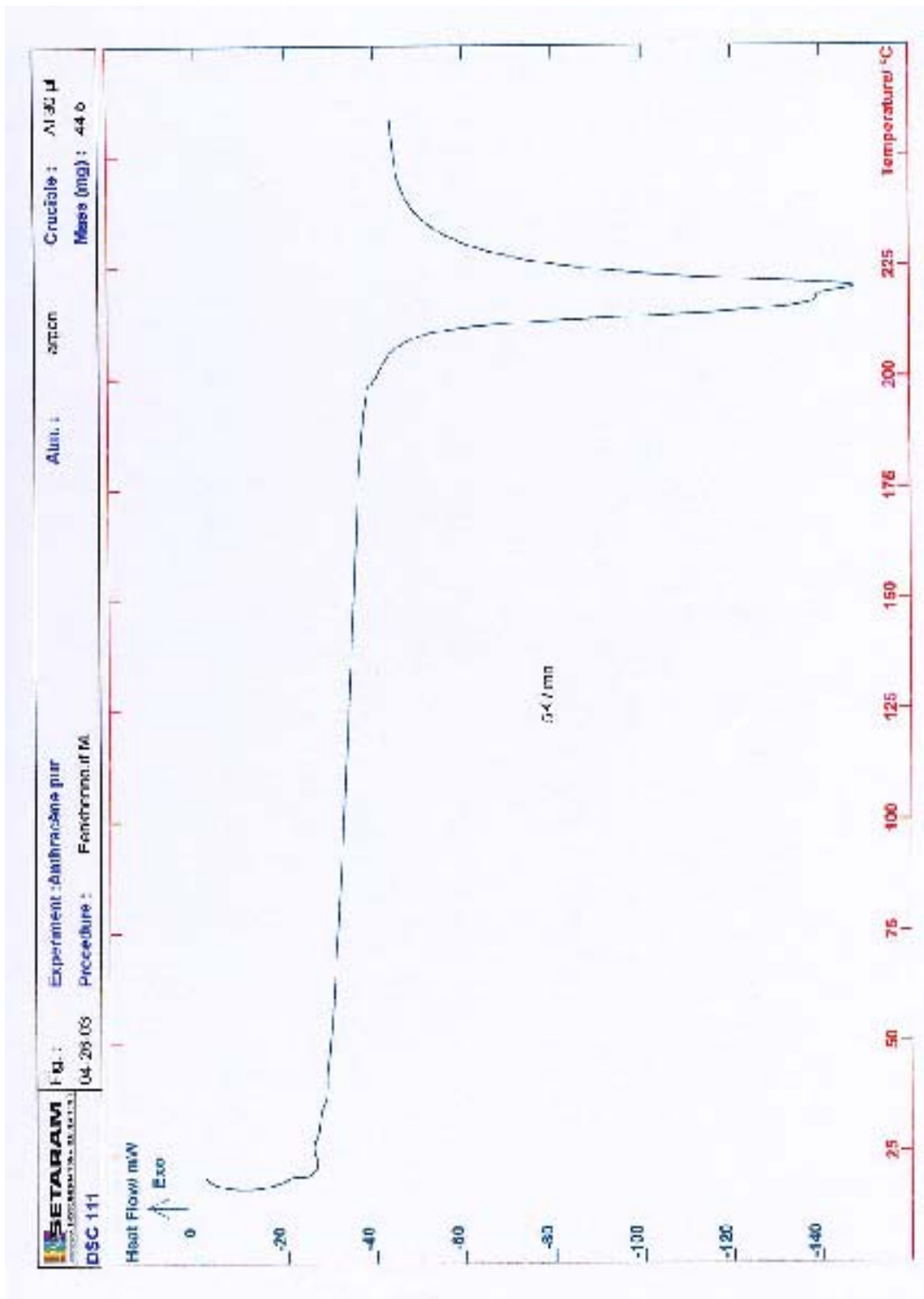


figure III.13 : Anthracène Biphenyl pur analysé par DSC 111 SETARAM

III.2.2. Mélanges.

Pour chaque système binaire, des échantillons de différentes compositions ont été analysés par DSC dans le but d'obtenir leurs courbes thermogrammes respectives, lesquelles nous permettent d'obtenir les températures de cristallisation des mélanges considérés (qui sont les onsets des pics caractéristiques des changements de phases), ainsi que les températures de l'eutectique.

Les résultats obtenus pour chaque système binaire étudié, sont présentés respectivement dans les tableaux III.6 à III.9.

Les figures III.14 à III.17, représentent graphiquement ces résultats obtenus, pour chacun des systèmes étudiés.

Les thermogrammes obtenus, des différents échantillons des systèmes étudiés, analysés par DSC, sont données dans le paragraphe III.2.3.

Tableau III.6 : Equilibre liquide-solide du système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2)

X_1	T_α	T_β	T_e
0	344,3		
0,100	333,5		311,7
0,199	326,3		311,7
0,300	317,2		311,5
0,400	313,8		311,5
0,499		316,5	
0,599		324,2	
0,700		334,0	311,7
0,800		337,1	311,9
0,899		344,4	311,2
1		355,8	

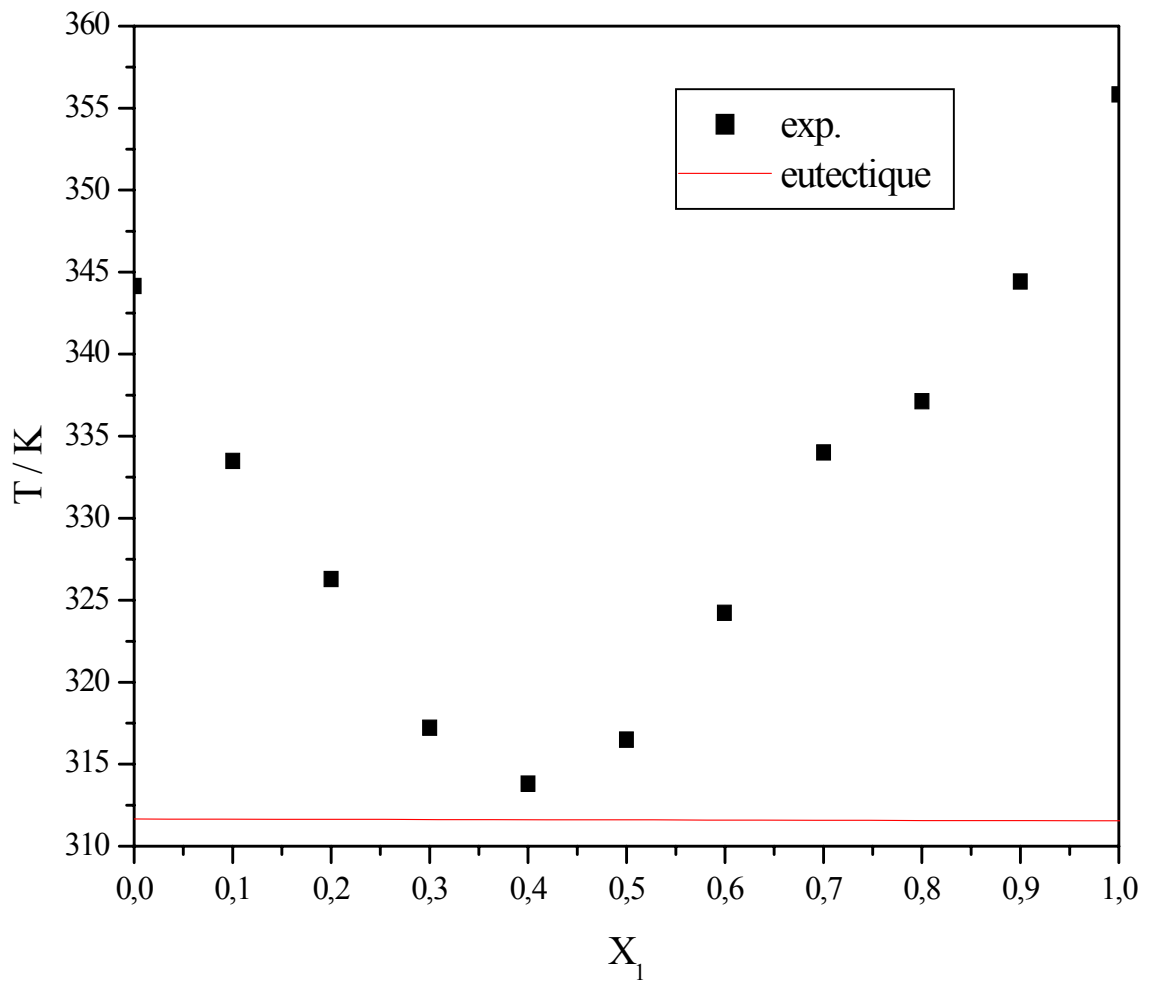
**Figure III.14** : Equilibre liquide-solide du système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2)

Tableau III.7 : Equilibre liquide-solide du système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2)

X_1	T_a/K	T_β/K	T_e/K
0	377,5		
0,100	369,4		
0,199	364,6		331,9
0,299	355,6		332,0
0,399	349,4		332,2
0,496	342,7		
0,600	333,9		
0,700		333,5	332,1
0,800		335,6	
0,900		338,6	332,4
1		344,3	

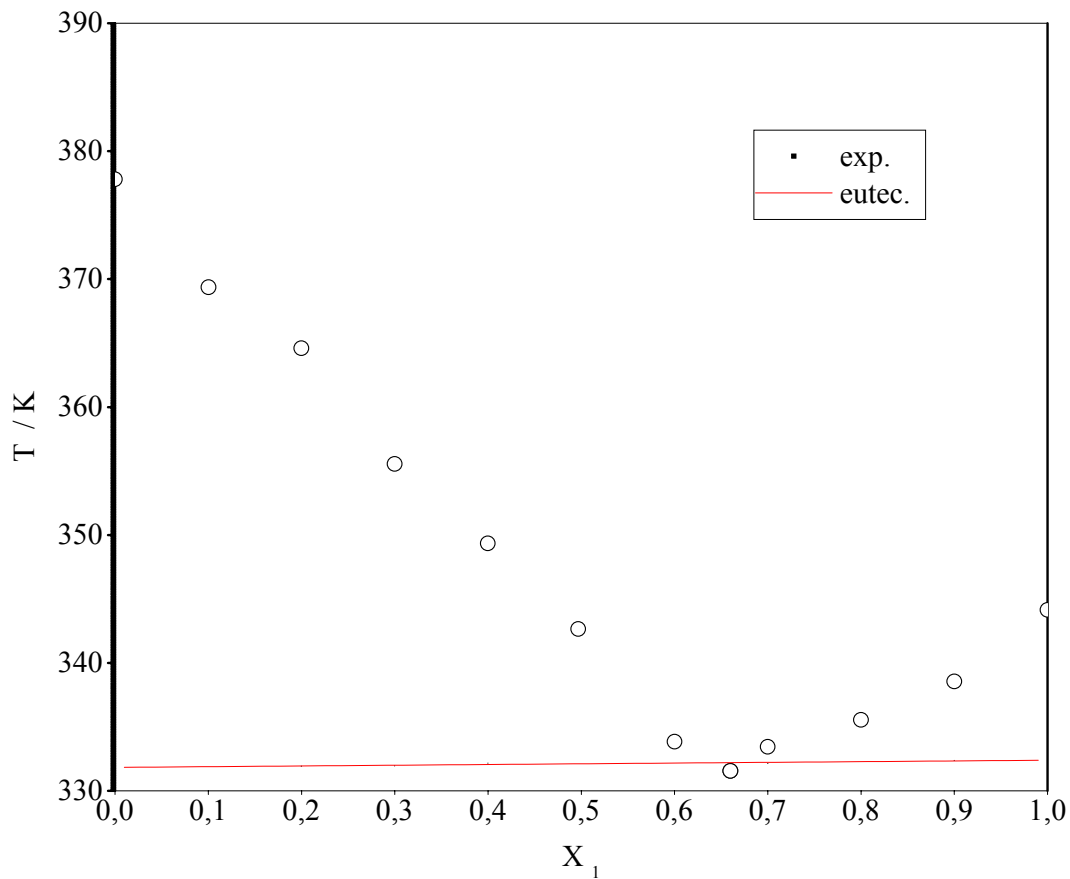
**Figure III.15** : Equilibre liquide-solide du système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2)

Tableau III.8 : Equilibre liquide-solide du système binaire 2,3Diméthylnaphtalène(1) + Naphtalène (2)

X_1	T_α / K	T_β / K	T_e / K
0	355,8		
0,100	347,2		325,4
0,199	339,2		325,0
0,300	335,9		325,3
0,400	328,1		325,7
0,501		329,2	325,9
0,599		345,7	325,5
0,700		355,0	325,6
0,800		365,4	325,6
0,900		369,5	
1		375,7	

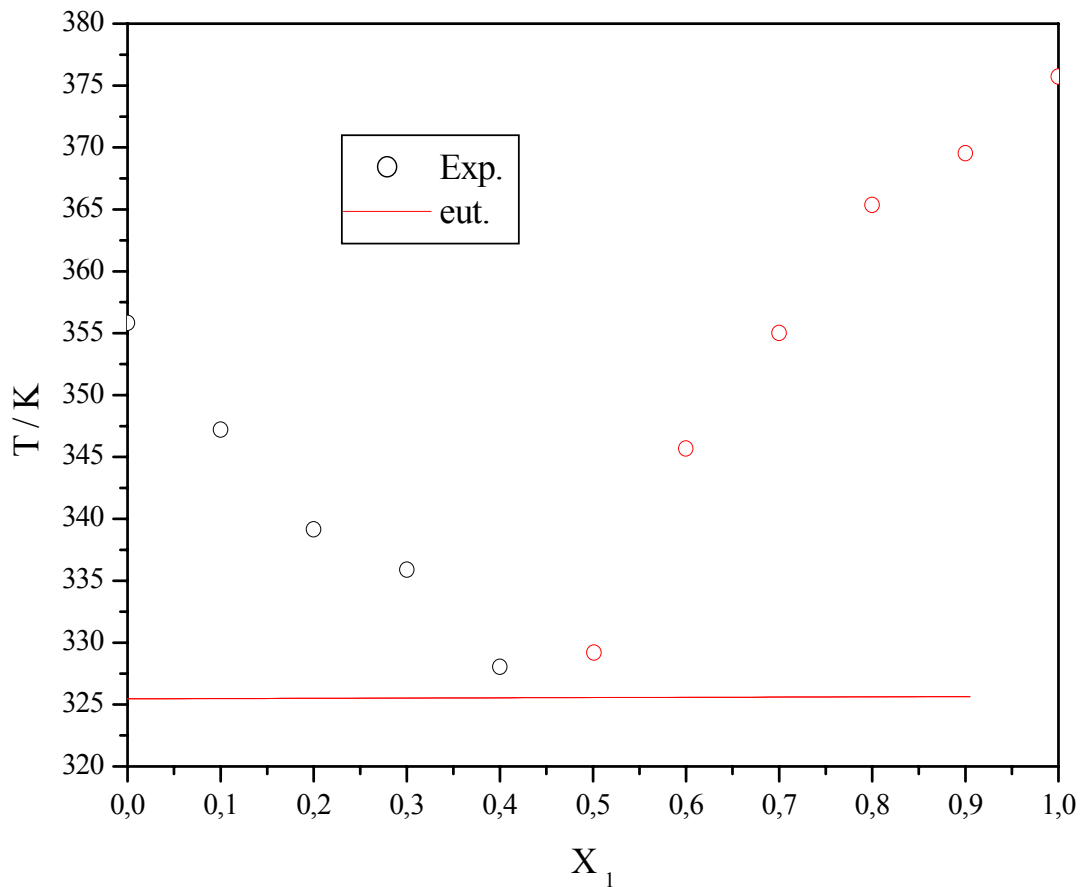
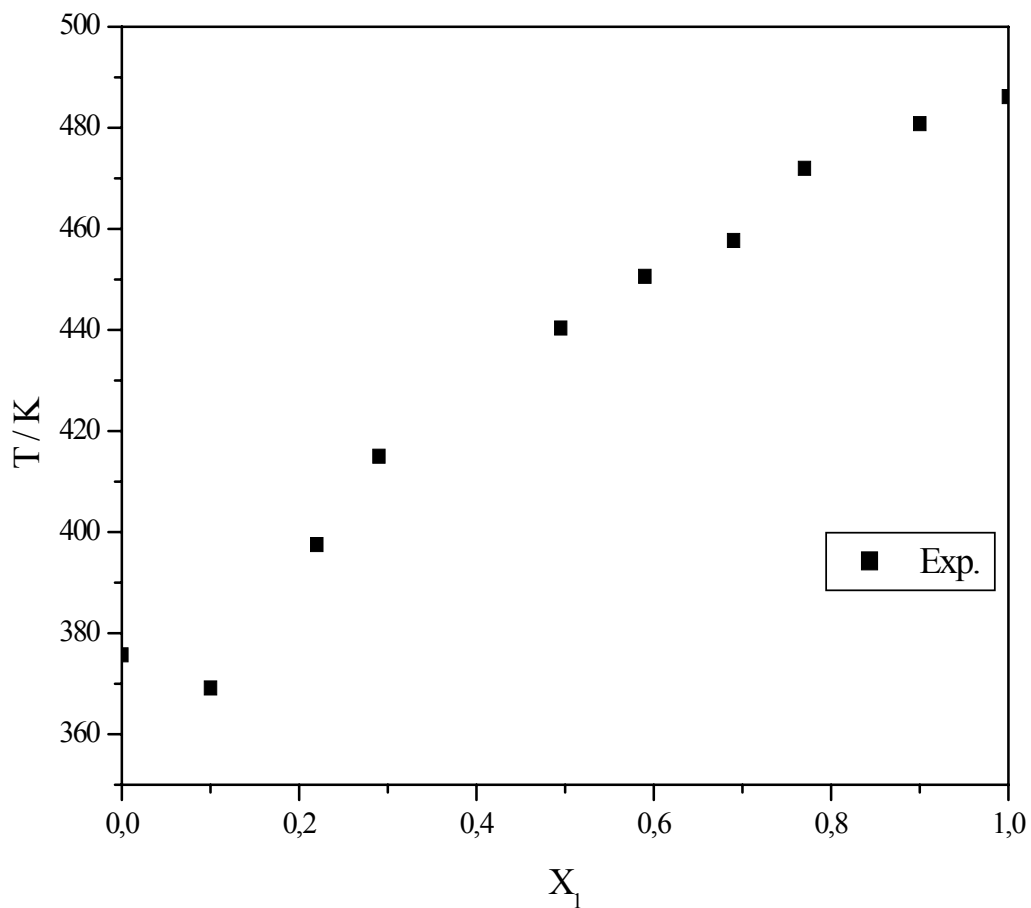
**Figure III.16** : Equilibre liquide-solide du système binaire 2,3Diméthylnaphtalène(1) + Naphtalène (2)

Tableau III.9 : Equilibre liquide-solide du système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalene (2)

X_1	T / K
0	375,7
0,100	369,2
0,220	397,5
0,290	415,0
0,495	440,4
0,590	450,7
0,690	457,7
0,770	472,0
0,900	480,9
1	486,18

**Figure III.17** : Equilibre liquide-solide du système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène (2)

III.2.3. Thermogrammes.

Les figures suivantes, III.18 à III.64, représentent les thermogrammes des différents mélanges des systèmes étudiés.

Les systèmes binaires :

- Naphtalène + Biphenyl : figures III.18 à III.26
- Biphenyl + 2,3-dimethylnaphtalène : figures III.27 à III.41
- 2,3-Dymethylnaphtalène + Naphtalène : figures III.42 à III.50
- 2,3-Dymethylnaphtalène + Anthracène : figures III.51 à III.64

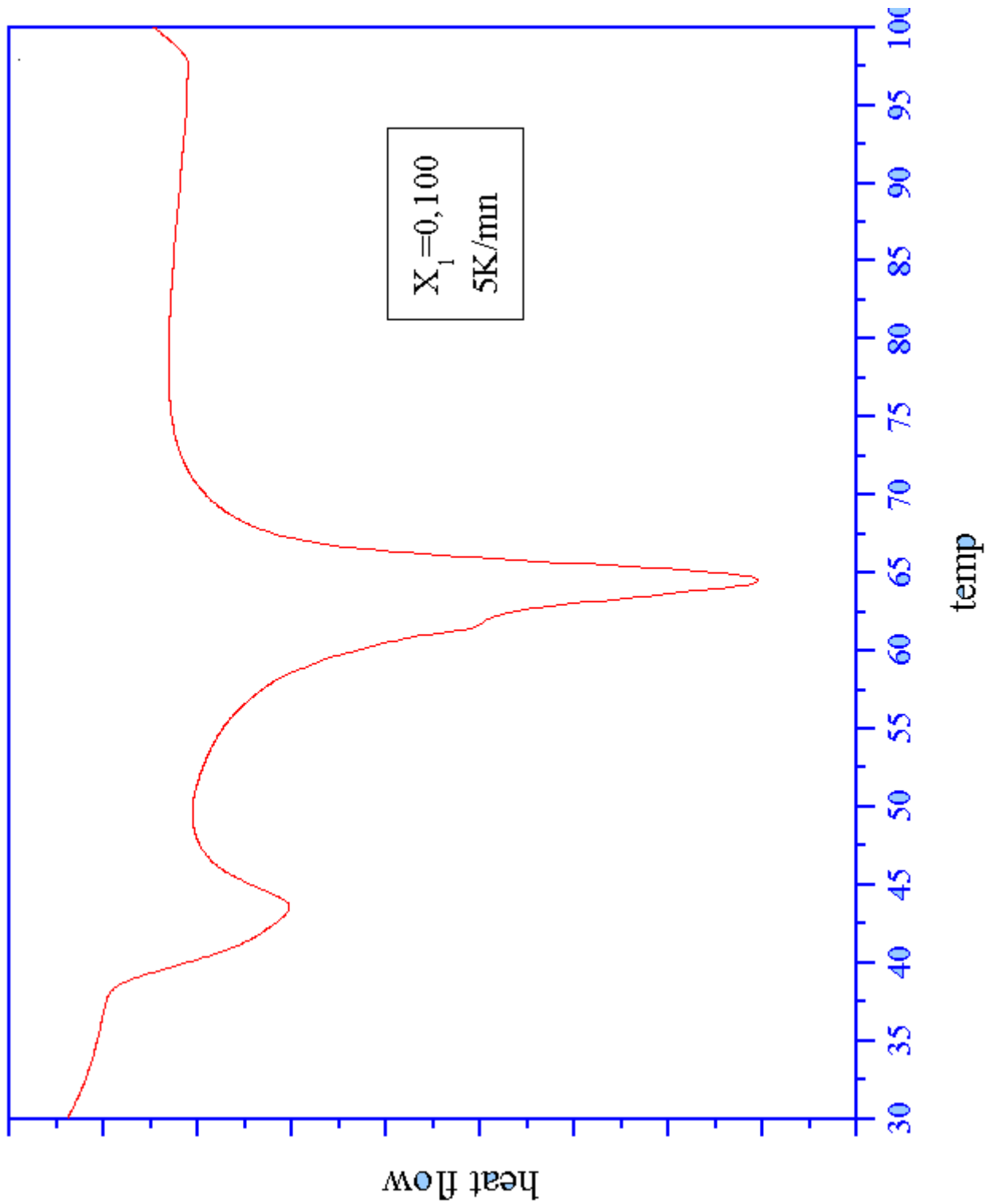


Figure III.18 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :
 Thermogramme pour $X_1 = 0.100$

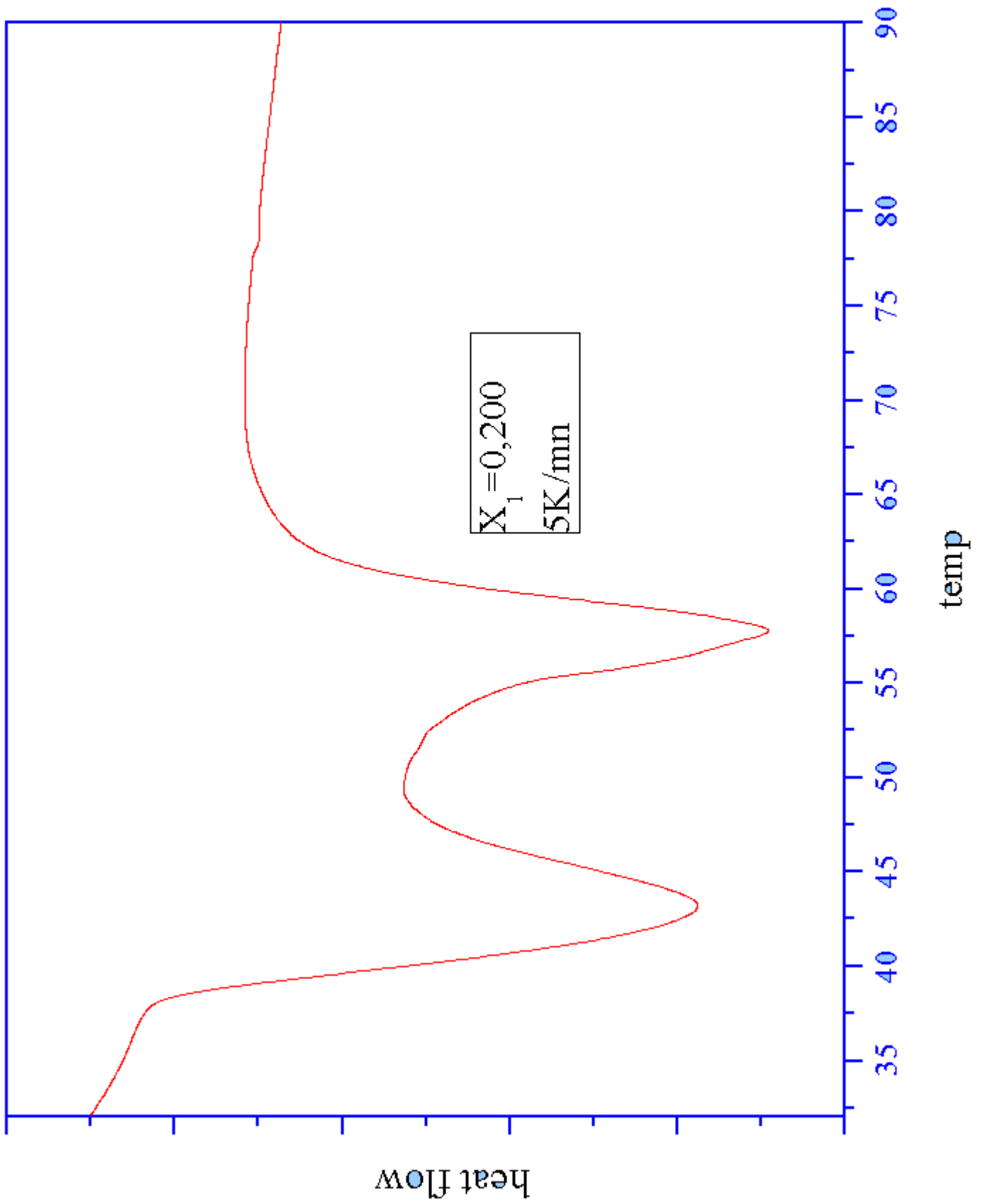


Figure III.19 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) : Thermogramme pour $X_1 = 0.200$

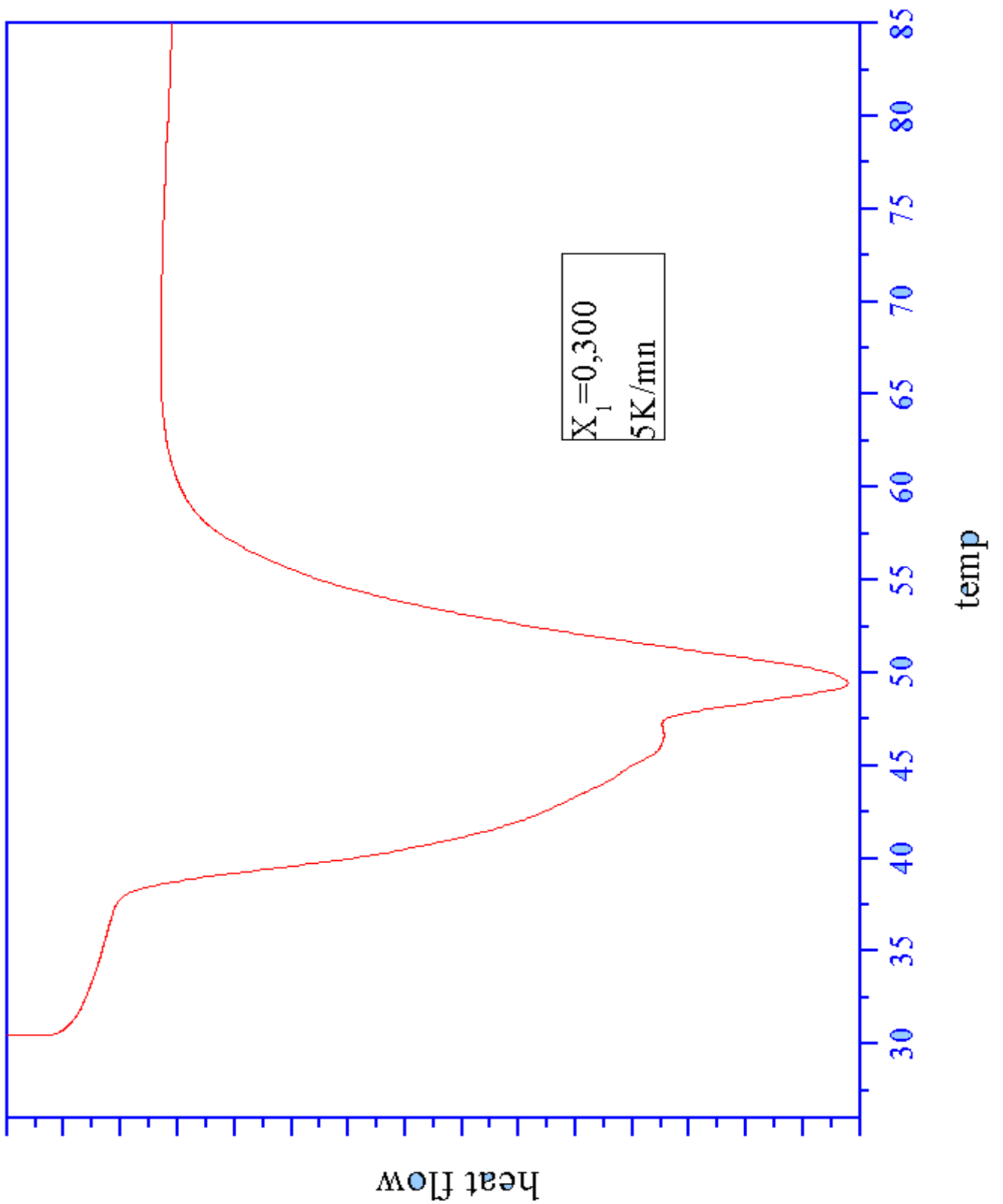


Figure III.20 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.300$

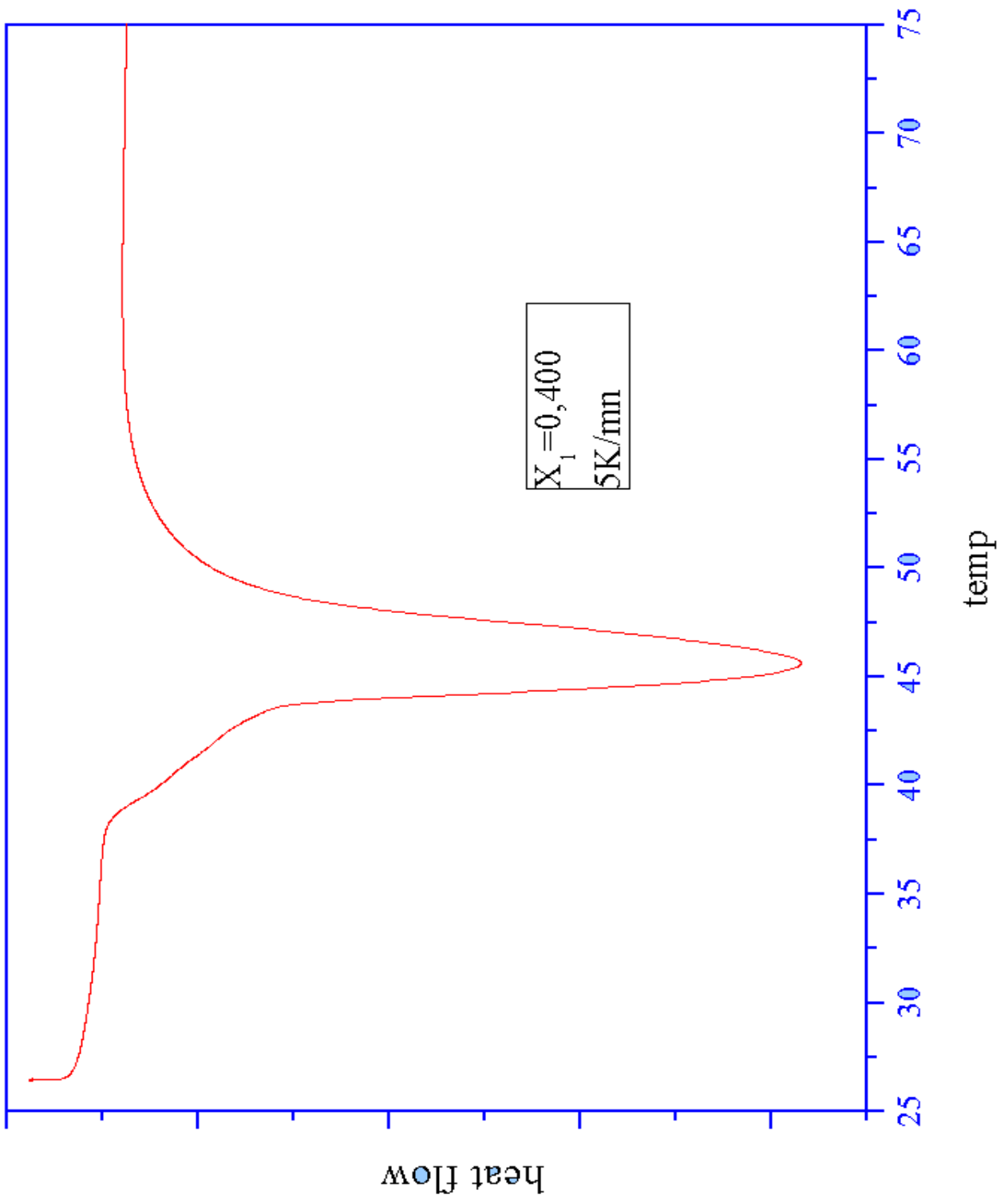


Figure III.21 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.400$

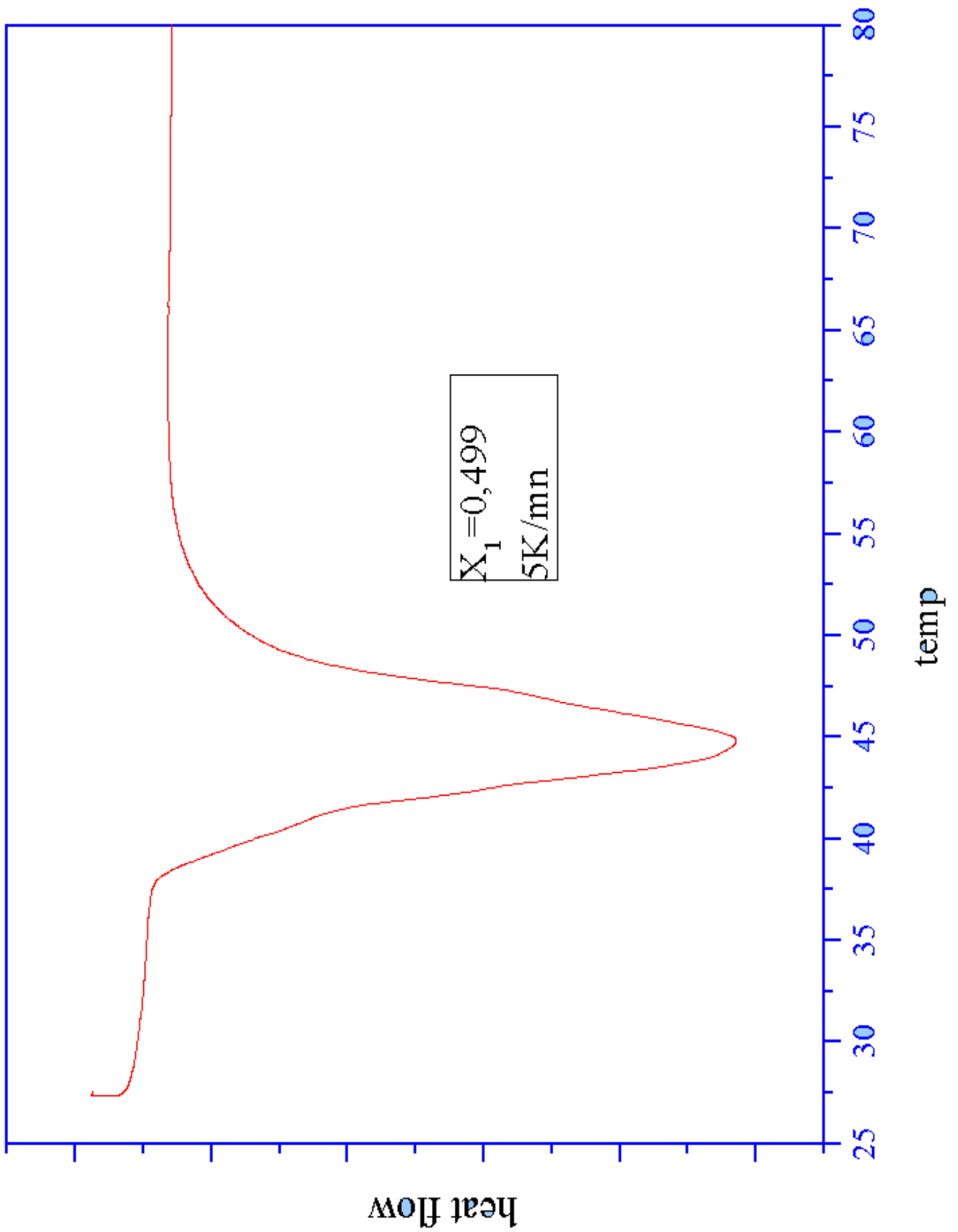


Figure III.22 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :
 Thermogramme pour $X_1 = 0.499$

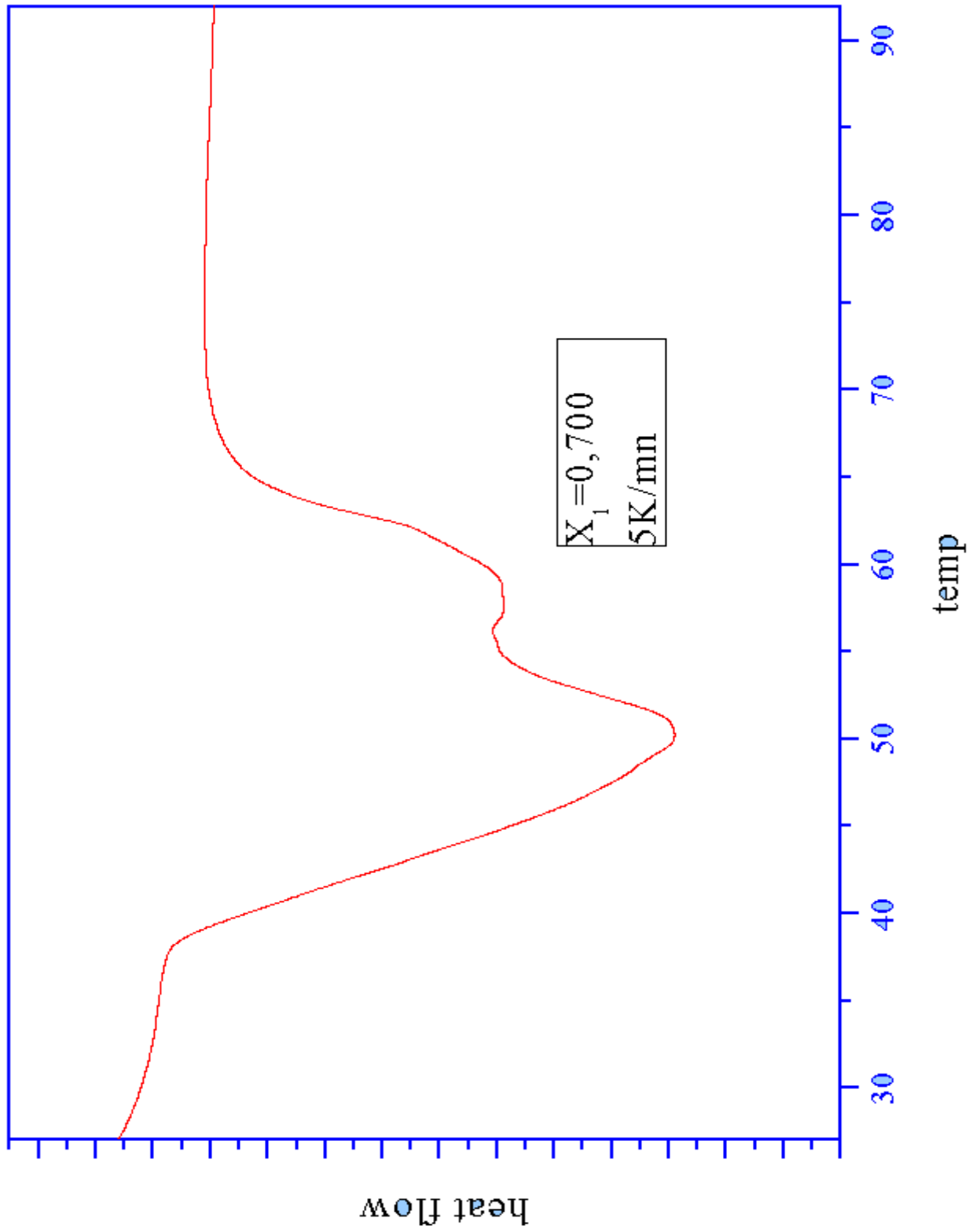


Figure III.23 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.599$

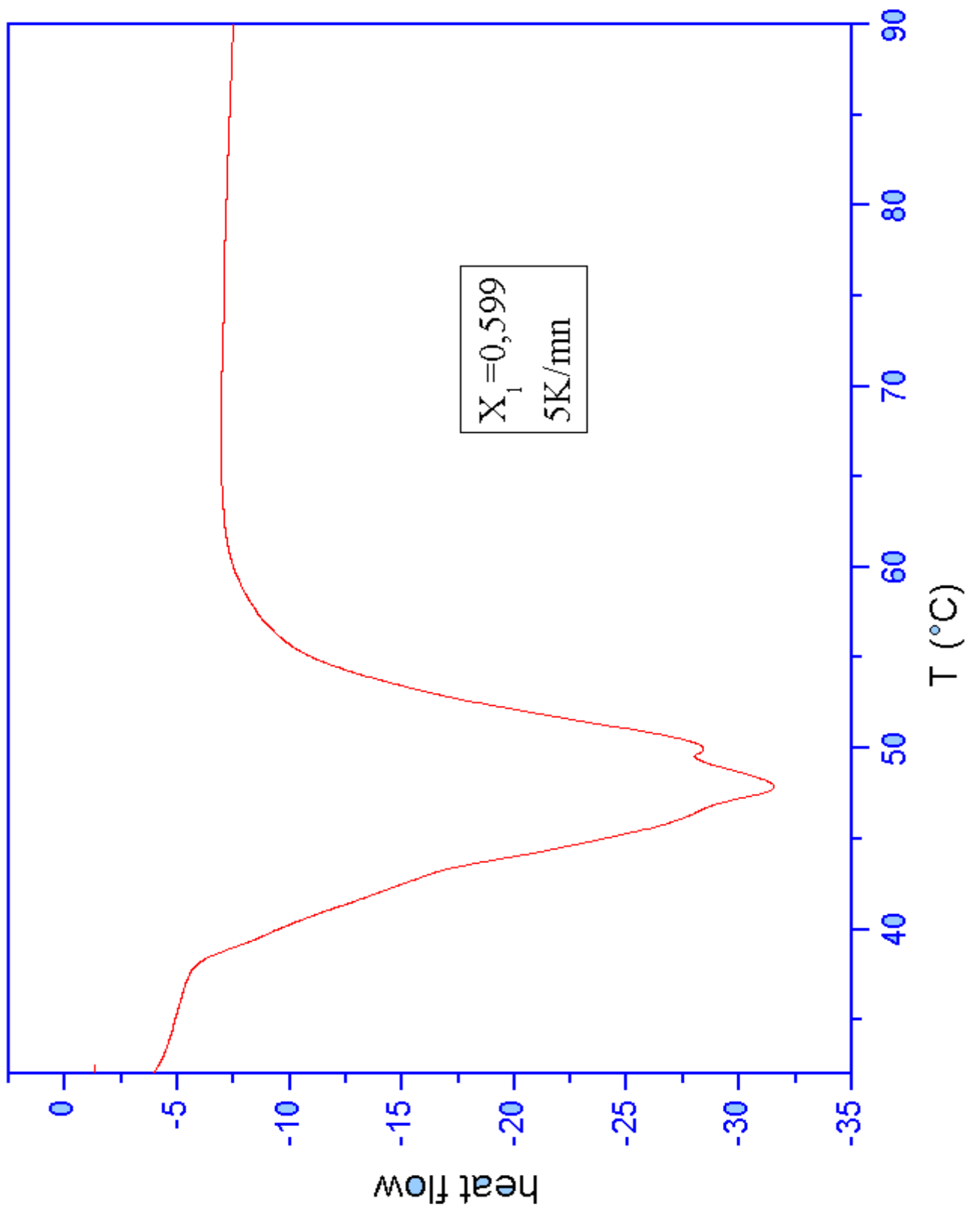


Figure III.24 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.700$

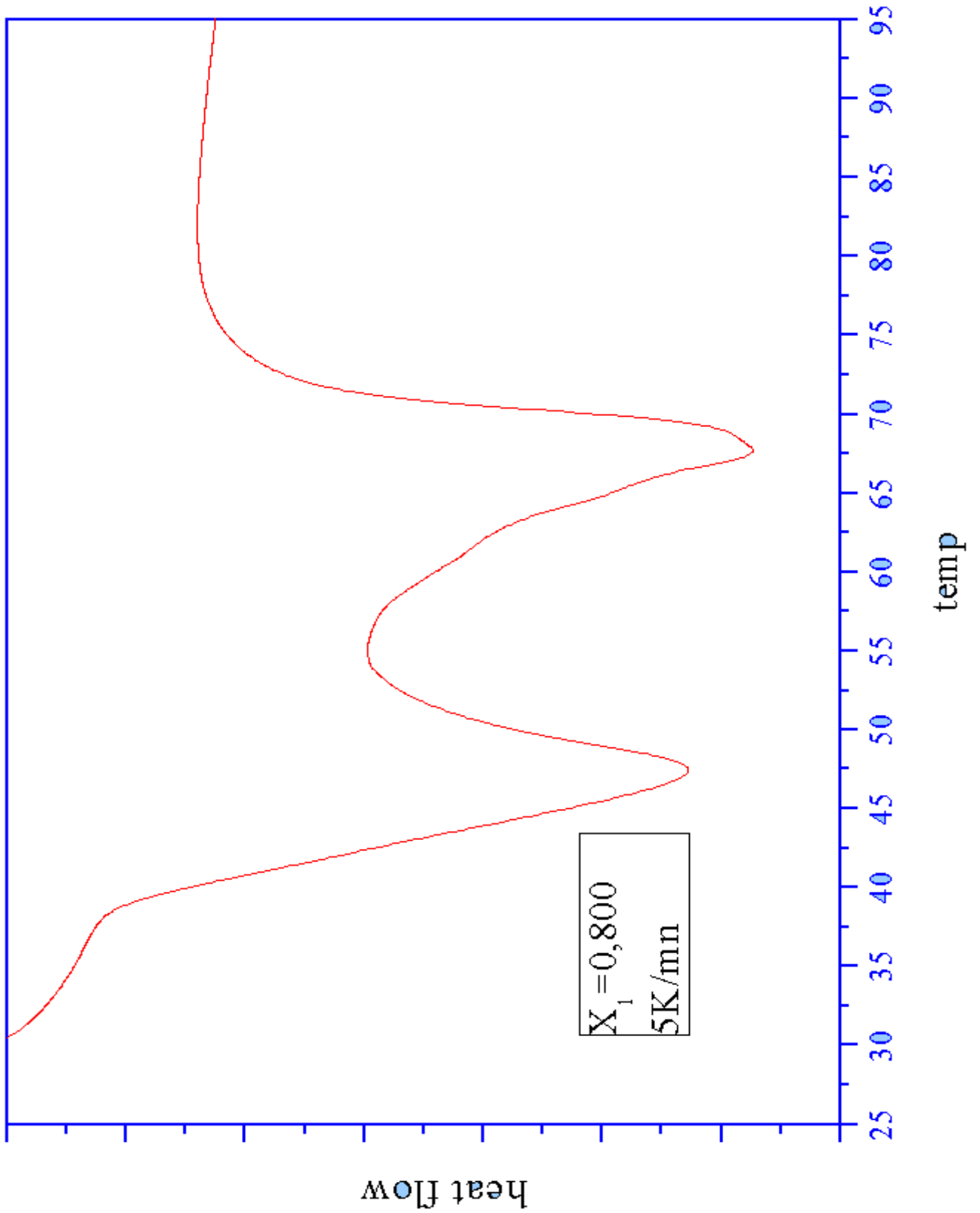


Figure III.25 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) : Thermogramme pour $X_1 = 0.800$

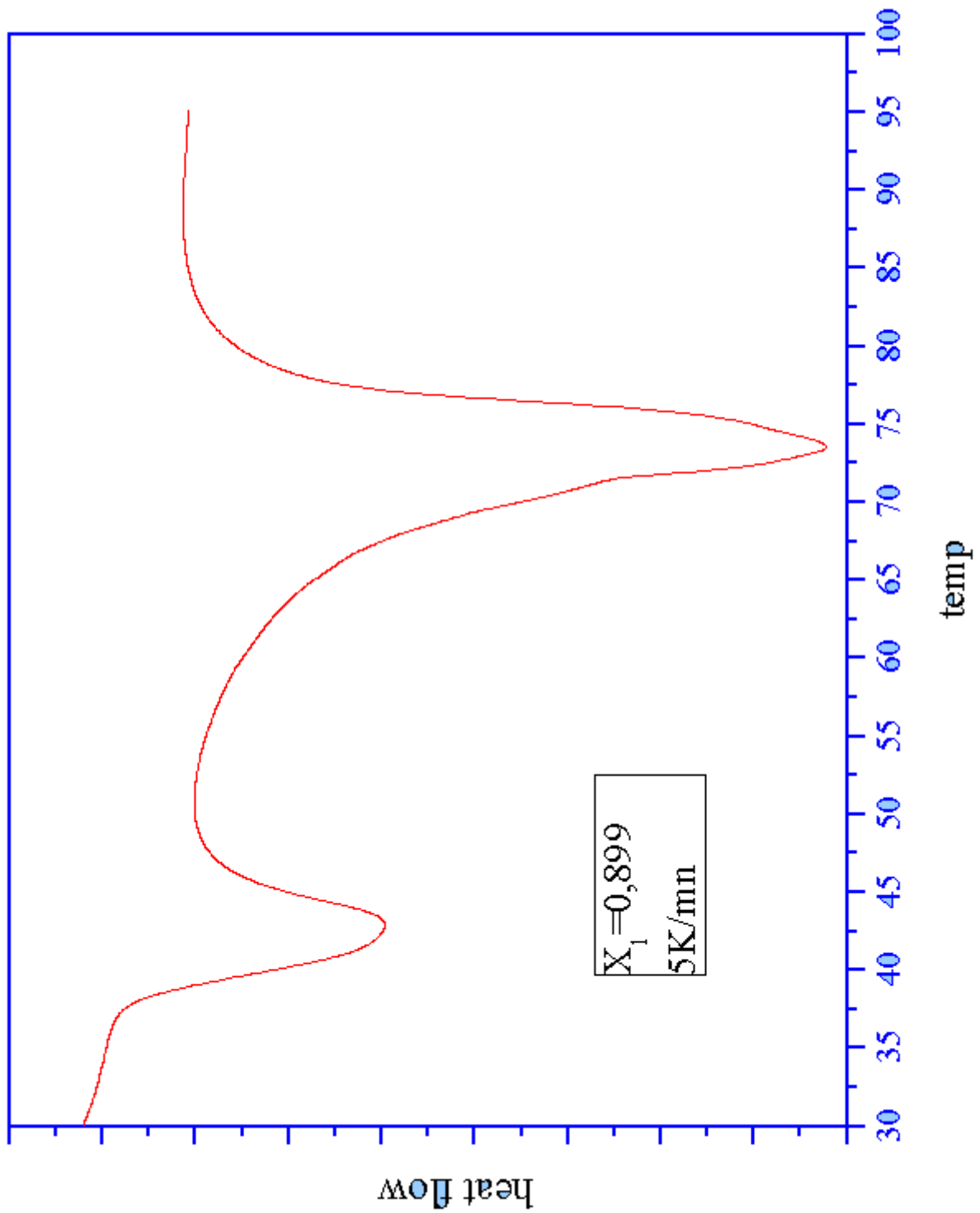


Figure III.26 : Système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.899$

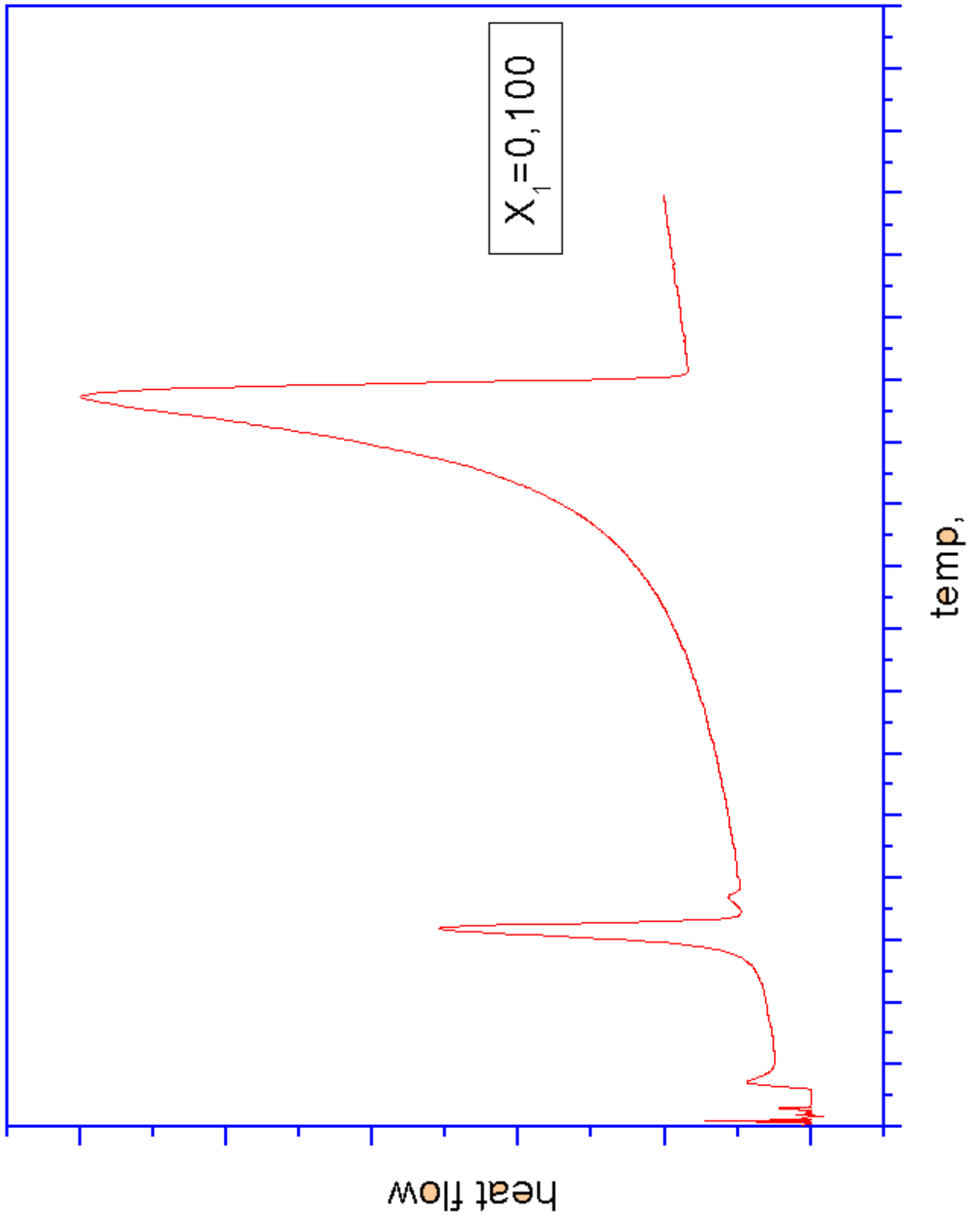


Figure III.27 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.100$

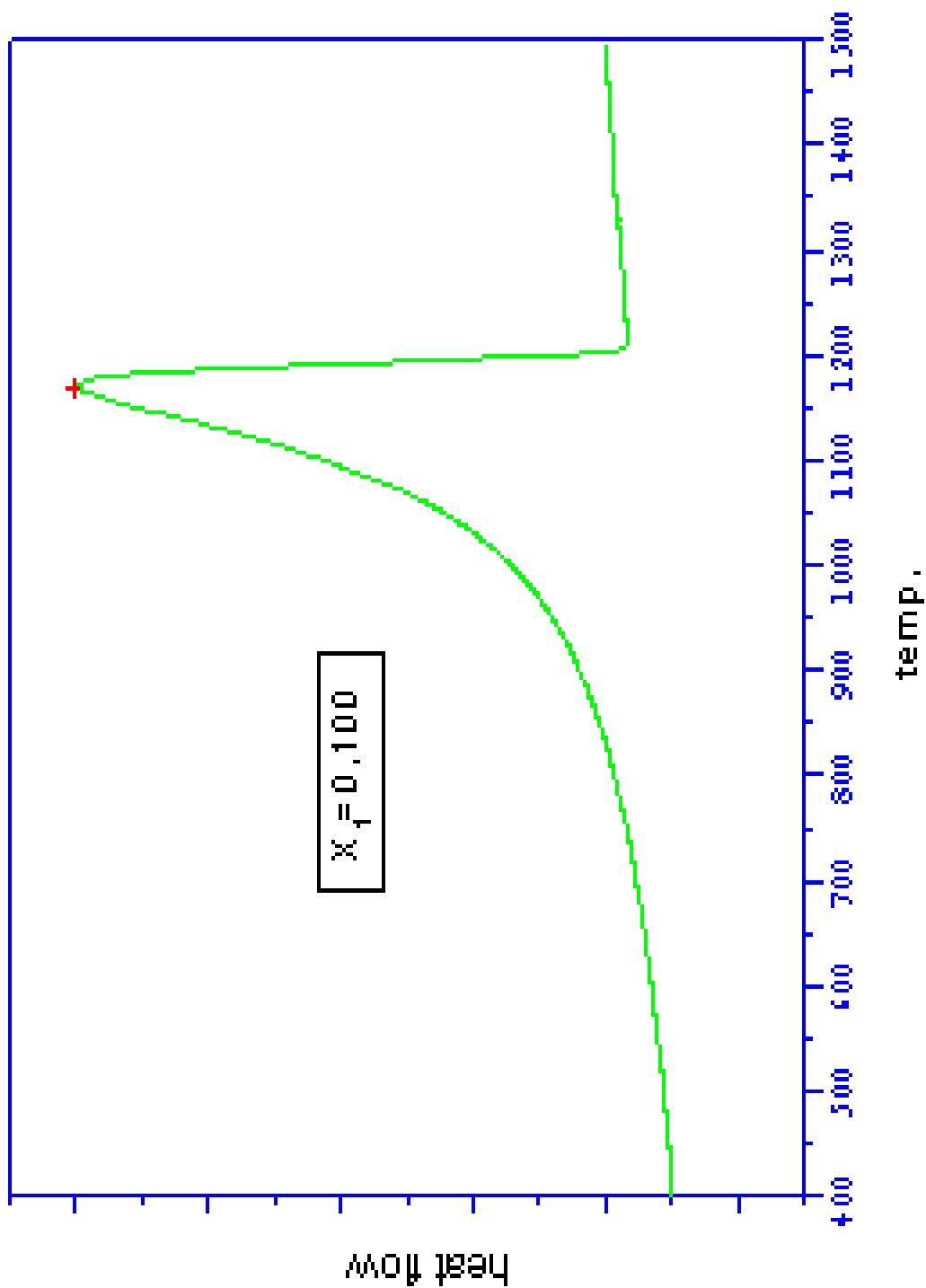


Figure III.28 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.100$

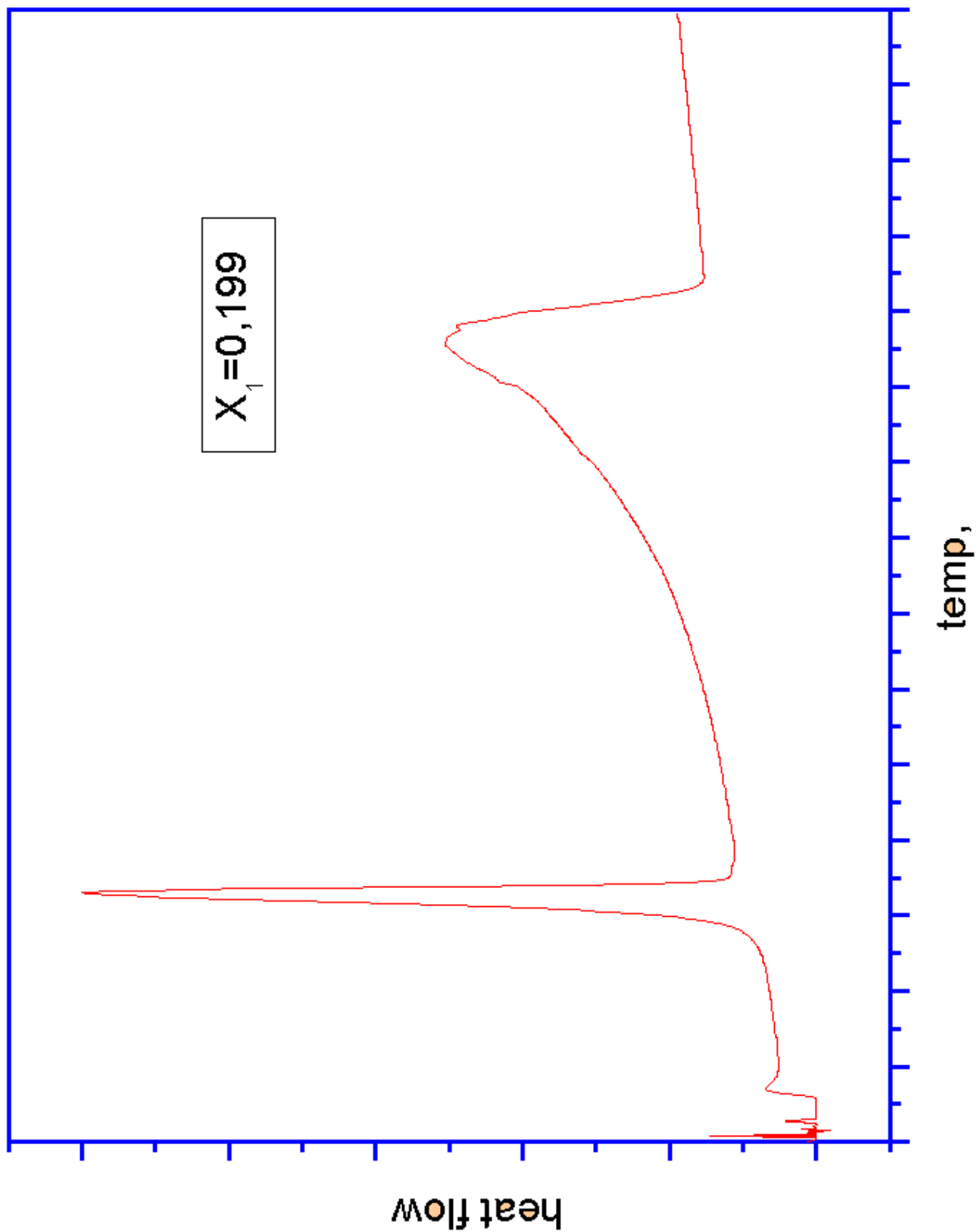


Figure III.29 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.199$

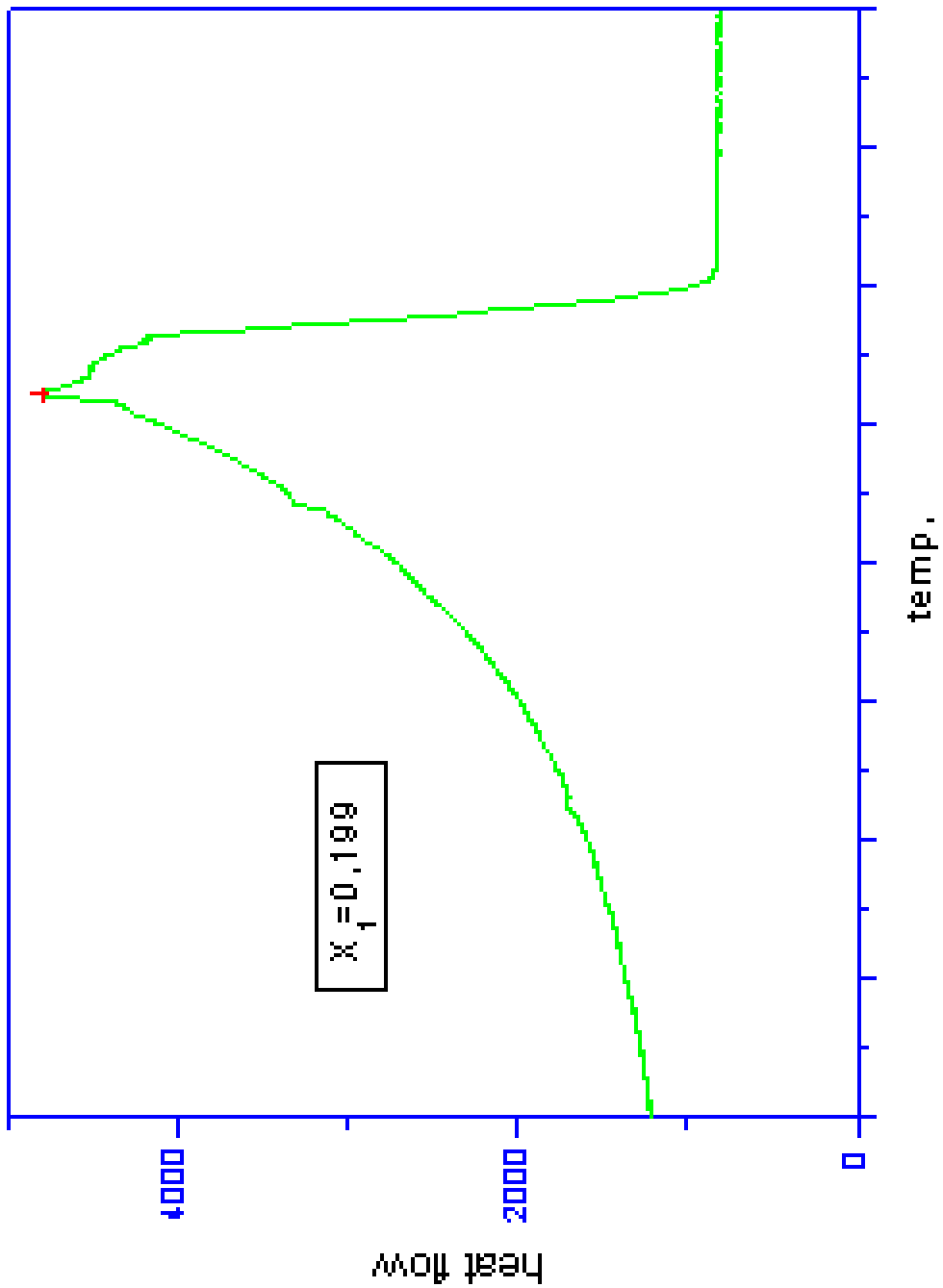


Figure III.30 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.199$

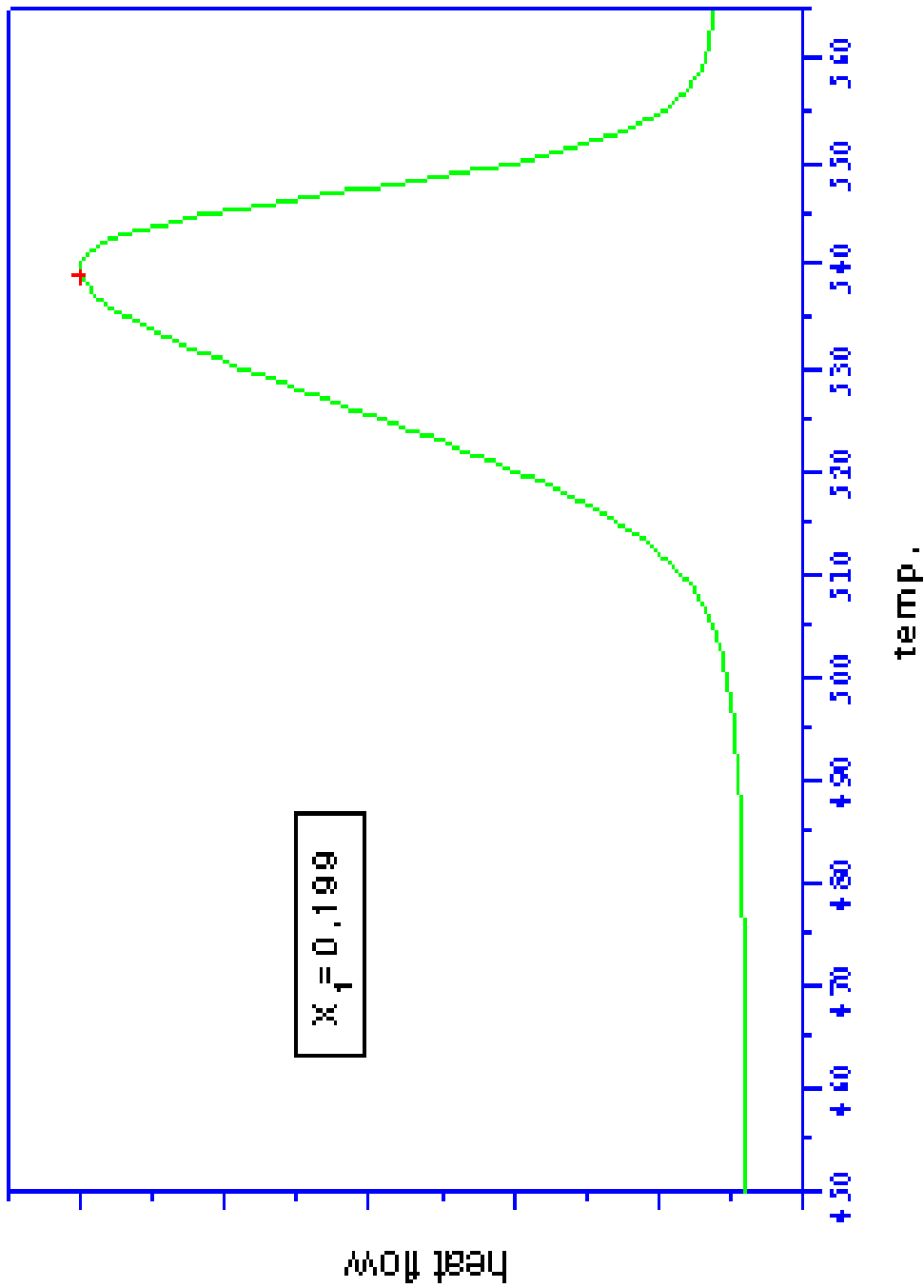


Figure III.31 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.199$

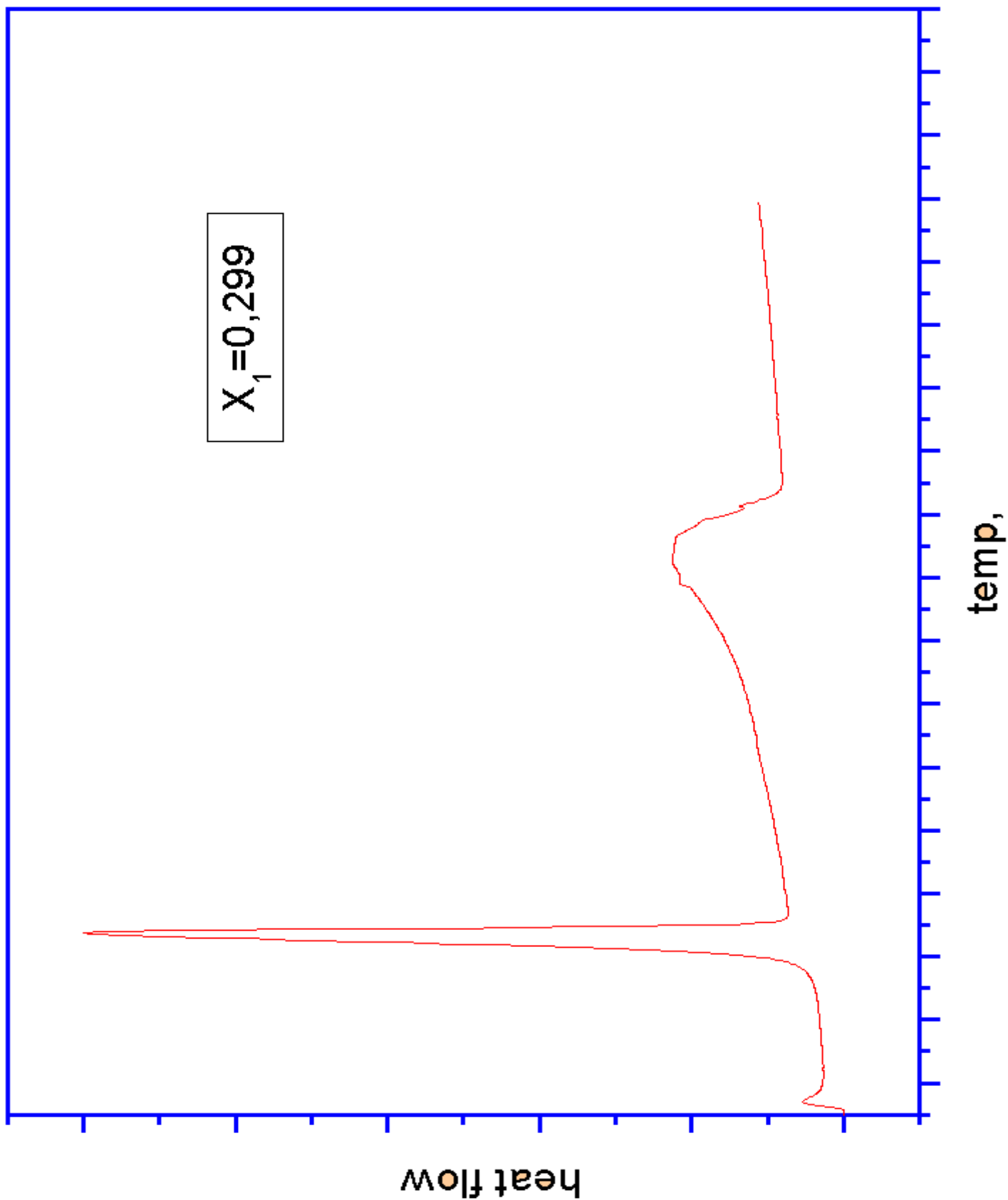


Figure III.32 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.299$

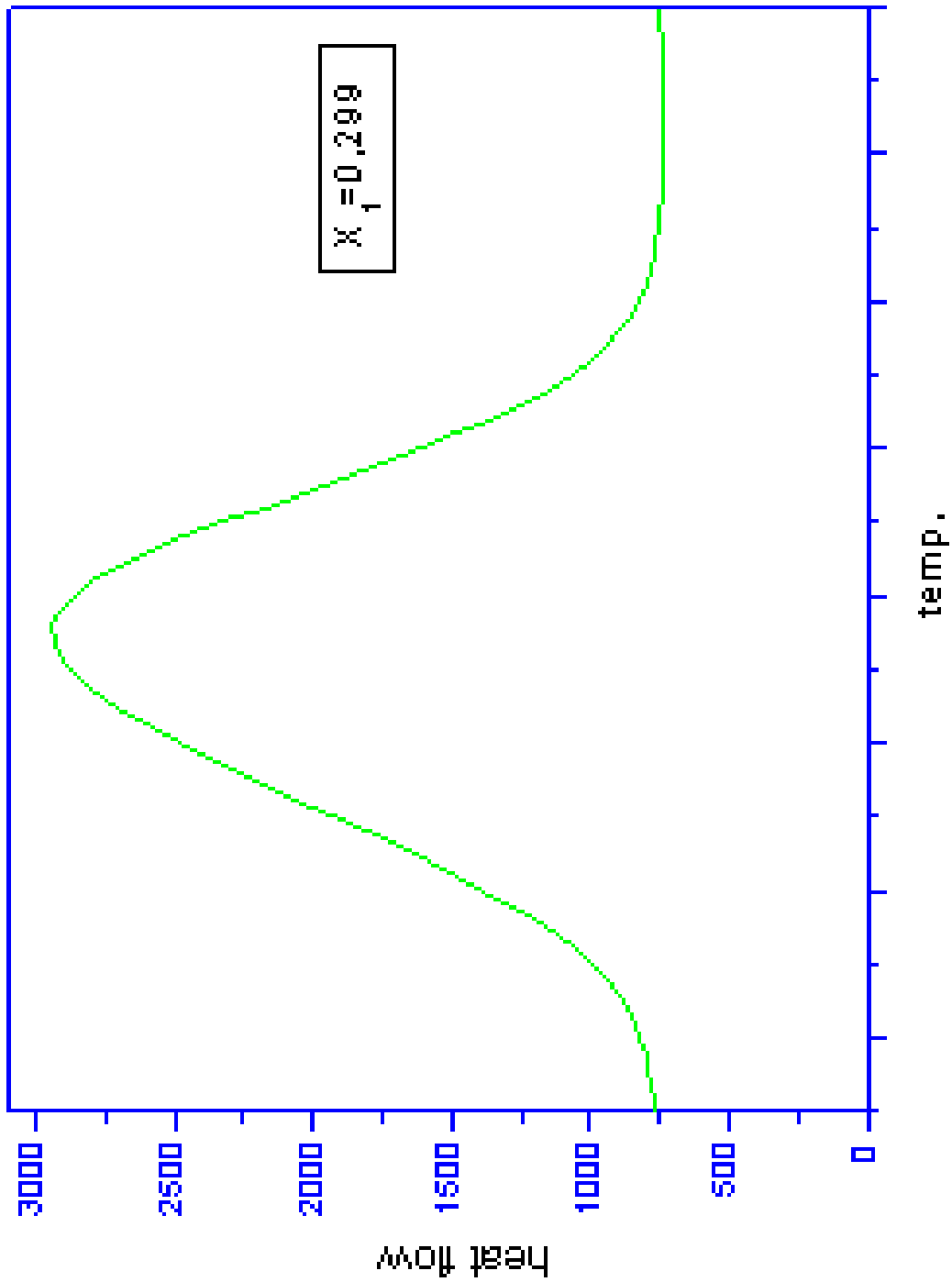


Figure III.33 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.299$

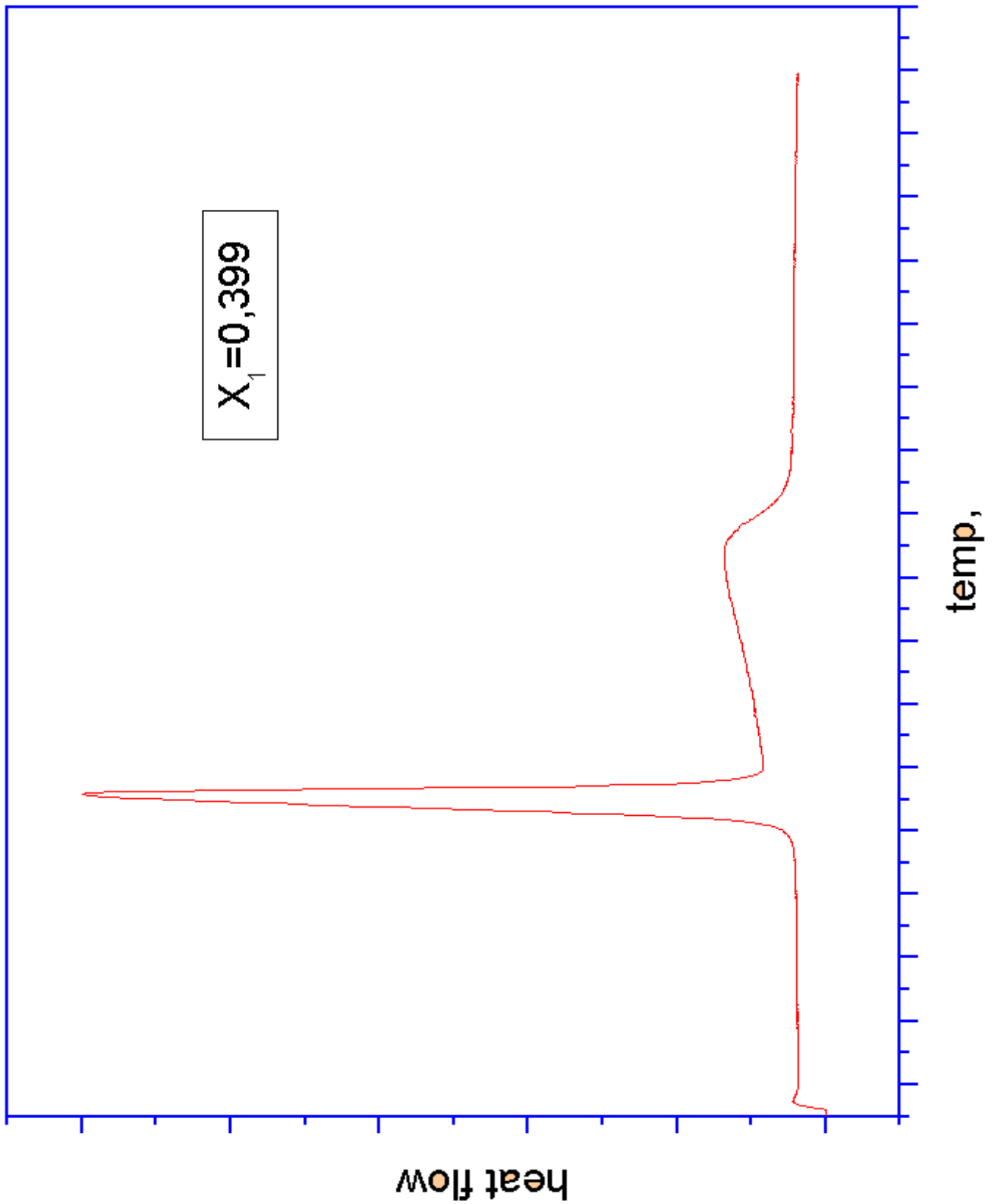


Figure III.34 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.399$

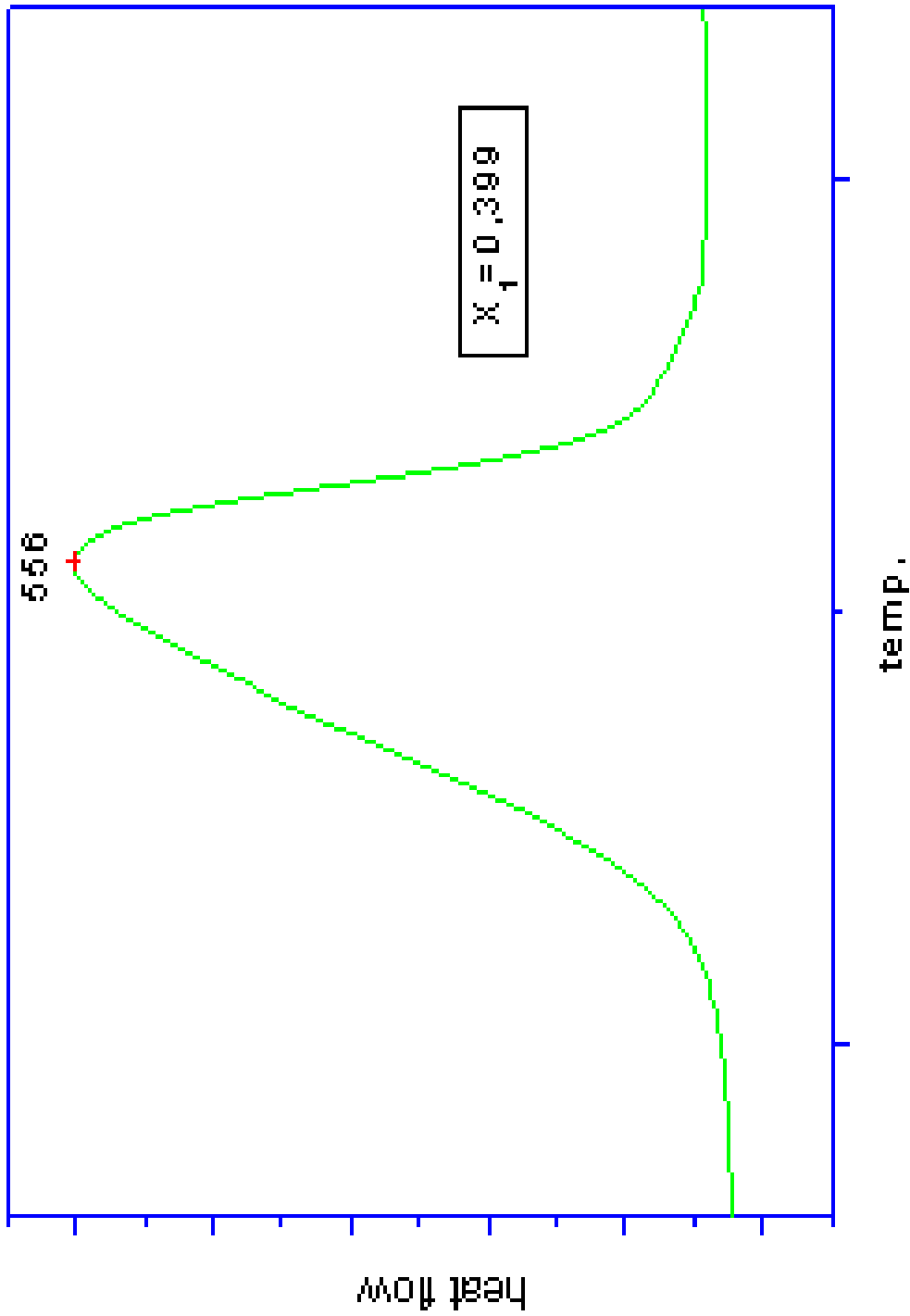


Figure III.35 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.399$

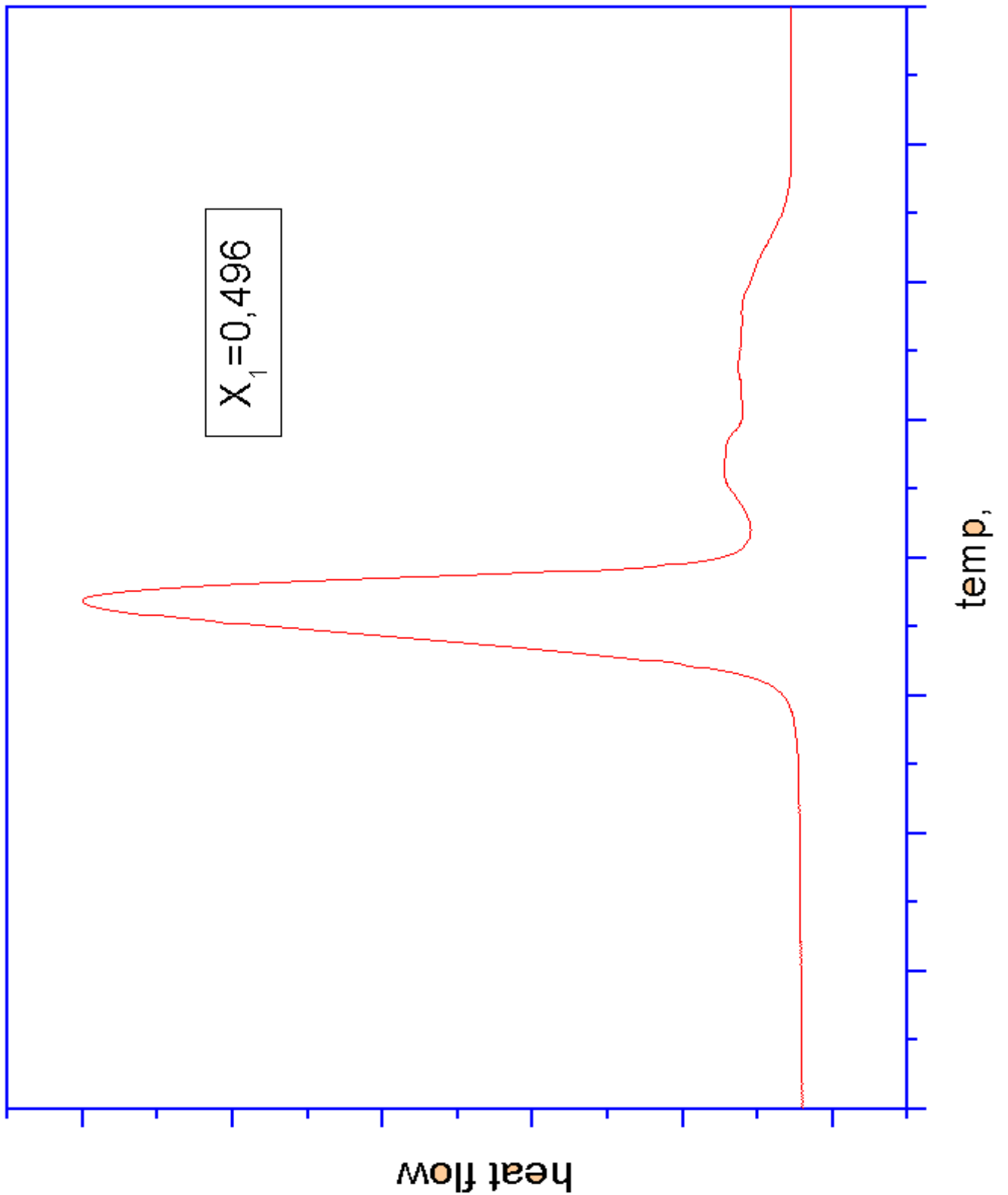


Figure III.36 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
 Thermogramme pour $X_1 = 0.496$

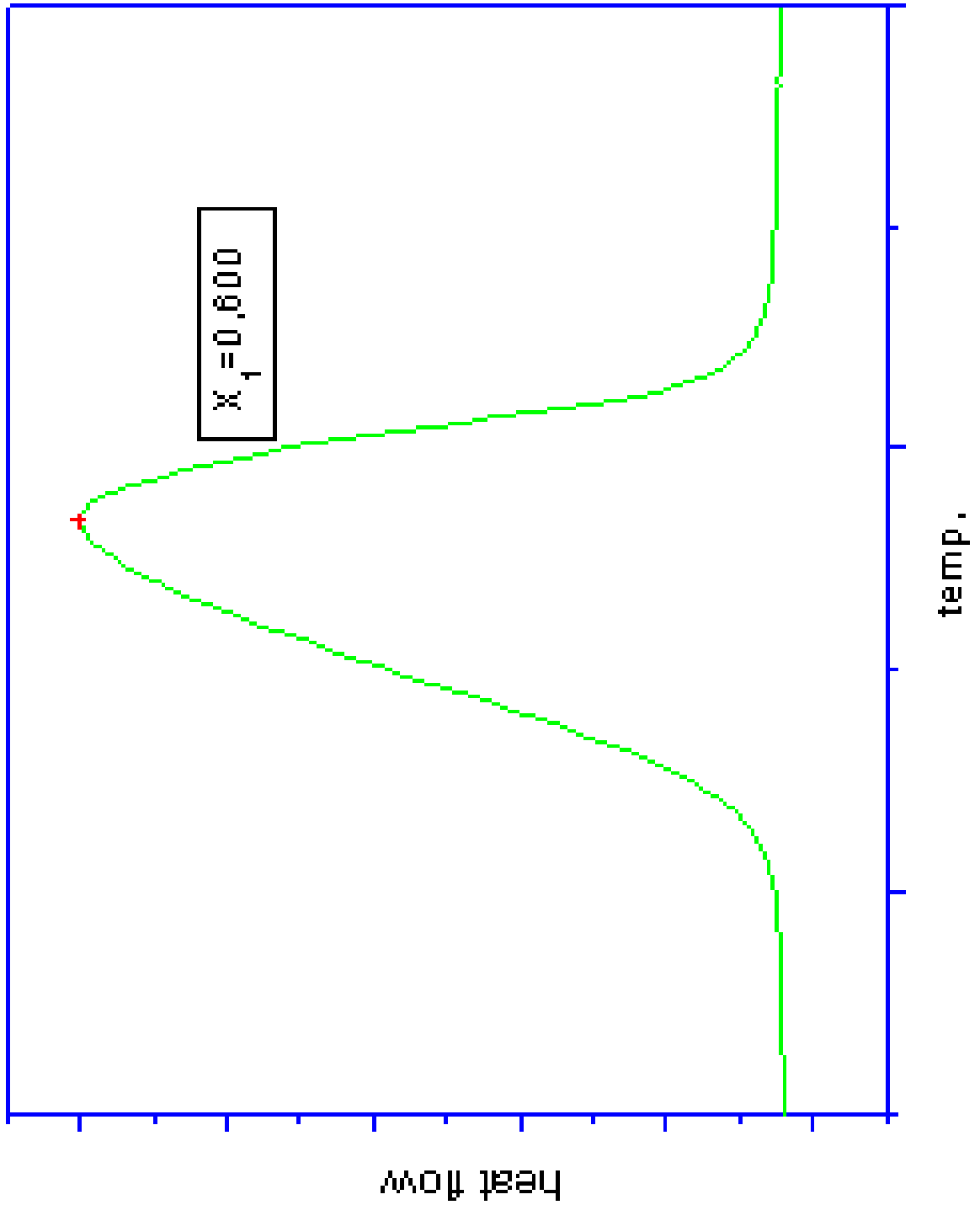


Figure III.37 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.600$

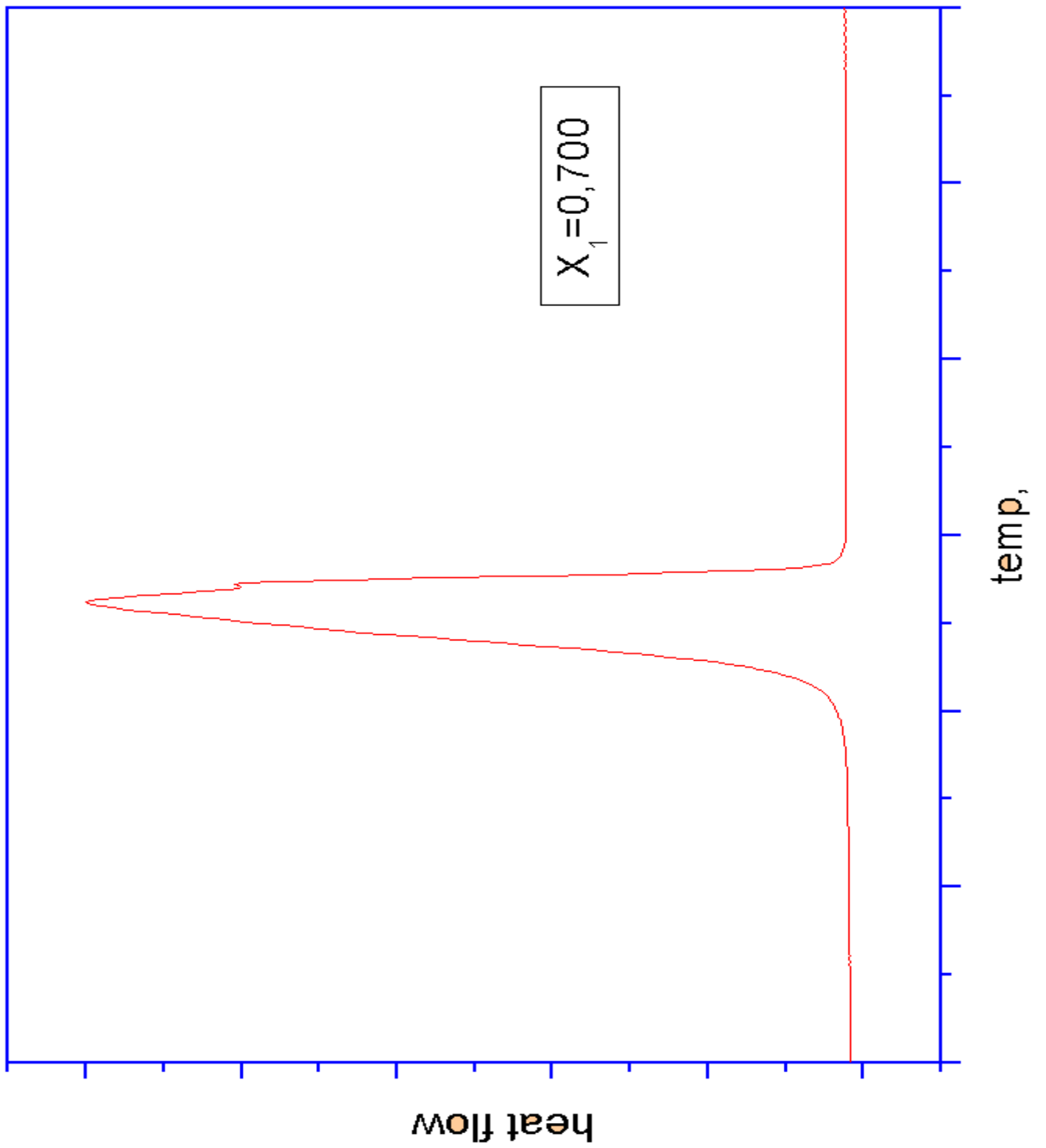


Figure III.38 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.700$

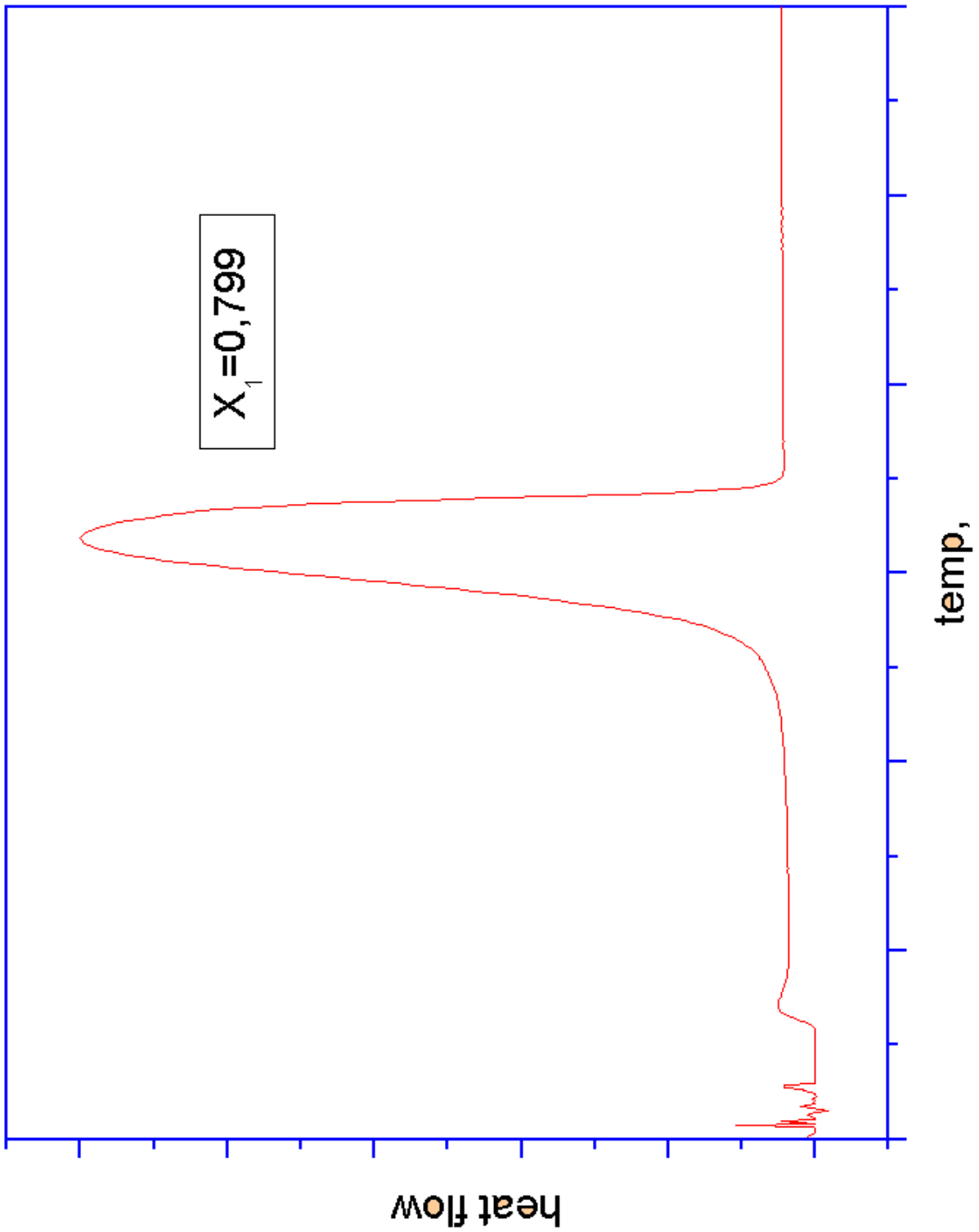


Figure III.39 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.799$

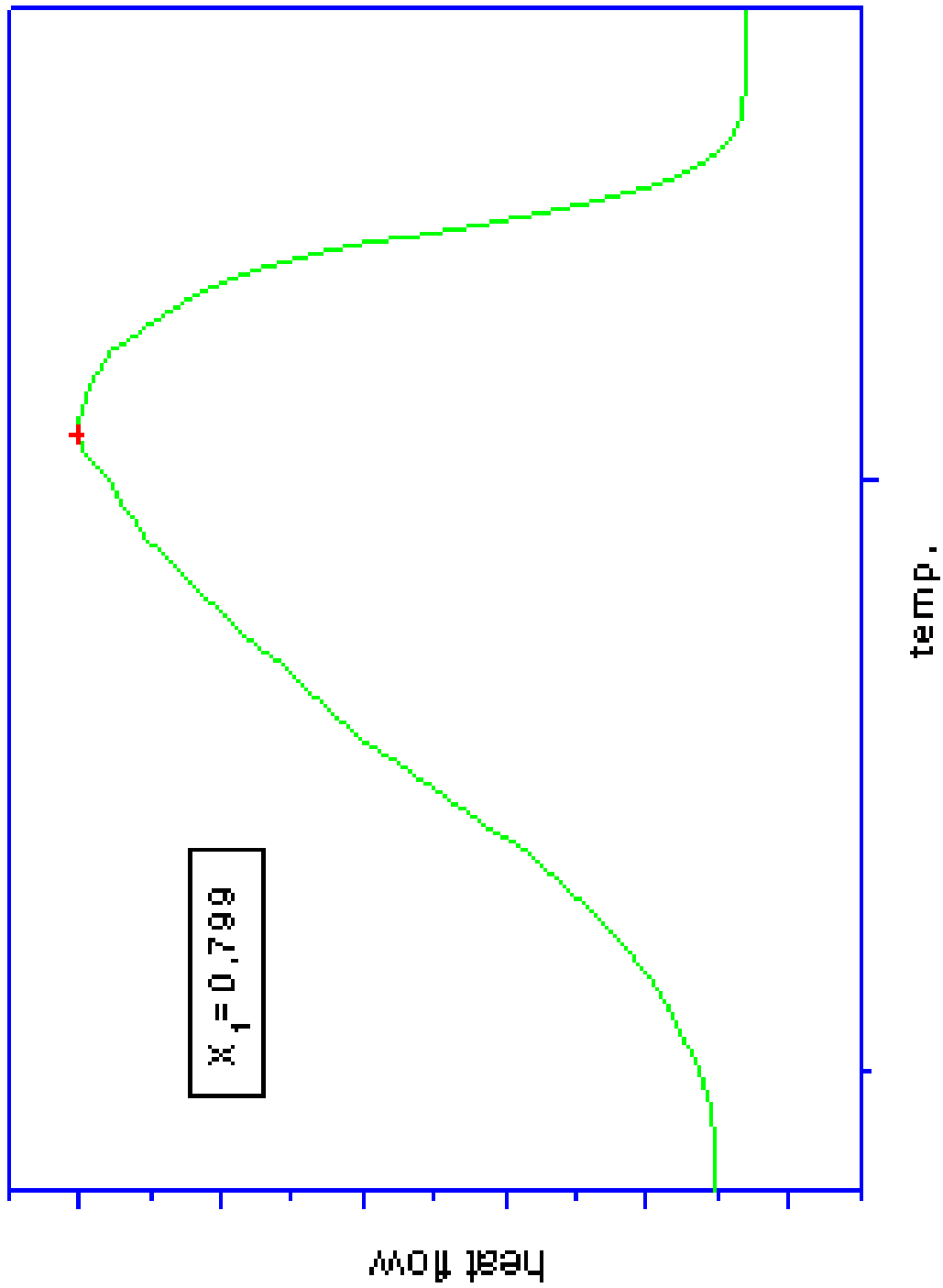


Figure III.40 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.799$

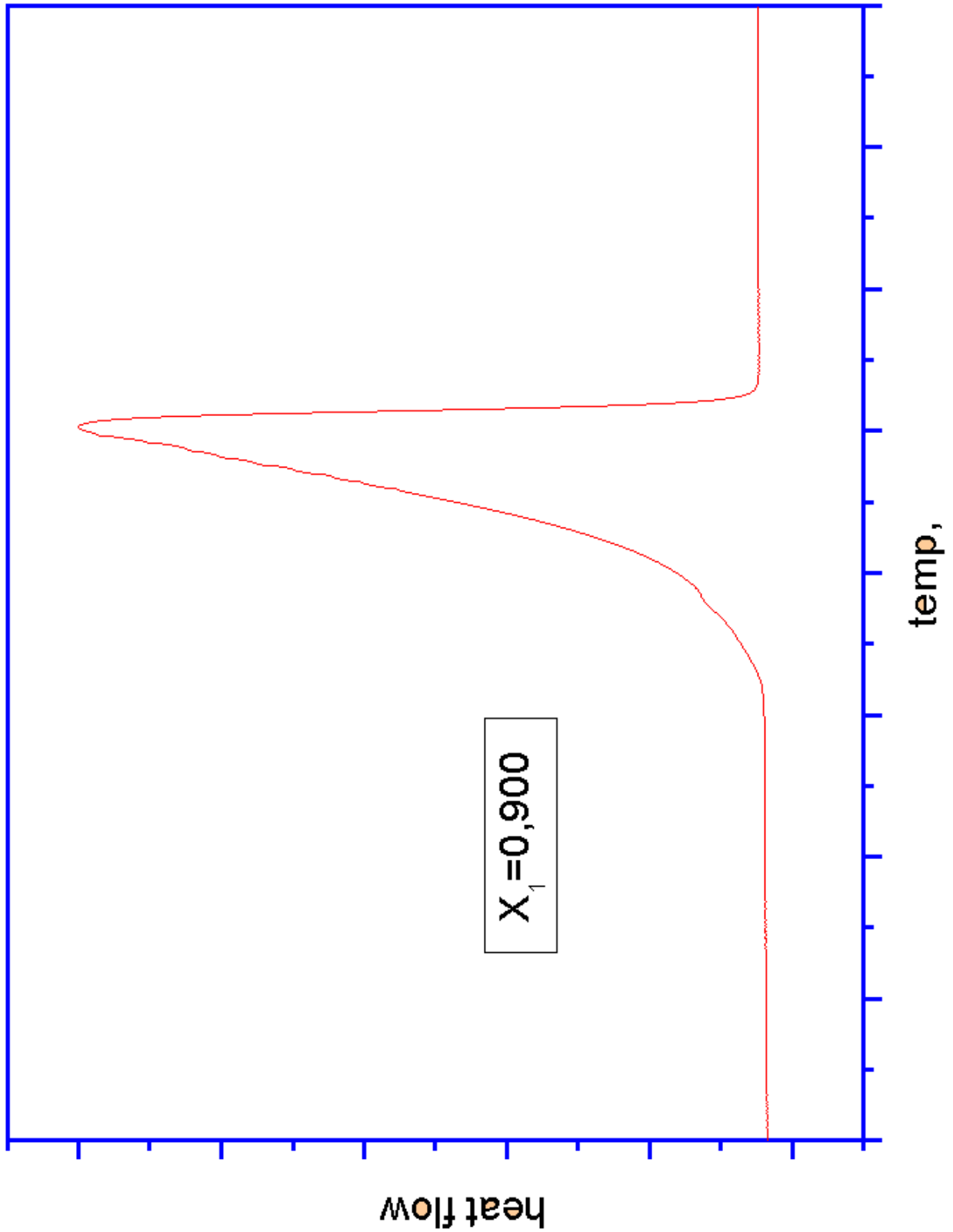


Figure III.41 : Système binaire Biphenyl(1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2) :
Thermogramme pour $X_1 = 0.900$

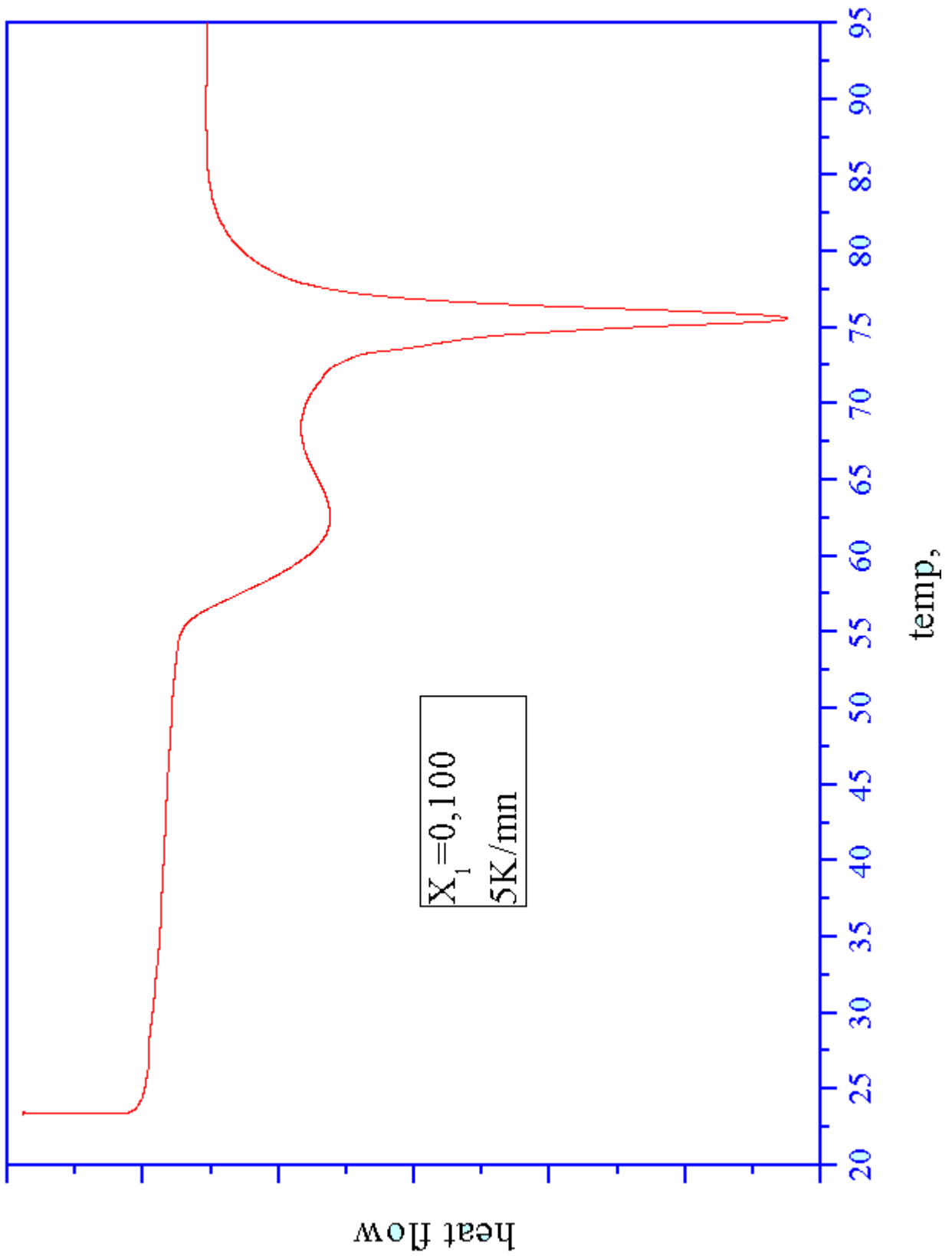


Figure III.42 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.100$

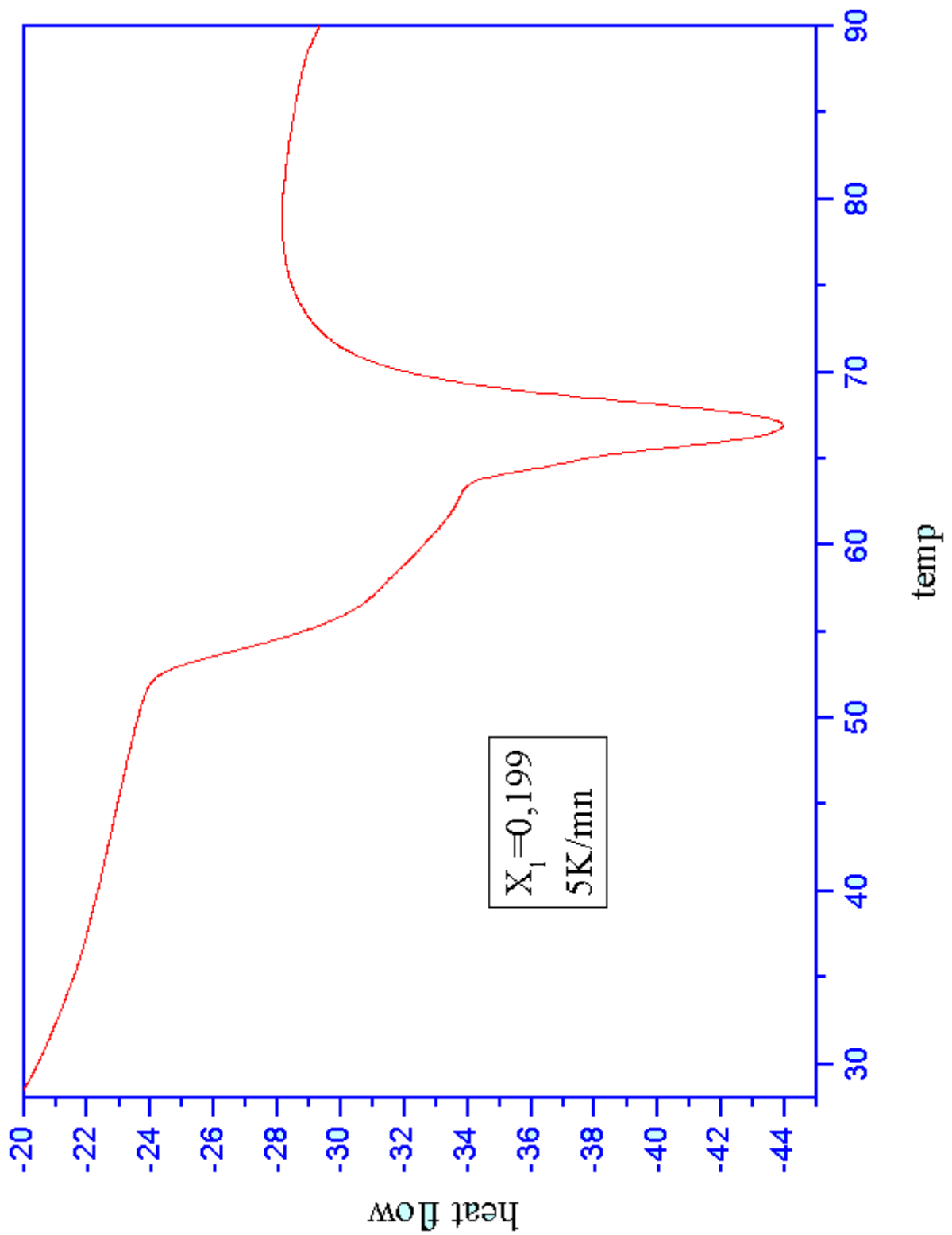


Figure III.43 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):
Thermogramme pour $X_1=0.199$

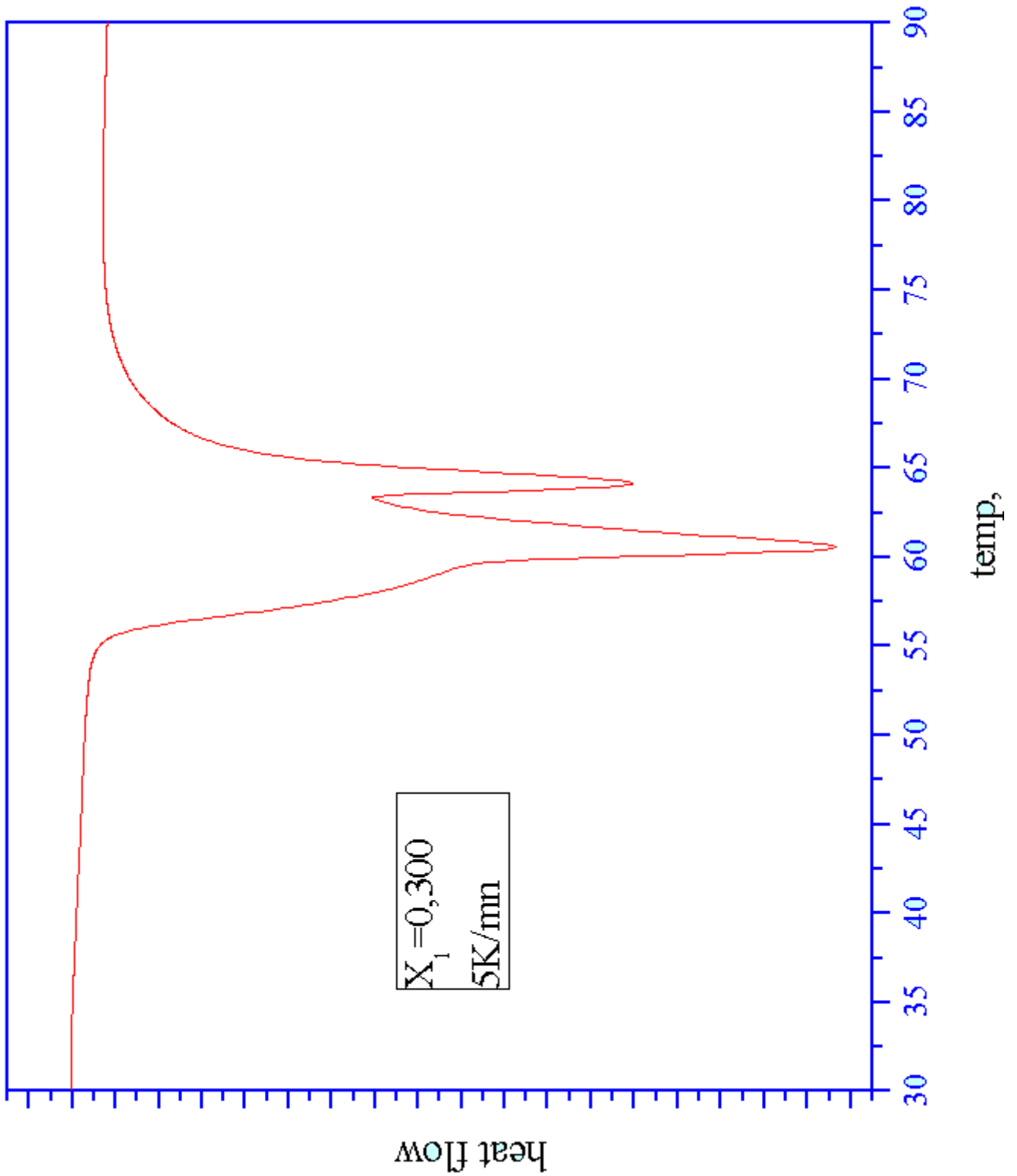


Figure III.44 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):
Thermogramme pour $X_1=0.300$

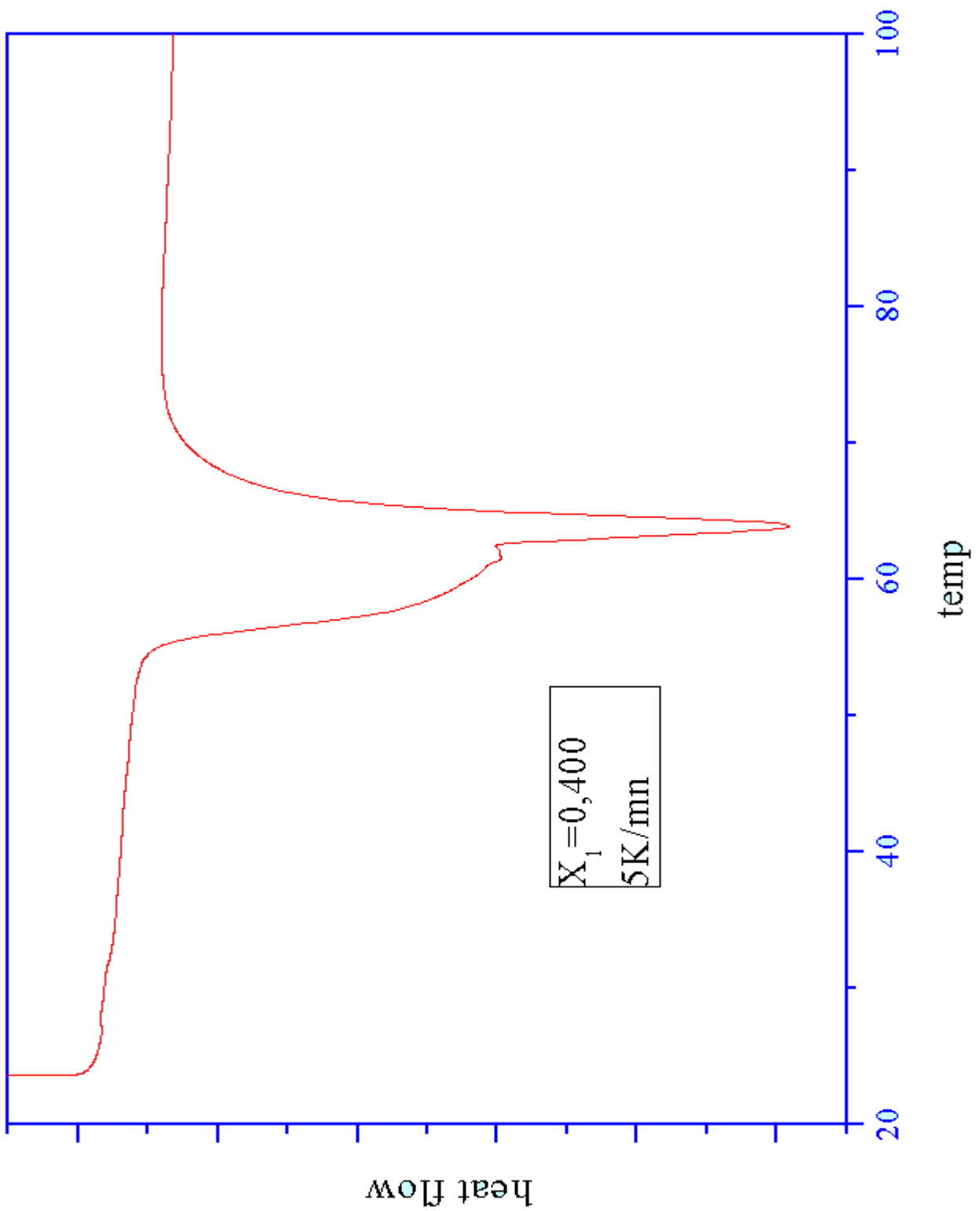


Figure III.45 : Système binaire 2,3Diméthylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.400$

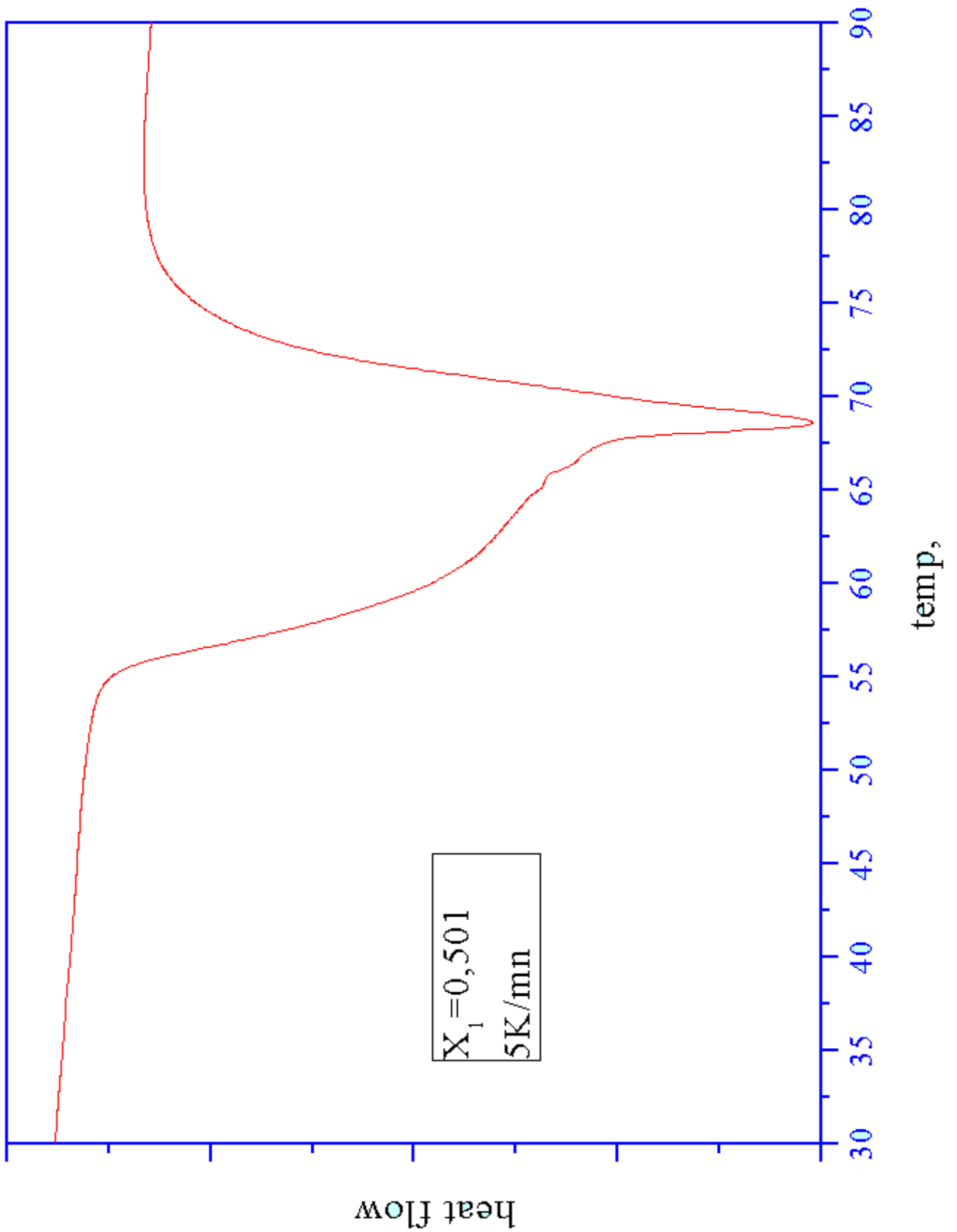


Figure III.46 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2): Thermogramme pour $X_1 = 0.501$

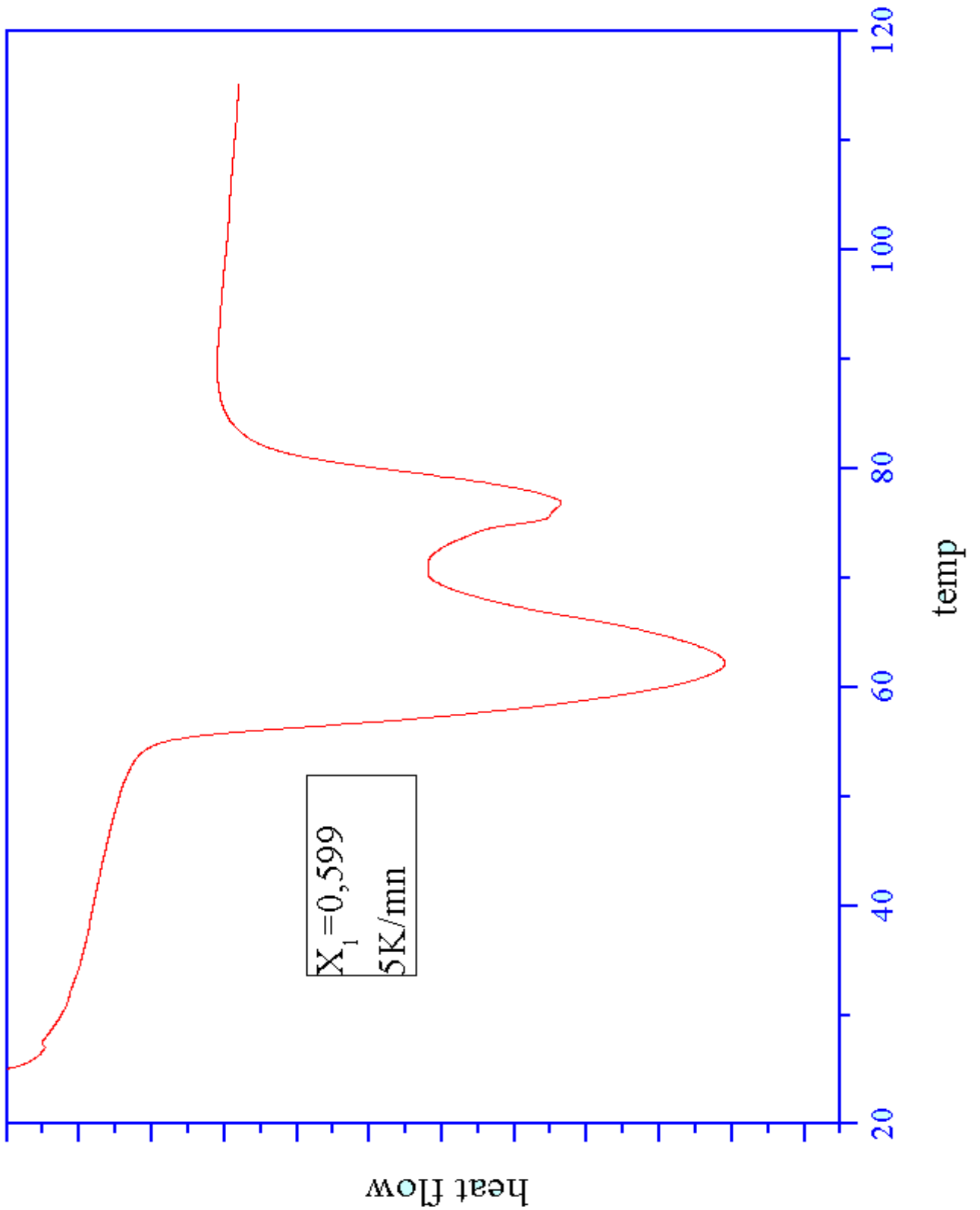


Figure III.47 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.599$

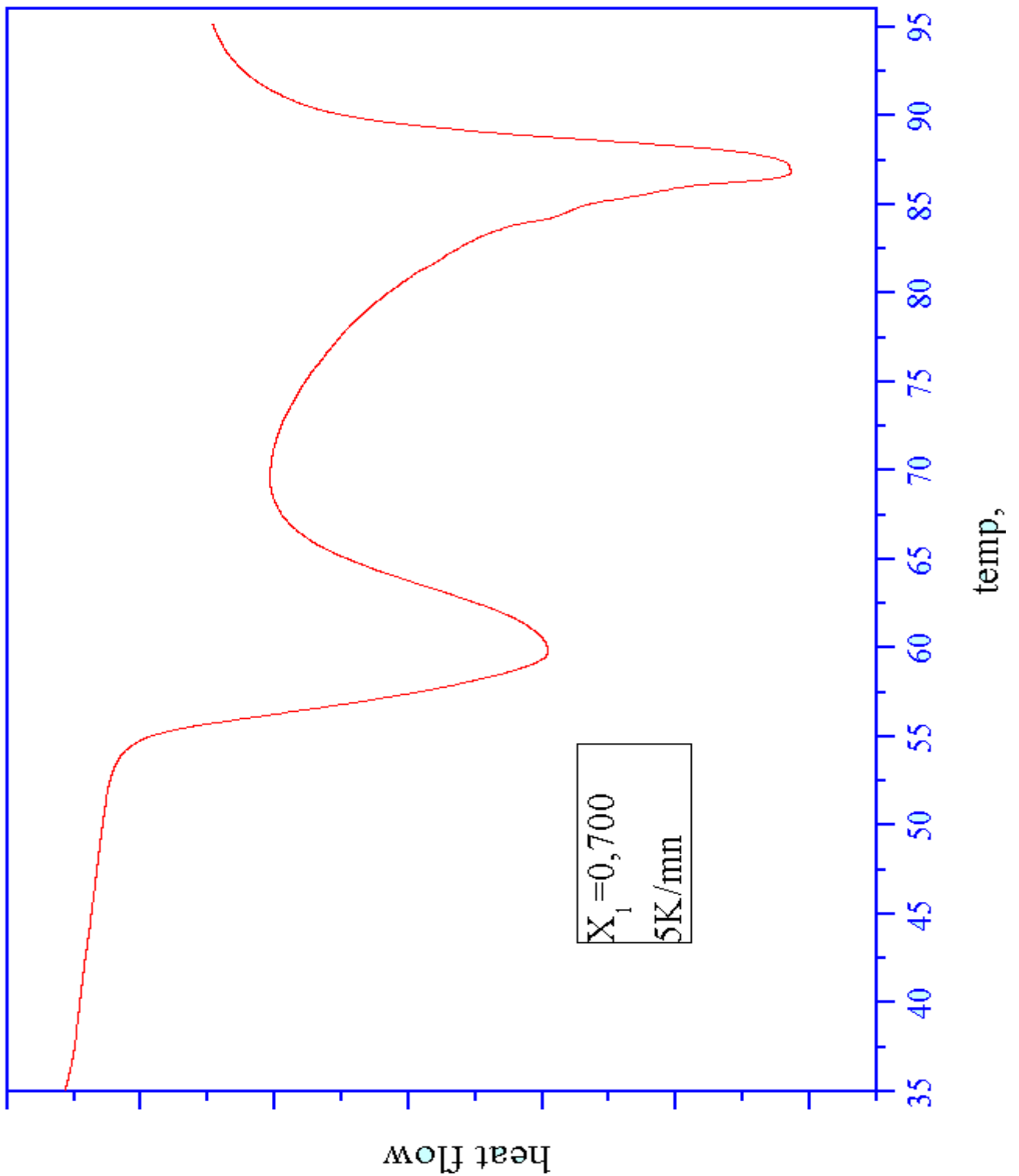


Figure III.48 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):
Thermogramme pour $X_1=0.700$

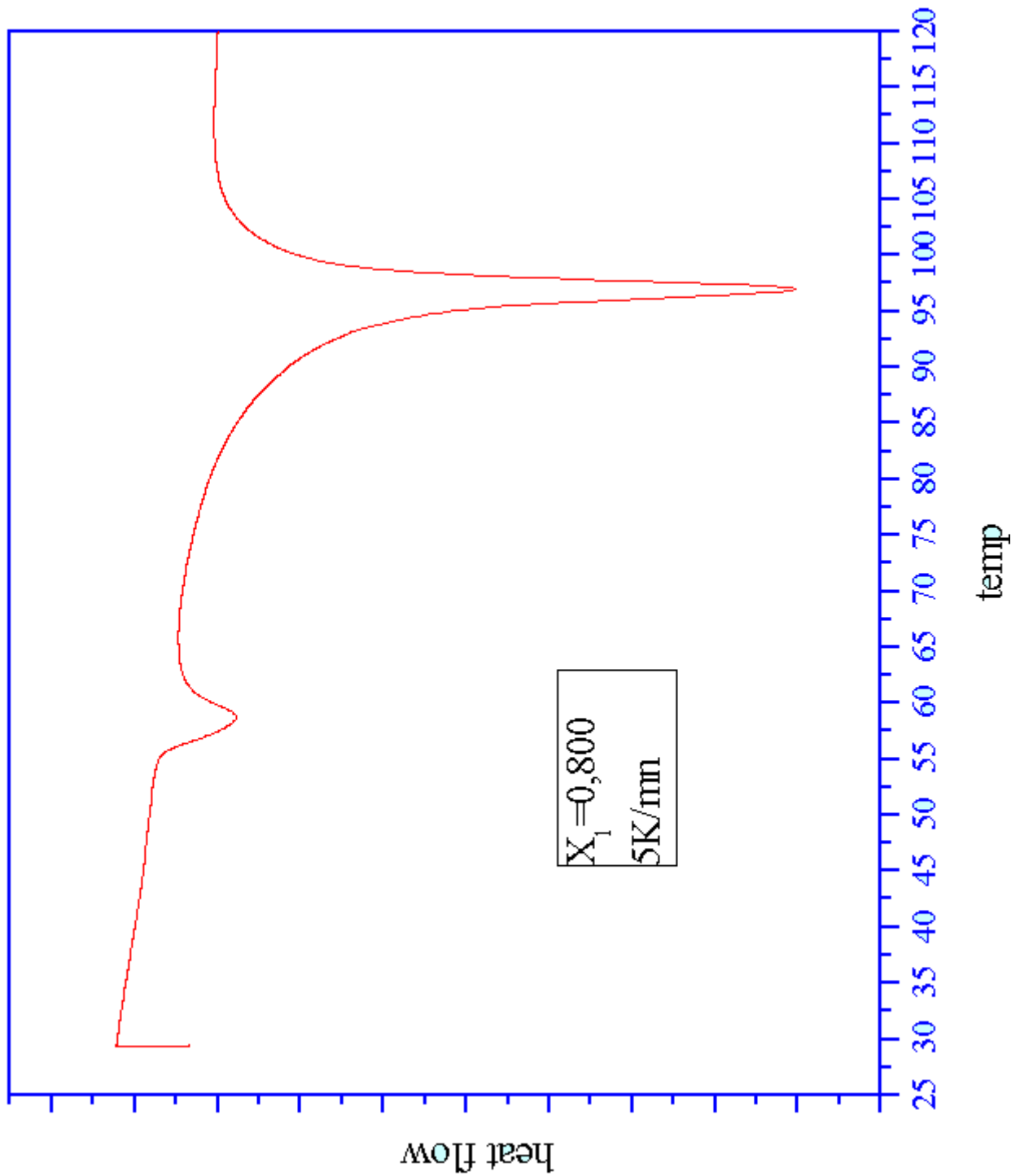


Figure III.49 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.800$

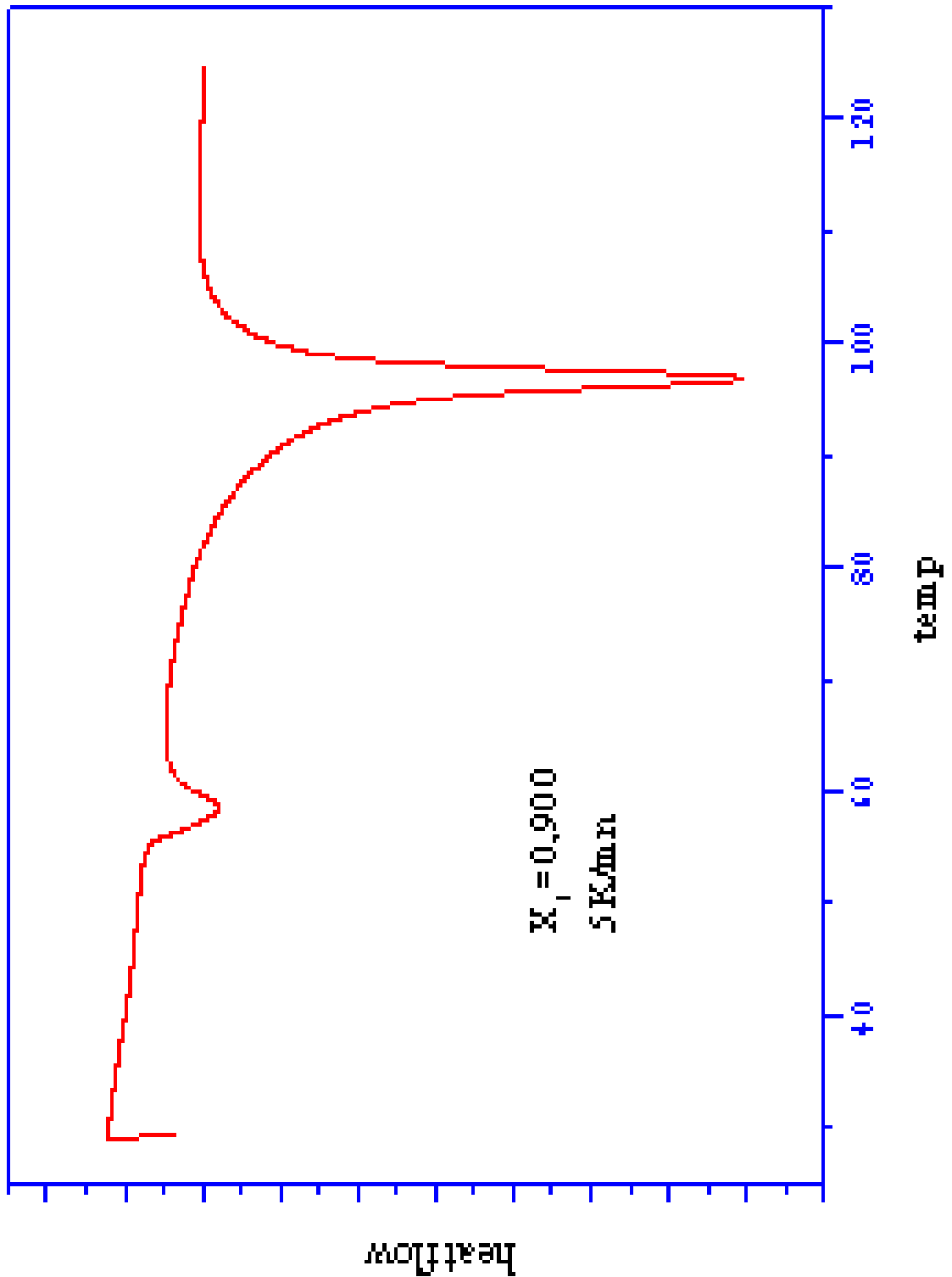


Figure III.50 : Système binaire 2,3Dimethylnaphtalène(1) + Naphtalène (2):
 Thermogramme pour $X_1 = 0.900$

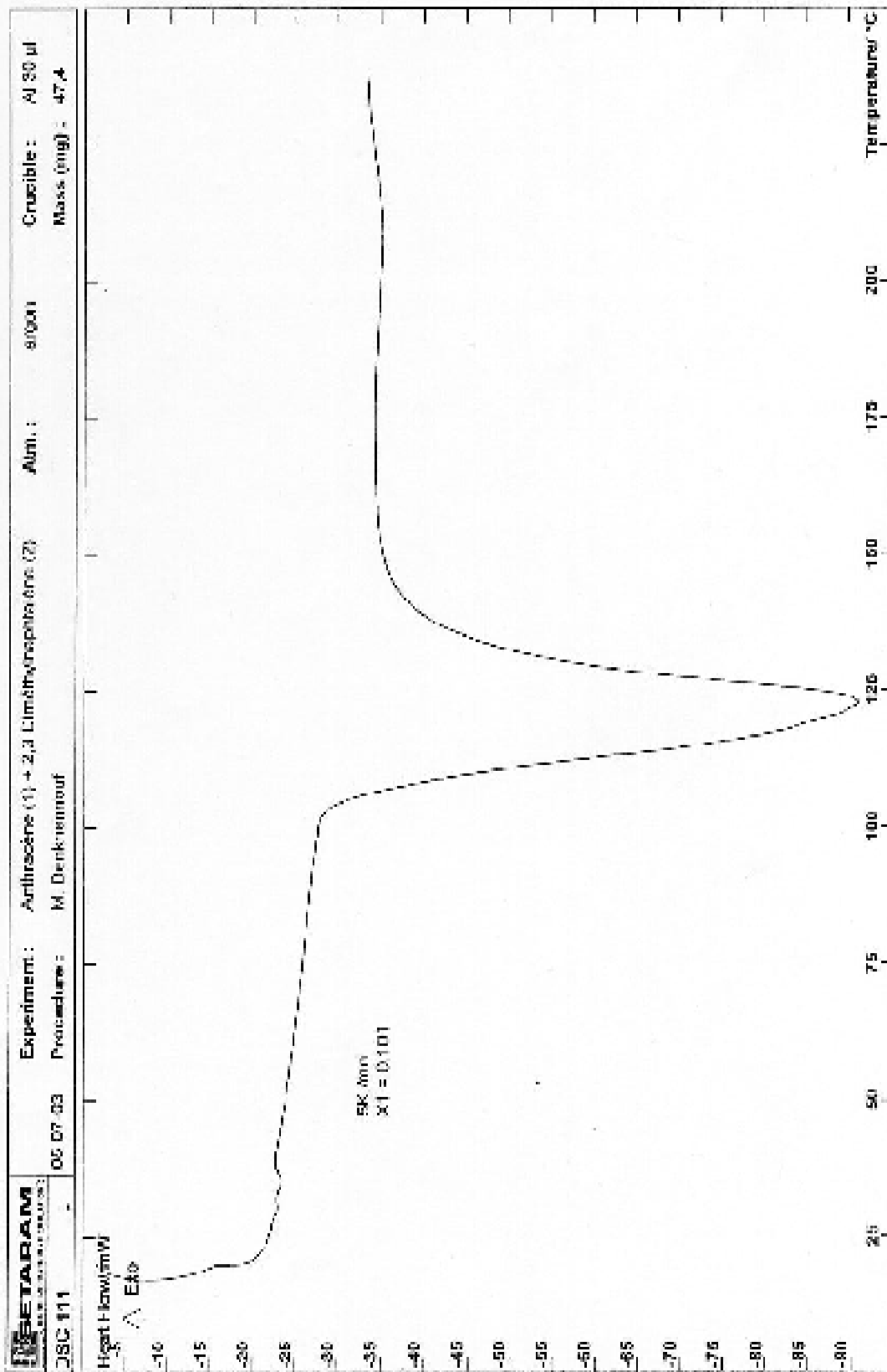


Figure III.51 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.100$

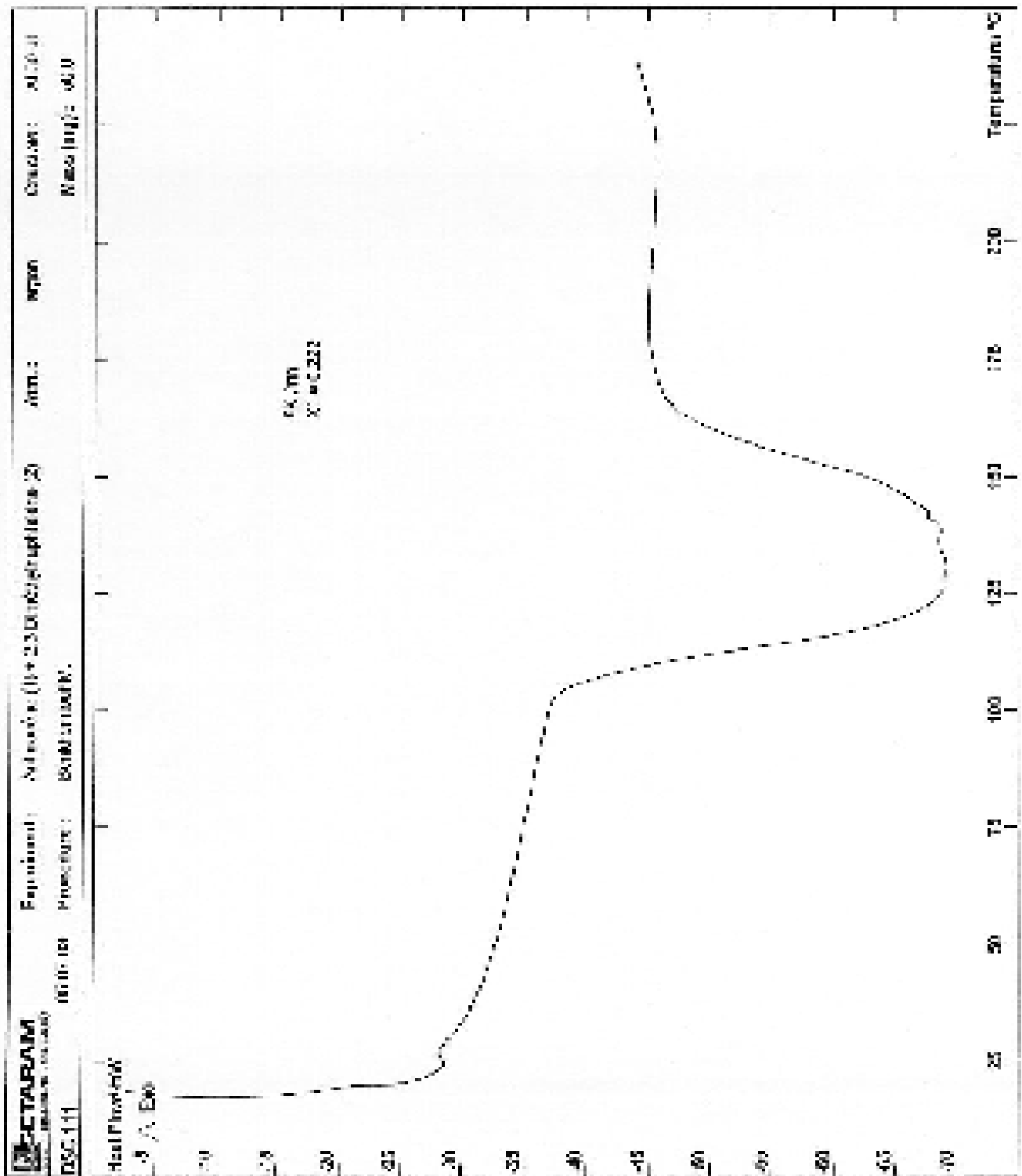


Figure III.52 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.222$

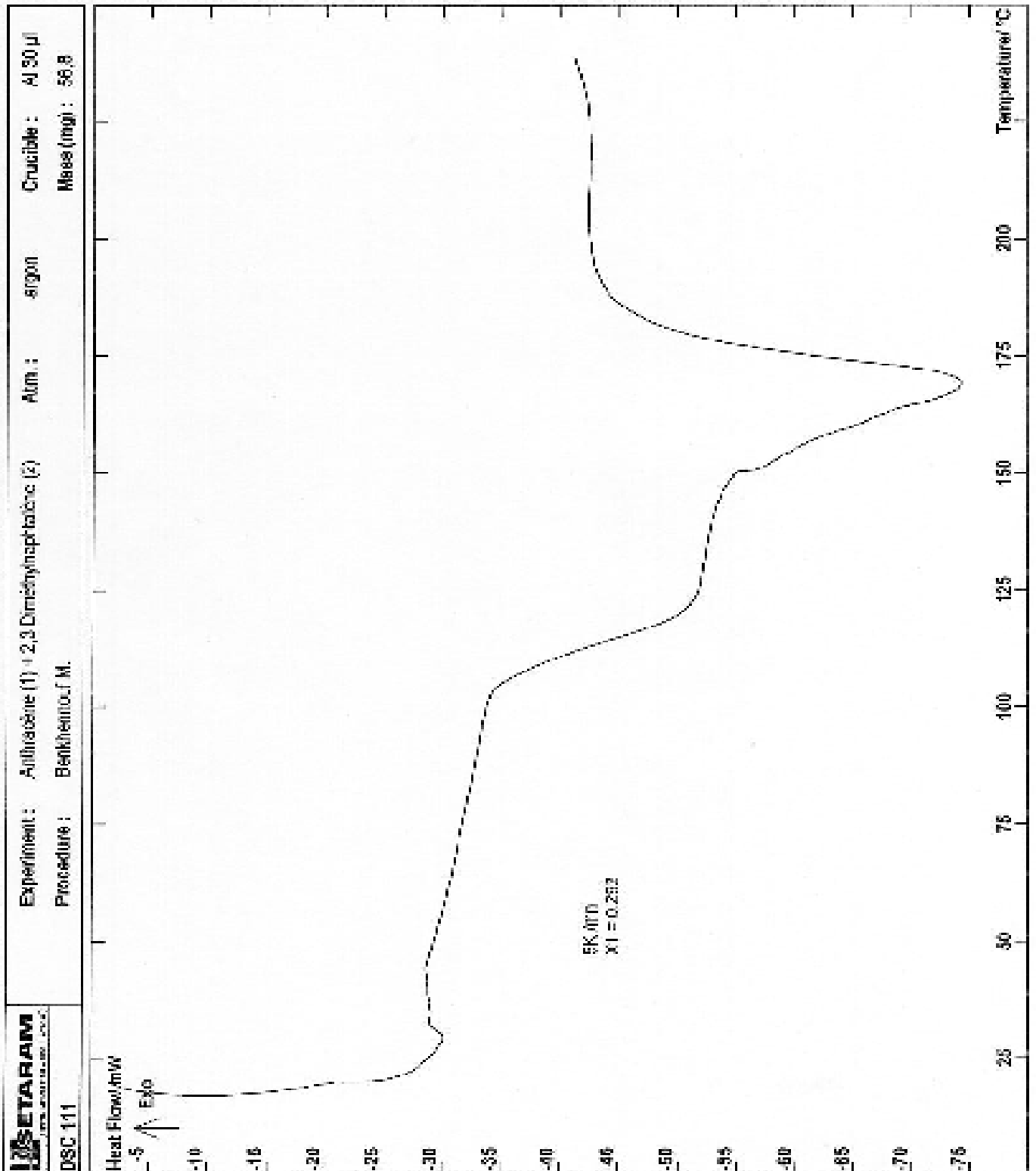


Figure III.53 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Diméthylnaphtalène(2):
 Thermogramme pour $X_1 = 0.292$

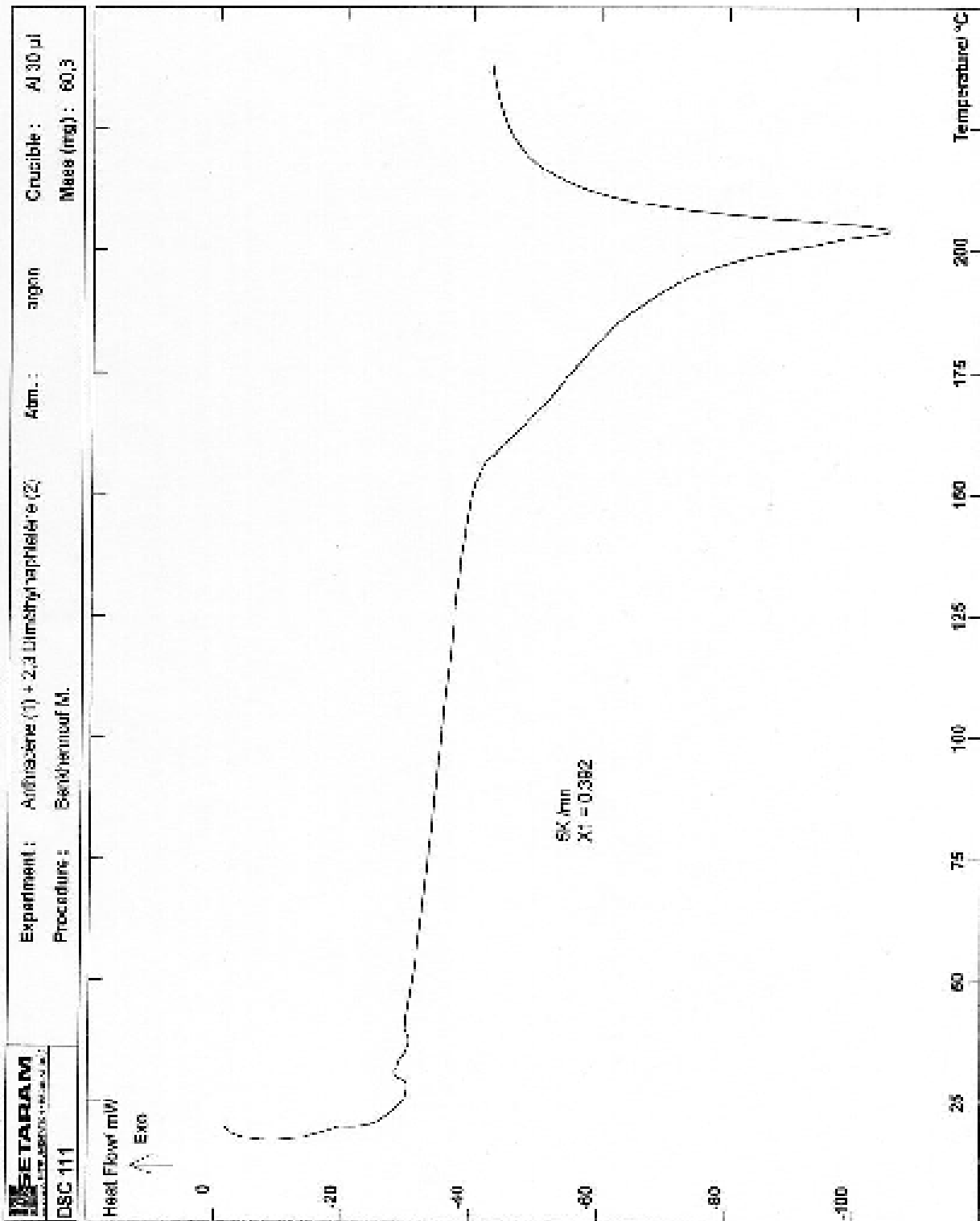


Figure III.54 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):
 Thermogramme pour $X_1 = 0.392$

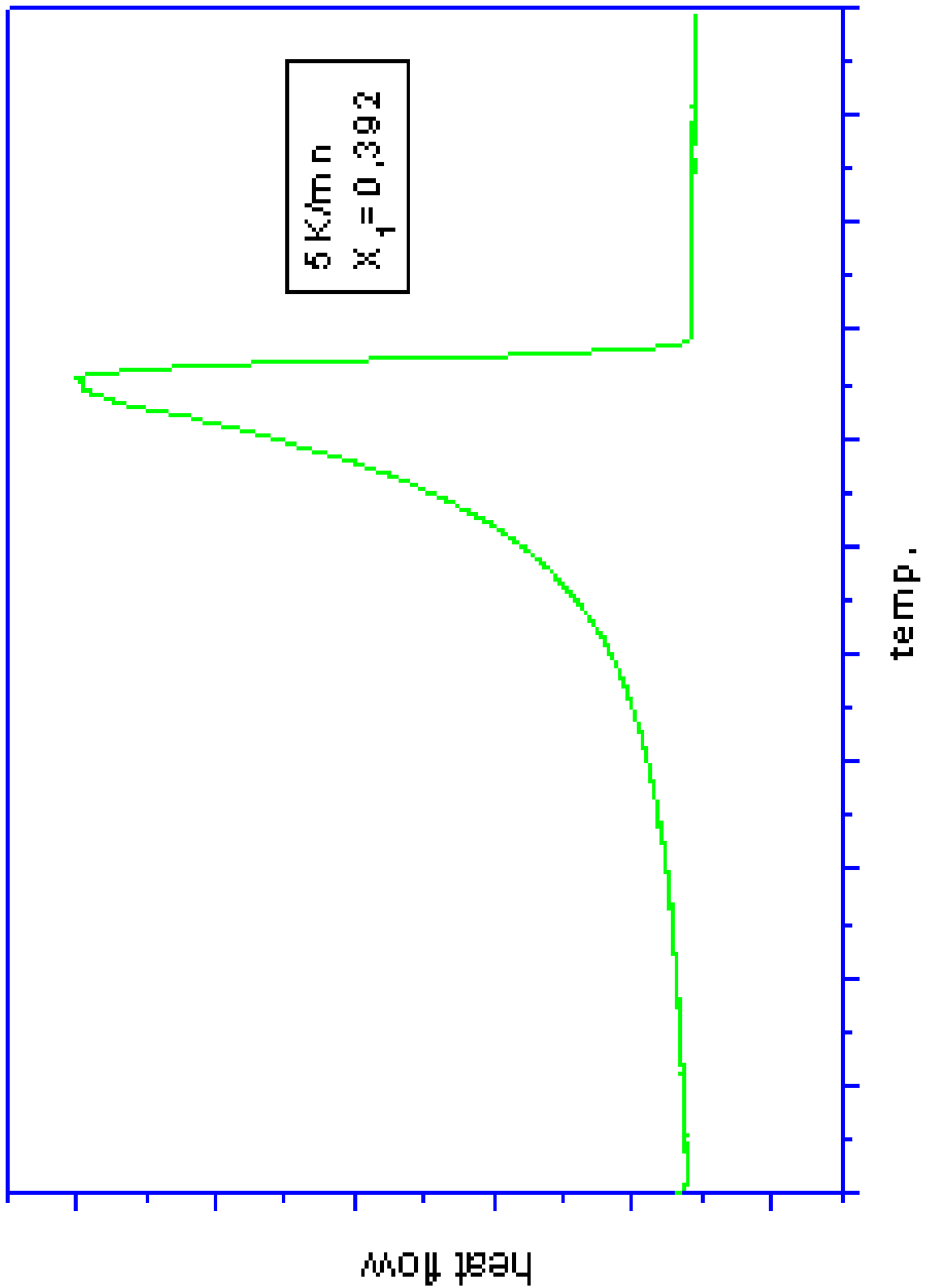


Figure III.55 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.392$

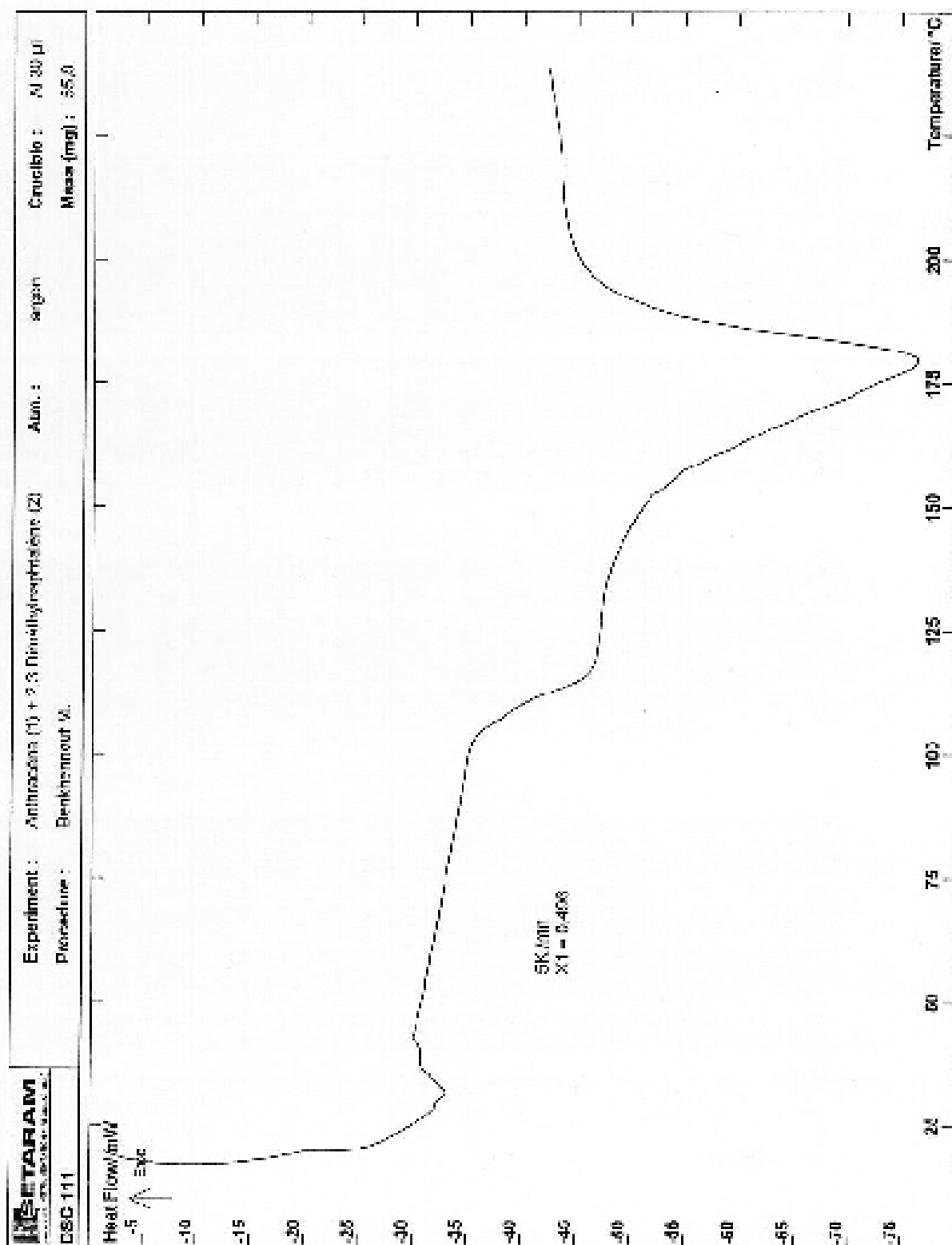


Figure III.56 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Diméthylnaphtalène(2):
 Thermogramme pour $X_1 = 0.496$

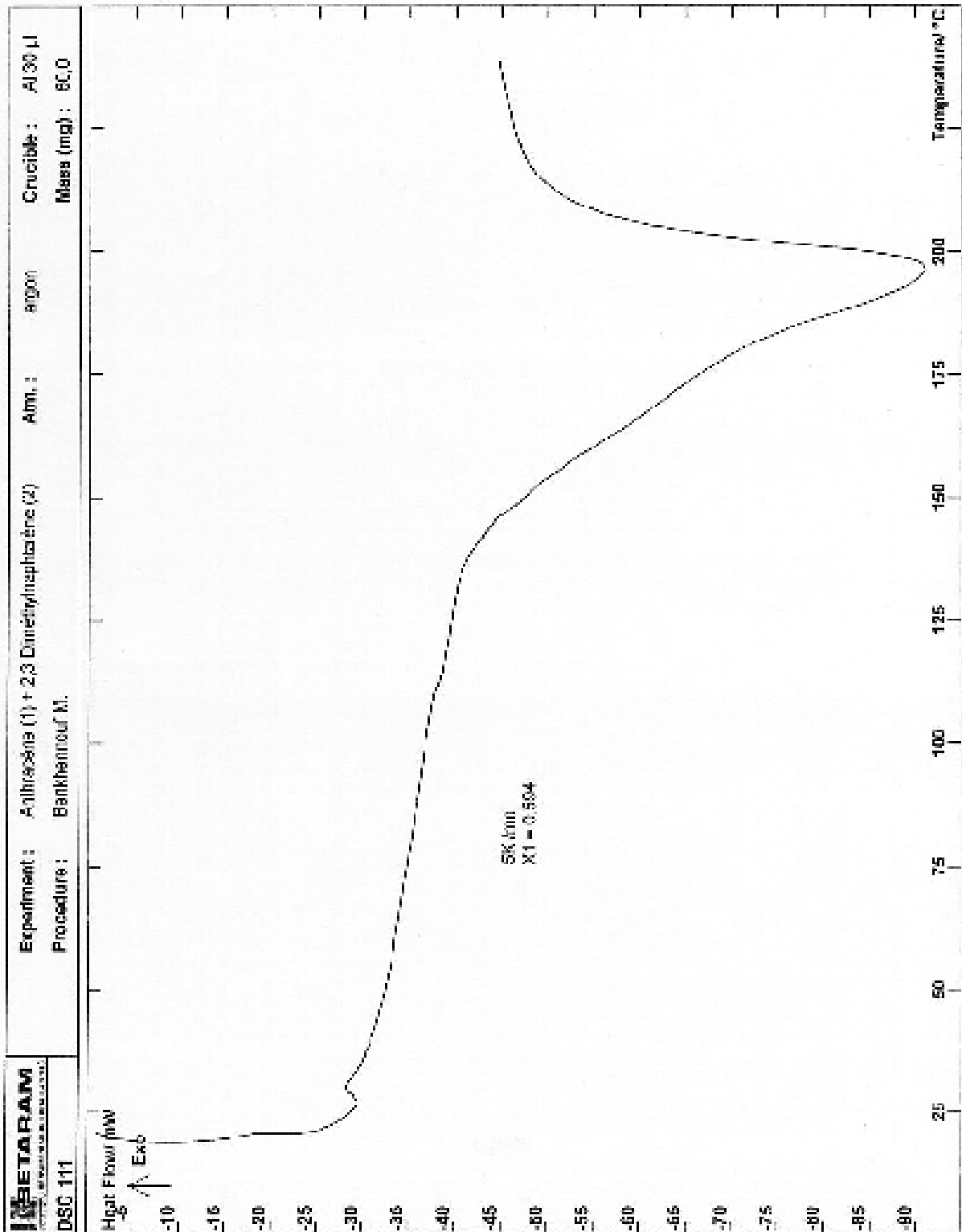


Figure III.57 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):
 Thermogramme pour $X_1 = 0.594$

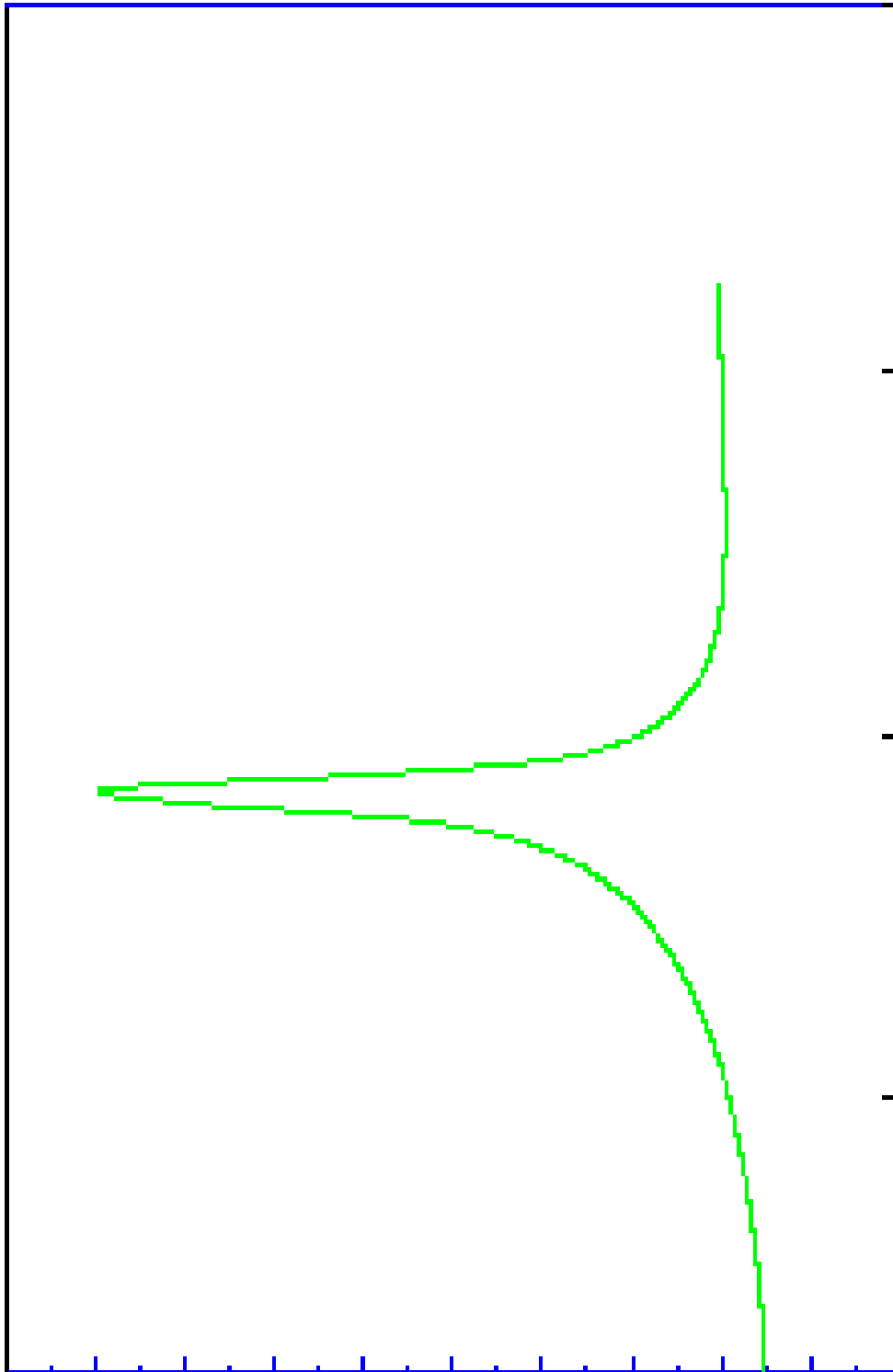


Figure III.58 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.594$

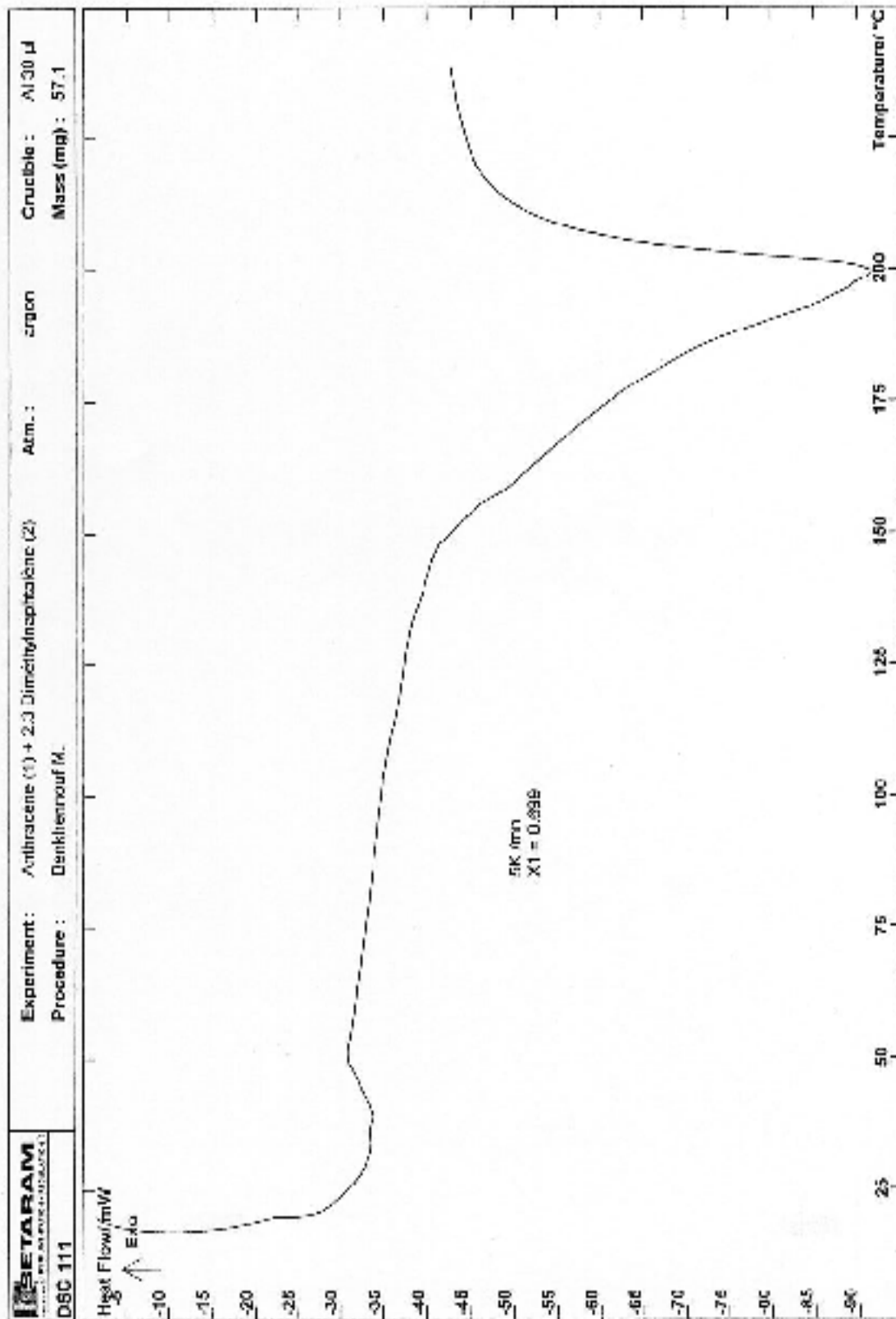


Figure III.59 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):
 Thermogramme pour $X_1 = 0.699$

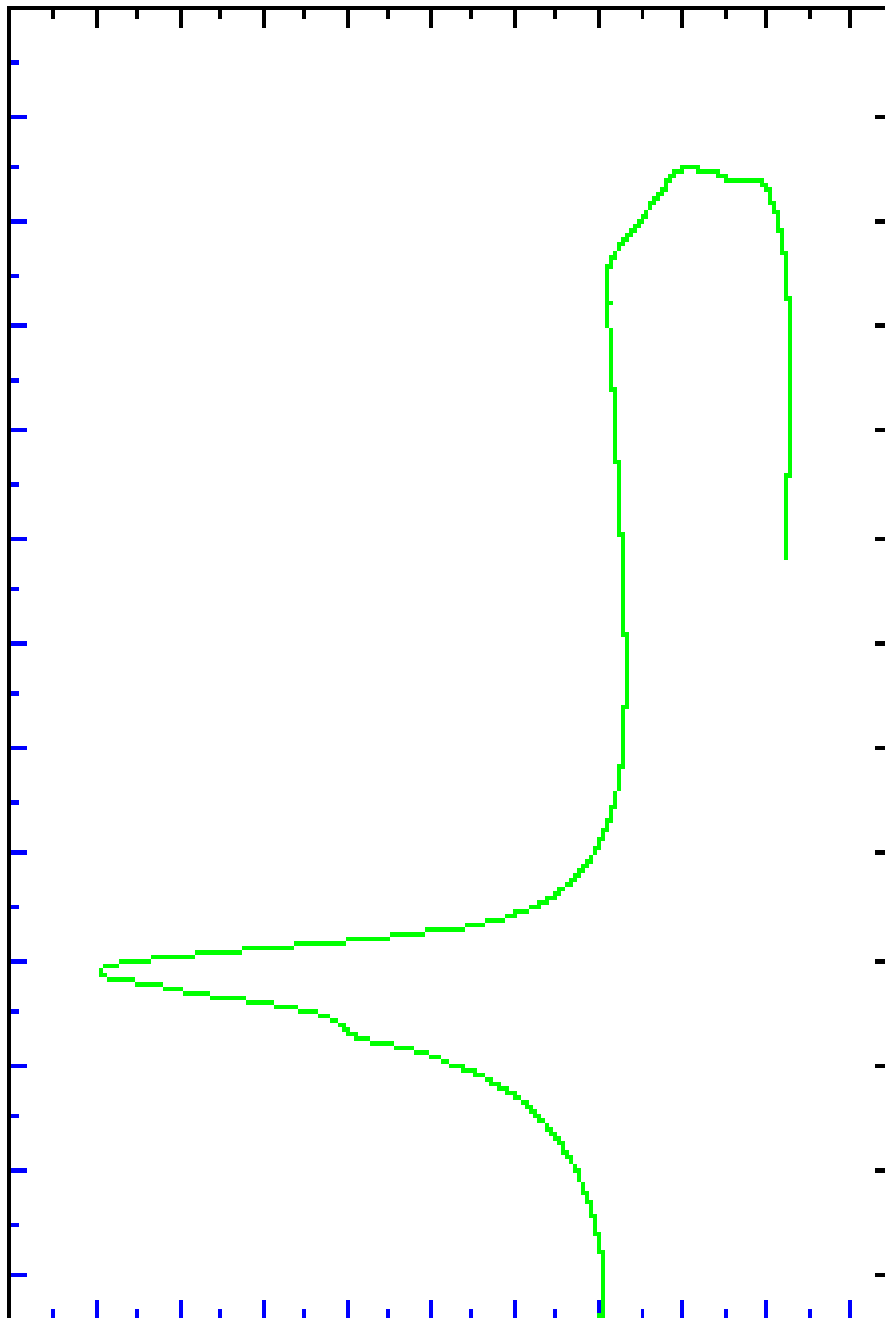


Figure III.60 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.699$

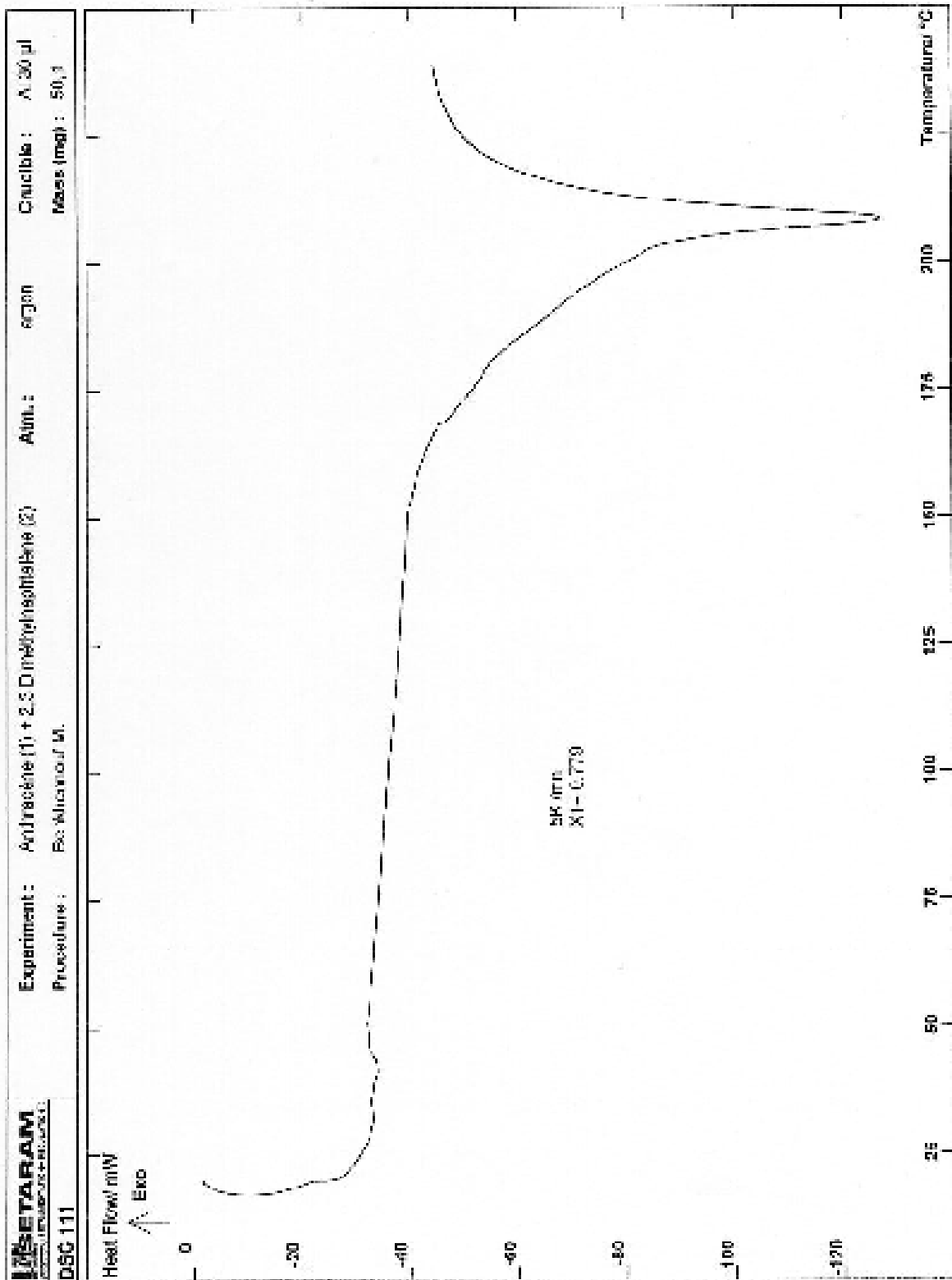


Figure III.61 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):
 Thermogramme pour $X_1 = 0.779$

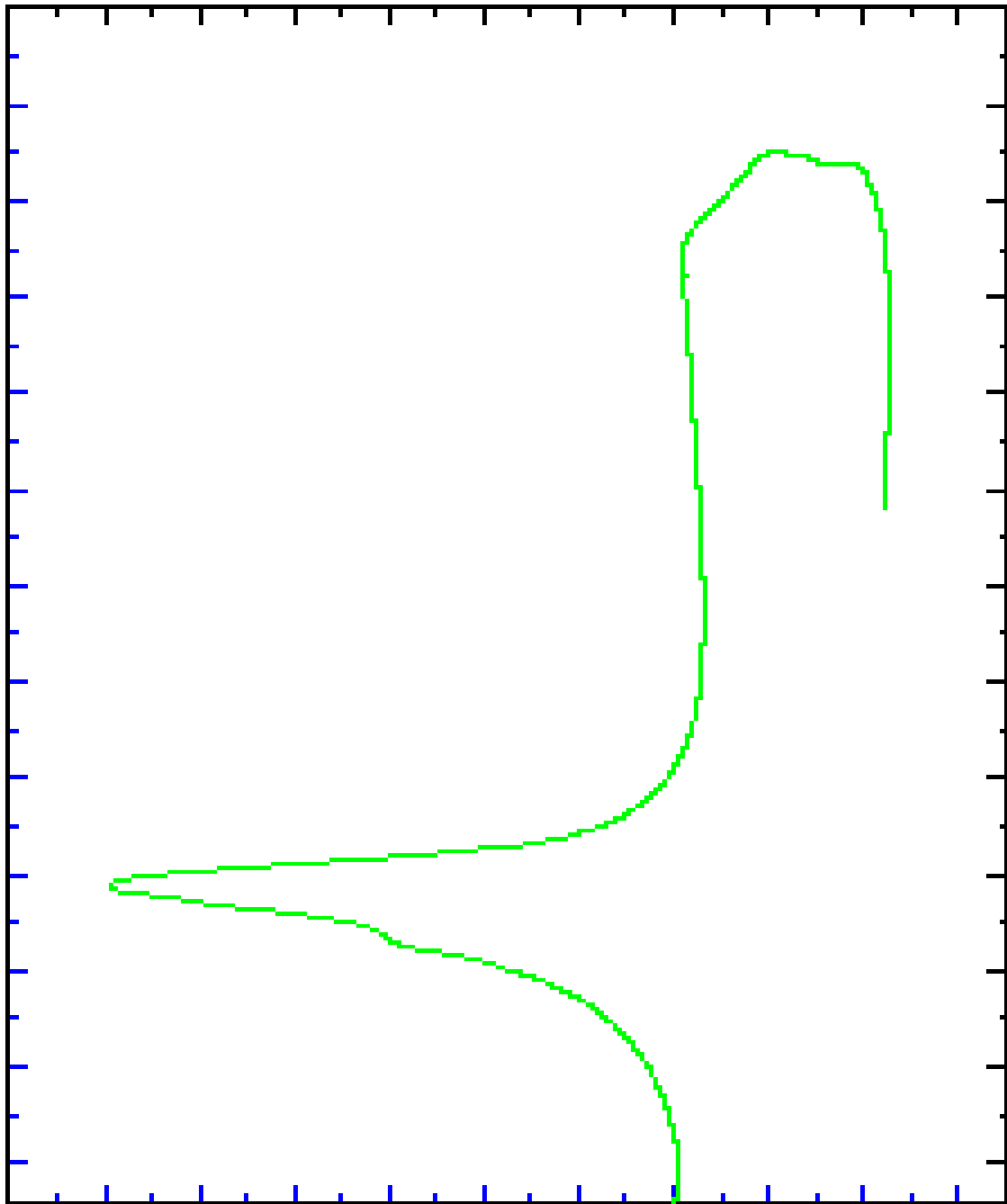


Figure III.62 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.779$

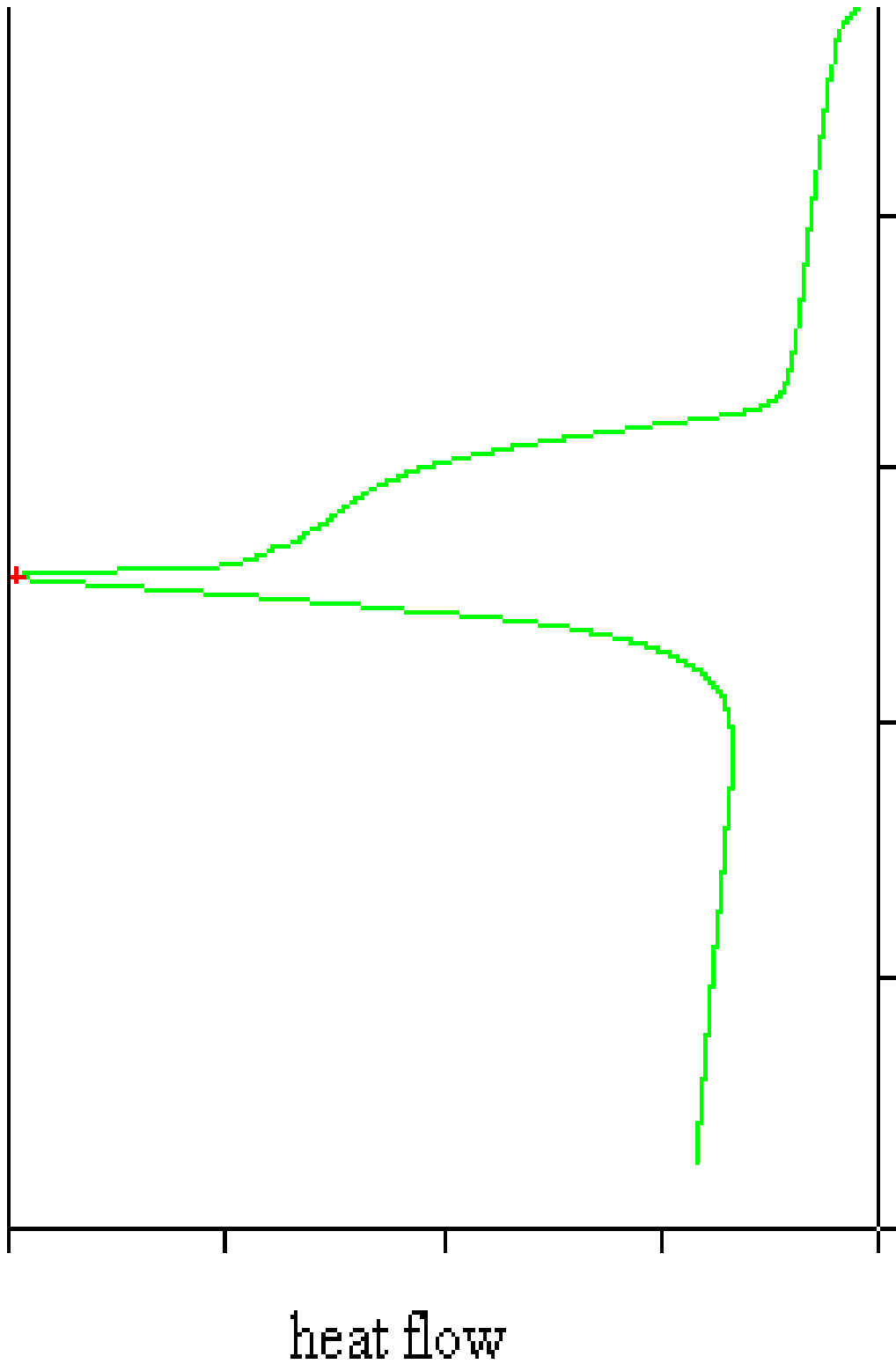


Figure III.63 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalène(2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.902$

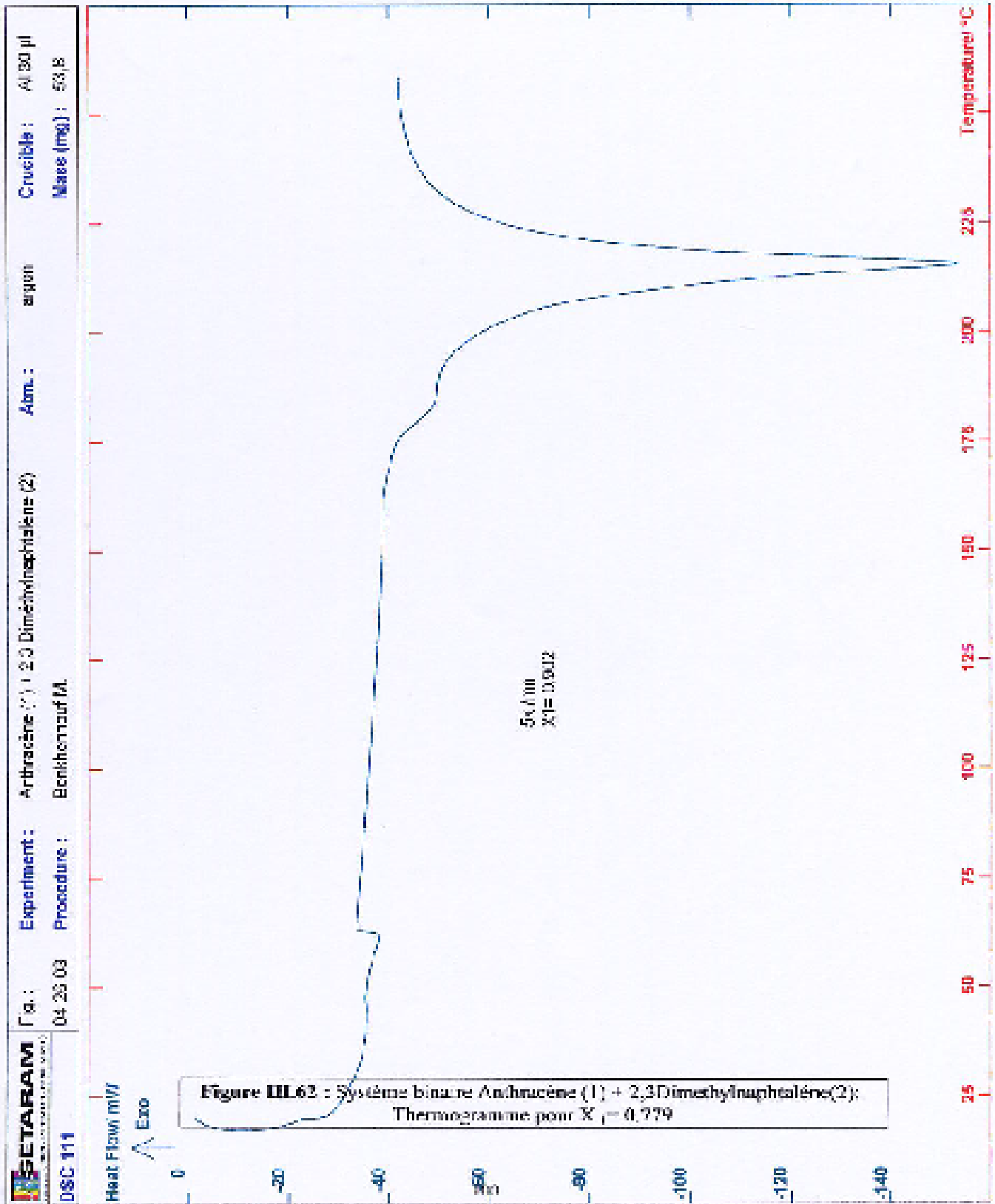


Figure III.64 : Système binaire Anthracène (1) + 2,3Diméthylnaphtalène(2):
Thermogramme pour $X_1 = 0.902$

Chapitre IV : Application des modèles thermodynamiques

IV.1. Modèles semi-empiriques

IV.1.1 Modèle de Wilson

L'équation de Wilson a été appliquée pour le calcul du diagramme de phase du binaire Naphtalène (1) + Biphenyl (2) et permet sa corrélation de manière très satisfaisante comme le montre la figure (IV.1).

Les paramètres d'interaction Δg_{ij} sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.1 : Les paramètres d'interaction Δg_{ij} pour le calcul diagramme de l'équilibre du système naphtalène (1) + Biphenyl (2) selon le modèle de Wilson.

	Δg_{ij} (J/mol)	σ (T)
Biphenyl	$\Delta g_{12} = -3198.17$ $\Delta g_{21} = 5211.94$	1.43
Naphtalène	$\Delta g_{12} = -2357.6$ $\Delta g_{21} = 4526.9$	1.69

Avec : $v_1 = 0.1309 \text{ cm}^3/\text{mole}$ et $v_2 = 0.1552 \text{ cm}^3/\text{mole}$

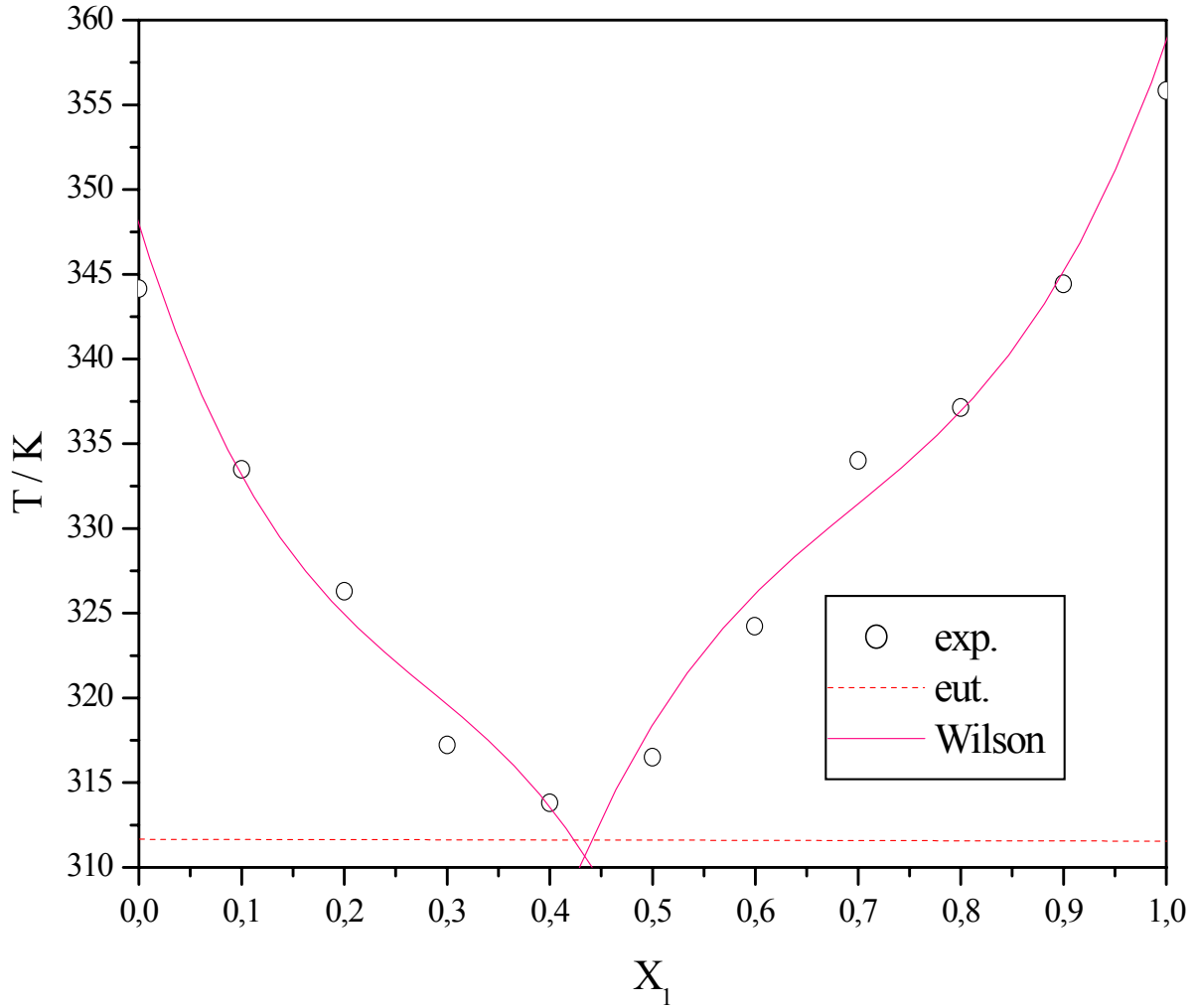


Figure IV.1 Application du modèle de Wilson dans le calcul des diagrammes d'équilibre liquide-solide du système binaire Naphtalène (1) + Biphenyl (2)

IV.1.2. Modèle NRTL

Tout comme l'équation de Wilson, le modèle NRTL introduit un troisième paramètre α_{ij} . Il a été appliqué pour corrélérer les diagrammes expérimentaux. Les paramètres d'interaction déterminés sont illustrés dans le tableau IV.2

On prend pour les systèmes étudiés α égal à 0.3

Tableau IV.2 : Paramètres d'interaction ainsi que les déviations standards σ (T) des différents binaires étudiés

Système	Δg_{ij} (J/mol)	σ (T)
Bromohexadecane (1) + CCl ₄ (2)	$\Delta g_{12} = - 2526.22$ $\Delta g_{21} = 4368.39$	0.61
Bromohexadecane (1) + Cyclohexane (2)	$\Delta g_{12} = - 2636.9$ $\Delta g_{21} = 4647.7$	1.66
Bromohexadecane (1) + Xylène (2)	$\Delta g_{12} = 671.90$ $\Delta g_{21} = - 617.73$	1.04
Bromohexadecane (1) + Benzène (2)	$\Delta g_{12} = - 2502.77$ $\Delta g_{21} = 4396.95$	0.65
Anthracène (1) + 2,3-Dimethylnaphtalene (2)	$\Delta g_{12} = 4892.96$ $\Delta g_{21} = - 3600.54$	2.47
2,3-Dimethylnaphtalene(1) + Naphtalène(2)		
Naphtalène	$\Delta g_{21} = 3529.85$ $\Delta g_{12} = - 2715.29$	2.34
2,3-Dimethylnaphtalene	$\Delta g_{21} = - 2079.81$ $\Delta g_{12} = 2897.48$	2.86
Naphtalène (1) + Biphenyl (2)		
Biphenyl	$\Delta g_{21} = 5622.74$ $\Delta g_{12} = - 3727.72$	1.26
Naphtalène	$\Delta g_{21} = 5019.30$ $\Delta g_{12} = - 3495.24$	1.75
Biphenyl (1) + 2,3-Dimethylnaphtalene (2)		
2,3-Dimethylnaphtalene	$\Delta g_{12} = - 2517.55$ $\Delta g_{21} = 3606.52$	2.96
Biphenyl	$\Delta g_{12} = 1908.11$ $\Delta g_{21} = - 1589.67$	1.23

Les figures ci-dessous , IV.2 à IV.9 représentent l'application du modèle NRTL pour les systèmes binaires étudiés .

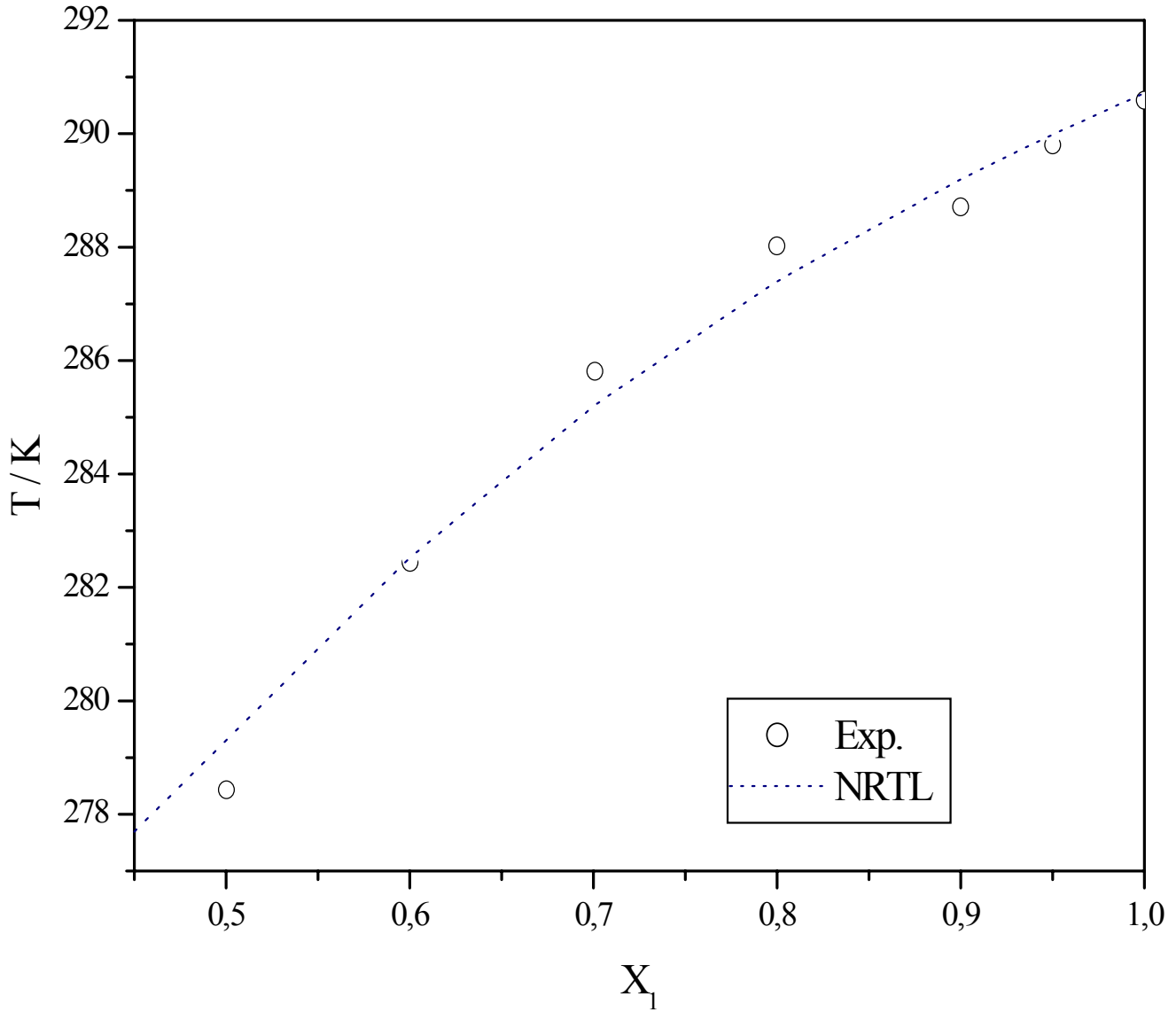


Figure IV.2 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre liquide-solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Tétrachlorure de carbone (2)

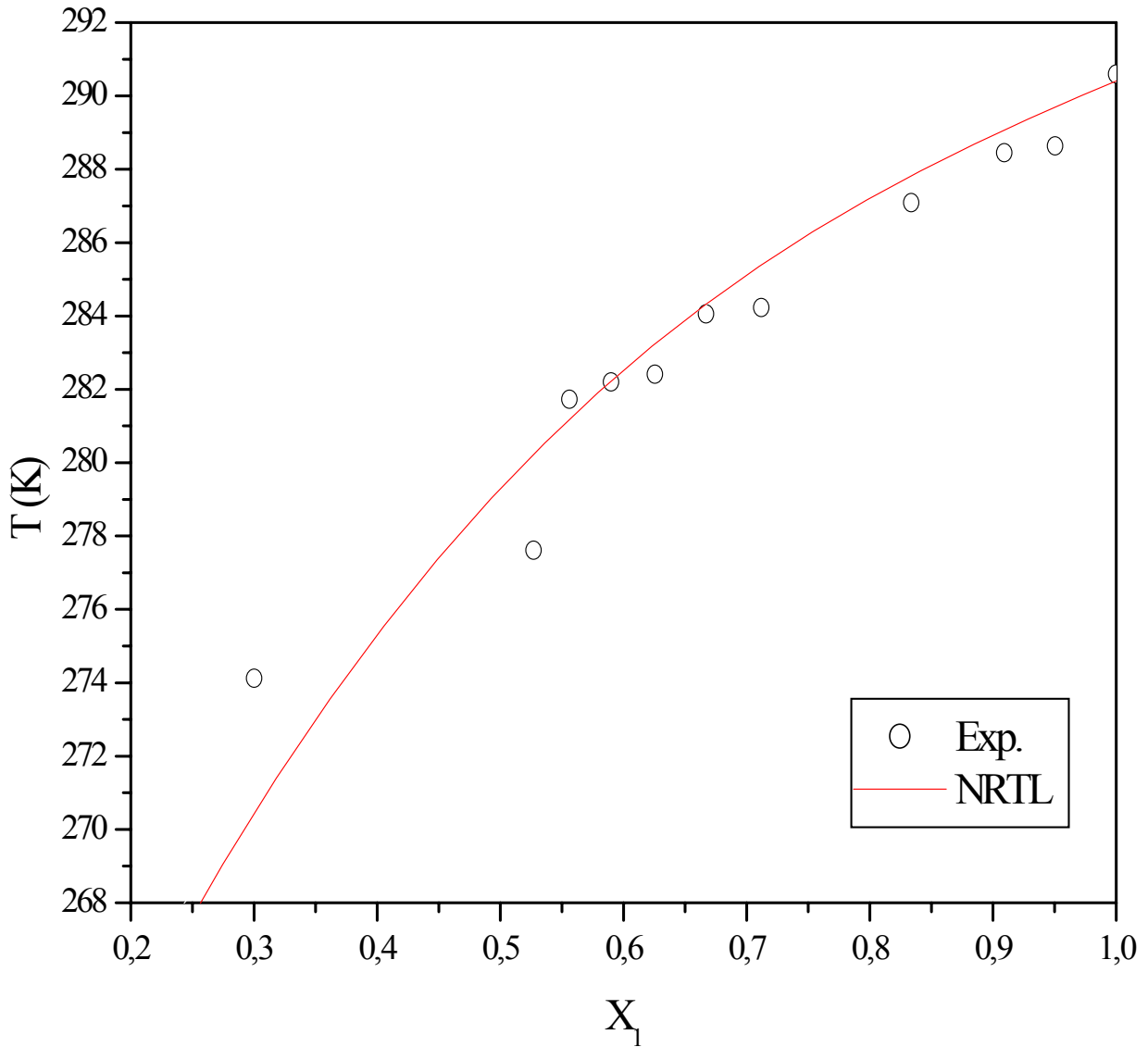


Figure IV.3 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre liquide-solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Cyclohexane (2)

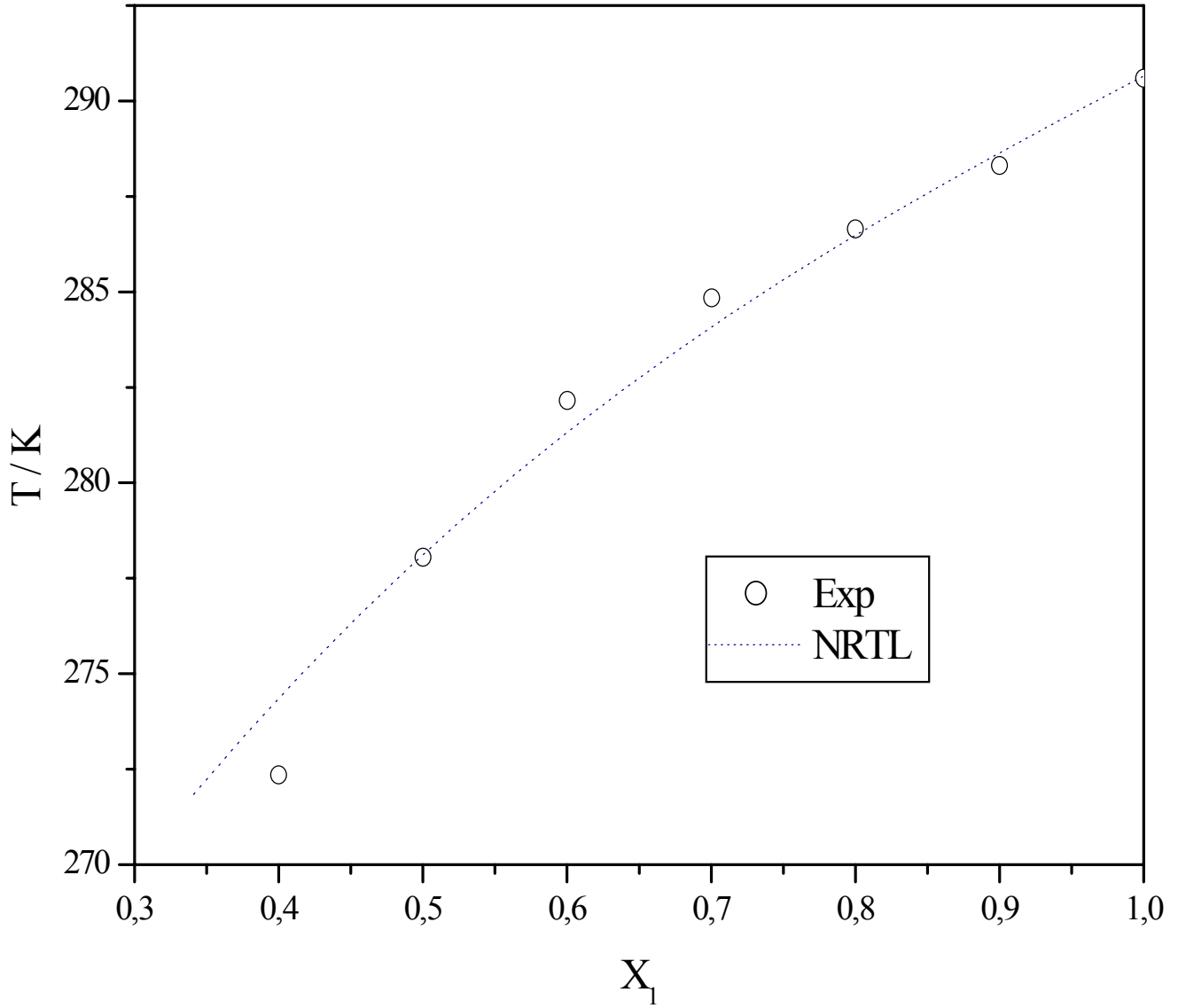


Figure IV.4 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre liquide-solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Xylène (2)

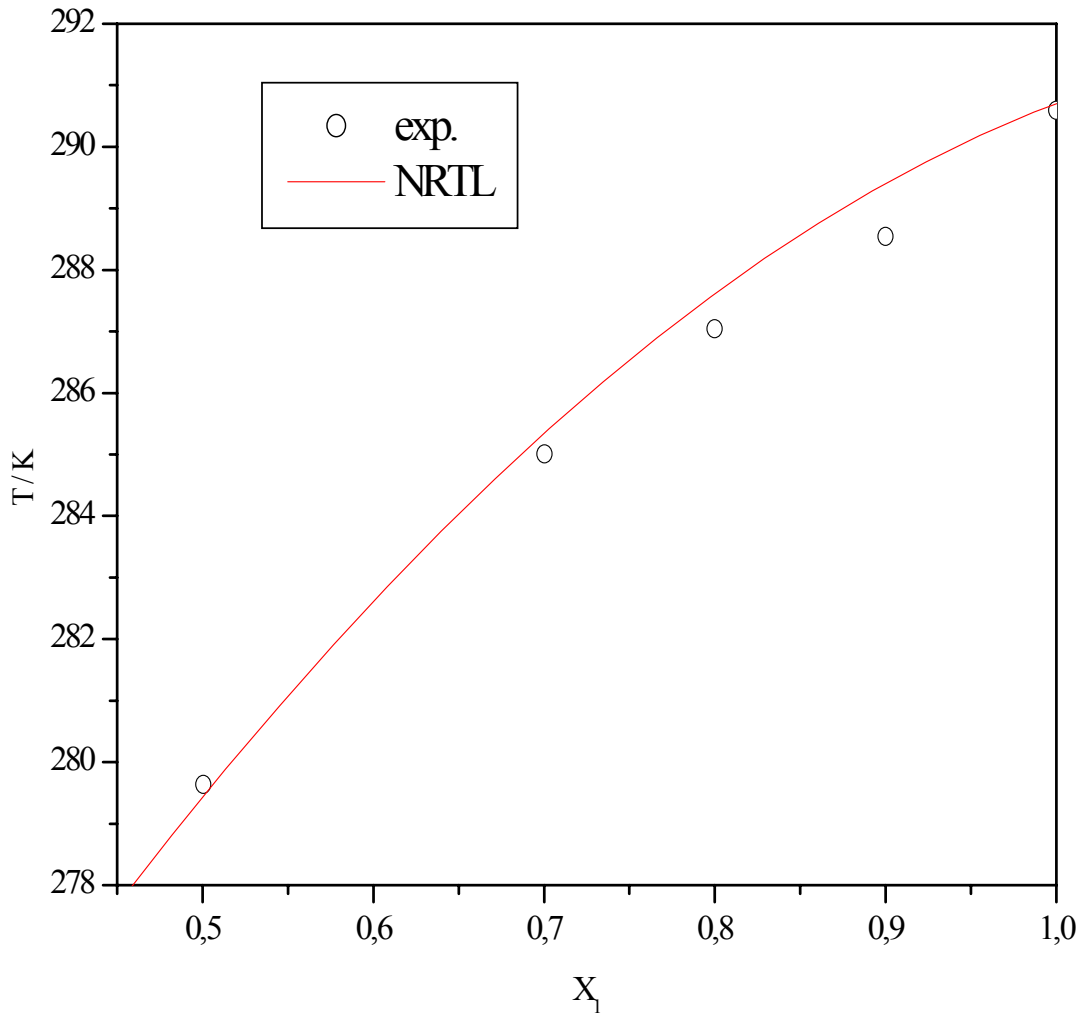


Figure IV.5 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre liquide-solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Benzène (2)

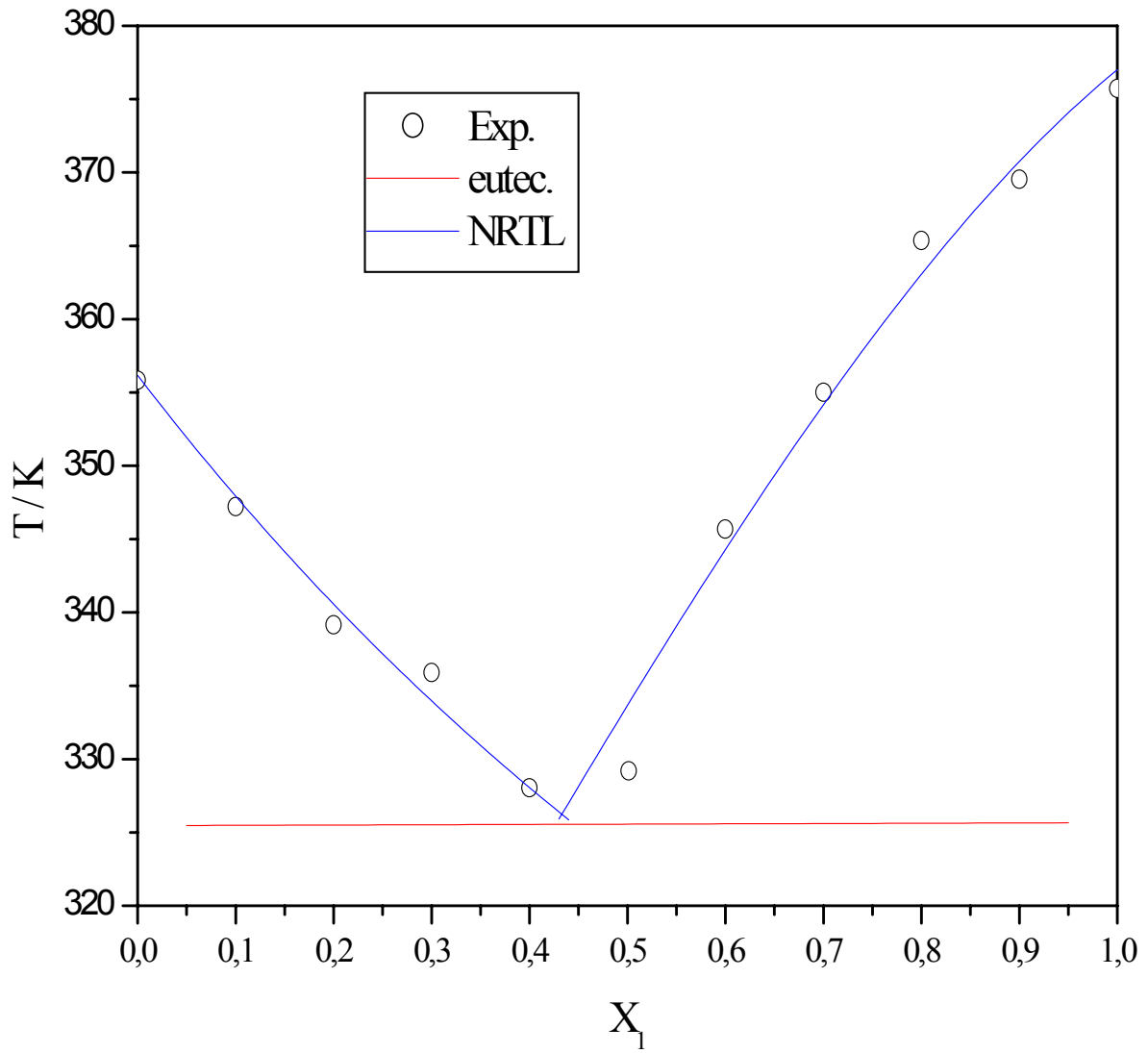


Figure IV.6 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre liquide-solide du système binaire 2,3 Dimethyl-naphtalène (1) - Naphtalène (2)

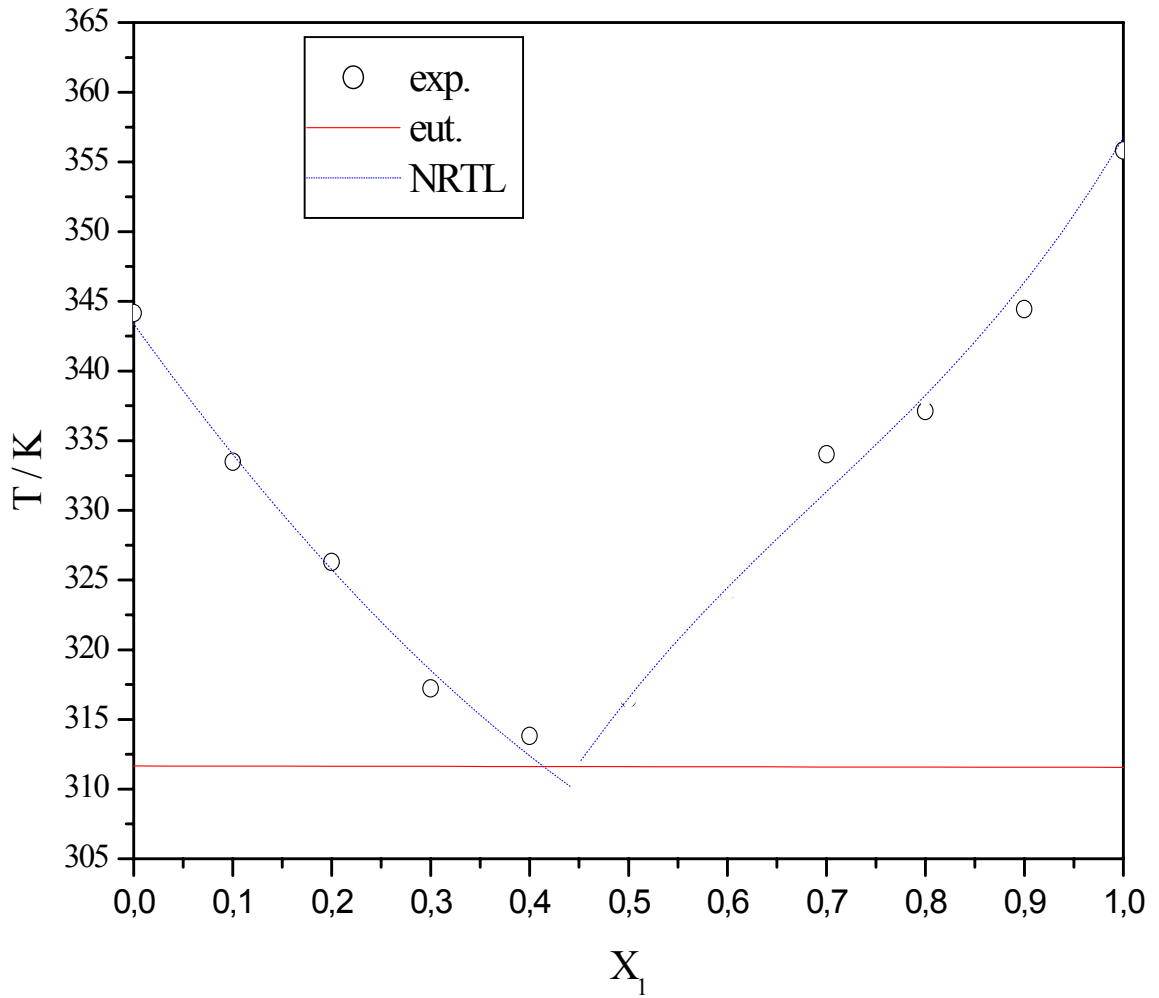


Figure IV.7 Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre liquide-solide du système binaire Naphtalène (1) - Biphenyl (2)

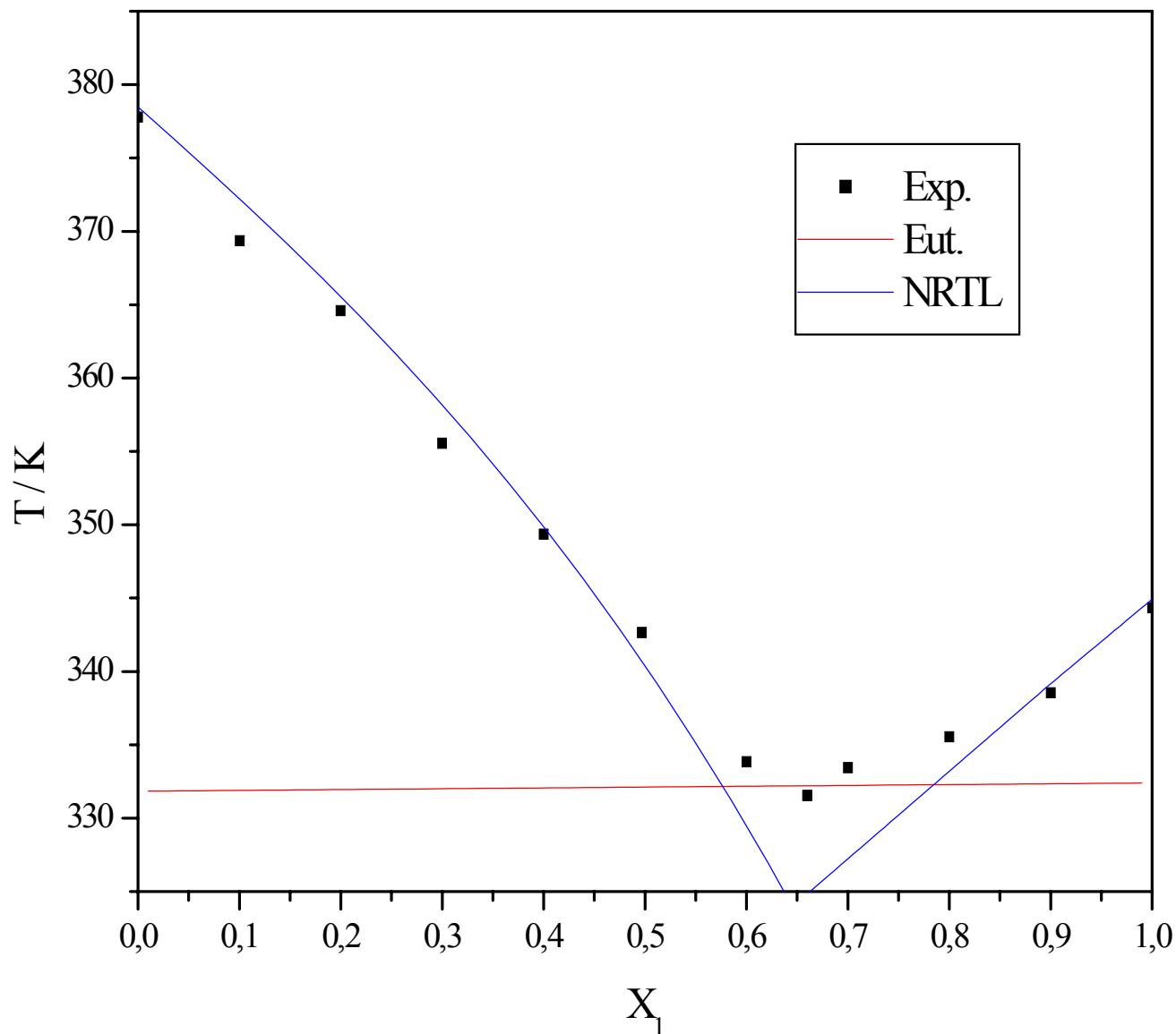


Figure IV.8 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre liquide-solide du système binaire Biphenyl (1) - 2,3 Dimethyl-naphtalène (2)

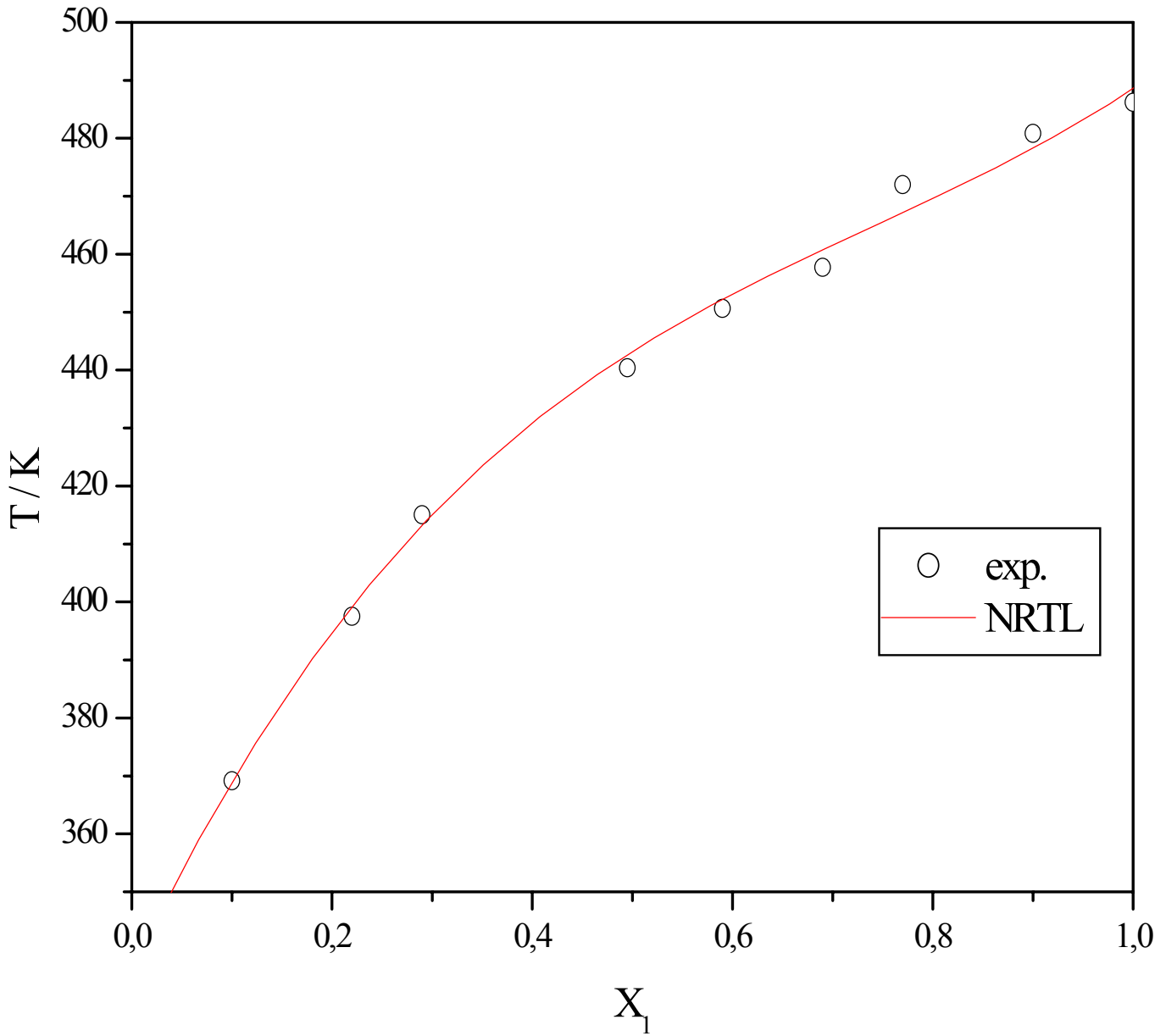


Figure IV.9 : Application du modèle NRTL dans le calcul des diagrammes d'équilibre liquide-solide du système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalene (2)

IV.2. Modèles de contribution de groupes

L'application des modèles nécessite la connaissance des paramètres géométriques, des paramètres thermodynamiques et des paramètres d'interaction.

Dans le cas des diagrammes d'équilibre liquide-solide présentant un eutectique simple, sans miscibilité des constituants à l'état solide avec miscibilité totale à l'état liquide, l'équation de la courbe de liquidus est donnée par :

$$\ln \gamma_i x_i = (\Delta H_i^f / R) (1/T_i^f - 1/T) + (\Delta C_{pi}^f / R) (T_i^f / T - 1) - (\Delta C_{pi}^f / R) (\ln (T_i^f / T)) \quad (\text{IV.1})$$

Où ΔH_i^f , ΔC_{pi}^f , T_i^f sont respectivement l'enthalpie molaire de fusion, capacité calorifique de fusion et la température de fusion du constituant i

Et γ_i : le coefficient d'activité de i est donné par le modèle choisi.

Les paramètres géométriques et d'interactions, regroupés dans les tableaux IV.3 à IV.6, sont tirées de la banque de données [36].

Les figures ci-dessous, de IV.10 à IV.17, représentent les diagrammes calculés par la méthode UNIFAC dans ses versions modifiées (Gmehling et Larsen), ainsi que les courbes idéales pour chaque système.

Tableau IV.3 : Paramètres géométriques (version Dortmund)

Groupements	R	Q
Br	1.209	1.4
CH ₃	0.6325	1.0608
CH ₂	0.6325	0.7081
ACH	0.3763	0.4321
ACCH ₃	0.91	0.949
CCH ₂	0.7136	0.8635
CCl ₄	2.618	3.1836
AC	0.3763	0.2113

Tableau IV.4 : Paramètres géométriques (version Lingby).

Groupements	R	Q
CH ₃	0.9011	0.848
ACH	0.5313	0.4
AC	0.3652	0.12

Tableau IV.5 : Paramètres d'interactions (version Dortmund)

	Br	CH ₃	CH ₂	ACH	ACCH ₃	CCH ₂	CCl ₄	AC
Br	0 0 0	-62.08 -0.3658 0	-62.08 -0.3658 0	187.5 -0.902 0	156.7 0.1221 0	-122.5 9.130001 E-2 0	-1360 7.402 0	
CH ₃	527.7 -0.499 011	0 0 0	0 0 0	114.2 0.0933 0	7.339 -0.4538 0	-117.1 0.5481 -0.00098	267.51 -1.7109 0.003388	
CH ₂	527.7 -0.499 011	0 0 0	0 0 0	114.2 0.0933 0	7.339 -0.4538 0	-117.1 0.5481 -0.00098	267.51 -1.7109 0.003388	
ACH	-248.2 1.214 0	16.07 -0.2998 0	16.07 -0.2998 0	0 0 0	139.2 -0.65 0			0 0 0
ACCH ₃	277 -0.5955 0	47.2 0.3575 0	47.2 0.3575 0	-45.33 0.2423 0	0 0 0			-45.33 0.2423 0
CCH ₂	476.9 -0.61 0	170.9 -0.8062 0.00129	170.9 -0.8062 0.00129			0 0 0		
CCl ₄	203.2 0.4405 0	-148.07 1.0927 0.002916	-148.07 1.0927 0.002916				0 0 0	
AC					139.2 -0.65 0			0 0 0

Tableau IV.6 : Paramètres d'interactions (version Lingby).

	CH ₃	ACH	AC
CH ₃	0	62.88	62.88
	0	-0.2493	-0.2493
	0	1.103	1.103
ACH	-1.447	0	0
	-0.5638	0	0
	-1.612	0	0
AC	-1.447	0	0
	-0.5638	0	0
	-1.612	0	0

1. Les diagrammes d'équilibre liquide-solide calculés pour les systèmes binaires étudiés par la technique de Rossini :

- Bromohexadecane + tétrachlorure de carbone
- Bromohexadecane + cyclohexane
- Bromohexadecane + Xylène
- Bromohexadecane + benzène

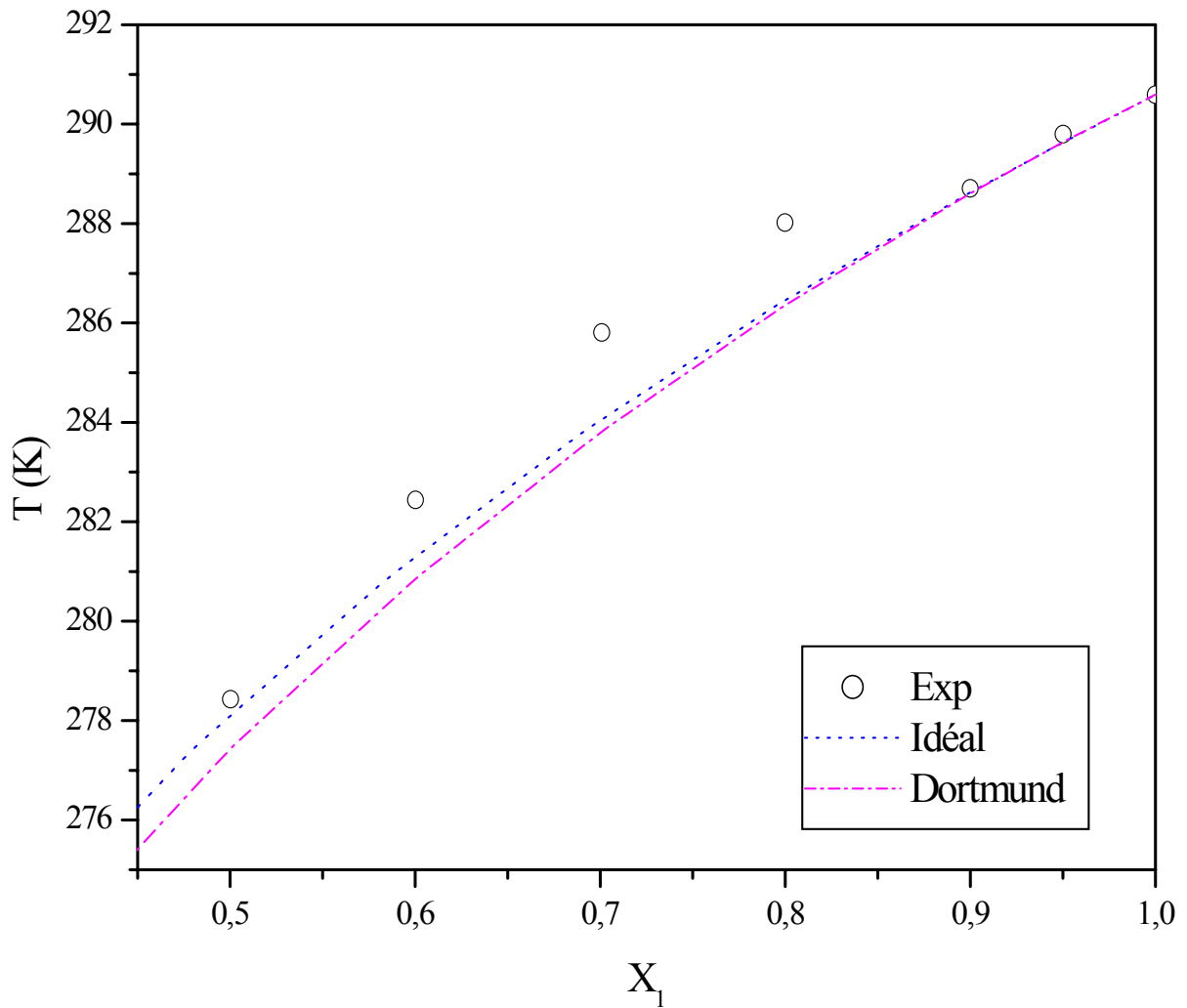


Figure IV.10 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Tétrachlorure de carbone (2)

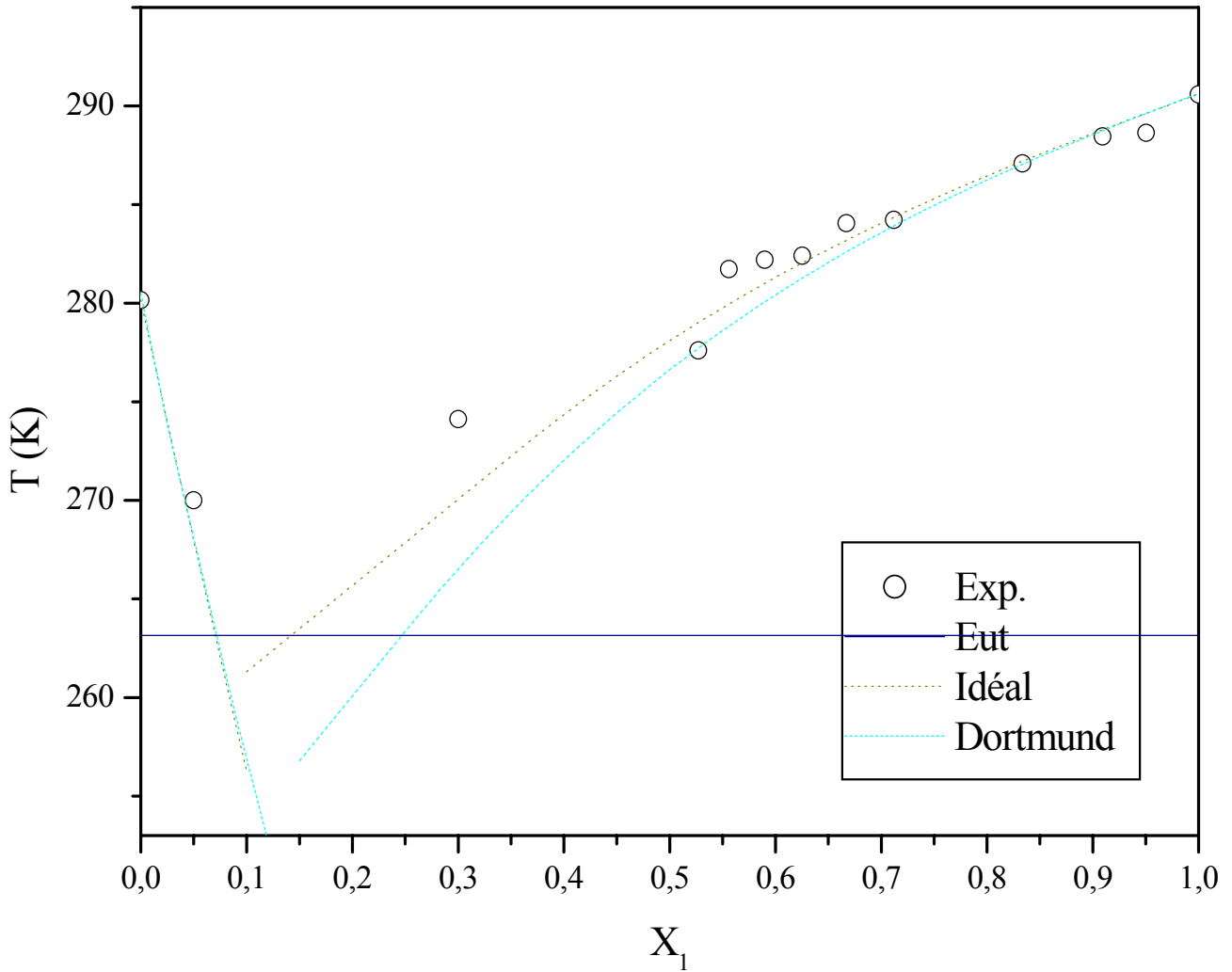


Figure IV.11 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Cyclohexane (2)

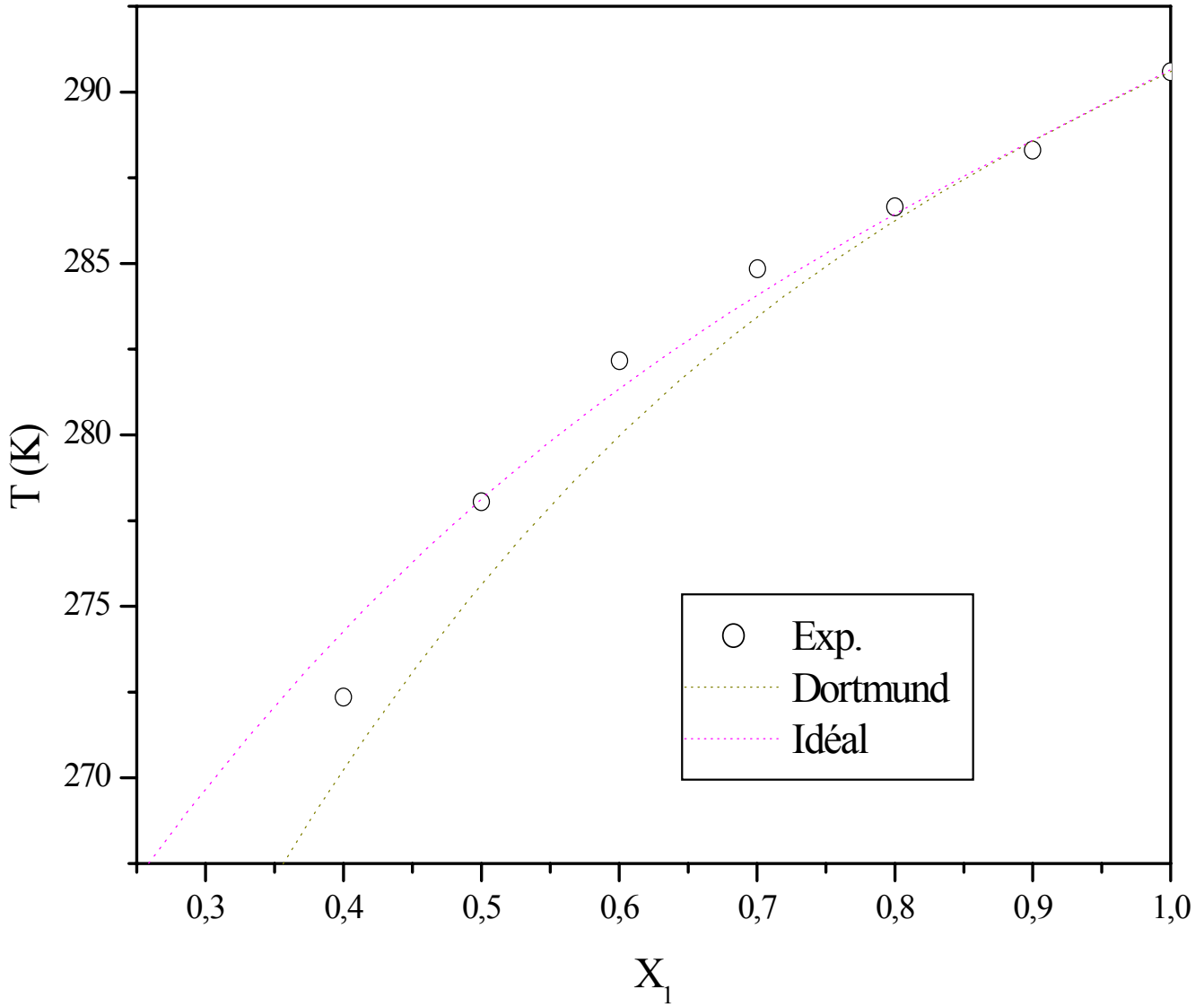


Figure IV.12 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Xylène (2)

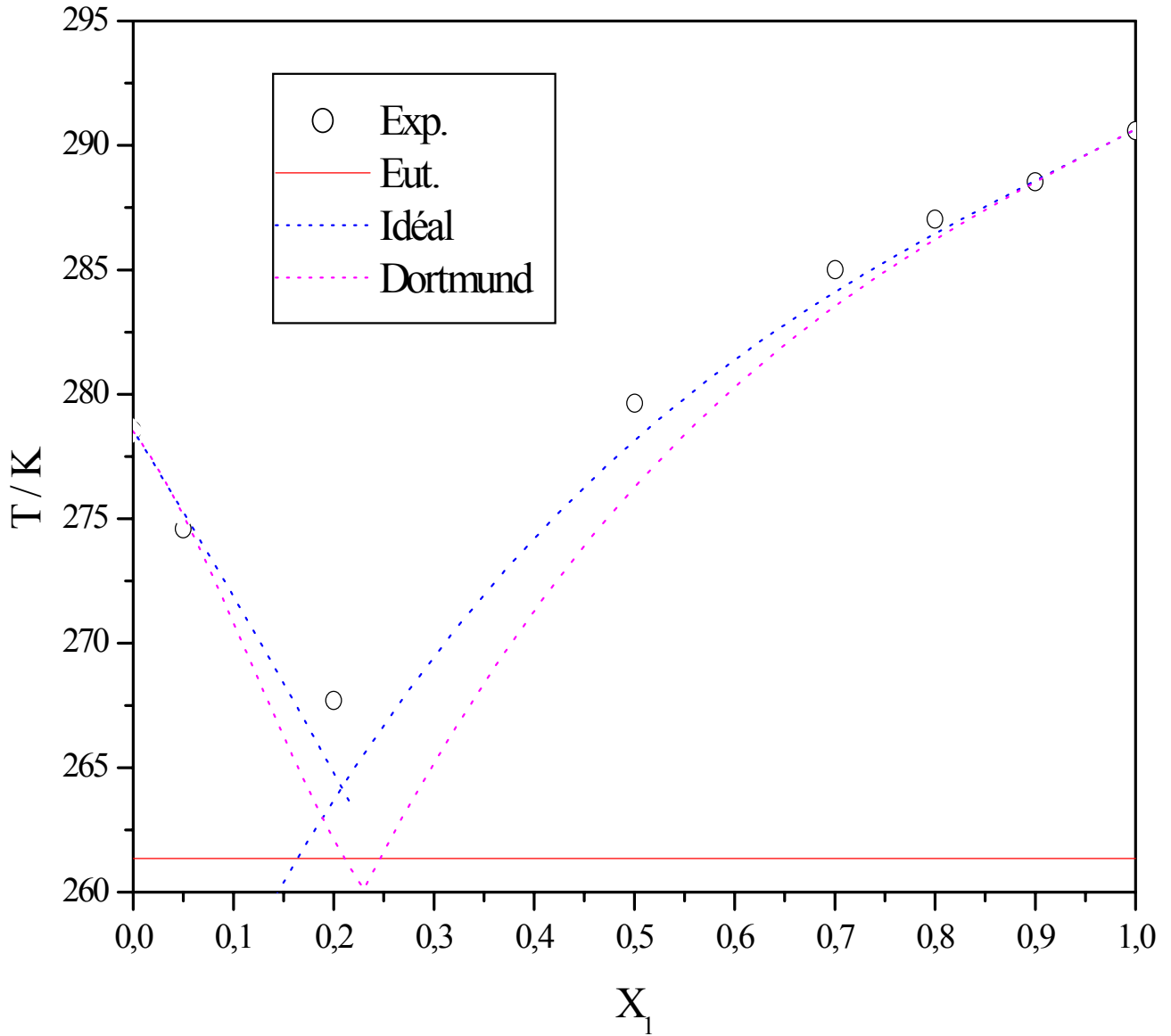


Figure IV.13 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système binaire Bromohexadecane (1) + Benzène (2)

2. Les diagrammes d'équilibre liquide-solide calculés pour les systèmes binaires étudiés par DSC :

- Naphtalène + 2,3-dimethylnaphtalene,
- Naphtalène + Biphenyl,
- 2,3-dimethylnaphtalene, + Biphenyl
- 2,3-dimethylnaphtalene + anthracène

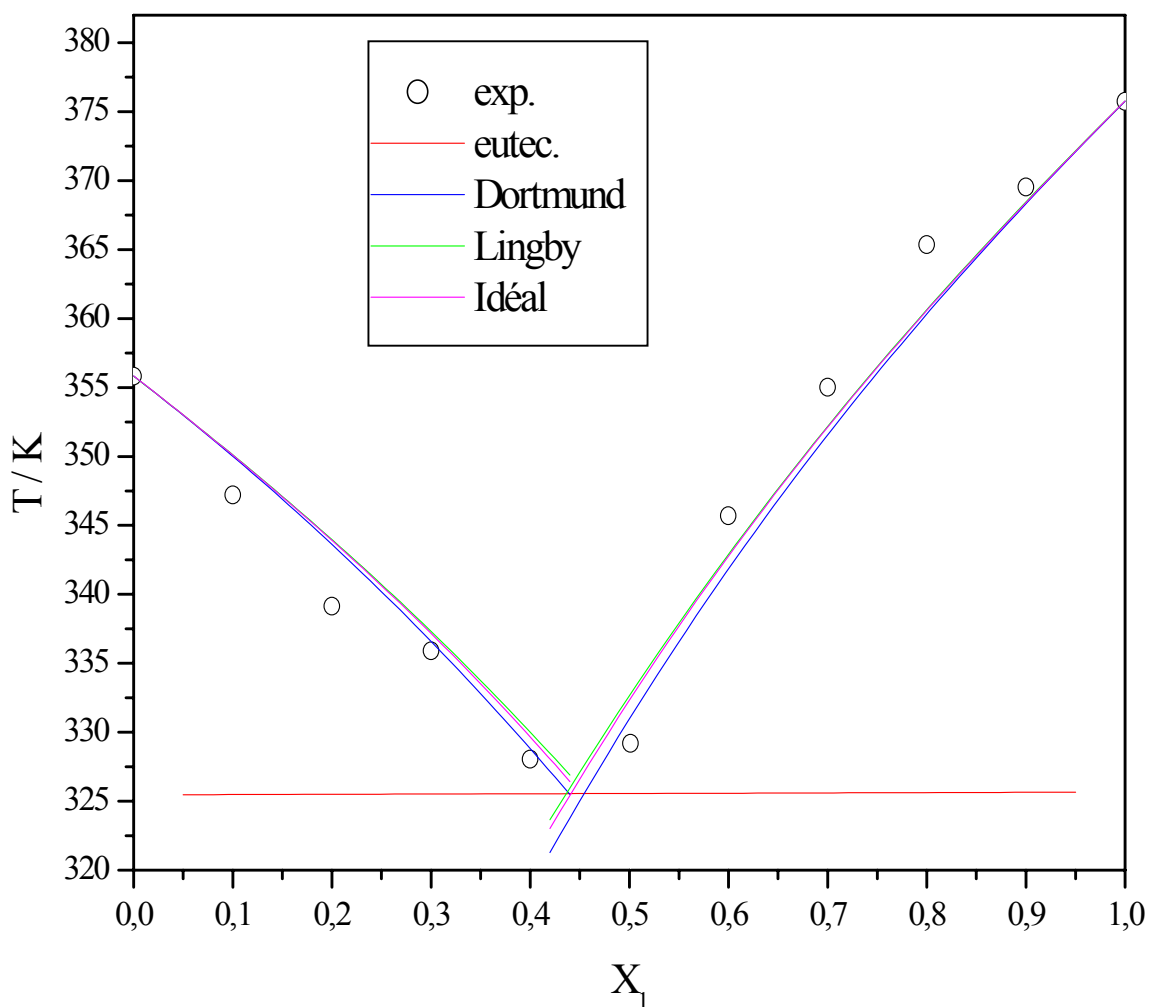


Figure IV.14 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système binaire 2,3 Dimethyl-naphtalène (1) - Naphtalène (2)

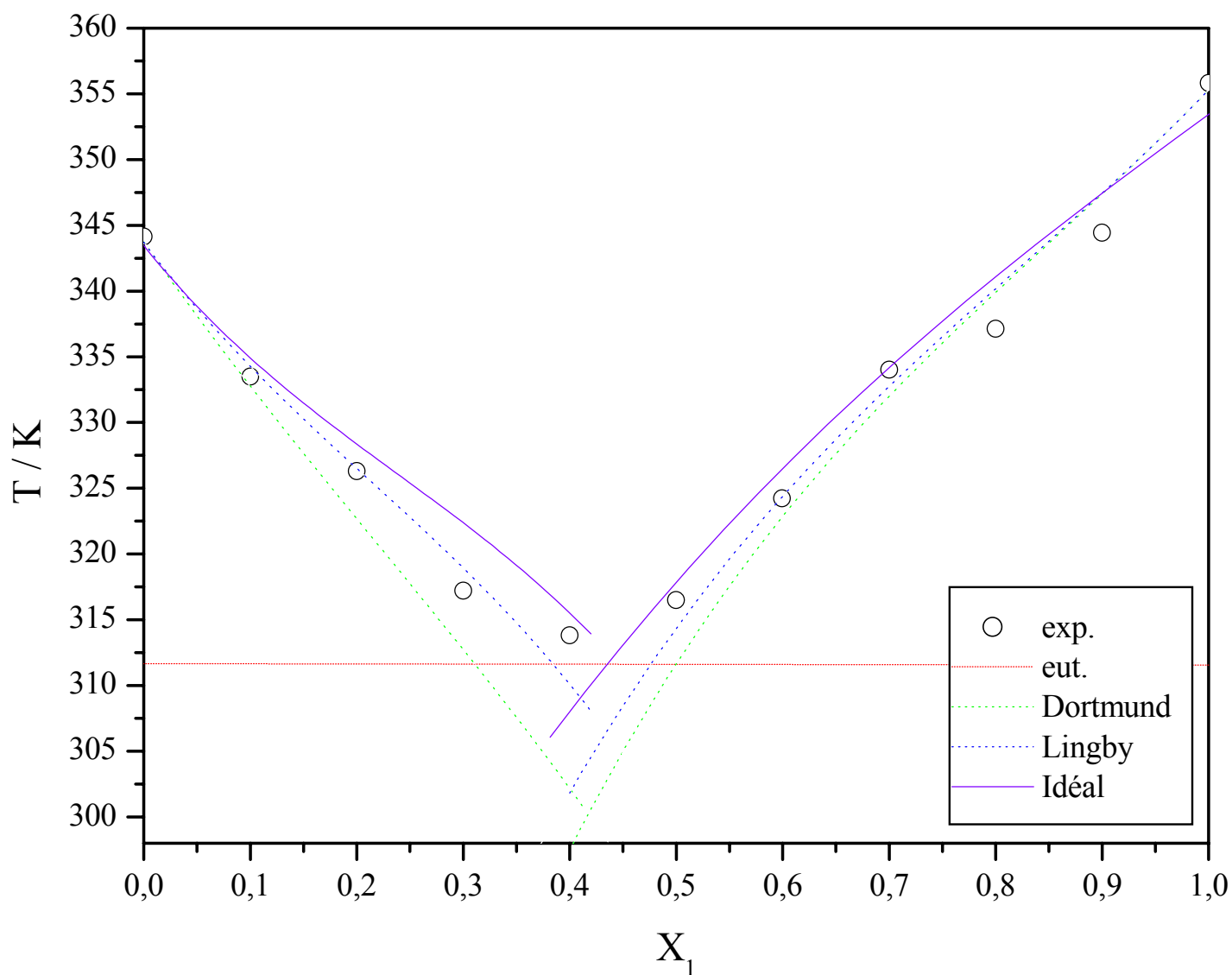


Figure IV.15 Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système binaire Naphtalène (1) - Biphenyl (2)

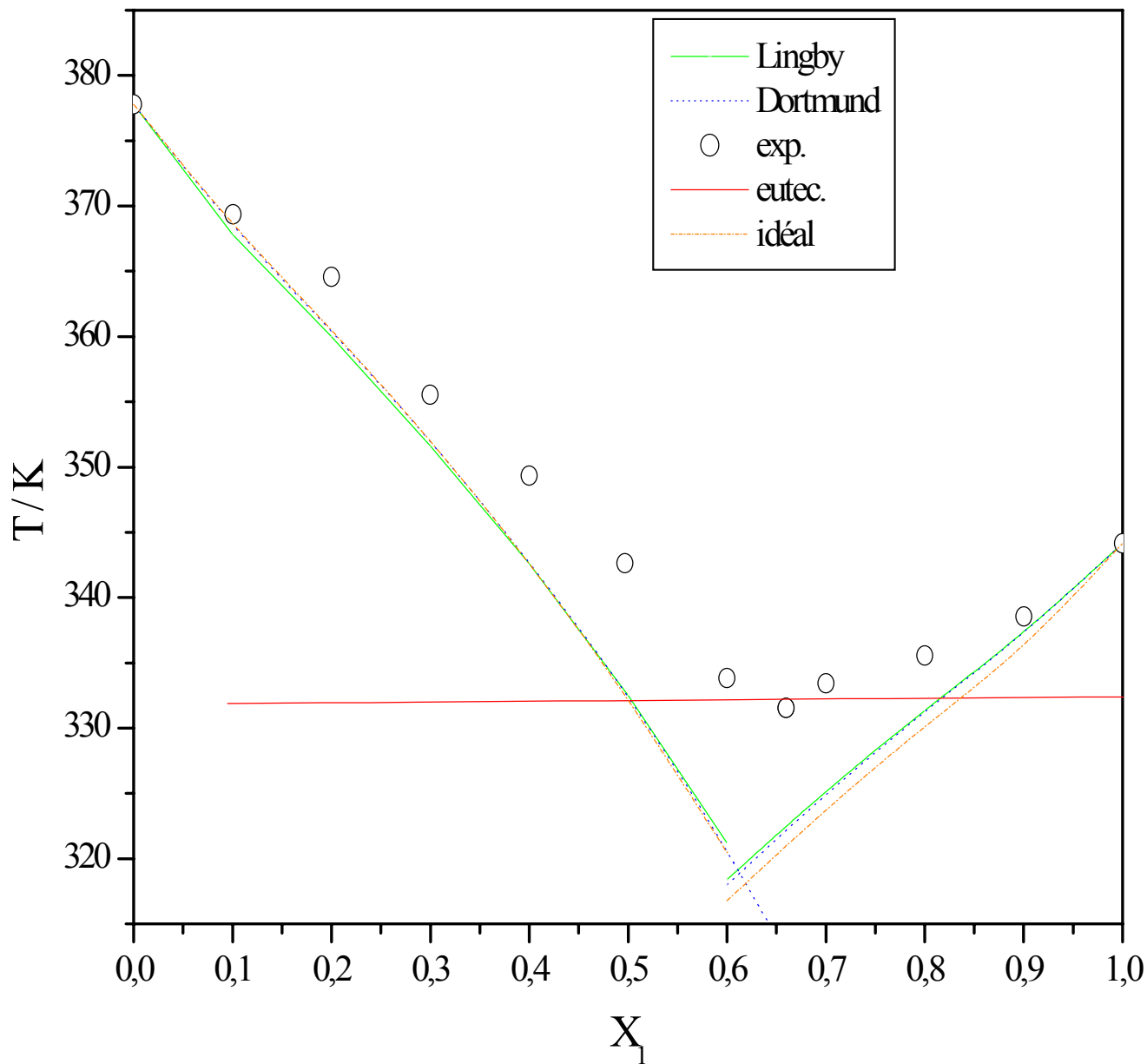


Figure IV.16 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système binaire Biphenyl (1) - 2,3 Dimethyl-naphtalène (2)

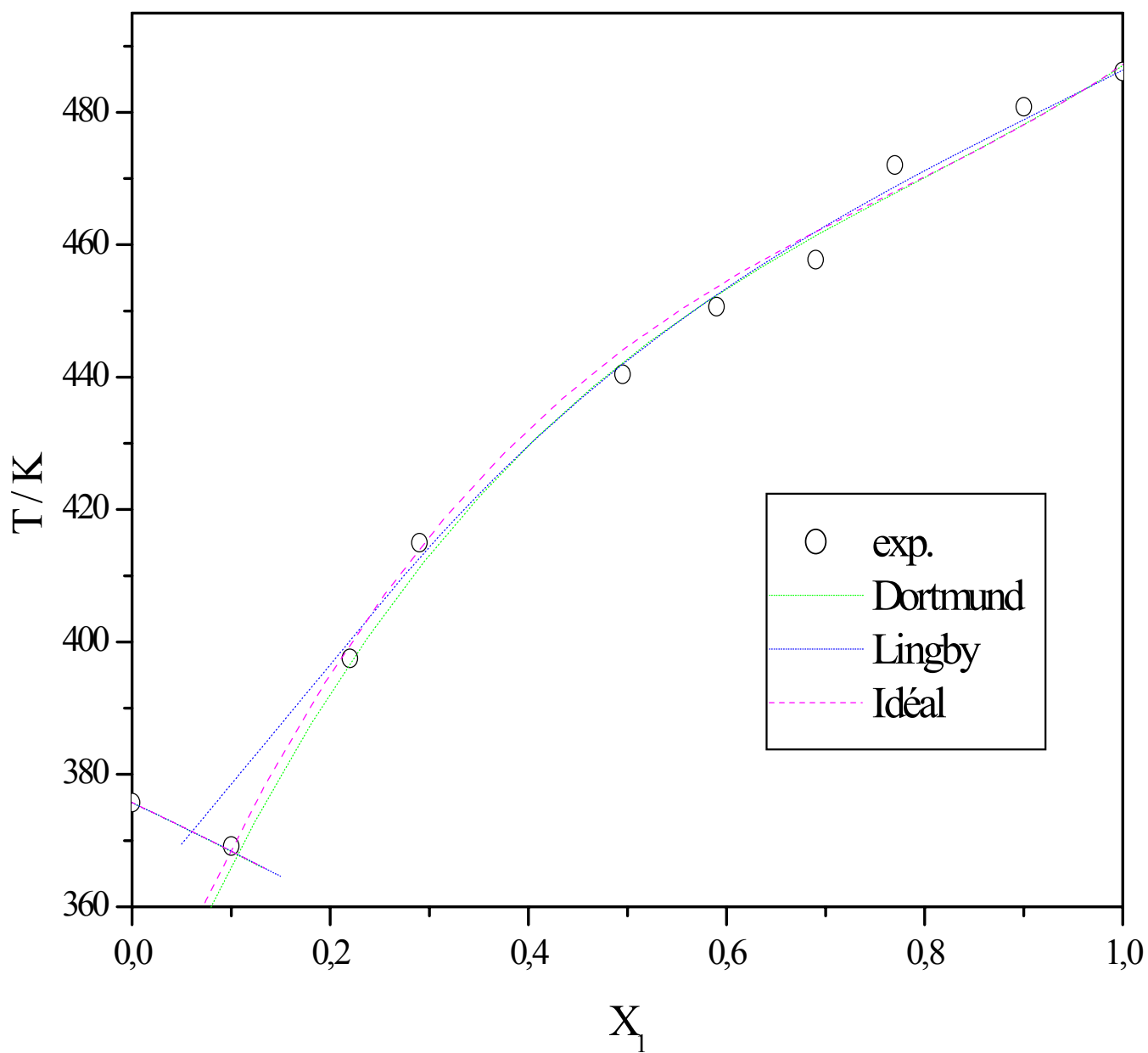


Figure IV.17 : Diagramme d'Equilibre Liquide-Solide du système binaire Anthracène (1) + 2,3Dimethylnaphtalene (2)

CONCLUSION

Conclusion [37]

Le but principal de ce travail a été la détermination expérimentale et le calcul des diagrammes d'équilibre Liquide-solide de quelques systèmes binaires. Avec deux méthodes (Rossini et DSC) nous avons pu mesurer les diagrammes liquide-solide de quelques systèmes binaires constitués de composés organiques. L'étude de ces systèmes qui présentent un intérêt pratique montre un écart important à l'idéalité ceci est dû probablement aux effets intramoléculaires des composés polyaromatiques.

Nous avons pu montrer que le modèle UNIFAC dans ses deux versions constituerait un excellent moyen de prévision des diagrammes non mesurés.

Compte tenu de la complexité des systèmes choisis, l'application des méthodes de calcul réservées habituellement aux calculs des ELV et aux grandeurs d'excès H^E , G^E nous avons pu montrer la possibilité de calculer des grandeurs à basses températures.

Bibliographie.

1. J.M. Prausnitz, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, Prentice Hall, INC (1968).
2. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, The properties of gases and liquids, third edition. Mc Graw-Hill, Copyright (1977).
3. Ernest.J. Henley, J.D. Seader, Equilibrium- stage separation operations in chemical engineering.
4. G. Scatchard, *Chem. Rev.* 8 (1931) 321.
5. J.H. Hildebrand and R.L. Scott, *Regular Solutions*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs. New Jersey 1962.
6. E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford University Press London 1952. 270pp.
7. M.L. Huggins, *J. Phys . Chem.* 46 (1942) 151.
8. G.M. Wilson, *J. American Chemical Soc.* 86 (1964) 127.
9. H. Renon and J.M. Prausnitz, *AIChE. J.*, 14 (1968) 135.
10. D.S. Abrams and J.M. Prausnitz, *AIChE. J.*, 21 (1975) 116.
11. A. Bondi, ‘ *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid and Gases*’, John Willey, New York, 502 pp. 1968.
12. G.M. Wilson and C.H. Deal, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1 (1962) 20-23.
13. E.L. Derr and C.H. Deal, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 3 (1969) 40.
14. Aa. Fredenslund, J. Gmehling and P. Rasmussen, VLE Using UNIFAC, Edition Elsevier, Amsterdam (1977).
15. Aa. Fredenslund, R.L. Jones and J.M. Prausnitz, *AIChE. J.*, 21 (1975) 1086.
16. H.L. Larsen, *PhD Thesis*, University of Denmark (1986).
17. J.Gmehling, J.Li, M.Schiller, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 32 (1993) 178.
18. H.V. Kehiaian, *Fluid Phase Equilib.*, 13 (1983) 243.
19. H.V. Kehiaian, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 15.
20. J.A. Barker, *J. Chem. Phys.* , 20 (1952) 1526.
21. J.M. Prausnitz, T. Anderson, E. Grens, C. ECKERT, R. Hsieh, J. O’connell, Prentice Hall, INC (1980).
22. B.J. Mair, A.R.Jr. Glasgow, and F.D. Rossini, *Ana.Chem.*, 20 (1948), 410.
23. S.L. Boersma, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1955, 38, 281 .
24. E.S. Watson, M.J. O’Neill, J. Justin and N. Brenner, *Anal. Chem.* , 1964, 36, 1233.
25. W.Wm. Wendlandt, ‘Thermal Analysis’, 3rd Edition, Wiley, New York, 1986, p. 228.
26. ASTM Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analysers, E967-83 (reapproved 1987) . Annual Book of Standards 14.02 : 658-661, 1991.
27. ASTM Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters, E968-83 (reapproved 1987). Annual Book of Standards 14.02: 662-665, 1991.
28. H.G. McAdie in 'Thermal Analysis' Vol. 1, H.G. Wiedemann (Ed), Berkhauser Verlag, Basel, Switzerland 1972, p. 591.
29. H.G. McAdie in 'Thermal Analysis' Vol. 1, I. Buzas (Ed), Akademiai Kiado, Budapest, 1975, p. 251.
30. J.E. Callanan, S.A. Sullivan and D.F. Vecchia, *J. Res. Nat. Sur. Stand.*, 1986, 91, 123.
31. R.J.L. Andon and J.E. Connett, *Thermochim. Acta*, 1980, 42, 241.
32. T. Grubeski, *Przem. Chem.* , 42 (1963) 88-92.
33. R.J.L. Andon, J.E. Connett, *Thermochim. Acta* 42 (1980) 241.

34. J.P. Mc Cullough, H.L. Finka, J.F. Meserky, *J. American Chemical Soc.* 61 (1957) 1105.
35. M.E. Spaght, S.B. Thomas, G.S. Parks, *J. Phys. Chem.* 96 (1932) 882.
36. Dortmund Data Bank Software and Separation Technologie. www.ddbst.de
37. Benkhennouf, K. Khimeche and A. Dahmani, *J. Phys. IV France* 113 (2004) 7-9