

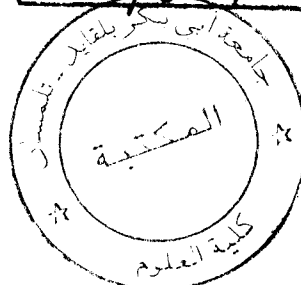
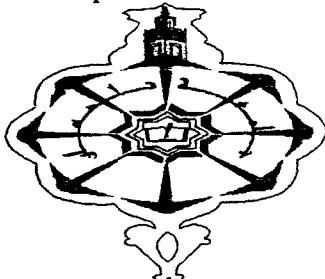
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

THESE

présentée à

Inscrit Sous le N°:
Date le: 02 MARS 2011
Code: 4604

29.09.03
CH/029/23



L'UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAÏD DE TLEMCEM

En vue de l'obtention du grade
de Docteur d'Etat Es-Sciences Chimie-Physique
(Thermodynamique)

par

BELHACHEMI Boucif

EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE ET LIQUIDE-LIQUIDE

MODELISATION ET EFFET DE SEL

Soutenue publiquement le **07 SEP. 2003** devant le Jury composé de :

MM S.A.TALEB BENDIAB	Professeur	U.Tlemcen	Président
C.E.CHITOUR	Professeur	E.N.P.Alger	Examineur
C.TREINER	Directeur de Recherche CNRS	U.Pierre et Marie Curie	Examineur
A. RAHMOUNI	Professeur	C.U.Saïda	Examineur
A. BABA AHMED	Professeur	U.Tlemcen	Directeur de Thèse
J.P. CANSELIER	Maître de Conférences	I.N.P.Toulouse	CoDirecteur de Thèse

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	1
TABLE DES MATIERES.....	2
LISTE SUCCINTE DES SYMBOLES UTILISES.....	5
RESUME.....	8
INTRODUCTION GENERALE.....	9
<i>PREMIERE PARTIE</i>	13
CHAPITRE I- DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE (E.L.S).....	14
I. CONDITIONS D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....	15
II. L'EXPRESSION ANALYTIQUE DU LIQUIDUS.....	15
II.1. Equation dite « exacte » de la courbe du liquidus dans le système eutectique simple.....	20
II.2. Courbe du liquidus selon Schröder.....	21
II.3. Courbe du liquidus selon Malesinski.....	22
III. CAS DES SYSTEMES EUTECTIQUES SIMPLES PARFAITS.....	22
IV. CLASSIFICATION DES SYSTEMES BINAIRES DANS L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE.....	23
CHAPITRE II- PREDICTION DU DIAGRAMME DE PHASES DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE.....	27
I. THEORIE DU PARAMETRE DE SOLUBILITE.....	28
I.1. Théorie de Hildebrand et Scatchard.....	28
I.1.1. <i>Estimation du paramètre de solubilité à partir du liquidus</i>	31
I.1.2. <i>Estimation du paramètre de solubilité à partir des données isothermes de la solubilité</i>	38
a. Premier cas : <i>Estimation du paramètre de solubilité d'un soluté solide semi-polaire en solution dans des solvants apolaires ou polaires</i>	38
b. Deuxième cas : <i>Estimation du paramètre de solubilité d'un soluté solide à partir de ses solubilités dans différents solvants</i>	39
I.2. Théorie de Hansen.....	41

II. METHODE DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES.....	42
II.1. Présentation de la méthode.....	42
II.2. Technique expérimentale.....	45
II.2.1. <i>Produits utilisés</i>	45
II.2.2. <i>Mode opératoire et principe de mesure</i>	46
a. <i>Enthalpie de fusion</i>	46
b. <i>Courbes de solubilité</i>	46
II.3. Résultats expérimentaux et discussion.....	46
II.3.1. <i>Enthalpie de fusion</i>	46
II.3.2. <i>Equilibre liquide-solide</i>	48
II.4. Coefficient de partage octanol – eau.....	55
DEUXIEME PARTIE.....	61
CHAPITRE III- EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE EFFETS DU SOLVANT ET DE LA TEMPERATURE SUR LE COEFFICIENT DE PARTAGE ET LA CONSTANTE DE DIMERISATION.....	62
I. INTRODUCTION.....	63
II. ASPECTS THEORIQUES.....	63
II.1. Définition et détermination du coefficient de partage.....	63
II.2. Autres expressions du coefficient de partage.....	65
II.2.1. <i>En fonction de la fraction molaire</i>	65
II.2.2. <i>En fonction de la molalité</i>	66
III. PARTIE EXPERIMENTALE.....	67
III.1. Caractéristiques des produits chimiques.....	67
III.2. Technique expérimentale.....	67
IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	67
V. DISCUSSION ET CONCLUSIONS.....	76
CHAPITRE IV- EFFET DE SEL SUR L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE.....	78
I. INTRODUCTION.....	79
II. PARTIE EXPERIMENTALE.....	80
II.1. Produits utilisés.....	80
II.2. Technique expérimentale.....	80
II.2.1. <i>Préparation des échantillons et dispositif expérimental</i>	80
II.2.2. <i>Détermination des courbes de solubilité liquide-liquide</i>	81
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	81
III.1. Systèmes eau – phénol – sel.....	81
III.2. Systèmes phénol – n-alcane et phénol – n-heptane – LiCl.....	94

IV. DISCUSSION ET CONCLUSIONS.....	97
CONCLUSION GENERALE.....	106
BIBLIOGRAPHIE.....	110
ANNEXE 1- PROGRAMME DE CALCUL D'UN LIQUIDUS A L'AIDE D'UNE METHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPE : UNIFAC.....	115
ANNEXE 2- PROGRAMME DE CALCUL DU COEFFICIENT D'ACTIVITE A L'AIDE D'UNE METHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPE : UNIFAC.....	122
COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS SE RAPPORTANT AU SUJET.....	126

Liste succincte des symboles utilisés

- a_i^l et a_i^s : Les activités du constituant « i » dans les phases liquide et solide ;
 A_k : La surface de VAN DER WAALS du groupe k ;
 a_{nm} et a_{mn} : Les paramètres d'interaction entre chaque paire de groupes ;
 $[AH]_{aq}$ et $[AH]_{org}$: Les concentrations d'acide sous forme de monomères dans les phases aqueuse et organique ;
 $[(AH)_2]_{org}$: La concentration des molécules dimères dans la phase organique ;
 C_{AH}^{aq} et C_{AH}^{org} : Les concentrations totales d'acide dans les phases aqueuse et organique ;
 C_i^o et C_i^w : Les concentrations du constituant « i » dans les phases organique et aqueuse ;
 E_i^{coh} : L'énergie de cohésion du constituant « i » ;
 \bar{H}_i^\ominus : L'enthalpie standard molaire partielle du constituant « i » ;
 K : Le coefficient de partage (équation (75)) ;
 K_a : La constante d'acidité ;
 K_D : La constante de dimérisation ;
 K_{ow} : Le coefficient de partage octanol – eau ;
 m : La masse ;
 Mol : La molalité ;
 n_i : Le nombre de moles du constituant « i » ;
 n_i^{eq} : Le nombre de moles du constituant « i » dans l'état d'équilibre ;
 n_{AH}^{aq} et n_{AH}^{org} : Les nombres de moles d'acide sous forme de monomères dans les phases aqueuse et organique ;
 P : La pression ;
 q_i : La surface du constituant « i » ;
 Q_k : Le paramètre de surface du groupe k ;
 r : L'ordre de multimérisation ;
 r_i : Le volume du constituant « i » ;
 R_k : Le paramètre de volume du groupe k ;
 T : La température en Kelvin ;
 t : La température en degré celsius ;
 $T_{F,i}^\oplus$: La température de fusion du constituant pur « i » ;
 T_b : La température d'ébullition ;
 T_c : La température critique ;
 U_{nm} : L'énergie d'interaction entre les groupes n et m ;
 V_k : Le volume de VAN DER WAALS du groupe k ;
 X_i : La fraction molaire du constituant « i » ;
 X_2^{id} : La solubilité idéale du constituant « 2 » ;
 X_i^l : La fraction molaire du constituant « i » dans la phase liquide ;
 X^{exp} : La solubilité expérimentale exprimée en fraction molaire ;

$X_{i,mono}$ et $X_{i,dim}$: Les fractions molaires du constituant « i » sous forme de monomères et de dimères ;
 $X_{1,C}$: La fraction molaire du constituant « 1 » au point critique ;
 w : La composition massique ;

Lettres grecques

P^α, P^β : La pression de la phase α ou β (équation (2)) ;
 T^α, T^β : La température de la phase α ou β (équation (1)) ;
 α : Le coefficient de dissociation de l'acide (équation (76)) ;
 μ_i^j : Le potentiel chimique du constituant « i » dans la phase « j » ;
 μ_i^l et μ_i^s : Le potentiel chimique du constituant « i » dans les phases liquide et solide ;
 $\mu_i^{\ominus,l}$ et $\mu_i^{\ominus,s}$: Le potentiel chimique standard du constituant « i » dans les phases liquide et solide ;
 $\mu_i^{\oplus,s}$: Le potentiel chimique du constituant pur « i » dans la phase solide ;
 γ_i^l : Le coefficient d'activité du constituant « i » dans la phase liquide ;
 γ_i^C et γ_i^R : Le coefficient d'activité des contributions combinatoire et résiduelle ;
 $\gamma_i^{\infty,o}$ et $\gamma_i^{\infty,w}$: Le coefficient d'activité du constituant « i » dans les phases organique (octanol) et aqueuse (eau) ;

ρ : La masse volumique ;
 χ_A : Le degré moyen d'autoassociation du soluté A ;
 δ : Le paramètre global de solubilité ;
 δ_d : Le paramètre de solubilité relié aux interactions de dispersion (forces de LONDON) ;
 δ_h : Le paramètre de solubilité relié aux interactions de polarité hormis les liaisons hydrogène (forces de KEESOM) ;
 ν_k^i : Le nombre de groupes du type k constituant la molécule « i » ;
 Φ : La fraction volumique ;
 Θ : La fraction de surface ;
 Γ_k : Le coefficient d'activité du groupe k dans la solution ;
 Γ_k^i : Le coefficient d'activité du groupe k dans la solution contenant seulement les molécules du type « i » ;
 Ψ_{nm} : Le paramètre d'interaction entre les groupes n et m ;
 σ : La déviation standard ;
 $\Delta_F H_i(T)$: L'enthalpie de fusion du constituant « i » en fonction de la température T ;
 $\Delta_F H_i^\oplus$: L'enthalpie de fusion du constituant pur « i » à la température de fusion ;

$\Delta_F C_{p,i}(T)$: La capacité calorifique de fusion du constituant « i » en fonction de la température T ;

$\Delta_F C_{p,i}^\oplus$: La capacité calorifique de fusion du constituant pur « i » à la température de fusion ;

$\Delta_F S_i(T)$: L'entropie de fusion du constituant « i » en fonction de la température T ;

$\Delta_F S_i^\oplus$: L'entropie de fusion du constituant pur « i » à la température de fusion ;

$\Delta^{id} Y (Y = G, H, S, U, V \dots)$: La grandeur idéale de la fonction Y qui peut être l'enthalpie libre, l'enthalpie, l'entropie, l'énergie interne, le volume ...

$\Delta^M Y (Y = G, H, S, U, V \dots)$: La grandeur de mélange de la fonction Y qui peut être l'enthalpie libre, l'enthalpie, l'entropie, l'énergie interne, le volume ...

$\Delta^E Y (Y = G, H, S, U, V \dots)$: La grandeur d'excès de la fonction Y qui peut être l'enthalpie libre, l'enthalpie, l'entropie, l'énergie interne, le volume ...

RESUME

Ce travail est une contribution à l'étude expérimentale et à la modélisation des équilibres liquide-solide et liquide-liquide. Il se compose de deux parties essentielles :

• Dans la première, nous rappelons que l'expression de la solubilité comprend deux termes :

- Le premier, dénommé solubilité idéale, peut être évalué sans difficulté ;
- En revanche, le second terme, qui tient compte des différentes interactions, demande la connaissance du coefficient d'activité.

A cet effet, deux méthodes ont été utilisées pour la prédiction de ce dernier :

- La méthode de HILDEBRAND – SCATCHARD, basée sur les caractéristiques des constituants purs. Nous l'avons appliquée en vue d'estimer les paramètres de solubilité du n-tétracosane et du n-dotriacontane.
- Une méthode de contribution de groupes telle qu'UNIFAC*. Cette dernière, combinée avec deux autres techniques (les mesures de solubilité et la calorimétrie), nous a permis de mettre en évidence son efficacité pour la prédiction des diagrammes de phases de systèmes auto-associés. Nous l'avons aussi utilisée pour l'estimation du coefficient de partage octanol – eau ($\log K_{ow}$).

• La seconde partie traite, d'une part, de l'étude de l'influence d'un solvant organique ainsi que de celle de la température sur le coefficient de partage et sur la constante de dimérisation d'acides carboxyliques et, d'autre part, de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes eau – phénol – sel (le sel est un chlorure de métal alcalin ou alcalino-terreux ou un halogénure de potassium) et phénol – n-heptane – LiCl. Nous avons également mis en évidence l'effet du nombre d'atomes de carbone du n-alcane sur les coordonnées du point critique supérieur de miscibilité (appartenant à la courbe binodale) de systèmes phénol – n-alcane.

Mots Clés: - Equilibre liquide-solide, paramètre de solubilité, méthode de contribution de groupes (UNIFAC), microcalorimétrie, coefficient de partage octanol – eau ($\log K_{ow}$).
- Equilibre liquide-liquide, coefficient de partage, constante de dimérisation, courbe binodale, point critique de miscibilité, effet de sel (salting-in, salting-out).

* Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients

A la mémoire de mes parents

A ma famille

Et surtout ma femme et mes enfants

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur A. BABA AHMED (Directeur) et de Monsieur J.P. CANSELIER (CoDirecteur), Maître de Conférences . Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur S.A. TALEB BENDIAB, je vous suis très reconnaissant pour avoir accepté de présider le Jury.

Je suis très sensible à l'honneur que Messieurs C.E. CHITOUR (Professeur), C. TREINER (Directeur de Recherche au CNRS) et A. RAHMOUNI (Professeur) m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et d'en faire partie de ce Jury.

Enfin, je tiens à remercier très vivement tous ceux qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de cet objectif.

INTRODUCTION GENERALE

Les représentations graphiques des mesures des équilibres entre phases (liquide-solide ou liquide-liquide) sont appelées diagrammes de phases. Leur connaissance constitue la clé de la résolution des problèmes de séparation industrielle par cristallisation ou par extraction, car ils expriment de façon concrète, en fonction des variables pression, température et composition, le nombre et la nature des phases qui peuvent être observées : ils renseignent sur les composés A_xB_y et précisent leur domaine d'existence à l'état stable ou métastable.

Il faut souligner encore deux aspects importants de l'étude de ces diagrammes :

- Ils permettent de prévoir les modifications du système résultant d'une variation de température, de composition ou de pression ;
- Sur le plan quantitatif, ils permettent de calculer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des constituants du système (enthalpies, coefficients d'activité, constantes d'équilibre ...).

Il demeure indispensable d'effectuer des mesures (solubilité, coefficient de partage, grandeurs thermodynamiques, ...) sur les systèmes à l'équilibre. Cependant, les corrélations et les méthodes de modélisation et de prévision de tels équilibres font sans cesse des progrès et permettent de réduire le nombre de mesures grâce à des calculs, notamment la détermination de coefficients d'activité dans les systèmes non idéaux. Dans ce mémoire, nous avons voulu montrer comment on pouvait articuler ces deux démarches et étendre l'application des méthodes de prévision des équilibres à des cas incluant des systèmes constitués de composés susceptibles d'auto-association. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur différents aspects de la thermodynamique appliquée aux équilibres entre phases. Ce travail est composé de deux parties dont chacune regroupe deux chapitres :

◆ Première Partie

- **Le chapitre I « Description thermodynamique de l'équilibre liquide-solide (E.L.S) »** expose les conditions régissant l'équilibre thermodynamique de coexistence de deux phases, présente les différentes expressions analytiques du liquidus et donne une classification des différents types de diagrammes liquide-solide.

- **Le chapitre II « Prédiction du diagramme de phases de l'équilibre liquide-solide »** traite de la prédiction et de la détermination expérimentale des diagrammes de phases liquide-solide :

La prédiction de la solubilité d'un soluté solide, en équilibre avec sa solution saturée à une température donnée, nécessite la connaissance de sa solubilité idéale qui peut être obtenue, soit à partir de la formule dite « exacte » du liquidus (voir chapitre I) si les données thermodynamiques sont complètes, soit à partir des approximations de SCHRÖDER [1] ou de MALESINSKI [2] si les données sont incomplètes, et du coefficient d'activité du soluté. Pour le calcul de ce dernier, nous avons considéré les méthodes suivantes :

- *La théorie du paramètre de solubilité [16, 19, 20, 24-28, 30, 38-40]*

Avec celle-ci, nous avons voulu apporter notre contribution à l'estimation des paramètres de solubilité du n-tétracosane et du n-dotriacontane. Pour ce faire, deux démarches ont été suivies : la première consiste à estimer le paramètre de solubilité à partir des mesures de solubilité à température variable, tandis que la seconde considère, à température constante, les solubilités du même soluté dans une série de solvants.

- *La méthode UNIFAC [21-23, 32, 41, 47-58]*

UNIFAC (Universal Functional Group Activity Coefficients), exemple de méthode de contributions de groupes, a été, initialement (en 1975), utilisée pour la prédiction des équilibres liquide-vapeur de mélanges de non-électrolytes pour des températures comprises entre 300 et 425K et sous des pressions modérées. Nous l'avons étendue [56, 57] aux équilibres liquide-solide des systèmes susceptibles de présenter un phénomène d'auto-association.

Par la démarche qui consiste à combiner cette méthode à deux techniques complémentaires : la calorimétrie et les mesures de solubilité, nous avons voulu contribuer, d'une part, à l'enrichissement de la banque des données par l'apport de nouvelles valeurs concernant les caractéristiques des produits utilisés, les solubilités et, d'autre part, appliquer et vérifier l'efficacité de la méthode UNIFAC dans le cas des systèmes auto-associés.

Si la validité de cette méthode est confirmée, celle-ci pourrait être utilisée pour la prévision des diagrammes de phases des systèmes non encore étudiés expérimentalement.

Ainsi, nous avons déterminé :

> Au moyen d'un microcalorimètre C80 de type Calvet, les enthalpies de fusion, jusqu'alors inconnues, des solutés acides 2,3- et 3,5-diméthylbenzoïques. Ces dernières sont utilisées dans le calcul de la solubilité théorique.

> Au moyen de la méthode dynamique appelée méthode synthétique [55, 64, 65], les courbes expérimentales de solubilité des acides 2,3- et 3,5-diméthylbenzoïques dans le n-hexane. Elles sont respectivement comparées à celles calculées par UNIFAC dans les cas suivants :

- Les molécules du soluté sont considérées comme des monomères ;
- Les molécules du soluté s'auto-associent en donnant des dimères.

Par ailleurs, pour pouvoir se prononcer sur l'efficacité de la méthode UNIFAC, et ceci en comparant les solubilités calculées à celles obtenues expérimentalement, nous étions obligé de mettre au point un programme de calcul du liquidus. Ce dernier, joint en annexe 1, a été testé sur de nombreux systèmes.

Aussi, nous avons utilisé UNIFAC pour estimer le coefficient de partage octanol-eau des acides mono- et diméthylbenzoïques. Pour ce faire, nous avons mis au point un programme de calcul des coefficients d'activité à dilution infinie (Annexe 2).

◆ **Deuxième Partie**

• A la différence du chapitre II, qui utilise l'équilibre liquide-solide et dans lequel nous avons montré que nous pouvions mettre en évidence des associations intermoléculaires en combinant trois méthodes complémentaires (la calorimétrie, les mesures de solubilité et la modélisation par l'utilisation d'une méthode de contributions de groupes), le **chapitre III « Equilibre liquide-liquide : Effets du solvant et de la température sur le coefficient de partage et la constante de dimérisation »** utilise des mesures d'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires Acide benzoïque-Toluène-Eau et Acide benzoïque-Cyclohexane-Eau pour, d'une part, déterminer certains paramètres relatifs à ces associations intermoléculaires (constante et énergie moyenne de dimérisation) et, d'autre part, étudier l'influence du solvant organique ainsi que celle de la température sur la constante de dimérisation et sur le coefficient de partage de l'acide benzoïque.

A cet effet, en vue d'enrichir la banque des données par l'apport de nouvelles valeurs expérimentales de l'équilibre liquide-liquide concernant la distribution de l'acide benzoïque entre l'eau et un solvant organique et ceci pour des températures variant de 25 à 50 °C, nous avons repris d'une part les travaux de HUQ et LODHI [73] et d'ELLISSON [74], en remplaçant le benzène par le toluène et le cyclohexane, d'autre part ceux de JEGAT et coll. [75, 76] et d'ABU-BAKR [79] en remplaçant l'acide acétique par l'acide benzoïque.

• **Le chapitre IV « Effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide »** s'intéresse à l'étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide car l'addition d'un sel inorganique peut, soit diminuer la miscibilité des deux liquides (salting-out), soit l'augmenter (salting-in). Ces phénomènes ont fait et continuent à faire l'objet de plusieurs recherches [85-101].

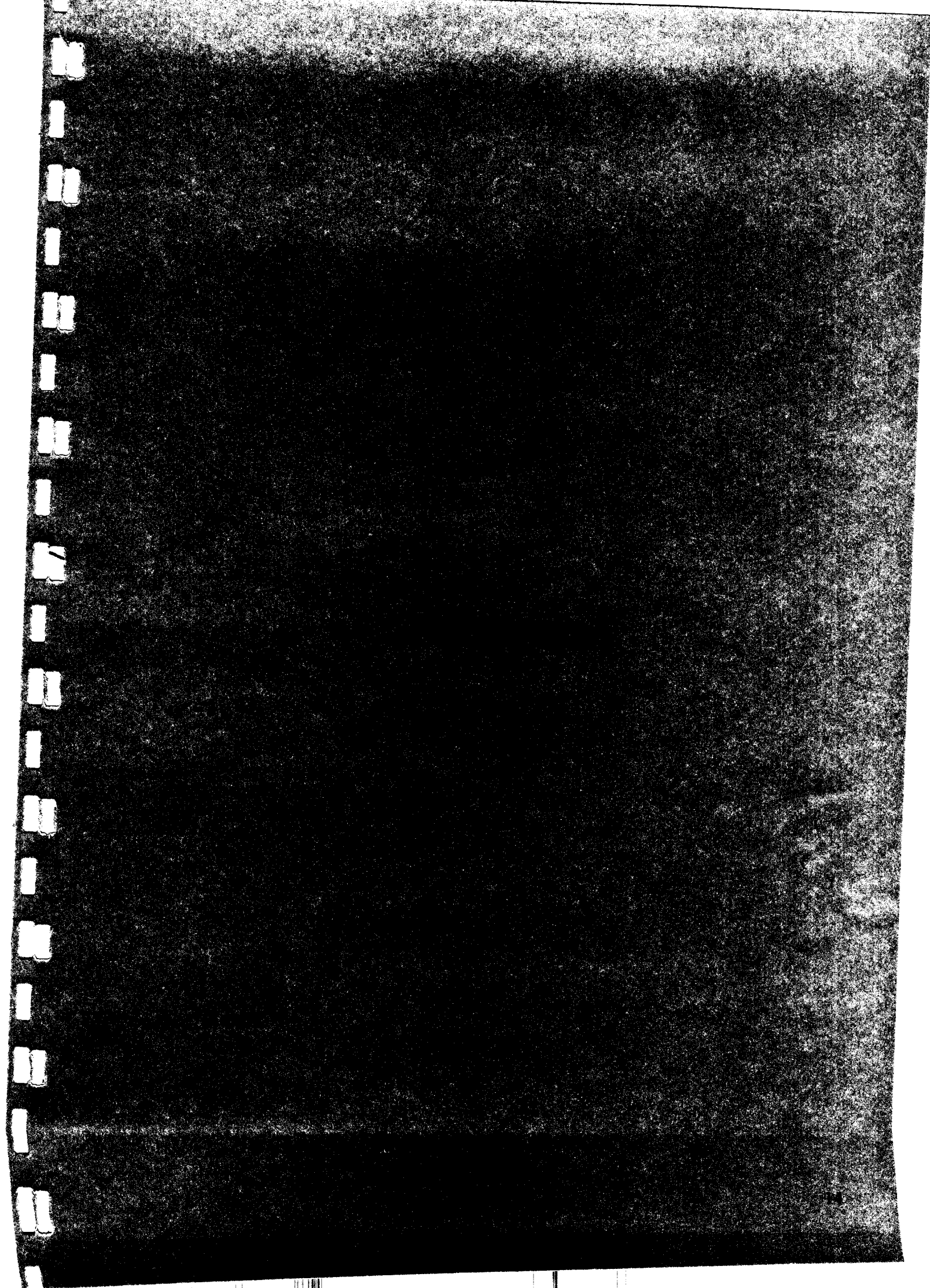
Par ailleurs plusieurs modèles thermodynamiques ont été développés pour la prédiction de l'équilibre liquide-liquide des mélanges contenant un sel dissous dans un solvant binaire [94-96]. Cependant leur application nécessite la connaissance de la composition expérimentale de chaque phase.

Ainsi, en réponse à cette demande, nous avons voulu contribuer à l'enrichissement de la banque des données par l'apport de nouvelles valeurs expérimentales concernant l'équilibre liquide-liquide en présence de sel [102] :

> Les diagrammes de phases liquide-liquide des systèmes Eau -Phénol -Sel (KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂ et MgCl₂ d'une part et KCl, KBr, KI et KSCN d'autre part) ont été étudiés ;

> Nous avons également étudié l'influence de la longueur de la chaîne de l'alcane et du sel sur les coordonnées du point critique supérieur de miscibilité de la courbe binodale des systèmes phénol - n-alcane (C₆, C₇ et C₁₁).

PREMIERE PARTIE



CHAPITRE I

DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE (E.L.S)

I. CONDITIONS D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Soit un système se composant de k constituants indépendants répartis dans f phases. A l'équilibre, le système doit vérifier les conditions suivantes :

- Condition d'équilibre thermique

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^f = T \quad (1)$$

- Condition d'équilibre mécanique

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^f = P \quad (2)$$

- Condition d'équilibre chimique

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^f \quad (3)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^f$$

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta = \dots = \mu_k^f$$

Tandis que les relations (1) et (2) expriment respectivement les égalités des températures et des pressions des f phases coexistantes, les relations (3) traduisent les égalités des potentiels chimiques pour chaque constituant « i » choisi ($i = 1$ à k) réparti entre les f phases.

II. L'EXPRESSION ANALYTIQUE DU LIQUIDUS

Avant l'établissement de l'expression analytique du liquidus, considérons le diagramme de phases représenté par la figure 1 :

- l_A : Lieu géométrique des compositions des solutions saturées par rapport au solide A pur en fonction de la température : on l'appelle la courbe du liquidus ou tout simplement liquidus par rapport à A pur solide ;
- l_B : C'est le liquidus par rapport à B pur solide ;
- Ces deux branches constituent le liquidus qui est la courbe au-dessus de laquelle n'existe que du liquide ;
- Le solidus est la courbe au-dessous de laquelle n'existe que du solide ;

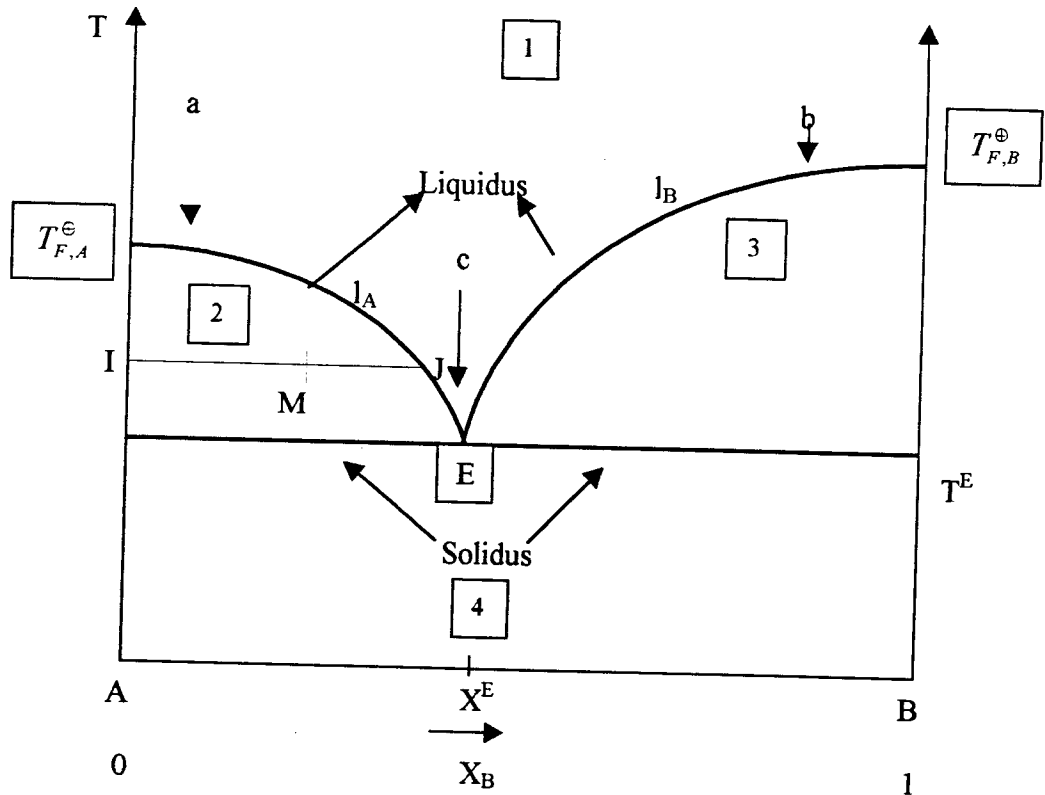


Fig. 1- Diagramme de phases d'un système eutectique simple

- Le point E qui est l'intersection des deux branches du liquidus avec le solidus est appelé point eutectique ; il est caractérisé par ses coordonnées eutectiques (T^E et X^E). Au point eutectique, on a trois phases : liquide + solide A pur + solide B pur.
- Domaine 1 : Monophasé (liquide) ;
- Domaine 2 : Biphase (liquide + A pur solide) ;
- Domaine 3 : Biphase (liquide + B pur solide) ;
- Domaine 4 : Biphase (A pur solide + B pur solide).
- Pour connaître la proportion des phases en équilibre présentes dans un domaine biphase à une température donnée, on utilise la règle des moments chimiques ou règle des leviers :
Soit M le point figuratif d'un mélange qui se compose de deux phases en équilibre (la phase solide représentée par I et la phase liquide par J). Leurs compositions sont lues graphiquement tandis que leurs quantités sont calculées à l'aide :

- De la règle des leviers :

$$n_s * MI = n_l * MJ \quad \text{Dans le cas où la composition est exprimée en fraction molaire.}$$

Et

$$m_s * MI = m_l * MJ \quad \text{Dans le cas où la composition est exprimée en pourcentage massique.}$$

Où n_s ; n_l et m_s ; m_l désignent respectivement les nombres de moles et les masses des phases solides et liquide en état d'équilibre.

- Du bilan matière :

$$n_t = n_s + n_l$$

Et

$$m_t = m_s + m_l$$

• Courbes de refroidissement et phénomènes observés :

La courbe de refroidissement représente l'enregistrement des variations de température en fonction du temps :

- Pour une composition $X_B = 0$ (A pur) ou $X_B = 1$ (B pur); l'allure de la courbe de refroidissement est celle représentée par la figure 2 ;

- Pour une composition $0 < X_B < X^E$ (courbe de refroidissement a) ou $X^E < X_B < 1$ (courbe de refroidissement b); l'allure de la courbe de refroidissement est celle représentée par la figure 3 ;

- Pour une composition $X_B = X^E$; l'allure de la courbe de refroidissement est la même que celle du corps pur avec la différence que le palier se situe à la température eutectique.

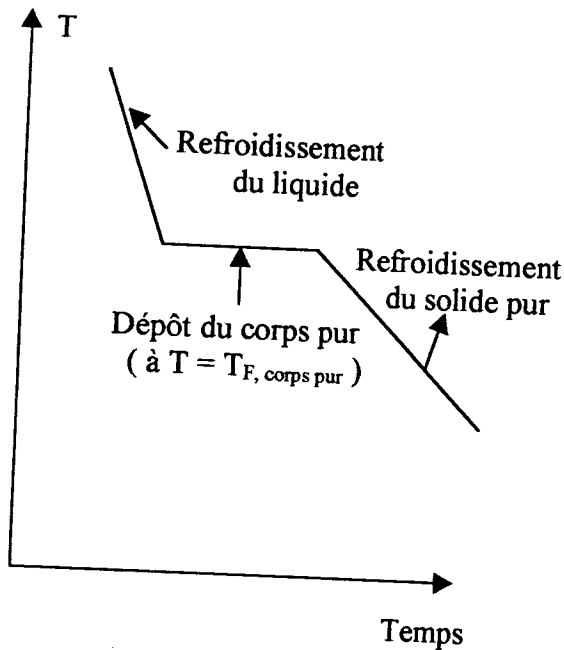


Fig. 2- Courbe de refroidissement d'un corps pur

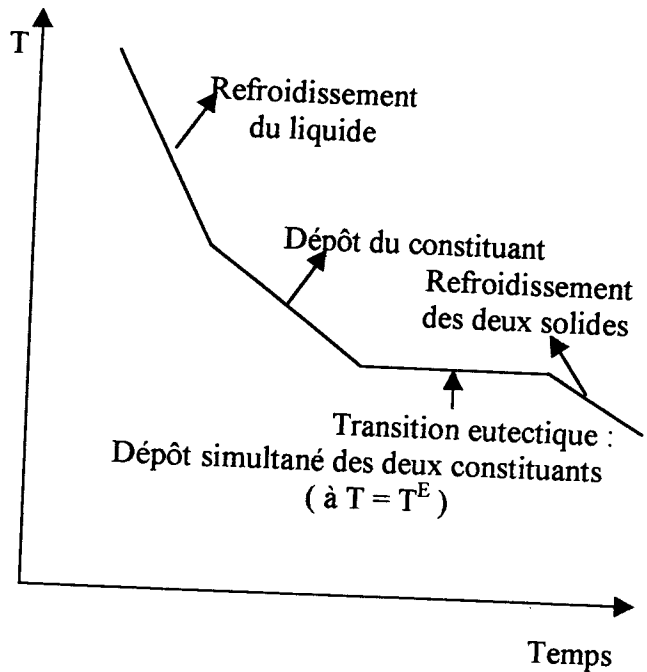
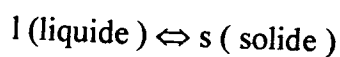


Fig. 3- Courbe de refroidissement d'un système binaire : $(0 < X_B < X^E$ ou $X^E < X_B < 1)$

Soit la phase liquide l en état d'équilibre avec la phase solide s selon :



Aux pression et température considérées , on exprime le critère d'équilibre thermodynamique par l'égalité du potentiel chimique μ_i du constituant « i » dans les deux phases en équilibre :

$$\mu_i^l = \mu_i^s \tag{4}$$

Ce qui donne :

$$\mu_i^{\ominus,l} + RT \ln a_i^l = \mu_i^{\ominus,s} + RT \ln a_i^s \tag{5}$$

Où :

- $\mu_i^{\ominus,l}$ et $\mu_i^{\ominus,s}$ sont les potentiels chimiques standard du constituant « i » dans les phases l et s ;
- a_i^l et a_i^s désignent les activités du constituant « i » dans ces deux phases .

De la relation (5) , on tire :

$$R \ln \frac{a_i^l}{a_i^s} = - \frac{\mu_i^{\ominus,l} - \mu_i^{\ominus,s}}{T} \quad (6)$$

Etant donné que la différentielle de $\frac{\mu_i^{\ominus}}{T}$ est :

$$d\left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right) = \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T} \right]_P dT + \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right)}{\partial P} \right]_T dP$$

Et que :

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\bar{H}_i^{\ominus}}{T^2}$$

Et

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right)}{\partial P} \right]_T = \frac{\bar{V}_i^{\ominus}}{T}$$

Il vient que :

$$d\left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right) = - \frac{\bar{H}_i^{\ominus}}{T^2} dT + \frac{\bar{V}_i^{\ominus}}{T} dP \quad (7)$$

L'application de cette dernière relation aux phases liquide et solide donne :

$$d\left(\frac{\mu_i^{\ominus,l}}{T}\right) = -\frac{\bar{H}_i^{\ominus,l}}{T^2}dT + \frac{\bar{V}_i^{\ominus,l}}{T}dP \quad (8)$$

Et

$$d\left(\frac{\mu_i^{\ominus,s}}{T}\right) = -\frac{\bar{H}_i^{\ominus,s}}{T^2}dT + \frac{\bar{V}_i^{\ominus,s}}{T}dP \quad (9)$$

La soustraction membre des équations (8) et (9) donne :

$$d\left(\frac{\mu_i^{\ominus,l} - \mu_i^{\ominus,s}}{T}\right) = -\frac{\bar{H}_i^{\ominus,l} - \bar{H}_i^{\ominus,s}}{T^2}dT + \frac{\bar{V}_i^{\ominus,l} - \bar{V}_i^{\ominus,s}}{T}dP \quad (10)$$

A pression constante, cette dernière s'écrit :

$$d\left(\frac{\mu_i^{\ominus,l} - \mu_i^{\ominus,s}}{T}\right) = -\frac{\bar{H}_i^{\ominus,l} - \bar{H}_i^{\ominus,s}}{T^2}dT \quad (11)$$

Comme d'après la relation (6), on a :

$$Rd \ln \frac{a_i^l}{a_i^s} = -d\left(\frac{\mu_i^{\ominus,l} - \mu_i^{\ominus,s}}{T}\right)$$

Il vient que :

$$R \frac{d \ln \frac{a_i^l}{a_i^s}}{dT} = \frac{\bar{H}_i^{\ominus,l} - \bar{H}_i^{\ominus,s}}{T^2} \quad (12)$$

où $\bar{H}_i^{\ominus,l}$ et $\bar{H}_i^{\ominus,s}$ sont les enthalpies standards du constituant « i » dans les phases liquide et solide en équilibre.

Pour son application, on est amené à faire le choix de l'état standard pour chaque phase :

a. Pour la phase solide s

L'état standard est le corps « i » pur solide à la température T de l'expérience et sous la pression P du système.

Puisque la température T de l'expérience est inférieure à la température de fusion du constituant « i » ($T_{F,i}^{\oplus}$), il en résulte que cet état est l'état réel du constituant « i » en équilibre avec la solution saturée.

Alors , ceci se traduit par :

$$\mu_i^{\ominus,s} = \mu_i^{\oplus,s} \quad (13)$$

Et

$$a_i^{\ominus,s} = a_i^{\oplus,s} = a_i^s = 1 \quad (14)$$

b. Pour la phase liquide l

L'état standard du constituant « i » est le corps « i » pur liquide à la température T de l'expérience et sous la pression P du système .

Puisque la température T est inférieure à la température de fusion du soluté « i » ($T < T_{F,i}^{\oplus}$), cet état virtuel . Il se traduit par :

$$a_i^{\ominus,l} = 1 \quad (15)$$

Comme l'activité est exprimée selon :

$$a_i^l = X_i^l \gamma_i^l \quad (16)$$

La combinaison de ces deux dernières relations donne :

$$\lim_{X_i^l \rightarrow 1} a_i^l = \lim_{X_i^l \rightarrow 1} X_i^l \gamma_i^l = 1 \quad (17)$$

Ce qui revient à :

$$\lim_{X_i^l \rightarrow 1} \gamma_i^l = 1 \quad (18)$$

Considérons maintenant l'expression (12). La différence $\bar{H}_i^{\ominus,l} - \bar{H}_i^{\ominus,s}$, désignée par $\Delta_F H_i(T)$, représente l'enthalpie de fusion du constituant « i » aux températures inférieures à la température de fusion du constituant « i » : c'est donc , une enthalpie virtuelle .

Aussi , l'expression (12) devient :

$$R \frac{d \ln a_i^l}{dT} = \frac{\Delta_F H_i(T)}{T^2} \quad (19)$$

C'est « l'équation différentielle du liquidus dans le système eutectique simple ».

Etant donné que $\Delta_F H_i(T)$ est une enthalpie virtuelle de fusion, car à la température T inférieure à la température de fusion $T_{F,i}^{\oplus}$, le constituant « i » ne peut exister sous la forme liquide , on est amené à envisager , pour l'intégration de l'expression (19), trois cas :

II.1. Equation dite « exacte » de la courbe du liquidus dans le système eutectique simple

D'après la loi de KIRCHHOFF , on a :

$$\frac{d\Delta_F H_i(T)}{dT} = \Delta_F C_{p,i} \quad (20)$$

où $\Delta_F C_{P,i}$ représente la capacité calorifique virtuelle de fusion du constituant « i ». Cette dernière étant inabordable expérimentalement sauf à la température de fusion $T_{F,i}^\oplus$. Ainsi comme approximation, on prend :

$$\Delta_F C_{P,i}(T) = \Delta_F C_{P,i}^\oplus(T_{F,i}^\oplus) \quad (21)$$

D'où, l'intégration de la relation (20) entre les bornes T et $T_{F,i}^\oplus$, donne :

$$\int_{T_{F,i}^\oplus}^T d\Delta_F H_i(T) = \int_{T_{F,i}^\oplus}^T \Delta_F C_{P,i}^\oplus dT$$

Ou :

$$\Delta_F H_i(T) = \Delta_F H_i^\oplus + \Delta_F C_{P,i}^\oplus (T - T_{F,i}^\oplus) \quad (22)$$

En substituant $\Delta_F H_i(T)$ dans l'équation (19), il vient :

$$\frac{d \ln a_i^l}{dT} = \frac{\Delta_F H_i^\oplus}{RT^2} + \frac{\Delta_F C_{P,i}^\oplus}{RT^2} (T - T_{F,i}^\oplus)$$

L'intégration de cette dernière entre les bornes T et $T_{F,i}^\oplus$ donne :

$$\ln \frac{a_i^l(T)}{a_i^l(T_{F,i}^\oplus)} = -\frac{\Delta_F H_i^\oplus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^\oplus} \right) + \frac{\Delta_F C_{P,i}^\oplus}{R} \frac{(T_{F,i}^\oplus - T)}{T} + \frac{\Delta_F C_{P,i}^\oplus}{R} \ln \frac{T}{T_{F,i}^\oplus} \quad (23)$$

Comme $a_i^l(T_{F,i}^\oplus) = a_i^s(T_{F,i}^\oplus) = 1$, car les deux phases liquide et solide coexistent à la température de fusion et tenant compte de la relation (16), l'expression (23) s'écrit :

$$\ln X_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^\oplus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^\oplus} \right) + \frac{\Delta_F C_{P,i}^\oplus}{R} \left[\frac{(T_{F,i}^\oplus - T)}{T} + \ln \frac{T}{T_{F,i}^\oplus} \right] - \ln \gamma_i^l \quad (24)$$

C'est l'équation dite « exacte » de la courbe du liquidus dans le système eutectique simple.

II.2. Courbe du liquidus selon SCHRÖDER

SCHRÖDER [1] a supposé que :

$$\Delta_F C_{P,i}^\oplus = 0 \quad (25)$$

Moyennant cette relation , l'équation (24) devient :

$$\ln X_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^\oplus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^\oplus} \right) - \ln \gamma_i^l \quad (26)$$

Cette dernière est appelée courbe du liquidus selon SCHRÖDER .

II.3. Courbe du liquidus selon MALESINSKI

MALESINSKI [2] a constaté que de nombreuses substances satisfont l'égalité suivante :

$$\Delta_F C_{P,i}^\oplus = \Delta_F S_i^\oplus \quad (27)$$

Par conséquent ,le report de la relation précédent dans l'équation (24) se traduit par :

$$\ln X_i^l = \frac{\Delta_F S_i^\oplus}{R} \ln \frac{T}{T_{F,i}^\oplus} - \ln \gamma_i^l \quad (28)$$

C'est l'équation de la courbe du liquidus selon MALESINSKI

III. CAS DES SYSTEMES EUTECTIQUES SIMPLES PARFAITS

La solubilité idéale s'obtient pour chacun des cas précédents en posant que $\gamma_i^l = 1$.
Ainsi ,les équation citées précédemment deviennent :

- Courbe « exacte » de la solubilité idéale

$$\ln X_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^\oplus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^\oplus} \right) + \frac{\Delta_F C_{P,i}^\oplus}{R} \left[\frac{(T_{F,i}^\oplus - T)}{T} + \ln \frac{T}{T_{F,i}^\oplus} \right] \quad (29)$$

- Courbe de la solubilité idéale selon SCHRÖDER

$$\ln X_i^l = -\frac{\Delta_F H_i^\oplus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}^\oplus} \right) \quad (30)$$

- Courbe de la solubilité idéale selon MALESINSKI

$$\ln X_i^l = \frac{\Delta_F S_i^\oplus}{R} \ln \frac{T}{T_{F,i}^\oplus} \quad (31)$$

IV. CLASSIFICATION DES SYSTEMES BINAIRES DANS L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE

Le critère retenu pour effectuer une telle classification, est la miscibilité des constituants à l'état liquide et à l'état solide. Les différents types de diagrammes liquide-solide sont indiqués dans le tableau 1 :

Tableau 1
Les différents types de diagrammes liquide-solide

Catégorie	Miscibilité		Type
	Dans la phase liquide	Dans la phase solide	
I	Totale	nulle	Fig.1, Fig.4 et Fig.5
II	Totale	Partielle	Fig.6
III	Totale	Totale	Fig.7
IV	Partielle	Nulle	Fig.8
V	Partielle	Partielle	Fig.9

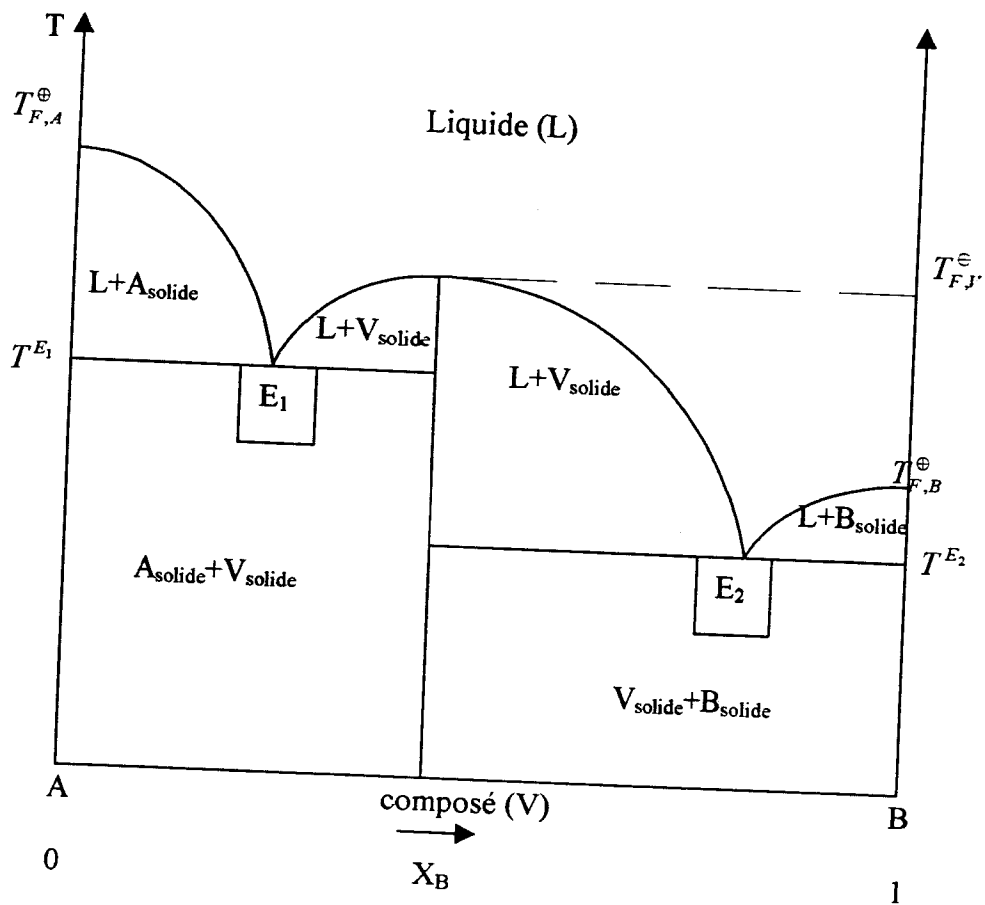


Fig. 4- Diagramme de phases d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent

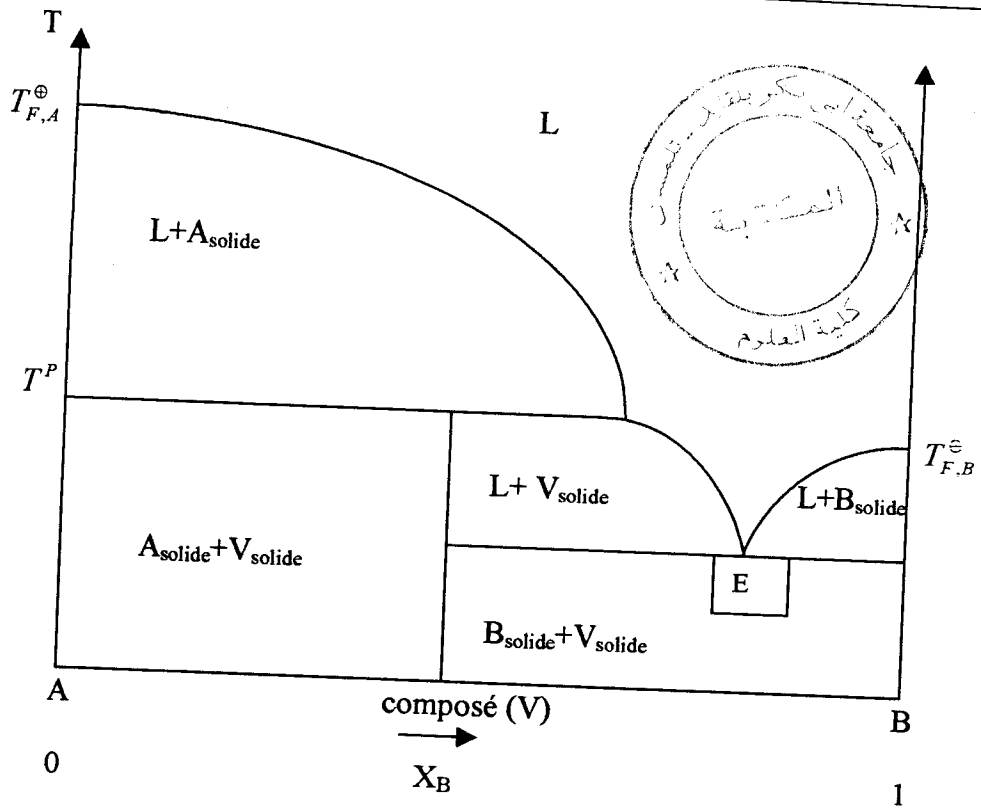


Fig. 5- Diagramme de phases d'un système eutectique avec formation d'un composé incongruent (T^P est la température péritectique)

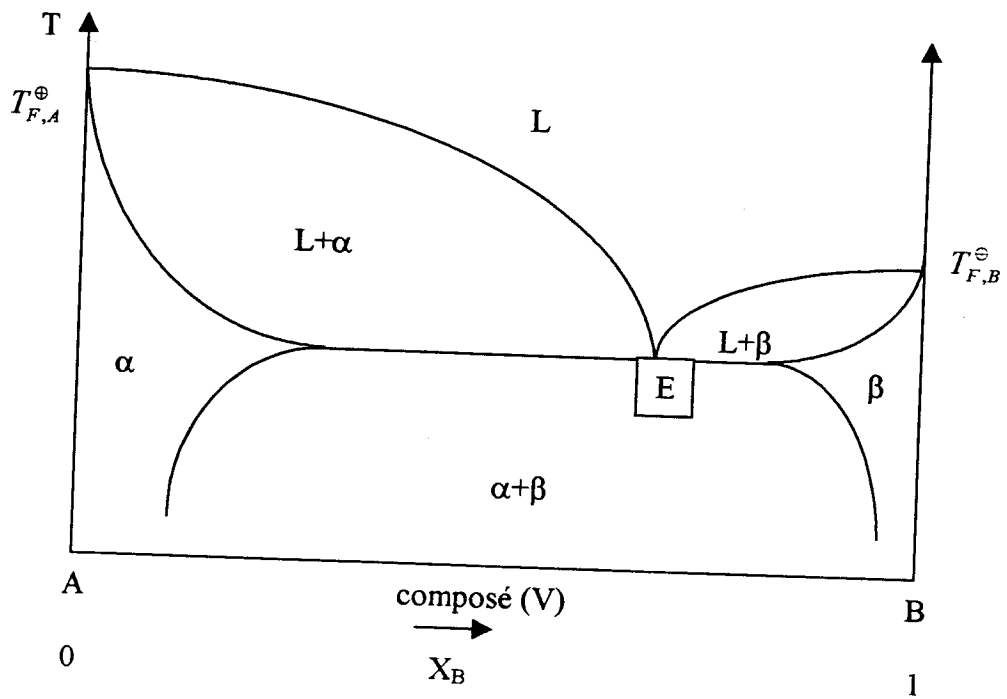


Fig. 6- Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et partielle à l'état solide (α et β sont les solutions solides)

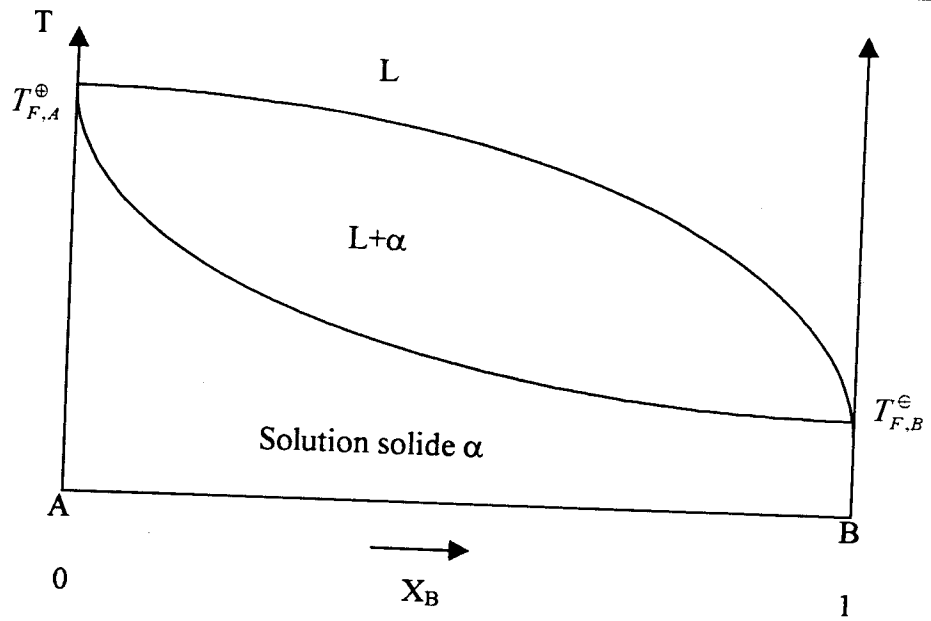


Fig. 7- Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide

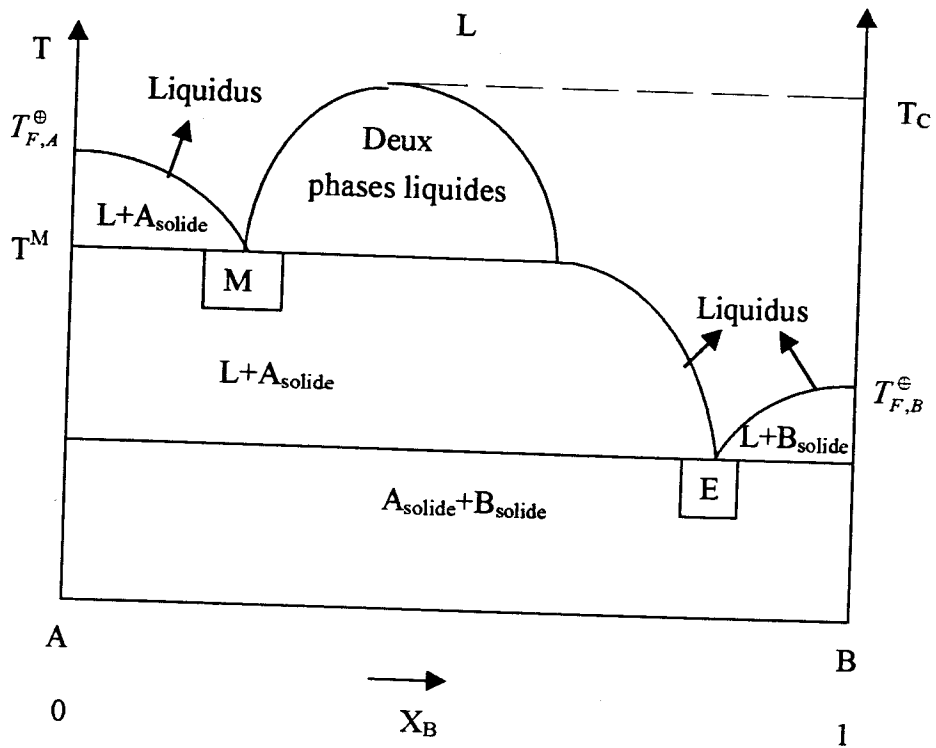


Fig. 8- Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide (T^M est la température monotectique ; T_c est la température du point critique de la courbe binodale).

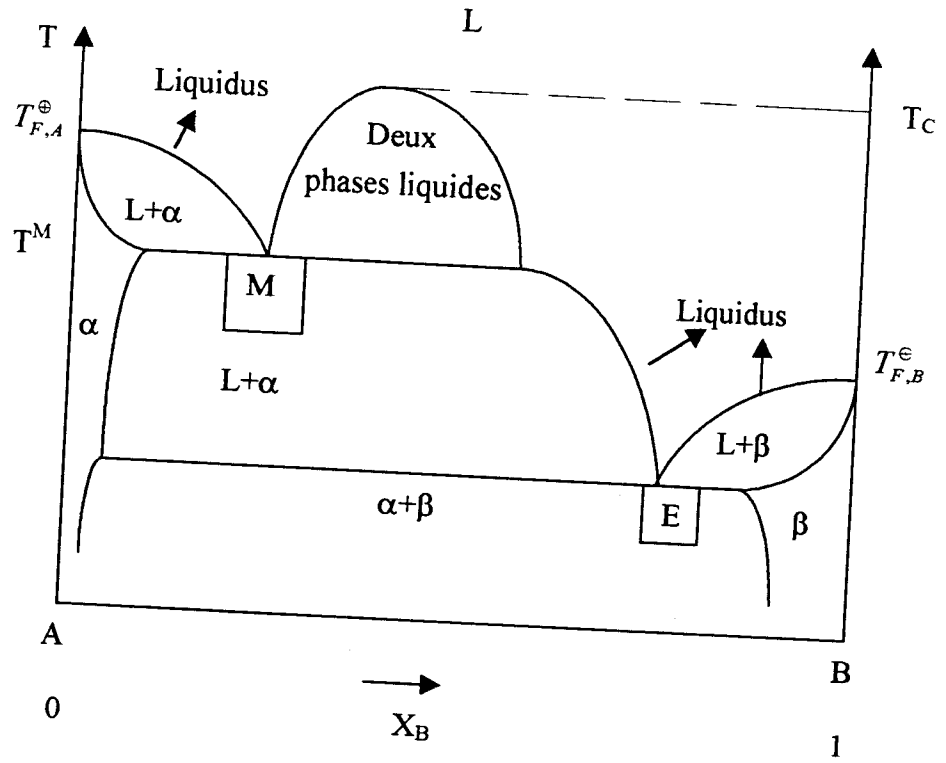
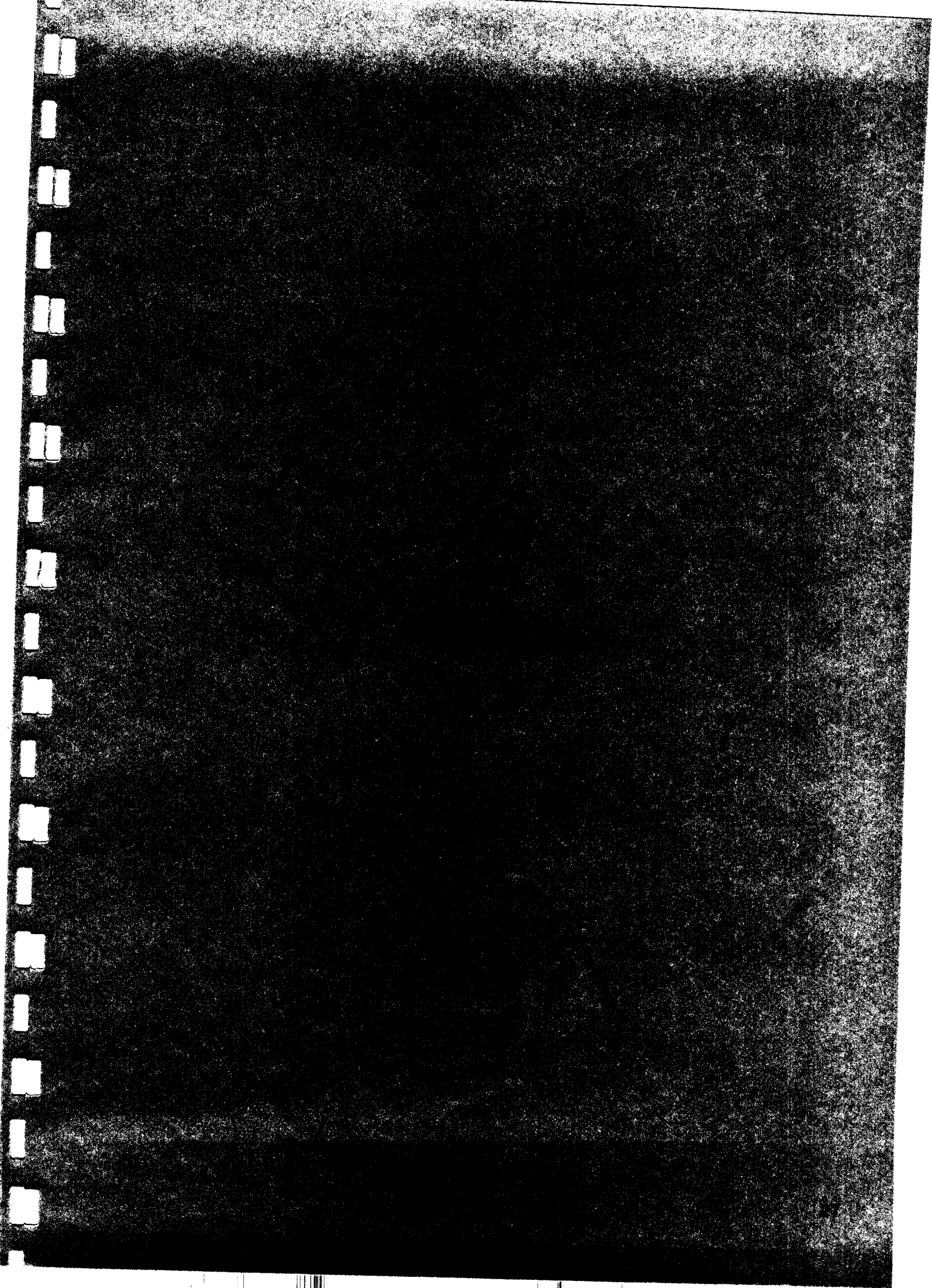


Fig. 9- Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité partielle à l'état liquide et à l'état solide



CHAPITRE II

PREDICTION DU DIAGRAMME DE PHASES DE L'EQUILIBRE LIQUIDE - SOLIDE

L'équilibre liquide-solide (ELS) nous renseigne sur la solubilité. Cette dernière, qui est une caractéristique de l'état d'équilibre entre le soluté solide et la solution liquide, représente une information de base, tant au laboratoire que dans l'industrie, pour les processus de séparation.

Le calcul théorique de la solubilité (fraction molaire) X_2 d'un soluté « 2 » dans une solution liquide à la température T s'effectue à l'aide de l'expression générale suivante :

$$\ln X_2 = \ln X_2^{id} - \ln \gamma_2 \quad (32)$$

où :

- $\ln X_2^{id}$ désigne le terme de la solubilité idéale. Il peut être calculé, soit à partir de la relation (29) si les données sont complètes, soit à partir des équations (30) et (31) respectivement celles de SCHRÖDER et MALESINSKI si les données sont incomplètes. Puisque ces expressions ne renferment que des caractéristiques connues du soluté « 2 », le terme de la solubilité idéale, pour la température T considérée, peut être ainsi aisément évalué.

- $\ln \gamma_2$ représente le logarithme népérien du coefficient d'activité du soluté « 2 » dans la solution saturée.

Etant donné que le terme de la solubilité idéale puisse être facilement connu, le calcul de la solubilité revient donc au calcul du coefficient d'activité. A cet effet, plusieurs méthodes [3 - 20] ont fait l'usage d'application.

Parmi ces dernières, nous avons considéré la méthode [18 - 20] qui se base sur les caractéristiques des constituants purs et celle [21 - 23] qui utilise les contributions entre groupes.

I. THEORIE DU PARAMETRE DE SOLUBILITE

I.1 Théorie de HILDEBRAND et SCATCHARD [16, 24 - 28]

Cette théorie a été développée pour les systèmes constitués de petites molécules apolaires ou peu polaires où :

- La répartition des diverses espèces dans la solution est analogue à celle que l'on rencontre dans une solution idéale, c'est à dire un mélange parfaitement aléatoire ;
- La loi d'additivité des volumes reste valable.

Ces hypothèses impliquent que :

- L'entropie du mélange $\Delta^M S$ est identique à celle d'un mélange idéal ($\Delta^{id} S$), et donc que l'entropie d'excès $\Delta^E S$ est nulle ;

- Le volume du mélange $\Delta^M V$ est nul :

$$\left. \begin{aligned} \Delta^M S &= \Delta^{id} S & \Rightarrow & \Delta^E S = 0 \\ \Delta^M V &= \Delta^{id} V = 0 & \Rightarrow & \Delta^E V = 0 \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Ce qui entraîne :

$$\Delta^E G = \Delta^E H = \Delta^E U = \Delta^M H = \Delta^M U \neq 0 \quad (34)$$

Le calcul du coefficient d'activité d'un soluté « 2 » en solution dans un solvant « 1 » se fait à l'aide de l'équation ci-après :

$$\log \gamma_2 = \frac{\bar{V}_2^\oplus \Phi_1^2}{2.303RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (35)$$

où :

- \bar{V}_2^\oplus désigne le volume molaire du soluté ;
- R est la constante des parfaits ;
- T est la température absolue ;
- Φ_1 est la fraction volumique du constituant « 1 »; elle est égale , d'une manière générale , à :

$$\Phi_i = \frac{X_i \bar{V}_i^\oplus}{\sum_j^k X_j \bar{V}_j^\oplus} \quad (36a)$$

Ainsi pour un système binaire :

$$\Phi_1 = \frac{X_1 \bar{V}_1^\oplus}{X_1 \bar{V}_1^\oplus + X_2 \bar{V}_2^\oplus} \quad (36b)$$

- δ_1 et δ_2 désignent respectivement les paramètres de solubilité du solvant et soluté. Le paramètre de solubilité δ_i . d'un constituant « i » est défini comme suit :

$$\delta_i = \left(\frac{E_i^{coh}}{\bar{V}_i^\oplus} \right)^{1/2} \quad (37)$$

Où :

- E_i^{coh} est l'énergie de cohésion du constituant « i ». Elle est obtenue à partir de l'enthalpie de vaporisation ($\Delta_V H_i^\oplus$) et est égale à :

$$E_i^{coh} = \Delta_V H_i^\oplus - RT \quad (38)$$

Dans le cas où $\Delta_V H_i^\oplus$ est inconnue, elle peut être estimée à l'aide des expressions suivantes :

- L'équation modifiée de WATSON [29] :

$$\Delta_V H_i^\oplus = A(1 - T/T_C)^n \quad (39)$$

où :

- $\Delta_V H_i^\oplus$ est exprimée en kJ mol^{-1} ;
- T_C est la température critique du constituant « i » ;
- A et n sont des coefficients propres au constituant « i ».

- La règle de HILDEBRAND [30] :

$$\Delta_V H_i^\oplus (298K) = -2950 + 23.7T_b + 0.020T_b^2 \quad (40)$$

où T_b est la température d'ébullition du composé « i » et les unités de l'enthalpie de vaporisation sont les calories par mole (cal mol^{-1}).

Ainsi en combinant les relations (37) et (38), nous obtenons :

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta_V H_i^\oplus - RT}{\bar{V}_i^\oplus} \right)^{1/2} \quad (41)$$

D'après l'équation (32), le calcul de la solubilité nécessite la connaissance du coefficient d'activité qui lui-même peut être estimé à partir du paramètre de solubilité.

Ainsi, disposant d'un certain nombre de mesures de l'équilibre liquide-solide, nous avons voulu apporter notre contribution à l'estimation du paramètre de solubilité à partir de ces dernières.

Pour ce faire, nous avons considéré deux manières :

- La première consiste à estimer le paramètre de solubilité à partir des mesures de solubilité d'un soluté donné dans un système considéré à température variable ;
- La seconde, à la différence de la première, considère pour une température donnée, les solubilités du même soluté dans une série de solvants.

I.1.1. Estimation du paramètre de solubilité à partir du liquidus

Les résultats expérimentaux $T = f(X)$; température en fonction de la fraction molaire (solubilité), nous permettent :

- De calculer le coefficient d'activité γ_2 du soluté selon :

$$\gamma_2 = \frac{X_2^{id}}{X_2} \quad (42)$$

où X_2 et X_2^{id} désignent respectivement les solubilités expérimentale et idéale. Cette dernière étant obtenue à partir de l'équation (30) ;

- De tracer le graphe $\frac{2.303R}{\bar{V}_2^\oplus} \log \gamma_2 = f\left(\frac{\Phi_1^2}{T}\right)$ et d'en déduire la valeur du paramètre du solubilité δ_2 à partir de la pente de la droite de lissage.

Avant de passer à la détermination des paramètres de solubilité de certains solutés, nous avons, en premier lieu, testé cette démarche sur le système n-hexane - naphthalène et, ceci dans le but de s'assurer que le paramètre de solubilité du naphthalène déterminé dans le cadre de ce travail est en bonne concordance avec les résultats cités dans la littérature.

Les tableaux 2 et 3 rassemblent respectivement les caractéristiques des constituants et les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-solide du système n-hexane « 1 » - naphthalène « 2 ».

Tableau 2
Caractéristiques des constituants

Constituants	Caractéristiques intervenant dans la détermination du paramètre de solubilité	Références
n-Hexane « 1 »	Volume molaire : $\bar{V}_1^\oplus = 131.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	[20]
	Paramètre de solubilité : $\delta_1 = 7.3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$	[20 , 31]
Naphthalène « 2 »	Température de fusion : $T_{F,2}^\oplus = 353.35 \text{ K}$	[32 , 33]
	Enthalpie de fusion : $\Delta_F H_2^\oplus = 4494 \text{ cal mol}^{-1}$	[32]
	Volume molaire : $\bar{V}_2^\oplus = 123 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	[24 , 33]

Tableau 3

Equilibre liquide-solide du système n-hexane « 1 » - naphthalène « 2 » [34]

X_2	T (K)	$\frac{\Phi_1^2}{T} = Z_1$ (K ⁻¹)	$\frac{2.303R}{\bar{V}_2^\ominus} \log \gamma_2 = Z_2$ (cal mol ⁻¹ cm ⁻³ K ⁻¹)
0.368	325.75	0.00129	0.00739
0.340	324.15	0.00141	0.00811
0.276	319.65	0.00170	0.00990
0.277	319.25	0.00170	0.00970
0.243	317.05	0.00187	0.01100
0.189	310.25	0.00217	0.01250
0.163	306.75	0.00233	0.01360
0.138	302.45	0.00250	0.01460
0.119	298.65	0.00264	0.01540
0.104	295.45	0.00275	0.01630
0.094	292.45	0.00284	0.01670
0.082	289.85	0.00294	0.01770
0.084	289.55	0.00293	0.01720
0.072	286.35	0.00304	0.01830
0.063	282.05	0.00314	0.01850

Nous remarquons que la courbe de lissage $Z_2 = f(Z_1)$ (figure 10) de la fonction

$$\frac{2.303R}{\bar{V}_2^\ominus} \log \gamma_2 = f\left(\frac{\Phi_1^2}{T}\right) \text{ est une droite.}$$

Ceci prouve que le système considéré se comporte comme une solution régulière et par suite, en se référant à l'équation (35), nous pouvons déduire le paramètre de solubilité δ_2 du soluté à partir de la pente de la droite de lissage. Ainsi, nous obtenons :

$$\delta_2 - \delta_1 = 2.47 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Ce qui donne :

$$\delta_2 = 9.77 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Le paramètre de solubilité ($\delta_2 = 9.77 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) du naphthalène déterminé dans le cadre de cette étude, se trouve inclus dans l'intervalle [9.57 — 9.98] des valeurs trouvées par HERIC [24]. Ceci nous a incité à appliquer cette méthode à d'autres systèmes en vue d'enrichir la banque des données des paramètres de solubilité par l'apport de nouvelles valeurs.

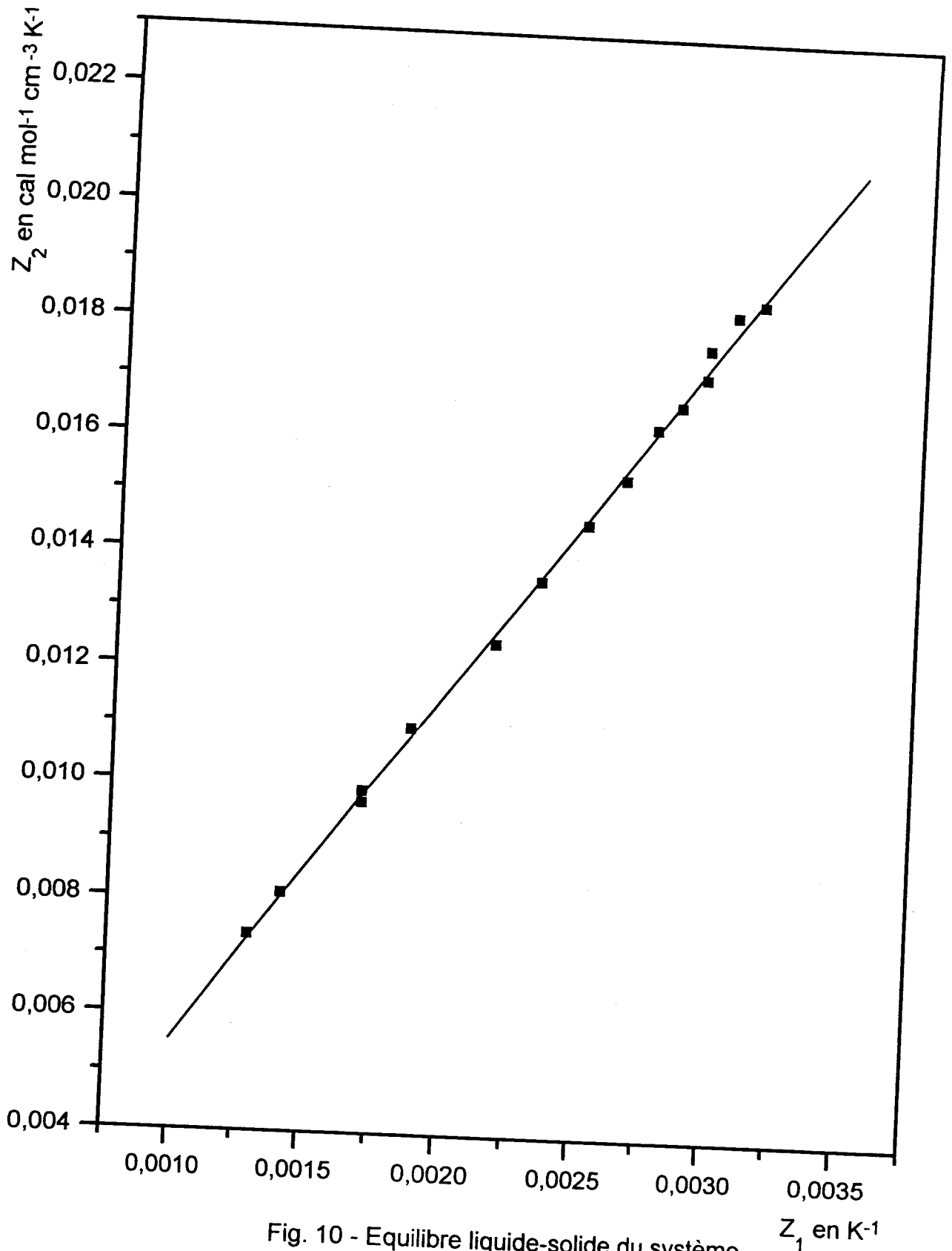


Fig. 10 - Equilibre liquide-solide du système n-Hexane-Naphtalène

Les systèmes considérés sont :

- n-Hexane–n-Tétracosane [35]
- n-Heptane–n-Dotriacontane [36]

Leurs caractéristiques ainsi que les résultats expérimentaux y afférents sont, respectivement, regroupés dans les tableaux 4 et 5.

Tableau 4

Caractéristiques des solvants « 1 » et solutés « 2 »

Constituants		Caractéristiques	Références
Solvant « 1 »	n-Hexane	Volume molaire : $\bar{V}_1^\oplus = 131.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ Paramètre de solubilité : $\delta_1 = 7.3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$	[20] [20 , 31]
	n-Heptane	Volume molaire : $\bar{V}_1^\oplus = 147.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ Paramètre de solubilité : $\delta_1 = 7.4 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$	[20] [20]
Soluté « 2 »	n-Tétracosane	Température de fusion : $T_{F,2}^\oplus = 323.8 \text{ K}$ Enthalpie de fusion : $\Delta_F H_2^\oplus = 13123 \text{ cal mol}^{-1}$ Volume molaire : $\bar{V}_2^\oplus = 425.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	[37] [37] [37]
	n-Dotriacontane	Température de fusion : $T_{F,2}^\oplus = 342.1 \text{ K}$ Enthalpie de fusion : $\Delta_F H_2^\oplus = 18164 \text{ cal mol}^{-1}$ Volume molaire : $\bar{V}_2^\oplus = 555.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	[36 , 37] [36 , 37] [37]

Tableau 5

**Equilibre liquide-solide des systèmes
n-Hexane – n-Tétracosane et n-Heptane – n-Dotriacontane**

X_2	T (K)	$\frac{\Phi_1^2}{T} = Z_1$ (K ⁻¹)	$\frac{2.303R}{\bar{V}_2^\ominus} \log \gamma_2 = Z_2$ (cal mol ⁻¹ cm ⁻³ K ⁻¹)
Système n-Hexane « 1 » – n-Tétracosane « 2 »			
0.014	279.7	0.00327	0.00492
0.021	283.3	0.00309	0.00443
0.032	287.8	0.00284	0.00417
0.055	292.6	0.00242	0.00339
0.089	297.0	0.00194	0.00271
0.124	299.8	0.00157	0.00213
Système n-Heptane « 1 » – n-Dotriacontane « 2 »			
0.01135	303.1	0.00303	0.00372
0.01409	304.7	0.00295	0.00351
0.02348	308.3	0.00273	0.00294
0.05295	314.5	0.00217	0.00212
0.09948	319.6	0.00156	0.00153
0.1813	324.9	0.000914	0.00105
0.3071	329.5	0.000425	0.000568
0.4738	334.1	0.000155	0.000383

Les équations des courbes de lissage $Z_2 = f(Z_1)$ (figures 11 et 12) nous permettent de calculer le paramètre de solubilité des solutés n-Tétracosane et n-Dotriacontane. Leurs valeurs sont mentionnées dans le tableau 6 ci-après :

Tableau 6

Paramètres de solubilité des solutés n-Tétracosane et n-Dotriacontane

Solutés	Paramètres de solubilité	
	cal ^{1/2} cm ^{-3/2}	J ^{1/2} cm ^{-3/2} ≡ MPa ^{1/2}
n-Tétracosane	8.56	17.51
n-Dotriacontane	8.46	17.30

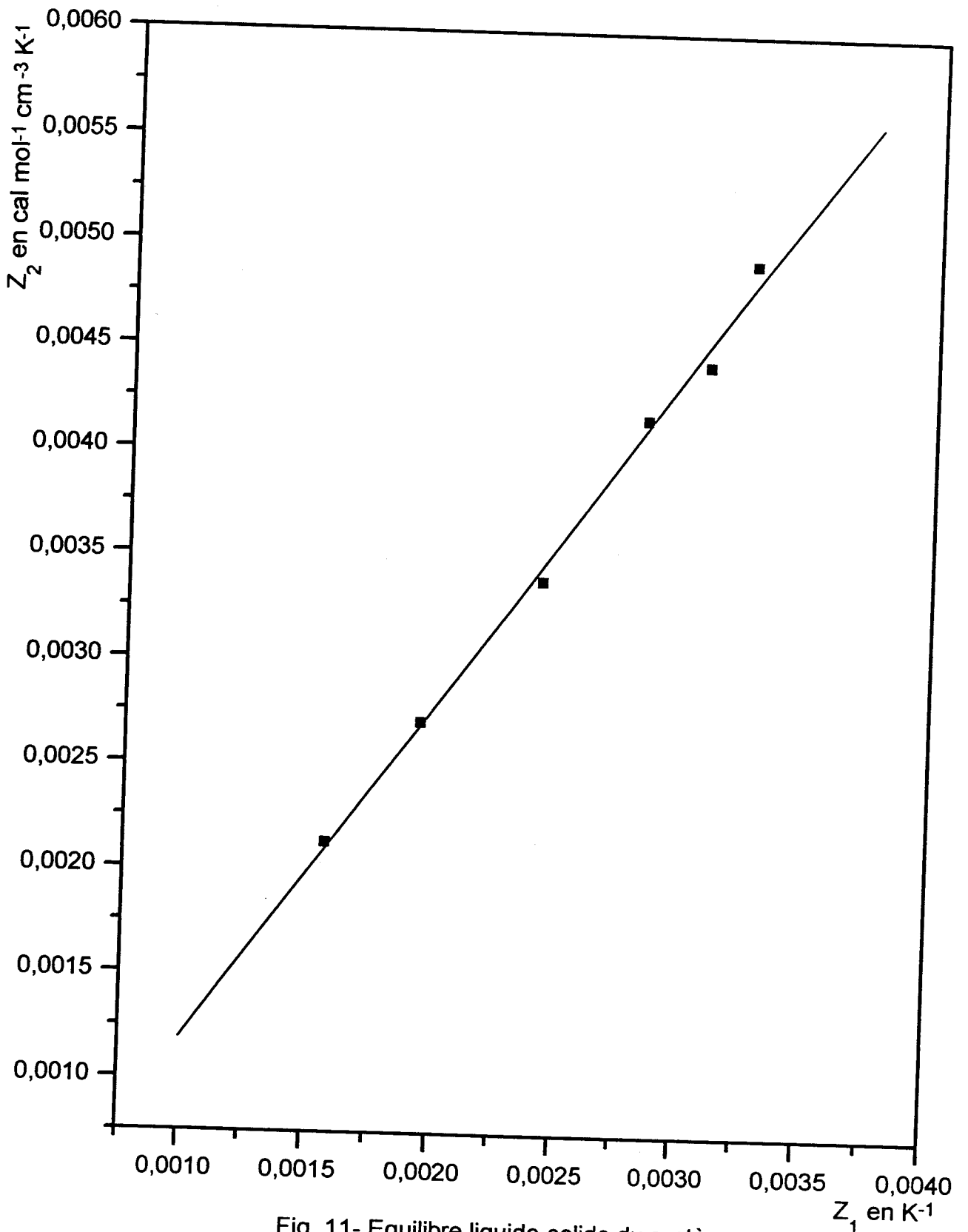


Fig. 11- Equilibre liquide-solide du système n-Hexane-Tétracosane

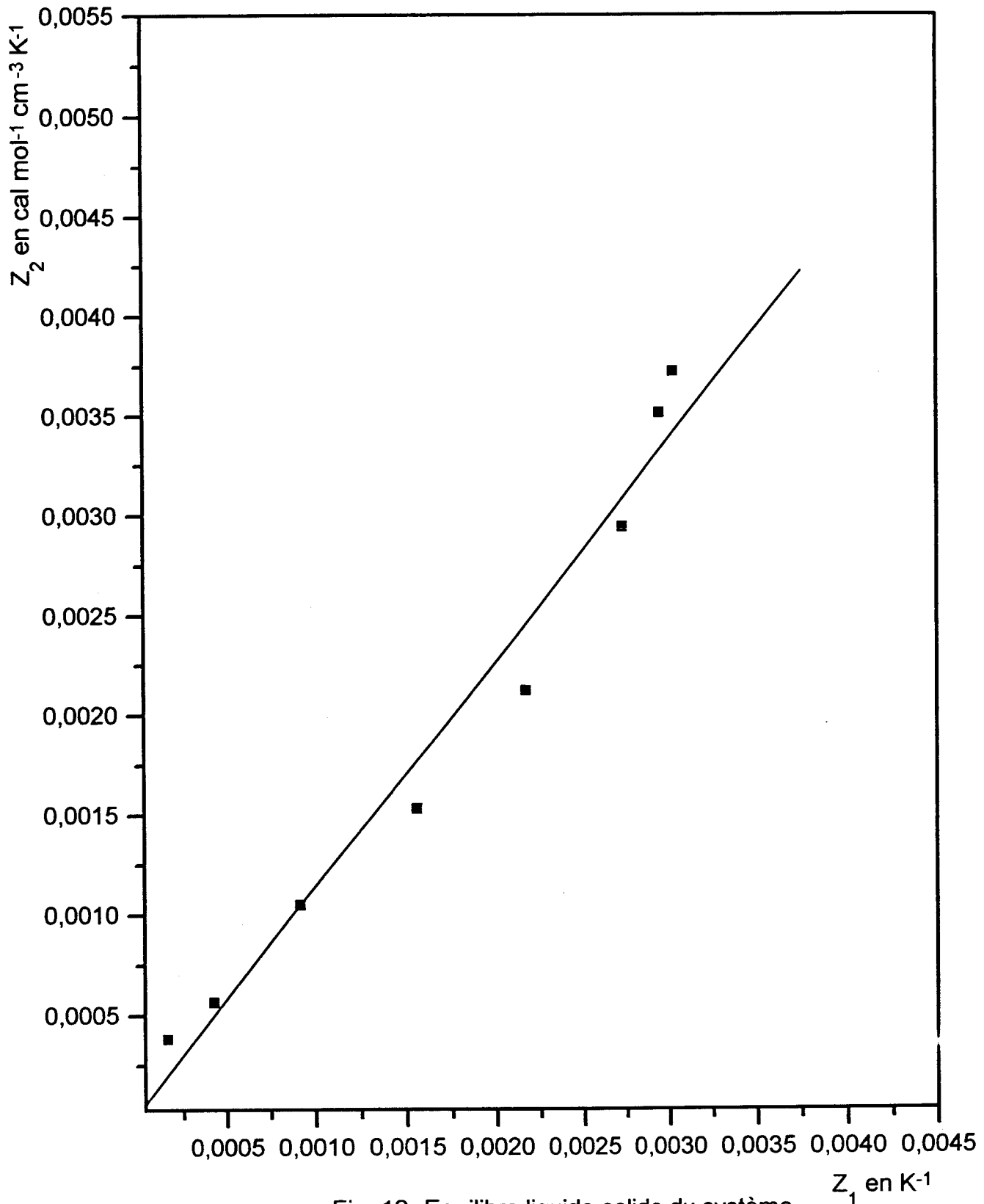


Fig. 12- Equilibre liquide-solide du système n-Heptane-n-Dotriacontane

I.1.2 Estimation du paramètre de solubilité à partir des données isothermes de solubilité

Nous distinguons deux cas :

a. Premier cas : Estimation du paramètre de solubilité d'un soluté solide semi-polaire en solution dans des solvants apolaires ou polaires

Pour l'estimation du paramètre de solubilité des substances cristallines semi-polaires en solution dans une série de solvants de même famille, MARTIN [38] et ses collaborateurs ont considéré l'expression du coefficient d'activité qui tient compte de ce changement au niveau de la polarité des constituants. Ainsi, l'expression (35), dans ce cas, s'écrira :

$$\log \gamma_2 = \frac{\bar{V}_2^\oplus \Phi_1^2}{2.303RT} (\delta_1^2 + \delta_2^2 - 2P\delta_1\delta_2) \quad (43)$$

où P est une caractéristique du système : pour P = 1 ; le système se comporte comme une solution régulière.

En posant que H est égale à $\frac{\bar{V}_2^\oplus \Phi_1^2}{2.303RT}$, la relation (43) devient :

$$\frac{\log \gamma_2}{H} = \delta_2^2 - (2P\delta_2)\delta_1 + \delta_1^2 \quad (44)$$

Le lissage des points expérimentaux $\frac{\log \gamma_2}{H} = f(\delta_1)$ donne une courbe représentative d'un polynôme du second degré d'équation :

$$\frac{\log \gamma_2}{H} = B + C\delta_1 + D\delta_1^2 \quad (45)$$

En se référant à l'équation (44), il nous est permis d'estimer les valeurs du paramètre de solubilité δ_2 et de P selon :

$$\frac{B}{D} = \delta_2^2 \quad (46)$$

$$\frac{-C/D}{2\delta_2} = P \quad (47)$$

b. Deuxième cas : Estimation du paramètre de solubilité d'un soluté solide à partir de ses solubilités dans différents solvants

Appliquons ceci aux systèmes solvant «1» – n-Dotriacontane «2» (solvant = n-Heptane, Cyclohexane, Tétrachlorure de carbone, Benzène, Chloroforme) [36 , 37] en vue d'estimer le paramètre de solubilité δ_2 du n-Dotriacontane .

Pour ce faire, nous faisons usage de la méthode utilisée par SHINODA [30]. Cette dernière consiste à évaluer le paramètre global de solubilité δ_2 du n-Dotriacontane en combinant d'une part les relations (30) et (35) et d'autre part les caractéristiques des constituants et les données isothermes de la solubilité du soluté considéré dans chaque solvant (Tableaux 7 et 8).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 7

Caractéristiques des solvants « 1 » et soluté « 2 »

Constituants		Caractéristiques	Références
Solvant « 1 »	n-Heptane	Volume molaire : $\bar{V}_1^\oplus = 147.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ Paramètre de solubilité : $\delta_1 = 7.4 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$	[20] [20]
	Cyclohexane	Volume molaire : $\bar{V}_1^\oplus = 108.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ Paramètre de solubilité : $\delta_1 = 8.2 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$	[20] [20]
	Tétrachlorure de carbone	Volume molaire : $\bar{V}_1^\oplus = 97.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ Paramètre de solubilité : $\delta_1 = 8.6 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$	[20 , 37] [20]
	Benzène	Volume molaire : $\bar{V}_1^\oplus = 89.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ Paramètre de solubilité : $\delta_1 = 9.2 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$	[20] [20]
	Chloroforme	Volume molaire : $\bar{V}_1^\oplus = 80.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ Paramètre de solubilité : $\delta_1 = 9.3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$	[20 , 37] [20]
Soluté « 2 »	n-Dotriacontane	Température de fusion : $T_{F,2}^\oplus = 342.1 \text{ K}$ Enthalpie de fusion : $\Delta_F H_2^\oplus = 18164 \text{ cal mol}^{-1}$ Volume molaire : $\bar{V}_2^\oplus = 555.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	[36 , 37] [36 , 37] [37]

Tableau 8

**Solubilités du n-Dotriacontane « 2 » dans les solvants « 1 »
(n-Heptane, Cyclohexane, Tétrachlorure de carbone, Benzène et Chloroforme)
à la température T = 303.15 K**

Soluté « 2 »	n-Dotriacontane				
	n-Heptane	Cyclohexane	Tétrachlorure de carbone	Benzène	Chloroforme
Solubilité Isotherme X_2	0.0114	0.0198	0.0194	0.0072	0.0081

Tableau 9

**Paramètre de solubilité (δ_2) du n-Dotriacontane
à partir de la solubilité isotherme (T = 303.15 K) dans différents solvants**

Solvants	δ_2 (cal ^{1/2} cm ^{-3/2})
n-Heptane n-C ₇ H ₁₆	8.51
Cyclohexane Cyclo-C ₆ H ₁₂	8.20
Tétrachlorure de carbone CCl ₄	8.23
Benzène C ₆ H ₆	8.73
Chloroforme CHCl ₃	8.69
Valeur moyenne	8.47

Nous remarquons que les valeurs estimées du paramètre de solubilité δ_2 du n-Dotriacontane selon la première méthode ($\delta_2 = 8.46 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) ou la deuxième ($\delta_2 = 8.47 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$), sont en très bonne concordance.

1.2 Théorie de HANSEN [19 , 20 , 30 , 39 , 40]

La théorie de HILDEBRAND ne tient pas compte des liaisons orientées du type hydrogène ou polaire : elle est donc mise en défaut pour les composés polaires.

A cet effet, HANSEN a proposé de scinder le paramètre de solubilité global de HILDEBRAND en trois paramètres partiels selon :

$$\delta^2 = \delta_a^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (48)$$

où :

- δ_a est paramètre de solubilité relié aux interactions de dispersion appelées forces de London .

Même les molécules qui sont dépourvues de moment dipolaire , existent sous forme de liquide : il y a donc une présence de forces attractives. Cette attraction mutuelle s'explique par l'apparition de moment dipolaire instantané résultant de la déformation permanente du nuage électronique. Ce dipôle va agir sur le système électronique de la molécule voisine pour provoquer l'apparition d'un moment dipolaire induit et par suite une attraction mutuelle va s'établir entre le dipôle inducteur et le dipôle induit .

- δ_p est paramètre de solubilité relié aux interactions de polarité hormis les liaisons hydrogène (forces de Keesom) .

Ce type d'interaction existe entre molécules polaires car les forces d'orientation reposent sur les interactions électrostatiques entre molécules, qui par suite d'une distribution non symétrique des charges, présentent un moment dipolaire. Ainsi, les forces d'orientation appelées forces de Keesom s'exercent entre dipôles permanents.

- δ_h est paramètre de solubilité relié aux interactions de liaisons hydrogène

Lorsqu'une molécule contient un atome d'hydrogène lié par covalence avec un atome fortement électronégatif, le nuage électronique va être déformé de telle sorte qu'il va apparaître une charge partielle positive sur l'atome d'hydrogène et un site voisin riche en électrons. Cette situation est favorable pour former des liaisons hydrogène.

Remarque

- L'ordre des forces d'attraction est le suivant :

Force de liaison hydrogène \gg Force de Keesom $>$ Force de London

- Les forces de DEBYE, celles qui s'exercent entre un dipôle permanent et un dipôle induit, ne sont pas prises en compte car elles sont faibles par rapport aux autres.

- Dans la représentation de HANSEN, tout solvant est caractérisé par une sphère de solubilité de rayon R et centrée sur les paramètres de solubilité $(\delta_d, \delta_p, \delta_h)$. Tout composé compris dans la sphère du solvant sera miscible à ce dernier.

II. METHODE DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES [41 – 55]

Avec ce travail, nous avons voulu apporter notre contribution à l'étude des associations intermoléculaires par la démarche qui consiste à combiner trois méthodes complémentaires : les mesures de solubilité, la calorimétrie et la modélisation par l'utilisation d'une méthode de contributions de groupes telle qu' UNIFAC [21 – 23, 32, 47 – 58].

Les systèmes choisis sont composés de solvant non polaire tel que n-hexane et de solutés du type acide carboxylique, donc présentant un phénomène d'autoassociation. Les principales raisons qui nous ont poussées à effectuer cette étude sont les suivantes :

- Le manque de certaines données thermodynamiques relatives aux solutés
- L'application et la vérification de l'efficacité de la méthode UNIFAC pour les systèmes autoassociés.

II.1. Présentation de la méthode

Initialement (en 1975 [47]) utilisée pour la prédiction des équilibres liquide-vapeur des mélanges de non électrolytes pour des températures comprises entre 300 et 425 K et sous des pressions modérées, UNIFAC a été étendue aux équilibres liquide-solide.

Comme nous l'avons vu, l'expression de la solubilité (32) est composée de deux termes :

- Le terme de la solubilité idéale ; qui s'écrit :

$$\ln X_2^{id} = \frac{\Delta_F S_2^\oplus(T_{F,2}^\oplus)}{R} \left[\frac{T_{F,2}^\oplus - T}{T} \right] \quad (49)$$

où $\Delta_F S_2^\oplus(T_{F,2}^\oplus)$ est l'entropie de fusion du soluté à la température de fusion du soluté pur.

- Le second terme $\ln \gamma_2$, qui représente le logarithme népérien du coefficient d'activité du soluté dans la solution saturée ; celui-ci tient compte de la non-idéalité du système. La méthode proposée pour son calcul est UNIFAC.

D'une manière générale, pour un constituant « i » dans une solution à plusieurs constituants, on a :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (50)$$

Avec :

♦ $\ln \gamma_i^C$: la contribution combinatoire ; elle est essentiellement due à la différence de taille et de forme des molécules : elle est égale à :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{X_i} \sum_j^{const} X_j l_j \quad (51)$$

où $l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$; Z (nombre de coordination) est pris égal à 10.

Pour définir les différents paramètres qui entrent dans la formule (48), considérons un mélange dont la fraction molaire en constituant « i » est X_i . Une molécule du constituant « i » pouvant être caractérisée par un volume r_i et une surface q_i :

$$r_i = \sum_k^{Groupes} v_k^{(i)} R_k ; q_i = \sum_k^{Groupes} v_k^{(i)} Q_k \quad (52)$$

Où :

- $v_k^{(i)}$ désigne le nombre de groupes du type k constituant 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_k et de la surface A_k de VAN DER WAALS du groupe k. Ces derniers sont donnés par BONDI [59]:

$$R_k = \frac{V_k}{V_{CH_4}} ; Q_k = \frac{A_k}{A_{CH_4}} \quad (53)$$

Ainsi, chaque constituant « i » intervient dans le mélange par :

- Sa fraction volumique (de volume)

$$\Phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j^{const} r_j X_j} \quad (54)$$

- Sa fraction superficielle (de surface)

$$\Theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j^{const} q_j X_j} \quad (55)$$

♦ $\ln \gamma_i^R$: le terme résiduel, il a trait à la contribution due aux énergies d'interaction entre groupes, il est égal à :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^{\text{Groupes}} \nu_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (56)$$

Où :

- $\nu_k^{(i)}$ désigne le nombre de groupes k dans la molécule du constituant « i » ;
- Γ_k est le coefficient résiduel d'activité du groupe k dans la solution ;
- $\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient résiduel d'activité du groupe k dans une solution contenant seulement les molécules du type « i ».

Les coefficients Γ_k et $\Gamma_k^{(i)}$ sont reliés à la composition et température suivant l'expression ci-après :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m^{\text{Groupes}} \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m^{\text{Groupes}} \left(\Theta_m \Psi_{km} / \sum_n^{\text{Groupes}} \Theta_n \Psi_{nm} \right) \right] \quad (57)$$

Dans laquelle :

- Θ_m est la fraction de surface du groupe m, elle est égale à :

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n^{\text{Groupes}} Q_n X_n} \quad (58)$$

où X_m , qui représente la fraction molaire du groupe m dans la solution, s'obtient comme suit :

$$X_m = \frac{\sum_i^{\text{Const}} \nu_m^{(i)} X_i}{\sum_i^{\text{Const}} \sum_n^{\text{Groupes}} \nu_n^{(i)} X_i} \quad (59)$$

où $\nu_m^{(i)}$ et $\nu_n^{(i)}$ sont respectivement le nombre des groupes des types m et n dans la molécule du constituant « i », X_i est la fraction molaire du constituant « i ».

- Ψ_{nm} représente le paramètre d'interaction entre les groupes n et m, il est donné par :

$$\Psi_{nm} = \exp \left[- \frac{U_{nm} - U_{mm}}{RT} \right] = \exp(-a_{nm}/T) \quad (60)$$

où U_{nm} et U_{mm} désignent respectivement les énergies d'interaction entre les groupes n et m d'une part et, m et m d'autre part. Comme U_{mm} est différent de U_{nn} , il s'ensuit que chaque paire de groupes possède deux paramètres d'interaction a_{nm} et a_{mn} ($a_{nm} \neq a_{mn}$).

Ces derniers, déterminés dans la majorité des cas à partir d'équilibres liquide-vapeur [53, 60], constituent avec les paramètres de volume et de surface des groupes, la banque de données [52 - 54, 60] pour UNIFAC.

II.2. Technique expérimentale

II.2.1. Produits utilisés

Les caractéristiques des produits utilisés sont rassemblées dans les tableaux 10 et 11.

Tableau 10

Caractéristiques des solutés

Solutés	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Température de fusion (°C)		Pureté (%)	Provenance
		Littérature	Mesurée		
Acide benzoïque	122.12	122.13 [31] 121.80 [61] 122.35 [62] 122.37 [63]	122.30	99.7	Prolabo
Acide 2,3-diméthyl benzoïque	150.18	144 [31]	144.40	98	Fluka
Acide 3,5-diméthyl benzoïque	150.18	170-171 [31]	169.70	98	Fluka

Tableau 11

Caractéristique du solvant

Solvant	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Pureté (%)	Provenance
n-Hexane	86.18	68-69	0.66	99	Merck

II.2.2. Mode opératoire et principe de mesure

a . Enthalpies de fusion

Pour dissiper tout doute sur la détermination des enthalpies de fusion des acides 2,3 et 3,5-diméthylbenzoïque jusqu'alors inconnues, nous avons pris comme référence l'acide benzoïque dont les valeurs d'enthalpie de fusion figurent dans la littérature .

Le microcalorimètre utilisé est le C 80 type Calvet . son étalonnage a été effectué au moyen de 5.91g d'eau distillée, dans un intervalle de température de 32.6°C et pour une sensibilité de 20 mV.

b . Courbes de solubilité

Le montage utilisé est représentée sur la figure 13. Le mode opératoire, déjà décrit par de nombreux auteurs [55 , 64 , 65], consiste à préparer, dans une fiole munie d'une fermeture étanche et contenant un petit aimant, un système soluté-solvant de composition bien déterminée. L'ensemble étant ensuite immergé dans un bain thermostaté ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Après établissement de l'équilibre thermique, on procède au chauffage du bain avec une vitesse de 3.3°C /heure. La température de dissolution ou température d'équilibre liquide-solide est déterminée par l'observation visuelle : elle correspond à la disparition du dernier cristal du soluté .

SATTERFIELD et HAULARD [66] ont montré que lorsque la vitesse du chauffage passe de 1.2 à 6°C /heure , l'écart entre la température de dissolution et la « vraie » température d'équilibre liquide-solide est de l'ordre 0.2 à 1.2°C. Ainsi la vitesse de chauffage de 3.3°C /heure adoptée lors de ce travail représente donc un compromis.

En procédant de cette manière pour d'autres compositions, nous sommes arrivés à construire les diagrammes de phases des systèmes considérés.

II.3. Résultats expérimentaux et discussion

II.3.1. Enthalpie de fusion

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 12.

Tableau 12

Enthalpies de fusion

Constituants	Enthalpies de fusion $\Delta_F H^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	
	Mesurées	Littérature
Acide benzoïque	16.30	15.50 [63] 17.30 [61] 17.40 [63]
Acide 2,3-diméthyl benzoïque	22.60	-
Acide 3,5-diméthyl benzoïque	18.30	-

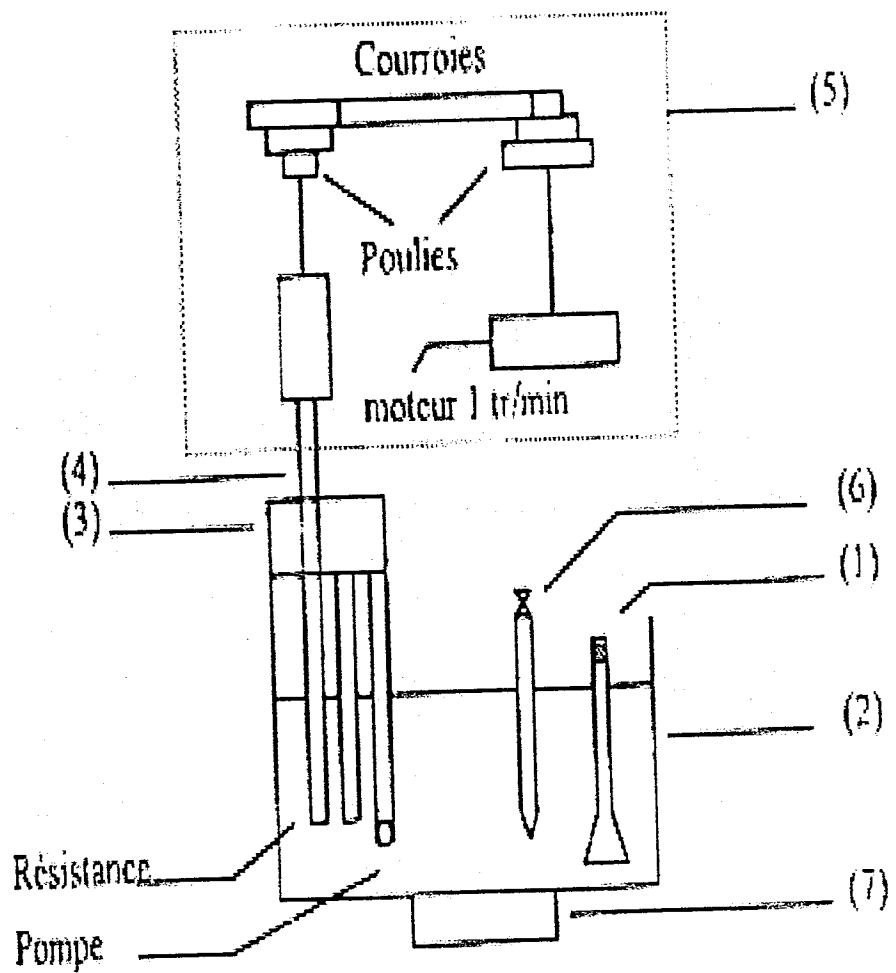


Fig. 13- Dispositif de mesure de la température de dissolution

- | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| 1 : Fiole | 5 : système de transmission |
| 2 : Récipient en verre | 6 : Thermomètre à mercure |
| 3 : Thermostat polystat à immersion | 7 : Agitateur magnétique |
| 4 : Thermomètre à contact | |

L'examen de ce tableau révèle que l'enthalpie de fusion de l'acide benzoïque déterminée dans le cadre de ce travail est en accord avec les valeurs rencontrées dans la littérature. Cette constatation, qui confirme la fidélité de la technique utilisée et par suite la confiance à accorder aux résultats obtenus, nous permet d'augmenter la banque des données des enthalpies de fusion par l'ajout de deux nouvelles valeurs.

II.3.2. Equilibre liquide-solide

Les solubilités expérimentales, exprimées en fractions molaires, X^{exp} des acides 3.5-diméthylbenzoïque et 2.3-diméthylbenzoïque dans le n-hexane sont comparées à celles obtenues par la méthode UNIFAC en considérant le soluté « i » dans les deux cas suivants :

- Les molécules du soluté sont considérées comme des monomères ;
- Les molécules du soluté s'autoassocient en donnant des dimères.

Dans les deux cas précités, les solubilités théoriques s'obtiennent par les formules suivantes :

$$\ln X_{i,mono} = \int_{T_{F,i}^{\oplus}}^T \frac{\Delta_F H_i^{\oplus}}{RT^2} dT - \ln \gamma_i \quad (61)$$

Et

$$\ln X_{i,dim} = 2 \int_{T_{F,i}^{\oplus}}^T \frac{\Delta_F H_i^{\oplus}}{RT^2} dT - \ln \gamma_i \quad (62)$$

Dans lesquelles :

- $\Delta_F H_i^{\oplus}$ est l'enthalpie de fusion d'une mole du soluté « i ». Nous remarquons que, dans le cas de la dimérisation, le second membre de l'équation (62) est multiplié par 2 car l'enthalpie de fusion du dimère est égale au double de celle du monomère [6] .

- $X_{i,mono}$, $X_{i,dim}$ représentent respectivement les fractions molaires du constituant « i » considéré, soit sous la forme de monomères, soit sous la forme de dimères. D'une manière générale, la formation d'une espèce chimique implique la réaction d'équilibre suivante :



où A_1 et A_r respectivement les molécules du soluté A sous forme de monomères et multimères d'ordre r .

Ecrivons le bilan matière relatif à une solution composée du solvant B non polaire et du soluté A susceptible de présenter un phénomène d'autoassociation :

Espèces réelles	Nombre de moles à l'équilibre
A_1	n_{A_1}
A_r	n_{A_r}
B	n_B

Le nombre total de moles à l'équilibre est :

$$\sum_i n_i^{eq} = n_{A_1} + n_{A_r} + n_B \quad (64)$$

Le degré moyen d'autoassociation du soluté A étant défini comme :

$$\chi_A = \frac{n_A}{\sum_i n_{A_i}} = \frac{n_A}{n_{A_1} + n_{A_r}} \quad (65)$$

D'après le bilan matière du soluté A, on a :

$$n_A = n_{A_1} + r n_{A_r} \quad (66)$$

Maintenant, exprimons n_{A_r} et n_{A_1} en fonction de n_A , χ_A et r . Pour ce faire, d'après la relation (65), on a :

$$\frac{n_A}{\chi_A} = n_{A_1} + n_{A_r} \quad (67)$$

La combinaison des expressions (66) et (67) nous amène à :

$$n_{A_r} = n_A \frac{(\chi_A - 1)}{\chi_A(r - 1)} \quad (68)$$

En substituant n_{A_r} dans la relation (65), on obtient :

$$n_{A_1} = n_A \frac{r - \chi_A}{\chi_A(r - 1)} \quad (69)$$

De même, le nombre total de moles à l'équilibre, peut s'écrire :

$$\sum_i n_i^{eq} = \frac{n_A + \chi_A n_B}{\chi_A} \quad (70)$$

Ainsi, la fraction molaire du multimère d'ordre r est :

$$X_{A_r} = \frac{n_{A_r}}{\sum_i n_i^{eq}} = \frac{n_A(\chi_A - 1)\chi_A}{\chi_A(r - 1)(n_A + \chi_A n_B)}$$

En multipliant la relation précédente par $\frac{n_A + n_B}{n_A + n_B}$ et en tenant compte du fait que $X_A + X_B = 1$, on trouve :

$$X_{A_r} = X_A \frac{\chi_A - 1}{(r-1)[\chi_A + (1-\chi_A)X_A]} \quad (71)$$

Dans le cas de notre travail où le soluté « i » est considéré sous forme de dimères c'est à dire $r = 2$ et $\chi_A = 2$, l'expression (71) s'identifie avec la relation qui lie les fractions molaires $X_{i,dim}$ et $X_{i,mono}$: elle s'écrit :

$$X_{i,dim} = \frac{X_{i,mono}}{2 - X_{i,mono}} \quad (72)$$

Pour les systèmes considérés, les différents paramètres définis précédemment ainsi que les solubilités expérimentales et calculées sont reportés dans les tableaux 13 à 16.

Tableau 13

Paramètres de volume (R_K) et de surface (Q_K) des groupes k [52, 67]

Type du groupe k	Dans les acides 2,3 et 3,5 Diméthylbenzoïques	Dans le n-Hexane	R_K	Q_K
ACCH ₃	2	0	1.2663	0.968
ACH	3	0	0.5313	0.400
AC	1	0	0.3652	0.120
COOH	1	0	1.3013	1.224
CH ₃	0	2	0.9011	0.848
CH ₂	0	4	0.6744	0.540

Tableau 14

Matrice des paramètres d'interaction entre groupes [52 , 67]

m	n					
	ACCH ₃	ACH	AC	COOH	CH ₃	CH ₂
ACCH ₃	0	-146.8	-146.8	603.8	-69.70	-69.70
ACH	167.0	0	0	537.4	-11.12	-11.12
AC	167.0	0	0	537.4	-11.12	-11.12
COOH	268.2	62.32	62.32	0	315.3	315.3
CH ₃	76.50	61.13	61.13	663.5	0	0
CH ₂	76.50	61.13	61.13	663.5	0	0

Tableau 15

 Solubilités expérimentales et selon UNIFAC
 de l'acide 3,5-diméthylbenzoïque dans le n-hexane

Acide 3,5-diméthylbenzoïque dans le n-hexane					
Solubilités expérimentales		Solubilités selon UNIFAC			
t (°C)	X ^{exp}	Monomères		Dimères	
		X _{mono}	$\frac{ X^{exp} - X_{mono} }{X^{exp}} 100$	X _{dim}	$\frac{ X^{exp} - X_{dim} }{X^{exp}} 100$
49.0	0.0054	0.0236	337	0.0064	18
47.7	0.0052	0.0226	335	0.0060	15
45.0	0.0048	0.0207	331	0.0052	8
43.0	0.0042	0.0194	362	0.0047	12
40.8	0.0039	0.0180	362	0.0042	8
36.7	0.0035	0.0156	348	0.0033	6
36.3	0.0035	0.0155	356	0.0032	6
30.1	0.0026	0.0125	381	0.0023	11

Tableau 16

**Solubilités expérimentales et selon UNIFAC
de l'acide 2,3-diméthylbenzoïque dans le n-hexane**

Acide 2,3-diméthylbenzoïque dans le n-hexane					
Solubilités expérimentales		Solubilités selon UNIFAC			
t (°C)	X ^{exp}	Monomères		Dimères	
		X _{mono}	$\frac{ X^{\text{exp}} - X_{\text{mono}} }{X^{\text{exp}}} 100$	X _{dim}	$\frac{ X^{\text{exp}} - X_{\text{dim}} }{X^{\text{exp}}} 100$
46.9	0.0043	0.0202	370	0.0049	14
45.4	0.0039	0.0190	387	0.0045	15
43.1	0.0035	0.0174	397	0.0039	11
41.3	0.0030	0.0162	440	0.0035	17
39.8	0.0029	0.0153	427	0.0031	7
37.0	0.0026	0.0137	427	0.0026	0
28.2	0.0017	0.0097	470	0.0015	12

Ainsi, moyennant le programme conçu à cet effet (Annexe 1), nous avons pu calculer et tracer les diagrammes de phases relatifs aux systèmes concernés (Figures 14 et 15).

L'analyse des résultats obtenus montre que les écarts observés entre la courbe expérimentale et la courbe théorique calculée selon UNIFAC en supposant l'autoassociation du soluté, sont nettement inférieurs à ceux existants entre la courbe expérimentale et la courbe théorique calculée selon UNIFAC en considérant que les molécules du soluté restent dans l'état de monomères. Ceci nous permet de conclure que :

- Dans un solvant non polaire, tel que par exemple le n-hexane, ces acides s'autoassocient en donnant des dimères ;
- La méthode UNIFAC, même dans le cas de l'autoassociation du soluté, pourrait être utilisée pour la prédiction d'équilibres liquide-solide .

Ainsi, la démarche combinant les trois méthodes (les mesures de solubilité, la calorimétrie et la modélisation) pour l'étude des associations intermoléculaires s'est avérée très intéressante, puisqu'elle nous a permis d'augmenter la banque des données des enthalpies de fusion par l'ajout de deux nouvelles valeurs, de montrer que les acides 2,3- et 3,5-diméthylbenzoïques, en solution dans un solvant non polaire tel que le n-hexane, forment des dimères qui ne sont pratiquement pas dissociés, d'appliquer et de vérifier l'efficacité d'UNIFAC en vue de prédire l'équilibre liquide-solide des systèmes semblables.

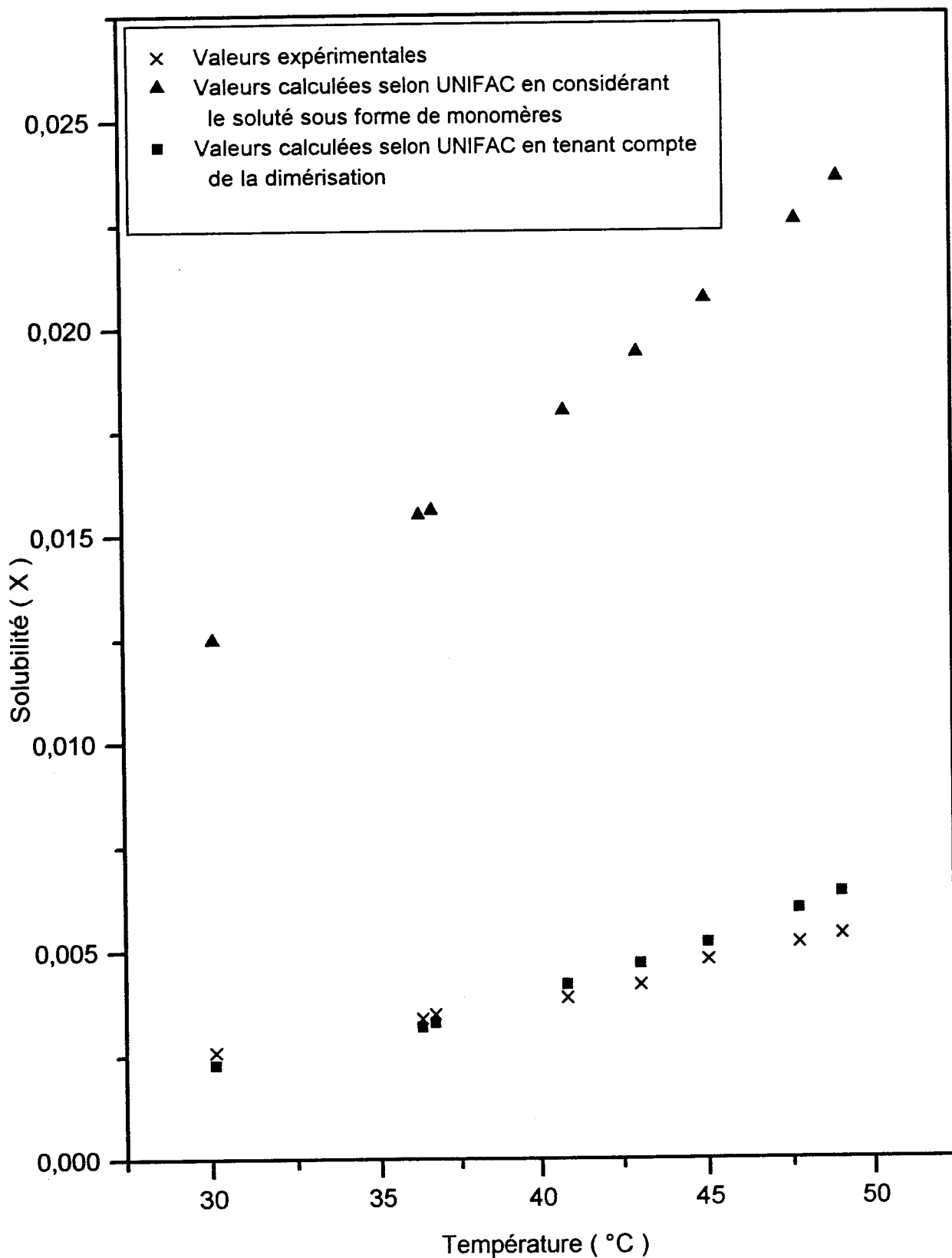


Fig. 14- Solubilités de l'acide 3,5-diméthylbenzoïque dans le n-hexane

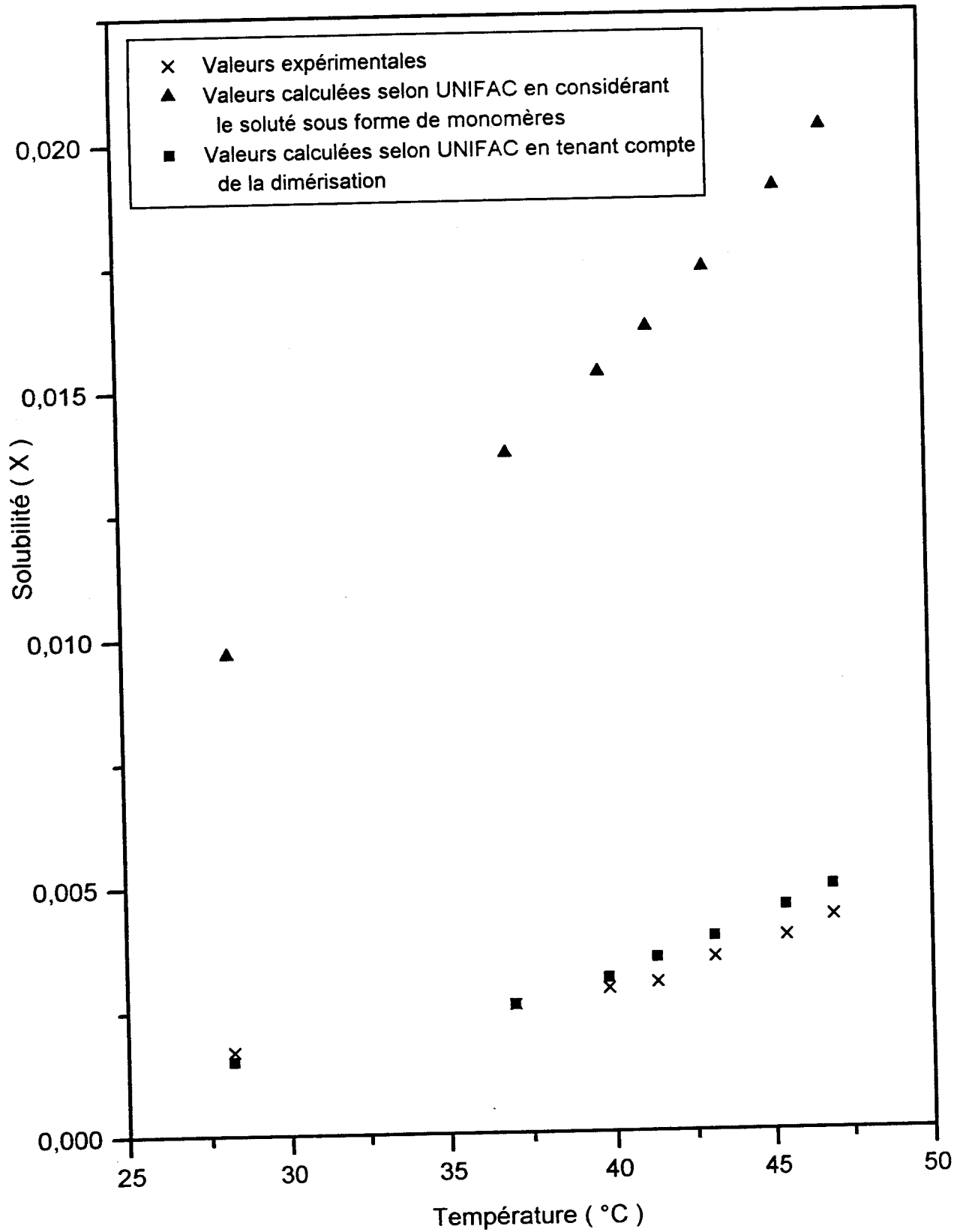


Fig. 15- Solubilités de l'acide 2,3-diméthylbenzoïque dans le n-hexane

II.4. Coefficient de partage octanol - eau

La plupart des polluants organiques, après leur dispersion dans l'eau puis leur ingestion, ont une forte tendance à s'accumuler dans les graisses. Cela tient au caractère hydrophobe de ces molécules.

Pour avoir une idée sur la capacité d'une substance à s'accumuler dans les êtres vivants en fonction de leur masse lipidique, la modélisation du comportement du polluant a été faite en considérant le coefficient de partage octanol (représentant la masse lipidique) - eau (water) noté K_{ow} [29, 68 - 70]:

$$K_{ow} = \frac{C_i^o}{C_i^w} \quad (73)$$

où C_i^o et C_i^w désignent respectivement les concentrations du soluté « i » dans l'octanol et l'eau.

L'équation (73) peut être écrite sous la forme suivante [70, 71]:

$$K_{ow} = 0.151(\gamma_i^{w,\infty} / \gamma_i^{o,\infty}) \quad (74)$$

où $\gamma_i^{w,\infty}$ et $\gamma_i^{o,\infty}$ représentent respectivement les coefficients d'activité du soluté « i » à dilution infinie dans l'eau et l'octanol.

Nous avons appliqué la formule (74) en vue de déterminer le coefficient de partage octanol - eau de l'acide diméthylbenzoïque. Pour ce faire, nous avons, au préalable, tester l'efficacité d'UNIFAC sur l'acide monométhylbenzoïque tel que par exemple l'acide 3-méthylbenzoïque dont le coefficient de partage octanol - eau est déjà listé dans la littérature [68]. Les données relatives aux systèmes considérés sont mentionnés dans les tableaux 17 à 24. L'estimation a été faite à l'aide du programme fortran (Annexe 2) pour une température $T = 298.15$ K et une fraction molaire $X_{\text{soluté}} = 10^{-3}$.

Tableau 17

Système acide 3-méthylbenzoïque – octanol

Paramètres de volume (R_k) et de surface (Q_k) des groupes k [52 , 67]

Type du groupe k	Dans l'acide 3-méthylbenzoïque	Dans l'octanol	R_k	Q_k
ACCH ₃	1	0	1.2663	0.968
ACH	4	0	0.5313	0.400
AC	1	0	0.3652	0.120
COOH	1	0	1.3013	1.224
CH ₃	0	1	0.9011	0.848
CH ₂	0	7	0.6744	0.540
OH	0	1	1.0000	1.200

Tableau 18

Système acide 3-méthylbenzoïque – octanol

Matrice des paramètres d'interaction entre groupes [52 , 67]

m	n						
	ACCH ₃	ACH	AC	COOH	CH ₃	CH ₂	OH
ACCH ₃	0	-146.8	-146.8	603.8	-69.70	-69.70	803.2
ACH	167.0	0	0	537.4	-11.12	-11.12	636.1
AC	167.0	0	0	537.4	-11.12	-11.12	636.1
COOH	268.2	62.32	62.32	0	315.3	315.3	-151.0
CH ₃	76.50	61.13	61.13	663.5	0	0	986.5
CH ₂	76.50	61.13	61.13	663.5	0	0	986.5
OH	25.82	89.60	89.60	199.0	156.4	156.4	0

Tableau 19

Système acide 3-méthylbenzoïque – eau

Paramètres de volume (R_k) et de surface (Q_k) des groupes k [52 , 67]

Type du groupe k	Dans l'acide 3-méthylbenzoïque	Dans l'eau	R_k	Q_k
ACCH ₃	1	0	1.2663	0.968
ACH	4	0	0.5313	0.400
AC	1	0	0.3652	0.120
COOH	1	0	1.3013	1.224
H ₂ O	0	1	0.920	1.400

Tableau 20

Système acide 3-méthylbenzoïque – eau

Matrice des paramètres d'interaction entre groupes [52 , 67]

m	n				
	ACCH ₃	ACH	AC	COOH	H ₂ O
ACCH ₃	0	-146.8	-146.8	603.8	5695.0
ACH	167.0	0	0	537.4	903.8
AC	167.0	0	0	537.4	903.8
COOH	268.2	62.32	62.32	0	-66.17
H ₂ O	377.6	362.3	362.3	-14.09	0

Tableau 21

Système acide diméthylbenzoïque – octanol

Paramètres de volume (R_k) et de surface (Q_k) des groupes k [52 , 67]

Type du groupe k	Dans l'acide diméthylbenzoïque	Dans l'octanol	R_k	Q_k
ACCH ₃	2	0	1.2663	0.968
ACH	3	0	0.5313	0.400
AC	1	0	0.3652	0.120
COOH	1	0	1.3013	1.224
CH ₃	0	1	0.9011	0.848
CH ₂	0	7	0.6744	0.540
OH	0	1	1.0000	1.200

Tableau 22

Système acide diméthylbenzoïque – octanol

Matrice des paramètres d'interaction entre groupes [52 , 67]

m	n						
	ACCH ₃	ACH	AC	COOH	CH ₃	CH ₂	OH
ACCH ₃	0	-146.8	-146.8	603.8	-69.70	-69.70	803.2
ACH	167.0	0	0	537.4	-11.12	-11.12	636.1
AC	167.0	0	0	537.4	-11.12	-11.12	636.1
COOH	268.2	62.32	62.32	0	315.3	315.3	-151.0
CH ₃	76.50	61.13	61.13	663.5	0	0	986.5
CH ₂	76.50	61.13	61.13	663.5	0	0	986.5
OH	25.82	89.60	89.60	199.0	156.4	156.4	0

Tableau 23

Système acide diméthylbenzoïque – eau

Paramètres de volume (R_k) et de surface (Q_k) des groupes k [52 , 67]

Type du groupe k	Dans l'acide diméthylbenzoïque	Dans l'eau	R_k	Q_k
ACCH ₃	2	0	1.2663	0.968
ACH	3	0	0.5313	0.400
AC	1	0	0.3652	0.120
COOH	1	0	1.3013	1.224
H ₂ O	0	1	0.920	1.400

Tableau 24

Système acide diméthylbenzoïque – eau

Matrice des paramètres d'interaction entre groupes [52 , 67]

m	n				
	ACCH ₃	ACH	AC	COOH	H ₂ O
ACCH ₃	0	-146.8	-146.8	603.8	5695.0
ACH	167.0	0	0	537.4	903.8
AC	167.0	0	0	537.4	903.8
COOH	268.2	62.32	62.32	0	-66.17
H ₂ O	377.6	362.3	362.3	-14.09	0

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 25 :

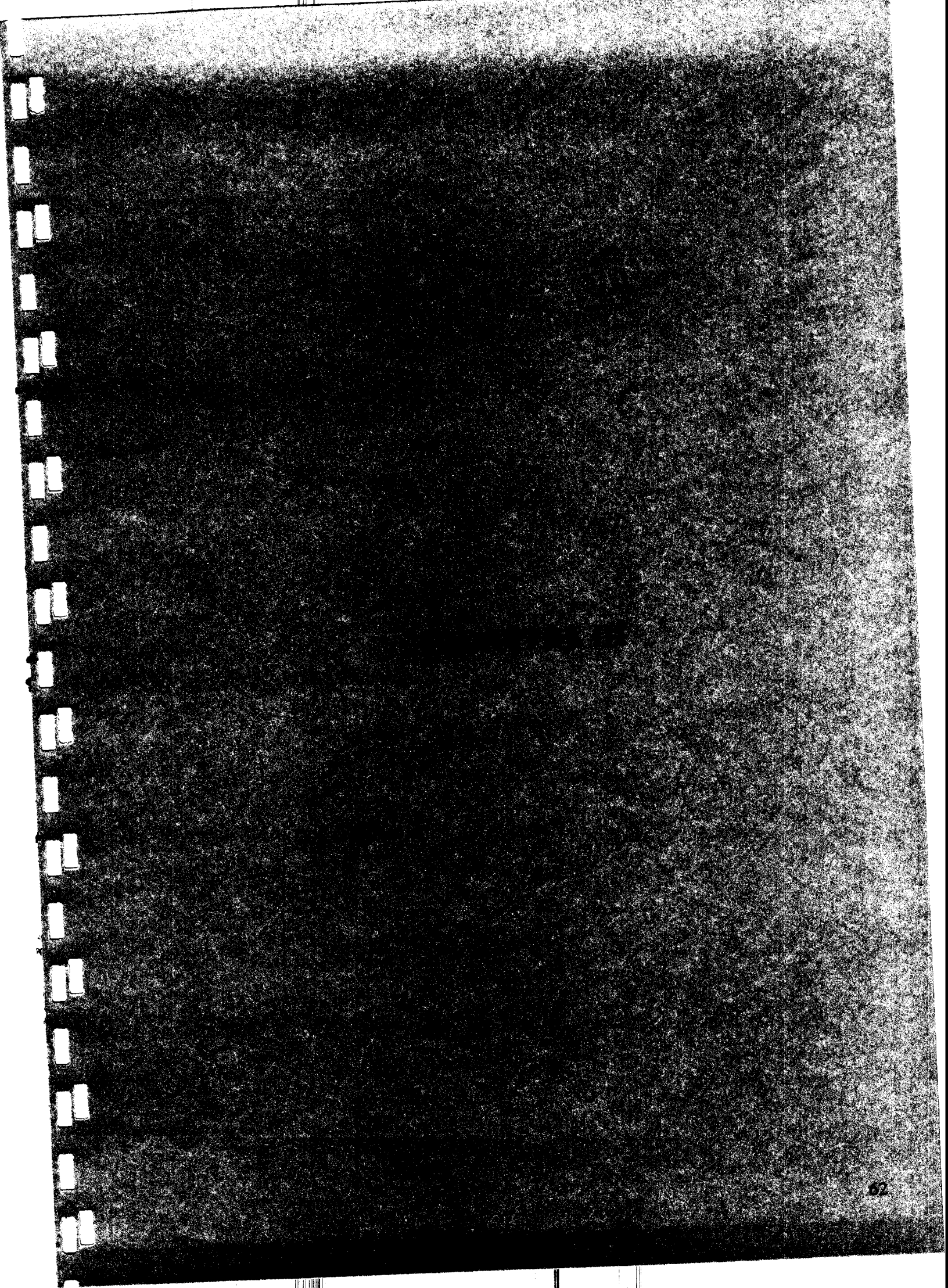
Tableau 25
Coefficient de partage octanol - eau

Soluté « i »	$\gamma_i^{w,\infty}$	$\gamma_i^{o,\infty}$	$\log_{10} K_{ow}$	
			UNIFAC	Littérature
Acide 3-méthylbenzoïque	1049.6	1.3659	2.06	2.37 [68]
Acide diméthylbenzoïque	3600.6	1.1292	2.68	-

L'examen du tableau 25 révèle que l'écart entre les grandeurs $(\log_{10} K_{ow})_{Uni.}$ et $(\log_{10} K_{ow})_{Lit.}$ de l'acide 3-méthylbenzoïque est inférieur à l'erreur admise (0.40 sur $\log_{10} K_{ow}$) [68]. Ceci nous amène à considérer que la valeur calculée est acceptable et par conséquent, que la méthode UNIFAC pourrait être utilisée pour estimer le coefficient de partage octanol - eau . Par ailleurs, il faut signaler qu'UNIFAC est méthode de contribution de groupes qui ne distingue pas entre isomères parce qu'elle utilise la même matrice d'interaction.

Toutefois, la connaissance de la valeur même approchée (selon UNIFAC : l'erreur est de 0.31 sur $\log_{10} K_{ow}$ et se trouve bien dans l'intervalle admis) du coefficient de partage octanol - eau représente une information très importante pour l'industrie pétrochimique et les applications environnementales et pharmaceutiques [69 , 70] . A cet effet, l'estimation du coefficient de partage octanol - eau de l'acide diméthylbenzoïque jusqu'alors inconnu, représente une contribution à la banque des données.

DEUXIEME PARTIE



CHAPITRE III

EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE EFFETS DU SOLVANT ET DE LA TEMPERATURE SUR LE COEFFICIENT DE PARTAGE ET LA CONSTANTE DE DIMERISATION

Dans la première partie, nous avons montré que nous pouvions mettre en évidence le phénomène des associations intermoléculaires en se basant sur les mesures de solubilité liquide-solide .

Cette deuxième partie va utiliser des mesures d'équilibre liquide-liquide pour, d'une part, déterminer certains paramètres relatifs à ces associations intermoléculaires (constantes et énergie moyenne de dimérisation) et, d'autre part, étudier l'influence du solvant organique ainsi que celle de la température sur la constante de dimérisation et la distribution d'un soluté entre deux liquides .

I. INTRODUCTION

Le coefficient de partage représente une information de base pour les procédés d'extraction . Etant donné que sa prédiction théorique n'est pas toujours facile, notamment dans le cas des systèmes où les interactions moléculaires, par pont hydrogène, peuvent conduire au phénomène d'autoassociation [57], le recours à la détermination expérimentale s'impose.

Cette étude [72], qui traite de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires acide benzoïque – Toluène – Eau et acide benzoïque – cyclohexane – eau en vue de la détermination empirique du coefficient de partage et de la constante de dimérisation à des températures variant de 25 à 50°C, repose sur les travaux de HUQ [73], d'ELLISSON [74], et de JEGAT et coll. [75 , 76].

Elle a pour objet, d'une part, la mise en évidence de l'influence du solvant organique ainsi que celle de la température sur les valeurs du coefficient de partage et de la constante de dimérisation et, d'autre part, l'augmentation de la banque des données par l'apport de nouvelles valeurs.

II. ASPECTS THEORIQUES

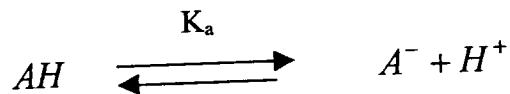
II.1. Définition et détermination du coefficient de partage

D'une manière générale, l'ajout d'un troisième constituant, appelé soluté, à deux solvants liquides immiscibles ou très peu solubles l'un dans l'autre va amener celui-ci à se partager entre les deux phases liquides. A la température T considérée, cette distribution est caractérisée par une constante K appelée coefficient de partage.

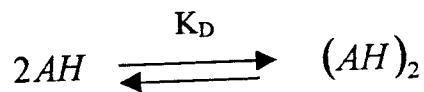
Pour les systèmes étudiés où les lois des solutions diluées ou idéales sont raisonnablement valables c'est à dire lorsque l'on peut confondre activités et concentrations, le coefficient de partage K du soluté (acide benzoïque) entre les deux phases (organique et aqueuse) est donné par l'expression suivante :

$$K = \frac{[AH]_{org.}}{[AH]_{aq.}} \quad (75)$$

où $[AH]_{org.}$ et $[AH]_{aq.}$ représentent, respectivement, les concentrations d'acide sous forme de molécules monomères dans les phases organique et aqueuse. De plus, dans l'eau, l'acide est partiellement dissocié selon :



Et dans le solvant organique, il est associé selon :



En appelant:

- C_{AH}^{aq} , la concentration totale d'acide dans l'eau :

$$C_{AH}^{aq} = [AH]_{aq.} + [A^-]$$

$$C_{AH}^{aq} = C_{AH}^{aq} (1 - \alpha) + C_{AH}^{aq} \alpha \quad (76)$$

α étant le coefficient de dissociation de l'acide ; il est lié à la constante d'acidité K_a selon:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]_{aq.}} = \frac{C_{AH}^{aq} \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (77)$$

- C_{AH}^{org} , la concentration totale d'acide dans le solvant organique :

$$C_{AH}^{org} = [AH]_{org} + 2[(AH)_2]_{org.} \quad (78)$$

où $[AH]_{org}$ et $[(AH)_2]_{org}$, qui désignent respectivement les concentrations des molécules monomères et des dimères, sont reliées à la constante de dimérisation K_D par l'expression suivante :

$$K_D = \frac{[(AH)_2]_{org.}}{[AH]_{org.}^2} \quad (79)$$

Par la combinaison des équations ci-dessus, on obtient :

$$\frac{C_{AH}^{org}}{C_{AH}^{aq}(1-\alpha)} = K + 2K^2 K_D C_{AH}^{aq}(1-\alpha) \quad (80)$$

La représentation graphique de $\frac{C_{AH}^{org}}{C_{AH}^{aq}(1-\alpha)}$ en fonction de $C_{AH}^{aq}(1-\alpha)$ donne une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale au coefficient de partage K et de pente $2K^2 K_D$, d'où la déduction de la constante de dimérisation K_D .

II.2. Autres expressions du coefficient de partage

II.2.1. En fonction de la fraction molaire

D'après la formule (75), on peut écrire :

$$K = \frac{n_{AH}^{org} / V_{org}}{n_{AH}^{aq} / V_{aq}} \quad (81)$$

où n_{AH}^{org} et n_{AH}^{aq} désignent les nombres de moles d'acide sous forme de molécules monomères dans les deux phases (organique et aqueuse) et V_{org} et V_{aq} sont les volumes de ces deux phases.

En appelant ρ_{org} et ρ_{aq} les masses volumiques des deux phases précitées et m_{org} et m_{aq} , leurs masses respectives, la relation (81) s'écrira :

$$K = \frac{n_{AH}^{org} m_{aq} \rho_{org}}{n_{AH}^{aq} m_{org} \rho_{aq}} \quad (82)$$

Dans le cas des solutions diluées où :

$$X_{AH}^{org} = \frac{n_{AH}^{org}}{n_{org}} \quad \text{et} \quad X_{AH}^{aq} = \frac{n_{AH}^{aq}}{n_{aq}}$$

Il vient :

$$K = \frac{X_{AH}^{org} M_{aq} \rho_{org}}{X_{AH}^{aq} M_{org} \rho_{aq}} \quad (83)$$

où M_{aq} et M_{org} sont les masses molaires de l'eau et du solvant organique.

En désignant le rapport $\frac{X_{AH}^{org}}{X_{AH}^{aq}}$ par K_X , la relation (83) devient :

$$K = K_X \frac{M_{aq} \rho_{org}}{M_{org} \rho_{aq}} \quad (84)$$

II.2.2. En fonction de la molalité

L'expression de la molalité désignée par Mol , dans le cas des solutions diluées, est la suivante :

$$Mol_{AH}^{org} = \frac{X_{AH}^{org}}{M_{org}} 1000 \quad (85a)$$

De même :

$$Mol_{AH}^{aq} = \frac{X_{AH}^{aq}}{M_{aq}} 1000 \quad (85b)$$

La combinaison des formules (83) et (85) donne :

$$K = \frac{Mol_{AH}^{org} \rho_{org}}{Mol_{AH}^{aq} \rho_{aq}} \quad (86)$$

En désignant le rapport $\frac{Mol_{AH}^{org}}{Mol_{AH}^{aq}}$ par K_{Mol} , la relation (86) devient :

$$K = K_{Mol} \frac{\rho_{org}}{\rho_{aq}} \quad (87)$$

III. PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. Caractéristiques des produits chimiques

Les caractéristiques relatives aux produits utilisés sont regroupées dans le tableau 26.

Tableau 26

Caractéristiques des produits utilisés

Substance	Pureté (%)	Provenance
Acide Benzoïque	99.97	British Chemical Standards
Toluène	99.97	Cheminova
Cyclohexane	99.99	Prolabo

Les produits n'ont pas été soumis à une purification supplémentaire, l'eau distillée ou bidistillée a été préparée localement .

III.2. Technique expérimentale

Des solutions d'acide benzoïque de concentrations pouvant varier de $9.5 \cdot 10^{-3}$ à $9.5 \cdot 10^{-2}$ mol /dm³ dans le solvant organique, sont préparées. Puis 25 cm³ de chaque solution mélangés avec 35 cm³ d'eau distillée ou bidistillée sont versés dans des flacons étanches de 100 cm³ et déposés dans un bain thermostaté, type M.O, fourni par la Société d'Applications Mécaniques et Optiques, dont la température est contrôlée par un thermomètre à mercure ($\pm 0.25^\circ\text{C}$). Après une heure, il est procédé à l'agitation de chaque flacon jusqu'à l'obtention d'une solution homogène; ce qui est réalisé après environ 15 minutes. Ensuite les systèmes sont laissés au repos pendant 4 heures pour que l'équilibre liquide-liquide soit atteint. Après cela, des échantillons de 5 cm³ sont prélevés de la phase aqueuse de chaque solution pour un dosage à l'aide d'une solution 0.01 M de KOH, en présence de la phénolphtaléine comme indicateur coloré.

Pour une certitude des résultats, il faut prendre la précaution d'observer le temps nécessaire lors du dosage car le changement de couleur doit persister. Il faut noter que pour une meilleure précision sur le volume de KOH, l'opération de dosage a été répétée trois fois afin de considérer le volume moyen.

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats empiriques se rapportant aux deux systèmes ternaires (acide benzoïque – toluène – eau et acide benzoïque – cyclohexane – eau) , aux températures considérées, sont reportés dans les tableaux 27 à 33. Les graphes relatifs aux différentes courbes de lissage sont représentés sur les figures 16 à 22.

Tableau 27 : Equilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque – Toluène – Eau à (25.00 ± 0.25) °C

$$K_n = 6.42 \cdot 10^{-5}$$

Masse d'Acide benzoïque (g)	Volume moyen de KOH (cm ³)	$10^3 C_{AII}^{aq}$ (mol / dm ³)	$10^3 C_{AII}^{org}$ (mol / dm ³)	α	$Y_1 = 10^3 C_{AII}^{aq} (1 - \alpha)$ (mol / dm ³)	$Y_2 = \frac{C_{AII}^{org}}{C_{AII}^{aq} (1 - \alpha)}$
0.0604	1.27	2.540	6.340	0.1468	2.17	2.92
0.0924	1.70	3.400	10.37	0.1283	2.96	3.50
0.1393	2.23	4.460	16.55	0.1130	3.96	4.18
0.2000	2.80	5.600	24.91	0.1015	5.01	4.97
0.3002	3.60	7.200	39.08	0.0901	6.55	5.97
0.3859	4.23	8.460	51.34	0.0834	7.75	6.62
0.4593	4.63	9.260	62.24	0.0799	8.52	7.30

Equation empirique: $Y_2 = 0.6764 Y_1 + 1.4984$
 Déviation standard = 0.07

$K = 1.50$
 $K_D = 1.50 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 / \text{mol}$

Tableau 28 : Equilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque – Toluène – Eau à (30.00 ± 0.25) °C

$$K_n = 6.30 \cdot 10^{-5}$$

Masse d'Acide benzoïque (g)	Volume moyen de KOH (cm ³)	$10^3 C_{AII}^{aq}$ (mol / dm ³)	$10^3 C_{AII}^{org}$ (mol / dm ³)	α	$Y_1 = 10^3 C_{AII}^{aq} (1 - \alpha)$ (mol / dm ³)	$Y_2 = \frac{C_{AII}^{org}}{C_{AII}^{aq} (1 - \alpha)}$
0.0757	2.17	4.340	11.64	0.1134	3.85	3.02
0.0882	2.43	4.860	13.83	0.1076	4.34	3.19
0.1822	3.67	7.340	32.33	0.0884	6.69	4.83
0.2167	4.33	8.660	38.58	0.0817	7.95	4.85
0.3217	5.50	11.00	59.87	0.0729	10.20	5.87
0.3528	5.80	11.60	66.30	0.0710	10.78	6.15

Equation empirique: $Y_2 = 0.4460 Y_1 + 1.3950$
 Déviation standard = 0.25

$K = 1.39$
 $K_D = 1.15 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 / \text{mol}$

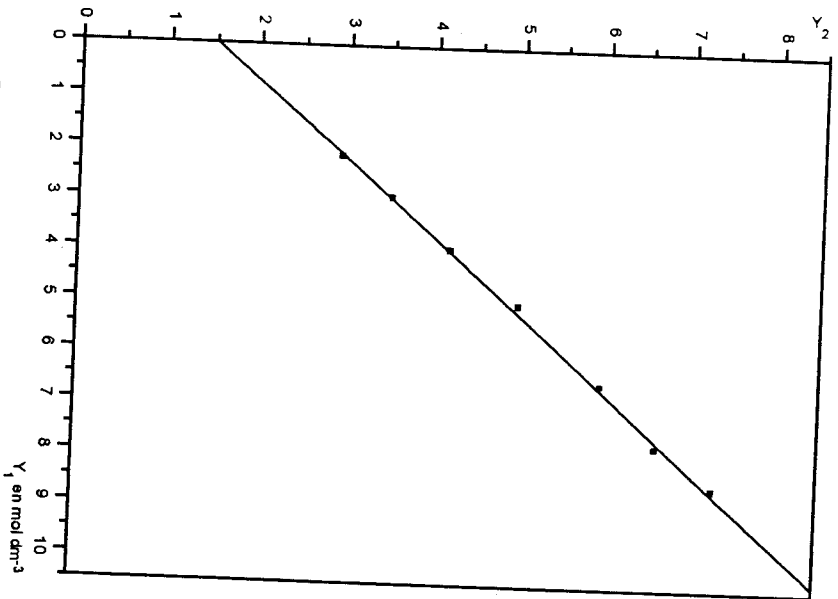


Fig. 16- Représentation graphique de l'équilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque-Toluène-Eau à 25°C

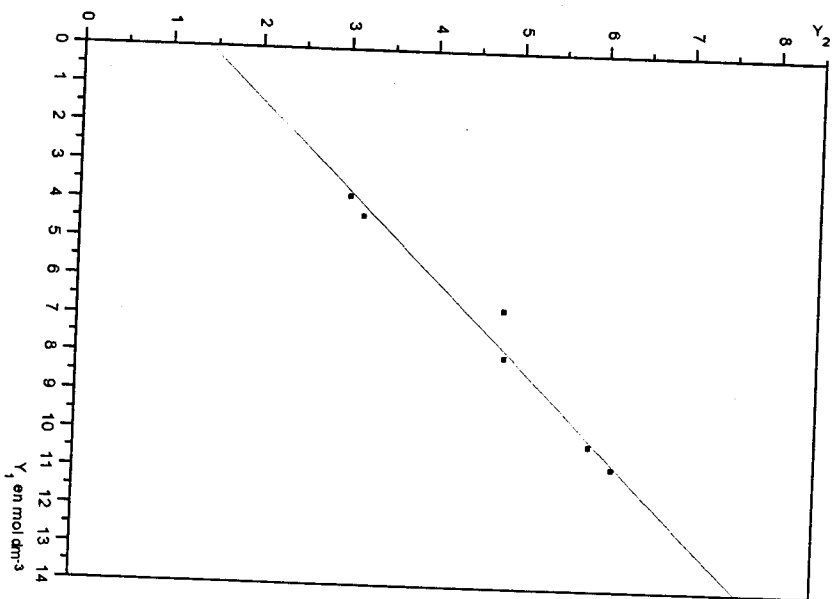


Fig. 17- Représentation graphique de l'équilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque-Toluène-Eau à 30°C

Tableau 29 : Equilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque – Toluène – Eau à (35.00 ± 0.25) °C
 $K_a = 6.24 \cdot 10^{-5}$

Masse d'Acide benzoïque (g)	Volume moyen de KOH (cm ³)	$10^3 C_{AH}^{aq}$ (mol. / dm ³)	$10^3 C_{AH}^{org}$ (mol. / dm ³)	α	$Y_1 = 10^3 C_{AH}^{aq} (1 - \alpha)$ (mol. / dm ³)	$Y_2 = \frac{C_{AH}^{org}}{C_{AH}^{aq} (1 - \alpha)}$
0.0595	2.07	4.140	9.830	0.1155	3.66	2.69
0.1000	3.00	6.000	18.76	0.0969	5.42	3.46
0.1240	3.60	7.200	23.82	0.0889	6.56	3.63
0.1549	4.10	8.200	31.58	0.0835	7.51	4.20

Equation empirique: $Y_2 = 0.3701 Y_1 + 1.3530$
 Déviation standard = 0.14
 $K = 1.35$
 $K_D = 1.01 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 / \text{mol}$

Tableau 30 : Equilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque – Toluène – Eau à (40.00 ± 0.25) °C
 $K_a = 6.18 \cdot 10^{-5}$

Masse d'Acide benzoïque (g)	Volume moyen de KOH (cm ³)	$10^3 C_{AH}^{aq}$ (mol. / dm ³)	$10^3 C_{AH}^{org}$ (mol. / dm ³)	α	$Y_1 = 10^3 C_{AH}^{aq} (1 - \alpha)$ (mol. / dm ³)	$Y_2 = \frac{C_{AH}^{org}}{C_{AH}^{aq} (1 - \alpha)}$
0.0449	1.57	3.140	6.120	0.1308	2.73	2.24
0.0690	2.30	4.600	9.710	0.1094	4.10	2.37
0.1070	3.07	6.140	16.43	0.0954	5.55	2.96
0.1466	3.80	7.600	23.65	0.0862	6.94	3.41

Equation empirique: $Y_2 = 0.2917 Y_1 + 1.3359$
 Déviation standard = 0.14
 $K = 1.34$
 $K_D = 0.813 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 / \text{mol}$

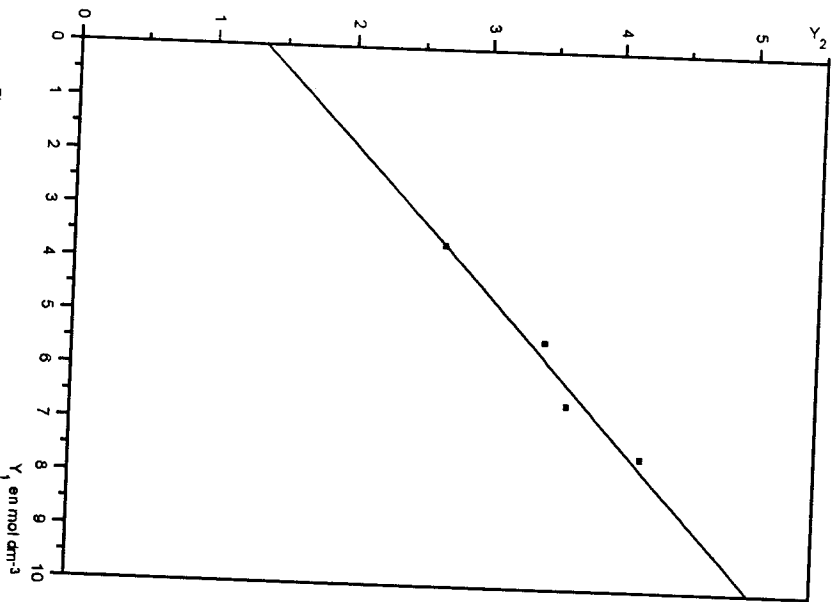


Fig. 18- Représentation graphique de l'équilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque-Toluène-Eau à 35°C

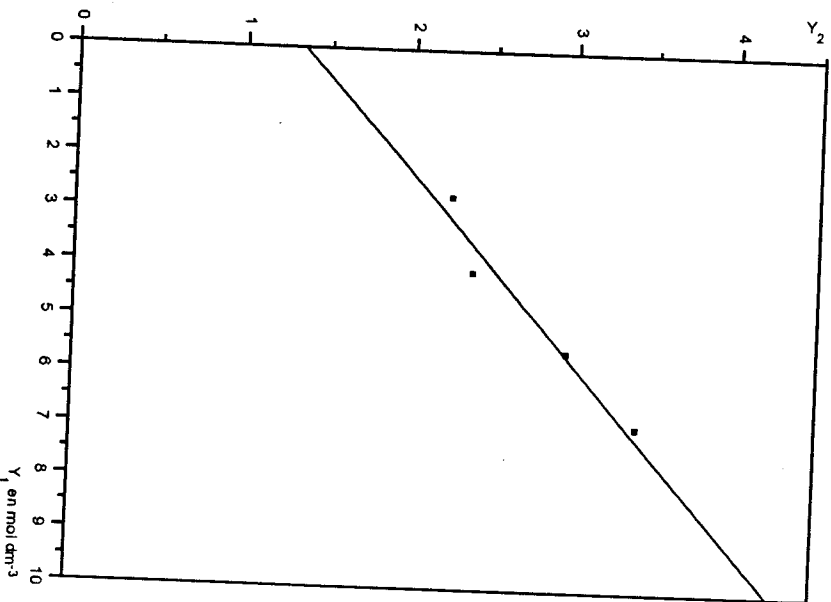


Fig. 19- Représentation graphique de l'équilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque-Toluène-Eau à 40°C

Tableau 31 : Equilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque – Cyclohexane – Eau à (40.00 ± 0.25) °C
 $K_A = 6.18 \cdot 10^{-5}$

Masse d'Acide benzoïque (g)	Volume moyen de KOH (cm ³)	$10^3 C_{AH}^{aq}$ (mol. / dm ³)	$10^3 C_{AH}^{org}$ (mol. / dm ³)	α	$Y_1 = 10^3 C_{AH}^{aq} (1 - \alpha)$ (mol. / dm ³)	$Y_2 = \frac{C_{AH}^{org}}{C_{AH}^{aq} (1 - \alpha)}$
0.0318	2.07	4.140	1.639	0.1149	3.66	4.48
0.0531	3.17	6.340	3.538	0.0998	5.71	6.20
0.0897	4.83	9.660	7.472	0.0768	8.92	8.38
0.1019	5.07	10.14	9.649	0.0751	9.38	10.29
0.2211	8.87	17.74	26.88	0.0573	16.72	16.08

Equation empirique: $Y_2 = 0.8948 Y_1 + 1.1419$
 Déviation standard = 0.61
 $K = 1.14$
 $K_D = 34.43 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 / \text{mol}$

Tableau 32 : Equilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque – Cyclohexane – Eau à (45.00 ± 0.25) °C
 $K_A = 6.13 \cdot 10^{-5}$

Masse d'Acide benzoïque (g)	Volume moyen de KOH (cm ³)	$10^3 C_{AH}^{aq}$ (mol. / dm ³)	$10^3 C_{AH}^{org}$ (mol. / dm ³)	α	$Y_1 = 10^3 C_{AH}^{aq} (1 - \alpha)$ (mol. / dm ³)	$Y_2 = \frac{C_{AH}^{org}}{C_{AH}^{aq} (1 - \alpha)}$
0.0726	4.20	8.400	5.240	0.0818	7.71	6.80
0.0913	5.03	10.06	7.272	0.0751	9.30	7.82
0.1363	6.90	13.80	12.58	0.0645	12.91	9.74
0.1607	7.40	14.80	16.29	0.0623	13.88	11.74

Equation empirique: $Y_2 = 0.7234 Y_1 + 1.1034$
 Déviation standard = 0.66
 $K = 1.10$
 $K_D = 29.88 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 / \text{mol}$

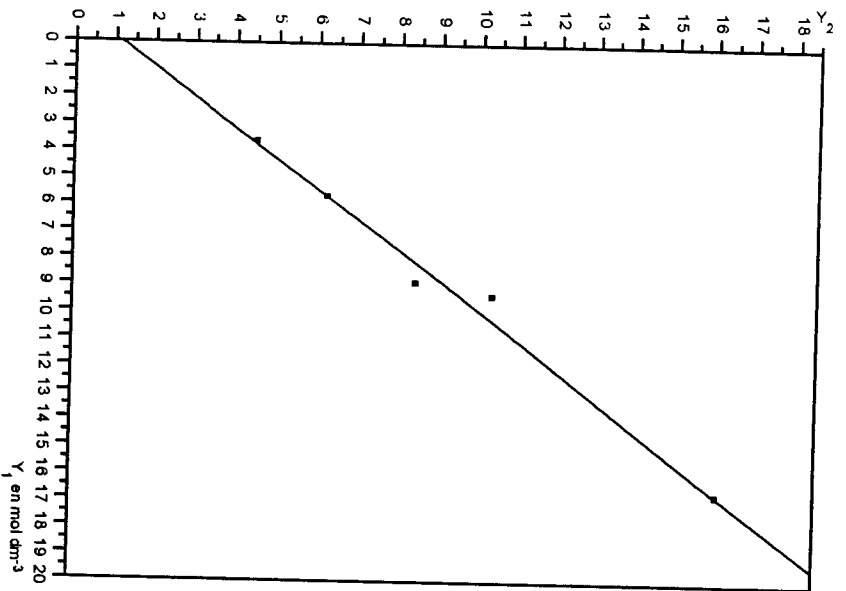


Fig. 20- Représentation graphique de l'équilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque-Cyclohexane-Eau à 40°C

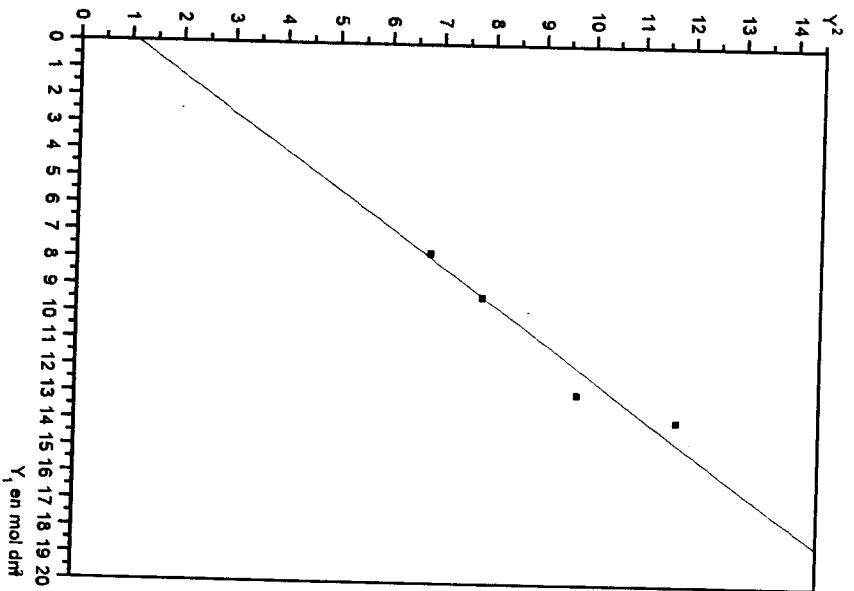
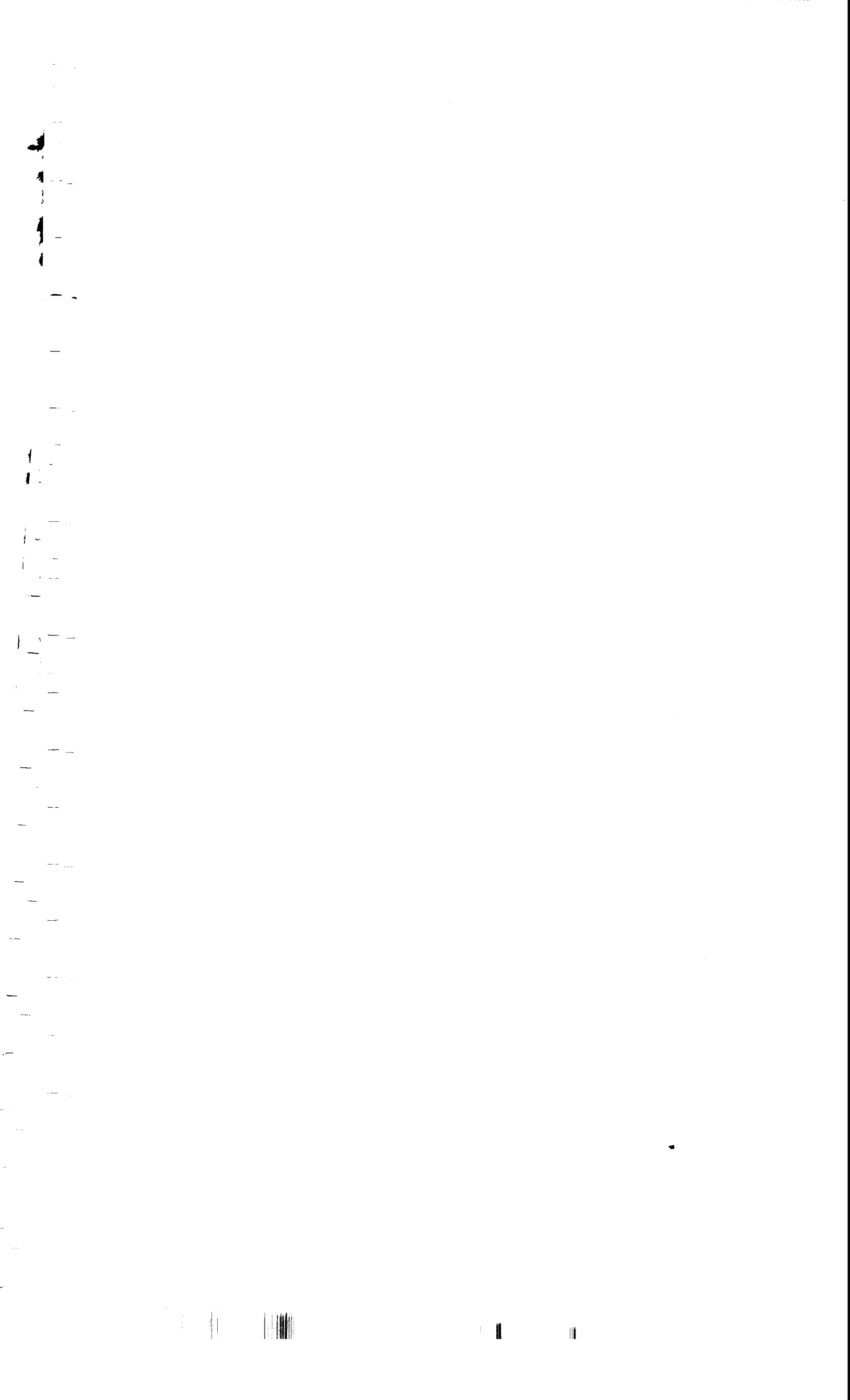
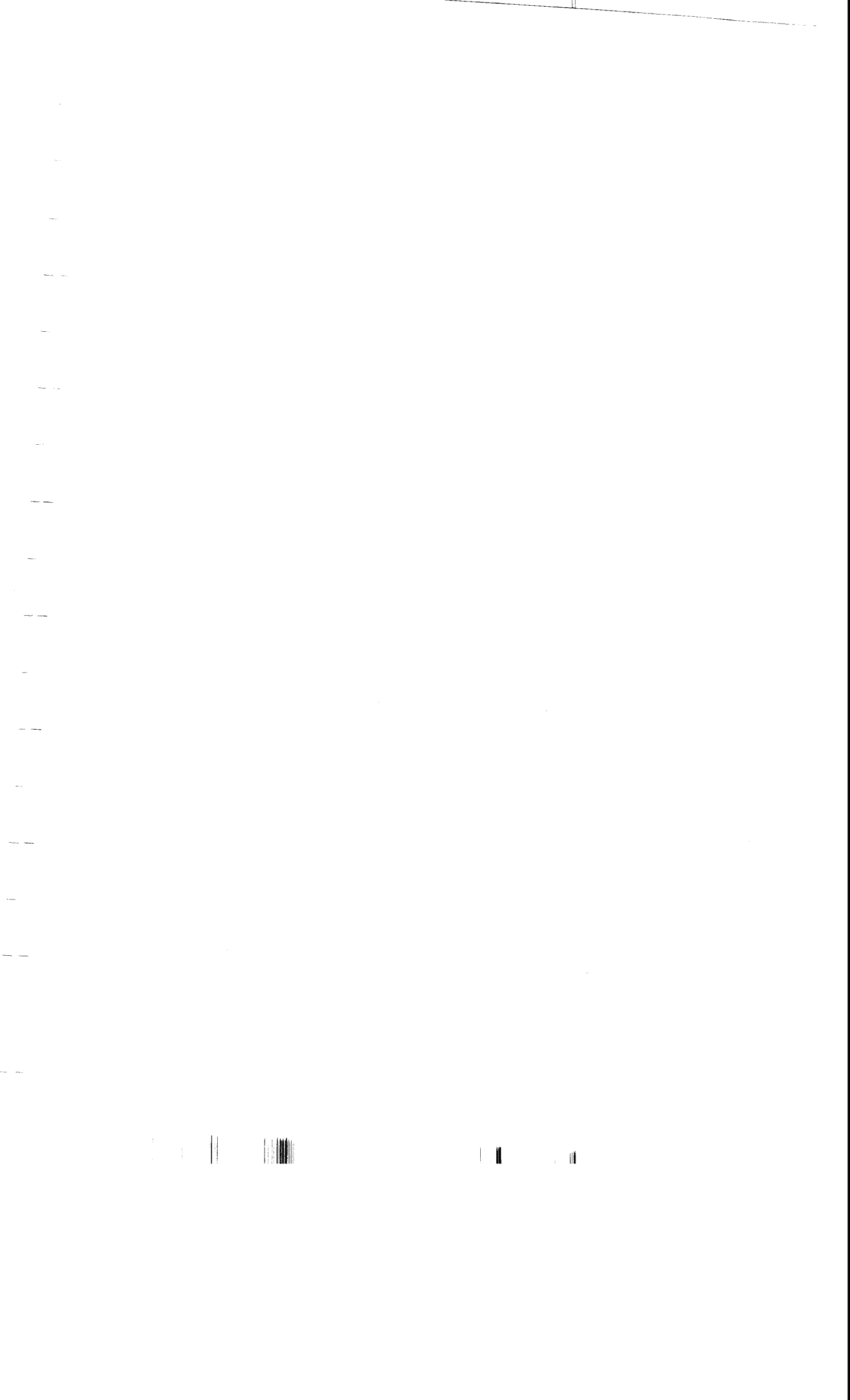


Fig. 21- Représentation graphique de l'équilibre liquide-liquide du système Acide benzoïque-Cyclohexane-Eau à 45°C





• En remplaçant le benzène, dans le système ternaire acide benzoïque – benzène – eau [74], par le solvant organique cyclohexane ou toluène dont les constantes diélectriques sont mentionnées dans le tableau 35, nous remarquons que, lorsque la constante diélectrique augmente, le coefficient de partage augmente tandis que la constante de dimérisation diminue: une forte constante diélectrique réduit les forces d'interaction et par suite défavorise la formation des dimères.

Tableau 35
Constantes diélectriques des solvants

Solvant organique	Température (°C)	Constante diélectrique
Cyclohexane	20	2.023 [81]
	25	2.02 [82]
Benzène	20	2.284 [81]
	25	2.27 [82]
Toluène	0	2.438 [81]
	25	2.379 [81] ; 2.38 [82]

Par ailleurs, l'intégration de l'équation de VAN'T HOFF nous a permis de trouver les expressions analytiques de la constante de dimérisation de l'acide benzoïque dans les deux systèmes et d'en déduire l'enthalpie moyenne de dimérisation $\overline{\Delta H_D}$:

- Acide benzoïque – Toluène :

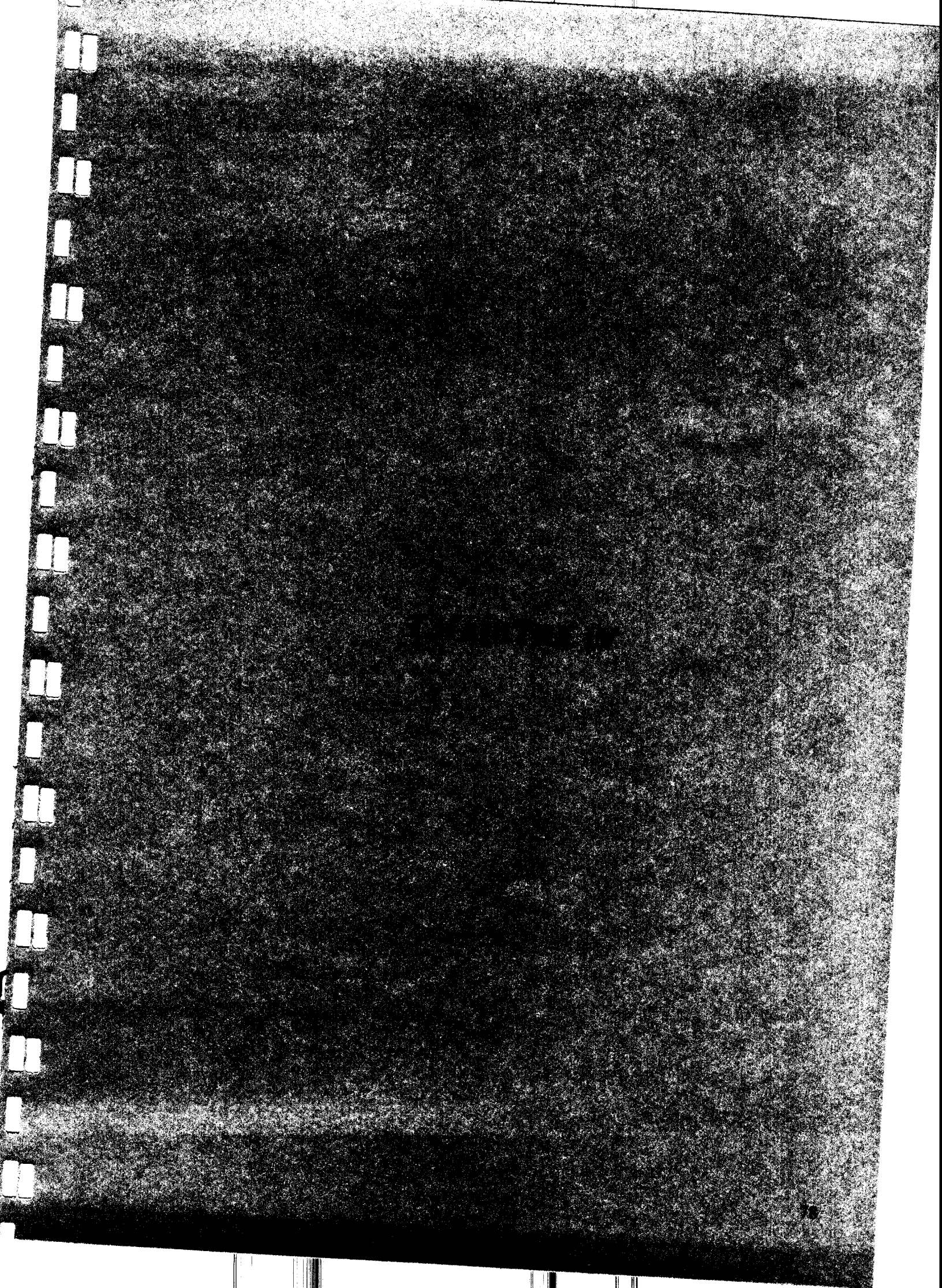
$$\ln K_D = \frac{3664}{T} - 7.3014 \quad \overline{\Delta H_D} = -30.46 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Acide benzoïque – Cyclohexane :

$$\ln K_D = \frac{3726}{T} - 3.7391 \quad \overline{\Delta H_D} = -30.96 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cette valeur, en parfaite concordance avec celles de LAGOWSKI [82], RAM [83] et BEYER [84], nous rassure, d'une part sur l'efficacité de la méthode utilisée et, d'autre part la confiance à accorder aux résultats obtenus.

En conclusion, ce travail, qui a considéré la distribution de l'acide benzoïque entre l'eau et un solvant organique, a mis en évidence l'influence de la température sur les valeurs du coefficient de partage et de la constante de dimérisation.



CHAPITRE IV

EFFET DE SEL SUR L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

I. INTRODUCTION

Ce travail s'intéresse à l'étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide car l'addition d'un sel inorganique peut, soit diminuer la solubilité (salting-out), soit l'augmenter (salting-in).

Ces phénomènes, qui sont d'une très grande importance pour les procédés industriels ont fait l'objet de plusieurs publications [85 - 101].

Les systèmes étudiés sont la série des systèmes ternaires suivants :

• Eau – Phénol – Sel où le sel appartient à :

- La première série de sels qui regroupe les sels formés à partir du même anion (Cl^-) et de cations différents (K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}). Ce sont KCl , NaCl , LiCl , CaCl_2 et MgCl_2 ;

- La deuxième série qui regroupe les sels formés à partir du même cation (K^+) et d'anions différents (Cl^- , Br^- , I^- et SCN^-). Ce sont KCl , KBr , KI et KSCN .

Les courbes binodales, pour différentes concentrations, ont été tracées et un classement de l'effet de sel, pour chaque série, a été établi [102].

• Phénol – n-heptane – LiCl (0.5 g %)

En général, l'étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide dans un système binaire nécessite la connaissance des caractéristiques relatives au dit système sans sel. Pour ce faire et faisant suite au travail de CUEVAS et ses collaborateurs [103], nous avons considéré la série des systèmes binaires phénol « 1 » – n-alcane « 2 » (C_6 , C_7 et C_{11}) [104] pour :

- Montrer l'existence d'une corrélation des résultats expérimentaux $T = f(X_1)$;
- Mettre en évidence l'influence du nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure sur les coordonnées du point critique supérieur de miscibilité ;
- De contribuer à l'étude de l'effet de sel sur un exemple de système binaire phénol – n-alcane .

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1 Produits utilisés

Leurs caractéristiques (pureté et provenance) sont rassemblées dans le tableau 36 .

Tableau 36

Caractéristiques des produits utilisés

Substances	Pureté (%)	Provenance
Phénol	99.5	Riedel-de Haën
Chlorure de Potassium	99.0	Panreac
Chlorure de Sodium	99.9	NEN.TEH.LTD
Chlorure de Lithium	98.0	Merck
Chlorure de Calcium	99.5	Merck
Chlorure de Magnésium	97.0	Prolabo
Bromure de Potassium	99.5	Riedel-de Haën
Iodure de Potassium	99.0	Johnson Matthey S.A
Thiocynate de Potassium	99.0	Aldrich
N-hexane	95.0	Prolabo
N-heptane	99.0	Matheson Coleman Bell
N-undécane	99.0	Merck

Les substances n'ont pas été soumises à une purification supplémentaire. Cependant, une déshydratation préalable a été effectuée sur les chlorures de lithium, calcium et magnésium.

II.2 Technique expérimentale

La marche à suivre, pour tracer point par point les courbes binodales des systèmes considérés, comporte deux étapes :

II.2.1 Préparation des échantillons et dispositif expérimental

- Pour chaque système, des échantillons de compositions comprises entre 0 et 100 % sont préparés et mis dans des tubes à essais.
- L'ensemble (tube muni de bouchon et contenant l'échantillon, un aimant et un thermomètre) est plongé dans un bain thermostaté .
- Pour faciliter la visibilité, une lampe et une loupe sont utilisées pour observer le début du trouble.
- L'agitation magnétique et le chauffage sont assurés par une plaque chauffante dont la vitesse de chauffe est réglable.

II.2.2 Détermination des courbes de solubilité liquide – liquide (binodales)

- Le tube muni de ses accessoires et contenant l'échantillon de composition déterminée est placé dans le bain thermostaté .
- L'agitation assure l'homogénéité du contenu du tube et l'uniformité de la température du bain .
- Après un temps de mise en équilibre de 30 minutes environ , on procède au chauffage de l'ensemble avec une vitesse maximale de l'ordre 3 à 8 °C / heure car cette dernière a une relation directe sur la température d'apparition du trouble : plus la vitesse est petite, plus l'écart entre la valeur à l'équilibre et celle observée est faible [66 , 57].
- Après cela, le chauffage est coupé . L'agitation étant maintenue, on laisse le système se refroidir .
- La température d'apparition du trouble " $t \pm 0.25^{\circ}\text{C}$ " est notée pour chaque composition " $w \pm 0.04 \text{ g \%}$ en phénol " du système .

Les courbes binodales des systèmes considérés ont ainsi été tracés .

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. Systèmes Eau – Phénol – Sel

Pour dissiper tout doute sur la détermination des courbes de démixtion et l'effet de sel sur ces dernières, nous avons jugé utile de reproduire la courbe binodale du système Eau – Phénol (Tableau 37).

Tableau 37

Système Eau – Phénol

w / Composition en phénol (g %)	t / Température de trouble (° C)
9.99	42.25
15.00	58.75
20.03	63.75
26.35	66.25
30.22	67.50
34.99	67.50
40.02	67.25
44.97	66.00
50.06	64.25
54.96	60.50
65.02	43.50

La bonne concordance observée entre la température critique binaire déterminée dans le cadre de ce travail (67.50 °C) et celles données par la littérature 65.55 °C [62], 65.80 °C [105], 66.00 °C [106] et 68.00 °C [107], nous a permis d'étendre la technique aux systèmes ternaires Eau - Phénol - Sel (Sel = KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂, MgCl₂ pour la première série et KCl, KBr, KI et KSCN pour la deuxième série). Trois coupes isopléthiques ($w_{sel} = 0.5, 1$ et 1.5 g %) sont reportées dans les tableaux 38 à 44. Le tableau 45 représente la coupe isopléthique ($w_{sel} = 1.5$ g % de KSCN). Les représentations graphiques correspondantes sont données par les figures 23 à 30.

Par ailleurs, en vue de déterminer les coordonnées des points critiques maxima de miscibilité et de montrer l'influence de la concentration et du rayon ionique du cation et de l'anion du sel ajouté sur l'allure des courbes de démixtion, nous avons regroupé les coefficients des équations de toutes les courbes de lissage dans les tableaux 46 et 47 respectivement pour les deux séries.

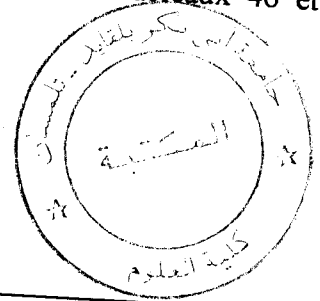


Tableau 38
Système Eau - Phénol - KCl

w / Composition en phénol (g %)	t / Température de trouble (°C)		
	0.5 g % KCl	1 g % KCl	1.5 g % KCl
10.07	44.75	48.50	51.25
14.96	62.00	65.00	68.00
19.92	67.75	71.25	74.50
25.02	71.50	75.50	78.50
29.92	73.00	77.50	82.00
35.14	74.50	79.75	84.75
39.99	76.00	81.00	85.75
45.44	75.00	81.50	87.50
49.75	75.50	81.75	89.00
55.08	72.75	82.50	92.00
64.81	64.75	79.50	94.00
74.79	41.75	66.75	85.50
80.01	-	56.00	79.50
85.05	-	34.50	60.75
87.50	-	-	51.75

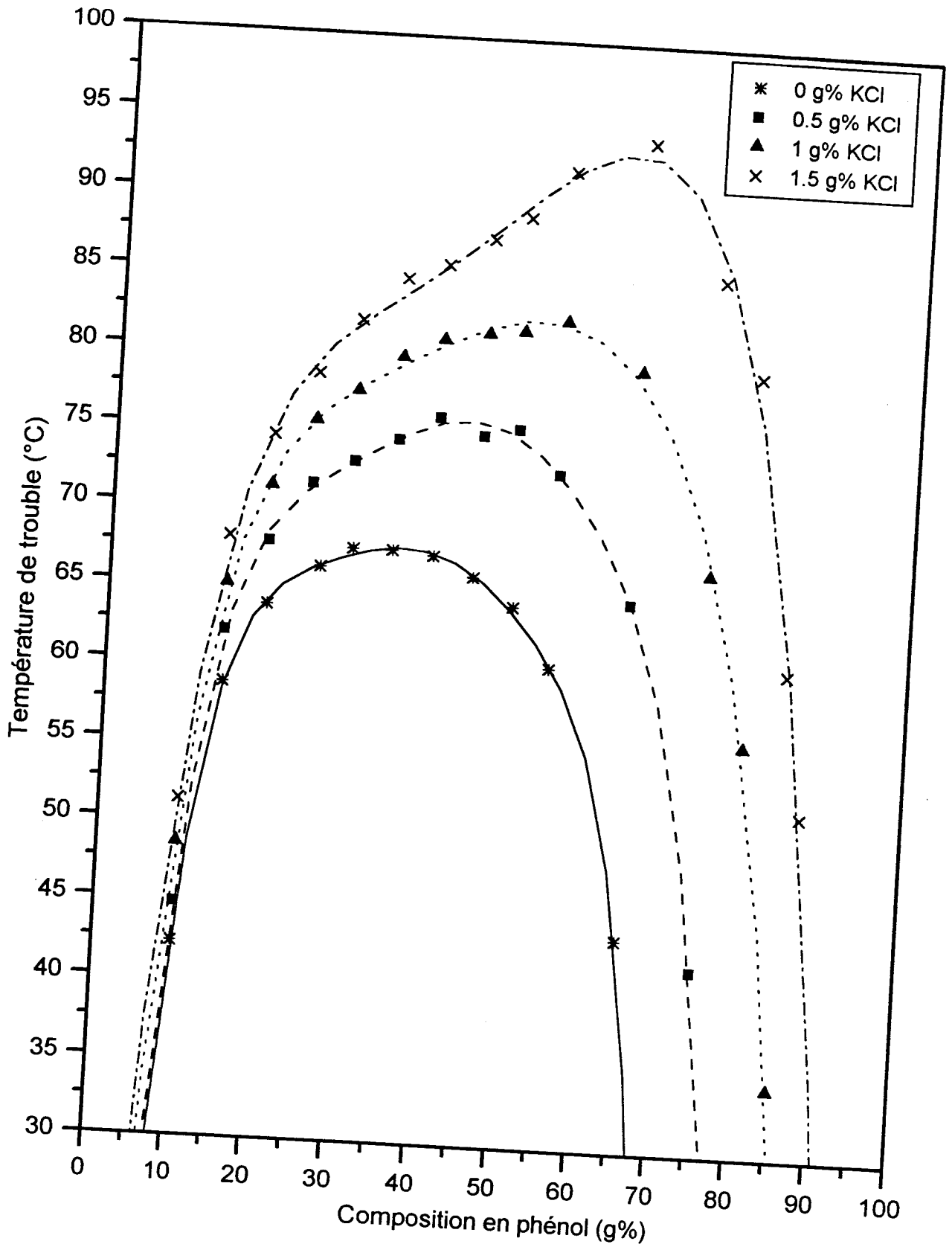


Fig. 23- Système Eau-Phénol-KCl

Tableau 39
Système Eau – Phénol – NaCl

w / Composition en phénol (g %)	t / Température de trouble (°C)		
	0.5 g % NaCl	1 g % NaCl	1.5 g % NaCl
9.99	47.50	51.50	55.75
15.00	63.75	68.50	72.50
20.03	69.50	72.75	77.25
26.35	73.50	79.00	83.50
30.22	77.25	82.00	87.00
34.99	77.50	84.00	93.00
40.02	77.50	85.50	95.00
44.97	77.75	87.75	97.00
50.06	77.75	90.00	-
54.96	78.25	95.00	-
65.02	75.25	97.00	-
74.99	67.00	-	-
76.02	-	-	-
79.97	63.75	-	98.00
82.50	61.00	71.50	-
84.99	51.75	69.50	74.50
90.00	-	56.75	-
		-	43.50

Tableau 40
Système Eau – Phénol – LiCl

w / Composition en phénol (g %)	t / Température de trouble (°C)		
	0.5 g % LiCl	1 g % LiCl	1.5 g % LiCl
9.00	37.00	41.50	46.50
10.08	45.25	50.00	53.75
11.01	-	56.25	60.25
14.99	66.50	70.00	73.50
20.16	72.75	75.50	-
25.01	-	79.75	83.50
34.81	73.50	80.25	87.75
39.97	78.00	85.75	91.75
44.99	78.25	87.00	-
50.21	79.00	-	-
55.18	78.00	-	-
60.06	76.75	-	-
64.83	74.50	-	-
70.41	70.50	-	-
80.17	53.25	96.25	-
84.90	43.00	90.00	-
87.01	40.25	80.50	90.75
		77.00	83.50

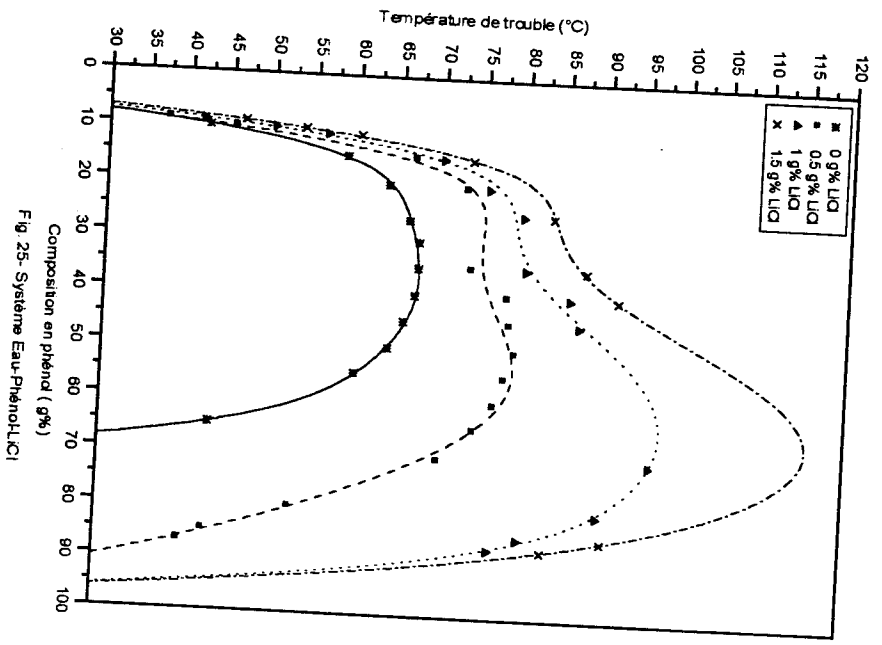
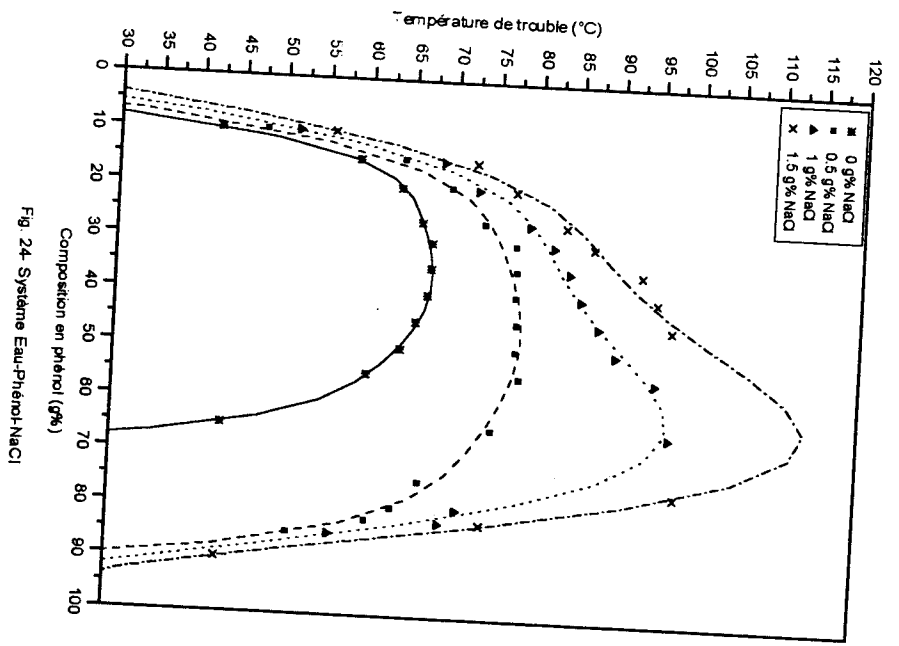


Tableau 41
Système Eau - Phénol - CaCl₂

w / Composition en phénol (g %)	t / Température de trouble (° C)		
	0.5 g % CaCl ₂	1 g % CaCl ₂	1.5 g % CaCl ₂
10.06	45.50	50.00	53.50
14.91	62.75	65.75	68.25
19.55	69.25	73.50	77.50
25.06	72.75	78.00	82.50
30.13	74.75	81.00	86.25
35.20	76.50	84.00	91.50
39.62	78.50	85.25	94.75
44.91	78.75	87.50	-
44.99	-	87.00	-
50.33	79.00	92.50	-
54.94	79.25	-	-
65.25	75.25	-	-
85.00	64.25	-	-
87.50	59.50	76.25	86.00
90.00	-	69.00	76.75
92.00	-	60.25	67.00
		-	58.25

Tableau 42
Système Eau - Phénol - MgCl₂

w / Composition en phénol (g %)	t / Température de trouble (° C)		
	0.5 g % MgCl ₂	1 g % MgCl ₂	1.5 g % MgCl ₂
10.00	44.00	46.00	49.00
20.07	70.00	73.25	76.00
29.98	75.50	79.00	84.00
40.01	77.50	84.00	89.00
49.99	77.50	87.00	99.50
54.98	79.50	90.50	-
60.01	78.00	97.50	-
65.00	77.25	-	-
70.01	75.00	-	-
74.98	73.50	-	-
85.00	65.00	-	-
90.00	-	79.50	88.50
92.00	-	-	66.00
		54.00	56.25

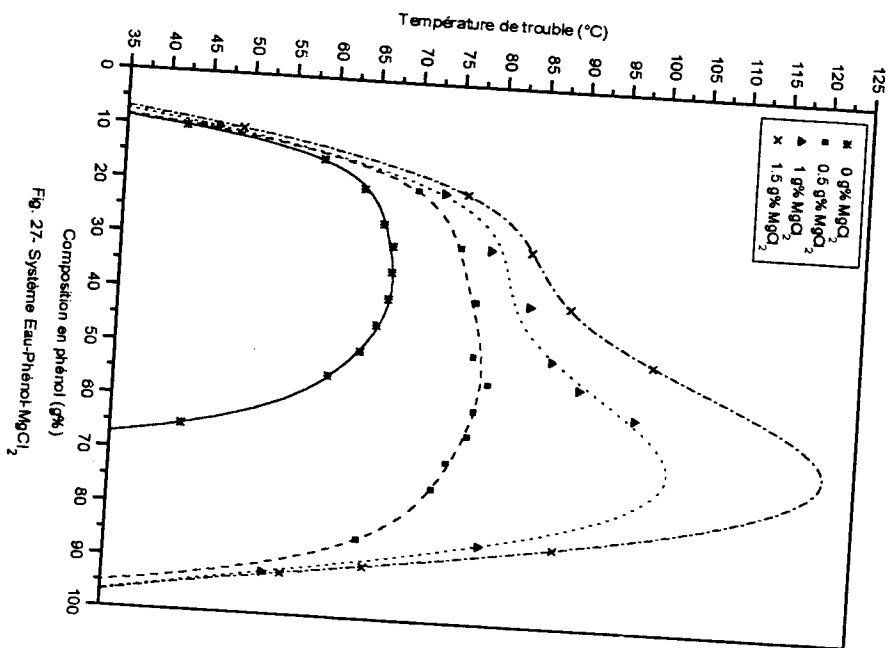
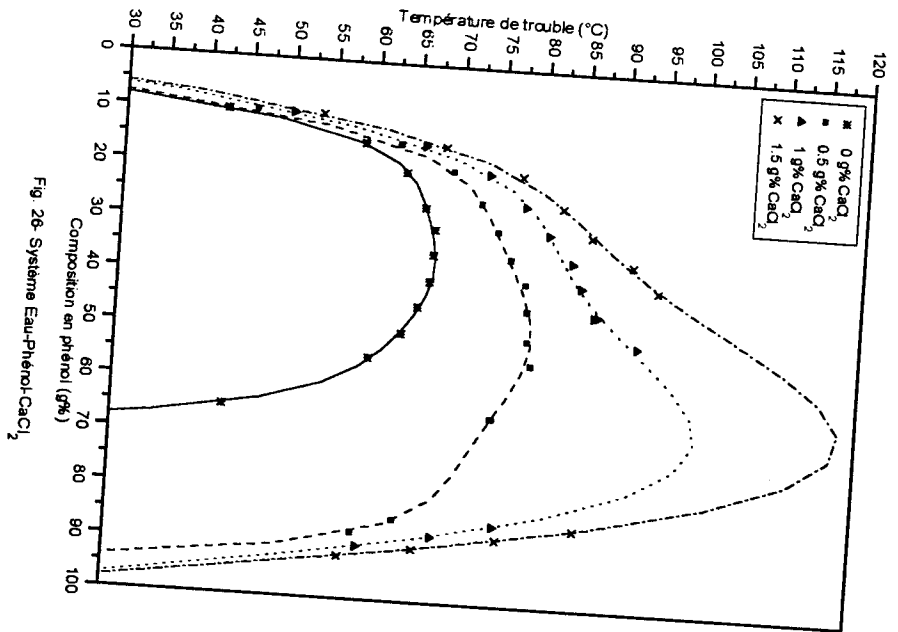


Tableau 43
Système Eau – Phénol – KBr

w / Composition en phénol (g %)	t / Température de trouble (° C)		
	0.5 g % KBr	1 g % KBr	1.5 g % KBr
10.00	44.75	45.75	46.25
15.00	62.50	64.50	65.75
20.00	68.50	70.75	72.25
22.50	69.25	72.00	74.00
25.00	70.00	-	-
27.50	71.00	74.00	75.75
30.00	71.25	73.75	76.50
35.00	71.75	74.25	77.00
37.50	72.00	74.50	76.25
39.61	72.25	74.50	77.75
45.00	72.50	74.75	79.00
50.01	72.75	76.00	80.50
55.00	69.50	76.00	79.75
60.00	66.00	71.75	-
62.50	62.00	70.25	-
65.00	58.00	66.25	75.00
67.00	55.25	65.00	72.25
70.00	45.00	-	-
72.50	-	52.00	62.25
75.00	-	48.00	60.00
77.50	-	35.00	55.00
80.00	-	-	46.00

Tableau 44
Système Eau – Phénol – KI

w / Composition en phénol (g %)	t / Température de trouble (° C)		
	0.5 g % KI	1 g % KI	1.5 g % KI
10.00	43.75	44.75	45.00
15.00	61.00	61.75	62.75
20.00	67.25	68.25	69.25
25.00	68.00	69.25	70.25
30.00	69.00	70.50	71.75
35.01	70.00	71.75	73.25
40.01	70.75	72.00	73.75
45.00	71.00	72.25	74.50
50.00	69.75	72.00	74.00
55.00	66.75	69.25	72.00
60.00	61.00	65.00	68.50
65.00	53.00	57.00	62.00
70.00	38.00	44.00	51.00
75.00	-	26.00	36.00

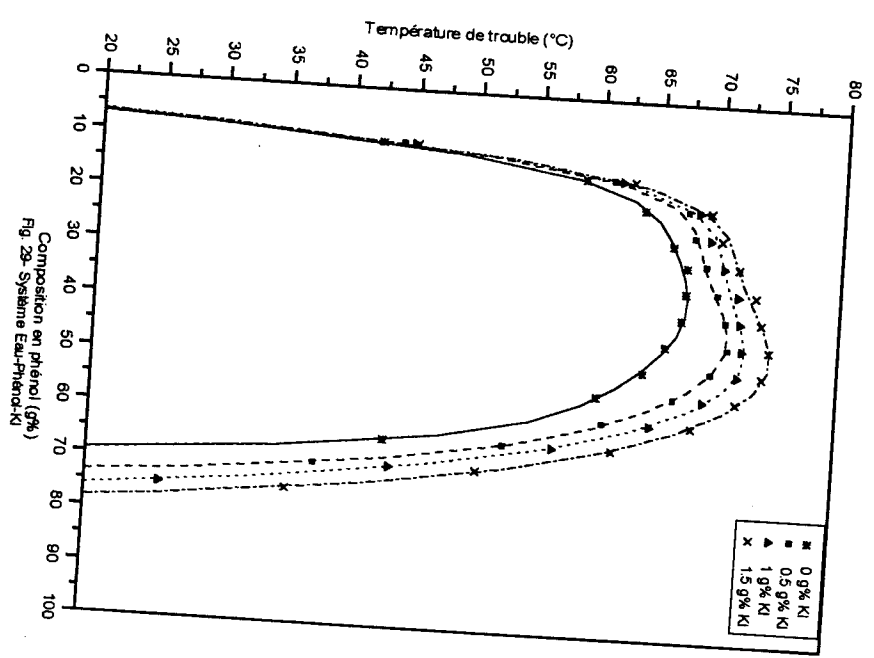
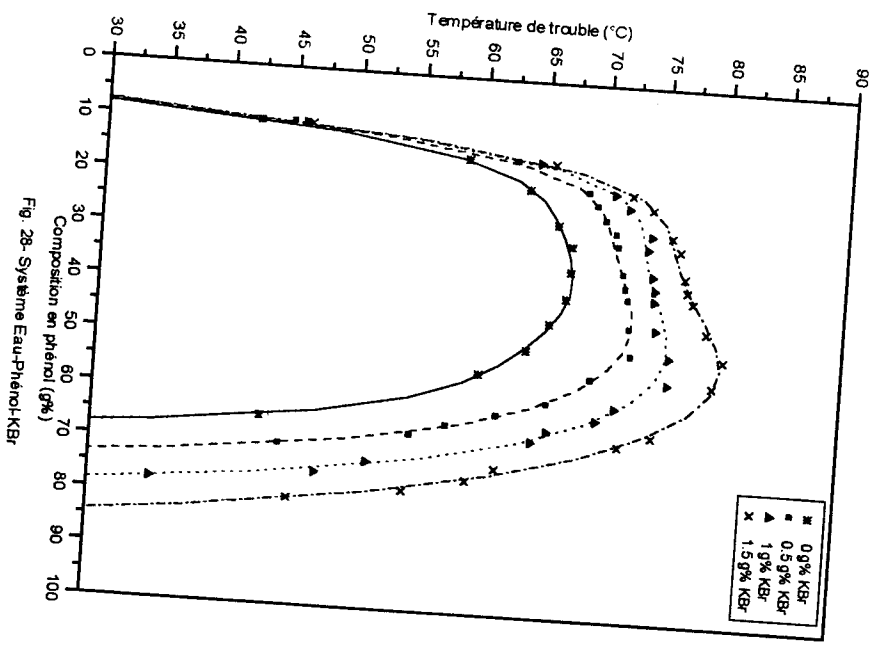


Tableau 45

Système Eau – Phénol – KSCN

w / Composition en phénol (g %)	t / Température de trouble (°C)	
	0 g % KSCN	1.5 g % KSCN
9.99	42.25	
15.00	58.75	38.50
20.03	63.75	-
25.00	-	63.25
26.35	66.25	67.00
30.22	67.50	-
34.99	67.50	68.25
44.97	66.00	-
50.06	64.25	-
54.96	60.50	65.00
60.00	-	61.50
65.02	43.50	56.75
70.00	-	-
		33.75

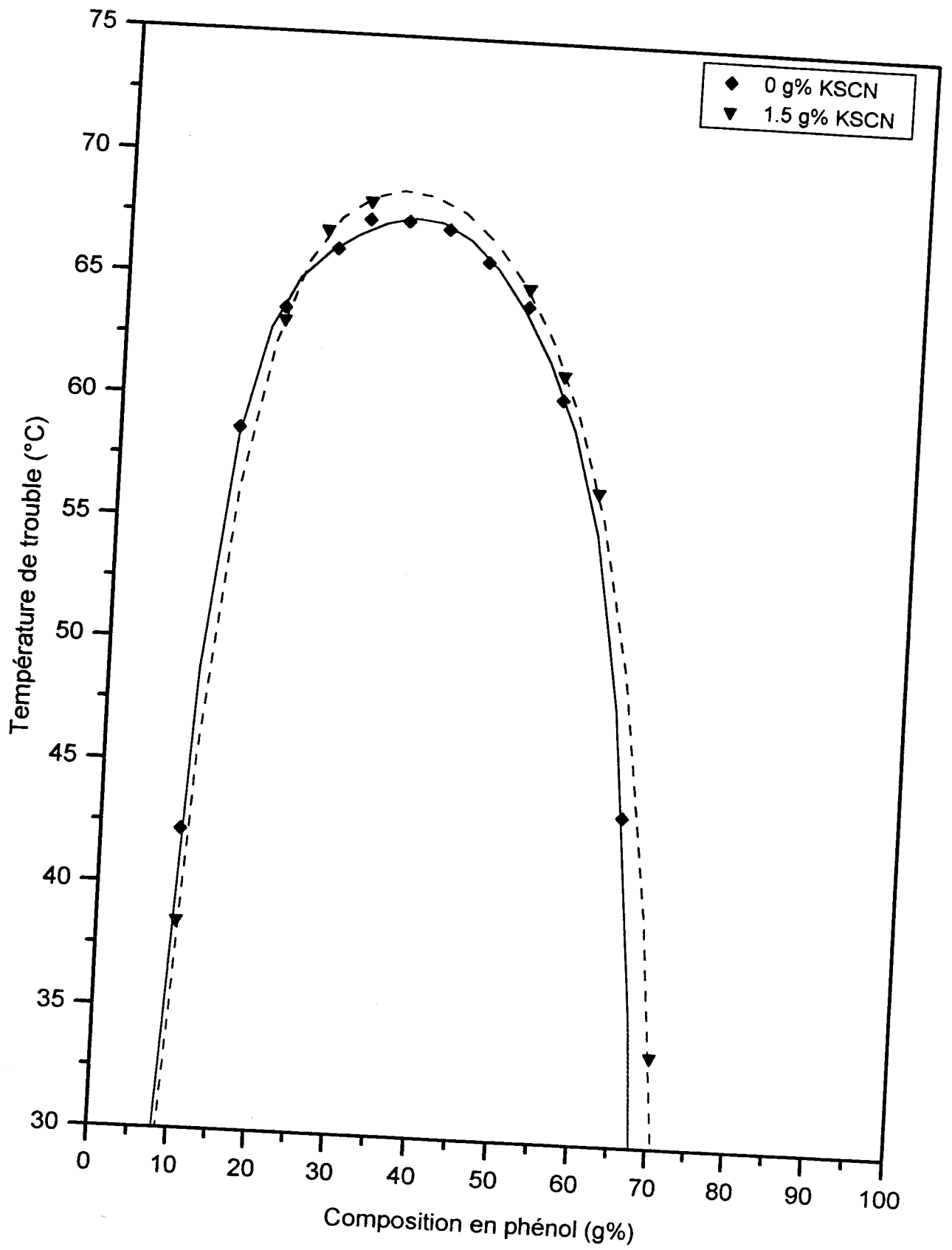


Fig. 30- Système Eau-Phénol-KSCN

Tableau 46

Courbes de lissage des systèmes ternaires Eau – Phénol – Sel (Sel = KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂ et MgCl₂)

Systèmes ternaires	Composition en sel	Coefficients des équations des courbes de lissage $t = \sum A_i w_i^t$							
		A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇
Eau-Phénol-KCl	0.5 g %	-0.7026E+02	0.2081E+02	-0.1284E+01	0.4189E-01	-0.7468E-03	0.6870E-05	-0.2570E-07	
	1 g %	-0.4028E+02	0.1495E+02	-0.8070E+00	0.2319E-01	-0.3655E-03	0.2997E-05	-0.1014E-07	
	1.5 g %	-0.2497E+02	0.1219E+02	-0.5863E+00	0.1496E-01	-0.2086E-03	0.1541E-05	-0.4904E-08	
Eau-Phénol-NaCl	0.5 g %	-0.3616E+02	0.1417E+02	-0.7689E+00	0.2244E-01	-0.3615E-03	0.3015E-05	-0.1020E-07	
	1 g %	-0.9471E+01	0.9073E+01	-0.3468E+00	0.5727E-02	-0.2271E-04	-0.2933E-06	0.2046E-08	
	1.5 g %	0.7442E+01	0.6506E+01	-0.1604E+00	-0.8497E-03	0.1033E-03	-0.1496E-05	0.6447E-08	
Eau-Phénol-LiCl	0.5 g %	-0.8742E+02	0.2264E+02	-0.1240E+01	0.3393E-01	-0.4869E-03	0.3496E-05	-0.9989E-08	
	1 g %	-0.8693E+02	0.2399E+02	-0.1379E+01	0.3980E-01	-0.6029E-03	0.4615E-05	-0.1419E-07	
	1.5 g %	-0.7785E+02	0.2288E+02	-0.1285E+01	0.3595E-01	-0.5200E-03	0.3772E-05	-0.1105E-07	
Eau-Phénol-CaCl ₂	0.5 g %	-0.6206E+02	0.1880E+02	-0.1085E+01	0.3268E-01	-0.5295E-03	0.4352E-05	-0.1425E-07	
	1 g %	-0.2547E+02	0.1182E+02	-0.5419E+00	0.1273E-01	-0.1546E-03	0.9418E-06	-0.2414E-08	
	1.5 g %	-0.2097E+02	0.1169E+02	-0.5429E+00	0.1294E-01	-0.1510E-03	0.8053E-06	-0.1593E-08	
Eau-Phénol-MgCl ₂	0.5 g %	-0.5368E+02	0.1629E+02	-0.8558E+00	0.2362E-01	-0.3554E-03	0.2757E-05	-0.8666E-08	
	1 g %	-0.6762E+01	0.6473E+01	-0.9157E-01	-0.4060E-02	0.1500E-03	-0.1692E-05	0.6275E-08	
	1.5 g %	-0.6855E+01	0.6944E+01	-0.1065E+00	-0.4539E-02	0.1822E-03	-0.2165E-05	0.8373E-08	

Tableau 47

Courbes de lissage des systèmes ternaires Eau – Phénol – Sel (Sel = KCl, KBr, KI et KSCN)

Systèmes ternaires	Composition en sel	Coefficients des équations des courbes de lissage $t = \sum A_i w^i$						
		A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
Eau-Phénol-KCl	0.5 g %	-0.7026E+02	0.2081E+02	-0.1284E+01	0.4189E-01	-0.7468E-03	0.6870E-05	-0.2570E-07
	1 g %	-0.4028E+02	0.1495E+02	-0.8070E+00	0.2319E-01	-0.3655E-03	0.2997E-05	-0.1014E-07
	1.5 g %	-0.2497E+02	0.1219E+02	-0.5863E+00	0.1496E-01	-0.2086E-03	0.1541E-05	-0.4904E-08
Eau-Phénol-KBr	0.5 g %	-0.8367E+02	0.2364E+02	-0.1487E+01	0.4865E-01	-0.8677E-03	0.8032E-05	-0.3053E-07
	1 g %	-0.7454E+02	0.2124E+02	-0.1235E+01	0.3702E-01	-0.6006E-03	0.5044E-05	-0.1745E-07
	1.5 g %	-0.6948E+02	0.1999E+02	-0.1112E+01	0.3161E-01	-0.4797E-03	0.3710E-05	-0.1167E-07
Eau-Phénol-KI	0.5 g %	-0.9185E+02	0.2533E+02	-0.1631E+01	0.5425E-01	-0.9759E-03	0.9044E-05	-0.3421E-07
	1 g %	-0.6548E+02	0.1948E+02	-0.1134E+01	0.3389E-01	-0.5446E-03	0.4492E-05	-0.1527E-07
	1.5 g %	-0.7410E+02	0.2134E+02	-0.1275E+01	0.3923E-01	-0.6491E-03	0.5508E-05	-0.1910E-07
Eau-Phénol-KSCN	1.5 g %	-0.5865E+02	0.1681E+02	-0.934E+00	0.3041E-01	-0.5483E-03	0.5273E-05	-0.2119E-07

III.2. Systèmes Phénol – n-Alcane et Phénol – n-Heptane - LiCl

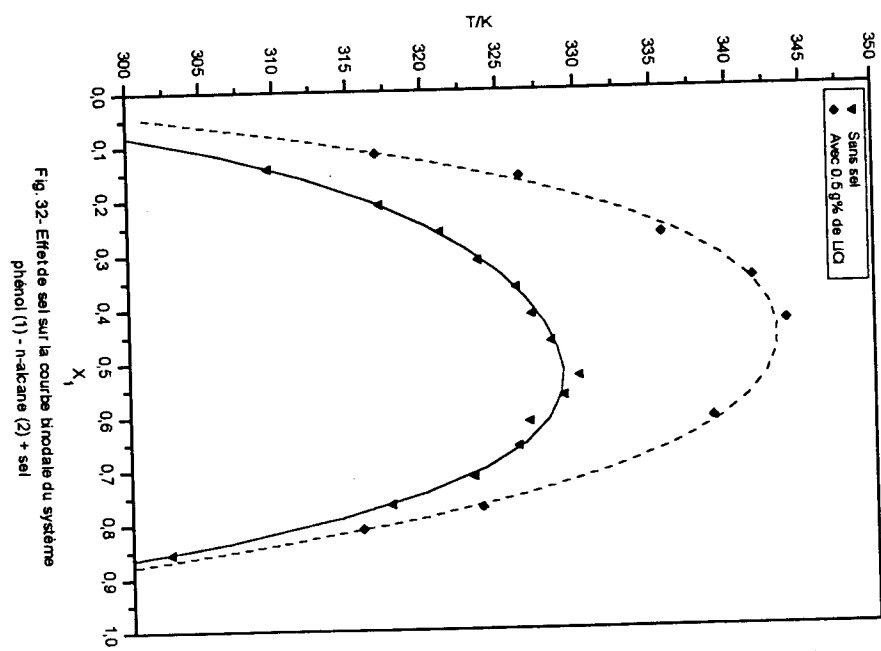
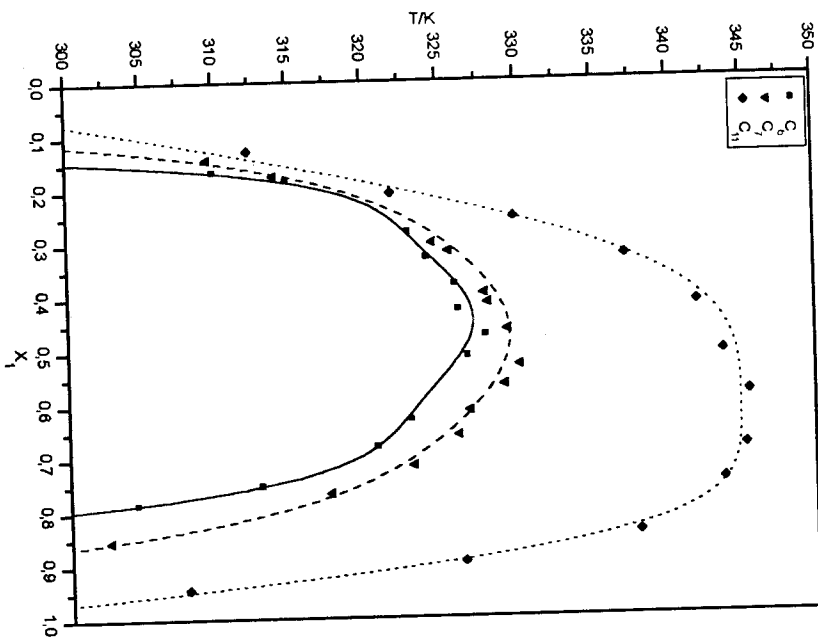
Les résultats obtenus concernant les systèmes binaires phénol – n-alcane (C_6 , C_7 et C_{11}) et le système ternaire phénol – n-heptane – LiCl (0.5 g%) sont respectivement reportés dans les tableaux 48 et 49, et représentés sur les figures 31 et 32. Nous précisons que les incertitudes estimées sur la composition (fraction molaire) et la température sont respectivement de l'ordre de 10^{-3} et $0.25\text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau 48
Equilibre liquide-liquide phénol (1) – n-alcane (2)

phénol (1) – n-hexane (2)		Phénol (1) – n-heptane (2)		phénol (1) – n-undécane (2)	
Fraction molaire X_1	Température de trouble T/K	Fraction molaire X_1	Température de trouble T/K	Fraction molaire X_1	Température de trouble T/K
0.185	314.90	0.142	309.65	0.127	312.40
0.283	322.90	0.211	317.15	0.207	320.90
0.329	324.15	0.262	321.15	0.328	337.15
0.379	325.65	0.314	323.65	0.418	341.90
0.427	326.15	0.365	326.15	0.510	343.65
0.476	327.90	0.415	327.15	0.587	345.40
0.530	326.65	0.465	328.40	0.686	345.15
0.579	326.40	0.531	330.15	0.748	343.65
0.630	322.90	0.567	329.15	0.844	337.90
0.681	320.65	0.614	326.90	0.897	326.40
0.785	304.40	0.660	326.15	0.944	307.90
		0.716	323.15		
		0.766	317.65		
		0.854	302.65		

Tableau 49
Equilibre liquide-liquide phénol (1)–n-heptane (2) + LiCl (0.5 g%)

Fraction molaire X_1	Température de trouble T/K
0.116	316.90
0.161	326.40
0.269	335.65
0.352	341.65
0.432	343.90
0.610	338.90
0.773	323.65
0.811	315.65



Nous avons vu que dans le cas des systèmes eau – phénol – sel, l'équation de la courbe de lissage est un polynôme d'ordre 6 . Pour le système phénol – n-heptane – sel, le polynôme est d'ordre 4. Les valeurs des coefficients sont reportées dans le tableau 50.

Tableau 50
Courbe de lissage du système ternaire
Phénol – n-Heptane – LiCl (0.5 g%)

Coefficients de l'équation de la courbe de lissage $T(K) = \sum A_i X^i$				
A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
0.2866E0+3	0.3508E0+3	-0.8348E0+3	0.9861E0+3	-0.5362E0+3

Pour les systèmes binaires phénol – n-alcane, les coordonnées critiques (T_C et $X_{1,C}$) du point supérieur de miscibilité sont évaluées après la corrélation des valeurs expérimentales $T - X$ selon la relation [62 , 103] suivante :

$$T(K) = \sum A_i \left\{ \frac{[X_1/B - X_2/(1-B)]}{[X_1/B + X_2/(1-B)]} \right\}^{2i} \quad (88a)$$

où T et X sont les valeurs expérimentales, et A_i et B sont des constantes qui peuvent être déterminées en utilisant la méthode des moindres carrés . A_0 et B sont les coordonnées du point critique : $A_0 = T_C$ et $B = X_{1,C}$. Le tableau 51 donne les valeurs des coefficients et la déviation standard de l'équation (88a) pour $i = 3$:

$$T(K) = A_0 + A_1 \left\{ \frac{[X_1/B - X_2/(1-B)]}{[X_1/B + X_2/(1-B)]} \right\}^2 + A_2 \left\{ \frac{[X_1/B - X_2/(1-B)]}{[X_1/B + X_2/(1-B)]} \right\}^4 + A_3 \left\{ \frac{[X_1/B - X_2/(1-B)]}{[X_1/B + X_2/(1-B)]} \right\}^6 \quad (88b)$$

Tableau 51
Coefficients (B et A_i) et déviation standard σ de l'équation (88b)

Systèmes phénol (1) – n-alcane (2)	$B = X_{1,C}$	$A_0 = T_C$	A_1	A_2	A_3	σ
n-hexane : C_6	0.448	327.17	-57.07	247.39	-605.83	0.55
n-heptane : C_7	0.475	329.51	-36.26	46.15	-131.08	0.95
n-undécane : C_{11}	0.612	344.80	-2.06	-98.54	41.10	1.64

IV. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Les coordonnées des points critiques maxima de miscibilité déterminées dans le cadre de cette étude, sont regroupées dans les tableaux 52 et 53 pour les systèmes eau – phénol – sel et dans le tableau 54 pour les systèmes phénol – n-alcane avec ou sans sel.

Tableau 53

Coordonnées des points critiques maxima de miscibilité des coupes isopléthiques
 $w_{sel} = 0.5 \text{ g } \%$, $1 \text{ g } \%$ et $1.5 \text{ g } \%$ des systèmes ternaires Eau – Phénol – Sel
 (Sel = KCl , KBr , KI) et $w_{sel} = 0.5 \text{ g } \%$ pour Eau – Phénol – KSCN

Systèmes ternaires	Composition en sel	Coordonnées des points critiques	
		Composition en phénol (g %)	Température de trouble (°C)
Eau-Phénol-Sel	0 g %	36.76	67.50
Eau-Phénol-KCl	0.5 g %	43.38	76.00
	1 g %	53.18	82.50
	1.5 g %	63.25	93.25
Eau-Phénol-KBr	0.5 g %	43.18	72.75
	1 g %	48.13	75.75
	1.5 g %	51.36	80.25
Eau-Phénol-KI	0.5 g %	42.58	71.00
	1 g %	44.97	72.50
	1.5 g %	47.57	74.50
Eau-Phénol-KSCN	0.5 g %	35.95	68.50

Tableau 54

Coordonnées des points critiques maxima de miscibilité
 des systèmes binaires Phénol – n-Alcane (C_6 , C_7 et C_{11})
 et de la coupe isopléthique $w_{sel} = 0.5 \text{ g } \%$ du système ternaire Eau – Phénol – LiCl

Systèmes	Composition en sel	Coordonnées des points critiques	
		Composition en phénol	Température de trouble (K)
Phénol – n-hexane	0 g %	0.448	327.17
Phénol – n-heptane	0 g %	0.475	329.51
	0.5 g %	0.463	343.25
Phénol – n-undécane	0 g %	0.612	344.80

Les résultats montrent que l'addition de sel, même en petite quantité, a un effet sur la miscibilité des constituants:

- L'allure des différentes courbes binodales est pareille à celle rapportée par POPIEL [108] ;
- La lacune de miscibilité entre les deux phases liquides augmente ;
- La température du point critique supérieur de miscibilité croît et sa composition s'enrichit en phénol lorsque la concentration en sel croît .
- D'une manière générale, l'ajout de sel fait diminuer de façon appréciable la solubilité mutuelle des deux constituants dans la phase organique. Pour illustrer ces faits, nous avons, à titre d'exemple, considéré la figure 33 : elle donne les points d'intersection des courbes binodales avec l'isotherme 50°C. Nous constatons, qu'à température constante, une solution eau – phénol passe de la composition 62.86 g% en phénol à une composition égale à 85.54 g% en phénol après ajout de 0.5 g% de sel (NaCl) ; ce qui représente une diminution de 36 % de la solubilité d'où l'importance de ce phénomène pour les procédés de séparation.

Il semble aussi que:

- Lorsqu'on parcourt une colonne du tableau périodique :
 - De Li vers K pour les chlorures d'alcalin ou de Mg vers Ca pour les chlorures d'alcalino-terreux ;
 - De Cl vers I pour les sels d'halogénure de potassium, le même effet est observé c'est à dire que la température du point critique maximum de démixtion diminue. Pour illustrer ce fait , nous avons montré, sur les figures 34 à 37, l'influence de la nature et de la concentration du sel sur les coordonnées critiques.

Ceci pourrait être attribué au phénomène d'hydratation qui dépend de la taille et de la charge de l'ion : pour une même charge (Li^+ , Na^+ , K^+ pour les chlorures d'alcalin et Cl^- , Br^- et I^- pour les halogénures de potassium), plus l'ion est petit (rayons ioniques respectifs égaux à 0.78, 0.98, 1.33 et 1.81, 1.96 et 2.20 Å) et pour une même dimension (0.78 Å), plus l'ion est chargé (Li^+ et Mg^{++}), plus les forces électrostatiques entre le cation ou l'anion du sel et les molécules d'eau sont importantes. Comme le troisième constituant, à savoir le sel , ne se dissout que dans un seul constituant du système binaire eau – phénol, la température du point critique supérieur s'élève.

Sur ce sujet, FAJANS [109 - 111] suggère des règles pour estimer dans quelle mesure un cation peut polariser un anion et conférer ainsi un caractère plus ou moins covalent à la liaison : c'est la polarisation. Elle est augmentée par :

- *Un cation de charge élevée et de petite taille*
Les cations petits et très chargés exercent un plus grand effet de polarisation sur les anions que les cations gros et/ou monochargés.

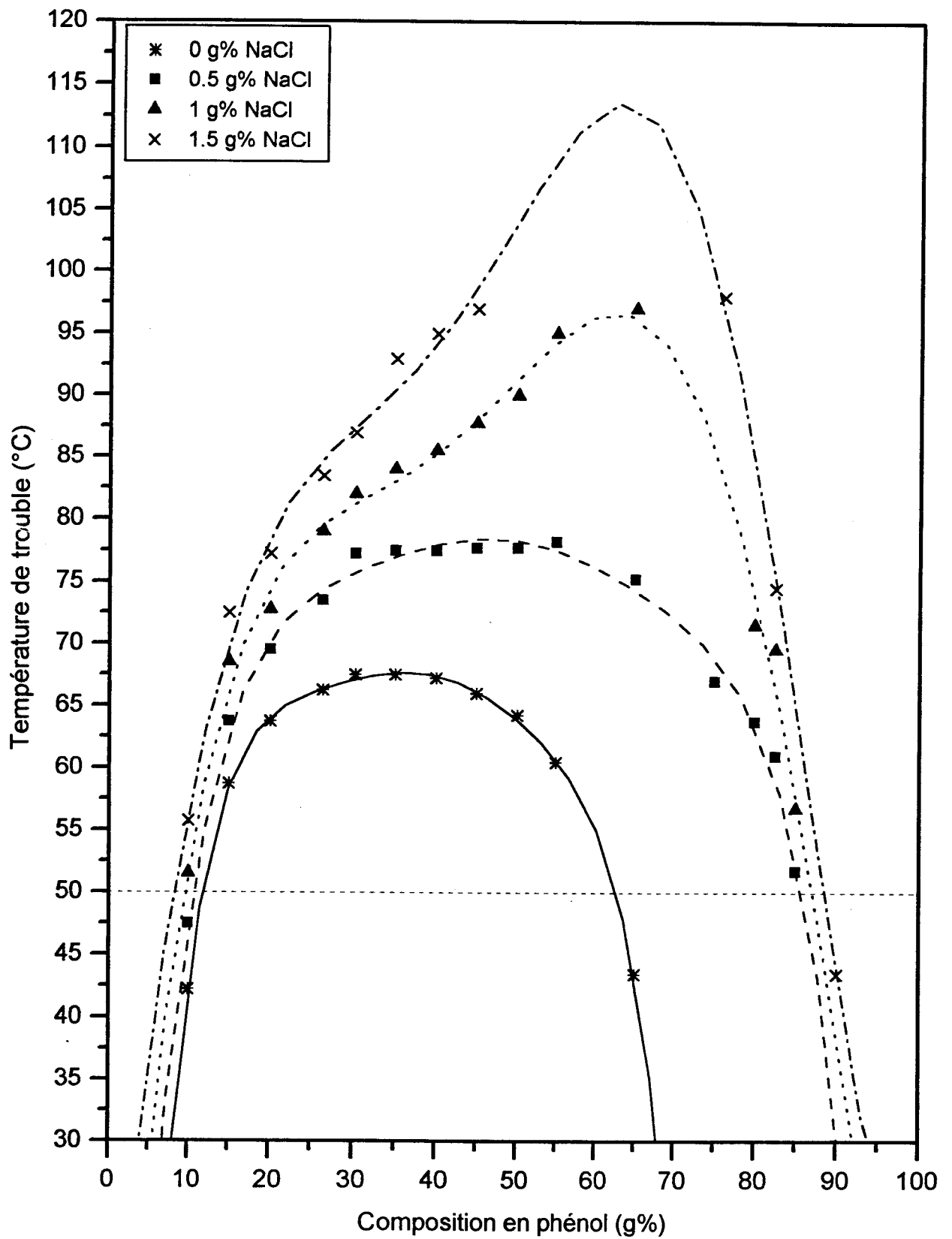


Fig. 33- Effet de sel sur la solubilité mutuelle

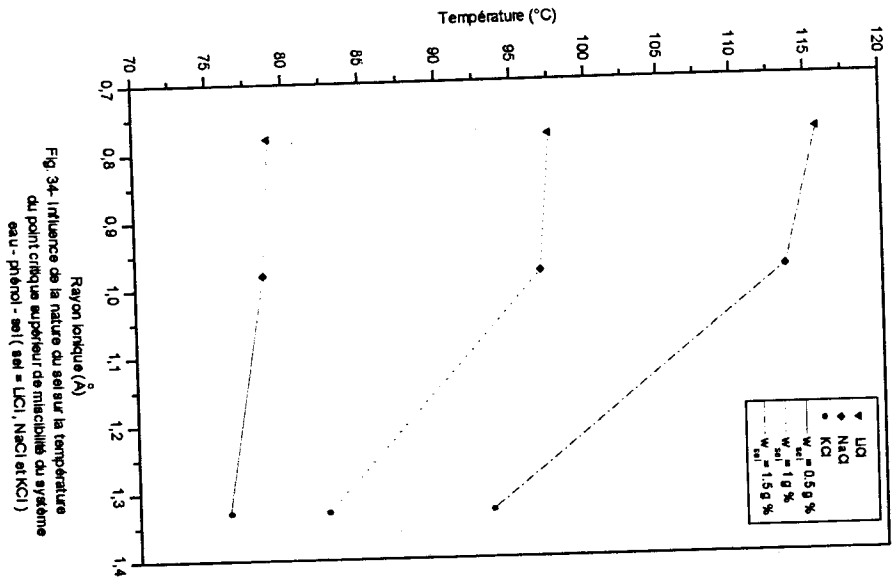


Fig. 34- Influence de la nature du sel sur la température du point critique supérieur de miscibilité du système eau - phénol - sel (sel = LiCl, NaCl et KCl)

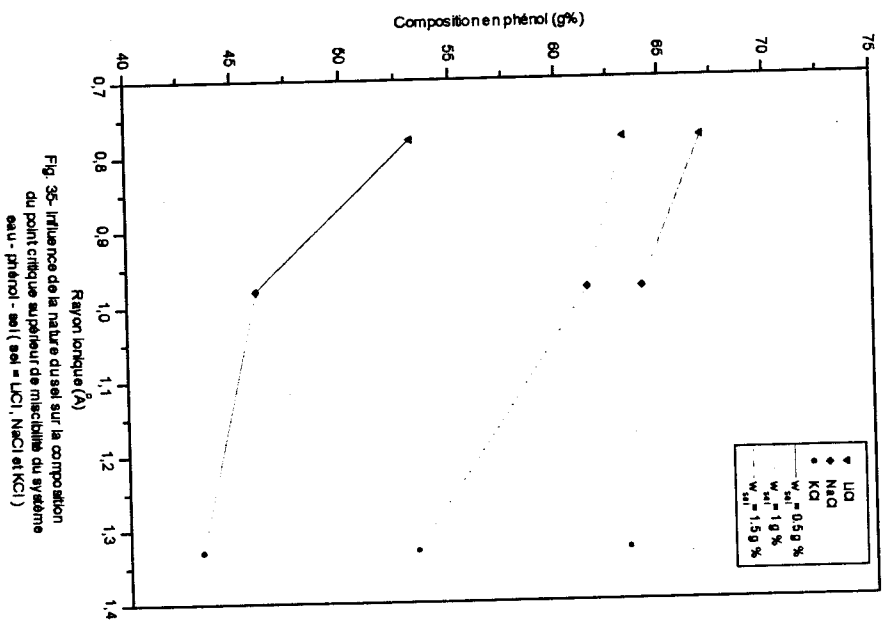
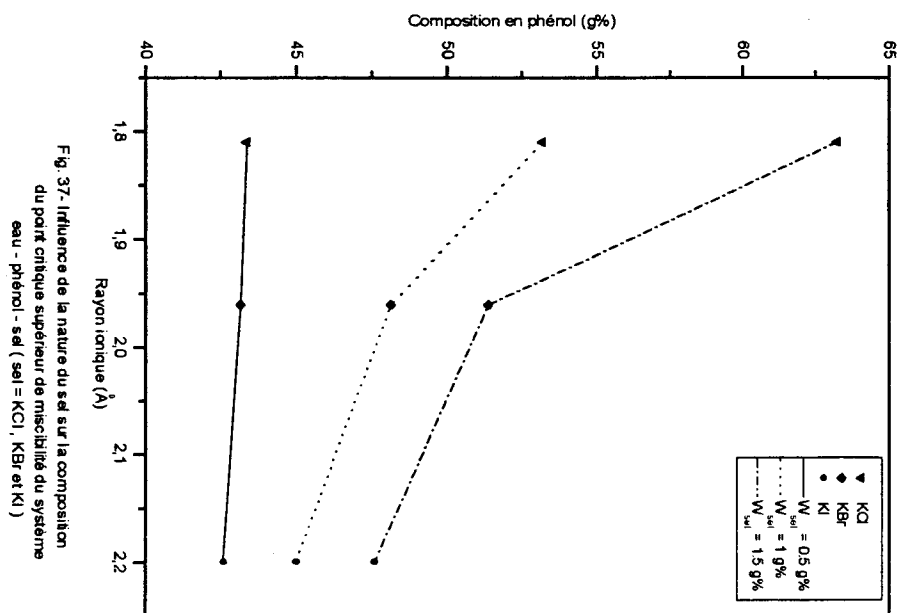
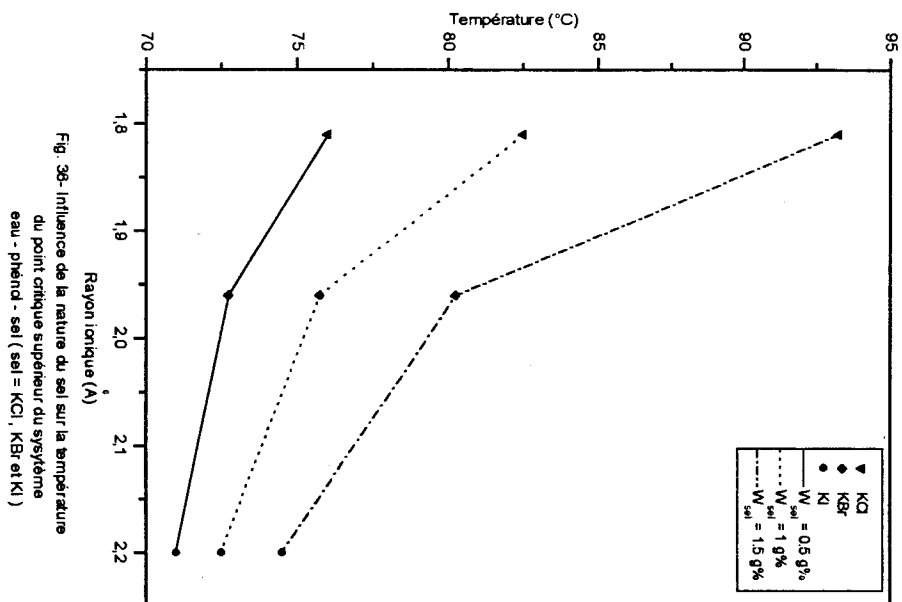


Fig. 35- Influence de la nature du sel sur la composition du point critique supérieur de miscibilité du système eau - phénol - sel (sel = LiCl, NaCl et KCl)



- *Un anion de charge élevée et de grande taille*

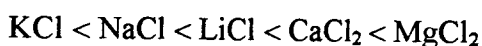
La polarisation de l'anion dépend de sa « mollesse », c'est à dire de la déformabilité de son nuage électronique. L'augmentation de la charge comme l'augmentation de la taille diminue l'influence de la charge nucléaire de l'anion sur ce nuage électronique et augmente l'influence de la charge du cation .

De même un petit anion tend à polariser un cation, c'est à dire qu'il repousse les électrons de façon à mieux « voir » la charge nucléaire .

Cependant, comme le montre la figure 30, le thiocyanate de potassium n'a pratiquement aucun effet sur la courbe binodale du système binaire eau – phénol .

Pour le système phénol – n-heptane – LiCl, les effets cités précédemment, à savoir augmentation de la lacune de miscibilité et élévation de la température du point critique supérieur, sont observés .

Compte tenu de ce qui précède, l'ordre de classement de l'effet de sel sur les coordonnées critiques des systèmes étudiés est le suivant :



Ces résultats , en parfaite concordance avec ceux de GOMIS [88], DESAI [92], EISEN [93], SUGUNAN [112], GOVINDARAJAN [113] et SAHHAF [114] nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la concentration en sel, du rayon ionique de l'ion et de sa charge sur l'allure des courbes binodales.

Concernant le système phénol – n-alcane (Figure 31), le point critique maximum de miscibilité augmente avec le nombre d'atomes de carbone :

- La température critique T_C passe de 327.17 K à 344.80 K pour le n-hexane et le n-undécane respectivement ;
- La composition critique $X_{1,C}$ se déplace vers le phénol avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone ; elle est égale à 0.448 pour le n-hexane et 0.612 pour le n-undécane .

Sur les figures 38 et 39, nous avons corrélié et représenté les valeurs expérimentales des coordonnées du point critique T_C et $X_{1,C}$ respectivement en fonction du nombre d'atomes de carbone , et ceci bien entendu dans l'intervalle [C_6 — C_{11}]. Les coefficients et la déviation standard σ de l'équation de corrélation ($y = a x + b$), sont regroupés dans le tableau 55.

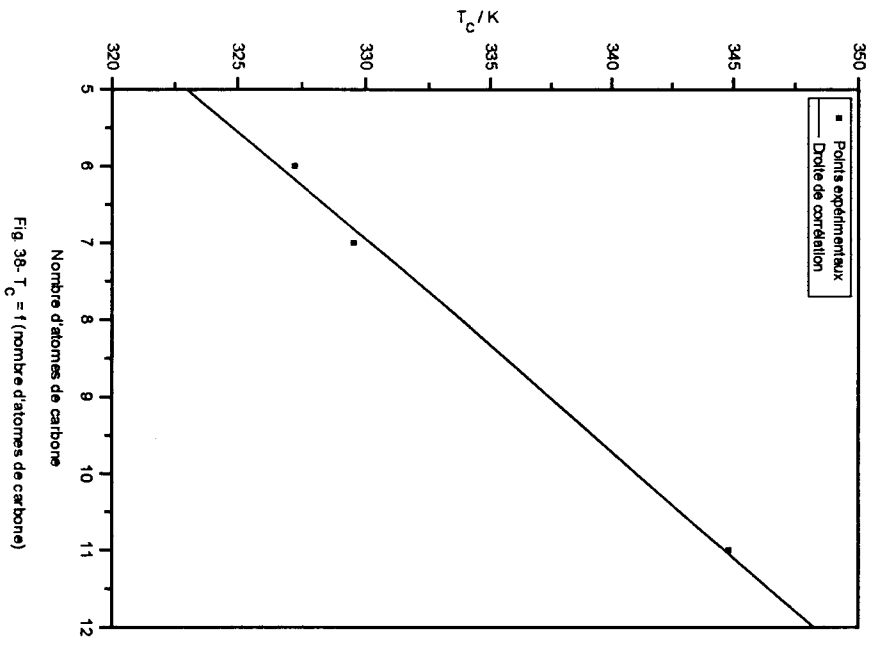


Fig. 38- $T_c = f$ (nombre d'atomes de carbone)

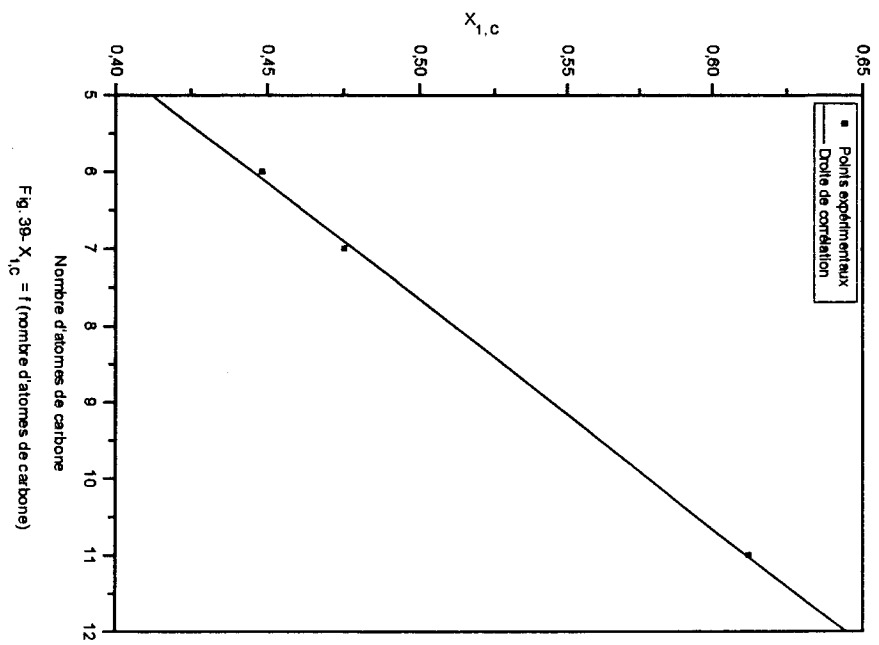


Fig. 38- $X_{1,c} = f$ (nombre d'atomes de carbone)

Tableau 55

Coefficients et déviation standard de corrélation

Coordonnées du point critique	Système phénol – n-alcane [C ₆ — C ₁₁]		
	A	b	σ
T _c / K	3.6107	304.94	0.91
X _{1,c}	0.0332	0.246	0.004

Cette diminution de la solubilité avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée, peut être expliquée par le fait qu'un grand nombre de liaisons hydrogène doivent être rompues pour introduire une grande molécule organique au sein de la structure du phénol. Par conséquent, une quantité considérable d'énergie doit être absorbée pour rompre ces liens et, dû à ce fait, le processus de solubilisation devient moins spontané d'où le résultat pratique : la solubilité diminue .

Les résultats obtenus montrent une bonne concordance avec ceux de CUEVAS [103] et vont sans doute constituer un apport non négligeable pour la banque des données de solubilité liquide-liquide .

GENERAL

CONCLUSION GENERALE

Comme nous l'avons signalé dans le résumé, ce travail, fruit de nombreuses années de recherche, qui a fait l'objet de plusieurs communications et publications, est une contribution à l'étude expérimentale et à la modélisation des systèmes des équilibres liquide-solide et liquide-liquide.

♦ Equilibre liquide-solide

• *Théorie du paramètre de solubilité*

Le test de la méthode sur le système connu n-Hexane – Naphtalène, s'est avéré très concluant : le paramètre de solubilité ($\delta_2 = 9.77 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) du naphtalène déterminé dans le cadre de cette étude, se trouve bien inclus dans l'intervalle [9.57 — 9.98] des valeurs trouvées par HERIC [24]. Ceci nous a incité à l'appliquer à d'autres systèmes (n-Hexane – n-Tétracosane et n-Heptane – n-Dotriacontane) en vue d'enrichir la banque des données des paramètres de solubilité par l'apport de nouvelles valeurs. Les résultats obtenus sont les suivants :

Solutés	Paramètres de solubilité	
	$\text{cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$	$\text{J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \equiv \text{MPa}^{1/2}$
n-Tétracosane	8.56	17.51
n-Dotriacontane	8.46	17.30

• *Méthode de contributions de groupes*

Nous avons voulu apporter notre contribution à l'étude des associations intermoléculaires par la démarche qui consiste à combiner trois méthodes complémentaires : les mesures de solubilité, la calorimétrie et la modélisation par l'utilisation d'une méthode de contributions de groupes (UNIFAC).

Les principales raisons qui nous ont poussé à choisir les systèmes considérés sont les suivantes :

- Le manque de certaines données thermodynamiques relatives aux solutés (telles que, par exemple, températures et enthalpies de fusion) ;

- Ces systèmes composés de solvant non polaire et de solutés susceptibles de présenter un phénomène d'auto-association ont constitué un champs d'application et de vérification de l'efficacité de la méthode UNIFAC.

L'analyse comparative des résultats obtenus et calculés moyennant un programme (Annexe 1) conçu à cet effet, nous a permis de conclure d'une part, que la démarche combinant les trois méthodes (les mesures de solubilité, la calorimétrie et la modélisation) pour l'étude des associations intermoléculaires, s'est avérée très intéressante, puisqu'elle nous a permis d'augmenter la banque des données des enthalpies de fusion par l'ajout de deux nouvelles valeurs, d'autre part, que les solutés considérés, en solution dans un solvant non polaire, forment des dimères qui ne sont pratiquement pas dissociés, et enfin d'appliquer et de vérifier l'efficacité d'UNIFAC.

La validité de cette méthode étant confirmée; on pourrait l'utiliser pour la prédiction des diagrammes d'équilibre liquide-solide de systèmes semblables non encore étudiés expérimentalement.

Nous avons également utilisé UNIFAC pour estimer le coefficient de partage entre l'eau et l'octanol des acides mono- et diméthylbenzoïques (Tableau 25). Pour ce faire, un programme (Annexe 2) a été mis au point pour le calcul des coefficients d'activité à dilution infinie.

◆ Equilibre liquide-liquide

- Le chapitre III utilise des mesures d'équilibre liquide-liquide pour, d'une part, déterminer certains paramètres (constante et énergie moyenne de dimérisation) relatifs aux associations intermoléculaires mises en évidence précédemment à partir des mesures de solubilité liquide-solide et, d'autre part, étudier l'influence du solvant organique ainsi que celle de la température sur la constante de dimérisation et sur la distribution du soluté entre les deux liquides. Les résultats obtenus et ceux rapportés dans la littérature sont mentionnés dans le tableau 34.

Nous avons montré que les constantes obtenues diminuent bien avec une augmentation de température. Par ailleurs, l'intégration de l'équation de VAN'T HOFF nous a permis de trouver les expressions analytiques de la constante de dimérisation de l'acide benzoïque dans les systèmes considérés et d'en déduire l'enthalpie moyenne d'auto-association. Cette valeur, en parfaite concordance avec celles de LAGOWSKI [82], RAM [83] et BEYER [84], nous rassure, d'une part sur l'efficacité de la méthode expérimentale utilisée et, d'autre part sur la confiance à accorder aux résultats obtenus.

- Le travail effectué, dans le cadre du chapitre IV, comporte :
 - Une étude expérimentale systématique de l'influence, d'une part, des chlorures d'alcalins et d'alcalino-terreux et, d'autre part, des halogénures de potassium sur la démixtion des systèmes ternaires Eau – Phénol – Sel ;
 - Un lissage des points expérimentaux dans chacune des sections isopléthiques étudiées ;
 - Une interprétation des phénomènes observés en fonction de la solvation des cations et des anions introduits .

Les résultats obtenus, en très bon accord avec ceux de GOMIS [88], DESAI [92], EISEN [93], SUGUNAN [112], GOVINDARAJAN [113] et SAHHAF [114] nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la concentration en sel, du rayon ionique de l'ion et de sa charge sur l'allure des courbes binodales.

Nous avons également corrélié et représenté les valeurs expérimentales des coordonnées du point critique supérieur de miscibilité de la courbe binodale des systèmes phénol – n-alcane en fonction du nombre d'atomes de carbone du n-alcane. Les résultats obtenus sont en parfaite concordance avec ceux de CUEVAS [103].

En perspective, nous envisageons :

➤ De combiner la méthode UNIFAC avec celle de DEBYE-HÜCKEL pour la prédiction des diagrammes de phases de mélanges d'électrolytes ;

➤ D'utiliser les résultats expérimentaux (obtenus dans le cadre de cette thèse) pour le calcul des paramètres d'interaction entre groupes en vue de prédire l'équilibre des systèmes faisant intervenir ces mêmes groupes sans avoir recours à l'expérience ;

➤ De poursuivre l'étude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes quaternaires (par exemple effet de sel sur la distribution d'un soluté entre deux solvants).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Schröder , Z. Physik. Chem. (1893) 11 , 449.
[2] W. Malesinski , Roczniki Chem. (1956) 80 , 901.
[3] D.A. Brandreth , R.E. Johnson , J. Chem. and Eng. Data (1971) 16 (3) , 325.
[4] H. Buchowski , W. Jodziewicz , R. Milek , W. Ufnalski , A. Maczynski , Roczniki Chem. (1975) 19 , 1879.
[5] H. Buchowski , W. Ufnalski , W. Jodziewicz , Roczniki Chem. (1977) 51 , 2223.
[6] A. Ksiazczak , Fluid phase Equilibria (1983) 15 , 1.
[7] A. Ksiazczak , Fluid phase Equilibria (1986) 28 , 39.
[8] U. Domanska , Polish J. Chem. (1986) 60 , 7.
[9] U. Domanska , Fluid phase Equilibria (1986) 26 , 201.
[10] J. Morimi , K. Nakaniski , Fluid phase Equilibria (1977) 1 , 153.
[11] R.F. Muir , C.S. Howat , Chem. Eng. (1982) 22 , 89.
[12] R. Carta , S. Dernini , R. De Santis , J. Chem. Eng. Data (1979) 24 (2) , 100.
[13] U. Domanska , T. Hofman , J. Solution Chem. (1985) 14 , 513.
[14] R. Carta , S. Dernini , J. Chem. Eng. Data (1983) 28 (3) , 328.
[15] J.H. Hildebrand , R.L. Scott , « Regular Solutions » , Prentice Hall , Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
[16] J.H. Hildebrand , J.M. Prausnitz , R.L. Scott , « Regular and Related Solutions » , Van Nostrand-Reinhold , Princeton, New Jersey, 1970.
[17] D. Hoshino , Y. Unno , K. Nagahama , M. Hirata , Bull. Japan Petrol. Inst. (1977) 19 , 56.
[18] J.H. Hildebrand , R.L. Scott , « The Solubility of Nonelectrolytes » , 3 rd ed. , Dover, New York, 1964.
[19] C.M. Hansen , IEC Prod. Res. Dev. (1969) 8 , 1.
[20] A.F.M. Barton , Chem. Rev. (1975) 75 (6) , 731.
[21] H. Shibuya , Y. Suzuki , K. Yamaguchi , K. Arai , S. Saito , Fluid Phase Equilibria (1993) 82 , 397.
[22] A. Fredenslund , Fluid Phase Equilibria (1989) 52 , 135.
[23] H.K. Hansen , P. Rasmussen , A. Fredenslund , M. Schiller , J. Gmehling , Ind. Eng. Chem. Res. (1991) 30 (10) , 2352.
[24] E.L. Heric , C.D. Posey , J. Chem. Eng. Data (1964) 9 (1) , 35.
[25] J.M. Berryman , E.L. Heric , J. Chem. Eng. Data (1966) 11 (1) , 108.
[26] J.M. Berryman , E.L. Heric , J. Chem. Eng. Data (1967) 12 (2) , 249.
[27] G.T. Preston , J.M. Prausnitz , Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. (1970) 9 (2) , 264.
[28] A. Purkayastha , J. Walkley , can. J. Chem. (1972) 50 , 834.
[29] C.L. Yaws , « Chemical Properties Handbook » , McGraw-Hill Compagnies, Inc. , New York, 1999.
[30] K. Shinoda , « Principles of Solution and Solubility » , Marcel Dekker, Inc. , New York, 1978.
[31] Handbook of Chemistry and Physics , CRC Press , Inc. , Florida, 1988.
[32] J. G. Gmehling , T.F. Anderson , J. M. Prausnitz , Ind. Eng. Chem. Fundam. (1978) 17 (4) , 269.

- [33] A. Martin , P.L.Wu , A. Adjei , A. Beerbower , J.M. Prausnitz , J. Pharm. Sci. (1981) 70 (11) , 1260.
- [34] U. Domanska , Polish J. Chem. (1981) 55 , 1715.
- [35] S. Dernini , R. de santis , the Can. J. Chem. Eng. (1976) 54 , 369.
- [36] S.S. Chang , J.R. Maurey , W.J. Pummer , J. Chem. Eng. Data (1983) 28 (2) , 187 .
- [37] F. Chenaif , Thèse de Magister , « Equilibres de phases – Etude de la solubilité d'une substance cristalline dans des solvants organiques », Université d'Oran , Institut des Sciences Exactes , Département de Chimie, 1985.
- [38] A. Martin , J. Carstensen , J. Pharm. Sci. (1981) 70 (2) , 170.
- [39] M.J. Marti (éd.), « Les Paramètres de solubilité » , Formulation et Formation n°5, SEDIC, Société Française de Chimie, Paris, 1994.
- [40] S. Mateo , Thèse de Doctorat , « Propriétés physico-chimiques et réactivité du carbonate de glycérol – Faisabilité de l'obtention des α -monoéthers de glycérol et propriétés solvantes » , Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle , Institut National Polytechnique de Toulouse, 2001.
- [41] A. Hamdouni , Thèse de Doctorat de Troisième Cycle , « Equilibres liquides-solides dans les mélanges alcanes + méthyl-3 et méthyl-4 pyridine – Application de la théorie de contribution de groupes aux diagrammes de phases » , Université Claude Bernard , Lyon, 1982.
- [42] K. Kojima , K. Tochigi , « Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the Asog method » , Elsevier , Amsterdam, 1979.
- [43] R. Guieu , Thèse de Doctorat d'Etat-sciences , « Etude thermodynamique des équilibres liquide-solide de systèmes binaires organiques – Interprétation en termes de contributions de groupes » , Université d'aix-Marseille II , Faculté des sciences , Luminy, 1982.
- [44] Y. Unno , D. Hoshino , K. Nagahama , M. Hirata , J. Chem. Eng. Japan (1979) 12 (2) , 81.
- [45] K. Ochi , S. Hiraba , K. Kojima , J. Chem. Eng. Japan (1982) 15 (1) , 59 .
- [46] A. Correa , J. Tojo , J.M. Correa , A. Blanco , Ind. Eng. Chem. Res. (1989) 28 (5) , 609.
- [47] A. Fredenslund , R.L. Jones , J. M. Prausnitz , AIChE J. (1975) 21 (6) , 1086 .
- [48] A. Fredenslund , J. Gmehling , P. Rasmussen , « Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC » , Elsevier , Amsterdam, 1977.
- [49] A. Fredenslund , J. Gmehling , M. L. Michelsen , P. Rasmussen , J. M. Prausnitz , Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. (1977) 16 (4) , 450.
- [50] J. G. Gmehling , U. Onken , International Chemical Engineering (1979) 19 (4) , 566.
- [51] J. Kikic , P. Alessi , P. Rasmussen , A. Fredenslund , The Canadian Journal of Chemical Engineering (1980) 58 , 253.
- [52] J. G. Gmehling , P. Rasmussen , A. Fredenslund , Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev. (1982) 21 (1) , 118.
- [53] E. A. Macedo , J. M. Mendonça , A. G. Medina , Fluid Phase Equilibria (1984) 18 , 197.
- [54] D. Tiegs , J. Gmehling , P. Rasmussen , A. Fredenslund , Ind. Eng. Chem. Res. (1987) 26 (1) , 159.
- [55] U. Domanska , Fluid Phase Equilibria (1986) 26 , 201.
- [56] B. Belhachemi , Thèse de magister , « Etude de la solubilité des acides carboxyliques dans les hydrocarbures – Approche par UNIFAC » , Université de Tlemcen, 1987.
- [57] B. Belhachemi , W. Ufnalski , Z. Derriche , J. Chim. Phys. (1996) 93 , 117.

- [58] B. Belhachemi, W. Ufnalski, *J. Soc. Alger. Chim.* (1998) **8** (2), 231.
- [59] A. Bondi, « Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses », Willey, New York, 1968.
- [60] M. Herskowitz, M. Gottlieb, *J. Chem. Eng. Data* (1984) **29** (4), 450.
- [61] International Critical Tables of Numerical Data, *Phys. Chem. Tech.*, Mc Graw Hill, 1929.
- [62] D.R. Lide, H.V. Kehiaian, « CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data », CRC Press Inc., Florida, 1994.
- [63] Beilstein, B9³, *Valeurs Expérimentales* (1937) et (1964), 360.
- [64] D.A. Brandreth, R.E. Johnson, *J. Chem. Eng. Data* (1971) **16** (3), 325.
- [65] H. Buchowski, W. Jodzewicz, R. Milek, W. Ufnalski, A. Maczynski, *Roczniki Chem.* (1975) **49**, 1879.
- [66] R.G. Satterfield, M. Haulard, *J. Chem. Eng. Data* (1969) **10** (4), 396.
- [67] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, « The Properties of Gases and Liquids », McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.
- [68] J. Sangster, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1989) **18** (3), 1111.
- [69] A. Li, S. Pinsuwan, S.H. Yalkowsky, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1995) **34**, 915.
- [70] S.O. Derawi, G.M. Kontogeorgis, E.H. Stenby, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2001) **40**, 434.
- [71] F. Chen, J.H. Andersen, H. Tyle, *Chemosphere* (1993) **26** (7), 1325.
- [72] B. Belhachemi, A.H. Meniai, *J. Soc. Alger. Chim.* (2000) **10** (2), 241.
- [73] Huq, A.K.M.S. and Lodhi, S.A.K., *J. Phys. Chem.* (1966) **70**, 1354.
- [74] H.R. Ellison, *Journal of Chemical Education* (1971) **48** (2), 124.
- [75] C. Jégat, L. Moret, *J. Chim. Phys.* (1998) **94**, 1726.
- [76] C. Jégat, L. Moret, *J. Chim. Phys.- Phys. Chim. Biol.* (1998) **95** (1), 80.
- [77] H. Yamada, K. Yajima, H. Wada, G. Nagakawa, *Talanta* (1995) **42** (6), 789.
- [78] R.M. Woodman, *J. Phys. Chem.* (1926) **30**, 1283.
- [79] Abu-Bakr Salem, *Journal of Chemical Engineering of Japan* (1979) **12** (3), 236.
- [80] M. Kern, B. Servois, L. Abello, G. Pannetier, *Bulletin de la Société Chimique de France* (1968) n°7, 2763.
- [81] *Handbook of Chem. Phys.*, CRC Press, Cleveland (Ohio), 57th édition, 1976-1977.
- [82] J.J. Lagowski, "The Chemistry of Nonaqueous Solvents", Academic Press, Inc., New York, 1970.
- [83] S. Ram, K. Ram, J.S. Yadav, *Journal de Chimie Physique* (1984) **81** (9), 577.
- [84] T. Beyer, S.L. Price, *J. Phys. Chem. B* (2000) **104**, 2647.
- [85] V. Gomis, F. Ruiz, N. Boluda, M.D. Saquete, *Fluid Phase Equilibria* (1997) **130**, 223.
- [86] V. Gomis, F. Ruiz, J.C. Asensi, M.D. Saquete, *J. Chem. Eng. Data* (1996) **41** (2), 188.
- [87] V. Gomis, F. Ruiz, J.C. Asensi, P. Cayuela, *Fluid Phase Equilibria* (1996) **119**, 191.
- [88] V. Gomis, F. Ruiz, G. De Vera, E. Lopez, M.D. Saquete, *Fluid Phase Equilibria*, (1994) **98**, 141.
- [89] V. Gomis, F. Ruiz, A. Marcilla, M.C. Pascual, *J. Chem. Eng. Data* (1993) **38**, 589.
- [90] A.S. Narayana, R. Nischal, R. Patel, K.G. Parikh, R.K. Singh, *Chem. Eng. Comm.* (1990) **95**, 41.
- [91] M.V. Ramana Rao, M.V. Subba Reddy, *Chem. Eng. World* (1978) **13** (9), 79.

- [92] M.L. Desai , E.O. Eisen , J. Chem. Eng. Data (1971) 16 (2) , 200.
- [93] E.O. Eisen , J. Joffe , J. Chem. Eng. Data (1966) 11 (4) , 480.
- [94] S. Dahl , E. A. Macedo , Ind. Eng. Chem. Res. (1992) 31 , 1195.
- [95] H. Zerres , J. M. Prausnitz , AIChE Journal (1994) 40 (4) , 676 .
- [96] A. Ullmann , Z. Ludmer , R. Shinnar , AIChE Journal (1995) 41 (3) , 488.
- [97] M.A. Fahim , S.A. Al-Muhtaseb , J. Chem. Eng. Data (1996) 41 , 1311.
- [98] T.C. Tan , K.K.D.D.S. Kannangara , Fluid Phase Equilibria (2001) 190 , 179.
- [99] V.M. Boddu , A. Krishnaiah , D.S. Viswanath , J. Chem. Eng. Data (2001) 46 , 1172.
- [100] T.C. Tan , S. Aravinth , Fluid Phase Equilibria (1999) 163 , 243.
- [101] T.J. Chou , A. Tanioka , H.C. Tseng , J. Eng. Chem. Res. (1998) 37 , 2039.
- [102] B. Belhachemi , A. A. Gotouk , J. Chim. Phys. (1999) 96 , 1186 .
- [103] R.M. Cuevas , R.E. Rincon , A.R. Martinez , A. Trejo , Fluid Phase Equilibria (1995) 107 , 201.
- [104] B. Belhachemi , J. Soc. Alger. Chim. (2001) 11 (2) , 249.
- [105] A. Fournier , M. Servant , M. Tournier , « Les Solutions - La Cinétique Chimique » , Centre Educatif et Culturel Inc. , Montréal, 1971.
- [106] P. Souchay , « Thermodynamique Chimique » , 3^{ème} Edition , Masson et C^{ie} Editeurs, Paris, 1968.
- [107] P. Fauconnier , « Cours de Chimie Générale et Minérale » , 2^{ème} Edition revue et corrigée , SEDES , Paris, 1967.
- [108] W.J. Popiel , « Thermodynamique Chimique » , 2^{ème} Edition , Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 1970.
- [109] K. Fajans , Naturwissenschaften (1923) 11 , 165.
- [110] K. Fajans , Struct. Bonding Berlin (1967) 3 , 88.
- [111] J.E. Huheey , E.A. Keiter , R.L. Keiter , « Chimie inorganique » , 1^{ème} Edition , De Boeck , Larcier s.a. , Département De Boeck Université Paris , Bruxelles, 1996.
- [112] S. Sugunan , B. Thomas , J. Chem. Eng. Data (1993) 38 , 520.
- [113] M. Govindarajan , PL. Sabarathinam , Fluid Phase Equilibria (1995) 108 , 269.
- [114] T.A. Al-Sahhaf , E. Kapetanovic , J. Chem. Eng. Data (1997) 42 , 74.

- NOTE -

EFFETS DE CHAÎNE ET DE SEL SUR L'EQUILIBRE LIQUIDE - LIQUIDE PHENOL - ALCANE NORMAL

B.BELHACHEMI

Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, BP119 Bel Horizon, 13000 TLEMCEM, Algérie

(reçu le 19/11/2000, accepté le 16/09/2001)

Cette étude traite de l'influence de la longueur de la chaîne de l'alcane et de l'addition d'un sel inorganique, sur l'équilibre liquide - liquide des systèmes binaires phénol N n-alcane (C_6 , C_7 et C_{11}). Ces phénomènes (effets de chaîne et de sel) qui sont d'une très grande importance pour les procédés industriels, ont déjà fait l'objet de plusieurs travaux [1-10].

Le phénol (99,50%), les alcanes normaux (n-hexane : 95%, n-heptane : 99% et n-undécane : 99%) et le chlorure de lithium (98%) ont été respectivement fournis par Riedel de Haën, Prolabo, Matheson Coleman Bell et Merck. Ils n'ont subi aucun traitement supplémentaire.

Le protocole de mesure qui a déjà fait l'objet d'une description détaillée dans un travail antérieur [10] se résume en ce qui suit :

- Pour chaque mélange binaire phénol (1) N n-alcane (2), nous préparons une série d'échantillons dont les isologues respectives balayent tout le domaine des fractions molaires X_1 .
- Les intersections de ces isologues avec les isothermes (température de trouble T) se rapportant à ces échantillons représentent les différents points de la courbe binodale $T = f(X_1)$.

Nous précisons que les incertitudes estimées sur la composition et la température sont respectivement de l'ordre 10^{-3} et $0,25^\circ\text{C}$.

Les systèmes étudiés sont les suivants :

- Phénol (1) - n-hexane (2);
- Phénol (1) - n-heptane (2);
- Phénol (1) - n-undécane (2);
- Phénol (1) - n-heptane (2) + LiCl (0.5g %).

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux 1 et 2, et représentés sur les figures 1 et 2.

Les résultats (figure 1) montrent que lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée augmente, la solubilité dans le phénol diminue (élargissement de la zone de démixtion en passant du n-hexane au n-undécane). A titre d'exemple, les coordonnées (T, X_1) des points critiques maxima de miscibilité, obtenues à partir des courbes de lissage, des mélanges, liquides binaires, du phénol avec les composés n-hexane (C_6H_{14}), n-heptane (C_7H_{16}) et n-undécane ($C_{11}H_{24}$) sont respectivement égales à (327,15K, 0,491), (328,90K, 0,530) et (346,75, 0,664). Cette diminution de la solubilité avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée, peut être expliquée par le fait qu'un grand nombre de liaisons hydrogène doivent être rompues pour introduire une grande molécule organique au sein de la structure du phénol. Par conséquent, une quantité considérable d'énergie doit être absorbée pour rompre les liens et, dû à ce fait, le processus de solubilisation devient moins spontané, d'où le résultat pratique : la solubilité diminue. D'autre part, nous constatons que le point critique maximum de miscibilité se déplace vers le côté phénol lorsque la chaîne s'allonge.

21 format(3F10.3)

22 format(i3)

stop

end

SUBROUTINE GRES(P,X,GAM,NK,NG)

c

DIMENSION GAM(9),S1(9),XG(9),S4(9),TH(9),GAML(9),X(9),p(10,10)

COMMON/DETA/NY(5,10),R(10),Q(10),RS(10),QS(10),XL(10),PARA(10,10)

S3=0.00

S2=0.00

DO 10 I=1,NG

S1(I)=0.00

do 11 K=1,NK

11 s1(I)=s1(I)+ny(I,K)*x(K)

10 s2=S2+S1(i)

do 13 k=1,ng

xg(k)=s1(k)/s2

13 s3=s3+q(k)*xg(k)

do 15 K=1,ng

s4(k)=0.00

15 th(k)=q(k)*xg(k)/S3

do 16 k=1,NG

do 16 i=1,ng

16 s4(k)=th(i)*p(i,k)+s4(k)

do 20 k=1,ng

g=1.0-alog(s4(k))

do 21 i=1,ng

21 g=g-th(i)*p(k,i)/s4(i)

gaml(k)=q(k)*g

20 gaml(k)=q(k)*g

do 30 j=1,nk

g=0.00

do 31 i=1,ng

31 g=ny(i,j)*gaml(i)+g

gam(j)=exp(g)

30 continue

35 return

end

c

c this subroutine calculates the combinatorial

c

Subroutine GCOMB(x,GAMMA,NK,NG)

dimension x(9),gamma(9)

common/deta/ny(5,10),r(10),q(10),rs(10),qs(10),xl(10),PARA(10,10)

qss=0.00

RSS=0.00

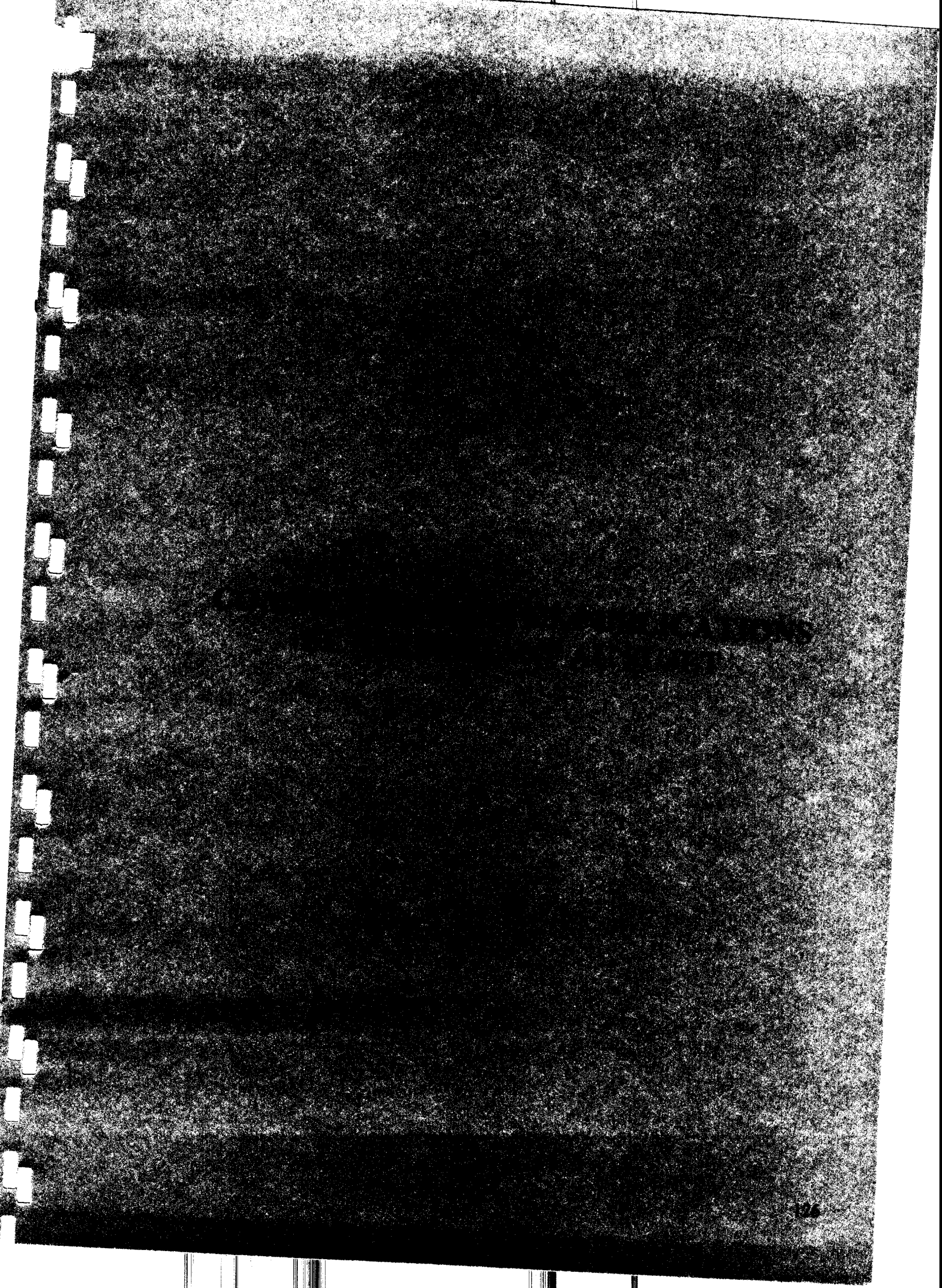
xls=0.00

do 40 J=1,nK

```

rs(j)=0.00
qs(j)=0.00
do 41 I=1,NG
rs(J)=rs(j)+ny(i,j)*r(i)
41 qs(J)=qs(j)+ny(i,j)*q(i)
xl(j)=5.00*(rs(j)-qs(j))-rs(j)+1
40 continue
do 10 i=1,NK
QSS=qss+qs(i)*x(i)
rss=rss+rs(i)*x(i)
10 xls=xls+xl(i)*x(i)
do 20 i=1,nk
a=5.00*qs(i)*alog(qs(i)/qss*rss/rs(i))+xl(i)-rs(i)/rss*xls
gamma(i)=rs(i)/rss*exp(a)
tr=alog(gamma(i))
20 continue
return
end
c
c this subroutine calculates the residual reference activity
c coefficient
c
Subroutine greff(gam,para,parb,t,nk,ng)
dimension para(10,10),parb(10,10),x(9),gamx(9),gam(9)
do 10 I=1,NG
DO 10 J=1,NG
10 Parb(i,j)=exp(-para(i,j)/307.00)
do 20 i=1,NK
DO 21 j=1,NK
21 x(j)=0.0
x(i)=1.00
call gres(parb,x,gamx,nk,ng)
20 gam(i)=gamx(i)
return
end

```

COMMUNICATIONS

- * **B. Belhachemi** « Application de la méthode UNIFAC aux équilibres liquide-solide » 3èmes Journées de Chimie les 27, 28 et 29 Novembre 1995 à l'Institut de Chimie de l'Université de Contantine.
- * **B. Belhachemi** « Algorithme de calcul de la solubilité d'un soluté solide en état d'équilibre avec une solution liquide » 3èmes Journées de Chimie les 27, 28 et 29 Novembre 1995 à l'Institut de Chimie de l'Université de Contantine.
- * **B. Belhachemi** « Contribution à l'étude de modélisation d'une solution à partir des résultats de l'équilibre liquide-solide » 1^{er} Colloque National de Génie Chimique, 5 et 6 Novembre 1996 Boumerdès.
- * **B. Belhachemi** « L'Approche des diagrammes de phases par les méthodes semi-empiriques » 1^{er} Congrès Algérien de Génie des Procédés, le 24-25-26 Décembre 1996 Alger.
- * **B. Belhachemi, W. Ufnalski, Z. Derriche** « Equilibre liquide-solide (ELS) : Mise en évidence de la dimérisation des acides benzoïques » 4^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, les 13, 14 et 15 Mai 1997 Tlemcen.
- * **B. Belhachemi, W. Ufnalski** « Equilibre liquide-solide (ELS) : Etude numérique des incertitudes du liquidus idéal » 4^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, les 13, 14 et 15 Mai 1997 Tlemcen.
- * **B. Belhachemi** « L'effet de la température sur le coefficient de partage et de la constante de dimérisation de l'acide benzoïque dans les solvants binaires toluène-eau et cyclohexane-eau » Troisième Conférence Maghrébine de Génie des Procédés (COMAGEP 3), 10-13 Mai 1998 Tamanrasset.
- * **B. Belhachemi** « Prediction liquid-solid equilibrium by Hildebrand-Scatchard and Contribution Groups Methods » Conférence au Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Damas, 25 Novembre 1998 Damas (Syrie).
- * **B. Belhachemi** « Prédiction du diagramme d'équilibre par une méthode de contributions de groupes » Conférence Nationale sur les Sciences des Matériaux et leurs Applications, 4-6 Octobre 1999, USTOran.
- * **B. Belhachemi** « Salt Effect in liquid-liquid Equilibria » Conférence au Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Damas, 24 Novembre 1999 Damas (Syrie).
- * **B. Belhachemi** « Prédiction de l'équilibre liquide-solide des systèmes électrolytiques » IIèmes Journées d'Electrochimie, 11-12 Avril 2000 Laghouat.
- * **B. Belhachemi** « Effet de sel sur les courbes de solubilité des systèmes ternaires eau-phénol-sel » Symposium International sur les Hydrocarbures et la Chimie, Mai 2000 Université de Boumerdès.
- * **B. Belhachemi** « Effets de chaîne et de sel sur l'équilibre liquide-liquide phénol-alcane normal » 3^{ème} Congrès Algérien de Génie des Procédés, les 18, 19 et 20 Décembre 2001 Ouargla.
- * **B. Belhachemi** « Effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide » XXVIII JEEP, les 20 et 21 Mars 2002 Agadir (Maroc).
- * **B. Belhachemi** « Diagrammes de phases de l'équilibre liquide-solide : Détermination expérimentale et prédiction » XXVIII JEEP, les 20 et 21 Mars 2002 Agadir (Maroc).

J Chim Phys (1996) 93, 1117-1128
© Elsevier, Paris

Détermination des enthalpies de fusion et des courbes de solubilité des acides 2,3- et 3,5-diméthylbenzoïques dans le n-hexane. Comparaison avec les résultats obtenus par la méthode d'UNIFAC

B Belhachemi¹, W Ufnalsky¹, Z Derriche²

¹Université de Tlemcen, Institut des sciences exactes, département de chimie, Bel-Horizon, BP 119, Tlemcen ; ²Université des sciences et technologies d'Oran, Institut de chimie industrielle, BP 1505, El Ménouar, Oran, Algérie

(Reçu le 27 juillet 1995 ; accepté le 19 février 1996)

RESUME

Nous avons déterminé:

- a. Au moyen d'un microcalorimètre C 80 type Calvet les enthalpies de fusion, jusqu'alors inconnues, des solutés acides 2,3 - et 3,5 -diméthylbenzoïques. Ces dernières sont utilisées dans le calcul de la solubilité théorique.
- b. Au moyen de la méthode dynamique appelée méthode synthétique [1], les courbes expérimentales de solubilité de l'acide 2,3-diméthylbenzoïque et l'acide 3,5-diméthylbenzoïque dans le n-hexane. Elles sont respectivement comparées à celles calculées par UNIFAC** [2, 3, 4, 5, 6, 7] dans les cas suivants:
 - les molécules du soluté sont considérées comme des monomères;
 - les molécules du soluté s'autoassocient en donnant des dimères.

Les faibles écarts observés entre les courbes empiriques et théoriques (calculées par UNIFAC selon le modèle de dimérisation du soluté) confirment bien d'une part l'autoassociation de ces solutés et d'autre part l'efficacité d'UNIFAC en tant que méthode prédictive.

Mots clés : microcalorimétrie, enthalpie de fusion, méthode UNIFAC.

* A qui toute documentation doit être envoyée.

** Universal quasichemical Functional group Activity Coefficients.

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE – SOLIDE
PAR LA METHODE UNIFAC**

B.BELHACHEMI et W.UFNALSKI

*Département de Chimie, Institut des Sciences Exactes, Université de Tlemcen,
BP. 119 Bel Horizon, 13000 Tlemcen, ALGERIE*

(reçu le 24/09/1996, accepté le 17/10/1998)

خلاصة:

بهذا العمل، أردنا أن نقدم مساهمتنا لدراسة التوازن سائل-صلب بنظرية تنبئية وكذلك نقدم زيادة لبنك المعطيات بإضافة ذوبان الحامض مئيل-3 بنجويك (3-Acide-méthylbenzoïque) في ن-هبتان (n-heptane).

ABSTRACT :

In the present work, we want to present a contribution for the study of the equilibrium solid – liquid using a predictive method and, hence, give additional information to the bank of data by introducing the solubilities of 3-methylbenzoic acid in n-heptane.

RESUME :

Par ce travail, nous avons voulu apporter notre contribution à l'étude de l'équilibre liquide – solide par une méthode prédictive et, par suite, d'apporter un plus à la banque de données par l'ajout des solubilités de l'acide 3-méthylbenzoïque dans le n-heptane.

J. Chim. Phys. (1999) **96**, 1186-1197
© EDP Sciences, Les Ulis

Effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes eau-phénol-sel (KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂ et MgCl₂)

B. Belhachemi^{1,*} et A.A. Gotouk²

¹ Université de Tlemcen, Institut de Chimie, Sciences Exactes,
Bel-Horizon, BP. 119, Tlemcen, Algérie

² Université de Damas, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Damas, Syrie

(Reçu le 7 janvier 1999 ; accepté le 19 mai 1999)

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

Les diagrammes de phases de l'équilibre liquide-liquide des systèmes Eau-Phénol-Sel (KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂ et MgCl₂) ont été étudiés. Nous avons mis en évidence l'influence de la concentration et du rayon ionique du cation du sel ajouté sur l'allure des courbes binodales et les coordonnées des points critiques maxima de miscibilité.

Mots-clé : Équilibre liquide-liquide, binodale, « point critique », effet de sel.

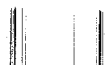
ABSTRACT

Phase diagrams of the Water-Phenol-Salt systems (KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂ and MgCl₂) have been studied. The influence of the cation concentration and ionic radius on the binodal curves and the maxima critical point coordinates has been shown.

Keywords : Liquid-liquid equilibrium, binodal, « critical point », salt effect.

INTRODUCTION

Ce travail s'intéresse à l'étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide car l'addition d'un sel inorganique peut, soit diminuer la solubilité (salting out), soit l'augmenter (salting in). Ces phénomènes, qui sont d'une très grande importance pour les procédés industriels (distillation, extraction), ont fait l'objet de plusieurs publications [1-9].



- NOTE -

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONSTANTE DE DIMERISATION ET LA DISTRIBUTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE ENTRE DEUX SOLVANTS

B.BELHACHEMI*

Université de Tlemcen, Institut de Chimie, Sciences Exactes,
Bel-Horizon, BP119, TLEMCEM, Algérie

A.H.MENIAI

Université de Constantine, Institut de Chimie Industrielle,
Route d'Ain El Bey, CONSTANTINE, Algérie

(reçu le 28/12/1998, acceptée le 17/05/2000)

Le coefficient de partage représente une information de base pour les procédés d'extraction. Etant donné que sa prédiction théorique n'est pas toujours facile, notamment dans le cas des systèmes où les interactions moléculaires, par ponts hydrogène, peuvent conduire au phénomène d'autoassociation [1], le recours à la détermination expérimentale s'impose.

Cette étude, qui traite de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires Acide benzoïque-Toluène-Eau et Acide benzoïque-Cyclohexane-Eau en vue de la détermination empirique du coefficient de partage et de la constante de dimérisation à des températures variant de 25 à 50°C, repose sur les travaux de Huq [2], d'Ellison [3] et de Jégat et coll.[4]. Elle a pour objet, d'une part la mise en évidence de l'influence du solvant organique ainsi que celle de la température sur les valeurs du coefficient de partage et de la constante de dimérisation et, d'autre part l'enrichissement de la banque des données afin d'aborder dans une étude ultérieure l'effet de sel sur la distribution de l'acide benzoïque dans l'équilibre liquide-liquide [5-9].

Les produits chimiques (acide benzoïque, toluène et cyclohexane) respectivement fournis par British Chemical Standards, Cheminova et Prolabo sont purs à au moins 99.97 % et n'ont pas été soumis à une purification supplémentaire. Cependant, l'eau distillée ou bidistillée ayant été préparée localement.

Des solutions d'acide benzoïque dans le solvant organique de concentrations pouvant varier de $9.5 \cdot 10^{-3}$ à $9.5 \cdot 10^{-2}$ mol./dm³, ont été préparées. Puis 25 cm³ de chaque solution mélangés avec 35 cm³ d'eau distillée ou bidistillée (selon la valeur du PH) sont mis dans des flacons étanches de 100 cm³ et déposés dans un bain thermostatique, type M.O, fourni par la Société d'Applications Mécaniques et Optiques, dont la température est contrôlée par un thermomètre à mercure ($\pm 0.25^\circ\text{C}$). Après une heure, il est procédé à l'agitation de chaque flacon jusqu'à ce que la solution devienne homogène; ce qui est réalisé après environ 15 minutes. Ensuite les systèmes sont laissés au repos pendant 4 heures pour que l'équilibre liquide-liquide soit atteint. Après cela, des échantillons de 5 cm³ sont prélevés de la phase aqueuse de chaque solution pour un dosage à l'aide d'une solution 0.01 M de KOH, en présence de la phénolphtaléine comme indicateur coloré. Pour une certitude des résultats, il faut prendre la précaution d'observer le temps nécessaire lors du dosage car le changement de couleur doit persister. Il faut noter que pour une meilleure précision sur le volume de KOH, l'opération de dosage a été répétée trois fois afin de considérer le volume moyen.

Les résultats obtenus pour les deux systèmes ternaires (Acide benzoïque - Toluène - Eau et Acide benzoïque - Cyclohexane - Eau), aux températures considérées, sont reportés dans les tableaux 1-7.

```

110 format(I2)
    if(dc.EQ.3)goto 11
    if(dc.EQ.2)goto 12
c   dS1/R=EF: Entropie de fusion
c   dCP1/R=CCF: Capacité calorifique de fusion
c   Tf1=TF: Température de fusion
c   T=T: Température
c   R=R: Constante des gaz parfaits
    write(*,*)'Entrer les données concernant le soluté'
    write(*,*)'Entropie de fusion/R='
    read(*,13)EF
    write(*,*)'Capacité calorifique de fusion/R='
    read(*,13)CCF
    write(*,*)'Température de fusion='
    read(*,13)TF
13 format(3F8.4)
    xmid=EXP((-EF+CCF)*((TF-T)/T)+CCF*DLOG(T/TF))
    goto 14
12 write(*,*)'Entrer les données concernant le soluté'
    write(*,*)'Entropie de fusion/R='
    read(*,15)EF
    write(*,*)'Température de fusion='
    read(*,15)TF
15 format(2F8.4)
    xmid=EXP(-EF*((TF-T)/T))
    write(*,*) xmid
    goto 14
11 write(*,*)'Entrer les données concernant le soluté'
    write(*,*)'Entropie de fusion/R='
    read(*,16)EF
    write(*,*)'Température de fusion='
    read(*,16)TF
16 format(2F8.4)
    xmid=EXP(EF*DLOG(T/TF))
    write(*,*) xmid
14 k=0
    xm(1,k)=xmid
    xm(2,k)=1.-xm(1,k)
17 x(1)=xm(1,k)
    xm(2,k)=1.-xm(1,k)
    x(2)=xm(2,k)
    call gref(gamrf,para,parb,t,nk,ng)
    call gres(parb,x,gamr,nk,ng)
    call gcomb(x,gamc,nk,ng)
    do 120 j=1,nk
c   xa(j) est le coefficient d'activité du constituant j dans le système
    xa(j)=gamc(j)*gamr(j)/gamrf(j)

```

```

120 continue
    xa(k)=xa(1)
    xm(1,k+1)=EXP(ALOG(xmid)-ALOG(xa(k)))
    write(*,*) xm(1,k+1)
    if(ABS(xm(1,k+1)-xm(1,k)).LE.0.0001) goto 18
    k=k+1
    goto 17
18 write(*,19) T,xm(1,0),xm(1,k+1),xa(k)
19 format(2X,'T=',F8.4/,2X,'X1_mono_id=',F8.4/,2X,'X1_mono(k+1)='
1 F8.4/,2X,'GAMC(k)='F8.4)
    goto 320
10 write(*,*)'1=formule exacte'
    write(*,*)'2=formule de SCHRODER'
    write(*,*)'3=formule de MALESINSKI'
    write(*,*) 'Voulez-vous calculer la solubilité idéale selon:'
    read(*,110) dc
    if(dc.EQ.3)goto 21
    if(dc.EQ.2)goto 22
    write(*,*)'Entrer les données concernant le soluté'
    write(*,*)'Entropie de fusion/R='
    read(*,23)EF
    write(*,*)'Capacité calorifique de fusion/R='
    read(*,23)CCF
    write(*,*)'Température de fusion='
    read(*,23)TF
23 format(3F8.4)
    xdid=EXP(2.*((-EF+CCF)*((TF-T)/T)+CCF*DLOG(T/TF)))
    s=EXP((-EF+CCF)*((TF-T)/T)+CCF*DLOG(T/TF))
    goto 24
22 write(*,*)'Entrer les données concernant le soluté'
    write(*,*)'Entropie de fusion/R='
    read(*,25)EF
    write(*,*)'Température de fusion='
    read(*,25)TF
25 format(2F8.4)
    xdid=EXP(2.*(-EF*((TF-T)/T)))
    s=EXP(-EF*((TF-T)/T))
    goto 24
21 write(*,*)'Entrer les données concernant le soluté'
    write(*,*)'Entropie de fusion/R='
    read(*,26)EF
    write(*,*)'Température de fusion='
    read(*,26)TF
26 format(2F8.4)
    xdid=EXP(2.*(-EF*((TF-T)/T)))
    s=EXP(EF*DLOG(T/TF))

```



```

24 xmid=(2.*xdid)/(1.+xdid)
   k=0
   xm(1,k)=xmid
   xm(2,k)=1.-xm(1,k)
27 x(1)=xm(1,k)
   xm(2,k)=1.-xm(1,k)
   x(2)=xm(2,k)
   call gref(gamrf,para,parb,t,nk,ng)
   call gres(parb,x,gamr,nk,ng)
   call gcomb(x,gamc,nk,ng)
   do 220 j=1,nk
c   xa(j) est le coefficient d'activité du constituant j dans le système
   xa(j)=gamc(j)*gamr(j)/gamrf(j)
220 continue
   xa(k)=xa(1)
   xd(1,k+1)=EXP(2.*DLOG(s)-ALOG(xa(k)))
   xm(1,k+1)=(2.*xd(1,k+1))/(1.+xd(1,k+1))
   write(*,*) xm(1,k+1)
   if(ABS(xm(1,k+1)-xm(1,k)).LE.0.0001)goto 28
   k=k+1
   goto 27
28 write(*,29) T,xm(1,k+1),xa(k)
29 format(2X,'T=',F8.4/,2X,'X1_mono/dim(k+1)='F8.4/,2X,
   'GAMC(k)='F8.4)
320 stop
END
SUBROUTINE GRES(P,X,GAM,NK,NG)
DIMENSION GAM(9),S1(9),XG(9),S4(9),TH(9),GAML(9),X(9),p(10,10)
COMMON/DETA/NY(5,10),R(10),Q(10),RS(10),QS(10),XL(10),PARA(10,10)
S3=0.00
S2=0.00
DO 10 I=1,NG
S1(I)= 0.00
do 11 K=1,NK
11 s1(I)=s1(I)+ny(I,K)*x(K)
10 s2=S2+S1(i)
do 13 k=1,ng
xg(k)=s1(k)/s2
13 s3=s3+q(k)*xg(k)
do 15 K=1,ng
s4(k)=0.00
15 th(k)=q(k)*xg(k)/S3
do 16 k=1,NG
do 16 i=1,ng
16 s4(k)=th(i)*p(i,k)+s4(k)
do 20 k=1,ng
g=1.0-alog(s4(k))
do 21 i=1,ng

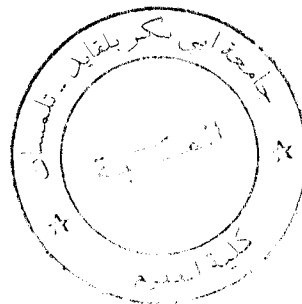
```

```

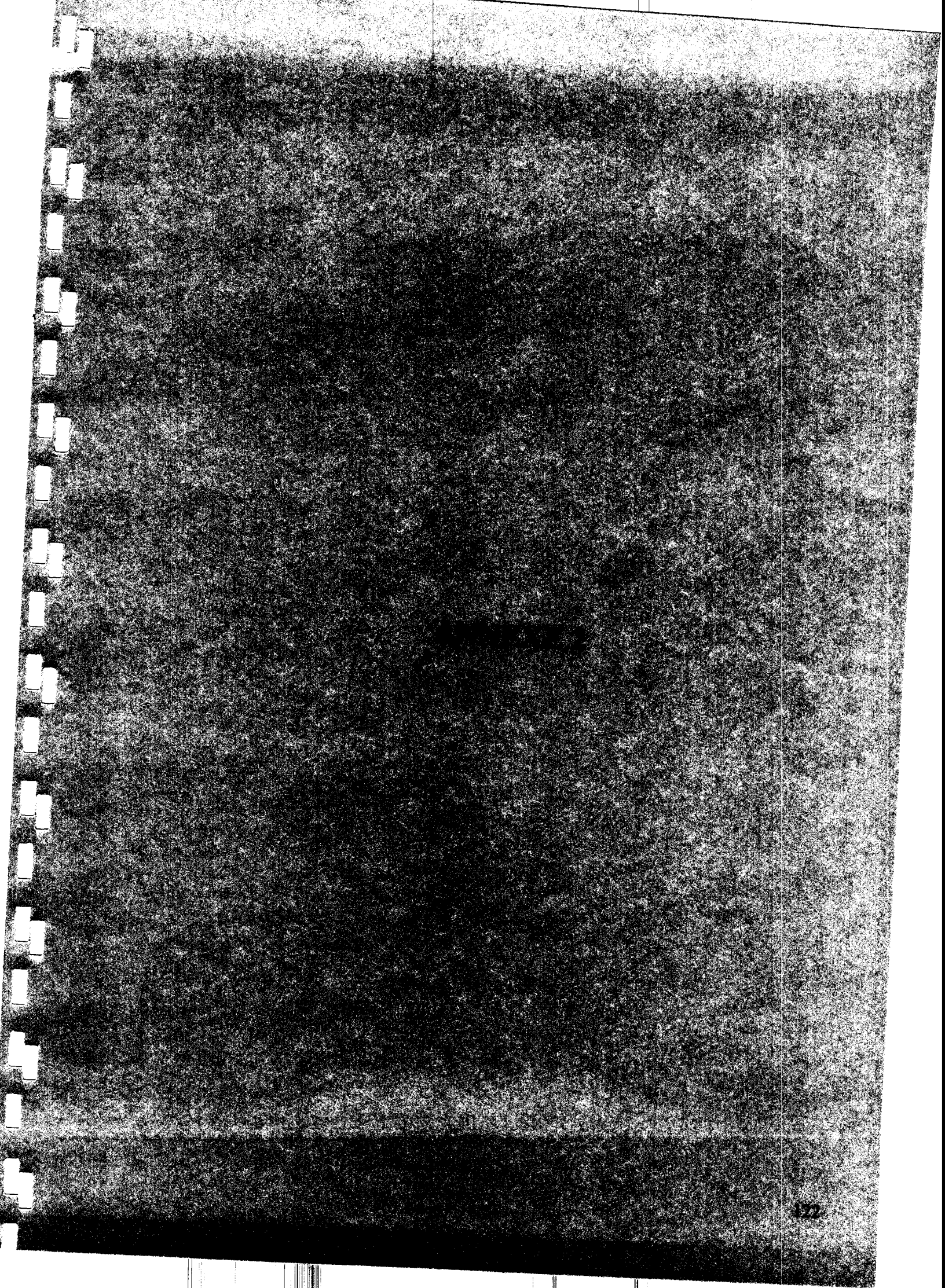
21 g=g-th(i)*p(k,i)/s4(i)
   gaml(k)=q(k)*g
20 gaml(k)=q(k)*g
   do 30 j=1,nk
     g=0.00
     do 31 i=1,ng
31 g=ny(i,j)*gaml(i)+g
   gam(j)=exp(g)
30 continue
35 return
end

c
c Sous-programme calculant la contribution combinatoire essentiellement
c due à la différence de taille et de forme des molécules
c
Subroutine GCOMB(x,GAMMA,NK,NG)
dimension x(9),gamma(9)
common/deta/ny(5,10),r(10),q(10),rs(10),qs(10),xl(10),PARA(10,10)
qss=0.00
RSS=0.00
xls=0.00
do 40 J=1,nK
  rs(j)=0.00
  qs(j)=0.00
  do 41 I=1,NG
    rs(J)=rs(j)+ny(i,j)*r(i)
41 qs(J)=qs(j)+ny(i,j)*q(i)
    xl(j)=5.00*(rs(j)-qs(j))-rs(j)+1
40 continue
  do 10 i=1,NK
    QSS=qss+qs(i)*x(i)
    rss=rss+rs(i)*x(i)
10 xls=xls+xl(i)*x(i)
  do 20 i=1,nk
    a=5.00*qs(i)*alog(qs(i)/qss*rss/rs(i))+xl(i)-rs(i)/rss*xls
    gamma(i)=rs(i)/rss*exp(a)
    tr=alog(gamma(i))
20 continue
  return
end

```



```
c  
c  Sous-programme calculant le terme résiduel dû aux énergies  
c  d'interaction entre groupes  
c  
  Subroutine greff(gam,para,parb,t,nk,ng)  
  dimension para(10,10),parb(10,10),x(9),gamx(9),gam(9)  
  do 10 I=1,NG  
    DO 10 J=1,NG  
  10 Parb(i,j)=exp(-para(i,j)/t)  
    do 20 i=1,NK  
      DO 21 j=1,NK  
  21 x(j)=0.0  
      x(i)=1.00  
    call gres(parb,x,gamx,nk,ng)  
  20 gam(i)=gamx(i)  
  return  
  end
```



ANNEXE 2

**Programme de calcul du coefficient d'activité à l'aide
d'une méthode de contributions de groupes: UNIFAC
(Langage Fortran)**

```

program unifac
dimension x(9),xa(9)
dimension gamrf(9),gamr(9),gamc(9),parb(10,10)
common/deta/ny(5,10),r(10),q(10),rs(10),qs(10),xl(10),para(10,10)
c
c
open(unit=7,file='active1')
open(unit=8,file='re')
c nk=nombre de constituants dans le mélange
c ng=nombre de type de groupe dans le système
c x(i)=fraction molaire du constituant i
c ny(i,j)=nombre de groupe de type i dans la molécule j
c r(i)=paramètre de volume du groupe i
c q(i)=paramètre de surface du groupe i
c para(i,j)=paramètre d'interaction entre les groupes i et j
c T température du système en K
write(*,*)'entrer le nombre de constituant nk'
read(*,*)nk
write(*,*)'entrer le nombre de type de groupe dans le système ng'
read(*,*)ng
write(*,*)'entrer les fractions molaires de chaque constituant'
read(*,*)(x(i),i=1,nk)
write(*,*)'entrer le nombre de groupes de chaque type dans chaque
lmolécule'
read(*,*)(ny(i,j),i=1,ng),j=1,nk)
write(*,*)'entrer les paramètres de volume de chaque groupe'
read(*,*)(r(i),i=1,ng)
write(*,*)'entrer les paramètres de surfaces de chaque groupe'
read(*,*)(q(i),i=1,ng)
write(*,*)'entrer la température du système'
read(*,*)T
write(*,*)'entrer les paramètres d'interaction entre les
ldifférents groupes'
read(*,*)(para(i,j),j=1,ng),i=1,ng)
call gref(gamrf,para,parb,t,nk,ng)
call gres(parb,x,gamr,nk,ng)
call gcomb(x,gamc,nk,ng)
do 20 j=1,nk
c xa(j) est le coefficient d'activité du constituant j dans le système
xa(j)=gamc(j)*gamr(j)/gamrf(j)
20 continue
write(*,*) x(1),(xa(j),j=1,nk)

```