

N° d'ordre :30/2012-M/CH

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



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de : MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique et théorique

Par : **Bouziane Sana**

Sujet :

***Détermination des diagrammes de phase  
de systèmes contenant des polyaromatiques.***

*Soutenu publiquement le 27 février 2012, devant le jury composé de :*

Mr	Belaribi Brahim Farid	Professeur à l'USTHB	Président
Mr	Dahmani Abdallah	Presseur à l'USTHB	Directeur de mémoire
Mme	Badache Leila	Maitre de Conférences/A, à l'USTHB	Examinatrice
Mr	Dahmani Aomar	Maitre de Conférences/A, à l'USTHB	Examinateur

# *Remerciement*

Cette étude a été réalisée au laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire de la Faculté de chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer mes plus vifs remerciements à, Monsieur Dahmani Abdallah, Pr., pour son encadrement et son aide durant la réalisation de ce travail.

Monsieur le Professeur F.Belaribi, Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'il nous fait en président ce jury.

Madame le professeur L.Badache a bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail et de participer à ce jury.

Nous remercions vivement O.Dahmani Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'il nous fait en participant au Jury.

Nous adressons nos remerciements aux collègues de L'USTHB avec lesquels nous avons eu le plaisir de collaborer tant en recherche qu'en enseignement.

# SOMMAIRE

Introduction générale

## Chapitre I : Partie bibliographique

- 1- Les modèles thermodynamiques
  - 1.1- Introduction
  - 1.2- Méthodes de contribution de groupe
- 2- Le modèle UNIFAC (Universel function for activity coefficient)
  - 2.1- Version originale
  - 2.2- Version modifiée (Lyngby)
  - 2.3- Version modifiée (Dortmund)
- 3- Théorie du réseau rigide
  - 3.1- Approximation zéro
  - 3.2- Approximation quasi chimique
  - 3.3- Modèle DISQUAC
- 4- Effet intramoléculaire
- 5- Les hydrocarbures polyaromatiques (HPA)

## Chapitre II : Essai d'un terme combinatoire

- 1- Introduction
  - 2- Paramètre géométrique
  - 3- Paramètre d'interaction
    - 3.1- Equation de Flory-Huggins
    - 3.2- Equation de Huyskens
  - 4- Calcul du coefficient d'activité à dilution infinie
  - 5- Calcul des diagrammes liquide-solide
- Conclusion

## Chapitre III : Partie expérimentale

- 1- Introduction
- 2- Partie expérimentale
  - 2.1- Differential Scanning Calorimetry (DSC)
  - 2.2- Principe de la méthode
  - 2.3- Etalonnage
  - 2.4- Mode opératoire
- 3- Etablissement des diagrammes

## Chapitre IV : Résultats et discussions

- 1- Introduction
- 2- Application du modèle UNIFAC :
  - 2.1- Paramètres géométriques
  - 2.2- Paramètres d'interaction
- 3- Résultat et Discussion

Conclusion générale

### **Introduction Générale**

Dans le domaine des hydrocarbures, les mélanges polyaromatiques + alcanes lourds sont d'une grande importance dans l'étude de la floculation des asphaltènes qui représente l'un des problèmes majeurs durant l'exploitation, le transport et le stockage du pétrole.

Le fuel traditionnel est obtenu exclusivement du pétrole ou du pétrole brut. Le pétrole est principalement un mélange de six catégories différentes de substances.

La composition du mélange est spécifique à la région d'origine du pétrole et est la suivante :

- n-alcanes à chaîne linéaire ( $C_nH_{2n+2}$ ) avec masses moléculaires comprises entre 16 et 300 g/mol
- alcanes à chaîne ramifiée (iso-alcanes)
- cyclo-alcanes
- hydrocarbures aromatiques
- composés soufrés
- résines polycycliques et hétérocycliques ainsi que le bitume avec des masses moléculaires typiques de 1000 g/mol.

La distillation de pétrole brut produit différentes fractions, qui sont classifiées comme suit : les fractions à faible ébullition (essence, essence d'aviation, naphtha); les fractions à moyenne ébullition (fuel ou mazout domestique et diesel) et les fractions à forte ébullition (huile lourde et les huiles lubrifiantes). Le résidu restant après distillation est connu sous le nom de bitume (ou asphalte).

Une application typique de la distillation extractive ou l'extraction liquide-liquide est la séparation des aromatiques des aliphatiques. Le naphthalène et ses homologues sont isolés à partir des produits de raffinages du pétrole brut par extraction liquide-liquide ou par adsorption.

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

Pour des études de séparation par cristallisation ou distillation, il est essentiel d'avoir des relations analytiques entre la fonction thermodynamiques et la composition des mélanges liquides.

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

Ce travail traite l'étude expérimentale et la prédiction des équilibres de phases de systèmes composés de matériaux organiques, principalement les polyaromatiques. L'étendue de la question est telle que la mise à jour continuelle de nouvelles données expérimentales rigoureuses, de pair avec l'interprétation de ces données par des modèles théoriques, est toujours nécessaire pour vérifier et améliorer les théories existantes, puis modéliser les systèmes et prévoir leurs comportements.

Les méthodes de contribution de groupe sont très utilisées dans la prédiction des propriétés thermodynamiques de mélanges organiques.

Après avoir examiné les différentes méthodes de contribution de groupe, nous avons opté pour le modèle du réseau rigide dont l'avantage a été plusieurs fois démontré et où il existe une certaine relation entre les paramètres d'interaction et la structure des molécules.

Dans les méthodes de contribution de groupe, le terme combinatoire est estimé par plusieurs expressions. Dans le Disquac, c'est l'équation de Flory Huggins qui est utilisée, celle ci surestime cet effet, dans ce travail nous utilisons une autre équation dans l'ossature du modèle et nous l'avons vérifiée sur quelques propriétés thermodynamiques, ELS et coefficient d'activité à dilution infinie  $\gamma_i^\infty$ .

Le travail effectué est constitué de deux parties :

La première partie du travail est consacrée à une application d'un modèle thermodynamique (le modèle du réseau rigide dans sa dernière version DISQUAC) et le même modèle avec une autre expression du terme combinatoire afin de prévoir les mesures des diagrammes d'équilibre solide-liquide et des coefficients d'activité à dilution infinie. Le résultat intéressant du travail est la confirmation des effets intramoléculaires en particulier le terme combinatoire. Les méthodes de contributions donnent un ensemble de résultats homogènes et encourageants à partir des résultats expérimentaux, malgré la complexité des systèmes étudiés.

La deuxième partie est consacrée à la détermination en utilisant la DSC des diagrammes d'équilibre solide-liquide de systèmes binaires contenant des hydrocarbures aromatiques. La DSC, technique d'analyse thermique d'applications diverses, est de plus en plus utilisée dans le domaine de contrôle de la qualité et dans les recherches relatives aux produits industriels tels que les polymères, les produits pharmaceutiques, les argiles et substances minérales, les métaux et les alliages.

Les résultats expérimentaux obtenus ont servi par la suite à tester le modèle UNIFAC dans ses deux versions

## **1. Les modèles thermodynamiques**

### **1.1- Introduction**

Les propriétés thermodynamiques des mélanges liquides peuvent être décrites grâce à des formules empiriques comme celle de Redlich-Kister [1]. Des paramètres arbitraires sont introduits en nombre suffisant pour obtenir une représentation satisfaisante.

L'utilisation de modèle reliant les grandeurs d'excès des mélanges aux propriétés physiques des constituants permet la prédiction des grandeurs thermodynamiques.

Parmi les modèles proposés, les modèles semi empiriques conduisent aux équations de Wilson [2], NRTL [3], etc...

Les modèles prédictifs partent de la considération d'effets simples :

- ▷ L'effet de différence d'énergie d'interaction et de taille entre paires de molécules
- ▷ dans les théories des solutions régulières élaborées par Scatchard [4] et Hildebrand [5].
- ▷ L'effet de répartition non aléatoire (non random) des molécules de même taille dans la théorie quasichimique de Guggenheim [6].
- ▷ L'effet de différences de tailles des molécules formulées par Flory [7] et Huggins [8].
- ▷ L'effet d'association dans la théorie de Dolezalek [9], qui suppose que l'écart à l'idéalité est d'origine chimique et qu'il résulte de la disparition ou de la formation d'espèces en solution.

Pour des études de séparation par cristallisation ou distillation, il est essentiel d'avoir des relations analytiques entre la fonction thermodynamiques et la composition des mélanges liquides.

En 1960, Wilson et Deal [10] et ensuite, Derr et Deal [11] ont présenté des méthodes basées sur la prise en considération de groupements fonctionnels plutôt que de molécules.

En effet, si l'on excepte les composés les plus simples, les interactions moléculaires sur lesquelles sont fondés les modèles, sont en fait les résultantes d'interactions existant entre les groupements constitutifs de la molécule. Cette analyse apporte une

simplification considérable du fait que le nombre de groupements est beaucoup plus faible que le nombre d'individus chimiques.

L'enthalpie libre molaire d'excès, ou simplement le coefficient d'activité du composant  $i$  dans un mélange de multiconstituants, comme dans le modèle UNIQUAC, est la somme de deux contributions : un terme combinatoire associé aux différences de taille et de forme moléculaire et un terme résiduel émanant des interactions entre groupements structuraux moléculaires.

$$Ln\gamma_i = Ln\gamma_i^c + Ln\gamma_i^r \quad (1)$$

avec :

$$\ln \gamma_i^c = 1 - \phi_i' + \ln \phi_i' - 5q_i \left[ 1 - \left( \phi_i / \theta_i \right) + \ln \left( \phi_i / \theta_i \right) \right] \quad (2)$$

Et le terme résiduel est donné par l'expression :

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_{ki} \left( \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (3)$$

Où :

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

$\Gamma_k$  est le coefficient d'activité du groupe  $k$  dans le mélange.

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

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

$$\Psi_{nm} = \exp\left(\frac{-a_{nm}}{T}\right) \quad (4)$$

$$a_{nm} = a1_{nm} + a2_{nm} T + a3_{nm} T^2 \quad (5)$$

Dans le cas des systèmes étudiés (diagrammes à eutectique simple), les composés ne sont pas miscibles dans la phase solide. Le coefficient d'activité de chaque composé  $i$  dans la phase liquide peut être calculé grâce à l'équation suivante [1]:

$$\ln x_i \gamma_i = -\frac{\Delta_{fus} H_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}}\right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left(\ln \frac{T}{T_{m,i}} + \frac{T_{m,i}}{T} - 1\right) - \frac{\Delta H_{tr,i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{tr,i}}\right) \quad (6)$$

où  $\Delta_{fus} H_i$ ,  $T_{m,i}$ ,  $\Delta C_{p,i}$ ,  $\Delta H_{tr,i}$  et  $T_{tr,i}$ , représentent respectivement l'enthalpie molaire de fusion, la température de fusion, la variation de la capacité calorifique molaire au cours de la fusion (considérée indépendante de la température), la variation d'enthalpie correspondant à la transition solide-solide et la température de la transition solide-solide du composé pur  $i$ .

La prédiction de ces équilibres par le modèle DISQUAC [12] fait appel au calcul des coefficients d'activité à différentes fractions et permet ainsi de déduire les températures d'équilibre correspondantes.

### **1.2- Méthode de contribution de groupe :**

Les méthodes de contribution de groupe constituent un moyen important dans l'estimation des propriétés des systèmes. Un seul binaire contenant une paire de groupements fonctionnels spécifiques suffit pour déterminer les groupes de paramètres correspondants. Avec ces paramètres il est possible d'estimer les propriétés d'autres systèmes binaires où à multicomposants qui contiennent les mêmes groupements fonctionnels.

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

Les molécules organiques qui appartiennent à une classe homologue donnée contiennent un certain nombre identique de " segments " ou de " groupes ", l'énergie d'interaction dépendra essentiellement de la nature de ces groupes.

Cependant peu d'attention est accordée aux limites de l'utilisation des modèles de contribution de groupe

**2- Le modèle UNIFAC :**( Universal Functional Group Activity Coefficient Model)

Le modèle de contribution de groupe UNIFAC développé par Fredenslund et al [13] est fréquemment utilisé dans l'industrie chimique pour la détermination des coefficients d'activités de la phase des systèmes multi composants.

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

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

$$Ln\gamma_i = Ln\gamma_i^c + Ln\gamma_i^r \quad (7)$$

avec

$$Ln\gamma_i^r = v_{ki} \left[ Ln\Gamma_k - Ln\Gamma_k^{(i)} \right] \quad (8)$$

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

$\Gamma_k$  est le coefficient d'activité du groupe  $k$  dans le mélange.

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

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

**2.1- Version originale**

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

$$Ln\gamma_i^c = Ln\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i Ln\frac{\theta_i}{\phi_i} + I_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j I_j \quad (9)$$

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

$Z$ : nombre de coordination est pris égal à 10.

Ou  $\phi_i$ ,  $\theta_i$ ,  $x_i$ ,  $r_i$ ,  $q_i$  sont respectivement: la fraction volumique, la fraction de surface, la fraction molaire, le volume relatif et la surface relative du constituant  $i$ , ils sont définis par:

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad q_i = \sum_k v_{ki} Q_k \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (10)$$

Où :  $n_i$  est le nombre de moles du constituants  $i$

$v_{ki}$  est le nombre de groupe de type  $K$  dans la molécule  $i$ .

$R_k$  et  $Q_k$  représentent les paramètres de volume et de surface du groupe  $k$ , ils sont obtenus à partir du volume  $V_{wk}$  et de la surface  $A_{wk}$  donnés par Bondi [14].

$$R_k = V_{wk}/15.17 \quad Q_k = A_{wk}/2.5 \times 10^9$$

Les facteurs de normalisations «15.17» et « $2,5 \times 10^9$ » représentent le volume et l'aire de surface externe de l'unité  $CH_2$  dans le polyéthylène.

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

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \theta_m^g \Psi_{mk} \right) \right] - \sum_n \frac{\theta_m^g \Psi_{km}}{m \sum_n \theta_n^g \Psi_{nm}} \quad (11)$$

La fraction de surface du groupe  $m$  est calculée de la même façon que  $\theta_i$

$$\theta_m^g = \frac{x_m^g Q_m}{\sum_n x_n^g Q_n}$$

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

$$X_m^g = \frac{\sum_j x_j v_{jk}}{\sum_j x_j v_j} \quad (12)$$

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

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

$$\Psi_{nm} = \exp \left( -(U_{nm} - U_{nn})/RT \right) = \exp \left( -a_{nm}/T \right) \quad (13)$$

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

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

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

**2.2- Version modifiée (Lyngby)[15]**

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

$$Ln\gamma_i^c = Ln\left(\frac{\omega_i}{x_i}\right) + 1 - \left(\frac{\omega_i}{x_i}\right) \quad (14)$$

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (15)$$

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

$$Ln\Gamma_k = \left(\frac{z}{2}\right) Q_K \left[ 1 - \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk}\right) - \frac{\sum_m \theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (16)$$

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

$$\Psi_{nm} = exp(-a_{nm}/T)$$

Avec  $a_{nm} = a1_{nm} + a2_{nm} (T - T_0) + a3_{nm} (T \cdot Ln (T_0/T) + T - T_0)$  (17)

Et  $T_0 = 298.15$  K

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

**2.3- Version modifiée (Dortmund) [16]**

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

$$Ln\gamma_i^c = 1 - \phi_i' + Ln\phi_i' - 5q_i \left[ 1 - \left(\frac{\phi_i}{\theta_i}\right) + Ln\left(\frac{\phi_i}{\theta_i}\right) \right] \quad (18)$$

Avec: 
$$\phi_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (19)$$

$$\phi_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (20)$$

L'expression du coefficient d'activité du groupe est la même que celle décrite dans la version originale.

La dépendance des paramètres d'interaction avec la température est donnée par l'expression suivante:

$$\Psi_{nm} = \exp(-a_{nm}/T) \quad (21)$$

$$a_{nm} = a_{1nm} + a_{2nm} T + a_{3nm} T^2$$

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

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{w_i}{x_i} + 1 - \frac{w_i}{x_i} \quad (22)$$

$$w_i = \frac{r_i^p x_i}{\sum_j r_j^p x_j} \quad (23)$$

L'exposant p est relatif au paramètre de volume  $r_i$  de la molécule, il varie avec le type de molécule considéré. Il a été fixé à la valeur 2/3 par KIKIC et al. [17].

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_i^k (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i)$$

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left( 1 - \ln \left( \frac{\sum_m \theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) - \sum_m (\theta_k \Psi_{km}) / \left( \sum_n \theta_n \Psi_{nm} \right) \right) \quad (24)$$

$$\theta_k = n_k \frac{z}{2} \frac{Q_k}{\sum_m n_m \frac{z}{2} Q_m} \quad (25)$$

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

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

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

$$\Psi_{mk} = \exp\left(\frac{-a_{mk}}{T}\right) \quad (26)$$

$$a_{mk} = a_{mk,1} + a_{mk,2}(T - T_0) + a_{mk,3}(T \ln(T/T_0) + T - T_0) \quad (27)$$

avec  $T_0$ , température de référence prise arbitrairement égale à 298.15K

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad (28)$$

### 3- Théorie du réseau rigide :

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

- les forces d'attraction entre les molécules asymétriques diffèrent quantitativement de celles des molécules symétriques, ce qui amène à une augmentation de la chaleur de mélange.

- Si, les molécules asymétriques diffèrent considérablement en taille et en structure, l'arrangement moléculaire dans le mélange doit être différent de celui des liquides purs, ceci engendre une augmentation de l'entropie de mélange.

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

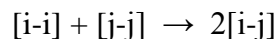
#### 3.1- Approximation zéro H.V.Kehiaian (1978) [18] :

Dans la théorie classique (Barker [19]), les molécules sont placées dans un réseau particulier, cependant l'attribution des points de contact est arbitraire.

Kehiaian et al. [18] ont introduit la notion d'interaction entre groupements fonctionnels par l'intermédiaire de leurs surfaces de contact (infinité de points)

#### 3.2- Modèle quasi-chimique :

Les faibles effets d'orientation peuvent être calculés au moyen de l'approche de Guggenheim. L'équation modèle relie les différents types de contacts et les exprime comme une transformation chimique réversible:



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

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

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

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

Panayiotou et al. [20] ont introduit un facteur " non random " des sites de contact  $F_{ij} = x_{ij} / x_i$ , les auteurs ont montré que cette approche est équivalente à la notion de surface locale de contact utilisée dans la méthode UNIQUAC.

Abusleme et Vera [21] ont combiné ce facteur dans l'approche quasichimique de Kehiaian [22] pour représenter les solutions de polymères.

### 3.3- Modèle DISQUAC (1985)

Une approche plus réaliste est de tenir compte des contributions dispersive (random) et électrostatique (non random). Une simple extension de la théorie quasichimique est le modèle DISQUAC [22].

L'énergie de configuration est donnée par:

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

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

L'application du modèle nécessite la connaissance de certains paramètres géométriques à savoir : les volumes  $r_i$  et les surfaces  $q_i$ , relatifs des molécules. Ces paramètres sont calculés additivement à partir des paramètres des groupements pris en considération par la méthode de Bondi[14].

### 4- Effet intramoléculaire

Les hypothèses de base des modèles de contribution de groupe tels que ASOG, UNIFAC ignorent l'effet de proximité, ceci constitue une limite importante de l'application des méthodes de contributions de groupe.

Dans les molécules polyfonctionnelles, la proximité de groupements fonctionnels identiques ou différents a une grande influence sur les paramètres d'interaction, ceci a été démontré pour les paires suivantes O-O [23], Cl-Cl [24] en utilisant le modèle du réseau rigide dans sa première version. Le modèle DISQUAC confirme l'existence de cet effet intramoléculaire dans les systèmes  $\alpha, \omega$  - dibromoalcanes + n-alcanes ou cyclohexane[25], + CCl<sub>4</sub>, + benzène [26]. La dernière version du modèle UNIFAC [27] reporte les paramètres Br / CCl<sub>4</sub> pour les systèmes 1-bromoalcanes qui ne peuvent prédire les dibromoalcanes.

Récemment Sandler et al. [28], ont comparé le comportement des deux groupements éthers (FCH<sub>2</sub>O) dans le 1,4-dioxane et le 1,3-dioxalane avec celui du tetrahydrofurane et ont montré que la prédiction des ELV en utilisant les paramètres publiés par Reid et al.[29] est raisonnable avec le système tetrahydrofurane mais devient très mauvaise pour les systèmes contenant 1,4-dioxane et 1,3 dioxalane.

Les mêmes systèmes ont été examinés récemment [30] en détail à l'aide d'un modèle de contribution de groupe (DISQUAC), l'effet de proximité du groupement -O- produit une diminution régulière sur les paramètres d'interaction dispersif et quasi chimique.

Il n'y a pas de raison à priori pour que le champ de force d'un atome ou d'un groupe d'atomes reste indépendant de l'environnement intramoléculaire.

## 6- Les Hydrocarbures polyaromatiques (HPA)

Les interactions aromatiques aromatiques jouent un rôle important dans les propriétés de nombreux systèmes dans la chimie, la biochimie et la science des matériaux. Elles sont également présentes dans des mélanges comportant des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HPA).

D'autre part, ce sont des polluants de l'environnement avec des activités mutagènes et cancérogènes [31-32], la détermination de leur solubilité dans différents milieux, de l'air, les particules ou le sol est importante.

L'étude des HPA + alcanes est un premier pas vers la description thermodynamique des fractions lourdes du pétrole.

Ces systèmes sont également importants dans la floculation et le dépôt des asphaltènes [33], un problème majeur lors de l'exploitation, le transport et le stockage du pétrole brut.

Pour des raisons pratiques, l'étude thermodynamique des mélanges des HAP implique la détermination de leurs équilibres solide-liquide et les équilibres liquide-vapeur. Ces derniers prennent place à des températures très élevées, en raison de points de fusion élevés de HPA. Afin de décrire les équilibres de phase, il est nécessaire de connaître le potentiel chimique, qui peut être obtenu à partir des mesures des coefficients d'activité, ou par calcul en utilisant une équation d'état, ou une méthode de contribution de groupes tels UNIFAC ou DISQUAC.

Dans les théories physiques actuelles, les quantités d'excès sont considérées comme la somme de trois contributions:

- une entropie combinatoire, dont la valeur n'est pas affectée par la nature chimique des composants, mais seulement par leur taille relative,
- une contribution interactionnelle attribuée à la nature chimique entre les molécules et

une contribution des variations de volume au cours du processus de mélange lorsque les composants purs ont volumes libres différents.

Dans la théorie du réseau rigide tel que DISQUAC, la dernière contribution est négligée. L'étude théorique de mélanges binaires de liquide est généralement intéressante pour les systèmes formés par de petites molécules. Le rôle de l'entropie combinatoire sur la prédiction de  $G^E$  et / ou les coefficients d'activité à dilution infinie a été traité pour les systèmes de composés qui diffèrent largement par la taille [34]. L'étude de ces mélanges permet aussi d'étudier l'effet que l'on appelle effet Patterson [35], une contribution supplémentaire endothermique à celui qui apparaît lorsque les alcanes à longue chaîne sont mélangés avec des molécules globulaires (benzène, toluène,  $CCl_4$ ).

Cet effet a été attribué à l'existence d'un certain ordre orientationnel dans les alcanes linéaires, détruit quand ils sont mélangés avec des molécules globulaires [35].

Le but de la première partie de notre travail est d'étendre le traitement DISQUAC aux systèmes contenant des HAP, le naphthalène, le phénanthrène, l'anthracène ou le pyrène et différents solvants organiques (alcanes).

Les naphthols sont des composés importants, ils sont utilisés comme précurseurs dans la fabrication des médicaments, des parfums, des insecticides et des surfactants [36]. La production mondiale du 1-naphtol et du 2-naphtol est respectivement de 15,000 tonnes/an et 50,000 tonnes/an [37].

### *Application du modèle DISQUAC*

#### **1 Introduction**

Les interactions aromatiques aromatiques jouent un rôle important dans les propriétés de nombreux systèmes dans la chimie, la biochimie et la science des matériaux. Elles sont également présentes dans des mélanges comportant des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HPA).

D'autre part, les HPA sont des polluants de l'environnement avec des activités mutagènes et cancérigènes [32-33], la détermination de leur solubilité dans différents milieux, de l'air, les particules ou le sol est importante.

Les mesures des équilibres liquide-solide des mélanges contenant les polyaromatiques et les alcanes lourds sont très rare. Signalons cependant que quelques systèmes sont reportés dans la littérature [38-40] et analysés en utilisant le modèle DISQUAC.

C'est dans cette optique qu'une investigation a été faite dans le but de vérifier la validité du modèle DISQUAC dans le cas des systèmes ciblés, qui sont caractérisés par des effets intramoléculaires, plus particulièrement l'effet combinatoire. Les paramètres d'interaction  $g_{st}$  et  $h_{st}$  ainsi que les paramètres géométriques  $r_i$ ,  $q_i$  et  $\alpha_{si}$  requis durant l'application de ces modèles et reportés dans la littérature ont été utilisés sans modification [41].

#### **2- Paramètres géométriques**

L'application de la théorie nécessite la connaissance de certains paramètres géométriques. Les volumes,  $r_i$ , et les surfaces,  $q_i$ , relatifs des molécules ont été calculées additivement à partir de la méthode de Bondi [14].

La surface,  $\alpha_{si}$ , d'une surface de type  $s$  sur une molécule de type  $i$  est donnée par la relation :  $\alpha_{si} = q_{si} / q_i$

Où  $q_{si}$  est la surface relative totale de type  $s$  sur la molécule de type  $i$ .

Pour les substances étudiées nous distinguons les types de surfaces :

a aliphatique (CH<sub>3</sub>. -CH<sub>2</sub> -)

b phenyl (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- )

Les paramètres géométriques de tous les groupements fonctionnels considérés dans ce travail sont donnés dans le tableau II.1

A partir de ces valeurs, nous avons calculé les paramètres géométriques de toutes les substances étudiées dans ce travail (tableaux II.1 et II.2 )

Tableau II.1. Volumes,  $r$ , et surfaces,  $q$ , relatifs des groupements fonctionnels calculés par la méthode de Bondi

Groupe	type de surface	$r$	$q$
-CH <sub>3</sub>	$a$	0.79848	0.73103
H		0.2009	0.26551
c-CH <sub>2</sub>	$c$	0.58645	0.56000
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	$b$	2.6776	1.8379

Tableau II.2. Volumes,  $r$ , et surfaces,  $q$ , relatifs des composés

---

Composé	$r$	$q$
Naphtalène	4.3062	2.923
Biphenyl	5.2478	3.6138
Phenanthrene	5.7876	3.7736
Acénaphène	5.0995	3.3230
2,3- diméthylnaphtalène	5.7876	3.7736
Pyrene	6.3274	4.0194
Chrysène	7.269	4.6242
Fluorène	5.8453	4.0793
Fluoranthène	6.3274	3.9334
anthracène	6.0021	3.8979
nC <sub>28</sub>	17.1332	13.5655

---

### 3- Paramètres d'interaction

Les paramètres d'interaction sont donnés par le modèle DISQUAC comme la somme d'une contribution dispersive et une contribution quasichimique.

Ces systèmes sont caractérisés par un seul contact : (a,b). Les deux classes de ces systèmes ont été étudiées [41] en utilisant uniquement les coefficients dispersifs.

Les valeurs des coefficients dispersifs sont les même que ceux utilisés par Gonzales [41] sont regroupées dans le tableau II.3.

$$G_i^E = G_{i,comb}^E + G_{int,i}^{E,dis} + G_{int,i}^{E,quac} \quad (29)$$

$$H^E = H^{E,dis} + H^{E,quac} \quad (30)$$

où pour un système binaire :

$$G_{i,comb}^E / RT = \text{Ln} (\phi_i / x_i) - (\phi_i / x_i) + 1 \quad (31)$$

est le terme combinatoire de Flory-Huggins ,  $\phi_i = r_i x_i / (r_1 x_1 + r_2 x_2)$  est la fraction volumique, et  $x_i$  est la fraction molaire et  $r_i$  est le volume du constituant  $i$  ( $i = 1,2$ ).

Les termes dispersifs sont donnés par :

$$G_{int,i}^{E,disp} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 g_{12}^{dis} \quad (32)$$

$$H_{int}^{E,dis} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 h_{12}^{dis} \quad (33)$$

$$\text{où } g_{12}^{dis} = -1/2 (\alpha_{s1} - \alpha_{s2}) (\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st}^{dis} \quad (34)$$

$$h_{12}^{dis} = -1/2 (\alpha_{s1} - \alpha_{s2}) (\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) h_{st}^{dis} \quad (35)$$

où  $g_{st}^{dis}$  et  $h_{st}^{dis}$  sont les paramètres dispersifs d'interchanges du contact (st),  $\alpha_{si}$  est la fraction de surface de type s sur la molécule  $i$ ,  $q_i$  est la surface totale de la molécule  $i$ . et  $\xi_i = q_i x_i / (q_1 x_1 + q_2 x_2)$  est la fraction de surface du constituant  $i$  dans le mélange.

Le terme quasichimique est donné par :

$$G_{int,i}^{E,quac} = z q_i \sum_s \alpha_{si} \text{Ln} (X_s \alpha_{si} / X_{si} \alpha_s) \quad i = 1, 2 \quad (36)$$

$$H^{E,quac} = 1/2 (q_1 x_1 + q_2 x_2) \sum_s \sum_t [X_s X_t - \xi_1 X_{s1} X_{t1} + \xi_2 X_{s2} X_{t2}] \eta_{st} h_{st}^{quac} \quad (37)$$

$$\text{où } \eta_{st} = \exp(-g_{st}^{quac} / z RT) \quad (38)$$

Les quantités  $X_s$  et  $X_t$  sont les solutions du système de barker [19].

$$X_s ( X_s + \sum_t X_t \eta_{st} ) = \alpha_s \quad s, t = a, h, n \quad (39)$$

$X_{si}$  et  $X_{ti}$  sont les solutions de l'équation (5) pour  $x_i = 1$  (constituant pur).

$g_{st}^{quac}$  et  $h_{st}^{quac}$  sont les paramètres quasi-chimiques d'interéchange du contact  $(s,t)$  et  $z$  est le nombre de coordination. La dépendance des paramètres dispersifs et quasichimique  $g_{st}(T)$  avec la température est représentée par une équation de type :

$$g_{st}(T) / RT = C_{st,1} + C_{st,2} \left( (T^0/T) - 1 \right) \quad (40)$$

où  $T^0 = 298.15 \text{ K}$  et  $h_{st} / RT = C_{st,2} (T^0/T)$

$C_{st,1} = g_{st}(T^0) / RT$  et  $C_{st,2} = h_{st}(T^0) / RT$  sont les coefficients d'interéchange.

**Tableau II.3.** Coefficients d'interéchange dispersive  $C_{st,l}^{DIS}$  et quasichimique  $C_{st,l}^{QUAC}$  ( $l=1$ , l'énergie de Gibbs;  $l=2$ , enthalpie) pour les contacts (a,b),

Contact(s,t)	$n^b$	$C_{st,1}^{dis}$	$C_{st,2}^{dis}$	$C_{st,3}^{dis}$
(a,b)		0.251	0.56	0
Naphtalène	(n<18)	0.37	0.465	-0.2
	(n≥18)	0.17	0.465	-0.2
Phenantrène	(n<18)	0.50	0.43	-0.2
	(n≥18)	0.255	0.43	-0.2
Antracene ; pyrene	(n<18)	0.55	0.32	-0.2
	(n≥18)	0.28	0.32	-0.2

$n^b$  : nombre de carbone

### 3- Essai d'un autre terme combinatoire dans le modèle DISQUAC

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

-Un terme combinatoire dont la valeur dépend essentiellement de la taille des molécules.

-Un terme d'interaction et un terme de volume libre.

Comme le modèle DISQUAC est considéré comme rigide, le dernier terme est négligeable. Le terme combinatoire est représenté par l'équation de Flory-Huggins, cette dernière surestime le terme combinatoire [22]. Dans les modèles UNIQUAC et UNIFAC Kniaz [42] a examiné l'influence de l'entropie combinatoire sur les grandeurs d'excès.

Pour mettre en évidence l'influence du terme combinatoire sur les coefficients d'activité  $\gamma_i^\infty$  et les diagrammes de phase Liquide-Solide, une expression modifiée du terme combinatoire combinée avec le modèle DISQUAC permet une bonne amélioration du calcul des diagrammes de phase des alcanes avec les alcanes à longues chaînes.

#### 3.1. Equation de Flory-Huggins

La base de ce modèle est le modèle réticulaire qui assimile le liquide à un solide dans un état "semi-cristallin". Les molécules sont disposées dans les mailles d'un réseau au sein desquelles elles peuvent bouger, les seules interactions significatives sont donc celles qui existent entre voisins immédiats. Le modèle réticulaire stipule également que les mailles des réseaux mis en présence lors du mélange sont de même taille, ce qui implique la nullité du volume d'excès.

L'équation de Flory-Huggins est obtenue en appliquant le modèle réticulaire à des mélanges dont les constituants ont des tailles différentes (comme par exemple une solution de polymère dans un solvant) et en supposant que l'opération de mélange s'effectue sans absorption ou dégagement de chaleur.

Les solutions athermiques de Flory-Huggins sont donc telles que :

$$G^E = -TS^E \quad (41)$$

$$G^E = RT \sum x_i \ln (\phi_i / x_i) \quad (42)$$

$$G_{i,comb}^E / RT = \text{Ln} (\phi_i / x_i) - (\phi_i / x_i) + 1 \quad (43)$$

Deux études [43,44] reportèrent les données de solubilité pour les alcanes solides à longues chaînes dans des solvants organiques liquides, où une nouvelle expression de l'entropie combinatoire est testée et améliore les résultats expérimentaux.

### **3.2. Equation de Huyskens**

Dans ce présent travail, nous avons représenté le terme combinatoire à l'aide de l'équation de Huyskens [43]. Cette équation basée sur des considérations théoriques est donnée par :

$$G_{i,comb}^E / RT = \alpha [x_1 \text{ Ln } x_1 + x_2 \text{ Ln } x_2 ] + \beta [x_1 \text{ Ln } \phi_1 + x_2 \text{ Ln } \phi_2 ] \quad (44)$$

où  $\alpha = \beta = 0.5$  et  $x_i$  est la fraction molaire et  $\phi_i$  est la fraction volumique du constituant  $i$ .

Signalons que le modèle DISQUAC a été utilisé plusieurs fois pour les prévisions des  $G^E$ ,  $H^E$ ,  $\gamma_i^\infty$  ainsi que les ELS.

#### 4. Calcul du coefficient d'activité à dilution infinie :

Les données expérimentales disponibles dans la littérature des coefficients d'activité  $\gamma_i^\infty$  [45] des mélanges de polyaromatiques et d'alcanes à longues chaînes sont examinées en utilisant le modèle DISQUAC. Dans ce présent travail, nous avons représenté le terme combinatoire à l'aide de l'équation de Huyskens [43]. Cette équation est basée sur des considérations théoriques.

$$G_{i,comb}^E / RT = \alpha [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] + \beta [x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2] \quad (45)$$

où  $\alpha = \beta = 0.5$  et  $x_i$  est la fraction molaire et  $\phi_i$  est la fraction volumique du constituant  $i$ .

Les résultats calculés à l'aide de l'expression de Huyskens sont donnés dans les tableaux II.4 et II.5.

La nouvelle expression de l'entropie combinatoire incluse dans l'ossature du modèle Disquac produit une correction raisonnable notamment pour des systèmes contenant des molécules à longues chaînes.

Tableau II. 4. Coefficients d'activité à dilution infinie,  $\ln\gamma_1^\infty$  des systèmes : n-hexane (1) + n-alcanes (2) à différentes températures T. Comparaison des résultats expérimentaux (Exp.) avec les valeurs calculées (Calc.).

Solvant	T ( K )	$\ln\gamma_1^\infty$			Référence
		exp.	cal. (F-H.)	cal.( H )	
n-C <sub>16</sub>	293.15	- 0.1009	-0.3159	-0.1579	Hicks et al. [45]
	333.15	- 0.1176	-0.3159	-0.1579	"
n-C <sub>18</sub>	308.15	- 0.1312	-0.3854	-0.1932	"
	323.15	- 0.1404	-0.3864	-0.1932	"
n-C <sub>20</sub>	313.15	- 0.1613	-0.4535	-0.2267	"
n-C <sub>22</sub>	333.15	- 0.2181	-0.5174	-0.2587	"
n-C <sub>24</sub>	328.15	- 0.2433	-0.5781	-0.2590	"
	338.15	- 0.2536	-0.5781	-0.2590	"
n-C <sub>28</sub>	343.15	- 0.3078	-0.6907	-0.3453	"
n-C <sub>32</sub>	348.15	- 0.3915	-0.7927	-0.3963	"

---

Tableau II. 5. Coefficients d'activité à dilution infinie ,  $\ln\gamma_1^\infty$  des systèmes : benzène (1) + n-alcanes (2) à différentes températures T. Comparaison des résultats expérimentaux (Exp.) avec les valeurs calculées (Calc).

Solvant	T ( K )	$\ln\gamma_1^\infty$		
		exp.	cal.( F-H.)	cal.( H )
n-C <sub>16</sub>	293.15	0.0971	0.0143	0.2862
	298.15	0.0825	-0.0055	0.2664
	303.15	0.0620	-0.0248	0.2471
	323.15	-0.0050	-0.0957	0.1762
n-C <sub>18</sub>	303.15	0.0	-0.1151	0.1983
	308.15	-0.0140	-0.1262	0.1872
	313.15	-0.0345	-0.1442	0.1692
	323.15	-0.0758	-0.1785	0.1349
n-C <sub>22</sub>	323.15	-0.1935	-0.3280	0.0601
	333.15	-0.2281	-0.3603	0.0278
	340.65	-0.2510	-0.3834	0.0047
n-C <sub>24</sub>	323.15	-0.2459	-0.3956	0.0263
	328.15	-0.2626	-0.4120	0.0099
	333.15	-0.2783	-0.4279	-0.0059
	338.15	-0.2943	-0.4433	-0.0213
n-C <sub>28</sub>	323.15	-0.3453	-0.5190	-0.0352
	338.15	-0.3827	-0.5666	-0.0828
	343.15	-0.3989	-0.5817	-0.0979
	348.15	-0.4094	-0.5962	-0.1124
n-C <sub>32</sub>	323.15	-0.4400	-0.6296	-0.0906
	348.15	-0.5108	-0.7067	-0.1677

## 5. Calcul des diagrammes liquide-solide

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

Le modèle Disquac est appliqué afin de calculer les diagrammes de phase.

Pour mettre en évidence l'influence du terme combinatoire sur les diagrammes de phase Liquide-Solide, nous avons utilisé cette équation proposée récemment dans l'ossature du modèle DISQUAC. Les systèmes choisis sont tirés de la littérature [38-40].

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

$$\ln \gamma_i x_i = (\Delta H_i^f / R) (1/T_i^f - 1/T) + (\Delta C_{pi}^f / R) (T_i^f / T - 1) - (\Delta C_{pi}^f / R) (\ln (T_i^f / T)) \quad (46)$$

Où  $\Delta H_i^f$ ,  $\Delta C_{pi}^f$ ,  $T_i^f$  sont respectivement l'enthalpie molaire de fusion, capacité calorifique de fusion et la température de fusion du constituant  $i$  et  $\gamma_i$  : le coefficient d'activité est donné par le modèle choisi.

Les grandeurs thermodynamiques utilisées des corps purs figurent dans le tableau II. 6.

Les figures 1-9 représentent les diagrammes calculés par le modèle DISQUAC (Huyskens), ainsi que les courbes idéales pour chaque système.

L'existence d'interaction se traduit par un écart à l'idéalité, il est difficile d'estimer la contribution de chacune des forces intermoléculaires. Les méthodes de contribution de groupe constituent un excellent moyen pour la prédiction des propriétés thermodynamiques et l'interprétation du comportement de tels mélanges organiques.

Cependant, une étude minutieuse des différents systèmes montre que les paramètres de groupes sont généralement presque constants pour de simples molécules, ces paramètres subissent de notables variations lorsque l'environnement du groupe change, les effets structuraux sont parmi les causes apparentes de l'échec des méthodes de contribution de groupe.

C'est dans cette optique qu'une investigation a été faite dans le but de vérifier la validité du modèle DISQUAC dans le cas des systèmes ciblés, qui sont caractérisés par des effets intramoléculaires. Les paramètres d'interaction ainsi que les paramètres géométriques requis durant l'application de ces modèles ont été utilisés sans modification. Les grandeurs thermodynamiques des corps purs utilisés figurent dans le tableau II.6

**Tableau II.6:** Températures et enthalpies de fusion littérature des corps purs étudiés.

Constituant	$T_{f\text{lit}} / K$	$\Delta H_{f\text{lit}}$ (J/mole)	$\Delta C_p^f$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Naphthalène	352.55 <sup>a</sup>	18238 <sup>a</sup>	8.9 <sup>a</sup>
	353.42 <sup>b</sup>	16440 <sup>b</sup>	
Biphenyl	342.34 <sup>a</sup>	18600 <sup>c</sup>	
	341.40 <sup>c</sup>	21974 <sup>k</sup>	
Phenanthrene	372.39 <sup>c</sup>	16460 <sup>c</sup>	12.60 <sup>c</sup>
2, methylnaphtalène	307.09 <sup>f</sup>	9200 <sup>f</sup>	
Acénaphène	367.30 <sup>b</sup>	21860 <sup>b</sup>	
	365.70 <sup>k</sup>	20001 <sup>k</sup>	
2,3- dimethylnaphtalène	377.8 <sup>a</sup>	19300 16593	
	378.16 <sup>b</sup>		
Pyrene	422.70 <sup>a</sup>	17313 <sup>a</sup>	
Fluorène	386.95 <sup>b</sup>	19591 <sup>b</sup>	1.40 <sup>c</sup>
anthracène	490.10 <sup>b</sup>	28800 <sup>c</sup>	5.40 <sup>c</sup>
nC <sub>28</sub>	334.45	23.224	

a : [38] ; b : [39] ; c : [40] ;

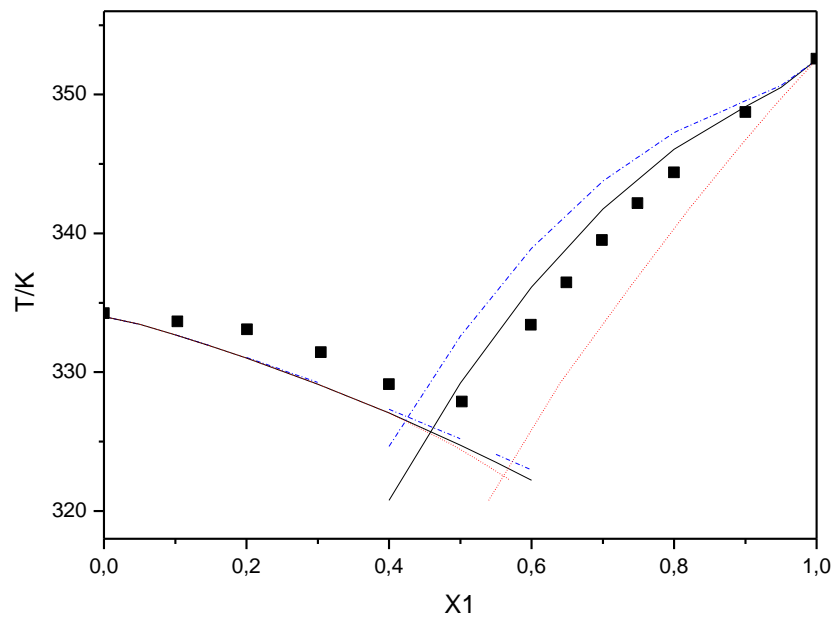


Figure 1. Diagramme de phase solide-liquide du système  
 Naphtalène (1) + nC<sub>28</sub>(2)  
 ■, points expérimentaux; —, DQF; ..... , DQH; - - - -, idéal;

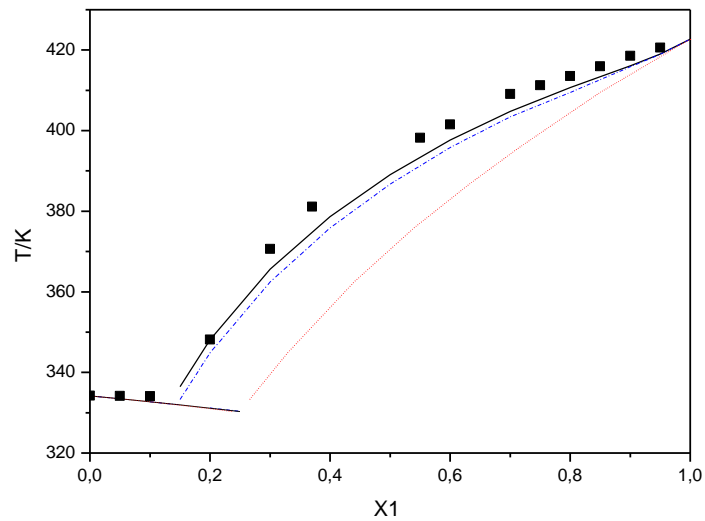


Figure 2. Diagramme de phase solide-liquide du système  
 Pyrene (1) + nC<sub>28</sub> (2) :  
 ■, points expérimentaux; —, DQF; ..... , DQH; - - - -, idéal;

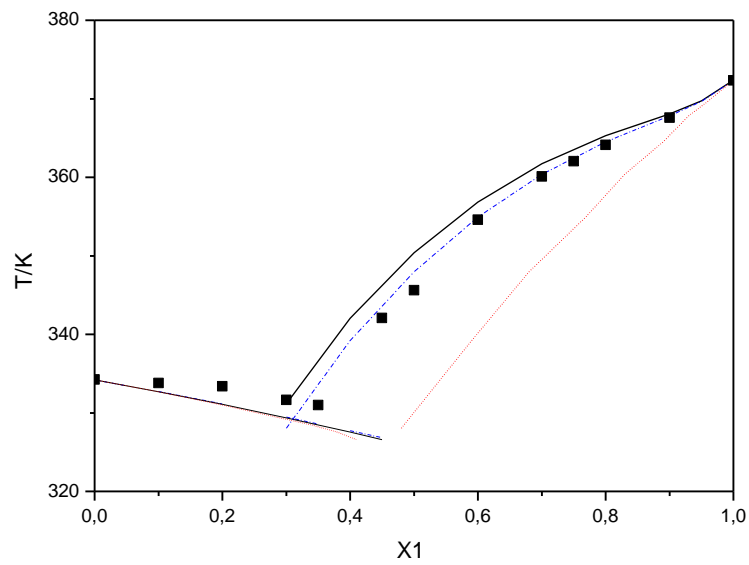


Figure 3 : Diagramme de phase solide-liquide du système système Phénanthrène (1) + nC28(2)  
 ■, points expérimentaux; —, DQF; ..... , DQH; - - - , idéal;

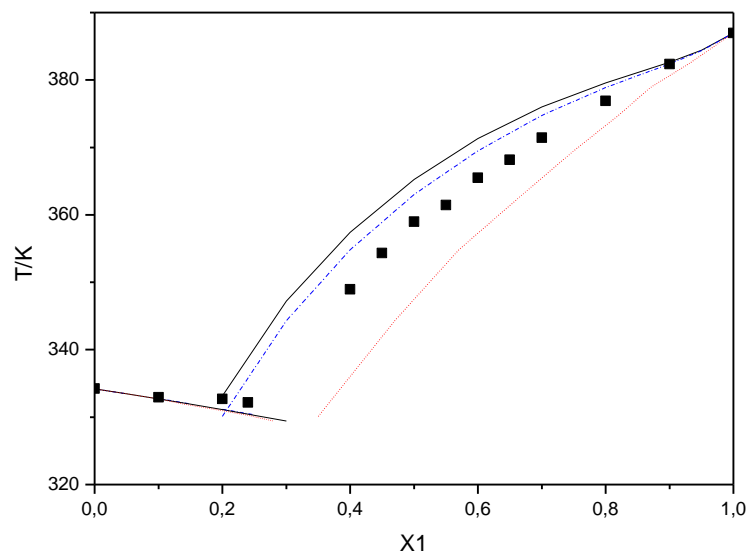


Figure 4 : Diagramme de phase solide-liquide du système Système Fluorène (1) + nC28(2)  
 ■, points expérimentaux; —, DQF; ..... , DQH; - - - , idéal;

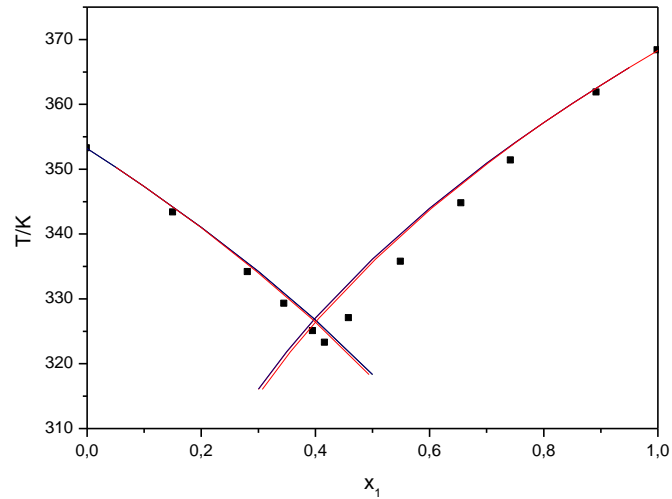


Figure 5. Diagramme de phase solide-liquide du système Acénaphthène (1)- naphtalène (2)  
 ■, points expérimentaux; —, DQF; ....., DQH; - - - -, idéal;

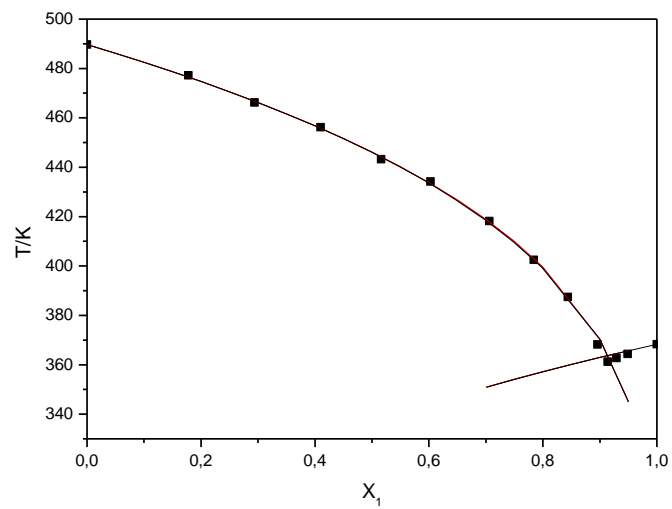
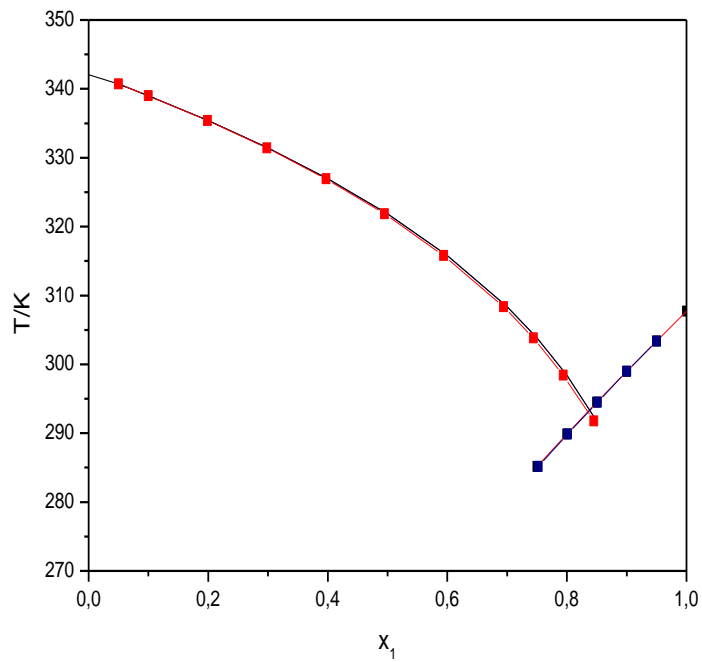
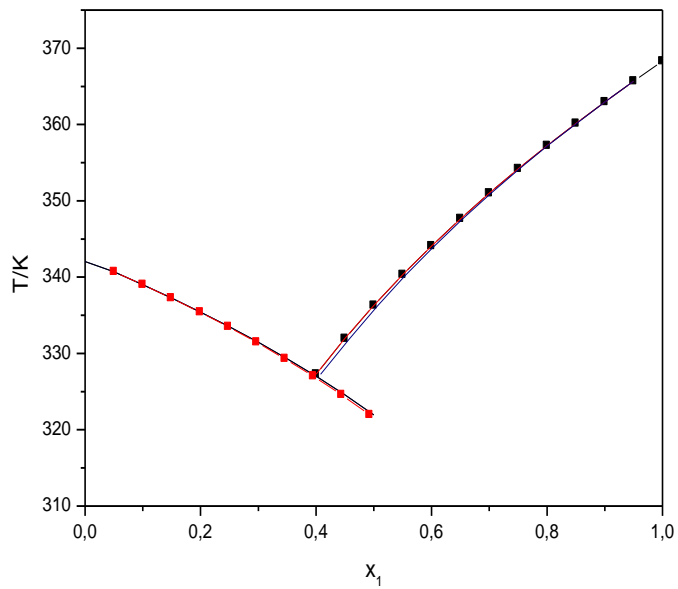


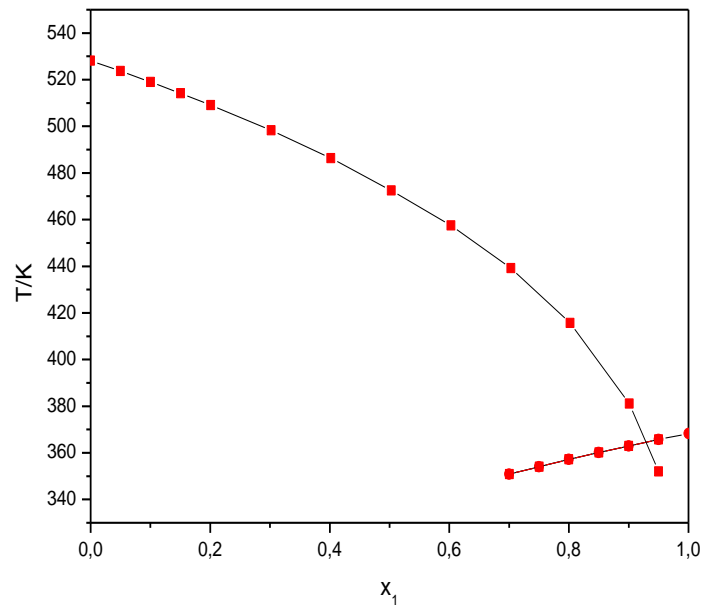
Figure 6. Diagramme de phase solide-liquide du système Acénaphthène (1)- anthracène (2)  
 ■, points expérimentaux; —, DQF; ....., DQH; - - - -, idéale;



**Figure 7.** Diagramme de phase solide-liquide du système  
2, methylnaphtalène (1) +biphenyl (2)  
▪, points expérimentaux; —, DQF; ....., DQH; - - - -, idéale;



**Figure 8.** Diagramme de phase solide-liquide du système  
Acénaphthène (1)- biphenyl (2)  
▪, points expérimentaux; —, DQF; ....., DQH; - - - -, idéale;



**Figure 9.** Diagramme de phase solide-liquide du système Acénaphthène (1)- Chrysène (2)  
▪, points expérimentaux; —, DQF; ..... , DQH; - - - -, idéale;

### *Conclusion*

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

Cette classe de mélanges a fait l'objet d'une étude, Gonzalez et al [41] ont étudié l'influence des termes combinatoires sur les prévisions des ELS. Les calculs montrent que l'application de différents termes combinatoires, Flory-Huggins, Kikic ou Staverman-Guggenheim, dans le cadre du modèle DISQUAC fournit des résultats très similaires et que les coefficients dispersifs restent pratiquement inchangés.

Ils ont comparé plusieurs modèles et ont montré que le modèle DISQUAC améliore légèrement ces résultats par rapport aux modèles UNIFAC (Lyngby et Dortmund), ces deux modèles offrent des résultats similaires pour les systèmes constitués de naphthalène avec n-C<sub>20</sub>, n-C<sub>25</sub>, et n-C<sub>36</sub>.

Les ELS calculés à l'aide du modèle DISQUAC avec les deux termes combinatoires (H.Flory et Huyskens) concordent avec ceux déterminés expérimentalement. Les déviations observées par rapport à ces derniers restent acceptables pour des méthodes prévisionnelles malgré la complexité des systèmes abordés et l'utilisation d'une seule paire de groupements fonctionnels.

Nous remarquons que pour les systèmes HPA + alcanes lourds, l'expression de Huyskens donne des résultats meilleurs que ceux obtenus en utilisant l'expression de H.Flory. Alors que pour les systèmes HPA + HPA, les deux termes combinatoires donnent des résultats semblables

Ces mélanges sont caractérisés par l'effet Patterson [18,19], une contribution supplémentaire endothermique à celle qui apparaît lorsque les alcanes à longue chaîne sont mélangés avec des molécules globulaires (benzène, toluène, CCl<sub>4</sub>). Cet effet a été attribué à l'existence d'un certain ordre orientationnel dans les alcanes mentionnés, détruits quand ils sont mélangés avec les molécules globulaires [18,19].

L'existence de corrélations entre les orientations moléculaires dans les alcanes à l'état pur est signalée [36-38]. L'effet de ces corrélations sur les propriétés thermodynamiques des mélanges avec les alcanes est clairement démontré lorsque le soluté est une molécule sphérique (benzène, CCl<sub>4</sub>, cyclohexane, triéthylamine).

Dans ce cas, le soluté ne peut pas s'insérer dans la structure ordonnée de l'alcane, et l'ordre existant dans l'alcane pur est interrompu pendant le processus de mélange, ce qui

conduit à l'augmentation rapide de l'entropie d'excès,  $S^E$  avec la longueur de la chaîne de l'alcane comme le montre le tableau suivant :

Cependant la faible augmentation  $S^E$  observée lorsque le n-C<sub>20</sub> est remplacé par le n-C<sub>28</sub> dans les systèmes avec le phénanthrène, ce qui suggère que l'effet Patterson n'est pas présent dans les mélanges étudiés.

Les interactions dans le système avec le naphthalène sont plus importantes que dans le cas des mélanges avec le benzène

L'augmentation de la longueur de la chaîne de l'alcane conduit à :

- l'augmentation en valeur absolue de l'entropie combinatoire. Par exemple, pour les mélanges avec le naphthalène,  $TS_{COMB}^E$ , calculée selon l'équation de Flory-Huggins est (en J mol<sup>-1</sup>): -3 (n-C<sub>6</sub>); -315 (n-C<sub>20</sub>); -531 (n-C<sub>28</sub>); -723 (n-C<sub>36</sub>).
- Diminution de  $\sigma(T)$ , ce qui souligne l'existence d'un effet de compensation enthalpie entropie. En conséquence, il semble que  $\sigma(T)$  reste à peu près inchangé pour ces systèmes.

Il est intéressant de noter que les systèmes avec le benzène ont un comportement similaire, sauf pour les solutions impliquant des alcanes à longue chaîne, l'entropie combinatoire devient très grande en valeur absolue, et conduit à des écarts négatifs à la loi de Raoult et une augmentation des valeurs de  $\sigma(T)$ . C'est le cas du système benzène + n-C<sub>36</sub>.

Système	$H^E / (J mol^{-1})$
Benzène + hexane	860
Benzène + hexadécane	1060
Benzène + heptadécane	1289

Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus des coefficients d'activité à dilution infinie en utilisant le modèle UNIFAC pour des mélanges contenant des goudrons où il a été conclu que la loi de Raoult peut être appliquée à des systèmes contenant les HPA avec une confiance d'environ  $\pm 10\%$ .

Sur la base de l'effet de compensation enthalpie entropie mentionné, il est possible de décrire, dans le cadre du modèle DISQUAC, les diagrammes de phase SLE des systèmes HPA + alcanes en utilisant seulement les coefficients dispersifs.

D'autre part, il est à noter que  $\sigma(T)$  calculée à l'aide du modèle DISQUAC est pratiquement indépendante de la taille de l'alcane.

Deux versions du modèle UNIFAC, Lyngby [45] et Dortmund [46] des modèles UNIFAC, ont été appliquées à l'étude des mélanges contenant du naphthalène [47] ou le pyrène [48] et des alcanes. Les modèles diffèrent par le terme combinatoire et la dépendance en température des paramètres d'interaction. L'équation Kikic est utilisée pour décrire le terme combinatoire dans la version Lyngby, tandis que l'expression Staverman-Guggenheim est utilisée dans le modèle UNIFAC. Les deux modèles offrent de résultats similaires pour les systèmes contenant du naphthalène.

L'application directe de la version Dortmund pour les systèmes contenant le pyrène [48] conduit à de grands écarts  $\sigma(T)$ , par exemple, la valeur de  $\sigma(T)$  est égale à 12,4 K pour le système avec le n-C<sub>30</sub>.

## **1- Introduction**

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

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

Les liaisons physiques résultent des forces intermoléculaires s'exerçant entre atomes ou molécules distincts, en contraste avec les liaisons chimiques qui mettent en jeu les forces intramoléculaires. Les propriétés thermodynamiques des substances pures et des mélanges, dépendent des forces intermoléculaires mais aussi de la nature des constituants

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

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

Nous avons pu mesurer les diagrammes d'ELS des systèmes suivants :

- Napht-2-ol + Naphtalène,
- Napht-2-ol + Biphenyl
- Napht-2-ol + Acénaphtène
- Acénaphtène + 2.3dimethylnaphtalene
- Acénaphtène + Diphénylamine

## **2- Partie expérimentale**

### **2.1- Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

La DSC est une technique de mesure dans laquelle le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un échantillon est suivi en fonction du temps et/ou de la température.

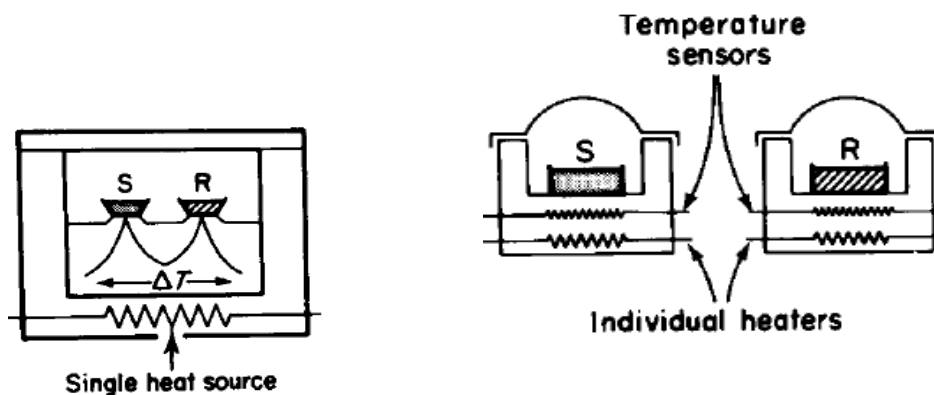
La DSC est basée sur une méthode différentielle de mesure. Cette méthode consiste à mesurer les différences de propriétés (physiques, chimiques...) entre l'échantillon à analyser et un échantillon de référence. Pour permettre de telles mesures, les appareils de DSC sont constitués de deux compartiments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

La DSC permet de mesurer rapidement et avec suffisamment de précision des chaleurs de réaction, de transition, de fusion ... ainsi que les températures associées, en utilisant de petites quantités d'échantillon.

Comme les méthodes d'analyses thermiques peuvent être adaptées pour répondre aux spécifications des échantillons et aux besoins des procédés, deux technologies d'appareils de DSC sont disponibles [59-60] :

Heat Flux DSC : (Fig.I. (a)) Cet appareil appartient à la catégorie des calorimètres à échange de chaleur. Le signal mesure est une différence de température, qui décrit l'intensité de l'échange, cette différence est proportionnelle à la densité de flux de chaleur .

Power compensation DSC : (Fig.I.(b)) Il appartient à la famille des calorimètres à compensation de chaleur. La quantité de chaleur qui doit être mesurée est compensée (presque totalement) par une énergie électrique, en augmentant ou en diminuant l'effet Joule.



a- DSC à flux de chaleur  
b- DSC à compensation de chaleur  
Figure III.1: Les deux technologies d'appareil de DSC. S : Échantillon, R : Référence

## 2.2- Principe de la méthode

Dans la technique par compensation de puissance, l'échantillon et la référence sont chauffés par deux sources distinctes mais identiques afin de maintenir leurs températures égales, mais aussi afin que les températures augmentent (ou diminuent) de manière linéaire.

Dans la calorimétrie différentielle à flux de chaleur. On mesure la différence des flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant que l'on augmente (ou diminue) la température de manière linéaire.

Bien que ces deux méthodes fournissent les mêmes informations, leur appareillage est tout à fait différent. Le thermogramme obtenu exprime le flux de chaleur échangé en fonction de la température;

## 2.3- Etalonnage

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

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

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

#### **2.4- Mode opératoire**

Des séries de mélanges binaires sont préparées par un chauffage dans un bêcher proche de la température de fusion de composé majoritaire, l'échantillon liquéfié est ensuite refroidit à l'air libre tout en agitant afin d'homogénéiser l'échantillon.

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

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

Les échantillons sont portés à une vitesse de chauffage constante de 1K/min sous atmosphère d'azote (20 mL/min).

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

### 3- Etablissement des diagrammes

Quelques thermogrammes obtenus pour différentes compositions sont représentés dans les figures III.2 à III.4.

Les propriétés thermodynamiques des composés purs figurent dans le tableau 1.

Les tableaux III.2 à III.6 illustrent les résultats expérimentaux des systèmes binaires mesurés.

**Tableau III.1: Températures et enthalpies de fusion des corps purs étudiés.**

Constituant	$T_{f\text{exp}} / K$	$T_{f\text{lit}} / K$	$\Delta H_{f\text{exp}} (J/mole\ K)$	$\Delta H_{f\text{lit}} (J/mole\ K)$	$\Delta C_p^f (J/mole)$
Napht-2-ol	396.15		17510		
Naphtalène	355.8	353.45 <sup>a</sup> 353.35 <sup>b</sup>		19061 <sup>b</sup> 18245 <sup>c</sup>	8.900 <sup>c</sup>
2.3-Dymethylnaphtalene	377.8	375.65 378.16	19300	16593	
Biphenyl	344.2	342.6 <sup>c</sup>	19267	18600 18730 <sup>d</sup>	36.274 <sup>d</sup>
Acénaphtène	367.3	367.3 <sup>b</sup>	21860	19061 <sup>b</sup> 18245 <sup>c</sup>	
Diphenylamine	326.13		17860		

*a : Grubeski, T. Przem. Chem. 1963, 42, 88-92*

*b : R.J.L. Andon, J.E. Connett, Thermochim. Acta 42 (1980) 241*

*c : Mc Cullough, J.P. ; Finka, H.L ; Meserky, J.F, J. American Chemical Soc. 1957, 61, 1105.*

*d : Spaght, M.E. , Thomas, S.B. , Parks, G.S., J. Phys. Chem. 1932, 96, 882*

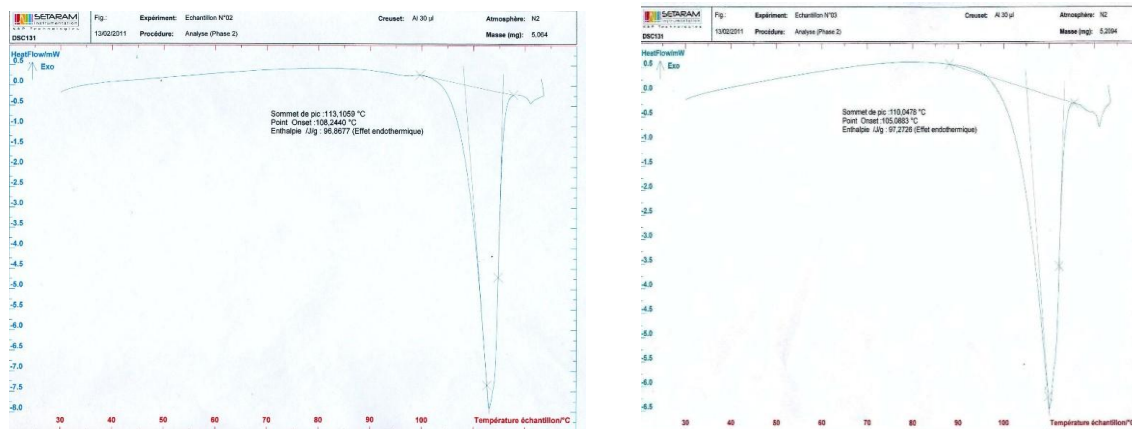


Figure III.2 : Thermogrammes DSC du système :  
Napht-2-ol (1) + Naphtalène (2)  $x_1=0.20$  et  $x_1=0.30$

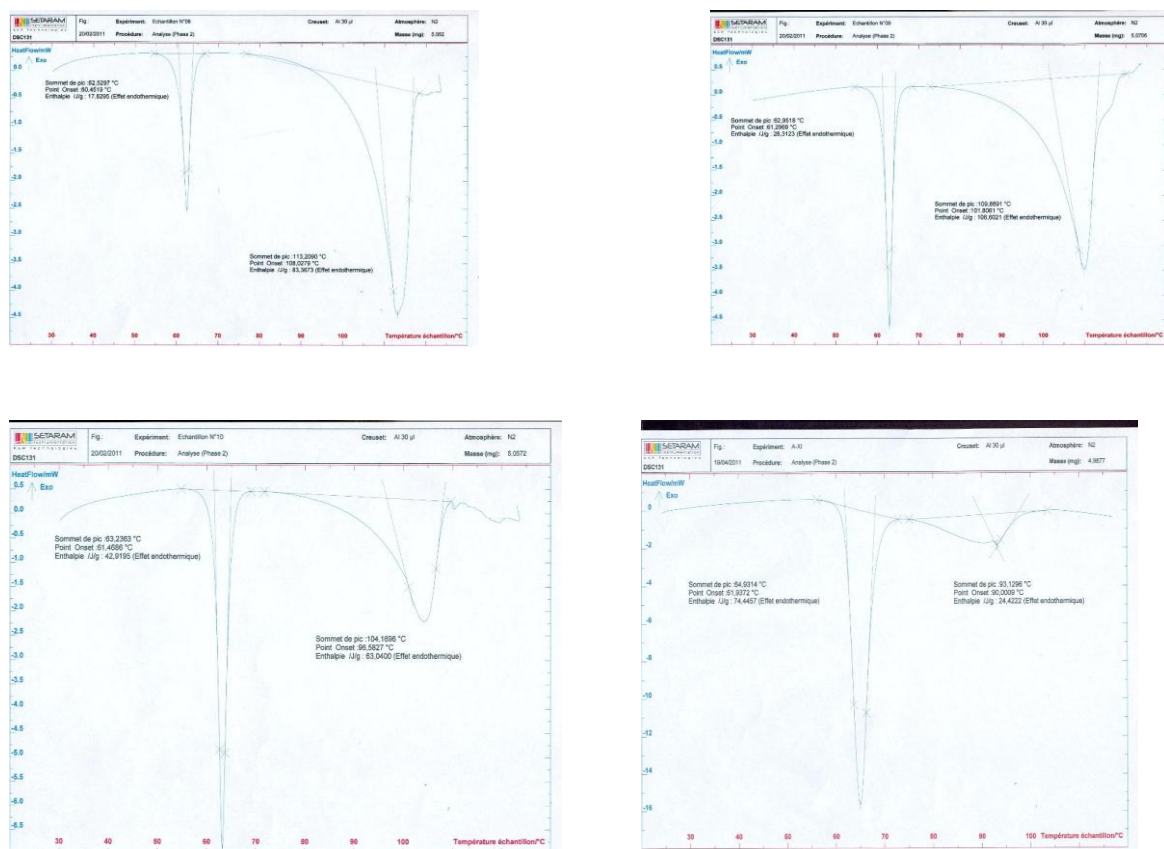


Figure III.3 : Thermogrammes DSC du système : Napht-2-ol (1) + biphenyl (2)  $x_1=0.10$ ,  
 $x_1=0.20$ ,  $x_1=0.30$  et  $x_1=0.40$

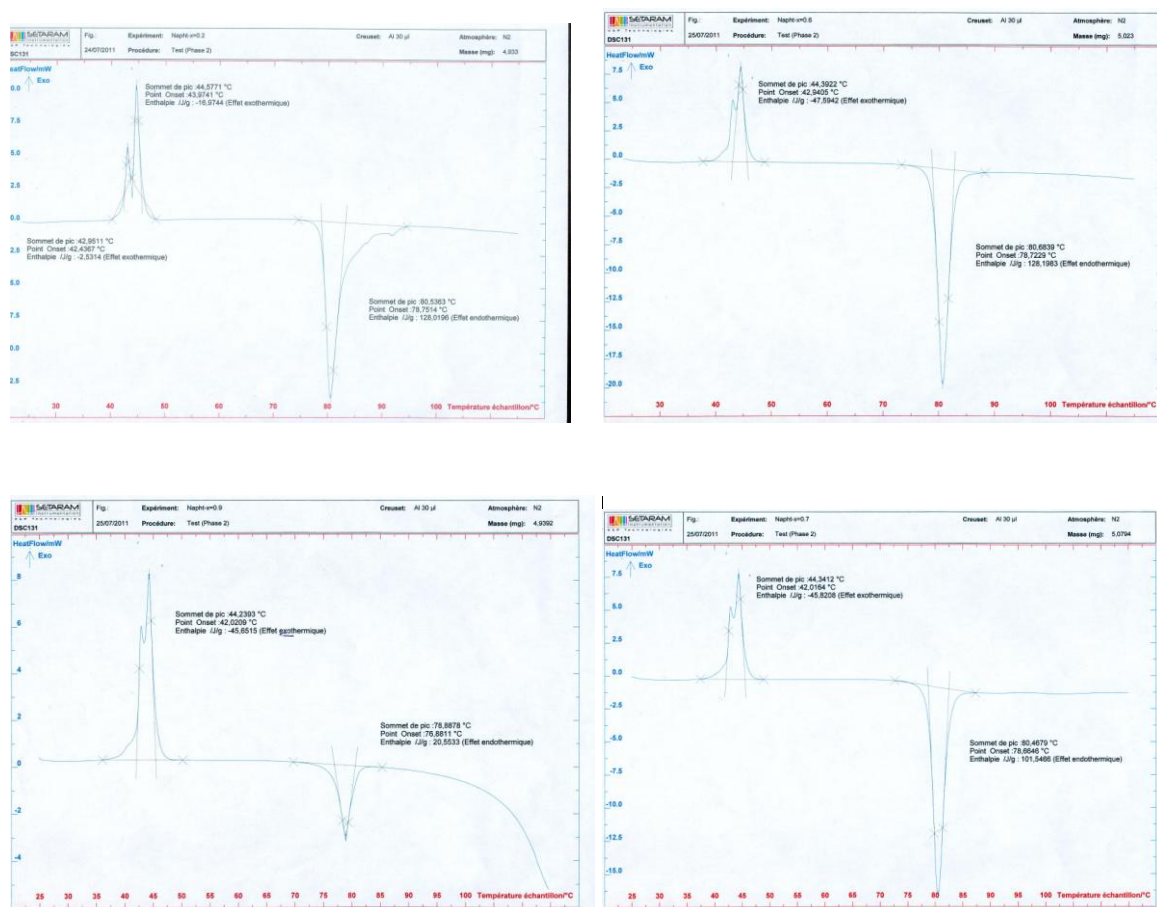


Figure III.4 : Thermogrammes DSC du système Naphtol-2 (1) + Acénaphthène (2) pour  $x_1=0.10$ ,  $x_1=0.20$ ,  $x_1=0.30$  et  $x_1=0.40$

**Tableau III.2 :** Equilibre liquide-solide du système binaire  
Naphtalène (1) + Napht-2-ol (2)

$X_1$	$T_f / K$	$\Delta H_f / jg^{-1}$
0.000	396.15	
0.100	375.53	3.8697
0.2520	381.39	96.867
0.3457	378.23	97.272
0.4262	367.96	104.096
0.5379	361.1	109.21.6
0.6042	359.24	112.642
0.7122	356.91	122.573
1.000	352.55	

**Tableau III.3 :** Equilibre liquide-solide du système binaire  
biphenyl (1) + Napht-2-ol (2)

$X_1$	$T_f / K$	$\Delta H_f / jg^{-1}$	$T_e / K$	$\Delta H_e / jg^{-1}$
0.000	396.15			
0.1066	381.17	83.367	60.45	17.8295
0.2117	374.95	108.602	61.29	26.3123
0.3030	369.73	63.040	61.46	42.9195
0.4391	363.15	24.422	61.93	74.4457
0.5275	335.2	91.231		
0.6378	335.55	117.728		
0.7181	335.44	119.497		
1.000	342.34			

**Tableau III.4 :** Equilibre liquide-solide du système binaire  
Napht-2-ol (1) + Acénaphène (2)

$X_1$	$T_f/ K$	$T_e/ K$
0.000	367.3	
0.1066	352.37	357.04
0.1176	352.15	
0.3378	352.21	
0.3920	351.19	
0.5759	349.79	
0.7811	350.46	
0.8198	350.97	
0.8935	350.32	
1.000	396.15	

**Tableau III.5 :** Equilibre liquide-solide du système binaire 2,3-dimethylnaphtalene (1) +  
Acénaphène (2)

$X_1$	$T_f/ K$	$T_e/ K$
0.000	367.3	
0.1066	360.42	337.24
0.2117	351.65	337.09
0.3037	346.82	337.25
0.4133		337.24
0.5175		337.76
0.6278		336.81
0.7063	353.8	336.81
1.000	375.1	

**Tableau III.6 :** Equilibre liquide-solide du système binaire  
Diphénylamine (1) + Acenaphène (2)

$X_1$	$T_f/ K$	$T_e/ K$
0.000	367.3	
0.1066	362.9	313.79
0.2011	357.2	314.34
0.3037	353.18	314.68
0.4039	346.48	315.75
0.5031	338.08	315.9
0.6110	333.55	316.07
0.7081		316.06
0.8025		316.72
1.000	323.17	314.33

Cette partie montre que la DSC est une technique efficace dans la détermination des équilibres liquide-solide de mélanges constitués de matériaux organiques. Ces systèmes sont à eutectique simple comme le montre la figure III.5. La figure III.6 montre la variation de l'enthalpie du point eutectique en fonction de la composition.

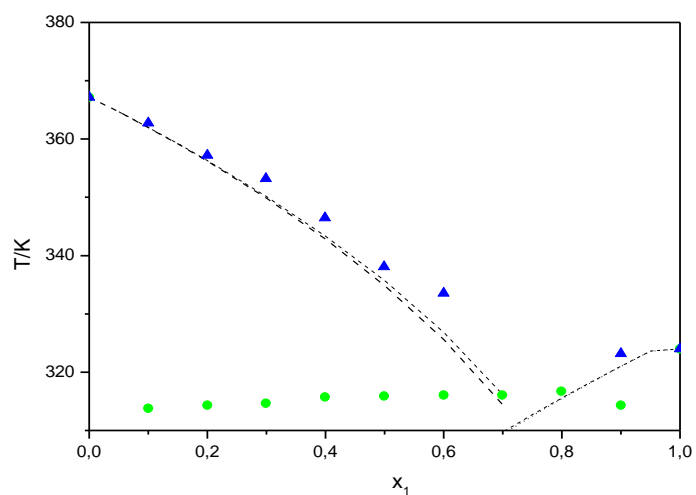


Figure III.5 : Diagramme de phase solide-liquide du système Diphenylamine (1) + acenaphène (2) ▲, points expérimentaux; —, • température du point eutectique

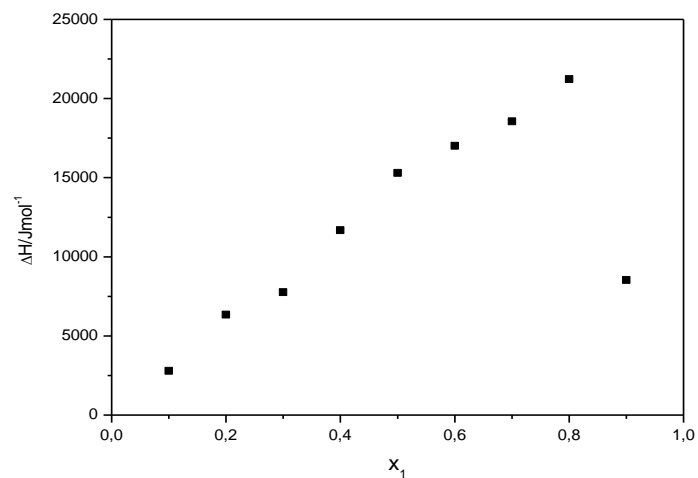


Figure III.6 :  $\Delta H$  de l'eutectique en fonction de  $x_1$  pour le système diphenylamine (1) + acénaphène (2):

## **1. Introduction**

L'application des méthodes de contributions de groupes nécessite la définition du groupe ainsi que la connaissance des paramètres géométriques des groupements et les paramètres d'interaction.

## **2. Application du modèle UNIFAC :**

Afin d'appliquer le modèle UNIFAC, il est nécessaire de connaître les paramètres géométriques  $R_K$  et  $Q_K$  des groupements constituant les molécules et leurs paramètres d'interaction  $a_{nm}$  et  $a_{mn}$  correspondant à chaque version.

### **2.1. Paramètres géométriques**

Dans la version modifiée (Lyngby) nous distinguons cinq types de surface

*Groupe CH<sub>3</sub>*

*Groupe CH<sub>2</sub>*

*Groupe AC*

*Groupe ACH*

*Groupe OH*

Par contre dans la version modifiée (Dortmund) nous distinguons six types de surface

*Groupe CH<sub>3</sub>*

*Groupe AC*

*Groupe ACH<sub>3</sub>*

*Groupe ACOH*

*Groupe cCH<sub>2</sub>*

*Groupe CH<sub>2</sub>*

Les paramètres géométriques des deux versions utilisés dans ce travail sont reportés dans les tableaux VI.1 et VI.2.

Tableau IV.1 : Paramètres géométriques  $R_K$  et  $Q_K$  des groupements UNIFAC Larsen

<i>groupe</i>		<i>R<sub>k</sub></i>	<i>z/2 Q<sub>k</sub></i>
<b>1</b>	CH <sub>3</sub>	<i>0.9011</i>	<i>0.848</i>
	CH <sub>3</sub>	<i>0.6744</i>	<i>0.540</i>
<b>3</b>	AC	<i>0.3652</i>	<i>0.12</i>
	ACH	<i>0.5313</i>	<i>0.4</i>
<b>4</b>	OH	<i>1</i>	<i>1.2</i>

Tableau IV.2 : Paramètres géométriques  $R_K$  et  $Q_K$  des groupements UNIFAC Dortmund

groupe		R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>
<b>1</b>	CH <sub>3</sub>	<i>0.6325</i>	<i>1.0608</i>
<b>3</b>	ACH	<i>0.3763</i>	<i>0.4321</i>
	AC	<i>0.3763</i>	<i>0.2113</i>
<b>4</b>	ACH3	<i>0.91</i>	<i>0.949</i>
<b>8</b>	ACOH	<i>1.08</i>	<i>0.975</i>
<b>42</b>	cCH2	<i>0.7136</i>	<i>0.8635</i>

**2.2. Paramètres d'interaction**

Le modèle UNIFAC version originale fait appel à un seul paramètre alors que les versions modifiées font intervenir trois paramètres d'interaction. Dans les tableaux IV.3 et IV.4 , nous donnons les valeurs des paramètres d'interaction des deux versions.

Tableau IV.3 : Paramètres d'interaction UNIFAC Larsen

$a_{1ij}$ $a_{2ij}$ $a_{3ij}$	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>42</b>
<b>3</b>	0 0 0	712.6 -1.459 9	1356 -2.118 0.0	33.344 -0.4849 0.0
<b>4</b>	587.3 -0.6787 9	0 0 0	1375 -1.7020 0	147.38 -0.4889 0.0
<b>8</b>	2340 -5.043 0.0	1825 -3.7430 0	0 0 0	-749.4 6.5890 -0.01101
<b>42</b>	84.418 0.4046 0.0	-62.534 0.1798 0.0	1826 -1.035 -0.00221	0 0 0

Tableau IV.4 : Paramètres d'interaction UNIFAC Gmehling

$a_{1ij}$ $a_{2ij}$ $a_{3ij}$	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	0 0 0	0 0 0	712.6 -1.459 9
<b>3</b>	0 0 0	0 0 0	712.6 -1.459 9
<b>4</b>	587.3 -0.6787 9	587.3 -0.6787 9	0 0 0

En utilisant les paramètres géométriques (Tableaux IV.1 et IV.2) ainsi que les paramètres d'interaction (Tableaux IV.3 et IV.4), nous avons calculé le diagramme liquide-solide des cinq systèmes, nous constatons comme le montre les figures IV.1 à IV.5 que le système sont des systèmes à eutectique simple et sont en général en bon accord avec ceux calculés par les modèles.

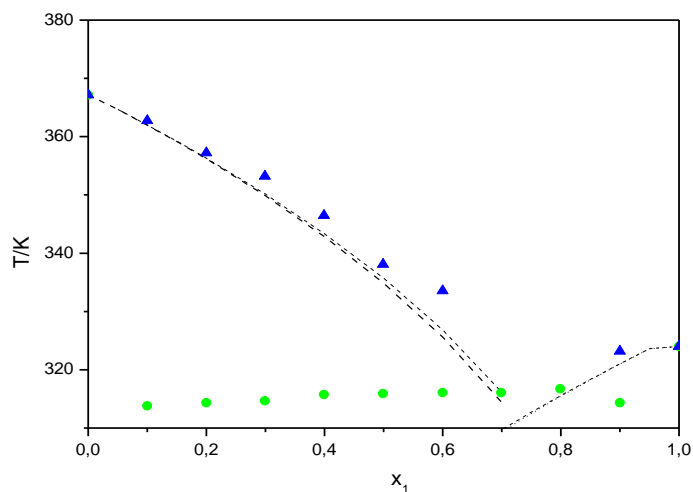


Figure IV.1. Diagramme de phase solide-liquide du système Diphénylamine (1) + acénaphène (2) ▲, points expérimentaux; —, UNIFAC modifié (Gmehling) ; ..... , modèle idéal; • température du point eutectique

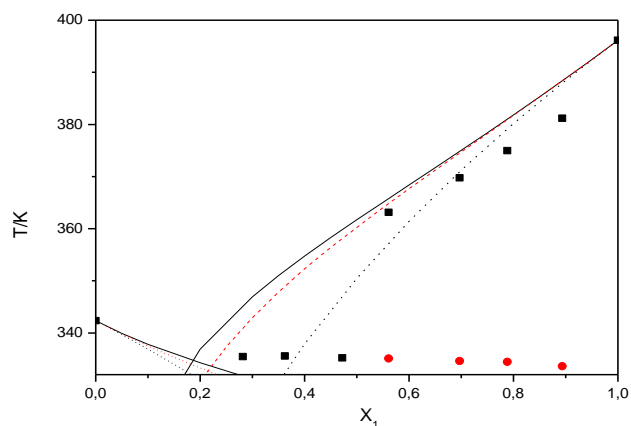


Figure IV.2. Diagramme de phase solide-liquide du système Napht-2-ol (1) + biphenyl (2)  $\blacktriangle$ , points expérimentaux; —, UNIFAC modifié (Gmehling); ..... , UNIFAC modifié(Larsen);-----, modèle idéal;  $\bullet$  température du point eutectique.

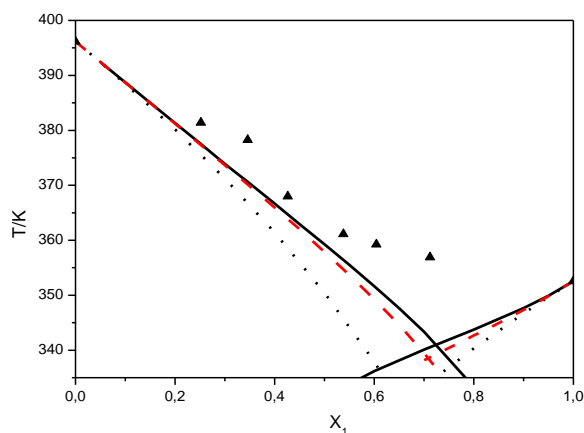


Figure IV.3. Diagramme de phase solide-liquide du système Naphtalène (1) + Napht-2-ol (2)  $\blacktriangle$ , points expérimentaux; —, UNIFAC modifié (Gmehling); ..... , UNIFAC modifié(Larsen);-----, modèle idéal;  $\bullet$  température du point eutectique.

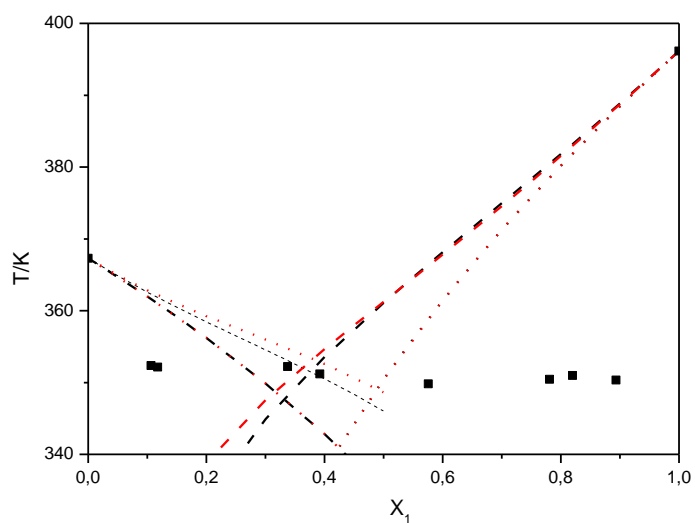


Figure IV.4. Diagramme de phase solide-liquide du système Napht-2-ol (1) + Acénaphène (2)  $\blacktriangle$ , points expérimentaux; —, UNIFAC modifié (Gmehling); ....., UNIFAC modifié(Larsen);-----, modèle idéal; • température du point eutectique.

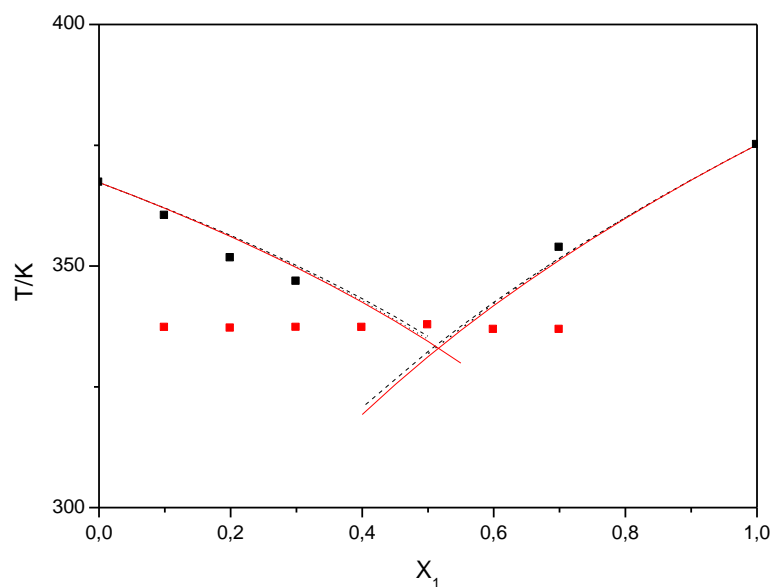


Figure IV.5. Diagramme de phase solide-liquide du système 2,3-diméthylnaphtalène (1) + Acénaphène (2)  $\blacktriangle$ , points expérimentaux; —, UNIFAC modifié (Gmehling); ....., UNIFAC modifié(Larsen);-----, modèle idéal; • température du point eutectique.

### **3. Résultat et Discussion**

L'établissement des diagrammes de phases est d'un grand intérêt, il nous renseigne sur les eutectiques stables et métastables, la formation des solutions solides, etc... ces informations sont très utiles. L'utilisation de la DSC a été proposée comme une méthode rapide pour évaluer les interactions physico-chimiques entre les deux composés d'un système.

Tous les systèmes étudiés sont à eutectiques simple.

Pour le système napht-2-ol + acénaphène, nous constatons un seul pic qui est reproductible il correspond à l'eutectique. Le premier pic qui correspond à l'apparition des premiers cristaux n'est pas présent sur tous les thermogrammes. Ceci est probablement du à l'apparition d'un état vitreux.

L'utilisation de modèles thermodynamiques permet de retracer, à partir d'un nombre limité de mesures expérimentales de prévoir le diagramme de phase théorique.

Le modèle utilisé donne des résultats acceptables. Les résultats obtenus pour tous les systèmes étudiés montrent des déviations par rapport à la loi de Raoult.

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

### **Conclusion**

Le but principal de ce travail a été la détermination expérimentale et le calcul des diagrammes d'équilibre Liquide-solide de quelques systèmes binaires qui présentent un intérêt pratique.

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

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

Dans le cas où les données expérimentales ne sont pas disponibles, les méthodes de contribution de groupe constituent un moyen important dans l'estimation des propriétés des systèmes. Un seul binaire contenant une paire de groupements fonctionnels spécifiques suffit pour déterminer les groupes de paramètres correspondants. Avec ces paramètres il est possible d'estimer les propriétés d'autres systèmes binaires ou à multicomposants qui contiennent les mêmes groupements fonctionnels.

L'application d'un modèle thermodynamique (le modèle du réseau rigide dans sa dernière version DISQUAC) et le même modèle avec une autre expression du terme combinatoire a donné des résultats intéressants concernant les diagrammes d'équilibre solide-liquide et des coefficients d'activité à dilution infinie.

Pour les systèmes constitués d'une molécule globulaire (benzene par exemple) avec les alcanes, le terme combinatoire utilisé donne de mauvais résultats par contre lorsqu'il s'agit d'une molécule linéaire (n-hexane) avec les alcanes les résultats obtenus sont bons.

Les ELS calculés à l'aide du modèle DISQUAC concordent avec ceux déterminés expérimentalement. Les déviations observées par rapport à ces derniers restent acceptables. Pour les systèmes HPA + alcanes lourds, l'expression de Huyskens donne des résultats meilleurs que ceux obtenus en utilisant l'expression de H.Flory. Alors que pour les systèmes HPA + HPA, les deux termes combinatoires donnent des résultats semblables

## *Conclusion*

---

Le résultat intéressant du travail est la confirmation des effets intramoléculaires en particulier le terme combinatoire.

La deuxième partie est consacrée à la détermination en utilisant la DSC des diagrammes d'équilibre solide-liquide de systèmes binaires contenant des hydrocarbures aromatiques. La DSC, technique d'analyse thermique d'applications diverses, est de plus en plus utilisée dans le domaine de contrôle de la qualité et dans les recherches relatives aux produits industriels tels que les polymères, les produits pharmaceutiques, les argiles et substances minérales, les métaux et les alliages.

Les résultats expérimentaux obtenus ont servi par la suite à tester le modèle UNIFAC dans sa version de Gmehling afin de prévoir les mesures des diagrammes d'équilibre solide-liquide et des coefficients d'activité à dilution infinie.

Les ELS calculés à l'aide du modèle UNIFAC concordent avec ceux déterminés expérimentalement. Les déviations observées par rapport à ces derniers restent acceptables pour des méthodes prévisionnelles.

## Références.

- [1] O. Redlich and A.T.Kister *Ind.Eng.Chem.* 40 (1948) 345-348
- [2] G.M.Wilson , *J.Amer.Chem.Soc.* 86(1964) 127.
- [3] H.Renon and J.M.Prausnitz , *AIChE J.*, 14 (1968) 135-144.
- [4] G.Scatchard , *Chem.Rev.* 8 (1931) 321.
- [5] J.H.Hildebrand and R.L.Scott *Regular Solutions* Prentice Hall, Englewoods Cliffs. New Jersey 1962.
- [6] E.A. Guggenheim *Mixtures*, Oxford University Press London 1952. 270pp.
- [7] P.J.Flory , *J.Phys.Chem.* 46 (1942) 151.
- [8] M.L.Huggins , *J.Phys.Chem.* 46 (1942) 151.
- [9] F.Dolezalek , *Z.Physik.Chem.* 10 (1942) 51.
- [10] G.M. Wilson and C.H. Deal, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 1 ( 1962 ) 20-23.
- [11] E.L.Derr and C.H.Deal ,*Inst.Chem.Eng.Symp.Ser* 3 (1969) 40.
- [12] H.V.Kehiaian, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 15-30.
- [13] Aa.Fredenslund ,R.L. Jones and J.M. Prausnitz ,*AIChE J.* 21 (1975) 1086.
- [14] Bondi,A. ' *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid and Gasses* ' , John Willey, New York , 502 pp. **1968**.
- [15] B.L. Larsen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2274.
- [16] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993)178. [16]
- [17] I. Kikic, P. Alessi, P. Rasmussen, A. Fredenslund, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 253.
- [18] H.V. Kehiaian, J.P. Grolier, and G.C. Benson, *J.Chim.Phys.*, **1978**, 75, 1031.
- [19] J.A. Barker, *J.Chem.Phys.* 20 (1952) 1526-1532.
- [20] C.Paniyiotou . *J.H.Vera Fluid Phase Equilib.*,5(1980) 55-80.
- [21] J.A.Abusleme and J.H.Vera *Fluid Phase Equilib.* , 40 (1988) 23-78.
- [22] H.V.Kehiaian, and B.Marongiu, *Fluid Phase Equilib.*, 40 (1988) 23-78.
- [23] E.F.Meyer and F.A.Baiocchi *J.Chem. Therm.* 10 (1978) 249-257.
- [24] Polo,C., Gutierrez loza,C., Kechavararz. M.R. and Kehiaian.H.V., *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.*,84 (1980) 525-529.
- [25] Artal,M., Munoz Embid,J., Otin,S., Velasco,I. and Kehiaian,H.V., *Fluid Phase Equilib.*, 70 (1991) 267-274.
- [26] Sofia Blanco ; Kehiaian,H.V., and Marongiu,B. *Fluid Phase Equilib.*, 42 (1988) 141-163

- [27] Gmehling J., Li J., Fischer K., *Fluid Phase Equilib.* 1997, 141, 113-127.
- [28] H.S.Wu and S.I. Sandler, *A.I.Ch.E. J.*, 35 (1989) 168-172.
- [29] Reid et al. 1987
- [30] H.V. Kehiaian, M.R. Tiné, *Fluid Phase Equilib.* 59 (1990) 233.
- [31] C.A. Peters, S. Mukherji, W.J. Weber, *Environ. Toxicol. Chem.* 18 (1999) 426.
- [32] R.G. Luthy, D.A. Dzombak, C.A. Peters, S.B. Roy, A. Ramaswami, D.V. Nakles, B.R. Nott, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) A266.
- [33] J. Tuntawiroon, C. Mahidol, P. Navasumrit, H. Autrup, *Carcinogenesis* 28 (2007) 816.
- [34] S.N. Bhattacharyya, M. Costas, D. Patterson, H.-V. Tra, *Fluid Phase Equilib.* 20 (1985) 27.
- [35] D. Patterson, *J. Solution Chem.* 23 (1994) 105.
- [36] Howe-Grant M (1991) Kirk–Othmer encyclopedia of chemical technology. 4th edn. Wiley–Interscience, New York
- [37] Niwa S, Eswaremoorthy M, Nair J, Raj A, Itoh N, Namba T, Mizukami F (2002) *Science* 295:105–107
- [38] Kravchenko, V.M.; Pastukhova, I.S., *Zhur. Fiz. Khim.* **1957**, 31
- [39] Kravchenko, V.M.; Pastukhova, I.S., *Proc. Acad. Sci. U.S.S.R., Sect. Chem.* **1956**, 111
- [40] Szafranski, A.M.; Wyrzykowska-Stankiewicz, D., *Int. DATA Ser., Ser. A* **1984**, 41.
- [41] J.A. González M. Zawadzki, U. Domanska, *Journal of Molecular Liquids* 143 (2008) 134–140
- [42] K. Kniaz, *Fluid Phase Equilib.* 68 (1991) 35.
- [43] Huyskens, P.L.; Haulait Pirson, M.C. *J. Mol. Liq.*, **1985**, 31, 135.
- [44] Haulait-Pirson, M.C., Greta H., E. Vanstraelen *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, **26**, 447-452
- [45] C.P. Hicks and C.L. Young *Trans. Faraday Soc.* 64(1968)2675.