

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



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

En : **CHIMIE**

Option : **Thermodynamique des solutions**

Par : **HAKIM FOUDI**

**ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE
D'EQUILIBRES LIQUIDE – SOLIDE DE SYSTEMES
TERNAIRES**

Soutenu publiquement Décembre 2011 devant le jury composé de :

DAHMANI Abdellah	Professeur	Président
BELARIBI Brahim Farid	Professeur	Examineur
TAIBI Kamel	Professeur	Examineur
DAHMANI Aomar	Maître de conférences	Rapporteur.

Avant - Propos

Cette étude a été réalisée au laboratoire de thermodynamique des mélanges organiques de l'institut de chimie de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) sous la direction de Monsieur Aomar Dahmani, Maître de conférences à l'USTHB. Je tiens à lui exprimer ma gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour sa disponibilité, son encadrement précieux et son soutien quotidien pour le suivi de cette étude et pour ses conseils et suggestions utiles et sa démarche clairvoyante qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le professeur A. Ait-Kaci, Professeur à l'U.S.T.H.B pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire.

Je remercie Monsieur le Professeur BELARIBI Brahim Farid de la faculté de chimie de l'USTHB, pour l'intérêt qu'il a porté à l'examen de ce travail et pour avoir accepté de faire part de ce jury de thèse et d'examiner ce travail.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur TAIBI Kamel de la faculté de chimie à l'U.S.T.H.B pour avoir bien accepté d'examiner ce travail.

Que Monsieur le Professeur Abdellah Dahmani, Professeur à l'U.S.T.H.B trouve ici mes vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous fait en présidant ce jury. Je ne le remercierais jamais assez aussi pour son aide pour reprendre ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont enseigné et qui m'ont aidé et encouragé pour accomplir ce travail. Que tous les membres du laboratoire de thermodynamique des mélanges organiques de la faculté de chimie de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B), trouvent ici l'expression de mes sincères salutations, sympathies ainsi que de ma profonde reconnaissance.

Liste des symboles

$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$: est la fraction volumique du constituant i

- $x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$: est la fraction molaire du constituant i
- r_i : est le volume d'une molécule de type i ($i = 1, 2, 3$)
- X_s et X_t : sont les solutions du système d'équation de Barker [16, 17]
- Avec $X_s (X_s + \sum_t X_t \eta_{st}) = \alpha_s$ $s, t = a, b, d_1, d_2, d_3$
 Et $\eta_{st} = \exp\left(-\frac{g_{st}^{quasi}}{zRT}\right)$
- g_{st}^{quasi} et h_{st}^{quasi} : sont les paramètres quasi chimiques d'interchange du contact (s, t)
- Z : est le nombre de coordination.
- q_i : est la surface relative totale d'une molécule de type i .
- q_{si} : est l'air relatif de la surface de type s sur une molécule de type i .
- $\alpha_s = \sum_i \alpha_{si} \xi_i$: est la fraction de surface de type s dans le système.
- $\alpha_{si} = \frac{q_{si}}{q_i}$: 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
- h_{st} : l'enthalpie molaire d'interéchange pour un contact st .
- g_{st} : l'enthalpie libre molaire d'interéchange pour un contact st .
- h_{ij} : paramètre enthalpique du mélange.
- $C_{st,1} = \frac{g_{st}(T^0)}{RT^0}$ et $C_{st,2} = \frac{h_{st}(T^0)}{RT^0}$: sont les coefficients d'énergie d'interéchange.
- $\mu_{i,quasi}^E$: est le potentiel chimique molaire d'excès du constituant i .
- $\mu_i^\varphi(T, P)$: Le potentiel chimique du constituant i dans la phase φ dans un mélange
- $\mu_{i,pur}^{0,\varphi}(T)$: Le potentiel chimique du constituant pur dans la phase φ à pression constante et température T
- a_i^φ : L'activité du constituant i dans le mélange et dans la phase φ

- γ_i^φ : Le coefficient d'activité du constituant i dans le mélange et dans la phase φ

$$x_i^\varphi :$$

- La fraction molaire du constituant i dans le mélange et la phase φ
- $T_{A, \text{fusion}}$: Température de fusion du constituant A pur
- $T_{B, \text{fusion}}$: Température de fusion du constituant B pur
- $\Delta h_{A, \text{fusion}}^0$: L'enthalpie de fusion du constituant A pur
- $\Delta h_{B, \text{fusion}}^0$: L'enthalpie de fusion du constituant B pur
- $\Delta s_{B, \text{fusion}}^0$: L'entropie de fusion du constituant B pur
- $\Delta g_{A, \text{fusion}}^0$: L'enthalpie libre molaire de fusion du constituant A pur
- $\Delta g_{B, \text{fusion}}^0$: L'enthalpie libre molaire de fusion du constituant B pur
- R : Constante des gaz parfaits

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE D'EQUILIBRES LIQUIDE – SOLIDE DE SYSTEMES TERNAIRES

Foudi Hakim (*)

Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire.

Faculté de Chimie , USTHB

Résumé :

Les dérivées chlorés ont fait et font encore l'objet de nombreuses études aussi bien expérimentales que théoriques. Si les modèles thermodynamiques tels que UNIFAC, ASOG , DISQUAC etc..., ont largement été testés pour prédire les diagrammes d'équilibre liquide solide dans des systèmes binaires , très peu de calculs ont été faits pour prédire des diagrammes d'équilibre liquide solide dans les systèmes ternaires formés par des produits organiques. Dans ce sens, le présent travail consiste en la détermination expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide solide dans les systèmes ternaires formés par les constituants heptane + benzène + dérivé chloré. Les diagrammes d'équilibre liquide solide des systèmes binaires correspondants ont aussi été mesurés. Le modèle thermodynamique DISQUAC [1] (modèle statistique basé sur le principe de contribution de groupements fonctionnels) a été appliqué pour calculer et prédire les diagrammes d'équilibre liquide solide des systèmes binaires et ternaires étudiés.

(*) Thèse de Magister en Chimie Physique.

Directeur de Thèse : Aomar Dahmani, Maître de conférences à l'USTHB.

Introduction

Les composés chlorés que nous avons choisis dans notre étude ont quelques intérêts particuliers : D'un point de vue pratique, il est connu que les dérivés chlorés sont très largement utilisés comme pesticides, insecticides et désherbants. Les dérivés chlorés entrent aussi dans la synthèse de beaucoup d'autres composés chimiques utiles dans la vie courante. La connaissance de leurs propriétés thermodynamiques est alors nécessaire.

Les dérivés chlorés utilisés dans ce travail sont le 1-chlorobutane, le 2-chlorobutane et 2-méthyl 2-chloro propane. Ils présentent ainsi l'intérêt théorique suivant : Dans le 1-chlorobutane, le groupe chlore se trouve sur un carbone primaire. Dans le 2-chlorobutane, le groupe chlore se trouve sur un carbone secondaire et enfin ce même groupe chlore se trouve sur un carbone tertiaire dans le 2-méthyl 2-chloro propane.

Des mesures de diagrammes d'équilibre liquide – vapeur ont montré que les paramètres DISQUAC de ces groupes sont sensiblement différents.

Dans ce travail, ces mêmes paramètres sont utilisés dans le modèle DISQUAC pour prédire les diagrammes d'équilibre liquide – solide de systèmes ternaires ainsi que les diagrammes d'équilibre liquide – solide des systèmes binaires correspondants.

Les systèmes ternaires étudiés dans ce travail sont :

1-chlorobutane + benzène + heptane

2-chlorobutane + benzène + heptane

2-méthyl 2-chloro propane + benzène + heptane

Les systèmes binaires correspondants aux trois mélanges ternaires sont les suivants :

Benzène + heptane

1-chlorobutane + benzène

1-chlorobutane + heptane

2-chlorobutane + benzène

2-chlorobutane + heptane

2-méthyl 2-chloro propane + benzène

2-méthyl 2-chloro propane + heptane

Partie expérimentale

Produits utilisés :

Les produits que nous avons utilisés dans notre étude ont une structure chimique simple. Se sont: Benzène, n-Heptane, 1-Chlorobutane, 2-Chlorobutane et 3-Chlorobutane. Nous avons utilisé ces produits sans purification supplémentaire.

L'origine et le degré de pureté de ces produits sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1

Produits	Formule brute	Origine	pureté
Benzène	C_6H_6	Fluka Purum	> 99 %
n-Heptane	$n-C_7H_{16}$	Fluka Purum	> 99 %
1-Chlorobutane	C_4H_9CL	Fluka Purum	> 99 %
2-Chlorobutane	C_4H_9CL	Fluka Purum	> 98 %
3-Chlorobutane	C_4H_9CL	Fluka Purum	> 99 %

Appareillage

Pour la détermination expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide solide, un appareil dérivé de celui de Smit [2] [3] a été utilisé. Nous avons procédé par montée de température et les températures d'équilibre ont été détectées à l'aide de thermocouples cuivre constantan et d'un enregistreur SERVOTRACE de type SETARAM.

Lors de la montée en température, la vitesse de chauffage est de l'ordre de 0.5 degrés par minute. Les températures ont ainsi été déterminées avec une précision de l'ordre de 0.05 degrés.

La figure 1 représente l'appareil d'analyse thermique de Smit utilisé dans le présent travail.

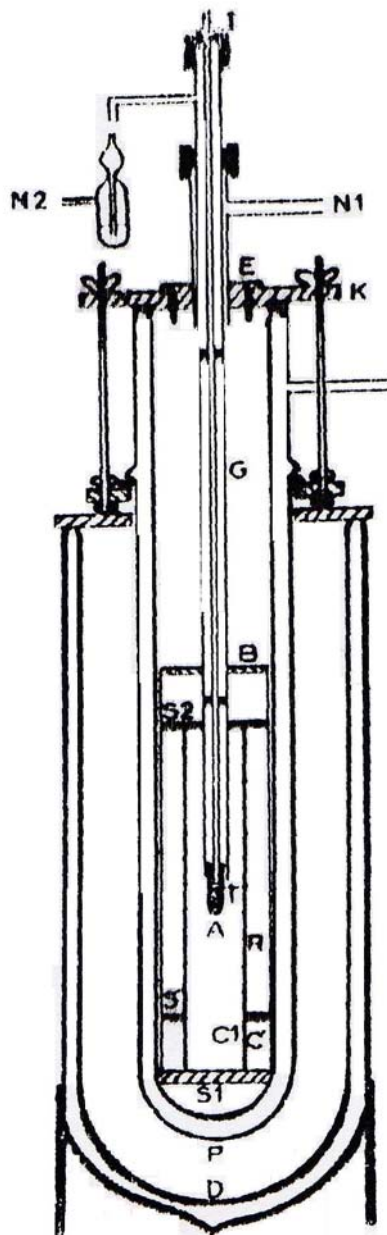


Figure 1. : Appareil d'analyse thermique de Smit

*N₁,N₂ :Entrée, sortie d'azote gazeux ;E : Fiche de connexion de thermocouples ;
K : Boulons d'assemblage ; G : Guide en verre ;T : Thermocouple ;R : Résistance
pour chauffage ; A : Cellule de mesure ;P : Double paroi en verre ; D : Vase de
Dewar contenant de l'azote liquide ; S₁ : Support en teflon.*

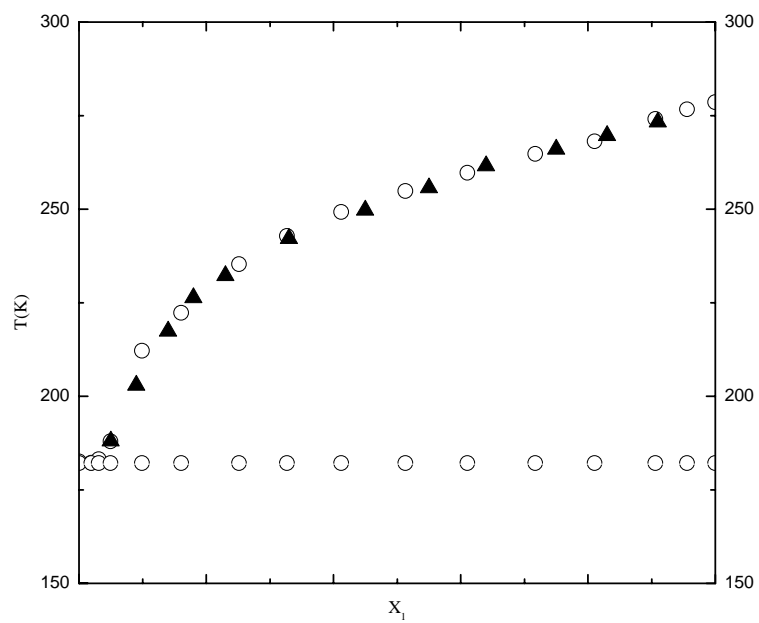


Figure 2. Binaire 1-benzène(1)+heptane(2)
Cercles : mesures ; triangles pleins : littérature

Résultats expérimentaux

Dans tout le domaine de compositions, les systèmes étudiés ne présentent pas de solutions solides et la miscibilité est totale. Les systèmes binaires présentent deux branches de liquidus classiques avec des eutectiques simples.

Système binaire benzène + heptane

Le diagramme d'équilibre liquide solide du système binaire formé par le benzène et l'heptane a déjà fait l'objet d'étude dans la littérature [3]. L'écart à l'idéalité pour ce système reste moyennement important. Les coordonnées du point eutectique sont proches de celles du corps pur heptane. Les résultats expérimentaux que nous présentons dans ce travail sont en bon accord avec ceux de la littérature, comme le montre la Figure 2.

Systèmes binaires dérivés chlorés + benzène

Les systèmes binaires formés par les dérivés chlorés + benzène ont un comportement pratiquement idéal. Les grandeurs d'excès telles que G^E [4] et H^E [5] le confirment. Dans ces systèmes binaires le point eutectique est pratiquement confondu avec le corps pur du dérivé chloré.

Système binaire dérivés chlorés + heptane

L'écart à l'idéalité pour ces systèmes binaires est du même ordre de grandeur que celui dans le mélange benzène + heptane. On remarque aussi que les coordonnées du point eutectique sont proches de celles du corps pur du dérivé chloré.

Systèmes ternaires dérivés chlorés + benzène + heptane

A notre connaissance, Il n'y a pas de valeurs de comparaison dans la littérature pour ce type de mélanges ternaires. Les nappes de liquidus sont simples (comme les lignes de liquidus

dans les systèmes binaires correspondants) et le point eutectique ternaire est pratiquement confondu avec le corps pur dérivés chloré.

Partie Théorique

Dans la méthode DISQUAC [1], l'expression de l'enthalpie libre molaire partielle d'excès d'un constituant i dans un mélange est donné comme la contribution de trois termes : Une partie combinatoire due à la différence de taille entre les molécules, une partie dispersive (pour les contacts non polaires) et une partie quasi chimique (pour les contacts polaires).

$$\frac{g_i^E}{RT} = \frac{g_{iComb}^E}{RT} + \frac{g_{idis}^E}{RT} + \frac{g_{iquac}^E}{RT} \quad (1)$$

Partie combinatoire

La partie combinatoire est celle définie par Flory. Son expression est :

$$\frac{g_{iComb}^E}{RT} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 \quad (2)$$

Φ_i est la fraction volumique du constituant i . La fraction volumique Φ_i est définie comme :

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_i x_i r_i} \quad (3)$$

où x_i est la fraction molaire du constituant i dans le mélange et r_i le volume réduit relatif au constituant i . le volume r_i est calculé par la méthode de contribution de groupe de Bondi [6].

Partie dispersive

Dans la méthode DISQUAC, la partie dispersive de l'enthalpie libre molaire partielle d'excès est donnée par la relation suivante :

$$\frac{g_{idis}^E}{RT} = \frac{q_i}{RT} \left[\sum_{j=1}^m \xi_j g_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \xi_j \xi_k g_{jk} \right] \quad (4)$$

Dans la relation (4) le terme $\frac{g_{ij}}{RT}$ est tel que :

$$\frac{g_{ij}}{RT} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) \frac{g_{stdis}}{RT} \quad (5)$$

Le terme ξ_i est définie comme étant la fraction de surface du constituant i dans le mélange.

Son expression est donnée par : $\xi_i = \frac{x_i q_i}{\sum_i x_i q_i}$ où q_i est la surface relative du constituant i. La

surface q_i est calculée par la méthode de contribution de groupe de Bondi [6].

Partie quasi - chimique

La partie quasi - chimique de l'enthalpie libre molaire partielle d'excès est définie par l'expression suivante :

$$\frac{g_{iquac}^E}{RT} = Z q_i \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s} \quad (6)$$

où Z est comme étant le nombre d'orientations (comparable au nombre de coordination). Dans la méthode DISQUAC, la valeur de Z est fixée égale à 4. α_{si} est la fraction de surface de type s sur une molécule de type i. On a alors :

$$\alpha_{si} = \frac{q_{si}}{q_i} \text{ et } \alpha_s = \sum_i \xi_i \alpha_{si}$$

Les grandeurs X_s et X_{si} sont les solutions du système suivant appelé système de Barker :

$$X_s (X_s + \sum_t X_t \eta_{st}) = \alpha_s \text{ avec } \eta_{st} = \exp\left(-\frac{g_{stquac}}{ZRT}\right)$$

Les paramètres $\frac{g_{st}}{RT}$ dépendent de la température comme suit :

$$\frac{g_{st}}{RT} = \frac{g_{st}}{RT_o} + \frac{h_{st}}{RT_o} \left[\frac{T_o}{T} - 1 \right]$$

Les paramètres $\frac{h_{st}}{RT_o}$ peuvent être supposés indépendant de la température.

Les groupes en présence dans le mélange étudié sont :

- Un groupe alcane noté a.
- Un groupe chlore primaire noté d₁.
- Un groupe chlore primaire noté d₂.
- Un groupe chlore primaire noté d₃.
- Un groupe aromatique noté b.

Les paramètres géométriques r_i et q_i ainsi que les paramètres énergétiques d'inter-échange $\frac{g_{st}}{RT_0}$ et $\frac{h_{st}}{RT_0}$ sont disponibles dans la littérature [1,4]. Dans les tableaux 2 et 3 sont consignés respectivement les paramètres géométriques et les paramètres énergétiques d'inter-échange .

Tableau 2: Paramètres géométriques

Constituant i	r_i	q_i	α_{ai}	α_{bi}	α_{di}
Heptane	4.5847	3.7897	1.0000	0.0000	0.0000
Benzène	2.8248	2.0724	0.0000	1.0000	0.0000
1-chlorobutane	3.2699	2.7483	0.7742	0.0000	0.2258

Tableau 3: Quelques paramètres énergétiques d'inter échange

Contact st	$\frac{g_{st(dis)}}{RT_0}$	$\frac{h_{st(dis)}}{RT_0}$	$\frac{g_{st(quac)}}{RT_0}$	$\frac{h_{st(quac)}}{RT_0}$
ab	0.250	0.560	0.000	0.000
ad	0.000	0.000	2.305	3.772
bd	0.980	1.350	0.000	0.000

Dans les calculs, le contact apolaire ab a été traité complètement en dispersif. De même le contact bd. Le contact polaire ad a été traité complètement en quasi - chimique.

Dans les figures 2 , 3 et 4 sont représentés les résultats expérimentaux , les résultats des calculs par le modèle DISQUAC et idéal des systèmes binaires 1-chlorobutane(1) + heptane(2) , benzène(1) + heptane(2) et benzene(1) + 1-chlorobutane(3).

Sur la figure 5 sont représentés les points expérimentaux sur des lignes à rapport de compositions constant dans le système ternaire 1-chlorobutane(1) + heptane(2) + benzène(3) .

La coupe à $\frac{x_1}{x_2} = \frac{1}{3}$ dans ce même ternaire est représentée dans la figure 6. Les résultats expérimentaux y sont comparés avec ceux des calculs par le modèle DISQUAC.

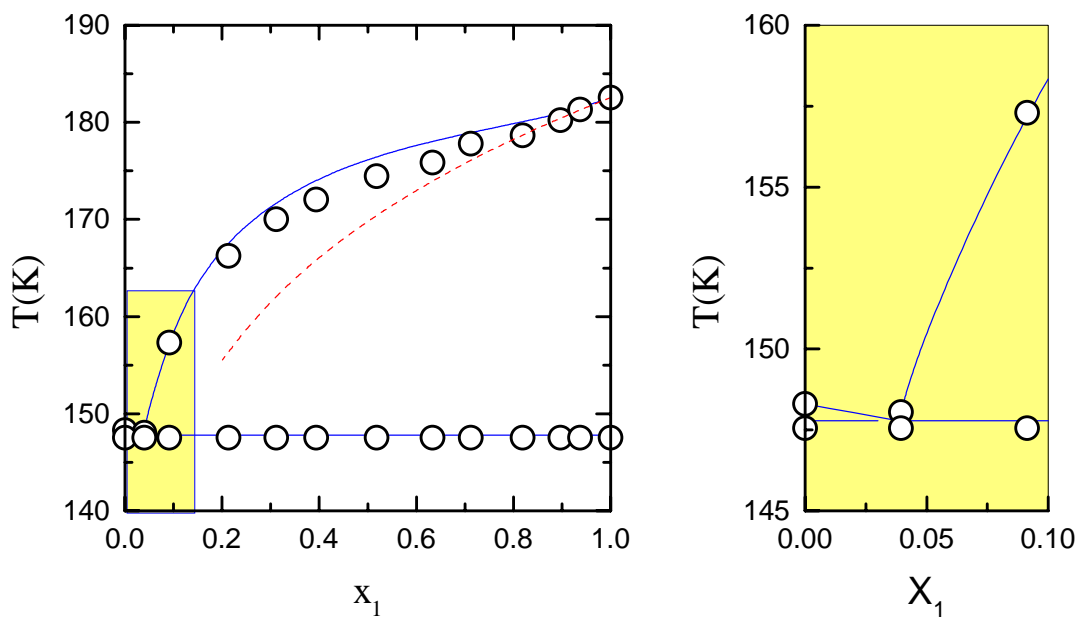


Figure 3. Binaire 1-chlorobutane(1)+heptane(2)
Points : mesures ; ligne pleine : Calcul DISQUAC

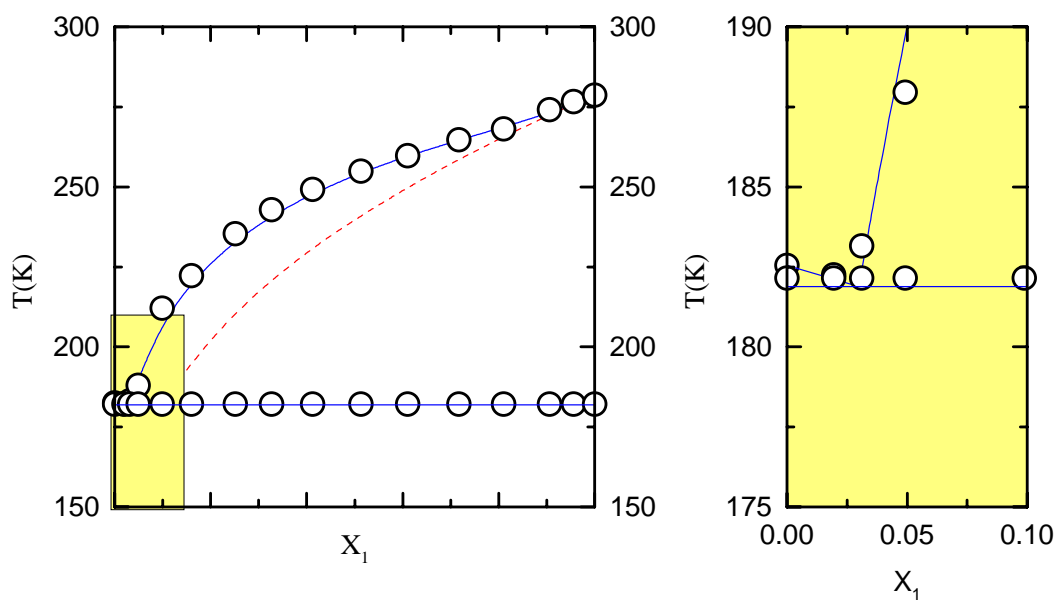


Figure 4. Binaire benzene(1 +)heptane(2)
Ponts : mesures ; ligne pleine : Calcul DISQUAC

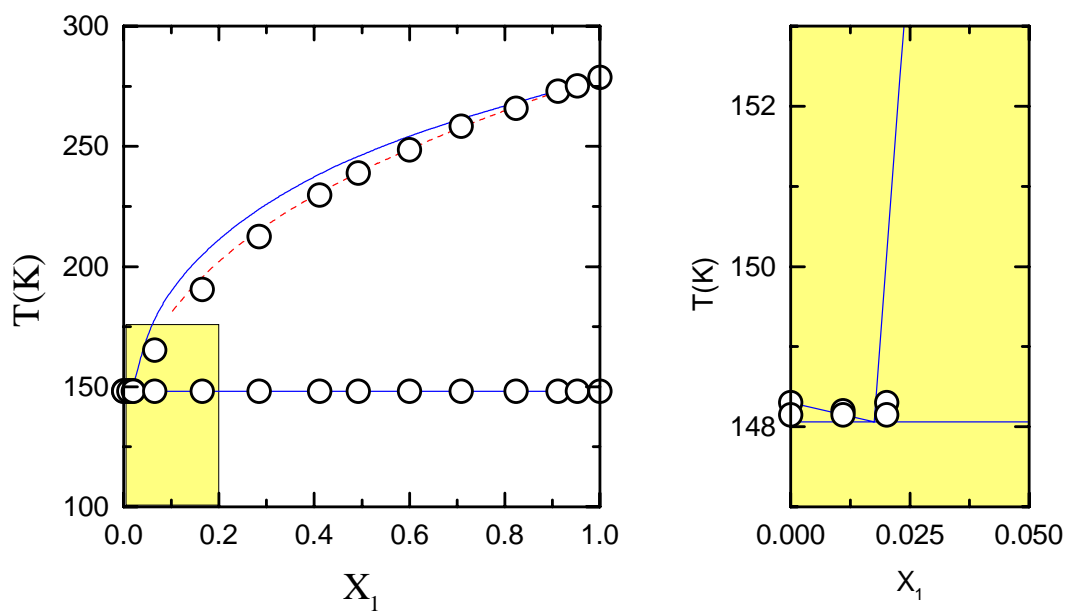


Figure 5. Binaire benzene(1)+ 1-chlorobutane(2)
Points : mesures ; ligne pleine : Calcul DISQUAC

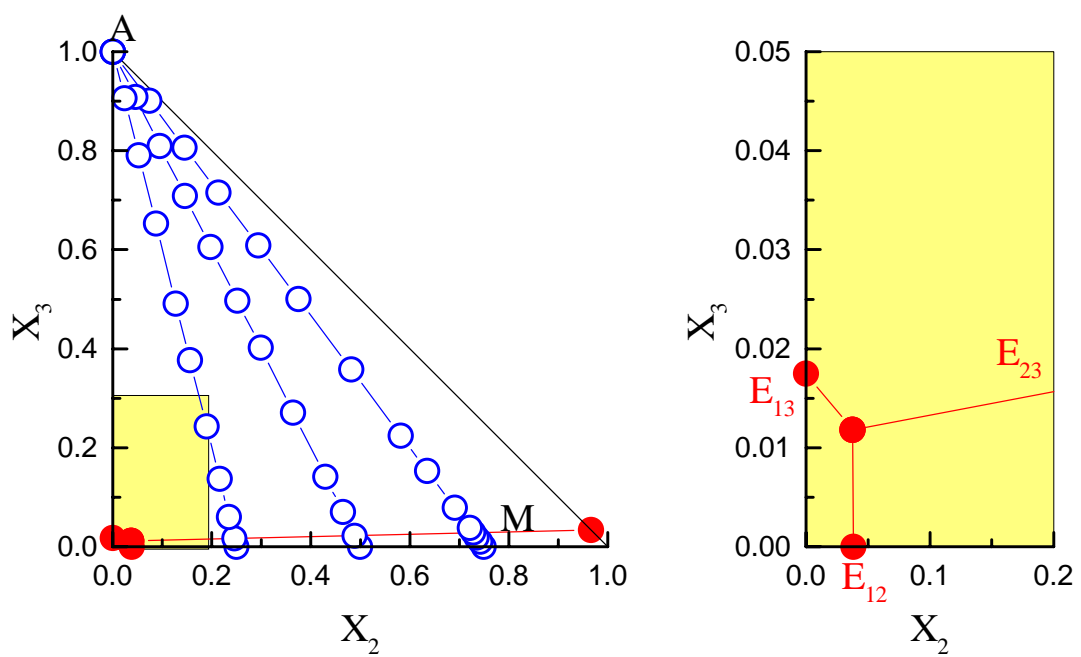


Figure 6. Ternaire 1-chlorobutane(1)+heptane(2)+benzene(3) :
Points expérimentaux sur des lignes à rapport de compositions constant.

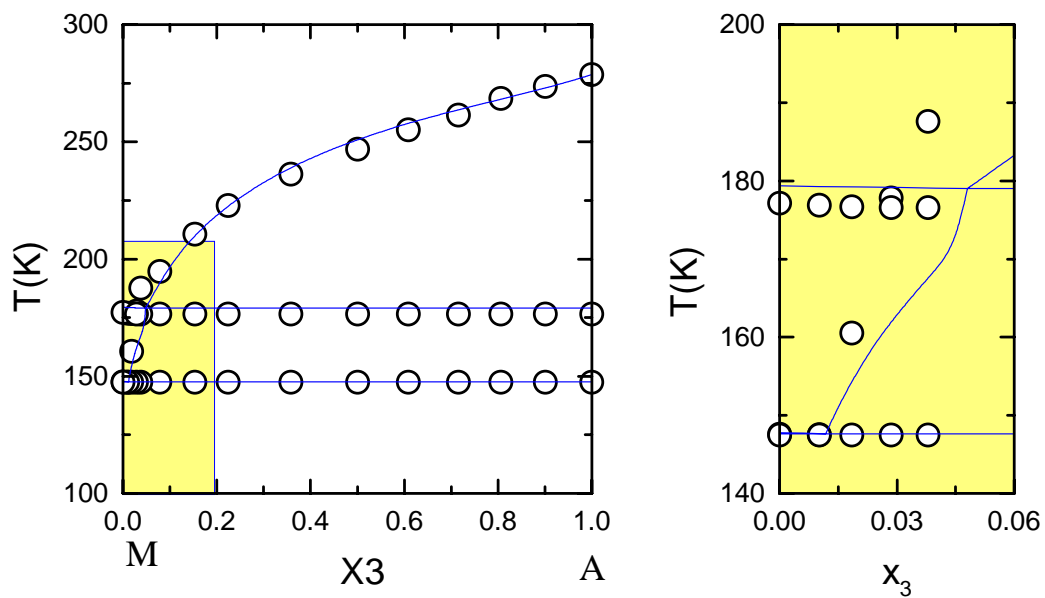


Figure 7. Ternaire 1-chlorobutane(1)+heptane(2)+benzene(3)
Coupe $x_1/x_2 = 1/3$: Ponts : mesures ; ligne pleine : Calcul DISQUAC

Conclusion :

Dans l'ensemble les résultats obtenus par le modèle DISQUAC sont en bon accord avec ceux de l'expérience, comme le montrent les figures 3 , 4, 5 et 6. Il faut remarquer cependant que les molécules impliquées dans ces systèmes sont relativement simples (pas de phénomène d'association). De plus, les écarts à l'idéalité dans les mélanges étudiés sont moyennement importants. La simplicité des molécules et le faible écart à l'idéalité font que l'hypothèse fondamentale sur laquelle repose la méthode de groupe DISQUAC (les paramètres de groupes restent inchangés quelle que soit la molécule où ils sont impliqués) reste vérifiée et le modèle prévoit assez correctement les diagrammes de phase liquide – solide aussi bien pour les mélanges binaires que ternaires dans la classe des systèmes étudiés (alcanes, chloroalcanes et aromatiques).

Références :

- [1] H.V. Kehiaian, JPE Grolier et G.C. Benson, J. Chem. Phys. , 11-12 (1978)75
- [2] W.M. Smit, Rec. Trav. Chim., 75(1956) 1309
- [3] J. Jose, M.A. Michou – Saucet et L.M. Riollot, Thermochim. Acta 68(1983) 207
- [4] O. Dahmani, Thèse
- [5] O. Dahmani and I. Wichterle, FPE
- [6] A.Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. John Wiley, New York 1968. P. 502

SOMMAIRE

INTRODUCTION	2
---------------------------	----------

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES EQUILIBRES LIQUIDE – SOLIDE

I.1. Introduction	5
I.2. Généralités sur l'équilibre liquide-solide	6
I.2.1. Conditions d'équilibres entre phase	
I.2.2. Règle des phases	
I.3. Equilibre liquide – solide dans les systèmes binaires.....	7
I.3.1. Relations générales	
I.3.2. Solubilité idéale	
I.3.3. Courbes de refroidissement	
I.3.4. Système binaire	
I.4. Equilibre liquide – solide dans les systèmes ternaires.....	14
I.4.1. Relations générales	
I.4.2. Diagramme idéal	
I.4.3. Courbes de refroidissement	

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Produits utilisés.....	24
II.2. Détermination des diagrammes d'équilibre Liquide – Solide... ..	25
II.2.1. Méthodes utilisées	
II.2.2. Description de l'appareillage	
II.2.3. Etalonnage des thermocouples	
II.2.4. Mode opératoire	
II.2.5. Courbes de refroidissement et de chauffage	
II.3. Etablissement des diagrammes d'équilibre Liquide – Solide	34

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. Diagrammes d'équilibre Liquide – Solide.....	36
III.2. Résultats expérimentaux	37
III.2. Corrélation des diagrammes d'équilibres liquide-solide.....	39
III.4. Détermination expérimentale des Chaleurs de fusion des corps purs.....	39

CHAPITRE IV : PARTIE THEORIQUE

IV.1. Introduction.....	66
IV.2. Diagrammes d'équilibre liquide – solide.....	66
IV.3. Modèle DISQUAC.....	67
IV.4. Les équations du modèle DISQUAC.....	68
IV.5. Application du modèle DISQUAC.....	71
IV.6. Conclusion	73

CONCLUSION GENERALE.....	94
---------------------------------	-----------

BIBLIOGRAPHIE.....	97
---------------------------	-----------

LISTE DES SYMBOLES.....	103
--------------------------------	------------

Introduction

Introduction générale

L'étude des diagrammes d'équilibres liquide-solide des systèmes binaires et ternaires a une importance primordiale aussi bien sur le plan expérimentale et technique que sur le plan théorique.

En effet, sur le plan expérimental, la détermination des diagrammes d'équilibre liquide-solide permet d'identifier et de localiser les différentes phases en présence en fonction de la température et de la composition du système. La formation de composés intermédiaires peut aussi être mise en évidence lors de l'établissement expérimental d'un diagramme de phase liquide-solide. Cet aspect expérimental est lié aussi au processus de cristallisation fractionnée souvent utilisé comme procédé de séparation. Dans ce cas les données expérimentales sont utiles et nécessaires pour le dimensionnement de l'unité de séparation.

L'intérêt théorique réside dans l'application de modèles prédictifs pouvant tenir compte des différents types d'interactions inter et intra moléculaires dans les mélanges étudiés. Parmi les modèles prédictifs en thermodynamique, les modèles à contribution de groupes restent sur bien des aspects des outils très pratiques pour la prévision de propriétés thermodynamiques de nombreuses classes de produits. Ainsi, des modèles comme ASOG, UNIFAC et DISQUAC ont été largement testés sur le calcul de diagrammes de phases dans de nombreux systèmes binaires. Cependant ces modèles ont été beaucoup moins testés sur des mélanges ternaires et particulièrement dans le cas des équilibres liquide-solide.

Ce travail a un double intérêt. Le premier est l'étude expérimentale des diagrammes d'équilibres liquide-solide de mélanges binaires et ternaires formés de trois dérivés chlorés (trois isomères du chlorobutane), de l'heptane et du benzène. Les dérivés chlorés sont d'une grande utilité dans les opérations de synthèses et sont aussi largement utilisés dans l'industrie (pesticides, insecticides, désherbants). La détermination de leurs propriétés thermodynamiques à l'état pur et dans des mélanges est alors nécessaire et utile. Dans ce, si dans la littérature on trouve beaucoup de résultats expérimentaux sur des dérivés chlorés intervenant dans des mélanges binaires, il y a par contre très peu de données expérimentales sur des mélanges ternaires en général. De manière particulière, nous n'avons pas trouvé dans la littérature des données d'équilibre liquide-solide de systèmes ternaires concernant les isomères du chlorobutane. Cet aspect constitue alors une originalité dans ce travail et dans cette partie expérimentale plus précisément.

Le deuxième intérêt est d'ordre théorique. En effet, les dérivés chlorés faisant l'objet d'étude dans ce travail sont les trois isomères suivants du chlorobutane : Le 1-chlorobutane, le 2-chlorobutane et 2-méthyl 2-chloro propane. Ces trois composés ont les particularités suivantes : Dans le 1-chlorobutane, le groupe chlore se trouve sur un carbone primaire. Dans le 2-chlorobutane, le groupe chlore se trouve sur un carbone secondaire et enfin ce même groupe chlore se trouve sur un carbone tertiaire dans le 2-méthyl 2-chloro propane.

Une des hypothèses fondamentales des modèles à contribution de groupes est la constance de cette contribution quelque soit la molécule où ce groupe est engagé. Dans les faits cette propriété dépend de l'entourage du groupe considéré. Parmi ces effets d'entourage, on peut citer l'effet de proximité et l'effet stérique. Dans les méthodes de groupes il est alors recommandé quand c'est possible de compiler des paramètres différents pour le même groupe en fonction de son entourage. Dans les trois isomères du chlorobutane, le groupe chlore est de plus en plus encombré du 1-chlorobutane au 2-méthyl,2-chloro propane. Cet effet stérique peut être pris en compte en attribuant des paramètres adéquats aux trois groupes de chlore.

Dans le présent travail, nous avons choisi de tester les capacités prédictives du modèle à contribution de groupe DISQUAC [1]. Ce test est mené à travers le calcul de diagrammes d'équilibres liquide-solide dans des systèmes binaires contenant ces trois dérivés chlorés avec l'heptane et le benzène. Dans ces calculs il a été tenu compte des effets stériques relatifs à chaque type de groupe chlore. Les calculs sont comparés aux résultats expérimentaux. Ce test est aussi mené avec le calcul des équilibres liquide-solide de systèmes ternaires contenant les trois isomères du chlorobutane. Il faut souligner que nous n'avons pas trouvé dans la littérature des résultats de calculs DISQUAC concernant des équilibres liquide-solide de ces systèmes ternaires.

Dans le chapitre I des généralités sur les équilibres liquide-solide sont présentées. Un intérêt particulier y est accordé aux systèmes ternaires.

Le chapitre II est réservé à la partie expérimentale : Techniques utilisées et modes opératoires.

Les résultats expérimentaux et leurs corrélations sont présentés dans le chapitre III.

Dans le chapitre IV les équations générales du modèle statistique à contribution de groupes DISQUAC sont présentées. Les résultats de l'application de ce modèle sont présentés sous formes de graphes où il est possible de les comparer avec les mesures.

Une conclusion générale avec discussion est présentée sur les résultats expérimentaux ainsi que sur la capacité du modèle DISQUAC à prédire les diagrammes d'équilibres liquide-solide dans systèmes à multi composants tels que les systèmes ternaires faisant l'objet d'étude dans ce travail.

Chapitre I :
Généralités sur les équilibres
liquide-solide

Chapitre I : Généralités sur les équilibres liquide-solide

I.1. Introduction

L'exposé qui suit n'est pas une présentation exhaustive des différents types de diagrammes d'équilibre liquide-solide dans les mélanges binaires et ternaires. Le but essentiel de cette partie est de se familiariser à l'étude d'un diagramme d'équilibre liquide – solide dans un système ternaire. Il est bien connu que l'établissement d'un diagramme d'équilibre entre phases solides et liquides est souvent une opération très longue et fastidieuse quand on sait qu'il peut y avoir formation de composés intermédiaires, de solutions solides, de zones de non miscibilités, etc....

Dans ce cadre nous nous limiterons donc aux cas d'un mélange ternaire ayant les particularités suivantes :

- a) - Miscibilité totale des trois constituants du système ternaire à l'état liquide : Cela signifie qu'il n'y a pas de zones de non miscibilités. L'existence d'un domaine du diagramme où les constituants ne sont pas miscibles impliquerait une étude de miscibilité supplémentaire dans ce domaine particulier.
- b) - Il n'y a pas de formation de solutions solides dans tout le domaine de compositions. Cela suppose que la phase solide est formée des corps purs formant le système ternaire (selon la région considérée du diagramme).
- c) - Il n'y a pas de formation de composés intermédiaires qui rendraient l'établissement du diagramme d'équilibre liquide – solide moins simple.

Quand les trois conditions précédentes sont satisfaites, l'allure d'un diagramme de phase liquide – solide est plus simple. C'est le cas par exemple dans un système binaire où on a deux branches de liquidus se coupant en un invariant (eutectique) simple. Dans un système ternaire on a des nappes de liquidus (surfaces provenant des trois binaires formant le mélange ternaire) et se coupant en un invariant (eutectique) ternaire général.

Enfin quand les trois conditions citées précédemment sont aussi satisfaites, le calcul de la solubilité idéale, aussi bien dans les systèmes binaires que ternaires, devient facile en se basant uniquement sur les propriétés physiques des constituants purs telles que les chaleurs de fusion, les températures de fusion et les chaleurs spécifiques à pression constante des liquides et des solides de ces mêmes corps purs.

Dans l'exposé qui suit nous rappelleront donc uniquement quelques relations thermodynamiques de base permettant le calcul des diagrammes d'équilibre liquide – solide simples. On trouvera aussi dans ce qui suit un aspect descriptif des diagrammes d'équilibre liquide – solide satisfaisant les trois conditions précédentes (systèmes binaires, ternaires, différents types de coupes dans un système ternaire, etc....)

I.2. Généralités sur les équilibres liquide-solide :

Chapitre I : Généralités sur les équilibres liquide-solide

I.2.1. Conditions d'équilibre entre phases :

Les conditions générales régissant un équilibre entre phases sont celles des égalités des potentiels chimiques [2, 3]: Le potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange est le même dans toutes les phases où il se trouve. Si on considère un mélange à i constituants se répartissant entre deux phases α et β (liquide – vapeur, liquide – solide ou liquide – liquide), on peut alors écrire la série d'équations suivantes :

$$\begin{aligned}\mu_1^\alpha(T, P) &= \mu_1^\beta(T, P) \\ \mu_2^\alpha(T, P) &= \mu_2^\beta(T, P) \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_i^\alpha(T, P) &= \mu_i^\beta(T, P)\end{aligned}\tag{I.1}$$

Dans le système d'équations (I.1), on a i équations (autant d'équations que de constituants).

L'expression du potentiel chimique du constituant i dans une phase α s'écrit de manière générale comme :

$$\mu_i^{(\alpha)}(T, P) = \mu_{i-pur}^{o(\alpha)}(T) + RT \ln(a_i^\alpha)\tag{I.2}$$

où $\mu_{i-pur}^{o(\alpha)}(T)$ est le potentiel chimique du constituant i pur dans la phase α à la pression standard $P=1\text{atm.}$, à la température T et dans le même état physique que la solution. a_i^α est l'activité du constituant i dans le mélange constitué par la phase α .

Dans le cas où la phase α est une phase condensée (liquide ou solide) l'activité a_i^α s'écrit comme :

$$a_i^\alpha = x_i^\alpha \gamma_i^\alpha\tag{I.3}$$

où x_i^α est la fraction molaire du constituant i dans le mélange (phase α) et γ_i^α son coefficient d'activité.

Le coefficient d'activité γ_i^α peut être évalué expérimentalement ou déduit de l'expression analytique de l'enthalpie libre molaire totale d'excès (Redlich – Kister, modèles semi empiriques, de groupes ou autres) [4, 5].

Chapitre I : Généralités sur les équilibres liquide-solide

I.2.2. Règle des phases :

La règle des phases est un moyen important pour savoir comment résoudre les équations régissant un équilibre entre phases telles que les équations (I.1).

En effet cette règle qui se démontre, donne le nombre de variables nécessaires et suffisantes pour pouvoir décrire un équilibre. Ce nombre est aussi appelé variance d'un système et est souvent noté par v . Son expression est :

$$v = n + 2 - \varphi \quad (\text{I.4})$$

où :

n : est le nombre de constituants indépendants dans le mélange. Si on n'a pas de réactions chimiques dans le système étudié, le nombre de constituants indépendants n est égal au nombre de constituants dans le mélange.

φ : est le nombre de phases en équilibre dans le système étudié.

Le nombre 2 figurant dans l'équation (I.4) est relatif aux deux variables thermodynamiques que sont la température T et la pression P .

I.3. Equilibre liquide – solide dans les systèmes binaires

I.3.1 Relations générales :

On considère une solution formée de deux constituants A et B. On considère aussi deux phases en équilibre : L'une liquide et l'autre solide. Soient x_A et x_B les fractions molaires respectivement des constituants A et B.

Conformément aux équations (I.1) et (I.2), on peut écrire :

$$\mu_A^{(\varphi\text{-liq.})}(T, P) = \mu_{A\text{-pur}}^{o(\varphi\text{-liq.})}(T) + RT \ln(a_A^{(\varphi\text{-liq.})}) ; \mu_A^{(\varphi\text{-sol.})}(T, P) = \mu_{A\text{-pur}}^{o(\varphi\text{-sol.})}(T) + RT \ln(a_A^{(\varphi\text{-sol.})})$$

et

$$\mu_B^{(\varphi\text{-liq.})}(T, P) = \mu_{B\text{-pur}}^{o(\varphi\text{-liq.})}(T) + RT \ln(a_B^{(\varphi\text{-liq.})}) ; \mu_B^{(\varphi\text{-sol.})}(T, P) = \mu_{B\text{-pur}}^{o(\varphi\text{-sol.})}(T) + RT \ln(a_B^{(\varphi\text{-sol.})}) \quad (\text{I.5})$$

A l'équilibre on a alors :

$$\mu_{A\text{-pur}}^{o(\varphi\text{-liq.})}(T) + RT \ln(a_A^{(\varphi\text{-liq.})}) = \mu_{A\text{-pur}}^{o(\varphi\text{-sol.})}(T) + RT \ln(a_A^{(\varphi\text{-sol.})}) \quad (\text{I.6})$$

et

Chapitre I : Généralités sur les équilibres liquide-solide

$$\mu_{B-pur}^{o(\varphi-liq.)}(T) + RT \ln(a_B^{(\varphi-liq.)}) = \mu_{B-pur}^{o(\varphi-sol.)}(T) + RT \ln(a_B^{(\varphi-sol.)}) \quad (I.7)$$

Si on considère que le mélange est idéal et en tenant compte du fait que la phase solide est un solide pur ($a_i^{(\varphi-sol.)} = 1$), alors les équations (I.6) et (I.7) deviennent :

$$\mu_{A-pur}^{o(\varphi-liq.)}(T) + RT \ln(x_A^{(\varphi-liq.)}) = \mu_{A-pur}^{o(\varphi-sol.)}(T)$$

et

$$\mu_{B-pur}^{o(\varphi-liq.)}(T) + RT \ln(x_B^{(\varphi-liq.)}) = \mu_{B-pur}^{o(\varphi-sol.)}(T) \quad (I.8)$$

D'où :

$$\ln(x_A^{(\varphi-liq.)}) = (\mu_{A-pur}^{o(\varphi-sol.)}(T) - \mu_{A-pur}^{o(\varphi-liq.)}(T))/RT$$

et

$$\ln(x_B^{(\varphi-liq.)}) = (\mu_{B-pur}^{o(\varphi-sol.)}(T) - \mu_{B-pur}^{o(\varphi-liq.)}(T))/RT \quad (I.9)$$

En se rappelant que les potentiels chimiques standards des corps purs figurant dans les deux expressions précédentes ne sont rien d'autres que les enthalpies libres standards molaires de ces mêmes corps purs, on obtient alors :

$$\mu_{A-pur}^{o(\varphi-sol.)}(T) - \mu_{A-pur}^{o(\varphi-liq.)}(T) = -\Delta g_{A-fusion}^o(T) = -(\Delta h_{A-fusion}^o - T\Delta s_{A-fusion}^o)$$

et

$$\mu_{B-pur}^{o(\varphi-sol.)}(T) - \mu_{B-pur}^{o(\varphi-liq.)}(T) = -\Delta g_{B-fusion}^o(T) = -(\Delta h_{B-fusion}^o - T\Delta s_{B-fusion}^o) \quad (I.10)$$

Si on considère les équilibres liquide – solide des corps pur A et B , on peut écrire :

$$\Delta g_{A-fusion}^o(T_{A-fusion}) = (\Delta h_{A-fusion}^o - T_{A-fusion}\Delta s_{A-fusion}^o) = 0$$

et

$$\Delta g_{B-fusion}^o(T_{B-fusion}) = (\Delta h_{B-fusion}^o - T_{B-fusion}\Delta s_{B-fusion}^o) = 0 \quad (I.11)$$

$$D'où : \quad \Delta s_{A-fusion}^o = \frac{\Delta h_{A-fusion}^o}{T_{A-fusion}} \quad \text{et} \quad \Delta s_{B-fusion}^o = \frac{\Delta h_{B-fusion}^o}{T_{B-fusion}} \quad (I.12)$$

La combinaison des équations (I.9), (I.10) et (I.12) permet d'écrire :

$$\ln(x_A^{(\varphi-liq.)}) = -\frac{\Delta h_{A-fusion}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{A-fusion}} \right)$$

$$\ln(x_B^{(\varphi\text{-liq.})}) = -\frac{\Delta h_{B\text{-fusion}}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{B\text{-fusion}}} \right) \quad (\text{I.13})$$

De manière générale, on a les équations du type suivant :

$$\begin{aligned} \ln(x_A) &= -\frac{\Delta h_{A\text{-fusion}}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{A\text{-fusion}}} \right) \\ \ln(x_B) &= -\frac{\Delta h_{B\text{-fusion}}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{B\text{-fusion}}} \right) \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

Les équations (I.14) résultent des conditions générales régissant un équilibre liquide – solide dans un système binaire.

On remarque que dans un tel système les variables sont en principe la température, la pression, et les compositions x_A et x_B dans la phase liquide (la phase solide étant un corps pur). En tout on a donc 4 variables et 2 équations seulement.

Comme la pression est constante, donc connue, il ne reste que trois variables. Mais on dispose d'une troisième équation liant les fractions molaires :

$$x_A + x_B = 1 \quad (\text{I.15})$$

De sorte qu'il ne reste en définitive que deux variables : La température T et une fraction molaire x_A ou x_B . On dit que le système est bivariant.

La règle des phases nous renseigne que la variance d'un tel système est alors de $\nu = 2 + (2 - 1) - 2 = 1$. Cela veut dire qu'il suffit de connaître une des deux variables pour que l'autre soit déterminée. Cela est bien vérifié par les équations (I.14) liant soit x_A soit x_B à la température T.

I.3.2. Solubilité idéale :

En fait les équations (I.14) permettent de calculer les deux branches de liquidus dans le cas d'une solution idéale. C'est ce qui est appelé aussi solubilité idéale.

La combinaison des deux équations (I.14) permet d'en déduire les coordonnées du point d'intersection des deux branches de liquidus qui correspondent à celles du point eutectique. Une solution qui a la composition particulière de l'eutectique est en fait une solution « saturée en les deux constituants ». D'un point de vue effet thermique une telle solution se comporte comme un corps pur.

I.3.3. Courbes de refroidissement

Chapitre I : Généralités sur les équilibres liquide-solide

Pour établir les diagrammes expérimentaux d'équilibre liquide – solide on utilise ce qui est communément appelé l'analyse thermique simple. En fait d'autres techniques sont aussi utilisées comme les mesures de solubilité (détermination de concentrations à saturation à température constante), l'analyse thermique différentielle (ATD) ainsi que la calorimétrie.

Dans l'analyse thermique simple, on étudie l'évolution de la courbe de refroidissement (si on part d'un état liquide) ou de chauffage (si on part d'un état solide) en fonction du temps.

Un changement d'état physique de la matière étudiée (passage du liquide au solide dans le phénomène de cristallisation ou passage du solide au liquide dans le phénomène de fusion) est toujours accompagné d'un effet thermique : Lors d'une cristallisation on a un dégagement d'une certaine quantité de chaleur par unité de matière. On parle alors de chaleur latente de cristallisation caractéristique d'un corps pur. Lors d'une fusion on a absorption d'une certaine quantité de chaleur par unité de matière et on parle dans ce cas de chaleur latente de fusion. La pression ayant peut d'influence sur l'équilibre entre phases condensées et si en plus, comme c'est souvent le cas, on travaille à pression constante, ces chaleurs latentes de changements d'état s'identifient à la fonction enthalpie. Ces grandeurs sont alors notées Δh_{fusion}^o . En fait on a la relation suivante :

$$\Delta h_{fusion}^o = - \Delta h_{cristallisation}^o \quad (I.16)$$

En pratique les tables thermodynamiques donnent les chaleurs latentes de fusion d'un certain nombre de corps purs.

En suivant l'évolution de la température lors du refroidissement ou du chauffage d'un corps pur en fonction du temps, on peut observer un palier (température constante). Cette température constante correspond à la température de fusion du corps pur étudié.

Dans la figure (I.1), sont représentées les allures d'une courbe de refroidissement et de chauffage pour un corps pur.

Dans la figure (I.1) la courbe (a) est celle du refroidissement. Dans cette courbe on distingue trois parties essentielles.

Dans la première partie on a le refroidissement du liquide jusqu'à la température T_f où les premiers cristaux commencent à se former.

Il faut souligner que cette première partie de la courbe de refroidissement peut aller jusqu'en dessous de la température de fusion puis remonter rapidement. Ce phénomène est appelé surfusion.

Il est instable et dépend de beaucoup de paramètres tels que vitesse de refroidissement, la nature de la paroi du réacteur, l'agitation, etc... Il existe cependant des moyens techniques pour éliminer ce phénomène s'il devient assez gênant pour la détermination de la température de fusion.

Chapitre I : Généralités sur les équilibres liquide-solide

La deuxième partie de la courbe de refroidissement est constituée par ce qu'on appelle un palier caractérisé par une température constante et correspondant à la température de fusion. Pendant tout le temps Δt que dure ce palier, le liquide continue à cristalliser. C'est la chaleur latente dégagée lors de la cristallisation qui fait que le refroidissement est compensé de telle manière que la température reste constante pendant le temps Δt de changement d'état.

Quant à la troisième partie elle correspond au refroidissement du liquide complètement cristallisé.

La courbe (b) est obtenue quand on procède par chauffage. C'est une courbe pratiquement symétrique à celle du refroidissement avec le phénomène de surfusion en moins.

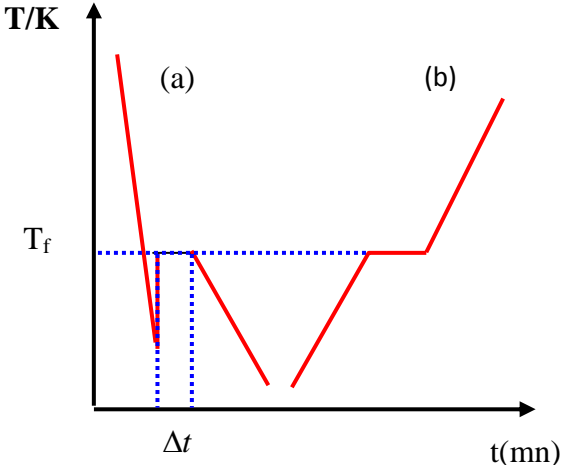


Figure (I.1): Courbes de refroidissement et de chauffage d'un corps pur.

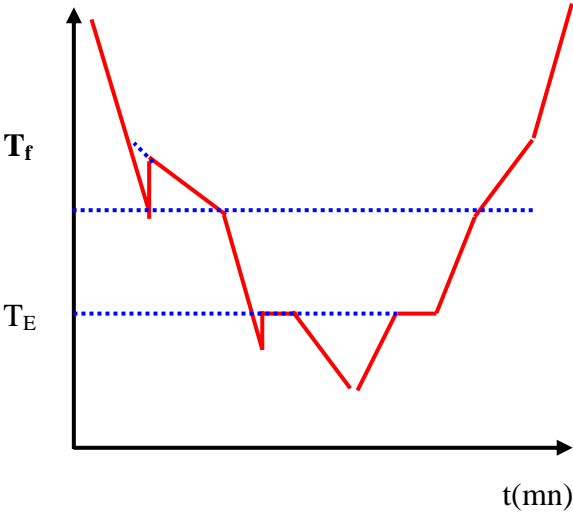


Figure (I.2) : Courbe de refroidissement d'un mélange binaire de composition donnée

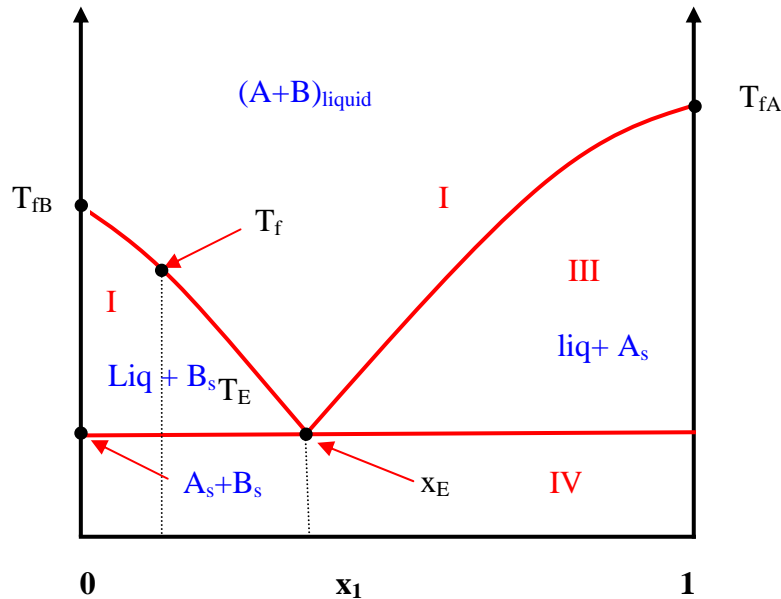


Figure (I.3) : Diagramme d'équilibre liquide – solide dans un système binaire.

En principe la méthode du refroidissement et celle du chauffage donnent la même température de fusion. Le phénomène de surfusion est quelquefois gênant dans les courbes de refroidissement des mélanges. Le chauffage est alors conseillé. Mais comme le soulignent certains auteurs le phénomène de surfusion peut être un « indicateur » de changement d'état, et dans ce cas il est beaucoup plus utile que gênant. En fait les deux méthodes peuvent être complémentaires.

Dans la figure (I.2) sont représentées les courbes de refroidissement et de chauffage dans un mélange binaire.

On remarque que sur la courbe de refroidissement il y a deux effets thermiques. Le premier effet thermique correspond au début de cristallisation (fusion) du mélange à la température T_f . Cette température ne correspond plus à un palier comme dans le cas d'un corps pur. Cela s'explique par le fait qu'au fur et à mesure que la cristallisation avance, on n'a pas la même composition de la phase liquide et en conséquence la chaleur latente libérée par unité de matière n'est plus constante. Au lieu d'un palier on a donc une portion de droite avec une certaine pente.

Quand la cristallisation avance, l'un des deux constituants sort de la phase liquide et se dépose à l'état solide pur. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que le liquide atteigne une composition particulière et propre au binaire considéré. Cette composition est appelée composition du point eutectique. Le liquide ayant cette composition particulière se déposera ou cristallisera « en bloc » comme un corps pur avec son effet thermique propre. Cela se manifestera aussi sur la courbe de refroidissement par un palier à une température particulière

Chapitre I : Généralités sur les équilibres liquide-solide

appelée température eutectique. Chaque binaire est caractérisé par son eutectique propre qui cristallisera toujours à la même température. C'est la longueur du pallier qui peut changer si on change un paramètre tel que la vitesse de refroidissement, la quantité de solution ou la composition de cette solution. Le point eutectique est alors appelé invariant. Les points eutectiques de certains mélanges bien définis sont même utilisés comme points fixes pour l'étalonnage de thermocouples ou d'autres appareillages de mesure.

I.3.4. Système binaire :

En déterminant expérimentalement les températures de fusion des deux corps purs ainsi que celles d'un certain nombre de mélanges à différentes compositions, on peut construire le diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire considéré.

Dans le cas du type de diagrammes auxquels on s'intéresse, le diagramme d'équilibre liquide-solide dans un système binaire sera donc formé de deux liquidus simples avec un invariant eutectique comme le montre la figure (I.3).

Le diagramme se divise en quatre parties distinctes :

Partie I : Les constituants A et B se trouvent à l'état liquide.

Partie II : On y trouve un liquide mixte et le constituant B à l'état solide pur.

Partie III : On y trouve un liquide mixte et le constituant A à l'état solide pur.

Partie IV : Le constituant A et le constituant B se trouvent séparément à l'état solide.

I.4 Equilibre liquide – solide dans les systèmes ternaires :

I.4.1 Relations générales :

Les conditions générales d'équilibre entre phases restent évidemment valables dans le cas d'un mélange à trois constituants A, B et C. Dans notre cas on a donc trois constituants et deux phases en équilibre (une liquide et une solide). De la même manière que dans le cas d'un binaire, l'égalité des potentiels chimiques conduit aux trois relations suivantes :

$$\begin{aligned}\ln(x_A) &= -\frac{\Delta h_{A-fusion}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{A-fusion}} \right) \\ \ln(x_B) &= -\frac{\Delta h_{B-fusion}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{B-fusion}} \right) \\ \ln(x_C) &= -\frac{\Delta h_{C-fusion}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{C-fusion}} \right)\end{aligned}\tag{I.17}$$

Chapitre I : Généralités sur les équilibres liquide-solide

Les variables décrivant le système ternaire sont la température T , la pression P et les trois compositions dans la phase liquide (les phases solides étant des solides purs). En tout, on a donc 5 variables et 3 équations. La pression étant constante il ne reste que 4 variables : T , x_A , x_B et x_C . Comme $x_A + x_B + x_C = 1$, on peut éliminer encore une variable de sorte qu'il ne restera que trois variables pour trois équations. Ce système peut alors trouver mathématiquement une solution.

L'application de la règle des phases donne comme valeur v de la variance : $v = 3 + (2 - 1) - 2 = 2$. En effet il suffit de connaître 2 variables parmi les trois pour que le système ternaire soit entièrement défini.

Exemples :

si on connaît T et x_A , on peut déduire x_B et donc x_C .

si on connaît T et x_B , on peut déduire x_A et donc x_C .

si on connaît x_A et x_B on peut déduire T et x_C .

I.4.2. Diagramme idéal :

Le calcul de la solubilité idéale se fait à l'aide des trois dernières équations. En pratique, pour des calculs réguliers et ordonnés, on choisit une ligne à rapport de compositions k constant comme par exemple $\frac{x_A}{x_B} = k$. On montre géométriquement que cette ligne part du sommet C et coupe le côté AB dans le rapport k .

Le calcul consiste alors à donner des valeurs à x_C . On en déduit alors x_B puis x_A selon les expressions suivantes :

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

$$x_A = k((1-x_C)/(k-1))$$

$$x_B = (1-x_C)/(k-1)$$

A k donné on fixe x_C puis on calcul T et x_B . On en déduit x_A . On répète cette opération pour le même rapport k et à différentes valeurs de x_C .

Cette méthode permet de calculer donc des points sur la surface de liquidus (Voir figure (I.5)).

L'invariant ternaire ou les coordonnées du point eutectique ternaire se calculent en combinant simultanément les trois équations (I.17). Dans un premier temps on résout pour déterminer la température eutectique (la somme des fractions molaires est égale à l'unité). La substitution de cette dernière dans chacune des trois équations (I.17) donne la composition de chaque constituant dans le mélange.

I.4.3. Courbes de refroidissement :

Dans les systèmes ternaires, on procède de la même façon que dans les corps purs ou dans les systèmes binaires pour déterminer les températures de début de cristallisation des mélanges et les autres invariants. Mais pour bien explorer le diagramme on est obligé de choisir ce qui est communément appelé des coupes : On peut alors par exemple choisir d'étudier un mélange à rapport de compositions constant k comme il y a été fait allusion précédemment.

Comme dans le cas des systèmes binaires, à chaque fois qu'il y a un changement d'état de la matière dans la solution, cela sera accompagné d'un effet thermique qui se traduira par un changement de pente sur la courbe de refroidissement.

En général une courbe de refroidissement dans un système ternaire a l'allure représentée dans la figure (I.4)

A la température T_1 c'est l'un des trois constituants qui commence à se déposer à l'état pur. Admettons que c'est le constituant A par exemple. A partir de la température T_2 le constituant A et un deuxième se déposent à l'état pur. Par exemple, en plus du constituant A, on a le constituant B qui se dépose à l'état pur.

A partir de la température T_E , à laquelle correspond une composition particulière x_{AE} , x_{BE} et x_{CE} , la solution se comporte comme un corps pur et les trois constituants A, B et C se déposent en même temps à l'état solide. En fait la température T_E et les compositions x_{AE} , x_{BE} et x_{CE} sont les coordonnées de l'eutectique ternaire.

Pour bien comprendre la nature des phases dans une courbe de refroidissement ternaire il est important de rappeler quelques notions sur les méthodes des coupes ternaires.

Sur la figure 5. on a une représentation dans l'espace (3D) du diagramme de phases liquide – solide d'un système ternaire. Sur le triangle des compositions ABC sont représentés en projection les trois eutectiques E_{AB} , E_{AC} et E_{BC} des binaires, l'eutectique ternaire E ainsi qu'une coupe à une température T. La coupe à la température T est un plan perpendiculaire aux axes des températures. Ce plan coupe les surfaces de liquidus selon des lignes. Ces lignes sont projetées sur le triangle des compositions et on obtient les isothermes correspondantes. Ces lignes représentent donc l'ensemble des points ternaires qui commencent à cristalliser à la même température T.

Dans un mélange ternaire, au premier effet thermique constaté sur la courbe de refroidissement c'est un seul composé qui se dépose à l'état pur (dans le cas simple du mélange ternaire qu'on considère ici). Le problème est de savoir quel est ce premier composé qui se dépose et quel est aussi le deuxième composé qui se déposera à l'état pur au deuxième effet thermique. Pour le savoir, il faut se baser sur les propriétés de ce qu'on appelle les surfaces réglées ou conoïdes.[6]

Chapitre I : Généralités sur les équilibres liquide-solide

Dans un système ternaire simple on peut délimiter six zones numérotées de 1 à 6 dans le triangle des compositions comme le montre la figure (I.6) (a).

Les surfaces $MNEE_{AB}$ et $PQEE_{AB}$ (figure (I.5)) sont deux surfaces réglées parmi les six autres qui peuvent être délimitées de la même manière. Entre les surfaces réglées et le plan d'eutexie ternaire se trouvent les domaines de trois phases (une phase liquide mixte et deux solides). Par exemple entre les surfaces réglées $MNEE_{AB}$ et $PQEE_{AB}$ et le plan d'eutexie, on trouvera une phase liquide contenant les trois composés et deux phases solides (composé A et composé B solides purs).

Entre les surfaces réglées ou conoïdes, se trouvent les domaines de deux phases (une phase liquide et une phase solide).

Ainsi, entre la surface réglée numéro 1 et la nappe de liquidus au dessus, on a deux phases : L'une liquide composée des trois constituants et l'autre solide, et constituée du corps pur B. Entre cette même surface réglée et le plan d'eutexie, on a trois phases : un liquide mixte et deux phases solides constituées des deux corps purs B et C.

Sur les figures (I.7) et (I.8) sont représentées les coupes XY, PM, KM et LM telles qu'elles sont définies sur les figures (I.6) (b) et (I.6) (c).

A titre d'exemple, nous discuterons la forme de la coupe PM représentée sur la figure (I.7) (b). En passant de P à M, on remarque qu'on traverse les trois surfaces réglées 6, 5 et 4. Le segment PM coupe la portion $E_{AB}E$ au point h. Le segment PM coupe aussi le segment AE au point j.

En partant du sommet B jusqu'au point h, on est toujours dans la zone 6. De ce fait le premier effet thermique va correspondre au dépôt du constituant B pur. Ce dépôt se poursuit toujours le long de PM jusqu'au point h (commun à la zone 5) où le composé A va à son tour commencer à se déposer (deuxième effet thermique). Ce dépôt se poursuit encore le long de la portion hE jusqu'au point E où le troisième constituant C commence lui aussi à se déposer (point eutectique ternaire). En résumé tous les points entre P et h « chutent sur le point h (coordonnées constantes) et ensuite sur E (invariant ternaire). On explique ainsi la ligne de liquidus en dessous de laquelle on a un liquide L et un solide B pur. En dessous de la portion qh (température constante.), on a un liquide et deux solides (A et B). En dessous du point eutectique tout est solide. Quelques points sont représentés sur la figure (I.7)(b) pour bien illustrer cette description.

Entre les points h et j, le problème est légèrement différent. A chaque point entre h et j correspond un rapport $\frac{x_B}{x_C}$ différent. En plus, on est dans la zone 5. De ce fait c'est le constituant A solide pur qui se dépose en premier. Ensuite, à des températures différentes et de plus en plus petites que celles de h, le deuxième composé (solide B pur) commencera à se déposer. Sur la figure (I.7) (b) et à droite du diagramme on a représenté les effets thermiques correspondants au point j.

Entre les points j et M, on est dans la zone 4. C'est toujours le composé A qui se dépose le premier et à l'état pur. Mais dans cette zone c'est le composé C qui se déposera après avec A et non le B. Si on part du point M, on a un binaire A+C. Le premier effet thermique sur une courbe de refroidissement correspondra au dépôt de A pur. Le deuxième effet thermique correspondra à l'eutectique E_{AC} (dépôt de A et C). Si on avance vers le point j en partant du point M, l'eutectique E_{AC} se déplacera sur la portion $E_{AC}E$ jusqu'à se confondre avec E pour le point j (commun aux deux zones 4 et 3). C'est ce qui explique le reste des régions du diagramme de la figure (I.7) (b).

Figure (I.4) : Courbe de refroidissement d'un mélange ternaire.

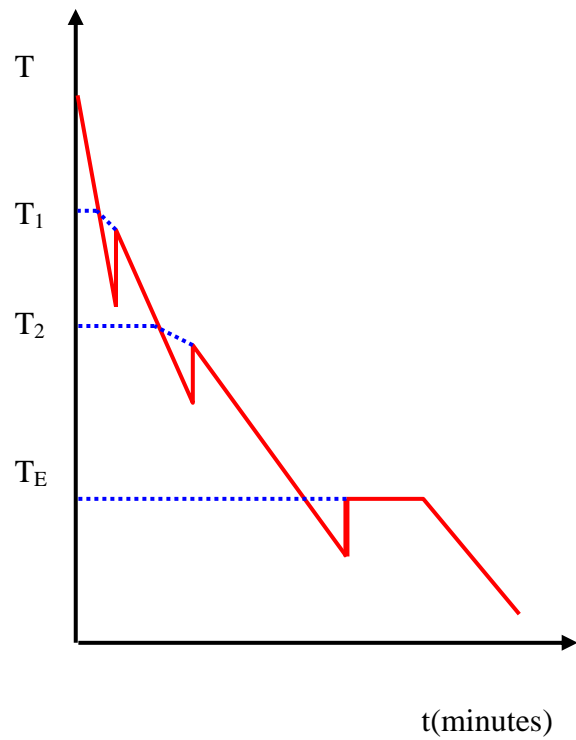


Figure (I.5) : Forme 3D d'un diagramme d'équilibre liquide – solide dans un système ternaire.

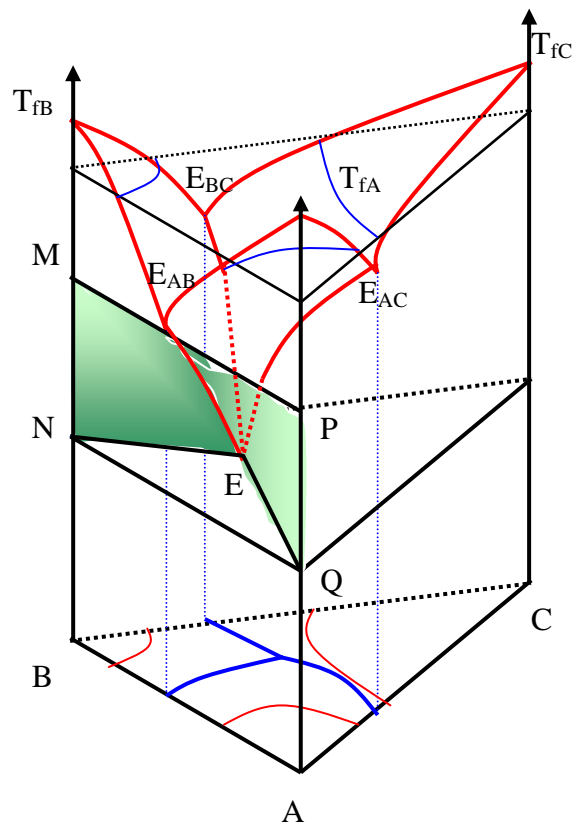
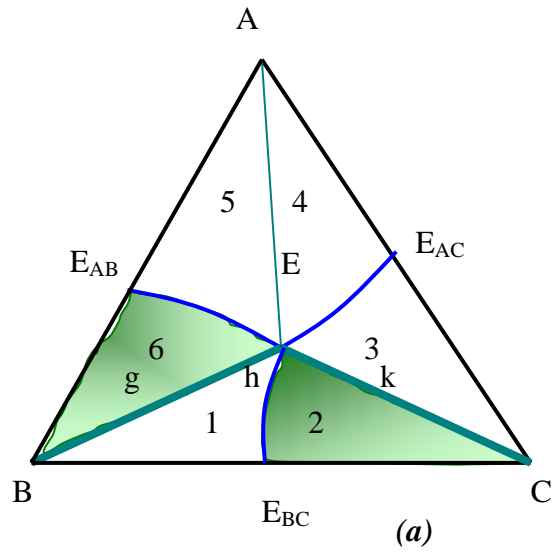
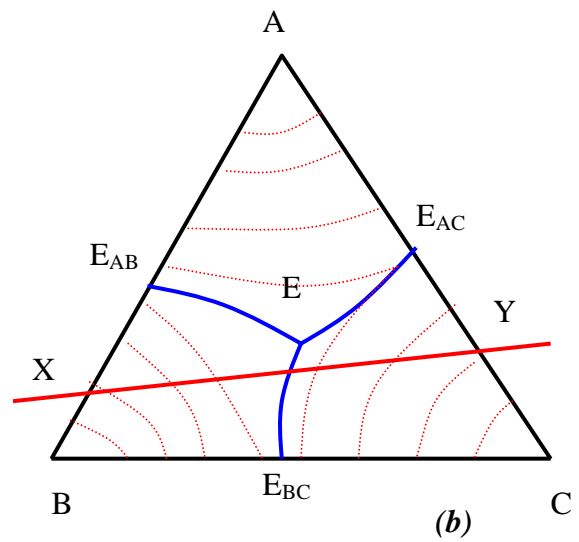


Figure (I.6) :

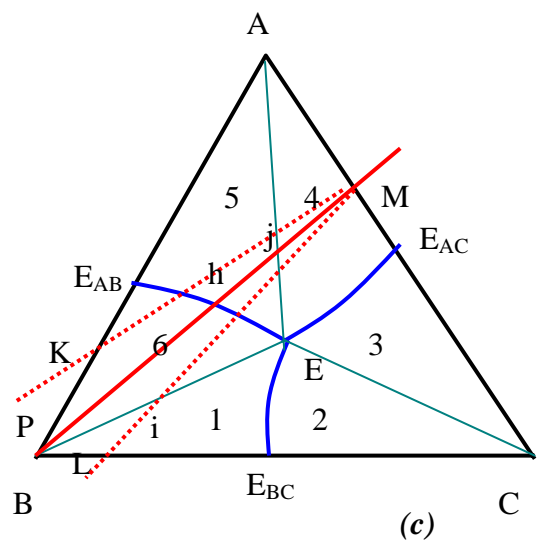
(a) : Projections de surfaces réglées ou conoïdes



(b) : Projection cotée de nappes de liquidus



(c) : Coupes particulières PM;KM et LM



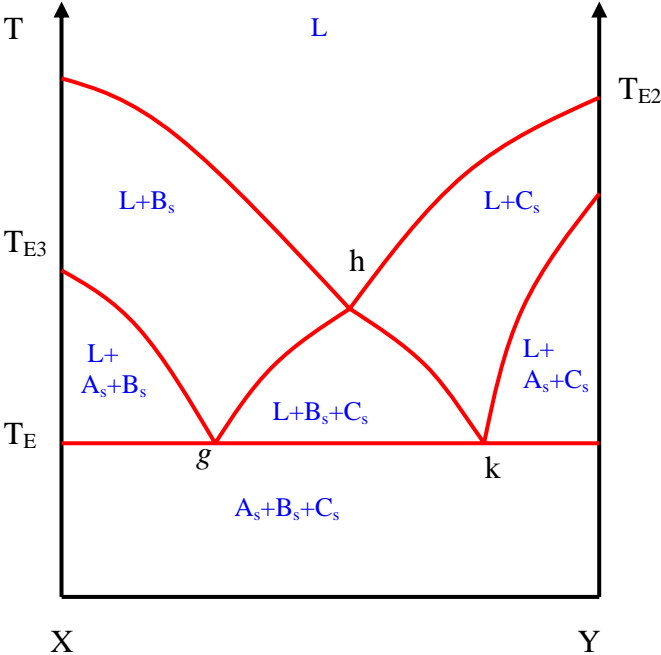
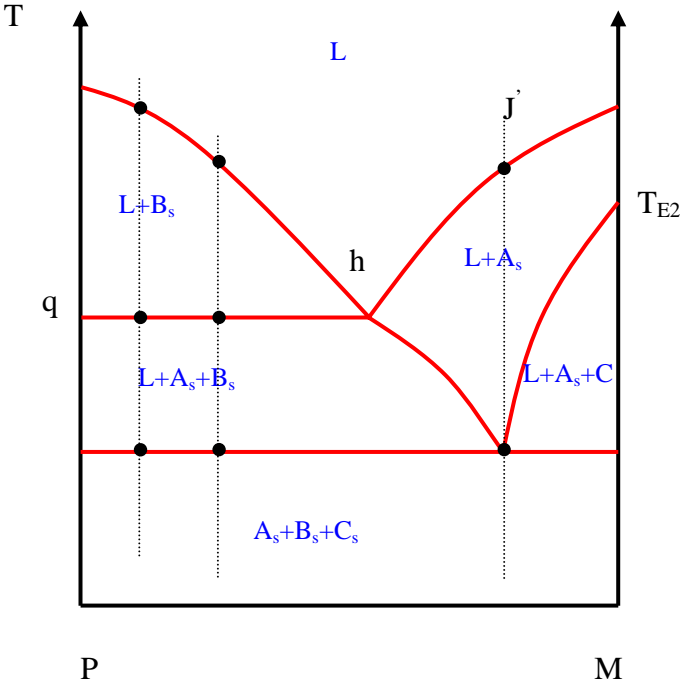


Figure (I.7) : Coupes parallèles à l'axe des températures . (a) : coupe XY ; (b) : coupe PM .



(b)

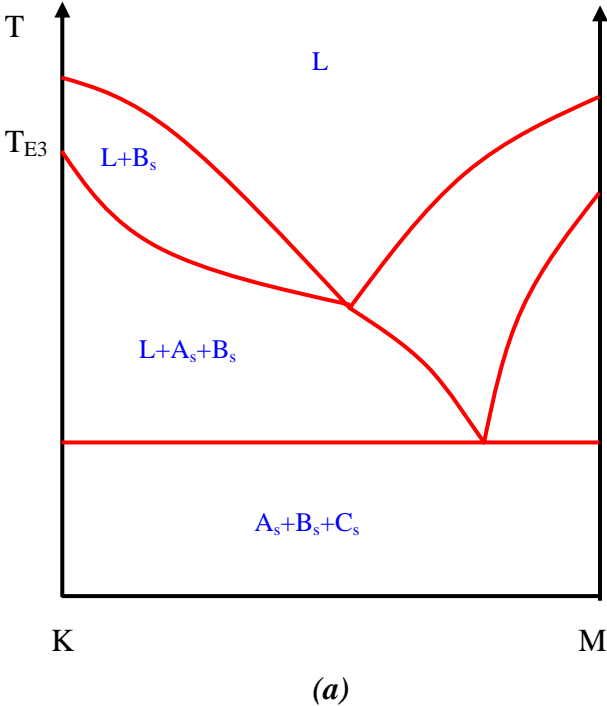
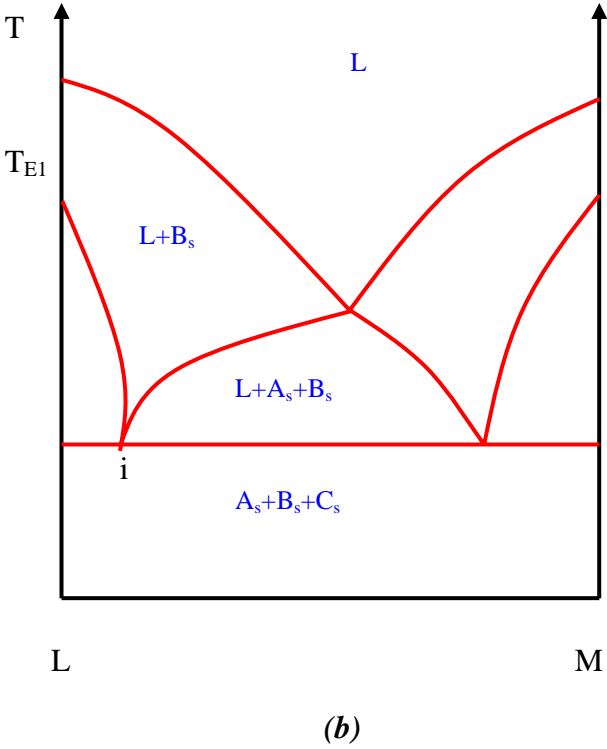


Figure (I.8) : Coupes parallèles à l'axe des températures . (a) : coupe KM; (b) : coupe LM.



Chapitre II : **Partie expérimentale**

II.1. PRODUITS UTILISES :

Les produits que nous avons utilisés ont une structure chimique simple . Ces produits sont : Le benzène, le n-heptane, le 1-chlorobutane, le 2-chlorobutane et 2-Chloro, 2-méthyl propane. Ces produits ont été utilisés sans purification supplémentaire. Leurs origine et leur degrés de pureté sont indiqués dans le tableau (II.1).

Tableau (II.1) : Produits utilisés.

Produits	Formule brute	Origine	pureté
Benzène	C ₆ H ₆	Fluka Purum	> 99 %
n-Heptane	n-C ₇ H ₁₆	Fluka Purum	> 99 %
1-Chlorobutane	C ₄ H ₉ CL	Fluka Purum	> 99 %
2-Chlorobutane	C ₄ H ₉ CL	Fluka Pu rum	> 98 %
2-Chloro,2-méthyl propane	C ₄ H ₉ CL	Fluka Purum	> 99 %

Les températures de fusions mesurées et celles de littérature [7] ainsi que les chaleurs de fusion des produits purs utilisés sont mentionnées dans le tableau (II.2).

Tableau (II.2) : Propriétés des corps purs utilisés

Produits	T ^f /K (Ce travail)	T ^f /K (littérature)	ΔH ^f (kJ/mol) Littérature	ΔH ^f (kJ/mol) Calculé
Benzène	278,85	278,594 [7]	9,860 [7]	9,905
n-Heptane	182,80	182,502 [7]	14,038 [7]	15,667
1-Chlorobutane	150,70	150,440 [7]	6,790 [7]	
2-Chlorobutane	139,90	141,80	7,110	-
2-Chloro,2-méthyl propane	248,65	247.75	-	6,100

II.2. Détermination des diagrammes d'équilibre liquide-solide.

II.2.1. Méthodes utilisées

L'analyse thermique directe permet d'étudier les équilibres entre phases liquide-solide. Elle consiste de suivre l'évolution de la température de fusion ou de refroidissement d'un corps ou d'un mélange au cours du temps.

Dans notre laboratoire nous disposons de deux appareils d'analyse thermique directe : Appareil basé sur la technique de Smith [8, 9] et appareil basé sur la technique de Rossini [10].

Avec l'appareil basé sur la technique de Rossini il est possible d'enregistrer des courbes de refroidissement. L'appareil basé sur la technique de Smith permet d'enregistrer aussi bien les courbes de refroidissement que celles de fusion.

Ces deux appareils basés sur les deux techniques ont été montés dans notre laboratoire et fonctionnent correctement.

II.2.2. Description de l'appareillage :

Dans le but de déterminer expérimentalement les diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes étudiés, l'appareil de Smith [8,9] a été utilisé. Ce choix est justifié pour un certain nombre d'avantages que cet appareil présente et qui sont énumérés dans sa description.

L'appareil de Smith [8, 9] :

L'appareil de Smith est un appareil d'analyse thermique directe. Il permet de suivre l'évolution de la température en fonction du temps (courbe de chauffage). La montée de température est enregistrée sur un enregistreur de type Servotrace (Sefram, France). L'intérêt essentiel de cet appareil, comme le signalent ses auteurs[6], réside dans le fait que la vitesse de refroidissement ou de chauffage est contrôlée par un système électronique thermorégulateur à action P I D (Proportionnelle, Intégrale et Dérivée). Le volume relativement réduit (environ 2ml) de la cellule porte-échantillon permet de ne pas consommer beaucoup de produits. Pour pallier à l'absence d'agitation, une bourre d'or (ou d'autre matériau) est introduite dans la cellule. Cette bourre permet de maintenir les cristaux formés en suspension [6]. On a alors une bonne homogénéisation de la température sans avoir besoin d'agiter l'échantillon.

L'appareil de Smith est représenté sur la figure (II.1). Il comprend essentiellement :

- Une petite cellule porte-échantillon (de volume d'environ 2 ml).
- Une tige en verre creux pour l'introduction du thermocouple. Cette tige peut passer à travers des trous dans chaque palette. Ceci est important car ça permet au thermocouple d'être bien centré dans la cellule porte-échantillon.
- Une résistance R non inductive est bobinée sur un cylindre C1. A mi-hauteur est collée la soudure du thermocouple différentiel de régulation T1. Le cylindre C1 est centré dans C2 à l'aide de deux supports S1 et S2. Le rôle du cylindre C2 est de réguler les échanges thermiques en formant un écran. L'ensemble des deux cylindres C1 et C2 est plongé dans une grande cellule en double paroi P. les échanges thermiques entre le milieu réfrigérant (vase Dewar D contenant de l'azote liquide) et l'enceinte thermique sont réglés par un vide partiel dans la paroi P.
- Un vase Dewar rempli de glace pilée qu'on arrose au début avec un peu d'eau pour avoir un bon équilibre eau-glace. La deuxième soudure du thermocouple se met à l'intérieur de ce vase qui constitue une référence (0°C de l'équilibre eau-glace).
- Une régulation de température : Ce système de régulation permet de maintenir un écart de température constant entre l'enceinte thermique et l'échantillon quelque soit le phénomène physico-chimique. Le thermocouple différentiel (T1, T2) est inséré dans un circuit potentiométrique d'opposition. Le signal Δe , une fois amplifié, commande le régulateur à action P I D (voir schéma figure (II.2))

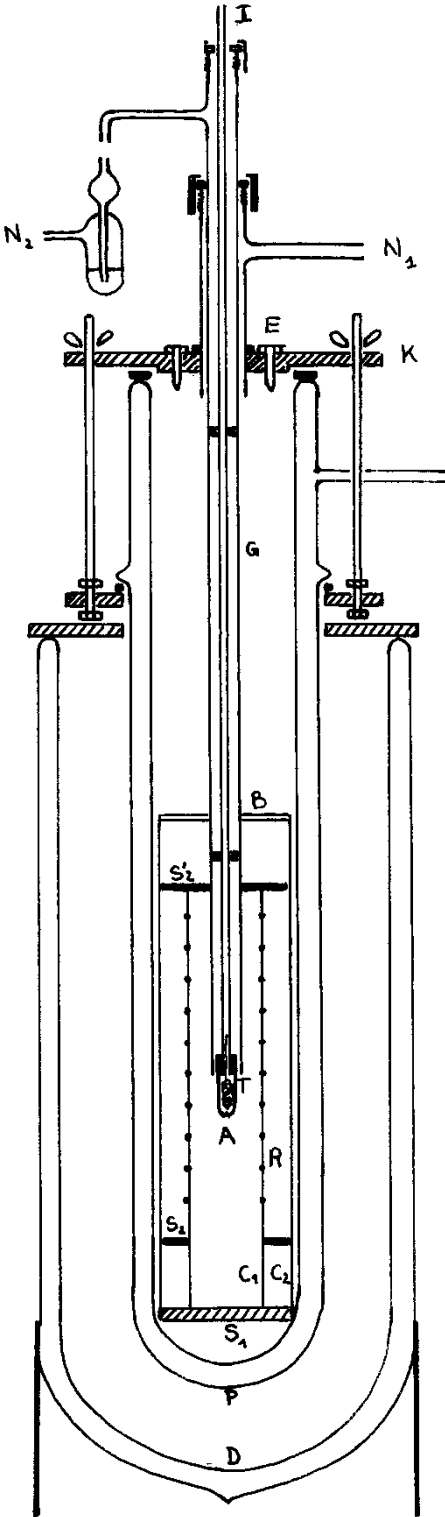


Figure (II.1) : Appareil de Smith [8, 9]

Légende de la figure (I.1)

A : Cellule de mesure : Diamètre extérieur 8 mm. , épaisseur 1 mm., hauteur de 40 mm.

I : Tige en verre creux : diamètre extérieur 6 mm. , épaisseur 1 mm.

N₁, N₂ : Entrée et sortie de l'azote gazeux.

K : Bouchon en plexiglas.E : Sortie étanche de fils électriques.

R : Résistance chauffante .

G : Guide en verre : diamètre extérieur 30 mm. , épaisseur 1 mm.

C₁ : Cylindre en cuivre, diamètre extérieur 30 mm. , épaisseur 1 mm. , hauteur 18 cm.

C₂ : Cylindre en cuivre : diamètre extérieur 42 mm. , épaisseur 1 mm, hauteur 25 cm.

B : Bouchon en cuivre chromé.

S₁ : Support en téflon.

S₂, S₂ : S supports en cuivre.

P : Double paroi en verre.

D : Vase Dewar.

T : Thermocouple de mesure.

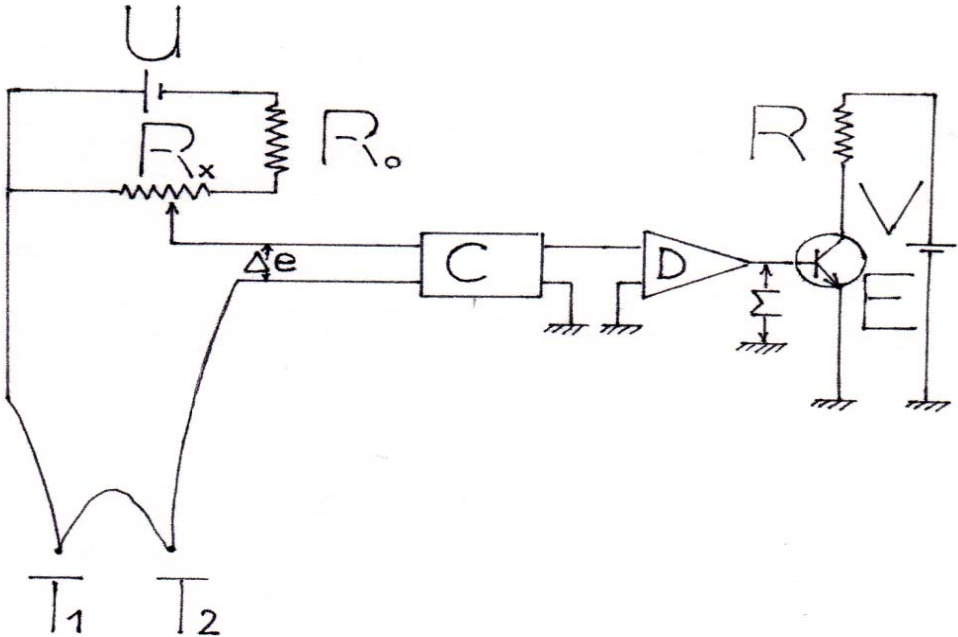


Figure (II.2) : Schéma de la régulation

II.2.3. Les thermocouples

Thermocouples utilisés

Les thermocouples que nous avons utilisés dans notre étude sont constitués par des fils de Cuivre et de Constantan. Leur diamètre est de 0,1 mm. Ils sont isolés par fils de soie.

Ce type de thermocouples est utilisé pour les basses températures. Leur domaine d'application va de 155,15 K (-118 °C) à +623,15 K(+350 °C). Avec certaines précautions, on peut descendre jusqu'à +11 K(-260 °C). Au dessus de 0 °C, le domaine d'utilisation de ce type de thermocouples est limité à cause de l'oxydation du cuivre [6].

L'intervalle de température utilisé dans notre étude est entre + 278,88 K (+5,73 °C) et +139,913 K (-133,273 °C). Donc nous n'avons pas dépassé le domaine d'utilisation des thermocouples de type Cuivre - constantan.

Mise au point des thermocouples

Les thermocouples sont montés en différentielle : deux soudures, dont l'une est plongée dans l'échantillon à étudier et l'autre, la soudure froide, est plongée dans une référence.

La cellule de référence est constituée par de la glace fondante : La soudure froide trempe dans un vase Dewar rempli de glace bien pilée (figure (II.3))

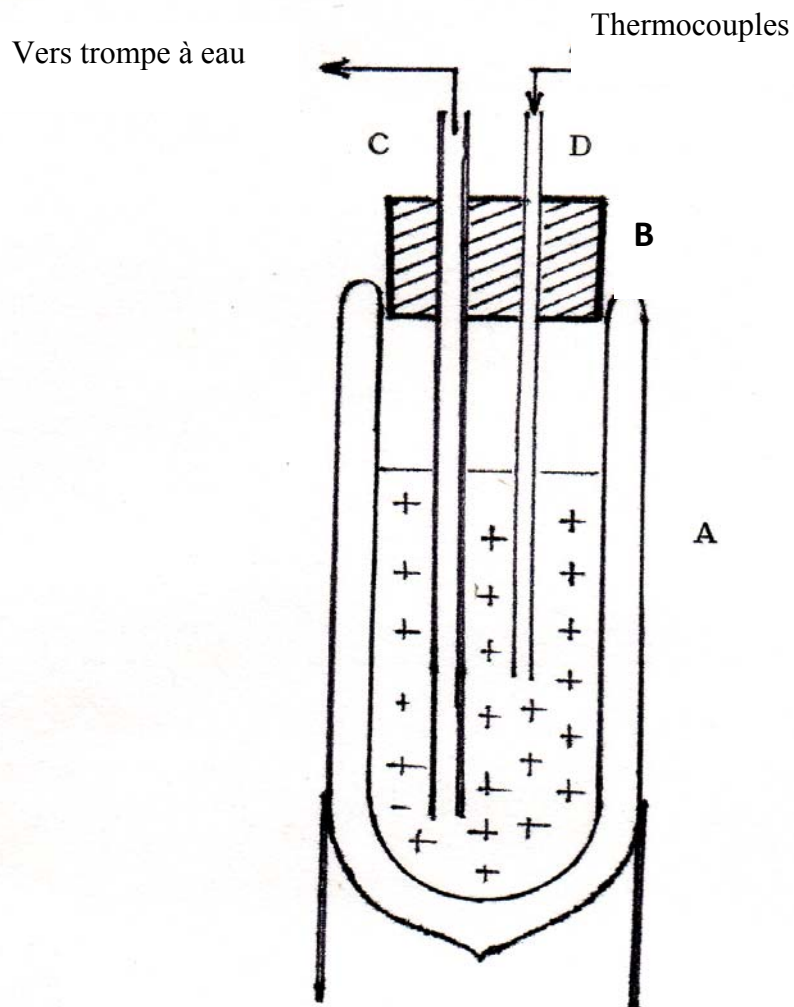


Figure (II.3) : Référence, soudure froide.

A : Vase Dewar rempli de glace pilée ; B : Bouchon en caoutchouc ; C : Tube en verre pour aspirer le surplus d'eau ; D : Tube en verre pour introduire le thermocouple.

Réalisation des thermocouples

Les soudures des thermocouples ont été réalisées par fusion des deux fils de cuivre et de constantan : Les deux fils torsadés constituent l'un des deux pôles d'une alimentation stabilisée d'une vingtaine de volts. Au court-circuit, les deux fils fondent et on obtient une minuscule boule ou soudure.

Etalonnage des thermocouples

Pour les thermocouples cuivre-constantan, les tables M E C I donnent les valeurs des forces électromotrices en microvolts pour des températures allant de -190 °C à $+400\text{ °C}$.

Quels que soient la nature et le degré de pureté des métaux utilisés dans la réalisation de thermocouples, il est très utile de procéder à un étalonnage. Par ce que le séjour prolongé à basse ou à haute température, la présence de certains agents chimiques contenu dans les produits étudiés ont pour résultat une évolution des f. e. m. soit par une modification de l'état cristallin au voisinage de la soudure chaude, soit par une altération de nature chimique ou mécanique des fils. Il est donc important de surveiller le « vieillissement » du thermocouple et de procéder à un remplacement éventuel. Deux méthodes sont proposées pour étalonner les thermocouples : [6]

- La méthode de comparaison (méthode statistique) ;
- La méthode des points fixes (méthode dynamique).

La deuxième méthode reste toujours réservée aux laboratoires de recherches car elle nécessite un certain nombre de précautions et de manipulations délicates difficilement applicables dans l'industrie.

A partir des résultats obtenus lors de l'étalonnage à l'aide des points de repères thermométriques, on peut tracer la courbe expérimentale.

Les thermocouples sont étalonnés en notant les valeurs des forces électromotrices à la fusion de corps de grande pureté et dont les températures de fusion sont bien connues (Eau, Benzène, dodécane, octane, n-Heptane, hexane, 1-Chlorobutane). La dépendance entre les forces électromotrices qu'indiquent l'enregistreur et les températures en $^{\circ}\text{C}$ est de la forme : $fem(mV) = at + bt^2 + ct^3$. L'étalonnage consiste alors à déterminer par lissage les coefficients a, b et c. Il est ensuite possible de construire une table pratique pour la lecture de la température correspondant à une indication donnée du thermocouple en microvolts.

Nous avons constaté que les valeurs des températures de nos thermocouples sont en bon accord avec celles des tables de M E C I. L'utilisation directe de ces tables est alors permise.

Avant l'utilisation de nos thermocouples, nous nous sommes assurés autant que les précisions de mesures le permettent, que les deux soudures sont identiques. Ce contrôle se fait en mesurant la force électromotrice correspondant à la fusion de l'eau pure (eau bi distillée).

II.2. Mode opératoire

Avant chaque mesure, il faut bien nettoyer et laisser sécher la cellule de mesure. Après avoir rempli le vase de Dewar d'azote liquide, on laisse l'équilibre thermique se réaliser.

Les mélanges sont préparés par pesées à l'aide d'une balance à 10^{-3} près. La cellule de mesure est remplie aux environs de trois quarts. Elle est ensuite introduite dans l'appareil de Smith.

L'échantillon subit alors une trempe permettant d'avoir des cristaux stables. Après cristallisation totale, on commence à chauffer avec une vitesse de chauffage de 0,5 à 1.0 °C par minute.

Pour le chauffage nous n'avons pas utilisé le système de régulation électronique comme indiqué dans l'appareil de Smith qui donne sans doute de meilleurs résultats. Donc au lieu d'une régulation rigoureuse, nous avons imposé une puissance de chauffage de manière à ce que la température augmente presque linéairement. [11]

La durée d'enregistrement d'une courbe d'échauffement peut prendre de deux à trois heures. L'enregistrement des $f e m$ en fonction du temps se fait sur un enregistreur de type Servotrace (Sefram, France) de sensibilité de l'ordre de 2 microvolts ce qui correspond en moyenne à 0,05°C de précision sur la mesure des températures. La conversion des valeurs des $f e m$ mesurées se fait par les tables de MECI.

II.3. Etablissement des diagrammes d'équilibre liquide-solide.

II.3.1. Cas des binaires

L'établissement des diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes binaires ou ternaires nécessite des valeurs de températures de fusion ou de cristallisation de ces systèmes en fonction des fractions molaires. Les températures de fusion de chaque système ont été obtenues à partir des courbes de chauffage. Dans les courbes de chauffage les effets thermiques (au nombre de deux) correspondant à la fusion ou à l'eutectique sont repérés. Le diagramme d'équilibre liquide-solide est ensuite construit en mettant sur l'axe des ordonnées les températures de fusion d'un système binaire.

II.3.2. Cas des ternaires

Dans le cas des systèmes ternaires on observe trois effets thermiques sur une courbe de chauffage. Ces effets sont identifiés et exploités de la même manière que ceux des systèmes binaires. Il faut cependant bien suivre l'emplacement et l'évolution de ces effets thermiques sur les courbes de chauffage et ce en fonction du type de coupe étudiée.

Chapitre III : **Résultats expérimentaux**

III.1. Systèmes étudiés

III.1.1. Systèmes binaires

Les systèmes binaires faisant l'objet de cette étude sont composés d'alcane, d'aromatique et des trois isomères du chlorobutane. L'alcane est représenté par le n-heptane et l'aromatique par le benzène. Les trois dérivés chlorés sont le 1-chlorobutane, le 2-chlorobutane et le 2-chloro,2-méthylpropane.

Les systèmes binaires résultants sont :

1. {Benzène + n-Heptane}
2. {Benzène + 1-Chlorobutane}
3. {Benzène + 2-Chlorobutane}
4. {Benzène + 2-chloro, 2-méthylpropane}
5. {1-Chlorobutane + n-Heptane}
6. {2-Chlorobutane + n-Heptane}
7. {2-chloro, 2-méthylpropane + n Heptane}

Chaque binaire a été exploré dans tout le domaine de composition.

III.1.2. Systèmes ternaires

Dans ce travail nous avons étudié les trois systèmes ternaires suivants :

1. {1-Chlorobutane + n-Heptane + Benzène}
2. {2-Chlorobutane + n-Heptane + Benzène}
3. {2-chloro, 2-méthylpropane + n Heptane + Benzène}

Dans le cas des systèmes ternaires, des mélanges à rapport de composition constant entre deux constituants ont été étudiés. On peut alors parler de coupes particulières comme celles de PM ou XY représentées dans les figures (I.6) b et (I.6) c.

Ainsi, pour le système ternaire 1-Chlorobutane + n-Heptane + Benzène, cinq coupes ont été explorées :

- { 1-Chlorobutane + n-Heptane + Benzène } à $k=(x_H/x_{1-Ch}) = 1/3$
- { 1-Chlorobutane + n-Heptane + Benzène } à $k=(x_H/x_{1-Ch}) = 1$
- { 1-Chlorobutane + n-Heptane + Benzène } à $k=(x_H/x_{1-Ch}) = 3$
- { 1-Chlorobutane + n-Heptane + Benzène } à $k=(x_H/x_B) = 1$
- { 1-Chlorobutane + n-Heptane + Benzène } à $k=(x_B/x_{1-Ch}) = 1$

Pour le système ternaire 2-Chlorobutane + n-Heptane + Benzène, une seule coupe a été explorée : c'est celle à $k=(x_H/x_{2-Ch}) = 1$.

Il en est de même pour le système ternaire 2-chloro,2-méthylpropane + n-Heptane + Benzène où aussi la seule coupe étudiée est celle à $k=(x_H/x_{3-Ch}) = 1$.

III.2. Résultats expérimentaux :

Les résultats expérimentaux des équilibre liquide – solide étudiés sont regroupés dans les tableaux (III.1) à (III.12). Les diagrammes de phases des différents systèmes sont aussi représentés sur les figures (III.2) à (III.15).

III.2.1. Sur les systèmes binaires :

Dans tout le domaine de compositions, les systèmes binaires étudiés ne présentent pas de solutions solides et la miscibilité est totale à l'état liquide. Pour tous les mélanges étudiés, il n'y a pas eu de formation de composés intermédiaires. Les systèmes binaires présentent alors tous deux branches de liquidus classiques avec des eutectiques simples.

Binaire benzène + n-Heptane :

Le diagramme d'équilibre liquide solide du système binaire formé par le benzène et l'heptane a déjà fait l'objet d'étude dans la littérature [12]. L'écart à l'idéalité pour ce système reste moyennement important. Les coordonnées du point eutectique sont proches de celles du corps pur heptane. Les résultats expérimentaux que nous présentons dans ce travail sont en bon accord avec ceux de la littérature, comme le montre la Figure. (III.1).

Binaires dérivés chlorés + benzène :

Les systèmes binaires formés par les dérivés chlorés + benzène ont un comportement pratiquement idéal. Dans ces systèmes binaires le point eutectique est pratiquement confondu avec le corps pur du dérivé chloré.

Binaires dérivés chlorés + n-Heptane :

L'écart à l'idéalité pour ces systèmes binaires est du même ordre de grandeur que celui dans le mélange benzène + heptane. On remarque aussi que les coordonnées du point eutectique sont proches de celles du corps pur du dérivé chloré (1-chlorobutane + n-heptane et 2-chlorobutane + n-heptane). Dans le cas du système binaire 2-chloro, 2-méthyl propane + n-heptane, la température du point eutectique est proche de celle du n-heptane.

Dans le tableau (III.13), les coordonnées des points eutectiques expérimentaux ont été reportés.

III.2.2. Sur les systèmes ternaires :

Pour ces diagrammes, nous ne disposons pas de valeurs de comparaison dans la littérature. Comme dans le cas des systèmes binaires, la aussi la miscibilité est totale à l'état liquide. Il y a absence de miscibilité à l'état solide et absence de formation de composés intermédiaires.

La température du point eutectique ternaire est là aussi pratiquement confondue avec celle du corps pur de plus basse température de fusion.

Ainsi pour les deux systèmes ternaires contenant le 1-chlorobutane et le 2-chlorobutane, la température eutectique est proche de celle du dérivé chloré concerné. Par contre dans le système ternaire contenant le 2-chloro, 2-méthyl propane, la température eutectique est proche de celle du n-heptane. Les eutectiques expérimentaux ternaires figurent dans le tableau (III.14).

III.3. Corrélations des diagrammes d'équilibres liquide-solide :

Les lignes de liquidus dans les systèmes binaires et ternaires ont été corrélées à l'aide d'une équation dérivées de celle de la solubilité idéale. Cette équation est de la forme :

$$\ln(x_i) = \sum_{n=0}^p A_n \left(\frac{T_i^f - T}{T} \right)^n \quad (\text{III.1})$$

Où x_i est la fraction molaire du constituant i , T_i^f , sa température de fusion, T la température de fusion du mélange et p le degré du polynôme de lissage.

La déviation standard SD est donnée par l'expression suivante :

$$SD = \left[\frac{\sum_j (\ln x_j^{calc} - \ln x_j^{mes})^2}{(j - 1)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

Où j est le nombre de points expérimentaux.

Les paramètres de lissages A_n de tous les systèmes étudiés sont reportés dans le tableau (III.15). On notera que le nombre de paramètres ne dépasse pas quatre. Avec ces équations de lissages (quatre paramètres) les résultats expérimentaux sont en général bien corrélés, comme le montrent les figures (III.2) à (III.15) .

III.4. Détermination expérimentale des chaleurs de fusion des corps purs :

A partir d'un diagramme d'équilibre liquide – solide dans un système binaire, il est possible d'estimer l'enthalpie molaire standard de fusion du constituant pur (1) (ΔH_{f1}^0).

La solubilité du constituant i dans le cas idéal ($\gamma_i = 1$) s'écrit selon l'expression de

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_{f1}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^f} \right) = -\frac{\Delta H_{f1}^0}{R} \left(\frac{T_1^f - T}{T T_1^f} \right) \quad (\text{III.3})$$

Au voisinage du constituant 1, on a :

$$T \approx T_1^f \text{ d'où } T \cdot T_1^f \approx (T_1^f)^2 \text{ et } \ln x_1 = (1 - x_2) \approx -x_2 \quad (\text{III.4})$$

Où :

T : Est la température de fusion du mélange binaire.

T_1^f : Est la température de fusion du constituant 1 pur.

La combinaison des équations (III.4) et (III.5) donne :

$$\ln x_1 = \frac{-\Delta H_{f2}^0 (T_1^f - T)}{R(T_1^f)^2} = \frac{-\Delta H_{f2}^0 \cdot T_1^f}{R(T_1^f)^2} + \frac{\Delta H_{f2}^0 \cdot T}{R(T_1^f)^2} \quad (\text{III.5})$$

$$\text{D'où : } T = T_1^f - \frac{R(T_1^f)^2}{\Delta H_{f2}^0} + x_1 \cdot \frac{R(T_1^f)^2}{\Delta H_{f2}^0} \quad (\text{III.6})$$

L'équation (III.6) est de la forme $y = ax + b$ avec :

$$a = \frac{R(T_1^f)^2}{\Delta H_{f2}^0} ; x = x_1 \text{ et } b = T_1^f - \frac{R(T_1^f)^2}{\Delta H_{f2}^0} \quad (\text{III.7})$$

L'exploitation de l'équation (III.7) consiste alors à tracer une droite sur le diagramme liquide – solide. Cette droite est tracée au voisinage du corps pur 1 (solution diluée en 2). La détermination graphique de la pente de cette droite donne la chaleur de fusion ΔH_{f1}^0 du corps pur 1.

$$a = (248,65 - 230) / (0,2213 - 0) = 84,275 \text{ k}$$

$$\Delta H_{f1}^0 = \frac{R(T_1^f)^2}{a} \quad (\text{III.8})$$

$$\Delta H_{f1}^0 = 8,314(248,65)^2 / (84,275) = 6099 \text{ J/mol}$$

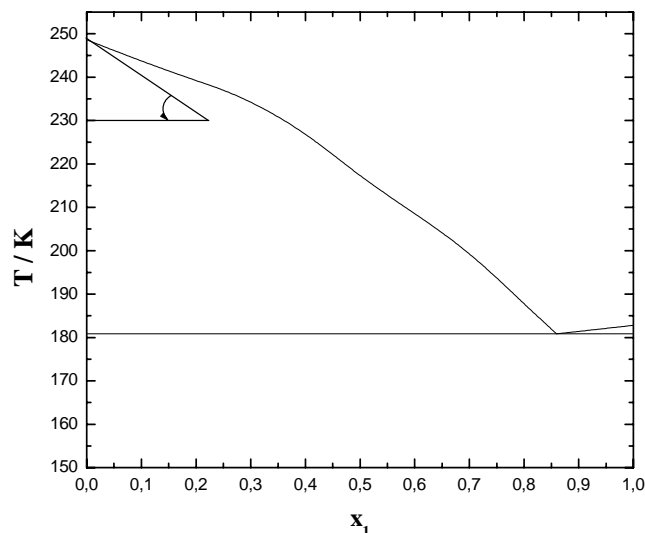


Figure (III.8) : Détermination graphique de chaleur de fusion de 2-chloro, 2-méthyl propane a partir du diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire 2-chloro, 2-méthyl propane(2) + Heptane(1)

Cette méthode a été appliquée surtout pour déterminer la chaleur de fusion du 2-chloro, 2 méthyl propane pour il ne nous a pas été possible de trouver une valeur dans la littérature. L'exploitation du diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire 2-chloro,2 méthyl propane + n-heptane donne une valeur de l'ordre de 6099 J /mol.

Tableau (III.1):

Résultats expérimentaux du système Benzène(1)+n-Heptane(2)

x_1	T / K	T_E / K
1	278,85	-
0,8942	272,30	182,00
0,8023	268,55	182,00
0,6961	263,70	182,00
0,5981	260,80	182,00
0,5543	259,40	182,00
0,5001	256,85	182,00
0,4481	254,10	182,00
0,3991	249,60	182,00
0,3017	242,05	182,00
0,2508	236,50	182,00
0,2009	227,70	182,00
0,1524	219,75	182,00
0,0992	207,50	182,00
0,0483	183,25	182,00
0,0000	182,80	-

Tableau (III.2):

Résultats expérimentaux du système Benzène(1) + 1-chlorobutane(2)

x_1	T / K	T_E / K
1	278,85	-
0,899	272,40	148,85
0,800	266,35	148,85
0,700	258,55	148,85
0,594	250,35	148,85
0,496	241,15	148,85
0,403	230,70	148,85
0,352	224,55	148,85
0,297	217,90	148,85
0,252	212,10	148,85
0,199	204,40	148,85
0,143	190,75	148,85
0,100	180,60	148,85
0,052	165,70	148,85
0,000	150,70	-

Tableau (III.3):

Résultats expérimentaux du système Benzène(1) + 2-chlorobutane(2)

x_1	T/K	T_E / K
1	278,85	-
0,950	276,40	138,75
0,898	272,85	138,75
0,851	270,95	138,75
0,797	267,20	138,75
0,700	258,80	138,75
0,596	250,50	138,75
0,498	242,85	138,75
0,449	238,05	138,75
0,401	232,10	138,75
0,352	225,90	138,75
0,297	221,00	138,75
0,249	212,10	138,75
0,199	203,10	138,75
0,150	186,40	138,75
0,100	152,55	138,75
0,000	139,90	-

Tableau (III.4):

Résultats expérimentaux du système Benzène(1) + 2-chloro,2-méthylpropane(2)

x_1	T/K	T_E / K
1,000	278,85	-
0,896	272,20	211,90
0,832	266,50	211,90
0,697	258,50	211,90
0,598	251,30	211,90
0,498	243,15	211,90
0,401	234,90	211,90
0,298	228,00	211,90
0,199	222,70	211,90
0,100	215,80	211,90
0,053	220,70	211,90
0,000	248,65	-

Tableau (III.5):

Résultats expérimentaux du système n-Heptane(1) + 1-chlorobutane(2)

x_1	T / K	T_E / K
1	182,80	-
0,898	181,15	148,85
0,799	179,75	148,85
0,698	178,00	148,85
0,599	176,60	148,85
0,499	174,80	148,85
0,400	173,10	148,85
0,296	170,85	148,85
0,201	167,05	148,85
0,151	164,70	148,85
0,100	161,00	148,85
0,069	157,75	148,85
0,042	153,65	148,85
0,000	150,70	-

Tableau (III.6):

Résultats expérimentaux du système n-Heptane(1) + 2-chlorobutane(2)

x_1	T/K	T_E / K
1,000	182,80	-
0,948	182,05	139,00
0,892	181,05	139,00
0,849	180,85	139,00
0,799	179,75	139,00
0,700	178,50	139,00
0,599	176,60	139,00
0,550	175,70	139,00
0,498	175,05	139,00
0,400	173,05	139,00
0,350	172,00	139,00
0,300	169,85	139,00
0,209	166,05	139,00
0,099	158,55	139,00
0,049	151,50	139,00
0,000	139,90	-

Tableau (III.7):

Résultats expérimentaux du système n-Heptane(1) + 2-chloro, 2-méthylpropane(2)

x_1	T/K	T_E/K
1,000	182,80	-
0,951	182,10	180,85
0,799	187,85	180,85
0,699	199,90	180,85
0,599	208,70	180,85
0,498	217,15	180,85
0,400	227,35	180,85
0,285	235,55	180,85
0,202	239,15	180,85
0,100	243,65	180,85
0,000	248,65	-

Tableau (III.8):

Résultats expérimentaux du système 1-Chlorobutane(1)+n-Heptane(2)+Benzène(3)

x3	T /K	T_{E1}/K	T_{E2} /K
k=1/ 3			
0,000	168,60	148,85	-
0,050	179,85	168,60	147,90
0,085	192,85	168,60	147,90
0,201	210,70	168,60	147,90
0,300	222,75	168,60	147,90
0,400	232,70	168,60	147,90
0,499	242,95	168,60	147,90
0,637	252,80	168,60	147,90
0,735	261,10	168,60	147,90
0,800	267,30	168,60	147,90
0,900	272,80	168,60	147,90
0,950	275,65	168,60	147,90
1,000	278,85	-	-
k = 1			
0,000	174,80	148,85	147,90
0,047	180,60	174,85	147,90
0,105	199,85	174,85	147,90
0,200	217,05	174,85	147,90
0,292	229,30	174,85	147,90
0,400	240,70	174,85	147,90
0,500	249,60	174,85	147,90
0,600	257,70	174,85	147,90
0,701	265,50	174,85	147,90
0,801	271,05	174,85	147,90
0,901	274,30	174,85	147,90
1,000	278,85	-	-
k = 3			
0,000	178,90	148,85	-
0,046	183,00	178,80	147,90
0,103	206,85	178,80	147,90
0,201	223,90	178,80	147,90
0,300	234,30	178,80	147,90
0,400	242,95	178,80	147,90
0,501	251,85	178,80	147,90
0,601	258,90	178,80	147,90
0,700	265,05	178,80	147,90
0,800	269,25	178,80	147,90
0,901	274,95	178,80	147,90
0,950	276,75	178,80	147,90
1,000	278,85	-	-

Tableau (III.9):

Résultats expérimentaux du système 1-Chlorobutane(1)+n-Heptane(2)+Benzène(3)

x_1	T/K	T_{E1}/K	T_{E3}/K
0,000	256,95	182,00	147,90
0,065	249,05	180,80	147,90
0,158	241,35	177,65	147,90
0,247	234,75	175,45	147,90
0,322	228,15	173,85	147,90
0,464	219,55	170,70	147,90
0,602	209,05	167,20	147,90
0,701	200,05	165,60	147,90
0,815	188,70	160,85	147,90
0,926	172,10	156,15	147,90
0,964	160,55	152,35	147,90
1,000	150,70	-	-

Tableau (III.10):

Résultats expérimentaux du système 1-Chlorobutane(1)+n-Heptane(2)+Benzène(3)

x_2	T/K	T_{E1}/K	T_{E2}/K
0,000	241,10	148,85	147,90
0,101	239,35	165,55	147,90
0,200	237,55	170,95	147,90
0,299	235,00	173,95	147,90
0,400	232,10	175,85	147,90
0,499	227,50	177,60	147,90
0,600	222,79	178,70	147,90
0,700	214,35	179,85	147,90
0,800	203,90	180,70	147,90
0,900	191,45	181,90	147,90
0,943	184,05	182,10	147,90
1,000	182,80	-	-

Tableau (III.11):

Résultats expérimentaux du système 2-Chlorobutane(1)+n-Heptane(2)+Benzène(3)

x_3	T/K	T_{E1}/K	T_{E2}/K
0,000	175,05	139,00	-
0,149	195,45	174,90	138,75
0,199	211,80	174,90	138,75
0,250	221,45	174,90	138,75
0,303	228,20	174,90	138,75
0,351	234,15	174,90	138,75
0,400	239,00	174,90	138,75
0,451	244,05	174,90	138,75
0,501	249,30	174,90	138,75
0,555	254,40	174,90	138,75
0,600	258,30	174,90	138,75
0,702	265,15	174,90	138,75
0,801	269,30	174,90	138,75
0,901	273,55	174,90	138,75
1,000	278,85	-	-

Tableau (III.12):

Résultats expérimentaux du système 2-Chloro, 2-méthylpropane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3)

x_3	T/K	T_{E1}/K	T_{E2}/K
0,000	217,15	180,85	-
0,012	208,05	195,50	180,85
0,100	210,15	195,50	180,85
0,202	221,55	195,50	180,85
0,301	229,60	195,50	180,85
0,402	237,45	195,50	180,85
0,501	244,55	195,50	180,85
0,600	250,35	195,50	180,85
0,701	257,70	195,50	180,85
0,797	264,15	195,50	180,85
0,901	271,80	195,50	180,85
1,000	278,85	-	-

Tableau (III.13) :

Coordonnées des eutectiques binaires

Système binaire	x₁	T_E/K
Benzène(1) + n-Heptane(2)	0,032	182,00
Benzène(1) + 1-Chlorobutane(2)	0,010	148,85
Benzène(1) + 2-Chlorobutane(2)	0,020	138,75
Benzène(1) + 2-Chloro,2-méthylpropane(2)	0,079	211,90
Heptane(1) + 1-Chlorobutane(2)	0,035	148,85
Heptane(1) + 2-Chlorobutane(2)	0,010	139,00
Heptane(1) + 2-Chloro,2-méthylpropane(2)	0,141	180,85

Tableau (III.14) :

Coordonnées des eutectiques ternaires

Système ternaire	x₁	x₂	T_E /K
1-chlorobutane(1)+n-heptane(2)+benzène(3)	0,032	0,0320	182,00
2-chlorobutane(1)+n-heptane(2)+benzène(3)	0,010	0,0100	148,85
2-chloro,2-méthylpropane(1) + n-heptane(2) + Benzène(3)	0,020	0,0204	138,75

Tableau (III.15) :Les coefficients de lissage A_i de l'équation (III.1) et les déviations standards SD.

Systèmes étudiés	Paramètres de lissage				
	A_0	A_1	A_2	A_3	SD
Benzène(1) + n-Heptane(2)	0,05489	-8,8137	5,53352	-	0,0426
Benzène(1) + 1-Chlorobutane(2)	0,00154	-4,3629	-	-	0,0381
Benzène(1) + 2-Chlorobutane(2)	0,00433	-5,2043	2,69057	-	0,0296
Benzène(1) + 2-Chloro,2-méthylpropane(2)	0,01296	-5,7427	21,4100	-95,7625	0,0464
Heptane(1) + 1-Chlorobutane(2)	0,05052	-17,1847	-	-	0,0396
Heptane(1) + 2-Chlorobutane(2)	0,01408	-15,9458	4,56302	-	0,0381
Heptane(1) + 2-Chloro,2-méthylpropane(2)	0,00347	-4,9621	-	-	0,0258
1-Chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_2 / x_1 = 1$	0,03175	-5,6296	-	-	0,0277
1-Chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_2 / x_1 = 1/3$	0,03899	-3,4243	4,60188	-	0,0333
1-Chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_2 / x_1 = 3$	0,00385	-6,8051	1,54763	-	0,0174
1-Chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_3 / x_2 = 1$	0,03772	-0,5906	21,8339	-	0,0318
1-Chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_3 / x_1 = 1$	0,01505	-13,88926	46,4169	101,9029	0,0205
2-Chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_2 / x_1 = 1$	0,00309	-6,39737	4,45025	-	0,0233
2-Chloro,2-méthylpropane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_2 / x_1 = 1$	0,02358	-2,77859	13,0280	-	0,0178

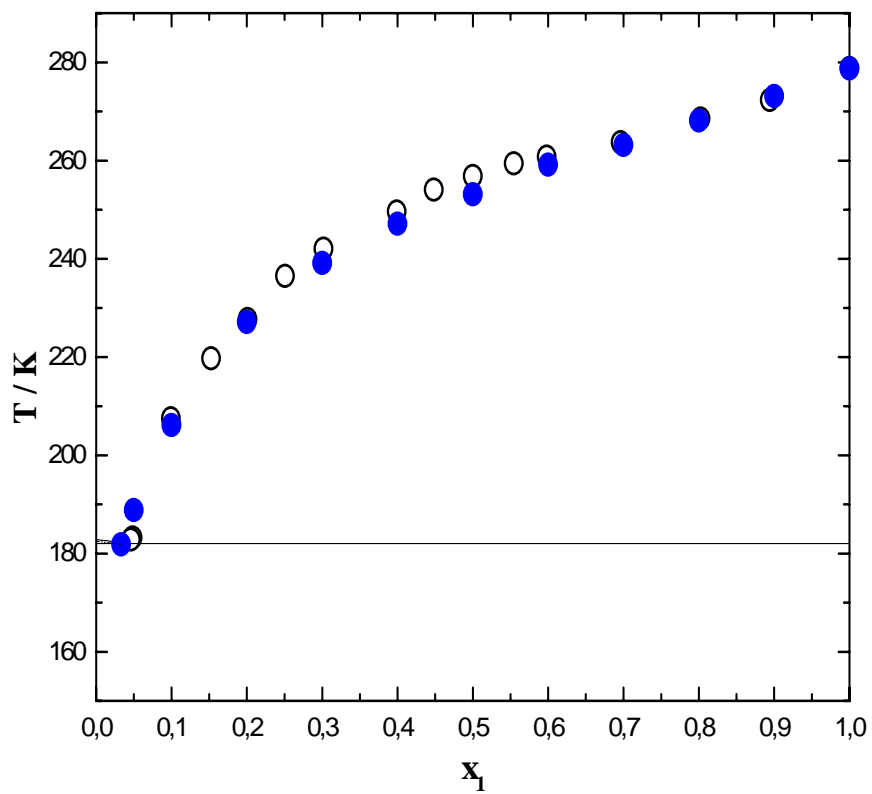


Figure (III.1) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Benzène(1) + Heptane(2) : Cercles vides : Nos mesures ; cercles pleins : Littérature [12]

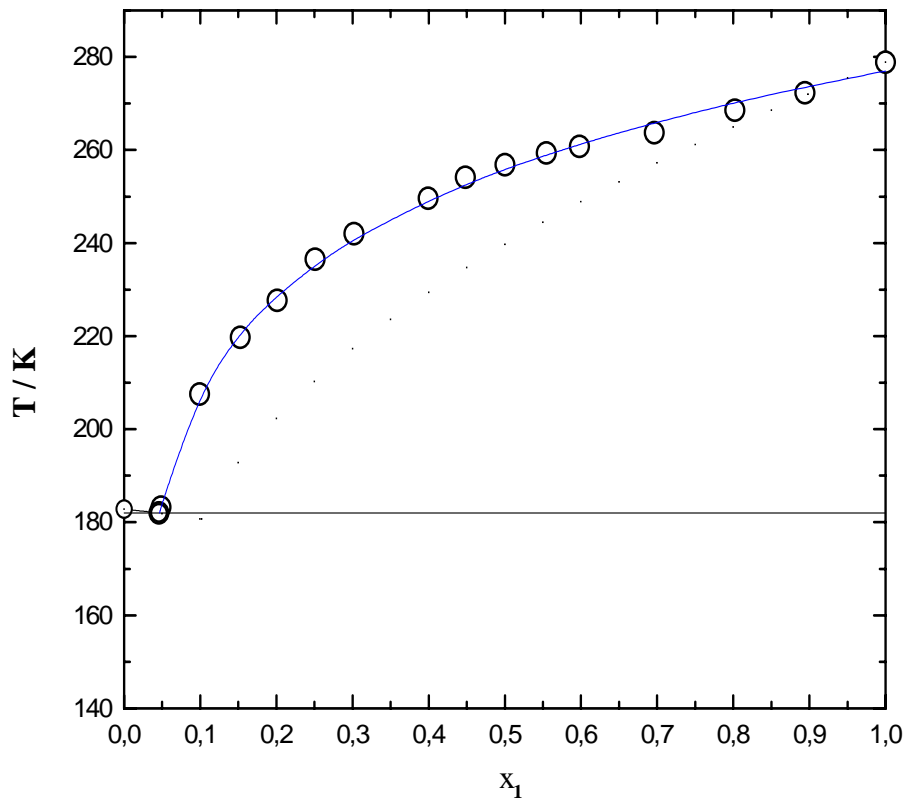


Figure (III.2) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Benzène(1) + Heptane(2) : Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

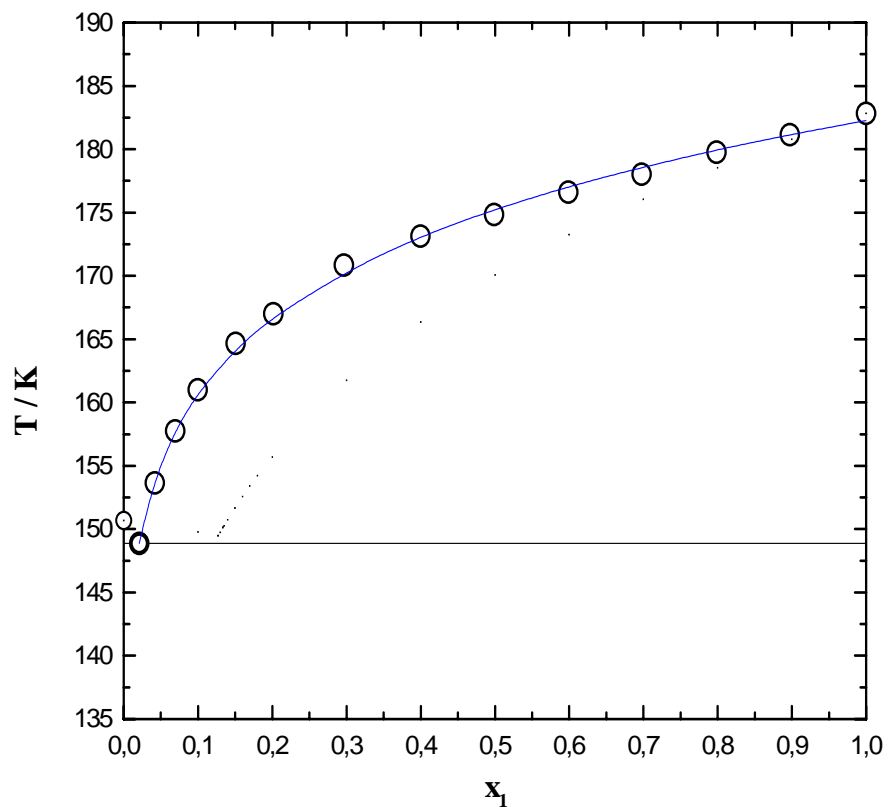


Figure (III.3) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Heptane(1) + 1-chlorobutane(2) : Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

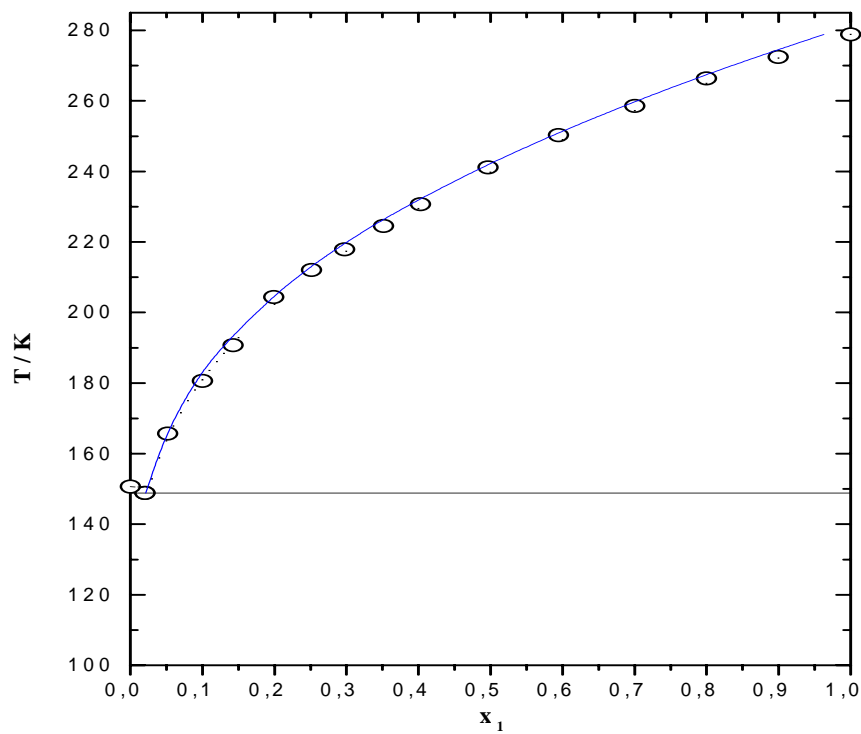


Figure (III.4) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Benzène(1) + 1-chlorobutane(2) : Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

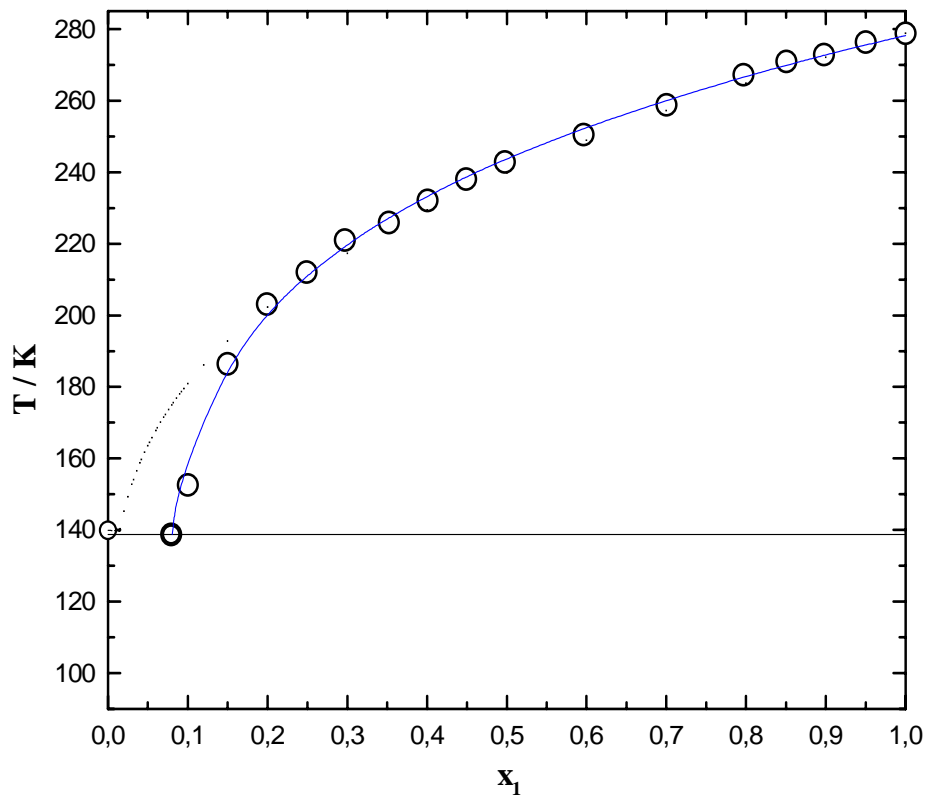


Figure (III.5) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Benzène(1) + 2-chlorobutane(2) : Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

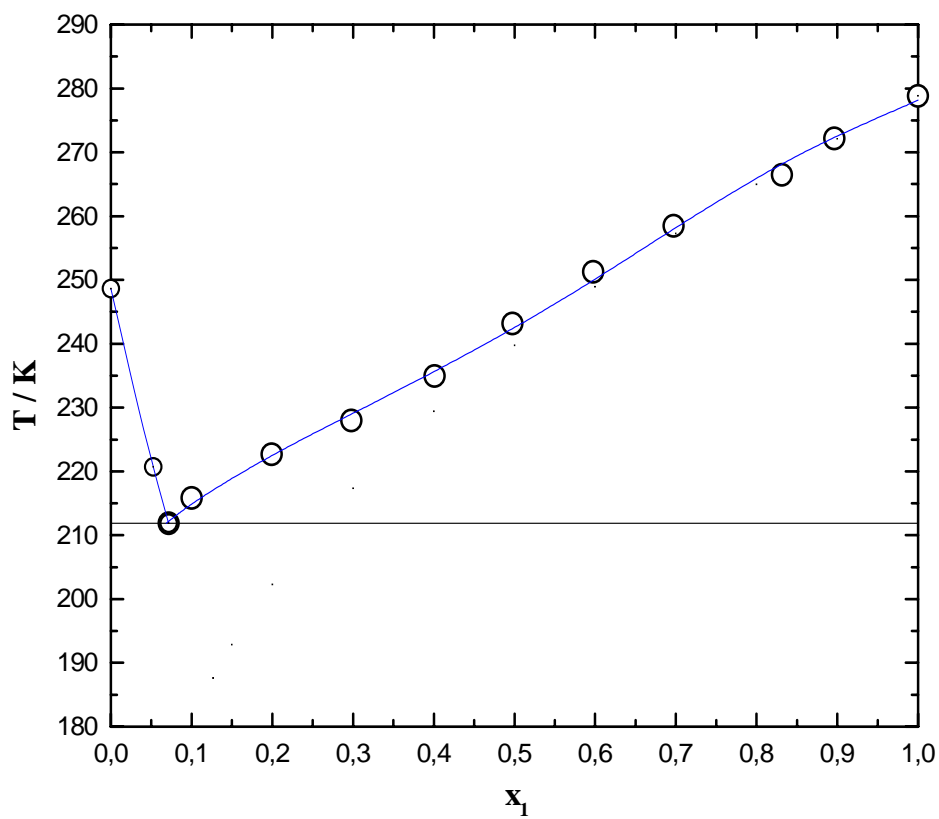


Figure (III.6) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Benzène(1) + 2-chloro,2-méthylpropane(2) : Points : Mesures ; Ligne continue.

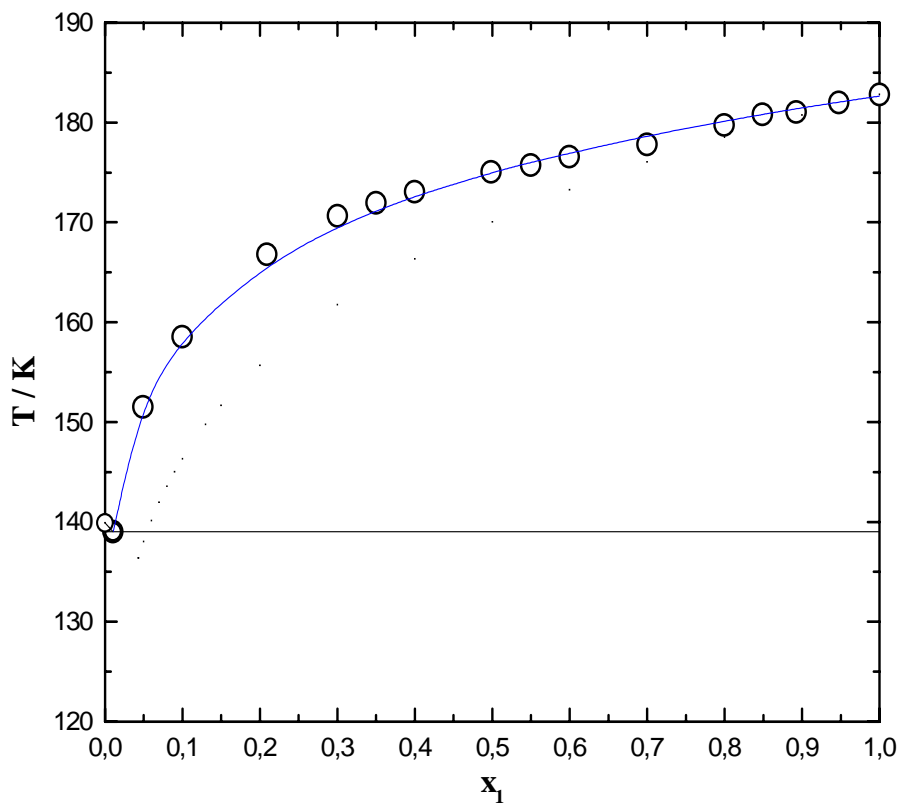


Figure (III.7) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Heptane(1) + 2-chlorobutane(2) : Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

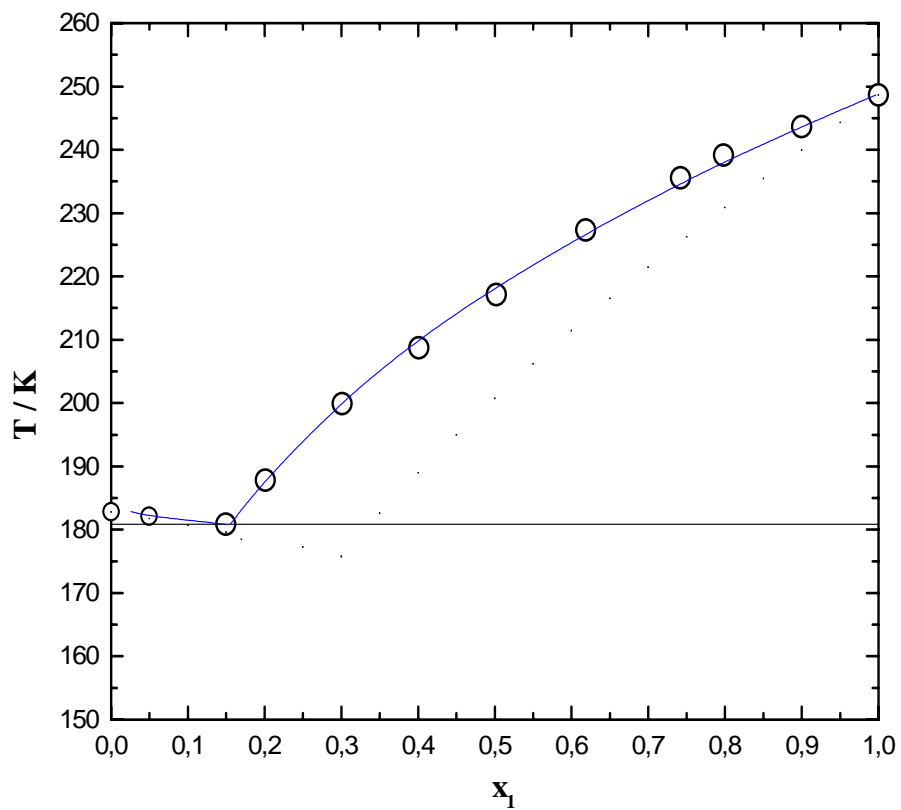


Figure (III.8) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire 2-chloro, 2-méthylpropane(1) + Heptane(2): Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

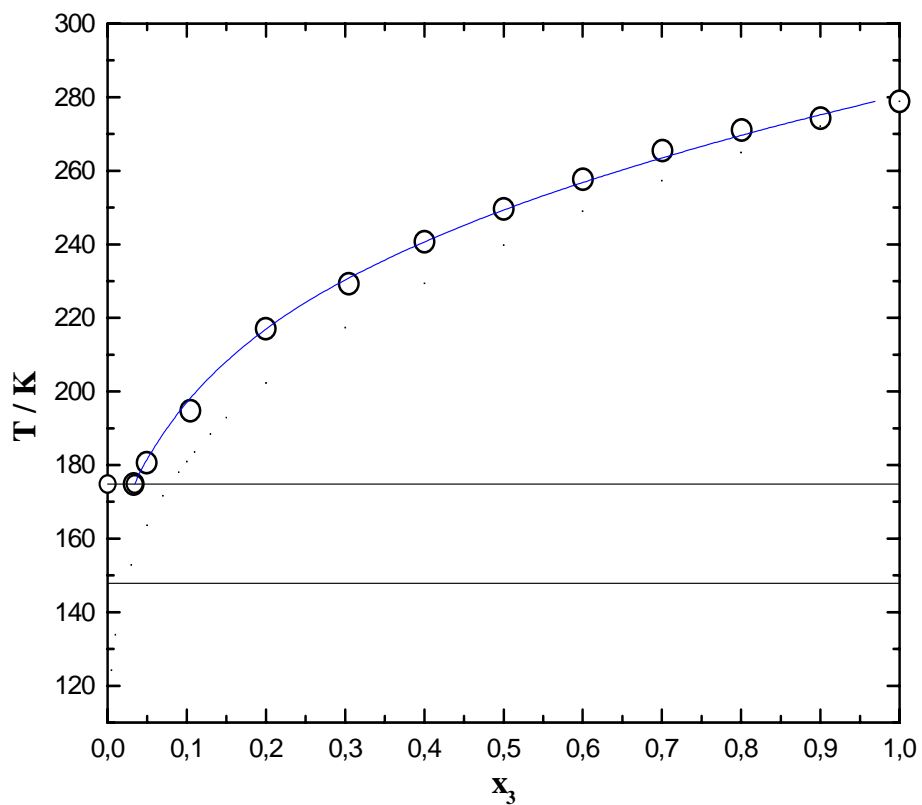


Figure (III.9) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système ternaire 1-chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_2/x_1 = 1.0$: Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

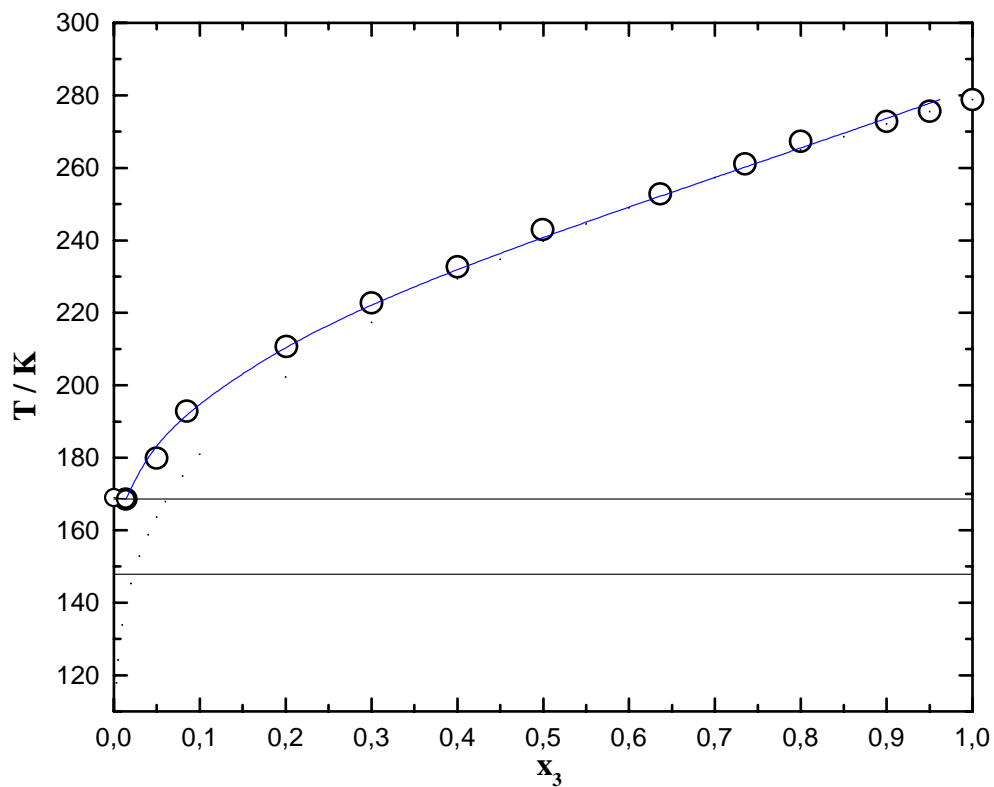


Figure (III.10) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système ternaire 1-chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_2/x_1 = 1/3$: Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

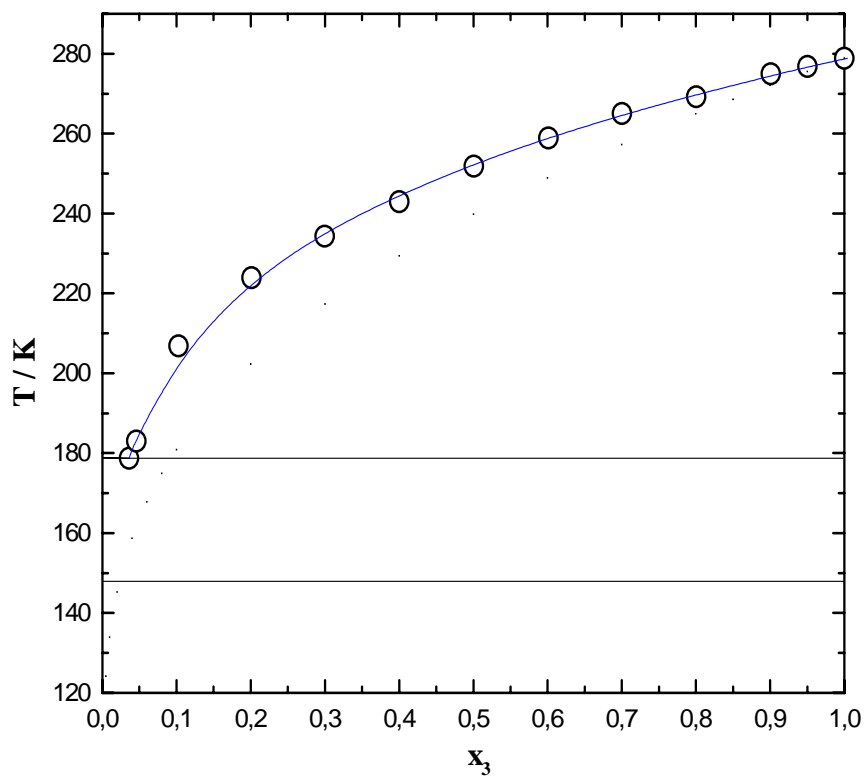


Figure (III.11) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système ternaire 1-chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_2/x_1 = 3.0$: Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

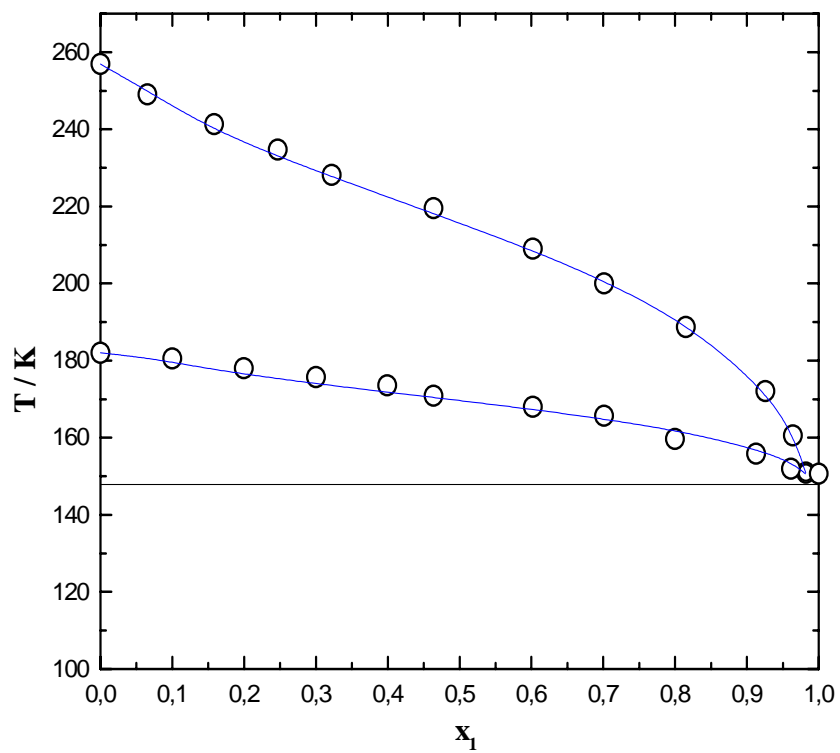


Figure (III.12) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système ternaire 1-chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_2/x_3 = 1.0$: Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

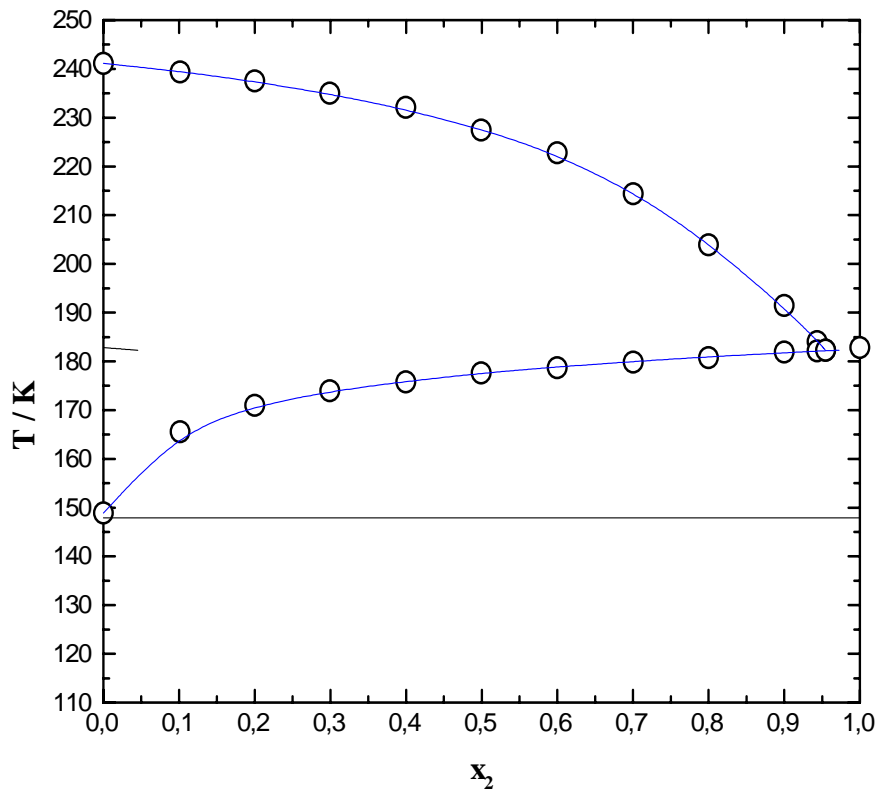


Figure (III.13) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système ternaire 1-chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_1/x_3 = 1.0$: Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

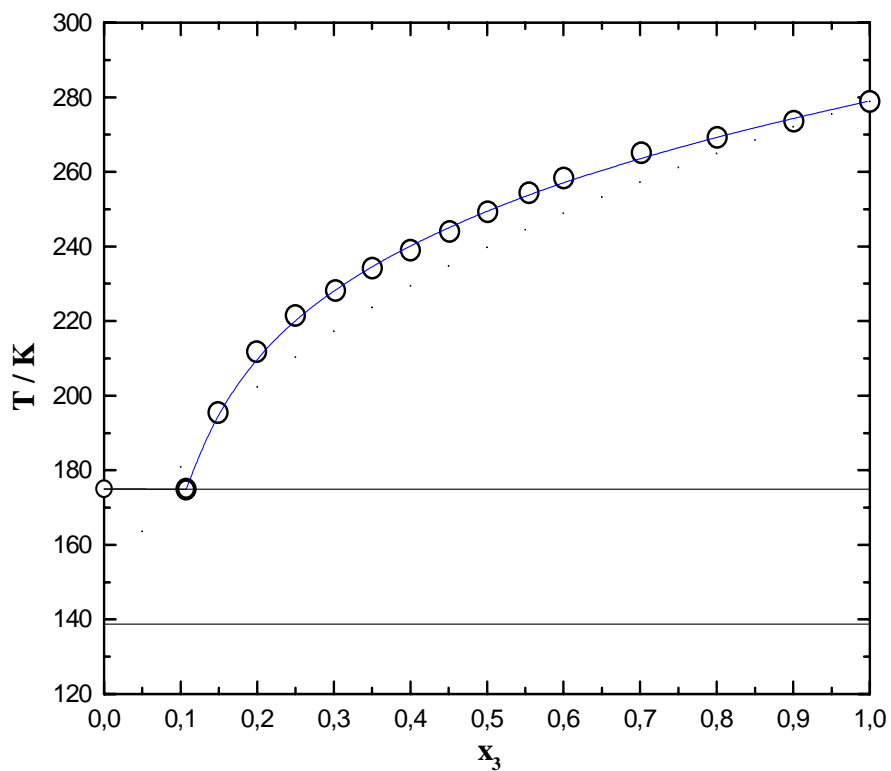


Figure (III.14) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système ternaire 2-chlorobutane(1) + n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_2/x_1 = 1.0$: Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

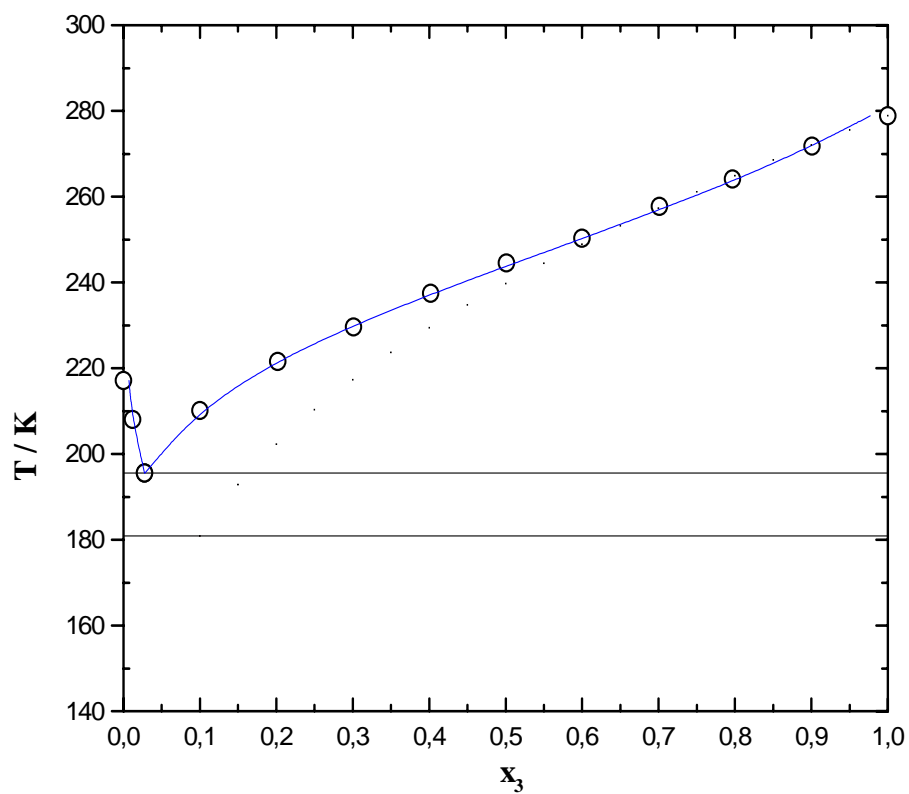


Figure (III.15) : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système ternaire 2-chloro, 2-méthylpropane(1)+ n-Heptane(2) + Benzène(3) à $x_2/x_1 = 1.0$: Points : Mesures ; Ligne continue : Lissage.

Chapitre IV : **Partie théorique**

1. LE MODELE DISQUAC

1-1. INTRODUCTION

Afin de prévoir les propriétés thermodynamiques de quelques systèmes binaires et ternaires étudiés et les relations qui relient ces propriétés aux interactions moléculaires, nous nous proposons d'appliquer le modèle DISQUAC basés sur la méthode de contribution de groupements fonctionnels. En effet pour corrélérer les propriétés thermodynamiques, il est nécessaire de considérer une molécule comme un assemblage de groupes chimiques. Les interactions moléculaires sont considérées comme étant les résultantes des interactions existant entre les groupements constitutifs de la molécule. Chaque groupement est caractérisé par des paramètres géométriques (surface, volume et fraction de surface) et des paramètres interactionnels. On peut donc, à partir des paramètres d'un nombre relativement réduit de paramètres de groupes, prévoir les propriétés thermodynamiques d'autres mélanges binaires, ternaires ou à multi - composants contenant ces mêmes groupements.

1-2. DIAGRAMMES D'EQUILIBRE LIQUIDE – SOLIDE

Les équations que nous donnerons sont strictement valables pour des diagrammes d'équilibre liquide – solide de mélanges binaires ou ternaires présentant un eutectique simple, sans miscibilité des constituants à l'état solide et sans formation de composés intermédiaires.

Le calcul d'un liquidus pour le constituant (i) dans un mélange consiste à résoudre l'équation suivante résultant des conditions d'équilibre (égalité des potentiels chimiques) :

$$\ln x_i + \frac{\bar{G}_i^E(x_i, T)}{RT} + \left(\frac{H_i^f}{RT_i^f} - \frac{C_{pi}^f}{R} \right) \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{C_{pi}^f}{R \left(\frac{RT_i^f}{T} \right)} + \left(\frac{T_i^f}{R} \right) \left(\frac{dC_{pi}^f}{dT} \right)_{T=T_i^f} \left(\frac{T}{T_i^f} - 1 \right) = 0 \quad (\text{IV.1})$$

Pour une solution idéale, $\bar{G}_i^E(x_i, T) = 0$. L'équation (IV.1) donne alors la formule connue de la courbe de solubilité idéale. Cette dernière équation peut se simplifier encore plus en négligeant les termes contenant C_{pi}^f :

$$\ln x_i = - \frac{H_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) \quad (\text{IV.2})$$

où i représente l'un des constituant du système binaire ou ternaire, T_i^f est la température de fusion du constituant i pur et H_i^f son enthalpie de fusion.

$\bar{G}_i^E(x_i, T)$ est l'enthalpie libre molaire partielle d'excès du constituant i en solution donnée par le modèle DISQUAC.

Les mesures étant effectuées à différentes températures, les paramètres d'interchange g_{st} , h_{st} et $C_{p(st)}$ en fonction de la température T, permettent de calculer $\bar{G}_i^E(x_i, T)$, l'enthalpie libre molaire totale d'excès G^E et l'enthalpie molaire totale d'excès H^E .

1-3. MODELE DISQUAC

L'origine du modèle DISQUAC remonte au modèle de contribution de groupes mis au point et développé par H. V. KEHIAIAN [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]. Ce modèle a été élaboré à partir de la théorie du réseau rigide de GUGGENHEIM [22]. Les équations générales sont pratiquement les mêmes que celles utilisées dans la théorie quasi-chimique de BARKER [23, 24] mais H. V. KEHIAIAN fait intervenir la notion d'interactions entre groupements fonctionnels par l'intermédiaire de leurs surfaces de contact et non par des points de contact comme dans la théorie de BARKER [23, 24]. Il a été généralisé par H. V. KEHIAIAN avec l'énergie configurationnelle U s'écrivant alors comme la somme de deux termes, un terme dispersif U^{dis} (qui prend en compte les interactions du type dispersif) et un terme quasi-chimique U^{quas} (qui prend en compte les interactions de type polaire). La fonction de partition est factorisée en deux termes, de sorte que les fonctions d'excès sont calculées comme la somme de deux contributions : un terme dispersif (DIS) qui représente la contribution due aux forces dispersives, et un terme quasi-chimique qui résulte de l'anisotropie du champ de forces que créent les molécules de la solution. Dans l'expression de G^E , le terme combinatoire est représenté par l'équation de Flory - Huggins. Les paramètres d'interaction sont supposés être dépendants de la structure moléculaire (effets de proximité, effet stérique). Enfin, les mélanges sont systématiquement étudiés en ordre croissant de complexité de structure moléculaire et interactions intermoléculaires.

Dans ce modèle chaque contact (st) polaire ou non polaire, est caractérisé par un jeu de paramètres dispersifs, auxquels s'ajoutent pour les contacts polaires un jeu de paramètres quasi - chimiques, et un nombre de coordination z .

Ce nombre z est pris égal à 4 mais théoriquement sa valeur pourrait varier de 0 à l'infini. Lorsque z tend vers zéro les molécules dans le mélange seront de plus en plus orientées. Il existera dans le mélange de fortes interactions. Lorsque z tend vers l'infini, l'orientation des molécules dans le mélange se réalise de plus en plus au hasard, dans ce cas on a uniquement des forces de dispersion.

L'énergie configurationnelle U s'écrit comme la somme de deux termes, un terme dispersif, et un terme quasi - chimique.

La fonction de partition se met sous la forme :

$$\Omega = G \exp\left(\frac{-U^{DIS}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-U^{QUAC}}{RT}\right) \quad (IV.3)$$

Ce qui constitue le fondement du modèle DISQUAC sachant que toutes les grandeurs thermodynamiques sont exprimées à partir de la fonction de partition.

Le modèle a été largement décrit dans la littérature [16, 17, 22, 23], nous ne donnerons que les équations essentielles relatives aux grandeurs thermodynamiques d'excès.

1-4. LES EQUATIONS DU MODELE DIQUAC

Dans le modèle DISQUAC l'enthalpie libre molaire totale d'excès et l'enthalpie molaire totale d'excès sont considérées comme étant la somme des termes interactionnels dispersifs (disp) et quasi - chimiques (quac) ainsi qu'un terme combinatoire qui est pris en compte dans l'expression de G^E .

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^E_{(combinatoire)}}{RT} + \frac{G^E_{(quasi-chimique)}}{RT} + \frac{G^E_{(dispersif)}}{RT} \quad (IV.4)$$

L'enthalpie libre molaire partielle d'excès d'un constituant i est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{G_i^E}{RT} = \frac{G_i^E_{(combinatoire)}}{RT} + \frac{G_i^E_{(quasi-chimique)}}{RT} + \frac{G_i^E_{(dispersif)}}{RT} \quad (IV.5)$$

a) **Terme combinatoire de Flory :**

$$\frac{G^E_{(combinatoire)}}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) \quad \text{avec } i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (IV.6)$$

$$\frac{G_i^E_{(combinatoire)}}{RT} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{\phi_i}{x_i} + 1 \quad (IV.7)$$

Où ϕ_i est la fraction volumique du constituant i. La fraction volumique ϕ_i est définie comme :

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_i x_i r_i} \quad (IV.8)$$

Où x_i est la fraction molaire du constituant i dans le mélange et r_i le volume réduit relatif au constituant i. le volume r_i est calculé par la méthode de contribution de groupe de Bondi [25].

b) **Terme quasi-chimique :**

$$\frac{G^E_{(quasi-chimique)}}{RT} = \sum_i x_i \mu_{i,quasi}^E \quad (IV.9)$$

$$\mu_{i,quasi}^E = z q_i \sum_s \alpha_{si} \ln \left(\frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s} \right) \quad (IV.10)$$

$$\frac{G^E_{(quasi-chimique)}}{RT} = z \sum_i \left(x_i q_i \sum_s \alpha_{si} \ln \left(\frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s} \right) \right) \quad (IV.11)$$

Où Z est le nombre d'orientations (comparable au nombre de coordination). Dans le modèle DISQUAC, la valeur de Z est fixée égale à 4.

α_{si} ; est la fraction de surface de type s sur une molécule de type i. On a alors :

$$\alpha_{si} = \frac{q_{si}}{q_i}; \text{ et } \alpha_s = \sum_i \xi_i \alpha_{si} \quad (\text{IV.12})$$

Les grandeurs X_s et X_{st} sont les solutions du système suivant appelé système de Barker

[23, 24] :

$$X_s (X_s + \sum_i X_t \eta_{st}) = \alpha_s \text{ avec } \eta_{st} = \exp\left(-\frac{g_{st}^{\text{quasi}}}{zRT}\right) \quad (\text{IV.13})$$

Les paramètres $\frac{g_{st}}{RT}$ dépendent de la température comme suit :

$$\frac{g_{st}}{RT} = \frac{g_{st}}{RT^0} + \frac{h_{st}}{RT^0} \left(\frac{T^0}{T} - 1\right) \quad (\text{IV.14})$$

Les paramètres $\frac{h_{st}}{RT^0}$ peuvent être supposés indépendants de la température.

$$\frac{h_{st}(T)}{RT} = C_{st,2} \left(\frac{T^0}{T}\right) \quad (\text{IV.15})$$

Où T^0 est la température de référence

$$C_{st,1} = \frac{g_{st}(T^0)}{RT^0} \text{ et } C_{st,2} = \frac{h_{st}(T^0)}{RT^0} \quad (\text{IV.16})$$

sont les paramètres énergétiques d'interéchange.

c) **Terme dispersif :**

$$\frac{G_{(\text{disp})}^E}{RT} = \frac{1}{2} \frac{\sum_i q_i x_i \sum_j \xi_j \xi_j g_{ij}^{\text{disp}}}{RT} \quad (\text{IV.17})$$

$$g_{ij}^{\text{disp}} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{js}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) g_{st}^{\text{disp}} \quad (\text{IV.18})$$

$$\frac{G_{(\text{disp})}^E}{RT} = -\frac{1}{2} \frac{\sum_i q_i x_i \sum_j \xi_j \xi_j (\sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{js}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) g_{st}^{\text{disp}})}{RT} \quad (\text{IV.19})$$

$$\frac{G_{(\text{dispersif})}^E}{RT} = \frac{q_i}{RT} \left[\sum_{j=1}^{J-1} \xi_j g_{ij}^{\text{disp}} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{J-1} \sum_{k=1}^{J-1} \xi_j \xi_k g_{jk}^{\text{disp}} \right] \quad (\text{IV.20})$$

Le terme ξ_i est défini comme étant la fraction de surface du constituant i dans le mélange. Son expression est donnée par :

$$\xi_i = \frac{x_i q_i}{\sum_t x_t q_t} \quad (IV.21)$$

Où q_i est la surface relative du constituant i. La surface q_i est calculée par la méthode de contribution de groupe de Bondi [25].

$$\text{avec : } 1 - \begin{cases} i = 1, 2 \\ \text{et} \\ j = 1, 2 \end{cases} \text{ pour un mélange binaire}$$

$$2 - \begin{cases} i = 1, 2, 3 \\ \text{et} \\ j = 1, 2, 3 \end{cases} \text{ pour un mélange ternaire}$$

L'enthalpie molaire d'excès est la somme de deux termes :

$$H^E = H_{(quasi-chimique)}^E + H_{(dispersif)}^E \quad (IV.22)$$

$$\frac{H_i^E}{RT} = \frac{\partial \left(\frac{H^E}{RT} \right)}{\partial x_i} = \frac{H_i^E (quasi-chimique)}{RT} + \frac{H_i^E (dispersif)}{RT} \quad (IV.23)$$

$$\frac{H_{(quasi-chimique)}^E}{RT} = \frac{z}{2} \left(\sum_i x_i q_i \sum_s \sum_t (X_s X_t - \sum_i \xi_i X_{si} X_{ti}) \left(\frac{h_{st}^{quasi}}{RT} \right) \exp \left(- \frac{h_{st}^{quasi}}{RT} \right) \right) \quad (IV.24)$$

$$\frac{H_{(dispersif)}^E}{RT} = \frac{\sum_i q_i x_i \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j h_{ij}^{disp}}{RT} \quad (IV.25)$$

$$h_{ij}^{disp} = \frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} \quad \alpha_{js}) (\alpha_{ti} \quad \alpha_{tj}) h_{st}^{disp} \quad (IV.26)$$

$$\frac{H_{(dispersif)}^E}{RT} = \frac{1}{2} \frac{\left(\sum_i q_i x_i \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j (\sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{js}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj})) h_{st}^{disp} \right)}{RT} \quad (IV.27)$$

$$\frac{H_i^E (quasi-chimique)}{RT} = \frac{z q_i}{2} \sum_s \sum_t (X_s X_t - \sum_i \xi_i X_{si} X_{ti}) \left(\frac{h_{st}^{quasi}}{RT} \right) \exp \left(- \frac{h_{st}^{quasi}}{RT} \right) \quad (IV.28)$$

$$\frac{H_i^E(\text{dispersif})}{RT} = \frac{q_i}{RT} \left[\sum_{j=1}^{J-1} \xi_j h_{ij}^{\text{disp}} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{J-1} \sum_{k=1}^{J-1} \xi_j \xi_k h_{jk}^{\text{disp}} \right] \quad (\text{IV.29})$$

2. APPLICATION DU MODELE DISQUAC

2-1. Groupes chimiques en présences :

Les groupes avec les surfaces en présence dans les mélange binaires et ternaires étudiés sont :

- Un groupe alcane noté a du n-Heptane avec un type de surface a.
- Un groupe chlore primaire noté d₁ du 1-chlorobutane avec un type de surface d₁.
- Un groupe chlore secondaire noté d₂ du 2-chlorobutane avec un type de surface d₂.
- Un groupe chlore tertiaire noté d₃ du 3-chlorobutane avec un type de surface d₃.
- Un groupe aromatique noté b du Benzène avec un type de surface b.

2-2. Les systèmes binaires :

a) - Système benzène + heptane :

Ce système contient deux types de groupes : a et b. Les deux molécules étant apolaires, le calcul se fait complètement en dispersif : L'expression de G^E contient donc les termes combinatoire et dispersif.

b) - Système binaire heptane + dérivés chlorés :

Ces mélanges contiennent deux types de groupes : alcane (a) et chlore (d₁, d₂, ou d₃). Les trois dérivés chlorés étudiés sont des composés polaires. Les binaires relatifs à ces trois composés ont donc été traités complètement en quasi – chimique. Des études ont déjà été faites sur quelques dérivés chlorés avec les alcanes linéaires et il y a été montré que pour ce type de mélanges la partie dispersive est relativement petite.

c) - Système binaire benzène + dérivés chlorés :

Ces systèmes contiennent trois types de groupes : alcane (a), aromatique (b) et chlore (d₁, d₂, ou d₃). Bien que le contact aromatique – chlore soit polaire, il a été traité complètement en dispersif en raison des interactions spécifiques qui y existent.

2-2. Les systèmes ternaires :

Dans les trois systèmes ternaires traités, on rencontre trois types de groupements fonctionnels : alcane (a), aromatique (b) et chlore (d₁, d₂, ou d₃).

2-3. Calculs DISQUAC :

Tous les calculs DISQUAC nécessitent la connaissance de propriétés des corps purs tels que les températures de fusion, les chaleurs de fusion ainsi que les chaleurs spécifiques des constituants liquides et solides. Les températures de fusion, les chaleurs de fusion et les chaleurs spécifiques des liquides des corps purs sont en général disponibles dans la littérature. Par contre les chaleurs spécifiques de ces produits à l'état solides sont beaucoup moins disponibles. L'équation (IV.1) a donc été utilisée sans les termes C_{pi}^f .

Les calculs DISQUAC nécessitent aussi la connaissance de paramètres géométriques spécifiques à chaque molécule ainsi que de paramètres énergétiques relatifs à chaque type de contact st tel que mentionné dans les différentes équations du modèle.

Les températures de fusion et les chaleurs de fusion sont regroupées dans les tableaux (IV.1) et (IV.2).

Les groupes formant les molécules étudiées sont caractérisés par leurs volumes V_G et leurs surfaces A_G . Les volumes V_G et les surfaces A_G ont été estimés par la méthode de BONDI [25] à partir des rayons atomiques et les distances inter - atomiques. Dans les calculs, ce sont les volumes réduits r_G et les surfaces réduites q_G qui sont utilisés. Ces grandeurs sont définies comme : $r_G = V_G/V_{CH_4}$ et $q_G = A_G/A_{CH_4}$ où V_{CH_4} et A_{CH_4} sont respectivement le volume et la surface du méthane.

Ces grandeurs de référence ont pour valeurs : $V_{CH_4} = 17.12 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $A_{CH_4} = 2.90 \cdot 10^9 \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Avec ces incréments, nous avons calculé, additivement les volumes r_i , les surfaces totales q_i et les surfaces partielles de type : a, b, d₁, d₂, d₃ et q_{ai} , q_{bi} , q_{d1i} , q_{d2i} , q_{d3i} de toutes les molécules étudiées. Les fractions de surfaces : α_{ai} , α_{bi} , α_{d1i} , α_{d2i} , α_{d3i} ont été calculées par les expressions suivantes :

$$\alpha_{ai} = \frac{q_{ai}}{q_i} ; \alpha_{bi} = \frac{q_{bi}}{q_i} ; \alpha_{d1i} = \frac{q_{d1i}}{q_i} ; \alpha_{d2i} = \frac{q_{d2i}}{q_i} ; \alpha_{d3i} = \frac{q_{d3i}}{q_i}$$

Les paramètres géométriques nécessaires aux calculs sont ainsi déterminés.

Enfin, les calculs DISQUAC nécessitent des paramètres énergétiques. Ces paramètres relatifs aux paires de groupes ou contacts st ont été évalués par différents auteurs.

Les paramètres géométriques r_i et q_i ainsi que les paramètres énergétiques d'échange $\frac{g_{st}}{RT^0}$ et $\frac{h_{st}}{RT^0}$ sont disponibles dans la littérature [11, 17, 26, 27, 28]. Dans les tableaux

(IV.3) et (IV.4) sont consignés respectivement les paramètres géométriques et les paramètres énergétiques d'inter-échange.

Donc, connaissant les paramètres géométriques et les paramètres énergétiques d'inter-échange, nous pouvons aisément calculer G_i^F ; et connaissant les propriétés thermodynamiques des corps purs, nous pouvons calculer les diagrammes liquide-solide par la résolution de l'équation (IV.1).

Les calculs DISQUAC pour les différents systèmes binaires consistent effectivement en la résolution de l'équation (IV.1) pour chaque liquidus. L'intersection des deux liquidus dans un système binaire permet de déterminer les coordonnées du point eutectique.

Pour le calcul des différentes coupes ternaires, il est nécessaire de considérer les différentes surfaces réglées traversées par une coupe donnée. Cela permet de dire quel est le ou les différents composés qui se déposent successivement. L'équation à résoudre est en conséquence déterminée. Le modèle DISQUAC a aussi été utilisé pour calculer les lignes isothermes dans chaque ternaire.

Le résultat des calculs DISQUAC sont reportés sous formes de graphes dans les figures (IV.1) à (IV.17).

3. CONCLUSION

Les liquidus des binaires mesurés sont dans l'ensemble assez bien reproduits par les calculs DISQUAC.

Les trois binaires formés par le benzène et les dérivés chlorés se comportent pratiquement de manière idéale. La branche du liquidus concernant le 2-chloro, 2 méthyl propane semble être en désaccord avec les mesures qui pourraient être incohérentes.

Les coupes ternaires mesurées sont aussi en bon accord avec les calculs DISQUAC.

Enfin les invariants binaires et ternaires calculés par le modèle et reportés dans les tableau (IV.3) et (IV.4) sont qualitativement cohérents avec ceux de l'expérience.

Tableau (IV.1): Paramètres géométriques

Constituant i	r_i	q_i	α_{ai}	α_{bi}	α_{di}
Heptane	4.5847	3.7897	1.0000	0.0000	0.0000
Benzène	2.8248	2.0724	0.0000	1.0000	0.0000
1-chlorobutane	3.2699	2.7483	0.7742	0.0000	0.2258
2-chlorobutane	3.3055	2.7517	0.7719	0.0000	0.2281
2-chloro,2 méthyl propane	3.3049	2.8207	0.7775	0.0000	0.2225

Tableau (IV.2): Quelques paramètres énergétiques d'inter échange

Contact st	$\frac{g_{st}^{disp}}{RT^0}$	$\frac{h_{st}^{disp}}{RT^0}$	$\frac{g_{st}^{quasi}}{RT^0}$	$\frac{h_{st}^{quasi}}{RT^0}$
ab	0.250	0.560	0.000	0.000
ad ₁	0.000	0.000	2.071	3.772
ad ₂	0.000	0.000	1.970	3.772
ad ₃	0.000	0.000	1.872	3.772
bd ₁	0.980	1.350	0.000	0.000
bd ₂	0.952	1.350	0.000	0.000
bd ₃	1.234	1.350	0.000	0.000

Tableau (IV. 3): Invariants binaires.

Binaire	Température eutectique (K)	Composition eutectique (x_1)
Benzène(1)+Heptane(2)	182.0	0.0320
Heptane(1)+1-chlorobutane(2)	147.7	0.0350
Heptane(1)+2-chlorobutane(2)	139.5	0.0100
Heptane(1)+2-chloro,2 méthyl propane(2)	180.0	0.8300
Benzène(1)+1-chlorobutane(2)	147.6	0.0100
Benzène(1)+2-chlorobutane(2)	139.0	0.0100
Benzène(1)+2-chloro,2 méthyl propane(2)	222.5	0.3000

Tableau (IV. 3): Invariants ternaires.

Ternaire	T_E (K)	x_1	x_2	x_3
1-chlorobutane(1)+Heptane(2)+Benzène(3)	147.6	0.9510	0.0370	0.0120
2-chlorobutane(1)+Heptane(2)+Benzène(3)	139.4	0.9761	0.0197	0.0042
2-chloro,2 méthyl propane(1)+Heptane(2) + Benzène(3)	179.4	0.1760	0.7800	0.0440

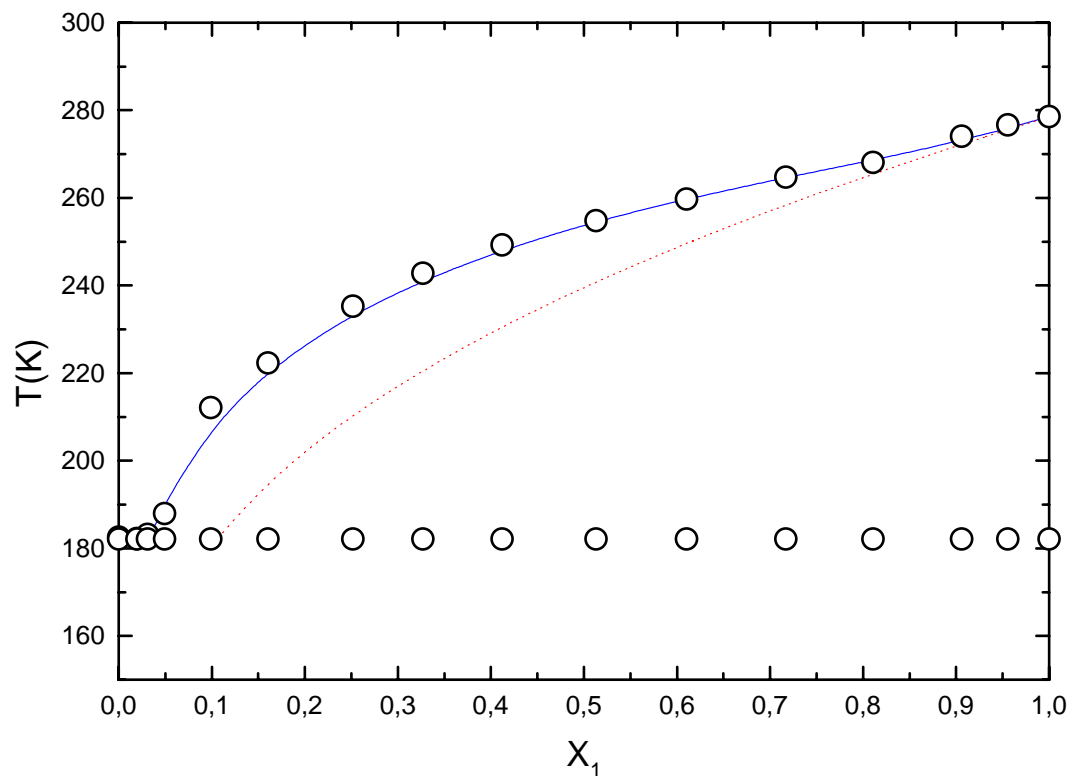


Figure IV-1 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Benzène (1) + Heptane(2). Points : Mesures ; Ligne discontinue : Solubilité idéale ; Ligne continue : Calcul DISQUAC

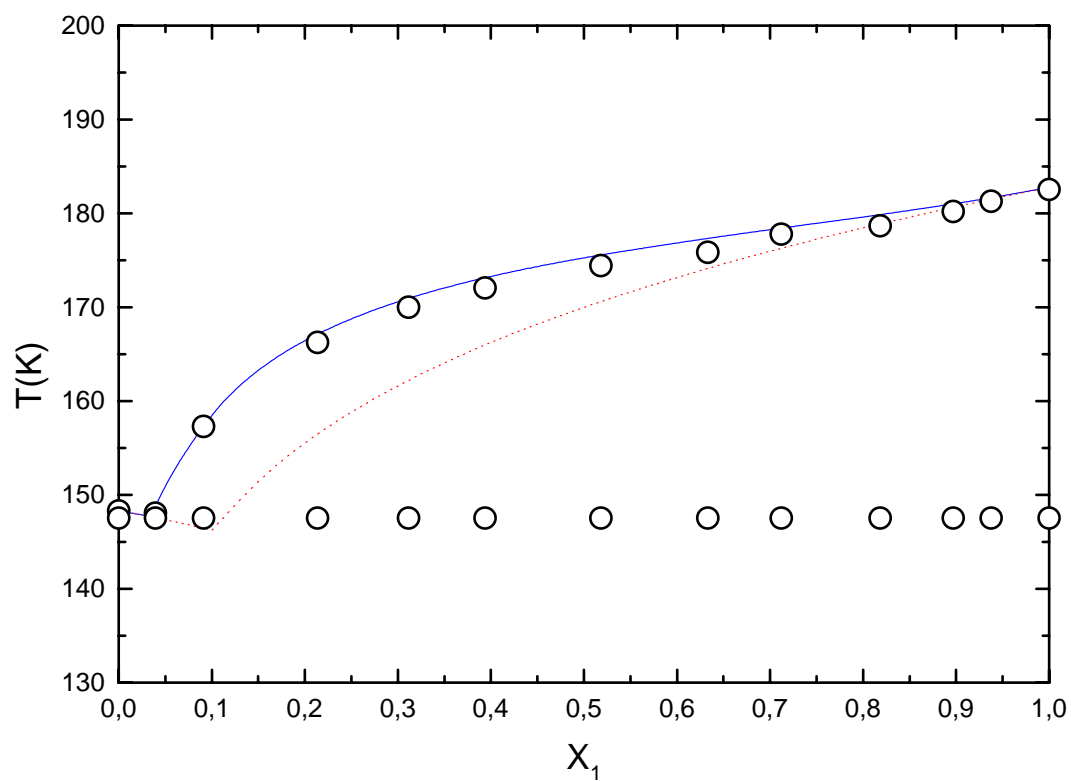


Figure IV-2 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Heptane(1) + 1-Chlorobutane (2) .Points : Mesures ; Ligne discontinue : Solubilité idéale ; Ligne continue : Calcul DISQUAC

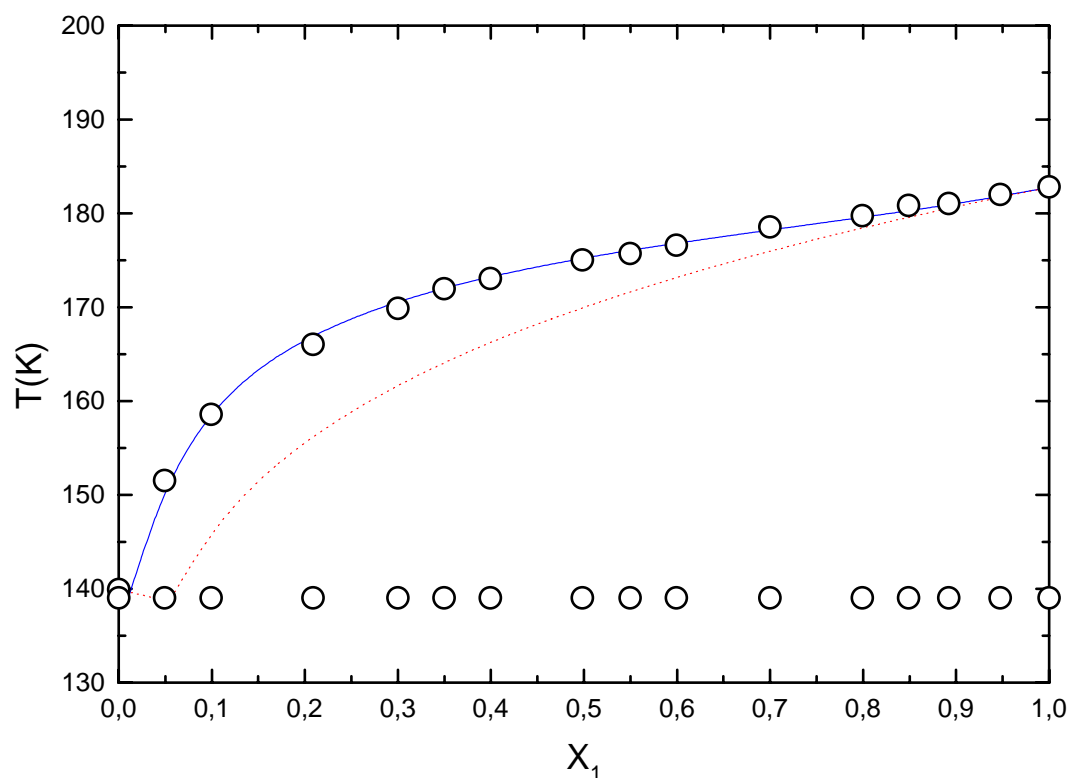


Figure IV-3 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Heptane(1) + 2-Chlorobutane (2). Points : Mesures ; Ligne discontinue : Solubilité idéale ; Ligne continue : Calcul DISQUAC

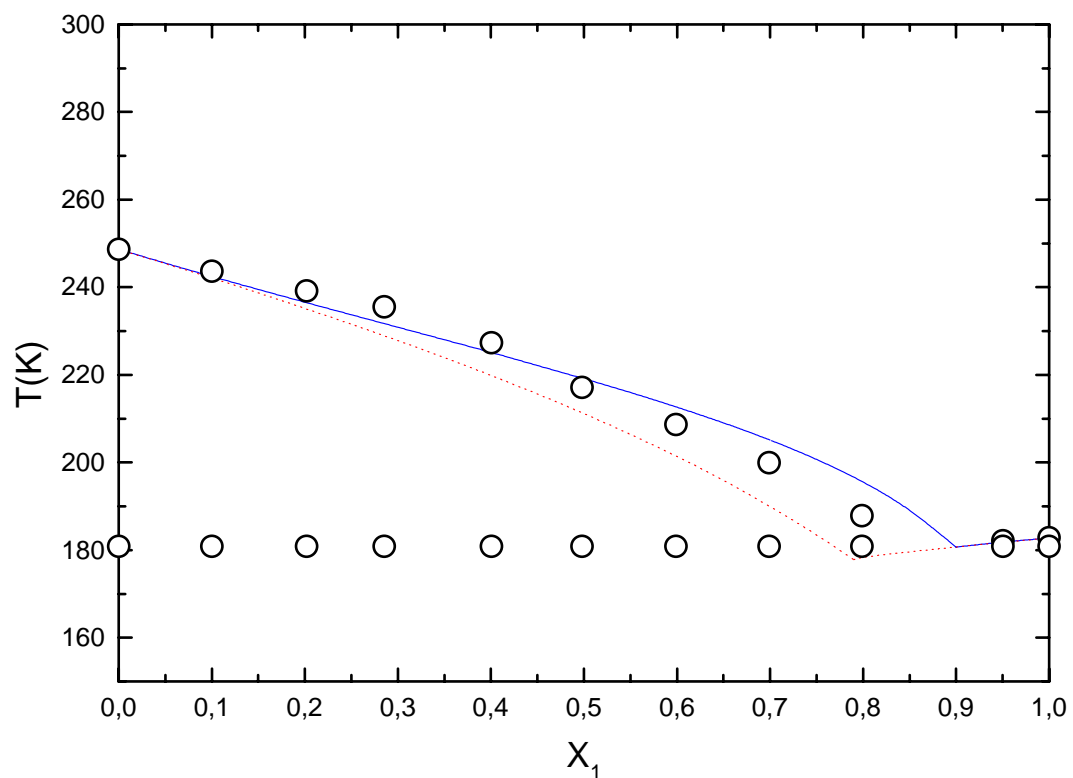


Figure IV-4 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Heptane(1) + 2-chloro,2 méthyl propane(2). Points : Mesures ; Ligne discontinue : Solubilité idéale ; Ligne continue : Calcul DISQUAC

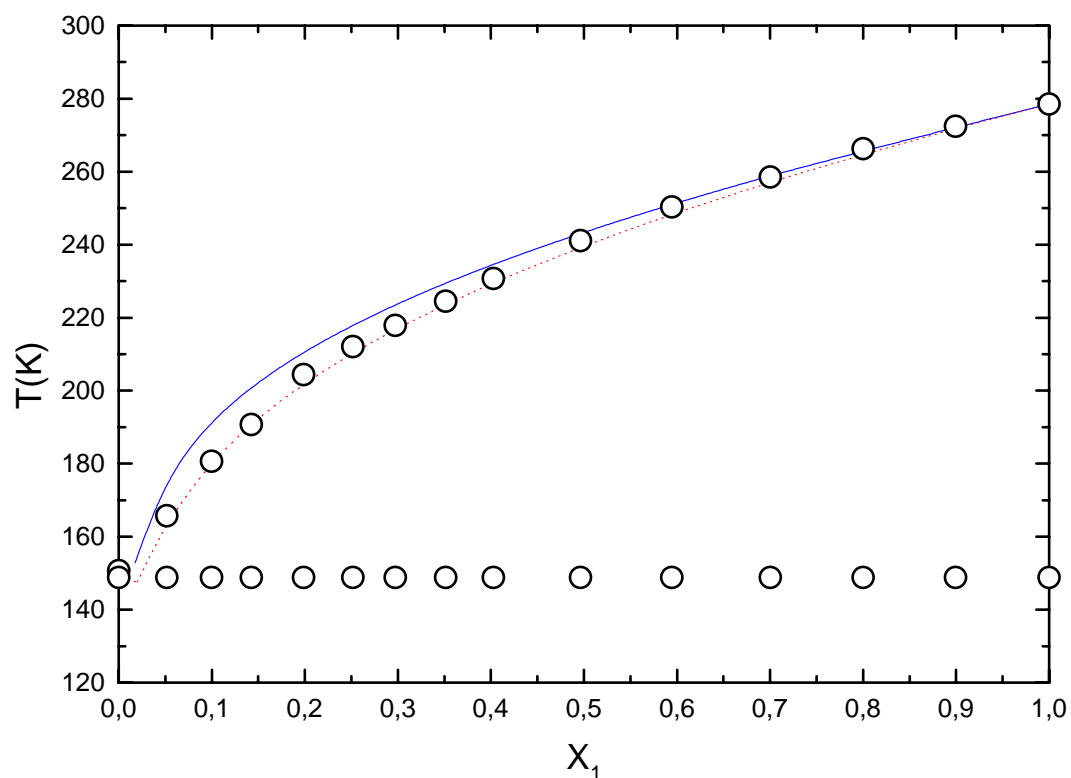


Figure IV-5 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Benzène(1) + 1-Chlorobutane (2). Points : Mesures ; Ligne discontinue : Solubilité idéale ; Ligne continue : Calcul DISQUAC

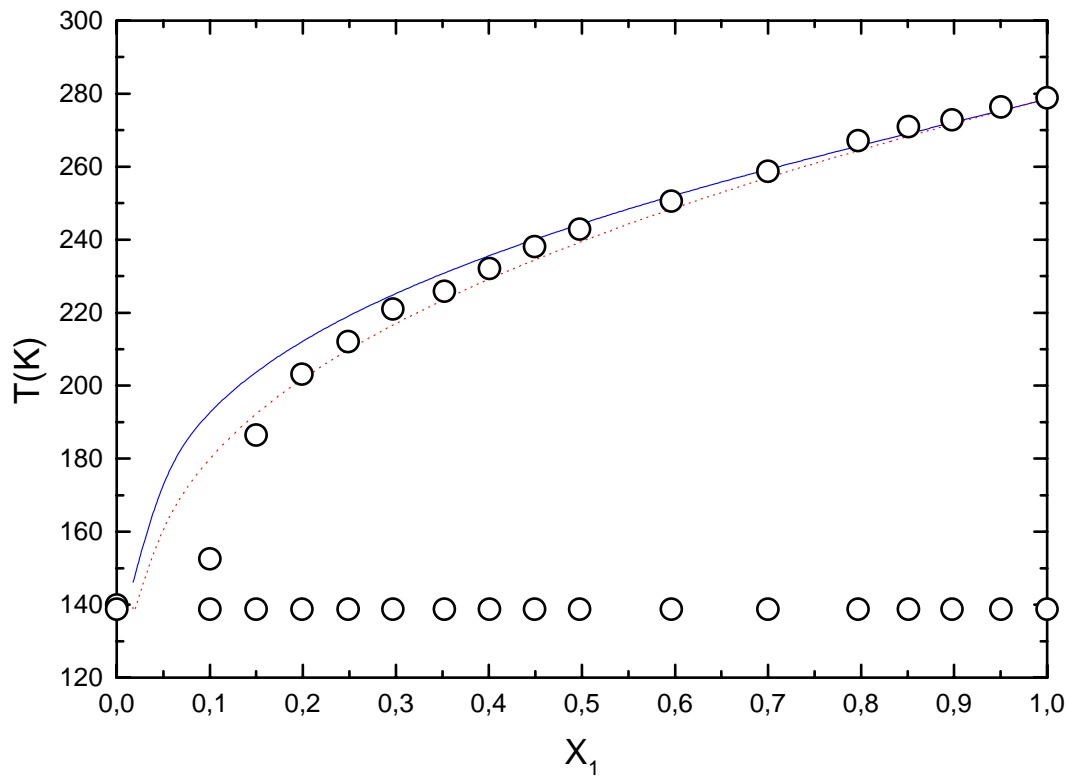


Figure IV-6 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Benzène(1) + 2-Chlorobutane (2). Points : Mesures ; Ligne discontinue : Solubilité idéale ; Ligne continue : Calcul DISQUAC

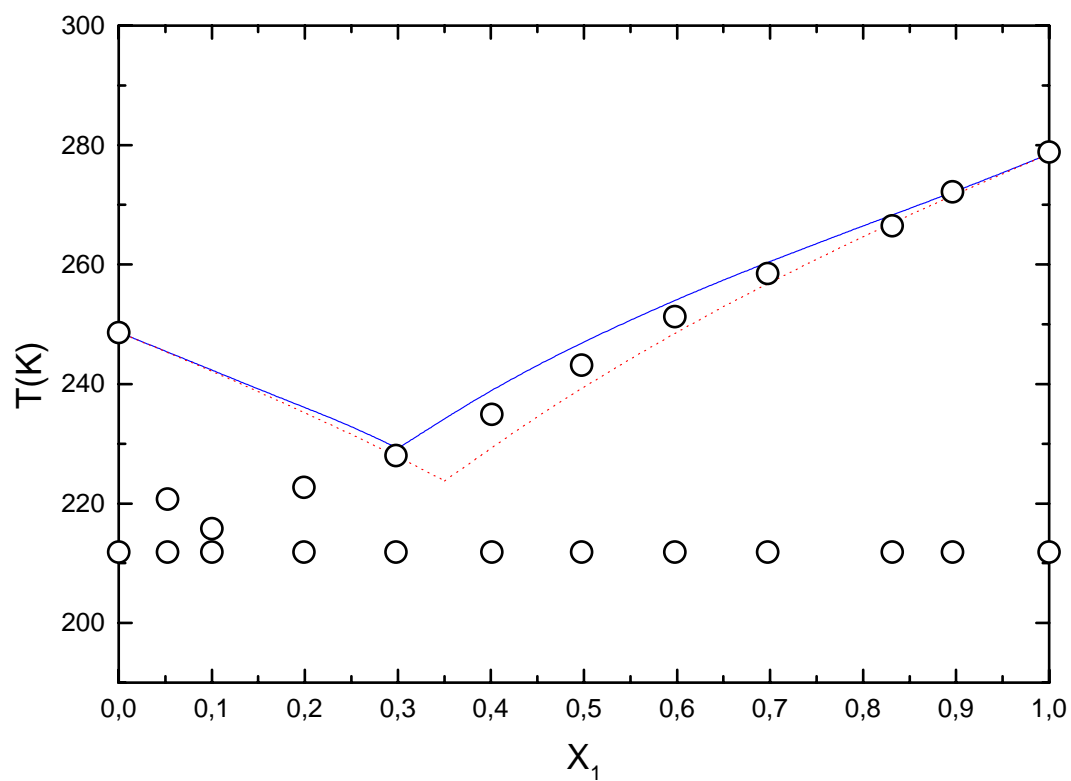


Figure IV-7 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Benzène(1) +2-chloro,2 méthyl propane(2). Points : Mesures ; Ligne discontinue : Solubilité idéale ; Ligne continue : Calcul DISQUAC

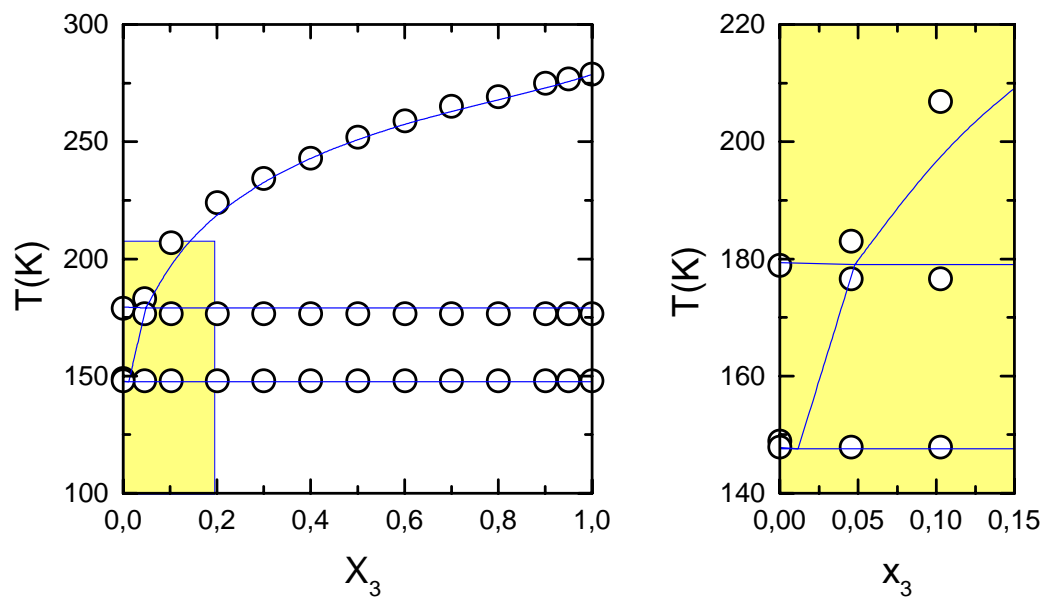


Figure IV-8 : Système ternaire 1-Chlorobutane(1) + Heptane(2) + Benzène(3) : Coupe à $x_1/x_2 = 1.00$. Points : résultats expérimentaux ; lignes continues : calcul DISQUAC .

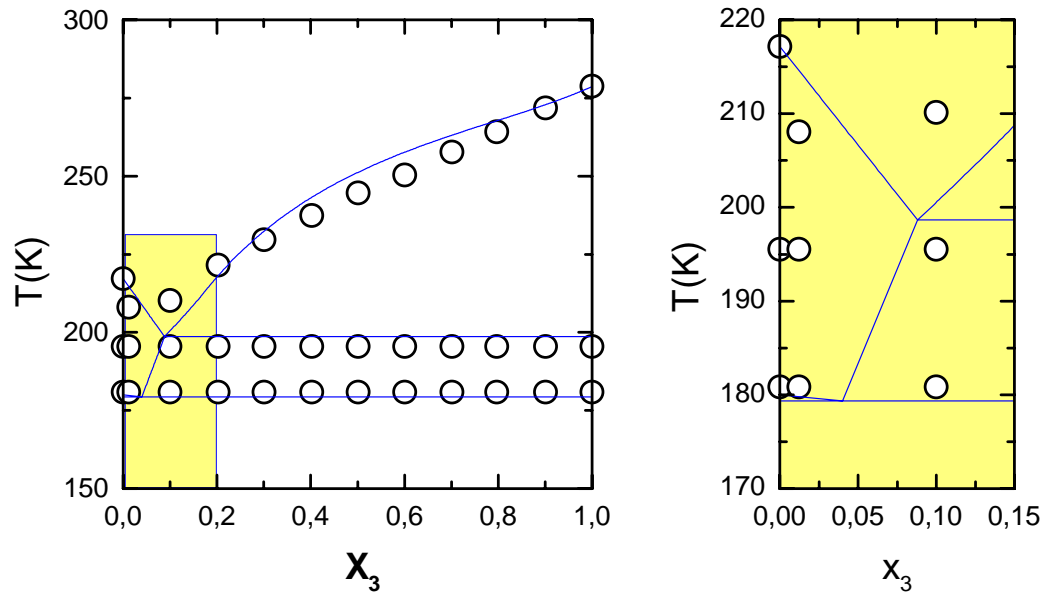


Figure IV-9 : Système ternaire 1-Chlorobutane(1) + Heptane(2) + Benzène(3) : Coupe à $x_1/x_2 = 0.33$. Points : résultats expérimentaux ; lignes continues : calcul DISQUAC .

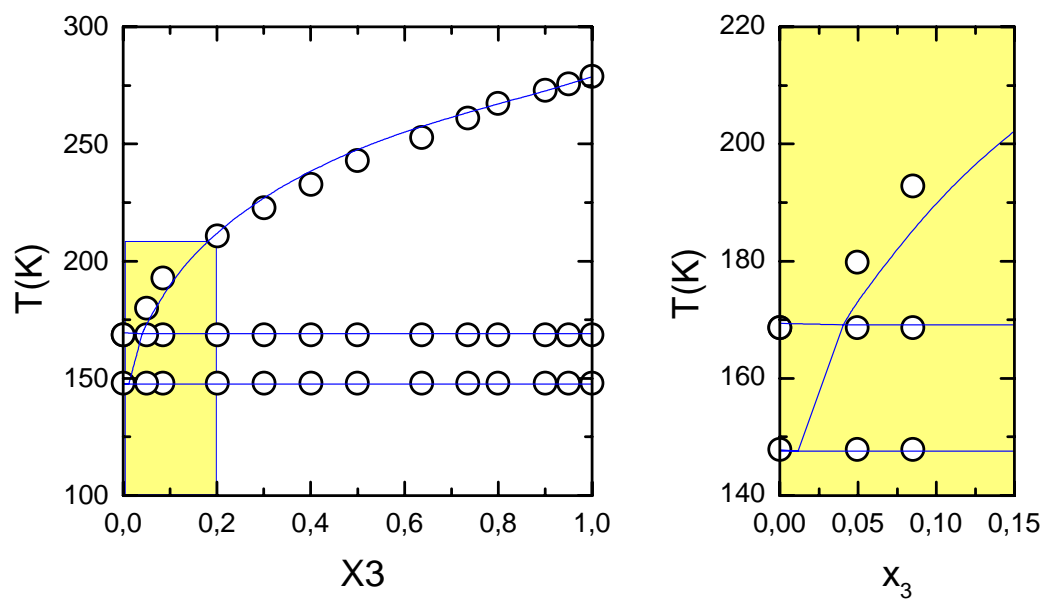


Figure IV-10 : Système ternaire 1-Chlorobutane(1) + Heptane(2) + Benzène(3) : Coupe à $x_1/x_2 = 3.00$. Points : résultats expérimentaux ; lignes continues : calcul DISQUAC .

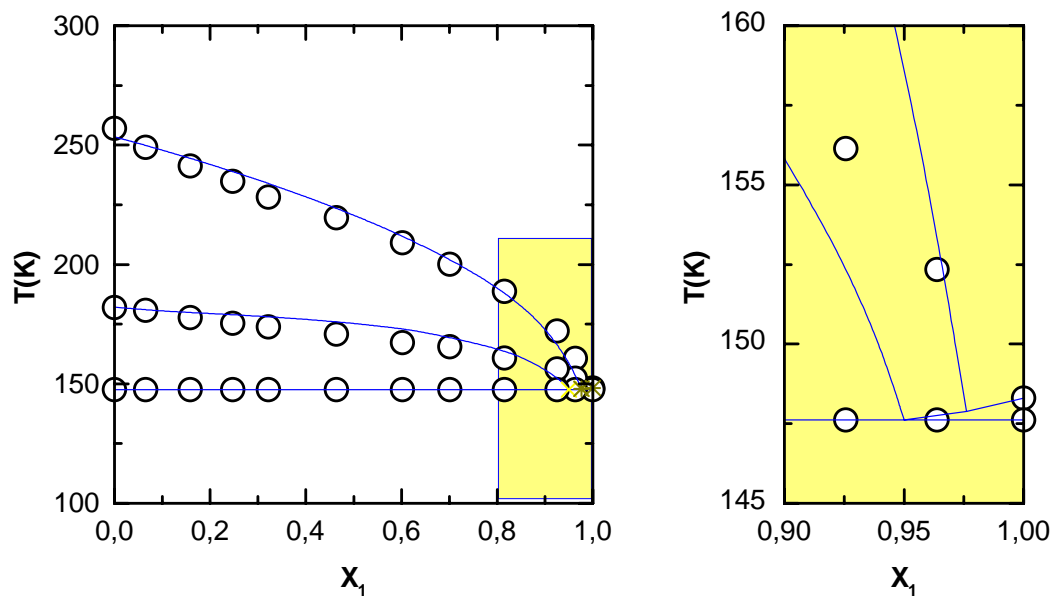


Figure IV-11 : Système ternaire 1-Chlorobutane(1) + Heptane(2) + Benzène(3) : Coupe à $x_3/x_2 = 1.0$. Points : résultats expérimentaux ; lignes continues : calcul DISQUAC .

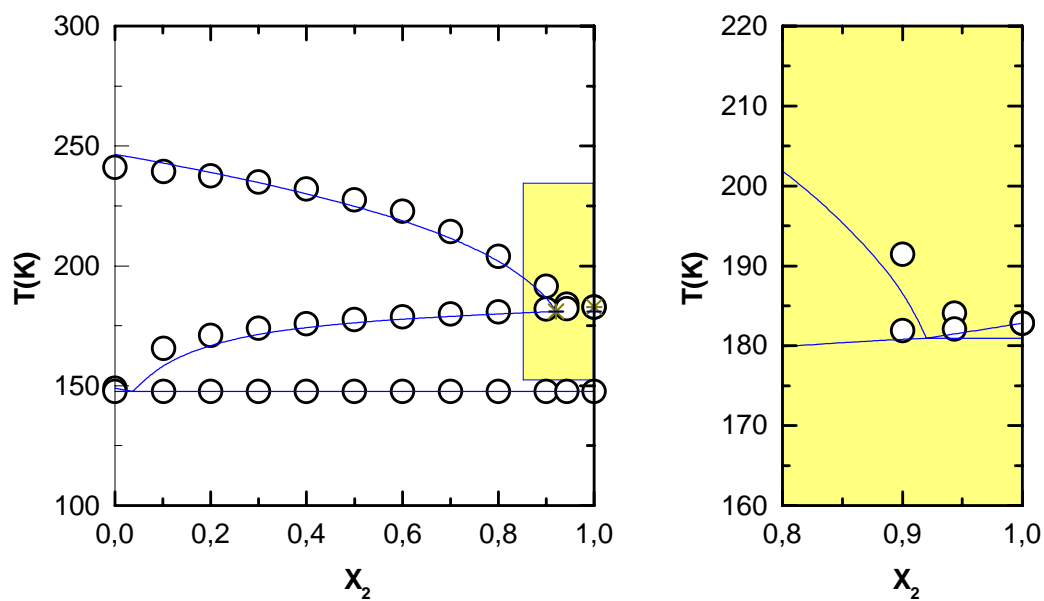


Figure IV-12 : Système ternaire 1-Chlorobutane(1) + Heptane(2) + Benzène(3) : Coupe à $x_3/x_1 = 1.0$. Points : résultats expérimentaux ; lignes continues : calcul DISQUAC .

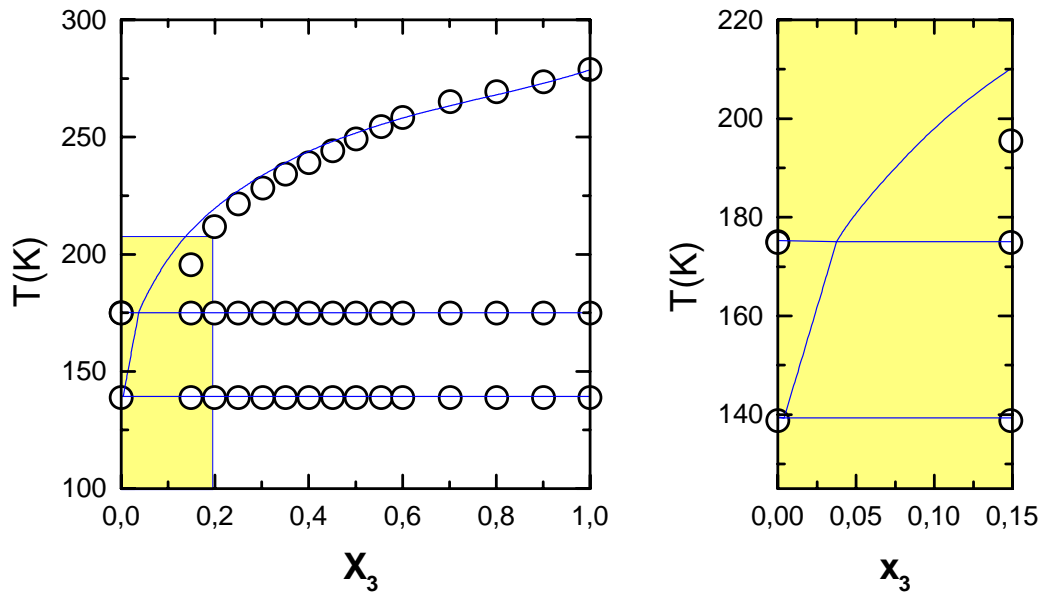


Figure IV-13 : Système ternaire 2-Chlorobutane(1) + Heptane(2) + Benzène(3) : Coupe à $x_1/x_2 = 1.0$. Points : résultats expérimentaux ; lignes continues : calcul DISQUAC .

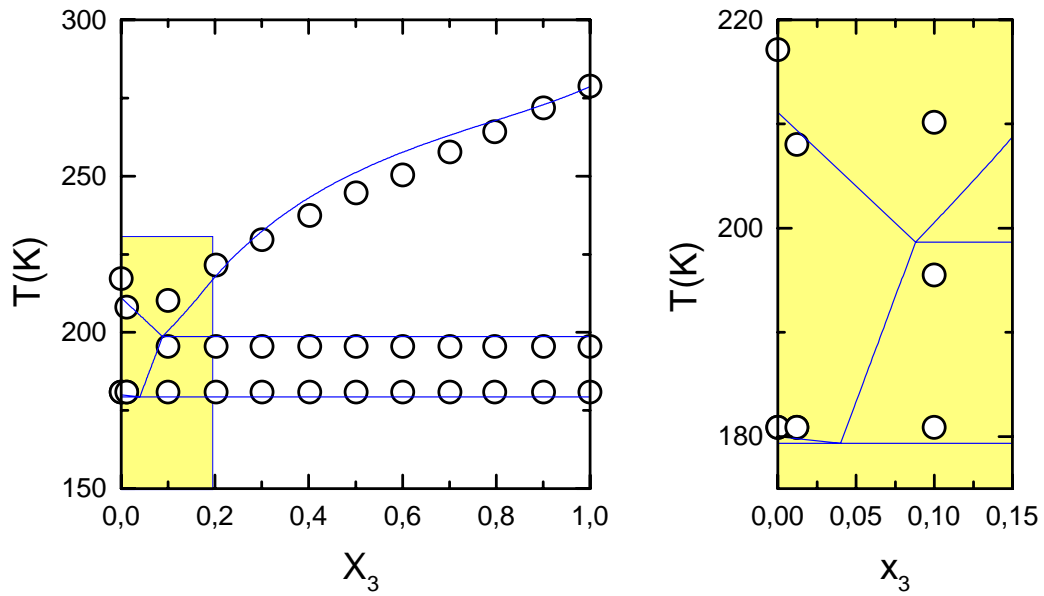
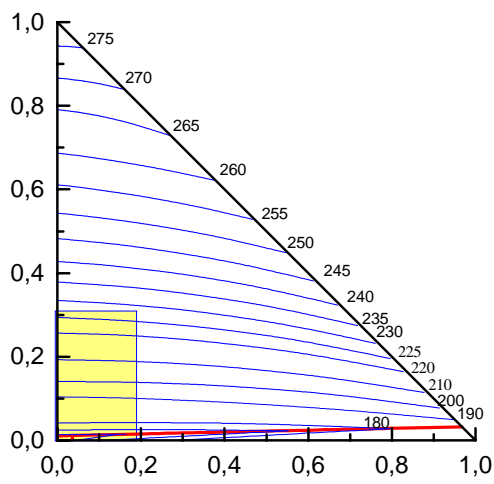


Figure IV-14 : Système ternaire 2-chloro,2 méthyl propane(1)+ Heptane(2) + Benzène(3) : Coupe à $x_1/x_2 = 1.0$. Points : résultats expérimentaux ; lignes continues : calcul DISQUAC .

Benzène(3)



1-Chlorobutane(1)

Heptane(2)

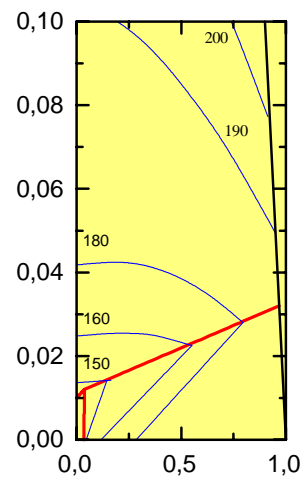
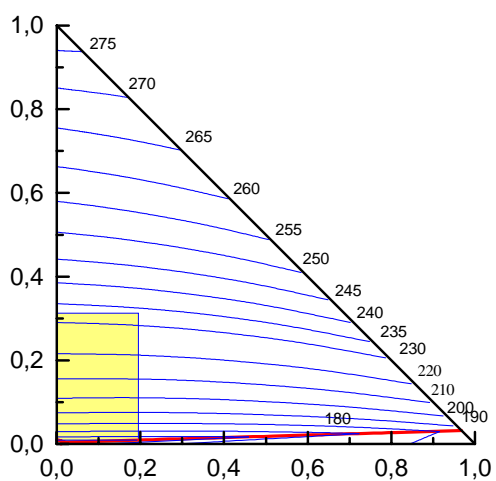


Figure IV-15 : Isothermes de solubilités dans le système ternaire 1-Chlorobutane(1) + Heptane(2) + Benzène(3) : Résultats du calcul DISQUAC .

Benzène(3)



2-Chlorobutane(1)

Heptane(2)

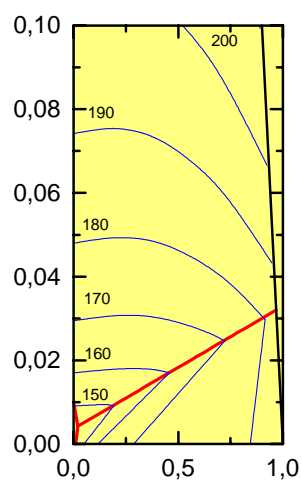
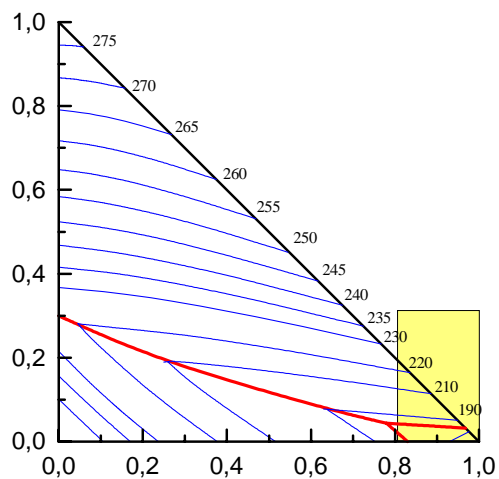


Figure IV-16 : Isothermes de solubilités dans le système ternaire 2-Chlorobutane(1) + Heptane(2) + Benzène(3) : Résultats du calcul DISQUAC .

Benzène(3)



3-Chlorobutane(1)

Heptane(2)

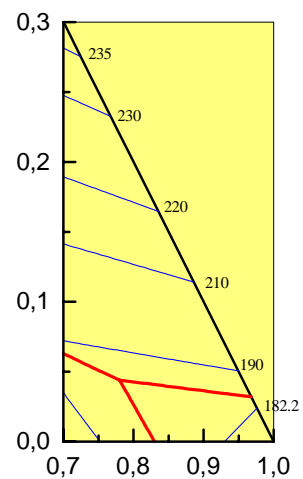


Figure IV-17 : Isothermes de solubilités dans le système ternaire 2-chloro,2 méthyl propane(2)+ Heptane(2) + Benzène(3) : Résultats du calcul DISQUAC .

Conclusion générale

Ce travail a consisté en l'étude expérimentale et théorique de diagrammes d'équilibre de phases liquide-solide de systèmes binaires et ternaires formés de dérivés chlorés, d'alcane (heptane) et d'aromatique (benzène).

Sur la partie expérimentale :

Le montage de l'appareil basé sur la technique de Smith [8, 9] au laboratoire nous a permis d'abord de nous initier à la mise au point de techniques expérimentales d'analyse thermique directe. L'appareillage n'est pas coûteux et donne des résultats comparables à ceux obtenus par des appareils coûtant plus chers. A titre d'exemple, les résultats obtenus dans ce travail pour le système binaire benzène + heptane sont pratiquement les mêmes que ceux obtenus par d'autres auteurs.

Tous les diagrammes d'équilibre liquide-solide obtenus dans les mélanges binaires sont simples : (i) : Miscibilité totale à l'état liquide ; (ii) : Pas de formation de composés intermédiaires et (iii) : pas de miscibilité à l'état solide. Ces trois caractéristiques donnent deux courbes de liquidus assez régulières et se coupant sur une ligne eutectique.

En dehors du système binaire benzène + heptane, nous n'avons pas trouvé dans la littérature des valeurs de comparaison pour les autres systèmes binaires. Nos résultats sont donc originaux et nous contribuons ainsi à l'enrichissement des données sur les équilibres liquide-solide.

Il en est de même pour les trois systèmes ternaires étudiés dans ce travail : Aucune valeur de comparaison n'existe dans la littérature pour ces combinaisons ternaires.

Enfin toutes les branches de liquidus ont été corrélées par une équation simple dérivée de celle de la solubilité idéale. Avec un maximum de quatre paramètres, les corrélations reprennent de manière satisfaisante les résultats expérimentaux.

Sur la partie théorique :

Le modèle DISQUAC a été appliqué afin de tester ses capacités prédictives pour les diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes binaires et particulièrement ternaires.

Dans ce travail de calcul il a été tenu compte de l'effet stérique. En effet les paramètres g_{st} de chaque groupe chlore sont différents. Les trois groupes chlore ont été notés d_1 (carbone primaire), d_2 (carbone secondaire) et d_3 (carbone tertiaire). Pour manque de données d'enthalpie d'excès concernant les binaires 2-chlorobutane + benzène, 2-chlorobutane + alcane, 2-chloro, 2 méthyl propane + benzène et 2-chloro, 2 méthyl

propane + alcane, les paramètres h_{st} (h_{bd1} et h_{ad1}) relatifs au 1-chlorobutane ont été utilisés pour tous les dérivés chlorés.

Dans l'ensemble les résultats obtenus par le modèle DISQUAC sont en bon accord avec ceux de l'expérience.

Il faut remarquer cependant que les molécules impliquées dans ces systèmes sont relativement simples (pas beaucoup de groupes chimiques, pas de phénomène d'association). De plus, les écarts à l'idéalité dans les mélanges étudiés sont moyennement importants.

La simplicité des molécules et le faible écart à l'idéalité font que l'hypothèse fondamentale sur laquelle repose la méthode de groupe DISQUAC (les paramètres de groupes restent inchangés quelle que soit la molécule où ils sont impliqués) reste vérifiée et le modèle prévoit assez correctement les diagrammes de phase liquide – solide aussi bien pour les mélanges binaires que ternaires dans la classe des systèmes étudiés (alcane, chloroalcane et aromatique).

Il faut remarquer qu'il reste un travail expérimental intéressant concernant le groupe chlore en position secondaire et tertiaire (chaleurs de mélange et données liquide-vapeur dans des mélanges contenant des alcanes, des aromatiques, des alcools et bien d'autres).

Bibliographie

- [1] H.V. Kehiaian, JPE Grolier et G.C. Benson, *J. Chem. Phys.*, 11-12 (1978)75
- [2] J. M. Prausnitz., 1969. *Molecular Thermodynamics Fluid-Phase Equilibria*.
- [3] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R.N.; de Azevedo, E.G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 2 ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
- [4] Redlich, O.; Kister, A. T. *Ind. Eng. Chem.* 1949, 40, 341.
- [5] Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 1968, 14(1), 135.
- [6] A. -P. Rollet, R. Bouaziz, *Analyse Thermique Tome I Ed. Dunod (1972)*.
Les changements de phase.
- [7] DAVID R. LIDE, *Handbook of chemistry and physics*, 73 RD, edition 1992-1993.
- [8] J. Jose, M.A. Michou – Saucet et L.M. Riollot, *Thermochim. Acta* 68(1983) 207.
- [9] W. M. SMIT *Rec. Trav. Chem.* 75(1956)1309.
- [10] B.J.Mair, A.R. Jr. Glasgow, and F.D.Rossini, *Ana. Chem.*, 20 (1948) 410.
- [11] A. Dahmani, Thèse de Magister. U. S. T. H. B
Thermodynamique des solutions, Mise au point d'appareils d'analyse thermique. Etude des diagrammes d'équilibre liquide-solide des mélanges binaires de pyridine avec certains hydrocarbures, 25 juin 1985.
- [12] B. Loiseleur, P.Clechet et J. -C.Merlin, *Bulletin de la Société Chimique de France* 1968 N° 11
- [13] KEHIAIAN, H. V., 1971. *J. Chim. Phys.*, 60: 935-940.
- [14] KEHIAIAN, H. V., 1979. *Conf. Proc. National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK.* , 11-12 September 1978. *IPC Science and Technology.* 121-136;
- [15] KEHIAIAN, H. V., 1980. Paper. presented at the 6th International Conference on thermodynamics, IUPAC, Merseburg, August 26-29. *Extended abstracts of main Lectures*, pp.51-55;
- [16] KEHIAIAN, H. V., SOSNKOWSKA-KEHIAIAN, K. and HRYNIEWICZ,
R., 1971. *J. Chim. Phys.*, 68: 922-934.
- [17] KEHIAIAN, H. V., GROLIER, J.-P. E. and BENSON, G. C., 1978.

- J. Chim. Phys., 75: 1031-1048.
- [18] José Muñoz Embid and Charles Berr. (Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9, France).
- Santos Otin. (Departement de Química Organica – Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain)
- Henry V. Kehiaian
(Institut de Topogragie et de Dynamique des Systèmes, Université de Paris VII-CNRS, 1, Rue Guy de la Brosse, 75005 Paris, France) J. Chem. Eng. Data 1990, 35, 266-271.
- [19] Delcros, S.; Jimenez, E.; Romani, L; Roux, A. H.; Grolier, J. P. E., Kehiaian, H. V. Linear alkanoates + aromatic hydrocarbon binary mixtures: new excess enthalpy measurements and DICQUAC analysis of thermodynamic properties. Fluid Phase Equilibria 1995, 111, 71-88.
- [20] Wilhelm, E.; Inglese, A.; Grolier, J. P. E.; Kehiaian, H. V. Thermodynamics of binary mixtures containing alkynes. II. Excess enthalpies of binary mixtures of 1-hexyne and 3-hexyne with carbon tetrachloride, dipropyl ether, and triethylamine at 298.15 K. Monatsh. Chem. 1978b, 109, 435-442.
- [21] Kehiaian, H. V.; Gonzalez, J. A.; Garcia, I.; Cobos, J. C.; Casanova, C.; Cocero, M. J. Steric and inductive effects in binary mixtures of organic carbonates with aromatic hydrocarbons or tetrachlormethane. Fluid Phase Equilibria 1991, 69,81-89.
- [22] GUGGENHEIM, E. A., 1952. Mixtures. Oxford University Press, London, 270 pp.
- [23] BARKER, J. A., 1952. J. Chem. Phys., 20: 1526-1532. 1968 N° 11.
- [24] BARKER, J.A. and SMITH, F., 1954. J. Chem.Phys., 22, 375.
- [25] BONDI, A., 1968. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. John Wiley, New-York, 502pp.
- [26] Z. Kecira, Etude des propriétés thermodynamiques des mélanges contenant des diamines primaires. Contribution à l'étude de l'effet de proximité. 23.11.1999.
- [27] O. Dahmani¹. A. Ait-Kaci¹ et J. Jose², Diagramme d'équilibre liquide-solide de systèmes binaires pyridine + n-alcanes, Journal of Thermal Analysis, Vol. 41 (1994) 833-847.

- [28] AIT-KACI, A., 1982. Thèse de Doctorat d'état es sciences physiques.
Université de Lyon.
- [29] SMITH, C.P. and ENGEL, E. W., 1929. J. Amer. Chem. Soc., 51:2646-2660
- [30] SMITH, V. C. and ROBINSON, R. L., Jr., 1970. J. Chem. Eng. Data, 15: 391-395.
- [31] G. Wozny, H. Cremer., 1982. International Chemical Engineering, 22: 611-618
- [32] PRIGOGINE, I., 1957. Molecular Theory of Solutions.
North-Holland Publ.Co., Amsterdam, 448 pp.
- [33] M. Alexeeva, T. Churjusova, N. Saminova, A. Vlasov., P79.
Micellar solution solid phase equilibrium for ternary systems containing two n-alkanoyl-n-methylglucamine homologues.
Chem, Univ PR2, ST PETERSBURG 1989, Russia.
- [34] Y. Tamaka, M. Kawakami
Solid-liquid phase Equilibria in binary (Benzene, Cyclohexane plus n-tetradecane, n-hexadecane) systems at temperatures 230-323 K and pressures up to 120 MPa.
KOBE UNIV, FAC ENGN, Dept SCI et Chem Eng, NADA KU, ROKKODAI CHO,
KOBE 657, JAPAN. January 13, 97, N°2
- [35] Michael M. Mayer, Wayne J. Howell, and David L. Tomasko
(Department of Chemical Engineering, University of Illinois, Urbana, Illinois 61801).
Charles A. Eckert.
(School of Chemical Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332-100)
J. Chem. Eng. Data 1990, 35, 446-449.
- [36] Nurbay Gültekin. (Faculty of Arts and Sciences, Karadeniz Technical University,
61080 Trabzon, Turkey. J. Chem. Eng. Data 1990, 35, 132-136.
- [37] U. Srinivasulu and P. R. Naidu
Department of Chemistry, Sri Venkateswara University, Tirupati 517 502, Andhra Pradesh, India. J. Chem. Eng. Data 1990, 35, 33-35

- [38] M. Hichri, H. Zamali and M. Jamal. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, volume 60, Number 2, Pages 453-461
- [39] G. Gioia Lobbia, G. Berchiesi and M. A. Berchiesi. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1976, volume 10, Number 2, Pages 205-209
- [40] Jean Vidal 1997. *Science-500pages* (1970) 10.1.
Thermodynamique: Application au genie chimique et à l'industrie pétrolière
- [41] R. Munoz, M.C. Burguet, V. M. Soria, et al. , *Fluid Phase Equilib.* , 2000, 167, 99
- [42] GARRET, P. R. , POLLOCK, J. M. , MORCOM, K. W. , 1971.
J. Chem. Thermodyn. , 3, 135
- [43] GARRET, P. R. , POLLOCK, J. M. , MORCOM, K. W. , 1973.
J. Chem. Thermodyn. , 5, 569.
- [44] Ait Kaci, A.; Jose, J.; Belaribi, G. Liquid-vapor equilibrium and excess Gibbs energy of 1-hexyne + octane. *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A* 1989, 2, 105-107.
- [45] Ait Kaci, A.; Belaribi, G.; Michou-Saucet, C; Jose, J. Liquid-vapor equilibrium and excess Gibbs energy of 1-hexyne + heptane. *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A* 1992, 1, 32-34.
- [46] Gmehling, J. Development of thermodynamic models with a view of the Synthesis and design of separation processes. In *Software Development in Chemistry* 5; Gmehling, J., Ed.; Springer-Veriag: Berlin, 1991, 1-14.
- [47] Gmehling, J.; Fischer K.; Li, J.; Schiller, M. Status and results of group contribution methods. *Pure & Appl. Chem.* 1993, 65, 919-926.
- [48] Gonzalez, J. A.; Garcia de la Fuente, I.; Cobos, J. C.; Casanova, C. Estimation of DISQUAC interchange energy parameters for 1-alkanols + benzene, or +toluene mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 1994, 93, 1-22.
- [49] Harris, H. G.; Prausnitz, J. M. Thermodynamic properties of binary mixtures of 1-hexyne and polar organic solvents. *AIChE J.* 1968, 14, 737-740.
- [50] Kehiaian, H. V. Thermodynamics of binary liquid organic mixtures. *Pure & Appl. Chem.* 1985, 57, 15-30.

- [51] Redlich, O.; Derr, E. L.; Pierotti, G. Group interaction I. A model for interaction in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 2283.
- [52] Smith, J. M.; van Ness, H.C.; Abbot, M.M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 5 ed., McGraw-Hill, New York, 1996.
- [53] Weidlich, U.; Gmehling, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 1372 – 1381
- [54] Avedis, G. *Contribution a l'étude theorique et experimentale des interactions moleculaires entre groupements Chlore et ester. These de Doctorat (Universite Clermont-Ferrand III, France) 1991, 1-133.*