

N°d'ordre :04 /2007-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER
En CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique et Théorique

Par : M^{elle} FENNOUH RADIA

Sujet

**DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE
DE LA SOLUBILITÉ DES COMPOSÉS ORGANIQUES**

Soutenu 11/12/2007, devant le jury composé de :

Mr. C.CHELGHOU	Professeur	U.S.T.H.B	Président
Mr. Ab.DAHMANI	Professeur	U S.T.H.B	Directeur de thèse
Mr. Ao.DAHMANI	Maître de Conférence	U.S.T.H.B	Examineur
Mr. K.KHIMECHE	Docteur	E.M.P	Examineur



Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire thermodynamique et modélisation moléculaire.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mr DAHMANI ABDELLAH pour m'avoir accueillie dans le laboratoire et accepté la direction de ces travaux, pour sa disponibilité et ses conseils.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le professeur C.CHELGHOU M en acceptant la présidence du jury. Qu'il en soit remercié.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à Mr Ao. DAHMANI maître de conférence à l'USTHB pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer au jury.

Je ne saurais assez remercier Mr K.KHIMECHE docteur à l' EMP de Bordj-Bahri pour l'honneur qu'il me fait en s'associant à mon jury de mémoire et de m'avoir donné accès à cette école.

Je remercie Mr M.H.GUERMOUCHE professeur à l'USTHB , Mr A. ZITOUNI chargé de cours à l'USTHB et Mr N.Bentaib maître assistant à l'USTHB qui m'ont considérablement aidé.

Mes remerciements vont à tous les membres du laboratoire en particulier, Mr M. Benhkenouf, Mme F. Djellouli et Mme A. Laroussi pour leurs encouragements.

Je n'oublierai pas le soutien de mes amies, qui m'ont encouragée.

Que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, trouvent ici l'expression de mon éternelle reconnaissance.

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I: Les diagrammes de phases	
I.1 Condition d'équilibre thermodynamique des phases	3
I.2 Diagramme de phase	6
I.3 Règle de phase	6
I.4 Equilibre liquide-solide	7
Chapitre II: Les modèles thermodynamiques	
II.1 Introduction	11
II.2 Nature des forces intermoléculaires	11
II.2.1 Forces coulombiennes	11
II.2.2 Forces de Van Der Waals	12
a/ Forces de polarisation	12
b/ Forces d'induction	12
c/ Forces de dispersion	12
II.2.3 Forces d'association	12
II.2.4 Forces répulsives	12
II.3 les modèles thermodynamiques	13
II.3.1 Modèles semi prédictifs	13
1/Théorie de Van Laar	13
2/Modèles fondés sur le concept de composition locale	15
a/ Modèle de Wilson	15
b/ Modèle NRTL	16
c/ Modèle UNIQUAC	17
II.3.2 Modèle prédictifs	19
1/Modèle des solutions régulières	19
2/ Théorie du réseau	20

3/Modèle de Flory –Huggins	21
II.4 Méthodes de contribution de groupes	23
II.4.1 Introduction	23
II.4.2 Modèle ASOG	24
II.4.3 Modèle UNIFAC	25
a. Version originale	27
b. Version modifiée (Lyngby)	27
c. Version modifiée (Dortmund)	28
II.4.4 Modèle quasi chimique	28
II.4.5 Modèle DISQUAC	29
Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide	
III.1 Introduction	32
III.2 Produits utilisés	32
III.3 Principe de la méthode	33
III.3.1 Introduction	33
III.3.2 Appareillages et analyse du signal	34
III.3.3 Etalonnage	36
III.4 Mode opératoire	38
III.5 Résultats	39
III.6 Spectroscopie Infra-Rouge	66
1/Principe de la méthode	66
2/Mode opératoire	66
Chapitre IV: Application d'un modèle de contribution de groupe	
IV.1 Introduction	68
IV.2 Paramètres géométriques	68
IV.3 Paramètres d'interaction	70
IV.4 Discussion	74
CONCLUSION	78

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les séparations exploitant les équilibres de phase liquide-solide ont été employées pendant de longues années. Dans les années récentes, l'avènement de certaines spécialités chimiques ainsi que les nouvelles contraintes telles que les lois régissant l'environnement et le développement de la compétition, ont étendu l'intérêt pratique et théorique de la séparation liquide-solide.

Les diagrammes d'équilibre liquide-solide établissent l'existence de phase et précisent les champs et les conditions de présence. Dans l'industrie comme dans le laboratoire, ces diagrammes de phase sont à la base de plusieurs procédés de séparation et de purification.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à établir les équilibres liquide-solide des mélanges binaires constitués par des acides gras et des composés poly aromatiques par la calorimétrie différentielle à balayage (*DSC*) et à comparer les résultats expérimentaux aux méthodes prévisionnelles.

Actuellement les études des méthodes de contribution de groupe montrent que l'environnement du groupe, le rapprochement de groupements, ainsi que les effets structuraux sont parmi les causes apparentes de l'échec de ces méthodes. C'est dans cette perspective qu'une investigation a été faite dans le but de tester la validité du modèle, DISQUAC sur, les systèmes cibles qui présentent des complexités variables.

La détermination de la pureté par DSC peut être considérée comme un super déterminant du point de fusion, elle remplace les méthodes classiques, donne de meilleures informations et des résultats précis.

Les acides gras ont fait et font l'objet de nombreuses études thermodynamiques [1,2,3], ils présentent:

Un intérêt théorique car les propriétés thermodynamiques des mélanges sont interprétées à l'aide de modèles statistiques reliant ces derniers à la structure des constituants et aux interactions moléculaires, de plus ils forment une série homologue disponible et constituent un test pour le développement théorique des modèles thermodynamiques.

Un intérêt pratique car les acides gras sont les constituants majoritaires des huiles et des matières grasses [4]. Ils ont une importance capitale dans la compréhension du comportement biologique des différents systèmes lipidiques [5] et récemment ils sont utilisés dans l'industrie chimique : caoutchouc, textile et produit de nettoyage [6]; et comme un matériau à changement de phase pour le stockage de l'énergie thermique [7] et le biodiesel.

Une attention considérable a été donnée aux structures cristallines, à la transition de phase dans les membres impairs de la série [8,9,10], à la liaison hydrogène dans les membres inférieurs de la série [11], et à l'effet pair-impair dans le comportement de la fusion.

Ce travail s'articule sur quatre chapitres:

- Le premier chapitre est consacré essentiellement à des rappels théoriques de la thermodynamique des équilibres liquide-solide.
- Le second est pour une large part, consacré essentiellement à examiner les forces intermoléculaires ainsi que les modèles thermodynamiques.
- Le troisième chapitre est réservé pour la partie expérimentale et les résultats obtenus.
- Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats obtenus par l'application du modèle DISQUAC sur les mélanges binaires. Enfin nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I

LES DIAGRAMMES DE PHASES

Les équilibres des phases

Introduction

Les équilibres des phases thermodynamiques sont des sujets d'importance fondamentale dans plusieurs sciences physiques ainsi que biologiques.

Ils ont un grand intérêt dans la chimie et l'ingénierie chimique puisque les différentes opérations essentielles dans la fabrication des produits chimiques reposent sur le contact des phases.

Les équilibres thermodynamiques établissent les relations entre les différentes propriétés thermodynamiques (particulièrement la température, la pression et la composition) [12].

I.1 Condition d'équilibre thermodynamique des phases

Un système hétérogène fermé contient deux ou plusieurs phases chacune de composition uniforme. Chaque phase peut être considérée comme un système homogène.

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

G. N. Lewis introduit une fonction auxiliaire qui peut être facilement mesurée appelée *fugacité* définie par:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (I.1)$$

Où μ_i^0 est le potentiel chimique du composé i dans un état standard

f_i^0 est la fugacité du composé i dans un état standard.

Les états standard sont fondés sur deux lois:

$$f_i^0 = f_{i(pur)} \quad \text{Lorsque } x_i \longrightarrow 1 \text{ (loi de Raoult)}$$

$$f_i^0 = H_{i,k} \quad \text{Lorsque } x_i \longrightarrow 0 \text{ (loi de Henry)}$$

Où $H_{i,k}$: constante de Henry pour le soluté i dans le solvant k

Le rapport f_i/f_i^0 est appelé *activité* et est noté par la lettre a_i .

Le coefficient d'activité γ_i est donné par:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} \quad (I.2)$$

Si la solution est idéale $\gamma_i=1$; par contre si la solution est réelle on fait appel aux autres fonctions appelées: **fonctions d'excès**

Les fonctions d'excès sont des propriétés thermodynamiques des solutions qui sont en excès par rapport aux solutions idéales aux mêmes conditions de température , pression et composition.

G^E , l'énergie totale d'excès de Gibbs est définie par :

$$G^E = G_{(\text{solution réelle a T,P,x})} - G_{(\text{solution idéale a T, P,x})} \quad (I.3)$$

Les fonctions partielles d'excès sont définies de manière analogue à celle utilisée pour les propriétés thermodynamiques molaires partielles. Si M est une propriété thermodynamique extensive, alors \bar{m}_i , la propriété molaire partielle du constituant i est définie par:

$$\bar{m}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

(I.4)

Pareillement

$$\bar{m}_i^{-E} = \left(\frac{\partial M^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (I.5)$$

Aussi a partir du théorème d'Euler on a:

$$M = \sum_i n_i \bar{m}_i \quad (I.6)$$

D'où

$$M^E = \sum_i n_i \bar{m}_i^{-E} \quad (I.7)$$

Pour les équilibres de phase , la propriété partielle d'excès la plus utilisée est l'énergie partielle d'excès de Gibbs car elle est directement reliée au coefficient d'activité.

Pour le constituant i dans la solution à température et pression constantes on a:

$$\bar{g}_{i(\text{réel})} - \bar{g}_{i(\text{idéal})} = RT(\text{Ln}f_{i(\text{réelle})} - \text{Ln}f_{i(\text{idéale})}) \quad (\text{I.8})$$

Introduisant la fonction partielle d'excès \bar{g}_i^{-E} , par la différentiation de l'équation (I.3) à T, P et n_j constantes :

$$\bar{g}_i^{-E} = \bar{g}_{i(\text{réel})} - \bar{g}_{i(\text{idéal})} \quad (\text{I.9})$$

La substitution donne:

$$\bar{g}_i^{-E} = RT \text{Ln} \frac{f_{i(\text{réel})}}{f_{i(\text{idéal})}} \quad (\text{I.10})$$

$$f_{i(\text{réel})} = \gamma_i x_i f_i^0 \quad \text{et} \quad f_{i(\text{idéal})} = x_i f_i^0$$

En remplaçant les deux formules de la fugacité dans l'équation (I.10) on obtient:

$$\bar{g}_i^{-E} = RT \text{Ln} \gamma_i \quad (\text{I.11})$$

La substitution de l'équation (I.7) donne la relation importante suivante:

$$g^E = RT \sum_i x_i \text{Ln} \gamma_i \quad (\text{I.12})$$

Où g^E est l'énergie molaire d'excès de Gibbs

Considérons un système contenant C composés inertes distribués en Π phases. Pour décrire chaque phase, il faut $(C+1)$ variables intensives, $(C-1)$ variables de composition indépendantes de la température et de la pression. Pour un système de Π phases on a $\Pi(C-1)$ variables intensives. D'après les conditions d'équilibre:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\Pi \quad (\text{I.13})$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\Pi \quad (\text{I.14})$$

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\Pi \\ \vdots & \\ \mu_c^\alpha &= \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^\Pi \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

I.2 Diagramme de phase [13]

Le diagramme de phase d'un mélange est une illustration empirique des conditions de température, de pression et de composition et pour lesquelles, les différentes phases (solide, liquide ou gazeuse) de ce mélange sont thermodynamiquement stables.

Il permet de suivre les changements que subissent les mélanges lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis.

I.3 Règle de phase [14]

A partir de la définition du potentiel chimique qui dépend de la température, de la pression et de la composition, on a $(C+2)$ ($\Pi - 1$) équations indépendantes reliées à Π ($C+1$) variables intensives. La différence entre le nombre de variables et le nombre d'équations indépendantes est appelée degré de liberté désigné par

$$F = \Pi(C+1) - (C+2)(\Pi-1)$$

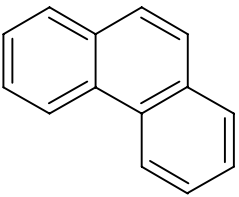
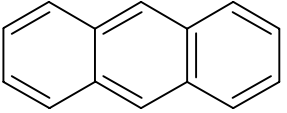
$$F = C + 2 - \Pi \tag{I.16}$$

Le degré de liberté est le nombre de variables d'état qui doivent être spécifiées afin de définir le système.

I.4 Equilibre liquide-solide

Introduction

Les forces intermoléculaires jouent un rôle très important dans la détermination de la solubilité si on considère par exemple les solubilités des deux isomères le phénanthrène et l'anthracène dans le benzène à 25°C:

Soluté	Structure	Solubilité dans le benzène (mol%)
Phénanthrène		20.7
Anthracène		0.81

La solubilité du phénanthrène est environs 25 fois plus grande que celle de l'anthracène bien que tous les deux sont chimiquement similaires.

La raison de cette large différence de solubilité est que cette dernière ne dépend pas seulement 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:

$$f_2(\text{solide pur}) = f_2(\text{soluté en solution liquide}) \quad (\text{I.17})$$

$$\text{Où} \quad f_2(\text{solide pur}) = \gamma_2 x_2 f_2^0 \quad (\text{I.18})$$

Et x_2 : la solubilité (composition) du soluté dans le solvant

γ_2 : le coefficient d'activité du constituant 2 de la phase liquide

f_2^0 : la fugacité du constituant 2 à l'état standard

$$x_2 = f_2(\text{solide pur}) / \gamma_2 f_2^0 \quad (\text{I.19})$$

Ainsi, la solubilité dépend du rapport des fugacités comme le montre l'équation (I.19).

Le choix de l'état standard est arbitraire, il 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:

$$x_2 = P_2^S / P_2^S(\text{liquide pur sous refroidi}) \quad (\text{I.20})$$

Le diagramme (pression- température) représenté sur la figure (I.1), donne une signification de l'équation (I.20)

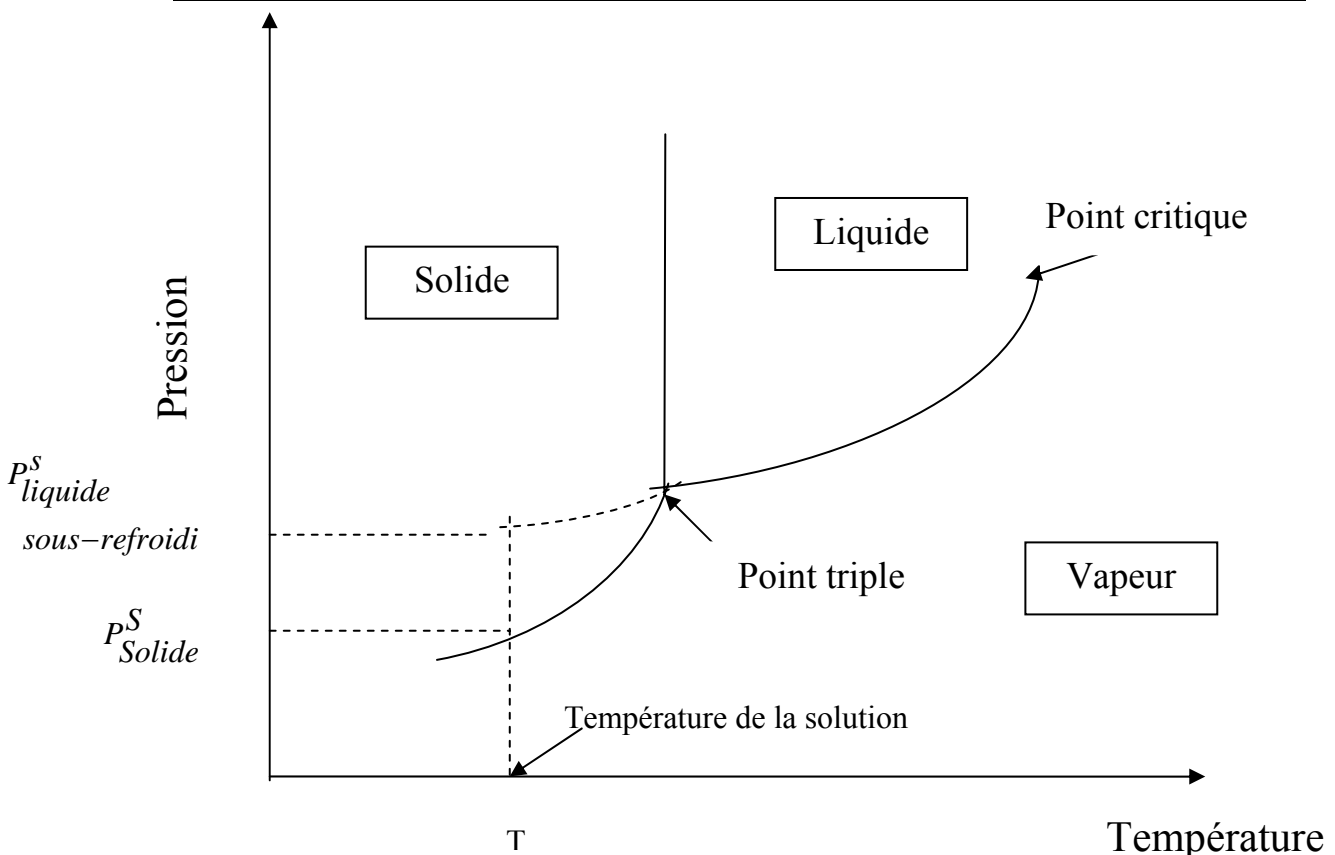


Figure I.1 :Diagramme pression-température d'un constituant pur

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.

Calcul du rapport des fugacités du soluté pur

On définit l'état standard comme étant un liquide pur sous refroidi à la température T sous sa pression saturée. L'équation d'équilibre s'écrit:

$$x_2 = f_2(\text{solide pur}) / \gamma_2 f_2(\text{liquide pur sous refroidi}) \tag{I.21}$$

Pour simplifier les notations :

$$f_2(\text{solide pur}) = f_2^S \tag{I.22}$$

$$f_2(\text{liquide pur sous refroidi}) = f_2^L \tag{I.23}$$

Le rapport de ces deux fugacités peut être calculé par le cycle thermodynamique indiqué dans la figure (I.2) [12].

La variation de l'énergie molaire de Gibbs du composé 2 est reliée aux fugacités du solide et du liquide sous refroidi par:

$$\Delta G(a \rightarrow d) = RT \ln \frac{f^L}{f^S} \quad (I.24)$$

Cette variation de l'énergie de Gibbs est reliée aux variations de l'enthalpie et de l'entropie par:

$$\Delta G(a \rightarrow d) = \Delta H(a \rightarrow d) - T\Delta S(a \rightarrow d) \quad (I.25)$$

La variation de l'enthalpie est exprimée par le même cycle

$$\Delta H(a \rightarrow d) = \Delta H(a \rightarrow b) + \Delta H(b \rightarrow c) + \Delta H(c \rightarrow d) \quad (I.26)$$

En utilisant les relations de Maxwell

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$$

L'équation peut être réécrite en termes de la capacité calorifique C_P et de l'enthalpie de fusion ΔH_f comme suit:

$$\Delta H(a \rightarrow d) = \int_T^{T_f} C_P^S dT + \Delta H_f + \int_{T_f}^T C_P^L dT \quad (I.27)$$

Pour la variation de l'entropie de a à d on a:

$$\Delta S(a \rightarrow d) = \Delta S(a \rightarrow b) + \Delta S(b \rightarrow c) + \Delta S(c \rightarrow d) \quad (I.28)$$

$$\Delta S(a \rightarrow d) = \int_T^{T_f} \frac{C_P^S}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_P^L}{T} dT \quad (I.29)$$

En substituant (I.27) et (I.29) dans (I.25) on obtient:

$$\begin{aligned} \Delta G(a \rightarrow d) &= \Delta H(a \rightarrow d) - T\Delta S(a \rightarrow d) = \\ & \int_{T_f}^T (C_P^L - C_P^S) dT - T \int_{T_f}^T \frac{(C_P^L - C_P^S) dT}{T} + \Delta H_f \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) \end{aligned} \quad (I.30)$$

$$\begin{aligned} \Delta G(a \rightarrow d) &= \Delta H(a \rightarrow d) - T\Delta S(a \rightarrow d) = \\ & \Delta H_f \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) + \Delta C_P (T - T_f) - T \Delta C_P \ln \frac{T}{T_f} \end{aligned} \quad (I.31)$$

Avec $\Delta C_P = C_P^L - C_P^S$

Substituant l'équation (I.31) dans l'équation (I.24) on obtient:

$$\ln\left(\frac{f^L}{f^S}\right) = \frac{\Delta H_f}{RT_f} \left(\frac{T_f}{T} - 1\right) + \frac{\Delta C_P}{R} \left(1 - \frac{T_f}{T}\right) - \frac{\Delta C_P}{R} \ln \frac{T}{T_f} \quad (I.32)$$

D'où

$$\ln x_i \gamma_i = -\frac{\Delta H_{f_i}}{RT_{f_i}} \left(\frac{T_{f_i}}{T} - 1\right) - \frac{\Delta C_{P_i}}{R} \left(1 - \frac{T_{f_i}}{T}\right) + \frac{\Delta C_{P_i}}{R} \ln \frac{T}{T_{f_i}} \quad (I.33)$$

Les deux derniers termes dans l'équation (I.33) sont de signes opposés et s'annulent [15].

L'équation (I.33) s'écrit:

$$\ln x_i \gamma_i = -\frac{\Delta H_{f_i}}{RT_{f_i}} \left(\frac{T_{f_i}}{T} - 1\right) \quad (I.34)$$

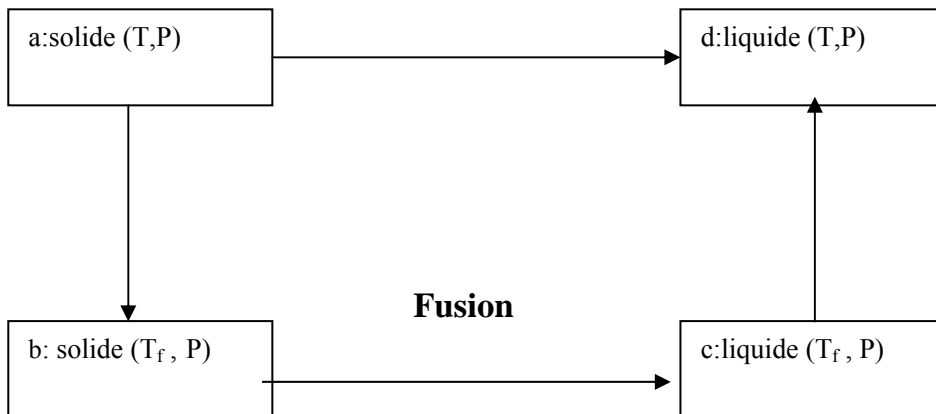


Figure I.2 : Le cycle thermodynamique pour le calcul du rapport des fugacités

CHAPITRE II

*LES MODELES
THERMODYNAMIQUES*

II.1 Introduction

L'étude des équilibres liquide-solide des mélanges binaires fournit des informations sur les forces intermoléculaires entre le solvant et le soluté et éventuellement sur la formation et la nature des composés intermoléculaires dans la phase solide. D'ailleurs du point de vue de la thermodynamique pure, les données des équilibres liquide-solide peuvent être utilisées comme test de cohérence thermodynamique des différentes données expérimentales.

L'existence d'interactions au sein d'un mélange se traduit par un écart à l'idéalité dont l'importance est directement liée à la grandeur de ces interactions. Il est possible d'évaluer par un modèle la contribution de ces forces. Notre recherche nous a permis de constater qu'un nombre élevé de modèles théoriques ont été élaborés ou souvent améliorés pour palier à une absence partielle et parfois totale de données expérimentales.

II.2 Nature des forces intermoléculaires

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

Les propriétés thermodynamiques des substances pures et des mélanges, dépendent des forces intermoléculaires entre les molécules. Afin d'interpréter et corrélérer ces propriétés, il est nécessaire de comprendre la nature de ces forces.

Les forces intermoléculaires sont classées comme suit:

- ✓ Forces coulombiennes
- ✓ Forces de Van Der Waals
- ✓ Forces d'association
- ✓ Forces répulsives

II.2.1 Forces coulombiennes

En dernier ressort toutes les forces agissant dans la matière condensée sont de type électrostatique entre charges ou fractions de charges plus ou moins localisées. En phase liquide elles commandent les processus de solvation dans les solutions d'électrolytes et de polyélectrolytes.

II.2.2 Forces de Van Der Waals[16,17]

De faibles forces intermoléculaires n'apparaissent que lorsque les atomes sont très proches, distants d'une valeur correspondant à la somme de leurs rayons de Van Der Waals. Elles proviennent de dipôles infinitésimaux produits dans les atomes par le mouvement des électrons autour de leurs noyaux. Les forces de cohésion des liquides et des solides sont des forces d'attraction de différentes natures. On distingue plusieurs sortes :

a/ Forces de polarisation

Certaines molécules possèdent un moment dipolaire permanent. Il apparaît entre ces molécules des interactions électrostatiques importantes en raison de la présence de charges électriques localisées ; ce type d'interactions est dirigé.

b/ Forces d'induction

Toute molécule non polaire placée dans un champ électrique E se polarise avec l'apparition d'un moment dipolaire induit d'intensité $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$. Le facteur de proportionnalité α est la polarisabilité de la molécule.

c/ Forces de dispersion

Elles s'exercent entre tous type de molécules, qu'elles soient polaires ou apolaires. Elles proviennent de l'attraction entre deux dipôles instantanés. Les dipôles sont dus aux fluctuations de la localisation des électrons dans la molécule. Ces forces sont plus souvent les forces dominantes.

II.2.3 Forces d'association

Les forces d'association sont des interactions attractives conduisant à la formation de liaison hydrogène entre des atomes électronégatifs et l'atome d'hydrogène.

III.2.4 Forces répulsives

Lorsque les atomes se rapprochent, leurs nuages électroniques se chevauchent progressivement, ce qui modifie l'énergie électrostatique du système. Cette énergie est répulsive, en grande partie à cause du principe d'exclusion de Pauli.

Au niveau microscopique, ces forces déterminent les formes moléculaires et par là les structures d'empilement compact caractérisant les phases denses: structures des réseaux cristallins dans les solides et les structures locales dans les liquides.

La connaissance de la structure des molécules ainsi que les interactions moléculaires mises en jeu facilitent le choix du modèle thermodynamique.

II.3 les modèles thermodynamiques

La modélisation d'un système physique repose sur la connaissance d'un certain nombre de propriétés de corps purs et des binaires.

Ainsi la qualité des résultats est directement liée aux données corps purs et binaires et aux modèles choisis pour représenter le comportement thermodynamique du système considéré. Le choix du modèle thermodynamique est principalement dicté par le souci de rigueur, de fiabilité et de validité dans le domaine opératoire considéré.

Selon que ces modèles dépendent des données expérimentales ou non on distingue deux catégories:

- Les modèles semi prédictifs
- Les modèles prédictifs

II.3.1 Modèles semi prédictifs

Ces modèles semi prédictifs ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales pour déterminer des constantes ajustables par paire de composés. Dans la majorité de ces modèles, le nombre de constantes ajustables varie entre 2 et 3.

1/ Théorie de Van Laar:

Van Laar [12,18] proposa un modèle très simple, il considéra un mélange binaire se faisant à température et pression constantes.

Les approximations de cette théorie sont:

✓ $V^E=0$

✓ $S^E=0$

Ainsi à pression constante:

✓ $g^E = u^E + pV^E - Ts^E$ (II.1)

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

✓ $g^E = u^E$ (II.2)

Il obtient:

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

Où:

g^E : enthalpie libre molaire totale d'excès

v^E : volume d'excès

u^E : énergie interne d'excès

s^E : entropie d'excès

a_1, b_1, a_2, b_2 : constantes de van Der waals des constituants purs

L'expression des coefficients d'activité est obtenue par différentiation:

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

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

Où:

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

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

Deux caractéristiques importantes sont déduites des équations de Van Laar :

1. Le logarithme des coefficients d'activité est inversement proportionnel à 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.

2/ Modèles fondés sur le concept de composition locale:

Les modèles que nous allons présenter dérivent du concept de composition locale, établi à partir de différentes hypothèses reliant l'énergie interne et l'enthalpie libre d'excès.

a/ Modèle de Wilson[18,19]

Le modèle de Wilson[19] est fondé sur le concept de la fraction volumique locale, où sont intégrés les effets dus à la différence de taille des molécules dans le mélange, ainsi que les interactions moléculaires.

L'équation de Wilson se base sur les hypothèses suivantes:

La probabilité de trouver une molécule de type 2 autour d'une molécule centrale de type 1 est :

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp\left(-g_{12}/RT\right)}{x_1 \exp\left(-g_{11}/RT\right)} \quad (\text{II.8})$$

Une équation analogue à l'équation (II.8) peut être écrite pour la probabilité de trouver une molécule de type 1 autour d'une molécule centrale de type 2 :

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp\left(-g_{12}/RT\right)}{x_2 \exp\left(-g_{22}/RT\right)} \quad (\text{II.9})$$

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

$$\xi_i = \frac{v_{ii} x_i \exp\left(\frac{-g_{ii}}{RT}\right)}{\sum v_{jj} x_j \exp\left(\frac{-g_{ij}}{RT}\right)} \quad (\text{II.10})$$

Les paramètres d'interaction binaires A_{ij} sont définis comme suit:

$$A_{ij} = \frac{v_{jl}}{v_{il}} \exp\left[-(g_{ij} - g_{ii})/RT\right] \quad (\text{II.11})$$

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

Ceci conduit à:

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

Le modèle de Wilson s'applique correctement aux mélanges totalement miscibles polaires ou non polaires, et aux équilibres liquide-vapeur .

b/ Modèle NRTL[18,20]

Le modèle NRTL (non random two liquids) équation développée par Renon et Prausnitz s'applique correctement aux systèmes partiellement miscibles, aux systèmes présentant une large gamme de déviation à l'idéalité et plus particulièrement aux équilibres liquide-liquide.

Le modèle NRTL est 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:

$$x_{ji}/x_{ii} = x_j \exp[-\alpha_{ji}g_{ji}/RT] / x_i \exp[-\alpha_{ii}g_{ii}/RT] \quad (\text{II.13})$$

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.

On suppose de plus :

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$$

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

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji}C_{ji}/RT)}{\sum_{K=1}^C x_K \exp(-\alpha_{Ki}C_{Ki}/RT)} \quad (\text{II.14})$$

L'équation NRTL contient pour chaque système binaire, trois paramètres ajustables, dépendants de la température.

L'enthalpie libre molaire d'excès d'un mélange en fonction des fractions locales et les paramètres NRTL est :

$$g^E = RT \sum_{i=1}^c x_i \frac{\sum_{j=1}^c x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^c x_k G_{ki}} \quad (\text{II.15})$$

Où

$$G_{ji} = \exp \left[-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT} \right] \quad (\text{II.16})$$

$$\text{Et} \quad \tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (\text{II.17})$$

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

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^c G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^c \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^c \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \right] \quad (\text{II.18})$$

c/ Modèle UNIQUAC[18,21]

Le modèle UNIQUAC (universal quasi chemical), proposé par Abrams et Prausnitz est lui aussi fondé sur le concept de composition locale. IL a été développé sur la base théorique de la thermodynamique statistique, fournie par le modèle quasi chimique de Guggenheim [22].

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 de surface r_i , dont les valeurs sont déterminées à partir des angles et les longueurs de liaison d'un corps pur.

L'enthalpie libre d'excès est la somme de deux partie l'une dite résiduelle et l'autre dite combinatoire.

Les coefficients d'activité se calculent en appliquant les expressions suivantes:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduel}} \quad (\text{II.19})$$

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j I_j \quad (\text{II.20})$$

Où ϕ_i , θ_i , x_i sont respectivement: fraction volumique, la fraction de surface, la fraction molaire.

r_i , q_i : le volume relatif et la surface relative du constituant i calculés additivement par la méthode de Bondi(1964,1968)[23].

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{II.21})$$

$$\theta_i = \frac{q_i r_i}{\sum_j q_j r_j} \quad (\text{II.22})$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (\text{II.23})$$

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad (\text{II.24})$$

$$q_i = \sum_k v_{ki} Q_k \quad (\text{II.25})$$

z : le nombre de coordination $z=10$

Avec:

$$I_i = z/2(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II.26})$$

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ij} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{II.27})$$

τ_{ij} : paramètre d'interaction dépendant de la température .

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{a_{ij} + b_{ij}/T}{T} \right) \quad (\text{II.28})$$

a_{ij} , b_{ij} : paramètres binaires ajustables, évalués par corrélation de données expérimentales .
Les trois modèles que nous venons de présenter dérivent du concept de la composition locale.

II.3.2 Modèle prédictifs

1/Modèle des solutions régulières

La théorie des solutions régulières a été introduite par Scatchard et Hildebrand [12,18,24,25], qui ont supposé que la théorie de Van Laar peut être améliorée, si elle sera libérée des approximations de Van Der Waals ; cela peut être réalisé par la définition d'un paramètre C_i selon :

$$C_i = \frac{\Delta U_{i \text{ vap}}}{V_i^L} \quad (\text{II.29})$$

Le paramètre C est appelé "densité de l'énergie cohésive"

Où:

$\Delta U_{i \text{ vap}}$: énergie isotherme de vaporisation du constituant i pur

V_i^L : volume du constituant i à l'état pur

Pour un mélange binaire l'équation I.29 s'écrit comme suit:

$$-(U_{\text{liq}} - U_{\text{gaz idéal}})_{\text{mélange binaire}} = \frac{c_{11}v_1^2x_1^2 + 2c_{12}v_1v_2x_1x_2 + c_{22}v_2^2x_2^2}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (\text{II.30})$$

Où C_{ii} représente les interactions entre les molécules de l'espèce i avec ($i=1,2$)

C_{ij} représente les interactions entre les molécules de différentes espèces.

$$\phi_i = \frac{x_i v_i}{\sum_j x_j v_j} \quad (\text{II.31})$$

ϕ_i : fraction volumique du constituant i

L'équation (II.30) devient:

$$-(U_{\text{liq}} - U_{\text{gaz idéal}})_{\text{mélange binaire}} = (x_1v_1 + x_2v_2)[c_{11}\phi_1^2 + 2c_{12}\phi_1\phi_2 + c_{22}\phi_2^2] \quad (\text{II.32})$$

$$U^E = U_{\text{mélange binaire}} - x_1U_1 - x_2U_2 \quad (\text{II.33})$$

Selon Scatchard et Hildebrand, si les forces d'attraction entre les molécules sont dues essentiellement aux forces de dispersion, les paramètres C_{11} , C_{12} , C_{22} sont liés par la formule

$$C_{12} = (C_{11} C_{22})^{1/2} \quad (\text{II.34})$$

En substituant l'équation (II.34) dans l'équation (II.33) on obtient

$$U^E = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \phi_1 \phi_2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (\text{II.35})$$

$$\delta_i = C_i^{1/2} = \left(\frac{\Delta U_{i,vap}}{v_i^l} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_i^{vap} - RT}{v_i^l} \right)^{1/2} \quad (\text{II.36})$$

δ : est appelé paramètre de solubilité.

Pour compléter leur théorie, 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 :

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \phi_2^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (\text{II.37})$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (\text{II.38})$$

Les équations (II.37) et (II.38) 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 solutions régulières présentent une insuffisance pour les systèmes dont les corps ont des paramètres de solubilité voisins ou égaux, cette insuffisance peut être évitée par l'introduction d'une constante caractéristique du mélange par l_{12} .

2/ Théorie du réseau [12]:

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 , 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:

$$\frac{\Delta S_{mélange}}{R} = -n_i \ln\left(\frac{n_i}{n_i + n_j}\right) - n_j \ln\left(\frac{n_j}{n_i + n_j}\right) \quad (\text{II.39})$$

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:

$$g^E = W x_i x_j \quad (\text{II.40})$$

Où W est l'énergie d'inter échange, elle est donnée par :

$$W = Z \left[\Gamma_{ij} - \frac{1}{2} (\Gamma_{ii} + \Gamma_{jj}) \right] \quad (\text{II.41})$$

Elle est liée aux interactions moléculaires.

Z: le nombre de coordination

Γ_{ii} : l'énergie potentielle d'une paire de molécules de types i-i

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

Les coefficients d'activité sont donnée par:

$$RT \ln \gamma_i = \frac{W x_j^2}{kT} \quad (\text{II.42})$$

$$RT \ln \gamma_j = \frac{W x_i^2}{kT} \quad (\text{II.43})$$

Où k est la constante de Boltzman.

3/Modèle de Flory –Huggins:

Selon Flory et Huggins [18,22, 26], les écarts à l'idéalité sont d'origine entropique et correspondent aux possibilités de répartition des molécules de polymères dans un réseau

tridimensionnel. Une macromolécule 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 du 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 donnée

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + mn_2} \quad \text{par:}$$

$$\phi_2 = \frac{mn_2}{n_1 + mn_2}$$

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 sont données par l'expression suivante:

$$\frac{\Delta G_{\text{mélange}}}{RT} = \frac{\Delta S_{\text{mélange}}}{R} = -n_1 \ln \phi_1 - n_2 \ln \phi_2 \quad (\text{II.44})$$

L'expression de Flory et Huggins conduit à:

$$\frac{S^E}{R} = -x_1 \ln \left[1 - \phi_2 \left(1 - \frac{1}{m} \right) \right] - x_2 \ln [m - \phi_2 (m - 1)] \quad (\text{II.45})$$

L'arrangement algébrique de l'équation (II.45) montre que pour $m > 1$, $S^E > 0$.

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

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R} = 0 - \frac{S^E}{R} < 0 \quad (\text{II.46})$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 \right] + \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 \quad (\text{II.47})$$

II.4 Méthodes de contribution de groupes

II.4.1. Introduction

Les méthodes de calcul prédictif sont très utilisées dans de nombreux domaines d'application, tels que le génie chimique, la sécurité des procédés ou la conception de matériaux énergétiques.

Le développement de ces méthodes peut se faire selon deux approches complémentaires : les contributions de groupe, et la simulation moléculaire.

La première approche consiste à découper la molécule en groupements apportant chacun une contribution aux propriétés moléculaires. Chaque contribution de groupe est indépendante de la molécule elle-même, et peut donc être calculée à partir de données expérimentales existantes. La somme des contributions de tous les groupes formant la molécule permet alors de calculer les propriétés d'une molécule en connaissant uniquement sa formule chimique.

Selon la deuxième approche, les propriétés énergétiques sont calculées en résolvant la structure électronique moléculaire par des méthodes semi-empiriques basées sur la théorie quantique.

Chacune de ces méthodes possède ses avantages et ses inconvénients. Elles donnent des résultats semblables en termes de précision [27].

L'énergie libre molaire d'excès partielle est la somme de deux contributions, la première correspond aux différences de taille et de forme des constituants du mélange, la seconde correspond aux interactions entre les groupements fonctionnels.

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

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (\text{II.48})$$

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

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^*) \quad (\text{II.49})$$

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

Γ_k^* : Le coefficient d'activité du groupe k dans le composé pur.

II.4.2 Modèle ASOG (Analytical solution of groupe)

Le modèle d'ASOG, proposé par Derr et Deal[28], provient de l'idée de Wilson et Deal [29]. Cette méthode a été développée par Kojima et Tochigi (1979), puis par Tochigi et al (1981). Le coefficient d'activité est donnée par :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^s + \ln \gamma_i^g \quad (\text{II.50})$$

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

$$\ln \gamma_i^s = \ln \frac{v_i}{\sum_j v_j x_j} + 1 - \frac{v_i}{\sum_j v_j x_j} \quad (\text{II.51})$$

x_j : fraction molaire du constituant j dans le mélange.

Le coefficient d'activité γ_i^g est donné par:

$$\ln \gamma_i^g = \sum_k v_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^*] \quad (\text{II.52})$$

Le coefficient d'activité des groupes Γ_k , est calculé à l'aide de l'équation de Wilson:

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_l X_l A_{kl} + \left(1 - \sum_l \frac{X_l A_{lk}}{\sum_m X_m A_{lm}} \right) \quad (\text{II.53})$$

X_l : la fraction molaire du groupe k

$$X_l = \frac{\sum_j x_j v_{lj}}{\sum_j x_j \sum_k v_{kj}} \quad (\text{II.54})$$

v_{kj} : le nombre de groupe k dans le constituant i

A_{kl}, A_{lk} : les paramètres d'interaction des groupement k, l ($A_{kl} \neq A_{lk}$)

$\ln A_{kl} = m_{kl} + n_{kl} / T$

m_{kl} et n_{kl} ont été obtenue par régression de donnée d'équilibre liquide-vapeur.

II.4.3 Modèle UNIFAC [21,30,31]: (Universal Functional Group Activity Coefficient Model)

Le modèle de contribution de groupe UNIFAC développé par Fredenslund et al (1975) est fréquemment utilisé dans l'industrie chimique pour la détermination des coefficients d'activité de la phase des systèmes à multicomposants.

Cette méthode découle directement du formalisme défini par Wilson et de la méthode UNIQUAC.

Le coefficient d'activité du composant i dans un mélange de multi constituants, 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.

$$Ln\gamma_i = Ln\gamma_i^c + Ln\gamma_i^r \quad (II.55)$$

Avec

$$Ln\gamma_i^r = \sum_k v_{ki} \left[Ln\Gamma_k - Ln\Gamma_k^* \right] \quad (II.56)$$

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.

Γ_k^* est le coefficient d'activité du groupe k dans le composé pur.

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

a. Version originale

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

$$Ln\gamma_i^c = Ln\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i Ln\frac{\theta_i}{\phi_i} + I_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j I_j \quad (II.57)$$

$$I_i = (z/2)(r_i - q_i)(r_i - 1)$$

Z: nombre de coordination est pris égal à 10.

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:

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{II.58})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{II.59})$$

$$r_i = \sum_k \nu_{ki} R_k \quad (\text{II.60})$$

$$q_i = \sum_k \nu_{ki} Q_k \quad (\text{II.61})$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (\text{II.62})$$

Où n_i est le nombre de moles du constituants i

ν_{ki} est le nombre de groupe 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 [23].

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

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

Les facteurs de normalisation «15.17» et « $2,5 \times 10^9$ » représentent le volume et l'aire de 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:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\theta_m^g \Psi_{mk} \right) \right] - \sum_n \frac{\theta_m^g \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n^g \Psi_{nm}} \quad (\text{II.63})$$

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

$$\theta_m^g = \frac{x_m^g Q_m}{\sum_n x_n^g Q_n} \quad (\text{II.64})$$

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

$$X_m^g = \frac{\sum_j x_j \nu_{jk}}{\sum_j x_j \nu_j} \quad (\text{II.65})$$

Où ν_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.

$$\Psi_{nm} = \exp(-(U_{nm} - U_{nm})/RT) = \exp(-a_{nm}/T) \quad (\text{II.66})$$

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

a_{nm} : paramètres d'interaction évalués à partir des résultats expérimentaux.

Avec $a_{nm} \neq a_{mn}$.

b. Version modifiée (Lyngby)[32]

Dans cette version, le terme combinatoire est donné par la relation suivante:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) + 1 - \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) \quad (\text{II.67})$$

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{II.68})$$

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

$$\ln \Gamma_k = \frac{Z}{2} Q_K \left[1 - \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_n \frac{\theta_n \psi_{kn}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (\text{II.69})$$

La variation du paramètre d'interaction avec la température est donnée par :

$$\Psi_{nm} = \exp(-a_{nm}/T) \quad (\text{II.70})$$

$$\text{Avec } a_{nm} = a_{1nm} + a_{2nm}(T - T_0) + a_{3nm}(T \cdot \ln(T_0/T) + T - T_0) \quad (\text{II.71})$$

et $T_0 = 298.15 \text{ K}$

a_{1nm} , a_{2nm} , a_{3nm} désignent les paramètres d'interaction entre les groupes n et m.

c. Version modifiée (Dortmund)[33]

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

$$Ln\gamma_i^C = 1 - \phi_i' + Ln\phi_i' - 5q_i \left[1 - \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + Ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \right] \quad (II.72)$$

Avec:
$$\phi_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (II.73)$$

$$\phi_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (II.74)$$

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:

$$\Psi_{nm} = \exp(-a_{nm}/T) \quad (II.75)$$

$$a_{nm} = a_{1nm} + a_{2nm} T + a_{3nm} T^2 \quad (II.76)$$

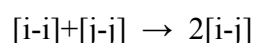
II.4.4 Modèle quasi chimique

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 liquide, 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 modèle relie les différents types 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 molécules 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 appliquée dans des versions de contributions de groupes par Kehaian (1983) et pour représenter les solutions de polymères par Vera (1980), High (1990).

II.4.5 Modèle DISQUAC [34,35]

Le modèle DISQUAC a été développé par H.V. Kehaian [34-35], à partir de la théorie du réseau rigide de Barker [36] et Guggenheim [22], 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 quasi chimique (non random).

L'énergie de configuration est donnée par:

$$U^C = A/2 \left[\sum_s \alpha_s \varepsilon_{ss}^{dis} + 1/2 \sum_s \sum_t \alpha_s \alpha_t \varepsilon_{st}^{dis} \right] + A/2 \left[\sum_s \chi_s \varepsilon_{ss}^{quac} + 1/2 \sum_s \sum_t \varepsilon_{st}^{quac} \right] \quad (II.77)$$

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

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

$$G^E = G_{comb}^E + G_{quac}^E + G_{dis}^E \quad (II.78)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,comb} + \ln \gamma_i^{dis} + \ln \gamma_i^{quac} \quad (II.79)$$

$$\text{Avec } G_{i,comb}^E / RT = \ln(\phi_i / x_i) - (\phi_i / x_i) - 1 \quad (II.80)$$

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

$$\phi_i = r_i x_i / (r_1 x_1 + r_2 x_2) \quad \text{où } r_i \text{ est le volume du constituant } i \quad (i = 1, 2).$$

Le terme quasi-chimique est donnée par:

$$G_{quac}^E = \sum_i x_i \mu_{i,quac}^E \quad (II.81)$$

$$\ln \gamma_i^{quac} = z q_i \sum_s \alpha_{si} \ln (X_s \alpha_{si} / X_{si} \alpha_s) \quad i = 1, 2 \quad (II.82)$$

$$\mu_{i,quac}^E = zq_i \sum_s \alpha_{si} \text{Ln}(X_s \alpha_{si} / X_{si} \alpha_s) \quad (\text{II.83})$$

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

$$X_s \left(X_s + \sum_t X_t \eta_{st} \right) = \alpha_s \quad (\text{II.84})$$

X_{si} et X_{ti} sont les solutions de l'équation (II.82) pour $x_i=1$ (constituant pur).

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

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

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

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

$\alpha_{si} = q_{si} / q_i$ 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:

$$G_{dis}^E = 1/2 \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j g_{ij}^{dis} \quad (\text{II.85})$$

$$\ln \gamma_i^{dis} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 g_{12}^{dis} \quad (\text{II.86})$$

$$g_{ij}^{dis} = -1/2 \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) g_{st}^{dis} \quad (\text{II.87})$$

Où g_{ij}^{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[23].

La dépendance des paramètres dispersifs et quasichimique g_{st} (T) avec la température est représentée par une équation de type :

$$g_{st}(T) / RT = C_{st,1} + C_{st,2} \left((T^o / T) - 1 \right) \quad (\text{II.88})$$

$$\text{où } T^o = 298.15 \text{ K et } C_{st,1} = g_{st}(T^o) / RT \text{ et } C_{st,2} = h_{st}(T^o) / RT$$

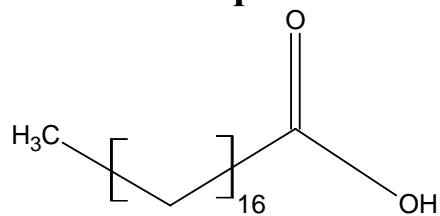
$C_{st,1}$ et $C_{st,2}$ sont les coefficients d'interéchange.

CHAPITRE III

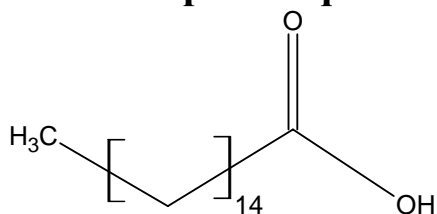
*ETABLISSEMENT
EXPERIMENTAL DES
EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE*

Vue d'ensemble des substances étudiées

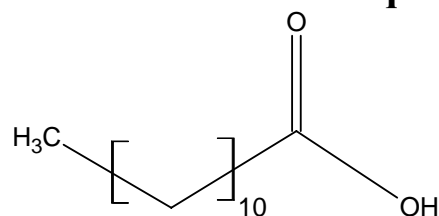
Acide stéarique



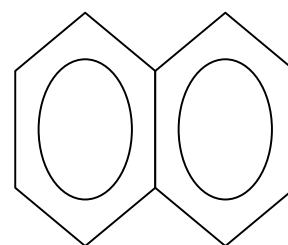
Acide palmitique



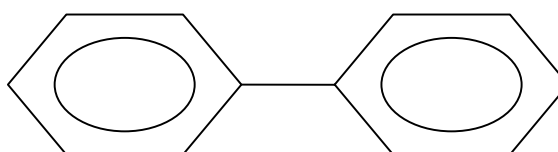
Acide laurique



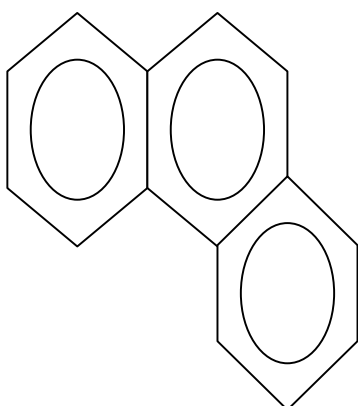
Naphtalène



Biphenyl



Phénanthrène



III.1 Introduction

Nous nous proposons d'établir expérimentalement les équilibres liquide-solide des mélanges binaires ci-dessous par DSC :

- Naphtalène+ acide stéarique
- Naphtalène+ acide palmitique
- Biphenyl+ acide stéarique
- Biphenyl+ acide palmitique
- Biphenyl+ acide laurique
- Phénanthrène+ acide stéarique
- Phénanthrène+acide palmitique
- Phénanthrène+acide laurique

III.2 Produits utilisés

Les produits faisant l'objet de notre étude ont été utilisés sans purification supplémentaire. Ces produits sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau 1 : Produits utilisés

Produit	Formule semi-développée	origine	Pureté %
Acide laurique	$C_{12}H_{24}O_2$	MERCK	98
Acide palmitique	$C_{16}H_{32}O_2$	MERCK	96
Acide stéarique	$C_{18}H_{36}O_2$	MERCK	95
Biphenyl	$C_{12}H_{10}$	FLUKA	≥ 98
Naphtalène	$C_{10}H_8$	FLUKA	≥ 98
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	Jansen chimica	≥ 99

III.3 Principe de la méthode

III.3.1 Introduction

Lorsqu'un matériau subit un changement physique telle qu'une fusion ou une transition d'une forme cristalline en une autre, ou bien, si ce composé réagit chimiquement la variation d'enthalpie ΔH de tels processus peut être mesurée par DSC.

La technique d'analyse thermique différentielle DSC (Differential Scanning Calorimetry) mesure des changements enthalpiques que subissent un échantillon et une référence inerte quand ils sont chauffés en même temps.

La calorimétrie différentielle à balayage peut mesurer non seulement les changements enthalpiques mais aussi les vitesses de réaction qui conduisent en principe aux paramètres cinétiques et aux mécanismes de réaction [37].

Aujourd'hui de nombreuses sociétés ont élargi leurs éventails de techniques à la calorimétrie différentielle à balayage et produisent de nouveaux appareils équipés permettant de travailler avec: une large gamme de température (-175°C et +1500°C); une grande rapidité d'expérimentation (vitesse élevée de chauffe ou de refroidissement plus de 200°C/min); de différente nature de capsule. De plus la possibilité de travailler sous basse ou haute pression.

Ces possibilités rendent la DSC particulièrement performante dans le domaine du contrôle de qualité ainsi que l'évolution de certaines industries telles que l'industrie des polymères, des produits pharmaceutiques, des métaux et des alliages, des argiles et des substances minérales ont élargi le champ de son application.

Le contrôle des expériences et l'interprétation des résultats sont intégralement asservies par des systèmes informatiques.

III.3.2 Appareillages et analyse du signal

L'usage répandu des techniques de l'analyse thermique peut être situé à l'avènement "boersma ATD" en 1955 [38] lequel a mené au "heat flux DSC" et à l'introduction de "power compensation DSC" 1964 [39].

Dans la technique par compensation de puissance, l'échantillon et la référence sont chauffés par deux sources distinctes mais identiques afin de maintenir leurs températures égales, mais aussi afin que les températures augmentent (ou diminuent) de manière linéaire. La figure (III.1.b) représente le schéma de principe d'un calorimètre à compensation de puissance ; l'appareil est équipé de deux fours indépendants permettant de chauffer séparément l'échantillon et la référence. Les fours sont placés dans une grande enceinte dont la température est contrôlée et qui permet une évacuation aisée de la chaleur, les porte échantillons sont disposés au dessus des fours, chacun d'eux contenant un thermomètre à résistance de platine, ce qui permet le contrôle continu de la température des deux matériaux.

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 on diminue) la température de manière linéaire. La figure (III.1.a) représente le schéma de principe d'un calorimètre à flux de chaleur.

Bien que ces deux méthodes fournissent les mêmes informations, leur appareillage est tout à fait différent.

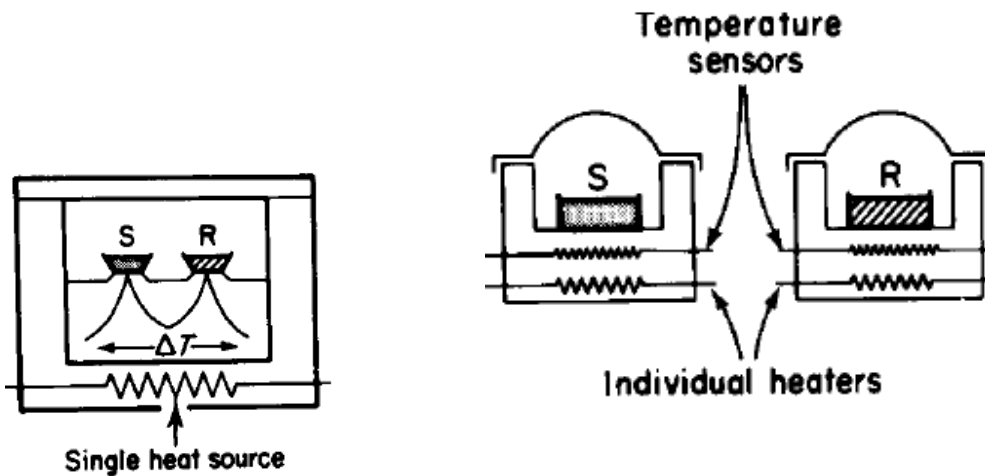


Figure III.1.a : DSC à flux de chaleur

Figure III.1.b DSC à compensation de chaleur

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 suivante:

$$\delta Q = m C_p dT \tag{III.1}$$

Où Q: énergie totale absorbée ou libérée

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:

$$W = \delta Q / dt \tag{III.2}$$

$$C_p = (W/m) / (dT/dt) \tag{III.3}$$

Où :

W: flux de chaleur (en mw)

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

Wendlandt [40] 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,

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide

atmosphère de four, tous ceux-ci sont connus pour leur influence non négligeable sur les résultats.

III.3.3 Etalonnage

L'étalonnage s'effectue à l'aide d'un matériau de pureté 99.999% qui est l'Indium. $\Delta H_{(fusion)}=28.45\text{J/g}$, point de fusion=156.60°C; cinq à dix milligrammes sont pesés dans une capsule en aluminium à l'aide d'une microbalance, et un thermogramme de fusion est enregistré à une vitesse d'enregistrement sélectionnée.

La ligne de base est tracée avant et après l'analyse. Il est important pour un travail précis de s'assurer que les vitesses de chauffe utilisées pour l'étalon et l'échantillon sont les mêmes afin que la résistance thermique reste constante.

Pour des gammes de températures plus élevées, l'appareil peut être étalonné par un autre standard par exemple le Zinc de pureté 99.999%, après avoir réalisé l'étalonnage par l'Indium.

Tableau 2 : Températures et chaleurs de fusion de certains métaux utilisés pour l'étalonnage.

Métal	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_f^0(\text{J.g}^{-1})$
In	156.6	28.45
Sn	231.9	60±1
Pb	327.4	22.8±0.6
Zn	419.5	111±2
Al	660.4	388±5

Si A_c est l'aire sur thermogramme de calibration, on pourra déterminer la constante k donnée par:

$$K(\text{j.Aire}^{-1}) = (\Delta H_f \cdot m_c) / A_c \quad (\text{III.4})$$

Si maintenant A_s est l'aire du pic sur le thermogramme d'un échantillon de masse m_s et de masse molaire M , la variation d'enthalpie ΔH_s correspondante est donnée par l'équation suivante:

$$\Delta H_s = k \times \frac{M \times A_s}{m_s} (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad (\text{III.5})$$

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide

La calibration est faite à une température proche du phénomène étudié.

La température de la transition est souvent prise comme étant le premier point auquel la courbe s'élève de la ligne de base

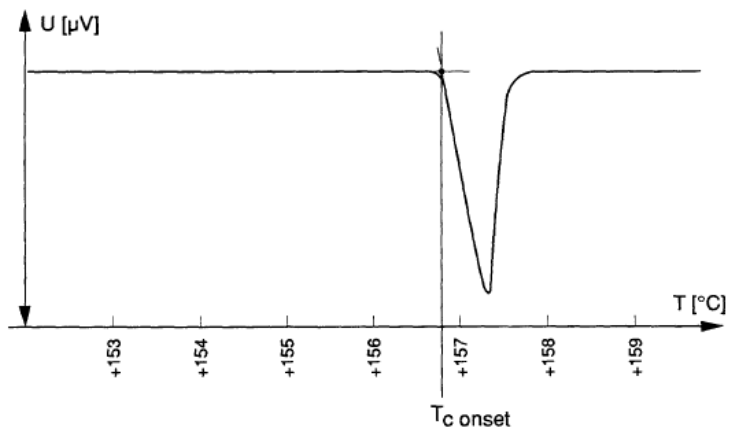


Figure III.2 : la détermination de la température de fusion de l'Indium (T_C onset)

III.4 Mode opératoire

Des séries de mélanges binaires d'acide gras –naphtalène;-biphenyl;-phenanthrène sont préparées et chauffées dans un bêcher proche, de la température de fusion du composé majoritaire, l'échantillon liquéfié est ensuite refroidit à l'air libre tout en agitant afin d'homogénéiser l'échantillon.

Une masse de 5-10 mg de solide est étalée sur toute la surface de la capsule pour avoir un bon contact thermique afin d'obtenir un pic étroit et bien résolu; puis elle est recouverte avec son couvercle, ensuite elle est sertie à l'aide d'un dispositif de sertissage spécifique .

La capsule est portée et mise dans le four correspondant; une autre capsule de même type mais vide est placée dans le four de la référence, chaque capsule est couverte d'un couvercle en platine troué pour servant de purge , les deux fours sont fermés d'un couvercle extérieur et l'analyse est prête pour le commencement.

Les échantillons sont portés à une vitesse de chauffage constante de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote (20 ml/min).

Nous avons utilisé le C80 pour mesurer le T_f et ΔH_f des acides gras purs.

On place la cellule de mesure contenant environ 0.2 g de produit dans l'un des puits du calorimètre. Dans l'autre puits est introduite la cellule de référence vide après la programmation de la vitesse de chauffage ($0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) le dispositif de retournement est déclenché.

Lorsque l'analyse se termine, on aura un enregistrement des pics, le traitement de ces derniers se fera à l'aide d'un logiciel de calcul approprié pour déterminer le point de la transformation et les paramètres thermodynamiques et cinétiques (onset: température de la transformation)

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide

III.5 Résultats

Les thermogrammes des mélange binaires obtenus sont présentés dans les figures [11-18]. Alors que ceux des corps purs sont représentés dans la figure 19.

Les tableaux III.4-III.11 illustrent les résultats expérimentaux des systèmes étudiés.

Les propriétés thermodynamiques des composés purs sont en accord avec les données de la littérature.

Tableau III.3: Températures et Enthalpies de fusion des corps purs étudiés.

	$T_{\text{exp}}(\text{K})$	$T_{\text{lit}}(\text{K})$	$\Delta H_{\text{f exp}}(\text{J/mole})$	$\Delta H_{\text{f lit}}(\text{J/mole})$
Acide laurique	316.15 ³	316.98 ^e 315.59 ^f	36852.13 ³	36650 ^e 37159.36 ^f
Acide palmitique	335.81 ³	337.5 ^a 336.1 ^b 335.0 ^c 336.2 ^d	55156.88 ³	53388.72 ^a 54324.69 ^b 42041.69 ^c 42036.56 ^d
Acide stearique	342.55 ³	343.9 ^a 342.8 ^b 342.0 ^c 344.4 ^d	54766.543 ³	59997.49 ^a 62414.26 ^b 56593.59 ^c 56587.9 ^d
Biphenyl	340.72 ¹ 344.34 ²	342.6 ^j	19267 ²	18730 ^k
Naphtalene	355.83 ¹ 354.84 ²	353.45 ^h	19616.6 ²	19061 ⁱ 18245 ^j
Phenanthrene		368.65 ^g		18600 ^g

1:DSC 111 SETARAM

2:DSC 7 Perkin Elmer

3:C80 SETARAM

a:[1] b:[41] c:[42] d:[43] e:[2] f:[7] g:[44] h:[45] i:[46]

j:[47] k:[48]

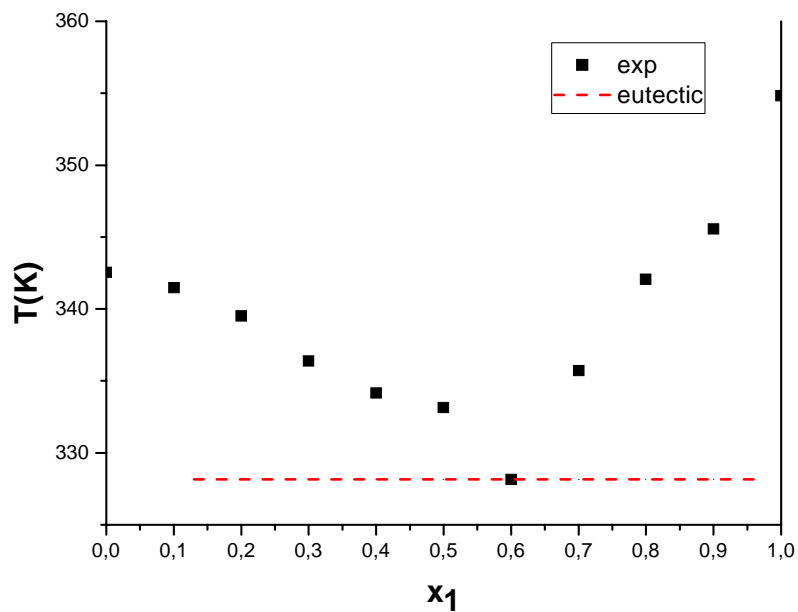
Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide

Les systèmes binaires Naphtalène+acide stearique, Naphtalène+acide palmitique ont été étudiés à l'aide du DSC7 Perkin-Elmer qui est de type "Heat Flow", par contre les systèmes Biphenyl+acide stearique , Biphenyl+acide palmitique et Biphenyl+acide laurique à l'aide du MDSC(2920) V.26.A2 qui est de même type .

Tableau III.4:Équilibre liquide-solide du système binaire

Naphtalène (1)+ acide stéarique(2).

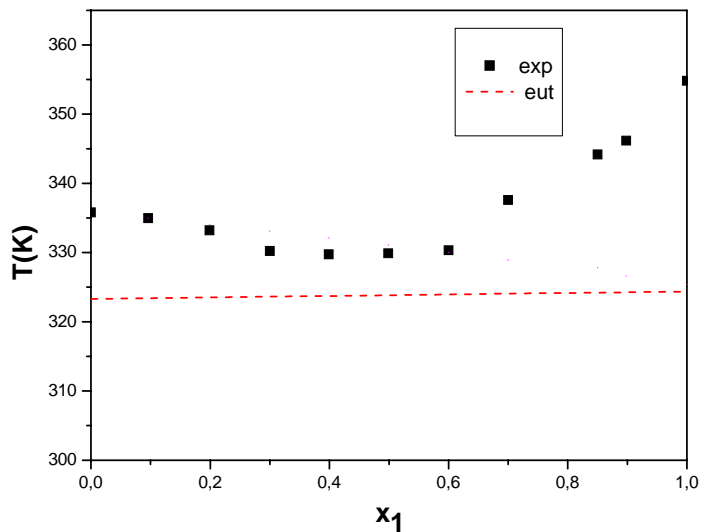
X_1	$T_\alpha(K)$	$T_\beta(K)$	$T_e(K)$
0.000	342,55		
0.1005	341,47		
0.2000	339.51		328.15
0.2998	334.39		328.15
0.4000	334.15		328.15
0.4996	333.15		328.15
0.5999	328.15		328.15
0.7000		335.72	328.15
0.7994		242.07	328.15
0.8999		345.57	328.15
1		355.83	



**FigureIII.3 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire
Naphtalène (1) + acide stéarique (2).**

**Tableau III.5:Équilibre liquide-solide du système binaire
Naphtalène (1) + acide palmitique (2).**

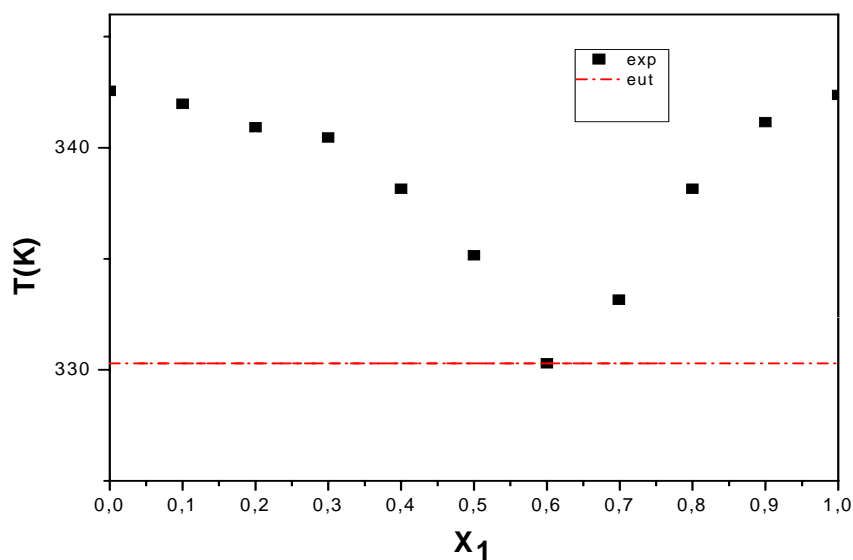
X_1	$T_\alpha(K)$	$T_\beta(K)$	$T_e(K)$
0.0000	335.81		
0.0996	334.97		323.53
0.1995	333.22		
0.3000	330.21		
0.3999		329.74	323.53
0.4999		329.90	
0.6000		330.33	
0.7000		337.59	324.30
0.8503		344.15	
0.8989		346.15	
1.0000		355.83	



**FigureIII.4 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire
naphtalène (1) + acide palmitique (2).**

**Tableau III.6: Équilibre liquide-solide du système binaire
Biphenyl (1)+ acide stéarique(2).**

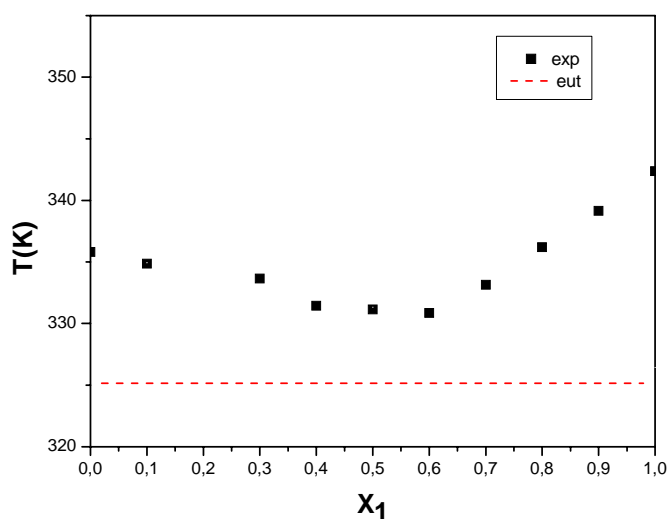
X_1	$T_\alpha(K)$	$T_\beta(K)$	$T_e(K)$
0.0000	342.55		
0.1000	341.97		330.29
0.2000	341.48		330.29
0.3000	340.47		
0.4000	338.15		
0.4999	335.15		
0.6000			330.29
0.6999		333.15	
0.8000		338.15	
0.9000		341.15	
1		344.34	



**FigureIII.5 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire
Biphenyl (1) + acide stéarique (2).**

**Tableau III.7 : Équilibre liquide-solide du système binaire
Biphenyl(1)+acide palmitique(2).**

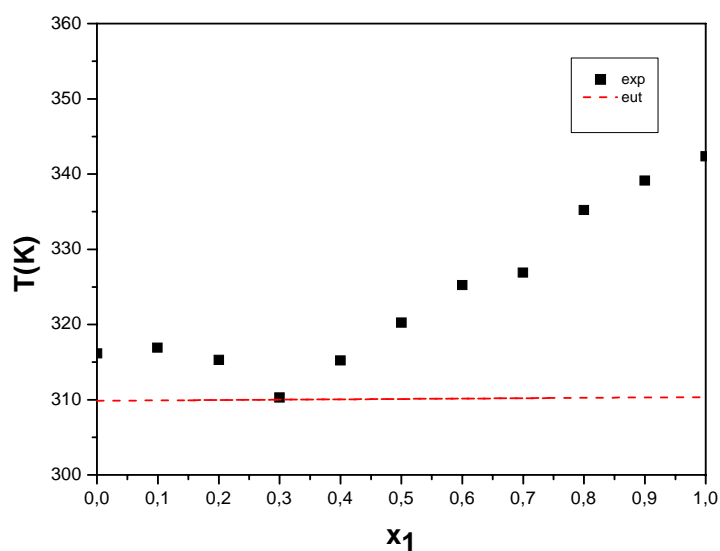
X_1	$T_\alpha(K)$	$T_\beta(K)$	$T_e(K)$
0.0000	335.81		
0.1000	334.86		325.15
0.3000	333.65		
0.3999	331.45		
0.4999	331.15		
0.6000	330.86		325.15
0.7000		333.15	325.15
0.8000		336.19	325.15
0.8998		339.15	
1.0000		344.34	



**Figure III.6 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire
Biphenyl (1) + acide palmitique (2).**

**Tableau III.8: Équilibre liquide-solide du système binaire
Biphenyl (1)+acide laurique (2).**

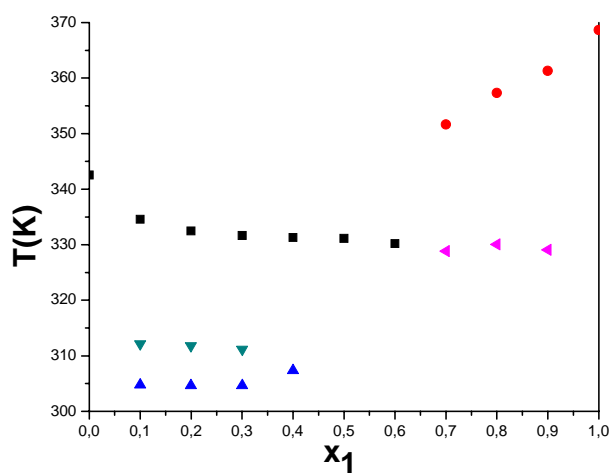
X_1	$T_\alpha(K)$	$T_\beta(K)$	$T_e(K)$
0.0000	316.15		
0.0999	316.9		309.85
0.2000	315.29		310.23
0.3000	310.29		
0.4000		315.21	310.23
0.4999		320.23	310.23
0.6000		325.23	
0.6999		326.9	
0.7998		335.23	310.23
0.8997		339.15	310.23
1.0000		344.35	



**FigureIII.7 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire
Biphenyl (1) + acide laurique (2).**

**Tableau III.9:Équilibre liquide-solide du système binaire
Phénanthrène (1)+acide stéarique(2)**

X_1	$T_\alpha(K)$	$T_e(K)$	$T_\beta(K)$	$T_{P1}(K)$	$T_{P2}(K)$
0.0000	342.55				
0.1000	334.57	304.79		312.15	
0.1999	332.49	304.67		311.97	
0.3001	331.67	304.67		311.15	
0.4000	331.31	307.36			
0.4999	331.12				
0.6000	330.20				
0.7000			351.65		328.84
0.7999			357.36		330.06
0.8998			361.30		329.06
1.0000			368.65		

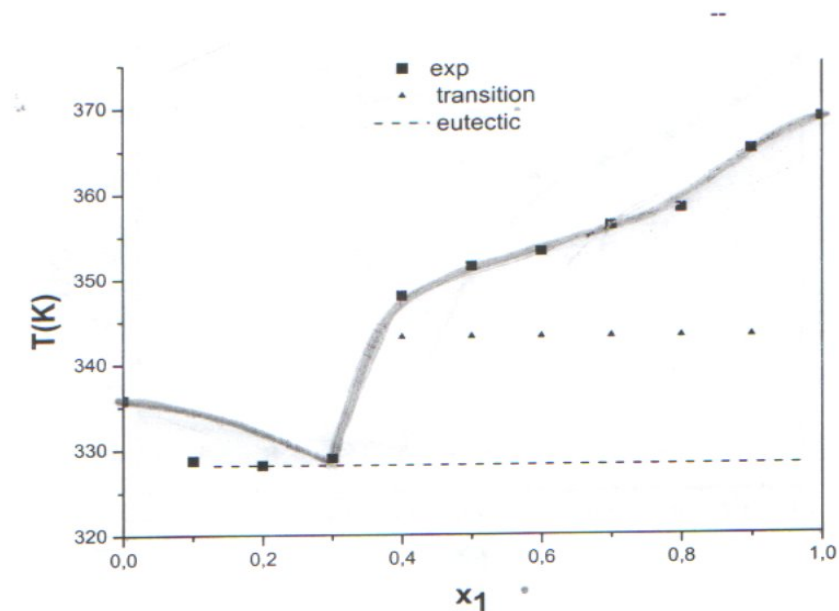


**FigureIII.8 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire
Phénanthrène (1)+acide stéarique(2).**

Tableau III.10: Équilibre liquide-solide du système binaire

Phénanthrène (1)+ acide palmitique(2).

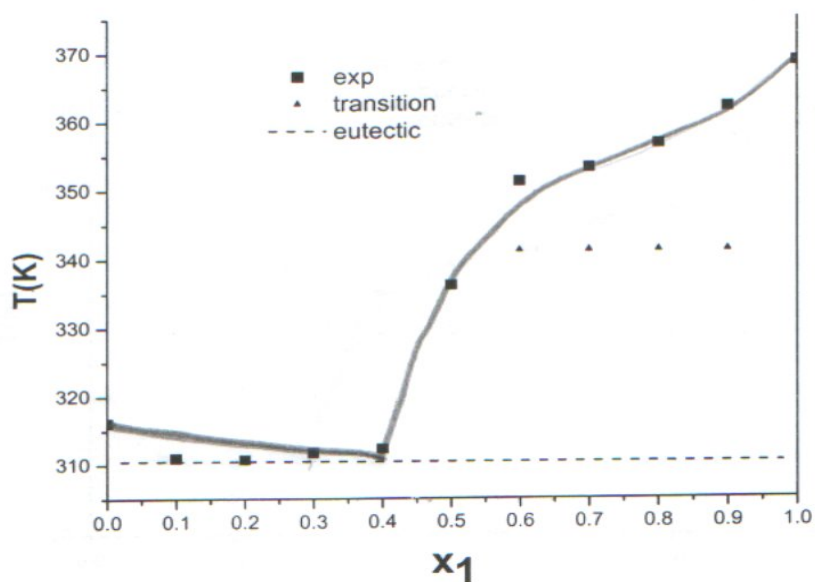
X_1	$T_\alpha(K)$	$T_\beta(K)$	$T_e(K)$	$T_{tr}(K)$
0.0000	335.81			
0.1002	328.70			
0.1999	328.15			
0.3000		329.81		
0.4000		348.00	328.15	343.15
0.5000		351.43	328.15	343.15
0.6000		353.15	328.15	343.15
0.7000		356.15	328.15	343.15
0.7997		358.15	328.15	343.15
0.8998		365.00	328.15	343.15
1.0000		368.65		



FigureIII.9 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Phénanthrène (1)+acide palmitique(2).

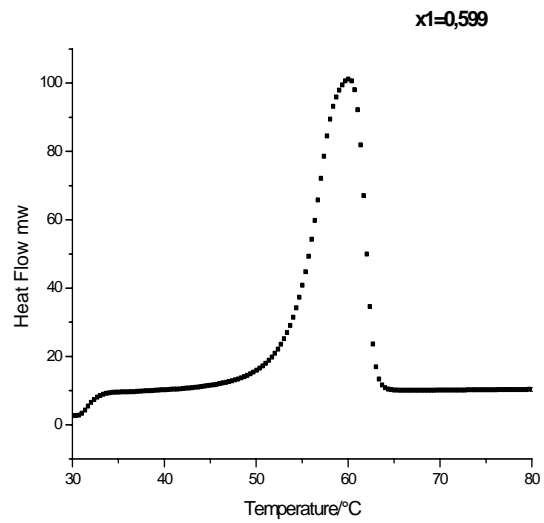
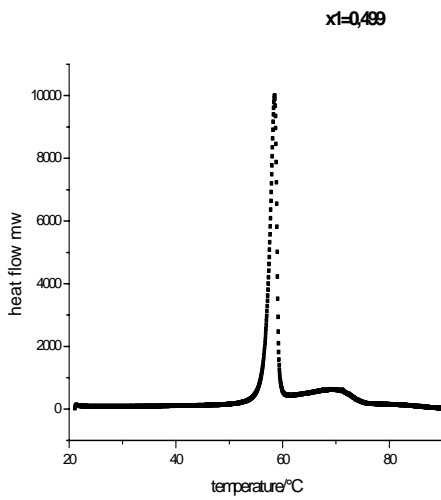
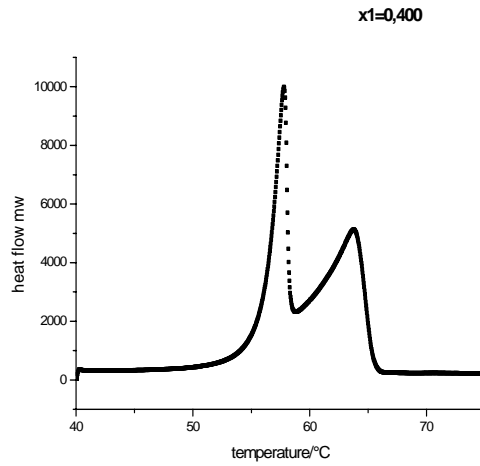
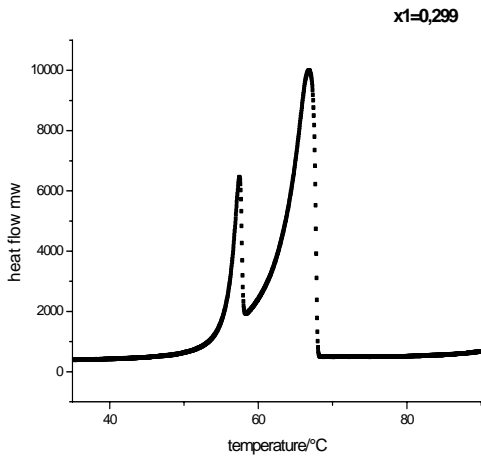
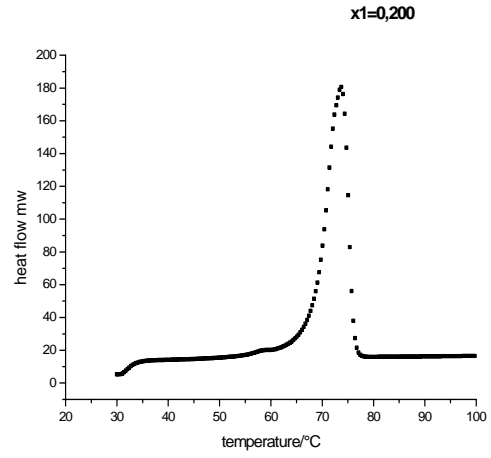
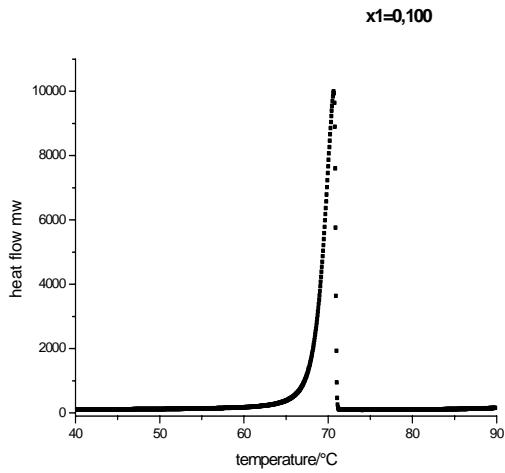
**Tableau III.11: Équilibre liquide-solide du système binaire
Phénanthrène (1)+ acide laurique(2).**

X_1	$T_\alpha(K)$	$T_\beta(K)$	$T_e(K)$	$T_{tr}(K)$
0.0000	316.15			
0.0997	311.02			
0.2000	310.87			
0.2992		311.78		
0.3998		312.31		
0.5002		336.22	310.45	
0.5992		351.48	310.37	341.20
0.7000		353.20	310.37	341.20
0.8006		356.72	310.37	341.20
0.8999		362.03	310.37	341.20
1.0000		368.65		



**FigureIII.10 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire
Phénanthrène (1)+ acide laurique(2).**

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide



Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide

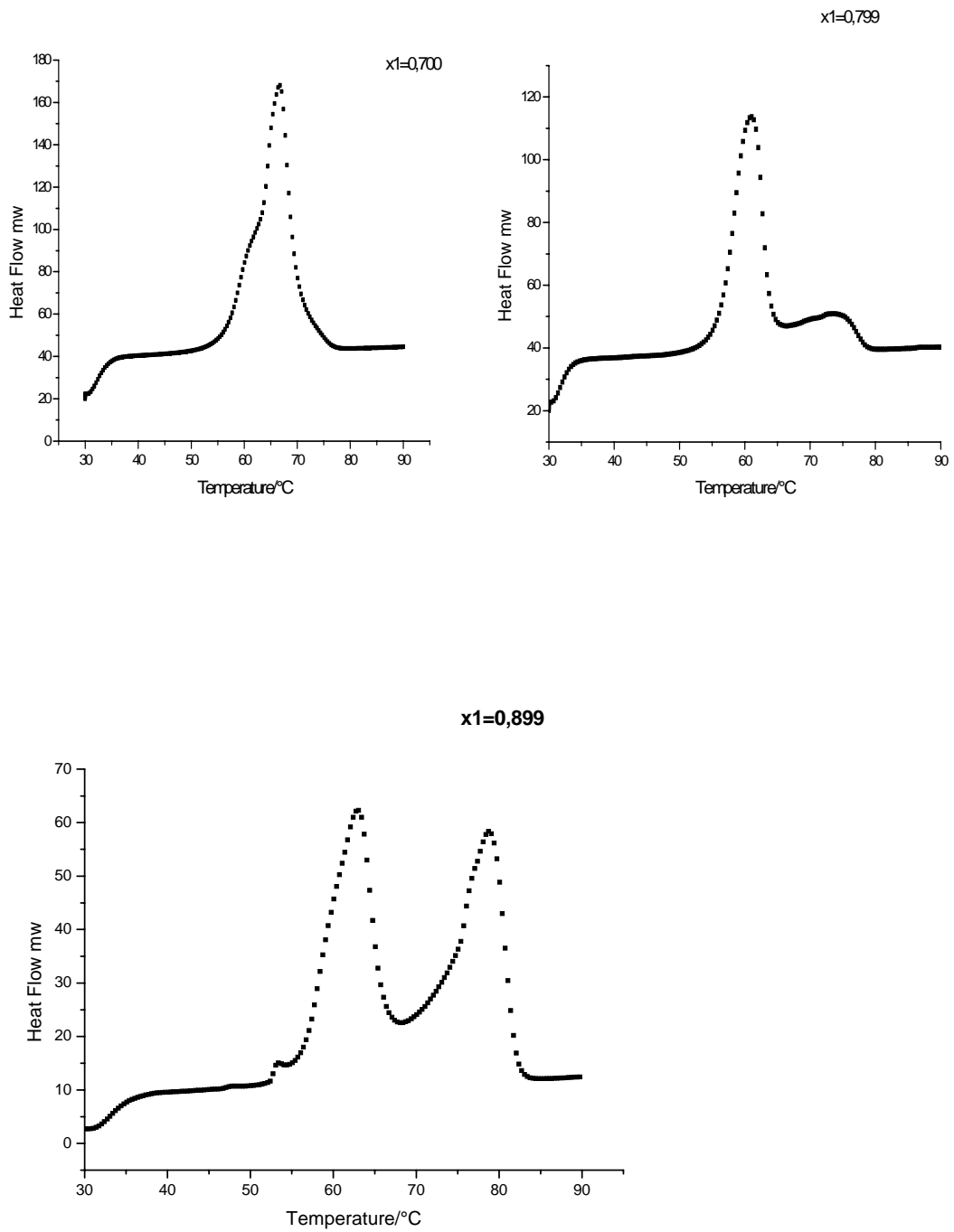
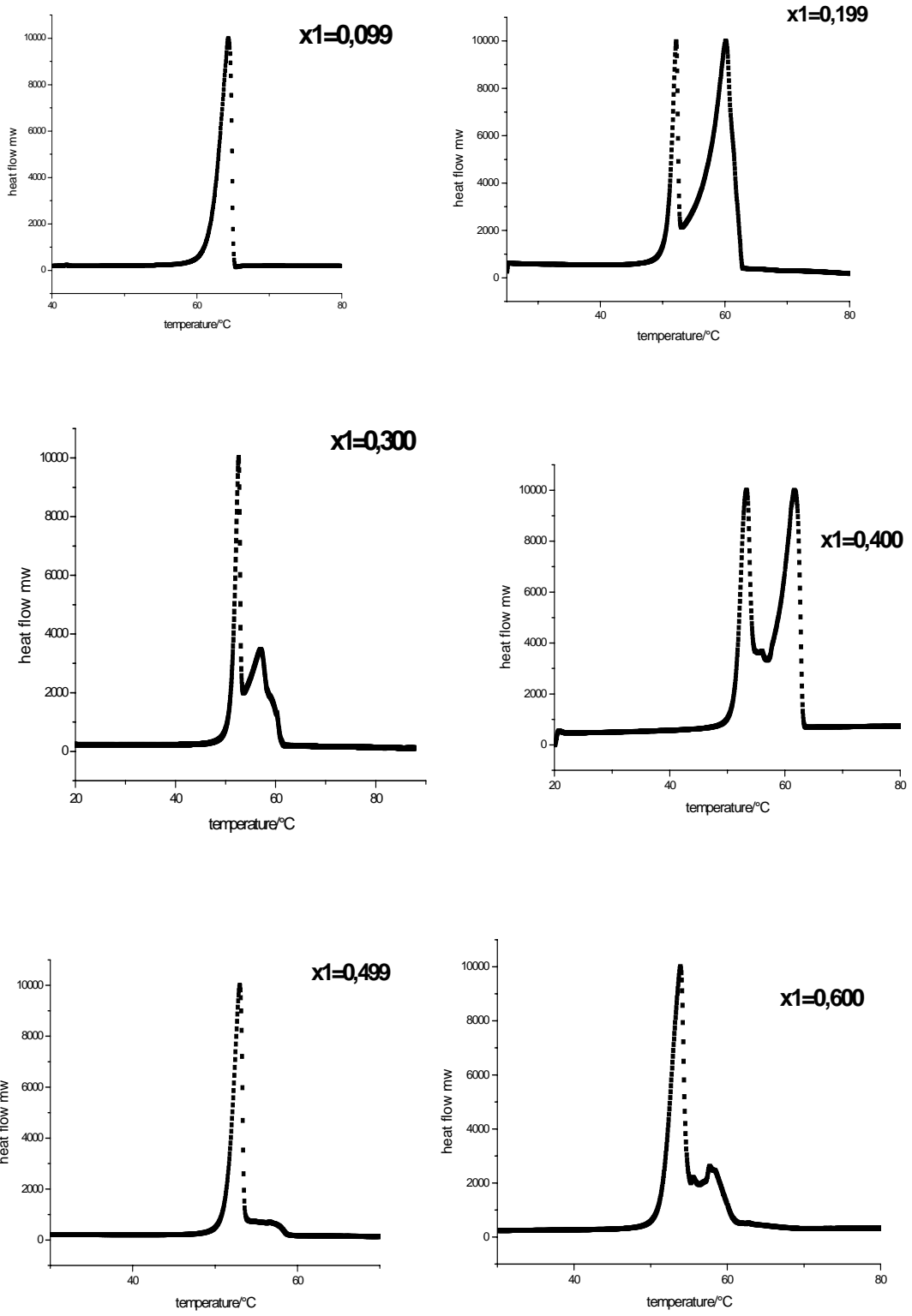


FIGURE III.11 Thermogrammes DSC pour le système:
Naphtalène (1) +acide stéarique (2).

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide



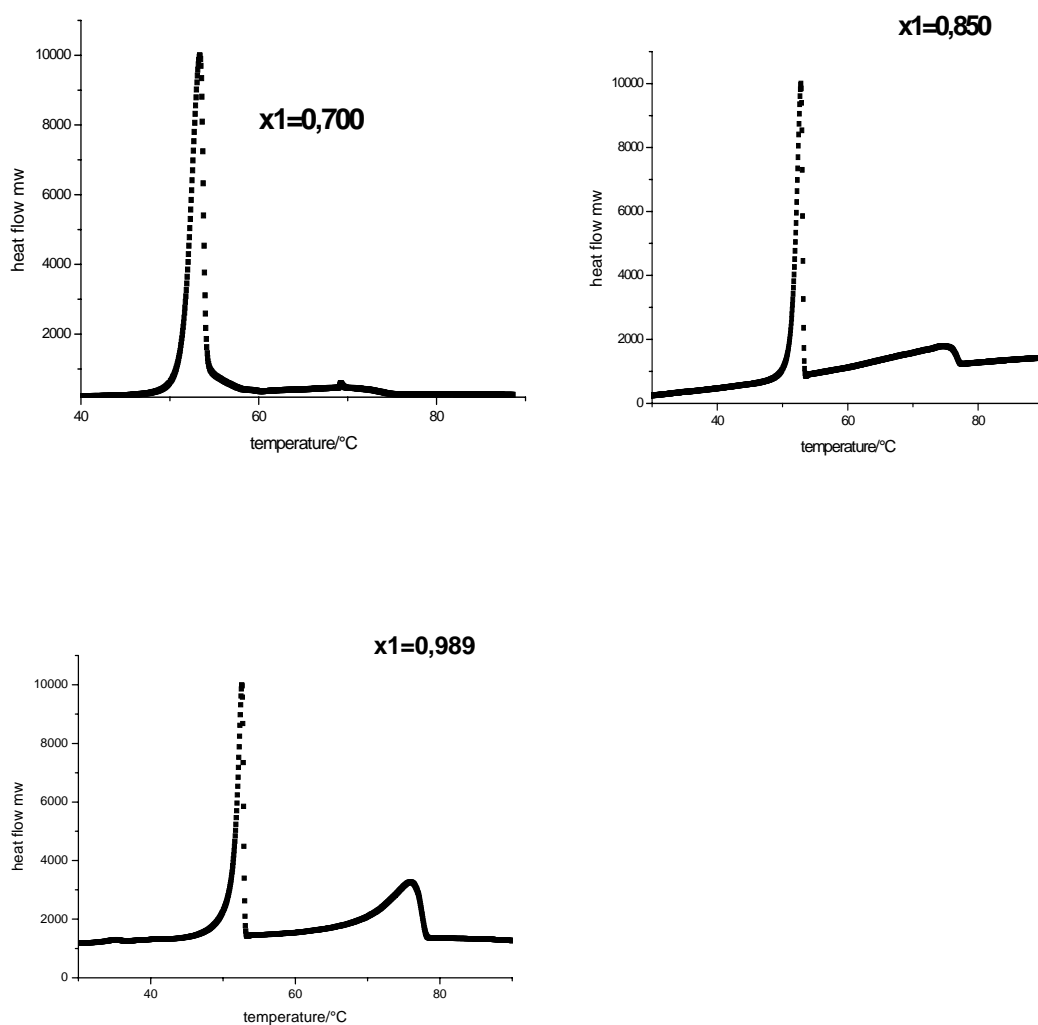
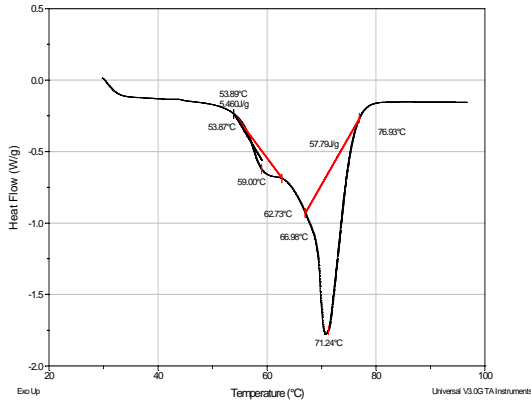


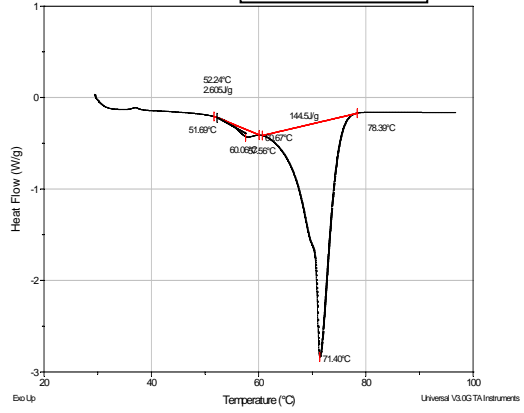
FIGURE III.12 Thermogrammes DSC pour le système:
Naphtalène (1) +acide palmitique (2)

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide

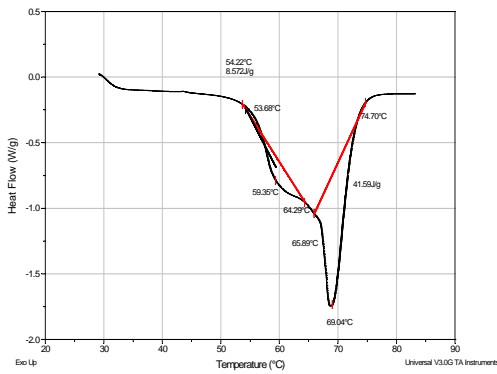
$X_1=0.100$



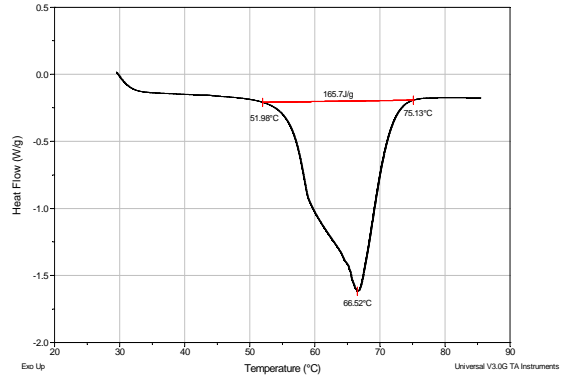
$X_1=0.200$



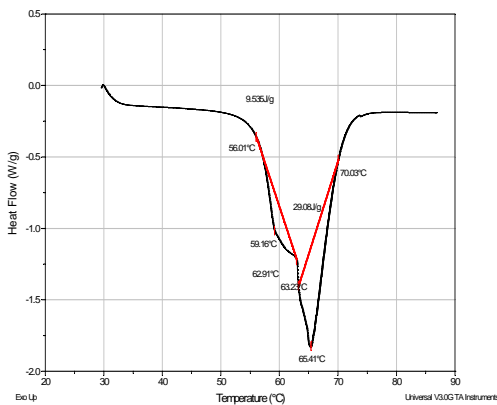
$X_1=0.300$



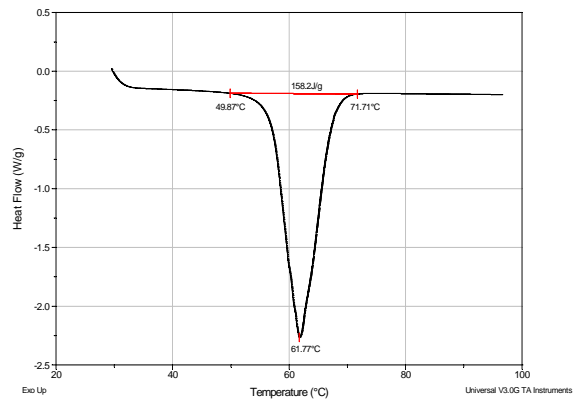
$X_1=0.400$



$X_1=0.499$



$X_1=0.600$



Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide

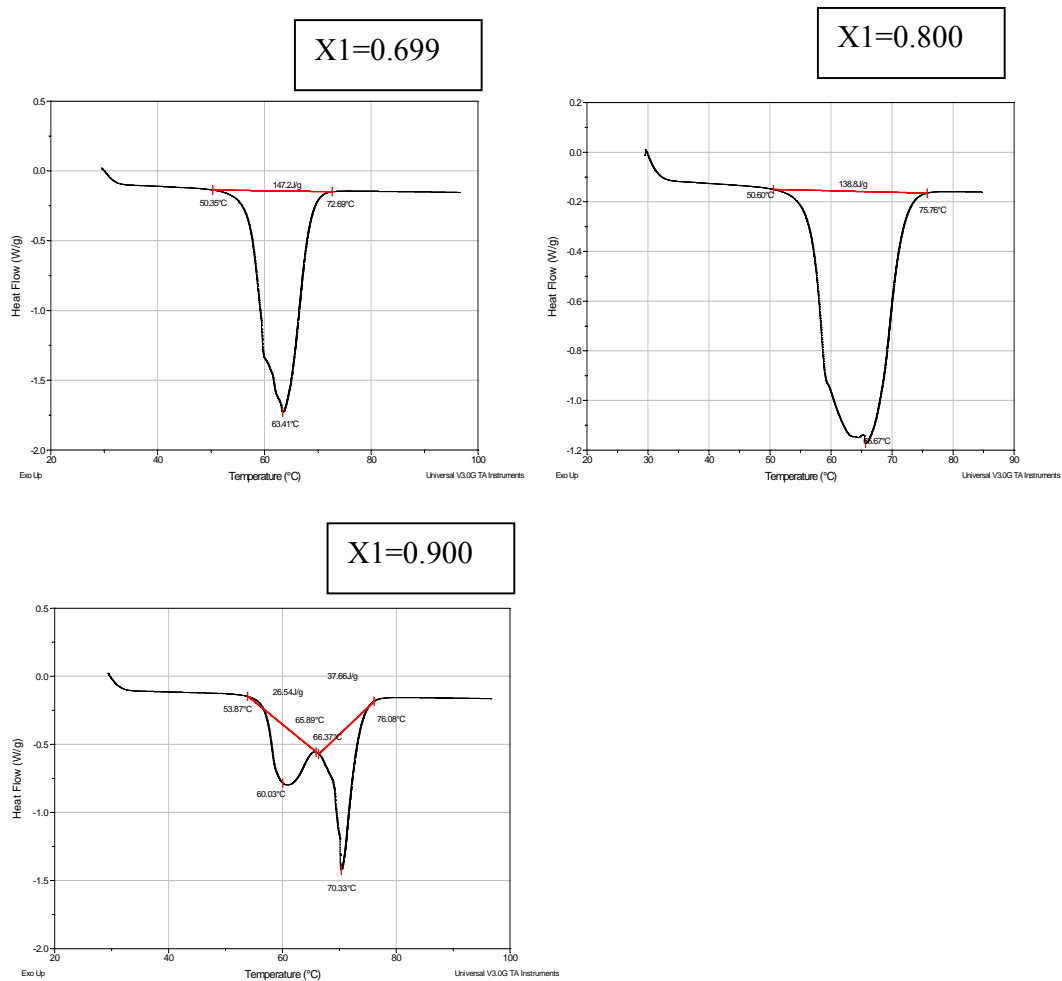
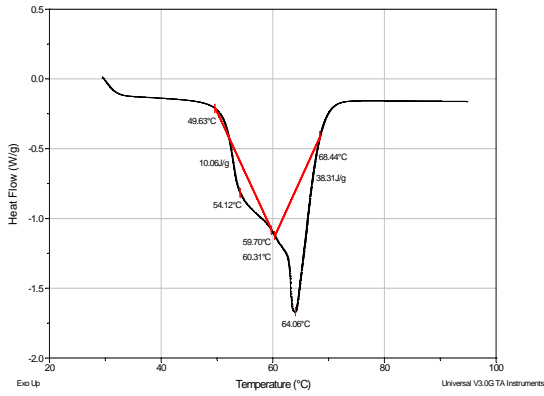


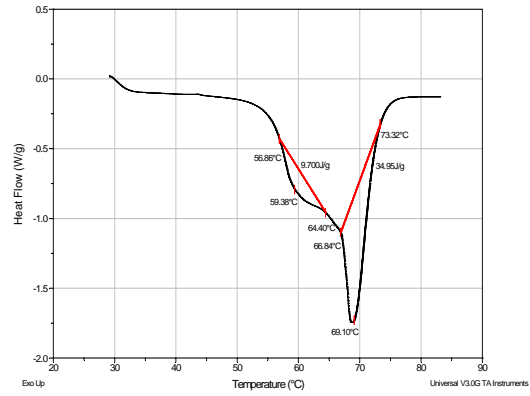
FIGURE III.13 Thermogrammes DSC pour le système:
Biphenyl (1) +acide stéarique (2)

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide

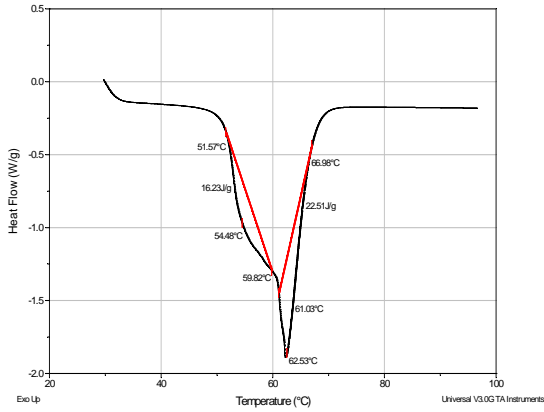
X1=0.100



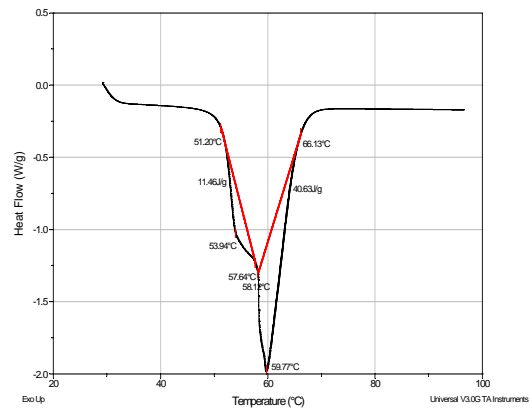
X1=0.200



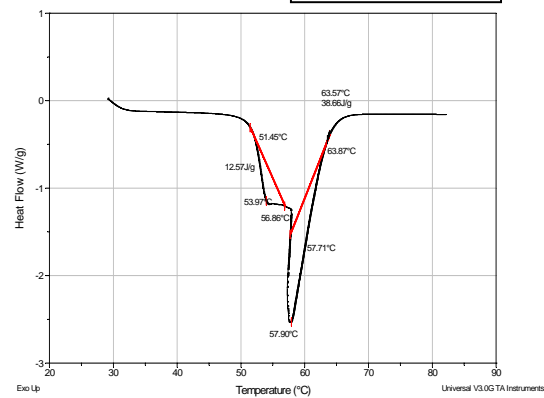
X1=0.300



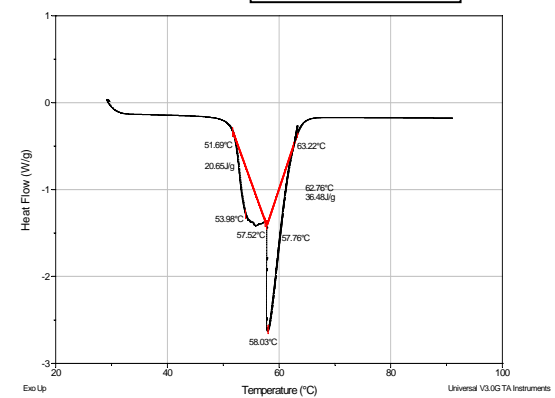
X1=0.399



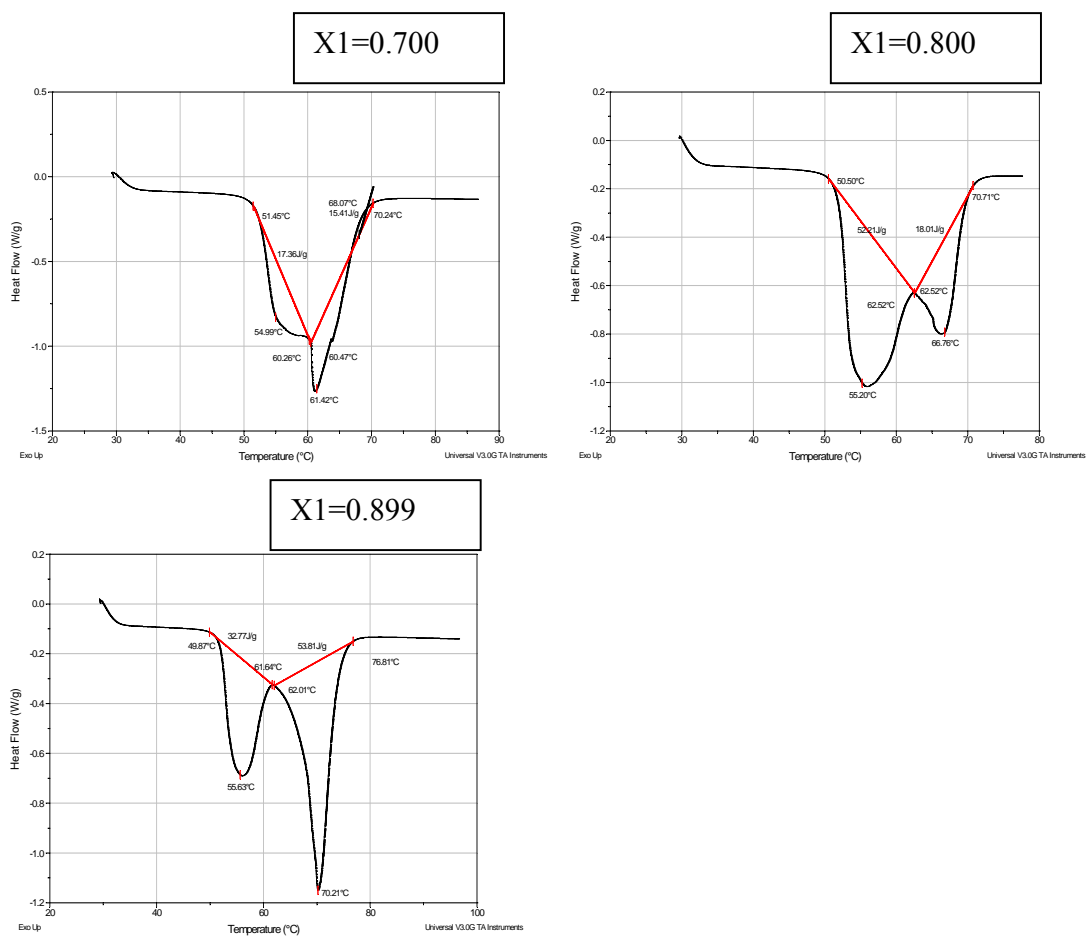
X1=0.4999



X1=0.600

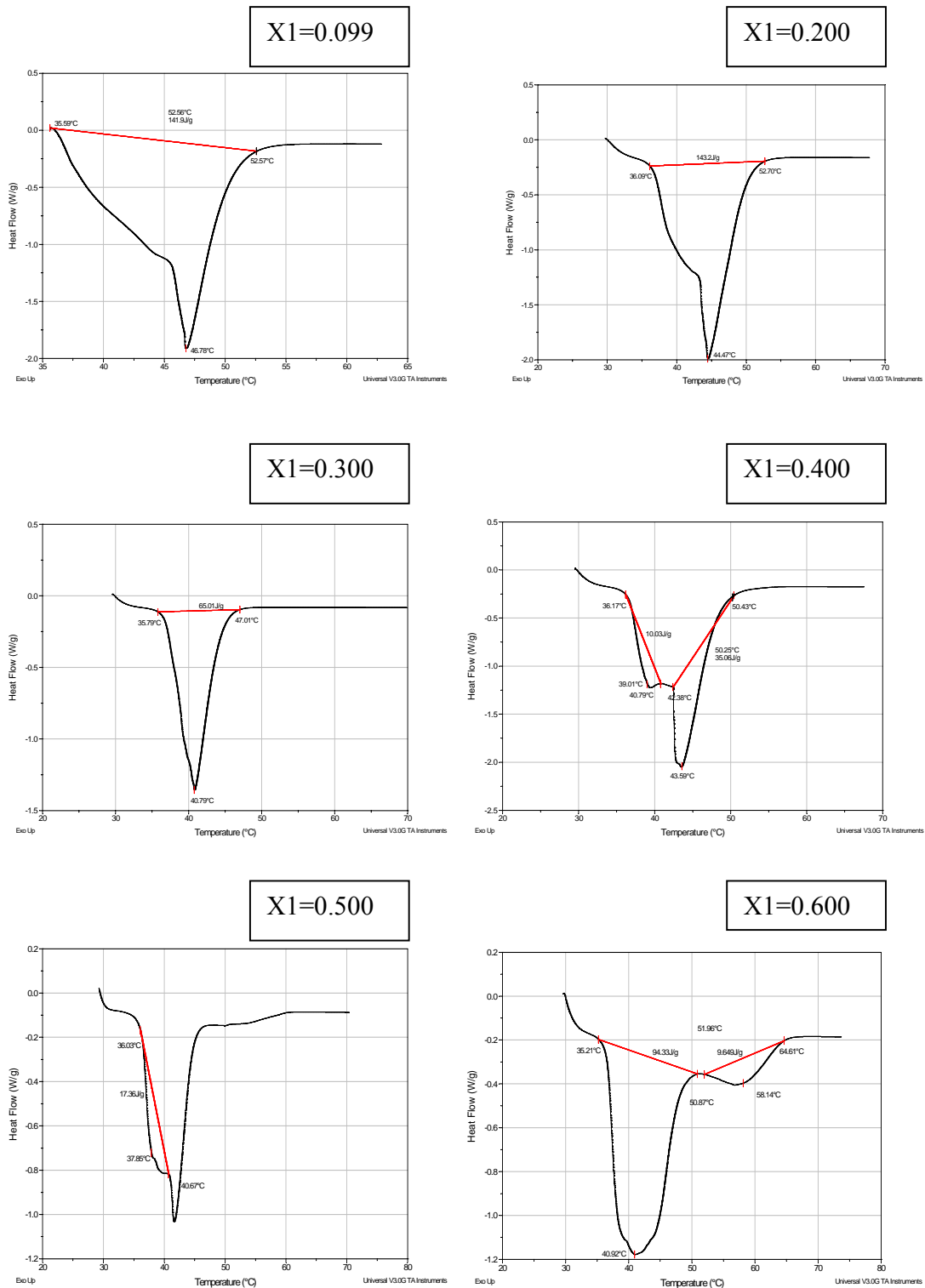


Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide



**FIGURE III.14 Thermogrammes DSC pour le système:
Biphenyl (1) +acide palmitique (2)**

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide



Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide

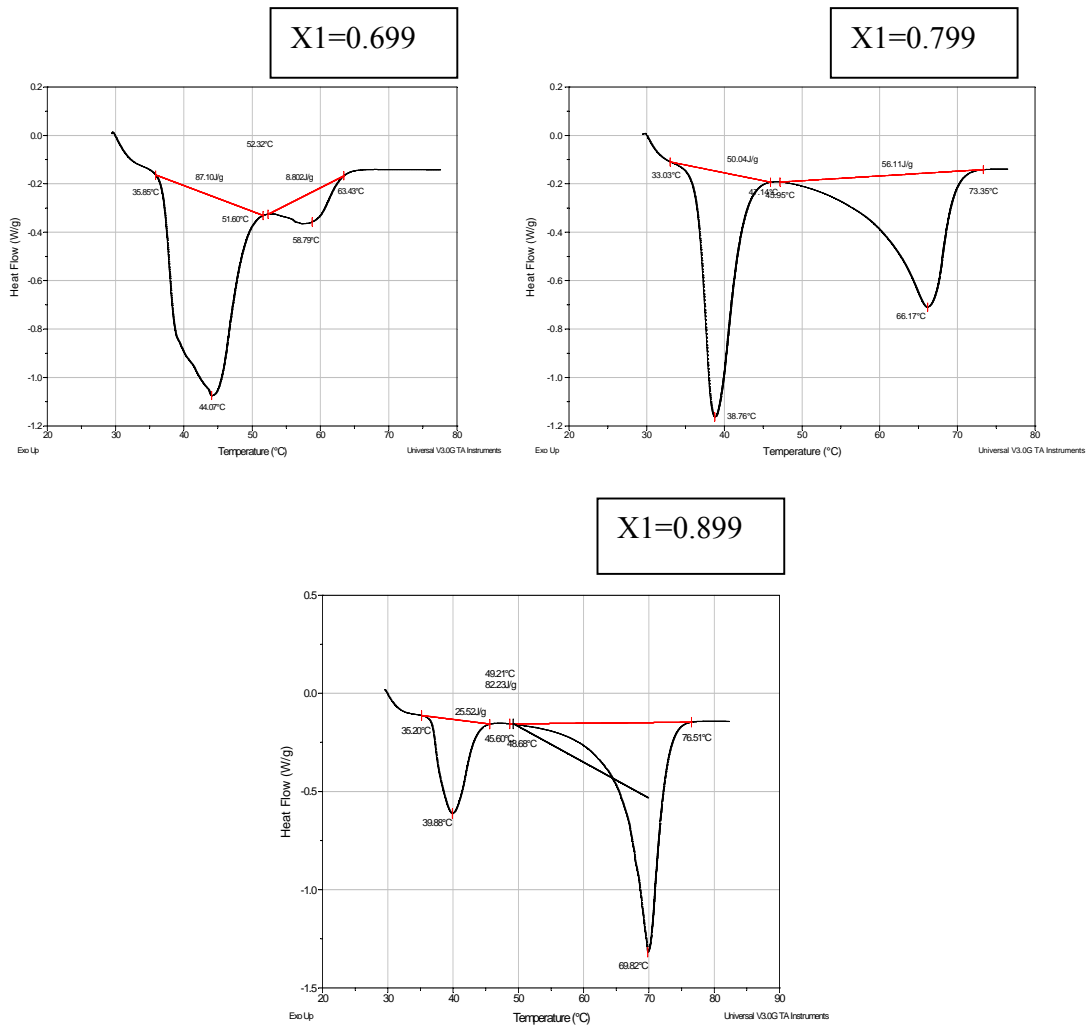
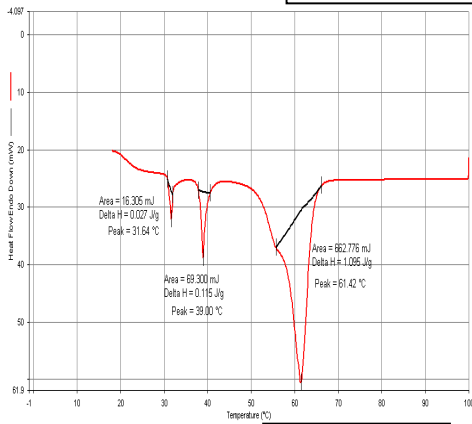


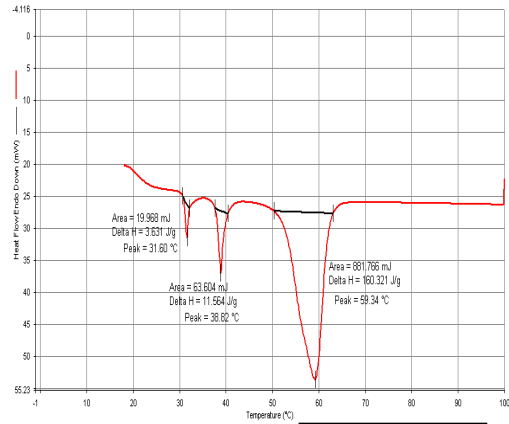
FIGURE III.15 Thermogrammes DSC pour le système:
Biphenyl (1) +acide laurique (2).

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide

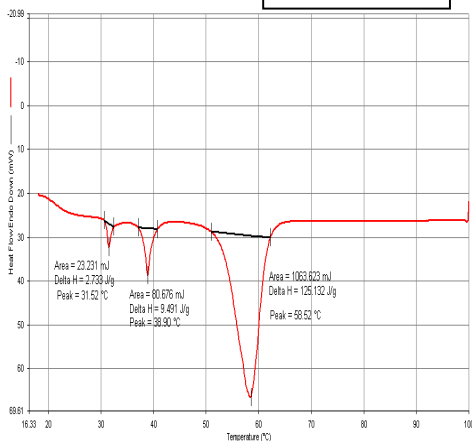
X1=0.1



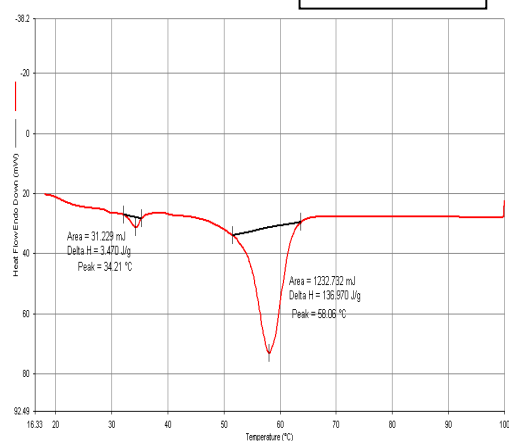
X1=0.199



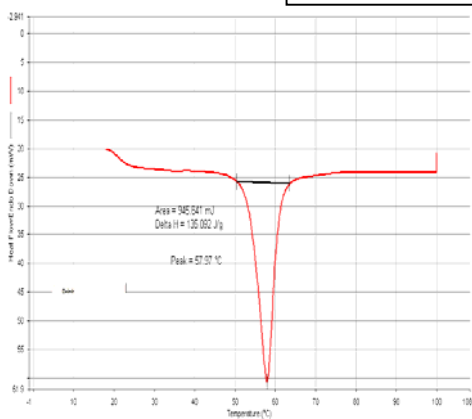
X1=0.300



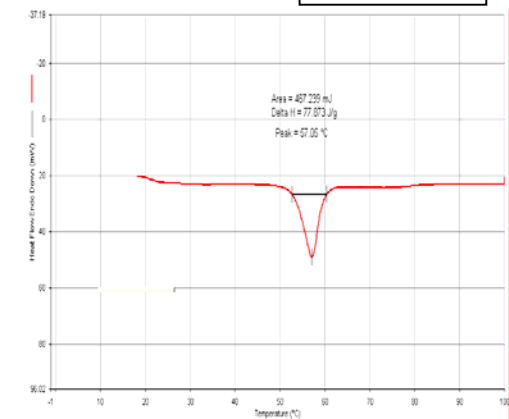
X1=0.400



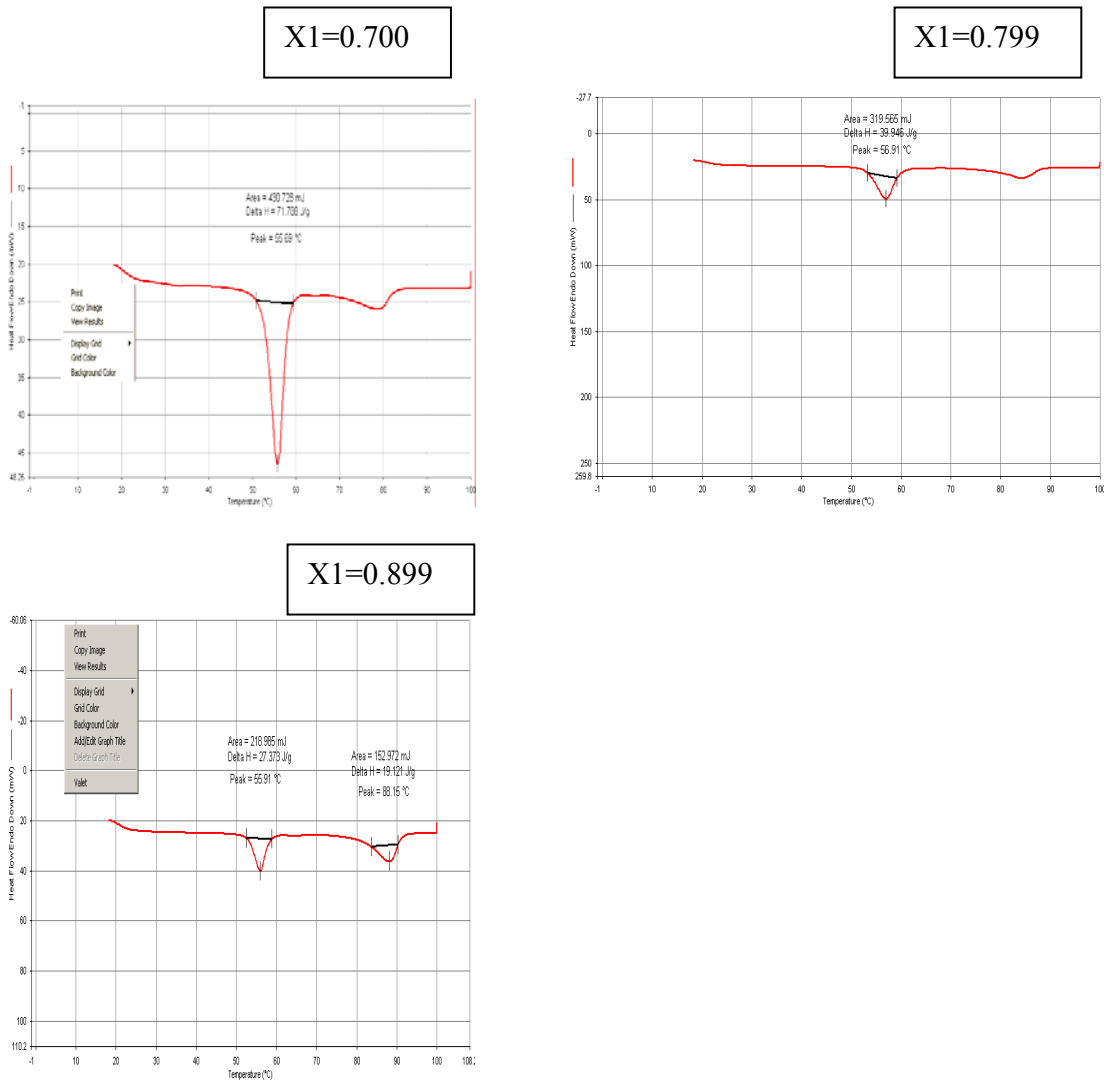
X1=0.499



X1=0.600

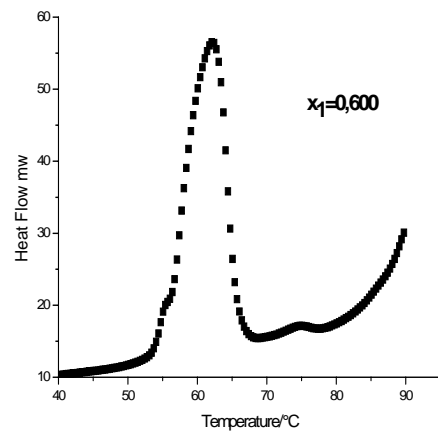
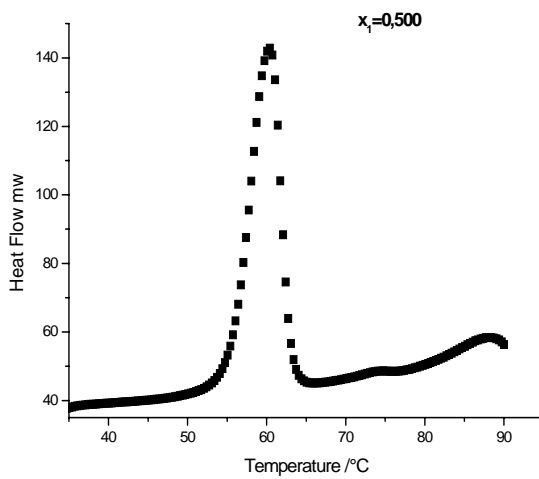
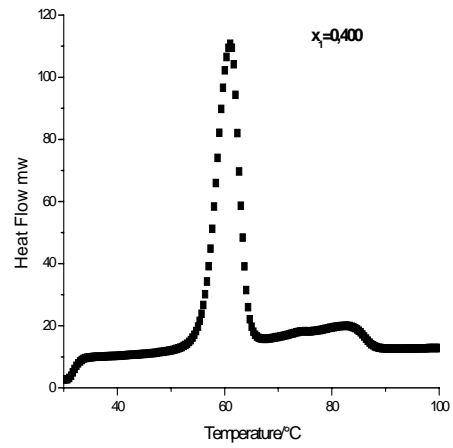
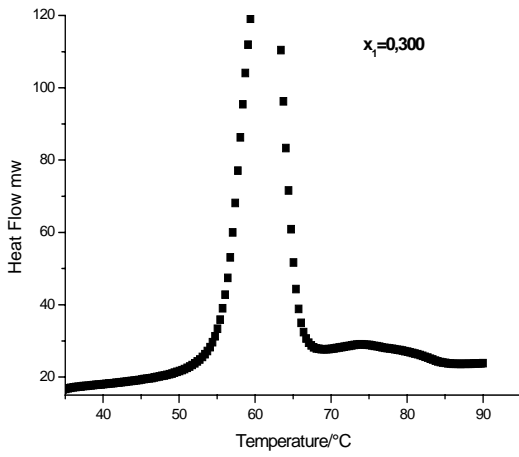
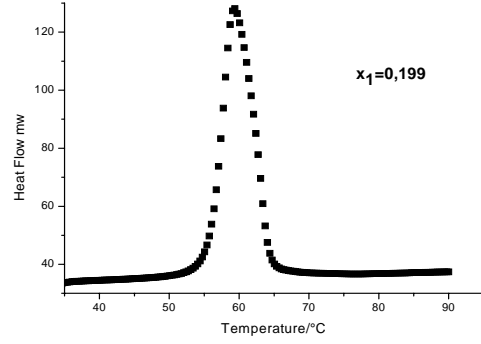
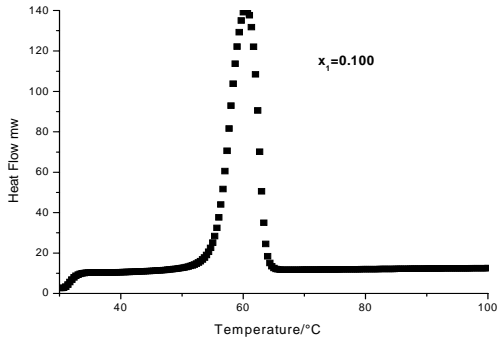


Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide



**FIGURE III.16 Thermogrammes DSC pour le système:
Phénanthrène (1)+ acide stéarique (2)**

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide



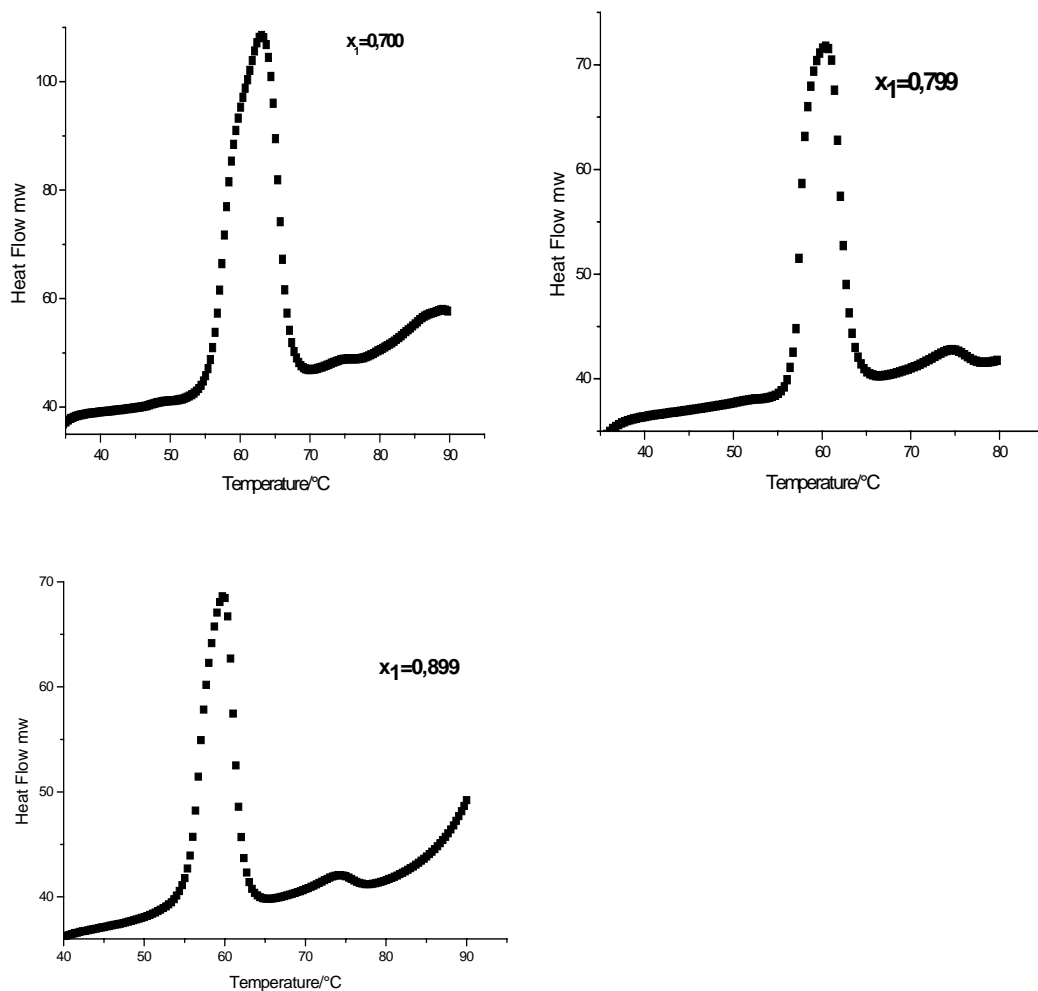
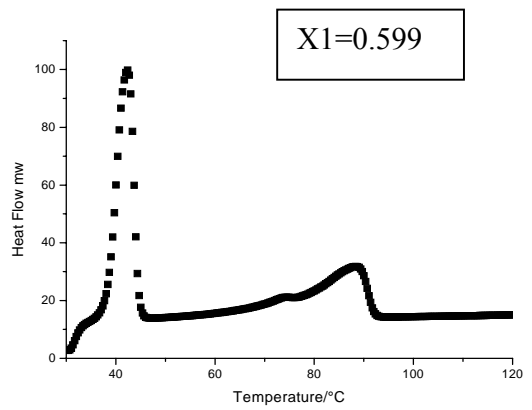
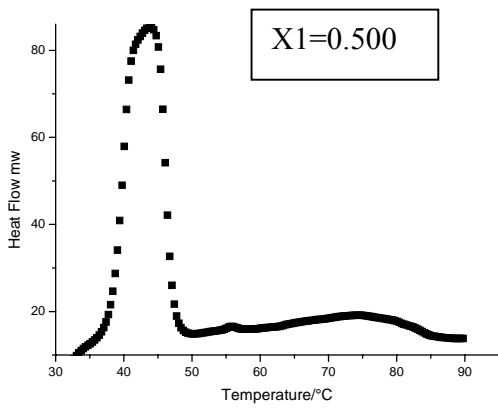
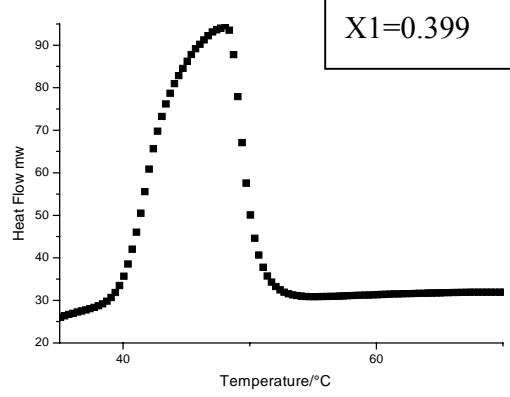
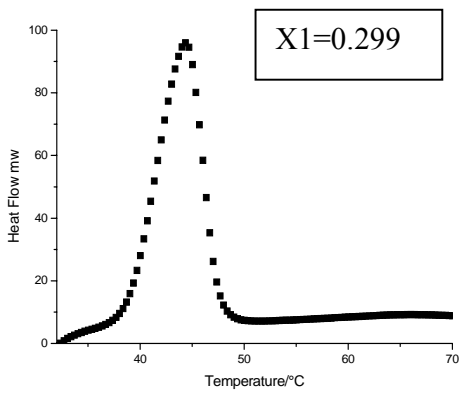
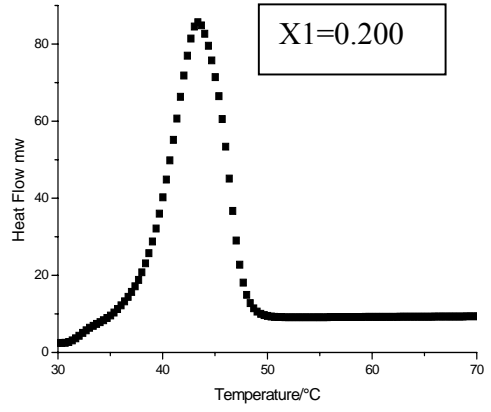
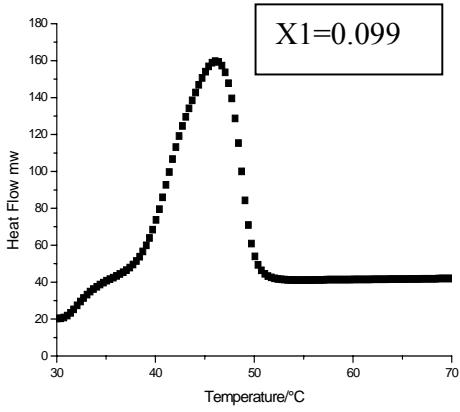


FIGURE III.17 Thermogrammes DSC pour le système:
Phénanthrène (1)+acide palmitique (2)

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide



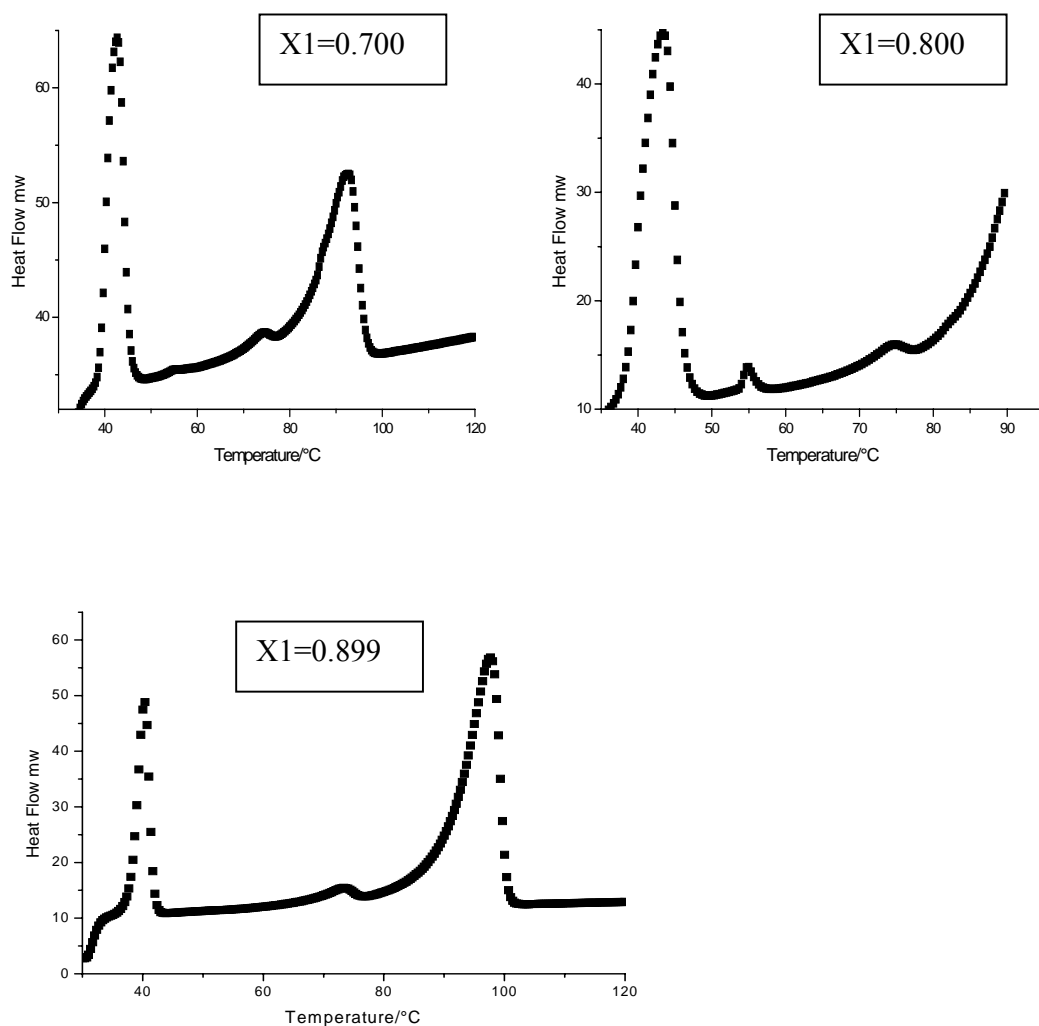


FIGURE III.18 Thermogrammes DSC pour le système:
Phénanthrène (1)+acide laurique (2)

Chapitre III : Etablissement expérimental des équilibres liquide-solide

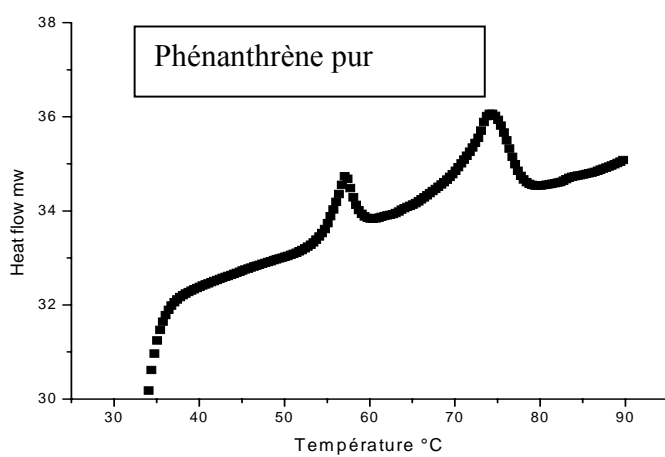
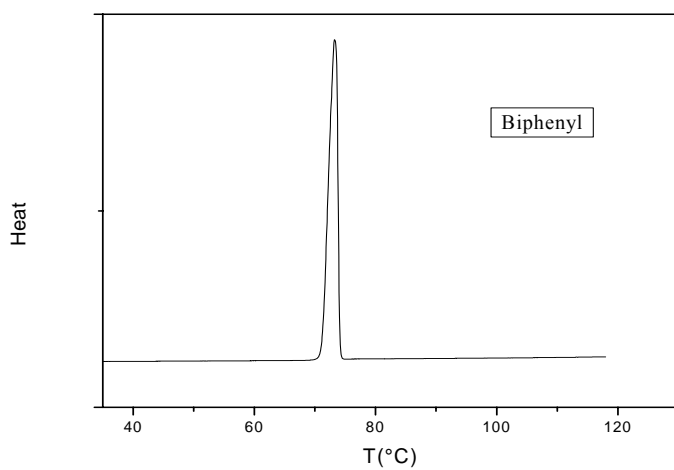
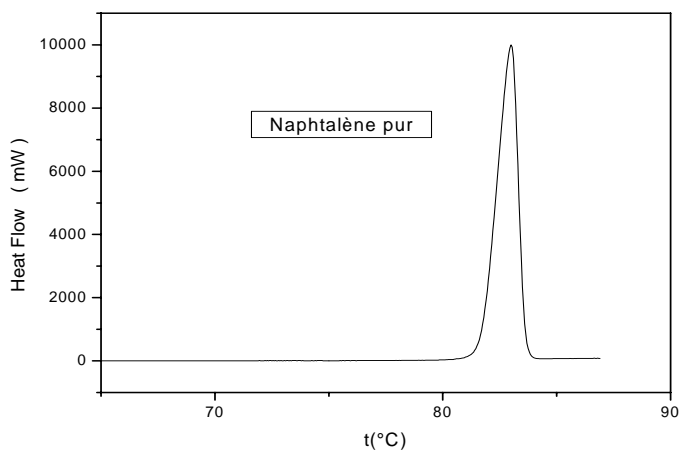


FIGURE III.19 Thermogrammes DSC pour les corps purs

II.6 Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter les vibrations qui caractérisent les liaisons chimiques [49] et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [50].

1/Principe de la méthode

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge s'étend de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

2/Mode opératoire

La méthode de préparation consiste à broyer le mélange 0,13 mg de bromure de potassium pur avec quelques grains de produit solide (naphtalène+acide palmitique, $x_1=0.4$) et (biphenyl+acide palmitique, $x_1=0.5$). Ce mélange est comprimé sous vide à température ambiante. On obtient ainsi une pastille solide transparente. Cette pastille, fixée sur un support, est placée sur le trajet du faisceau.

Les spectres d'adsorption IR sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre de marque: BIO-RAD séries EXCALIBUR.

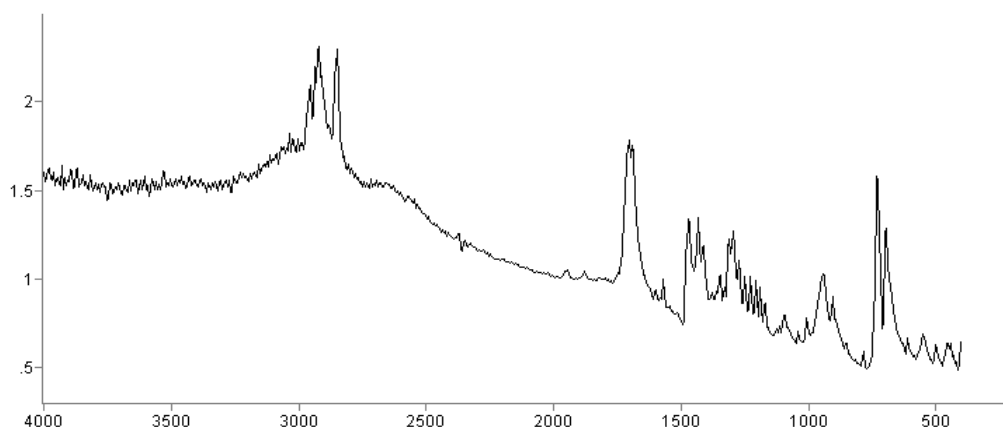


Figure III.20: Le spectre d'absorption infra rouge (absorbance en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) du mélange biphenyl (1) +acide palmitique (2) $x_1=0.5$

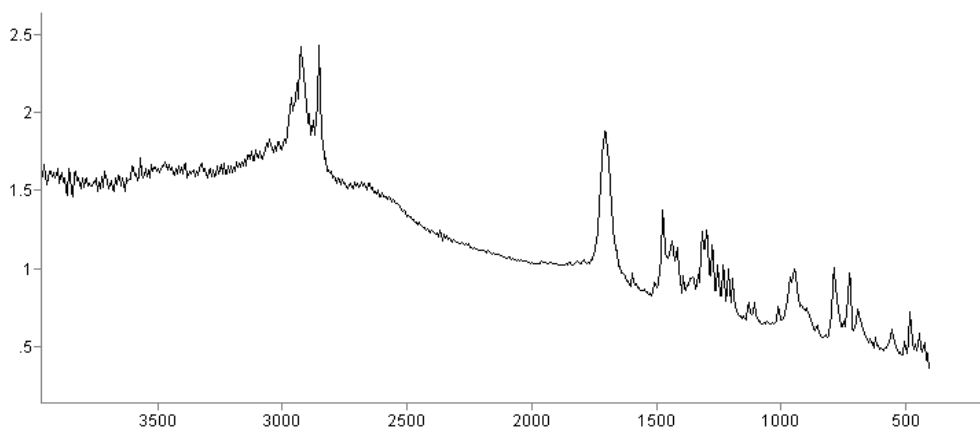


Figure III.21: Le spectre d'absorption infra rouge (absorbance en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) du mélange naphthalène (1) +acide palmitique (2) $x_1=0.4$

CHAPITRE IV

***APPLICATION D'UN MODELE DE
CONTRIBUTION DE GROUPE***

Application du modèle DISQUAC aux mélanges binaires étudiés

IV.1 Introduction

Les mélanges des acides carboxyliques avec les solvants apolaires comme les hydrocarbures et le tétrachlorure de carbone ont été étudiés expérimentalement à travers les mesures des équilibres liquide-vapeur [51].

Les mesures des équilibres liquide-solide des mélanges contenant les polyaromatiques et les acides carboxyliques (acide gras) sont très rares. Signalons cependant que les ELS des systèmes acides carboxylique+benzène sont reportés et analysés en utilisant le modèle DISQUAC[51].

C'est dans cette optique qu'une investigation a été faite dans le but de vérifier la validité du modèle: DISQUAC dans le cas des systèmes ciblés, qui sont caractérisés par des effets intermoléculaires, plus particulièrement l'effet de la liaison hydrogène. Les paramètres d'interaction g_{st} et h_{st} ainsi que les paramètres géométriques r_i , q_i et α_{si} requis durant l'application de ces modèles on été utilisés sans modification [51].

IV.2 Paramètres géométriques

Les paramètres géométriques ont été calculés par la méthode de Bondi, à partir des rayons et des distances interatomiques des atomes de chaque groupement.

Les valeurs des paramètres géométriques des groupements fonctionnels et des molécules sont rassemblées respectivement dans les tableaux (IV.1) et (IV.2).

Pour les substances étudiées nous distinguons trois types de groupements ou de surfaces.

Chapitre IV: Application d'un modèle de contribution de groupe

groupement aliphatique(-CH₂- , CH₃-) —————> type a

groupement aromatique(C₆H₆) —————> type b

groupement carboxylique(-COOH) —————> type x

Tableau IV.1: Volume r_G et surface q_G relatifs des groupements fonctionnels.

Groupements fonctionnels	r_G	q_G	Type de surface
CH ₃ -	0.79848	0.7103	A
-CH ₂ -	0.59755	0.46552	A
C ₆ H ₆	2.8248	2.0724	B
-COOH	1.15304	1.05517	X
H	0.2009	0.26551	

Tableau IV.2: Volumes r_i , surface q_i et fractions de surface α_{si} des constituants

Composé	r_i	q_i	α_{ai}	α_{bi}	α_{xi}
Acide laurique	7.9270	6.4414	0.8362	0	0.1638
Acide palmitique	10.3172	8.3035	0.8729	0	0.1271
Acide stéarique	11.5123	9.2346	0.8857	0	0.1143
Biphenyl	5.2478	3.6138	0.0000	1.0000	0.0000
Naphtalène	4.3062	2.923	0.0000	1.0000	0.0000
Phénanthrène	5.7876	3.7736	0.0000	1.0000	0.0000

IV.3 Paramètres d'interaction

Les paramètres d'interaction sont donnés par le modèle DISQUAC comme la somme d'une contribution dispersive et une contribution quasichimique. Les valeurs des coefficients d'interéchange dispersive et quasichimique sont regroupées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3

Coefficients d'interéchange dispersive $C_{st,l}^{DIS}$ et quasichimique $C_{st,l}^{QUAC}$ (l=1, l'énergie de Gibbs; l= 2, enthalpie) pour les contacts (a,b),(a,x),(b,x) .Z=4.

Contact(s,t)	$C_{st,1}^{dis}$	$C_{st,2}^{dis}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$
(a,b)	0.259	0.56	0	0
(a,x)	-0.85	0.7	4	1.5
(b,x)	-0.3	0.55	3	-0.22

Le modèle DISQUAC a été utilisé plusieurs fois pour les prévisions des G^E , H^E , γ_i^∞ ainsi que les ELS

Dans le cas des systèmes étudiés (diagrammes à eutectique simple), les composés ne sont pas miscibles à l'état solide. Le coefficient d'activité de chaque composé i dans la phase liquide peut être calculé grâce à l'équation suivante [52-55]:

$$\begin{aligned} \ln x_i \gamma_i + (\Delta H_i^f / RT_i^f - \Delta C_{pi}^f / R)(T_i^f / T - 1) + (\Delta C_{pi}^f / R) \ln (T_i^f / T) \\ + (T_i^f / R)(d \Delta C_{pi}^f / dT) (T_i^f / T) = 0 \end{aligned} \quad (IV.1)$$

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

Les figures ci-dessous de IV-1 à IV.5 représentent les diagrammes calculés par le modèle DISQUAC ainsi que les courbes idéales pour chaque système.

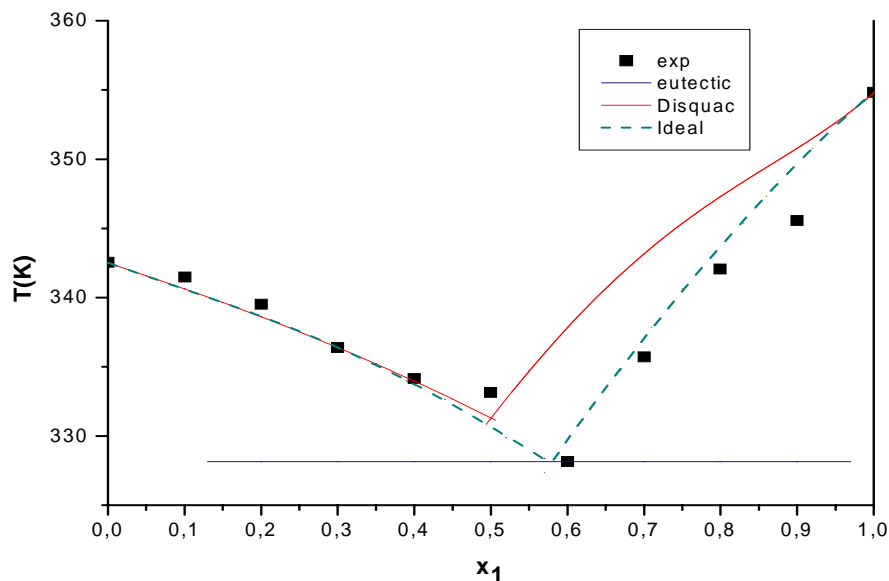


FIGURE IV.1. Diagramme d'équilibre liquide-solide du système Naphtalène (1) + acide stéarique (2) ■, points expérimentaux —, modèle DISQUAC; - - - -, courbe idéale.

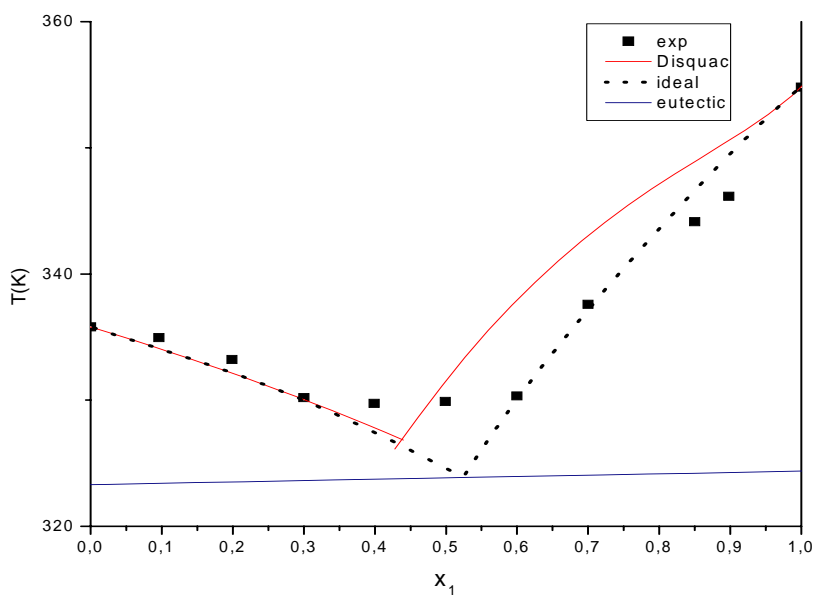


FIGURE IV.2. Diagramme d'équilibre liquide-solide du système Naphtalène (1) + acide palmitique (2) ■, points expérimentaux —, modèle DISQUAC; - - - -, courbe idéale.

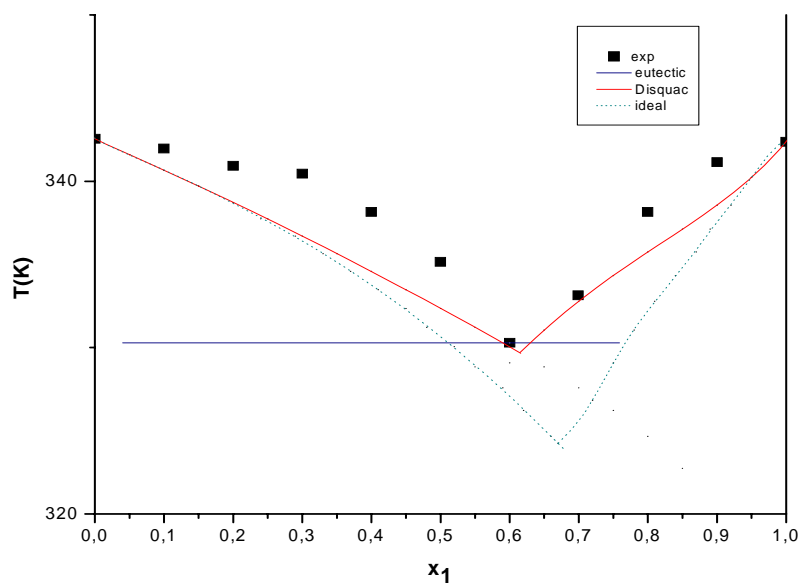


FIGURE IV.3. Diagramme d'équilibre liquide-solide du système Biphenyl(1) + acide stéarique (2) ■, points expérimentaux —, modèle DISQUAC; - - - -, courbe idéale.

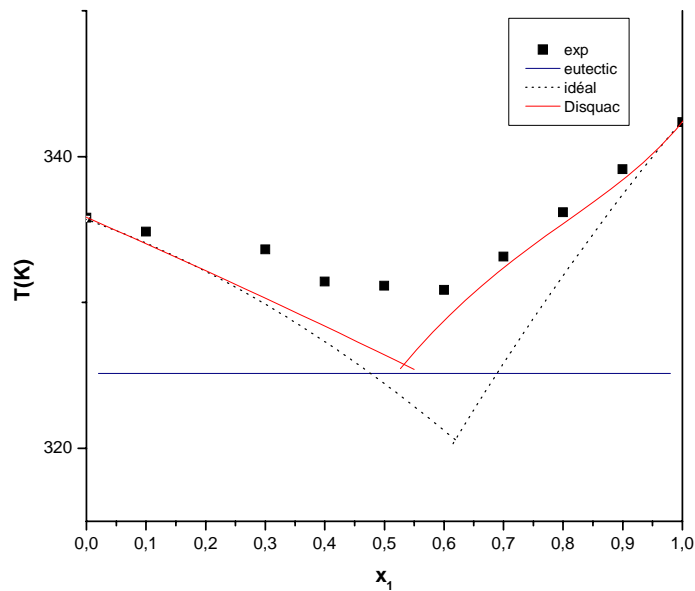


FIGURE IV.4. Diagramme d'équilibre liquide-solide du système Biphenyl (1) + acide palmitique (2) ■, points expérimentaux —, modèle DISQUAC; - - - -, courbe idéale.

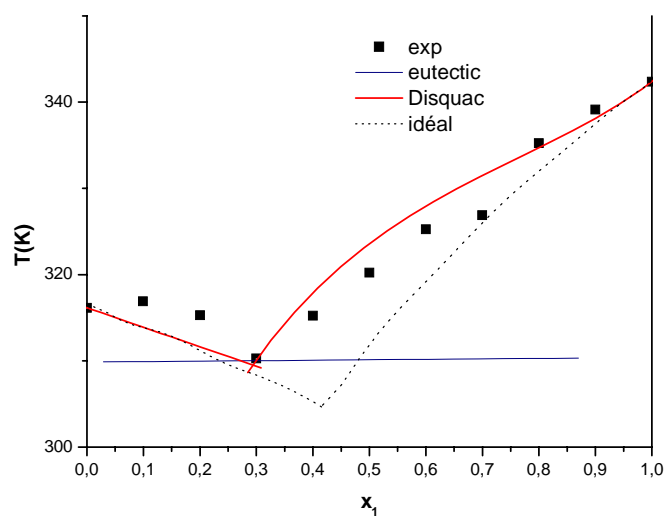


FIGURE IV.5. Diagramme d'équilibre liquide-solide du système Biphenyl(1) + acide laurique(2) ■, points expérimentaux —, modèle DISQUAC; - - - -, courbe idéale.

IV.4 Discussions

Les systèmes binaires polyaromatiques et acides carboxylique sont à eutectique simple.

L'acide stéarique présente une transition de phase à $T_{tr}=334.82K$

$\Delta H_{tr}=2433.9J/mol$.

Le phénanthrène pur présente deux transitions de phase l'une à $T_{tr1}=328K$ et l'autre à $T_{tr}=343K$, une enthalpie de transition $\Delta H_{tr}=605.30J/mol$. Cette transition apparaît aussi dans les thermogrammes des mélanges.

Cette classe de système se caractérise par une association par la liaison hydrogène et la formation des dimères, cette interaction est la cause principale de la non idéalité.

Les spectres d'absorption infra rouge des mélanges binaires à 25°C montrent une forte absorption centrée à 1702 cm^{-1} due à l'élongation du lien $-C=O$. Cependant l'absorption de $-C=O$ pour les non associés [56] est centré à 1760 cm^{-1} il est possible de déclarer qu'il y'a des liaisons hydrogène intermoléculaire.

L'absorption de l'élongation de la liaison $-OH$ dans une large région $2500-3300\text{ cm}^{-1}$ confirme l'existence des liaisons hydrogène intermoléculaire dans l'état solide.

Le modèle théorique reproduit l'allure des diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes étudiés.

Les déviations absolues de la température d'équilibre sont données par l'équation ci-dessous:

$$\Delta(K) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |T_{i,cal} - T_{i,exp}| \quad (IV.2)$$

Où N est le nombre de points expérimentaux.

Les figures IV.6 à IV.7 représentent la variation des coefficients d'activité en fonction de la composition nous constatons un bon accord entre la théorie et l'expérience.

Dans le tableau IV.4 figure la température et la composition du point eutectique.

Système	T _{eu} (K)		X _{eu}	
	exp	cal	exp	cal
Naphtalène (1)+acide stéarique(2)	328.15	331.29 ^a 328.62 ^b	0.5999	0.5043 ^a 0.5779 ^b
Naphtalène (1)+acide palmitique(2)	323.53	326.80 ^a 323.95 ^b	0.4983	0.4319 ^a 0.5263 ^b
Biphenyl (1)+acide stéarique(2)	330.29	329.99 ^a 324.15 ^b	0.6000	0.6176 ^a 0.6719 ^b
Biphenyl (1)+acide palmitique(2)	325.15	325.56 ^a 320.56 ^b	0.5910	0.5286 ^a 0.6209 ^b
Biphenyl (1)+acide laurique(2)	310.23	309.67 ^a 304.71 ^b	0.3000	0.2964 ^a 0.4254 ^b

^a: DISQUAC

^b:Idéal

Le modèle utilisé donne des résultats acceptables. Les déviations par rapport aux diagrammes expérimentaux restent tolérables pour des méthodes prévisionnelles.

Tableau 5

Valeurs des déviations absolues de la température d'équilibre calculée par DISQUAC.

Système	N	Δ (K)
Naphtalène (1)-acide stéarique (2)	9	3.4
Naphtalène (1)-acide palmitique (2)	9	3.1
Biphenyl (1)- acide stéarique (2)	9	2.2
Biphenyl(1)- acide palmitique(2)	8	2.4
Biphenyl(1)-acide laurique(2)	9	2.4

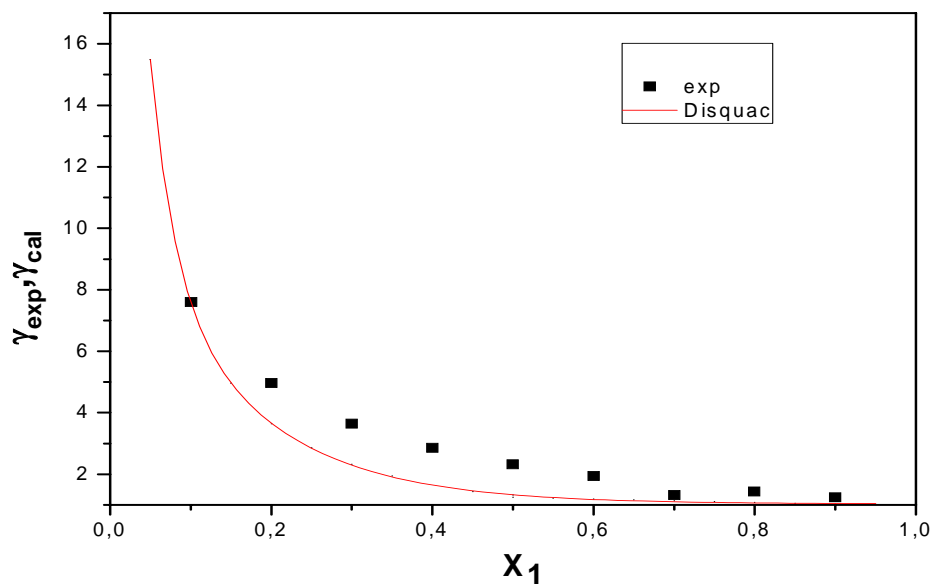


FIGURE 6. Coefficients d'activité γ_l expérimentaux et calculés en fonction de x_l pour le système Naphtalène (1)+acide stéarique(2)
 ■ , points expérimentaux; —,DISQUAC

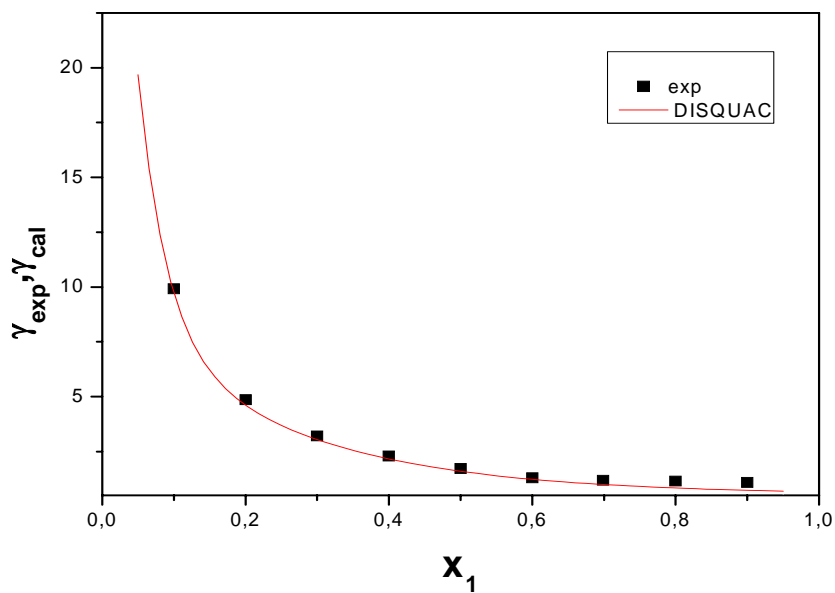


FIGURE 7. Coefficients d'activité γ_l expérimentaux et calculés en fonction de x_l pour le système Biphenyl (1)+ acide stéarique(2)
 ■ , points expérimentaux; —

CONCLUSION

Conclusion

Ce travail montre que la DSC est une technique efficace dans la détermination des équilibres liquide-solide de mélanges complexes.

Ces systèmes sont à eutectique simple et montrent généralement des déviations négatives par rapport à la loi de Raoult.

Les ELS calculés à l'aide du modèle DISQUAC concordent avec ceux déterminés expérimentalement. Les déviations observées par rapport à ces derniers restent acceptables pour des méthodes prévisionnelles et sont attribuées à la complexité des systèmes abordés et aux interactions entre le groupement fortement polaire et les molécules polarisables.

Les modèles de contribution de groupe sont généralement utilisés pour le calcul des équilibre liquide-vapeur ELV des chaleurs de mélange H^E et des coefficients d'activité à dilution infinie, mais rarement utilisés pour le calcul des équilibres liquide-solide, ELS .

Dans ce travail, nous avons montré la possibilité de l'utilisation de ces modèles de contribution de groupes pour le calcul des ELS.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographies

- [1] F.O. Cedeño, M.M.Prieto,A.Espina, J.R Garcia, *Thermochimica Acta* 369 (2001) 39-50.
- [2] M.C.Costa , M.A.Krähenbuhl , A,J.A.Meirelles, J.L.Daridon,J Pauly, J.A.P.Coutinho, *Fluid Phase Equilibria*(2007).
- [3] A.Karleskind, *Oils and fats manual: A comprehensive treatise, properties, productions, applications*, Lavoisier publication, Paris, 1996.
- [4] N.Garti , K.Sato, *crystallization and polymorphism of fats and fatty acids*, Marcel Dekker ,New York,1989.
- [5] R.W.Johnson ,E.Fritz,*Fatty Acids in industry . Process; Properties, Derivatives; applications*, Marcel Dekker,New York 1989.
- [6] L.Shilei,Z . Neng,F.Guohui, *Energ Buildings*38(2006) 708-711.
- [7] J.J.Zhang ,J.L.Zhang, S.M.He, H.Z.Wu, X.D.Liu, *Thermochim Acta* 369 (2001) 157-160.
- [8] Stenhagen,E.and Von Sydow,E,1953.*Ark.Kemi*,6.309-316.
- [9]Schaake,R.C.F., VanMitenburg,J.C.andDeKruif,C.G.,1982a .*J.ChemThermo.*, 14 :763-769.
- [10]Schaake,R.C.F., VanMitenburg,J.C.andDeKruif,C.G.,1982b.*J.ChemThermo*, 14: 771-778.
- [11] Miksch, G.,Ratkovics,F.and Kholer,F.,1969 .*J Chem.Thermodyn.*,1.257-265
- [12] J.M.Prausnitz, *molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*,Prentice-Hall,INC(1968).
- [13] P.W.Atkins. "The element of physical chemistry".second eddition, Oxford University Press ,New York 1996
- [14] B.G.Kyle "chemical and process thermodynamics " 2nd edition (Prentice Hall International series in the physical and chemical engineering science),New Jerrey1992.
- [15] C.Pan, M.Radosz, *Fluid Phase Equilibria*, 155(1999)57-23.

- [16] N.Tonganh, Introduction à la chimie moléculaire, Edition Marketing, Copyright (1994).
- [17] A.Gersehel ,Liaisons intermoléculaires,inter Editions/CNRS editions(1995).
- [18] Ernest.J.Henley, J.D.Seader,Equilibrium-stage separation operations in chemical engeering.
- [19] G.M.Wilson, J.Amer.Chem.Soc.86(1964) 127.
- [20] H.Renon and J.M.Prausnitz, AIChE.J,14(1968)135.
- [21] D.S.Abrams and J.M.Prausnitz , AIChE.J.21(1975)116.
- [22] E.A.Guggenheim,Mixtures , Oxford university Press London 1952.270 pp.
- [23] A.Bondi , "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid and Gasses" , John Willey, New York , 502 pp .1968.
- [24] G.Scatchard , Chem.Rev. 8 (1931) 321.
- [25] J.H.Hildebrand and R.L.Scott, Regular Solution Prentice Hall, Englewoods Cliffs.New Jersey 1962.
- [26] M.L.Huggins , J.Phys.Chem.46(1942) 151
- [27] ucp.ensta.fr/these 1.pdf. Développement d'une méthode de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques de composé à l'état condensé.
- [28] E.L.Derr and C.H.Deal , Inst.Chem. Eng .Symps.Ser 3 (1969) 40.
- [29] G.M.Wilson and C.H.Deal , Ind.Eng.Chem.Fundam , 1(1962) 20-23.
- [30] Aa.frundenslund , J.Gmehling and P.Rasmunssen , VLE using UNIFAC Edition Elsevier Amsterdam.
- [31] Aa.frundenslund , R.L.Jones and J.M.Prausnitz , AIChE J.21 (1975) 1086.
- [32] H.L.Larsen , PhD thesis , Universty of Denmark(1986).
- [33] J.Gmehling , J. Li , M.Sehiller , Ind.Eng.Chem.Res 32(1993) 178.
- [34] H.V.Kehiaian , Fluid Phase Equilib.,13(1983) 243.
- [35] H.V.Kehiaian , Pure Appl.Chem.,57 (1985) 15.
- [36] J.A.Barker , J.Chem.Phys.20(1952) 1526.
- [37] J.L.Mc Naughton et C.T.Mortimer, la calorimétrie différentielle à balayage.
- [38] S.L.Boersma , J.Am. Ceram.Sos.,1955 ,38,281
- [39] E.S.Watson, M.J.O'Neill, J.Justin and N.Brenner , Anal.Chem.,1964 , 36 , 1233.

- [40] W.Wm.Wendlandt, 'Thermal Analysis' , 3rd Eddition , Wiley, New York,1986,p.228.
- [41] M.W.Forno, E.Jungerman, F.A.Norris, N.O.V.Sonntag.Baileys industrial Oil and Fat products,vol.1, Wiley ,New York 1979 p.194.
- [42]W.E.Acree,thermochim.Acta 189(1991) 73.
- [43] Hand book of Chemical and physics, CRC Pres, Florida, 1988.
- [44] T.Lizhog, C.Baoliang, Tao , Journal of environmental science,17(2005) 185-189.
- [45] T.Grubeski, Przem.Chem. ,42 (1963) 88-92.
- [46] R.J.L.Andon, J.E.Connectt, Thermochim.Acta 42(1980)241.
- [47] J.P Mc Cullough,H.L.Finka, J.F.Meserky, J.American Chemical Soc.61(1957)1105.
- [48] M.E.Spaght,S.B.Thomas,G.s.Parks, J.Phys.Chem.96(1932)882.
- [49] S. Petit, D. Righi et J. Madejovan, Applied Clay Sience 34 (2006) 22-23.
- [50] J. Mejova, Vibration Spectroscopy 31 (2003) 1-10.
- [51]J.A.Gonzalz, I.G.de la Fuente ;J.G.Cobos and C.Casanova, Fluid Phase Equilibria,262(1994) 13-33.
- [52] G. Chandra Sekhar, P. Venkatesu, T. Hofman, M.V. Prabhakara Rao, Fluid Phase Equilibria, 201 (2002) 219-231.
- [53] A. Jakob, R. Joh, C. Rose, J. Gmehling, Fluid Phase Equilibria, 113 (1995) 117.
- [54] U. Domanska, J.A. Gonzalez, Fluid Phase Equilibria, 123 (1996) 167-187.
- [55] F.Allal, A. Dahmani, Fluid Phase Equilib., 190 (2001) 33 – 45.
- [56]Y.K. Chen, Technique and applications of Infrared spectroscopy .Shanghai .Jiaotong University Press Shanghai.1993,p13.