

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



MEMOIRE
PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN CHIMIE
(Spécialité : Chimie Physique et Théorique)
Par ; Mlle MOUNSI SAMIA

THEME

**DIAGRAMME DE PHASE DE DERIVES CHLORES
AVEC QUELQUES ALCANES :
MESURES ET APPLICATION DE MODELES**

Soutenu publiquement le 06 /02/2012 devant le Jury composé de :

M A. DAHMANI	Professeur à l'U.S.T.H.B	Président
M AO. DAHMANI	Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B	Directeur de Mémoire
M me G.BEL ARIBI	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examineur
M me L.AMARA	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examineur

*A mes très chers parents qui m'ont tout donné et qui ont veillé
perpétuellement à ma réussite.*

A mes sœurs et mes frères

*A mes adorables : HOUSSEME, IKRAME, MANELE ET
MALAKE*

*A la merveilleuse personne qui m'a toujours soutenu et poussé
vers l'avant.*

*A mes amies BRAHIMI RAZIKA, BOUAOUINA FERIEL, RICH
FATINE, ASSELAH AMEL, KOUDACHE KAHINA, NASRI
CHAHERA et HOUSSINE LILA qui m'ont soutenus moralement
dans les périodes difficiles*

A mes amis et tous ceux que j'aime.

REMERCIEMENT

Ce modeste travail a été réalisé au sein de la faculté de chimie USTHB au laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire sous la direction de monsieur O.DAHMANI. à qui je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude, sa rigueur scientifique et son souci de la perfection m'ont énormément apporté et m'ont permis de mener à bien cette étude, Merci Monsieur de m'avoir fait confiance et de m'avoir soutenue.

Je remercie très sincèrement monsieur A.DAHMANI, professeur à l'USTHB d'avoir bien voulu examiner ce travail et accepter de présider ce jury. Je remercie Madame G.BELARIBI professeur à l'USTHB et Madame L.AMARA maître de conférence à l'USTHB de me faire l'honneur de participer au jury de soutenance, qu'elles soient assurées de ma profonde considération.

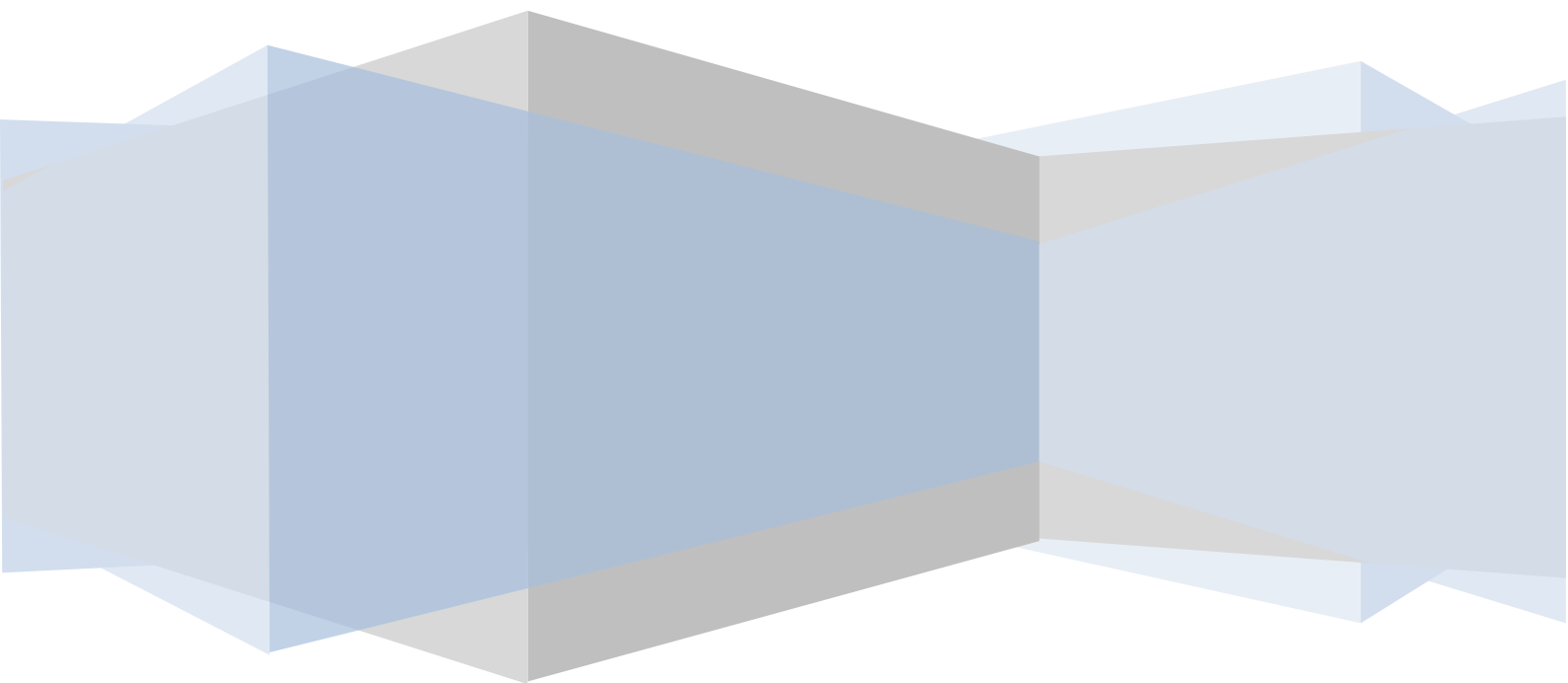
Tous mes enseignants et tout le personnel de la bibliothèque de la faculté de chimie.

Que tous les membres du laboratoire thermodynamique et modélisation moléculaire qui ont créé une ambiance de travail et toutes les personnes qui, de près ou de loin m'ont aidé à réaliser ce mémoire, soient assurés de ma sympathie et de ma profonde gratitude.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	2
CHAPITRE I : Généralités sur les équilibres liquide – solide	4
I.1 Introduction	
I.2 Généralités sur les équilibres liquide – solide	
I.3 Equilibre liquide – solide dans les systèmes binaires	
CHAPITRE II : Partie expérimentale.....	14
II.1 Introduction	
II.2 Produits utilisés	
II.3 L’analyse thermique	
II.4 Appareillage	
II.5 Allure des courbes de refroidissement et de chauffage	
II.6 Etablissement des diagrammes liquide – solide	
II.7 Corrélations	
II.8 Conclusions	
CHAPITRE III : Les modèles thermodynamiques.....	45
III.1 Introduction	
III.2 Le modèle UNIFAC	
III.3 Le modèle DISQUAC	
CHAPITRE IV : Application de modèles thermodynamiques	58
IV.1 Application du modèle UNIFAC	
IV.2 Application du modèle DISQUAC	
IV.3 Conclusions	
CONCLUSION GENERALES.....	98
BIBLIOGRAPHIE.....	101
ANNEXE.....	104
LISTE DES SYMBOLES.....	122

Introduction générale



Introduction générale

La mesure des équilibres entre phases est devenue une science bien établie. Les équilibres liquide – solide nous renseignent sur l'existence et la nature des phases en présence dans un mélange.

L'étude thermodynamique des diagrammes d'équilibre liquide - solide présente un grand intérêt théorique et pratique.

Sur le plan pratique il est nécessaire de connaître les propriétés thermodynamiques des mélanges pour un besoin relevant du génie chimique : dimensionnement de réacteurs dans les opérations unitaires telles que la distillation, l'extraction et la cristallisation fractionnée.

L'intérêt théorique réside dans l'application de modèles thermodynamiques et leur capacité à prédire les données expérimentales et à les interpréter en termes d'interactions entre groupements fonctionnels et d'interactions moléculaires. Dans les méthodes de groupes, les résultats expérimentaux sont aussi une source de données pour ajuster certains paramètres.

Les composés chlorés choisis dans le présent travail ont quelques intérêts particuliers d'un point de vue pratique. En effet il est bien connu que les dérivés chlorés sont très largement utilisés comme pesticides, insecticides, et désherbants. Les dérivés chlorés entrent ainsi dans la synthèse de beaucoup d'autres composés chimiques utiles dans la vie courante. La connaissance de leurs propriétés thermodynamiques est alors nécessaire.

Le chlorobenzène est utilisé comme solvant dans les peintures et teintures. Il est d'autre part utilisé dans la fabrication du phénol et des composés organiques halogénés, notamment des pesticides et des insecticides. Le chlorobenzène est aussi un intermédiaire de synthèse organique.

Le chlorocyclohexane est utilisé aussi dans la production de pesticides, du caoutchouc et il entre dans la synthèse organique.

D'un point de vue théorique, le problème est de savoir si l'utilisation des paramètres concernant le groupe chlore, et évalués sur d'autres molécules, permet de retrouver convenablement les diagrammes d'équilibre liquide-solide de quelques systèmes binaires constitués de ces dérivés chlorés et de quelques alcanes linéaires.

La prévision des propriétés thermodynamiques des mélanges liquides est basée essentiellement sur la nature des interactions moléculaires. Ces interactions dépendent de la taille, de la nature des molécules et de leur structure .

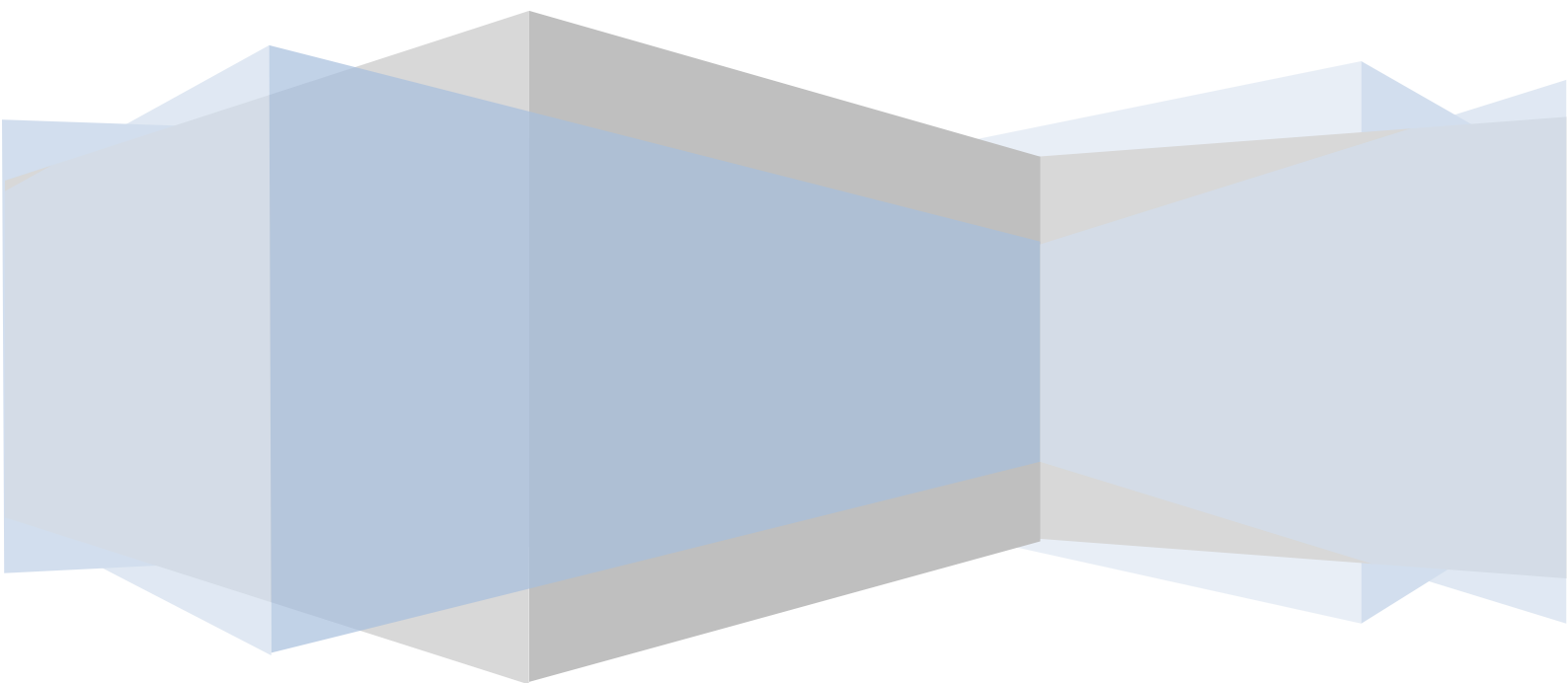
Actuellement les méthodes de groupe restent d'un grand apport dans la prévision des propriétés de corps purs et de mélanges. Les méthodes à contribution de groupes telles que UNIFAC et DISQUAC [1-7], ont fait l'objet de beaucoup d'études et d'intérêts.

L'objectif de ce travail est donc surtout de tester les modèles à contributions de groupe DISQUAC [1] et UNIFAC.[4] dans le calcul des diagrammes d'équilibre liquide-solide de systèmes binaires originaux.

Pour le modèle DISQUAC, il est question de compiler de nouveaux paramètres énergétiques pour le groupe chlore et ce afin de tenir compte de son environnement particulier (chlore aromatique).

I-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. Le but essentiel de cette partie est de rappeler les caractéristiques essentielles des systèmes binaires et particulièrement les relations thermodynamiques de base permettant de les traiter.

Dans ce sens, l'exposé qui suit est limité au cas des mélanges binaires ayant les particularités suivantes :

- a) - Miscibilité totale des deux constituants d'un système binaire à l'état liquide : Cela signifie qu'il n'y a pas de zones de non miscibilité. 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 binaire (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 des plus simples. On a alors deux branches de liquidus se coupant en un point invariant (eutectique) simple.

Enfin quand les trois conditions citées précédemment sont aussi satisfaites, le calcul de la solubilité idéale 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 dans les systèmes binaires.

I.2. 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 : Le potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange est le même dans toutes les phases où il se trouve [8-12]. 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 :

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

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 facilement 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).

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 facilement, 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 [11] :

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

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 intensives 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

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

A l'équilibre on a alors :

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

et

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

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 :

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

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

$$\begin{aligned} \ln(x_A^{(\phi-liq.)}) &= -\frac{\Delta h_{A-fusion}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{A-fusion}} \right) \\ \ln(x_B^{(\phi-liq.)}) &= -\frac{\Delta h_{B-fusion}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{B-fusion}} \right) \end{aligned} \quad (I.13)$$

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

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

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 :

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

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. Courbes de refroidissement et de chauffage

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 [13-16] 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 peu 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.

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 [14] 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.

On remarque que sur une 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 appelée température eutectique. Chaque binaire est caractérisé par son eutectique propre qui cristallisera toujours à la même température. C'est la longueur du palier 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.3.2. Calcul des diagrammes d'équilibre liquide – solide .

- Cas d'un mélange idéal :

En l'absence de transition solide du premier ordre, le calcul d'un diagramme d'équilibre liquide – solide dans un système binaire consiste à résoudre les relations de l'équation (I.14).

Il se peut, dans certains cas, que l'un des composés A ou B présente une transition solide de premier ordre. Ce type de transformation correspond à un changement de mode de cristallisation et est accompagné d'un effet thermique caractérisé par une chaleur de transition ΔH_{tr} et une température de transition T_{tr} .

Si le composé A présente par exemple une telle transformation, la ligne de liquidus se calculera alors comme suit [17] :

Si $T > T_{tr}$:

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

Si $T < T_{tr}$:

$$\ln(x_A) = -\frac{\Delta h_{A-fusion}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{A-fusion}} \right) - \frac{\Delta h_{tr}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{tr}} \right) \quad (I.17)$$

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.

- Cas d'un mélange réel :

De manière générale , il faut introduire dans l'expression de la solubilité idéale le coefficient d'activité . Si on veut calculer la ligne du liquidus relative au constituant A dans un mélange binaire, on doit introduire son coefficient d'activité dans l'expression de la solubilité. Ce coefficient peut être donné par un modèle en général.

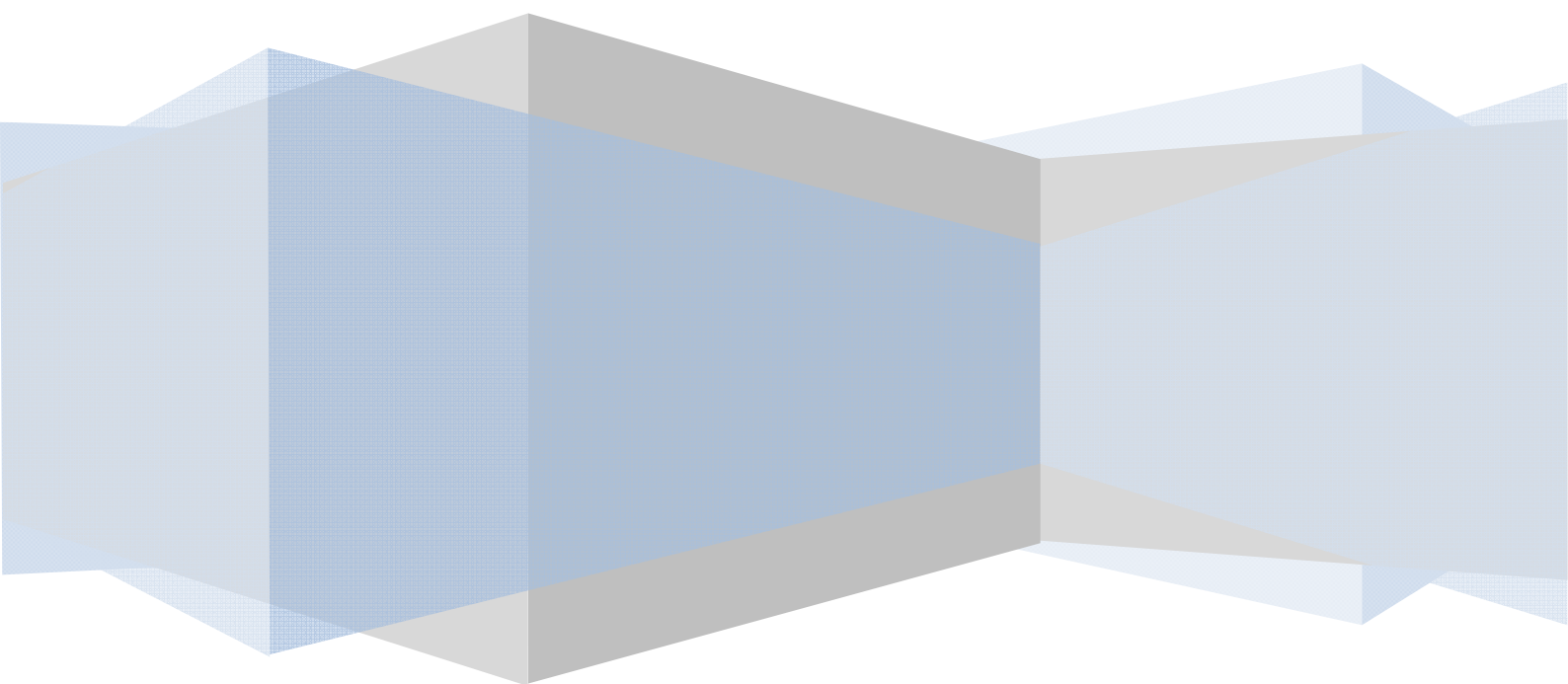
Le calcul du liquidus de A va alors consister à résoudre l'équation suivante :

$$\ln(x_A) + \ln(\gamma_A) + \frac{\Delta h_{A-fusion}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{A-fusion}} \right) = 0 \quad (I.18)$$

En général le coefficient d'activité γ_A dépend de la température, des compositions et d'un certain nombre de paramètres relatifs au modèle utilisé. Des méthodes numériques appropriées sont utilisées pour résoudre ces équations.

Chapitre II :

Partie expérimentale



II –Introduction

Ce chapitre comprend la détermination expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide- solide des mélanges binaires chlorobenzène + alcanes et chlorocyclohexane + alcanes. La technique utilisée est l'analyse thermique simple .

II-1 Produits utilisés

Les produits utilisés sont d'une pureté acceptable et n'ont pas nécessité une purification supplémentaire. Ces produits ne sont pas hygroscopiques et leur manipulation est donc relativement aisée. Le tableau (II.1) donne les références techniques essentielles.

Tableau (II.1) : Pureté et origine des produits utilisés

Produits	Formule brute	Origine	Pureté
Hexane	n-C ₆ H ₁₄	Fluka purum	>99%
Heptane	n-C ₇ H ₁₆	Fluka purum	>98%
Octane	n-C ₈ H ₁₈	Fluka purum	>99%
Dodecane	n-C ₁₂ H ₂₆	Fluka purum	>99%
Décane	n-C ₁₀ H ₂₂	Fluka purum	>99%
Chlorobenzène	C ₆ H ₅ Cl	Fluka purum	>99%
Chlorocyclohexane	C ₆ H ₁₁ Cl	Fluka purum	>99%

II-2. L'analyse thermique

L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique et dynamique. Elle est basée sur les effets thermiques. L'analyse thermique repose sur l'enregistrement de la température d'un échantillon pendant un refroidissement ou un chauffage régulier. Elle consiste à suivre l'évolution de la température au cours du temps et permet d'étudier les équilibres liquide – solide de corps purs ou de mélanges.

II-3. Appareillage

Pour la détermination expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide - solide , deux appareils ont été montés depuis longtemps dans notre laboratoire. Le premier est appelé appareil de Rossini [18] et est devenu un modèle universel. Le second est identique à celui dérivé de Smit [19],[20].

Le but de ce travail n'est pas de faire une étude comparative de ces deux méthodes. Néanmoins, il est utile de signaler leurs avantages et inconvénients essentiels.

Dans ce sens, l'appareil de Rossini opère par refroidissement. Dans cette technique, une quantité relativement grande de produit est utilisée. Cela permet d'avoir des effets thermiques consistants et en conséquence une bonne détermination des températures de changements d'état. Il y a cependant le phénomène de la surfusion qui peut gêner l'exploitation de la courbe de refroidissement.

Dans l'appareil de Smit, on procède par chauffage et ce sont les courbes de chauffages qui sont enregistrées et exploitées pour la détermination des températures de changements d'état. Ce dernier appareil présente l'avantage de consommer relativement peu de produits et le phénomène de la surfusion y est évité. C'est cet appareil qui a été utilisé dans ce travail pour la détermination expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide – solide de quelques systèmes binaires.

II-3-1. L'appareil de SMIT

Cet appareil (Figure II-1) permet donc la détermination des courbes de chauffage et l'évolution d'un système en fusion en enregistrant la température d'un constituant pur ou d'un mélange en fonction du temps. L'intérêt de cette méthode réside essentiellement dans le contrôle de la vitesse de chauffage la faible consommation de produits et l'absence du phénomène de la surfusion.

L'appareil représenté sur la Figure (II-1) comprend essentiellement :

- ✓ Une cellule porte - échantillon qui permet d'utiliser de petites quantités de produit (environ de 2 ml). Une bourre d'or est placée à l'intérieur de la cellule. Son rôle est

de maintenir en suspension les cristaux formés et compenser ainsi l'absence d'agitation. L'une des deux soudures du thermocouple de mesure est introduite dans cette cellule.

- ✓ Une tige en verre creux pour introduire le thermocouple.
- ✓ Une résistance chauffante .
- ✓ Un vase de Dewar contenant de l'azote liquide .
- ✓ Une entrée d'azote gazeux permettant le travail sous atmosphère inerte.
- ✓ Une sortie étanche de fils électriques.
- ✓ Un cylindre en cuivre autour duquel est bobinée la résistance chauffante.
- ✓ Un cylindre de cuivre chromé.

La Figure (II-2) est une photo de l'appareillage.

Les mesures de températures sont faites à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan de 0.1 mm de diamètre, monté en différentiel.

Les courbes de f.e.m (forces électromotrice) en fonction du temps sont directement enregistrés sur un enregistreur de type SERVOTRACE avec une sensibilité de l'ordre de 2 microvolts. Les températures sont déterminées alors avec une précision de l'ordre de 0.05°C. La vitesse moyenne de chauffage est l'ordre de 0.5 °/min.

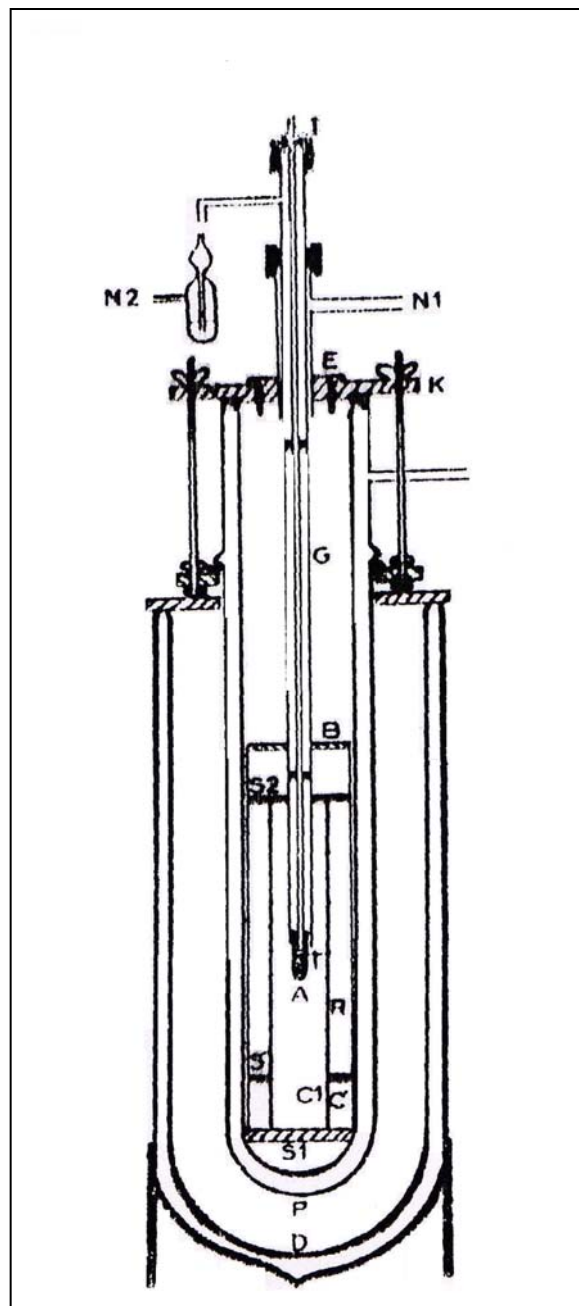


Figure (II-1) : Appareil d'analyse thermique de SMIT

(A) Cellule de mesure en verre, (T) Bouvre d'or, (I) Tige en verre creux, (N1) Tubulure d'arrivée d'azote gazeux, (N2) Sortie d'azote gazeux, (E) Sortie étanche de fils électriques, (K) Bouchon en plexiglas, (G) Guide en verre, (B) Bouchon en cuivre chromé, (S2) Tige en téflon servant de support, (R) Résistance non inductive, (C1) Cylindre en cuivre autour duquel est enroulé la résistance, (C2) Cylindre en cuivre chromé, (S') Support en cuivre, (S1) Support en téflon, (P) Double enceinte en verre, (D) Vase Dewar contenant de l'azote liquide.

II-3-2. Mode opératoire

Après avoir nettoyé et séché l'appareil, on fait un vide partiel dans la double paroi de la grande cellule. L'ensemble est bien refroidi en mettant de l'azote liquide dans le vase Dewar. La cellule contenant la bourre d'or et l'échantillon préparé est introduite dans l'appareil de Smit. L'échantillon subit alors une trempe : Ce qui permet d'avoir des cristaux stables. Le chauffage est ensuite déclenché et on s'arrange à avoir une vitesse de chauffage de l'ordre de $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ par minute. La puissance de chauffage est contrôlée manuellement grâce à une alimentation de tension continue de 0 à 20 volts.

L'enregistrement d'une courbe de chauffage complète peut durer 2 à 3 heures environ.

Pour la détermination des températures de fusion de corps purs, la cellule de mesure est remplie aux environs des deux tiers.

Pour ce qui est des mélanges binaires, les différentes compositions sont préparées par pesée. Une solution d'une masse totale d'environ 6 grammes est préparée.

Les pesées sont effectuées sur une balance au millième de gramme près. Cette précision de la balance permet d'avoir une précision sur les fractions molaires inférieure à 0.001.

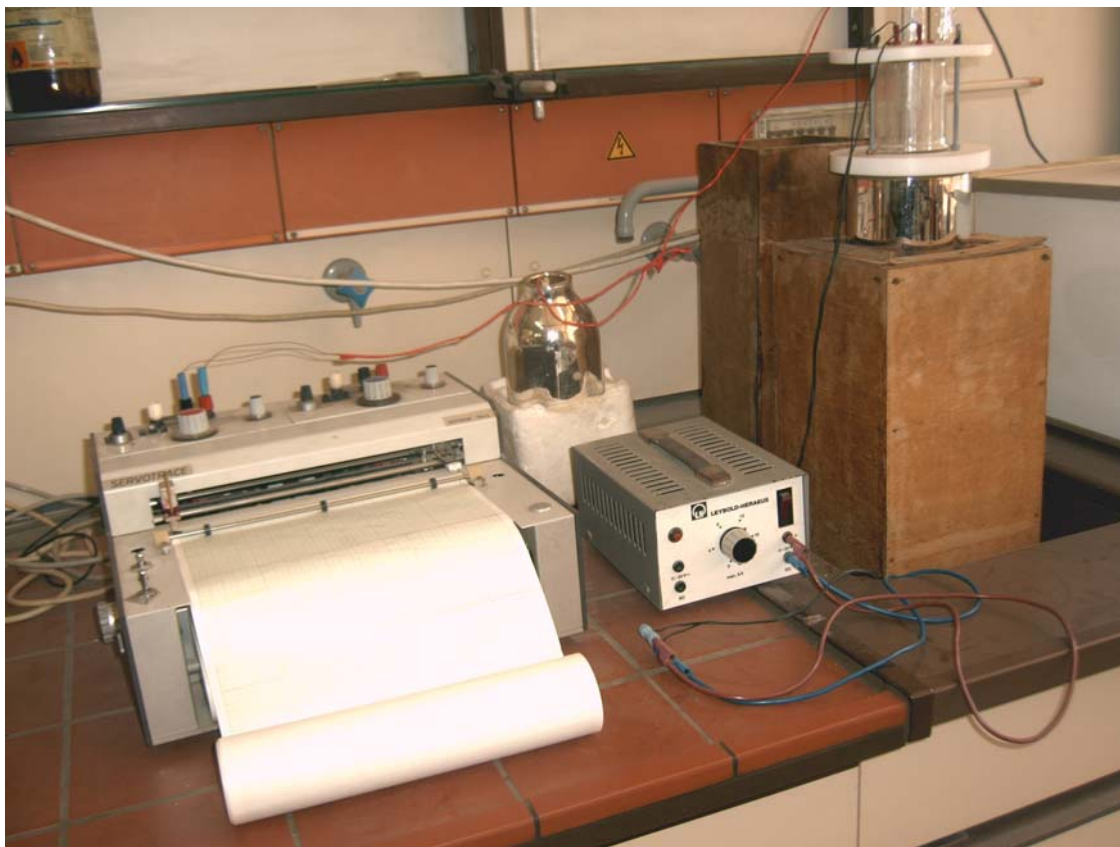


Figure (II-2) : Vue de l'appareillage de mesure utilisé

II-3-3. Mesures des températures :

Pour des raisons de commodités de montage, différents types de thermocouples sont couramment utilisés comme capteurs de températures [21-24].

Dans ce travail, des thermocouples de type cuivre-constantan de 0.1 mm de diamètre ont été utilisés. Ces thermocouples sont commercialisés sous forme de bobines de cuivre et de constantan. Les fils sont isolés avec de la matière synthétique (gaine en plastique).

Les thermocouples de type cuivre constantan correspondent assez bien au domaine de température exploré dans ce travail.

En effet ces thermocouples sont utilisés pour les basses températures. Leur domaine d'application varie de -118°C à $+350^{\circ}\text{C}$. Avec certaines précautions on peut descendre jusqu'à -262°C . Le domaine d'utilisation des thermocouples cuivre-constantan est rapidement limité à cause de l'oxydation du cuivre [14]

Les thermocouples sont montés en différentielle : Une soudure dans une référence et une soudure dans l'échantillon. Les soudures sont réalisées dans notre laboratoire par la méthode dite du court circuit (les deux fils sont fondus à leurs extrémités avec l'apparition d'une petite boule au bout).

La référence utilisée est composée par un mélange eau distillée + glace (équilibre eau liquide – glace à 0°C).

L'utilisation des thermocouples, nécessite au préalable un étalonnage ou une vérification. La méthode utilisée pour l'étalonnage est celle appelée des points fixes déjà utilisée dans notre laboratoire [25],[26]

Cette méthode repose sur la mesure de f_{em} correspondant aux températures de fusion de composés de grande pureté.

La dépendance entre les forces électromotrice en millivolts et les températures en (°C) est du type :

$$e(\text{mV}) = at + bt^2 + ct^3 \quad (\text{II.1})$$

L'étalonnage des thermocouples consiste à déterminer les constantes a, b et c de l'équation (II.1).

Ainsi les fem de quelques produits de températures de fusion connues ont été mesurées. Les résultats de ces mesures sont reportées dans le tableau (II-2).

Les coefficients de l'équation (II.1) sont reportés dans le tableau (II-3). Ces coefficients ont été déterminés par lissage dans trois différents domaines de températures.

Les résultats obtenus pour la réponse des thermocouples utilisés sont en bon accord avec les tables MECI pour ces mêmes thermocouples. L'utilisation de ces tables est alors très pratique pour la conversion des fem en températures.

Tableau (II-2) : Etalonnage des thermocouples

Produit utilisés	Température de fusion (°C)	Indication du thermocouple (mV)
Eau distillée	0	0
CCl ₄	-9.6	-0.856
n hexane	-95.310	-3.244
n heptane	-90.379	-3.100
n octane	-56.730	-2.044
n décane	-29.861	-1.116
n dodécane	-9.605	-0.368
chlorobenzène	-45	-1.648
chlorocyclohexane	-43.257	-1.588

Tableau (II-3) : Coefficients a,b,c

Domaines de températures	Coefficients a,b,c
De 0°C à -100°C	$a=38.6685$ $b=0.04307$ $c=-5.8189 \times 10^{-5}$
De 0°C à -30°C	$a=44.54$ $b=0.516948$ $c=9.27389 \times 10^{-3}$
De -30°C à -100°C	$a=38.14$ $b=3.67748 \times 10^{-2}$ $c=-8.13216 \times 10^{-5}$

II-4. Allures des courbes de refroidissement et de chauffage

L'allure générale des courbes de refroidissement et de chauffage pour un composé pur et un mélange est représentée sur les figures (II.3),(II.4) et (II.5) .

La Figure (II.3) représente l'allure de la courbe de chauffage d'un composé pur. Dans ces courbes on remarque l'absence de la surfusion.

La Figure(II.4) représente l'allure de la courbe de refroidissement d'un mélange binaire sans transition de phase . Dans le cas où on a une ou plusieurs transitions de phase (changement de mode de cristallisation), des effets thermiques correspondants apparaitront sur la courbe de refroidissement ou de chauffage. Le premier accident ou cassure sur cette courbe correspond au dépôt du premier constituant. Ce dépôt est pur s'il n'y a pas de formation de solution solide. Le deuxième accident sur la courbe correspond à la cristallisation du mélange eutectique.

L'allure de la courbe de chauffage est représentée sur la Figure (II.5). On y remarque la disparition du phénomène de la surfusion.

De manière pratique les températures de fusion sont déterminées par extrapolation comme indiqué sur les Figures (II.3) et (II.5). Pour un corps pur on a un bon palier. Pour les mélanges la température de fusion est déterminée comme indiqué sur la Figure (II.5).

Dans la littérature il est signalé une méthode de construction géométrique pour déterminer ces températures : Méthode de Rossini-Taylor [8].

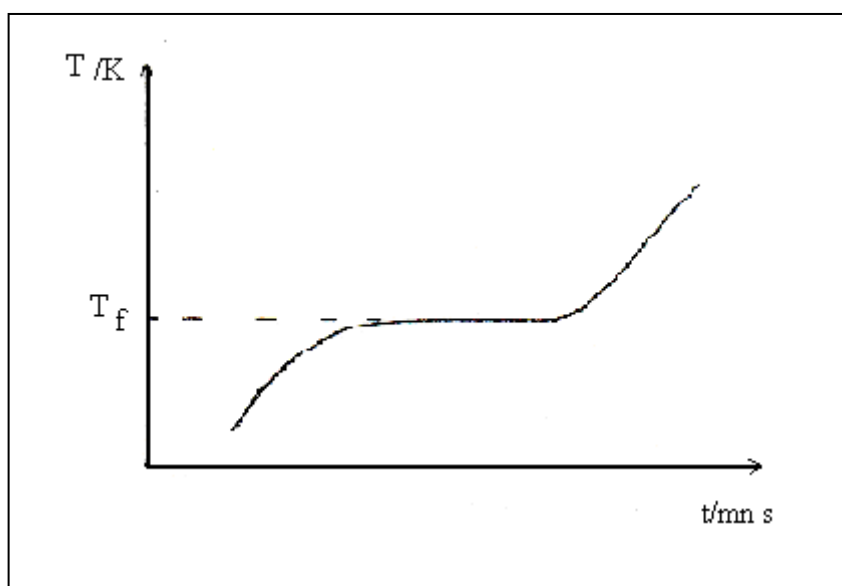


Figure (II.3) : Courbe de fusion d'un composé pur

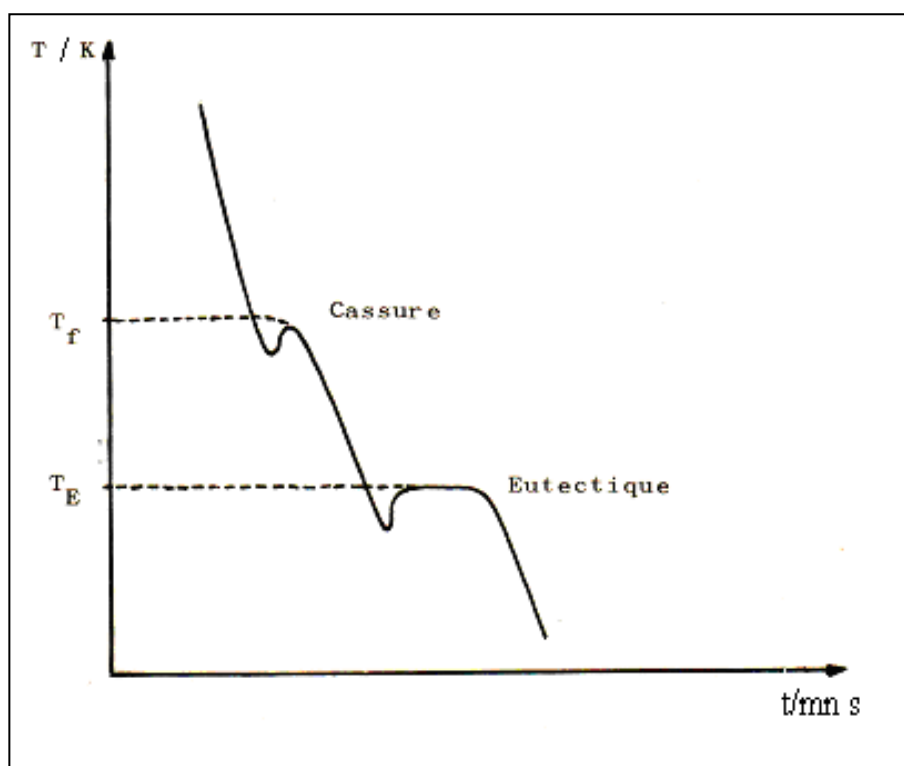


Figure (II.4) : Courbe de refroidissement d'un mélange

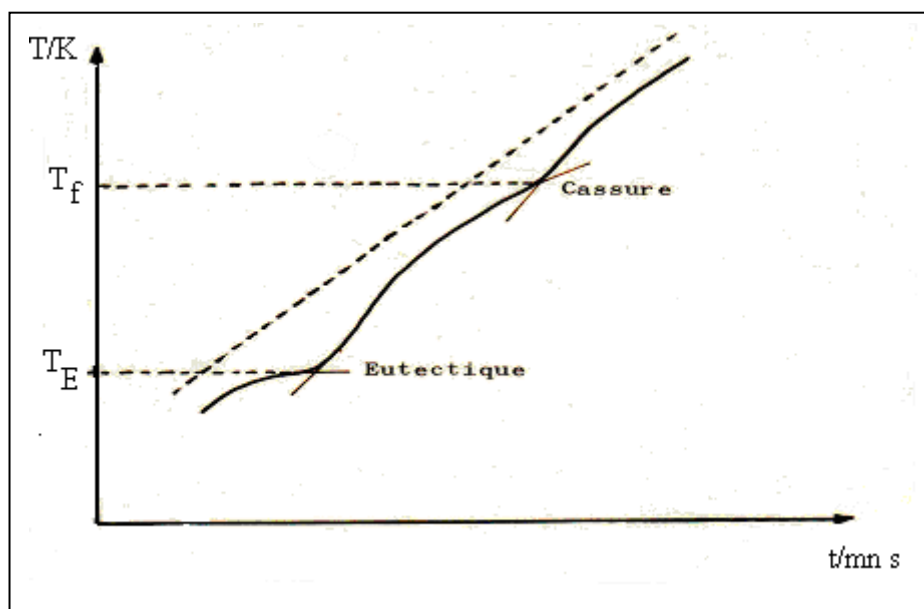


Figure (II.5) : Courbe d'échauffement d'un mélange

II-5. Etablissement des diagrammes d'équilibre liquide-solide

Les diagrammes de phases des huit systèmes binaires suivants ont été déterminés en utilisant l'appareil de Smit (montée de température) :

- n hexane + chlorobenzène.
- n heptane + chlorobenzène.
- n octane + chlorobenzène.
- n décane + chlorobenzène.
- n dodécane + chlorobenzène.
- n hexane + chlorocyclohexane.
- n heptane + chlorocyclohexane.
- chlorobenzène + chlorocyclohexane.

Les températures de fusion et de l'eutectique ont été déterminées par l'intersection de tangentes sur les courbes de chauffage.

Les diagrammes d'équilibre liquide – solide sont construits en portant sur l'axe des ordonnées les températures de fusion en fonction de la composition du mélange (fractions molaires).

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux (II.4) à (II.11).

II-6. Corrélations

Les lignes de liquidus des différents systèmes binaires étudiés ont été corrélées à l'aide d'un polynôme régulier dont l'expression est donnée par l'équation .

$$T(K) = \sum_{i=0}^k A_i x_1^i \quad (\text{II-2})$$

Les coefficients A_i de l'équation (1) ont été déterminés par la méthode des moindres carrés. Le degré du polynôme dans l'équation précédente correspond à la meilleure déviation standard obtenue lors du lissage

Les résultats des corrélations sont regroupés dans le tableau (II.14)

II-7. Conclusions

Les systèmes binaires étudiés sont simples : Il y a miscibilité totale à l'état liquide, il n'y a pas de formation de composés intermédiaires et pas de formation de solution solide.

Il faut remarquer que le chlorocyclohexane présente deux températures de transition : l'une à 220 K et l'autre très basse, à 120 K (en dessous des eutectiques). La première température de transition est représentée sur les trois diagrammes d'équilibre liquide – solide correspondants.

Dans l'ensemble, le polynôme de lissage décrit bien les courbes de liquidus. Ces polynômes peuvent donc être utilisés pour des extrapolations s'il y a nécessité.

Tableau (II-4) : Equilibre liquide-solide du système binaire
Hexane (1) + chlorobenzène (2)

X_1	T_{f1}/K	T_{f2}/K	T_E/K
0.000	228.15		
0.050	227.35		176.60
0.093	225.00		176.87
0.151	224.05		177.01
0.201	222.20		177.70
0.250	220.76		177.56
0.299	220.15		177.29
0.350	217.66		177.43
0.405	215.85		177.56
0.454	215.00		177.70
0.500	212.94		177.70
0.550	211.34		177.29
0.599	210.24		177.56
0.649	207.02		177.56
0.699	206.65		177.15
0.798	199.99		177.29
0.849	191.12		177.15
0.899	180.46		177.15
0.973	177.29		177.29
1.000		177.84	

Tableau (II-5) : Equilibre liquide-solide du système binaire
Heptane (1) + chlorobenzène (2)

X_1	T_{f1}/K	T_{f2}/K	T_E/K
0.000	228.15		
0.052	226.89		181.68
0.101	226.18		181.68
0.149	219.79		181.68
0.199	219.77		181.68
0.296	219.68		181.95
0.391	216.82		181.95
0.499	213.06		181.95
0.599	211.09		182.08
0.699	206.15		182.08
0.795	199.86		182.08
0.850	194.70		181.55
0.899	186.15		181.68
0.955	185.75		181.68

1.000

182.77

Tableau (II-6): Equilibre liquide-solide du système binaire
Octane(1) + chlorobenzène(2)

X_1	T_{f1}/K	T_{f2}/K	T_E/K
0.000	228.15		
0.049	226.65		210.36
0.101	225.61		210.36
0.151	223.24		210.24
0.200	221.25		210.24
0.250	218.41		210.24
0.300	216.16		210.24
0.350	214.51		210.24
0.401	212.64		209.99
0.449	212.09		210.24
0.600	211.94		209.87
0.650	211.33		209.87
0.700		212.55	209.99
0.800		213.54	209.99
0.899		214.75	209.99
0.950		215.60	210.24
1.00		216.42	

Tableau (II-7) : Equilibre liquide-solide du système binaire
Décane(1) + chlorobenzène(2)

X_1	T_{f1}/K	T_{f2}/K	T_E/K
0.000	228.15	-	-
0.050		224.89	222.89
0.101		228.39	223.40
0.147		229.66	223.47
0.200		230.47	224.12
0.250		230.71	223.59
0.299		231.41	222.65
0.350		233.21	223.36
0.400		234.72	223.00
0.469		236.34	223.59
0.548		238.79	223.24
0.650		239.82	223.24
0.749		240.48	222.41
0.848		241.72	222.77
0.946		242.51	222.77
1.000		243.29	-

Tableau (II-8) : Equilibre liquide-solide du système binaire

Dodécane (1) + chlorobenzène (2)

X_1	T_{f1}/K	T_{f2}/K	T_E/K
0.000	228.15		
0.049		233.34	226.41
0.103		243.96	227.35
0.200		249.04	226.89
0.301		251.98	228.04
0.400		253.88	227.24
0.496		254.83	227.24
0.596		255.26	227.24
0.698		257.80	226.65
0.800		258.88	225.36
0.898		262.39	225.94
0.947		262.59	226.41
1.000		263.545	

Tableau (II-9) : Equilibre liquide-solide du système binaire

Hexane (1) + chlorocyclohexane (2)

X_1	T_{f1}/K	T_{f2}/K	T_{f2}/K	T_E/K
0.000	229.89			
0.098	224.87	220.00		175.37
0.199	220.24	220.00		175.22
0.299	216.94			175.77
0.400	213.67			176.01
0.499	209.87			175.36
0.600	200.49			176.01
0.699	194.57			176.01
0.798	186.15			177.01
0.889	182.15			176.87
0.949	178.70			175.91
1.000			177.84	

Tableau (II-10) : Equilibre liquide-solide du système binaire
Heptane (1) + chlorocyclohexane (2)

X_1	T_{f1}/K	T_{f2}/K	T_{f2}/K	T_E/K
0.000	229.89			
0.053	223.47	220.00		179.77
0.102	222.30	220.00		180.74
0.198	219.33			180.74
0.301	215.12			179.77
0.400	212.09			180.74
0.499	207.77			180.05
0.597	204.27			179.84
0.700	200.58			180.74
0.799	196.06			179.77
0.899	183.87			179.77
1.00			182.77	

Tableau (II-11) : Equilibre liquide – solide du système binaire
Chlorocyclohexane (1) + chlorobenzène (2)

X_1	T_{f1}/K	T_{f2}/K	T_{f2}/K	T_E/K
0.000	228.15			
0.051	227.92			198.18
0.100	224.87			198.44
0.152	222.53			198.44
0.204	219.09			198.44
0.251	215.24			198.44
0.300	212.94			198.57
0.350	211.84			198.44
0.400	204.52			198.31
0.437	201.24			197.67
0.499	200.99			198.57
0.549		204.27		198.70
0.598		206.52		198.70
0.646		211.09		198.70
0.698		211.84		198.96
0.748		214.39		198.96
0.797		217.53		198.96
0.849		218.24		198.31
0.900		221.94	220.00	198.18
0.949		224.65	220.00	198.18
1.000		229.89		

Tableau (II-12) : Coordonnées des points eutectiques

Constituants	X_e	$T_E(K)$
Hexane (1) + chlorobenzène (2)	0.973	177.29
Heptane (1) +chlorobenzène (2)	0.956	181.54
Octane(1) + chlorobenzène(2)	0.556	177.29
Décane(1) +chlorobenzène(2)	0.0474	223.46
Dodécane (1) +chlorobenzène (2)	0.035	227.88
Hexane (1) + chlorocyclohexane (2)	0.931	175.29
Heptane (1) + chl orocyclohexane (2)	0.867	178.80
Chlorocyclohexane (1) + chlorobenzène (2)	0.473	198.32

Tableau (II-13) : Températures de fusion des corps purs

Constituants	Températures de fusion (K)	
	Mesures	Littérature
Chlorobenzène	228.15	227.55 [9]
Chlorocyclohexane	229.89	230.10 [10]
Hexane	177.84	177.80 [11]
Heptane	182.77	182.55 [11]
Octane	216.42	216.25 [11]
Decane	243.29	243.45 [11]
Dodécane	263.54	263.45 [11]

Tableau (II-14) : Coefficients A_i de l'équation (II.1)

Système binaire	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	s (K)
Chlorobenzène+hexane	228,57	-51,57	249,62	-970,95	1523,72	-840.07	0.68
Chlorobenzène+heptane	228.18	-14.46	-62.06	5.69	226.65	-222.69	0.58
Chlorobenzène+octane	228.15	-25.01	-51.72	65.16	-	-	0.34
Chlorobenzène+dodécane	222.61	281.38	-1037.69	1867.78	-1586.03	515.83	1.04
Chlorobenzène+decane	221.61	92.95	405.77	998.98	-1083.66	419.48	0.61
Chlorocyclohexane+hexane	230.07	-77.74	229.56	-440.049	237.035	-	0.98
Chlorocyclohexane+heptane	229.73	-97.82	357.20	-917.81	1094.76	-502.33	0.54
Chlorocyclohexane+chlorobénzène	228.13	1.82	-491.76	2091.48	-4781.47	4234.11	0.48

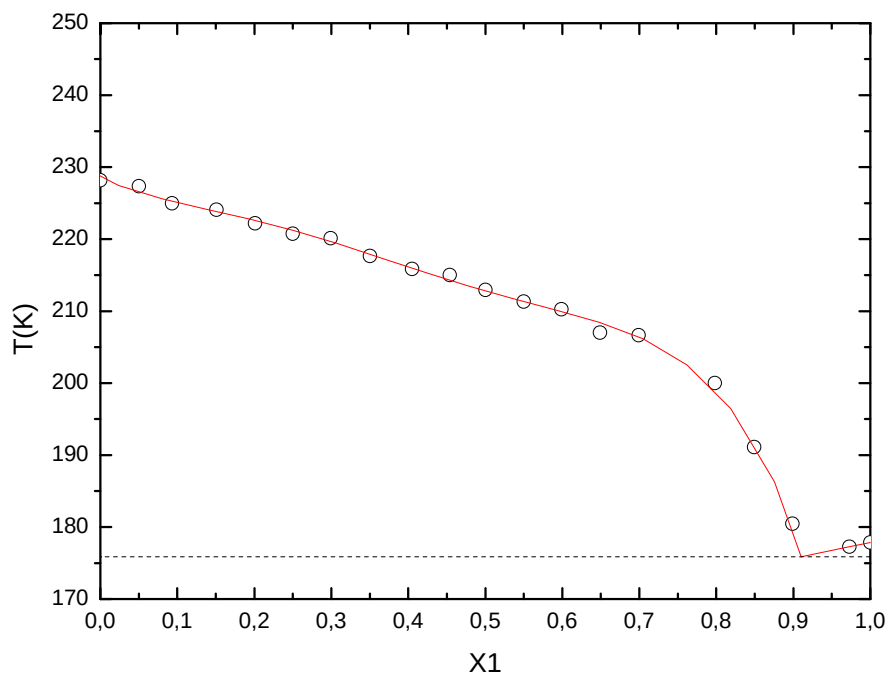


Figure (II.6) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire Hexane(1) + chlorobenzène(2). Points : Mesures ; ligne pleine : Lissage ; Ligne discontinue : Ligne eutectique.

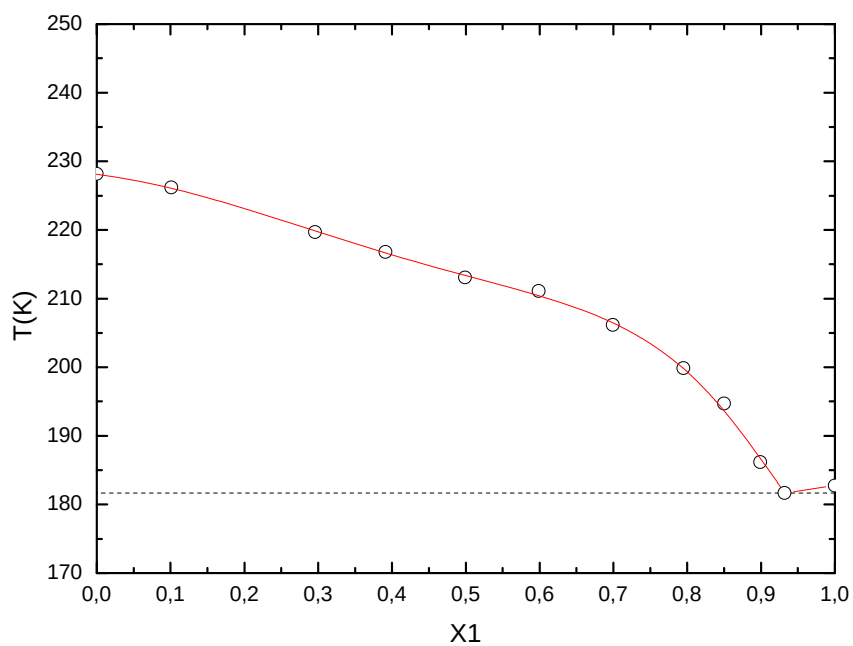


Figure (II.7) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire heptane(1) + chlorobenzène(2). Points : Mesures ; ligne pleine : Lissage ; Ligne discontinue : Ligne eutectique.

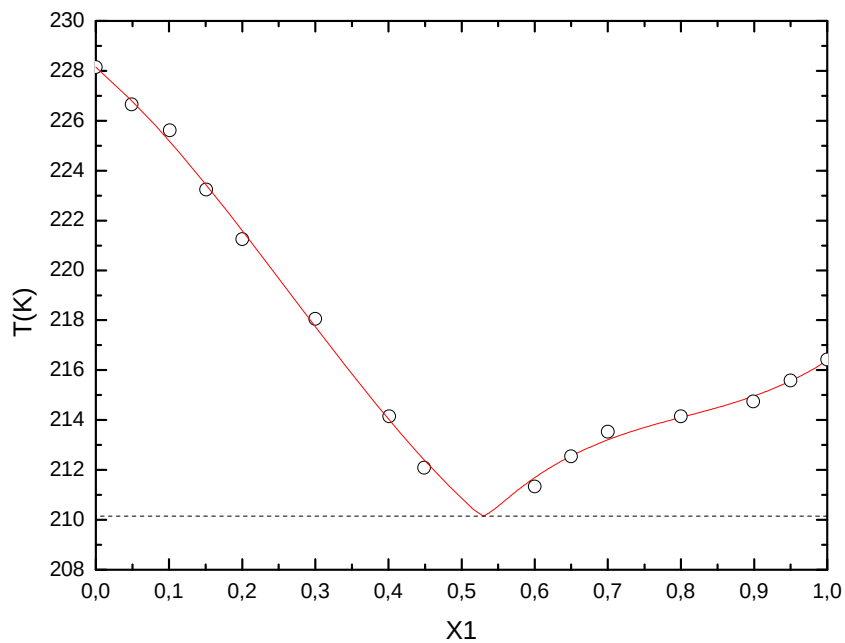


Figure (II.8) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire octane(1) + chlorobenzène(2). Points : Mesures ; ligne pleine : Lissage ; Ligne discontinue : Ligne eutectique.

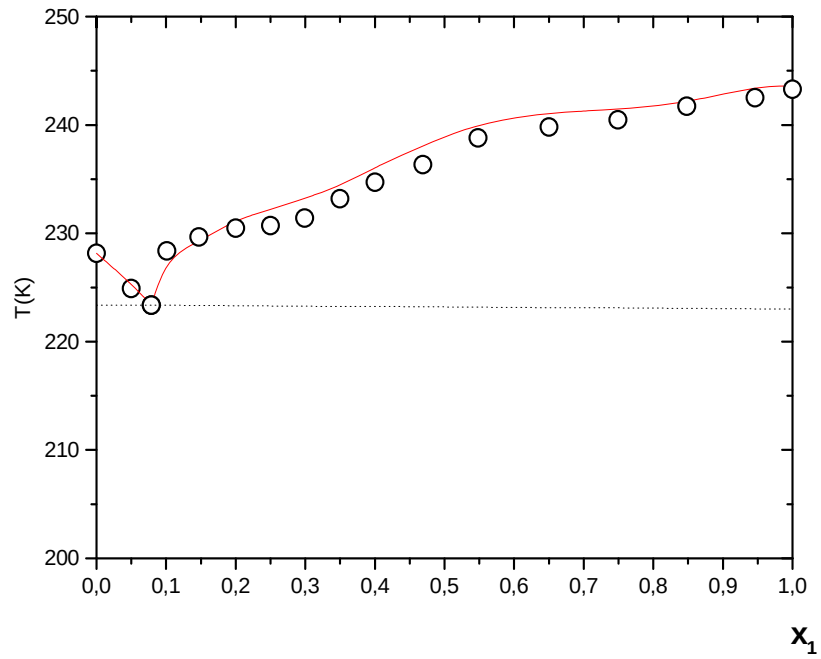


Figure (II.9) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire décane(1) + chlorobenzène(2). Points : Mesures ; ligne pleine : Lissage ; Ligne discontinue : Ligne eutectique.

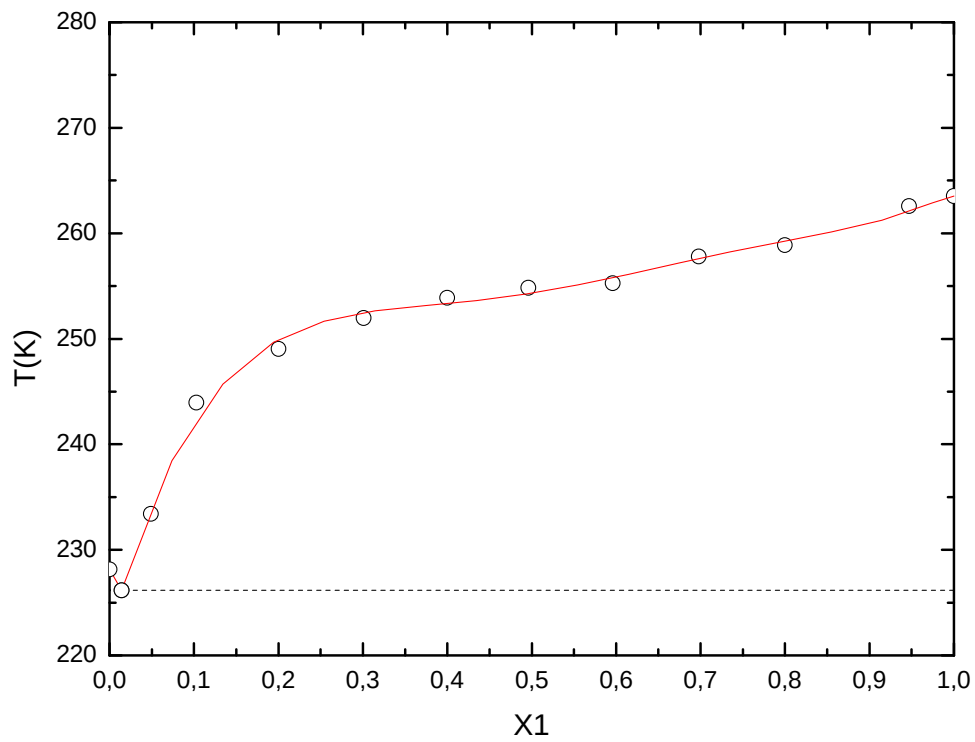


Figure (II.10) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire dodécane(1) + chlorobenzène(2). Points : Mesures ; ligne pleine : Lissage ; Ligne discontinue : Ligne eutectique.

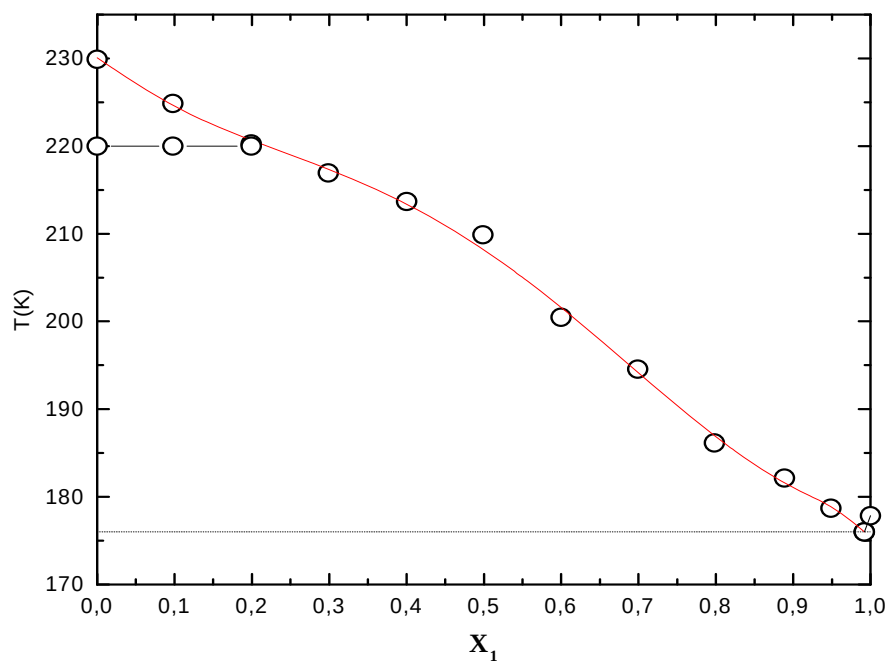


Figure (II.11) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire hexane(1) + chlorocyclohexane(2). Points : Mesures ; ligne pleine : Lissage ; Ligne discontinue : Ligne eutectique.

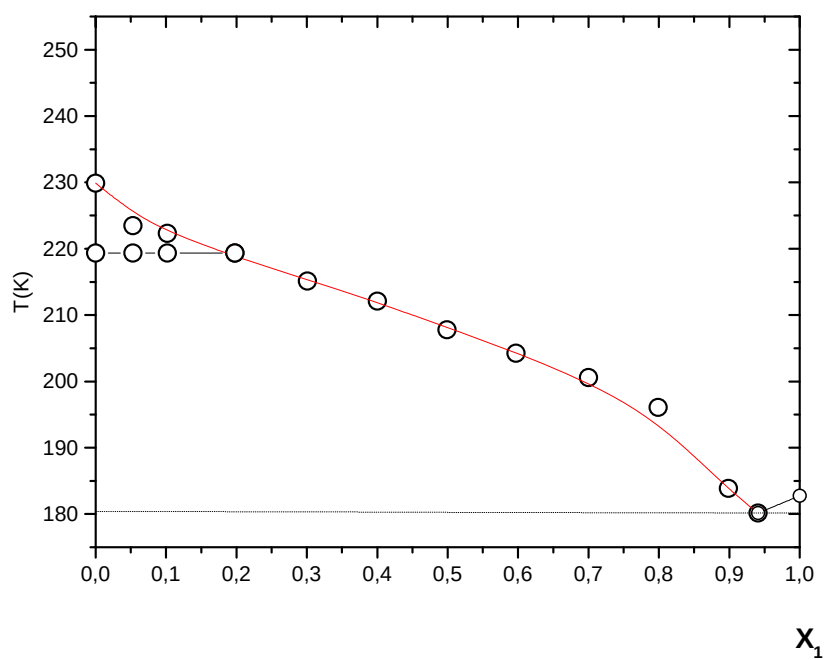


Figure (II.12) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire heptane(1) + chlorocyclohexane(2). Points : Mesures ; ligne pleine : Lissage ; Ligne discontinue : Ligne eutectique.

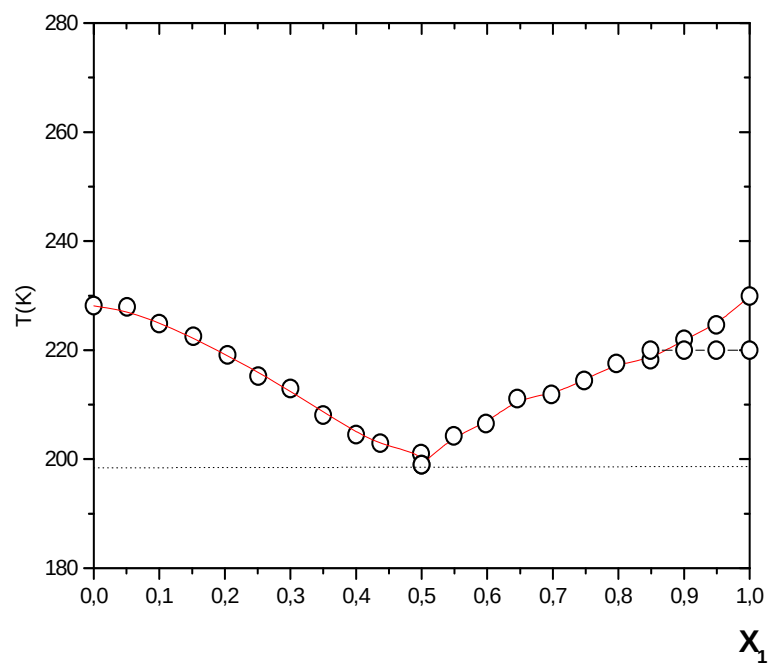
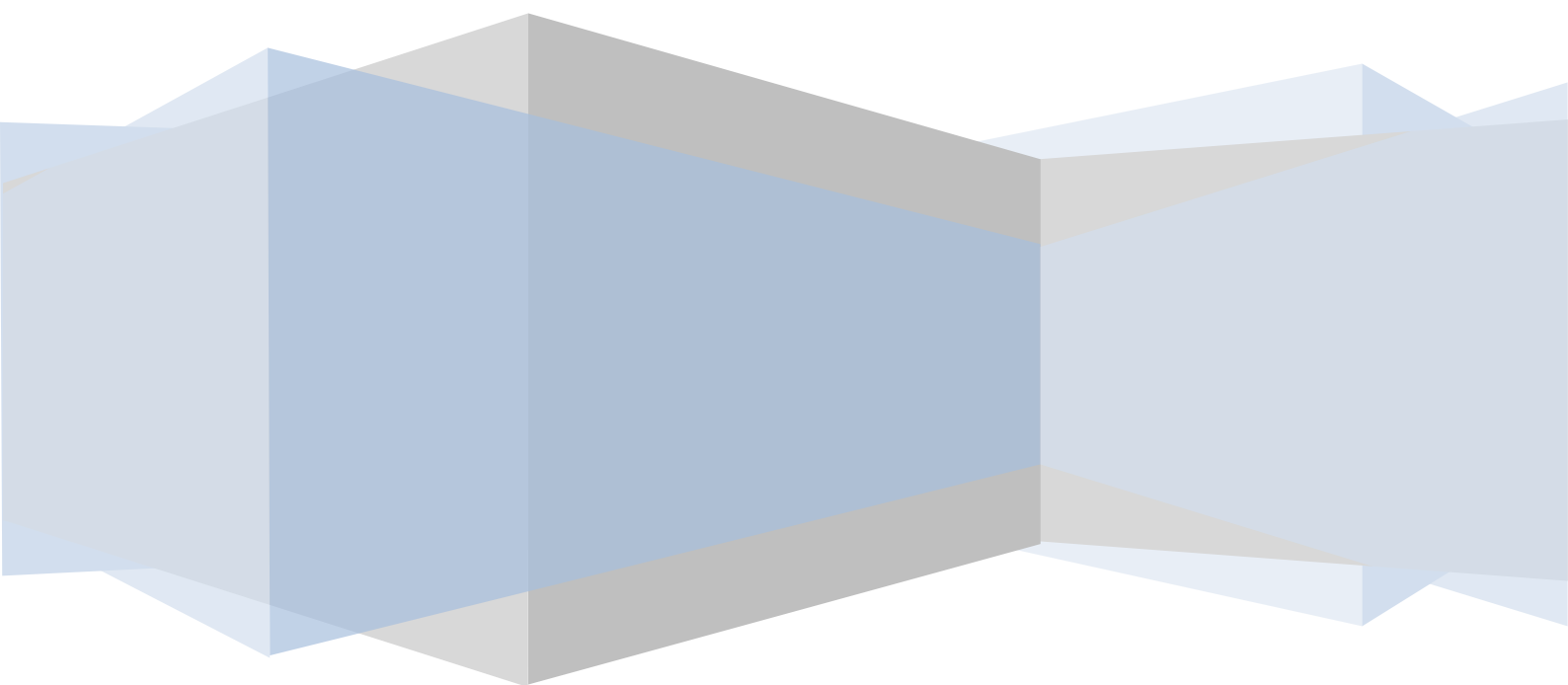


Figure (II.13) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire chlorocyclohexane(1) + chlorobenzène(2). Points : Mesures ; ligne pleine : Lissage ; Ligne discontinue : Ligne eutectique.

Chapitre III :

Les modèles thermodynamiques



III - Les modèles thermodynamiques

III-1.Introduction

Les méthodes de contribution de groupe constituent un moyen important dans l'estimation des propriétés des systèmes.

Cette importance réside dans le fait que pour des molécules à structure compliquée, il n'est pas facile, au fond, de trouver une expression analytique de la force d'interaction entre une paire de ces molécules. Sur un plan de principe (philosophique) les méthodes de groupes restent un moyen important, acceptable, concevable et philosophiquement fondé pour surmonter cette difficulté majeure, peut être mathématique, d'exprimer analytiquement les forces d'interactions entre les molécules à structure compliquée.

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

L'intérêt pratique des méthodes de groupe réside dans le fait que les propriétés d'un nombre très grand de molécules peuvent être retrouvées à partir des propriétés d'un nombre bien plus petit de groupes.

L'application d'une méthode de contribution de groupe nécessite au départ une bonne définition de la notion de groupe. En pratique, il est important donc de définir un groupe chimique de telle sorte que sa contribution aux propriétés de la molécule où il se trouve et partant au mélange où la molécule considérée est impliquée, reste inchangée.

En réalité, la contribution d'un groupe donné aux propriétés d'une molécule où se trouve dépend de son entourage. Les effets de proximité ainsi que les effets stériques sont des

très exemples illustratifs. Ces derniers exemples ont fait l'objet de beaucoup d'études. Souvent ces études ont conduit à « différencier » les groupes considérés.

Les méthodes de contribution de groupes sont très souvent utilisées dans la prédiction des propriétés thermodynamiques dans des problèmes relevant du génie chimique.(dimensionnement de réacteurs dans les opérations unitaires telles que la distillation, l'extraction et la cristallisation fractionnée).

III-2. Le modèle UNIFAC « UNIVERSAL FUNCTIONAL GROUP ACTIVITY COEFFECIENTS MODEL»

III-2-1 Equations generales

Le modèle UNIFAC fondé sur le modèle de l'énergie de Gibbs molaire d'excès UNIQUAC [27] , est un modèle à contribution de groupes développé par Fredenslund et al [4] . Ce modèle est fréquemment utilisé dans l'industrie chimique pour la prédiction des coefficients d'activité de la phase liquide des systèmes à multi composants.

Le modèle UNIFAC est un modèle semi empirique issu de la théorie quasi-réculaire du Guggenheim [28] , associé avec le concept de composition locale.

Dans ce modèle, le coefficient d'activité contient deux termes:

- Une partie dite combinatoire, appelée aussi terme entropique, et essentiellement due aux différences de taille et de forme des molécules.
- Une partie dite résiduelle , appelée aussi terme enthalpique, due aux énergies d'interactions entre les groupements fonctionnels.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (\text{III.1})$$

$$\ln \gamma_i^r = \nu_{ki} \sum_k [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^*] \quad (\text{III.2})$$

Avec:

v_{ki} : Désigne le nombre du groupe k dans la molécule du constituant i.

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

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

Plusieurs versions ont été proposées, selon les expressions du coefficient d'activité du terme combinatoire et celui du terme résiduel. Dans ce travail, c'est la version originale qui a été choisie pour prédire les diagrammes d'équilibre liquide – solide.

Les deux parties du modèle UNIFAC originale sont :

a) Partie combinatoire « Expression de Staverman »

Dans la version originale du modèle UNIFAC, la partie combinatoire est représentée par l'expression proposée par Guggenheim et Staverman, au début des années 50 [29], applicable à des molécules de taille et de forme arbitraires.

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{Z}{2}\right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j L_j \quad (\text{III.3})$$

$$L_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III.4})$$

Avec

Z: nombre de coordination du réseau ou le nombre plus proches voisins d'une particule, égale à 10.

ϕ_i : Fraction volumique du constituant i

θ_i : Fraction de surface (moléculaire) du constituant i

X_i : Fraction molaire u constituant i

r_i : Volume relatif du constituant i

q_i : Surface relative du constituant i

Ces paramètres sont définis comme suit :

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{III.5})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{III.6})$$

$$r_i = \sum_k \nu_{ki} R_k \quad (\text{III.7})$$

$$q_i = \sum_k \nu_{ki} Q_k \quad (\text{III.8})$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (\text{III.9})$$

Où

n_i : est le nombre de moles du constituant i.

Les paramètres structuraux r_i et q_i sont déterminés pour chaque molécule en décomposant celles-ci en groupements fonctionnels.

ν_{ki} : est le nombre de groupe de type k dans la molécule i, toujours un entier.

Les paramètres de groupes R_k et Q_k sont respectivement la surface et le volume de groupe k, ils sont obtenus à partir du volume V_{wk} et de la surface A_{wk} données par Boudi [30]

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (\text{III.10})$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.510^9} \quad (\text{III.11})$$

Où

V_{wk} (cm³/mole) et A_{wk} (cm²/mole) , sont calculés à partir du rayon du groupe (exprimé en Angstrom) dans un état cristallin à 0 °K.

Les facteurs de normalisations 15, 17 et 2.5×10^9 représentant le volume et l'aire de la surface externe de l'unité CH₂ dans une molécule de polyéthylène.

Les coefficients R_k et Q_k et r_i , q_i sont par conséquent des paramètres additionnels, ils sont souvent donnés par des tables [31] pour un nombre important de groupes fonctionnels .

b-Partie résiduelle

La partie résiduelle est donnée par la somme des contributions dues aux interactions de chaque groupe dans la solution, moins la somme des contributions de ces mêmes groupes dans une solution de référence ne contenant que des molécules du même type (corps pur). Ceci se traduit par l'expression suivante:

$$\ln \gamma_{irésiduel} = \sum_k v_i^k [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (III.12)$$

Où

Γ_k : est le coefficient d'activité résiduel du groupe k en solution, et $\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules du type i.

Dans l'équation (III.12), le terme $\Gamma_k^{(i)}$ est nécessaire pour atteindre la normalisation où le coefficient d'activité γ_i tend vers l'unité quand X_i tend vers 1.

La partie résiduelle du coefficient d'activité du groupement fonctionnel k s'écrit selon une expression similaire à l'équation UNIQUAC

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (III.13)$$

θ_m est la fraction de surface du groupe m dans la solution,. Elle est calculée de la manière suivante:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (III.14)$$

Où

X_m représente la fraction molaire de groupe m dans le mélange. Elle est calculée à partir des fractions molaires X_j . Son expression est la suivante:

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^j X_j}{\sum_j \sum_n v_n^j X_j} \quad (III.15)$$

Les paramètres d'interaction Ψ_{mn} et Ψ_{nm} entre les groupes m et n sont donnés par:

$$\Psi_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right] = \exp\left[-\frac{a_{mn}}{T}\right] \quad (\text{III.16})$$

$$\Psi_{nm} = \exp\left[-\frac{U_{nm} - U_{mm}}{RT}\right] = \exp\left[-\frac{a_{nm}}{T}\right] \quad (\text{III.17})$$

Où

U_{nm} et U_{mm} représentent respectivement les énergies d'interaction entre les groupe n et m et t m et n. Les paramètres d'interaction de groupe a_{nm} et a_{mn} (deux paramètres par mélange binaire de groupes) sont des paramètres qui doivent être évalués à partir des données expérimentales des équilibres de phases. Il est à signaler que a_{mn} et a_{nm} sont exprimés en Kelvin et que $a_{nm} \neq a_{mn}$. Les paramètres a_{mn} et a_{nm} ont été obtenus à partir d'une base de données utilisant une large gamme de résultats expérimentaux.

I-2-2 Domaines d'application de modèle UNIFAC

On ne peut appliquer le modèle UNIFAC que si les paramètres structuraux de surface et de volume R_k et Q_k et des paramètres d'interaction a_{mn} et a_{nm} sont disponibles. Ces paramètres sont estimés à partir des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur. Ce modèle est généralement utilisé pour prévoir les coefficients d'activité de la phase liquide pour des mélanges ne contenant ni polymères, ni électrolytes, à des pressions relativement basses et pour des températures comprises entre 275K et 425 K.

Le modèle UNIFAC est une méthode simple et prédictive. Il donne une bonne représentation des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur [4]. Il présente néanmoins quelques points faibles liés souvent aux hypothèses sur lesquelles il a été établi. Ces limitations se résument à :

- Mauvaise représentation des coefficients d'activité à dilution infinie.
- Mauvaise représentation des enthalpies de mélanges.
- Les isomères ne sont pas pris en compte.
- Les effets de proximité sont ignorés.

III-3.Modèle DISQUAC

III-3-1 Equations générales

Le modèle DISQUAC est un modèle statistique. Ce modèle a été développé par H.V.KEHIAIAN [1]. Il est basée sur le modèle du réseau rigide de GUGGENHEIM-BARKER [28],[32]

Le modèle DISQUAC introduit les notions d'interactions entre groupements fonctionnels par l'intermédiaire de leurs surfaces de contact (infinité de points) au lieu des points de contacts. Ainsi l'énergie configurationnelle U s'écrit comme la somme de deux termes : un terme dispersif U^{dis} et un terme quasi chimique U^{quac} .

La fonction de partition Ω s'écrit comme :

$$\Omega = ag \exp\left(\frac{-U^{dis}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-U^{quac}}{RT}\right) \quad (III.18)$$

Où g est le facteur combinatoire .

L'énergie configurationnelle U du système à l'équilibre est donnée par l'équation suivante :

$$U^c = \left[A \frac{\left[\sum_s \alpha_s \xi_{ss}^{disp} + 0.5 \sum_s \sum_t \alpha_s \alpha_t \xi_{st}^{disp} \right]}{2} \right] + \left[A \frac{\left[\sum_s X_s \xi_{ss}^{quac} + 0.5 \sum_s \sum_t X_s X_t \xi_{st}^{quac} \right]}{2} \right] \quad (III.19)$$

Où :

α_s et α_t sont les fraction de surface de type s ou t , et ξ_{ss} et ξ_{st} sont des énergies d'interactions des surfaces de même type ou de type différent.

L'expression de U permet de déterminer la fonction de partition configurationnelle Ω . On en déduit alors facilement l'énergie libre d'excès F^E , puis le potentiel chimique μ_i^E à l'aide des relations bien connues.

$$\frac{F^E}{KT} = -\ln \Omega + \sum \ln \Omega_i - \sum_i N_i \ln x_i \quad (\text{III.20})$$

$$\left(\frac{\mu_i^E}{RT} \right) = \delta \frac{\left(\frac{F^E}{KT} \right)}{\delta N_i} \quad (\text{III.21})$$

Les grandeurs d'excès G^E , H^E et C_p^E , sont données par les équations suivantes :

$$G^E = G^{E,COMB} + G^{E,DIS} + G^{E,QUAC} \quad (\text{III.22})$$

$$H^E = H^{E,DIS} + H^{E,quac} \quad (\text{III.23})$$

$$C_p^E = C_p^{E,DIS} + C_p^{E,quac} \quad (\text{III.24})$$

Les deux termes dispersif et quasi chimiques sont calculés indépendamment et simplement additionnés.

a) Partie combinatoire :

$$G_{comb}^E = RT \sum_j X_i \ln \left(\frac{\Phi_i}{X_j} \right), \quad (i=1,2,\dots,c) \quad (\text{III.25})$$

Où

G_{comb}^E : est le terme combinatoire de FLORY-Huggins

$$\phi_i = \left(\frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j} \right), \quad (i,j=1,2,\dots,c) \quad (\text{III.26})$$

Φ_i ; est la fraction de volume, X_i la fraction molaire et r_i le volume moléculaire réduit relatif au constituant i.

b) Partie dispersive

Le terme dispersif est donné par les équations suivantes :

$$g^{E,DIS} = \frac{1}{2} \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j g_{ij}^{dis} \quad (III.27)$$

$$h^{E,DIS} = \frac{1}{2} \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j h_{ij}^{dis} \quad (III.28)$$

Où

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

$$h_{ij}^{DIS} = -\frac{1}{2} \left(\sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) \right) h_{st}^{dis}$$

g_{st}^{dis} et h_{st}^{dis} sont des paramètres dispersifs d'inter échange du contact (s, t).

α_{si} : est la fraction de surface de type s sur la molécule de type i, q_i est la surface relative de la molécule i

$\xi_i = \frac{q_i x_i}{(q_1 x_1 + q_2 x_2)}$: est la fraction de surface de constituant i dans le mélange.

c) Partie quasi chimique

Cette contribution est donnée par les équations suivantes :

$$g^{EQUAC} = \sum_i x_i \mu_i^{EQUAC} \quad (III.29)$$

$$\mu_i^{EQUAC} / RT = z q_i \sum_s \alpha_{si} \ln \left(\frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s} \right), \quad i=1,2 \quad (III.30)$$

$$H^{EQUAC} / RT = \frac{1}{2} \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_s \sum_t \left(X_s X_t - \sum_i \xi_i X_{si} X_{ti} \right) \eta_{st} h_{st}^{QUAC} \quad (III.31)$$

Où

$$\eta_{st} = \exp\left(-\frac{g_{st}^{quac}}{ZRT}\right) \quad (\text{III.32})$$

$$X_s \left(X_s + \sum_t X_t \eta_{st} \right) = \alpha_s \quad (\text{III.33})$$

Les variable X_s ($i= 1,2,\dots,c$) sont la solution du système de Barker de l'équation ci-dessus.

g_{st}^{quac} et h_{st}^{quac} sont des paramètres quasi-chimique d'interéchange du contact (s, t) ,

La dépendance des paramètres dispersifs et quasi chimiques $g_{st}(T)$ avec la température est représentée par l'équation :

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = c_{st1} + c_{st2} \left(\frac{T^\circ}{T} - 1 \right) \quad (\text{III.34})$$

Où $T^0 = 298,15\text{K}$

et

$c_{st,1} = \frac{g_{st}(T^\circ)}{RT^\circ}$, $c_{st,2} = \frac{h_{st}(T^\circ)}{RT}$ sont des coefficients d'inter échange.

III-3-2 Application du modèle DISQUAC

L'application du modèle DISQUAC nécessite la connaissance des paramètres géométriques caractérisant les différents constituants de mélange ainsi que les paramètres énergétiques relatifs aux interactions entre les différents groupes st.

Paramètres géométriques

Ce sont les volumes réduits r_i et les surfaces réduites q_i relatifs aux molécules i et les fractions de surfaces α_{si} de chaque type de groupement « s » constituant la molécule.

Les volumes V_g et les surface A_g absolus de chaque type de groupement sont estimés par la méthode de BONDY [30], ces volumes sont déterminé à partir des distances inter-atomiques et des rayons de Van des Waals des atomes. Ces valeurs réduites de r_i et de q_i sont rapportées au volume molaire absolu $V(\text{CH}_4) = 17.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et à la surface molaire absolue $A(\text{CH}_4) = 2.90 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ de la molécule de méthane.

On a donc $r_g = V_g / V(\text{CH}_4)$ et $q_g = A_g / A(\text{CH}_4)$ qui sont respectivement les volumes relatifs et des surfaces relatives pour chaque type de groupement fonctionnel « g » constituant la molécule. Ainsi, par additivité, le «volume» et la «surface» de chaque constituant i sont calculés comme :

$$r_i = \sum r_g \quad \text{et} \quad q_i = \sum q_g \quad (\text{III.35})$$

Les fractions de surface α_{si} de chaque type de groupement s pour une molécule i sont

$$\alpha_{si} = \frac{q_{si}}{q_i} \quad (\text{III.36})$$

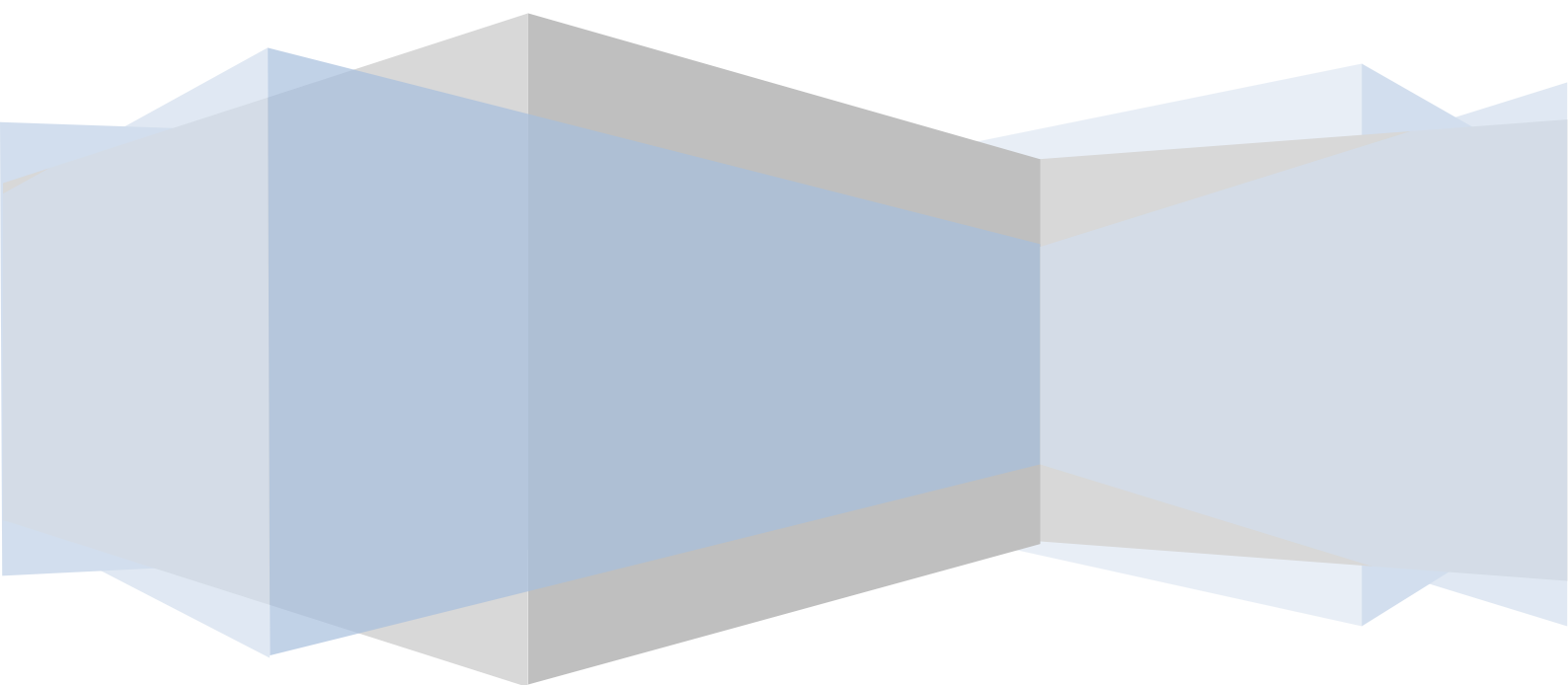
Paramètres énergétiques

Les paramètres d'inter échange, dispersifs et quasi chimiques g_{st} , h_{st} et c_{pst} sont ajustés sur les grandeurs g^E , h^E et cp^E respectivement (à $x=0,5$).

Souvent les paramètres c_{pst} ne sont pas pris en compte (h_{st} est supposé indépendant de la température), de sorte qu'on n'a besoin que des paramètres g_{st} , h_{st} .

Chapitre IV :

Application de modèles thermodynamiques



IV.1. Application du modèle UNIFAC :

Le modèle à contribution de groupes UNIFAC utilisé dans ce travail est le modèle original [4].

Systèmes binaires chlorobenzène + alcanes :

Pour tous ces systèmes binaires, trois types de groupes sont à considérer :

- Groupe alcane : Ce groupe porte le numéro 1 dans la table. Dans les molécules ici étudiées, les sous groupes CH_3 et CH_2 appartiennent au groupe 1. L'hexane, l'heptane, l'octane, le décane et le dodécane contiennent chacun deux groupes CH_3 . Par contre on a quatre, cinq, six, sept et dix sous groupes CH_2 respectivement pour l'hexane, l'heptane, l'octane, le décane et le dodécane.
- Groupe carbone aromatique : Ce groupe porte le numéro 3 dans la table et est noté ACH. La molécule de chlorobenzène contient cinq groupes ACH.
- Groupe chlore aromatique : Ce groupe existe dans la table et porte le numéro 25. Ce groupe est noté ACCL. Le chlorobenzène contient une seule fois ce groupe.

Systèmes binaires chlorocyclohexane + alcanes :

Pour ces systèmes binaires, on distingue deux types de groupes :

- Groupe alcane : Le sous groupe CH_2 apparaît cinq fois dans le chlorocyclohexane. Dans cette même molécule de chlorocyclohexane.
- Groupe chlore : Le sous groupe CHCl (chlore en milieu de chaîne) appartenant au groupe principal portant le numéro 21.

Système binaire chlorocyclohexane + chlorobenzène :

Dans ce système binaire, on retrouve le sous groupe CHCl (21), le sous groupe CH_2 , le sous groupe ACCl et le sous groupe ACH .

Le calcul consiste à résoudre les équations des deux branches de liquidus par des méthodes d'itérations successives : On fixe une composition et on détermine la température qui vérifie l'équation du liquidus considéré .

Les résultats des calculs sont reportés dans les tableaux (IV.4) à (IV.11). Chaque tableau est la sortie directe d'un programme de calcul écrit en BASIC. Dans chaque tableau de résultats, les paramètres de calculs sont reproduits.

Sur les Figures (IV.1) à (IV.8) les calculs UNIFAC sont comparés aux mesures et à la solubilité idéale.

IV.1. Application du modèle DISQUAC :

L'application du modèle DISQUAC nécessite la connaissance de deux types de paramètres : Les paramètres géométriques et énergétiques.

Les paramètres géométriques sont les fractions volumiques r_i et les fractions de surfaces q_i . Ces deux grandeurs sont calculées par la méthode de contribution de groupe développée par Bondi [30].

Ces paramètres sont reportés dans le tableau (IV.1).

Les paramètres énergétiques (g_{st}/RT) et (h_{st}/RT) de chaque contact ont été soit pris dans des tables soit ajustés sur des valeurs expérimentales de G^E et H^E . Ces paramètres sont consignés dans le tableau (IV.2).

Systèmes binaires chlorobenzène + alcanes :

Dans ces systèmes binaires on distingue un groupe alcane noté a, un groupe aromatique noté b et un groupe chlore noté d_1 . Les types de contacts qui en découlent sont : (ab), (ad) et (bd).

Les paramètres (g_{ab}/RT) et (h_{ab}/RT) sont largement disponible dans la littérature [32]

Les paramètres (g_{bd1}/RT) et (h_{bd1}/RT) ont été ajustés respectivement sur les valeurs de G^E et H^E du système équilibre binaire chlorobenzène + benzène [33],[34]. Lors de l'ajustement, le contact bd_1 a été traité entièrement en dispersif.

Les paramètres (g_{ad1}/RT) et (h_{ad1}/RT) ont été ajustés respectivement sur les valeurs de G^E et H^E du système binaire équilibre chlorobenzène + heptane [33],[34]. Lors de l'ajustement, le contact ad_1 a été traité entièrement en quasichimique.

Systèmes binaires chlorocyclohexane + alcanes :

Les types de groupes apparaissant dans ces mélanges sont un groupe alcane noté a, un groupe cycle noté c et un groupe chlore noté d_2 .

Les paramètres (g_{ad2}/RT) et (h_{ad2}/RT) sont ceux ajustés sur les valeurs de G^E et H^E du système binaire équilibre 1-chlorobutane + heptane [34]. Le contact ad_2 est ici traité entièrement en quasichimique.

Les paramètres (g_{cd2}/RT) et (h_{cd2}/RT) ont été considérés comme étant les mêmes que (g_{ad2}/RT) et (h_{ad2}/RT). Le couple de paramètres (g_{ac}/RT) et (h_{ac}/RT) peut alors être nul.

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Système binaire chlorocyclohexane + chlorobenzène :

Les paramètres nouveaux apparaissant dans ce système binaire sont (g_{d1d2}/RT) et (h_{d1d2}/RT) . D'après les calculs, il semble que leur effet n'est important. On les a alors considérés comme nuls.

Le calcul consiste là aussi à résoudre de manière itérative les équations des deux liquidus dans un binaire donné.

Pour les mélanges contenant les alcanes avec le chlorobenzène, un premier calcul a été fait en considérant le chlore aromatique comme étant identique au chlore d'un chloroalcane. Un deuxième calcul a été mené en ajustant les paramètres du chlore aromatique sur les données adéquates. Le chlore aromatique est alors distingué du chlore d'un chloroalcane.

Les paramètres énergétiques relatifs aux contacts (ad_2) , $(cd_2 = ad_2)$ et (bd_2) sont ceux apparaissant dans les mélanges d'alcanes + chloroalcanes et de benzène + chloroalcanes.

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux (IV.12) à (IV.19). Les résultats des calculs sont aussi représentés sur les figures (IV.9) à (IV.16).

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

IV.3. Conclusion :

Les deux modèles corrigent les écarts à l'idéalité, à l'exception du système binaire chlorobenzène + chlorocyclohexane pour lequel les calculs prévisionnels donnent des résultats pratiquement confondus avec la solubilité idéale.

Notons que qualitativement, les résultats DISQUAC (courbes (a)) sont meilleurs que ceux obtenus par UNIFAC.

Tableau (IV.1): Paramètres géométriques

Constituant i	r_i	q_i	α_{ai}	α_{bi}	α_{bd1i}	α_{bd2i}	α_{ci}
Hexane	3.9871	3.3241	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Heptane	4.5847	3.7897	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Octane	5.1822	4.2552	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Décane	6.3773	5.1862	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Dodécane	7.5724	6.1172	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Chlorobenzène	3.3563	2.4586	0.0000	0.7475	0.2525	0.0000	0.0000
Chlorocyclohexane	4.0076	2.9846	0.0000	0.0000	0.0000	0.7920	0.2080

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	0.160	-0.210
ad ₂	0.000	0.000	2.305	3.772
cd ₁	0.000	0.000	0.160	-0.210
cd ₂	0.000	0.000	2.305	3.772
bd ₁	-0.010	-0.050	0.000	0.000
bd ₂	0.860	1.350	0.000	0.000
d ₁ d ₂	0.000	0.000	0.000	0.000

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV. 3): Invariants binaires.

Binaire	Température eutectique (K)	Composition eutectique (x_1)
Hexane(1) + chlorobenzène(2)	175.80	0.9200
Heptane(1) + chlorobenzène(2)	180.80	0.9000
Octane(1) + chlorobenzène(2)	209.30	0.6050
Décane(1) + chlorobenzène(2)	224.82	0.0948
Dodécane(1) + chlorobenzène(2)	226.94	0.0207
Hexane(1) + chlorocyclohexane(2)	175.50	0.8800
Heptane(1) + chlorocyclohexane(2)	180.30	0.8400
Chlorobenzène(1) + chlorocyclohexane(2)	195.50	0.4250

Tableau (IV.4)

Calcul UNIFAC des liquidus dans le binaire:
Hexane(1) + Chlorobenzène (2)

Types de groupes UNIFAC :

			Rk	Qk
Groupe	1	CH3	0.9011	0.848
Groupe	2	CH2	0.6744	0.540
Groupe	3	ACH	0.5313	0.400
Groupe	4	ACCl	1.1562	0.844

Matrice des paramètres UNIFAC A(m,n) :

	1	2	3	4
1	0.000	0.000	61.130	11.440
2	0.000	0.000	61.130	11.440
3	-11.120	-11.120	0.000	187.000
4	106.800	106.800	-97.270	0.000

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)

0.00	-	-	228.15	228.15
0.05	143.17	132.83	225.92	225.86
0.10	151.81	141.08	223.76	223.50
0.15	156.89	146.41	221.67	221.05
0.20	160.36	150.44	219.64	218.51
0.25	162.90	153.72	217.67	215.88
0.30	164.84	156.50	215.74	213.13
0.35	166.38	158.94	213.84	210.25
0.40	167.64	161.11	211.92	207.23
0.45	168.71	163.08	209.97	204.04
0.50	169.64	164.88	207.95	200.66
0.55	170.47	166.55	205.79	197.05
0.60	171.25	168.10	203.45	193.17
0.65	172.00	169.55	200.82	188.95
0.70	172.74	170.91	197.79	184.30
0.75	173.49	172.20	194.20	179.09
0.80	174.26	173.43	189.77	173.09
0.85	175.07	174.59	184.03	165.94
0.90	175.92	175.71	176.00	156.80
0.95	176.83	176.78	162.92	143.31
1.00	177.80	177.80	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.5)

Calcul UNIFAC des liquidus dans le binaire:
Heptane(1) + Chlorobenzène (2)

Types de groupes UNIFAC :

			Rk	Qk
Groupe	1	CH3	0.9011	0.848
Groupe	2	CH2	0.6744	0.540
Groupe	3	ACH	0.5313	0.400
Groupe	4	ACCl	1.1562	0.844

Matrice des paramètres UNIFAC A(m,n) :

	1	2	3	4
1	0.000	0.000	61.130	11.440
2	0.000	0.000	61.130	11.440
3	-11.120	-11.120	0.000	187.000
4	106.800	106.800	-97.270	0.000

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	228.15	228.15
0.05	148.98	138.01	225.94	225.86
0.10	157.49	146.30	223.81	223.50
0.15	162.39	151.63	221.77	221.05
0.20	165.67	155.65	219.82	218.51
0.25	168.04	158.92	217.93	215.88
0.30	169.85	161.70	216.08	213.13
0.35	171.28	164.12	214.25	210.25
0.40	172.47	166.28	212.41	207.23
0.45	173.48	168.23	210.50	204.04
0.50	174.39	170.01	208.50	200.66
0.55	175.22	171.66	206.33	197.05
0.60	176.01	173.19	203.94	193.17
0.65	176.79	174.63	201.24	188.95
0.70	177.56	175.98	198.10	184.30
0.75	178.35	177.25	194.36	179.09
0.80	179.16	178.46	189.75	173.09
0.85	180.00	179.61	183.81	165.94
0.90	180.88	180.71	175.58	156.80
0.95	181.80	181.76	162.31	143.31
1.00	182.77	182.77	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.6)

Calcul UNIFAC des liquidus dans le binaire:
Octane(1) + Chlorobenzène (2)

Types de groupes UNIFAC :

			Rk	Qk
Groupe	1	CH3	0.9011	0.848
Groupe	2	CH2	0.6744	0.540
Groupe	3	ACH	0.5313	0.400
Groupe	4	ACCl	1.1562	0.844

Matrice des paramètres UNIFAC A(m,n) :

	1	2	3	4
1	0.000	0.000	61.130	11.440
2	0.000	0.000	61.130	11.440
3	-11.120	-11.120	0.000	187.000
4	106.800	106.800	-97.270	0.000

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	228.15	228.15
0.05	182.27	171.67	225.94	225.86
0.10	190.59	180.27	223.85	223.50
0.15	195.29	185.71	221.86	221.05
0.20	198.44	189.78	219.97	218.51
0.25	200.73	193.05	218.14	215.88
0.30	202.52	195.81	216.35	213.13
0.35	203.97	198.21	214.57	210.25
0.40	205.20	200.34	212.76	207.23
0.45	206.30	202.25	210.86	204.04
0.50	207.29	203.99	208.84	200.66
0.55	208.23	205.60	206.64	197.05
0.60	209.13	207.08	204.18	193.17
0.65	210.01	208.47	201.38	188.95
0.70	210.88	209.76	198.12	184.30
0.75	211.75	210.99	194.23	179.09
0.80	212.62	212.15	189.46	173.09
0.85	213.51	213.25	183.35	165.94
0.90	214.41	214.29	174.96	156.80
0.95	215.32	215.29	161.58	143.31
1.00	216.25	216.25	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.7)

Calcul UNIFAC des liquidus dans le binaire:
Décane(1) + Chlorobenzène (2)

Types de groupes UNIFAC :

			Rk	Qk
Groupe	1	CH3	0.9011	0.848
Groupe	2	CH2	0.6744	0.540
Groupe	3	ACH	0.5313	0.400
Groupe	4	ACCl	1.1562	0.844

Matrice des paramètres UNIFAC A(m,n) :

	1	2	3	4
1	0.000	0.000	61.130	11.440
2	0.000	0.000	61.130	11.440
3	-11.120	-11.120	0.000	187.000
4	106.800	106.800	-97.270	0.000

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	228.15	228.15
0.05	214.45	205.79	225.96	225.86
0.10	221.41	213.43	223.91	223.50
0.15	225.24	218.17	222.00	221.05
0.20	227.80	221.66	220.19	218.51
0.25	229.69	224.44	218.45	215.88
0.30	231.19	226.77	216.73	213.13
0.35	232.45	228.78	214.97	210.25
0.40	233.55	230.55	213.15	207.23
0.45	234.55	232.13	211.21	204.04
0.50	235.48	233.56	209.09	200.66
0.55	236.37	234.87	206.75	197.05
0.60	237.21	236.08	204.11	193.17
0.65	238.04	237.21	201.10	188.95
0.70	238.84	238.26	197.60	184.30
0.75	239.63	239.25	193.45	179.09
0.80	240.42	240.18	188.42	173.09
0.85	241.19	241.06	182.05	165.94
0.90	241.95	241.89	173.46	156.80
0.95	242.70	242.69	159.99	143.31
1.00	243.45	243.45	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.8)

Calcul UNIFAC des liquidus dans le binaire:
Dodécane(1) + Chlorobenzène (2)

Types de groupes UNIFAC :

			Rk	Qk
Groupe	1	CH3	0.9011	0.848
Groupe	2	CH2	0.6744	0.540
Groupe	3	ACH	0.5313	0.400
Groupe	4	ACCl	1.1562	0.844

Matrice des paramètres UNIFAC A(m,n) :

	1	2	3	4
1	0.000	0.000	61.130	11.440
2	0.000	0.000	61.130	11.440
3	-11.120	-11.120	0.000	187.000
4	106.800	106.800	-97.270	0.000

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	228.15	228.15
0.05	230.02	221.14	225.97	225.86
0.10	237.59	229.67	223.96	223.50
0.15	241.77	234.98	222.10	221.05
0.20	244.61	238.89	220.34	218.51
0.25	246.75	242.02	218.63	215.88
0.30	248.51	244.64	216.91	213.13
0.35	250.02	246.90	215.13	210.25
0.40	251.37	248.88	213.23	207.23
0.45	252.62	250.67	211.18	204.04
0.50	253.79	252.28	208.93	200.66
0.55	254.91	253.76	206.42	197.05
0.60	255.97	255.13	203.60	193.17
0.65	257.00	256.40	200.38	188.95
0.70	258.00	257.58	196.67	184.30
0.75	258.97	258.70	192.31	179.09
0.80	259.91	259.75	187.08	173.09
0.85	260.83	260.74	180.55	165.94
0.90	261.73	261.69	171.84	156.80
0.95	262.60	262.59	158.38	143.31
1.00	263.45	263.45	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.9)

Calcul UNIFAC des liquidus dans le binaire:
Chlorocyclohexane (1) + Hexane (2)

Types de groupes UNIFAC :

		Rk	Qk
Groupe 1	CH3	0.9011	0.848
Groupe 2	CH2	0.6744	0.540
Groupe 3	cCHCl	1.2380	0.952

Matrice des paramètres UNIFAC A(m,n) :

	1	2	3	4
1	0.000	0.000	35.930	0.000
2	0.000	0.000	35.930	0.000
3	91.460	91.460	0.000	0.000

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	177.80	177.80
0.05	135.29	136.98	176.78	176.78
0.10	148.14	150.08	175.72	175.71
0.15	156.83	158.98	174.62	174.59
0.20	163.64	165.96	173.47	173.43
0.25	169.34	171.81	172.27	172.20
0.30	174.31	176.91	171.01	170.91
0.35	178.76	181.46	169.67	169.55
0.40	182.82	185.59	168.26	168.10
0.45	186.58	189.40	166.75	166.55
0.50	190.11	192.94	165.13	164.88
0.55	193.44	196.26	163.38	163.08
0.60	196.62	199.39	161.46	161.11
0.65	199.67	202.36	159.33	158.94
0.70	202.62	205.19	156.94	156.50
0.75	205.48	207.90	154.20	153.72
0.80	208.28	210.50	150.97	150.44
0.85	211.01	213.00	146.98	146.41
0.90	213.71	215.41	141.68	141.08
0.95	217.05	218.81	133.41	132.83
1.00	229.30	229.30	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.10)

Calcul UNIFAC des liquidus dans le binaire:
Chlorocyclohexane (1) + Heptane (2)

Types de groupes UNIFAC :

		Rk	Qk
Groupe 1	CH3	0.9011	0.848
Groupe 2	CH2	0.6744	0.540
Groupe 3	cCHCl	1.2380	0.952

Matrice des paramètres UNIFAC A(m,n) :

	1	2	3	4
1	0.000	0.000	35.930	0.000
2	0.000	0.000	35.930	0.000
3	91.460	91.460	0.000	0.000

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	182.77	182.77
0.05	135.40	136.98	181.76	181.76
0.10	148.31	150.08	180.72	180.71
0.15	157.07	158.98	179.63	179.61
0.20	163.93	165.96	178.49	178.46
0.25	169.68	171.81	177.29	177.25
0.30	174.70	176.91	176.04	175.98
0.35	179.20	181.46	174.71	174.63
0.40	183.30	185.59	173.30	173.19
0.45	187.10	189.40	171.80	171.66
0.50	190.67	192.94	170.18	170.01
0.55	194.03	196.26	168.43	168.23
0.60	197.24	199.39	166.52	166.28
0.65	200.33	202.36	164.40	164.12
0.70	203.31	205.19	162.01	161.70
0.75	206.21	207.90	159.28	158.92
0.80	209.04	210.50	156.05	155.65
0.85	211.83	213.00	152.06	151.63
0.90	214.57	215.41	146.76	146.30
0.95	217.29	217.74	138.47	138.01
1.00	229.30	229.30	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.11)

Calcul UNIFAC des liquidus dans le binaire:
Chlorocyclohexane (1) + Chlorobenzène (2)

Types de groupes UNIFAC :

		Rk	Qk
Groupe 1	CH2	0.6744	0.540
Groupe 2	cCHCl	1.2380	0.952
Groupe 3	ACH	0.5313	0.400
Groupe 4	ACCl	1.1562	0.844

Matrice des paramètres UNIFAC A(m,n) :

	1	2	3	4
1	0.000	35.930	61.130	11.440
2	91.460	0.000	4.680	153.000
3	-11.120	-18.810	0.000	187.000
4	106.800	-129.700	-97.270	0.000

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	228.15	228.15
0.05	134.61	136.98	225.84	225.86
0.10	148.68	150.08	223.43	223.50
0.15	158.31	158.98	220.92	221.05
0.20	165.83	165.96	218.31	218.51
0.25	172.07	171.81	215.61	215.88
0.30	177.43	176.91	212.81	213.13
0.35	182.15	181.46	209.90	210.25
0.40	186.37	185.59	206.86	207.23
0.45	190.20	189.40	203.69	204.04
0.50	193.71	192.94	200.35	200.66
0.55	196.97	196.26	196.81	197.05
0.60	200.01	199.39	193.03	193.17
0.65	202.88	202.36	188.93	188.95
0.70	205.60	205.19	184.43	184.30
0.75	208.21	207.90	179.39	179.09
0.80	210.70	210.50	173.58	173.09
0.85	213.12	213.00	166.60	165.94
0.90	215.47	215.41	157.62	156.80
0.95	217.75	217.74	144.16	143.31
1.00	229.30	229.30	-	-

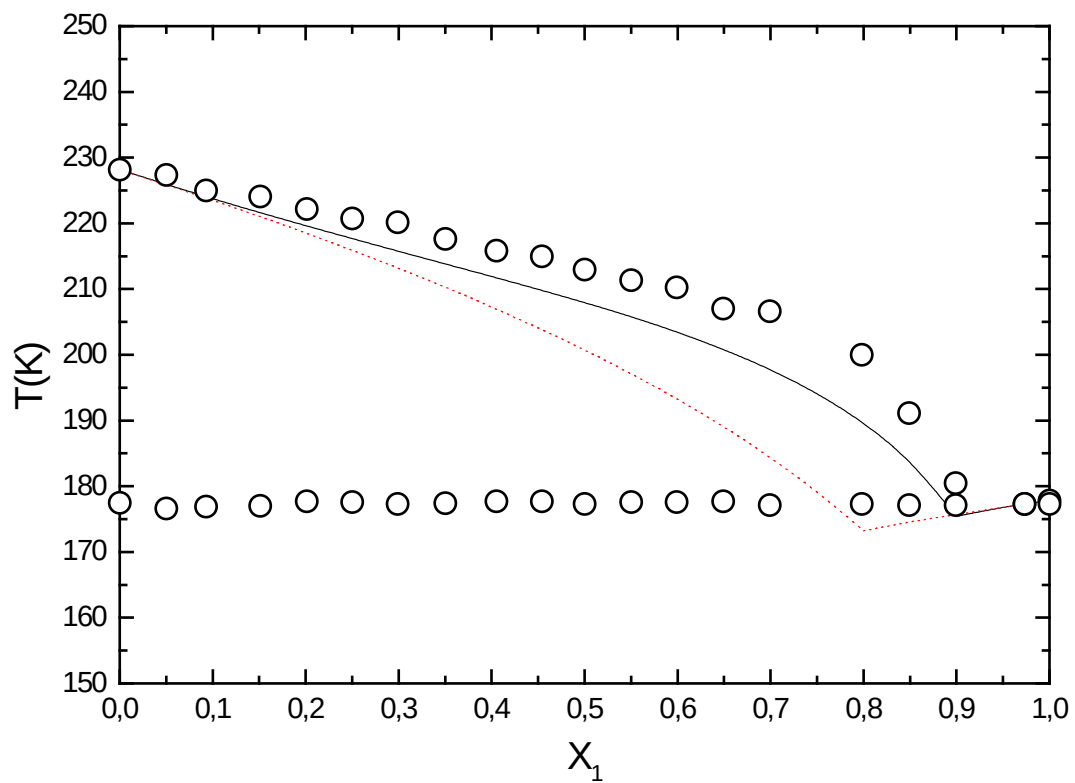


Figure (IV.1) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire
n-Hexane (1) + Chlorobenzène (2).

Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs UNIFAC.

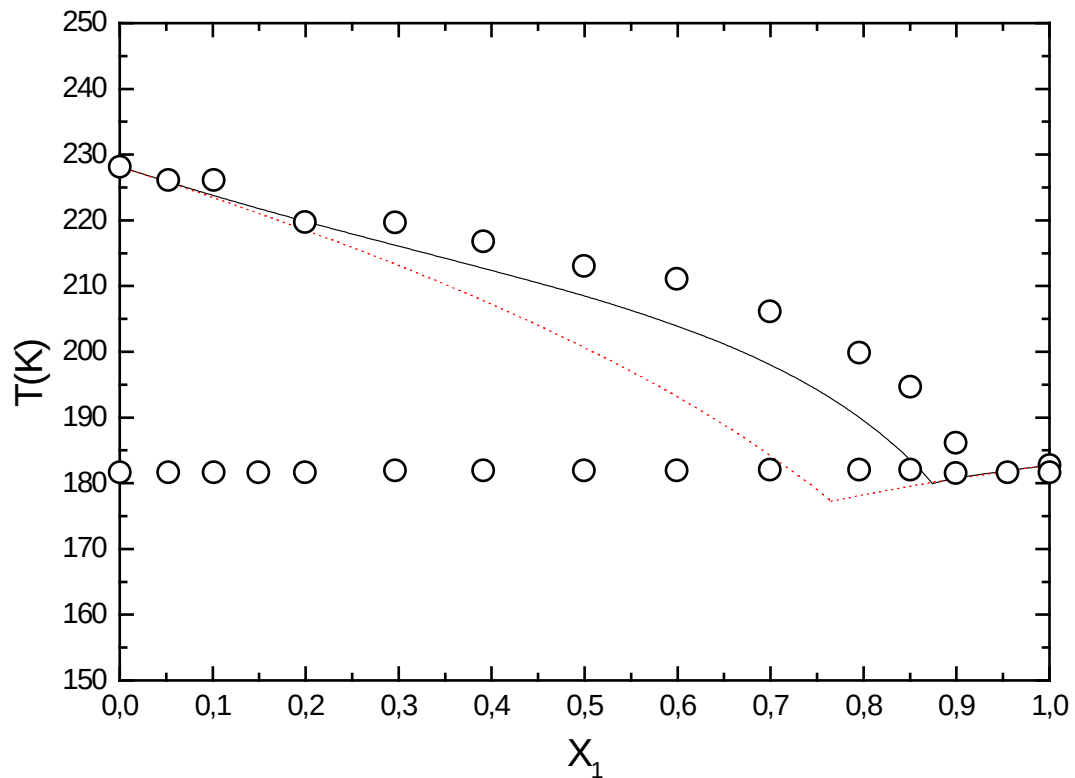


Figure (IV.2) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire n-Heptane (1) + Chlorobenzène (2).

Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs UNIFAC.

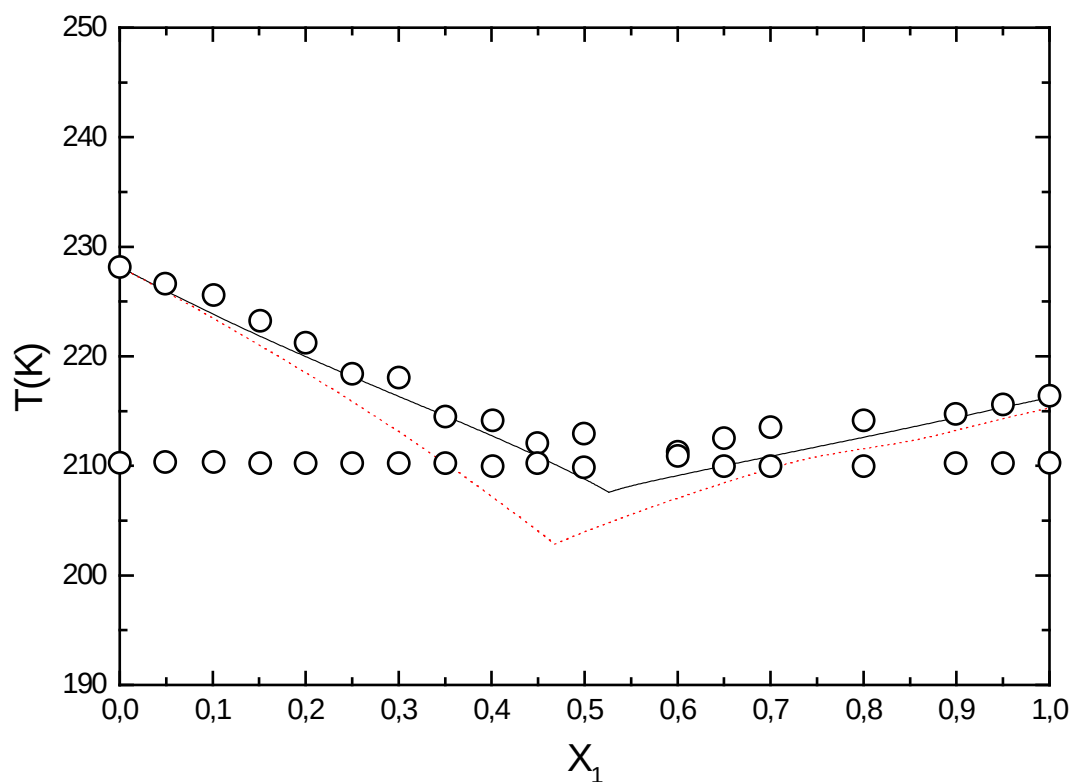


Figure (IV.3) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire
n-Octane (1) + Chlorobenzène (2).

Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;

ligne continue : calculs UNIFAC.

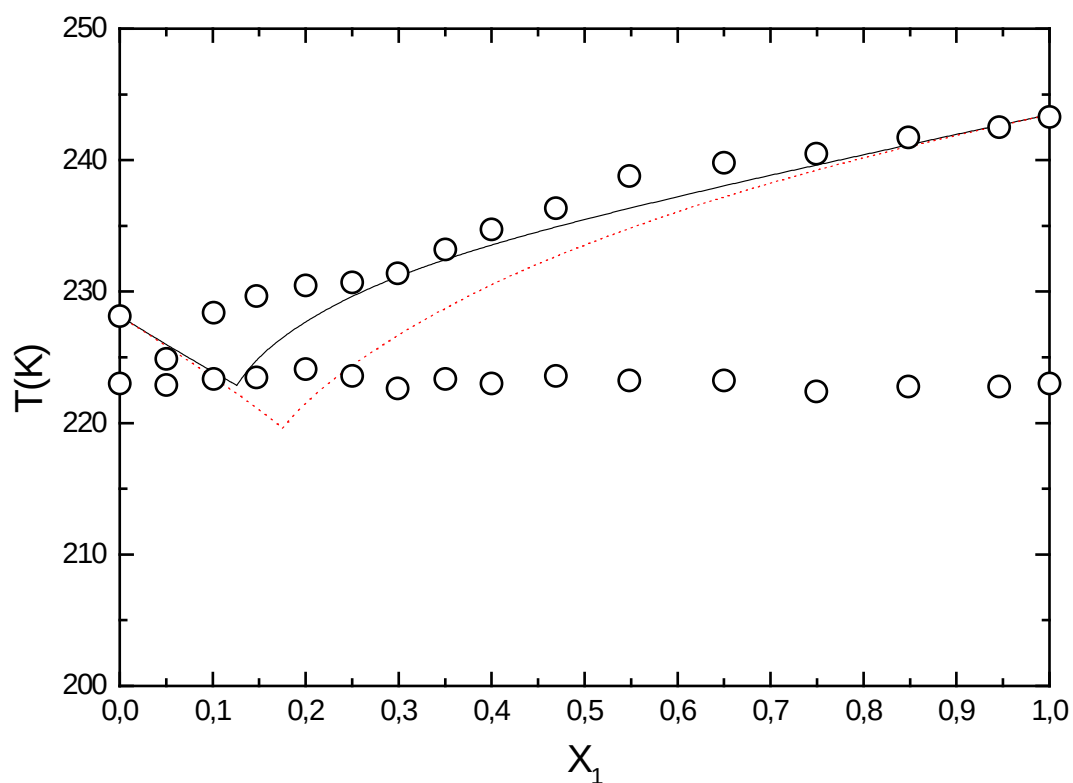


Figure (IV.4) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire
n-Décane (1) + Chlorobenzène (2).
Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs UNIFAC.

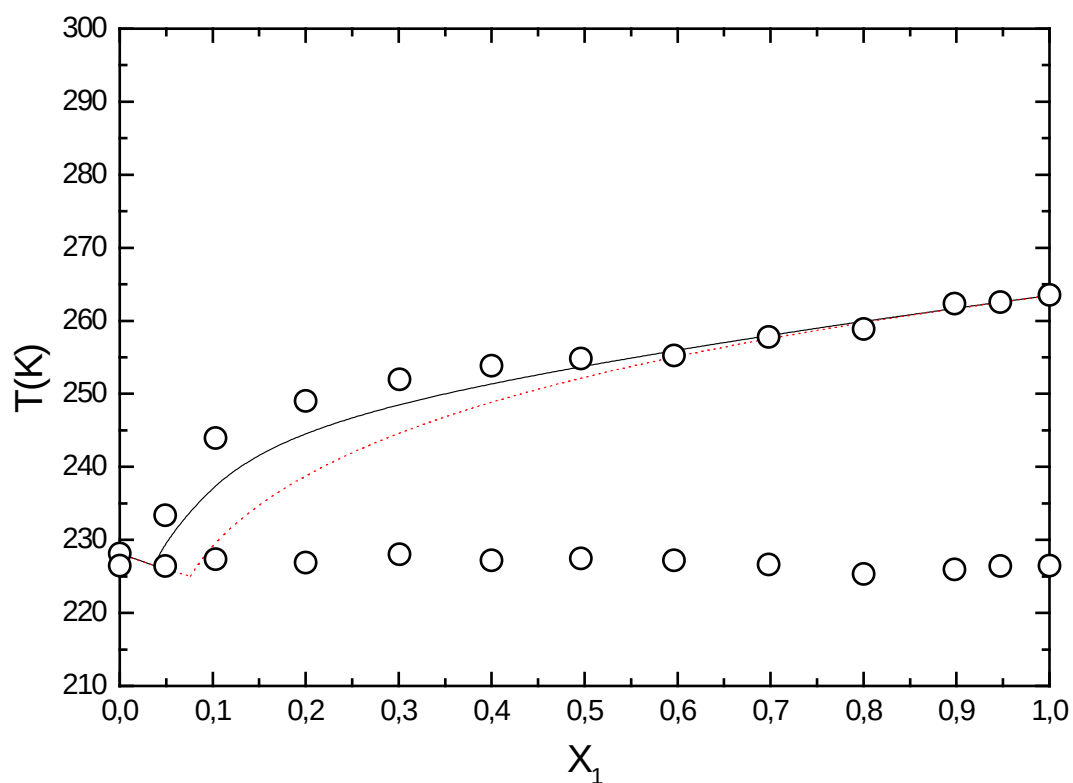


Figure (IV.5) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire
n-Dodécane (1) + Chlorobenzène (2).

Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs UNIFAC.

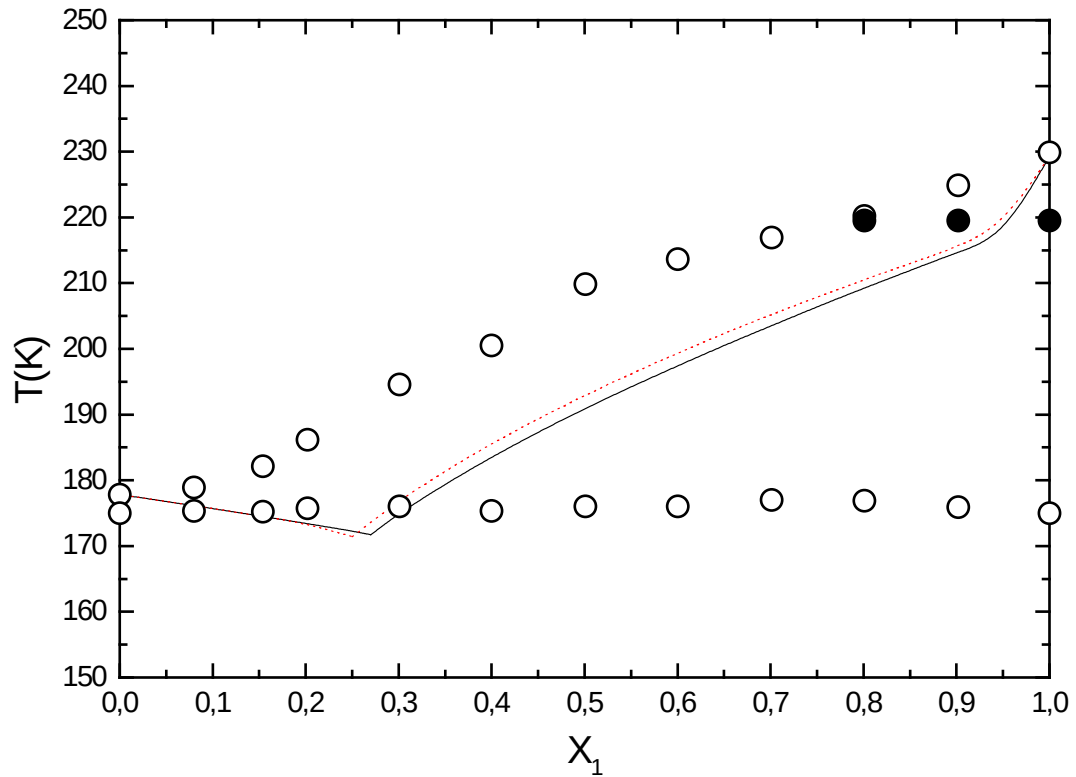


Figure (IV.6) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire Chlorocyclohexane (1) + n-Hexane (2).

Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs UNIFAC.

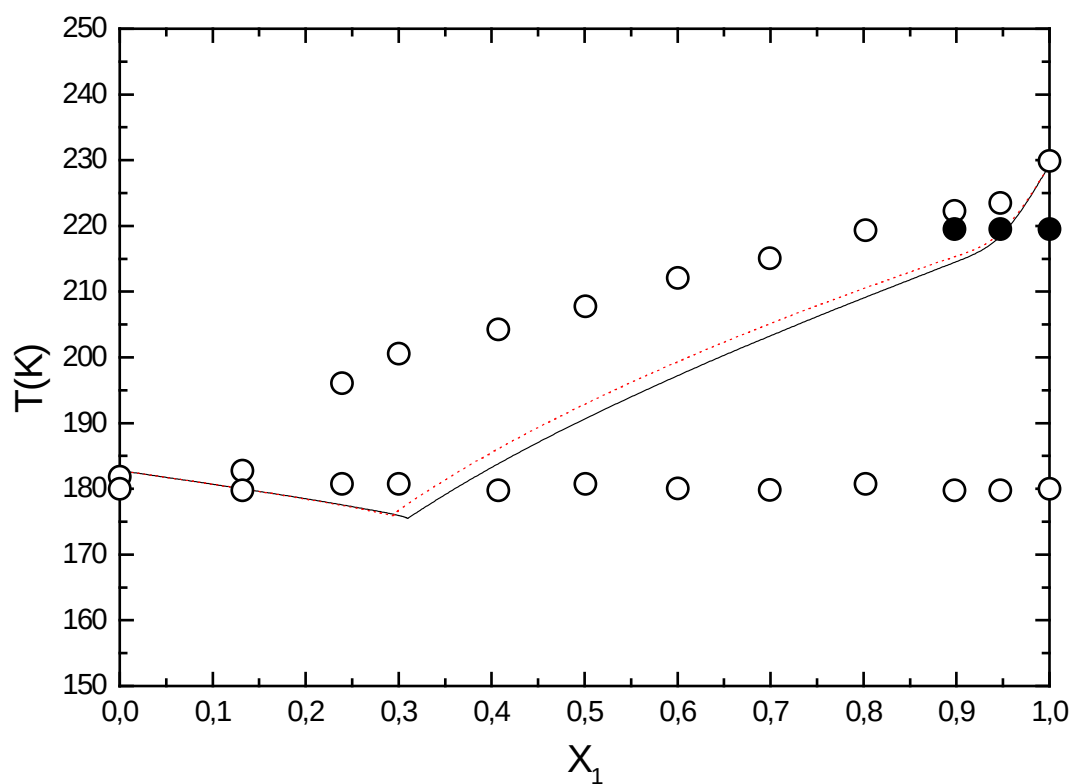


Figure (IV.7) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire Chlorocyclohexane (1) + n-Heptane (2).

Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs UNIFAC.

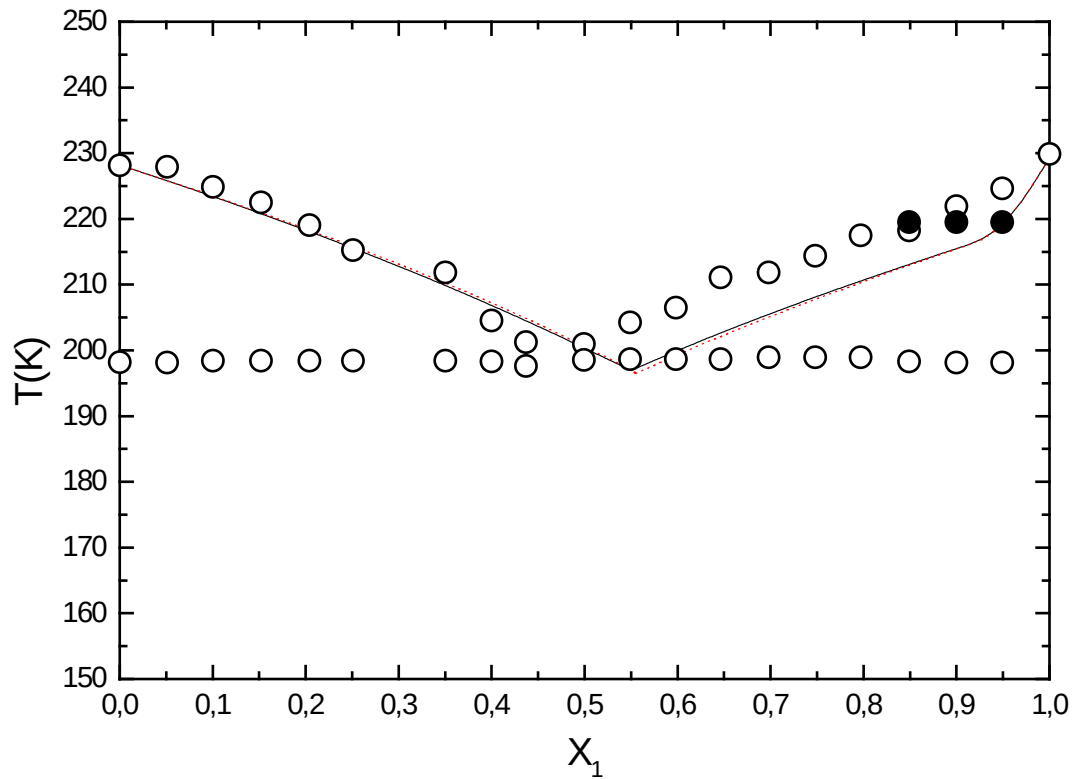


Figure (IV.8) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire Chlorocyclohexane (1) + Chlorobenzène(2).

Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs UNIFAC.

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.12)

Calcul DISQUAC des liquidus dans le binaire :
Hexane(1) + Chlorobenzène(2)

R1 = 3.9871 R2 = 3.3563
Q1 = 3.3241 Q2 = 2.4586

Paramètres quasi-chimiques :
Gab/RT= 0.000 Gad/RT= 0.160 Gbd/RT= 0.000
Hab/RT= 0.000 Had/RT=-0.210 Hbd/RT= 0.000

Paramètres dispersifs :
Gab/RT= 0.260 Gad/RT= 0.000 Gbd/RT=-0.010
Hab/RT= 0.562 Had/RT= 0.000 Hbd/RT=-0.056

Chaleur de fusion de (1)=13079.1cal/mol
Chaleur de fusion de (2)= 9598.2cal/mol

Temperature de fusion de (1)=177.80 K
Temperature de fusion de (2)=228.15 K

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	228.15	228.15
0.05	154.84	132.83	226.03	225.86
0.10	161.15	141.08	224.14	223.50
0.15	164.27	146.41	222.45	221.05
0.20	166.12	150.44	220.90	218.51
0.25	167.32	153.72	219.45	215.88
0.30	168.17	156.50	218.06	213.13
0.35	168.82	158.94	216.68	210.25
0.40	169.38	161.11	215.28	207.23
0.45	169.89	163.08	213.80	204.04
0.50	170.40	164.88	212.19	200.66
0.55	170.92	166.55	210.39	197.05
0.60	171.48	168.10	208.33	193.17
0.65	172.08	169.55	205.92	188.95
0.70	172.73	170.91	203.06	184.30
0.75	173.44	172.20	199.56	179.09
0.80	174.20	173.43	195.15	173.09
0.85	175.02	174.59	189.40	165.94
0.90	175.89	175.71	181.33	156.80
0.95	176.82	176.78	168.17	143.31
1.00	177.80	177.80	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.13)

Calcul DISQUAC des liquidus dans le binaire :
Heptane(1) + Chlorobenzène(2)

R1 = 4.5847 R2 = 3.3563
Q1 = 3.7897 Q2 = 2.4586

Paramètres quasi-chimiques :

Gab/RT= 0.000 Gad/RT= 0.160 Gbd/RT= 0.000
Hab/RT= 0.000 Had/RT=-0.210 Hbd/RT= 0.000

Paramètres dispersifs :

Gab/RT= 0.260 Gad/RT= 0.000 Gbd/RT=-0.010
Hab/RT= 0.562 Had/RT= 0.000 Hbd/RT=-0.056

Chaleur de fusion de (1)=14040.0cal/mol

Chaleur de fusion de (2)= 9598.2cal/mol

Temperature de fusion de (1)=182.77 K

Temperature de fusion de (2)=228.15 K

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)

0.00	-	-	228.15	228.15
0.05	161.20	138.02	226.07	225.86
0.10	167.01	146.31	224.29	223.50
0.15	169.73	151.64	222.73	221.05
0.20	171.26	155.66	221.34	218.51
0.25	172.23	158.93	220.04	215.88
0.30	172.92	161.70	218.78	213.13
0.35	173.48	164.12	217.51	210.25
0.40	173.99	166.28	216.18	207.23
0.45	174.49	168.23	214.74	204.04
0.50	175.02	170.02	213.14	200.66
0.55	175.58	171.66	211.30	197.05
0.60	176.18	173.19	209.18	193.17
0.65	176.84	174.63	206.67	188.95
0.70	177.55	175.98	203.66	184.30
0.75	178.30	177.25	200.00	179.09
0.80	179.11	178.46	195.41	173.09
0.85	179.96	179.61	189.45	165.94
0.90	180.86	180.71	181.18	156.80
0.95	181.80	181.76	167.84	143.31
1.00	182.77	182.77	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.14)

Calcul DISQUAC des liquidus dans le binaire :
Octane(1) + Chlorobenzène(2)

R1 = 5.1822 R2 = 3.3563
Q1 = 4.2552 Q2 = 2.4586

Paramètres quasi-chimiques :
Gab/RT= 0.000 Gad/RT= 0.160 Gbd/RT= 0.000
Hab/RT= 0.000 Had/RT=-0.210 Hbd/RT= 0.000

Paramètres dispersifs :
Gab/RT= 0.260 Gad/RT= 0.000 Gbd/RT=-0.010
Hab/RT= 0.562 Had/RT= 0.000 Hbd/RT=-0.056

Chaleur de fusion de (1)=20740.0cal/mol
Chaleur de fusion de (2)= 9598.2cal/mol

Temperature de fusion de (1)=216.42 K
Temperature de fusion de (2)=228.15 K

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	228.15	228.15
0.05	191.58	171.78	226.11	225.86
0.10	197.54	180.39	224.44	223.50
0.15	200.45	185.83	223.01	221.05
0.20	202.23	189.90	221.74	218.51
0.25	203.48	193.19	220.57	215.88
0.30	204.47	195.95	219.40	213.13
0.35	205.33	198.35	218.20	210.25
0.40	206.13	200.48	216.90	207.23
0.45	206.91	202.40	215.46	204.04
0.50	207.69	204.14	213.81	200.66
0.55	208.49	205.75	211.91	197.05
0.60	209.29	207.24	209.69	193.17
0.65	210.13	208.62	207.06	188.95
0.70	210.98	209.92	203.91	184.30
0.75	211.85	211.15	200.08	179.09
0.80	212.74	212.31	195.33	173.09
0.85	213.64	213.41	189.20	165.94
0.90	214.56	214.46	180.77	156.80
0.95	215.49	215.46	167.31	143.31
1.00	216.42	216.42	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.15)

Calcul DISQUAC des liquidus dans le binaire :
Décane(1) + Chlorobenzène(2)

R1 = 6.3773 R2 = 3.3563
Q1 = 5.1862 Q2 = 2.4586

Paramètres quasi-chimiques :
Gab/RT= 0.000 Gad/RT= 0.160 Gbd/RT= 0.000
Hab/RT= 0.000 Had/RT=-0.210 Hbd/RT= 0.000

Paramètres dispersifs :
Gab/RT= 0.260 Gad/RT= 0.000 Gbd/RT=-0.010
Hab/RT= 0.562 Had/RT= 0.000 Hbd/RT=-0.056

Chaleur de fusion de (1)=33130.0cal/mol
Chaleur de fusion de (2)= 9598.2cal/mol

Temperature de fusion de (1)=243.29 K
Temperature de fusion de (2)=228.15 K

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	228.15	228.15
0.05	220.82	205.67	226.20	225.86
0.10	225.74	213.30	224.72	223.50
0.15	228.17	218.04	223.53	221.05
0.20	229.72	221.52	222.47	218.51
0.25	230.90	224.31	221.45	215.88
0.30	231.90	226.63	220.38	213.13
0.35	232.81	228.64	219.22	210.25
0.40	233.68	230.40	217.89	207.23
0.45	234.52	231.98	216.36	204.04
0.50	235.36	233.41	214.57	200.66
0.55	236.18	234.72	212.47	197.05
0.60	237.00	235.93	210.02	193.17
0.65	237.82	237.06	207.13	188.95
0.70	238.63	238.10	203.71	184.30
0.75	239.43	239.09	199.61	179.09
0.80	240.22	240.02	194.57	173.09
0.85	241.00	240.90	188.19	165.94
0.90	241.78	241.74	179.54	156.80
0.95	242.54	242.53	165.98	143.31
1.00	243.29	243.29	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.16)

Calcul DISQUAC des liquidus dans le binaire :
Dodécane(1) + Chlorobenzène(2)

R1 = 7.5724 R2 = 3.3563
Q1 = 6.1172 Q2 = 2.4586

Paramètres quasi-chimiques :
Gab/RT= 0.000 Gad/RT= 0.160 Gbd/RT= 0.000
Hab/RT= 0.000 Had/RT=-0.210 Hbd/RT= 0.000

Paramètres dispersifs :
Gab/RT= 0.260 Gad/RT= 0.000 Gbd/RT=-0.010
Hab/RT= 0.562 Had/RT= 0.000 Hbd/RT=-0.056

Chaleur de fusion de (1)=34290.0cal/mol
Chaleur de fusion de (2)= 9598.2cal/mol

Temperature de fusion de (1)=263.54 K
Temperature de fusion de (2)=228.15 K

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	228.15	228.15
0.05	236.80	221.20	226.30	225.86
0.10	241.97	229.74	225.01	223.50
0.15	244.60	235.05	223.99	221.05
0.20	246.40	238.96	223.07	218.51
0.25	247.86	242.09	222.13	215.88
0.30	249.16	244.71	221.08	213.13
0.35	250.38	246.97	219.86	210.25
0.40	251.55	248.96	218.42	207.23
0.45	252.69	250.75	216.73	204.04
0.50	253.80	252.36	214.76	200.66
0.55	254.89	253.84	212.45	197.05
0.60	255.95	255.21	209.78	193.17
0.65	256.99	256.48	206.65	188.95
0.70	258.01	257.67	202.99	184.30
0.75	259.00	258.78	198.66	179.09
0.80	259.96	259.84	193.42	173.09
0.85	260.89	260.83	186.87	165.94
0.90	261.80	261.78	178.10	156.80
0.95	262.68	262.68	164.54	143.31
1.00	263.54	263.54	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.17)

Calcul DISQUAC des liquidus dans le binaire :
Hexane(1) + Chlorocyclohexane(2)

R1 = 3.9871 R2 = 4.0076
Q1 = 3.3241 Q2 = 2.9846

Paramètres quasi-chimiques :
Gac/RT= 0.000 Gad/RT= 2.305 Gcd/RT= 2.305
Hac/RT= 0.000 Had/RT= 3.772 Hcd/RT= 3.772

Paramètres dispersifs :
Gac/RT= 0.000 Gad/RT= 0.000 Gcd/RT= 0.000
Hac/RT= 0.000 Had/RT= 0.000 Hcd/RT= 0.000

Chaleur de fusion de (1)=13079.1cal/mol
Chaleur de fusion de (2)= 2040.1cal/mol

Temperature de fusion de (1)=177.80 K
Temperature de fusion de (2)=230.30 K

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)

0.00	-	-	230.30	230.30
0.05	144.64	132.83	219.98	219.72
0.10	152.73	141.08	215.65	215.41
0.15	157.52	146.41	213.55	213.00
0.20	160.86	150.44	211.48	210.50
0.25	163.38	153.72	209.43	207.90
0.30	165.37	156.50	207.40	205.19
0.35	166.99	158.94	205.38	202.36
0.40	168.35	161.11	203.34	199.39
0.45	169.50	163.08	201.29	196.26
0.50	170.50	164.88	199.19	192.94
0.55	171.38	166.55	197.01	189.40
0.60	172.17	168.10	194.73	185.59
0.65	172.89	169.55	192.30	181.46
0.70	173.56	170.91	189.64	176.91
0.75	174.20	172.20	186.64	171.81
0.80	174.84	173.43	183.14	165.96
0.85	175.48	174.59	178.79	158.98
0.90	176.15	175.71	172.87	150.08
0.95	176.91	176.78	163.18	136.97
1.00	177.80	177.80	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.18)

Calcul DISQUAC des liquidus dans le binaire :
Heptane(1) + Chlorocyclohexane(2)

R1 = 4.5847 R2 = 4.0076
Q1 = 3.7897 Q2 = 2.9846

Paramètres quasi-chimiques :
Gac/RT= 0.000 Gad/RT= 2.305 Gcd/RT= 2.305
Hac/RT= 0.000 Had/RT= 3.772 Hcd/RT= 3.772

Paramètres dispersifs :
Gab/RT= 0.000 Gad/RT= 0.000 Gbd/RT= 0.000
Hab/RT= 0.000 Had/RT= 0.000 Hbd/RT= 0.000

Chaleur de fusion de (1)=14040.0cal/mol
Chaleur de fusion de (2)= 2040.1cal/mol

Temperature de fusion de (1)=182.77 K
Temperature de fusion de (2)=230.30 K

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)
0.00	-	-	230.30	230.30
0.05	150.87	138.02	220.06	219.72
0.10	158.77	146.31	215.72	215.41
0.15	163.35	151.64	213.67	213.00
0.20	166.52	155.66	211.68	210.50
0.25	168.86	158.93	209.75	207.90
0.30	170.71	161.70	207.82	205.19
0.35	172.22	164.12	205.91	202.36
0.40	173.46	166.28	204.01	199.39
0.45	174.53	168.23	202.06	196.26
0.50	175.46	170.02	200.07	192.94
0.55	176.27	171.66	197.97	189.40
0.60	177.04	173.19	195.77	185.59
0.65	177.74	174.63	193.40	181.46
0.70	178.41	175.98	190.76	176.91
0.75	179.06	177.25	187.77	171.81
0.80	179.70	178.46	184.22	165.96
0.85	180.37	179.61	179.77	158.98
0.90	181.08	180.71	173.67	150.08
0.95	181.85	181.76	163.66	136.97
1.00	182.77	182.77	-	-

Chapitre IV : Application de modèles thermodynamiques

Tableau (IV.19)

Calcul DISQUAC des liquidus dans le binaire :
Chlorobenzene(1) + Chlorocyclohexane(2)

R1 = 3.3563 R2 = 4.0076
Q1 = 2.4586 Q2 = 2.9846

Paramètres quasi-chimiques :

Gcb/RT= 0.000 Gcd1/RT= 0.160 Gcd2/RT= 2.305
Hcb/RT= 0.000 Hcd1/RT=-0.210 Hcd2/RT= 3.772

Gbd1/RT= 0.000 Gbd2/RT= 0.000 Gd1d2/RT= 0.000
Hbd1/RT= 0.000 Hbd2/RT= 0.000 Hd1d2/RT= 0.000

Paramètres dispersifs :

Gcb/RT= 0.260 Gcd1/RT= 0.000 Gcd2/RT= 0.000
Hcb/RT= 0.560 Hcd1/RT= 0.000 Hcd2/RT= 0.000

Gbd1/RT=-0.010 Gbd2/RT= 0.867 Gd1d2/RT= 0.000
Hbd1/RT=-0.050 Hbd2/RT= 1.350 Hd1d2/RT= 0.000

Chaleur de fusion de (1) = 9598.2cal/mol
Chaleur de fusion de (2) = 2040.1cal/mol
Chaleur de transition de (2)= 9040.0cal/mol

Temperature de fusion de (1) =228.15 K
Temperature de fusion de (2) =230.30 K
Temperature de transition de (2)=220.00 K

Résultats des calculs :

x1	T1(K)	T1id(K)	T2(K)	T2id(K)

0.00	-	-	230.30	230.30
0.05	146.35	143.31	219.38	219.72
0.10	158.45	156.80	215.18	215.41
0.15	166.84	165.94	212.62	213.00
0.20	173.60	173.09	209.97	210.50
0.25	179.43	179.09	207.18	207.90
0.30	184.66	184.30	204.19	205.19
0.35	189.44	188.95	201.10	202.36
0.40	193.84	193.17	197.85	199.39
0.45	197.93	197.05	194.42	196.26
0.50	201.71	200.66	190.88	192.94
0.55	205.22	204.04	187.17	189.40
0.60	208.47	207.23	183.34	185.59
0.65	211.49	210.25	179.37	181.46
0.70	214.28	213.13	175.22	176.91
0.75	216.89	215.88	170.86	171.81
0.80	219.34	218.51	166.15	165.96
0.85	221.64	221.05	160.74	158.98
0.90	223.85	223.50	154.01	150.08
0.95	226.01	225.86	143.85	136.97
1.00	228.15	228.15	-	-

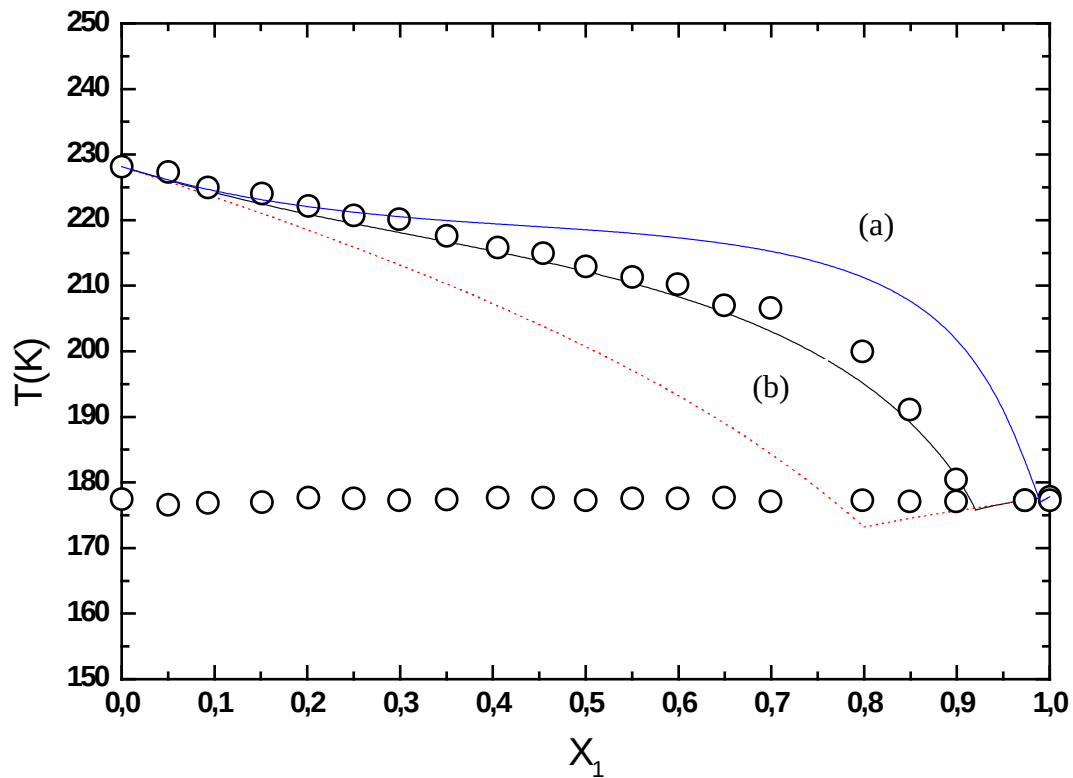


Figure (IV.9): Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire
n-Hexane (1) + Chlorobenzène (2).
Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs DISQUAC. (a) : chlore aliphatique ; (b) : chlore aromatique)

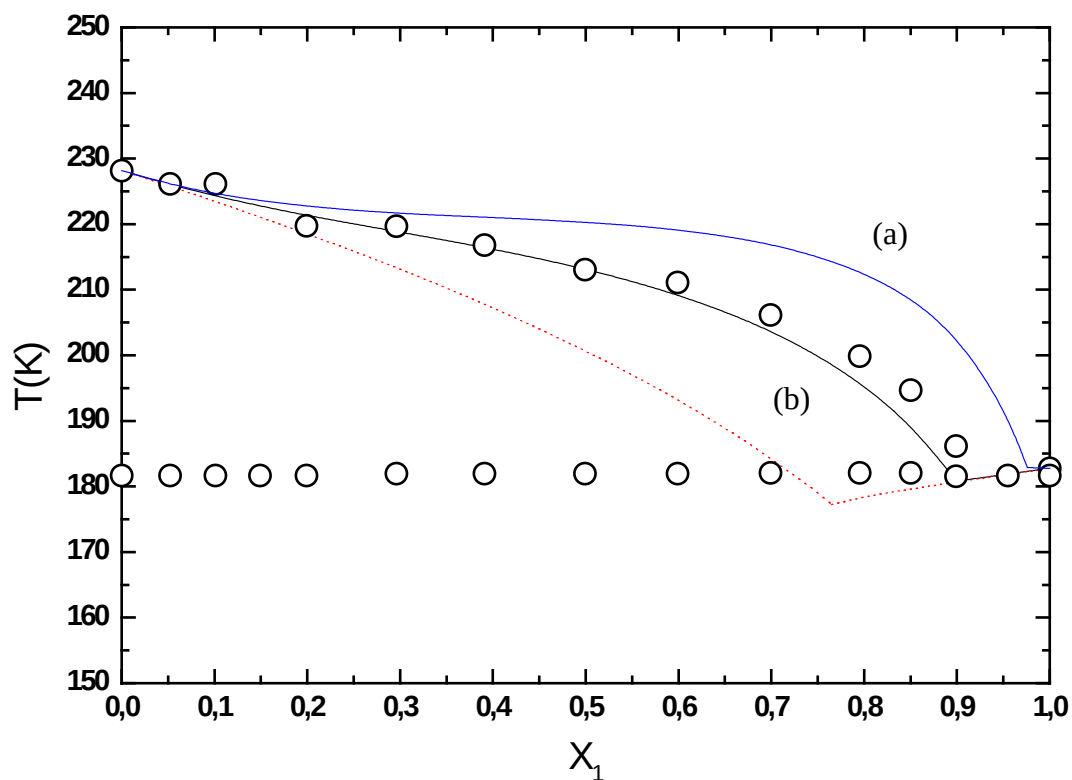


Figure (IV.10) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire n-Heptane (1) + Chlorobenzène (2).
 Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
 ligne continue : calculs DISQUAC. (a) : chlore aliphatique ; (b) : chlore aromatique)

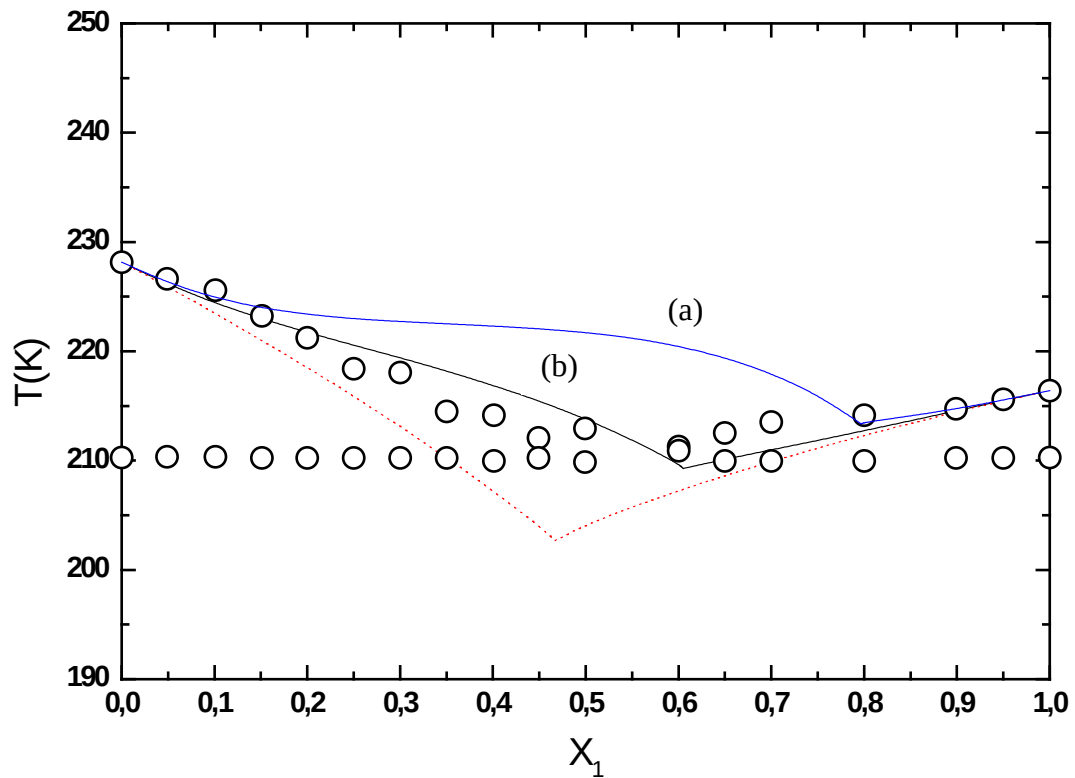


Figure (IV.11) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire n-Octane (1) + Chlorobenzène (2).

Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs DISQUAC. (a) : chlore aliphatique ; (b) : chlore aromatique)

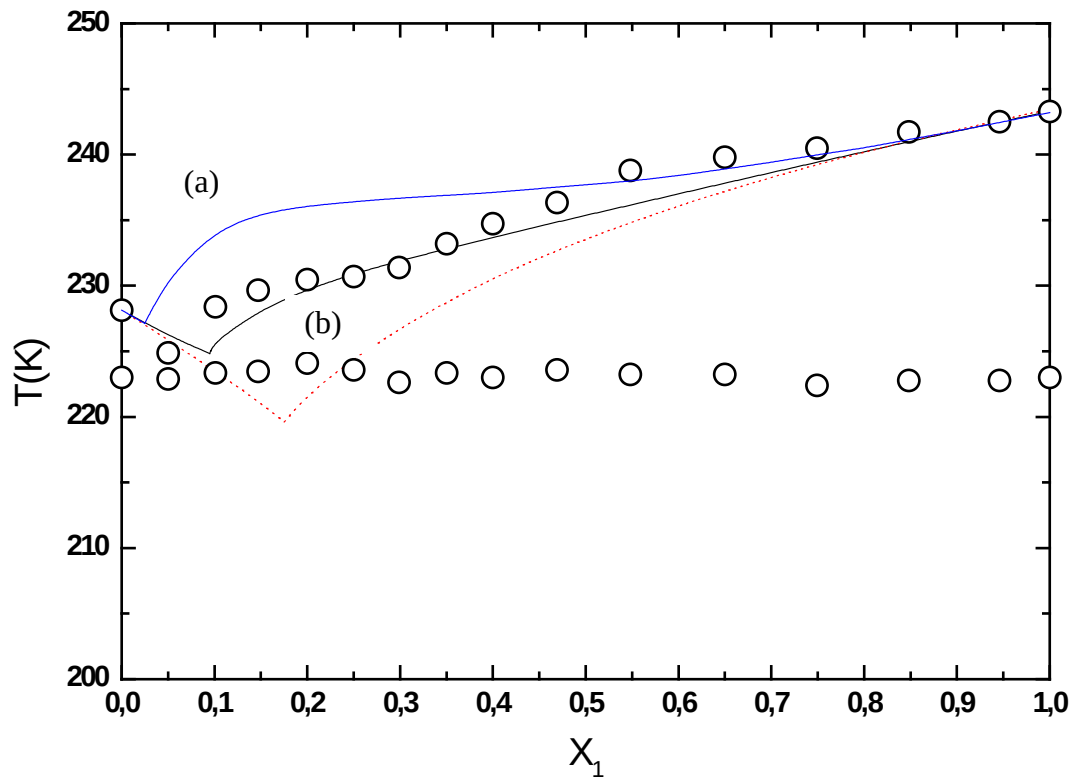


Figure (IV.12) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire n-Décane (1) + Chlorobenzène (2).
Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs DISQUAC. (a) : chlore aliphatique ; (b) : chlore aromatique)

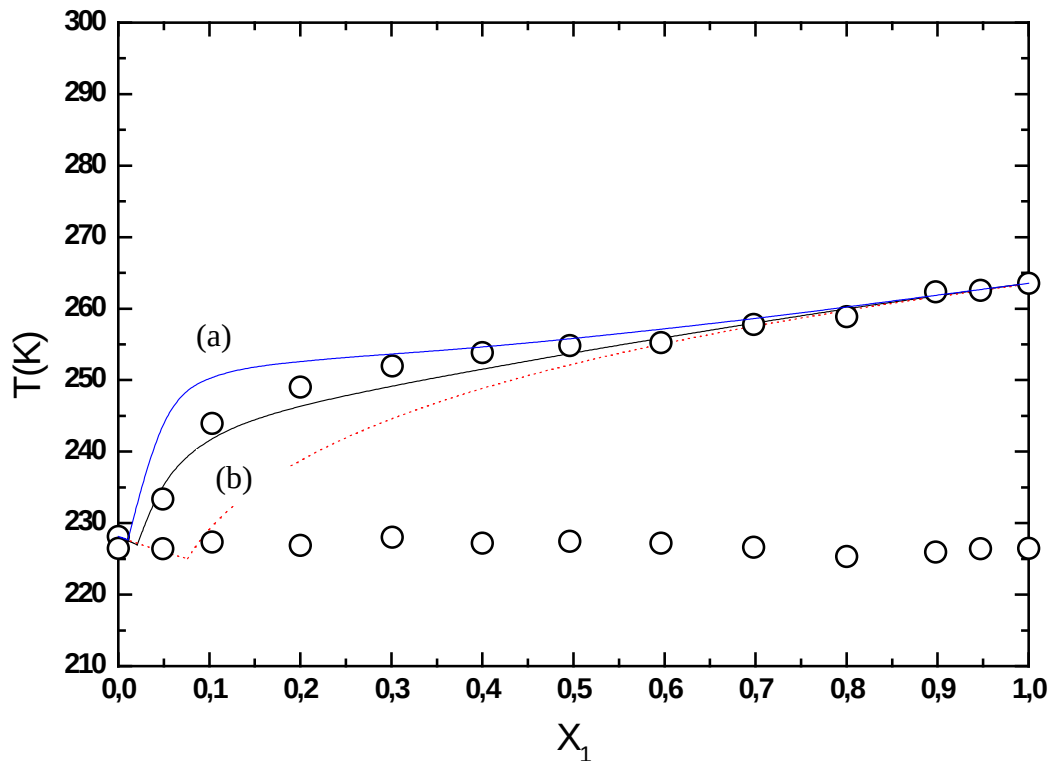


Figure (IV.13) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire n-Dodécane (1) + Chlorobenzène (2).

Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs DISQUAC.((a) :chlore aliphatique ;(b) :chlore aromatique)

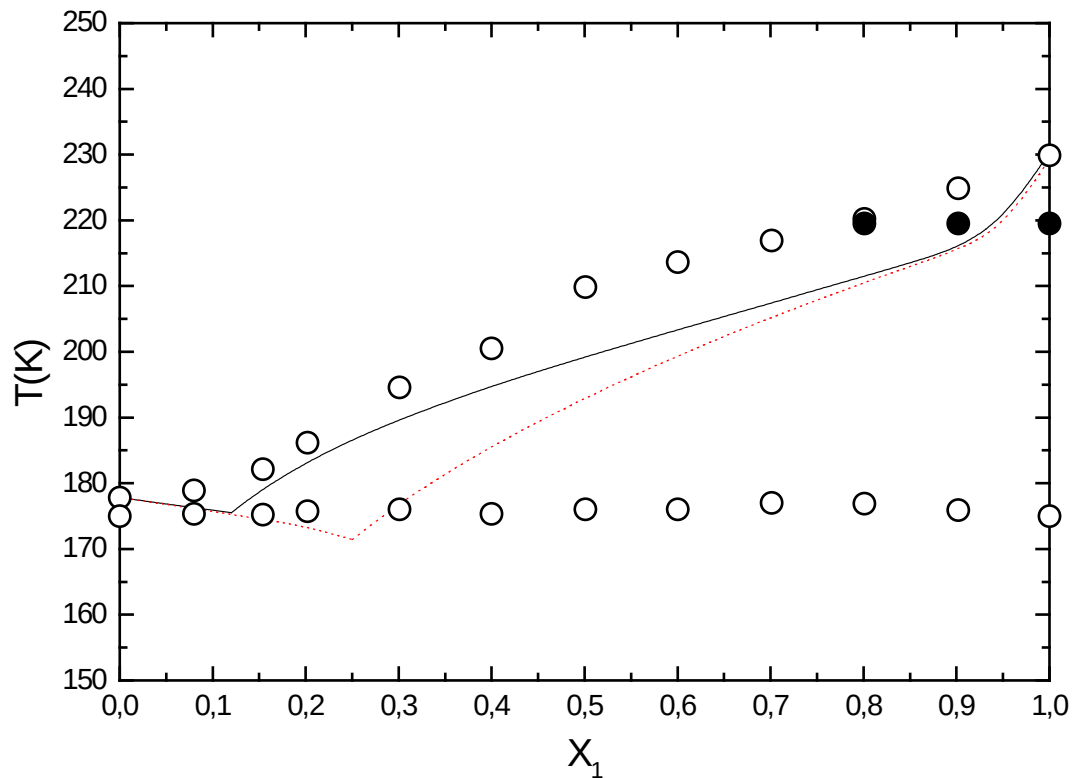


Figure (IV.14) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire
Chlorocyclohexane (1) + n-Hexane (2).

Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs DISQUAC.

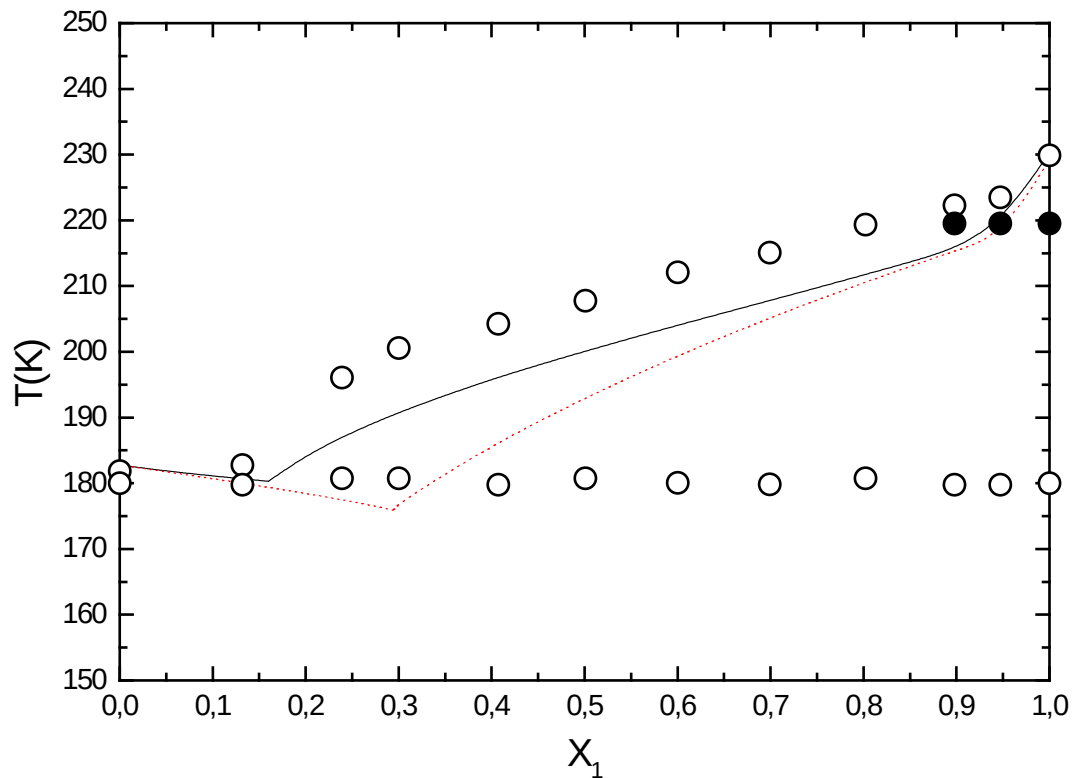


Figure (IV.15) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire Chlorocyclohexane (1) + n-Heptane (2).
Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue : calculs DISQUAC.

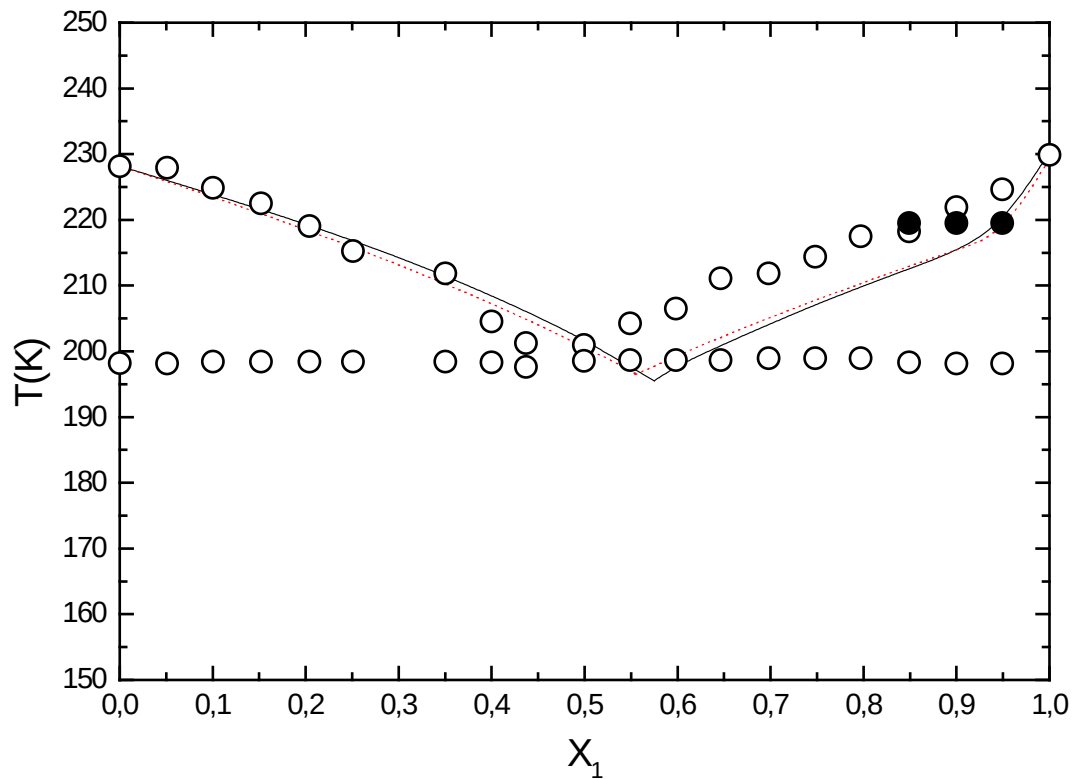
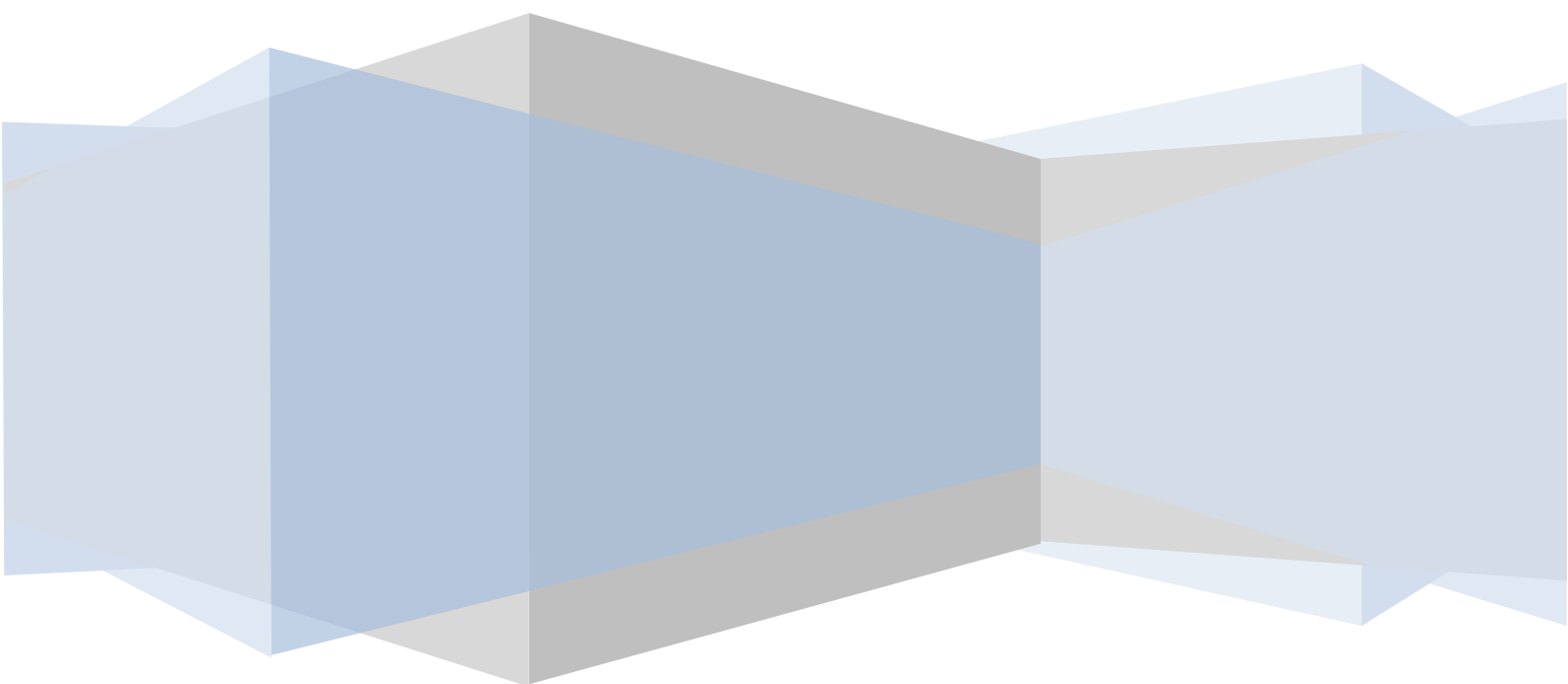


Figure (IV.16) : Diagramme d'équilibre liquide – solide du système binaire Chlorocyclohexane (1) + Chlorobenzene(2).

Points : Mesures ; ligne discontinue : solubilité idéale ;
ligne continue calculs DISQUAC.

Conclusion générale



Conclusion générale :

Sur la partie expérimentale

Les diagrammes d'équilibre liquide – solide de systèmes binaires ont été mesurés. Ces systèmes binaires sont formés de chlorobenzène avec une série d'alcane linéaires, de chlorocyclohexane avec l'hexane, l'heptane et le chlorobenzène.

Dans tous les systèmes binaires étudiés :

- (i) Il y a miscibilité totale à l'état liquide
- (ii) Il n'y a pas de miscibilité à l'état solide
- (iii) Il n'y a pas de formation de composés intermédiaires.

Il faut remarquer que le chlorocyclohexane présente deux transitions solides dont l'une est plus basse que l'eutectique.

Les diagrammes d'équilibre liquide – solide formés par le chlorobenzène et les cinq alcanes linéaires présentent des lignes de liquidus simples se coupant en un point eutectique.

Sur les trois diagrammes d'équilibre liquide – solide où on a le chlorocyclohexane, la première transition solide est apparente à 220.00 K. Le liquidus relatif au chlorocyclohexane change légèrement de courbure à la température de transition.

Les différents liquidus sont assez bien corrélés par un polynôme de degrés approprié.

Il n'y a pas de valeurs de comparaisons pour ces systèmes binaires dans la littérature. Les résultats obtenus dans ce travail sont donc originaux et contribuent de ce fait à l'enrichissement des tables de données thermodynamiques.

Sur la partie théorique

Le modèle UNIFAC original :

Dans les tables UNIFAC, les paramètres nécessaires aux calculs sont disponibles. Le groupe chlore sur le cycle benzénique est défini différemment que celui sur le cyclohexane. Les résultats obtenus par UNIFAC corrigent un peu l'écart à l'idéalité.

Le modèle DISQUAC

Dans l'application du modèle DISQUAC pour les systèmes étudiés, nous avons constaté que l'utilisation des paramètres concernant les contacts alcane – chlore (ad) et benzène – chlore (bd) existant dans la littérature ne donnent pas de bons résultats.

En effet ces paramètres ont été ajustés sur des propriétés de mélanges binaires formés d'alcane, de chloroalcane et d'un composé aromatique tel que le benzène. Le groupe chlore est dans ce cas entouré d'un radical alkyl. Dans notre cas (chlorobenzène) le chlore fixé sur un radical phényl..

Les paramètres du groupe chlore (phényl) ont donc été réajustés sur les résultats expérimentaux d'enthalpie libre d'excès G^E et d'enthalpie d'excès H^E .

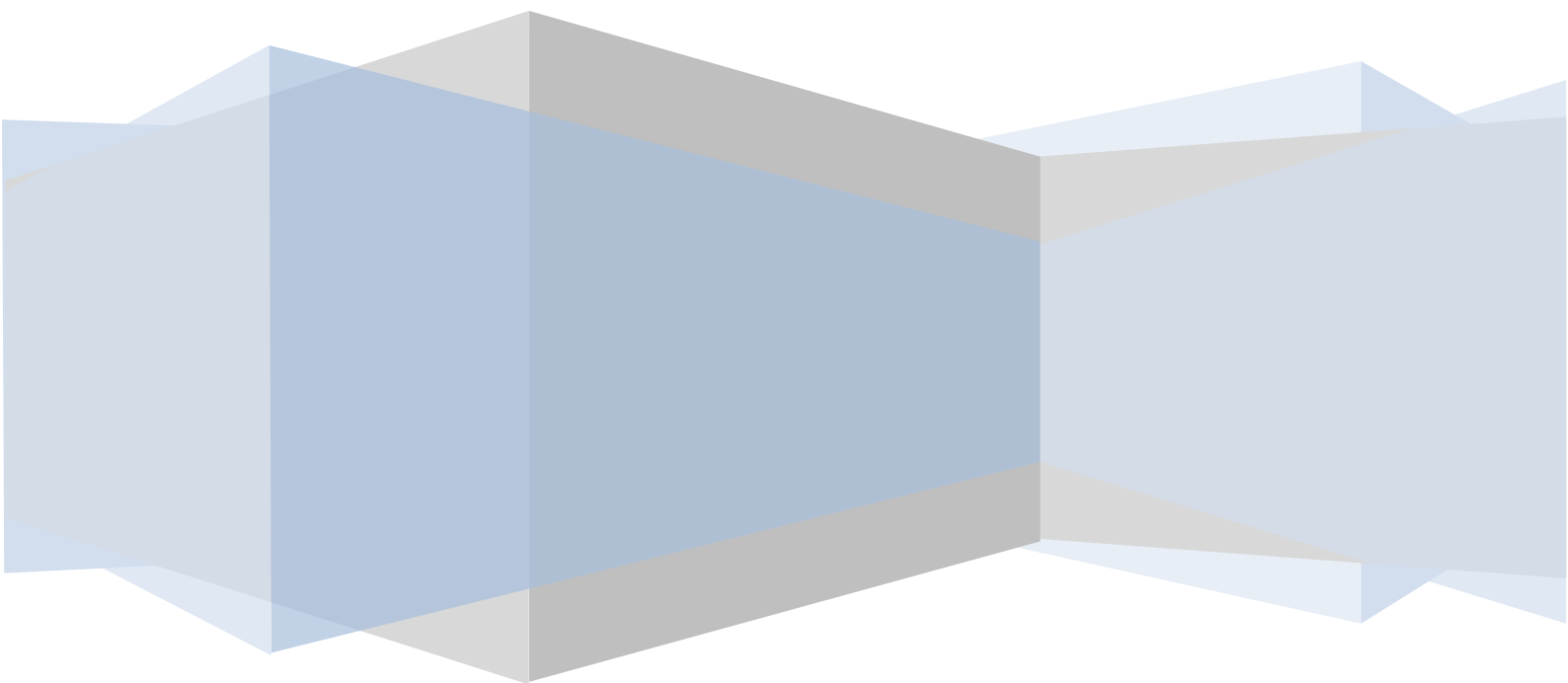
Les paramètres énergétiques du groupe chlore fixé sur le chlorocyclohexane ont été considérés comme étant les mêmes que ceux utilisés dans les chloroalcane linéaires et primaires.

Tous ces paramètres ont ensuite été utilisés pour le calcul des diagrammes d'équilibre de phase liquide – solide des systèmes binaires étudiés.

Dans l'ensemble les résultats obtenus par le modèle DISQUAC reproduisent assez bien les données expérimentales. Qualitativement ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus par le modèle UNIFAC.

Ces derniers résultats ont été obtenus avec la compilation de nouveaux paramètres DISQUAC pour le groupe chlore fixé sur le noyau aromatique.

Bibliographie



- [1] H. V. Kehiaian, J. P. E. Grolier, G. C. Benson, J. Chem. Phys. 15, 1031 (1978).
- [2] H. V. Kehiaian, Pure Appl. Chem. 57, 15 (1985).
- [3] H. V. Kehiaian, conf. proc., national physical laboratory Teddington Middlesex , U.K.,11-12 .I. P .C Sciences and technology press , PP .121-136 (1978).
- [4] Aa. Fredenslund, J. Gmehling and Rasmussen, Vle using unifac Edition el sevrer, Amsterdam (1977).
- [5] S. Skjold-Jorgensen., B. Kolbe, J. Gmehling, P. Rsmussen, Ind .Eng. Chem. Process Des. Dev. 18, 714 (1979).
- [6] D. Tiegs, J. Gmeling, P. Rasmissen, A. Fredenslund, vapor-liquid Ind. Eng. Chem. process Dess. Dev. 26, 159 (1987).
- [7] H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller, J. Gemhling , Ind, Eng. Chem. Res. 30, 2352 (1991)
- [8] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, The Propperties of gases and liquids Forth Edition. McGraw-Hill Book company (1986).
- [9] J. M. Prausnitz, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, prentice-Hall , INC (1968).
- [10] M. Nohair, ELS des systèmes binaries, cours de chimie du solide, université de paris VI (2005).
- [11]P. W. Atkins, The element of physical chemistry. Second eddition, oxford university press, New York (1996).
- [12] J. Vidal, Thermodynamique-Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Ed. Technip, Paris (1997).
- [13] Dejean, Rev. Metal., 2, 1905, p160 et 42, 1929, p.31.
- [14] A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, Analyse thermique T.1 : les changements de phase 55. Quai des Grands-augustins. Paris 6^e (1972).
- [15] E. S. Watson, M. J. O'neil, J. Justin and N. Brenner, Anal. Chem. 36, 1233 (1964).

- [16] Dejean, Rev. Metal., 2, 1905, p160 et 42, 1929, p.31.
- [17] B. Belhachemi, Thermodynamique des solutions, office des publications universitaires, alger (1993).
- [18] F. D. Rossini, W. J. Taylor, J. RES. Nation, Bur , Stand 32 (1944) 197 (RP158)
- [19] W. M. Smit, Rec. Trav. Chim. 75, 1309 (1956).
- [20] J. Jose, M. A. Michou-Saucet et L. M. Riollot, Thermochim. Acta 68 (1983) 207
- [21] N. J. Harrison . Thermoelectric properties and design data for temperature measurements Technical Bull., n° 159., .1959.
- [22] Termocouples , catalogue ENS-Z (1959), Leeds and Northrup Co.
- [23] West Instrument Corporation, 525 N. Noble St., Chicago III U.S.A.
- [24] N. R. Thielke and R. L. Shepard dans High Temperature thermo-couples based on carbon and its modifications , High Temperature Thermometry Seminar.
- [25] O. Dahmani, Thèse de magister, U.S.T.H.B, Alger (1985)
- [26] A. Dahmani, Thèse de magister, U.S.T.H.B, Alger (1986)
- [27] J. M. Prausnitz, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, Prentice-Hall, INC (1968).
- [28] E. A. Guggenheim, Mixtures, Oxford University Press , London , pp 250 (1952).
- [29] B. A. Guggenheim, mixtures, Clarendon Press, Oxford (1952).
- [30] A. Bondi, J. Wiley , Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses, Wiley, New York , p 502 (1968).
- [31] R. Wittig, J. Lohmann, and J. Gmehling (2003) Ind. Eng. Chem. Res. 42, 183-188.
- [32]] P. R. Garrett, J. M. Pollock, et K. W. Morcom, J. Chem. Thermodyn., 3(1971) 135
- [33] B. Marongiu, A. Piras , S. Porcedda and E. Tuveri, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 91 (2008) 1, 37-46)

[34] T. Kimura, Y.Takahachi, T.Kamiyama and M. Fujisawa, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 91 (2008) 1, 37-46)

Annexe

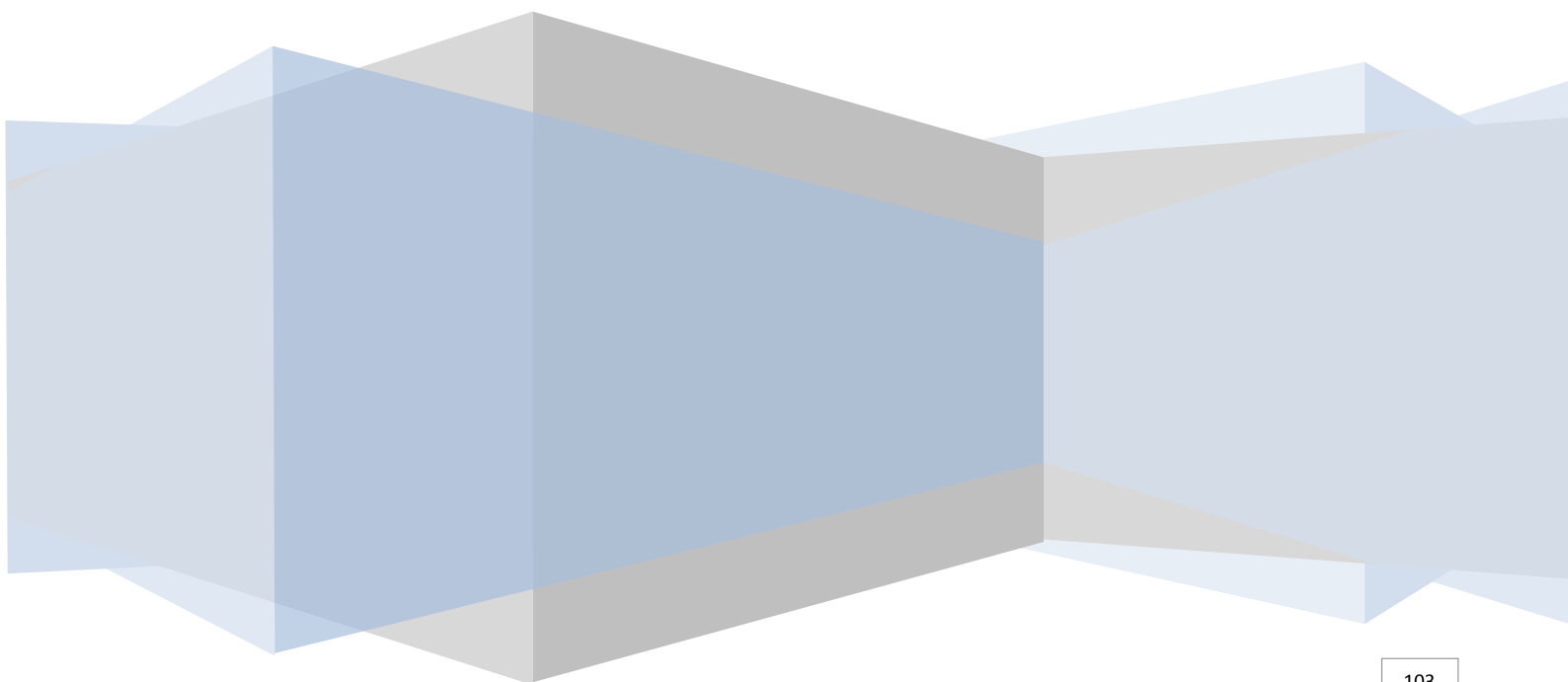


Table 1 :

UNIFAC Structural Groups and Examples of Their Use

Group	Symbol	Rk	Qk	Example
1	alkane group			
	CH ₃ (end group of chain)	0.9011	0.848	ethane: 2*CH ₃
	CH ₂ (middle group of chain)	0.6744	0.540	n-butane: 2*CH ₃ 2*CH ₂
	CH (middle group of chain)	0.4469	0.228	isobutane: 3*CH ₃ 1*CH
	C (bonded to 4 other C)	0.2195	0.0	neopentane: 4*CH ₃ 1*C
2	alpha-olefin group			
	CH ₂ =CH	1.3454	1.176	hexene-1: 1*CH ₃ 3*CH ₂ 1*CH ₂ =CH
	CH=CH	1.1167	0.867	hexene-2: 1*CH ₃ 2*CH ₂ 1*CH=CH
	CH ₂ =C	1.1173	0.988	2-methyl-1-butene: 2*CH ₃ 1*CH ₂ 1*CH ₂ =CH
	CH=C	0.8886	0.676	2-methyl-2-butene: 2*CH ₃ 1*CH=C
	C=C	0.6605	0.485	2,3-dimethylbutene: 4*CH ₃ 1*C=C
3	aromatic carbon			
	ACH	0.5313	0.400	naphthalene: 8*ACH 2*AC
	AC	0.3652	0.120	styrene: 1*CH ₂ =CH 5*ACH 1*AC
4	aromatic carbon-alkane			
	ACCH ₃	1.2663	0.968	toluene: 5*ACH 1*ACCH ₃
	ACCH ₂	1.0396	0.660	ethylbenzene: 5*ACH 1*ACCH ₂ 1*CH ₃
	ACCH	0.8121	0.348	cumene: 2*CH ₃ 5*ACH 1*ACCH
5	alcohol			
	OH	1.0000	1.200	propanol-2: 2*CH ₃ 1*CH 1*OH

Table 1 : (suite)

methanol			
6	CH3OH	1.4311 1.432	methanol: 1*CH3OH
water			
7	H2O	0.92 1.4	water: 1*H2O
aromatic carbon-alcohol			
8	ACOH	0.8952 0.68	phenol: 5*ACH 1*ACOH
carbonyl			
9	CH3CO	1.6724 1.448	butanone: 1*CH3 1*CH2 1*CH3CO
	CH2CO	1.4457 1.180	pentanone-3: 2*CH3 1*CH2 1*CH2CO
aldehyde			
10	HCO	0.9980 0.948	propionaldehyde: 1*CH3 1*CH2 1*HCO
acetate group			
11	CH3COO	1.9031 1.728	butyl acetate: 1*CH3 3*CH2 1*CH3COO
	CH2COO	1.6764 1.420	methyl propionate: 2*CH3 1*CH2COO
formate group			
12	HCOO	1.2420 1.188	ethyl formate: 1*CH3 1*CH2 1*HCOO
ether			
13	CH3O	1.1450 1.088	dimethyl ether: 1*CH3 1*CH3CO
	CH2O	0.9183 0.780	diethyl ether: 2*CH3 1*CH2 1*CH2O
	CHO	0.6908 0.468	diisopropyl ether: 4*CH3 1*CH 1*CHO
	THF	0.9183 1.100	tetrahydrofuran: 3*CH2 1*THF

Table 1 : (suite)

14	primary amine			

	CH3NH2	1.5959	1.544	methylamine: 1*CH3NH
	CH2NH2	1.3692	1.236	ethylamine 1*CH3 1*CH2NH2
	CHNH2	1.1417	0.924	isopropyl amine: 2*CH3 1*CHNH2
15	secondary amine group			

	CH3NH	1.4337	1.244	dimethylamine: 1*CH3 1*CH3NH
	CH2NH	1.2070	0.936	diethylamine: 2*CH3 1*CH2 1*CH2NH
	CHNH	0.9795	0.624	diisopropyl amine: 4*CH2 1*CH 1*CHNH
16	tertiary amine			

	CH3N	1.1865	0.940	trimethylamine: 2*CH3 1*CH3N
	CH2N	0.9597	0.632	triethylamine: 3*CH3 2*CH2 1*CH2N
17	aromatic amine			

	ACNH2	1.0600	0.816	aniline: 5*ACH 1*ACNH2
18	pyridine			

	C5H5N	2.9993	2.113	pyridine: 1*C5H5N
	C5H4N	2.8332	1.833	2-methylpyridine: 1*CH3 1*C5H4N
	C5H3N	2.6670	1.553	2 3-dimethylpyridine: 2*CH3 1*C5H3N
19	CCN			

	CH3CN	1.8701	1.724	acetonitrile: 1*CH3CN
	CH2CN	1.6434	1.416	propionitrile: 1*CH3 1*CH2CN
20	COOH			

	COOH	1.3013	1.224	acetic acid: 1*CH3 1*COOH
	HCOOH	1.5280	1.532	formic acid: 1*HCOOH

Table 1 : (suite)

21	CCl			

	CH2Cl	1.4654	1.264	butane-1-chloro: 1*CH3 2*CH2 1*CH2Cl
	CHCl	1.2380	0.952	propane-2-chloro: 2*CH3 1*CHCl
	CCl	1.0106	0.724	2-methylpropane-2-chloro: 2*CH3 1*CCl
22	CCl2			

	CH2Cl2	2.2564	1.998	methane-dichloro: 1*CH2Cl2
	CHCl2	2.0606	1.684	ethane-1,1-dichloro: 1*CH3 1*CHCl2
	CCl2	1.8016	1.448	propane-2,2-dichloro: 2*CH3 1*CCl2
23	CCl3			

	CHCl3	2.8700	2.410	chloroform: 1*CHCl3
	CCl3	2.6401	2.184	ethane-1,1,1-trichloro: 1*CH3 1*CCl3
24	CCl4			

	CCl4	3.3900	2.910	methane-tetrachloro: 1*CCl4
25	aromatic chloro			

	ACCl	1.1562	0.844	benzene-chloro: 5*ACH 1*ACCl
26	CNO2			

	CH3NO2	2.0086	1.868	nitromethane: 1*CH3NO2
	CH2NO2	1.7818	1.560	propane-1-nitro: 1*CH3 1*CH2 1*CH2NO2
	CHNO2	1.5544	1.248	propane-2-nitro: 2*CH3 1*CHNO2
27	aromatic nitro			

	ACNO2	1.4199	1.104	benzene-nitro: 5*ACH 1*ACNO2

Table 1 : (suite)

28	carbon disulphide			

	CS2	2.0570	1.650	carbon disulphide: 1*CS2
29	CH3SH			

	CH3SH	1.8770	1.676	methanethiol: 1*CH3SH
	CH2SH	1.6510	1.368	ethanethiol: 1*CH3 1*CH2SH
30	furfural			

	furfural	3.1680	2.484	furfural: 1*furfural
31	ethanediol			

	DOH	2.4088	2.248	1,2-ethanediol: 1*DOH
32	iodo compounds			

	I	1.2640	0.992	iodoethane: 1*CH3 1*CH2 1*I
33	bromo compounds			

	Br	0.9492	0.832	bromoethane: 1*CH3 1*CH2 1*Br
34	carbon triple bond			

	CH{triple}C	1.2920	1.088	hexyne-1: 1*CH3 3*CH2 1*CH{triple}C
	C{triple}C	1.0613	0.784	hexyne-2: 2*CH3 2*CH2 1*C{triple}C
35	dimethylsulphoxide			

	DMSO	2.8266	2.472	dimethylsulfoxide: 1*DMSO

Table 1 : (suite)

36	acrylonitrile			

	acrylnitrile	2.3144	2.052	acrylnitrile: 1*acrylnitrile
37	Cl, double bonded carbon			

	Cl-C=C	0.7910	0.724	ethene-trichloro: 1*CH=C 3*Cl-(C=C)
38	aromatic fluoro			

	ACF	0.6948	0.524	hexafluorobenzene: 6*ACF
39	DMF			

	DMF	3.0856	2.736	n,n-dimethylformamide: 1*DMF
	HCON(CH ₂) ₂	2.6322	2.120	n,n-diethylformamide: 2*CH ₃ 1*HCON(CH ₂) ₂
40	CF ₂			

	CF ₃	1.4060	1.380	perfluorohexane: 2*CF ₃ 4*CF ₂
	CF ₂	1.0105	0.920	
	CF	0.6150	0.460	perfluoromethylcyclohexane: 1*CF ₃ 5*CF ₂ 1*CF
41	acrylate			

	C00	1.3800	1.200	methyl acrylate: 1*CH ₃ 1*CH ₂ =CH 1*C00
42	SiH ₂			

	SiH ₃	1.6035	1.263	methylsilane: 1*CH ₃ 1*SiH ₃
	SiH ₂	1.4443	1.006	diethylsilane: 2*CH ₃ 2*CH ₂ 1*SiH ₂
	SiH	1.2853	0.749	heptamethyltrisiloxane: 7*CH ₃ 2*SiO 1*SiH
	Si	1.0470	0.410	heptamethyldisiloxane: 6*CH ₃ 1*SiO 1*Si

Table 1 : (suite)

43	SiO			

	SiH2O	1.4838	1.062	1,3-dimethyldisiloxane: 3*CH3 1*SiH2O 1*SiH2
	SiHO	1.3030	0.764	1,1,3,3-tetramethyldisiloxane: 4*CH3 1*SiHO 1*SiH
	SiO	1.1044	0.466	octamethylcyclotetrasiloxane: 8*CH3 4*SiO
44	methylpyrrolidone			

	NMP	3.9810	3.200	n-methylpyrrolidone: 1*NMP
45	CClF			

	CCl3F	3.0356	2.644	trichlorofluoromethane: 1*CCl3F
	CCl2F	2.2287	1.916	tetrachloro-1,2-difluoroethane: 2*CCl2F
	HCCl2F	2.4060	2.116	dichlorofluoromethane: 1*HCCl2F
	HCClF	1.6493	1.416	1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane: 1*CF3 1*HCClF
	CClF2	1.8174	1.648	1,2-dichlorotetrafluoroethane: 2*CClF2
	HCClF2	1.9670	1.828	chlorodifluoromethane: 1*HCClF2
	CClF3	2.1721	2.100	chlorotrifluoromethane: 1*CClF3
	CCl2F2	2.6243	2.376	dichlorodifluoromethane: 1*CCl2F2
46	CON			

	CONH2	1.4515	1.248	acetamide: 1*CH3 1*CONH2
	CONHCH3	2.1905	1.796	n-methylacetamide: 1*CH3 1*CONHCH3
	CONHCH2	1.9637	1.488	n-ethylacetamide: 2*CH3 1*CONHCH2
	CON(CH3)2	2.8589	2.428	n,n-dimethylacetamid: 1*CH3 1*CON(CH3)2
	CONCH3CH2	2.6322	2.120	n,n-methylethylacetamid: 2*CH3 1*CONCH3CH2
	CON(CH2)2	2.4054	1.812	n,n-diethylacetamid: 3*CH3 1*CON(CH2)2
47	OCCOH			

	C2H5O2	2.1226	1.904	2-ethoxyethanol: 1*CH3 1*CH2 1*C2H5O2
	C2H4O2	1.8952	1.592	2-ethoxy-1-propanol: 2*CH3 1*CH2 1*C2H4O2

Table 1 : (suite)

48	CH2S			

	CH3S	1.6130	1.368	dimethylsulphide: 1*CH3 1*CH3S
	CH2S	1.3863	1.060	diethylsulphide: 2*CH3 1*CH2 1*CH2S
	CHS	1.1589	0.748	diisopropylsulphide: 4*CH3 1*CH 1*CHS
49	morpholine			

	morpholine	3.4740	2.796	morpholine: 1*MORPH
50	thiophene			

	C4H4S	2.8569	2.140	thiophene: 1*C4H4S
	C4H3S	2.6908	1.860	2-methylthiophene: 1*CH3 1*C4H3S
	C4H2S	2.5247	1.580	2 3-dimethylthiophene: 2*CH3 1*C4H2S
52	sulphones			

	CH2SuCH2	2.6869	2.120	sulfolane: 1*CH2SuCH2 2*CH3
	CH2SuCH	2.4595	1.808	2,4 dimethyl sulfolane: 1*CH2SuCH 1*CH3 1*CH2 1*CH
53	oxides			

	CH2OCH2	1.5926	1.320	ethylene oxide: 1*CH2OCH2
	CH2OCH	1.3652	1.008	1,2-propylene oxied: 1*CH3 1*CH2OCH
	CH2OC	1.1378	0.780	1,2-epoxy-2-methylpropane: 2*CH3 1*CH2OC
	CHOCH	1.1378	0.696	2,3 epoxybutane: 2*CH3 1*CHOCH
	CHOC	0.9103	0.468	2,3-epoxy-2-methylbutane: 3*CH3 1*CHOCH
	COC	0.6829	0.240	2,3-epoxy-2 3-dimethylbutane: 4*CH3 1*COC
54	anhydrides			

	O=COC=O	1.7732	1.520	acetic anhydride: 2*CH3 1*O=COC=O

Table 1 : (suite)

55 aromatic nitrile

AC-CN

1.3342 0.996

benzonitrile: 5*ACH 1*AC-CN

56 aromatic bromo

AC-Br

1.3629 0.972

bromobenzene: 5*ACH 1*AC-Br

Table 2 : UNIFAC Energy Interaction Parameters

i j a(i,j)	i j a(i,j)	i j a(i,j)	i j a(i,j)	i j a(i,j)
1 1 0.0000	1 7 1318.0	1 16 206.60	11 25 442.40	1 39 485.30
2 1 -35.360	2 7 270.60	2 16 61.110	12 25 24.280	2 39 -70.450
3 1 -11.120	3 7 903.80	3 16 90.490	13 25 134.80	3 39 245.60
4 1 -69.700	4 7 5695.0	4 16 23.500	14 25 30.050	4 39 5629.0
5 1 156.40	5 7 353.50	5 16 -323.00	15 25 -18.930	5 39 -143.90
6 1 16.510	6 7 -181.00	6 16 53.900	16 25 -181.90	6 39 -172.40
7 1 300.00	7 7 0.0000	7 16 304.00	17 25 617.50	7 39 319.00
8 1 275.80	8 7 -601.80	9 16 -169.00	18 25 -2.17	9 39 -61.700
9 1 26.76	9 7 472.50	11 16 -196.70	19 25 -4.6240	10 39 -268.80
10 1 505.70	10 7 480.80	13 16 5422.3	20 25 -79.080	11 39 85.330
11 1 114.80	11 7 200.80	14 16 -41.110	21 25 153.00	12 39 308.90
12 1 329.30	12 7 124.63	15 16 -189.20	22 25 223.10	13 39 254.80
13 1 83.360	13 7 -314.70	16 16 0.0000	23 25 192.10	14 39 -164.00
14 1 -30.480	14 7 -330.48	17 16 -24.46	24 25 -75.970	15 39 -255.22
15 1 65.330	15 7 -448.20	19 16 -446.86	25 25 0.0000	16 39 22.050
16 1 -83.980	16 7 -598.80	21 16 151.38	26 25 132.90	17 39 -334.40
17 1 1139.0	17 7 -341.60	22 16 -141.40	27 25 -123.10	19 39 -151.50
18 1 -101.60	18 7 -332.90	23 16 -293.70	33 25 -185.30	20 39 -228.00
19 1 24.820	19 7 242.80	24 16 316.90	35 25 -334.12	21 39 6.57
20 1 315.30	20 7 -66.170	25 16 2951.0	39 25 -374.16	22 39 -160.28
21 1 91.460	21 7 698.20	35 16 -257.2	40 25 33.95	24 39 498.60
22 1 34.010	22 7 708.70	38 16 116.50	41 25 1107.0	25 39 5143.14
23 1 36.700	23 7 826.76	39 16 -185.20	44 25 161.50	26 39 -223.10
24 1 -78.450	24 7 1201.0	1 17 920.70	47 25 7.0820	29 39 78.920
25 1 106.80	25 7 -274.50	2 17 749.30	1 26 661.50	31 39 302.20
26 1 -32.690	26 7 417.90	3 17 648.20	2 26 357.50	33 39 336.25
27 1 5541.0	27 7 360.70	4 17 664.20	3 26 168.00	34 39 -119.80
28 1 -52.650	28 7 1081.0	5 17 -52.390	4 26 3629.0	35 39 -97.710
29 1 -7.4810	30 7 23.480	6 17 489.70	5 26 256.50	36 39 -8.8040
30 1 -25.310	31 7 -137.40	7 17 459.00	6 26 75.140	37 39 255.00
31 1 140.00	33 7 79.18	8 17 -305.50	7 26 220.60	38 39 -110.65
32 1 128.00	35 7 -240.00	9 17 6201.0	9 26 137.50	39 39 0.0000
33 1 -31.520	36 7 386.60	11 17 475.50	11 26 -81.130	40 39 55.800
34 1 -72.880	39 7 -287.10	13 17 -46.39	13 26 95.180	41 39 -28.650
35 1 50.490	41 7 284.40	14 17 -200.70	19 26 -0.5150	1 40 -2.8590

Table 2 : (suite)

36	1	-165.90	42	7	180.20	15	17	138.54	21	26	32.730	2	40	449.40
37	1	47.410	44	7	832.20	16	17	287.43	22	26	108.90	3	40	22.670
38	1	-5.1320	46	7	-509.30	17	17	0.0000	24	26	490.90	4	40	-245.39
39	1	-31.950	47	7	-205.70	18	17	117.40	25	26	132.70	13	40	-172.51
40	1	147.30	49	7	-384.30	19	17	777.40	26	26	0.0000	25	40	309.58
41	1	529.00	52	7	627.39	20	17	493.80	27	26	-85.120	38	40	-117.20
42	1	-34.360	1	8	1333.0	21	17	429.70	28	26	277.80	39	40	-5.5790
43	1	110.20	2	8	526.10	22	17	140.80	31	26	481.30	40	40	0.0000
44	1	13.890	3	8	1329.0	24	17	898.20	32	26	64.280	45	40	-32.170
45	1	30.740	4	8	884.90	25	17	334.90	33	26	125.30	1	41	387.10
46	1	27.970	5	8	-259.70	27	17	134.90	34	26	174.40	2	41	48.330
47	1	-11.920	6	8	-101.70	31	17	192.30	37	26	379.40	3	41	103.50
48	1	39.930	7	8	324.50	39	17	343.70	39	26	223.60	4	41	69.260
49	1	-23.610	8	8	0.0000	41	17	-22.100	41	26	-124.70	5	41	190.30
50	1	-8.4790	9	8	-133.1	1	18	287.77	45	26	844.00	6	41	165.70
52	1	245.21	10	8	-155.60	2	18	280.50	50	26	176.30	7	41	-197.50
1	2	86.020	11	8	-36.720	3	18	-4.4490	1	27	543.00	8	41	-494.20
2	2	0.0000	12	8	-234.25	4	18	52.800	3	27	194.90	9	41	-18.800
3	2	3.4460	13	8	-178.5	5	18	170.00	4	27	4448.0	10	41	-275.50
4	2	-113.60	14	8	-870.8	6	18	580.50	5	27	157.10	11	41	560.20
5	2	457.00	17	8	-253.10	7	18	459.00	6	27	457.88	12	41	-70.240
6	2	-12.520	18	8	-341.60	8	18	-305.50	7	27	399.50	13	41	417.00
7	2	496.10	20	8	-11.000	9	18	7.3410	8	27	-413.48	15	41	-38.770
8	2	217.50	22	8	1633.5	11	18	-0.13	9	27	548.50	17	41	-89.420
9	2	42.920	24	8	10000	12	18	-233.40	13	27	155.11	19	41	120.30
10	2	56.300	25	8	622.30	13	18	213.20	17	27	-139.30	20	41	-337.00
11	2	132.10	27	8	815.12	15	18	431.49	18	27	2845.0	21	41	63.670
12	2	110.40	28	8	1421.0	17	18	89.700	21	27	86.200	22	41	-96.870
13	2	26.510	31	8	838.40	18	18	0.0000	24	27	534.70	23	41	255.80
14	2	1.1630	41	8	-167.30	19	18	134.30	25	27	2213.0	24	41	256.50
15	2	-28.700	44	8	-234.70	20	18	-313.50	26	27	533.20	25	41	-145.10
16	2	-25.380	50	8	810.50	22	18	587.30	27	27	0.0000	26	41	248.40
17	2	2000.0	1	9	476.40	23	18	18.980	32	27	2448.0	28	41	469.80
18	2	-47.630	2	9	182.60	24	18	368.50	33	27	4288.0	30	41	43.370
19	2	-40.620	3	9	25.770	25	18	20.18	1	28	153.60	31	41	347.80
20	2	1264.0	4	9	-52.100	27	18	2475.0	2	28	76.302	32	41	68.550
21	2	40.250	5	9	84.000	33	18	-42.710	3	28	52.070	33	41	-195.10

Table 21 : (suite)

22	2	-23.500	6	9	23.390	37	18	281.60	4	28	-9.4510	35	41	153.70
23	2	51.060	7	9	-195.40	38	18	159.80	5	28	488.90	36	41	423.40
24	2	160.90	8	9	-356.10	50	18	221.40	6	28	-31.090	37	41	730.80
25	2	70.320	9	9	0.0000	1	19	597.00	7	28	887.10	39	41	72.310
26	2	-1.9960	10	9	128.00	2	19	336.90	8	28	8484.0	41	41	0.0000
28	2	16.620	11	9	372.20	3	19	212.50	9	28	216.10	47	41	101.2
30	2	82.640	12	9	385.40	4	19	6096.0	11	28	183.00	1	42	-450.40
33	2	174.60	13	9	191.10	5	19	6.7120	13	28	140.90	3	42	-432.30
34	2	41.380	15	9	394.60	6	19	53.280	19	28	230.90	4	42	683.30
35	2	64.070	16	9	225.30	7	19	112.60	21	28	450.10	5	42	-817.70
36	2	573.00	17	9	-450.30	9	19	481.70	23	28	116.60	7	42	-363.80
37	2	124.20	18	9	29.100	10	19	-106.4	24	28	132.20	9	42	-588.90
38	2	-131.70	19	9	-287.50	11	19	494.60	26	28	320.20	13	42	1338.0
39	2	249.00	20	9	-297.80	12	19	-47.250	28	28	0.0000	14	42	-664.40
40	2	62.400	21	9	286.30	13	19	-18.510	32	28	-27.450	15	42	448.10
41	2	1397.0	22	9	82.860	14	19	358.90	37	28	167.90	20	42	169.30
44	2	-16.110	23	9	552.10	15	19	147.10	41	28	885.50	42	42	0.0000
46	2	9.7550	24	9	372.00	16	19	1255.10	1	29	184.40	43	42	745.30
47	2	132.40	25	9	518.40	17	19	-281.60	3	29	-10.430	1	43	252.70
48	2	543.60	26	9	-142.60	18	19	-169.70	4	29	393.60	3	43	238.90
49	2	161.10	27	9	-101.50	19	19	0.0000	5	29	147.50	4	43	355.50
52	2	384.45	28	9	303.70	20	19	92.07	6	29	17.500	5	43	202.70
1	3	61.130	29	9	160.60	21	19	54.320	9	29	-46.280	14	43	275.90
2	3	38.810	30	9	317.50	22	19	258.60	12	29	103.90	15	43	-1327.0
3	3	0.0000	31	9	135.40	23	19	74.040	13	29	-8.5380	20	43	127.20
4	3	-146.80	32	9	138.00	24	19	492.00	14	29	-70.140	24	43	233.10
5	3	89.600	33	9	-142.60	25	19	363.50	19	29	0.46040	42	43	-2166.0
6	3	-50.000	34	9	443.60	26	19	0.28270	21	29	59.020	43	43	0.0000
7	3	362.30	35	9	110.40	28	19	335.70	29	29	0.0000	1	44	220.30
8	3	25.340	36	9	114.55	29	19	161.00	35	29	85.700	2	44	86.460
9	3	140.10	37	9	-40.900	31	19	169.60	39	29	-71.000	3	44	30.040
10	3	23.390	39	9	97.040	33	19	136.90	44	29	-274.10	4	44	46.380
11	3	85.840	41	9	123.40	34	19	329.10	48	29	6.9710	5	44	-504.20
12	3	18.12	42	9	992.40	36	19	-42.310	1	30	354.55	7	44	-452.20
13	3	52.130	47	9	156.40	37	19	335.20	2	30	262.90	8	44	-659.00
14	3	-44.850	50	9	278.80	39	19	150.60	3	30	-64.690	23	44	-35.680
15	3	-22.310	1	10	677.00	41	19	-61.600	4	30	48.490	25	44	-209.7

Table 2 : (suite)

16	3	-223.90	2	10	448.80	47	19	119.20	5	30	-120.50	29	44	1004.0
17	3	247.50	3	10	347.30	1	20	663.50	6	30	-61.76	31	44	-262.00
18	3	31.870	4	10	586.60	2	20	318.90	7	30	188.00	38	44	26.350
19	3	-22.970	5	10	-203.60	3	20	537.40	9	30	-163.70	44	44	0.0000
20	3	62.320	6	10	306.40	4	20	872.30	11	30	202.30	1	45	-5.8690
21	3	4.6800	7	10	-116.00	5	20	199.00	13	30	170.10	3	45	-88.110
22	3	121.30	8	10	-271.10	6	20	-202.00	20	30	-208.90	5	45	72.960
23	3	288.50	9	10	-37.360	7	20	-14.090	21	30	65.56	6	45	-52.100
24	3	-4.7000	10	10	0.0000	8	20	408.90	22	30	149.56	26	45	-218.90
25	3	-97.270	11	10	-185.10	9	20	669.40	23	30	-64.380	40	45	111.80
26	3	10.380	12	10	-236.50	10	20	497.50	24	30	546.70	45	45	0.0000
27	3	1824.0	13	10	-7.8380	11	20	660.20	30	30	0.0000	1	46	390.90
28	3	21.500	19	10	224.66	12	20	-268.10	37	30	82.640	2	46	200.20
29	3	28.410	20	10	-165.50	13	20	664.60	41	30	-64.280	5	46	-382.70
30	3	157.30	21	10	-47.510	17	20	-396.00	1	31	3025.0	7	46	835.60
31	3	221.40	22	10	190.60	18	20	-153.70	3	31	210.40	20	46	-322.30
32	3	58.680	23	10	242.80	19	20	205.27	4	31	4975.0	46	46	0.0000
33	3	-154.20	32	10	245.90	20	20	0.0000	5	31	-318.90	1	47	553.30
34	3	-101.12	34	10	-55.87	21	20	519.10	6	31	-119.20	2	47	268.10
35	3	-2.5040	36	10	354.00	22	20	543.30	7	31	12.720	3	47	333.30
36	3	-123.60	37	10	183.80	23	20	504.20	8	31	-687.10	4	47	421.90
37	3	395.80	39	10	13.890	24	20	631.00	9	31	71.46	5	47	-248.30
38	3	-237.20	41	10	577.50	25	20	993.40	11	31	-101.70	7	47	139.60
39	3	-133.90	1	11	232.10	30	20	570.60	13	31	-20.110	9	47	37.540
40	3	140.60	2	11	37.850	32	20	616.60	15	31	939.07	11	47	151.80
41	3	317.60	3	11	5.9940	33	20	5256.0	17	31	0.10040	19	47	16.230
42	3	787.90	4	11	5688.0	35	20	-180.20	19	31	177.50	22	47	361.10
43	3	234.40	5	11	101.10	37	20	898.20	26	31	139.80	24	47	423.10
44	3	-23.880	6	11	-10.720	39	20	-97.770	31	31	0.0000	25	47	434.10
45	3	167.90	7	11	72.870	41	20	1179.0	35	31	535.80	31	47	-353.50
47	3	-86.880	8	11	-449.40	42	20	2450.0	39	31	-191.70	47	47	0.0000
49	3	142.90	9	11	-213.70	43	20	2496.0	41	31	-264.30	1	48	187.00
50	3	23.930	10	11	-110.30	46	20	-70.250	44	31	262.00	2	48	-617.00
52	3	47.05	11	11	0.0000	1	21	35.930	47	31	515.80	6	48	37.630
1	4	76.500	12	11	1167.0	2	21	-36.870	1	32	335.80	23	48	565.90
2	4	74.150	13	11	461.30	3	21	-18.810	3	32	113.30	24	48	63.950
3	4	167.00	15	11	136.00	4	21	-114.10	4	32	259.00	29	48	-18.270

Table 2 : (suite)

4	4	0.0000	16	11	2889.0	5	21	75.620	5	32	313.50	37	48	2429.0
5	4	25.820	17	11	-294.80	6	21	-38.320	6	32	212.10	48	48	0.0000
6	4	-44.500	18	11	8.87	7	21	325.40	9	32	53.590	1	49	216.10
7	4	377.60	19	11	-266.60	9	21	-191.70	10	32	117.00	2	49	62.560
8	4	244.20	20	11	-256.30	10	21	751.90	11	32	148.30	3	49	-59.580
9	4	365.80	21	11	35.380	11	21	-34.740	13	32	-149.50	4	49	-203.60
10	4	106.00	22	11	-132.90	13	21	301.10	20	32	228.40	5	49	104.70
11	4	-170.00	23	11	176.50	14	21	-82.920	21	32	2.22	6	49	-59.400
12	4	428.00	24	11	129.50	16	21	-182.91	22	32	177.60	7	49	407.90
13	4	65.690	25	11	-171.1	17	21	287.00	23	32	86.400	49	49	0.0000
14	4	296.40	26	11	129.3	19	21	4.9330	24	32	247.80	1	50	92.990
15	4	223.00	28	11	243.80	20	21	13.410	26	32	304.30	3	50	-39.160
16	4	109.90	30	11	-146.30	21	21	0.0000	27	32	2990.0	4	50	184.90
17	4	762.80	31	11	152.00	22	21	-84.530	28	32	292.70	5	50	57.650
18	4	49.800	32	11	21.920	23	21	-157.10	32	32	0.0000	6	50	-46.010
19	4	-138.40	33	11	24.370	24	21	11.800	33	32	37.10	8	50	1005.0
20	4	89.860	34	11	-111.45	25	21	-129.70	41	32	288.10	9	50	-162.60
21	4	122.90	35	11	41.570	26	21	113.00	1	33	479.50	18	50	-136.60
22	4	140.80	36	11	175.50	27	21	1971.0	2	33	183.80	24	50	108.50
23	4	69.900	37	11	611.30	28	21	-73.090	3	33	261.30	26	50	-4.5650
24	4	134.70	39	11	-82.120	29	21	-27.940	4	33	210.00	1	52	808.59
25	4	402.50	41	11	-234.90	30	21	-39.46	5	33	202.10	2	52	200.94
26	4	-97.050	47	11	-3.4440	32	21	179.25	6	33	106.30	3	52	360.82
27	4	-127.80	1	12	507.00	33	21	-262.30	7	33	777.10	4	52	233.51
28	4	40.680	2	12	333.50	37	21	383.20	9	33	245.20	5	52	215.81
29	4	19.560	3	12	287.10	39	21	-55.21	11	33	18.880	6	52	150.02
30	4	128.80	4	12	197.80	41	21	182.20	12	33	298.13	7	52	-255.63
31	4	150.60	5	12	267.80	1	22	53.760	13	33	-202.30	24	52	585.19
32	4	26.410	6	12	179.70	2	22	58.550	18	33	-60.780	56	1	-20.31
33	4	1112.0	7	12	233.87	3	22	-144.40	19	33	-62.170	56	3	-106.7
34	4	614.52	8	12	-32.52	4	22	-111.00	20	33	-95.000	56	4	568.47
35	4	-143.20	9	12	-190.40	5	22	65.280	21	33	344.40	56	5	284.28
36	4	397.40	10	12	766.00	6	22	-102.50	22	33	315.90	56	7	401.20
37	4	419.10	11	12	-241.80	7	22	370.40	23	33	168.80	56	9	106.21
38	4	-157.30	12	12	0.0000	8	22	517.27	24	33	146.60	56	24	-108.37
39	4	-240.20	13	12	457.30	9	22	-130.30	25	33	593.40	56	25	5.76

Table 2 : (suite)

40	4	839.83	18	12	554.40	10	22	67.520	26	33	10.170	56	27	-272.01
41	4	615.80	19	12	99.370	11	22	108.90	27	33	-124.00	56	38	107.84
42	4	191.60	20	12	193.90	12	22	31.00	32	33	6.37	56	39	-33.93
43	4	221.80	22	12	80.99	13	22	137.80	33	33	0.0000	1	56	153.72
44	4	6.2140	23	12	235.60	16	22	-73.850	35	33	-111.20	3	56	174.35
47	4	-19.450	24	12	351.90	17	22	-111.0	37	33	322.42	4	56	-280.90
49	4	274.10	25	12	383.30	18	22	-351.60	39	33	-176.26	5	56	147.97
50	4	2.8450	29	12	201.50	19	22	-152.70	41	33	627.70	7	56	580.28
52	4	347.13	33	12	-92.26	20	22	-44.700	1	34	298.90	9	56	179.74
1	5	986.50	37	12	134.50	21	22	108.30	2	34	31.140	24	56	127.16
2	5	524.10	39	12	-116.70	22	22	0.0000	3	34	154.26	25	56	8.48
3	5	636.10	41	12	65.370	23	22	0.0000	4	34	-152.55	27	56	1742.53
4	5	803.20	1	13	251.50	24	22	17.970	5	34	727.80	38	56	117.59
5	5	0.0000	2	13	214.50	25	22	-8.3090	6	34	-119.10	39	56	39.84
6	5	249.10	3	13	32.140	26	22	-9.6390	9	34	-246.60	53	1	21.49
7	5	-229.10	4	13	213.10	30	22	-116.21	10	34	2.21	53	2	-2.80
8	5	-451.60	5	13	28.060	32	22	-40.820	11	34	71.48	53	3	344.42
9	5	164.50	6	13	-128.60	33	22	-174.50	13	34	-156.57	53	4	510.32
10	5	529.00	7	13	540.50	35	22	-215.00	19	34	-203.00	53	5	244.67
11	5	245.40	8	13	-162.9	37	22	301.90	26	34	-27.700	53	6	163.76
12	5	139.40	9	13	-103.60	39	22	397.24	34	34	0.0000	53	7	833.21
13	5	237.70	10	13	304.10	41	22	305.40	37	34	631.50	53	9	569.18
14	5	-242.80	11	13	-235.70	47	22	-194.70	39	34	6.6990	53	10	-1.25
15	5	-150.00	12	13	-234.0	1	23	24.900	1	35	526.50	53	11	-38.40
16	5	28.600	13	13	0.0000	2	23	-13.990	2	35	179.00	53	12	69.70
17	5	-17.400	14	13	222.10	3	23	-231.90	3	35	169.90	53	13	-375.60
18	5	-132.30	15	13	-56.080	4	23	-80.250	4	35	4284.0	53	20	600.78
19	5	185.40	16	13	-194.10	5	23	-98.120	5	35	-202.10	53	21	291.10
20	5	-151.00	17	13	285.36	6	23	-139.40	6	35	-399.30	53	23	-286.26
21	5	562.20	18	13	-156.10	7	23	353.70	7	35	-139.00	53	24	-52.93
22	5	527.60	19	13	38.810	9	23	-354.60	9	35	-44.580	53	37	177.12
23	5	742.10	20	13	-338.50	10	23	-483.70	11	35	52.080	1	53	408.30
24	5	856.30	21	13	225.40	11	23	-209.70	13	35	128.80	2	53	219.9
25	5	325.70	22	13	-197.70	12	23	-126.20	14	35	874.19	3	53	171.49
26	5	261.60	23	13	-20.930	13	23	-154.30	16	35	243.10	4	53	-184.68
27	5	561.60	24	13	113.90	16	23	-352.90	20	35	-463.60	5	53	6.39

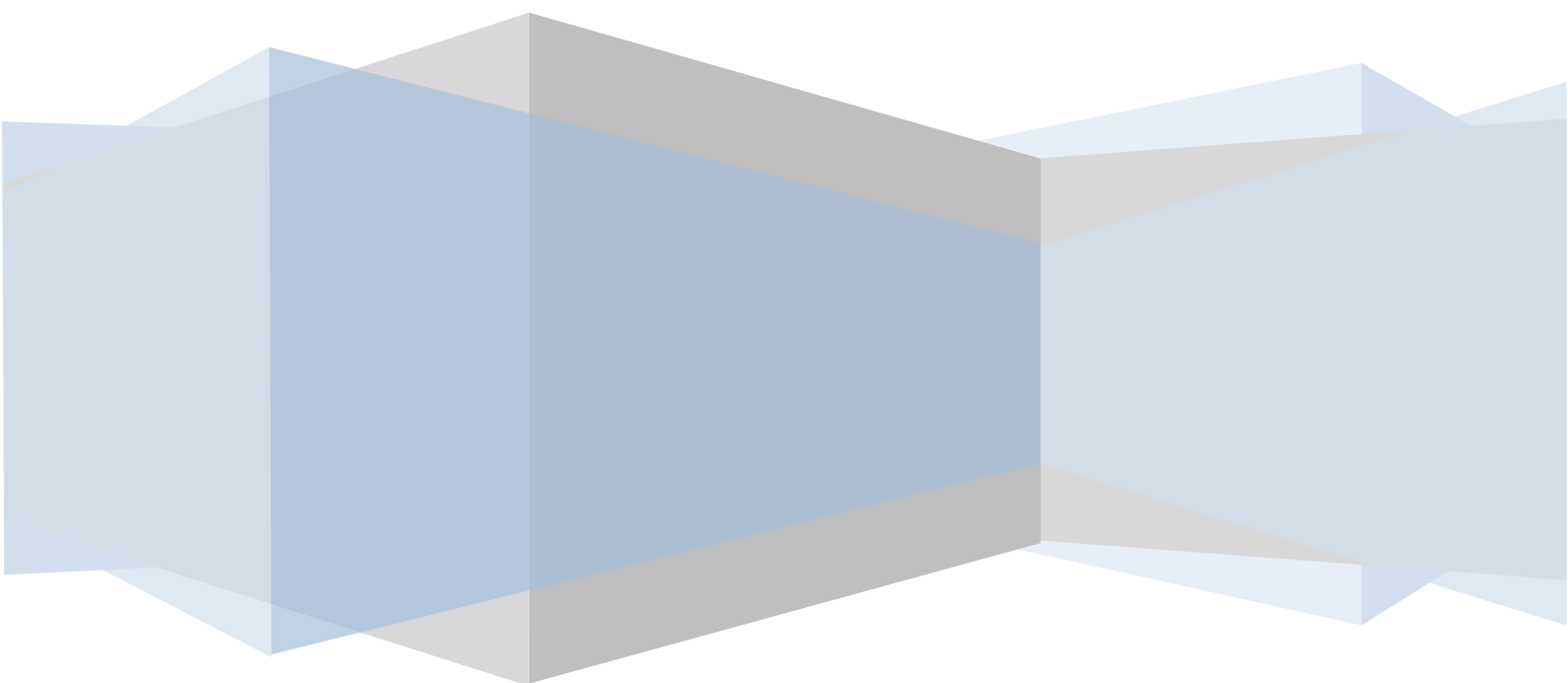
Table 2 : (suite)

28	5	609.80	25	13	-25.150	18	23	-114.70	22	35	215.00	6	53	98.2
29	5	461.60	26	13	-94.490	19	23	-15.620	23	35	363.70	7	53	-144.77
30	5	521.60	27	13	220.66	20	23	39.630	24	35	337.70	9	53	-288.94
31	5	267.60	28	13	112.40	21	23	249.20	25	35	1337.37	10	53	79.71
32	5	501.30	29	13	63.710	22	23	0.0000	29	35	31.660	11	53	36.34
33	5	524.90	30	13	-87.310	23	23	0.0000	31	35	-417.20	12	53	-77.96
34	5	68.950	31	13	9.2070	24	23	51.900	33	35	32.900	13	53	567.00
35	5	-25.870	32	13	476.60	25	23	-0.22660	35	35	0.0000	20	53	12.55
36	5	389.30	33	13	736.40	28	23	-26.060	39	35	136.60	21	53	-127.9
37	5	738.90	34	13	173.77	30	23	48.480	41	35	-29.340	23	53	165.67
38	5	649.70	35	13	-93.510	32	23	21.760	1	36	689.00	24	53	291.87
39	5	64.160	37	13	-217.90	33	23	-46.800	2	36	-52.870	37	53	-127.06
41	5	88.630	38	13	167.10	35	23	-343.60	3	36	383.90	54	1	272.82
42	5	1913.0	39	13	-158.20	37	23	-149.80	4	36	-119.20	54	2	569.71
43	5	84.850	40	13	278.15	41	23	-193.00	5	36	74.270	54	3	165.18
44	5	796.90	41	13	-247.80	44	23	-196.20	6	36	-5.2240	54	4	369.89
45	5	794.40	42	13	448.50	48	23	-363.10	7	36	160.80	54	9	-62.02
46	5	394.80	1	14	391.50	1	24	104.30	9	36	-63.5	54	11	-229.01
47	5	517.50	2	14	240.90	2	24	-109.70	10	36	-339.20	54	13	-196.59
49	5	-61.200	3	14	161.70	3	24	3.0000	11	36	-28.610	54	18	100.25
50	5	682.50	4	14	19.020	4	24	-141.30	19	36	81.570	54	20	472.04
52	5	72.19	5	14	83.020	5	24	143.10	24	36	369.50	54	24	196.73
1	6	697.20	6	14	359.30	6	24	-44.760	36	36	0.0000	54	28	434.32
2	6	787.60	7	14	48.890	7	24	497.50	37	36	837.20	54	32	313.14
3	6	637.35	8	14	-832.97	8	24	1827.0	39	36	5.1500	54	41	-244.59
4	6	603.25	13	14	-78.360	9	24	-39.200	41	36	-53.910	1	54	718.01
5	6	-137.10	14	14	0.0000	11	24	54.570	1	37	-4.1890	2	54	-677.25
6	6	0.0000	15	14	127.40	12	24	179.70	2	37	-66.460	3	54	272.33
7	6	289.60	16	14	38.890	13	24	47.670	3	37	-259.10	4	54	9.63
8	6	-265.20	17	14	-15.070	14	24	-99.810	4	37	-282.50	9	54	91.01
9	6	108.70	19	14	-157.30	15	24	71.230	5	37	225.80	11	54	446.90
10	6	-340.20	21	14	131.20	16	24	-262.00	6	37	33.470	13	54	102.21
11	6	249.63	24	14	261.10	17	24	882.00	9	37	-34.570	18	54	98.82
12	6	227.80	25	14	108.50	18	24	-205.30	10	37	172.40	20	54	-60.07
13	6	238.40	29	14	106.70	19	24	-54.860	11	37	-275.20	24	54	532.73
14	6	-481.70	35	14	-366.51	20	24	183.40	12	37	-11.400	28	54	684.78

Table 2 : (suite)

15	6	-370.30	39	14	49.700	21	24	62.420	13	37	240.20	32	54	190.81
16	6	-406.80	42	14	961.80	22	24	56.330	18	37	160.70	41	54	-100.53
17	6	-118.10	43	14	-125.20	23	24	-30.100	19	37	-55.770	55	3	920.49
18	6	-378.20	1	15	255.70	24	24	0.0000	20	37	-11.160	55	4	305.77
19	6	162.60	2	15	163.90	25	24	-248.40	21	37	-168.20	55	20	171.94
20	6	339.80	3	15	122.80	26	24	-34.680	22	37	-91.800	3	55	22.06
21	6	529.00	4	15	-49.290	27	24	514.60	23	37	111.20	4	55	795.38
22	6	669.90	5	15	42.700	28	24	-60.710	24	37	187.10	20	55	88.09
23	6	649.10	6	15	-20.980	30	24	-133.16	26	37	10.760			
24	6	709.60	7	15	168.00	32	24	48.490	28	37	-47.370			
25	6	612.80	9	15	-174.20	33	24	77.55	30	37	262.90			
26	6	252.60	11	15	-73.500	35	24	-58.430	33	37	-48.33			
27	6	511.29	13	15	251.50	36	24	-85.150	34	37	2073.0			
28	6	914.20	14	15	-107.20	37	24	-134.20	36	37	-208.80			
29	6	448.60	15	15	0.0000	38	24	-124.60	37	37	0.0000			
30	6	287.00	16	15	865.90	39	24	-186.70	39	37	-137.70			
31	6	240.80	17	15	64.30	41	24	335.70	41	37	-198.00			
32	6	431.30	18	15	-207.66	43	24	70.810	44	37	-66.310			
33	6	494.70	19	15	-108.50	47	24	3.1630	48	37	148.90			
34	6	967.71	24	15	91.130	48	24	-11.300	1	38	125.80			
35	6	695.00	25	15	102.20	50	24	-79.340	2	38	359.30			
36	6	218.80	31	15	-213.74	52	24	75.04	3	38	389.30			
37	6	528.00	38	15	-198.80	1	25	11.440	4	38	101.40			
38	6	645.90	39	15	10.03	2	25	100.10	5	38	44.780			
39	6	172.20	41	15	284.50	3	25	187.00	6	38	-48.250			
41	6	171.00	42	15	1464.0	4	25	-211.00	13	38	-273.90			
45	6	762.70	43	15	1604.0	5	25	123.50	15	38	570.90			
48	6	420.00				6	25	-28.250	16	38	-196.30			
49	6	-89.240				7	25	133.90	18	38	-158.80			
50	6	597.80				8	25	6915.0	24	38	215.20			
52	6	265.75				9	25	-119.80	38	38	0.0000			
									39	38	50.06			
									40	38	185.6			

Liste des symboles



Lettres grecques :

$\alpha_{st,i}$	Fraction de surface de type (s) et de type (t).
ξ_i	Fraction de surface du constituant i dans le modèle du réseau rigide.
θ_m	Fraction de surface du groupe k dans le mélange.
Ψ_{nm}	Paramètres du coefficient d'activité résiduel, fonction des paramètres d'interactions de groupe.
Γ_k	Coefficient d'activité résiduel du groupe k dans la solution.
$\Gamma_k^{(i)}$	Coefficient d'activité du groupe k dans une solution contenant des molécules de type i.
θ_i	Fraction moléculaire de surface du constituant i.
Φ_i	Fraction moléculaire de volume du constituant i.
$\mu_i^\alpha, \mu_i^\beta$	Potentiel chimique du constituant i dans la phase α et la phase β .
$\gamma_{ki} \ g_s$	Le nombre de groupes k dans la molécule du constituant i.
Φ_i'	Fraction volumique du constituant i dans le modèle <i>UNIFAC</i> (Dortmund).
α_s	La fraction de surface.
ε_{ss}	Energie de liaison.
ξ_i	La fraction de surface du constituant i dans le mélange.
α_s	La fraction de surface de l'aire de type (s) dans le système.
α_{si}	La fraction de surface de l'aire de type (s) dans la molécule i.
$\alpha_{j,i}, \alpha_{i,j}$	Paramètre empirique de non hasard.
$\Delta u_{12}, \tau_{i,j}$	Paramètres ajustable.

Liste des symboles

γ_i	Coefficient d'activité.
φ	Nombre de phase
χ	Solution du système quasichimique.
Ω	Fonction de partition

Indices :

St	Paramètres d'interchange dans le modèle du réseau rigide.
i, j	Type de constituant.
k	type de groupe.
exp	valeur expérimentale.
cal	valeur calculée.
int	interchange.
comb	combinatoire.

Exposants :

E	grandeur d'excès.
α, β	Relatif à la phase 1 et 2.
F	Relatif à la fusion.

Lettres minuscules :

h	Enthalpie molaire (J.mol ⁻¹).
g	Energie de Gibbs molaire (J.mol ⁻¹).
x_i	Fraction molaire du constituant i.
r_i	Volume relative de Van der Waals du composé i .

Liste des symboles

q_i	Surface relative de Van der Waals du composé i.
g_{st}	Enthalpie libre molaire d'interechange (J.mol^{-1}).
h_{st}	Enthalpie molaire d'interaction dans le modèle du réseau rigide.
g_{ij}	Energie de Gibbs molaire d'interaction entre les composés i, j.
k, i	Nombre de groupes k présents dans le mélange pour l'espèce i.
a_{mn}	Paramètre d'interaction entre les différents groupes.
g^E	Energie de Gibbs d'excès.
r^2	Coefficient de corrélation.
e	Force électromotrice en millivolts
t	Donné en degré celcius
$a, b \text{ et } c$	Les constantes du thermocouple
m	Masse de l'échantillon
n_i	nombre de mol de constitant i
x_m	fraction molaire de groupe m dans la solution considérée

Lettres majuscules :

R	Constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).
$C_{st,1}^{DIS/QUC}$	Coefficient d'énergétique d'interechange.
$C_{st,2}^{DIS/QUC}$	Coefficient d'énergétique d'interechange.
$C_{st,3}^{DIS/QUC}$	Coefficient d'énergétique d'interechange.
T°	Température standard.
V_g	Volume du groupe g donnée par Bondi.
A_i	Paramètres ajusté du polynôme.
S	La fonction objective minimisée.

Liste des symboles

A, B	Les paramètres de corrélation.
T	La température
M	Masse molaire de l'échantillon
V	variance de l'équilibre
N	nombre de constituant indépendant
ΔS	entropie de mélange
ΔH_{fi}	Chaleur de fusion du constituant i.
C _p	capacité calorifique
T _{fi}	Température de fusion du constituant i.
T _r	Température de transition
T _e	Température de l'eutectique
G	l'enthalpie libre
H	l'enthalpie
F	Energie libre
F_i	fugacité de constituant i.
F°_i	fugacité dans l'état de référence.
R _k	paramètre de volume de groupe k.
Q _k	paramètre de surface de groupe k.
X _s et X _t	Solutions du système d'équation de Barker.
U	Energie configurationnelle.
Z	Nombre de coordination.